

氏名	Zang Xing He 張 興和
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学位論文題目	スクラップおよび酸化鉄屑の有効利用に関する 移動層型溶銑製造プロセスの基礎的研究
指導教官	東北大学教授 八木 順一郎
論文審査委員	主査 東北大学教授 八木 順一郎 東北大学教授 三浦 隆利 東北大学教授 日野 光兀 東北大学助教授 高橋 礼二郎

論文内容要旨

1. 緒言

近年日本では鉄スクラップの需要が増加し、1990年には製鋼原料の約1/3に相当する5000万トンになっている。国内鉄鋼蓄積量の増加に伴い将来にわたってスクラップの供給量はさらに増加していくものと予測されている。鉄スクラップは貴重な鉄の資源であり、その有効利用は鉄資源の保全やエネルギー消費量の削減に止まらず、CO₂発生を抑制し、地球温暖化防止にも貢献すると言える。

移動層型還元溶解炉は、エネルギー源として石炭を利用できる上に、固体とガスが向流接触しながら熱交換を行うためにエネルギー効率が非常に高いので最近注目を集めている。代表的な移動層型溶銑製造プロセスとしては、冷銑を溶解し鋳物用銑を作る小型のキューポラと鉄鉱石を還元溶解して製鋼用銑鉄を作る高炉が挙げられるが、その機能性と経済性から見ると、スクラップおよび酸化鉄屑を直接利用しにくい。本研究は、キューポラのように比較的設備が簡単で、生産性が高く、高炉のような還元機能を備える還元溶解炉を用いて、スクラップおよび酸化鉄屑を原料とする溶銑製造プロセスの開発を目標とした。

このような還元溶解炉において、炉内のガス流動、熱および物質の移動、鉄酸化物の還元、固体鉄への浸炭、鉄の溶解等の諸現象は還元溶解プロセスの効率に極めて重要な役割を果たしているため、最適な操作条件を得るためにはこれらの現象を明らかにする必要がある。本研究ではこのプロセスで最も重要な酸化鉄屑ブリケットの還元、固体鉄への浸炭および浸炭鉄の熔融などの現象を実験的に検討し、これらの反応ならびに流動、伝熱などの現象を考慮した移動層型製銑プロセスの数学的モデルを用いて、ブリケットの種類、送風温度、コークス比など操作条件の炉内諸現象に及ぼす影響を解明した。

2. 酸化鉄屑ブリケットの反応速度

酸化鉄屑ブリケットは、ミルスケールおよび還元鉄粒子に粉コークスを加えて、それに少量のバインダーを添加して加圧成型したものである。このブリケットはバインダーの熱分解、コークスのガス化および酸化鉄の還元など複数の反応が起こるため、諸反応の反応速度をそれぞれ独立に測定することが必要である。

昇温実験結果から分かるように、まずバインダーが熱分解し、その後ガス化反応や還元反応が開始した。したがって、反応温度の設定によりバインダーの熱分解をガス化および還元反応から分離することが出来る。ガス化反応と還元反応は同時に進行する。化学反応式から分かるように、炭素のガス化反応では炭素の重量

が減少し、ガス体積が増加するのに対して、鉄酸化物の還元反応では酸素の重量が減少するのみで、ガス体積には影響を及ぼさない。この特徴を利用し、生成ガス体積および試料の重量変化を同時に測定することによって、コークスのガス化速度と鉄酸化物の還元速度を分離して測定することが可能となった。

実験には炭素含有量が異なる C/O 原子比が 0.60、0.99 および 1.92 の3種類のブリケットを用いた。1272-1495K の実験温度範囲では、どの種類のブリケットも測定された生成ガス組成は Fe-C-O 系平衡状態図の FeO-Fe 平衡線に近づいていた。この結果から、ガス化反応が律速していることが明らかになり、実測値に基づいてガス化反応速度を求めることとした。

ブリケットの炭素含有量および反応温度は反応速度に顕著な影響を与える。反応途中の試料の切断面の観察より、反応は試料全領域にわたってほぼ均一に進行していた。このことから、ブリケットの炭素含有量と反応温度を考慮した一次反応式で実験結果をまとめてガス化反応速度を定式化した。一方、鉄酸化物の還元は物質バランスに基づいてガス化反応速度と FeO-Fe 平衡のガス組成により求めた。パイNDERの熱分解速度に関しても一次反応でまとめた。

このように得られた反応速度式で計算したブリケットの重量変化は実測値をよく再現し、モデルの妥当性が確認された。

3. CO-CO₂ 雰囲気における固体鉄への浸炭速度

固体鉄への浸炭現象は、原料スクラップの融点降下現象を引き起こすため、省エネルギーの観点から極めて重要な現象といえる。また、この融点の降下現象は炉内の流動、伝熱、反応などの諸現象に強く影響を与えることが予想されるにもかかわらず、反応速度論的観点からの研究は十分ではないため、数学的モデルを開発する上で大きな障害となっている。

本研究で試料として従来用いられていた鉄箔の代わりに厚さ 1.0mm の純鉄板を使用し、試料内部への炭素の拡散を1次元的に進行させるために、試料側面に浸炭防止用の耐熱接着剤を塗布した。浸炭反応ガスとして、CO₂ による浸炭反応速度への影響を検討するために CO-CO₂ 系ガスを使用した。反応温度は 973-1423 K である。浸炭実験は赤外線示差熱天秤を用いて行った。

CO ガスの場合、温度の上昇につれて浸炭速度は増加し、1300K 付近で最大となり、さらに温度を上げると浸炭速度は減少した。一方、973K 以下ではほとんど浸炭しなかった。1273K 下での CO-CO₂ 混合ガス雰囲気中の浸炭では、雰囲気中の CO₂ の濃度の増加につれて浸炭速度は急激に低下し、CO₂ が 10%以上の CO-CO₂ 混合ガスではほとんど浸炭しなかった。この測定結果は CO ガスの固体鉄表面への吸着解離および吸着酸素と CO ガスとの反応の2つの素過程を考慮したメカニズムに基づいて導出された速度式によりよく説明できた。さらに、浸炭量の経時変化および EPMA により測定した表面炭素濃度に基づいて、表面浸炭反応速度定数 k_2 および k_2' 、平衡定数 K_1 および鉄中の炭素拡散係数 D を決定し、表面炭素活量をパラメータとして浸炭速度を定式化した。

4. 浸炭鉄の炭素濃度分布ならびに熔融温度の測定

浸炭により鉄の融点が降下することは古くから知られている。純鉄の融点は 1809K、十分に浸炭が進めば約 1426K (4.26mass%) の比較的低い温度で熔融する。鉄内部の炭素濃度が均一である場合、鉄の融点と浸炭量の関係は Fe-C 平衡状態図に示されている。しかし、高炉、キュボラおよび還元溶解炉などにおける浸炭中の鉄は内部の炭素濃度が不均一であることが予想される。浸炭途中の鉄中の炭素の形態、分布、さらには、炭素濃度分布のある浸炭鉄の熔融挙動などは、製鉄炉内における鉄の熔融現象を検討するためには極めて重要である。

本研究では、純度 99.95mass%の純鉄板を 1073-1423K の CO 雰囲気中において浸炭させた試料について、ESCA により浸炭鉄中の炭素の存在形態、EPMA により炭素濃度分布を調べた。さらに、鉄スクラップ溶解プロセスの解析に適用することを目的として、炭素濃度分布が既知の浸炭鉄を Ar 雰囲気中で昇温させ、高温顕微鏡を用いて浸炭鉄の熔融挙動を観察し、炭素濃度分布の熔融温度に及ぼす影響を調べた。

浸炭鉄における炭素は主にカーバイドと固溶炭素の形態で存在し、鉄表面で高く、中心部で低い軸対称の濃度分布となった。浸炭初期ではこの濃度分布は表面で高い濃度勾配を持ったが、炭素が中心部まで拡散し

た後は中心部の濃度増加速度が表面より大きく、濃度勾配は減少し、均一分布に近づいた。また、温度が高いほど炭素の拡散が速いため、濃度勾配は小さくなった。

浸炭鉄の溶融は局所的溶融、全表面溶融、溶け落ちの順序で進行したが、局所的溶融を開始すると速やかに全表面溶融に移行した。溶融開始温度は浸炭量によらずにほぼ一定 (1620-1660 K) であり、これは ESCA による表面分析の結果から浸炭鉄の極く表面に存在する鉄酸化物の溶融であると推定できる。溶け落ち温度は炭素濃度の増加につれて低下し、これに基づいて溶け落ち温度の表面炭素濃度、平均炭素濃度および中心炭素濃度の依存性を定式化した。

5. 移動層型還元溶解炉の数値解析

製鉄資源およびエネルギーの有効利用環境保全型の生産プロセスを目指して、スクラップおよび酸化鉄屑を原料とする移動層型還元溶解プロセスが提案されている。このような新しいプロセスの最適操作条件を求めするために、炉内の流動、伝熱および反応などの移動現象を解明する必要がある。

本研究で対象とした円筒状型還元溶解炉は炉頂からコークスとスクラップあるいは炭材内装酸化鉄屑ブリケットを装入し、羽口から空気を吹き込むことで溶銑を製造する。炉内では、ブリケットの還元、鉄への浸炭、鉄の溶融およびコークスの燃焼などの反応が起こる。しかも、これらの反応は、炉内の気体、固体、液体 3 相の流動および伝熱と相互に影響を及ぼし合っている。従って、流動、伝熱、物質移動および反応を同時に解析できる数学的モデルを構成した。なお、円筒状型還元溶解炉は羽口付近を除いては軸対称になっているので、本研究では定常 2 次元現象として取り扱った。

ガス流れに関しては、固体粒子および液体による通気抵抗を考慮した Navier-Stokes 式で表現した。固体流れに関しては、ブリケットの反応、鉄の溶融およびコークスの燃焼などの反応による固体の消失を考慮した Kinematic モデルで表現した。液流れに関しては、液体を連続体として取り扱い、固体およびガスとの相互作用力を考慮した運動方程式で表現した。気固、気液および液固間の相互作用力はそれぞれ 3 相共存を考慮して修正された Ergun 式、Fanning 式および Kozeny-Carman 式で評価した。気固液 3 相の伝熱に関しては、対流伝熱、伝導伝熱、異相間熱交換、反応熱および反応物質の移動による顕熱の移動を考慮した熱保存式で表現した。気固および気液間の伝熱係数は秋山らによって修正された Ranz 式で、液固間の伝熱係数は Polhausen の強制対流伝熱の式で評価した。ガス成分および固相成分に関しては、各反応による物質の生成消失を考慮した化学種保存方程式で表現した。反応に関しては、スクラップ酸化鉄屑ブリケットの還元、固体鉄への浸炭、および鉄の溶融は基礎実験で得られた結果を使用した。

本研究で構成した数学的モデルは予め直径 1.2m の 1/4 縦割り充填層型コークス燃焼炉の測定データを用いて予備的検討を行った。羽口付近を除いた部分で、ガス温度とガス組成と共に、計算による分布が実測値によく合っている結果が得られ、数学的モデルの信頼性を確認した。

直径 1.0m の円筒状型炉を対象として、常温空気送風の条件下でスクラップを溶解する場合の炉内状態を解析した。これによって、与えられた操作条件下での気固液 3 相の温度分布、流動特性、ガス組成、固体鉄への浸炭など現象を解明した。一方、スクラップ溶解と同一の炉ならびに送風条件下で、炭材内装酸化鉄屑ブリケットを原料とする場合の炉内状態を解析した。スクラップ溶解のみの場合と比較して考察すると同時に、ブリケットの還元による温度分布、ガス組成および流動特性への影響を明らかにした。内装炭材含有量が異なる 2 種類のブリケット B2 および B1 に関する還元の解析結果は、還元性が良いブリケット B2 を使用することの有効性を示した。さらに、ブリケット B2 を使用する場合、コークス比および送風温度など操作条件の炉内現象に及ぼす影響を明らかにした。

6. 結 言

本研究は、炭材内装ブリケットの反応速度、固体鉄のガスからの浸炭速度、浸炭の溶融温度、速度への影響などを実験的に検討し、それらの結果に基づき、コークス移動層型スクラップ溶解プロセスの数学的モデルを開発し、プロセスの特性を解明した。

審査結果の要旨

鉄スクラップおよび酸化鉄屑の利用は鉄資源の保全やエネルギー消費削減に貢献し、また、環境保全のためにも有効である。本論文は、スクラップ及び酸化鉄屑を利用したコークス移動層型の溶銑製造プロセスにおける炭材内装ブリケットの還元、スクラップの浸炭、浸炭現象のスクラップ溶融に及ぼす影響等について移動現象論的に検討するとともに、数学的モデルを開発し、プロセスの操業特性の予測を行った結果をまとめたものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、炭材を内装した酸化鉄屑ブリケットの還元反応速度を試料の重量変化と反応ガスの流量変化を測定することにより、バインダーの分解、内装炭材のガス化ならびに鉄酸化物の還元反応速度を分離して求め、反応メカニズムを検討するとともに、それぞれの反応速度式を得ている。

第3章では、CO-CO₂ 雰囲気中における固体鉄の浸炭速度について検討し、CO ガスの固体鉄表面への吸着解離および吸着酸素とCO ガスとの反応の2つの素過程を考慮したメカニズムに基づき導出された速度式により、測定結果がよく説明できることを示している。

第4章では、CO ガスから浸炭した鉄中の炭素濃度分布および浸炭鉄の溶融温度について検討し、浸炭鉄中の炭素は炭化鉄および固溶炭素として存在することを確認するとともに、固体鉄中の炭素濃度分布に基づき、拡散係数の温度依存性を求めている。また、浸炭鉄の溶融温度と浸炭量との関係について検討し、固体鉄表面の溶融開始温度は炭素濃度によらず1620-1660Kでほぼ一定であるが、溶け落ち温度は炭素濃度に依存しており、その濃度依存性を実験結果に基づき定式化している。

第5章では、上述の還元、浸炭、溶融の速度論的検討結果ならびに従来報告されたコークスのガス化に関する反応速度等を考慮して、コークス移動層型の溶銑製造プロセスの数学的モデルを開発し、炉内におけるガス、固体、液体の流れ、温度分布、反応挙動等について検討し、操業特性を解明するとともに、本プロセスのエネルギー効率や環境保全における優位性を示している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、炭材内装ブリケットの反応速度、固体鉄へのガスからの浸炭速度、浸炭の溶融温度、溶融速度への影響などを実験的に検討し、得られた結果に基づき、コークス移動層型スクラップ溶解プロセスの数学的モデルを開発し、プロセスの特性を明らかにしており、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。