

特別講演

□第183回春季講演大会学術功績賞受賞記念
特別講演 (2022年3月15日)

高炉内反応の解析

Analyses of Reaction Behaviors in Blast Furnace

柏谷悦章

Yoshiaki Kashiwaya 教授

京都大学大学院 エネルギー科学研究科
エネルギー応用科学専攻

教授



*脚注に略歴

1 はじめに

このたびは「学術功績賞」の栄誉に預かり大変光栄に存じます。私にとってこのような賞は全く縁の無いものと思っていたところでもあり、望外の喜びであります。

また、本賞受賞記念特別講演の内容を記事にする機会を頂きましたので、以下に専門外の皆様にも出来るだけ分かりやすく説明させていただきたいと思えます。

2 実験と計算を組み合わせた昇温還元実験

(1) ガス分析による反応定量の意義と重要性

私は、大学三年生の時、「学外実習」という科目があるのを知り、新日本製鉄（現日本製鉄）室蘭製鉄所で二週間の実習をさせていただきました。実習部所は、製鉄技術部でした。実習内容は、「主成分分析法による高炉融着帯根位置の推定」でした。右も左も分からない学部三年生に随分高度なことをやらせてくれたものです。指導担当の方も大変だったと思います。この時使用したデータは、高炉のステープに取り付けられた温度計のデータです。各ステープの温度の変化から融着帯の根の位置を主成分分析によって推定するというFORTRANのプログラムを使った研究でした。この時の経験から高炉とはすごい装置であると同時に難しい装置であることを実感し、ある種のロマンを感じて高炉の研究に進むことに決めました。

高炉内のようにコークスのガス化反応と鉄鉱石の還元反応が同時に生起する系では、それぞれの反応速度を分離定量することが重要であり、そのためにはガス分析が必須です。

その経緯を詳しく記載したものが、ふえらむ (vol.27 (2022) No.1, p36-42) ¹⁾ に掲載されております。是非ご参照ください。

実験装置の概略図をFig.1に示します²⁾。CO、CO₂のガス分析には、赤外線ガス分析計を用いています。その後、水素の分析が必要となり、QMS (四重極質量分析計) が導入されました。この装置は大変感度がいいのですが、環境の温度変化にも敏感で安定した分析結果を得るために非常に苦労しました。研究室では、このQMSを何年もかけて定量分析が出来るように測定条件を整えました。

分析で得られたガス流量 [CO] out、[CO₂] outおよび [H₂] out のマスバランスから得られる [H₂O] out (Ncc/min) から式 (1)、(2) によって還元速度RDR (% /min)、ガス化速度RCS (mg/min) が得られます。

$$\text{RDR} (\% / \text{min}) = \frac{([CO]_{\text{out}} + 2[CO_2]_{\text{out}} + [H_2O]_{\text{out}}) - ([CO]_{\text{in}} + 2[CO_2]_{\text{in}} + [H_2O]_{\text{in}})}{22414 \times 16 / [O]_o \times 100} \quad (1)$$

[O]_o: 被還元酸素量 (g)

$$\text{RCS} (\text{mg} / \text{min}) = \frac{([CO]_{\text{out}} + [CO_2]_{\text{out}}) - ([CO]_{\text{in}} + [CO_2]_{\text{in}})}{22414 \times 12 / 1000} \quad (2)$$

(2) ガス分析法の難しさについて

残念ながら最近のガス分析装置は知りません。当時の装置は出力のドリフトが大きく室内の温度変化によって、ベースのゼロ点が変わることがほとんどでした。特に北海道の冬のように日中は暖房が入り室温が30℃近くにもなり、夜はマイナスの温度にもなる環境なので仕方がないことかもしれません。出来るだけ装置の周りを一定の温度にするべく、手製

* 1984年北海道大学大学院修士課程を修了後、北海道大学工学部の文部教官助手として採用され、1992年4月に講師、1994年6月に助教授に昇進した。その後、2009年4月に京都大学エネルギー科学研究科に異動し、2020年7月に教授に昇進して現在に至っている。

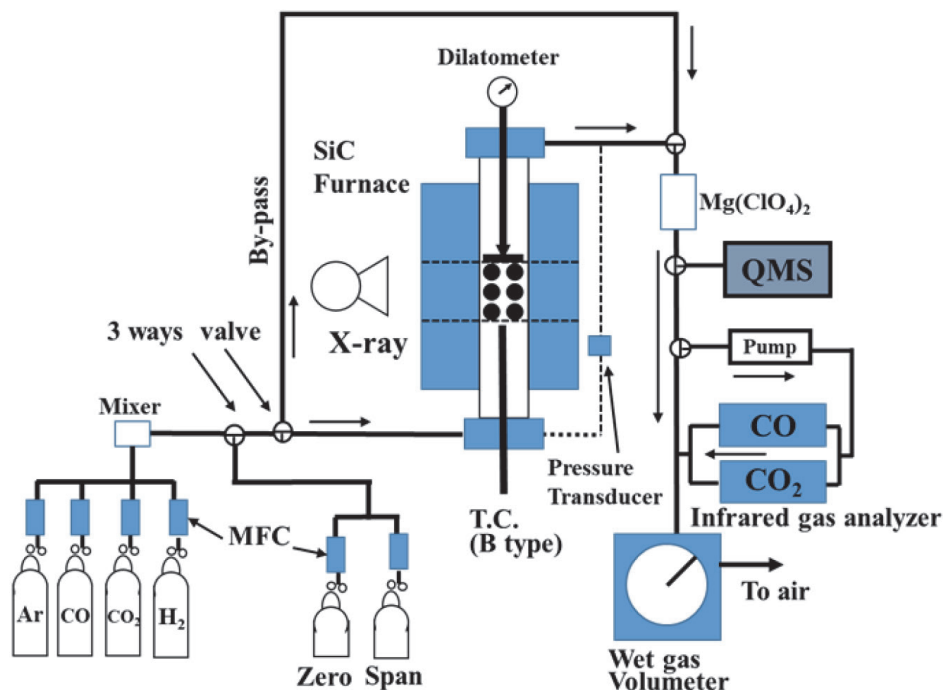


Fig.1 Heating-up experimental apparatus equipped with X-ray transparent device and gas analysis devices²⁾. (Online version in color.)

の恒温槽を作り実験していましたが、それでもなかなか安定しませんでした。特にQMSは、常圧のガスをキャピラリーを通して、高真空の装置内に導入するため、極わずかの温度変化がキャピラリーの膨張収縮に影響し、ガスの導入量を変えてしまいます。さらに、最近分かったことですが、分析ガス中に残存する水分は、分析管内の吸着ガスの状態を時々刻々と変化させるため要注意です（メーカーは、H₂Oも分析可能としています）。これら分析管を不安定にする要因を排除することによってようやく納得のゆく結果が得られるようになりました。

(3) QMSによるガス分析

上述のようにQMSによるガス分析では、分析計の環境因子の影響も大きいのですが、分析原理そのものから来る難しさもあります。つまり、分析管に導入されるガスの種類によっては、フラグメント分子が生成し、それが導入ガス成分のM/eと同じ場合に取り扱いが難しくなることがあるからです。例えば、CO₂には、C、O、の他にCOのフラグメントが生成します。これらの生成量は分析条件（加速電圧、イオン電流など）によって変わります。目的によってこれらの最適条件を予め求めておく必要があります。今回の場合では、CO₂から生じるCOのフラグメントが、もともと分析ガスに含まれるCOガスのピークと重なってしまうため、CO₂から生成するフラグメントCOを考慮する必要があります³⁾。

定量分析では、目的のガス成分のインテンシティー I_i は、式(3)によって記述されます。ここで、Arのインテンシ

ティー I_{Ar} 、アルゴン流量 V_{Ar} (Ncc/min) であり、予めCO濃度、CO₂濃度が既知である標準ガスを使用し、パラメータ a 、 b 、を求めておきます。実際は式(3)'となります。

$$I_i / I_{Ar} = a_i + \sum b_i V_j / V_{Ar} \quad (3)$$

$$I_{CO} / I_{Ar} = a_{CO} + b_{CO} V_{CO} / V_{Ar} + b_{CO2} V_{CO2} / V_{Ar} \quad (3)'$$

これらの式は、常にArを希釈ガスとして一定量を反応ガス中に添加しておくという条件の下に成立するものになります。これは、分析管に導入されるガス量変動してもその組成比は一定であるとする式ですが、実際に標準ガスを用いて検量線を求めると相関係数 $r > 0.9999$ と良い相関が得られており、測定ガス組成範囲では一定と考えてよいものと思います。

水素の場合には比較的簡単で式(4)で表されますが、この時、導入ガス中のH₂Oは理想的にはゼロが望ましいです。水蒸気が分析管内に導入されるとH₂のピーク強度に影響するだけでなく、分析管内壁に吸着したり脱離したり不安定の要因となるからです。結局、H₂O量は、水素バランスから求めるのがベストであると思います ($[H_2]_{in} = [H_2]_{out} + [H_2O]_{out}$)。

$$I_{H_2} / I_{Ar} = a_{H_2} + b_{H_2} V_{H_2} / V_{Ar} \quad (4)$$

CO₂ガスの較正曲線は、式(5)で表されます。

$$I_{CO2} / I_{Ar} = a_{CO2} + b_{CO2} V_{CO2} / V_{Ar} \quad (5)$$

(4) ガス分析による還元速度とガス化速度の分離

上述のような手法によって、還元速度 (RDR) とガス化速度 (RCS) を分離して求めた結果がFig.2です。Fig.2上図がコークスのガス化反応RCS (mg/min) で下図が還元反応RDR (% /min) であります。この一見単純な反応曲線にはいろいろな現象が含まれていることが分かって来ました。

まず、昇温還元現象を大きく三つの領域に分けました。

I : 気固反応領域

II : 還元停滞領域

III : 溶融還元領域

これらの領域は高炉内の還元現象に直結しているものです。これらは、X線透視装置によってはっきりと確認できます。Iの領域は鉱石の見かけに大きな変化がありません、IIの領域では高温になり鉱石が収縮してきているのが確認できます。同時に三界面未反応核モデルなどの数学モデルによって計算した結果を合わせると、計算結果よりも実際の反応速度は低いものになります。IIIの溶融還元期はX線透視観察では、溶融物が鉄鉱石の還元シェルの外側に流出して、周りの炭材と激しく反応する現象で、速度曲線は上下に大きく変動する不安定な状況を示します。Fig.2右図に示した三枚の写真がそれらの領域に対応します。ここで、DL (Dilatometer) は、試料の膨張収縮を表し、TRDはトータルの還元率 (%) を表します。

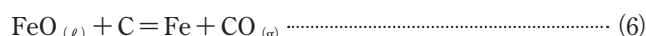
Fig.1に示されるように実験装置には、試料の膨張収縮を

測定する dilatometer (DL) と試料層の差圧 (DP) を測定する圧力計 (pressure transducer) が設置されております。これによって、それぞれのプロセス変数もオンラインで測定しました。

DLは還元初期には膨張を示します。これは単に試料の熱膨張だけでなく、還元によるヘマタイトからマグネタイトへの変態で生じる結晶学的な変化に対応するものです。次に、マグネタイトからウスタイトへの還元 (TRD : 33.3%) ではそれほど大きな変化はありませんが、ウスタイトの還元が進行し、TRDが57%を過ぎると急激に収縮を開始します。その過程のX線透過像がTRD : 75%の写真で、収縮率も28%にも達しています。この現象はFig.3 (a) ⇒ Fig.3 (b) に至る現象で、圧力損失 (DP) も試料層の収縮に伴って一定の割合で増加しています。この領域はまた、還元領域IIに対応し、鉄鉱石試料の収縮にともなって還元ガスの内部への拡散が抑制され、還元停滞現象が生じるものです。

領域IIからIIIへ移行すると、上述のように溶融FeOが還元鉄シェルから外部に流出し、溶融還元が激しく生起します。この激しさを表すものが、DPの変動です。

この反応は、式 (6) で表されます。



この反応は、式 (7) + 式 (8) の反応と見かけ上同じになりま

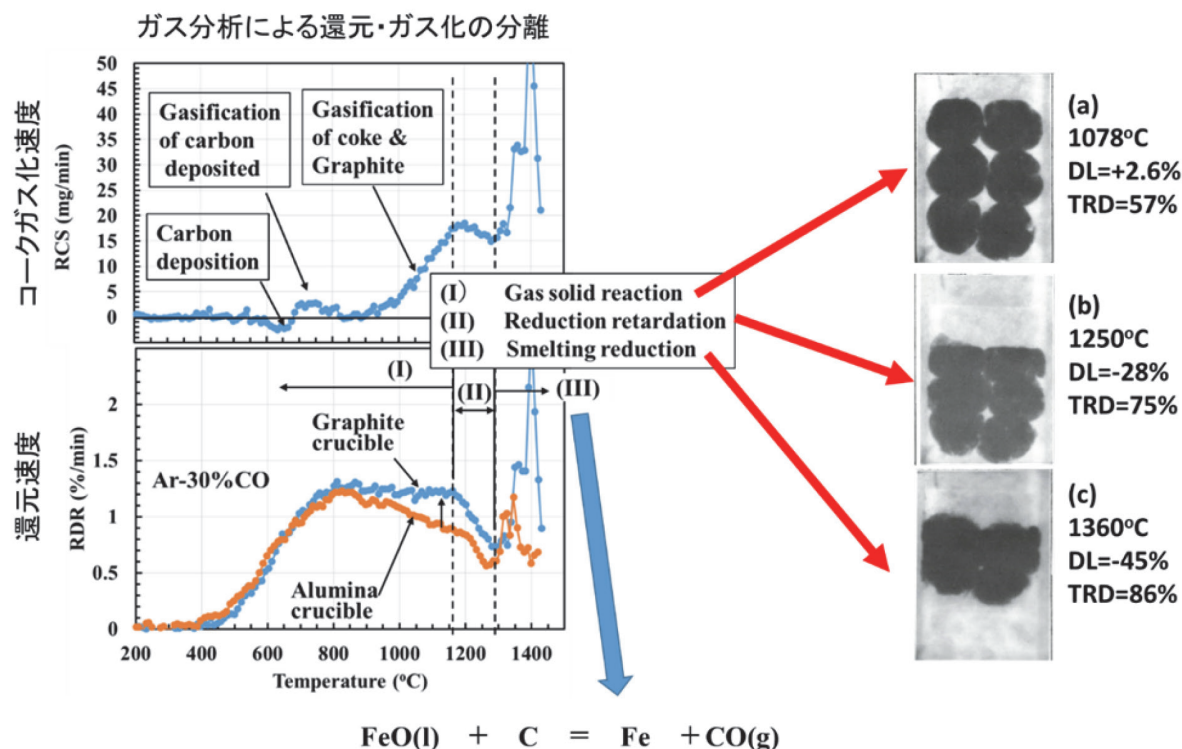


Fig.2 Evaluated results of reduction rate (RDR) and gasification rate (RCS) separately and comparison of results between graphite crucible and alumina crucible. (Online version in color.)

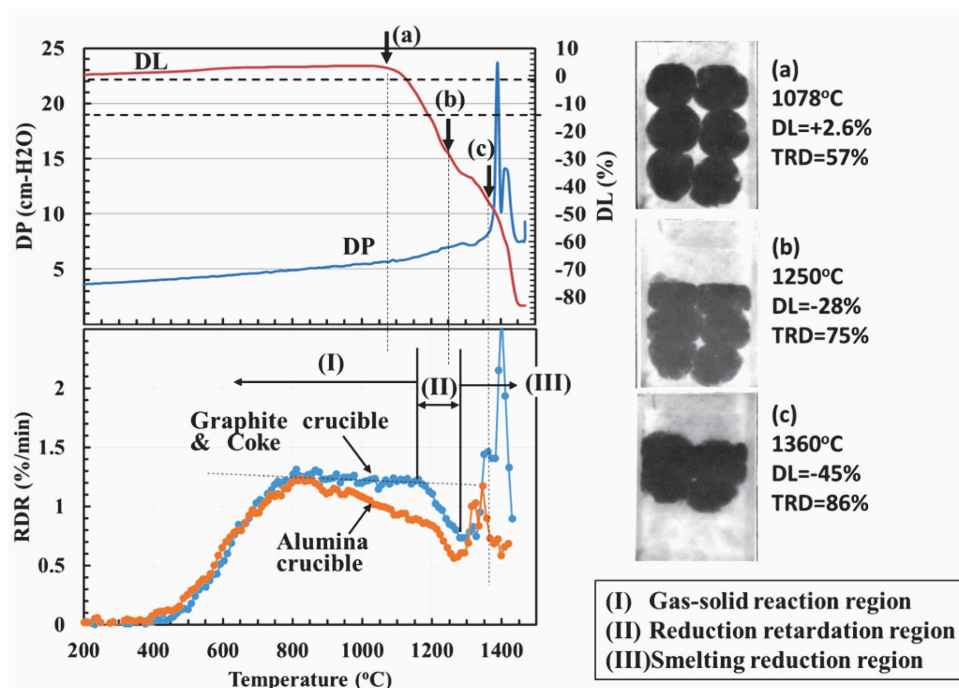
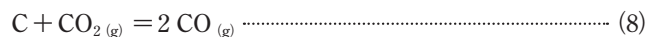
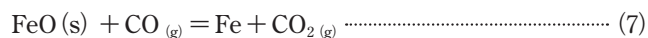


Fig.3 Variations of DL (dilatometer) and DP (pressure drop) in the course of heating up reduction experiment. (Online version in color.)

すが、現象的には全く違います。



ガス分析によって、RDRとRCSを求め、それらをmol/minの値に変換してみると、はっきりと証明されます。つまり式(6)の反応はRDR : RCS = 1 : 1になるわけです。Fig.3の領域Ⅲは、明確にRDR : RCS = 1 : 1になります。また、領域ⅠおよびⅡでは、RDR > RCSであり、温度が上がるにつれて1 : 1に近づきます。これは、低温側ではRDRが優位であり、ガス化反応(RCS)は温度上昇とともに指数関数的に大きくなり、最終的にRDRに追いつくことになるからです。

Fig.4は上記の昇温還元実験で得られたRDRとRCSをそれぞれmol/minに換算して横軸にRDR、縦軸にRCSをプロットしたものです。Fig.4の中で(i)、(ii)の領域は、上記Ⅰの固相還元領域に対応し、RCSは低温のため少なく、昇温と共にRDRが(i) ⇒ (ii)へと上昇していく過程を表していますが、(ii)の領域では、温度も上昇し、RCSも少しずつ上昇しているのが分かります。しかし、上記Ⅱの還元停滞領域になると温度は上昇していますが、RDRは大きく減少し、同時にガス化反応RCSも若干低下しています。これは、RDRとRCSが相互に関連していることを意味しており、つぎに述べるカップリング現象の証拠でもあります。その後、Ⅲの領域になると、完全にRDR : RCS = 1 : 1の直線に乗り、(iii) ⇒ (iv)へと、

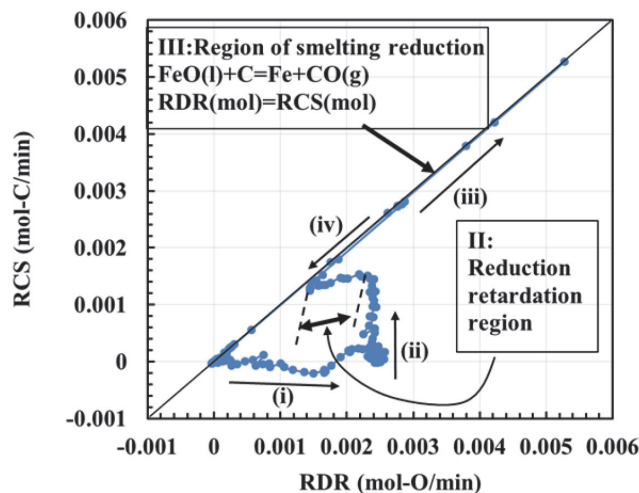


Fig.4 Plot of RDR vs RCS in mol. (Online version in color.)

1 : 1の直線状を動いていることが分かります。RDRの曲線、DP曲線のように大きく上下に変動している現象も、ガス分析によってRDR、RCSに分離して比較するとその現象が何であるかはっきりわかるわけです。

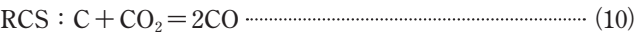
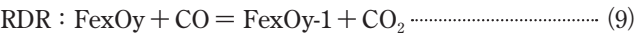
3 還元反応とガス化反応のカップリング現象の実験

(1) カップリング現象の解明

上述したようにRDRとRCSが相互に活性化する現象が

カップリング現象であることは、参考文献4, 5によって明らかにしました。

最初に行った実験は、円柱形 (15mm φ×3mmH) のヘマタイト試料とグラファイト試料をFig.5のように対向させ、その間に反応ガス (COまたはCO₂) を流すものでありました。COガスを流す場合には還元反応 (RDR, 式 (9)) が最初に生起することになり、ガス化反応 (RCS, 式 (10)) は生起しません。しかしながら、実際には、RDRにより生成したCO₂によって、RCSは生起します。そしてその反応開始温度が大きく低下し、単一の還元反応では、Table1に示すように開始温度が420℃であったものが、対向対 (facing pair) では、250～300℃へと低下しました。



一方、CO₂ガスを流した場合には、RCSが最初に生起し、初期反応ガス組成の観点からは還元反応は生起しません。ところが還元反応は顕著に生起し、さらにRCSの反応開始温度は900℃から600℃へと低下します。これらの理由として熱力学

的カップリングの考え方を参考文献4にまとめました。この反応温度が低下するという意味は、高炉の燃料比低減に大きな寄与をすることが示されました。これは、リザーブゾーンの温度が下がると、リスト線図の操作線の勾配 (C/Fe) が低下することから説明され、実際に鉄鋼協会の研究会 (「鉍石・炭材の近接配置による高炉の還元平衡制御」主査清水正賢 (九大)、2007～2010年度) によって深く研究され、さらにNEDOの「革新的製鉄先導研究 (2009) ～ (2011)」の理論的バックグラウンドを支えるものにつながっています。

この実験の問題点は、試料の間隙が狭くなると、いくら入り口側反応ガスのノズルを試料間隙に近づけても、間隙内に流れ込む反応ガスの量は少なくなるということです。したがって、それを解決するために、以下のような反応装置を作成しました⁵⁾。

Fig.5の装置を上から見て、ガスの流れを模式的に表したのが、Fig.6左図です。ヘマタイトとグラファイトの間隙に流れるガス量を安定させるために、Fig.6右図のように改良しました。

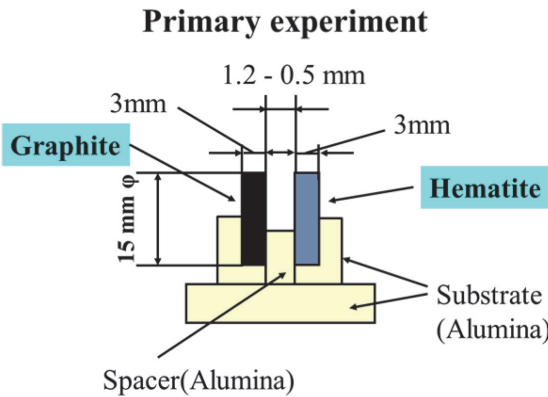


Fig.5 Alignment of graphite and hematite facing pair for coupling reaction (primary experiment) . (Online version in color.)

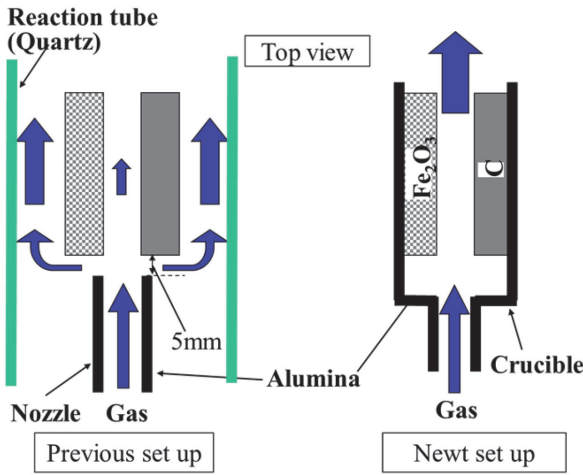


Fig.6 Comparison of crucible between previous and new experiment. (Online version in color.)

Table1 Starting temperatures of reactions with/without coupling phenomenon. (Online version in color.)

Gas Composition	Samples	Starting temperature	
		RDR	RCS
Ar-30vol%CO	Hematite-Graphite Facing pair	250-300℃	250-300℃
	Hematite single	420℃	—
Ar-30vol%CO ₂	Hematite-Graphite Facing pair	600℃	600℃
	Graphite single	—	900℃

ヘマタイトとグラファイトの間隙を、0.5mm, 1.0mmおよび1.5mmと変化させてガス分析によってRDR, RCSを測定した結果をFig.7に示します。この時の反応ガスはAr+30%CO₂なので、上述のようにRCSのみが生起するガス組成です。これに対して、カップリング現象がどれだけ生じたかは、RDRの量で決まります。つまりFig.7において、RCS:RDRのプロットが下方に来るほどRDRの割合が大きなものになります。Fig.7からわかりますように、間隙が狭くなるほどRDRの割合が大きくなるのが分かります。注目すべきは間隙が0.5mmのとき、RCS:RDR=1:1の直線を越えて、1:2の直線に近づいていることです。つまり、ガス化反応RCS (式 (10)) で生成した、2倍のCOガスが全て効率よく還元反応RDRに使用されたとき、1:2になるものと思われ、

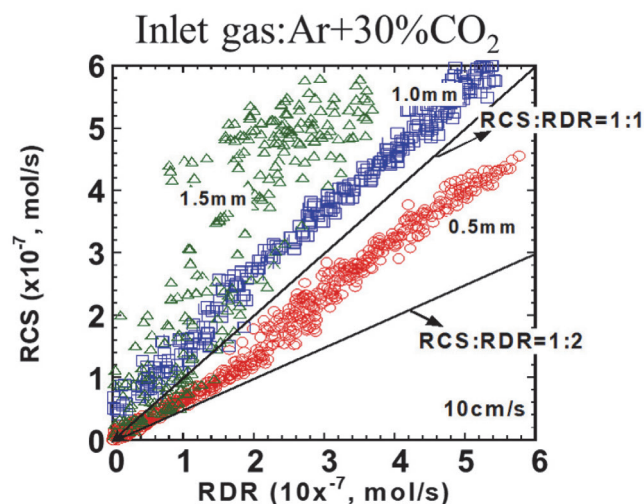


Fig.7 Plots of RDR (reduction rate) vs RCS (gasification rate) for three distances. (Online version in color.)

このような考察から、RCS:RDR=1:1をカップリング効率50%、1:2を100%すると、RDR=3×10⁻⁷mol/minあたりでは、反応効率約66%であり、反応初期 (RDR=1×10⁻⁷mol/min) では、反応効率約82%の高効率でカップリングが進行している事が分かり、この値は驚きに値するものであります。

(2) ミリング実験とカップリング反応

酸化鉄と炭材 (グラファイト) をボールミルで粉砕していくと、それぞれの材料が粉砕されて細くなるだけでなく、炭材と酸化鉄の接触状態が良くなります。接触といっても、マクロな材料と材料の接触というのは、分子レベルでいうと、ところどころ接触していても、ほとんどが離れているという状態です。これでは熱力学的に反応が進行する状態でも反応はなかなか進行しません。ミリングによって長時間粉砕すると、分子レベルでの接触状態が達成されるため、反応の進行は非常に早くなるだけでなく反応開始温度が低下することが分かりました⁶⁾。Fig.8は、ヘマタイトとグラファイトを混合してボールミルで6時間 (HG6) から100時間 (HG100) まで、時間を長くして粉砕した試料を、TGDTAによって1078℃まで昇温し30分間保持 (Ar雰囲気中) した結果です⁶⁾。

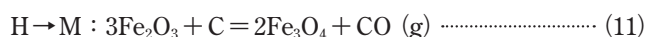


Fig.8は、式 (13) の (W→Fe) の反応が量的に多いため明確に出ておりますが、下の方にあるのがM→Wの反応 (12) で、H→Mの反応 (11) はさらに低温側にあります (横軸のスケールを変えると見えてきます⁶⁾)。Fig.8からミリング時

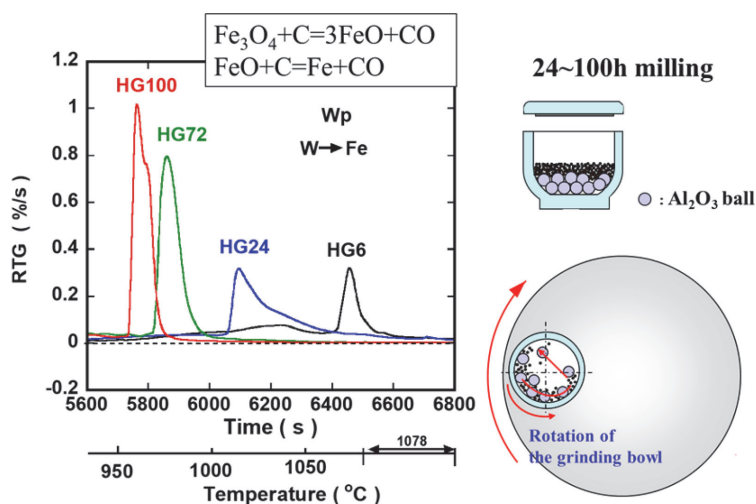


Fig.8 Temperature decreases of reaction with the increase of milling time⁶⁾. (Online version in color.)

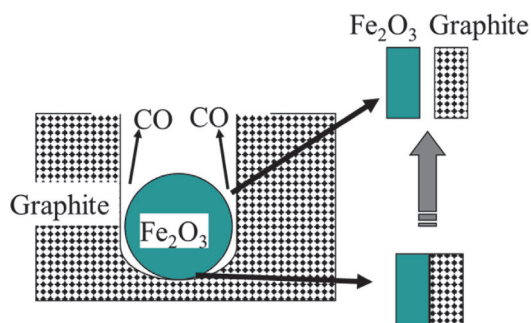


Fig.9 Illustration of nano-reactor constructed from iron ore and graphite. (Online version in color.)

間がHG6からHG100になると、反応温度は1050℃から約960℃に低下すると同時に、そのピークの幅が狭くなっていることから反応速度も速くなっていることが分かります。この状況をイメージ化したものがFig.9です。一般にこの状況は酸化鉄と炭材がナノリアクターを構成していると表現されます。反応初期では酸化鉄と炭材は接触していますが、反応が進行するに従って、接触界面は離れて行きミクロな反応機構は変化していくと考えられます。この時、上述したようにカップリング現象が生起することになり、ほとんどの場合このカップリング現象が優位になるものと思われれます。

この時の反応生成ガスを分析すると、上記反応 (11) ~ (13) で示されるように、CO ガスだけでなく、CO₂ ガスも生成しておりました。つまり、生成したCO ガスと酸化鉄の還元反応 (式 (9)) が二次的に起きていることが分かります。

分析結果から、RDR、RCSを求めて、Fig.7と同様なプロットをしたのが、Fig.10です。

興味深いことは、上述のヘマタイトとグラファイトの対向対を用いたカップリング反応のプロットと同様の傾向を示したことです。Fig.10で示されるボールミリングで得られた試料の反応速度は、非常に早く、Fig.7の10倍の速度でありましたが、ヘマタイト→マグネタイト→ウスタイト→鉄へと進む過程の反応におけるカップリング効率は80%から66%でありました。

4 まとめ

このように当初高炉内の還元反応の研究を中心に行っていたつもりでしたが、気づくとコークスのガス化反応が中心になりました。さらに還元反応とガス化反応の相互作用、カップ

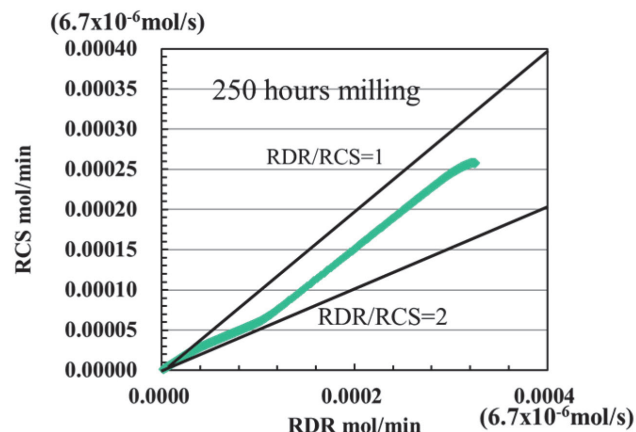


Fig.10 Plot of RDR vs RCS of sample obtained from ball milling for 250h. (Online version in color.)

リング現象の重要性を知るにしたがって、その現象が様々なところに存在することが分かってきました。このカップリング現象を上手く応用することは、製鉄の燃料比の低減につながることも興味深いことです。

水素が存在すると水性ガスシフト反応を介してさらに複雑なカップリングが存在するものと思われ、実験結果を未だ発表出来ずにいることは慚愧に堪えません。願わくは若い研究者の方々の今後の発展を期待するところでありますが、その前にガス分析による反応の定量技術が普及していない現状に憂いを感じる所でもあります。

参考文献

- 1) 柏谷悦章：ふえらむ, 27 (2022) 1, 36.
- 2) Y.Kashiwaya and K.Ishii：ISIJ Int., 59 (2019) 4, 643, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-470>.
- 3) Y.Kashiwaya and M.Watanabe：ISIJ Int., 52 (2012) 8, 1394.
- 4) Y.Kashiwaya, M.Kanbe and K.Ishii:ISIJ Int., 41 (2001), 818.
- 5) Y.Kashiwaya, M.Kanbe and K.Ishii:ISIJ Int., 46 (2006), 1610.
- 6) J.Vahdati Khaki, Y.Kashiwaya, K.Ishii and H.Suzuki：ISIJ Int., 42 (2002), 13.

(2022年5月16日受付)