

討3

焼結鉍の還元粉化について

新日本製鉄 広畑製鉄所 神原健二郎 萩原友郎
 ○藤田慶喜

1. 緒言

焼結鉍の還元粉化性、特に400~600℃付近でCOガスにより還元される際の粉化現象については1964年以來、我が国において多くの研究が行なわれてきている。それらの報告の多くは還元過程での焼結鉍の鉍物相の変化を追跡することにより焼結鉍中に存在するヘマタイトと還元粉化現象とが大きく関連することを指摘している。^{1)~4)} 当所では焼結鉍の還元粉化性を1967年半ばより焼結鉍製造時に測定することにより、焼結の製造技術の改善と、それらの性状の高炉操業に与える影響とをより長期に亘って調査することが出来た。以下にその概要を報告する。

2. 石灰焼結鉍の顕微鏡組織

焼結鉍の鉍物組成は塩基度や燃料添加率によって大きく変化する。それらの変化を 図1に示す。燃料添加率が中位の所で調べてみると、塩基度が上るにつれてマグネタイトやヘマタイトは次第に減少して行く。一方、カルシウムフェライトは塩基度 0.8位から次第に形成されはじめ1.2位まで増加して行き、2.0付近では3元素カルシウムフェライトが観察される。又、低塩基度の所ではファイヤライトを含む結晶質スラグが出来るが、石灰添加量が増すにつれ鉄ゲーレンナイト ($2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$) になって行く。塩基度が1.7位からダイカルシウムシリケート ($2CaO \cdot SiO_2$) やライムオリヴィン ($2CaO \cdot SiO_2 - 2FeO \cdot SiO_2$ の固溶体) が出現してくる。以上の鉍物組成の変化を現場での品質管理用にいくつかの色の別しや、組織にまとめ元鉍部タイプI~IV (酸化鉄の形態により) と分類し、品質管理を行った。

3. 焼結鉍の顕微鏡組織と還元粉化

当所で現場の品質管理用に使用している焼結鉍の還元粉化測定法を 図2に示す。焼結鉍の顕微鏡組織を 表1~3のごとく分類したあと、実際の広畑第1、第2焼結機で製造した塩基度1.4及び2.0の焼結鉍の組織をリニヤアナライザーを用いて解析し、それらの組織の占有率と還元粉化との関係も調査した。(図3)

表2に示したごとく塩基度2.0付近での標準的組織はタイプIVであるが、還元粉化がはげしいものはタイプIVが減少し、タイプIとタイプIIが増してくるのがある。タイプIやIIの組織は通常、石灰添加量が少い所か、せいぜい塩基度1.6位までにみられる組織であることから、もし塩基度2.0の焼結鉍中にもそれらが見られる場合は、石灰石が完全に拡散せず不完全な状態で焼結が完了していることを示している。その為には還元粉化も激しくなっている。塩基度1.4では元鉍が残るケースが多く、タイプIの組織とともに、それらが多くなるにつれ還元粉化が激しくなる。焼結が充分に行われれば元鉍、タイプIの組織が減り、タイプII、タイプIIIの組織が増して還元粉化

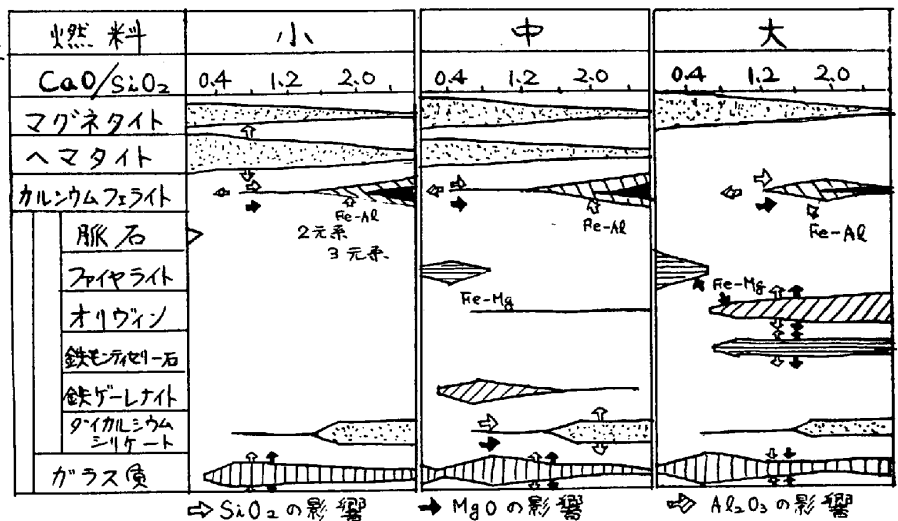


図1. 焼結鉍の塩基度、燃料添加量、SiO₂による鉍物組成の変化

も改善されてくる。以上のことから還元粉化の少ない焼結鉍はその塩基度に応じて適正な顕微鏡組織を有することが必要で、元鉍やタイプIの少ないこの他、塩基度1.4でタイプII及びIII、塩基度2.0でタイプIVの組織が多くみられることが望ましい。

4. 焼結鉍の化学組成と還元粉化

焼結鉍中のFeO、脈石成分としてSiO₂やCaOはともに、燃料添加量が多い場合や、又溶剤としての作用をよっているがために元鉍残留部分やタイプIの組織を減少させるので還元粉化の改善には役立つが、原料中のAl₂O₃やTiO₂は逆に還元粉化を助長させやすい。これらの関係を図4、図5に示す。

Al₂O₃は鉍石中にギブサイト(α-Al(OH)₃)やカオリナイト(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O)として入っているケースが多い。ギブサイトは320℃以下で脱水分解し、Al₂O₃単体として安定して存在するので他の溶剤と反応しにくく焼結鉍の強度を低下しにくい。カオリナイトは500~600℃で脱水分解し不安定な状態になるために焼結反応の面では化学的に活性になりやすいが、溶融ボンドが焼結層内の通気性の低下により成長しにくく、還元粉化は大きくなっていく。又、TiO₂はFe₃O₄-TiO₂-CaO系のミネラルフォーメイションを調査した所⁵⁾によると900℃よりカルシウムチタネートが生成されること、ヘマタイトが若しく増加していること、更に塩基度2.0という高塩基度焼結鉍の組織にも生成カルシウムフェライトの量が少く生成が抑制されている事実より還元粉化が激しくなっているものと思われる。従って今後高炉々底保護等の目的で砂鉄配合焼結鉍を製造する場合は特にこの面の配慮が必要である。

5. 焼結条件と還元粉化

顕微鏡組織や化学組成と焼結鉍還元粉化とは大きな関係があるが、その他操業条件、例えば焼結速度、有効空気比、燃料添加率、添加水分、焼結原料粒度等とも大きな関係がある。図6にマグネタイト

表1. 焼結鉍の顕微鏡組織

元鉍部	焼結用原料元鉍石か他の溶剤と反応せずそのまま残留している組織
I	CaOがスラグ分と結合しており、ガラス質または結晶質スラグとマグネタイトからなる組織
II	CaOがスラグ分並びにカルシウムフェライトと結合しており、マグネタイトおよび短冊状カルシウムフェライトからなる組織
III	CaOがスラグ分並びにカルシウムフェライトと結合しており、樹枝状のカルシウムフェライトを特徴とする組織
IV	CaOがほとんどカルシウムフェライトと結合しており、緻密な針状カルシウムフェライトを特徴とする組織

表2. 塩基度による組織の変化

塩基度 CaO/SiO ₂	組織の 状態	酸化鉄 の状態	スラグの 状態	カルシウム フェライトの状態
<0.8	I	マグネタイト ヘマタイト	非晶質結晶質 (ガラス質)	
0.8~1.2	I	マグネタイト ヘマタイト	非晶質スラグ	棒状 (針状)
1.2~1.6	II	マグネタイト ヘマタイト	非晶質結晶質 (ガラス質)	短冊状
1.6~1.8	IIとIII	マグネタイト (ヘマタイト)	非晶質で量は 少ない	短冊状 樹枝状
1.8~2.0	III(IV)	カルシウム マグネタイト	非晶質 結晶質	樹枝状
2.0~2.5	IV	カルシウム マグネタイト	結晶質(針状 カルシウム)	緻密 (針状)

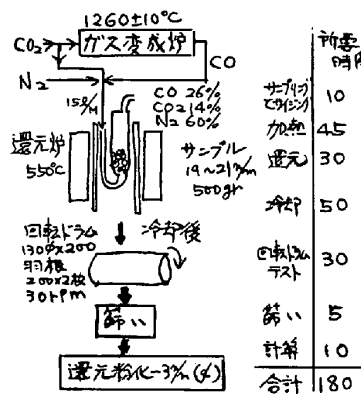


図2. 焼結鉍還元粉化測定法

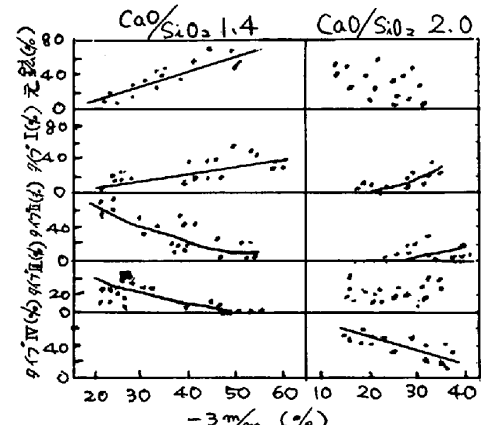


図3. 焼結鉍鉄鉍組織と還元粉化

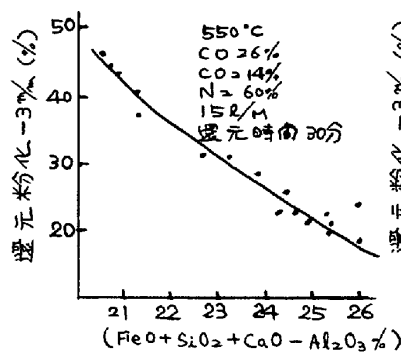


図4. 焼結鉍中FeO(%)及び脈石成分と還元粉化

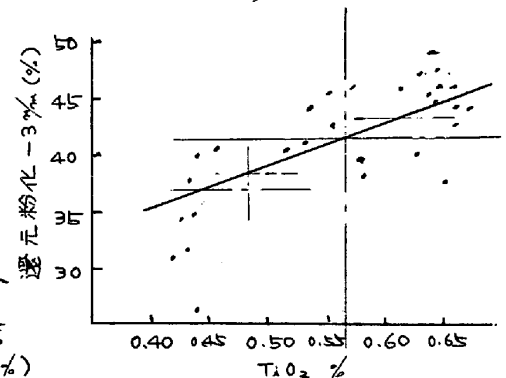


図5. 焼結鉍中TiO₂(%)と還元粉化

系原料。ヘマタイト系原料を用いて、種々なる燃料添加率で焼結鉱を製造した際の還元粉化率と焼結速度との関係を示した。一般にマグネタイト系原料では焼結速度が大なる状態でも、ヘマタイト系原料と比して、還元粉化の面では有利である。これはマグネタイト系原料が焼結される際の反応生成熱、溶剤この反応性等の点で秀れていることであり、還元粉化の改善のためには適量のマグネタイト系原料が必要であることを示唆している。

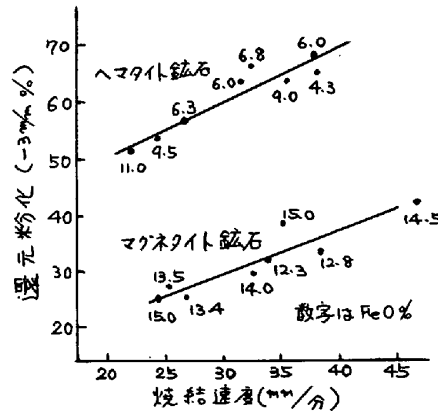


図6. 焼結速度と還元粉化

6. 焼結鉱の還元粉化の高炉操業におよぼす影響

当所で焼結鉱の還元粉化を製造現場での品質管理用として、その顕微鏡組織観察と併行して測定を開始して以来、次第に還元粉化が改善されることにも1968年初め頃より高炉の柵、スリップは減少し始め炉況安定と確保することが出来、次第に高出鉄、コークス比の低減が可能となって来た。図7に広畑No.1, No.3高炉の操業推移と焼結鉱還元粉化との関係を示す。高塩基度焼結法は1968年初めより開始したが、石灰添加量増により焼結速度が上昇するのを極力避け、ストランドスピードを下げたタイプIVの組織の発達をはかった。還元粉化率は1968年初め、35を超えていたが次第に焼結法の改善とともに改善され20~30台で落ち着いている。柵、スリップも焼結鉱以外の原料条件(例えばコークス強度)により多少のバラツキがあるが

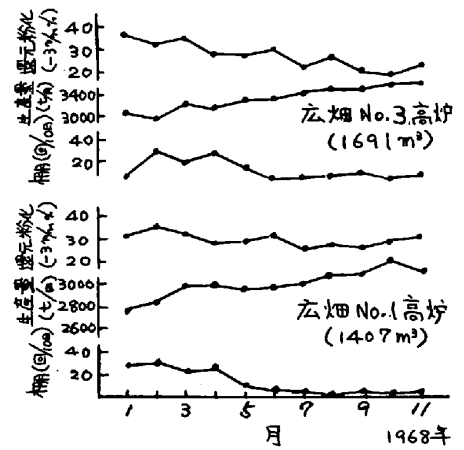


図7. 広畑No.1, No.3高炉の操業経過

1968年4月頃より減少し、柵、スリップ皆無という状態も作り出すことが出来た。図8に焼結鉱還元粉化の高炉操業に及ぼす影響を示す。高炉の生産性を高める為には、いかに大量の燃料を炉内で燃焼せしめ、スムーズに装入物を降下させるかにかがっている。一般にホッシュガス量が増せば生産性は高まるものの、充填物層を通過する際の炉内抵抗が増し、風圧が次第に増し、柵を誘発しやすい。従って高温送風、増風、酸素富化送風等の高出鉄対策は原料条件の安定がなければ成巧しく無い。焼結鉱の還元粉化の改善は図8に示すごとく、炉床での燃料燃焼性を大きく強め、大量の還元性ガスが高炉内を上昇し、降下する装入物との熱交換、還元反応をスムーズに行わせていることが分る。焼結鉱の還元粉化は、これまでの多くの研究によれば焼結鉱の構成鉱物(ヘマタイト)が還元によって変化を受け、速さが大であるほど組織内の選択還元によって激しくなることが指摘されている。従って焼結鉱中に存在する構成鉱物の種類や量によって焼結鉱を還元するに要する還元性物質の量は当然異ってくる。図8の燃料比との関係はスラグ比、送風温度、添加水蒸気量、コークス灰分、焼結配合比、重油比、鉄中Si等を補正してプロットしたものであるが、上記のことを裏づけている。燃料比の点からみると焼結鉱の還元粉化率には、ある適性値が存在し、それよりも大きくなると、又小さくなると燃料比は高くなる。還元粉化率が高いと、炉内通過抵抗増による燃料比低減策(高温送風、重油添加等)がスムーズに行われにくいこと、柵、スリップ等による装入物降下が順調に行われにくいことによるロスによるものと思われ

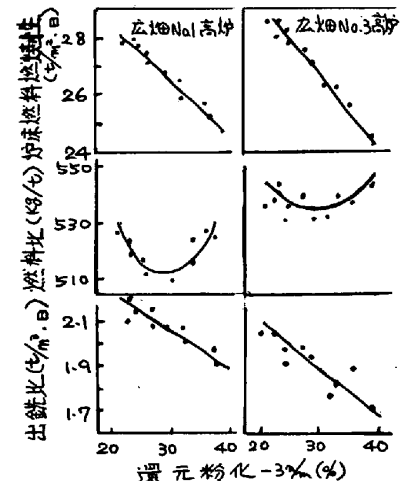


図8. 焼結鉱還元粉化の高炉操業に及ぼす影響(1968年)

れる。又 還元粉化率が低すぎると還元粉化性を改善するための種々のアクション、特にコークス添加量増によるマグネサイト量の増、スラグ量の増、気孔の減少による被還元性の低下が主因と思われる。出鉄比については、炉床燃料燃焼性とはほぼ同じ関係、するわち還元粉化の改善により出鉄比は高くなる。これは増風、高温送風、酸素富化、重油吹込増等のアクションがスムーズに行われたためである。以上のことから焼結鉱の還元粉化の改善は高炉々床での燃料燃焼性を大きくし、出鉄比を高めるには大きな効果を有する反面、適性値をすぎると燃料比が増加してくる。従ってこの数値の適性値はその高炉の置かれた経済的條件（還元粉化を改善するための焼結用コークス原単位増、生産減、脈石原料増のデメリット、転炉の溶鉄配合比、コークス需給等）により選択のベースが定まる。

7. 結論

- (1) 酸化鉄の形態によって石灰焼結鉱の組織を分類し、それらの組織と還元粉化との関係を求めた。還元粉化が良好な焼結鉱はその塩基度にマッチした組織を有している。
- (2) FeO 、 CaO 、 SiO_2 成分は還元粉化を改善し、 Al_2O_3 、 TiO_2 は助長する。
- (3) 還元粉化を改善するためには、その焼結速度を適性値に保たねばならない。
- (4) 還元粉化の改善は高炉内の装入物の円滑な降下による棚、スリップの減少、するわち炉況安定、高出鉄対策の基礎環境を作り出す。
- (5) 高炉の燃料比の面では、焼結鉱の適正還元粉化値が存在する。

参考文献

- 1) 神原、藤田、沖川： 本誌 52(1966) 3, P495~498
- 2) 安達： 本誌 52(1966) 3, P491~495
- 3) 小菅、石光、菅原、佐藤： 本誌 52(1966) 3, P501~504
- 4) 小島、永野、稲角、高木、品田： 本誌 55(1969) 9, P757~763
- 5) 小島、永野、稲角、高木、品田： 新日鉄製品研レポート (1964)