

Fig. 3. Relation between deposited carbon and degradation of sinter.

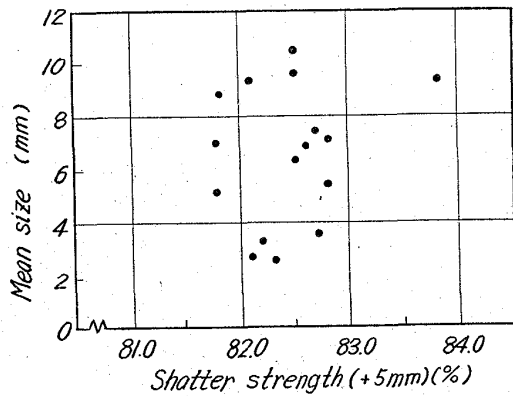


Fig. 4. Relation between shatter strength and degradation of sinter.

なように両者の間には高度な相関性が認められ、還元粉化は主としてカーボン・デポジションによつて生ずるものと推定された。

(4) 焼結鉱強度と還元粉化性との関係

焼結工場においてシャッター試験によつて焼結鉱強度を管理している。そこで、このシャッター強度と還元粉化性との関係を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。この図から明らかなように、シャッター強度だけでは還元粉化性を知ることは困難である。

(5) 高炉炉況回復と還元粉化性

これまでの実験から還元粉化性に最も効果的なのは FeO の上昇であろうと推定された。そこで FeO を上昇する目的でカーボン配合量を 3.3 から 3.6~3.8% に上げて焼結鉱を製造した。その還元粉化性を Table 3 に示す。還元後の平均粒度は 6.4~6.9mm を示し、昨年 11 月製造の試料 No. 1 とほぼ同程度の還元粉化性であつた。この焼結鉱を使用するようになってからは戸畑高炉の炉況は回復し、荷下りも順調となり、良好な操業成績を得た。

以上のことから、焼結鉱の還元粉化性は高炉炉況に大きな影響をおよぼすことがわかり、FeO が低下したと

Table 3. Degradation of hard burnt sinter.

Item	Carbon %			
	3.6	3.8		
FeO (%)			11.73	11.71
Size distribution (%)	> 8 mm	29.3	39.9	
	8~3 mm	50.3	31.3	
	< 3 mm	20.4	28.8	
Mean size (mm)			6.41	6.90
Deposited carbon (g/20g)			0.36	0.71

き、あるいは SiO₂ が大巾に低下したときは還元粉化性を考慮しなければならないと考える。

IV. 結 言

本実験より焼結鉱の還元時における粉化が高炉炉況に大きな影響をおよぼすことがわかつた。これを防止するためには焼結時のカーボン配合量を増し、FeO を上昇せしめることが最も効果的であると思われる。また、SiO₂ も若干影響があるものと思われ、SiO₂ が大巾に変動したときにも還元強度を上げるため適当な処置をほどこす必要があるものと推定された。本実験では塩基度、あるいは脈石量と還元粉化性との相関は認められなかつた。今後さらに還元粉化性におよぼす因子、機構を見極めることが、焼結鉱管理上考慮されなければならない問題であると考えられる。

622,341-185:549,731,13

(44) 焼結鉱中の Magnetite について

住友金属工業, 中央技術研究所

理博○吉 永 真 弓

〃 小倉製鉄所 No. 64206

辻 達 也

Magnetite in Sinters.

Dr. Mayumi YOSHINAGA and Tatsuya TSUJI.

I. 緒 言

焼結鉱中の Magnetite に特異性を示すものがあることについては二三の報告例があるが、現在までのところ大別して次の二種類が考えられているようである。

1) CaO を固溶した Magnetite¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。すなわち Calciferous Magnetite。この場合は結晶の単位格子恒数 a_0 が正規の Magnetite より大きい。

2) マグヘマイト (Maghemite) もしくは Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ 系鉱物⁷⁾⁸⁾⁹⁾。すなわち Magnetite の単位格子より Fe イオンが最大 8/3 個まで欠損したもの。この場合は a_0 は正規の Magnetite より小さい。

両者ともに正規組成の Magnetite にくらべて還元性が良好であるという報告例²⁾³⁾¹⁰⁾もあり、最近注目すべき鉱物となつてきている。したがつて今回は塩基度、コークス配合割合を変化させて製造した試験焼結鉱中の Magnetite について主としてこれらの特異性の観点より X 線的検討を行なつたのでその結果を報告する。また Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ 系の鉱物において、Fe イオン欠損度の比較的少ない場合の還元性を知る目的で天然産のマグヘ

Table 1. Basicity of sinter.

Coke	A	B	C	D	E	F
4 %	0.87	1.09	1.25	1.56	1.67	1.96
5 %	0.91	1.20	1.36	1.57	1.72	1.95
6 %	0.94	1.09	1.25	1.47	1.62	1.98

マイトについても若干の検討を加えた。

II. 試料

焼結鉱は 15kg 試験鍋により製造した。コークス配合割合は 4, 5, 6% の 3 種である。得られた焼結鉱の塩基度を Table 1 に示した。

各焼結鉱は -100 mesh に粉砕して磁選をおこない得られた磁性物をさらに -325 mesh の細粉とし X 線回折実験に供した。

III. X線回折結果と考察

X線回折装置は理学電機製 D-2F を使用、回折条件は Target: Fe, Filter: Mn, Voltage: 30 kVP, Current 10 mA, Scale factor: 8, Multiplier: 1, Time constant: 8 sec, Divergence slit: 1°, Receiving slit: 0.2 mm, Scanning speed 1/2°/min, 2θ 範囲は 22°~83° とした。標準物質として Si を使用し a_0 を求めるに当つては $(\cos^2\theta/\theta + \cos^2\theta/\sin\theta)/2$ により $\theta=90^\circ$ に補外した。各試料の a_0 は Table 2 に示すごとく塩基度の低い方 (A, B 試料) では小さく塩基度の高い方 (F) では大きい。従来報告されている¹¹⁾ Magnetite の格子定数は $8.3940 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (Tombs and Rooksby, 1951), $8.3940 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (Abrahams and Calhoun, 1953), $8.3963 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (Basta, 1957), $8.394 \pm 0.001 \text{ \AA}$ (渋谷, 1958) などであり, C, D, E 焼結鉱は明らかに正規の Magnetite である。一方塩基度 1.2 以下では多少 a_0 は小さい値を示しており Fe^{++} の欠損による可能性が強い。現在までに与えられている欠損度 100% に近いマグヘマイトの a_0 値の二三の報告例¹¹⁾¹²⁾は 8.31 \AA (Newhouse and Glass, 1936), 8.315 \AA (ROOKSBY, 1951), 8.322 \AA (HÄGG, 1939), 8.341 \AA (渋谷, 1958), 8.350 \AA (HAUL and SCHOON, 1939) であるが, BASTA¹²⁾ は Magnetite で 8.396 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で 8.350 \AA を用いて $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系鉱物において a_0 と欠損度との関係が直線的であることを導いている。ここで焼結鉱中の Magnetite の欠損度を Basta にしたがって求めると Table 2 に示すようになり, かなりの欠損度を有する $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系鉱物であることがわかる。Table 2 より少なくとも塩基度 0.9

Table 2. Cell dimension (Å) of magnetite in sinter.

Coke	A	B	C	D	E	F
4 %	8.379 (38%)	8.389 (16%)	8.393	8.396	8.396	8.400
5 %	8.383 (28%)	—	—	—	—	8.404
6 %	8.386 (22%)	8.393	8.395	8.396	8.395	8.403

()...Degree of deficiency.

~2.0 の範囲では塩基度が低いほど格子欠損を起しやすく, また同一塩基度では Coke 配合割合の低い方が欠損が大きい傾向にある。格子欠損を有する Magnetite, すなわち正規の Magnetite より酸素の多い phase ではその焼結環境の P_{O_2} が正規組成の Magnetite を酸化させるに足るものでなければならない。したがって Coke 配合割合が高い場合は P_{O_2} が小さくなり欠損度は減少する。

次に塩基度の高い試料 (F) では a_0 値が高いが鏡下では HCl 腐蝕によつて (111) trace に沿う腐蝕が明瞭に認められ, CaO 固溶による Calciferous magnetite の生成が考えられる。PHILLIPS¹³⁾による $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図より見れば焼結鉱中の Magnetite への CaO の固溶を大にするためには, 1) 塩基度が大であること, 2) quenching 効果が大であること (状態図からは 1200°C 附近の状態が frozen in するのが最も多量の CaO を固溶する) の二点が主なる条件であると考えられるので, 塩基度が同一の場合でも quenching 効果が異なれば CaO 固溶度は異なってくる。

IV. 還元試験結果と考察

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Hematite より早く還元を開始し, しかも Hematite よりも還元率が高いことが知られており⁹⁾¹⁰⁾, また CaO を固溶した Magnetite を含む焼結鉱の被還元性が改善されることについてもすでに二三の報告がある²⁾³⁾⁵⁾。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Magnetite の逆スピネル構造より配位数 6 の位置を占める Fe イオンのうち Fe^{++} が Fe^{+++} に酸化して 6 配位位置に 8/3 個の空孔を生じているものであり, 構造的に準安定相を示し還元性が良好であることが当然予想されるところである。また Calciferous magnetite は 6 配位の Fe^{++} を置換した形で Ca^{++} が Magnetite 構造中に入っているものと考えられるが, Ca^{++} はそのイオン半径より見て O^{--} によつて構成された 8 面体の中心に位置すれば構造的に不安定となるのはまぬがれない。したがって化学抵抗が小さく還元性は良好と考えられる。

上述のように塩基度の低い焼結鉱中には 16~38% の欠損度を有する $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系鉄酸化物を含むが, その還元効果を検討する目的で山口県熊野鉱山産マグヘマイト¹¹⁾および比較試料として 7 銘柄の鉱石と焼結鉱について還元試験を行なつた。試験結果を Fig. 1 に示す。実験条件は同図に併記してある。焼結鉱より磁選した $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系鉱物は多量の不純物を含む恐れがあるので今回の試験より除外した。使用した天然産マグヘマイトについては, 分析値, a_0 および欠損度を求めて Table 3 に示した。同表より明らかなように試験に供したマグヘマイトは焼結鉱のうち Coke 4% の A 試料とほぼ同程度の欠損度を有するものである。FeO と Fe_2O_3 の量的関係より見て熊野鉱山マグヘマイトとほぼ stoichiometrical に等しいと考えられるシブゲイ鉱石の分析値および主成分的に含まれる Magnetite の a_0 値を Table 3 に併記してある。同表に示す通りシブゲイ鉱石中の Magnetite は欠損構造を持たずこの鉱石は単なる Magnetite と Hematite の混合物である。

各鉱石の還元率は Hematite 鉱石が最もよく, Magnetite 鉱石は低還元率を示すというすでに知られ

Table 3. Chemical analysis of Kumano and Sibuguey ores.

	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	C. W.	a ₀ (Å)	Degree of Deficiency
Kumano	68.30	19.02	76.53	1.65	0.58	0.79	0.12	0.15	0.89	8.378	42%
Sibuguey	64.93	19.25	71.46	3.09	2.00	0.57	0.51	0.65	1.62	8.392	—

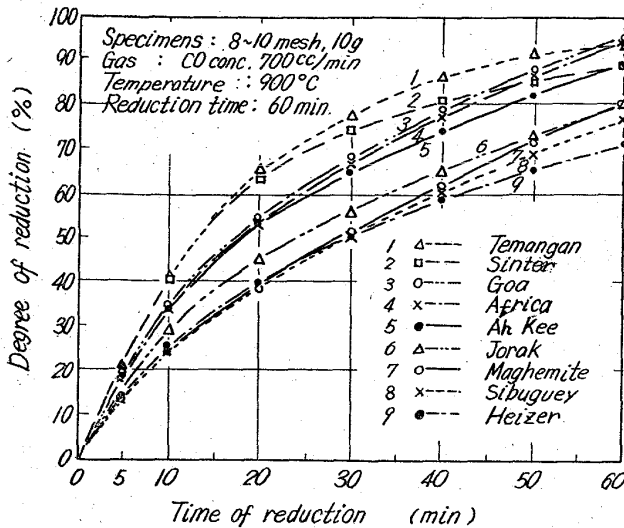


Fig. 1. Relation between reduction time and degree of reduction.

た結果を得たが、マグヘマイト鉱石は stoichiometrical に等しいと考えられるシブゲイ鉱石よりも還元率が高い。したがって焼結鉱中の欠損構造を有する Magnetite も還元率の点では通常の Magnetite に卓越することが容易に推定される。また欠損度が高くなるにしたがい還元率も上昇し、欠損度 100% の γ -Fe₂O₃ では Hematite より高い還元率を示すものと考えられる。

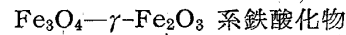
今回の各焼結鉱について試料 3~4 mesh で 50g, 還元ガス CO conc, ガス流量 1 l/min, 還元温度 850°C, 時間 60 分, 反応管石英製型で還元試験をおこなった結果一般に塩基度の高い試料すなわち Calciferous magnetite を含む試料が最も還元率が高く、塩基度 2.0 の試料は Coke 配合割合の別なく最高値を示した。このことは Calciferous magnetite とともに Ca-ferrite を極めて多量に含む点からも当然の結果と考えられる。正規組成の Magnetite を含む塩基度 1.1~1.6 の試料が次いで良好な還元性を示し、欠損型 Magnetite すなわち Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ 系鉱物を含む塩基度 0.9 前後の焼結鉱は最も還元率が低い。この塩基度 0.9 前後の試料が欠損型 Magnetite を含むにもかかわらず還元率が低いのは、Iron monticellite, Fayalite, Iron gehlenite などの難還元性鉱物 (Coke 割合 6% の場合は多量の Wüstite も含む) を含み、Hematite や Ca-ferrite はほとんど見られないためと考えられ、正規 Magnetite を含む試料がかえって良好な還元性を示すのは Ca-ferrite の生成による還元効果が正規 Magnetite と欠損型 Magnetite の還元性の差に卓越して現われている結果と考えられる。Coke 配合割合 4% と 6% では常に後者の還元率が低いこれは Ca-ferrite 生成量が 4% に比して少ないことと難還元性鉱物が量的に多いことに

よるものであろう。

V. 結 言

塩基度 0.9~2.0 までおよび Coke 配合を 4~6% まで変化させた試験焼結鉱中の Magnetite について調査した結果次のことが明らかとなった。

1) Magnetite は塩基度が増加するにしたがい



↓
Magnetite

↓
Calciferous magnetite

の傾向を示す。

2) Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ 系鉱物を生成する場合、Fe イオンの欠損度はコークス配合割合によっても若干変化する傾向があり、今回の結果では 4% の場合が最も高い欠損度を示した。

3) Calciferous magnetite を含む焼結鉱が良還元性を示すことについては従来の増告と矛盾しない結果が得られた。

4) Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ 系鉱物の還元率は天然産マグヘマイトを使つて行なった試験結果では Magnetite よりも高い。さらに stoichiometrical に等しい組成のシブゲイ鉱石よりも高い。

5) 塩基度の低い焼結鉱すなわち Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃ 系鉱物を含む試料において被還元性が他の焼結鉱に比して劣るのは Ca-ferrite がほとんど生成されていないことと、難還元性鉱物を多量に含むためと考えられる。

文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: Jernkont. Ann., 142 (1958), 7, p. 401
- 2) O. NYQUIST: International Symposium on Agglomeration (1961)
- 3) W. A. KNEPPER, R. B. SNOW, and R. T. JOHNSON: International Symposium on Agglomeration (1961)
- 4) 学振 54 委第 57 回 (1962), No. 706
- 5) 学振 54 委第 56 回 (1962), No. 676
- 6) 学振 54 委第 60 回 (1963), No. 787
- 7) E. M. MCBRIAR, W. JOHNSON, K. W. ANDREUS, and W. DAVIES: J. Iron & Steel Inst., 177 (1954), p. 316
- 8) A. V. RUDNEVA, T. Ya. MALYSHEVA, G. A. SOKOLOV, and I. I. GUL'TYAI: Stal, (1962), No. 1, p. 3
- 9) 学振 54 委第 55 回 (1962), No. 671
- 10) 下川, 中谷, 羽田野, 平尾: 鉄と鋼, 48 (1962), 11, p. 1262
- 11) 渋谷: 鉱物学雑誌, 3 (1958), 6, p. 640
- 12) E. Z. BASTA: Econ. Geol., 54 (1959), p. 698
- 13) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), 12, p. 1112