T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マイクロ波加熱ロータリーキルンによる銑鉄製造の研究
Title(English)	
著者(和文)	梁川雅弘
Author(English)	masahiro yanagawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9270号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 幸,多田 英司,腰原 伸也,西方 篤,須佐 匡裕,永田 和宏,柴田 修一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9270号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 24 年度博士学位論文

マイクロ波加熱ロータリーキルンによる銑鉄製造の研究

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻

梁川雅弘

目次

題目　マイクロ波加熱ロータリーキルンによる銑鉄製造プロセスの研究

第 1 章　緒論

1-1　わが国における高炉の現状　1
1-2　原料の劣質化　2
1-2-1　鉄鉱石について　2
1-2-2　炭材について　2
1-2-3　高炉の省エネルギー化と粉粒体の利用　2
1-3　高炉によらない製鉄法　3
1-3-1　COREX 法　4
1-3-2　Midrex 法　4
1-3-3　Fastmet/Fastmelt 法　5
1-3-4　ITmk3 法　5
1-3-5　Hi-QIP 法　6
1-3-6　SL/RN 法　6
1-4　各加熱方法とその特徴　6
1-5　マイクロ波　7
1-5-1　マイクロ波とは　7
1-5-2　マイクロ波加熱の特徴　8
1-5-3　マイクロ波製鉄の進展　9
1-5-4　マイクロ波加熱の大型化の手法　9
1-6　ロータリーキルン　10
1-6-1　ロータリーキルンの構成、特徴　11
1-6-2　ロータリーキルンに求められる条件　11
1-6-2-1　操業に求められる条件　11
1-6-2-2　内部構造物の役割　12
1-6-2-3　熱効率の向上　12
1-6-3　キルン内での基本的な現象　12
1-6-4　鉄鋼分野でのロータリーキルンの利用　14
1-6-5　マイクロ波加熱製鉄とロータリーキルン炉　14
1-7　本研究の目的　15
参考文献　15

第 2 章　マイクロ波加熱ロータリーキルンの設計と製造

2-1　諸言　29
2-2　マイクロ波加熱ロータリーキルン　29
2-2-1　全体の構成　29
2-2-2　フード部　29
2-2-3　レトルト部　30
2-2-4　導波管、発振部　30
2-2-5　炉容量の決定　30
2-2-6　炉内構造物の構築　31
2-2-7　レトルト内部での原料の移動、撹拌が粉粒体の偏析に与える影響　31
2-2-8　整合　31
2-3　マイクロ波加熱ロータリーキルンの特徴　32
2-4　結言　33
参考文献　33

第 3 章　レトルトの回転運動がグラファイト粉の加熱に与える影響

3-1　諸言　45
3-2　実験方法　46
3-2-1　シングルモードマイクロ波加熱装置　46
3-2-2　原料振動装置　46
3-2-3　振動実験の実験方法　47
3-2-4　レトルト回転実験　47
3-2-5　加熱試料　47
3-2-6　耐火物の構成　47
3-2-7　レトルト回転実験の実験手順　48
3-3　実験結果　48
3-3-1　振動下での温度変化　48
3-3-2　入射波と反射波の値　48
3-3-3　レトルトの回転数に対するグラファイト温度の変化　48
3-4　考察　49
3-4-1　振動によるプラズマ発生の有無とその原因　49
3-4-2　振動が温度変化に与える影響　49
3-4-3　レトルトの回転数の増加による試料温度の低下と均一化　50
3-5　決言　50
参考文献　50

第 4 章　レトルト静止状態での製鉄実験

4-1　諸言　69
4-2　実験方法(銑鉄生成実証実験)　69
4-2-1　マイクロ波加熱ロータリーキルン炉　69
4-2-2　試料準備　69
4-2-3　耐火物準備　70
4-2-4　実験手順　70
4-2-5　分析　70
4-3 実験方法(回転可能な形状の反応容器での製鉄実験)　71
4-3-1　マイクロ波加熱ロータリーキルン　71
4-3-2　反応容器準備　71
4-3-3　実験手順　71
4-4　グラファイト加熱実験　72
4-4-1　加熱試料　72
4-4-2　耐火物容器の構成　72
4-4-3　実験手順　72
4-5　実験結果　73
4-5-1 製鉄実証実験で得られた生成物の状態、回収率とエネルギー効率　73
4-5-2　製鉄実証実験で得られた銑鉄の成分　74
4-5-3　回転可能な反応容器で行った製鉄実験の実験中、後の観察　74
4-5-4　製鉄実験の温度測定の結果　74
4-5-5　グラファイト加熱実験の耐火物構成の違いによる原料の昇温の違い　75
4-6　考察　75
4-6-1　製鉄実証実験における耐火物のマイクロ波吸収が銑鉄回収に及ぼす影響　75
4-6-2　製鉄実証実験における生成物のマスバランスと脱 S と脱 P の機構の推定　75
4-6-3　回転可能な形状の反応容器で行った実験での耐火物構成の違いによる伝熱の違い　77
4-6-4　エネルギーの消費割合　80
4-6-5　耐火物のマイクロ波吸収、反射の影響　82
4-7 結言　83
参考文献　84

第 5 章　レトルトの回転数が銑鉄生成に与える影響

5-1　諸言　127
5-2　実験　127
5-2-1　マイクロ波加熱ロータリーキルン炉　127
5-2-2　試料準備　127
5-2-3　反応容器　127
5-2-4　実験手順　128
5-2-5　分析　129
5-3　結果　129
5-3-1　温度変化と酸素分圧測定結果　129
5-3-2　各実験での実験中、後の様子と生成物　130
5-3-3　導波管の進行波と反射波の変化　130
5-3-4　銑鉄の化学成分　130
5-3-5　銑鉄の組織　131
5-4　考察　131
5-4-1　マイクロ波加熱ロータリーキルンの出銑量に対する回転数の影響　131
5-4-2　銑鉄の成分に対する回転数の影響　131
5-4-3　無回転実験、回転実験での還元の進行の様子　132
5-4-4　レトルトの回転とマイクロ波加熱使用の効果　132
5-5　結言　132
参考文献　132

第 6 章　製鉄実験における炉内耐火物の損傷

6-1　諸言　154
6-2 実験方法　154
6-2-1　実験条件　154
6-3　実験結果　154
6-3-1　耐火物の種類による損傷の違い　154
6-3-2　レトルトの回転数が耐火物の損傷に与える影響　155
6-4　考察　155
6-4-1　静止状態で行った実験後の各種耐火物の状態から見たマイクロ波加熱製鉄に適した耐火物　155
6-4-2　耐火物の溶孫に与える回転の影響　156
6-5　結言　156

第 7 章原料の供給速度が銑鉄生成に与える影響

7-1 緒言　165
7-2　実験　165
7-2-1　マイクロ波加熱ロータリーキルン炉　165
7-2-2　原料準備　165
7-2-3　反応容器　165
7-2-4　実験手順　166
7-2-5　分析　166
7-3 結果　166
7-3-1　実験中の温度変化　166
7-3-2　酸素分圧の変化　167
7-3-3　各実験での実験中、実験後の様子と生成物　167
7-3-4　耐火物の損傷　168
7-3-5　導波管の進行波と反射波の変化　169
7-3-6　レトルト外周部の温度　169
7-3-7　銑鉄の化学組成　169
7-4　考察　169
7-4-1　各実験の還元反応の進行と生成物の状態　169
7-4-2　酸素濃度と炉内状態　170

7-4-3 各実験の反応器に使用された耐火物の損傷 171
7-4-4 銑鉄の不純物濃度 171
7-4-5 連続操業でのエネルギー効率向上を目指した耐火物構成の提案 171
7-4-6 マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄法に適したプロセス連続化、大型化下の提案 173
7-5 結言 174
第 8 章 総括 206
業績一覧 210
謝辞 211

第 1 章

緒論

1-1　わが国における高炉の現状

2011 年現在において、銑鉄製造の大部分は高炉によって行われている。高炉は 14-15 世紀に開発され、その後、今日に至るまで生産量拡大、効率化のために炉容量の増大が継続して行われてきた。近年のものでは内容積 5000㎥、日産 10,000t クラスの大型高炉が標準的となり、1970 年代では 5－7 年程とされていた炉寿命も操業技術や使用材料の改良によって、現在では 20 年以上にまで延長されている[1-1)]。高炉法では炉頂から原料となる鉱石、焼結鉱、ペレット、コークス、石灰石を入れ、炉下部からは熱風を吹き込む。この熱風によってコークスを燃焼し、発生した CO ガスによって鉱石等の加熱と還元を行う。高炉で生成された銑鉄は混銑車によって溶銑予備処理を受けて転炉に運ばれ脱炭されて溶鋼となり、その後製造しようとする鋼種によって真空脱ガスや合金成分の調整が行われ、目的に合わせて各後工程に送られる[1-2)]。原料の採掘から素形材、最終製品の出荷に至るまでには膨大なエネルギーが消費され、それに伴う各種の排出物が発生するが、一方では高炉にも省エネルギー、省資源化が求められている。

環境保護や生活環境保全の観点から推進されている温暖化ガスの排出抑制は多くの産業分野で長年の問題となっており、現在でも解決の努力がなされている。わが国に於いては鉄鋼分野からのエネルギー消費量は国全体のうち 11%を占めており[1-3)]、さらにそのうちの 70%が高炉由来であると試算されている[1-4)] (Fig1-1-1)。こうした状況の中、先に述べたように高炉からの温室ガスの排出削減と省エネルギー化は重要な課題となっているが、高炉はすでにこれまでの多くの努力によって高度に完成されており、これ以上の排出ガスの削減、省エネルギー化は非常に困難であるといわれている。しかしながら、これらの課題の解決は達成されなければならない。

こうした問題への対応に加えて高炉法には原料の問題がある。原料鉄鉱石、原料炭の品位は年々低下し続けており、良質な原料の確保と同時に、劣質原料の使用技術開発の必要性が増している。この背景には、近年の中国等を代表とする新興国での鉄鋼需要の急増がある。新興国の鉄鋼需要は世界の銑鉄生産量を平成 15 年度の約 7 億ｔから平成 21 年の約 13 億ｔへと増加させ[1-5)]、製鉄原料の調達を圧迫した。中国やインド等の新興国は炭鉱や鉄鉱山を自国内に抱えており、これまではこれら鉄鋼原料を海外へ輸出してきた。しかし、近年急増した自国内の鉄鋼製品の需要を満足させるため輸出量を減らし、自国内の各製鉄会社への優先的な供給を始めた。これらの国は規模が巨大であるため、その影響は当然大きく、鉄鋼原料の調達は厳しさを増している。さらに加えて鉄鋼資源を取り扱う企業は幾つかの巨大企業に統合され、ヴァーレ、リオ・ティント、ＢＨＰビリトンなどのいわゆる「資源メジャー」が形成され、鉄鋼資源の寡占化が進むことになった[1-6)]。こうした巨大企業は鉱石の価格交

渉に対して大きな力を持ち、上述の新興国での旺盛な製鉄原料の需要とあわせて、原料価格の高騰に拍車をかけているのが現状である。以降で、各問題事項に触れ、本論文の目的を述べる。

1-2　製鉄原料の劣質化と供給の問題

1-2-1　鉄鉱石について

鉄鉱石は、現在その多くが元山において脈石成分の減量のために粉砕され、粉状で輸出される。粉状で輸出された鉱石は各製鉄所でペレットや焼結鉱とされ、所定の強度を持たせた状態で高炉に供給される。高炉内では高圧高温ガスを流通させるために原料同士の間にある程度の隙間と、高炉内で高く積み上げるための強度が必要となるためである。また、銑鉄1t を作る場合に必要とされる焼結鉱の製造のためにはコークス約 56kg が使用されると推算される[1-7)]。銑鉄製造に必要なコークスは約 500kg であるため、焼結鉱の製造にはその一割強のコークスがさらに必要となる。この焼結分のコークスは高炉の銑鉄生成で消費されるコークスには含まれないため、銑鉄 1t を得るためには高炉反応で必要とされるコークス 500kg 分に加えて、この焼結鉱製造用のコークス 56kg が上乗せされる。このように、焼結鉱製造には無視できない量のコークス、エネルギーが消費されていることが判る。

鉄鉱石は年々その品位が低下している、特に焼結性に悪影響を及ぼす微粉化、高結晶水含有鉱石の増加が予想されており[1-8、9)]、これらの鉱石の利用研究が行われている[1-10)]。現在ではブラジルのカラジャスなどに代表されるヘマタイト系の大規模鉱床が主要な鉄鉱石の供給源となっており、これらの大規模鉱床の埋蔵量や品位等は数値上、世界的な供給にも問題が無いように見える。しかし、前述したように近年の中国など新興国の旺盛な鉄鋼需要の増加に伴う高炉原料消費の急激な伸びや市場の寡占化によって、鉱石価格は低下せず、むしろ年々高騰する傾向にある。こうした状況の中で、高価格な鉱石を使うことはコスト的に考えて有効ではないし、低品位鉱石を使用する場合にはエネルギーの消費と不純物が増大するうえに、スラグの処理量が増加するなど、他の面でのコスト増大が起こる。また、これらの鉱石は先に述べたように、必要上何れも粉鉱石であり、ペレタイジングや焼結が必要となる。このように、現代において、製鐵プロセスは複雑化し、コストの低減が難しい状況となっている。

1-2-2　炭材について

高炉に使用される炭材は石炭を乾留したコークスである、ブラジルやオーストラリアなど世界各地で採掘された石炭は各製鉄所のコークス炉へ装荷され、乾留されてコークスとなる。コークスは羽口から吹き込まれた熱風により燃焼し原料や炉体の加熱源となり、あわせて CO ガスを発生して鉱石を還元する。また、コークスには高温下での圧壊強度が要求される。高炉では製鉄反応を滞りなく進行させるために、炉内での通気性、通液性の確保は重要である、炉内でのコークスの圧壊と、それに伴う微粉の生成は通気性、通液性の低下を招き、高

炉操業に悪影響を及ぼす。価格に関してはコークスも鉄鉱石と同様の状態であり、コークス製造に適した瀝青炭の調達は厳しさを増している。中国とインドという莫大な人口を抱える二つの国が中心となり、旺盛な消費の伸びを示し、燃料炭、原料炭ともに価格が上昇している。そうした中で、未利用の褐炭の利用についての調査、研究も行われている[1-11)]。

こうした状況の中で、日本国内では老朽化の進んだ国内コークス炉の一斉更新期を迎えたことを契機とし、「SCOPE21」という新コークス製造プロセスのための国家プロジェクトが1993～2004まで行われた[1-12)]、強粘結炭の使用量の低減、高生産性、省エネルギー、環境対策等の改善が行われた新型コークス炉の提案がなされ、SCOPE21型コークス炉が新日本製鐵大分製鉄所に建造、実機運転されている。

1-2-3　高炉の省エネルギー化と粉粒体の利用

年々価格が上昇する高品位原料の使用量を低減するために、代替となる原料の利用やプロセスの改善が進められてきた。1960年代には、高価な粘結炭の使用量低減のために、高炉への重油吹き込みが行われた。その後の二度のオイルショックにより重油価格が高騰し、さらなる代替方法への移行が検討され、重油に代わる補助燃料として微粉炭が注目された[1-13)]。国内では1981年の新日本製鐵大分高炉へのARMCO方式の微粉炭吹き込み装置の導入が皮切りとなり、1998年には国内の全ての高炉に微粉炭吹き込み装置が取り付けられた。微粉炭吹き込みについては各製鉄所で多量吹き込みの試みがなされているが、吹き込み量が多くなれば必然的に未燃焼の微粉炭が増大し、高炉操業を不安定にするため吹き込み量には限界がある。近年の大型高炉の例では微粉炭の吹き込み量は年々増大しているが120kg/t-HM程度が標準的であるといわれている。対してコークス量は380kg/t-HMであるので、微粉炭吹き込み：コークス比は1:3が現時点での上限といえる。

1-3　高炉によらない製鉄法

1-1で述べた原料に関する問題に対応するためには、銑鉄製造を高炉のみに頼る事には限界がある。そのため、現在の鉄鋼分野では既存の高炉によらない銑鉄製造プロセスによる問題の解決が図られている。これまでの、高炉によらない製鉄法の開発の多くは、高炉法が間接製鉄であり、原理的には直接法より多くの工程を経なければいけないという原理上の複雑さを解決することを目的とされてきた。また一部は、原料の予備処理等を行わず、粉原料を直接利用することで経済的な効果や、プロセス削減などの利益を得ようとするものであった。高炉での粉体原料そのままの使用は前述の微粉炭吹き込みが唯一であり、その使用に限度があることは、これまでの研究の結果や高炉実操業の結果より明らかである。現在では高炉原料はほぼ全てが粉粒体を塊状に整形したものであるが、そうした高炉挿入原料を得るためには予備処理を行うための装置、エネルギーが必要である。一方、豊富にある粉状の原料をそのまま直接使用するプロセスは、工程数削減や省エネルギー、低コスト等の利点がある。「新製鉄法」のプロセスの多くは、その実操業までの過程で、予期せぬ制約や期待した効果が得られない等、多くは実用化に至らない結果となった。だが、一部は現在の高炉によらない製

鉄プロセスの基礎となっている。特に過去においてはそのプロセス上の簡潔さと合理性から、直接製鉄法の研究が行われ、近年においてはその集大成とも言える溶融還元製鉄法が国家プロジェクトとして行われた[1-14)]。一方、これらの研究により、粉粒状原料の利点が見いだされた。粉粒体は同体積の連続体に比べ大きな表面積を有しており、これを原料として用いることで反応速度が増加する。もし、ある固体の化学反応が拡散律速であると考えた場合に、拡散にかかる時間は X/√Dt の関係で表すことが出来る。ここで X は拡散距離であり、D は拡散係数、t は拡散に要する時間である。この関係から、球状の物質を考えた場合には、その直径が 1/10 になると拡散に要する時間は 1/100 となる。また、反応が界面反応律速であるとした場合には、同体積で表面積の異なる(つまり粒の数が異なる)球を考えた場合には、球の直径が 1/10 では表面積が 10 倍となる。ごく単純な推算ではあるが、このように、粉粒体の利用によって反応速度が上昇することが推測され、実際に、現在ある粉粒プロセスでは原料の表面積を大きくすることで反応高速化を実現し、また、プロセス全体の低温化を達成している[1-15,16,17)]

次に、現時点で代表的な高炉によらない製鉄法、あるいは粉状原料を使用したプロセスを紹介する。

1-3-1 COREX 法

COREX 法の概念図を Fig1-3-1 に示す。COREX は二つの炉を組み合わせたものであり、上部に位置する還元シャフト炉と、下部に位置する溶融-ガス化炉で構成されている。鉄鉱石、ペレット、塊状物質の生成を防ぐためのコークス、およびライム等を混合したものを還元シャフト炉に装荷し、そこに溶融-ガス化炉から供給される CO と H2 を含むガスが送り込まれ、これによって還元シャフト炉内部で約 95%まで予備還元した直接還元鉄（Direct-Reduced Iron 以下 DRI）が製造される。還元ガスの温度は 850℃である。この DRI はスクリューコンベアーによって溶融-ガス化炉へ送り込まれる。溶融-ガス化炉内部は大きくフリーボード、コークス床、炉床部で構成されている。溶融-ガス化炉内には DRI に加えて石炭も供給される。炉の下部では、酸素が羽口から流動床へ吹き込まれ、供給された石炭を燃焼することによって CO ガスを生成する。ガスはコークス層を通過することによって流動床を形成し、ここで加熱と残りの還元反応、溶融が行われ、溶融した銑鉄とスラグが炉床に溜まる。反応炉から排出されるガスの温度は、フリーボードにおいて約 1,400K（1,127℃）である。このガスは、除塵用の高温ガスサイクロンによりコークスダストを分離したのち、温度を低下させながら還元シャフト炉内へ送り込まれ還元に使用される[1-13,18)]。

1-3-2 Midrex 法

Midrex 法の概略図を Fig.1-3-2 に示す。Miderex 法はシャフト炉の上部から酸化鉄ペレットや塊状の鉄鉱石を装入し、天然ガスを改質して得た CO と H_2 還元ガスを下部から吹き込み、800-900℃の固体状態で還元し、DRI を製造するものである[1-19,20)]。反応に必要なエネルギーは天然ガスの燃焼によって補っており、生成ガスは還元材の役割も担っている。高圧天然ガスを使用して還元鉄を得るシャフト炉 HYL-I(Hojalata y Lamina 社)法と HYL-Ⅲ法とともに、全世界の直接還元鉄生産量の約 84.9%を製造している。高炉法と同様に下部からガスを吹き

込み燃焼させるため、使用できる原料はペレットや塊状のものに限られるが、高炉法と比較すると原料の強度はそれほど必要とされない。
Midrex 法は高炉法のような大規模な設備投資が不要であり、還元剤としてコークスを必要としないという利点から、天然ガスを安価で産出できるベネズエラやメキシコ、中米や中東の発展途上国を中心として採用されてきた。しかし、天然ガスの価格の高騰とともに、天然ガスが廉価に入手できる地域のみに限られてプラントが建設されるようになった。このため、天然ガスではなく、安価で貯蔵量が広域に分布している石炭を使用するプロセスが望まれている。

1-3-3 Fastmet/Fastmelt 法

FASTMET(Fast Metallization)法の概略図を Fig.1-3-3 に示す。先に述べた Midrex 法では天然ガスや塊状鉱石を利用するなどの制約があったが、このプロセスは粉鉱石や塊鉱石、石炭を原料とすることが出来るという利点が見直され、一時中断されていた開発が 1990 年から神戸製鋼所によって再開された[1-16,17]。

このプロセスでは粉鉱石や製鉄ダスト、粉石炭を混合してペレットやブリケットとして、それをドーナツ状の回転炉床炉（Rotary Hearth Furnace 以下 RHF）に 1-2 層になるように積み、ガスバーナーからの輻射熱によって加熱する。炉内の最高温度は 1350-1400℃であり、原料は急速に加熱され 6-12min の短時間で還元が完了し、生成された還元鉄が炉外に排出される。還元により生成する CO ガスは炉内で燃料として燃焼するため、比較的熱効率が高いプロセスとされる。

FASTMET 法は Midrex 法と同様に、高炉法のような大規模な設備投資が不要であり、その上、還元剤として入手地域が限られる天然ガスの代わりに、安価で貯蔵量が広範囲に分布している石炭を利用できるので、多様な地域で運用が可能である。さらに粉炭を利用できるために安価で安定した操業が可能である。原料となる鉄源についても廉価な粉鉱石や、鉄分や炭素分を含む製鉄ダストを原料として用いることが出来るため、製鉄ダスト処理の問題の解決手段となりうる。また、高炉法や Midrex 法と異なり、炉内では原料の動きがない静置式プロセスであるため、原料の割れや粉化によって発生するダストが少ないなどの利点もある。しかしながら石炭を使用して製造する還元鉄には石炭中の灰分と硫黄分が入り込む。これを克服した方法が FASTMELT 法である。この方法では炉から取り出した還元鉄の温度を極力下げることなく溶解炉で溶解し、溶鉄とスラグに分離するとともに脱硫も行うプロセスである。溶解炉で発生する CO ガスは RHF の燃料ガスとして再利用される。

1-3-4 ITmk3 法

ITmk3(Iron making Technology Mark Three)法の概略図を Fig.1-3-3 に示す。この方法は粉鉱石と粉石炭からスラグと鉄を分離して、粒鉄を直接製造することが可能である。炭材内装ペレットを 1350－1450℃に加熱することにより、還元、浸炭、溶融の一連のプロセスを約 10min で完了し、鉄とスラグを明瞭に分離できる方法である[1-20]。このプロセスは FASTMET 法と炉の形、投入できる原料の条件が類似しているが、加熱温度がやや高温になっており、

RHF で溶融鉄を粒状に凝集させ、冷却後に排出し粒鉄とスラグに分離する、生成した鉄源は転炉や電気炉に供給される。しかし、これら FASTMET/FASTMELT および ITmk3 法に代表される RHF に共通する課題は、原料をペレット状に加工しなければならないことである。ペレットは炉内装入時や還元時に粉砕しないように、作成時にバインダーを適量調合することで強度を確保している。これらバインダーは生成物である粒鉄内に不純物として入り込むことがあり、極力その使用量を低減することが望ましい。原料をペレットにせず、粉体のまま使用することが出来れば、コスト、工程の削減、粒鉄の不純物低下が可能である。

1-3-5 Hi-QIP 法

Hi-QIP(High-Quality Iron Pebble)法のプロセスの概略図を Fig. 1-3-4 に示す.このプロセスでは RHF の炉床に粉炭を 30ｍｍ厚に敷き詰めて、その炭材層に規則的なくぼみ(内径 50mm, 深さ 15ｍｍ)を千鳥格子状に成形する。さらにその上に粉鉱石と粉炭の混合層を約 15mm に積み、炉内温度を 1500℃として輻射熱により加熱し、10-20min の短い時間でスラグと分離した粒鉄を製造する。混合試料層は昇温・還元・溶融し、最下部の炭材層に設けられたくぼみに凝集する。溶鉄とスラグは分離後、冷却され炉外に排出される [1-19,23] この方法の特徴は原料を事前にペレットにする必要が無く、粉鉱と粉炭の混合粉末を使用できるという点である、そのため、バインダーを使用する必要が無く、工程数を削減できる。鉄鉱石と炭材の混合粉末の溶融限界温度は 1320℃付近であり [1-24]、同じ粉末を用いたペレットの報告値 [1-25] と比較して約 30℃低いことから、粉末の利用はプロセスの低温化に有効であるといえる。

1-3-6 SL/RN 法

SL/RN 法のプロセス概略図を Fig. 1-3-5 に示す。SL/RN とはこのプロセスの開発を行った製鉄会社（Stelco, Lurgi, Republic National）の頭文字をとったものである。炉体にはロータリーキルンを使用し、キルンの一端から原料ペレットを装荷、バーナーで加熱し、他端から生成した DRI を得る。炉体にロータリーキルンを使用しているため、使用可能な原料の種類が多いことが特徴であり、鉄源には製鉄所ダスト、砂鉄、塊鉱石、イルメナイトなどが、還元剤には無煙炭、瀝青炭や亜瀝青炭、褐炭、石油コークス、木炭などが使用可能である。これに加えて、原料中の硫黄を除去する目的で石灰やドロマイトを添加することがある。炉内への送風はキルンの軸方向に据え付けられた複数台のファンによって行われる。バーナーを使用する通常のロータリーキルンと異なり、SL/RN プロセスでは各箇所でのファンの送風量をコントロールすることによって炉内の燃焼と温度のコントロールを行っており、このプロセスの大きな特徴となっている。セメント工業用キルンと異なり予備過熱のための付帯設備が設けられていないため、原料の装荷から DRI の排出までには 8-12ｈ程度かかると言われている。SL/RN プロセスは既に商業化されているが、設備が大きく、熱効率の点で劣るという欠点がある [1-26, 27]。

1-4　各加熱方法とその特徴

これまでに述べたように、粉原料の利用にはさまざまな利点があるが、従来から使用されている外部加熱で加熱を行った場合、反応は外側から内側に向かって進行する熱供給律速反応であるため[1-28)]、連続体と比較して、粒同士の接触が限定される粉原料は熱を伝え難いため、原料層の厚さを限定する必要があることが判った。よって、粉原料を大量に使用するプロセスで反応速度を上げるためには、根本的に熱の供給方法を変える必要がある。ここで、現在利用可能な加熱方法を比較して、その特徴について述べる。

先ず、高炉で利用される高温ガスである。高温ガスを利用して加熱を行う場合にはより高温のガスを急速に被加熱物に供給することによって急速な加熱を行うことが出来る。しかしながら熱勾配を上げることは原理的に余分なエネルギーの消費を招き、ガス流速の増加は原料の形状や重量を制限する。このため高炉では原料が吹き飛ばないように、塊状化を行う必要がある。

次に FASTMET や ITmk3 などで利用されている輻射熱による加熱について述べる。輻射加熱は電磁波による加熱であるが、その波長が短いという特徴がある。輻射による加熱は太陽光による気温の上昇が最も身近であり、日常の経験から明らかなように、輻射加熱の場合には影になった部分は加熱されない。これは輻射伝熱の電磁波の波長が短いために、被加熱物のごく表面で電磁波が吸収されるためである。このため、先述した輻射熱を利用する製鉄法では原料の層の厚さに制約がある。

他の加熱方法としては低周波の磁場を利用した誘導加熱があるが、これは金属表面に誘導電流を生じさせてジュール加熱する方法であるので、鉱石の加熱に使用することは不可能である。

近年、工業分野への応用がすすめられている加熱方法としてマイクロ波加熱がある、マイクロ波も電磁波であるが、その波長が輻射熱に比べて長く、金属等の電磁波を反射する物質以外には被加熱物の内部にまで浸透する。特に空隙の大きい材質には侵入しやすい。マイクロ波のエネルギーは被加熱物の内部で吸収されて熱に変化するため、原理的に熱効率が向上することが期待される。本研究では、粉粒製鉄原料の加熱方法として、マイクロ波加熱に注目した。

1-5　マイクロ波

1-5-1　マイクロ波とは

マイクロ波とは電磁波の一種である、身近なものでは通信機器や電子レンジで使用されている。マイクロ波は電磁波であるため，磁場と電場が非常に速く変化しながら伝播するエネルギーで、高速で振動する電圧や電流が発生源となる。厳密な定義はないが概ね 1 GHz 以上，3 THz 以下の周波数範囲の電磁波とされている。国内では使用可能な周波数が IMS により定められており、2.45GHz と 28GHz が使用可能である[1-29)]。一般的に家庭で使用されている電子レンジは 2.45 GHz のマイクロ波を用いており，本研究で使用するマイクロ波発振器の発

振周波数も 2.45GHｚである．マイクロ波を含めた電磁波は光と同じ物理現象であり，真空中で 3.00×10^{8} m･s^{-1} の速さで進み，大気中でもこの速さはほとんど変わらない．よって本研究で使用するマイクロ波発振器から発振されるマイクロ波の波長は自由空間内で約 122 ㎜となる．

1-5-2　マイクロ波加熱の特徴

マイクロ波は金属等の電磁波を反射する物質以外には被加熱物の内部にまで浸透する。特に空隙の大きい材質には侵入しやすい。そして、被加熱物の内部で熱に変化する。マイクロ波は通常の可視光と同じように、異なる媒質の境界部分で一部が反射し、一部は物質内部で吸収され、一部は透過する。例としてある誘電体に投射されたマイクロ波の模式図を Fig. 1-5-1 に示す。ここで、単位体積あたりのマイクロ波エネルギーP[W･m^{-3}]は

$$P=\frac{1}{2}\sigma|E|^{2}+\pi f\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}''|E|^{2}+\pi f\mu_{0}\mu_{r}''|H|^{2} \quad \cdots (1\text{-}1\text{-}1)$$

の式で表される。ここで E[V･m^{-1}]は電場，H[A･m^{-1}]は磁場，σ [S･m^{-1}]は導電率，f[Hz]は周波数，ε_{0}[F･m^{-1}]は真空の誘電率，ε_{r}''は複素比誘電率の虚部，μ_{0}[H･m^{-1}]は真空の透磁率，ε_{r}''は複素比透磁率の虚部である．マイクロ波吸収による固体の発熱現象は，物質内におけるエネルギー損失に起因し、磁場との相互作用としてヒステリシス損失，渦電流損失がある．また，発熱への寄与は小さいが磁気共鳴現象も起こる．電場との相互作用としては、分極と荷電粒子による伝導がある、分極には電気双極子の再配列による配向分極のほか，イオン分極，電子分極がある。マイクロ波加熱は以上の効果の足し合わせによって起こる。

また、周波数や温度によってもマイクロ波吸収の度合いは異なる。マイクロ波の浸透深さは一般的に次の式で表される

$$\mathrm{D}=\frac{1}{\sqrt{\pi f\mu\sigma}} \quad \cdots (1\text{-}1\text{-}2)$$

ここでｆはマイクロ波の周波数、μは物質の透磁率、σは電気伝導度である。この式から明らかなように、マイクロ波の浸透深さは周波数に反比例する[1-30)、31)]。

マイクロ波加熱は他の表面加熱方法とは異なり、熱伝導を必要としない。これに対して、一般の加熱炉では、発熱部（ガスまたは抵抗体など）から被加熱物への熱の移動が必要であるため、発熱体の温度は被加熱物よりも高くなる必要がある。また、炉体内部全体を加熱する必要があるため、使用エネルギーの多くは炉体の加熱に消費され、必然的に効率が低くなる傾向にある。マイクロ波加熱では炉体は電磁波を反射する素材で作成されるので、基本的にマイクロ波が炉体に吸収されることはなく（反射によって生じるエネルギー損失もある）、大部分のエネルギーは被加熱物に選択的に吸収される。そのため炉体自体の温度の上昇は低く、被加熱物それ自身が加熱するため、原理的にはエネルギー効率の高い加熱法である。ま

た、多くの場合、マイクロ波加熱は被加熱物から熱が発生するため、加熱速度が速く、処理時間の短縮、高効率化にもつながる。

以下にマイクロ波加熱の特徴をまとめる。

１）熱伝導を必要としないので内部まで短時間に加熱できる。
２）加熱効率がよく、従来の加熱法に対して省エネルギーになる。
３）目的物を選択的に加熱できる。

粉原料を用いて大量の銑鉄を得るためには、還元反応に必要なエネルギーを速やかに供給する必要がある。従来加熱で被加熱物質へ速やかにエネルギーを供給するためには、温度勾配を大きくすることと、被加熱物と加熱物同士の相対移動速度、例えば、高炉等においてはガス流の増加が有効であることを述べた。しかし、温度勾配の増加はプロセス全体の高温化を招くこと、高速ガス流では粉粒体は吹き飛んでしまうことなどの基本的な問題が発生することも示した。

粉粒体の加熱ではこれらの点を改善したエネルギー供給が必要であり、マイクロ波加熱はこれらの点において優れた加熱法であると言える。

1-5-3　マイクロ波加熱製鐵の進展

マイクロ波は当初、通信技術として取り扱われ研究と開発が行われてきた。そうした中で、偶然にも加熱に利用できることが発見され、マイクロ波による調理についての特許が1945年に取得され、1947年から電子レンジの市販がはじめられた。マイクロ波の加熱方法としての利用の歴史は浅く、初期の利用目的も食品加熱であったため、工業利用についてはその発展が遅れることとなったが、近年その特徴が注目され旺盛に研究が行われている。そうした中で、各金属酸化物のマイクロ波被加熱特性が徐々に明らかにされ、各種金属鉱石の還元や廃棄物中の金属資源の回収法の研究が行われた[1-32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]。

こうした実験室規模での実験から、マイクロ波加熱製鉄法には、既存の方法にはないさまざまな利点があることが明らかになった。現時点で報告されているマイクロ波製鉄の利点を以下に示す。

１）高純度な銑鉄(不純物濃度が高炉銑より１桁以上低い)が得られる。
２）発電法の組み合わせにより CO_2 排出量の削減が可能である。
３）電磁波であるので粉粒体の使用が可能であり、それによって銑鉄が短時間(10min 以内に銑鉄が生成)で得られる。
４）操業の開始・停止が容易である。

このように、マイクロ波加熱製鉄は多くの利点を有している、この利点を生かすため、マイクロ波製鉄実験はラボスケールでの一定の成功から進展し、大型化への段階へ移行している。

1-5-4　マイクロ波加熱の大型化の手法

マイクロ波加熱の効率化は、マイクロ波製鉄の大型化を行う上で不可欠である。現時点で、マイクロ波加熱の効率化を行う方法としては、マイクロ波の集中照射、あるいは撹拌の二つ手法が挙げられる。一つは、照射したマイクロ波を集中させて、その部分に原料を連続で送り込み、短時間で素早く銑鉄を得る方法である。今一つは原料へのマイクロ波の侵入深さの制限という問題を解決するために、原料を撹拌するものである。これは、原料層を厚くした場合においても、撹拌によってマイクロ波が届かない場所の原料をマイクロ波が照射される場所へ強制的に移動させる手法である、本研究では、後者の手法を採用して研究を行う。原料の撹拌を行う方法として、最も基本的なものはプロペラによる撹拌である。しかし、製鉄を行う場合、プロペラに使用される材料が 1000℃以上の過酷な環境に晒されることを考慮すると、この方法は不適であると判断される。もう一つの方法として炉体撹拌がある。炉体撹拌は炉体自体が動くことによって原料の撹拌が行われる。高温にさらされる部分には耐火物を使用することによって、損傷を防ぐことが可能であり、プロペラのように局所的に大きな力がかかることも起こらないため、強度の面で優れている。そのため、高温の原料を撹拌する場合には炉体撹拌が適当である。炉体撹拌を行う炉として一般的にロータリーキルンが知られている。そのため本研究ではロータリーキルンを使用して原料を撹拌し、マイクロ波加熱製鉄を行う事を検討する。

1-6　ロータリーキルン

ロータリーキルンとは回転する胴体部を持つ炉の総称である。その登場から現在に至るまで、主に石灰、セメントの処理に使用されてきたため、セメント工業の発展と共にその開発が進められた。ロータリーキルンの最初の発明の詳細は明らかになっていないが、最も古いものでは 1800 年代初頭のアメリカのエリー運河の建設に伴う大量のセメント需要と、それによって引き起こされたアメリカ国内のセメント工業の興起によるものであった。この巨大事業が契機となって、アメリカのセメント業界に多様さと競争がもたらされ、後のロータリーキルンの開発、発展につながる事になる。1824 年からジョセフ・アスプディンによってポルトランドセメントが発明、研究される。これは細かいチョークと土を混ぜて作られたもので、初期の製造では定置型のキルンが使用されたが、無駄の多いものであったので大量のセメント需要を満たすための効率的な仮焼装置の登場が望まれた。そうした中で、1870 年代の後半に、トーマス・ミレンとその二人の息子が下水管を使ってポルトランドセメントの仮焼を行った。これがアメリカではじめてのロータリーキルンを使った実験と言われている。1885 年には水平から僅かに傾斜させた回転キルンの特許が英国人技師ランサムによって取得されている。

ロータリーキルンは既存の炉より大きな容量で、均一な加熱処理が可能であったので、その有効性はたちまち認知され、それまでの古いタイプのキルンは次々と置き換えられることとなった。1880－1890 年代の間にアメリカのロータリーキルンは 42000 基から 335000 基にまで急増した、1902 年にはエジソンが長さ 150ft のアメリカ初のロングキルンを導入した。

その後の大量導入や大規模化によってロータリーキルンは、作業強度、生産性、混合の具合、熱伝達、生産物の品質、作業者の少人数化など、色々な観点での改善が進められ今日に至っている。現在ではロータリーキルンはセメントやライムの仮焼にとどまらず、危険物や市井ゴミの加熱焼却、水和ライムの再生、酸化鉱の一部還元、石油コークスの仮焼など非常に広い分野で使用されており、スラリーから粒形状まで様々な形態の物質を処理することが可能である。加熱方式もバーナーによる内部直接加熱や、電熱線による外部加熱方式など多種多様である[1-26)]。

1-6-1 ロータリーキルンの構成、特徴

Fig. 1-6-1 に一般的なロータリーキルンの構成図を示す。ロータリーキルンは用途によってその形状、付帯設備等の構成、大きさが変わる。最も一般的な使用用途であるセメント工業では直径 4-6m、長さ 60-100mの大型のロングキルンが使用される。回転する炉体部分は「レトルト」と呼ばれる。レトルトには炉を回転させるためのモーターなどの駆動系やレトルトを保持するためのタイヤ部が備えられている。レトルトは通常 3-4° 程度の傾きを付けて設置され、この傾きと、レトルトの回転撹拌作用によって原料が徐々に移動する。原料はレトルト上端から投入され、下端から排出される。レトルトの両端にはフードと呼ばれる、レトルト両端の開口部を覆うような構造物が取り付けられる、このフードによって、原料が直接外気と触れ合うことを防止し、炉内の熱を放散させないような構造となっている。原料の加熱方法には通常、バーナーが使用されるが、これも用途によって取り付け方法や、加熱方式が大きく異なる場合がある。このように、ロータリーキルンの構成は非常に多様である。

一般的なロータリーキルンの長所と短所を以下にまとめる[1-26)]

長所

1）要求に応じてさまざまな方式（乾式、湿式、ロングタイプ、ショートタイプ、直接加熱、間接加熱）にすることが可能である。
2）炉の構成の自由度が高いため、様々な物質を処理することが可能である
3）還元雰囲気の充填層と酸化雰囲気の自由空間の両立が可能であり、調整により難しい処理が可能である

短所

1）処理物の粉砕により粉塵が発生する
2）依然として熱効率が低い
3）操業条件が不適切な場合、不均一生成物が発生する。

また、以下のような操業上の特徴をもつ

1）一般に炉内での処理物の滞在時間は 1h 以上である。
2）ロータリーキルンの一般的な熱源であるバーナーの炎の滞留時間は 2－5sec であり、炎の温度は約 2000K である。

1-6-2　ロータリーキルンに求められる要件

1-6-2-1　操業に求められる条件

ロータリーキルンは基本的には熱交換器である。一般的に、原料は炉内で、乾燥、加熱、化学反応の順で処理され、その温度範囲が非常に広い。キルン内部は長軸方向に沿って、予熱、燃焼、排出（冷却）の３つの区間に分けることが出来る。この中でも特に燃焼区間は原料の反応、生産物の品質に最も影響を与える区間であり、温度が均一であること、ホットスポット、コールドスポットが無いこと等が求められる。

1-6-2-2　内部構造物の役割

内部構造物には以下のような役割が求められる

１）外部構造体（多くの場合は鉄皮）を高温ガスや高温物質、直接の火炎に当たって損傷することを防ぐ。

２）省エネルギーのための保温、さらに、内部構造体の形状を様々に変更して原料の滞在時間の延長や、逆に移動速度の増加、混合や原料表面の更新速度の上昇などが図られる場合もある。

1-6-2-3　熱効率の向上

初期型のロングキルンは熱効率の低いものであったので、今日では熱回収器や排熱を利用した原料予熱装置などの各種付帯設備が設けられるのが一般的である。たとえば生成物のクーラーは同時に燃焼用空気の予熱に利用される、しかし、原理的には処理物の熱利用が向上することが期待される。

1-6-3　キルン内での基本的な現象

キルン内では熱処理を行うと同時に高温の原料を水平方向に移動させる。一見簡単な構成で、取り扱いが単純そうではあるが、処理物の物性とそれに起因する炉内でのさまざまな移動現象は複雑であり、粉粒体としての難解な性質、問題をその基本としている[1-39、40)]。これに加えて、原料同士の付着や凝集、さらには化学反応による物性の変化や生成ガスなどが互いに影響しあい、しばしば理解が難しい問題に直面することが多く、これらの結果として操業中の異常現象が現れる。特に、キルンを横断面から見た場合には混合が十分に行われているものと捉えがちであるが、実際には粒子の粒径や密度によって、混合層内部では偏析が起こる。こうした偏析は物質自体の偏りはもとより、層内部での温度差につながり不均一な生成物を生じて問題となる。

レトルトに装荷された粉粒体原料中の熱の移動は、基本的には静止状態の粉粒体粒子間の熱の伝わり、すなわち伝達伝熱、輻射伝熱、対流伝熱によっても行われるが、最も影響が大きいものは熱をもった粒子自身の移動である、熱を持った粒子の移動はそれ自体が熱の移動となる[1-26)]。このため、ロータリーキルンでは粒子の移動が熱の移動を支配する。こうした移動は横断面での充填層内での粒子の動きによって決まり、また、この動きが軸方向の流れ

を決定する。軸方向、横方向の混合作用は、基本的にレトルトの回転速度とともに上昇する。ここで、単一粒径を持つ乾燥粉粒体の、レトルト内での平均滞留時間の式を示す。

$$T = \frac{0.23L}{sN^{0.9}D} \pm 0.6\frac{BLG}{F} \quad \cdots 1\text{-}6\text{-}1$$

ここで s:傾斜(ft/ft)，N:レトルト回転速度(rpm)，L:レトルト長さ(ft)，D:レトルト内径(ft)，G:フリーボードのガス流速(lb/hr/ft^2)，F: 原料装荷速度（lb/hr/ft^2），B: 原料定数　（近似式　$B=sd_p^{-0.5}$ dp:粒径）
この式を見ても分かるように粒子のレトルト内部での滞留時間はレトルトの回転数とともに指数関数的に短くなるが(Fig.1-6-2)、レトルト内部の原料撹拌の状態は回転数によって変わり、数種類の状態に分類される。そのため、単純に回転数を上げた場合においても、レトルト内での充填層の状態によって、粒子の滞在時間が上式に従わない場合がある。
以下に様々なレトルトの回転状態に対する充填層の状態を説明する。

・セントリフュージング
高速回転時に起こる。原料とレトルトがほぼ同速度で回転する非常に極稀な条件である。
・カスケーディング
比較的高測回転時に起こる、充填層の原料最上端部分（リーディングエッジ）が原料表面部分よりも上昇、分離し、原料粉体が滝のように落ちる状態。摩擦やダストの問題が多い
・スリッピング
充填層が周期的にずれを起こして移動する、移動する場合は充填層が一斉にずれる。
・スランピング
リーディングエッジの境界線が不安定になり、スリッピングのような現象もおこる状態
・ローリング
リーディングエッジが定常となる状態であり、この状態が最も混合効果が高い。

　また、これらは回転フルード数という数値で区分される、各状態での回転フルード数の範囲と原料の撹拌状態の概念図を Fig1-6-3 示す。回転フルード数は次式で示される。

$$Fr = \frac{\omega^2 R}{g} \quad \cdots 1\text{-}6\text{-}2$$

ここでR：レトルト半径、g: 重力加速度である。
ロータリーキルンでは通常、最も混合作用の大きいローリングモードが選択される。以下、ローリングモードについての説明を行う。
　ローリングモードの横断面を見たとき、二つの異なる領域が確認できる。一つは活性層といわれる原料層表面に現れる層であり。ここで表面の更新が行われる。今一つは平行層（栓

流層、固定層ともいわれる）で、活性層の下部に位置しており、粒子の位置関係が変わらずレトルトと伴に移動する領域である。活性層は平行層よりその厚みが薄い、これは活性層での粒子の動きが速いためである。レトルトの回転数を上げることによって活性層は厚くなる。目的とする反応や混合作用の多くは活性層で起こる。また、粒の軸方向の移動は活性層のみで起こる。活性層での粒の軌道は 3-4 本ほど形成され、これが軸方向の粒の動きとなる。ローリングモードの横断面の模式図を Fig.1-6-4 に示す。通常のキルンの操業条件ではレトルトの傾きは 3-4° に設定され、この場合のローリングモードでの原料の安息角は 36-40° である。レトルト内部での原料の動きや熱の移動を記述する方法は多く研究されているが[1-41,42,43,44]、多くの場合その利用に制約、条件があり細かい分類に分かれるため、ここではその詳細については触れないこととする。

1-6-4　鉄鋼分野でのロータリーキルンの利用

ここでは先に述べた SL/RN 法以外の鉄鋼分野でのロータリーキルンの利用について述べる。鉄鋼分野でのロータリーキルンの使用形態は様々であり、先進的な研究、複合的な用途、目的、あるいは補助的な利用がされてきた。最も初期のものではシーメンスによる「沈殿法」の装置の一部として利用されたものがある[1-45]。これは初期には外部加熱されるキルンに鉱石と炭材を装荷し、出口側から高温の還元ガスを吹き付けて、還元を行う製鉄法であった。しかし後に改良を受け、高温に保たれた炉内において、溶剤の添加によって融点の低下した鉄分の富む酸化物を溶解し、そこに炭材を加えて還元反応をおこして、炉底に緻密な鉄ルッペを得る方法に改められた。この他にも、ロータリーキルン自体を還元炉として使用する試みは各所で行われ[1-45,46,47,48]、その中で最も成功したものが SL/RN 法である。

我が国においても鉄に限らず、ロータリーキルンによる金属酸化物の一部還元や回収が試みられた。荒川らはロータリーキルンを用いて砂鉄を予備還元し、電炉の鉄源とする研究とキルンの改良に関する研究を行った[1-49,50,51,52,53,54]。黒豆らはキルン内での還元過程での硫黄の移動についての研究を行った[1-55]。神田らは製鉄ダストの還元ペレットへの利用について、ロータリーキルンを使用した[1-56]。

現在においても、日本国内では Fe-Ni の生産工程や、製鉄所ダストの処理等、主に処理の難しい有価資源の処理に SL/RN 法やロータリーキルンが用いられている。

1-6-5　マイクロ波加熱製鉄とロータリーキルン炉

これまで述べたように、マイクロ波加熱製鉄法の研究がいくつか行われて、工業的に多くの利点が見いだされてきた。しかしながら、商業規模、大量生産へ向けた方法の確立はいまだになされていないのが現状である。

石崎らは窯業用の連続マイクロ波加熱炉を用いて、マイクロ波加熱製鉄の連続化を意識した実験を行った[1-57]、その結果、効率よくマイクロ波加熱製鉄を行うためには、マイクロ波出力と原料量のバランス、原料層の厚さ、炉内の雰囲気制御、原料の連続供給が可能な炉を使用することが重要であることを示した。本研究では、マイクロ波加熱製鉄を大型化するために、回転する胴体部をもつロータリーキルン炉に注目した。ロータリーキルンは、胴体部の回転速度や、炉体の傾斜角度、原料の供給速度を変えることによって、原料層の厚さ、表

面積をコントロールできる、また、通常の炉と同じように、ガス流通による炉内雰囲気の制御も可能であり、原料混合の効果に加えて、石崎らが述べたマイクロ波製鉄で重要とされる因子を制御するのに適した炉であると言える。ロータリーキルン自体は古くからある炉の方式であるが、加熱源としてマイクロ波を用いたロータリーキルンの報告は少なく、その利用について検証を行うことは工学的にも興味深いものである。ロータリーキルンの製鉄への応用は、現在 SL/RN 法が主要であるが、前述のとおりこのプロセスでは DRI を得るために 8－12 h が必要とされる、これは、高炉と同等もしくはそれ以上の時間である。また、他のプロセスと比較して、バーナー炎によって加熱される内壁の面積が多いため、必然的に外部への放熱が多くなり、他のプロセスに対して熱効率の面で劣るという欠点がある。そのため、SL/RN の加熱方法であるバーナーの代替加熱源として、マイクロ波加熱を使用することは熱効率の改善、処理時間の短縮の面で有利であると考えられる。

1-7　本研究の目的

これまでに述べた状況や背景を踏まえると、製銑分野では様々な劣質原料、あるいは製鐵ダストなどの受け入れが容易であることが求められていると言える。

これまで製鉄分野においては各所で年々高まる低品位原料の利用拡大、高効率化、省エネルギー、環境対応などに対応して、様々な合理化、最適化、新プロセスの開発が進められてきた。しかし、こうした中にあって最も根本的な問題といえるのが低品位な粉原料の利用である。粉原料を高炉で有効利用するためには必ず所定以上の大きさ、形状、強度の塊にする必要があるのは前述したとおりである。炭材の一部は微粉炭吹き込みにより粉体での利用が行われているが、使用量に限界があることを述べた。

そうした中で、焼結を必要としないペレットを利用した直接ないしは間接的な製鉄方法として FASTMET や ITmk3 などが注目を集めているが、加熱方法による時間的な生産量の制約がある。そのため、新たなエネルギーの供給方法の導入が期待されるのは必然であり、マイクロ波がその加熱方法として有効に利用できる可能性が示され、いくつかの実験によって実際にその有効性が証明された[1-32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]。しかし、現時点では大型化、商業化のための道筋が明らかになっていない。石崎らは窯業用のマイクロ波加熱炉を用いて製鉄実験を行った。この実験では銑鉄を得ることは出来なかったが、マイクロ波加熱製鉄法のスケールアップに関する重大な知見を得ることが出来た。本研究ではこれらの研究の結果を踏まえて、大型化、連続操業が可能な炉であるロータリーキルンを、マイクロ波加熱装置と組み合わせ、両者の特性を活かし、連続的、かつ高効率なマイクロ波加熱製鉄法の確立を目的とする。本論文では特に、炉の設計、製作を行ったうえで、基礎的な操業因子について検討を行った。さらに、ロータリーキルンの特徴である炉内での原料の転動に注目し、その影響についても調査を行った。

参考文献

1-1)　Masakata SHIMIZU and Masaaki Naito: Tetsu-to-Hagane, **92**(2006), pp694-702.

1-2)　新日本製鐵編、鉄と鉄鋼がわかる本: 日本実業出版社、(2004)、pp24,25.

1-3)　総務省統計研修所編：日本の統計、(2005)、pp.146-147.

1-4)　Yutaka Ujisawa, Kaoru Nakano, Yoshimura Matsukura, Kohei Sunahara, Shusaku Komatsu and Takaiku YAMAMOTO: ISIJ Int. 45(2005), pp.1379-1385.

1-5） Worldsteel 銑鉄・粗鋼年間生産量・時系列表 2001～2010 年: 日本鉄鋼連盟、2011.
1-6） 澤田賢治、世界の資源を取り巻く変化と資源メジャー: 金属資源レポート **41**（2011）、pp85-91.
1-7） 平成 21 年度実施追加調査：株式会社日鉄技術情報センター、2009.
1-8） Yukihiro HIDA and Youji NOZAKA: Tetsu-to-Hagane, 78(1992),pp960-968.
1-9） 稲角忠弘, エネルギー・資源: 17(1996)pp.581-586
1-10） Jun OKAZAKI, Yohzoh HOSOTANI and Masanori NAKANO: Tetsu-to-Hagane, 89(2003), pp237-243.
1-11） Ryuichi ASHIDA, Masato MORIMOTO, Yoshihiro MAKINO, Monthicha PATTARARANUSAK, Kouichi MIURA, Kenji KATO and Kouhei OTA: Tetsu-to-Hagane, **95**(2010), pp240-248.
1-12） Kenji KATO: Jour. of Japan Inst. of Ener., 89(2010), pp2-6.
1-13） Masaaki NAITO, Kazuya KUNITOMO and Shinroku MATSUZAKI: 86(2007), pp.748-753.
1-14） Toru KITAGAWA: Tetsu-to-Hagane, 88(2002), pp430-443.
1-15） T. Yamashita, T. Nakada and K. Nagata: *Met. Mater. Trans. B.,* **38** (2007), pp185.
1-16） B. Anameric and S. K. Kawatora: *ISIJ Int.,* **47**(2007), pp53.
1-17） T. Coetsee, P. C. Pistorius and E. E. de Villiers: *Miner. Eng.,* **15** (2002), pp919.
1-18） T. HARADA, H. TANAKA and H. SUGITATSU: R&D Kobe Steel Eng. Rep., 51(2001), pp. 23-26.
1-19） Al. G. Shalimov: METALLURGIST 44(2000), 35-39.
1-20） K.TAKEDA: Kinzoku, 75(2005), pp.547-553.
1-21） T. HARADA, O. TSUGE, H. TANAKA, I. KOBAYASHI and H. UEMURA: Kobe Steel Eng. Rep., 55(2005), pp. 128-132.
1-22） T. Coetsee, P. C. Pistorius and E. E. de Villiers: Minerals eng., 15(2002), pp. 919-929.
1-23） H.TANAKA and I. KOBAYASHI: R&D Kobe Steel Eng. Rep., 52(2005), pp. 113.
1-24） Y. SAWA, T. YAMAMOTO, K, TAKEDA and H. ITAYA: ISIJ Int., 41(2001), pp. S17-S21.
1-25） 中田智也、平成 11 年度卒業論文、東京工業大学、2000.
1-26） 前野将之、平成 11 年度卒業論文、日本工業大学、2000.
1-27） ROTARY KILS, A. A. BOATENG: Butterworth-Heinemann (2008).
1-28） V. Venkateswaran and J. K. Brimacombe：*Met. Trans. B.,* 8 (1977), pp. 387-389.
1-29） 石崎幸太郎、平成 11 年度卒業論文、千葉工業大学、2001.
1-30） 六法全書
1-31） Microwave Application Technologies: Kogyo Chosakai Publishing Inc., (2004), pp, 12-13.
1-32） 普及版マイクロ波加熱技術集成: ＮＴＳ，（1994）
1-33） S. L. McGill, et al. : MRS Symp. Proc., 124 (1988), 247.
1-34） S. Zhong, H. E. Geotzman and R. L. Bleifuss: Miner. Metall. Process., 300 (1996), 174.
1-35） M. B. Mourao, I. Parreiras de Carvalho, Jr. and C. Takano: ISIJ Int., 41 (2001), S27.
1-36） J. Chen, L. Liu, J. Zeng, R. Ren and J. Liu: *Iron Steel*, **39** (2004), 1.
1-37） K. Nagata, K. Ishizaki and T. Hayashi: Proc. of the 5th Japan–Brazil Symp. on Dust

Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, Vol. 1, (2004), 617. ISIJ Int., 47 (2007), 817.
1-38） K. Ishizaki, K. Nagata and T. Hayashi: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 1403.
1-39） Noboru Yoshikawa, Ken-ichi MASAHIKO, You SASAKI, Shoji TANIGUCHI and Hidekazu TODOROKI.
1-40） 砂時計の七不思議 - 粉粒体の動力学、田口善弘: 中公新書（1995）
1-41） 粉粒体の物理学、ジャックデュラン、中西秀、奥村剛: 吉岡書店（2002）
1-42） J. R. FERRON and D. K. SINGH, AIChE J., 37(1991) pp. 774-758.
1-43） R. HOGG, K. SHOJI and L. G. AUSTIN, Powder Technol., 9(1974) pp. 9.
1-44） W. C. Seaman, Chem. Eng. Prog., 47(1951) pp. 508-514.
1-45） W. W. Zablotny, Inter. Chem. Eng., 2(1965) pp. 360-366.
1-46） Yasuto SHIMOMURA: ISIJ Int., 78(1992), pp509-519.
1-47） Max. J. KENNARD: Min. Cong. J., 1(1961) pp.34-37.
1-48） M. J. UDY: Iron & Steel Eng., 11(1959) pp. 109-116.
1-49） A. SCORTECCI and A. PALAZZI: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 6(1960) pp. 267-277.
1-50） Hideo ARAKAWA and Ryuzo IYODA: Tetsu-to-Hagane, 12(1963) pp. 1753-1759.
1-51） Hideo ARAKAWA and Ryuzo IYODA: Tetsu-to-Hagane, 13(1963) pp. 1861-1868.
1-52） Hideo ARAKAWA : Tetsu-to-Hagane, 14(1964) pp. 2285-2293.
1-53） Hideo ARAKAWA : Tetsu-to-Hagane, 7(1965) pp. 1227-1239.
1-54） Hideo ARAKAWA : Tetsu-to-Hagane, 13(1965) pp. 2301-2309.
1-55） Hideo ARAKAWA : Tetsu-to-Hagane, 1(1966) pp. 10-22.
1-56） Shinichi KUROZU and Toshio MATSUOKA: Tetsu-to-Hagane 11(1982) pp. 111
1-57） Yoshio KANDA, Yoshiyuki TANAKA, Masaru NAKAMURA and Kazumasa KATOU: Tetsu-to-Hagane 4(1976) pp. 10
1-58） 石崎幸太郎、平成 18 年度学位論文、東京工業大学

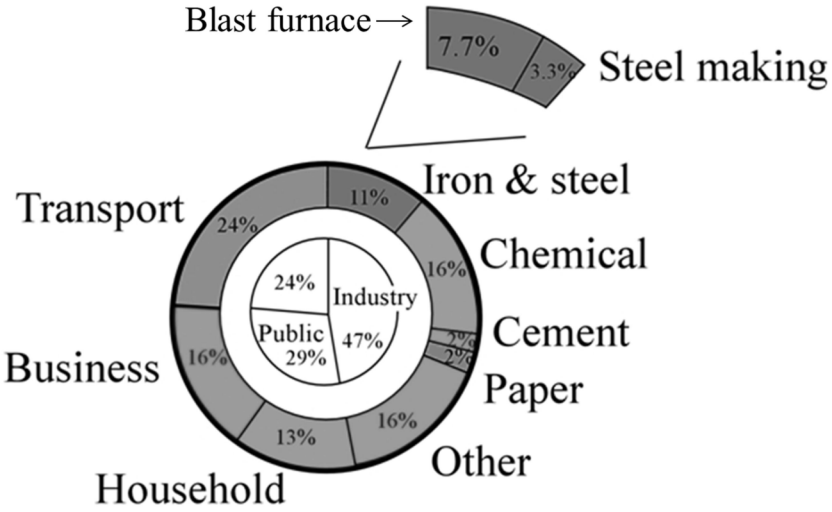


Fig. 1-1-1 The proportion of energy consumption in japan.

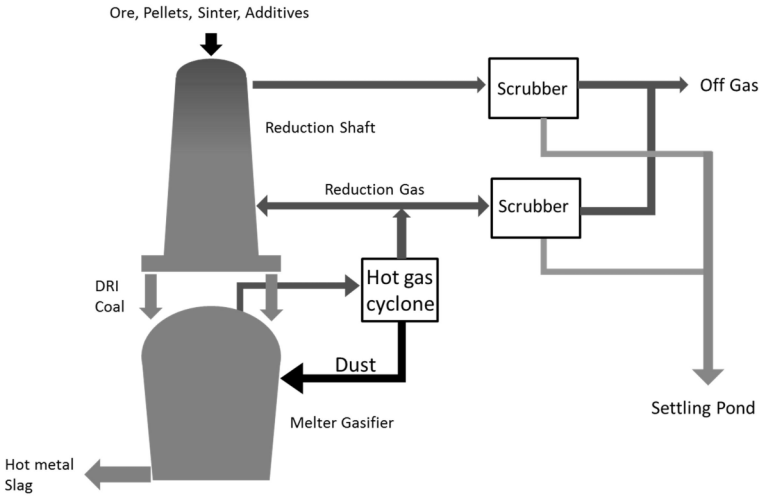


Fig. 1-3-1　COREX process flow sheet.

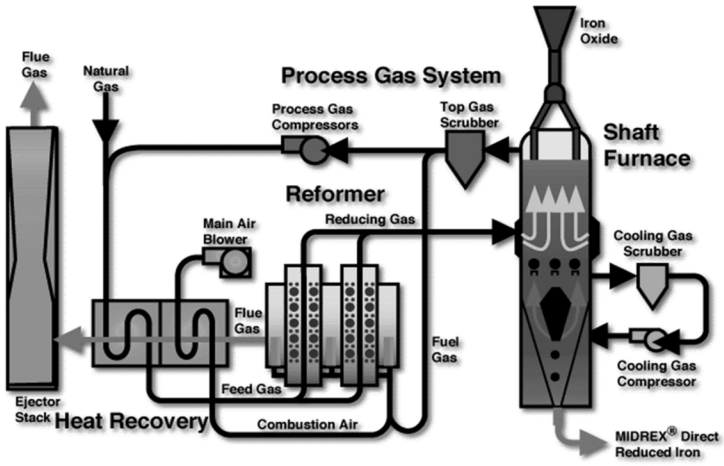


Fig. 1-3-2 Midrex process flow sheet.

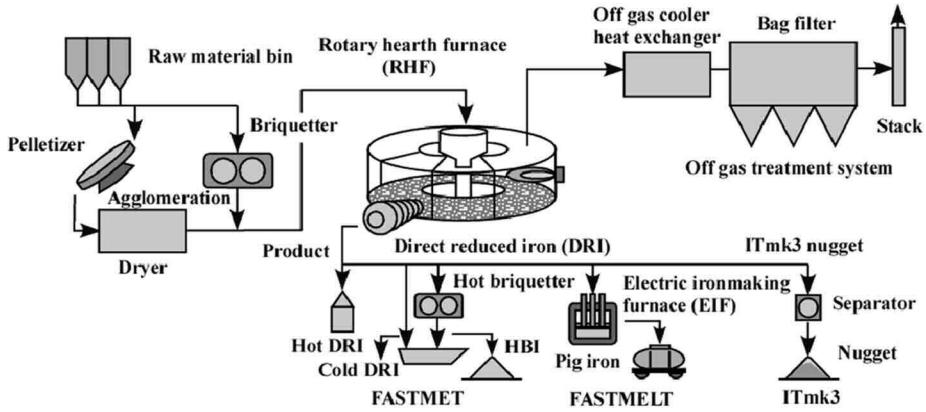


Fig.1-3-3. FASTMET/FASTMELT and ITmk3 process flow sheet.

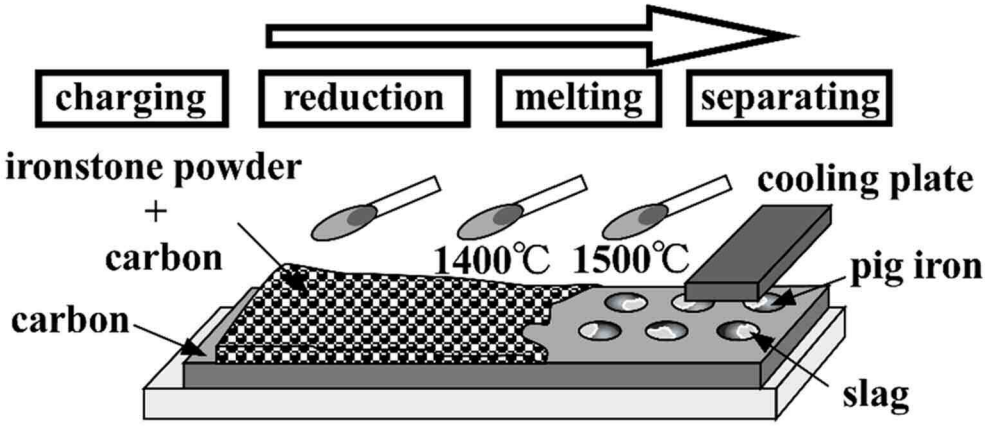


Fig. 1-3-4 Hi-QIP process flow sheet.

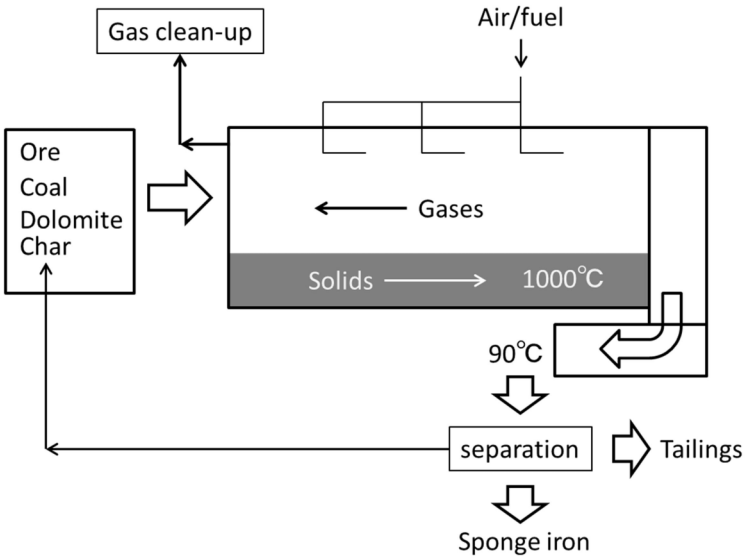


Fig. 1-3-5 SL/RN process flow sheet.

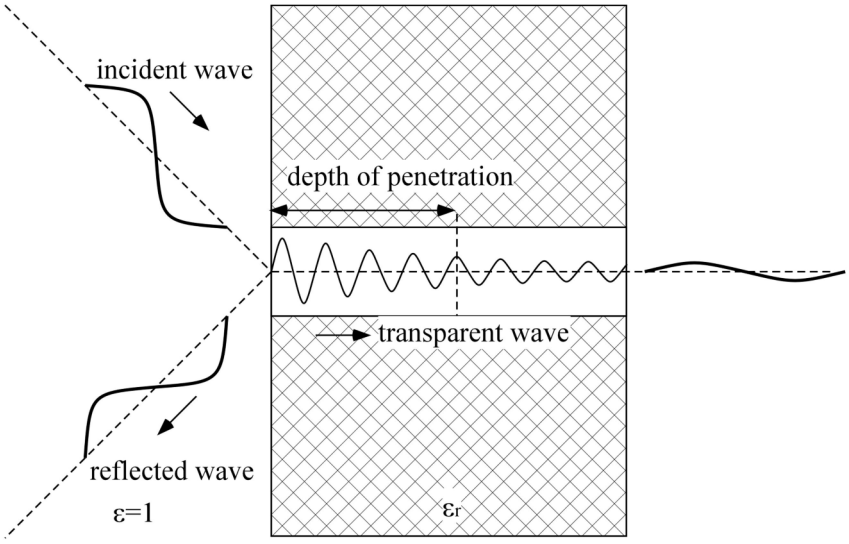


Fig. 1-5-1 Microwave in dielectric substance.

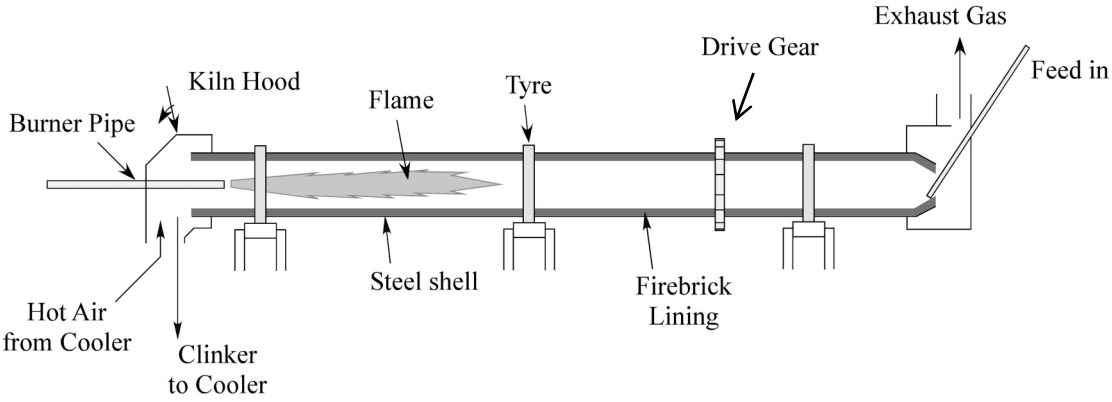


Fig.1-6-1 Schematic diagram of a conventional long kiln.

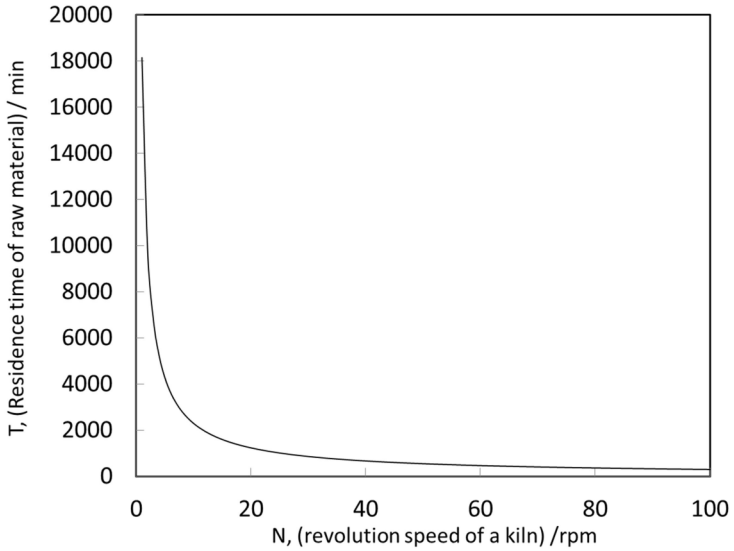
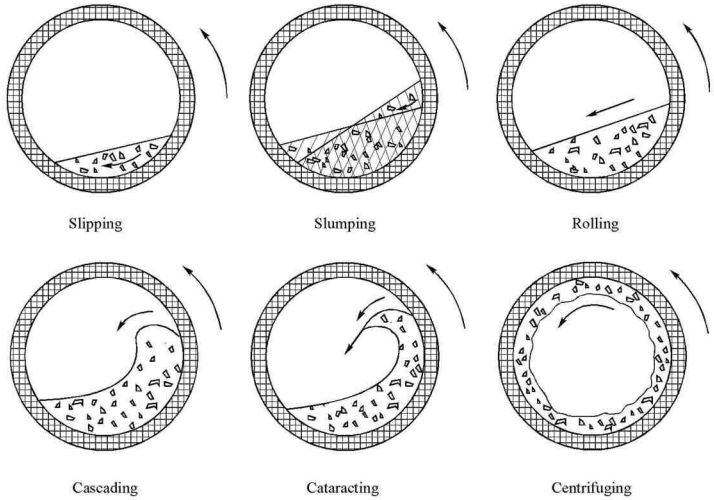


Fig. 1-6-2 The relationship of revolution speed of a kiln and residence time of raw material (L=50, s=0.02, D=2, B=0.35, G=1, F=1)



Mode	$F_r(=\omega^2 R/g)$ at $\phi=35^\circ$
Slipping	$F_r < 1.0\times10^{-5}$
Slumping	$1.0\times10^{-5} < Fr < 0.3\times10^{-3}$
Rolling	$0.5\times10^{-3} < Fr < 0.2\times10^{-1}$
Cascading	$0.4\times10^{-1} < Fr < 0.8\times10^{-1}$
Cataracting	$0.9\times10^{-1} < Fr < 1$
Centrifuging	$Fr > 1.0$

Fig. 1-6-3 Bed motion in cross section plane. Froude numbers (Fr) are given for each of the different modes.

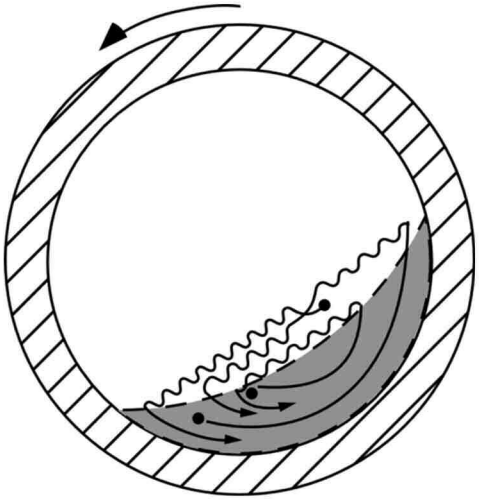


Fig. 1-6-4 Rolling Bed motion in cross section plane.

第 2 章

マイクロ波加熱ロータリーキルンの設計と製造

2-1　諸言

第 1 章で述べたように、本研究ではマイクロ波加熱の炉体にロータリーキルンを使用する。本章では、本研究で開発、製作したマイクロ波ロータリーキルンの特徴について述べ、一般的なロータリーキルンとの違いを明にする。

2-2　マイクロ波加熱ロータリーキルン

2-2-1　全体の構成

本研究で使用するマイクロ波ロータリーキルンの外観写真を Fig.2-2-1 に示す。炉の中央部が回転胴体部であるレトルトである。レトルト両端は鉄製フードで覆われており、フード部と回転レトルトの摺動部は、マイクロ波とガスの外部漏れを防ぐ機構が備わっている。これについてはフード部の説明で詳述する。さらに、フード部には鉄製の扉が設けられており、その扉に 2.45GHz 出力 2.5kW のマグネトロン（マイクロ波発振器、松下電子機器応用株式会社、ＸＪ0400130Ｂ）が片側 4 基ずつ、計 8 基が設置されている、合計出力は 20ｋＷである。マグネトロンは発振制御盤によって制御される。マイクロ波は矩形導波管によりレトルト内に導入される。炉の片側には原料供給器が設置される。供給器にはレトルト扉部の中心部にボルトで締結された水冷式の原料装荷管が繋げられ、原料の供給が可能となっている。炉全体は傾斜可能な台に設置されており傾斜角度 0－4° で調整できる。レトルトには駆動用のモーターが併設されており、レトルトはこれにより駆動される。雰囲気はガス流通置換により制御可能である。全体の構成図を Fig.2-2-2 に示す。

2-2-2　フード部

フード部の写真と寸法を Fig.2-2-3A,B に示す。フード部はレトルトの両端を覆う構造となっている。通常のロータリーキルンでは、この部分にはガス漏れを防ぐための構造が設けられる。マイクロ波加熱ロータリーキルンでは、これに加えてマイクロ波漏洩を防止する構造が必要となる。以下、フード部についての詳細を述べる。

フード部には吸排気のための煙突部、生成物排出部、扉、導波管とマグネトロンが付属している。フード部は先述したように、レトルトの両端を物理的に閉じることによって、内部からの発生ガスの漏出を防ぐこと、熱の放散を防ぐことなど複数の目的を持っている。また、本研究で使用するキルンでは、加熱源であるマイクロ波の発信源であるマグネトロンが両フードの扉部分に取り付けられている。扉部分には導波管が４本ずつ溶接され、それぞれに一基ずつマグネトロンが取り付けられている。

供給器側の扉には水冷式の原料供給管が、反対側の扉にはコバールガラス製の観察窓が設けられており、供給管には原料供給器（ＫＵＭＡエンジニアリング　アキュレイト３０２型）が接続される、原料は供給管内に装入された螺旋の回転によって押し出される構造となっている、供給量は最大で 115g/min である。観察窓からは実験中の観察や放射温度計による温度計測が行われる。観察窓側煙突部には、排気用の管を設けてドラフト部へ排気を導いている。なお、煙突部、生成物排出部にはテーパーねじ部がそれぞれ２か所、１か所設けられて

おり、その部分から管を繋ぐことが可能である、この部分を排ガス測定系や熱電対の取り付け部として使用した。

フード部で安全上最も重要であるのが回転レトルトと接する摺動部である。摺動部の構造図をFig.2-2-4に示す。炉の内側から外側に向けて、二重のλ/4チョーク構造、二重のグラファイトシール部、グリスシール部となっている。λ/4チョーク構造は、マイクロ波反射体をマイクロ波波長の1/4の矩形空間構造とすることで、その部分でマイクロ波が反射され、外部に向かう波を打ち消す構造である[1-31]。さらにその外側にグラファイトシールを２重に設けることで、マイクロ波の漏洩を防止している。その外側に位置するグリスシール部では、グリスが2枚のシリコンスポンジによって保持されている。ここでシリコンスポンジとレトルト部との接触、および封入グリスによってガスの流入、流出を防ぐ構造となっている。しかし、レトルトには完全には密着していないため厳密な雰囲気制御を行うことはできない。

2-2-3　レトルト部

レトルト内部の写真を Fig.2-2-5 に示す、写真奥側は供給器側、手前側が観察窓側である。レトルト部の寸法を Fig.2-2-6 に示す、レトルト部は鉄製であり、長さ 1880mm、内部は一片の長さが 450mm の正 6 角形状であり一部は二重構造となっている。二重構造部分の外側鉄皮は外径 975mm の円筒形状で、供給器側が 865ｍｍ、観察窓側が 805ｍｍまでが二重構造となっている。レトルト内部の形状が正６角形であるのは、レトルト回転中の炉内でマイクロ波を乱反射させて、電磁波の偏在を解消するためである。レトルト内部の供給器側には直径 340mm の穴を設けた厚さ 4mm の鉄板が溶接されている。レトルト部には回転駆動を行う為に、スプロケットが設けられている。スプロケットはチェーンで減速機付モーター（住友重機械工業株式会社　CNHM005-6125DB-AV-273）に繋げられ、このモーターによって駆動される。モーターの制御にはインバーターが使用される。レトルトは二つのタイヤ部を持ち、炉下部にある架台に設置された４か所の軸受けコロによって、回転可能な状態で支えられている。

2-2-4　導波管、発振部

フード部の説明で述べたように、両フードの扉部にはそれぞれ４基、計８基のマグネトロンが設置されている。扉部には導波管が４系統設けられ、Ｅコーナー、Ｈコーナーを使用して、機械的に干渉しないようにマグネトロンが設置されている。導波管は WRJ-2 型に準拠したものを使用している。両扉部に設けられた４本の導波管は、炉中心に向かって対向するように設けられているが、その位置を９０° 回転させて設置し、マイクロ波の干渉を防いでいる。扉部とマグネトロンの構成図を Fig.2-2-7 に示す。マグネトロンは電源と接続されて、電源より発振電力が供給される。電源は炉の発振制御盤(Fig.2-2-8)から発生されるパルス信号、もしくは手動での電源のＯＮ，ＯＦＦによる制御が可能となっている。マグネトロンには反射の増大やそのほかの異常による破壊を防ぐために、発振部の温度センサ、回路の過大電流センサ、炉開閉部の閉鎖センサなどによって、異常が発生時には停止するように安全装置が設けられている。また、導波管の整合には 3 スタブチューナーを使用した。

2-2-5　炉容量の決定

本研究で使用するマイクロ波ロータリーキルンの炉容量を決定するために、石崎らの行った実験の結果を参照した[1-57]。石崎らは、330g の原料に出力３ｋＷ一定のマイクロ波を 68.5min 照射し、174.86g の銑鉄を得ることに成功している。この実験で使用した炉の容量は約 0.2m^3 であった。出力を単純に炉容量で割ることでマイクロ波空間密度とすると、15ｋW/m^3 となる。

これを5倍の炉容量とする場合は、出力15ｋW となるので、炉容量は約1m^{3}となる。これを本研究で使用するマイクロ波ロータリーキルンの内容量の目安とした。炉の形状はレトルト回転下でマイクロ波を均一に分散させてマルチモードとするために6角形形状とし、断面の大きさは内部での作業性を考慮した大きさとした。また、断面の大きさは、マイクロ波が減衰しないように十分な大きさを確保している。この炉を使用した場合、1時間で生成する銑鉄の量は762gと予想される。

2-2-6　炉内構造物の構築

ロータリーキルンの主要構成部位であるレトルトとフード部は通常鉄製であり、本研究で使用するマイクロ波加熱ロータリーキルンも鉄製である。製鉄を行う場合は炉内が高温に晒されるため、レトルト内部に耐火物を設置することが必要である。本研究で使用するマイクロ波加熱ロータリーキルンの内部耐火物の構成図を Fig.2-2-9 に示すこれはグラファイト管と、それを支える耐火物と保温するための耐熱ウールで構成されている。原料を装荷する反応容器を収める部分には特に高温での強度が必要とされる。グラファイト管は強度が高く、マイクロ波を反射し、特に高温下での信頼性が高いため、反応容器を収める格納容器として使用した。グラファイト管を支える部材には、高温、回転運動下での十分な強度を持ちながらも、軽く、加工が容易である多孔質ムライトボードを選択した。炉内構造物の多くの部分はこの多孔質ムライトボードで構成した。グラファイト管を多孔質ムライトボードで保持した間には空間ができるので、この部分には保温を目的としてムライトウールを充填した。

2-2-7　レトルト内部での原料の移動、撹拌が粉粒体の偏析に与える影響

2-2-6で構築した炉内耐火物を使用して、連続的に原料を供給して原料の移動の状態を観察した。レトルトの回転数は0.25,0.50,0.75rpmの3水準とした。供給サンプルにはグラファイト粉末（オリエンタル産業株式会社　AT-5）とアルミナセメント（ニッカトー　A-1）を用い、18：82の重量比で混合した粉末を使用した。原料の供給速度は86.7g/min、炉の傾斜角度は2°とした。サンプルは供給管から炉内耐火物のグラファイト管内部へ供給される。各条件でのサンプルのグラファイト管の下端への到達時間、原料層の厚さ、幅をTable2-2-1に、原料の分布領域とその深さを計測した結果をFig.2-2-10に示す。この結果は1-6-2で述べたレトルト回転数と原料の炉内滞留時間の関係によく従うと考えると、レトルトの回転数が遅くなるにつれて原料の炉内滞留時間が指数関数的に長くなると考えられる。また、基本的に、レトルト回転数の低下によって炉内に残留するサンプルの量が多くなり、サンプル層の厚さ、幅が大きくなる結果となった。

2-2-8　整合

本研究で使用するマイクロ波加熱ロータリーキルンではマイクロ波を炉内に導入するために導波管を使用している。導波管は交流の送電回路、つまりは電線として捉えることが出来る。しかしながら、高周波帯では通常の電線においてもコンデンサーのような電気容量や、コイルのような誘導性リアクタンスが発生するため、低周波帯や直流の回路と同じ扱いをすることが出来ない。もし、回路の長さが使用する電磁波の波長に対して十分短い場合には、これを「集中定数回路」として扱うことが出来、複雑な回路でも、その全体を抵抗、コイル、コンデンサー各1個ずつで代表された回路として扱うことが可能となる。これに対して、回路の長さに対して電磁波の波長が短く、回路内でその信号の大きさに変化がある場合にはこれを「分布定数回路」といい、集中定数回路の集まった回路とみなされる。この場合、回路内で概念的には隣り合うある集中定数回路間においてインピーダンス（交流抵抗）が異なる

と、その部分で反射が生じマイクロ波が発振源へ逆流し、エネルギーの損失や最悪の場合には機器の損失につながることとなる。そのため、マイクロ波加熱装置では、回路のインピーダンス整合を行い、マイクロ波の発振源への逆流を防ぐことが必要となる。この操作を「インピーダンス整合」や「インピーダンスマッチング」という。実際のマイクロ波炉の整合には3スタブチューナーやE-Hチューナーが使用される。また、整合を行うためにはこうした整合器の他に、実際に反射してくる波の大きさを計測し、正しく整合が行われているかを確認する装置であるネットワークアナライザーが必要となる。この装置は、先ず参照波を回路に入力し、その後、回路からの反射波を測定するものであり、簡単な場合は入射波と反射波の電圧の比（VSWR）によってその回路の整合の状態を表す。また、スミスチャートと呼ばれる、円状の図面上で入反射波の位相と直流抵抗分の比を表示する方式もあり、より詳細な整合を行う事が可能である。[2-1、2)]

本研究で使用するマイクロ波加熱ロータリーキルンでは、前述したように、整合には 3 スタブチューナーを使用し、原料を入れた状態でネットワークアナライザを用い、スミスチャート上で整合を行った。また、各マグネトロンから発生するマイクロ波はそれぞれわずかに発振周波数が異なるため、あらかじめスペクトラムアナライザーで各マグネトロンのマイクロ波の発振周波数を測定し、それぞれの周波数で整合した。

2-3　マイクロ波加熱ロータリーキルンの特徴

第1章で述べたように、本研究では石崎らが指摘したマイクロ波加熱製鉄に適した特性を備え、製鐵プロセスの連続化が可能な炉装置としてロータリーキルンに着目した。ロータリーキルンにマイクロ波発生装置を組み合わせることによって通常のロータリーキルン（SL/RN法を含め）と比較して以下のような利点が生まれる

1）一般的なロータリーキルンではバーナー炎から処理物への不純物の移動、汚染などの問題があるが[2-9)]マイクロ波を加熱源に用いた場合には生成物の汚染が起こらない。
2）マイクロ波による直接加熱であるので、処理物を効率よく加熱することが可能である、そのため、外部加熱型やバーナー対しては原理的に熱効率の点で優位である。
3）回転撹拌を行うロータリーキルンにおいても不均一な生成物の発生が起こる。[1-26)]そして、マイクロ波は通常、均一な加熱が行われるが、被加熱物の不均質さによって局所加熱がおき生成物が不均一になる場合が有る[1-31)]。これを攪拌混合によって防ぐことが出来る。特に乾燥、加熱を行う場合においてはレトルト部の回転による電磁場の時間変化に加えて物質移動が起こるため、熱の均一化が望める。つまりロータリーキルンの撹拌混合作用と、マイクロ波の均一加熱によって、処理物のより一層の均一化が望める。

さらに、これまでのマイクロ波加熱製鉄法と比較して、以下のような利点を挙げることが出来る。

1）粉鉱石が還元されて原料を覆うように鉄が生成された場合には、その内部の未反応原料へのマイクロ波の侵入が阻害されると考えられる。そうした場合。ロータリーキルンでは炉の回転により強制的な物質の移動、分離が可能となるので、これを未然に防ぐことができる。
2）レトルトの回転数を変更したり、炉の傾斜角度を変えることが出来るので、炉内状態のコントロールが、通常の炉より積極的に行うことが可能である。

以上から、マイクロ波加熱ロータリーキルンは多くの利点をもつ装置であると言える
また、バーナーを使用した従来のロータリーキルン炉と異なり、炉内での原料の熱履歴が大幅に異なる点に注意する必要がある。通常加熱ではバーナーに近づくにつれて徐々にその温度が上昇するが[1-26)]、これは、バーナーを使用していること、また、その熱を有効に利用するために炉体が長大であることにも起因する。一方、マイクロ波を用いた場合には、原料は炉内への装荷とともに急激に温度が上昇する。そのため、マイクロ波加熱ロータリーキルンは炉の大きさを劇的に小さくすることが可能である。

2-4 結言

ロータリーキルンにマイクロ波発生装置を組み込み、新規の製鉄炉を作成した。マイクロ波加熱ロータリーキルンは既存のロータリーキルンともマイクロ波加熱炉とも異なる優れた性質を多く持つ炉である。ここにその特徴をまとめる。

１）マイクロ波を加熱源に用いることにより、生成物の汚染を防ぐことが出来る。
２）マイクロ波による直接加熱であるので、処理物を効率よく加熱することが可能
３）ロータリーキルンの撹拌混合作用と、マイクロ波の均一加熱を組み合わせることにより、処理物のより一層の均一化が望める。
４）粉鉱石が還元されて原料を覆うように鉄が生成された場合には、その内部の未反応原料へのマイクロ波の侵入が阻害される。ロータリーキルンでは炉の回転により強制的な物質の移動、分離が可能となるので、これを未然に防ぐことができる。
５）レトルト部の回転数、炉の傾斜角度等を変えることが出来るので、炉内状態のコントロールを通常の炉より積極的に行うことが可能である。

参考文献

2-1)初歩から学ぶマイクロ波応用技術：産業創造研究所マイクロ波応用技術研究会、工業調査会

2-2)わかりやすい高周波技術入門：鈴木茂夫、日刊工業新聞社

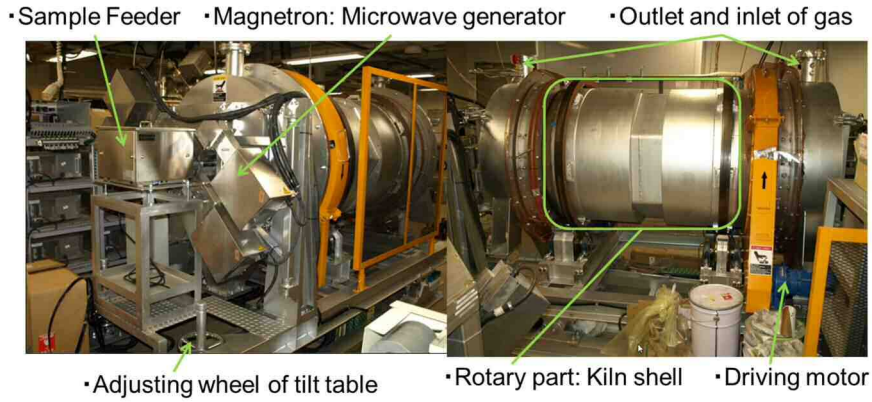


Fig. 2-2-1 The Microwave rotary kiln.

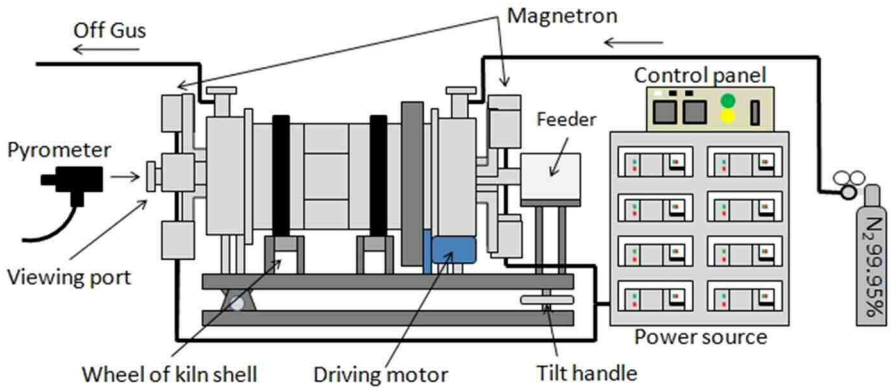
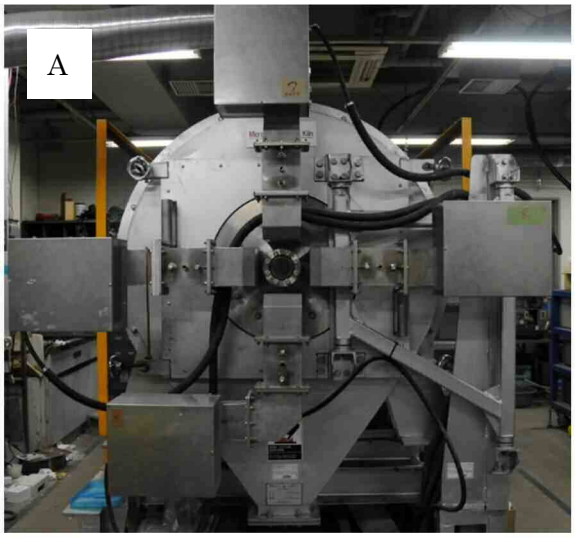


Fig. 2-2-2 Schematic diagram of ironmaking experiment.



B

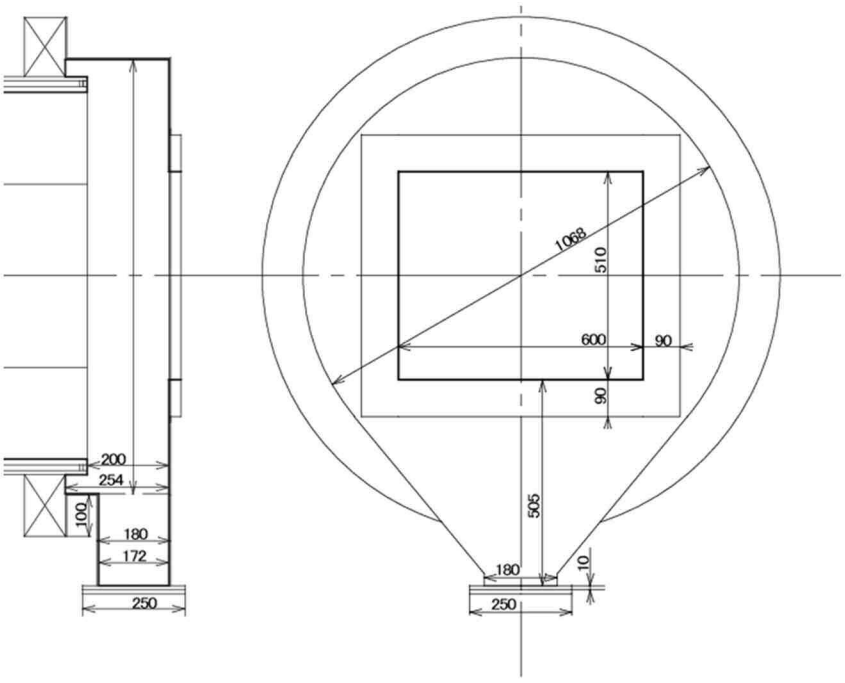


Fig. 2-2-3 The viewing port side hood, A) photo of the hood, B) The dimension of the hood.

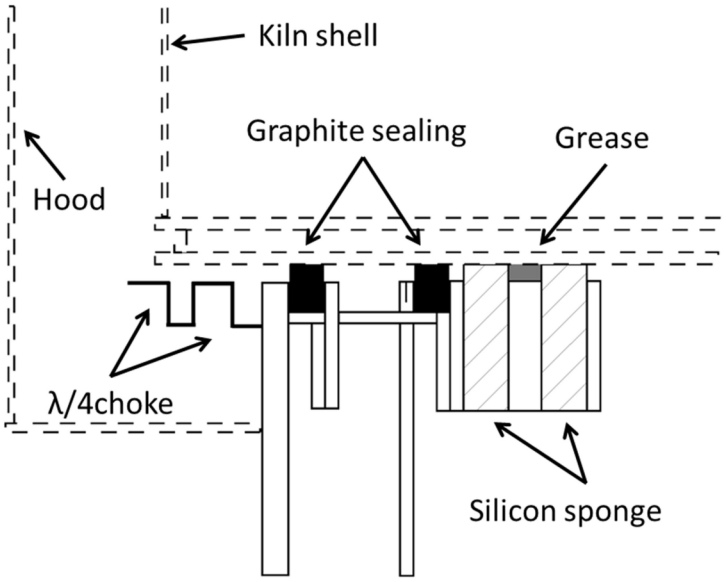


Fig. 2-2-4 The schematic illustration of the sliding part of the kiln.



Fig.2-2-5 Inside of the microwave rotary kiln
(The inside of the kiln shell is regular hexagonal shape, and four wave guides in the back of the photo.)

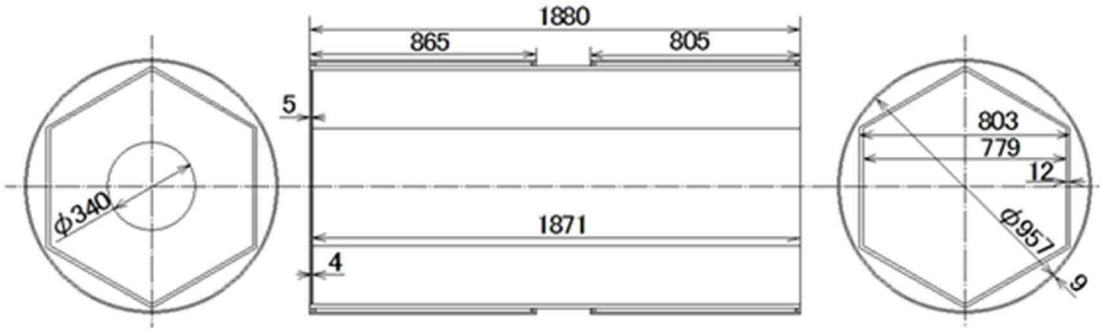


Fig.2-2-6　Dimension of The kiln shell.

(Right side is viewing port side and left side is feeder side has the steel plate)

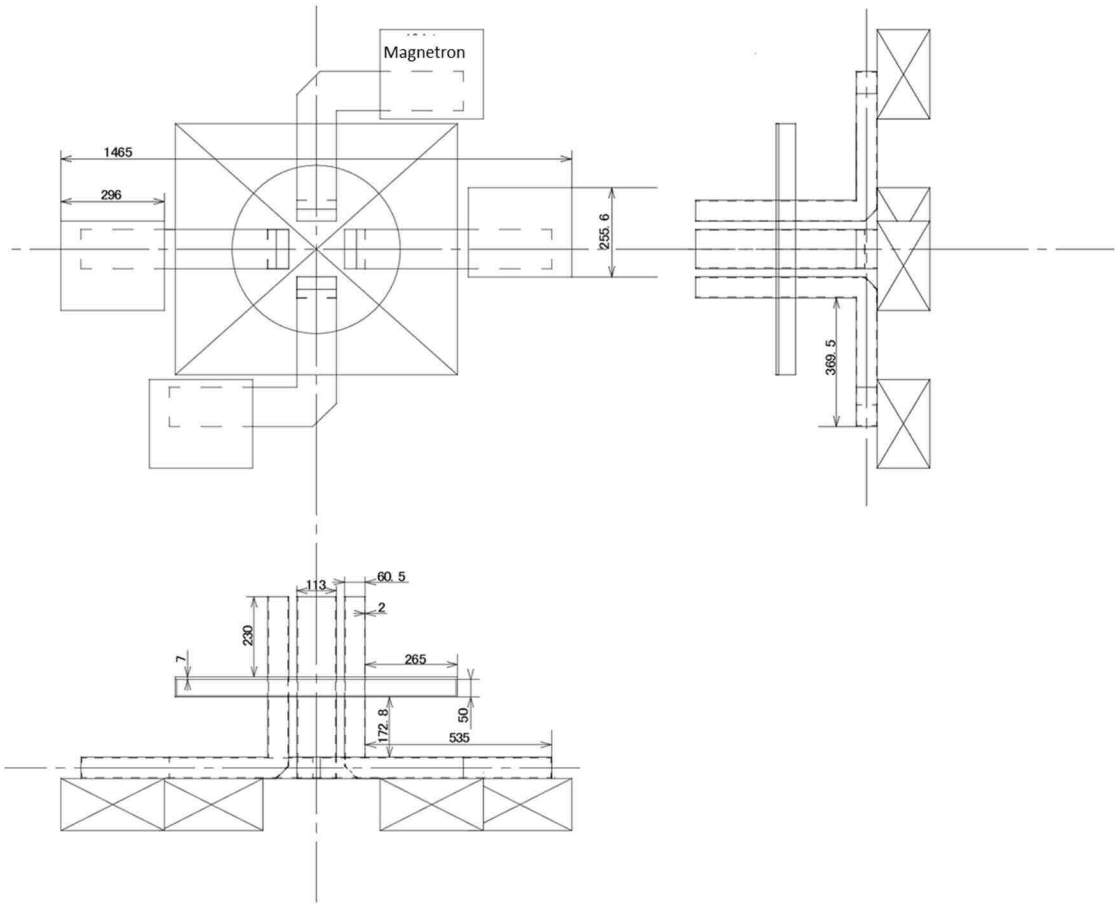


Fig. 2-2-7 The dimension of the door part and waveguides of the kiln.



Fig. 2-2-8 The photograph of oscillation control board.

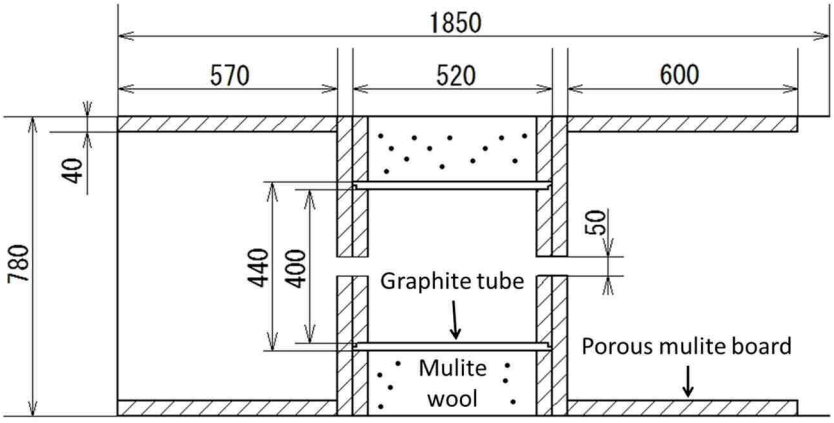


Fig.2-2-9 Main dimension of refractory of the rotary kiln seen from side.

	A	B	C	D	E	Ave
1						0
2			4	6	1	2.2
3		4	7	8	4	4.6
4	7	10	11	11	7	9.2
5		6	11	12	5	6.8
6		9	12	14	7	8.4
7		10	15	14	6	9
8		11	14	14	3	8.4
9		11	15	14	4	8.8
10		10	12	11	4	7.4
11		10	12	10	2	6.8
12		8	11	9	4	6.4
13		9	11	9	2	6.2
14		6	9	3		3.6
15		5	11	5		4.2
16		5	10	5		4
17		3	8	2		2.6
Ave	0.4	6.9	10.2	8.7	2.9	

a)

	A	B	C	D	E	Ave
1			2	3	2	1.4
2			4	7	5	3.2
3		2.5	5	6	5.5	4
4	1	3	6	7	6	4.4
5		2	6	8	7	4.6
6		2	7	7	6	4.4
7		3	8	6	5	4.4
8		4	8	6	3	4.2
9		5	7	6		3.6
10		4	9	5		3.6
11		4	8	4		3.2
12		3	8	4		3
13		2	8	5		3
14		1	7	5		2.6
15			6	5		2.2
16			6	4		2
17			4	4		1.6
Ave	0.1	2.1	6.4	5.4	2.3	

b)

	A	B	C	D	Ave
1		1	4	4	2.3
2		5	6	4	3.8
3	5	4	9	7	6.3
4	6	7	9	8	7.5
5	2	5	8	6	5.3
6		7	9	6	5.5
7		8	8	6	5.5
8		7	7	4	4.5
9		8	7	3	4.5
10		7	6	1	3.5
11		7	5	1	3.3
12		8	7		3.8
13		6	6		3.0
14		6	7		3.3
15		4	5		2.3
16		4	6		2.5
17		3	7		2.5
Ave	0.8	5.7	6.8	2.9	

c)

:1-4 :5-9 :10-14 :15-

Fig. 2-2-10 The thickness of raw material layer and its average at a) 0.25rpm, b) 0.50rpm, c) 0.75rpm. (unit: mm)

Table2-2-1 The results of the sample supply experiments.

rpm	Arrival time to edge of the cylinder	Maximum thickness of sample layer	Width of sample layer
0.25	7min42sec	15mm	124mm
0.50	4min49sec	9mm	119mm
0.75	3min34sec	9mm	99mm

第 3 章

キルン内での原料の運動が加熱に与える影響

3-1　諸言

前章で述べたように、ロータリーキルン内部で回転する原料を横断面から観察すると、原料は大きく「活性層」と「栓流層」に分けることが出来る。原料はこの活性層と栓流層を交互に行き来し、主に活性層で加熱と、目的とする反応が行われる。もし、この層でプラズマの発生が起これば、反応や加熱に大きな影響を及ぼすこととなる。

当研究室においてもマイクロ波加熱実験中にプラズマがしばしば発生する。プラズマは正電荷をもつイオンと、負電荷をもつ電子にわかれたものであり、全体として電気的中性が保たれている。ある電子の集団が局所的に動くとそこでは電気的中性のバランスが崩れ、電子を引き戻すような電場が生じる。イオンは電子より質量がはるかに大きいので、電場によって加速されるのは電子だけである。こうして発生した電場により電子が動いて元の位置に戻り、電気的中性を取り戻す。しかし、電子には少なからず慣性があるので、中性を取り戻した時点ではその動きは止まらず、逆の方向に行き過ぎる。そこでまた電気的中性のバランスが崩れて電場が生じ、また電子が引き戻される。こうして電子の往復運動、振動が起こりプラズマ振動となる [3-1)]。マイクロ波中では電子は常に揺さぶりを受けている状態であるため、プラズマの保持が起こりやすい状態であると言える。実際に、プラズマの発生装置には、マイクロ波発生装置が組み込まれるのは一般的な事である [3-2)]。

マイクロ波加熱において、プラズマの発生は磁界よりも、電子の攪乱が起こる電界中でより起こりやすい、よって、電界中での実験が必要となる。また、ロータリーキルン内では原料粒子が運動している。つまり、マイクロ波の電場の振動に加えて、粒子の運動による影響が付与されると考えられる。以上の点から、本章では被加熱物の電界下での運動状態に着目して、その効果を検証する。実験装置の運用や計測上の問題等から、実験にはマイクロ波加熱ロータリーキルンは使用せず、且つ電界下での加熱という要求から電場と磁場を分割することのできるシングルモード型マイクロ波加熱装置を使用した。この装置のアプリ―ケータ部にグラファイトを充填した石英管を装入し、電界下で振動させて実験を行い、その影響を調べた。

さらに加えて、本章では第 2 章で作成したマイクロ波加熱ロータリーキルンを使用し、実機での回転の効果を検証した、この実験ではプラズマの生成ではなく、レトルトの回転撹拌が原料の温度の変化に与える影響について調査した。

3-2　実験方法

3-2-1　シングルモードマイクロ波加熱装置

本実験で使用するシングルモードマイクロ波加熱装置では導波管の終端を金属導体で閉じることにより，内部の入射波と反射波が干渉し定在波を形成する．定在波が形成されている状態ではマイクロ波の磁場と電場が，規則正しく分布している．分布内では磁場と電場のそれぞれに強い位置があり，その位置に試料を置くことで磁場のみ、あるいは電場のみでの加熱を行うことが出来る．これがシングルモードマイクロ波型加熱装置である[3-3)]．

装置内で発生する定在波には次のような性質がある．

１）定在波は進行波と違い波は進まないが，一定の場所の磁場，電場は時間に対し正弦的に変化する．
２）進行波ではある時間において磁場，電場が最大，最小となる位置が一致している，すなわち位相が一致しているが，定在波ではその位置が $\lambda/4$ ずれている．
３）定在波の磁場と電場の間には，進行波の場合と異なり $\pi/2$ の位相差がある．
４）またこの位相差のため磁場が最大のとき電場は0で,電場が最大のとき磁場は0となる．

本研究では Fig.3-2-1 に示すようなシングルモード型 1.5 kW マイクロ波発振器（UM-1500EC-B，ミクロ電子株式会社）を使用した．マグネトロン（マイクロ波発振器）は一般的な電子レンジと同じ 2.45 GHz のマイクロ波を発振し，出力は 0 - 1.5 kW の間を連続的に手動で変えることができる．導波管は WRJ-2 型で，管内寸法は 54 mm×109 mm であるので導波管内では波長が約 148 mm となる．導波管の終端付近には石英管を挿入する直径 23mm の穴が$\lambda/4$（37 mm）ずれて 2 つ空いており，Fig.3-2-1 中の右側の穴は電場最大，左側の穴は磁場最大の位置となっている。石英管を挿入する部分の導波管の上下にはそれぞれ 10mm 程のスリットが開いており，この部分を通して放射温度計による温度測定を行う。スリット部にはマイクロ波が外部に漏れないようにマイクロ波吸収材が貼り付けてある．

導波管途中にはパワーモニタ（PM10-DM，ミクロ電子株式会社　計測制度　±100W 以下（2kW 未満)、±5%以下（2kW 以上））が接続されており，導波管内の入射波と反射波の値が表示される．パワーモニタの表示値から、導波管上端に設置されたモーター駆動の電動プランジャーと，導波管途中に設置された手動の E-H チューナーを操作してマイクロ波整合を行った．

また、導波管途中にはアイソレータ（IM-1500 型，ミクロ電子株式会社）が接続されており，マイクロ波の反射波を吸収して発振部を反射波から保護している．

3-2-2　原料振動装置

本章では振動下にある原料のマイクロ波加熱を行う必要があるため、原料を振動させる装置を作成した。この原料振動装置は田宮模型製遊星ギヤーボックスセット(72001 PLANETARY GEAR BOX SET)を使用して駆動させた。ギアボックスの出力軸と、加熱試料を充てんした石英管をクランクで接続して、石英管をピストン運動させる構造となっている。石英管はシングルモード加熱装置の加熱部に装入可能な寸法（外径 20㎜×内径 16㎜）となっている。ギアボックスは組み合わせる遊星ギアの種類と段数を増減させることによって出力軸の回転数を変えることが可能である。このギアボックスで設定可能なギア比と回転数を Table3-1-1

に示した。石英管内部にはセラミクスで作成した内部構造を設け、その一部に加熱試料として人工グラファイト（オリエンタル産業　AT-5）を充てんした、グラファイトの充てん幅は20㎜となっている。この幅は先述したシングルモードマイクロ波加熱装置のスリット幅の2倍であるため、往復させることによってグラファイト充てん部の端から端までを移動させることになる。石英管部分の写真をFig.3-2-2Aに,試料装填部の寸法をFig. 3-2-2Bに示す。

3-2-3　振動実験の実験方法

本実験ではプラズマの発生を試みるために電場のみでの加熱を行った。つまり、装置の全体写真（Fig.3-2-1）の試料挿入部の右側に人工グラファイト（オリエンタル産業 AT-5）を2.0ｇ充てんした石英管を挿入し、石英管の軸棒とギアボックスの出力軸に取り付けたクランクを連結、駆動させて実験を行った。実験開始前にグラファイトを入れた状態で出力0.1kWhで発振を行い、その状態でマイクロ波整合を行った。マイクロ波出力は全ての実験において発振開始後数秒の間に手動で0.068kWhとし、実験中は一定とした。この出力は、事前に出力範囲を変えて予備実験を行い、石英管が失透しないよう、長時間の加熱でも測定温度が600℃を超えないように設定したものである。ギアボックスの回転数は24, 392, 490, 1960, 2450rpmの5水準とし、最低でも各2回実験を行った、実験の名称は各実験の回転数で行った順番ごとにA, B, Cと付した(たとえば24rpmの実験では24-A, 24-B, 24-Cとなる)。出力軸の回転はクランクを介して直線運動に変えられるので、1rpm は1 stroke/minに相当する。実験開始後、温度が上昇し一定となるまで待機してからモーターのスイッチを入れて振動を開始し、温度の値を読んで傾向が判明するまで数 min 振動させたのちに停止した、さらにその後数 min 発振させてその間の温度の変化を計測した。実験中は、グラファイトの酸化を防ぐために N_2 を実験前に 100ml/min で 30min 通じて置換し、実験中は10ml/min通じた。また、導波管スリット部から放射温度計でグラファイトの温度を計測した。本実験で用いた放射温度計は FTZ6-R220-5S22（ジャパンセンサー株式会社，測定範囲220~1700 ºC，標準測定距離200 mm，標的サイズϕ0.9 mm）のセンサーヘッドを5S22から50S22（標準測定距離500 mm，標的サイズϕ6.5 mm）に付け替えたものを使用した。温度は0.1secごとに計測した。最低検出温度は195℃である。放射温度計の放射率は全ての実験で0.77 とした。また、実験中は前述のパワーモニタによる入射波と反射波の値の計測と、ビデオカメラによる撮影を行い、実験中のプラズマの発生の有無を確認した.

3-2-4　レトルト回転実験

本章では回転数の変化による原料温度への影響をより詳細に計測するために、反応容器内にグラファイトのみを入れた加熱実験を行った。本実験で使用する耐火物の観察窓側面はSiO_2板で作成されており、任意の場所の温度を測定することが可能である。

3-2-5　加熱試料

試料には人工グラファイト（オリエンタル産業製　ＡＴ－５）を1510ｇ使用した。

3-2-6　耐火物の構成

グラファイト管に直接、試料であるグラファイトを装荷して実験を行った。グラファイトの移動を制限するために、供給器側にはグラファイト管に合うように円形に成形した厚さ

40ｍｍの多孔質ムライトボード製の板を設置した。そこから、間隔が 50ｍｍになるように SiO_2 のガラスを張った。SiO_2 ガラスは多孔質ムライトレンガとアルミナ製絶縁管で支えた、この構成を Fig.3-2-3 に示す。

3-2-7　レトルト回転実験の実験手順

容器内にグラファイトを装荷した。炉内を N_2 で実験前に 50l/min で 30min 置換した、実験中は 5l/min 通じた。放射温度計の計測箇所はグラファイト管正面から見たときの右下側 45° の線上とし、管底部から中心に向かって 20ｍｍの箇所と、さらにそこから中心に向かい 65ｍｍの部分の温度を測定した、測定箇所を Fig.3-2-3 に破線の円で示す。以下それぞれを「底部」、「上部」とする。放射温度計は 2 個使用し、放射率は 0.77 とした。また、レトルトの回転数は 0,0.061、0.125、0.250、0.375rpm の 5 水準とした。マイクロ波の出力調整はマグネトロン一台ずつの ON と OFF で行い、ステップ的に 2.5ｋW ずつ増加させた、実験開始時は 2.5ｋW であり、5min 後に 5.0ｋW、10min 後に 7.5ｋW、13min 後に 10.0ｋW、16min 後に 12.5ｋW とし、これ以降 12.5ｋW 定常とした、発振条件を Fig.3-2-4 に示す。

3-3　実験結果

3-3-1　振動下での温度変化

各実験の温度計測結果を 24, 392, 490, 1960, 2450rpm の順に Fig3-3-1～3-3-5 に示す。出力を一定としても、到達する温度の値はそれぞれの実験で異なっていた。これは試料の充填の状態によるものと考えられる。振動開始後の計測温度は原料部分の移動によって上下し、数 10℃～数 100℃の間で変化した、また、各実験の振動中の平均温度と、振動前の到達温度の差を温度変化とし、これを振動数に対してプロットしたものを Fig.3-3-6 に示す。これは、振動前後の試料の温度変化を示すものである。これから、振動数の増加とともに、試料の温度低下が大きくなることが判る。24rpm の一点を除き、ほか全ての実験において試料の温度が低下した、また、振動中は温度変化がないか、平均計測温度が低下した。振動停止後に試料を再び中央位置に戻した後、低下した試料の温度は振動前の温度に漸近した。実験によっては、この時点の温度は振動開始前よりも上昇した。

3-3-2　入射波と反射波の値

入射波については発振器の出力値は全ての実験の結果から 0.068±0.005kW の範囲で変化した、これはパワーモニターの精度に起因するものと考えられる。入射波に関しては振動による影響は確認されなかった。反射波については、振動開始前までは 0.049～0.055kW の大きさであったが、振動開始後の値に一定の傾向は見られなかった。

3-3-3　レトルトの回転数に対するグラファイト温度の変化

グラファイト加熱実験の各実験の結果を Fig3-3-7～11 に示す。また、0rpm を除いた、回転数に対する上部と下部の最高温度の変化を Fig. 3-3-12 に示す。これらの結果から、レト

ルトを回転させることによって上部と下部の温度差が無くなることが確認された、また、回転数を増すことによって、上部と下部の最高温度が低下することが確認された。さらに、マイクロ波加熱を使用した場合でも、無回転の状態では上部と下部で、温度差が出来ることが確認された、無回転の場合、上部と下部では、上部の温度がより高くなる。

3-4　考察

3-4-1　振動によるプラズマ発生の有無とその原因

振動中の観察から、全ての実験においてプラズマの発生は確認されず、また、有意な温度の上昇等も確認されなかった。プラズマが発生しなかったことについて考察を行う。発振出力に対して、吸収体が多い場合にはマイクロ波が十分に吸収され、プラズマを誘起するほどのエネルギーが残らないことが考えられる。しばしばマイクロ波加熱装置内において、プラズマの生成が観測されるが、このプラズマの発生はマイクロ波の出力を低下させることによって抑制される。マイクロ波の出力が大きすぎる場合には、余剰のマイクロ波エネルギーが行き場を失い、これによってプラズマが生成されると考えられる。そのため、本実験の条件ではプラズマの発生は出力不足、吸収体が十分にあったために起こらなかったのが原因であると考えられる。

3-4-2　振動が温度変化に与える影響

温度計測の結果から、振動によって温度が上下することが判ったが、これは壁面近くの原料と中心部の原料の温度差によるものである事を、実験 24-B, 392-C, 490-C で昇温途中に手動で温度測定位置を変えることによって観測した。実験開始前の石英管の初期位置は試料の中央に合わせてある、保温や熱の発生を考えると中央部分での発熱が最も高くなる。そのため、振動によって中央部の最高温度と、端部の最低温度が測定される事となる。しかしながら、実際の実験においては、振動させることによって最高温度が中心位置よりずれた場所で観測される場合があった、これは、試料の一部分において、その表面形状などの要因によって、加熱ムラが形成されたことによると考えられる。これはマルチモードの電子レンジ加熱においてもよく見られる現象である。電子レンジ内部で加熱されているグラファイトの写真を Fig. 3-4-1 に示す。このように、特別な処理等をせずに、マイクロ波でグラファイトを加熱すると、加熱ムラが生じる場合が有る、これは表面形状が電磁場の分布に影響を与えるためである。いくつかの実験で振動によって中央位置より移動した部分で計測温度が上昇したのは、この加熱ムラが原因であると考えられる。392-B, 490-C, 1960-C, 2450-A などでは振動終了後に温度が上昇したが、これらもそのような原料表面形状の変形などによるものと推察される。また全ての実験において、振動終了後に試料位置を中央部分に戻した後、低下した温度が徐々に上昇している、これは振動によって試料の温度が低下したことを意味している。振動によって温度が低下するのは周囲の石英管やアルミナ板と接触することによる熱の拡散によるものと考えられえる。この傾向は振動数が大きいほど強くなり、Fig. 3-3-6 のような結果につながったと考えられる。

3-4-3　レトルトの回転数の増加による試料温度の低下と均一化

各回転数に対する試料温度の変化のグラフから、回転数の増加によって原料の温度が低下すること、均一化することがわかった。温度の均一化についてはロータリーキルンの基本的な作用の効果であるため、ここではその詳細は論じない。次に試料温度の低下について考察する。本研究で使用するロータリーキルンは、一般的なロータリーキルンと異なり、加熱方法にマイクロ波加熱を使用している。バーナー加熱を使用する場合には、原料に接していない炉壁がバーナーによって加熱され熱を蓄え、やがて回転よって接触した被加熱部にこの熱を与える[1-26)]。本実験で使用したグラファイト管はマイクロ波を吸収しないため、原料と接していない間は冷却される。こうして冷却されたグラファイト管がやがて回転によって原料に接触し、その熱を奪うことになる。この効果は回転数が増加することで単純に増大すると考えられる。そのため、回転数の増加によって試料の温度が低下したと考えられる。

3-5　決言

シングルモードマイクロ波加熱装置を使用して電界中でグラファイト粉末を加熱し、振動の効果を調査した、その結果以下のような結論を得た。

１）　振動によってプラズマの生成は起こらなかった、これは原料と出力のバランスによるものである。被加熱物の量を少なくすることによって、プラズマが発生する可能性がある。

２）　振動中の被加熱試料温度の上下は中央部と端部での加熱と放熱のバランスによる温度差である。

３）　振動させることによって試料からの放熱が増し、温度が低下する。

また、マイクロ波加熱ロータリーキルンを使用して、レトルトの回転数を変化させてグラファイトの加熱実験を行い、以下の結論を得た

４）　レトルトを回転させることによって、被加熱物の温度は均一になるが、回転速度の増加によってその温度が低下する。これは、マイクロ波加熱製鉄では、バーナー加熱を使用する一般的なロータリーキルンと異なり、原料と接していない間には、マイクロ波加熱されない炉壁が冷却されるためである。

参考文献

3-1）林泉：プラズマ工学、朝倉書店、(1987)

3-2）財団法人産業創造研究会マイクロ波応用技術研究会編：初歩から学ぶマイクロ波応用技術、工業調査会、(2004)

3-3）N. YOSHIKAWA: Kinzoku, **75** (2006), pp7.

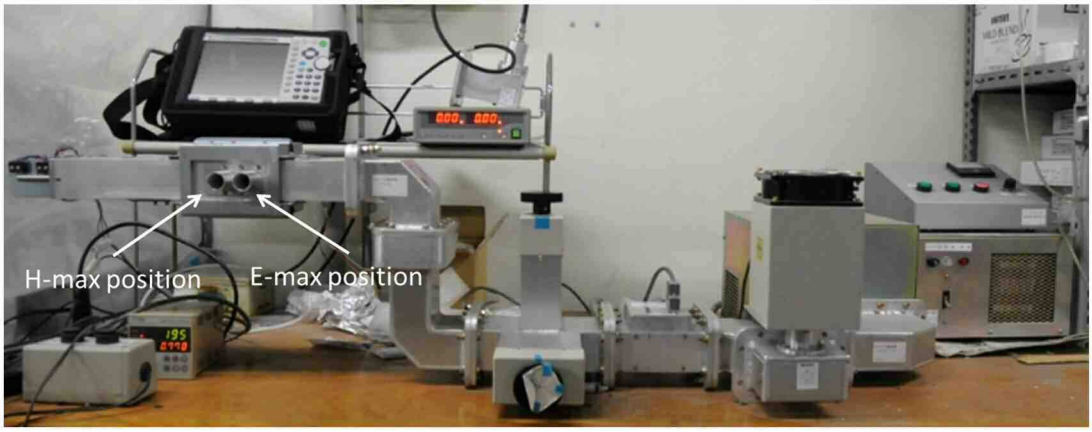


Fig. 3-2-1 The photograph of the experimental apparatus.

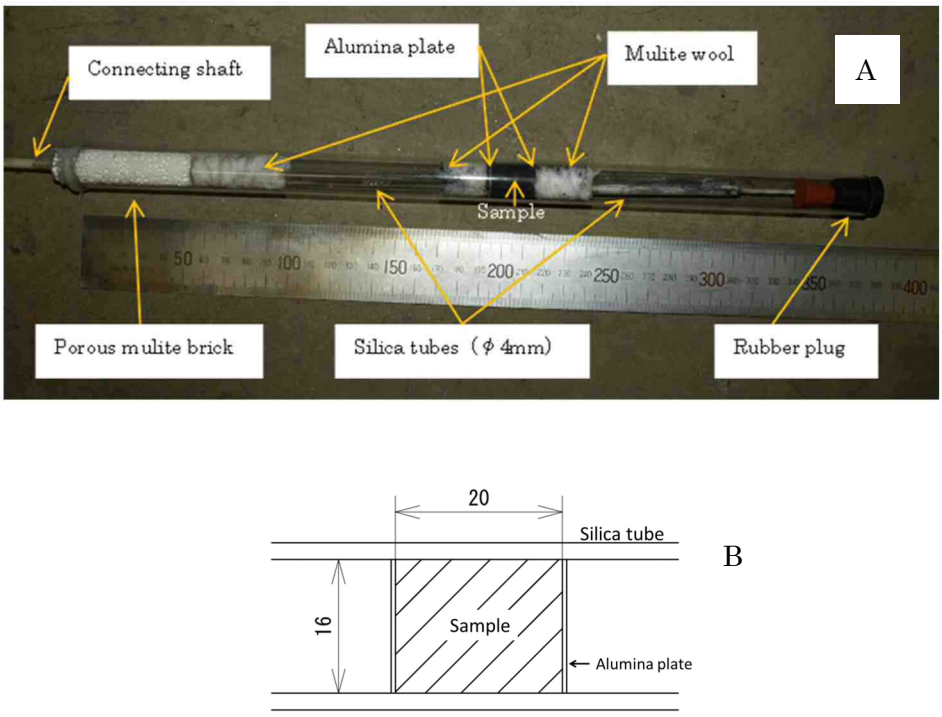


Fig. 3-2-2 The silica tube as graphite container. A) The photo of silicatube, B) The dimension and constitution of center of the silica tube.

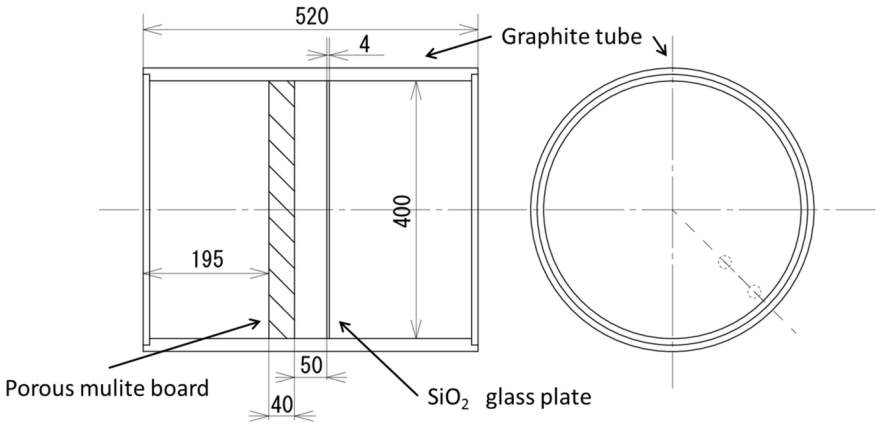


Fig. 3-2-3 The cross section and constitution of the graphite heating experiments.

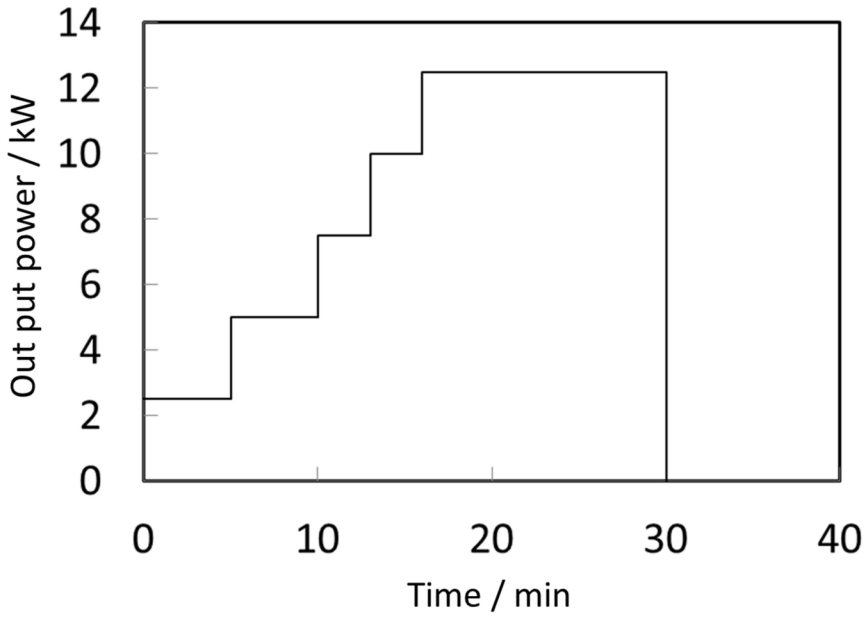


Fig. 3-2-4 The microwave irradiation pattern of graphite heating experiments

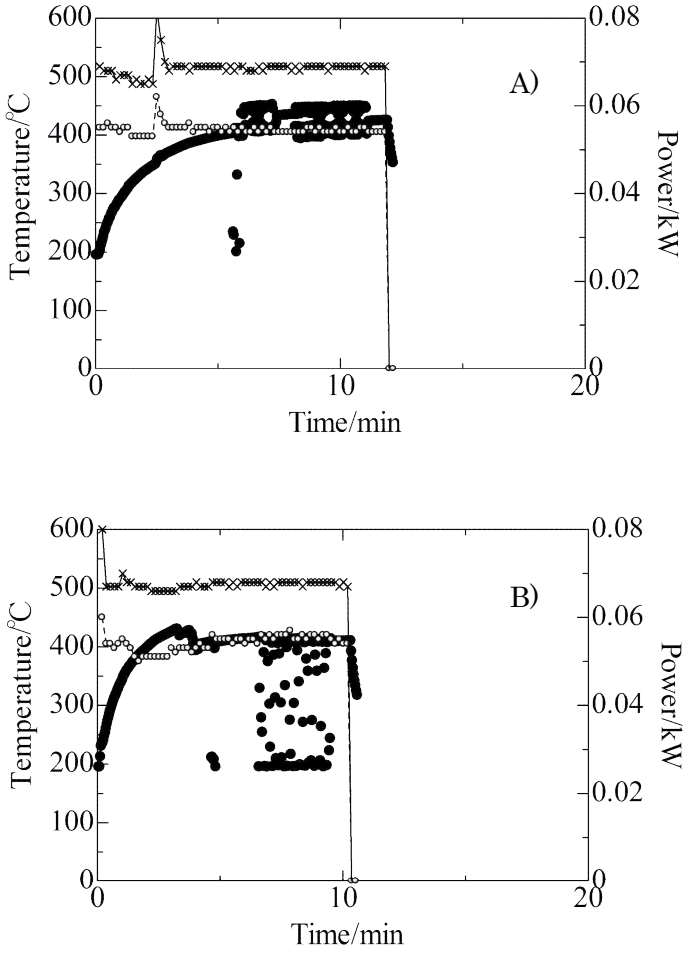


Fig. 3-3-1　The temperature change of experiment 24-A), B).

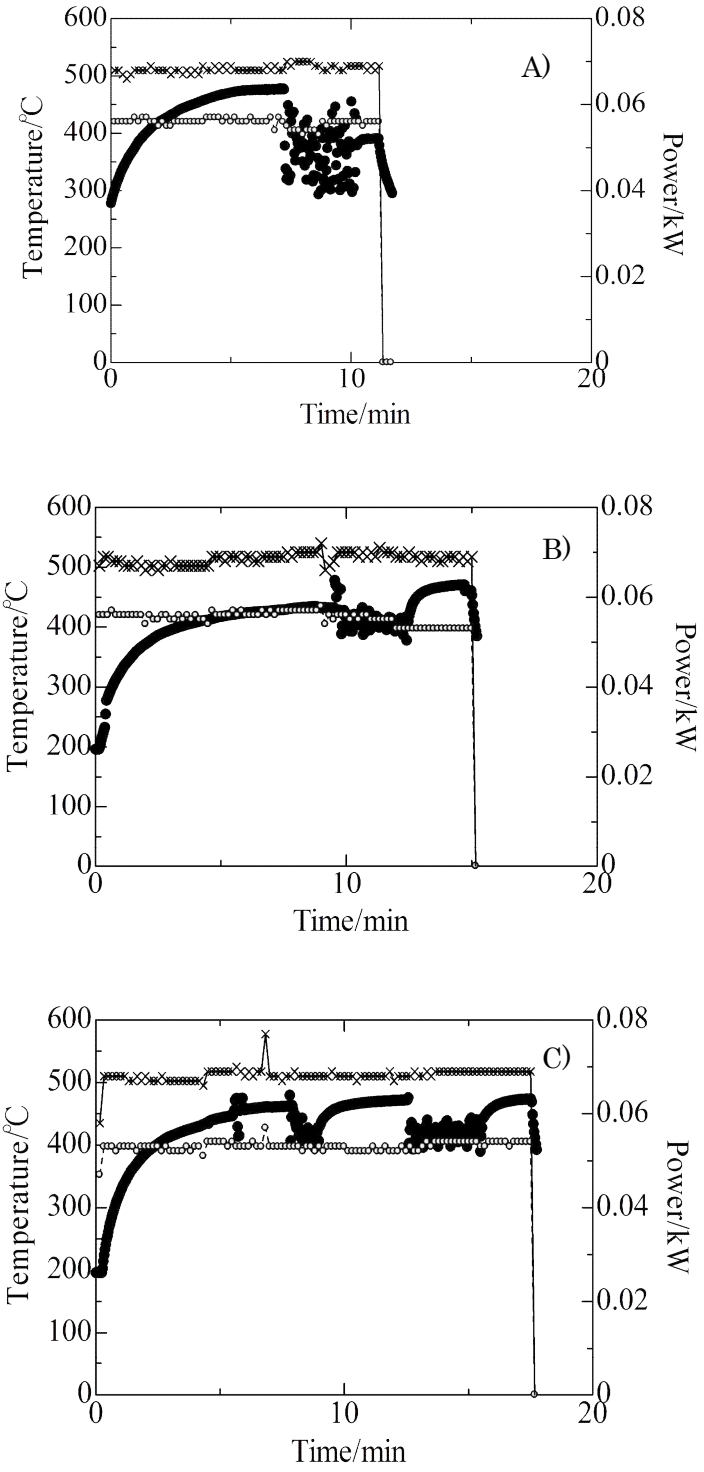


Fig. 3-3-2 The temperature change of experiment 392-A), B), C).

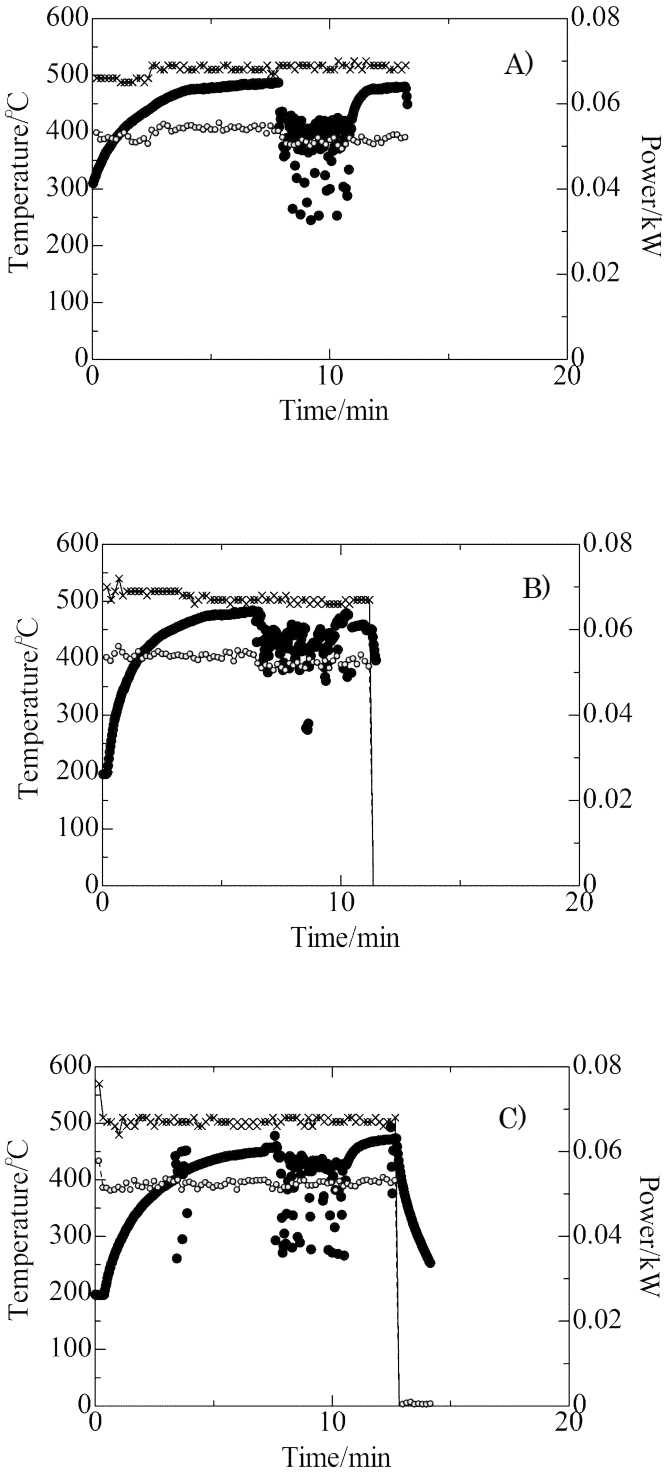


Fig. 3-3-3 The temperature change of experiment 490-A), B), C).

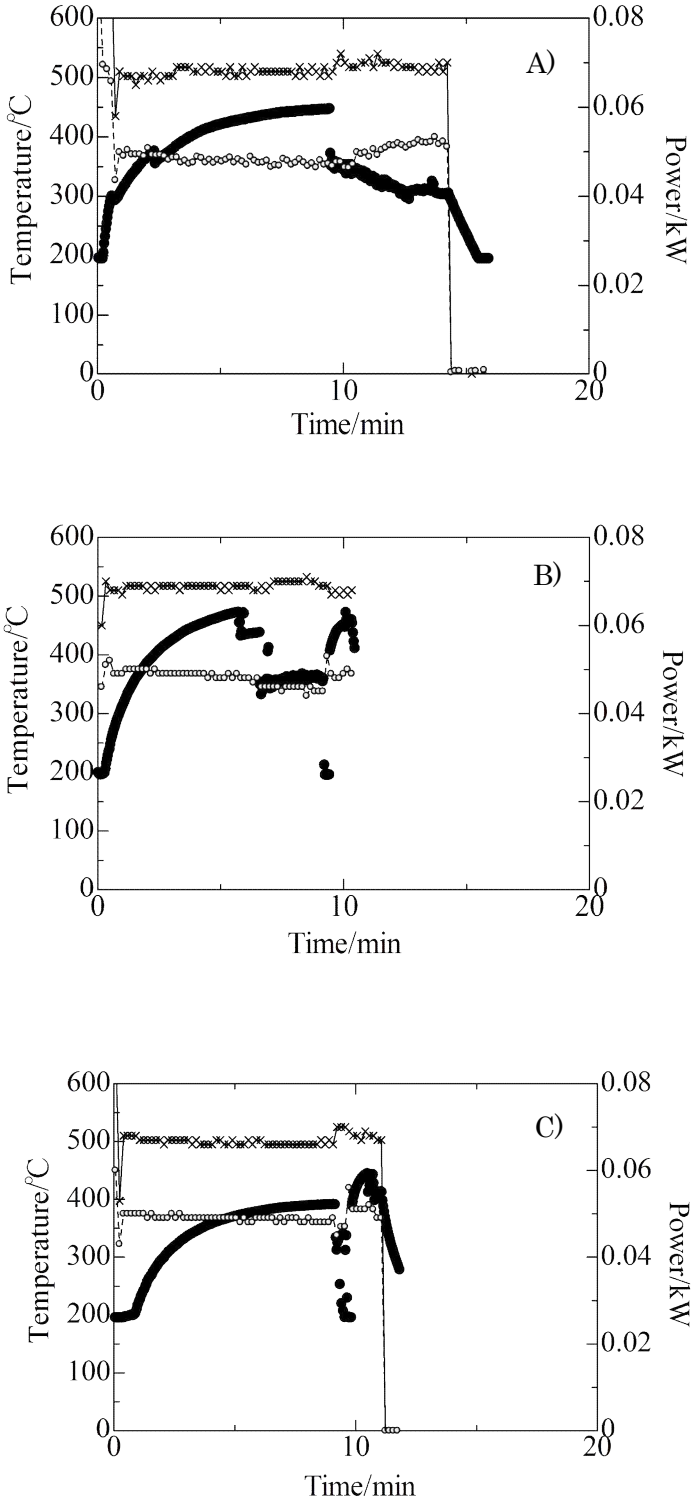
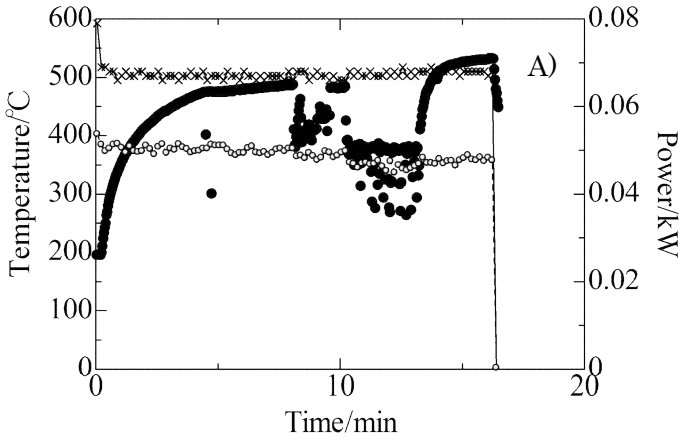
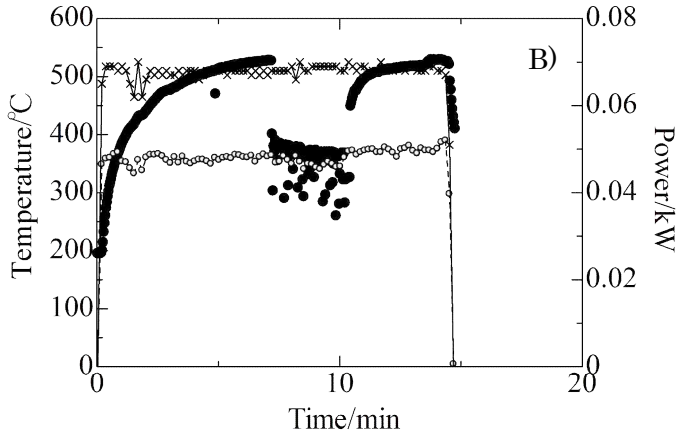


Fig. 3-3-4 The temperature change of experiment 1960-A), B), C).





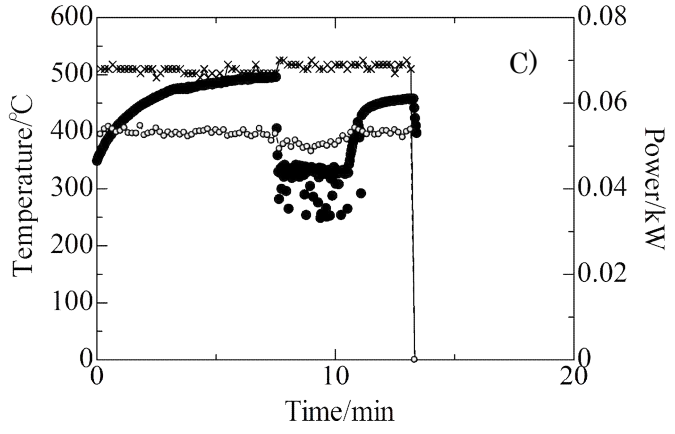


Fig. 3-3-5 The temperature change of experiment 2450-A), B), C).

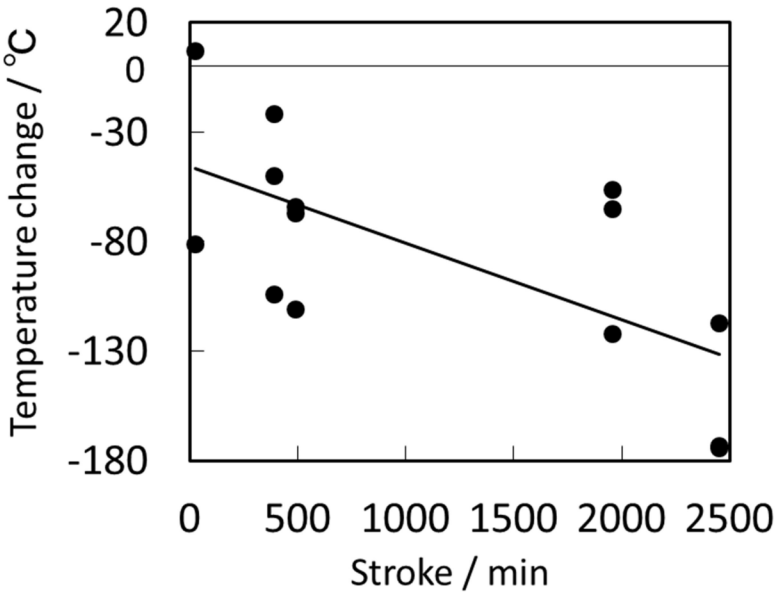


Fig. 3-3-6 The relationship between the temperature shift of the graphite with stroke speed of the cylinder.

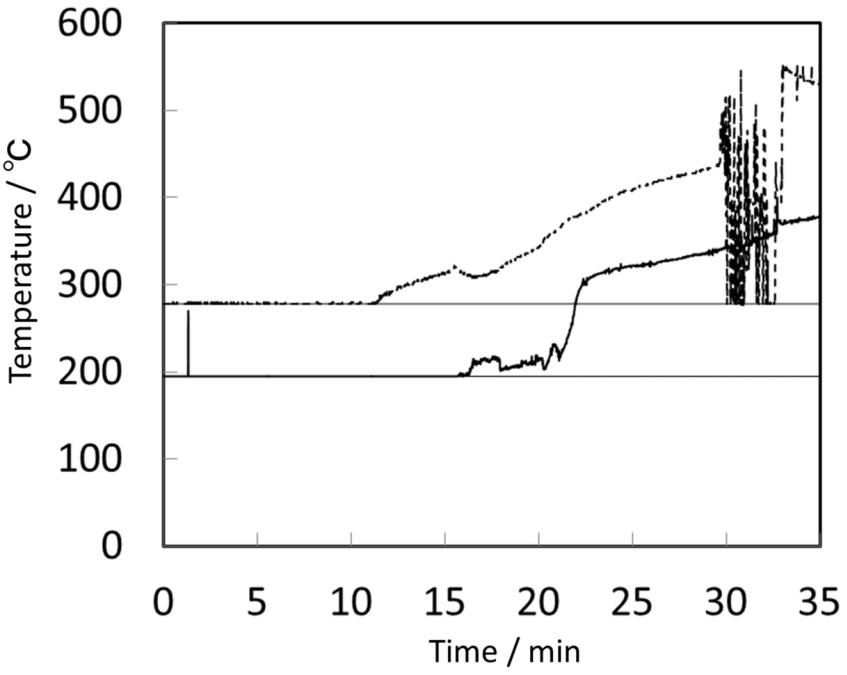


Fig. 3-3-7　The temperature change of graphite heating experiment (0rpm).

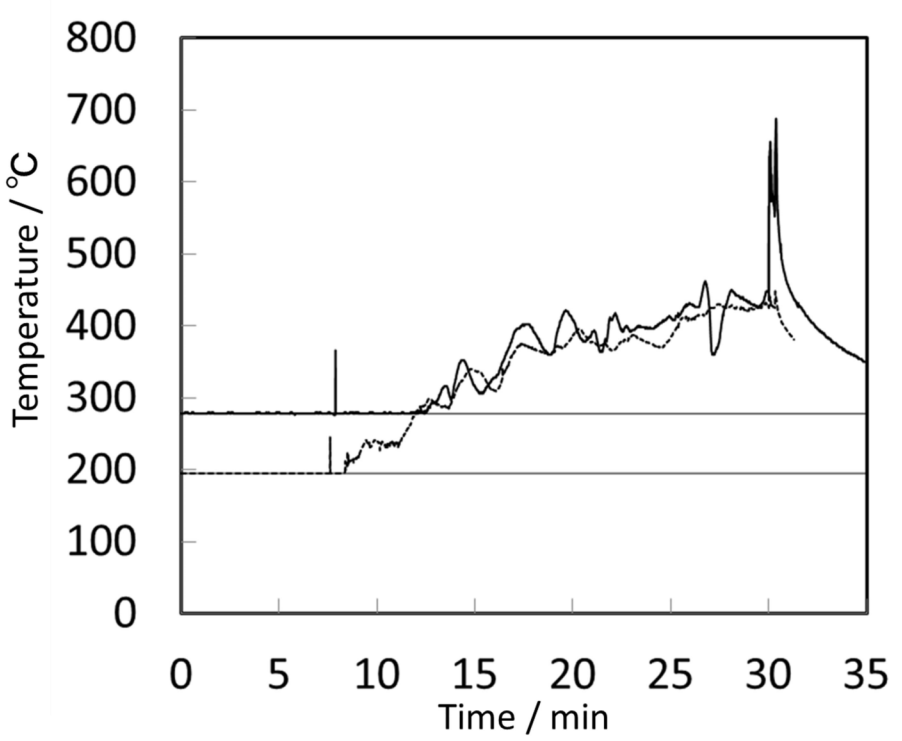


Fig. 3-3-8 The temperature change of graphite heating experiment (0.061rpm).

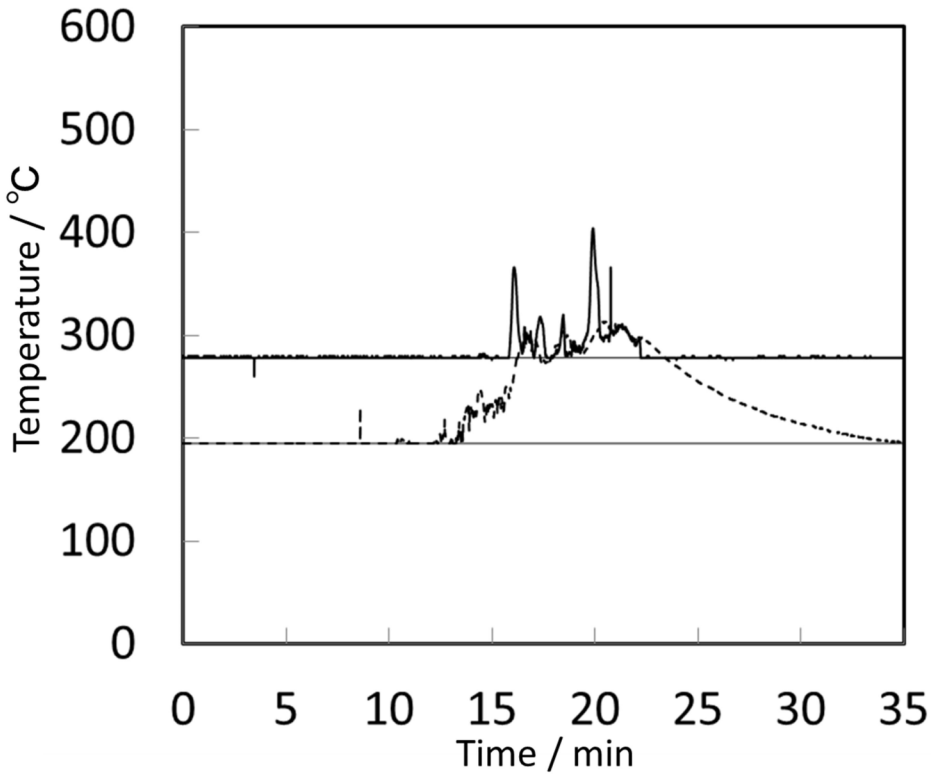


Fig. 3-3-9 The temperature change of graphite heating experiment (0.125rpm).

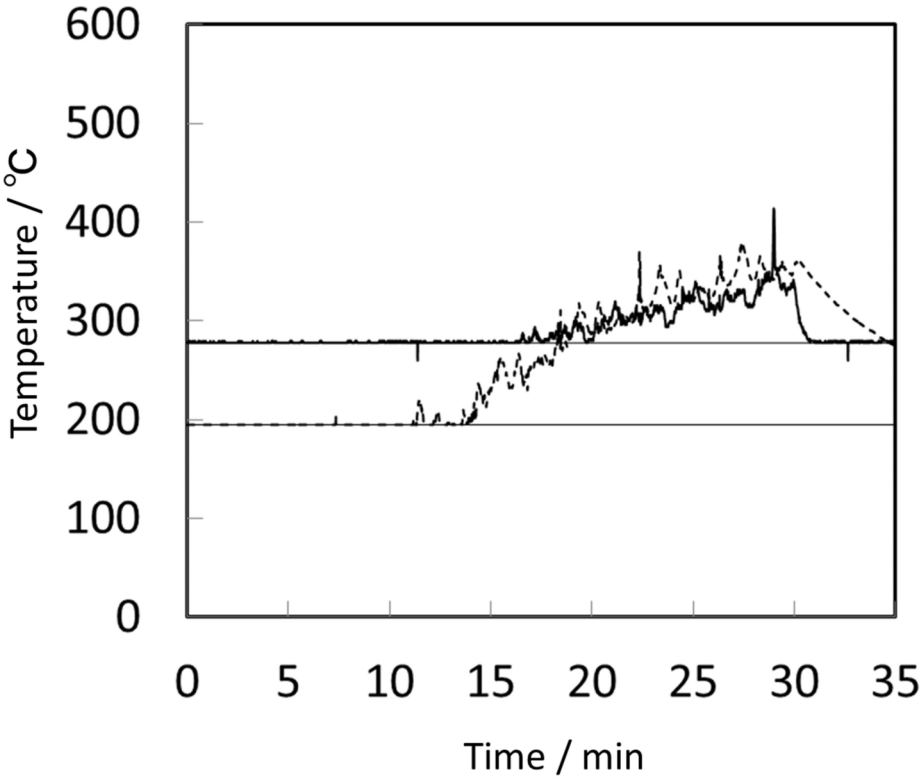


Fig. 3-3-10 The temperature change of graphite heating experiment (0.250rpm).

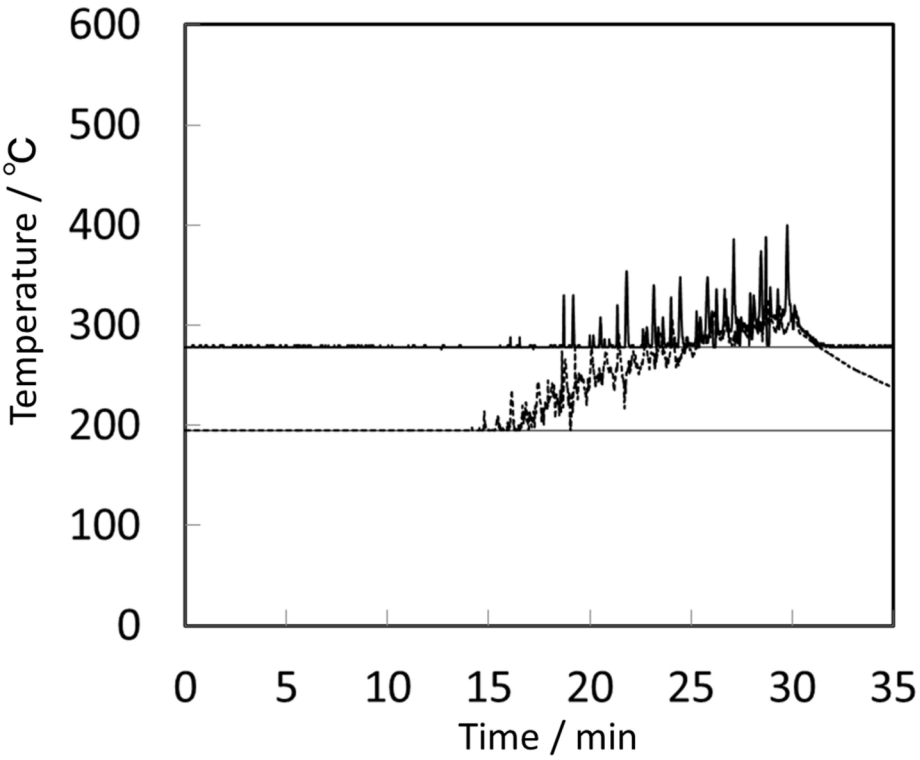


Fig. 3-3-11 The temperature change of graphite heating experiment (0.375rpm).

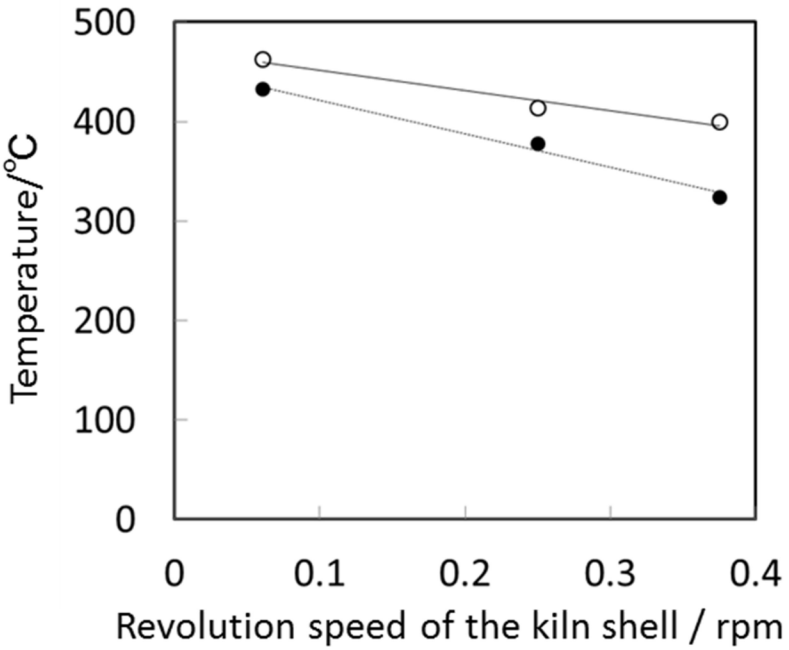


Fig. 3-3-12 The relationship between the maximum temperature of graphite and the revolution speed of the kiln shell.
(Black dot: upper part, White dot: lower part)



Fig.3-4-1 The heated graphite powder in microwave.

Table 3-1 The gear ratio and RPM of the planetary gear box.

Gear ratio	4:1	5:1	16:1	20:1	25:1	80:1	100:1	400:1
Revolution speed (rpm)	2450	1960	612	490	392	124	98	24

第 4 章

レトルト静止状態での製鉄実験

4-1 諸言

これまでのマイクロ波加熱を利用した研究で行われた実験は、ほぼ全てが実験毎に耐火物容器に原料を入れてマイクロ波加熱を行うバッチ式の実験であった[1-32, 33, 34, 35, 36,37,38]。これらの研究では原料の反応に焦点を絞っており、耐火物の影響についてはほぼ論じられていない。マイクロ波加熱製鉄を大型化する際には、エネルギーを効率的に利用しなければいけないため、耐火物の種類や容器の構造、構成が銑鉄生成に与える影響を調査することは必須である。特に、マイクロ波加熱では「サーマルランナウェイ」と呼ばれる現象に注意する必要がある。しばしば、マイクロ波加熱において、耐火物が高温でマイクロ波を吸収、発熱し、急激にその温度が上昇する現象が発生する、これがサーマルランナウェイである[1-32]。これは、高温下で耐火物の導電率や誘電率が急激に上昇すること[4-1,2]によって引き起こされる[1-32]。この現象が発生した場合は、耐火物にマイクロ波が吸収されるためエネルギーロスになり、最終的には自己発熱によって溶解し容器の破損に至る。連続運転下では耐火物は必然的に高温になるため、マイクロ波吸収が少ないものや、溶損し難い耐火物と耐火物の加熱を防ぐ操業条件について知る必要がある。

さらに、反応容器の構成材料としてはセラミクスのみではなくグラファイトも使用される。グラファイトはマイクロ波を反射する素材であるため、その影響についても調査した。

本研究で使用するマイクロ波加熱ロータリーキルンは、製鉄に関する前例が無い装置である。そのため、本章ではまず、マイクロ波加熱ロータリーキルンを使用して実際に製鉄が可能かどうかを実証した。そのうえで、種々の耐火物の種類、構成を実験し、どのようなものが銑鉄生成に有効であるかを検証した。実験では従来のような坩堝型の反応容器に加え、数種類の回転可能な形状の反応容器を構築して実験を行った。さらに、製鉄実験で使用したものと同じ反応容器を使用し、被加熱物にグラファイトのみを用いたマイクロ波加熱実験を行った。この実験では観察窓側の全面を透明 SiO_2 ガラスとすることによって温度の計測箇所を増やし、反応容器に使用される耐火物の種類、構成、構造の違いが加熱に与える影響についてより詳細な計測、観察を行った。加えてこの結果を製鉄実験の結果と合わせて考察した。この結果を後の章で使用する耐火物の構成の基本とした。

4-2 実験方法(銑鉄生成実証実験)

4-2-1 マイクロ波加熱ロータリーキルン炉

本章ではマイクロ波加熱ロータリーキルン炉(Fig.2-2-1)を使用した、詳細については第 2 章 2-2-1 で述べたとおりである。マイクロ波の発振条件等は後述する。

4-2-2 試料準備

試料には 82mass%のマグネタイト系粉鉱石(ロメラル鉱石)に、12mass%の人工グラファイト粉末(オリエンタル産業 AT-5)を、十分に混合したものを使用した。鉱石とグラファイト粉末の化学組成を Table4-2-1 に、鉱石の粒度分布と XRD 分析結果を Table.4-2-2, Fig.4-2-1 に示す。

4-2-3 耐火物準備

実験には市販坩堝と自作坩堝を使用した。市販坩堝を使用した実験ついては、一般的な坩堝であるマグネシアとアルミナの坩堝を使用した、マグネシア坩堝についてはニッカトー製 MG(内径 150mm×外径 170mm×高さ 250mm、底部厚さ 18mm)の上部 125mm を切断したものを使用した。アルミナ坩堝はニッカトー製 CP(内径 110mm×外径 125mm×高さ 180mm、底部厚さ 13mm)の上部 80mm を切断したものを使用した。各坩堝の化学組成を Table4-2-3 に示す。実験を行う際、これらの坩堝はムライトウール(イソライト工業株式会社 イソウール 1400 ブランケット)と多孔質ムライトボード(ニチアス RF ボード 16MDS)で覆い、断熱した、多孔質ムライトボードとムライトウールの組成を Table4-2-3 に、耐火物の構成と使用した坩堝の寸法を Fig.4-2-2 に示す。自作坩堝は多孔質ムライトレンガ(イソライト工業株式会社 LBK-3000)とマグネシアセメント(ニッカトーMG2)を使用して坩堝を作成した、寸法 65mm×115mm×230mm の多孔質ムライトレンガ 4 枚をアルミナ系耐熱性無機接着剤(テルニック工業 ベタック＃1550B)で接着し、中央部を円柱状に切り抜き、その上にマグネシアセメントを内貼りした。実験を行う際には坩堝上部に多孔質ムライトボードを切り出して作成した蓋を載せて断熱した、蓋の寸法は 230mm×230mm×40mm であり、ガス通気のための穴があけてある。多孔質ムライトレンガとマグネシアセメントの化学組成を Table4-2-3 に、作成した自作坩堝の寸法を Fig.4-2-3 に示す。

4-2-4 実験手順

マグネシア坩堝を使用した実験は 3 回行った。各実験では使用した原料の量が異なる。原料の量はそれぞれ、410、820、1640g である。以降、これらを MG-1、MG-2、MG-3 とする。アルミナ坩堝を使用した実験は 1 回行った。使用した原料の量は 656g である。以降この実験を AL とする。自作坩堝を使用した実験は 2 回行った、実験で使用した原料の重量はそれぞれ 1000g と 1384g である。以降この実験を HM-1、HM-2 とする。マグネシア、アルミナ坩堝を使用した実験は、坩堝内に原料を装荷した後、Fig. 4-2-2A に示した耐火物で覆い、それをレトルト中心部においた(Fig4-2-4)。自作坩堝を使用した実験は第 2 章 2-2-1-6 に示した炉内耐火物(Fig.2-2-9)を構築して実験を行った。原料を入れた坩堝が傾かないようにグラファイト管内にムライトボードを敷設し、坩堝はこの上に置いた、坩堝には厚さ 40mmの多孔質ムライトボード製の蓋を被せた(Fig4-2-5)。炉の傾斜角度は 0 度、レトルトは回転させなかった(0rpm)。マイクロ波の出力調整はマグネトロン一台ずつの ON と OFF で行い、ステップ的に 2.5kW ずつ増加させた、実験開始時は 2.5kW であり、5min 後に 5.0kW、10min 後に 7.5kW、13min 後に 10.0kW、16min 後に 12.5kW、19min 以降は 15kW 定常として発振した、実験 HM-1,2 ではマイクロ波照射時間を 60min とし、それ以外の実験では 40min とした。HM-1、2 以外の発振条件を Fig. 4-2-6A に、HM-1、2 の発振条件を Fig. 4-2-6B に示す。炉内は実験開始前に N_2(純度 99.95%)を、供給器側フード部上部にある煙突部から導入し 50l/min で

30min 置換した、実験中は 5l/min 通じた。HM-1、HM-2 では生成ガス中の酸素濃度の測定を行った。生成ガスの一部を炉の煙突部に接続されている排気パイプから分流させてガス中の酸素濃度を酸素センサー（横河電気　OX-61）で測定し、その後ドラフト内に設置したバーナーで燃焼させた。実験後に反応容器を取り出して、各部の観察を行った。

4-2-5 分析

実験で得られた銑鉄の C,S について高周波誘導加熱炉-赤外線吸収法（Leco　HF-400、CS-44LS 以下 Leco）により分析した、分析は一つの銑鉄につき 5 回以上行った。また、HM-1 で得られた銑鉄の化学成分を XRF を用いて 5 点測定した。

4-3 実験方法（回転可能な形状の反応容器での製鉄実験）

4-3-1 マイクロ波加熱ロータリーキルン炉

前述の実験と同様にマイクロ波加熱ロータリーキルン（Fig.2-2-1）を使用した。炉内耐火物の構成(Fig.2-2-9)も同様であるが、グラファイト管内部に設置した反応容器の構成が異なる、詳細は以降に述べる。

4-3-2 反応容器準備

本実験では主に耐火物の構成を変えて実験を行った。各実験で使用した耐火物の構成と寸法の詳細を述べる。

反応容器 A)

原料や生成銑鉄との反応を防ぐために、グラファイト管内に MgO セメント（ニッカトーMG2）を最も厚い部分で約5mm 塗布した（Fig. 4-3-1）。

反応容器 B)

グラファイト管内に沿うように弧状に成形した厚さ約 40mm の多孔質ムライトボード（ニチアス RF ボード　16MDS）をグラファイト管内の底面全体に敷設し、その上に MgO セメントを約1－2mm 塗布した(Fig.4-3-2)。

反応容器 C)

壁の厚さが約 18mm の高密度マグネシア(ニッカトーMG2 坩堝加工品)を、グラファイト管内の中心に合うように、厚さ 42mm の多孔質ムライトボードで保持し、その内側に MgO セメントを約 20mm 内張りした(Fig.4-3-3)。

反応容器 D)

多孔質ムライトボードを加工したものを組み合わせて中空の半円柱型容器とし、回転可能な形状とした（Fig. 4-3-4）。外径はグラファイト管内に沿うように半径 200mm とした、容器は多孔質ムライトボード製の厚さ 40mm の半円形の板と、断面寸法が 40mm×40mm の弧状の多孔質ムライトボードで構成されている。内側は MgO セメント（ニッカトー　M-2）で、断面方向の厚さ 20mm、側壁の部分

の厚さが 15mm で、内半径は 140mm となっている。容器上部の中心部分には通気、原料供給を行うための半径 25mm の穴を設けてある。

反応容器 A,B,C についてはグラファイト管の全長に渡って耐火物を構成した、したがってレトルトの回転軸方向に 440mm の長さとなる。

4-3-3 実験手順

反応容器を炉内に設置し、その中に原料を装荷した。原料は反応容器 A),B)では 2000g、C)では 1500g、D)では 1400g装荷した。炉の傾斜角度は 0 度、レトルトは回転させなかった(0rpm)。マイクロ波出力はこれまでの実験と同様に段階的に 2.5kW ずつ増加させた、発振開始から 19min で出力 15kW とし、その後 A,B は 31min、C は 106min、D は 41min 発振した。各実験の発振条件を Fig.4-3-5,6,7に示す。炉内は実験開始前に N_2(純度 99.95%)で 50l/min、30min 置換し、実験中は 10l/min 通じた。実験中、A では原料の上面から 7.5cm の部分を、B では試料最上部の温度を R 型熱電対を使用して計測した。C では放射温度計により試料表面の温度を測定した。D では中心部の穴から試料上部表面の温度を計測した。実験終了後に生成物の観察を行った。

4-4 グラファイト加熱実験

耐火物の構成の違いによる原料温度への影響をより詳細に計測するために、マイクロ波加熱ロータリーキルンを使用し、炉内のグラファイト管内部に設置した反応容器内にグラファイトのみを入れた加熱実験を行った。本実験で使用する耐火物の観察窓側面は SiO_2 ガラスで作成されており、任意の場所の温度を測定することが可能である。

4-4-1 加熱試料

試料には人工グラファイト(オリエンタル産業製 AT－5)を 640g使用した。これは、製鉄実験の原料と同体積になるように計量した量である。

4-4-2 耐火物容器の構成

2 種類の耐火物容器 G-A と G-B を製作した、以降それぞれの耐火物容器を使用した実験を G-A、G-B とする。

G-A)

グラファイト管内径に沿うように多孔質ムライトボードを成形して敷設し、その上に約 20mm のマグネシアセメントの層を設けた。その部分に直接試料であるグラファイトを装荷した。

G-B)

G-A)の耐火物容器のマグネシアセメント層の上に厚さ約 1mm のカーボンシート(FJ コンポジット高熱伝導カーボンシート放熱材 ND10100A20)を敷いた、このカーボンシートは事前にマイクロ波

で発熱しないことを確認した。容器の片面は、温度測定のために全面 SiO_2 のガラスを張った。SiO_2 ガラスは耐火物容器に耐熱性無機接着剤（テルニック工業　ベタック＃1550B）を使用して接着固定した、これら耐火物容器の構成を Fig.4-4-1,2 に示す。

4-4-3 実験手順

先述した容器内にグラファイト 640g を装荷した。炉内を N_2 で実験前に 50l/min で 30min 置換した、実験中は 5l/min 通じた。放射温度計の計測箇所はグラファイト管を正面から見たときの右下側 45° の線上とし、管底部から中心に向かって 60mmの箇所と、さらにそこから中心に向かい 45mm の部分の温度を測定した、測定箇所は Fig.4-4-1, 2 に併記した。以下それぞれを「底部」、「上部」とする。放射温度計は 2 個使用し、放射率は 0.77 とした。レトルトは回転させず 0rpm とした。マイクロ波の出力調整はマグネトロン一台ずつの ON と OFF で行い、ステップ的に 2.5kW ずつ増加させた、実験開始時は 2.5kW であり、5min 後に 5.0kW、10min 後に 7.5kW、13min 後に 10.0kW、16min 後に 12.5kW とし、これ以降 12.5kW 定常とした、発振は 30min で終了した。発振条件を Fig.4-4-3 に示す。

4-5 実験結果

4-5-1 製鉄実証実験で得られた生成物の状態、回収率とエネルギー効率

製鉄実証実験を行った結果、MG-1、Al ,HM-1,2 で銑鉄を得ることに成功し、マイクロ波加ロータリーキルン製鉄炉を使用して銑鉄の生成が可能であることを実証した。

4-2 の各実験で得られた銑鉄の重量と、回収率、エネルギー効率を Table4-3-1 に示す。エネルギー効率の算出には、以下の式を用いた [4-4)]

$$\frac{1}{3}Fe_3O_4(s)+\frac{2}{3}\frac{1}{1-\frac{n}{2}}C(s)\rightarrow Fe(l)+\frac{2}{3}\frac{1-n}{1-\frac{n}{2}}CO_2(g)+\frac{2}{3}\frac{n}{1-\frac{n}{2}}CO(g)\quad \cdots 4\text{-}3\text{-}1$$

ここで n=CO/(CO+CO_2)、298K の原料を加熱して 1630K の銑鉄と 800K の排ガスを生成すると仮定すると

$$\Delta H_0 = 435725-\frac{1-n}{1-\frac{n}{2}}247155-\frac{n}{1-\frac{n}{2}}62777\ \ (\mathrm{J/mol})\cdots 4\text{-}3\text{-}2$$

ここで、児玉らの結果から、n=0.7 とする [4-5)] と、銑鉄 1t当たりの必要エネルギーは、

ΔH_0=4569.8MJ/t-HM（≒11481269KWH/t-HM）

となる。この値と実際の実験で消費した電力の値を使用して、エネルギー効率を計算した。

また、鉄の回収率は

（回収した銑鉄量/鉱石中 T.Fe）×100 ・・・4-3-3

で計算した。

MG-1 では 410g の原料から 214.07g の銑鉄を回収することに成功した、回収率は 76％であった、実験後の坩堝内部の状態と生成された銑鉄の外観写真を Fig.4-5-1A,B に示す、坩堝内には未反応の残留した原料は確認されなかった、エネルギー効率は 3.68％であった。MG-2、MG-3 の実験では銑鉄は生成されなかった、量実験とも実験後の生成物の様子がほぼ同じであったため、代表して MG-3 の実験後の坩堝、生成物の写真を Fig.4-5-2A,B に示す。写真中に見られる粒状の生成物は弱く焼結した原料であった。AL の実験後の坩堝内部と生成物の写真を Fig.4-5-3A,B に示す。この実験では原料の一部が還元され、銑鉄が生成していた。銑鉄は坩堝底部に生成しており、その上部に未還元の原料が乗る状態となっていた、656gの原料から 227.16gの銑鉄を得た、回収率は 49％でありエネルギー効率は 3.9％であった。HM-1 では実験の途中で導波管内部にプラズマが発生したため 32min29sec で実験を中止した、1000g の原料から 305gの銑鉄を回収した、回収率は 54.9％で、エネルギー効率は 7.1％であった。銑鉄は原料上面に生成しており、大部分は坩堝内壁と接する部分で生成していた。中央部には粒状の鉄が多数生成されていた（Fig.4-5-4）。底部には銑鉄は生成されていなかった。HM-2 では 1384gの原料から銑鉄 768gを回収した(Fig.4-5-5)、回収率は 99.8％であり、ほぼ完全に原料が反応した。エネルギー効率は 7.9%であった。

4-5-2 製鉄実証実験で得られた銑鉄の成分

実験で得られた銑鉄の C,S の値を Table4-3-1 に、HM-2 で得られた銑鉄のそのほかの成分を Table4-5-1 に示す。C,S の値はそれぞれの実験でばらつきがあり、特別に傾向などは見られなかった。

4-5-3 回転可能な反応容器で行った製鉄実験の実験中、後の観察

反応容器 A)では銑鉄は生成されず、原料のほぼ全体が赤く変色し周端部の数 mm が原料の状態から変わらず黒色であった(Fig.4-5-6)。B)では原料供給器側周縁部の底部で数 mm の鉄粒が生成した、生成箇所と鉄粒の写真を Fig.4-5-7 に示す。それ以外の部分では鉄粒は生成していなかった。原料表面部のみが赤く変色し内部は黒色であった、原料上部の熱電対が接していた部分は原料が焼結していた（Fig.4-5-7）。実験中の観察から熱電対の先端が赤熱していることが確認された。また、試料は底面に近い部分ほど硬く焼結していたが、中間の部分は焼結せず、粉状のままであった。C)では、B)同様に表面が赤く変色し、内部は黒色で底面に近いほど硬くなり、端部では焼結していた、銑鉄は生成されていなかった。また、反応容器のマグネシアセメント壁が一部崩壊し、原料上に崩れ落ちていた（Fig.4-5-8）。D)の実験では最も多くの鉄粒が生成したが、未反応の原料と複雑にまじりあっていたので、分離、回収および重量の計測はできなかった(Fig.4-5-9)。鉄は実験前の原料の形を残すように、薄い皮状に生成されていた。内部には直径数 mm 程度の鉄粒が無数に生成していた。

全ての実験において、耐火物の溶損、サーマルランナウェイなどの現象は確認されなかった。

4-5-4 製鉄実験の温度測定の結果

A)の温度計測の結果を Fig.4-5-10 に示す、A)では原料上部 75mm 部分の温度を計測した。実験開始から約 30min までは温度上昇が計測されなかったが。30min 以降に温度が上昇し、35min で約 400℃に迄上昇した。計測温度は最高で約 480℃であった。B) の温度計測の結果を Fig.4-5-11 に示す、B)では原料最上部に挿入した熱電対の温度は最高で約 1200℃であったが、前述のように、熱電対のみが赤熱していた、これはマイクロ波によって金属製のシース自体が発熱したことによると考えられる。C)の温度計測の結果を Fig.4-5-12 に示す、C)ではマイクロ波発振開始後約 20min で原料表面の温度が約 500℃に上昇した。その後約 70min まで徐々に約 400℃まで低下し、再び徐々に上昇した。途中、CO ガスの燃焼によると思われる温度の急上昇が確認された。原料表面の温度は最高で約 600℃であった。D)の温度計測の結果を Fig.4-5-13 に示す、D)ではマイクロ波発振開始後約 20min で原料表面の最高温度、約 900℃に上昇した。その後約 30min まで徐々に約 600℃まで低下し、45min までその温度で停滞し、そこから 55min で約 900℃に再び昇温した。

4-5-5 グラファイト加熱の耐火物構成の違いによる原料の昇温の違い

実験G-A)、G-B)での温度測定結果を Fig.4-5-14 に示す。また、上下 2 か所の放射温度計の温度検出時から、昇温が続くまでの期間を抜き出し、この区間の両実験の上下の測定領域の温度差の平均値、最大値、最低値を Table.4-5-2 に示す。両実験の昇温開始時間について、カーボンシートがある場合は、カーボンシートが無い場合に比べて、上部の昇温開始時間が早く、下部が遅くなった、また、上部と下部の温度差が大となり、底部の温度が低い値となった。

両実験でマイクロ波照射停止前に温度が低下する傾向が見られたが、これは、観察窓への水蒸気の付着の影響である。

4-6 考察

4-6-1 製鉄実証実験における耐火物のマイクロ波吸収が銑鉄回収に及ぼす影響

HM-1 は導波管内でのプラズマの発生により発振開始から 32min29sec で実験を中止した、しかしながら、この実験では MG-2 や AL よりも多く原料を使用しながらも、より短時間で銑鉄の生成に成功し、鉄の回収率、エネルギー効率も高いものとなった。これは、耐火物のマイクロ波吸収が低く抑えられた事によるものと考えられる。Fig.4-6-1 に実験後の MG－1の実験後の坩堝の写真を示す、これは、坩堝自身が高温でマイクロ波を吸収し、発熱していることを示している。この坩堝は高密度であるため、当然単位体積当たりのマイクロ波吸収量が多い。そのため、単純に、多孔質な耐火物を使うことによって、余分な耐火物へのマイクロ波の吸収を低減させることが出来るものと考えられる。原料量と加熱時間を増した HM-2 では、装荷した 1384gの原料の全てが反応し 768gの銑鉄を回収した、回収率は 99.8％であった。このように自作坩堝を使用した実験では、マグネシアやアルミナの市販坩堝より多くの原料を加熱し、より短い時間で多くの銑鉄を得ることが出来た。これ

は、前述したように、耐火物の密度が低いため、単位体積当たりのマイクロ波吸収物質が少ないことによるものと考えられる。また、容器の構造について、直接銑鉄や原料がふれる部分にはマグネシアを用いることによって他の部分の耐火物との反応を防ぎ、無駄なエネルギーの消費、原料の無駄を省くとこが出来る。よって、銑鉄生成量の結果から考えて、マグネシアセメントと多孔質ムライトレンガを使用した耐火物がマイクロ波製鉄に適していると言える。

4-6-2 製鉄実証実験における生成物のマスバランスと脱 S と脱 P の機構の推定

銑鉄の回収率が98%であったHM-2の実験結果を用いて注目する成分のマスバランスを計算し、その結果を高炉のものと比較した。特に、ここでは銑鉄の不純物として代表的なSとP、またCと発生ガスのマスバランスについて調査した。

マイクロ波で得られた銑鉄と、高炉で得られた銑鉄のSについての比較を行う。まず、高炉原料中S量の推定を行う。値の推定には各種文献値を使用した[4-6,7]。まず原料中に含まれる量の計算を行う。銑鉄 1000kgを生産するためには原料鉄源 1600kgを消費する、そのうち、75%が焼結鉱、10%がペレット、15%が鉱石とする。それぞれのSの含有量は0.01, 0.1, 0.05mass%である。原料炭の消費量は 510kgで、そのうち、コークスが 430kg、粉炭が 80kgであり、それぞれ S 含有割合は 0.6、0.5mass%とする。これらから、原料全体でのSの割合は0.17mass%であり、原料鉄源 1600kg中には3.587kgのSが含まれているとする。次に、高炉の生成物について計算する。高炉からは銑鉄、スラグ、ダスト、排ガスが排出される。上記の原料から、銑鉄1000kg、スラグ300kg、ダスト15kg、排ガス1400Nm^3 が生成すると仮定する。S 含有割合は、銑鉄中 0.05mass%、スラグ中 1.0mass%、ダスト中0.35mass%である、排ガス中の S 量は適当なデータが無く、不明であるため、計算から除外した。これらから計算すると、生成銑鉄中S量は0.5kg、スラグ中3.0kg、ダスト中0.05kgとなり、残分は排ガス等に分配されたとする。つまり、生成物中の S 含有量はスラグが最も多く、原料中 S の 83%がスラグ相へ移動したこととなる。

次にHM-2で得られた銑鉄について、Table4-3-1の銑鉄中の成分が示すように、Sは0.20mass%であり、銑鉄中には 1.55gの S が含まれていることになる。原料に含まれる S 量は Table4-2-1 より鉱石中には0.167mass%,グラファイト粉中には0.013mass%含まれている、また、これらの混合割合から計算すると原料中にはSが0.12mass%含まれており、このうち98%が鉱石由来である。HM-2では原料の使用量は1134.9gであるので、原料中には1.927gの S が含まれる。つまり、原料に含まれるSの83%が得られた銑鉄中に移動したこととなる。

原料中のSの割合については、高炉原料の方が本実験で使用した原料よりも多いにも関わらず、銑鉄中のS量は本実験で得られた銑鉄でより多くなる結果となった。これについて考察を行う。高炉内でのSの挙動についての調査、研究によると、Sは炉内で循環しており、高炉内シャフト部においてSはFeSの形で鉄中に移動し[4-8]、融着帯まではその含有量が上昇する。融着帯以下においてはガス-メタル間反応$1/2S_2(g)=[S]$（（○）内はスラグ中、[○]内はメタル中成分を意味する）、ガス-スラグ間反応$1/2S_2(g)+(O^{2-})=(S^{2-})+1/2O_2(g)$ がおこり、ガスを介した脱硫が進行する[4-9]。また、Sは炉下部において発生したアルカリ金属の上記と反応しCaS、MnS, MgSなどになりスラグ化する。さらに、スラグ中に含まれるSiの存在により。$(CaO)+[S]+1/2[Si]=(CaS)+1/2(SiO_2)$の反応も進行する。スラグ-メタル間反応による脱硫はスラグの塩基度が高く、炉内温度が高く、酸素分圧が低いほど進行しやすい[4-7]。高炉内においては上記に示した脱硫が進行しやすい状態であるので、スラグ中へ

のSの移動が進行して、銑鉄中のS量が低下する。一方、マイクロ波製鉄炉内は低温、低塩基度スラグ、高酸素分圧であるので、高炉内の条件とは異なり、メタル相中へのS移動が多くなったと考えられる。しかし、石崎らは、マイクロ波製鉄においては、生成したスラグはほぼ溶融状態に無く、且つ銑鉄との接触時間か短いために、スラグ中の不純物が銑鉄中へ分配しないと報告している[1-26]。しかし、HM-2の実験では、その形状から、スラグは完全に溶融状態であったと考えられる。また、本実験は石崎らの行った実験よりも原料の量が多く、実験時間が長期間化したために、上記の機構によってSの分配が起こったと考えられる。また、炉内への置換ガスの導入経路複雑であり、坩堝内でのガスの滞留が起こったとも考えられる。つまり、低温、高酸素雰囲気下でのSの鉄中の移動が起こり、そのまま炉内条件が変わらずに、ガス相を介した脱Sも進行しなかったためSが金属鉄相へ残留したものと考えられる。このため、炉内へのガスの流通を確実な方法へ変更するだけで、簡単に銑鉄中S濃度が低下することが予想される。

次に、P についての比較を行う。高炉内において、P は次の反応 1/2(P_2O_5)+5/2C(s)=[P]+5/2CO(g)により、高炉底部の強還元雰囲気でほぼ全量が金属相へ移動する。そのため、高炉銑中の P 量は原料中の P 量で決定される。さらに、スラグ-メタル間反応を単純に表すと、2[P]+5[O]=(P_2O_5)(in liquid slag)であり、この反応は高塩基度、低温、高酸素分圧化でよく進行することが知られている [4-7]、これは、脱硫反応と両立しないことを意味している。次に、HM-2 で得られた銑鉄中の P についてであるが、得られた銑鉄の P 濃度は 0.0065mass%であり、0.0499g の P が含まれている。Table4-2-1 より、鉄鉱石中の P 量は 0.1475gであり、原料から銑鉄へ 34%の P が移動したことになる。また、本実験では 2.4gのスラグが回収された。このスラグのみでの P 量は非常に少なく、原料中の 0.18%程度の分配量であった。HM-2 の炉内状態は高炉に比べて低温であり、かつ高酸素分圧であると予想されるが、塩基度が低いために、脱 P に適した条件とは言いにくい。しかし、原料の脈石成分からは実際にはより多くのスラグが生成されるはずであるので、未回収の P の一部はスラグ中へ移行したと考えられる。スラグの回収量が少なくなった原因としては、スラグの壁面へ付着などが考えられる。また、ガスや、アッシュへのPの分配が報じられているため [4-10]。これと同様の機構で脱 P が進んだ可能性もある。

次に、C と生成ガスのバランスについて考察する。原料中のグラファイト粉の量は 249.12gである、固定炭素量は 99%であるので、C 量は 246.6gである。原料鉱石の主成分は Fe3O4 である、原料中の Fe が全て Fe3O4 の状態で存在すると仮定し、これが還元して Fe になるとすると
Fe3O4 (1068.4g=4.615mol) + 4C(18.46mol=221.7g)= 3Fe (13.83mol=772.4g) +
4CO ↑(18.46mol=413.5L)となる。

以上の値からCの収支を取ると、原料中C量246.6g-還元反応必要C量217g-銑鉄中C量23.7g＝残量 1.2gとなる。

実験終了後の観察から、実際に残存原料がほぼ存在しなかったことを考慮すると、上で得られた結果で概ね C の収支が取れているため、発生ガスの主成分は CO であると推測される。しかしながら、全ての C の燃焼によるガスが CO になることは考えにくく、特に初期の低温域での炭素の燃焼からはCO_2ガスが発生するため [4-5]、炉内でのより詳細な発生ガスの特定については実際の分析を行うことが望まれる。

4-6-3 回転可能な形状の反応容器で行った実験での耐火物構成の違いによる伝熱の違い

実験で使用した耐火物の伝熱量の計算を行った。計算を簡単にするために、層の厚さが薄く、

影響が小さいと考えられる耐火物 A,B の薄い MgO セメント層は計算から除外した。まず、耐火物の横断面のみを考えて計算を行う。各実験で使用した原料の量は A,B で 2000g、C では 1500g、D では 1400g である。実験に使用した混合原料の密度を 5 回測定し平均値を求めたところ 1.76872g/㎝ ^{3} であった、これから、それぞれの実験で使用した原料の体積を計算すると、2000g で 1130cm^3、1500g で 848.1cm^3、1400g で 791.5cm^3 となった。耐火物 A,B,C の原料層の軸方向の長さは 440mm、D は 50mm であるので、求めた体積をこの長さで除すと原料層の横断面積となる、横断面積は A,B(原料 2000g)で 25.68cm^2、C(原料 1500g)で 19.28cm^2、D(原料 1400g)で 158.30cm^2 となる。ここで、各耐火物の横断面での原料の面積は、円の一部を切り取った形状、つまり弓形で計算される。弓形の各計算式は、面積 A＝1/2r2(θ −sin θ)、弦の長さ C=2rsin(θ /2)、最大深さ H＝r−rcos(θ /2)、弧の長さ L=r θ であるので、これらを用いて各断面の数値を求めた(Table4−6−1)、以降、この表の値を用いて各数値の計算を行う。

まず原料表面からの輻射熱を計算する。先ほど求めた各条件での弦の長さ C と、試料層の軸方向の長さから、原料層上部表面積を求めると、A で 787.6cm^2、B で 726.88cm^2、C で 650.54cm^2、D で 78.52cm^2 である。ここで、輻射熱による物体1から物体 2 への伝熱量は

$$Q_{rad} = S_1\sigma(T_1^4 - T_2^4)F_{12} \quad \cdots(4\text{−}6\text{−}1)$$

で表される、Q の添え字 rad は輻射を意味する。ここで、S_1 は物体1の表面積、T_1、T_2 は物体 1,2 の温度、σ はステファン・ボルツマン係数であり σ ＝5.67×10^{-8}W/(m^2・K^4)である。F は形態係数であり、ここでは計算を簡単にするため、便宜上、平衡平板の形態係数の式を使用している。この式を以下に示す。

$$F_{12} = \frac{2}{\pi XY}\left\{ln\left[\frac{(1+X^2)(1+Y^2)}{1+X^2+Y^2}\right]^{1/2} + X\sqrt{1+Y^2}tan^{-1}\frac{X}{\sqrt{1+Y^2}} + Y\sqrt{1+X^2}tan^{-1}\frac{Y}{\sqrt{1+X^2}} - Xtan^{-1}X - Ytan^{-1}Y\right\}\cdots(4\text{−}6\text{−}2)$$

F の添え字 1,2 はそれぞれ高温の物体 1、低温の物体2を表している、また、X と Y は高温物体と低温物体との間の距離、面積の軸の長さで決まる数でありそれぞれ、X=a/c,Y=b/c であり、a は反応容器内壁部の自由空間に晒されている部分の面積の弧の長さつまり、各耐火物の内壁円周から弧の長さ L を引いたものである、bは各耐火物の内壁の軸方向の長さである、c は原料表面からの内壁部までの距離であり、ここではの n の値と、各耐火物の直径の差から、その値を決定した。a,b,c,に、それぞれの実験で使用した反応容器の寸法を代入し、各形態係数を求めて、計算に使用した。物体 2(容器内壁)の温度を 800℃として、各条件での計算を行ったところ、A で Q_{radA}=1969.1W、B で Q_{radB}=1912.8W、C で Q_{radC}=1612.4W、D で Q_{radD}=217.5W であった。D の輻射熱の値が小さいのは軸方向の長さが短く、その面積が小さくなったためである。

次に、伝導熱を計算する。キルンの炉内耐火物は多層円筒となっている、最外部は 6 角形の鉄皮であるが、ここでは計算を簡単にするために直径 78 ㎝の円筒であると仮定した。また、鉄皮の内側の温度は 25℃で一定であるとした。実際の鉄皮部分は軸方向に構造が異なり、熱計算を行うには不便な部分があったため、この計算には鉄皮部分は含まず、その内側にあるムライトウール部分

までを計算対象とした。ここで、多層円筒の伝熱量は

$$Q_{cond} = \frac{2\pi L}{\frac{1}{h_h r_1} + \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{k_j} ln \frac{r_{j+1}}{r_j} + \frac{1}{h_l r_{N+1}}} (T_h - T_l) \cdots 4\text{-}6\text{-}3$$

である。Q の添え字 cond は伝導を意味する。ここで、L は円筒の長さ、r_j は円筒の半径、k(W/(m/k))は物質の熱伝導率である。T_h は最高温度、この場合は円筒最内周の温度でありここでは 1000℃とした。T_l は最低温度、つまり円筒最外周の温度で、ここでは 25℃ある。この式では温度 h_h、h_l の高温流体と低温流体を考慮しているが、本実験では円筒表面部分の温度のみを考えているため、分母部分の第 1 項と最終項は削除される。以降、この式を使用して、各耐火物の伝導熱を求める。まず、必要な値として、各耐火物の熱伝導率 k について以下に述べる。グラファイトに関しては既製品を使用していないためその値は不明である、そこで一般的なグラファイトの熱伝導率の値から、k=30(W/(m/k))と仮定した [4-10]。マグネシアセメントについても、実験者自らが作成したものであるので、その値が不明である、よって、この部分についてはニッカトー製マグネシアセメントと同等の熱伝導率を持つとして、ニッカトーのカタログ値から、400℃での熱伝導率 5(W/(m/k))を用いた [4-11]。多孔質ムライトボードについてはメーカーのカタログ値から、1000℃での値、0.21(W/(m/k))を使用した [4-12]。グラファイト管外部に充填されているムライトウールについても、メーカーのカタログ値から、400℃での値 0.07(W/(m/k))とした [4-13]。これらの値と、Fig.4-3-1,2,3,4 の各耐火物の寸法と構成から、式 4-6-3 を用いて伝導熱を計算したところ。A で Q_{condA1}=363.33W，B で Q_{condB1}=321.56W、C で Q_{condC1}=320.64W、D で Q_{condD1}=317.61W であった。ここで、これらの値は円筒の全周での値であるため、円筒と原料が接している面積を考慮し、その部分のみでの伝導熱を計算する。原料と円筒内壁が接している長さは、先ほどの弓形の式から求めると、A で 18.6cm、B で 17.4cm、C で 14.4cm、D で 32.7cm である。これらを各耐火物の内周長さで除し、その数値を各条件での Q_{cond} にかけて補正した。なお、この場合は熱伝導の伝わりは直線的であり、伝導によって放射状に広がらないことと仮定している。補正した値はそれぞれ、Q_{condA2}=53.9W，Q_{condB2}=55.5W、Q_{condC2}=67.1W、Q_{condD2}=118.1W となった。ここでさらに、D での原料層の軸方向の長さを考慮すると、その値は Q_{condD3}＝13.4W となる。

次に、対流による熱の放散を計算する。本実験では、炉内に N_2 ガス(純度 99.95%)を 10l/min でパージしている。対流による放熱はこの N_2 ガスのみによるものと仮定する。1h での N_2 の流量は 29.124mol である。N_2 の比熱は 26.7875J/mol･K であるので、熱容量は 780.1067J/K となる。この N_2 ガスを炉内で 800K まで加熱したとすると、必要な熱量は 0.10778KW となる。全ての実験において、同量の N_2 ガスを通じているため、対流による熱の放散は同等である。

ここで、各耐火物の構成での横断面方向での熱伝導をまとめる。表面からの輻射と、接触面積を考慮した伝導による伝熱を足し合わせると、Q_{totA1}= Q_{radA}+ Q_{condA2}=3688.3W である。以下同様に、Q_{totB1}＝3401.9W、Q_{totC1}＝3062.1W、D については Q_{radD}+ Q_{condD3}=Q_{totD1}＝607.3W となる。以上から、断面方向での熱の放散を考えると。耐火物 D が最も熱の放散が少なく、次いで C,B,A の順となった。このなかでは D が最も断熱性に優れた構成であると言える、その伝熱量は C の約 1/5である。しかし、D については軸方向の長さが短くなった分、横断面の面積が増加する、以降、横断面から

の熱放散の計算を行う。各条件での横断面積は Table4-6-1 に示した通りである、今、容器の両端を閉じる蓋部分（側壁部分）を、D の構造を参考にして、Fig.5-2-4 の構成であるとする。また、内壁部の温度を 1100℃、外壁部の温度を 950℃であると仮定する。ここで、この壁を伝わる熱流束 q は

$$q = \frac{k_1}{L_1}(T_h - T_1) = \frac{k_2}{L_2}(T_1 - T_l) = (\frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2})^{-1}(T_h - T_l) \quad \cdots 4\text{-}6\text{-}4$$

である。各添え字付の温度 T、熱伝導率 k、厚さ L は、Fig.4-3-4 中のものと対応している。以上の式を用いて、熱流束を計算すると。q=772.5W/m^2 となる。これに、各条件での横断面積をかける、A,B に関しては横断面積が同一であるので 1.98W、C では 1.48W、D では 12.185W となった。また、面は供給器側と観察窓側の 2 面があるので、2 倍してそれぞれ、A,B が 3.96W、C が 2.97W、D が 24.37W になる。さらに、横断面積での残りの面積が輻射によって内壁温度 800℃に加熱され、外壁温度 650℃になると仮定して同様に計算すると、熱流束は 771.325W/m^2 となる、同様の計算を行うと、A では 193.45W、B では 120. 01W、C では 66.81W、D の条件では 70.61W となる。横断面からの放熱を考慮しても、D では合計の伝熱量が約 100W 程度の増加である。このように、横断面積が増えた場合においてもその影響は少ないものとなった。このことから、D は特に断熱に優れた反応容器であるといえる。

以上の結果から、輻射、伝導、対流による伝熱は、本実験の条件では輻射が最も影響が大きいことが確認された。今回の推定では様々な仮定を置いているため、実際の数値とは差があるであろうが、実験の結果、耐火物（反応容器）の内容積を減少させることで、実際に鉄の生成に成功しており、本考察の結果と推察を支持するものとなっている。しかしながら、過度の容器内容積の減少はプロセスの大型化に反するため、マイクロ波出力とのバランスから、十分な内容積を確保することが重要であると考えられる。また、D 以外の容器では、定常状態で投入されるマイクロ波エネルギー（15kWH）を考えると、伝熱量の差が小さく、その構成や寸法の違いが、実際の結果に影響を与えることは考えにくいといえる。鉄の生成の可否に差が出た要因としては、実際の実験においては原料を山なりに装荷したために原料層の表面積が異なることや、耐火物容器へのマイクロ波吸収、そして原料へのマイクロ波吸収の阻害等が考えられる。このことについては 4-6-5 で解説する。

4-6-4 エネルギーの消費割合

次に、これまでに得られた各数値を使用し、現時点で最も効率が高いと考えられる耐火物の構成 D を使用して、幾つかの仮定を置き、耐火物の定常状態までの必要熱量を計算し、投入エネルギー量の使用割合を示す。先ず、定常状態での円筒の耐火物の温度を決定する、円筒を通過する伝熱量 Q は半径方向の位置によらず一定であり、以下の式

$$Q = \frac{2\pi Lk(T_n - T_m)}{\ln(\frac{r_m}{r_n})} \quad \cdots 4\text{-}6\text{-}5$$

となる。これを、各耐火物層について数値を代入して計算することで、各耐火物の境界層での温度

T_nを求めることが出来る。ここでは、容器内で銑鉄の接している部分と、接していない部分で温度が異なることを考慮する。容器最内壁での最高温度を、銑鉄が接している部分についてはエネルギー効率算出の式(4-3-2 式)で仮定している銑鉄の温度 1357℃、容器最外壁の温度を 30℃とする。また、銑鉄の接していない最内壁の温度は 1057℃、最外壁の温度を 25℃と仮定した、計算に使う各部の寸法は耐火物 D に関しては、Fig4-3-4、グラファイト管とムライトウール部に関しては Fig.2-3-9 に示したとおりである。また、計算に必要なkの値は先述したものを使用した。計算の結果、銑鉄の接している部分の温度はT_{1a}=1353.2℃、T_{2a}＝1201.0℃、T_{3a}＝1200.9℃となった。銑鉄と接していない部分は T_{1b}=1054.0℃、T_{2b}＝935.7℃、T_{3b}＝935.6℃となった。これらの対応関係を Fig.4-6-2 に示す。これらを用いて各耐火物の平均温度を決定する、最内部のマグネシアについて、銑鉄の接している場合の平均温度は 1350℃、接していない場合は 1055℃とした、これは単純に降下温度分の半分の値を使用した。多孔質ムライトボード部について、これについても、下降した温度の概ね中間の温度が平均温度であるとし、銑鉄が接している場合は 1275℃、接していない場合は 994℃とした。グラファイト管は温度の変化がほぼないのでの、銑鉄が接している場合は 1200℃、接していない場合は 935℃とした、ムライトウールについては層が厚いため、単純に平均値とはせず、以下の熱勾配のある円筒の平均温度の式

$$T_m = \frac{1}{3}(T_H + T_L) + \frac{1}{3(r_2+r_1)}(T_H r_1 + T_L r_2) \cdots 4\text{-}6\text{-}6$$

で平均温度を求めた。これより、ムライトウール部の平均温度は銑鉄が接している場合は 560.65℃、接していない場合は 438.01℃とした。

それぞれの物質の熱容量について計算する、ここでの計算ではメーカーのカタログ等に記載していないものが多いため、各物質の Cp を文献から引用し計算した[4-14]。Table4-6-2 に本章で使用した各物質の C_p の値を示す。最内部のマグネシアセメントは、実験前の使用重量計測から約 5000g とした。ここで、マグネシアの定圧比熱 C_p を使い計算したところ、25℃から 1350℃に加熱した場合は 2.207kWH、25℃から 1050℃に加熱した場合は 1.658kWH となった。以下同様にして、先に示した各部での平均温度を使用して炉内耐火物の加熱に必要な熱量を計算した。多孔質ムライトボード部は 25℃から 1275℃の加熱で 1.259kWH、25℃から 994℃に加熱した場合は 0.9kWH となった。グラファイト管は 25℃から 1200℃の加熱で 12.5kWH、25℃から 935℃に加熱した場合は 9.14kWH となった。ムライトウールについては、メーカーのカタログ値から、密度は 128kg/m^3 であり、比熱は 0.25kcal/kg･K であるのでこの数値を採用し計算を行ったところ、0.005334kW/K となった。これらの値を使い、銑鉄が耐火物と接する部分と接しない部分との割合を、最内部の円周と Table4-6-1 に示した D の原料部分の円弧長さ L から計算して、上述の値に掛けて、足し合わせて全体で必要な熱量を計算した。耐火物の昇温に必要なエネルギーは 13.28kWH となった。さらに、炉体部分の加熱を考慮する、6 章の実験 B-0.474 の実験中のレトルト部、扉部、フード部の温度測定の結果を Fig.4-6-3 に示す。これより各部の室温からの温度上昇を、レトルト部は 13℃、扉部を 4℃、フード部を 27℃とする。ロータリーキルンの設計図から、各部の重量はレトルト部が 483kg、フード部が 158kg、扉部が 167kgである、これらの部品はすべて鉄製であるため、Fe の C_p の値を使

い、昇温に必要な熱量を計算したところ。レトルト部は 0.786kWH、フード部は 0.5365kWH、扉部は 0.0834kWH を消費すると試算された。

ここで、60min の実験を行ったとすると投入したエネルギーは 12.375kW となる。これまでで最も銑鉄が得られた HM-2 を参考にすると、銑鉄生成のエネルギー利用率は約 8%である、これに対して、レトルト部などの炉体の加熱では 11.36%が消費される。炉内耐火物の加熱に必要なエネルギーは 100%を超えて 107.3%となった。これについては、実際の実験中の炉内での耐火物温度の平均温度が、算出された値よりも低い温度であることや、熱量計算の部分で、余分な部分を含んでしまった可能性がある。計算された各部での加熱に必要な熱量の値を Table4-6-3 に示す、これを見ると、特にグラファイト管の加熱に必要な熱量が最も多く、次いで消費熱量の多いマグネシアセメントの 5 倍、多孔質ムライトボードの約 10 倍の熱量を消費していることが判る。そのため、実際の実験においては、この部分での温度が計算値よりも低いことが推察される。特に今回行った計算では、最内部におかれた反応容器の軸方向の厚みは 16 ㎝であるが、グラファイト管の全長は 52 ㎝であるので、軸方向でのグラファイト管の温度勾配を考慮する必要がある、今回の計算では温度勾配は無く、全体での温度が均一として計算したことにより、加熱に必要な熱量の値が実際のものより過大になったと考えられる。

以上の結果から、実際の数値とは異なるものの炉内でのエネルギー消費の多くは耐火物によることが判明した。

4-6-5 耐火物のマイクロ波吸収、反射の影響

4-6-3 の結果より、A,B,C では、投入エネルギー量にたいして、熱放散の差が小さく、劇的に原料の加熱に影響を与えることは考えにくいという結果を得た。耐火物構成 A,とB,C,の違いについて考察する。実験 B,C では底面にマグネシアやムライトなどの、常温でマイクロ波を吸収し難いセラミクスを使用していた。対して A ではグラファイト管の上に、最大でも 5mm の MgO を塗布したのみである。バルクのグラファイトはマイクロ波を吸収しない。本研究で使用したグラファイト管はマイクロ波を吸収せずに反射する。実際に、グラファイト粉加熱実験においても、Table4-5-2 に示すように底部がカーボンシートの容器を使用した実験では、カーボンシート直上の温度と、原料層上部の温度では後者の方が平均で約 73℃高い結果となった、また、カーボンシートを敷設していない実験では、底部の温度上昇が増加し、原料底部と上部の温度差が小さくなり、温度差の平均値が約 35℃となった。このことからも、原料をグラファイト等のマイクロ波反射材の上に直接置くことは、底面からのマイクロ波の吸収を阻害することが判る。対して、ムライトやマグネシアはマイクロ波を透過しやすい材質であるため、B,C では原料底面からのマイクロ波の吸収が確保された。特にこうした場合はグラファイト管底から原料までの距離、つまり底部に敷設したセラミクスの厚みが重要となる。マイクロ波が十分に底部に回り込むためには十分な空間、この場合にはカットオフ波長について考慮する必要がある、カットオフ波長は、電磁波の波長の半分であるので [1-31]、この場合は約 6 ㎝である。そのため、A の厚さ数 mm のマグネシア層中にはマイクロ波は透過することが出来ず、原料の加熱が十分には行われなかったものと考えられる。

次にＢとＣについての比較を行う。高温でセラミクスはマイクロ波を吸収するようになる [4-1,2]、特に密度が高い耐火物は、必然的にマイクロ波の吸収量が多くなる。C では時間の経過につれて高温

になった高密度マグネシアが主にマイクロ波を吸収したために、原料にマイクロ波が吸収されず、耐火物の保温性が高いにも関わらず、その原料温度がＢのものより低くなったと考えられる。Ｃで使用した高密度マグネシアは重量約28kgで見掛け密度が約3.5g/cm^3、セメントは使用重量8kgで見掛け密度は約 2.1g/cm^3 であるので、特に高密度マグネシア部分でのマイクロ波吸収量が多いものと思われる。単純に使用重量が 3 倍以上であるので、この高密度マグネシア部の加熱に要する熱量が大きいことが判る。

Ｄ の実験では以上の全ての実験に対して、先に述べた構造上の優位性をもつものである、つまり、底部はマイクロ波を吸収するための空間が十分にあり、容器のからの伝熱量が小さく、熱容量の大きい高密度マグネシアも使用していない。そのため、反応容器内部が高温になり、全ての実験の中で最も鉄が生成する結果となった。

4-6-6 原料の状態の変化と炉内雰囲気

反応容器Ｄ以外の実験において、原料が酸化してヘマタイトとなった。これらの実験でヘマタイトが生成されたのは、炉内の酸素濃度の低減が出来なかったためである、特に、本実験装置はレトルトとフード間の摺動部から空気が混入することが予想される。外部からの空気の混入を防ぐためにグリースシール部が設けられているが、実際の操業ではグリスが回転運動の影響によって保持部から流出するなどして完全な外気の混入を遮断することは困難である。そのため、効果的に炉内の酸素分圧を低下させるためには、グラファイト管内に設置する反応容器の気密性を向上させることが重要である。

4-7 結言

1）市販のマグネシア、アルミナ坩堝、また、多孔質ムライトレンガとマグネシアセメントを組み合わせて自作坩堝を作成しマイクロ波加熱製鉄実験に使用した。実験の結果から、実際にマイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄炉を使用して銑鉄が得られることを実証した。

2）マイクロ波加熱製鉄で銑鉄生成を効率的に行うには、原料へのマイクロ波吸収を減少させず、尚且つ、輻射による放熱を最大限減らしたうえで、マイクロ波吸収の少ない耐火物を使うことが重要である。耐火物のマイクロ波吸収を少なくさせるためには、耐火物自身のマイクロ波吸収能が低いこと、密度が低いこと、使用量自体を低減させることが有効である。

3）反応容器の内部面積を減ずることによって輻射による熱の放散を減少させることが、計算による結果、実際の実験による結果から有効であることを確認した。

4）熱源にマイクロ波を使用した場合には、耐火物のマイクロ波吸収を考慮する必要があることを確認した。本実験の条件では耐火物Ｂ、Ｃを比較した場合、Ｂの構成では鉄粒を回収することが出来たが、より内容積の小さいＣでは鉄粒を回収できなかった。これは、高密度のマグネシアによるマイ

クロ波吸収の影響であると推察された。

5)原料をマイクロ波を反射する物質の上に置いた場合にはその部分からのマイクロ波吸収が阻害され、原料の加熱の妨げになる。また、これはエネルギー効率の低下につながる。原料はマイクロ波を反射する金属やグラファイト板などから、少なくとも使用しているマイクロ波のカットオフ波長以上の距離を保つ必要がある。

6)耐火物の加熱に必要なエネルギーを試算したところ、耐火物の加熱分に必要なエネルギー量が最も多いことが判った。特に、炉内耐火物のグラファイト管に消費される熱量が多いことが判った。

7)C,S,P についてマスバランスを計算した.C について、銑鉄中の炭素量と反応に要する C 量の概算から、反応により生成した主なガスは CO であると推察された。S については原料中に含まれる S の 83%が銑鉄中に移行することが判った、これは、炉内の酸素濃度が高く、低温で、低塩基スラグへの S の移動が少なくなるためであると考えられる。P について、銑鉄中への原料の P 量の分配割合は 34%であった。この実験で得られたスラグ中への分配割合は 0.184%であった。残りの P については回収できず不明分となったが、坩堝壁への付着や、ガス、ダストへの移行が考えられる。

参考文献

4-1) W. B. Westphal: Dielectric Constant and Loss Measurements on High -Temperature Materials, Technical report 182, Laboratory for Insulation Research, Massachusetts Institute of Technology, (1963), 24.

4-2) K. Imazeki, M Hotta, M. Hayashi and K. Nagata: *CAMP-ISIJ*, **24** (2011), 461, CD-ROM.

4-3)Y. K. Rao: Appendix C, Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical processes, CUP Archive, (1985) pp.812-880

4-4) 児玉圭太、永田和宏、林幸： CAMP ISIJ **20**(2007) pp. 775

4-5)鉄鋼便覧第 4 版:日本鉄鋼協会、丸善

4-6) 鉄鋼製錬、製錬編 1、日本金属学会、(1991)

4-7)H. NEUHAUS, et al: Arch. Eisenhuttenw., **37**(1966), pp.1

4-8) N. TSUCHIYA, M. OHTANI and K. OKABE: Tetsu-to-Hagane, 1(1973), pp. 33-45

4-9)K. HARA, M. HAYASHI, M SATOU and K. NAGATA : CAMP-ISIJ, Vol 24(2011)No.2 CD-ROM

4-10) 理科年表、丸善株式会社、(1995)、pp.487

4-11) 標準価格表、ニッカトー株式会社、(2006)、pp1

4-12) ニチアス技術技法、6 (2001) pp2

4-13) イソウールブランケット品質表(http://www.isolite.co.jp/info/ceramicfiber/seihin2-2/index.html)

4-14) High-temperatures heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds, K. K. Kelley: UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE WASHINGTON (1960).

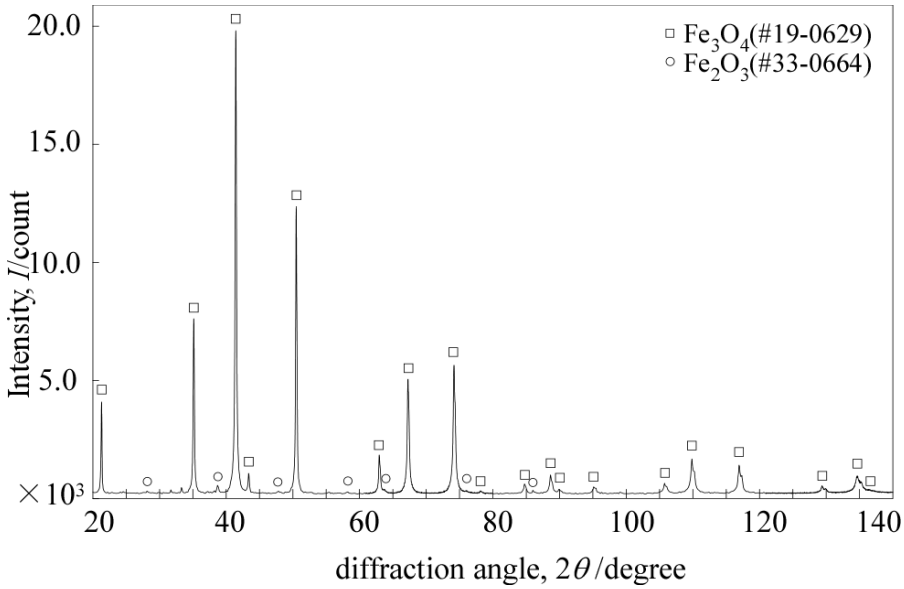


Fig. 4-2-1 The XRD pattern of Romeral iron ore.

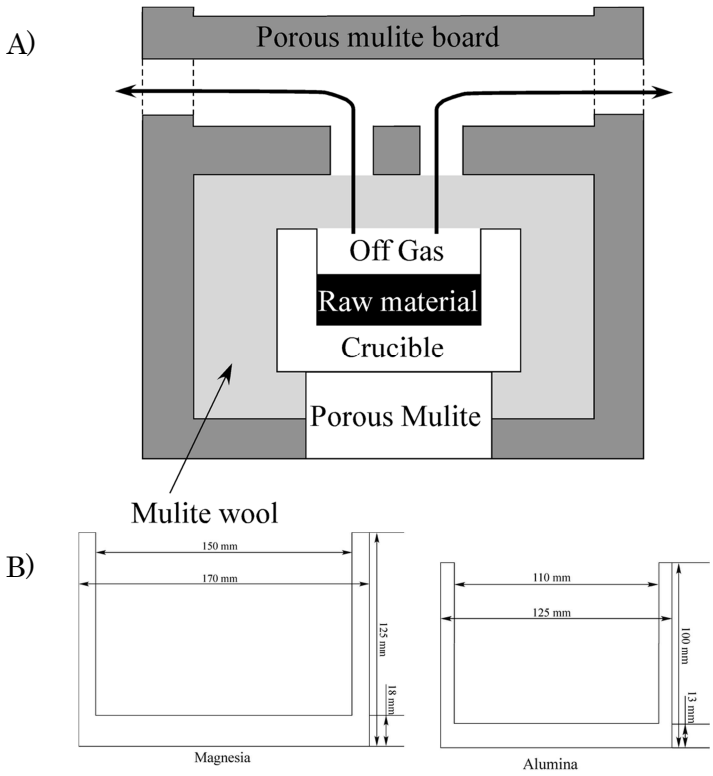


Fig. 4-2-2) The schematic diagram of crucible of experiments MG-1,2,3 and AL.

A) The constitution of refractory

B) The dimension of the crucible MG and AL

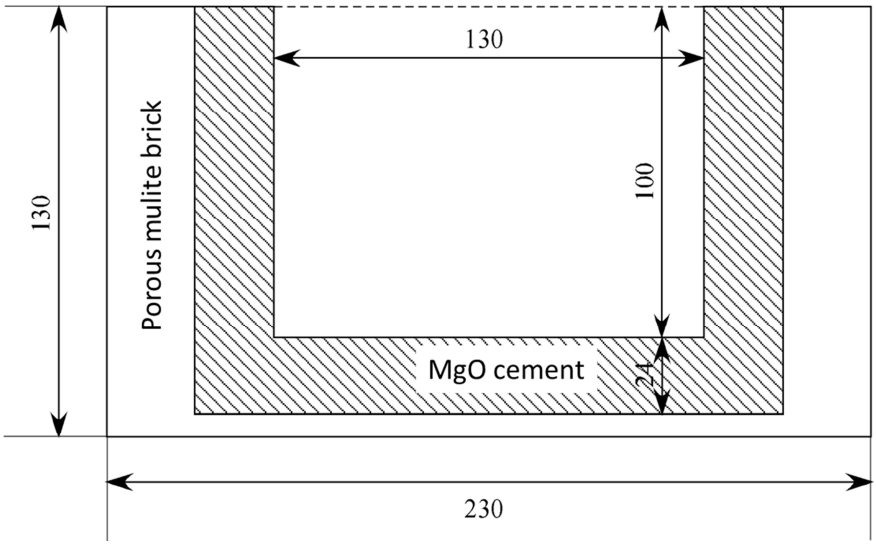


Fig. 4-2-3 The Dimension and constitution of crucible HM1 and 2.



Fig. 4-2-4 The appearance of refractory of experiments MG-1,2,3 and AL.



Fig. 4-2-5 The appearance of refractory of experiments HM1 and HM2.

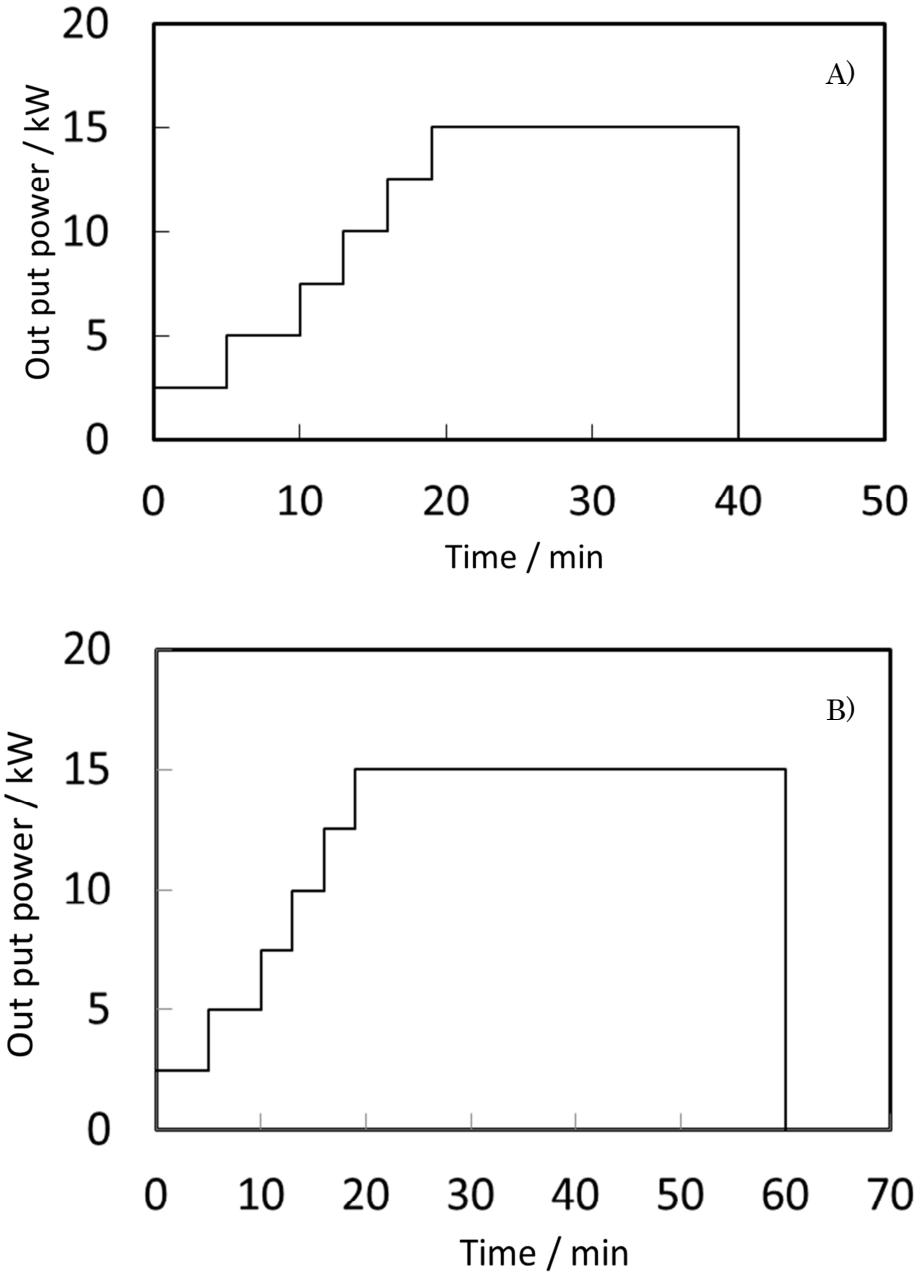


Fig. 4-2-6 The micro wave irradiation pattern of experiments. A) MG-1,2,3, and AL, B) HM-1 and 2.

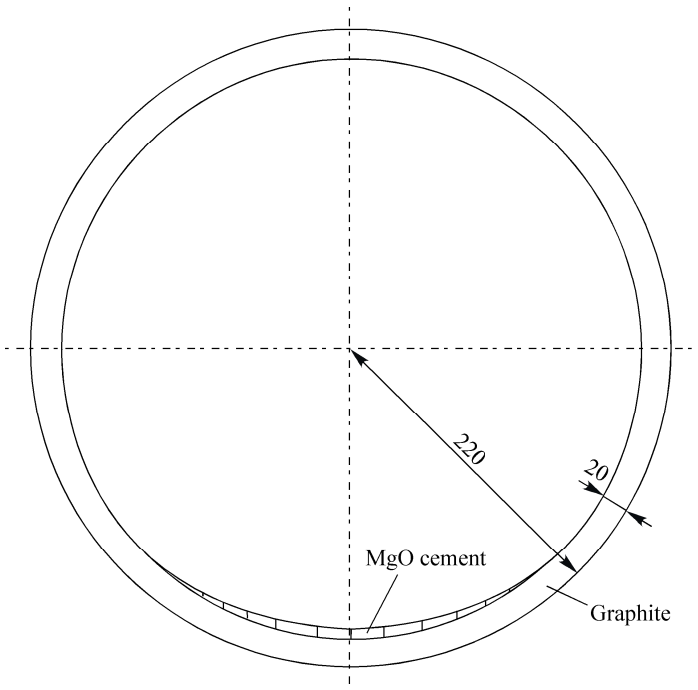


Fig. 4-3-1 The dimension of the refractory A.

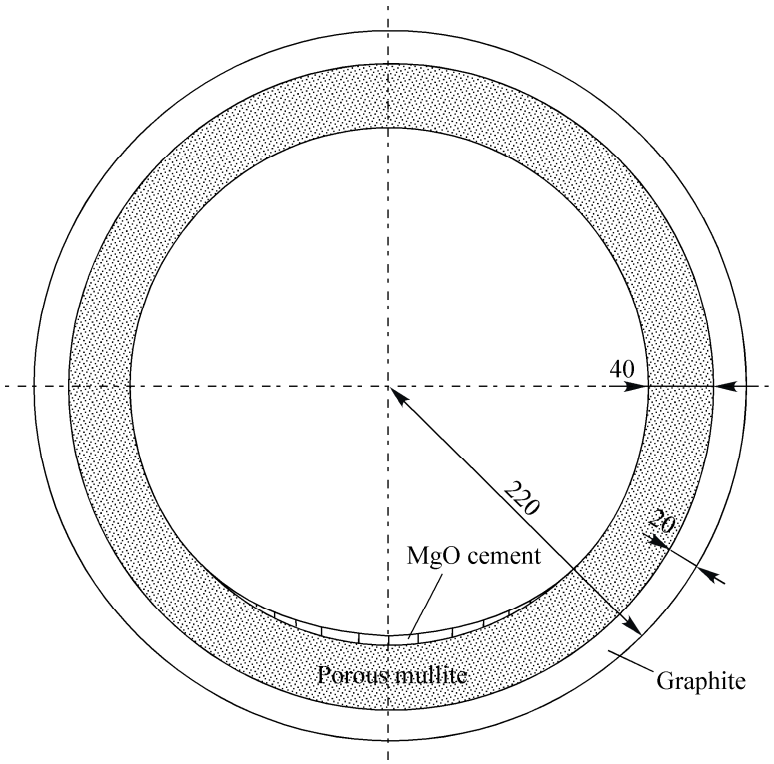


Fig. 4-3-2 The dimension of the refractory B.

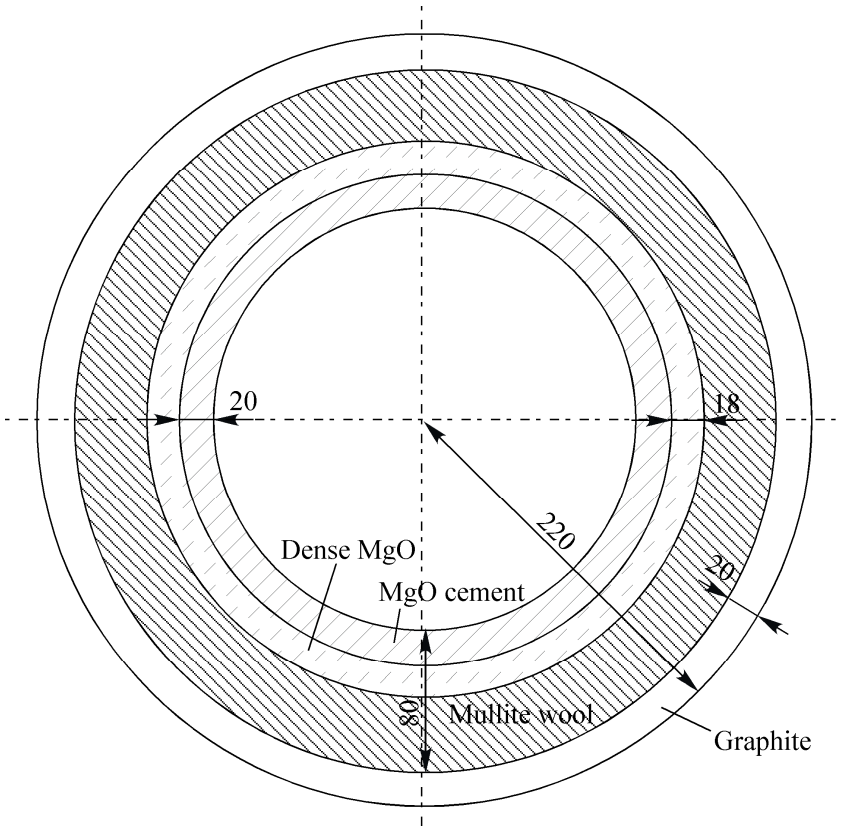


Fig. 4-3-3 The dimension of the refractory C.

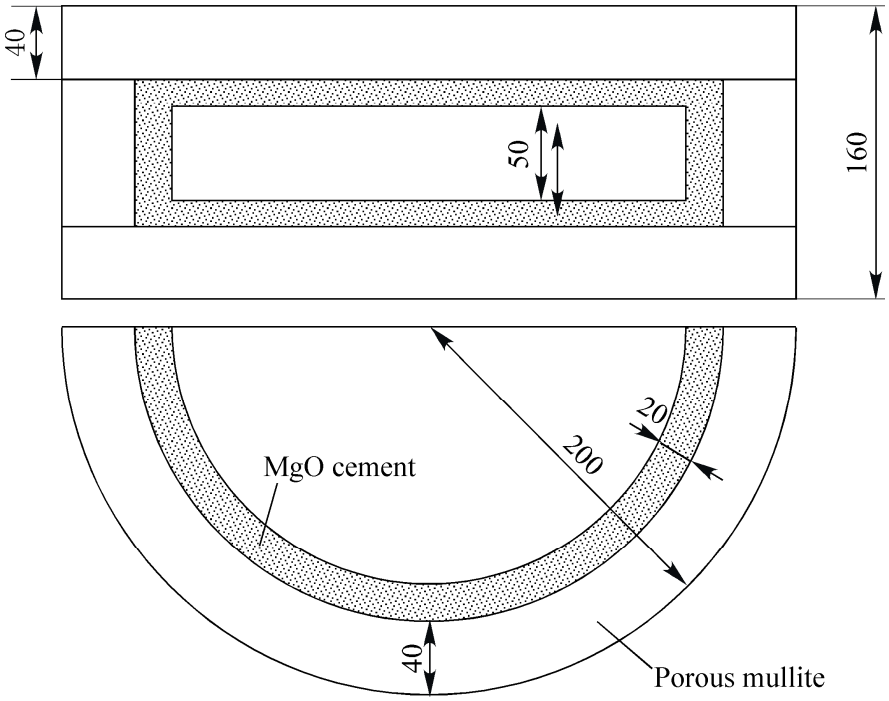


Fig. 4-3-4 The dimension of the refractory D.

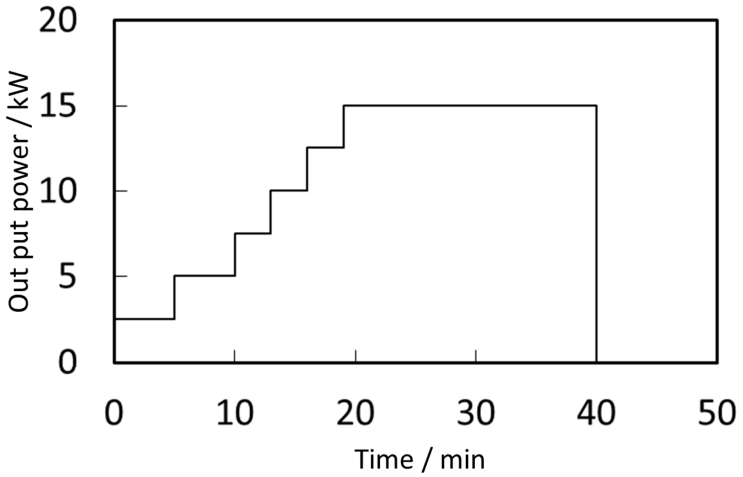


Fig.4-3-5 The micro wave irradiation pattern of experiments A and B.

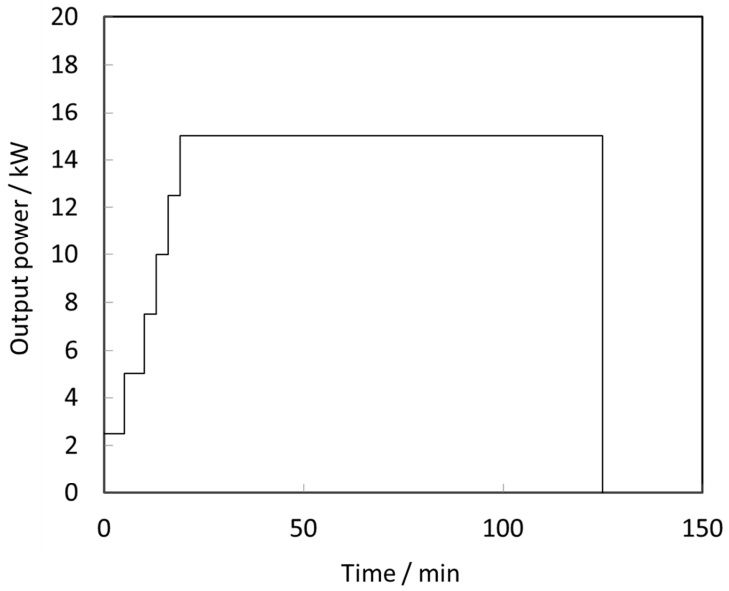


Fig.4-3-6 The micro wave irradiation pattern of experiment C.

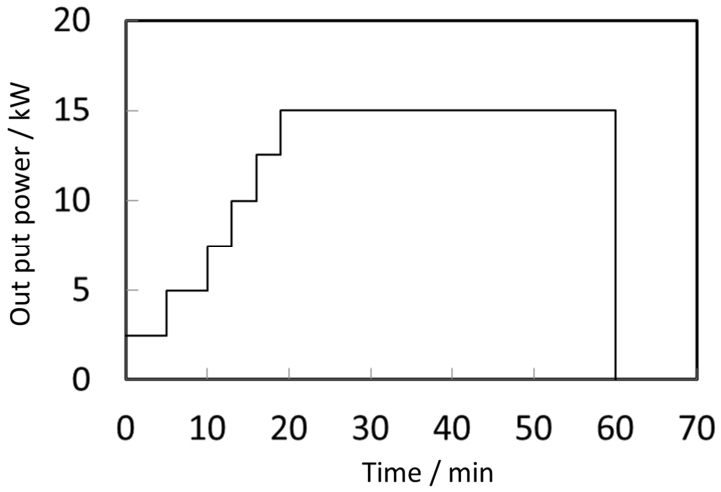


Fig.4-3-7 The micro wave irradiation pattern of experiment D.

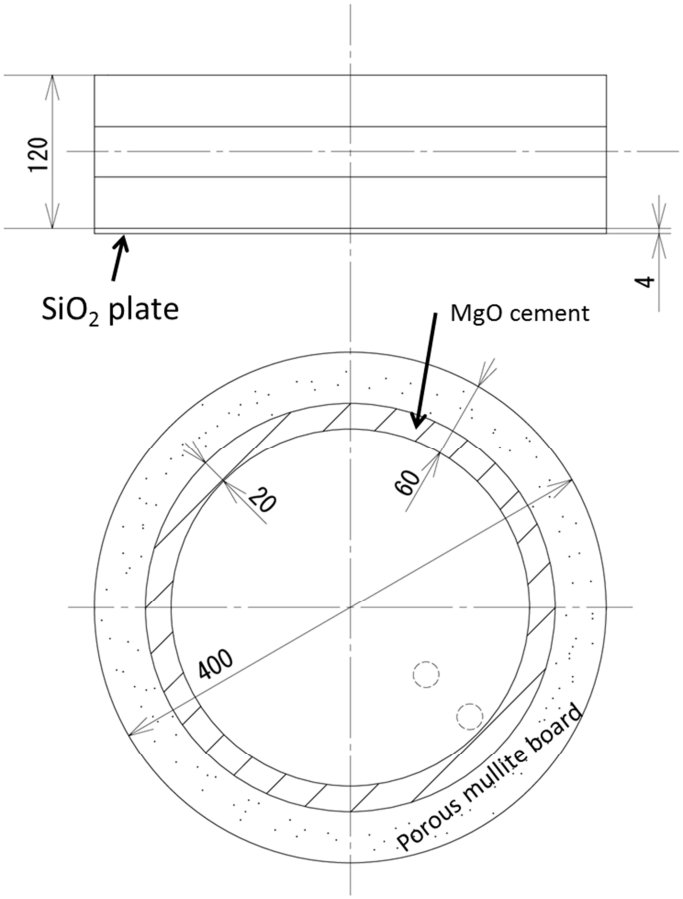


Fig. 4-4-1　The dimension of the refractory G-A for graphite heating experiment.

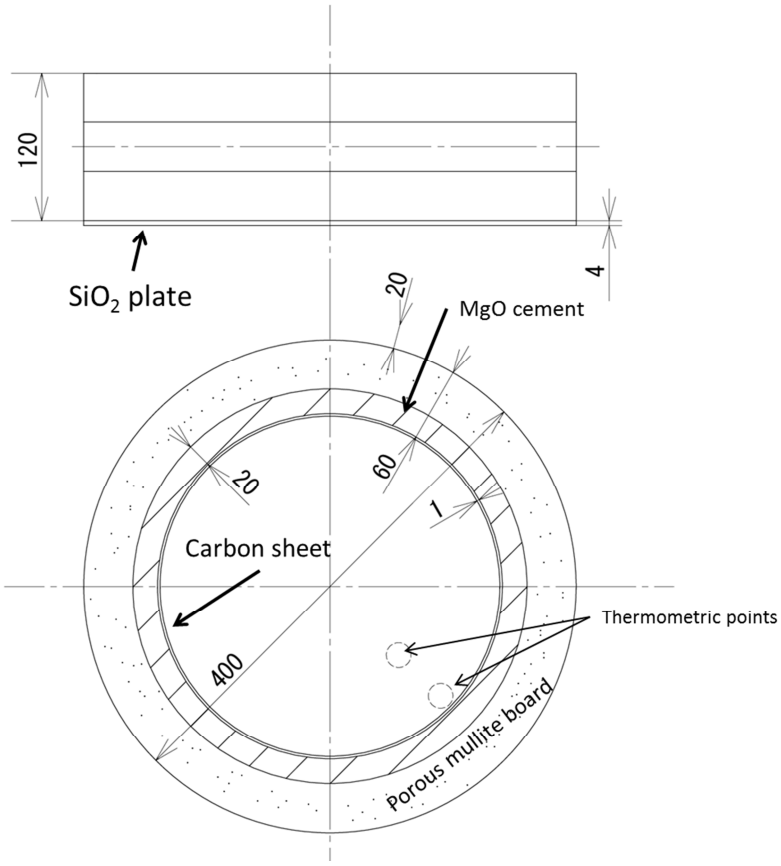


Fig. 4-4-2 The dimension of the refractory G-B for graphite heating experiment.

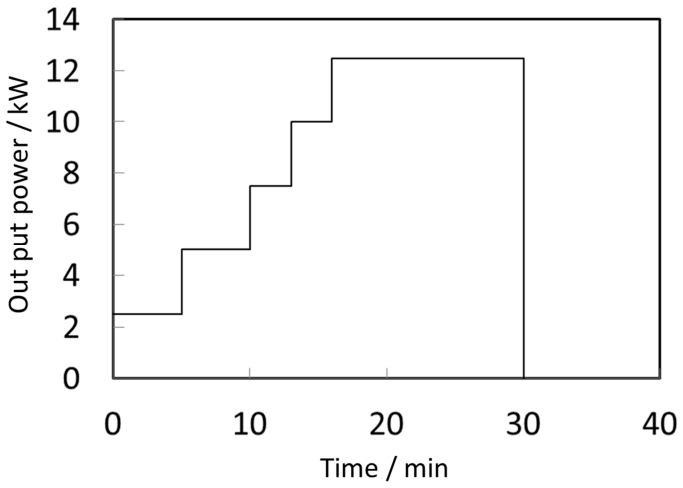


Fig. 4-4-3 The microwave irradiation pattern of graphite heating experiments

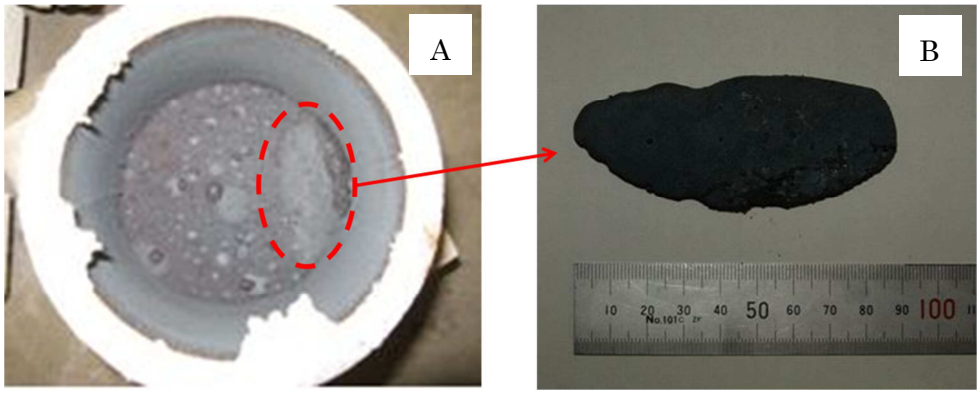


Fig. 4-5-1 The appearance of product and crucible of experiment MG-1.
A) The crucible, B) The obtained pig iron.

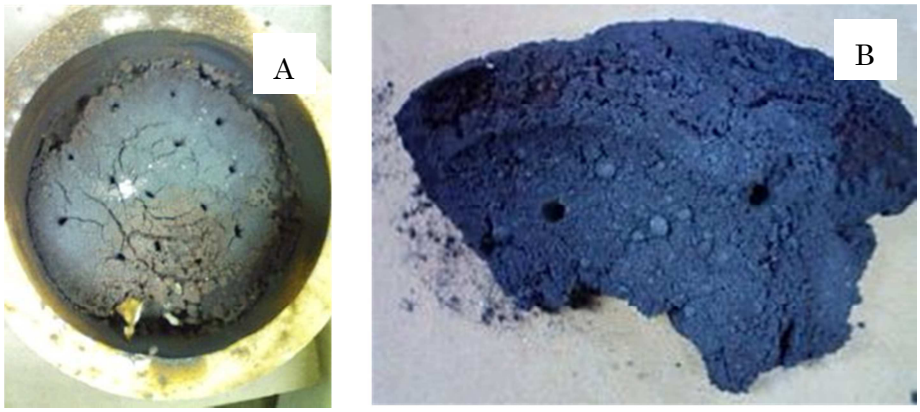


Fig. 4-5-2 The appearance of product and crucible of experiment MG-2.
A) The crucible, B) The product.



Fig.4-5-3 The appearance of product and crucible of experiment AL.

A) The crucible, B) The product.

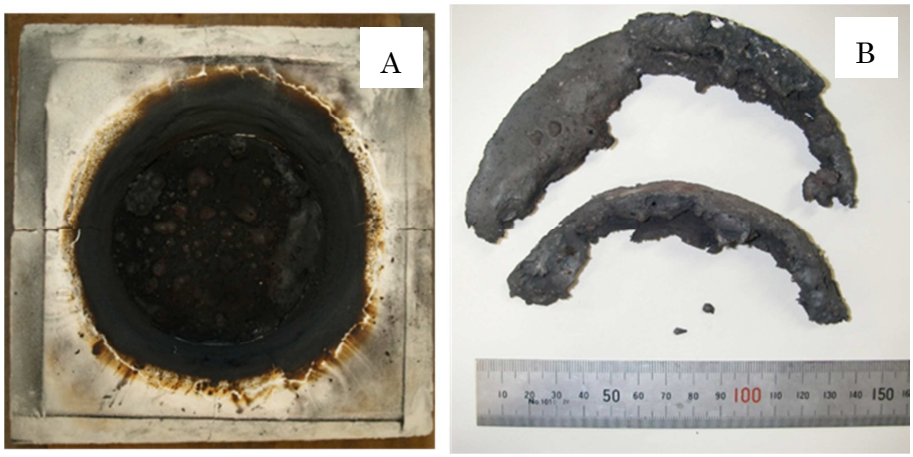


Fig.4-5-4 The appearance of product and crucible of experiment HM-1.
A) The crucible, B) The obtained pig iron.

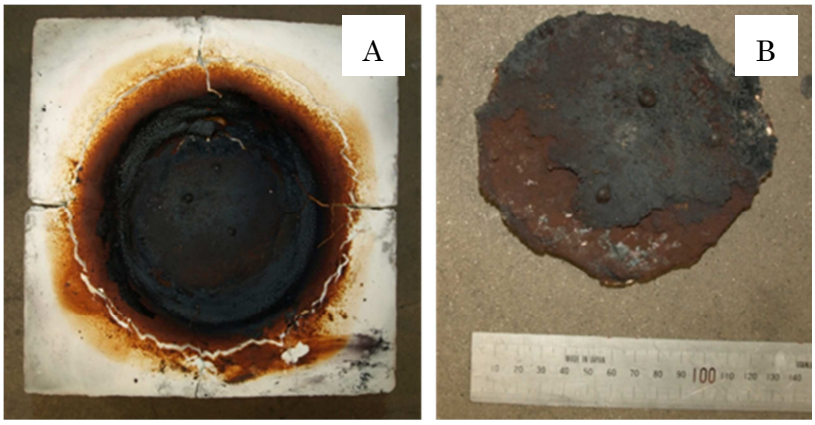


Fig. 4-5-5The appearance of product and crucible of experiment HM-2.

A) The crucible, B) The obtained pig iron.



Fig. 4-5-6　The photograph of the product and refractory of experiment A.

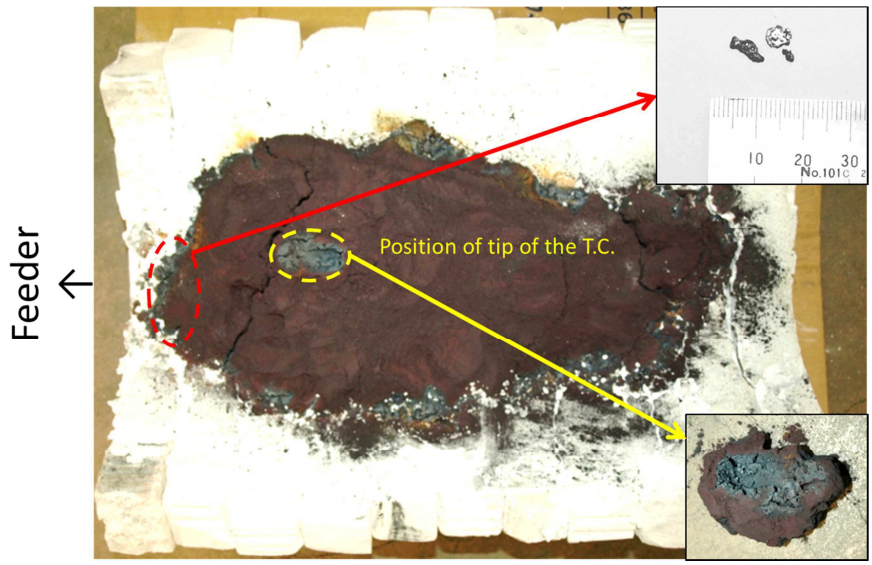


Fig.4-5-7 The photograph of the product and refractory of experiment B.



Fig. 4-5-8 The photograph of the product and refractory of experiment C.



Fig. 4-5-9 The photograph of the product of experiment D.

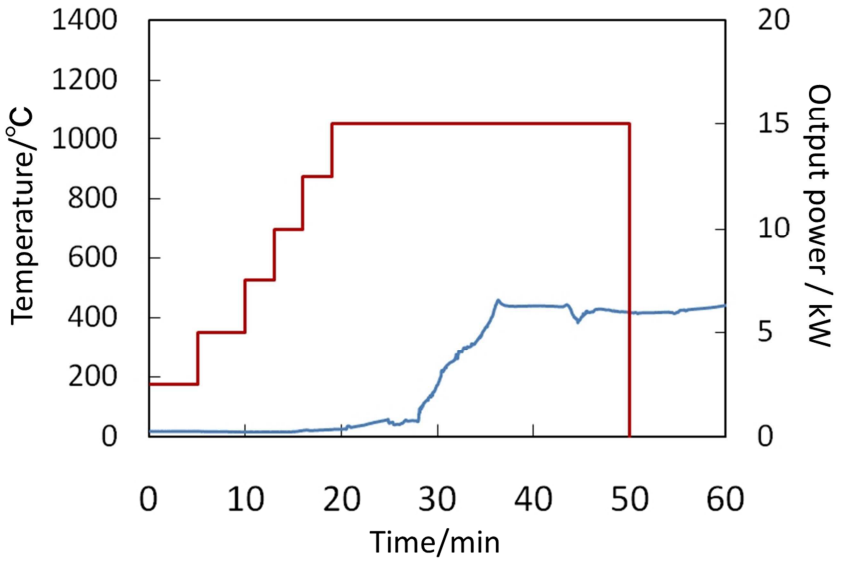


Fig. 4-5-10 Temperature change and microwave irradiation pattern of experiment A.

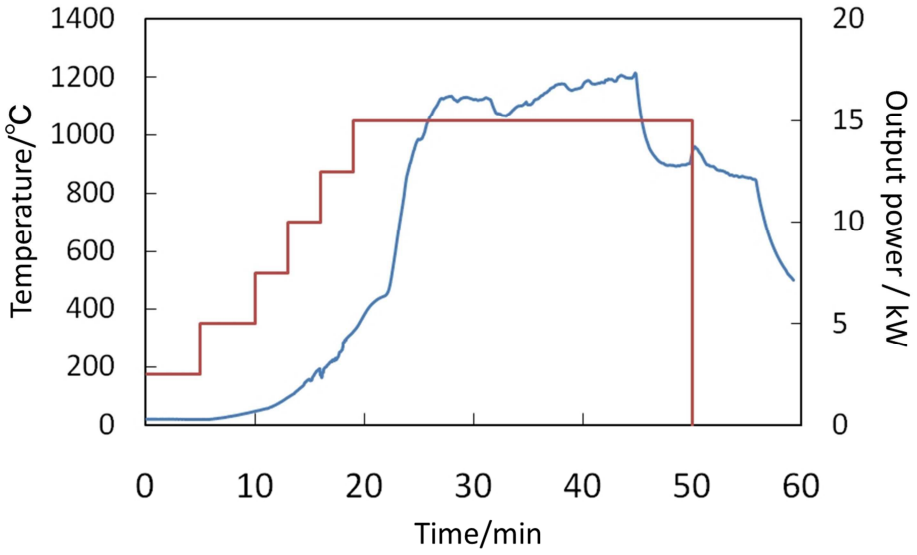


Fig. 4-5-11 Temperature change and microwave irradiation pattern of experiment B.

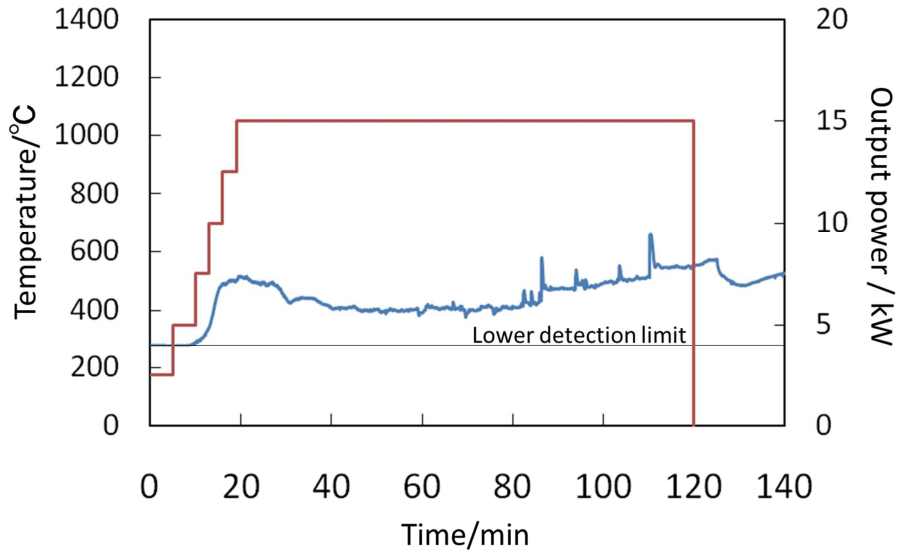


Fig. 4-5-12 Temperature change and microwave irradiation pattern of experiment C.

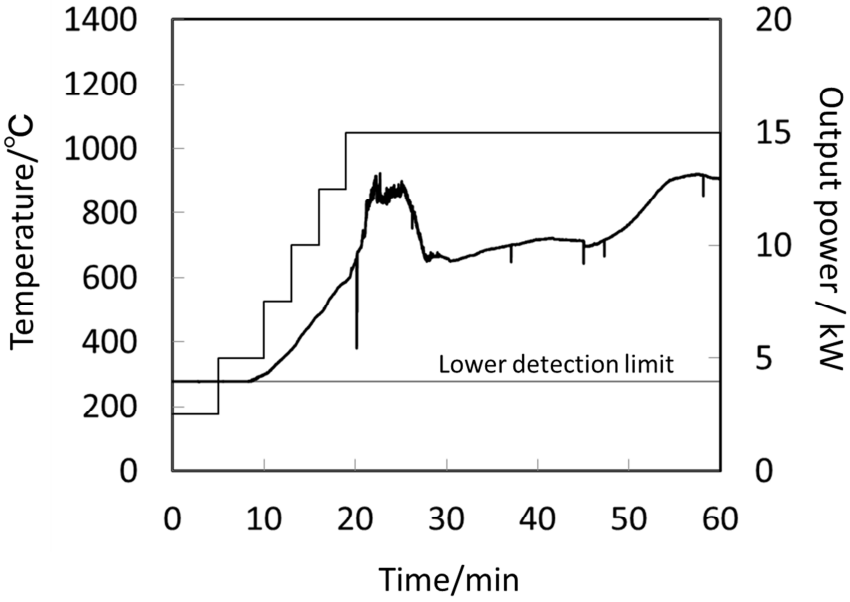


Fig. 4-5-13 Temperature change and microwave irradiation pattern of experiment D.

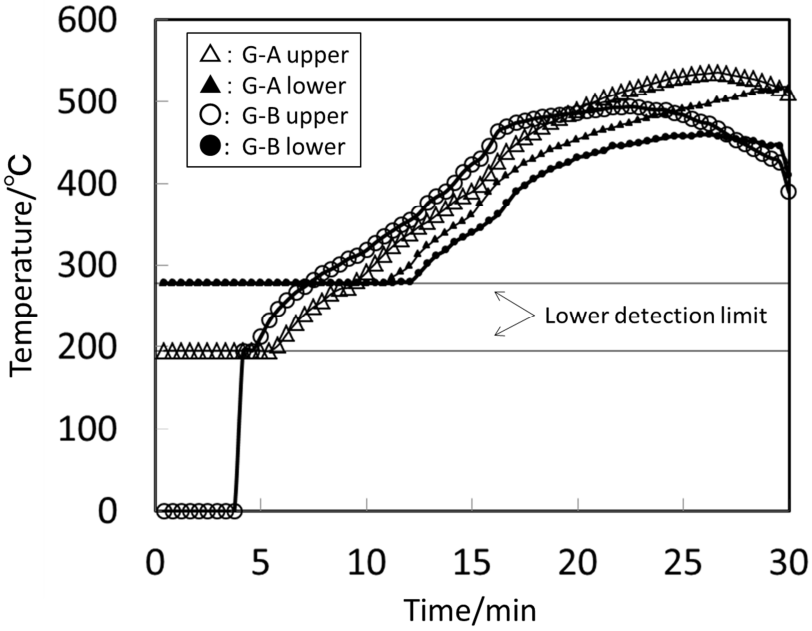


Fig. 4-5-14 The temperature change of graphite heating experiment G-A and G-B.

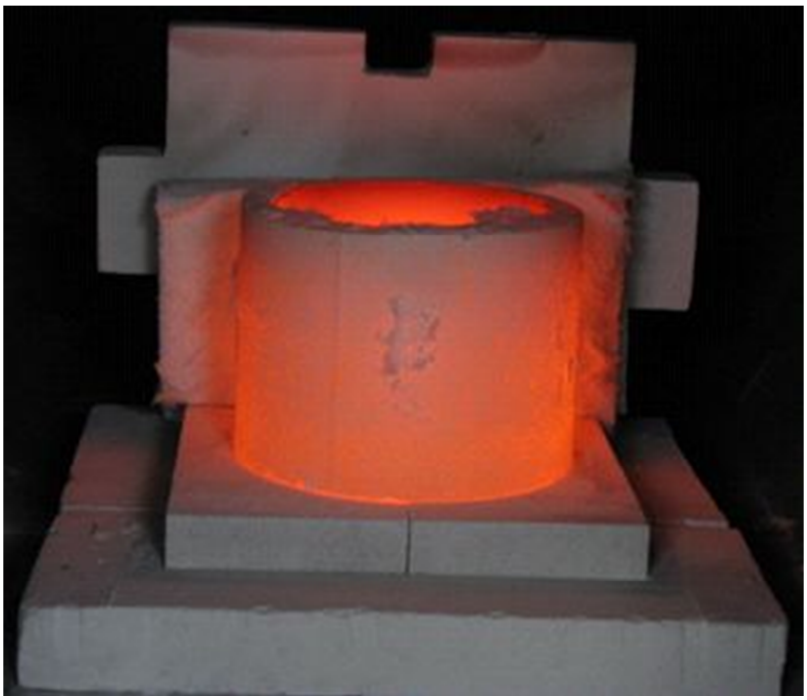


Fig. 4-6-1 The appearance of the crucible of experiment MG-1.

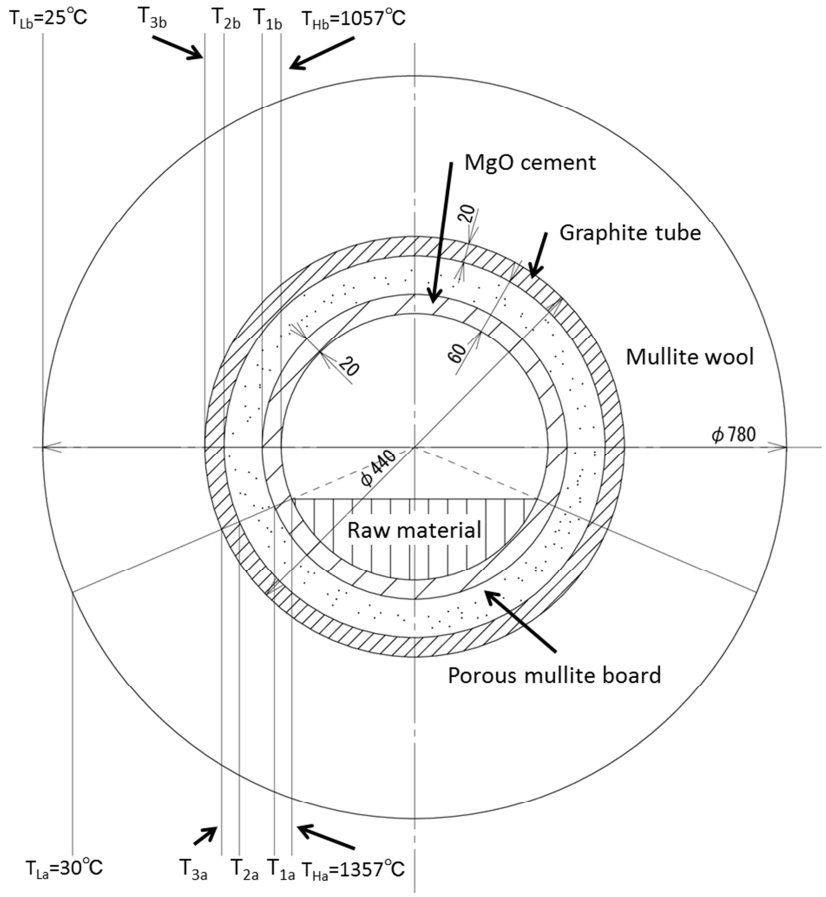


Fig.4-6-2 The dimension and constitution of refractory D, for thermal calculation.

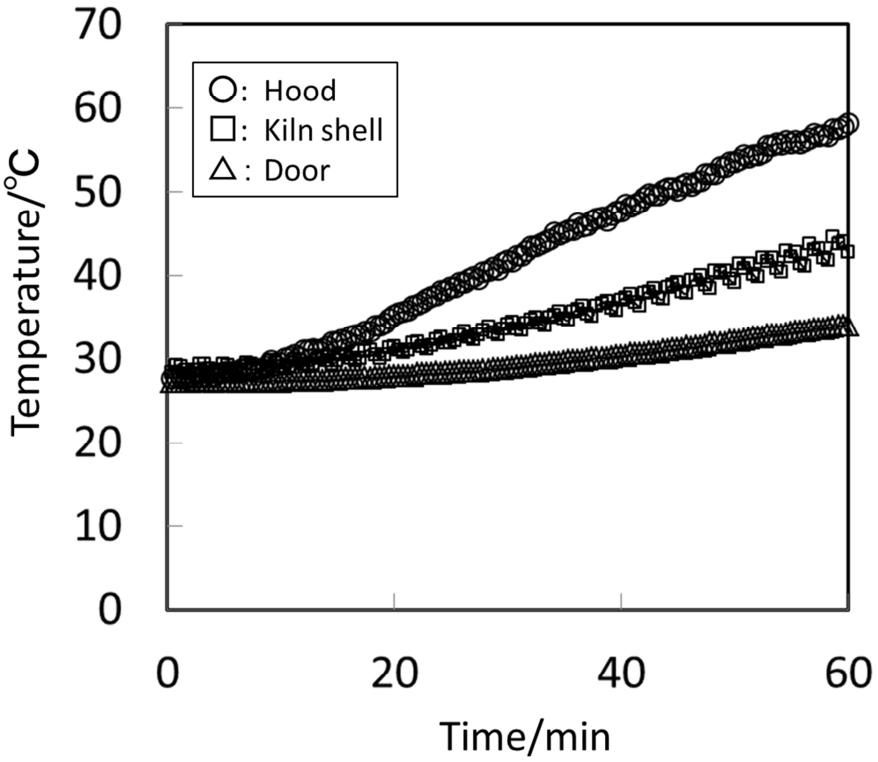


Fig. 4-6-3 The temperature of each part of the rotary kiln during experiment (from experiment B-0.474 in chapter six).

Table 4-2-1 The chemical compositions of Romeral iron ore and Carbon powder (AT-5).

	Element (mass%)						
Article	Fe3O4	SiO2	MgO	Al2O3	CaO	SO3	P2O5
Romeral iron ore	94.14	2.71	1.25	0.81	0.33	0.36	0.03
-	Fixed Carbon	Water					
Carbon powder	99	0.5					

Table 4-2-2 The grain size distribution of romeral iron ore.

Grain size (μm)	>100	100-75	75-63	63-38	<38	Tot
Weight(%)	6.4%	16.4%	52.0%	25.0%	0.2%	100%

Table 4-2-3 The chemical compositions of reflactory.

-	Element (mass%)					
Article	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	ZrO_2	other
Magnesia crucible	-	98	-	1	-	-
Alumina crucible	0.6	-	99	-	-	-
Porous mullite brick	28.8	-	69.9	-	-	1.3
Porous mullite board	31.7	-	67.8	-	-	0.5
Mulite wool	49.7	-	35.0	-	15.0	0.3
MgO cement	-	97	-	-	-	3

Table 4-3-1 Weight of obtained pig irons, recovery rate, energy efficiency and concentration of S and P in pig irons of each experiment.

Name	Weight of iron	Recovery rate	Energy efficiency	Element (mass%)	
				C	S
G-1	214.07	76	3.68	3.41	0.13
G-2	-	-	-	-	-
G-3	-	-	-	-	-
AL	227.16	49	3.90	4.38	0.16
HM-1	305.00	54.9	7.1	3.80	0.27
HM-2	768	99.8	7.9	2.47	0.20

Table 4-5-1 The chemical composition of pig iron of HM-2

	Element (mass%)							
Name	C	Si	P	S	Mn	Ni	Co	Al
HM-2	2.016	0.335	0.0065	0.0777	0.0090	0.037	0.774	0.044

Table 4-5-2　The temperature difference of upper and middle part of graphite heating experiments G-A) and G-B).

	Difference in temperature (℃)		
Name	Ave	Max	Min
G-A	34.54	56	22
G-B	73.51	106	55

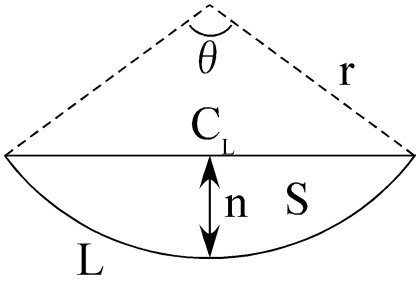


Table 4-6-1 the cross section dimensions of raw material of each experiment.

Name	S(cm^2)	r (cm)	C_L (cm)	n (cm)	L (cm)	θ (°)
A	25.7	20	17.9	2.1	18.6	53.3
B	25.7	16	16.5	2.3	17.4	62.18
C	19.3	12	13.5	2.1	14.4	68.7
D	158.3	14	25.8	8.5	32.7	133.8

Table4-6-2 The values of C_p of each materials used in D.

Name	C_p (cal/mol・K)
Fe	$3.04+7.58\times10^{-3}T-0.60\times10^{5}T^{-2}$
MgO	$10.18+1.74\times10^{-3}T-1.48\times10^{5}T^{-2}$
Mulite	$59.65+67\times10^{-3}T$
Graphite	$4.03+1.14\times10^{-3}T-2.04\times10^{5}T^{-2}$

Table 4-6-3 Calculated microwave energy consumption of refractory D.

name	Consumption energy (kW)
Magnesia cement	1.864
Porous mulite board	1.0333
Graphite tube	10.39
Mulite wool	0.1089
Furnace body (door)	0.0834
Furnace body (kiln shell)	0.786
Furnace body (hoods)	0.5365
Pig iron making	0.99

第 5 章

レトルトの回転数が銑鉄生成に与える影響

5-1 諸言

レトルトの回転数はロータリーキルンの重要な操業因子の一つである。ロータリーキルンはレトルトを回転させることによってはじめてその能力を発揮する。銑鉄生成やそのほか金属の製錬に使用されたロータリーキルンの過去の実験においては、内部でのダムリングや、異常反応物の生成など、その内部での反応や問題に重点が置かれており、回転数や炉の傾斜角度についての検討は少ない。なぜなら、これらの研究は既に運転中の実炉を使用したものが多くを占めるために、それらの操業因子を固定したものが多く、その数値も実操業から経験的に決められたもの、あるいは、過去の実験に基づいているからである。しかしながら、本研究で使用されるロータリーキルンは一般的なロータリーキルンと異なり、その熱源にマイクロ波を使用し、炉の規模についても非常に小さいものとなっている。このように、既存の炉とはその方式、規模が大きく異なるため、通常のロータリーキルンと同じ取扱いを行うことはできない。そのため、基礎的な操業因子についても、実験を通した検討を行うことが重要である。また、諸言で述べたように、本研究ではレトルトの回転撹拌の効果によって、生成した銑鉄と未反応の原料を分離させる効果を期待している、こうした回転撹拌による副次的な作用についても、現時点では報告がないため、調査を行う必要がある。

本章では、マイクロ波加熱ロータリーキルンを使用し、レトルト部を回転させて製鉄実験を行い。回転数の変化が炉内の現象にどのような効果を与えるかを検証した。

5-2 実験

5-2-1　マイクロ波加熱ロータリーキルン炉

前章同様にマイクロ波加熱ロータリーキルン（Fig.2-2-1）を使用した。炉内耐火物の構成(Fig.2-2-9)も同様である、実験はグラファイト管内に反応容器を設置して行った、詳細は以降に述べる。

5-2-2　試料準備

原料にはマグネタイト系粉鉱石（Wasco PF）と人造黒鉛粉末（オリエンタル産業　AT-5）を使用した、鉱石の XRD 結果を Fig.5-2-1 に、Table 5-2-1 に両原料の組成を示す。混合比は粉鉱石 82mass%、黒鉛粉末 18mass%とした、これらをポットミルに入れ 6 時間混合した、混合用ボールにはイットリア安定化ジルコニア（YTZ）を使用した。混合後の原料の粒径分布は 63-38μm が 19.9wt%、38μm 以下が 80.1wt%であった。

5-2-3　反応容器

4 章での結果を基に、反応容器は耐火物を半円型に加工した回転可能な形状とした、外径はグラファイト管内に沿うように、半径 200mm とした。この反応容器は断面寸法が 40×40mm

の弧状の多孔質ムライトボードを 2 枚積み重ね、その両側を半円形に加工した厚さ 40mm のムライトボードで挟み込む構造となっている。その内側は MgO セメント(ニッカトー　M-2)で、横断面方向の厚さ 20mm、側壁部分の厚さが 15mm で、内半径は 140mm となっている。中心軸部分には通気、原料供給を行うための半径 25mm の穴を設けてある。また、実験によって、構成が異なるため、詳細は実験手順の項で説明する。

5-2-4　実験手順

2 種類の実験、A)レトルト無回転実験、B)レトルト回転実験、を行った、以下それぞれの実験について説明する。

A) レトルトを回転させなかった実験

半円状の反応容器(Fig.5-2-2)の開口部に蓋として多孔質ムライトボードを載せ、グラファイト管内に設置した. 反応容器の中央部分に温度計測用の SiO_2 窓を設置した。原料重量は 1400g とした。実験 1)ではマイクロ波照射時間を 60min とし、実験 2)では反応の進行を観察するため、途中で実験を中止した。以下両実験を A-1)、A-2)とする。両実験ともレトルトは回転させず、傾斜角度は 0°、炉内はマイクロ波照射開始前に N_2 を 50l/min で 30min 実験中は 10l/min 流して置換した。炉内への N_2 の導入は、フィーダーパイプ下部につけたステンレス製のガス導入管を使用した。マイクロ波の出力調整はマグネトロン一台ずつの ON と OFF で行い、ステップ的に 2.5ｋW ずつ増加させた、実験開始時は 2.5ｋW であり、5min 後に 5.0ｋW、10min 後に 7.5ｋW、13min 後に 10.0ｋW、16min 後に 12.5ｋW、19min 以降は 15kW 定常として発振した、発振条件は Fig.4-2-6B に示したものと同様である。また、実験中は SiO_2 窓、通気孔を通して放射温度計で温度を測定した。観察窓側上部に位置する導波管に方向性結合器を組み込み、入射波と反射波の電力を測定した。反応容器内の原料上部に石英管を挿入し、そこから発生ガスを取り出して酸素センサー（横河電気、OX61）で測定し、その後ドラフト内に設置したバーナーで燃焼させた。実験後に坩堝を取り出して、各部の観察を行った。

B) レトルトを回転させた実験

半円型容器(Fig.5-2-3)を二つ組み合わせて円柱状とした反応容器をグラファイト管内に設置した。レトルトの傾斜は 0°で回転数は 0.061、0.125、0.474rpm の 3 水準とした、0.061rpm の実験は 2 回行った。以降各実験を B-0.061-1)、B-0.061-2)、B-0.125)、B-0.474)とする。原料は全ての実験で 1400g とした。マイクロ波の発振条件は前述の A）の実験と同様である。全ての実験で雰囲気は N_2 であり、実験前に 25l/min で 60min、実験中は 10l/min 通じた。炉内への N_2 の導入は、フィーダーパイプに添うように設けたステンレス製のガス導入管を使用した。各実験とも観察窓側の容器側面に SiO_2 窓を 4 箇所、反応容器底面に位置するように円上に等間隔に設け、その部分の温度を放射温度計で測定した、測定は放射温度計の測定位置と、回転にあわせて移動してきた石英窓の場所が一致した時に行われる。測定は全ての実験で SiO_2 窓が最も底部に達したときの位置と、0.061-1),2)では底部から約 45°移動した位置での温度測定を行った。観察窓側上部に位置する導波管にパワーモニターを組み込み、入射波と反射波の電力を測定した。反応容器に設けられた排気用の穴に SiO_2 管を挿入して生成ガスを抽出し酸素センサー（横河電気　OX-61）で測定した、その後ドラフト内に設置したバーナーで燃焼させた。実験後に坩堝を取り出して、各部の観察を行った。

5-2-5　分析

実験後、回転の有無による成分の比較を行うために各実験で得られた銑鉄について XRF（島津　XRF-1800）と、C,S については計測値が XRF より正確な赤外線吸収法(Leco)を用いて成分分析を行った。

5-3　結果

5-3-1 温度変化と酸素分圧測定結果

無回転実験について、A-1)、A-2)の実験の温度測定結果と酸素分圧の測定結果を Fig.5-3-1 に示す。A-1)の実験では実験開始後、原料上部の温度は約 20min で約 1100℃まで上昇し、その後徐々に上昇し約 36min で最高温度 1182℃に達した、中部は約 20min で約 500℃、41min で急激に上昇し約 900℃となった。中部の温度は銑鉄の下降とともに急激に上昇した。酸素濃度は停滞と下降を繰り返しながら、最低で約 3%となり、その後再び上昇し、約 5%で停滞した。

A-2)の実験では、マイクロ波照射開始後、約 27min まで停滞することなく温度が上昇し、最高温度 1278℃に達し、その後徐々に降下した。中部の温度は 20min で約 600℃に停滞し、約 35min に温度が急上昇した。これは実験後の観察から、原料上表面で生成した銑鉄が降下したためであるとことが判明した。酸素濃度は約 20min で急激に 2.5%まで低下し、30min 過ぎに 5%まで急上昇した。これはガス採取用の SiO_2 管の詰まりと折れによるものと考えられる。両実験とも計測箇所上部の温度は開始後 25min 程度で最高温度まで上昇し、その後停滞した。中部の温度は「高温部分」の出現と共に急激に上昇し、上部の温度に近づいていった。酸素濃度については、計測上の問題があるが、開始後 30-35min で最低濃度になり、その後上昇し停滞する傾向が見られた。

回転実験について、B-0.061-1)、B-0.061－2）、B-0.125)、 B-0.474)の温度計測結果を Fig.5-3-2 に、酸素濃度測定結果を Fig.5-3-3 に示す。B-0.061-1)では実験開始後、徐々に温度が上昇した、最高到達温度は底部で約 800℃、45° 位置では約 400℃であった、これは石英窓への原料の付着、観察窓への水蒸気の付着による影響と考えられる。酸素濃度は実験開始後約 30min で急激に低下したこれはブードア反応の進行による影響であると考えられる、しかし、計測された酸素濃度は鉄の還元進行が可能なものではなかった。

B-0.061-2）の実験では、温度計測の結果、実験開始後、徐々に温度が上昇した、最高到達温度は底部で約 700℃、45° 位置では約 400℃であった、これは先述と同様の理由に拠ると考えられる。酸素濃度は実験開始後約 30min で急激に低下したこれもブードア反応による影響と考えられる。

B-0.125)では実験開始から 30min までは検出限界以下から約 400℃まで上下した、30min 以降は約 500℃から 600℃へ徐々に推移し、終了 5min 前に急激に上昇した、計測された最高温度は約 1080℃であった。酸素濃度は終始約 10%であった、これは採取管の破損、詰まりによると考えられる。

B-0.474)では実験開始後 30min までに徐々に温度が 500℃まで上昇した、それ以降約 43min まではほぼ温度は停滞した、それ以降急激に上昇し、計測箇所が合ったと思われる部分では約 800℃、52min 以降では約 1000℃となった。酸素濃度は 12%程度で停滞した、これはガス採取管の詰まりであると考えられる。

回転数による明確な上昇温度、酸素濃度に特定の傾向は見出されなかった。

5-3-2 各実験での実験中、後の様子と生成物

各実験で得られた銑鉄の量を Table 5-3-1 に示す。無回転実験 A-1)では発振開始から 42min 後に、明瞭に見分けられる「高温部」が SiO_2窓上部から下部へ拡大した、「高温部」は約 2min で石英窓下部に到達した。「高温部」の境界線を原料最上面の降下として、反応終了時間を推定したところ、約 50min であった。原料は全て反応し、反応容器底部にひとつの銑鉄塊 628.7g(Fig.5-3-4)と鉄粒 7.7g を回収した、しかしながら、容器内壁には還元した小さな鉄粒が無数に付着していた。A-2)では発振開始後約 38min で、石英窓に「高温部分」が出現したため、途中で実験を停止した。実験後の容器内部の石英窓前の写真を Fig.5-3-5A に示す。これより、「高温部分」は還元の進行による原料表面の降下であることがわかった。また、銑鉄は原料上表面で生成していた(Fig. 5-3-5B)。銑鉄は原料と交じり合って存在していた、銑鉄と粉鉱石が複雑に混じりあい、分離が困難であったため、銑鉄の回収量については測定しなかった。銑鉄生成部分と原料粉体は徐々にその存在割合が変化するのではなく、僅か数 mm の間に、還元鉄粉、還元途中の原料と、その直上に銑鉄と原料粉体の交じり合う層が存在している。原料層中央や底部では銑鉄の生成は確認されなかった。

回転実験 B-0.061-1) では実験中の目視観察から、原料の塊状化、坩堝内壁面への付着と脱落が確認された。この原料の塊状化、造粒はウスタイト相の拡散の生成と拡散によるものから始まり、粘着と強固な固着は金属鉄相の生成から始まる[1-54]。また、温度測定用の石英窓に原料が付着し明暗が斑であったので、計測温度へ影響したと考えられる。さらに、発振開始から 26min 以降に観察窓が結露したので、これも温度測定値へ影響を与えた、この実験での測定温度が低いのは、これらが要因である。 反応容器内では、銑鉄、鉄粒、未反応粉が混在していた (Fig.5-3-6)、これらは分散して存在し、生成した銑鉄の一部は坩堝の隙間から流出していた、銑鉄は合計で 634.2g が回収された。回収された未反応粉は 38.3g であった。B-0.061-2)の実験もほぼ同様の傾向であったが、容器内に 50mm^3程度の耐火物の欠片が脱落していた(Fig.5-3-7)、これは供給管を保護するための耐火物であった。回収された銑鉄は 595.3g であった、未反応分は 18.8g であった。

B-0.125)もほぼ同様の傾向であった、回収した銑鉄は 623.7g であった。未反応粉は回収されなかった。B-0.474) については、実験中の観察についてはほぼ同様であったが、実験後の観察から、原料が反応し鉄が生成されているが、そのほぼ全てが未反応の原料と一部焼結、混合していたため分離が困難な状態であり、銑鉄は回収できなかった。実験後の反応容器と生成物の写真を Fig.5-3-8A,B に示す。重量は 696.7ｇであった。この重量は、仮に全て銑鉄であったとしてもその回収量は 90.87%である、このような結果となったのは、回転による原料の飛散や、耐火物への原料のはりつきによる未回収分による影響であると考えられる。

5-3-3　導波管の進行波と反射波の変化

何れの実験でもほぼ同様の傾向であった、発振直後の出力は定格値より大きく、2.9-3.2kw 程度の出力が発振され、時間の経過とともに低下し 2.1-2.6kW 程度となった。進行波の出力がキルンの回転数の増加とともに減少するように見えるが。これは、マグネトロンの消耗の結果である。反射に関しては一定の傾向は見受けられなかった。

各実験で計測された入射波と反射波の最高値と最低値、計測結果から計算した平均値を Table 5-3-2 と Table5-3-3 に示した。

5-3-4　銑鉄の化学成分

Table 5-3-4 に各実験で得られた銑鉄の化学組成を示す。C,S は 15 点以上測定したものの平均値を、それ以外の元素については XRF で 5 点以上測定したものの平均値である。S,P の

全量は無回転、回転実験共に原料中に含まれる全量より減少した、レトルト回転に対する成分の変化について、測定点数が多い C,S については標準偏差を含めて示したグラフを Fig.5-3-9、Fig.5-3-10 に示した、0.061rpm の値は、2 回行った実験の全ての結果を使用して一つの平均値と標準偏差を計算した。そのほかの成分について、Si は増加する傾向にあった、P を含めたそのほかの不純物の量に相関は見られなかった。

5-3-5　銑鉄の組織

無回転実験A-1)と回転実験B-0.061-A)で得られた銑鉄の組織写真をFig.5-3-11A,Bに示す、組織はセメンタイト地にパーライトが分散した組織となっていた、これは白銑鉄に分類されるものであり、高炉で得られるものと同様であった。

5-4 考察

5-4-1 マイクロ波加熱ロータリーキルンの出銑量に対する回転数の影響

Table5-3-1に示したように、B-0.474)で鉄が回収不能となり、銑鉄回収量の回転速度に対する依存性がみられた。B-0.474)以外の実験においては銑鉄を得ることが出来、また、その回収率に大きな違いがなかった。B-0.474)では鉄の還元が進行していたが、還元鉄と未反応の原料が複雑に混じりあい回収不可能な状態であった。B-0.474)と他の実験との条件の違いは炉の回転数のみである、よって、この実験ではレトルトの回転速度の増加によって加熱中の原料が反応容器内壁面との接触や、混合によって原料の熱の分散、温度の低下が大きくなりすぎ、還元反応の進行が妨げられたと考えられる。3章のグラファイト加熱実験の結果からも、レトルトの回転数の増加によって温度が低下する傾向が得られ、この結果を支持するものとなっている。このように、レトルトの回転数は反応進行に大きく影響を与える重要なパラメーターである。また、鉄はマイクロ波を吸収しないため本実験の条件では再溶解は困難である。生成銑鉄が原料を巻き込みながら凝固した場合には、マイクロ波の吸収が大幅に制限されるため反応の進行が非常に困難になる。

よって容器内に生成した銑鉄は、溶けた状態で存在することが重要である。レトルトの回転数の増加によって銑鉄の温度が低下することが予想されるので、こうした観点からも、レトルトの回転数は重要である。

本実験では回転数が適正な場合には、容器内での原料の凝集が阻害されず、銑鉄が溶融状態に保たれたが、回転数 0.474rpm では回転数が速すぎたために原料の温度が低下し、反応の進行が妨げられた。

5-4-2　銑鉄の成分に対する回転数の影響

本実験で得られた銑鉄との比較のために、高炉法で得られた銑鉄の組成を Table5-4-2 に示す。これらから、本実験で得られた銑鉄は高炉銑と比べて、S が半分以下と低い値となった。

無回転実験 A-1)で得られた銑鉄について、原料中の S の約 37%が銑鉄中へ移行している、同様にレトルトを回転させていない第 4 章の実験 HM-2 で得られた銑鉄では、原料中の S のほとんどが銑鉄中へ分配している。これは、N_2 ガスの導入方法の違いによると考えられる。本章の実験では N_2 をフィーダーパイプ付近から導入しているため坩堝内の通気が十分に起こったと考えられるが、煙突部から N_2 ガスを導入した HM-1では坩堝内にSを含むガスが滞留していたと考えられる。そのため、A-1)や、他のレトルトの回転数を変えた本章の実験では銑鉄中 S が減少したと考えられる。

Pの濃度もS濃度と同様に、本実験で得られた銑鉄は高炉銑のものより低い値となっている、これについてはスラグ中への移動に加え、原らのP，Sを含む不純物元素のダストへの移行 [5-1)]も報告さ

れている。本研究の酸素濃度は原らの研究とは非常に大きな差があるが、これは測定装置の問題である。実際に銑鉄が生成したことを考慮すると、本研究に於いても、気相やフライアッシュを介した脱 P の可能性は十分にある。レトルト回転の影響について、Fig.5-3-10 と Table5-3-4 の結果から、S、P 濃度に対する回転数の影響は見られなかった。

次に C について、Fig.5-3-10 から、レトルト回転数の増加によって銑鉄中の C 濃度が上昇することがわかった。これは、還元した鉄とグラファイト粉の接触がレトルトの回転撹拌によって増加したことによるものと考えられる。

5-4-3 無回転実験、回転実験での還元の進行の様子

5-3-2 で述べたように、無回転実験での実験中、実験後の観察の結果から、還元の進行は原料上表面から始まり、底面に向かって進行することが判った。ムライト、アルミナ、マグネシアはマグネタイトと比してマイクロ波を吸収しづらい物質であるがマイクロ波は僅かながら減衰する(アルミナ、マグネシアの 2.45GHz、室温での誘電率の実部 ε'が両者とも 10 程度で虚部 ε"は 10－3－10－4 オーダーである [4-1)]、ムライトは室温で比誘電率の実部 ε'=3 程度で、虚部はやや高いが ε"＝0.4 程度である [4-2)]。原料側面や底面は、耐火物と接しているが、上面は接触している耐火物が無かった、そのため、原料上部に電磁場が集中し、その部分が集中的に加熱され、反応が優先的に進行したと考えられる。回転実験の場合、原料は還元を受けながら容器内壁に付着したり、互いに接触して塊を作りながら反応容器内を転がる。その後、温度の上昇と酸素濃度の低下により還元、浸炭が進行し、銑鉄となり底部に溜まる事が 6-3-2 の実験中、後の観察から確認された。一方で、還元鉄粒同士の接触は無回転実験よりも多くなるので、銑鉄は分散して生成し、浸炭によって溶融状態となって容器底部へたまる。もし、回転数が早すぎた場合には、反応途中の原料に、温度の低い原料が接触する可能性も高くなり、対流による熱の放散も大きくなるため、還元の進行が遅れることとなる。本研究では 0.474rpm でそのような状態となった。こうした場合にはマイクロ波出力の増大が必要となる。また、銑鉄が生成された実験においても、生成した銑鉄はマイクロ波を吸収しないために、反応容器から流れ出た時点で凝固してしまう事が判った。連続操業を行う上では銑鉄を炉外に排出する必要があるため、銑鉄を溶融させた状態で炉外へ排出させるか、あるいは粒状、球状などにして、炉外へ排出させる必要があるため、検討が必要である。

5-4-4 レトルトの回転とマイクロ波加熱使用の効果

本研究ではレトルトを回転させた状態においてB-0.474以外のいずれの実験においても1h以内で銑鉄を得ることに成功した。一方で、レトルトの回転数の増加によって、反応に要する時間は延長することが判明したが、第1章で述べたSL/RN法の8-12hと比較すると大幅に時間が短縮したと言える。これは、加熱源にマイクロ波を使用したことによるものである。

ここで、還元進行に与えるレトルト回転の効果を考察するため、本実験で使用したものと同じ反応容器を使用した静止状態の実験(4-5 反応容器Dの実験)との比較を行う。これら静止状態の実験では、同一の条件で実験が行われているが、第4章の実験の結果のように、原料に表面に生成した鉄が皮状に生成して固まり、マイクロ波吸収を阻害して、未反応粉が多く残る場合と、本実験の結果のように、鉄の皮が生成せず全ての原料が反応する場合が有る。これらの実験は同一条件で行ったものであるので、この鉄の皮の生成は偶発的に起こるものと推測される。一方で、レトルトを回転させて行った実験においては、原料供給量が多い場合や、レトルト回転数が速い場合には生成した銑鉄の凝固などが起こったが、鉄の皮の生成は認められなかった。この結果から、回転の効果によって鉄の皮の生成を防ぎ、反応を安定して連続的に行う事が可能となったと言える。回転するレトルト内では還元を受ける原料は絶えず混合撹拌を受けることから、先ず、初期の段階のウスタイト粒同士の弱い結合が切断される。次に、鉄の皮の生成の主要因と考えられる還元Feの生成が

起こるが、実験中の観察の結果から、粘りのある塊の転動が確認された。これより、鉄の皮が生成した場合においても、実験中は反応容器内部が高温であるため、生成した鉄の皮が外力によって変形、移動しやすい状態であったと推察され、レトルトの転動の効果によって、鉄皮の破壊や消失が十分に行われたものと考えられる。また、これまでの実験結果から明らかなように、鉄の生成は原料上面から進行する。レトルトの回転によって、原料表面の強制的な移動が起こり原料表面は更新されるため、原料表面に生成した鉄の皮は、やがて未反応原料の下へ移動し、鉄の皮の下にあった原料が新たに原料層表面に移動する。以上から、レトルトを適切な速度で回転させることによって、原料表面に生成する鉄の皮の生成を防ぎ、確実に還元反応を進めることが出来ると考えられる。

5-5 結言

1) レトルトを回転させることによって、原料の温度は均一になるが、回転速度が速すぎる場合には、原料と銑鉄の耐火物との接触増加、熱の放散による温度の低下などによって、反応の進行が阻害される。本研究の実験条件においては 0.474rpm でそのような結果となった。0、0.061、0.125 無回転の実験ではほぼ同量の銑鉄が生成された。

2) レトルトを回転させることによって銑鉄中の C 量が増加する。
撹拌の効果によって炭材と鉄の接触が増え、浸炭が促進される。

3) レトルトを回転させることによって、静止状態のマイクロ波製鉄で起こる原料表面の優先的な鉄の生成を防ぐことが出来る。これによって表面に生成した鉄によるマイクロ波の反射を防止し、還元反応を確実に進められることが解かった。

参考文献

(5-1)K. HARA, M. HAYASHI, M SATOU and K. NAGATA : CAMP-ISIJ, Vol 24(2011)No.2 CD-ROM

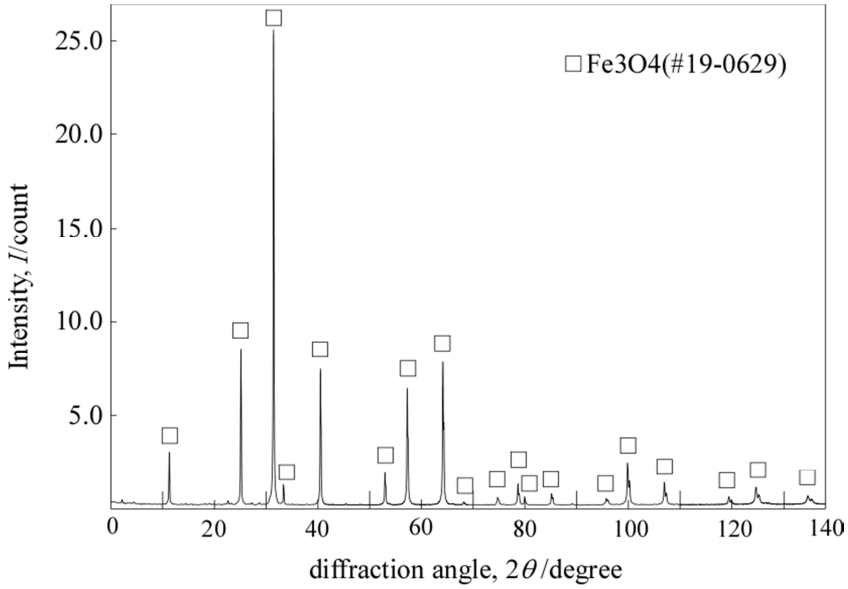


Fig.5-2-1 XRD pattern of WASCO PF ore.

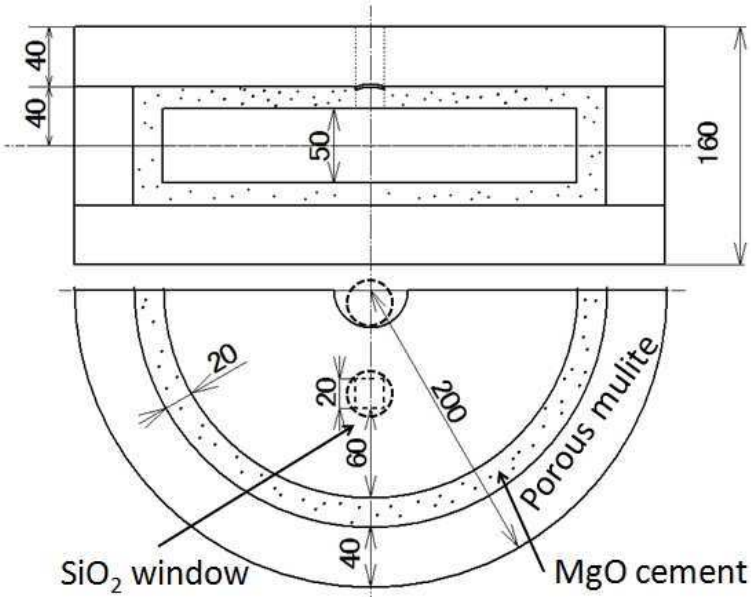


Fig.5-2-2 Dimension of reaction container for experimental A-1) and A-2): broken circles indicate measuring point of pyrometers.

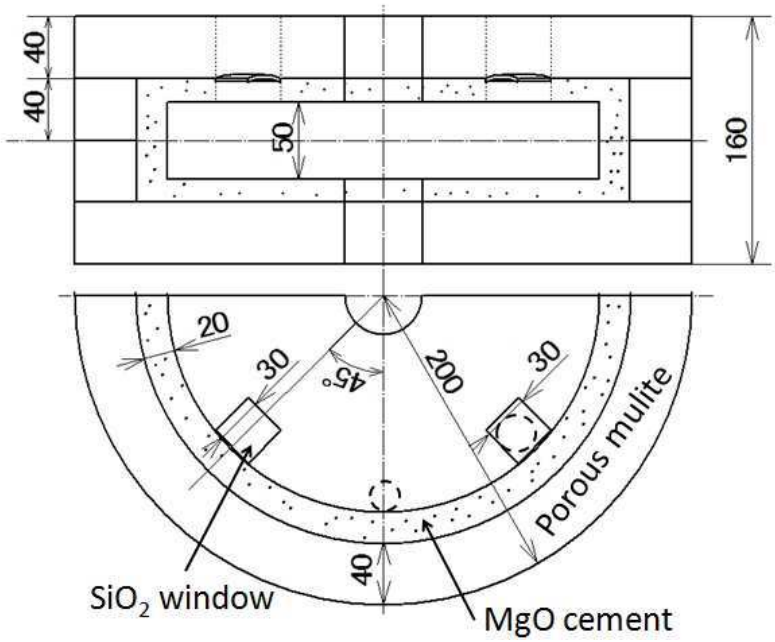


Fig.5-2-3 Dimension of reaction container for experimental B-0.061-1), B-0.061-2), B-0.125) and B-0.474): broken circles indicate measuring point of pyrometers.

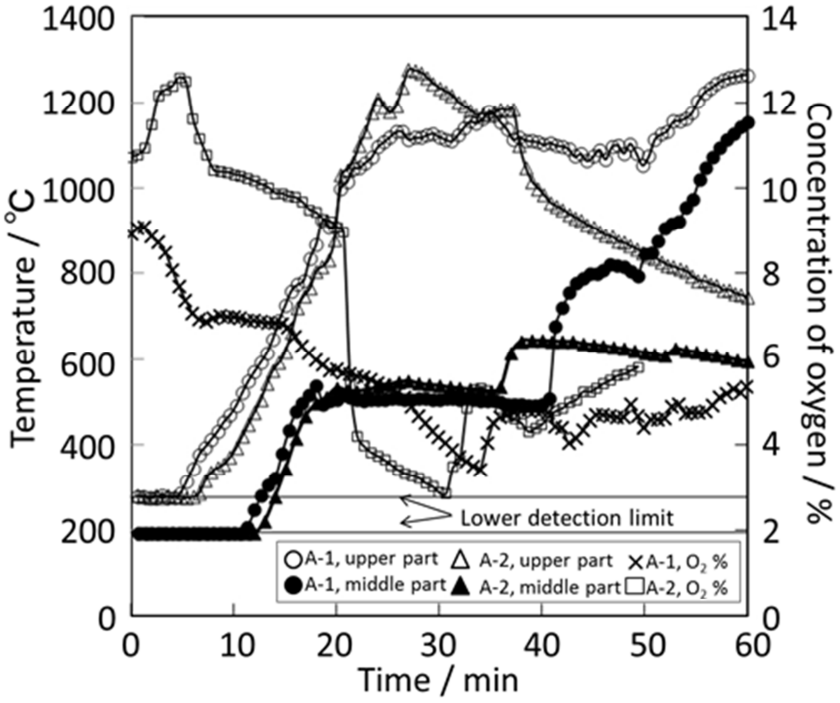


Fig.5-3-1 Oxygen concentration and temperature of upper and middle part of experiments A-1) and A-2).

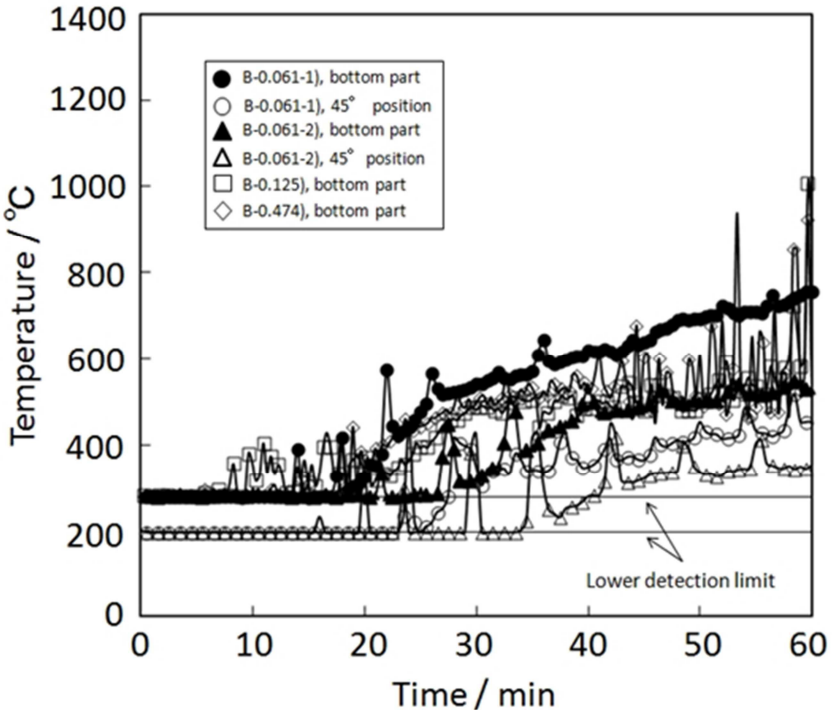


Fig.5-3-2 The temperature of lower and 45° positions of experiment B-0.061-1), B-0.061-2), B-0.125) and B-0.474).

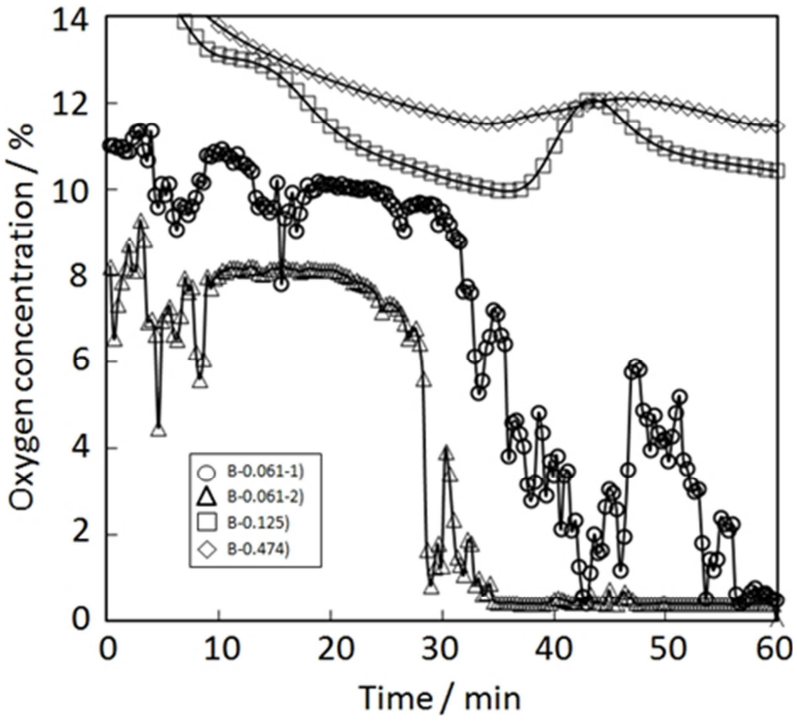


Fig.5-3-3 The oxygen concentrations of experiment B-0.061-1), B-0.061-2), 0.125) and 0.474).



Fig.5-3-4 Produced pig iron of experiment A-1).

A



B



Fig.5-3-5 A) Inner of reaction container of experiment A-2) : doted circle indicates silica window. And B) Cross section surface of raw material of experiment A-2) after experiment.

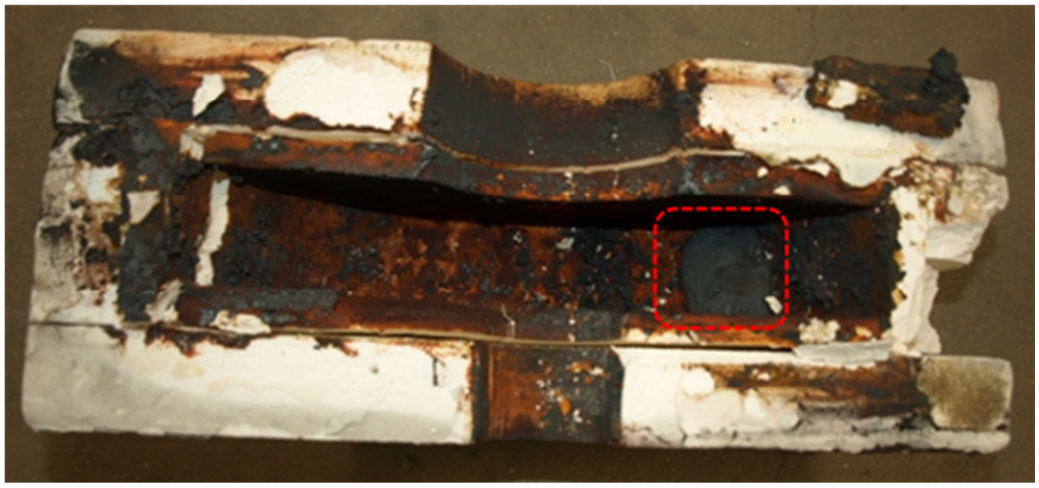


Fig.5-3-6 The appearance of reaction container, raw material and produced pigiron of B-0.061-1 : Pigiron is dotted circle, raw material is circle.

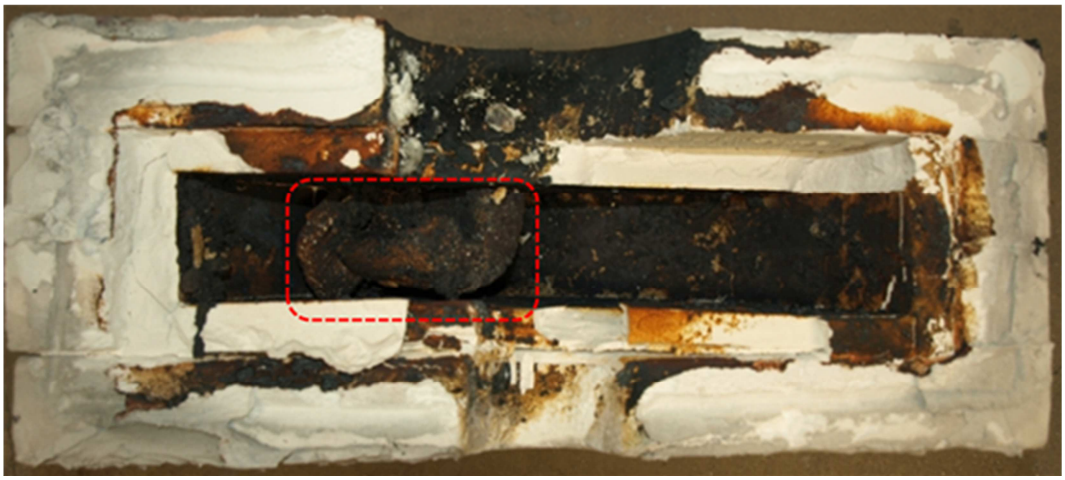


Fig.5-3-7 Appearance of reaction container of B-0.061-2 : dotted circle indicates dropped refractory.

A



B

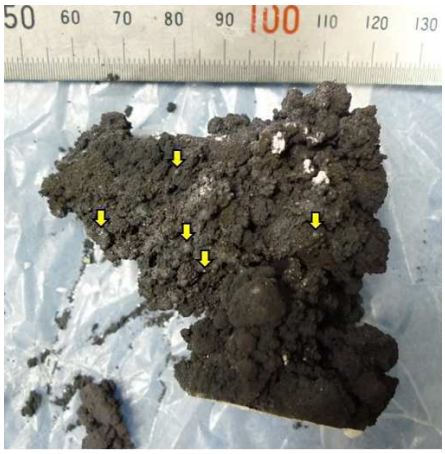


Fig.5-3-8 A) Appearance of reaction container of B-0.474. The dotted circle indicates the products. And B) The appearance of products of Experiment B-0.474
: Yellow allows indicate some redacted iron particles.

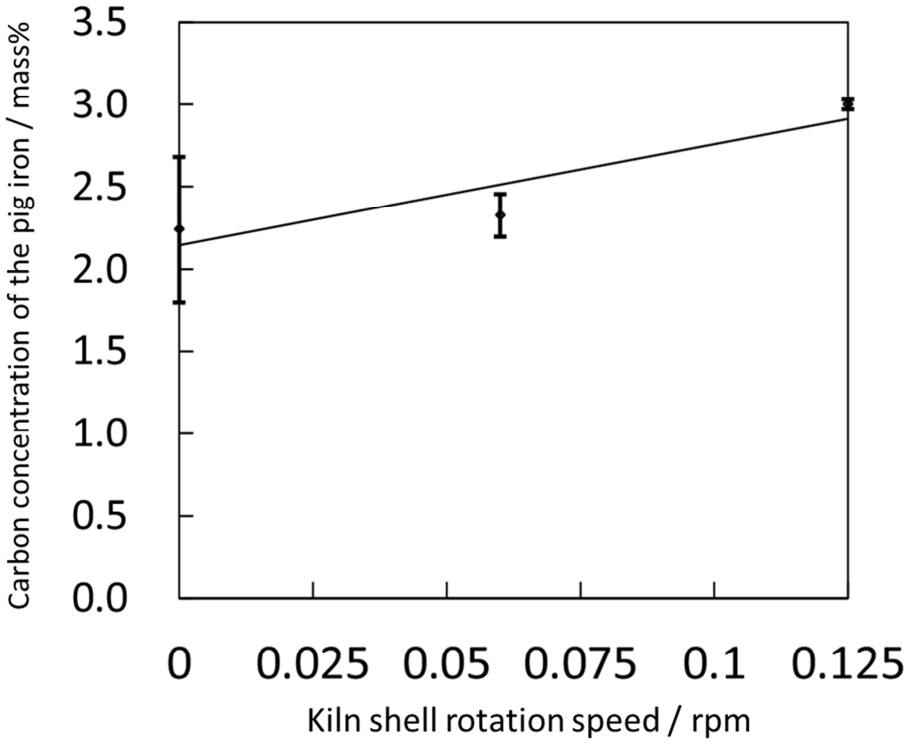


Fig. 5-3-9 The relationship between the kiln shell rotation speed with the carbon concentration of the pig irons.

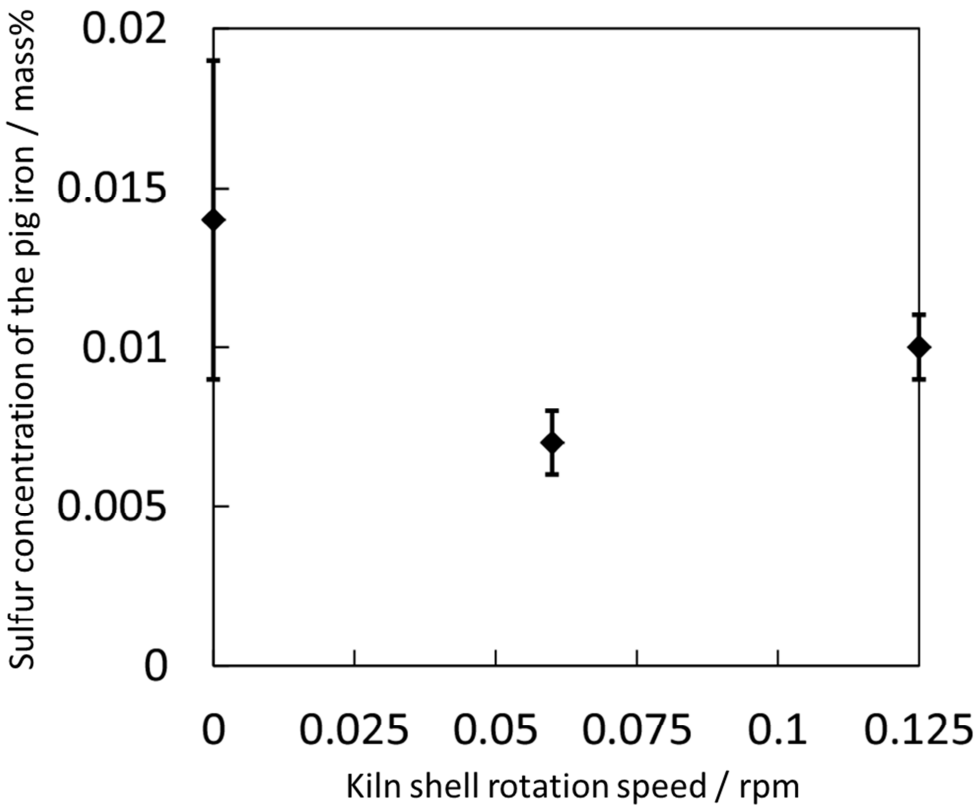


Fig. 5-3-9 The relationship between the kiln shell rotation speed with the sulfur concentration of the pig irons.

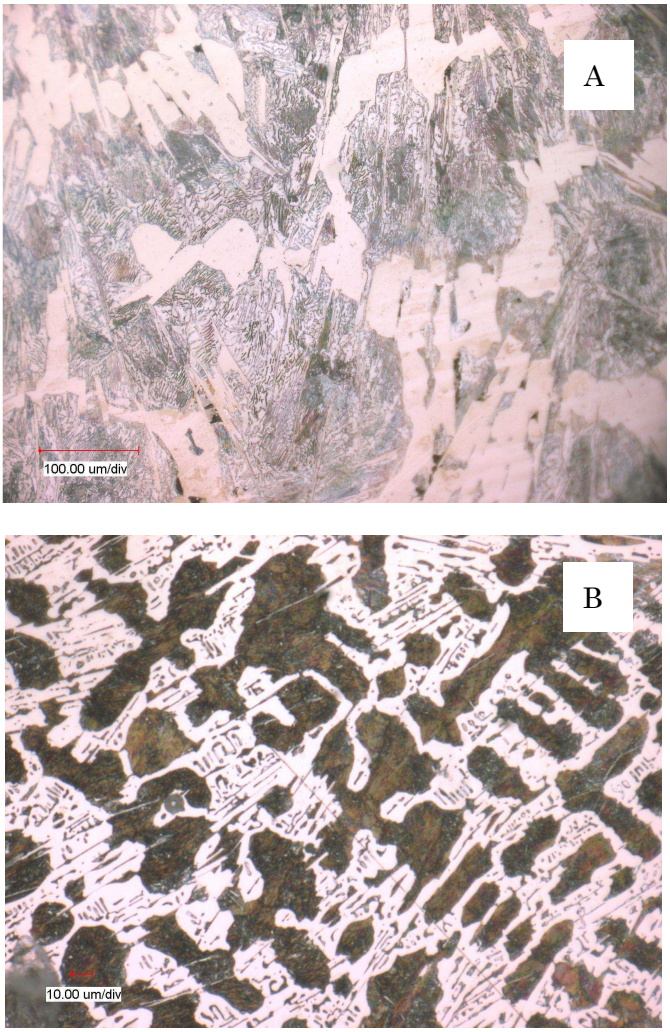


Fig.5-3-11 Microstructure of pig irons. A) Pig iron produced in experiment A-1). B) Pig iron produced in experiment B-0.061-1)

Table 5-2-1 Chemical compositions of Wasco PF ore and carbon powder.

	Element (mass%)							
Article	T.Fe	Fe_3O_4	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	S	P
Magnetite ore	66.78	92.2976	3.6019	1.6531	1.2952	0.3477	0.018	0.0256
	Fixed carbon	Water	S					
Carbon powder	99	0.5	0.013					

Table5-3-1 Recovery weight of pig iron of each experimental.

Experiment No.	Pigiron (g)
A-1	636.4
A-2	-
B-0.061-1	634.2
B-0.061-2	595.3
B-0.125	623.7
B-0.474	0

Table5-3-2 Average, maximum and minimum power of forward wave in waveguide No.7 of each experiment.

Experiment No.	Average (kW)	Max (kW)	Min (kW)
A-1	2.809	3.171	2.561
A-2	2.805	3.143	2.619
B-0.061-1	2.645	3.076	2.393
B-0.061-2	2.636	2.973	2.406
B-0.125	2.458	2.931	2.164
B-0.474	2.466	2.902	2.177

Table5-3-3 The average, maximum and minimum power of reflected wave in waveguide No.7 of each experiment.

Experiment No.	Average (kW)	Max (kW)	Min (kW)
A-1	0.086	0.223	0.024
A-2	0.063	0.179	0.013
B-0.061-1	0.053	0.161	0
B-0.061-2	0.075	0.187	0.001
B-0.125	0.053	0.179	0
B-0.474	0.057	0.174	0

Table5-3-4 Chemical compositions of pig iron obtained from each experiment.

	Element (mass%)						
Article	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al
A-1	97.342	2.2429	0.1769	0.01964	0.0214	0.0139	0.1835
B-0.061-1	97.634	1.9469	0.1687	0.0545	0.0190	0.0080	0.1694
B-0.061-2	96.883	2.6994	0.1931	0.0773	0.0165	0.0052	0.1256
B-0.125	96.558	2.9860	0.2379	0.0541	0.0210	0.0100	0.1331

Table5-4-2 Concentrations of Sulfur and phosphorous of molten iron produced by representative iron-works in japan.

	Element (mass%)	
Name	P	S
新日鉄（君津)	0.106-0.111	0.027-0.029
日本鋼管（福山）	0.112-0.120	0.030-0.033
川崎製鉄　(水島)	0.122-0.140	0.032-0.040
住友金属工業（鹿島）	0.107-0.109	0.038-0.040
神戸製鉄所（加古川）	0.078-0.081	0.033-0.043

第 6 章

製鉄実験における炉内耐火物の損傷

6-1 諸言

第 4 章で、これまでのマイクロ波製鉄の研究は原料の反応に焦点を絞っており、耐火物の影響についてはほぼ論じられていない事を述べ、その上で、銑鉄の生成量を増やす上でどのような耐火物の種類、構成が有利であるかを調査した。しかし、マイクロ波加熱製鉄炉を大型化するうえで、耐火物の役割は単に容器ではなく、その強度、耐久性も問題となる。よって、これらの面において適切な耐火物の選定を行う事は、連続運転を行う上で非常に重要である。一般的には製鉄原料となる鉄酸化物と耐火物の高温での反応による耐火物の損耗が問題となる場合が多いが、4 章で述べたようにマイクロ波加熱で製鉄を行う場合には特に「サーマルランナウェイ」と呼ばれる現象に注意する必要がある。この現象が発生した場合は、耐火物にマイクロ波が吸収されるためエネルギーのロスにつながることに加えて、さらには耐火物の温度がそれ自身の融点以上に上昇し、溶融、変形して最悪の場合には破壊に至る。製鉄を行う場合には、最も高温となる原料と接している部分の温度は数百-千数百℃まで上昇するために、サーマルランナウェイが発生する可能性が十分にある。そのため、炉内で強度部材として使用される耐火物は、特にこの現象に気を付けなければいけない。このことから、高温での耐火物の誘電率、透磁率、導電率はマイクロ波製鉄を行う場合には非常に重要な物性値である。高温でのセラミクスや鉄酸化物の誘電率、透磁率の測定値はいくつかの報告がある[4-1,2)]。

本章の目的は、マイクロ波加熱製鉄における耐火物の損傷を調査し、どのような種類、構成の耐火物が最も耐久性の面において有利であるかを明らかにすることである。また、実運転中はレトルトが回転することを考慮し、その回転の影響についても明らかにする。

6-2 実験方法

6-2-1 実験条件

本章では、第 4 章、第 5 章の実験で使用された耐火物の損傷を比較した、実験条件は各章に示した通りである。

6-3 実験結果

6-3-1 耐火物の種類による損傷の違い

ここでは、第 4 章で行った実験で使用した耐火物の損傷について述べる。MG-1 では実験後に

坩堝全体が赤熱していることが確認された(Fig6-3-1)、これは他の実験では確認されなかった。MG-1,2,3 の全ての実験で、坩堝の一部に亀裂が生じていた。AL の実験では坩堝底部の一部が原料である鉄酸化物と反応し、さらに、その部分に接していた多孔質ムライトレンガが損傷していた(Fig.6-3-2A,B).これも鉄酸化物との反応による損傷である。HM-2 では、坩堝中心底部が溶損していたが、これは外見上の特徴から、原料の漏れによる耐火物と鉄酸化物との反応であると判断される(Fig.6-3-3)。これに加えて、坩堝側壁部に損傷が見られる、この部分では内壁のマグネシアは健全であり原料との接触は無かったため、これはサーマルランナウェイによるものと考えられる。

6-3-2　レトルトの回転数が耐火物の損傷に与える影響

ここでは、第 5 章で行った実験の耐火物の損傷について述べる。A-1)の実験の耐火物はこれまでの同型の容器を使用した実験の中で最も損傷が激しく、他の実験では見られない底部の多孔質ムライトボードの溶損が確認された (Fig.6-3-4)、この部分では、原料との接触は確認されなかった。これに対して、同条件でありながら途中で停止した実験である A-2)では耐火物の損傷は見受けられなかった。B-0.061-1) では反応容器の損傷は、接合部の原料と反応した部分のみであった。B-0.061-2)も同様であった。B-0.125) の反応容器の損傷箇所を Fig.6-3-5 に示す。これは漏れた原料との反応による損傷とみられる。B-0.474) では B-0.061-1)や B-0.061-2)のように容器接合部では原料との接触による反応が起こっているが、それ以外の部分では溶損は確認されなかった。

つまり、実験 A-1)では耐火物のサーマルランナウェイによる溶損と原料との接触による溶損が起こり、他の実験では原料の付着による溶損のみが観察された。

6-4 考察

6-4-1 静止状態で行った実験後の観察からの見たマイクロ波加熱製鉄に適した耐火物

実験後の観察から見るように、アルミナ製の坩堝は原料である鉄酸化物と反応してしまうために、マイクロ波加熱製鉄実験には不適であることが示された。状態図を見ればわかるように鉄酸化物とアルミナは高温で反応し、生成する酸化物はその融点が低下する方向にある(Fig6-4-1)。そのため、反応と溶融が継続して起こったと考えられる。石崎らはアルミナ坩堝を使用して実験を行っているが [1-37]、特別な問題は報告されていない。これは、実験時間が短いこと、また、緻密質のアルミナ坩堝を使用していることによると考えられる。本実験で使用した坩堝は多孔質であり、かさ密度は 3.2g/cm ^{3} である、一方、石崎らが使用した坩堝(ニッカトーSSA―S)は緻密質であり、かさ密度は 3.9g/cm^3 で吸水率が 0%である。これらの緻密質アルミナは鉄酸化物と反応するものの、非常に緻密であるため、反応による浸食に対して高い耐久力を持っている。本研究で使用したアルミナは、これに対してやや粗であるため、容易に内部にまで反応が進行したと推察される。さらに石崎らの実験は実験終了までの時間が最長でも 25min と本実験と比較して半分程度の実験時間であるため、上記の要因とも合わせて、高密度アルミナの損傷防止につながったと推察される。

次に、マグネシア坩堝を使用した実験では MG-1 の実験後の観察において、坩堝が赤熱していることが確認された。この実験では、銑鉄の回収率が 76%であったものの、坩堝内の原料がほぼすべて反応していたため、実験終了前の坩堝内にはマイクロ波の吸収体がない状態であった。その

ため、余剰のマイクロ波が、高温でマイクロ波吸収を吸収しやすくなったマグネシア坩堝に吸収され、マグネシア坩堝自身が発熱しサーマルランナウェイが起こったものと推察される。鉄酸化物とマグネシアは状態図（Fig6-4-2）を見てわかるように、高温で全率固溶であるが、鉄酸化物からの融点が上昇する方向であるため、溶融による浸食が起き難い。実際に実験を行った結果からも、反応による損傷は確認されなかった。以上から、マグネシア坩堝は高温においても鉄酸化物と反応しないが、銑鉄生成、エネルギー効率の観点からは高温度域での耐火物自身のマイクロ波吸収とサーマルランナウェイに注意する必要がある。

自作の坩堝を使用した実験について、HM-2 の実験では原料の一部が底部へ漏れ出したことによる損傷が生じた、これは内部のマグネシアセメントのひび割れという、坩堝制作上の問題が原因である。また一部、サーマルランナウェイによる溶損部分が確認されたが、自作坩堝で使用されている耐火物はいずれも密度が低いため、体積当たりのマイクロ波吸収体の量が少ないことが容易に想像される。また、このサーマルランナウェイによる溶損も、マグネシアセメントの層を厚くすることによって解決されると考えられる。そのため、HM-1と HM-2 に共通する点はこのマグネシアセメント部のひび割れのみであり。このひび割れを防ぐことが出来れば、鉄酸化物との反応を防ぎかつ、マイクロ波吸収の少ない坩堝として、これらの反応容器のなかで最も有用であると言える。

6-4-2 耐火物の溶損に与える回転の影響

前述のようにムライトなどの耐火物は、高温ではマイクロ波を吸収することが知られている。そのため実験途中で高温になった原料に接している耐火物は、接していない耐火物に比べて、マイクロ波を吸収しやすい状態になる。事実、無回転実験で原料、あるいは還元後の銑鉄が接していた部分はマイクロ波吸収による溶損とみられる部分が観察された。これらの部位は、マグネシアセメント部分を隔てているので、原料である酸化鉄、銑鉄と接していない、そのためこれは酸化鉄とムライト間での反応による溶損ではなく、耐火物自身がマイクロ波吸収を起こしたことによる溶損であると判断される。回転実験では同じ実験時間であるにもかかわらず、耐火物の損傷が少ない、これは、回転によって加熱された原料と耐火物の位置が時間とともにずれるので、耐火物は継続的に加熱されず、原料と接していない間は冷却される。これにより、耐火物の一部が集中的に加熱されず、サーマルランナウェイが抑制されたと考えられる。回転数 0.125rpm の実験では、耐火物の損傷は容器接合面の耐火物と原料が反応した部分のみであった。実験後の観察から、他の回転数の実験においても、無回転実験 A-1)と比較すると、損傷が少ない。

これらのことから、マイクロ波加熱ロータリーキルンでは、レトルトを回転させることによって、耐火物の損傷を防ぐことが可能である。

6－5 結言

1）市販のマグネシア、アルミナ坩堝、また、多孔質ムライトレンガとマグネシアセメントを組み合わせた自作坩堝を使用してマイクロ波加熱製鉄実験を行った。耐火物の損傷度合について、マグネシアは優れた高温強度、耐食性を示すが、高温でそれ自身がマイクロ波を吸収するため、エネルギー効率の低下につながる。アルミナは、既存の研究ではその耐久性が問題とされていなかったが、高温、長時間の実験を行った結果、鉄酸化物と反応するため不適であると判明した。多

孔質ムライトレンガにマグネシアセメントの内貼りを設けた自作坩堝では、多孔質のムライトレンガを使用することによって耐火物のマイクロ波吸収を抑制し、内貼り部分にのみマグネシアを使用することによってムライトレンガを保護することによって、エネルギー効率、耐久性ともに向上した。

2）無回転実験では原料に接する部分の耐火物は高温になった原料によって加熱され、耐火物自身がマイクロ波を吸収し溶損するが、レトルトを回転させた場合には原料の位置が変化するために継続的な加熱とならず、サーマルランナウェイを防ぐことが出来た。

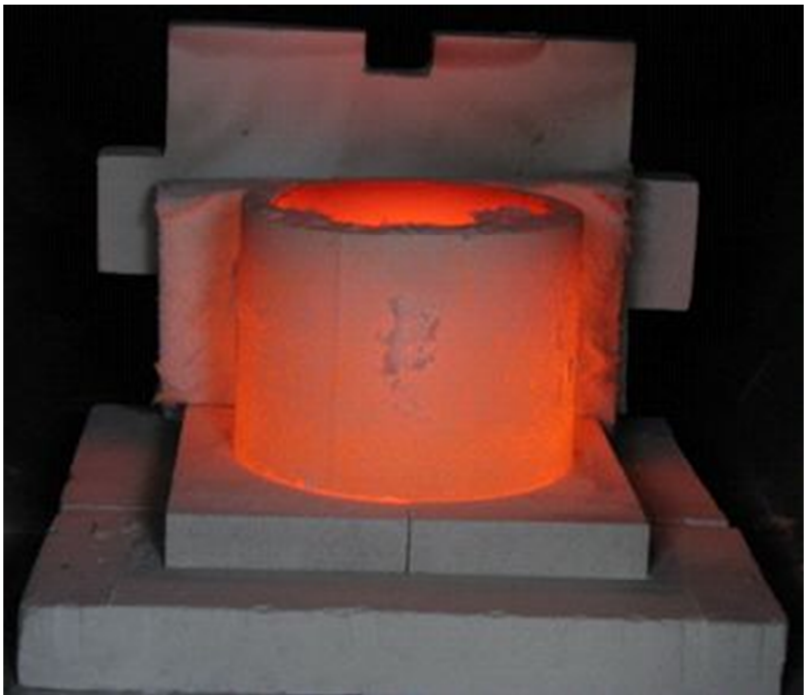


Fig. 6-3-1 The appearance of the crucible of experiment MG-1.

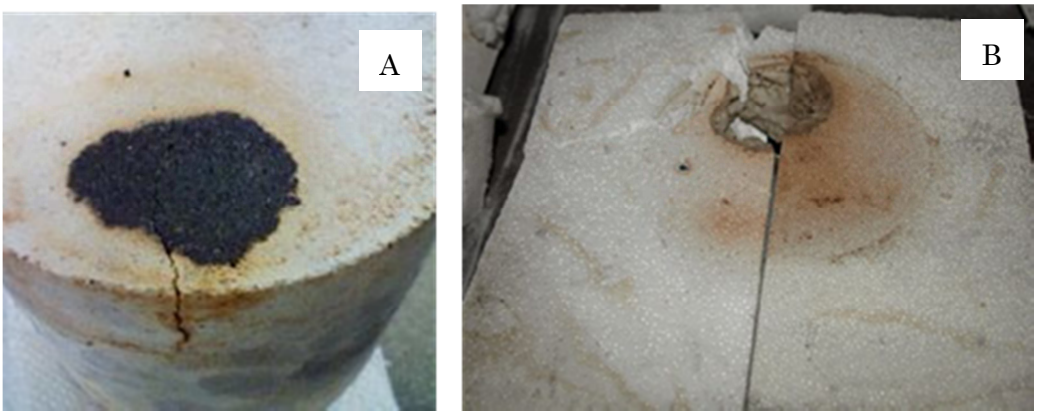


Fig. 6-3-2 The appearance of degradation of refractory experiment AL.
A) Bottom of crucible, B) Porous mulite brick

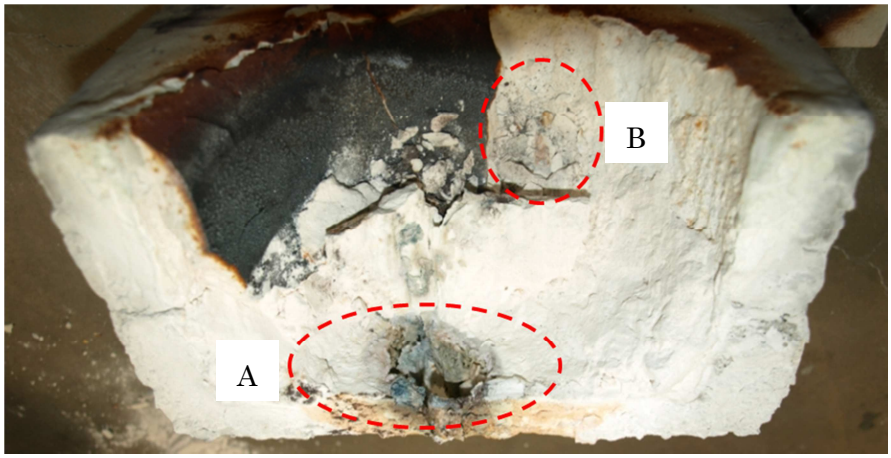


Fig. 6-3-3 The appearance of degradation of crucible of experiment HM-2.

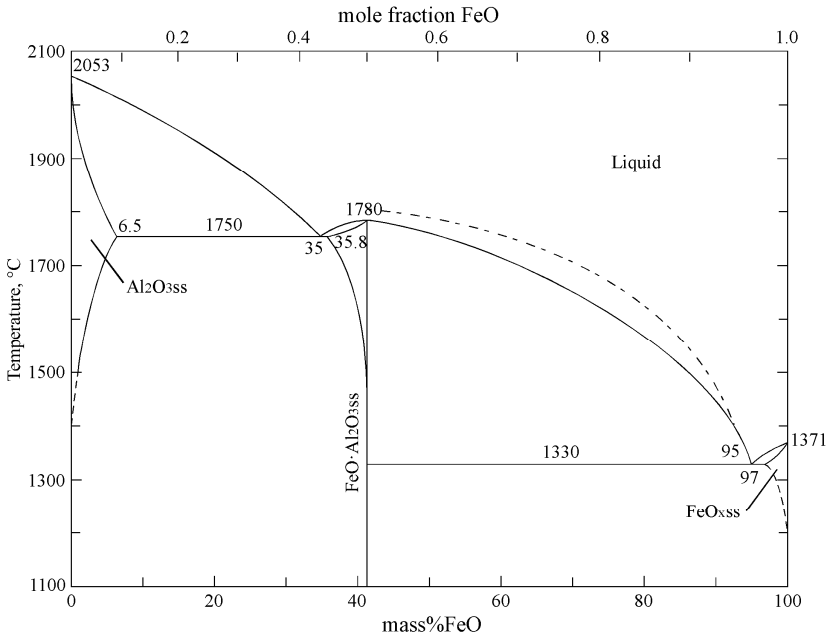
A) Rected area of iron oxidex and mulite, B) degradation part by thermal runaway.



Fig. 6-3-4 The appearance of damaged refractory of experimental A-1).

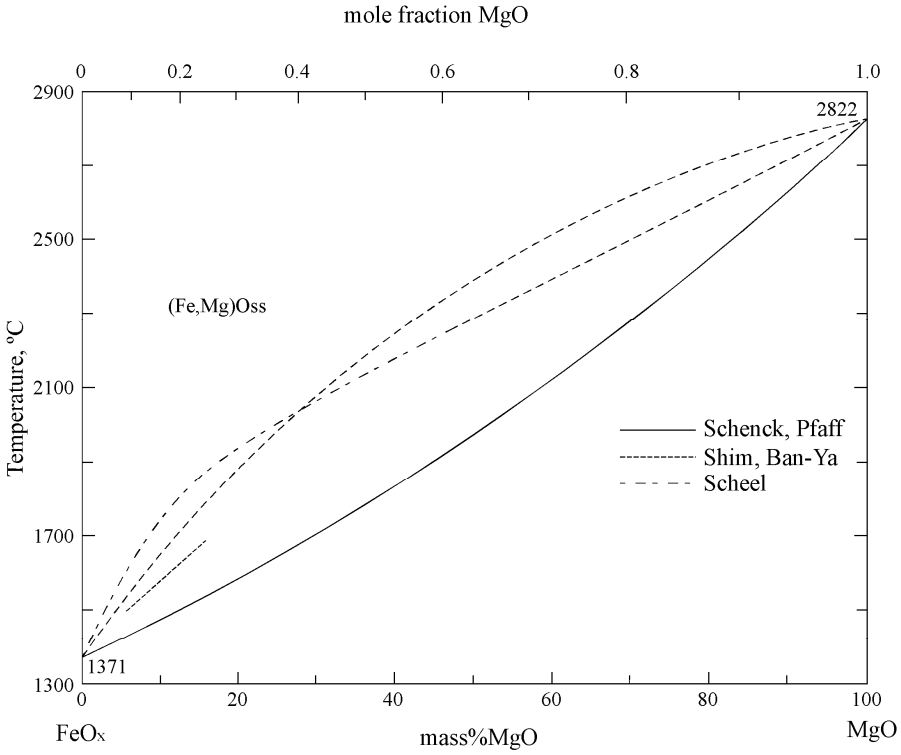


Fig.6-3-5 The appearance of damaged refractory of experimental B-0.125).



Al_2O_3-FeO_x system in contact with iron

Fig.6-4-1 Al2O3-FeOx system in contact with iron.



FeOx-MgO system in contact with iron

Fig. 6-4-2　FeOx-MgO system in contact with iron.

第 7 章

原料の供給速度が銑鉄生成に与える影響

7-1 緒言

前章ではレトルトの回転数が銑鉄の生成に与える影響について検証した、本章ではもう一つの重大な操業因子である原料の供給量の変化が、操業中の生成物の状態に与える影響についての調査を行った。原料の供給量はあらゆる素材製造プロセスにおいて最も重要なパラメータである、単位時間当たりの処理量を増やすことは時間効率の向上につながるため、現在あるほとんどの製造プロセスにおいて、単位時間当たりの処理量の向上は、常に目指すべき目標となっている。しかしながら、原料供給量の増大は、投入エネルギーが一定の場合には炉内の温度を低下させる可能性がある、製鉄反応では炉内温度の低下は反応の進行を妨げる要因になるため、適切な原料投入速度にする必要がある。マイクロ波加熱ロータリーキルンを使用した製鉄炉は前例が無いために、原料投入速度を増した場合の炉内の状態を把握することは重要であり、実験を通した実証により、原料供給量の増大の対する方策を立てることは工業的に意義があると言える

本章では様々な原料供給速度で実験を行い、特に炉内での生成物の状態に与える影響について実験を通して調査した。

7-2 実験

7-2-1 マイクロ波加熱ロータリーキルン炉

マイクロ波加熱ロータリーキルン(Fig.2-2-1)を使用した。炉内耐火物の構成(Fig.2-2-9)も同様である、実験はグラファイト管内に反応容器を設置して行った、詳細は以降に述べる。

7-2-2 原料準備

原料にはマグネタイト系粉鉱石(Wasco PF)と人造黒鉛粉末(オリエンタル産業 AT-5)を使用した、これらの組成は Table 5-2-1 に示した。混合比は粉鉱石 82mass%、黒鉛粉末 18mass%とした、これらをポットミルに入れ 6h 混合した、混合用ボールにはイットリア安定化ジルコニア(YTZ)を使用した、混合前後の原料の粒径分布は 63-38 μ m が 19.9wt%、38 μ m 以下が 80.1wt%である。

7-2-3 反応容器

実験では 2 種類の反応容器を使用した、両者は内容積が異なる。Fig7-2-1、2 に両者の構成と寸法を示す。A)の反応容器は図中の容器を二つ組み合わせて円柱とし回転可能な形状としたものである、外径はグラファイト管内に沿うように半径 200mm とした、容器は多孔質ムライトボード製の厚さ 40mm の半円形の板と断面寸法が 40mm×40mm の弧状の多孔質ムライトボードで構成されている。内側は MgO セメント(ニッカトー M-2)で、断面方向の厚さ 20mm、側壁の部分の厚さが 15mm で、内半径は 140mm となっている。中心軸部分には通気、原料供給を行うための半径 25mm の穴を設けてある。観察窓側の容器側面には測温用の SiO_2 窓が、同心円状に、等間隔になるように 4 箇所設けてある。

B)の反応容器も同様の耐火物を使用しているが、厚さ方向の寸法が異なり、A)に比べて 40mm

増加している。また、温度計測用の SiO_2 窓の場所が、4箇所から6箇所に増加されている。他の点については A)の耐火物と共通であり、温度の計測箇所、方法も同一である。

7-2-4 実験手順

前述の反応容器をグラファイト管内に設置し、レトルトを回転させて実験を行った。全ての実験においてレトルトの傾斜は 0°、回転数は 0.061rpm とした。初期原料は全ての実験で 1400g とし、原料供給は発振開始後 60min から開始した、供給速度は 14,19,28g/min の三水準とした。28g/min の実験については前述の 2 種類の反応容器を使用して一回ずつ実験を行った。以降各実験を 14)、19)、そして供給量 28g/min で反応容器 A を使った実験を 28-A)、B を使った実験を 28-B)とする。マイクロ波はステップ発振、最高出力 15kW としたが、それぞれの実験で、最高出力 15kW に達した後の継続時間が異なる。14)と 28-B)の発振条件を Fig.7-2-3 に、19)の発振条件を Fig.7-2-4 に,28-A)の発振条件を Fig.7-2-5 に示す。炉内雰囲気は N_2 であり、第 6 章の実験と同様に、フィーダーパイプに添うように設けたステンレス管を使用して、実験前に 25l/min で 60min、実験中は 10l/min 通じた。各実験とも前述の観察窓側の容器側面に設けた石英窓を通して放射温度計で測定した、放射率は 0.77 で同一とした。測定は放射温度計の測定位置と、回転にあわせて移動してきた石英窓の場所が一致した時に行われる。測定箇所は全ての実験で最下部での温度を測定した。Fig.7-2-1,2 に計測箇所を点線で示した。観察窓側上部に位置する導波管にパワーモニターを組み込み、入射波と反射波の電力を測定した。排ガスを酸素センサーで測定し、その後ドラフト内に設置したバーナーで燃焼させた。実験後に反応容器を取り出して、各部の観察を行った。

7-2-5 分析

実験後に各実験で得られた生成物の重量を調査し、鉄の回収量、また重量減少量を調査した。成分分析には XRF（XRF-1800、SHIMADU）と、C,S については赤外線吸収法（Leco）を用いて成分分析を行った。

7-3 結果

7-3-1 実験中の温度変化

各実験の実験中の温度変化と酸素分圧の変化について 14)の結果を Fig.7-3-1 に、19)の結果を Fig.7-3-2 に、28-A)の結果を Fig.7-3-3 に,28-B)の結果を Fig.7-3-4 に示す。全ての実験において、計測温度は実験開始後 25-35min までに 500-600℃まで上昇し、その後一度温度上昇の伸び鈍くなる傾向が見られた。その後、14）の実験では 50min の 600℃から 60min の 800℃まで温度が上昇し、その後再び停滞し、82min 以降は 1200℃に上昇した。19)の実験では 14)と同様に約 50min 以降に温度上昇が増大してその後再び約 70min まで停滞した後に急激に昇温し、約 82min 以降は約 1200℃となった。28-A)の実験では 45min 以降の温度上昇が前述2つの実験に対して鈍い傾向が見られた、その後約 75min 以降に温度が急上昇し約 1100℃となった。28-B)の実験では 28-A）と同様に、50min 以降の温度上昇の伸びが鈍い傾向となった、その後 72min 以降に温度が急上昇し約 1150℃となった。

供給量の多い 28-A,B）の実験では温度上昇が鈍く、また、最高温度が低くなる結果となった。実験 28-B）の実験中の石英窓の写真を Fig.7-3-5 に示す。このように実験中の多くの場合で、石英

窓には温度に差のある原料がまだらに張り付いていた事が目視による観察で確認されている。このため、温度測定値にばらつきが出たと考えられる。

7-3-2 酸素分圧の変化

酸素濃度の測定について、28-A,B)の実験についての結果を述べる、他二つの実験については、計測値は示したが、計測装置の不備によってその値が信用できないもののため、詳細については述べない。

28－A)の実験について、酸素分圧の計測結果 Fig.7-3-3 から、実験開始後 30min 以降に酸素濃度が約 14%(0.14atm)から 10^{-13}atm まで急激に低下した。酸素濃度低下後は若干上下したが、概ね 10^{-16}atm 程度で推移した。その後、マイクロ波発振停止とともに急上昇し、実験開始時とほぼ同じ酸素濃度となった。

28－B)の実験について、酸素分圧の計測結果 Fig.7-3-4 から、実験開始後 30min 以降に酸素濃度が約 14%(0.14atm)から約 10^{-13}atm まで、その後 50min までに 10^{-16}atm まで引き続き低下し、原料供給開始後に酸素濃度が急上昇し、実験開始時と同じ酸素濃度になった。

7-3-3 各実験での実験中、実験後の様子と生成物

各実験で消費した原料の量と得られた銑鉄の重量、回収率、エネルギー効率を Table7-3-1 に示す。回収率とエネルギー効率の算出には 4 章で使用した式 4-3-2、4-3-3 を使用した。28-A)では発振開始から 20min 後に原料が赤熱していることが目視で確認された、またほぼ同時に観察窓に水蒸気の付着が確認された。85min 後に、Fig.7-3-6 に示すように、塊状になった反応中の原料が原料供給管を塞ぎ、原料供給が不可能となってしまったため途中で実験を停止した。実験開始 40min 以降に反応容器内壁へ原料の塊が張り付いて、転がり落ちる現象が確認され、実験終了まで続いた。特に、原料供給開始後はこの塊が大きく成長した。生成物について、原料の一部が還元していたが、半溶融状態の粘りの強い銑鉄が未反応の原料を巻き込みながら凝固している様子が、実験中の観察と、実験後の観察から判明した。石英窓を通した観察でも、反応容器内に溶融銑鉄を確認することは出来なかった。得られた生成物を Fig.7-3-7A に、実験後の容器内部の写真を Fig.7-3-7B 示す。多くの銑鉄は原料と混じりあい、反応容器内部に非常に強固に張り付いて固まり、分別、回収が出来なかったため、重量減少量等の測定が出来なかったため、銑鉄の回収量は 0g、回収率は 0%とした。28-B)では発振開始後約 14min で原料が赤熱していることが確認された、31min 後に観察窓に水蒸気が付着していた。37min には反応容器の中心部の穴から炎が出ていることが確認された、これは CO の燃焼であると思われる。60min 以降に原料の供給を開始した。110min 後に予定通りに実験を終了した。銑鉄は 28-1)の実験同様に、原料を巻き込みながら凝固していた。実験中の観察からも 28-1)と同様に大きな一つの塊が反応容器内壁に張り付きながらゆっくりと転がる様子が確認された(Fig.7-3-8)。溶融銑鉄は確認されなかった。回収された生成物と反応容器の写真を Fig.7-3-9 に示す。得られた生成物は非常に強固であり銑鉄の分離と回収は出来なかった。これについては 28-A と同様に銑鉄の回収量は 0g、回収率は 0%とした。19)の実験について、開始 20min 後に原料が赤熱している様子が確認された。60min 後に原料供給を開始した、146min 後に発信器のトラブルで操業を中止した。この実験では 671.1g の銑鉄を回収した(Fig7-3-10)、生成した銑鉄の一部は炉外へ流れ出し、その後小さな塊となって炉内を転がっていた。これは SiO_2 窓から流れ出したものであった、SiO_2 窓は全て実験途中に溶け落ちていた。この実験では坩堝の隙間からの銑鉄の流出は無かった。原料総量に対して回収銑鉄量が少ない値となったが、これは、反応容器の SiO_2 窓周辺や内壁に無数に付いた銑鉄粒などの未回収分や、原料

の飛散分であると考えられる。また、実験中の観察から、原料供給器から供給された原料は、反応容器内部の溶融した銑鉄の中へ落ち、銑鉄のバブリングによって徐々に崩壊しながら固液間の反応を起こして非常に短い時間で反応を終了し、溶融銑鉄になることが数回確認された。反応の様子を経過時間と共に示す(Fig.7-3-11)。また、一部では原料が完全に還元する前に溶融したと思われる状態が確認された(Fig.7-3-11 中の 56sec の写真)。この写真から、原料はまだ暗色で温度が低いと思われる状態であるが、その一部が溶けて球状になっていることが判る。溶融した銑鉄と、この現象は 28-A,B)の実験では確認されなかった。また、この実験では原料 3072gから銑鉄 671gを回収した、回収率は 39.89%であった。エネルギー効率は 3.46%であった。14)の実験では実験開始後 17min で内部原料が赤熱していることを確認した。その後、観察窓に水蒸気が付着した。38min 後に反応容器出口側から炎が出ていることが確認された、これは 28－B)と同様に、CO の燃焼によるものと考えられる。110min 後に予定通りに実験を終了した。この実験では銑鉄を678g回収することに成功した(Fig.7-3-12)、銑鉄の一部は反応容器の隙間から漏れ出し、そのほかは反応容器内に分散して存在していた。原料総量に対して回収銑鉄量が少ないが、これは、前述の実験の結果と同様のものであると考えられる。19)の実験と同様に、実験中に溶融銑鉄と原料の間で反応が起こっている事を目視で確認した。原料2100gから銑鉄678gを回収した、回収率は58.96%であった。エネルギー効率は2.48%であった。

7-3-4 耐火物の損傷

28-A)の実験について、この実験では、供給器側、観察窓側の壁面内側にそれぞれ、原料と多孔質ムライトボードの反応によるもの、またサーマルランナウェイによるもの、両方の溶損が確認された。底部の多孔質ムライトボードに損傷は見られなかった。観察窓側の多孔質ムライトボードについては、容器の接合部付近、および、SiO_2 窓付近の箇所が損傷しており、それぞれ、高温の溶銑や原料によって反応したり、あるいは高温度下でのサーマルランナウェイで損傷したものと考えられる。供給器側の一部は直接接していない状態でサーマルランナウェイを起こしたと考えられる箇所が確認された。実験後の耐火物の写真、損傷個所を Fig.7-3-13 に示す。

28-B)の実験の使用後の耐火物、供給器側側面、観察窓側側面、底部をそれぞれ Fig.7-3-14A,B,C に示す。底部の多孔質ムライトボードは原料が漏れ出た部分とその周辺が溶損していたが、それ以外の部分では損傷は確認されなかった。供給器側側壁の内側に当たる部分の溶損が激しく、面積の半分程度が溶けていた、その外見の特徴から、外周部近傍は原料との反応によるものであるが、中央部はサーマルランナウェイであると推測される。観察窓側の多孔質ムライトボードには、原料との反応による損傷のみが見られた。

19)の実験後の供給器側内面、観察窓側内面、底部内面をそれぞれ Fig.7-3-15A,B,C に示す。観察窓側の多孔質ムライトボードについては、接合部や SiO_2 窓付付近などごく一部が原料の付着によって損傷しているのみであった。供給器側については、マグネシア内壁との接触部分に沿うように、周縁部を除き、ほぼ全体的にサーマルランナウェイによると見られる溶損が起こっている。また、一部原料の付着による損傷も確認される。底部の多孔質ムライトボードについて、損傷箇所は原料、銑鉄の漏れによるもののみであった。

14)の実験では、漏れ出した銑鉄がグラファイト管に引っかかるように凝固してしまったため、反応容器を炉内で解体する必要が生じたため、その一部を細かく粉砕した、そのため完全な再現が不可能であった。復元できた耐火物の一部の写真を、Fig.7-3-16A に供給器側多孔質ムライトボードの内面を、Fig.7-3-16B に観察窓側多孔質ムライトボード内面を示す。底部の多孔質ムライトボードには損傷が無かった。供給器側は 19)と同様に、周縁部を除きそのほぼ全面が溶損していた。また、その一部は原料との反応による溶損と見られる部分がある。観察窓側については原料と反応し、えぐれるように損傷している部分が数箇所見られた、また接合部や SiO_2 窓付近の一部でサーマル

ランナウェイによる損傷と見られる部分が確認された。

7-3-5 導波管の進行波と反射波の変化

19)の実験については進行波、反射波の値を測定していた 7 番導波管において、発振開始直後にプラズマが生成した、それ以降も導波管内でのプラズマ発生によって発振を停止することが複数回起こったため、機械の保全を考慮し、この導波管のマグネトロンの発振は行わなかった。よってこれは議論から除外することとする。

進行波と反射の値とその変化は、何れの実験でもほぼ同様の傾向であった。また、原料供給開始後の変化も観測されなかった。発振出力について、発振直後は定格値より大きく、2.9-3.2kw 程度の出力が発振され、時間の経過とともに低下し 2.4-2.6kW 程度となった。各実験で計測された入射波と反射波の最高値と最低値、計測結果から計算した平均値を Table 7-3-2 に示した。

7-3-6 レトルト外周部の温度

各実験のレトルト外周部の温度測定結果を一次近似線とともに Fig.7-3-17 に示す。温度の上昇速度は各実験間で違いが無かった。計測温度は周期的な上下を繰り返しながら徐々に上昇した、この周期はレトルトの形状によるものである。また、一次近似線の傾きは、概ね同等の値となった。

7-3-7 銑鉄の化学組成

Table7-3-3 に実験 14)と 19)で得られた銑鉄の化学組成を示す。C,S は 15 点以上測定したものの平均値を、それ以外の元素については XRF で 5 点以上測定したものの平均値である。

同じ原料を用いた前章で得られた銑鉄の組成と比較すると、特に P が高い値となっている。

原料供給量に対する成分の変化について、測定点数が多い C,S については標準偏差を含めて示したグラフを Fig.7-3-18、Fig.7-3-19 に示した、このグラフには比較のために、第 5 章の実験 0.061-1,2 の値を供給量 0g/min の実験として併記した。

7-4 考察

7-4-1 各実験の還元反応の進行と生成物の状態

Table7-3-1 に示した通り、28-A,B)では、反応が進行し鉄が生成していたが、還元途中の原料を巻き込むように凝固してしまったために、分離回収が出来ず、銑鉄回収量が 0gとなった。14)、19)の実験では銑鉄の回収に成功した。28-B)の実験以外については、原料供給開始 60min までは供給を行わなかった前章の回転実験 B-0.061-1)、2)と同様の条件であるため、60min 以前では、容器内での反応はこれらとほぼ同程度進行していたものと考えられる。よって、これらの実験では原料供給量の多少が銑鉄の回収率と生成に影響を与えた。Fig7-3-11 に見るように、反応容器内に生成した銑鉄は外部へ流出しない限り、容器内で溶けた状態で存在すると考えられる。反応容器内に供給された原料はこの溶融銑鉄中へ落下し、マイクロ波によって加熱される、Fig.7-3-8 では供給管から供給される直前の原料の端部が赤熱している状態が見て取れる。しかしながら、原料は非常に短い時間で溶融銑鉄中に落下するので加熱の時間が短く、原料と銑鉄との間には大きな温度差があると考えられる。当然、供給量が少ない場合には溶融銑鉄の温度の低下は少ないため、銑鉄の溶融状態が保たれるが、多い場合には温度低下が大きすぎるために溶融銑鉄は凝固する。Fig.7-3-1,2,3,4 の温度測定の結果からも、供給量の少ない 14),19)の実験と、28-A, B)の実験では供給開始後の温度上昇の伸び、最高到達温度が後者の方で低くなる傾向が見られた。よって 28-A, B)では原料供給量が多すぎたために底部に溜まっていた溶融銑鉄が凝固したが、14),19)

の実験では銑鉄が凝固するほどの供給量ではなかったために、銑鉄の溶融状態が保たれた。28-A),B)の実験中の観察からも、粘りのある高温物体が数秒の時間をかけながら、重力に従い壁面からはがれる様子が確認された。これは、底部に溜まっていた銑鉄が原料の供給による温度低下によって半凝固状態になったものであると推察される。14),19)の実験では、原料供給開始後にもこのような現象は確認されなかった。

酸素分圧の変化から、炉内ではブードアー反応が開始するとみられる 600℃-700℃程度から、急激に酸素濃度が低下した。28-A),B)の実験の 30min 以降の酸素濃度は両者とも約 10^{-16}atm であった。温度について、14),19)で回収された銑鉄が溶融していた事を踏まえて、その炭素量から、Fe-C 系状態図(Fig.7-4-1)から融点を推測すると約 1360℃と 1280℃である、Fig.7-4-1 中に 14)の銑鉄の、融点と炭素量を示す点を○で 19)の銑鉄を●で示す。14),19)の実験においても、銑鉄が生成されことを踏まえ、28-A,B)の実験と同様の酸素分圧となったと仮定すると、エリンガムダイアグラム(Fig.7-4-2)から炉内の条件を推測すると、反応容器内部は十分に還元反応が進む状態であった(同様に Fig.7-4-2 に 14)の条件を○で、19)の条件を●で示す)。先に述べたように、本実験は原料供給開始までは 28-B)を除き、同一の実験条件であるため、反応容器内の状態も同一であると考えられる。しかしながら原料供給が多い場合には、前述した原料供給による温度低下とそれに伴うブードアー反応の鈍化、それに加えて供給器からの空気の混入増加による酸素濃度の上昇が起こったものと考えられる。供給器には特別なシール等は施されていないため、供給量の増加による外気の混入は当然多くなるものと推測される。これらのことから、供給量が多すぎる場合には温度低下に加えて、外部空気の混入とブードアー反応の鈍化による酸素分圧の上昇が起こったと推測される。

以上から、原料供給量を適切な範囲に設定し、反応容器内部の温度を高温に保つこと、原料の投入に伴う外気の混入を防ぐこと、銑鉄を溶融状態に保つことが重要である。28-A,B)のように、生成した銑鉄が原料を巻き込むような状態になると、原料へのマイクロ波吸収、反応が阻害される。一方、14),19)の実験のように、生成した銑鉄が溶融状態に保たれた場合には、ブードアー反応も十分に進行し、さらに Fig.7-3-11 に示した溶融銑鉄と粉原料の固液間の非常に速い反応が起こり、銑鉄が生成される。この反応は Durrer などが述べた「銑鉄―鉱石法」と言われるものと非常に類似している[1-46)]。反応容器内に装荷された原料は、それ自体に混合された炭材とも反応するが、溶融銑鉄に含まれる炭素とも反応する。この溶融銑鉄と個体原料の反応は、他の個体―個体間の反応や、個体―気体間の反応より早いという報告がある[1-46)]。

これらのことから、反応の進行の度合いは銑鉄が溶融状態を保てるか否かで急激に変化する。本実験では原料の供給速度が適正な場合には、銑鉄を溶融状態に保ちながら、反応容器内での原料の還元反応が十分に進行する、しかし、供給量が多すぎた 28-A,B)では銑鉄を溶融状態に保つことが出来ず、反応の進行が妨げられた。このように、本実験の銑鉄の連続生産性は、銑鉄が溶融状態に保たれる事に大きく依存している。

また、通常、原料の供給量が増すごとに銑鉄の生産量が増すと考えられるが、本実験では供給量の増大が銑鉄生産量に比例しなかった。これは、主に生成した銑鉄の反応容器への張りつきによるものと考えられる。しかし、反応容器への原料の付着にはある一定の限界があると思われるため、回収量は実験時間の長時間化で再び上昇すると考えられる。

7-4-2 酸素濃度と炉内状態

28-B)の実験では、原料の供給開始とともに酸素濃度が急激に上昇したが 28-A)では、原料供給開始後も酸素分圧は 10^{-16}-10^{-17} 程度に保たれた。両実験の差異は反応容器のみである。28-B)の実験で使用された反応容器は、その内容積が 28-A)やそのほかの実験で使用された反応容器の内容積約 4021 ㎝^{3}より約 3217 ㎝^{3}大きく(多孔質ムライトボード一枚分の厚さが増えている)約

1.8 倍となっている。そのため、28－B)の酸素分圧の急上昇は、生成した CO ガスが反応容器を十分満たせなかったことが原因であると推測される。両実験において、計測された酸素分圧は、先の項で推測された銑鉄の溶融温度と合わせて、十分に還元反応が進むものであった。酸素分圧の測定が成功したと考えられる 28-A),B)の実験では、銑鉄を得ることができなかったが、一部粒鉄や、未反応原料とまじりあった鉄が生成された。他の条件の実験の結果より、これらの実験においても、原料供給開始前までは、反応容器内に溶融銑鉄が存在していたことが考えられる。そのため、これらの実験では、炉内の酸素分圧からは十分に反応可能であったが、原料供給の過大によって、生成銑鉄の温度が低下し、供給された未反応の原料を巻き込みながら凝固したものと考えられる、よって、原料投入量が多い場合には、還元鉄生成を行うことが有利である。

7-4-3 各実験の反応器に使用された耐火物の損傷

各実験の耐火物の損傷を比較すると、供給量の少ない 14),19)の実験において、特に供給器側に位置する多孔質ムライトボードの損傷が激しく、周縁部を除きほぼ全面が損傷する結果となった。28-A),B)では後者でより損傷面積が大きく、約 2/3 が溶解していたが、これはその外見的特徴より原料の漏れによって引き起こされたものと考えられる、28-A)ではごく一部でサーマルランナウェイによる損傷が確認された。これらの結果から、原料の供給量増加が耐火物の損傷を抑える効果があることが判った。これは前項でも述べたように、原料の供給量の増大によって、反応容器内部の温度が低下し、耐火物の温度上昇が抑えられたためである。また全ての実験において、観察窓側の損傷が、供給器側より少ない結果となった、これは放射や伝導による熱拡散の影響と考えられる。観察窓側では温度測定用の SiO_2 窓が設置されているが、供給器側にはこうした測定用の石英窓は無く、さらにグラファイト管の多孔質ムライトボード製の蓋が設けられているために供給器側と観察窓側では保温性に違いがある。そのため、供給器側でより耐火物が高温に保たれやすい状態となり、サーマルランナウェイによる損傷が進行したと考えられる。

7-4-4 銑鉄の不純物濃度に対する原料供給速度の影響

本章の実験で得られた銑鉄では、同じ原料を使用した前章の実験で得られた銑鉄と比較して特に P の量が増加した。本章で銑鉄を得られた実験では、実験中の観察から、溶融銑鉄中に原料が投入され、固体―液体間での非常に速い還元反応が進むことが明らかになった。この場合、原料中の P は第 5 章に述べたように、気相を介した脱 P の可能性がある。そのため、本実験では気化したPがすでに底部に存在していた溶融銑鉄中にトラップされ、これがP含有率の増加につながったと考えられる。しかしながら、Fig.7-3-19 に示した S について、その含有率が増加しなかったことについては現時点ではその機構を解説することが出来ない、この点についてはさらに詳細な実験、検討を行う必要がある。C については、炉内での炭材と鉄の接触状態は供給量による影響を受けないことが Fig.7-3-18 から推測される。

7-4-5 連続操業でのエネルギー効率向上を目指した耐火物構成の提案

前2項から、原料供給量を増減することによって、以下の2点が明らかとなった。

1)原料供給量が多すぎる場合には、反応容器内の温度が低下し、酸素濃度が増大する、これらに

よって還元反応の進行の阻害や銑鉄が未反応の原料を巻き込みながら凝固するなどの現象が起こる。
2)供給量の増大によって耐火物の溶損を防ぐことができる、これは 1)と同様に、供給量の過大による反応容器内の温度低下に起因するものである。供給量が少ない場合にはサーマルランナウェイが発生して耐火物が損傷し、余分なエネルギーを消費する。
レトルト外周部の温度計測の結果から、全ての実験において、レトルトの温度上昇の度合いはほぼ同様であることが判ったが、これは炉内で原料の多少に関わらず、エネルギーの消費とそれに伴う発熱が起きていること、つまり、原料供給の少ない実験では高温になった耐火物にマイクロ波が吸収されたものと推測される。また、反射波の値について、原料供給量の違いに対する反射波の値の変化が無かったことからも、原料供給量の少ない実験では、炉内部での耐火物へのマイクロ波吸収が起こったものと推測される。

これらの結果から、継続的な操業を行うためには原料供給量か、あるいはマイクロ波出力を適切な範囲に設定して反応を進行させながら、なおかつ耐火物を低温に保ち、マイクロ波吸収を抑制してサーマルランナウェイによる溶損を防ぐ必要がある。しかし、処理量を増加させるためには、より高温度でも長時間使用できる耐火物を構築することが望ましい。以下、長期の操業を行う視点から、望ましい耐火物の構成について検討する。

本研究の条件では炉内構築物の多くの部分に多孔質ムライトボードを使用している、この多孔質ムライトボードはマイクロ波の吸収量が少なく、高温でも使用できるため、マイクロ波加熱製鉄では優れた部材といえる、しかしながら、鉄酸化物との反応やサーマルランナウェイによって損傷し、大幅に収縮、損傷する。そのため、鉄酸化物との接触を防ぎ、且つその温度を低温に保つ必要がある。容器内部に使用されるマグネシアに関しては鉄酸化物との反応性が低いが、現時点では、本実験で使用されている他の多孔質耐火物と比較して密度が高く、必然的にマイクロ波吸収が大きくなると考えられるために、その使用量を最低限にまで下げる必要がある。以上から、原料や銑鉄と接する部分にはマグネシアを使用することに変更はないが、その使用量を低減しつつ、ムライトへの熱の移動を抑える必要がある。こうした場合には空気層の導入が一般的な対策方法であると考えられる。しかし、ロータリーキルンは回転胴体部をもつため、特に強度面での配慮が必要となる。長時間の操業を考慮した場合には、サーマルランナウェイによる収縮の可能性のある多孔質ムライトボードを高温になる反応容器中心部の強度部材に使用するのは危険である。そのため、反応管を保持するグラファイト管と、マグネシアセメントから作成した反応管を機械的に結合して炉内に保持する方法が、現時点では最良であると考えられる。以上から提案される耐火物の構成を Fig.7-4-3 に示す。これは、マグネシアの一部を桁状に伸ばしてグラファイト管と機械的に結合して固定し、そのほかの空間を多孔質ムライトボードよりも密度の低いムライトウールで埋めて保温したものである。また、5 章の結果から、グラファイト管からの原料の距離は重要であり、この距離を十分にとることによって原料底面からのマイクロ波吸収を遮断しないことが要求される。ここで、原料がマイクロ波を反射するものと仮定する、グラファイト管と原料中をマイクロ波が透過するためにはカットオフ波長 [1-32)] が重要となる、カットオフ波長は基本的にその電磁波の波長の半分である、つまり 2.45GHz のマイクロ波であれば、カットオフ波長は約61mm となる。(ただし、これは空間を満たす誘電体によってその長さが$\sqrt{\varepsilon}$に比例して長くなる、ε は誘電体の誘電率である)カットオフ波長以下

では電磁波は急激に減衰し、その部分を進むことが出来なくなる。よって、原料とグラファイト管の間をカットオフ波長以上の距離に保つ必要がある。本実験で使用した反応容器では原料とグラファイト管の距離が耐火物によって約60mm 離れていたため、原料底面下においてもマイクロ波が透過できたものと推察される。本項で提案する耐火物においても、この原料とグラファイト管との距離はマイクロ波吸収の面から、非常に重要な意味を持つ。特に、反応容器の長さを長くする場合には中央部での加熱を行う観点から重要である。これによって、前章によって明らかになったマイクロ波の集中するグラファイト管中心部に原料を置きながら、耐火物の損傷を抑え、且つ保温性の高い構造とすることができる。

他のマイクロ波加熱製鉄で使用実績のある耐火物を考えた場合には、マイクロ波吸収の小ささから、SiO_2も有力である[1-32]、しかしその軟化点が約 1700℃であるため、長時間の製鉄を考えた場合には、強度の面からは必ずしも安全とは言い切れないので熱の伝わりを抑制、制御する方法が必要となる。

7-4-6 マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄法に適したプロセス連続化、大型化下の提案

次に、連続化についての提言を行う。これまでの実験で、生成物は溶融した銑鉄あるいは還元鉄であった。まず、溶融状態で鉄を取り出す場合を考える。本研究のマイクロ波加熱ロータリーキルンは、加熱をマイクロ波のみで行っているためマイクロ波を吸収しない炉の構成部材の加熱は通常、行われない。そのため、高温の反応容器から低温の炉内へ排出された銑鉄は、冷却、凝固する。よって、溶融銑鉄の炉外への取り出しを行うためには、外部加熱を行う必要がある。しかし、銑鉄の溶融状態を保つほどの高温の維持を、従来のロータリーキルンで行われている電熱線による加熱で行う事はロータリーキルンの構造部材が鉄であることを考えると現実的ではないし、加えて、熱効率の点で劣るという欠点がある。バーナーを使用した場合には、内部を十分に高温に保つことが可能であるが、バーナー炎に含まれる不純物の移動が起こるため、マイクロ波加熱製鉄の特徴である低不純物濃度銑鉄の生成を妨げることになる。以上から、マイクロ波加熱を利用する利点を十分に生かし、銑鉄を溶融状態で取り出す方法として、マイクロ波の銑鉄保温への併用を提案する。これは、銑鉄が移動する部分にあたる耐火物にマイクロ波を吸収、発熱させて高温状態とし、銑鉄を溶融状態に保つ方法である。この方法では熱放散が必然的に増えるため、エネルギー効率の低下が見込まれるが、特別な改良なしに行える方法であり、マイクロ波加熱の利点を活かせる手法であると考えられる。部材としては、耐久性や反応性を考慮した場合、グラファイト粉を含んだマグネシア耐火物が適当であると考えられる。

次に、固体状態で取り出す方法、つまり、凝固銑鉄、あるいは還元鉄の取り出しを考える。この場合には、この章で使用した反応容器の側壁部の一部に排出穴を設け、その部分から連続的に取り出す方法が提案される。まず、銑鉄を生成し炉外へ排出する場合について、本章で行った実験の結果から明らかなように、銑鉄がつながった状態で凝固した場合には自然な炉外への排出が不可能となるため、このような現象を防ぎながら、ナゲットとして炉外へ排出する方法が提案される。次に還元鉄の状態での取出しである、この場合には、マイクロ波照射エネルギーをコントロールし、銑鉄の生成を起こさない温度に保つこと、レトルトの回転速度を増すこと、原料の投入量を増やすことなどが挙げられる。こうした条件下では、耐火物の温度を低温に保つことが出来るため、耐火物の損

傷を軽減することが出来る、原料投入量の増加、レトルトの回転数の増加によって時間当たりの処理量を増やすことが出来るなどの大きな利点がある。

次に、プロセスの大型化について提案する。先に述べたように、炉内で生成した鉄はマイクロ波を吸収しないため、原料のマイクロ波吸収を妨げる要因となるため、生成した還元鉄、銑鉄は可能な限り素早く炉外へ排出されることが望ましい、そのため、マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄では、キルンの全長、あるいは、鉄相の出現する区域以降は短い方がより好ましいと言える。つまり、処理量の増大を行う際には、通常はキルンの全長が増大されるが、マイクロ波加熱ロータリーキルンでは、全長を延伸することは望ましくないと言える。これは、マイクロ波が反射を繰り返すたびに減衰されるという点からも、望ましい炉の条件と言える。次に、マイクロ波の照射についてであるが、マルチモード加熱ではなく、原理的にエネルギーの利用効率が上昇すると考えられるマイクロ波集中照射を使用することが望ましいと考えられる。この方法を採用することによって、マイクロ波の集中照射部位を変えて、好ましい炉内の温度分布にすることも可能であると考えられる。

また、炉を大型化した際には、鉄相の出現によって生成する凝集塊も大型化し、操業へ悪影響を及ぼすこと、特に、均一な混合を阻害し、生成物が不均一になる恐れが懸念される。これを防止するため、原料層表面の落下時に分離しやすいように、耐火物内壁にくぼみを設けることが提案される。これによって原料の形状、大きさを好ましい状態にコントロールし、より安定した操業を行うことが出来ると考えられる。以上から、マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄法の大型化について、エネルギーの利用効率の点からは炉の全長を短くし、マイクロ波を集中照射させること。炉の安定操業のためには、生成物の凝集をコントロールする必要があるため、炉の底部にくぼみを設けること等が提案される。また、プロセスの大型化には炉容量の大型が必須である、先に述べたように、全長を伸ばすことはエネルギー効率を低下させることが懸念されるため、必然的に炉の直径を拡大することが必要となる。炉の直径を増大させると、原料層の深さが増大するので、マイクロ波の侵入深さがより大きな意味を持つ。このことについては、マイクロ波の集中照射と、本研究で明らかにされたレトルトの回転による原料の撹拌の効果によって解決されると考えられる。

7-5 結言

1) 原料を供給しながら銑鉄を生成することに成功した。原料供給を行うことによって長時間の製鉄を行ったが、銑鉄の回収率の向上、エネルギー効率の向上は達成されなかった。これは、反応容器内への原料のはりつきが原因であると考えられる。しかし、張りつき量には限界があるので、長時間化することで銑鉄の回収量は回復するものと考えられる。
2) 原料供給量が多すぎる場合、反応容器内部の温度が低下し、炉内で溶融状態にある銑鉄が冷却されて凝固する。凝固した銑鉄は未反応の原料を包み込むような形状となる。このような条件下では還元鉄の回収を目的とした操業が優位である。本実験では供給量 28g/min の場合には還元鉄の生成を、14g/min、19g/min では連続的に銑鉄を生成することが出来た。
3) 実験中、反応容器内では銑鉄は溶融状態で存在し、供給管から供給された原料はこの溶融銑鉄中に落下し、固体―液体間での速やかな還元反応を起こす。
4) 原料供給量を増加させた場合、耐火物のサーマルランナウェイを抑制することが可能となるが、

これは炉内反応の進行速度増加と相反する。

5) 本実験で得られた銑鉄は同じ原料を使用する前章の実験と比較して銑鉄中 P 濃度が上昇した。これは溶融銑鉄中に気化 P がトラップされたものと推察される。S については濃度が上昇しなかった。この理由については現時点では不明である。

6) 実験の結果より、連続操業に望ましい耐火物の構成を提案した。高温でのサーマルランナウェイを回避するため、原料に接する部分、及び強度が必要な部分はマグネシアセメントで構築し、そのほかの強度を必要としない部分にムライトウールを入れて保温する構造とする。また、グラファイト管と原料の間にはマイクロ波が侵入するのに十分な空間（カットオフ波長以上）を設け、原料の底面からのマイクロ波吸収を確保することが重要である。

7) 実験で得られた結果から、マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄法に適したプロセスの連続化、大型化を提案した

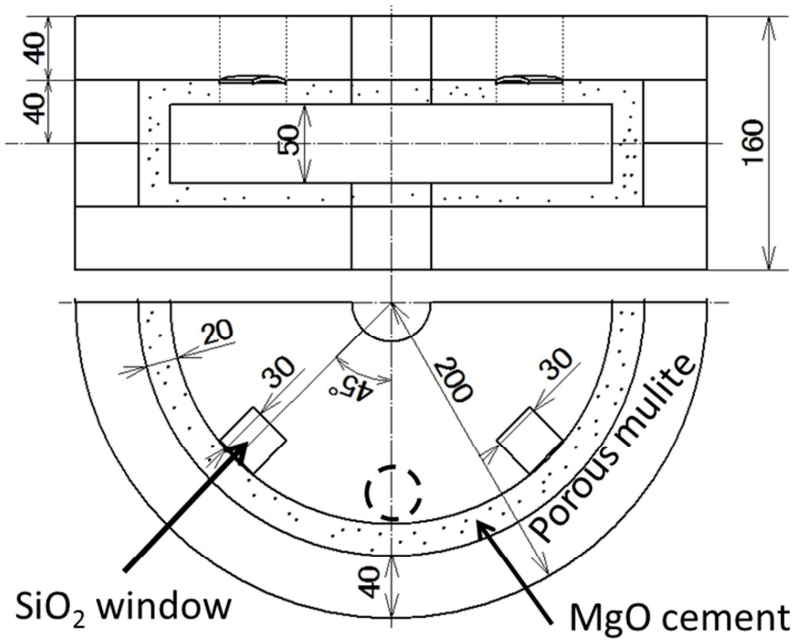


Fig.7-2-1 Dimension of reaction container for experimental 14), 19) and 28-A)

(The broken circle indicates measuring point of pyrometer.)

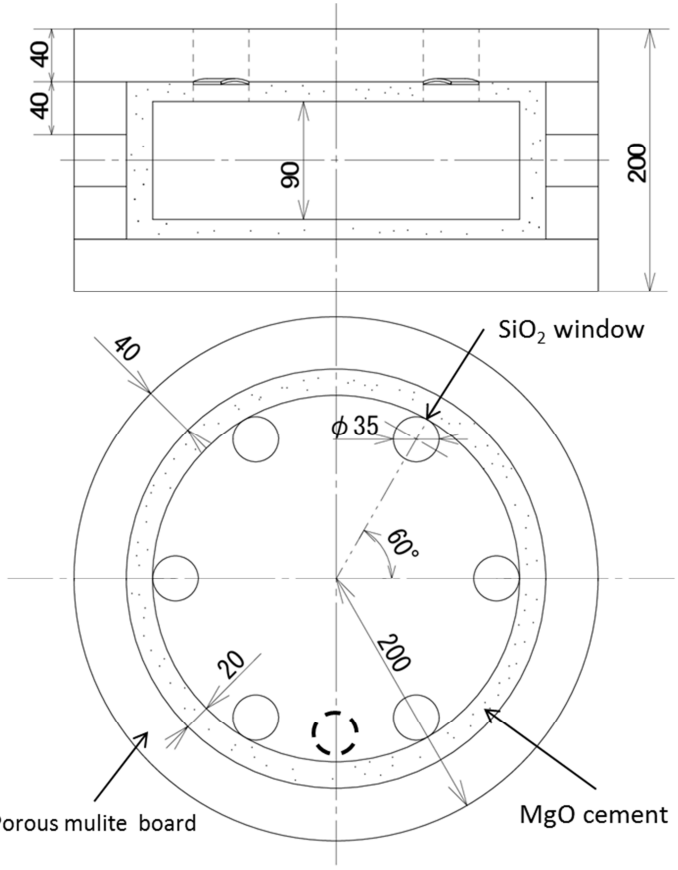


Fig.7-2-2 Dimension of reaction container for experimental 28-B)

(The broken circle indicates measuring point of pyrometer.)

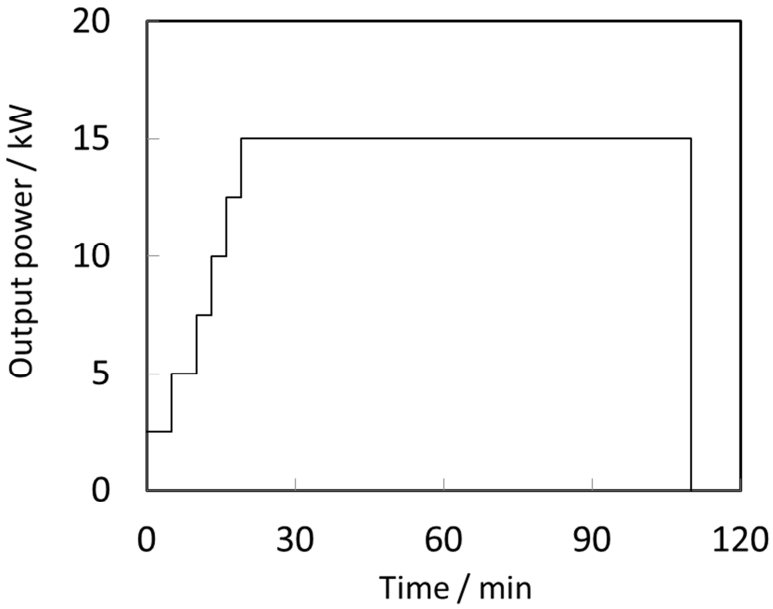


Fig. 7-2-3 The microwave irradiation patter of 14) and 28-B).

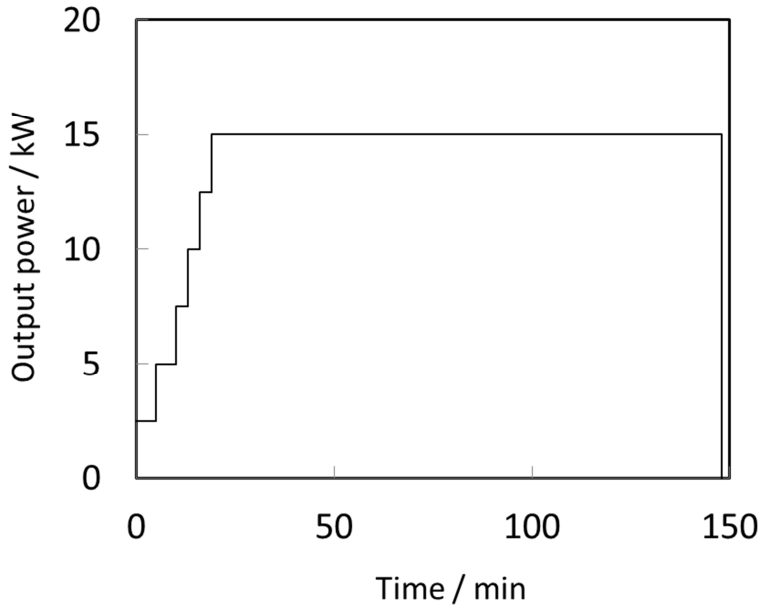


Fig7-2-4 The microwave irradiation patter of experiment 19).

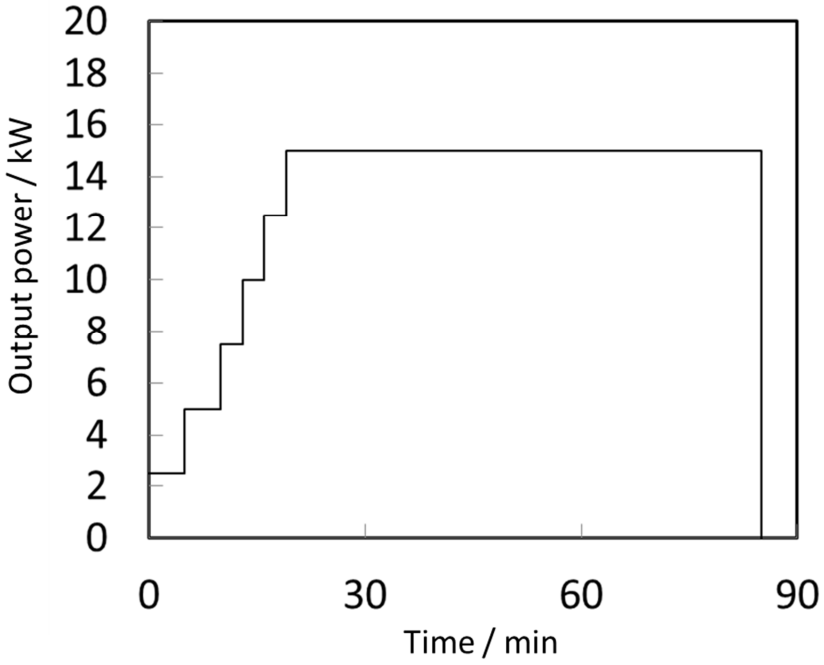


Fig. 7-2-5 The microwave irradiation patter of experiment 28-A).

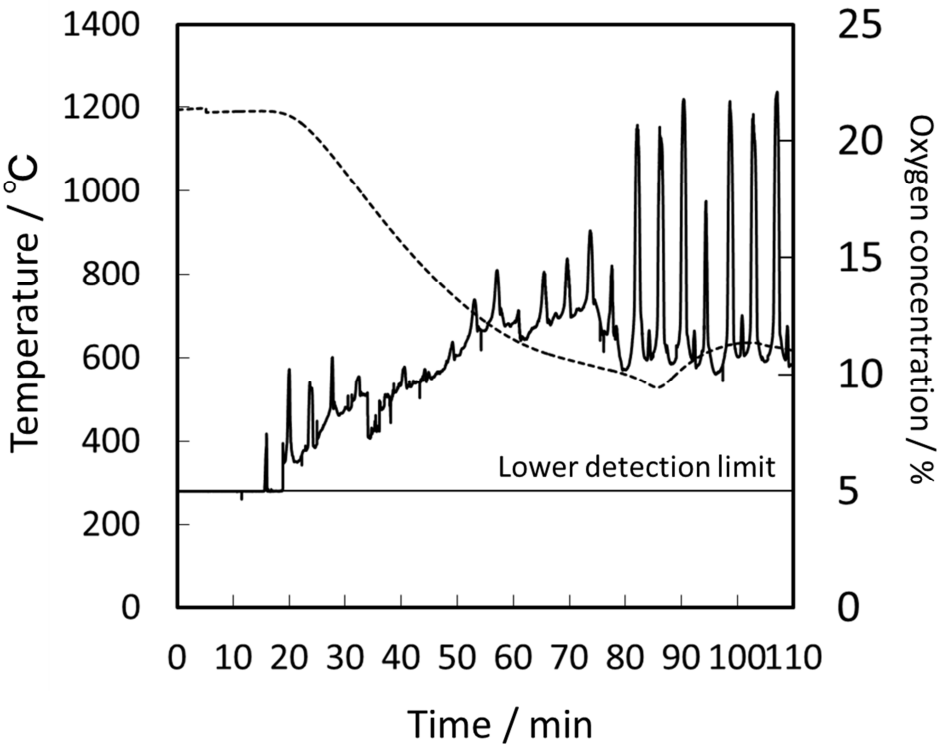


Fig. 7-3-1 The temperature and oxygen concentration of the experiment 14).

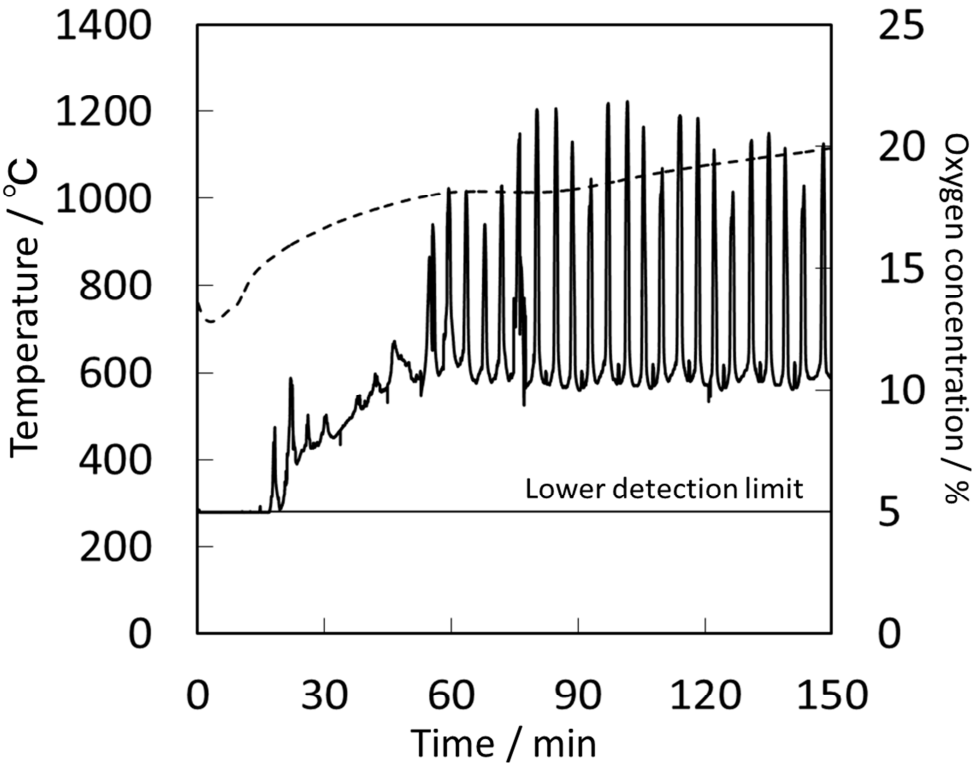


Fig. 7-3-2 The temperature and oxygen concentration of the experiment 19).

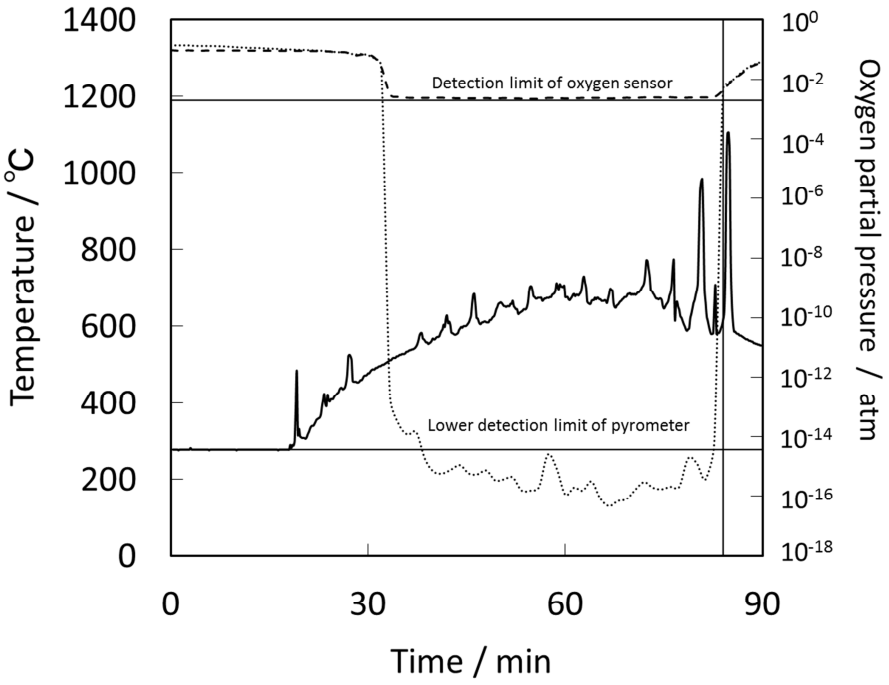


Fig. 7-3-3 The temperature and oxygen concentration of the experiment 28-A).

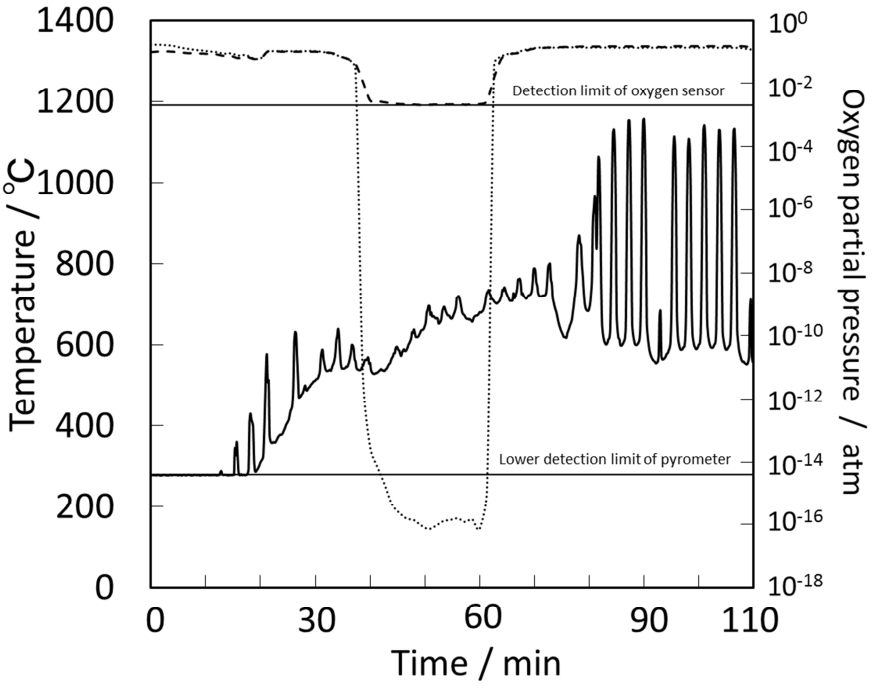


Fig. 7-3-4 The temperature and oxygen concentration of the experiment 28-B)



Fig. 7-3-5 The appearance of SiO_2 window during experiment 28-B)



Fig.7-3-6 The appearance of the feeder pipe and raw material during experiment 28-A). (The raw material closed the feeder pipe)



Fig. 7-3-7 The result of experiment 28-A).A) The photo of a product,
B) reaction container after experiment.



Fig. 7-3-8 The appearance of raw material during experiment 28-B).
(The heated raw material is right side)



Fig. 7-3-9 The photograph of the reaction container and products after experiment 28-B).



Fig.7-3-10 The photograph of pig irons obtained in the experiment 19).

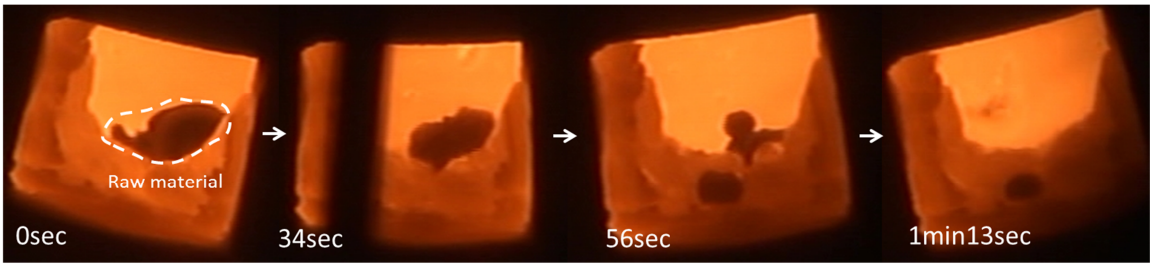


Fig 7-3-11 The appearance of reaction of raw material with hot iron in the experiment 19)



Fig.7-3-12 The photograph of pig irons obtained in the experiment 14).

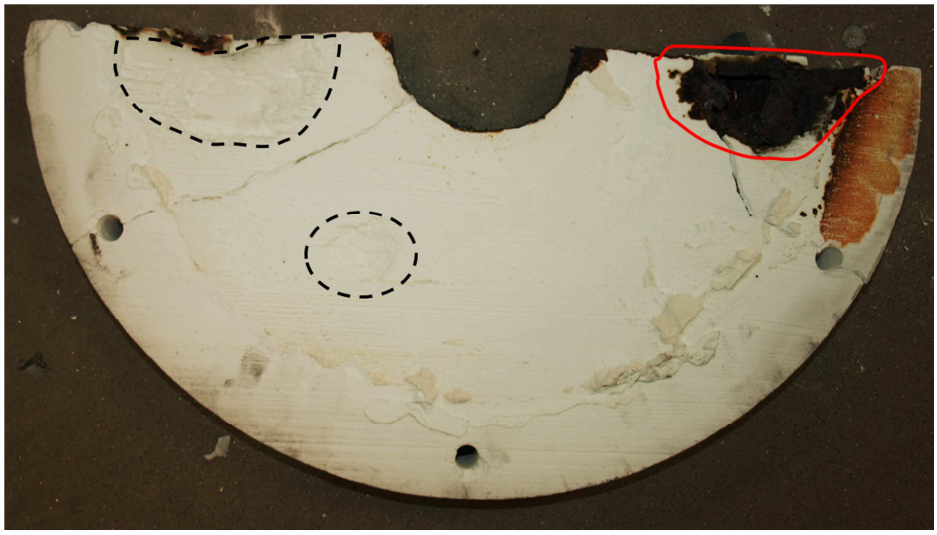


Fig.7-3-13 Appearance of feeder side porous mulite board of the reaction container of 28-A). (Broken line circle indicated the degradation part)

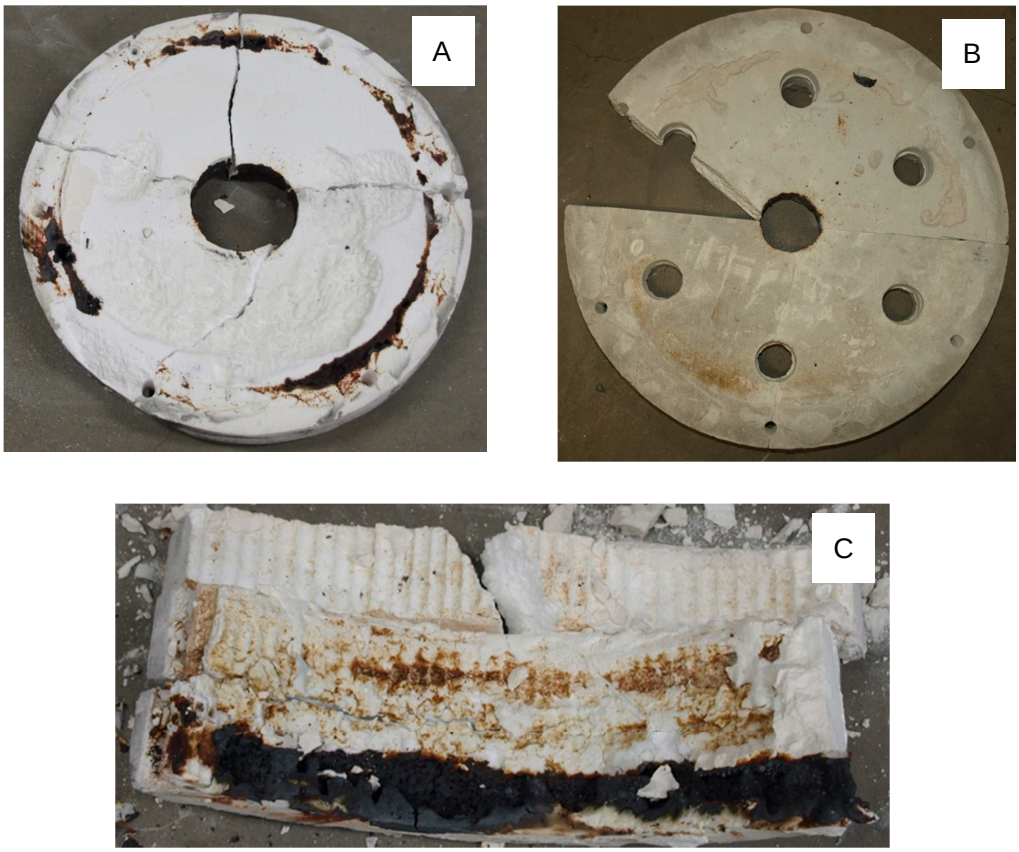


Fig.7-3-14 Appearance of reaction container after the experiment 28-B). A) Feeder side porous mulite board, B) Viewing port side porous mulite board, C) Bottom part porous mulite board.

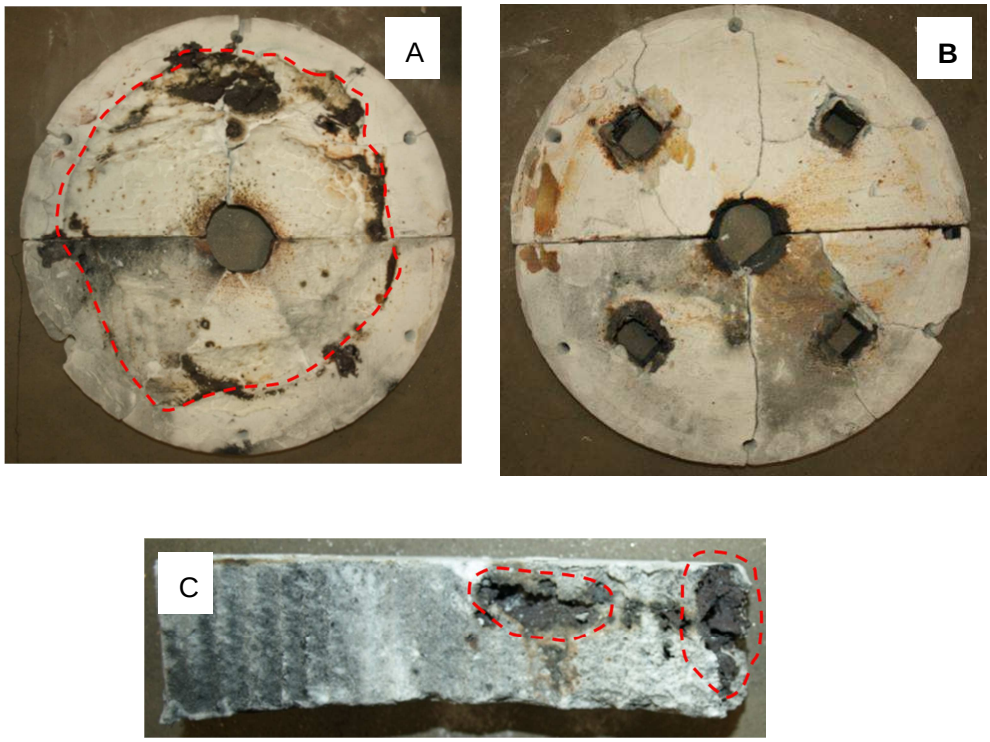


Fig.7-3-15 Appearance of reaction container after the experiment 19). A) Feeder side porous mulite board, B) Viewing port side porous mulite board, C) Bottom part porous mulite board.

(Broken line circle indicated the degradation part)

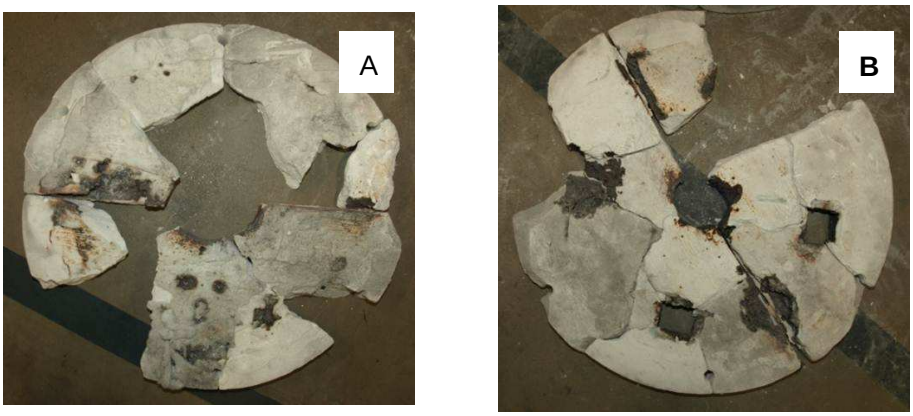


Fig.7-3-16 Appearance of reaction container after the experiment 14). A) Feeder side porous mulite board, B) Viewing port side porous mulite board,

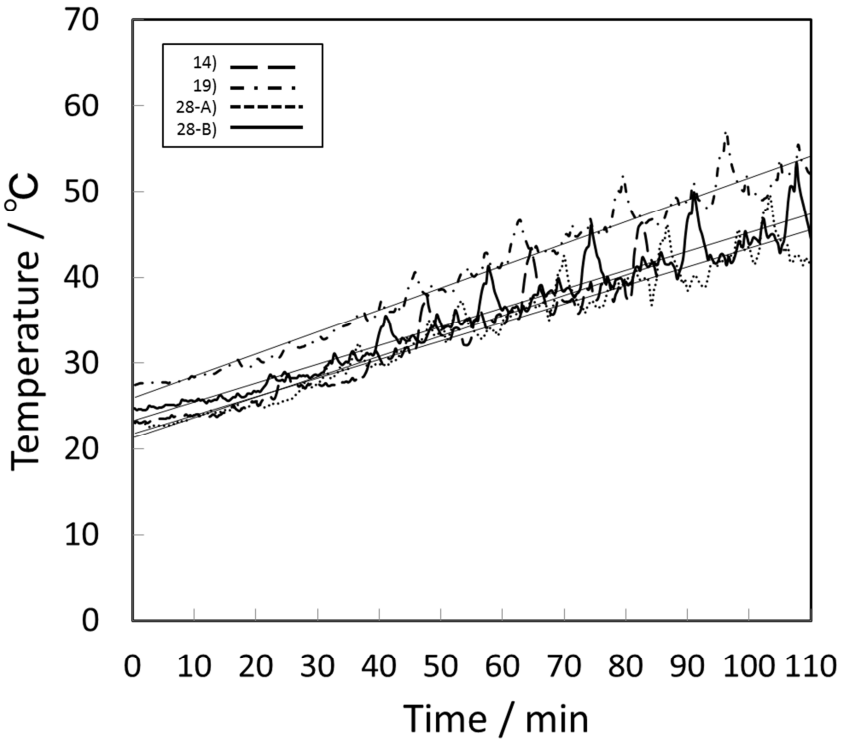


Fig. 7-3-17 The temperature of the kiln shell during each experiment.

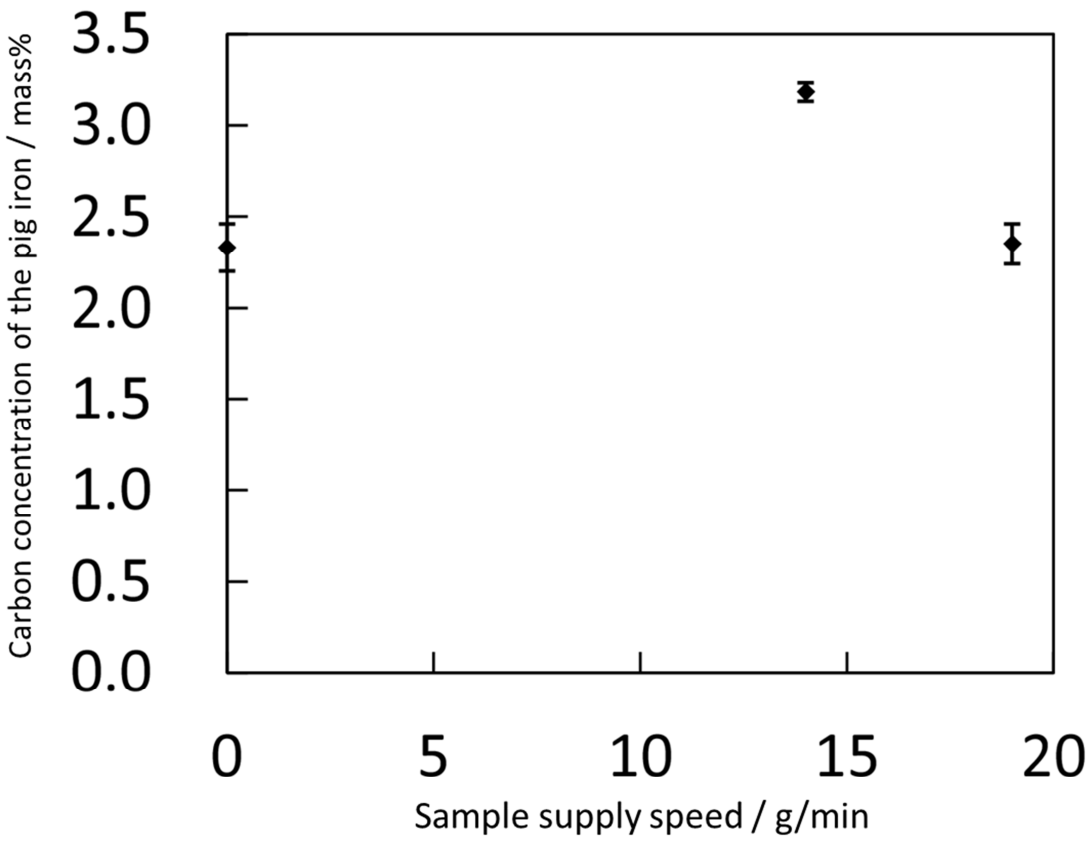


Fig. 7-3-18 The relationship between the sample supply speed with the carbon concentration of the pig irons.

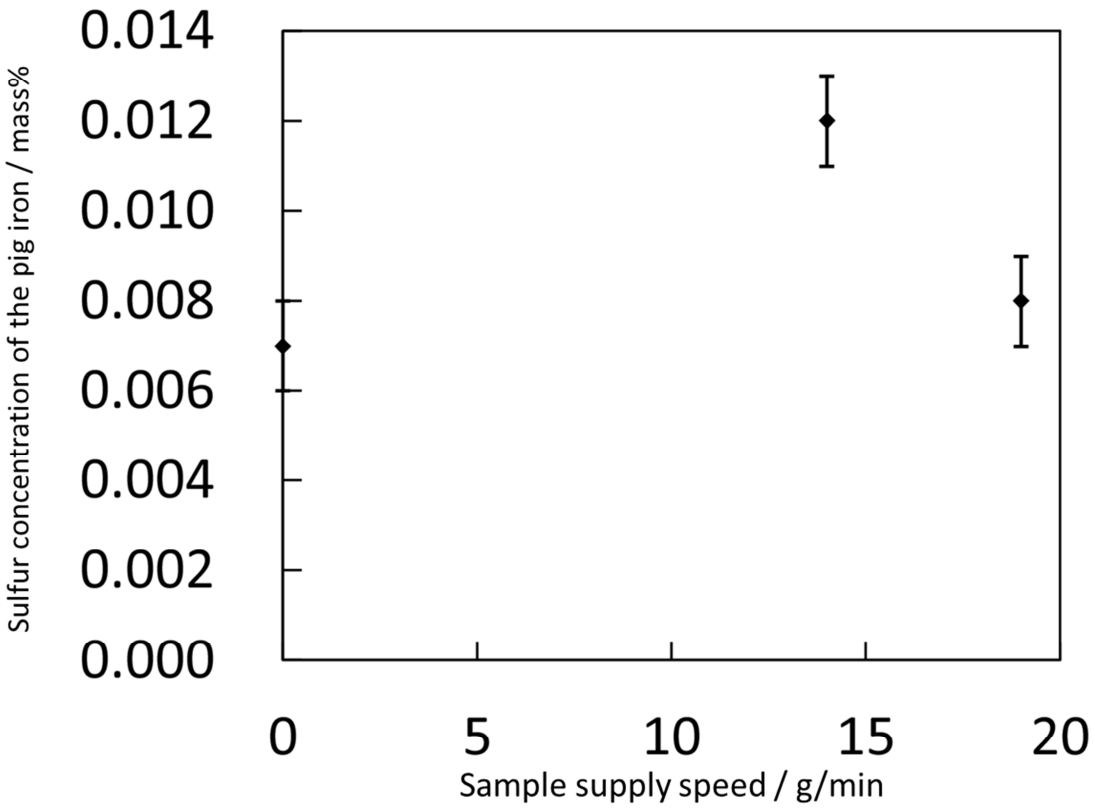


Fig. 7-3-19 The relationship between the sample supply speed with the sulfur concentration of the pig irons.

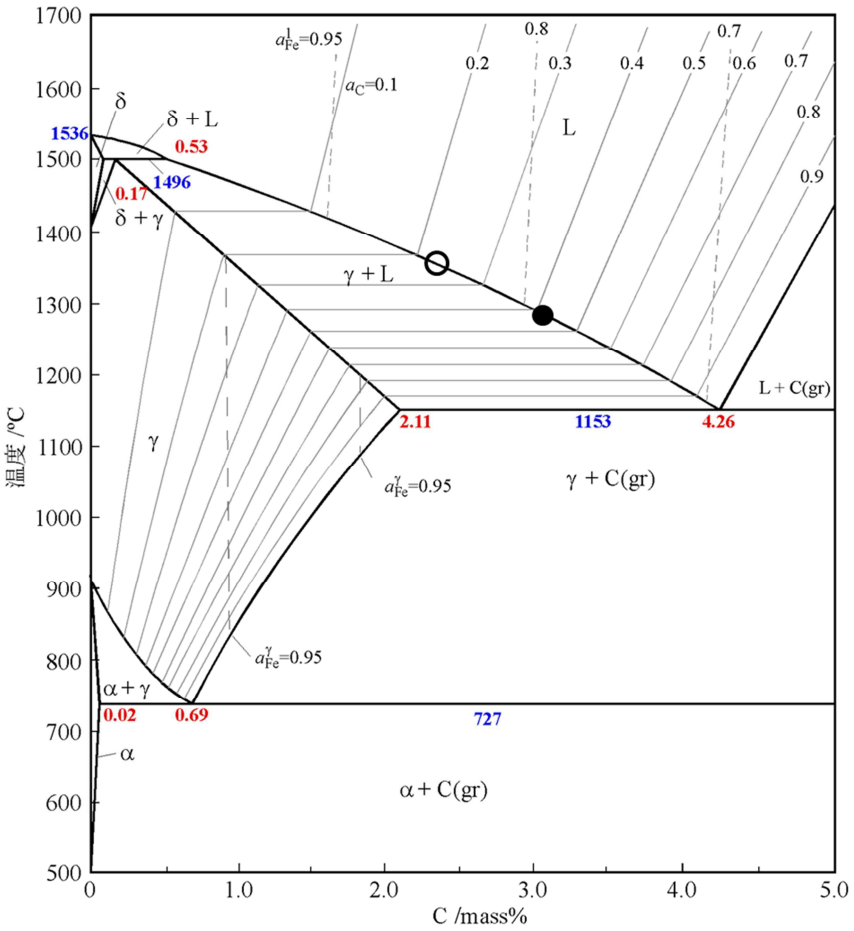


Fig. 7-4-1 Fe-C system diagram

(Open circle is indicated 14) and closed circle is indicated 19).)

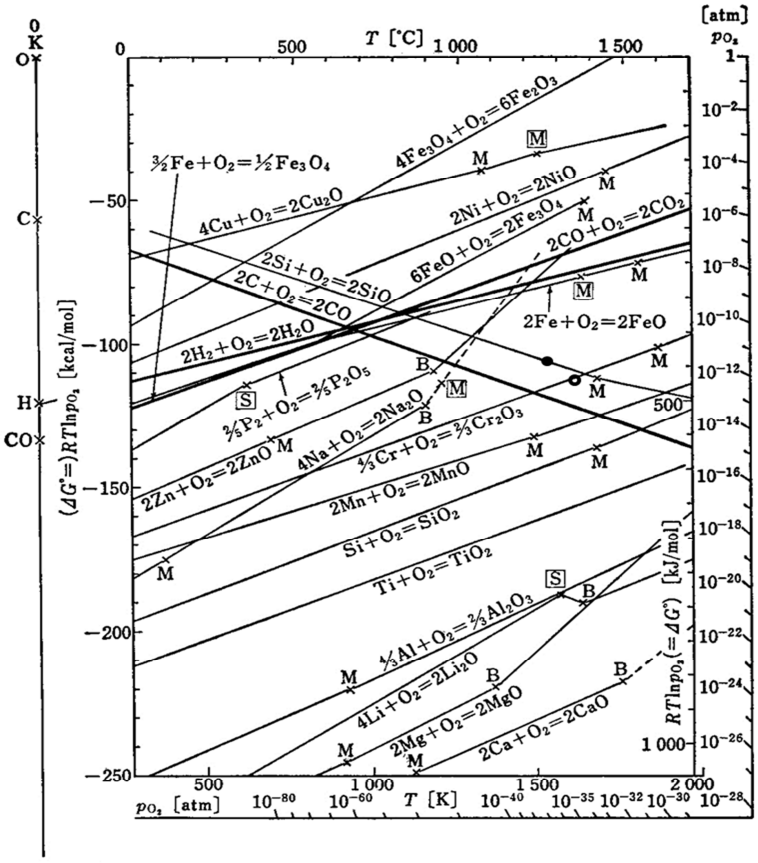


Fig. 7-4-2 Elingam diagram

(Open circle is indicated the condition of 14) and closed circle is indicated the condition 19).)

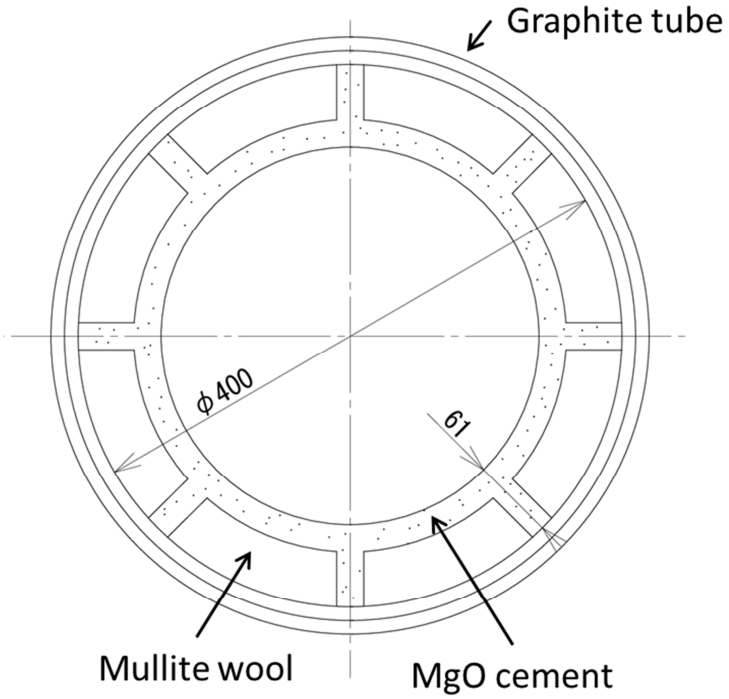


Fig. 7-4-3 The suitable refractory constitution for iron making.

Table 7-3-1 The weights of pig irons, recovery rate and energy efficiency of each experiment.

name	Raw material (g)	Pig iron (g)	Recovery rate (%)	Energy efficiency (%)
14	2100	678	58.96	3.46
19	3072	671	39.89	2.48
28-A	2026	-	-	-
28-B	2800	-	-	

Table 7-3-2 Average, maximum and minimum power of forward and reflect wave in waveguide No.7 of each experiment.

name	Direction of microwave	Power (kW)		
		Max	Min	Ave
14	forward	2.910	2.164	2.464
	reflect	0.292	0	0.069
28-A	forward	2.916	2.170	2.538
	reflect	0.181	0.003	0.069
28-B	forward	2.847	2.17	2.424
	reflect	0.217	0.001	0.045

Table 7-3-3 The chemical compositions of pig iron obtained from 14) and 19) experiments.

	Element (mass%)							
Name	Fe	C	Si	Al	Mn	S	P	V
14)	97.1094	2.3533	0.1155	0.0568	0.0284	0.0077	0.0727	0.2562
19)	95.9445	3.1783	0.2622	0.3335	0.0347	0.0117	0.0226	0.2125

第 8 章

総括

鉄鋼分野での CO_2 排出削減や劣質原料の使用拡大に対する一つの解決方法として、マイクロ波製鉄法の研究が行われている。本研究では、マイクロ波加熱製鉄法の大型化、連続化を行う事を目的とした。そのため、これまでの実験室規模のバッチ式実験とは異なり、炉体に連続操業に適したロータリーキルン方式を採用し、過去の実験よりも規模の大きいマイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄炉を開発、製造した。そして、この炉を使用して製鉄実験を行い、マイクロ波加熱製鉄法の大型化に成功し、また、連続化については望ましいと考えられる方法を提案した。そして、実験結果と考察を通して、マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄炉に適した操業条件とその特徴を明らかにした。以下に各章で得られた結果を示す。

第 1 章では、現在の鉄鋼分野での CO_2 排出、製鉄原料の問題について述べ、その解決方法の一つとしてマイクロ波製鉄法の必要性を示し、その大型化、連続化を進める上で、炉体にロータリーキルンを使用することが有効であることを指摘し、本研究が必要であることを述べ、その目的を明らかにした。

第 2 章では、本研究で新たに開発したマイクロ波加熱ロータリーキルンについて述べた。ロータリーキルンとマイクロ波加熱を組み合わせることによって、従来のロータリーキルンで使用されるバーナーによる生成物の汚染を防ぐことが出来ること、マイクロ波の直接加熱により処理物を効率よく加熱することが可能であり、ロータリーキルンの撹拌混合作用と、マイクロ波の均一加熱を組み合わせることにより、処理物のより一層の均一化が望めることを示した。また、マイクロ波製鉄固有の問題に関して、粉鉱石が還元されて原料を覆うように鉄が生成された場合には、その内部の未反応原料へのマイクロ波の侵入が阻害されるが、ロータリーキルンでは炉の回転により強制的な物質の移動、分離が可能となるので、これを未然に防ぐことができることを示した。

第 3 章では、ロータリーキルン内部での原料の運動がマイクロ波加熱に与える影響について明らかにすることを目的とした。シングルモードマイクロ波加熱炉を使用して、グラファイト粉を振動させて実験と、2 章で開発したマイクロ波ロータリーキルンを使用したグラファイト加熱実験を行った。シングルモードマイクロ波加熱炉を使用した振動実験の結果、被加熱試料への振動をより多く与えることによって、その温度が低下すること。また、マイクロ波加熱ロータリーキルンを使った実験においても、レトルトの回転数を増加させることで被加熱試料の温度が低下することを見出した。これらの実験の結果から考察を行い、この被加熱試料の温度低下は、マイクロ波の照射によって試料から発生した熱が、冷えたレトルト内壁面に移動することによるものであると明らかにした。

第 4 章では、レトルトを静止させた状態でマイクロ波加熱製鉄を行い、2 章で製作したマイクロ波加熱ロータリーキルンを使用して、実際に製鉄が可能であるかを実証した。そのうえで、マグネシア坩堝、アルミナ坩堝、また、多孔質ムライトレンガとマグネシアセメントを組み合わせた自作坩堝を使用してマイクロ波加熱製鉄実験を行い、銑鉄の生成量から、どの耐火物が最も有効であるかを調査した。実験の結果、多孔質ムライトレンガにマグネシアセメントの内貼りを設けた坩堝で行った実験で最も多くの銑鉄を得ることに成功した。この耐火物では外壁部を密度が低くマイクロ波吸収の少ない多孔質ムライトボードとすることによって、マイクロ波の耐火物への吸収が低減した。
また、C,S,P についてマスバランスを計算した結果、C については、反応により生成した主なガスは CO であること、S については原料中に含まれる S の 83%が銑鉄中に移行すること、P については原料中 P の 34%が銑鉄中へ移行することが判った。S については炉内雰囲気の影響により、S が銑鉄中に移行しやすい状態にあった事、また、坩堝内でのガスの滞留による結果であると推察した。P については坩堝壁への付着や、ガス、ダスト層への移行の可能性があると推察した。
この章では、さらに加えて、レトルト回転可能な形状の反応容器を作成し、最も効率的な反応容器の大きさ、構造を明らかにすることを目的とした。実験と計算による結果から、放射の影響が最も大きいことを指摘し、反応容器の内部面積を減ずることによって輻射による熱放散の減少が有効であることを明らかにした。また、耐火物への熱の消費が最も多いことを明らかにした。さらに、高温での耐火物のマイクロ波吸収を考慮する必要を再確認し、より内容積の小さい容器でも、マイクロ波を吸収しやすい材質を使用した場合には銑鉄の生成が妨げられることを指摘した。原料をマイクロ波を反射する物質の上に置いた場合にはその部分からのマイクロ波吸収が阻害され、原料の加熱の妨げになることを指摘し。原料はマイクロ波を反射する金属やグラファイト板などから、マイクロ波のカットオフ波長以上の距離を保つ必要があることを明らかにした。これらから、マイクロ波加熱製鉄を行う場合には、原料へのマイクロ波吸収を減少させず、尚且つ、輻射による放熱を最大限減らしたうえで、マイクロ波吸収の少ない耐火物を使うことが重要であること、耐火物のマイクロ波吸収を少なくさせるためには、耐火物自身のマイクロ波吸収能が低いこと、密度が低いこと、使用量自体を低減させることが有効であることを指摘した。

第 5 章では、本格的な連続操業の前段階として、レトルト部を回転させた製鉄実験を行い、レトルト回転数の変化が炉内の状況に与える影響を明らかにすることを目的とした。第 3 章での結果と、実験の結果を合わせて、レトルトを回転させることによって、原料層の温度が均一になること、回転速度が速すぎる場合には、原料と銑鉄の耐火物との接触の増加や熱の放散による温度の低下が起こり、反応の進行が阻害されることを明らかにした。
　さらに、レトルトを回転させることによって、銑鉄中の C 量が増加することを指摘した。これは、還元した鉄とグラファイト粉の接触がレトルトの回転撹拌によって増加したことによるものと推察した。S,P については気相やダスト相を介した脱 S,P の可能性を指摘した。

第 6 章では、第 4 章で行った製鉄実験の結果の内、特に耐火物の損傷に注目し、使用する耐火物の種類と、レトルトの回転数の影響について明らかにすることを目的とした。マイクロ波加熱製鉄で

は、高温下でセラミクスがマイクロ波を吸収し、急激に昇温するサーマルランナウェイによる耐火物の自己溶融が問題となるため、特に高温下でのマイクロ波吸収が少なく、溶損しない耐火物の種類、構造を明らかにすることを目的とした。耐火物の種類について、アルミナは長時間の実験では高温で鉄酸化物と反応して溶損すること、マグネシアは高温においても鉄酸化物と反応しないことが実験の結果から明らかになったが、マイクロ波を吸収するため、原料へのマイクロ波吸収量が減少し、効率が低下することが第 4 章で明らかになった。多孔質ムライトレンガにマグネシアセメントの内貼りを設けた坩堝は、内部のマグネシアが酸化鉄との反応性が低いために、高温でも損傷し難く、外部の多孔質ムライトボードと酸化鉄との接触を防ぎ、溶損を防止する構造となっているため、高温においても耐火物の溶損を防ぐことが出来た。4 章の生成銑鉄の量とも合わせて、多孔質ムライトレンガにマグネシアセメントの内貼りをした自作坩堝がマイクロ波加熱製鉄では最も有効であることを明らかにした。

レトルトの回転の影響については、レトルトを回転させることによって、耐火物の温度を低く保つことが可能となり、高温での耐火物のサーマルランナウェイによる耐火物の溶損を防ぐことが出来ることを明らかにした。

第 7 章では、第 5 章で行った実験の結果からレトルトの回転数を 0.061rpm で固定し、原料をさまざまな供給速度に設定し、原料を連続供給する実操業形態での実験を行い、原料の供給量の変化が、操業中の生成物の状態に与える影響について明らかにすることを目的とした。

実験の結果、原料供給を行った長時間の連続製鉄実験に成功したが、銑鉄の回収率の向上、エネルギー効率の向上は達成されなかった。これは、未回収の銑鉄、銑鉄の再酸化、または原料の飛散によるものと推察した。また、原料供給量が多すぎる場合には反応容器内部の温度が低下し、炉内で溶融状態にある銑鉄が冷却されて凝固すること、凝固した銑鉄は未反応の原料を包み込むような形状となって凝固し、炉内での還元反応を阻害することを明らかにした。また、実験中、反応容器内では銑鉄は溶融状態で存在すること、供給された原料はこの溶融銑鉄中に落下し、固体―液体間での速やかな還元反応を起こすことを、実験を通した観察により明らかにした。また、原料供給量を増した場合には炉内の温度低下による耐火物のサーマルランナウェイを抑制することが可能となるが、これは炉内反応の進行と相反することを指摘した。

銑鉄の成分について。本実験で得られた銑鉄は同じ原料を使用する前章の実験と比較して銑鉄中Ｐ濃度が上昇した、これは原料と溶融銑鉄の素早い反応により、原料中のＰがスラグ相などに移動せず、そのまま銑鉄中に移動したものであると推察した。S はその濃度に変化が無く。これについては現時点では不明である。

そして、本章では、これらの結果に基づいて、マイクロ波加熱ロータリーキルン製鉄炉の連続操業に望ましい耐火物の構成と連続化、大型化の手法を提案した。耐火物については、高温でのサーマルランナウェイを回避するため、原料に接する部分、及び強度が必要な部分はマグネシアセメントで構築し、そのほかの強度を必要としない部分にムライトウールを入れて保温する構造とすること。また、5 章の結果からグラファイト管と原料の間にはマイクロ波が侵入するための十分な空間（カットオフ波長以上）を設け、原料の底面からのマイクロ波吸収を確保する必要があることを明らかにした。連続化については、銑鉄を溶融状態で取り出す場合の方法と、銑鉄を炉内で凝固させ、固体状態で取り出す方法、還元鉄を生成して取り出す 3 つの方法を提案した。大型化に関しては、エネルギー効率の点から炉の全長を可能な限り短くすること、マイクロ波を集中させて照射すること、還元途中で発生する張りつきや大型塊の生成を防止するため、炉の内壁にくぼみ等をもうけて大型塊が生成しづらい条件にする事などを提案した。

第 8 章では、本論文を総括した

本論文で得られた結果を以下にまとめる

1) ロータリーキルンの各部をマイクロ波の使用が可能な構造とし、過去の実験に基づいて炉の容量を決定し、炉のスケールアップに成功した

2) レトルト撹拌による原料加熱の均一化を達成

3) 反応容器について、反応容器の内容積を減じて輻射を抑制することが、銑鉄を生成するうえで重要である。原料とマイクロ波反射体との間隔はカットオフ波長以上し、マイクロ波の照射面積を確保することが重要である。耐火物の材質については、高温でのマイクロ波吸収の少ない材質の使用、使用量自体の低減が有効である。

4) レトルト回転により、耐火物の定常的な加熱を回避することが出来、耐火物の温度の上昇によって起こるサーマルランナウェイを防止することが出来る。また、銑鉄中の C 濃度を増加させることが出来る。回転数の増減によって、生成物を溶融銑鉄、還元鉄にするかの選択が可能である。

5) 原料を連続的に供給した実験に成功した、原料供給量増減により銑鉄、還元鉄の生成の選択することが可能である。また、供給量の増大により耐火物の高温での自己発熱を抑制することが出来る。

6) 連続操業に望ましい耐火物の構成、連続化、大型化の手法を提案した

業績一覧

学術雑誌

1) Masahiro Yanagawa, Keiichiro Kashimura, Miyuki Hayashi, Motoyasu Sato, Tomohiko Mitani, Naoki Shinohara and Kazuhiro Nagata “CONTROL OF HOT SPOTS FOR CONTINUOUS MICROWAVE IRON MAKING – EFFECTS OF ORE-CARBON MIXTURE ROTATIONS ON REFRACTORY AND PIG IRON PRODUCTION -, International Journal of Materials Engineering and Technology, vol.9, No.2, p119-134.

国際学会

1)Masahiro Yanagawa, Miyuki Hayashi, Motoyasu Sato and Kazuhiro Nagata “Development of High Speed and High Efficiency Microwave Ironmaking Method with Rotary Kiln.”, Asia steel 2009 (May 2009) (Busan Korea)

国内学会

1) 梁川雅弘，林幸，佐藤元秦、永田和宏 “連続製銑用 20kW マイクロ波ロータリーキルンの開発” 日本鉄鋼協会 第 157 回春季講演大会 東京 (2009.3)

2) 梁川雅弘，林幸，佐藤元秦、永田和宏 “マイクロ波ロータリーキルンの構造と特性” 日本金属学会 第 145 回秋季講演大会 京都 (2009.9)

3) 梁川雅弘，林幸，佐藤元秦、永田和宏 “マイクロ波加熱ロータリーキルンの開発と銑鉄製造” 日本鉄鋼協会 第 160 回秋季講演大会 札幌 (2010.9)

謝辞

本論文、研究をまとめる為に、非常に多くの方々に支えていただきました、皆様にこの場を借りて心から御礼申し上げます。

永田和宏教授（工学博士）とは、私が学部 3 年生の時に室蘭輪西町で開催された、たたらサミットで初めてお会いし、これが私の大学での研究分野を決める切っ掛けとなりました。先生には研究以外についても非常に多くのこと、心構えを学ばせていただきました。実力不十分な私にも、この場で学べる機会を与えてくださった事、心から感謝申し上げます。

佐藤元秦教授（工学博士　自然科学研究機構核融合科学研究所）には、頻繁に技術的な部分で助けていただきました。私の初歩的な質問に対しても丁寧に答えていただきました。先生がいなければこのような結果を出すことは出来ませんでした、心から感謝申し上げます。

林幸准教授（工学博士）には、研究者として持つべき基本的な姿勢を学ばせていただきました。また、研究で悩んでいた時にはアドバイスをいただき、助けていただきました。ありがとうございました。心から感謝申し上げます。

本論文の審査員として、有益なご助言を頂いた、柴田修一教授（工学博士）、腰原伸也教授（理学博士）、西方篤教授（工学博士）、須佐匡裕教授（工学博士）に心から感謝申し上げます。

渡辺玄助教（工学博士）には研究室の日々の生活から、各種機器、設備の扱い、実験、研究の行い方など、非常に多くの事を教えていただきました。研究室内での実験や研究、運営が問題なく行えるのは、渡辺助教の日々の努力の賜物です。また、先生には何度も励まされ、支えていただきました、心から感謝申し上げます。

辻貴子技官には、研究室の分析機器の扱いや、物品の管理、運営において大変お世話になりました、渡辺助教とともに、研究室での実験や分析を問題なく行う事ができるのは辻技官のおかげです、ありがとうございました、心から感謝申し上げます。

本研究室で同期生として研究生活をともにした堀田太洋君、原恭介君とは、研究においては、互いに持っている情報、知識を交換できる仲間であり、日々の生活では冗談を言い合う友人となることが出来たと思います。2 人の存在が私を支えてくれました、ありがとうございます。
また、日々を一緒に過ごした永田研究室のみなさんには本当にここには書ききれないほどお世話になりました、皆様の内一人でもいなければ私はこの論文をまとめることは出来ませんでした。本当にありがとうございます。
加えて、京都大学助教の樫村京一郎先生には論文の執筆について多大な指導を頂いたことをここに感謝いたします、先生の御助力が無ければ私の論文は成立しませんでした。

最後に、今日までの長い期間、私を育て支えてくれた両親には感謝してもしきれません。両親の存在はいつも心の支えです。二人のおかげで、ここまで来ることが出来ました。
本当にありがとう。

2013 年 9 月 13 日