

622.341.1-185:548.73  
(16)

石灰焼結鈰の性状と鈰物組成の  
関係について

(石灰焼結鈰に関する研究—Ⅲ)

富士製鉄, 室蘭製鉄所 工博 城本 義光  
" 中央研究所 工博 西田 信直  
" 室蘭製鉄所 O萩原 友郎

On the Relation between the Properties and  
the Mineralogical Composition of Lime Sinter.  
(Study of lime sinter—Ⅲ)

Dr. Yoshiteru JYŌMOTO, Dr. Nobunao NISHIDA  
and Tomorō HAGIWARA.

1. 緒 言

石灰焼結鈰の性状と鈰物組成の関係については、すで  
にいくつかの報告があるが、これらをもとに、第I, II  
報で報告した性状と組成の関連について検討し、あわせて  
高炉操業への影響を考察した。

2. 塩基度による鈰物組成の変化

カルシウムフェライトと、ライムオリビン ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) は塩基度増大とともに増加し、非晶質の硅酸塩類  
は塩基度の増大とともにはじめは増加し、最大値に到達  
後減少するといわれる<sup>1)~4)</sup>。本研究によれば塩基度 1.0  
付近まではメリライト等が増加して、その後徐々に減少  
し、塩基度 1.6あたりよりライムオリビンが増加して両  
者の量的関係は塩基度 1.7で逆転する。この状況は渡辺  
ら<sup>5)</sup>の結果と一致するが、ライムオリビンは還元磁選濃  
化処理時の 400°C 還元後すでにX線的に検出されてい  
るのに、メリライト等は還元溶解濃化処理時の 1100°C  
還元後でなければ検出されないで、メリライト類は焼  
結鈰中では非晶質または結晶度の低い形で存在してい  
るものと考えられる。またカルシウムフェライトは塩基度  
1.4 付近からX線的に検出されたが、検鏡結果ではより  
低塩基度より存在しており、ライムオリビンについても  
同様である。これらをあわせて考えれば過去の報告と一  
致すると考えられる。

次に  $SiO_2$  量の影響については、Fig. 1 のように  $SiO_2$   
量の多いほど、ライムオリビンおよびメリライトのX線  
回折強度が低下していることから、非晶質スラグの量を  
相対的に増すものと考えられる。 $SiO_2$  が多いと同一塩  
基度でもスラグ量が増加して鈰石粒との接触が促進さ  
れ、Fe をより多量にとかし、ライムオリビン等の晶出  
を妨げるものであろう。

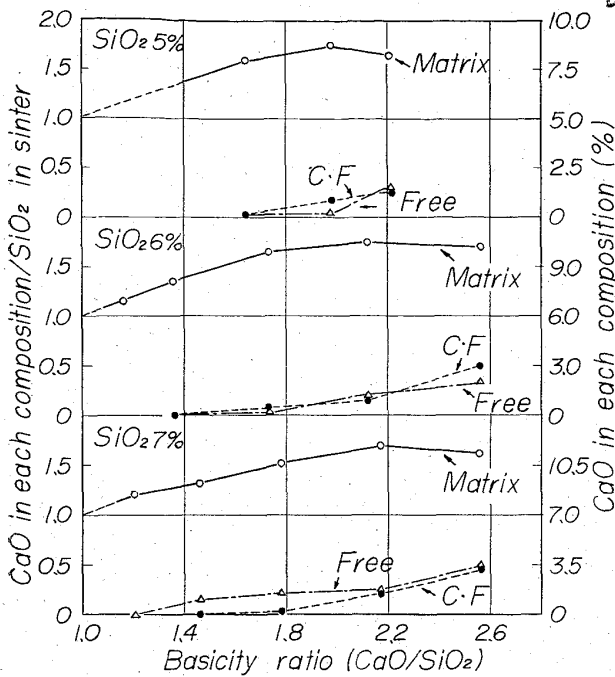


Fig. 5. Distribution of CaO to matrix, calcium ferrite and free lime.

7% では塩基度 1.4 ですでに存在する。これは  $SiO_2$  量  
が多いほど、同一塩基度での石灰石添加量が増すため  
である。

6. 結 言

焼結原料に添加された石灰は焼成されて  $CaO$  となり、  
 $2CaO \cdot SiO_2$  のモル比に相当するまで優先的にマトリッ  
クスに入る。その鈰物形態は低塩基度ではメリライト、  
高塩基度ではライムオリビンが主となり、両者の量比は  
塩基度 1.7 付近でいれかわる。本実験結果から見ればマ  
トリックス中に  $CaO$  が飽和した後に  $CaO$  は酸化鉄と  
結合して、まずヘミカルシウムフェライトとなり、つい  
でモノカルシウムフェライトが生成し、急激に増加する  
のは、前者は塩基度 1.6 付近、後者は 1.8 付近からで  
ある。マグネタイト中に固溶する  $CaO$  はわずかであるが、  
遊離  $CaO$  は  $SiO_2$  5% のときは塩基度 2.0 以上で現わ  
れ、 $SiO_2$  7% では塩基度 1.4 ですでに存在し、 $SiO_2$  量  
が多いほどより低い塩基度で生ずる。

文 献

- 1) 渡辺正次郎他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1563
- 2) 富士室蘭: 学振 54 委資料, 949

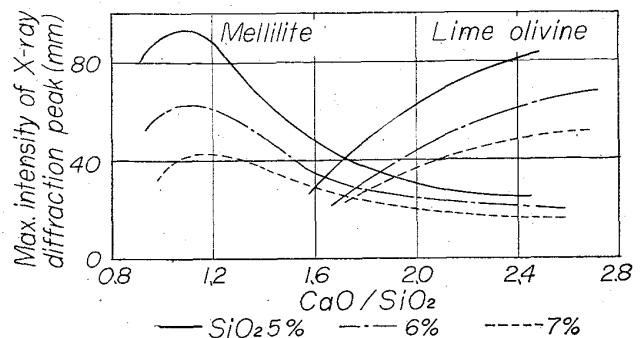


Fig. 1. Relation between basicity ratio,  $SiO_2$  % and crystalline phases of matrix.

### 3. 諸性状と鉱物組成の関係

#### 3.1 常温強度

塩基度 1.2~1.5 ではライムオリビン、カルシウムフェライトが初めに晶出するときに生ずる弱い歪<sup>4)</sup>と、melt から結晶の晶出が早く、同時に melt の粘性が急速に増すため凝固中に多数の亀裂が生ずること<sup>5)</sup>、および焼結層の通気度が高く、加熱冷却速度が大きい<sup>6)</sup>ため珪酸塩相が非晶質になり、その強度が弱い<sup>6)</sup>ため強度が低下し、1.5 以上の塩基度ではカルシウムフェライトの量が増加して相互に結合するのと、非晶質スラグが減少するため<sup>5)</sup>強度が向上する。したがって非晶質スラグ、ライムオリビン、カルシウムフェライトの 3 者の量的関係が強度をきめるといわれる。本試験結果もこれにより説明される。すなわち塩基度の増加とともに非晶質スラグの量が増すため強度が低下し、塩基度 1.2 付近ではライムオリビン、カルシウムフェライトの晶出開始により強度は一そう低下し、その後両者の量比がますます強度は向上する。SiO<sub>2</sub> 量が多ければ非晶質スラグの量は一そう多くなり強度低下はより激しくなり、ついに強度の回復はなくなるに至る。

これらの傾向は模型的に Fig. 2 のように表わされる。なお塩基度 1.8~2.0 のピークは SiO<sub>2</sub> 量調整用として珪石粉を石灰にまぶして使用したため、ライムオリビンの生成が促進されたのではないかと考えられる。また現場の焼結鉱では塩基度 1.2~1.5 における強度低下が認められない<sup>9)</sup>のは、現場焼結鉱は強度測定前にすでに強い破碎をうけていることと、塩基度 1.0 付近のデータが不足していることによるものと思われる。

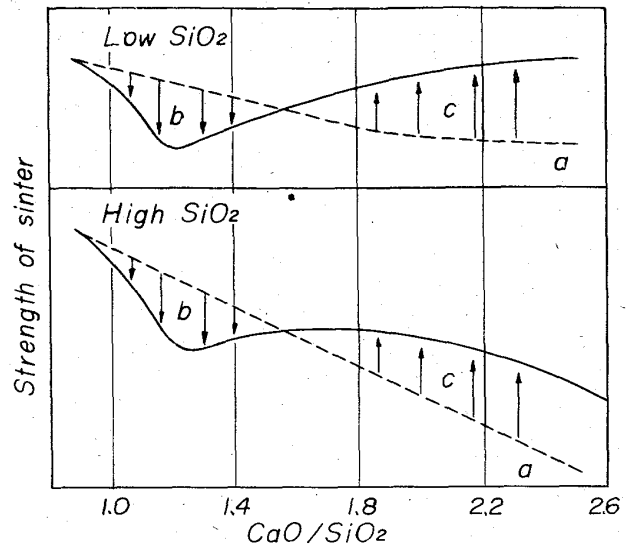
#### 3.2 被還元性

2 元系カルシウムフェライトの被還元性は 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除いては良好であること<sup>10)~12)</sup>、オリビン(Ca, Fe を含む珪酸塩)の被還元性は悪いこと<sup>11)13)</sup>、が知られている。また Ca を固溶したマグネタイトは被還元性がよいといわれるが<sup>14)</sup>、塩基度増加によりマグネタイトの量は減じ、Ca 固容量は逆に増して、両者の総合的効果は不明である。しかし Ca 固容量そのものが少量なので、カルシウムフェライトとオリビンの量的関係で被還元性が変化すると考える<sup>14)15)</sup>のが妥当であろう。塩基度の増加とともに被還元性が向上するとの報告は塩基度の細かい変化には触れていないものが多い<sup>16)17)</sup>。今回の測定では還元率は一般に高いが、塩基度 1.4 付近まで低下、それ以上で向上の傾向をもち、SiO<sub>2</sub> 量の多い方がわずかであるが低い。低塩基度のスラグ組成は X 線的に主としてメリライトと同定されたが、同時に金属鉄、ピュスタイトが検出されており、スラグ分濃化のための還元処理を行なう以前は Fe を含んだ珪酸塩相であつたものと考えられる。

したがって、これの多い塩基度 1.4 付近まで被還元性が低下し、塩基度がさらに高まれば珪酸塩相が減つて被還元性が向上する。SiO<sub>2</sub> 量が多ければスラグ中にとけ込む Fe 量がまして被還元性が低下するとして説明される。

#### 3.3 還元後強度

カルシウムフェライトおよび石灰焼結鉱は還元後強度が向上するといわれ<sup>11)</sup>、同様のことが石灰ペレットでも



a : decrease by amorphous slag  
b : decrease by precipitation of Lime olivine and Calcium ferrite  
c : increase by growth of Lime olivine and Calcium ferrite

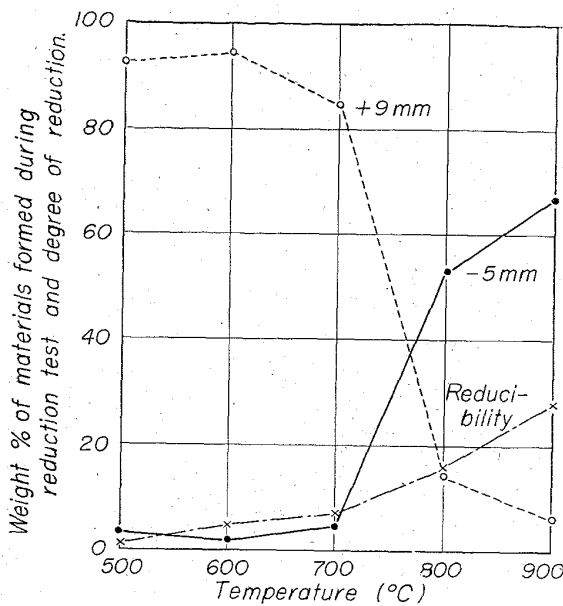
Fig. 2. Schematic presentation of transition of strength by mineral composition.

認められて、それはカルシウムフェライトが還元される<sup>15)</sup>とき、マグネタイトまたはピュスタイトの格子中に CaO がとけ込み、かたい相を作るためと説明されている。今回の結果でも還元後強度は高い値を示している。ただ塩基度 1.7 付近で特に高くなっているが、あるいは鉄を含む珪酸塩が静止状態で還元される<sup>15)</sup>とき、CaO/SiO<sub>2</sub> のモル比が 2.0 付近では強度を高める効果をもつのかも知れない。いずれにせよ強度値は高いので被還元性ととも<sup>16)</sup>に実際使用の上では問題にしないでよいと考えられる。

#### 3.4 熱間強度

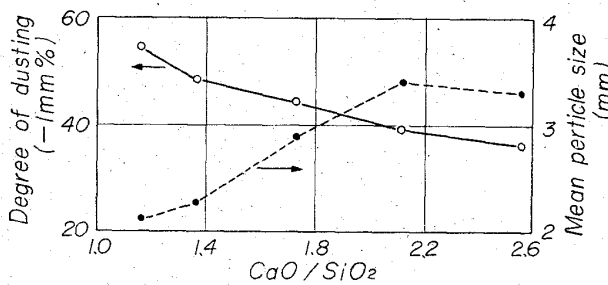
塩基度 2.0~2.2 まで熱間回転還元強度が低下して 3~5 mm 程度に割れ、さらに塩基度が高まれば向上するとの結果が得られたが、これは先に報告<sup>9)</sup>した結果と強度極小の塩基度にずれがあるが傾向は一致し、また荷重軟化試験中に高塩基度焼結鉱が割れ易いという観察結果と符合する。高塩基度焼結鉱の熱間強度に関する報告が少ないので各組成鉱物の熱間の挙動から考察すると、まずマグネタイト、ヘマタイトは還元中に強度低下があるとしても<sup>16)</sup>、これらの量は塩基度増加とともに減少するので高塩基度焼結鉱の強度低下原因とは考えられない。次に非晶質スラグは熱間で組織変化が起らなければ常温の時と同時に強度低下の原因となり、加熱中に結晶化したり、または含まれる酸化鉄が還元分離されて再結晶するとしても、十分に結晶化の進まないうちは強度が弱く、その間に外力が加われば破壊の原因になると考えられる。またライムオリビンは熱間で変態をもち、本研究で検出された β 型は 670°C 以下で準安定。α' 型は 850°C 以上で安定であるから 700~800°C の間で不安定になると考えられる。

当所の試験によれば Fig. 3 のように 700~800°C の間で熱間強度の低下がおこっており上記と符合する。よつてライムオリビンは常温では強度向上に役立つが、熱間では効果があるとは考えられない。一方、カルシウム



Testing method, modified linder  
 Sample: 9~20mm, CaO/SiO<sub>2</sub> 1.6, 500 g  
 Atmosphere: CO 29%, CO<sub>2</sub> 7%, N<sub>2</sub> 64%, 5 l/min

Fig. 3. Variation of strength and degree of reduction during rotating reduction test.



Sample: 7~10mm, 12 g Temperature: 500°C  
 Atmosphere: CO 30%, N<sub>2</sub> 70%, 1 l/min

Fig. 4. Relation between basicity ratio and dusting in low temperature reduction.

フェライトは前項でも述べたように還元により強度が向上し、とくに塩基度2.0以上ではよく発達して緻密な組織を呈するので、熱間強度向上に役立つものと考えられる。なお400~600°Cの炭素析出域に相当する範囲での破壊が熱間強度低下の原因とする説もあるので<sup>17)</sup>、測定してみたが Fig. 4 のように塩基度の高い方が粉化量が少なく、本研究における強度低下の原因とは考えられない。以上を総合すると熱間強度は非晶質スラグのため塩基度増大とともに低下し、ライムオリビンの晶出も強度回復に効果はなく、むしろ強度を低下させるものと思われる。塩基度2.0をすぎてカルシウムフェライトがよく発達するに至ってはじめて上昇にうつり塩基度2.5付近で回復するものと考えられる。

### 3.5 保存中の崩壊

UTKOVら<sup>18)</sup>は2CaO·SiO<sub>2</sub>の変態が強度低下の原因であり、γ型の場合はすべて崩壊するとしている。しかし、今回の結果ではγ型は認められずβ型のみであり、KNEPPER<sup>4)</sup>の報告と一致している。2FeO·SiO<sub>2</sub>と2CaO·

SiO<sub>2</sub>の固溶体としてのライムオリビンは2CaO·SiO<sub>2</sub>が49%まではβ型であること<sup>19)</sup>。カルシウムフェライトが多量に共存したり不純物が含まれマトリックスがしめつけられるとβ型にとどまること<sup>18)</sup>等からみて、焼結鉱中の2CaO·SiO<sub>2</sub>が準安定のβ型にとどまっていることは十分に考えられる。

また石炭添加量が多いため遊離石灰のます高塩基度、高SiO<sub>2</sub>量の場合ほど崩壊がはげしいこと、デシケータ中に保存すれば崩壊しないことからみて、高塩基度焼結鉱の保存中の崩壊は、2CaO·SiO<sub>2</sub>の変態よりも遊離石灰の水酸化が主であるものと考えられる。

### 4. 高炉操業への影響

以上のように高塩基度焼結鉱はSiO<sub>2</sub>量が多くないかぎり常温強度と被還元性はよいが、熱間強度が塩基度1.5~2.0の間で弱いので、この範囲の塩基度をもつものを高炉に装入すると、炉内のやや深い所<sup>20)</sup>で数mm程度に破壊すると思われる。これは圧倒的に高炉炉況を悪化するものとは考えられないが、すでに炉況の悪いとき、または炉況が不安定になりやすい高炉では影響が大きいであろう。また高塩基度焼結鉱の使用は、その塩基度の変動が大きくなりがちなため、高炉スラグの塩基度を不安定にし、操業を困難にしがちである。このような状況下では高塩基度焼結鉱のもつ劣性を高炉操業の面で補うことはむずかしい。したがって1.5~2.0の塩基度の焼結鉱の使用はさけ、遊離石灰が増えないよう留意しつつ塩基度を2.5以上に高めた方がよいと考えられる。

### 4. 結 言

CaO/SiO<sub>2</sub> 0.8~2.6の石灰焼結鉱の諸性状と鉱物組成の関係について考察した。

- (1) 非晶質スラグは常温熱間両強度、および被還元性を低下させる。
- (2) ライムオリビンは常温では強度を向上させるが熱間では効果があると考えられず、かえって強度を低下させるものと考えられる。
- (3) カルシウムフェライトは常温熱間両強度、被還元性ともに向上させる。
- (4) 過大なSiO<sub>2</sub>量は非晶質スラグを増加させるため、強度被還元性両者に悪影響をおよぼす。かつ同一塩基度に保つためには添加石灰量を増さねばならないので遊離石灰量を増大させるおそれがある。
- (5) 焼結鉱中のライムオリビンは主としてβ2CaO·SiO<sub>2</sub>で保存中の崩壊はライムオリビンの変態よりも遊離石灰の水酸化によるものが多いと考えられる。

したがって石灰焼結鉱の性状は上記各組成成分の量的関係で影響されるものと考えられ、一般に常温強度と被還元性がよいが、熱間強度は塩基度1.5~2.0の間で低下するので、高炉に使用する際はこの範囲の塩基度をさけ、カルシウムフェライトが十分に発達する2.5以上の塩基度にしたほうがよいと考えられる。

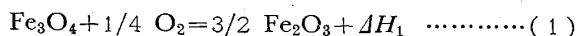
### 文 献

- 1) O. NYQUIST: Agglomeration, (1961), p. 809
- 2) O. NYQUIST: Jernkont Ann., 146(1962) 2, p. 81
- 3) V. P. KOSSOVA et al.: Stal in Eng., 6(1963), p. 425

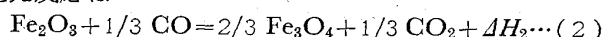
- 4) W. A. KNEPPER et ali. : Agglomeration, (1961), p. 787
- 5) 渡辺, 大竹, 羽田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1559
- 6) G. SIRONI : Iron & Coal Trades Rev., 180 (1959) 4887, p. 851
- 7) 古賀, 坂本, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1566
- 8) 友松, 林, 前川, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1571
- 9) 富士製鉄, 室蘭製鉄所研究所: 第 24 回製鉄部会資料, (1964)
- 10) J. O. EDSTROM : Jernkont. Ann., 142 (1958) 7, p. 401
- 11) 渡辺, 松岡: 住友金属工業, 自溶性焼結鉱の研究と製造, (1960)
- 12) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1574
- 13) D. A. KISSIN et ali. : Stal in Eng., (1964) 5, p. 318
- 14) 吉永, 辻: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1664
- 15) M. TIGERSCHILD : J. Iron & Steel Inst., 177 (1954), P. 13
- 16) 神原, 宮川, 沖川, 藤田: 鉄と鋼, 51 (1964) 4, p. 586
- 17) 石光, 竹村, 佐藤: 鉄と鋼, 51 (1964) 4, p. 681
- 18) V. A. UTKOV et ali. : Izvest Metal, 5 (1963), p. 34
- 19) G. R. RIGBY : The Thin-Section Mineralogy of Ceramic Materls, (1953)
- 20) 住友金属工業, 小倉: 学振 54-898

布によつて, 他と逆の反応も存在するものと考えられる. したがつて焼結ベッドを一つの系と考えると, 焼結が完了するまでには酸化鉄に酸化反応と還元反応が同時に起つていることになる. しかし焼結前と焼結後の最終的な変化を考えると, 原料, 成品の成分を分析することによつて, 酸化鉄が酸化されたか, 還元されたかは, 容易に判定できる.

焼結過程で起る酸化還元反応は, 後述の点から大部分次の反応式にしたがうと考えてよい. すなわち酸化反応は,

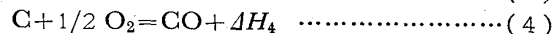
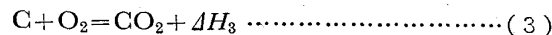


還元反応は



したがつて, この酸化還元反応は原料の酸化鉄の種類と焼結過程での CO 分圧, すなわち配合 C 量によつて大きく支配されることになる.

(1) および (2) と同様に焼結過程で最も重要な反応は C の燃焼であつて, この反応式は次式であらわされる.



これらの化学反応熱は温度によつて異なることはいうまでもないが, 各温度によるその差はいずれもそれほど大きくない. 本報告では, 異なる原料成分から異なる成品成分に変化したときの酸化還元反応熱量を算出し, C の燃焼熱量に対する比を求める.

### 3. 焼結原料中の酸化鉄について

酸化鉄に等化学的に  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$  が存在する.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  は Darken-Curry の Fe-O 系平衡状態図<sup>2)</sup>にも示されているように, 常温から存在する. しかし FeO は通常 570°C 以上で存在するが, 常温では存在しない. したがつて, 純 FeO が得られるとすれば 1370°C の直下から急冷された準安定状態のものでなければならない. 焼結原料の酸化鉄は鉄鉱石と返鉱中の大部分であるが, 鉄鉱石ではまれに Hedenbergite ( $\text{Ca}(\text{FeO} \cdot \text{MgO}) \cdot 2\text{SiO}_2$ ) などの FeO 化合物が存在することもあり得るがその例はまれである. また不安定な Wüstite FeO は全く存在せず, したがつて, 酸化鉄は  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  よりできていると考えてよい. 返鉱も大部分  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  よりなるが一度焼成され, 急冷されているため, 一部 Wüstite が存在しており, また FeO 化合物, 例えば Fayalite ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) など存在することもあり得る. しかし量的には極めて少なく, またその返鉱配合比率も約 30% 程度であり, 全体の酸化鉄に対する割合からすれば, 問題とされる程ではない. したがつて以上の点から, 原料中の酸化鉄はすべて  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  と考え, 還元を考える場合の成品組成についても同様に仮定する.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と FeO の固溶体と考えることができるから, 前記の仮定にもとづいて, 化学分析に現われる FeO はすべて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中に固溶されるものであり, その FeO と等量的に化合する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の残りの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は Hematite の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と考えることができる. 以上の考えにもとづいて T. Fe 59, 60, 61% について, 分析 FeO に対応する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を算出すると Table 1 のとおりになる.

622, 785, 542, 943, 542, 941, 556, 66

## (17) 焼結過程での酸化および還元反応熱について

(鉄鉱石の焼結に関する検討—II)

住友金属工業, 和歌山製鉄所

理博 藤井 毅彦・○井関 祥浩

On the Heat of Oxidation- and Reduction-Reactions in the Process of Sintering.

(Study on the sinter of iron ores—II)

Dr. Takehiko FUJII and Yoshihiro IZEKI.

### 1. 緒 言

鉄鉱石の焼結に有効に働き, 所要コークス量に影響が大きい鉄鉱石の酸化および還元熱を理論的に計算し, 配合コークス量との関係を熱源的な観点から検討したので, その結果を報告する.

### 2. 焼結過程での酸化および還元反応について

鉄鉱石の焼結では上部から大量の空気が焼結ベッドに吸引されて, 原料中のコークスを燃焼させる, したがつて燃焼帯以下の部分では CO rich となり, FeO が高く酸化度の低い原料でも還元されてさらに FeO は増加する. 燃焼帯の通過後は  $\text{O}_2$  rich にかわり成品は酸化され, FeO は減少する. しかし局部的にはコークスの分