焼結鉱の高炉模擬反応挙動に及ぼす水素の影響

稲吉 篤*・林 昭二*²

Influence of Hydrogen on Reaction Behavior of Sinter Under a Blast Furnace Simulated Condition

Atsushi INAYOSHI and Shoji HAYASHI

Synopsis : In order to further reduce CO₂ emission in ironmaking, utilization of a large amount of hydrogen to a blast furnace would be essential in the near future. In this work, influence of half substitute of hydrogen to bosh gas on reaction behavior of sinter under a blast furnace simulated condition was examined until 1400°C and investigated together with List model.

Reduction of sinter finalized around 1100°C in the condition of H₂ substitute, while the reduction retarded around these temperatures in the condition without H₂ substitute, being likely because low melting slag containing residual FeO was formed.

The condition of H₂ substitute provided higher carbon contents in sinter after reduction than the condition without H₂ substitute. This is likely because hydrogen promoted carburization to solid iron with CO gas.

The condition of H₂ substitute improved softening melting behavior of sinter by nearly 70°C, being because the condition inhibited the formation of the low melting slag.

From analysis based on List model it was evaluated that an operation with half substitute of hydrogen to a basic bosh gas gave less coke rate 346 kg/THM and less BF production 7945 t/d compared with 461 kg/THM and 8999 t/d in a basic operation.

Key words: CO₂ emission reduction in ironmaking; influence of hydrogen on reaction behavior of sinter; a blast furnace simulated condition; List model.

1. 緒言

現行の製鉄プロセスの主流である高炉プロセスは石炭を主たるエネルギー源とするためCO₂排出量が多いプロセスである。したがって省エネルギー化によるCO₂排出削減努力が長年続けられてきた。しかし現行の操業法では技術的な限界値に達しつつあり、さらなるCO₂排出削減には革新的な技術改善が必要になっている¹⁾。その革新的製鉄技術の1つとして考えられるのが高炉への水素多量利用である。そこで最近の国の研究プロジェクトCOURSE50²⁾では、高炉排出ガス中CO₂の分離、回収および、コークス製造時に発生する高温の副生ガスを改質して水素を増幅し、その多量な水素を用いて高炉内の鉄鉱石を還元するという技術を2030年までに開発し、2050年までに実用化、普及を目指している。

水素は焼結鉱の還元反応挙動を研究する際の還元材としてたびたび用いられてきたが、その多くが水素単身であり実炉の反応条件を模擬していない。

そこで本研究では焼結鉱の高炉を模擬した荷重下高温反応実験を遂行し、基本ボッシュガスの半分量を水素ガス置換の影響を調査した。また高炉プロセスへの水素多量添加に伴う影響をリストモデル³⁾により考察した。

2. 荷重下反応実験

2.1 実験方法

反応実験に用いた焼結鉱の化学組成と特性値をTable 1に示す。焼結鉱はダイヤモンドカッターにて15mm直径、10mm厚の円柱状に成形し使用した。るつぼ内の底部にコークスの小粒子(4mm径)を敷いた黒鉛製のるつぼ(内径18mm)に成形した試料を縦に2個装填し黒鉛製の蓋をして反応管内に設置した。Fig. 2に示す高炉模擬加熱パターン、常圧下の反応ガス条件にて1kgの荷重をかけ、室温から1400°Cまで昇温中の焼結鉱の温度、縦方向収縮量の変化を自動計測した。測定した収縮量の変化は熱膨張係数が極めて小さい石英製試料を設置した場合の収縮量の変化値によって補正した。加熱パターンとしては室温から1000°Cまでは加熱速度9°C/min、1000°Cで30min保持した後、1000°Cから1400°C

Table 1. Chemical composition (mass%) and characteristic of sinter.

T.Fe	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
57.98	7.46	1.79	5.21	9.97	0.76
SI	RDI	JIS-RI	CaO/SiO ₂		
91.1	34.8	62.1	1.91		

平成22年1月4日受付 平成22年5月31日受理 (Received Jan. 4, 2010; Accepted May 31, 2010)

* 名古屋工業大学大学院物質工学専攻大学院生 (現: 新日本製鐵 (株)) (Graduate Student, Graduate School of Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555, now Nippon Steel Corporation)

*2 名古屋工業大学大学院物質工学専攻 (Graduate School of Materials Engineering, Nagoya Institute of Technology)

Fig. 1. Experimental apparatus.

Fig. 2. Experimental condition (Heat and Gas flow).

までは加熱速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。反応ガス条件として、水素置換なし条件は Fig. 2 に示す $\text{N}_2\text{-CO-CO}_2$ 混合ガス (全ガス量 $1.0\text{ NL}/\text{min}$) にて行い、水素置換条件では CO_2 排出量の半減を目指して水素置換なし条件での各温度の CO , CO_2 ガス量の半分量を H_2 , H_2O ガスに置換するものとした。反応管下部の充填層に所定量の純水をマイクロ送液器にて注入し気化させることにより H_2O ガスを添加した。(Fig. 1 参照)

所定温度にて反応を中断し N_2 ガス中にて急冷した焼結鉄試料の減量値よりヘマタイト基準の還元率を算出し、また全炭素濃度分析 (酸素気流中燃焼-赤外線吸収法)、圧潰強度の測定、X線回折 ($\text{CuK}\alpha_1$ X線) による生成物の同定、および断面組織観察を遂行した。

2・2 結果と考察

2・2・1 還元率の経時変化

Fig. 3 に試料減量から得た還元率の経時変化を示す。水素置換条件では 1100°C 付近で還元が終了しているのに対し、水素置換なし条件では同温度域で還元が停滞することがわかる。これは H_2 に比べ CO は還元力が小さいため、未還元 FeO が残留し低融点スラグを形成することで、開気孔量が減少し反応面積の減少やガス拡散抵抗が増大したためと考えられる。(Fig. 9 参照)

Fig. 3. Reduction degree of sinter with time.

Fig. 4. Macro photos in cross section of reduced samples.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of samples. (a) $\text{N}_2\text{-CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ gas (1100°C), (b) $\text{N}_2\text{-CO-CO}_2$ gas (1300°C).

Fig. 4 に各温度での反応後試料のマクロな断面写真を示す。水素置換条件では内部まで還元反応がスムーズに進行し、Fig. 5 に示す X 線回折結果からも 1100°C で金属鉄のみでありウスタイトは確認されなかった。

一方、水素置換なし条件では1300°Cにおいても中心部まで還元が進んでおらず、X線回折の結果からも残留ウスタイトの存在が確認できた。ここで1200°Cあたり以上において、脈石成分と残留FeOから成る熔融スラグ中のFeOが黒鉛製のるつぼや蓋あるいはコークス粒子と接触して一部熔融還元が進行したと考える⁴⁾。

他方、水素置換条件では還元鉄生成の低温化により還元に伴う気孔量の増加を促進し、高温領域でのFeO量を低減できるため生成スラグ融液量が少なくなり、高温領域でも気孔を確保できると推察される。(Fig. 9参照)

2・2・2 変形と強度の経時変化

試料縦方向の収縮率の経時変化をFig. 6に示す。両ガス条件とも低温域にて、ヘマタイトからマグネタイトの変態のために少し膨張している。その後の軟化開始は還元進行が速い水素置換条件の方が約1000°Cの低温より起こり(水素置換なし条件では約1100°Cより)、より高温で起こる急激な軟化収縮は主に還元鉄の焼結に起因するが、逆に水素置換なし条件の方が約70°C低温側にシフトしていることがわかる。これは熔融スラグ生成量が多いためと考える。

通常、高炉内ではガスの通気抵抗の低減のため融着帯は薄いことが望ましい。焼結鉱の軟化開始温度をできるだけ高くし、溶落温度との差を小さくすることで融着帯を薄くすることができるが、水素置換はこの意味で良好なガス条件といえる。同様に最近の研究で水素添加による通気性の改善が報告されている⁵⁾。

Fig. 7に試料の圧潰強度の経時変化を示す。両ガス条件

Fig. 6. Shrinkage degree of sinter with time.

Fig. 7. Crushing strength of sinter with time.

とも800°C程度の低温域では未反応時に比べ強度が低下している。この温度域はヘマタイトからマグネタイトへの還元過程にほぼ対応しているためと考えられる。しかし両ガス条件ともペレットの高炉許容強度(5.4 MN/m²)⁶⁾を上回る結果となった。また1200°C付近から急激に両ガス条件とも強度が上昇した。これは前述した未還元ウスタイトを含む低融点スラグを介する還元鉄の焼結や還元鉄粒子間の固相焼結のためと考えられる。(Fig. 4, 9参照)

2・2・3 炭素濃度の経時変化

Fig. 8に試料中の全炭素濃度の経時変化を示す。まず600°Cあたりで炭素濃度の増加が見られ、炭素析出が考えられる。その後900°Cあたりから還元鉄へのCOガスによる浸炭が起こりはじめ、150 minあたりで炭素濃度のピークが存在し、1200°C以上で再度増大した。全期間を通して炭素濃度は水素置換条件の方が高く、特に高温域での差が大きくなる結果となった。

既往の研究⁷⁾よりCOガスによる鉄への浸炭反応は下記の(1)、(2)式の素反応に分けられ、1000°C付近では(2)式が律速段階となると報告されている。水素置換条件ではより反応速度の大きな(3)式の反応が寄与することで浸炭が促進されたものとする。また水素置換条件では還元が早期に進行し還元鉄量が多いことも浸炭促進の一因と考えられる。

また1100°C以上の高温域では炭素との直接接触による浸炭(固体浸炭)が支配的になると報告^{8,9)}されているが、この1200°C以上の炭素濃度の上昇は試料外部からの固体浸炭によるものと考えられる。しかしながら、1400°C、水素置換条件でも還元鉄中の炭素濃度は共析鋼組成以下であることがナイタル腐食後の断面ミクロ組織写真からも確認された。

2・2・4 反応後試料の断面組織

Fig. 9に各温度(1100~1300°C)での試料表面付近の断面

Fig. 8. Carbon content of sinter with time.

Fig. 9. Microstructures in cross section of reduced samples. (a), (c), (e): N_2 -CO-CO₂-H₂-H₂O gas, (b), (d), (f): N_2 -CO-CO₂ gas, (a), (b): 1100°C, (c), (d): 1200°C, (e), (f): 1300°C.

のミクロな光学顕微鏡写真を示す。水素置換条件では、微細気孔が存在しており反応ガスが焼結鉄内部まで拡散し比較的低温域で還元が進行したものと考える。一方、水素置換なし条件では、還元鉄が熔融スラグを介して液相焼結していた。ただし、両ガス条件とも全体的に高温ほど還元鉄粒子が焼結し粗大化していた。

3. リストモデルによるプロセス解析

3.1 解析条件

高炉への水素多量添加において想定される得失を部分収支モデルであるリストモデルにより考察する³⁾。

まず基本ガス操業の場合、空気(79% N_2 -21% O_2)を送風するのに対し、水素置換ガス条件の場合、ボッシュガス組成を $CO/H_2=1$ とするため空气中 O_2 の倍量の H_2 を添加した混合ガス(55.6% N_2 -14.8% O_2 -29.6% H_2)を羽口より1000°Cの温度で送風したと仮定する。このとき吹込みガス総量は一定とする。また H_2 によるFeOの還元は、いったんFeOはCOによりすべて還元され生成した CO_2 の一部が水性ガスシフト反応 $H_2+CO_2 \rightarrow H_2O+CO$ によって H_2O に変わり進行すると考える。なおプロセス帯において H_2 が H_2O へ変化する割合はFeOのFeへの H_2 還元平衡線に依存するとした。

3.2 解析結果と考察

3.2.1 操業線

Fig.10に各ガス条件での解析によって得られた操業線を示す。水素置換ガス条件の場合、W点が右にシフトし、

Fig. 10. Rist model diagram.

Table 2. Heat balance in process zone for each process (kJ/molFe).

T _R (Reference temperature)=1000°C		
Process	Base operation	H ₂ * addition
Combustion heat of coke	139.3	111.1
Sensible heat of air	0.0	0.0
Reduction heat of FeO to Fe with CO	16.8	16.8
Solution loss reaction heat	-88.0	-45.5
Reduction heat of impurity oxides	-7.2	-7.2
Dissolution heat of C into Fe	-6.8	-6.8
Sensible heat of hot metal	-35.5	-35.5
Sensible heat of slag	-4.6	-4.6
Heat loss from furnace wall	-14.2	-16.0
Endothermic heat in reactions with blowing hydrogen	0.0	-12.4

* : molH₂/mol(CO+H₂)=0.5

ガス利用率($\eta_{CO}=X_A-1$)も0.52→0.53と若干向上した。また送風中酸素量 y_b は1.22→0.97(molO/molFe)と少なくなるが、水素置換ガスの場合、1.22→1.95[mol(O+H₂)/molFe]と多くなり、操業線の傾き μ [mol(C+H₂)/molFe]もまた上昇した。

3.2.2 プロセス帯の熱収支

Table 2に解析に使用した各操業でのプロセス帯の熱収支を示す。コークスの燃焼熱量は送風中酸素量 y_b に依存する。水素を置換することはコークスの燃焼熱量が139.3→111.1(kJ/molFe)と低下し炉床部の熱補償という点で不利となる。またソリューションロス反応の吸熱量は y_{sl} に依存し、水素を置換することでその吸熱量は88.0→45.5(kJ/molFe)と半減する。また送風水素の関与する吸熱量12.4(kJ/molFe)は主に水性ガスシフト反応によるものである。

Fig. 11. Rist model diagram with increasing a blast temperature.

Table 3. Operation results based on Rist model.

Blast gas temperature=1000°C, Blast gas volume = 6890 (Nm ³ /min)		
Operation variables	Base operation	H ₂ * addition
Blast gas volume y_b [mol(O+H ₂)/molFe]	1.22	1.95
μ (Gradient of operation line) [mol(C+H ₂)/molFe]	1.77	2.25
Reducing material ratio [mol(C+H ₂)/molFe]	2.00	2.47
Carbon ratio (molC/molFe)	2.00	1.50
BF productivity (t/day)	8999	7945
Coke rate (kg/THM)	461	346

* : molH₂/mol(CO+H₂) = 0.5

3・2・3 送風温度上昇による影響

羽口先理論燃焼温度は、送風ガス中酸素濃度、湿分、PCIなどの因子により変化する。本研究で想定したガス組成では断熱的には水素置換なし条件で2336°Cの温度になるのに対し、水素置換条件では1971°Cの温度になる計算¹⁰⁾となり水素置換により羽口先温度は低下する。

そこで、水素を置換した際の炉床の熱補償という点を考慮して、送風温度を1000°Cから1300°Cに上昇させた場合の操業線の変化をFig.11に示す。

両ガス条件の場合共に操業線の傾きは減少したが、減少する割合 μ_{1300}/μ_{1000} は基本操業の場合0.92に対して水素置換の場合0.89となり後者の条件のほうが送風温度上昇による効果が少し大きくなった。

また、送風温度1300°Cの場合では、コークス比は基本ガスで429 kg/THMに対して水素置換ガスで327 kg/THMとなり、送風温度1000°Cの場合よりも全体的に両者とも低下した。(Table 3 参照)

3・2・4 還元材比と出鉄量の水素置換量依存性

Table 3 にリストモデルから算出した操業結果をまとめた。ここで還元材比 [mol(C+H₂)/molFe] は操業線の傾き、すなわち鉄1 mol生成するのに必要な炭素と水素のモル量に浸炭モル量を加えた値となる。水素置換の場合には還元材比は2.00→2.47と増加する結果となったが、水素を除い

Fig. 12. Reducing material ratio, coke rate and BF productivity with hydrogen gas ratio.

た値すなわち炭素比は2.00→1.50 (molC/molFe)と低下した。

Fig.12に水素置換量に伴う還元材比、炭素比、水素比 (molH₂/molFe)、コークス比 (kg/THM) と出鉄量 (t/d) の変化を示す。ここで出鉄量は送風量 (6890 Nm³/min で一定とした) を送風量原単位 (Nm³/THM) で除した値である。このグラフからどのガス条件でも還元材として炭素を水素に置換えた場合、炭素と等モル以上の水素が必要であることがわかる。また水素置換にもかかわらず出鉄量が減少する結果となった。これは水素を置換することで送風量原単位が増加し、かつ送風ガス中の酸素濃度が減少するためと考えられる。

4. 総括的考察

CO₂排出量の半減を目指して、焼結鉱の高炉を模擬した荷重下高温反応実験を基本ボッシュガスの半分を水素ガス置換した常圧ガス条件下で遂行し、以下の結果が得られた。

- (1) 焼結鉱の還元が促進され低温で還元が終了した。
- (2) 未還元FeOを含有する溶融スラグ量が低減され、高温域での急激な軟化収縮が約70°C高温側へシフトした。
- (3) 還元鉄への浸炭が促進されるためメタルの低温溶融が期待できる。
- (4) 融着帯厚みの減少や通気性の改善が期待できることが示唆された。

これらの結果より、高炉内装入物の滞留時間が短縮され、低炉化と生産性の向上も期待できると推察される。

また、基本ボッシュガスの半分を水素ガス置換の条件

でのリストモデル解析より、コークス比は基本ガス 461 kg/THM に対して 346 kg/THM となり、CO₂ 排出量削減は約 25% であり、さらに、出銑量は基本ガス 8999 t/d に対し 7945 t/d と悪化する結果となったが、上記の水素ガスの高還元性に由来する優れた高炉模擬反応挙動の結果を踏まえて、さらにボッシュガスの酸素富化や高圧化条件での高炉反応挙動の調査なども含めて今後の製鉄プロセス開発に繋がることを期待できる。

5. 結言

焼結鉱の高炉を模擬した 1400°C までの荷重下高温反応実験において、N₂-CO-CO₂ 基本ボッシュガスの条件、および基本ガス中 CO や CO₂ の半分量を H₂ や H₂O に置換したガス条件にて調査検討し、またリストモデルによる考察の結果、以下の結言を得た。

(1) 水素ガス置換の条件では 1100°C 付近で焼結鉱の還元が終了しているのに対し、水素置換なしの条件では同温度域で還元が停滞した。これは H₂ に比べ CO は還元力が弱いいため、未還元 FeO を含む低融点スラグが形成され、反応面積の減少や気孔内ガス拡散抵抗が増加したためと考える。

(2) 全炭素濃度は全体的に水素置換の条件の方が高く、特に高温域での差が大きかった。これは CO ガスによる鉄の浸炭は H₂ 置換により促進されることと、還元鉄量の違いに起因するためと推察された。

(3) 水素置換条件の方が急激な軟化収縮が約 70°C 高温側にシフトした。これは低融点スラグ生成の原因となる残留 FeO が低温度域で還元されるためである。

(4) N₂-O₂-H₂ (CO/H₂=1/1) 混合ガスを高炉羽口より吹込む場合を想定し、リストモデルによる解析から、送風温度 1000°C ではコークス比は基本操業 461 kg/THM に対して 346 kg/THM となり、CO₂ 排出量削減は約 25% が望める。しかし出銑量は基本操業 8999 t/d に対し 7945 t/d と悪化する結果となった。

(5) リストモデル解析から、水素ガス置換による出銑量の悪化などの短所が認められたが、水素の高還元性に由来する優れた高炉反応挙動の結果が得られ今後の製鉄プロセス開発に繋がることを期待できる。

本研究において、焼結鉱、コークスの原料提供に対して新日本製鐵（株）の関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) M.Shimizu and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 694.
- 2) 日本鉄鋼連盟: <http://www.jisf.or.jp/2008> 年 12 月 1 日.
- 3) Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), N618, N711.
- 4) M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 743.
- 5) M.Nagaki, S.Hasegawa, H.Kikuchi, A.Shimomura, H.Nishimura, Y.Kashihara, T.Sato and M.Sato: *CAMP-ISIJ*, **19** (2006), 136.
- 6) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼便覧 CD-ROM 第 4 版, (2002) 第 2 巻, 3.6.5 章.
- 7) X.Zhang, R.Takahashi, T.Akiyama and J.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 299.
- 8) X.Zhang, R.Takahashi and J.Yagi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 988.
- 9) J.Yagi: Private communication, (2003).
- 10) M.Shimada, K.Kato and Z.Ayuha: *Tetsu-to-Hagané*, **47** (1961), 1270.