窒素レス還元雰囲気が高炉融着層通気性に及ぼす影響

川尻 雄基^{1)*}・野内 泰平¹⁾・松野 英寿¹⁾

Effect of Nitrogen-less Reducing Atmosphere on Permeability of Cohesive Layer in Blast Furnace

Yuki KAWASHIRI, Taihei NOUCHI and Hidetoshi MATSUNO

Synopsis : Recently, demands for reduction of CO₂ gas emission in iron making process are increasing. For further reduction of CO₂ gas emission, a method of capturing carbon dioxide from blast furnace exhaust gas has been studied. The oxygen blast furnace using pure oxygen for blast does not contain nitrogen in the exhaust gas and that is more advantageous than conventional blast furnace in the point of view of CO₂ separation energy. Although the oxygen blast furnace has been studied with the experimental furnace, the experimental furnace was not sufficiently investigated on the properties of cohesive layer because of the small load of burden materials. Therefore, in this study, the properties of cohesive layer of the oxygen blast furnace were studied.

The properties of the cohesive layer were evaluated under blast furnace conditions and nitrogen-less conditions in a load-softening test. As a result, the properties of cohesive layer were remarkably improved in nitrogen-less conditions. As a result of discussion, improvement of the properties of cohesive layer was quantitatively explained due to suppression of contraction of the sintered ore and the decrease of slag liquid because the nitrogen-less atmosphere promoted reduction reaction.

Key words : blast furnace; CO₂ emission; cohesive layer; cohesive zone; oxygen blast furnace.

1. 緒言

近年、地球温暖化に起因するCO₂ガス排出量削減要求の高まりから、製鉄所における生産性とエネルギー効率の向上は社会的責務となっている。鉄鉱石を還元・溶融するとともに、可燃性ガスとして製鉄所内にエネルギーを供給するために大量の石炭を消費しているため、製鉄工程へのCO₂削減要求はとりわけ強いものとなっている。高炉法では鉄鉱石と石炭をそれぞれ塊成化した焼結鉱とコークスを高炉上部から装入し、炉下部から熱風を吹き込む向流移動層型反応により高エネルギー効率、高生産性を達成している。これまでも高圧化、羽口補助還元材吹込み、装入物分布制御などの技術開発¹⁻⁵⁾に加え、内容積5500 m³を超える大型化¹⁾により生産量に対する熱損失を低下させてきたため、熱損失が投入エネルギーの10%を切るに至りその削減余力もわずかとなりつつある⁶⁾。

このような状況から、さらなるCO₂排出量削減の取り組みとして還元でコークス炉ガス中の水素を用いる技術や高炉ガスからCO₂を分離回収する技術⁷⁾が検討されている。回収したCO₂は地中に貯留するまたは化成品に転換するとされているが、高炉ガス中のCO₂濃度は20%程度と低いいため、CO₂の分離には多大なエネルギーが必要となる。そこで、送風に純酸素を用いる酸素高炉であれば、通常高炉ガスに半分程度含まれる窒素を分離する必要がなくなるうえ

に、炉内CO濃度上昇による還元速度と生産性の向上が期待できる。酸素高炉は1980年代に試験高炉操業を含めた検討^{8,9)}が多くなされたが、試験高炉では荷重が小さく融着層の形成が不十分であったため、融着層の通気性に関する評価は十分にされていない。一方で、商用高炉における安定した原料降下には炉内の通気抵抗の1/3を占める融着層の通気性は重要である。

そこで本研究では、酸素高炉を想定した窒素レス還元性雰囲気が高炉融着層性状へ与える影響を評価することを目的とした。

2. 目的・方法

高炉操業において、炉内の圧力損失が大きくなると吹き抜けや荷下がり不調などのトラブルが起きやすいため、圧力損失は小さい方が望ましい。炉内温度が1200℃程度の高温になると、装入物の荷重と自身の軟化により鉱石が押しつぶされ、鉱石層の空隙率が減少するため圧力損失が大きくなる。現代の高炉では鉱石とコークスが層状に装入されているため、高炉内高温部では押しつぶされた鉱石層(融着層)とコークススリットからなる融着層が存在する。融着層の性状は、融着層とコークススリット双方の性状から決定されるが、今回は温度による性状変化が大きい融着層に着目して実験・考察を行った。

平成30年2月22日受付 平成30年4月4日受理 (Received on Feb. 22, 2018 ; Accepted on Apr. 4, 2018)

1) JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

* Corresponding author : E-mail : y-kawashiri@jfe-steel.co.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-022>

本試験では、高炉内の融着層性状を評価するために、荷重軟化試験を実施した。実験装置の概略図と試料の装入方法をFig.1に示す。 $\phi 50\text{ mm}$ の黒鉛ルツボ内に焼結鉱とコークスを層状に重ねて装入し、押し棒で試料上部に荷重をかけながらルツボ下部より還元ガスを流し、ヒータにて炉内温度を制御した。ルツボ下部にはガス流通、溶融物滴下のために $\phi 5\text{ mm}$ の穴を13個備えている。本実験では全

Fig. 1. (a) Schematic drawing of testing system. (b) Schematic view of sample in crucible.

Fig. 2. Experimental conditions of temperature, load, and gas composition.

ての試料において滴下が確認できた。Fig.2, Table 1に実験に用いた荷重・ガス組成・温度の時間変化を示す。これらの時間変化は、実炉で装入物が炉上部から融着帯にかけて降下していく状況を模擬して設定した。実験は通常高炉を想定した高炉条件と酸素高炉を想定した窒素レス条件の二つの水準で行った。今回は酸素高炉化により炉内雰囲気窒素レス雰囲気に変化した影響を調べることを目的に、温度と荷重パターンは高炉条件と同等とし、ガスパターンは高炉条件から窒素を除いたものとした。ガス流速は圧力損失に大きく影響を与えることが知られているため、高炉条件と窒素レス条件とで流通ガス量が等しく $6.0 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{min}$ となるように窒素レス条件のCOとCO₂の流量を調整した。

荷重軟化試験では、鉱石層の圧力損失や収縮率の温度変化を測定した。圧力損失は入側ガスの圧力と大気圧との差から測定した。鉱石層の収縮率は、コークス層が温度により収縮しないと仮定し、実験中の押し棒の変位から測定した。本研究では、ルツボ内に焼結鉱を80 g装入し、その上下にコークスを10 gずつ装入した。試料高さは上下コークスが10 mmずつ、焼結鉱が30 mmとなった。Table 2に実験に使用した試料とガス条件、Table 3に実験で使用した焼結鉱の化学組成を示す。実験中の焼結鉱の還元率は、ガス分析による測定が困難であったため、実験を中断して化学分析により適宜測定した。

Table 1. Experimental conditions of temperature, load, and gas composition.

Time (min)	Temperature (°C)	Load (kgf)	Gas (Vol.%)		
			CO	CO ₂	N ₂
0	25	0	0	0	100
10	200	0.135 kgf/min	0	0	100
30	200		23	22	55
103	↓ 8.1 °C/min		26	19	55
120	930	20	29	16	55
148	↓ 1.4 °C/min		32	13	55
180	↓ 1.4 °C/min		36	9	55
240	1100	keep	45	4	55
260	↓ 4.9 °C/min				
280	↓ 4.9 °C/min				
351	1640				
361	1640				

Table 2. Experimental conditions for softening and loading test.

Sinter	Diameter	mm	4.75 ~ 6.5
	Weight	g	80
Coke	Diameter	mm	9 ~ 11
	Weight	g	20
Crucible	Diameter	mm	50
	Height	mm	80
	Material	—	Carbon
Gas	Composition	—	CO, CO ₂ , N ₂
	Volume	Nm ³ /min	6.0×10^{-3}

3. 実験結果

高炉条件と窒素レス条件とで荷重軟化試験を行い、両者の圧力損失・鉍石層の収縮率変化を測定した。

実験中の圧力損失の変化をFig.3に示す。横軸はルツボ内推定温度、縦軸は圧力損失を表す。ルツボ内推定温度は、別実験により測定した制御温度とルツボ内温度の関係を使用して求めた。実線は高炉条件、点線は窒素レス条件の結果である。高炉条件では、実験途中で圧力損失が装置の設計上限の20 kPaに到達したため、実験を中断することが数回発生した。本試験装置は試料の充填状態によって実験結果に多少の影響を与えることがあるが、とりわけ圧力損失が大きい場合に顕著である。しかし、設計上限への到達の有無にかかわらず、圧力損失の上昇開始温度などの温度依存性については再現性が高かったため、最後まで実験が可能であった水準のデータを採用した。圧力損失は、両条件とも実験開始時から0.2 kPa程度で推移しているが、1200℃以降上昇を始め、1350℃程度をピークに以降は低下している。実験開始時の圧力損失は試料の充填状態に依存するため、実験ごとに0.05 kPa程度ばらついた。圧力損失は、高炉条件では19 kPa以上と推測されるが、窒素レス条件では2 kPaまでしか上昇せず、窒素レス化により融着層の最大圧力損失が大きく低下した。

また、圧力損失が充填状態に依存するばらつきよりも十分大きい0.1 kPa以上上昇した温度を圧損上昇開始温度として定義した。圧損上昇開始温度は高炉条件で1220℃、窒素レス条件で1266℃だった。これは窒素レス化により圧損上昇開始温度が上昇したことを示している。高炉においては融着帯厚さが薄層化して全体の圧力損失が低下するため、圧損上昇開始温度の上昇は融着層性状が改善したこと

Table 3. Composition of sintered ore used in the experiment.

Composition (mass%)						
T.Fe	M.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
57.3	0.0	7.0	5.1	10.8	1.7	0.9

Fig. 3. Measurement results of pressure drop with temperature in blast furnace condition and N₂-less condition.

を意味する。

実験中のルツボ内温度と鉍石層の収縮率の関係をFig.4に示す。鉍石層の収縮率は900℃時点での鉍石層高さを基準として表示した。1200℃付近までは両条件共におおそ同じ値をとっているが、以降は窒素レス条件の方が高炉条件に比べ収縮率が小さく、窒素レス化により鉍石層の収縮が抑制されていることが確認できる。

4. 考察

4・1 焼結鉍の還元率測定

荷重軟化試験に関してはこれまで数多く報告されている。例えばKokubuらは還元ガスに水素を添加することにより鉍石の還元が促進され、圧損上昇開始温度の上昇と最大圧力損失の減少が起こると報告している¹⁰⁾。またNishimuraらは還元率が低位の場合、充填層の空隙にFeOを主体とした融液が生成して圧力損失が上昇する可能性を示唆している¹¹⁾。本報告における窒素レス化による融着層性状の変化も焼結鉍の還元が促進されたことによるものと推定される。

還元促進効果の確認のため、荷重軟化試験にて最大の圧損を示す1350℃で実験を中断し、その中断試料の還元率を化学分析で測定した。その結果、還元率は高炉条件で88%、窒素レス条件で93%であり、窒素レス条件では鉍石の還元が促進されていることが確認された。

4・2 予備還元試料を用いた実験

焼結鉍の還元率が融着層性状へ与える影響を、予備還元試料を用いた荷重軟化試験にて確認した。予備還元試料は、焼結鉍をAr雰囲気下で900℃まで昇温後30 min保持した後に、CO/N₂=50%:50%ガスに切り替えて目標重量になるまで一定温度で還元させた。なお、それぞれの試料の還元率は最終的に化学分析により決定した。このようにいくつかの還元率に調整した試料に対し、不活性雰囲気下で荷重軟化試験を実施して圧力損失と収縮率の温度変化を測定した。温度パターン、荷重パターンはすでに記載のもの

Fig. 4. Measurement results of contraction rate with temperature in blast furnace condition and N₂-less condition.

と同様のものを使用した。Table 4に予備還元した焼結鉱の化学分析結果を示す。予備還元に伴与した焼結鉱は、3章で行った実験と同様のものを使用した。

Fig.5に予備還元率R=64%, 77%, 99%の試料に対する荷重軟化試験中の圧力損失の温度変化を示す。予備還元率が上昇するにつれ、圧損上昇開始温度が上昇し、最大圧力損失が低下した。これは高炉条件と窒素レス条件における荷重軟化試験結果の傾向と一致しており、窒素レス化による融着帯性状の変化は焼結鉱の還元促進が主要因とする推論を支持する結果となった。

Fig.6に予備還元試料を用いた荷重軟化試験における鉱石層収縮率の温度変化を示す。還元率の上昇により鉱石層の収縮が抑制されていることが分かる。予備還元率R=64%, 77%の試料は1100℃から急激に収縮が始まり、

Fig. 5. Measurement results of pressure drop with temperature using pre-reduction sinter.

Fig. 6. Measurement results of contraction rate with temperature using pre-reduction sinter.

Table 4. Compositions of pre-reduced sintered ore used in the experiment.

R	Composition (mass%)		
	Fe ₂ O ₃	FeO	M.Fe
64	9.0	34.6	34.2
77	5.2	23.9	47.5
99	0.6	1.2	72.0

1200℃以降収縮率に差が生じた。予備還元率99%の試料の収縮率の温度変化は他の予備還元試料と大きく異なり、1300℃から急激に収縮が始まった。収縮率の温度変化の還元率依存性については、焼結鉱中の相の軟化粘度などが強く関係していると考えられるが、本実験では定式化には至らなかった。

4・3 還元率が融着層性状に与える影響の定量評価

次に還元率と融着層性状の関係を定量的に評価することを試みた。Ichikawaらによると、融着層の圧力損失は鉱石の収縮と融液の生成の影響を考慮して次式で表される¹²⁾。

$$\frac{\Delta p}{L} = \left\{ \frac{1}{C(\varepsilon - h_t)} \right\}^2 \left\{ \frac{1}{\phi D_p (1 - S_r)} \right\} \frac{\rho u^2}{2} \quad \text{..... (1)}$$

Δp は充填層の圧力損失 (Pa), L は充填層厚さ (m), C は流出係数 (—), ε は充填層空隙率 (—), h_t は融液のホールドアップ量 (—), ϕ は形状係数 (—), D_p は粒子粒径 (m), S_r は充填層収縮率 (—), ρ はガス密度 (kg/m³), u はガス流速 (m/s) を表す。(1)式を用いて本実験の融着層性状の変化を定量的に評価した。この時、焼結鉱の形状係数 ϕ は0.6を採用した¹³⁾。

初期空隙率を ε_0 とすると、鉱石層の体積が変化しないと仮定すれば、融着後の鉱石層の空隙率は(2)式で表される。

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 - S_r}{1 - S_r} \quad \text{..... (2)}$$

また、 h_t は液相密度と融液量から求めることができる。液相密度は1400℃における多成分系のスラグ密度をFeOの重量分率 X_{FeO} の関数として(3)式で定義した¹⁴⁾。

$$\rho_L = 2490 + 12X_{FeO} \quad \text{..... (3)}$$

融液量は、熱力学計算ソフトを用いて各還元率の値を計算した。計算対象とする組成は、いくつかの還元率に調整した焼結鉱中のFe₂O₃, FeO, SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, M.Feを化学分析で測定した結果をもとに作成した。Table 5に融液量計算で使用した焼結鉱の組成を示す。還元率が高くなるほど焼結鉱中のFeOの割合が小さくなっている。Fig.7に焼結鉱の還元率と融液量の関係を温度ごとに示す。1300℃以上の高温では、還元率が大きくなるほど融液量が減少す

Table 5. Compositions of sintered ore used for calculation of the amount of liquid slag.

Reduction degree (%)	Compositions of sinter (mass%)						
	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	M.Fe
40	12.9	55.4	5.8	12.2	1.9	1.0	10.8
50	11.1	46.8	6.0	12.5	2.0	1.1	20.6
60	9.1	38.5	6.1	12.9	2.0	1.1	30.3
70	7.0	29.7	6.3	13.3	2.1	1.1	40.5
80	4.8	20.4	6.5	13.7	2.1	1.2	51.3
90	2.5	10.5	6.7	14.1	2.2	1.2	62.8
100	0.0	0.0	6.9	14.5	2.3	1.3	75.0

ることが分かる。

Table 6に高炉条件と窒素レス条件における最大圧力損失の実測値と(1)式による計算値を表す。なお収縮率は実験値を使用した。窒素レス条件の最大圧力損失は、実験値と計算値でよく一致していることが分かる。ただし、高炉条件では $\varepsilon \cdot h_i < 0$ であったため、フラッディングが発生していたと考えられ、実験値と計算値の一致は見られなかった。しかし、高炉条件では圧力損失が装置上限を超えて実験が数回中断された事実と整合性がとれる結果となった。

Fig.8に予備還元試料を用いた荷重軟化試験における圧損上昇開始温度を、実測値(図中×)・鉍石層の収縮率のみから(1)式で計算した値(図中○)・鉍石層の収縮率と融液量から(1)式で計算した値(図中●)について示す。横

Fig. 7. Relationship between the amount of liquid slag and reduction degree of sinter.

Fig. 8. Relationship between T_i and reduction degree of sinter. (Measured and calculated)

Table 6. Comparison of measured value and calculated value of maximum pressure drop.

Maximum pressure drop		BF condition	N ₂ -less condition
		Measured > 19.0 kPa	2.0 kPa
	Calculated by Eq. (1)	(flooding)	1.6 kPa

軸は試料の予備還元率を表す。鉍石層の収縮率のみを考慮して計算した場合、還元率と圧損上昇開始温度に相関関係が見られなかった。一方、収縮率と融液量を考慮することにより、還元率の上昇とともに圧損上昇開始温度が上昇する傾向が得られた。実測と計算で圧損上昇開始温度の絶対値に多少のずれが見られるが、軟化した焼結鉍がコークス層に入り込むことでみかけの鉍石層の収縮率が大きくなることや、焼結鉍の融液量の計算が均一組成の物質を仮定していることなどが原因として考えられる。

以上の考察から、窒素レス条件における最大圧力損失の減少と圧損上昇開始温度の上昇は、還元が促進されたことによる鉍石層収縮の抑制と融液量の減少によるものと結論づけられた。

5. 結言

高炉内状況を模擬した荷重軟化試験により、高炉雰囲気ガスが窒素レス化することによる融着帯通気性への影響を評価し、予備還元試料を用いた荷重軟化試験の結果について考察を行い、結論を得た。

- (1) 高炉雰囲気ガスから窒素を除いた条件で荷重軟化試験を実施し、通常高炉条件に比べて圧損上昇開始温度が上昇すること、最大圧力損失が大幅に減少することを確認した。
- (2) 上記の融着層性状変化は、雰囲気中の還元ガス濃度が高いため還元が促進され、鉍石層の収縮が抑制されたことと融液量が減少したことから説明可能であることを定量的に確認した。

文 献

- 1) N.Miyajima and T.Iwakuma: *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 2095.
- 2) S.Hayashi and G.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **48**(1962), 1601.
- 3) H.Nishio, T.Ariyama, K.Wakimoto and A.Yamaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 1523.
- 4) Y.Okuno, S.Matsuzaki, K.Kunitomo, M.Isoyama and Y.Kusano: *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), 91.
- 5) S.Watakabe, K.Takeda, H.Nishimura, S.Goto, N.Nishimura, T.Uchida and M.Kiguchi: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 513.
- 6) K.Takahashi, T.Nouchi, M.Sato and T.Ariyama: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1866.
- 7) S.Watakabe, K.Miyagawa, S.Matsuzaki, T.Inada, Y.Tomita, K.Saito, M.Osame, P.Sikström, L.S.Ökvist and J.-O.Wikstrom: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 2065.
- 8) H.Yamaoka and Y.Kamei: *ISIJ Int.*, **32**(1992), 701.
- 9) H.Yamaoka and Y.Kamei: *ISIJ Int.*, **32**(1992), 709.
- 10) H.Kokubu, A.Sasaki, S.Taguchi and N.Tsuchiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 2338.
- 11) T.Nishimura, K.Higuchi, K.Ohno and K.Kunitomo: *Tetsu-to-Hagané*, **102**(2016), 61.
- 12) K.Ichikawa, J.Ishii, S.Watakabe and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 270.
- 13) M.Ichida, Y.Isozaki and K.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 1561.
- 14) 鉄鋼物性値便覧 製鉄編, 日本鉄鋼協会・日本学術振興会, 東京, (2006), 437.