



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水素還元によって得られた純鉄中の不純物の熱力学
Author(s)	柏谷, 悦章; 長谷川, 将克
Citation	鉄と鋼, 100(2), 302-311 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.302
Issue Date	2014-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75636
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu to Hagane 100(2) 302.pdf



水素還元によって得られた純鉄中の不純物の熱力学

柏谷 悦章^{1)*}・長谷川 将克¹⁾

Thermodynamics of Impurities in Pure Iron Obtained by Hydrogen Reduction

Yoshiaki KASHIWAYA and Masakatsu HASEGAWA

Synopsis : Hydrogen itself is not a primary energy and needs an energy for its production, which means that CO₂ will be exhausted during the production process, more or less. However, when a Green Hydrogen can be produced, it is a best way to use the hydrogen instead of carbon.

In this study, two kinds of iron ore were reduced and melted both under hydrogen and carbon atmosphere. The obtained iron metal under hydrogen atmosphere was quite pure one. The impurities in the metal were chemically and thermodynamically analyzed. The characteristics and benefits of hydrogen reduction were discussed in comparison with the carbon reduction.

The content of silicon in the metal under hydrogen atmosphere was one tenth to the iron obtained by carbon reduction. Manganese was about one third to one tenth against the carbon reduction. However, phosphorus in the hydrogen reduction was almost the same level to the carbon reduction. Sulfur content became half in the hydrogen reduction. Moreover, the content of hydrogen in the metal was the same level between the hydrogen reduction and the carbon reduction. It was found that the rate of hydrogen evolution from a molten metal during solidification was fast significantly. The activities of elements in the metal were calculated through the thermochemical data, and the relationships among those elements were elucidated.

From the thermodynamic analysis, a high oxygen activity in the metal obtained under hydrogen atmosphere caused to a low content of impurities and high activity of oxides related.

Key words : hydrogen reduction; clean steel; thermodynamic study of inclusion; activity; direct steelmaking.

1. 緒言

水素は一次エネルギーでは無く、その製造にコストとエネルギーを要し、多かれ少なかれ製造プロセスの過程でCO₂が排出される。しかしながら、エネルギー供給に関係する社会的状況は変化しており、化石燃料は永遠に存在するものでは無く、その使用に限りがある。さらに、大きな人口を抱えている国々が、経済的に上昇しており自身の国を開発するためのエネルギーを必要としている。また、大気中のCO₂含有量は増加し続けており、地球環境は急速に変化している。我々は、遅かれ早かれ化石燃料の使用を止めなければならない。しかしながら、止める時期は、明確ではなく経済的な状況にも大きく影響されるものと思われる。現在、日本では福島原発の事故の影響が大きく、またヨーロッパでは財政危機が進行している、そのためCO₂排出削減はトーンダウンしたように見える。CO₂排出削減に関する現在の背景は研究の状況にも影響を与えるが、我々は予め最善の方法によって準備をしておかなければならない。

一方、酸化鉄または鉄鉱石の水素還元は約90年前から広く研究され始めた。Kamuraは、鉄鉱石の水素還元の先駆者

の一人である^{1,2)}。熱力学的研究、平衡状態図に関する研究は20世紀初頭に行われ、系統的にデータが蓄積されてきた³⁻⁷⁾。多くの還元挙動は詳細に解析され、未反応核モデルのような数学モデル⁸⁻¹³⁾が開発され、実験や実プロセスに応用されている。これらのような基礎的な研究を基に、鉄鉱石還元反応の理解は顕著に進展してきた。

水素還元は、CO還元と比較して速い速度を持っているが、水素それ自身の製造にはコストとエネルギーが必要である。したがって水素還元の実際のプロセスは存在せず、ただ天然ガス（主にCH₄）を利用した直接還元プロセスが存在するのみである。しかしながら、近年、CO₂削減問題が重要な問題となってきている。

CO₂排出を伴わないグリーン水素が製造されたとき、水素還元プロセスは、現在の鉄鋼プロセスの代替プロセスとなり得るものである。加えて、化石燃料が枯渇し、化石燃料ベースのエネルギーコストが急激に上昇した場合、水素還元プロセスは、現在のプロセスと競争できるものとなる。

さらに、水素還元によって得られた金属鉄は炭素の無い純鉄に近い。加えて、水素雰囲気下では不純物元素（Si, Mn および P）が熱力学的に還元されない（式（1）、（2）およ

原著論文：ISIJ Int., Vol.52 (2012), No.8, pp.1513-1522

平成25年5月18日受付 平成25年7月3日受理 (Received on May 18, 2013; Accepted on Jul. 3, 2013; originally published in ISIJ Int., Vol.52, 2012, No.8, pp.1513-1522)

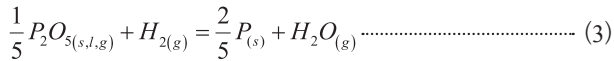
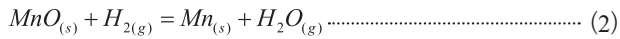
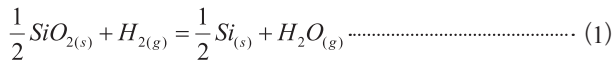
1) 京都大学エネルギー科学研究科 (Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida Honmachi Sakyo Kyoto 606-8501)

* Corresponding author : E-mail : kashiwaya@energy.kyoto-u.ac.jp

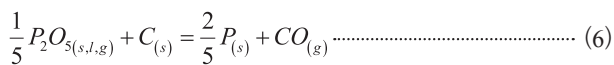
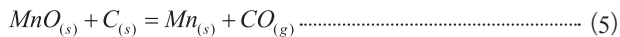
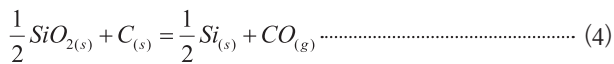
DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.302>

び (3))¹⁴⁾。一方, Si, Mn および P は, 高炉炉下部において炭素によって還元されて金属鉄中に入る (式 (4), (5) および (6))。

(a) Hydrogen reduction



(b) Carbon reduction



これらの特徴は特に注目値する。このプロセスは直接製鋼に繋がるもので、炭素と合金元素の添加のみで鋼が製造出来る可能性を示している。もしこの直接製鋼プロセスが開発された場合、脱炭、脱硫、脱リンおよび脱珪プロセスなどの多くのプロセスが省略出来ることになる。

本研究では、二種類の鉄鉱石が完全に還元され、そのまま水素雰囲気下で溶解された。さらに、水素還元との比較のため、同じ条件でCO還元が行われた。得られた鉄中のSi, Mn, P および S などの不純物還元反応に関する熱力学的考察が行われた。最終的に、CO還元と水素還元によって得られた金属鉄中の介在物の熱力学について考察を行った。

2. 実験

2・1 装置および手順

Fig.1 は、鉄鉱石の還元と溶解のための装置図である。炉は、高周波誘導加熱炉であり、反応管は透明石英管でそのサイズは65mm φ O.D., 60mm φ I.D. および500mmL

である。石英反応管は、その両端にアルミニウム製の水冷キャップでガスシールされている。また、ガスシールは、アルミニウムキャップに取り付けられたO-リングによってなされている。鉄鉱石試料は、多孔質アルミナルツボで還元、溶解される。その試料ルツボは、加熱のためのサセプターとして働くグラファイトルツボの中に入れられている。最終的に、そのグラファイトルツボは、より大きいサイズの、断熱用の多孔質アルミナルツボに入れられている。反応ガスは、緻密質アルミナ製ランス (6mm φ O.D., 4mm φ I.D. および600mmL) によってルツボ内に吹き付けられた。試料層全体に反応ガスを流すために、ランスの先端は、ルツボの底5mmの所まで挿入させた (Fig.1 (a))。反応ガス (Ar+24%H₂, Ar+24%CO) の全流量は、500Ncc/min であり、線速度は、66cm/s である。これは物質移動律速の影響を無視し得る領域である。

試料は、還元期 (1173K-1373K) において完全に還元された後、アルミナ製のランスは Fig.1 (b) に示されるように試料層の上部へ引き上げられる。そして、還元された試料は溶解するために溶解期 (1873K) に加熱される。

Fig.2 は本実験のヒートパターンを示している。本ヒートパターンは、還元期および溶解期の二つの領域からなっている。還元期と溶解期の実験は、試料をルツボから取り出すことなく、連続して行われることが重要である。この連続した還元と溶解過程は、上述のような水素還元の熱力学的な利点を与える。

還元期において、試料は1173Kで2時間還元され、その後、1373Kで完全に還元するため30分間保持された。これらの操作は溶解期において残留FeOによるルツボの浸食を防ぐために重要であった。ヒートパターンの全ての段階で昇温速度は、25K/min であり、降温速度は、1473K 以上の高温域で50K/min、低温域では40K/min から20K/min であった。完全に還元された試料は、1873Kで溶解され、30min間保持された。その後、高周波炉の電源が止められ、室温ま

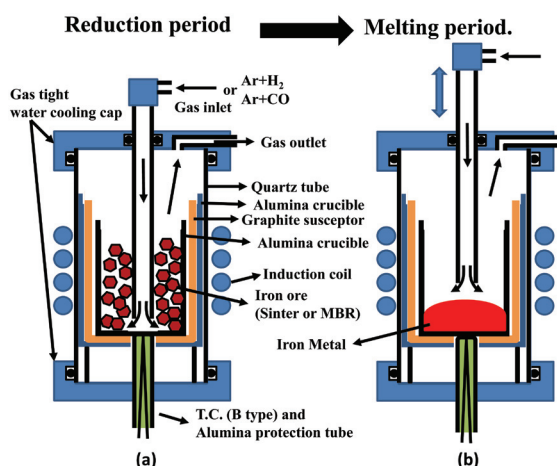


Fig. 1. Schematics of experimental apparatus. (Online version in color.)

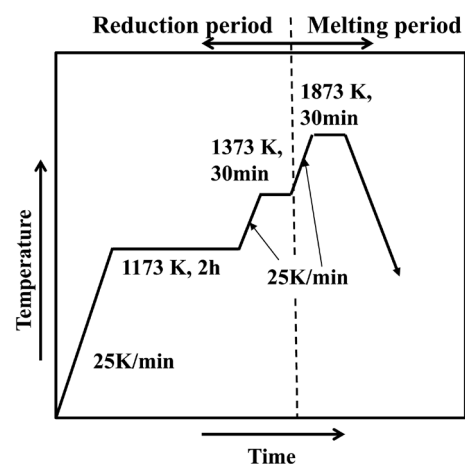


Fig. 2. Temperature profile of the reduction and melting experiment.

で冷却された。

2・2 共試料

本研究では、二種類の試料が用いられた。一つは焼結鉱で、実際の高炉操業で用いられていたものである。もう一つは、MBR (Minerações Brasileiras Reunidas) 鉱石である。焼結鉱とMBR鉱石の化学組成をTable 1に示した。MBR鉱石のトータル鉄 (T.Fe) は、焼結鉱のそれより高い。焼結鉱とMBRのFeO含有量は、それぞれ、8.68%と0.08%である。MBR鉱の方が純度の高いヘマタイト鉱石であるといえる。

焼結鉱は、軽く粉碎され、2mmφから5mmφの粗粒に篩われた。MBR鉱石は、もともと微粉状であったので、一端大気中1273Kで焼結し、ブロック状の塊にした後、粉碎して焼結鉱と同じサイズに整えた。

Table 2は、用いられた試料の質量と実験後に得られた金属ボタンの質量を示している。記号'-H'と'-C'は、それぞれ水素還元とCO還元を示している。水素還元におけるメタルの収率は、95%から97.6%であり、CO還元に対しては、97.7%から99.9%であった。焼結鉱の場合、スラグ中のFeO含有量が高く溶解期まで比較的多いFeOが残留しているため、熔融FeOがルツボと反応するものと思われる。そのため、焼結鉱のメタルの収率がMBRに比較して低かったものと考えられる。

Sinter-CとMBR-Cの炭素含有量は、それぞれ5.15%と4.68%である。炭素の含有量は、飽和 (5.4%, 1600℃) に近い値であった。CO還元の場合、炭素を飽和させるため約2gのグラファイト破片がルツボの底に入れられていた。しかしながら、炭素量は飽和値よりも低い値であったので、反応時間 (Fig.3で示される、1873Kで30分保持) が完全飽和に到達するには短かったものと思われる。実験後の凝固した金属ボタンには、未溶解のグラファイト片が付着していたことから、反応時間の影響かと考えられる。

3. 結果と考察

3・1 得られた金属鉄の分析

Fig.3は、得られた金属鉄の外観を示している。Sinter-H

Table 1. Chemical compositions of iron ore used (mass%).

	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	S	P
Sinter	60.57	8.68	76.82	8.42	4.92	1.76	0.99	0.22	<0.01	0.06
MBR	67.66	0.08	96.66	0.28	1.36	0.62	0.06	0.13	0.004	0.03

Table 2. Weight of samples used and metal obtained.

Sample Name	Weight of sample (g)	Metal obtained (g)	[%C] _{Fe}	Yield of metal
Sinter-H	61.63	35.45	0.004	95.0%
MBR-H	42.93	28.39	0.002	97.7%
Sinter-C	61.16	38.10	5.15	97.6%
MBR-C	48.67	34.52	4.6	99.9%

の上表面は、完全冷却前に空气中に暴露したため薄い酸化皮膜が生成したため茶色く変色したものであるが、基本的にはSinter-HとMBR-Hは、きれいな金属的な白色を示している。Sinter-CとMBR-Cは一般的な鑄鉄の外観を呈している。図中矢印で示されているように、未溶解のグラファイト破片が金属ボタンの表面に付着している。これらのボタンは、切断され、組織観察のために研磨された。

Fig.4は、鋼の清浄度 (Index of Cleanliness: d, 式 (7)) を測定するための典型的な組織写真を示している。この清浄度は、400の格子持つ60の視野において介在物の数を計測するものである。測定領域は、およそ300mm²であった。

$$\text{Index of cleanliness: } d = n / (p \times f) \times 100 \quad (7)$$

ここで、n: 介在物の数, p: 格子の数, f: 視野の数

$$d = n / (400 \times 60) \times 100$$

(Sinter-H: d=0.121%, MBR-H: d=0.017%)

最大の介在物は、Sinter-HおよびMBR-Hの双方に対して、約5μmの直径であった。また、清浄度はSinter-Hに対して、0.121%であり、MBR-Hに対して0.017%である。これらの値は、一般的な清浄鋼と比較しても非常に小さな値である。

Fig.5に、sinter-Hの介在物のEDS分析の結果を示した。介在物はSiおよびAlからなる酸化物である。このアルミノシリケートは、少量のCaとMnを含んでいる。Fig.6は、MBR-H中の介在物のEDS分析結果であり、二相分離しているのがわかる。この介在物の内側はFeOで、外側はFeO-

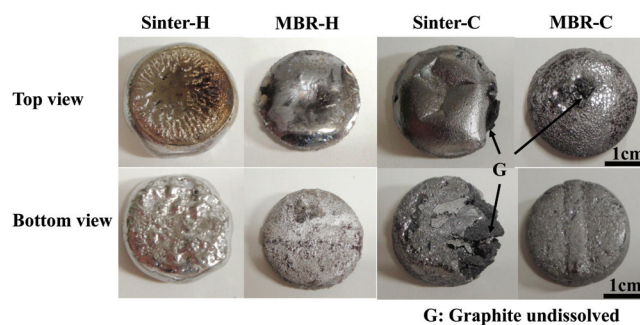


Fig. 3. Outlooks of iron buttons obtained. (Online version in color.)

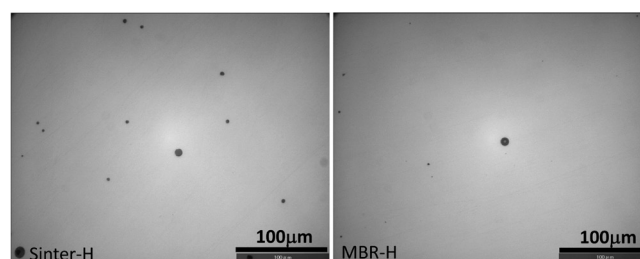


Fig. 4. Inclusions in the metals obtained under hydrogen atmosphere for Sinter-H and MBR-H. (Sinter-H: $d = n / (400 \times 60) \times 100 = 0.121\%$, MBR-H: $d = 0.017\%$)

SiO_2 系の複合酸化物であり、ファイヤライト ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) であると考えられる。 FeO-SiO_2 系の二元系状態図から、融液はウスタイトとファイヤライトの二相に分離することが分かる。加えて、介在物中のファイヤライトは、リンがある程度含まれているが、アルミナはほとんど含まれていない。

Fig.7は、Sinter-CとMBR-Cの組織を示している。両方の試料は、炭素飽和鉄に近いので、その組織は、鑄鉄とほとんど同じであり、多くのグラファイト片が析出している。

Table 3は、本実験で得られた金属鉄の化学組成を示している。これらの結果は、Fig.8および9において比較した。Fig.8では、C, Si, Mn, P, AlおよびOの含有量を比較して

いる。それぞれの列は、個々の元素に対応しており、barの左側の一対は、sinter-HとMBR-Hに対応する。また、右側のbarの一対は、sinter-CとMBR-Cに対応する。

Sinter-HとMBR-Hの炭素濃度は、それぞれ40ppmと20ppmである。これらの炭素は、グラファイトサセプターから来たものと思われる。もし、炭素材料の存在しない加熱系を用いることが出来たら、炭素濃度は、分析限界以下であったものと考えられる。現実には、鋼の製造のためには、純鉄中に合金元素の添加とともに炭素の添加も必要であるので、水素還元で得られた鉄中の炭素含有量はそれほど問題にはならない。

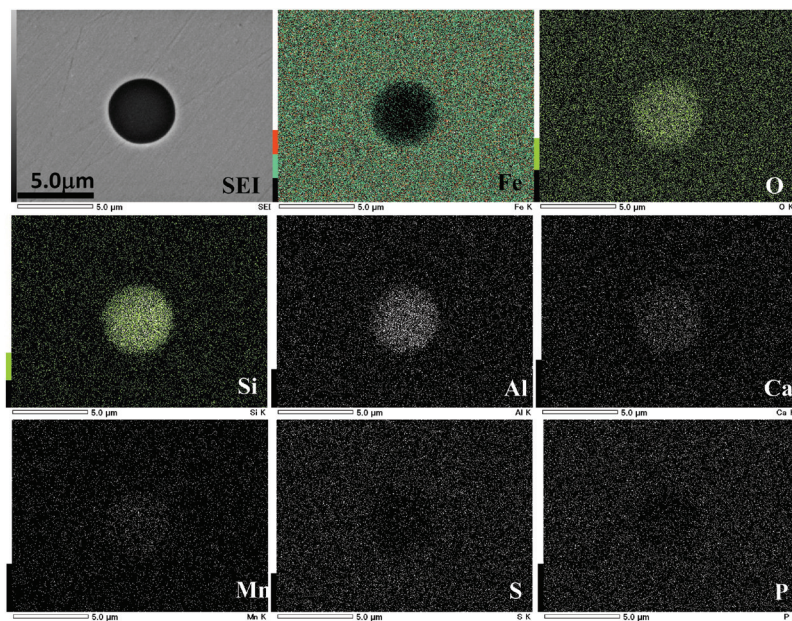


Fig. 5. EDS mapping of inclusion in Sinter-H. (Online version in color.)

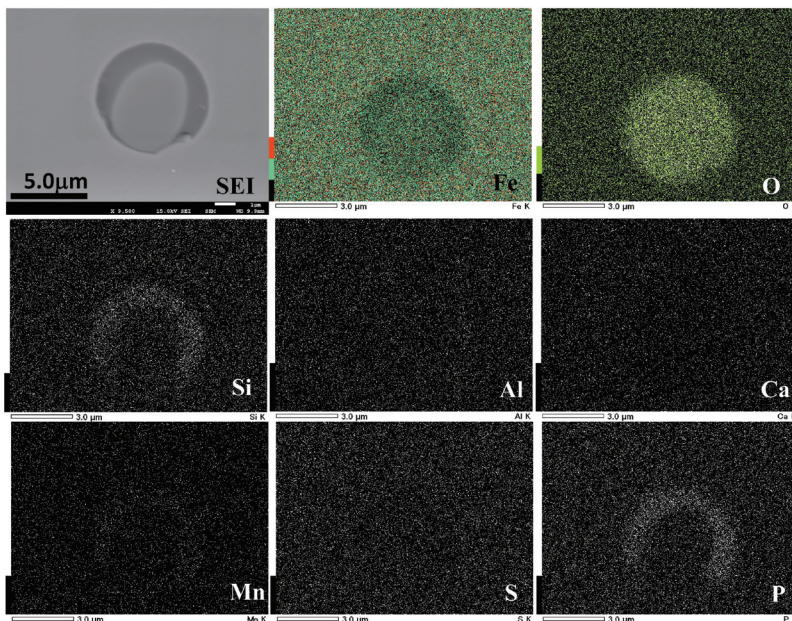


Fig. 6. EDS mapping of inclusion in MBR-H. (Online version in color.)

Sinter-HとMBR-Hのシリコン (Si) 含有量は、炭素還元と比較して著しく低い。それは、上述の熱力学的考察と非常に良い一致を示している。Sinter-HとMBR-Hのマンガン (Mn) 含有量もまた、低い値であり、炭素還元と比較して3分の1から10分の1であるので、熱力学的な考察と一致している。

一方、Sinter-HとMBR-Hのリン (P) の含有量は、炭素還元とほとんど同じレベルである。本実験では、スラグは用いられておらず、還元されたメタルとアルミナルツボの間での平衡がなり立っているものと思われる。加えて、残留しているFeOのある程度は、ルツボと反応すると思われる。詳細な熱力学的な考察は、後の節で行なった。

Sinter-HとMBR-Hのアルミニウム (Al) 含有量は炭素還元と同じレベルであると言えるが、水素還元の結果はバラツキが大きかった。MBR-HのAlは、比較的高く、Sinter-HのAlは分析限界以下であった。この結果の意味はこの段階で明確では無いが、Al含有量は、水素還元や炭素還元の結果によっては決まらないものと思われる。

酸素 (O) レベルは、水素還元において高い値であり、水素系において特徴的なもので、酸素 (O) の含有量は、140ppmから245ppmである。一方、炭素還元の酸素含有量は、29ppmから75ppmと低い値である。

Fig.9は、得られた金属鉄中のS, Ca, MgおよびHの含有量を比較したものである。Sinter-HとMBR-Hの硫黄 (S) 含有量は、Sinter-CおよびMBR-Cの半分以下である。カル

シウム (Ca) とマグネシウム (Mg) の含有量に関しては、そのレベルが非常に低く解釈が難しい。一方、Sinter-HとMBR-Hの水素 (H) 含有量に関しては非常に興味深い。水素雰囲気下で溶解凝固した鉄であっても、水素含有量は、非常に低く、雰囲気中に水素が存在しない炭素還元で得られた鉄と同じレベルであった。溶鉄中に吸収された水素は、凝固の過程で急速に放出されることが分かった。水素脆性は主に溶接、熱処理およびメッキプロセスで生じるものであるので、水素還元プロセスは、凝固した鉄の水素含有量に起因する問題を考慮する必要が無いことがわかった。

4. 鉄中の不純物の熱力学

それぞれの元素の活量係数は、相互作用助係数を用いて計算した。相互作用助係数は、学振19委員会 (JSPS, 19th committee)¹⁵⁾によって出版されたデータブックから用いた、それらの値をTable 4にまとめた。また、計算された活量係数と活量は、Table 5に示す。

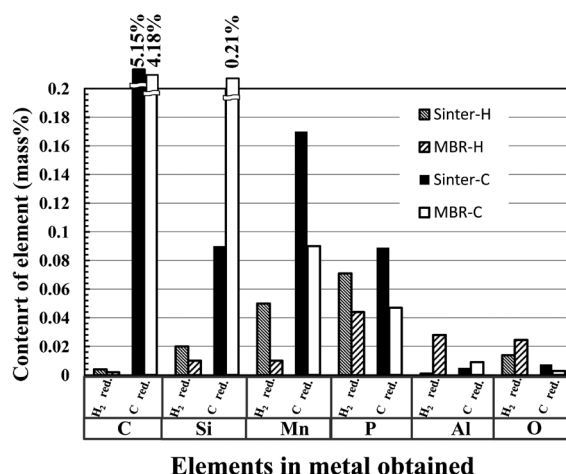


Fig. 8. Comparison of contents of impurities between hydrogen reduction and carbon reduction (C, Si, Mn, P, Al and O).

Table 3. Chemical composition in metal obtained.

Sample Name	mass%						ppm			
	C	Si	Mn	P	Al	O	Ca	S	Mg	H
Sinter-H	0.004	0.02	0.05	0.071	<0.001	0.0139	<3	20	<3	1.0
MBR-H	0.002	<0.01	<0.01	0.044	0.028	0.0245	5	<10	<3	1.4
Sinter-C	5.15	0.09	0.17	0.089	0.005	0.0075	17	40	<3	1.2
MBR-C	4.68	0.21	0.09	0.047	0.009	0.0029	5	40	<3	1.4

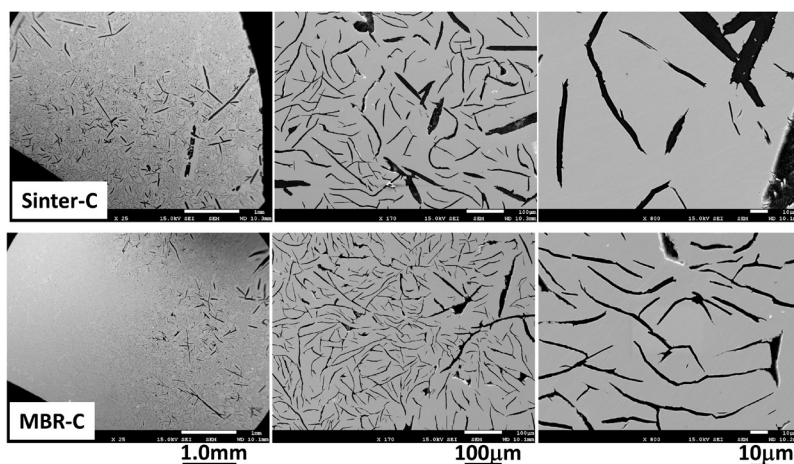


Fig. 7. Microstructure of iron with high carbon content (Sinter-C: 5.15%, MBR-C: 4.68%).

4・1 CおよびHによる不純物の還元

4・1・1 SiO₂

式 (11) で表される, メタル中に溶解した水素 (H) による SiO₂ の還元反応のギブスエネルギーの変化は, 式 (8) – (10) によって得られる。関係する元素の熱力学データは, 主に JSPS のデータブック¹⁵⁾ を採用した。また, 式 (13) で表される, 溶解炭素 (C) による SiO₂ の還元反応は, 式 (8) と (12) によって計算される。

JSPS :

$$\text{SiO}_{2(s)} = \underline{\text{Si}} + 2\underline{\text{O}}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = 137770 - 52.2 \cdot T \dots\dots\dots (8)^{15)}$$

$$\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} = \underline{\text{H}}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = 8714 + 7.28 \cdot T \dots\dots\dots (9)^{15)}$$

$$\text{H}_{2(g)} + \underline{\text{O}} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -32218 + 14.75 \cdot T \dots\dots\dots (10)^{15)}$$

$$\text{SiO}_{2(s)} + 4\underline{\text{H}} = \underline{\text{Si}} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = 38478 - 51.82 \cdot T \dots\dots\dots (11)$$

$$\underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} = \text{CO}_{(g)}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -5306 - 9.16 \cdot T \dots\dots\dots (12)^{15)}$$

$$\text{SiO}_{2(s)} + 2\underline{\text{C}} = \underline{\text{Si}} + 2\text{CO}_{(g)}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = 127158 - 70.52 \cdot T \dots\dots\dots (13)$$

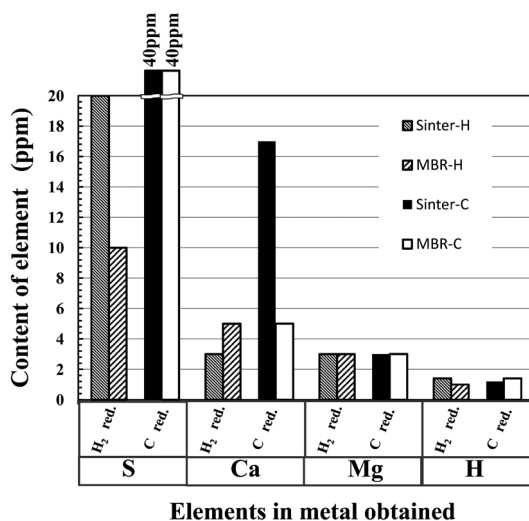


Fig. 9. Comparison of contents of impurities between hydrogen reduction and carbon reduction (S, Ca, Mg, H).

式 (11) と (13) を使って, シリコン (Si) の活量 (a_{Si}) が計算され, Fig.10に結果をプロットした。式 (11) で示される水素還元の場合, 実験によって得られた $\log a_{\text{H}}$ は, -3.997 と -3.851 なので (Table 5), H の活量 (a_{H}) は, 1×10^{-4} であると仮定した。また, SiO₂ の活量 (a_{SiO_2}) は 1.0 と仮定した。実験で得られたシリコンの活量 ($\log a_{\text{Si}}$) は, sinter-H (■) に対して, -1.692 であり, MBR-H (□) に対しては, -1.996 であったので, これに合わせるため H₂O の分圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) は, sinter-H に対して 1.9×10^{-4} となり, MBR-H に対して 2.7×10^{-4} であった。

一方, 炭素還元の場合のシリコン活量 (a_{Si} , 式 (13)) は, Sinter-C および MBR-C に対して, $a_{\text{C}} = 38$ および $P_{\text{CO}} = 0.24$ を用いて計算された。ヘンリー基準の炭素活量 ($a_{\text{C}} = 38$) は, 式 (14) と (15) を用いて, 1600°C において計算した。

$$C_{(gr)} = \underline{\text{C}}, \quad \Delta G^\circ = 5913 - 10.4 \cdot T \dots\dots\dots (14)^{14,15)}$$

$$a_{\text{C}} (\text{Henry}) = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots (15)$$

一方, Table 5 に示されるように, 実験で得られた炭素活量 (a_{C}) は, Sinter-C と MBR-C に対して, それぞれ 93.6 と 66.9 であった。これらの値は, 式 (14) と (15) から得られる値に近い値である。

Sinter-C と MBR-C に対する, シリコン活量 ($\log a_{\text{Si}}$) は, それぞれ -0.104 (●) と $+0.19$ (○), である。この時, SiO₂ 活量 (a_{SiO_2}) はそれぞれ 8×10^{-6} と 1.6×10^{-5} (Fig.11) 仮定

Table 4. Interaction parameters used in the present study. (e_i^j : most values are from JSPS¹⁵⁾).

<i>ij</i>	Al	C	H	Mn	O	P	S	Si
Al	0.043	0.091	0.24	0	-1.98	0.033	0.035	0.056
C	0.043	0.243	0.67	-0.0084	-0.32	0.051	0.044	0.078
H	0.013	0.06	0	-0.002	0.05	0.015	0.017	0.027
Mn	-0.012	-0.04	-0.34	0	-0.083	-0.06	-0.048	-0.0173
O	-1.17	-0.158*	0.73	-0.021	-0.174	0.07	-0.133	-0.066
P	0.037	0.126	0.33	-0.032	0.13	0.054	0.034	0.099
S	0.041	0.111	0.41	-0.026	-0.27	0.035	-0.046	0.075
Si	0.058	0.18	0.64	-0.0146	-0.119	0.09	0.066	0.103

*Y.Kashiwaya, et al.; Steel research International, vol.81, 2010, No.4.

Table 5. Henrian activity and activity coefficient of elements in metal obtained.

	Sinter-H				MBR-H				Sinter-C				MBR-C			
	[%i]	$\log f_i$	a_i	$\log a_i$	[%i]	$\log f_i$	a_i	$\log a_i$	[%i]	$\log f_i$	a_i	$\log a_i$	[%i]	$\log f_i$	a_i	$\log a_i$
Al	0.001	-0.02356	9.47E-04	-3.024	0.028	-0.04504	2.52E-02	-1.598	0.005	0.462161	1.45E-02	-1.839	0.009	0.43401	2.44E-02	-1.612
C	0.004	0.00148	4.01E-03	-2.396	0.002	-0.00307	1.99E-03	-2.702	5.15	1.259652	93.6	1.971	4.68	1.15499	66.9	1.852
H	0.0001	0.00249	1.01E-04	-3.998	0.00014	0.00264	1.41E-04	-3.851	0.00012	0.31293	2.47E-04	-3.608	0.00014	0.287325	2.71E-04	-3.567
Mn	0.05	-0.00606	4.93E-02	-1.307	0.01	-0.00536	9.88E-03	-2.005	0.17	0.21381	1.04E-01	-0.983	0.09	-0.19424	5.57E-02	-1.240
O	0.0139	-0.00181	1.38E-02	-1.859	0.0245	-0.03516	2.26E-02	-1.646	0.0075	-0.824579	1.12E-03	-2.950	0.0029	-0.76336	5.00E-04	-3.301
P	0.071	0.00666	7.21E-02	-1.142	0.044	0.00760	4.48E-02	-1.349	0.089	0.658512	4.05E-01	-0.392	0.047	0.61102	1.92E-01	-0.717
S	0.002	-0.00063	2.00E-03	-2.700	0.001	-0.00320	9.93E-04	-3.003	0.004	0.575140	1.50E-02	-1.823	0.004	0.533994	1.37E-02	-1.864
Si	0.02	0.00704	2.03E-02	-1.692	0.01	0.00407	1.01E-02	-1.996	0.09	0.941536	7.87E-01	-0.104	0.21	0.867477	1.55E+00	0.190

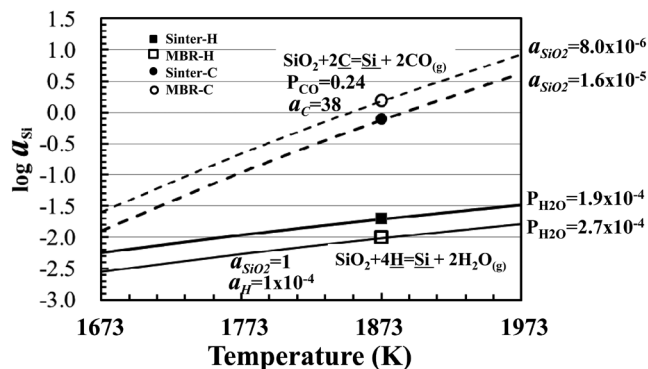


Fig. 10. Variations of silicon activity for SiO_2 reductions by hydrogen and carbon.

すると、リコン活量は実験値に一致した。炭素還元のリコン活量 a_{Si} の温度依存性は、水素還元のものより大きい。加えて、 SiO_2 活量 (a_{SiO_2}) は、水素還元と比較してかなり小さい。

4・1・2 MnO

MnOの活量は、式 (16) によって見積もることが出来る。このとき、酸素活量 (a_{O}) とマンガンの活量 (a_{Mn}) は、実験によって得られたものを用いた。

$$\text{MnO} = \text{Mn} + \text{O} \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = 68881.5 - 30.9T \dots (16)^{15}$$

Sinter-HとMBR-Hに対するMn活量 ($\log a_{\text{Mn}}$) は、それぞれ -1.307 と -2.005 である。水素還元に対する酸素活量 (a_{O}) は、炭素還元と比較して高い値であるので、MnOの活量 (a_{MnO}) は、水素還元の方が炭素還元より高い値である。式 (16) を使って、MnOの活量 (a_{MnO}) を仮定し、 $\log a_{\text{O}}$ と $\log a_{\text{Mn}}$ の関係を計算してFig.11にプロットした。結果として、水素還元に対するMnO活量 (a_{MnO}) は、0.01 (sinter-H) に対して0.01, MBR-Hに対して0.005) であり、炭素還元に対するMnO活量 (a_{MnO}) は、0.0005 (sinter-Cに対して0.002, MBR-Cに対して0.0005) であった。

4・1・3 溶鉄中S

溶鉄中のイオウ (S) の活量 (a_{S}) は、二つの反応を通して考えられた。一つは、 H_2S (g), HおよびSの間の平衡であり、式 (19) で表される。式 (19) の ΔG° は、式 (17) と (18) から計算された。

$$\text{Elliot: } \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -9980 - 6.46 \cdot T \dots (17)^{16}$$

$$\text{JSPS: } \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{H}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = +17424 + 14.56 \cdot T \dots (18)^{15}$$

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 2\text{H} + \text{S} \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = +7444 + 8.10 \cdot T \dots (19)$$

もう一つは、アルミニウム (Al) の脱酸反応 (式 (25)) と一緒になったCaOによる脱硫反応であり、式 (20) から (24) で得られる。

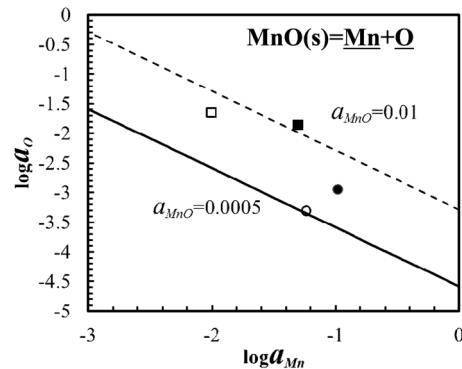


Fig. 11. Relationship of activity between Mn and O in the molten iron (Hydrogen reduction: $a_{\text{MnO}}=0.01$, Carbon reduction: $a_{\text{MnO}}=0.0005$).

$$\text{Al}_{(\text{l})} = \text{Al}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -10300 - 7.71 \cdot T \dots (20)^{16}$$

$$\frac{1}{2} \text{S}_{2(\text{g})} = \text{S}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -31520 + 5.27 \cdot T \dots (21)^{16}$$

$$2\text{Al}_{(\text{l})} + \frac{2}{3} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{Al}_2\text{O}_3, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -401500 + 76.91 \cdot T \dots (22)^{16}$$

$$\text{Ca}_{(\text{l})} + \frac{1}{2} \text{S}_{2(\text{g})} = \text{CaS}_{(\text{s})}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -132100 + 25.91 \cdot T \dots (23)^{16}$$

$$\text{Ca}_{(\text{l})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CaO}_{(\text{s})}, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -152850 + 25.78 \cdot T \dots (24)^{16}$$

$$\text{CaO} + \frac{2}{3} \text{Al} + \text{S} = \text{CaS} + \frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3, \quad \Delta G^\circ / \text{cal} = -74696 + 25.64 \cdot T \dots (25)$$

Fig.12は、式 (19) を用いて得られた $\log a_{\text{S}}$ と $\log a_{\text{H}}$ の関係を示している。Fig.12には、各実験で得られた値もそれぞれのマーク (■: sinter-H, □: MBR-H, ●: sinter-C, ○: MBR-C) で示されている。水素還元と炭素還元に対して、硫化水素分圧 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ をそれぞれ、 2×10^{-8} と 2×10^{-5} に仮定した時、Fig.12に示すように計算によって得られる $\log a_{\text{S}}$ と $\log a_{\text{H}}$ の関係が実験値と一致することが分かった。

Sinter-HとMBR-Hに対応する a_{H} と a_{S} の値は、Sinter-CとMBR-Cの値より小さい。この結果の原因は、この段階では明確ではないが、水素還元における高い酸素活量 (a_{O}) に関係しているものと考えられる。

Fig.13は式 (25) を用いて計算された、 $\log a_{\text{Al}}$ と $\log a_{\text{S}}$ の関係を示している。CaOとCaSの活量の比 ($a_{\text{CaO}}/a_{\text{CaS}}$) を、水素還元と炭素還元に対してそれぞれ、20と1に仮定し、 Al_2O_3 の活量が双方に対して1と仮定した場合、計算結果は実験値に一致する。この結果から水素還元の低いイオウ活量は高い酸素活量に起因する高いCaO活量に原因するものと考えられる。

4・1・4 P_2O_5

式 (26) で表される水素による P_2O_5 の還元反応は、基本的に式 (3) と同じであるが、生成物のリンの状態が二つの反応式の間で異なる。式 (26) の ΔG° の線形の温度依存性は、著者らが熱力学データベース¹⁴⁾ の値を基に回帰したも

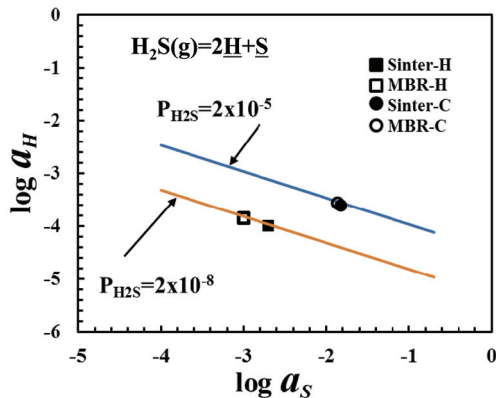


Fig. 12. Relationship of activity between S and H in the molten iron (Hydrogen reduction: $P_{H_2S}=2 \times 10^{-8}$, Carbon reduction: $P_{H_2S}=2 \times 10^{-5}$). (Online version in color.)

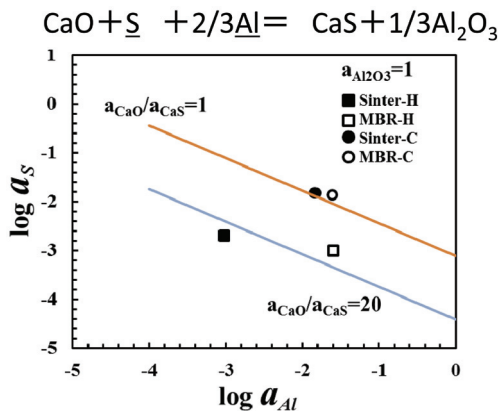


Fig. 13. Relationship of activity between Al and S in the molten iron (Hydrogen reduction: $a_{CaO}/a_{CaS}=20$, Carbon reduction: $a_{CaO}/a_{CaS}=1$). (Online version in color.)

のである。

鉄中に溶解した水素(H)による P_2O_5 の還元反応(式(29))は、式(26)–(28)から求めた。式(29)を用いて、 $\log a_H$ と $\log a_P$ の関係が計算され、Fig.14にプロットされた。

Fig.10に示されるように、 SiO_2 の還元の場合と同じ値として、水蒸気分圧、 P_{H_2O} を 2.5×10^{-4} と仮定し、五酸化リンの活量、 $a_{P_2O_5}$ を、それぞれsinter-HとMBR-Hに対して 5×10^{-19} と 1×10^{-20} と仮定したときの、 $\log a_H$ と $\log a_P$ の関係は、実験値と良い一致を示している。

JSPS :

$$P_2O_{5(s)} + 5H_{2(g)} = P_{2(g)} + 5H_2O_{(g)}, \Delta G^\circ / cal = 88767 - 62.9 \cdot T \dots (26)^{14}$$

$$P_{2(g)} = 2P, \quad \Delta G^\circ / cal = -75454 + 2.58 \cdot T \dots (27)^{15}$$

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} = H, \quad \Delta G^\circ / cal = 8714 + 7.29 \cdot T \dots (28)^{15}$$

$$\frac{1}{5}P_2O_{5(s)} + 2H = \frac{2}{5}P + H_2O_{(g)}, \Delta G^\circ / cal = -14765.4 - 26.64 \cdot T \dots (29)$$

一方、溶解炭素(C)による P_2O_5 の還元は式(33)によ

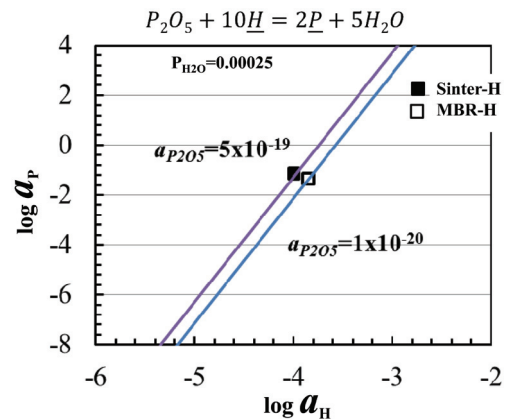


Fig. 14. Relationship of activity between H and P in the case of hydrogen reduction: $a_{P_2O_5}=1 \times 10^{-20}$ or 5×10^{-19} , $P_{H_2O}=2.5 \times 10^{-4}$. (Online version in color.)

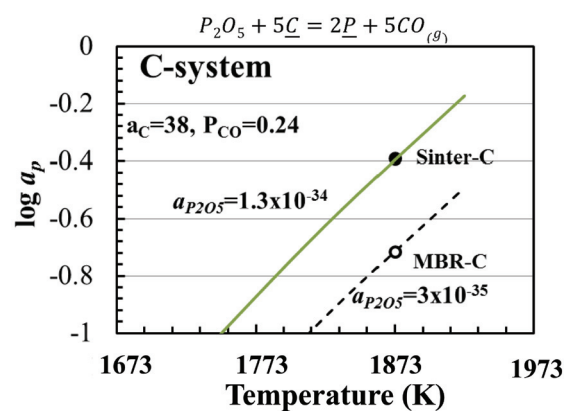


Fig. 15. Temperature dependence of activity of P in the case of carbon reduction: $a_{P_2O_5}=1.3 \times 10^{-34}$ or 3×10^{-35} , $P_{CO}=0.24$, $a_C=38$. (Online version in color.)

て表され、式(33)は、式(30)–(32)から計算した。リンの活量 a_P の温度依存性は、Fig.15にプロットした。このとき、 a_C が38、 P_{CO} は0.24、および $a_{P_2O_5}$ は、sinter-CおよびMBR-Cはそれぞれ、 1.3×10^{-24} と 3×10^{-24} である。

JSPS :

$$P_2O_{5(s)} + 5C_{(s)} = P_{2(g)} + 5CO_{(g)}, \Delta G^\circ / cal = 249756 - 233 \cdot T \dots (30)^{14}$$

$$P_{2(g)} = 2P, \quad \Delta G^\circ / cal = -75454 + 2.58 \cdot T \dots (31)^{15}$$

$$C_{(s)} = C, \quad \Delta G^\circ / cal = 5913 - 10.4 \cdot T \dots (32)^{14,15}$$

$$\frac{1}{5}P_2O_{5(s)} + C = \frac{2}{5}P + CO_{(g)}, \Delta G^\circ / cal = 28947.4 - 35.68 \cdot T \dots (33)$$

炭素還元におけるリン酸の活量 $a_{P_2O_5}$ は、水素還元のそれより低い値である。これは、水素還元の場合における高い酸素活量に関係しているものと考えられる。

4・2 SiO_2 , MnO および P_2O_5 の還元反応の熱力学的解析

この節では、実験で得られた活量とガス分圧を用いて、 SiO_2 , MnO および P_2O_5 のそれぞれの還元反応に対する、

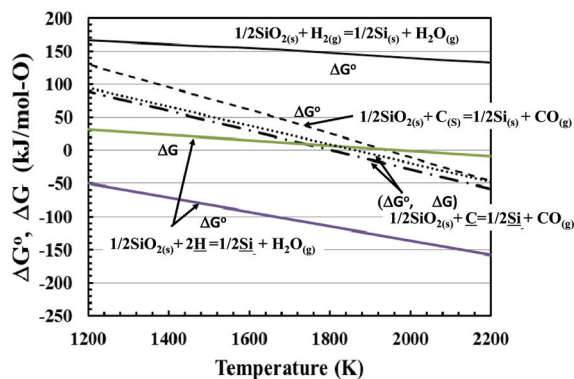


Fig. 16. Comparison of ΔG° and ΔG of reduction reactions of SiO_2 by hydrogen and carbon. (Online version in color.)

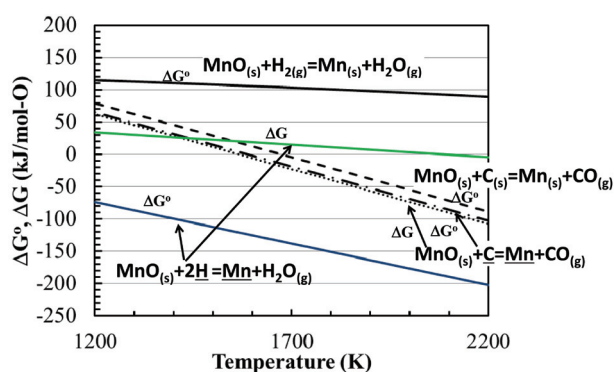


Fig. 17. Comparison of ΔG° and ΔG of reduction reactions of MnO by hydrogen and carbon. (Online version in color.)

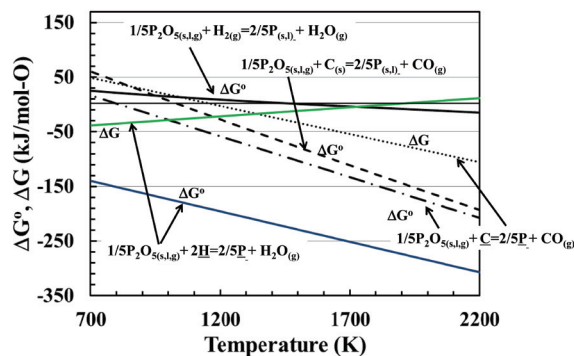
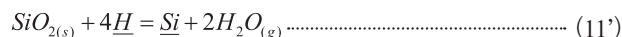


Fig. 18. Comparison of ΔG° and ΔG of reduction reactions of P_2O_5 by hydrogen and carbon. (Online version in color.)

$\Delta G (= \Delta G^\circ + RT \ln K)$ の評価を行ない、 ΔG° の値と比較した。Fig.16～Fig.18では、水素還元と炭素還元に対する ΔG と ΔG° を比較した。これらの図では、 ΔG と ΔG° の距離が、 $RT \ln K$ を表しており、反応のガス組成および鉄中各元素のアクティビティーによるガス分圧比の平衡からのずれを示すことになる。また、 $\Delta G = 0$ は、平衡を表し、 $\Delta G < 0$ の場合は、反応が右に進行し、 $\Delta G > 0$ の場合は、反応が左に進行することを意味している。

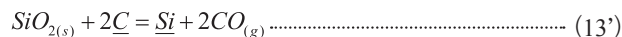
溶鉄中に溶解した水素 ($\underline{\text{H}}$) のよる SiO_2 の還元は、式 (11') で表され、 ΔG° は、式 (11) で表される。 ΔG は、式 (34) で

計算され、このとき a_{Si} は 0.019、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 2.5×10^{-4} 、 a_{SiO_2} は 1.0、そして、 a_{H} は 1×10^{-4} である。式 (34) による ΔG は、Fig.16 に示し、同時に式 (1) と式 (11) による ΔG° も比較のために実線で示した。一方、メタル中に溶解した水素 ($\underline{\text{H}}$) による SiO_2 還元 (式 (11)) は、常にマイナスであり、反応式の右側に進行することを示している。これら ΔG° の結果は、実験結果を説明するには適当では無い。式 (34) から得られる ΔG は、1970K で負になる。実験温度は、1873K なので、水素による SiO_2 還元は生起しないことが分かる。しかしながら、この結果は、1973K 以上の高温では、反応が進行するというを予想させるが、その駆動力はそれほど大きくは無い。



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{H}}^4} \right) \quad (34)$$

同様に、 SiO_2 の炭素による還元の ΔG と ΔG° は、破線で Fig.16 に示されている。ダッシュドラインは、式 (4) による ΔG° を意味しており、それは既に上述したが、1943K から負になる。式 (13') の場合は、溶解炭素による還元を意味しているが、 ΔG° は 1796K から負になり、式 (4) の値よりは小さな値である。本研究で得られた活量を式 (35) の ΔG の計算に用いた場合、その値は 1867K から負になり、1873K の実験温度ではある程度進行することを意味している。



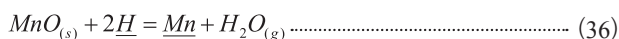
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Si}} \cdot P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2} \right) \quad (35)$$

溶鉄中に溶解した水素による MnO の還元反応は、式 (36) で表される。式 (36) による ΔG° と ΔG を Fig.17 に実線で示している。式 (2) の ΔG° もまた、Fig.17 に示した。また、式 (37) の ΔG は、実験で得られた各成分の活量 $a_{\text{Mn}} = 0.06$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.5 \times 10^{-4}$ 、 $a_{\text{H}} = 1.6 \times 10^{-4}$ および $a_{\text{MnO}} = 0.01$ を用いて計算された。

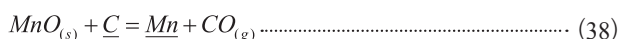
水素による SiO_2 の還元と同様に、式 (2) の ΔG° は常に正であり、式 (36) の ΔG° は低温領域から負の値である。実際に、メタル中の Mn 含有量は、水素還元において減少していた。 ΔG° の負の値は、観測値を説明出来ない。一方、式 (37) の ΔG は、2057K から負になる。つまり実験温度は 1873K なので、水素による MnO 還元は生起しなかったという実験結果をうまく説明出来ていると考えられる。

一方、式 (5) と式 (38) で表される MnO の炭素による還元は大きな違いは無かった。式 (38) の ΔG° は、減少し、1586K から負になり、式 (5) は、1673K から負になる。式 (39) の ΔG は、関係する活量 ($a_{\text{Mn}} = 0.06$ 、 $P_{\text{CO}} = 0.24$ 、 $a_{\text{C}} = 38$ 、 $a_{\text{MnO}} = 5 \times 10^{-4}$) を考慮しても大きな変化はしなかった。結果として、溶解炭素による MnO の還元は、1873K で

優勢であることがわかった。

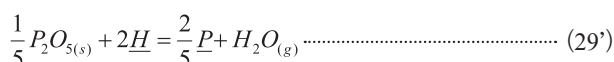


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{MnO}} \cdot a_{\text{H}}} \right) \quad (37)$$

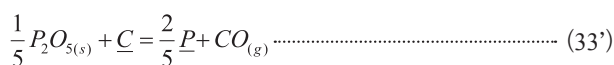


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{\text{MnO}} \cdot a_{\text{C}}} \right) \quad (39)$$

Fig.18は水素と炭素による P_2O_5 の還元 ΔG° と ΔG を示している。式(11)の ΔG° は、1563Kから負になり、式(39)の ΔG° は、常に負であった。これは、実験結果を説明することが出来ない。式(40)に各成分の活量を考慮すると、 ΔG は、正の勾配という逆の傾向を示し、1823Kから ΔG も正の値になる。これは、高温では、 P_2O_5 の還元が起き難いことを示している。これらの結果は、水素による P_2O_5 の還元が、条件によって簡単に逆方向に変わることを示している。



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{P}}^{2/5} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{1/5} \cdot a_{\text{H}}^2} \right) \quad (40)$$



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{P}}^{2/5} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{\text{P}_2\text{O}_5}^{1/5} \cdot a_{\text{C}}} \right) \quad (41)$$

炭素による P_2O_5 の還元は、低温から生起する。式(3)で表される固体炭素による P_2O_5 の還元の場合、 ΔG° は、1043Kから負になる。ところが、式(33)で表される溶解炭素による還元では、808Kから負になる。また、式(41)に各成分の活量($a_{\text{P}}=0.398$, $P_{\text{CO}}=0.24$, $a_{\text{C}}=38$, $a_{\text{P}_2\text{O}_5}=1.3 \times 10^{-24}$)を用いると、 ΔG は、いくぶん高温側に移動し1173Kから負になる。水素還元 ΔG と炭素還元 ΔG は、1363Kで交差している。これらの考察から、溶解炭素による P_2O_5 の還元は、1363K以上の温度領域では、溶解水素による還元よりも優勢であり、1363K以下の温度領域では、溶解水素による還元の方が優勢であると考えられる。しかしながら、溶解した水素による P_2O_5 の還元と炭素による P_2O_5 の還元の実験的な違いは、明確ではなかった。これは、水素による還元が、条件によって大きく変化しやすく、場合によっては逆方向に進行する可能性があるからである。

5. 結論

二種類の鉄鉱石が、水素および炭素で還元され、そのまま溶解された。水素雰囲気下で得られた金属鉄は、非常に純度が高い。メタル中の不純物は、化学分析され、熱力学的に検討された。水素還元の特徴と利点が、炭素還元と比較して議論された。得られた結果は以下の通りである。

(1) 水素還元で得られた鉄は高純度であり、シリコン含有量は、炭素還元のそれに比較して、約10分の1程度であり、マンガン含有量は、炭素還元と比較して3分の1から10分の1であった。しかしながら、水素還元のリン含有量は、炭素還元と同じレベルであった。

(2) 水素還元のイオウ含有量もまた、2分の1程度であった。

(3) メタル中の水素含有量は、水素還元と炭素還元で低く、同じレベルであった。このことから、凝固中におけるメタル中の水素の放出は非常に早いことが分かった。

(4) 各元素(C, Si, Mn, P, S, Al, O, Ca, Mg, H)の活量が熱力学データを基に計算され、元素間の平衡論的な関係が明らかにされた。

(5) 熱力学解析の結果、水素還元で得られた金属鉄中の高い酸素活量が、不純物の低い含有量と酸化物の高い活量の原因であると考えられる。

文 献

- 1) H.Kamura: *Tetsu-to-Hagané*, **9**(1923), 699.
- 2) H.Kamura: *Tetsu-to-Hagané*, **17**(1931), 109.
- 3) J.F.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking Vol.II*, Addison-Wesley Publishing Co.Inc. London, (1963).
- 4) H.Schenck (editor): *Die physikalische Chemie der Eisen- und Stahlerzeugung*, Verein Deutscher Eisenhuettenleute, Verlag Stahleisen M.B.H., Duesseldorf, (1964).
- 5) H.F.Rizzo, R.S.Gordon and I.B.Cutler: *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 266.
- 6) D.R.Stull and H.Prophet: *JANAF Thermochemical Table Second Edition*, (1971), NSDRS-NBS37.
- 7) R.A.Giddings and R.S.Gordon: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56**(1973), 111.
- 8) W.St.Clair: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233**(1965), 1145.
- 9) A.Moriyama, J.Yagi and I.Muchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29**(1965), 528.
- 10) R.H.Spitzer, F.Manning and W.O.Philbrook: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**(1966), 1715.
- 11) J.Szekely and J.Y.Wen: *AIChE J.*, **14**(1968), 311.
- 12) T.Yagi and Y.Ono: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8**(1968), 377.
- 13) Y.Hara, M.Tschiya and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **55**(1969), 1297.
- 14) Outokumpu HSC Chemistry for windows, ver.5.1, ISBN 952-9507-08-9, (2002).
- 15) M.Hino and K.Ito: *Thermodynamic Data for Steelmaking*, The 19th Committee in Steelmaking, The Japan Society for Promotion of Science, 2009, Tohoku University Press, Sendai, (2009).
- 16) J.F.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking*, The American Iron and Steel Institute, Addison-Wesley Publishing Co.Inc., London, (1963).