

(討1) 焼結鉱の還元粉化性に関する問題点

八幡製鉄所技術研究所

○石 光 章 利

熔鉱炉原料としての焼結鉱に対する評価は、近年殆ど最高に達しているのではないかとの観がある。装入諸原料の内、量、質共に重要な位置を占めているだけに、品質、性状に対する要求にも甚だ厳しいものがあり、特に厳しく要求されているのは高温還元性雰囲気下の性状である。

高温還元雰囲気下の性状では現任、被還元性、還元粉化性、荷重軟化性が取上げられているが、その内被還元性には早くから関心がよせられていたため、多大の努力が試験法の確立に集中され、その結果、規格化され活用されている。他の二つの性質に関しては未だ確立された試験法はないが、現在では被還元性に劣らないと云うよりはむしろそれ以上に重視されていると云つてもよい。

還元粉化性と荷重軟化性は、熔鉱炉内の粉率及び通気性に直接的に結びつきがあり、炉況を左右する大きな因子と考えられるからである。

ここでは還元粉化性を主対象として取上げ、概括的に考察を進める。

還元粉化性が特に大きな問題となつて来たのは比較的近年のことに属するが、この現象は熔鉱炉及び焼結機が高効率化されて来たことにより強く浮彫りされたもののように思はれる。過去に於ても程度に差はあつても同じ性質があつたにもかかわらず能率の低い高炉を使用していた時代には問題にはならなかつたものであろう。

I 還元粉化の原因について

この現象の解明及び防止対策については各方面で多大の努力がはらわれて居り、既に昭和42年春季の本大会で討論会の議題となり、貴重な結果が発表されている。筆者等もその機会に次のような見解を発表した。

“還元粉化は、ヘマタイトの還元が始まる還元初期に発生する微細なクラックが出发点となる。

クラックは還元の進行と共に成長し、ついには破壊、粉化に到る。

クラック発生の主因は再酸化ヘマタイトが不安定相であることにある。”

更に補足すれば

“還元粉化の原因は、焼結過程そのものによつて生じた鉱物相の不安定さにあり、この鉱物相が還元により急激な相の変換を受けることにより、応力の発生がある。”

この見解は大体に於て方向を誤っていないと考えているので、以後も還元と鉱物相の変化の関係の追究に重点をおいて来た。高温顕微鏡により現象の詳細な追跡を行つた結果については共同研究者が別に報告することが予定されているので、ここでは次の簡単な結果の列記にとどめる。

(1) スラグと共存する自形マグネタイトの還元による細粒化

(2) 拡散結合したヘマタイトの急激な相の変化

(3) マグネタイトと共存する放射状集合体を作るCa-フェライトの収縮

以上の内(2)の反応は特に顕著なものであつて、400℃で4～5分の還元でマグネタイトとヘマタイトの混合相に一変する程急速な進行を示すものである。焼結鉱中のマグネタイト及びヘマタイトと呼ばれる鉄酸化物は、分析値の上では、それぞれに相当する値を示し、光学的にも、大体相当する性質を示すが、結晶の状態としては格子は完成されない不整な状態にあり、不安定なものであると推定される。

外部からの力—たとえば還元—により安定化の方向に変化しようとする、一種の活性化状態であると云うことも出来る。この点で天然産の鉱物と区別して考えなければならない。

II 粉化現象に関する再考察

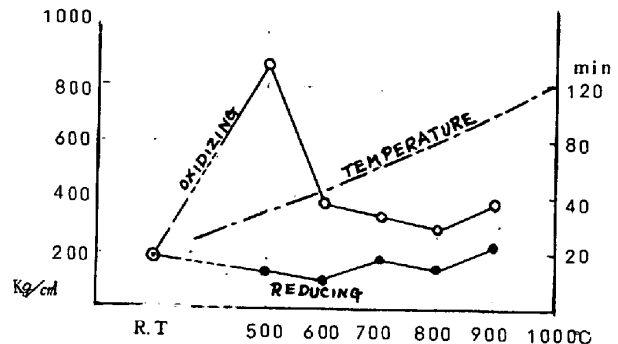
粉化の原因、進行に関する研究を進めて行くに当り方向を確認するため、還元と云う過程が条件として必要

なものであるかどうかを確かめた経過に触れる。

粉化が、熱割れ鉱石の場合のように単に熱的条件による物理現象であるか、或は熱と共に還元と云う化学反応が関与するかと云う問題がある。これに関して一連の実験を熱間耐圧試験を用いて行つた。

試料は現場焼結工場で製造された通常の焼結鉱で、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.53$ 、常温耐圧強度は 180 kg/cm^2 であるから特殊な点はない。酸化性及び還元性の両雰囲気下で、各温度に於る熱間耐圧強度を測定した結果を Fig - 1 に示した。

耐圧強度と温度との間の関係は、酸化性気圏と還元性気圏とは全く異つた傾向が見られる。この場合の昇温曲線では還元粉化現象は殆ど起つていないが、粉化域と見られる温度で耐圧強度の低下が現れている。これに反し酸化気圏の場合には室温から 500°C にかけて急激な強度の上昇を示すと云つた全く逆の傾向が現はれる。 600°C になると強度は低下するが、それでも室温の強度に比較すれば、遙かに高い値となつてゐる。



この結果では直接的に粉化は見られないが、強度の低下は粉化性に関連するものと思われる。少なくとも単に熱のみが関与する現象ではないことは推測され、化学反応も熱と共に関与することが必要条件と思われる。従つて還元による鉱物相の変換と、その際に発生すると思はれる応力の粉化の原因を求めると云うことは方向に誤りがなかつたものと考えらる。

Ⅲ 還元粉化を防止または低下せしめる方法について

- (1) 不安定鉱物相を残さないような焼結過程——充分な熱履歴
- (2) 粉化条件に対抗し得る添加物——スラグ成分
- (3) 熔鉱炉操業条件の調節

等が防止対策として考えられる。各々について次に簡単に説明を加える。

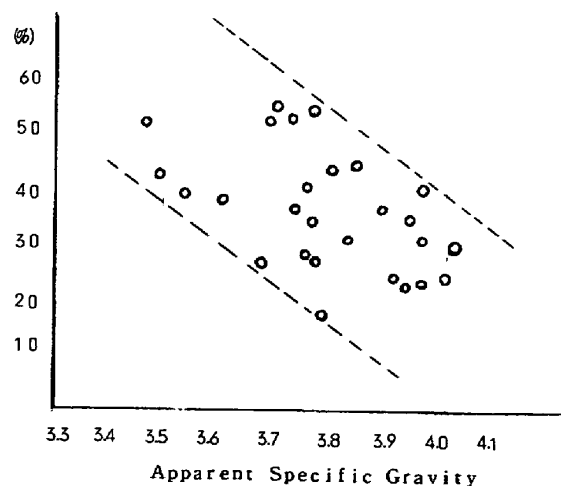
(1) 熱履歴

焼結過程に於て、充分な温度と充分な時間が与えられれば、鉄酸化物相の安定化の度合が高められると同時に充分なスラグ結合も行はれる筈である。

このような条件下では、必然的に溶融と収縮も進む筈であるから、成品が高密度化していなければならない。この点に着目して、粉化性で見掛け比重の関係を現場焼結鉱について調査した。その結果は Fig - 2 の通りで、期待に反して明確な関係は見出されなかつた。しかし明瞭ではないが、見掛け比重の高いものは粉化性が低くなつてゐると云う傾向は見られるようである。

又、充分な熱履歴を与えると云う目的のために、試験鍋を用いて点火後、焼結の進行中において加熱する実験を試みて見た。

これは焼結進行中に再びバーナーに点火し点火時



と同じ状態におくのである。

焼結層を上中下の3層に分けて各々について還元粉化性を試験すると、通常の焼結鉱の場合は3層の間の差は小さく、中層のみが他の2層に比してやや粉化性が高目である。これに対し再加熱の際には上中の両層の粉化性は著しく改善されるが、下層は逆に低下が見られた。

この実験は偵察的段階に止まっているので、判断を下すのには尚早であるが与える熱量を通常より大きくすることと効果を期待することは出来そうに思はれる。

又、一度焼結を終った焼結鉱を再び粉砕し、燃料を添加して再焼結を行つた場合にも粉化性が低下することから、粉化を防止するためには、十分な熱履歴を与えることが必要であること、現在の焼結過程はそのような十分な熱条件を満足させていないことが示唆される。

この条件を実施に移すとすれば、現在の焼結機のストランドを長くするとか、パレット速度を落すとか云つた方法が、手近かに考えつくことであるが、質と同時に量に対する要求も厳しいので簡単に実行出来るものは云えない。

このような方法に手を着ける前に、先づ焼結鉱の具えるべき条件、必要条件を具えた焼結鉱を製造するための最適条件を明かにすることが必要であり、それに従つてSintering Pattern, Cooling Patternと云つたものを確実に作り上げておかなければならない。

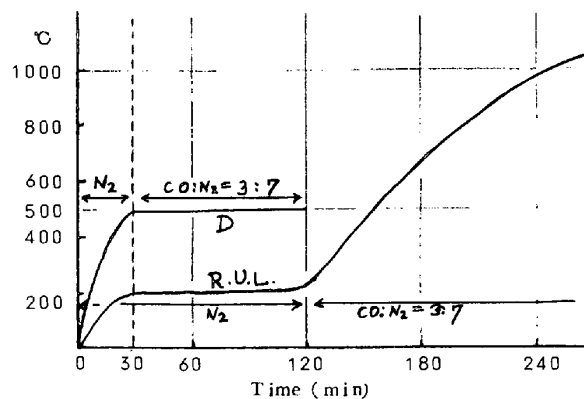
(2) スラグ組成

焼結用原料中にヘマタイトの占る割合が高くなつて以後、焼結鉱の強度は拡散結合依存から、スラグ結合依存へ移つてゐる。但しこの場合の強度は常温強度であつて高温還元雰囲気下のそれではない。

スラグも、常温と同時に高温還元雰囲気下でも十分に強度を維持するように、組成を考慮すべきものとする。一般に、スラグ成分として意識的に原料に加えられるものは殆ど石灰に限られ、その添加量は熔鉱炉に於る造滓成分と云う観点から定められる。粉化防止の手段としてスラグを考える時には、更に別の面から考察することが必要である。又、試験的ではあるが、添加物の種類或は量の調節を行うことにより、還元粉化性を低下させた例もある。それにもかかわらず、焼結鉱に於るスラグの役割、スラグの具備すべき条件に関する知見は貧弱であると云はざるを得ない。この研究分野の開拓に力を入れる必要を痛感する。

(3) 熔鉱炉の操業条件

熱間耐圧強度試験に用いられた昇温曲線を辿つた場合には、還元粉化が殆ど無かつたことは前に述べた通りである。又荷重軟化試験で用いられている昇温曲線、及び負荷率は、熔鉱炉内の状況を推定して定められたものであるが、この条件下でも、500℃付近で僅かな膨脹を示すに止まつて、粉化には到らない。この両試験法は、昇温条件の点で還元粉化性を検出する手段として不適格であると云つてよい。一方還元粉化性試験は、粉化性を迅速に検出し、現象が強調されて現はれるようにするために試験の条件、特に昇温条件は可成苛酷なものとなつてゐる。これを荷重軟化試験と比較するとFig-3の通りである。還元粉化試験の条件は熔鉱炉内の条件に拘束されていないが、荷重軟化試験の条件は、炉内条件に近似させるように考慮して定められたものである。それにもかかわらず実際に熔鉱炉内で起つてゐる筈の粉化に対して鈍感であることは、昇温曲線設定の始めに問題がある。



D : Degradation Test

R.U.L. : Reduction Test Under Load

しかし観点を変えて見ると、熔鉱炉内の条件を逆に荷重軟化試験の条件に近かつけることが出来れば、炉内粉化の防止、或は低下させることが出来るのではないかと云う考え方も出来る。

巨大な炉の温度分布を、意のままにすると云うことは不可能に近い困難な問題のように思はれるが、今日のように、焼結鉱が装入原料中の主要な役割を占めるようになってきているのであるから、焼結鉱を主体とした操業技術、更には炉の設計までも考え方をひろめてもよいのではないであろうか。

IV 還元粉化性—試験方法—熔鉱炉の関連について

還元粉化性を適確に検出し、その防止法を考究するについては、熔鉱炉内の状況を十分に把握し、それを充分に取入れた試験法を作り上げることが必要である。

その試験法は出来るかぎり忠実に炉内の諸条件を机上に再現し得るものであることが望ましいが、このようなことは無理な要求である。複雑な諸現象を比較的単純な要素に分解し、更に必要条件のみに簡素化して、その各々に関する試験法を作り、各々の試験結果の総合から判断を導くと云う方式を採らざるを得ないであろうが、それにすら多大の困難を予想しないわけには行かない。と云うのは試験法の基礎となるべき熔鉱炉の実体を知ること自体に非常な困難があるからである。

既に還元粉化性試験法、荷重軟化性試験法が存在してはいるが、これは云はば暫定的なものであり、未完成の域に止つていると云うべきものと考ええる。これが信頼のおける形に完成されるのは、熔鉱炉に関する信頼のおける実測値が得られ、それを試験条件に取り入れることが出来た時である。

最近、熔鉱炉の生態を把握することを目標として、種々の実測の試みが諸方面で企画され、或いは既に実行の域に入りつつあるようである。このような努力から生れたデータは直接に熔鉱炉操業に貢献することは云う迄もないことであるが、更に信頼性の高い試験法の確立にも有力な手懸りを提供することにもなり、間接には焼結鉱の諸性状の向上にも大きな貢献が期待される。