

Kinetic Analysis and Simulation of Reduction

Retardation Phenomena in Self-fluxed Pellets

(自溶性ペレットにおける還元停滞現象の速度論的解析とシミュレーション)

学位論文内容の要旨

高炉をはじめとする製鉄プロセスにおいて、鉄鉱石類の還元反応速度はプロセスの効率や操作性を左右するため極めて重要である。とくに近年、実際に用いられる鉱石が天然の鉄鉱石ではなく、焼結鉱やペレットと呼ばれる人工の塊成鉱に代わってからは、高炉ごとにことなる操業特性にあわせて鉱石の還元性状を設計するようになり、還元反応の研究は一層の深化がもとめられている。すなわち、一つは、現在においてもブラックボックス中にある塊成鉱の高炉内還元挙動を明らかにし、それらに影響を与えるプロセス工学的因子との関係を解明する研究である。もう一つは塊成鉱の成分、組織、力学的強度など固有の特性に基づいて還元速度を記述するため、還元機構を解明し、数学的モデルを開発しようとする研究である。しかしながら、これまでの研究の多くが比較的低温の領域(1000℃以下)を対象としており、高炉操業上最も重要と考えられる高炉融着帯より下部に広がる高温領域については、ほとんど研究されていない。これらの主な理由として、実験技術上、高温実験が困難であるだけでなく、気-固-液三相が共存しつつ反応する現象の複雑さが挙げられる。本研究では、実用塊成鉱として多用されている自溶性ペレットについて、高炉を模擬した昇温下で荷重還元実験を行い、1050℃以上の高温域における反応挙動を明らかにし、その際生ずる還元停滞現象を金属工学的、反応速度論的に解析したものである。

本論文は、全八章から構成されている。

第一章は、緒論であり、塊成鉱の還元反応に関する従来の研究を概説するとともに、本研究の背景と目的について述べた。

第二章は、自溶性ペレットの還元過程をガス分析法によって追跡し、その

際観測される高温還元挙動を特定分類したものである。

ペレットの高温還元の特徴的な現象は、1)還元停滞、2)熔融還元、3)滲炭溶解落ち、の三つである。これら三領域は、還元速度(RDR)、ガス化速度(RCS)、ペレット層の収縮速度、反応ガス流通時の圧力損失変化、ペレット粒子のX線透視像など各種データに相互関連してあらわれ、境界温度(開始温度)をそれらの総合として正確に決定した。還元停滞(後述)につづく熔融還元は、ペレット内部にFeOスラグ融液が生成し、これが粒子外に流出して生ずる。さらに高温になれば、還元鉄は周囲の炭素を吸収して熔融し、スラグとメタルに分離して溶解落ちる。このように、還元停滞に始まる高温現象はペレットに含まれる不純物脈石(スラグ成分)とFeOとの反応に起因していることが明らかとなった。

第三章は、第二章でのべたペレットの高温特性と、ペレット焼成温度と気孔率、ペレット中脈石成分の量と塩基度(CaO/SiO₂)などとの関係について調査した結果を述べたものである。

ペレットの気孔率は焼成温度に強く影響される因子であり、また、焼成温度は脈石塩基度を無視して独立に変化させ得ない。還元条件が一定であれば高温性状はこれらペレット側の性質によって決定される。例えば、熔融還元開始温度(SSR)は、それよりも低温域におけるペレットの到達還元率とともに高くなり、また、SSRが高いほど熔融還元量は減少する。ペレットの被還元性は、脈石量が少ないほど、気孔率が高いほど増加するので、これらは到達還元率を介してSSRを決定する重要因子となる。本研究では、気孔率 ϵ 、焼結温度 T_s 、脈石量GAなどペレットの常温特性とSSRの関係が次の相関式で整理できることを示した。

$$SSR = -131(GA) - 0.362(T_s) + 287(\epsilon) + 1700$$

上式は自溶性ペレットのSSRを常温特性から推定可能にしたもので、実用上の価値は大きい。

第四章では、本論文の中心課題である還元停滞現象の物理的、化学的成因について述べたものである。

まず、還元停滞期の目的温度から窒素急冷してペレット内部の組織変化を観察し、還元速度を遅らせる要因について調べた。還元の進行とともにペレット表面に緻密な金属鉄シェルが形成していることから、還元停滞は、金属鉄シェルのガス拡散阻害効果を第一原因として引き起こされるものと推定された。還元停滞開始温度における金属鉄シェルの厚さは、すべての実験において0.5~0.6mmであった。三界面未反応核モデルによる計算では、このとき金属鉄シェル内のガス拡散抵抗は全抵抗の1/2に達し、上記推測を裏付けている。さらに昇温すると、ペレット内部にスラグ融液が生成し、これが酸化

鉄の気孔を閉塞し、内部への還元ガスの浸透を阻害する。

これらのプロセスは、ペレットの収縮現象にも反映され、収縮速度の変化として現れる。収縮速度の解析にJohnson-Mehlの式を適用した。その結果、上記二つの還元停滞機構に対応して反応次数に明確な差が認められた。融液生成期の収縮は、次数が1の化学反応律速であり、活性化エネルギーが約25 kcal/molであることから、マグネタイトからウスタイトへの還元反応が律速反応であるものと推定された。なお、この領域において、還元ガスを断って還元を停止した場合、ペレットの収縮もまた停止することから、上記メカニズムの妥当性が明らかになった。

第五章は、還元停滞域で、ペレット内部の気孔構造およびその分布がどのように変化するか調査した結果について述べたものである。

還元停滞領域の開始点や終了点から急冷した試料について、水銀圧入法によって細孔径分布をもとめ、ついで、SEMや光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。さらに、還元モデルを併用して気孔構造の重要なパラメータであるLabyrinth Factor(ξ)をもとめ、還元停滞期における金属鉄シェルの気孔構造変化を明らかにした。金属鉄シェルの ξ は、 $\log \xi = a + b \cdot T$ の関係で整理でき、各ペレットに対して係数 a 、 b がもとめられた。 ξ はいずれのペレットに対しても温度上昇とともに小さくなり、気孔構造が複雑になることを示している。これらは、急冷試料の組織観察結果ともよく一致している。

第六章では、還元停滞領域の還元速度を定量的に表すため、三界面未反応核モデルをベースとしてモデル化を行った結果について述べた。

還元停滞領域におけるペレットの収縮、金属鉄の焼結、融液生成などを考慮してガス拡散のための開気孔の減少と気孔構造の変化を取り入れ、有効拡散係数 $D_{eff} = \varepsilon \cdot \xi \cdot D$ (D : 分子拡散係数) の推定式を構築し、反応モデルを改良した。計算値は還元停滞域における実測値をよく表すことができた。

第7章では、貫入試験法を用いてスラグ融液の生成過程を追跡し、還元停滞および熔融還元開始温度を相平衡の観点から解明したものである。

円柱状のウスタイト上に多成分系スラグの円錐状貫入子を接触させ融液生成の開始温度と速度を測定した。スラグ融液の生成温度は1180°Cで、ペレット還元時の融液生成温度1178°Cと一致し、スラグとウスタイトの接触部から融液が生成することが示された。さらに、 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - CaO \cdot SiO_2 - FeO$ 系状態図上で還元過程の各温度における融液生成量を計算によりもとめた。その結果、ペレットの熔融還元開始温度と同じ1290°Cでスラグ成分の全量が熔融することが判明した。これは融液量がペレット中気孔体積の約1.5倍に達するとペレット外に流出して熔融還元に至ることを意味している。

第八章は、総括で、本研究の成果について要約した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 千 葉 忠 俊
副 査 教 授 高 橋 平七郎
副 査 講 師 柏 谷 悦 章

学 位 論 文 名

Kinetic Analysis and Simulation of Reduction Retardation
Phenomena in Self-fluxed Pellets

(自溶性ペレットにおける還元停滞現象の速度論的解析とシミュレーション)

高炉製鉄プロセスにおいて、鉄鉱石類の還元反応速度はプロセスの効率や操作性を左右するため極めて重要である。とくに近年、鉱石が焼結鉱やペレットと呼ばれる人工の塊成鉱に代わってからは、高炉ごとにことなる操業特性にあわせて鉱石の還元性状を設計するようになり、還元反応の研究は一層の発展がもとめられるようになった。しかしながら、これまでの研究が比較的低温の領域(1000℃以下)を対象としており、高炉操業上最も重要と考えられる高炉融着帯より下部に広がる高温領域については、ほとんど研究されていない。本研究では、実用塊成鉱として多用されている自溶性ペレットについて、高炉を模擬した昇温下で荷重還元実験を行い、1050℃以上の高温域における還元停滞現象を金属工学的、反応速度論的に解析した。

第一章は、緒論であり、塊成鉱の還元反応に関する従来の研究を概説するとともに、本研究の背景と目的について述べた。

第二章は、自溶性ペレットの還元過程をガス分析法によって追跡し、その際観測される高温還元挙動を特定分類した。

ペレットの高温還元の特徴的な現象は、1)還元停滞、2)熔融還元、3)滲炭溶解落ち、の三つであるとした。これらは、還元速度(RDR)、ガス化速度(RCS)、ペレット層の収縮速度、反応ガス流通時の圧力損失変化、ペレット粒子のX線透視像など各種データに相互関連してあらわれる。すなわち、還元停滞に始まる高温現象はペレットに含まれる不純物脈石(スラグ成分)とFeOとの反応に起因していることを明らかにした。

第三章は、ペレットの高温特性と、ペレット焼成温度と気孔率、ペレット中脈石成分の量と塩基度(CaO/SiO₂)などの関係について述べた。

ペレットの気孔率は焼成温度に強く影響される因子であり、また、焼成温度は脈石塩基度によって決定される。還元条件が一定であれば、高温性状は

これらペレット側の性質によって決定される。熔融還元開始温度(SSR)は、それよりも低温域におけるペレットの到達還元率とともに高くなり、また、SSRが高いほど熔融還元量は減少する。ペレットの被還元性は、脈石量が少なく、気孔率が高いほど増加するので、これらは到達還元率を介して SSR を決定する重要因子となる。本研究では、気孔率、焼結温度、脈石量などペレットの常温特性と SSR の関係をあらわす相関式を提出している。

第四章では、還元停滞現象の物理的、化学的成因について述べた。

まず、還元停滞期のペレット内部の組織変化を観察し、還元速度を遅らせる要因について調べた。還元の進行とともにペレット表面は緻密な金属鉄シェルで覆われることから、還元停滞は、金属鉄シェルのガス拡散阻害効果を第一原因として引き起こされるものと推定した。モデル計算では、このとき金属鉄シェル内のガス拡散抵抗は全抵抗の $1/2$ に達し、上記推測を裏付た。さらに昇温すると、ペレット内部にスラグ融液が生成し、これが気孔を閉塞し内部への還元ガスの浸透を阻害する。これらのプロセスは、ペレットの収縮速度の変化として現れる。収縮速度の解析に Johnson-Mehl の式を適用した結果、融液生成期の収縮は、次数が 1 の化学反応律速であり、マグネタイトからウスタイトへの還元反応が律速反応であることを明らかにした。

第五章は、還元停滞域で、ペレット内部の気孔構造およびその分布がどのように変化するか調査した結果について述べた。

水銀圧入法によって還元試料の細孔径分布をもとめた。さらに、還元モデルを併用して気孔構造の重要なパラメータである、Labyrinth Factor(ξ)をもとめ、還元停滞期における金属鉄シェルの気孔構造変化を明らかにした。 ξ はいずれのペレットに対しても温度上昇とともに小さくなり、気孔構造が複雑になることを明らかにした。

第六章では、還元停滞領域の還元速度を定量的に表すため、三界面未反応核モデルの改良モデルを開発した結果について述べた。

還元停滞領域におけるペレットの収縮、金属鉄の焼結、融液生成などを考慮してガス拡散のための開気孔の減少と気孔構造の変化を取り入れ、モデルを構築した。計算値は還元停滞域における実測値をよく表すことができた。

第 7 章では、貫入試験法を用いてスラグ融液の生成過程を追跡し、還元停滞および熔融還元開始温度を相平衡の観点から解明した。

スラグ融液生成温度の測定値はペレット還元時の融液生成温度と一致し、スラグとウスタイトの接触部から融液が生成することが示された。さらに、状態図上で還元過程の各温度における融液生成量を計算によりもとめ、融液量がペレット中気孔体積の約 1.5 倍に達するとペレット外に流出して熔融還元に至ることを明らかにした。

第八章は、総括で、本研究の成果について要約した。

これを要するに、本論文は鉄鉱石ペレットの高温還元停滞現象について、その原因と定量的推定法を明らかにしたもので、鉄鋼プロセス工学の進歩に寄与するところ大である。よって著者は、博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。