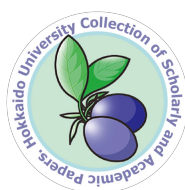




Title	焼結鉍のAr-CO-H ₂ 混合ガス中昇温還元におよぼすH ₂ 濃度の影響
Author(s)	石井, 邦宜; 葛西, 直樹; 柏谷, 悦章 他
Citation	鉄と鋼, 73(11), 1519-1526 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.73.11_1519
Issue Date	1987-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75669
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 73(11)_1519.pdf



焼結鉱の Ar-CO-H₂ 混合ガス中昇温
還元におよぼす H₂ 濃度の影響

論文

石井邦宜*・葛西直樹*²・柏谷悦章*・近藤眞一*³Influence of Hydrogen on Reduction of Iron Ore Sinter with Ar-CO-H₂
Mixture under Heating-up Condition

Kuniyoshi ISHII, Naoki KASAI, Yoshiaki KASIWAYA and Shin-ichi KONDO

Synopsis:

Iron ore sinter was reduced in a graphite crucible with Ar70%-(CO+H₂)30% gas mixtures and the effect of addition of H₂ gas to Ar-CO gas mixtures on reduction was investigated during heating at constant rates. The process was followed by gas analysis. Apparent reduction rates with CO, H₂ gases and C, and overall rate as the sum of those rates were separately calculated from the mass balances of oxygen and carbon.

The reduction rate increased with addition of H₂ gas, especially at the temperatures below 1100°C, and the smelting reduction above 1280°C decreased. The overall rates of reduction with Ar-CO-H₂ gas mixture were computed assuming the additivity for the reductions with CO and H₂ gases. Then, it was found that there were negative deviation from additivity about 450-600°C and positive one in the range of 600-800°C. The extraneous effects were attributed to the direct reaction of iron oxide with CO gas and C promoted by H₂ gas addition. It was also concluded that water-gas shift reaction played at least no important role in accelerating the reduction.

Key words: direct reduction; ironmaking; non-isothermal reduction; CO-H₂ mixed gas; gas analysis; carbon deposition; water-gas shift reaction.

1. 緒 言

最近、オールコックス操業時の炉況安定化のため、加湿送風が行われている^{1)~3)}。また、微粉炭吹込みを実施する高炉も増加している⁴⁾。ボッシュガス中の H₂ 濃度は、通常数%と推定されるが、操業によつては、かつてのオイル吹込み操業時に匹敵する値となつていることも考えられる。したがつて、高炉内における還元や高温性状を問題とする場合、CO 還元に対する H₂ の影響は無視できないものと思われる。

酸化鉄の H₂ 還元の化学反応速度は、CO 還元にくらべ非常に大きい⁵⁾。それゆえ、CO に H₂ を添加したとき、還元は促進されると予想されるが、CO 還元と H₂ 還元が独立に進行し、それぞれの和として総括の還元速度が表される⁶⁾のか、何らかの相乗的効果がある⁷⁾のか、意見の分かれるところである。また、H₂ 添加の相乗的効果は、主として水性ガス転換(シフト)反応((1)式)の役割^{8)~10)}からのみ論ぜられることが多いが、実際の

高炉ではコークスが共存しており、水性ガス反応((2)式)の影響も無視できないものと思われる。

水性ガスシフト反応: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \cdots (1)$

水性ガス反応: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 \cdots (2)$

ブドワール反応: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} \cdots (3)$

すなわち、H₂ が還元におよぼす影響を明らかにしようとするれば、ブドワール反応((3)式)を含めた、これら副次反応が、還元と関連してどのように生じているかを明らかにする必要がある。それはまた、高炉内における温度と反応の履歴によつて異なると考えられるので、少なくとも昇温条件下での情報が有用と思われる。しかし、それについては一、二の報告^{11)~13)}があるだけである。

本実験では反応があまり複雑にならぬよう、CO₂ や H₂O を含まない、一定組成の Ar-CO-H₂ 混合ガスを昇温条件下で焼結鉱と反応させ、還元速度とソリューションロス反応(水性ガス反応+ブドワール反応、以下ガス化反応と略す)速度を測定した。そして、まず、還元とガス化反応が昇温過程でどのように生ずるかを明らかに

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 16 日受付 (Received Sep. 16, 1986)

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

*² 北海道大学大学院 (Graduate School, Hokkaido University)

*³ 北海道大学工学部 理博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

した。ついで、ガス還元反応速度を三界面未反応核モデルによつて解析し、 H_2 添加の影響を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 ガス分析による反応速度の定量

$CO-H_2$ 混合ガスを用いた還元の場合、還元反応と同時に、低温では炭素析出反応が、また高温ではガス化反応が生じ重量変化をもたらすので、通常の熱重量法では還元速度を精度良く測定できない。それゆえ、本実験ではガス分析による反応定量法を採用した。

反応前後の CO_2 、 H_2O 、 C のバランスから、それぞれ CO 還元、 H_2 還元、および固体炭素還元（ガス化反応と等モル、以下 C 還元と記す）に対する見掛けの反応速度（%/min）、 RCO_{app} 、 RH_{app} 、 RC_{app} が (4)～(6) 式によつてもとめられる。“見掛け”の意味は、還元によつて生成したガスが副次反応によつて他成分に変化する可能性があり、各還元剤による真の反応速度とは、異なると考えられるからである。

$$RCO_{app} = 96\,000 ([CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}) / W_0 \quad \cdots (4)$$

$$RH_{app} = 96\,000 ([H_2O]_{out} - [H_2O]_{in}) / W_0 \quad \cdots (5)$$

$$RC_{app} = 96\,000 \{ ([CO] + [CO_2])_{out} - ([CO] + [CO_2])_{in} \} / W_0 \quad \cdots (6)$$

ここに、 $[]$ は各成分のモル流量 (mol/s)、 W_0 は試料中酸化鉄と結合している酸素量 (g)、in, out は反応層の入口、出口を表す。なお、今回の実験では、 $[CO_2]_{in} = 0$ 、 $[H_2O]_{in} = 0$ である。総括の還元速度 (RR) とガス化反応速度 (RG, mg-C/min) は、それぞれ次式から計算される。

$$RR = RCO_{app} + RH_{app} + RC_{app} \quad \cdots (7)$$

$$RG = 7.5 W_0 \cdot RC_{app} \quad \cdots (8)$$

2.2 実験装置

還元装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は従来から高温性状の測定に用いてきた、X線透視装置付き荷重還元軟化溶融試験装置¹²⁾である。ガスの流量調整には、各成分ごとに三台のサーマルマス型ガス流量調節器 (MFC) を使用した。排ガス分析は、 CO 、 CO_2 二台の赤外線ガス分析計と、今回新たに H_2 用に設けた、四重極質量分析計 (QMS) で行つた。ガス配管は、反応容器以外の部分で CO から炭素析出を起こさないよう、銅やアルミナ製のものをを用いた。データ収集および流量と温度の制御はマイクロコンピュータで行い、自動運転が可能な装置となつてゐる。

反応容器はムライト反応管内にセットした黒鉛製の円筒 (内径 23 mm, 高さ 100 mm) で、底から反応ガスを

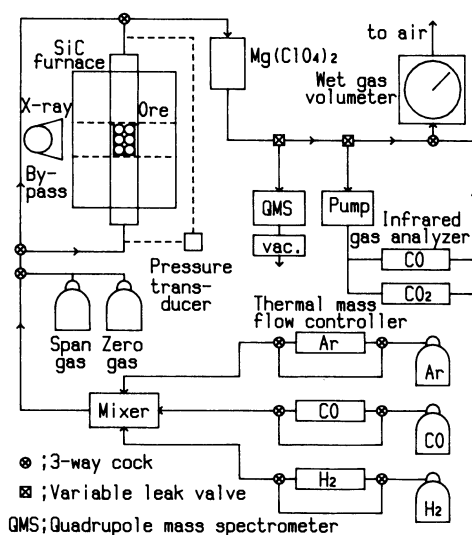


Fig. 1. Schema of experimental apparatus.

流す構造になつてゐる。中に約 5 mm 径の製鉄用コークスを 3 層床敷きし、その上に径 11.5 mm の球形に加工した焼結鉍 6 個 (合計 12～13 g) を二列三段に積む。反応容器とのすきまに黒鉛製側板を入れ、試料が倒れるのを防いだ。上からはコークス板を介して、0.5 kgf/cm² の一定荷重をかけた。

2.3 実験手順

反応ガスは、 Ar 、 CO 、 H_2 、それぞれを MFC で所定流量に制御してから順次混合した。総流量を基準湿式ガスメーターで測定し、混合前後の流量差からそのガスの真流量を決定した。そのさい、各成分の流量変動が ± 0.25 cm³/min (STP) 以下になるように調整した。分析計の較正は、ゼロガスとして、純 Ar (純度 99.9995%)、スパンガスとして、 $Ar-CO-CO_2-H_2$ 混合標準ガスを用いて行つた。分析精度は CO 、 CO_2 が 0.05%、 H_2 は 0.1% であつた。

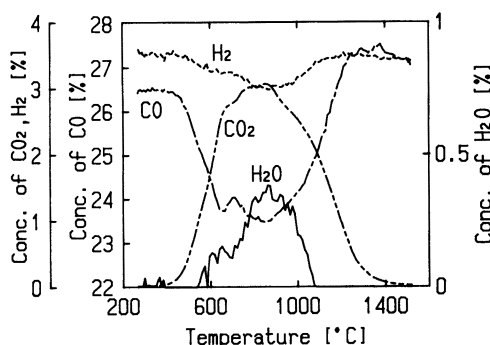
Ar 中で試料を 200°C に加熱したのち、反応ガスをバイパスから導入し、実験開始とした。反応したガスは無水過塩素酸マグネシウム ($Mg(ClO_4)_2$) で脱水したのち分析にかけた。 H_2O は入口、出口の H_2 量の差をもつて測定値とした。実験は試料が溶け落ちるまで行い、その間、ガス流量と組成および試料温度を 1 min ごとに計測した。また、X線観察を随時行つた。

2.4 実験条件と試料

試料は $CaO/SiO_2 = 1.38$ の試験鍋焼結鉍である。化学組成を Table 1 に示した。反応ガス流量は総量で 2 000 cm³/min (STP, 空塔速度約 13 cm/s) とした。こ

Table 1. Chemical composition of the sinter employed.

(wt%)						
T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/SiO ₂
58.7	5.32	5.70	1.92	7.87	1.10	1.38

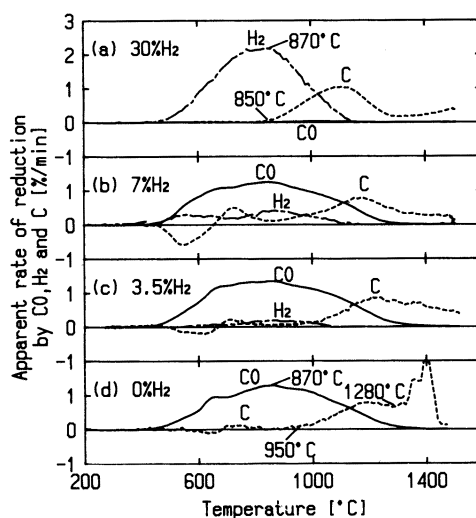
Fig. 2. Variation of the gas composition exhausted during heating-up reduction 10°C/min using a graphite crucible with Ar-26.5%CO-3.5%H₂ mixture.

れは還元曲線に変化が見られなくなる下限流量であった。実操業範囲を考慮して、ガス組成は CO+H₂ を 30% 一定とし、H₂ 濃度を 0, 3.5, 7.0, および 30% と変化させた。また、還元履歴を左右する昇温速度は実験中一定とし、5, 10, 15°C/min の三水準変化させた。

3. 実験結果

3-1 排ガス組成の変化

3.5% H₂, 10°C/min 昇温を例にとり、実験中の排ガス組成の変化を Fig. 2 に示した。H₂ 分析値は CO, CO₂ にくらべ変動が大きい。QMS の性質上、質量電荷比 (m/e) が低いほど (H₂ は H₂⁺ ($m/e=2$) として分析) 感度が高いので、分析ガスの導入圧力や他成分の組成変動の影響を強く受けたものと思われる。約 450°C から CO と H₂ の低下、CO₂ と H₂O の上昇が観測され、還元の開始したことが知れる。還元による CO₂, H₂O の増加は約 870°C で最大に達し、以後低下する。1170°C を過ぎると、CO は入口濃度より高くなり、見掛け上、C還元が優勢になる。CO₂ は 1300°C 以上の高温でも検出された。そして、流出した溶融酸化鉄が赤熱コークスやるつば壁と直接反応するようになるときは、瞬間、CO₂ 濃度も高くなる。H₂ は約 1100°C で添加値に回復し、以後、見掛け上、反応に対する寄与はなくなる。なお、本実験において、CH₄ は検出されなかった。

Fig. 3. Apparent reduction rate of sinter with CO, H₂ and solid carbon (C) during heating-up reduction of 10°C/min using a graphite crucible with Ar-(CO+H₂)30% mixtures.

3-2 見掛けの還元速度および総括還元速度に対する H₂ の影響

実験中不変である Ar の収支に基づいて、各ガスの流量をもとめ、(4)~(5)式から見掛けの CO, H₂, C 各還元速度を計算した。これら見掛けの還元速度に対する H₂ 添加濃度の影響を、10°C/min 昇温を例にとり、Fig. 3 に比較した。その特徴は、細部にわたる差異を除けば以下のようなものである。

(1) 見掛けの CO 還元は 1300°C を過ぎる高温まで続き、その速度は約 870°C が最大である。見掛けの CO 還元速度は、H₂ 添加によりあまり影響されない。

(2) 見掛けの H₂ 還元速度も約 870°C に最大値をもつが、その大きさは H₂ 添加量とともに増加する。そして、約 1150°C 以上の温度では観測されなくなる。

(3) 見掛けの C還元速度は約 850°C を境として、低温側では、酸化から還元へとちょうど1サイクル変化するように推移する。一方、高温側では、1100°C 以上の温度に最大値を持ち、H₂ 量の少ない場合には、さらにもう一つの極大を有する曲線となる。

3.5% H₂ の実験を 700°C で中断して試料を調べたところ、焼結鉍の表面に析出炭素が見られた。焼結鉍破面を SEM 観察すると、破面全体に析出炭素が見られ、とくに気孔周辺の金属鉄が析出している部分に多かった。しかし、900°C 中断試料では析出炭素がすべて消滅していた。また、見掛けの C還元速度の負正それぞれの積分

値である酸化量（析出炭素量）と還元量（ガス化量）はほぼ等しい。以上二つのことから、850°C 以下に見られる見掛けの C 還元は、還元ガス中 CO からの炭素析出と、析出炭素のガス化に対応すると考えられる。

一方、約 850°C 以上の高温域における見掛けの C 還元は、黒鉛るつば壁やコークス（以下炭材）がガス化したものである。実験を中断して調べた、反応容器内面の侵食状況や部品ごとの重量測定からそれがわかった。これら炭材のガス化反応には、二つの異なった様式があると考えられる。一つは、酸化鉄のガス還元で生成した CO_2 、 H_2O との反応である。この開始温度は、 H_2 添加によつて低温側にシフトする (Fig. 3(a)~(d))。すなわち、Ar-30%CO の約 950°C から Ar-30% H_2 の約 850°C まで低下した。水性ガス反応がブドワール反応にくらべ、より低温から始まることに対応すると思われる。いま一つは、炭材と酸化鉄との直接的反応である。直接的反応の開始は、X 線透視によれば、炭材と焼結鉱の界面で小規模な泡立ちと還元鉄の黒い痕跡が観察されるようになる。約 1150°C 以降と判断され、初期融液の浸み出し¹³⁾に対応すると思われる。この段階までの還元率が低いと、さらに熔融スラグ流出にともなう酸化鉄還元の大きなピークが現れる。本実験に用いた焼結鉱の場合、Fig. 3(d) で明瞭のように、見掛けの C 還元速度が再び上昇を始める、約 1280°C が本格的な熔融

Table 2. Apparent contribution of three kinds of reductant (CO , H_2 and C) to the final reduction of sinter within a graphite crucible with Ar-(CO + H_2) 30% mixtures under heating-up condition.

Heating rate Reductant Reducing gas	Apparent contribution (%)								
	5°C/min			10°C/min			15°C/min		
	CO	H_2	C	CO	H_2	C	CO	H_2	C
Ar-30%CO	74	0	26	58	0	42	44	0	56
Ar-26.5%CO-3.5% H_2	75	4	21	63	5	31	48	7	45
Ar-23%CO-7.0% H_2	72	9	19	55	14	30	40	16	44
Ar-30% H_2	0	93	7	0	82	18	0	58	42

還元開始温度であろう。

Fig. 4 は、見掛けの還元速度の和として、(7)式から総括の還元速度を計算したものである。四つの曲線は、1115°C 付近で交差していて、そこまでの還元速度は H_2 添加量の多い順に大きい。本実験のように、低温から H_2 添加した場合、大略 1100°C 以下で還元を促進する効果が大きいことを示している。また、1280°C 以降の熔融還元は、 H_2 添加によつて著しく減少しているのがわかる。

Table 2 に溶け落ち終了後の最終還元時における各見掛けの還元反応の寄与率 (%) を掲げた。C 還元は H_2 添加によつて減少した。また実験中、CO 還元は 3.5% H_2 添加で最大の寄与を示した。このことは、ヘマタイト鉱石¹⁴⁾や酸化鉄ペレット¹⁵⁾に見られる傾向とはほぼ一致している。

3.3 総括還元速度におよぼす昇温速度の影響

総括還元に対する昇温速度の影響を、 H_2 添加量 3.5% 一定の場合について Fig. 5 に示した。急昇温ほど総括還元速度が大きいのは、それだけ還元時間が短く、同一温度でも同図(b)のように還元率 (ΣRR としてもとめられる) が低いからである。同図には 5°C/min における CO30% および H_2 30% のデータも併せて示した。Fig. 4 の 10°C/min では、 H_2 3.5% と H_2 30% で総括還元速度に大きな差が見られた。一方、Fig. 5 の 5°C/min では、3.5% H_2 と 30% H_2 はほぼ同じである。 H_2 3.5%、5°C/min の場合、Fig. 6 に示したように、炭素析出が非常に多かつた (700°C で約 400 mg)。これが還元の促進に寄与したものと推測される。

3.4 CO 還元、 H_2 還元の速度論的解析

焼結鉱のガス還元の速度式として、還元の様式に合致したモデルはいまだ提出されていない。ここではペレット用に開発された三界面末反応核モデルを適用した。その際、粒子 6 個からなる試料を、平均還元率を示す 11.5 mm 径の単一球として取り扱った。なお、予備的検討では充填層として計算しても大差ない結果が得られ

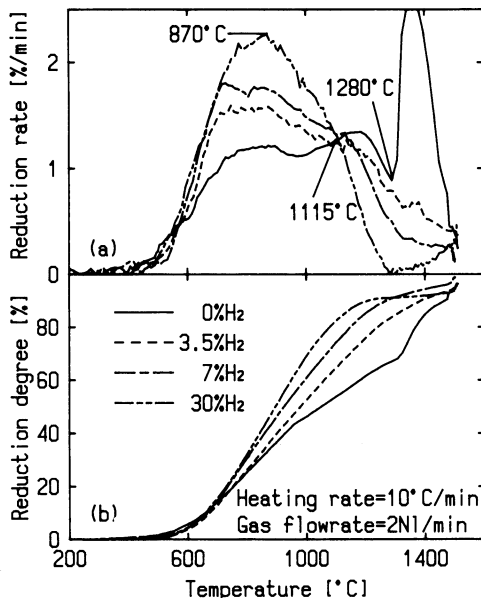


Fig. 4. Influence of H_2 on (a) reduction rate and (b) reduction degree of sinter with Ar-(CO + H_2)30% mixtures at heating rate of 10°C/min.

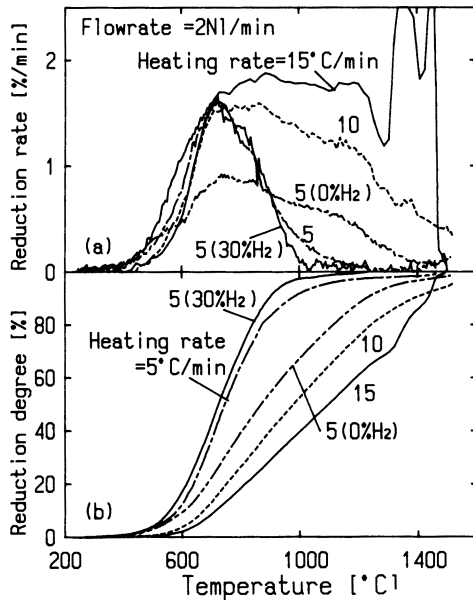


Fig. 5. Effect of heating rate on (a) reduction rate and (b) reduction degree of sinter with Ar-26.5%CO-3.5%H₂ mixture. The data measured with Ar-30%CO and Ar-30%H₂ at 5°C/min are also presented.

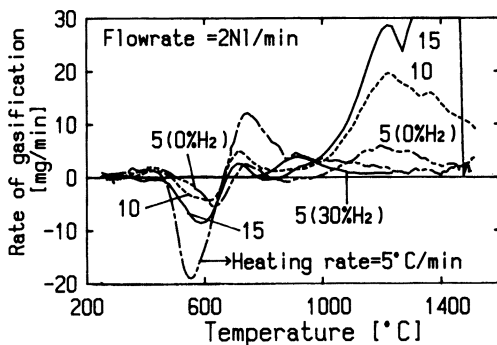
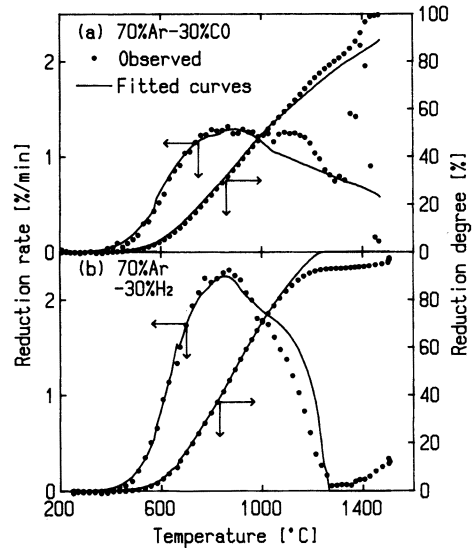


Fig. 6. Effect of heating rate on the gasification rate during heating-up reduction of sinter. Each curve corresponds to the respective one in Fig. 5.

た。

三界面未反応核モデルの解法として、原らの方法¹⁷⁾を採用した。この際、ガス拡散係数は藤田の式¹⁸⁾を適用して二成分系の値をもとめ、これをWilkeの方法¹⁹⁾によって多成分系に拡張した。ガス境界膜内物質移動係数は、RANZ-MARSHALLの式に収支抵抗²⁰⁾を加えて見積もった。ガスの粘性係数 μ は、HIRSCHFELDERの式²¹⁾より単一ガスの値を求め、ついで、Wilkeの式²²⁾によ



(a) Ar-30%CO, 10°C/min (b) Ar-30%H₂, 10°C/min
Fig. 7. Results of parameter fitting for the rates of CO reduction and H₂ reduction of sinter.

って混合ガスの粘性係数を計算した。また、各段階ごとの還元反応の平衡定数はJANAF熱化学データ表¹⁶⁾から計算した。

反応速度定数 k (cm/s) と拡散有効率 δ (—)[†]の二種の速度パラメーターについては、Arrhenius型の温度依存性を仮定し、頻度因子および温度依存項(見掛けの活性化エネルギー)を試行錯誤法によって決定した。フィッティングは還元率ではなく、還元速度に対して、20 sごとに界面位置と温度(物性値)を変更しながら行つた。計算の時間刻みを10 sにしても結果に影響しなかつた。

Fig. 7に実測値とフィッティング後の計算値を比較した。Ar-CO30%還元に対する約1000°C以上の計算においては、ブドワール反応の寄与が無視できないのと、さらに、約1150°C以上の高温では融液生成によると思われる還元停滞¹³⁾が生じ、Arrhenius型の温度依存式ではフィッティングが不可能であつた。Ar-H₂30%還元では、約950°Cを超えると、計算値が大きくなつた。組織観察によれば、ウスタイトをとりまく金属鉄殻が発達しており、いわゆる高温・高還元率域に見られる、固相内拡散抵抗の増大に基づく還元停滞²³⁾が原因であるように思われた。以上の理由から、許容しうる計算値の誤差を約10%として、フィッティングは1000°C以下

[†] 有効拡散係数を、 $De = \delta \cdot Dg$ (Dg : 分子拡散係数) としたとき、ここでは δ を拡散有効率(diffusibility)と呼ぶ。従来、この値を単に“拡散率”と称しているが、拡散係数と混同しやすく適切ではないと考えられる。

Table 3. Chemical reaction rate constants, k (cm/s), and diffusivities, δ (—), for three interface unreacted core model obtained by parameter fitting method.

$k=\exp(A-B/T)$ [cm/s]					$\delta=\exp(C-D/T)$ [—]				
Reduction step	Ar-30%CO		Ar-30%H ₂		Phase	Ar-30%CO		Ar-30%H ₂	
	A	B	A	B		C	D	C	D
H→M	8.7	9 000	11.3	11 300	M	1.36	3 600	0.060	2 300
M→W	8.9	10 200	13.8	14 200	W	2.5	4 800	3.8	6 600
W→Fe	10.4	12 000	16.3	17 000	Fe	1.07	4 500	2.3	6 500
M→Fe	7.9	9 500	10.5	11 400					
H; Hematite M; Magnetite W; Wustite Fe; Metallic iron T; Absolute temperature (K)									

H; Hematite M; Magnetite W; Wustite Fe; Metallic iron T; Absolute temperature (K)

の温度にとどめた。得られた還元段階ごとの化学反応速度定数 k と拡散有効率 δ を Table 3 に一括した。焼結鉱の化学反応速度定数については、碓井らが一定温度における段階ごと還元によつてもとめた値²⁴⁾、および杉山らが高炉内反応の解析に用いた値²⁵⁾と、±30%の差があった。一方、拡散有効率については、金属鉄相の値が他の研究者にくらべて小さいのが特徴である。

4. 考 察

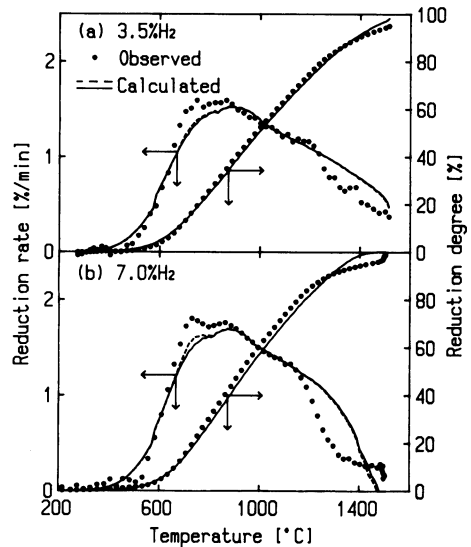
4.1 Ar-CO-H₂ 混合ガスによる還元速度の計算

ガス還元速度に対する H₂ 添加効果を問題にする場合、H₂ 添加濃度に対する加成性の面から論ぜられることが多い²⁶⁾。この加成性が成り立つには、各素過程に対し、以下の条件が成立する必要がある。(1) ガス境界膜内物質移動係数(CO と H₂)に対する加成性。(2) 生成物層内有効拡散係数(CO と H₂)に対する加成性。(3) CO および H₂ 還元の化学反応間に相互作用がない。ガス還元以外の還元反応が生じない。(4) 副反応により還元ガス濃度が変化しない。

しかしながら、混合ガスの場合、輸送定数である分子拡散係数および粘性係数に対して、H₂ 添加濃度に関する加成性が成り立たないから、そのことだけで厳密には、(1)と(2)は成立しない。さらに、実際の反応が進行している混合律速の条件下では、各素過程の作用は一次結合されないから、たとえ、H₂ 添加濃度に関して還元速度の加成性が成立したとしても見掛け上のことにすぎない。ここでは、Ar-CO-H₂ 混合ガスの条件下で、拡散有効率についてのみ次式の (P は還元ガスの分圧) 加成性が成り立つ¹⁰⁾と仮定して CO 還元と H₂ 還元を個別に見積もり、それらの和として実測の還元速度が説明されうかどうか検討した。

$$\delta = \delta_{CO} \{1 - P_{H_2} / (P_{CO} + P_{H_2})\} + \delta_{H_2} \cdot P_{H_2} / (P_{CO} + P_{H_2}) \quad (9)$$

すなわち、さきにもとめた Ar-CO と Ar-H₂ の速度パラメーターを用い、CO と H₂ の還元反応が個別同時に起こり、共同して反応界面を前進させるとして 20 s ごとに計算したガス還元速度と実測値を比較した。なお、



(a) Ar-26.5%CO-3.5%H₂, 10°C/min (b) Ar-23%CO-7%H₂, 10°C/min
Dotted lines also show the curves calculated by considering the change of gas composition caused by carbon deposition and gasification.

Fig. 8. Comparison of the reduction rate calculated by assuming additivity for both reductions by CO and H₂ (full line) with the overall rate observed.

水性ガスシフト反応による還元ガス組成の変化は無視した(後述)。

10°C/min 昇温の場合を例にとり、Fig. 8 に計算結果を実線で示した。参考として示した 1000°C 以上の温度域では、CO30%還元と同様、約 1150°C から融液生成によると思われる還元停滞が生じ、実測値の方が小さくなった。

1000°C までの総括還元速度の実測値は、特に約 800°C 以下で計算値との差が大きい。このような傾向は他の昇温速度でも同様であった。CO と H₂ の拡散有効率は、この温度範囲では大差がないので、実測と計算の差が拡散有効率の加成性仮定から生じたとは考えにくい。そこで、炭素析出とガス化の分だけ、焼結鉱粒子外

側を流れる還元ガスの濃度（還元駆動力）が変化すると考え、三界面未反応核モデルを用いて還元速度を計算してみた。炭素析出とガス化の速度には、炭素バランスからもとめた実測値を使用した。そのさい、後述する理由から、炭素析出は全量、ブドワール反応によつて、またガス化は水性ガス反応によつてのみ生ずると仮定し、還元ガス濃度を計算した。結果を Fig. 8 に破線で示した。同図に見られるように、この効果は少なく、粒子沖合いの還元ガス濃度の変化だけでは実測値を説明できないことがわかる。

実測と計算の差を仮に、H₂ 添加効果と呼ぶ。これをより明確にするため、別な観点から評価してみた。

4・2 H₂ 還元の実効係数

高炉の場合、H₂ が何倍にも循環使用されるとして、添加効果を H₂ 還元の実効値で表現することがある⁸⁾。ここでもそれにならい、実測の還元速度 (RR_{meas}) と計算値のずれを (10) 式のごとく H₂ 還元の項に加え、H₂ 還元の実掛けの実効係数 α をもとめてみた。

$$RR_{\text{meas}} = RCO_{\text{cal}} + \alpha RH_{\text{cal}} \quad \cdots \cdots (10)$$

ここに、 RCO_{cal} 、 RH_{cal} はそれぞれ CO 還元速度、H₂ 還元速度の計算値である。 $\alpha > 1$ は、H₂ 添加による還元促進効果を、 $\alpha < 1$ は還元抑制効果を意味する。実測値と計算値から逆算して得た実効係数を Fig. 9 に示した。明らかに、約 450 (図は 500°C より表示) ~ 600°C では H₂ 添加による還元抑制効果が、約 600 ~ 800°C では還元促進効果が認められる。H₂ 還元の実効係数は約 700°C で最大となり、7% H₂ より 3.5% H₂ の方が大きい。同様な結果は 5°C/min 昇温でも得られた。H₂ 添加効果と副反応の関係について、以下の検討を行った。

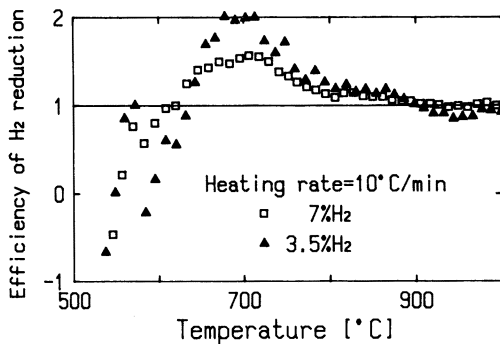


Fig. 9. Effectiveness factors (efficiency) of H₂ reduction on the reduction of sinter with Ar-(CO + H₂)30% mixtures (heating rate: 10°C/min).

4・3 副反応速度の推算と実測値との比較

排ガス中の CO₂ と H₂O の流量は、ガス還元反応（添え字 r ）、ブドワール反応（同 b ）、水性ガス反応（同 w ）、および水性ガスシフト反応（同 s ）、による生成（消滅）速度 (mol/s) から、それぞれ次式のように表される。

$$[CO_2]_{\text{out}} = [CO_2]_r - [CO_2]_b + [CO_2]_s \quad \cdots \cdots (11)$$

$$[H_2O]_{\text{out}} = [H_2O]_r - [H_2O]_w - [H_2O]_s \quad \cdots \cdots (12)$$

もし、ガス還元の速度がわかれば、実測値との差が CO₂、H₂O 生成に対する副反応の寄与分となる。

水性ガスシフト反応については、石垣ら²⁷⁾ が Mor²⁸⁾ の速度式を用いて測定した速度定数がある。その内、触媒能の最も大きかつた、金属鉄まで予備還元したペレットについての速度定数を本実験に適用し、反応速度を見積もつた。そのさい、水性ガスシフト反応の反応ガスとなる還元生成ガスの組成として、三界面未反応核モデルによる計算値を用いた。また、反応体積としてのベッド体積は、本実験に合わせ 9 cm³ とした。Fig. 10 に示したように、水性ガスシフト反応は H₂ を消費する方向に進行し、ガス還元を抑制するように働く。しかし、これによる H₂ 濃度の減少はわずかで、三界面未反応核モデルによる試算では、還元に対する影響は無視し得る程度であつた。すなわち、還元ガス中に CO₂ や H₂O を含まない本実験の場合、水性ガスシフト反応による H₂ 添加効果は、実質上考慮しなくてよいと結論された。

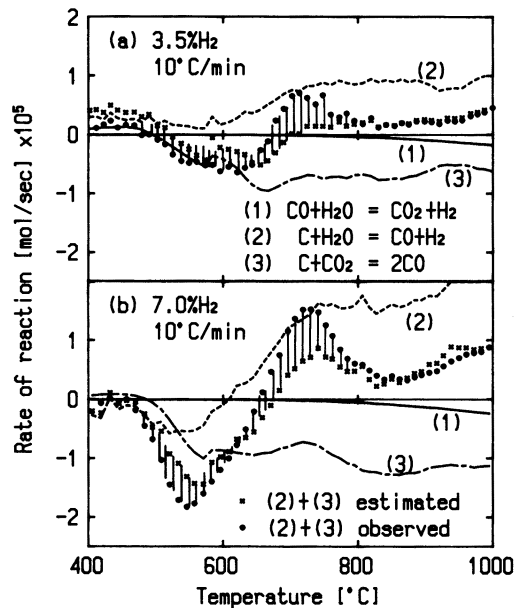


Fig. 10. Estimated rates of side reactions during the heating-up reduction of sinter with Ar-(CO + H₂) 30% mixtures at 10°C/min.

ガス還元速度は 3・4 節で述べた方法によつて、CO 還元と H₂ 還元に分けて計算した。これと前述の水性ガスシフト反応速度の計算値を (11), (12) に代入し、CO₂ と H₂O 流量の実測値から、それぞれブドワール反応と水性ガス反応の速度を計算したのが前掲 Fig. 10 中一点鎖線と破線である。同図にはまた、両方の和としてもとまるガス化反応速度の推定値を、実測値と比較した。前出の H₂ 添加による還元抑制効果が見られる 450～600°C では推定値が大きく、還元促進効果のある 600～800°C では実測値が大きい。混合還元ガスにおいても CO と H₂ のガス還元性状が変化しないと仮定すれば、この差は、ブドワール反応や水性ガス反応によらない炭素析出と析出炭素のガス化によつて生じたとも解釈される。すなわち、還元抑制効果と促進効果には、それぞれ、CO による酸化鉄の酸化と酸化鉄の析出炭素による還元という、直接的反応が関係しているとも推測される。Fig. 10 において、ブドワール反応と水性ガス反応をくらべると、前者は総体的に炭素析出側、後者はガス化側に働いている。Ar-CO-H₂ 混合ガスによる昇温還元の場合、誤解を恐れずにいえば、“ブドワール反応で析出した炭素が、より高温で水性ガス反応によつてガス化する”といえるであろう。このことから類推すると、低温では、2CO→C+CO₂ と金属鉄（または低級酸化鉄）の CO₂ 酸化の組合せによる直接的酸化が、また、より高温では、C+H₂O→CO+H₂ と酸化鉄の H₂ 還元の組合せによる直接的還元のため、H₂ 添加効果が生じたとも考えられる。

還元促進効果が生まれるには、まず炭素が析出せねばならない。事実は、3・2 節で述べたように、焼結鉬内部にも析出炭素は見られた。炭素析出が H₂ 添加により促進される現象は広く認められている²⁹⁾ が、その理由は明らかでない。これらの反応論的取扱いは、固体側の触媒能の変化などを考慮に入れる必要があり、還元モデルの改良を含め、今後の研究課題である。

5. 結 言

焼結鉬の CO 還元に対する H₂ 添加の影響を昇温条件下で調べた。反応はガス分析によつて追跡し、見掛けの CO 還元、H₂ 還元、および C 還元に分けて反応速度を測定した。CO と H₂ のガス還元速度は、三界面未反応核モデルで解析し、これをもとに H₂ 添加の影響について検討した。(1) H₂ 添加により、約 1100°C 以下の還元が促進され、そのため溶融還元量が減少する。(2) 速度解析の結果、H₂ 添加により約 450～600°C では還元抑制効果、また、600～800°C では還元促進効果が認

められた。これには、焼結鉬の CO による酸化と析出炭素による還元の直接的反応が関係していると思われる。(3) 水性ガスシフト反応は H₂ を消費するように働く。還元ガス中に CO₂ や H₂O を含まない本実験のような場合は、これによる還元促進効果は期待できない。

なお、試料をご提供くださいました、新日本製鉄(株)室蘭製鉄所の関係者の皆様に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 国分春生, 佐々木見, 田口整司, 植谷暢男: 鉄と銅, **68** (1982), p. 2338
- 2) 岡本 見, 内藤誠章, 斧 勝也, 井上義弘: 鉄と銅, **69** (1983), S799
- 3) 岡本 見, 内藤誠章, 斧 勝也, 井上義弘, 入田俊幸: 鉄と銅, **69** (1983), S800
- 4) 里見弘次: 鉄と銅, **71** (1985), p. 358
- 5) 最近の研究では, 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鉄と銅, **70** (1984), p. 1689
- 6) 例えば, 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と銅, **66** (1980), p. 336
- 7) 例えば, E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Can. Metall. Quart., **12** (1973), p. 9
- 8) 杉山 喬, 下村泰人, 原 行明: 鉄と銅, **68** (1982), S80
- 9) 千田 浩: 鉄と銅, **69** (1983), p. 2084
- 10) 村山武昭, 川上 潔, 小野陽一: 鉄と銅, **71** (1985), p. 680
- 11) N. TOWHIDE: Arch. Eisenhüttenwes., **55** (1984), p. 91
- 12) 石井邦宜, 小西孝義, 佐藤修治, 近藤真一, 吉井周雄: 北海道大学工学部研究報告, **110** (1982), p. 37
- 13) 近藤真一, 石井邦宜: 鉄と銅, **70** (1984), A1
- 14) 八木貞之助, 桑野緑朗, 齊藤泰郎: 鉄と銅, **52** (1966), p. 1367
- 15) 八木貞之助, 桑野緑朗, 井上達夫: 鉄と銅, **53** (1967), p. 743
- 16) 熱化学データ表 (JANAF Thermochemical Table 2nd. ed.) (1975) [堀越研究所]
- 17) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と銅, **67** (1976), p. 315
- 18) 藤田重文: 化学工学, **28** (1964), p. 251
- 19) C. R. WILKE: Chem. Eng. Prog., **46** (1950), p. 95
- 20) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と銅, **55** (1969), p. 1297
- 21) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids (1954), p. 528 [John Wiley & Sons]
- 22) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., **18** (1950), p. 517
- 23) H. K. KOHL and H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 411
- 24) 碓井健夫, 近江宗一, 平嶋成見, 北島伸和: 鉄と銅, **70** (1984), A153
- 25) 杉山 喬, 須賀田正泰, 下村泰人, 吉田光男: 鉄と銅, **69** (1983), S862
- 26) 例えば最近のものとして, A. A. EL GEASSY and V. RAJAKUMAR: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 449
- 27) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 東北大学選研集報, **38** (1983), p. 35
- 28) J. M. MOE: Chem. Eng. Prog., **58** (1962), p. 33
- 29) 例えば, T. F. BERRY, R. N. AMES and R. B. SNOW: J. Am. Ceram. Soc., **39** (1956), p. 308