

焼結3次元数学モデルの開発

川口 尊三*・山岡 秀行*

Development of a 3 Dimensional Mathematical Simulation Model for Iron Ore Sintering Process

Takazo KAWAGUCHI and Hideyuki YAMAOKA

Synopsis : A 3 dimensional sinter process mathematical simulation model has been developed for the purpose to make it possible the designs of sinter process from the stereoscopic viewpoint. This sinter process model can calculate not only the progress of sintering reactions and the resultant changes in the bed structures such as pore ratio and minerals composition but also the qualities of produced sinter. Through a pot sintering test, this sinter process model was confirmed authentic and able to calculate also the distributions of sinters property such as minerals composition inside sinter cake. This sinter process model was used for the analysis of the effects of gas flow plate on the sintering performance.

Key words : sinter; 3-dimensional mathematical model; minerals composition; pores structure; phase diagram; dissolution; solidification; sinters quality; TI; RDI; RI; gas flow plate.

1. 緒言

本研究の目的は3次元DL焼結プロセス数学モデルの開発にある。現在活用されている焼結プロセス数学モデルの大半は1次元モデルである¹⁻⁷⁾が、この理由としてDL焼結プロセスは本来1次元のプロセスであり、多次元的な解析の必要性は無いと考えられてきたことがあげられる。焼結層における水平方向分布は排除すべき外乱であり、最適焼結条件は垂直方向1次元分布の中にあると考えられてきた。しかしながら通気板⁸⁾等、意識的に水平方向分を導入することにより焼結効率を向上させようとする試みもなされており、それらは一定の成果を得ている。このような事実は、1次元の範囲外にDL焼結プロセスを革新できる可能性があることを示唆するものであり、これが事実なら、われわれは再度、立体的な視点からDL焼結プロセスの理想像について考えてみる時期にあるといえよう。

立体的視点からDL焼結プロセスの特長が議論できるよう、3次元焼結プロセスモデルを開発した。本数学モデルは焼結生産性の他、品質も予測できるように設計されている。これは、焼結プロセスの目的が所定量、所定品質の焼結鉱を製造することであり、焼結プロセスの革新を指向する新技術を評価するに際し、生産性及び品質双方の吟味が不可避と考えられるからである。著者ら⁹⁻¹⁴⁾は、先に焼結鉱品質を予測するモデルの開発について報告している。また、他の研究者ら^{15,16)}も焼結化反応をシミュレートするモデルの開発について報告している。本焼結モデルの開発に際して筆者らは、焼結鉱品質は鉱物組織と気孔率に支配さ

れるという基本的視点に立っている。本焼結モデルは先ず焼結過程の進行に伴う焼結層の熱化学的雰囲気および物理的状态の変化を計算し、次に、鉱物組成を計算し、最終的にTIで示される冷間強度、RDIで示される還元後強度およびRIで示される被還元性の焼結ケーキ内分布を予測する。

本研究では鍋試験により新しく開発した焼結プロセスモデルの妥当性を検証し、通気板の焼結操業に及ぼす影響解析によりその有用性を確認した。本報告では先ず焼結モデルの構成について概説し、引き続き鍋試験との対比による妥当性の検証結果並びに本数学モデルを用いた通気板⁸⁾の効果解析結果について説明する。

2. 焼結プロセスのモデル化

2.1 数学モデルの基本的な視点

Fig. 1にDL式焼結機の全体構成を示す。本モデルの対象範囲は焼結工程から製品品質までである。造粒工程と装入工程は対象外とし、造粒の結果としての擬似粒子の粒度や成分ムラ、装入の結果としての粒度偏析、充填密度偏析等は操業条件として入力するものとした。

焼結プロセスの目的は焼結鉱の製造である。従い、数学モデルでは、原料である粉鉱石が焼結化の過程で焼結鉱へと構造変化してゆく過程を定量化し、予測する必要がある。本数学モデルでは先ず、物質質量、熱量、及び運動量に関する保存則に従った微分収支式により焼結層内における物質の密度(圧力)、組成、温度、流速などの基本状態を規定し、次に、基本状態変数の関数として焼結層の構造を規定

原著論文: ISIJ Int. Vol. 45 (2005), No. 4, pp. 522-531

平成18年2月15日受付 平成18年4月19日受理 (Received on Feb. 15, 2006; Accepted on Apr. 19, 2006; originally published in ISIJ Int. Vol. 45, 2005, No. 4, pp. 522-531)

* 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (Corporate Research and Development, Sumitomo Metal Industries, 16 Sunayama Hasaki-machi Kamisu 314-0255)

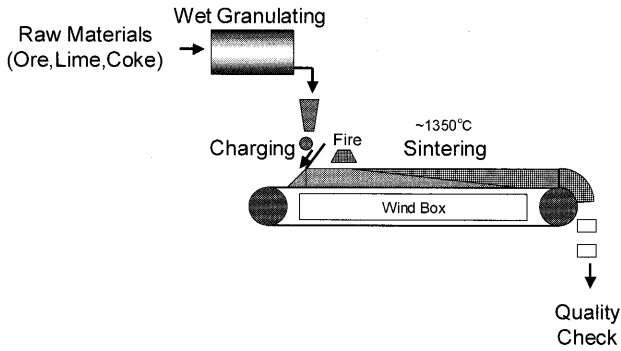


Fig. 1. Outline of D.L sinter process.

する。計算では差分法を用い、双方を計算して全体としての焼結化過程を予測する。以下に本数学モデルの概要を説明する。

2.2 基本状態変数の計算

2.2.1 プロセス方程式

プロセス方程式の一般形を(1)に示す。プロセス方程式の導出には先ず、反応装置内に存在する物質を相に区分する必要がある。相区分に関して、焼結層内には気相、液相、固相の3相が存在するがそれぞれの運動(流れ)に注目すると、気相は焼結層内を下方に流れているが液相及び固相はともにほとんど動かないとみて差し支えない。従い、相に関しては気相及び液相と固相を合わせた凝縮相の2相とし、凝縮層は焼結過程を通し、静止しているものと仮定した。ここに、 A は示量変数、 X は示強変数、 \mathbf{v} は速度ベクトル(m/s)、 S は湧き出し項、 $\nabla \cdot (A\mathbf{v})$ は移流項、 $\nabla \cdot \mathbf{Q}$ は拡散項である。

$$\partial A / \partial t + \nabla \cdot (A\mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{Q} + S \dots\dots\dots (1)$$

$$\mathbf{Q} = D \cdot \nabla X \dots\dots\dots (2)$$

先ず、物質量の収支に関するプロセス方程式では、基本物理量 A を単位体積あたりに存在する物質量とした。この場合、化学反応に伴う単位体積あたりでの物質の生成、消滅速度が湧き出し項となる。凝縮相では拡散項は無視できる。また、流れも無いため移流項も無視できる。ガス相では流れが存在するため、移流項が存在する。濃度拡散も当然存在するが、移流項と比較して小さいと考えられるので、ここでは無視する。物質量の収支関係は着目する全ての物質種に対して成り立つため、物質量に関する微分方程式は着目する物質種の数だけ存在する。他方、成分分率の総和は1となるため、相を構成する全ての成分に関する微分方程式を加算すれば成分分率が消去され、単位体積あたりの相質量に関する微分方程式が得られる。従って、方程式(6)、(7)は成分分率及び各相の空間占有率に関する微分方程式となる。

$$A_i = V \cdot \rho \cdot X_i \dots\dots\dots (3)$$

$$\mathbf{Q} = 0 \dots\dots\dots (4)$$

Table 1. Chemical reactions taken into account.

Reaction	ΔH^0 (J/mol)	ΔG (J/mol)
$C + O_2 = CO_2$	-393505	-394133-0.84T
$H_2O(l) = H_2O(g)$	44016	44016-118.78T
$CaCO_3 = CaO + CO_2$	180540	168406-143.93T
$MgCO_3 = MgO + CO_2$	101462	117570-169.87T
$3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$	230538	249450-140.67T

$$S_i = \sum_{(n)} (m_{n,i} \cdot R_n) \dots\dots\dots (5)$$

$$\partial (V \cdot \rho \cdot X_i) / \partial t + \nabla \cdot (V \cdot \rho \cdot X_i \cdot \mathbf{v}) = \sum_{(n)} (m_{n,i} \cdot R_n) \dots\dots\dots (6)$$

$$\partial (V \cdot \rho) / \partial t + \nabla \cdot (V \cdot \rho \cdot \mathbf{v}) = \sum_{(i)} \left(\sum_{(n)} (m_{n,i} \cdot R_n) \right) \dots\dots\dots (7)$$

尚、本数学モデルでは相を構成する成分としては気相に関して O_2 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 の4成分、凝縮相に関しては Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $CaCO_3$ 、 CaO 、 $MgCO_3$ 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_2O 、 C の10成分とした。また、化学反応としてはTable 1に示す5種類とした。

次に、熱量の保存則に関するプロセス方程式では、基本状態量を各相が単位体積あたりに保有するエンタルピとする。湧き出し項は他の相との間の熱交換速度となる。熱量の拡散は熱伝導である。方程式(11)は各相の温度に関する微分方程式とみなすことができる。

$$A = V \cdot \rho \cdot \sum_{(i)} \left\{ X_i \left(\Delta H_i^0 + \int_T C_{p,i} dT \right) \right\} \dots\dots\dots (8)$$

$$\mathbf{Q}T = \lambda \cdot \nabla \cdot T \dots\dots\dots (9)$$

$$S = -a \cdot hp \cdot (T - T') \dots\dots\dots (10)$$

$$\begin{aligned} & \partial \left\{ V \cdot \rho \cdot \int_T \left(\sum_{(i)} (X_i \cdot C_{p,i}) \right) dT \right\} / \partial t \\ & + \nabla \cdot \left\{ V \cdot \rho \cdot \int_T \left(\sum_{(i)} (X_i \cdot C_{p,i}) \right) dT \cdot \mathbf{v} \right\} \\ & = - \sum_{(n)} (\Delta H_n \cdot R_n) - \nabla \cdot (\lambda \cdot \nabla T) - a \cdot hp \cdot (T - T') \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

運動量の保存則に関する微分方程式に関しては、凝縮相には流れが無いため、気相についてのみ記述する。基本物理量としては運動量成分(単位体積あたり)をとる。湧き出し項としては焼結層から受ける抵抗力のみを考えた。運動量の拡散は粘性力に起因するが、焼結層から受ける抵抗力と比較するときわめて小さいので無視し、圧力項のみを残した。(移流項も実際には拡散項同様、無視しても全く差し支えない。)ここに気体の状態方程式を併用すれば、方程式(15)はガス流速ベクトルと圧力に関する微分方程式となる。

$$A_\alpha = m_g \cdot V_g \cdot \rho_g \cdot v_\alpha \dots\dots\dots (12)$$

$$\mathbf{Q} = -\mu \cdot \nabla v_\alpha \dots\dots\dots(13)$$

$$S_\alpha = F_\alpha - \partial P / \partial x_\alpha \dots\dots\dots(14)$$

$$\partial(m_g \cdot V_g \cdot \rho_g \cdot v_\alpha) / \partial t + \nabla \cdot (m_g \cdot V_g \cdot \rho_g \cdot v_\alpha \cdot \mathbf{v}) = F_\alpha - \partial P_g / \partial x_\alpha \dots\dots(15)$$

以上、物質質量、熱量、運動量に関するプロセス方程式により Table 1 に示した基本状態変数が規定された。反応速度等、式に含まれる物理化学反応の速度を具体的に与えれば(3)~(15)式を計算し、基本状態変数を求めることができる。

2.2.2 反応速度

(1) 化学反応：Table 1 に示した5種類の化学反応を考慮し、境膜拡散律または化学反応と境膜拡散の混合律と仮定して反応速度を定式化した。

$$R = dr/dt \cdot N \dots\dots\dots(16)$$

$$dr/dt = (\pi \cdot dp^2) \cdot k \cdot (P - P^*) / (273/T) / R_g \dots\dots\dots(17)$$

$$k = k_s \cdot k_m / (k_s + k_m) \dots\dots\dots(18)$$

$$N = 6 \cdot (1 - Ep) / (\pi \cdot dp^3) \dots\dots\dots(19)$$

ここに、 R は反応速度 (mol/m³/s)、 dr/dt は粒子一個当たりの反応速度 (mol/s/p)、 N は粒子数密度 (p/m³)、 P^* は平衡圧力、 R_g はガス定数、また、 k_s 、 k_m は化学反応速度定数およびガス境膜拡散速度定数を示している。

(2) その他の輸送現象：本モデルでは熱に関する湧き出し項として気相凝縮相間の熱交換、伝導項としては凝縮相内の熱伝導を考慮し、運動量に関してはガスに関して充填層内のガス流抵抗力を考慮した。また、それぞれの定式化に際しては、凝縮相内の熱伝導には充填層内の有効熱伝導に関する国井、Smithの式を適用し、凝縮相と気相の熱交換には充填層内における充填粒子とガスの熱交換に関する Ranz Marshallの式を適用し、充填層内のガス流抵抗力には Ergunの式を採用した。

2.3 焼結層内部構造の計算

2.3.1 焼結層内部構造の表記

焼結層の内部構造およびその変化を定量化するためには、まず、焼結層の内部構造を如何に表記するかが問題となる。本数学モデルでは焼結鉱を原料鉱石と石灰が半熔融状態で焼結して生成した焼結鉱物と気孔の複合体として捕らえるが、焼結層内部構造の表記に関しては製品焼結鉱の品質との結びつきを意識し、Fig. 2 に示すように、気孔率 P_o 、液相及び固相比率 V_l 、 V_s 、鉱物組成 X_i および架橋指数 B により表現することとした。

次に、最終的な焼結層の構造を計算するためには、焼結開始から完了に至る間の焼結層の内部構造変化を定量化する必要がある。原料はまず擬似粒子という形で供給され、ガスとの熱交換により昇温、脱水し、コークスに着火する。更に急速昇温して石灰石の脱炭酸、マグネタイトの酸化、

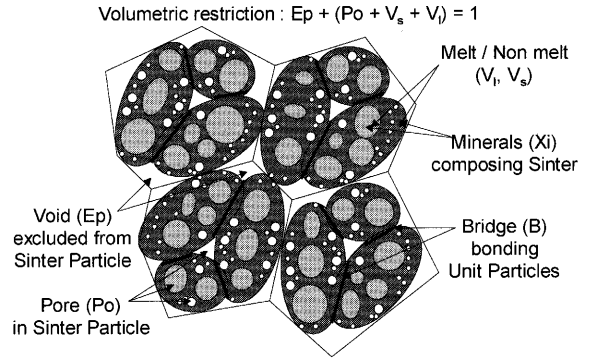


Fig. 2. State variables expressing the constitutions of sinter bed.

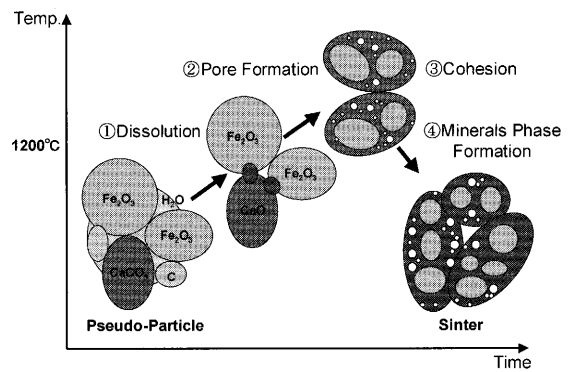


Fig. 3. Schematic diagram of iron ore sinter process.

ヘマタイトの還元などが生起するが、この過程はプロセス方程式で既に考慮済みである。最終的な製品焼結鉱に繋がる焼結層の構造変化として本数学モデルでは Fig. 3 に示す物理変化を考慮することとした。

即ちまず、①原料中の酸化鉄と脱炭酸して生成した生石灰とが反応して融液が生成し、温度の上昇とともに酸化鉄や生石灰が融液に溶解して液量が増加する。次に、②生成した融液中に取り込まれた気泡は気泡内表面張力を駆動力とした拡散により凝集、粗大化するとともに融液から離脱し、この結果として凝縮相内の気孔率が変化するとともに、(気孔を含む)凝縮相と空隙との体積比率も変化する。また、③擬似粒子の外表面を融液が包み込むようになると、隣接する擬似粒子との接点では融液の表面張力に起因する凝集力が生起し、擬似粒子同士は架橋によって引き寄せられ、一体化が進行する。やがて、④冷却過程に入ると、融液は凝固を開始し、融液組成、冷却速度に応じて種々の鉱物組織複合体が形成される。本数学モデルでは、上記4過程を以下のように定式化した。

2.3.2 溶融と液相/固相比率

Fig. 4 に本数学モデルが想定する鉱石、石灰混合物の溶解過程を CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 3 元系状態図を用いて示す。ヘマタイトと石灰の共晶点は 1205°C に存在するため、鉄鉱石粉と石灰粉の混合物である焼結原料は必ず、温度が 1205°C になると共晶融液を生成する。他方、実際の鉄鉱

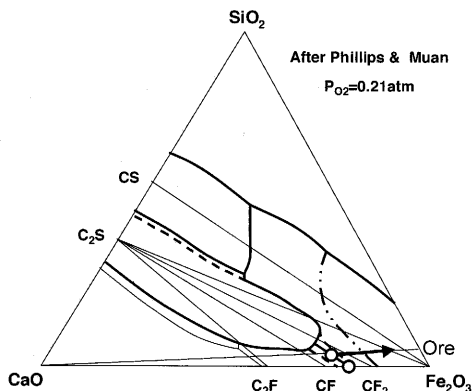


Fig. 4. Dissolution of ore & lime on 3 component system.

石は不純物としてSiO₂を含むため、本数学モデルでは、共晶線上、SiO₂/Fe₂O₃比率が鉱石の値に一致する点まで融液組成は変化し、この点を三元共晶点として鉱石ないしは石灰が消滅するまで共晶溶解反応が進行すると仮定する。次に、鉱石ないし石灰のいずれかが消滅すれば共晶反応は終了し、温度の上昇とともに残された石灰ないしは鉱石の溶解反応が進行するものと仮定する。このような溶解反応は、共晶溶解も含め、溶解過程と拡散過程に分離されると考えてよい。溶解速度は溶質の平衡濃度と実濃度の差に比例する。本数学モデルでは溶解反応速度を(22)、(24)式に示すとおり平衡濃度と実濃度の差に比例する形で定式化し、ヘマタイト及び石灰の液相の増加速度を(20)、(21)式で規定することとした。

$$dX_{LH}/dt=r_H \dots\dots\dots(20)$$

$$dX_{LL}/dt=r_L \dots\dots\dots(21)$$

$$r_H=K'_H(X_{LH}^*-X_{LH}) \dots\dots\dots(22)$$

$$X_{LH}^*=X_{LL}N_H^*/(1-N_H^*) \dots\dots\dots(23)$$

$$r_L=K'_L(X_{LL}^*-X_{LL}) \dots\dots\dots(24)$$

$$X_{LL}^*=X_{LH}N_L^*/(1-N_L^*) \dots\dots\dots(25)$$

次に、組成に関して、焼結層の成分中で融液生成に関与する酸化物としては本数学モデルで上げる限りでもFe₂O₃、CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃の5成分が考えられるが、このような多成分系融液における共晶組成やヘマタイト、ライムの飽和溶解度に関する熱力学的データは現状、与えられていない。本数学モデルではMuan, PhilipsのCaO-Fe₂O₃-SiO₂ 3元系状態図を利用し、ここに含まれないMgOは、同じく2価にイオン化するCaOと同一種、また、Al₂O₃は、同じく3価にイオン化するFe₂O₃と同一種と仮定し、共晶組成並びにFe₂O₃及びCaOの飽和溶解度(平衡濃度)を求めることとした。

次に、溶解速度定数に関して、溶解反応は固相と融液との界面で生起するため、総括反応速度定数は固相表面積、

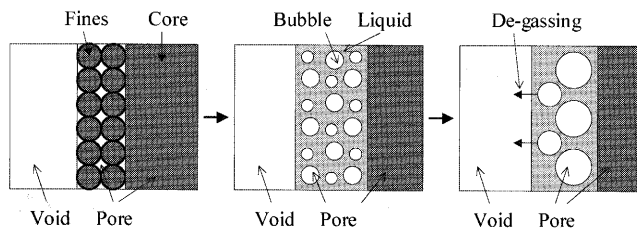


Fig. 5. Pore & void formation process.

即ち、鉱石または石灰の比表面積に比例すると考えてよい。他方、鉱石や石灰の比表面積はその銘柄や粒度分布に強く支配される。従い、鉱石や石灰の溶解反応速度はその銘柄や粒度分布に強く支配される。

以上、焼結層の液相及び固相比率は(20)~(25)式により記述された。これらの方程式は、基本状態変数である酸化物組成および焼結層温度が与えられれば積分することができ、焼結層の液相及び固相比率を求めることができる。

2.3.3 拡散と気孔率、空隙率

まず気孔及び空隙の定義に関して、空隙も気孔も焼結層内に存在する空洞であるが、本数学モデルでは焼結層内を流れるガスを通す空洞を空隙、ガスを通さない空洞を気孔と称することとする。本数学モデルで想定する気孔並びに空隙の形成機構をFig. 5に示す。原料は擬似粒子として装入されるが、このとき、擬似粒子間に空隙が形成される。他方、擬似粒子は微粉粒子間隙のほか、粒子内部の構造欠陥も含め、元々内部に気孔を保有している。このような形で先ず、装入時点において焼結層内に空隙と気孔が導入されるものとする。次に、昇温過程では擬似粒子中の水分が蒸発し、更にはコークスの燃焼、石灰石の脱炭酸反応が進行する。従い、焼結層内で空洞体積は増加するが、本数学モデルではこれらの空洞体積増加分はすべて、擬似粒子内部の気孔体積の増加とみなすこととする。更に昇温が進行すると擬似粒子は溶融を開始する。このとき、擬似粒子内気孔の大半は一旦融液中に補足され、その後、表面張力の作用により一部は融液内で安定化するが、大半は融液外へ離脱してゆくものとする。

焼結化過程において空隙及び気孔構造が以上説明したように変化してゆくものと仮定すれば、この間の状態変化は(26)~(28)式に示す形で定式化することができる。但し、気孔の離脱速度に関する研究事例は無いため、ここでは、気孔の離脱速度は融液中の気孔量に比例するものと考えた。

$$d(V_l \cdot P_{O_l})/dt = -dP_{O_b}/dt - P_{O_s} \cdot dV_s/dt \dots\dots\dots(26)$$

$$dP_{O_b}/dt = dEP/dt = K' \cdot (V_l \cdot P_{O_l}) \dots\dots\dots(27)$$

$$dV_s/dt = -dV_l/dt = -R_{melt} \dots\dots\dots(28)$$

ここに、V_l、V_sは液および固相の空間占有率(m³/b-m³)、P_{O_b}、P_{O_s}は液中および固相中の気孔率(m³/L-m³、m³/s-m³)、

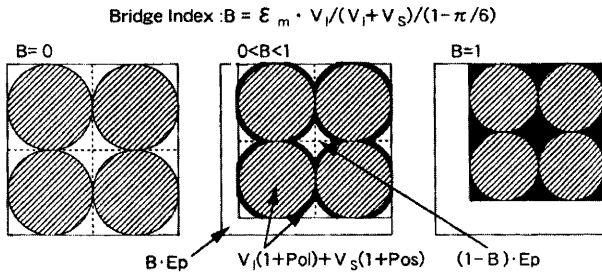


Fig. 6. Bridge index B.

P_{o_b} は液から離脱した気孔量($m^3/b \cdot m^3$), K_p は気孔の離脱速度定数(1/s), E_p は空隙率($m^3/b \cdot m^3$), R_{melt} は固相の溶解速度(m^3/s)である。

他方、装入時点に戻って、擬似粒子が保有する気孔量は原料鉱石の粒度に強く依存するため、本モデルでは式(29)により粒度依存性を定式化する。

$$P_{o_s} = v_c + D(dp_f)v_f / (1 - v_f) \dots \dots \dots (29)$$

ここに、 v_c は鉱石内の気孔率(-), v_f は擬似粒子内に取り込まれている空隙(-), dp_f は微粉と粗粉を分ける粒度(m)であり、 $D(dp_f)$ は累積篩分率(-)である。

2.3.4 凝集と架橋指数, 実質粒子径

擬似粒子表面を融液が覆うようになると隣接する擬似粒子間の接点には融液の架橋が形成される。この結果、擬似粒子間に表面張力に起因する引っ張り力が作用するようになり、焼結層内では擬似粒子の再配置が生じる。ここで、焼結層の加熱、溶解が焼結層内で同時に進行すれば、擬似粒子の大半は一箇所で凝集し、焼結層は全体として収縮して粗大な凝集体を形成する。しかし、実際には何らかのムラにより、焼結層の体積収縮はそれほど大きくなる。本数学モデルではまず焼結層の体積収縮は無視でき、擬似粒子の凝集、再配置は離散的に進行するものとする。

次に、擬似粒子間の凝集度合いの定量化に関し、架橋指数 B という概念を導入する。架橋指数の意味は Fig. 6 に示したとおりであり、融液生成が無く、凝集が発生しない状態を「 $B=0$ 」、融液が潤沢に生成し、融液が元の擬似粒子間空隙を埋め尽くして完全に凝集する状態を「 $B=1$ 」とし、その中間段階の B は、実質融液比率 Y に比例して変化するものとした。「 $1-\pi/6$ 」は融液が元の擬似粒子間空隙を埋め尽くして完全に凝集するに要する最小の融液比率である。

ここで、実質融液比率 ϵ_m とは生成した融液中、表面に留まって擬似粒子間の凝集に作用する融液比率であるが、本数学モデルでは、Fig. 7 に示すとおり、原料鉱石の性状(硬質核寸法 dp_c)及び粒度の関数とした。

焼結層内に融液が生成して擬似粒子の再配置が進行すると、焼結層を形成する粒子の外見は「個々の擬似粒子」から「擬似粒子の集合体」へと変貌する。特に、分散していた空隙が実質的に集合、粗大化するため、この変化はガス

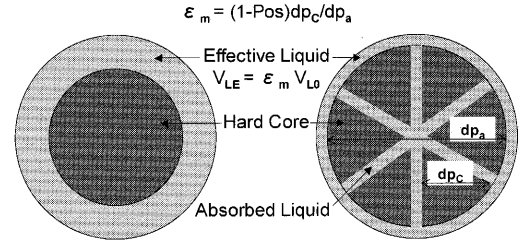


Fig. 7. Effective liquid volume for bonding.

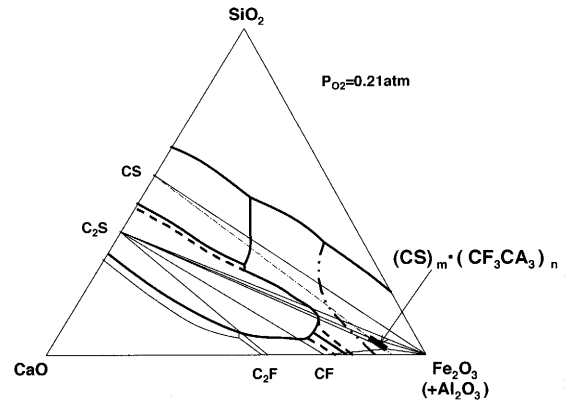


Fig. 8. Phase diagram regulating mineral phases composition of sinter.

流れや伝熱に大きな影響を及ぼすものと考えられる。本数学モデルでは擬似粒子の集合は融液比率の増加とともに加速的に進行すると考え、焼結層内実質粒子径を以下のように記述した。

$$dp = dp_{int} + (dp_{fin} - dp_{int})Y^3 \dots \dots \dots (30)$$

$$Y = V_l / (V_l + V_s) \dots \dots \dots (31)$$

2.4 凝固と鉱物組織構成

焼結層が最高温度を経て冷却に入ると融液はマグネタイトやヘマタイト、さらにはカルシウムフェライト等、種々の鉱物を晶出しつつ凝固する。この焼結鉱物形成過程は未だ解明されたい状況下にあるが、本数学モデルではこの鉱物形成過程を以下に示すように簡素化して捉え、焼結層の状態変数の関数として焼結鉱物の組織構成を計算する。

即ち、焼結鉱物を議論するにおいて重要な多元系カルシウムフェライトはカルシウムシリケートとカルシウム3フェライト及びカルシウム3アルミネイトの固溶体であることが判明している¹⁷⁾が、この固溶体は包晶反応で生成、消滅することから、CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 3元系におけるヘミカルシウムフェライトに相当する化合物とみなすことができる。他方、アルミナはヘマタイト同様3価の酸化物であり、かつ、ライムと化合して多元系カルシウムフェライトの生成に関与する。以上の諸点をもとに、焼結鉱物の組織は Fig. 8 に示す擬似状態図に支配されるものと仮定する。

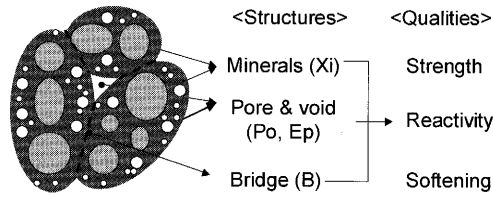


Fig. 9. Sinters quality.

Fig. 8に示した擬似状態図をもとに、鉱石の溶解並びに融液の凝固過程を具体的に示せばFig. 9のようになる。即ち先ず、2元共晶点以下で鉱石と石灰の界面には2元系カルシウムフェライトが生成する。次に、温度が2元共晶点を過ぎると融液が生成して鉱石中の不純物であるSiO₂やAl₂O₃を溶解し、多元系カルシウムフェライトの固溶体が生成する。更に温度が上昇して包晶点を過ぎると多元系カルシウムフェライトはヘマタイトと融液に分解し、以降、更なる温度の上昇とともに晶出ヘマタイトと鉱石の溶解反応が進行する。次に、温度が上昇から下降に転じると、温度の降下とともに融液からはマグネタイト、ヘマタイトが晶出してくるが、包晶点に達すると融液は一旦晶出したヘマタイトと包晶反応して多元系のカルシウムフェライトを生成する。更なる温度降下とともに多元系カルシウムフェライトは平衡論的には分解してカルシウムシリケート、カルシウムフェライトおよびヘマタイトになるが、現実的にはこのような反応はきわめて遅く、多元系カルシウムフェライトは常温まで存在すると考えられる。

焼結鉱の鉱物組織形成過程を上述の通り捉えれば、焼結完了時点における鉱物組織は最高到達温度及び包晶点における液相量と液組成に依存することになる。ここで先ず、最高到達温度は計算から既知である。また、包晶点の温度及び組成は鉱石組成と石灰量を用いて求めることができる。従い、以上の方法により、製品焼結鉱の鉱物組成を計算することができる。

2.5 焼結鉱品質の計算

本数学モデルでは焼結化過程における焼結層の内部構造変化を考慮して焼結鉱の組織構成、気孔構造および架橋指数(焼結化度合い)を計算し、それら焼結鉱構造指数の関数として焼結鉱の品質を計算する。

2.5.1 強度指数

粉体工学の分野では、加えたエネルギーEに対する生成した破成物の量ΔVの比E/ΔV=EVを仕事指数¹⁸⁾とし、粒子群の耐粉化性の定量化方法として用いる場合が多い。この方法に従えば、任意の衝撃条件に対する粒子群の耐粉化特性を定量化することができる。

$$\phi = 1 - \exp\{- (Ee/Ve) \cdot NO/EV\} \dots\dots\dots(32)$$

ここに、φは粉率(-)、Eeは有効衝撃エネルギー(J)、Veは破碎片体積(m³)、EVは仕事指数(J/m³)、NOは加えた衝撃エ

Table 2. Mechanical parameters of TI and RDI drum.

	DL (m)	β (-)	φ (-/round)	η (-)	NO (round)
TI drum	1.0	0.75	2	0.0	200
RDI drum	0.13	0.75	2	0.7	900

Table 3. Work indices of each mineral (MPa).

i	Before Red.	After Red.
Hematite	550	230
Magnetite	230	230
CF	460	460
Slag	240	240

ネルギーの回数である。

本数学モデルでは仕事指数を用いて焼結鉱の強度指数を定量化することとした。仕事指数を使用すれば焼結鉱の冷間強度TIおよび還元粉化指数RDIは(33)、(34)式のように記述できる。

$$TI = \exp\{- (Ee/Ve)_{TI} \cdot NO/EV_{total}\} \dots\dots\dots(33)$$

$$RDI = 1 - \exp\{- (Ee/Ve)_{RDI} \cdot NO/EV_{total}\} \dots\dots\dots(34)$$

$$(Ee/Ve) = g \cdot \rho \cdot DL \cdot \beta \cdot \phi \cdot (1 - \eta^2) \dots\dots\dots(35)$$

ここで、衝撃条件はそれれ(35)式とTable 2で与えられるので、冷間及び550°C還元後焼結鉱の仕事指数が与えられれば冷間強度TIおよび還元粉化指数RDIを計算することができる。

焼結鉱品質の計算に際し、本数学モデルでは焼結鉱の構造を鉱物組織構成、気孔率及び架橋指数で表現し、それらの関数として焼結鉱品質を記述する。従い、冷間及び還元後の焼結鉱の仕事指数の定量化に際しては先ず、仕事指数と焼結鉱構造指数との間の関数関係が問題となる。ここではその関係を(36)式の通りと仮定した。

$$EV_{total} = \left\{ \sum_{(i)} (EV_i \cdot X_i) \right\} \cdot \exp(-b \cdot Po - b' \cdot Ep) \dots\dots\dots(36)$$

関数関係が定まれば、各係数の具体的な値が次の問題となる。この問題に関して気孔率の異なるヘマタイト、マグネタイト、2元系及び多元系カルシウムフェライトおよびケイ酸塩スラグを調査し、重錐落下試験を実施した。実験条件として、重錐の重量と落差は210gと24cm、試料径と粉の寸法は2.5mm及び-0.5mmであった。試験結果をTable 3に示す。還元処理以前ではヘマタイト及びカルシウムフェライトの仕事指数は大きく(高強度)、マグネタイトとスラグの仕事指数は小さい。他方、550°C還元処理後ではヘマタイトのみ仕事指数が半減し、その値はマグネタイトとほぼ等しくなっている。

2.5.2 被還元性指数

焼結鉱が多種の酸化鉄の混合物とみれば、(37)式に示す

Table 4. Reaction Rate Constants for Minerals.

i	f _i	K _i × 10 ⁸
H1-p	0.95	5.65
H2-r	0.85	3.58
CF-f	0.95	5.65
CF-a	0.65	1.99
CF-c	0.25	0.54

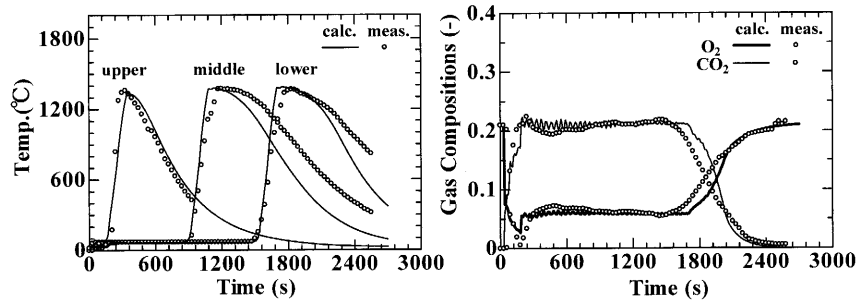


Fig. 10. Process data of pot test measured and calculated.

ように、焼結鉍の被還元性RIは各酸化鉄の被還元性の加重平均と考えることができる。但し、各酸化鉄の被還元性は焼結鉍の気孔率に依存するため、その影響を考慮する必要がある。ここで総括反応速度定数K_iについてみると、(39)式に示すように、総括反応速度定数は反応速度定数K_i'と比表面積aの積として記述でき、焼結鉍の気孔率P_{0s}は比表面積に影響を及ぼしていると考えられる。焼結鉍の還元反応を以上のように把握すれば、鉍物ごとの反応速度定数が与えられれば、焼結鉍の被還元性を計算することができる。

$$RI = \sum_{(i)} (X_i \cdot f_i) \dots\dots\dots(37)$$

$$df_i/dt = K_i' \cdot P \cdot (1 - f_i) \dots\dots\dots(38)$$

$$K_i' = a \cdot K_i \dots\dots\dots(39)$$

$$a = 6P_{0s}/dp_p \dots\dots\dots(40)$$

この問題に関し、坂本らは焼結鉍を構成する各種酸化鉄の単一組織を合成して被還元性試験を実施し、各酸化物の還元曲線を作成した。坂本ら¹⁹⁾の還元曲線を用いれば、それぞれの酸化物に対する反応速度定数を求めることができる。

Table 4に計算結果を示す。ここで、カルシウムフェライトと比較してヘマタイトの被還元性は高い。ヘマタイトでは骸晶状で粗大なものよりも斑状で微細な物の方が被還元性は高い。カルシウムフェライトでは微細または針状の方が短冊状に比べて被還元性が高い。これは鉄濃度の差によるものと考えられる。本数学モデルではカルシウムフェライトの種類までは計算できないため、カルシウムフェライトの被還元性はヘマタイト濃度に比例するものと仮定した。

3. 鍋試験対比計算による妥当性の確認

直径298 mm、筒長500 mmの鍋試験機を用いて焼結試験を実施し、本数学モデルの妥当性を検討した。原料条件はT.Fe=50 mass%、FeO=5.4 mass%、CaO=8.4 mass%、SiO₂=3.7 mass%、MgO=1.2 mass%、Al₂O₃=1.5 mass%、F.C=3.8

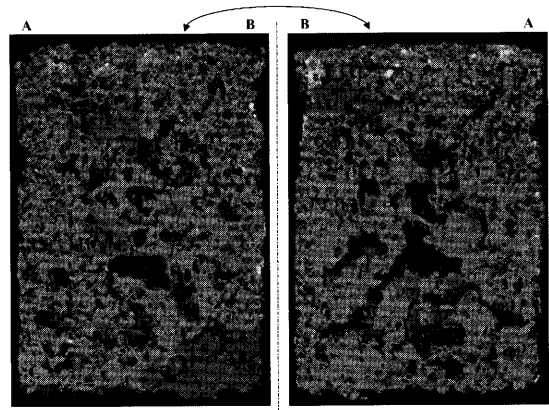


Fig. 11. Cross section of pot test sinter cake.

mass%, 添加水分7.0 mass%, 重量64.4 kg, 層厚480 mm, 点火条件は1573 Kで2 min, 排ガス量は焼成過程を通して1.1 Nm³/min一定とした。試験では焼結過程におけるプロセスデータを測定するとともに、試験完了後窒素冷却し、試料全体を取り出して樹脂埋め試料を作成し、光学顕微鏡を用いて鉍物組織分布を調査し、モデル計算との比較検討を実施した。

3.1 プロセスデータ

Fig.10にプロセスデータに関する実測値と計算値の比較結果を示す。計算ではヒートウエーブが実測値に近くなるよう炉壁近傍空隙率を他の部位と比較して10 vol%大きく設定した。図に示されるとおり、本数学モデルは排ガス組成及びヒートウエーブの伝播状況をよく説明できている。

3.2 焼結層内部状態

Fig.11には試料の断面写真を、Fig.12に最高到達温度、空隙率および液相比率の計算結果を示す。実測では周辺部に未滓石灰灰が散在するが、計算では周辺温度が低い。また、実測、計算ともに空隙率は中心部から下方にかけてハの字状に高くなっている。

Fig.13に鉍物組織分布に関する計算結果を、Table 5には実測と計算の概略比較結果を示す。「上段/中段/下段」、「中心/中間/表面」程度の区分けで見ると、ヘマタイトは上段から中段にかけての表面に、マグネタイトは高さ方向を通して中心に多く、カルシウムフェライトは高さ方向を通して中間に多いが、このような傾向もモデル計算は良く

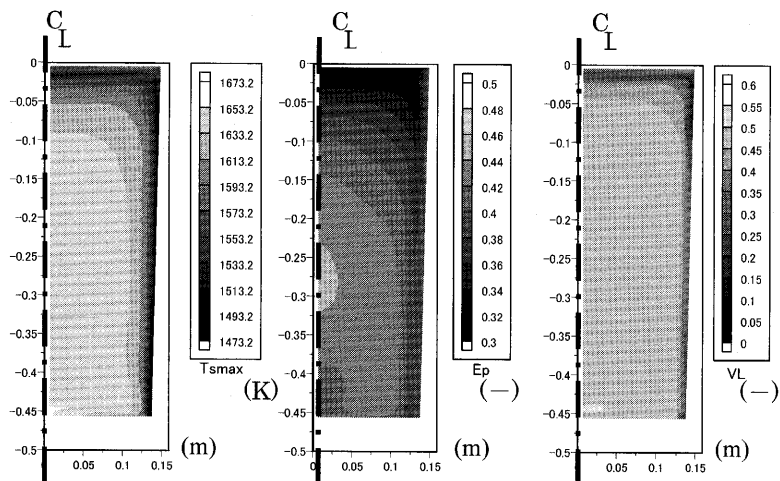


Fig. 12. Sinter cake conditions(calculated).

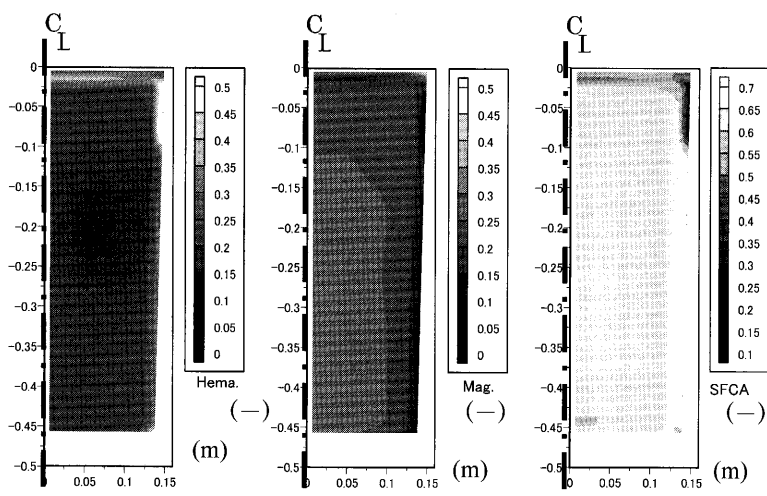


Fig. 13. Minerals distributions inside sinter cake (calculated).

Table 5. Minerals compositions measured and calculated.

Experimental Results

Hematite			
	center	middle	wall
upper	much	much	much
middle	few	few	much
lower	few	few	medium

Magnetite			
	center	middle	wall
upper	medium	medium	few
middle	much	medium	few
lower	much	medium	few

Calcium Ferrite			
	center	middle	wall
upper	medium	medium	few
middle	medium	much	medium
lower	medium	much	much

Calculation Results

Hematite			
	center	middle	wall
upper	much	much	much
middle	medium	medium	much
lower	medium	medium	much

Magnetite			
	center	middle	wall
upper	few	few	few
middle	much	medium	few
lower	much	medium	few

Calcium Ferrite			
	center	middle	wall
upper	few	few	few
middle	medium	medium	much
lower	medium	medium	much

説明できている。

4. 通気板の効果解析

3次元数学モデルを用い、通気板の効果について解析した。但し、「通気板」とは諸元改善を目的として焼結原料装入部のパレット直上、パレット進行方向に設置した複数枚の厚板を言う。原料条件、点火条件は鍋試験と同一とし、吸引ガス条件は吸引負圧を0.05 atm一定、点火条件は点火

時間3 min、点火温度1573Kとした。通気板はその既占有部（以降、通気板跡）の空隙率を倍増させる効果を有する板とみなし、背丈は23 cm、厚みは1 cm (B)と2 cm (C)の2ケースとした。

4.1 焼成状況の変化

Fig.14に通気板の設置に伴う焼結層内最高到達温度分布の変化を示す。通気板を設置した場合、全体として空隙率が増加するので上部での最高到達温度は上昇する。他方、下部では通気板跡にできる高通気溝が燃焼前線が高速降下

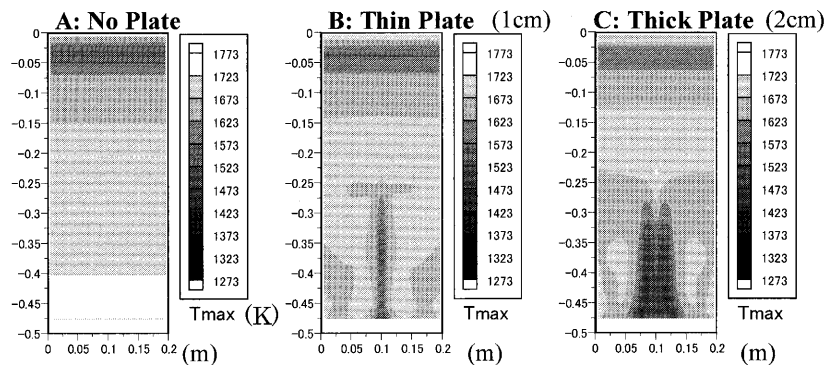


Fig. 14. Maximum temperature distributions inside sinter cake(calculated).

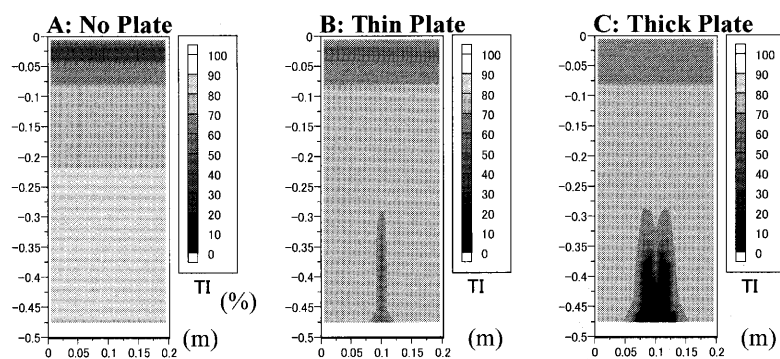


Fig. 15. TI distributions inside sinter cake (calculated).

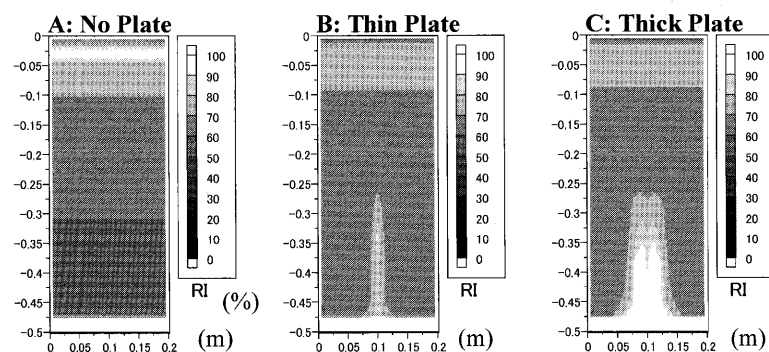


Fig. 16. RI distributions inside sinter cake (calculated).

するが、その他の部位ではガス量が減少するため、最高到達温度は低くなる。

4.2 焼結鉱品質の変化

Fig.15, Fig.16には焼結強度(TI)と被還元性(RI)の層内分布を示す。まず、上部では通気板の設置により焼結温度が上昇するため、焼結強度は好転する。他方、下部では焼結温度が低下するので、特に通気板跡において、焼結強度は低下する。本検討では化学成分の分布は一定としているため、被還元性はほぼ強度と反対に変化することになる。

Table 6には通気板設置に伴う焼結品質および生産性の変化を示す。表には歩留まりも示している。計算結果によれば通気板の設置に伴い、焼結鉱の強度は低下し、被還元性は向上する傾向にあるが、生産速度と歩留まりに着目すると、通気板Bにおいて双方とも最高になっている。これは、Fig.14~Fig.16に示したとおり、ケースBでは下部での強度悪化が問題にならない範囲で上部の焼成不足が緩和されているためである。即ち、上層部が焼成不足気味の焼結機で

Table 6. Sinters qualities and productivities when with gas flow plate.

Case	RI(%)	RDI(%)	TI(%)	Yield(%)	Productivity (t /h/m2)
A:Base	65.7	29.8	73.0	84.5	1.26
B:Thin Plate	67.5	30.8	72.3	84.7	1.32
C:Thick Plate	69.3	34.8	68.1	80.8	1.28

は、通気板の設置により全体としての通気を改善し、上層部の焼成不足を解消して歩留まりを改善することが可能である。

以上、通気板という例を通し、強制的に偏差を導入することに依ってでもDL式焼結機固有の上下方向の温度分布差の問題を緩和し、焼結操業を改善できる可能性が確認された。

5. 結言

立体的な視点から原料予備処理や焼結層構造の最適化を図るべく、焼結3次元数学モデルを開発した。本数学モデルは、焼成反応の進行に伴う焼結層内温度、化学組成の変化とともに、液相比率、気孔率、空隙率等、焼結層構造の変化を計算し、最終的に製造される焼結鉍の品質を予測することを特徴とする。

本数学モデルの妥当性確認を目的として鍋試験を実施し、層内温度や排ガス組成推移のほか、製造される焼結ケーキの気孔率や鉍物組成まで計算できることを確認した。また、通気板の効果を解析し、通気板は全体としての通気改善のほか、上部における焼結強度改善効果も有することを明らかにした。以上の結果を踏まえれば、本数学モデルは焼結プロセスの最適設計に際して有用であると判断することができる。

記号

A	: 示量変数
a	: 比表面積 (m^2/m^3)
b	: 気孔の強度パラメーター
b'	: 空隙の強度パラメーター
Cp_i	: i 成分の比熱 ($J/mol/K$)
D	: 拡散係数 ($mol/m/s$)
DL	: ドラム径 (m)
dp	: 粒子径 (m)
dp_a	: 鉍石の平均粒度 (m)
dp_c	: 鉍石の硬質核粒度 (m)
dp_f	: 微粉と粗粉を分ける粒度 (m)
dp_p	: 気孔径 (m)
$D(dp_f)$: 累積篩下分率 (-)
dp_{int}	: 初期粒径 (m)
dp_{fin}	: 反応後粒径 (m)
Ee	: 有効衝撃エネルギー (J)
EV	: 仕事指数 (J/m^3)
EV_{total}	: 焼結鉍仕事指数 (J/m^3)
Ep	: 空隙率 ($m^3/b-m^3$)
f_i	: 鉍物 i の還元率 (%)
F_α	: 抵抗力の α 方向成分 (N)
g	: 重力加速度 (N/kg)
ΔH_i°	: i 成分の標準生成熱 (J/mol)
ΔH_n	: 反応熱 (J/mol)
hp	: 熱交換係数 ($J/m^2/s/K$)
K_{Hr}, K_L	: ヘマタイト, ライムの溶解速度定数 ($1/s$)
K_i	: 鉍物 i の還元反応速度定数 (-)
k_s	: 化学反応速度定数 ($1/s$)
k_m	: ガス境膜拡散速度定数 ($1/s$)
K, k	: 速度定数 ($1/s$)
K'	: 修正速度定数 ($1/s$)
$m_{n,i}$: 化学量論係数 (mol/mol)
mg	: モル重量 (kg/mol)
N	: 粒子数密度 ($p/b-m^3$)
N_{Hr}^*, N_L^*	: 融液中ヘマタイト, ライムの溶解度 (-)
NO	: ドラムテスターの総回転数 (-)
P, P^*	: ガス圧力, 平衡圧力 (Pa)
PO_r, PO_s	: 液中, 固相中の気孔率 ($m^3/L-m^3, m^3/S-m^3$)
PO_b	: 液から離脱した気孔量 ($m^3/b-m^3$)
Q	: 示強変数
R_g	: ガス定数
R_{melt}	: 固相の溶解速度 ($S-m^3/s$)

R_n	: 反応速度 ($mol/m^3/s$)
r_{Hr}, r_L	: 溶解速度 ($L-mol/mol/s$)
dr/dt	: 粒子一個当たりの反応速度 ($mol/s/p$)
T	: 温度 (K)
T'	: 他相の温度 (K)
t	: 時間 (s)
v	: 流速ベクトル (m/s)
v_α	: α 方向速度成分 (m/s)
V	: 空間占有率 (m^3/bm^3)
V_e	: 破砕片体積 (m^3)
V_l	: 液相比率 ($L-m^3/b-m^3$)
V_l'	: 有効液相比率 ($L-m^3/b-m^3$)
V_s	: 固相比率 ($S-m^3/b-m^3$)
v_c	: 鉍石内の気孔率 (-)
v_f	: 擬似粒子内に取り込まれている空隙 (-)
X_i	: i 成分の分率 (-)
$X_{i,Hr}, X_{i,L}$: 融液中ヘマタイトおよびライムのモル濃度 (mol/m^3)
$X_{i,Hr}^*, X_{i,L}^*$: 融液中ヘマタイト, ライムのモル溶解度 (mol/m^3)
x_i	: 鉍物 i の分率 (-)
Y	: 液相の体積率 (-)
β	: 衝撃エネルギーの破壊への利用率 (-)
ϵ_m	: 実質融液比率 (-)
η	: 反発係数 (-)
λ	: 熱伝導率 ($J/m/s$)
μ	: ガス粘性係数 ($kg \cdot s/m$)
ρ	: モル密度 (mol/m^3)
ϕ	: 粉率 (-)
Φ	: ドラム1回転あたりの原料落下回数 (-)
添字	
g	: ガスを示す添字
l, L	: 液相, ライムを示す添字
s	: 固相を示す添字
α	: 方向 α を示す添字

文 献

- 1) I.Muchi and J.Higuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 371.
- 2) T.Tsukamoto, S.Shimada, T.Tanaka and J.Higuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 661.
- 3) M.Hamada, H.Kosaka, K.Okabe: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 1567.
- 4) M.Wajima, Y.Hosotani, J.Shibata, H.Soma and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1719.
- 5) H.Toda and K.Kato: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 178.
- 6) E. Kasai, J.Yagi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 1567.
- 7) E. Kasai and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1537.
- 8) K.Nushiro, Y.Konishi, K.Igawa, K.Takihira and N.Fujii: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 413.
- 9) S.Sato, M.Yoshinaga, M.Ichidate and T.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2174.
- 10) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Ichidate and M.Yoshinaga: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986), 282.
- 11) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 956.
- 12) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 804.
- 13) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 964.
- 14) T.Kawaguchi, S.Sato and K.Takata: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1940.
- 15) M.V.Ramos, E.Kasai, J.Kano and T.Nakamura: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 448.
- 16) M.Nakano, T.Inazumi, S.Kasama, H.Kaneda, H.Sadaoka, and H.Takayasu: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 111.
- 17) K.Inoue and T.Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2190.
- 18) H.Yamaoka, S.Suyama and K.Nakano: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 44.
- 19) N.Sakamoto, H.Fukuyo, Y.Iwata and T.Miyashita: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 504.