九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

高炉装入物高温挙動の支配要因評価とその制御に関する研究

西村，恒久

https://doi.org/10.15017/1654838

出版情報：九州大学，2015，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

KYUSHU UNIVERSITY

高炉装入物高温挙動の支配要因評価とその制御に関する研究

西　村　恒　久

目次

第１章　序論　1

１．１　本研究の目的　1

１．１．１　研究の背景　1

１．１．２　高炉装入物高温挙動の研究の位置づけと現況　8

１．１．３　本研究の目的　20

１．２　本論文の構成　21

引用文献　23

第２章　模擬鉄鉱石の融液生成挙動の熱力学平衡計算とその場観察による評価　28

２．１　緒言　28

２．２　熱力学平衡計算による融液生成挙動の推算　30

２．２．１　熱力学平衡計算ソフト FactSage　30

２．２．２　熱力学平衡計算方法　30

２．３　高温走査型レーザー顕微鏡による模擬鉄鉱石圧粉体の融液生成挙動のその場観察　31

２．３．１　その場観察試料の作製方法　31

２．３．２　高温走査型レーザー顕微鏡の温度校正実験　35

２．３．３　その場観察試料の昇温パターン　37

２．４　結果と考察　37

２．４．１　熱力学平衡計算による融液生成挙動の推算　37

２．４．２　その場観察による融液生成挙動の連続測定　43

２．５　結言　47

引用文献　48

第３章　高炉装入物の軟化収縮及び溶融還元挙動の評価　50
３．１　緒言　50
３．２　実験装置及び実験条件　51
３．２．１　実験装置　51
３．２．２　試料と実験条件　52
３．３　実験結果と考察　53
３．３．１　各高炉原料試料の高温性状　53
３．３．２　軟化粘度による収縮挙動の評価　56
３．３．３　溶融還元挙動に及ぼす液相率の影響　63
３．４　結言　68
引用文献　70

第４章　高温性状試験における鉱石層厚が還元率と
圧力損失に及ぼす影響の評価　71
４．１　緒言　71
４．２　実験装置及び実験方法　72
４．２．１　高温性状挙動試験　72
４．２．２　高温性状試験における鉱石層内分布の
評価方法　74
４．２．３　鉱石層内還元率分布評価試験　76
４．３　実験結果と考察　77
４．３．１　鉱石層内の高温性状挙動と
圧力損失分布　77
４．３．２　鉱石層内の還元率分布　83
４．３．３　数学モデルによる鉱石層内還元率分布
挙動の支配要因と高炉内状況の推定　85
４．４　結言　93
引用文献　95

第５章　高炉装入物高温性状に及ぼす鉱石層内
　　配置制御の効果　97
５．１　緒言　97
５．２　実験装置及び実験条件　99
５．３　実験結果と考察　102
　５．３．１　鉱石層内配置と融着開始挙動　102
　５．３．２　鉱石層内配置と高温被還元性　119
５．４　結言　122
引用文献　124

第６章　結論　125

第１章　序論

１．１　本研究の目的

１．１．１　研究の背景

World Steel Associationの報告では、Fig.1-1に示すように2013年に世界の粗鋼生産量は過去最高を4年連続で更新し16億4930万tに達している。約半分の8億2199万tを占める中国をはじめとしてBRICsやMENA(中東・北アフリカ)等の経済発展の著しい地域を中心に増大している[1)]。鉄は元素添加や加工・熱処理によって種々の性質を付与できるため工業材料としての適性が非常に高く、金属の中で最も安価かつ大量に生産されている。これらは、鉄鋼が社会と経済の発展基盤としての基幹素材であることを意味している。

さらに、高炉法による銑鉄生産量も11億6840万tに達しており、これに基づいた転炉法の粗鋼生産量は全体の67%を占める。その他の粗鋼生産はほとんどが電炉法によるものであり、スクラップや電力の確保が容易な地域を中心に普及している。近年はシェールガス開発を背景に天然ガスベースの直接製鉄法をはじめとする還元鉄(DRI)の生産の増大が著しいが、還元材資源条件による立地制約や技術面の課題もあり生産量はようやく7472万tであり、還元鉄は電炉法におけるスクラップのトランプエレメント希釈という補助的用途が主となっている。今後の技術革新動向には注目する必要があるものの、今後も鉄鋼生産において高炉法が重要な基本プロセスの地位を占めると考えられる。

高炉法は、15世紀初めにドイツのアイフェル地方で当時用いられていた低シャフト炉の熱効率と生産性を改善するため大型化した木炭高炉がその起源といわれており、それまでの錬鉄や錬鋼の固体ではなく溶銑という液体を生成することで大量生産を可能としている。一方でその大量生産構造は社会や環境に及

ぼす影響も大きいことから、これまでもさまざまな問題が発生するとともにその対応に向けた技術革新が進められるという経緯を繰り返してきた。木炭多量消費による森林破壊とコークス高炉の発明はその典型的なものであると考えられる。特に近年直面している問題として、大きく２つのものがある。

まず、環境問題への対応である。

地球温暖化に象徴される環境問題が世界的に重大な問題となる中で、エネルギー消費及び二酸化炭素排出の削減が、持続可能な社会の構築と実現において重要なものになってきている。特に鉄鋼業は製造プロセスとして石炭を熱源及び還元材として多量に使用するためエネルギー消費及び二酸化炭素排出の量は莫大なものになることが避けられず、2013年の実績でも鉄鋼業は国内の最終エネルギー消費 13.98×10^{18}J のうち 13%に相当する 1.809×10^{18}J を消費し[2)]、同じく二酸化炭素排出量 13 億 1100 万ｔのうち 12%に相当する 1 億 6232 万ｔを排出している[3)]。そのため鉄鋼業は長年にわたりプロセスの省エネルギー化に取り組んできており、特にオイルショックが発生した 1971 年から 1989 年度には 20%の省エネルギー化を実現した[4)]。その後、自主行動計画として 2010 年度の鉄鋼生産工程におけるエネルギー消費量を基準年の 1990 年に対し 10%削減することを目標とし、2008～2012 年度平均として 10.7%の削減を達成している[5)]。現在もさらなる最先端技術最大限導入のエコプロセス・低炭素社会構築に向け、高機能鋼材供給のエコプロダクト・省エネ技術の移転・普及のエコソリューションの３つのエコ活動として継続している。

特に、鉄鉱石中の酸化鉄を主に石炭によって還元し溶銑を製造する工程である製銑部門は製鉄所における総二酸化炭素排出量の 60％以上を占める[6)]ことからその部門における削減が強く要請されている。特に 2007 年に安倍首相(当時)により発表された「美しい星 50(Cool Earth50)」の中において水素還元と二酸

化炭素分離回収の活用により二酸化炭素排出量を約 30%削減する技術を開発することを目的として、2030 年頃までの技術確立、2050 年頃までの実機化・普及を目指す「革新的製鉄プロセス技術開発(COURSE50)」が開始、2008～2012 年度のステップ 1 に続き、現在 2013～2017 年度のステップ 2 が推進されている[7]。

今日、日本の鉄鋼業の転炉鋼のエネルギー消費量は Fig.1-2 に示すように世界においてもっとも低く[8]、エネルギー効率の更夏改善による鉄鋼生産トンあたりの省エネルギーポテンシャルも最も低いと評価されているが、その中でもさらなる向上を目指して推進していくことが求められている。製銑部門の課題として、溶銑を 1t 製造するために必要となるコークスや微粉炭、天然ガス等の総量である還元材比の低減、特にコークス比の低減が重要な課題となり、その実現に向けた取り組みが必要となっている。

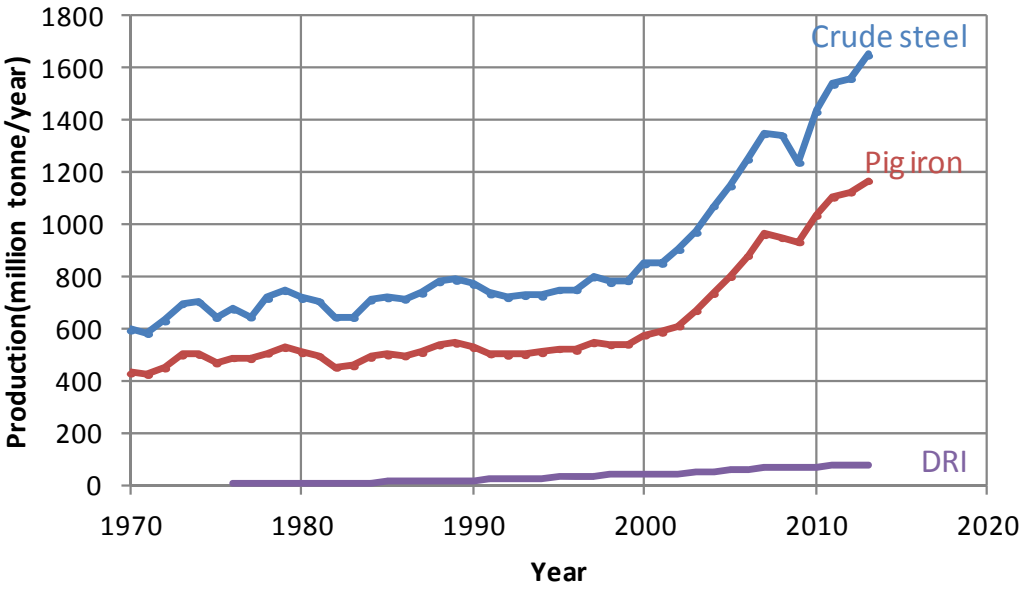


Fig. 1-1 World production of crude steel, pig iron and DRI[1].

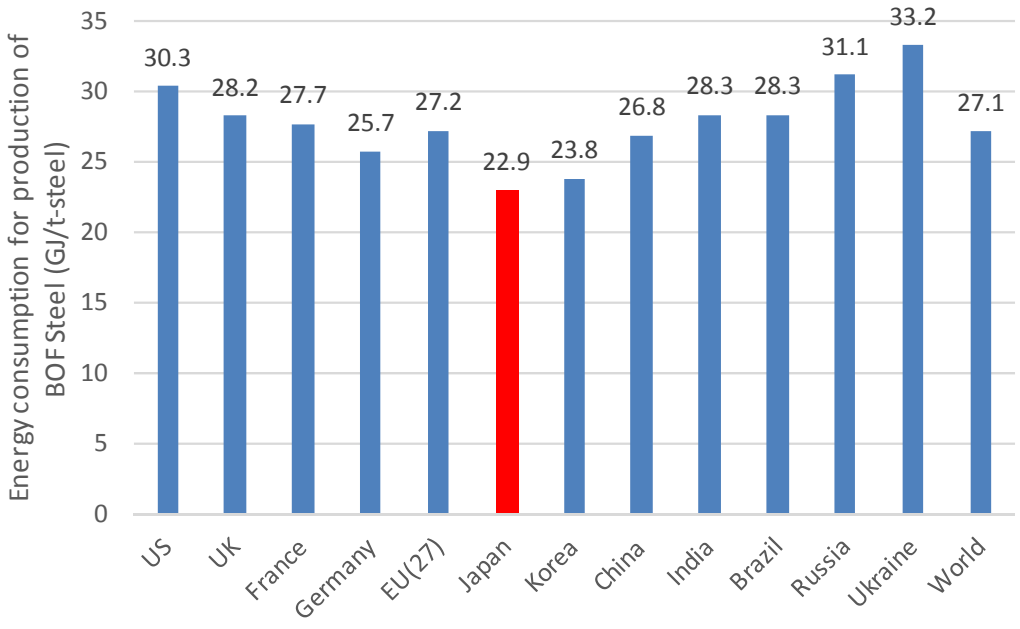


Fig. 1-2 Comparison of energy consumption for production of BOF steel[8].

二つめの課題は、資源問題への対応である。

高炉法と直接製鉄法は原料として鉄鉱石を消費することから、これらのプロセスによる鉄鋼生産の増大は鉄鉱石の消費も増大させる。特に、中国の鉄鋼生産に伴う鉄鉱石需要の急増は鉄鉱石市場にも影響をもたらすとともに、その需要を満たすための増産が進められている。

鉄は地殻の約 5%程度を占め、酸素・ケイ素・アルミニウムに次いで４番目に多い元素といわれ[9]、従来から資源としても枯渇の懸念はないとされてきた[10),11)]。U.S. Geological Survey の報告でも鉄の潜在埋蔵量(Resources)は鉄分換算で 2300 億 t を超え、鉄鉱石として 8000 億 t 以上と推測されている[12)]。しかし、資源として利用するためには採掘と生産が経済的に成立しなければならない。このような資源として評価できる埋蔵鉱量(Reserves)は、鉄分換算で 870 億 t，粗鉱として 1900 億 t に減少する[12)]。2013 年の鉄鉱石生産量は 31 億 1000 万 t[12)]であることから鉄鉱石の可採年数は 60 年程度、Fig.1-1 の銑鉄及び還元鉄の生産量を鉄分換算した値を基準にしても 70 年強となる。可採年数は市場動向によって変動する生産量に影響されるとともに、埋蔵鉱量が①探索による発見、②技術革新による採掘コスト低下、③価格上昇による経済性の回復等によって増大しうるため取り扱いには留意すべき指標であるものの、これは鉄鉱石資源の将来について楽観できないことを示している。特に鉄鉱石品位の劣質化が不可避であることを示唆しており、実際にそのような動きは既にあらわれてきている。現在開発が進められている鉄鉱床は一般に、SiO_2 や Al_2O_3 等の脈石成分や燐、結晶水が増大し鉄分が低品位のものが主体となることが避けられなくなっており、すでにオーストラリアではそのような種類のピソライト系褐鉄鉱やマラマンバ鉱石等の低品位鉱石の出荷が始まっている[11)]。さらに高品位鉱山の延命もねらい、中程度の品位鉱石とブレンドしての出荷も行われている[11)]。また、グリ

ーンフィールドでの新規鉄鉱床の開発は、鉱山の開発とともに輸送や出荷のための鉄道や港湾等のインフラ整備が不可欠となり長期間かつ膨大なコストを要することから市場や景気の動向に左右されてプロジェクトの推進が困難な状況にあり、ブラジルではインフラ整備コストを抑制するため高品位鉱の枯渇やそれに伴う経済性の低下によって閉山していた鉄鉱山を再稼働することも行われている[13]。Fig.1-3に日本で主に使用されている鉄鉱石としてSinter feed(後述)の入荷品位の推移の一例[14]を示すが、鉄分の低下とともにAl_2O_3及びSiO_2が増大する傾向が見られる。このような鉄鉱石の品質低下は、高炉操業への悪影響をもたらすことが推測される。

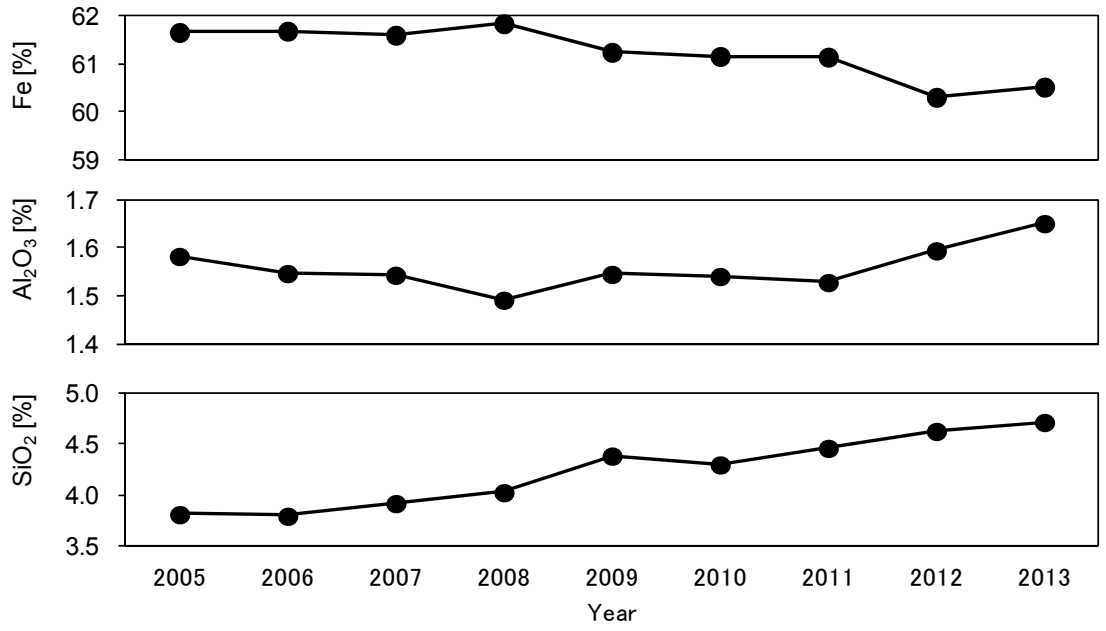


Fig.1-3 Trend of degradation of grade of iron ore[14].

一方、鉱石品位低下への対応として、低品位の鉄鉱床から生産された鉄鉱石を百～数十μmまで粉砕して選鉱することにより脈石を除去し、鉄分を向上させることも広く行われている。これらの選鉱を経た微粉鉱石はPellet feedやConcentrateと呼ばれる。この原料としては低品位鉱山のみならず、かつて高

品位鉱石の選鉱の際に廃棄されたテーリング（尾鉱）と呼ばれる微粉鉱石なども使用されている。このことから、この出荷される鉄鉱石の微粉化とその比率の増大も不可避となっている。これらの微粉鉱石は主に 9～16mm 程度に造粒し焼成したペレットに加工されて高炉原料として使用され、特に北米ではその傾向が強い。一方、日本の鉄鋼業の製銑部門では、粉鉱石を燃料となる粉コークスや石灰石粉と混合して焼成し 5-50mm 程度に破砕した焼結鉱の活用とその品質改善によって高炉操業の改善にも大きな効果をあげてきた[15]が、その原料として Pellet feed よりも粗粒である数 mm～数百 μm の Sinter feed と呼ばれる粉鉱石を焼結プロセスで使用してきた。この焼結プロセスにおいて微粉鉱石の増大は原料層の通気性の悪化をはじめとして生産性や成品焼結鉱品質の低下をもたらすことで大きな問題となる。その対策として焼結鉱製造技術において微粉鉱石の造粒による擬似粒子化を強化することを狙った HPS プロセス[16]や微粒子分散造粒法[17),18)]、原料層の通気性を改善することを狙った MEBIOS 法[19)]などが開発、実機化され、大きな効果を上げてきた。今後も鉄鉱石の劣質化に対応した焼結鉱製造技術の研究開発が重要になると考えられる。

その一方で高炉部門においてもこれまでのような高品質の焼結鉱に依存した操業はもはや困難になると考えられ、劣質鉄鉱石原料に由来した原料を使用する条件でも高炉を安定して操業することが求められている。そのために、高炉炉内での原料の挙動が高炉操業に及ぼす影響や、および原料の挙動に及ぼす性状の関係の解明とその適切な制御に関する知見と技術が不可欠になってきている。

ここまでをまとめると、環境問題と資源問題に対応し、エネルギー消費と二酸化炭素排出の削減としての還元材比低減を低品位鉱石に由来した原料の元で達成するための、高炉及び装入物の挙動解明と制御技術の確立が必要であると考えられる。

１．１．２ 高炉装入物高温挙動の研究の位置づけと現況

前節では鉄鋼業、特に高炉法を取り巻く環境と原料動向及びそれに基づく課題についてまとめた。本節では高炉炉内現象の解明と高炉装入物高温挙動の研究のこれまでの経緯と現況について述べる。

Fig.1-3 に一般的な高炉炉内状況の模式図を示す。高炉は中腹部が膨らんだ円筒型の竪型炉で、炉頂から下方に順に、炉径が一定の炉口(throat)、下方に炉径が拡大するシャフト(shaft)、炉径が最大で一定の炉腹(belly)、下方に炉径が縮小する朝顔(bosh)、さらに下方で炉径が一定の炉床(hearth)からなる。炉内に炉頂から原料として、鉄鉱石を造滓剤の石灰石などと混合して焼成した塊成鉱である焼結鉱やペレット、そして塊鉱石などの鉄分を多く含む主原料（以下で特に区別しない場合には、鉱石と記す）及び造滓剤等の副原料と、還元材であるコークスを層状に交互に装入する。また炉床部の周方向に 1m 強程度の間隔で設置された羽口と呼ばれる送風口から、酸素と湿分を調整した高温空気を補助還元材の微粉炭および工場によっては天然ガスなどと共に吹き込む。そして出銑口から溶銑とスラグを排出するとともに、炉頂から高炉ガスを排出する、非常に単純な向流移動層反応装置である。近年では大型化が進み、2015 年現在世界最大の POSCO 光陽 1 高炉は内容積(IV)6000m^3に達する。世界第 3 位、国内最大の新日鐵住金 大分 2 高炉は内容積(IV)5775m^3、炉腹径 17.2m、炉床径 15．6m、炉口から炉床まで約 38m、炉頂でガスの圧力制御や放散などに用いられるブリーダーを含む全高では 100m を越え、羽口 42 本、出銑口 5 箇所であり、2004 年 5 月 15 日の火入れから 2013 年末までの 3518 日で累計 4429 万 5386t の溶銑を生産している[20)]。

羽口から吹き込まれる高温空気は熱風炉で 1200℃程度に予熱されたものであり、羽口前のレースウェイ(Raceway)と呼ばれ

る領域でコークスや微粉炭を燃焼し、一酸化炭素と水素及び窒素からなる2000℃を越える還元ガスを生成する。還元ガスは上昇しながら装入物の鉱石やコークスとの熱交換や、鉱石中酸化鉄の還元をはじめとする各種反応を進行させ、最終的には炉頂から 100℃強で排出される。一般に炉内は加圧されており、炉頂で0.3MPa程度、羽口では0.5MPa弱程度となっている。また常温で装入された鉱石は温度が上昇しながら降下し、酸化鉄はヘマタイトFe_2O_3からマグネタイトFe_3O_4, ウスタイトFeOそして金属鉄Feと還元反応を順次進行させ、コークス中の炭素を吸収して融点が低下することで溶融・滴下し、溶銑となる。また鉱石中の脈石や造滓剤とコークスや微粉炭の灰分も溶融して溶銑と分離しスラグとなる。そして溶銑やスラグは出銑口から1500℃程度で高温融体として排出される。これら高炉炉内で生じる熱交換や反応・相変化・分離などの諸現象が明確に分離することなく相互に影響を及ぼしながら複雑に進行するにもかかわらず、プロセスとして制御するための手段が、①装入物の品質、②炉頂の装入条件、③羽口の送風条件、④出銑口の排出条件のせいぜい４つしか存在しないということが高炉法の特徴である。

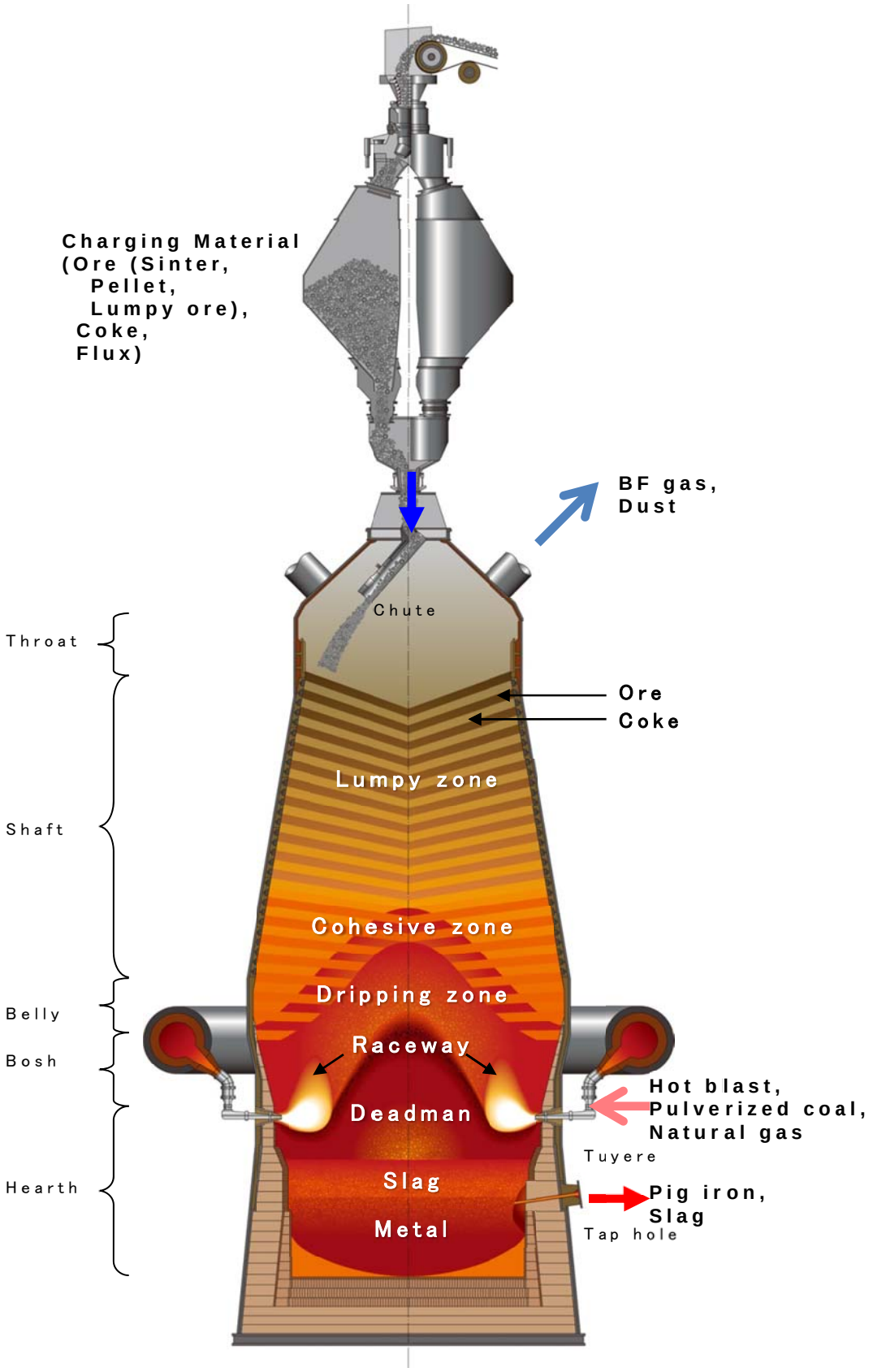


Fig.1-3 Schematic drawing of blast furnace.

さらに、実際の炉内の状況はさらに複雑なものであることが知られている。その中でももっとも重要な影響を及ぼすと認識されているものが、cohesive zone あるいは softening and melting zone と呼ばれる融着帯の存在である。還元した鉱石は、1200℃程度で相互に融着を開始して 1400℃程度で滴下するまで、融着帯と呼ばれる半溶融の領域をなす。この領域は高い通気抵抗を示すため、下方から上昇してきた還元ガスはコークススリットと呼ばれる融着帯の隙間を通過することで分配される。このため、融着帯はシャフト部径方向の鉱石の熱交換や還元挙動、ひいては高炉操業に大きな影響を及ぼす。上述の理由から、融着帯の制御が今日の高炉操業管理において重要な課題の一つと見なされている。

融着帯の発見とその影響の解明は、1968 年の新日本製鐵東田 5 高炉から 1980 年の神戸製鋼所加古川 1 高炉までの 12 基（部分的な炉底やレンガの調査は除く）の高炉解体調査に始まるもので、高炉の歴史に比較するとかなり新しい概念である。高炉の解体調査はアメリカの試験高炉や旧ソ連でもそれまでに実施されていた[21),22)]が、鉱石が溶融あるいは軟化している領域という認識にとどまっていた。また東田 5 高炉の解体でも、当初は Fig.1-4(a)に示すように融着帯としてはまだ認識されておらず溶解直前の軟化し岩盤状になった原料層という程度の認識であった[23)]が、続く 1970 年の新日本製鐵広畑 1 高炉の解体において Fig.1-5(a)に示すように明瞭な逆 V 型の融着帯が確認されたことでその意味づけが明確となり、東田 5 高炉の炉内状況も Fig.1-4(b) に示すように融着帯の存在に基づいて再検討された。さらに 1971 年の新日本製鐵洞岡 4 高炉の W 型の融着帯(Fig.1-5(b))と日本鋼管川崎 4 高炉の V 型の融着帯(Fig.1-5(c))という、最初期の解体高炉が異なる典型的な形状の融着帯であったことが、融着帯形状と操業状況とを相互に関連づけて考察する契機になった[24)-26)]。

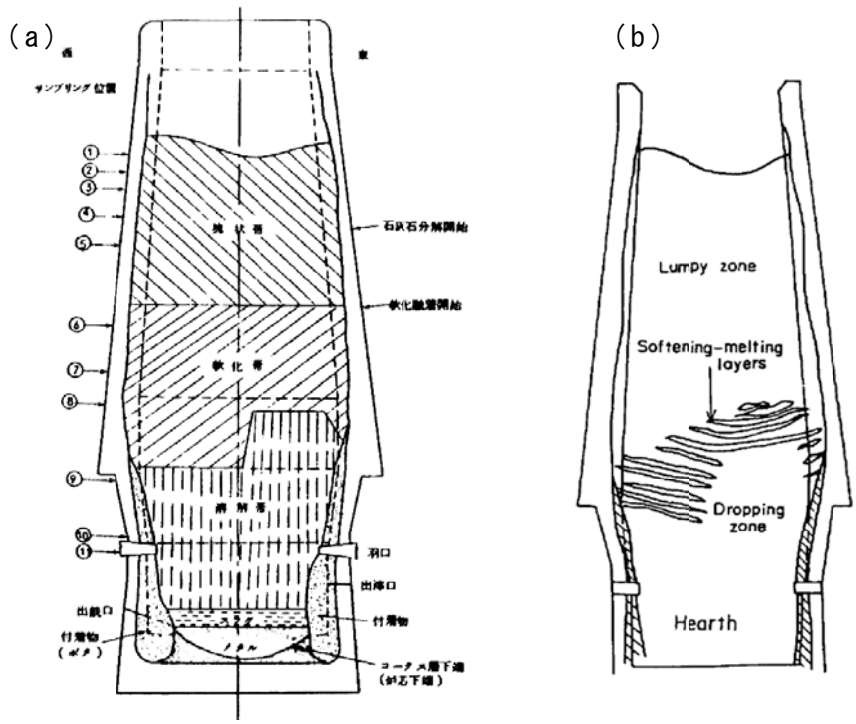


Fig.1-4 Primitive recognition of inner condition of blast furnace at Higashida-5BF[23),24)].

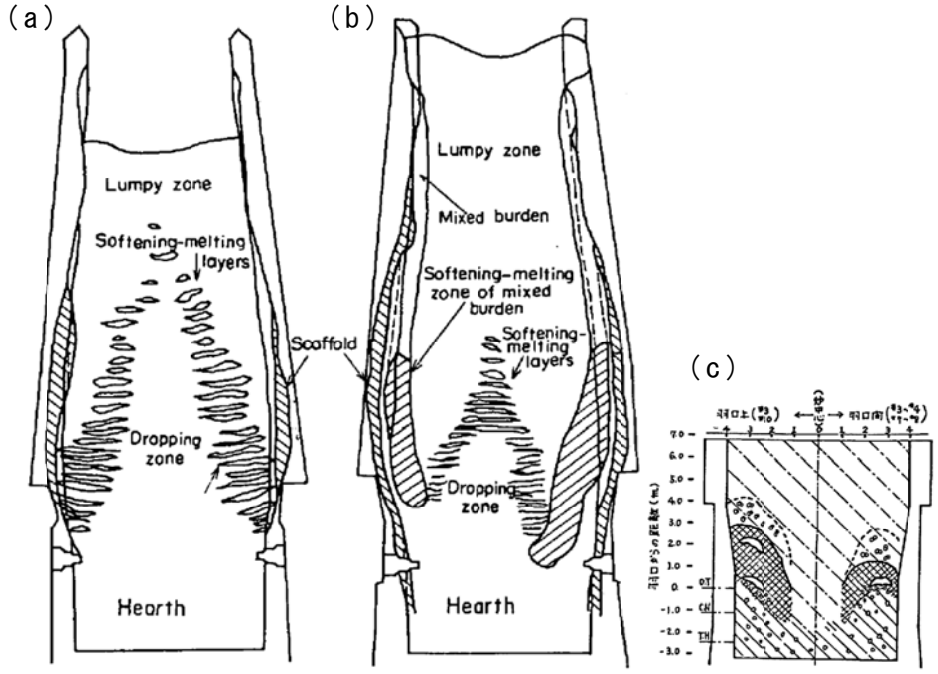


Fig.1-5 Various shapes of cohesive zone;
(a)Hirohata-1BF(reverse-V shape)[24)], (b)Kukioka-4BF(W shape)[25)], (c)Kawasaki-4BF(V shape)[26)].

高炉解体調査は多くの有用な知見をもたらしたが、莫大な時間と費用が必要となることなどもあり、その後はほとんど試みられていない。また、最後の調査が1980年であることから、日本国内では1981年に導入が始まり現在の高炉操業において必須となっている、羽口からの微粉炭吹込技術が考慮されていないことも留意する必要がある。

実炉解体調査と比して、試験高炉では解体調査が一般的に試みられている[27),28)]。炉内規模の制約があるため融着帯挙動の詳細な評価は難しいものの、炉内の変化に対応した装入物の高温挙動推移を確認することが可能であり、多くの知見が得られている。現在、前述のCOURSE50プロジェクトに関連して試験高炉が千葉県君津市に建設中[20)]で2015年12月の稼働開始が計画されており、これから得られる知見が期待される。

また、実高炉での融着帯形状の測定については、ゾンデと呼ばれる炉内に挿入する検出端を駆使した試みが多くなされており、Sasaharaらは垂直水平ゾンデと炉壁温度分布から融着帯の形状を評価する手法を報告している[29)]。さらに、融着帯を直接観察しようという試みとしてはWaguriらの炉腹ゾンデがあり、融着帯位置及び温度分布の測定や、原料サンプリングが実施されている[30)]。

これらの、実際の高炉炉内の融着帯の直接評価は多くの知見が得られるものの、高頻度の実施が困難であり知見の一般化や特定の高炉操業条件の評価には向かないという問題がある。さらに高炉炉内の1200℃から1400℃、0.3MPa程度という高温高圧条件下において半溶融領域を対象とするという技術的な困難さがある。解体調査では注水あるいは窒素により冷却されるが、その影響は無視できない。窒素冷却では出銑口レベルの炉芯と呼ばれるコークス層が100℃程度まで冷却するのに2ヶ月程度を要しており[31)]、徐冷による影響が無視できない。注水冷却で

は 40 時間程度[24]であったものの炭素や還元で生成した金属鉄の炉内容物と水の 1000℃以上の高温での反応の進行を考慮しなければならない。そのため、解体調査などで得られた総括的な知見を個々の装入物の挙動評価や品質改善に適用するための性状測定を目的とした試験法の確立を狙い、多くの取り組みが進められてきた。

高炉装入物には適切な強度や反応性が要求されることから、その評価試験法についても JIS や ISO などで多く規定されている。しかしそれらは指標としての簡便性から一定の温度や雰囲気条件で行われるものがほとんどである。そのため、比較のための指標としては有用であるものの、高炉炉内における挙動の再現を意図したものにはなっていない。

装入物を高炉炉内に近づけた条件で挙動を評価する試みとしては、シャフト部における通気性の支配要因として 1000℃程度までの鉱石の粉化挙動を対象としたものが古くから実施されてきた。炉内における衝撃を回転で模擬したものとして Linder 試験法[32]がよく知られており、日本国内では廃れてしまったものの海外ではまだ多く利用されている。国内では Ishimitsu らの試験[33]があり、横型の炉によるガス組成 $CO:N_2$=30:70、荷重 3.18kg/cm^{2}一定下の 200℃/h で最高到達温度 1000℃までの昇温還元試験で、還元率や収縮率に及ぼすガス流速や試料として用いた塊鉱石の銘柄差の比較を試みている。

その後、高炉解体による融着帯の発見を背景に、その挙動を解明しようという試みが数多く進められた。Ono らは、荷重下での 1600℃までの昇温還元で鉱石の軟化から滴下までの収縮挙動とともに融着した鉱石層の通気性の評価を試みている[34]。しかし当時の設備では高温下での測定が困難であったことから、圧力損失は実験中に急冷した試料について常温で測定している。このような制約がありながらも、融着に伴う通気抵抗の変化を収縮率で評価することを試みるとともに、試料として用いたペ

レット及び焼結鉱の塩基度の増大による滴下温度の上昇や、融着開始にいたるまでの還元促進が収縮の抑制と滴下温度の上昇などの高温性状挙動に影響を及ぼす等、重要な知見を見いだしている。

Shimomura らは、高炉内条件を再現した荷重と昇温条件での還元試験において、融着帯の上面から下面までに対応する1500℃までの収縮と圧力損失を評価し、鉱石の高温性状を評価している[35),36)]。その知見として、圧力損失と還元挙動の重要性を指摘し、特に1000℃までの低温部での還元速度が重要であることを見いだしている。さらに圧力損失パターンの重要性からそれを定量的に評価する指標として、圧力損失を時間で積分した”S 値”を提案し、圧力損失上昇開始温度や最大圧力損失温度との関係を指摘している。

Yamaoka らは、還元試験条件として荷重、ガス流量、試料粒度、充填層高の影響と適正組み合わせについて検討を行い、適正な試験条件と高温性状の評価基準として軟化開始(近似として圧力損失が 100mmH_2O に到達)温度及び滴下温度、軟化開始温度と滴下温度の差、軟化開始から滴下までの通気抵抗指数の積分値及び温度平均値、1000～1200℃の到達還元率を用いることを提示している[37)]。

Mochizuki らは試験鍋で製造した焼結鉱や実機の焼結鉱計 45 種について高温性状試験を実施し、圧力損失を温度で積分した高温通気抵抗指数“KS”で整理し、その実際の高炉操業における炉下部通気抵抗やスリップと呼ばれる荷下がりの変動の回数、溶銑中[Si]等との関係を指摘する(Fig.1-6)とともに、JIS 被還元性 RI、還元粉化指数 RDI、常温強度 TI、脈石量 Vg、平衡脈石融点 Tmg による KS の近似式を提示している[38)]。また Sunahara らは Mochizuki らと同一の試験装置を使用して鉱石と同時に装入されるコークスのブドアール反応によるガス化反応性がガス組成及びヒートパターンへ及ぼす影響を考慮した実験条件で高

温性状挙動を評価し、還元反応速度の上昇によって KS が改善することを示している[39]。

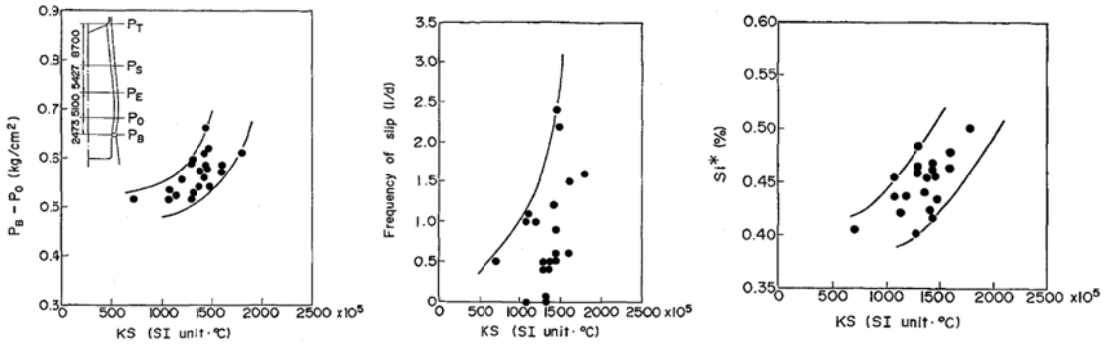


Fig.1-6 Effect of KS on operational condition of blast furnace: (a) pressure drop in lower part (b) frequency of slip(c) [Si] in hot metal[38].

Hosotani らは鉱石層の圧力損失が急上昇する付近から断熱制御による昇温を実施することで溶融還元による吸熱を考慮する手法とともに、高温性状の評価指標として、最大圧力損失値、圧力損失が 200×9.8Pa 以上となる温度幅、滴下温度、実験終了時圧力損失値、メタル滴下収率の 5 つを提示し、望ましい焼結鉱性状について提案している[40]。Higuchi らは Hosotani らと同一の試験装置を使用して融着開始（圧力損失が 200×9.8Pa に到達）温度と滴下開始温度、1000℃及び 1200℃到達還元率を評価指標として、Fe や Al_2O_3,MgO の成分と鉱物組織及び気孔率の及ぼす影響について整理するとともにその最適化による高温性状の改善を試みている[41]。

Shigaki らはペレットの高温性状に関して、特に高温での還元停滞と滴下挙動の評価を狙った検討をおこない、中心部のウスタイト核から滲出した液相が微細気孔を閉塞することで還元が停滞する事実を明らかにするとともに、化学成分の調整として特にペレットの塩基度を増大させ固相線温度を上昇させることで抑制できることを見いだしている。また、滴下挙動は金属

鉄と固体炭素の接触による浸炭によって支配されるが、固体スラグの存在によって阻害されるためその融点の影響が大きいことを指摘している[42)]。

Takeuchi らは数学モデルから算出した温度とガス組成の条件を用いて焼結鉱性状と H_2 ガスが焼結鉱の高温性状に及ぼす影響の解明を狙い、圧力損失挙動に関して、特に最大圧力損失と溶融開始温度及び滴下終了温度を指標として評価を行うとともに、溶融開始温度と滴下終了温度について H_2 濃度及び被還元性 RI、スラグ（焼結鉱中 SiO_2+ CaO+ Al_2O_3+ MgO）の量とその1500℃における粘度により整理を行っている[43)]。

海外でも同様の試みは多く進められており、Clixby は滴下性評価を重視した ASAM(Advanced Softening and Melting)法を開発するとともに、圧力損失上昇開始温度、最大圧力損失温度、収縮完了温度、直接還元開始温度、間接還元率、滴下残留率を指標とした評価を実施し、焼結鉱は滴下残留率に劣るものの塩基度の低い酸性ペレットとの混合で改善することを指摘している[44)]。また Ritz らは溶融還元挙動の評価をねらった REAS 法と呼ばれる手法を開発している。これは 900℃で一定の時間あるいは還元率まで予備還元後に昇温し、圧力損失の上昇とともに雰囲気を CO+CO_2+N_2 の還元ガスから N_2 に切り替えるという独特の方法である。指標としては、収縮率が 50%となる軟化開始温度、最大圧力損失温度、吸熱反応が開始する初期スラグ溶融温度、滴下温度、鉄溶融温度、金属鉄及びスラグの滴下率、還元率 40%における還元速度等を採用している。各種ペレットや焼結鉱と塊鉱石、及びその混合物について評価し、還元挙動について個々の成分の影響が大きいとしている[45)]。また、Loo らはこれらの高温還元手法の中で唯一、還元ガスを上から下に流通させる手法で、塊鉱石及び焼結鉱の単味及び混合物について評価を行い、塊鉱石の挙動ではファイヤライト(Fe_2SiO_4)系融液生成の影響が大きいとともに、焼結鉱に対する塊鉱石の混合率が

20%程度までは、高温性状挙動は焼結鉱単味と変わらないと報告している[46]。

このように高温性状試験についてはこれまで非常に多くの報告がなされているとともに、装入物高温性状改善による高炉操業の改善についても数多くの成果が出ているものの、これらの試験装置およびその特性と試験条件が研究者によって大きく異なることから、それらの結果は定性的であるため相互に比較することは困難となっており、定量的な認識の一致には至っていない。Ritzらは上述の報告でISOの実施した各国25カ所の高温性状試験の比較を引用し、高温試験の標準化は少なくとも現時点では適当ではないと結論づけている。

高温性状挙動の予測を狙ったモデル化は収縮挙動を対象としたものが多く試みられてきた。収縮速度が荷重に比例するとして、その係数である軟化粘度による評価が多くなされており、Nakamuraらを中心として塊鉱石や各種ペレット、焼結鉱の軟化粘度とその予備還元や温度依存性が調査されている[47]。またIwanagaは焼結鉱とその予備還元試料を対象とした軟化粘度の測定を行い、軟化粘度をヘマタイト、マグネタイト、ウスタイト、金属鉄、カルシウムフェライト、スラグの6つの構成する鉱物の比率によって説明することを試みている[48]。荷重(応力)が関与する挙動にもかかわらず構成する鉱物の体積比ではなく重量比に基づいているなどの疑問点もあるが、軟化性状改善までを狙った試みは特筆すべきと思われる。

Sugiyamaらは融着帯通気抵抗について収縮率の影響を考慮した独自のオリフィスモデルを導出している。さらに収縮率について装入物を焼結鉱の他に酸性ペレットと塩基度が1程度の自溶性ペレットに大きく分類し、温度と還元率から推定する手法を提示している[49]。非常に大胆な仮定をおいた手法であるが、圧力損失や軟化収縮という複雑な挙動を簡易的にでも評価しようとした興味深い試みと思われる。今後は、高温性状試験の装

置特性や条件の影響を考慮したうえで、高温性状挙動を推定するための技術が必要になると考えられる。

マクロな挙動として、融着帯の生成と形状の評価を狙ったモデル試験としては、Irita らの検討がある。実際の室蘭４高炉の 1/6 縮尺の 38° 扇型模型を用いて、炉下部の羽口から加熱空気を吹き込み、実際の高炉を模擬したベルとムーバブルアーマーの装入装置によって炉頂からコークス及び鉱石を模擬するステアリン酸系ワックスを装入し、その軟化・融着・溶融挙動を評価したもので、装入物分布や熱流比、ステアリン酸系ワックスの溶融特性等の変化が融着帯形状に及ぼす影響を評価している。特に Fig.1-7 に示すように、装入物の高温性状である融着時の最大圧力損失が Ore A から Ore B, Ore C, Ore D の順に低下するにともない、融着帯が薄層化し全体の通気性も改善することを指摘している[50]。

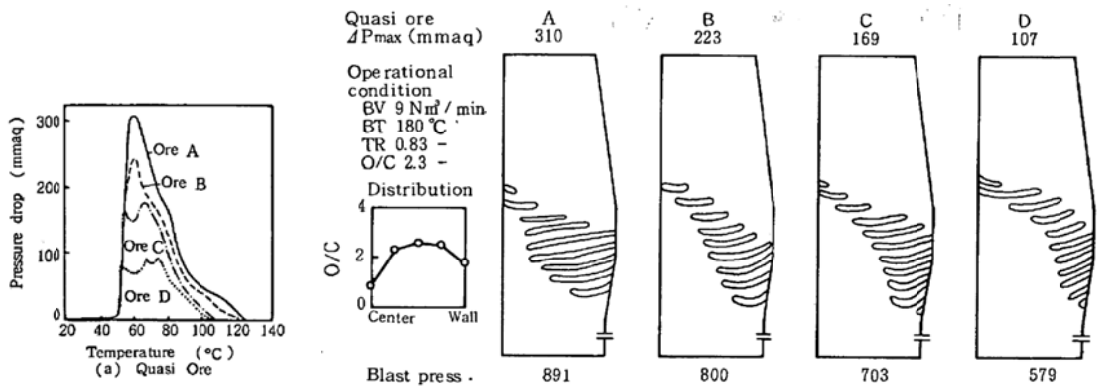


Fig.1-7 High temperature property of quasi ore and its effect on the formation of the cohesive zone[50].

また Shimizu らも類似の試験装置での試験によって、高炉内の中心部及び周辺部に装入される鉱石とコークスの重量比率によって融着帯形状と炉内圧力分布を制御できることを示している[51]。Ichida らも装入物の降下速度分布が炉内温度分布と融着帯形状に与える影響を評価している[52]。

このようなオフライン試験は炉内における鉱石の挙動を適切

に模擬しているかの検証が困難なことから小規模なものにとどまっているが、このときの清水らの知見が後にコークス中心装入による軟化融着帯形状の安定化技術[53]へ展開していることから、今後の潜在的な可能性は大きいと期待される。

鉱石の高温性状を改善することにより高炉操業を改善しようという試みは、日本においては主として焼結鉱の高温性状改善として継続的に進められて来ており、多くの成果が出ている。これは同時に装入物にしめる焼結鉱の比率を向上させる傾向にもつながっており、そのため複数の種類の鉱石を積極的に組み合わせて装入するという試みはほとんどない。これは既に述べたように、様々な銘柄の鉱石を使用しつつ均質化した状態で製造される焼結鉱の活用と品質改善によって高炉操業の改善を達成してきたという経験によるものと推測される。一方で海外では前述の Clixby, Ritz ら,及び Loo らの報告が鉱石の混合物の高温性状を取り扱っているように複数の混合物を使用した操業は珍しくなく、逆に積極的に品質の異なる焼結鉱とペレットを製造及び購入し、混合して使用している例もある[54),55)]。ただし鉱石の混合条件については明確ではなく、偏析を避けて一様に混合しているものと推測される。

このような装入する鉱石の品質の改善によらず、鉱石生来の特性に対応した装入物分布を適正化することによる高炉操業の制御と改善技術が今後必要になると考えられる。

１．１．３ 本研究の目的

ここまでで概観した通り、環境問題と資源問題についての鉄鋼業への要請に対応し、低品位鉱石のもとで高炉操業における還元材比低減を実現することが課題となっている。そのためには高炉操業に及ぼす装入物の影響として特に融着帯における鉱石の高温挙動の解明と、それに基づいた挙動の制御技術の確立が必要である。そこで本研究では、高炉装入物性状を考慮した

鉱石層の高温挙動として、軟化、収縮、融着とその支配要因を基礎実験により解明すると共に、高炉操業改善に向けた鉱石層の高温挙動の制御手段について検討し、提示することを目的とした。

１．２　本論文の構成

以下に、本論文の構成を示す。

第１章　序論

本研究の背景及び位置づけと現況、目的について述べた。

第２章　模擬鉄鉱石の融液生成挙動の熱力学平衡計算とその場観察による評価

高炉装入物の高温性状挙動における支配要因の評価として、熱力学平衡計算により鉄鉱石の融液成分を模擬した $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 4 元系スラグ域の融液生成挙動に及ぼす温度、塩基度などの影響を推算した。また、高温走査型レーザー顕微鏡を用いて融液生成挙動のその場観察を行い、熱力学平衡計算結果との比較・評価を行うことで、装入物高温挙動検討への熱力学平衡計算の可能性を検証した。

第３章　高炉装入物の軟化収縮及び溶融還元挙動の評価

高炉装入物の軟化収縮及び溶融還元の支配要因の評価を狙って各種高炉原料の高温性状試験を行うとともに、軟化粘度に及ぼす液相率と充填層内の空隙及び鉱石粒子内の気孔の影響を考慮することによって収縮挙動の評価を行ない、装入物の液相率および液相生成挙動の還元率依存性が溶融還元挙動に及ぼす影響について検討を行った。

第４章　高温性状試験における鉱石層厚が還元率と圧力損失に

及ぼす影響の評価

鉱石層内の圧力損失及び還元率分布について、高温性状試験における鉱石層内の圧力損失分布を評価するとともに、鉱石層内の還元率分布を実験及び数学モデルによって評価し、鉱石層内の圧力損失と還元率分布の挙動の解明とその支配要因について検討を行った。

第５章　高炉装入物高温性状に及ぼす鉱石層内配置制御の効果

前章までで得られた知見に基づいた高温性状制御技術について、高炉における低品位装入物の有効活用技術として、鉱石層内高さ方向におけるペレットの配置による高温性状改善について、実験による評価と効果の検証をおこなうと共に、その支配要因とその影響について検討を行った。

第６章　結論

本研究全体の総括を行った。

引用文献：

1) Steel Statistical Yearbook 2014, World Steel Association, worldsteel Committee on Economic Studies, Brussels, (2014).

2) 総合エネルギー統計（エネルギーバランス表）2013 年度詳細表，経済産業省資源エネルギー庁，http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/xls/stte_2013b.xlsx (accessed 2015/11/12)

3)日本国温室効果ガスインベントリ報告書，環境省地球環境局総務課低炭素社会推進室監修，国立環境研究所，茨城、(2015), 2-4.

4) 鉄鋼業における地球温暖化対策の取組，日本鉄鋼連盟，http://www.jisf.or.jp/business/ondanka/kouken/keikaku/documents/WG.pdf (accessed 2015/11/12)

5)鉄鋼年鑑 平成 26 年度版，鉄鋼新聞社編，鉄鋼新聞社，東京，(2014), 105.

6) T. Ariyama, R. Murai and M. Sato: ISIJ Int., **45**(2005), 1371.

7) COURSE50 の概要，日本鉄鋼連盟，http://www.jisf.or.jp/course50/outline/ (accessed 2015/11/12)

8) 2010 年時点のエネルギー原単位の推計(鉄鋼部門-転炉鋼)，地球環境産業技術研究機構(RITE)，https://www.rite.or.jp/Japanese/labo/sysken/about-global-warming/download-data/Comparison_EnergyEfficiency2010steel.pdf (accessed 2015/11/12)

9) J. E. Andrews, P. Brimblecombe, T. D. Jickells and P. S. Liss 著，渡辺正訳：地球環境化学入門，シュプリンガー・フェアラーク，東京，(1997), 8.

10) B. J. Skinner 著，日下部実訳：地球資源化学入門 第 2 版，共立出版，東京，(1982), 65.

11) K. Nagano: Tetsu-to-Hagané, **90**(2004), 51.
12) Mineral Commodity Summaries 2015, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Virginia, (2015), 84.
13) 菱田元：金属資源レポート, **40**(2011),825.
14) 山口泰英: 第 105 回製銑部会報告資料, 日本鉄鋼協会, 東京, (2015).
15) 稲角忠弘: 焼結鉱, 日本鉄鋼協会, 東京, (2000).
16) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: Tetsu-to-Hagané, **73**(1987), 1504.
17) T. Okada, J. Okazaki, M. Nakano, K. Kono and S. Miura: Tetsu-to-Hagané, **92**(2006), 735.
18) S. Kawachi and S. Kasama: Tetsu-to-Hagané, **94**(2008), 475.
19) C. Kamijo, M. Matsumura and T. Kawaguchi: ISIJ Int., **45**(2005), 544.
20) 鉄鋼年鑑 平成 26 年度版, 鉄鋼新聞社編, 鉄鋼新聞社, 東京, (2014), 88.
21) J. J. Bosley, Norwood B. Melcher and M. M. Harris: Journal of Metals, **11**(1959),610.
22) V. N. Murav'ev, N. I. Efanova, I. D. Balon, I. Z. Buklan and N. M. Mishchenko: Stal in English, **12**(1970), 591.
23) 山口一良: 高炉を支えた操業技術と原燃料, 東北大学出版会, 宮城, (2001), 34.
24) K. Kanbara, T. Hagiwara, A. Shigemi, S. Kondo, Y. Kanayama, K. Wakabayashi and N. Hiramoto: Tetsu-to-Hagané, **62**(1976),535.
25) M. Sasaki, K. Ono, A. Suzuki, Y. Okuno, K. Toshizawa and T. Nakamura: Tetsu-to-Hagané, **62**(1976), 559.
26) S. Kajikawa, N. Sumida, H. Yoshikoshi, T. Fukushima, T. Kamoshida and T. Fukuyama: Tetsu-to-Hagané, **61**(1973), A81.

27) T. Natsui, K. Nakano, Y. Matsukura, K. Sunahara, Y. Ujisawa and T.Inaba: Tetsu-to-Hagané, **99**(2013), 267.
28) Jan van der Stel, D. Sert, A. Hirsch, N. Eklund and L. Sundqvist Ökvist: Scanmet IV, Sweden, (2012), 1-51.
29) S. Sasahara, A. Yamaguchi, M. Shimizu, T. Sugiyama, S.Inaba, R. Ono and S. Hachiya: Tetsu-to-Hagané, **72**(1986), A5.
30) S. Waguri, N. Morishita, T. Ashimura, Y. Inoue, T. Hirata and T. Sugiyama: Tetsu-to-Hagané, **72**(1986), A9.
31) K. Ezaki, Y. Abe, K. Iwatsuki, K. Imada, M. Takasaki and N. Inoue: Tetsu-to-Hagané, **67**(1981), S50.
32) R. Linder: Journal of the Iron and Steel Institute, **189**(1958), 233.
33) A. Ishimitsu, A. Shigemi and K. Ono: Tetsu-to-Hagané, **46**(1960), 1086.
34) K. Ono, Y. Hida, A. Shigemi and K. Kodama: Tetsu-to-Hagané, **61**(1975), 777.
35) Y. Shimomura, K. Kushima, K. Okigawa and S. Arino: Tetsu-to-Hagané, **64**(1978), S82, S539.
36) Y. Shimomura, K. Kushima, K. Okigawa, S. Arino, T. Nakata and H. Yoshida: Tetsu-to-Hagané, **65**(1979), S571.
37) Y. Yamaoka, H. Hotta and S. Kajikawa: Tetsu-to-Hagané, **66**(1980), 1850.
38) K. Mochizuki, T. Murai, Y. Kawaguchi and Y. Iwanaga: Tetsu-to-Hagané, **72**(1986), 1855.
39) K. Sunahara, T. Natsui, K. Shizawa and Y. Ujisawa: Tetsu-to-Hagané, **98**(2012), 331.
40) Y. Hosotani, K. Yamaguchi, T. Orimoto, K. Higuchi, T. Kawaguchi and H. Goto: Tetsu-to-Hagané, **83**(1997), 97.
41) K. Higuchi, M. Naito, M. Nakano and Y. Takamoto: ISIJ

Int., **44**(2004), 2057.
42) I. Shigaki, S. Shirouchi, K. Tokutake and N. Hasegawa: ISIJ Int., **30**(1990), 199.
43) N. Takeuchi, Y. Iwami, T, Higuchi, K. Nushiro, N. Oyama and M. Sato: Tetsu-to-Hagané, **99**(2013), 448.
44) G. Clixby: Ironmaking and Steelmaking, **13**(1986), 169.
45) V. J. Ritz and H. A. Kortmann: 2nd International Congress on the Science and Technology of Ironmaking and 57th Ironmaking Conference Proceedings, The Iron & Steel Society, Pennsylvania, (1998), 1635.
46) C. E. Loo, L. T. Matthews and D. P. O'dea: ISIJ Int., **51**(2011), 930.
47) M. Nakamura, Y. Seki and S. Kondo: Tetsu-to-Hagané, **56**(1970), 1456.
48) Y. Iwanaga: Tetsu-to-Hagané, **68**(1982)15, 2223.
49) T. Sugiyama, H. Sato, M. Nakamura and Y. Hara: Tetsu-to-Hagané, **66**(1980), 1908.
50) T. Irita, M. Isoyama, Y. Hara, Y. Okuno, Y. Kanayama and K. Tashiro: Tetsu-to-Hagané, **68**(1982), 2295.
51) M. Shimizu, A. Yamaguchi, S. Inaba and R. Ono: Tetsu-to-Hagané, **69**(1983), S726.
52) M. Ichida, K. Nishihara, K. Tamura, M. Sugata and H. Ono: Tetsu-to-Hagané, **77**(1991), 1617.
53) M. Shimizu, Y. Kimura, S. Inaba and C. Che: Tetsu-to-Hagané, **73**(1987), S754.
54) J. R. H. Stuurwold, T. Bakker, J. Rengersen, A. P.Schmidt, E. S. M. Bot and L. C. G. M. Bol: 6th European Coke and Ironmaking Congress, Steel Institute VDEh, Germany, (2011), 8-1.
55) T. Bakker, G. J. Tijhuis and L. C. G. M. Bol: 6th European

Coke and Ironmaking Congress, Steel Institute VDEh, Germany, (2011), 13-1.

第２章　模擬鉄鉱石の融液生成挙動の熱力学平衡計算とその場観察による評価

２．１　緒言

日本の鉄鋼業が１年間に消費するエネルギー量は、日本全体で消費するエネルギー量の約 13%[1]、また１年間に排出する CO_2 は、日本全体の排出量の約 12%を占めている[2]。そのうちの約 60 %以上が製銑部門から排出されている[3]ことから、高炉の二酸化炭素排出を約 14 %削減すれば、日本の CO_2 排出量の約１%削減に相当する。したがって、高炉プロセスは上記 CO_2 による地球温暖化などの地球環境問題に大きく関わっている。また、世界の鉄鋼業において日本鉄鋼業のエネルギー利用率は最も優れており[4]、さらなるエネルギー利用率の向上ならびに世界の鉄鋼業への技術供与が地球環境問題に大きく影響する。

高炉プロセスにおけるエネルギー消費量低減ならびに CO_2 排出量削減などの課題を解決する方法の１つが焼結鉱やペレットの鉱石被還元性の向上である。これは、炭素含有還元材使用量低減に繋がり、エネルギー消費量低減ならびに CO_2 排出量削減が期待できる。しかし近年、鉄鉱石の低品位化、資源価格の高騰など鉄鋼業は大きな打撃を受けている。とりわけ鉄鉱石中に含まれる Al_2O_3 量の増加が高炉操業に悪影響を及ぼすと考えられている[5]。したがって、高 Al_2O_3 含有原料を用いた場合の高炉高温帯における融液生成挙動や高温還元メカニズムの解明が求められている。

高炉の 1200 ℃以上の融着帯（cohesive zone: Fig.2-1 高炉断面模式図[6]）においては、焼結鉱中のスラグ成分の融液生成により焼結鉱内の気孔閉塞が進み焼結鉱内部への還元ガスの拡散が阻害され、還元速度が急激に悪化すると考えられる。しかし、溶融スラグの主成分である FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3 4 元系高 FeO スラグ域の融液生成挙動を測定した研究は少ない[7),8)]。ここで、

融液生成挙動の推測に状態図を用いることが考えられる。状態図は均一系の熱力学平衡を評価しており高炉炉内での不均一かつ非定常条件の挙動の評価への適用には留意の必要があるものの有用な知見が期待できる。しかしその検証には、既存の状態図の情報では不十分な部分が多い[9),10)]。

本研究では、熱力学平衡計算ソフト FactSage[11)]を用いて鉄鉱石の融液成分を模擬した $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 4元系高FeOスラグ域の融液生成挙動に及ぼす温度、塩基度(CaO/SiO_2)ならびに Al_2O_3 含有量などの影響を推算した。次いで、高温走査型レーザー顕微鏡を用いて $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 4元系高FeOスラグ域の融液生成挙動のその場観察を行い、熱力学平衡計算結果との比較・評価を行った。

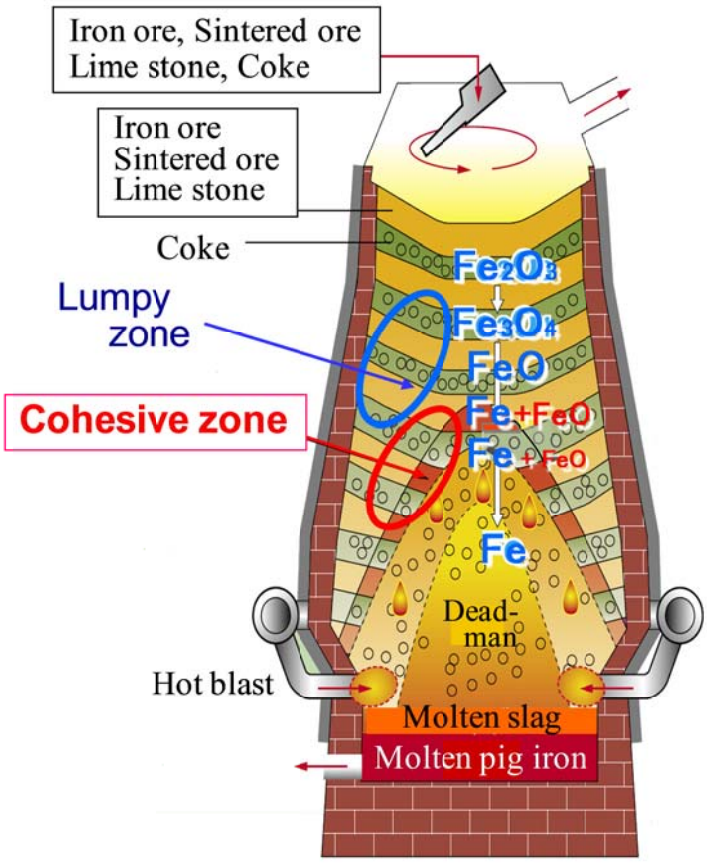


Fig.2-1 Cross-sectional layout of a blast furnace[6)].

２．２　熱力学平衡計算による融液生成挙動の推算

２．２．１ 熱力学平衡計算ソフト FactSage

FactSage は、熱力学データベースを用いて熱力学平衡を求める計算ソフトである。また FactSage は、数千種類の純物質と数百種類の溶体の熱力学データを使用することができる。これらの熱力学データベースは、FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) と SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) の機関で開発されている。熱力学データベースは、大きく純物質データベースと溶体データベースとの二つに分けられる。本研究では、純物質データベースには FACT を、溶体データベースには FToxid を用いて熱力学平衡計算を行った。

２．２．２ 熱力学平衡計算方法

熱力学平衡計算ソフト FactSage 6.0 を用いて、圧力 0.1MPa, 不活性ガスの Ar 雰囲気下で、FeO を 80mass%一定に固定し、それぞれの成分(mass%比率)を Table 2-1 に示したように CaO/SiO_2 比率および Al_2O_3 含有量の割合を変化させた値を入力し、それぞれの成分割合の条件において全圧 1atm(1.0MPa)、1000～1400 ℃の温度範囲における熱力学平衡状態、すなわち生成する液相、固相および気相割合ならびにそれぞれの相の成分比率を計算した。なお、FactSage 6.0 で平衡計算する場合、Monoxide(CaO, SiO_2, Al_2O_3, FeO), Gehlenite($Ca_2Al_2SiO_7$), Melilte(Gehlenite と $Ca_2FeSi_2O_7$, $Ca_2Fe_2SiO_7$ 等を端成分とする固溶体), Slag-liquid, Ca_2SiO_4, Spinel(Fe_3O_4 と Al_2O_3 等を端成分とする固溶体)などの各相が平衡状態で存在すると仮定した。

Table 2-1 Composition of artificial iron ore sample used for thermodynamic calculation.

	C/S	Composition (mass%)			
		FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3
FCSA0	0.5	80.0	6.7	13.3	0.0
	1.0	80.0	10.0	10.0	0.0
	1.5	80.0	12.0	8.0	0.0
	2.0	80.0	13.3	6.7	0.0
FCSA2	0.5	80.0	6.0	12.0	2.0
	1.0	80.0	9.0	9.0	2.0
	1.5	80.0	10.8	7.2	2.0
	2.0	80.0	12.0	6.0	2.0

【C/S: Basicity CaO/SiO_2
FCSA: (F(FeO)C(CaO)S(SiO_2)A(Al_2O_3)】

２．３　高温走査型レーザー顕微鏡による模擬鉄鉱石圧粉体の融液生成挙動のその場観察

２．３．１　その場観察試料の作製方法

(1) ウスタイトの作製

粒径が 0.6μｍの Fe_2O_3 粉末試薬（和光純薬工業(株) Purity：99.1％)を約３ｇ秤量し、内径 15mm の SUS 性圧力容器で、100 MPa の圧力で 3 min 間圧粉成型した（なお、本研究での % は mass% であり、Purity の値 は分析値である)。その後、圧粉体を空気雰囲気下の焼成炉内に入れ 1050 ℃で 2 h 焼成した。焼成した圧粉体を熱天秤炉内に入れ、N_2 雰囲気で 900℃まで昇温後に 1 h 保持し、$CO-CO_2$ 混合ガス（CO : CO_2 = 1 : 1, Total 2.0 L/min(s.t.p.))でウスタイト(Fe_xO)まで予備還元した。本還元条件での Fe_xO の x は、x = 0.93 となり [12]、これは予備還元前後の重量変化からも確認された。本研究では、この組成のウスタイトを“FeO”と表記する。ウスタイトまで予備還元した圧粉

体を乳鉢で砕き、粉末にした。粒径は 1～3μm である（Fig.2-2 参照）。

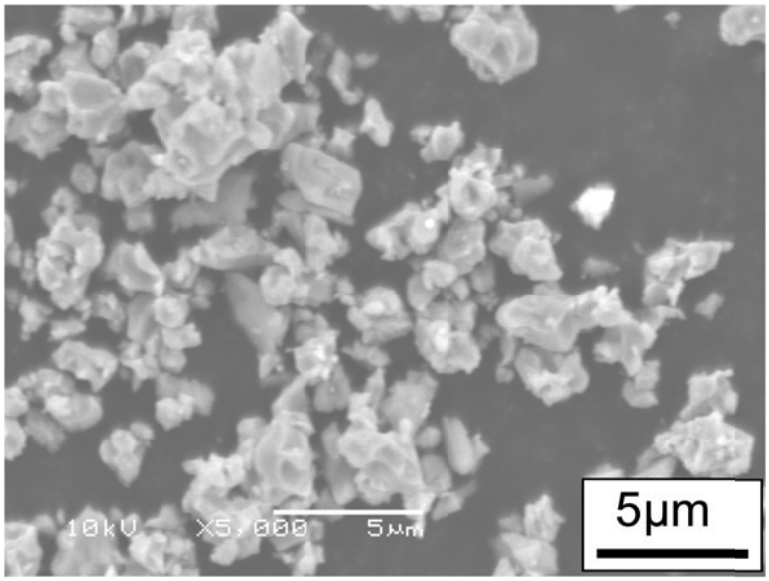


Fig.2-2 SEM photograph of “FeO” powder.

(2) CaO の作製

Al_2O_3 坩堝に $CaCO_3$ 粉末試薬（和光純薬工業（株） Purity：99.5 %）を入れ、空気雰囲気下のボックス型炉で 1000 ℃まで昇温後に 12 h保持し、CaO を作製した。

(3) プリメルトスラグの作製

(2)で作製した CaO と SiO_2（和光純薬工業（株）Purity：100 %）と Al_2O_3（和光純薬工業（株） Purity：99.9 %）を Table 2-2 に示す組成になるようにそれぞれ秤量・混合し、黒鉛坩堝（内径 36 mm, 高さ 60 mm）に入れた。その黒鉛坩堝を高温炉に入れて Ar 雰囲気中で常温から 1600 ℃まで昇温し、1 h保持することによってプリメルトスラグを作製した。室温まで降温後、このプリメルトスラグを乳鉢で砕き、篩を用いて 50 ～100 μm の粉末に整粒した（Fig.2-3 参照）。

Table 2-2 Composition of pre-melt slag.

Pre-melt slag	Composition（mass%）		
	CaO	SiO_2	Al_2O_3
CSA0	50	50	0
CSA2	45	45	10

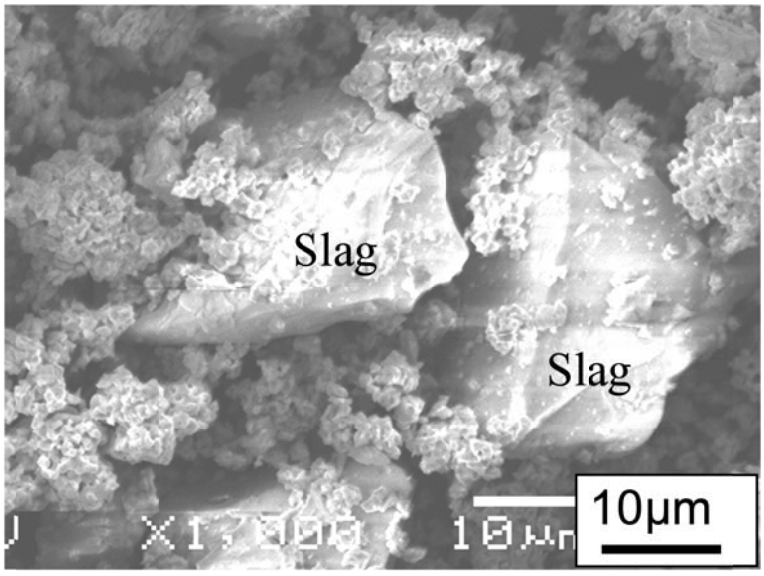
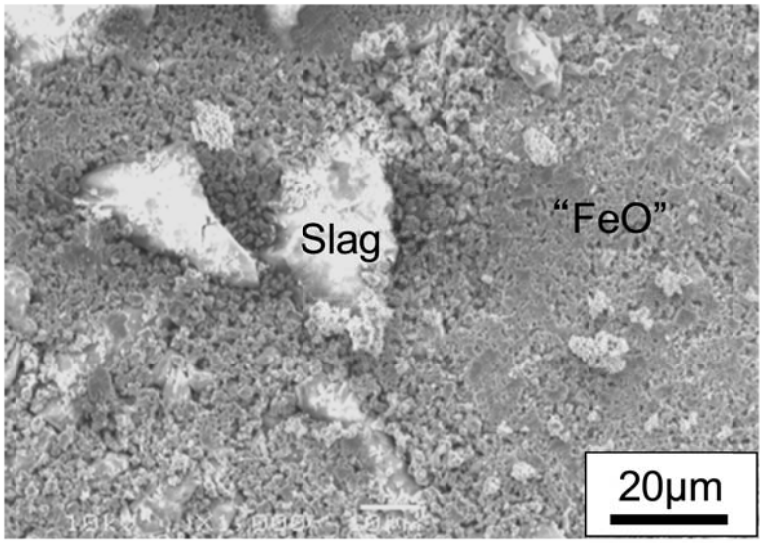


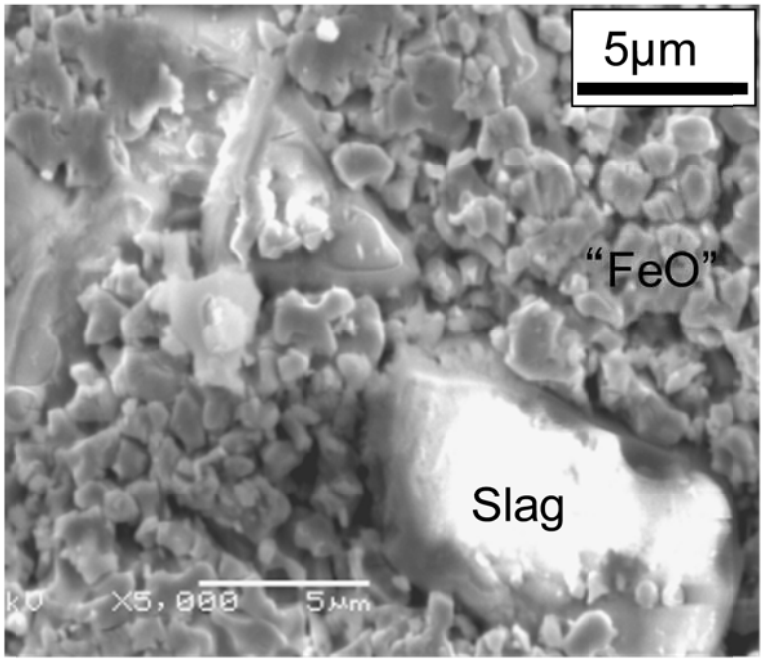
Fig.2-3 SEM photograph of pre-melt slag.

(4) その場観察試料（タブレット）の作製

ウスタイト粉末とプリメルトスラグ粉末を Table 2-3 に示した鉄鉱石の融液成分を含む組成となるように混合し、電子天秤で 0.029 g 秤量した後、内径 4 mm の SUS 製圧力容器に入れ、100 MPa で 3 min 圧力を加え、厚さ約 0.7 mm のタブレットに成型した（Fig.2-4 参照）。気孔率は 23 %である。その後、試料に含まれる水分を除去するため真空デシケーター内で保存した。本研究では Table 2-1 に示した FeO：CaO：SiO_2：Al_2O_3 = 80：y：z：0（mass%比）の試料を FCSA0, FeO：CaO：SiO_2：Al_2O_3 = 80：y：z：2 の試料を FCSA2 と呼ぶ。なお、試料表面のスラグ融液生成挙動を観察しやすくするために、タブレットを圧粉する

際にタブレット表面にごく微量のプリメルトスラグ粉末が載るようにして圧粉成型した。





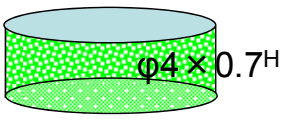


Fig.2-4 SEM photographs of sample of FCSA0 ($CaO/SiO_2 = 1.0$).

Table 2-3 Composition of artificial iron ore sample.

Sample	Composition（mass%）			
	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3
FCSA0	80	10	10	0
FCSA2	80	9	9	2

２．３．２ 高温走査型レーザー顕微鏡の温度校正実験

Fig.2-5に高温走査型レーザー顕微鏡の外観写真を、Fig.2-6にレーザー顕微鏡の加熱ユニットならびに試料をアルミナ坩堝（内径5mm，高さ1.5mm）にセットした時の模式図を示す。試料への坩堝中アルミナ成分の影響を除去するために、アルミナ坩堝と試料の間にFe板（厚さ0.3 mm）を敷いた。観察試料表面とS型熱電対とは約3mm離れていることから、熱電対の指示温度と観察している試料表面の温度との間には差ができる。その温度を校正するために、高さを合わせるため敷いた2枚のFe板の上に、厚さ0.3mmのAg板（融点961℃[13)]）およびCu板（融点1083 ℃[13)]）を置いて校正実験を行った。その結果をFig.2-7に示す。なお、加熱ユニットは高温劣化するため、本実験では加熱ユニットを3個交換して使用しており、交換の度に校正実験を実施した。したがって、図中には3本の校正直線がある。本実験装置の場合1000℃において、観察試料表面温度は熱電対指示温度より約30～50℃低い。

Fig.2-5 Scanning laser microscope mounted with heating device.

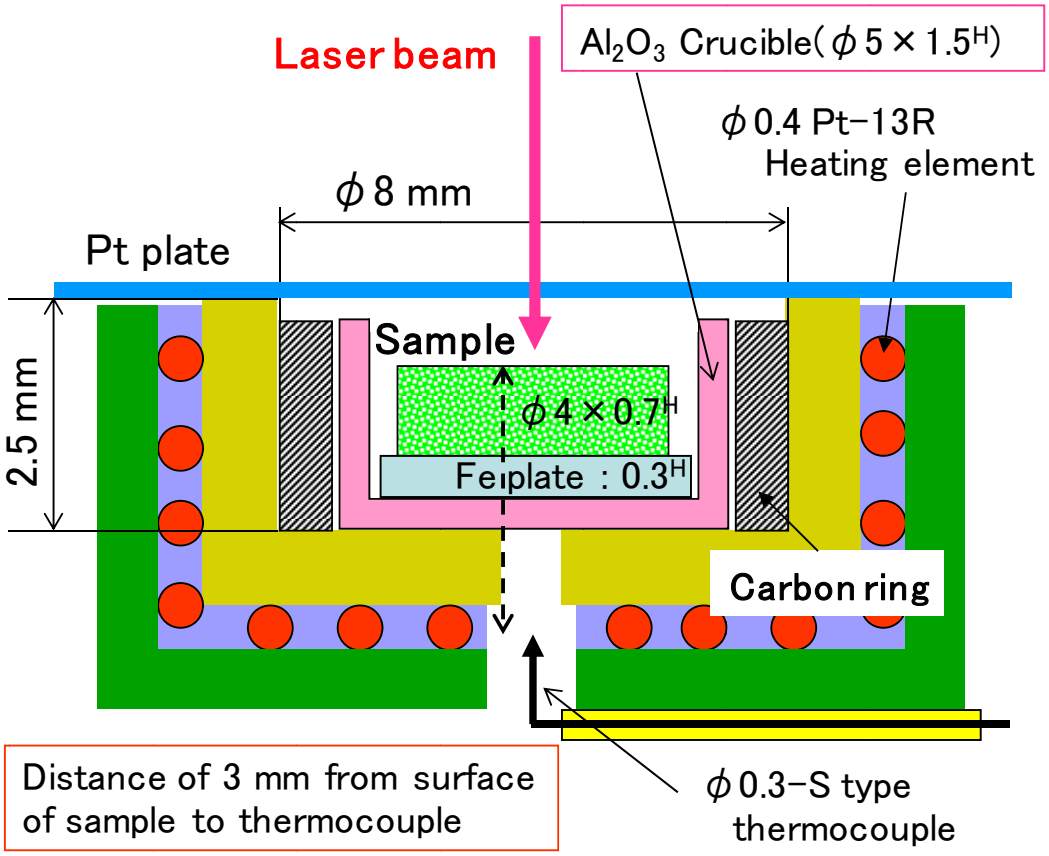


Fig 2-6 Schematic layout of heating unit.

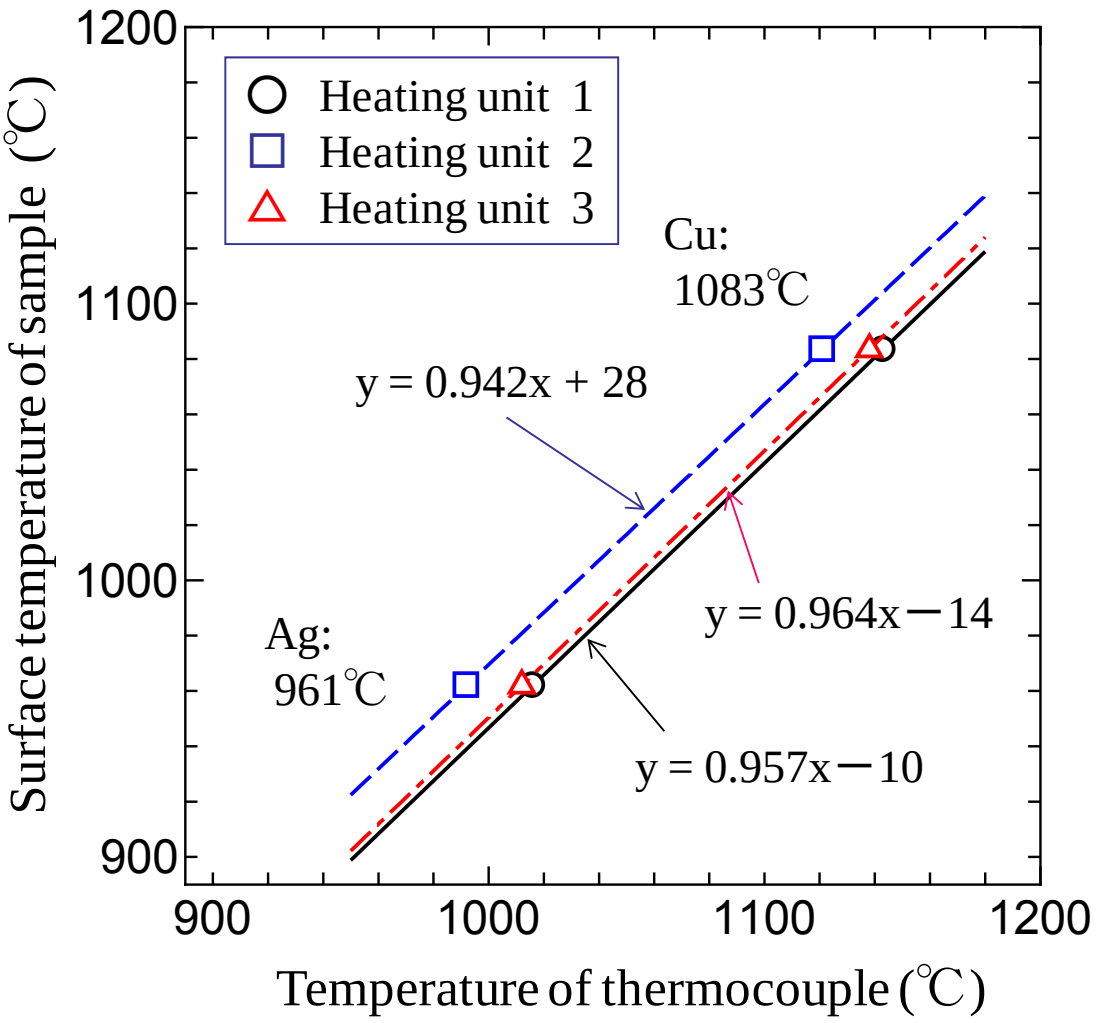


Fig.2-7 Calibration line measured by melting experiments with Ag and Cu.

２．３．３　その場観察試料の昇温パターン

その場観察試料は、Ar 雰囲気下で、室温～900 ℃まで 30 ℃/min、900 ℃～1000 ℃まで 20 ℃/min、1000 ℃～1350 ℃まで 5 ℃/min の昇温速度で昇温しながら、レーザー顕微鏡を用いて試料表面の融液生成挙動のその場観察を行った。

２．４　結果と考察

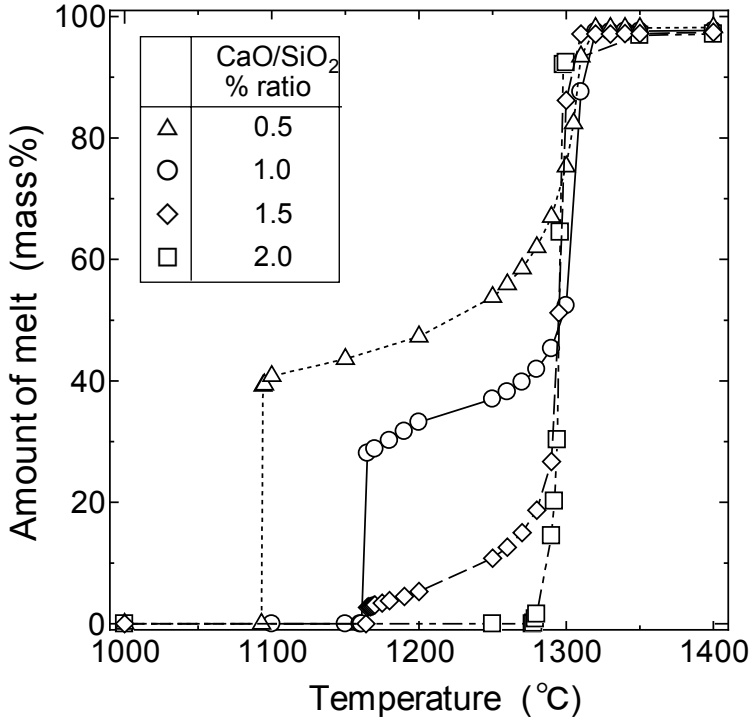
２．４．１　熱力学平衡計算による融液生成挙動の推算

(1) 融液生成量に及ぼす Al_2O_3 含有量と塩基度(CaO/SiO_2)の影響

Fig.2-8(a)に FCSA0（初期スラグ成分比率は Table 2-1 を参照),Fig.2-8(b)に FCSA2 で塩基度を 0.5 から 2.0 まで変化させた場合の各計算温度における融液生成量（mass%）の計算結果を示す。Fig.2-8(a)に示すように Al_2O_3 含有量が 0%の場合、CaO/SiO_2 = 0.5（△印） の初期融液は 1094℃で 39%、 CaO/SiO_2 = 1.0（○印） の初期融液は 1165℃で 28%生成し、その後、温度上昇とともに徐々に増加する。CaO/SiO_2 = 1.5（◇印）の場合、1165℃から融液が生成し温度上昇とともに徐々に増加し、1250℃で 11%に達する。CaO/SiO_2 = 2.0（□印）の場合、1290℃から初期融液が生成する。いずれの塩基度においても 1300℃付近で融液生成量が急増しほぼ全てのスラグが溶融する。また塩基度が下がるとともに初期融液生成温度も下がる傾向にある [9]。

Fig.2-8(b)は Al_2O_3 含有量が 2%の FCSA2 試料の計算結果である。CaO/SiO_2 = 0.5（△印） の初期融液は 1053℃で 17%, 1080℃で 35%生成し、その後温度上昇とともに徐々に増加し、約 1300℃でほぼ全てのスラグが溶融する。CaO/SiO_2 = 1.0（○印）の初期融液は 1070℃で 2%生成し始め、温度上昇とともに徐々に増加し、1150℃から 1160℃付近で急増して 30%に到達する。その後、温度上昇とともに 1280℃付近まで徐々に増加する。やはり、いずれの塩基度においても 1300℃付近で融液生成量が急増し、ほぼ全てのスラグが溶融する。また、塩基度が下がるとともに初期融液の生成温度も低下する傾向にある。FCSA0 と FCSA2 の比較から、Al_2O_3 の含有により初期融液の生成温度が低下する傾向にある [8]。

(a) FCSA0 (0%Al_2O_3)



(b) FCSA2 (2%Al_2O_3)

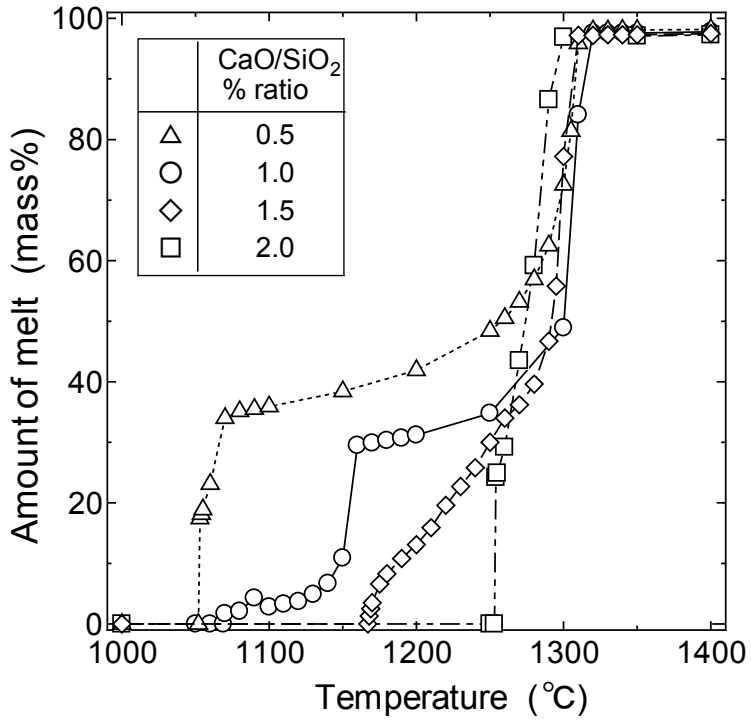


Fig. 2-8 Influence of temperature, CaO/SiO_2 and Al_2O_3 content on the amount of melt.

(2) 生成融液の成分比率

FCSA0 試料における生成した融液の成分比率（mass%）の計算結果を Fig.2-9 に示す。例えば、Fig.2-9(a)の 1100℃の生成融液量は約 40mass%であり、その融液の成分比率が FeO : CaO : SiO_2 : Fe_2O_3 = 50.7 : 16.2 : 32.5 : 0.7 (mass%)であることを表している。Fig.2-9 から、(a) CaO/SiO_2 = 0.5 の場合では初期融液成分が FeO : CaO : SiO_2 = 3 : 1 : 2 であるのに対し、(b) CaO/SiO_2 = 1.0 および(c) CaO/SiO_2 = 1.5 では初期融液成分が FeO : CaO : SiO_2 = 4 : 3 : 3 となっている。したがって、(a) CaO/SiO_2 = 0.5 の場合、初期融液の段階から FeO の含有割合が多い。一方、初期成分の CaO/SiO_2 が 1 より大きい場合、初期生成融液の塩基度はほぼ 1 となり、温度の上昇とともに生成融液の塩基度は初期成分の塩基度に近づいていく。

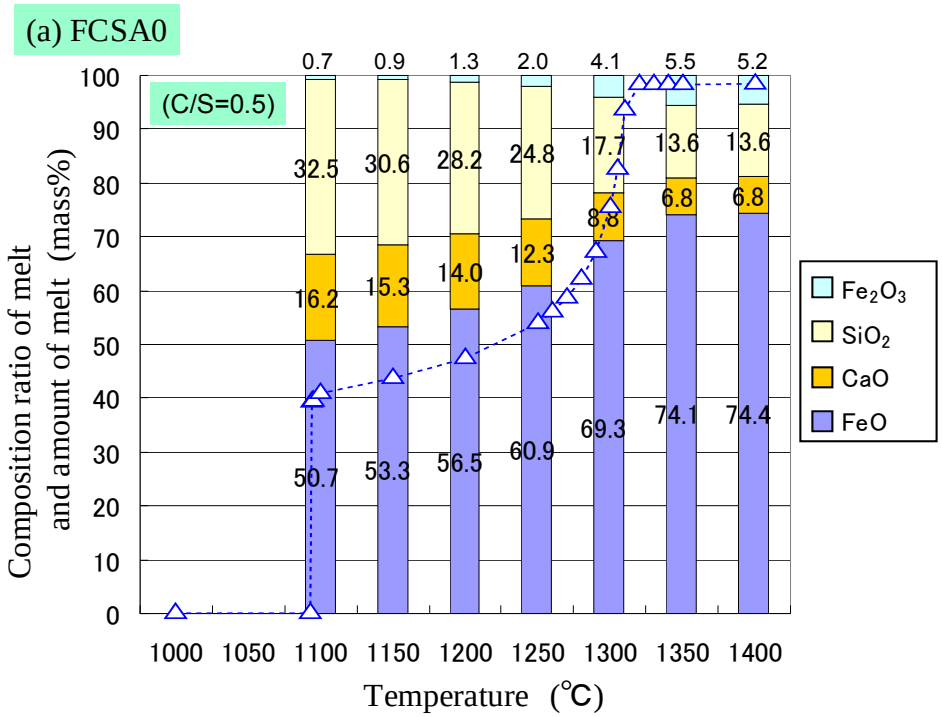


Fig.2-9 Influence of temperature and CaO/SiO_2 on composition ratio of melt (FCSA0).

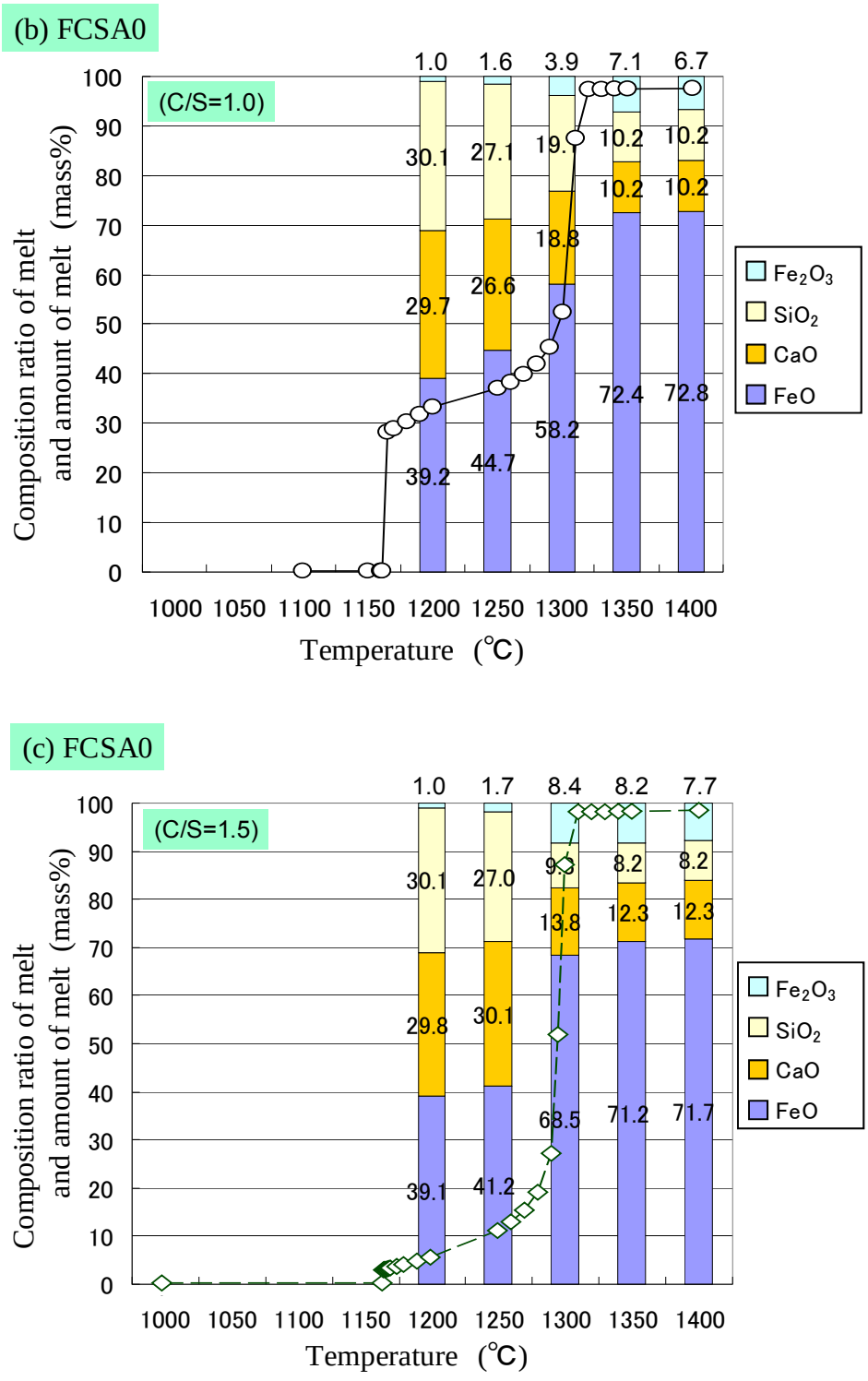


Fig.2-9 Influence of temperature and CaO/SiO_2 on composition ratio of melt (FCSA0) (continued).

Fig.2-10 は Al_2O_3 成分を 2mass%含有している FCSA2 試料の融液成分比率の計算結果である。FCSA0（Fig.2-9）と FCSA2（Fig.2-10）の比較から、Al_2O_3 を 2mass%含有すると、初期融液にも Al_2O_3 成分が含まれる。同じ温度における融液成分割合の比較から（Fig.2-9(a)と Fig.2-10(a)の 1100℃, Fig.2-9(b)と Fig.2-10(b)の 1200℃, Fig.2-9(c)と Fig.2-10(c)の 1200℃），FCSA2 試料において概ね融液中の Al_2O_3 成分が増加した分、FeO の成分が FCSA0 の場合より減少している。

なお、Fig.2-9, 2-10(a)～(c)に示したように、1400℃においても融液生成割合は約 97.5mass%である。残りの約 2.5mass%は固相 FeO として残留していた。

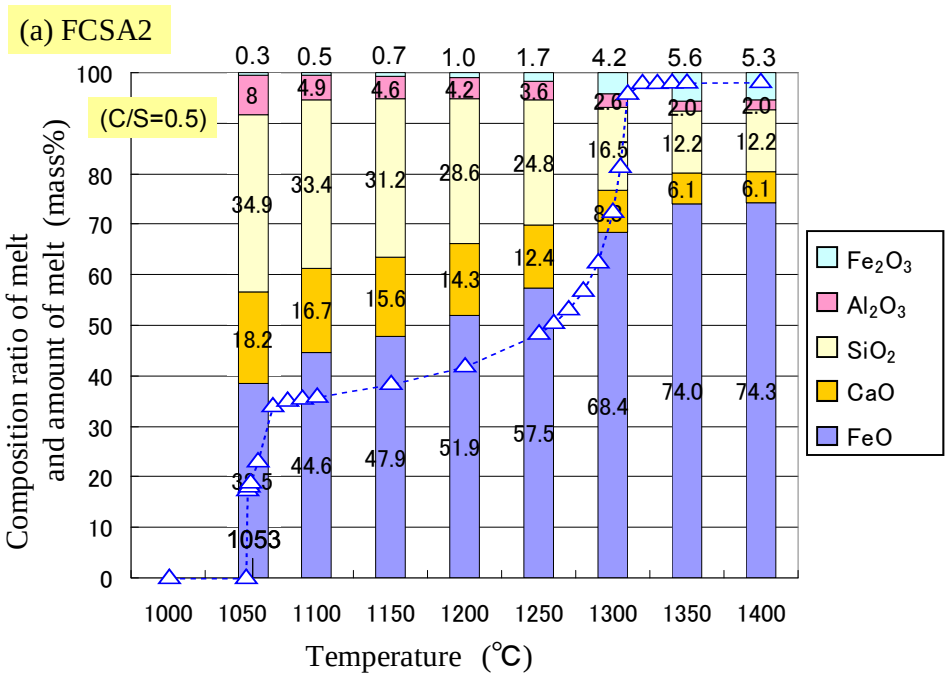


Fig.2-10 Influence of temperature and CaO/SiO_2 on composition ratio of melt (FCSA2).

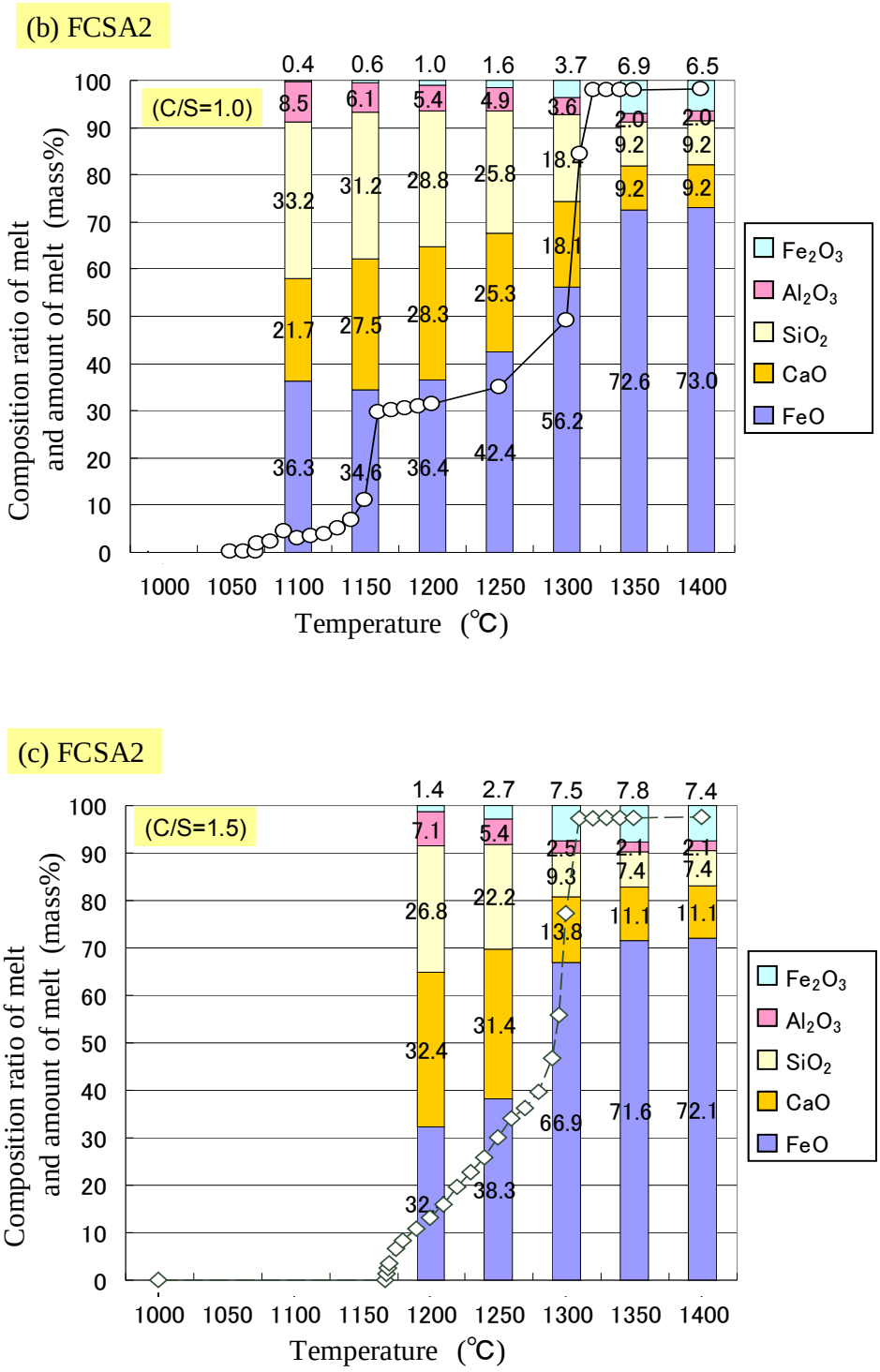


Fig.2-10 Influence of temperature and CaO/SiO_2 on composition ratio of melt (FCSA2) (continued).

２．４．２ その場観察による融液生成挙動の連続測定

(1) FCSA0 および FCSA2 試料のその場観察

FCSA2, CaO/SiO_2 = 1.0 試料のその場観察で得られた動画の特徴的な部分を静止画にした写真を、Fig.2-11(a) 室温、(b) 1070 ℃、(c) 1170 ℃、(d) 1270 ℃に示す。その場観察では、1075 ℃付近でごく微量の初期融液が生成した。1075 ℃からさらに昇温するとともに融液の生成が徐々に増加した。約 1160 ℃で試料表面のスラグが溶融し始め、1170℃でスラグとその周囲が完全に溶融した。さらに温度を上昇すると円板状の“FeO”の粒子が生成した融液表面で移動を始め、1270 ℃付近では多くの融液が生成した。このような融液生成挙動(Fig.2-11)は Fig.2-8(b)に示した熱力学平衡計算の結果（○印）と定性的に一致する。ただし、その場観察では定性的な融液生成挙動を評価できるが、正確な定量値を評価することはできない。

FCSA0, CaO/SiO_2 = 1.0 試料のその場観察では、試料表面の温度が 1075 ℃付近で、スラグ粒子と“FeO”との境界部分でごく微量の初期融液が生成した。この融液は Olivine 系化合物[6]であると考えられる。さらに昇温すると約 1160 ℃において、スラグ粒子と“FeO”の境界部分で融液が多量に生成した。さらに温度の上昇とともに徐々に融液量が増加し、1300℃では大量の融液が生成した。 この融液生成挙動は、Fig.2-8(a) に示した熱力学平衡計算結果（○印）、すなわち 1165 ℃において初期融液が急激に 28 mass%も生成し、1250 ℃にかけて融液生成量が 37 mass%に微増し、1300 ℃においては融液生成量が 52 mass%まで増加する計算結果と定性的に一致する。ただし、熱力学平衡計算では低い温度側で融液が生成しない成分比率の試料の場合でも、その場観察では olivine 系化合物と考えられる初期融液がごく微量確認された。このように、前述した熱力学平衡計算と高温走査型レーザー顕微鏡を用いたその場観察を連携させることにより、高炉高温帯における融液生成挙動や高温還元挙動[14]の解明に対する有用な多くの知見を得ることができる。

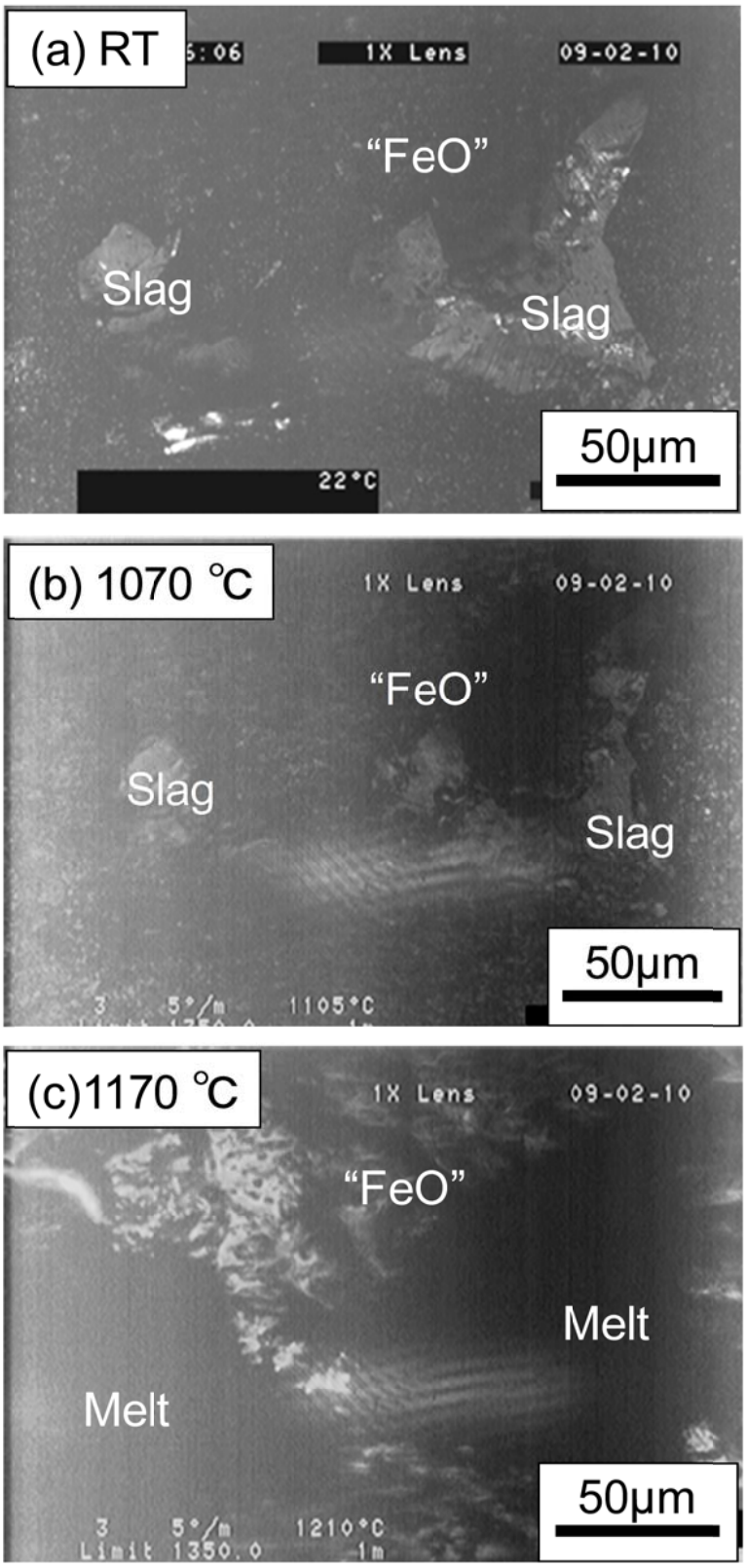


Fig.2-11 Real images of melt formation by in-site observation(FCSA2, CaO/SiO_2 = 1.0).

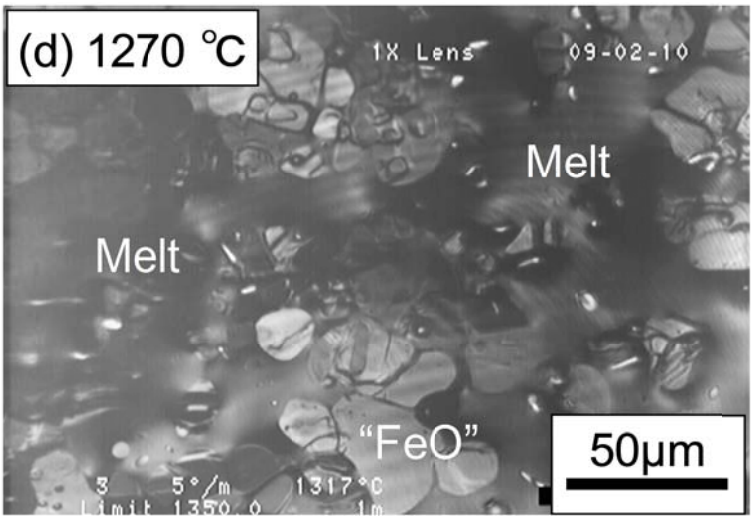


Fig.2-11 Real images of melt formation by in-site observation(FCSA2, CaO/SiO_2 = 1.0)(continued).

(2) 融液成分試料のその場観察

熱力学平衡計算結果から、FCSA0, CaO/SiO_2 = 0.5 試料は約1100℃で約 40%の初期融液が急激に生成し、その融液の成分比率が FeO : CaO : SiO_2 : Fe_2O_3 = 50.7 : 16.2 : 32.5 : 0.7 (Fig.2-9(a)参照)であることが分かる。したがって、この成分比率の試料をその場観察すれば、約 1100℃で試料が一挙に溶融する動画が見られると考えられる。そこで、それぞれの粉末を上記の質量割合で混合し、圧粉成型した試料を用いてその場観察実験を行った。しかしながら、その場観察結果は約 1140℃で試料が一挙に溶融し、熱力学平衡計算値と約 40℃の差ができた。この不一致に関して、熱力学平衡を評価した計算値の非定常条件挙動への適用に原因があるのか、それぞれの粉末を混合・圧粉・成型して試料を作製したため試料が均一組成でなかったことに原因があるのかどうか、上記質量割合の粉末を混合した後に高温で予備溶融(プリメルト)し、そのプリメルトスラグを粉砕した後に圧粉成型した試料をその場観察する計画である。今後、このような実験を積み重ね、熱力学平衡計算値の適用可

能性をさらに確認していく必要がある。

２．５　結論

熱力学平衡計算ソフト FactSage を用いてスラグの融液生成挙動に及ぼす温度、塩基度および Al_2O_3 含有量の影響を調査した。また、高温走査型レーザー顕微鏡による鉄鉱石の融液成分を模擬した $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 4 元系高 FeO スラグの融液生成挙動のその場観察を行った。本計算・実験条件内において以下の結論が得られた。

(1) 熱力学平衡計算結果から、高 FeO スラグの融液生成量は、Al_2O_3 含有量ならびに塩基度 CaO/SiO_2 の影響が非常に大きく、Al_2O_3 含有量が少なく高塩基度ほど融液生成が高温側に移行するとともに生成量も減少すると推察される。

(2) 高 FeO スラグの融液生成挙動の熱力学平衡計算結果と高温走査型レーザー顕微鏡を用いた融液生成挙動のその場観察結果は定性的に一致し、熱力学平衡計算を融液生成挙動に適用できることが期待できる。

引用文献：

1) 総合エネルギー統計（エネルギーバランス表）2013 年度詳細表，経済産業省資源エネルギー庁，
http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/xls/stte_2013b.xlsx (accessed 2015/11/12)

2)日本国温室効果ガスインベントリ報告書，環境省地球環境局総務課低炭素社会推進室監修、国立環境研究所，茨城，(2015)，2-4.

3) T. Ariyama, R. Murai and M. Sato: ISIJ Int., **45**(2005), 1371.

4) 2010 年時点のエネルギー原単位の推計(鉄鋼部門-転炉鋼)，地球環境産業技術研究機構(RITE)，
https://www.rite.or.jp/Japanese/labo/sysken/about-global-warming/download-data/Comparison_EnergyEfficiency2010steel.pdf (accessed 2015/11/12)

5) K. Yamaguchi, H. Ueno, T. Orimoto and Y. Okuno: CAMP-ISIJ, **6**(1993), 125.

6) カラー図解 鉄と鉄鋼がわかる本，新日本製鉄(株)編，日本実業出版社，東京，(2004)，44.

7) M. Nakamoto, H. Ono-Nakazato, H. Kawabata, T. Usui and T. Tanaka: ISIJ Int., **44**(2004), 2100.

8) K. Higuchi, M. Naito, M. Nakano and Y. Takamoto: ISIJ Int., **44** (2004), 2057.

9) SLAG ATLAS 2nd Edition: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleise GmbH, Düsseldorf, (1995), 126.

10) 鉄鋼物性値便覧 製銑編：製銑第 54 委員会編，日本鉄鋼協会，東京，(2006)，336.

11) FactSage homepage,
http://www.rccm.co.jp/product/thermodynamics/factsage/

(accessed 2015/11/12).
12) M. Tokuda, H. Yoshikoshi and M. Ohtani: Tetsu-to-Hagané, **56**(1970), 1899.
13)萬谷志郎: 鉄鋼製錬, 日本金属学会, 仙台, (2000), 235.
14) H. Kawabata, T. Usui, H. Konishi, H. Ono, Y. Iwaki, M. Naito, T. Nishimura and K. Higuchi: CAMP-ISIJ, **22**(2009), 718.

第３章　高炉装入物の軟化収縮及び溶融還元挙動の評価

３．１　緒言

高炉解体調査の結果[1)]より、高炉操業の支配因子として融着帯の存在が確認され、その後の多くの研究によりその高炉操業成績に及ぼす影響の重要性についても明らかになっている。そこで融着帯生成をもたらす焼結鉱やペレット、塊鉱石など高炉装入物の軟化溶融挙動についても多くの研究が行われるとともに、高温性状評価試験法が開発され、広く普及、活用が進んでいる[2)-4)]。

しかし個々の高炉原料についての軟化融着挙動とその高炉操業の関係の解明については多くの実績があり、さまざまな指標が提示されている[4),5)]ものの、高炉原料の軟化融着挙動に及ぼす組成や還元挙動などの各種要因の影響について満足に整理がなされた知見は得られていない。特に収縮挙動については軟化粘度による整理が数多く試みられている[3),6)-9)]ものの、高炉原料全般に統一的に適用・予測できるまでには至っていない。この理由として、高炉原料が複数の鉱物からなる複合組織であることが挙げられる。さらに、多くの気孔をもつ粒子からなる空隙をもつ充填層として取り扱わなければならないうえに、その気孔と空隙が反応や相変化によって変動することもこの問題を複雑にしている。そのため高炉原料の高炉操業に及ぼす影響の評価は、実機操業試験による確認によって行われているのが実情である。

本論文では、高炉装入物の軟化溶融における高温性状挙動の支配要因を評価するため、上記の収縮挙動における空隙や気孔の影響を考慮した実験と解析を行うとともに、それに基づいて考察を行った。

３．２　実験装置及び実験条件

３．２．１　実験装置

実験にはFig.3-1に示す高温性状試験装置を用いた[4)]。試料は黒鉛るつぼに層厚70mmで装入し、その上下に10～15mmに整粒したコークスを層厚20mmで配置した。層厚一定の条件であるため、装入重量は試料によって異なる。

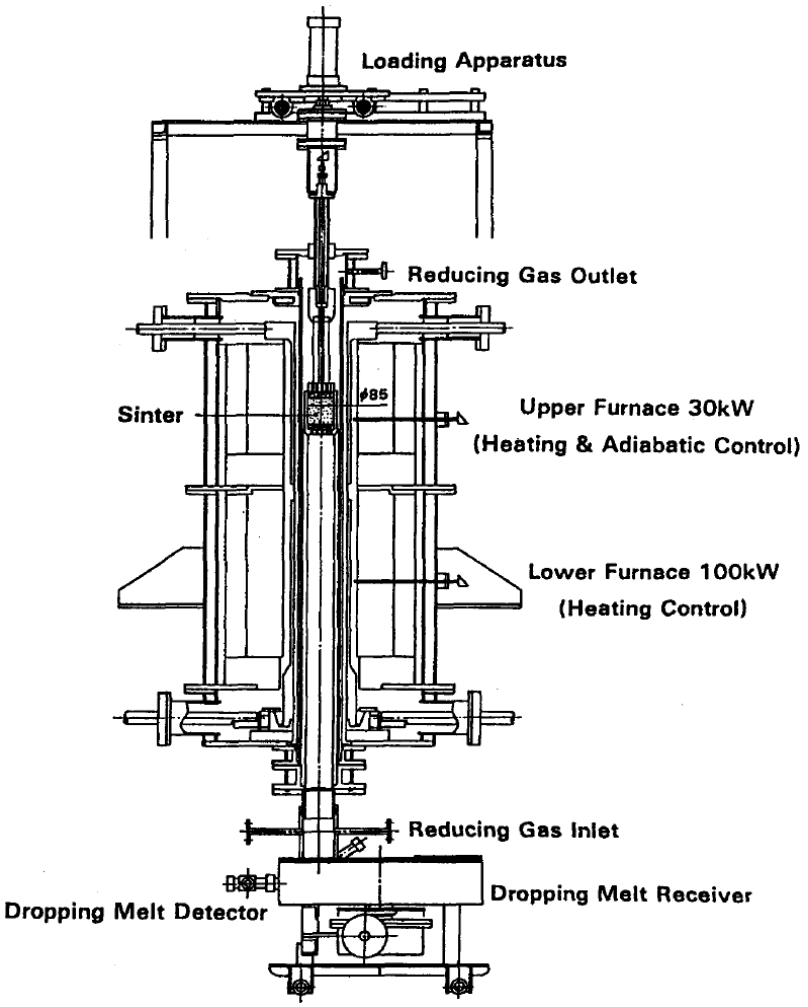


Fig.3-1 Measuring apparatus for high temperature properties under load.

３．２．２　試料と実験条件

実験試料として、実際の操業で使用されている高炉原料である、焼結鉱、酸性ペレット、自溶性ペレット、及びブラジル産塊鉱石を、10～15mmに整粒して用いた。試料の組成をTable 3-1に示す。

Table 3-1 Properties of samples.

	T.Fe(mass%)	FeO(mass%)	CaO(mass%)	SiO_2(mass%)	Al_2O_3(mass%)	MgO(mass%)	Porosity(%)
Sinter	57.81	7.02	10.12	4.89	1.89	0.64	35.8
Acid Pellet	67.29	-	0.71	2.00	0.30	0.39	26.3
Self Fluxed Pellet	65.70	0.57	2.61	2.28	0.62	0.06	24.3
Lumpy Ore	67.46	0.38	0.03	1.29	0.89	0.02	13.4

実験条件をFig.3-2に示す。昇温速度は1000℃以下では10℃/min、1000℃以上では5℃/minで、1550℃に到達すると実験を終了した。ガス流量及び組成として、800℃以下では,34.0NL/minでN_2を、800℃以上では同じ流量で還元ガスとして$CO:H_2:N_2$ = 29.4:3.5:67.1(%)を導入した。荷重は800℃以上で0.1MPaを印加した。軟化、収縮及び還元の挙動は、層厚と出口ガス組成、および圧力損失の変化を測定することで評価した。

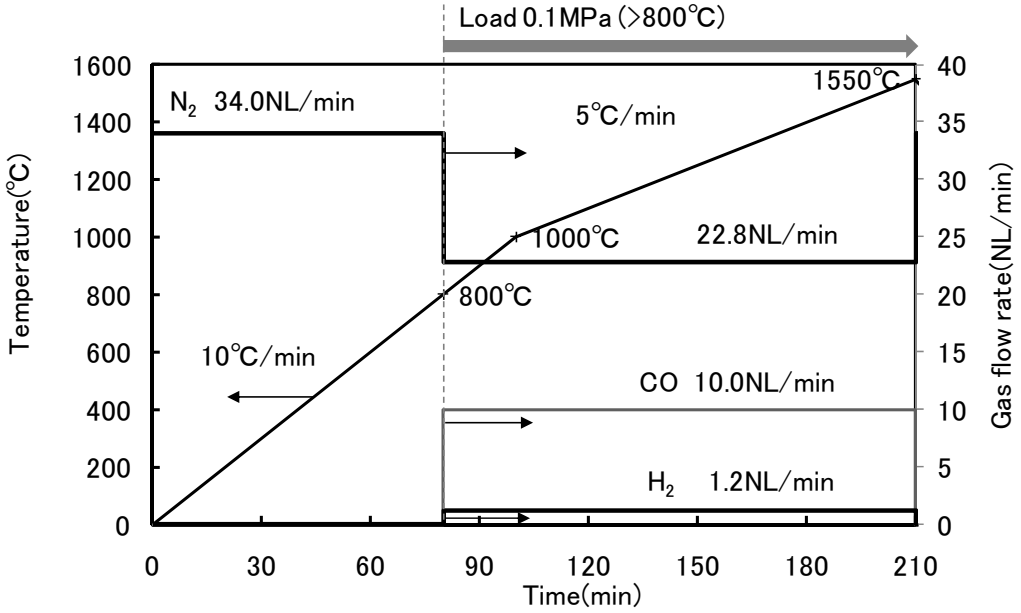


Fig.3-2 Experimental conditions.

３．３　実験結果と考察

３．３．１　各高炉原料試料の高温性状

各高炉原料試料の高温性状実験結果を Fig.3-3 から Fig.3-6 に、また得られた主要な指標を Table 3-2 に示す。ここで、Ts_{200} は圧力損失が上昇し 200×9.8Pa に到達した温度、Te_{200} は圧力損失が低下し 200×9.8Pa に到達した温度、Td は試料が溶融し滴下を開始した温度を示す。R_{1000} は 1000℃における到達還元率、R_{1200} は 1200℃における到達還元率を示す。ここで、還元率は出口ガス組成からヘマタイト基準の値として算出、評価した。

$$R_0 = \left(1 - \frac{\left(\frac{T.Fe}{100}\frac{1}{55.85} - \frac{FeO}{100}\frac{1}{55.85+16} \right) \times 1.5 + \frac{FeO}{100}\frac{1}{55.85+16}}{\frac{T.Fe}{100}\frac{1.5}{55.85}} \right) \times 100,$$

$$R = R_0 + \left(\frac{\int_{t(T=800)}^{t(T)} \left(\frac{C_{COin} + C_{H2in}}{C_{N2in}} - \frac{C_{COout} + C_{H2out}}{C_{N2out}} \right) \frac{V_{in} C_{N2in}}{100}\frac{1}{22.4} dt}{W \cdot \frac{T.Fe}{100}\frac{1.5}{55.85}} \right) \times 100 \qquad (3-1)$$

ここで、R_0は試験前の還元率(%)、T.Feは試料全鉄分(mass%)、FeOは試料FeO(mass%)、Rは温度T(℃)における還元率(%)、t(T)は温度T(℃)における時間(min)、t(T=800)は800℃における時間(min)、$C_{CO in}, C_{H2in}, C_{N2in}$はそれぞれ入口ガスの$CO, H_2, N_2$の濃度(vol%)、$C_{CO out}, C_{H2out}, C_{N2out}$はそれぞれ出口ガスの$CO, H_2, N_2$の濃度(vol%)、Vinは入口ガス流量(NL/min)、Wは試料装入量(g)を示す。

高温性状挙動は試料の種類によって異なるものの、いずれも1000℃程度を越えるとともに収縮を開始し、昇温とともにほぼ一定の速度で層厚が減少した。収縮速度は、圧力損失が顕著に上昇するとともに減少するが、試料が滴下する前に再び増大する傾向を示した。

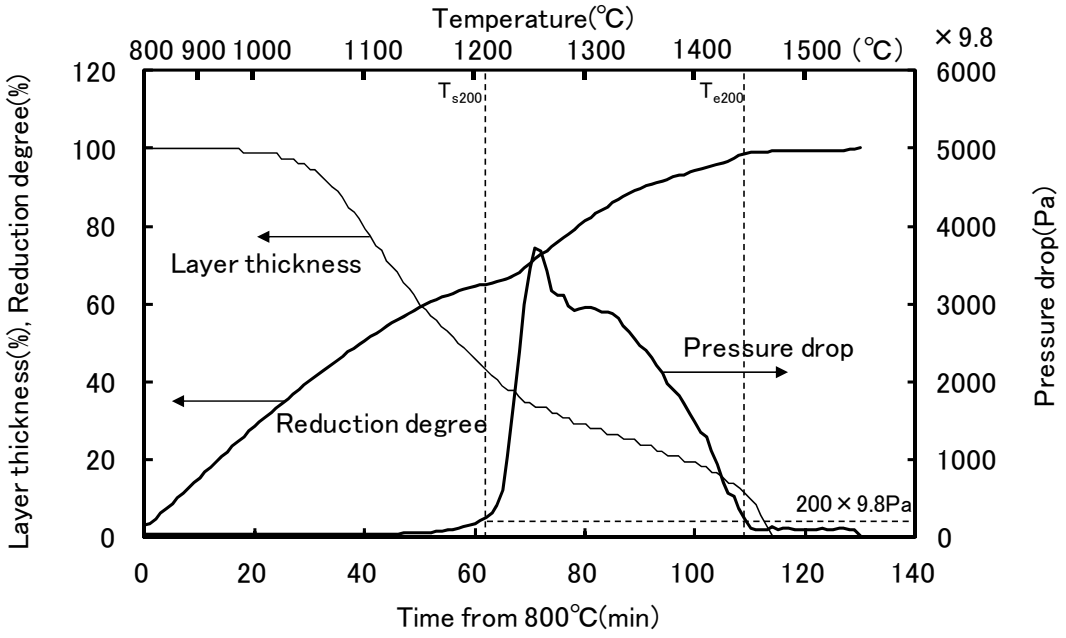


Fig.3-3 Experimental result of sinter.

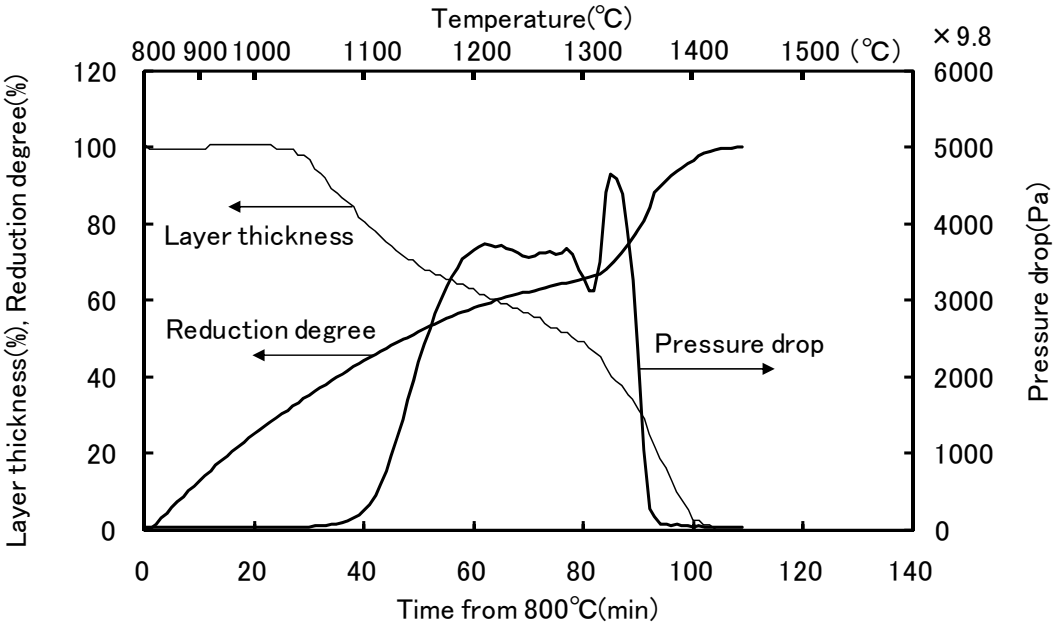


Fig.3-4 Experimental result of acid pellet.

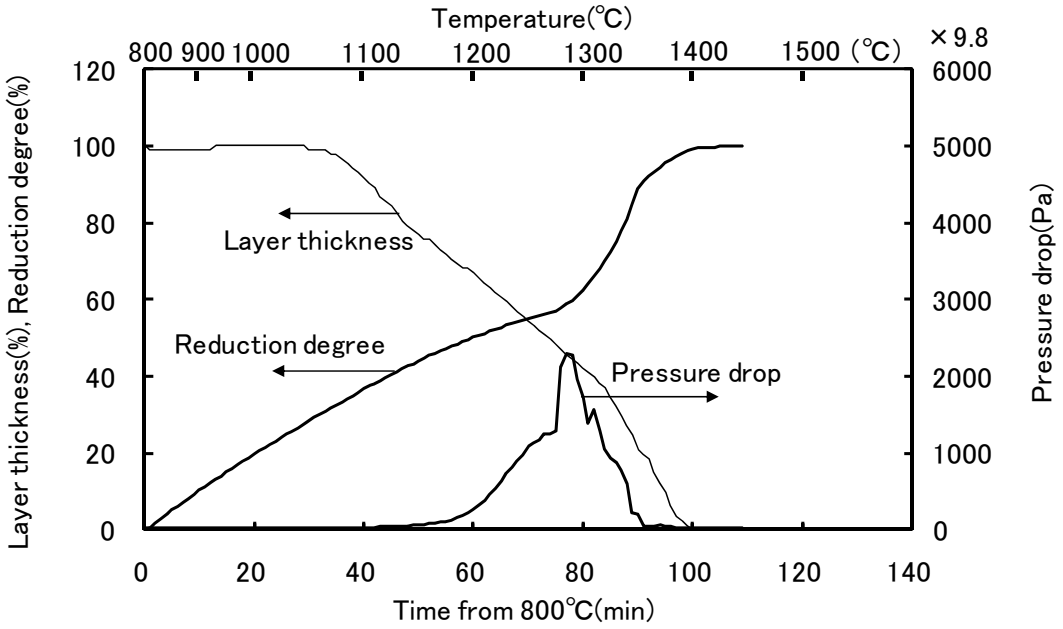


Fig.3-5 Experimental result of self fluxed pellet.

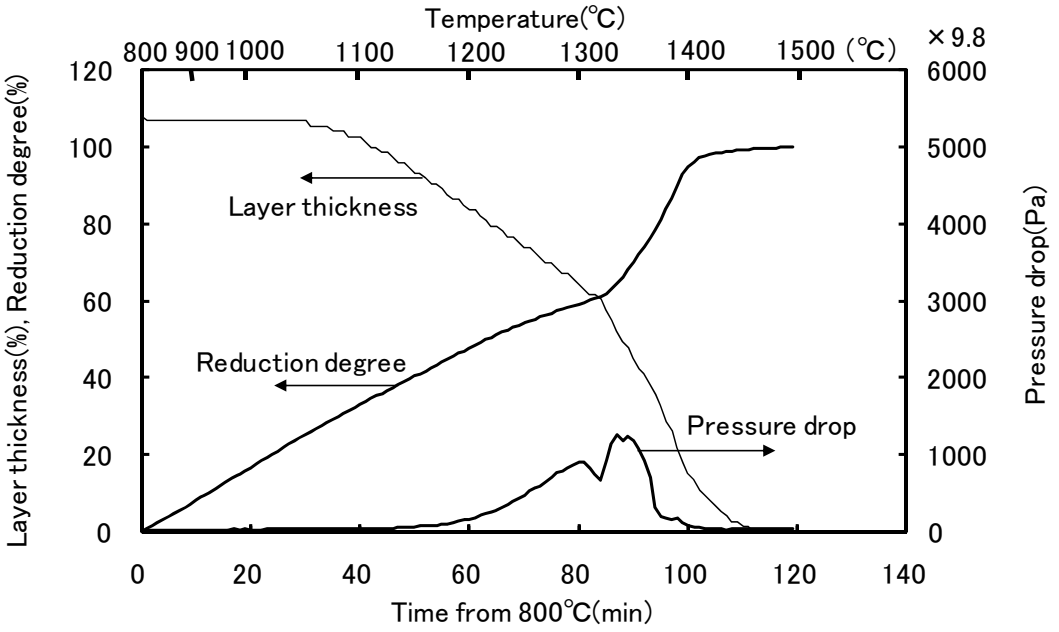


Fig.3-6 Experimental result of lumpy ore.

Table 3-2 Summary of experimental results.

	Charge(g)	T_{s200}(℃)	T_{e200}(℃)	T_d(℃)	R_{1000}(%)	R_{1200}(%)
Sinter	673	1207	1448	1451	30.6	64.1
Acid Pellet	880	1092	1343	1342	26.8	58.2
Self Fluxed Pellet	891	1189	1322	1320	21.3	50.5
Lumpy Ore	940	1204	1366	1379	17.9	48.3

３．３．２　軟化粘度による収縮挙動の評価

収縮挙動の評価として、従来の研究[3),6-9)]と同様に軟化粘度による評価を試みた。

軟化粘度は充填層全体の収縮抵抗を表す値で、(3-2)式で表される。

$$(1/L)(dL/dt) = -P/\eta \qquad (3-2)$$

ここで、Lは層厚(m)、Pは荷重(Pa)、tは時間(s)、そしてηは見かけの軟化粘度(Pa.s)を示す。

実験結果より算出した見かけの軟化粘度をFig. 3-7に示す。ここで、Lは実験中に1min毎に測定した値を、Pは実験条件の設定値(0.1MPa)を用いた。いずれの試料でも、収縮の開始までは10^9Pa.s程度で、収縮の開始とともに急激に低下し、その後は滴下近傍まで漸減しながら推移、滴下寸前で再び急激に低下している。

しかし、Fig.3-7に同時に示すFukamiらによる測定結果[6)]と比較すると全般に小さい値となっており、もっとも著しいところでは1/1000程度になっている。これは、ここで求めた見かけの軟化粘度の値は層厚の変化をそのまま用いて求めたため、粒子に含まれる気孔や充填層内の空隙といった構造の要因や生成した液相の影響を含んでいる。気孔や空隙、及び生成した液相は、固相からなる構造の強度を低下させるため、Fukamiらが実験で用いた緻密な固相の試料の実験から得られた軟化粘度の値よりも小さい値を示したものと考えられる。

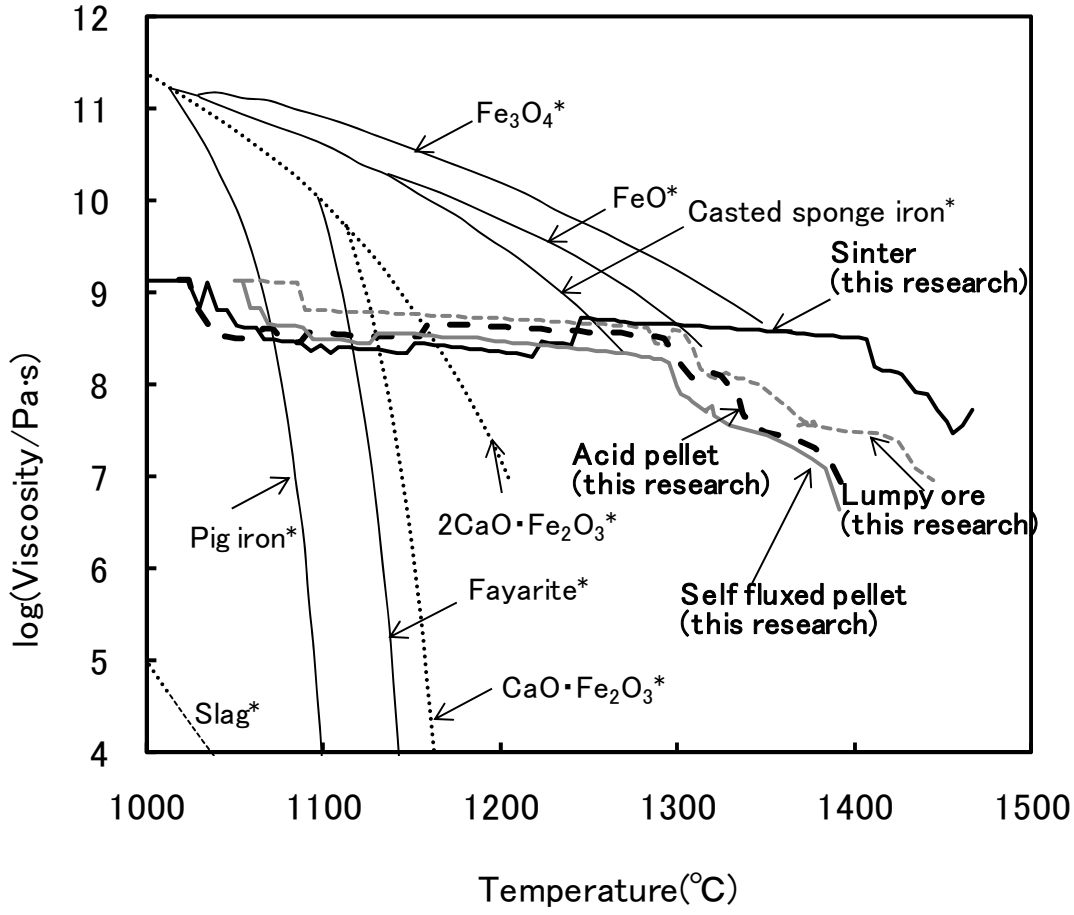


Fig.3-7 Apparent softening viscosity of samples including effect of void and liquid phase. Thin lines (with *) are experimental results by Fukami et al[6]. Solid lines are results of casting sample. Dotted lines are results of pressed powder sample.

そこで、これらの影響を取り除くことを試みた。まず、軟化粘度に及ぼす気孔や空隙の影響はヤング率などの固体の各種の弾性的性質と同様に扱えるものと仮定する。そして、見かけの軟化粘度は固相の体積分率の 3 乗に依存する以下の関係が成り立つものとした[10]。

$$\eta = \eta_0 V^3 \qquad (3-3)$$

ここで、η_0は気孔や空隙のない固相の軟化粘度(Pa.s)、そしてVは固相の体積分率（－）を示す。

さらに、軟化粘度には固相のみが影響し、液相は気孔や空隙の存在によって流動が妨げられず収縮を阻害できないものと仮定した。

固相の体積分率は以下のようにして評価した。まず、各時点での組成を還元率と装入時の初期組成及び重量から求めた。ここで酸化鉄の還元はFe_2O_3からFe_3O_4, Fe_3O_4から FeO, FeO から Fe の 3 段階で進行し、かつ前段階が完全に完了してから次段階が進行するものと仮定することで、還元率から各酸化鉄および金属鉄の状態を一意に定めることができる。また、温度と圧力は実験条件から知ることができる。そして $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-FeO$ 系の熱力学平衡として固相及び液相の組成と量を計算することで、溶融挙動が評価できると仮定した。ここで、熱力学計算には活量の評価にセルモデル[11]を用いた SOLGASMIX[12]によって系の自由エネルギーが最小となる状態を評価した。また固相としては純粋な酸化物相の FeO, CaO, SiO_2, AL_2O_3, MgO の他、$2FeO・SiO_2$や $CaO・SiO_2・Al_2O_3$, $2CaO・MgO・2SiO_2$などの複合酸化物相も考慮した。また、金属鉄は酸化鉄の共存下では浸炭は進行せずすべて固体であると仮定した。

得られた固相と液相の重量を、それぞれの密度で除することによって体積を求めた。ここで、密度は常温の値を用い[13]、熱膨張及び相変化の影響は小さく無視できるものとした。またファイヤライトやカルシウムシリケート、多成分系カルシオウスタイトなどの複合酸化物の密度は、構成する酸化物についての加成性が仮定できるものと見なした、さらに、断面積と層厚から求めた充填層の体積から液相及び固相の体積を除いた部分はすべて気孔や空隙の気相であると見なした。

このようにして求めた各相の体積から評価した固相の体積分

率によって補正した固相の軟化粘度を Fig. 3-8 に示す。Fukami らの結果[6]と比較すると、温度依存性がほとんどみられないものの、1200℃付近で特に溶融海綿鉄(荷重下還元後焼結鉱の鋳造物[7])のおよび FeO の単一鉱物試料の軟化粘度の値にほぼ一致する 10^{10}Pa.s 程度の値となっている。これは、試料がこの付近では金属鉄および FeO を主な固相としていることを考慮すると、この取り扱いが妥当であることを示唆していると考えられる。

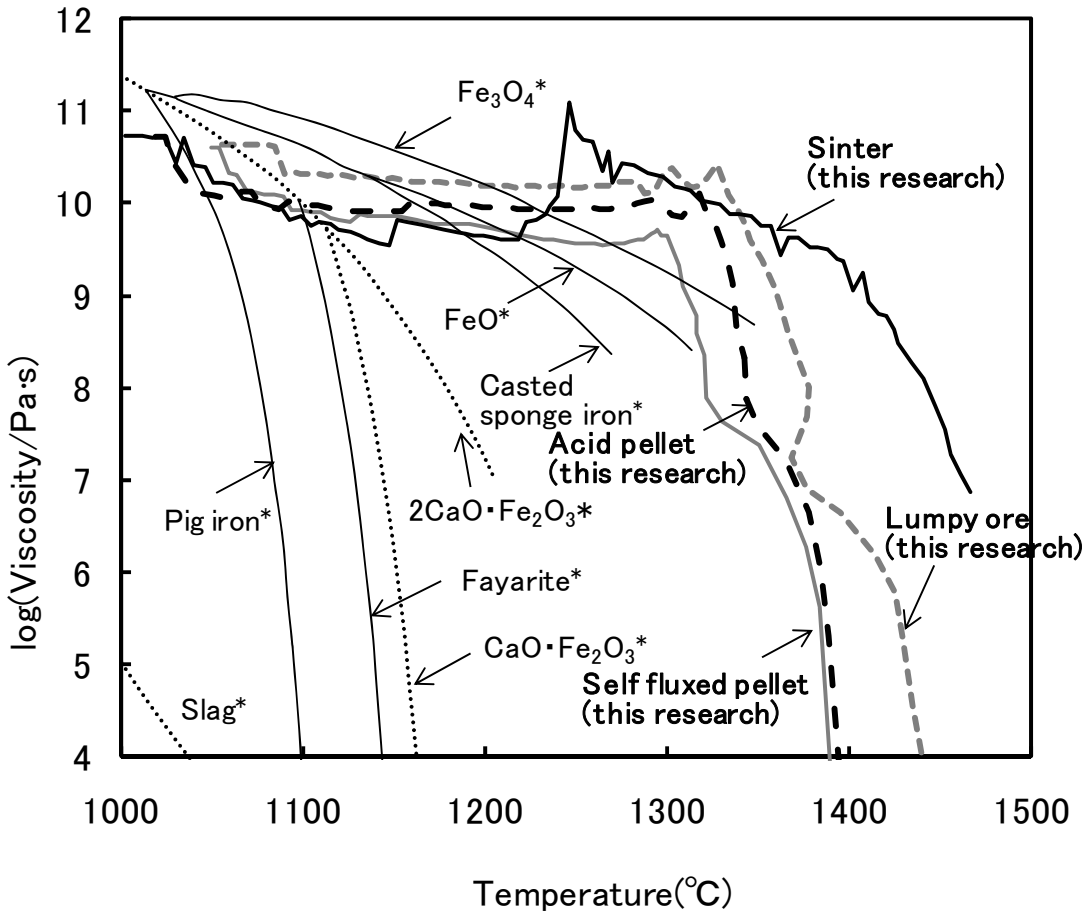


Fig.3-8 Softening viscosity of solid phase of samples excluding the effect of void and liquid phase. Thin lines (with *) are experimental results by Fukami et al[6]. Solid lines are results of casting sample. Dotted lines are results of pressed powder sample.

ここで金属鉄の占める割合が大きくなったときに軟化粘度の挙動が銑鉄よりも海綿鉄に近い理由としては以下のように考えられる。銑鉄は浸炭による炭素や還元された介在物の存在によって純鉄の融点(1536℃)よりも低い温度から部分的に液相を生じ実際の固相の体積分率が低下することで、見かけの軟化粘度も低下する。一方、海綿鉄や試験中に生成した金属鉄は浸炭や介在物の還元がほとんど進行しないため純鉄の融点以下では液相をほとんど生成せず、見かけの軟化粘度も固相の軟化粘度とほぼ近い値になったものと考えられる。

ここで、固相の軟化粘度を構成する酸化物ごとに分離することを試みたが、有効な値は得られなかった。これは、脈石が対応する酸化物の単なる混合物ではなく、ファイヤライトやカルシウムシリケート、多成分系カルシオウスタイトのような複合酸化物としても存在しているためその影響が無視できないことと、また固相の軟化粘度の構成する酸化物ごとの差異は本研究での実験結果から得られる値の精度に比して小さすぎることが考えられる。ただし本研究で得られた結果から、粒子を構成する鉱物種とその温度依存性よりも、充填層中に占める固相の量、もしくは気孔および空隙の量と液相の量の方が収縮挙動に対し与える影響が支配的であると考えられる。

一方、1300℃程度から滴下に到るまでの高温域では軟化粘度が急激に低下しているが、これは以下に示す2つの要因の影響が考慮できていないためと考えられる。

(1)液相の体積増大と流動性の上昇に伴い、これらがコークス層に侵入して見かけ上収縮が速くなった。

(2)コークスに接触する位置にある金属鉄が浸炭により溶融し液相となり、コークス層に侵入して見かけ上収縮が速くなった。

特にペレットおよび塊鉱石では、1300℃を越えて滴下温度に到るまでの軟化粘度の低下が著しい。各試料において金属鉄を

すべて固相とみなしたときの、固相全体にしめる金属鉄の体積分率を評価した値の推移を Fig.3-9 に示す。ここで、金属鉄の量は実験結果の還元率から算出、他の固相の量は脈石と未還元の FeO 及び温度から CaO- SiO_2- Al_2O_3- MgO -FeO 系の熱力学計算によって算出した。金属鉄を除く脈石と FeO がすべて液相になる温度を白抜きの記号で示すが、塊鉱石では 1327℃、酸性ペレットでは 1318℃、自溶性ペレットでは 1302℃であった。これは焼結鉱以外では、Table 3-2 あるいは Fig. 3-9 に黒の記号で示す実験結果での滴下温度 Td よりも低い値である。これは、溶融した脈石が金属鉄とコークスの間から流出するあるいは荷重によって排除されることで金属鉄のコークスとの接触とそれに伴う浸炭と溶融を促進、溶融した金属鉄のコークス層空隙への浸透が見かけの収縮も促進させ、これによって軟化粘度も顕著に低下したものと考えられる。

一方、焼結鉱では高温でも軟化粘度の低下は緩慢である。焼結鉱では高融点の 2CaO・SiO_2(純物質で 2130℃以上 [11])が固相として残留する。これは、試験後のるつぼの残留物の分析で確認されている。Fig.3-9 に示すように、金属鉄は滴下寸前でも固相体積の 76%を占めるに過ぎず、他の 24%を占める 2CaO･SiO_2 等の高融点酸化物の固相が金属鉄とコークスの間に残留し浸炭と溶融を阻害したため、金属鉄の溶融に伴う見かけの収縮の促進が顕著にあらわれなかったものと考えられる。

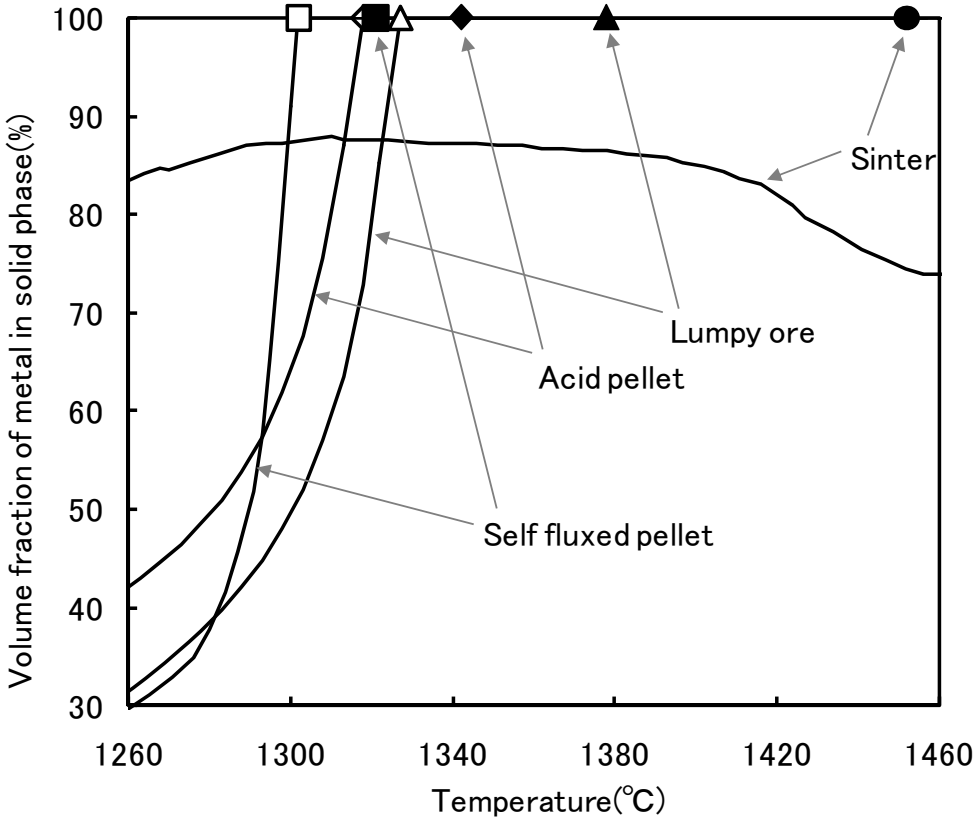


Fig.3-9 Calculation result of transition of volume fraction of metal in solid phase from reduction degree of experimental result. Open keys are calculated temperatures at which all gangue turns into the liquid phase with the solid phase of only iron metal. Closed keys are dripping temperature in experimental results.

３．３．３　溶融還元挙動に及ぼす液相率の影響

温度と各試料の Fe_2O_3 基準の還元率の変化の関係を Fig.3-10 から Fig.3-13 に示す。1000℃での還元速度上昇は昇温速度を 10℃/min から 5℃/min に低下させているためと考えられる。還元の進行に伴い還元速度は次第に低下するが、1300℃程度で還元速度は急激に上昇している。これは FeO を含有する液相の生成に伴う溶融還元の進行によるものであり、生成ガス中の CO の大幅な増大からも確認されている。

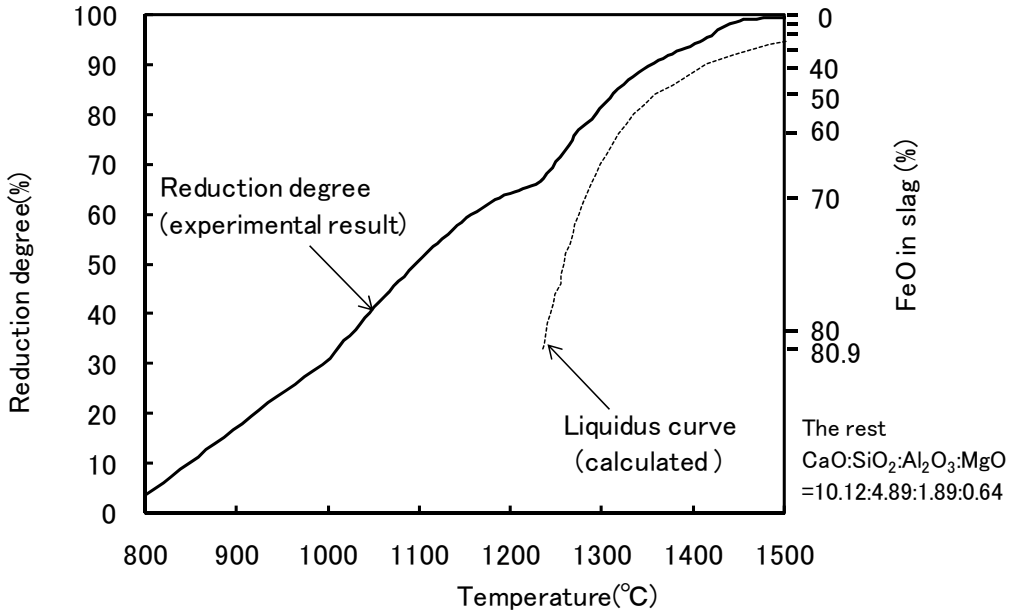


Fig.3-10 Experimental result of transition of reduction degree and calculated liquidus curve of sinter in a relation between temperature and reduction degree.

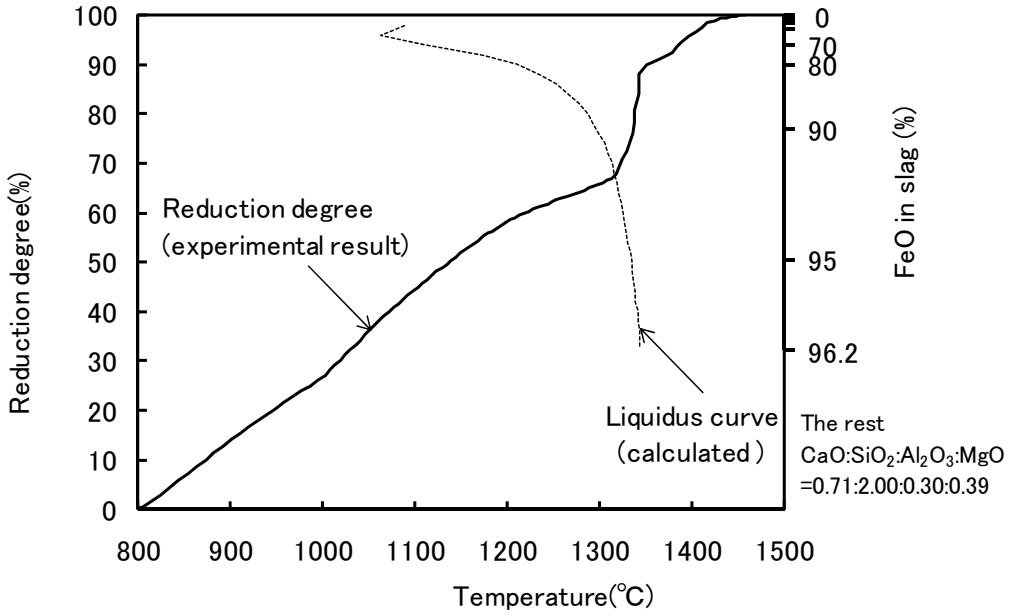


Fig.3-11 Experimental result of transition of reduction degree and calculated liquidus curve of acid pellet in a relation between temperature and reduction degree.

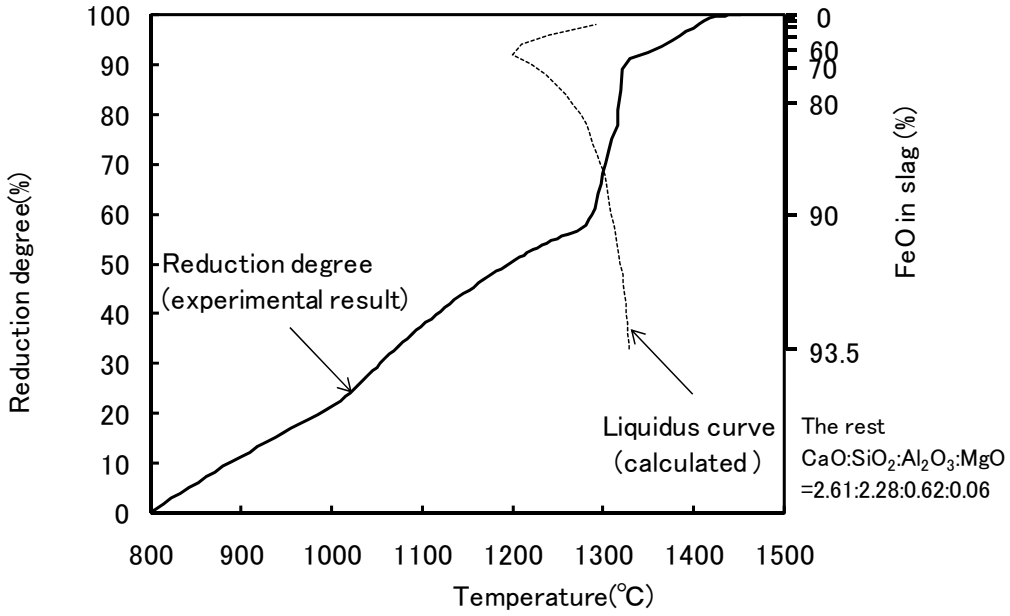


Fig.3-12 Experimental result of transition of reduction degree and calculated liquidus curve of self fluxed pellet in a relation between temperature and reduction degree.

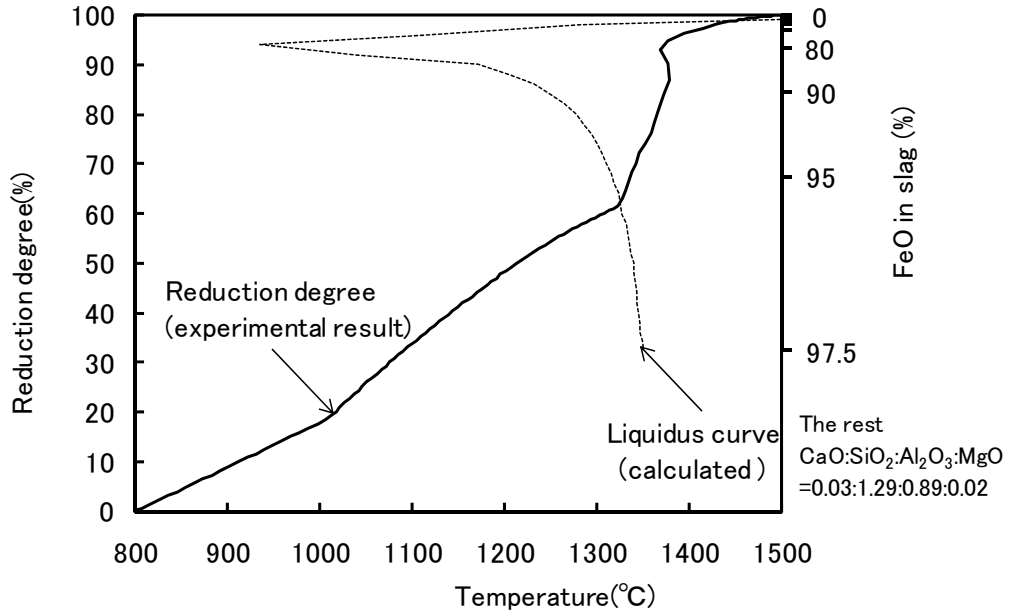


Fig. 3-13 Experimental result of transition of reduction degree and calculated liquidus curve of lumpy ore in a relation between temperature and reduction degree.

ここで前述のように液相率は還元率と温度から熱力学計算によって評価することができる。そこで各還元率において、全てのFeOおよび脈石成分由来の固相率が0%となり、すべて液相となる温度を求めた。これは、FeOと脈石の液相線曲線を還元率の関数として求めたことに相当する。得られた液相線曲線をFig.3-10からFig.3-13に点線で示す。また右軸には還元率に対応する、金属鉄を除く成分に占めるFeO濃度を示す。

還元曲線が液相線に近づくに伴い、還元挙動が変化して還元速度は急激に上昇する。これは、FeOが液相に変化してコークスと接触することで、溶融還元が進行したためと考えられる。

自溶性ペレットと焼結鉱では、還元挙動が変化する温度は液相線温度よりやや低い。これは塩基性の自溶性ペレットと焼結鉱では生成した液相の粘度が低いため固相がまだ残留している段階から流出してコークスと接触し、溶融還元が進行したためと考えられる。

塊鉱石とペレットでは、還元率が90%以下において液相線曲線で示される液相領域は高還元率の方に広がっている。そのため、いったん溶融還元が開始すると、還元の進行は阻害されることなく進行する。一方、焼結鉱の液相領域は低還元率の方に広がっている。これは、焼結鉱では溶融還元による還元率の上昇により、FeOと脈石から固相を析出することを示している。この析出した固相は液相とコークスの接触を阻害し、析出した固相が昇温により溶融するまで溶融還元を抑制すると考えられる。その結果、溶融還元による還元はFeOと脈石液相線曲線に沿って進行したと考えられる。

この差異は定性的には以下のように説明される。単純化のためにAl_2O_3とMgOはそれぞれSiO_2とCaOと重量で等価であると見なす。すなわち、CaO/SiO_2は$(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)$と等価となる。以下ではこれを$(CaO)/(SiO_2)^*$と記す。Table 3-1から、

塊鉱石の(CaO)/(SiO_2)*は 0.02、酸性ペレットは 0.48、自溶性ペレットは 0.92、焼結鉱は 1.59 となる。また、FeO の量は試料の T.Fe と還元率から評価できる。CaO-SiO_2-FeO の 3 成分系状態図[14]を Fig.3-14 に示すが、塊鉱石は FeO が 76%以上において FeO が初晶であり、これは T.Fe が 67.46%の塊鉱石では還元率が 94%以下であることに相当する。そしてこの領域では、FeO の減少すなわち還元率の上昇に伴い、融点は低下する。すなわち還元の進行は溶融還元を阻害しない。

この挙動はペレットでも同様であり、T.Fe が 67.29%の酸性ペレットでは FeO が 56%以上あるいは還元率が 96%以下の領域において、T.Fe が 65.70%の自溶性ペレットでも FeO が 45%以上あるいは還元率が 96%以下の領域では、FeO の減少すなわち還元率の上昇に伴い、融点は低下するため、還元の進行は溶融還元を阻害しない。

一方、焼結鉱は FeO が 45%以下において 2CaO・SiO_2が初晶となる。これは還元率が 56%以上であることに相当する。さらに、FeO の減少すなわち還元率の上昇に伴い、融点は上昇する。よって還元率の上昇は固相 2CaO・SiO_2の析出により溶融還元を阻害することになるため、還元は液相線に沿って進行することになる。

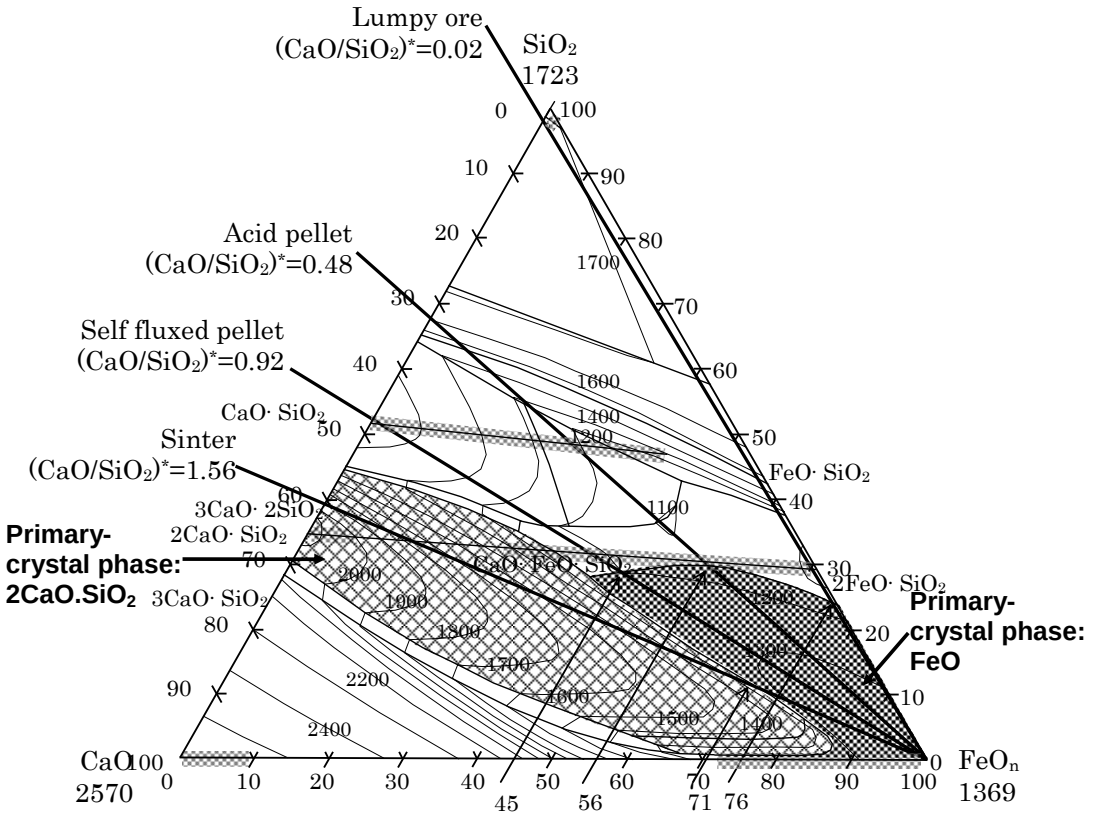


Fig.3-14 Phase diagram[14] and relation among basicity, (FeO) and primary crystal.

ここで、吸熱反応であるFeOの溶融還元の急激な進行は局所的な温度低下をもたらし、炉熱変動などの悪影響をもたらす懸念がある。さらに高炉上部で還元遅れが生じ、直接還元すなわち溶融還元が増大した場合、焼結鉱では固相析出が制約となって溶融還元の増大が局所的に集中するような影響は緩和されると予測されるが、塊鉱石やペレットでは溶融還元増大と局所的な温度低下を助長すると予測され、高炉操業への悪影響が懸念されることになる。

３．４　結言

高炉原料の軟化溶融挙動及び収縮挙動の支配要因を評価することを目的として、各種高炉原料の高温性状試験とその結果の解析を行い、以下の知見を得た。

(1)1300℃程度までの収縮挙動は粒子の気孔や層の空隙率および液相率を考慮した軟化粘度で評価することができる。

(2)固相の軟化粘度は 10^{10}Pa.s 程度となり従来の報告の単体鉱物の値とほぼ一致するものが得られた。軟化粘度に及ぼす固相鉱物種による差異や温度依存性は小さい。

(3)溶融還元挙動は FeO および脈石成分由来の液相の生成によって急激に進行する。この挙動は還元曲線と液相線の位置関係、すなわち還元の進行に伴う組成の変化と初晶の生成挙動に影響される。焼結鉱は FeO 及び脈石からなる液相が溶融還元の進行に伴う FeO の減少により固相を析出する。この析出した固相は液相とコークスの接触を阻害し、昇温により析出した固相が溶融するまで溶融還元の進行を抑制する。一方塊鉱石とペレットは溶融還元の進行に伴う FeO の減少は固相を生成しないため、溶融還元は阻害されることなく急激に進行する。

引用文献：

1) K. Kanbara, T. Hagiwara, A. Shigemi, S. Kondo, Y. Kanayama, K. Wakabayashi and N. Hiramoto: Tetsu-to-Hagané, **62**(1976), 535.

2) K. Ono, K. Yamaguchi, A. Shigemi, N. Nishida and K. Kanbara: Tetsu-to-Hagané, **65**(1979), 505.

3) Y. Yamaoka, H. Hotta and S. Kajikawa: Tetsu-to-Hagané, **66**(1980), 1850.

4) Y. Hosotani, K. yamaguchi, T. Orimoto, K. Higuchi, T. Kawaguchi and H. Goto: Tetsu-to-Hagané, **83**(1997), 97.

5) K. Higuchi, M. Naito, M. Nakano and Y. Takamoto: ISIJ Int., **44**(2004), 2057.

6) K. Fukami, H. Shimamura and S. Miyazaki: Tetsu-to-Hagané, **59**(1973), S34.

7) 三本木貢治、宮崎伸吉：学振 54 委資料, (1972), No.1254.

8) K. Ono, Y. Hida, A. Shigemi and K. Kodama: Tetsu-to-Hagané, **61**(1975), 777.

9) Y. Iwanaga: Tetsu-to-Hagané, **68**(1982), 2223.

10) 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋浩, 早川宗八郎：粉体　理論と応用 改訂二版, 丸善, 東京, (1979), 374.

11) H. Gaye and J. Welfringer: Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes, Metallurgical Society of AIME, Pennsylvania, (1984), 357.

12) G. Eriksson: Chemica Scripta, **8**(1985), 100.

13) 岡田功：化学の単位・命名・物性早わかり(改訂版), オーム社、東京, (1992).

14) SLAG ATLAS 2nd Edition: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleise GmbH, Düsseldorf, (1995), 126.

第４章　高温性状試験における鉱石層厚が還元率と圧力損失に及ぼす影響の評価

４．１　緒言

近年の地球環境問題の高まりを受けて、鉄鋼業においても二酸化炭素排出の削減が求められており、特にその大部分を占める製銑工程への要請は強くなっている。さらに鉄鋼需要増大に伴う資源価格高騰からもエネルギー消費の削減が課題となっている。一方で生産拠点の集約から生産弾力性の向上も不可欠となっている。これらを背景として、高炉操業において低還元材比・低コークス比操業実現と安定操業維持が従来にもまして重要となっている。

高炉は気固液の共存する向流移動層反応器であり、その安定操業には物流の安定が必須である。特に熱供給および還元反応を担う気体の安定した流通の確保はプロセスの安定に直結し、特に低コークス比操業においては重要な要因となる。また装入された鉱石が軟化して生成する融着帯は高い通気抵抗を示し、その性状および形状が高炉操業を大きく支配することが知られていることから、鉱石の軟化・収縮・溶融挙動が高温性状として重視され、その評価と制御について多くの検討が進められてきている。特に最近では、高炉に装入される鉱石およびコークスによって生成される層構造が高温性状に及ぼす影響を活用した融着帯の制御が進められている。Watakabeらは鉱石層へのコークス多量混合装入による高炉操業改善効果を報告しており[1)]、またLooらは焼結鉱と混合することによって高温性状に劣る塊鉱石を 20%程度まで使用しても鉱石層の高温性状はそれほど悪化しないことを実験結果から指摘している[2)]。

このように、さらなる高温性状の改善は層構造の制御にまで検討が進んできているが、高温性状試験による評価は圧力損失や収縮率、還元率などの得られた指標を鉱石層全体もしくは平

均値とし、鉱石層構造内、特に高さ方向における各種指標の分布を取り扱ってはいない。Yamaoka らは実験および数学モデル計算の結果から鉱石層内に還元率の幅が生じ試験結果にも影響を及ぼすことを指摘しているものの、鉱石層内の還元率の幅ができるだけ小さい事が望ましいとして、実験の指標および条件として層平均還元率とそのガス流量依存性が小さくなる臨界ガス流量の採用を提示するにとどまっている[3]。また Sunahara らは高温性状試験を対象に鉱石層内の還元率分布を数学モデル計算から評価しているが、実験結果とは平均値の比較にとどまっている[4]。高温性状試験が対象ではないものの、Shibasaki らは鉱石層および鉱石とコークスの混合層について還元率分布を DEM-CFD シミュレーションにより評価しており[5]、また Orimoto らは高炉炉内を模擬した条件での焼結鉱層内の還元率分布をオフライン試験により調査し、鉱石層内高さ方向の還元率分布を確認している[6]。これらのことから、鉱石層内には還元率分布が存在しており、高温性状挙動にも影響を及ぼしていることが考えられる。よって、層構造の制御による高温性状のさらなる改善のためには、鉱石層内における還元率を代表とする各種の評価指標の分布を調査・評価し、それに基づいた適切な鉱石層構造を設計することが求められる。

そこで本報告では、高温性状試験を対象として鉱石層内の圧力損失及び還元率分布について実験及び数学モデルにより評価をおこなうとともに、その挙動の支配要因について検討をおこなった。

４．２　実験装置及び実験方法

４．２．１　高温性状挙動試験

高温性状挙動の鉱石層内の高さ方向の差異、特に圧力損失分布を求めることをねらって、鉱石層厚を変更した高温性状試験を実施した。Fig.4-1 に試験に用いた装置の概略[7]を示す。こ

れまで本装置で標準としている温度および導入ガス組成を条件(A)としてFig4-2に示す。るつぼの内径は85mmであり、導入ガスの空塔流速が0.1Nm/s(Nは標準状態（0.1MPa, 273K）における値であることを示す）となるように設定した。また、800℃以上では0.1MPaの荷重を印加している。試料には実機で用いられている焼結鉱とブラジル産の自溶性のペレットを10-15mmに整粒して用いた。Table 4-1に用いた試料の組成と、還元に関連する指標としてJIS-RIおよび焼結鉱の表面に多く存在する1mm以上の粗大な入り江状開気孔を考慮したPAC気孔率[8)]と水銀ポロシメーターによる気孔率を示す。

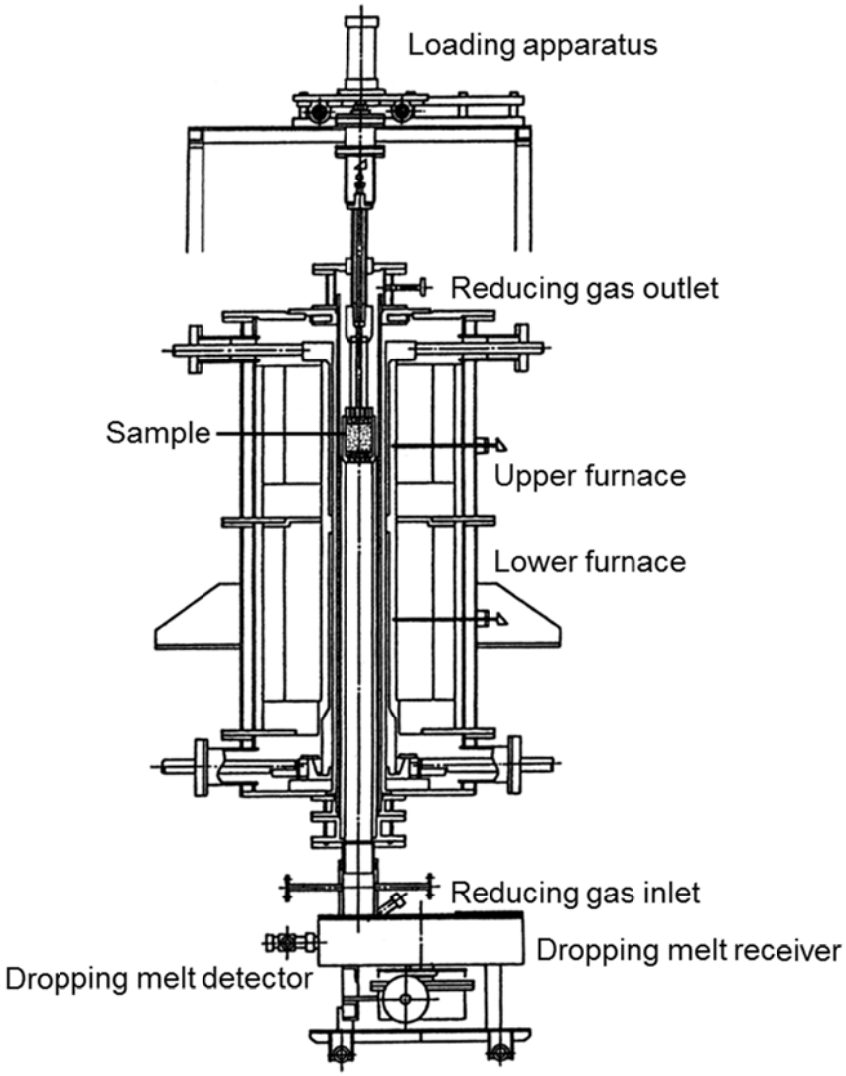


Fig.4-1 Schematic diagram of apparatus of reduction test under load.

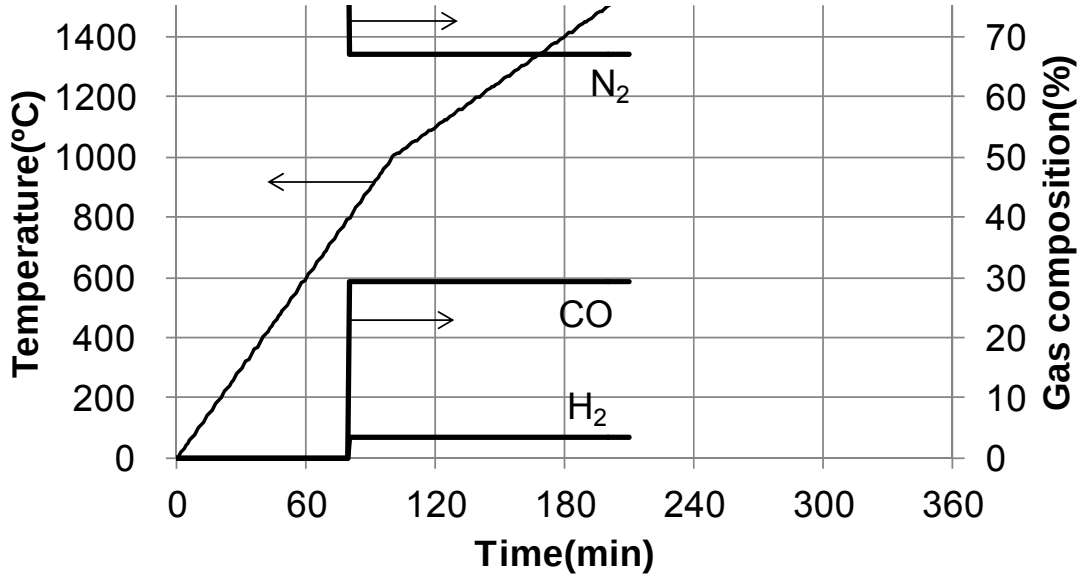


Fig.4-2 Experimental conditions of reduction test: Condition (A).

Table 4-1 Chemical composition, JIS-RI and porosity of samples.

(mass%) (%)

	T.Fe	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	JIS-RI	ε_{PAC}	ε_{Hg}
Sinter	58.45	6.79	9.22	4.92	1.62	0.82	62.1	36.9	11.0
Pellet	65.72	0.93	2.54	2.17	0.58	0.04	71.5	30.0	24.5

４．２．２　高温性状挙動試験における鉱石層内分布の評価方法

層内の圧力分布を評価するために以下のような手法を用いた。Fig.4-3 に示すように、ルツボ内に装入する試料の初期層厚を 70mm(Fig.4-3 (a)), 50mm(Fig.4-3 (b)), 30mm(Fig.4-3 (c)) の３水準として実験を行い、それぞれの鉱石層の収縮と圧力損失の挙動を測定した。ここで、初期層厚 30mm の条件の結果は鉱石層下端より 0mm から 30mm の範囲の挙動を示すものとできる。さらに、初期層厚 50mm の条件の結果と初期層厚 30mm の条件の結果の差を鉱石層下端より 30mm から 50mm の範囲の挙動、初期

層厚 70mm の条件の結果と初期層厚 50mm の条件の結果の差を鉱石層下端より 50mm から 70mm の範囲の挙動とすることで、鉱石層の収縮と圧力損失の分布を推定した。また同様にして、ガスクロマトグラフィーによって分析した排出ガス組成から装入試料平均の還元率の推移を評価するとともにそれから還元によって除去された被還元酸素を層内に割り当てることで、還元率の分布を推定した。例えば、鉱石層下端より 30mm から 50mm の範囲の還元率は、初期層厚 30mm の条件と初期層厚 50mm の条件で 0mm から 30mm の範囲の挙動が同一であるものとして、初期層厚 50mm の条件における平均還元率から求められる除去された被還元酸素量のうち初期層厚 30mm の条件における平均還元率から求められる除去された被還元酸素量を除いた量が、鉱石下端より 30mm から 50mm の範囲の試料から除去された、として求めた。なお、鉱石層の上部にコークスを配置していることの影響が考えられたため、上部にアルミナ球を配置した予備実験の結果と比較を行い、特に圧力損失が上昇している段階までででは顕著な差異が見られないことを確認している。また、以下では鉱石層下端より 0mm から 30mm を下層部、30mm から 50mm を中層部、50mm から 70mm を上層部と呼称する。

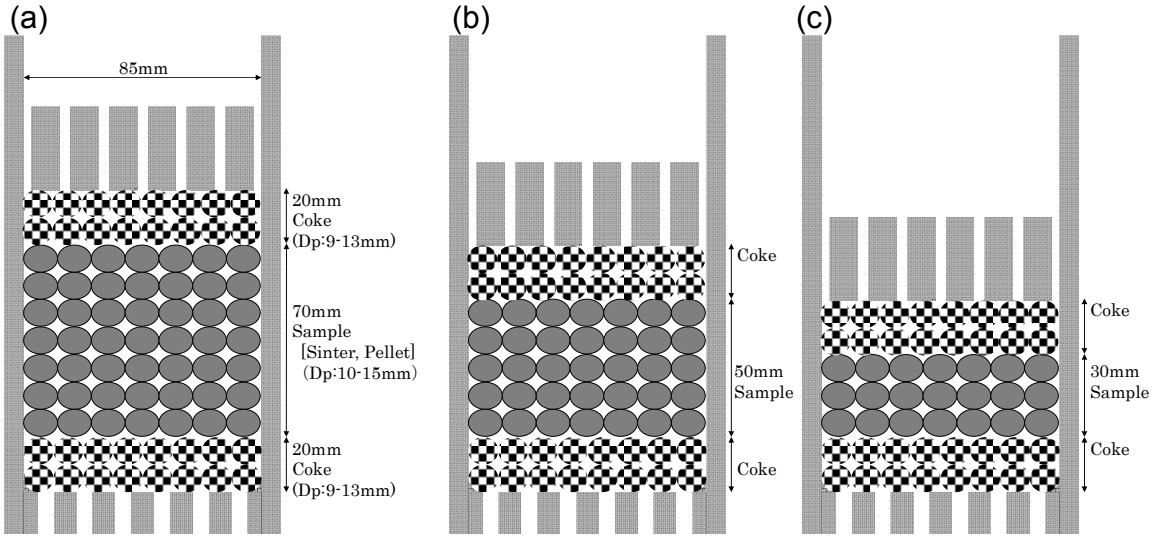


Fig.4-3 Method of charging samples in crucible.

４．２．３　鉱石層内還元率分布評価試験

鉱石層内の還元率分布とそれに及ぼす還元条件の影響を評価するため、200mm の鉱石層厚での２種類の還元条件での還元試験を実施した。Fig.4-2 に示す４．２．１と同一の温度およびガス組成の条件(A)と、Fig.4-4 に示す高炉内の温度および CO/CO_2 比分布を模擬した条件[9](B)について比較を行った。なお、空塔流速と条件(B)の $H_2/(CO+CO_2)$ 比は２．１と一致させている。Fig.4-5 に試験に用いた高温還元試験装置[10]を示す。なお、本実験装置では仕様により荷重は印加できない。内径 69mm の反応管内に試料を 200mm 装入、1000℃および 1200℃に到達した時点でガスを窒素に切り替え冷却の後、高さ方向に 20mm ごとにサンプリングし、化学分析により還元率を評価した。また、試料には Table 4-1 に示した焼結鉱を使用した。

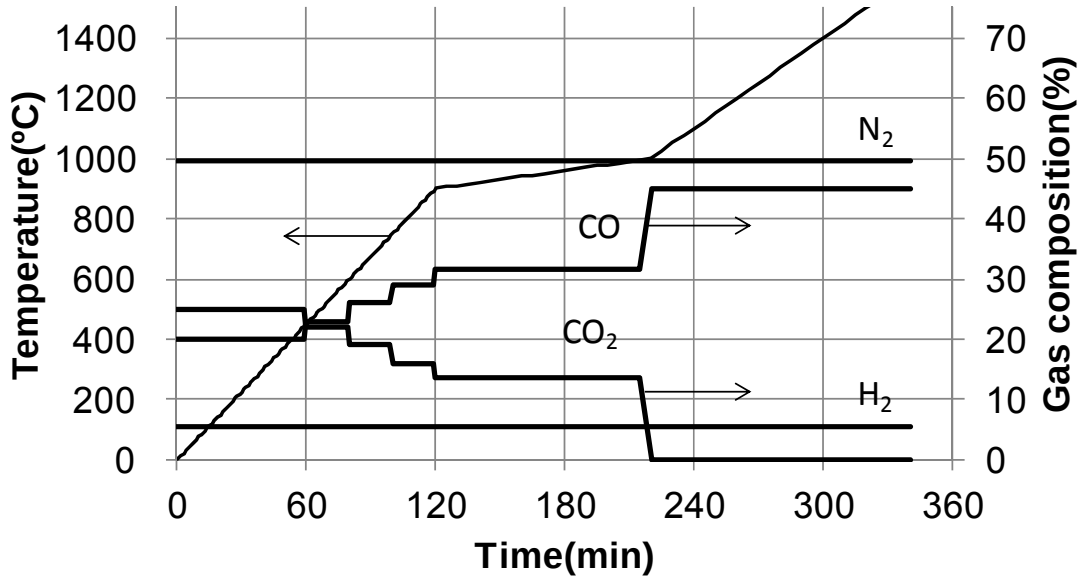


Fig.4-4 Experimental conditions of reduction test: Condition (B).

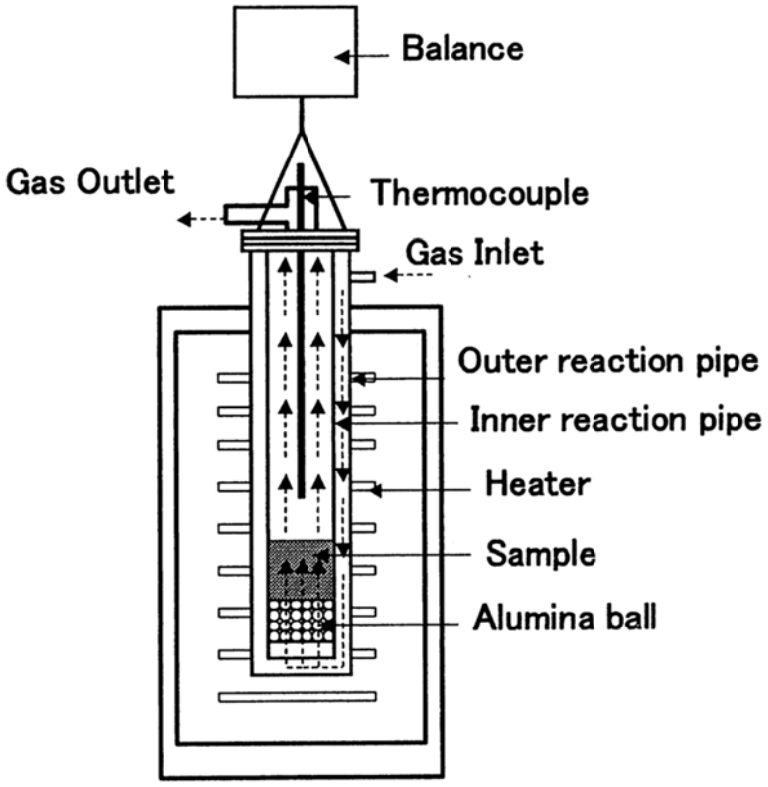


Fig.4-5 Schematic diagram of apparatus of reduction test.

４．３　実験結果と考察

４．３．１　鉱石層内の高温性状挙動と圧力損失分布

Fig.4-6 に焼結鉱及びペレットの高温性状試験における層厚および圧力損失の推移に及ぼす装入層厚の影響を示す。装入層厚の減少に伴い圧力損失挙動が変化し、いずれも圧力損失の上昇開始温度が上昇した。特に焼結鉱では圧力損失が極大となる温度が上昇する傾向が見られた。ペレットでは圧力損失絶対値が減少する傾向がみられた。

ここで４．２．２において述べたように、それぞれの実験結果の差を比較することで高さ方向層内位置における挙動の比較を試みた。Fig.4-7 に焼結鉱及びペレットの層内各位置における試験中の層厚と試験前の装入時層厚の比から求めた収縮率の挙動を示す。収縮挙動は、焼結鉱では層内位置により大きく異なり、上層部で収縮が速く、下層部で遅い傾向がある。ペレッ

トでは層内位置の影響はそれほど明確ではなかった。

次に、Fig.4-8 に焼結鉱及びペレットの層内各位置における還元率推移を示す。いずれも、下層部における還元の進行が速く、中層部および上層部の還元は遅いという傾向を示している。焼結鉱では上層部で 1260℃、中層部及び下層部では 1300℃前後から溶融還元によると考えられる急激な還元の進行を示している。一方ペレットでは 1330℃程度から溶融還元が急激に進行していると判断され、上層部がやや早いものの高さ方向の差異はそれほど見られない。これは焼結鉱では FeO を含んだ融液の生成量の増大に伴う充填層からの流出とコークスとの接触による溶融還元が上層部において中層部・下層部よりも低温から起こるのに対し、ペレットでは FeO を含んだ融液の生成量の増大に伴う充填層からの流出とコークスとの接触による溶融還元は鉱石層全体でほぼ同じ温度で生じることを示しているものと考えられる。

次に、Fig.4-9 に焼結鉱及びペレットの試験における圧力損失を収縮後の層厚で除して求めた層内各位置での通気抵抗を示す。焼結鉱は、1300℃以下では通気抵抗のほとんどが上層部で生じており、中層部や下層部ではほとんど生じていない。1300℃を越えると、上層部の通気抵抗は低下に転じ、中層部、下層部の順に通気抵抗が上昇する。1350℃以上では下層部の通気抵抗が大きいが、滴下寸前では上層部の通気抵抗が増大している。ペレットは、1300℃以下では上層部での通気抵抗が大きいが、焼結鉱とは異なり中層部でもかなりの圧力損失が生じている。特に 1350℃以上ではほとんどの圧力損失が中層部で生じている。下層部での圧力損失は全体的に低位であり、滴下寸前に増大を示すもののそれほど顕著ではない。

焼結鉱、ペレットとも、1200-1300℃近傍の圧力損失上昇過程においてはどちらも鉱石層の上層部で高い通気抵抗を示している。(4-1)式の Ergun 式[11]に示されるように、一般に充填層の

単位高さ当たりの圧力損失 dP/dL は流体であるガスの粘度 μ、密度 ρ、流速 u とともに、充填層を構成する粒子の粒径 d,空隙率 ε で表現され、特に空隙率 ε の低下とともに急激に増大することが知られている。

$$\frac{dP}{dL}=150\frac{(1-\varepsilon)^2\mu}{\varepsilon^3 d^2}u+1.75\frac{(1-\varepsilon)\rho}{\varepsilon^3 d}u^2 \qquad (4-1)$$

実験結果からは、焼結鉱は Fig.4-7 に示すように上層部での収縮が速いことから中層部および下層部と比較して空隙が減少し、通気抵抗が増大したものと推測される。一方ペレットは Fig.4-7 に示すようにほとんど収縮速度に差は見られないにも関わらず、Fig.4-9 に示すように層内上層部で通気抵抗の大きくなる傾向が見られている。ここで、Ichikawa らは荷重軟化試験で充填層中の空隙に粒子から液相が滲み出すとともに圧力損失が上昇を始める挙動を報告している[12)]。すなわち、還元率の低位な鉱石層の上層部では FeO を主体とした融液が生成し滲み出したことにより圧力損失が上昇したと考えられる。鉱石の融液生成挙動は温度と組成すなわち還元率などの影響を受け、さらに生成した融液の滲み出しや流出の挙動は生成する融液の量とともに粒子や充填層の気孔率や空隙率等の構造も影響すると推測されることから、これらの挙動の解明は今後の課題と考えられる。

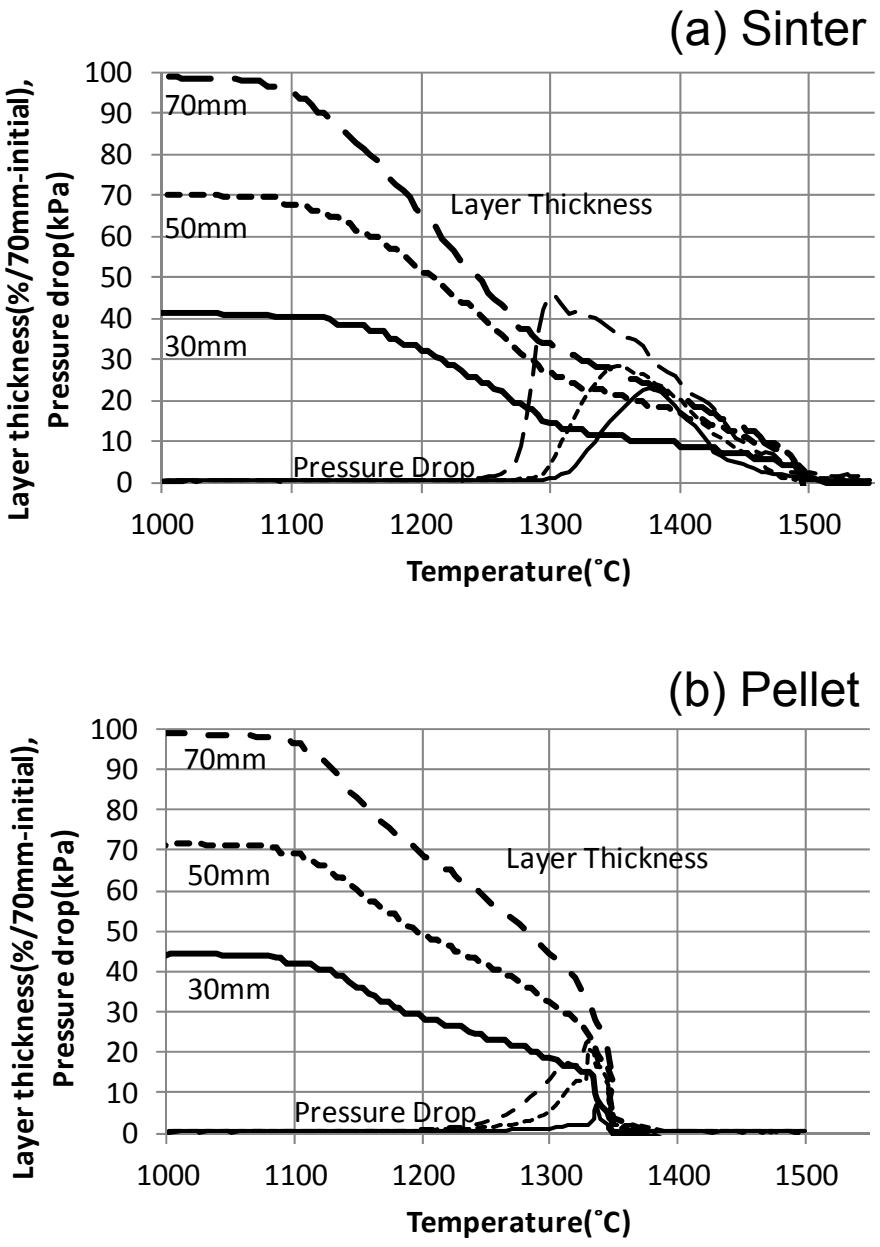


Fig.4-6 Comparisons of experimental results of layer thickness and pressure drop showing the influence of initial layer thickness.

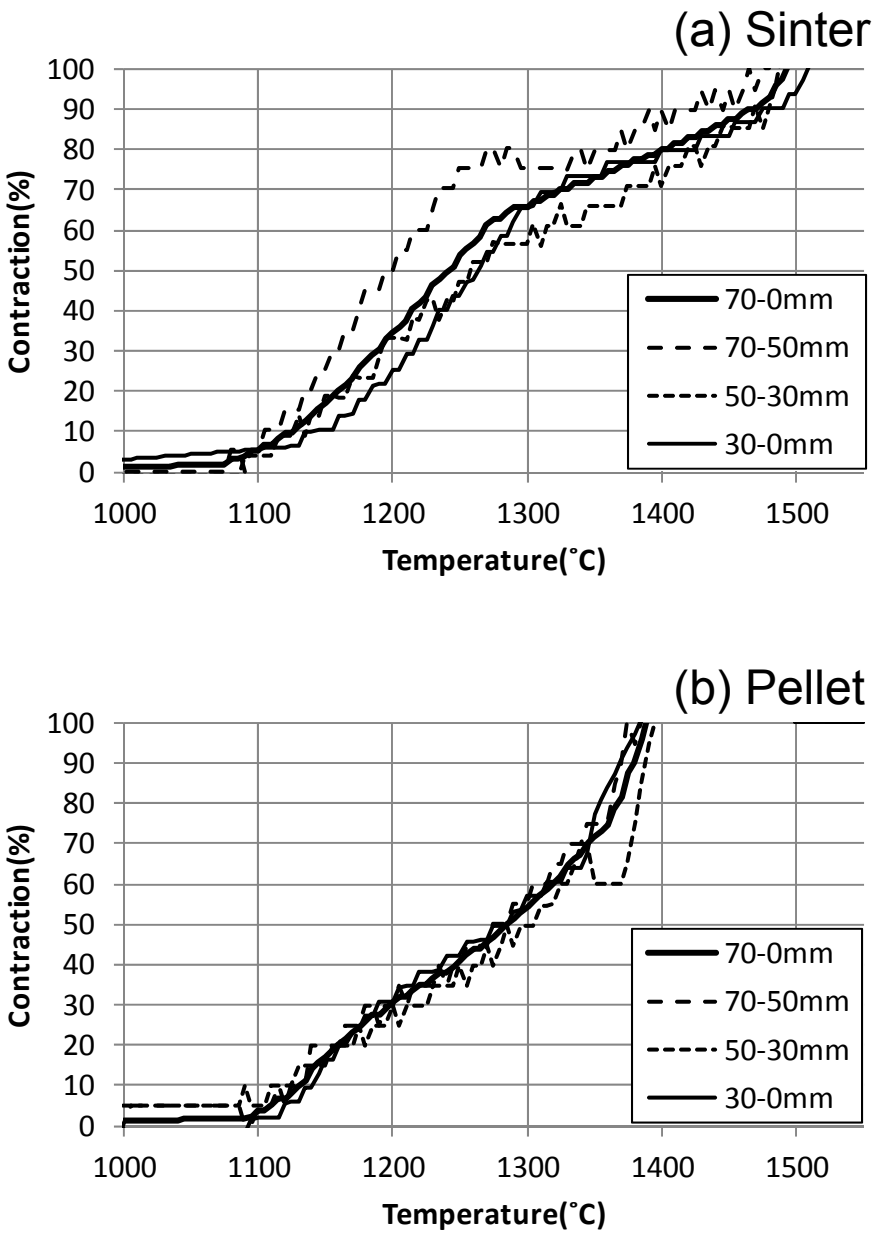


Fig.4-7 Transients of average and distribution of contraction.

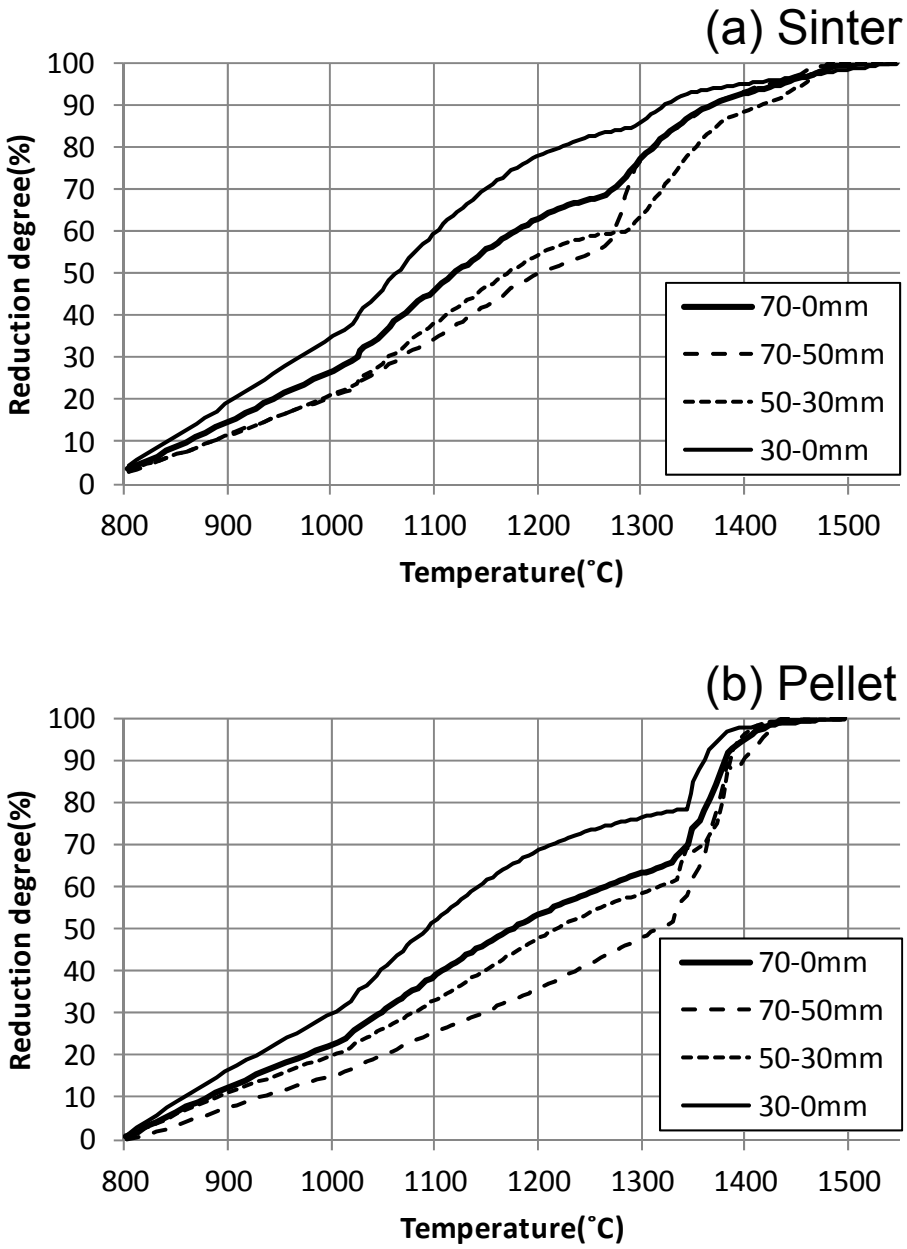
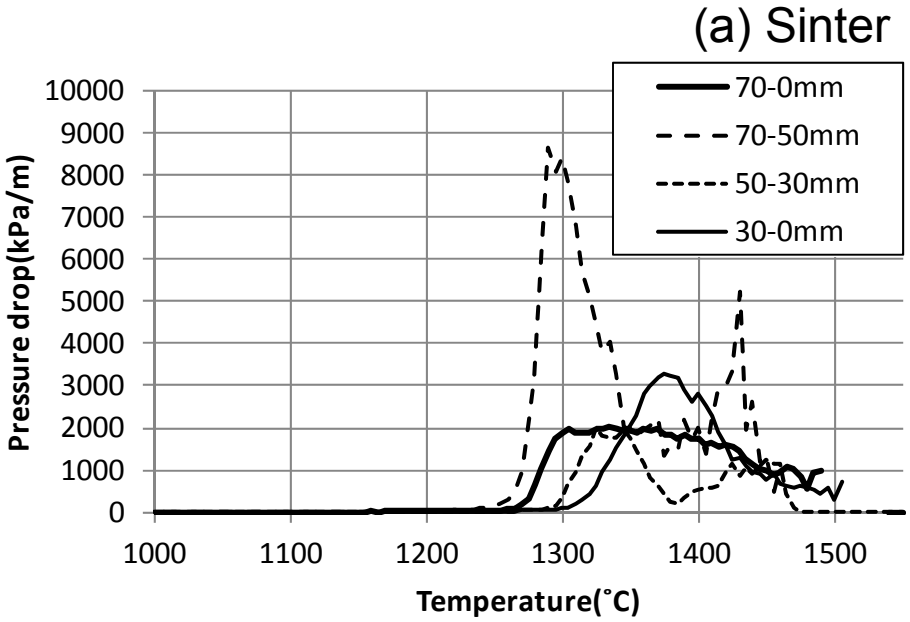


Fig.4-8 Transients of average and distribution of reduction degree.



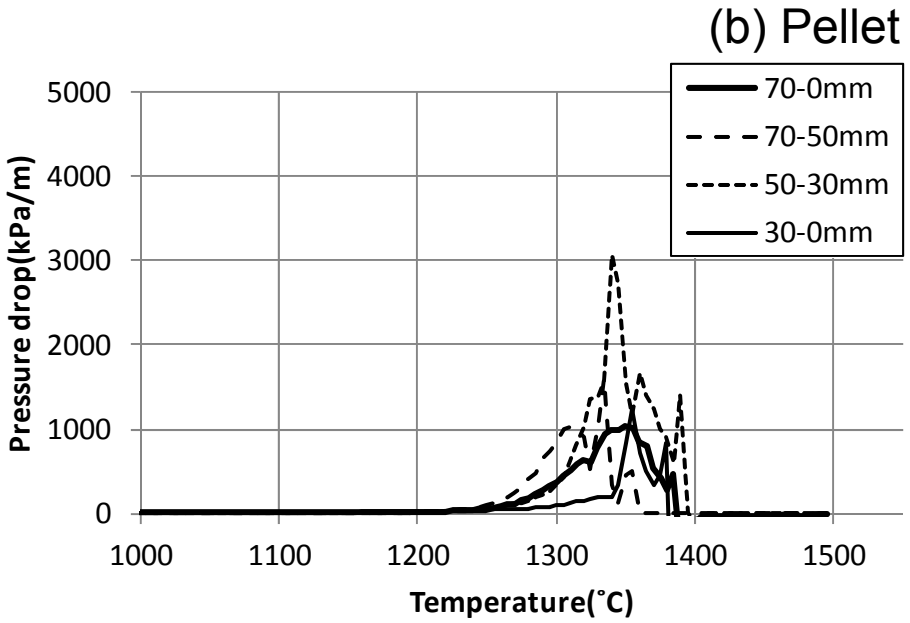


Fig.4-9 Transients of average and distribution of pressure drop.

４．３．２　鉱石層内の還元率分布

条件(A)および(B)における 1000℃及び 1200℃での焼結鉱の鉱石層内還元率分布を Fig.4-10 に記号で示す。なお２．２で述

べたように荷重を印加していないため、鉱石層の収縮はほとんど見られなかった。条件(A)では、1000℃の段階では最下部での還元率は 40%で上部に移動するとともに低下し、層内の下端からの位置 50mm 以上では還元率は 20%前後で停滞している。一方1200℃に到達すると最下部での還元率は 77%で、やはり上部に移動するとともに低下し、下端からの位置 90mm 以上での還元率は 30%台で停滞している。すなわち、４．２．１の高温性状挙動試験条件の全層厚である 70mm で 40%程度の還元率の差が生じている。なお、Fig.4-8(a)によると高温性状試験における上層部と下層部の還元率の差異は、1200℃で 29%であった。

条件(B)では、1000℃の段階での最下部での還元率は 35%と(A)に比較して低いものの高さ方向の変化は小さく下端からの距離が 200mm でも還元率は 30%程度で推移している。1200℃に到達すると最下部での還元率が 95%と(A)に比較して高くなっている。しかし下端からの距離が 90mm 以上での還元率は 40%台後半で停滞しており、還元率の絶対値に多少の差があるものの、条件(A)と同様の傾向を示している。特に、1000℃以下の還元ガス組成や昇温速度などの還元条件が異なるにもかかわらず、70mm の層厚での還元率差は 40%程度でほぼ同じ値となっている。

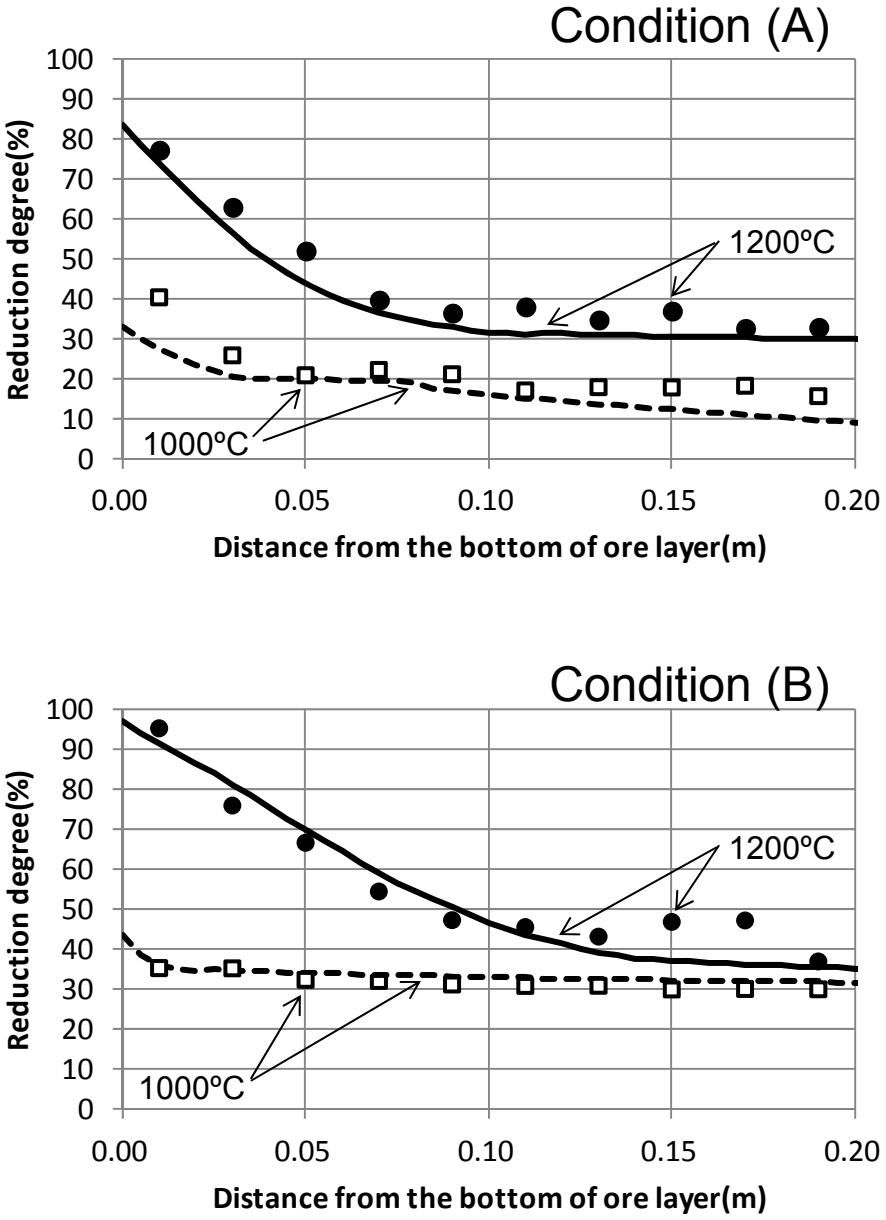


Fig.4-10 Comparison of distribution of reduction degree in ore layer by experiment(symbol) with that by calculation(line).

４．３．３　数学モデルによる鉱石層内還元率分布挙動の支配要因と高炉内状況の推定

鉱石層内の還元挙動の評価を狙い、数学モデルを作成した。数学モデルの構成は鉱石とガスの固気２相系とし、径方向均一

の一次元非定常として現象を取り扱うものとした。数学モデルにおける反応器の取り扱いを Fig.4-11(a)に示す。

還元挙動は粒子内で $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$, FeO-Fe の 3 段階の反応が界面をなして同心円状に同時に進行する三界面未反応核モデル[13]に従うものとした。取り扱いを Fig.4-11(b)に示す。反応速度定数として H_2 還元は Hara らが整理した[13]式(4-2)～(4-4)を、CO 還元は Murayama らの実験による[14]式(4-5)～(4-7)を採用した。なお、式中の 3600 及び 1.987 は原著の単位系からの変換係数である。

$3Fe_2O_3+H_2=2Fe_3O_4+H_2O$

$$kch_{H2}=1.5\times10^{5}\exp(-8000/T)/3600 \quad (4-2)$$

$Fe_3O_4+H_2=3FeO+H_2O$

$$kcm_{H2}=0.8\times10^{5}\exp(-9000/T)/3600 \quad (4-3)$$

$FeO+H_2=Fe+H_2O$

$$kcw_{H2}=1.47\times10^{7}\exp(-14000/T)/3600 \quad (4-4)$$

$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2$

$$kch_{CO}=\exp(7.768-18.92\times10^{3}/(1.987T)) \quad (4-5)$$

$Fe_3O_4+CO=3FeO+CO_2$

$$kcm_{CO}=\exp(12.18-28.80\times10^{3}/(1.987T)) \quad (4-6)$$

$FeO+CO=Fe+CO_2$

$$kcw_{CO}=\exp(12.70-29.91\times10^{3}/(1.987T)) \quad (4-7)$$

平衡定数は酸化鉄の生成自由エネルギー変化[15]から評価した。なお Fe_2O_3 還元の平衡定数は無限大と見なしている。

$Fe_3O_4+H_2=3FeO+H_2O$

$$Km_{H2}=\exp(-(8083+1.864T-0.01445049T^{2}+3.5963^{-6}T^{3})/(1.987T)) \quad (4-8)$$

$FeO+H_2=Fe+H_2O$

$$Kw_{H2}=\exp(-(4190-3.6124T-7.2794\times10^{-4}T^{2})/(1.987T)) \quad (4-9)$$

$Fe_3O_4+CO=3FeO+CO_2$

$$Km_{CO}=\exp(-(-1483+11.617T-0.015327T^{2}+3.534410^{-6}T^{3})/(1.987T)) \quad (4-10)$$

$FeO+CO=Fe+CO_2$

$$Kw_{CO}=\exp(-(-5376+6.1406T-1.5399T^{2}-6.2034^{-8}T^{3})/(1.987T)) \quad (4-11)$$

分子拡散係数は Usui らが整理した値[16]を採用した。

$$D_{CO-CO2}=5.27\times10^{-10}T^{1.78} \quad (4-12)$$

$$D_{CO-N2}=6.08\times10^{-10}T^{1.78} \quad (4-13)$$

$$D_{H2-H2O}=3.71\times10^{-9}T^{1.78} \quad (4-14)$$

$$D_{H2-N2}=2.63\times10^{-9}T^{1.78} \quad (4-15)$$

$$D_A = D_{A-AO,N2} = D_{A-AO} / \left(1 - \left(1 - D_{A-AO} / D_{A-N2}\right) x_{N2b}\right) \quad (4-16)$$

粒子内有効拡散係数は迷宮度が気孔率の逆数で評価できるものとした[17]。

$$De_{solid,A} = D_A \frac{\varepsilon_{solid}}{\xi} = D_A \varepsilon_{solid}^{\ 2} \quad (4-17)$$

境膜拡散係数は Ranz 式[18]に従うものとした。なお、ガスの有効流速は空塔流速の 9 倍としている[19]。

$$Sh = 2 + 0.6 Sc^{1/3} \mathrm{Re}^{1/2} \quad (4-18)$$

充填層内の圧力分布は(4-1)式に示す Ergun 式[11]に従うものとした。また、本解析では試験装置における挙動の模擬を狙い、温度は実験条件から決定され鉱石層内及びガスで一定として、反応熱の影響や伝熱挙動は考慮していない。

ガスの流通方向に直交する面で鉱石層を複数の領域に分割し、ガスの条件として温度・圧力・組成(CO, CO_2, H_2, H_2O, N_2)・流量、領域内の鉱石の条件として温度・粒径・気孔率・空隙率および各界面位置を考慮した。組成及び還元率は界面位置から評価することができる。

ある時刻の各領域について、流入するガスの条件に基づいて、鉱石の還元速度すなわち三界面未反応核モデルにおける各界面の移動速度を評価するとともに、物質収支より得られた流出ガスを次の領域の流入ガスとする。これを繰り返すことで全ての領域の界面の移動速度を評価する。なお、試験装置の制約に対応して、出口ガスの圧力が所定の圧力（1atm）となるよう入口ガスの圧力を調整する。手法としては二分法を用いている。

次にこれを時間ステップに基づいて次の時刻における界面位置を得るとともに、解析条件から次の時刻の流入するガスの条件を設定する。これを実験条件に基づいて所定の時間まで順次実行し、還元率分布とその推移を評価した。モデルのフローチャートを、Fig.4-12 に示す。

数値解法として Euler 法を用いた。鉱石層の分割の幅は任意

に設定できるが本解析では 5mm とした。また、時間のステップも同様に 1s とした。この分割の幅および時間のステップが計算結果に影響しない十分な小ささであることは予備計算により確認している。

(a) Reactor model.

Reactor (length L; Cross sectional area S)

Temperature T_t

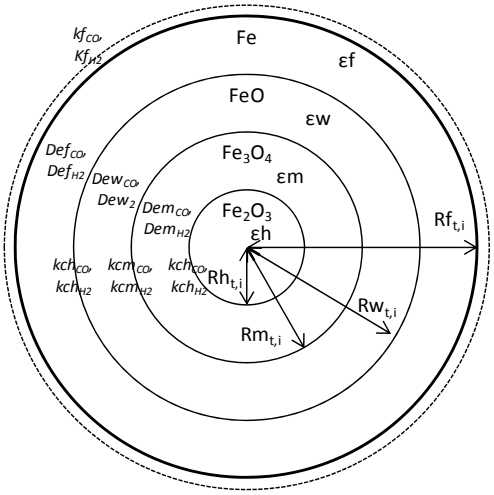
Ore in cell 1		…	Ore in cell i−1		Ore in cell i		Ore in cell i+1		…	Ore in cell n	
Position of interface			Position of interface		Position of interface		Position of interface			Position of interface	
Fe_2O_3	$Rh_{t,1}$		Fe_2O_3	$Rh_{t,i-1}$	Fe_2O_3	$Rh_{t,i}$	Fe_2O_3	$Rh_{t,i+1}$		Fe_2O_3	$Rh_{t,n}$
Fe_3O_4	$Rm_{t,1}$	…	Fe_3O_4	$Rm_{t,i-1}$	Fe_3O_4	$Rm_{t,i}$	Fe_3O_4	$Rm_{t,i+1}$	…	Fe_3O_4	$Rm_{t,n}$
FeO	$Rw_{t,1}$		FeO	$Rw_{t,i-1}$	FeO	$Rw_{t,i}$	FeO	$Rw_{t,i+1}$		FeO	$Rw_{t,n}$
Fe	$Rf_{t,1}$		Fe	$Rf_{t,i-1}$	Fe	$Rf_{t,i}$	Fe	$Rf_{t,i+1}$		Fe	$Rf_{t,n}$

Gas into Cell 1		Gas into Cell i		Gas into Cell i+1		Gas after Cell n	
Pressure	$P_{t,1}$	Pressure	$P_{t,i}$	Pressure	$P_{t,i+1}$	Pressure	$P_{t,n+1}$
Composition		Composition		Composition		Composition	
CO	$CCO_{t,1}$	CO	$CCO_{t,i}$	CO	$CCO_{t,i+1}$	CO	$CCO_{t,n+1}$
CO_2	$CCO2_{t,1}$	CO_2	$CCO2_{t,i}$	CO_2	$CCO2_{t,i+1}$	CO_2	$CCO2_{t,n+1}$
H_2	$CH2_{t,1}$	H_2	$CH2_{t,i}$	H_2	$CH2_{t,i+1}$	H_2	$CH2_{t,n+1}$
H_2O	$CH2O_{t,1}$	H_2O	$CH2O_{t,i}$	H_2O	$CH2O_{t,i+1}$	H_2O	$CH2O_{t,n+1}$
N_2	$CN2_{t,1}$	N_2	$CN2_{t,i}$	N_2	$CN2_{t,i+1}$	N_2	$CN2_{t,n+1}$
Flow rate	$V_{t,1}$	Flow rate	$V_{t,i}$	Flow rate	$V_{t,i+1}$	Flow rate	$V_{t,n+1}$

Unit;

L[m]、S[m^2]、Tt[℃ or K]、$CCO_{t,i}$, $CCO2_{t,i}$,$CH2_{t,i}$, $CH2O_{t,i}$, $CN2_{t,i}$[vol ratio]、$P_{t,i}$[Pa]、$V_{t,i}$[Nm^3/s]、 $Rh_{t,i}$, $Rm_{t,i}$, $Rw_{t,i}$, $Rf_{t,i}$[m]

(b) 3-interface unreacted core model.



$kf_{(gas)}$: film coefficient of mass transfer[m/s]
$De(solid)_{(gas)}$: effective diffusion coefficient[m^2/s]
$kc(solid)_{(gas)}$: reaction rate coefficient [m/s]
ε(solid): porosity [-]
f:Fe, w:FeO, m: Fe_3O_4, h:Fe_2O_3

Fig.4-11 Schematic drawing of concept of the mathematical model.

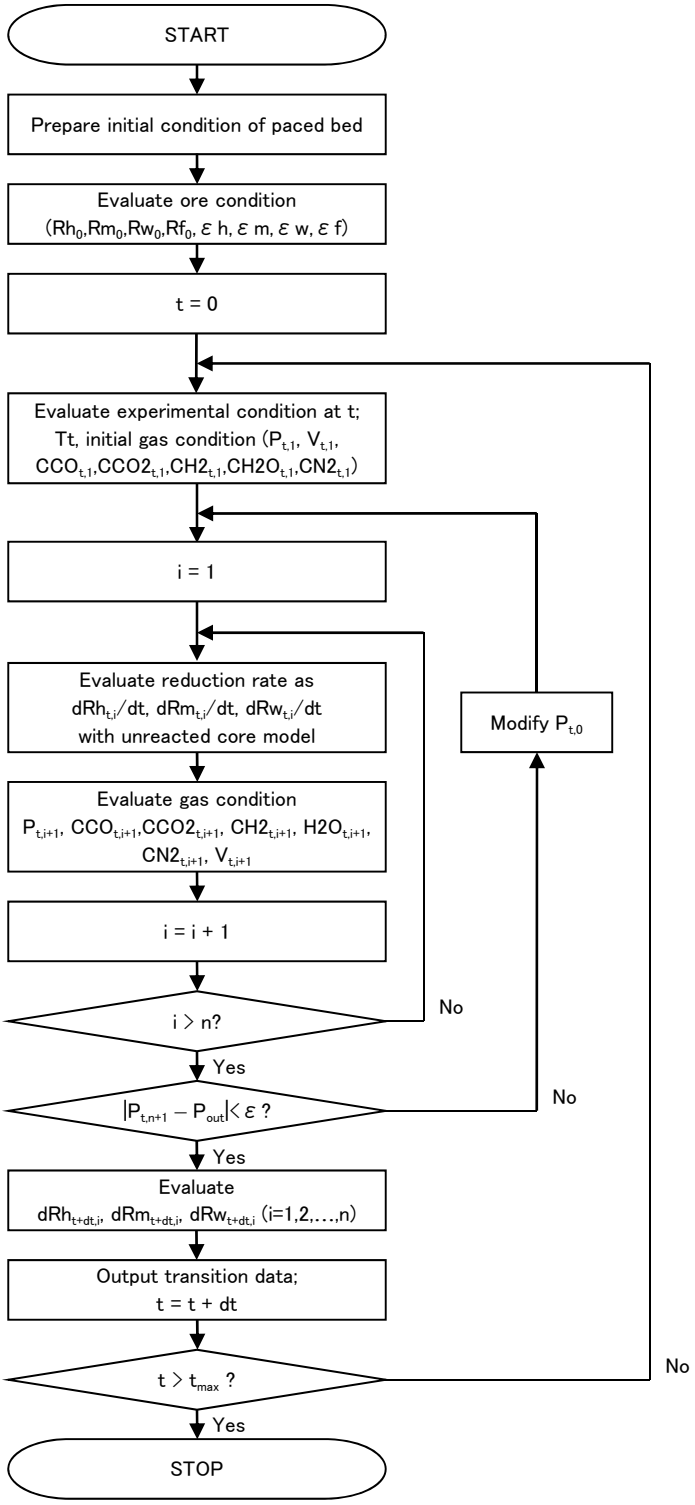


Fig.4-12 Flow chart of the mathematical model.

計算条件として、粒径は試料平均粒径の 12.5mm、気孔率は Table 4-1 の PAC 気孔率、空隙率は PAC 気孔までを考慮した粒子以外の体積分率として 38%をそれぞれ使用した。

Fig.4-10 中に、各実験結果に対応する数学モデルによる計算結果を線で比較して示す。条件(A)における 1000℃での鉱石層上部での還元率が実験結果よりもやや低く、条件(B)における 1000℃での最下層での還元率が実験結果よりやや高くなっているものの、実験結果を再現しているとみなせる。すなわち、鉱石層内の還元率分布は本モデルで考慮している鉱石層における還元ガスの消費に伴う還元ポテンシャル差によって説明できる。

ここで、実際の高炉内の状況により近い模擬条件での評価をねらい、ガスの圧力を 0.3MPa(ゲージ圧)、鉱石層厚を 300mm とするとともに、条件(B)について空塔ガス流速を 0.5 及び 1.0Nm/s に変化させた条件について数学モデルによる評価を行った。1000, 1100, 1200℃における鉱石層内の還元率分布の評価結果を Fig.4-13(a), (b), (c)に示す。鉱石層最下層での還元率はガス流量の影響がほとんど見られない。これは、この条件では境膜拡散の影響が小さいことを示している。一方、ガス流量の減少に伴い鉱石層内部の還元率の差は増大している。これは次のように説明される。すなわち、還元反応速度は、境膜拡散抵抗の影響が小さい条件では還元ガス濃度の影響が大きくなる。還元反応による消費で還元ガス濃度は低下するが、ガス流量の減少は、同じ還元ガスの消費量での還元ガス濃度の低下量を増大させる。そのため、ガス流量の低下に伴い鉱石層内の還元ガス濃度の低下も顕著となり、鉱石層内の還元率差が増大すると考えられる。

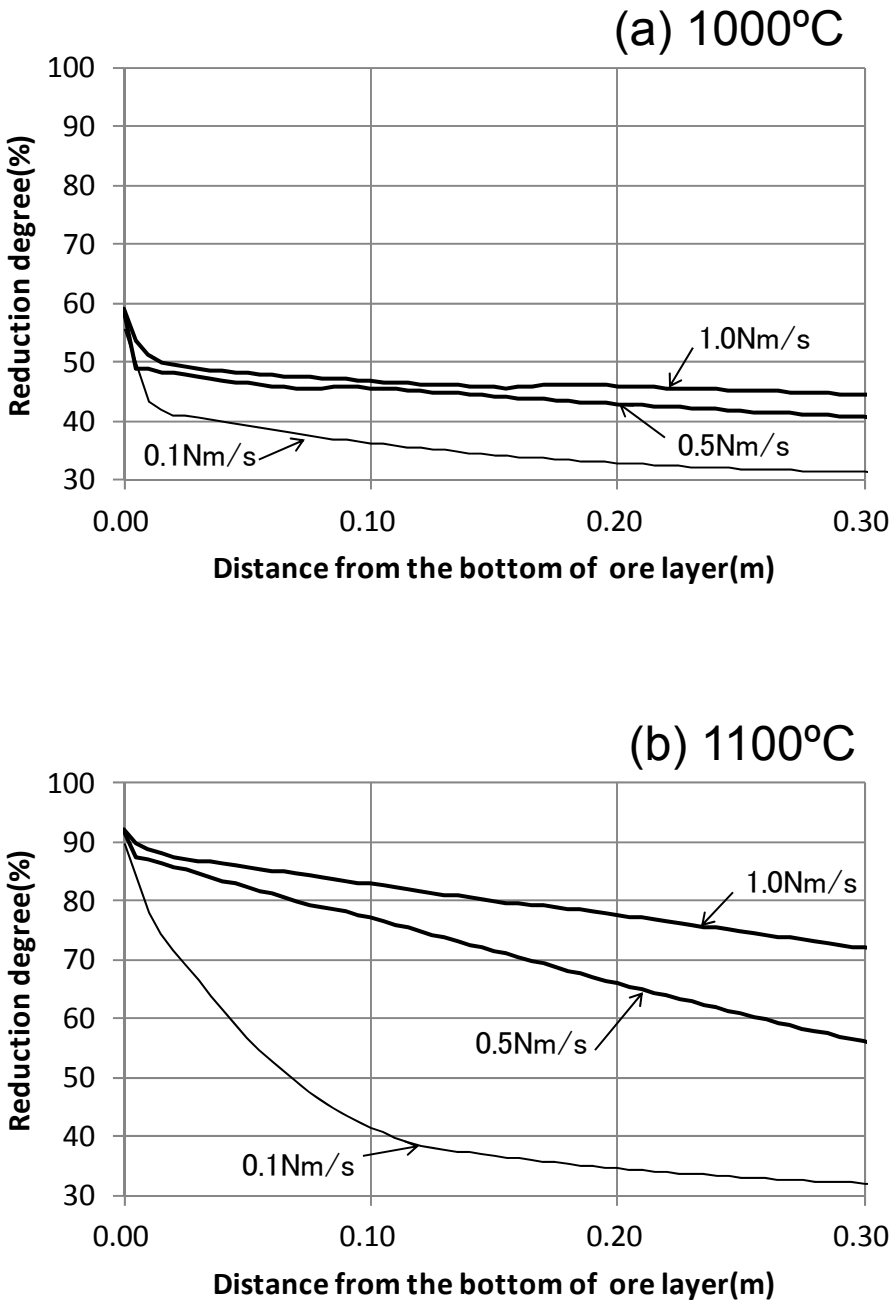


Fig.4-13 Calculated estimation of distribution of reduction degree of sinter showing the influence of gas flow rate.

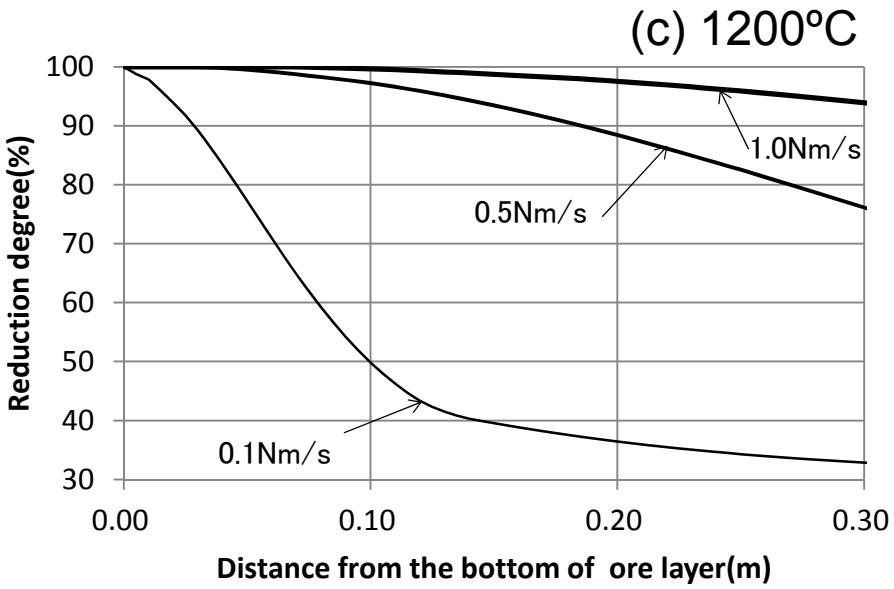


Fig.4-13 Calculated estimation of distribution of reduction degree of sinter showing the influence of gas flow rate(continued).

また、1000℃から 1200℃における鉱石層内の還元率分布への還元ガス流速の影響の数学モデルによる評価を Fig.4-14 に示す。鉱石層最下層と、下層から 300mm の位置における還元率の差異は、1100℃では 1.0Nm/s の条件で 20.0%, 0.5Nm/s の条件では 35.7%に達する。1200℃では下層において還元がほぼ完了しているため減少するものの、1.0Nm/s の条件でも 6.1%, 0.5Nm/s の条件では 23.9%という値となっており、鉱石層内部の還元率の差異は無視し得ないと考えられる。

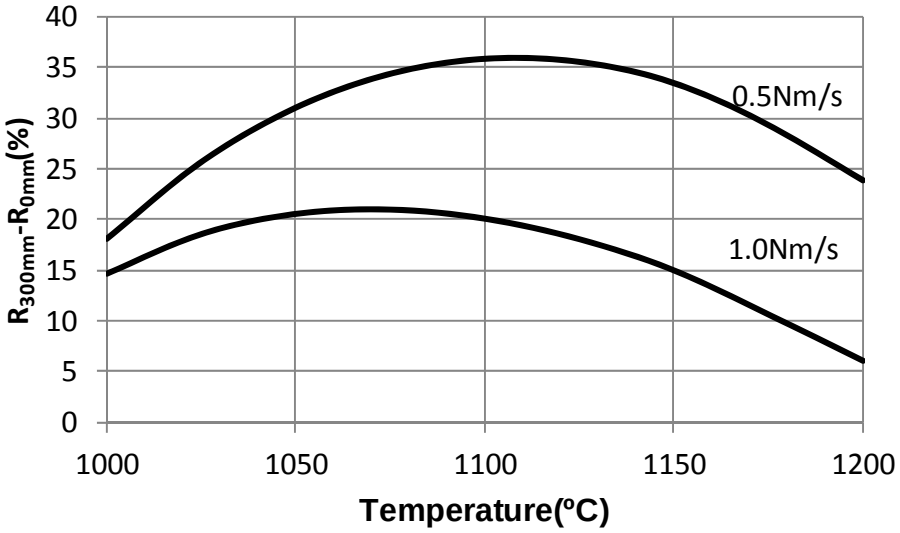


Fig.4-14 Calculated estimation of difference between reduction degree at 0mm from the bottom of ore layer and that at 300mm from the bottom of ore layer showing the influence of gas flow rate.

これらは鉱石層層厚の増大やガス流量の低下が、鉱石層上部での還元遅れの助長や高温性状、特に圧力損失挙動を通じて高炉操業にも影響を及ぼすことを示唆し、高炉内の鉱石層の高温性状挙動を評価する上で鉱石層厚および鉱石層内の還元率分布を考慮することが必要であることを示していると考えられる。特に、今後さらなる低コークス比操業が求められる中でコークス層の薄層化あるいは鉱石層の厚層化が進行する[20]ことは、その重要性をさらに増大させると考えられる。一方で、実際の高炉における鉱石層内の還元率分布およびその影響の知見はほとんどないため、ここで得られた知見の検証は今後の課題と考えられる。

４．４　結言

高温性状試験における鉱石層内の圧力損失分布について実験による評価ともに、高温性状試験および実際の高炉における鉱

石層内の還元率分布について実験及び数学モデルによる評価を実施し、その挙動の支配要因について検討を行い、以下の知見を得た。

１）高温性状試験における通気抵抗の上昇は、鉱石層の上層部から生じる。これは、鉱石層の上層で還元率が低位である事によるFe0を主体とした融液の生成によるものと考えられる。

２）鉱石層内に生じる還元率の差異は、試験条件や鉱石層厚にも依存するが､70mmの層厚では1200℃で40%程度となる。また、数学モデルによる評価結果からは、鉱石層内に生じる還元率の差異はガス流量の減少により増大する。実際の高炉内の状況を模擬した条件での評価でも無視し得ない差異が生じる。このことから、高炉内の鉱石層の高温性状挙動を評価する上で鉱石層厚および鉱石層内の分布を考慮することが必要であると考えられる。

引用文献：

1) S. Watakabe, K. Takeda, H. Nishimura, S. Goto, N. Nishimura, T. Uchida and M. Kiguchi: Tetsu-to-Hagané, **92**(2006), 901.

2) C. E. Loo, L. T. Matthews and D. P. O'dea: ISIJ Int., **51**(2011), 930.

3) Y. Yamaoka, H. Hotta and S. Kajikawa: Tetsu-to-Hagané, **66**(1980), 1850.

4) K. Sunahara, T. Natsui, K. Shizawa and Y. Ujisawa: Tetsu-to-Hagané, **98**(2012), 331.

5) R. Shibasaki, S. Natsui, T. Kon, S. Ueda, R. Inoue and T. Ariyama: Tetsu-to-Hagané, **99**(2013), 391.

6) T. Orimoto and M. Naito: CAMP-ISIJ, **13**(2000), 894.

7) Y. Hosotani, K. Yamaguchi, T. Orimoto, K. Higuchi, T. Kawaguchi and H. Goto: Tetsu-to-Hagané, **83**(1997), 97.

8) S. Kasama, T. Haga, T. Inazumi and K. Sato: Tetsu-to-Hagané, **83**(1997), 109.

9) M. Isobe, Y. Ito, A. Takahashi, T. Orimoto and K. Higuchi: CAMP-ISIJ, **16**(2003), 1043.

10) H. Yokoyama and K. Kunitomo: CAMP-ISIJ, **18**(2005), 978.

11) S. Ergun: Chem. Eng. Prog., **48**(1952), 89.

12) K. Ichikawa, J. Ishii, S. Watakabe and M. Sato: Tetsu-to-Hagané, **100**(2014), 270.

13) Y. Hara, M. Sakawa and S. Kondo: Tetsu-to-Hagané, **62**(1976), 315.

14) T. Murayama, Y. Ono and Y. Kawai: Tetsu-to-Hagané, **63**(1977), 1099.

15) 日本鉄鋼協会：鉄鋼物性値便覧　製銑編、日本鉄鋼協会、(2006),314.

16) T. Usui, M. Naito, T. Murayama and Z. Morita:

Tetsu-to-Hagane, **80**(1994), 431.
17) 化学工学協会：改訂五版　化学便覧．丸善、東京，(1988), 1079.
18) W. E. Ranz: Chem. Eng. Prog., **48**(1952),247.
19) 化学工学協会：改訂五版　化学便覧．丸善、東京，(1988), 355.
20) S. Ueda, T. Miki, T. Murakami, H. Nogami and T. Sato: Tetsu-to-Hagané, **99**(2013), 1.

第５章　高炉装入物高温性状に及ぼす鉱石層内配置制御の効果

５．１　緒言

高炉で使用される製鉄原料は長い間塊鉱石が主体であったが、20世紀になり粉状の鉱石を固めた人工塊成鉱を生産し、高炉に使用することが始まった。特に戦後の日本では、このような人工塊成鉱の中でも焼結鉱の高炉使用比率を高めるとともに、多量に埋蔵するにもかかわらず、従来ほとんど利用されていなかったヘマタイト系粉鉱石を資源として活用可能とする技術を確立し、塊鉱石による従来操業を上回る画期的操業成績を達成することで、国際的な競争力の確立を達成してきた[1)]。この優秀性はその後の多くの途上国が、焼結鉱を活用する日本の製鉄所鉄鋼生産モデルに基づき成功をおさめていることからも明らかであると思われる。今日でも日本の高炉原料に占める焼結鉱の比率は2012年実績で平均72.6%とペレットの7.8%や塊鉱石の19.6%を大きく上回っている[2)]。この理由としては経験的な高炉操業改善も大きいが、焼結プロセスの経済性と共に高炉の通気性・還元性改善への優れた効果が挙げられる[1)]。

しかし近年の鉄鉱石の劣質化に代表される資源環境の変化に伴い鉱石出荷量において、焼結原料として主に使用される数mm～数百μmのSinter feedと呼ばれる粉鉱石の比率低下と共に、低品位の鉄鉱床から生産された鉄鉱石を百～数十μmまで粉砕して選鉱し脈石を除去して鉄分を向上させたPellet feedやConcentrateと呼ばれる微粉鉱石の比率が増大してきている。粉鉱石を燃料となる粉コークスや石灰石粉と混合して焼成する焼結プロセスでは、造粒性に劣る微粉鉱石の使用増大は充填層の通気性と適切な焼成を阻害するため生産性及び品質の悪化をもたらす。微粉鉱石の悪影響を緩和し、焼結プロセスで有効活用するための技術開発も進められているが、同時に微粉鉱石を

主として製造される塊成鉱のペレットを有効活用する技術も求められている。ペレットは微粉鉱石を球形に造粒して焼成したものであり、微細な気孔が多いため低温での被還元性は高く、また不純物であるスラグ分の量も低減することが容易である。一方で焼結鉱に比して融着温度が低く、通気性を代表とする高温性状に劣るため、高炉の還元材比低減効果が焼結鉱に及ばない[1)]という傾向が指摘されている。そのため、ペレットを使用しても焼結鉱に劣らない高炉還元材比低減を達成しうるような高炉操業の改善技術が望まれている。

ペレットを使用した高炉操業を改善する技術としては、２つの手法が考えられる。１つはペレット自体の性状を改善するもので、石灰石を添加した自溶性ペレット[3)]やドロマイトなどを添加したMgOペレット[4)]などが検討され、焼結鉱には及ばないもの高温性状の改善を実現し、すでに実用化されている。副原料として石灰石$CaCO_3$やドロマイト$CaCO_3$・$MgCO_3$などを添加するため、ペレットの優位な点である低スラグの効果が減少することや、ペレットの製造時において炭酸塩の分解熱の補償やキルンリングと呼ばれる付着物の生成による生産性低下や設備上の問題もあるものの、一定の効果を発揮している。もう１つの手法として、高炉操業技術の改善によってペレットの悪影響を抑制することが考えられる。適切な装入物分布の制御により特に低被還元性装入物のガス還元の効率を向上させることでFeO及び融液の生成と、それに伴う収縮と圧力損失の増大を抑制することが期待できる。

複数の装入物を組み合わせることの装入物の高温性状への影響についてはRitzらによる報告[5)]があり、実操業を想定した焼結鉱とペレット、塊鉱石の組み合わせについて特に還元挙動について平均組成よりも装入物それぞれの組成に影響されることを指摘しているが、900℃での等温還元で還元挙動を、予備還元率65%一定での900℃からのN_2昇温で収縮及び滴下挙動を評価

するという手法のため、高温での間接還元の影響は考慮されていない。またLooらは焼結鉱と数種類の塊鉱石の組み合わせについて高温性状試験を実施し、塊鉱石が 20%の条件では収縮と圧力損失の高温性状挙動は焼結鉱単味の条件と類似しているとしているが、還元挙動については評価されていない[6]。またどちらの報告も装入条件については事前に混合したとしているのみで、その配置の影響については考慮していない。

本報告では、焼結鉱と5種類のペレットについて鉱石層内の配置が高温性状及び還元挙動に及ぼす影響について評価を行うと共に、その支配要因について検討を行った。

５．２　実験装置及び実験条件

実験には、２章および３章で用いた高温性状試験装置を用いた。ガスの組成や流量、温度や荷重の条件もすでに示した標準の条件を用いている。

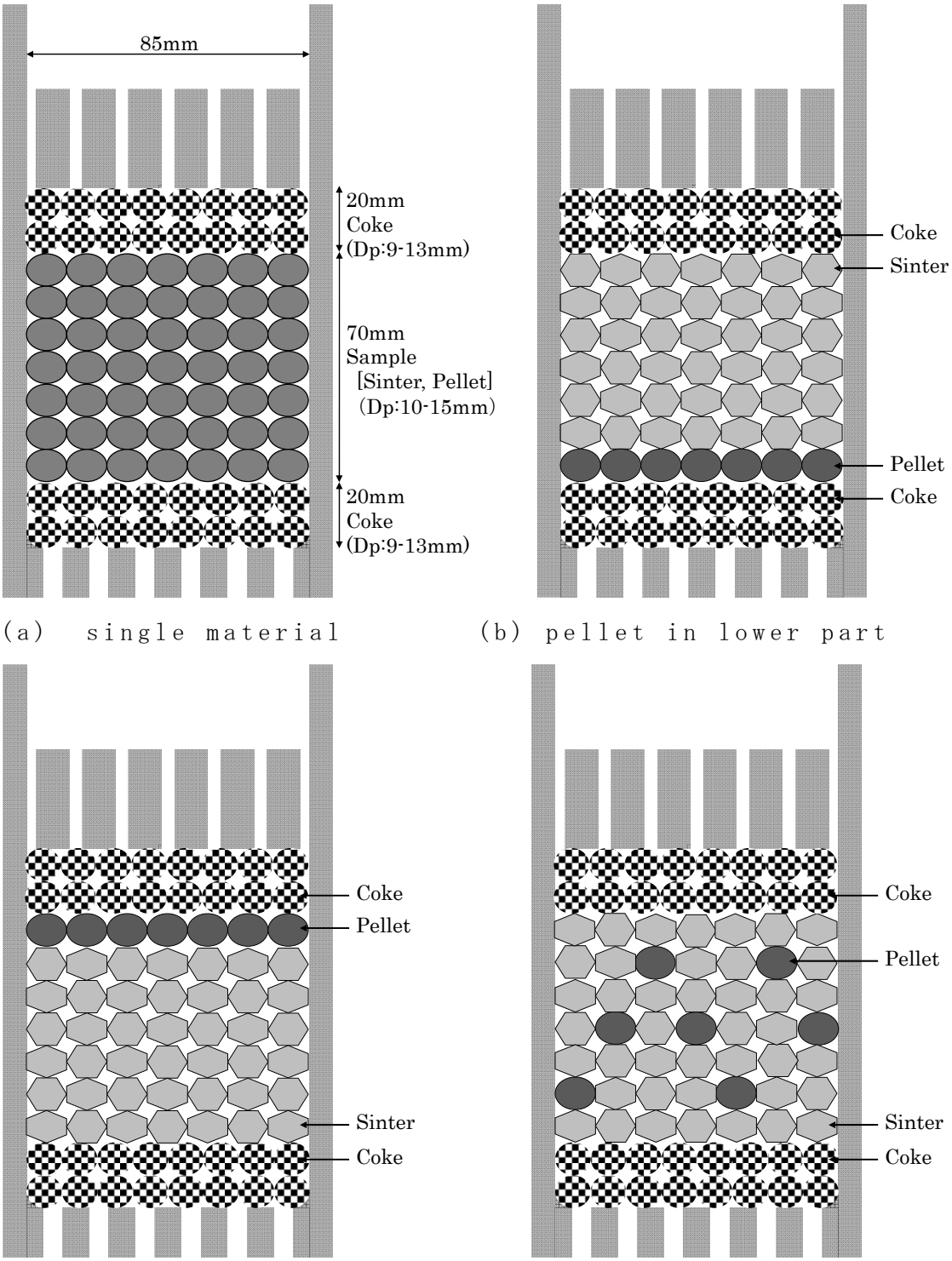
実験試料として、実際の操業で使用されている高炉原料である焼結鉱と、5種類の商用高炉用ペレットA～Eを用いた。分析値を Table 5-1 に示す。Pellet-A はウクライナ産、Pellet-Bはスウェーデン産、Pellet-C及びDはブラジル南部の鉄四角地帯産、Pellet-Eはブラジル北部産であり、AからEの順で CaOと SiO_2 の比である塩基度(以下 C/S)が上昇するように並べている。

Table 5-1 Chemical composition of single sample and mixture.

(mass%)

	T.Fe	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	C/S
Pellet-A	64.84		0.34	5.87	0.36	0.62	0.06
Pellet-B	66.72	0.44	0.55	2.56	0.24	0.54	0.21
Pellet-C	64.37		2.75	3.85	0.90	0.03	0.71
Pellet-D	65.64	0.45	2.64	2.44	0.74	0.05	1.08
Pellet-E	64.80	0.45	2.48	2.06	1.12	1.22	1.20
Sinter	58.45	6.79	9.22	4.92	1.62	0.82	1.87
Sinter +Pellet-A 20%	59.73	5.43	7.44	5.11	1.37	0.78	1.46
Sinter +Pellet-B 20%	60.10	5.52	7.49	4.45	1.34	0.76	1.68
Sinter +Pellet-C 20%	59.63	5.43	7.93	4.71	1.48	0.66	1.68
Sinter +Pellet-D 20%	59.89	5.52	7.90	4.42	1.44	0.67	1.79
Sinter +Pellet-E 20%	59.72	5.52	7.87	4.35	1.52	0.90	1.81

ルツボへの装入は以下のように設定した。各試料単味条件での試験ではFig.5-1(a)に示すように、従来同様に下層よりコークス20mm, 試料70mm, コークス20mmの順で装入した。焼結鉱と各ペレットの混合条件での試験では焼結鉱の 20mass%をペレットと置換しているが、以下のように3通りの装入条件について試験を実施した。1つめは、Fig.5-1(b)に示すようにペレットを先に鉱石層下層に装入し、その上に焼結鉱を装入する条件、2つめは Fig.5-1(c)に示すように焼結鉱を先に下層に装入し、その上にペレットを装入する条件、3つめは Fig.5-1(d)に示すようにペレットを鉱石層内に混合させて装入させる（偏析の回避のため、焼結鉱を4等分、ペレットを3等分し、焼結鉱の層間にペレットを挟み込むことで実施）条件である。なお、焼結鉱に 20mass%のペレットを置換した条件の成分の平均値もTable 5-1に併せて示す。



(a) single material (b) pellet in lower part

(c) pellet in upper part (d) mixture

Fig.5-1 Method of charging to crucible.

５．３　　実験結果と考察

５．３．１　鉱石層内配置と融着開始挙動

Sinter 及び Pellet-A～E の単味での高温性状試験結果を Fig.5-2 から Fig.5-7 に、また得られた主要な指標について Table 5-2 に示す。なお、本章では還元率は試料としてルツボに装入されている焼結鉱やペレット及びその混合物の平均値として評価している。

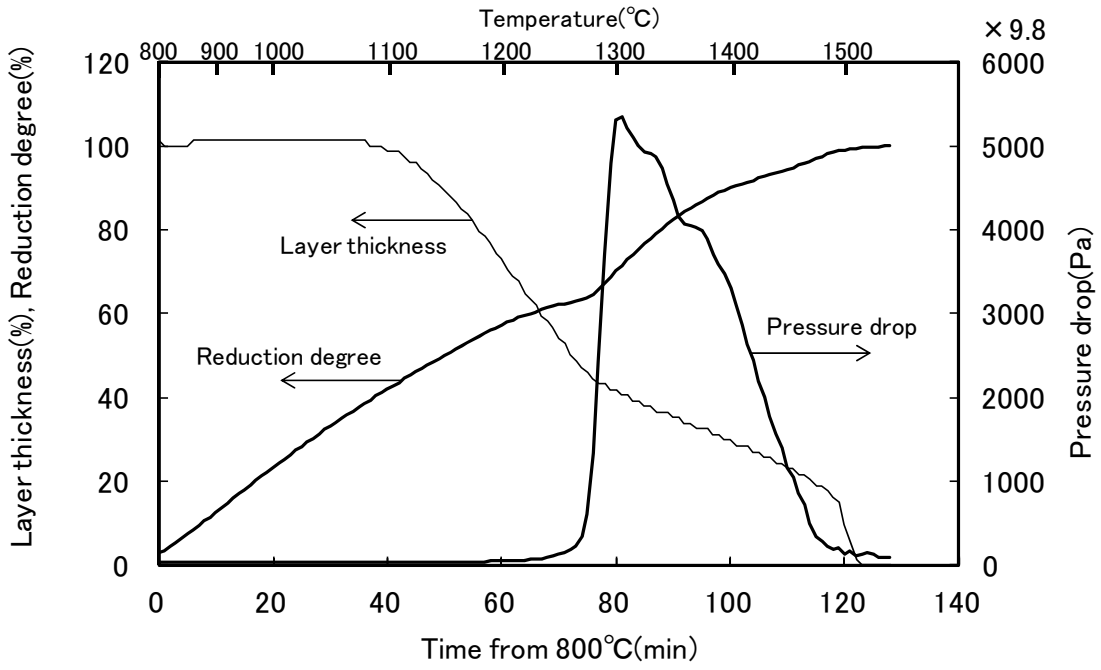


Fig.5-2 Experimental result of Sinter.

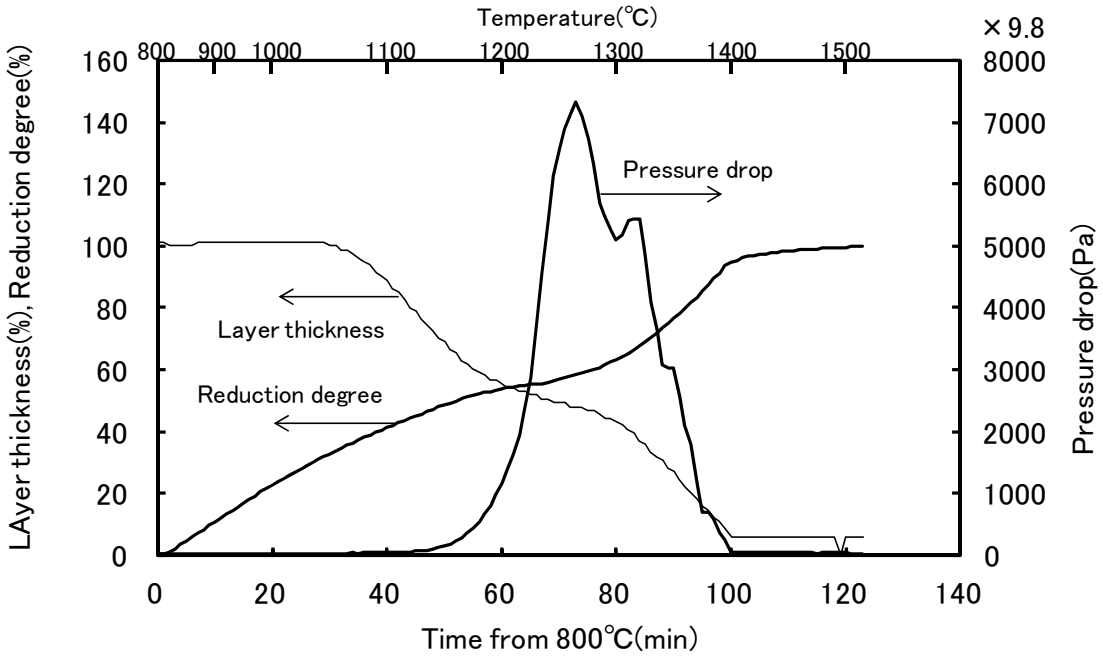


Fig.5-3 Experimental result of Pellet-A.

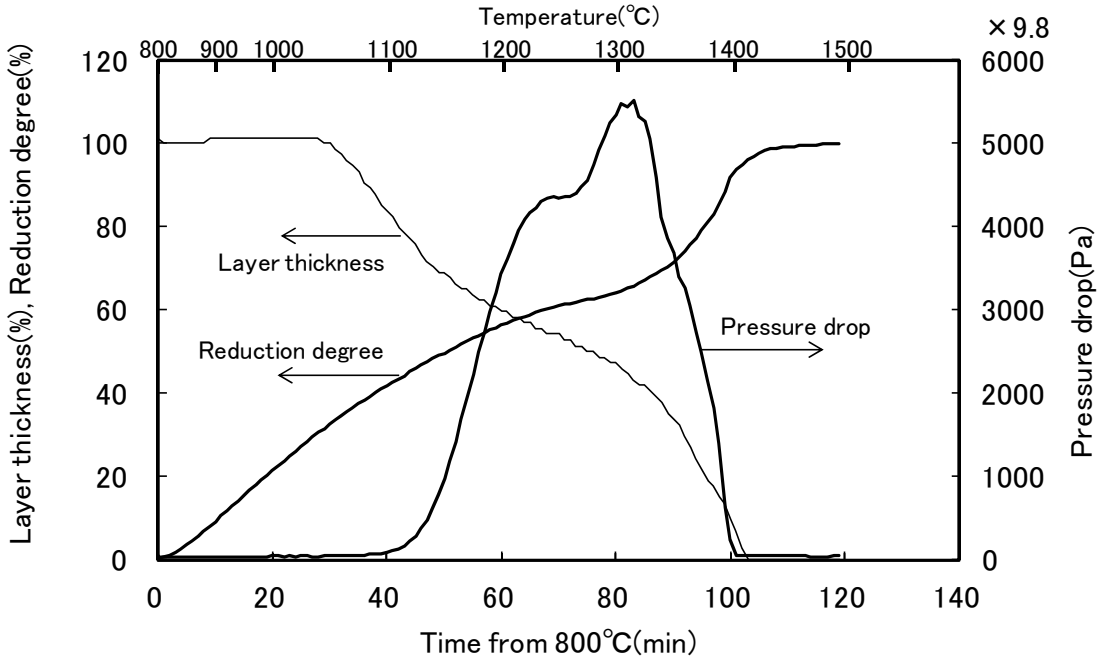


Fig.5-4 Experimental result of Pellet-B.

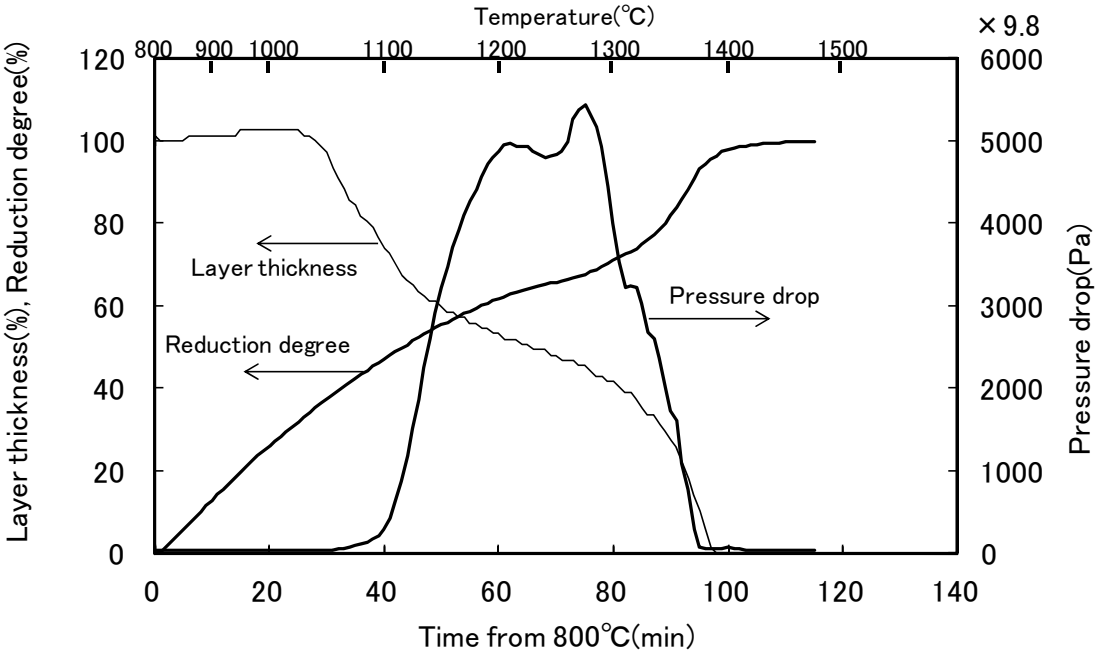


Fig.5-5 Experimental result of Pellet-C.

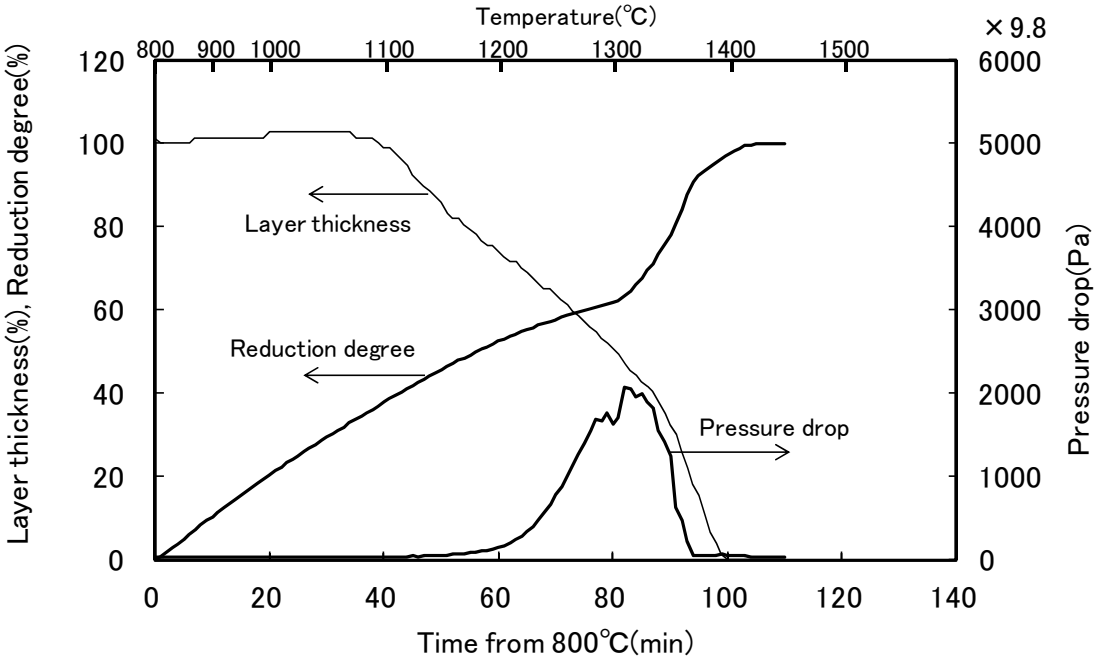


Fig.5-6 Experimental result of Pellet-D.

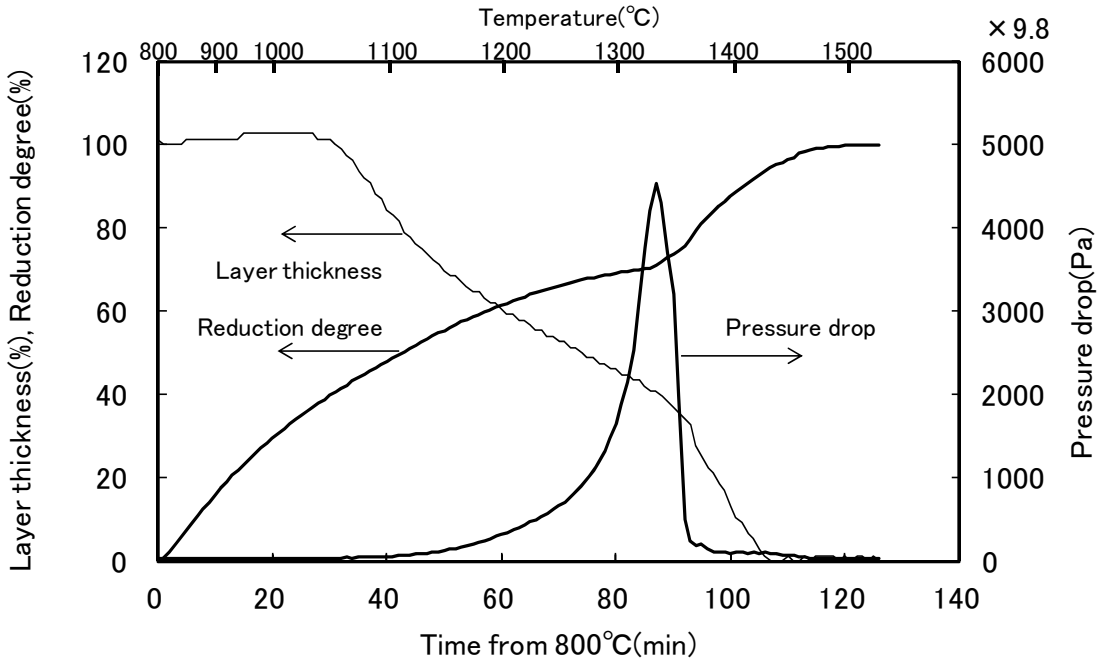


Fig.5-7 Experimental result of Pellet-E.

Table 5-2 Summary of experimental results of single material.

	Charge(g)	T_{s200}(℃)	T_{e200}(℃)	T_d(℃)	R_{1000}(%)	R_{1200}(%)
Sinter	720	1258	1488	1482	24.9	58.0
Pellet-A	869	1150	1362	1364	25.0	54.2
Pellet-B	925	1116	1365	1355	23.0	56.5
Pellet-C	776	1109	1345	1343	27.2	61.7
Pellet-D	871	1208	1344	1344	21.4	52.6
Pellet-E	827	1177	1361	1361	30.5	61.1

焼結鉱はペレットに比較し、圧力損失上昇開始温度 Ts_{200} や圧力損失上昇完了温度 Te_{200}, 滴下温度 Td が大幅に高い。一方で被還元性の指標である 1000℃到達還元率 R_{1000} や 1200℃到達還元率 R_{1200} は焼結鉱とペレットで明瞭な差異は見られなかった。Fig.5-8 に各試料の 1000～1200℃の還元率推移を示すが、C/S の低い Pellet-A, B, C では、温度の上昇に伴い還元速度が低下する傾向がみられるものの、それほど顕著ではない。これは、収縮に伴う粒子内の気孔減少が粒子内拡散を介して還元に及ぼす影響が、それほど大きくないことを示しているものと考えられる。また、収縮および融着に伴う圧力損失の上昇が還元挙動に影響もそれほど顕著ではない。これは、本試験装置では圧力損失の有無にかかわらずルツボ内の試料に一定量の還元ガスを強制的に流通させていることにより、鉱石層内への還元ガスの供給が維持され還元反応が進行しているためと考えられる。一方で現実の高炉では還元ガスは融着により通気抵抗が上昇した鉱石層融着部を流れずコークススリットなどの通気抵抗の小さい領域を偏流するため還元が停滞することが想定される (Fig.5-9)。

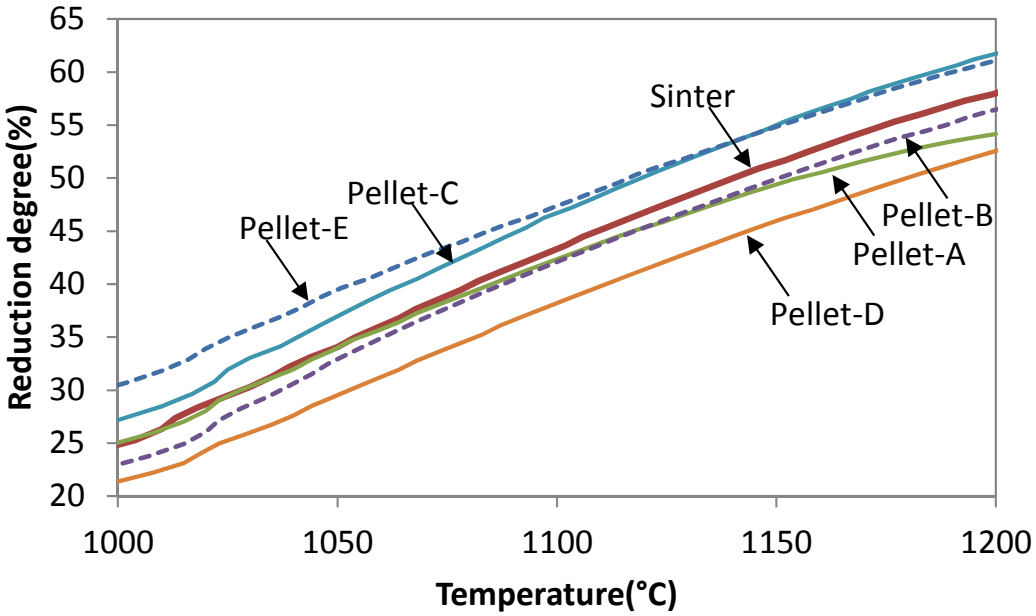


Fig.5-8 Comparison of high temperature reduction behavior.

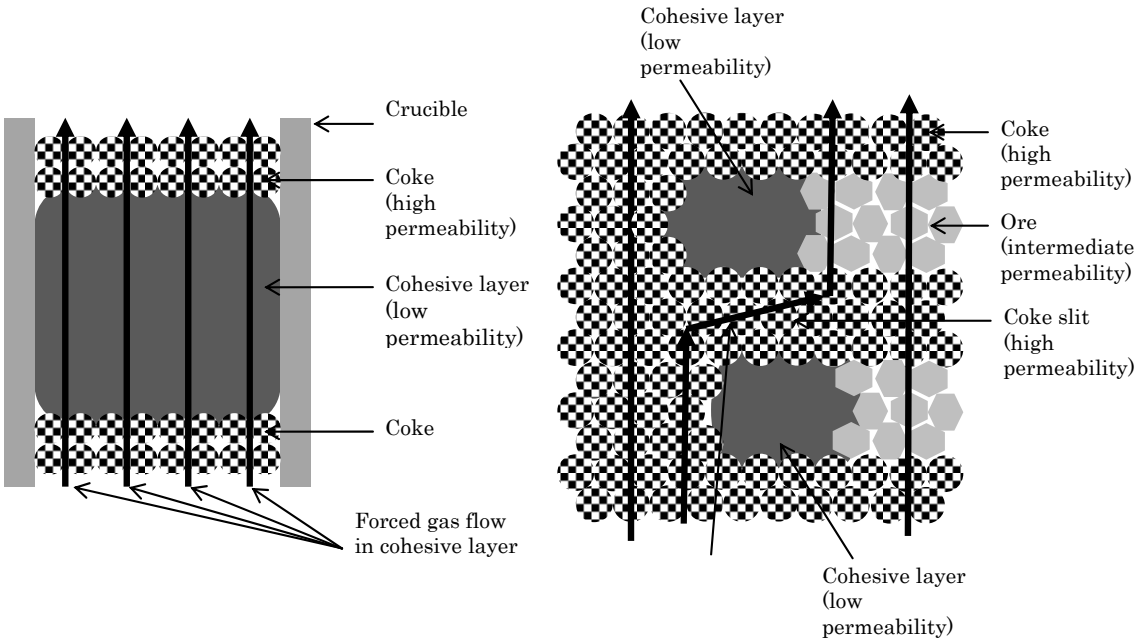


Fig.5-9 Schematic drawing of comparison of gas flow in experimental apparatus(left) and actual blast furnace(right).

そこで現実には圧力損失の上昇開始とともに還元は停滞するものと見なし、T_{s200}における還元率について比較を行った[7),8)]。

結果を Fig.5-10 に示すが、酸性ペレットで低く、塩基性ペレット、焼結鉱で高位になるという傾向となっている。

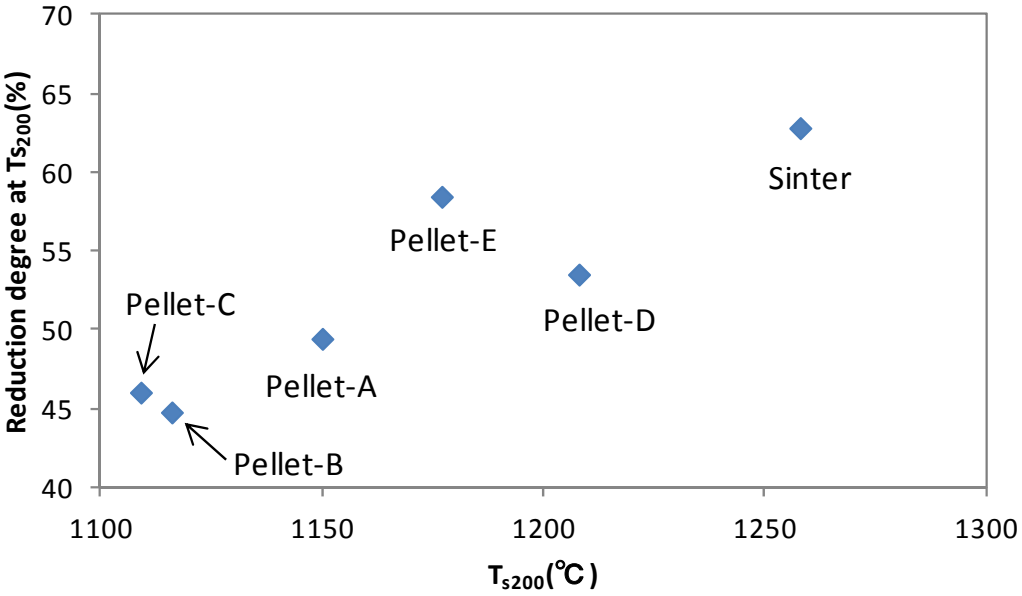


Fig.5-10 Comparison of reduction degree at T_{s200}.

次に、Sinter に Pellet-A～E を 20%混合した条件での高温性状試験結果を Fig.5-11 から Fig.5-25 に、また得られた主要な指標について Table 5-3 に示す。

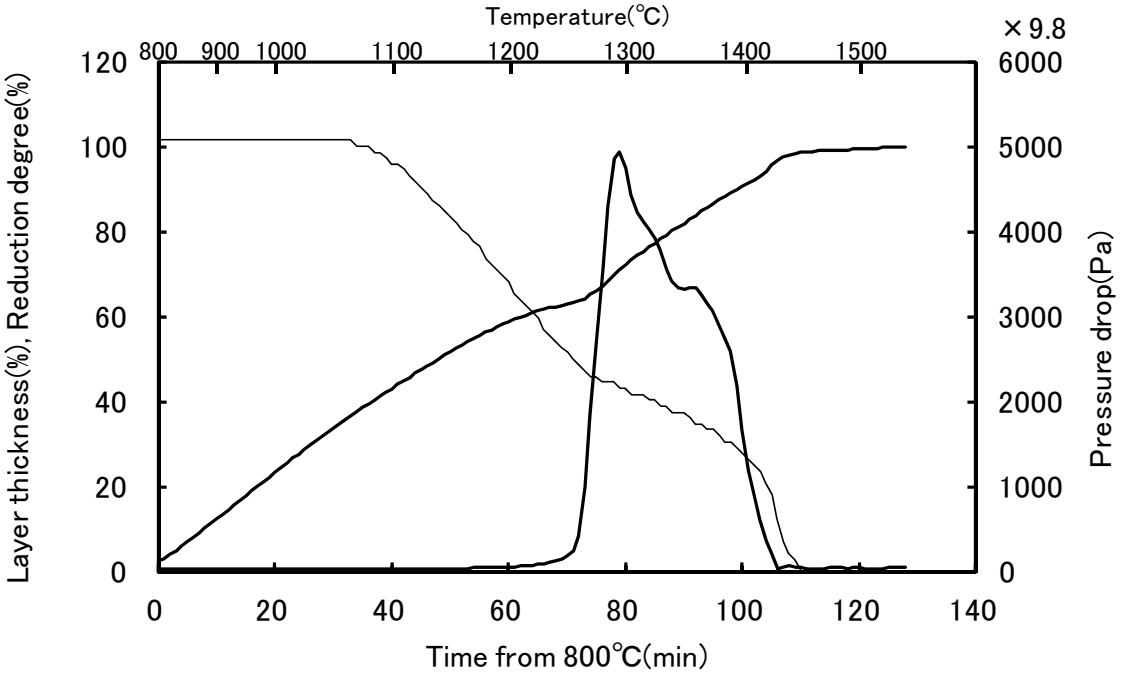


Fig.5-11 Experimental result of Sinter + Pellet-A 20%(lower) .

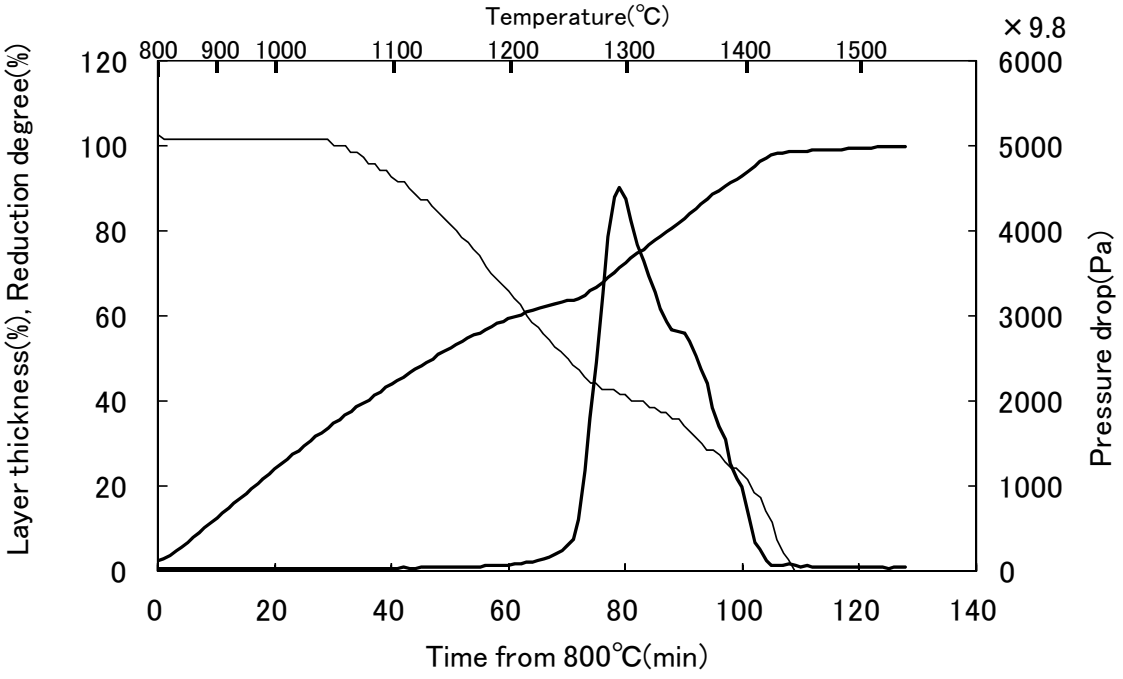


Fig.5-12 Experimental result of Sinter + Pellet-B 20%(lower) .

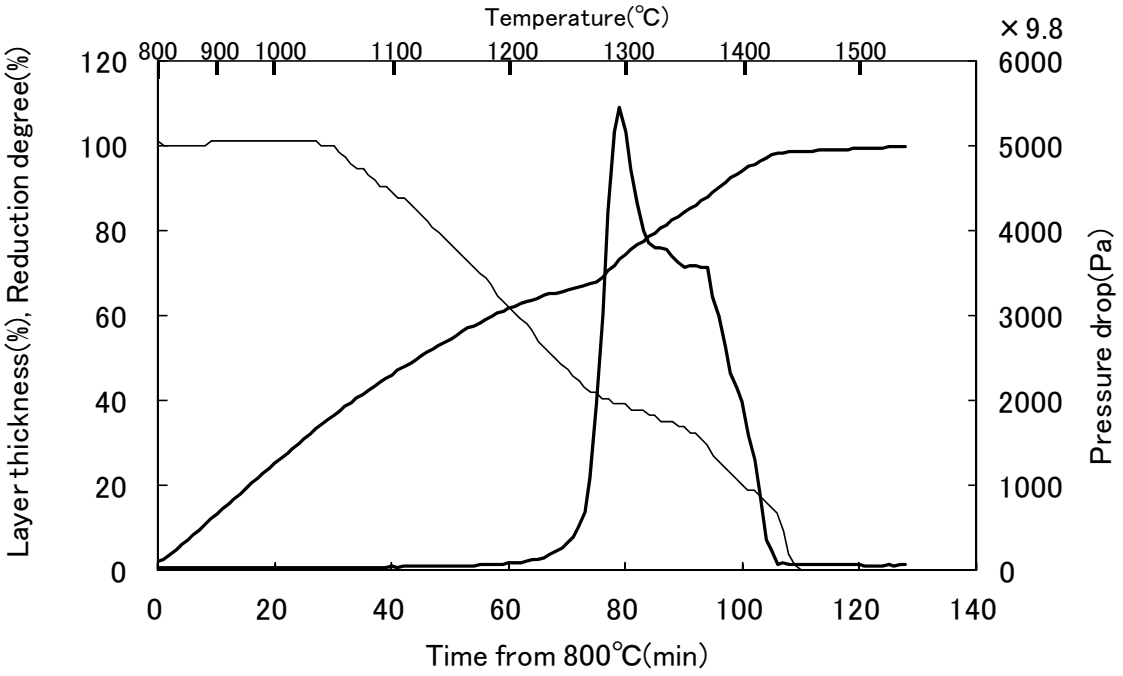


Fig.5-13 Experimental result of Sinter + Pellet-C 20%(lower) .

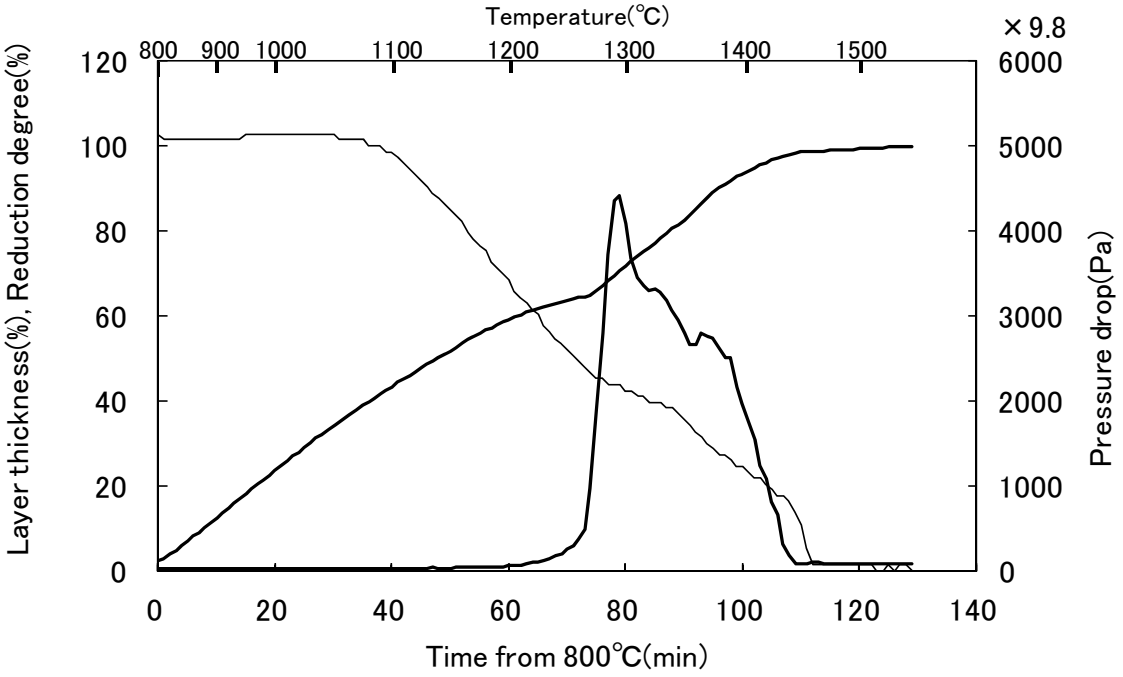


Fig.5-14 Experimental result of Sinter + Pellet-D 20%(lower) .

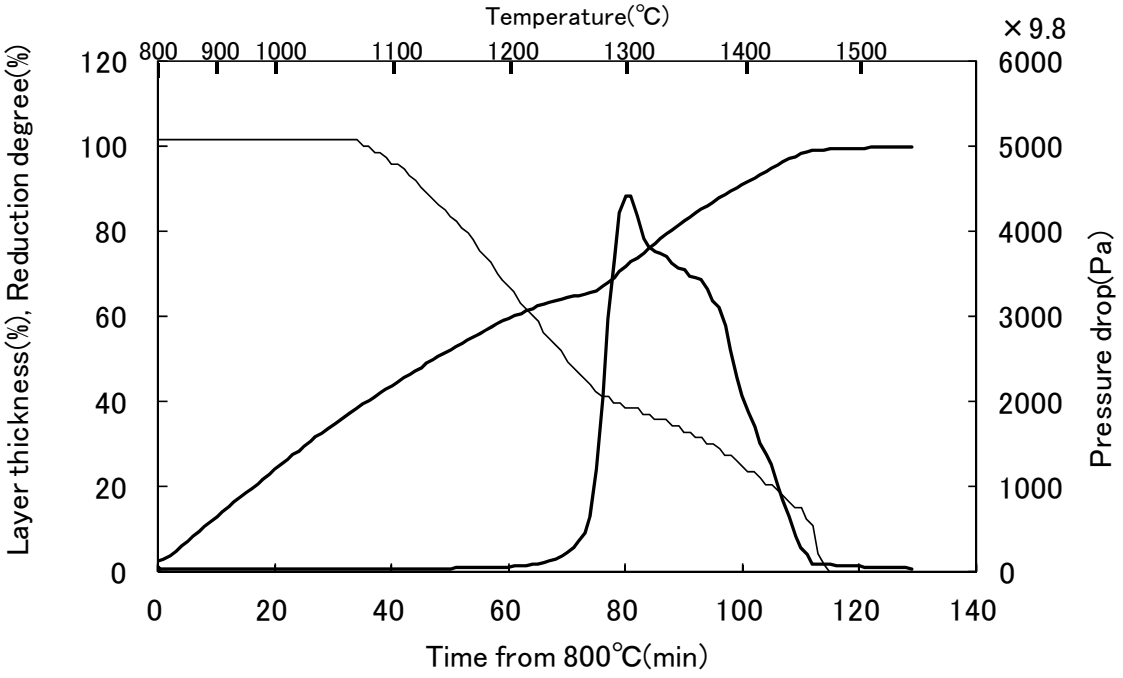


Fig.5-15 Experimental result of Sinter + Pellet-E 20%(lower) .

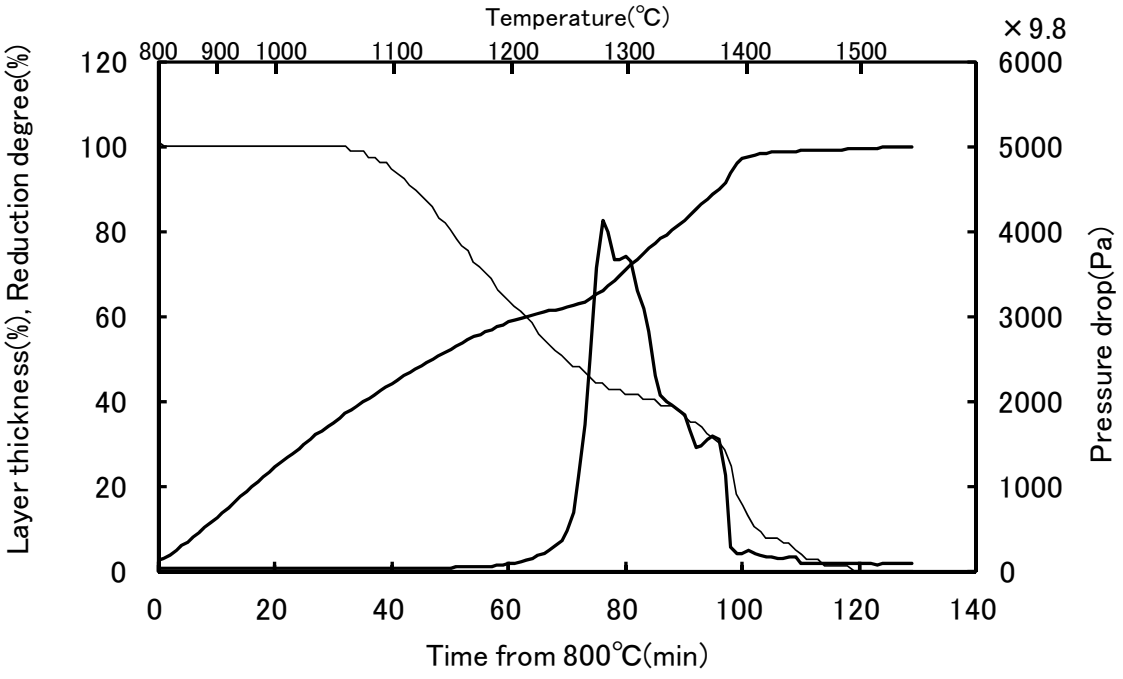


Fig.5-16 Experimental result of Sinter + Pellet-A 20%(upper) .

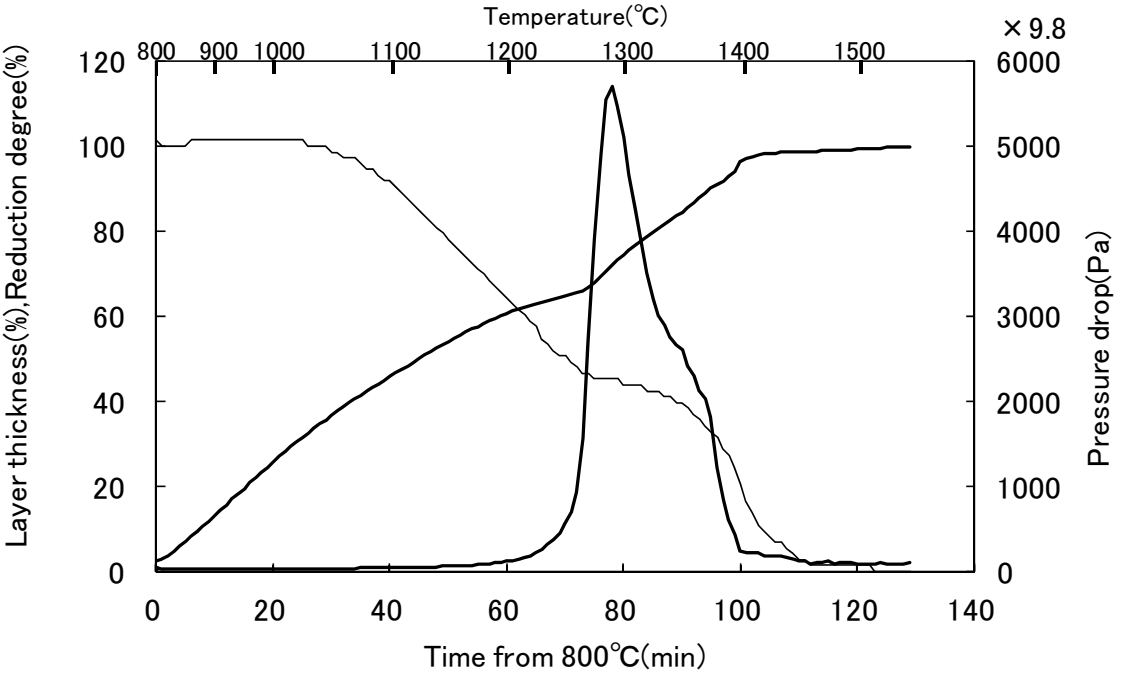


Fig.5-17 Experimental result of Sinter + Pellet-B 20%(upper) .

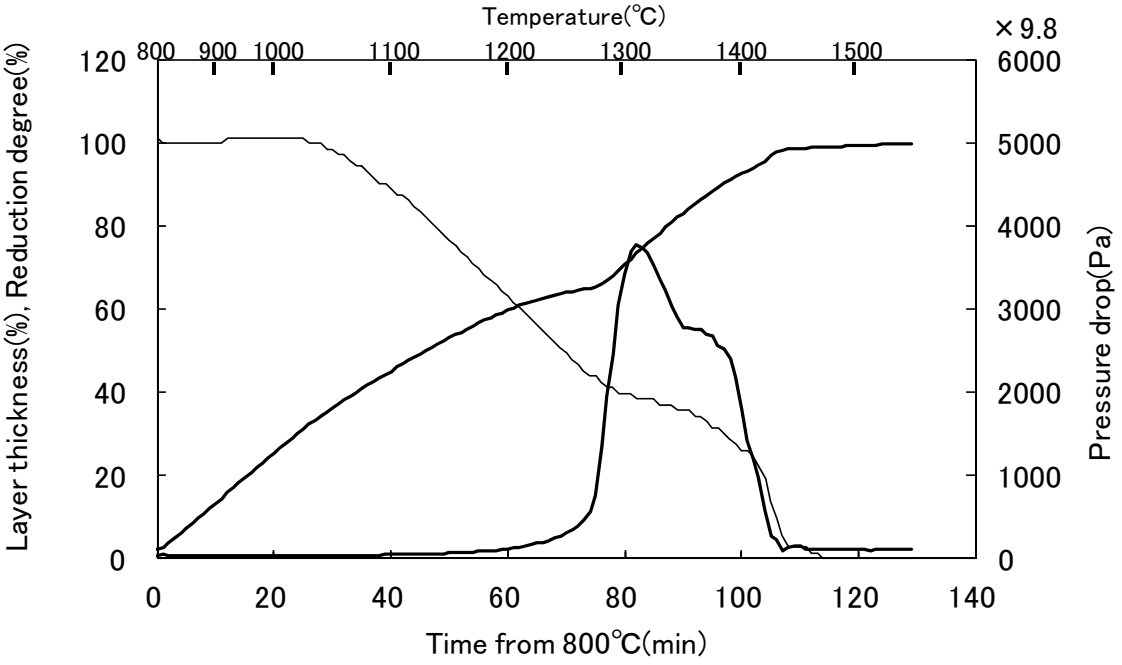


Fig.5-18 Experimental result of Sinter + Pellet-C 20%(upper) .

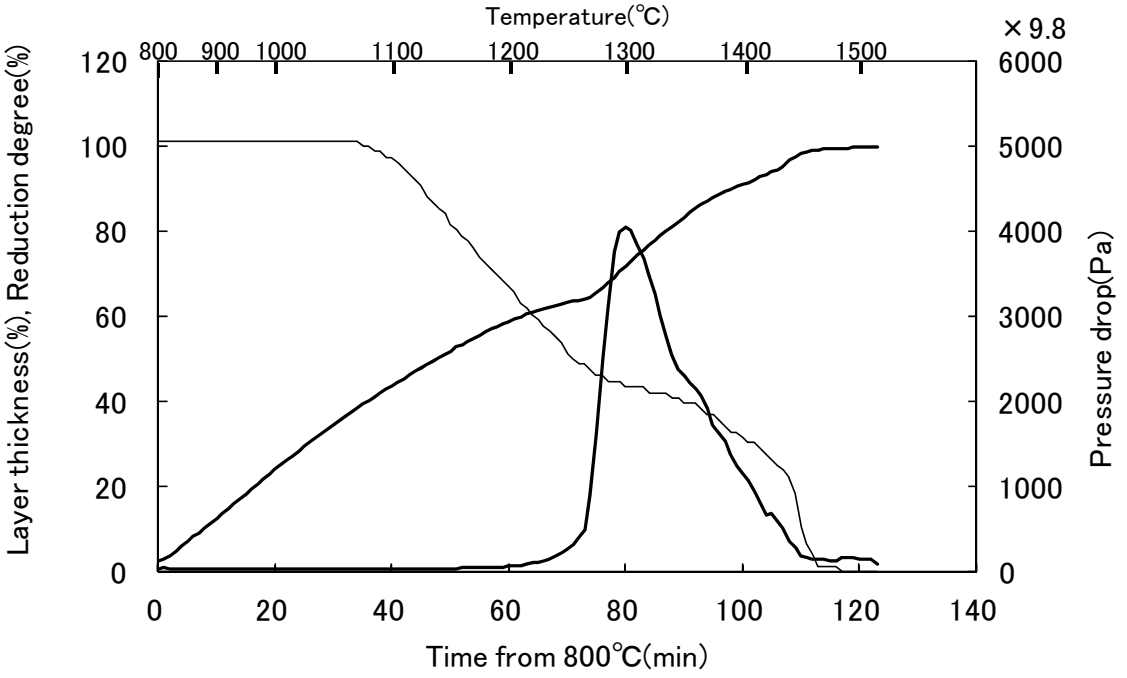


Fig.5-19 Experimental result of Sinter + Pellet-D 20%(upper) .

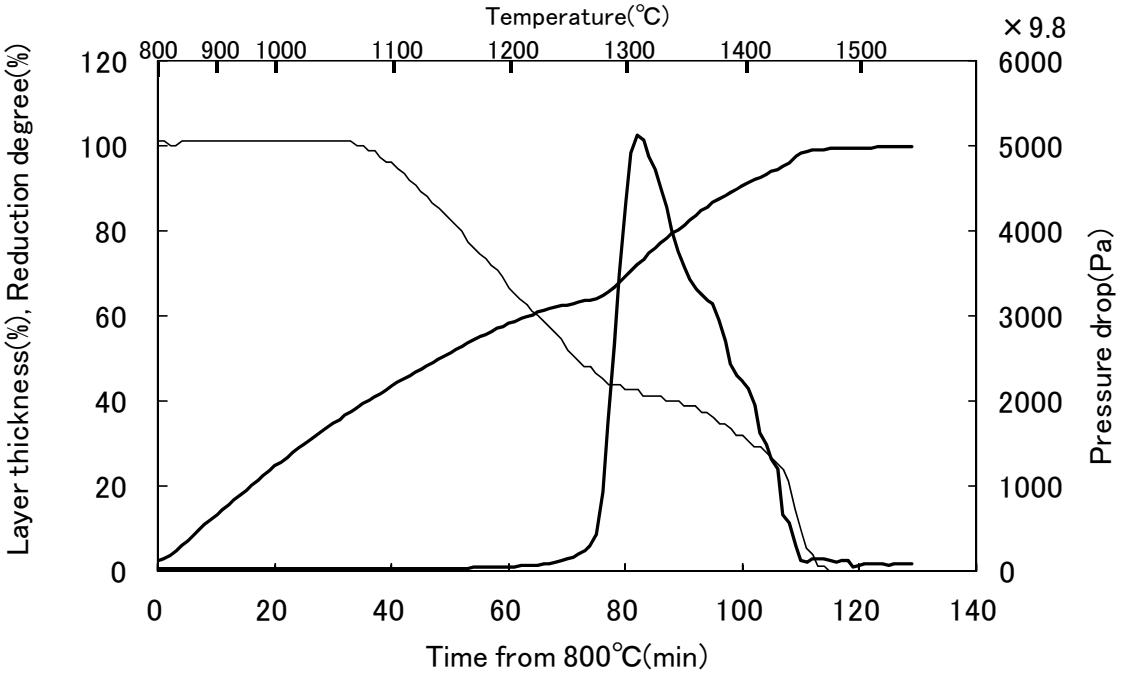


Fig.5-20 Experimental result of Sinter + Pellet-E 20%(upper) .

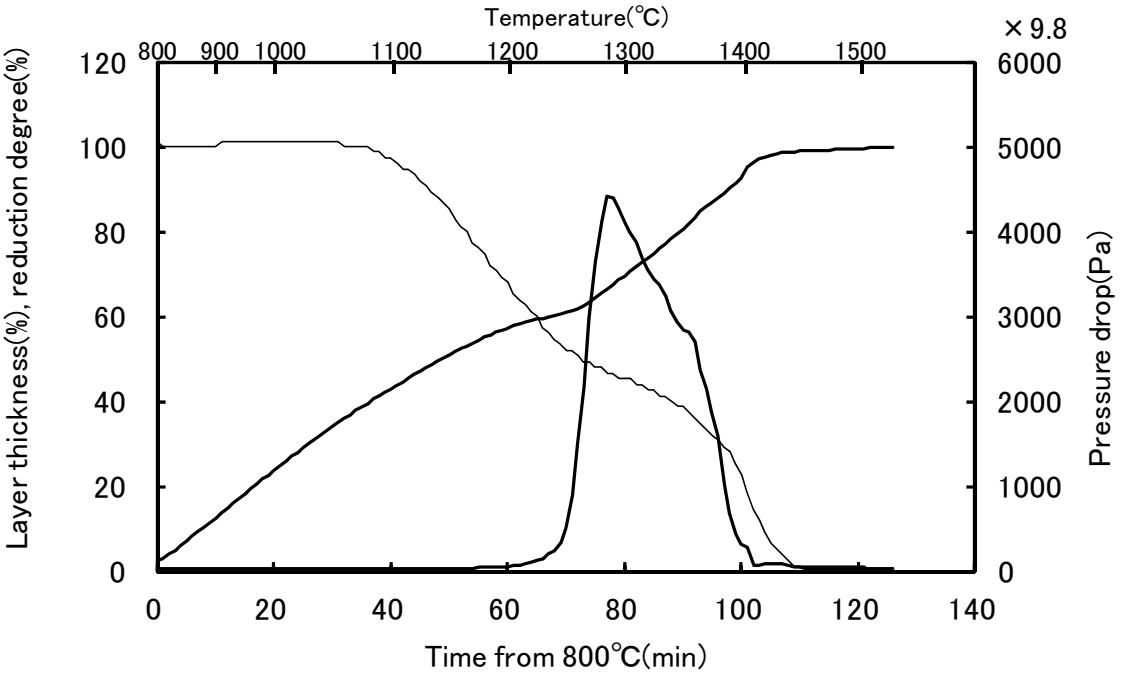


Fig.5-21 Experimental result of Sinter + Pellet-A 20%(mixture) .

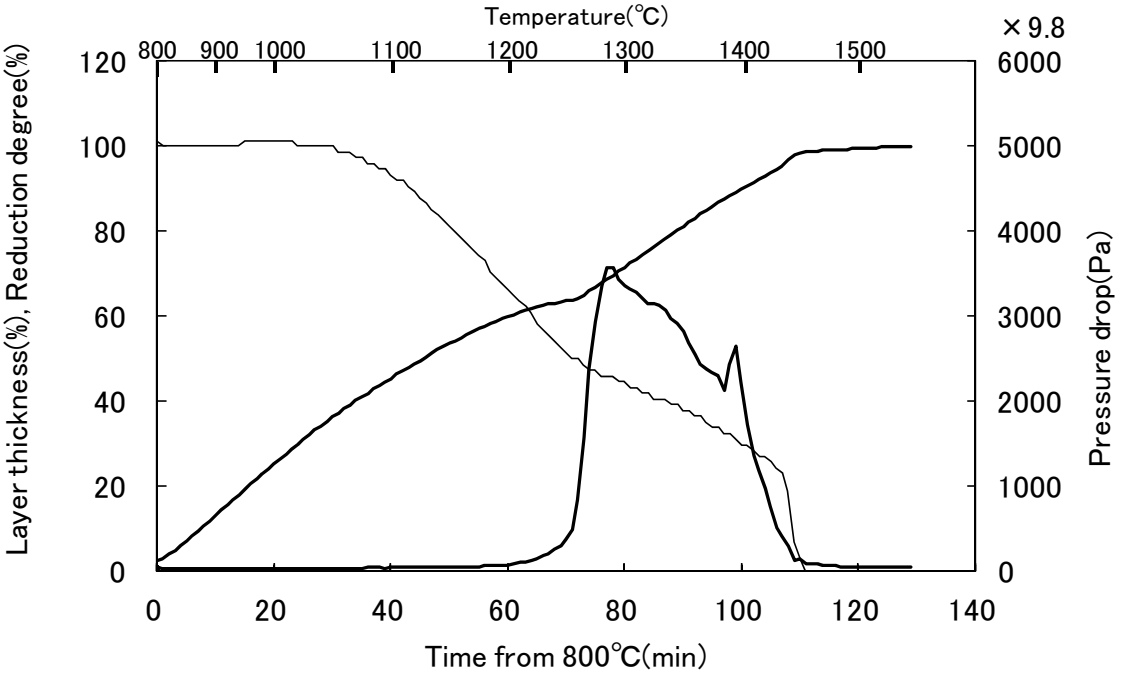


Fig.5-22 Experimental result of Sinter + Pellet-B 20%(mixture) .

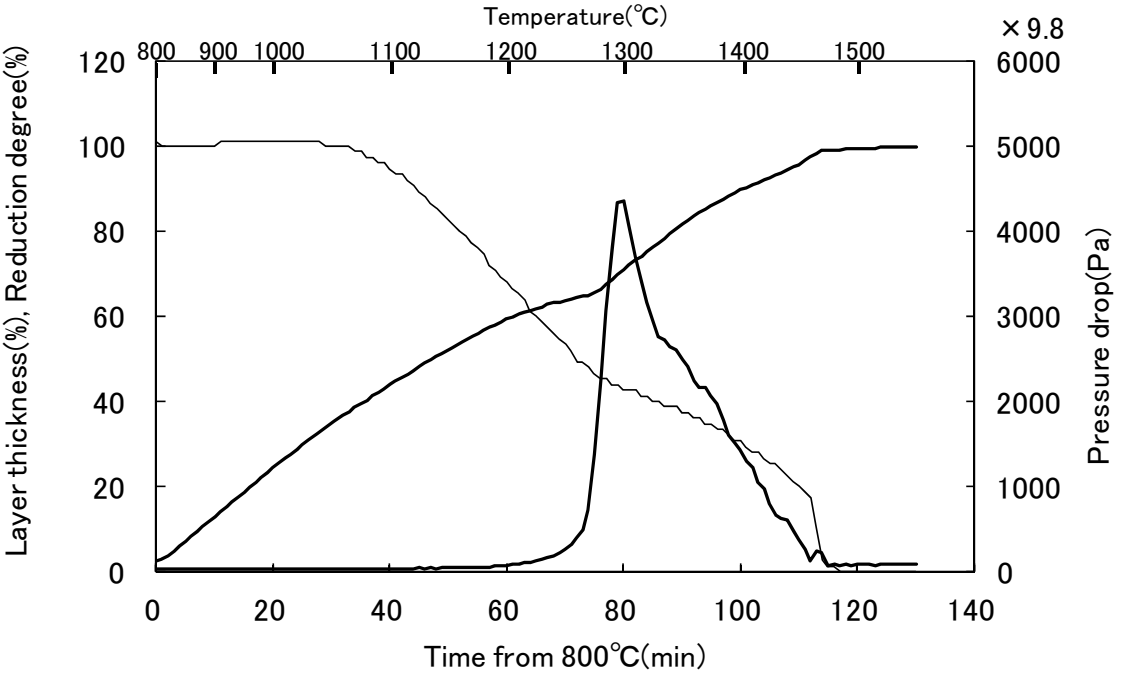


Fig.5-23 Experimental result of Sinter + Pellet-C 20%(mixture) .

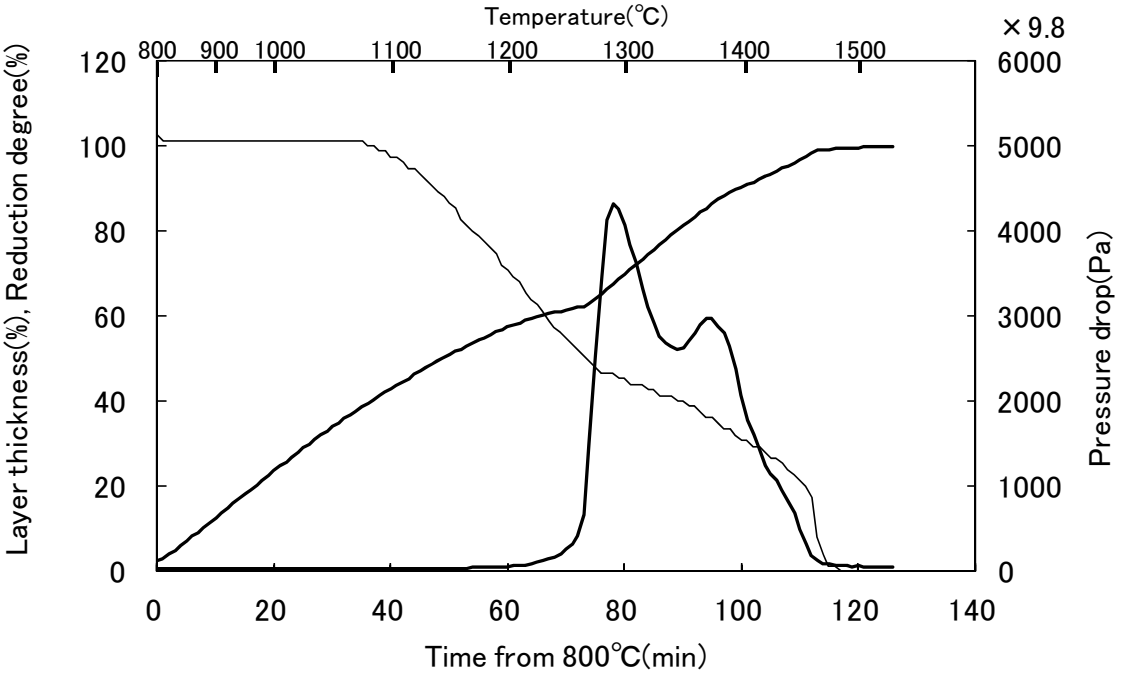


Fig.5-24 Experimental result of Sinter + Pellet-D 20%(mixture) .

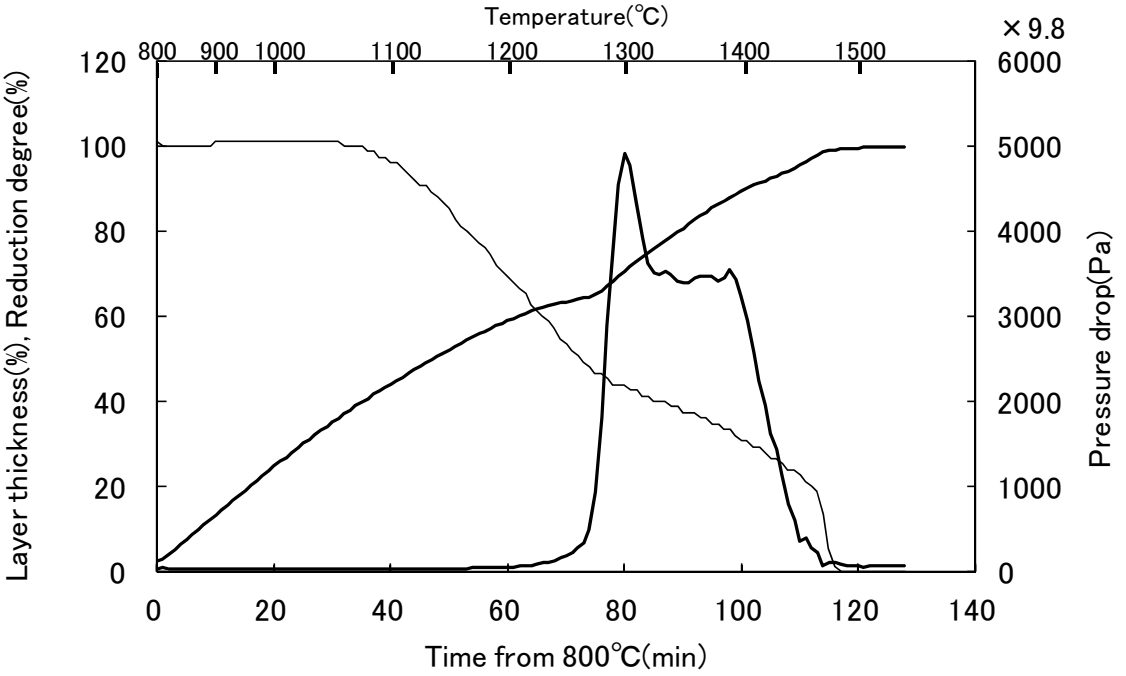


Fig.5-25 Experimental result of Sinter + Pellet-E 20%(mixture) .

Table 5-3 Summary of experimental results of mixture.

	Charge(g)	T_{s200}(℃)	T_{e200}(℃)	T_d(℃)	R_{1000}(%)	R_{1200}(%)
Sinter +Pellet-A 20% lower	720	1250	1420	1419	24.8	59.1
Sinter +Pellet-B 20% lower	720	1243	1413	1413	25.9	59.3
Sinter +Pellet-C 20% lower	720	1240	1427	1427	26.4	61.4
Sinter +Pellet-D 20% lower	720	1242	1439	1437	25.3	59.5
Sinter +Pellet-E 20% lower	720	1245	1450	1450	25.9	59.9
Sinter +Pellet-A 20% upper	720	1227	1410	1416	26.3	58.8
Sinter +Pellet-B 20% upper	720	1223	1425	1425	27.4	60.7
Sinter +Pellet-C 20% upper	720	1227	1417	1417	27.2	60.1
Sinter +Pellet-D 20% upper	720	1243	1445	1441	25.6	58.9
Sinter +Pellet-E 20% upper	720	1259	1431	1431	26.3	58.6
Sinter +Pellet-A 20% mixture	720	1237	1382	1387	25.1	57.3
Sinter +Pellet-B 20% mixture	720	1237	1440	1440	26.8	59.8
Sinter +Pellet-C 20% mixture	720	1237	1456	1449	26.4	59.9
Sinter +Pellet-D 20% mixture	720	1244	1458	1457	24.8	57.6
Sinter +Pellet-E 20% mixture	720	1249	1461	1460	26.2	59.3

Table 5-1 および Table 5-2 の結果における、融着開始温度 T_{s200} と塩基度もしくは平均塩基度 C/S の関係を Fig.5-26 に示す。T_{s200} は概略 C/S で整理することができ 0.5 程度で極小値を

とっている。ここで還元反応が未反応核モデルに従って進行すると仮定すると、還元率が十分高い段階では鉱石粒子の中心部は鉄分が FeO まで還元された状態になっていると考えられる。そこで、各試料の鉄分が全て FeO となる、還元率 33%における融液生成開始温度を FactSage によって評価した値と、実験結果の T_{s200} の関係を Fig.5-27 に示す。単味条件と混合条件によらず良好な相関を示しており、液相の生成が圧力損失挙動に影響していることを示していると考えられる。ここで、Pellet-A 及び Pellet-B では実験での T_{s200} は FactSage による液相生成開始温度と非常に近い値を示しているが、Pellet-C, D, E, Sinter 及び混合物では実験での T_{s200} は液相生成開始温度よりも高くなっている。これは生成した液相の粘性が高いため粒子からの流出が抑制され、圧力損失の上昇も抑制したことが想定される。Matsuzaki らはスラグ融液の粘性は固相率に強く影響されることと、一般的な傾向として塩基度の上昇とともにスラグ融点と固相率が上昇することを指摘しており[9]、これが今回の実験結果を定性的に説明するものと考えられる。

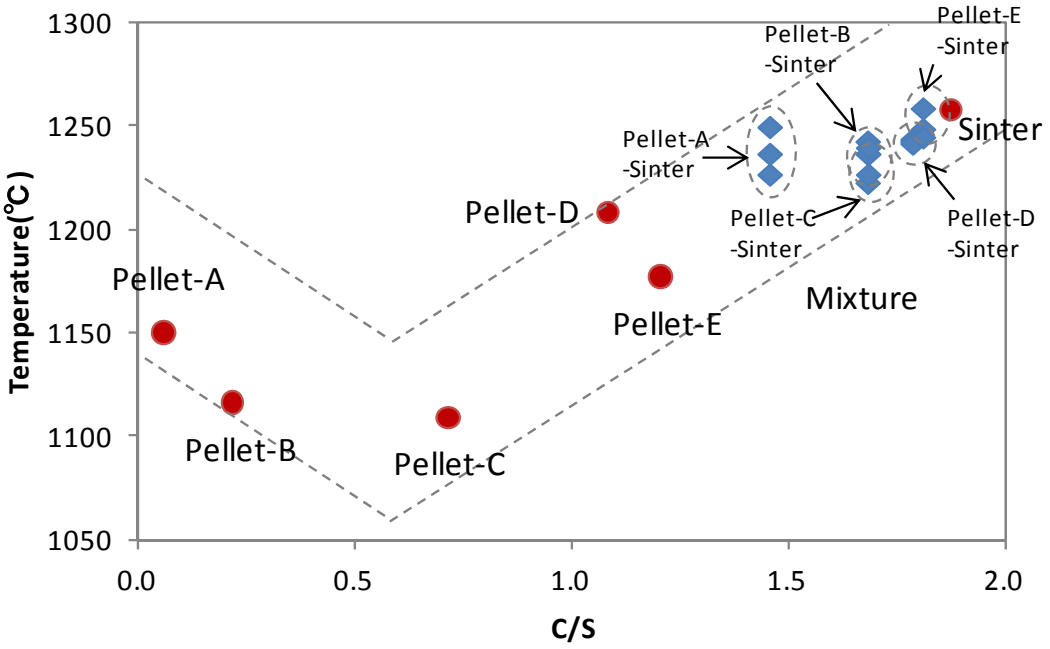


Fig.5-26 Effect of C/S of charged material on Ts_{200}.

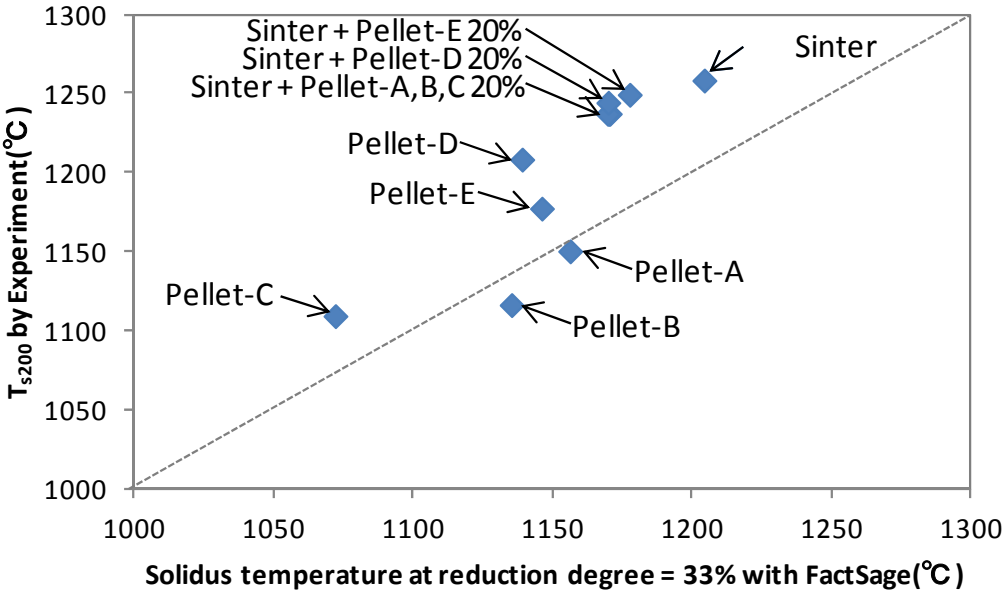


Fig.5-27 Relation between T_{s200} by experiment and solidus temperature at reduction degree at 33% with FactSage.

ここで、T_{s200}に及ぼす鉱石層内配置の影響について検討した。ペレットを鉱石層の上層及び下層に配置した条件におけるT_{s200}と混合装入条件におけるT_{s200}の差とペレットのC/Sの関係をFig.5-28に示す。ペレットを下層に配置した条件と混合装入条件のT_{s200}の差はペレットのC/Sの上昇とともに単調に減少する。ただし、C/Sの高いペレットではほとんど効果が見られない。すなわち、C/Sの低い酸性ペレットは鉱石層下層に配置することでT_{s200}を上昇させることが期待できる。一方ペレットを上層に配置した条件と混合装入条件のT_{s200}の差は、ペレットのC/Sが0.8程度以下では-10K程度で一定であるが、それを越えると急激に増大する。すなわち、C/Sの低いペレットは上層に配置するとT_{s200}を低下させるが、C/Sが高いペレットを上層に配置するとT_{s200}を上昇させることが期待できる。

これは、C/Sの低いペレットは、還元力の相対的に高い鉱石層の下層に配置されることで還元が促進されFeOが減少し融液

の生成とそれに伴う圧力損失の上昇が抑制され、逆に還元力の相対的に低い鉱石層の上層に配置されることで還元が抑制されFeOが増大し融液の生成とそれに伴う圧力損失の上昇が助長されたものと考えられる。一方C/Sの高いペレットでは生成する融液の粘性が固相率の影響によって相対的に高いため、鉱石層内の配置に伴う還元進行とFeOの変動が圧力損失の上昇に及ぼす影響は抑制されたものと考えられる。

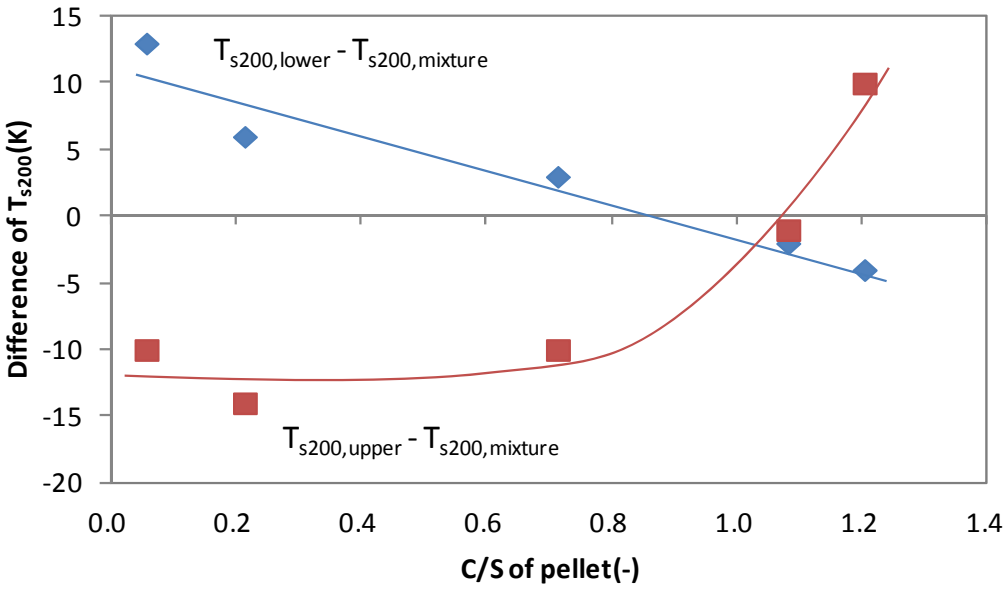


Fig.5-28 Effect of C/S of pellet on Difference of T_{s200}.

５．３．２　鉱石層内配置と高温被還元性

層内配置条件が還元挙動に及ぼす影響を評価した。ペレットを上層及び下層に装入した条件と混合装入した条件のR_{1000}とR_{1200}と、焼結鉱とペレットのそれぞれの単味の到達還元率を重み付け平均した値の比較を、Fig.5-29及びFig.5-30に示す。

R_{1000}及びR_{1200}はいずれのペレットの焼結鉱との混合装入条件でも、ペレット単味と焼結鉱単味の到達還元率を重量で重み付け平均した値と同程度かそれよりも高い値を示した。ただしC/Sの上昇とともに還元率上昇効果は低減する傾向がみられる。

実験条件における単味装入とは 70mm の鉱石層であることを考慮すると、これは鉱石層内にペレットを 70mm 程度あるいはそれ以上で偏析させることなく分散させることが、被還元性の改善に効果的であることを示唆する。

R_{1000}はペレットを上層に配置する条件でもっとも高い還元率を示し、次いで特に低 C/S において混合装入条件での値が高い。一方 R_{1200} はペレットを下層に配置する条件で被還元性の改善効果が改善する傾向となる。

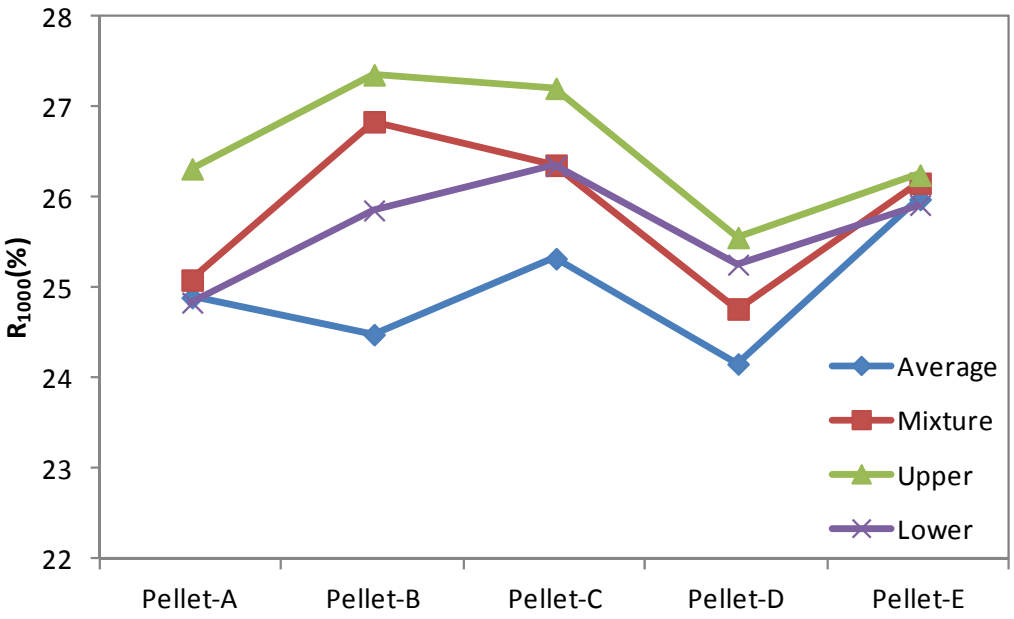


Fig.5-29 Effect of pellet position in ore layer on R_{1000}.

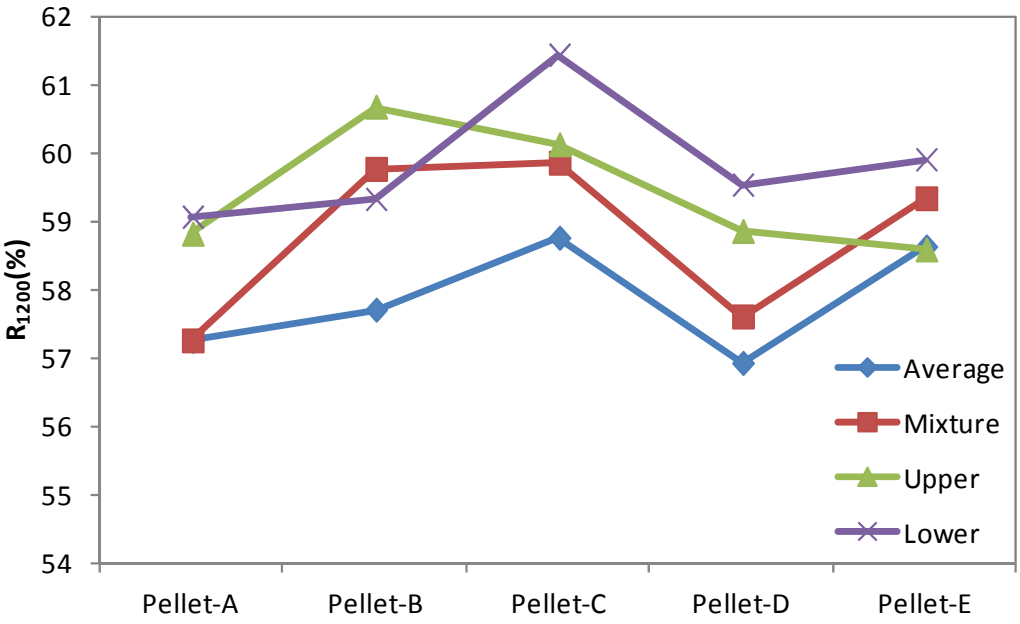


Fig.5-30 Effect of pellet position in ore layer on R_{1200}.

圧力損失が上昇開始する T_{s200} での到達還元率の比較を Fig.5-31 に示す。いずれのペレットにおいても下層に配置することで鉱石層全体の還元率向上の効果がもっとも大きく表れている。

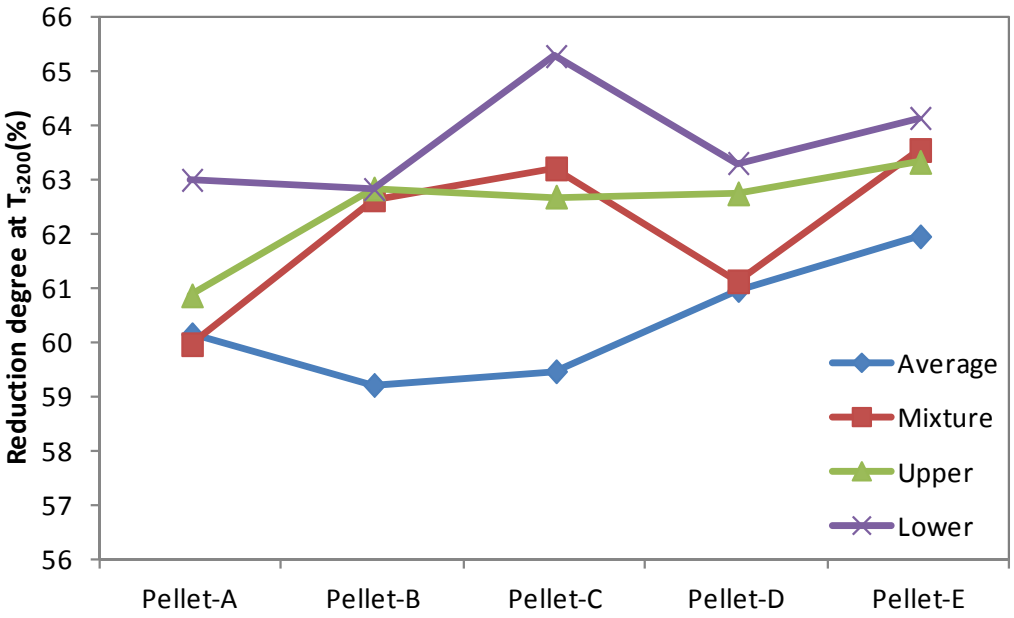


Fig.5-31 Effect of pellet position in ore layer on reduction degree at T_{s200}.

ペレットは低温での被還元性には優れるものの、高温では還元が停滞しやすく、FeO による融液の生成とそれに伴う圧力損失の上昇が生じやすい。ペレットを還元力の高い鉱石層下層に配置し還元を促進することで FeO を減少させ、融液生成による圧力損失上昇とそれに伴う還元停滞を抑制することが期待できる。

本技術の実現における課題としては、鉱石層内における配置制御がある。従来の装入物分布制御は径方向の鉱石とコークスの比率(O/C)の管理が主体であって、鉱石層内特に高さ方向の鉱石の銘柄毎の配置や偏析についてはほとんど知見がない[10)]。鉱石層内における配置の及ぼす影響評価の定量性向上とともに、その実現に向けた制御技術の確立が重要になると考えられる。

５．４　結言

ペレットの有効活用技術の提示として、低被還元性装入物の

ガス還元の効率を向上させることで高温でのFeO及び融液の生成の抑制と、それに伴う収縮と圧力損失の増大を抑制することをねらって、焼結鉱といくつかのペレットについて鉱石層内の配置が高温性状に及ぼす影響について評価を行うと共に、その支配要因について検討を行った。

融着開始温度は装入物の塩基度 C/S で整理することができC/Sが 0.5 程度で極小値をとる。これは鉄分が全て FeO となる還元率 33%の組成における液相生成開始温度との相関がある。特に低 C/S のペレットでは相関が高く、これは生成する融液の粘性に及ぼす固相の影響によると考えられる。

ペレットは鉱石層の下層に配置することで融着開始温度を上昇させることができ、その効果は特に低 C/S ペレットで大きい。ペレットと焼結鉱の混合層の被還元性はペレットと焼結鉱の単味の重み付け平均よりも改善され、さらにペレットを下層に置くことで、融着開始時の還元率を改善することができる。これは還元が促進される事による FeO の減少によると考えられる。

引用文献：

1) 稲角忠弘：焼結鉱，日本鉄鋼協会，東京，(2000).

2) 鉄鋼年鑑 平成 25 年度版，鉄鋼新聞社編，鉄鋼新聞社，東京，(2013)，84.

3) S. Fujii, S. Tamura, K. Taguchi, K. Kunii and R. Nishida: Tetsu-to-Hagané, **54**(1968), 1241.

4) O. Tsuchiya, T. Sugiyama, M. Onoda and I. Fujita: Tetsu-to-Hagané, **66**(1980), 1840.

5) V. J. Ritz and H. A. Kortmann: 2nd International Congress on the Science and Technology of Ironmaking and 57th Ironmaking Conference Proceedings, The Iron & Steel Society, Pennsylvania, (1998), 1635.

6) C. E. Loo, L. T. Matthews and D. P. O'dea: ISIJ Int., **51**(2011), 930.

7) M. Naito, Y. Hosotani, K. Yamaguchi, M. Higuchi, Y. Inoue and T. Haga: CAMP-ISIJ, **9**(1996), 627.

8) K. Higuchi, M. Naito, M. Nakano and Y. Takamoto: ISIJ Int., **44**(2004), 2057.

9) S. Matsuzaki and T. Orimoto: Tetsu-to-Hagané, **99**(2013), 439.

10) 例えば S. Sakurai: Tetsu-to-Hagané, **68**(1982), 2319.

第６章　結論

本研究では、高炉装入物性状を考慮した鉱石層の高温挙動として、軟化、収縮、融着とその支配要因を基礎実験により解明すると共に、高炉操業改善に向けた鉱石層の高温挙動の制御手段について検討した。以下に、その結果を要約して示す。

第１章　序論

本研究の背景として、鉄鋼業、特に高炉法をとりまく状況を環境問題と資源問題の課題として整理すると共に、その解決において重要となる高炉炉内現象の解明と高炉装入物高温挙動の研究のこれまでの経緯と現況についてまとめ、高炉装入物の鉱石層の高温挙動の支配要因評価とその制御に関する研究の意義を明らかにした。

第２章　模擬鉄鉱石の融液生成挙動の熱力学平衡計算とその場観察による評価

高炉装入物の高温性状挙動では、融液生成挙動とその影響が重要となる。そのため、熱力学平衡計算により鉄鉱石の融液成分を模擬した $FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ４元系スラグ域の融液生成挙動に及ぼす温度、塩基度などの影響を推算した。また、高温走査型レーザー顕微鏡を用いて融液生成挙動のその場観察を行い、熱力学平衡計算結果との比較・評価を行うことで、装入物高温挙動検討への熱力学平衡計算の可能性を検証した。その結果、高 FeO 域における融液生成量は Al_2O_3 含有量ならびに塩基度 CaO/SiO_2 の影響が非常に大きく、Al_2O_3 含有量が少なく高塩基度ほど融液生成が高温側に移行するとともに生成量も減少することを明らかにした。さらに、融液生成挙動の熱力学平衡計算結果と高温走査型レーザー顕微鏡によるその場観察結果の比較から、熱力学平衡計算の融液生成挙動評価への適用が有効である

ことを明らかにした。

第３章　高炉装入物の軟化収縮及び溶融還元挙動の評価

高炉装入物の軟化収縮及び溶融還元の支配要因の評価を狙って各種高炉原料の高温性状試験を行うとともに、軟化粘度に液相率と空隙率及び気孔率を考慮することによる収縮挙動の評価と、装入物の液相率および液相生成挙動の還元率依存性が溶融還元挙動に及ぼす影響について検討を行った。その結果、1300℃程度までの収縮挙動は粒子の気孔や層の空隙率および液相率を考慮した軟化粘度で評価することができることが明らかとなった。また、溶融還元挙動はFe0および脈石成分由来の液相の生成によって急激に進行するとともに、その挙動は還元曲線と液相線の位置関係、すなわち還元の進行に伴う組成の変化と初晶の生成挙動に影響され、液相が溶融還元の進行に伴うFe0の減少により固相を析出する条件では、析出した固相が液相とコークスの接触を阻害して昇温により溶融するまで溶融還元の進行を抑制するのに対し、Fe0の減少が固相を生成しない条件では溶融還元は阻害されることなく急激に進行することを明らかにした。

第４章　高温性状試験における鉱石層厚が還元率と圧力損失に及ぼす影響の評価

鉱石層内の圧力損失及び還元率分布について、高温性状試験における鉱石層内の圧力損失分布の評価ともに、鉱石層内の還元率分布について実験及び数学モデルによる評価を実施し、挙動の解明とその支配要因について検討を行った。その結果、高温性状試験における通気抵抗の上昇は、鉱石層の上層部から生じることを明らかにした。これは鉱石層の上層で還元率が低位である事によるFe0を主体とした融液の生成によるものと考えられる。また数学モデルによる評価により、高温性状試験条件のみならず実際の高炉内の状況を模擬した条件での評価でも無

視し得ない差異が生じることを指摘し、高炉内の鉱石層の高温性状挙動を評価する上で鉱石層厚および鉱石層内の分布を考慮することの必要性を示した。

第５章　高炉装入物高温性状に及ぼす鉱石層内配置制御の効果

前章までで得られた知見に基づいた高温性状制御技術について、高炉における低品位装入物の有効活用技術としてペレットの鉱石層内高さ方向配置による高温性状改善について、実験による評価と効果の検証をおこなうと共に、その支配要因とその影響について検討を行った。その結果、融着開始温度は装入物の塩基度 C/S で整理することができ、鉄分が全て FeO となる還元率 33%の組成における熱力学平衡計算による液相生成開始温度との相関が強いことを明らかにした。さらに高温性状に劣るペレットを鉱石層の下層に配置することで融着開始温度を上昇させることができるとともに、ペレットと焼結鉱の混合層の被還元性がペレットと焼結鉱の単味の被還元性の重み付け平均よりも改善されることを明らかにした。さらにペレットを下層に置くことで融着開始時の還元率を改善できることを確認し、高炉装入物の鉱石層内配置制御による鉱石層高温性状改善効果を明らかにした。

謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、論文の構成から細部に至るまで御指導、御助言を賜りました九州大学大学院工学研究院材料工学部門　国友和也教授に深く感謝の意を表します。また、貴重な御教示をいただきました、九州大学大学院工学研究院材料工学部門　中島邦彦教授、九州大学大学院工学研究院化学工学部門　深井潤教授、九州大学大学院工学研究院材料工学部門　大野光一郎准教授に厚く御礼申し上げます。

第２章は、大阪大学　新日鐵（製銑プロセス）共同研究講座（当時）在籍時の研究に基づいております。大学受け入れ側として有益な御教示と御助言をいただきました、大阪大学大学院工学研究科　小野英樹准教授、小西宏和助教、川端弘俊技術専門員、大阪大学　碓井建夫名誉教授に厚く御礼申し上げます。

新日本製鐵株式会社（現新日鐵住金株式会社）に入社以来製銑プロセスの技術者・研究者として育てて下さいました諸先輩方に厚く感謝申し上げます。また、本研究の遂行と論文として纏める機会を与えていただいた新日鐵住金株式会社プロセス研究所製銑研究部部長　野村誠治博士、同総括　樋口謙一博士、折本隆氏に厚く御礼申し上げます。また、多くのご協力を頂きました製銑研究部の皆様に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり有益な御教示と御助言を賜りました、日鉄住金テクノロジー株式会社資源・プロセスソリューション部部長　内藤誠章博士、同専門主幹　肥田行博博士、同上席主幹岡崎潤博士に厚く御礼申し上げます。そして、本研究の遂行におきまして多大な御協力をいただきました日鉄住金テクノロジー株式会社テクニカルサービスセンタープロセス試験課プロセス試験係製銑第四班班長　工藤大輔氏、同　榎園一巳氏はじめ皆様方に厚く感謝申し上げます。