

622,341-1-185:546,41-31 No. 64/68  
**(6) 焼結鉱の塩基度と諸特性との関係**

尼崎製鉄, 技術開発研究部 PP1571~1573.  
 友松秀夫・林登・前川昌大・高月輝夫

**Relation between the Basicity Ratio of Sinter and Its Characteristics.**

Hideo TOMOMATSU, Noboru HAYASHI,  
 Masahiro MAEKAWA and Teruo TAKATSUKI.

**I. 緒言**

現在高炉に装入されている焼結鉱の塩基度は0.9~1.6の範囲のものが多いので, 石灰焼結鉱に関する研究においても塩基度が約2までの焼結鉱についての報告が多くあり, 塩基度が約2以上の焼結鉱についての報告は比較的少ない. 最近高塩基度焼結鉱<sup>5)8)~10)</sup>にも関心が払われるようになってきたので, 焼結性におよぼす石灰石の影響を系統的に調査する目的で, CaO/SiO<sub>2</sub>が0.3から5.3の広範囲に変わる焼結鉱を製造し, 落下強度, 生産率, 化学組成, 酸化度, 被還元性および顕微鏡組織などの諸特性がCaO/SiO<sub>2</sub>の変化に伴ない, いかに変化するかを比較検討することにした. 以下にその結果の概要を示す.

**II. 試料および実験方法**

試料は Goa 赤鉄鉱 45.3%, Larap 磁鉄鉱 23.4%, 返鉱 31.3%の混合原料であり, 石灰石添加量は上記混合原料 100 に対して 0, 5, 10, 20, 30, 35, 40, 50, 70%であった. コークス量は全原料に対して 5.25%, 6.25%および 6.50%とした. 石灰石を添加しない標準混合原料の化学組成は次の通りである. 56.54%Fe, 10.26%FeO, 5.52%SiO<sub>2</sub>, 1.32%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.82%MgO, 0.704%S, 6.22%Ig. loss.. 石灰石とコークスはいずれも焼結工場のもので, その粒度は 0~3mm である.

実験には直径 200mm φ, 深さ 350mm, 装入量約 15kg の試験鍋を使用した.

**III. 実験結果および考察**

**(1) 落下強度**

Fig. 1 は焼結鉱の CaO/SiO<sub>2</sub> と Shatter strength の 5mm, 10mm Index との関係を示す. Fig. 1 は, コ

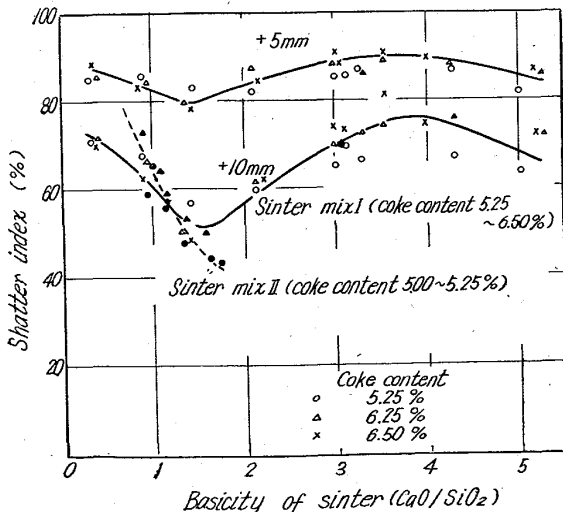
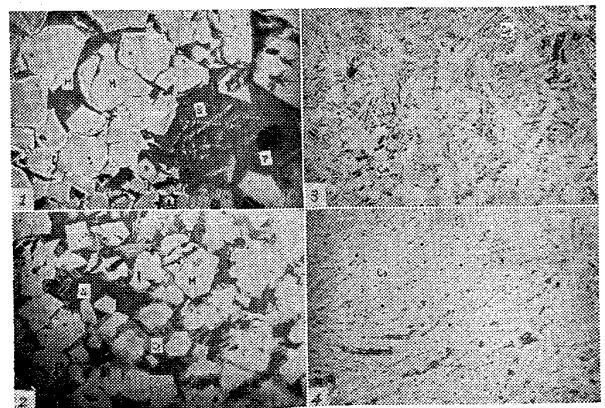


Fig. 1. Relation between basicity and shatter strength.

ークス量が一定の場合, 焼結鉱の強度は CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 において最小になることを示す. すなわち, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3 における 10mm Index は 70%であるが, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3~1.5 の範囲内では, CaO/SiO<sub>2</sub>が大きくなるに伴い強度は低下し, CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5~4.0 が大きくなるに伴い強度は低下し, CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 で 50%になる. CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5~4.0 の範囲では, CaO/SiO<sub>2</sub>が大きくなるに伴い強度は増大し, CaO/SiO<sub>2</sub>=3.0 の焼結鉱の強度は 70%となり, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3 の焼結鉱の強度と同じ程度が得られた. さらに CaO/SiO<sub>2</sub>が大きくなり, 4.0 以上になると強度の低下が認められたが, これは焼結鉱の鉱物組成の変化にもとづくものであるのか, CaCO<sub>3</sub>の吸熱分解による熱量の不足に起因するのかは不明であった. また, Fig. 1 によると, CaO/SiO<sub>2</sub>の変化に伴う shatter strength の変化率は 10mm index の方が 5mm index よりも大きいことから強度表示にさいして 10mm index と粉率 (%<5mm)を示す必要がある.

W. A. KNEPPER<sup>9)</sup>らは (CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2 までの焼結鉱について研究し, (CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1.2 において強度は最小になると述べ, また V. P. KOSKOVA<sup>10)</sup>らは CaO/SiO<sub>2</sub>が6までの焼結鉱に関して研究し, 非自溶性焼結鉱の強度は大であるが, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.6~2.0 の焼結鉱の強度は小さく, CaO/SiO<sub>2</sub>=2~3 のそれはやや大きくなり, CaO/SiO<sub>2</sub>=3~6 となると非自溶性焼結鉱の強度に近づくと述べており, 本実験もこれと同じ傾向を示した.

顕微鏡組織の観察によると, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3 では, magnetite と hematite が主要鉱物組織である (Photo. 1). CaO/SiO<sub>2</sub>=1.4 では, magnetite crystal および Ca-ferrite が認められる. (Photo. 2) この焼結鉱を製造する場合, 通気度が高いので, 加熱冷却速度が大きくなり, そのために珪酸塩部分が非晶質のガラス相になり, これが焼結鉱強度の低下を招くものと考えられる. 次に CaO/SiO<sub>2</sub>=2.99 では Photo. 3 のごとく, Ca-ferrite が針状にいちじるしく発達しており, その間に Calciferous magnetite<sup>6)</sup>が点在する. Ca-ferrite のよく発達した組織を有する CaO/SiO<sub>2</sub>=3~5 の焼結鉱の落下強度が大きい事実から, Ca-ferrite は常温においてか



Basicity (CaO/SiO<sub>2</sub>): 1) 0.44, 2) 1.43, 3) 2.99, 4) 5.27  
 Phase: H=Hematite, M=Magnetite, Cf=Calcium ferrite, Cm=Calciferous magnetite, S=Slag, P=Pore.

Photo. 1. Microstructures of sinters with different basicity. ×325 (1/3)

なり大きい耐衝撃性を有するものと考えられる。

(2) 生産率

生産率は、コークス量が 5.25% の場合は、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が大きくなるに伴い増大し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.4$  で最大値  $1.54 \text{ t}/\text{m}^2/\text{hr}$  が得られた。さらに  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が大きくなると減少し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=5.01$  では  $1.07 \text{ t}/\text{m}^2/\text{hr}$  になった。コークス量が 6.25~6.50% の場合は、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 3 以上になつても生産率は大きく減少せず、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.3$  の場合とほとんど同じ生産率  $1.3\sim 1.4 \text{ t}/\text{m}^2/\text{hr}$  が得られた。コークス量 6.25~6.50% の場合は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$  で、生産率は最小値を示した。

(3) 焼結鉱の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  と残留 S 含有量との関係

$\text{CaO}$  含有量が増すと、焼結過程において酸化生成した  $\text{SO}_2$  が  $\text{CaO}$  と反応し  $\text{CaSO}_4^{11)}$  を生成するので、Fig. 3 に示すごとく残留 S 含有量はいちじるしく高くなる。

(4) 焼結鉱の塩基度と酸化度と被還元性との関係

焼結鉱の被還元性は焼結鉱の酸化度、塩基度、気孔率などに関係する。酸化度はコークス量と混合原料の酸化

度に関係する。また、石灰石の添加は、石灰石の分解にさいして生成した  $\text{CO}_2$  の酸化作用によつて、また通気度との関連において、酸化度に影響をおよぼし、そのために被還元性に影響をおよぼす。G. SCHWABE<sup>12)</sup> らの研究によれば、コークス量 4% 以下においては、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 0.5 から 1.3 に上昇すると、酸化度は約 2% 高くなる。本実験においては、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 0.3 から 1.5 に上昇すると、酸化度は約 3% 高くなつたが、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 1.5 よりも大きくなると、酸化度は大きく影響されることがわかつた。またコークスの影響については、コークス量が 5.25% から 6.25~6.50% に約 1% 増加すると、酸化度は同一  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  において 1~2% 低下した。(Fig. 4-(b))

Fig. 4-(c) は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  と還元率との関係を示す。還元率は熱天秤により測定した試料の重量減少量と試料の化学分析値から求めた。

Fig. 4-(c) 中破線で示す値は著者が先に行なつた  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.9\sim 1.7$  の焼結鉱の被還元性試験結果<sup>13)</sup> であり、これは Fig. 1 の破線で示す強度値に対応する。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 0.9 から 1.7 に上昇すると還元速度は約 45% 増大する。また実線で示す値は今回の実験結果である。それによると、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 0.30 から 2.11 に上昇すると、被還元性は約 82% 高くなる。すなわち、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.1$  の上昇に対して、被還元性は約 5% 高

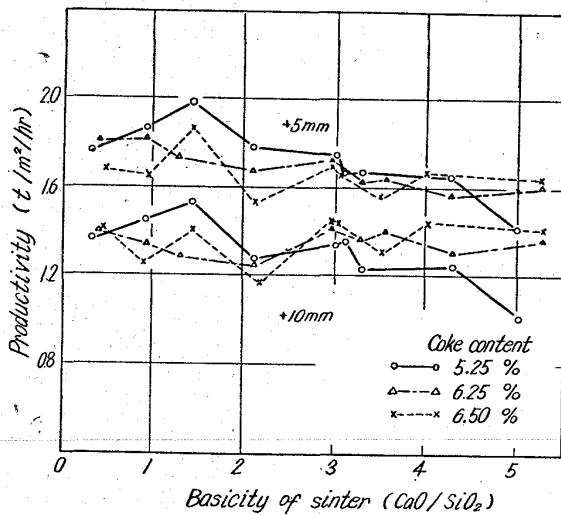


Fig. 2. Relation between basicity and productivity.

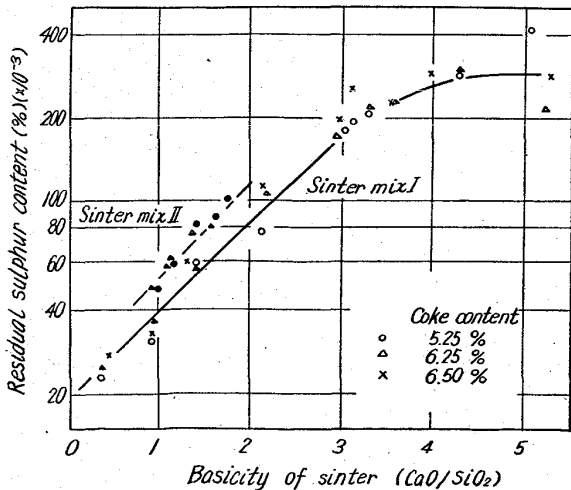


Fig. 3. Relation between basicity and residual sulphur content.

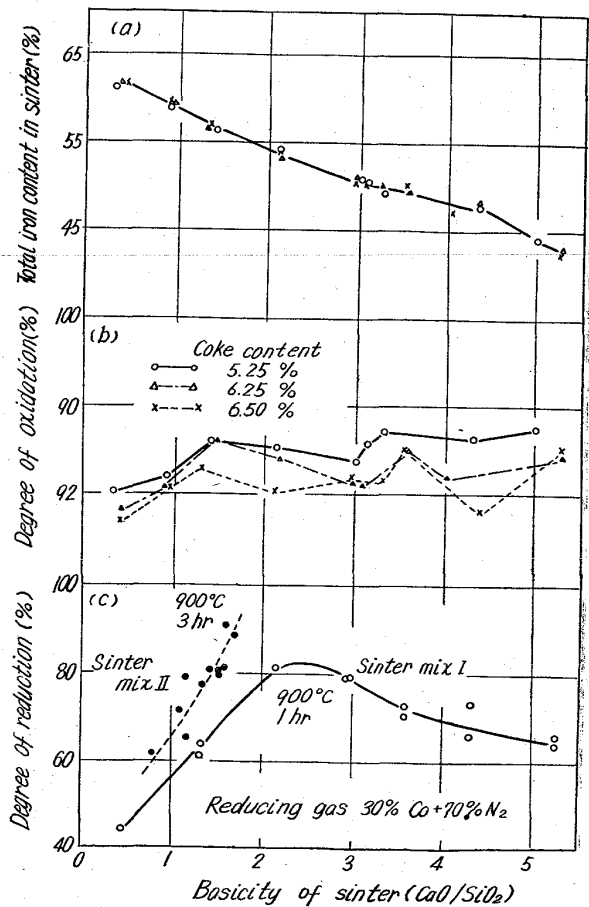


Fig. 4. Relation between basicity and iron content, degree of oxidation and reducibility of sinter.

Table 1. Characteristics of typical sinters with different basicity.

**** No.	Basicity of sinter (CaO/SiO <sub>2</sub> )	Limestone content (%)*	Suitable coke content (%)	Yield of product (%)	Sinter strength (10 mm) (%)	-5mm fraction (%)	Productivity (t/m <sup>2</sup> /hr)
1	0.44	0	6.50	70.6	71.1	10.2	1.41
2	1.43	9.1	5.25***	64.0	57.9	17.0	1.54
3	2.11	16.7	6.25	57.8	62.9	11.3	1.26
4	2.99	23.1	6.50	71.7	74.7	8.4	1.46
5	5.27	41.1	6.50	74.3	77.5	11.1	1.42

**** No.	Coke consumption (kg/t sinter)	Chemical composition (%)				Degree of oxidation (%)	Reducibility (%)**	Micro- structure (photo No.)
		Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	S			
1	102	61.19	6.82	2.96	0.028	91.36	45.0(1)	1
2	93	56.38	5.66	8.05	0.062	94.54	64.5(1.43)	2
3	125	53.98	5.56	11.71	0.116	92.28	81.9(1.82)	—
4	109	50.90	5.46	16.33	0.220	92.64	80.0(1.78)	3
5	115	44.25	4.86	25.66	0.299	93.95	68.5(1.53)	4

\* Percentage in sinter mix including return fines.

\*\* Degree of reduction by 30% CO+70% N<sub>2</sub> mixed gas at 900°C for 1 hr.

\*\*\* The highest strength was made with this content.

\*\*\*\* 1): Unfluxed sinter., 2): Fluxed sinter, 3): Sinter with higher basicity ratio, 4~5): Sinters as addition agent.

くなる。Fig. 4-(c) から CaO/SiO<sub>2</sub>=2~3 の焼結鉱の被還元性が最良と考えられる。CaO/SiO<sub>2</sub> が 3 よりも大きくなるとスラグ成分が多くなるため被還元性は低下する。

#### IV. 総括

以上の実験で得た焼結鉱から、塩基度が 0.44, 1.43, 2.11, 2.99, 5.27 の代表的な 5 種の焼結鉱を選び、その諸特性を Table 1 に総括して示す。

#### V. 結言

塩基度を 0.3~5.3 と広範囲に変えた焼結鉱を製造し、塩基度と諸特性との関係を調査した結果、Table 1 の総括表に示したごとく、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.44, 1.43, 2.11, 2.99, 5.27 の代表的な焼結鉱の諸特性が明らかにされた 5 種の焼結鉱の諸特性を比較して、特に注目すべき点を指摘すると次の通りである。

(1) CaO/SiO<sub>2</sub>=0.44 の焼結鉱は酸化度が低く、被還元性が不良である。この焼結鉱の脱硫はきわめて良好で、残留 S 含有量は 0.028% と最も低い値であった。

(2) 現在一般に使用されている CaO/SiO<sub>2</sub>=1.43 の自溶性焼結鉱の生産率は最も大きく、またコークス比も最も小さいが、その強度は小さい。

(3) CaO/SiO<sub>2</sub>=2.11 の高塩基度焼結鉱の歩留、生産率、コークス比はほかの焼結鉱に比較して劣る。しかし被還元性は最良であった。

(4) CaO/SiO<sub>2</sub>=2.99 の焼結鉱については、-5mm 粉率が最も小さく、また被還元性は、CaO/SiO<sub>2</sub>=2.11 の焼結鉱とともに、きわめて良好であった。

(5) 添加物としての CaO/SiO<sub>2</sub>=5.27 の焼結鉱の強度は、CaO/SiO<sub>2</sub>=2.99 の焼結鉱とともに、非自溶性焼結鉱の強度に高い。被還元性は、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.44 の

それよりも良好であるが、CaO/SiO<sub>2</sub>=2~3 の焼結鉱の被還元性よりも、スラグ成分が多くなるために不良となる。また残留 S 含有量がきわめて高い。

#### 文 献

- 1) 石光, 古井, 若山: 鉄と鋼, 45 (1959), 5, p. 198~199
- 2) 渡辺, 松岡: 鉄と鋼, 45 (1959), 3, p. 199~202
- 3) 土居の内, 千田, 大淵: 鉄と鋼, 45 (1959), 3, p. 203~205
- 4) W. A. KNEPPER, et alii: Agglomeration(1961), p. 787
- 5) 宮川, 沖川, 一色: 鉄と鋼, 50 (1964), 3, p. 333~335
- 6) O. NYQUIST: Agglomeration (1961), p. 809
- 7) D. A. KISSIN, et alii: Stal. July, (1960), p. 464~468
- 8) 岸高, 春, 児玉, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963), 10, p. 1272~1273
- 9) V. Ya. MILLER, et alii: Stal. pec. (1963), p. 912~915
- 10) V. P. KASSOVA, et alii: Stal. July. (1963), p. 425~427
- 11) GIEDROYC, et alii: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1955), p. 129~139
- 12) G. SCHWABE, et alii: Stahl u. Eisen. Jg 84 (1964), 6, p. 327~348
- 13) 藤井, 前川, : 学振 54 委-769 (1963),