

© 1989 ISIJ

論 文

生石灰の水和性および溶銑脱硫能におよぼす
焼成条件の影響河原正泰*・満尾利晴*・佐々 豊*²・加藤和彦*³Effects of Calcination Conditions on the Reactivity of Burnt Lime
with Water and on the Desulphurization Reaction of Hot Metal

Masayasu KAWAHARA, Toshiharu MITSUO, Yutaka SASSA and Kazuhiko KATOH

Synopsis :

Four kinds of limestones produced from different areas in Japan were calcined in a laboratory muffle furnace over the temperature range of 900-1200°C and holding times from 0 to 120 min. The effects of calcination conditions on the reactivity with water and on the desulphurization reaction of hot metal were investigated.

The lime calcined from the crystalline limestone was little affected by calcination conditions and indicated good reactivity with water even by calcination at 900°C. The lime calcined from the microcrystalline limestone was much affected by calcination conditions, and only the lime calcined at the temperature higher than 1100°C indicated the same good reactivity with water as the lime calcined from the crystalline limestone. It means that the calcination condition depends on the structure of limestone in order to get good reactivity of lime with water.

The burnt lime having a good 1 min value of reactivity with water indicated a good desulphurization efficiency for hot metal. The observed changes in reactivity of burnt lime with water and hot metal could be attributed to the structure of burnt lime, i. e. existence of cracks of μm order in width.

Key words : limestone ; burnt lime ; reactivity of burnt lime with water ; secondary steelmaking ; desulphurization of hot metal ; calcination of limestone ; hot metal treatment ; physicochemical properties of burnt lime ; steelmaking.

1. 緒 言

生石灰による溶銑の脱硫に関する研究では、脱硫効率をあげるためには生石灰と溶銑との接触面積を大きくすることが重要であること¹⁾²⁾、溶銑にアルミニウムを添加することにより脱硫速度が大きく向上すること³⁾などが報告されている。しかしながら、生石灰の性状および焼成条件、あるいは生石灰の組織と脱硫効率との関係について述べた報告はほとんどない。さらに、生石灰の溶銑との反応性の判定指標として従来より水和性試験が行われているが、水和性値と脱硫効率との関係について述べた報告はほとんど見受けられない。

本研究は製鋼用生石灰の脱硫効率と水和性値との関係を明らかにすることを目的とし、水和性値の変化ならびに溶銑に対する生石灰の反応性までを一貫して研究し

た。すなわち、国内産4銘柄の石灰石を焼成条件を変化させて焼成し、得られた生石灰の水和性試験を行った。次に、生石灰の水和性値と脱硫効率との関係を明らかにするため、同様の条件で焼成した生石灰の溶銑への浸漬実験および生石灰粉による溶銑の脱硫実験を行った。さらに、生石灰の物性値測定および組織観察を行い、生石灰の水および溶銑との反応性を総合的に考慮した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本実験で使用した石灰石試料は、下記4か所の石灰石鉱山より産出したものである。

- A. 福岡県 船尾鉱山
- B. 青森県 尻屋鉱山
- C. 山口県 伊佐鉱山

昭和60年10月・61年10月本会講演大会にて発表 昭和63年4月4日受付 (Received Apr. 4, 1988)

* 熊本大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami Kumamoto 860)

*2 熊本大学大学院 (現:日新製鋼(株)) (Graduate School, Kumamoto University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

*3 熊本大学大学院 (現:三菱自動車工業(株)) (Graduate School, Kumamoto University, Now Mitsubishi Motors Corp.)

D. 岐阜県 赤坂鉱山

いずれも現在、鉄鋼精錬用石灰石として実用に供しているものであり、以後それぞれの名称は上記 A~D の記号で表す。

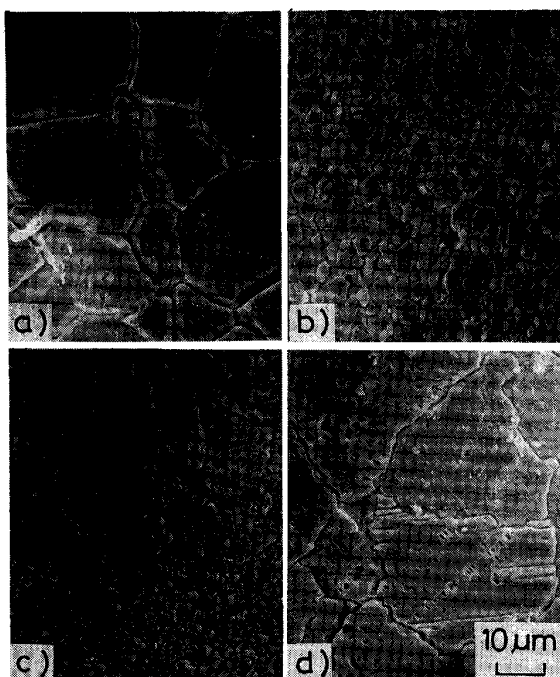
Table 1 に石灰石 A~D の化学組成を示す。不純物量に若干の相違はあるものの、いずれも CaO として 54~55 mass% の高品位なものである。Photo. 1 には、石灰石 A~D の走査電子顕微鏡写真を示した。石灰石の組織については結晶粒度の大小により、結晶質（細粒）もしくは微晶質（微細粒）と表現されている⁴⁾。これに従って試料 A~D を分類すると、試料 A および D は結晶質、試料 B および C は微晶質と大まかに分類できる。ただし試料 C では、結晶質と同程度の大きさの結晶粒も混在している。

2.2 試料の切出しおよび焼成方法

本実験では石灰石の塊からファインカッターあるいはダイヤモンドカッターを用いて、水和性試験用および顕

Table 1. Chemical compositions of limestone samples (mass%).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P	S	Ig. loss
A	54.40	0.03	0.04	0.12	0.05	0.001	0.01	43.68
B	54.29	0.12	0.06	0.19	0.14	0.001	0.01	43.86
C	55.03	0.06	0.02	0.05	0.27	0.008	0.01	43.96
D	53.89	0.32	0.06	0.17	0.14	0.003	0.03	43.78



a) Limestone A b) Limestone B
c) Limestone C d) Limestone D

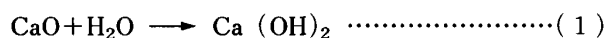
Photo. 1. Micrograph of limestone samples before calcination.

微鏡観察用に 5×5×10 mm、比表面積測定用および細孔容積測定用に 10×10×20 mm、溶銑浸漬実験用に 10×10×30 mm の試片を切り出し、試料とした。焼成はシリコニット箱型電気炉（内容積 100×100×200 mm）を用い、試料を磁製ボートに 3~5 個のせて大気雰囲気で行った。大気圧下で CaCO₃ の解離反応がほとんど進行しないと考えられる 500°C⁵⁾ に保持した炉内に試料を挿入し、一定昇温度速度（1.4°C/min）で所定焼成温度まで昇温した後、所定時間保持して焼成した。焼成温度は熱力学的に CaCO₃ が完全に解離すると考えられる⁵⁾ 900°C、1000°C、1100°C、1200°C とし、保持時間は 0 min、30 min、60 min、120 min とした。焼成温度が 900°C、保持時間が 0 min という表現（900°C-0 min）は、試料を 500°C の炉に入れ、1.4°C/min で昇温し、温度が 900°C に達したら直ちに炉から取り出したことを示す。

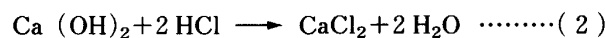
なお、生石灰による溶銑脱硫反応の実験には多量の生石灰試料を必要としたため、石灰石を 2~10 mm に粉碎してマグネシアるつぼを用いて焼成した。この場合の焼成条件は、1000°C-6 h と 1200°C-3 h とした。

2.3 水和性試験方法

生石灰の水和性試験の方法には、



の発熱反応による水温上昇を測定する方法と、塩酸による中和滴定法がある。本実験では測定が簡便で、理論水和性値の見積りが可能な中和滴定法を用いた。本法は式(1)に基づく CaO の水への溶解反応で生じる Ca(OH)₂ のアルカリを式(2)に示す反応により塩酸(HCl)で随時中和滴定し、CaO の溶解時間に対する HCl の滴定量から CaO の水への溶解性(水和性)を判定するものである。



滴定法の詳細は以下に示すとおりである。500 ml ビーカーに純水 250 ml を入れ、水浴上で 30±2°C に保ち、三枚プロペラの攪拌器で定速攪拌（500 rpm）しながら、生石灰を精秤（いずれも 0.4±0.1 g であった）後、これに投入した。直ちに 4N-HCl を用いて中和滴定を開始し、中性を保つために使用した HCl 量を 1 min ごとに記録した。中和指示薬としては BTB（ブロムチモールブルー）溶液を用いた。なお、本実験における試料重量は約 0.4 g であり、製鋼現場での受入検査や粗粒滴定法で使用される一回あたりの量（数 10~100 g）と比較すると、ごく少量である。このため、より信頼性の高い結果が得られるよう、本実験ではひとつの焼成条件の生石灰につき水和性試験を 15 回行い、著しくばらついた値を除いた平均値を結果として用いた。

2.4 生石灰の溶銑への浸漬実験方法

高周波溶解炉にセットした黒鉛るつぼ内で銑鉄 3 kg を溶解し、各種成分を FeS, Fe-Si, Al として添加することにより、目的組成の Fe-C-Si-Al-S 系および Fe-C-Si-S 系合金に成分調整した。それぞれの系の成分を Table 2 に示す。黒鉛製試料ホルダーに設けた直径 13 mm の二つの穴に、それぞれ同一条件で焼成した銘柄の異なる生石灰を 1 個ずつ固定し、N₂ ガスを溶銑表面に吹きつけながら、同生石灰試料を 20 mm 浸漬させた。なお実験は 1400°C で行い、試料の溶銑への浸漬時間は 1, 3, 5, 10, 20 min とした。浸漬後の試料は 1/2 縦断面を切り出し、研磨して EPMA 用試料とした。EPMA 測定では、Fe, Al, Si, Ca, S の線分析、面分析を行うとともに、CaS と同定された脱硫生成物層の厚みを計測した。

2.5 生石灰粉による溶銑脱硫実験方法

高周波溶解炉にセットした黒鉛るつぼ内で銑鉄 8 kg を溶解し、2.4 と同様の方法で Fe-C-Si-S 系合金に成分調整した。成分は Si を 0.4 mass% とした以外は、Table 2 に示した Fe-C-Si-S 系と同一である。生石灰粉吹込み装置の略図を Fig. 1 に示す。生石灰粉は -32 mesh に粒度調整し、黒鉛製ランスから N₂ ガスをキャリアーガスとして吹き込んだ。生石灰粉吹込み量は 96 g (原単位=12 kg/t) とした。実験温度は 1400°C で、

Table 2. Chemical compositions of hot metal (mass%).

	C	Si	S	Mn	P	Al
Fe-C-Si-Al-S melt	4.28	0.40	0.04	0.16	0.11	0.10
Fe-C-Si-S melt	4.28	0.10	0.04	0.16	0.11	—

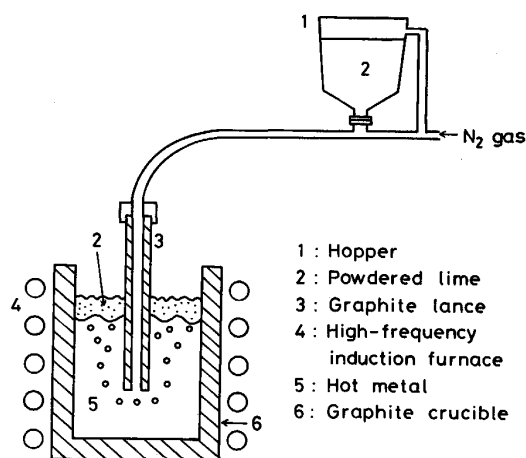


Fig. 1. Experimental apparatus for injection test of lime powder.

N₂ ガス流量は 10 l/min とした。生石灰粉の吹込みは初期 15 min で完了したが、その後 20 min N₂ ガスのみを吹き込み、実験時間 35 min までの溶銑中の S 濃度変化を追跡調査した。

3. 実験結果

3.1 水和性試験結果

生石灰の水和性試験結果を Fig. 2 に示す。いずれも保持時間が 0 min の試料の結果である。石灰石 B を 900°C で焼成した場合を除き、すべての試料の 11 min 目の水和性値は 7.5~9 ml·f/g という良好な値を示した。製鋼現場での生石灰の受入基準は 10~11 min 目の水和性値が約 7.5 以上とされており、その基準でみれば、石灰石 B を 900°C で焼成した場合を除き、すべての生石灰試料が製鋼現場で受入可能な、いわゆる軟焼石灰になっていると考えられる。ただし、水和性値の時間変化曲線は石灰石の銘柄および焼成温度によりかなり異なり、11 min 目の水和性値が良好なものでも、1 min 目の水和性値は劣るものが数多く見受けられる。そこで、水和性試験 1 min 目の水和性値（以後これを初期水和性値と呼ぶ）の焼成温度依存性を示したのが Fig. 3 である。生石灰 A および D の初期水和性値は焼成温度の影響

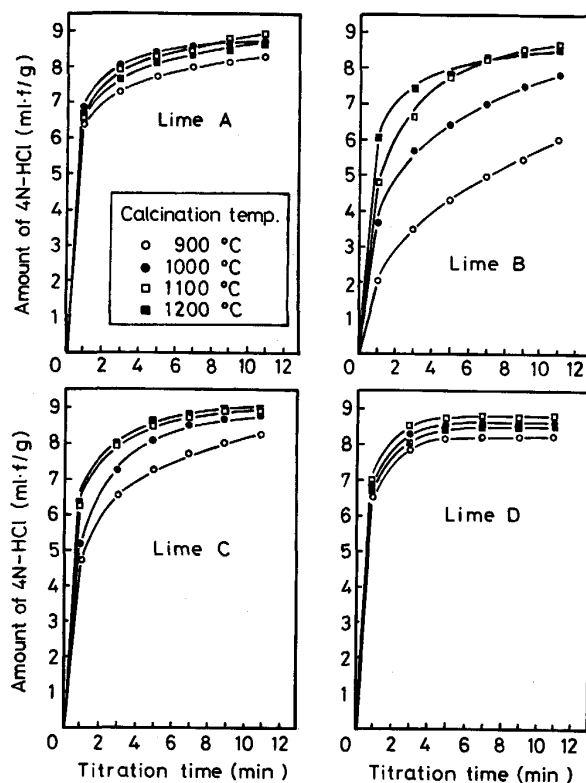


Fig. 2. Effect of calcination temperature on the reactivity of lime with water (Holding time = 0 min).

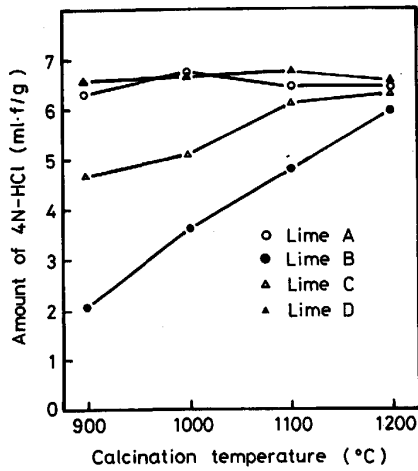


Fig. 3. Effect of calcination temperature on the 1 minute's value of reactivity of lime with water.

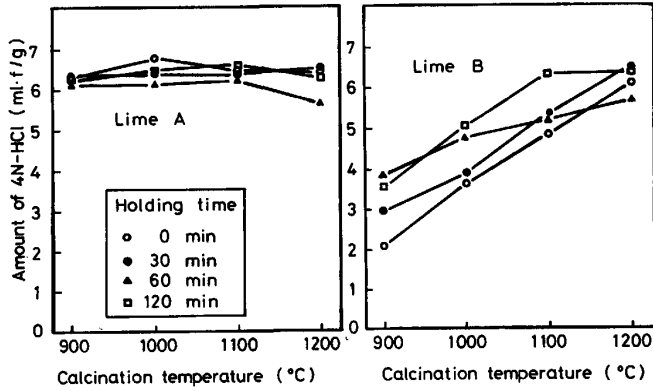


Fig. 4. Effect of calcination temperature and holding time on the 1 minute's value of reactivity with water for lime A and B.

をほとんど受けないが、BおよびCは焼成温度の影響を受け、焼成温度の上昇とともに初期水和性値が向上していることがわかる。その傾向は生石灰Bが最も大きく、1200°Cで焼成した場合は900°Cで焼成した場合の約3倍の初期水和性値を示している。

初期水和性値に及ぼす焼成保持時間の影響を調べるため、保持時間が0の場合、焼成温度の影響をほとんど受けなかった生石灰Aと、最も影響を受けた生石灰Bについて、それぞれの焼成温度に到達後、それぞれ30 min, 60 min, 120 min保持したときの試料の水和性試験を行った。両生石灰の初期水和性値をFig. 4に示す。本実験における焼成条件範囲では、生石灰Aは保持時間の影響もほとんど受けず、6~7 ml·f/gという良好な初期水和性値を示している。これに対し生石灰Bは焼成温度と同時に保持時間の影響を大きく受け、保持時間の増加とともに初期水和性値が向上する傾向を示した。

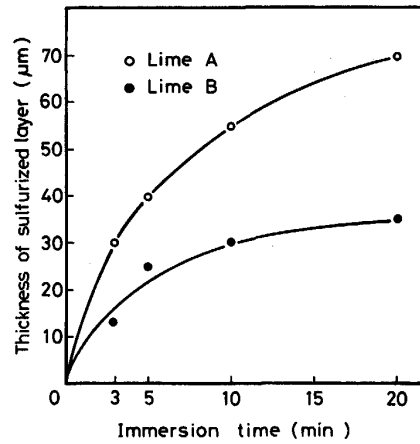


Fig. 5. Relation between immersion time and the thickness of sulphurized layer formed at the surface of lime A and B.

3.2 溶銑への浸漬実験結果

生石灰の溶銑への浸漬実験は、前節において初期水和性値に差のみられた石灰石Aおよび石灰石Bを、1000°C-0 minという焼成条件で焼成した試料について行った。Fe-C-Si-S系溶銑試料に上記条件で焼成した生石灰AおよびBを同時に5 min浸漬した後の試料のEPMA測定では、生石灰AにはSの浸透が若干観察されたものの、生石灰BではまったくSの浸透は観察されなかった。同じEPMA測定により、溶銑浸漬後のすべての生石灰試料の表面にはダイカルシウムシリケート($2CaO \cdot SiO_2$)層が形成されていることが確認され、これがSの浸透を防げたものと考えられる。なお、ダイカルシウムシリケート層がSの浸透を防げることは、多くの研究者らによつて報告されている⁶⁾。

Fe-C-Si-Al-S系溶銑試料に、生石灰AおよびBを浸漬したときの、EPMAによりCaSと同定された脱硫生成物層の厚さと浸漬時間との関係をFig. 5に示す。いずれの時間においても、脱硫生成物層の厚さは生石灰Aのほうが生石灰Bよりも厚く、2倍程度となつている。これらの結果から、11 min目の水和性値(以後これを水和性最終値と呼ぶ)ではいずれも軟焼石灰と判定される生石灰でも、溶銑との反応におけるSの浸透には大きな差があることがわかつた。また、初期水和性値が良好な生石灰は、Sの浸透も良好であると推察される。

3.3 生石灰粉による溶銑脱硫実験結果

生石灰Aと生石灰Bについて行つた実験結果をFig. 6に示す。図から明らかなように、生石灰Aは生石灰Bに比べ良好な脱硫効率を有し、焼成温度が脱硫効率に及ぼす影響もほとんど見受けられない。一方、生石灰Bは

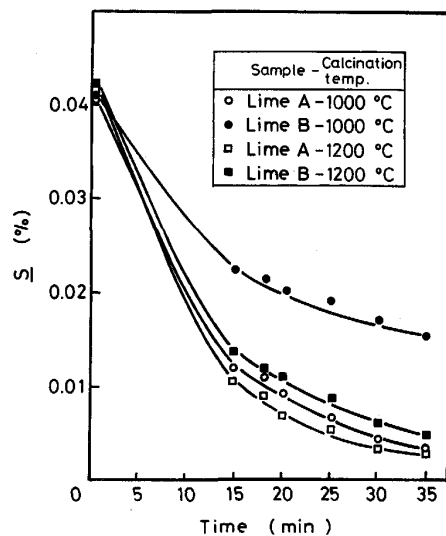


Fig. 6. Progress of desulphurization of hot metal at 1400°C by powder injection of lime A and B.

1000°C 焼成ではあまり良好な脱硫効率を示さず、1200°C 焼成により生石灰 A と同程度の脱硫効率を有するようになった。先の水和性試験用試料とは焼成保持時間に大きな差はあるものの、これら脱硫効率の結果は、おのおのの水和性試験での初期水和性値と何らかの相関関係を持つていると思われる。

4. 考 察

国産 4 銘柄の石灰石を焼成条件を変えて焼成し、得られた生石灰の水和性試験を行った。その結果、水和性最終値ではいずれも軟焼石灰と判定されるものでも、初期水和性値には大きな差がみられた。また、比較的低温度短時間焼成でも初期水和性値が良好な生石灰は、本実験条件範囲内では水和性や脱硫効率に焼成条件の影響がほとんど現れず、初期水和性値の低いものは焼成条件の影響が強いことが判明した。これらの結果は石灰石の銘柄により焼成度（焼成条件を変化させたときの得られた生石灰の水和性や脱硫効率の変化の割合）が異なることを示し、石灰石の性状と焼成度に関する考察が必要である。

4.1 石灰石の性状と焼成度

石灰石 A および D は比較的低温度（900°C）短時間焼成でも初期水和性値の良好な生石灰となり、水和性に及ぼす焼成条件の影響はほとんどみられなかつた。一方、石灰石 B は低温度短時間焼成では初期水和性値が劣り、水和性に及ぼす焼成条件の影響が顕著であつた。これらの差異は生石灰の溶銑との反応性や脱硫効率と相関関係を持つと推察された。これら生石灰の焼成度を左右する焼成前の石灰石の性状因子として、結晶粒度ならびに不

純物濃度が考えられる。

Table 1 の化学組成をみる限り、本実験に供した石灰石はいずれも CaO として 54~55 mass% の高品位なものである。ここで焼成度に大きな差のあつた石灰石 A と石灰石 B を比較すると、石灰石 B のほうが MgO や SiO₂ といった不純物濃度が多少高く、CaO としての品位が若干低くなつている。しかしながら、石灰石 A と同様の焼成度を示した石灰石 D は、石灰石 B よりも CaO としての品位は低くなつている。これらのことは、本実験に供した試料中の不純物濃度程度では、不純物濃度が生石灰の焼成度にほとんど影響を及ぼさないことを暗示している。

一方、Photo. 1 で示したように、石灰石 A は石灰石 D と似た結晶粒度を持ち、石灰石 B と比較すると結晶粒度が 10 倍以上も大きいようである。石灰石 A および D は結晶質石灰石、石灰石 B は微晶質石灰石に分類されるが、この違いが焼成度の違いと相関していると考えられる。すなわち、結晶質石灰石は比較的低温度短時間焼成でも、水および溶銑との反応性に富む生石灰となり、これら生石灰の反応性に及ぼす焼成条件の影響は小さいと推察される。一方、微晶質石灰石を低温度短時間焼成した生石灰は水および溶銑との反応性に劣り、比較的高温度長時間焼成により、これら生石灰の反応性が向上すると推察される。なお、生石灰の水や溶銑との反応性については、生石灰の物性や組織が直接影響すると考えられるため、生石灰 A と B について緒物性を検討した。

4.2 生石灰の物性

4.2.1 比表面積

生石灰の比表面積の測定は BET 法により行つた。石灰石 A および B を焼成温度を変えて焼成して得られた生石灰の比表面積を Fig. 7 に示す。なお、結果はいずれも保持時間 0 のものである。石灰石 A を 1000°C で焼成したときは 900°C で焼成したときよりも若干比表面積が増加しているものの、全体的に見ると、焼成温度の上昇とともに生石灰の比表面積は減少する傾向を示している。榮枝ら⁷⁾は生石灰の比表面積は焼成温度上昇により減少すると報告している。本実験の結果は榮枝らの結果と一致するものの、前章で述べた生石灰の水および溶銑との反応性とは矛盾する結果となつた。すなわち、比表面積の減少は反応界面積の減少であり、生石灰の反応性を悪化させる要因と考えられ、本実験温度範囲では焼成温度の上昇とともに生石灰の水和性や脱硫効率が向上した、あるいは低下しなかつた事実と相反するものである。このことは、生石灰の BET 法により求めた比表面積と反応性との相関は軟焼石灰と硬焼石灰との比較では

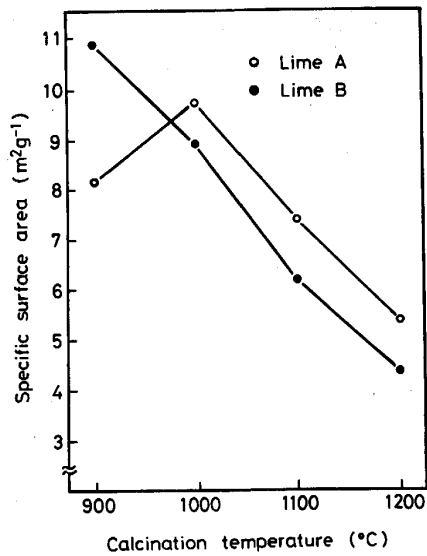


Fig. 7. Effect of calcination temperature on the specific surface area of lime (Holding time = 0 min).

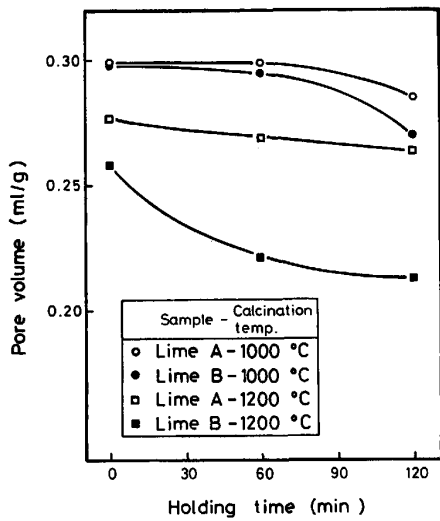


Fig. 8. Effect of calcination temperature and holding time on the total pore volume of lime.

成立する⁸⁾ものの、本実験のような軟焼石灰どうしの比較では成り立たず、他の要因が生石灰の反応性を支配していることを暗示している。

4.2.2 細孔容積および細孔半径

生石灰の細孔容積および細孔半径の測定は水銀圧入式ポロシメーターによつて行つた。石灰石AおよびBを1000°Cならびに1200°Cで焼成したときの、保持時間と生石灰の細孔容積との関係をFig. 8に、平均細孔半径との関係をFig. 9にそれぞれ示した。これらより、焼成温度の上昇あるいは保持時間の増加とともに、生石

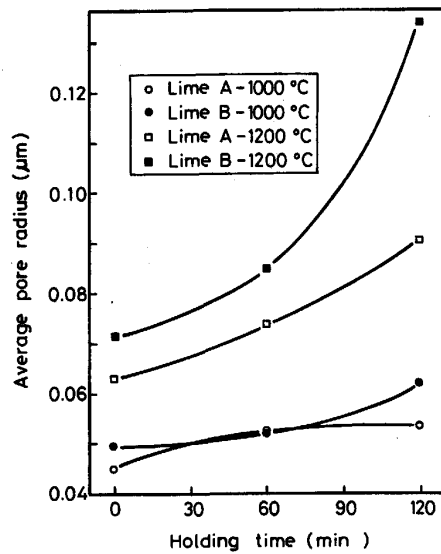


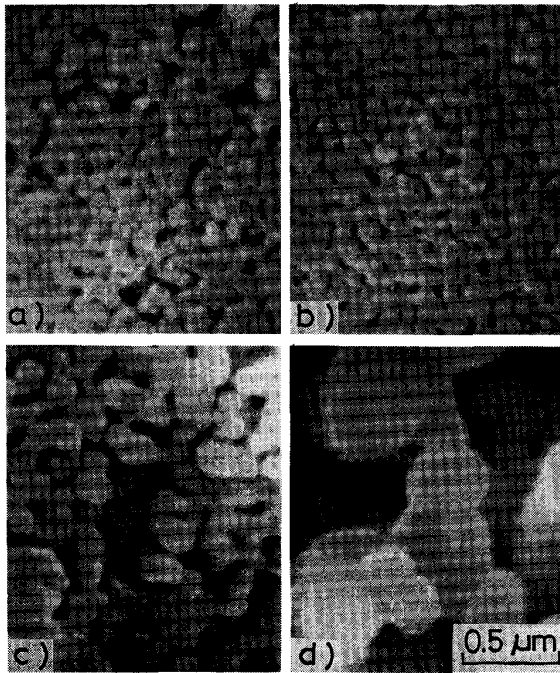
Fig. 9. Effect of calcination temperature and holding time on the average pore radius of lime.

灰の細孔容積は減少し、平均細孔半径は増大し、これらに及ぼす焼成条件の影響は生石灰Bのほうに大きく現れていることがわかる。前項の比表面積測定結果と合わせ考えると、焼成温度の上昇あるいは保持時間の増加とともに、生石灰の全体として比表面積および細孔容積は減少するが、比較的大きな細孔は増加すると考えられ、これが生石灰の水および溶銑との反応性に影響していると推察される。そこで次に、生石灰の組織観察を行つた。

4.3 生石灰の組織

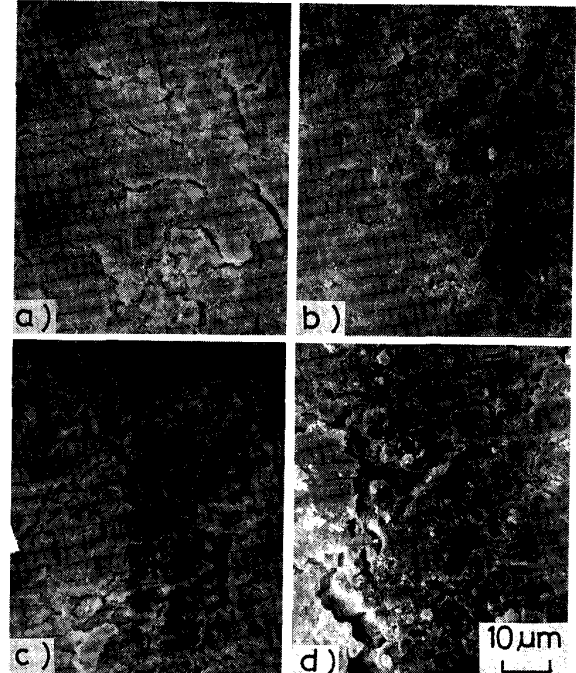
4.3.1 ミクロの組織

1000°C-0 min ならびに1200°C-120 min という焼成条件で得られた生石灰AおよびBの走査電顕写真をPhoto. 2に示す。これらの焼成条件を選択したのは、先の物性値測定から組織的な変化がみられると予想されたからである。1000°Cで焼成したときの生石灰のミクロ的組織はA、Bともに、ごく微細なCaO粒からなっている。生石灰CおよびDも1000°C焼成では同様の微細な組織を呈し、銘柄による差はみられなかつた。一方、高温長時間焼成(1200°C-120 min)ではCaO粒が焼結成長し、その程度は生石灰BのほうがAよりも大きいことがわかる。これらの結果は、LIOMONSら⁹⁾の、微晶質石灰石は結晶質石灰石に比べ焼成条件の影響を大きく受け、ミクロ的結晶粒の焼結速度が速いとの報告と一致している。1000°C焼成ではどの生石灰も同じように微細なミクロ的組織を有するが、微晶質石灰石は結晶質石灰石に比べ高温長時間焼成でミクロ的組織の粗大化が著しく進行する点は、生石灰の水和性および溶銑脱硫反応性の傾向と相反する。この結果より、生石灰の焼成に



a) Lime A-1000°C-0 min b) Lime B-1000°C-0 min
c) Lime A-1200°C-120 min d) Lime B-1200°C-120 min

Photo. 2. Microstructure of lime calcined under following conditions.



a) Lime A-1000°C-0 min b) Lime B-1000°C-0 min
c) Lime A-1200°C-120 min d) Lime B-1200°C-120 min

Photo. 3. Morphology of lime calcined under following conditions.

ともなうミクロ的組織の変化より生石灰の反応性を説明することは不可能であることが判明した。

4.3.2 光顕観察条件下での組織

4.3.1と同様の条件で焼成した生石灰AおよびBの光学顕微鏡写真をPhoto. 3に示す。生石灰Aはいずれの温度で焼成した場合も、幅数 μm の割れが旧粒界(焼成前の石灰石の粒界)に対応すると思われる位置、もしくは一部旧粒内に観察された。なお、同様の結果が結晶質石灰石である石灰石Dを焼成した生石灰にも観察された。一方、生石灰Bでは、1000°C焼成では幅0.1 μm 程度の割れしか観察されなかつた。この生石灰Bにみられる割れは、焼成温度の上昇あるいは保持時間の増加とともに大きくなり、1200°Cの焼成で、結晶質石灰石を焼成した生石灰と同様な幅数 μm の割れになることが判明した。なお、結晶粒度が一定ではない石灰石Cでは、結晶質石灰石と微晶質石灰石の中間的な傾向を示した。これらの結果は、3章で述べた生石灰の初期水和性の焼成条件による変化とよい対応を示している。さらに、4.2.2で述べた平均細孔半径の変化とも対応している。そこで、生石灰の水和性および溶銑脱硫反応性において、これら幅数 μm の割れ(半径が μm オーダーの細孔)が重要な役割を演じていると考えられる。

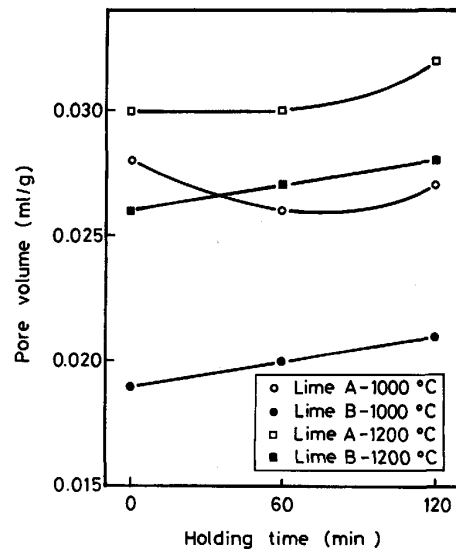


Fig. 10. Effect of calcination temperature and holding time on the pore volume over 1 μm radius of lime.

4.4 生石灰の水和性および脱硫効率を左右する因子

上田ら¹⁰⁾は、比較的大きな細孔を持つ生石灰が脱硫初期に良好な脱硫効率を示すと報告しているが、本実験でも半径が μm オーダーの細孔が生石灰の水および溶銑との反応性に密接に関係していると推察された。そこで

水銀圧入法により、半径が μm オーダーの細孔の容積を求めてみた。

Fig. 10 には、半径 1~10 μm の細孔の積算容積を生石灰 A および B について示した。図より、半径が μm オーダーの細孔容積は焼成温度の上昇により増加し（保持時間の増加によつても若干増加し）、その影響は生石灰 B のほうが大きいことがわかる。Fig. 7~9 の結果と合わせ考えると、本実験範囲内では、焼成温度の上昇とともに生石灰の全体としての比表面積および細孔容積は減少するが、半径が μm オーダーの細孔の容積は逆に増加すると考えられる。この変化は生石灰の初期水和性値および脱硫実験の結果とも良い対応を示し、やはり幅数 μm の割れが生石灰の反応性を支配していると思われる。

なお、この幅数 μm の割れの発生に関しては、Photo. 1 および 3 の組織観察より、結晶質石灰石は結晶粒度が大きいので焼結時の収縮しるが大きく、低温短時間焼成でも旧粒界に沿つて比較的大きな割れ (μm オーダー) が生じやすいためと考えられる。一方、微晶質石灰石は微粒子が密にまつているため、低温短時間焼成での割れは 0.1 μm 程度にとどまり、高温または長時間焼成による焼結収縮により、比較的大きな割れが生じるものと推察される。

5. 結 言

国内産 4 銘柄の石灰石を焼成条件を変えて焼成し、得られた生石灰の水和性ならびに溶銑脱硫反応性を検討した。さらに、原石である石灰石の性状、焼成後の生石灰の性状を調査し、それらと生石灰の反応性との関連を検討して以下の結果を得た。

(1) 水和性試験 11 min 目の水和性最終値では軟焼石灰と判定されるものでも、1 min 目の初期水和性値は石灰石の銘柄や焼成条件によつて大きく異なつていた。初期水和性値の良好な生石灰は溶銑脱硫反応性に優れ、製鋼現場で採用されている水和性最終値よりも初期水和性値のほうが、生石灰の溶銑との反応性の判定指標として有効であると推察された。

(2) 石灰石の焼成度を左右するものは不純物よりも結晶粒度である。結晶粒度の大きな結晶質石灰石は、低温

短時間焼成でも初期水和性値が良好な生石灰となり、焼成条件の影響もあまり受けなかつたが、結晶粒度の小さな微晶質石灰石は低温短時間焼成では水和性が悪く、高温または長時間焼成により良好な水和性を示すようになった。

(3) 軟焼石灰に関する反応性は、焼成時の CaO 結晶粒成長にともなう比表面積や細孔容積では説明がつかず、半径が μm オーダーの細孔容積と良好な関係にあつた。すなわち、生石灰の初期水和性値および溶銑脱硫反応性を支配している因子は、幅が μm オーダーの割れであると推察された。

(4) 結晶質石灰石は低温短時間焼成でも旧粒界に沿つて幅が μm オーダーの割れが発生しやすく、微晶質石灰石は高温または長時間焼成により幅が μm オーダーの割れが発生する。この割れの発生は、石灰石の結晶粒度や焼成条件により変化し、CaO 結晶粒の焼結収縮と関連するものと推察された。

おわりに本研究を実施するにあたり、試料石灰石を御提供下さつた新日本製鉄株式会社、脱硫実験および化学分析に御協力いただいた電気化学工業株式会社大牟田工場の関係各位に深く感謝申し上げます。さらに、本研究の一部は、昭和 60、61 年度文部省科学研究費補助金および日新製鋼株式会社奨学寄付金によるものであり、ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 八木貞之助, 小野陽一: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1236
- 2) 川合保治, 森 克己, 三宮好史: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 29
- 3) 庄司武志, 満尾利晴, 八太好史, 尾野 均, 森 久, 甲斐 幹: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 609
- 4) 河田茂磨: 石灰石, 166 (1977), p. 125
- 5) 非鉄金属製錬 (日本金属学会編) (1980), p. 23
- 6) たとえば, M. MATSUSHITA, S. YADOMARU, K. MORI and Y. KAWAI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 17 (1977), p. 442
- 7) 栄枝長男, 藤原正道: Gypsum & Lime, 100 (1969), p. 12
- 8) H. E. SCHWIETE, L. W. BERENS and W. KRÖNERR: Tonind-Ztg., 92 (1968), p. 1
- 9) R. A. LIOMONS and H. M. KRANER: Proc. Int. Sympos. on Agglomeration (1961), p. 12
- 10) 上田 満, 森田善一郎, 藤田泰彦, 中井一吉, 歳森恒孝: 鉄と鋼, 71 (1985), S907