

## 論 文

© 1982 ISIJ

焼結鉍における SiO<sub>2</sub> 量低減の検討

相馬 英明\*・和島 正巳\*・細谷 陽三\*・田代 清\*

Study of Decrement of SiO<sub>2</sub> Content in Sinter

Hideaki SOMA, Masami WAJIMA, Yozo HOSOTANI, and Kiyoshi TASHIRO

## Synopsis :

The formation of melts which greatly affect the structure and quality of sinter has been studied by interrupted sintering pot tests. On the basis of the experimental results, it is clarified that the SiO<sub>2</sub> content in sinter can be decreased by addition of finely ground quartz.

(1) The melt is mainly formed of fine ore particles which adhere to nucleus of quasi-particles. The melt bonds unmelted coarse ore particles together to produce sinter.

(2) Addition of finely ground quartz increases silicate melt and decreases calcium ferrite melt.

(3) Addition of quartz ground into less than 1 mm size helps to decrease the SiO<sub>2</sub> content in sinter while maintaining the desired quality and production rate of sinter.

## 1. 結 言

近年の日本における高炉のスラグ量は通常 300~330 kg/t-p 程度であるが、これは高炉操業にとって必要最低限の量をかかなり上まわっている。この過剰スラグは高炉装入物、とりわけ、その主体をなす焼結鉍の持ち込み SiO<sub>2</sub> に由来するところが大きい。一方、焼結鉍の SiO<sub>2</sub> を単純に少なくすると、焼結鉍の生産性、RDI 等品質<sup>1)</sup>が悪化する。そのため、一般には焼結鉍の SiO<sub>2</sub> 量は 6% 前後に管理されている。そこで、焼結鉍の生産性、品質を悪化させることなしに焼結鉍の SiO<sub>2</sub> 量を低減する低 SiO<sub>2</sub> 焼結鉍の製造法について検討した。

自溶性焼結鉍の焼結反応は精々数分のうちに行われるから、溶融するのは主として細粒原料であり、粗粒原料は完全には溶融せずに残存する<sup>2)</sup>。それら未溶融粒子を融液が結合してシンターケーキが形成される。このことは融液の生成、凝固状態が焼結鉍の組織を左右し、品質、生産性に大きな影響を与える要因であることを示唆している。したがって、適正な組成と量をもつ融液をいかに迅速に生成させるかが焼結プロセスにおける最も重要な課題の一つであり、これが解決されて初めて焼結鉍の SiO<sub>2</sub> 量を低減できるものと考えられる。

筆者等は以上の観点から焼結プロセスにおける融液の生成過程を焼結中断鍋試験により検討し、添加珪石の細粒化が品質、生産性を悪化させることなく焼結鉍 SiO<sub>2</sub> 低減を可能にすることを明らかにした。

## 2. 融液生成過程の検討

## 2.1 試験方法

これまで焼結中断鍋試験の結果がいくつか報告<sup>4)5)</sup> されているが、酸性焼結を対象としており、融体の生成過程にはあまり触れていない。そこで、まず、5 mm 以下の石灰石 (平均粒度 1.36 mm) と珪石 (平均粒度 1.29 mm) を配合した基準配合 (自溶性焼結) について焼結

Table 1. Mixing ratio of raw materials (Dry basis).

Description	Ratio (%)
MBR	27.7
Rio Doce	11.7
Mt. Newman	15.8
Robe River	11.9
Roll Scale	2.4
Quartz	1.1
Limestone	8.6
Sinter Returns	17.4
Coke Breeze	3.4
Total	100.0

Table 2. Size distribution and chemical composition of raw mixture (Dry basis).

	m/m -0.25	0.25 -0.5	0.5 -1	1 -2	2 -5	5 -10	Total (Aver.)
wt%	17.9	10.0	14.7	17.3	33.8	6.3	100.0
SiO <sub>2</sub> %	5.25	5.97	6.09	6.03	4.72	2.44	5.22
CaO%	4.96	6.15	8.15	9.52	7.11	0.16	6.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	1.50	1.90	1.68	1.58	1.64	1.31	1.61
CaO/SiO <sub>2</sub>	0.94	1.03	1.34	1.58	1.50	0.07	1.30

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 3 月 18 日受付 (Received Mar. 18, 1982)

\* 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp., 12 Nakamachi Muroran 050)

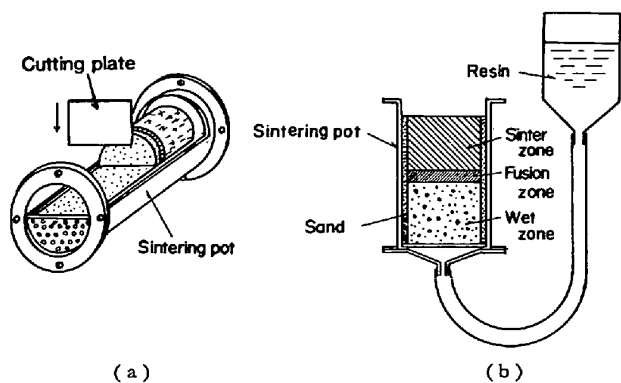


Fig. 1. (a) Sampling method for partially sintered charges. (b) Resin impregnation method.

中断鍋試験を行い、融液の生成過程を検討した。用いた原料の配合および配合原料の組成、粒度分布を Table 1, Table 2 に示す。

試験装置としては、鍋壁付近の空気流速の過大を抑制したサンドシール鍋<sup>6)</sup>を用いた。

焼結は配合原料水分 6%，コークス配合率 3.4%，負圧 1700 mmH<sub>2</sub>O 一定で行った。

焼結中断試験の要領は次のとおりである。すなわち、グレート面から 180mm の高さに挿入した Pt-Rh13% 熱電対の温度が上昇し始めた時ブローアを停止し、グレート下から上向きに窒素 100 Nl/min を流してベッドを冷却した。この試験を二回実施し、つぎの二種類の調査<sup>4)</sup>を行なった。一つは解体調査であり、Fig.1(a) に示すように、ベッドをスライス状に切出し、各スライス状サンプルの組成を化学分析、X線回折により調査した。

もう一方は断面組織観察であり、Fig. 1(b)に示すように、ベッドに樹脂を流入し、凝固後に切断、研磨して顕微鏡観察、X線マイクロアナライザー (EPMA) によるマイクロ分析に供した。なお、珪酸塩の溶出<sup>7)</sup>を避けるため、試料切断は乾式で行い、研磨にはダイヤモンドペーストを用いた。

2.2 試験結果および考察

Fig. 2 にベッドのマクロ構造を示す。これは、樹脂埋込み試料の研磨面をトレスしたものである。

焼結プロセスでは湿潤原料が乾燥、仮焼、還元、熔融を経て凝固し、シンターケーキ (焼結鉱) を形成するので、焼結中断ベッド内には、これら各過程に対応してゾーン (帯) が形成されている。本試験では色を基準にしてベッド内の各ゾーンの分別を行なった。各ゾーンの特徴をまとめると Table 3 のようになる。Fig. 2 からわかるように、ベッドのマクロ構造は還元ゾーン、熔融ゾーンを境にして急激に変貌する。すなわち、細かい空隙を有するそれまでの粒子充填構造は、不規則で大きな空

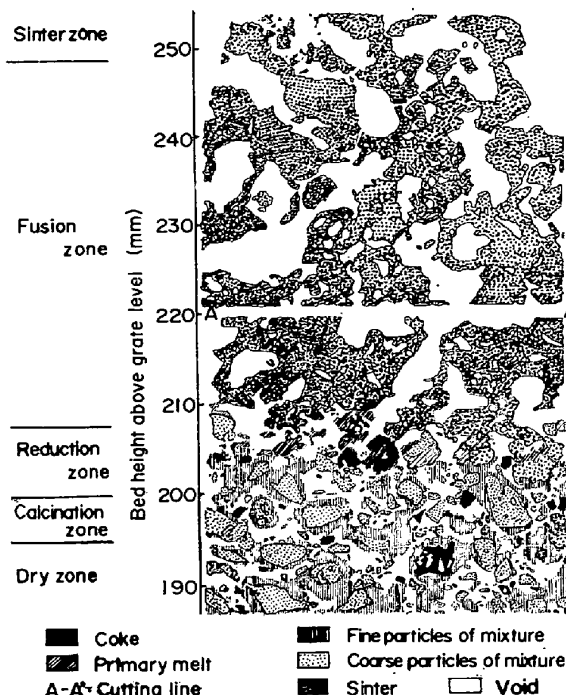


Fig. 2. Zone structure of partially sintered bed.

Table 3. Dimension and character of zones.

Zones	Width(mm)	Color	Strength
Sinter zone (Surface layer)	100~110	Silver	Friable
Sinter zone	—	Silver	Strong
Fusion zone	30~40	Dark silver	A little strong
Reduction zone	5~10	Black	Very friable
Calcination zone	about 5	Red	—
Dry zone	15~20	Light brown	—
Wet zone	—	Brown	—

隙と多くの気孔をもつたケーキ (焼結鉱) 構造へと急速に移行する<sup>4)</sup>。

焼結ベッド内の成分変化を各ゾーンと対比させて示すと Fig. 3 のようになる。Fig. 3 の Fix. C の変化から明らかなように、還元ゾーンではコークスの燃焼が急激に進行し、ベッド温度が急上昇する。融液はこの還元ゾーン中間部に存在する擬似粒子の表面から生成することがわかった。

湿潤ゾーンから仮焼ゾーンにかけて存在する擬似粒子<sup>8)</sup>は、Photo. 1 に示すように、粗粒原料の核とその表面に付着した細粒原料 (主として約 0.3 mm 以下) から成る。ところが、還元ゾーン中間部より上部にある擬似粒子は Photo. 2(a) に示すように、核粒子に変化はないが、付着粒子部分の一部が一体化している。一体化している部分を拡大すると、Photo. 2(b)および(c) に示したように、融液が生成しているのがわかる。融液は一部熔融した細粒鉱石を結合している。以上の観察結果から明らかなように、融液の生成は細粒部分から始ま

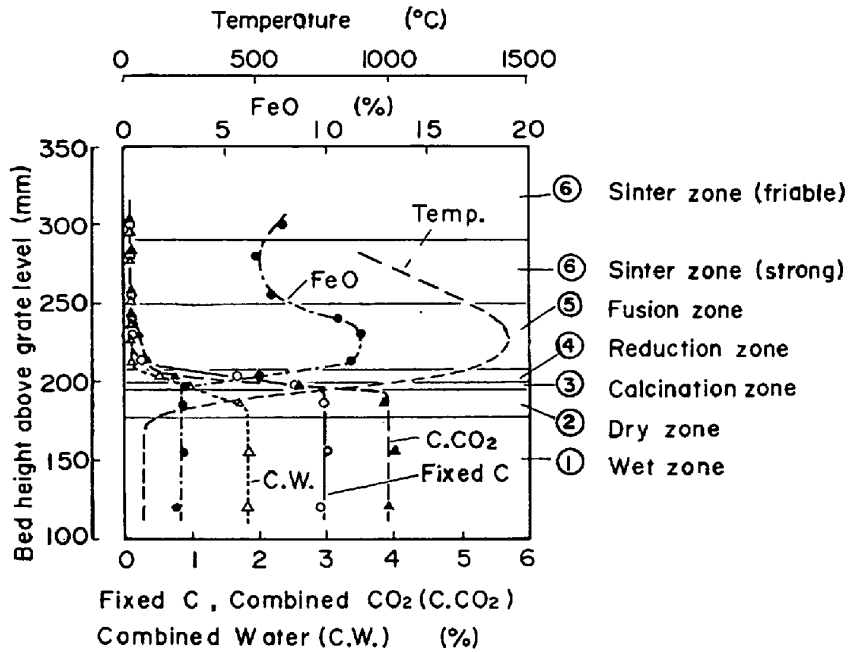


Fig. 3. Variations of chemical composition in relation to zone structure.

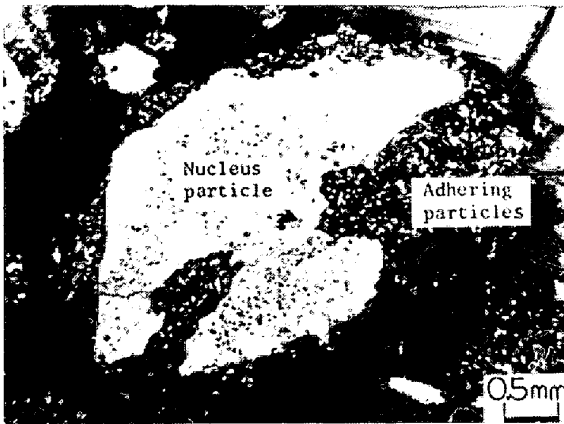
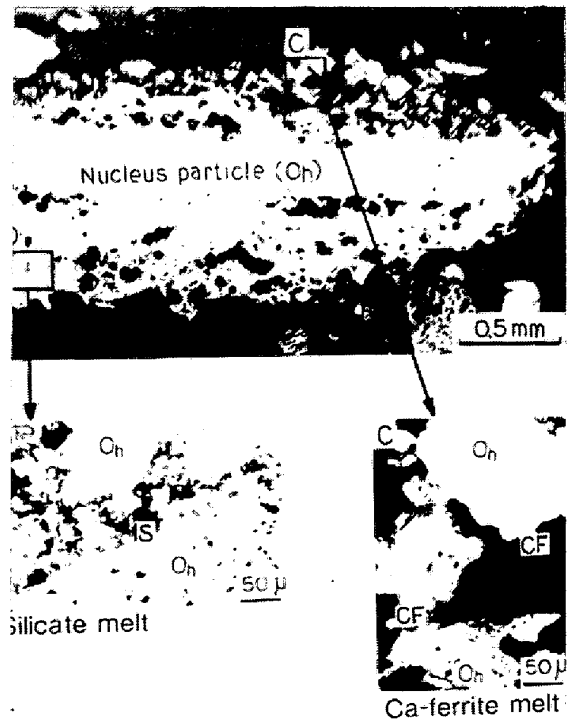


Photo. 1. Quasi-particle in calcination zone.

る。この融液を以後、初期融液と呼ぶことにする。

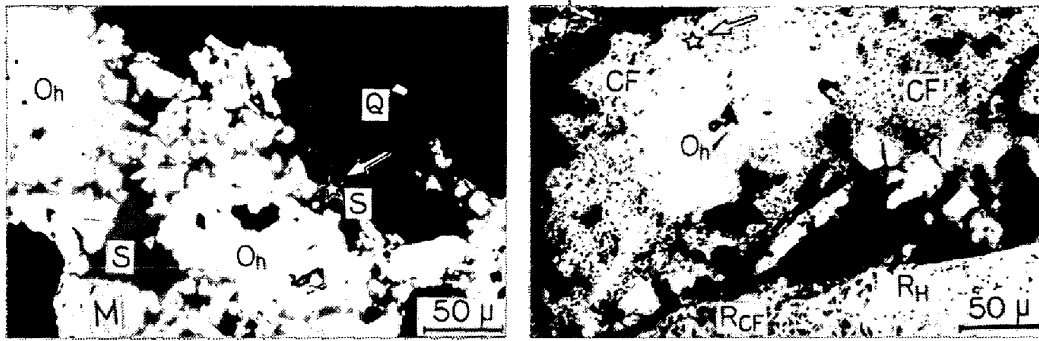
初期融液<sup>9)~11)</sup>としては、Photo. 3 に示したように、カルシウムフェライト系融液とシリケート系融液の2種類<sup>9)</sup>が認められた。前者は石灰石粉の多い細粒部分に多く存在し、これに対して、後者は珪石粉の多く分布している細粒部分に認められた。それぞれの融液の組成は、Table 2 に示した配合原料の平均組成からかなりかけ離れている。

松野ら<sup>11)</sup>はカルシウムフェライトと珪石が反応してシリケートが生成するのであつて、初期融液として生成するのはカルシウムフェライトのみであるとしている。しかし、松野らの実験は高 P<sub>O2</sub> 雰囲気(空气中または 0.5% コークス)での実験であるのに対して、実際の焼結ではコークス約 3% 以上であり、還元ゾーンにおいては



Oh: Ore (Hematite), S: Silicate, CF: Calcium ferrite  
Photo. 2. Melt formation at quasi-particle in reduction zone.

コークス近傍はウスタイトが生成するほどの強還元性雰囲気にある<sup>9)12)</sup>。したがつて、カルシウムフェライトが存在せずとも低融点の含 FeO シリケート系融液が容易に生成することは FeO-SiO<sub>2</sub>-CaO 系状態図<sup>15)</sup>から明らかである。もちろん、カルシウムフェライトと珪石との



Oh : Ore (Hematite), M : Magnetite, S : Silicate (Melt), Q : Quartz, CF : Calcium ferrite (melt), R<sub>CF</sub> : Return (Ca-Fe), R<sub>H</sub> : Return (Hem.), ☆ : Analyzed point of melt with X-ray microanalyzer

Composition of silicate (%)

FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total
20.6	48.6	26.3	4.2	0.5	100.2

Composition of Ca-ferrite (%)

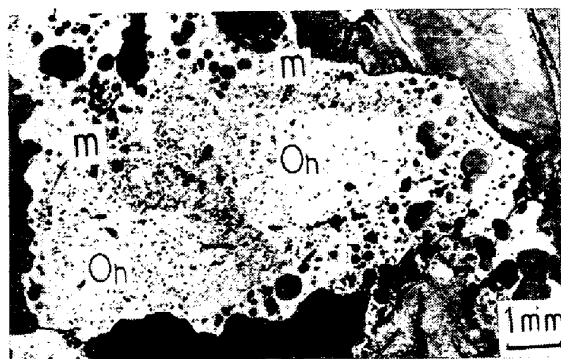
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Total
81.5	1.3	14.1	1.1	0.3	98.3

Photo. 3. Microstructure characterized by silicate melt or calcium ferrite melt.

反応により生成するシリケートも存在するであろう。しかし、少なくとも還元ゾーンにおいて認められたシリケート系融液のほとんどは直接生成したものと考えられる。

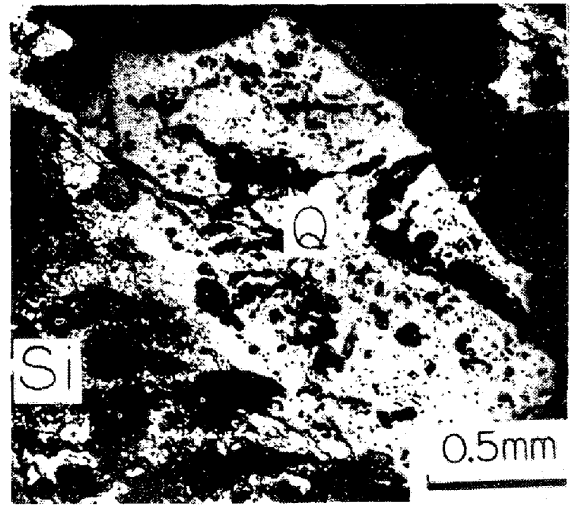
還元ゾーン後半になると、擬似粒子は中心部に粗粒子をかかえこんだ融体ブロックへと移行する。これは擬似粒子表面に生成した初期融液が周囲の細粒原料（付着粒子）、さらには粗粒原料（核粒子）の一部をとかしこむことによつて形成されると推定される。さらに還元ゾーンから熔融ゾーンにかけて原料温度が上昇するのに伴つて融体ブロックは流動合体し、Photo. 4 に示すように、内部に幾つかの未熔融粒子をかかえこんだ、より大きな融体ブロックへと変化することが確認された。この融体ブロックは冷却を受け、シンターケーキ（焼結鉍）として凝固する。

以上述べたように、融液は擬似粒子付着粉を形成している細粒原料を主体に生成し、未熔融の粗粒子を結合して焼結鉍を形成する。



Oh : Ore (Hematite), m : Melt

Photo. 4. Coagulated melt block in fusion zone.



Q : Quartz, Si : Sinter

Photo. 5. Unfluxed quartz in sinter zone.

焼結鉍ゾーンには多くの未熔融粒子が残存していた。造滓原料のうち、未熔融のまま焼結鉍中に残存していた石灰石は比較的少なかったが、未熔融珪石<sup>9)</sup>が多数存在していた。Photo. 5 に示すように、約 1mm 以上の珪石は造滓剤としての機能をほとんど果たしていないことが観察された。したがって、これら添加珪石の迅速かつ完全な滓化を達成することができれば、焼結鉍のボンド強化、品質向上、ひいては焼結鉍の SiO<sub>2</sub> 低減につながると考え、その具体策として細粒珪石の使用についてつぎに検討した。

### 3. 細粒珪石使用によるボンドの改善

#### 3.1 試験結果

珪石の粒度を 5 mm 以下 100% (平均粒度 1.29 mm) と 1 mm 以下 100% (平均粒度 0.39 mm) の 2 水準と

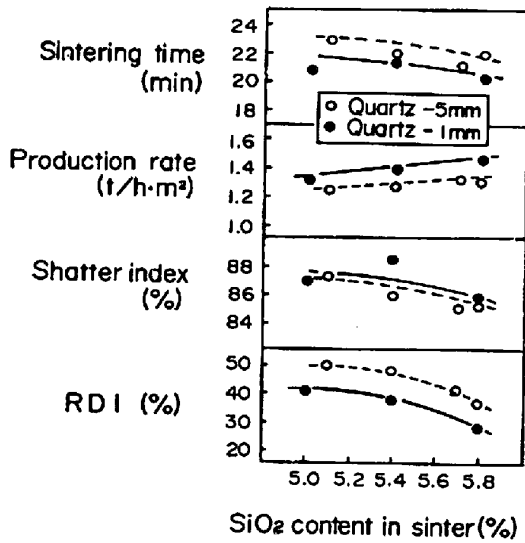


Fig. 4. Influence of quartz size and  $\text{SiO}_2$  content on production rate and properties of sinter.

し、焼結鉱の  $\text{SiO}_2$  量を 5.8% から 5.0% まで変化 (添加珪石量を 1.7% から 0.7% まで変化) させて鍋試験を実施し、焼結鉱の組織、品質、生産率の変化を調べた。焼結条件は前章と同じであるが、鍋は内径 306 mm のものを用いた。結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかなように、細粒珪石を使用すると、焼結鉱の品質、生産率いずれも改善されることがわかった。したがって、細粒珪石を用いることにより、基準 (粗粒珪石使用時) の品質、生産率を維持しながら焼結鉱の  $\text{SiO}_2$  を 0.4~0.5% 低減できると考えられる。

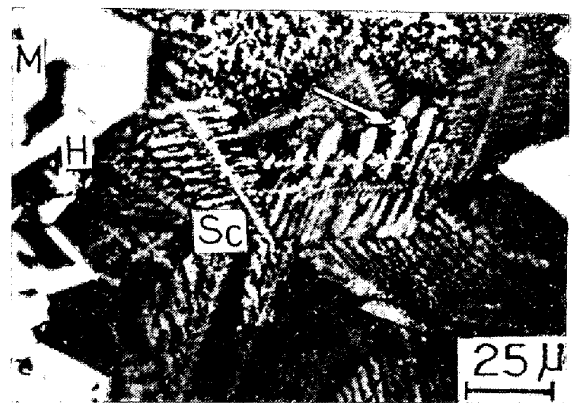
### 3.2 考察

珪石細粒化の効果は、珪石細粒化に伴う融液の生成挙動の変化から説明できる。すなわち、焼結中断試験 (焼結鉱  $\text{SiO}_2$  5.8%) によれば、細粒珪石の使用により融液の生成状況、焼結鉱組織は次のように変化する。

#### (1) 結晶質シリケートスラグの増加

細粒珪石の使用により未滓化の珪石はほとんどみられなくなった。(Photo. 6)同時にシリケート系融液の量が増加し、カルシウムフェライト系融液の量が減少した。これは 1 mm 以下の細粒原料部分の  $\text{SiO}_2$  量が増加し、シリケート組成箇所が増加したためと解される。細粒珪石使用の場合、焼結鉱ゾーンのシリケートはガラスではなく、微細な結晶質スラグとして凝固する割合が多かった。細粒珪石使用による焼結鉱の強度向上は、この結晶質スラグの増加<sup>(13)(14)</sup>によるものと考えられる。結晶質スラグのほとんどは Photo. 7 のような形状を有する。EPMA による分析結果から、これはライムオリビンと推定された。

Fig. 5, Fig. 6 はシリケート系融液の組成 (EPMA 分析) を還元ゾーン、熔融ゾーン、焼結鉱ゾーン別に  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = 100\%$  としてプロットしたものである。



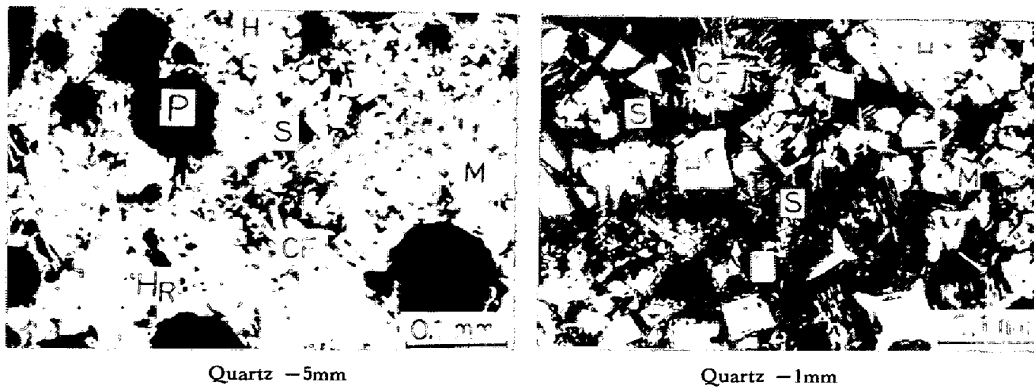
$\text{S}_c$ : Crystalline slag, H: Hematite, M: Magnetite

☆: Analyzed point with X ray microanalyzer

Composition of crystalline slag (%)

FeO	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	Total
35.5	25.9	30.0	5.3	tr	96.7

Photo. 7. Crystalline slag in sinter using finely ground quartz.



H: Hematite,  $\text{H}_R$ : Reoxidized hematite, M: Magnetite, S: Silicate slag, CF: Ca-ferrite, P: Pore

Photo. 6. Change of sinter microstructure by using finely ground quartz.

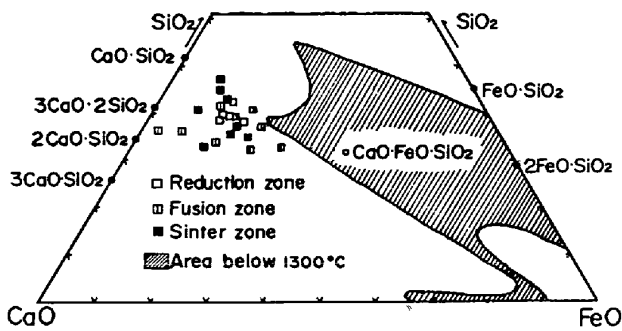


Fig. 5. Composition of silicate melt (Quartz - 5 mm).

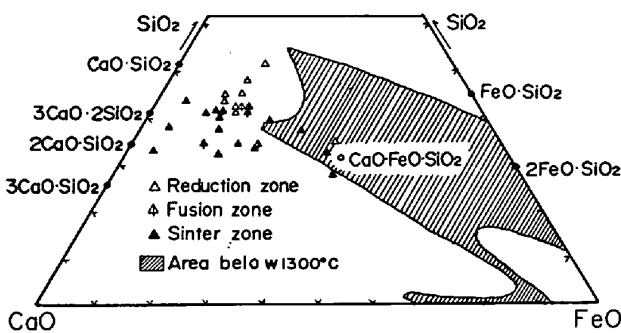


Fig. 6. Composition of silicate melt (Quartz - 1 mm).

細粒珪石使用の場合は、還元ゾーンのシリケート系融液は基準配合のそれにくらべて幾分 SiO<sub>2</sub> が高い。さらに、焼結鉱ゾーンでは高 FeO 組成シリケートが増加している。高 FeO シリケートは結晶質スラグとして凝固しており、組成が凝固形態に関係あるとみられるが、詳細なメカニズムの解明は今後の課題である。

なお、カルシウムフェライト<sup>16)17)</sup>は CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近い組成を有し、珪石細粒化の有無やゾーンの違いによつて大きく変わることはなかつた。

(2) ベッド内融着部分の厚みの減少

初期融液が生成を開始してから融体ブロックが流動合体するまでのベッド内融着部分はベッド内で最も通気抵抗の大きな部分である<sup>18)</sup>。細粒珪石の場合、この融着部分の厚みが減少するので、ベッドの通気性が向上し、その結果、焼結時間が短縮して生産性が向上すると考えられる。

Fig. 7 に示したように、融液が存在しているとみられる約 1200°C 以上の層厚み、すなわち、融着部分の厚みが珪石細粒化によつて減少している。これは、反応性の悪い珪石を細粒化することによりシリケート系融液の生成起点の数が増加し、同融液が速やかに生成、合体する

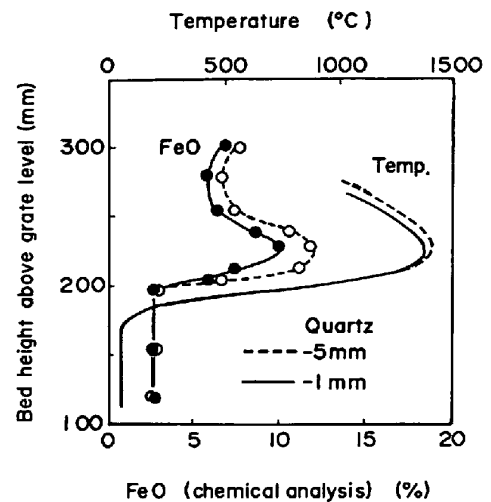


Fig. 7. Distribution of FeO and temperature of partially sintered bed.

ためと推察される。

(3) 骸晶状ヘマタイトの減少

焼結鉱ゾーンの顕微鏡組織の観察から、細粒珪石使用の場合、骸晶状の形態をもつヘマタイトが基準配合の場合よりも少ないと判断された。骸晶状ヘマタイトは還元粉化の主原因<sup>19)20)</sup>の一つといわれているから、同ヘマタイトの減少が RDI 改善をもたらしたと思われる。

骸晶状ヘマタイトの生成に関しては 2 次マグネタイトの再酸化説<sup>19)20)</sup>、カルシウムフェライトと珪石<sup>11)</sup>、シリケート<sup>21)</sup>との反応説がある。細粒珪石使用の場合は層内温度が低下する (Fig. 7) から、2 次マグネタイト量は少なくなるであろうし、また、前述のようにカルシウムフェライト系融液も減少する。したがつて、いずれにしても骸晶状ヘマタイトは減少する。

細粒珪石使用による層内温度の低下は、コークス燃焼温度の低下が原因と考えられる。還元ゾーンにおいてコークスを囲む<sup>5)</sup>シリケート系初期融液は低 CaO/SiO<sub>2</sub> であるから (Fig. 6)、融液中の酸素拡散速度が小さく<sup>22)26)</sup>、コークスへの酸素供給速度が減少してコークス燃焼温度が低下するためではなからうかと考えられる。

このように、細粒珪石を使用するとシリケート系融液が増加し、焼結鉱は結晶質スラグの多い、骸晶状ヘマタイトの少ない組織となる。その結果、RDI、強度が改善される。したがつて、焼結鉱の SiO<sub>2</sub> の低減が可能になる。

以上明らかにしたように、初期融液は細粒部分の原料成分によつて異なり、しかも初期融液の違いが焼結鉱組織、品質にまでおよぶことは注目に値する。本試験では、細粒珪石の使用によつてシリケートが増加したが、

この事実は細粒石灰石の使用によつてカルシウムフェライトが増加することを示唆している。そしてまた、焼結のような不均質な混合原料の不完全反応プロセスにおいては、細粒原料部分の組成が極めて重要であることを示している。特に近年の省エネルギーを指向した低燃料型焼結においては、融液の混合、均一化がますます起こりにくくなっているから、細粒原料部分の組成、量等の管理は重要な課題といえよう。

なお、本試験の結果にもとづき、添加  $\text{SiO}_2$  源である珪石<sup>23)</sup>あるいは蛇紋岩<sup>24)25)</sup>を細粒化して用いて実機で低  $\text{SiO}_2$  焼結鉱を製造し、低  $\text{SiO}_2$  焼結鉱の高炉燃料比低減効果を確認している。

#### 4. 結 言

焼結鉱の組織、品質に大きな影響をおよぼす融液の生成過程について焼結中断鍋試験により検討し、次のことを明らかにした。

(1) 融液は擬似粒子付着粉である細粒原料を主体に生成し、未溶融の粗粒子を結合して焼結鉱を形成する。

(2) 珪石を 1 mm 以下に細粒化して用いることにより、シリケート系初期融液が増加し、カルシウムフェライト系初期融液が減少した。両融液の量的な違いは焼結鉱の最終組織においても同様に認められた。

(3) 珪石細粒化により、焼結鉱強度の若干の増大、RDI の大幅改善、生産性の向上が認められた。これらは、それぞれ、結晶質スラグの増加、骸晶状へマタイトの減少、ベッド内融着部分の厚みの減少によるものと推察された。

(4) 1 mm 以下の細粒珪石を用いることにより、品質、生産率を維持しながら焼結鉱の  $\text{SiO}_2$  を 0.4~0.5 % 低減できた。

#### 文 献

- 1) 松本利夫, 堀江重栄, 八浪一温, 梶川脩二: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1345
- 2) 下村泰人, 伊藤建三, 大水 勝: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 30
- 3) L. BOGAN and H. K. WÖRNER: Agglomeration, AIME (1962), p. 901
- 4) R. D. BURLINGAME, G. BITSIANES, and T. L. JOSEPH: J. Metals (1956) July, p. 853
- 5) R. SCHLUTER and G. BITSIANES: Agglomeration, AIME (1962), p. 585
- 6) 田代 清, 相馬英明, 柴田充蔵, 今野乃光, 細谷陽三: 鉄と鋼, 66 (1980) 12, p. 1603
- 7) 中沢孝夫, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972) 8, p. 1031
- 8) I. ISHIKAWA, K. SUGAWARA, and Y. UMEZU: 2nd Intern. Symp. on Agglomeration (1977), p. 503
- 9) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 岸 忠男, 品田 功: 鉄と鋼, 56 (1970) 14, p. 1789
- 10) 佐々木稔, 榎戸恒夫: 製鉄研究, (1976) 288, p. 19
- 11) 松野二三朗: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1499  
松野二三朗, 原田武男: 住友金属, 31 (1979) 1, 吉越英之, 小松 修: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 516
- 12) 渡辺正次郎, 大竹康元, 羽田野道春: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1563
- 13) M. RIEDHAMMER, B. GERSTENBERG and H.-W. GUDENAU: Stahl u. Eisen, 101 (1981) Juni, S 733
- 14) E. F. OSBORN and A. MUAN: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems (1960) [Amer. Cer. Soc., New York]
- 15) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981) 6, p. 726
- 16) 楊 澈基, 正路徹也, 武内寿久彌: 日本 鉄業会誌, 93 (1978) 9, p. 575
- 17) 田代 清, 相馬英明, 和島正巳: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S 23
- 18) I. INAZUMI, K. NAGANO, and K. KOJIMA: Proceeding of Intern. Cont. on Sci. Tech. of Iron and Steel I, ISIJ., Tokyo, (1970), p. 56
- 19) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 9, p. 1209
- 20) 春名淳介, 鈴木章平, 高崎 誠, 佐藤勝彦: 鉄と鋼, 67 (1981), S 684
- 21) 雀部 実, 後藤和弘, 染野 檀: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 715
- 22) 田代 清, 須沢昭和, 相馬英明, 中川美男, 細谷陽三, 和島正巳: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, A1; 須沢昭和, 奥野嘉雄, 今井 徹, 出野 正, 鈴木清策, 近松栄二: 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S 84
- 23) 川辺正行, 稲角忠弘, 富井良和, 安藤啓司, 北山順: 鉄と鋼, 67 (1981) 4, S 42
- 24) 加瀬正司, 梅津善徳, 田中紀之, 島田 昇, 飯田孝司, 神子芳夫: 鉄と鋼, 67 (1981), S 685
- 25) O. NYQUIST: Agglomeration AIME (1962), p. 809