

論 文

622.344.1-105 : 539.56 : 669.162.263.232

自溶性焼結鉱の高炉炉頂付近における粉化について*

小島鴻次郎**・永野恭一***・稲角忠弘***・高木勝博***

On Degradation of Self-Fluxing Sinters in the Top of the Blast Furnace

Kojiro KOJIMA, Kyoichi NAGANO, Tadahiro INAZUMI and Katsuhiro TAKAGI

Synopsis:

Many experiments of bench scale previously reported that hematite in sinter plays a vital role for the degradation of sinter during reduction at low temperatures.

In order to elucidate this phenomenon in actual blast furnace, flue dust from blast furnace and sinter charged were compared, using the samples taken from Nagoya No 1 blast furnace which is operated with high sinter ratio of 85% in burden. The coke in the flue dust is removed with heavy media separation before undergoing to tests.

The results of chemical analyses and mineral composition determination with X-Ray diffraction method showed that the hematite tends to concentrate into flue dust.

The flue dust particles are classified into 6 categories according to the crystal structure of hematite, with the point counting method under microscope. The results showed that the flue dust contains a lot of particles bearing the hematite, i.e., particles bearing rhombohedral crystals of the hematite, and the magnetite crystals with the hematite lamellae.

From the above test results, it is considered that the degradation of self-fluxing sinter in the blast furnace would be influenced by the hematite, especially rhombohedral and lamellae hematites, in sinter.

(Received June 17, 1969)

1. 緒 言

自溶性焼結鉱を 400~700°C の低温領域で CO 還元する際に起こる粉化現象は低温還元粉化と称され、従来多くのすぐれた研究が行なわれており、神原¹⁾、安達²⁾、小菅³⁾ 等はいずれもこの現象は自溶性焼結鉱のヘマタイトと関連があることを指摘している。低温還元粉化現象はその起こる温度範囲から類推して高炉では炉頂近くで起こるものと考えられ、発生した粉は一部は高炉ダスト中に入ってくるものと推定される。そこで高炉ダストを詳細に調査することによって、従来実験室的に起こるとされていた自溶性焼結鉱の低温還元粉化が高炉内でも起こっているのかどうか、またそれを支配する要因はなにかなどを検討できるものと考えられる。ここでは焼結鉱配合比の高い高炉の乾ダストについてヘマタイトに着目して装入焼結鉱と比較を行ない、焼結鉱中のどのような部分が低温還元粉化の要因となつているかを検討した結果を報告する。

2. 供試試料および実験方法

実験当時に当社において焼結鉱配合比の最も高かつた名古屋第 1 高炉において、昭和42年 4 月20日に炉前で採取した装入焼結鉱および装入焼結鉱を採取してから 2 hr 後と 3 hr 後にダストキャッチャーより採取した乾ダストを前者を No 1、後者を No 2 として供試した。装入焼結鉱と乾ダストの採取時期は装入された焼結鉱が高炉内 500°C 前後のゾーンに降下する時間およびダストキャッチャー内のダストの蓄積時間を考慮して一応は時系列的に 2 あるいは 3 hr ずらしたが、真の対応がついているか否かは不明である。しかしながら試料採取時の炉況は安定しており、採取時間内においてはダストの成分的変動は小さいものと見なして実験に供試した。なお、試料採取日の高炉の焼結鉱配合比は 85% である。

* 昭和44年 1 月17日受付

** 富士製鉄(株)中央研究所 工博

*** 富士製鉄(株)中央研究所

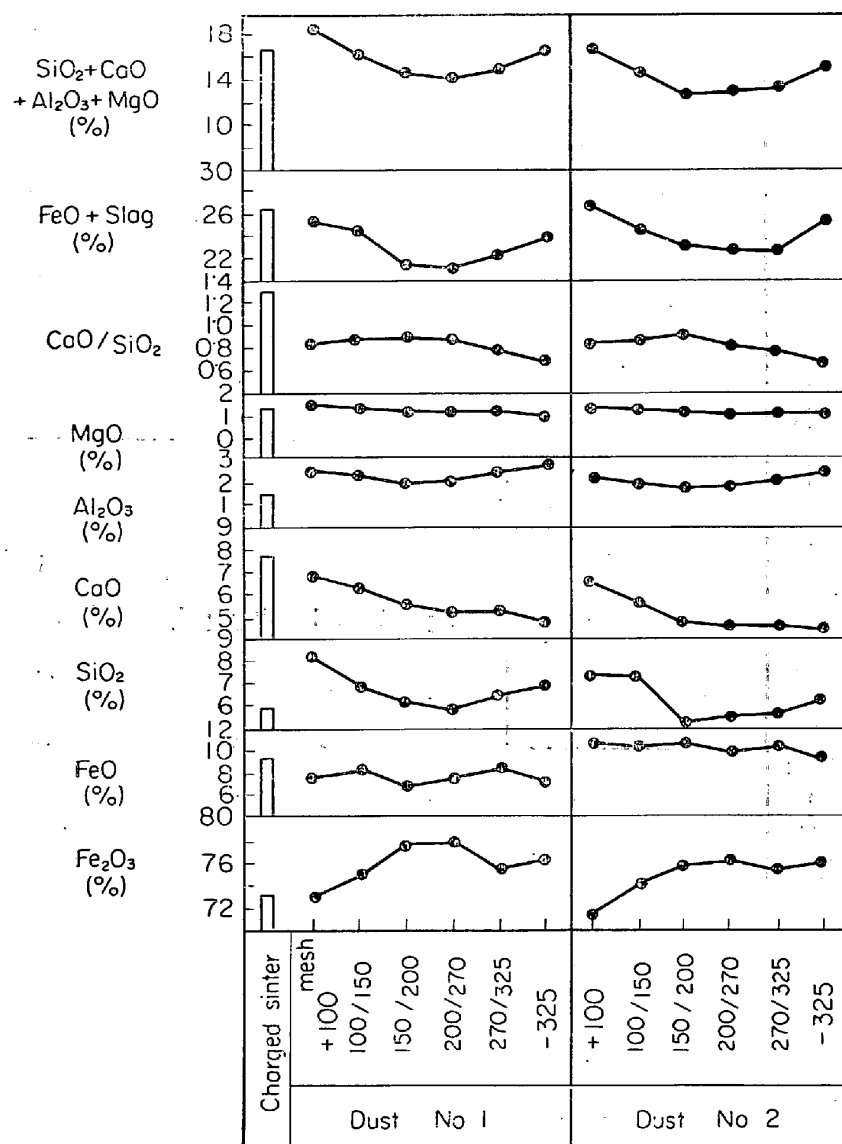


Fig. 1. Chemical composition of charged sinter and flue dust corrected to total 100%.

ために両者の化学成分の合計を 100% に補正した結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 においてダストの化学組成は装入焼結鉱と比較して CaO は低く、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ は高い傾向である。また塩基度 (CaO/SiO₂) は装入焼結鉱が 1.31 であるのに対してダストでは CaO が低く SiO₂ が高くなつて 1.0 以下に下つていることが特徴として注目される。また粒度別にみると細粒になるほど CaO、SiO₂ は低下し、Fe₂O₃ は高くなり、CaO/SiO₂ は低下する傾向がみられる。

化学組成の変化から Fe₂O₃ 成分に相当する鉱物であるヘマタイトがダスト中には濃集する傾向にあることが推測される。すなわち Fe₂O₃ の増加と CaO の低下からカルシウムフェライトのように CaO が酸化鉄と結合しているものはダスト中に入る量が少なく、CaO と結

合していないヘマタイトがダスト中に濃集するものと考えられる。また細粒ほど CaO が低く Fe₂O₃ が高いことからカルシウムフェライトは粉化しにくく Fe₂O₃ は粉化しやすいことがうかがえる。ダストの Al₂O₃ が装入焼結鉱よりも高くなつてきていることから Al₂O₃ は焼結に対して悪影響をおよぼすことが知られており、焼結鉱中の Al₂O₃ の高い部分の焼結程度が低く粉化しやすいためにダスト中に濃集するものと推定される。FeO+SiO₂+CaO+MgO+Al₂O₃(%)、あるいは SiO₂+CaO+MgO+Al₂O₃(%) についてもダストのほうが装入焼結鉱よりも低くなつており、これらの脈石成分量の低下により自溶性焼結鉱の低温還元粉化が著しくなるという従来の研究から類推して焼結鉱中のこれらの脈石成分の低い部分がダストに濃集しているものと考えられる。

3.3 鉱物組成および形態分析

装入焼結鉱およびダストの鉱物組成を X 線回折および検鏡によつて同定した。顕微鏡観察の結果、装入焼結鉱にはヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライト、ライムオリビンおよびメリライトなどがみられ、ダスト中にはこれらの鉱物の外にわずかの単体石英およびウスタイトがみられた。X 線回折の結果、装入焼結鉱、ダストいずれについても回折

角 $2\theta = 42^\circ$ 付近にヘマタイトの主要ピークが現われ、 $2\theta = 45^\circ$ 付近にマグネタイトの主要ピークとヘマタイトの第 2 ピークが現われ、また $2\theta = 42.5^\circ$ 付近にヘミカルシウムフェライトのピークがわずかに現れている。このほかにダストについてウスタイトのピークがわずかに現われただけである。

前述の化学組成の検討結果から、ダスト中にはヘマタイトの濃集していることが推測されたので、次には X 線回折によつて形態分析を行ないヘマタイト量指数および酸化鉄量指数を測定した。測定結果を Fig. 2. に示す。

装入焼結鉱とダストを比較するとダストのほうがヘマタイト量指数が高く、酸化鉄量指数が低いことがわかる。またダストの粒度別にみると細粒のほうがヘマタイト量指数が高くなつてきている。これらの結果よりダスト中にはヘマタイトが濃集しており、細粒のダストほどヘマ

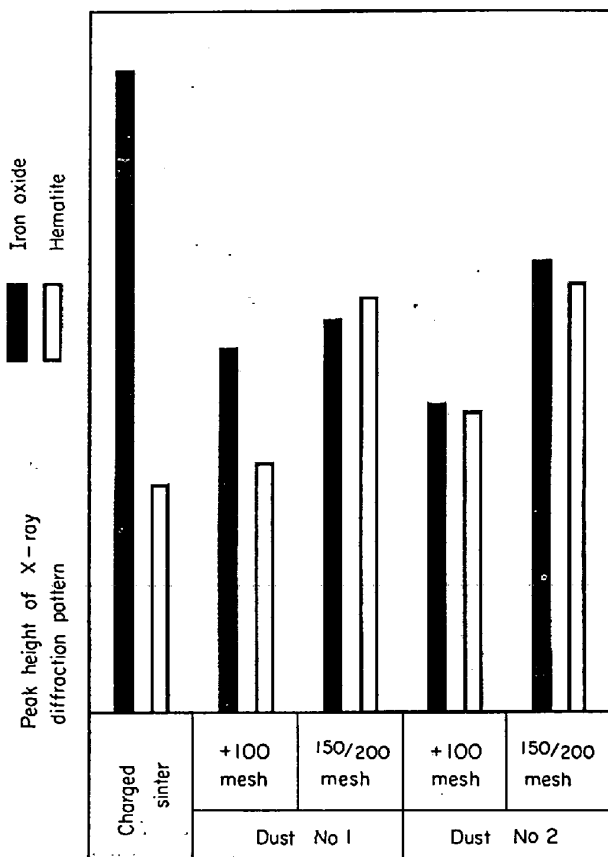


Fig. 2. The results of mineral analyses by X-ray diffraction method.

タイトが多いということができ、前述の化学組成からの推測結果ともよく一致している。

3.4 ダストの微細構造による分類

化学組成およびX線回折による形態分析の解析結果よりヘマタイトがダスト中に濃集し、高炉炉頂付近における焼結鉱の粉化の一つの要因であることが推測された。そこで焼結鉱のヘマタイトが割れてダスト中に入っているのかどうか、あるいはヘマタイトがどのようにして割れに寄与しているのかを確かめる目的で、研磨薄片の顕微鏡観察によつてダスト粒子の微細構造を調べた。特にダストの割目（粒子表面）に着目して観察を進めた結果ダスト中には特徴的な形態をしたヘマタイトを含む粒子の数が多くことが認められた。そこでヘマタイトの形態的な特徴から分類を決め、ポイントカウンティングによつてダスト粒子の分類を行なった。

分類内容をTable 3に示す。分類1はPhoto. 1, 2に示すような rhombohedral (菱形) のヘマタイトを伴う粒子であり、分類2はPhoto. 3に示すようなマグネタイトの(111)面に沿った線状ヘマタイトを伴う粒子であり、分類3はPhoto. 4に示すような微細なヘマタイトの集合からなっているヘマタイトを伴う粒子であり、

これは直交ニコル下でみると、微細な結晶が一定方位で集合しており、もとは1つの単結晶であつたものが分解したものと推定される。分類4はPhoto. 5に示すような通常の塊鉱石にみられる多結晶のヘマタイトを伴うダストである。以上の4分類はヘマタイトの形態的な特徴による分類であり、このほかにヘマタイトを伴わない粒子として分類5はほとんどマグネタイトのみからなる粒子であり、分類6は以上の分類に入らないマグネタイトと

Table 3. Classification of BF dust particles.

Classification	Characteristics of particles
1	The particles bearing rhombohedral crystals of hematite.
2	The particles bearing magnetite with hematite lamellae
3	The particles bearing finely degraded hematite.
4	The particles bearing polycrystalline hematite.
5	The particles bearing magnetite only.
6	The others (the particles bearing calcium ferrite, wustite etc.)



Photo. 1. The particle bearing rhombohedral crystals of hematite of classification 1.



Photo. 2. The particle bearing rhombohedral crystals of hematite of classification 1 (left).

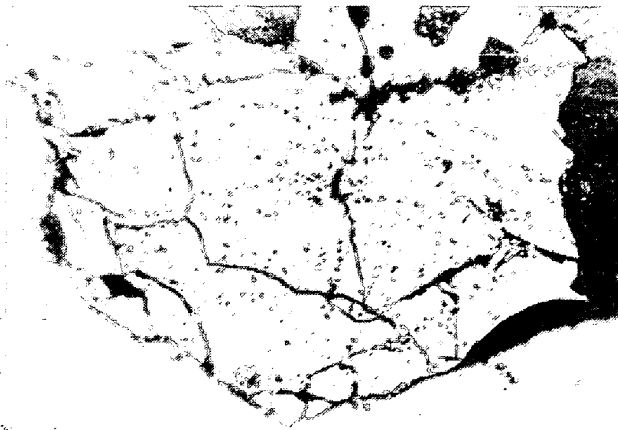


Photo. 3. The particle bearing magnetite with hematite lamellae of classification 2.

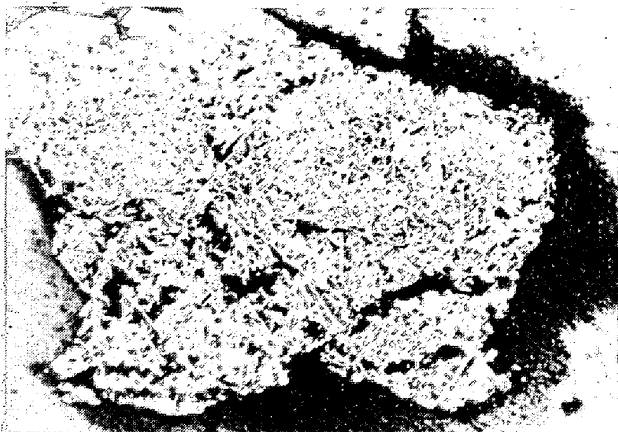


Photo. 4. The particle bearing finely degraded hematite of classification 3.



Photo. 5. The particle bearing polycrystalline hematite of classification 4.

カルシウムフェライトの混合組織の粒子、石英粒子、ウスタイトからなる粒子などである。

以上述べた6分類に従ってダストの研磨薄片試料について顕微鏡下でポイントカウンティングを行なった。高炉ダストのようにかなり不均一と思われるものにポイントカウンティング法を適用して再現性のある結果が得ら

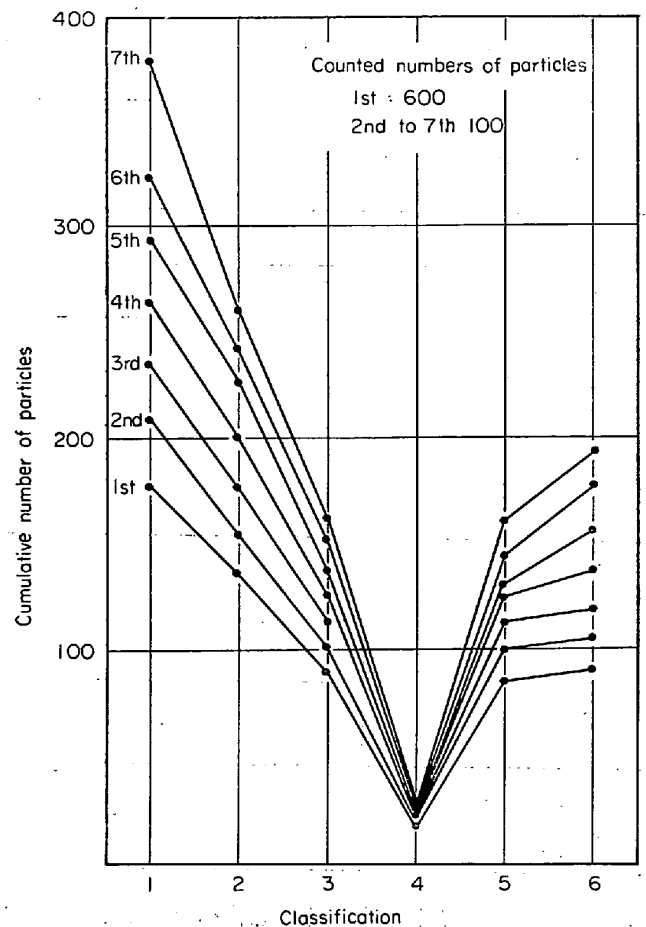


Fig. 3. An example of particle distribution of dust No 1 (+100 mesh) classified according to table 3.

れるかどうかをみるためにカウントの各段階毎のカウント結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 は第1回は600個の粒子をカウントし、第2回以降第7回までは各回100個の粒子をカウントし、積算した結果である。第1回から第7回まで分類ごとの粒子数の積算値の傾向は一致しており、この方法が妥当であることが明らかである。

各ダスト試料についておのおの1200個の粒子をカウントした結果を Table 4 に示す。Table 4 にはまた装入焼結鉍の研磨試料について顕微鏡下で鋼の非金属介在物測定用格子線入り接眼鏡 (JIS G0555) を使ってダストと同じ大きさに分割して観察し、ダストと同様にポイントカウンティングした結果をあわせて示す。観察は2個の試料について行ないカウント数は各試料について2800個である。

ダスト中には分類1の菱形ヘマタイトが最も多く、分類2の線状ヘマタイトがこれに次ぎ、分類4の多結晶ヘマタイトが最も少なく、他の分類のものは10%台である。装入焼結鉍中には分類5のマグネタイトが最も多く、ヘマタイトはダスト中の1/2以下であり、特に分類

Table 4. The particle distribution of BF dust and charged sinter ores classified according to table 3.

Classification			Distribution (%)						
			1	2	3	4	5	6	Summation
Sample	Size (mesh)								1 + 2 1+2+3+4
Dust	No 1	+100	30.8	22.3	13.9	2.3	13.9	16.8	53.1 69.3
		150/200	34.8	20.4	17.4	1.9	14.9	10.6	55.2 74.5
	No 2	+100	33.2	16.2	17.1	1.1	15.4	17.0	49.4 67.6
		150/200	34.2	16.6	21.2	1.8	16.2	10.0	50.8 73.8
Sinter	No 1		15.8	0.2	3.9	0	71.3	8.8	16.0 19.9
	No 2		15.3	7.3	15.5	0	51.6	10.3	22.6 38.1

Table 5. The particle distribution of mechanically degraded sinter ores at room temperature classified according to table 3.

Classification		Distribution (%)						Summation	
		1	2	3	4	5	6	1 + 2	1+2+3+4
48/100 mesh		34.6	6.2	1.1	7.3	35.7	15.1	40.8	49.2
100/150 mesh		25.9	5.5	0.4	8.1	41.8	18.3	31.4	39.9

2の線状ヘマタイトは少なく、線状ヘマタイトの特に多い部分をカウントした No 2 試料についてもダスト中の 1/2~1/3 になつている。ヘマタイトに関係する分類 (1+2) あるいは (1+2+3+4) の合計量についてみるとダスト中には焼結鉱中の 2 倍ないしはそれ以上のヘマタイトが濃集していることが明らかであり、菱形ヘマタイトおよび線状ヘマタイトのダスト中への濃集が特徴的である。

高炉ダスト中には焼結鉱以外の塊鉱石に由来する粒子も存在し、分類 3 の分解ヘマタイトおよび分類 4 の多結晶ヘマタイトは焼結鉱中に残留した未反応鉱石あるいは塊鉱石に由来するものも含まれると考えられる。しかしながら分類 1, 2 の菱形ヘマタイトと線状ヘマタイトは焼結鉱に特有のものであり、高炉内の焼結鉱の粉化はこの両者のヘマタイトと密接な関係があるということができる。

3.4 焼結鉱の常温破壊粉の微細構造による分類

高炉炉頂部付近における焼結鉱の粉化は還元作用のみならず、機械的な衝撃や磨耗作用によるものもあると考えられたので、上述の実験でダストと対比させた装入焼結鉱を常温で機械的作用によつて粉化させた常温破壊粉についても微細構造による分類を行なつてみた。

装入焼結鉱 200 g を 200 mm ϕ $\times$ 200 mm のスチール

製ボールミルにスチールボール 20 個(約 8 kg) とともに入れ、60 rpm で 30 min 間回転させて後 48, 100, 150mesh で篩別した粉を供試した。研磨薄片を作製し、高炉ダストと同じ分類に従つてポイントカウンティングした結果を Table 5 に示す。

Table 5 と Table 4 を比較すると、まず装入焼結鉱に比して常温破壊粉には分類 1, 2, 4 の菱形ヘマタイト、線状ヘマタイトおよび多結晶ヘマタイトが増加しており、分類 5 のマダネタイトは減少している。またダストに比して分類 1 の菱形ヘマタイトは同程度であり、分類 2, 3 の線状ヘマタイトと分解ヘマタイトは著しく少なく、分類 4, 5 の多結晶ヘマタイトとマグネタイトがかなり高くなつている。またヘマタイトを含む粒子の合計量については常温破壊粉は装入焼結鉱と高炉ダストの中間程度の量になつている。

これらの結果より、常温の機械的粉化にもヘマタイトが関連していることが推論されるが、線状ヘマタイトは常温破壊粉中よりも高炉ダストのほうが多く、線状ヘマタイトを伴う部分については常温の機械的作用による粉化とともに高炉内の還元作用も影響していると考えられる。

常温破壊粉中に多結晶ヘマタイトを伴う粒子が多いのは、これが自溶性焼結鉱中ではもとの鉱石粒が残留した

ものであり、このような部分は焼結が不十分で強度が低いためと考えられる。またマグネタイトを伴う粒子については常温破壊粉ではガラス質スラグを伴っており、ガラスボンドが機械的作用には弱く、熱的あるいは化学的作用には強いと考えられる。

なお、常温破壊粉中のマグネタイトを伴う粒子が焼結鉱中よりも少ないのは、粉化したものではマグネタイトが他の分類の粒子に伴われてカウントされているためである。

なお、さらに確認の意味で装入焼結鉱を実験室で 550 °C, CO 30%, N₂ 70%, 30 min 還元させて発生した粉の顕微鏡観察を行なったが、この条件の還元では還元の進行によりヘマタイトは残存しておらず、形態別の分類を行なうことはできなかった。

4. 考 察

高炉乾ダストと装入焼結鉱を比較した結果、自溶性焼結鉱の高炉炉頂付近における粉化には菱形ヘマタイトや線状ヘマタイトの構造を有する部分がかなりの影響をおよぼしていることが明らかになった。

神原¹⁾、松下²⁾らは実験室的実験により焼結鉱あるいは人工マグネタイトの還元前後の顕微鏡観察を行ない、線状ヘマタイトに沿って割れ目が発達することを報告しており、安達³⁾、小菅⁴⁾らは自溶性焼結鉱の低温還元粉化はヘマタイトと関連があることを報告している。

自溶性焼結鉱の鉱物構造は非常に不均一であり、菱形ヘマタイトや線状ヘマタイトなどの特異なヘマタイトも

部分的に偏在しており、これらのヘマタイトが高炉乾ダスト中に濃集していることから、このような特異なヘマタイトを伴う部分が高炉炉頂付近における自溶性焼結鉱の粉化に關与しているものと推論される。

5. 結 論

(1) 高炉乾ダストと装入焼結鉱についてまず化学分析およびX線回折によりヘマタイトを定量し、高炉乾ダスト中にヘマタイトが濃集していることを明らかにした。さらにヘマタイトの構造的な特徴によつて分類することによつて高炉乾ダスト中には菱形ヘマタイトと線状ヘマタイトを伴う粒子が濃集しており、自溶性焼結鉱の高炉炉頂付近における粉化にはこれらの特異なヘマタイトが関連があることを明らかにした。

(2) 自溶性焼結鉱の常温破壊にも菱形ヘマタイト、線状ヘマタイトならびに多結晶ヘマタイトなどの特異なヘマタイトが関連しているが、線状ヘマタイトは高炉乾ダスト中の方が常温破壊粉中よりも多く濃集し、線状ヘマタイトは高炉炉頂付近における熱および還元作用に特に関連があるものと推論された。

文 献

- 1) 神原, 藤田, 沖川: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 495~498
- 2) 安達: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 491~495
- 3) 小菅, 石光, 菅原, 佐藤: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 501~504
- 4) 松下, 徳田: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1344~1345