

焼結過程における通気性と焼結鉱品質に及ぼす 擬似粒子中の石灰石と粉コークスの賦存状態の影響

大山 伸幸*・井川 勝利*²・武田 幹治*・有山 達郎*・神野 哲也*³

Influence of Limestone and Coke Breeze Distribution in the Quasi-particle
on Permeability during Sintering and Sinter Quality

Nobuyuki OYAMA, Katsutoshi IGAWA, Kanji TAKEDA, Tatsuro ARIYAMA and Tetsuya JINNO

Synopsis : To improve sinter productivity and quality, the effect of secondary admixing coke breeze and limestone in the drum mixer on the permeability and the reduction characteristics were investigated by the sintering pot and tablet tests. The following results were obtained.

- (1) The secondary admixing technique to coke breeze enhanced permeability at moisture zone with increasing the quasi-particle size and strength, and the secondary admixing technique to limestone enhanced permeability at melting zone by the improvement of melt fluidity.
- (2) The sinter reducibility was improved by secondary admixing limestone and coke breeze, because of increasing micro pore originated from relict ore.
- (3) The above improvements were decreased with extending the coating time, because of destruction of quasi-particles due to intrusion of secondary admixing material inside the granules.

Key words : sintering; granulation; productivity; permeability; reducibility; limestone; coke breeze; coating; melt fluidity; pore structure.

1. 緒言

近年のアジアでの旺盛な鉄鋼需要に伴う原燃料価格の高騰に加え、炭酸ガスの排出削減などの環境規制に対応して、高炉での高出銑比低還元材比操業へのニーズが高まっている。それを実現する一つの手段として、高炉の主要な装入原料である焼結鉱の生産性や品質の改善は、今後ますます重要になると考えられる。焼結鉱の高生産性・高品質化を達成する手段として、擬似粒子中における石灰石と粉コークスの賦存状態を変化させて、鉄鉱石と石灰石の熔融反応を制御する技術は有効と考えられ、これまでに幾つかの研究がなされている。

例えば、粉コークスの賦存状態の影響に関しては、肥田ら¹⁾は擬似粒子を3種類に大別し、粗粒コークスの周囲を微粉鉄石類が被覆している擬似粒子の燃焼性が悪いことを指摘している。沢村ら²⁾は、粉コークスの燃焼性改善を目的に釜石第一焼結工場において粉コークスの分割添加法を実用化し、生産性の改善に寄与したと報告している。

また、石灰石の賦存状態の影響に関しては、葛西ら³⁾は擬似粒子中の付着層の化学組成を低融点組成(CaO: 20%, Fe₂O₃: 80%)にすることで還元性状に優れる焼結鉱を製造できるとしている。川口ら⁴⁾は、焼結配合原料を高CaO擬似粒子と低CaO擬似粒子の別々に造粒形成の後、これら

を混合焼成する方法に関し、電気炉により焼結体を作成しその品質に及ぼす影響について調査した結果、被還元性に影響を及ぼすことなく還元粉化性を改善できることを報告している。

従来の報告では、粉コークスの燃焼性や鉱物組織の形成過程について詳細な検討がなされているが、焼結過程で生成する融液の流動を介した気孔構造の変化やそれに伴う通気性の変化、成品焼結鉱の還元性状への影響に関する報告は数少ない。また、擬似粒子構造そのものに関する検討はあるものの、目標とする擬似粒子構造を製造するための検討が不足しており、基礎的な知見を工業化する際の障害になっている。

そこで、本研究では、擬似粒子中の石灰石と粉コークスの分布を変化させた焼結原料を製造し、それらの造粒性や生成融液の性状の変化に伴う焼結層内の通気性と焼結鉱品質への影響を検討した。さらに、目標とする擬似粒子構造を達成するための造粒条件についても検討した。

2. 実験方法

2.1 造粒実験および焼結鍋試験

2.1.1 試料

Table 1に今回、実験に用いた焼結原料の配合割合を示す。

平成16年3月19日受付 平成16年6月2日受理 (Received on Mar. 19, 2004; Accepted on June 2, 2004)

* JFEスチール(株)スチール研究所(Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 JFEスチール(株)本社(Head office, JFE Steel Corp.)

* 3 JFEスチール(株)西日本製鉄所(West Japan Works, JFE Steel Corp.)

Table 1. Blending ratio in sinter mixture. (mass%)

Blending ore	63.81
Quartz	0.32
Limestone	10.37
Return fine	20.00
Coke breeze	5.00

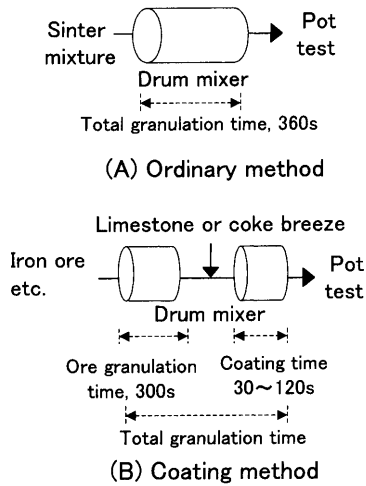


Fig. 1. Granulation method in the laboratory tests.

主原料は当社の標準的な鉄鉱石ブレンド粉(Blending ore)を用い、石灰石、粉コークス、返鉱は当社西日本製鉄所焼結工場において使用しているものをサンプリングして用いた。焼結鉱中のSiO₂が5.0%、塩基度が1.8となるように石灰石と珪石の配合比を調整した。返鉱比は20%、コークス比は5.0%とした。

2・1・2 造粒条件

Fig. 1に造粒実験方法を示す。通常造粒法では、Table 1に示す全焼結原料を一度にドラムミキサーに投入し造粒する(Fig. 1(A))。一方、擬似粒子中において石灰石と粉コークスの賦存状態を変化させる目的で、外装造粒法(Fig. 1(B))を行った。粉コークス外装造粒法では、粉コークスを除く焼結原料を一度ドラムミキサーに投入し、所定時間造粒後、粉コークスのみを投入し、再び造粒操作を行った。これと同様に、石灰石・粉コークス外装造粒法では、石灰石と粉コークスを除く焼結原料を一度ドラムミキサーに投入し、所定時間造粒後、石灰石と粉コークスを投入し、再び造粒操作を行った。

ここで、石灰石と粉コークスをドラムミキサーに投入する前までの第1段の造粒時間を鉱石造粒時間(300秒一定)、石灰石と粉コークスを投入してからの第2段の造粒時間を外装造粒時間(30~120秒)、鉱石造粒時間と外装造粒時間の和を全造粒時間と定義した。全造粒時間は、一部の実験を除いて実機と同一の時間、360秒一定とした。

Table 2に造粒条件を示す。造粒実験は直径1mφのドラムミキサーを用い、バッチ式で行った。造粒条件を決定す

Table 2. Granulation conditions.

		Kurashiki 2DL	Laboratory test
Drum diameter	(m)	4.2	1.0
Rotation speed	(rpm)	4.0	8.2
Drum length	(m)	21	0.3
Froude number	(-)	1.9 × 10 ⁻³	
Occupied ratio	(%)	11.5	
Total granulation time	(s)	360	330, 360, 390, 420
Ore granulation time	(s)	300	
Coating granulation time	(s)	30, 60, 90, 120	
Water content	(%)	6.7	

るに際し、佐藤らの報告⁵⁾に従い、フルード数(Fr)と占積率(φ)を実機と一致させた。また、造粒水分はいずれも6.7%で行い、第1段目の造粒で所要の全水分を添加した。擬似粒子の粒度分布は110℃で24時間乾燥した後、4.76 mm, 4.00 mm, 2.83 mm, 2.00 mm, 1.00 mm, 0.50 mm, 0.25 mmの目開きの篩を用いて、60秒間ロータップで篩って測定した。擬似粒子の粒度測定方法については、湿原料のまま測定する方法も考えられるが、乾燥後の粒度分布が湿状態での粒度分布と大きな差異がなく、造粒条件の変化による平均粒度の変化の傾向も一致したことから、今回は、測定が容易な乾燥後の擬似粒子の粒度分布で造粒効果を評価することとした。しかし、湿粒度と乾燥粒度自体は焼結過程での異なる特性を代表すると考えられるため、以下では、両者を区別して記述し、前者を乾燥前の擬似粒子(もしくは単に擬似粒子)、後者を乾燥後の擬似粒子と記載することとした。

2・1・3 焼結鍋試験方法

焼結実験は、内径300mmφ、高さ400mmの試験鍋を用い、吸引圧力は9.8kPa、床敷鉱厚さは約20mmとし、焼結中の風速、排ガス中のCO、CO₂、O₂濃度を測定した。焼結後のシンターケーキを、2mの高さから1回落下させた時の10mm以上を成品とし、その重量をシンターケーキ重量から床敷鉱量を減じた値で除して歩留を求めた。焼結時間は、点火から排ガス温度が最高に達するまでの時間と定義した。

成品焼結鉱の還元性はJISM8713に、低温還元粉化性はJISM8720に準じて測定した。

成品焼結鉱の鉱物組織は、X線回折装置を用いてHematite, Magnetite, 4元系Calcium-ferriteを定量化し、その残差を非晶質珪酸塩などその他鉱物(以下Othersと略記)の4成分に大別した。各種鉱物の定量方法は既報⁶⁾に従った。さらに、一次ヘマタイト(元鉱石)と一旦熔融後晶出した二次ヘマタイトは、光学顕微鏡と画像解析装置を組み合わせるその形状から定量化し、面積割合を基にその重量割合を分配した。成品焼結鉱中の気孔構造については、水銀圧入式ポロシメーター(QUANTACHROME(株)製POREMASTER GT60型)を用いて4~7mmに整粒した焼

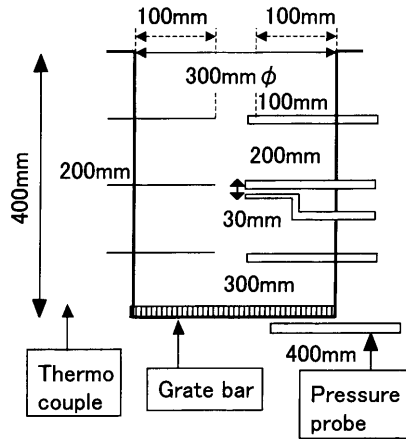


Fig. 2. Measurement method for the temperature and pressure drop in the sintering bed.

結鉱約 10 g 中の 500 μm 以下の微細気孔量や気孔径分布を測定した。

2.1.4 焼結過程における圧損測定方法

Fig. 2に焼結過程における層内の温度と差圧の測定方法を示す。測定は試験鍋側壁から高さ方向に 100 mm 間隔で、シース熱電対 (1.6 mmφ) と圧力検出端子 (ステンレス管、外径 6 mm×内径 4 mm) を側壁部から 100 mm の位置まで挿入し、風速 0.6 Nm/s 一定で焼結させて、温度および大気との差圧を同時に測定した。また、差圧に関しては、透明石英管による焼結鍋試験の観察結果から赤熱帯の厚みが 30 mm 程度あったことから、熔融帯における差圧を検出することを目的に高さ 230 mm の位置にも圧力検出端子を挿入した。

2.2 X線CT装置を用いた焼結実験

焼結過程における通気性は空気の流れとなる気孔構造に大きく影響される。そこで、焼結ケーキの気孔構造の変化に及ぼす擬似粒子中の石灰石と粉コークスの賦存状態の影響を検討する目的で、X線CT装置を用いた焼結実験⁹⁾を行った。実験は、2.1と同様の造粒原料を用いて風速 0.6 Nm/s の一定値に保って焼結させた。その他の焼結条件およびX線CT装置による撮影条件や画像解析の手法は既報⁷⁾に従い、ブランチ幅、ブランチ密度、気孔率、融液流動指数などを測定した。

2.3 タブレット実験

融液の流動性の変化に及ぼす石灰石外装化の影響を調査する目的で、二層タブレットを用いた電気炉実験を行った。Fig. 3に実験に用いた二層タブレット (8 mmφ×12 mm 高さ) の模式図を、Table 3(A)には通常型二層タブレットの化学組成を、Table 3(B)に石灰石外装型二層タブレットの化学組成を示す。通常型二層タブレットは、擬似粒子中の核鉱石を想定した下層タブレットを加圧 (60 MPa) して成型後、その上に擬似粒子中の付着層を想定した上層タブレットを乗せて加圧して作成した。これと同様の手法で、石灰石外装型二層タブレットは、所定割合で配合した試薬を加

(A) Ordinary tablet (B) Limestone coating tablet

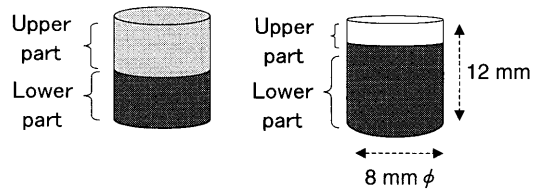


Fig. 3. Schematic drawing of tablet before heating for measuring melt behavior.

Table 3. Chemical compositions for the tablet tests. (mass%)

(A) Ordinary tablet (B) Limestone coating tablet

Upper part	CaO	9	Upper part	CaO	9
	Fe ₂ O ₃	34		Lower part	Fe ₂ O ₃
	SiO ₂	5	SiO ₂		5
Lower part	Fe ₂ O ₃	51			

圧成型した下層タブレットの上に、CaOのみから成る上層タブレットを乗せて加圧して作成した。

各タブレットは、電気炉にて 1300 °C で 90 秒間焼成し、その熔融状況をビデオで観察した。さらに、焼成後、炉外冷却された試料の断面を光学顕微鏡と電子線マイクロアナライザーで観察し、融液部分の化学組成と組織を定量化した。

2.4 各焼結原料の接触角の測定

擬似粒子中における石灰石と粉コークスの賦存状態を変化させることで、擬似粒子の粒度分布や乾燥後の強度も変化することが予想された。これらは、粉体の粒度分布や表面形状、造粒物内の結合液の充満度や表面張力など数多くの因子の影響を受けるが、今回、造粒物内での粉体-水-空気の充填状態としてCapillary域を想定し、本領域での造粒物の強度に大きく影響する粉体と水との濡れ性に着目し、接触角を測定した。

従来、銘柄毎の粉鉄鉱石と水との濡れ性については多くの報告^{5,8)}があるが、これまでに石灰石と粉コークスの報告例は少ない。そこで、鉄鉱石とそれらを比較する観点から、鉄鉱石ブレンド粉の主要な構成鉱石である Ore A、石灰石、粉コークスの3種類を用いて、Hagen-Poiseuilleの式を活用した浸透法により接触角¹⁰⁾を測定した。接触角の測定は、底面をガーゼで覆った直径 30 mm のガラス管に 0.1~0.2 mm に粒度調整した粉体を振動しながら充填し、空隙率を一定にし、ガラス管の下面を 3 mm 水中に浸漬させて水の上昇高さ (h) と時間 (t) との関係を求めた。測定結果を基に、(1)式を用いて水との接触角を算出した。

$$h = \left(\frac{\phi R \gamma \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

h : 水の上昇高さ (m)
R : 粒径 (m)

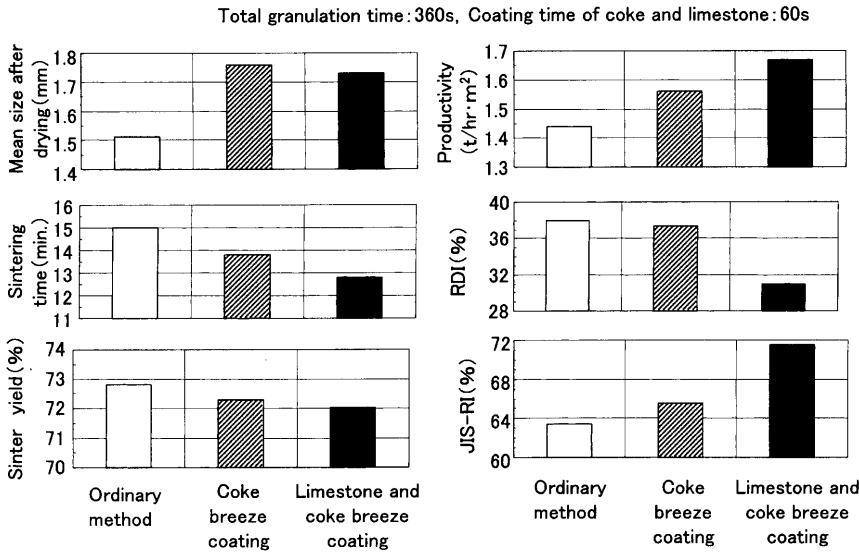


Fig. 4. Influence of granulation method on sintering property.

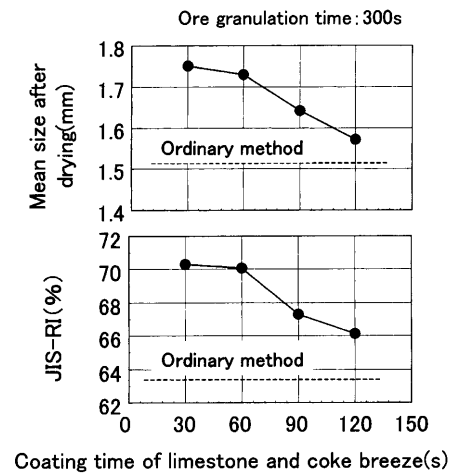


Fig. 5. Influence of coating time on the mean size after drying of quasi-particle and sinter reducibility.

t : 時間 (s)

γ : 水の表面張力 (N/m) ($=72.3 \times 10^{-3}$)

η : 水の粘度 (N·s/m²) ($=8.9 \times 10^{-4}$)

θ : 水と粉体の接触角 (°)

ここで、 ϕ は、粒子の形状係数の未知数を含む定数であるが、今回、解析上最も相関係数が高くなった0.3を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 焼結特性に及ぼす造粒方法と外装造粒時間の影響

Fig. 4に通常造粒法、粉コークス外装造粒法、石灰石・粉コークス外装造粒法の焼結特性を比較する。これより、粉コークスを外装化することで乾燥後の擬似粒子の調和平均粒径が増加し焼結時間が短縮し、歩留は若干低下するものの最終的な生産性は改善した。これに加えて、さらに石灰石を外装化することで、焼結時間が短縮し生産性が向上するとともに低温還元粉化性と被還元性の両者が改善した。

Fig. 5に、鉱石造粒時間を300秒一定とした際に、乾燥後の擬似粒子の調和平均粒径と成品焼結鉱の被還元性に及ぼす粉コークスと石灰石の外装造粒時間の影響を示す。これより、外装造粒時間の増加に伴い、乾燥後の擬似粒子の調和平均径と成品焼結鉱の被還元性が低下した。

この現象を考察する目的で、Fig. 6に2.83~4.76mmの乾燥後の通常造粒と石灰石・粉コークス外装造粒の擬似粒子を樹脂に埋め込み、擬似粒子内のCaとFeの分布を電子線マイクロアナライザーで調査した結果を示す。図中には樹脂中のCaも同時に表示されていることから、擬似粒子の外周を白線で示した。これより、通常擬似粒子内部には石灰石由来と考えられるCaが存在して鉄鉱石由来のFeと近接しているのに対し、外装造粒時間60秒の外装擬似粒子ではCaが粒子外側に偏析して石灰石が鉄鉱石周囲に外装

Granulation method	Coating time(s)	Distribution of Ca	Distribution of Fe
Ordinary method	—		
Limestone and coke breeze coating method	60		
	120		

Fig. 6. Distribution of Ca and Fe in the granulated particle.

化されていることが観察された。しかし、外装造粒時間が120秒と十分に長い外装擬似粒子では、通常擬似粒子と同じように、粒子内部に石灰石由来のCaが存在していた。Fig. 5とFig. 6では乾燥後の擬似粒子についての測定結果であるが、今回、湿潤状態での擬似粒子の粒度分布と乾燥後の擬似粒子の粒度分布には高い相関関係が見られたことから、湿潤状態におけるドラムミキサー内においても造粒だけでなく破壊も同時に進行しているものと考えられ、外装造粒時間を長くした場合、投入直後には擬似粒子外側に偏析していた石灰石は最終的に擬似粒子内部に取り込まれ、外装造粒法においても通常造粒法と変わらない擬似粒子構造になるためと推察された。また、今回使用した樹脂の化学組成上、擬似粒子中の粉コークスの分布を測定できなかったが、粉コークスも石灰石と同様の挙動を示すと考えられた。

これは、十分な外装効果を楽しむには適当な造粒条件を選択する必要性を示唆している。また、ラボ実験に用い

たドラムミキサーよりも大きな衝突エネルギー（破壊エネルギー）を有する実機ドラムミキサーに本技術を適用する際には、外装造粒時間の適正範囲はより短縮された側に移動するものと推察⁹⁾される。

3.2 焼結層内の通気性に及ぼす造粒方法の影響

Fig. 7に、焼結時間と焼結中平均風量に及ぼす乾燥後の擬似粒子径の影響を示す。これより、粉コークスを外装化することで乾燥後の擬似粒子径が増加し、通過風量の増加に伴い焼結時間が短縮した。さらに石灰石を外装化することで、同一の乾燥後の擬似粒子径においても粉コークスのみの外装造粒法と比較して通気性の改善効果が大きいことが認められた。

Fig. 8に各造粒法におけるグレートバーから200mmでの温度と200mmと230mm間の差圧の測定結果を示す。これより、通常造粒法と比較して、粉コークスを外装化することで主に湿潤帯での通気抵抗が低下し、さらに石灰石を外装化することで熔融帯での通気抵抗が低下し、焼結層内の全圧損が低下することが確認された。

そこで、まず、粉コークスを外装化することで通気性が改善されたことを考察する目的で、各焼結原料の水との濡

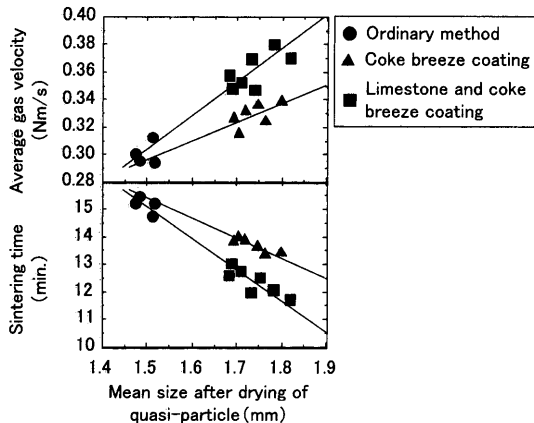


Fig. 7. Influence of the mean size after drying of quasi-particle on sintering time and average gas volume during sintering.

れ性を測定した。Fig. 9に粉コークス、石灰石、ヘマタイト系鉱石(Ore A)に関して、水の上昇高さの経時変化を測定した結果を示す。(1)式を用いて各種粉体の接触角を算出した結果、ヘマタイト系鉱石と石灰石の接触角は45°と55°であったのに対し、水と粉コークスとの接触角は84°と大きく、粉コークスが水に濡れ難いことが分かった。一般に、造粒物は、水分添加により、固体と液体が不連続に充填されたPendular域から液体が連続的に存在するCapillary域まで様々な状態を取る。今回は、造粒物がCapillary域にあるものとした場合、造粒物の強度は(2)、(3)式で表され¹⁰⁾、粉体を半径0.5mmの球と仮定すると、鉄鉱石の造粒物の強度は 8.7×10^{-4} (N)に対し、粉コークスでは 1.1×10^{-4} (N)と約1/8と小さくなった。

$$P_c = 6 \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{\gamma}{D_s} \cdot \cos\theta \dots\dots\dots(2)$$

$$\sigma_z = \psi \cdot S \cdot P_c \dots\dots\dots(3)$$

P_c : 吸引圧力 (Pa)
 ϵ : 造粒物の空隙率 (-)
 γ : 水の表面張力 (N/m) ($=72.3 \times 10^{-3}$)

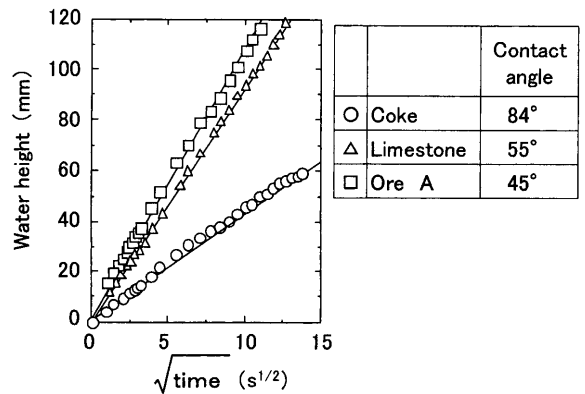


Fig. 9. Changes of water height with the passage of time for each material.

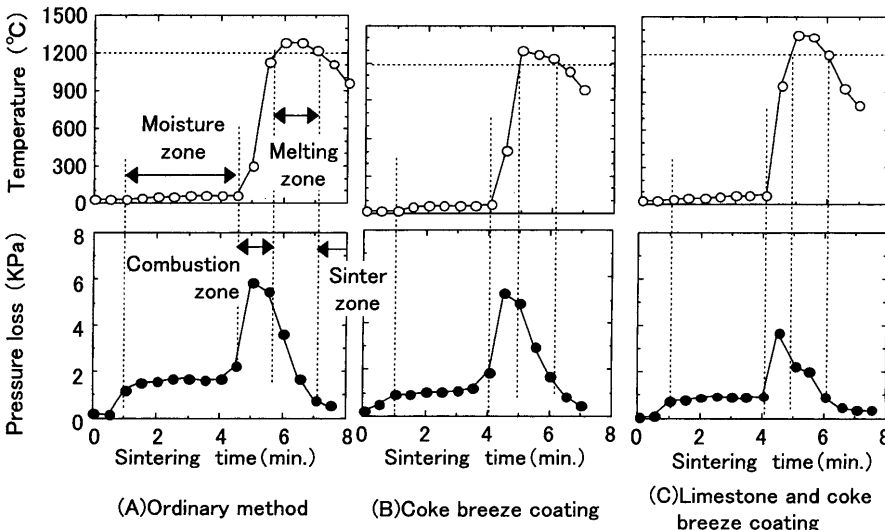


Fig. 8. Changes of temperature at 200 mm height from grate bar and pressure loss during sintering. (Pressure loss = $P_{at 230 \text{ mm}} - P_{at 200 \text{ mm}}$)

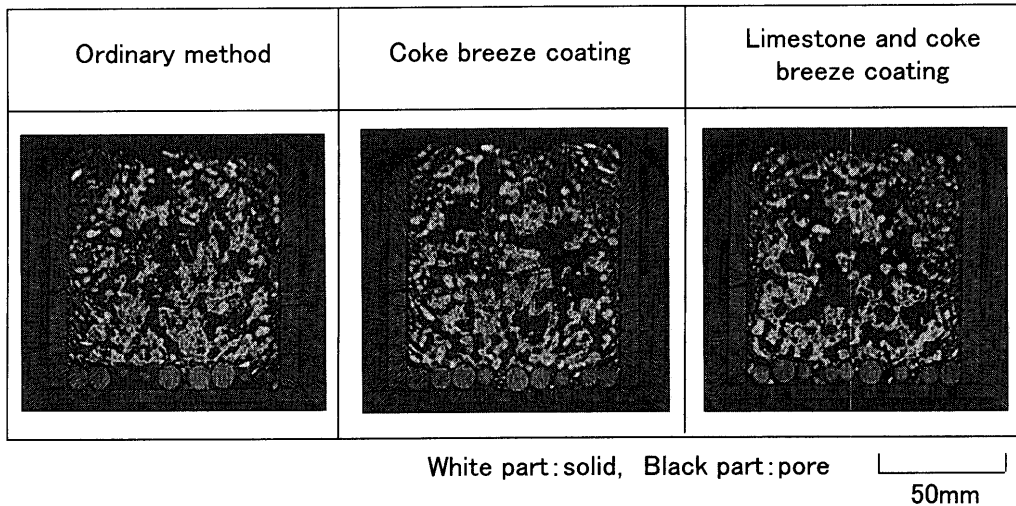


Fig.10. Comparison of X-ray CT image with each granulation method after sintering.

- θ : 粉体との接触角 ($^{\circ}$)
- σ_z : 造粒物の強度 (N)
- D_s : 比表面積球相当径 (m)
- S : 粉体の表面積 (m^2)
- ψ : 液体の充満度 (-)(=0.6)

したがって、Fig. 4に示すように、粉コークスと一緒に鉄鉱石などの主原料を造粒した際、粉コークスが擬似粒子内に取り込まれることで擬似粒子の強度を低下させ、ドラムミキサー内で造粒現象と一緒に同時進行している破壊現象が優勢に進行し、擬似粒子の成長を阻害するものと推察される。これに対して、鉄鉱石を十分に造粒した後、粉コークスを短時間外装化する場合は擬似粒子が成長した状態でとどまるものと考えられた。Fig. 8における粉コークス外装造粒法では、擬似粒子内に粉コークスが取り込まれる割合が少ないために擬似粒子の強度が向上し、湿潤帯における層の収縮が抑制され、通気抵抗が低下したものと考えられた。

次に、石灰石を外装化することで通気性が改善されたことを考察する目的で、焼結ケーキ中の気孔構造や融液の流動性について調査した。Fig.10に各造粒法における焼結完了後の焼結ケーキのX線CT画像を示す。これより、通常造粒法の焼結ケーキと比較して、石灰石と粉コークスを外装化することで、空気の流路となる粗大な黒色部分の気孔が焼結ケーキ全体に広がっていることが観察された。Fig.11に焼結過程における融液流動指数⁷⁾と気孔の幅に対応するブランチ幅の成長速度との関係を示す。これより、石灰石を外装化することで融液の流動性が向上して気孔の成長が促進されていると考えられる。

Fig.12に、融液の流動性が改善されたことをさらに検討する目的で、擬似粒子構造を模擬した二層タブレットの溶融状況を観察した結果を示す。これより、石灰石を外装化したタブレットでは、生成した融液は流動性が高く速やかに周囲に滴下したのに対し、通常タブレットではタブレット上部で滞留した状態で実験が終了した。その後、電子線

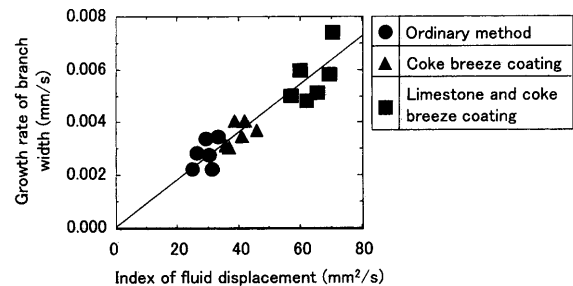


Fig. 11. Relationship between index of fluid displacement⁷⁾ and growth rate of branch width during sintering.

マイクロアナライザーを用いて電気炉から取り出したタブレットの二次電子像(SEM image)とCaとFeの分布を測定した。Fig.13に結果を示す。石灰石外装タブレットでは、融液の多くの部分が周囲に流動したため回収できなかったが、通常タブレットと比較して、昇温後のタブレットには多くの未反応の酸化鉄が残留していることが観察された。Fig.14に融液と想定される部分の化学組成を定量化し、CaO-Fe₂O₃二元系状態図¹¹⁾上にプロットした結果を示す。ここで、通常タブレットの融液組成は高さ方向に異なったため、5点の平均値を採用した。これより、石灰石外装タブレットでは、通常タブレットと比較して、融液が低融点組成のまま流動していたことが分かった。

これらより、石灰石を外装化させた場合、鉄鉱石と石灰石の接触界面からまずCaOを約20 mass%含有した低融点組成の融液が生成し、その融液が速やかに周囲に移動し、再び新たに未反応の鉄鉱石と石灰石が接するようになり、低融点の融液が生成されるサイクルを繰り返すものと考えられた。その結果、流動性に優れた融液が生成し気孔の成長が促進され、溶融帯における通気性が改善するものと推察された。

3.3 焼結鉱の品質に及ぼす造粒方法の影響

焼結鉱の還元特性を調査する目的で、(4)式に示すよう

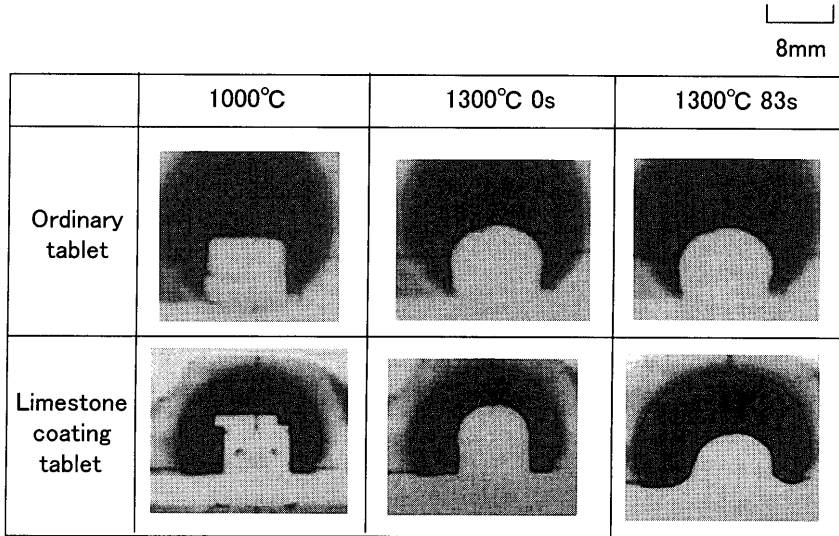


Fig.12. Comparison of melt fluidity between ordinary tablet and limestone coating one.

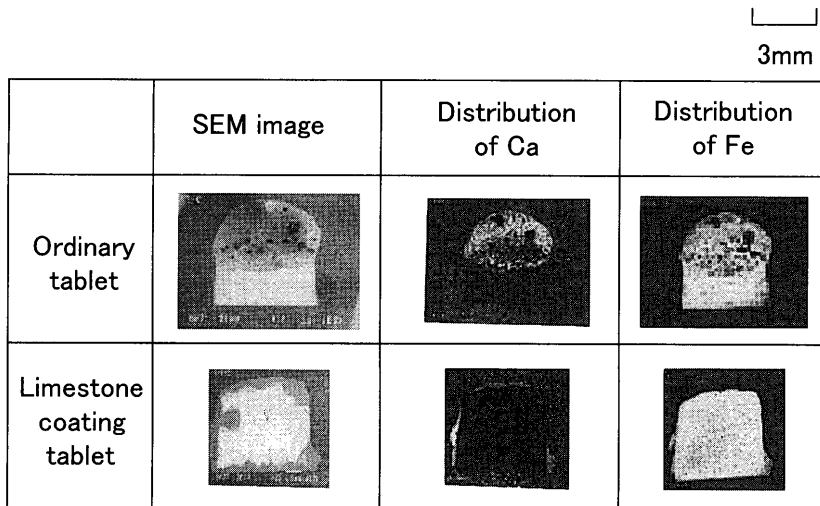


Fig. 13. SEM images and the distribution of Ca and Fe in the tablets after heating.

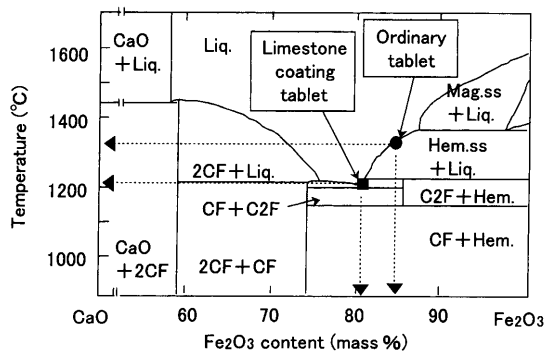


Fig. 14. Comparison of melt composition between ordinary tablet and limestone coating one.

な化学反応，粒内拡散および焼結鉱周辺のガス拡散の3過程を考慮した1界面の未反応核モデルを基にした還元速度式¹²⁾を用いて解析を行った。

$$\frac{(Cb-Ce)t}{r_0 \cdot a_0} = \frac{f}{kc \cdot (1+1/K)} + \frac{r_0(3f^2-2f^3)}{6 \cdot De} + \frac{(3f-3f^2+f^3)}{3 \cdot kf} \quad (4)$$

$$f = 1 - (1-R)^{1/3} \quad (5)$$

C_b, C_e : CO ガス濃度，およびCO平衡ガス濃度 (mol/m³)

r_0 : 焼結鉱の球相当径 (m)

a_0 : 焼結鉱の被還元酸素濃度 (mol/m³)

kc : 化学反応速度定数 (m/s)

K : 平衡定数 (-)

De : 粒内有効拡散係数 (m²/s)

kf : ガス境膜内物質移動係数 (m/s)

R : 還元率 (-)

f : 還元鉄層の相対厚さ (-)

ここで， kf はRanz-Marshall¹³⁾の式に収支抵抗¹⁴⁾を考慮したものを， K はウスタイト～鉄の平衡値¹⁵⁾を用いた。

村山らの混合律速プロット¹²⁾に従って，還元率33%以上の範囲について解析を行い，Fig.15に各造粒法で製造された焼結鉱の化学反応速度定数(kc)と粒内有効拡散係数(De)とJIS-RIの等高線図を示す。ここで，JIS-RIの等高線図は，(4)式，(5)式に所定の還元率と還元時間(180分)を代入して有効拡散係数と化学反応速度定数の関係式を求め，作成した。これより，通常造粒法と比較して粉コークスを外装化することで主に化学反応速度定数が増加してJIS-RIが

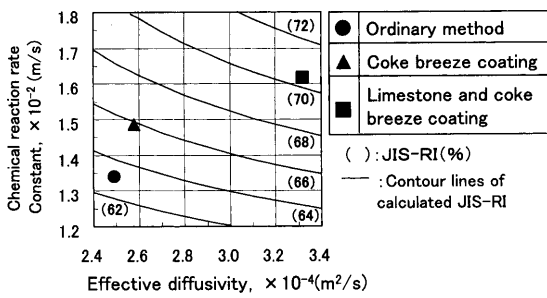


Fig. 15. Changes of effective diffusivity and chemical reaction rate constant with granulation method based on one-interface unreacted core model.¹²⁾

増加し、さらに石灰石を外装化することで化学反応速度定数だけでなく有効拡散係数も大きく増加し、JIS-RIが向上した。

Table 4に各造粒法における焼結鉱中の鉱物組成と0.5 mm以下の微細気孔の測定結果を示す。これより、通常造粒法に対して、粉コークスを外装化することでマグネタイト量が減少し全ヘマタイト量が増加した。これは、通常造粒法に対して粉コークス外装造粒法では焼結期間における排ガス中の平均CO濃度が約1%低下していたことから推察されるように、外装造粒することで粉コークスが擬似粒子内部に取り込まれる割合が減少するため粉コークスの燃焼性が改善し、COガスの発生量が低下し、ヘマタイトがマグネタイトに還元される割合が減少したためと考えられる。粉コークスに加え、さらに石灰石を外装化することで鉄鉱石と石灰石の熔融反応が減少し、一次ヘマタイト量が増加し、元鉱石由来の微細気孔量が増加した。還元解析によって導出される化学反応速度定数と有効拡散係数に及ぼす鉱物組成と気孔構造の影響について明確な分離は難しいが、今回の結果からは、粉コークス外装化による化学反応速度定数の増加は主にマグネタイト低下に依るものと、石灰石外装化による有効拡散係数の増加は主に還元ガスの流路となる一次ヘマタイト由来の焼結鉱中の微細気孔増加に起因するものと考えられた。

また、今回、Fig. 4に示すように、石灰石と粉コークスを外装化することで被還元性が上昇しているにも関わらず還元粉化性の改善が認められた。これは、川口ら⁴⁾によって指摘されている現象と同様に、Table 4に示すように、石灰石を外装化することで、鉄鉱石の過剰な熔融反応が抑制され、二次ヘマタイト量が低減していることが一つの原因と考えられる。

4. 結言

ラボ実験において、擬似粒子中の石灰石と粉コークスの分布を変化させた焼結原料を製造し、それらの賦存状態が焼結層内の通気性と焼結鉱品質に及ぼす影響を検討した結

Table 4. Changes of mineral compositions and pore volume with granulation methods. (mass%)

	Hematite		Magnetite	Calcium ferrite	Others	Pore volume (cm ³ /g)
	Primary	Secondary				
Ordinary method	18	28	12	21	21	0.022
Coke breeze coating	21	25	9	22	23	0.029
Limestone and coke breeze coating	26	24	9	26	15	0.047

果、以下の知見を得た。

(1) 石灰石と粉コークスの両方を外装化することで、焼結層内の通気性改善に伴い生産率が増加し、さらに、被還元性と低温還元粉化性も改善した。

(2) 粉コークスを外装化することで擬似粒子の粒度と強度の向上に伴い湿潤帯での通気抵抗が低下し、石灰石を外装化することで融液の流動性が改善し熔融帯での通気抵抗が減少した。

(3) 粉コークスを外装化することでマグネタイトが減少し主に化学反応速度定数が増加して被還元性が改善し、石灰石を外装化することで一次ヘマタイトの増加に由来する微細気孔量の増加に伴い、主に有効拡散係数が増加して被還元性が改善した。

(4) 石灰石と粉コークスの外装造粒時間を延長させることに伴い、通気性と被還元性の改善効果は減少した。これは、外装造粒時間を延長することに伴い、石灰石や粉コークスが擬似粒子内に取り込まれて、擬似粒子の強度が低下し、破壊が優先的に進行するためと考えられた。

文 献

- 1) Y.Hida, M.Sasaki, T.Enokido, Y.Umezu, T.Iida and S.Uno: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 400.
- 2) A.Sawamura, K.Itoh, N.Uno and M.Ohmizu: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), S416.
- 3) E.Kasai, I.Shu, S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 520.
- 4) T.Kawaguchi, K.Kuriyama, S.Satoh and K.Takata: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1924.
- 5) K.Satoh: *Fusen*, **28** (1981), 99.
- 6) N.Oyama, K.Nushiro, Y.Konishi, K.Igawa and K.Sorimachi: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 719.
- 7) N.Oyama, K.Nushiro, K.Igawa and K.Sorimachi: 57th Ironmaking Conf. Proc., Vol. 57, ISS, Toronto, (1998), 109.
- 8) M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Suiyo-Kaishi*, **18** (1977), 561.
- 9) J.Kano, E.Kasai, H.Mori, F.Saito and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 87.
- 10) 三輪茂雄: 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, 東京, (1981), 39.
- 11) B.Philips and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (1958), 445.
- 12) T.Murayama, Y.Ono and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1099.
- 13) W.E.Ranz and W.R.Marshall: *Chem. Eng. Prog.*, **48** (1952), 141.
- 14) H.W.St.Clair: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **233** (1965), 1145.
- 15) L.Bogdandy and H.J.Engell: *The Reduction of Iron Ores*, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, (1971), 1.