

© 1992 ISIJ

論 文

焼成ドロマイトの水和性と FeO-SiO₂ 系スラグによる滓化性におよぼす焼成条件の影響

小塚敏之*・満尾利晴*・砂山寛之*²・覚道茂雄*³

Effect of Calcination Conditions on the Reactivities of Burnt Dolomite with Water and Molten FeO-SiO₂ Slag

Toshiyuki KOZUKA, Toshiharu MITSUO, Hiroyuki SUNAYAMA and Shigeo KAKUDOU

Synopsis:

In steelmaking processes, slag formation in a converter is always a matter of interest. This study is focused on two kinds of dolomite produced at different areas in Japan. These dolomites were calcined in a laboratory furnace over the temperature range from 1073 K to 1473 K for two hours, and served to immersion test into water and molten FeO-SiO₂ slag.

The reaction behavior of burnt dolomites with water and the molten slag is characterized by two stages. One is the disintegration stage of dolomite, which is controlled by cracks due to the shrinkage of thermal decomposition during calcination. The other is the dissolution stage of each disintegrated particles. The important factor of this stage is the clearances among micro grains produced by the reaction during calcination.

The disintegration stage is affected by grain size of raw dolomite and calcination temperature, but, the effect of grain size did not appear so clear in the slag because of intensive erosion ability of the slag.

The dissolution rate decreases with an increase of the calcination temperature in the same way in both cases of the reaction with water and with the molten slag. This is because the micro grain combines with adjacent one to grow larger.

Key words: steelmaking; dolomite; burnt dolomite; reactivity of burnt dolomite; slag; slag formation.

1. 緒 言

転炉におけるスラグの精錬反応は品質に直接影響するので、スラグの生成速度に関する知見は転炉操業に非常に有益な指針を与えると考えられる。

転炉操業においては、造滓を促進するために、ドロマイト、ホタル石、アルミナ、マグネシア、生石灰等の造滓剤が転炉吹錬初期に投入されている¹⁾。その中でも、軽焼ドロマイトが着目され²⁾³⁾、転炉副原料の重要な位置を占めている。

ドロマイト (CaMg (CO₃)₂) の結晶構造は、カルサイト (CaCO₃) やマグネサイト (MgCO₃) と同様の菱面体構造であり、カルサイト結晶格子中の Ca 原子を一部 Mg 原子で置換した複塩構造となっている⁴⁾。滓化した焼成ドロマイトは酸素イオンをスラグ中に供給し、スラ

グの塩基度を上昇させ、脱りん作用等の精錬効果を向上させることがわかっている⁵⁾。また、近年、転炉のスラグライン用内張り耐火材として注目されている MgO-C れんがをスラグコーティングし、炉寿命の延長を可能にしている²⁾³⁾。ドロマイトが造滓剤として有用であることが着目され、ドロマイトの使用原単位も増加するに伴い、ドロマイトを主体とする転炉用造滓剤の開発に関する研究⁶⁾⁷⁾や MgO 焼結体のスラグへの溶解速度に関する研究⁸⁾が展開されてきた。また、ドロマイトは硬焼することによりそれ自体良質の耐火材料となり、それについての研究も少なからず存在する^{9)~11)}。しかし、焼成ドロマイトの滓化特性については、その滓化機構が複雑なためあまり明らかにされていない。特に最も重要であると考えられる滓化性と焼成条件の関係を詳しく調べたものはほとんどなく、実操業での条件も経験的に決定さ

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 7 月 25 日受付 (Received July 25, 1991)

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

*² 熊本大学工学部 (Faculty of Engineering, Kumamoto University)

*³ 熊本大学工学部 (現: (株)中山製鋼所) (Faculty of Engineering, Kumamoto University, Now Nakayama Steel Works, Ltd.)

れているのが現状である。

一方、造滓剤として使用されている生石灰に対しては、滓化性の指標とするために水和性試験が行われている。また、この水和性の初期値が溶鉄との反応性の指標とできることも報告されている¹²⁾。しかし、焼成ドロマイトの水和性と滓化性の相関性についてはほとんど研究されていない。

本研究では、国産のドロマイトから、2種類を選択し、それらについて水和性試験と滓化実験を行い、原石結晶組織、焼成後のマクロ的な組織およびミクロ的な組織の変化から実験結果を考察し、水和機構と滓化機構の相関性を明らかにすることを目的としている。

2. 実 験

2.1 試料およびその原石組織

本実験で使用したドロマイト試料は、日本国内産出のもののうち下記のものを選択した。

A. 栃木県 吉澤石灰工業(株) 葛生鉱山

B. 福岡県 三菱鉱業セメント(株) 東谷鉱山

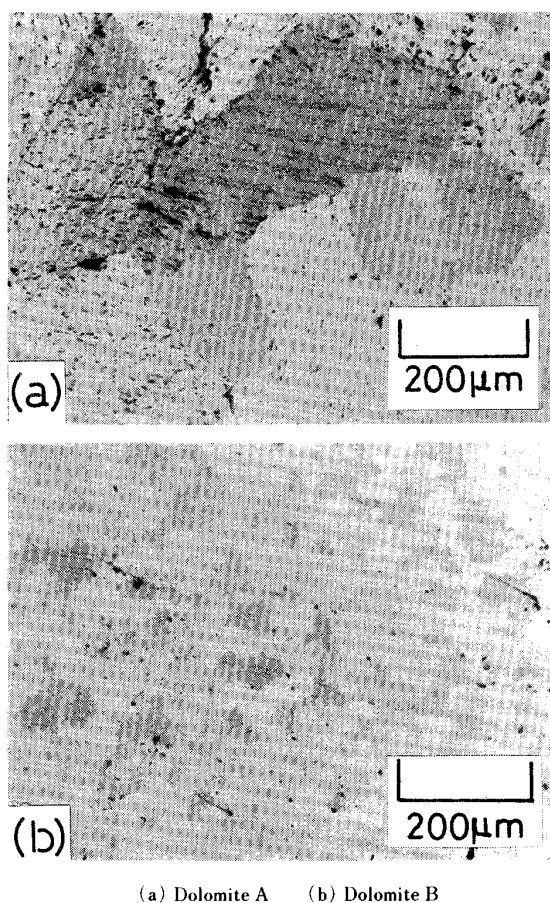
いずれも、製鋼用ドロマイトとして使用されているものであり、以後それぞれの名称は A, B の記号で表す。

Table 1 に本実験で用いたドロマイト A, B の化学分析結果を示す。本試料での CaO と MgO の質量百分率の比は約 2 となっており、これはドロマイトの分子式 (CaMg(CO₃)₂) から化学量論的に計算される CaO と MgO の比 1.4 に比べて大きく、原石は過剰の CaCO₃ を含有していることが分かる。

試料の原石組織を Photo. 1 に示す。ドロマイト A, B の各原石から観察用試料を約 10 mm × 10 mm × 10 mm の立方体形状にダイヤモンドカッターで切り出し、ダイヤモンド研磨した後、光学顕微鏡にて観察した。ドロマイト A は比較的大きな結晶を有し、ドロマイト B は細かい結晶組織であることがわかる。

2.2 水和性試験

原石ドロマイト A, B からそれぞれ 5 mm × 5 mm × 10 mm の試料をダイヤモンドカッターで切り出し、SiC 電気炉を用いて大気雰囲気中で焼成した。大気雰囲気下で示差熱分析を行った結果ドロマイトの熱分解温度は約



(a) Dolomite A (b) Dolomite B

Photo. 1. Micrographs of dolomite A and B before calcination.

1073 K であることがわかったので各ドロマイトの焼成温度は、1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1473 K とし、焼成時間は 2 h とした。

水和性試験には中和滴定法¹²⁾を用いた。303 K に保たれた 250 cm³ の純水中に焼成ドロマイトを投入し、焼成ドロマイトと水との反応により生じた Ca(OH)₂ と Mg(OH)₂ を 4 規定の塩酸で中和しながら焼成ドロマイト単位重量当たりの塩酸消費量の経時変化を測定した。反応溶液はステンレス鋼製のプロペラによって十分攪拌されており、中和の指示薬として B. T. B. 溶液を用いた。この試験では、各条件について 6 回の測定を行い、異常と思われる測定値を除いた値の平均値を結果とした。試験結果を Fig. 1 に示す。ドロマイト A は水和性が良好であり、B はかなり低下している。また、焼成温度が 1473 K では両者ともに水和性は非常に劣化している。グラフからわかるように測定値は時間に対して飽和型の曲線を描き、12 min ~ 15 min で塩酸をあまり消費していないこと、および 12 min ~ 15 min での値は焼成温度に強く依存することから、15 min の塩酸消費量を各焼成温度に対してプロットし Fig. 2 に示す。ドロマイト A,

Table 1. Chemical composition of dolomite samples (mass %).

	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P	Ig. loss
A	36.50	17.10	0.04	0.04	0.11	0.02	45.53
B	34.91	18.30	0.28	0.26	0.29	—	45.29

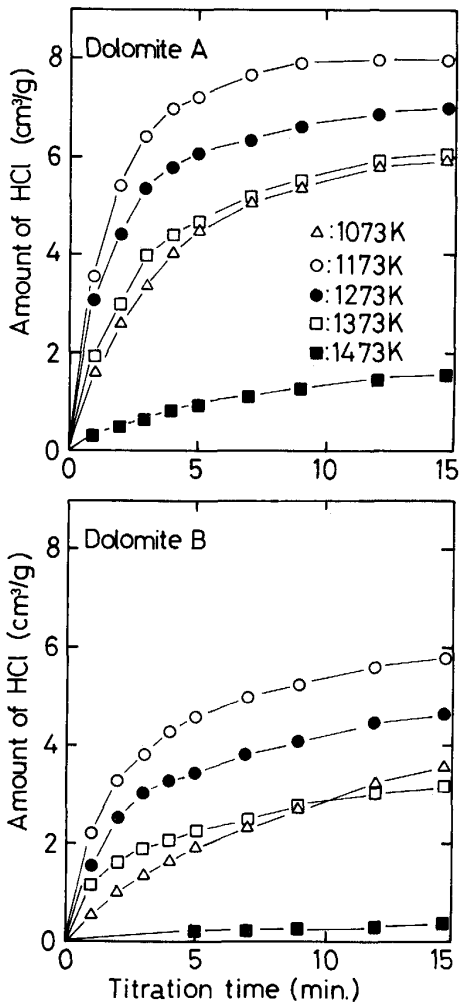


Fig. 1. Effect of calcination temperatures on the reactivity of dolomite with water.

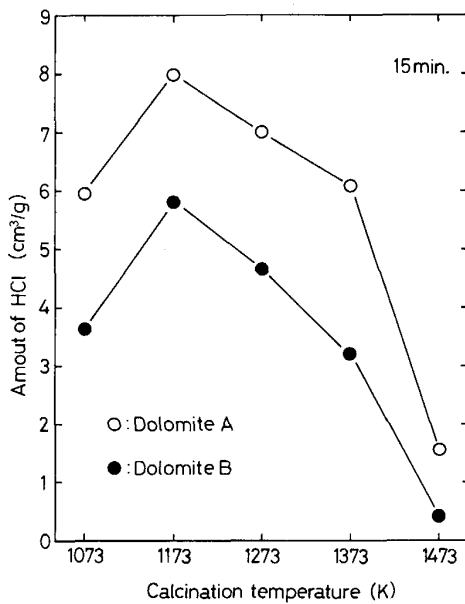


Fig. 2. Effect of calcination temperatures on the reactivity of dolomite with water at 15 minutes.

Bともに焼成温度が1073 Kから1173 Kまでは焼成温度とともに水和性は向上するが、それ以上の焼成温度では逆に水和性は低下する傾向にある。また、ドロマイトAはBよりもすべての焼成温度に対して水和性が良好であることがわかる。

2.3 滓化性試験

ドロマイトA, Bから所定のサイズ of 原石を切り出し、水和性試験に用いた試料と同様の焼成条件で焼成したものを滓化性試験の試料とした。試料の概形を Fig. 3

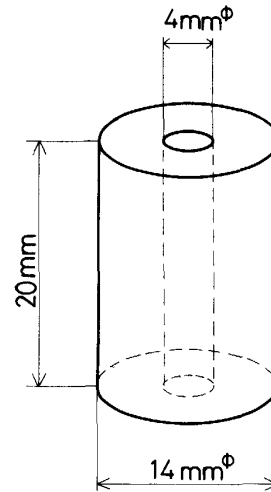


Fig. 3. Sizes of dolomite for the immersion test into molten slag.

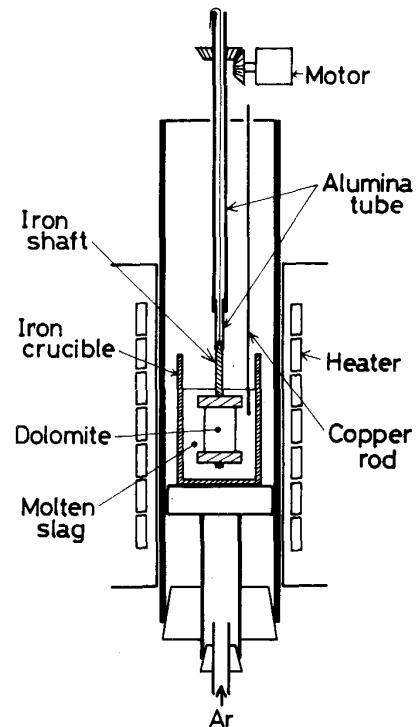


Fig. 4. Schematic view of the apparatus for immersion test into molten slag.

に示す。この試料を軟鋼製のシャフトに純鉄製のキャップで固定し、溶融スラグ中に浸漬した。実験装置の模式図を Fig. 4 に示す。円筒状 SiC 電気炉内を Ar ガスを約 17 cm³/s の流量で流して雰囲気調整しながら、1573 K に保った。スラグ 110 g を内径 40 mm、高さ 100 mm の純鉄製のつば中に入れ、炉内で溶解した。スラグは転炉吹錬の初期形成スラグに近いものとして、64.3 mass% FeO-35.7 mass% SiO₂ の組成に調整した。スラグが十分溶解した後、ドロマイト試料を炉内上部の低温部に挿入・予熱しスラグ中に浸漬した。ドロマイト試料はアルミナ管に接続されており、モーターにより中心を軸として回転させることができるようになっており、浸漬と同時に毎分 75 回転の回転を与えた。

浸漬後、焼成ドロマイトは滓化し、スラグ中の Mg 濃度が増加してゆく。スラグの採取は Fig. 4 に示すように、ドロマイトとるつば壁との間に直径 4 mm の銅棒を挿入・浸漬させ、付着したスラグを回収する方法で行った。これにより浸漬後、3 min, 5 min, 7 min, 10 min, 15 min, 20 min のスラグを採取し、原子吸光分析

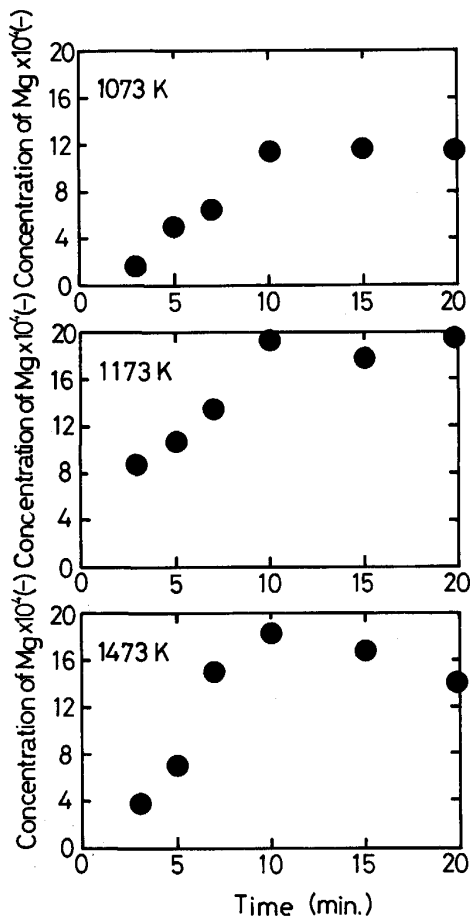


Fig. 5. Effect of calcination temperatures on the concentration of Mg in slag for dolomite A.

装置で Mg 濃度を測定した。Fig. 5 にドロマイト A, Fig. 6 にドロマイト B の浸漬試験の結果を示す。焼成ドロマイトの重量は約 4 g でばらつきは少なかったが、縦軸は焼成ドロマイト 1 g に対しての換算値とした。

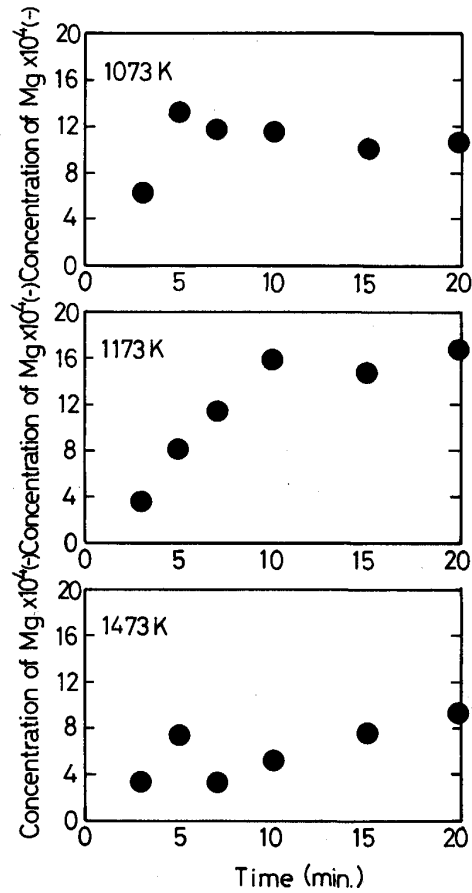


Fig. 6. Effect of calcination temperatures on the concentration of Mg in slag for dolomite B.

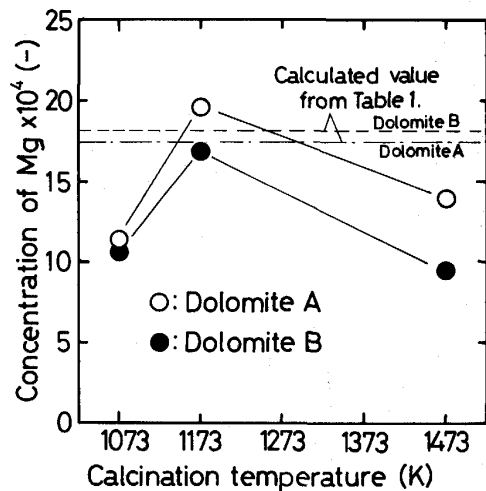


Fig. 7. Effect of calcination temperature on the concentration of Mg at 20 minutes for dolomite A and B.

10 min 付近で異常に高い濃度を示す場合もあるが、15 min から 20 min で一定値に収束するように思われる。そこで、20 min の値を焼成温度を横軸にして示したのが Fig. 7 である。焼成ドロマイト中の MgO が完全にスラグにとけ込んだ場合の Mg 濃度を Table 1 に基づいて計算し、図中に示した。1173 K で焼成したものはほとんど滓化しているが、1073 K および 1473 K で焼成したものは滓化が悪くなっている。また、1073 K で焼成したものについては、水和性にみられたような原石結晶粒の大きさの影響は現れていない。

3. 考 察

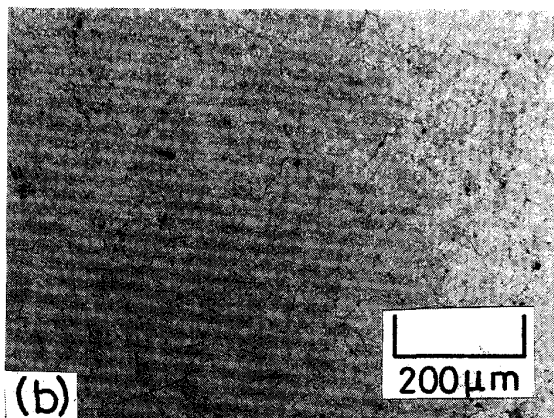
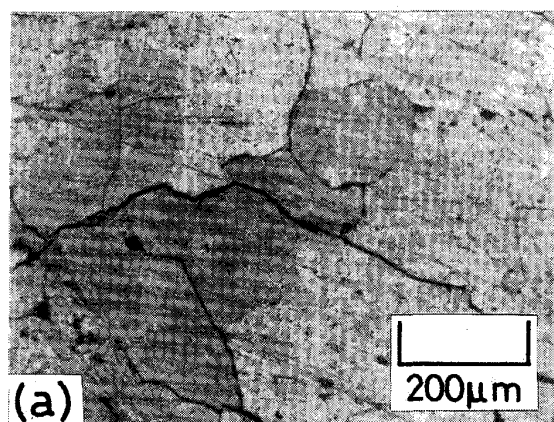
3.1 水和性に対する考察

Fig. 2 に示されているように 1473 K で焼成したものは水和性が極端に小さくなっている。特に、ドロマイト A では 1373 K で焼成したものまでは水和性は緩やかに減少しているのに比べ、1473 K での焼成で急激に低下する。

水和性試験は攪拌水中に焼成ドロマイトを投入して行うが、Fig. 1 の塩酸消費量の立ち上がりからもわかるよ

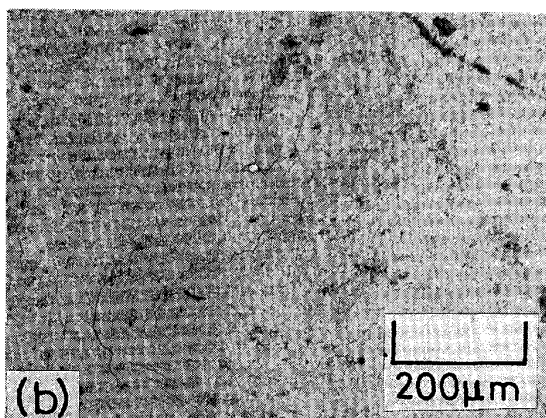
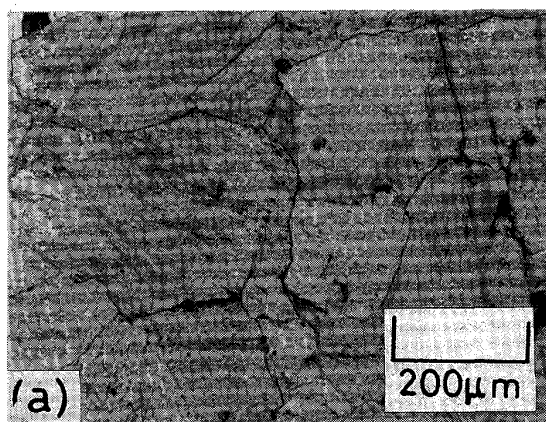
うに、初期に激しい水和反応が進行する。この段階で焼成ドロマイトは、細かい粒子に分解することが観察された。ただし、1473 K で焼成したものについてはドロマイト A, B ともに分解しないことも観察された。

反応速度は反応に寄与する表面積に依存するので、上記の分解による反応界面積の増加は水和性を向上させることになる。この分解過程の機構を明らかにするために、原石組織と 1073 K および 1173 K で焼成したものの組織を観察した。Photo. 2, 3 にそれぞれ 1073 K, 1173 K で焼成したものの写真を示す。焼成ドロマイト表面に黒く見える筋は焼成の段階で熱分解反応に基づく収縮によって生じたクラックである。原石結晶粒の比較的細かい B の 1073 K で焼成したものでは、クラックはあまり生じていないように観察される。そこで、クラック発生量を明確にするために、水銀圧入法による細孔分布測定装置を用いて、クラックに相当すると考えられる $10^2 \sim 10^5$ nm の細孔分布を測定した。1073 K で焼成したドロマイト A, B に対する結果を Fig. 8 に示す。縦軸は単位重量の焼成ドロマイトの細孔内に圧入された水銀量を数値的に微分したもので、横軸が示す径の



(a) Dolomite A (b) Dolomite B

Photo. 2. Surface appearance of dolomite A and B calcined at 1073 K.



(a) Dolomite A (b) Dolomite B

Photo. 3. Surface appearance of dolomite A and B calcined at 1173 K.

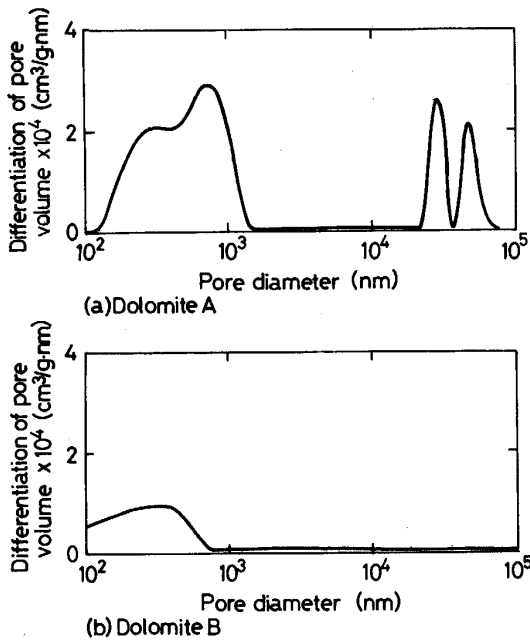


Fig. 8. Pore distributions in the range of 10² ~ 10⁵ nm in the cases of (a) dolomite A and (b) dolomite B calcined at 1 073 K.

細孔の存在の度合いを示している。ドロマイト A では 10³ nm 付近と 10⁴ ~ 10⁵ nm 付近で大きなピークが現れており、焼成中に多数のクラックが発生することがわかる。ドロマイト B では、ほとんどクラックは発生していない。

均質等方性の単結晶であれば収縮によるクラックの発生は少ないと考えられるが、本実験に用いている石灰石は多結晶であり、熱分解反応に基づく収縮後、原石結晶粒界にクラックが生じると考えられる。Photo. 2, 3 のクラックは原石結晶粒界に沿うものと観察され、この考察を裏付けている。また、結晶粒界で対面している結晶粒の収縮による相対変位は結晶粒のサイズに依存すると考えられる。サイズの小さい結晶の粒界では相対変位が小さく、クラックを発生させる頻度が小さくなる。この相対変位は、焼成温度によっても影響を受ける。焼成温度が高くなるほど相対変位は大きくなり、クラック発生頻度は高くなり、クラックの幅も増加するであろう。しかし、Fig. 2 からわかるように 1 273 K 以上で焼成したものは、水和性の値は逆に低下している。これは水和反応の分解過程による表面積の増加を打ち消す要素が存在していることを示唆している。

Fig. 1 において、ドロマイト B の 1 073 K と 1 373 K での塩酸消費量の時間変化に着目すると、途中で値が逆転していることがわかる。すなわち、1 373 K で焼成したものは、1 073 K で焼成したものに比べて立ち上がり

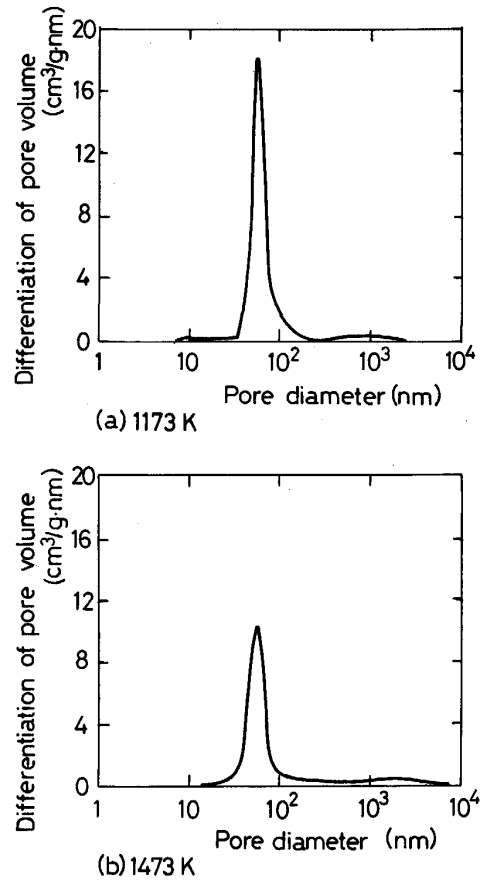


Fig. 9. Pore distributions of dolomite A calcined at (a) 1 173 K and (b) 1 473 K.

は大きい但最终的な飽和値は小さい。上記の考察により 1 373 K で焼成したものは 1 073 K で焼成したものより、より細かく分解する結果初期の立ち上がり大きいものと思われる。しかし、その後の逆転は分解後の細粒表面の反応性に関係があると考えられる。

そこで、焼成ドロマイトの 1 nm ~ 10⁴ nm の細孔分布を測定した。ドロマイト A の結果を Fig. 9, ドロマイト B の結果を Fig. 10 に示す。それぞれ (a) が 1 173 K で、(b) が 1 473 K で焼成したものの結果である。また、ドロマイト B の焼成後の SEM 写真を Photo. 4 に示す。1 173 K で焼成した試料にみられる 50 nm 付近の鋭いピークは、前述のクラックによるものではなく、Photo. 4 (a) に見られる黒い筋に相当している。これはドロマイトの熱分解により生じた Ca(Mg)O の微細結晶の間隙である。このピークは 1 473 K で焼成したものは鈍くなっており、Photo. 4 (b) に見られるような高温焼成での微細結晶の焼結・再結晶によるものと考えられる。この細孔の減少は水和性の低下に影響すると考えられることから、水和分解後のドロマイトの反応性は焼成によって生じた微細結晶の比表面積および細孔容積の大

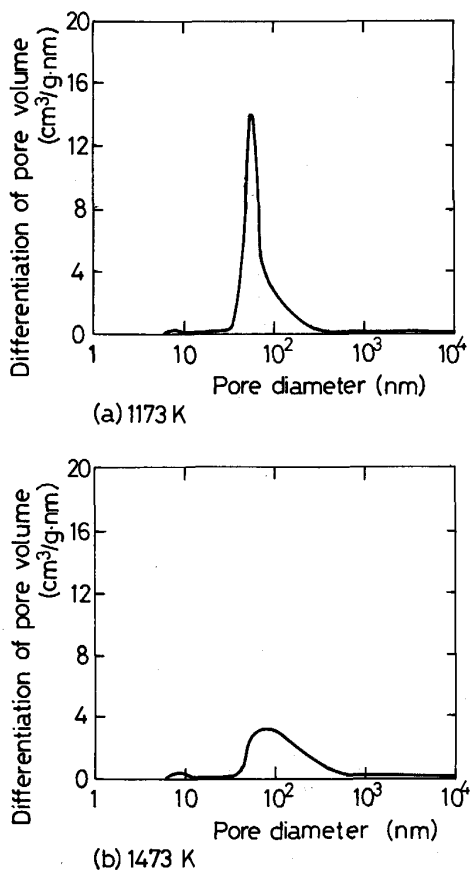
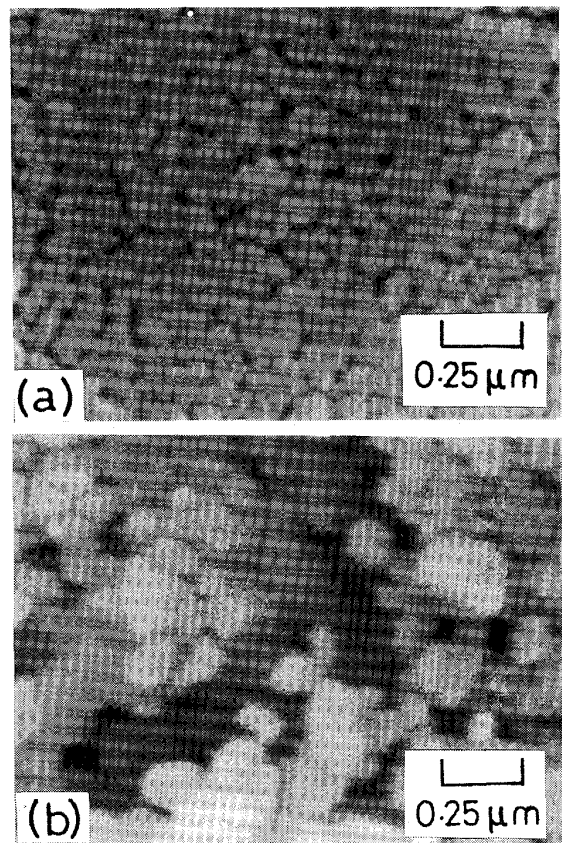


Fig. 10. Pore distributions of dolomite B calcined at (a) 1173K and (b) 1473K.

小に大きく依存していると言える。

以上をまとめると次のようになる。焼成段階での熱分解反応に基づく収縮により、クラックが発生し、そのクラックに沿って水和反応が進行する。ここで水和反応初期に分解した細粒の大きさはクラックの存在度合いに依存し、また、マクロ的な反応界面積を決定する。この過程を分解過程とする。次に、細粒の表面に存在する、焼成によって生じた微細結晶の比表面積および細孔容積の大小が水和反応の反応性を支配しているものと思われる。この細粒の反応過程を溶解過程とする。この両過程を考慮すると、1173 K で水和性が最大値を示すのは、分解過程を支配するクラックもある程度存在し、一方、溶解過程を支配する微細結晶粒の成長もさほど行われていない結果によるものと推察される。また、1473 K では、上述したように、分解過程が起こらなかったため極端に低い値を示すことになった。これは微細結晶粒の焼結による成長が進みすぎて、収縮によって生成したクラックが再び結合してしまったためであると考えられる。



(a) 1173K (b) 1473K

Photo. 4. Microscopic structures of dolomite B calcined at (a) 1173K and (b) 1473K.

3.2 浄化性に対する考察

Fig. 5, 6 に見られる 10 min 付近での異常は物理的な Ca(Mg)O 細粒のトラップによるものであると考えられることができる。すなわち、3.1 で述べたようにスラグ中でも水和反応と同様に分解が起こり、回転攪拌されているスラグ中に細粒が懸濁する。銅棒にスラグを付着させて採取しているため、その際スラグ中に細粒がトラップされ、非常に MgO の濃度の高い細粒を同時に分析することになり、図のような異常な値が測定されたものと考えられる。Fig. 7 のドロマイト A の測定値が計算値を上回っているのも同様の理由であると考えられる。しかし、これは逆に分解過程が存在することの証明にもなっている。すなわち、スラグの侵食により回転しているドロマイト試料は細粒に分解しスラグ中に懸濁し、その後スラグとの反応により溶解するものと考えられる。

Fig. 7 では水和性と同様に 1473 K で焼成した試料では浄化性が低下している。しかし、Fig. 5, 6 の経時変化から分解は起こっていることがわかる。したがって水和性で見られたような急激な低下はない。Fig. 9 に示される細孔の消失の度合いは、Fig. 10 に見られるものよ

りも小さく、ドロマイト A では 1473 K で焼成したのもでも比較的反応性が良いことがわかる。Fig. 7 でのドロマイト A, B の差は原石結晶粒のサイズに基づくクラックの存在度合いとこの細孔の消失度合いによるものと考えられるが、温度が上昇するにつれて差が大きくなっていることから、後者の寄与が大きいと推察される。

以上の考察により、焼成ドロマイトの分解過程は、水和反応で見られたように原石結晶粒界に生じるクラックに依存するもの本実験に用いたスラグの侵食力が強いために、その差が顕著でないと考えられる。また、溶解過程については、滓化反応についても焼成温度の影響を受けているといえる。すなわち、高温焼成では、再結晶化による反応界面積の減少が影響していると考えられることができる。

3.3 水和性と滓化性の相関

前節までで述べたように、水和反応と滓化反応は二つの過程に分けることができる。一つは、焼成ドロマイトが分解して攪拌水中あるいは攪拌スラグ中に細粒となって懸濁する分解過程、もう一つは、それぞれの細粒の表面から Ca イオンや Mg イオンが反応によって溶解してゆく溶解過程である。ドロマイトの反応性は分解過程でできる細粒のマクロ的な表面積と、溶解過程を支配する微細結晶の間隙によるミクロ的な表面積および細孔容積の相乗として記述できる。

高温焼成では微細結晶の再結晶化により表面積および細孔容積が減少することにより、高い焼成温度では溶解過程の反応性は低下する。この点で水和性と滓化性は定性的であるが一致している。

分解過程については、水和反応では顕著であった原石の結晶粒のサイズの効果は、滓化反応では今回用いたスラグの侵食力が強いためにあまり現れていない。

また、以上を総合することにより温度による影響は水和性、滓化性ともに同様の傾向を示すことがわかった。

4. 結 言

数少ない国産の鉄鋼製錬資源の一つであるドロマイトを 2 銘柄選択し、その滓化実験と滓化性の指標となり得る水和性試験を原石ドロマイトを焼成した試料を用いて行い、結果を比較検討し以下の知見を得た。

1) 水和反応と滓化反応にはともに分解反応と溶解過程から構成されており、分解過程は焼成中の熱分解反応

に基づく収縮により原石の結晶粒界に沿って生じたマクロ的なクラックに支配され、溶解過程は焼成によって生じた微細結晶粒間のミクロ的な細孔に起因している。

2) 分解過程は原石結晶粒のサイズが大きいほど、そして焼成温度が高いほど促進される。分解速度におよぼす原石結晶粒のサイズの影響は、水和性に対しては顕著に現れるが、転炉吹錬初期のスラグに対してはスラグの侵食力が強いために顕著ではなかった。

3) 溶解過程の速度は高温焼成で微細結晶の再結晶化による反応性の低下に基づき、高温で低下する。高温焼成したものの水和性と滓化性は同様に低下しており、溶解過程は水和性に対しても滓化性に対しても同じ効果を持つと考えられる。

4) 以上を総括することにより、温度による影響は水和性、滓化性ともに同様の傾向を示すことがわかった。

最後に、本研究の遂行にあたり試料ドロマイトをご提供下さった吉澤石灰工業株式会社および三菱鉱業セメント株式会社に深く感謝申し上げます。また、実験にご協力下さった熊本大学大学院金属工学専攻の岡村行浩君(現: 藤倉電線(株)) および熊本大学工学部材料開発工学科の帯屋智睦君(現: 九州日本電気(株)) に深く感謝いたします。さらに、本研究の研究費の一部は昭和 62, 63 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、ここに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 山本里美, 吉井正孝, 一戸正良: 鉄と鋼, **57** (1971), S99
- 2) 久我正昭, 三原迪夫, 塚本雅彰: 鉄と鋼, **62** (1976), S535
- 3) 副島利行, 小林潤吉, 大島隆三, 大手 彰, 河村泰之: 耐火物, **39** (1987), p. 647
- 4) 宮沢 清: ドロマイトとその利用 (1980), p. 1 [印刷会社大成社]
- 5) 山田健三, 河井良彦, 川和高穂, 坂岡 隆: 鉄と鋼, **64** (1978), S665
- 6) 永井 潤, 大西正之, 山本武美, 山田博右, 橋 林三, 武 英雄: 鉄と鋼, **68** (1982), S895
- 7) 鈴木良朋, 牧野 勝, 工藤紘一, 佐々木伸一: 鉄と鋼, **64** (1978), S565
- 8) 馬越幹男, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 70
- 9) 沖川伸司, 針田 彬: 耐火物, **39** (1987), p. 534
- 10) D. J. GRIFFIN and M. LOEFFELHOLZ: Refractories for the Metallurgical Industries (1988), p. 139
- 11) P. WILLIAMS, M. SUNDERLAND and G. BRIGGS: Ironmaking Steelmaking, **9** (1982), p. 150
- 12) 河原正泰, 満尾利晴, 佐々 豊, 加藤和彦: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 462