

高炉の還元性，通気性に及ぼす塊成鉱中の脈石， 気孔の影響

山口 一良*

Influence of Gangue and Micro Pore in Agglomerates on Reducibility and Permeability in Blast Furnace

Kazuyoshi YAMAGUCHI

Synopsis : In order to clarify the influence of gangue and micro pore in agglomerates on the reducibility and permeability in the blast furnace, the high temperature properties under load of the native lump ore and the pellet produced in the laboratory were measured by use of the past-presented apparatus with the adiabatic heat control.

The solid phase reduction below 1473K before the pressure drop of ore layer goes abruptly up is controlled by the micro pore volume under 15 μm . Gangue plays as a prevention factor to reduction and the influence of CaO/SiO₂ is large.

The reduction and permeation under the melt formation over 1473K are controlled by the micro pore volume under 1 μm . Gangue is also a prevention factor to reduction and the influence of CaO/SiO₂ is the largest and exceeds that of micro pore.

The dropping temperature receives the influence of gangue directly, and the influence of SiO₂, CaO/SiO₂, Al₂O₃ and MgO was detected.

The influence of gangue on the reduction and permeation under the melt formation, on the dropping temperature and on the micro pore generation under 1 μm can be explained by the melt formation due to the low eutectic temperature on the equilibrium phase diagram.

As for the main two mineral structures in sinter, hematite and calcium ferrite, it is important to produce the sinter having a large amount of hematite that can secure the micro pore volume under 15 μm and the minimum amount of calcium ferrite with low CaO/SiO₂ and low Al₂O₃ that maintains the cold strength and prevents the reduction degradation.

Key words: ironmaking; blast furnace process; agglomerate; gangue; micro pore; reduction and permeation.

1. 緒言

高炉装入原料の性状が、高炉操業、とくに還元性、通気性に及ぼす影響は非常に大きい。その中でもとくに、自溶性焼結鉱の高炉操業に及ぼす影響は極めて大きく、装入原料の70~80 mass%を占めるに至っている。焼結鉱性状が極めて重要であるとの認識の高揚とともに、その常温強度、被還元性、還元粉化性等の性状をさらに改善するための研究開発はたゆみなく継続してきた。その一環として、良好な自溶性焼結鉱の性状を基に、高炉出銑スラグの化学組成を調整するために塊状で装入していた副原料を、装入原料の融着、滴下時の脈石の滓化性を向上させるべく焼結配合原料中に添加し、焼結鉱性状を調整する手段とした技術が開発された¹⁾。しかし微粉炭多量吹込み操業が普遍化するにつれて、添加した副原料を逐次減少させて4.0 mass%台の低SiO₂焼結鉱製造に移行しつつある²⁻³⁾。今後微粉炭多量吹込みに対応した、1273K以上の高温領域における高炉の還元性、通気性を支配する焼結鉱性状の改善はますます重要となり、これらに関する研究開発をさらに継続してい

く必要がある。

高炉の還元性、通気性を支配する焼結鉱性状は、本来焼結鉱中に存在する脈石の組成と量、およびその結果決まっている鉱物組織の量と大きさ、そして微細気孔を含む気孔径分布によって決定されると思われるが、これらの研究を系統的に実施した例はない。焼結鉱中の脈石の組成と量を変更して高温性状を測定した研究⁴⁾、焼結鉱中の鉱物組織を試薬を用いて単体で合成し1173Kで被還元性を測定した研究⁵⁾、焼結鉱の1273Kまでの被還元性は10 μm 以下の微細気孔量によって決まるとした研究⁶⁾、1473Kを超える融液生成下での還元性、通気性は1 μm 以下の微細気孔量に支配されるとした筆者らの研究⁷⁾等が散見されるのみである。

本論文では、高炉の還元性、通気性に及ぼす塊成鉱中の脈石、気孔の影響を基礎実験により系統的に明らかにし、実機に適用できるシーズ発掘のための知見として提供することを試みた。ただし本シーズを実機(例えば焼結プロセス)に適用する場合、別途焼結鉱の常温強度、還元粉化性等を調整する手段を開発する必要がある。

平成12年8月8日受付 平成12年10月26日受理 (Received on Aug. 8, 2000; Accepted on Oct. 26, 2000)

* (財)石炭利用総合センター (元新日本製鐵(株)鉄鋼研究所) (Center for Coal Utilization, Japan, formerly Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 6-2-31 Roppongi Minato-ku Tokyo 106-0032)

2. 実験方法

気孔径分布の異なる天然塊鉱石（10~15mmに整粒）、試薬を用いて作成した異なる気孔径分布をもつヘマタイトペレットおよび異なる化学組成をもつカルシウムフェライトペレット、および高品位の鉄鉱石と天然鉱物を用いて作成した異なる脈石組成をもつペレットを供試した。ペレットの作成方法は次のとおりである。（1）ヘマタイトペレット：試薬（ Fe_2O_3 ）に粉コークス（粒径0.5~0.25, 0.25~0.125, 0.125~0.075 mmの3水準）を5.0 mass%添加し、糖蜜30 mass%水溶液を散布しながら10~15 mmのペレットを造粒した。これを1273Kの大気中で48 h焼成し糖蜜および粉コークスを完全に除去した。（2）カルシウムフェライトペレット：試薬（ Fe_2O_3 , CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ）を所定割合⁸⁾で混合して、これを1273Kの大気中で3 h×3回加熱し、さらに1573Kの大気中で1 h焼成して粉碎した。その後、糖蜜30 mass%水溶液を散布しながら10~15 mmのペレットを造粒し、これを1273Kの大気中で5 h焼成した。（3）異なる脈石組成をもつペレット：高品位の鉄鉱石（ $\text{SiO}_2=1.68$ mass%, $\text{Al}_2\text{O}_3=0.67$ mass%）を用いて天然鉱物（ CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ）の添加量を変え、糖蜜30 mass%水溶液を散布しながら10~15 mmのペレットを造粒した。これを1273Kの大気中で24 h、さらに1623Kの大気中で1 h焼成した。

微細気孔径分布は水銀圧入式ポロシメーター（アミンゴ社製 AUTOSCAN-33、試料粒径2~3 mm、圧入圧力 $4.6 \times 10^{-3} \sim 219$ MPa）を用いて400 μm 以下での測定を行ったが、結晶水の多い塊鉱石の場合は、1373~1573Kを1分間で急速昇温し1573Kに到達後1573~1373Kを4分間で急速降温する熱処理を行い、結晶水を除去した後に測定した。

塊鉱石、ペレットの還元性、通気性は既存の断熱型高温性状測定装置⁹⁾を用いて測定した。測定結果を基に、圧損急上昇前の固相における還元性を表す指標として1000°C（1273K）における到達還元率（ R_{1000} ）を、融液生成後の還元性、通気性を表す指標として S 値¹⁰⁾を、高炉の炉熱を表す指標として滴下温度（ T_d ）を採用し、以後の解析に使用した。

3. 実験結果の解析および考察

3.1 還元性、通気性に及ぼす気孔の影響

3.1.1 気孔径のしきい値の設定

400 μm 以下の気孔径のしきい値として、この粒径以下では比表面積が急激に増大し固相還元にとって極めて有利である15 μm と、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガスの平均自由行程（0.5 μm 程度）にほぼ近く、この粒径程度の気孔中へ還元ガスが侵入可能である1 μm の値を採用した。

また気孔の影響を正確に把握するためには、脈石の影響

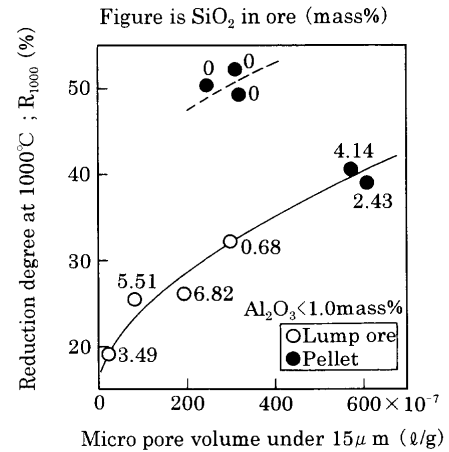


Fig. 1. Relation among micro pore volume under 15 μm , reduction degree at 1000°C (1273K) and SiO_2 in ore.

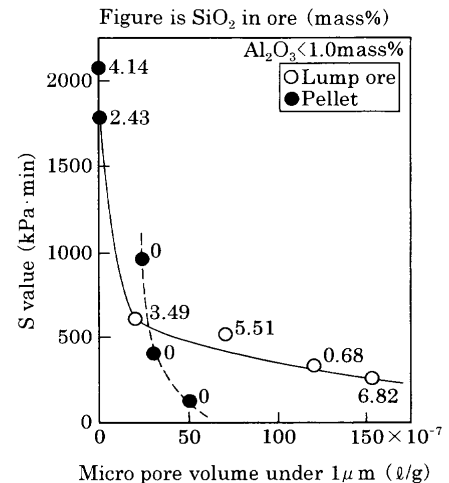


Fig. 2. Relation among micro pore volume under 1 μm , S value and SiO_2 in ore.

が極力少ない実験条件を選択することが望ましい。そこで、 CaO , MgO をほとんど含有せず（ <0.5 mass%）、かつ Al_2O_3 含有量が少ない（ <1.0 mass%）塊鉱石、ペレットを供試した。

3.1.2 15 μm 以下および1 μm 以下の微細気孔量の影響

Fig. 1によると、15 μm 以下の微細気孔量が多いほど R_{1000} は高くなっており、鉄鉱石中の SiO_2 含有量によらない（ $\text{SiO}_2=0.68 \sim 6.82$ mass%）。そして、同じ気孔量でもヘマタイトペレット（ $\text{SiO}_2=0.0$ mass%）の R_{1000} は15~20%程度高く、脈石の存在そのものが固相還元の阻害要因であることがわかる。15 μm 以下の微細気孔量が支配要因となる理由は、比表面積が急激に増大し固相還元にとって極めて有利であり、15~1 μm の気孔中へ還元ガスが十分侵入可能である⁷⁾ことによる。

Fig. 2によると、1 μm 以下の微細気孔量が多いほど S 値は低下しており、やはり鉄鉱石中の SiO_2 含有量によらない。そして、同じ気孔量でもヘマタイトペレットの S 値は気孔量が 50×10^{-7} l/g程度に増大すると急激に低下し、や

Table 1. Comparison of micro pore volume before and after reduction in hematite pellet.

Fine coke size in hematite pellet (mm)	0.5~0.25	0.25~0.125	0.125
Micro pore volume under 1 μm before reduction ($\times 10^{-21}/\text{g}$)	49.7	29.3	23.7
Micro pore volume under 15 μm before reduction ($\times 10^{-21}/\text{g}$)	252	318	308
Micro pore volume 10~1 μm after reduction to FeO stage ($\times 10^{-21}/\text{g}$)	741	726	698
Micro pore volume 10~1 μm after reduction under load at 1200°C ($\times 10^{-21}/\text{g}$)	220	212	124

はり脈石の存在そのものが還元性、通気性の阻害要因であることがわかる。1 μm 以下の微細気孔量が支配要因となる理由は、比表面積の極めて大きい1 μm 以下の気孔の存在が、1273K以上、とくに1473K以上の高温領域における還元を促進し、焼結鉱中に生成するFeO含有融液を減少させるとともに、1 μm 以下の気孔中に還元ガスは侵入可能であるものの融液は侵入しにくいいため、多量の1 μm 以下の気孔を含むメタルが生成して軟化、凝集が抑制され、焼結鉱層の還元性向上、通気性改善がはかられる⁷⁾ことによる。

3.1.3 1 μm 以下の微細気孔量の寄与に関する考察

脈石がゼロで微細気孔量が異なる3種類のヘマタイトペレットを用いて、還元前後の微細気孔量を比較することにより、1 μm 以下の気孔の寄与を考察した。Table 1に示すように、1 μm 以下の気孔量の多いペレット（粉コークス粒径=0.5~0.25 mm）中には、FeO段階まで還元されたとき10~1 μm の気孔が多く存在し、還元ガスが1 μm 程度の気孔にも侵入し脱酸素することにより10~1 μm の気孔が増加したものと推定される。そして、荷重還元下で融液が生成し始める1473Kにおいても、1 μm 以下の気孔量の多いペレット中に10~1 μm の気孔が多く残存し、1473K以上における被還元性、耐融液侵入性も良好と考えられる。

すなわち、1 μm 以下の気孔の存在は、1 μm 程度の気孔に還元ガスが侵入して10~1 μm の気孔を多量に生成し、1273K以上、とくに融液生成下の1473K以上の高温領域における被還元性、耐融液侵入性を良好に維持する役割をもっているといえる。

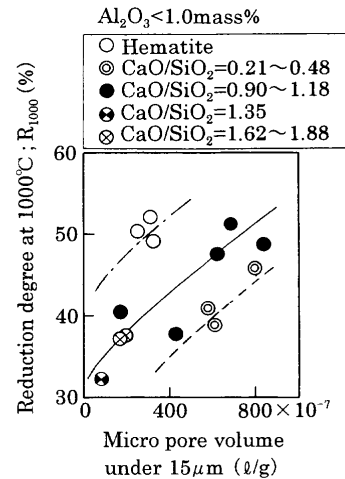
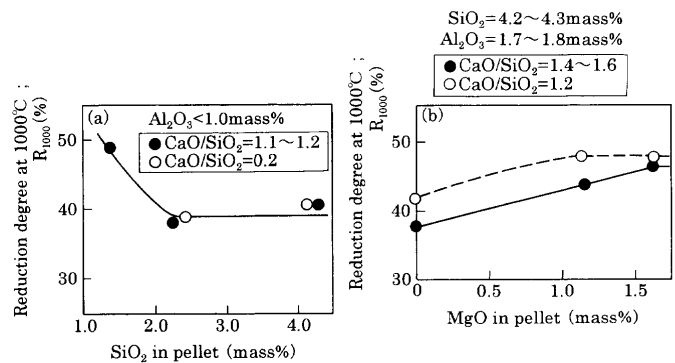
3.2 還元性、通気性に及ぼす脈石の影響

脈石の影響を正確に把握するために、ほかの脈石の含有量が極力少ない試料を用いた。例えばCaO/SiO₂の影響を把握する場合は、MgOをほとんど含有せず(<0.5 mass%)、かつAl₂O₃含有量が少ない(<1.0 mass%)ペレットを供試した。

3.2.1 固相還元(R₁₀₀₀)に及ぼす脈石の影響

(1) CaO/SiO₂の影響

Fig. 3によると、15 μm 以下の微細気孔量が多いほどR₁₀₀₀が高くなる傾向はFig. 1と同じであるが、同じ気孔量で比較すると、CaO/SiO₂=0.21~0.48のプロット(◎印)に対してそれよりCaO/SiO₂の高いプロット(●, ⊙, ⊗印)

Fig. 3. Relation among micro pore volume under 15 μm , reduction degree at 1000°C (1273K) and basicity in pellet.Fig. 4. Relation between SiO₂ or MgO in pellet and reduction degree at 1000°C (1273K).

のほうが5%程度R₁₀₀₀は高い。これはCaO/SiO₂の高いほうがファヤライト(2FeO·SiO₂)の生成量が少ないためである。また○印はヘマタイト単体であるが、やはり同じ気孔量で比較すると10~15%程度R₁₀₀₀は高く、Fig. 1と同じように脈石は固相還元を阻害する要因であることを示している。固相還元に及ぼす脈石と気孔の影響は分離できたが、Fig. 3でみる限り脈石(CaO/SiO₂)よりも気孔の影響のほうが大きい。

(2) SiO₂, Al₂O₃, MgOの影響

CaO/SiO₂一定のときのSiO₂, Al₂O₃, MgOのR₁₀₀₀に対する影響をみると、R₁₀₀₀はSiO₂が2.0 mass%未満で急激に上昇し(Fig. 4(a))、固相還元を阻害する要因である脈石の影響が軽減される。なおR₁₀₀₀はSiO₂増加とともに低下するはずであるが、2.0~4.0 mass%の範囲ではほぼ一定値を示した。またAl₂O₃が0.8~2.3 mass%の範囲ではR₁₀₀₀に対する影響はほとんどみられない。さらにMgO増加とともにR₁₀₀₀は上昇する(Fig. 4(b))。気孔径分布測定結果によるとMgO増加とともに15 μm 以下の微細気孔量は減少傾向であるから、R₁₀₀₀の上昇は鉱物組織(マグネシオフィェライト)の増加による。マグネシオフィェライトは本来還元性は良好

Table 2. Effects of basicity and micro pore volume under 1 μm in pellet on S value.

CaO/SiO ₂ in pellet (-)	1.11	1.35	1.62
Micro pore volume under 1 μm (×10 ⁻⁷ l/g)	32.6	68.1	140
S value (kPa·min)	406	804	920

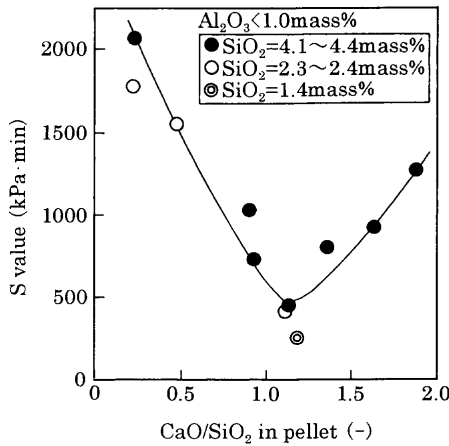


Fig. 5. Relation between basicity in pellet and S value.

でない¹¹⁾が、顕微鏡観察によるとマグネシオフェライトを含む鉍物組織が微粒化しており、これが還元性向上に繋がったものと考えられる。

3.2.2 融液生成下の還元性、通気性 (S値) に及ぼす脈石の影響

(1) 脈石と気孔の影響の寄与割合

脈石の影響を正確に把握するためには、気孔の影響が極力少ない実験条件を選択することが望ましいが、気孔径分布を一定に維持することは本実験方法では困難であった。Table 2に、脈石組成変更の一例としてCaO/SiO₂をとり、1 μm以下の微細気孔量を同時に変更した場合のS値に及ぼす影響の比較結果を示す。この表によると、1 μm以下の微細気孔量が増大してもS値は低下しておらず、CaO/SiO₂の増加とともにS値が上昇している。すなわち、気孔よりもCaO/SiO₂の影響が大きく、融液が生成する領域での還元性、通気性に及ぼす脈石の影響の大きさを示している。そこでS値を評価する場合は、極端に1 μm以下の微細気孔量が少ない試料 (例えば Fig. 2 における<20×10⁻⁷ l/gのプロット) を除いて気孔の影響を極力少なくし、脈石の影響を評価することにした。

(2) CaO/SiO₂, SiO₂の影響

Fig. 5 の●印に、SiO₂一定 (4.1~4.4 mass%) のときのCaO/SiO₂とS値との関係を示す。CaO/SiO₂が上昇するほど脈石量は増加するが、S値はCaO/SiO₂=1.2付近で極小値を示す。極小値よりもCaO/SiO₂が高いときにS値が上昇するのは、脈石量増加と脈石融点上昇の影響と考えられるが、極小値よりもCaO/SiO₂が低いときにS値が上昇するのは、Fig. 3 に示すように固相還元が遅れてFeO残留量が増大し、

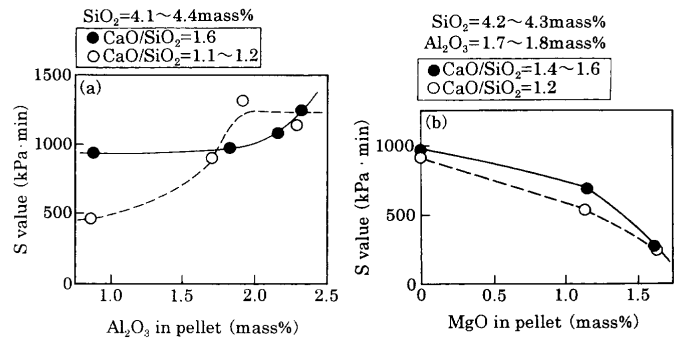


Fig. 6. Relation between Al₂O₃ or MgO in pellet and S value.

CaO-SiO₂-FeO系平衡状態図上での低い共晶温度 (1366K) 由来の融液が増加するためと考えられる。Fig. 5 にはSiO₂の異なるプロット (○, ◎印) も合せて示すが、同一CaO/SiO₂においてSiO₂の低いほうがS値の低い傾向がみえるが、その差は小さい。

従来、CaO/SiO₂が低下すると固相還元が遅れてS値が上昇するとした研究が多かった¹²⁾が、微粉炭多量吹込みに対応した低スラグ化に対する知見として、CaO/SiO₂低下に伴う脈石量減少の効果によりS値上昇が始まるCaO/SiO₂限界値が1.2付近であることが、本研究により明らかにされた。

(3) Al₂O₃, MgOの影響

CaO/SiO₂一定のときのAl₂O₃, MgOのS値に対する影響をみると、Al₂O₃の影響はCaO/SiO₂のレベルによって異なる。CaO/SiO₂が低い (1.1~1.2, ○印) ときはAl₂O₃増加とともにS値が上昇し、2.0 mass%を超えると影響はほとんどなくなる (Fig. 6(a))。S値上昇の理由はCaO·SiO₂-FeO系の共晶温度 (1476K) に対して、Al₂O₃が入りその量が増加することによるCaO·SiO₂-CaO·Al₂O₃·2SiO₂-FeO系の共晶温度低下 (1391K) で説明できる。一方CaO/SiO₂が高い (1.6, ●印) ときは、Al₂O₃が1.0~2.0 mass%の範囲ではS値に及ぼす影響は小さく、2.0 mass%を超えると急激に増大する傾向がみえる (Fig. 6(a))。平衡状態図上の共晶温度に大きな差はなく、Al₂O₃増加により1 μm以下の微細気孔量が減少する傾向はみえるが (Fig.10(c))、Table 2 により原因とは考え難く、S値上昇の原因は明確ではない。

Fig. 6(b) に示すように、MgO増加とともにS値は低下する。MgO増加とともに1 μm以下の微細気孔量は減少あるいは変化しない (Fig.10(d)) ので、S値の低下は融点の高い鉍物組織 (マグネシオウスタイト) の生成によるものと考えられる。

最近、微粉炭多量吹込みに対応した低スラグ焼結鉍として、MgO-SiO₂系副原料を焼結配合原料中からカットした焼結鉍のS値が低下するという研究¹³⁾がみられるが、本研究結果によると、S値低下の理由はMgO低減ではなく、SiO₂低減の寄与はそれほど大きくなく、MgO-SiO₂系副原

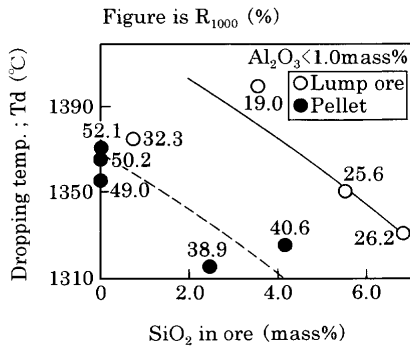


Fig. 7. Relation among SiO₂ in ore, dropping temperature and reduction degree at 1000°C (1273K).

料をカットするとともに CaO/SiO₂ を低減して製造した焼結鉱の使用効果が大きいと説明される。

3.2.3 滴下温度 (Td) に及ぼす脈石の影響

(1) SiO₂ の影響

Fig. 7 によると、SiO₂ 含有量が増加することにより滴下温度 (Td) が低下する。これは 2FeO·SiO₂ の生成量が増大するためであるが、同じ SiO₂ の場合は R₁₀₀₀ の低いほうが 70°C (343K) 程度 Td は高くなる。これは還元率 < 33% のプロット群 (○印) であり、全量 FeO に還元されていないため、結果として 2FeO·SiO₂ の生成量が少なくなったためと推定される。ヘマタイト単体の Td は 1355~1370°C (1628~1643K) であり、FeO の融点 (1370°C, 1643K) 付近で FeO が急速に熔融、還元、浸炭してメタルが滴下する。SiO₂ を含有すると Td がこの値より低下するのは、2FeO·SiO₂ の融点 (1478K) およびさらに低い共晶温度 (1450~1451K) のためである。

(2) CaO/SiO₂ の影響

Fig. 8 の ●印に、SiO₂ 一定 (4.1~4.4 mass%) のときの CaO/SiO₂ と Td との関係を示すが、Td は CaO/SiO₂ = 1.2 付近で極小値を示す。極小値よりも CaO/SiO₂ が高いときに Td が上昇するのは脈石融点が増加するためであり、Td > 1400°C (1673K) を確保するためには CaO/SiO₂ > 1.6 が必要である。また極小値よりも CaO/SiO₂ が低いときに Td が上昇するのは、脈石量が少なくメタルの凝集が遅れることに加えて、還元の進行とともに FeO を含む脈石量減少、脈石融点上昇が起こるためである。Fig. 8 には SiO₂ の異なるプロット (○, ◎印) をも合わせて示すが、CaO が入ると SiO₂ の影響はほとんどなくなる。

従来、高炉における低溶銑温度操作のために CaO/SiO₂ 低下による Td 低下を狙うと、S 値が上昇するためシーズとして採用できないとした研究が多かった¹²⁾ が、本研究により 1.2 付近に適正值のあることが明らかにされた。

(3) Al₂O₃, MgO の影響

CaO/SiO₂ 一定のときの Al₂O₃, MgO の Td に対する影響をみると、Al₂O₃ の影響は CaO/SiO₂ のレベルによって異なり、CaO/SiO₂ が低いと (1.1~1.2, ○印) Al₂O₃ 上昇とともに Td

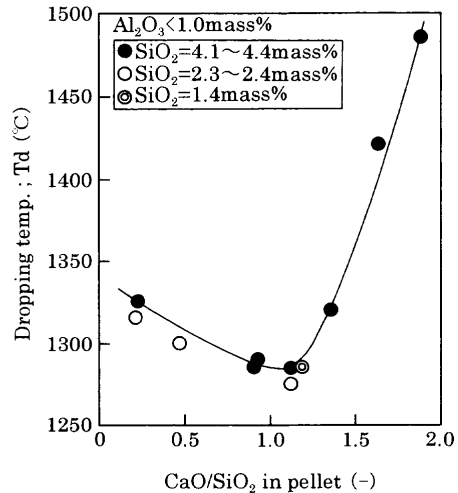


Fig. 8. Relation between basicity in pellet and dropping temperature.

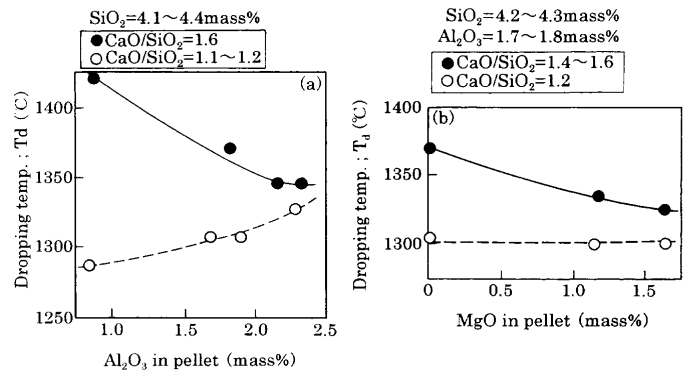


Fig. 9. Relation between Al₂O₃ or MgO in pellet and dropping temperature.

も上昇する (Fig. 9(a))。CaO-SiO₂ 系の共晶温度 (1709K) に対して、Al₂O₃ が入ることによる CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の共晶温度低下 (1443K) のため Td は低下するはずである。それにもかかわらず Td が上昇した理由は、融液の量が少なくメタルの凝集が遅れ、滴下が遅れたためと考えられる。一方 CaO/SiO₂ が高いとき (1.6, ●印) は、Al₂O₃ が 1.0 mass% 未満から増加するほど Td は低下し、2.0 mass% を超えるとほぼ一定となる傾向がみえる (Fig. 9(a))。Td の低下は CaO-SiO₂ 系の共晶温度 (1733K) に対する CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の共晶温度低下 (1583K) で説明できる。

MgO に関しては、CaO/SiO₂ の低いとき (1.2, ○印) は MgO により滴下温度は変化しないが、CaO/SiO₂ の高いとき (1.4~1.6, ●印) は MgO 増加とともに滴下温度が低下する (Fig. 9(b))。これは CaO-SiO₂ 系の共晶温度 (1733K) に対する CaO-SiO₂-MgO 系の共晶温度低下 (1649K) による。

3.3 気孔形成における脈石の影響

鉄鉱石中の脈石の組成と量は配合原料調整で変更できるが、気孔量と気孔径分布の調整方法は現在のところ明らかではない。また配合原料の粒径構成が異なる焼結鉱とペレットの製造においても、気孔量と気孔径分布は異なると

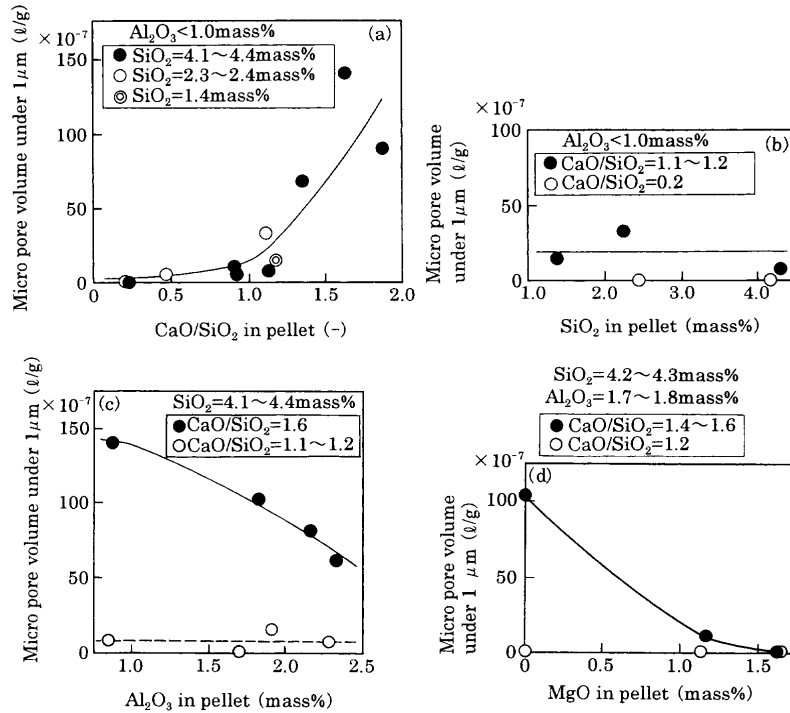


Fig. 10. Relation between basicity, SiO₂, Al₂O₃ or MgO and micro pore volume under 1 μm in pellet.

思われる。高炉の還元性、通気性に及ぼす塊成鉱中の脈石、気孔の影響を評価する場合、両者間の因果関係を明らかにする必要があり、本実験方法によって作成したペレットのデータを用いてその関係を調査した。本結果を焼結鉱に適用する場合は、別途焼結鉱製造実験により検討する必要がある。Fig.10によると、CaO/SiO₂の増加とともに1 μm以下の気孔量は増加するが、SiO₂含有量によってはほとんど変化しない。一方Al₂O₃含有量が増加すると、CaO/SiO₂の低いとき(○印)はほとんど変化しないが、CaO/SiO₂の高いとき(●印)はAl₂O₃の増加とともに減少する。さらにMgO含有量が増加すると、CaO/SiO₂の低いとき(○印)は気孔量はゼロで変化しないが、CaO/SiO₂の高いとき(●印)はMgOの増加とともに減少する。

これらの因果関係は、本実験方法においてペレットの圧潰強度を確保するために1573~1623Kで焼成したときに、生成した融液の気孔への侵入により説明できる。CaO/SiO₂減少の場合は低融点融液の生成、Al₂O₃増加の場合はCaO-SiO₂-Al₂O₃系の共晶温度低下(1583K)、MgO増加の場合はCaO-SiO₂-MgO系の共晶温度低下(1649K)由来の融液生成による。

3・4 還元性、通気性からみた焼結鉱中の鉱物組織の評価

焼結鉱中の主たる鉱物組織であるヘマタイトとカルシウムフェライト(CF)の高温性状測定により、還元性、通気性の観点から両組織の評価を行った。Fig.11に、800°C(1073K)以上における鉱物組織層の還元率と圧損の推移比較を示す。この図によると、圧損急上昇前の固相における還元はCF(一点鎖線)が圧倒的に速く、ヘマタイト(破

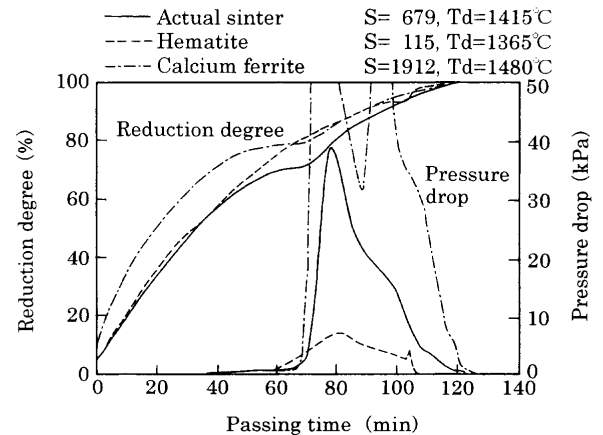


Fig. 11. Comparison of high temperature properties under load of ore with different mineral structure.

線)、実機焼結鉱(実線)の順となる。この領域の還元は、前述したように15 μm以下の微細気孔量に支配されるから、CF中の15 μm以下の微細気孔量の多さ(802×10⁻⁷ l/g;ヘマタイト、実機焼結鉱はそれぞれ252、102×10⁻⁷ l/g)が固相還元の違いを生み出している。またFig.11によると、圧損はCFが圧倒的に高くヘマタイトは低い。やはり前述したように圧損(S値)は1 μm以下の微細気孔量に支配され、3種類の鉱物中の1 μm以下の微細気孔量はCF、実機焼結鉱、ヘマタイトの順に24.7、80.1、49.7×10⁻⁷ l/gである。ヘマタイト中の気孔量は実機焼結鉱よりも少ないが、ヘマタイトの脈石がゼロであることにより圧損が低下し、実機焼結鉱を下まわったものと説明できる。

Fig.11に示すCF(CaO/SiO₂=2.65, Al₂O₃=15.0 mass%, S

値=1912 kPa·min) に対して、化学組成の異なる CF (CaO/SiO₂=2.29, Al₂O₃=7.06 mass%) の S 値は 1030 kPa·min と低下し、両者の 1 μm 以下の微細気孔量はそれぞれ 24, 7, 109×10⁻⁷ l/g であるから、圧損の差を説明でき、脈石量が低く (Al₂O₃ が低く) CaO/SiO₂ も低いことと相まって圧損は低下している。しかしヘマタイトに比較すると圧損は高い。

CF は本来焼結鉍の常温強度、還元粉化性を維持するスラグ結合を提供する鉍物組織であるが、15 μm 以下の微細気孔量を確保できれば圧損急上昇前の固相還元を速くできる。しかし 1473K を超える FeO 含有初期融液生成後の還元性、通気性に対しては阻害組織として働くため、脈石量 (Al₂O₃ 含有量)、CaO/SiO₂ を低く保つほうが望ましい。さらに、15 μm 以下の微細気孔量を確保できるヘマタイト (配合原料中の鉄鉍石性状に依存する) のほうが、固相における還元性、融液生成後の還元性、通気性にとって有利であり、CF は常温強度、還元粉化性維持に必要な最小限の量に止めるべきである。

4. 結言

天然塊鉍石および実験室で作成したペレットの高温性状を調査することにより、高炉の還元性、通気性に及ぼす塊成鉍中の脈石、気孔の影響に関する検討を行い、次の結論を得た。

(1) 鉄鉍石層の圧損が急上昇する前の 1473K 以下における固相還元は、15 μm 以下の微細気孔量に支配される。脈石は還元に対する阻害要因として働き、脈石としては CaO/SiO₂ の影響が大きく、そのほかの脈石の影響は小さい。

(2) 1473K 以上における融液生成下の還元性、通気性は、1 μm 以下の微細気孔量に支配される。脈石は還元、通気に対する阻害要因であるが、脈石としては CaO/SiO₂ の影響がもっとも大きく、気孔の影響を上回る。そのほかの脈石として Al₂O₃、MgO の影響が検出された。

(3) 滴下温度は脈石の影響を直接受け、SiO₂、CaO/SiO₂、Al₂O₃、MgO の影響が検出された。

(4) 1473K 以上における融液生成下の還元性、通気性

に及ぼす脈石の影響は FeO を含む平衡状態図、滴下温度に及ぼす脈石の影響は FeO を含まない平衡状態図上における、低い共晶温度由来の融液生成により説明が可能である。また 1 μm 以下の微細気孔生成に及ぼす脈石の影響も、平衡状態図上における低い共晶温度により説明できる。

(5) 焼結鉍中の主たる鉍物組織であるヘマタイトとカルシウムフェライトに関しては、15 μm 以下の微細気孔量を確保できるヘマタイトを多く賦存させ、CaO/SiO₂ が低く Al₂O₃ が低いカルシウムフェライトは、焼結鉍の常温強度、還元粉化性維持に必要な最小限の量に止めることが肝要である。

(6) 本研究で欠落している塊成鉍の常温強度 (焼結鉍の場合は還元粉化性を含む) を調整する手段の開発が別途必要である。とくに微粉炭多量吹込み時の低スラグ化には、SiO₂、Al₂O₃、MgO および CaO/SiO₂ を含めたスラグ量低下と融点確保、また高炉における低溶銑温度操業のための滴下温度低下には、CaO/SiO₂ を中心としたスラグ量確保と融点低下を前提として、塊成鉍の常温強度確保等のスペックを付与することが必須である。

文 献

- 1) 吉永真弓：第 116・117 回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会、東京、(1987)、87。
- 2) T.Watanabe, A.Maki, S.Hamaya, H.Sato, N.Sakamoto, H.Noda and K.Ichikawa: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 193。
- 3) K.Katayama, H.Ito, M.Matsumura, A.Koike and M.Hoshi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 873。
- 4) M.Hoshi and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 813。
- 5) N.Sakamoto, H.Fukuyo, Y.Iwata and T.Miyashita: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 504。
- 6) M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 743。
- 7) K.Yamaguchi, K.Higuchi, Y.Hosotani, A.Oshio and S.Kasama: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 702。
- 8) T.Maeda: Private letter.
- 9) Y.Hosotani, K.Yamaguchi, T.Orimoto, K.Higuchi, T.Kawaguchi and H.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 97。
- 10) A.Tayama, Y.Shimomura, K.Kushima, T.Nakata and K.Fujita: 39th Ironmaking Conference Proceedings, AIME, PA, (1980), 390。
- 11) T.Sugiyama, S.Shirouchi, O.Tsuchiya, M.Onoda and I.Fujita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 146。
- 12) M.Naito, Y.Hosotani, K.Yamaguchi, M.Higuchi, Y.Inoue and T.Haga: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 627。
- 13) K.Yamaguchi, K.Higuchi, Y.Hosotani, T.Tanaka, T.Sato and F.Koizumi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 501。