

模擬焼結反応の解析技術

New Analysis Technique for Similar Sinter Reaction on the Actual Sintering Bed

藤部 康弘*
Yasuhiro TOBU

抄 録

焼結鉱の性能向上と高効率生産は、高炉の生産性や焼結鉱製造時のCO₂等の排出量削減に極めて重要である。しかし、焼結反応の解析を行うことは、鉄鉱石と炭材を混合、造粒した疑似粒子の充填層内で起きる不均一な反応であり困難であった。そこで、焼結充填層内の局所的な反応条件について着目し、均一な環境下での焼結模擬実験が可能な手法の開発を行った。焼結プロセスの特徴である急速加熱と吸引による通気を実現しつつ、焼結模擬試料の充填層を燃焼させ、それに伴うガス発生をリアルタイムモニタリング可能な焼結ガス反応解析手法を開発した。

Abstract

Improvement of sintered ore performance and high efficiency production are important for blast furnace productivity and reducing CO₂ emissions. On the other hand, it is difficult to analyze the sintering reaction because it is complex reaction occurring in the sinter bed of mixed iron ore granulated with pulverized coke. Therefore, focusing on the local reaction condition in the sinter bed, we developed a method capable of sintering simulation experiment under uniform environment. A sintered gas reaction analysis method capable of real time monitoring of gas generation accompanying burning of simulated sample while realizing rapid heating and suction which is a characteristic of the sintering process was developed.

1. 緒 言

製鉄業では、焼結プロセスによって粉鉱石と呼ばれる粒径5mm以下の安価な鉄鉱石を塊成化し“焼結鉱”を生産している。強度や還元性の高い良質な焼結鉱を生産し、高炉原料として用いることで、炉内の通気性の確保や、還元剤であるコークスの使用比率を低減することが可能となり、高炉の安定操業、生産性の向上、CO₂排出量の削減につながる。

焼結鉱を生産する焼結プロセスでは、粉鉱石とフラックスである石灰石、副原料と熱源である炭材を、あらかじめミキサーにて混ぜ合わせ、水を添加し疑似粒子として造粒する。この疑似粒子を焼結機内の鉄格子のコンベア上に600mm程度積層し、最上層に着火、下方では吸引を行い、燃焼によって発生した熱を上層から下層へと急速に加熱し、炭材を燃焼させ、その燃焼熱により疑似粒子を焼結し焼結鉱を得る。このような生産手法は極めて安価大量に焼結鉱を得ることはできるものの、上層部と下層部での温度

差、ガス分布、また局所でのガス流通性の良否、また疑似粒子の構成等様々な要因により出来上がる焼結鉱の組織等は多様であり、反応経路が不均一であると考えられている¹⁾。

また、焼結プロセスの熱源となる炭材には、高炉用コークスの篩下で粒径5mm以下の粉コークスを用いてきた。近年、焼結プロセスの炭材を、コストの削減や生産性の向上、燃焼時に発生するCO₂排出量削減の観点から、安価な石炭の乾留物やバイオマスに置き換える試みが行われている^{2,3)}。

しかしながら、焼結プロセスに適した炭材が持つべき特性については、いまだ明らかとなっていない^{3,5)}。また、充填層内での下方吸引という特殊な燃焼条件と、表面燃焼主体のチャー・コークスを用いることから、分解燃焼主体の石炭を中心とした従来の炭材の燃焼性の評価方法が必ずしも有効でないことが明らかとなっている^{1,4)}。例えば、一般的な石炭バーナーにおいて有効な、炭材の粉碎、微粒化は、焼結層内では目詰まりを起こすため通気を阻害し、生産性

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

が低下するとされている⁷⁾。

一般的な焼結プロセスの模擬試験手法としては、数～数十 kg オーダーの試料を用いる鍋試験が多用されている。しかし、前述のとおり焼結プロセス自体が不均一性が高く、試験によって作成された試料や、発生したガスと実験条件、焼結反応の対比は困難であった。また、多水準の試験を行うことも容易ではなく、例えば、多種の炭材の評価を行うには不向きであった。多種類の炭材での燃焼実験では、種々の手法があるが⁶⁾、焼結プロセス同様の空気の吸引や、急速加熱を模擬することは容易ではなかった。

そこで、基礎的な焼結反応解析を目的として、実際の焼結プロセスと同様に空気吸引と急速加熱が可能な“焼結ガス反応解析”手法の開発を行った^{7,8)}。

本報告では開発した手法の検討内容を示すとともに、実際の解析対象として充填層内での粉コークス量の違いによる発生ガスの成分、比率の違いと焼成される焼結鉍の組成への影響、さらに、周囲の化学物質（鉄鉍石、アルミナ）が与える排ガス比率影響について報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

開発を行った焼結ガス反応解析装置の構成について、模式図を図1に示す。焼結プロセスの特徴である(1) 充填層、(2) 下方吸引による層内の通気、(3) 着火による急速加熱の三つの特徴を模擬しつつ、試験に供する試料については均一な条件での反応を実現することを検討した。

まず、(1)と(2)を実現するため、先端部分に焼結模擬試料を充填可能な、中空キセル型の石英試料管 (Sample holder) を作製した (図2)。先端の試料充填部は均一な温度制御を目的として、10mm 径×10mm 長程度の小型の円筒サイズとした。試料管内を吸引したガスは、直列につないだ各検出器 (FT-IR、O₂ センサー、負圧計、流量計) を通した後、最後段に設置したポンプにて排気を行った。また、焼結試料の温度は R 熱電対を直接投入して測定を行った。

(3)の急速加熱を実現するため、サーモ理工社製 IR ランプとラボテックス社製 SiC 加熱型ガスヒーターの2種類の加熱方法を用いて以下の検討を行った。試料をサンプルホルダー内につめて、流量計の読み取り値が 0.5L/min となるように IR ランプを用いて加熱を行ったところ、試料温度は 60 秒で最高の 1250℃ となった。焼結後の試料は表層のみ加熱され塊成化した。またこの塊成化した部分は細孔のない状態となった。

これに対し、試料断面積の空気流通量が焼結実機と同程度となる 5L/min と空気吸引を行いながら、IR ランプで加熱を行った場合、試料温度の最高温度は 1100℃ と抑制されたが、40 秒程度で最高温度に到達した。焼結後試料についてはやはり表層のみ塊成化した。焼結後試料に細孔が保持され、焼結反応を模擬した空気流通状態であること

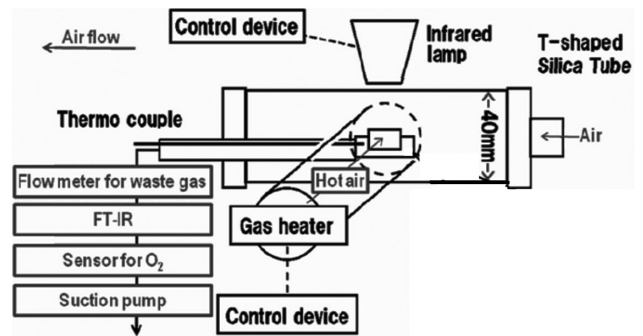


図1 焼結ガス反応解析装置模式図
日本鉄鋼協会より許可を得て転載⁷⁾
Diagram of sintered gas reaction analysis method

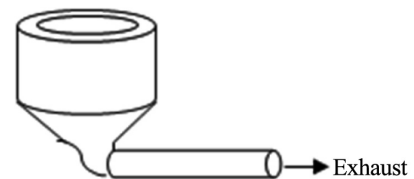


図2 石英試料管模式図
Diagram of sample holder

を確認した。続いて、鉄鉍石のみを空気吸引を行いながらガスヒーターで加熱したところ、20～30 秒程度で最高温度となり急速に温度上昇したものの、最高温度 1000℃ 以下と IR ランプに比べ低く、焼結後試料もほとんど塊成化していなかった。

上記結果から、それぞれの加熱装置を独立に使った場合には、試料全体を高温まで加熱し燃焼させることが困難であることが分かった。そこで、これら加熱装置を併用した実験を行った。その結果、20～30 秒で試料温度は 1200℃ を超え炭材燃焼が起こるとともに、焼結後試料については全体が黒色化し、未加熱部の無い状態を実現した。ただし、初期の同時使用実験では、ランプ直下の上面が強加熱されることと、加熱時の試料温度が上方と下方で、1200～1300℃ にばらつくことが分かった。

最終的には、IR ランプによる加熱の偏りを避けるために、照射する焦点を下方にずらし、焼結模擬試料全体を温めるようにした。さらに、ガスヒーターは自作のレール上に設置し、高温ガスの吐出口位置を変更可能とした。これによりガスヒーターを試料から離して予熱した後、高温の吐出ガスを保持したまま、試料に短時間で接近可能とし、試料を急速に昇温しコークスに着火可能とした。その結果、試料温度約 1200℃ で安定し、焼結後試料全体の状態が均一な実験が安定的に行えるようになった (図3)。

2.2 焼結模擬試料

焼結模擬試料として表1に示す(a)～(c)の3水準の混合比率の異なる試料を準備して燃焼実験を行った。なお、(a)は一般的な焼結プロセスに用いられる原料比を参考に



図3 コークス着火時の様子(撮影のため光加熱は一時的に消灯)
State of coke ignition (light heating temporarily turned off for photographing)

表1 焼結模擬試料比率
Blend ratio of model sinter sample

	Ore (mg)	Alumina (mg)	CaCO ₃ (mg)	Coke (mg)
(a)	650.0	0.0	100.0	30.0
(b)	650.0	0.0	100.0	60.0
(c)	0.0	650.0	100.0	30.0

した。各試料は水 100 μ g を加えて、5 分間めのう乳鉢にて混合した。

2.3 実験手順

開発した焼結ガス反応解析装置による実験手順を示す。2.2 に示した各焼結模擬試料を混合後、石英試料管の先端の試料充填部に充填した。実験装置と試料管を接続し、ポンプにて 5L/min で吸引を開始する。予め吐出温度 1000 $^{\circ}$ C まで予熱しておいたガス加熱装置を試料に近づけ、試料を 250 $^{\circ}$ C まで予熱した。予熱温度 250 $^{\circ}$ C で 30s 間加熱し、焼結模擬試料を脱水する。予熱・脱水手順が完了したところで、各測定装置の測定を実行するとともに、最大出力によるランプ加熱を開始すると同時に、ガス加熱装置の吐出口を試料に密接させて試料を急速加熱した。

上記実験手順により、焼結模擬試料は赤熱するとともに混合されている粉コークスは燃焼を開始し、燃焼に伴う CO, CO₂ が FT-IR で検出された。また、O₂ は燃焼の開始に伴い一旦減少した。約 80s で燃焼発生ガスは検出されなくなり、O₂ も大気分圧程度に戻る。

燃焼発生ガスが検出されなくなったところで、各加熱装置を止め、焼結模擬試料の加熱を終了した。

3. 実験結果および考察

3 水準の試料を用いて焼結ガス反応実験を行った結果を図 4 に示す。各グラフの時間を示す横軸の 0s は、予熱終了後、燃焼開始動作を始めた時点である。また、各縦軸は温度、ガス成分の変動を示している。

まず、焼結模擬試料は予熱状態の 250 $^{\circ}$ C から最高の約 1200 $^{\circ}$ C まで約 100K/s 程度で加熱された。それに伴い、試

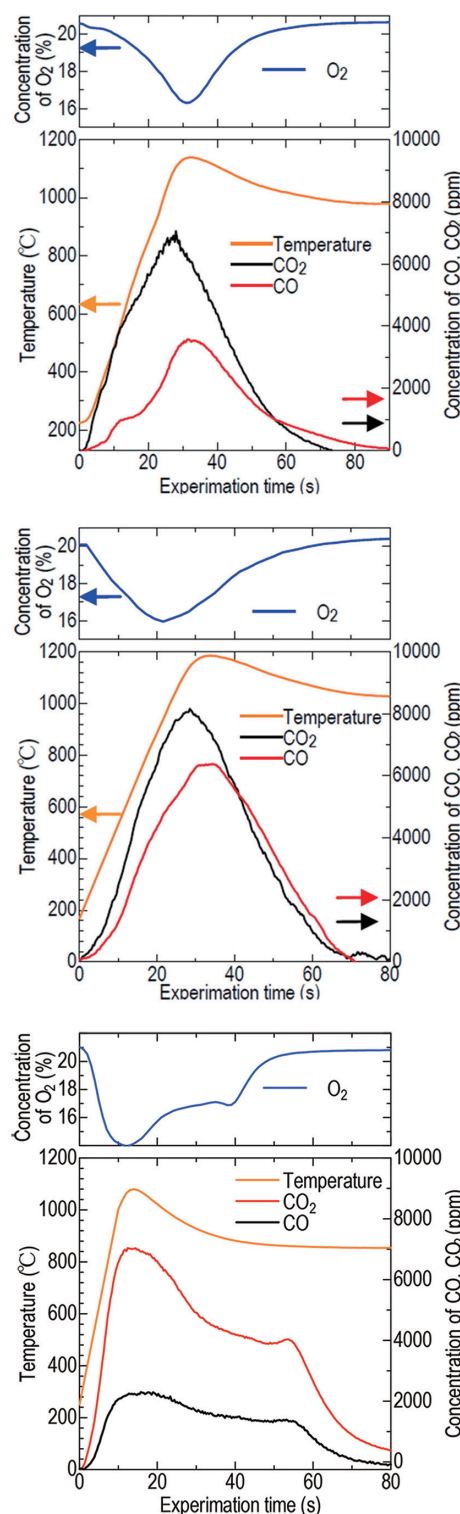


図4 焼結ガス反応解析によるガス発生挙動の比較
Comparison of gas concentrations and specimen temperature during sinter reaction

料内の粉コークスの燃焼により発生した CO, CO₂ と O₂ 濃度が連続的に変化する様子が確認できた。

本装置による燃焼条件を実焼結プロセスと比較するに当たり、ガスの発生時間と模擬試料厚みから推定される FFS (Flame Front Speed) にて検討を行ったところ、およそ 20mm/s であった。これは、焼結の大型試験等で確認され

ている値とほぼ同等であり、本装置で充填された焼結模擬試料についても、急速加熱と充填層内通気を実現しつつ、焼結実験が可能な手法が開発できたと考えた。

次に混合比の異なる焼結模擬試料の焼結実験結果について比較した。まず、(a)の標準試料に対し、コークスを増量した(b)の結果では、実験中の試料最高温度の向上が確認できた。さらに、焼結発生ガスについて、(b)の試料ではCOの比率が高い結果となった。混合試料をアルミナとした(c)においては、さらにCOガスの比率が高い結果となった。

不活性のアルミナを用いた(c)の結果から、本焼結条件においては、不完全燃焼のCOガスが発生しやすい燃焼環境であり、すなわち、粉コークス表面での $C+1/2O_2 \rightarrow CO$ の一次反応により発生するCOガスが、下方吸引により強制的に低温部に排出されるために $CO+1/2O_2 \rightarrow CO_2$ の二次反応が抑制されたと考えている。

一方で、(a)(b)の条件では、発生したCOが、大気中の O_2 との反応だけでなく、周囲の鉄鉱石中の酸化鉄から O_2 を奪い、 CO_2 となる反応も同時に進行しているものと見られる。

また、(a)と(b)の比較では試料温度の向上から推定される粉コークス表面の燃焼温度上昇に伴い、燃焼速度が向上し、発生CO量が増加する一方、 CO_2 となる二次反応が不十分なため、CO比率が増加した可能性と、表面温度の上昇により $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ の反応が活性化された可能性の両方があると思われる。表面温度の実計測、推定とともに反応経路の明確化は今後の検討課題である。

焼結後の(a)、(b)試料について埋め込み研磨を施し、光学顕微鏡観察を行った。図5に示す通り、焼結後の組織は実験条件により大きく異なることが分かった。すなわち、(a)は比較的反射率が高く白色の組織が主体であるのに対して、(b)の試料は反射率が低い暗色部分とさらに中間的な反射率を示す微細な組織が主体となった。従来の組織観察結果と比較し、白色部分は鉄鉱石原料ままの組織であると考えられ、一方で、暗色～中間的な部分はカルシウムと反応し発生したスラグやカルシウムフェライト組織であると考えられる⁹⁾。コークスの配合量が多く比較的高温で反応が進行した(b)の焼結試料では Fe_2O_3 -CaO二元状態図上の融点を超えて融液がより多く生成した部分が多くなったと考えられ、その後冷却時点で結晶性のカルシウムフェライトが生成したものと考えられる。従来の大型鋼試験では、観察に用いた試料の焼結時の温度の推定や紐づけは容易ではなかったが、本試料においては試料全量の顕微鏡観察やXRD測定が可能であり、温度との相関がより確実な実験であることが分かった。

4. 結 言

焼結プロセス中の焼結反応を解析する新たな手法として

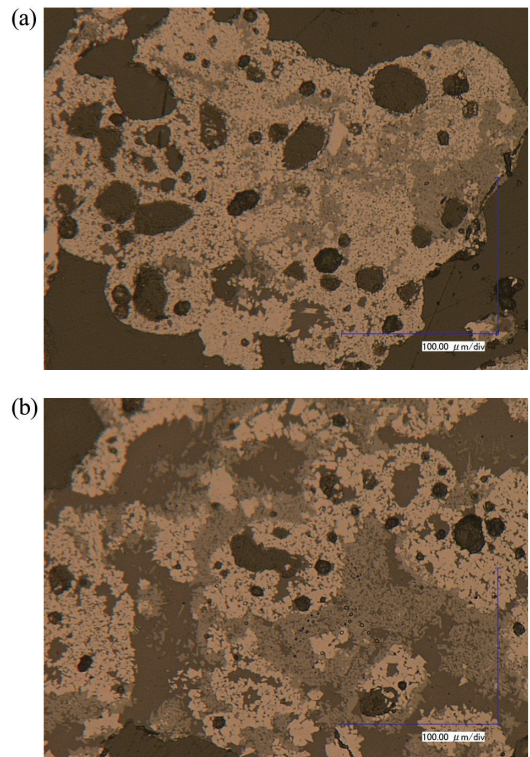


図5 焼結試料の光学顕微鏡観察結果
Optical microscopic observation of sintered samples

焼結ガス反応解析手法を開発した。本手法を用いることで、焼結プロセスに特有の(1)充填層内、(2)下方吸引、(3)急速加熱を模擬した焼結反応解析が可能となった。

本手法における燃焼により発生したガスのリアルタイムモニタリングを行うことで、焼結反応におけるCO、 CO_2 の発生挙動が観測可能となった。さらに、焼結後の試料の観察により、焼結温度と焼結後の組織の明確な対応づけも可能となった。

本手法を用いた焼結模擬試料においては、炭材量、共存させる化学物質(鉄鉱石、アルミナ)により、発生ガスの成分比と量に変化したことから、焼結プロセスでは、特に、COの二次燃焼が変化しやすいことが分かった。焼結プロセスに適した炭材を探索、評価するためには、不完全燃焼となる反応プロセスの明確化とともに、解析を進めることが有効であると示唆された。

参考文献

- 1) 稲角忠弘：叢書 鉄鋼技術の流れ 第2シリーズ、第1巻 焼結鉄。2000. p.186-204
- 2) Lovel, R.R., Vining, K.R., Dell'Amico, M.: ISIJ Inter. 49, 195 (2009)
- 3) 葛西栄輝：鉄鋼協会 討論会“低炭素焼結プロセスの探究—100kg- CO_2 /Fe-tonの削減を目指して—”。2011
- 4) 葛西栄輝：ふえらむ。17(8), 565-572 (2012)
- 5) Yang, W. et al.: Comb. Flame. 145, 447-451 (2006)
- 6) 化学工学会監修：化学工学の進歩 43 最新 燃焼・ガス化技

術の基礎と応用. 2009

- 7) Tobu, Y., Nakano, M., Nakagawa, T., Nagasaka, T.: ISIJ Inter. 53, 1594 (2013)
- 8) 藤部康弘, 林 俊一, 中野正則: 第 50 回燃焼学会シンポジウム, C121



藤部康弘 Yasuhiro TOBU
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511