

高炉微粉炭多量吹き込み操業条件を考慮した 低SiO₂焼結鉱の品質評価

野田 英俊*・市川 孝一*・町田 智*・坂本 登*

Evaluation of the Quality of Low SiO₂ Sintered Ore Considering Blast Furnace Operating Conditions with High Rate Pulverized Coal Injection

Hidetoshi NODA, Koichi ICHIKAWA, Satoshi MACHIDA and Noboru SAKAMOTO

Synopsis : In order to evaluate qualities of low SiO₂ sinter such as reduction degradation behavior, reducibility and softening-melting properties, laboratory tests simulating in-furnace conditions at high PCI operation were carried out using three types of commercial sinters with varying SiO₂ content.

The main results obtained are as follows:

(1) Under high PCI operating conditions, reduction degradation of sinter is decreased. This suppression is due to the shortening of retention time in a temperature range between 500 and 600°C by decreasing the heat flow ratio. This tendency of reduction in sinter degradation has been confirmed by operation trials at Fukuyama blast furnaces No. 3 and No. 4.

(2) Hematite phase and micro pores increase with a decrease in SiO₂ content of sinter, and consequently reducibility increases due to an improvement in reduction gas diffusion through the reduced layer.

(3) The temperature at which softening commences and that at which the pressure drop rises are higher for low SiO₂ sinter than the corresponding temperatures for high SiO₂ sinter. This result suggests an improvement in the permeability of the cohesive layer in the blast furnace under high PCI operating conditions.

(4) This evaluation has confirmed that low SiO₂ sinter is superior to high SiO₂ sinter as the blast furnace burden under high PCI operation even though the value of RDI is relatively high.

Key words: low SiO₂ sinter; high PCI operation; reduction degradation; reducibility; softening-melting properties; in-furnace condition; blast furnace; heat flow ratio.

1. 緒言

コークス炉の老朽化対応と溶銑コスト削減の観点から、近年、高炉への微粉炭多量吹き込み(高PCI)が積極的に行われてきており、高炉操業技術および燃焼技術の改善により、200 kg/t以上での安定操業も達成されている¹⁾。特に高PCI操業下では、炉下部での通気性、通液性の確保が不可欠であり、これに伴い、主原料である焼結鉱に対する品質要求も被還元性や高温性状の優れたものになってきている。

従来より、被還元性や高温性状改善の手段としては焼結鉱中のスラグ成分、すなわち、低SiO₂化が有効であることが報告されている^{2,3)}。その反面、塩基度(CaO源)や生産ベースの違いによる影響も考慮すべき点であるが⁴⁾、一般に焼結鉱中のSiO₂を低減すると強度や歩留、生産率、還元粉化性の悪化を招くことが知られており^{2,3)}、特に低SiO₂化に伴う還元粉化性の悪化が対高炉品質制約からの大きな課題となっている。一方、高PCI操業では、水素分圧の上昇や熱流比の低下が顕著となり、高炉炉内状況が従来のオールコークス操業とは大幅に異なることが指摘されて

いる^{5,6)}。

これより、低SiO₂焼結鉱を高炉で使用した場合の炉内状況変化をオールコークス操業と高PCI操業の対比で示すとFig. 1のようにまとめられる。すなわち、低SiO₂焼結鉱の使用では、被還元性向上によるガス利用率(η_{CO})上昇、高炉スラグ比低下による炉下部通気性向上、燃料比低減等の効果が期待できる。これに対し、還元粉化性悪化により低温域での粉化量が増大し、シャフト部通気性の悪化が懸念される。また、焼結鉱の軟化溶融開始温度の上昇などの変化も予想される。しかしながら、Fig. 1に示すように高PCI操業の高炉においては熱流比が低下し、低温領域の滞留時間の減少による還元粉化の抑制、水素還元促進、未燃チャーによる高温での被還元性向上の効果が考えられ^{7,8)}、低SiO₂焼結鉱の使用に有利な状況であると推察される。

このため、高PCI操業下においては、従来の塊成鉱品質評価指数は炉内状況の違いを反映した正しい評価とはなり得ない可能性が考えられる。焼結鉱の品質評価では、たとえば、1000°C以上の高温領域での高炉の還元性、通気性

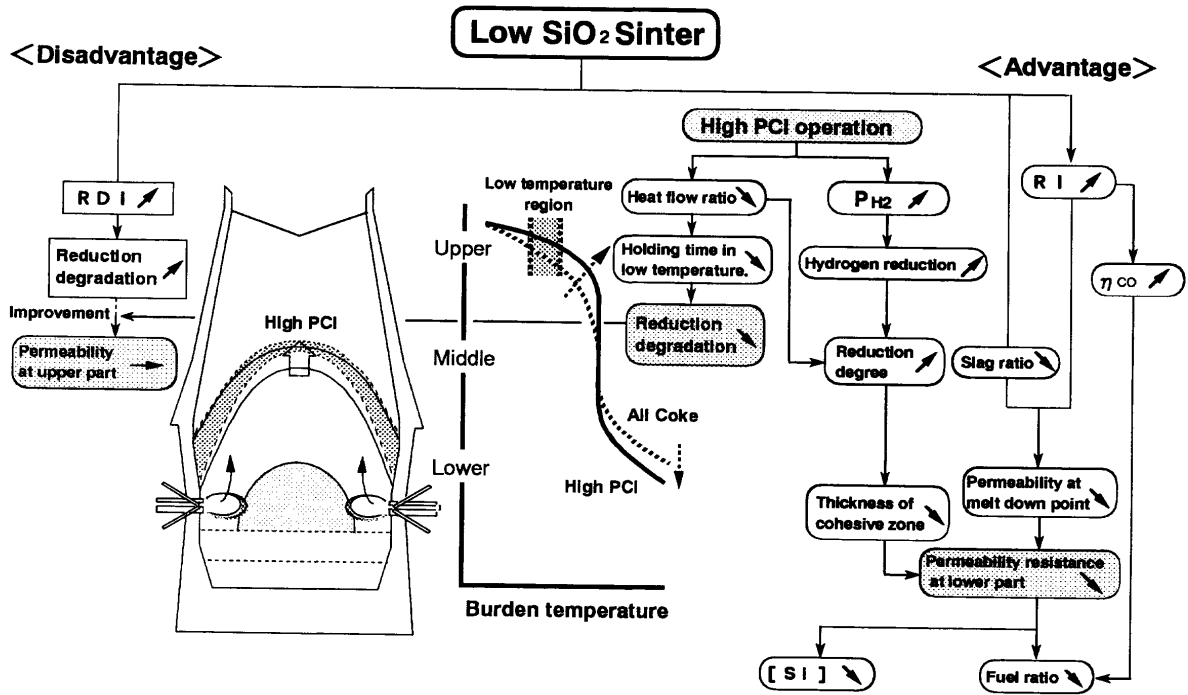


Fig. 1. Effect of low SiO₂ sinter on in-furnace condition at high PCR operation.

に影響を及ぼす焼結鉱の微細気孔に関する報告⁹⁾, また, 低 SiO₂ 焼結鉱の製造と高炉炉内評価に関する研究¹⁰⁾, 断熱制御が可能な試験装置を用い, 高炉炉内状況を考慮した軟化溶融性状評価¹¹⁾も報告されている。特に高 PCI 操業下では炉内通気性確保の観点から, シャフト部圧力損失値からの還元粉化指数管理が重要であること¹²⁾, 装入 Ore/Coke の増大と熱流比低下に伴い, 600~700°C の低温リザーブゾーンが形成され易いため, 焼結鉱の還元粉化が助長されること¹³⁾などが指摘されている。しかしながら, 炉上部(シャフト部)から炉下部までの低 SiO₂ 焼結鉱に関する品質評価を総合的に行った研究は少ない¹⁴⁾。

そこで本研究では, 高 PCI 特有の高炉炉内状況を考慮しつつ, シャフト部, 炉下部各部における還元条件の相違に基づく焼結鉱の品質評価を行うこととし, 低 SiO₂ 焼結鉱で問題とされる焼結鉱還元粉化性, および被還元性, さらに炉下部での高温性状について高 PCI 操業下での高炉炉内変化を考慮した品質評価を試みた。

2. 実験方法および実験条件の設定

2.1 供試試料

試料選定にあたっては, できる限り SiO₂ 含有量のみが異なり塩基度(CaO/SiO₂)が同一かつその他の成分も大幅に異なるものが望ましいが, 結果的に対高炉成分調整および焼結機間での原料配合条件の相違, MgO 源カットによる低 SiO₂ 化¹⁵⁾などの操業上の制約により, Table 1 に示す SiO₂ 含有量の異なる塩基度のほぼ等しい3種類の実機製造焼結鉱を供試試料とした。Fig. 2 は水銀圧入式ポロシ

Table 1. Specification of tested samples.

Sample	Sinter A	Sinter B	Sinter C
SiO ₂ (mass%)	5.24	4.84	3.76
Al ₂ O ₃ (mass%)	1.66	1.93	1.58
MgO (mass%)	1.49	1.07	0.95
FeO (mass%)	6.77	5.84	5.89
CaO/SiO ₂	1.89	1.99	2.09
Reducibility(JIS-R I) (%)	70.9	74.0	74.0
Pore volume (ml/g)	0.0349	0.0372	0.0419

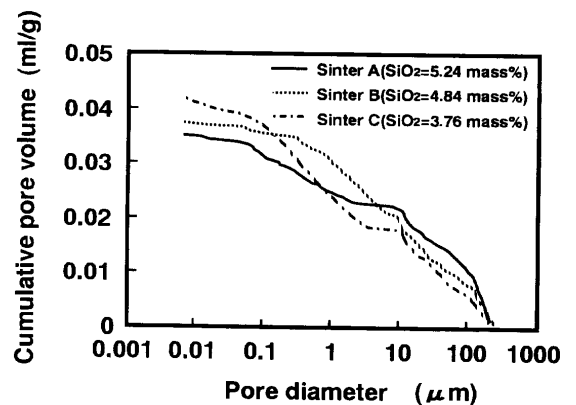


Fig. 2. Relationship between pore diameter and cumulative pore volume.

メーターによる気孔率分布測定結果を示す。これより, SiO₂ 含有量の高い Sinter A は 10~100 μm の気孔が多く, これ以上の細粒気孔は比較的少ないことが, また, SiO₂ 含有量の低い Sinter C は 1 μm 以下の微細気孔が多いことが特徴である。

2.2 還元粉化性評価試験方法

微粉炭吹込み量(PCR)増加に伴う高炉炉内状況変化の予

測をリストモデルにより行った(Fig. 3)。計算では、シャフト効率(0.932(-))および酸素富化率を一定として、PCRを0~200kg/tと増加させた。Fig. 3よりPCRの増加に伴い、ガス発生量が増加し熱流比が大幅に低下すること、炉頂温度の上昇、炉頂ガス中の水素分率の上昇、炉頂ガス酸化度の低下が顕著となることが示唆された。また、焼結鉱の低温域での滞留時間などが変化することも予想されるため、製鉄部会法で規定(ISO/4696-2に準拠：以下、標準還元粉化試験方法と記す)する還元粉化性評価が、高炉炉内状況変化を考慮した焼結鉱の還元粉化状態を適切に反映していない可能性が考えられる。そこで、高炉炉内状況に応じた還元粉化性評価方法を検討した。

2.2.1 低温還元領域と滞留時間の推定

焼結鉱の還元粉化は、高炉炉内の400~600°Cの比較的低温領域で発生する現象で、粉化は500°Cで最大となり、CO濃度が高いほど、また、滞留時間の長いほど進行する

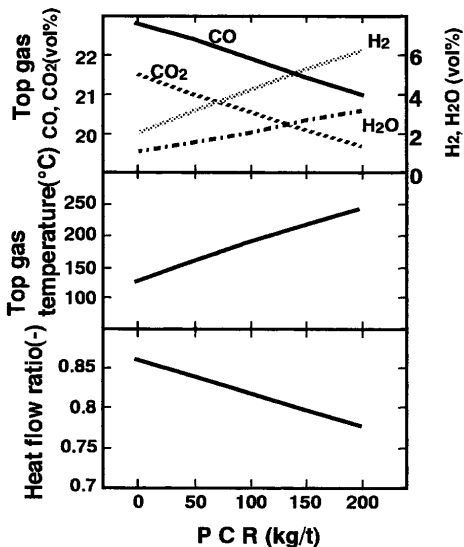


Fig. 3. Influence of PCR on heat flow ratio, top gas temperature and top gas compositions.

とされている¹⁶⁾。従ってここでは、還元粉化性に影響を及ぼす装入物の低温還元領域の滞留時間を向流移動層を仮定した固気伝熱特性モデルにより算出した。

PCR上昇によってFig. 3に示すように熱流比が低下し、これによる固体、ガスの昇温変化は反応が起こらないと仮定すると次式で評価が可能である。

〈ガス側に関する熱収支〉

$$\frac{dt_g}{dz} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_p} \frac{1}{u_g \cdot \epsilon \cdot \rho_g \cdot C_g} h_p(t_g - t_s) \dots\dots\dots (1)$$

〈固体側に関する熱収支〉

$$\frac{dt_s}{dz} = \frac{6}{d_p} \frac{1}{\rho_s \cdot C_s \cdot u_s} h_p(t_g - t_s) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、熱流比を次式で定義する。

$$U = \frac{\rho_s \cdot C_s \cdot u_s \cdot (1-\epsilon)}{\rho_g \cdot C_g \cdot u_g \cdot \epsilon} \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 t_g, t_s : ガス、固体温度(°C)、 z : 距離(m)、 u_g, u_s : ガス流速、固体降下速度(m/s)、 ρ_g, ρ_s : ガス、固体密度(kg/m³)、 C_g, C_s : ガス、固体比熱(J/kg·°C)、 h_p : ガス-粒子間熱伝達係数(W/m²·°C)、 d_p : 粒径(m)、 ϵ : 空隙率(-)。

なお、計算にあたっては福山5高炉の操業条件(10000 t/d)およびシャフト効率0.932(-)を仮定し、リストモデルにより炉頂ガス発生量を計算する。この結果とコークス比、主原料比および副原料の値から熱流比を設定した。

(1)~(3)を $Z=0$ で $t_s=t_{s0}$ 、 $Z=Z$ で $t_g=t_{g0}$ の条件下で炉頂より計算するとFig. 4が得られる。Fig. 4より熱流比の低下に伴って焼結鉱の還元粉化が活発に起こるとされている500~600°C温度領域が狭くなり、この間の焼結鉱の滞留時間は、焼結鉱の炉内降下速度の変化を加味しても相対的に短くなることが予想される。

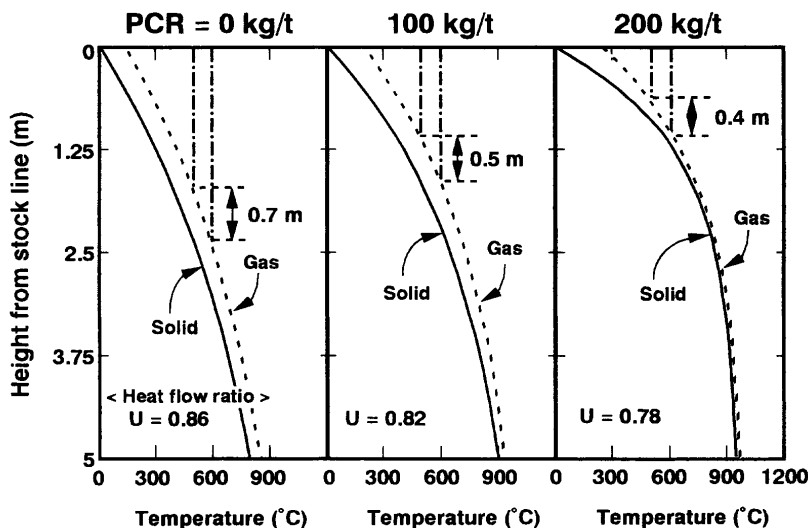


Fig. 4. Change in in-furnace temperature with heat flow ratio.

Table 2. Test condition considering PCI operation.

Test		1	2	3	4
Reduction gas	H ₂ (vol%)	0	2.1	4.2	6.2
	CO (vol%)	30	22.8	21.9	21.0
	CO ₂ (vol%)	0	22.6	22.7	23.0
	N ₂ (vol%)	70	52.5	51.2	49.8
Reduction time (min)		30	30	24	21
Corresponding PCI operation (kg/t)			0*	100	200

*) All coke operation(Coke Ratio=540kg/t)

2.2.2 還元粉化試験条件の設定

Fig. 3およびFig. 4の結果を基に、PCRの相異による炉内状況変化を反映した還元粉化試験条件を設定した。還元ガスの組成条件はFig. 3の結果より決定し、還元時間はFig. 4の結果より、出銲量一定とした場合の装入物降下速度と500~600°C温度領域から滞留時間を算出した。さらに、オールコークス操業（コークス比=540kg/t, PCR=0kg/t）の場合を基準条件との相対的な比較を考慮し、標準還元粉化試験方法の還元時間と同じ30分として各PCI操業時(100, 200 kg/t)に対応する還元時間を先の滞留時間算出結果を比例計算することにより決定した。還元温度は標準還元試験方法に準じ、すべて550°Cに設定した。Table 2に以上の試験条件を示す。

各試料を還元粉化試験方法と同様に粒度調整(15~20mm)、計量(500g)を行い、N₂雰囲気下で所定の昇温の後、550°CでTable 2に示すガス組成、時間で還元を実施した。冷却後の試料は回転ドラムで転動（回転条件：合計900回転）し、ふるい処理を行い、2.8mm以下の割合を指数化する標準還元粉化試験方法と同一の評価を行った。

2.3 被還元性評価試験方法および解析方法

供試試料はTable 1に示す3種類の焼結鉱を約1.8gの球形に加工し、800, 900, 1000°Cにて示差熱天秤を用いて還元ガス組成：CO/N₂=30/70、ガス線速度1.6Ncm/minの条件で還元試験を行った。

被還元性については反応速度論的な観点から解析を行った。特に還元反応には未反応核モデルを適用して解析し、焼結鉱中SiO₂含有量が増加した場合のガス拡散抵抗、化学反応抵抗の変化および還元反応への影響度を検討した。合わせて焼結組織との関連についても検討を行った。本来、高PCI操業下で水素(H₂)ガス濃度が上昇すればCO還元主体の場合よりも還元の促進等が考えられるが、焼結鉱の還元反応はガス拡散抵抗および化学反応抵抗の差異に依存するので、焼結鉱間でこれらパラメータの比較を行う上で還元機構的には差がないと考え、取り扱いが簡便なCOガスによる還元試験での解析を行った。

2.4 高温性状評価試験方法

焼結鉱の高炉シャフト部での還元率の差が通気性・通液性等、炉下部での挙動に大きな影響を与えると考えられる。特に低SiO₂焼結鉱では被還元性の劣るファイヤライト

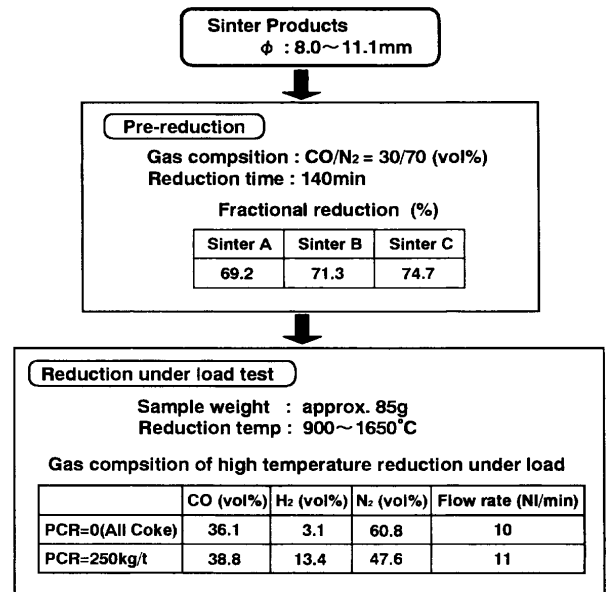


Fig. 5. Flow of reduction procedure.

(2FeO·SiO₂)の生成抑制に有利で、融着帯の通気性も確保され炉下部では主として金属鉄の溶解機能が中心となることが予想される。本研究ではこの点を明らかとするため、高PCI操業時の炉内ガス中H₂濃度の上昇等によりシャフト部での還元が促進されることを考慮し、シャフト上部での還元を想定して予備還元した焼結鉱を用い、この差が炉下部での挙動にどのような影響を与えるかを中心に高温荷重軟化装置にて軟化収縮性、溶け落ち性等を測定し、炉内性状も踏まえその影響を調査した。

Table 1の3種類の焼結鉱を荷重軟化試験用に8.0~11.1mmに粒度調整し、あらかじめ高炉1次元非定常モデルによりシャフト部での還元状況を計算し、還元試験方法として標準化されているJIS還元試験(JIS M-8713)を参考に各々、ほぼこれと合致する還元率が得られるように、試料粒径8.0~11.1mmならびに900°C、CO/N₂=30/70条件下で予備試験を行って妥当性を確認の上、3種類の焼結鉱について還元時間140分を設定し、試料の予備還元を行った。ここでは、予備還元率の差異が重要と考え、被還元性試験と同様にガス組成が異なっても還元機構に本質的な差はないとしてCO/N₂での予備還元を行った。各焼結鉱の予備還元率はSinter A: 69.2%, Sinter B: 70.2%, Sinter C: 74.7%で計算値(Sinter A: 68%, Sinter B: 71%, Sinter C: 75%)とほぼ同様の結果であった。シャフト部での還元率の差を想定したこれら3種類の試料を荷重軟化試験装置にて900°C以上での特性を調査した。荷重軟化試験ではPCR: 0kg/t（オールコークス操業）、250kg/tを想定した高炉炉内ガス組成、流量を高炉1次元モデルにより算出し、還元条件を決定した。実験装置上の制約により、CO₂はN₂に換算してガス条件を設定した。Fig. 5には予備還元および荷重軟化試験条件を、さらにFig. 6にはその荷重軟化試験装置と昇温、荷重条件の詳細を示す。

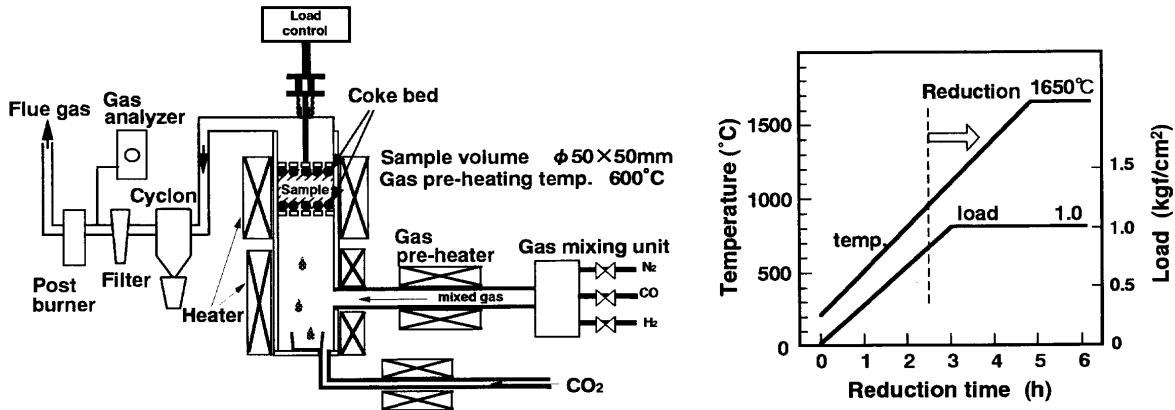


Fig. 6. Schematic illustration of test apparatus and condition for high temperature reduction under load.

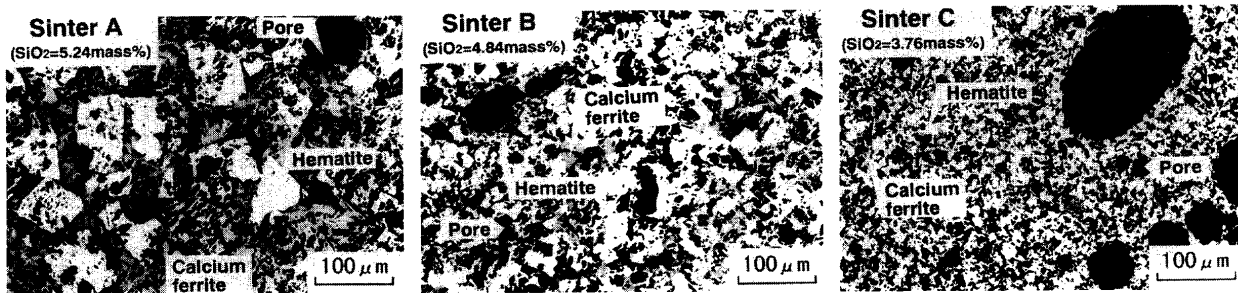


Fig. 7. Microstructure of sinter products.

3. 実験結果

3.1 供試試料の組織観察結果

3種類の焼結鉱のマイクロ組織観察結果をFig. 7に示す。低SiO₂の焼結鉱では、2次ヘマタイトや結晶状のカルシウムフェライトおよびシリケートスラグを主体としたスラグ相は見られず、組織は大部分、微細なヘマタイトで気孔も微細かつ分散しているのが特徴である。また、Fig. 8は画像処理装置による任意の50画面の組織定量結果で、先の組織観察結果を裏付けると共に、Sinter Cでは特にヘマタイト相とマグネタイト相を合わせた、いわゆる酸化鉄相が60%以上を占め、カルシウムフェライト相の割合が減少しているのが特徴である。Table 1およびFig. 2, 7, 8より、焼結鉱中のSiO₂が減少するに従って焼結組織中の融体生成量が減少し、気孔率の上昇と被還元性(JIS-RI)の向上が伺える。

3.2 高炉炉内状況を考慮した還元粉化試験結果

Fig. 9にTable 1の還元試験条件による還元粉化指数（以下、RDI）を示す。焼結鉱中SiO₂の低下に伴い、標準還元粉化試験条件(Test 1)におけるRDI（以下、標準RDI）は悪化傾向にあることがわかる。また、標準RDIに比較し、高炉炉内条件としたPCR=0kg/t（オールコークス操作: Test 2）およびPCR=100kg/t (Test 3)のRDIは上昇傾向であるが、PCR=200kg/t (Test 4)では、還元粉化は抑制された。

3.3 還元試験結果

3種類の焼結鉱の900°Cにおける還元試験結果をFig.10

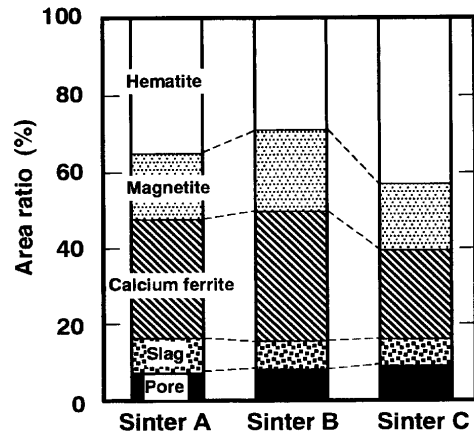


Fig. 8. Mineral composition and porosity of sinter measured by an image analyzer.

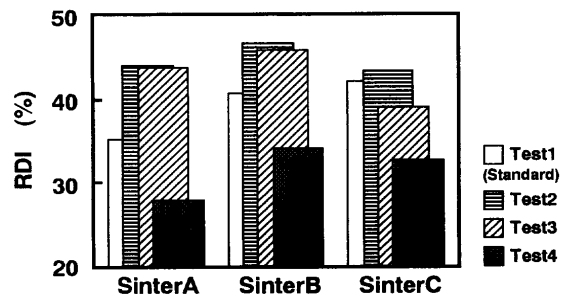


Fig. 9. Change of RDI at different reduction conditions.

(図中プロット)に示す。これより、微細気孔、微細ヘマタイト組織を有する低SiO₂のSinter Cでは、900°Cにおいて120分程度で還元率がほぼ100%となるのに対し、SiO₂含有量が高く2次ヘマタイトや結晶状のカルシウムフェラ

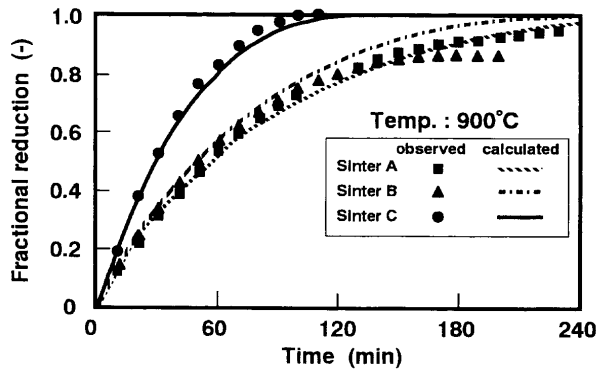


Fig. 10. Comparison of reduction curves between observation and calculation.

Table 3. High temperature behavior of samples.

Sample	Gas condition					
	PCR = 0kg/t			PCR = 250kg/t		
	T1 (°C)	T2 (°C)	ΔT	T1 (°C)	T2 (°C)	ΔT
Sinter A	1015	1500	485	1052	1472	420
Sinter B	1028	1501	473	1083	1474	391
Sinter C	1044	1508	464	1142	1480	338

T1: Contraction beginning temperature
T2: Pressure drop increasing temperature

イト組織比率の高い Sinter A, Sinter B では、80% 程度の還元率に留まっている。800°C, 1000°C においても同様に Sinter C の還元率が高いことが確認された。

3.4 荷重軟化性状試験結果

試験結果を Table 3 に示す。3 種類のいずれの焼結鉱においても軟化開始温度 (T1) は PCR=0 kg/t の場合に比べ PCR=250 kg/t で上昇傾向となり、圧損上昇開始温度 (T2) は逆に低くなった。軟化開始から圧損上昇までの温度差 (ΔT=T2-T1) は PCR=250 kg/t で小さくなる傾向が認められた。これは PCR=250 kg/t の条件では還元ポテンシャルが上昇し、固体での還元率が上昇して FeO を含有した低融点スラグ等の生成が抑制されたためと推察される。

また、SiO₂ 含有量が低く、予備還元率の高い Sinter C, Sinter B, Sinter A の順に T1, T2 が共に高く、ΔT の値が小さくなっている傾向があることが分かる。

4. 考察

4.1 還元粉化現象に対する検討

4.1.1 還元粉化現象に及ぼす被還元率の影響

RDI は被還元率が増加すると上昇傾向となることから¹⁷⁾、今回の試験条件での被還元率と RDI との関係性を調べた。Fig. 11 にその結果を示す。Fig. 11 より、水素含有ガス系での還元粉化試験条件 (Test 2, 3, 4) では、標準還元粉化試験条件 (Test 1) に比べて被還元率に対する RDI の上昇割合が大きい。ただし、Fig. 11 で Test 2, 3, 4 における RDI を比較すると、Sinter C の被還元率に対する RDI の変化割合は Sinter A, B のそれより低い傾向にある。この原因としては、還元

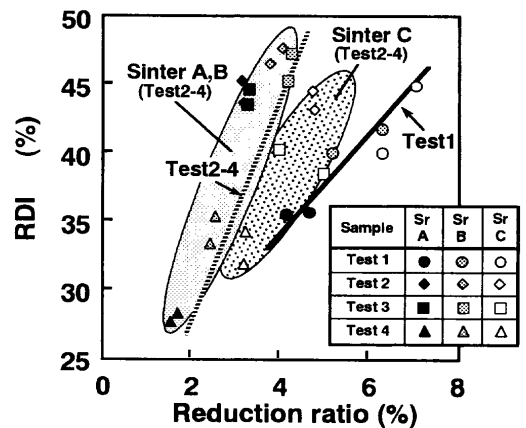


Fig. 11. Relationship between reduction ratio and RDI.

粉化現象が構成鉱物相の量比だけではなく、焼結鉱組織中の被還元ヘマタイト形態や気孔率、マトリックスの基質強度など構成組織の物理的特性にも大きく依存している可能性が考えられる。

4.1.2 還元粉化現象に及ぼす焼結鉱組織の影響

組織観察の結果 (Fig. 7) から低 SiO₂ 化に従って溶融組織が減少し、特に Sinter C では組織が全体的に微細化しており、稲角ら¹⁸⁾や志垣ら¹⁹⁾が指摘した応力集中を生じ易く異常還元粉化の主因である骸晶状菱形ヘマタイトが見られない。このため、還元粉化現象が被還元量に対して緩和したものと考えられる。

また、気孔についても微細化していることが確認されたため、力学的特性の観点から検討を試みた。焼結鉱を多孔質脆性体とみなすと、その破壊形式は基本的に Griffith モデルに従うと考えられるが、ここでは気孔率と気孔径を考慮した Hasselman ら²⁰⁾の提出式

$$\sigma = [3\gamma E \psi / \pi R (1 - \psi)]^{1/2} \dots \dots \dots (4)$$

σ: 破壊強度 (Pa), γ: 表面エネルギー (J/m²), E: ヤング率 (Pa), R: 気孔の半径 (m), ψ: 気孔の体積割合 (-)

を用いて Sinter B と Sinter C の比較を行った。

Fig. 2 より、焼結鉱の気孔径は各々の分布割合が多い部分の中間値と仮定し、R_B/R_C=6.0 μm/2.0 μm=3、また、気孔割合は Table 1 より ψ_B/ψ_C=0.0372/0.0419=0.89 とした。これを (4) 式に代入し、ψ_C=0.2 (= 気孔率 20%) とすると、σ_B/σ_C≒0.54 となり、σ_C>σ_B (記号中の B, C の添字はそれぞれ Sinter B, C の値であることを示す) すなわち、Sinter C の方が気孔率、気孔径から見た場合においても破壊強度が高いと推察される。

このように還元粉化現象に関しては、気孔も含めた組織構造が大きく影響していることが示され、今後の焼結鉱の低 SiO₂ 化における還元粉化改善の指針となると考えられる。

4.1.3 高炉操業条件と還元粉化挙動

3.1 の結果より、高 PCI 操業条件下では焼結鉱の還元粉

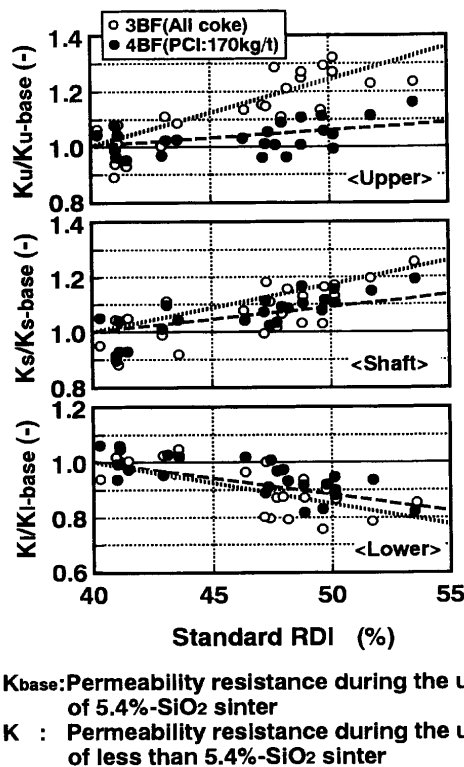


Fig. 12. Influence of standard RDI on permeability resistance ratio (K/K_{base}) of blast furnace in Fukuyama works.

化状況がオールコークス操業に比較し異なる可能性が示唆された。そこで、高炉操業条件の相異なる還元粉化性の効果を福山3, 4高炉で調査した。Fig.12は福山3高炉(オールコークス操業: コークス比=530kg/t)と福山4高炉(高PCI操業: コークス比(kg/t)/PCR(kg/t)=370/170)で低SiO₂化により標準RDIの異なる焼結鉱を使用した場合の高炉上, 中, 下部の通気抵抗の変化をいずれも1プロット5日間の平均値で示したものである。ここでは炉内通気抵抗の変化を高炉間の操業諸元較差を除くため、ベース期間の通気抵抗指数(K_{base})と標準RDIの異なる焼結鉱を使用した際の通気抵抗指数の比(K/K_{base})で表した。通気抵抗指数(K)の添字の u, s, l は各々上部: K_u , 中部(シャフト部): K_s , 下部: K_l の通気抵抗指数を表している。また、ベース期間はSiO₂=5.4%の焼結鉱を使用しており、最終的にはSiO₂=4.8%まで低下させた。この間、焼結鉱のCaO/SiO₂はほぼ2.0で、標準RDIは約40%程度から50%程度まで上昇した。

RDIの上昇は必ずしも焼結鉱の低SiO₂化だけの原因によるものではないが、実機焼結鉱中SiO₂と標準RDIの関係(Fig.13)より、標準RDIは焼結鉱中SiO₂の低下に伴い悪化傾向となることが分かる。すなわち、Fig.12の横軸の標準RDIが大きくなる方向は焼結鉱中SiO₂含有量が低下する方向を示していることになる。

Fig.12より高炉上, 中部共に標準RDIの上昇に伴い K_u/K_{u-base} , K_s/K_{s-base} は上昇傾向であるが、高PCI操業下では

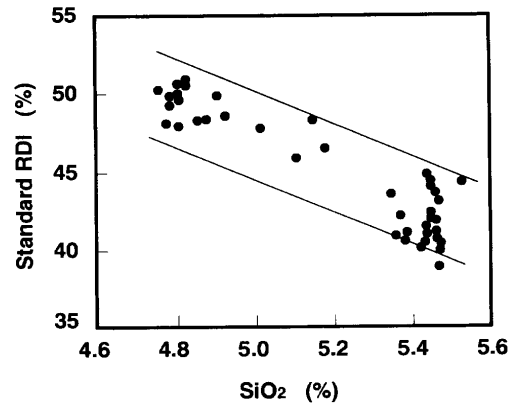


Fig. 13. Influence of SiO₂ on standard RDI.

Table 4. Chemical reaction constants (kc) and effective diffusivities (De) for the samples based on un-reacted core model.

Sinter	$\ln kg$ (cm/s)	$\ln kc$ (cm/s)	$\ln De$ (cm ² /s)
A	3.84 - 1.72 × 10 ⁴ /RT	0.77 - 9.16 × 10 ³ /RT	6.56 - 7.69 × 10 ⁴ /RT
B	3.71 - 1.55 × 10 ⁴ /RT	5.99 - 5.60 × 10 ⁴ /RT	3.46 - 3.99 × 10 ⁴ /RT
C	3.49 - 1.30 × 10 ⁴ /RT	4.88 - 4.19 × 10 ⁴ /RT	0.48 - 5.19 × 10 ³ /RT

kg : Mass transfer coefficient, R : Gas constant (8.31J/mol/K), T : Temperature (K)

K_u/K_{u-base} がオールコークス操業時に比べ上昇比率が小さく、還元粉化による炉内圧損上昇の影響が少なくなる方向にあることが認められる。さらに炉下部においては標準RDIの上昇、言い換えれば焼結鉱の低SiO₂化により K_l/K_{l-base} が軽減される傾向にあることが分かる。これは高PCI条件下では、焼結鉱の還元粉化による炉内通気性悪化の影響が緩和される傾向となることを示唆するものである。

4.2 還元反応速度論的見地からの被還元性評価

3種類の焼結鉱の800, 900, 1000°Cでの還元試験結果に対し、ガス境膜内拡散、還元生成層内拡散、未反応核界面での還元抵抗を考慮する未反応核モデルを適用して各速度パラメータを求めた²¹⁾。結果をTable 4に示す。また、これらのパラメータを用いて各焼結鉱の還元率を計算し、実測値との比較より各測定温度での妥当性を確認した。900°Cの場合について、Fig.10中の曲線で示した。このモデルでは還元鉄層内の拡散距離の短い還元初期では未反応核界面における化学反応抵抗が、拡散距離の長くなる還元中期以降は還元鉄層内拡散抵抗が総括反応速度を律速する。すなわち、還元が進行する段階で有効拡散係数を大きくするような組織構造が全体の還元速度を向上させることとなる。Table 4, Fig. 8より低SiO₂でヘマタイト相主体の多孔質拡散組織を有するSinter Cは高SiO₂溶融組織のSinter Aに比べ有効拡散係数(De : cm²/s), 化学反応速度定数(kc : cm/s)共に値が大きいことが認められる(kg : cm/sはガス境膜内物質移動係数)。

次にこれらを還元抵抗モデルで解析²¹⁾するとFig.14が得られる。ここで、全還元抵抗に対するガス境膜内拡散抵抗、還元生成層内拡散抵抗、未反応核界面での還元抵抗の寄与

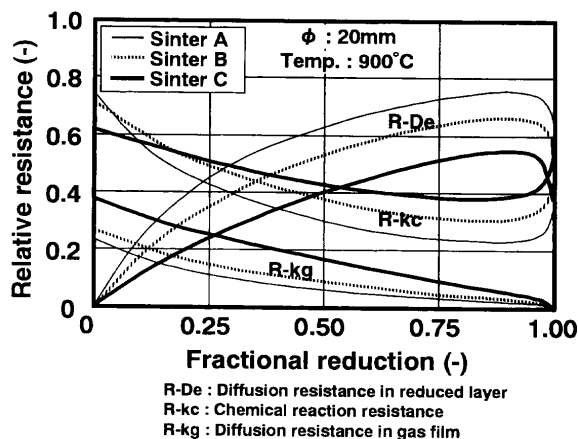


Fig. 14. Relative reduction resistances of samples.

率を求めたものが各々、 R_{-kg} 、 R_{-De} 、 R_{-kc} である。これより Sinter C と比較し相対的に R_{-De} の大きい Sinter A は還元率が 25% を超える頃から R_{-De} と R_{-kc} が逆転し、化学反応律速より還元鉄層内拡散律速に移行する。一方、Sinter C は還元率が 60% までは拡散律速に移行することはなく、また全還元抵抗に対する拡散抵抗比率は Sinter A のそれに比べ小さいことが認められる。Sinter B では還元率が 40% 付近で R_{-De} と R_{-kc} が逆転し、以上の結果より、 SiO_2 含有量の少ない順に拡散律速への移行が高還元率側へシフトしていることが分かる。このような還元抵抗の差が Fig. 10 の還元率の差と還元末期での還元停滞緩和につながっていると考えられる。

4.3 高温性状評価

Table 3 より、予備還元率の高い低 SiO_2 の Sinter C は軟化開始温度 (T_1)、圧損上昇温度 (T_2) 共に Sinter A、Sinter B に比較し高く、融着帯レベルが下がり塊状帯が高炉下部まで維持されることが予想される²²⁾。とりわけ、高 PCI 操業条件下ではこの傾向がもっとも顕著となり、 T_1 と T_2 の温度差 ΔT が Sinter A と比べて約 80°C も小さく、融着帯の薄層化が進むと考えられる。軟化融着帯形成には未還元 FeO を介する低融点スラグ形成が原因の一つと考えられ、高 PCI 操業下では塊状帯での還元を十分行わせ、 1000°C 以上の領域にこのような FeO 由来の低融点スラグを残留させないことが炉内通気性確保にとって重要である。

これらを総合的に判断すると、特に高 PCI 操業条件下では炉内通気性を確保し、安定操業を達成するために低スラグ化と被還元性向上が図れる低 SiO_2 焼結鉱の使用が有効な手段の一つであると考えられる。今回の試験では溶融滴下時の圧損変化などの知見が不足しているが、焼結鉱の高温性状に影響を及ぼすとされる MgO 成分の有効性と合わせ今後の検討課題である。

5. 結言

高 PCI 操業下での低 SiO_2 焼結鉱の評価を行うため、 SiO_2

含有量の異なる焼結鉱を用い、炉内状況を推定した還元粉化性評価、被還元性評価、高温性状評価試験を実施し、以下の結論を得た。

(1) 高 PCI 操業条件下では、熱流比低下に伴う低温域滞留時間短縮のため、還元粉化は抑制傾向となる。また、還元粉化抑制には微細組織構造の改善が重要であり、特に組織、気孔の微細化、分散化が大きな影響を及ぼすと考えられる。

(2) 焼結鉱の低 SiO_2 化により焼結鉱組織中のスラグ相減少、ヘマタイト相増加、ミクロポア増加が顕著となり、これに伴いガス拡散抵抗の低下による被還元率の向上が確認された。

(3) 低 SiO_2 焼結鉱では軟化開始温度、圧損上昇温度ともに高く、塊状帯が高炉下部まで維持されて炉内通気性改善が図られることが予想される。

(4) 高 PCI 操業条件下では低温還元粉化が緩和されるため、高炉スラグ量を低減でき炉内通気性確保が容易な低 SiO_2 焼結鉱の使用が、相対的に SiO_2 含有量の高い焼結鉱に比較して優位であることが示唆された。

文 献

- 1) A.Maki, A.Sakai, N.Takagaki, K.Mori, T.Ariyama, M.Sato and R.Murai: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 650.
- 2) H.Soma, M.Wajima, Y.Hosotani and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2200.
- 3) K.Aketa, M.Takami, I.Shigaki, K.Hoshino, T.Takahashi and K.Kadoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2076.
- 4) K.Ohne, M.Hoshi, T.Kawaguchi, T.Umezaki and M.Matsumura: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 848.
- 5) K.Osuzu, S.Kitayama, T.Yabata, M.Shimizu and F.Noma: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 100.
- 6) K.Mori, K.Tomioka, A.Shimomura, A.Sakai, K.Kimura and A.Maki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 960.
- 7) T.Inada, C.Kamijyo, K.Katayama and T.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 22.
- 8) J.Kiguchi, M.Shimizu, R.Ito and K.Hoshino: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 639.
- 9) K.Yamaguchi, K.Higuchi, Y.Hosotani, A.Ohshio and S.Kasama: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 702.
- 10) M.Matsumura, M.Yoshikawa, K.Katayama, M.Yariyama, Y.Kawaguchi and K.Ohne: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 849.
- 11) Y.Hosotani, K.Yamaguchi, T.Orimoto, K.Higuchi, T.Kawaguchi and H.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 97.
- 12) T.Sato, K.Takeda and H.Itaya: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 620.
- 13) J.Kiguchi, M.Shimizu, R.Ito and K.Hoshino: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 639.
- 14) Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 740.
- 15) T.Watanabe, A.Maki, S.Hamaya, H.Sato, N.Sakamoto, H.Noda and K.Ichikawa: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 193.
- 16) M.Sasaki and Y.Hida: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 563.
- 17) R.Nakajima, T.Sumigama, K.Wakimoto, S.Nagano, H.Kawata and M.Sakurai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1964.
- 18) T.Inazumi, K.Shinada and M.Kawabe: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2207.
- 19) I.Shigaki, M.Sawada, M.Maekawa and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1513.
- 20) D.P.Hasselmann and R.M.Fulrath: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (1966), 68.
- 21) T.Yagi and Y.Ono: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (1968), 377.
- 22) K.Ichikawa, H.Noda, S.Rokugawa, N.Sakamoto, H.Sato, T.Watanabe and T.Wada: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 850.