

溶融酸化鉄の還元速度におよぼす石炭中の揮発分の影響

雀部 実*・館 充*²・小林 康孝*³

Effects of Volatile Matter in Coal on Reduction Rate of Molten Iron Oxide

Minoru SASABE, Mitsuru TATE and Yasutaka KOBAYASHI

Synopsis: Molten oxide containing iron oxide was reduced with coal, char as well as graphite at temperatures 1300, 1350 and 1400°C. It is revealed that volatile matter in coal accelerates reduction rate of the oxide. Apparent rate constants can be expressed empirically as follows:

for coal containing volatile matter:

$$\ln k_1 = -5.00 \times 10^3/T - 4.08 \quad (\text{s}^{-1})$$

for char and graphite:

$$\ln k_3 = -11.0 \times 10^3/T - 1.73 \quad (\text{s}^{-1})$$

When the surfaces of coal, char as well as graphite are surrounded with foam of the molten oxide, the reduction comes to a halt while carbonaceous material and molten iron oxide remain in the reaction system.

Key words: ironmaking; smelting reduction; molten oxide; coal; volatile matter; reduction rate.

1. 緒言

溶融還元における炭材の役割は、還元、加炭および熱源である。炭材にコークス粒を使用する場合には、揮発成分の影響はほとんど無いが、これを石炭とすると揮発成分が上記3つの役割に何等かの影響を与える可能性がある。この石炭中の揮発分は、溶融還元反応にあまり寄与しないとわかっており¹⁾²⁾、揮発分への関心は2次燃焼への影響に関することにあるようにも見える³⁾⁴⁾。一方、溶融酸化鉄と還元ガスとの反応では、H₂による還元速度がCOのそれより速いという報告⁵⁾もある。本研究は、石炭中の揮発分が溶融還元の見掛けの反応速度に及ぼす影響を、基礎的に調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料には、高揮発分非粘結炭であるベーズウォーター炭と比較のためにベーズウォーター炭をアルゴン中で乾留したチャーおよび電極用黒鉛を用いた。ベーズウォーター炭の工業分析値および化学分析値をTable 1に示す。これら炭材は直径約1cmの球形に削りだして試料とした。チャーは球形に削りだした石炭を後述する各実験温度にてAr中で約7min加熱し、その後Ar中で室温まで冷却することによって作成した。チャーの表面に付着しているコークス状の炭

素は除去して実験に供した。酸化鉄を含有する溶融酸化物中にこれら炭材を投入し、反応させた。この溶融酸化物は、所定量の試薬CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃、MgO、Fe₂O₃および鉄粉を乳鉢中で混合した後、Al₂O₃るつぼ中で一旦溶解しそれを水中に投入して凝固させた後、デシケータ内に保存して使用した。実験開始前の酸化物組成をTable 2に示した。この酸化物組成は、X線透視観察が可能で、かつ粘性の低い酸化物として選択された。

反応装置の概略をFig. 1に示した。反応管の内径は42mm、長さは890mmである。この中に内径25mm、深さ150mmの

Table 1. Industrial and chemical analyses of the coal used in the experiments.

Proximate Analysis* (%)			Ultimate Analysis** (%)				
Ash	V.M.	F.C.	C	H	N	S	O***
9.0	35.1	55.9	80.5	4.90	1.75	0.98	11.9

Remarks

* dry basis

** dry and ash free

V.M.: Volatile matter, F.C.: Fixed carbon,

*** O=100-(C+H+N+S)

Table 2. Chemical composition of molten oxide before experiments (mass%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO
32.5	32.5	5	5	25

平成5年8月18日受付 平成5年11月12日受理 (Received on Aug. 18, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

*² 千葉工業大学 (現: 東京大学名誉教授) (Chiba Institute of Technology, now Professor Emeritus, The University of Tokyo)

*³ 千葉工業大学大学院生 (現: 合同製鉄(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Godo Steel, Ltd.)

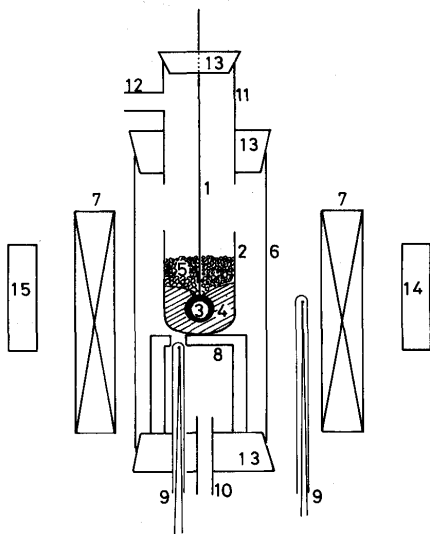


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

1: Mo wire 2: Al₂O₃ crucible 3: Coal hung by Mo wire
 4: Molten oxide containing iron oxide 5: Foam of oxide
 6: Reaction tube made of mullite 7: Electric furnace 8:
 Support made of mullite 9: Thermocouple 10: Ar inlet
 made of glass 11: Glass tube 12: Outlet of exhaust gas
 made of glass 13: silicone rubber stopper 14: X-ray
 emission apparatus 15: Fluorescent screen and video
 camera

アルミナるつぼを置き、酸化物を溶解した。モリブデン線によって吊るされた球形炭材は、装置の上方の低温部分に保持されており、酸化物が所定の温度に達したらこの中に投入される。加熱速度はおおよそ15K/sである。反応管中には酸化物溶融以前から300ml/minのアルゴンを常に流した。炭材投入後、一定間隔で反応管から排出されるガスを捕集びんで捕集し、このガス中のCO, CO₂, H₂, CH₄をガスクロマトグラフにより分析した。高温における石炭の揮発成分はガスクロマトグラフによる場合、上記以外の炭化水素を検出することは難しいようである⁶⁾。

所定時間反応させた後、炭材を溶融酸化物から引上げ、酸化物をアルゴン雰囲気内で炉の冷却に任せて放冷した。冷却後の酸化物試料は、全鉄、酸化第一鉄、アルミナ、シリカ、ライム、マグネシアについて鉍滓迅速分析法に従い湿式で分析した。この分析に先立ち、まず、臭素メタノール法で金属鉄を除去すると同時に金属鉄存在量を確認した。また、必要に応じて高温下での反応の状況をX線透視法で観察し、その様子をビデオに収めた。このX線透視法の円形観測窓の直径は45mmである。おおよそのレイアウトは月橋らの方法⁷⁾に類似している。

実験温度は1300, 1350, 1400°Cとした。各実験温度にて、次の2種類の空実験を行ない、この空実験値を本実験値から差引いて反応量をもとめた。まず、炭材を投入しないことを除いては他の操作を還元実験と同じとした空実験（以後、無炭材空実験と言う）を行ない、るつぼからのアルミナ混入量、第一鉄および第二鉄イオンの温度と時間の変化にともなう存在量の変化、および排ガスの組成変化を確認

した。つぎに、酸化物無しで炭材の乾留実験を行ない、炭材中の揮発分の組成および放出速度を確認した。

3. 実験結果

3.1 X線透過による観察

溶融酸化鉄中に炭材を投入した後のガスの発生挙動の一例として、1350°CにおけるX線透視観察の結果をスケッチとしてFig. 2に示した。装置の関係上、炭材投入後約20s以後この観察が可能である。

黒鉛の場合には、炭材投入直後から炭材を取囲むように大きな気泡がゆっくりと成長する。40s以後この気泡の生成速度はやや速くなると同時に、酸化物表面付近にやや小さな気泡の堆積が観察されるようになる。1 min以後は酸化物相上部がほとんど気泡で充満される。2.5min以後は酸化物相全体が気泡で充満された状態になり、この気泡層を押退けるようにしてときどき大きな気泡が上昇する。

チャーの場合には、炭材投入直後から黒鉛で観察された場合と同様の炭材を取囲むような大きな気泡と、これよりも小さい気泡が同時に発生するのが観察された。約40s経過後、大きな気泡の生成速度がやや速くなると同時に、炭材の底部付近からもやや小さい気泡の集団が発生するのが観察されるようになる。また、酸化物相上部に小さい気泡が堆積しはじめる。1 min以後はときどき大きな気泡が発生し、これが小さい気泡の堆積層を押退けるようにして上昇する。2.5min以後は酸化物相全体が気泡で充満された状態になり、この気泡層を押退けるようにしてときどき大きな気泡が上昇する。

石炭を投入した場合には、最初、黒鉛やチャーの場合よりも小さいが、チャー使用時において観察された小さい気泡よりは大きい気泡が活発に発生する。ときには酸化物相が突沸するかの様に、激しく発生する。酸化物相表面付近には早くから小さい気泡が堆積する。1 min以後は突沸現象はおさまるが、小さい気泡が石炭の表面から次々と発生し

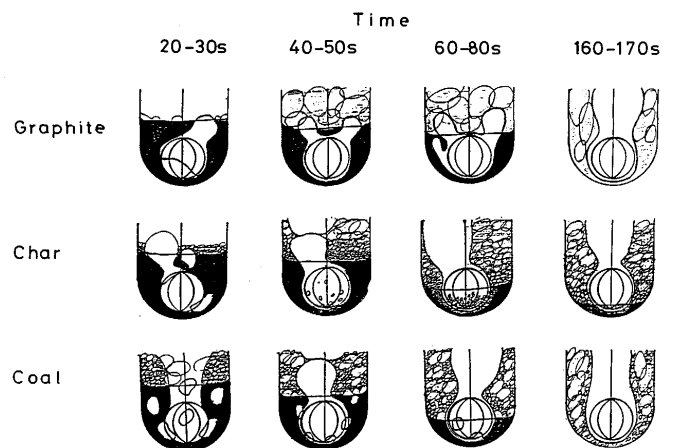


Fig. 2. Schematic illustration of X-ray transmission image during reduction.

ている。3 min以後は、小さい気泡の発生はおさまり、黒鉛やチャーの場合と類似の現象となる。酸化物表面付近の気泡の堆積速度はチャーや黒鉛の場合よりも速い。

いずれの炭材の場合も、表面全体が小さい気泡で覆われるようになると、炭材と酸化鉄の未反応部分を残して還元反応は停止する。反応温度が異なった場合、温度に応じて気泡発生速度にやや相違があるものの、全体の傾向は1350℃の場合とほぼ同じであった。

3・2 還元速度

還元速度はガス分析と酸化物分析の両方から求め、クロスチェックを行なった。酸化物分析からもとめた還元率は、Table 3 に示した無炭材空実験後の試料の酸化鉄量を基準にした次式によってもとめた。

$$R_s = 1 - [O]_A / [O]_B \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 R_s : 還元率, $[O]_A$: 還元後の酸化物中の鉄と化合している酸素量, $[O]_B$: 10minの無炭材空実験後の酸化物中の鉄と化合している酸素量, である。無炭材空実験から、アルミナるつぼ中で加熱することにより、るつぼのアルミナが試料中に溶出することおよび温度が高くなると3価の鉄イオンがわずかに減少することがわかった。

Fig. 3 に種々の炭材で還元した際の酸化物分析からもとめた還元率の時間変化の一例として1400℃の場合を示す。黒鉛

Table 3. Chemical composition of molten oxide after blank tests (mass%).

Temp.	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	A ₂ O ₃	MgO
1300	19.0	22.5	2.25	32.0	32.0	5.4	4.2
1350	18.5	22.2	1.93	31.4	31.0	6.6	4.0
1400	17.5	20.5	1.62	30.6	29.6	9.7	3.6

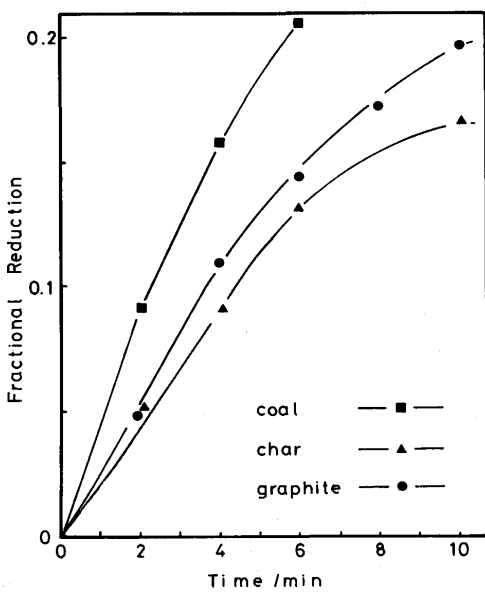


Fig. 3. Comparison between reduction rates of molten oxide reduced by coal, char and graphite at 1400℃ on the basis of oxide analyses.

あるいはチャーが還元材である場合には、反応速度にあまり大きな差は見られない。しかし、還元材が石炭である場合には前2者の場合より大きくなっている。

Fig. 4 と Fig. 5 に石炭で還元した場合とチャーで還元した場合の排ガス組成の時間変化の一例を示した。石炭で還元した場合には、排ガス中に大量の水素が存在する。いずれの場合も、炭材投入後約10minでガス発生反応は停止する。これは前述した炭材の表面全体が小さい気泡で覆われるようになって、炭材の未反応部分を残して還元反応が停止したことに対応する。ここには示さなかったが、黒鉛で還元した場合の排ガス組成変化は、チャーの場合とほぼ同様であった。

Fig. 6 に1400℃における乾留実験の結果を示した。この乾留実験の結果は1350および1300℃の場合のいずれも1400℃の場合とほとんど差はなかった。還元実験の排ガス組成と乾留実験の排ガス組成の差から、アルゴンの物質収支を根拠にCO, CO₂, H₂の時間毎のモル流量をもとめた。このモル流量を時間に関して図上積分し、これら成分の総排出量をもとめ、(2)式を用いて、還元率をもとめた。

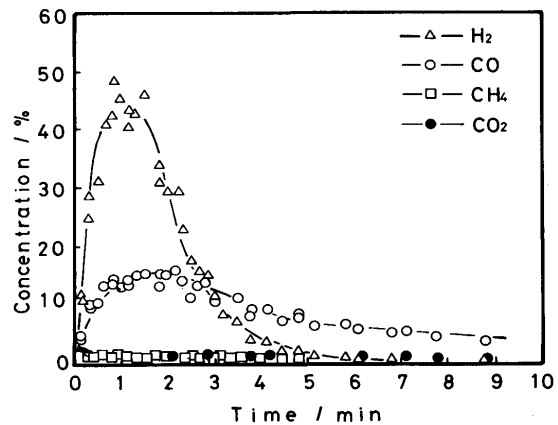


Fig. 4. Change of composition of exhausted gas during reduction with coal at 1400℃.

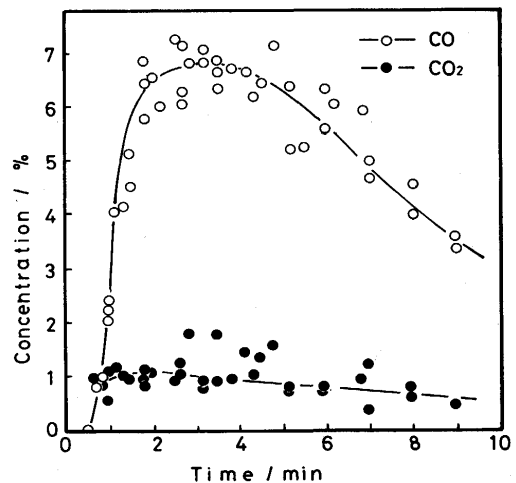


Fig. 5. Change of composition of exhausted gas during reduction with char at 1400℃.

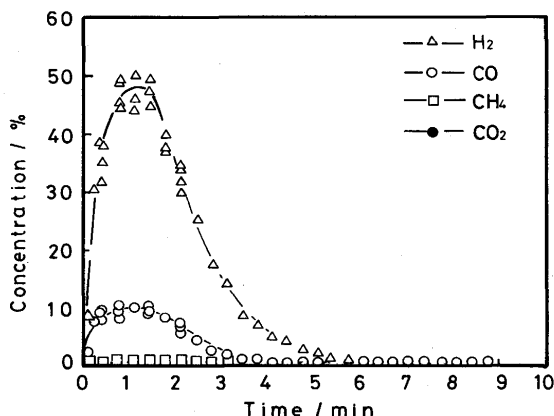


Fig. 6. Change of composition of exhausted gas during dry distillation of coal at 1400°C.

$$R_s = \{ ([O]_o - [O]_D) + [H_2]_o/2 - [H_2]_D/2 \} / [O]_B \dots (2)$$

ここで、 $[O]_o$ と $[O]_D$ それぞれは還元実験排ガス中および乾留実験排ガス中のCOおよびCO₂と化合している酸素の積算モル数、 $[H_2]_o$ と $[H_2]_D$ は還元実験排ガス中および乾留実験排ガス中のH₂の積算モル数、 $[O]_B$ は10minの無炭材空実験後の酸化物中の鉄と化合している酸素のモル数、である。ここでは炭化水素については、空実験との差が小さかったことを理由に無視した。

Fig. 7に石炭で還元した場合の還元材別の部分還元率と時間の関係を示した。反応開始後約2minくらいまでは、Cによる還元とH₂による還元がほぼ同時に生じている。これ以後はH₂による還元は停止し、Cのみの還元が進行している。

酸化物の分析によって求めた還元率とガス分析から求めた還元率の比較を、Fig. 8に示した。両者は比較的良い一

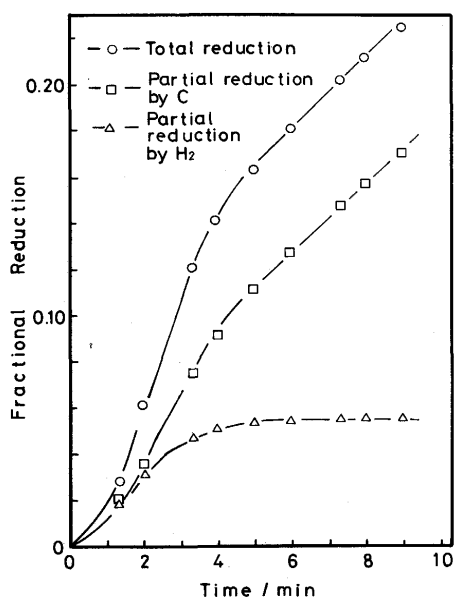


Fig. 7. Relationship between fractional reduction calculated on the basis of gas analysis and time at 1400°C.

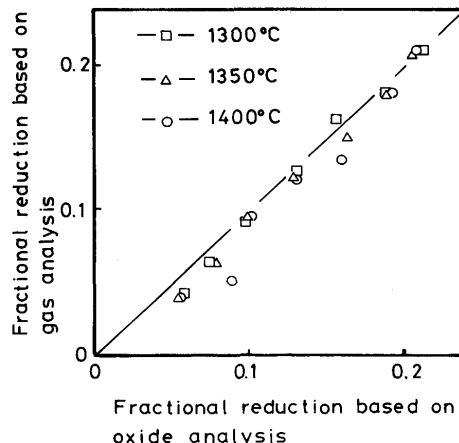


Fig. 8. Comparison between fractional reductions calculated on the basis of oxide and gas analyses.

致を見せている。Fig. 8は、ガス分析によるものがやや小さいと見ることがもできるが、これは炭化水素による寄与を無視したため、と解釈することができる。

チャーおよび黒鉛による還元速度はほぼ等しく、石炭の場合に比べると小さかった。

4. 考察

4.1 還元の反応速度

還元率と反応時間の関係は、酸化鉄濃度に対する見掛けの1次反応として記述できるとする報告⁸⁾⁹⁾、2次反応として記述できるとする報告^{10)~14)}および酸化鉄濃度により0~2次まで変化するという報告¹⁵⁾がある。本研究では見掛けの1次反応である(3)式で記述できることが経験的に分った。

$$-\ln(1-R) = kt \dots \dots \dots (3)$$

ここで、R：(1)または(2)式で記述される還元率、k：見かけの反応速度定数、t：時間、である。Fig. 9にチャーを

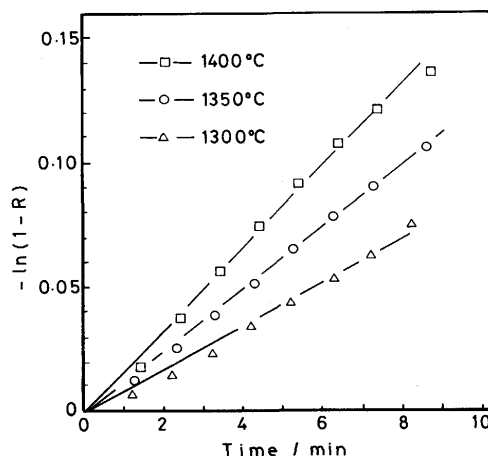


Fig. 9. First order reaction plot of fractional reduction against time in the case of reduction with char.

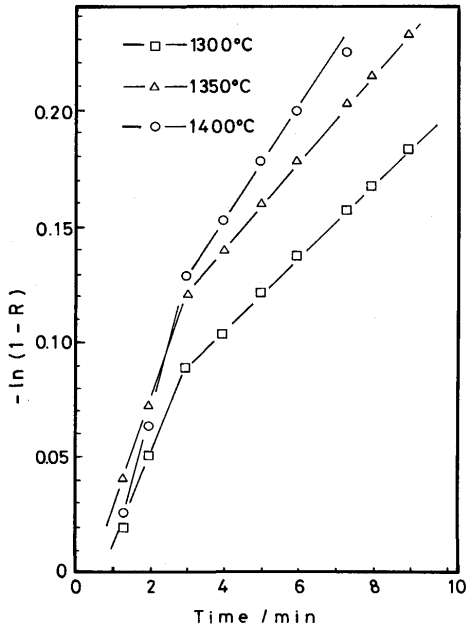


Fig. 10. First order reaction plot of fractional reduction against time in the case of reduction with coal.

Table 4. Apparent rate constants of reduction.

Material	Temp. (°C)	Rate constant (s ⁻¹)
coal (earlier period)	1300	7.85 × 10 ⁻⁴
	1350	7.85 × 10 ⁻⁴
	1400	9.28 × 10 ⁻⁴
coal (later period)	1300	2.79 × 10 ⁻⁴
	1350	3.33 × 10 ⁻⁴
	1400	4.75 × 10 ⁻⁴
char	1300	1.61 × 10 ⁻⁴
	1350	2.16 × 10 ⁻⁴
	1400	2.94 × 10 ⁻⁴
graphite	1300	1.64 × 10 ⁻⁴
	1350	1.97 × 10 ⁻⁴
	1400	2.95 × 10 ⁻⁴

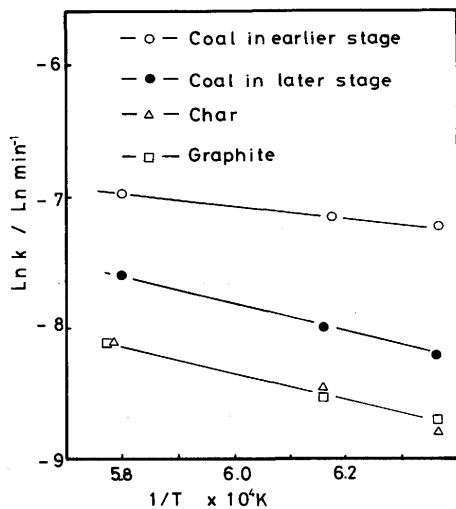


Fig. 11. Relationship between logarithm of apparent rate constant and reciprocal temperatures.

還元材としたときの(3)式の関係を示した。黒鉛の結果をのせていないが、黒鉛の結果はチャーの場合とほぼ同様である。石炭を還元材としたときの同様の関係をFig.10に示した。石炭で還元する場合、反応初期の見掛けの反応速度は大きく、後期のそれは初期に比べ小さいけれども、それでもチャーや黒鉛の場合にくらべると約2倍となった。これら見かけの反応速度定数をTable 4に示す。反応速度が見かけ上残留酸化鉄濃度に対しての1次反応として記述できるので、石炭の反応の前期および後期、チャー、黒鉛のいずれの場合の反応速度も、溶融酸化物中の物質移動速度が律速段階になっているものと推定される。

反応速度定数と温度の関係をFig.11から求めると、以下のようになった。

石炭の前半部分に対して：

$$\ln k_1 = -5.00 \times 10^3/T - 4.08 \quad (\text{s}^{-1}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

石炭の後半部分に対して：

$$\ln k_2 = -11.0 \times 10^3/T - 1.22 \quad (\text{s}^{-1}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

チャーと黒鉛に対して：

$$\ln k_3 = -11.0 \times 10^3/T - 1.73 \quad (\text{s}^{-1}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

(4)式と(5)式および(6)式の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ41.6kJ mol⁻¹および91.5kJ mol⁻¹となる。従来の報告では、固体炭素と溶融酸化鉄の反応が酸化鉄濃度に対しての見掛けの1次反応として記述できる時には、その見掛けの活性化エネルギーは130kJ mol⁻¹と報告⁸⁾されている。本研究の見掛けの活性化エネルギーはこれよりも小さくなった。X線透視観察によると酸化鉄と炭材の接触の形状がかなり複雑に変化していることから、(4)から(6)式は、溶融酸化物中の酸化鉄の物質移動に対する温度効果のみでなく、溶融酸化鉄の攪拌状態および反応界面積変化への温度効果も含んだものになっていることが推定される。

4・2 炭材の揮発分の還元への寄与

X線透視観察によると、石炭を溶融酸化物中に投入すると、まず試料表面の各所から小さい気泡が発生した後、試料全体を包むような大きな気泡が発生する。その一方、黒鉛およびチャーは小さい気泡の発生は少なく、いきなり大きな気泡が発生することが観察されている。ガス分析と比較すると、石炭から小さい気泡が活発に発生している時期とH₂とCH₄が発生している時期が一致しているため、この小さい気泡は石炭中の揮発分の気化によるものと推定される。ガス分析で揮発分の発生の終了が確認された時期と石炭の表面から大きな気泡が発生する時期が一致するので、この大きな気泡は固体炭素と溶融酸化鉄の反応によって発生するものと考えられる。

石炭による還元では、揮発分発生期の見掛けの還元速度が黒鉛やチャーに比べ約4倍大きくなることが観測された。

しかし、Fig. 7に示すように、 H_2 による還元速度はCによるそれとほぼ同じであるので、揮発分発生による熔融酸化鉄相の攪拌の効果を促進すること、揮発分発生にともなうき裂発生による反応界面積の増加が、還元速度を大きくしているものと推定される。ちなみに、水素の利用率は約12%である。揮発分の発生がほぼおさまった後の時期においても還元速度は、チャーや黒鉛の約2倍である。この理由は、石炭を乾留してチャーを作る際に、できあがったチャーの表面にはコークス状の炭素塊が付着しているが、これを除去して還元実験に使用しているのに対し、石炭を直接熔融酸化物中に投入した時にもこのコークス状の炭素塊はできるが、これは除去できないのでそのまま還元に寄与している。このため、後者の場合の方が反応表面積が大きくなっており、還元速度が見掛け上大きくなるものと推定される。しかし、固体炭素と熔融酸化鉄との間の反応機構はチャーの場合と同じであるので、見掛けの活性化エネルギーはチャーの場合と等しくなったものと推定される。

また、炭材の表面を気泡が取巻いてしまうと、炭素と酸化鉄が残存していても還元反応が停止してしまうので、熔融酸化鉄と炭材の直接の接触が、還元反応促進のためには重要な因子であることが推定される。

5. 結言

揮発分を含有する石炭を用いて酸化鉄の熔融還元を行なう場合の揮発分の寄与についての知見を得るため、酸化鉄を含有する熔融酸化物中に球状の石炭を投入し、その挙動を高温X線透視法、発生ガスの分析、酸化物の組成変化より観察した。また、比較のために、チャーおよび黒鉛を用いて同様の観察を行なった。その結果以下のことが明らかになった。

- 1) 石炭を熔融酸化物に浸漬すると、揮発分が発生し、熔融酸化鉄とこの揮発分と固体炭素との反応が同時に生ずる。
- 2) 揮発分が発生している間の見かけの反応速度定数は、

揮発分発生停止後のそれより約3倍大きい。

3) 還元反応により生じた気泡が炭材の全表面を覆うと、未反応炭素と酸化鉄が残ったまま還元反応は停止する。このことは熔融酸化鉄と炭材の直接の接触が、還元反応促進のためには重要な因子であることを示唆している。

本研究の研究費の一部は文部省平成2・3年度科学研究費補助金一般研究(C)が充てられた。X線透過装置は川崎製鉄(株)から、炭材は住友金属工業(株)から寄贈されたものである。高温X線透視法については、東京大学工学部の天辰正義博士(現:川鉄テクノリサーチ(株))の指導をいただいた。また、実験には当時千葉工業大学金属工学科学生であった増田康之、杉本強、小松原広志、三品健司、池田勝明、小栗奈美夫の諸君の協力があつた。以上記して謝意を表する。

文 献

- 1) 徳光直樹, 中村正和, 林 洋一: 鉄と鋼, 71 (1985), S926
- 2) 河村隆文, 佐藤健朗, 遠藤幸平, 石川英毅: 材料とプロセス, 2 (1989), p.162
- 3) 松尾充高, 佐藤 満, 齋藤 力, 平田 浩, 石川英毅, 片山裕之: 材料とプロセス, 2 (1989), p.163
- 4) 片山裕之, 河村隆文, 平田 浩, 大野剛正, 小林勝明, 山内雅夫: 鉄と鋼, 78 (1982), p.1353
- 5) 萬谷志郎, 長坂徹也: 鉄と鋼, 78 (1992), p.1753
- 6) 河村隆文, 石川英毅: 鉄と鋼, 78 (1982), p.360
- 7) 月橋文孝, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68 (1982), p.1880
- 8) H.Krainer, H.P.Beer and H.Brandl: Techn. Mitt. Krupp Forsch.-Ber., 24 (1966), p.139
- 9) S.K.Tarby and W.O.Philbrook: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p.1005
- 10) W.O.Philbrook and L.D.Kirkbride: J.Metals, 8 (1956), p.351
- 11) V.V.Kondakov and D.I.Ryzenkov: Izv. VUZ. Chern. Met., (1963) 1, p.17
- 12) S.V.Shavrin and I.I.Zakharov: Izv. VUZ. Chern. Met., (1964) 5, p.7; Izv. Akad. Nauk. SSSR Met-Gorn. Pelo, (1964) 2, p.31
- 13) P.M.Shurygin, V.N.Boronenkov, V.I.Kriuk and V.V.Revebtsov: Izv. VUZ. Chern. Met., (1965) 2, p.23
- 14) 佐藤 彰, 荒金吾郎, 上平一茂, 吉松史郎: 鉄と鋼, 73 (1987), p.812
- 15) M.W.Davis, P.N.Smith and G.S.F.Hazeldean: Physical Chemistry of Process Metallurgy, The Richardson Conference, ed. by H.E. Jeffes, (1973), p.95 [BSC, Sheffield. U.K.]