ペレットおよびそれを配置した焼結原料層の 焼結化挙動に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

樋口 隆英^{1)*}・岩見 友司¹⁾・栗木 陽介¹⁾・主代 晃一¹⁾・佐藤 道貴¹⁾・大山 伸幸²⁾

Influence of Coke Breeze Positioning on the Sintering Behavior of Pellets and Raw Material Bed with Embedded Pellets

Takahide HIGUCHI, Yuji IWAMI, Yosuke KURIKI, Koichi NUSHIRO, Michitaka SATO and Nobuyuki OYAMA

Synopsis : The influence of coke breeze positioning on the sintering behavior of pellets and raw material bed with embedded pellets was investigated. With increasing the coke breeze ratio in the green pellet made from ore and coke mixture fine of $-125\mu\text{m}$, the tensile strength of the green and dried pellets decreased. Based on the evaluations under the green and dried pellet equations concerning particle bond, it was presumed these results were caused by the decrease in the contact points between particles due to the reduction of mixture fine's specific surface area.

With increasing the coke breeze ratio in the nucleus pellet, the tensile strength of the fired pellets also decreased. From the change in the porosity up to 900°C , sintering was predominant to the tensile strength. In the temperature from 900°C to 1200°C , the increase of strength became small by adding coke breeze in the nucleus pellet. It was presumed this result was caused by remarkable increase of void after coke combustion.

In the sintering of raw material bed with embedded the coke breeze coating pellet, the surrounding temperature of pellet increased and the large void was generated under the pellet. Based on the 2-dimensional numeric evaluation, it was found the heat amounts of the pellet and gas heated by coke combustion were transported to the area under the pellet where the gas flow rate was low. It was presumed this heat concentration caused the remarkable melting and large void formation.

Key words : coke breeze; pellet; tensile strength; specific surface area; sintering; combustion; void.

1. 緒言

近年、鉄鉱石資源は、 Al_2O_3 成分の増加や、微粉化が進んでおり、今後開発される新規鉱石に関しては、選鉱処理された微粉の供給が増加すると予想される。一方、アジアでの旺盛な鉄鋼需要に伴い良質な原燃料の供給不足が顕著となり、このような状況下、我が国を含むアジアミルの鉄鉱石焼結工程においては、低品位鉱石・微粉鉱石の更なる使用のための技術開発が課題となっている。

低品位鉱石・微粉鉱石の使用技術に関しては、これまでに、微粉鉱石であるペレットフィードのペレタイザーによる造粒強化技術¹⁾、低品位鉱石を粗大粒子化して焼結層内に配置し、複合層を形成させる MEBIOS 法^{2,3)}などが検討されている。これらのプロセスでは、ペレットまたは粗大粒子を焼結原料中へ混合使用することにより、原料充填層の空隙率を増加させ、焼結ベッドの通気性改善ならびに生産性向上が可能となる。しかしながら、成品歩留、強度を確保するためには、粗大粒子の強度向上と複合層の空隙制御を両立させる必要があり、カーボン源賦存状態の適正化

の必要性が指摘されている³⁾。

カーボン源としての粉コークスの賦存状態がペレットの造粒性や燃焼性へ及ぼす影響に関しては、幾つかの研究がなされており、例えば、ペレット強度に及ぼす影響に関して、Miyashita ら⁴⁾は、炭材を内装したペレットは造粒性が悪化すること、また内装量の増加に伴い亀裂発生が顕著となり、強度が著しく低下すること、2層構造ペレット表層部の炭材含有量を増加させることで焼成強度が向上することを報告している。また Sakamoto ら⁵⁾は粉コークスをグリーンボール表面にコーティングすることにより、コークスへの酸素供給が十分に行われ効率的な燃焼が行われることを報告している。

一方複合層の空隙形成に関しては、Kasai ら^{2,6)}、Kamijo ら³⁾は、焼結原料層中に配置したアルミ繊維製ディスクや粗大粒子等のガス不透過部の下方には粗大な空隙が生成することを報告している。

従来の報告では、粉コークス賦存状態がペレットの造粒性や強度に及ぼす影響について詳細な検討がなされているが、粉体物性や焼成過程での空隙形成に基づく定量的なべ

平成 24 年 3 月 26 日受付 平成 24 年 6 月 12 日受理 (Received on Mar. 26, 2012; Accepted on Jun. 12, 2012)

1) 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.)

* Corresponding author: E-mail: ta-higuchi@jfe-steel.co.jp

DOI: <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.583>

レット強度の評価がなされていない。また、複合層における粗大粒子中の粉コークス賦存状態が、燃焼後の空隙生成に及ぼす影響の検討も不足している。

そこで、本研究では、粉体物性および粉コークス燃焼挙動の観点から、粉コークス賦存状態がペレット強度および複合層の空隙生成に及ぼす影響を検討した。

まず、ペレット引張強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響を調査するために、粉コークスの配合比率を変えたペレットを作製して造粒後のペレット（グリーンペレット）および乾燥後のグリーンペレット（乾燥ペレット）の引張強度を測定し、混合粉体の物性値から予想される引張強度推定値と比較した。次に、種々の温度条件下における焼成ペレットの引張強度、見掛比重、空隙率を測定し、引張強度に及ぼす燃焼温度および空隙の影響を議論した。最後に、ペレットを配置した焼結原料層の焼結における影響を調査するために、複合層中に配置されたペレット近傍の温度と気孔成長挙動を測定し、2次元モデルによる計算結果と比較検討した。

2. 実験方法

2・1 グリーンペレットおよび乾燥ペレットの引張強度評価方法

Table 1, 2に、グリーンペレット作製に用いた鉱石と凝結材の化学組成を示す。南米産の鉱石（鉱石A）、凝結材として粉コークスを、それぞれ125 μm以下に整粒し、乾燥させたものを使用した。また焼結試験で用いた珪砂、石灰石、返鉱については、当社の西日本製鉄所焼結工場において使用しているものとした。

グリーンペレットは、粉コークスと鉱石のみを用い、それぞれの配合比率が異なる核ペレットと被覆層から成る2層構造の粒子として作製した。Table 3に、核ペレットと被覆層それぞれの、鉱石と粉コークスの配合条件を示す。本試験においては、粉コークスの影響を明確にするために、石灰石の配合率は0%とした。最初に、鉱石と粉コークスの混合原料をペレタイザーに装入し、水分を添加しながら造粒して核ペレットを作製した。その後、核ペレットをペ

レタイザー内で転動させながら被覆層の原料を徐々に追加装入し、水分を添加しながら造粒し、核ペレット表面に被覆層を付着させた。造粒後のグリーンペレット含水率はT1からT4では7.2mass%～7.6mass%、T5では16.4mass%となった。得られたペレットの内、粒径15mm～16mmのペレットを引張強度試験に使用した。

作製したグリーンペレットの引張強度について、変位制御型材料試験機（島津製作所（株）製AGS-H）を用いて、負荷荷重Pと、圧縮変位uの関係（P-u曲線）を計測し、破壊荷重P_{max}を求めた。ここで、圧縮速度は1mm/minとした。球形試験片の引張強度は、Hiramatsuら⁷⁾の次式を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{\pi r^2} \quad (1)$$

σ : グリーンペレット引張強度 (Pa)

P_{max} : 破壊荷重 (N)

r : 粒子径 (m)

また、マイクロX線CT観察により、グリーンペレットの被覆構造を評価した。

グリーンペレットの強度発現機構に関しては、Tigerschiold⁸⁾の研究によって、グリーンペレット内の毛管力が強度発生機構の支配的要因であると解明されており、三輪⁹⁾により、毛管力が、粉体の接触角や動水半径の関数で表されることが報告されている。そこで、グリーンペレットにおいて核ペレット中の粉コークス配合比率を変えた場合の毛管力を評価するため、Yokotaら¹⁰⁾の方法により、粉コークス配合率の異なる混合粉体を用いて水の浸透速度を測定し、式(2)により動水半径R_pを算出した。

$$\frac{W^2}{t} = \frac{R_p \gamma_L \cos \theta}{2 \eta_L} (s \varepsilon \rho_L)^2 \quad (2)$$

W : 浸透重量 (g)

t : 時間 (s)

R_p : 動水半径 (m)

γ_L : 水の表面張力 (10⁻³N/m) (= 72.8)

θ : 粉体粒子と水の接触角 (°)

η_L : 水の粘度 (10⁻³N・s/m²) (= 0.89)

Table 1. Chemical composition of Ore A (mass%).

	Combined Water	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Ore A	1.99	67.8	0.66	0.62

Table 2. Chemical composition of coke breeze (mass%).

	Fixed Carbon	Volatile Matter	Total Sulfur	Ash
Coke breeze	82.9	2.7	0.46	14.4

Table 3. Blending conditions of green pellet (mass%).

Blending ratio (mass%)	T1	T2	T3	T4	T5
Nucleus pellet					
Ore A	95	90	90	90	0
Coke breeze	5	3	1	0	100
Coating layer					
Ore A	0	5	5	5	0
Coke breeze	0	2	4	5	0

s : カラム内断面積 (mm^2) ($=78.5$)

ε : 混合粉体の空隙率 (—)

ρ_L : 水の密度 (g/cm^3)

ここで、混合粉体の空隙率 ε については、次式にて算出した。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \quad (3)$$

ρ_r : 混合粉体の真比重 (g/cm^3)

ρ_b : 乾燥混合粉体の嵩密度 (g/cm^3)

以上の測定値を用いて、従来報告⁹⁾ されている水を架橋とした凝集粒子の強度式 (4) を用いて、液体充満度 ψ を一定として、引張強度を評価した。

$$\sigma = \psi \cdot Pc \quad (4)$$

$$Pc = 6 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\gamma_L \cos \theta}{Dp} \quad (5)$$

$$\psi = w \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\rho_r}{\rho_w} \quad (6)$$

σ : 引張強度 (Pa)

ψ : 液体の充満度 (—)

Pc : 入口吸引圧 (Pa)

Dp : 構成粒子の比表面積球相当径 (m)

w : グリーンペレットの含水率 (—)

ρ_w : 水の比重 (g/cm^3)

また、比表面積球相当径 D_p は、次式のように比表面積 S および動水半径 R_p で表される⁹⁾。

$$S = \frac{6}{Dp} \quad (7)$$

$$Rp = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot \frac{1}{S} \quad (8)$$

S : 比表面積 (m^2/m^3)

乾燥ペレットは、グリーンペレットを 105°C で24時間乾燥させて作製した。乾燥ペレットの強度は、グリーンペレットの場合と同様に破壊荷重を測定し、(1) 式で評価した。乾燥ペレットの引張強度に関しては、空隙率、比表面積球相当径を用いた式 (9) が導出¹¹⁾ されており、 H を一定

値と仮定し、実測値と計算値を比較した。

$$\sigma = \frac{9}{8} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{H}{Dp^2} \quad (9)$$

H : 隣接粒子との接触点での1点当たりの付着力

2・2 焼成ペレットの引張強度評価方法

焼成ペレットは、グリーンペレットを 105°C で24時間乾燥させた後、電気炉に装入し、設定炉内温度 ($300, 500, 700, 900, 1200^\circ\text{C}$) まで $15^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温したのち60秒間保持し、炉外に取り出し急冷し作製した。焼成ペレットの強度は、グリーンペレットの場合と同様に破壊荷重を測定し、(1) 式で評価した。

焼成ペレットの見掛け比重、空隙率の測定には、日本工業規格 JIS M8716 および JIS M8719 の水銀置換法を用いた。また、空隙率分布の評価には、ペレットの樹脂埋め試料を作製して、断面観察を実施し、光学顕微鏡写真を2値化処理し、気孔径分布を評価した。

2・3 X線CTによる焼結鍋試験方法

焼結原料充填層の焼成過程に及ぼすグリーンペレットの影響を明確にするため、ペレット以外の焼結原料の組成は同一とし、粉コークス全量を核ペレット、または被覆層に配合した乾燥ペレット (Table 3 中の T1 と T4) を焼結原料層内部に配置して X 線 CT 内での焼結鍋試験を実施した。ペレット以外の焼結原料として、実機で使用している南米鉱石 (Ore A)、豪州鉱石 (Ore B)、石灰石、珪砂、返鉱および粉コークスを使用した。使用に際し、鉱石は -4.75mm 、鉱石以外の原料は、 -2.8mm に整粒した。Table 4 に配合条件を示す。ここでは、返鉱の配合比率は $19.1\text{mass}\%$ とし、焼結鉱中の SiO_2 が $4.8\text{mass}\%$ 、塩基度 (CaO/SiO_2) が 1.9 となるように、石灰石と珪砂の配合比を調整した。焼結原料をミキサーで造粒したのち、Fig.1 に示すカーボン製試験鍋 ($100\text{mm} \phi \times 100\text{mmH}$) に装入した。試験鍋の 50mm 高さの位置に、同一種類の乾燥ペレット2個を配置した。ペレット内部と外部の温度を測定するため、片側のグリーンペレット中心とペレット表面から 5mm 離れた水平地点に熱電対を設置した。装入原料の重量は一定とし、排ガス流量は、試験鍋の下方に設置されたピトー管式流量計にて測

Table 4. Blending ratio in sinter mixture (mass%).

Ore A	31.4
Ore B	31.4
Silica sand	1.3
Return fine	19.1
Limestone	12.0
Coke breeze	4.8

Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus for sintering test.

Fig. 2. *P*-*u* curves in the compressive test of green pellet. (T1: Homogeneous mixing, T4: Coating of coke breeze)

定し、0.2m³/min一定で実験した。X線CT像の解析範囲は、ペレット上下近傍の領域 (65mm×34mm) とし、撮影条件、画像解析手法は既報¹²⁾に基づき決定した。気孔の評価には、X線CT画像を2値化し、気孔を細線化処理により線画像とし、細線化前の画像の気孔面積を線画像の線分全長で除した値 (ブランチ幅) を用いた。

3. 実験結果

3・1 グリーンペレットおよび乾燥ペレット引張強度

Fig.2に、Table 3の配合条件で作製されたペレットのうち、核ペレット中に粉コークス5%を配合したT1ペレットと、粉コークス0%のT4ペレットの圧壊試験から得ら

Fig. 3. Micro-focus X-ray CT images of green pellets.

Fig. 4. Experimental relations between the weight of infiltrant and time of infiltration.

れた*P*-*u*曲線を示す。圧縮変位の増加にともない、グリーンペレット全体に至る大きな破壊が起こり、*P*-*u*曲線に荷重の急激な減少が現れた。このときのT1の破壊変位 u_a は0.29mm、破壊荷重 P_a は18N、T4では、 u_b が0.35mm、 P_b が25Nとなった。

Fig.3に、グリーンペレットのX線CT断面像と、そのペレット表面近傍の拡大写真を示す。T1のペレット内部は、鉱石と粉コークスの均一混合状態となっており、T4においては、鉱石のペレット周囲に、層厚0.3mm程度で鉱石と粉コークスの混合層が被覆されている様子が観察された。

以上のように、グリーンペレットにおける粉コークス賦存状態の違いにより、破壊荷重に差が生じた。そこで、粉コークス配合比率の異なるグリーンペレットの引張強度を見積もるために、Table 3に示すT1からT5のペレット配合条件において、核ペレットの配合と同じ混合粉体を用いて水の浸透速度を測定した。Fig.4に、各混合粉体への水の浸透重量2乗値の時間依存性を示す。浸透重量2乗値は時間とともに直線的に増加した。これより、浸透時間0秒から150秒までの区間を直線近似し、式 (2) より動水半径 R_p を算出した。接触角 θ については、粉コークス¹³⁾は84°

Table 5. Numerical value for calculating the tensile strength of green pellet.

	Nucleus pellet		Real Density (ρ_r)	Void (ϵ)	Wetting Angle (θ)	Hydraulic Radius (R_p)
	Ore A	Coke				
	(vol%)	(vol%)	(g/cm ³)	(%)	(degree)	(μ m)
T1	88	12	4.39	39.9	63	0.12
T2	93	7	4.52	40.0	62	0.10
T3	97	3	4.66	41.1	61	0.07
T4	100	0	4.73	40.1	60	0.09
T5	0	100	1.85	45.1	84	0.68

Fig. 5. Relation between coke breeze in nucleus pellet and tensile strength of pellet.

(浸透法), 黒鉛^{14,15)}は84~86°(静滴法), ヘマタイト系鉱石¹⁶⁾は60°近傍(浸透法)と報告されており, 測定条件や試料表面の違いによってばらつきはあるものの, 概ね緻密質鉱石に比べて炭材の接触角が大きい傾向となっている。そこで, 本計算においては, 粉コークス84°, 鉱石60°の値を採用し, 体積基準の加重平均値を混合粉体の接触角として用いた。

Table 5に, T1からT5の混合粉体における動水半径 R_p の計算結果を, 他の物性値と合わせて示す。粉コークス配合比率の増加に伴い, 動水半径は増加する結果となった。

Fig.5に, グリーンペレットおよび乾燥ペレットの実測された破壊荷重より式(1)を用いて求めた引張強度と, 式(4), (9)を用いて求めたグリーンペレットおよび乾燥ペレットの引張強度の計算値を示す。グリーンペレットの引張強度実測値は, 核ペレット中の粉コークス比率が8vol%以上においては, 粉コークス比率の増加に伴い, 引張強度が低下し, 実測値は計算値と良く一致した。また, 乾燥ペレットの引張強度は, 核ペレット中の粉コークス比率3vol%において最大となり, 粉コークス比率が更に増加すると, 引張強度が低下した。この実測値の傾向は, 計算値と良く一致

Fig. 6. Relation between tensile strength of pellet and sintering temperature.

Fig. 7. Relation between apparent density of pellet and sintering temperature.

した。

3・2 焼成ペレットの引張強度

Fig.6に焼成ペレットの引張強度の焼成設定温度による変化を示す。核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない, 焼成ペレットの引張強度は低下した。この傾向は, 焼成温度が高くなるほど顕著となった。焼成温度を300℃から500℃へ上昇させると, 焼成ペレットの引張強度は若干低下し, 焼成温度を500℃から900℃に上昇させると, 焼成ペレット引張強度が増加した。また焼成温度を900℃から1200℃へ上昇させた場合も, 全ての焼成ペレット引張強度が増加した。

Fig.7に焼成ペレットの見掛け比重の焼成設定温度による変化を示す。焼成温度を300℃から500℃まで上昇させたときの見掛け比重の低下は, 付着水や結晶水の脱離によるものであり, 焼成温度を500℃から900℃まで上昇させたときの見掛け比重の低下は, 粉コークスの燃焼が進行したためと推定される。それ以上の焼成温度領域では, 焼成温度の増加とともに, 見掛け比重が増加しており, 焼結化の進行にと

もない、気孔が減少したと考えられる。特に、核ペレット中に粉コークスを12vol%配合したT1ペレットの見掛比重は、900℃焼成では3.08g/cm³、1200℃焼成では3.13g/cm³であるのに対し、核ペレット中に粉コークスを有しないT4ペレットでは、それぞれ2.96cm³、3.34cm³であり、T4ペレットの焼結化の進行が促進されていることが示唆された。

Fig.8に焼成ペレットの空隙率の焼成設定温度による変化を示す。焼成温度700℃までは、いずれのペレットにおいても、同程度の空隙率増加となり、焼成温度900℃では、T1およびT2ペレットの空隙率増加幅は小さくなった。焼成温度を900℃から1200℃へ上昇させた場合は、空隙率が低下した。特に900℃焼成では、T1ペレットの空隙率35vol%、T4ペレットの空隙率38vol%と、T4の空隙率の方が大きく、また、1200℃焼成では、T1ペレットの空隙率34%、T4ペレットの空隙率32%と、T1の空隙率の方が大きい結果となった。

Fig.9に、1200℃で焼成後のT1およびT4のペレット断面写真を示す。核ペレット中に粉コークスを12vol%配合したT1ペレットでは、ペレット内部に粗大な空洞部分が存

Fig. 8. Relation between porosity of pellet and sintering temperature.

Fig. 9. Cross sectional projection image of pellet after sintering (1200°C, 60sec).

在する様子が観察された。

Fig.10に、Fig.9の断面写真の2値化処理により得られた気孔径分布を示す。T4ペレットに比べて、T1ペレットでは、100 μm以上の粗大な気孔の割合が増加した。

3・3 焼結鋼試験結果

Fig.11に、焼結原料中に埋め込まれたT1ペレット近傍のX線CT画像とペレット内外の温度を示す。X線CT像の白色部は固体、黒色部は気孔を表わす。図中の破線は、熔融部分の前線面を表わし、既報の方法¹²⁾により、時間差を有する2つのCT画像の差分から融液流動化部分を同定して定義した(以後熔融前線と称す)。Fig.11より、点火開始後、原料湿潤帯の形成により、ペレット外側温度は60℃程度で一定となり(Fig.11 (b))、熔融前線の降下に従い、ペレット外側温度が上昇した(Fig.11 (c))。その後、熔融前線の通過にともないペレット外側温度が最大となった。

Fig.12に、T4ペレットの結果を示す。T1ペレットの場合と異なり、熔融前線がペレットを通過する前に、ペレット外側温度が最高温度に到達した(Fig.12 (c))。

Fig.13に、ペレット外側、内側の温度推移を示す。T1に比べてT4ではペレット外側の最高温度が高く、1200℃以上の高温保持時間も増加した。これは、ペレット外側に被覆された粉コークスの急激な燃焼によるものであり、従来の報告^{2,5)}と一致している。

Fig.14に、ペレット近傍のブランチ幅の時間変化を示す。焼結開始後300秒付近からペレット周囲の気孔が増加し、600秒以降で一定値となった。500秒までは、気孔の成長速度はT1とT4で同程度であり、ペレット上方部における気孔成長には、粉コークス燃焼による顕著な影響は見られない。しかし、500秒以降、すなわち、熔融前線がペレット下方に降下する領域においては、T4の気孔成長速度が増加しており、最終的なブランチ幅は約22%向上し、T1ペレットを大きく上回った。

Fig.15に、焼結ケーキの破断面を示す。T1では周囲の熔融組織がペレット表面に同化した構造であり、T4では、ペ

Fig. 10. Distribution of calculated pore in the pellet after sintering.

Fig. 11. Changes in pore structure and temperature around the T1 (homogeneous mixing) pellet.

Fig. 12. Changes in pore structure and temperature around the T4 (coating) pellet.

Fig. 13. Changes of surrounding and internal temperature of the pellet during sintering.

Fig. 14. Changes of branch width of sinter cake around the pellet during sintering.

Fig. 15. Cross sectional view of sinter cake around the pellets after sintering.

Fig. 16. Relation between branch width and outside temperature of the pellets during sintering.

レット表面への溶融組織の付着は少なく、特にペレット下方部に粗大な空隙を有する構造であった。

Fig.16に、気孔のブランチ幅とペレット外部温度の相関を示す。T1ペレットでは、ペレット外部温度の増加とともに気孔成長するのに対し、T4ペレットでは、燃焼による外部温度の急激な上昇が気孔成長に先行して起こり、特にFig.15に見られるように、ペレット下方における気孔成長への影響が大きいと推察される。

4. 考察

4・1 グリーンペレットおよび乾燥ペレットの引張強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

Fig.5の結果より、グリーンペレット引張強度の粉コークス配合比率に応じた実測値は、粉体の接触角、空隙率、動水半径を考慮した推定式で得られる計算値と良く一致することがわかった。また乾燥ペレットの引張強度に関しても、空隙率、動水半径を考慮した推定式で得られる計算値と実測値は概ね一致することがわかった。そこで、グリーンペレットおよび乾燥ペレットの引張強度に及ぼす粉コークスの影響について以下に考察する。

クスの影響について以下に考察する。

グリーンペレットの引張強度に関して、核ペレット中の粉コークス比率が0vol%のT4と、核ペレット中の粉コークス比率が12vol%のT1のグリーンペレットの引張強度を比較すると、引張強度の実測値の差は1.4倍 (T1 : 0.24kgf/cm², T4 : 0.32kgf/cm²) である。この引張強度の差に及ぼす因子としては、Table5に示されるように、接触角 θ による差 ($\cos 60^\circ / \cos 63^\circ = 1.1$)、および空隙率 ε による差 ($(0.399/0.401) \times (1 - 0.401) / (1 - 0.399) = 1.0$) よりも、比表面積による差 (動水半径の比 : $0.12 \mu\text{m} / 0.09 \mu\text{m} = 1.3$) の影響が大きいと考えられる。

乾燥ペレットの引張強度に関しても、T1からT5までの実測値は式 (9) から得られる計算値と概ね一致しているが、空隙率よりも比表面積による差の影響が大きいことが判った。また、浸透試験結果からは、Table 5に示すように、鉱石単体の粉体に比べて、コークス単体の粉体では、充填時の空隙率が大きく、動水半径も大きいことが示された。したがって、混合粉体中の粉コークス比率が増加すると、空隙率および動水半径も増加することが予想される。しかし、粉コークス比率3vol%においては、動水半径は逆に低下したことから、鉱石と粉コークスの粒度分布の違いにより、低配合率では2種の粉体が特異的に密に充填されたものと考えられ、その結果、粉体同士の接触点数が増加したものと推定される。したがって乾燥ペレットの引張強度が、核ペレット中の粉コークス比率3vol%において、最大となった原因は、乾燥後も上記の粉体同士の接触点数の多い状態が維持されたためと推定される。Otsukaら^{17,18)}は、グリーンペレットの含有水分の乾燥速度を測定・評価した結果、粒子表面形状や粒子比表面積がグリーンペレットの最大圧壊強度を支配する作用因子であることを報告しており、グリーンペレットと乾燥ペレットの引張強度が粒子比表面積で良く表されるという本結果の傾向を裏付けるものと思われる。

以上のことから、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともなう、グリーンペレットおよび乾燥ペレットの引張

強度の低下要因としては、粉コークスと水の濡れ性の影響よりも、混合粉体としての比表面積が低下して粒子間の接触点数が減少した影響が大きいものと推定された。

4・2 焼成ペレットの引張強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

3・2節の結果より、焼成ペレットの引張強度の変化は、粉コークス燃焼に伴う焼結化および空隙の生成により影響を受けることが示唆された。そこで、引張強度、見掛け比重、空隙率変化に大きな差が見られたT1とT4ペレットにおける、焼結化とカーボン消失空隙の影響について考察する。

900℃焼成時には、Fig.6, Fig.8に示すようにT4ペレットの空隙率はT1ペレットよりも大きいにも関わらず、T4ペレットの引張強度はT1ペレットよりも高い結果となった。ここで、焼成ペレット中に残留した遊離炭素濃度は、T1ペレットでは2.5mass%，T4ペレットでは1.8mass%であり、T1ペレットの粉コークス燃焼量はT4よりも小さい。このような粉コークス燃焼量の差については、Sakamotoら⁵⁾が指摘するように、粉コークスを核ペレット内に配合したT1ペレットでは、酸素供給律速により粉コークス燃焼が抑制されたことが原因と考えられる。一方Tsuchiyaら¹⁹⁾は、圧壊強度には、鉍石粒子間の接触点数の影響が大きく効いており、同じ空隙率でも結合様式が違えば圧壊強度も大きく異なる事を指摘している。

したがって、900℃までの焼成においては、焼成ペレットの引張強度に及ぼす核ペレット中の粉コークスの影響としては、粉コークスの燃焼消失による空隙率増加の影響よりも、焼結化による接触点の増加の影響が支配的であると推察される。

次に、1200℃焼成時には、Fig.6, Fig.8に示すように、T4ペレットの空隙率は900℃の空隙率に比べて6vol%低下し、引張強度は約8倍増加した。また、T1ペレットにおいては、900℃の空隙率に比べて1vol%低下し、引張強度は約5倍の増加にとどまった。ここで、焼成ペレットの残留した遊離炭素濃度はT1ペレットでは0.24mass%，T4ペレットでは0.11mass%であった。

そこで、焼成温度900℃から1200℃における、粉コークス燃焼消失による空隙率の増加の影響および焼結化の進行による空隙率減少の影響の切り分けを試みた。

900℃焼成後のT1ペレット中には、約7vol%の粉コークスが存在しており、焼成温度900℃と1200℃での残留遊離炭素濃度の差から焼成温度を1200℃に上昇させた時の粉コークス消失による空隙率の増分を算出すると、6.7vol%と見積もられた。実際の空隙率は1vol%低下したことから、焼結化による空隙率の低下は7.7vol%と見積もられる。一方、T4ペレットでは粉コークスは被覆層に存在しており、焼成温度を1200℃に上昇させたときの空隙率6vol%の低下は、焼結化によるものと考えられる。

これらより、T1ペレットの焼結化による空隙率低下幅

は、T4ペレットに比べて大きいものと見積もられた。しかし、1200℃焼成後のT1ペレットの引張強度はT4ペレットよりも小さく、焼結化の進行の程度だけでは説明がつかない。すなわち、引張強度に及ぼす要因としては、焼結化の影響よりも、粉コークス燃焼消失による空隙の影響が大きいことが示唆された。Fig.9, 10に示されるように、焼成温度1200℃におけるT1ペレットの空隙の大きさは、粉コークス初期粒度(−125μm)よりも大きくなっており、粉コークス燃焼後の空隙同士が統合され、より粗大な空隙に成長したものと考えられる。このようなペレット中の粗大な空隙は破壊の起点になり易いものと考えられ、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない、燃焼・ガス化による粗大気孔径の増加と焼成ペレットの強度低下が顕著に起こるというMiyashitaら⁴⁾の報告と一致している。

したがって、1200℃における引張強度に及ぼす影響は、鉍石の焼結化よりも、核ペレット中の粉コークスの燃焼による空隙増加が支配的であると推察される。

4・3 気孔成長に及ぼすペレット周囲の温度場の影響

Fig.15, Fig.16より、ペレットを配置した焼結原料層の気孔生成挙動においては、核ペレット外側の被覆層に粉コークスを配合することで、コークス燃焼が促進され、特にペレット下方における気孔成長への影響が大きいことが示唆された。

そこで、ペレット周囲の空隙に及ぼす粉コークス燃焼の影響について考察する。Kamijoら³⁾は、焼結ベッド中に粗大粒子を配置した実験において、粗大粒子周辺の充填密度が低下してガス流速が早くなる結果、粗大粒子周辺において先行して融液が生成し、粉体層側に融液が浸透することで、粗大粒子周辺の空隙率が増加すると報告している。したがって、T4ペレットにおいても、粗大粒子配置の効果に加えて、粉コークス燃焼による融液生成の促進により、ペレット周囲の空隙がより多く確保されたものと推察される。

また、Kasaiら^{2,6)}は、焼結原料層に偏析させた繊維性ディスクの下方部でも粗大な空隙は形成され、未焼部分は見られなかったことを報告している。このことから、粉コークスの燃焼性の大小に関わらず、ペレット下方部への何らかの熱移動が行われていることが予想される。

そこで、ペレット下方部における伝熱挙動に関して、モデルを作成し、FLUENTによる解析を行った。モデルとしては、35mm×35mmの焼結原料層の中心にペレット1個を配置した2次元正方格子を設定した。ペレット内の熱移動は伝導伝熱のみにより、燃焼ガスからペレット表面への熱移動は対流伝熱で行われると仮定した。融液の生成、湿潤帯の形成に関しては、ガス流路の形成の上で重要であるが、単純化するため、本モデルでは考慮していない。ペレット粒径は焼成にともなう収縮は考慮せず15mm一定とし、空隙率の初期値は0.25とした。原料充填層を構成する擬似粒子の粒径は3mm、空隙率は0.4とした。原料充填層の配合組

成は、Table 4に示すものとし、原料水分として7.6%を与えた。熱伝達係数はRanz²⁰⁾の式、炭材の燃焼速度はHottel²¹⁾の値を用い、燃焼後の粉コークスは消失するものとした。送風条件として、上方から一定風速0.4m/sを与え、送風温度としては、Fig.13で示されるT1ペレット外部温度の履歴を与え、上方より燃焼帯が降下する状況を模擬した。

Fig.17に、T1ペレット中心と同一高さの原料層内温度が1200℃に到達したときの、風速分布と温度分布を示す。風速分布に関しては、T1,T4ともにペレット側面の流速が相対的に大きく、ペレット上方と下方の流速は小さくなっており、ペレット下方に流れ込む流線となっている。また、温度分布に関しては、T1に比べてT4では、ペレット表面の粉コークス燃焼によりペレット周囲のガス温度が急激に上昇するとともに、ペレット自体の温度も高温となる。したがって、昇温されたペレットからの伝熱と、ペレット表面の粉コークス燃焼による高温空気が、ペレット下方の低流速領域に伝わることによりペレット下方部が高温となり、融液生成が促進されたものと推定される。

以上のようなペレットを迂回する流れ、ペレット表面近傍のガス流速の増加、粉コークスを賦存させたペレットにおける塊成化促進効果については従来報告²⁾と同様の傾向であるが、本結果では、ペレットへの炭素源添加の熱的な効果が明らかとなり、不透過部となったペレットを迂回するガス流れによって、ペレット下方部に粉コークス燃焼熱が供給され、塊成化が促進される事が確認された。

5. 結言

ペレットおよびそれを配置した焼結原料層の焼結化挙動に及ぼす粉コークス賦存状態の影響を検討し、以下に示す結論を得た。

(1) -125 μm に粒度を調整した鉱石と粉コークスより作製したグリーンペレットおよび乾燥ペレットにおいて、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない、引張強

度が低下した。既報の水を架橋としたグリーンペレットの強度式および乾燥ペレットの強度式に基づくと、この結果は混合粉体としての比表面積が低下して粒子間の接触点数が減少したことによると推定された。

(2) 焼成ペレットの引張強度は、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない低下し、この低下傾向は、焼成温度が高くなるほど顕著となった。900℃までのペレット空隙率の変化からは、引張強度に及ぼす影響は、粉コークスの燃焼による空隙増加よりも、鉱石の焼結化が支配的であると推察される。また、焼成温度を900℃から1200℃へ増加させると、核ペレット中に粉コークスを配合したペレットの引張強度の増加幅は、核ペレット中に粉コークスを配合しないペレットに比べて小さくなり、これは粉コークス燃焼後の空隙増加による影響が支配的と考えられる。

(3) ペレットを配置した焼結原料層の焼結においては、ペレットの被覆層に粉コークスを配合することにより、粉コークスの燃焼が促進され、ペレット周囲と内部の温度が増加するとともに、ペレット下方部において粗大な気孔が形成された。この現象は、ペレット表面の粉コークス燃焼熱により昇温されたペレットと高温ガスからの熱が、ペレット下方の低流速領域に集中して伝わることによりペレット下方部が高温となり、融液生成を促進したため生じたと推定される。

文 献

- 1) Y.Niwa, N.Sakamoto, O.Komatsu, H.Noda and A.Kumasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1029.
- 2) E.Kasai, S.Komarov, K.Nushiro and M.Nakano: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 538.
- 3) C.Kamijo, M.Matsumura and T.Kawaguchi: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 544.
- 4) T.Miyashita, N.Sakamoto and H.Fukuyo: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2238.
- 5) N.Sakamoto, H.Noda, Y.Iwata, H.Saito and T.Miyashita: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1504.
- 6) E.Kasai and M.V.Ramos: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 396.
- 7) Y.Hiramatsu, Y.Oka and H.Kiyama: *J. Min. Metall. Inst., Jpn.*, **81** (1965), 1024.
- 8) Tigerschild: *Amer. Inst. Mining. Metallurg. Engr.*, **9** (1950), 18.
- 9) 三輪茂雄: 粉体工学通論, 日刊工業新聞社 (1980), 50.
- 10) M.Yokota, A.Hara, M.Ohata and H.Mitani: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **26** (1979), 283.
- 11) 三輪茂雄: 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, (1980), 179.
- 12) K.Nushiro, N.Oyama, K.Igawa, K.Sorimachi and T.Uetake: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 473.
- 13) N.Oyama, K.Igawa, K.Takeda, T.Ariyama and T.Jinno: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 546.
- 14) F.M.Fowkes and W.D.Harkins: *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940), 3377.
- 15) B.Janczuk: *J. Colloid and Interface Sci.*, **93** (1983), 411.
- 16) M.Yoshinaga and M.Ichidate: *Suiyo-Kaishi*, **18** (1977), 561.
- 17) M.Otsuka, M.Sasabe, K.Kikuchi and A.Okada: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), S32.
- 18) M.Otsuka: *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **117** (1980), 3.
- 19) O.Tsuchiya and R.Nishida: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), S364.
- 20) W.W.Ranz: *Chem. Eng. Progr.*, **48** (1952), 141.
- 21) H.C.Hottel: *Indust. Eng. Chem.*, **28** (1936), 1334.

Fig. 17. Calculation results of wind speed and temperature distribution around pellet.