ウスタイトの還元速度に及ぼす熱保存帯温度低下の影響

宮本 吉貴¹⁾・林 昭二²⁾*

Influence of Lowering the Thermal Reserve Zone Temperature on Reduction Rate of Wustite

Yoshiki MIYAMOTO and Shoji HAYASHI

Synopsis : As lowering the thermal reserve zone temperature in blast furnace is known to reduce the reducing agent rate and enhance the productivity effectively, this work aim at elucidating influence of pre reduction temperature of iron oxide samples to wustite (FeO) on reduction rate of FeO to Fe by using a thermobalance.

As a result, for samples of sinter, commercial pellet, and iron ore, it was found that decrement of pre reduction temperature led to enhancement of reduction rate of FeO to Fe, giving to a largest extent for iron ore.

These enhancements of reduction rate of FeO to Fe would be mainly because the wustite samples had larger specific surface area for lower pre reduction temperatures.

Key words: blast furnace; thermal reserve zone temperature; pre reduction; wustite; reduction rate; sinter; pellet; iron ore.

1. 緒言

現在、地球規模での温暖化が顕在化してきており、温室効果ガス排出量の削減が各国に求められている。製鉄プロセスにおいても2007年に環境に配慮する革新的製鉄プロセス技術開発 (COURSE50)¹⁾ が開始され、高炉製鉄における二酸化炭素排出量低減や多量水素を還元を利用するなどの研究が進展中である。

また、高炉製鉄において、高反応性コークス²⁾、炭材内装鉱³⁻⁵⁾ やフェロコークス^{6,7)} などの利用により熱保存帯温度を低下させ、ガス利用率や高炉生産性を改善する研究がなされている。

高炉の熱保存帯温度を通常操業の約1000℃から200℃程度低下させることは、熱力学的に高炉のガス利用率の改善や還元材比の削減にかなり効果があることが知られているが、この効果が熱力学的に実現可能であるためには十分に速い速度でガス化や還元反応が進行しなければならない。

Iguchiは、熱保存帯温度低下に対応して鉄鉱石のウスタイトへの予備還元温度の低下に伴いウスタイトから鉄への還元速度が高速化することを報告している⁸⁾。

本研究では、高炉装入物である焼結鉱、焼成ペレット、鉄鉱石に関して熱保存帯温度の低下に対応するウスタイトへの予備還元温度低下がウスタイトから鉄への還元速度に

及ぼす影響を更に調査検討した。

2. 実験方法

2・1 試料

試料は、焼結鉱、焼成ペレット、および鉄鉱石を用いた。各試料の化学組成をTable 1 (a) - (c) に示す。

焼結鉱は、グラインダーで重量を約3.0g、直径を約12mmの球状に成形したものを使用する。

ペレットは、グラインダーで重量を約3.5g、直径を約12mmの球状に成形したものを使用する。

鉄鉱石は、Samarcoペレットフィード (粒径45-75μm) に

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).
(a) Sinter, (b) Pellet, (c) Iron ore.

(a)

T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
58.49	6.89	5.14	1.7	9.15	0.01

(b)

T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	S	P
67.96	1.05	1.05	0.64	1.11	0.009	0.045

(c)

T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	S	P	CW
66.74	0.68	1.76	0.35	0.06	0.005	0.051	2.35

平成24年12月7日受付 平成25年2月12日受理 (Received on Dec. 7, 2012; Accepted on Feb. 12, 2013)

1) 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology Graduate School of Materials Engineering, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

2) 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 (Nagoya Institute of Technology Graduate School of Materials Engineering)

* Corresponding author : E-mail : hayashis@nitech.ac.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.407>

結合剤として1.0mass%のBentoniteを添加混合し適量の水を加えて球状に造粒し、105℃で24h乾燥させたものを使用する。試料の重量は約1.8g、直径は約11mmである。

2・2 還元反応実験

還元反応実験には熱天秤を使用した。装置の概略図をFig.1に示す。

試料は熱天秤装置の秤に吊るされ、アルミナボール充填層を有するムライト製反応管(内径24mm)内の均熱帯部に設置される。N₂ガスを熱天秤上部から0.2NI/min, 反応管下部から0.3NI/minの各流量を流し所定反応温度まで約20℃/minで昇温した。所定反応温度到達後、反応管下部からのN₂ガスを予備還元ガス(50%CO-50%CO₂混合ガス1NI/min)に切り替え、700℃では2時間、800、900、1000℃では1時間30分ウスタイトまで予備還元させた。ウスタイトへの700-900℃予備還元後は1000℃までArガス中で昇温させ、ウスタイトへの1000℃予備還元後は5分間Arガス中で保持した。1000℃到達後、主還元ガス(90%CO-10%CO₂混合ガス1NI/min)に切り替え金属鉄への主還元を行った。ここで、予備還元段階と主還元段階の還元温度とガス組成の条件をFe-C-O系還元平衡図と共にFig.2に示す⁹⁾。

熱天秤により計測された重量変化は温度と共にデータロガーを介して連続的にパソコンに収録された。

また、結果を考察するために、ウスタイトへの予備還元後の各条件の試料に対して断面マクロ組織観察、X線回折、SEM観察、比表面積測定等を行った。

Fig. 1. Reaction equipment with a thermobalance.

3. 実験結果

3・1 還元率

3・1・1 還元率の算出

焼結鉱、ペレット、鉄鉱石の3試料を700～1000℃の所定温度においてウスタイトへ予備還元し、引き続いて1000℃で金属鉄への主還元反応実験を行った。

それぞれの試料の還元率R(%)は以下の(1)式より求めた。

$$R = \frac{W_0 - W_1}{W_0 \times O_r} \times 10^4 (\%) \quad (1)$$

ここで、 W_0 、 W_1 はそれぞれ反応前後の試料重量、 O_r は試料の化学組成より求めた被還元酸素濃度(mass%)である。予備還元ウスタイトの被還元酸素濃度はFe-C-O系還元平衡図¹⁰⁾を参照し700℃と800℃の低温では23.5mass%、900℃と1000℃の高温では23.6mass%として各試料について算出した。

3・1・2 焼結鉱の還元率

還元率の式(1)と熱天秤により測定した重量減少値から、焼結鉱に関して、予備還元での還元率と主還元での還元率のそれぞれの経時変化をFig.3に示す。なお、焼結鉱は試料の不均一性を考慮し、2回の反応試験実験結果の平均値を採用した。

主還元での還元反応速度は、予備還元温度低下に伴い概ね上昇している。しかし、予備還元温度700℃の試料は800℃の試料とほぼ同等である。また、予備還元温度の低下に伴い、ウスタイトへの予備還元が100%まで完了しない傾向を示した。そのことが鉄への主還元反応速度に何らかの影響を及ぼしたと考えられる。

3・1・3 ペレットの還元率

還元率の式(1)と熱天秤により測定した重量減少値から、

Fig. 2. Experimental conditions within Fe-C-O phase diagram⁹⁾.

Fig. 3. Reduction degree of sinter.
(a) step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$, (b) step: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Fig. 4. Reduction degree of pellet.
(a) step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$, (b) step: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

ペレットに関して、予備還元での還元率と主還元での還元率のそれぞれの経時変化を Fig.4 に示す。

主還元での還元反応速度は、予備還元温度低下に伴い概ね増加している。しかし、予備還元温度 700°C では、800°C に比べて速度が低下している。Fig.4 (a) を見ると、予備還元温度 700°C ではウスタイトへの還元率が 80% 程であるので、ウスタイトまで完全還元されていないことが鉄への主還元反応速度に何らかの影響を及ぼしたものと考えられる。

3・1・4 鉄鉱石の還元率

還元率の式 (1) と熱天秤により測定した重量減少値から、鉄鉱石に関して、予備還元での還元率と主還元での還元率のそれぞれの経時変化を Fig.5 に示す。

主還元での還元反応速度は、予備還元温度低下に伴い増加している。さらに Fig.5 (a) を見ると予備還元はどの温度条件でもほぼ完全に終了していることがわかる。

これらの還元率曲線より、焼結鉱とペレットの予備還元温度 700°C の条件を除き、予備還元温度を低下することにより、ウスタイトから鉄への主還元の進行が促進されることがわかった。

3・2 体積膨張率

主還元終了後の 3 種試料のマクロ写真をウスタイトへの予備還元温度が 700~1000°C のものに関して Fig.6 に示す。

焼結鉱については予備還元温度による変化は殆ど見ら

Fig. 5. Reduction degree of iron ore.
(a) step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$, (b) step: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

Fig. 6. External views of sample after reduction of Fe_2O_3 via FeO to Fe .
(a) sinter, (b) pellet, (c) iron ore.

れない。ペレットは予備還元温度増加に伴いふくれが増大した。鉄鉱石は低温予備還元のものほど割れが多く見られた。

次に、反応後の体積膨張率 V を以下の式(2)によって求めた。

$$V = \left(\left(\frac{l_1}{l_0} \right)^3 - 1 \right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

l_0 , l_1 はそれぞれ反応前後の試料直径である。試料直径は x , y , z の3方向を計測しそれらの平均値を使用した。

ヘマタイトからウスタイト段階の体積膨張率とヘマタイトからウスタイトを経て鉄段階の体積膨張率の予備還元温度変化をFig.7にそれぞれ示す。

3試料の中でも焼結鉱、鉄鉱石は大きな変化は無かったが、ペレットは予備還元段階、主還元段階ともに温度上昇に伴い体積膨張率が増加した。この原因は焼結鉱や鉄鉱石に比べてペレットは見掛け密度が大きいため、ひとつには還元される際に還元粉化による割れのため膨張したものと考えられる。

4. 考察

4.1 還元反応の速度論的解析

Fig.2~4に示した還元率の経時変化の結果を用いて、3種試料のウスタイトから鉄段階の還元反応速度に及ぼすへ

Fig. 7. Volume expansion degree.
(a) step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$, (b) step: Fe_2O_3 via FeO to Fe .

マタイトからウスタイトへの予備還元温度の影響を調べた。ここで、主還元段階を約50%部分還元後試料の断面マクロ組織観察の結果を予備還元温度800, 1000°Cに関してFig.8に示すが、どの条件においても概ねマクロにトポケミカル型にて還元が進行していた。これらを踏まえて、本研究では、未反応核モデルを用いて速度論的に解析した。

まず、主還元ガス量1.0NL/minは十分な量であり試料表面のガス境膜内ガス拡散抵抗は無視できるとし、主還元の前半段階に注目し化学反応律速を仮定した⁸⁾。

この場合には、化学反応速度式の(3)式と酸素除去速度式の(4)式が成立し、また(5)式も成り立つ。

$$n_c = 4\pi r_i^2 k_f (1 + 1/K) (C_b - C_e) \quad (3)$$

$$n = -4\pi r_i^2 d_o \frac{dr_i}{dt} \quad (4)$$

$$R/100 = 1 - (r_i/r_g)^3, \quad f = 1 - (r_i/r_g) \quad (5)$$

ここで、 r_i , r_g はそれぞれ試料内反応境界半径と初期試料半径(m), k_f は正還元反応速度定数(m s^{-1}), K は $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ 間接還元反応の平衡定数(-)¹¹⁾, C_b , C_e はCOガスのバルク濃度と平衡濃度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), d_o は被還元酸素濃度($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), t は還元時間(s), R は還元率(%), f は変数(-)である。

次に、(3)式と(4)式を等しいと置き導出される微分式

Fig. 8. Macro views of cross section of samples reduced half from pre reduced FeO to Fe.

を $f=0 \sim f$, $t=0 \sim t$ の範囲で積分することにより (6) 式が導出される。

$$1 - \{1 - (R/100)\}^{1/3} = \frac{k_f}{r_g d_o} (1 + 1/K) (C_b - C_e) t \dots\dots\dots (6)$$

次に、(6) 式の左辺 $1 - \{1 - (R/100)\}^{1/3}$ 対 t の関係をプロットした結果、 R が0%から60%の範囲で、ほぼ直線関係が得られた。そこで、これらの勾配の値を求め、平衡定数 K 、COガスのバルク濃度 C_b 、平衡濃度 C_e を代入して、それぞれの試料の還元反応速度定数項 $k_f / (r_g d_o)$ ($\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$) の値を求めた。その結果を予備還元温度に対してFig.9 (a) に示す。

ヘマタイトからウスタイトへの予備還元温度が1000°Cから800°Cに低下することによるウスタイトから鉄段階での還元反応速度定数項の違いは、焼結鉱が1.28倍、ペレットが1.31倍、鉄鉱石が1.51倍となった。さらに1000°Cから700°Cまで低下すると、鉄鉱石は1.94倍とさらに増加し、焼結鉱は1.27倍、ペレットは1.16倍と800°Cでの結果よりも減少した。これは焼結鉱とペレットの予備還元温度700°Cの条件ではウスタイト生成が非常に遅くなり、残存したマグネタイトが鉄への主還元反応速度に何らかの影響を与えたことが考えられる。

次に、各試料の正還元反応速度定数 k_f (m s^{-1}) の値を求

Fig. 9. Reduction rate constant terms (a) and reduction rate constant (b) obtained for reduction of FeO to Fe with reduction temperature of Fe_2O_3 to FeO.

め、予備還元温度に対してFig.9 (b) に示す。予備還元温度800°C～1000°Cにおいて低温 k_f 値は増大し、予備還元温度が1000°Cから800°Cに低下することによる k_f 値の違いは、焼結鉱が1.27倍、ペレットが1.33倍、鉄鉱石が1.53倍となった。また、 k_f 値は概ねペレット、鉄鉱石、焼結鉱の順に高値が得られた。これはひとつにはペレットの見掛け密度が最も大きいことによる最も高い k_f 値が得られたものと考えられる。

4・2 反応生成物の影響

予備還元温度の違いによって主還元反応速度が変化する原因を考察するために予備還元温度700～1000°C、50%CO-50%CO₂混合ガス1Nl/minにてヘマタイトからウスタイトに予備還元を終了させた各試料の粉末X線回折(X線: $\text{CuK}\alpha 1$)を行った。

焼結鉱に関して反応前と予備還元した試料についての結果をFig.10に示す。900°Cと1000°Cでは試料はウスタイトまで完全還元されているが、700°Cと800°Cでは一部がマグネタイトとして残存していることがわかる。

ペレットに関して反応前と予備還元した試料についての結果をFig.11に示す。800°C、900°C、1000°Cでは試料はウスタイトまで完全還元されているが、700°Cでは一部がマグネタイトとして残存していることがわかる。

鉄鉱石に関して加熱前と反応直前と予備還元した試料に

Fig. 10. XRD pattern of sinter (step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$).
(a) Before reaction, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C.

Fig. 11. XRD pattern of pellet (step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$).
(a) Before reaction, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C.

ついでの結果をFig.12に示す。加熱前は水分を含んでいること、反応開始直前には脱水していることがわかる。また、700～1000°Cのいずれにおいてもウスタイトまで完全に還元されており、ヘマタイトやマグネタイトが残存していないことがわかる。

X線回折の結果より焼結鉱とペレットは低温では一部がマグネタイトとして残存し、それが主還元の進行促進に影響したことも考えられる。しかし、鉄鉱石では完全にウスタイトになっていたが還元進行に差があったので、残存しているマグネタイトの影響を考慮したとしても、ウスタイトから鉄への還元反応速度には、予備還元温度の条件が最も影響していると考えられる。

4・3 組織変化の影響

予備還元温度の違いによって主還元反応速度が変化するため、800°C、1000°Cで予備還元させた各試料の断面組織をSEMにて観察した結果をFig.13に示す。

焼結鉱に関しては、800°Cより1000°Cの方が酸化鉄部分の焼結が進行しているように見える。

ペレットに関しては、800°Cより1000°Cの方が酸化鉄部分の焼結が進行して空間部分が広がっているように見える。

鉄鉱石に関しては、800°Cより1000°Cの方が酸化鉄部分の焼結が進行して空間部分が大きくなっているように見える。

Fig. 12. XRD pattern of iron ore (step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$).
(a) Before heating, (b) Before reaction, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C, (f) 1000°C.

以上のSEM観察の結果より、3試料全てにおいてヘマタイトからウスタイトへの予備還元温度増加に伴いウスタイト部分の焼結が進行して比表面積が減少し、空間部分が広がっていることが示唆された。

さらに詳しい原因究明の為に、予備還元終了段階での鉄鉱石試料の破断面のSEM観察結果をFig.14に示す。予備還元温度800℃に比べて1000℃の試料の方が、酸化鉄粒子の表面、内部が焼結し、比表面積が減少しているように見える。

以上、これらの組織観察の結果より、予備還元温度が高くなるに伴いウスタイト部分の表面や内部が焼結し、比表面積が小さくなることが主還元の反応速度が減少する主な原因ではないかと推察される。

4・4 予備還元段階の保持時間の影響

予備還元段階 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$) での保持時間が主還元反

Fig. 13. SEM images of samples (step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$).
(a) 800°C, (b) 1000°C.

Fig. 14. SEM images of iron ore (step: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$).
(a) 800°C, (b) 1000°C.

応速度に与える影響を調べるために、比較的再現性の高いペレット試料を用いて予備還元温度800℃と1000℃、還元ガス組成を50%CO-50%CO₂混合ガス1Nl/min、予備還元時間を90分から180分(1000℃は20分も追加)としてその影響を調べた。主還元条件は還元温度を1000℃、還元ガス組成を90%CO-10%CO₂混合ガス1Nl/minとした。その結果をFig.15に示す。予備還元保持時間を180分に変更したものは、同じ予備還元温度での保持時間90分のものと比較すると大きな差というものは見受けられなかった。しかし、予備還元保持時間90分よりも180分の方が、予備還元温度を低下させた時の速度差が小さくなっているように見受けられる。これは、予備還元保持時間を長くした結果、予備還元温度による焼結の程度差が小さくなり、それが主還元速度に影響したのではないかと考えられる。

4・5 比表面積による考察

主還元反応速度に及ぼす予備還元条件の影響を調べるために、予備還元試料の比表面積を測定した。Fig.16にその測定結果を示す。

予備還元時間90分では、概ね鉄鉱石、焼結鉱、ペレットの順に、そして予備還元温度が低温ほど比表面積は大き

Fig. 15. Reduction degree of FeO to Fe with pre reduction temperature and final reduction time of Fe_2O_3 to FeO .

Fig. 16. Specific surface area of samples with pre reduction conditions.

かった。

また、ペレット試料に関する予備還元温度と保持時間の影響の結果より、比表面積は保持時間に伴わずに漸減する傾向が得られ、保持時間の影響は少ないことが再確認された。

次に、予備還元時間90分で得られた比表面積 A (m^2/g)を被還元酸素量 (mol) 当たりに変換した A' 値 (m^2/mol) と $4 \cdot 1$ で得られた正還元反応速度定数 k_f (m s^{-1}) の値を用い、(7) 式を仮定して単位反応面積当たりの正還元反応速度定数 k_{f0} ($\text{mol/m} \cdot \text{s}$) を各試料について見積もってみた。これらの結果を予備還元温度に対してFig.17に示す。

$$k_f = A' k_{f0} \dots\dots\dots (7)$$

予備還元温度に依存せずにほぼ同一の k_{f0} 値が得られると予想されたが、各試料について800℃予備還元温度のほうが1000℃予備還元温度の場合よりも約31~73%の k_{f0} 値が得られた。これは前者の予備還元温度の場合では化学反応過程に加えて主に構成粒子内のミクロ気孔内ガス拡散抵抗の寄与が増大したためと推察された。

4・6 総括的考察

Naitoら²⁾は、高炉内反応シミュレーター (BIS炉) による高炉模擬反応試験において、高反応性コークス使用により熱保存帯温度が低下し、同時に熱保存帯より高温域での予備還元焼結鉱の鉄への還元性と間接還元率がかなり増大することを報告しており、本研究では彼らの還元性増大の結果と概ね符合した結果が得られたと考える。

これらの結果に対する一つの説明として、ウスタイトへの予備還元温度低下に伴う比表面積の増大によってウスタイトの鉄への主還元反応表面積が実質的に拡大したためと

推察できた。

今後、熱保存帯温度低下によって、高炉製鉄における更なる還元材比の削減やガス利用率の改善が大いに期待される。

5. 結言

焼結鉱、ペレット、鉄鉱石の各試料に関して、ウスタイトの鉄への還元速度に及ぼす熱保存帯温度低下の影響について調査検討し、以下の結言を得た。

(1) 各試料に関して、ヘマタイトからウスタイト段階での予備還元温度の低下はウスタイトから鉄への主還元反応速度を増加させた。なかでも鉄鉱石試料が最もその増加の程度が大きかった。

(2) 鉄鉱石は熱保存帯温度が1000℃から700℃に、焼結鉱とペレットは1000℃から800℃に低下すると主還元反応速度がかなり向上した。

(3) 低温予備還元により残存したマグネタイトが速度に影響を及ぼしている可能性もあるが、鉄鉱石の結果よりその影響は少ないと推察される。

(4) ヘマタイトからウスタイト段階での予備還元温度低下に伴う比表面積の増大によって鉄への還元反応が促進されたと考えられる。

謝辞

本研究において、製鉄各社から焼結鉱などの原料提供を受けた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) T.Miwa and H.Okuda: *Jpn.Inst.Energy*, **89**(2010), 28.
- 2) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87**(2001), 357.
- 3) M.Nakano, M.Naito, K.Higuchi and K.Morimoto: *ISIJ Int.*, **44**(2004), 2079.
- 4) A.Kasai, M.Naito, Y.Matsui and Y.Yamagata: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 1212.
- 5) M.Shimizu: *CAMP-ISIJ*, **21**(2008), 2, CD-ROM.
- 6) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), 849.
- 7) T.Yamamoto, T.Sato, H.Fujimoto, T.Anyashiki, K.Fukuda, M.Sato, K.Takeda and T.Ariyama: *Tetsu-to-Hagané*, **97**(2011), 501.
- 8) Y.Iguchi: Private communication, (2005).
- 9) L.von Bogdandy and H.-J.Engell: *The Reduction of Iron Ores*, Springer Verlag, (1970), 38.
- 10) 第3版鉄鋼便覧第I巻基礎, 日本鉄鋼協会, 丸善 (1981), 83.
- 11) 金属化学入門シリーズ2, 鉄鋼製錬, 日本金属学会, 丸善 (2000), 36.

Fig. 17. Intrinsic reduction rate constants estimated for reduction of FeO to Fe with reduction temperature of Fe_2O_3 to FeO .