高炉模擬コークス混合充填層反応挙動に及ぼす 多量水素と微量硫黄の影響

林 昭二^{1)*}・奥村 圭二¹⁾・鈴木 広紀²⁾・志津 健太²⁾

Influence of a Large Amount of Hydrogen and Traces of Sulfur on Reaction Behavior
of a Coke Mixed Bed Under Blast Furnace Simulated Condition

Shoji HAYASHI, Keiji OKUMURA, Hironori SUZUKI and Kenta SHIZU

Synopsis : Influence of a large amount of hydrogen and traces of sulfur on reaction behavior of the bed with ore pellet and coke particles were examined in a laboratory reaction apparatus with the blast furnace simulated conditions under load until 1400°C.

On the later metallization stage around 1000°C, hydrogen half substitute into base gas N_2 -CO-CO₂ enhanced the reduction and sulfur addition to hydrogen (sulfur chemisorption on iron) enhanced it more. Coke mixing into the bed enlarged further these metallization due to the spacer effect and facilitating the water gasification. These results influenced structures of products to provide more swelling of pellets and those topochemical reaction types for sulfur added reaction gas relatively to the gas without sulfur.

Beyond around 1100°C, reduction processes mostly terminated independently of reaction gas conditions and coke mixing.

The shrinkage with softening of bed was lessened by hydrogen substitute and coke mixing, because of less FeO bearing slag and spacer effect of coke. Sulfur addition enlarged the shrinkage due to promoting iron sintering derived from sulfur bearing slag.

Both conditions of base gas and hydrogen substituted gas with coke mixed bed made the bed melt through iron carburization with CO gas and coke, while sulfur addition suppressed the melting.

Moreover, the reaction behaviors of the bed were overall investigated along with the results of gas pressure drop through the bed and exit gas analysis.

Key words : coke mixed bed; reduction; softening melting; blast furnace simulated reaction behavior; hydrogen; traces of sulfur; carburization.

1. 緒言

CO₂排出量削減や資源問題などを背景に、高炉操業においては低還元材比での安定した操業が求められている。しかし、これらの操業では炉内の原料鉱石とコークスとの装入比率 (O/C) が大きくなり、還元停滞や融着帯肥大化による通気性悪化等の問題が生じる¹⁾。これらの解決手段として鉱石層へ小塊コークスを混合装入する方法が挙げられる。この方法により鉱石の還元反応の促進、融着帯での通気抵抗の低減などが得られることが知られている^{2,3)}。また近年、高反応性コークス使用や鉱石と炭材の近接配置によるガス化反応開始温度や熱保存帯温度の低温化などの取り組みが行われており⁴⁻⁷⁾、鉱石層への小塊コークス混合は、ガス化反応促進、還元ガス再生、間接還元促進、通気性改善などの観点から有効な技術と考えられている⁸⁾。しかし、小塊コークス混合での鉱石層中反応挙動の詳細は不明な点が多い。

また、最近の COURSE50 においては2030年頃までにCO₂

排出量約30%削減の技術を確立し2050年までの実用化と普及を目指して、高炉への多量水素利用による還元促進などの研究が進行中である⁹⁾。

そこで、本研究では高炉操業において用いられる焼結鉱の代替として鉄鉱石ミニペレットを使用し、鉄鉱石ペレットとコークス混合充填層の高炉模擬荷重下高温反応試験(室温~1400°Cまで)を行い、基本流通ガス(50%N₂-50%(CO-CO₂)混合ガス)中に水素系ガスを半分量置換した条件下での反応実験¹⁰⁾を遂行した。

更に、高炉への高硫黄含有補助燃料の利用を想定し(硫黄は高炉内循環元素の一つでもある)、基本流通ガス中に水素系ガスを半分量置換した条件下において微量の硫化水素添加の影響に関しても反応実験を遂行した¹¹⁾。

これらの高炉模擬荷重下高温反応実験の結果を総括し、充填層へのコークス混合の有無、流通ガス中に水素系ガスを半分量置換、および微量の硫化水素添加の影響を比較検討した。

平成25年8月12日受付 平成25年9月26日受理 (Received on Aug. 12, 2013 ; Accepted on Sep. 26, 2013)

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

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

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

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.277>

2. 実験方法

2・1 試料

焼結鉱の代替としての1.7-2.8mm径の鉄鉱石ミニペレットをベースとして、0.85-1.7mm径のコークスを5wt%配合が有りとしの均一混合試料を用意する。ミニペレット(脈石の塩基度1.01)とコークスの化学組成や特性をTable 1,2に示す。また、ペレットとコークスの見掛け密度はそれぞれ3.06, 1.08g/cm³であった。

2・2 荷重下高温反応試験

反応装置はFig.1に示す高炉模擬荷重下反応試験装置を使用する¹²⁾。反応装置内の黒鉛製の支持管と坩堝(内径18mm, 高さ75mm, 下部に3mm径の通気孔が7箇所)の両者をネジ切り接続後、流通ガスとの反応および坩堝から試料への浸炭を防ぐためアルミナ微粒子で被覆する。坩堝底にアルミナ球(4mm径)を敷き詰めた後に、均一混合した試料を層高が約32mm一定になるようにして坩堝に充填させる。通気孔付の黒鉛蓋を設置し、1kg荷重下で、Fig.2に示す実炉を模擬した所定の加熱による温度パターンと流通ガス中各ガス組成の条件にて反応実験を遂行する。

即ち、基本流通ガス(50%N₂-50%(CO-CO₂)混合ガス

Table 1. Chemical composition of mini pellet (wt%).

T.Fe	ΣO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	S	P
66.23	28.46	0.75	1.56	1.57	0.85	0.007	0.047

Table 2. Proximate analysis (wt%) and properties of coke.

Ash	VM	T.S.	T.C.	DI	CRI	CSR
11.85	0.86	0.61	86.98	86.3	28.5	62.5

Fig. 1. Experimental apparatus.

Base gasとして、25%CO-25%CO₂(0-82.5min), 37.5%CO-12.5%CO₂(82.5-110min), 47%CO-3%CO₂(110-140min), 50%CO-0%CO₂(140-220min)中のCO系ガス(CO-CO₂混合ガス)を半分量の水素系ガス(H₂-H₂O混合ガス)で置換の有り(H₂ sub)と無し(Base)の条件にて最大1400℃まで常圧下の反応実験を遂行する。昇温過程において1000℃で30分間の熱保存帯部を設定し、全流通ガス量は1Nl/minとした。なお、H₂-H₂O混合ガス置換は、反応炉下部に設置のアルミナ球充填層への所定量の微量純水供給法によって、反応時間44minから開始した。

反応試験中の充填層の収縮量(歪計)、ガス圧力損失(圧力変換器)、排ガスの全ガス流量(積算流量計)とCO, CO₂ガス組成(赤外線分析法)を自動測定する。所定温度まで反応後、試料を窒素ガス中、炉下部にて急冷する。その後、試料重量変化の測定、炭素硫黄濃度分析、組織観察などを遂行した。

基本流通ガスに半分量の水素系ガス置換したガスへの微量硫黄添加の場合には、高炉解体調査より得られた高炉内における硫黄循環の結果¹³⁾に基づき、Tokuda and Otaniら¹⁴⁾が求めた各帯におけるガス中硫黄分圧P_{S₂}(Table 3)を参照して流通ガス条件を設定した。

即ち、まずCase 1の条件としてTokuda and Otaniが求めた実高炉のガス中硫黄分圧P_{S₂}に対応するように、各ガス成分間の化学反応式(1)の熱力学データより得られる式(2)を用いて各温度と導入ガス中水素分圧P_{H₂}から低値な分圧P_{H₂S}を求め、反応実験を遂行した¹⁴⁾。(Case 1におけるH₂S添加濃度と各ガス分圧の条件をそれぞれFig.2とTable 3の中に示す)

$$\log P_{S_2} = -\frac{9440}{T} + 5.16 + 2 \log(P_{H_2S}/P_{H_2}) \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 2. Experimental conditions (Temperature and gas content).

次に、Case 2の条件として実高炉装入物中硫黄濃度¹³⁾に対応させるために予備実験を遂行し、その結果よりCase 1におけるH₂S添加量の1/3量のH₂S添加の条件にて反応実験を遂行した。

ここで、高炉解体調査より得られた実高炉内における硫黄分圧P_{S₂}、Case 1および鉄と硫化鉄平衡の各硫黄分圧P_{S₂}の温度依存性をFig.3に示す。実高炉内とCase 1ともに1100℃辺りより低温度域では硫化鉄が生成するガス条件であり、Case 2はFeS生成はなく鉄表面に硫黄原子が化学吸着する条件あることが知られる。

以上を踏まえ、本研究では鉄鉱石ミニペレットとコークス混合充填層の高炉模擬荷重下高温反応試験を行い、基本流通ガス(50%N₂-50%(CO-CO₂)混合ガス)中のCO系ガス(CO-CO₂混合ガス)を半分量の水素系ガス(H₂-H₂O混合ガス)で置換の有りと無しの条件と、更に半分量の水素系ガス置換条件への微量の硫化水素添加したCase 1とCase 2の場合の各反応挙動を調査し、充填層へのコークス混合の有無、流通ガス中に水素系ガスを半分量置換、および微量の硫化水素添加の影響を比較検討する。

Table 3. Estimation for sulfur circulation and gas pressure in blast furnace by Tokuda et al.^{13,14)} and gaseous sulfur conditions for reaction tests in this work.

Zone	Dropping	Cohesive	Shaft	Note
Temperature	1500°C upper	1400~1100°C	1000°C below	
S circulation (g/Nm ³)	1.9	1.3	0.4	Tokuda et al.
P _{H₂S} (atm)	1.3×10 ⁻³	8.8×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻⁴	Tokuda et al.
P _{S₂} (atm)	(6~4)×10 ⁻⁵	(20~4)×10 ⁻⁶	(10~1)×10 ⁻⁷	Tokuda et al.
P _{H₂S} (atm) (Case 1)		3.2×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	This work
P _{S₂} (atm) (Case 1)		(56~3.3)×10 ⁻⁶	(7~0.04)×10 ⁻⁷	This work
P _{H₂S} (atm) (Case 2)		1.1×10 ⁻³	3.3×10 ⁻⁴	This work

Fig. 3. Temperature dependence of sulfur pressure for each case.

3. 試験結果と考察

3・1 充填層の減量率と還元率

幾つかの反応試験における充填層の減量率の経時変化をFig.4に示す。Pellet試料、5wt%coke混合試料ともに、1000℃の熱保存帯温度域にて急速に減量し、その後1100℃~1400℃辺りの高温域で、減量率はそれぞれの理論減量率にほぼ達した。Coke試料のBaseガス条件では、1400℃まで試験後の減量率は約0.1%であり、反応試験中ほとんど減量していない。一方、coke試料で硫化水素有(Case 1)の条件では、1000℃保持後(140min)と1400℃までの各反応試験において、それぞれ1.0%、5.0%の減量率となった。これらの場合では、特に1000℃(140min)ではコークスの水性ガス化反応($C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$)が少量生じたものと考えられる。

Fig.5に充填層の減量率より算出した還元率の経時変化を示す。(還元率の精度は0.1%を有する)ここで、反応後試料の硫黄濃度が最大で2wt%ほどであったため充填層の硫黄吸収による重量増加とコークスのガス化による減量を補正して還元率を算出した。ペレット中酸化鉄の還元は1100℃辺り以降でガス条件による有意な差は認められずほぼ還元終了したが、1000℃保持後(140min)の金属化後期

Fig. 4. Weight loss of samples with reaction time.

Fig. 5. Reduction degree of samples with reaction time.

においてコークス有無とガス条件に依存して得られた結果に差異が見られた。

1000℃保持後について、各ガス条件で得られた還元率のコークス配合量との関係をFig.6に示す。水素置換の場合では、Baseガスの場合と比較してpellet試料では7.2%、5wt%coke試料では10.0%増加した。硫化水素添加した場合、Case 1では水素置換と比較して、pellet試料では2.8%減少し5wt%coke試料では1.1%増加した。Case 2では水素置換条件と比較して、pellet試料では1.1%、5wt%coke試料では2.1%増加した。なお、10wt%coke試料Baseガス条件の還元率は以前の研究結果である¹²⁾。

コークス配合の方が還元率が高いのは、コークス介在により通気性が向上したためと考える。水素置換により還元率が向上したのは、水素のほうが一酸化炭素と比べ還元性が強いこと、ガス拡散性が高いこと、水性ガス化反応により還元反応との相乗効果が起きたことなどが考えられる。

ここで、1000℃におけるウスタイトFeOの水素還元にあらず微量H₂S添加の影響に関する林らの研究¹⁵⁾を参照すると、微量H₂S添加(Case 2)では還元鉄表面に硫黄が化学吸着する条件のため微細な多孔質鉄が生成し還元停滞が起こらず、少量H₂S添加(Case 1)では硫化鉄が生成する条件のために特にpellet試料において粗大な還元鉄が生成し還元進行が少し遅滞し、同時に両H₂S添加条件ともマクロにトポケミカル型の反応形態(Fig.12参照)になる傾向を示したことが理解できる。

これらを踏まえると、水素置換と比べてCase 1では少量のFe-O-S系の硫黄含有スラグ生成によって還元率が低下し、Case 1,2ともにコークス介在により充填層の通気性が保持され、還元鉄への硫黄吸着による多孔質鉄生成のため還元率が増加したと解釈できる。

Watakabeら¹⁾は焼結鉱主体の充填層へのコークス混合による還元促進の結果を得ており、1200℃における結果をFig.6に併示した。本研究結果と概ね対応していた。

Table 4に本研究とWatakabeら¹⁾による反応試験条件(コークス混合が無しの場合)を比較して示す。Fig.6において本研究で得られた還元率がWatakabeらの結果よりも

Fig. 6. Reduction degree of samples with coke content.

10～15%大きかったのは、鉱石類の被還元性を同一と仮定すると、粒子径が小さいことや鉱石試料／ガスの量比が約半分であったためと考えられる。

3・2 充填層の収縮率

Pelletと5wt%coke両試料における充填層収縮率の経時変化をFig.7に示す。

全体的に、50min (450℃)～78min (700℃)付近で充填層は一度膨張している。これはペレット中酸化鉄Fe₂O₃のFe₃O₄への還元による膨張と考える。また、1000℃付近からは金属鉄が生成し始め、以後の金属鉄の焼結と軟化などによって温度増加に伴い収縮が増大したと考えられる。

一方、Coke試料のBaseガス条件では、反応試験中殆ど収縮していないため、5wt%coke試料では、約1000～1350℃においてPellet試料と比較して収縮が抑制されている。5wt%coke試料中のコークスもCoke試料の場合と同様に収縮することなく、充填層内の空間材の役割を果たしたため、充填層全体の収縮を抑制したと考える。また、3・5節の考察より、コークス混合によりペレット間の焼結が抑制されたことも充填層の収縮率が抑制された原因であると考ええる。

また5wt%coke試料のBaseと水素置換のガス条件では、1300℃以降で、メタルの溶融が起きたと考えられる収縮率の急増が見られた。

金属鉄化の前半段階(110-125min)では、Baseガス条件よりも水素置換や硫化水素有(Case 1)の方が収縮が抑制されている。金属鉄化の後半段階以降より高温域では以下のFig.8,9に示すように硫化水素有では硫黄含有スラグによる還元鉄の液相焼結のため軟化収縮が助長されたと考える。

Table 4. Comparison of experimental conditions with other researches. (Bed without mixed coke)

	Mass of bed (g)	Bed dia. (cm)	Gas flow rate (Nl/min)	Particle dia (cm)	Ore/Gas (g/Nl)
This work	14.6	1.8	1	0.17-0.28	14.6
Watakabe et al.	900	10	30	1-1.5	30

Fig. 7. Shrinkage degree of samples with reaction time.

1000℃ 140minにおける収縮率のコークス配合量との関係をFig.8に示す。全体的に収縮が少なく、コークス配合や水素置換により収縮が抑制されるが、硫化水素有では収縮が少し助長された。

1300℃における収縮率のコークス配合量との関係をFig.9に示す。コークス配合量の増加に伴い収縮が全体的に抑制された。コークスが充填層内のスペーサーとして機能したためと考える。水素置換有では還元が促進され、ペレット内の残留FeO含有スラグ量の減少によって還元鉄の焼結や荷重による軟化が起きにくいと収縮が抑制された

Fig. 8. Shrinkage degree of samples with coke content.

ものと推察される。硫化水素有では硫黄含有スラグが還元鉄の焼結や軟化を促進したためCase 1, Case 2の順に収縮率が増加したと考える。

Watakabeら¹⁾は焼結鉱主体の充填層へのコークス混合における収縮率の結果を得ており、1300℃における結果をFig.9に併示した。彼らの結果は本研究のCase 1の結果に近く全体的に少し高値を示した。

3・3 排ガスの解析

Fig.10に排ガス全流量と排ガス中のCO, CO₂濃度値から基準の導入CO, CO₂濃度値を差し引いた差分の経時変化

Fig. 9. Shrinkage degree of samples with coke content.

Fig. 10. Total flow rate and gas content difference of exit gas from basis with reaction time.

を6反応ガス条件について示す。ここでCO, CO₂の濃度変化は、還元またはガス化反応によるCO, CO₂の生成または消費を示している。

酸化鉄の間接還元反応 ($\text{Fe}_m\text{O}_n (\text{s}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_m\text{O}_{n-1} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$) が起こるとCO, CO₂の差分の絶対値は等しく変化する。一方、ガス化反応 ($\text{C} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{CO} (\text{g})$) が起こる場合、CO, CO₂の差分の絶対値が2倍異なっている。また金属鉄へのガス浸炭 ($2\text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{C} (\text{in Fe}) + \text{CO}_2 (\text{g})$) による濃度変化も考えられる。

Fig.10 (a), (b) より、50min (約450℃) 付近で一度濃度変化が起こる。これはペレット中酸化鉄Fe₂O₃のFe₃O₄への還元が考えられる。その後、濃度変化がなくなり、70min (約640℃) 付近から濃度変化が再び起こる。これはFe₃O₄からFeOへの還元進行が考えられる。その後、昇温とガス組成の変化 (82.5min, 110min, 140minで見られる急な差分の変化はガス組成の切り替えによる (Fig.2)) に伴いFeまでの還元が進行したと考える。

180min (1200℃) 以降は基準値との差分はなく、ペレット中酸化鉄の還元反応はほぼ終了したと考える。なお、Coke試料Baseガスの反応試験では、ガス化反応によるCO, CO₂濃度差分の変化はなかった。従って、Baseガスでは5wt%coke試料中のコークスガス化反応は反応試験中殆ど起こっていないと考える。

既往の研究でコークス混合による還元反応の促進は、コークスのガス化反応により発生するCOガスが直ちに鉱石の間接還元に参加しガス利用率を向上せしめることによると考えられている²⁾。本研究のBaseガス条件では、コークスのガス化反応が起こる温度到達前に酸化鉄の還元反応がほぼ終了したことで、コークスのガス化と酸化鉄の還元反応の相乗効果はほとんど起こらなかったと考える。従って、先のFig.6で見られた140min (1000℃) 辺りにおける還元率の増大は、コークス空間材による充填層内ガス通気性の向上のためと推察された。

Fig.10 (c), (d) より、水素置換では5wt%コークス試料で金属化段階においてコークスの水性ガス化反応が起きていることがわかる。一方、Fig.10 (e), (f) より、硫化水素有 (Case 1) ではCO濃度の増加が見られなかった。これはH₂Sによって水性ガス化反応が抑制されたためと考える。またコークスの有無に依らず、硫化水素有 (Case 1) では還元鉄への硫黄吸着により多孔質鉄が生成し、金属化後期の還元停滞が解消していることが理解できる¹⁶⁾。

3・4 充填層内流通ガスの圧力損失

Fig.11にPelletと5wt%coke両試料のBaseとCase 1ガス条件における充填層内流通ガス圧力損失の経時変化を示す。

Baseガス条件においては両試料とも反応時間に伴い圧損は緩やかに増大した。一方、Case 1ガス条件においては、金属化過程において少し圧損の増大が見られ、それ以降に特にPellet試料において圧損の急増が見られた。これは硫

黄含有スラグによる還元鉄の軟化収縮が増大し充填層内の通気性が悪化したためと考える。5wt%コークス試料ではスパーサー機能により通気性が保たれ、圧損の急増が殆ど見られなかった。

但し、5wt%coke試料では両ガス条件でより高温域で圧損の急増が少し見られた。これらは主にコークスの浸炭によるメタルの一部が溶融 (溶融開始) したためと考えられる。

次に、Pellet試料のCase 1ガス条件における最大圧損値を用いてErgunのガス圧損式¹⁷⁾より開空隙率を推算しTable 5に示す。Pellet試料のBaseガス条件と比べて開空隙率が減少したため圧損値が増大したことが理解できる。

次に、得られた圧損の急増開始における時間と温度をまとめTable 6に纏めて示す。これらの温度は溶融開始温度であり、後述Fig.18に示す浸炭のコークス混合量との関係図中にも併示された。

3・5 反応後の充填層構造

Pelletと5wt%coke両試料のBaseガスによる所定時間反応後の充填層断面マクロ組織を観察した結果、両試料の場合とも、反応の経過に伴いペレットの収縮や充填層内空間の減少が認められたが、同一温度で比較するとPellet試料よりも5wt%coke試料の方が充填層内の空間が多いことがわかった。これはコークス混合によりペレット間の焼結が抑制されたことと充填層内ガス通気性向上のためと考える¹⁸⁾。また、5wt%coke試料では、1400℃では試料中メタルの溶融が起きていた。還元鉄への浸炭 (コークスの固体浸炭とCOガス浸炭、後述Fig.17,18参照) のためと考える。

次に、Pelletと5wt%coke両試料の各反応ガスによる

Fig. 11. Pressure drop of flow gas through packed bed with reaction time.

1000℃ 140minにおけるマクロ断面組織をFig.12に示す。

両試料において、Baseと水素置換ガス条件と比べて、Case 1, 2のガス条件では、ペレットの還元がマクロにトポケミカル的に進行している傾向が窺えた¹⁹⁾。

次に、Pelletと5wt%coke両試料の1300℃におけるマクロ断面組織をFig.13に示す。

水素置換ガス条件では、Baseガスと比較して収縮が抑制された。硫化水素有 (Case 1) の条件では硫黄含有スラグが還元鉄の焼結や軟化を促進したためと考えられ、収縮率が他の条件よりも高くなった。

5wt%coke試料ではPellet試料と比較して収縮が全体的に抑制された。これは、コークスのスペーサー機能と、5wt%coke試料のほうが還元の進行が早く残留FeO含有スラグを介した還元鉄の軟化収縮が少ないためと考える。

なお、1000℃ 140min反応試験後の充填層内ペレットのふくれを調査しFig.12の説明文中に示したが、特にガス状硫黄存在下のCase 2条件においておよそ25~40%のふくれ (体積膨張率) が得られた。(Pellet Base 条件での還元後ペレットを基準0%とした) これは、還元鉄表面に硫黄が化学吸着するガス条件のためであり、以前の研究とも符合する結果と推察される²⁰⁻²²⁾。

3・6 反応後充填層断面の微細組織

Pelletと5wt%coke両試料の各ガスによる反応後充填層中央部のペレット部より得られた光学顕微鏡による断面微細組織写真をそれぞれ1000℃ 140minと1300℃についてFig.14, 15に示す。

Fig.14に見られるように、BaseとH₂ sub両ガス条件では還元鉄はFeO粒子を覆う傾向を示すが、Case 1, 2条件ではFeO/Fe間の接触界面が縮小化した小塊状の還元鉄が見ら

れた。硫黄がFeO/Fe間に吸着しその界面エネルギーを増大させたためと考える^{15,16,23,24)}。(Fig.14においてFeO粒子は灰色、還元鉄は白色)

Fig.15より、全体的に5wt%coke試料の方がPellet試料より金属鉄粒子が小さく、粒子同士の焼結が進行していない傾向が見られた。これは、コークス混合により充填層内ガス通気性が良好となり、Fig.14に見られたように1000℃辺りではPellet試料と比較して還元進行が速く、続く高温域における残留FeO含有スラグによる金属鉄同士の焼結や充填層の軟化が起きにくかったためと考える。

次に浸炭挙動を更に検討するため両試料の各ガスによる反応後 (1400℃) の断面腐食後の微細組織写真をFig.16に示す。

Pellet試料では、ガス浸炭のみのため浸炭は遅く一部メ

Fig. 12. Macro photos in cross section of samples reacted until 1000℃ (140min). (Shrinkage (%): a) 16.7, b) 12.5, c) 15.8, d) 15.8, e) 13.7, f) 12.2, g) 14.8, h) 14.6, Swelling (%): a) 0, b) -8.0, c) 11.7, d) 24.5, e) 3.4, f) -13.8, g) 9.7, h) 40.3.)

Fig. 13. Macro photos in cross section of samples reacted until 1300℃. (Shrinkage (%): a) 44.7, b) 36.2, c) 62.7, d) 42.1, e) 26.4, f) 49.5)

Table 5. Void fraction in the bed calculated by using the Ergun equation for pressure drop in reaction tests (1355℃, 211min).

Reaction condition	Pressure drop (kPa)	Bed height (cm)	Shrinkage (%)	Void fraction (-)
Pellet Base	1.49	1.43	55.2	0.357
Pellet Case 1	12.96	0.97	69.7	0.178

Initial Bed height: 3.2cm

Table 6. Time and temperature for pressure drop rapidly increase.

Reaction condition	Time (min)	Temp. (°C)
Pellet Base	-	-
5wt%coke Base	214	1370
10wt%coke Base	206	1330
Pellet H ₂ sub	-	-
5wt%coke H ₂ sub	216	1378
Pellet Case 1	210	1349
5wt%coke Case 1	217	1383

タル溶融部もあるが、 γ -Fe領域を経由し共析変態によるパーライト組織が主に観察された。

5wt%coke試料では、コークス介在によりBaseと水素置換のガス条件では、メタルは浸炭溶融し、(d)では初晶 γ -Feが晶出した後に残液から γ -Feと黒鉛の共晶反応が起こったと考えられる共晶黒鉛が見られる亜共晶組成で、(e)ではキッシュ黒鉛の晶出が見られ過共晶組成であった。(Fig.17参照)しかし、硫化水素有(Case 1)条件では、COガスやコークスによる浸炭溶融は部分的なものであり試料の完全溶融には至らなかったため、 γ -Fe領域を経由した過共析鋼の組織であった。

また、反応後試料断面のSEM-EDX解析の結果、硫化水素有(Case 1)条件では、主に還元鉄粒子間に硫黄含有相が確認された。

3・7 金属鉄中炭素と硫黄濃度

反応後試料を粉碎し、エタノール液中にて超音波を印加しながら、磁力による金属鉄部分のみの分離回収後に、酸素燃焼赤外線吸収法による化学分析によって金属鉄中炭素と硫黄濃度を測定した。

Fig.17に得られた金属鉄中の炭素濃度をFe-C系状態図の

中に示す。(図中の点線はFe-黒鉛安定系を示す)

Pellet試料Baseガスにおける炭素濃度の増加は、COガス浸炭が考えられ、金属鉄が生成し始める1000℃以降で現れ始め、温度増加に伴い炭素濃度は増大したが、1400℃では0.87%であり固相線近傍程度であった。

一方、5wt%coke試料Baseガスでは、Pellet試料と比較して1100℃以降で炭素濃度が大きくなった。これは、(1)コークスの固体浸炭のため、加えて(2)コークス混合により充填層内ガス通気性が向上し、ガス浸炭が促進されたためと考える。1400℃では約4.2wt%に達し共晶組成近傍であった。

水素置換ガスでの炭素濃度は、1000℃を除いてBaseガスのものよりも全体的に低値を示した。硫化水素無と比較して硫化水素有(Case 1)では全体的に炭素濃度が低い傾向を示した。これは硫黄によるガス浸炭や固体浸炭の抑制が考えられる。1400℃では5wt%coke試料において硫黄による固体浸炭の抑制で炭素濃度に大きな差が見られた。

またFig.18に示す1300℃での炭素濃度とコークス配合の関係においては、Pellet試料、5wt%coke試料ともに炭素濃度はガス条件が硫化水素有(Case 1)、 H_2 sub、Baseガスの

Fig. 14. Micro photos in cross section of samples reacted until 1000°C (140min). (Reduction degree (%): a) 76.0, b) 83.2, c) 80.5, d) 84.4, e) 77.8, f) 87.8, g) 88.8, h) 89.9)

Fig. 15. Micro photos in cross section of samples reacted until 1300°C.

Fig. 16. Micro photos in etched cross section of samples reacted until 1400°C. (Carbon content in iron (wt%): a) 0.87, b) 0.50, c) 1.27, d) 4.18, e) 4.34, f) 1.45)

順に大きくなっており、且つコークス混合量が増大するに伴い炭素濃度が増加する傾向を示した。

また、Fig.18中に併示した溶融開始温度 (Table 6に示した) はコークス混合に伴う低温化の順に対応した。溶融前の1300℃での炭素濃度が溶融開始温度に影響を及ぼしていると考ええる。なお、Pellet試料のCase 1は脈石成分から成るスラグ相による溶融開始温度の可能性がある。

Fig.19に金属鉄中の硫黄濃度の経時変化を示す。

硫化水素有 (Case 1) において、Pellet試料では温度が増加するに伴い硫黄濃度が増加しているが、5wt%coke試料では1100℃付近でピークとなり、それより高温ではほぼ同様の約2wt%となっている。この差は、コークス介在による通気性保持のためと充填層内部全体に均一にガス流通したためと考える。また、Pellet試料Case 2の1300℃ではCase 1の濃度よりも約1/4の濃度になっており、これは実高炉の銑滓分離前においてメタルが未溶融状態の濃度レベルに概ね対応した結果であると推察される¹³⁾。

3・8 総括的考察

本研究で使用したコークスの反応性はCRI:28.5の低反応性のため鉱石炭材混合充填層における鉱石炭材間近接配置に基づく還元とガス化の相互反応の相乗効果は通気性の向上に関連する現象以外には殆ど認められなかったが、そ

Fig. 17. Carbon content in iron inside Fe-C phase diagram.

Fig. 18. Carbon content in iron at 1300°C and melting start temperature with coke content.

の効果を期待する場合にはコークス粒径の制御⁸⁾や高反応性コークス、フェロコークス^{4,7,25,26)}などを使用することによりコークスの物理的な特性 (DI, CSR) と共にコークスの反応性の面からの効果の影響をさらに調査検討することも重要であり、鉱石類の特性と還元性の影響も含め今後の研究が期待される^{20,26)}。

また、高温域における軟化収縮^{27,28)}や浸炭溶融挙動に関しては、今後の低炭素化も踏まえて鉱石炭材混合充填層の構造の最適化や融着帯の薄層化²⁹⁾などを指向することも含めて高炉プロセス効率の改善を総合的な視点で果敢に展開することが望まれる。

加えて、最近のCOURSE50に関連して高炉への多量水素利用に関する研究も報告されている^{9,30,31)}。このような水素添加条件の下での鉱石コークス混合充填層の反応挙動に関する研究も行われており³²⁻³⁴⁾、これは本研究での課題でもある。

また、今後更に焼結鉱を使用して、多量水素利用^{9,30,31,34)}、加圧ガス条件³⁵⁾、高反応性コークス混合^{36,37)}、熱保存帯温度の低温化^{31,36)}などに関して調査検討するとともに、流通ガス中への高炉内循環元素の硫黄^{11,38,39)}やアルカリ⁴⁰⁾添加などが充填層の反応挙動に及ぼす影響に関しても低温から高温域まで詳細に調査検討し、高炉製鉄プロセスの更なる高効率化、低品位資源利用、低炭素化、省資源、省エネルギー化等を図ることが望まれる。

特に、硫黄の影響については、融着帯形成や続く軟化溶融特性への影響に関連して幾つかの研究がなされている^{14,38,39,41,42)}。また、浸炭挙動への影響⁴³⁾など今後の研究の進展に期待したい。

4. 結言

鉄鉱石ペレットとコークス混合充填層の高炉模擬荷重下高温反応挙動に及ぼす水素置換やガス状硫黄添加の影響を1400℃の温度まで調査し、以下の結言を得た。

Fig. 19. Sulfur content of iron in samples with reaction time.

(1) 1000℃保持後の金属化後期過程において、Baseガスでは75%以上の還元率が得られたが、水素置換ガスでは10%程度還元が促進された。硫化水素添加ガスでは特にCase2ガス(還元鉄に硫黄が化学吸着の条件)において更に1-2%還元が促進された。コークス混合はスペーサー(空間材)として作用し充填層の通気性の保持や水素置換ガスでは水性ガス化反応により還元を更に促進させた。これらの結果は、還元鉄の構造変化にも対応し、硫黄添加はトポケミカル型反応様式と還元ふくれ(ペレットの体積膨張)を促し、既往の研究に対応するCase2ガスで最大値が得られた。

1100℃より以降の高温度域では、還元反応はガス条件やコークス有無に余り依存せずほぼ終了した。

(2) 充填層の収縮挙動について、Baseガスやコークス混合無と比べて水素置換とコークス混合は充填層の収縮を抑制した。還元が促進され残留FeO含有スラグ量の減少による還元鉄の焼結や軟化の抑制や、コークスのスペーサー作用のためと考える。硫化水素添加ガスでは充填層の収縮が促進された。硫黄含有スラグが還元鉄の焼結や軟化収縮を促進したためである。

(3) コークス無試料において、Base、水素置換ガスでは充填層のガス圧損急増はなく通気は良好であったが、硫化水素有(Case1)では、硫黄含有スラグにより還元鉄の軟化収縮が促進され、1350℃以上に圧損急増が見られた。コークス混合試料において、1300~1400℃の昇温過程で還元鉄の固体浸炭による溶融開始に対応する流通ガス圧力損失の急増が見られた。

(4) 浸炭挙動について、1300℃での金属鉄中炭素濃度は、Baseガス、水素置換ガス、硫化水素有ガスの順に減少したが、コークス混合は前2者のガスにおいて炭素濃度を概ね増大させ、1400℃では鉄が溶融していた。

(5) 本研究結果と総括的考察を踏まえ更なる研究の進展が期待される。

謝辞

本研究における試料原料のペレット、コークス提供に対して大手製鉄各社の関係各位に謝意を表します。なお、本研究の一部は、公益財団法人鉄鋼環境基金(2010-2011年度)と第20回日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成からの援助により遂行された。

文 献

- 1) S.Watakabe, K.Takeda, H.Nishimura, S.Goto, N.Nishimura, T.Uchida and M.Kiguchi: *Tetsu-to-Hagane*, **92**(2006), 901.
- 2) K.Okuda, S.Amano, N.Ishioka, H.Ono, T.Furukawa and T.Inoue: *Tetsu-to-Hagane*, **69**(1983), S731.
- 3) M.Gono, K.Iwatsuki, M.Takasaki, K.Nojima and T.Miwa: *Tetsu-to-Hagane*, **68**(1982), S709.
- 4) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagane*, **87**(2001), 357.
- 5) A.Kasai, M.Naito, Y.Matsui and Y.Yamagata: *Tetsu-to-Hagane*, **89**(2003), 1212.
- 6) H.Mizoguchi, H.Suzuki and S.Hayashi: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1247.
- 7) K.Higuchi, S.Nomura, K.Kunitomo, H.Yokoyama and M.Naito: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1308.
- 8) K.Miyagawa, M.Sawayama and Y.Matsui: *CAMP-ISIJ*, **22**(2009), 1, CD-ROM.
- 9) T.Miwa and H.Okuda: *J. Jpn. Inst. Energy*, **89**(2010), 28.
- 10) K.Shizu, H.Suzuki, K.Okumura and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 233, CD-ROM.
- 11) K.Shizu, H.Suzuki, K.Okumura and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 885, CD-ROM.
- 12) S.Hayashi, K.Okumura, H.Suzuki and K.Shizu: Proceedings of ICSTI2012, Rio de Janeiro, 548.
- 13) Y.Shimomura, K.Nishikawa, S.Arino, T.Katayama, Y.Hida, and T.Isoyama: *Tetsu-to-Hagane*, **62**(1976), 547.
- 14) M.Tokuda and M.Otani: *Senken Iho, Tohoku University*, **32**(1976), 119.
- 15) S.Hayashi, Y.Iguchi and J.Hirao: *Tetsu-to-Hagane*, **71**(1985), 281.
- 16) Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **79**(1993), 431.
- 17) Handbook of Iron and Steel, Ver.4, ed. by ISIJ, Maruzen, Tokyo, **2**(2002), CD-ROM.
- 18) E.A.Mousa, A.Babich and D.Senk: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 350.
- 19) S.Hayashi, Y.Iguchi and J.Hirao: *J. Jpn. Inst. Met.*, **48**(1984), 383.
- 20) H.Suzuki, H.Mizoguchi and S.Hayashi: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1255.
- 21) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **43**(2003), 1370.
- 22) S.Hayashi and Y.Iguchi: *Ironmaking Steelmaking*, **32**(2005), 353.
- 23) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **29**(1989), 596.
- 24) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **32**(1992), 1066.
- 25) T.Yamamoto, T.Sato, H.Fujimoto, T.Anyashiki, K.Fukuda, M.Sato, K.Takeda and T.Ariyama: *Tetsu-to-Hagane*, **97**(2011), 501.
- 26) K.Sunahara, T.Natsui, K.Shizawa and Y.Ujisawa: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1322.
- 27) K.Narita, M.Maekawa, M.Kitamura and H.Kanayama: *Tetsu-to-Hagane*, **65**(1979), 368.
- 28) H.Hotta and Y.Yamaoka: *Tetsu-to-Hagane*, **71**(1985), 807.
- 29) S.Ueda, S.Natsui, T.Kon, R.Inoue and T.Ariyama: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 228, CD-ROM.
- 30) A.Inayoshi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **96**(2010), 586.
- 31) H.Mizoguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **97**(2011), 597.
- 32) H.Suzuki, K.Shizu, K.Okumura and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **24**(2011), 749, CD-ROM.
- 33) K.Shizu, H.Suzuki, K.Okumura and S.Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), 233, CD-ROM.
- 34) Y.Kashihara, Y.Sawa and M.Sato: *CAMP-ISIJ*, **24**(2011), 747, CD-ROM.
- 35) S.Hayashi, T.Yasuda and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagane*, **71**(2000), 285.
- 36) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagane*, **87**(2001), 357.
- 37) S.Nomura, M.Naito and K.Yamaguchi: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 831.
- 38) K.A.Orrebo: *Scand. J. Metall.*, **8**(1979), 67.
- 39) R.Nicollé, M.Schneider and F.Temoin: *Ironmaking Steelmaking*, **7**(1984), 153.
- 40) M.Hatano, T.Miyazaki and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagane*, **65**(1979), 1509.
- 41) R.Takahashi, Y.Mori, Y.Takahashi and J.Yagi: *Proc. AIME Ironmaking Conf.*, **37**(1978), 78.
- 42) S.Hayashi, Y.Iguchi and J.Hirao: *Tetsu-to-Hagane*, **71**(1985), 672.
- 43) S.Hayashi: Proc of Asia Steel 2012, Beijing, China, W013.