

(討2) 還元過程における焼結鉱の性状変化について

富士製鉄 広畑製鉄所

○工博 神原健二郎

萩原友郎 藤田慶喜

1. 緒言 焼結鉱が高炉内で還元される時に示す性状の変化は 1000℃以下でおこる所謂還元粉化現象と、それ以上の温度での軟化溶融現象とに大別される。いずれも高炉操業にとって重要な性状であるが、後者についてはまだ不明な点が多い。これに対して還元粉化現象については既に多くの検討^{1)~5)}が加えられ、その状況ならぬに原因も概ね明らかにされているので、ここでは1000℃以下の温度における還元粉化現象について諸検討結果をまとめるとともに向題点と対策についてのべる。

2. 焼結鉱の還元粉化性とその試験法 焼結鉱をガス還元すると、特に400~600℃の温度で亀裂を生じて崩壊する。この現象はH₂で還元した時よりCOで還元した方が著しく、還元時間は長いほど激しい。また荷重をかけ、あるいは回転しつつ還元すると一層粉化は増す。しかし700℃以上で還元すると還元生成物の焼結によって亀裂が消滅し、崩壊はかえって減少する。この性質は天然鉱石でも見られるが、熱割れ性を別として考えると焼結鉱ほど著しくはなく、ペレットでは通常亀裂は生ずるが崩壊はしない。したがって焼結鉱に特有な性質と考えられて、その原因、機構が調査され、また還元中の強度を示す指標として、高炉装入物の品質管理や焼結工場の操業管理に採用されるようになった。

還元粉化性の試験法には種々あるが大別すると5種類ほどになる。1)は少量の試料を管状炉内で400~600℃の一定温度で静止還元し、還元による粒度変化その他を測定するもので、粉化機構の検討等には適しているが、現場管理的な目的のためには試料のバラツキが問題となる。2)は300~500gの試料で学振塊状還元試験機等により400~600℃で定温静止還元し、還元後の粒度、あるいは回転速度を測定するもので、前記の欠点は防がれ、還元後回転速度を測定する方法では還元処理経過時間に性状差も検出できるので、多数の測定を必要とする現場管理的目的には適した方法がある。しかし塩基度によっては他の昇温式試験法と異なる結果を生ずることもあるので、塩基度変化や原料種類の影響等の調査に使用するときには注意を要する。(Fig. 4, 5 参照) 3)は(2)と(4)の中間の方法で室温から500~900℃まで昇温しつつ静止還元し、還元後強度を測るものであろうか。700℃以上にまで昇温すると還元生成物の焼結により一度生じた亀裂が消滅して強度が回復するゆえ還元終末温度の選定が大切である。4)は室温より600℃~1000℃まで昇温しつつ回転還元を行ない、還元後の粒度を測定するもので、発生亀裂の消滅による強度回復のおそれはなく、各温度での粉化の合計量を知りうるが、粉化のおこる温度を知らず測るの欠点がある。5)は荷重下で室温から100~1200℃まで昇温しつつ還元し、収縮率およびガス圧の変化から粉化を判定するもので、還元粉化のみならず軟化状態まで試験できること、粉化かいつれの温度におこるかかわかること、高炉内の状況に近い条件で試験できること等の利点をもつが、粉化量の定量測定には難点があり、また1)2)等にくらべ装置、操作が複雑になるの現場管理的目的には使用しにくいのが欠点である。なお雰囲気としてはCO 30%, N₂ 70%, あるいはCO 100%のガスを用いるものが多いが、400~600℃では炭素析出にもとく炭素で温度制御が困難になったり、析出炭素で粉化量の判定がやりにくくなったりするが、CO₂を加えて高炉シヤフト上部のガス組成に近づけたものならばこのおそれも少く、実験が容易に行なえる。⁵⁾

3. 焼結鉱の物理性、化学性と還元粉化性との関係 物理性中常温強度指数として一般的である落下強度と還元粉化性との関係は塩基度との関連でみるときは1以下の低塩基度は別にして大体塩基度が高くなるほど両者ともよく相関がある(Fig. 3等)が、現場操業のように狭い塩基度の範囲内では関係が認められず(Fig. 1)、焼結層上下の比較等特殊な場合には逆の関係を示す⁴⁾ことすらあり(Fig. 8)、落下強度のみ

から還元粉化性を推定することはできない。気孔率は吸水が落下強度と密接な関係をもつことから、還元粉化性に対しても落下強度と似た関係を示す³⁾。しかし気孔の少ない溶融部は多い焼結部に比べて還元粉化性が低い¹⁾という事実から、塩基度の如何によらず還元粉化性と関連があるといえよう。

化学成分中還元粉化性と関係が認められているのは、 FeO と造像成分の SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO である。 FeO も、造像成分も多いほど粉化量は減少するか。これらを単独でみるより $\text{FeO} + \text{SiO}_2 + \text{CaO} (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO})$ のような合計量としてみた方が明白な関係を示すことが多い(Fig 3) (しかし後述するように原料性状の影響が非常に大きいため、単に化学成分との関係のみをみるとより真相をみることがある)。

4. 他の還元性状との関係。 $\text{FeO} + \text{SiO}_2 + \text{CaO}$ 量の増加はヘマタイトの減少、マグネタイト、カルシウムフェライトの増加に示す¹⁾。この増加する二者はヘマタイトに比べて還元性、とくに低温域でのそれが多いので、400~600℃における被還元性と還元粉化性の間には関係がある¹⁾といわれるが、900℃での被還元性では必ずしも関係は認められない(Fig 1) (しかし900℃還元後の強度は還元生成物の焼結により亀裂の回復しているといえ、やはり還元途中の影響が残っているため、還元粉化性とある程度相関が認められる。(Fig 1, 6, 7))

5. 鉱物組成との関係。還元粉化の素因となるものは還元初期に発生する微細な亀裂で、これが還元進行とともに生長するか。還元が進む時期からは組織とはほとんど無関係に多くの大きな亀裂が生じて崩壊に至る¹⁾とされている。この初期のクラックはマグネタイトのなかのあみ鏡の七のにも生ずるか? 主としてヘマタイト粒子に生じ、ヘマタイトがマグネタイトに還元するとその歪が原因であり、熱履歴によって生じた不安定なヘマタイトでは特に著しいといわれる¹⁾。したがってヘマタイトの量が大まかに影響し、X線回折で求めた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の量と還元粉化性の間には関連がある¹⁾。これに対して二元系カルシウムフェライトと自形マグネタイトの共存する組織や、三元系カルシウムフェライトが微密に発達した組織では亀裂の発生は少く、カルシウムフェライトや安定なマグネタイトは粉化に関係がないようである¹²⁾。しかしペレットの場合はほとんど全部ヘマタイトからなり還元によりやはり亀裂を生ずるにちがかわらず崩壊しないことを考えると、還元粉化の原因がほかにもあると考えるべきである。焼結鉄の鉱物組成中前記以外のものといえは、非晶質および結晶質のスラックであり、ペレットがヘマタイト結合を主体とするのに対して、石灰焼結鉄はスラック結合であること、非晶質スラックは熱履歴や結晶晶出のため歪をもつことなどから考えると、還元粉化の素因は酸化鉄の還元によって生じた歪であるか。それのみでは破壊に至らず、それがスラック部の歪に合わって、はじめて多くの亀裂を生じ崩壊に至るのはいないかと考えられる。

6 原料鉱石の影響。磁鉄鉱を原料とした焼結鉄は赤鉄鉱を原料としたものより還元粉化が少く、原鉱中の FeO の効果が大いといわれる¹⁾。 FeO だけでなく脈石成分の影響も考慮に入れなければならない。Fig 3は磁鉄鉱のアカリ、サンタバーバラと、赤鉄鉱のジョラクを各々原料とした焼結鉄の塩基度による性状変化であるが、落下強度と還元粉化性のmin.になる塩基度は一致しており、アカリ、ジョラクでは非晶質スラックが増し、歪が多いため強度が低下するとしてよく知られており、1.2附近である。サンタバーバラでは1.8附近にあるが、これはとけ易いMg-珪酸塩系脈石を多く含むため、Photoのようにカルシウムフェライトの晶出が少く、塩基度1.9でようやく非晶質スラック中にカルシウムフェライトの晶出がみられるためである。したがって400~600℃での還元粉化性はヘマタイトの量のほかに常温強度に及ぼすと同様にスラック部の歪の影響に、原料鉱石中の脈石性状の影響をうけよものと考えられる。さらにFig 4はMg-珪酸塩系脈石をもつワブスカとアルミナ系脈石をもつゴアを多く配合した場合の比較であるが、550℃還元後強度と昇温回転還元強度の傾向がゴアでは一致するのにワブスカでは一致しない。Fig 7でも同じく不一致が認められ、塩基度の高い場合は原料によっては600℃までの還元粉化性と、そ

れ以上の温度における粉化性に相違があるものと考えられ、今後更に検討を要する問題である。

7 高炉操業によぼる影響 焼結鉱が高炉内で400~600℃の温度にさらされる時間は比較的短いことから、低温での還元粉化性そのものが高炉操業にどの程度影響するかは議論の生ずるところであるが、少なくとも1~1.5程度の塩基度範囲内で還元過程における性状の代表指数としてこれを用いる場合は、高炉操業上の指標として十分な役目を果すようである。Fig 2 は5.41年5月から42年5月までの間の灰燐率1.2~3.0高炉で使用した焼結鉱の低温還元粉化性、ならびに配合率と、高炉の1月あたり棚卸回転の関係で、棚卸を1日1回以下に減らすためには図中の真線より右の条件が必要である。すなわち焼結鉱の配合割合が少いとすば、粉化の多い低温度の焼結鉱でも使えるが、配合割合が多いとすば品質のよい粉化した焼結鉱を要求することになる。

8. 還元粉化性の改善対策

1) 燃料添加量の増加 焼結層が粘着して通気不良にならないが、燃料添加量の増加はFeOを増し、 γ -Fe₂O₃を減じて粉化性を改善する。(Fig 5) しかしこの場合生産性は抑制されるを得る。

2) 造湾成分の増加 造湾成分量の多いと粉化し易いことから、脈石分の少ない鉄石に代して、川砂、珪砂等のSiO₂源、あるいは高炉滓、転炉滓、ベントナイト、ドロマイト等の添加が行なわれている。Fig 6は塩基度を一定に保ちながら珪石粉を加えた例である。

3) 塩基度の増加 造湾成分量増加のもう一つの方法はCaO量を増やす。すなわち塩基度の増加である。Fig 7はD.L.焼結法で原料をかえず、コークス添加量もほぼ一定のまま塩基度をかえた例であるが、550℃還元強度は塩基度増とともに向上し、1000℃までの昇温回転還元強度も塩基度1.8附近では低下するが2.2以上では高くなっている。

4) 焼結風量の適正化 焼結層通過風量の多量であると生産は高まるが鉄石粒が十分な温度にさらされる時間が短くなるため、 γ -Fe₂O₃濃度、カルシウムフェライト減を招き、常温強度、還元粉化性ともに劣化する。

したがって生産のみ重視せず必要な品質を維持するように通過風量を適正化すべきである。

5) 過度の偏析侵入の防止 焼結層の上下での品質相違が認められる。Fig 8もその例であるが、この原因は磁鉄鉱には比較的粒度の細かいものが多いため上層へ、赤鉄鉱は粒径が下層へ偏析するものと考えられる。このため中下層では常温強度が高いにもかかわらず還元粉化性は劣るものがある。粗大の赤鉄鉱の多いと過度の偏析を避けられ方がよいと思われる。

9. 結言 以上焼結鉱の還元過程における性状変化中還元粉化性について検討結果をまとめた。低温域での還元粉化現象は概ね厚風、機構とも説明され、主要な対策も立てられ、すでに現場管理上の指標として使用されている現状であるが、原料鉄石の影響、比較的高い塩基度における温度と還元特性の関係等の問題が残っており、更に検討を要すべきものと考えられる。

参考文献

1. 焼結鉱の還元時(特に低温域)における挙動、鉄と鋼、52(1966), p.488~504
2. 安藤、佐藤、植谷：鉄と鋼、52(1966), p.1358~1361
3. 桐山、加藤、辻：52(1966), p.1361~1364
4. 山越、飯田、田中、篠塚：53(1967), p.5211
5. 伊藤、大淵：53(1967), p.511
6. 神原、藤田、沖川：53(1967), p.5212
7. 城本、萩原、吉川：富士技報16(1967), p.1~6

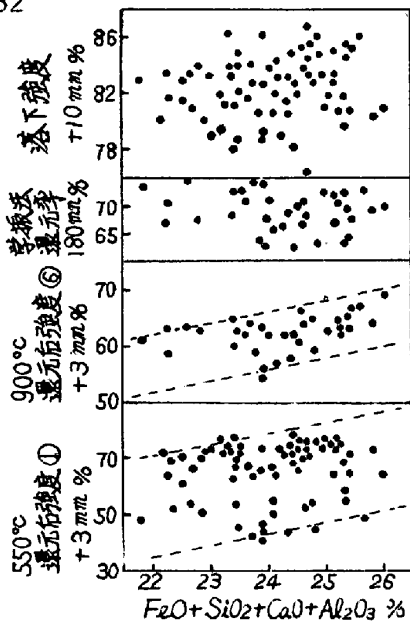


Fig.1 化学成分と品質の関係

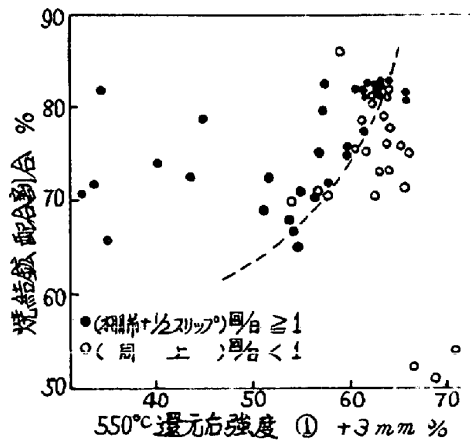


Fig.2 粉化性、配合割合と高炉炉況

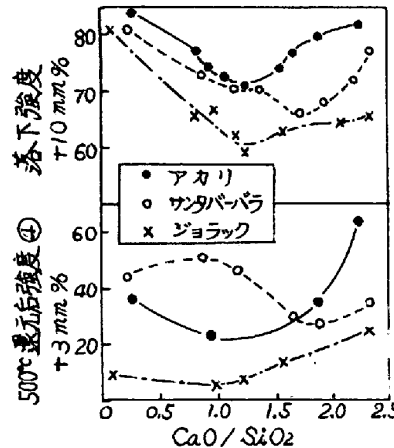


Fig.3 原料鉱石の影響 (1)

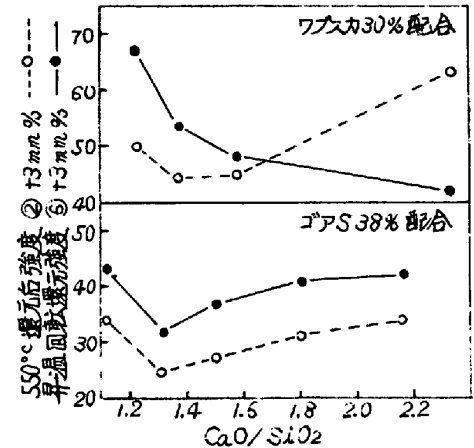


Fig.4 原料鉱石の影響 (2)

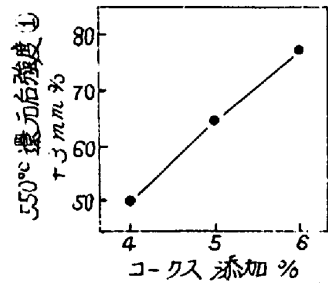


Fig.5 燃料添加量の影響

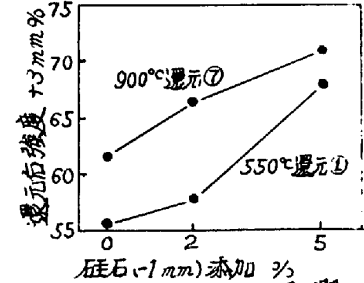


Fig.6 SiO2源添加の影響

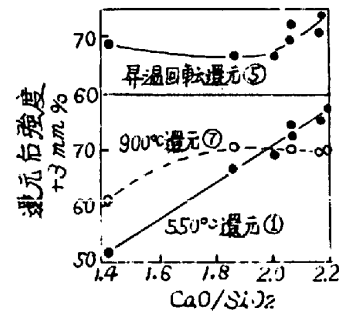


Fig.7 塩基度による粉化性の相異

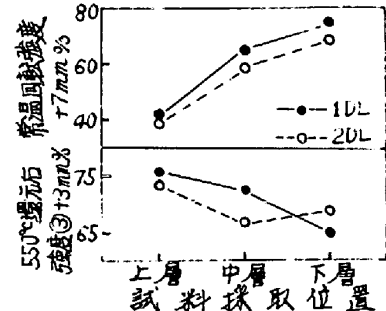


Fig.8 焼結層内での品質変化

焼 結 条 件	
Fig.1	D.L. S41.5~S42.5
3	30% 石灰添加率, コークス (アカリ, ジョラック 5%, サンタバーバラ 4%)
4	" 石灰鉄30, 赤鉄21~24, その他11+(ゴア, リプスル) コークス +5%
5	" 石灰鉄25, 赤鉄75, コークス4, 5, 6% CaO/SiO2 1.4
6	" 石灰鉄38, 赤鉄51, その他11 コークス4% CaO/SiO2 1.4
7	D.L. S42.11 コークス 3.3~3.4%
8	" S42.7 コークス 3.3%

還 元 粉 化 試 験 条 件	
1	CO26, CO24, N260, 550°C, 30mm 還元 130°x200 鋼板付ドラム
2	307m x 30mm 回転, 試料① 20I, ② 15~20, ③ 13I 1mm, 500g
3	CO30, N270, 500°C x 3% 還元 700x130° F2型ドラム
4	207m x 30mm 回転, 試料 20I 1mm 500g
5	CO30, N270, 室温→700°C 2分, 700→1000°C 3分, 130°x200 パネル
6	307m 試料⑤ 20±1, ⑥ 15~20mm 500g
7	溶解法塊状還元 700x130° F2型ドラム 207m x 30mm 回転



Photo.1 CaO/SiO2 1.2



Photo.2 CaO/SiO2 1.9

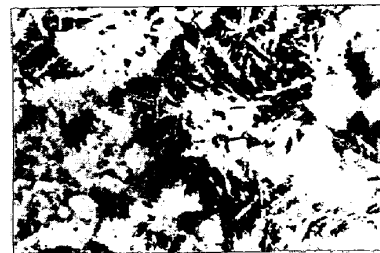


Photo.3 CaO/SiO2 2.2

サンタバーバラ 焼結鉄の顕微鏡組織

10μ