

特別講演

□学術功績賞受賞記念

塊成鉱の基礎研究から見た高炉の将来

石井邦宜
Kuniyoshi Ishii

北海道大学大学院工学研究科
物質工学専攻 教授

Future of Blast Furnace from the Viewpoint of Fundamental Research

1 はじめに

銑鉄は鉄鉱石を原料とし、コークス化した石炭を燃料および還元剤として溶鉱炉で作られる。現在では、鉱石の多くは粉状で産出されるので、高炉の安定的操業を維持しエネルギー効率や経済効率を満足するために予備処理して使用される。すなわち、鉱石は炉内の通気を確保するため塊成化して使用されるが、その際、高炉という反応器の特長を最大限に引き出すべく適当な性状を持つことが要求される。一般的には、①被還元性に優れ、②炉内で細粒化・粉化せず、かつ、③一定温度で短時間に溶解落ちる、のが優れた塊成鉱とされる。しかし、「高炉にとって塊成鉱の最適な性状とは何か」は、未だ定量的に数値で表現出来るほど学問的に明確になっていない。

一方、地球環境の有限性を反映して、時代はさらなる省エネルギー・省資源から、持続可能な発展を通り越し、先進国では持続可能な使用方法の開発へと向かっている。鉄鋼生産のエネルギー消費は国内消費量の12%強を占める。一貫製鉄所において、高炉の使用エネルギーは全製鉄所の70%を占めるから、これの15%削減は日本のエネルギー使用量を1%削減する意味をもつ。これは我が国COP3対応で必要とされるCO₂削減量の10%に相当し巨大である。未来に向かって研究が開始された超鉄鋼材料などの製造には鉱石から造った不純物の少ない処女鉄が不可欠であり、使用エネルギーを大幅に削減しうる新しい製鉄法の創造が求められている。元来、最も効率の良い、従って地球環境と最も良く調和した製鉄法は高炉法である。鉱石と石炭を輸入して鉄鋼生産を行う日本の立地条件では、この現行高炉法の中にこそ新しい製鉄法の解が見いだされるであろう。

本稿では、使用エネルギー量、炭酸ガス排出量、銑鉄中不純物量、および、スラグ排出量などの大幅削減に繋がると考えられる、筆者らが行ってきた塊成鉱に関するこれま

での基礎的研究を概括し、今後の展望について述べてみたい。

2 還元の微視的反応機構

鉱石の被還元性はコークスの反応性ととも炉内反応を支配する大きな要因である。Rist線図で操業線がFeO/Fe平衡のW点を通過する温度にして670℃まで低下すれば燃料比(炭素比)は370kg/thmまで低下する¹⁾。また、秋山らのエクセルギーに基づく計算においても、FeO/Fe還元反応とブドワール反応がともに平衡すれば(710℃)、燃料比は369kg/thmまで低下させうることが示されている²⁾。すなわち、鉱石が低温で容易に還元されるほど高炉の燃料比は低下するものと考えられる。

被還元性の良い鉱石を作るには還元のメカニズムを知らねばならない。固体酸化鉄がガスによって還元される際のマクロスコピックな機構は、1980年代前半までに多くの研究者によって解明されている。また、反応速度の数学的表式についても、複雑形状・複雑組織の鉱石や融液生成など相変態が動的に絡む系を除いて、1980年代までにその骨格はほぼ明らかにされている。しかし、酸化鉄還元の微視的反応機構は、未だ不明な点が多く、装入物の反応性状の設計に利用できるほどに解明は進んでいない。酸化鉄還元の結晶学的機構を知る一環として、純酸化鉄の各還元段階への格子変態を透過電子顕微鏡で調べた^{3,4)}。実際のガス還元では反応炉内に温度、圧力、ガス組成などの分布があり、またそれが鉱石の反応履歴に反映して複雑化するので、それらを回避するため、高温の還元ガスの代わりに、イオン化したH₂を注入した。Fig. 1はマグネタイト(Fe₃O₄、逆スピネル構造)にH₂を注入した後に撮影した電顕写真と電子線回折パターンである。還元により生成したH₂Oと過剰なH₂が析出して試料表面にブリストアが出来ている。Fe₃O₄

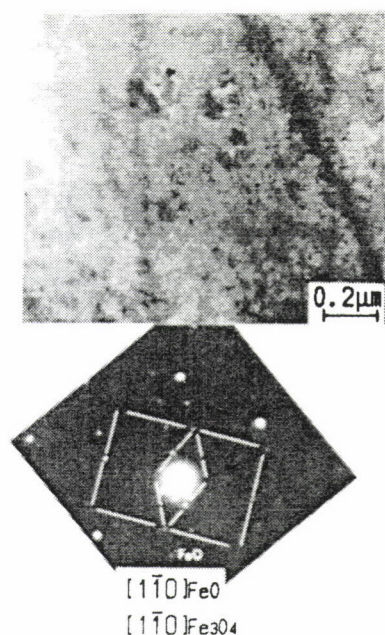


Fig. 1 マグネタイトに H_2 イオンを注入した際に生成したブリスター(上)と電子線回折パターン(Fe_3O_4 と FeO が共存していることを示す)

中にはウスタイト(FeO , NaCl構造)が析出しており、両者の配向関係は一致する。すなわち、 $(01\bar{1})_{mag} // (01\bar{1})_{wus}$ 、 $[100]_{mag} // [100]_{wus}$ で従来の研究結果と一致する。変態の際、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ に伴い、一部の酸素イオンが抜け落ち、4面体位置の Fe^{3+} イオンは8面体位置へシフトし Fe^{2+} となる。このことは、各イオンに働くクーロン力からも説明でき、酸素イオンが抜け落ちると正常結晶の場合の30倍もの力が4面体位置の Fe イオンにかかる。これが変態を促す駆動力である。シフト前後のクーロンエネルギーの差は、ほぼ、マグネタイトとウスタイトのギブスエネルギー差を代表するので、還元の仕事とマクロなエネルギーの関係が推測できることになる。

これに先立つヘマタイト(Fe_2O_3 , コランダム構造)からマグネタイトへの還元では、 $(0001)_{hem} // (111)_{mag}$ 、 $[10\bar{1}0]_{hem} // [1\bar{1}0]_{mag}$ の結晶学的関係がある^{5,6)}。Fig. 2に示すように、ヘマタイトは $\{0001\}$ 面からなる層状構造を有し、酸素はhcp型の積層で、鉄イオンもそれに平行に配位している。これが逆スピネル構造のマグネタイトに変化するとき、酸素層の2層に1層が $\langle 1100 \rangle$ 方向に滑ってfcc型の積層に変わる。同時に、ハニカム構造を取っていたヘマタイト Fe^{3+} イオンの内、滑りの生じていなかった酸素層間の Fe イオンはカゴメ構造位置に、滑りの生じた酸素 Fe イオンは混合菱面体構造位置へと移動する。酸素層の滑りは $\{0001\}$ 面に配位した H^+ が面間の結合力を弱めたために生じたものと考えられ、ヘマタイト還元を促進するための成分設計に指針を与えるものと考えられる。

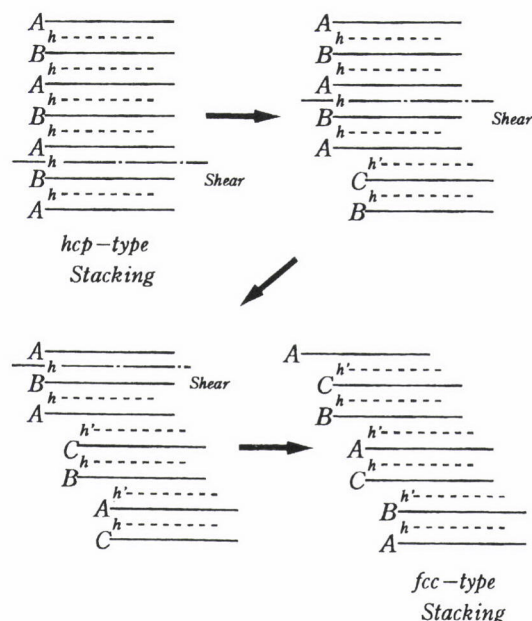


Fig. 2 ヘマタイト(0001)面を横から見たときの、ヘマタイト(hcp)→マグネタイト(fcc)変態の模式図

実用上最も重要なウスタイトから金属鉄(Fe)への還元では、NaCl構造からbcc構造へと簡単な結晶系同士の変化にもかかわらず、 FeO の不定比が大きく、複合格子欠陥が形成されたり、それが規則的に配列して超格子(Koch-Cohenクラスター)を形成されたりするため複雑である。そのため、不定比の小さい酸化ニッケル(NiO , NaCl構造)から金属ニッケル(Ni)への還元について同様な方法により調べた。これは Ni が γ - Fe と同じfcc構造を有するため高温還元を模擬すると見られる。還元にとまなう結晶学的関係は $(001)_{NiO} // (111)_{Ni}$ 、 $[110]_{NiO} // [110]_{Ni}$ であった⁷⁾。還元初期には金属 Ni は試料縁にデンドライト状に析出し、時間経過と共に丸みを帯びやがて板状に成長していく。酸化物格子から金属を生成するには析出核を早期にかつ密度濃く形成させることが還元を速める鍵であることがわかる。

FeO に CaO を添加して添加成分の影響を現象論的に調べた。Fig. 3は還元前後の電顕組織写真を示す。 CaO を2%添加すると板状析出物と双晶組織が多く見られるようになり、還元後にはそれらは減少する⁸⁾。 CaO の添加は積層欠陥エネルギーの低下を招くものと思われ、 FeO の還元の際して転位が拡張しやすくなるため、 Fe イオンは容易に移動し、還元を促進する効果があるものと考えられる。以上、塊成鉄の成分設計に際して、還元の微視的機構に関する研究は今後益々有用になるものと思われる。

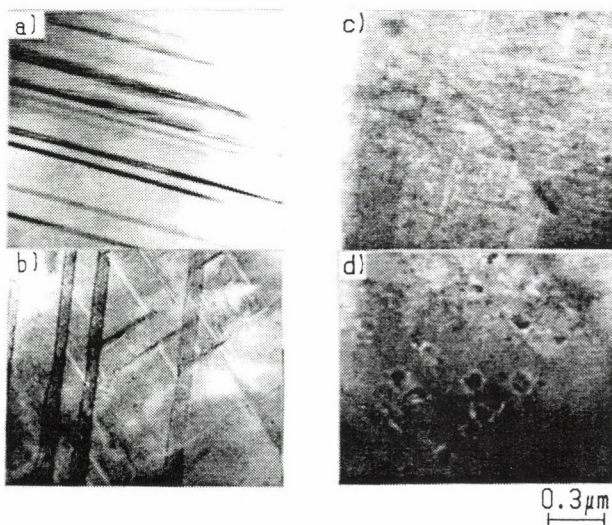


Fig. 3 2mass%CaOを添加したFeOの電顕写真
a)、b)はH₂イオン注入前、c)、d)は注入後

3 ガス化反応と還元反応の カップリング反応

鉄石をガス還元する場合、拡散過程が無視できないので平衡より酸素ポテンシャルの低いガス組成が要求される。このとき、還元ガスの通り道の近くに炭素があり、ガス化反応が同時に起きれば(熱の十分な供給は必要であるが)反応効率が増し、トータルとして炭素消費量が減少する可能性がある。この場合、還元反応をcoupling reactionとすればガス化反応はcoupled reactionとなる。二つ以上の反応が同一系に属していると見なせ、カップリング反応の状態にあるとき、個別反応の化学親和力 $A (= -\Delta G)$ とその速度 V との積の総和が正であれば、注目反応の化学親和力が負であってもその反応は正方向に進みうる。これは燃焼ガスによるボイラー腐食などではよく見られる現象とされている。

$$A_1V_1 + A_2V_2 + A_3V_3 + \dots > 0$$

Fig. 4 は焼結鉄を N₂-CO 混合ガスで昇温還元したときの還元速度と温度の関係を示している。黒鉛粒で試料を挟み黒鉛のつぼで還元した場合(実線)、黒鉛のガス化が顕著になる1000°C以上の温度で還元速度の隆起(ハッチ部分)が見られる⁹⁾。アルミナるつぼを使用したとき(■印)、それは全く見られない。この場合、還元とガス化両方の化学反応速度とも、通常の数倍に達していることが反応の速度解析から明らかとなった。カップリング反応の開始温度は炭素の存在(分布)状態とその反応性によって異なると見られる。Fig. 5 は黒鉛るつぼ中の焼結鉄を N₂-CO-H₂ 混合ガスで昇温還元し、CO、H₂、Cそれぞれの還元の全体に対する寄与をガス分析によって調べたものである¹⁰⁾。CO還元は約450°Cから始まり、同時に炭素析出(C還元速度 < 0)が生じてい

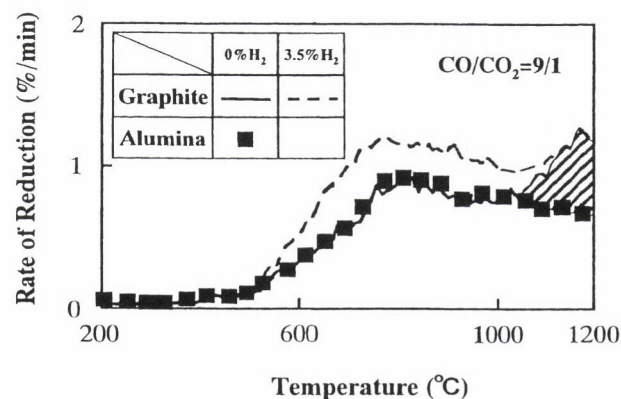


Fig. 4 炭材共存時の昇温下還元速度曲線の比較
実線は黒鉛るつぼ、■印はアルミナるつぼで焼結鉄を還元した

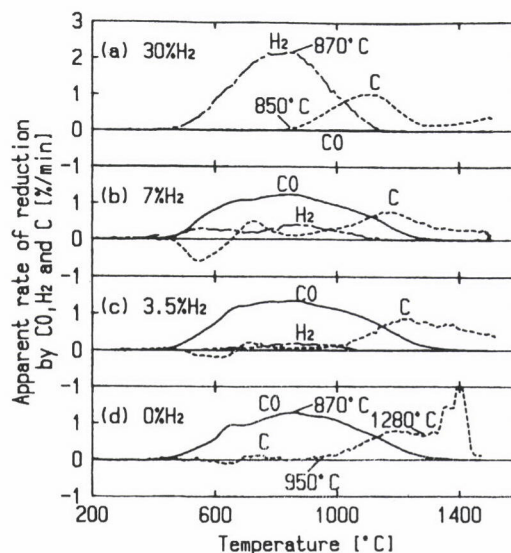


Fig. 5 焼結鉄を黒鉛るつぼにAr-CO-H₂混合ガスで昇温還元したときの還元速度曲線
それぞれの成分のマスマランスから各成分毎の還元速度を求めた

る。炭素析出量はH₂添加量が高いほど多い。そして、約650°Cからはトータルとしてガス化側(C還元速度 > 0)に転じていて、カップリング反応が低温で生じていることがわかる。Fig. 6 に示すように、炭素析出で生じたグラファイトは200Å程度の細い繊維が捻れて糸束のように集まってできている¹¹⁾。比表面積が大きい上、還元で生成した低級酸化物の部分に分布しているので反応性が高いと考えられる。

以上から、ガス化反応の助けを借りて低温の反応効率を上げようとするれば、反応性の高い炭素を酸化鉄に出来るだけ接して分布させることが重要であるように思われる。なお、焼結鉄に炭素を配合したり¹²⁾、ペレットに石炭由来の炭素をバインダーなしで配合したり¹³⁾する塊成鉄研究が最

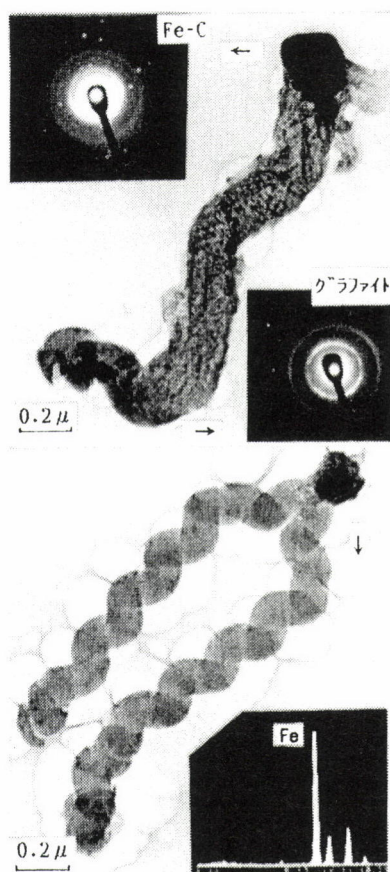


Fig. 6 純鉄板上にCO-H₂混合ガスから析出したグラファイト
黒いものがFe-Cで反応触媒になっている

近盛んになりつつある。それらを使用して高炉シミュレーター段階で燃料比の低下を確認したとの報告もなされており、今後の発展が期待される。

4 還元鉄への浸炭(ガス、固体)

高炉の炉内温度を下げて操業できれば、その分、高炉の燃料比は低減する。同時に、Siに代表される溶銑中不純物濃度も低下し、溶銑予備処理、脱炭などの次工程が大幅に簡素化されることが期待され、その相乗効果は計り知れない。操業温度低下の際ネックになるのは、まずスラグ融点であり、次に浸炭速度である。スラグ融点の低下に抜本的な対策は無く、新しいスラグ系の探索やスラグ量の大幅減量(低SiO₂鉬石の使用や副原料の転換)など、今すぐ研究開始される必要があるように思われる。一方、浸炭に関する研究は、①鉬石の溶け落ち性状、②炭材内装塊成鉬を用いた新製鉄法の開発、③スクラップ溶解、④炭化鉄製造、などを想定して多くの報告がある。高温における浸炭は、固体、液体を問わず鉄中炭素の拡散律速とされている。しかし、高炉において1400～1500℃で還元鉄が溶け落ちるときに、ガスからの浸炭が主経路なのか、炭材との直接接触に

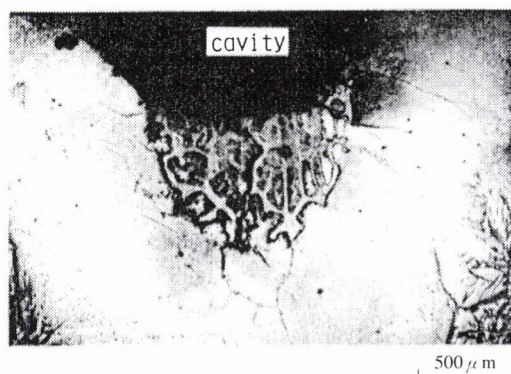


Fig. 7 1320℃の純鉄ブロック表面にCOガスを1h吹きつけたときに出来たキャビティ部の断面写真

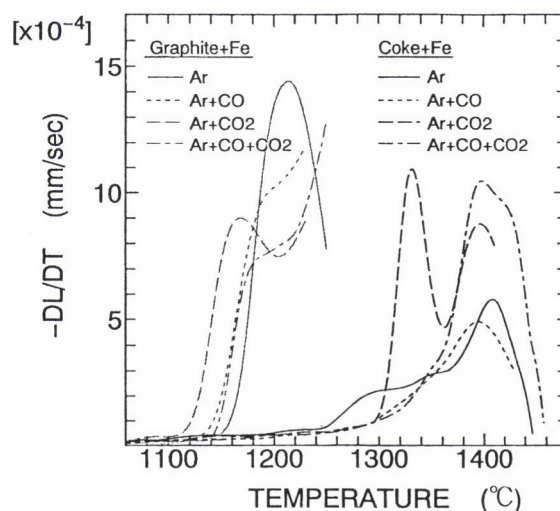


Fig. 8 昇温貫入試験における黒鉛とコークスの浸炭速度の比較

よる固体浸炭が主経路なのか、未だ明らかでないように思われる。

Fig. 7は1320℃で細いノズルからCO-10%H₂混合ガスを純鉄ブロックに噴射して出来たキャビティの断面写真である。キャビティ底の溶融凝固組織中には初晶セメンタイトが析出して、衝風で吹き飛ばされる前に元々あった融液は炭素飽和の状態であったことがわかる¹⁴⁾。純COを極く短時間吹き付けた場合でも、鉄表面の変色部にはグラファイトが認められる。あらかじめH₂ガスをフラッシュして鉄表面を清浄化した場合に浸炭が加速されることと合わせて考えると、COの分解反応(C析出反応)よりも浸炭反応C→Cあるいは鉄中のC拡散が律速段階のように思われる。現在、実験と解析を続けている。一方、黒鉛やコークスを貫入子に作り、鉄試料に軽荷重下で押し当て、固体浸炭の速度を調べた。浸炭で融液が生成すれば貫入子にかかる荷重で排除され変位が生ずる。Fig. 8は昇温下で測定した貫入子の変位速度と温度の関係を示す¹⁵⁾。黒鉛の場合、ほぼ1150℃で融液が生成して貫入開始となるのに対し、コーク

スでは灰分層や気孔が接触を妨げるため、1250℃と約100℃遅れて貫入が始まる。同様な現象は鉄相にスラグ粒を添加しても起きる。その場合、スラグ融点が高いほど、粒度が大きいほど、共存FeO量が多いほど、浸炭が遅れ、黒鉛と接触していても溶け落ち温度は1500℃まで上昇する¹⁶⁾。ただし、還元直後の鉄は浸炭が速い。

以上から、より低温で浸炭溶融させるには、①固体炭素を還元鉄と出来るだけ接触させる(塊成鉍に添加する)、②脈石融点を低く設計する(低塩基度)、③還元ガスが流通しやすいように塊成鉍を多孔質、軽量化する、④ボッシュガスのH₂濃度を高くする、などが有効であるように思われる。

5 おわりに

以上、少し詳しく述べたために、一部の研究を紹介するにとどまった。これらはX線透視装置による塊成鉍溶け落ち性状の観察やオンライン数式シミュレーターの開発を通じて得た高炉の理解に端を発している。最近、「新塊成鉍の基礎」研究会という場で、漸く塊成鉍製造の分野にまで手を伸ばす機会を与えられ、最小融液量での鉍石接合と塊成化の研究に取り組み始めた。現在の焼結鉍はじゃぶじゃぶの液体糊で丸め固めた紙粘土細工に似て、もし欠点があるとすれば、もし全く違うものを作ろうとすれば、そこから研究を始める必要がある。鉍石の接合だけなら、現在の1/10の融液量で十分である。また、塊成鉍特性の新しい評価方法の研究も重要で、特にすべての基礎となる組織の新しい評価方法が必要である。その一環として、EPMA無作為全面分析法の適用を検討している¹⁷⁾。X線回折法と異なり、相ごとの量的割合ばかりでなく、気孔を含めた各相の組成と分布、組織の大きさ分布、各相相互の配置関係(賦存状態)、および、それらから各相間の平衡関係と凝固パスなども推定できる可能性がある。これに基づいて焼結鉍中でアルミナが多成分系カルシウムフェライトに濃縮していること、それが高温性状に悪影響を及ぼすこと、なども明らかにってきている。

科学技術庁の「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目

指した高炉の革新的製鉄反応に関する研究」も既に始まっている。全く新しい、より基礎的な、チャンピオンデータを目指した、物真似でない研究が、よりコンパクトなゼロエミッション型高炉を生み出すものと確信している。

参考文献

- 1) R. Nicole, R. Capelani, J. B. Guillot and A. Rist : Inter. Symp. on Blast Furnace, (1980), Arles, III-2-1.
- 2) T. Akiyama and J. Yagi : ISIJ Int., 38(1998), 896.
- 3) M. Katsumi, Y. Tamura, Y. Kashiwaya and K. Ishii : Proc. 6th IISC, 1 (1990), 50.
- 4) Y. Watanabe and K. Ishii : Phys. Stat. Solidi(a), 150 (1995), 673.
- 5) Y. Watanabe, S. Takemura, Y. Kashiwaya and K. Ishii : J. Phys. D : Appl. Phys., 29 (1996), 8.
- 6) Y. Watanabe and K. Ishii : Materials Science Forum., 207-209 (1996), 369.
- 7) 太田 武 : 北海道大学修士論文, (1999)
- 8) 未発表データ
- 9) 近藤眞一, 石井邦宜, 柏谷悦章, 山下一紀, 中谷庄一 : 学振54委資料, 学振54委-1851, (1988)
- 10) 葛西栄輝, 石井邦宜, 柏谷悦章, 近藤眞一 : 鉄と鋼, 73 (1987), 1519.
- 11) 柏谷悦章, 石井邦宜 : 日本金属学会誌, 52 (1988), 1103.
- 12) 長谷川 博, 内藤誠章, 折本 隆, 藤原保彦 : 学振54委資料, 学振54委-2115, (1998)
- 13) 清水正賢, 竹中芳道, 松村俊秀, 城内章治, 神保 淳, 田中英年 : 学振54委資料, 学振54委-2148, (1999)
- 14) 未発表データ
- 15) 未発表データ
- 16) 未発表データ
- 17) 汪志全, 石井邦宜, 佐々木 康, 堤 武司, 樋口謙一, 細谷陽三 : 鉄と鋼, 84 (1998), 689.

(2000年1月11日受付)