

討 1 シミュレーターによる焼結過程の溶融・凝固現象の解析

東北大学 選鉱製錬研究所 ○葛西 栄輝
工博 八木 順一郎, 工博 大森 康男

1. 緒 言

焼結鉱の品質が高炉操業に与える影響について、荷重軟化試験をはじめとする試験室規模での研究、あるいは解体調査、操業試験等の実高炉より得られた情報によって解明されて来ている。従って、高炉操業条件あるいは原料事情を考慮した焼結鉱品質の最適化の研究が、焼結プロセスの研究の中で重要な位置を占めるに至っている。しかしながら、焼結鉱の品質を決定するプロセス要因は複雑多岐にわたるため、これらを定量的に評価し、統一的に取扱う必要性が認められる。

従来より、焼結プロセスおよび焼結鉱品質等の研究手段として焼結鍋試験が多く行われている。鍋試験は、実機ベッドをそのまま切り出した形で行われるため、自己完結型であり、得られる試料も比較的多く、実機プロセスとの比較が容易であるという利点がある反面、鉱石の溶融・凝固現象、あるいはコークスの燃焼、層内のガス流れ、伝熱等、高温の輸送現象の定量的解析に要求される種々の測定は困難であると考えられる。さらに、原料の調整、試験操作、あと処理等に多くの労力を要するため、多数の繰り返し試験を伴う研究に対しては、適当でないと考えられる。

本報告では、上述した研究隘路を克服する有力な装置の一つとして、焼結反応シミュレーター（以下シミュレーター）を提案し、試作したシミュレーター（以下 proto-type シミュレーター）およびこれを基に作製した焼結反応シミュレーターシステムの概要、ならびに、シミュレーターを使用した解析例について述べる。

2. 焼結プロセスにおけるモデル実験の考え方

現在の焼結機は大量生産に適したドワイトロイド (DL)型が主流である。これは、2次元定常プロセスであるが、パレットと同じ運動をする座標系においてマクロ的には非定常一次元プロセスと見なせる。焼結プロセスのモデル実験装置として一般的である焼結試験鍋は実機の焼結ベッドの一部を縦割りして固定したものであり、ガス流れに関しての壁効果、熱ロスの増大等のスケール効果を除けば、DLの場合と一致した取扱いが可能である。従って、焼結 mixの焼結性、それにより得られる成品焼結鉱の性状等、鍋試験により得られた結果より実機操業を予測することは比較的容易である。しかしながら、鍋試験の結果、特に排ガス温度、組成および流量、圧力損失等は焼結層内の各反応ゾーンで累積された結果であり、上述のような高温の輸送現象の基礎的な解析を目的とした研究には必ずしも適していないと考えられる。このため、従来、層内に圧力あるいはガス組成を計測するためにセンサーを導入する方法、 N_2 により反応途中で層の固定をする方法等によって、より詳細な測定あるいは観察が試みられているが、前者ではセンサーあるいはガスの吸引による周囲の反応状況の変化が、また後者では、 N_2 導入による層内の熱履歴変化が避けられず、問題が残されている。

本研究においては、これらの問題を考慮し、焼結層内において起こる種々の化学反応を含めた高温域でのガスと装入物の挙動を解析するために焼結反応シミュレーターを開発した。試料層は、精度の良い圧損変化の測定が可能な範囲で、層内における種々の反応を層高方向においてできる限り均一に進行させるために層高を小さくした。本装置の特徴として、(1) 圧損、ガス組成の経時変化を層内にセンサーを導入することなく測定できる、(2) 試料が少量であるため、試験前後の処理が容易である、(3) 熱容量が無視できる、赤外線加熱炉の使用により、試験時間が試料の予熱および冷却を含め 30min以内で完

了するため、多数の繰り返し実験が容易である、(4) 不活性ガスにより層の固定をする場合、熱履歴の変化による影響が小さい。(5) 初期ガス流量、組成、層内温度、コークス配合量を種々設定することにより、焼結層内の種々の状況をシミュレートできる、等が挙げられる。

しかしながら、本装置により得られた結果から、焼結鉍の高炉々内性状を推定することは試料量の制約もあり、その性状と組織、組成との関係が充分解明されていない現在では困難である。この点で、試験鍋は前述したように優れた装置であるが、試験操作の労力あるいは作業環境等は、今後改善されるべきであると考えられる。この目的を満足させ得る一方法として、一次元定常型焼結試験装置の開発が考えられる。すなわち、各反応面を一定位置に保持しながら、ベッドを上下方向に連続的に移動することが可能な装置であるが、これを用いて、焼結mixや操作条件の変化に伴うプロセス変数あるいは成品焼結鉍の性状等の経時変化をとらえることができると考えられるため、より多くの情報を短時間に得ることが可能になるであろう。しかしながら、現在、著者らもこれを装置として具現化するには至っていない。

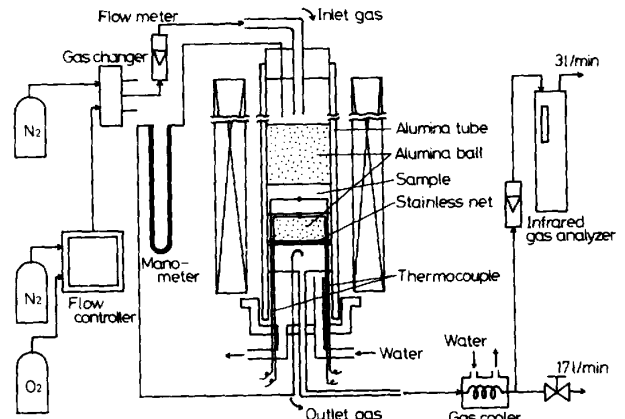


Fig.1. Schematic diagram of a proto-type sintering simulator.

3 シミュレーターおよび試験方法

Fig. 1 に、proto-type シミュレーターの概略を示す。

反応管は内径 30mm のアルミナ製である。試料充填層（以下試料層）は層高 20mm とし、その上方にガスを予熱するため層高 50mm、下方には熔融試料の滴下を防止するため層高 20mm の緻密球形アルミナ粒子充填層（以下アルミナ層）を置いたサンドイッチ構造とした。さらに、試料層の層高方向の温度の均一化を目的として、試料層上部に 0.1g のコークス（粒径 1 ~ 2 mm）を充填した。実験操作としては、まず、コークスの酸化を防止するために少量の純 N₂ を流通させながら設定予熱温度まで加熱し、その後、N₂ を設定流量に調整する。層内温度が定常となった後、流通ガスを質量流量制御装置により設定流量にコントロールした、N₂ (80%) - O₂ (20%) 混合ガスに切換え、試料と混合あるいは試料層の上部に置いたコークスの燃焼熱により、試料層にヒートパターンを与える。この時、試料層頂より、10mm および 20mm の層内位置に装入した熱電対により層内温度を、マンメータによりアルミナ層を含めた試料層の圧損を、また、赤外線ガス分析計により排出ガス中の CO、CO₂ 濃度を、それぞれ連続的に測定する。

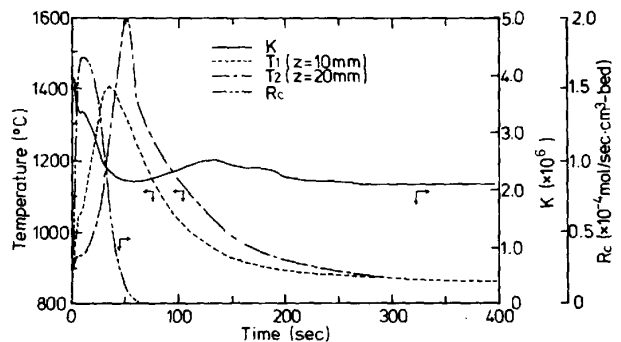


Fig. 2. Changes in permeability resistance index (K), bed-temperatures (T₁, T₂) and combustion rate of coke with time in the course of sintering. (Alumina ball)

4 結果およびその解析例

マンメータにより実測される圧損より、上下アルミナ層を除いた試料層のみの圧損を求めるために、アルミナ層のみによる圧損を種々の温度、ガス流量にて測定した。この結果を、(1)式¹⁾に適用し、最小 2 乗法によるパラメータフィッティングにより、通気抵抗係数 K および β を、それぞれ 2.35×10^6 、0.7 と定めた。

$$\Delta P = K \cdot \mu^\beta \cdot \rho_g^{-1} \cdot G^{2-\beta} \cdot L \dots\dots\dots(1)$$

Fig. 2 に、アルミナーコークス充填層を試料層とした場合の、排出ガス中のCO, CO₂濃度から計算したコークス燃焼速度R_c, 層内温度および(1)式における試料層の通気抵抗係数Kの経時変化を示す。Kはコークス燃焼速度の増加に伴って急激に低下し、燃焼終了と同時にほぼ一定となる。アルミナ粒子は、コークス燃焼過程で粒径の変化がないため、燃焼によるコークスの占有体積の減少がKの変化を引き起こしているものと考えられる。これを(2)式により考慮し、得られたεをErgunの式²⁾に代入して試料層の圧損の経時変化を計算した。

$$\partial \epsilon / \partial t = C_\epsilon \cdot R_c \dots\dots\dots(2)$$

上記計算によって得られた圧損の経時変化を実測値と比較してFig. 3 に示す。両者はよく一致しているため、コークス燃焼中に鉱石側に変化がない試料に関しては、上記の方法で圧損の推定が可能であると考えられる。

一方、焼結過程においては、溶融によるマクロ気孔の生成、粒子の合体等、層構造の再配列が起こるために、それらを考慮した解析が必要である。ここでは試料として、焼結原料をモデル化したミニペレット (ACP)³⁾を使用した場合の結果および解析例を示す。Photo.1には、外殻粉層のCaO濃度を10 wt%としたACP (以下ACP (C10))を用いて焼結実験を行った後の試料層の層高方向の断面を示す。核であるアルミナ球はその形状を保持しており、粗粒鉱石を未溶融のまま残存させる現状のプロセスが指向しているものに近い焼結構造を形成している。粒子は数個から十数個が合体し、見掛け上大粒子を形成している他、粒子内の気孔が外部の空間に排出されたことによると考えられるマクロ的な空間率増加が試料断面の画像解析により測定された。

これらを考慮し、ACP-コークス充填層については、(3)~(5)式を用いてεおよびd_pの変化を計算した。

$$\partial F_m / \partial t = K_m \cdot (T_b - T_1) \cdot (1 - F_m) \dots\dots\dots(3)$$

$$\partial \epsilon / \partial t = K_\epsilon \cdot \partial F_m / \partial t + C_\epsilon R_c \dots\dots\dots(4)$$

$$\Delta d_p = K_{dp} \cdot \Delta F_m \dots\dots\dots(5)$$

ここで、F_mはACPの外殻粉層の溶融率であり、溶融の

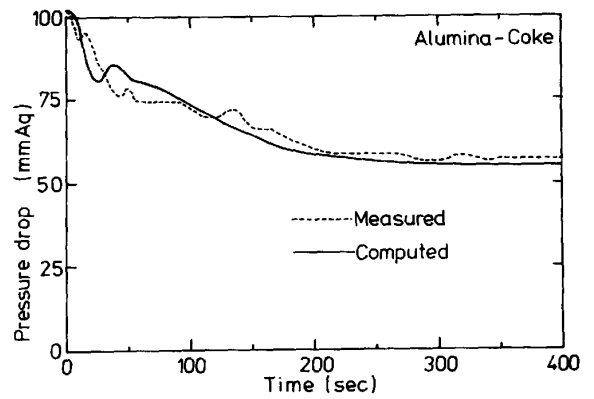


Fig. 3. Comparison between measured and computed curves of pressure drop for alumina-coke mixture.

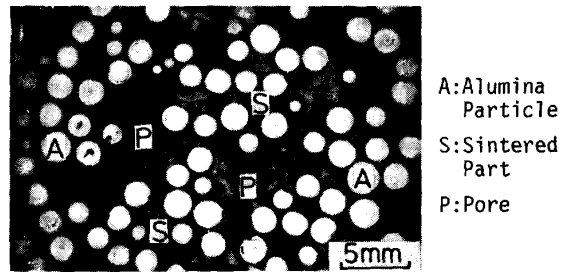


Photo.1. Sectional view of the sample bed (ACP (C10)) after sintering in height direction.

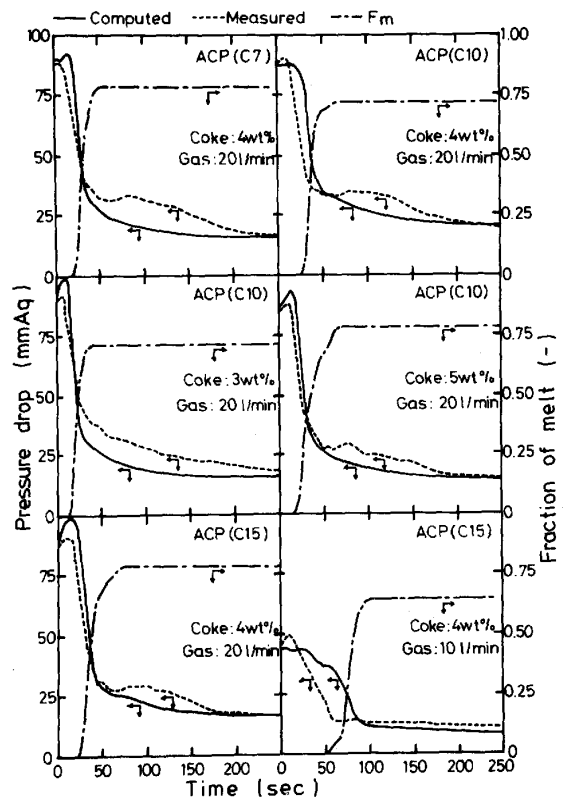


Fig. 4. Comparison of measured and computed changes in pressure drop with time at various experimental conditions.

駆動力は層内温度 T_0 と、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 2元系状態図⁴⁾を二次曲線近似して求めた任意の時点での融液化学組成と対応する液相線温度 T_1 との差とした。(これらの詳細は著者らの報告³⁾を参照されたい。)

Fig. 4 に、上記の計算により得られた圧損の経時変化を実測値と比較して示した。

5. 今後の検討課題

焼結プロセスの研究に対する有力な装置として、Fig. 1 に示した proto-type シミュレーターを作製した。前述したように本装置のメリ

ットは多く、焼結反応の基礎的研究に適していると考えられる。しかしながら、小型であるための熱ロスおよび壁効果の影響は無視できないと思われる。本報では特に直径 2.42mm のミニペレットを使用した結果を示したが、この場合でも焼結後のガス流れに関する見掛けの粒子径の計算結果は 5 mm 程度であり、問題があると思われる。さらに実機原料のように比較的大きな粒子が存在する場合、あるいは過熔融の場合は、壁効果の影響をできるだけ除去するために反応管径の増加が必要であろう。また、シミュレーターによる実験結果の解析にあたり、焼結の進行を中断して観察する必要性が考えられた。例としては、(1) 層の層高方向への収縮、(2) 粒子の合体、マクロ気孔の生成機構、(3) 融液の流動、熔融面の下降状況、(4) 賦存状態の異なるコークスの燃焼形態、(5) 酸化鉄の還元・配化反応等である。これらを考慮し、Fig. 5 に示した焼結反応シミュレーターシステムを作製した。本装置は、反応管が2重構造であり、試料層のみの着脱が可能であり、試料層径は最大 80mm まで拡張でき、ガス予熱炉は独立しているためアルミナ層の影響を減少させることができる、さらに、層固定用の不活性ガス導入を含め、試験操作、データの取込みが自動化されている等の特徴を備えている。

今後、焼結鉍の鉍物組織定量等における画像解析法の進歩、あるいはコークスの燃焼、熔融・凝固等焼結各反応の平衡および速度論的データ、融液の表面張力、粘性等の基礎的データの蓄積も進むと思われるが、本装置はそれらを基にした焼結反応の解析のための有効な検証手段となり、重要な情報を提供できよう。

記号

C_c : コークス燃焼量と空間率の換算係数 ($\text{m}^3\text{-bed/mol}$), d_p : 粒子径 (m), G : ガスの質量速度 ($\text{kg/s}\cdot\text{m}^2$), K_{dp} , K_e , K_m : 速度定数, L : 充填層の層高 (m), ΔP : 圧損 ($\text{Kg/m}^2 \cong \text{mmAq}$), t : 時間(s), ϵ : 空間率, μ : ガスの粘度 ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$), ρ_g : ガスの密度 (kg/m^3)

文献 1) 児玉惟孝, 堀尾竹弘, 肥田行博: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 298. 2) S. Ergun: Chem. Eng. Progress, 48 (1952), p. 89. 3) 葛西栄輝, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 (1984), 11号に掲載予定. 4) B. Philips, A. Muan: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445.

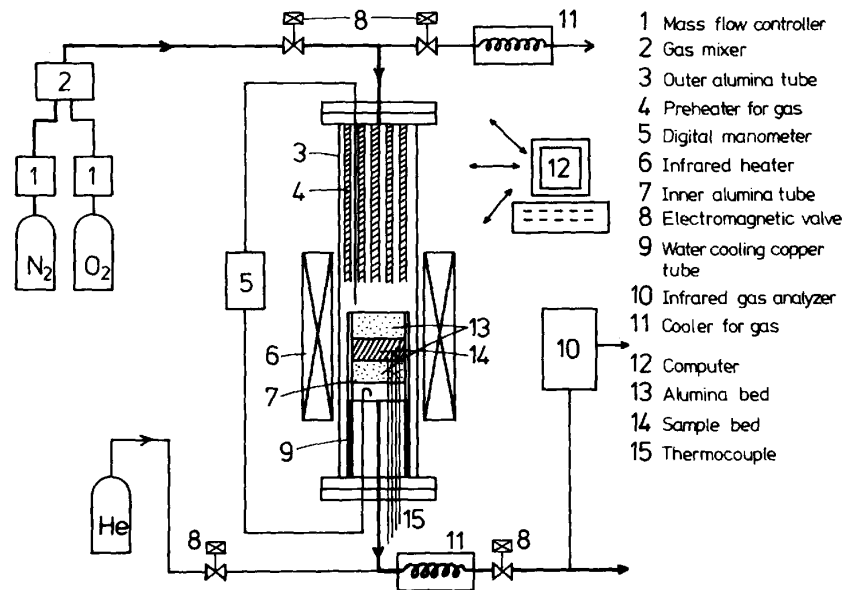


Fig.5. Schematic diagram of a system for the simulation of sintering.