

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24686084

研究課題名(和文)高炉融着帯生成挙動解析システムによる震災起因木質系バイオマスの製鉄利用最適化研究

研究課題名(英文)Optimization of use of earthquake-induced woody biomass for ironmaking by new cohesive zone simulator

研究代表者

大野 光一郎(Ohno, Ko-ichiro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50432860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：震災起因木質系バイオマスをコークス代替炭材として製鉄へ高度利用することを目的として、革新的な高炉融着帯生成挙動解析システムを構築し、融着帯内部鉱石層の軟化融着挙動に木質系バイオマスが及ぼす影響の調査を行った。本課題で作製した新型軟化溶融シミュレーターでは、従来型装置では不可能であった試料軟化・溶融時のその場急冷試料の取得を可能とした。新型軟化溶融シミュレーターの結果と、高温XRDや高温レーザー顕微鏡から得られる高温その場観察結果を組み合わせ考察した結果、木質系バイオマスは従来用いられてきた灰分の多いコークスに比べて融着帯内部の浸炭溶融反応を有利に進めることを明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to optimize use of earthquake-induced woody biomass for ironmaking by a new cohesive zone simulator. In order to understand softening and melting behavior of iron burden with woody biomass, carburization reaction by several kinds of woody biomass was investigated using the new cohesive zone simulator. The new simulator can obtain an "in-situ" quenched sample when softening and melting reaction occurs. This kind sample is difficult to get from ordinary cohesive zone simulator. The results from combination of the new cohesive zone simulator and direct measurement apparatuses of laser microscopy and XRD with high temperature furnace were indicated that woody biomass has higher reactivity than ordinary coke because it has lower concentration of ash.

研究分野：金属生産工学

キーワード：金属生産工学 バイオマス 高温その場観察 高炉内融着帯 浸炭溶融反応 スラグ

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災で発生した震災瓦礫起因木質系バイオマスは、CO₂ 排出量削減に有効なカーボンニュートラル燃料として火力発電に利用する試みがなされているが、資源の限られた我が国においてはヒートリサイクルのみならず、さらに有効に活用できる処理方法を模索するべきである。

研究代表者は、これまでに鉄鋼産業の低炭素化に精力的に取り組んできた。その一環としてバイオマスの製鉄利用を目指したバイオマスの還元材および浸炭炭素源としての評価を国内外の研究グループと協力して行い、従来用いられてきたコークス等よりも高い能力を有している可能性を明らかにしている。本課題では、今後の製鉄プロセスがさらなる低炭素化を志向した際に、顕在化することが確実な高炉下部融着帯近傍の融液生成に関わる諸問題を、上述の研究成果を基盤とした木質系バイオマスの効果的な利用を通じて解決することを目的としている。

現在の主流製鉄法である高炉法における低炭素化とは、炉内コークス使用量削減を意味し、図1に示すように高炉内上昇ガス流通路として炉内通気制御を担っているコークス層厚の減少と同義である。

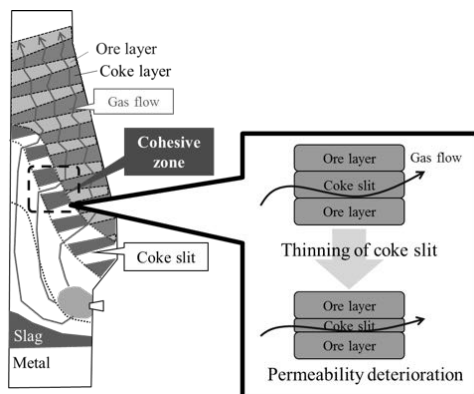


図1. 高炉製鉄法の低炭素操作時の課題

この操作は結果として炉内通気抵抗を増大させるため、高炉安定操作に悪影響を及ぼす可能性が懸念されている。有効な対策としては、特に通気抵抗の増加が顕著な高炉内融着帯の形状制御が挙げられ、それを支配する鉍石層の軟化溶融挙動の正確な理解が必須である。

鉍石層の軟化溶融現象とは 1200℃以上の高温域で、鉄鉍石が還元されて生成した鉄の溶解反応と、鉄鉍石脈石成分起因のスラグ溶解反応という、それぞれ固液の相変態を伴う非常に複雑な現象である。従来の高炉下部現象の解析については、炉上部装入物からの荷重を考慮したいわゆる荷重軟化試験が 1970年代に多く報告されてきたが、鉍石層の軟化溶融挙動については、その現象の複雑さ、および実験的再現性確保の困難さから、詳細な報告がほとんど存在しない。

2. 研究の目的

本課題では、既存の荷重軟化装置とは一線を画した軟化溶融シミュレーターを作製するとともに、高温レーザー顕微鏡、高温 XRD によって構成される多角的な高温その場測定装置群を組み合わせ革新的な高炉融着帯生成挙動解析システムを構築し、震災起因木質系バイオマスの製鉄利用指針を提示することを目的とした。

3. 研究の方法

本課題では、上記目的に到達するために下記4項目について取り組んだ。

(1) 軟化溶融シミュレーターの作製および急速加熱・急速冷却操作手法確立

本課題では、図2に示すように、上段の試料プレス機構、試料収縮量測定部、中段の赤外線イメージ加熱炉、炉心管、下段の試料坩堝の昇降機構、冷却チャンバー、スラッジ受容器等にて構成される革新的な軟化溶融シミュレーターを作製した。赤外線イメージ加熱炉による急速昇温、昇降式の試料坩堝、冷却チャンバー、熱衝撃に富む空冷式石英反応管の採用などの工夫を配して、既存の荷重軟化試験装置では不可能な、急速昇温・急速冷却が可能となっている。急速昇温により、鉍石の軟化溶融現象発生温度域のみでの実験を可能とし、急速冷却により軟化溶融の各過程の急冷中断試料の作製が可能となる。

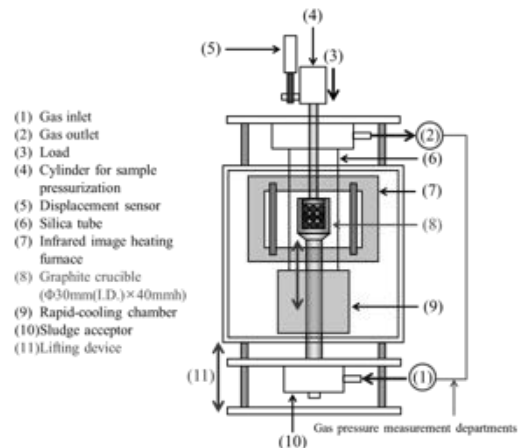


図2. 軟化溶融シミュレーター概念図

(2) 軟化溶融シミュレーター用試料準備

高炉の高効率操作においては、炉内ガスの通気抵抗を低く抑える必要がある。そこで通気抵抗の増加に対して、より大きな影響を持つと考えられるスラグに着目し、作製した軟化溶融シミュレーターを用いてスラグ試料層の軟化溶融挙動に及ぼす、スラグ組成の影響、炭材混合装入の影響、金属鉄共存時の影響な

どについての調査を行うこととした。

スラグ試料に関しては、研究の遂行にあたり討議を行う、鉄鋼会社の各社研究所から供試材を入手して使用した。炭材実験試料の準備に際しては、様々な木質系バイオマスが対象となることを視野に入れて、日本国内の備長炭、竹炭および、欧州のオーク炭、ユーカリ炭を準備した。準備した炭材はすべて1000℃で乾留し揮発分を除去した後に、燃焼法による灰分含有量およびラマン分光分析による炭素結晶構造の評価を行った。また、比較対象物として黒鉛試料も用意した。鉄試料には直径15mm、高さ10mmの円柱状純鉄を用意した。

これら試料は4.0-5.6mmに整粒した物を使用し図3に示す黒鉛坩堝内に装入した。

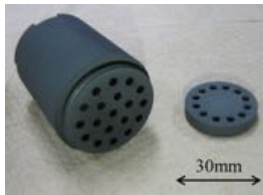


図3. 充填層試料装入用黒鉛坩堝

(3) 軟化溶解シミュレーターによる連続および急冷実験

作製した軟化溶解シミュレーターを用いてスラグ試料層の軟化溶解挙動に及ぼす、スラグ組成の影響、炭材混合装入の影響、金属鉄共存時の影響などについての調査を行うために、(2)の様に準備した試料を用いて次の実験を行った。

スラグ粒試料と炭材試料は図4に示したように、スラグ粒と、その上下に炭材粒を層状装入し、高さが約35mmの試料層を作製した。なお、装入したスラグは層厚が一定となるように各種重量を変えて装入した。作製した試料層上部に通気孔の空いた黒鉛蓋を設置した。その後、坩堝を赤外線イメージ加熱炉内に設置し、流量1Nl/minのN₂ガスを坩堝下部から試料層へ流通させながら、0.1MPaの荷重を加え、1200℃まで1000℃/minで急速昇温した。1200℃で3分間保持した後、10℃/minで1500℃まで昇温を行った。その際、試料層上部の黒鉛蓋の変位量から試料層収縮率を、導入ガスと排出ガスの差圧から試料層中圧力損失を測定し、それぞれの経時変化を記録した。なお、収縮率は試料層最大収縮量を基準として定義した。

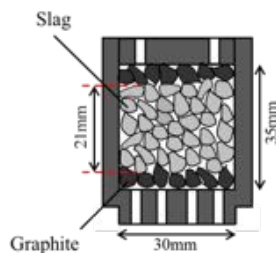


図4. スラグ充填層試料装入状況

鉍石層への炭材混合装入効果について調査をする際には、表1に示した装入条件で黒鉛坩堝内に試料を装入した。

表1. 炭材混合装入効果調査条件

| Graphite mixed ratio(mass%) | 50 | 33 | 20 |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Charging amount of slag(g) | 12.0 | 16.2 | 19.4 |
| Charging amount of graphite(g) | 12.0 +3(Lower graphite) | 8.00 +3(Lower graphite) | 4.85 +3(Lower graphite) |
| Charging number of graphite ball | 104 +26(Lower Graphite) | 70 +26(Lower Graphite) | 42 +26(Lower Graphite) |
| Illustration of charging method | | | |

金属鉄共存時の影響についての調査を行う際には図5に示す様に、中段に純鉄試料をスラグ粒で覆うように装入し、その上下に各炭材をそれぞれ一層分ずつ装入した。

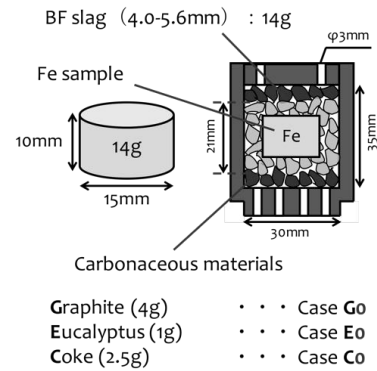


図5. 鉄試料共存スラグ充填層試料装入状況

(4) 高温その場測定装置を利用した融液生成挙動の調査

融着帯主要構成物である溶鉄の生成挙動とスラグの生成挙動について評価を行うことを目的として、高温レーザー顕微鏡を用いた鉄の浸炭溶解現象の観察及び、高温XRDを用いた鉄鉍石からのスラグ生成挙動の調査を行った。

鉄の浸炭溶解現象の観察では、赤外線イメージ加熱炉を備えたレーザー顕微鏡による直接観察を通して、鉄溶解開始温度を測定した。0.1mgの各炭素試料粉末を鉄薄膜試料の上に乗せ、図6に示すようにアルミナ坩堝内に装入した。

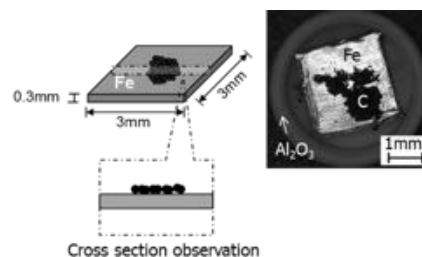


図 6. 鉄の浸炭溶融現象観察試料

試料を装入したアルミナ坩堝は、200ml/minの精製 Ar 流通下において赤外線イメージ加熱炉内に設置した。対象温度以下の影響を排除するために 1323K まで 60s で急速昇温した後、50K/min で等速昇温しながら鉄溶融開始挙動をレーザー顕微鏡により直接観察した。

鉄鉱石からのスラグ生成挙動の調査では鉄鉱石の主要構成成分であるヘマタイト (Fe_2O_3) 及びマグネタイト (Fe_3O_4) と溶融スラグ発生の起点と考えられる CaO との反応開始温度を、レーザー顕微鏡により測定しその反応を高温 XRD に確認した。試薬粉末の CaO、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 を表 2 に示す配合割合で混合し、高さ 0.5mm、直径 3mm、空隙率 30% のタブレット状に加圧成型したものを実験試料とした。レーザー顕微鏡を用いて、大気雰囲気下で試料を 1000°C まで急速昇温した後、50°C/min で等速昇温しながら、溶融開始温度を直接観察により測定した。また、昇温過程における生成相の変化を調べるために高温 XRD による定性分析を行った。

表 2. 鉄鉱石からのスラグ生成挙動調査条件

| | CaO | Fe_2O_3 | Fe_3O_4 |
|-----|-----|-----------|-----------|
| M80 | 20 | - | 80 |
| M90 | 10 | - | 90 |
| H80 | 20 | 80 | - |
| H90 | 10 | 90 | - |

4. 研究成果

(1) スラグ軟化溶融挙動測定例

図7にスラグ粒充填層における収縮率30%、50%、70%及び収縮終了直前、実験後それぞれの温度における急冷中断試料の断面写真を示す。収縮率50%まではスラグの溶融・凝集に伴う空隙の閉塞が進行する。これに伴い圧力損失が増加し始め、その後は溶融したスラグが分離・流動することでグラファイト層中に流出し、坩堝上部へ吹き上げる。そのため、坩堝内部の融液量が減少し、圧力損失は低下するものと考えられる。本課題で作製した軟化溶融シミュレーターにより、試料層軟化溶融挙動と通気ガス圧力損失機構の関連性を直接的に明示することができた。

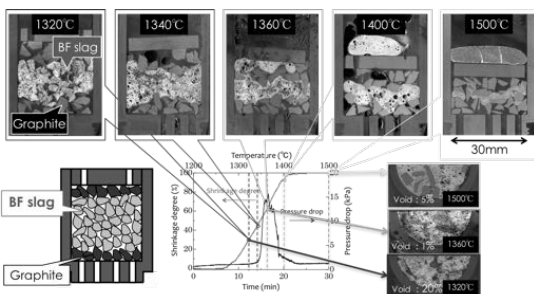


図 7. スラグ軟化溶融挙動測定例

(2) 炭材混合装入の影響測定

各スラグ粒-グラファイト球混合試料層の収縮率と圧力損失の経時変化を図 8 に示す。いずれの条件においても収縮は 1250°C 付近で開始され、1400°C 付近で完了している。全ての条件において昇温するに従い、流通ガス自体の速度及び粘度が上昇するため、圧力損失は増加する傾向を示したと考えられる。グラファイト球混合率と最大圧力損失の関係を示したグラフを併記した。グラファイト球混合率の増加とともに最大圧力損失は減少した。したがって、スラグ粒-グラファイト球混合層において、グラファイト球混合率が増加するほど、充填層内の通気抵抗は軽減されたと考えられる。

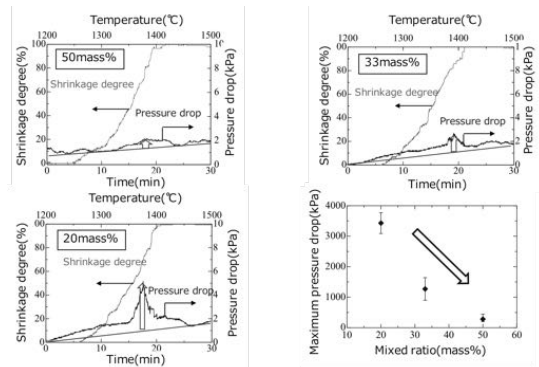


図 8. 炭材混合装入の影響測定例

各グラファイト球混合率において、最大圧力損失時の温度で急冷試料を作製し、断面観察を行った。坩堝高さ方向および坩堝半径方向の断面図を図 9 に示す。

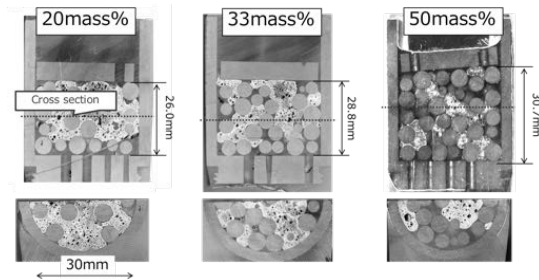


図 9. 炭材混合装入時の急冷試料断面観察例

グラファイト球混合率の増加はスラグの凝集形態に影響を与えていることがわかる。20mass%混合率だとスラグは充填層内で大きく凝集している一方、33mass%や 50mass%混合率ではスラグは充填層内で細かく分散することが観察された。

(3) 高温その場測定装置を利用した融液生成挙動の測定結果

鉄の浸炭溶融現象の観察結果について、炭素試料中の灰分量と、鉄初期融液生成温度の関係を図 10 に示す。灰分含有量が少ない試料

ほど、低い温度から鉄融液が生成している。また、4種類の炭材間で炭素結晶構造による影響も明確に表れており、灰分量が少なく炭素結晶性の低いユーカリ炭を用いた場合、最も低い温度から鉄の溶融が開始することがわかった。

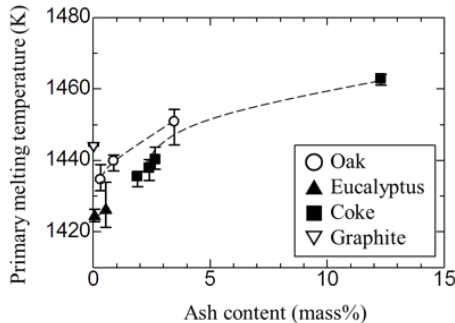


図 10. 灰分量と鉄初期融液生成温度の関係

鉄鉱石からのスラグ生成挙動の調査における各試料の溶融開始温度を図 11 に示す。M90 マグネタイトを多く含む試料での溶融開始温度が他の試料の溶融開始温度より低い傾向を示した。さらに高温 XRD 分析より、マグネタイトの方がヘマタイトより融液生成に強く関与すると考えられるカルシウムフェライト生成開始温度が 58–87°C 低いことが確認された。この成果は今後製鉄原料として使用率増大が示唆されているマグネタイトの溶融挙動についてさらに詳細な調査が必要であることを明示している。

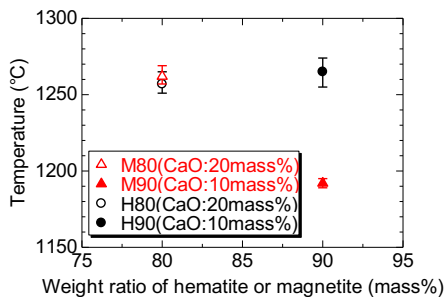


図 11 Fe_2O_3 -CaO, Fe_3O_4 -CaO の溶融開始温度

(3) 金属鉄共存時のスラグ試料層軟化溶融挙動の評価

Case G0、E0、C0 それぞれの収縮率と圧力損失の経時変化を図 12 に示す。炭材種によらず、収縮率 50%程度までは類似した挙動を示した。ここまでは純鉄と炭材が接触しておらず、スラグのみが溶融しているためだと考えられる。その後、試料層の収縮に伴い炭材と純鉄が接触し、鉄の浸炭溶融が起こると考えられる。Case G0(グラファイト)では、速やかに浸炭反応が進行し急速に収縮したが、Case E0(ユーカリ炭)及び Case C0(コークス)は、しばらく収縮が停滞した。そして鉄の滴下開始温度は、Case G0、E0、C0 の順に高くなった。このことから、グラファイトに比べてユーカリ炭及び

コークスの浸炭速度は遅いということが推察された。この原因はユーカリ炭の密度の低さに起因するものと考えられ、この成果から木質系バイオマスの有効利用のためには、灰分含有量の低い木炭を選択し、さらに圧密整形などでその密度を高めて使用する必要性が示唆された。

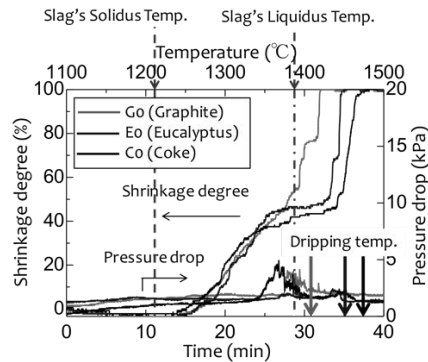


図 12. 異種炭材使用時の軟化収縮挙動

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 大野光一郎、野田恵吾、西岡浩樹、前田敬之、清水正賢、焼結プロセスにおける擬似粒子中コークスの燃焼速度、鉄と鋼、査読有り、vol. 101, 2015, 184-189, 10.2355/tetsutohagane.101.184
- ② 大野光一郎、野田恵吾、西岡浩樹、前田敬之、清水正賢、焼結プロセス層内の温度分布推定数値シミュレーションに及ぼすコークスの燃焼速度式の影響、鉄と鋼、査読有り、vol. 101, 2015, 19-24, 10.2355/tetsutohagane.101.19
- ③ 大野光一郎、Alexander Babich、三枝純己、前田敬之、Dieter Senk、Heinrich Wilhelm Gudenau、清水正賢、木炭の炭素結晶性と灰分が溶鉄への炭素溶解と鉄-木炭コンポジットの浸炭反応に及ぼす影響、鉄と鋼、査読有り、vol. 100, 2014, 287-293, 10.2355/tetsutohagane.100.287
- ④ 林幸、助永壮平、大野光一郎、植田滋、砂原公平、齊藤敬高、低炭素高炉創業の課題-滴下帯の通気性に影響を及ぼすスラグ融体物性、鉄と鋼、査読有り、vol. 100, 2014, 211-226, 10.2355/tetsutohagane.100.211
- ⑤ Ko-ichiro Ohno、Shohei Tsurumaru、Alexander Babich、Takayuki Maeda、Dieter Senk、Kazuya Kunitomo、Heinrich Wilhelm Gudenau、Investigation about Charcoal Ash Behavior at Initial Reaction Stage in Iron Carburization, Program Abstract of International Conference on Smart Carbon Saving and Recycling for

- Ironmaking, vol. 1, 2013, 17-18
- ⑥ Ko-ichiro OHNO, Alexander BABICH, Junki MITSUE, Takayuki MAEDA, Dieter SENK, Heinrich Wilhelm GUDENAU, Masakata SHIMIZU, Effects of Charcoal Carbon Crystallinity and Ash Content on Carbon Dissolution in Molten Iron and Carburization Reaction in Iron-Charcoal Composite, ISIJ International, 査読有り、vol. 52, 2012, 1482-1488, 10.2355/isijinternational.52.1482
- ⑦ Kyohei Yokota, Kazuya Kunitomo, Ko-ichiro Ohno, Jun Okazaki, Tsunehisa Nishimura, Satoshi Kogure, Effect of Woody Biomass on Reduction Behavior of Iron Oxide, 6th International Conference on Science and Technology of Ironmaking, 査読有り、CD-ROM
- ⑧ Ko-ichiro OHNO, Shohei TSURUMARU, Masashi KAIMOTO, Alexander BABICH, Takayuki MAEDA, Kazuya KUNITOMO, Dieter SENK, Heinrich Wilhelm GUDENAU and Masakata SHIMIZU, Investigation About Effect of Slag from Coal Ash and Ore Material on Iron Carburization Reaction in Self-Reducing Pellet, Proceedings of Scrap Supplements and Alternative Ironmaking VI, 査読なし、CD-ROM
- ⑨ Sou Hosokai, Kosuke Matsui, Noriyuki Okinaka, Ko-ichiro Ohno, Masakata Shimizu, and Tomohiro Akiyama, Kinetic Study on the Reduction Reaction of Biomass Tar Infiltrated Iron Ore, Energy & Fuels, 査読有り、vol. 26, 2012, 7274-7479, 10.1021/ef3013272

[学会発表] (計 11 件)

- ① Cao Son Nguyen, The role of alumina in the relationship between carbon dissolution and wettability of molten iron on carbonaceous materials substrate, 日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、2015 年 3 月 19 日、東京大学 (東京)
- ② 多木寛、焼結プロセスにおけるカルシウムフェライト生成に及ぼすマグネタイトの影響、日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、2015 年 3 月 20 日、東京大学 (東京)
- ③ 森田雄介、スラグ粒充填層の見かけ粘度に及ぼす炭材混合率の影響、日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会、2014 年 9 月 25 日、名古屋大学 (愛知)
- ④ 矢野慎太郎、黒鉛-アルミナ混合模擬コークスの溶鉄中への炭素溶解挙動、日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会、2014 年 9 月 25 日、名古屋大学 (愛知)
- ⑤ 森田雄介、急速昇温・急速冷却可能な荷重

軟化試験装置の作製・実験、日本鉄鋼協会第 167 回春季講演大会、2014 年 3 月 22 日、東京工業大学 (東京)

- ⑥ 大野光一郎、滴下型静滴法を用いた鉄-炭材間の濡れ性の評価、日本鉄鋼協会第 167 回春季講演大会、2014 年 3 月 22 日、東京工業大学 (東京)
- ⑦ Ko-ichiro Ohno, Investigation about Charcoal Ash Behavior at Initial Reaction Stage in Iron Carburization, International Conference on Smart Carbon Saving and Recycling for Ironmaking, 2013 年 10 月 3 日、湘南国際村 (神奈川)
- ⑧ 鶴丸祥平、木炭中灰分含有量の制御が鉄の浸炭反応に及ぼす効果、日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演大会、2013 年 9 月 17 日、金沢大学 (石川)
- ⑨ Ko-ichiro Ohno, Investigation About Effect of Slag from Coal Ash and Ore Material on Iron Carburization Reaction in Self-Reducing Pellet, scrap Supplements and Alternative Ironmaking VI, 2012 年 10 月 20 日、ボルチモア (米国)
- ⑩ Kyohei Yokota, Effect of Woody Biomass on Reduction Behavior of Iron Oxide, 6th International Conference on Science and Technology of Ironmaking, 2012 年 10 月 16 日、リオデジャネイロ (ブラジル)
- ⑪ 大野光一郎、鉄炭材間浸炭反応に炭材中灰分が及ぼす影響、第 164 回秋季講演大会、2012 年 9 月 20 日、愛媛大学 (愛媛)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K002967/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 光一郎 (OHNO, Ko-ichiro)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：50432860