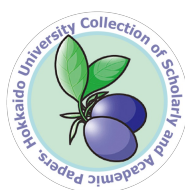




# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                                                            |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 中低温乾留コークスと焼結鉱混合層の還元挙動                                                                                                                      |
| Author(s)        | 柏谷, 悦章; 角谷, 秀紀; 坂輪, 光弘 他                                                                                                                   |
| Citation         | 鉄と鋼, 82(8), 653-658<br><a href="https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.82.8_653">https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.82.8_653</a> |
| Issue Date       | 1996-08-01                                                                                                                                 |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/75664">https://hdl.handle.net/2115/75664</a>                                                          |
| Rights           | 著作権は日本鉄鋼協会にある                                                                                                                              |
| Type             | journal article                                                                                                                            |
| File Information | Tetsu-to-Hagane 82(8)_653.pdf                                                                                                              |



# 中低温乾留コークスと焼結鉱混合層の還元挙動

柏谷 悦章\*・角谷 秀紀\*<sup>2</sup>・坂輪 光弘\*<sup>3</sup>・今野 乃光\*<sup>3</sup>・石井 邦宜\*

Reduction Behavior of Sinter with Medium and Low Temperature Carbonized Coke in Mixed Bed

Yoshiaki KASHIWAYA, Hideki KADOYA, Mitsuhiro SAKAWA, Norimitsu KON-NO and Kuniyoshi ISHII

**Synopsis :** Modification of present coke oven and development of different type of coking process are investigated by many institutions. In such a trend, much attentions are paid to lower the production cost by decreasing the carbonization temperature.

In this study, Medium Temperature Carbonized Coke (MTCC) or Low Temperature Carbonized Coke (LTCC) and sinter in mixed bed were served to heating-up reduction experiments. Experimental conditions were as follows: heating-up rate was 10°C/min from 200°C to 1450°C and gas composition was Ar-25.5%CO-4.5%CO<sub>2</sub>.

Coke carbonized at lower temperature has generated larger amount of H<sub>2</sub> and had much effects on reduction. So H<sub>2</sub> from LTCC had larger effects on reduction both directly and indirectly than MTCC.

In the temperature range from 600°C to 900°C, gasification reaction of high reactive carbon from carbon deposition reaction below 600°C increased the reduction potential of gas and promoted the reduction reaction.

In temperature range from 900°C to 1250°C, not only the reduction by generated H<sub>2</sub> directly, but also gasification and reduction were promoted simultaneously by mutual activation phenomenon between gasification and reduction.

**Key words :** low temperature carbonized coke ; hydrogen effect ; heating-up reduction ; gasification ; mutual acceleration ; new coke process.

## 1. 緒言

新コークス炉の開発は、現状の室炉式コークス炉をさらに大型化するプロジェクトや、室炉と異なるコークスプロセスの開発など、様々な視点から進められている<sup>1)</sup>。

現在の室炉法の問題点の一つとして、原料炭の大部分に強粘結炭を使用しなければならないことが挙げられる。このことは、資源の枯渇、コスト面などに大きな問題であり、非・微粘結炭の更なる増配合と使用炭種の拡大が望まれている。そこで従来のコークス乾留法とは異なった方法でコークスを製造しなければならないが、現時点では、従来よりも急速に加熱をすることで、非・微粘結炭の使用を可能とし、また低温で乾留することで、製造コストを低減しようとする方法が一般的となってきた。

低温乾留コークスを実際に高炉に用いた場合、強度の低下や反応性の違いなどにより、炉内反応、ガス流れに対して多大な影響を与えることが予想される。

そこで本研究では、特にその反応面に着目し、低温で乾留されたコークスがどのような反応特性を持っているか、または焼結鉱の還元反応に対して、どのような影響を与え

るのかを調べることを目的として、低温乾留コークスと焼結鉱の混合層からなる微分反応層を用い、昇温還元実験を行った。また、低温乾留コークスには多くの揮発分が含まれることが予想されたので、コークス単独での昇温実験で揮発分を定量し、還元反応に対する影響を議論した。

## 2. 実験

### 2・1 装置および方法

昇温還元実験には、当研究室で従来から使われてきた、X線透視装置付き昇温荷重還元軟化溶融試験装置を用い、実験手順もこれまでと同様とした<sup>2,3)</sup>。

実験条件は、昇温速度を10°C/min一定とし、荷重1.0kgf/cm<sup>2</sup>、ガス組成は、Ar-25.5vol%CO-4.5vol%CO<sub>2</sub>(1400°CまでFeO→Fe還元が進行するガス組成)で、全反応ガス流量は、2000Ncc/minとした。

### 2・2 供試料

試料として用いた焼結鉱および製鉄用コークス(M-coke)の化学組成をTable 1に示す。焼結鉱の塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)は1.37である。

平成8年1月29日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Jan. 29, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

\* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku Kita-13 Nishi-8 Sapporo 060)

\* 2 北海道大学大学院生(現: NKK) (Graduate Student, Hokkaido University, now NKK Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of sinter and M-coke.

|        | T. Fe | FeO  | SiO <sub>2</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | S   | Fixed C | Volatile |
|--------|-------|------|------------------|------|--------------------------------|------|-----|---------|----------|
| Sinter | 58.7  | 5.32 | 5.7              | 7.87 | 1.92                           | 1.1  | -   | -       | -        |
| M-coke | 1.1   | -    | 6.04             | 0.3  | 3.25                           | 0.16 | 0.7 | 87.5    | 0.9      |

Table 2. Coking conditions and material coals of testing coke.

| Kind of coke                | Material coal | Coking condition                                                                                                                    |
|-----------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M-coke (Metallurgical coke) | Blended       | Average temperature:1000℃                                                                                                           |
| KO-brick (MTCC)             | Blended       | Average temperature:950℃                                                                                                            |
| KY-800 (LTCC)               | Optimum       | 20→500℃ (20℃/min, 100kgf/cm <sup>2</sup> )<br>Holding at 500℃:30min<br>Sintering:(10℃/min)→800℃                                     |
| OH-800 (LTCC)               | Goonyella     | Rapid heating: room temp→340℃<br>Hot press: 250℃, 342atm, 15min<br>Sintering:215→800℃(3℃/min), 2hr holding                          |
| K2-800<br>K6-800 (LTCC)     | Witbank       | Sintering (→800℃, 5℃/min, 10kgf/cm <sup>2</sup> , without hold at 800℃)<br>K2-800 (without preheat, )<br>K6-800 (preheat at 400℃, ) |

焼結鉱は直径11.5mmの球形に加工し、アルミナるつぼ内に2列3段に置いた。またコークスは、粒径5mm前後に粉碎したものを鉱石の下に、プレート状(20×10×10mm)に加工したものを鉱石の上に置いた。

Table 2 に試料として用いた中温乾留コークス(MTCC)、低温乾留コークス(LTCC), および比較用に用いた製鉄用コークス(M-coke)の作成条件を示す。

### 2・3 ガス分析による反応速度の測定

還元速度(RDR), ガス化速度(RCS)は, ガス分析によって得られるCO, CO<sub>2</sub>の流量([CO], [CO<sub>2</sub>], [Ncc/min])を用いて, それぞれ, (1)式, (2)式によって求めた。

$$\text{RDR} = \frac{\{[\text{CO}]_{\text{out}} - [\text{CO}]_{\text{in}} + 2[\text{CO}_2]_{\text{out}} - 2[\text{CO}_2]_{\text{in}}\} \times 16}{22414 \times [\text{O}]} \quad (1)$$

$$\text{RCS} = \frac{\{[\text{CO}]_{\text{out}} - [\text{CO}]_{\text{in}} + [\text{CO}_2]_{\text{out}} - [\text{CO}_2]_{\text{in}}\} \times 12}{22414 \times [\text{C}]} \quad (2)$$

ここで, in, out はそれぞれ反応層入り口, 出口を表し, [O]は鉱石中の被還元酸素量, [C]はコークスの固定炭素量を表している。また, 還元率(TRD)およびガス化率(TCS)は, それぞれRDR, RCSを時間積分して求められる。

また, 水素ガスが多量に発生し, 水素による還元反応が無視し得ない場合には, COガスによる反応と区別してH<sub>2</sub>還元速度を求めた。詳細は後述する。

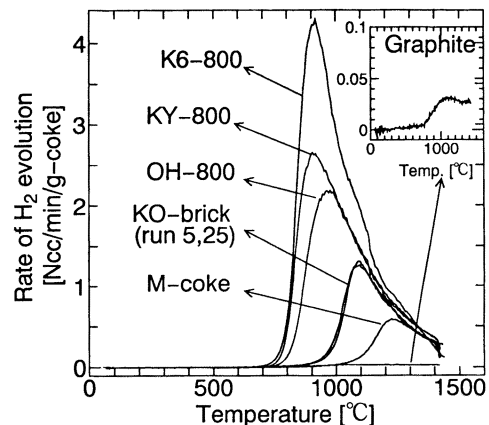


Fig. 1. Rate of H<sub>2</sub> evolution from coke in Ar atmosphere.

## 3. 実験結果と考察

### 3・1 コークス中揮発分の発生挙動

Fig. 1 は各試料のH<sub>2</sub>発生速度を示している。これは, 温度条件を同じとして, Arガス(1400Ncc/min)をキャリアガスとし, 四重極質量分析計(QMS)で測定したものである。

グラファイトは脱灰した超高純度グラファイト(灰分<20 ppm)で零校正用として使用したが, 実際には極微量のH<sub>2</sub>を発生することがわかり, H<sub>2</sub>分析の精度チェック用としても使用した(Fig. 1, 右上)。また, このグラファイト試料の最大水素発生速度を濃度に換算すると約100ppm/minとなる。

5種類の炭材は, 水素発生開始温度, ピークの温度およびピーク時の発生速度がそれぞれ異なっている。低温乾留コークス(LTCC; K6-800, KY-800, OH-800)は, 同じ温度800℃で焼成されており, 原料炭中の水素の元素分析値(4.9mass%)もほとんど同じである。作成試料の種類が少ないことや原料炭が同じでないなど要因は明確でないが, 300~500℃の予熱温度で保持時間が短いほど, また荷重が小さいほど, ピーク時の水素発生速度が大きく, 且つピーク温度, 発生開始温度は低温側にシフトする傾向にある。乾留条件と原料炭の特性が作用し合っこのように大きく変化するものと考えられるが, 詳細については不明である。

中温乾留コークス(MTCC; KO-brick)は, 再現性確認のため2度実験を行った(Fig. 1)。得られたH<sub>2</sub>発生曲線は良い精度で一致した。また, H<sub>2</sub>発生開始温度および発生曲線のピーク温度および高さなどは, M-cokeとLTCCの中間に位置し, 水素発生に対して, 乾留温度が大きな因子であることがわかる。

Fig. 2 は各試料からの, CO, CO<sub>2</sub>の発生速度を示している。図からわかるとおり, H<sub>2</sub>発生のように単純ではなく, ピークもいくつか存在し, その発生機構は複雑であると思われる。しかし, 三種の低温乾留コークスにおいては, ピーク高さの違いこそあれ, 各ピーク温度は20~30℃以内で一致しており, その発生メカニズムは, ほぼ同様であるも

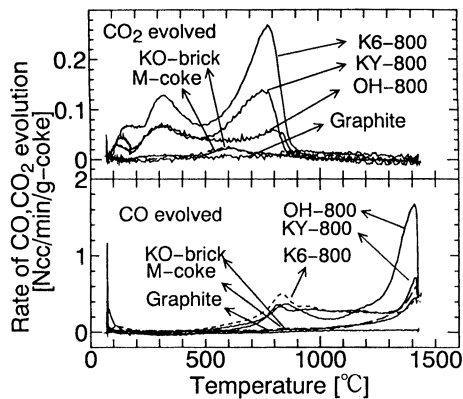


Fig. 2. Rate of CO, CO<sub>2</sub> evolution from coke in Ar atmosphere.

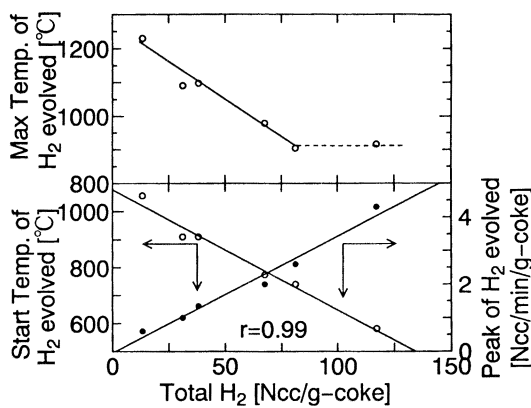


Fig. 3. Relationships between total amount and evolution curve of H<sub>2</sub>.

のと思われる。

M-coke, KO-brickとも併せて考えると、CO<sub>2</sub>の発生は、コークス中に残留している、-COOH、=COなどの官能基に起因するものと思われる。800°C以上の温度では、生成したCO<sub>2</sub>は、ガス化反応によって消費され、900°C以上ではその反応速度が速くなるため、ほとんど観測されなくなる。

COの発生は、800~850°Cに比較的小さなピークがあり、CO<sub>2</sub>の発生反応に関係しているものと思われる。これに対して、1200°C以上の高温域で顕著になるのは、灰分中の酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の炭素還元によるものと思われる。

しかしながら、CO、CO<sub>2</sub>ともに1200°C以下の温度域でその発生量が少なく、鉱石の還元反応に対する影響は小さいものと考えられる。したがって、鉱石の還元におよぼすコークス中揮発分の影響は、H<sub>2</sub>に限って着目することとした。

Fig. 3は、各試料からの水素発生量(Total H<sub>2</sub>; Fig. 1における、500°C~1400°Cの積分値)とH<sub>2</sub>発生開始温度、ピーク値とそのときの温度の関係を示している。水素発生量が増えるに従って、発生開始温度は低くなり、ピークにおけるH<sub>2</sub>発生速度は大きくなる。また、これらの関係は、良い直線性を有しており、作成条件や原料炭の種類によらないことがわかる。ピーク位置の温度に関しては、水素発生量

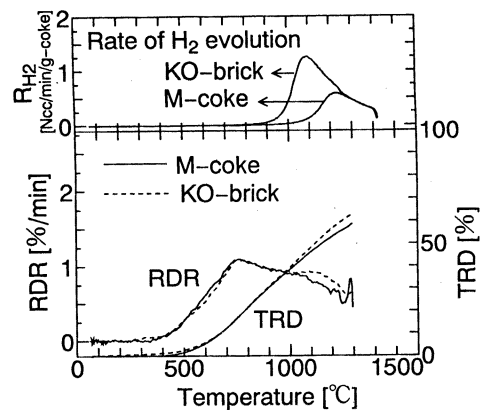


Fig. 4. Comparison of RDR and TRD between M-coke and KO-brick (MTCC).

が増えるに従って、低温側に移行する傾向にあるが、直線性は比較的悪い。

コークスからの水素発生が完全に化学的な過程(例えば、CH<sub>4</sub>の分解や官能基の分解、解離反応など)によって生じる場合には、特定の温度で反応が生じるためCO、CO<sub>2</sub>の発生と同様に、ある温度で反応速度が最大になる。このときピーク温度は試料によらずほぼ一定となり、水素発生量とは無関係になる。しかし、乾留され黒鉛化したコークス中の水素は、炭素と化学的な結合を持っているというよりは、むしろ炭素の結晶子の間隙に閉じこめられた状態に近いものと考えられる。そのためコークスからの水素発生は、昇温過程で表面へ拡散し、放出されるといった物理的な過程であると思われる。ただし、厳密には、乾留温度が下がるほど水素と炭素との化学的な結合力も増えることは事実であり、実際、Fig. 1の水素放出曲線を計算で再現しようとした場合には、拡散過程だけでは不可能であった。コークス中の残留水素濃度に対してもある程度の化学的熱活性化過程を導入しなければならないことを示している。

### 3・2 中温乾留コークス(KO-brick)とM-cokeの還元挙動

Fig. 4は中温乾留コークス(KO-brick)とM-cokeの還元速度(RDR)、還元率(TRD)および水素発生速度(RH<sub>2</sub>)を比較したものである。同様に、Fig. 5はガス化速度(RCS)とガス化率(TCS)の比較を示している。

1000°C以下の温度域におけるKO-brickとM-cokeのRDRにはほとんど差異は見られない。1000°C以上の領域においてKO-brickの方が若干M-cokeを上回っている。この差異の生じている温度領域と水素発生の温度領域には、明確な対応が見られないことから(Fig. 4の上図)、水素発生が単純に還元反応に影響しているとは考えられない。

一方、ガス化速度と還元速度の対応について、Fig. 5で示されるRCS曲線と比較してみると、KO-brickのRDRとRCSが、M-cokeを上回る温度域は良く一致している。これは、還元とガス化がなんらかの相互作用によって、互いに活性化されていることを意味していると考えられる。

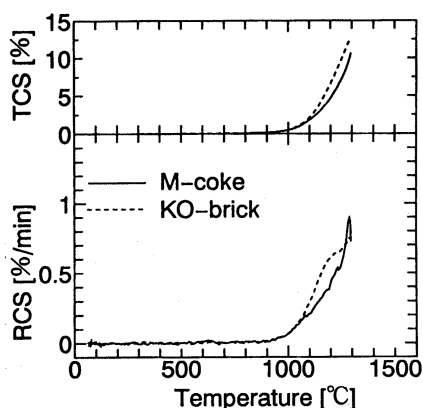


Fig. 5. Comparison of RCS and TCS between M-coke and KO-brick(MTCC).

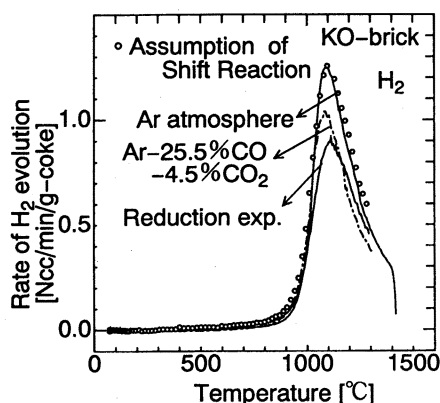
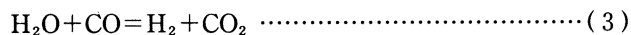


Fig. 6. Effects of atmosphere on H<sub>2</sub> evolution from coke.

### 3・3 昇温還元中の水素発生速度と水素の挙動

Fig. 6 は、KO-brickからのH<sub>2</sub>発生速度を、雰囲気の違いによって比較した。それぞれAr雰囲気、Ar-25.5vol%CO-4.5vol%CO<sub>2</sub>雰囲気(鉄鉱石無し；ガス化実験)、Ar-25.5vol%CO-4.5vol%CO<sub>2</sub>雰囲気(鉄鉱石有り；還元実験)の3つを比較すると、ピークの温度は、3つの条件ともほぼ同じであるが、Ar雰囲気におけるH<sub>2</sub>発生速度が最も大きい。また、還元実験におけるH<sub>2</sub>発生速度が最も小さい。ここで、還元実験においては、水性ガスシフト反応((3)式)



が平衡に達していると仮定して、生成H<sub>2</sub>Oを見積もり、反応前のH<sub>2</sub>量を計算した結果を、Fig. 6 に白丸(○)で示した。Ar雰囲気中のH<sub>2</sub>発生速度と良く一致している。すなわちコークスから発生するH<sub>2</sub>は、還元中では酸化鉄や金属鉄の存在により、水性ガスシフト反応が見掛け上平衡に達していることを示している。また、CO-CO<sub>2</sub>雰囲気のコークスのみの実験では、水性ガスシフト反応が平衡に達していないことがわかる。

さらに、シフト平衡計算から得られるH<sub>2</sub>O流量を用いることによって、H<sub>2</sub>による還元速度RDR(H<sub>2</sub>)を、COガスの

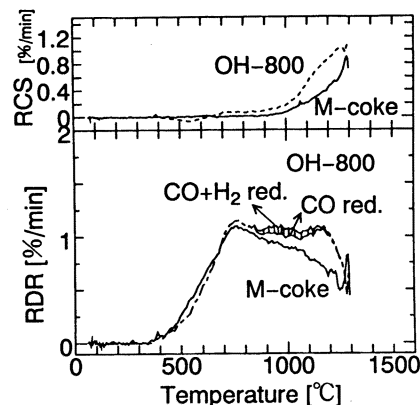


Fig. 7. Comparison of RDR and RCS between M-coke and OH-800(LTCC).

それと区別して求めることが可能となる。

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right) \quad \cdots \cdots (4)$$

$$\text{RDR}(\text{H}_2) = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{out}} \cdot 16 \cdot 100}{22414 \cdot [\text{O}]} \quad \cdots \cdots (5)$$

$$P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} \quad \cdots \cdots (6)$$

Fig. 1 からわかるように、KO-brickからの発生H<sub>2</sub>量は少なく、ピーク時のH<sub>2</sub>O発生量から還元速度を計算しても0.01%/min以下であるため無視し得る。しかしながら、LTCCの場合は、還元反応に対して無視し得ない量の水素が発生する。詳細は後述する。

### 3・4 低温乾留コークス(LTCC)還元挙動

LTCCは、他の研究室において極く少量作成された試作コークスである。そのため、KO-brickのように、3種の雰囲気におけるH<sub>2</sub>発生実験(3・3参照)に供することが不可能であった。3・3節の結果に基づいて、以下の仮定のもとに還元実験中の発生H<sub>2</sub>量を見積った。

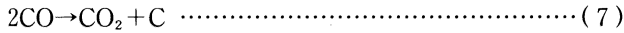
- ①還元中には、水性ガスシフト反応は平衡に達している。
- ②Ar中の発生H<sub>2</sub>量と水性ガスシフト反応平衡定数および実験中に測定された、CO/CO<sub>2</sub>比に基づいて還元中のH<sub>2</sub>量およびH<sub>2</sub>O量を計算する。そのときH<sub>2</sub>OはH<sub>2</sub>還元で発生したものとする。

Fig. 7 下図のハッチ部分には、OH-800と共存する焼結鉱のCO還元速度とCO+H<sub>2</sub>還元速度の差を示した。見掛けのH<sub>2</sub>還元速度の割合はそれほど大きくない。しかしながら、M-cokeと共存する焼結鉱の還元速度と比較すると、約650°Cを過ぎてから、徐々に速くなり、1000°Cを越えるときさらに加速されていることがわかる。発生したH<sub>2</sub>が単純に還元反応に寄与したと考え、M-cokeが共存した場合の還元速度に加え合わせた速度よりも、OH-800が共存するときの還元速度は、著しく大きい。

この原因のひとつとして、水性ガスシフト反応を経由して、H<sub>2</sub>が循環再利用されている可能性が考えられるが、筆

者らの報告<sup>8)</sup>や村山ら<sup>4-6)</sup>の報告を考慮するとその可能性は低い。

つぎに、各温度域に分けて還元とガス化速度を検討する。Fig. 7 上図のRCS(ガス化速度)の変化で、650℃以下の温度範囲では、RCSがマイナスとなっており、炭素析出反応((7)式)<sup>7)</sup>が生じている。この反応は、H<sub>2</sub>が存在すると促進されることが知られている。このため、



反応ガスの還元ポテンシャルが減少しFig. 7 下図に示されるように、その温度範囲で還元速度が遅くなっている<sup>8)</sup>。ここで、400℃～650℃の温度域における水素の発生速度を以下の三つの条件で比較した。

①Ar雰囲気におけるH<sub>2</sub>発生速度(コークスのみ)：Fig. 1 からわかるようにどの種類のコークスにおいてもほとんどH<sub>2</sub>は発生しない(0.02Ncc/min/g-coke以下)。

②Ar-CO-CO<sub>2</sub>雰囲気(コークスのみ)：図には示していないが、①に比較して若干増える。

③Ar-CO-CO<sub>2</sub>雰囲気(コークス+焼結鉱)：発生水素量は、0.1Ncc/min/g-cokeと少ないながらも、約5倍に増える。これらのことから、還元中においては、微量ながらもH<sub>2</sub>が存在しているものと考えられ、それによって炭素析出反応が促進されたものと思われる。なお、③の条件でH<sub>2</sub>発生量が多いことの詳細は不明であるが、後述するように、この温度域においてもある程度、還元とガス化の相互作用が存在するものと考えられる。

700～850℃では、炭素析出によって生成した反応性の高い炭素のガス化がコークスのガス化に先行して起こり、還元ポテンシャルを上げると考えられる。このため、この温度範囲の還元速度は、OH-800と共存する焼結鉱の方で大きい。しかしながら、この影響(炭素析出によって生成した炭素のガス化)は、約900℃までに消失するにもかかわらず<sup>8)</sup>、還元速度はその温度以上で継続して大きくなり、1150℃でM-cokeとの差は最大となる。これらの詳細は不明であるが、Fig. 8 に示すようにKO-brickの場合では、鉄鉱石の無い状態でガス化反応速度を測定すると、M-cokeとほとんど変わらないが、鉄鉱石共存下では、M-cokeよりも大きいという結果を得た(OH-800では上述したように、試料量の関係から測定できなかった)。これらのことは、発生したH<sub>2</sub>が何らかの原因で、CO還元とともにガス化速度を促進したことを示すものと思われる。一つの可能性としてH<sub>2</sub>還元((8)式)によって生成したH<sub>2</sub>Oが、水性ガス反応((9)式)で再生され、水素還元反応((8)式)のみならず、CO還元((10)式)およびその結果として、ガス化反応((11)式)を促進する機構である。しかしながら、CO還元に対するH<sub>2</sub>添加効果の研究では、このような単純なH<sub>2</sub>の再利用を考慮した計算では、実験結果を説明することはできず、還元とガス化の何らかの相互活性化機構の導入が必要であった<sup>9)</sup>。

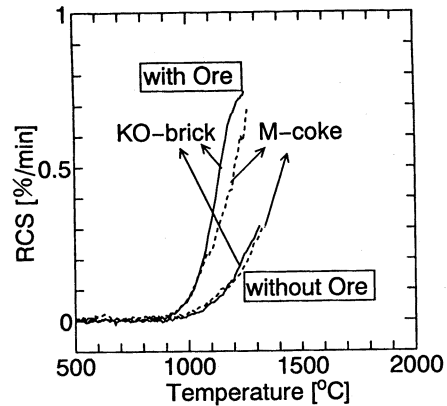


Fig. 8. Increase of gasification rate (RCS) when coke reacts with sinter in mixed bed.

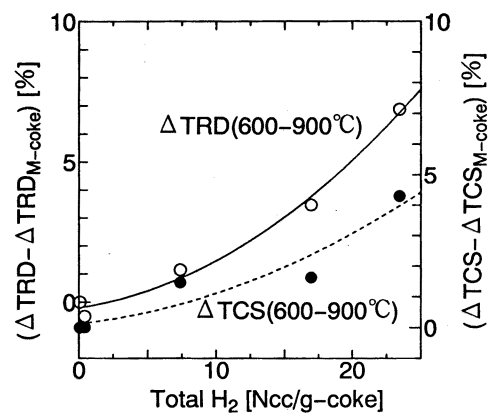


Fig. 9. Difference of TRD and TCS between M-coke and MTCC or LTCC from 600℃ to 900℃.

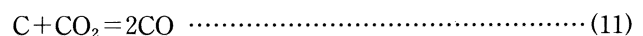
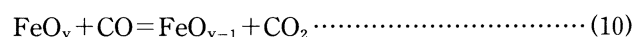
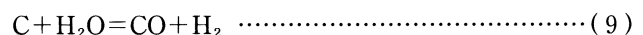
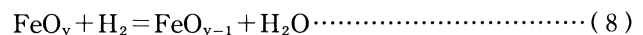


Fig. 9 は、コークスのガス化反応が顕著になる前の中温度域(600～900℃)で、H<sub>2</sub>の発生量が還元率(TRD)にどのように影響するかをM-cokeとの差として示している。

たとえば、TRDの場合、

$$\begin{aligned} \Delta \text{TRD} - \Delta \text{TRD}_{\text{M-coke}} &= (\text{TRD}_{900} - \text{TRD}_{600}) \\ &- (\text{TRD}_{900} - \text{TRD}_{600})_{\text{M-coke}} \quad \cdots \cdots (12) \end{aligned}$$

ガス化反応がH<sub>2</sub>量とともに増加しているのは、600℃以下の炭素析出反応がH<sub>2</sub>とともに増えるためと思われる。この温度域で最大のH<sub>2</sub>発生量を示すのはK6-800で、600～900℃までの発生総量は23Nccである。このとき、M-cokeと共存する焼結鉱の還元と比較して7%還元率が増加している。また、実際の水素発生速度は、800℃で0.6Ncc/min、900℃で4.5Ncc/minと約7.5倍になっているが、還元速度は、800～900℃の間でそれほど大きく変化せず、M-cokeに比較して約1.2倍であった。

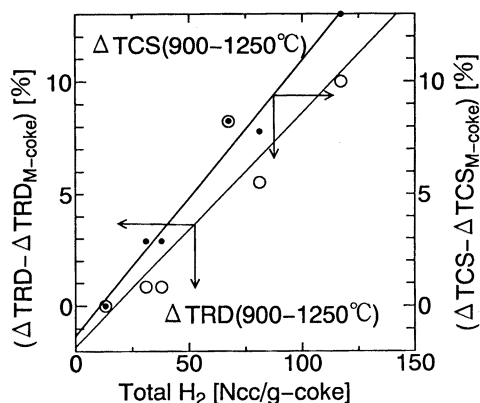


Fig. 10. Difference of TRD and TCS between M-coke and MTCC or LTCC from 900°C to 1250°C.

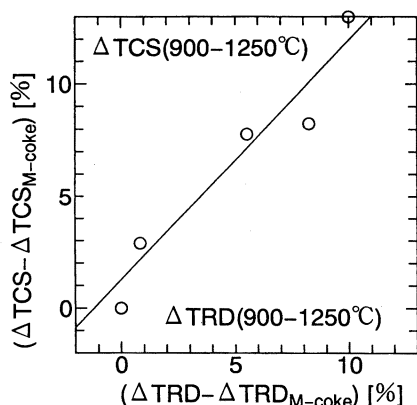


Fig. 11. Relationship between  $\Delta\text{TRD}$  and  $\Delta\text{TCS}$  from 900°C to 1250°C.

これに対して、Fig.10は、ガス化反応が顕著になる温度域(900~1250°C)で比較したものである。この温度域で、 $\text{H}_2$ の発生速度(900~1000°C)は最大に達し、1250°Cでは、どの試料コークスにおいても0.5 [Ncc/min/g-coke]程度である(Fig.1)。 $\text{H}_2$ の発生量にほぼ比例して、ガス化反応も還元反応も増加していることがわかる。また、その増加割合は、若干、ガス化率(TCS)の方が大きい様に見えるが誤差(試料間の差など)を考えると還元率とほぼ同程度であると考えられる(Fig.11)。Fig. 9で示したように、600~900°Cの温度域では、 $\text{H}_2$ 量の増加とともに還元(TRD)およびガス化(TCS)は増加したが、ガス化量は、炭素析出で析出した炭素量に依存するためTRDの方が量的に多くなっている。これに対

して900°C以上になるとTRDとTCSの増加割合は、ほぼ1対1であり、見掛け上直接還元が増加したことに一致する。また、この温度域においても、水素の存在は、還元またはガス化どちらか一方を促進するのではなく、還元とガス化が相互活性化するように作用しているものと思われる。

## 4. 結言

中低温乾留コークスを用いた昇温還元実験を行い、以下のような知見を得た。

(1) 焼結鉄の還元には、共存するコークスから発生する $\text{H}_2$ が重要な働きをする。また、低温で焼成されたコークスほど多くの $\text{H}_2$ を発生し還元反応に多くの影響を与える。

(2) 600~900°C温度域では、コークスから発生する $\text{H}_2$ による還元は比較的小さいが、600°C以下における炭素析出反応によって生じた、反応性の高いコークスのガス化反応によりガスの還元ポテンシャルが上がり、還元を促進する。また、水素量が多いほど析出炭素量も多くなり、この温度域での還元は促進される。

(3) 900~1250°Cの温度域では、発生する $\text{H}_2$ による直接の還元だけではなく、コークスガス化と還元反応との相乗効果により、還元とガス化が同時に促進される。

最後に、本研究を行うにあたり、「コークス製造のための乾留制御部会」において持田 勲部会長(九州大学教授)はじめ多くの方々に貴重な御議論をいただいたことに感謝します。また、貴重な試料を提供して下さい、成蹊大学 小島紀徳教授、北陸先端科学技術大学院大学 三宅幹夫教授、京都大学 三浦孝一助教授、(株)神戸製鋼所 岩切治久主任研究員に感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 滝沢 譲：鉄と鋼：78 (1992), 969.
- 2) 石井邦宜，葛西直樹，柏谷悦章，近藤真一：鉄と鋼，73 (1987), 1519.
- 3) 柏谷悦章，石井邦宜：鉄と鋼，79 (1993), 1305.
- 4) 趙 鍾敏，前田敬之，村山武昭，小野陽一：鉄と鋼，73 (1987), 972.
- 5) 村山武昭，趙 鍾敏，東耕一郎，小野陽一：鉄と鋼，74 (1988), 2098.
- 6) 村山武昭，東耕一郎，今西幸平，小野陽一：鉄と鋼，78 (1992), 998.
- 7) 柏谷悦章，石井邦宜：日本金属学会誌，52 (1988), 1103.
- 8) 石井邦宜，葛西直樹，柏谷悦章，山口英良，近藤真一：鉄と鋼，73 (1987), 1519.
- 9) 近藤真一，石井邦宜，柏谷悦章，葛西直樹：学振54委-No.1823 (1987).