

層空間率，見掛けの粒子径変化が圧損に与える 影響を考慮した焼結プロセスの数学的モデル

論 文

葛西 栄輝*・八木順一郎*²・大森 康男*²

Mathematical Modeling of Sintering Process Considering Influence of Changes in Void Fraction and Apparent Particle Size in the Bed on Pressure Drop

Eiki KASAI, Jun-ichiro YAGI and Yasuo OMORI

Synopsis:

A laboratory-scale sintering simulator was developed for the purpose of measuring changes in process variables of the sinter bed in the course of sintering. The changes in pressure drop, bed-temperature and composition of outlet gas were measured by the simulator for mini-pellets which were modeled for actual sinter mix. A numerical analysis was carried out on the pressure drop, through estimating increases in void fraction and particle size by considering disappearance of coke due to combustion and coalescence of particles and formation of macro-pores due to melt-formation.

Resultant equations for the changes in void fraction and particle size obtained were applied to a mathematical model of sintering process developed. Good agreement was obtained between computed results and measured data by using a sinter-pot.

1. 緒 言

オイルショック以後，高炉操業のオールコークス化が進むに伴い，高炉塊状帯の安定性が低下し，高炉の主要装入物としての焼結鉱に要求される品質レベルは，ますます厳しくなっている。これと同時に焼結鉱の高炉内での還元，それに伴う粉化および軟化・溶け落ち性状に関する研究には飛躍的進歩が認められる。しかしながら，高品質焼結鉱の製造，原料事情に応じた適正操業条件の選択あるいは品質のばらつきを低減のために必要であると考えられる品質評価の自動化や数学的モデルによる品質推定等の研究は，その緒についたばかりである。焼結鉱の品質を決定する焼結プロセス要因は，複雑多岐にわたるため，これらを定量的に評価し，統一的に取り扱う必要性が認められる。特に焼結過程におけるコークスの燃焼や鉱石の溶融・凝固現象およびそれらを決定する層内のガス流れ，伝熱等に関してはさらに検討する余地があると考えられる。

本研究では，焼結ベッドを想定した，コークスの燃焼反応および反応熱などの熱的効果による溶融を伴う充填層の，層内温度，圧損，排出ガス組成の経時変化を簡便

に測定するために，焼結シミュレータ（以下シミュレータ）を作製した。このシミュレータに焼結原料をモデル化したミニペレットを使用して，乾燥帯より焼結完了帯に至る過程の圧損を測定した。また，その結果に基づき，圧損に関する数値解析法を検討し，妥当な方法が得られたので，これを焼結プロセスの数学的モデルに適用した。モデルから得られた計算結果を上記ミニペレットを原料とした小型焼結鍋試験結果と比較検討した。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 にシミュレータの概略を示す。反応管はアルミナ製で，内径 30 mm である。試料充填層（以下試料層）は層高 20 mm とし，その上方にガスを予熱するため層高 50 mm，また下方には溶融試料の滴下を防止するため層高 20 mm の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 0.1 g のコークス (1-2 mm ϕ) 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

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 12 月 16 日受付 (Received Dec. 16, 1983)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

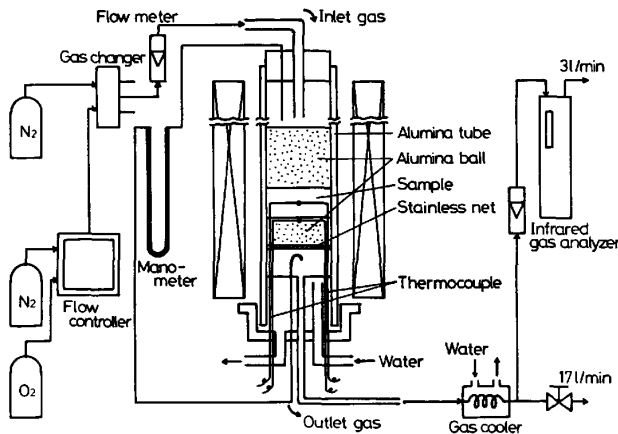


Fig. 1. Schematic diagram of a sintering simulator.

つた後、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、試料と混合したコークス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 10 mm および 20 mm の層内位置に装入した熱電対により層内温度を、マノメータにより試料層と上下アルミナ層を含めた圧損を、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。

試料は、球形アルミナ粒子 (2 mmφ) およびこれを核として、南米産ヘマタイト鉱石 (T.Fe 69.3 wt%, SiO₂ 0.13 wt%, CaO 0.01 wt%, Al₂O₃ 0.22 wt%, MgO 0.04 wt%) と石灰石 (SiO₂ 2.21 wt%, Al₂O₃ 0.30 wt%, Fe₂O₃ 0.79 wt%, CaO 53.77 wt%, MgO 0.46 wt%, Ig/OSS 41.50 wt%) の混合微粉 (–250 μm) をディスク型ペレタイザ (500 mmφ, 30 r.p.m.) により造粒したミニペレット (Alumina Core Pellet, 以下 ACP と呼ぶ) とした。ACP の外殻粉層の化学組成は、SiO₂ 1.5 wt% 以下, Al₂O₃ 0.3 wt% 以下で, CaO–Fe₂O₃ 2 元系と見なしてよいと考えられる。また、コークスはや金用コークス (固定炭素 85.0 wt%) を使用した。

Table 1 に実験条件を示す。ACP の外殻粉層 CaO

Table 1. Experimental conditions for sintering simulator.

Particle size of coke	1.00-2.00	(mm)
Particle size of ACP	2.00-2.83	(mm)
CaO concentration for shell layer of ACP	7, 10,	(wt%)
Coke weight on sample bed	0.1	(g)
Coke weight in sample bed	0.057, 0.076, 0.095	(g/cm ³ -bed)
Particle size of alumina	2.0	(mm)
Preheating temperature	850-890	(°C)
Initial flow rate of gas	0.472, 0.236	(m/s)

濃度は 4 レベルに、コークスの配合量は 3 レベルに、ガス流量は 2 レベルにそれぞれ変化させて測定した。

3. 実験結果およびその解析

マノ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、本装置を使用し、アルミナ層 (90 mmH) の充填層の圧損を、層内温度として、室温から 1200°C, またガスの質量流量として、0.28~0.58 kg/m²·s の範囲で測定した。この場合、温度上昇による空間率、粒径の変化がないと考えられるため、得られた圧損を比較的簡略化した形式にて整理が可能な児玉らによる (1) 式¹⁾ に適用した。

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

圧損の実測値を用いた最小 2 乗法によるパラメータフィッティングにより、上式の通気抵抗係数 K および β は、 $K = 2.35 \times 10^6$, $\beta = 0.7$ と定めた。これより、試料層のみの圧損は、充填層の圧損の実測値と (1) 式を用いて得られた上下のアルミナ層の圧損との差として求められる。

Fig. 2 には、アルミナ粒子とコークスの混合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、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、燃焼終了と同時に一定となる。アルミナ粒子は、この過程で粒径が変化しないため、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。したがって、(2) 式によりコークスの体積減少を空間率 ϵ の増加に転化し、得られた ϵ を (3) 式²⁾ に代入して試料層の圧損の経時変化を計算した。

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

$$\Delta P = [150 \{ (1 - \epsilon)^2 / \epsilon^3 \} (\mu u_0 / d_p^2) + 1.75 \{ (1 - \epsilon) / \epsilon^3 \} (G u_0 / d_p)] L / g_c \dots\dots\dots (3)$$

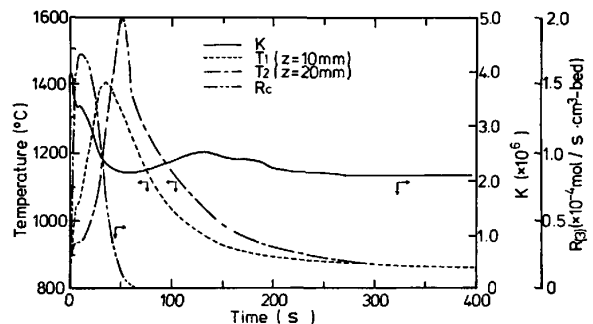


Fig. 2. Changes in permeation resistance index (K), bed-temperatures (T_1, T_2) and combustion rate of coke with time in the course of sintering. (Alumina-coke mixture)

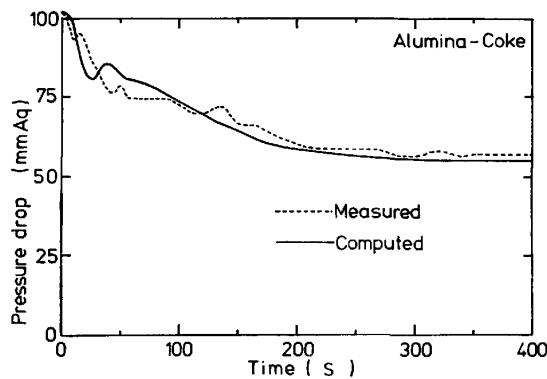
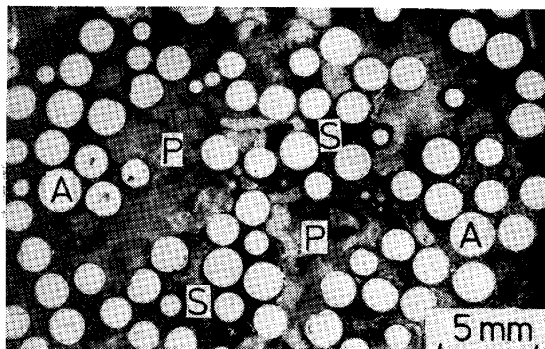


Fig. 3. Comparison between measured and computed curves of pressure drop for alumina-coke mixture.



A : Alumina particle, S : Sintered part, P : Pore
Photo. 1. Sectional view of the sample bed (ACP(C10)) after sintering in height direction.

試料層においてコークスは 9 vol% を占めるが、その粒径あるいは、燃焼による粒径の減少のための層内粒子の平均径変化をもたらす圧損への影響は最大 5 % 程度と見なされるため、(3)式中の d_p にはアルミナ粒径を使用した。

また、(3)式中の μ , u_0 等の計算に用いるガスの温度は、実測された層内温度を使用した。Fig. 3 に、上記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す。両者は良く一致しているので、コークス燃焼中に固相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。

しかしながら、ACP とコークスの混合充填層について、同様の方法で圧損を計算した結果は実測と一致しなかった。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断面を Photo. 1 に示す。核であるアルミナ球はその形状を保持しているが、外殻粉層は熔融し、全体としてペレットの形状は保たれていない。特に、数個から十数個の粒子が合体し、見掛け上大粒子を形成している。また、コークス体積を空間率に換算した ACP の

生ペレット充填層の ε (0.405) に対して、焼結後の試料断面の画像解析により得られた ε は 0.43 程度に増加している。これは、ガス流れに関与しない生ペレットの外殻粉層中の気孔が、熔融によつてペレット外部の空間と合体したためと推察される。これらの現象は他の化学組成の ACP 試料についても同様に観察された。したがつて、ACP とコークスの混合充填層については、前述の(2)式他に、熔融に伴う見掛けの d_p および ε の増加を考慮し、(4)~(6)式によりそれぞれの変化を計算した。

$$\frac{\partial F_m}{\partial t} = K_m \cdot (T_b - T_l) \cdot (1 - F_m) \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = K_s \cdot \frac{\partial F_m}{\partial t} + C_s R_{(3)} \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta d_p = K_{dp} \cdot \Delta F_m \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 F_m は外殻粉層の熔融率であり、熔融の駆動力は層内温度 T_b と CaO-Fe₂O₃ 2 元系状態図³⁾ を 2 次曲線近似して求めた任意の時点の融液化学組成と対応する液相線温度 T_l との差とした。また、焼結プロセスに特有と考えられ、焼結後の試料観察によつても認められた熔融の局所的不均一性を考慮し、熔融に対する有効率として $(1 - F_m)$ の因子を用いた。すなわち、融液量の増加とともに粒子の合体あるいは大気孔生成が進み、層内のガス流れの不均一性が助長され、熱の供給が不十分な粒子が増加することを考慮したものである。 F_m は、(4)式つまり $(T_b - T_l)$ が正の値であれば増加し、負の値の時は変化しない。すなわち、 F_m が最大値となつた後は、計算終了までその値を保持する。 K_m , K_s , K_{dp} は、それぞれ熔融率、空間率、粒子径増加に対する速度定数であり、ACP (C10) を試料層として計算した圧損と実測値を比較することによるパラメータフィッティングによつて $K_m = 0.032$, $K_s = 0.23$, $K_{dp} = 0.034$ と与えた。(4)~(6)式により得られた ε , d_p を(3)式に代入し、試料層の圧損の経時変化を計算した。

Fig. 4 に、ACP(C7), ACP(C10), ACP(C15) とコークスの混合充填層について、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す。両者は、実験範囲内において比較的よく一致している。しかしながら、ACP(C20)においては、Fig. 5-(a) に示すように良い一致が得られなかつた。焼結後の試料観察により、融液が試料層下のアルミナ層に降下し凝固しているのが観察されたが、その降下距離は最大 7 mm に達し、CaO 15 wt% 以下の ACP では 2~3 mm であつたのに対して大きく、またその量も多かつた。この現象によつて、下方アルミナ層の粒子間の空隙が閉塞され、ガス流れが妨げられたことが前述の不一致の原因であると推察される。このため、降下した融液がアルミナ層で急速

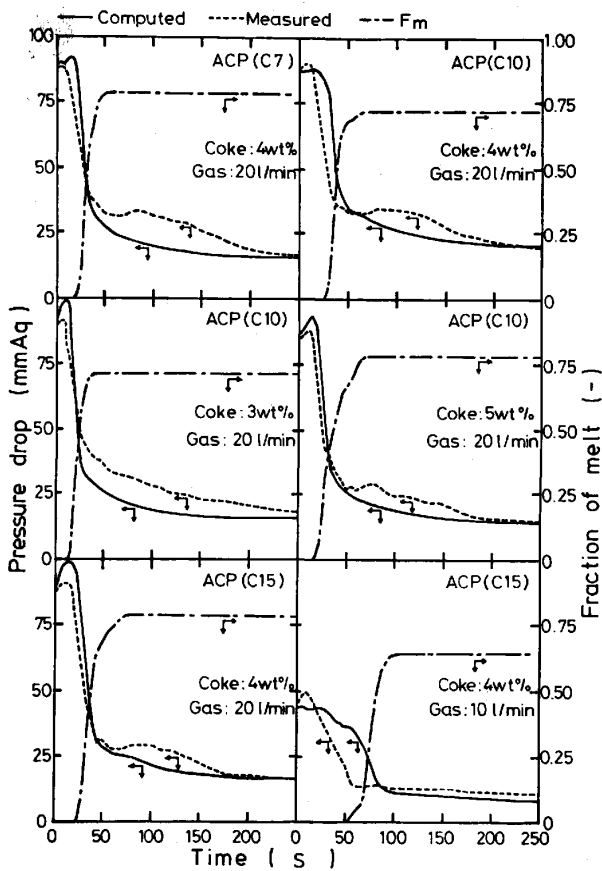


Fig. 4. Comparison of measured and computed changes in pressure drop with time at various experimental conditions.

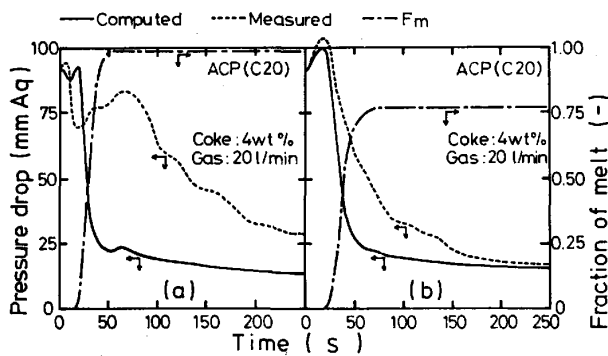


Fig. 5. Measured and computed curves of pressure drop for ACP(C20)-coke mixture at two different experimental methods.

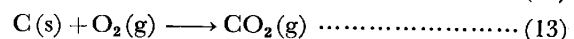
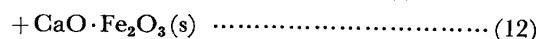
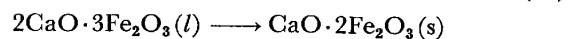
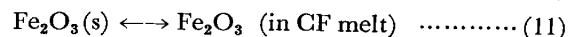
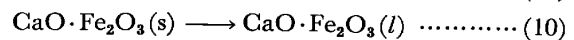
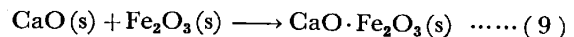
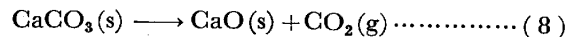
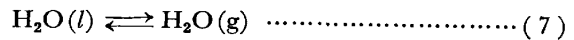
に凝固することを防ぐ目的で、下方アルミナ層の上部 10 mm にコークスを配合して、再実験を行った。結果を Fig. 5-(b) に示す。上記の操作により、計算された圧損と実測値は比較的良好に一致した。しかしながら、50 ~ 150 s において測定値が高い値を示しており、下方アルミナ層への融液の降下挙動による影響が表れていることも考えられるため、今後、中断試験等の方法により、詳細な検討を行う必要があると考えられる。

4. 焼結プロセスの数学的モデルへの圧損式の適用

4.1 数学的モデルの内容

従来報告されている数学的モデルにおいて、固相温度に関しては、粒子の種類に関係なく同一温度としたもの^{4)~9)}、コークス、鉄鉱石および石灰石のそれぞれについて熱収支を行ったもの¹⁰⁾¹¹⁾があり、いずれも各粒子内の温度分布は考慮していない。また、焼結層の圧損に関しては、焼結層内の各領域に対し、通気抵抗係数を推定して与えたもの¹²⁾、あるいは焼結層の熱履歴に応じて見掛けの粒子径変化を計算して通風量の収束計算を行ったもの¹³⁾¹⁴⁾がある。

本モデルは、前述の ACP とコークスの混合試料を対象とした一次元非定常モデルであり、伝熱に関しては、放射伝熱および熱損失を無視し、粒子内温度を均一と仮定して、固相と気相のみについて熱収支をとった。焼結層内の反応には (7) ~ (13) 式を考慮した。



(7) 式の数式は (14) 式で表した。

$$R_{(1)} = \pi \cdot d_p^2 \cdot n_p \cdot K_{(1)} (C_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - C_{\text{H}_2\text{O}}) \dots\dots\dots (14)$$

(14) 式は水分の蒸発・凝縮が粒子の表面で起こることを仮定したものである。蒸発には恒率期間と減率第一段階のみを考慮し、また凝縮段階にも同様に、それぞれ $K_{(1)}$ の値をパラメータとして与えた。

本モデルが対象としている ACP 外殻粉層中の石灰石は、250 μm 以下の微粉であり、鉄鉱石微粉中に分散して存在しているため、従来より単一粒子の分解反応について報告されている速度式¹⁵⁾¹⁶⁾はそのままでは適用できないと考えられる。したがって、(8) 式については熱天秤を用いて ACP 外殻微粉 (見掛け密度 3.16 g/cm^3) を 100°C/min の昇温速度で分解開始温度 (760°C) および終了温度 (930°C) を測定し、その間を直線近似することによつて、固相温度と分解率の関係を求めた。また、(9) 式については、松野¹⁷⁾、山岡ら¹⁸⁾による鉱物生成過程の定性的研究に基づき、827 ~ 1127°C の温度領域で $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ の生成率が直線的に変化することを仮定した。(10)、(12) 式については、焼結層の局所的な

均一性を考慮し, また, 瞬間的な熔融, 凝固によつて大きな吸・発熱が起こることによる解の発散を防止するために反応温度幅をそれぞれ 1170~1200°C, 1210~1170°C とし, 熔融率はその間で直線的に変化すると仮定した. (10)式については, 状態図³⁾よりヘマタイト飽和液相線を2次曲線近似し, 各温度における融液中の Fe₂O₃ 濃度を推算した.

以上のように(8)~(12)式の反応には速度式を与えず, 逐次計算される T_s に対応するそれぞれの反応量を求め, これと Δt 時間前の段階における反応量との差を Δt で割ることにより, 次の段階の反応速度として用いた. このことは, これらの反応における熱収支には時間的ずれがあることを意味し, 解の発散の原因になることもあるので, 信頼性のある各反応速度式の確立が期待される.

(13)式の反応の速度式は, 表面反応を仮定し, HOTTEL^{19)~21)}による化学反応速度定数 K_c, 白井²²⁾によるガス境界膜内酸素拡散係数 K_fを用い(15)式²³⁾で表した.

$$R_{(3)} = \pi \cdot d_c^2 \cdot n_c \{1 / (1/0.5K_f + 1/10.3K_c)\} C_{O_2} \dots\dots\dots (15)$$

$$K_c = A \cdot T_s^{1/2} \exp(-E_a/R \cdot T_s) \dots\dots\dots (16)$$

$$K_f = (2 + 0.75 Sc^{1/3} Re^{1/2}) D_g / d_c \cdot \epsilon \dots\dots\dots (17)$$

本モデルにおける熔融率は, Fe₂O₃ および CaO を合わせた mol 数を基準とし, ACP の外殻粉層が完全熔融した場合を1とした. 焼結ベッドの圧損は, この熔融率を前述の(5), (6)式に代入して ε および d_p を求め, これを(3)式に代入して計算した.

気相および固相に関する基礎式は Appendix に示した. これらの基礎式は, 特性曲線法により常微分化し, 得られた連立常微分方程式を Runge-Kutta-Gill 法により積分した. 積分計算における時間方向刻み Δt は 3 s, 層高方向刻み Δz は 2 × 10⁻³m としたが, 大きな反応熱を伴う石灰石の分解, 鉱石の熔融・凝固等が進行する領域, すなわち固相温度が 760°C 以上のレベルにおいては, 解の発散を防ぐために Δt を 0.1 s とした. 計算は特性曲線 z=ut に沿つて行い, 層高方向に計算が終了すると, 得られた圧損 ΣΔP_i を設定負圧 ΔP_s と比較し, 両者の差が収束限界値より大きければ層通過ガスの初期流量を変化させて, 収束するまで計算をくり返した. この場合の収束条件は ΔP_s ± 0.5% とし, 収束方法を最適化することにより 3 回以下の試行計算で収束させることができた. 計算時間は層高 320 mm, 焼結時間 20 min 程度の場合, 約 60 min (CPU time) である.

Table 2. Conditions of sinter pot test and computation.

	Pot test		Computation	
	2 min		2 min	
Ignition	Town gas	5000 kcal/m ³	Composition	
		23.5 l/min	H ₂ O : 14.5%	
			CO ₂ : 5.4%	
			O ₂ : 2.8%	
			N ₂ : Balance	
Coke size	(mm)	1-3.36	2	
Coke content	(wt%)	4	2.75	
Raw Moisture	(wt%)	2.9	3	
Mix Pellet size	(mm)	2-2.83	2.42	
Bulk density	(g/cm ³)	1.82	1.82	
Core : Shell		48.5 : 51.5	1 : 1	
Pressure drop (mmAq)	Ignition	150	150	
	2-13 min	200	200	
	13 min-	250	250	

4.2 数学的モデルによる計算結果と焼結鋼実験結果の比較

4.1 に述べた数学的モデルの妥当性を検証するために, ACP を原料として小型焼結鍋²⁴⁾実験を行つた. 実験条件を計算に用いた条件と合わせて Table 2 に示す. 両者の条件はほぼ同一であるが, 計算における点火温度は 1200°C とし, またコークス配合量は鍋実験(コークス 4.0 wt%) 結果とヒートパターン²⁵⁾の最高温度 (T_{max}) を比較して, 2.75 wt% とした. この原因としては, (i) 焼結層が断熱ではない, (ii) コークス燃焼において CO の発生および融液によるコークス粒子の被覆等の現象を考慮していない, (iii) 酸化鉄の還元を無視している等が考えられる. 鍋実験は ACP (C10) および ACP (C20) を原料として行い, それぞれを Case 1 および Case 2 とした. 本数学的モデルにおいてこれらは, 外殻粉層中の石灰石およびヘマタイト量の相異として考慮されている.

Fig. 6 には, Case 1, Case 2 についての層頂におけるガス空塔流速と z=0.2m での圧損の経時変化の計算値と実測値を示す. 計算で得られたガス空塔速度は焼結前半は実測値とよく一致しているが, 後半は若干高い値を示している. 圧損は良く一致している. Fig. 7 にはそれぞれのケースで得られたヒートパターンを比較して示す. Case 1 における②, ③の熱電対位置での T_{max} および, 両ケースにおける層下部での層内温度降下パターンに相異が見られるが, Flame Front Speed および上記以外の T_{max} は良く一致している. Case 2 において, z=0 でのヒートパターンに大きな相異が認められ

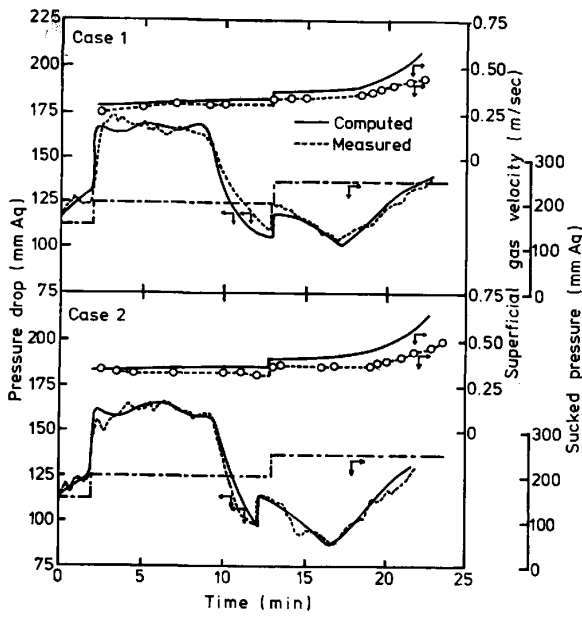


Fig. 6. Comparison of measured and computed changes in pressure drop of bed and superficial gas velocity through bed at two different cases.

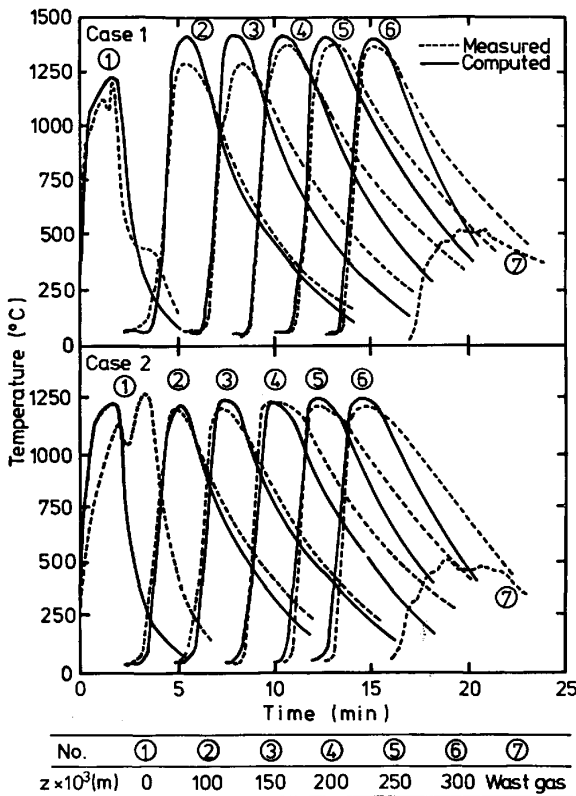


Fig. 7. Measured and computed changes in bed temperatures with time at two different cases.

るのは、鍋実験において熱電対の先端が層内に数 mm 程度入ってしまったためである。また、焼結後半のガス空塔速度の不一致は、鍋実験におけるガス流量の増加による層水平方向での温度の不均一性（例えば Flame Front

面が層高方向に垂直な面からずれることなど）と関連することも考えられ、さらに層下部での温度降下パターンの相異に対する原因の一つであると考えられる。

また、Case 1 と Case 2 を比較すると、計算値、鍋実験結果ともに Case 2 の方がガス流量が多く、Flame Front Speed が大きい。計算によつて得られる熔融率はいずれの Case においてもほぼ等しいことから、これらは T_{max} の相異によるものと考えられる。Case 1 の T_{max} が高い原因としては、石灰石の添加量が少なく分解熱が小さいこと、ACP 外殻粉層の熔融温度域が高温側に広く融解熱が分散されていることが考えられる。そこで、Case 1 において石灰石の分解熱のみを Case 2 と同じとし、他の条件は変化させずに計算をした結果、 T_{max} は 20°C 程度しか低下せず、ヒートパターンの幅が減少するという結果が得られた。したがつて、原料の熔融特性、すなわち粒度、化学組成等が T_{max} へ与える影響もかなり大きいと推察される。

5. 考 察

焼結過程の燃焼帯、熔融帯から焼結完了帯に至る過程の固体粒子の挙動は複雑であり、従来これらに関する統一的な取り扱いは実現されていない。そこで本研究においては、焼結原料の不均一性を取り除くため粒度および化学組成を均一とし、過熔融による大気孔生成を防ぐために未熔融鉱石を想定した球形アルミナ粒子を核とし、さらに状態図あるいは熱的データの信頼性が高い $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系を外殻粉層とした ACP を原料として用いた。焼結後の試料断面の EPMA 定量分析により、熔融組織中の高 Al_2O_3 部分はアルミナ粒子から数十 μm 程度の範囲中で、しかもその濃度は数 wt% 以下にとどまっているため、上記の目標はほぼ達成されたものと考えられる。

焼結層の圧損について実測および解析を行つた例としては田代ら²⁰⁾の報告がある。この中では燃焼帯と乾燥帯、熔融帯と焼結完了帯にそれぞれ等しい通気抵抗係数を仮定し、層内温度分布として実測値を用いて計算した圧損が実測した圧損とよく一致することが報告されている。この結果は、燃焼帯での $\Delta P/L$ が焼結各帯の中で最も大きいことを意味する。しかしながら、本実験におけるシミュレータでの圧損の測定結果はこれとは異なり、コークスが燃焼を開始すると同時に層内温度は急激に上昇するにもかかわらず、圧損は急激に低下する。アルミナとコークスの試料層においてもこの傾向は同様であつた。したがつて、この現象は原料粒子の熔融以外の原因によつても引き起こされると考える方が合理的であ

る。そこで、コークス粒子の燃焼による消失が ϵ の増加となることを仮定し、圧損の計算を行い、結果を実測値と比較すると良く一致した。ミニペレットと層内に単一で存在するコークスとの混合原料という特殊なケースにある本実験とは条件が異なる実機原料 mix について、ROSE と DASH¹³⁾ は ϵ の変化を無視し d_p の変化のみを考慮した数学的モデルによつて妥当なガス流量変化の計算値を得ている。しかし、実機原料においても、例えば 4 wt% のコークスの体積は焼結層中の 7~8 vol% を占めるため、この消失は ϵ の増加に対して少なからず影響を持つものと考えられる。したがつて、コークス燃焼に引き続いて起きる、熔融に伴う見掛けの粒子径増大と考へ合わせれば、燃焼帯および熔融帯は、乾燥帯から焼結帯へ焼結層の充填構造が変化する中間に位置し、通気抵抗係数はその間、連続的に減少していくものと推察される。

Photo. 1 に示したように、熔融に伴う d_p の増加もガス流れに対して重要であるが、その定量的な検証はかなり困難であると考えられる。その一つの試みとして、焼結後の各試料の断面写真を画像解析装置を用いて種々の方法[†]にて d_p を定量化した。この結果、 ϵ については計算により得られた値とほぼ一致したが、 d_p についてはかなり異なる値が得られた。言うまでもなく、より詳細な d_p 測定法の検討が必要ではあるが、上記不一致の理由として考えられる事項を列記すると、(i) 層の収縮による層高の減少、(ii) 融液の流動、降下現象、(iii) 熱電対により得られる層内温度と真の粒子温度の相異、(iv) 側壁効果の影響、等が挙げられる。また、(ii) に関連して熔融帯、焼結帯への(3)式の適用の妥当性についても検討の余地があると考えられる。

本数学的モデルは、ACP を用いた焼結過程をシミュレートする目的で開発され、モデルを導出する前提となる仮定と鍋実験条件が一致する項目が多く、計算値と実測値が良く一致する要因となつていると考えられる。特に焼結層内の圧損に関しては、シミュレータの解析によつて得た式およびパラメータを直接使用したにもかかわらず極めてよい一致が得られたことは、(5)、(6)式の妥当性を示すものであると推察されるが、前述したようにこれらの式の物理的な意味、また、反応速度式あるいは熱力学的データ等に不明確な点もあり、完全なものではない。また、本モデルにおける圧損の推定方法を実機原料に対し応用する場合、多元系融液に関するデータが必要であり、特に熔融速度式、融液の表面張力・粘性、

FeO 生成の影響、あるいはこれらと d_p 、 ϵ の変化との関係等検討すべき点が残されている。

6. 結 言

焼結層の燃焼帯から焼結完了帯に至る過程の圧損の経時変化を詳細に調査する目的で、焼結シミュレータを製作し、モデル原料 (ACP) を使用して種々の実験および結果の解析を行い、次のような結果を得た。

(1) コークスの燃焼および融液生成が、空間率およびガス流れに関する見掛けの粒子径変化を通して、焼結層の通気性に及ぼす影響を把握し、本文中の(4)~(6)式に定式化した。

(2) 上記の現象を考慮した焼結プロセスの数学的モデルを開発し、計算結果をモデル原料を用いた鍋試験結果と比較することにより、その妥当性を検証した。

終わりに、本研究を行うにあたり有益な御示唆、御助言を賜つた新日本製鉄第三技研日吉分室、佐々木稔、肥田行博両工学博士ならびに試料の画像解析に関して御指導および測定を行つていただいた日本レギュレータ株式会社、木村淳氏に深く感謝の意を表する。

Appendix

本数学モデルの基礎式

・気相の熱収支式

$$u_0 \frac{\partial T_g}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial T_g}{\partial t} = -a_s h_p (T_g - T_s) + \sum_{j=1}^6 (1 - \alpha_{(j)}) (-\Delta H_{(j)}) R_{(j)} - C_g T_g \sum_{j=1}^3 M_{(j)} R_{(j)} \dots \dots \dots (17)$$

$$\rho_g (C_g + T_g \frac{\partial C_g}{\partial T_g})$$

・固相の熱収支式

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{a_s h_p (T_g - T_s) + \sum_{j=1}^6 \alpha_{(j)} (-\Delta H_{(j)}) R_{(j)} + C_s T_s \sum_{j=1}^3 M_{(j)} R_{(j)}}{\rho_b (C_s + T_s \frac{\partial C_s}{\partial T_s})} \dots \dots \dots (18)$$

・O₂ の物質収支式

$$G \frac{\partial (C_{O_2} / \rho_g)}{\partial z} + \epsilon \rho_g \frac{\partial (C_{O_2} / \rho_g)}{\partial t} = -R_{(3)} - \left(\frac{C_{O_2}}{\rho_g} \right) \sum_{j=1}^3 M_{(j)} R_{(j)} \dots \dots \dots (19)$$

・CO₂ の物質収支式

$$G \frac{\partial (C_{CO_2} / \rho_g)}{\partial z} + \epsilon \rho_g \frac{\partial (C_{CO_2} / \rho_g)}{\partial t}$$

† Erosion 処理をし細いネックを切つた後 Dilation 処理をして粒子面積を元にもどす等の方法。

$$= R_{(2)} + R_{(3)} - \left(\frac{C_{\text{CO}_2}}{\rho_g} \right) \sum_{j=1}^3 M_{(j)} R_{(j)} \dots\dots\dots (20)$$

・ H₂O の物質収支式

$$G \frac{\partial (C_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_g)}{\partial z} + \varepsilon \rho_g \frac{\partial (C_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_g)}{\partial t} = R_{(1)} - \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_g} \right) \sum_{j=1}^3 M_{(j)} R_{(j)} \dots\dots\dots (21)$$

・ 固相の物質収支式

$$\frac{\partial \rho_b}{\partial t} = - \sum_{j=1}^3 M_{(j)} R_{(j)} \dots\dots\dots (22)$$

記 号

- A : 頻度因子 6.53×10^5 (m/s·K^{1/2})
 a_s : 充填層単位体積あたりの固体表面積 (m²/m³-bed)
 C_i : ガス中の i 成分濃度 (mol/m³)
 $C_{\text{H}_2\text{O}}$: 飽和水蒸気濃度 (mol/m³)
 C_g, C_s : ガス, 固体の比熱 (kcal/kg·K)
 C_s : コークス燃焼量と空間率の換算係数 (m³-bed/mol)
 D_g : 気相中のガス分子拡散係数 (m²/s)
 d_c, d_p : コークス, ACP の粒径 (m)
 E_a : 活性化エネルギー 44 (kcal/mol)
 G : ガスの質量速度 (kg/s·m²)
 g_c : 重力換算係数 (kg·m/Kg·s²)
 $\Delta H_{(j)}$: j 種反応によるエンタルピー変化 (kcal/mol)
 j : 反応の種類を表す添字 (1; 水分の蒸発・凝縮, 2; 石灰石の分解, 3; コークスの燃焼, 4; 昇温中の CaO·Fe₂O₃(s) の生成, 5; 熔融, 6; 凝固)
 $K_{(j)}$: j 種反応の反応速度定数
 L : 充填層の層高 (m)
 $M_{(j)}$: j 種反応による (生成ガス 1mol あたりの) ガスの増加量 (kg/mol)
 n_c, n_p : コークス, ACP の粒子数 (1/m³-bed)
 ΔP : 圧損 (Kg/m²≒mmAq)
 R : ガス定数 (kcal/mol·K)
 Re : Reynolds 数 (-)
 $R_{(j)}$: j 種反応の速度 (mol/s·m³-bed)
 Sc : Schmidt 数 (-)
 t : 時間 (s)
 T_g, T_s : ガス, 固体の温度 (K)
 u_0 : ガスの空塔速度 (m/s)
 z : 層高方向距離 (m)
 μ : ガスの粘度 (kg/m·s)
 ρ_b, ρ_g : 層かさ密度, ガスの密度 (kg/m³-bed, kg/m³)

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) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445
- 4) 樋口充蔵, 鞭 巖: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1171
- 5) 鞭 巖, 樋口充蔵: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 371
- 6) I. MUCHI and J. HIGUCHI: Trans. ISIJ, 12 (1972), p. 54
- 7) 深川弥二郎, 石川 泰, 野口信雄, 楯岡正毅: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 338
- 8) R. YOUNG: Ironmaking Steelmaking, 4(1977), p. 321
- 9) 塚本 孝, 嶋田駿作, 田中敏夫, 樋口充蔵: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 661
- 10) 浜田尚夫, 小坂橋寿光, 岡部俠児: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1567
- 11) 堀尾正毅, 大竹敏幸, 鞭 巖: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 465
- 12) 吉永真弓, 久保敏彦: 住友金属, 29 (1977), p. 383
- 13) E. ROSE and I. R. DASH: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18 (1979), p. 67
- 14) 山岡洋次郎: 製鉄用高品質焼結鉄の製造に関する研究, 東北大学学位論文 (1983)
- 15) G. NARSIMHAN: Chem. Eng. Sci., 16 (1961), p. 7
- 16) 原 行明: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1179
- 17) 松野二三郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1499
- 18) 山岡洋次郎, 長野誠規, 野田英俊: 鉄と鋼, 68 (1982), S 85
- 19) A. PARKER and H. C. HOTTEL: Indust. Eng. Chem., 28 (1936), p. 1334
- 20) H. DAVIS and H. C. HOTTEL: Indust. Eng. Chem., 26 (1934), p. 889
- 21) C. M. TU, H. DAVIS and H. C. HOTTEL: Indust. Eng. Chem., 26 (1934), p. 749
- 22) 白井 隆: 流動層 (1958), p. 204, p. 207 [科学技術社]
- 23) 葛西栄輝, 武富洋文, 大森康男: 学振 54 委-No. 1655 (昭和 58 年 11 月)
- 24) 葛西栄輝, 許 彦斌, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 520
- 25) 田代 清, 相馬英明, 和島正己: 鉄と鋼, 63 (1977), S 23