

焼結鉱の軟化溶融性状評価法の開発

細谷 陽三*・山口 一良*・折本 隆*・樋口 謙一*・川口 卓也*²・後藤 秀明*³

Development of Evaluation Method for Softening-melting Properties of Sinter

Yozo HOSOTANI, Kazuyoshi YAMAGUCHI, Takashi ORIMOTO, Ken-ichi HIGUCHI, Takuya KAWAGUCHI and Hideaki GOTO

Synopsis : In order to clarify the sinter properties desirable for blast furnace operation, a new measuring apparatus with a gas preheater has been developed. This apparatus can raise a gas temperature up to 1700°C and conduct an adiabatic heating control. Using this apparatus, it is possible to detect the heating and reduction delay of sinter due to a rapid endothermic reduction of molten FeO.

As a result of the experiments by using sinter samples produced by a sintering pot, the sinter having a low bulk density and a large amount of micro pores shows a high reduction degree at 1200°C.

A new evaluation method has been presented to determine the sinter properties related to the permeability of cohesive layer in the blast furnace. In this method, five indices which need to have values with certain ranges are selected.

The sinter desirable for blast furnace operation should have a low SiO₂ content when CaO/SiO₂ is high. This means that a sinter should have a low slag volume with a high melting point in order to form a permeable cohesive layer.

Further studies are necessary to measure the actual sinter properties and verify the validity of this method by analyzing the relation between these indices and the results of the blast furnace operation.

Key words : ironmaking ; blast furnace process ; sinter ; reduction ; softening and melting properties.

1. 緒言

高炉解体調査で発見された融着層は、高炉の主要機能である還元・通気・熱交換のすべてに大きな影響を及ぼすことが、その後の研究により明確になっている¹⁻³⁾。このため融着層形成に大きくかわる1000°C以上の高温領域における鉄鉱石性状(加熱還元・軟化融着・溶融滴下挙動)は極めて重要であると認識された。1000°C以上における焼結鉱を中心とした鉄鉱石性状の評価法は、斧ら⁴⁾によって開発され、田山ら⁵⁾によって通気性評価が可能となり、山岡ら⁶⁾によって完成したといえる。この間、高温性状測定装置は製鉄所の実機焼結鉱性状管理用機器として広く普及した。

しかしこの評価法は、被還元性が大きく異なる焼結鉱とペレット間あるいは焼結鉱と塊鉱石間の性状差検出には優れているが、元来被還元性が良好な焼結鉱間の微妙な性状差を検出しにくい欠点がある。このため製鉄所に普及した上記装置も、稼働率が低下しているのが現状である。

この原因の一つに、外部からの強制加熱による還元を行っているため、1000°C以上における溶融FeOの急速還元時に起こる、多量の吸熱による試料層の温度低下を考慮していないことが挙げられる。

本論文では、この焼結鉱間の性状差検出を可能とするため、新測定装置を開発し性状評価に関する検討を行った結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に新測定装置の概要を示す。タンマン電気炉を上下2段に配置し両炉をフランジで連結した。下部炉をガス予熱に使用するが、従来装置⁶⁾にみられた予熱温度が低く(最大600°C)予熱後のガス配管大気露出による再冷却の弊害がない、高温に予熱されたガスを上部還元炉に導入できることが特徴の一つである。

還元ガスは下部炉下方より導入され高温予熱された後、上部炉内黒鉛るつぽに装入された焼結鉱を加熱・還元する。既報の高炉内反応シミュレーター⁷⁾と同様に、上部炉反応管外壁温度と試料層上部温度の差が一定となるように断熱制御を行うことが二つ目の特徴である。

高温に予熱された還元ガスの導入と断熱制御により、溶融FeOの急速還元の結果生じた多量の吸熱による試料温度停滞・還元遅延の検出が可能となり、実炉における焼結鉱の還元・溶融挙動をより正確に表現できていると思われる。

平成8年7月12日受付 平成8年11月12日受理 (Received on July 12, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

- * 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)
- * 2 新日本製鐵(株)君津製鐵所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)
- * 3 中日本炉工業(株) (Nakanihon-ro Kogyo Co., Ltd.)

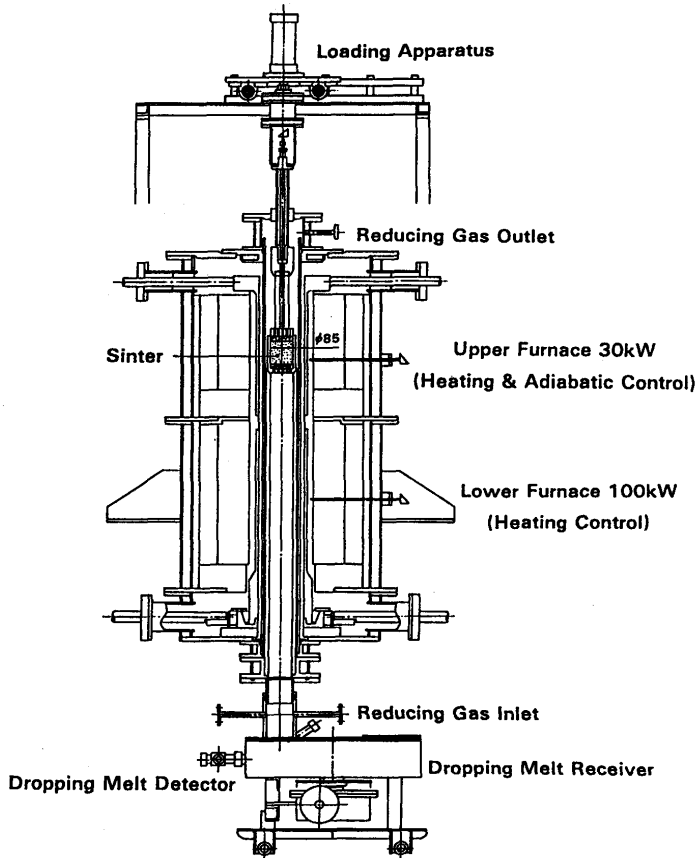


Fig. 1. Measuring apparatus for high temperature properties under load of sinter.

その他、排ガス分析による還元率算出、荷重印加、収縮・圧損測定、滴下開始温度検知、滴下物採取等の機能は、従来の測定装置⁹⁾と同じである。

3. 実験条件

10~15mmに整粒した焼結鉱は、底を穿孔した内径85mmの黒鉛るつばに層厚70mmとなるように装入し、焼結鉱試料上部と下部に10~15mmに整粒したコークスを層厚20mmで装入した。

還元ガス組成、昇温速度、荷重等の実験条件をFig. 2に示す。実験条件に関しては、従来の測定装置の実験条件⁴⁻⁶⁾を参考にして次のように設定した。

下部炉の昇温速度は炉最大能力の10°C/分に設定し、炉の常用最大温度(1700°C)に到達後一定値に保持する。上部炉の昇温速度は、1000°Cまでは10°C/分に、1000°C以上は実炉の平均的昇温速度である5°C/分に設定した。

ガスは800°CまではN₂を、800°C以上は還元ガス(CO29.4-H₂3.6-N₂67.0vol%)を導入した。ガス流量は34Nl/minで一定とし、山岡らが報告している標準空塔速度10cm/s⁹⁾を確保した。還元ガス組成は送風湿度 15×10^{-3} kg/Nm³、微粉炭比100kg/t-pigのときのボッシュガス組成を基にして、1000°Cにおける焼結鉱の還元率が実炉解体調査結果にほぼ一致す

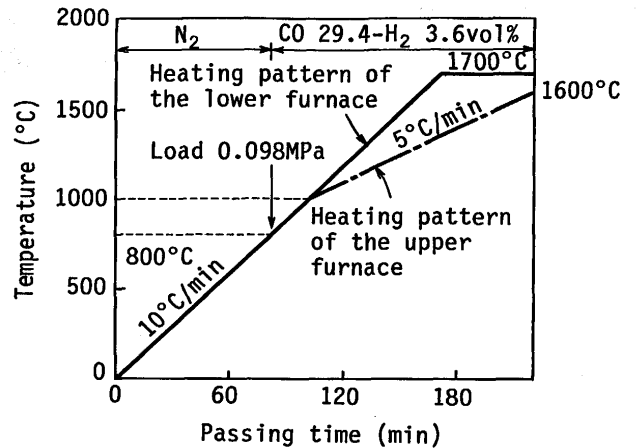


Fig. 2. Experimental conditions.

る30%となるように、H₂/CO一定のままN₂を調整することにより決定した。荷重は800°C以上で0.098MPaを印加した。これは山岡らが報告しているように、この値以上で収縮および通気への荷重依存性が極めて小さい⁹⁾ことによる。

上部炉は実験開始時は加熱制御を実施し、1200°C付近で焼結鉱中に融液が生成して試料層圧損が急上昇する付近より断熱制御に切替え、試料層がほとんど滴下し通気性良好となったときに再度加熱制御に切替えた。

4. 実験結果

4.1 本装置による断熱制御実験例

Fig. 3に本装置を用いて行った断熱制御および加熱制御による実験結果の一例を合せて示す。使用した試料はCaO/SiO₂=2.00, SiO₂=5.16mass%, Al₂O₃=1.86mass%, MgO=1.57mass%の実機焼結鉱である。

過去の加熱制御による実験結果⁵⁾と比較して、本装置を用いた加熱制御による実験結果では、焼結鉱層の最大圧損が4500×9.8Paと極めて高く、高温に予熱されたガスから試料への伝熱が十分行われていることがわかる。また図中の温度差(Temperature difference)は、上部炉反応管外壁温度と試料層上部温度の差を示しており、断熱制御(実線)の開始から終了までほぼ一定値に維持されている。これに対して加熱制御(破線)の場合は、るつば内焼結鉱層の加熱・還元進行度合いによってこの値が変化している。

さらに本装置の断熱制御(実線)による昇温遅れ・還元停滞が検出され、昇温遅れにより焼結鉱層の最大圧損は若干低下するが、圧損低下・収縮・滴下の遅れを検出しており、前述した本装置の特徴を具現化している。

Fig. 4に滴下したメタル・スラグ量の推移とスラグ組成変化を示す。使用した試料はCaO/SiO₂=1.73, SiO₂=5.82mass%, Al₂O₃=1.45mass%, MgO=1.28mass%の試験鍋で製造した焼結鉱である。なおFig. 4(b)の滴下スラグ中Al₂O₃とMgOは、CaO+SiO₂+Al₂O₃+MgO=100mass%に換

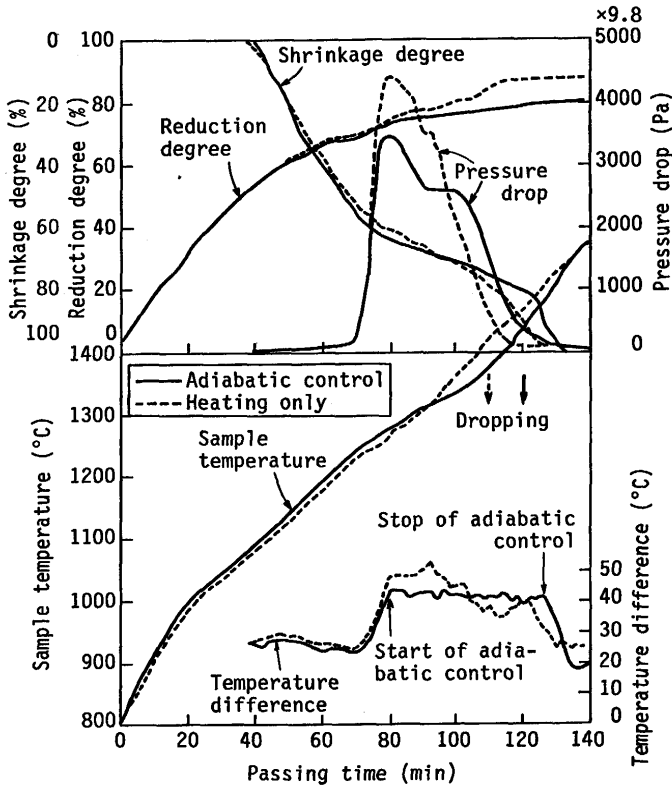


Fig. 3. Difference of high temperature properties under load between heating only and adiabatic control.

算した値をプロットした。

Fig. 4 (a)によると、滴下はメタルから開始され引き続いてスラグが滴下する。総じてメタル 滴下収率に比較してスラグの収率はよくない。これはCaO/SiO₂が1.73と高く、溶解FeOを考慮してもこの実験温度領域ではスラグが溶融しにくいと考えられる。またFig. 4 (b)より、滴下スラグの組成はるつば残留スラグに比較して、Al₂O₃には差がみられないが、CaO/SiO₂が低くMgOが高い組成となっている。これは焼結鋳中の脈石不均一分布に起因し、溶融しやすい低融点部分が先に滴下した結果と考えられる。

4・2 高温領域における焼結鋳被還元性の支配要因

本装置は実炉で起こっていると思われる昇温遅れ・還元停滞を検出しており、従来の焼結鋳被還元性評価とは異なる現象の出る可能性がある。そこで試験鍋で組成の異なる15種の焼結鋳を製造し(CaO/SiO₂=1.74~2.22, SiO₂=4.22~5.89mass%, Al₂O₃=1.52~2.01mass%, MgO=0.46~1.45mass%), 本装置で断熱制御による実験を行った。高温領域における被還元性を表わす指標として、1200°Cでの到達還元率(R₁₂₀₀)を採用した。この値は72.0~83.6%の値であったことから、その2分割値である77%より高いものと低いものに区別し検討することとした。

R₁₂₀₀と従来の焼結鋳被還元性評価指標であるJIS法による値との間には明確な相関関係が認められず、Fig. 5に示すように焼結鋳装入密度(るつぽに装入した重量より算出)と15

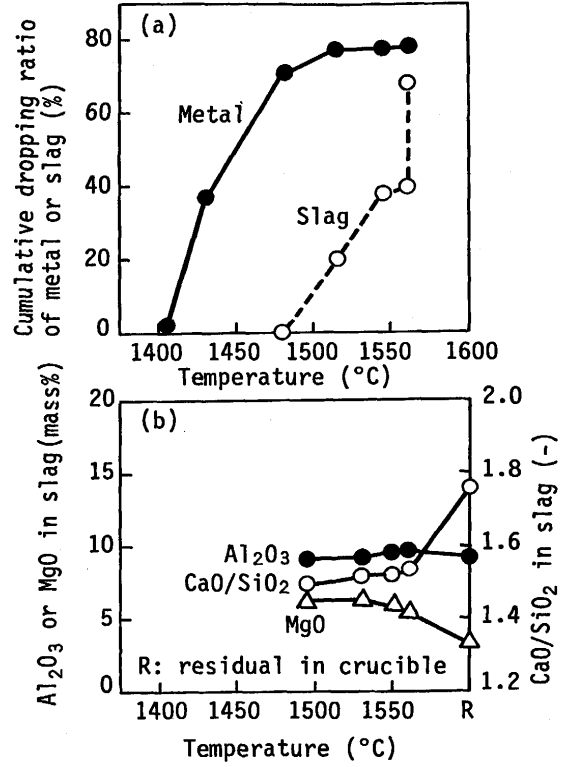


Fig. 4. Transitions of slag compositions and dropping ratio of metal and slag with temperature.

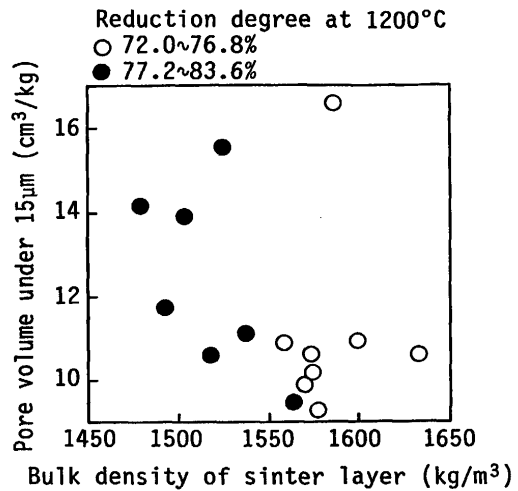


Fig. 5. Relation among bulk density of sinter layer, pore volume under 15µm and reduction degree at 1200°C.

µm以下の微細気孔量(水銀圧入法で測定)の平面の中にプロットすると、装入密度が低く微細気孔量の多い領域にR₁₂₀₀の高い焼結鋳での結果が多く分布する(図中●印)。

この結果は、焼結鋳中にFeOを含む融液が生成し粒子内および粒子間空隙に侵入していくときに、侵入することのできる空隙の多いほうが還元進行を抑制しないことを示している。この現象は従来から指摘されているが²⁸⁾、本実験により明確に検証された。

5. 焼結鋳の軟化溶融性状評価法の検討

5.1 性状評価の基本的考え方

本装置による各種焼結鋳の実験結果を基に、高炉操業にとって望ましい焼結鋳が示す性状の提示を検討した。検討の基本として、焼結鋳で形成される融着層の通気性評価が可能であることを前提とすると、Fig. 6 に示す五つの指標が選択できる。すなわち、最大圧損値(ΔP_{max})、圧損 200×9.8 Pa以上の温度幅(ΔT)、滴下温度(T_D)、実験終了時(最大試料温度)の圧損値(ΔP_E)、メタル滴下収率(Metal Dropping Ratio; MDR)である。

ΔT を決める圧損 200×9.8 Paは、田山らのS値⁵⁾を決めるしきい値の求め方に準拠して、本実験における50%収縮時の圧損がほぼ 200×9.8 Paであることから採用した。また滴下収率としてメタルだけを選択したのは、総じてメタル滴下が良好なときはスラグも同様であることによる。さらに

- ① Maximum pressure drop; ΔP_{max} (Pa)
- ② Temperature width when ΔP is over 200×9.8 Pa; ΔT (°C)
- ③ Dropping temperature; T_D (°C)
- ④ Pressure drop at maximum temperature; ΔP_E (Pa)
- ⑤ Metal dropping ratio; MDR (%)

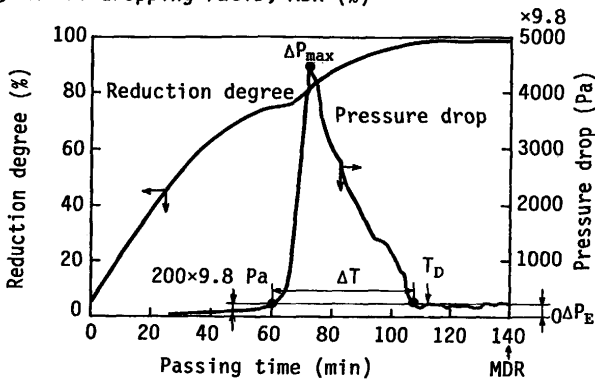


Fig. 6. Evaluation parameters for high temperature properties under load of sinter.

融着層通気性の評価指標としてS値(Fig. 6における圧損曲線を $>200 \times 9.8$ Paの範囲で積分した値)を採用しなかった理由は、 ΔT による融着層の幅を評価するためであり、圧損が極大値に到達した後の圧損低下度合いが鈍いときは、 ΔT は大きい S 値はそれほど増加せず、 S 値ではこの現象を表現できないことによる。

焼結鋳で形成される融着層の通気性が良好であることは、低 ΔP_{max} 、低 ΔT 、高 T_D 、低 ΔP_E 、高MDRであることはいうまでもないが、現状ではこれらの上下限値を明確に設定するに至らない。そこで前述した試験鍋で製造した焼結鋳を用いて本装置による実験を実施し、上記5指標を測定した。Table 1 にそれらの値を示す。そしてこの5指標の関係を3枚のグラフにプロットし(Fig. 7),あるしきい値を決めて性状良好な範囲(図中斜線部分)を設定したときに、ある一つの範囲に入るプロットが残り二つの範囲にも入っており、かつこの三つの範囲に入るプロットだけが存在するように範囲を決定し、この範囲内のプロットが示す焼結鋳性状を望ましいと判定することにした。なおFig. 7 (a)~(c)およびFig. 8のプロットに添付した数字は、Table 1の番号(No.)に対応させたものである。

5.2 望ましい焼結鋳性状

Fig. 7 (a)によると、 ΔP_{max} に対して ΔT は極小値をもち、 ΔP_{max} が低くなりすぎると ΔT が増加する範囲が存在する。図中↑印を付けたプロット(添字 8, 11, 15)は、実験終了温度($>1540^\circ\text{C}$)に到達しても圧損が 200×9.8 Pa以上であり、高CaO/SiO₂、高SiO₂焼結鋳の場合に認められた。これは融点の高いスラグが多量に存在し、メタル・スラグの滴下があまり起こらないことに対応する。このスラグは融着層がさらに高温領域($>1540^\circ\text{C}$)に降下するとコークス灰分と同化して溶融するが、もしこの領域が羽口直上まで降下するような場合は溶融不足による降下異常を招く可能性があり、 ΔT に上限値をもたせる必要がある。

Table 1. Experimental results and evaluation parameters of sinter.

No.	SiO ₂ (%)	CaO/SiO ₂ (-)	R _{1,200} (%)	ΔP_{max} (x9.8Pa)	ΔT (°C)	T _D (°C)	ΔP_E (x9.8Pa)	MDR (%)	Remarks
1	5.75	1.74	83.6	3684	215	1400	48	71.3	Desirable
2	5.64	1.79	80.6	4369	230	1435	116	51.6	Desirable
3	5.07	1.90	72.0	4408	230	1425	37	66.0	Desirable
4	4.79	1.98	72.7	4044	230	1440	89	69.4	Desirable
5	4.69	1.97	73.9	3304	225	1445	45	72.4	Desirable
6	4.22	2.13	72.9	3987	230	1435	36	67.8	Desirable
7	5.89	1.82	80.3	2828	310	1425	138	22.1	Undesirable
8	5.62	1.81	82.8	3343	>325	>1540	223	0.0	Undesirable
9	5.70	1.91	75.1	3721	250	1445	159	20.1	Undesirable
10	5.66	1.91	77.8	4123	285	>1575	205	0.0	Undesirable
11	5.86	1.93	78.3	3093	>320	1465	262	0.7	Undesirable
12	5.68	1.92	76.8	3504	250	1465	153	43.1	Undesirable
13	5.58	1.92	75.8	4519	245	1435	87	48.5	Undesirable
14	5.76	2.00	81.8	3383	255	1460	175	49.6	Undesirable
15	5.47	1.96	77.2	2973	>320	1470	233	7.0	Undesirable
16	5.24	1.98	80.5	5172	300	>1545	248	0.0	Undesirable
17	5.00	2.05	74.5	4088	295	1450	147	24.5	Undesirable
18	5.12	2.13	74.6	4444	270	1450	166	18.1	Undesirable
19	4.96	2.22	72.1	4539	230	1420	84	67.0	Undesirable

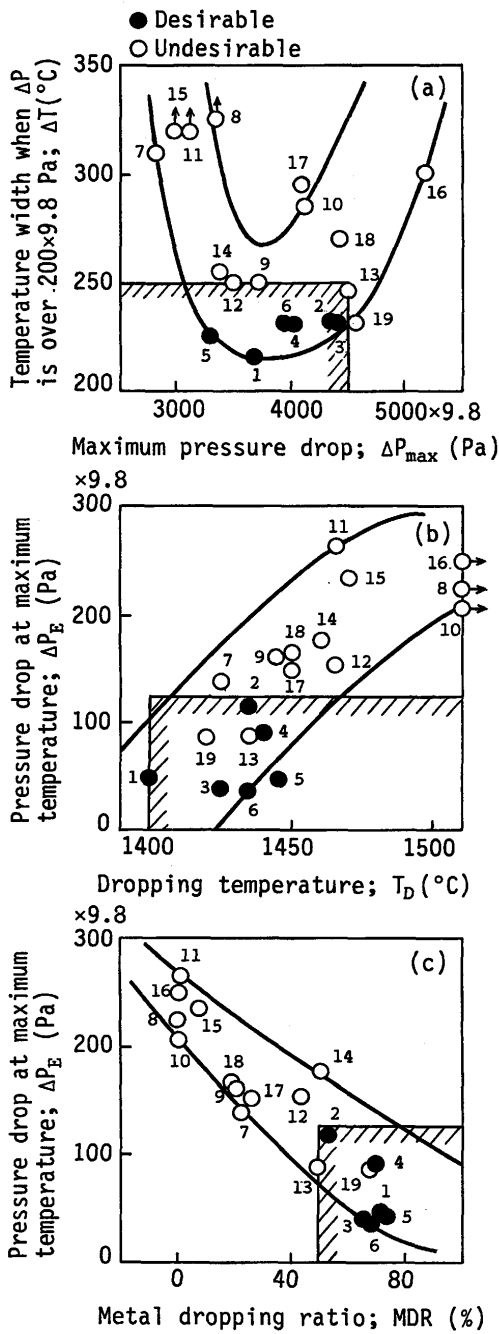


Fig. 7. Relation among evaluation parameters.

Fig. 7 (b)によると、 T_D が高いほど ΔP_E が増加している。図中→印(添字8, 10, 16)を付けたプロットは、実験終了温度($>1540^{\circ}\text{C}$)に到達しても滴下しないことを示し、高 CaO/SiO_2 、高 SiO_2 焼結鉍でかつ R_{1200} が高い場合に認められた。これは FeO が少なく融点の高いスラグが多量に存在し、メタル・スラグの滴下がまったく起こらないことに対応する。前述したのと同じ理由により、 ΔP_E に上限値をもたせる必要がある。また T_D が低すぎると高炉炉熱の指標である溶鉄温度が低下する可能性があるため、 T_D に下限値を設定する必要がある。

Fig. 7 (c)によると、MDRが高いほど ΔP_E が減少している。これはメタルの滴下が起こる条件としてのメタル侵炭・溶

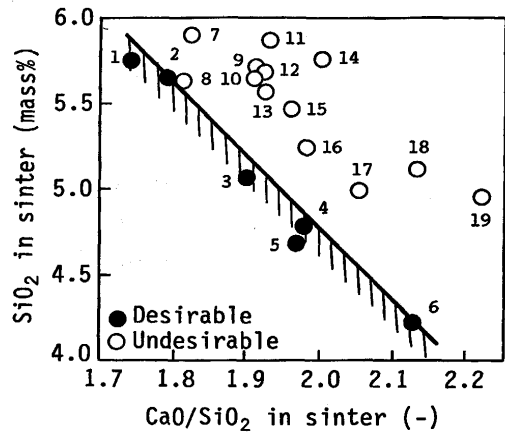


Fig. 8. Relation between CaO/SiO_2 and SiO_2 in sinter.

融・凝集現象が、スラグの溶融に支配されていることを示す。

以上のようにFig. 7 (a)で設定した性状良好な範囲には添字1~6のプロット(●印)しか存在しないし、Fig. 7 (b), (c)の性状良好な範囲には、1~6以外に二つのプロット(添字13, 19)が存在するにすぎない。したがって前述した範囲設定方法により、三つの範囲すべてに入る性状良好なプロットとして●印の6点を選択できる。

すなわちFig. 7 (b)の性状良好な範囲に存在する○印の二つのプロット(添字13, 19)は、Fig. 7 (a)において ΔP_{max} が性状良好な範囲を逸脱しており、一つのプロット(添字13)はFig. 7 (c)においてMDRが性状良好な範囲を逸脱している。したがって ΔP_{max} を低く、MDRを高くする焼結鉍性状を探索することが今後の課題の一つである。

Fig. 7 (a)~(c)の三つの範囲すべてに入る性状良好なプロット(●印)を焼結鉍化学組成で表示すると、Fig. 8に示す CaO/SiO_2 と SiO_2 の平面の中で、図中に引いた直線より下(斜線部分)が望ましい化学組成をもつ焼結鉍となる。すなわち高 CaO/SiO_2 ほど低 SiO_2 が必要であり、高融点{例えば $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}$ 系状態図より $\text{FeO}=10\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=10\%$ として推定すると 1550°C ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.7$)および 1850°C ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=2.2$)程度}スラグの生成量を少なくすることが、通気性良好な融着層を形成する条件となる。

Fig. 8を作成する検討の中で、高温領域における焼結鉍被還元性の指標である R_{1200} も対象としたが、●印のプロットが必ずしも R_{1200} が高いとは限らないという結果を得た。●印のプロットで比較すると、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1.85$ の場合(添字1, 2)は R_{1200} が高いが、それ以外は R_{1200} が低くなっている。微細気孔量の多い良好な被還元性をもつ焼結鉍は必要条件とは考えられるが、それ以前にスラグ量、スラグ溶解性を制御することが必要であることを示唆している。 R_{1200} の評価については今後さらに検討する必要がある。

今後は実機焼結鉍の性状を本装置で測定するとともに、本評価法と実炉操業指標との対応を解析することにより、

上記評価法の妥当性を検証する必要がある。

6. 結言

高炉操業にとって望ましい焼結鉱性状を提示するために、高温予熱された還元ガスの導入と断熱制御が可能な新測定装置を開発し、熔融FeOの急速還元の結果生じた多量の吸熱による昇温遅れ・還元停滞の検出を可能とした。本装置による試験鍋で製造した焼結鉱の性状測定結果を解析し、次の結論を得た。

(1) 焼結鉱の高温被還元性を示す指標である1200°Cでの到達還元率は、装入密度が低く微細気孔量の多い焼結鉱であると評価された。

(2) 焼結鉱で形成される融着層の通気性を評価する五つの指標を選択し、この5指標すべてを満足する焼結鉱が高炉操業にとって望ましいとする評価法を提示した。

(3) 本評価法を適用すると、望ましい焼結鉱は高CaO/

SiO₂ほど低SiO₂が必要であり、融点の高いスラグ生成量を少なくすることが、通気性良好な融着層を形成する条件であることが導出された。

(4) 今後実機焼結鉱の性状測定と、本評価法と実炉操業指標との対応の解析による評価法の妥当性についての検証が必要である。

文 献

- 1) 研野雄二, 須賀田正泰, 安部 勲, 中村 展: 鉄と鋼, **65** (1979), 1526.
- 2) 研野雄二, 須賀田正泰, 安部 勲, 山口一良, 中村 展: 鉄と鋼, **65** (1979), 1536.
- 3) 加瀬正司, 須賀田正泰, 山口一良: 鉄と鋼, **66** (1980), 1928.
- 4) 斧 勝也, 山口一良, 重見彰利, 西田信直, 神原健二郎: 鉄と鋼, **65** (1979), 505.
- 5) A. Tayama, Y. Shimomura, K. Kushima, T. Nakata and K. Fujita: Proc. 39th Ironmaking Conf., Washington, AIME, (1980), 390.
- 6) 山岡洋次郎, 堀田裕久, 梶川脩二: 鉄と鋼, **66** (1980), 1850.
- 7) 岡本 晃, 内藤誠章, 斧 勝也, 林 洋一: 鉄と鋼, **73** (1987), S27.
- 8) 岡本 晃, 内藤誠章, 斧 勝也, 林 洋一: 鉄と鋼, **72** (1986), S3.