

成品焼結鉱の CaCl_2 水溶液中への浸漬処理

技術報告

田口 昇*・大友崇穂*²・田阪 興*・大森康男*³Immersion Treatment of Sinter into CaCl_2 Aqueous Solution

Noboru TAGUCHI, Takaho OTOMO, Kou TASAKA and Yasuo OMORI

Synopsis :

The immersion of sinter into CaCl_2 aqueous solution and subsequent drying have been carried out. The immersion treatment of sinter was carried out at room temperature under the normal pressure and in vacuum. The CaCl_2 concentration of aqueous solution was changed from 1.0 to 10.0 wt%. The effect of immersion treatment on the reducibility index (RI) and reduction degradation index (RDI) of sinter have been studied.

The main results obtained are as follows :

- 1) On the immersion under the normal pressure, RI decreased only slightly and RDI decreased remarkably with increase of CaCl_2 concentration in solution.
- 2) On the immersion in vacuum, RI maintained the value of original sinter and RDI decreased more than the value on the immersion under the normal pressure.
- 3) Decrease of RDI of sinter was caused by the delay of the reduction rate due to adhered CaCl_2 layer in pore surface and resultant decrease of the amount of cracked magnetite particles.

Key words : sinter; CaCl_2 solution; immersion; drying; chemical property; physical property.

1. 緒 言

最近の自溶性焼結鉱の製造では、低温焼結が行われている。同時に、粉鉄鉱石の多量使用や擬似粒化処理した焼結原料の利用によつて、焼結鉱の品質にとつて有用な鉱物相の造り込みが可能となつた。とくに、骸晶状など好まれないヘマタイト生成の抑制と微針状カルシウムフェライトの積極的な造り込みによつて、低 FeO で被還元性と耐還元粉化性を両立させた良好な焼結鉱が得られるようになった。しかし、今後ソース源の異なる各種銘柄鉱石の焼結が必須であり、とくに低温焼結では、成品焼結鉱中に未反応のままの元鉱が増す傾向を示している。その残留元鉱は原料鉱石の特性をそのまま成品に持ち込み、品質の変動をもたらすことになる。そのため安定な成品品質レベルの確保のためには、焼結原料の調整や操業の制御が難しくなることが予想される。

そこで、品質的に多少劣る成品焼結鉱を比較的簡易な事後処理で品質の向上ができれば、焼結鉱の製造段階における負担が軽減でき、有益と考えられる。その事後処

理の一つとして、ハロゲン化物処理¹⁾が提案されている。また、成田ら²⁾、金山ら³⁾はハロゲン化物が存在すると焼結鉱の低温還元性を低下させると報告している。しかし、その処理およびその後の還元時におけるハロゲン化物と焼結鉱の挙動については不明な点が多い。

そこで本研究では焼結鉱を常温の CaCl_2 水溶液中に浸漬し、その浸漬の手法と、その後の乾燥および還元における CaCl_2 の挙動が、焼結鉱の被還元性と耐還元粉化性にどのような影響を与えるかを調べた。また組織的な検討を加え、浸漬の効果を認めたので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試成品焼結

実験で用いた焼結鉱は、原料層径が 100 mm、層厚が 300 mm の小型焼結鍋⁴⁾を用い、水分添加量 5%、コークス添加量 2.5~4.0%、吸引空気量 260 Nl/min の焼結条件で製造されたものである。その化学組成、気孔率 (ϵ)、被還元指数 (RI) および低温還元粉化指数 (RDI) を Table 1 に示す。

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 10 日受付 (Received Mar. 10, 1987)

* 秋田大学鉱山学部 工博 (Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuenmachi Akita 010)

*² 秋田大学鉱山学部 (Mining College, Akita University)

*³ 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition and properties of sinters employed.

Sinter	T.Fe (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO/SiO ₂ (—)	ε (%)	RI (%)	RDI (%)
S-A	61.7	6.8	4.81	7.06	1.36	1.47	68.0	61	68
S-B	59.4	3.9	4.58	8.23	1.42	1.76	57.4	62	72
S-C	60.9	1.4	4.56	8.49	1.25	1.86	60.0	67	76
S-D	61.5	5.7	4.40	7.21	1.40	1.64	54.7	63	60

(ε : Porosity)

ε は約 15 mm 角の試料の表面に溶けたパラフィンを充填し、水銀中での見掛け密度から求めた。RI は CO : N₂ = 40 : 60 の混合ガスで 900°C, 180 min 還元して求めた。RDI は、同じガスで 550°C, 60 min 還元後、内径 200 mm, 長さ 140 mm のドラム内に入れ、22 rpm で 200 回転させた後試料を取り出してふるい分けし、2.36 mm 以下の重量%から求めた。ドラム内面には 20×3 mm の羽根 2 枚を対称の位置に軸方向に取り付けた。両還元試験ともに、試料は約 15 mm 角数個 (16±1 g) で、還元ガス流量は 300 ml/min である。

Table 1 に示したように、供試焼結鉍は、塩基度 (CaO/SiO₂) は 1.47~1.86, RI はおよそ 63% で、実用焼結鉍とかわらないが、RDI はおよそ 60~70% である。この焼結鉍は種々の試験条件で製造された中から、とくに RDI が高いものを選んだ。

2.2 浸漬処理法

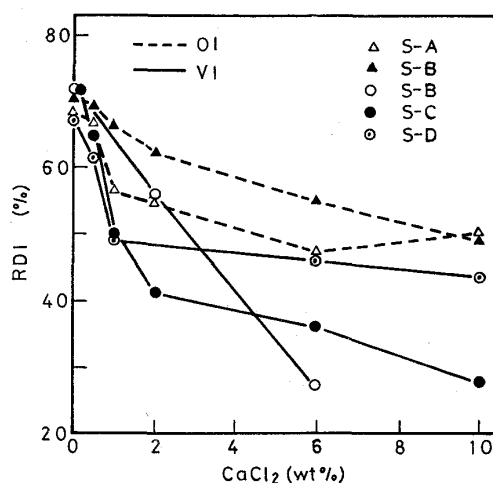
浸漬溶液はハロゲン化合物として、まず、水に対する溶解度が大きく、入手しやすい CaCl₂ を所定量添加した水溶液である。浸漬は約 15 mm 角試料の焼結鉍をそのままどぶ漬けする (OI) と、真空デシケーター中 (10⁻² mmHg) で排気しながら浸す場合 (VI) の 2 法とした。60 min 浸漬後、110°C で 10 min 乾燥したのち RI と RDI を調べた。また RI と RDI の還元試験では、排ガスを硝酸銀溶液に通じ、ガス中の Cl の捕捉も行った。水溶液中の CaCl₂ の濃度は 0.5, 1.0, 2.0, 6.0 および 10.0 wt% と変えた。浸漬前後および還元後の組織は光学顕微鏡と EPMA (Electron Probe MicroAnalyzer) による試験で行った。

3. 実験結果

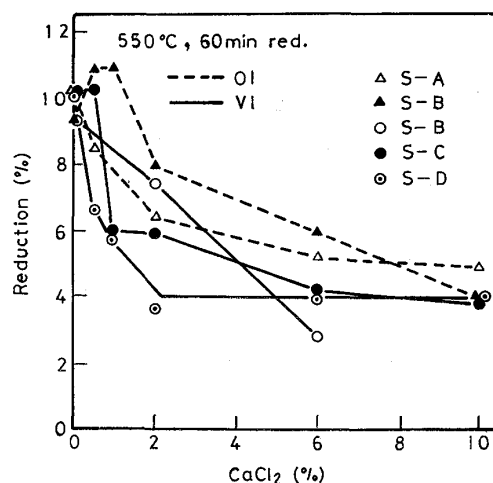
3.1 焼結鉍の RDI に及ぼす浸漬液中の CaCl₂ 濃度の影響

OI と VI 浸漬の後、乾燥して得た焼結鉍の RDI に及ぼす浸漬液の CaCl₂ 濃度 (wt%) の影響を Fig. 1 に示す。

焼結鉍 A, B, C, D の浸漬前の RDI の値はそれぞれ異なるものの、類似した挙動を示し、CaCl₂ 濃度が高くなるにつれて RDI は低下を示し、耐還元粉化性は向上す



OI: Ordinary immersion VI: Immersion in vacuo

Fig. 1. Effect of CaCl₂ concentration in immersing solution on RDI of sinters.

OI: Ordinary immersion VI: Immersion in vacuo

Fig. 2. Effect of CaCl₂ concentration in immersing solution on R (%) at 550°C reduction of sinters.

る。

また浸漬手法の違いによる影響は、焼結鉍 B に示されるように、排気しながらの浸漬 (VI) は通常の浸漬 (OI) に比べて、RDI の低下がさらに顕著で、耐還元粉化性をいつそう向上させる。そのことより、ほとんどの浸漬試験は VI の手法で行った。浸漬された焼結鉍の RDI

試験 (550°C) における最終還元率と CaCl_2 濃度の関係を Fig. 2 に示す。

焼結鈳によつて、最終還元率は異なるが、浸漬液の CaCl_2 濃度が高くなるにつれて、低下する傾向を示す。また焼結鈳 B に示されるように、VI 浸漬は OI 浸漬より還元率の低下が目立つて大きい。また、S-B 試料の OI 浸漬で、 CaCl_2 濃度が 0.5, 1.0% で還元率は上昇している。その理由は明らかにできなかった。

RDI 試験 (550°C) における最終還元率と RDI の関係を Fig. 3 に示す。浸漬された焼結鈳すべてがほとんど一致した挙動を示し、浸漬手法や焼結鈳の違いには関係なく、還元が進んでいないとき、すなわち還元率が低いときには RDI は低く、還元率が高いほど RDI は上昇し、

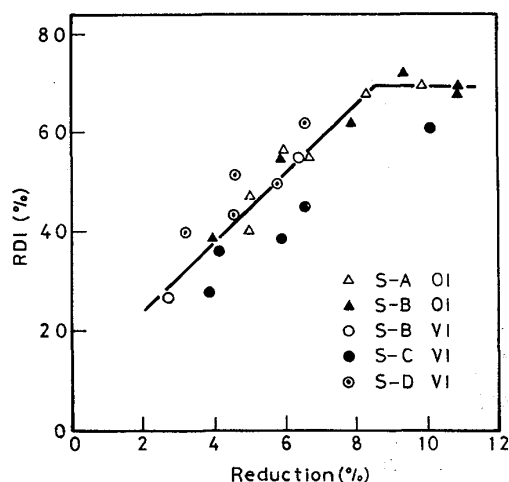


Fig. 3. Relation between RDI and reduction (%) in RDI test of immersed sinter.

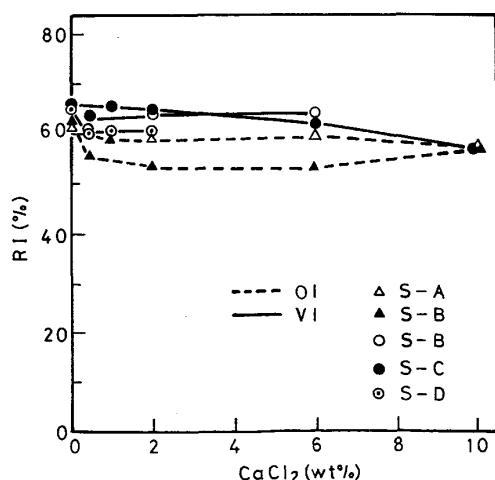


Fig. 4. Effect of CaCl_2 concentration in immersing solution on RI of sinters.

耐還元粉化性が悪くなることを示している。還元率が 10% の点は浸漬前の焼結鈳の RDI 値を示す。

3.2 RI に及ぼす CaCl_2 濃度の影響

900°C における還元率 (RI) におよぼす CaCl_2 濃度の影響を Fig. 4 に示す。OI 浸漬の場合、 CaCl_2 濃度が高くなるにつれて RI はわずかながら低下するという、類似した挙動を示す。VI 浸漬では CaCl_2 濃度が 2.0 wt% までは、RI は変わらないが、さらに濃度を高めると RI は低下するようになる。

3.3 排ガス中の Cl の AgNO_3 水溶液による捕捉

1.0, 2.0 および 10 wt% CaCl_2 水溶液に浸漬した焼結鈳 A, C, D の RDI および RI 試験における排ガス中 Cl の AgNO_3 溶液中への平均捕捉重量の経時変化を Fig. 5 に示す。Cl の捕捉重量は時間経過とともに直線的に増加する。そして 550°C , 900°C それぞれの最終還元時間での Cl の捕捉重量は、 CaCl_2 濃度が 10 wt% の場合は、およそ 1.8 mg, 10 mg で、 CaCl_2 濃度が 1.0~2.0 wt% の場合は、およそ 0.8 mg, 2.1 mg である。この捕捉量は、 550°C の場合、 CaCl_2 濃度が 1.0~2.0 wt%, 10 wt% における浸漬・乾燥後、焼結鈳に付着している平均 Cl 重量のそれぞれ 19.5%, 3.8% に相当し、付着 CaCl_2 量のおよそ 80% 以上が還元された焼結鈳中にそのまま残っていることを示している。また 900°C の場合は、それぞれ 48.8%, 21.5% に相当し、 550°C に比べて、排ガス中に逃げる Cl 量は多いものの、付着 CaCl_2 量のおよそ 50% 以上が焼結鈳中に残っていることを示す。

3.4 光学顕微鏡と EPMA による組織観察

3.4.1 焼結鈳中の CaCl_2 の付着状態

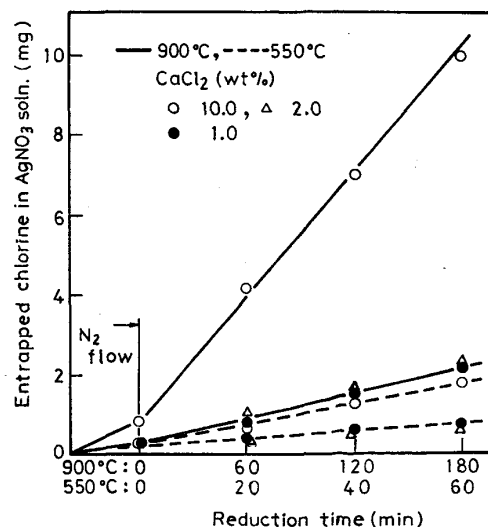
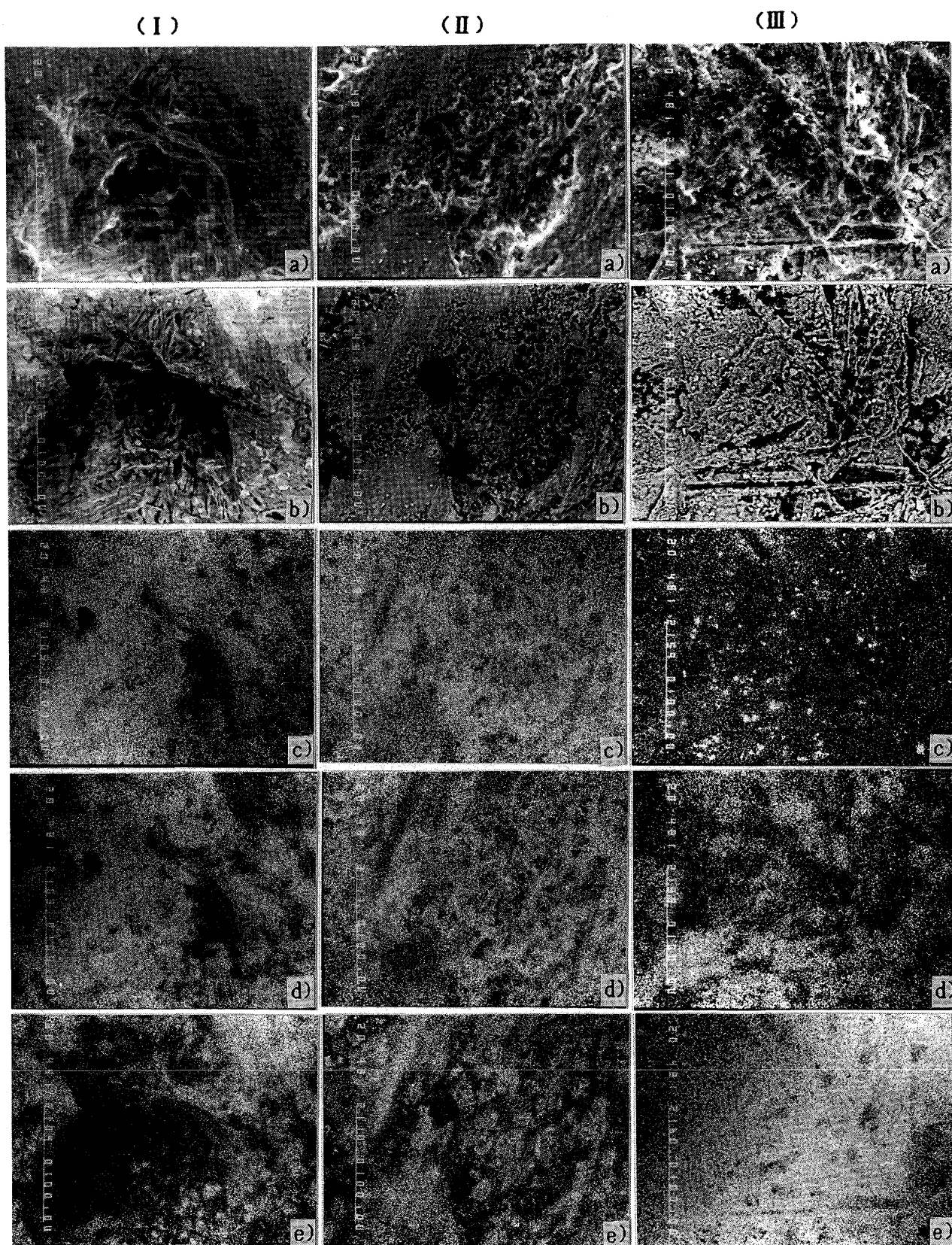


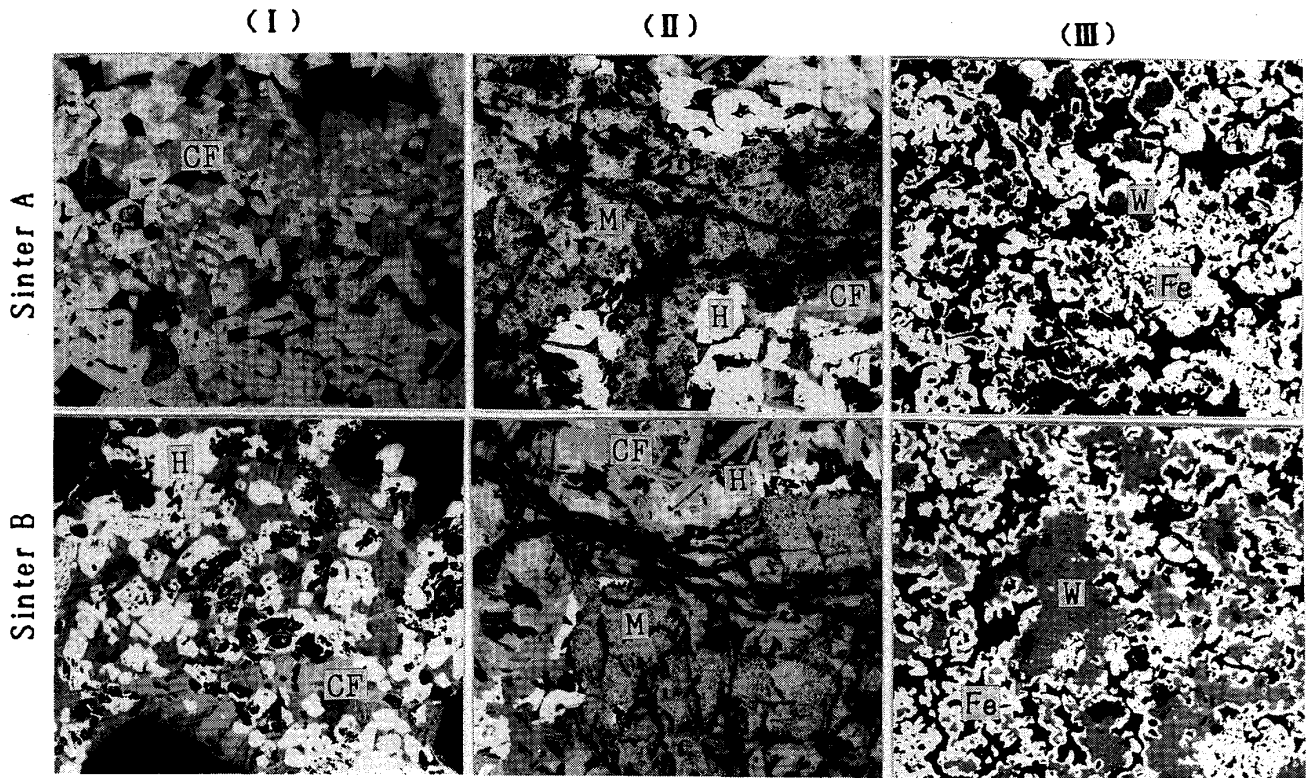
Fig. 5. Cl weight entrapped by AgNO_3 solution from exhaust gas in RDI and RI test.



(I): As immerse (II): After 550°C reduction (III): After 900°C reduction

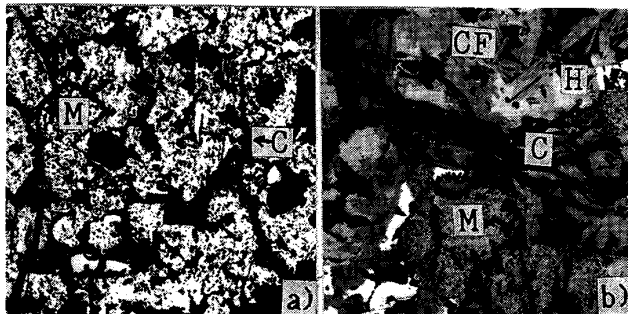
a): SEM b): COMPO c): CaK_α d): ClK_α e): FeK_α

Photo. 1. Typical structure of sinter of as immerse, after 550°C and 900°C reduction by EPMA (10 wt% CaCl_2 solution, sinter C).



(I): As immerse (II): After 550°C reduction (III): After 900°C reduction
H: Hematite M: Magnetite CF: Calcium ferrite W: Wüstite

Photo. 2. Optical microstructure of immersed sinter A, B after 550°C, 900°C reduction (6 wt%- CaCl_2 soln.).



a): None immersed b): Immersed
H: Hematite M: Magnetite
CF: Calcium ferrite C: Crack

Photo. 3. Optical microstructure of immersed sinter B after 550°C reduction (6 wt% CaCl_2 soln.).

浸漬・乾燥後および還元後の焼結鉍中の CaCl_2 の付着状態は焼結鉍によつて変わらないことが認められた。

すなわち、その代表例として焼結鉍 C を 10 wt% CaCl_2 水溶液に浸漬し、乾燥したまま、RDI および RI 試験後の気孔周辺部における EPMA による組織をそれぞれ Photo. 1 (I, II, III) に示す。組織 a) は二次電子像 (SEM), b) は組成像 (COMPO), c), d), e) はそれぞれ特性 X 線像 (CaK_α , ClK_α , FeK_α) である。それらの組織から、 CaCl_2 は乾燥、RDI 試験および RI 試験後、気孔内壁面に析出、付着して残っているのがはつきり認められる。そして CaCl_2 の付着状態は、乾燥後と RDI

試験後ではほぼ同じであるが、RI 試験後では、 CaCl_2 は針状に成長して付着している。これは一度溶融した CaCl_2 が冷却の途中で晶出したものである。

3.4.2 還元前後の焼結鉍の光学顕微鏡組織

代表例として焼結鉍 A, B を 6.0 wt% CaCl_2 水溶液に浸漬し、乾燥させた還元前のものと、550°C 1 h と 900°C 3 h 還元したものをそれぞれ Photo. 2 (I), 2 (II), 2 (III) に示す。還元前および 550°C 還元組織で、白色部分はヘマタイト (H)、淡灰色部分はマグネタイト (M)、濃灰色部分はカルシウムフェライト (CF)、黒色部分は気孔あるいはクラックである。還元前の組織に

は CaCl_2 水溶液への浸漬による組織の変化およびクラックは認められない。550°C 還元組織では、焼結鉍 A, B ともに還元の進行が一様でなく、未還元のマタイトやカルシウムフェライトが認められる。またクラックは還元により生成したマグネタイトに認められる。未還元のマタイトやカルシウムフェライトにはクラックが認められない。

900°C で還元した組織で、白色部分は金属鉄 (Fe)、灰色部分はウスタイト (W)、黒色部分は気孔である。還元は各粒子の表面からトポケミカルに進行しており、クラックはほとんど認められない。

焼結鉍 B について、550°C 1 h 還元した未浸漬のものと 6.0 wt% CaCl_2 水溶液に浸漬した後還元したものの組織をそれぞれ Photo. 3 a), b) に示す。未浸漬のものは浸漬したものより異なり、マタイトが多孔質なマグネタイトに一樣に還元され、それにクラックが組織全体に広がり、脆弱な組織を示している。

4. 考 察

4.1 焼結鉍の RDI に及ぼす CaCl_2 水溶液中浸漬の影響

Fig. 1, Fig. 2 より、 CaCl_2 水溶液濃度が高められるにつれて、RDI および 550°C での還元率が低下している。また Fig. 3 に示されるように、還元率が低いとき、すなわち還元が進行しにくいときは RDI も低くなり、還元率が高いときは RDI も高いことがわかった。この関係は焼結鉍の別および浸漬法と関係なく示されることから、化学組成および塩基度が異なつた焼結鉍であつても維持されることが考えられる。

Photo. 1 に示すように、焼結鉍の CaCl_2 水溶液中への浸漬は、浸漬後乾燥によつて、焼結鉍の内壁に CaCl_2 を析出・付着させる。そして Photo. 1 (II) に示されるように、550°C 還元後 CaCl_2 は還元前の付着状態を維持しており、それが鉍粒と還元ガスとの接触の妨げ、還元の進行を遅らせる一因となる。そして、Photo. 2 (II) の 550°C 還元組織にみられるようなクラックの発生したマグネタイト相の量が少なくなるため、RDI が低下するものと考えられる。その他還元を遅らせる因子として、還元過程に気化したハロゲン蒸気の還元抑制作用³⁾などが考えられる。排気浸漬 (VI) が、通常浸漬 (OI) に比べて CaCl_2 を焼結鉍内部に浸透させ、その抑制効果をさらに強めるため、一段と RDI が低下し、耐還元粉化性が向上したものと考えられる。

4.2 CaCl_2 水溶液中浸漬の RI (900°C 還元) に及ぼす影響

Fig. 4 より、通常浸漬の場合、すべての焼結鉍の RI はその化学組成と気孔率の相違で異なるが、 CaCl_2 濃度が高められるとわずかに低下する。排気浸漬の場合、RI は CaCl_2 濃度が 6.0 wt% まではほとんど変わらず、それ以上の濃度になるとわずかに低下するだけで、900°C 還元の場合は 550°C の場合と異なり、 CaCl_2 の残存は焼結鉍の還元進行を阻害しないような結果を示している。

岩瀬⁵⁾ は砂鉄に炭材と CaCl_2 を混合し、 N_2 気流中での砂鉄の還元に及ぼす CaCl_2 添加の影響を調べている。その結果、550°C の低温では、 CaCl_2 の添加は、還元の進行に及ぼす影響がほとんど無く、一方 900°C では、還元の進行に対して著しい効果を示すと述べている。

岩瀬の実験条件は本研究における CO ガス還元とは異なるものの、その結果を活用すると、本実験での CaCl_2 の気孔内壁への付着が、550°C では鉍粒とガスの接触を阻害するため還元を低下させ、一方 900°C では、 CaCl_2 (融点: 774°C) の残存付着量の減少と熔融による付着状態の変化が鉍粒と還元ガスとの接触を変え、それと還元の進行に対する CaCl_2 の効果⁵⁾によつて、元の成品焼結鉍の RI が維持されたものと考えられる。また CaCl_2 の挙動については、小林ら⁶⁾ が酸素ポテンシャルの異なる雰囲気中でのその挙動を基礎的に研究している。しかし本実験での CaCl_2 の還元における挙動は複雑であり、さらに詳細な検討を要すると考える。

以上、成品焼結鉍を CaCl_2 水溶液に浸漬、乾燥させることで RI を適正に保持しながら RDI を低下させ、耐還元粉化性を向上し得ることがわかった。なおこのような処理を行つた焼結鉍の高炉への使用は塩素を炉内に持ち込むことになり、その影響は十分考慮すべきである。

今後はハロゲンの反応機構など詳細な検討を進めながら、 CaCl_2 以外のハロゲン化合物やその他の水溶液中への浸漬の成品焼結鉍に対する影響を調べる方針である。

5. 結 論

成品焼結鉍を常温で、 CaCl_2 濃度の異なる水溶液中に浸漬し、その浸漬手法とその後の乾燥が耐還元粉化性と被還元性にどのような影響をあたえるかを調べた。

以下にその結果を要約する。

1) 通常の浸漬処理の場合、 CaCl_2 水溶液濃度が高められると成品焼結鉍の RI は若干低下するが、RDI は急激な低下を示し、焼結鉍を CaCl_2 水溶液中に単に浸漬するだけで、耐還元粉化性を大幅に向上させる。

2) 排気浸漬の場合, CaCl_2 水溶液が焼結鉱内部にさらに浸透する結果, 焼結鉱の RI を処理前の値に保持しながら RDI はさらに低下し, 耐還元粉化性のいつそうの向上を示す.

3) 成品焼結鉱の RDI の低下, すなわち耐還元粉化性の向上は, 焼結鉱を CaCl_2 水溶液中に浸漬・乾燥することによつて可能となる. それは焼結鉱の気孔内壁析出, 付着した CaCl_2 が還元を遅らせるため, クラックの発生したマグネタイト量が少なくなり, 還元粉化を抑えるためである.

終わりにあたり, 実験遂行に協力された山根健司院生ならびに当時学生 of 松本健二学士 (三浦工業株式会社勤務) に謝意を表します.

文 献

- 1) H. KORTMANN, W. BOCK and O. BURGHART: 4th Int. Symp., Agglomeration, Toronto (1985), p. 278
- 2) 成田貴一, 前川昌大, 金山宏志, 山口英俊, 永井親久, 田中孝三, 吉岡邦宏: 鉄と鋼, **66** (1980), S44
- 3) 金山宏志, 関 義和, 斉藤武久, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, **67** (1981), S686
- 4) 田口 昇, 大友崇穂, 田阪 興: 鉄と鋼, **71** (1985), S31
- 5) 岩瀬慶三: 砂鉄の研究 (1942), p. 169 [科学主義工業社]
- 6) 小林勝明, 美浦義明, 岡本 晃: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1355