

622, 341.1-185: 622, 785  
 (14) 石灰焼結鉱の性状におよぼす塩  
 基度と SiO<sub>2</sub> 量の影響について

(石灰焼結鉱に関する研究—I)

富士製鉄, 室蘭製鉄所

工博 城本義光・萩原友郎・○吉川雅三

Effect of Basicity and Silica Content on  
 Properties of Lime Sinter.

(Study of lime sinter—I)

Dr. Yoshiteru JŌMOTO, Tomoro HAGIWARA,  
 and Masami YOSHIKAWA.

1. 緒 言

CaO/SiO<sub>2</sub> を 1.5~2 にしたいわゆる高塩基度焼結鉱

は焼結生産性, 冷間強度, 被還元性がすぐれているので, 多くの工場において試験的に装入されたが, 高炉での使用結果は必ずしもよくなく, 風圧上昇, ダスト量増加, 炉況の不安定を招いた例が多い<sup>2)</sup>. これは塩基度の変動が大きくなり, 高炉操業が安定しないのも一因であるが, その他に高塩基度焼結鉱自体の性状, 殊に熱間の強度に問題があると考えられ, その検討が強く望まれてきたり. 筆者らは焼結特性, 常温強度, 熱間強度を, これまでに知られている各種の方法によつて測定し, これらの値を総合し, 高塩基度焼結鉱の性状におよぼす塩基度および SiO<sub>2</sub> 含有量の影響について考察したので報告する.

2. 試験方法

Table 1. Chemical compositions of raw materials (%).

	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S
Marcona LS	58.67	18.34	63.52	2.45	0.768	1.48	1.85	0.064	1.60
Marcona HS	63.88	22.40	66.45	2.40	0.640	1.19	1.34	0.043	0.725
Rompin	56.89	3.00	78.02	5.55	3.89	0.444	0.514	0.051	0.155
Return	54.28	12.52	63.71	5.65	1.77	11.26	1.03	0.090	0.086
Lime stone	0.94	—	—	0.75	0.311	55.67	0.308	0.027	0.016

Table 2. Chemical analysis of sinter used to the test.

Aimed basicity (CaO/SiO <sub>2</sub> )	Aimed silica (%)	Left						Right					
		T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
0.8	5	60.04	16.75	5.90	1.73	4.67	1.78	60.86	15.87	5.65	1.10	4.67	1.58
	6	60.18	16.40	6.00	1.65	5.09	1.58	59.08	14.11	6.30	1.73	5.36	1.78
	7	57.71	14.99	7.85	1.58	6.32	1.58	59.35	15.52	7.75	1.63	6.32	1.68
1.0	5	59.52	12.58	5.35	1.70	6.60	1.58	60.23	13.50	5.10	1.78	6.05	1.58
	6	58.39	14.46	7.15	1.70	6.60	1.38	58.12	15.17	6.60	1.68	6.19	1.48
	7	57.30	14.81	8.05	1.70	7.42	1.58	57.57	15.52	7.10	1.75	6.74	1.78
1.2	5	58.80	14.42	5.60	1.60	6.87	1.38	60.35	14.12	5.55	1.85	6.05	1.58
	6	57.37	14.27	6.40	1.63	7.97	1.29	58.45	13.20	5.90	1.75	7.70	1.58
	7	57.25	14.12	7.40	1.88	8.25	1.98	57.37	14.12	7.00	1.80	7.70	2.18
1.4	5	58.45	13.20	5.83	1.65	6.87	2.77	58.80	14.12	6.55	1.65	6.87	2.57
	6	56.78	12.28	6.20	1.93	8.25	2.37	57.37	11.66	6.35	1.93	8.80	1.98
	7	55.58	12.58	7.80	1.95	9.62	2.97	55.00	12.74	7.70	1.90	10.17	1.78
1.7	5	58.68	12.43	5.35	1.73	8.25	3.16	58.09	12.74	5.45	1.73	8.80	1.98
	6	56.42	11.66	6.68	1.90	9.90	1.98	55.82	12.12	6.20	1.95	9.90	2.37
	7	54.15	13.04	7.70	1.75	12.10	1.98	54.15	12.28	7.85	1.85	12.10	1.98
2.0	5	56.47	12.52	5.80	1.68	10.72	1.58	56.86	13.05	6.35	1.50	10.31	1.88
	6	54.01	12.87	6.40	1.70	12.51	1.48	54.14	11.99	7.40	1.48	12.37	1.29
	7	50.72	11.46	8.00	1.74	14.82	1.46	51.81	11.46	7.50	1.61	14.53	1.46
2.2	5	54.83	11.99	5.80	1.66	11.62	1.36	55.38	12.35	6.40	1.58	11.04	1.46
	6	51.27	12.87	6.55	1.64	15.11	1.36	51.27	12.70	6.45	1.58	14.53	1.25
	7	50.44	10.93	7.35	1.48	15.83	1.15	50.72	10.23	7.90	1.64	15.25	1.15
2.4	5	54.01	11.64	5.60	1.37	12.93	1.36	55.65	11.82	5.90	1.48	12.49	1.15
	6	51.27	11.29	6.45	1.58	15.40	1.15	51.54	12.17	7.00	2.69	16.12	1.57
	7	49.62	11.29	7.65	2.01	16.85	0.836	48.80	11.29	8.00	2.91	18.59	1.88
2.6	5	52.91	11.82	5.90	1.72	13.94	1.46	54.01	10.76	5.60	1.51	13.36	1.46
	6	49.35	11.29	6.80	1.48	17.14	0.732	49.90	10.23	6.70	1.48	16.70	1.46
	7	45.51	8.82	7.55	1.53	19.90	0.946	48.80	8.11	5.85	1.69	19.61	1.15

Left : Sinter used to test at room temperature.

Right : Sinter used to test at high temperature.

## 2.1 石灰焼結鉄の製造

目標  $\text{SiO}_2$  量 5, 6, 7% の3水準とし, 目標塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )  $0.6 \sim 2.6$  の範囲で石灰を添加し, 30kg 試験鍋にて石灰焼結鉄を製造して焼結特性を調査し, 成品を性状調査に使用した. 原料配合は鉄石をマルコナ L S 30, 同 HS 45, ロンピン 25 の割合で配合し, これに塩基度調整の石灰石粉を適量加えて 60% とし, 返鉄 40%, コークス 4% (外), 水分 6% とした. 配合原料の化学成分を Table 1 に示す. なお  $\text{SiO}_2$  量の調整には珪石モルタルを使用し, これを石灰石粉と混合して添加した.

## 2.2 常温性状試験

学振法に準拠して落下強度試験, 回転強度試験を実施した. ただし回転強度試験の供試々料は, 落下強度試験後の粒度 10~50 mm 分で, 重量 5kg とした.

石灰焼結鉄は保存中に風化崩壊するといわれるが, ほとんど変化がないという報告<sup>4)5)</sup>もあるので, 今回あわせて保存中の自然崩壊試験を実施した. 落下試験後の +10 mm 分を供試々料とし, 室内に 1.5 カ月放置して粒度の変化を調べた.

## 2.3 熱間性状試験

学振法に準拠した被還元性試験, 還元後回転強度試験およびリンダー法を一部変更した富士法熱間回転強度試験を実施した. なお還元試験装置は室研式還元試験機を用い, 富士法熱間回転強度試験の試験条件は次のとおりである. なお試料の化学成分を Table 2 に示す.

試料: 15~20 mm 500 g 装置: リンダー試験機  
昇温速度: 室温  $\rightarrow$  700°C 350°C/hr  
700°C  $\rightarrow$  1000°C 100°C/hr  
雰囲気: 昇温中 CO 30+N<sub>2</sub> 70 15 l/min  
冷却中 N<sub>2</sub> 5 l/min

回転: 30 rpm 5 hr

強度表示: +1, +3, +5, +10 mm の重量%

## 3. 試験結果および考察

石灰焼結鉄の焼結特性および常温性状におよぼす塩基度,  $\text{SiO}_2$  量の影響を目標値との関係において示すと Fig. 1 のごとくなり, 一般に焼結時間, 生産率は塩基度が高まると  $\text{SiO}_2$  量が少なければ向上し, 多ければ低塩基度のときと同程度であるが, 歩留りは塩基度が高まると悪化し,  $\text{SiO}_2$  量の多いほどその傾向は顕著である. 落下強度は塩基度 1.0~1.5 に極小値があらわれ, 塩基度が高くなると  $\text{SiO}_2$  量の多いほど強度は低下する. 回転強度は +1 mm 指数では  $\text{SiO}_2$  量の影響ははつきりしないが, +5 mm 指数では塩基度が高まると強度は上昇傾向を示し, 7% では下降する. これら常温性状についての結果を成品焼結鉄の化学成分 (Table 2) により実  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  量で修正すると Fig. 2 になる. 落下強度, 回転強度ともに塩基度 1.2 付近の極小値が明りようとなり, 落下強度は塩基度 1.8 付近, 回転強度は塩基度 2.0 付近にピークがあらわれ, それより高塩基度の範囲では  $\text{SiO}_2$  量の多いほど下降傾向は著しい. 回転強度のピークが落下強度にくらべやや高塩基度側に移動しているのは, 落下強度測定後の試料を回転強度試験に用いたため, 破壊され易い部分が取り除かれていたためと思われる. Fig. 2 の左側下段は保存中の自然崩壊状況を, 平均粒径の変化率と -5 mm 分の発生率で

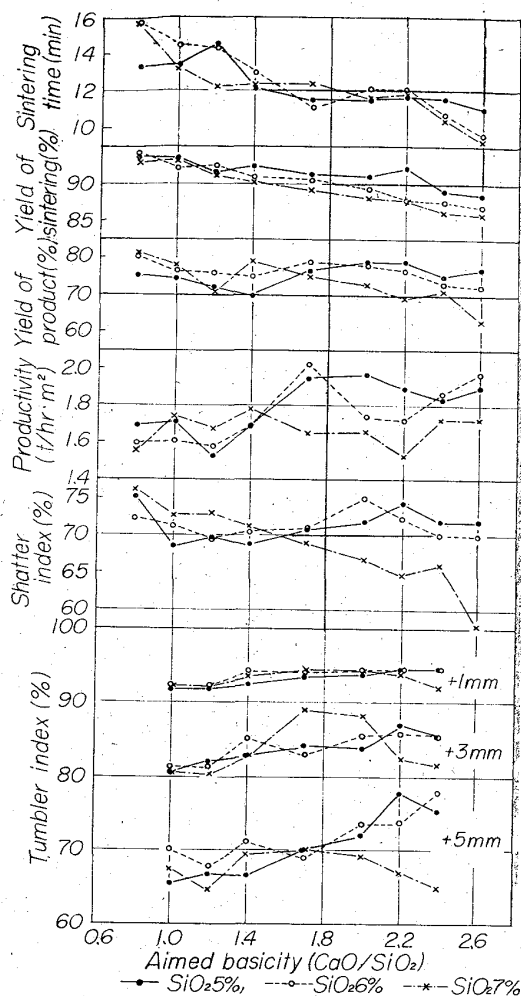


Fig. 1. Results of sintering test with 30kg sintering pan.

示したもので, 塩基度が高いほど, かつ  $\text{SiO}_2$  量の多いほど崩壊度が大きく,  $\text{SiO}_2$  量が多いときは低塩基度から崩壊が始まることを示している.

Fig. 2 の右側は石灰焼結鉄の熱間性状を示す. 被還元性 (上段) は  $\text{SiO}_2$  量の多いほど悪く, 塩基度 1.4 付近に極小値があつて, 塩基度が高まるにつれて再び改善される. 従来の報告には塩基度 1.0~1.3 に極小点があるとするものと, 塩基度が高まるとともにわずかながら向上するものがあるが, これらの相異はシリケイトとカルシウムフェライトの生成量が原料, 焼結過程の違いにより異なることによると考えられる. 還元後回転強度 (中段) は塩基度が高まると向上するが,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  1.7 付近に極大値があり, 特に +5 mm 指数で著しい. この極大点と被還元性の極小点との塩基度はほぼ一致する. 一般に還元後強度は還元がある程度進んで, Wüstite 域で最小になるとされているので, 還元性の悪いものは還元率の低いほど強いことになるが, 石灰焼結鉄のように全般的に還元性のよいものは, 還元が進んで M. Fe の生成量が多いほど強度は大きくなってよいはずであるから, この結果から, ここでの被還元性と還元後強度の関係は, 還元度よりもシリケイト類の量, 形態によると考えるべきであろう. リンダー法修正熱間回転還元強度

(富士法, Fig. 2 下段) は  $\text{SiO}_2$  量の影響ははつきりせず, 塩基度 1.4 付近で若干よくなるが, 大体 2.0~2.2 まで低下し, その後再び急上昇する. これでは塩基度に対して極小値があるという以前の報告<sup>8)</sup>は確認された. また +5mm, +10mm 指数では鉄鉱石より弱い値で, 3~5mm 位に大きく割れることを示している. なお今回の試験結果の表示には塩基度として  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  を用いてきたが,  $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いても傾向は同様であった.

4. 結 言

石灰焼結鉱の製造においては生産率の点で塩基度が高い方がよいといえよう. しかし塩基度が高くなるとバラツキ易いという欠点がある. 常温強度は塩基度 1.2 付近に極小値があらわれ, かつ  $\text{SiO}_2$  量が多いと強度値は低くなる. 自然壊崩状況は  $\text{SiO}_2$  量が多く, 塩基度が高いほど著しい. 熱間性状のうち, 被還元性は一般にすぐれていて問題なく, 還元後強度も若干変化はあるが高い値である. 熱間回転還元強度は,  $\text{SiO}_2$  量に関係なく, 一般に塩基度 2.2 付

近まで低下し, その後急上昇する. 従来実炉で使用した石灰焼結鉱は, この熱間回転還元強度が低下する範囲までのものが多いので, これが高炉々況を不安定にする原因の一つと考えられる. いずれにせよ, 石灰焼結鉱の  $\text{SiO}_2$  量は低くおさえる必要がある.

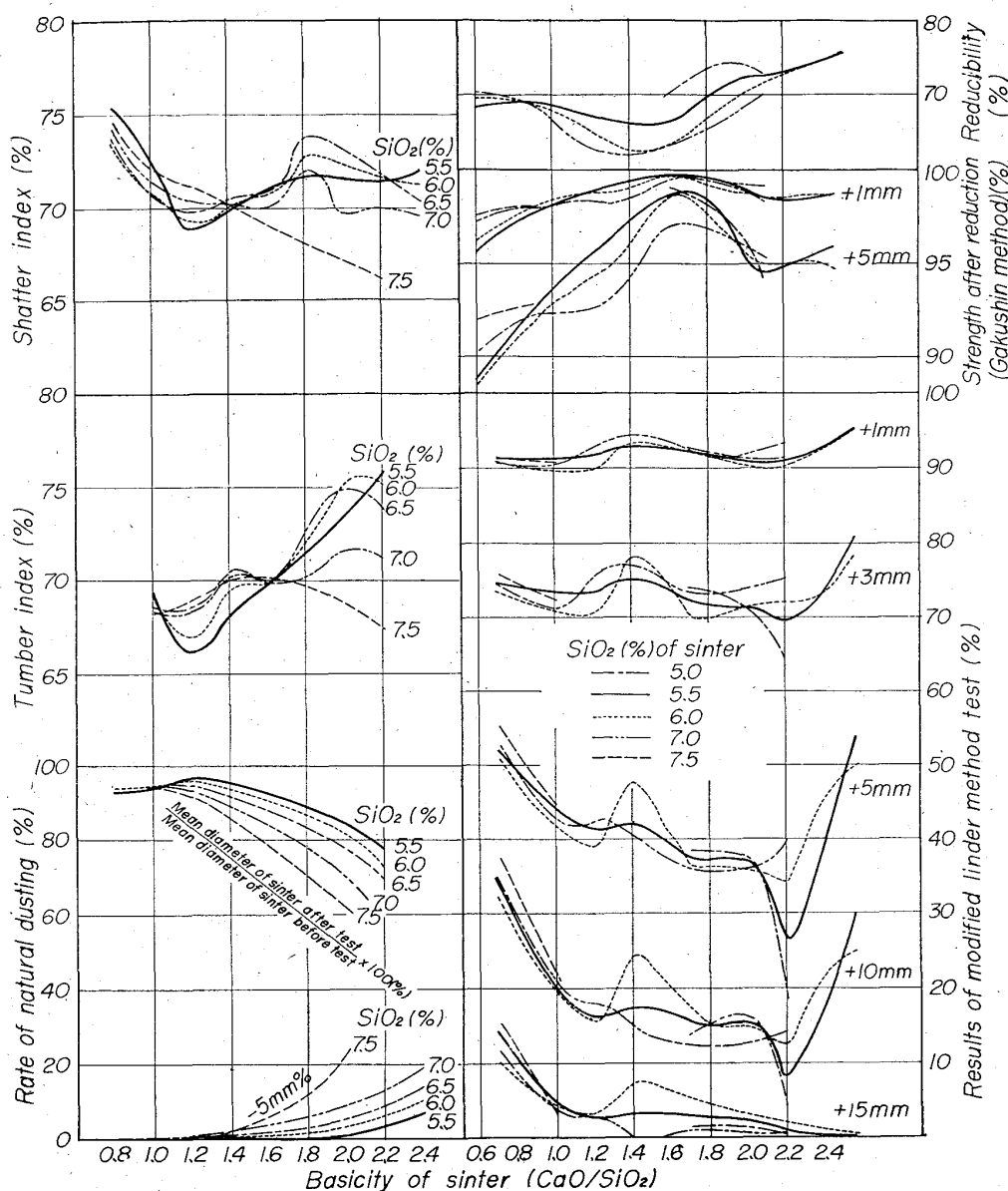


Fig. 2. Effect of basicity and silica content on properties of lime sinter. Left : at room temperature. Right : at high temperature.

(1965)

8) 富士製鉄, 室蘭: 第 24 回製鉄部会資料, 24-10-1 (2), (1964)

文 献

- 1) 富士製鉄, 室蘭: 第 24 回製鉄部会資料, (1964) 参考資料
- 2) 住友金属工業, 小倉: 学振 54 委 63 回資料, (1964) p. 54
- 3) 日本鋼管: 学振 54 委 64 回資料, (1965) p. 54
- 4) 川崎製鉄, 千葉: 第 20 回製鉄部会資料, (1960)
- 5) 神戸製鋼: 学振 54 委 60 回資料, (1961)
- 6) 富士製鉄, 室蘭: 依頼研究報告会議用資料集, (1964)
- 7) 富士製鉄, 中研: 第 19 回社内焼結会議資料,

622,341.1-185,548.73

(15) X線回折による石灰焼結鉱組織の同定について

(石灰焼結鉱に関する研究—II)

富士製鉄, 室蘭製鉄所

工博 城本義光・萩原友郎・岡本 晃

On the Identification of Mineralogical Composition of Lime Sinter by Xray Diffraction.

(Study of lime sinter—II)

Dr. Yoshiteru JYŌMOTO, Tomorō HAGIWARA, and Akira OKAMOTO.

1. 緒 言

従来, 焼結鉱の鉱物組成は主として鉱物顕微鏡を用いて光学的性質, 腐食性等から同定されていたが, これでは平均的な組成を把握するのに, 非常に多くの視野について検討せねばならず, 不便であるのでX線回折による同定法を考案した. これによれば多量の試料を縮分した粉末で測定できるので容易に平均的組成が知られる.

石灰焼結鉱中の主要な鉱物はマグネタイト, ヘマタイト, 2元系ならびに3元系カルシウムフェライトおよびカルシウムシリケートである. これをX線回折にかける際, 問題となるのはヘマタイト, マグネタイトが多く, 比較的量の少ないカルシウムフェライト, カルシウムシリケート等はバックグラウンドにかくれてしまうことである. したがって目的組成を濃化してからX線回折にかけねばならない.

2. 試 料

試料はそれぞれ SiO<sub>2</sub> 5, 6, 7%, CaO/SiO<sub>2</sub> 0.6, 1.2, 1.7, 2.0, 2.4 となるように 30kg 焼結試験鍋にて焼結したものである.

3. 方 法

カルシウムフェライトおよびマトリックスを濃化分離するために前者については還元磁選法, 後者については還元溶解法を用いた.

3.1 カルシウムフェライトの濃化法

焼結鉱を磁選機にかけてマグネタイトを除去した後, 低温にて短時間還元し, ヘマタイトをマグネタイトまで還元し, さらに磁選することによつてヘマタイトをも除去する. この試料をX線回折にかけてカルシウムフェライトを同定した.

焼結鉱→粉砕→第1次磁選(乾式)—(尾鉱分)→低温還元(CO 1l/min, 400°C×20 min)→粉砕→第2次磁選(湿式)—(尾鉱分)→X線回折

3.2 マトリックスの分離法

焼結鉱を高温にて還元し, 酸化鉄を金属鉄まで還元した後, 金属鉄を沃素メタノール溶液にて溶解し, 残渣をX線回折にて同定した.

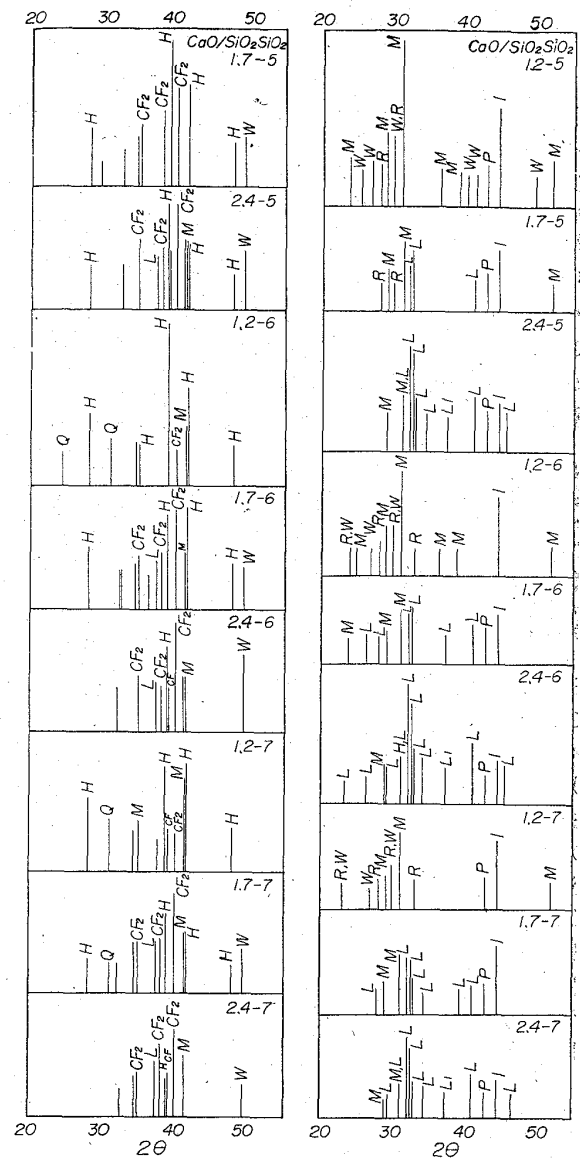
焼結鉱→高温還元(CO 1l/min, 1,100°C×3 hr)→粉砕→沃素メタノール溶解—(残渣)→X線回折

4. 結 果

還元磁選尾鉱と還元溶解残渣のX線回折結果を Fig. 1 に示す.

4.1 カルシウムフェライト

同定されたカルシウムフェライトは主としてヘミカル



CF<sub>2</sub>: Hemicalcium ferrite  
 CF: Monocalcium ferrite  
 H: Hematite M: Magnetite  
 Q: Quartz W: Wüstit  
 L: Lime olivine  
 M: Mellilite R: Rankinite  
 W: β Wollastonite  
 L: Lime olivine  
 P: Periclase I: Iron  
 Li: Lime

Magnetic separation tails                      Solution residues

Fig. 1. Xray diffraction patterns of magnetic separation tails and solution residues.

シウムフェライト(CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)であり, 塩基度が2.0以上になるとモノカルシウムフェライト(CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が現われた. SiO<sub>2</sub>量は組成にあまり影響せず, 塩基度の影響が顕著である. この結果をまとめてカルシウムフェライトと塩基度の関係で示すと Fig. 2 となる. ヘミカルシウムフェライトは塩基度1.6付近より, モノカルシウムフェライトは1.8付近より急激に増加している.

4.2 マトリックス

SiO<sub>2</sub>量は生成する組成そのものにはあまり影響しないが, SiO<sub>2</sub>量が増えると結晶化が悪くなる傾向がみられる. Fig. 3はマトリックスの組成と塩基度の関係を示したものである. マトリックスの主要組成は低塩基度で