

# 石灰焼結鉱の鉱物組織と被還元性の関係について

三本木貢治\* 大森康男\* 浅田 実\*

The Correlation between the Mineral Constitution and Reducibility of Lime Added Sinter. By Koji SANBONGI, Yasuo OMORI and Minoru ASADA.

In this paper a trial for establishing the correlation between the reducibility and mineral constitution of lime added sinter is reported. For this purpose, the authors used the specimens produced by a small sintering apparatus by Yawata Iron and Steel Co.

In these specimens simultaneously with the increase in the quantity of limestone, an decrease in the quantity of hematite and an increase in the quantity of calcium ferrite were found.

A good accuracy was obtained in the measurement of the samples consisting of homogeneous phases by the apparatus of thermal balance used in this experiment. Judging from the result of the reduction test of lime added sinter, the reproducibility was not so good and the correlation between the contents of limestone and reducibility was not clarified in the measurement of so complicated materials in the mineral composition as this sinter.

(Received Nov. 24, 1963)

## 1. 緒 言

最近のわが国の高炉操業は、出鉄量の増加、コークス比の低下のため、装入物予備処理、石灰焼結鉱の使用、調湿操業等が行なわれ、輝やかな成績をおさめつつある。本研究においては、これらのうち石灰焼結鉱の性質、とくに鉱物組織と被還元性の関係について検討した。

焼結鉱の評価には鉱物組織が重要で、その性質と被還元性を支配している<sup>1)</sup>。石灰石の添加により、焼結鉱の鉱物組織はかなり複雑となり、したがって焼結鉱の鉱物学的研究もこれまでに多数行なわれてきたが<sup>2)~7)</sup>、なお不明な点が多い。著者らは、石灰石添加による鉱物組織の変化、およびその被還元性への影響についての研究結果を報告する。

## 2. 実験方法および装置

供試試料は、八幡製鉄株式会社製造の石灰石5%、10%、15%添加の焼結鉱で、それらの作成データは第1~4表の通りである。

第1表 原料の粒度分布

粒 度 (mm)	>10	10~7	7~5	5~3	3~2	2~1	1~0.5	0.5~0.25	0.25~0.15	0.15~0.11	0.11~0.06	<0.06	計
石灰石	0	0	0	5.6	12.4	22.9	16.5	15.6	10.0	4.3	2.4	10.3	100
返 鉱	0	4.2	20.2	23.2	24.0	16.8	5.5	3.3	1.4	0.5	0.4	0.5	100
混合鉱石*	0	0.4	13.8	16.6	6.4	8.9	7.3	10.3	10.1	6.1	6.2	13.9	100

\* 混合鉱石はテキサダ、ラップを各々15.0%と高炉篩下を70.0%の割合で混合したもの。

選鉱製錬研究所報告 第405号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Mazanek, E. and S. Jasienska : J. Iron Steel Inst. 201 (1963), 60.

2) Cohen, E. : J. Iron Steel Inst. 175 (1953), 160.

3) Kraner, H. M. : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 196 (1953), 1114.

4) 土井の内孝, 千田昭夫, 大淵成二 : 鉄と鋼, 6 (1959), 913.

5) Hass, K. P., G. Bitsianes and T. L. Joseph : Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc. 18 (1960), 429.

6) Nyquist, O. : Agglomeration. Intern. Symp. Philadelphia, Pa. (1961), 809.

7) Kissin, D. A. and T. I. Litvinova : Stal in English, 5 (1960), 318.

第2表 原料の化学分析および工業分析

銘 柄	化 学 分 析 値 (%)								固定炭素	揮発分	灰 分
	T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO				
混 合 鉍 石	57.06	12.42	67.79	6.00	0.71	3.22	0.91				
石 灰 石	5.18	2.27	4.89	1.72	0.88	0.64	0.72				
返 鉍	52.83	13.78	60.22	8.26	8.21	1.71	1.63				
コ ー ク ス								87.46	1.12	11.42	

第3表 原料の配合状況

原 料 銘 柄	配 合 割 合 (%)		
	試 料 A*	試 料 B*	試 料 C*
テ キ サ .ダ 粉	9.33	8.85	8.35
ラ ラ ッ プ	9.30	8.85	8.35
高 炉 篩 下	43.58	41.29	38.99
石 灰 石	3.28	6.55	9.83
返 鉍	30.00	30.00	30.00
粉 コ ー ク ス	4.50	4.50	4.50

\* 試料 A, 試料 B, 試料 C はそれぞれ石灰石配合率 5.0, 10.0, 15.0%の焼結鉍試料で, これら石灰石配合率は返鉍, 粉コークスを除いた純原料での石灰石配合率である。

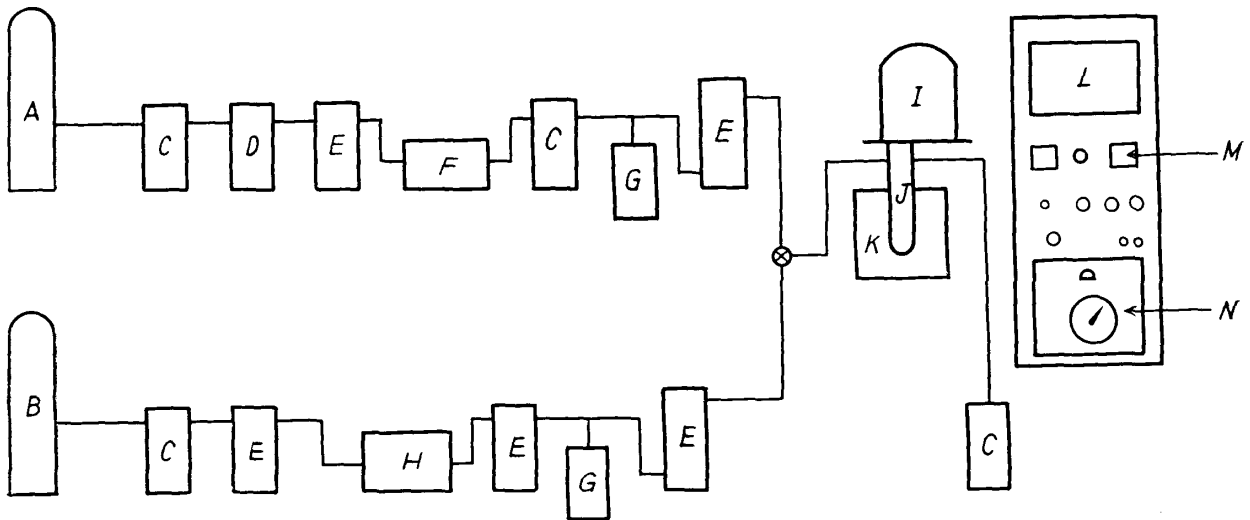
第4表 焼 結 状 況

試 料	石灰石配合率 (%)	焼 結 条 件			
		添加水分 (%)	鍋下最高負圧 (mmAq)	鍋下最高温度 (°C)	焼 結 時 間 (min)
A	5.0	5.5	810	290	37.0
B	10.0	4.7	650	290	41.0
C	15.0	5.0	665	310	37.0

まづ鉍物組織識別用試料として, 塊鉍を約 10 mm の大きさに破碎し, 研摩後琢磨仕上げして反射検鏡用試料とした。また同時に, 透過光による鉍物組織の識別も行なうため薄片試料を作成した。反射検鏡は各試料とも, 1:4 弗酸アルコール溶液, 1:1 塩酸溶液 (60°C), 濃硝酸溶液にて腐食した。さらに, 還元試験用試料として, 同じ塊鉍を破碎篩別した。被還元性におよぼす重要な因子の一つとして粒度が知られているが, 本実験においても粒度の影響をなくするため, 試料粒度はすべて 100 ~ 150 mesh に篩別した。還元試験用装置は, 理学電機社製示差熱天秤を使用し, その略図を第1図に示す。この装置は, 天秤本体と電子管回路から構成され, 炉の加熱はプログラム制御回路により行なわれ, また還元進行に伴う重量減は自動的にレコーダーに記録される。

還元試験は, まづ粉末試料を約 500mg 秤量し, アルミナ坩堝に挿入し, 反応管内に懸垂する。反応管を密閉したのち, ガス置換のため装置内を真空にする。つぎに窒素ガスを導入し炉を昇温する。昇温時には, 窒素ガスを通じながら所定温度に到達させる。還元温度は, 700°C, 800°C, 900°C の各温度とし, 所定温度に到達したのち窒素ガスを水素ガスに切換え, 100cc/min の流速にて還元を開始する。還元時間は, 各試料とも 60 min とし, 還元終了後炉の温度をさらに 1,000°C まで上げ, 還元進行が停止した点をもつて還元率 100% とする。炉の冷却過程では, 昇温の

場合と同様窒素ガスを通じておく。



第1図 還元試験装置

- |             |             |                                    |               |           |
|-------------|-------------|------------------------------------|---------------|-----------|
| A : 水素シリンダー | B : 窒素シリンダー | C : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | D : KOH       | E : シリカゲル |
| F : 白金アスベスト | G : 流量計     | H : 赤熱銅                            | I : 天秤        | J : 反応管   |
| K : 電気炉     | L : レコーダー   | M : 変位検出回路                         | N : プログラム制御回路 |           |

以上の実験によりえられた結果から、次式により還元率を算出した。

$$\text{還元率} = (\text{還元により除去された酸素量} / \text{焼結鋳中の全酸素量}) \times 100 (\%)$$

### 3. 結果および考察

#### (1) 石灰石焼結鋳顕微鏡組織について

写真1～7に石灰石5%、10%、15%焼結鋳の各組織を、さらに写真8～10に透過光による

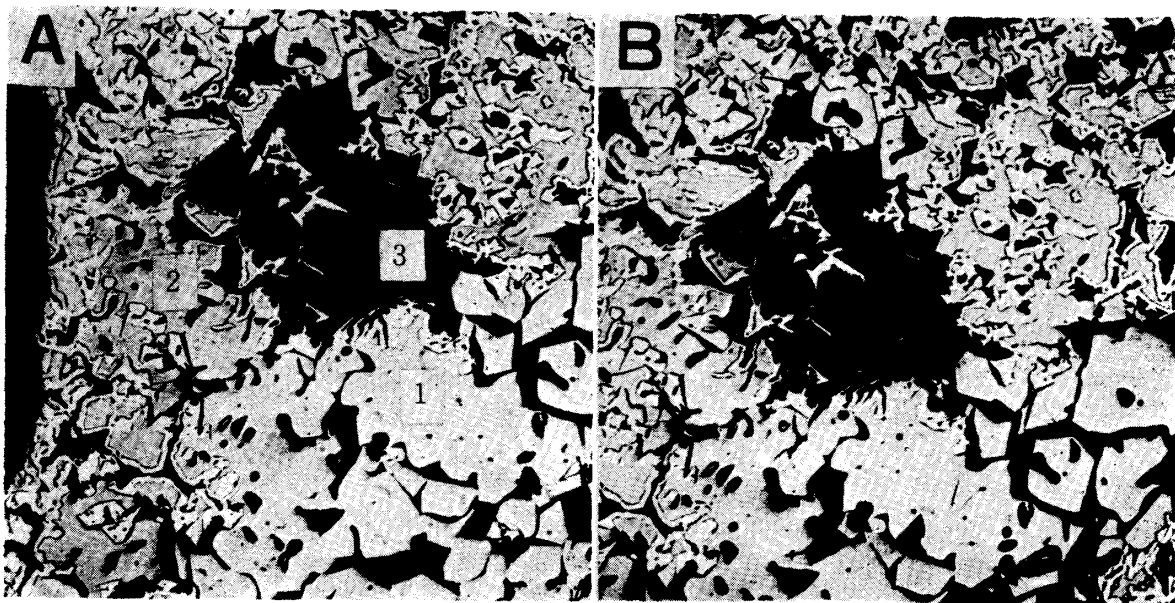


写真1 石灰石5%焼結鋳反射顕微鏡組織 ×150

- |          |                             |
|----------|-----------------------------|
| A : 未腐食  | B : 1:4 弗酸アルコール溶液 10 min 腐食 |
| 1 マグネタイト | 2 ヘマタイト                     |
|          | 3 スラグ                       |

組織を示す。

文献<sup>1)~7)</sup>によれば, 石灰焼結鉄の主な鉄物組成は, ヘマタイト, マグネタイト, カルシウムフ

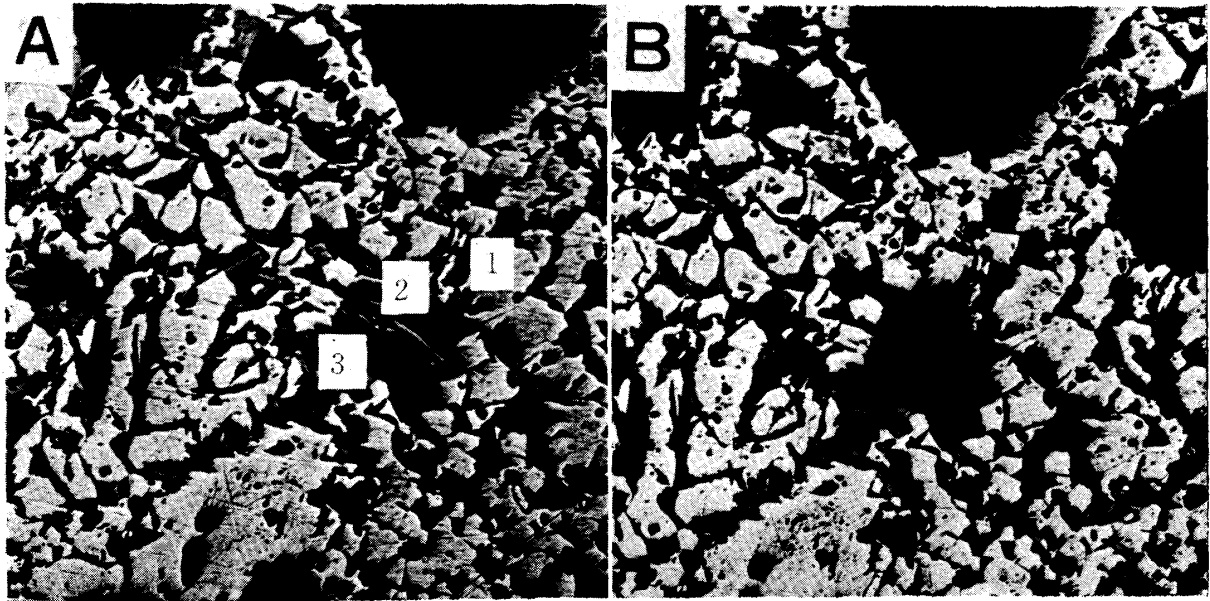


写真 2 石灰石 10% 焼結鉄反射顕微鏡組織 × 150

A : 未 腐 食                      B : 1 : 4 弗酸アルコール溶液 10min 腐食  
1 マグネタイト                      2 カルシウムフェライト                      3 スラグ

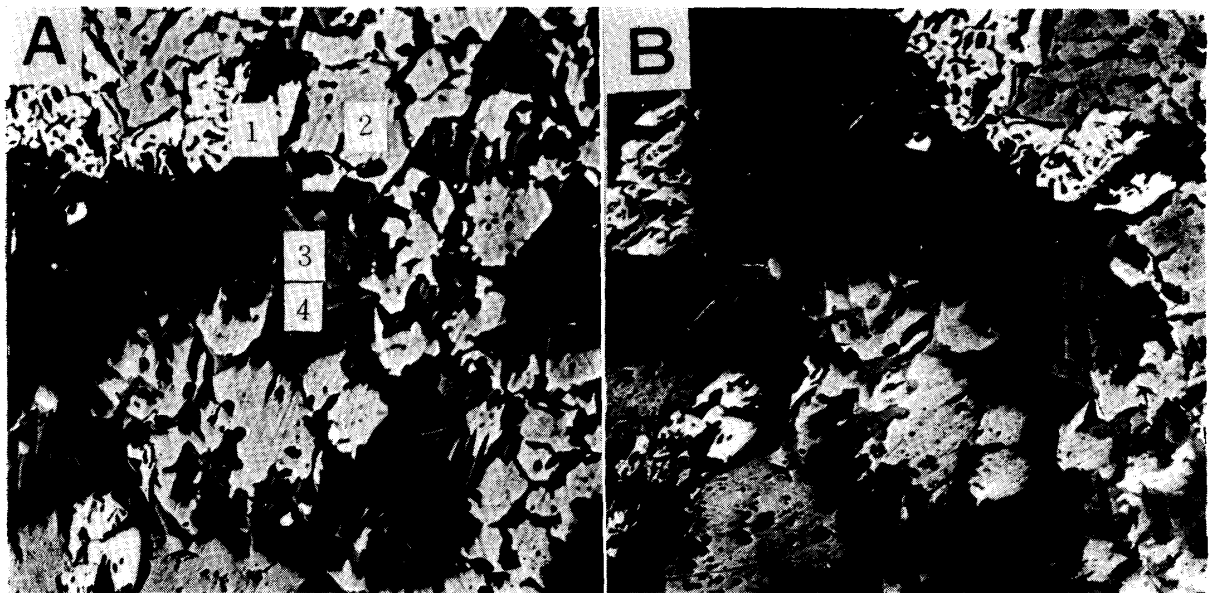


写真 3 石灰石 10% 焼結鉄反射顕微鏡組織 × 150

A : 未 腐 食                      B : 1 : 1 塩酸 (60°C) 10min 腐食  
1 ヘマタイト                      2 マグネタイト                      3 カルシウムフェライト                      4 スラグ

ェライト, オリビン, メリライトおよびガラス相であるといわれている. 供試試料についての検鏡結果から, 石灰石 5% 焼結鉄組成は, 大部分がマグネタイト, ヘマタイトおよびスラグ相で, カルシウムフェライトはほとんど認められなかつた. 写真 1 から明らかなごとく, ヘマタイトは気孔周辺に多く認められ, Nyquist<sup>8)</sup>, 三本木, 西田<sup>8)</sup>らも述べているごとくこれは焼結過程

8) 三本木貢治, 西田信直 : 鉄と鋼, 8 (1958), 853.

で生成したマグネタイトが冷却過程において再酸化されたためと考えられる。またスラグ中に、

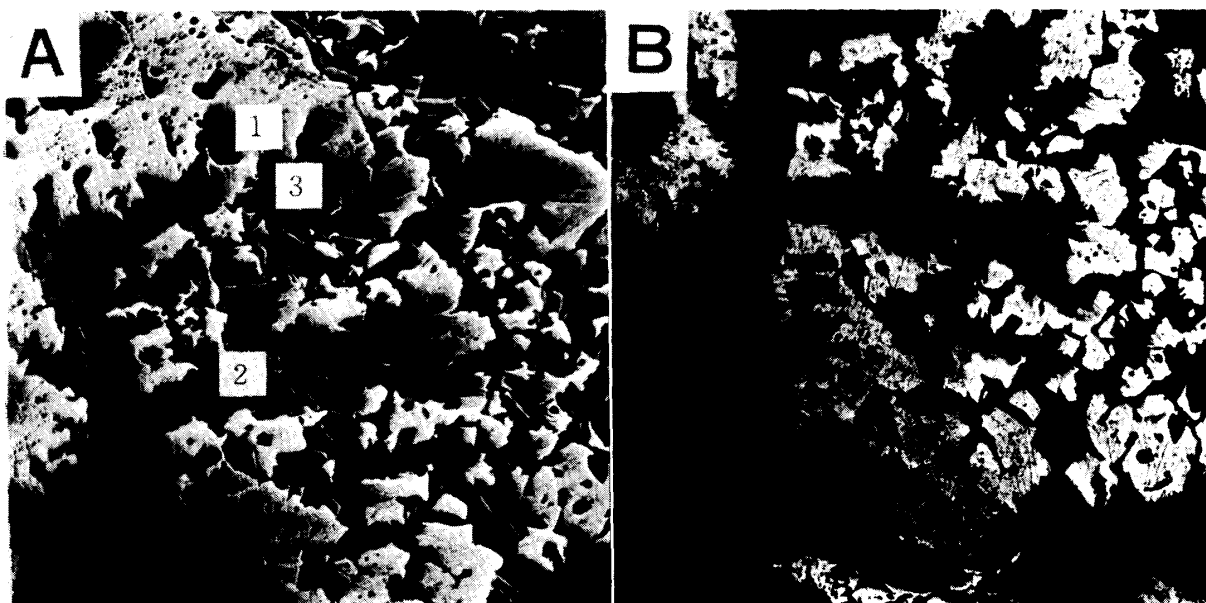


写真4 石灰石10%焼結鉄反射顕微鏡組織 ×150  
 A: 未腐食 B: 濃硝酸溶液10min腐食  
 1 マグネタイト 2 カルシウムフェライト 3 スラグ

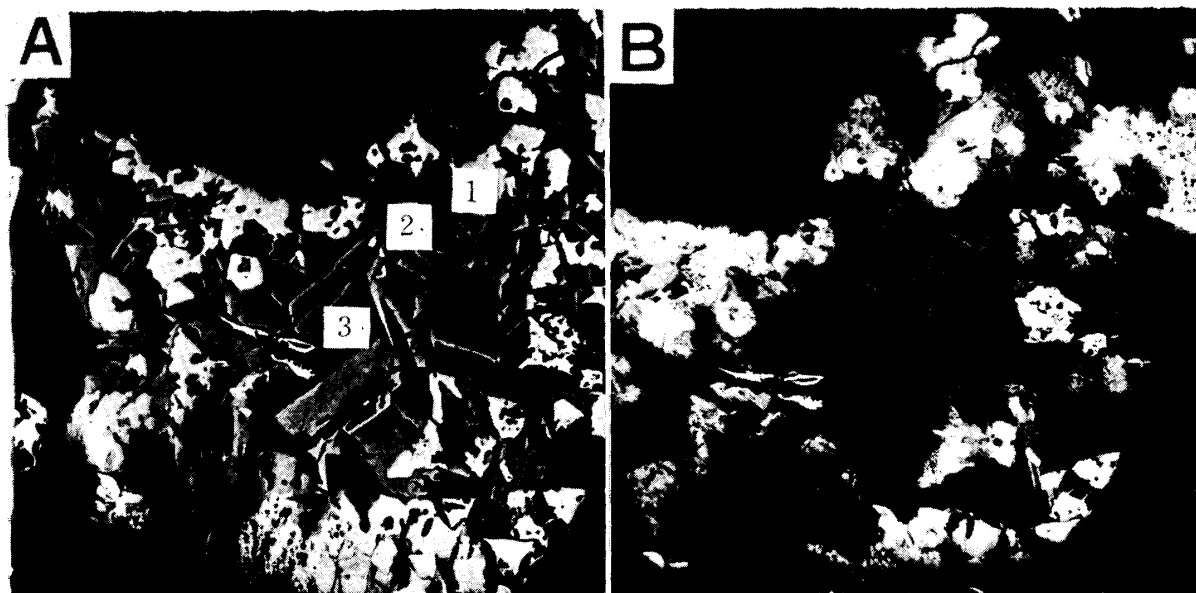


写真5 石灰石15%焼結鉄反射顕微鏡組織 ×150  
 A: 未腐食 B: 濃硝酸溶液10min腐食  
 1 マグネタイト 2 カルシウムフェライト 3 スラグ

暗灰色の板状、あるいは樹枝状を呈した結晶が認められたが、これは透過検鏡結果からメリライトと識別された。同試料を1:4 弗酸アルコール溶液にて腐食した結果、最初スラグ部分が侵され、次いでマグネタイトが極めて僅かに侵された。スラグ中に存在するメリライトも10 minの腐食で侵され黒変した(写真1 B)。石灰石10%焼結鉄組織中には、マグネタイト、ヘマタイト、カルシウムフェライトおよびスラグ相が存在する。しかし、石灰石の増加とともにヘマタイ

ト量は減少し, 局部的に僅かに存在するのみとなり, それに代つてカルシウムフェライトが増加



写真6 石灰石15%焼結鉄反射顕微鏡組織 ×150

A: 未腐食      B: 1:4 弗酸アルコール溶液10min 腐食  
1 マグネタイト      2 カルシウムフェライト      3 スラグ

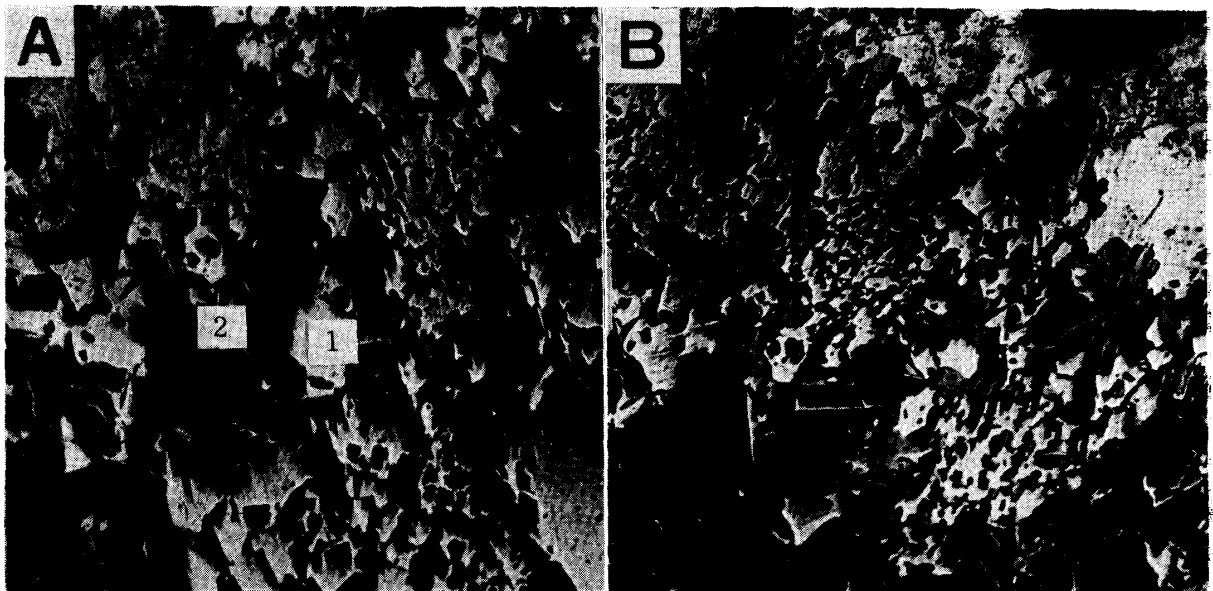


写真7 石灰石15%焼結鉄反射顕微鏡組織 ×150

A: 未腐食      B: 1:1 塩酸(60°C)10min 腐食  
1 マグネタイト      2 カルシウムフェライト

する。カルシウムフェライトについては, Hass,<sup>5)</sup> や Nyquist<sup>6)</sup> により詳細に研究され, 3種類  
のカルシウムフェライト ( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が存在し腐食により識別  
できると報告している。石灰石10%焼結鉄試料を1:4 弗酸アルコール溶液で腐食した結果, ま  
ずスラグ部分が侵され, ついでカルシウムフェライトの一部が侵された(写真2)。1:1 塩酸  
(60°C) および濃硝酸で腐食した場合も同様にカルシウムフェライトの一部が侵され暗灰色ある

いは黒褐色を呈した(写真3), (写真4). 短時間の腐食で容易に侵されるものについては, これ

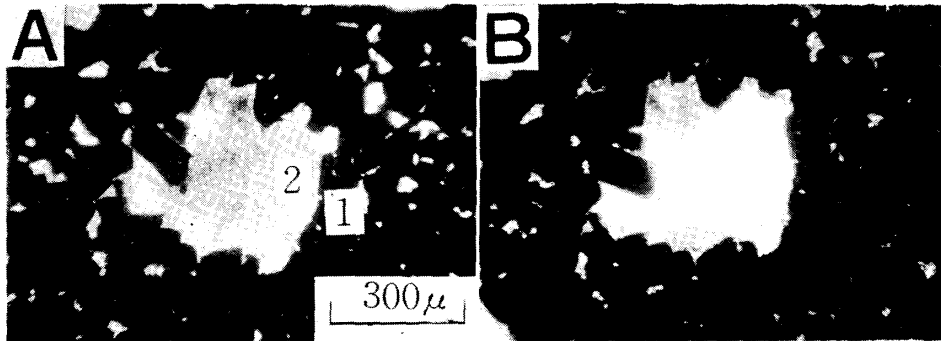


写真8 石灰石5%焼結鉄透過顕微鏡組織

A : 開ニコル B : 閉ニコル

1 マグネタイト, ヘマタイト 2 メリライト



写真9 石灰石10%焼結鉄透過顕微鏡組織

A : 開ニコル B : 閉ニコル

1 マグネタイト, ヘマタイト 2 カルシウムフェライト

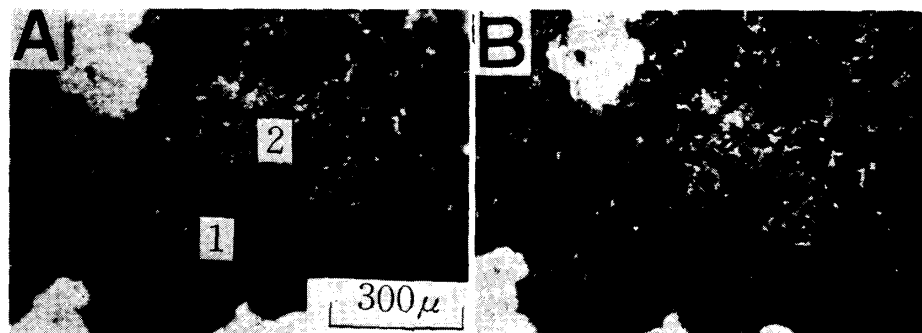


写真10 石灰15%焼結鉄透過顕微鏡組織

A : 開ニコル B : 閉ニコル

1 マグネタイト 2 カルシウムフェライト

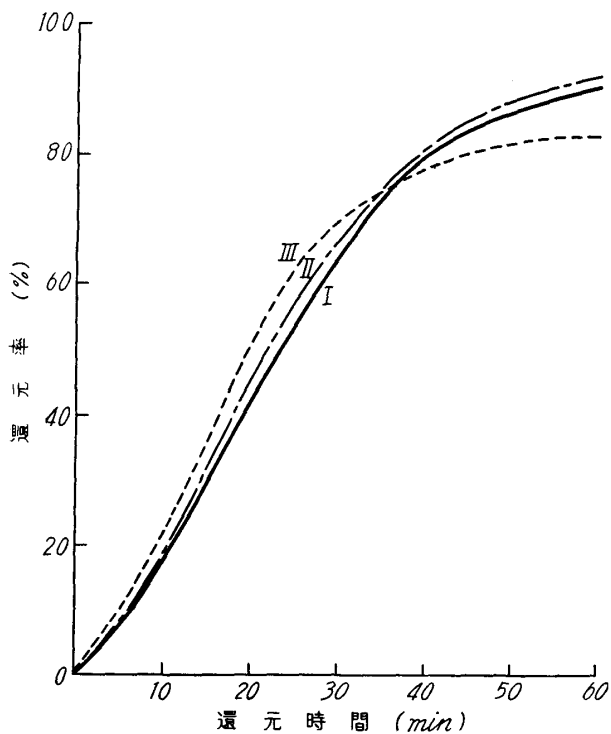
までに報告された文献<sup>5), 6), 9)</sup>からも, また著者らの予備実験からも  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  であると認められたが,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  については容易に腐食されず, 長時間の腐食により極めて僅かに侵されたことから, 反射検鏡により  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  と識別することは困難であると考えられる. この

9) 古井健夫, 菅原欣一: 製鉄研究, 228 (1959), 2564.

ことについては, Nyquist<sup>6)</sup> も同様の報告をしており, 弗酸による長時間の腐食により侵されると報告している. 以上の観点から, 石灰焼結鉱中で腐食液に容易に侵されたものは  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  であると考えられる. 石灰石 15% 焼結鉱組織の主なものは, 石灰石 10% 焼結鉱組織と同様, ヘマタイト, マグネタイト, カルシウムフェライトとスラグ相で, 石灰石の増加によりヘマタイトは極めて僅か存在しているに過ぎないが, カルシウムフェライトは大きく発達しているのが認められる. 濃硝酸による腐食では, 石灰石 10% 焼結鉱の場合と同様, カルシウムフェライトの一部が侵され, これは  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  と識別された(写真5). 1:4 弗酸アルコール溶液, 1:1 塩酸(60°C)による腐食の場合も同様の結果がえられた(写真6), (写真7). また薄片試料の透過検鏡より, メリライトがガラス中に樹枝状あるいは板状に晶出しており, 緑色, 黄褐色等の多色性を示した(写真8). さらに  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  は明赤色, 短冊状に,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  が淡褐色, 針状または短冊状に検鏡された(写真9), (写真10).

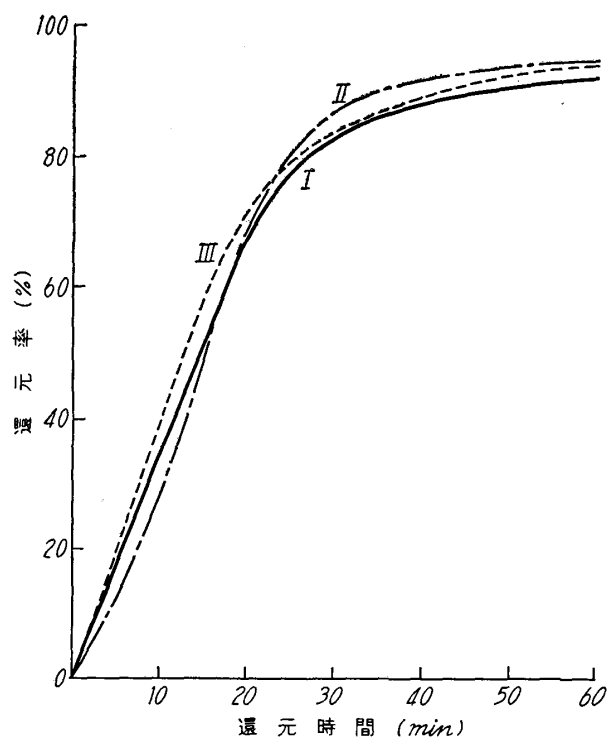
## (2) 石灰焼結鉱の還元試験結果

石灰焼結鉱を 100~150mesh に破碎, 篩別し, 還元温度 700°C, 800°C, 900°C の各温度で水素ガス 100cc/min で還元した. 第2図から第4図に各温度による還元曲線を示す.



第2図 還元温度 700°C, 還元ガス 100cc/min における還元曲線

- I : 石灰石 5% 焼結鉱
- II : 石灰石 10% 焼結鉱
- III : 石灰石 15% 焼結鉱



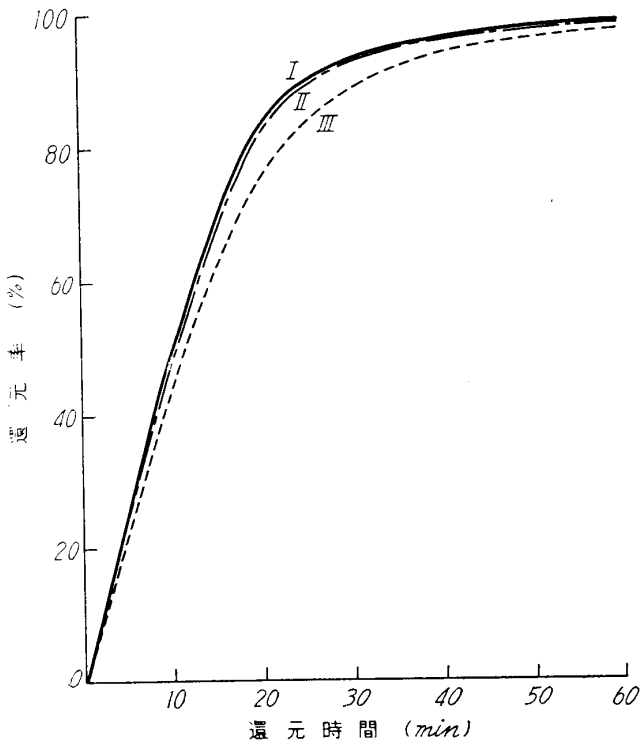
第3図 還元温度 800°C, 還元ガス 100cc/min における還元曲線

- I : 石灰石 5% 焼結鉱
- II : 石灰石 10% 焼結鉱
- III : 石灰石 15% 焼結鉱

これらの図から明らかなごとく, 各試料とも還元率は温度とともに上昇しているが, 石灰石添加量の変化, すなわち, 焼結鉱物組織の変化にもとづく被還元性の影響は明白には認められなかった. Sironi<sup>10)</sup> は石灰石添加量の変化に伴ない被還元性が上昇すると報告し, また Knepper<sup>11)</sup> は石灰石添加量の増加とともに還元率が極小となる組成が存在すると述べ, Nyquist<sup>6)</sup> は石灰石 8~10%までは向上するが, それ以上では逆に低下すると報告している. いま一例として,

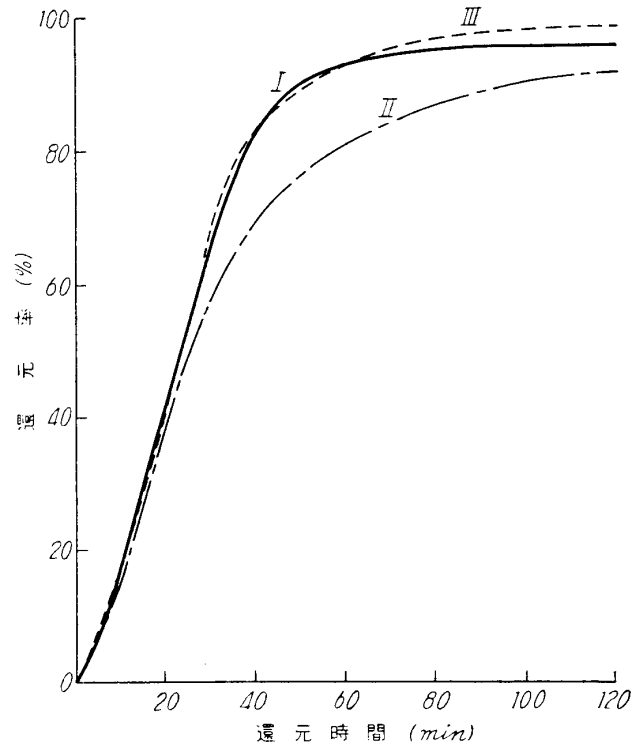


第5図に学振の粒状鉄鉄石標準還元試験法<sup>12)</sup>による石灰焼結鉄の還元曲線を示す。すなわち、粒度4~5 meshの試料を5gとり、還元温度900°C、還元時間120min、水素ガス300cc/minの条件では、還元速度が速いため、学振法による還元実験では石灰石添加量の変化による焼結鉄



第4図 還元温度900°C、還元ガス100cc/minにおける還元曲線

- I : 石灰石 5% 焼結鉄
- II : 石灰石 10% 焼結鉄
- III : 石灰石 15% 焼結鉄



第5図 還元温度900°C、還元ガス300cc/minにおける還元曲線

- I : 石灰石 5% 焼結鉄
- II : 石灰石 10% 焼結鉄
- III : 石灰石 15% 焼結鉄

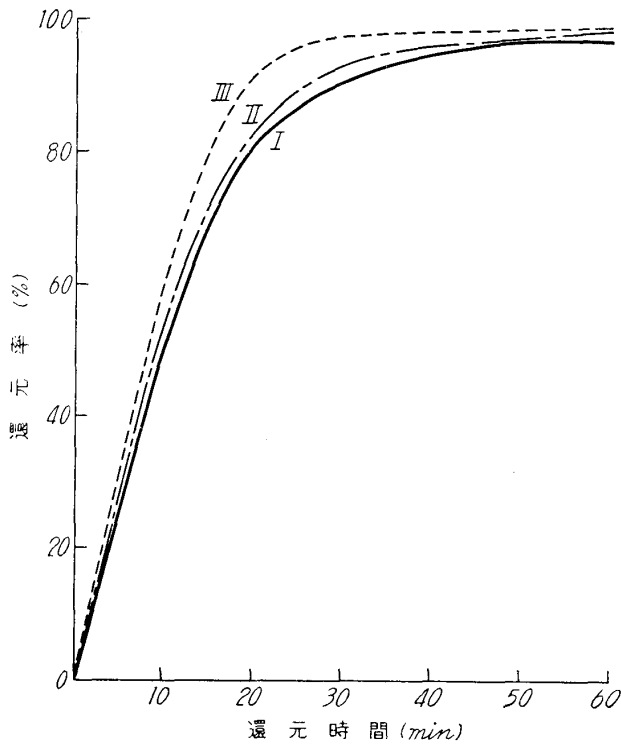
の被還元性の差異は認められず、その実験精度も悪い。

しかるに、本実験に用いた示差熱天秤装置は、ヘマタイト、マグネタイトおよび3種類のカルシウムフェライト単味の測定では精度が極めて良いことを予備実験より確認しているもので、単一物質の被還元性の測定には好ましいものと考えられるが、第2~4図の結果は、試料採取量が0.5g~1.0gと制限されているため、本研究の石灰焼結鉄のごとき鉄物組織の複雑な物質では試料の採取場所により鉄物組織が局部的に異なるので石灰添加量の変化による被還元性の影響が明確にされなかつたものと思われる。その一例として、第6図と第7図の結果を比較すると、第6図では石灰石の増加に伴ない被還元性は向上する傾向を示しているが、第7図ではその逆の傾向を示している。これは明らかに試料中の鉄物組織の差違によるものと思われ、したがって石灰焼結鉄のごとき鉄物組織の複雑な物質の被還元性測定法としては、試料採取量を増加して鉄物組織の局部的変動の影響せぬ装置の採用が望ましい。

10) Sironi, G. : Iron and Coal Trades Rev. 180 (1959), 851.

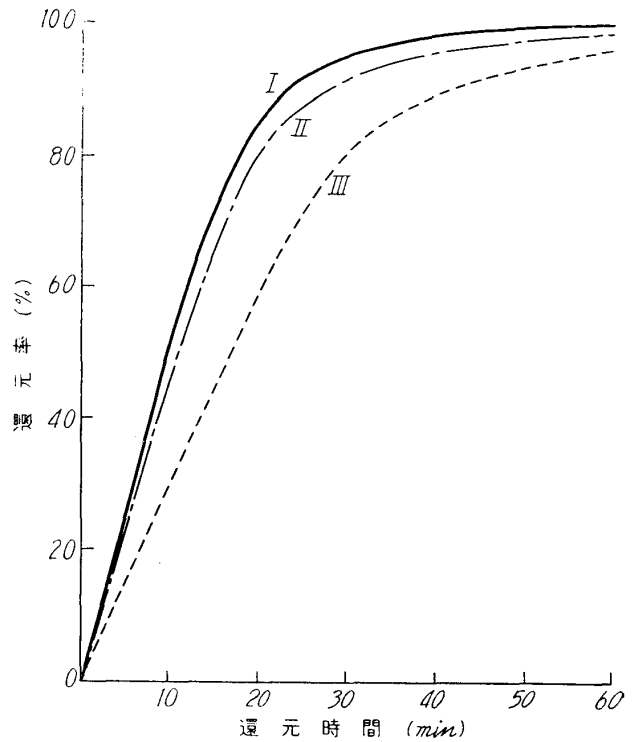
11) Knepper, W. A. K., R. B. Snow and R. T. Johnson : Agglomeration. Intern. Symp. Philadelphia, Pa. (1961), 787.

12) 学振製鉄 54 委報告 : 鉄と鋼, 46 (1960), 801.



第6図 還元温度900°C, 還元ガス100cc/min  
における還元曲線

- I : 石灰石 5% 焼結鉍
- II : 石灰石 10% 焼結鉍
- III : 石灰石 15% 焼結鉍



第7図 還元温度900°C, 還元ガス100cc/min  
における還元曲線

- I : 石灰石 5% 焼結鉍
- II : 石灰石 10% 焼結鉍
- III : 石灰石 15% 焼結鉍

#### 4. 結 言

焼結鉍物組織および被還元性におよぼす石灰石添加量の影響につき検討した。その結果、石灰石添加量の増加に伴ないヘマタイトが減少し、同時にカルシウムフェライトが増加することが認められた。また、還元試験結果から、本実験に用いた示差熱天秤装置は、石灰焼結鉍のごとき複雑な鉍物組織を有する試料の測定には、必ずしも良好な結果がえられず、石灰石添加量の変化による被還元性の影響は明らかには認められなかつた。