焼結鉱の高温性状におよぼす MgO の効果

佐々木 稔* 肥田行博**

1. はじめに

酸化鉄の還元は高炉内での最も重要な反応であり、還元の機構は従来から多くの研究者によって検討されてきた。最近では副成分として MgO を固溶するウスタイトに関心が払われ、とくに大学の研究機関において活発な研究がなされている⁽¹⁾。

含 MgO 原料を加えないで通常の焼結原料を焼いたときには、2 次的に生成するマグネタイト中にかなりの量の CaO 分や Al₂O₃ 分が移行する。MgO 分についてはそれがごく少量にすぎないが、その理由は、わが国で使用される鉄鉱石が沈殿性の鉱床から採掘される赤鉄鉱であり、MgO の含有量がもともと少ないからである。

ところが十数年ほど前から豪州系の鉄鉱石の輸入が増えるに伴い、焼結原料の平均 Al₂O₃ 値も高くなってきた。高炉スラグ中の Al₂O₃ 分の増加による粘度上昇を防ぐために、図 1 に示すような基礎的実験資料⁽²⁾にもとづいて含 MgO 原料が加えられるようになり、結果として焼結鉱中のマグネタイトにかなりの量の MgO 分が含まれることになった。ここで MgO を含むマグネタイト、ウスタイトの還元の研究の必要性が生じてきたのである。

Al₂O₃ 分の上昇原因をもう少し詳しく述べると、代表的な焼結用粉鉄の化学組成を表 1 に示したように、それ

まで使用割合を制限していたゴア系鉄鉱石と同じような Al₂O₃ を含む褐鉄鉱質赤鉄鉱がいわゆる豪州系鉄鉱石であり、今後とも輸入割合は高くなることはあっても低くはならない見通しである。

図 1 高炉最終スラグの粘性におよぼす Al₂O₃ と MgO の影響 (CaO/SiO₂=1.2)⁽²⁾。

表 1 代表的な焼結用粉鉄の化学組成。

鉄 鉱 石	T.Fe (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
A (インド・ゴア系)	62.35	3.08	2.41	0.03	0.07	0.78
B (ブラジル系)	64.18	5.62	1.21	0.01	0.05	0.22
C (豪州系)	62.29	4.72	2.76	0.06	0.06	0.58
D (豪州系)*	56.78	5.37	2.75	0.09	0.08	0.51

* リモナイト系鉄石

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所副部長研究員

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所課長研究員
Effect of MgO on the Properties of Sinter in High Temperature Range; Minoru Sasaki, Yukihiko Hida (Fundamental Research Lab. Nippon Steel Corp. Kawasaki)
1981年12月7日受理

2. 含 MgO 原料の高炉への直接装入

含 MgO 鉄石として採掘されるのはドロマイト、蛇紋岩、かんらん岩である。十数年前の使用の初期には山元(やまもと)に粉碎設備がなく、また含 MgO 鉄石を焼結

図2 直接装入した含 MgO 原料の滓化状況 (広畑 1 高炉解体調査)。

原料用の通常の粒度に粉砕して焼結試験を行なった結果では焼結鉱の歩留りと強度に低下が見られたので、塊状のまま高炉に装入することも試みられていた。しかし高炉の解体調査の結果は、含 MgO 鉱石の滓化性が悪く、融着層の中で他のスラグ成分と反応が進んで滴下するのではなく、メタルが滴下するまで溶け残ることがわかった。広畑 1 高炉の調査結果を図 2 に示す。この高炉は炉内容積が 1407 m³ の中型高炉で、吹止め前は出鉄比 2.34 で生産を行なっていた⁽³⁾⁽⁴⁾。図中に融着層分布形状が示されているが、頂層(最上段の融着層)は G-0 の記号で始まり、G-8、G-10 は炉内ではシャフト中段に位置する。これらの融着層の下側には模式図にあるようにつらら状にメタルがたれ下がっているが、内部は中空でスラグの小粒が残留していた。この残留スラグは融着層から分離の直前にあり、かつコークスと接しておらず吹き止め後にスラグ中の成分が還元されるという危険性もないので、摘出して分析に供した。分析結果は、装入した焼結鉱、ペレット、塊鉄鉱石、石灰石中のスラグ成分の総和から計算される組成に近いものである。MgO は約 2% で、かんらん岩からの MgO 分は滴下スラグに入らないことが明瞭である。

かんらん岩の未溶解物は融着層先端に近いコークス層中に、他の滴下物とははっきり見分けのつく大きさと表面の色合いをもって残っていた。ほとんど滓化していないもの、滓化がかなり進んだものの例を付表に示した。炉中心の停滞コークス層中では、羽口レベルの近くになってもまだ未溶解のかんらん岩を見つめることができた。羽口レベルで採取したスラグは MgO が 5% 台に上昇し、排滓の平均組成とほとんど同じになる。かんらん岩は最終的に羽口レベルで滓化が完了するものと考えられた。

この結果から、含 MgO 鉱石の直接装入は初期スラグの粘度を下げる効果がないので、やはり粉砕して焼結原料に加えなければならないことが結論された。

3. 焼結過程における含 MgO 原料の溶解挙動

焼結用に普通使われる含 MgO 鉱石は蛇紋岩かドロマイトである。その熱分解は焼結の熱的条件下で次のように進む。

蛇紋岩：

ドロマイト：

これらのケイ酸マグネシウムならびに単体のマグネシアは、焼結過程で生成する $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の融液に溶けにくく、粗粒、中粒(焼結用原料の粒度は普通トップサイズが約 10 mm, 平均粒度は 2 mm 前後である)から生成したケイ酸マグネシウムやマグネシアは、溶解しないまま微結晶群として残ることが多い⁽⁵⁾⁽⁶⁾。その結果成品焼結鉄に構造的弱点が生じ、常温強度(落下あるいは回転強度で評価する)が低下することになる。

蛇紋岩あるいはドロマイトからの熱分解物を溶解させるためには、コークスの配合量を増やして供給熱量を高めるか、原料を微粉砕して反応性を向上させるか何れかである。従来はコークス増配の方法がとられてきたが、省エネルギーが志向される今日では後者に移りつつある。もっとも後者の方法は MgO 分の溶解を主目的にしたものではなく、蛇紋岩を使用する場合にほぼ 1 mm になるように微粉砕してその SiO_2 分の反応性を高め、塩基度とスラグ量調整のために加える含 SiO_2 原料(ケイ石と蛇紋岩)を減らすことを目的に開発された技術である⁽⁷⁾。しかし同時に MgO 分の溶解を助けることも当然である。なお MgO 源としてドロマイトはあまり使われない傾向にあるが、その理由の 1 つは焼結の熱的条件下では分解が石灰石よりもあとになり、したがって CaO 分の溶解も遅れるため、CaO 分を石灰石のそれと同じように評価することができないからである。

さて Fe_2O_3 の熱解離が共存する MgO あるいは MgO 分を含んだスラグ融液によって促進されることは、室業の方面でよく知られているところである。 Fe_2O_3 が単体で存在するときの熱解離温度は約 1663 K であるが、MgO が共存するときは、図 3 に示すようにはるかに低い温度から熱解離が進む⁽⁵⁾。これは化学試薬を混合してタブレットに成形し、空气中で焼成したものである。熱

図 3 Fe_2O_3 と MgO 混合粉末の焼成結果⁽⁵⁾。
(焼成温度：空気気流中 7.2 ks 保持、その後水冷)

解離の度合は生成した Fe^II (図 3 では FeO に換算)で評価した。すでに 1373 K で数%の FeO が生じ、1473 K では 10% に近い生成量となる。MgO 添加量の効果は、1573 K を越えると 5% 添加の方が大きい。一方、蛇紋岩とドロマイトについても微粉砕して同様の実験を行なったが、長時間保定の場合同一 MgO% では FeO 生成量は同じ結果となり、含 MgO 原料の種類によらないことがわかった⁽⁵⁾。

融液が共存する場合の最近の実験結果は、図 4 のごとくである⁽⁸⁾。配合組成は $\text{MgO} : 1.5, 3.0\%$, $\text{SiO}_2 : 5.75\%$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.6$ とし、1573 K での焼成時間は 1.8, 3.6, 5.4 ks と変えてある。生成した FeO を分析し、CaO と SiO_2 を除いて FeO , Fe_2O_3 および MgO の 3 成分の組成割合を 3 元状態図上にプロットしてある。10.8 ks 焼成の結果をもとに等酸素分圧平衡線を推定しているが、Paladino による Fe_2O_3 と MgO の結果⁽⁹⁾に比べると等圧線は FeO 側に寄っており、同一 MgO 量でもカルシウムシリケート系融液が共存した場合に MgO を固溶したマグネタイトの生成しやすいことがわかる。

含 MgO 原料を添加して試験鍋で作った焼結鉄中のマグネタイトを分析した結果が表 2 である⁽⁵⁾。蛇紋岩の場合は MgO 含有量は、他の分析例を見てもほぼ 1~2% の範囲にあるようである。これに対してドロマイトでは表 1 の No.5 が 17.6% の MgO を含んでいる。また 19.1% という報告もある。ドロマイトの熱分解生成物の 1 つは単体のマグネシアであり、これが融液を介して Fe^II , Fe^III を取り込み、MgO の多いマグネタイトを形成したと考えられる。一方非晶質ケイ酸塩の No.3 (No.2 マグネタイトの近傍)は、含 MgO 原料を使用しない No.9 に比べて MgO が若干増えているにすぎない。ところがドロマイト添加の No.6 (No.5 マグネタイトの近

図 4 $\text{FeO-MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 系等圧平衡線⁽⁸⁾。
(1573 K, $P_{\text{O}_2} = 0.21$)

表2 含 MgO 原料添加焼結鉱中のマグネタイトの化学組成⁽⁵⁾.

No.	使 用 し た 含 MgO 原料	分 析 し た 鉱 物 相	酸 化 物 換 算 値 (%)						
			FeO	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	合 計
1	蛇 紋 岩	マグネタイト	—	91.9	1.3	2.4	0.9	—	96.5
2	〃	〃	—	93.0	1.8	1.0	0.9	—	96.7
3	〃	非晶質ケイ酸塩	19.6	—	35.4	2.0	5.5	36.3	100
4	ドロマイト	マグネタイト	—	91.5	2.4	2.6	0.5	—	97.0
5	〃	〃	—	77.1	1.1	17.6	2.8	—	98.6
6	〃	非晶質ケイ酸塩	3.8	—	52.2	5.2	1.4	35.6	98.2
7	使用せず	ヘマタイト	—	Fe ₂ O ₃ 98.3	—	—	0.8	TiO ₂ 0.1	99.2
8	〃	〃	—	〃 97.4	—	—	1.8	〃 1.0	100
9	〃	非晶質ケイ酸塩	13.0	—	39.4	0.3	5.9	SiO ₂ 38.1	95.7

傍)では CaO, MgO の双方が高くなっており, 反対に FeO が低い. この低い FeO 含有量は高 MgO マグネタイトの形成機構を裏付けている.

以上に述べた含 MgO 原料の熱分解生成物の滓化性が悪いこと, ならびに MgO 分を溶解したスラグが Fe₂O₃ の熱解離を促進してマグネタイト固溶体を生成させることが, 焼結鉱の高温性状にいろいろな影響を与える. これらについて以下の章で説明する.

4. 焼結鉱の耐還元粉化性の改善

焼結鉱が CO ガスで還元されると, 673~973 K の温度域で粉化する性質がある. 実際に高炉内でこれが進み過ぎると通気を阻害し, 装入物の降下異常をひき起こすことがある.

粉化は 773 K 付近で最大となり, また CO 濃度が高く滞留時間が長いほど粉の発生が増加する. 還元前後の代表的顕微鏡組織を写真 1 に示した. 微細なき裂が組織全体に見られ, 外部からのわずかな衝撃で容易に崩壊することがわかるであろう. 還元粉化性を評価するために鉄鋼業界では統一試験法を決めている. それは CO/N₂=30/70 の混合ガスを用い, 823 K で還元後, 羽根付のドラムに装入して回転し, 3 mm 以下の粉発生量を測定する方法である. 粉率を百分率で表わして, 還元粉化指数 (RDI) と呼んでいる.

還元粉化の機構については数多くの研究があるが, 還元粉化の引き金になる特別なヘマタイトがあって, その成因はつぎのように考えられている. 焼結過程の高温域で MgO, Al₂O₃, TiO₂ などの成分を吸収した多成分系のマグネタイトが, 焼結後半の冷却途中でヘマタイトに転移する際に, MgO 分を周囲のスラグ融液に放出し, 他の成分はそのまま残して大きな結晶に成長し, 結晶の外形は板晶状菱形をとる. 顕微鏡組織は写真 1 (a) に, また EPMA による分析結果は前掲の表 2 中の No.8, 9 に示してある.

この種のヘマタイトの生成を防ぐためには多成分系の

写真 1 焼結鉱の還元粉化現象.
(a) 還元前, (b) 還元初期のき裂発生状態
H: ヘマタイト

マグネタイトを転移させないことであり, 対策としては当初, 転移温度域の冷却速度を早くする方法がとられた. その後含 MgO 原料の利用研究が進む中で, MgO 分がマグネタイトの生成を促進して固溶体をつくり, ヘマタイトへの転移温度を下げて多成分系のマグネタイトを安定化させる効果のあることがわかってきた. このようにして含 MgO 原料の添加は RDI を低減させる有力な手段として現場に定着した⁽¹⁰⁾. 実焼結機で最近の操業試験の例を示したのが図 5 である⁽¹¹⁾. MgO 量の増加とともに RDI は著しく低下している. 蛇紋岩の場合は途中から生産率の回復が見られるが, これはパレットへの原料装入密度を上げるのに成功したためである. コークス

図5 蛇紋岩、ドロマイト添加実機焼結試験結果⁽¹¹⁾。

原単位(成品焼結鉱1トン当りのコークス使用量)の上昇は、前章に述べたことから考えて止むを得ないところである。

つぎに被還元性の問題に移る。これは高炉の機能から熱保存帯(973~1273 K)と融着帯(1473~1673 K)の2つのゾーンで考えなければならない。熱保存帯で鉄鉱石類の被還元性が改善されれば、ガス利用率(炉頂ガスの $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$)が向上し、コークス比を下げるができる。評価法はJISで定められており、30%CO-70% N_2 の混合ガスを用い1173 Kで10.8 ksの還元を行なって到達還元率で評価する。

さてMgOを含有するマグネタイト固溶体の被還元性であるが、試薬の Fe_2O_3 とMgOを混合して加圧成形し、焼成後のタブレットについて還元実験を行なった結果が図6である⁽⁵⁾。焼成タブレットの気孔率とFeOはほぼ同じになるように調製したものである。還元には熱天秤を使用し、1173 Kで還元した。MgO添加量がこの範囲では還元率に差が現れない。

さらにCaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 を添加して作った焼成タブレットの還元実験結果を示すと、表3のごとくである。タブレットの気孔率は $20\pm 2\%$ にそろえてある。還元前のFeO量は試料によって若干違うが、還元率はいずれも85%前後で、差はほとんどない。スラグマトリックスの組成は含MgOマグネタイトの被還元性に影響しないことがわかる。また実際上も、MgOレベルを変えて製造した焼結鉱は、FeOが同じであれば、JIS法による還元率に差の現れないことが経験されている。

以上のように含MgO鉄鉱石は、被還元性を損わずに耐還元粉化性を改善する効果的な焼結用副原料として利用されてきたのである。

図6 Fe_2O_3 とMgO混合粉末焼結体の還元曲線⁽⁵⁾。表3 含MgOマグネタイトの被還元性におよぼすスラグ組成の影響⁽³⁾。

試薬の配合組成 (5.5% SiO_2 , 2% Al_2O_3)		焼成後 FeO(%)	熱天秤による 還元実験結果 (%)
MgO(%)	CaO/ SiO_2		
0	1.25	9.34	84.8
1	"	9.25	85.1
2	"	8.99	83.9
3	"	9.05	84.7
"	1.0	8.55	85.1
"	1.5	9.00	85.4
"	2.0	8.00	84.0

(注) 試薬粉末成形体は1523 Kで3.6 ks焼成。
気孔率 $20\pm 2\%$ のものを還元実験に供した。

5. 軟化溶融性状の改善

高炉内にコークスと交互に層状に装入された鉄鉱石類は、1273~1373 Kを過ぎるころから、上方の装入物の荷重も加わって軟化、変形が始まり、鉄鉱石粒子相互の接点急激にその数を増すようになる。さらに金属鉄の拡散やスラグのしみ出しが活発になると、粒子の接点では結合が起こって鉄鉱石層は上下方向に収縮し、還元ガスの通りにくいものになる。これが融着層であり、高炉内で融着層を形成する領域は融着帯と呼ばれている。高出鉄比で操業されていた広畑1高炉では、融着層の分布は前掲図1のように垂直断面で切り立った逆Vの形をしていた⁽³⁾が、低燃料比でかつ比較的低い出鉄比の操業が行なわれたその後の高炉を解体調査した結果では、頂層の位置はずっと低くなっており、また分布の形状もW型というべきものが見出されている⁽³⁾⁽¹²⁾。このような状況から、生産現場では最適分布形状の追求とその制御が、また研究部門では鉄鉱石類の高温域での変形と溶融のしやすさ、すなわち軟化溶融性の評価法の確立が重要な課題の1つになっている。

焼結鉱に還元粉化という欠点があるにもかかわらず高炉装入物として評価が高いのは、融着帯における通気性維持の面でもっとも安定した性質を示すからである。焼

結鉄はペレットや塊鉄石に比べて融着し難く、さらにスラグの滴下開始温度が高くて、分離するスラグ中の FeO 分も少ない。MgO は焼結鉄のこの性質をさらによくすることが期待できる。

軟化溶解性を支配するのは還元過程において生成する物質の粘度と融点であるが、焼結鉄ではその物質はシリケート質スラグである⁽¹³⁾。このスラグにウスタイトが溶け込んで FeO 分が高くなるほど、スラグの流動性は増し、軟化と溶解は低い温度で始まる。これに対してマグネタイト中にあった MgO 分は引き続きウスタイト相に固溶するが、図 7 に示すように全率固溶型であり、ウスタイトの還元に伴って MgO 分が濃縮し、融点が上がってウスタイト相の軟化温度は高くなる。しかし効果はそれだけでなく、含 MgO ウスタイトがシリケート質のスラグ融液と共存するときは、接触面に沿って高 MgO 層が形成してスラグ融液中への FeO 分の溶解は抑制され、融液の粘度低下は起こらない。その結果軟化、溶解性状は改善されると考えられる。

軟化溶解性の評価は、鉄鉱石類の充てん層に荷重をかけた状態で昇温還元を行ない、収縮率、通気性(圧力損失)ならびに滴下の開始と終了温度で評価される。実験方法の 1 例と、そのときの圧力損失、収縮率の変化を図 8 に示す⁽¹⁴⁾。この方法では温度、ガス組成、荷重の実験条件を、高炉内半径方向の中間的な位置(炉中間部)での実測値をもとにして設定している。また間接還元帯の“出口”温度は 1273 K 前後を想定しており、そこでの還元率は約 70% と考えている。1373 K を越えると収縮が起

図 7 FeO-MgO 2 元系の平衡状態図。

図 8 軟化溶解試験法の例⁽¹⁴⁾。

- (1) 試料層 (70~100 mm 厚で圧力損失を測定)
- (2) 黒鉛またはコークス粒子 (3) 黒鉛ルツボ
- (4) 発熱体

よそ 1723 K で最大値を示す。スラグと金属の混合物が滴下し始めるのは、圧力損失が最大となる直前においてである。

この実験方法によって MgO の影響を調べたものが図 9, 10 である⁽¹⁵⁾。圧損上昇開始温度は、図 9 に見られるように MgO の増加とともに高温側に移行し、最大圧損値は急激に大きくなっている。この傾向を定量的に表わしたのが図 10 で、付記のように軟化温度を圧損値 0.98 kPa (100 mmH₂O) あるいは 1.96 kPa (200 mmH₂O) に達する温度 T_{100} , T_{200} で評価すると、これらの指標温度は MgO の増加につれて上昇しており、軟化性の改善が明瞭である。さらに T_{100} , T_{200} と最大圧損温度との差 ΔT_{100} , ΔT_{200} は小さくなる傾向を示していて、圧損上昇から滴下開始までの温度幅は狭く、この点では好ましい方向に変化している。ところが次の式(1)によって通気抵抗係数 K を求め、さらに付記に示したある温度域での K の積分値ならびに K の平均値を計算すると、いずれも MgO の増加によって大きな値となり、通気抵抗の面では“悪化”することがわかる。

$$K = 4P \cdot \rho_g / (\mu^{0.3} \cdot G^{1.7} \cdot L) \quad (1)$$

ここで、 G : ガスの空塔質量速度 (kg/m²·s)

L : 充てん層高 (m)

$4P$: 圧損 (kgf/m²)

ρ_g : ガスの密度 (kg/m³)

μ : ガスの粘度 (kg/m·s)

K : 通気抵抗指数 (MKS 単位)

この“悪化”の原因については本章の最後で考察したい。

図 9 圧力損失におよぼす MgO の影響 (CaO/SiO₂ = 1.6) ⁽¹⁵⁾

図 10 軟化温度，軟化～熔融温度幅，高温での通気抵抗におよぼす MgO の影響 ⁽¹⁵⁾

T_{100} : 圧損 0.98 kPa (100 mm H₂O) に達する温度
 T_{200} : 圧損 1.96 kPa (200 mm H₂O) に達する温度
 ΔT_{100} : 圧損 0.98 kPa (100 mm H₂O) ～最大圧損時の温度幅
 ΔT_{200} : 圧損 1.96 kPa (200 mm H₂O) ～最大圧損時の温度幅
 ΣK_{1000} : 1273 K ～最大圧損時の通気抵抗の積分
 ΣK_{100mm} : 圧損 0.98 kPa (100 mm H₂O) ～最大圧損時の通気抵抗の積分
 $\bar{K}_{1000}$: 1273 K ～最大圧損時の通気抵抗の平均値
 $\bar{K}_{100mm}$: 圧損 0.98 kPa (100 mm H₂O) ～最大圧損時の通気抵抗の平均値

さて高炉内における融着層の炉半径方向の長さは，図 2 に示されるように融着層の形成レベルによって大きな違いがある。これは軟化，融着，溶け落ちの進行の速度が 1 つ 1 つの鉄層で異なることを現わしている。すなわち高炉内の上方のレベルで形成される場合は，降下する鉄層は急速に昇温し，比較的低い還元率で融着する。一方下方のレベルでは CO, H₂ ガスの間接還元によって高い還元率を得ながら緩やかに融着が進む。したがって前者の融着層から分離する初期スラグは比較的 FeO 分が高く，後者では FeO が低い。MgO の効果は両者で異なることが予想される。

低い還元率で融着化が進む過程での MgO の効果を調べたものが図 11 である ⁽¹⁶⁾。1623 K の還元率が 40～50% (質量減少率で約 10%) になるような昇温，ガス組成条件が選ばれており，初期滴下物は高 FeO のスラグで，メタルの滴下は初期スラグよりほぼ 100 K 高い温度で起こっている。ここで T_{sz} (50% 収縮温度) は融着開始温度と考えているもので，MgO 2% までは高くなり，それ以上では頭打ちの傾向が見られる。 T_s は圧力損失が最高になる直前に滴下が始まる温度で，初期スラグ生成温度と見なしており，これもやはり MgO 2% までは上昇し，つづいて 2% 以上で降下をたどる。圧損がゼロになる直前でメタル主体の滴下が起こるが，その温度が T_{SE} で， T_s と同様の傾向を示す。

以上のように性状が改善される原因は，初期滴下物である“primary slag”の分析結果から説明することができる。金属鉄とウスタイトの混合物である“iron melt”と，それから分離して先に滴下する“primary slag”との間の MgO の分配を MgO/(MgO+CaO) (%) で整理してみると，図 12 に示すようにもとの焼結鉄中 MgO が 2% までは MgO の増加にともなって大きくなり，試験前の全体組成に対して“iron melt”では高く，“primary slag”では小さい。ただしこの関係は MgO 2.55% で大

図 11 軟化および融着滴下におよぼす MgO の影響 ⁽¹⁶⁾

図 12 “primary slag” と “iron melt” への MgO の分配⁽¹⁶⁾.

図 13 “初期スラグ” の化学組成と滴下量⁽¹⁶⁾.

大きく違っており, “primary slag” および “iron melt” の $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})$ はともに小さな値になっている。その理由については明らかでないが, このような MgO の挙動の違いが前掲図 11 の MgO 2% 以上の滴下温度 (T_s , T_{se}) の降下となって現われているものと考えられる。つぎに “primary slag” の全滴下物中に占める割合と組成を図 13 に示すが, もとの焼結鉱中 MgO が高いほど FeO は低く, 滴下量も少ない。 “primary slag” 滴下開始直前での還元率には大きな差が認められないので, 上記の MgO の分配ならびに “primary slag” の量と組成から, MgO のウスタイト相への固溶が FeO 分のスラグ中への溶解を抑制することは明白であり, 温度 T_s を高めた原因であることがわかる。

ここで高温域での焼結鉱の被還元性におよぼす MgO の影響について考察してみたい。図 11 に関連した論文⁽¹⁷⁾の中で, 質量減少曲線を比較すると滴下開始までの還元率は MgO 2% までは若干低下し, 2% 以上ではわ

図 14 収縮率および還元率におよぼす MgO の影響 (1573 K までの昇温荷重軟化試験)⁽¹³⁾.

ずかではあるが上昇している。一方, 荷重昇温還元実験を行なった別の報告では, 1573 K まで還元したあとと冷却し, 試料を分析して還元率を求めた結果が図 14 のように示されている。塩基度 1.8 と 2.0 では MgO 量に対して還元率はほとんど変化しないが, 1.6 の試料は 80% から 70% へと 10% の低下が見られる。収縮率は減少傾向を示す。測定精度の高い還元率の報告はこの 2 例にすぎない。

昇温還元による高温域での還元の前進行度には, 途中のヘマタイト, マグネタイトの還元も影響する。前述の基礎実験結果によれば, 含 MgO マグネタイトの還元速度は純マグネタイトとほとんど変わらない。しかし, 実際の焼結鉱ではマグネタイトが増えた分はヘマタイトが少なくなるので, 同一ヘマタイト, マグネタイト量の焼結鉱を選んで被還元性を比較しなければならない。一方, ウスタイトの還元実験では, MgO を含むものが純物質に比べて還元速度が速い, あるいは遅いという相反する結果が報じられている⁽¹⁾。さらに荷重昇温還元実験においては, 焼結鉱粒子の軟化性が MgO 含有量で違うため, 還元反応に必要な粒子の有効表面積や粒内気孔率が変わるので, 還元率に与える MgO の影響は複雑である。単体酸化物の実験結果で焼結鉱の高温域での被還元性を議論するのには, データが不十分であると考える。

最後に MgO 添加が最大圧損温度を高める図 9 の結果について考察したい。焼結鉱のマトリックスは非晶質けい酸塩で, その組成は代表例を前掲の表 2 に示したごとく, FeO を十数% 含んだ $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系である。添加含 MgO 原料の同化が不十分な個所でも MgO 含有量は数%にすぎない。既知の状態図によれば, CaO/

SiO₂ が 2 のときに上記 4 成分系の共晶温度は 1523 K である。実際の焼結鉱での初期融液生成温度は 1493 K と報告されている⁽⁶⁾。焼結鉱粒子内に発生した融液に他の結晶質けい酸塩(ダイカルシウムシリケート、メリライトなど)やカルシウムフェライト還元産物から CaO, Al₂O₃, SiO₂ が溶解し, FeO 以外の成分は結局焼結鉱中スラグ成分の平均組成に近くなる。問題はウスタイトからの FeO 分の溶解で, これには焼結鉱の MgO レベルが関係する。わが国で行なわれる軟化溶融試験は, 高炉内の温度, 還元率分布をもとに実験条件が定められているので, 純ウスタイトの融点(1653 K)の近くでは 80~90% の還元率になる。還元と併行して, 低 MgO 焼結鉱の場合にはウスタイト中の FeO 分がシリケート融液に溶け込み, 融液はしだいに高 FeO となる。シリケート融液中の FeO の CO ガスによる還元はきわめて遅いので⁽¹⁸⁾, 高 FeO 融液はそのまま高温域に持ち込まれ, 焼結鉱粒子の表面にしみ出し, 凝集して滴状になる。充てん層の粒子間空隙はあまり閉鎖されない状態で滴下が開始されると考えられる。これに対して高 MgO 焼結鉱では, ウスタイトからの FeO 分の溶け込みが少ないため高 FeO スラグは生成せず, ウスタイトの還元がさらに進んだ段階で, ウスタイト中に保持されていた MgO 分の溶解が急速に起こるのではないと思われる。CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグに MgO が溶解した場合の, 滴下開始温度に近い 1723 K での粘度変化を調べると, 図 15 のごとくである⁽²⁾。急速溶解前の MgO は数%と推定され, また塩基度がほぼ 1.6 以上ではダイカルシウムシリケートが残渣として残り, しばしば滴下しないことが経験されている。したがって実用焼結鉱では, MgO の増加とともに粘度は急激に低下することになる。軟化域にある焼結鉱の充てん層に, 外部からの荷重に加えて, 流動性のよいスラグが一挙に多量に発生すれば, 充てん層内の空

図 15 シリケート融液の粘性におよぼす MgO の影響(1723 K)⁽²⁾。

表 4 軟化溶融試験条件下での MgO の挙動。

焼結鉱中 MgO レベル	純ウスタイト融点 (1653 K) 以下 (還元率: 80~90%)	滴下開始温度 (約 1723 K) 直下 (還元率: 95%前後)
低 MgO	(1) ウスタイト中 MgO%: 低 (2) ウスタイト残留 量: きわめて少 ない (3) シリケートスラ グ中 FeO%: 高	○ 焼結鉱粒子表面に しみ出した高 FeO ス ラグは, 徐々に凝集 し, 滴状となる。 ⇒ 充てん層間隙はあま り閉塞されない。
高 MgO	(1) ウスタイト中 MgO%: 高 (2) ウスタイト残留 量: かなり多い (3) シリケートスラ グ中 FeO%: 低	○ ウスタイトのメタル 化にもなつて, 多 量の MgO が低 FeO シリケート融液に急 速に溶解。 ⇒ 充てん層間隙は高流 動性融液で急激に閉 塞。

注: わが国における一般的試験条件を想定

隙はつぶされ, 閉塞してしまうであろう。これが滴下直前の状態と考えられる。図 9 の報文では滴下が不安定になることを述べているが, このような空隙の閉塞が起こったためと推察される。以上をまとめたものが表 4 である。MgO のスラグへの溶解が荷重軟化溶融試験のどの温度段階で進むかによって, 滴下開始温度や最大圧損温度などの特性値は大きく影響されるので, 試験結果の解析には十分な注意を払う必要がある。

6. 高 MgO 焼結鉱の高炉使用成績

軟化溶融試験装置は最近多くの生産現場に設置され, 焼結鉱の品質管理に適用することが試みられている。図 16 はその 1 例で⁽¹⁹⁾, 通常操業における 10 週間の試験特性値と高炉ガス利用率の関係が示されている。試験特性値としては滴下開始温度(この試験では反応管下部に設けられた受皿に最初の滴下物の落下があった時点

図 16 軟化溶融試験での滴下開始温度と高炉におけるガス利用率の関係⁽¹⁹⁾。

肉眼観察で判定し温度を読みとっている)が選ばれている。試験は1週間の平均試料について行なわれ、ガス利用率も1週間の平均値である。図16によれば滴下開始温度とガス利用率の間には明瞭な正の相関が見られる。融着帯が下がって塊状帯での間接還元が進んだと推定される。

図17にはMgOレベルを変えて製造した焼結鉱(図5)の、高炉で試験操業を行なったときの操業成績を示した⁽¹¹⁾。成績は基準操業と比較するために補正燃料比で表わしている。ドロマイト使用の場合は若干上昇気味である。蛇紋岩では燃料比は大幅に減少したあとふたたび高くなる傾向を示す。ドロマイト添加焼結鉱では粉コークスを増配して焼結したためマグネタイトが増えた(したがってヘマタイトは減少)と報告されているので、被還元性が低下し高炉燃料比の上昇を招いたのではないかと思われる。蛇紋岩添加では通常の性状値が基準焼結鉱とほぼ同じに保たれていると見られるので、燃料比の変

図17 含MgO原料添加焼結鉱の高炉使用試験結果⁽¹¹⁾。

化は軟化熔融性状と関係づけて考察することができであろう。前章で述べたように比較的高い還元率で軟化・熔融域に入ると、高MgO焼結鉱では最大圧損温度は高くなるが、圧損値が大きくなり通気抵抗が増える。これを高炉内で考えると、炉壁に近接する最下部融着層(融着帯の根と呼ばれる)の圧損は著しく増大し、ガス流れと装入物降下を乱す原因となるであろう。こうした“不活性な根”が燃料比抵減の障害になるという見方があり、図17の蛇紋岩の結果はそれを裏書きするデータの1つとも考えられる。

高MgO焼結鉱の高炉使用試験の報告は数少なく、どうしても軟化熔融試験に頼るところが多くなる。しかしながら現在知られているデータで見ると、MgOの効果には焼結鉱中含有量の適正範囲があって、その限界値は2%を越えないことは明らかである。

7. 省エネルギーの極限追求の中での“MgO” —結びにかえて—

高炉内の初期スラグの流動性を改善するために使用さ

れ始めたのが含MgO原料である。それが焼結原料に加えられ、コークスを増配して十分に滓化すれば成品焼結鉱の還元粉化を抑制する効果のあることが見出されて以来、焼結に必要な不可欠の原料になった。焼結時の反応性をよくするため微粉碎の手段もとり入れられている。

しかしながら省エネルギーの方針は、焼結のコークス原単位と高炉の燃料比を一層低減するよう求めている。この双方を同時に満足するのが高被還元性焼結鉱である。すなわち焼結への投入熱量を減らし、耐還元粉化性を維持しながら被還元性を向上させ、その焼結鉱の使用によって高炉のガス利用率を高めようとするものである。

被還元性が向上すれば、軟化・熔融過程でのMgOの積極的役割は軽減する。こうした動きの中で、含MgO原料の使用範囲と使用方法の見直しが必要とされるのではないと思われる。

文 献

- (1) たとえば、井口義章、井上道雄：鉄と鋼，**65**(1979)，1692。
佐多延博、後藤和弘：鉄と鋼，**67**(1981)，S672。
稲見 隆、児玉惟孝、戸田欽二、岩井雅治：鉄と鋼，**67**(1981)，S670。
重松信一、岩井彦哉：鉄と鋼，**67**(1981)，S671。
- (2) И.И.Гультай：Изв.Акад.Наук СССР，(1962)，No.5，p.52。
- (3) 神原健次郎、萩原友郎、重見彰利、近藤真一、金山有治、若林敬一、平本信義：鉄と鋼，**62**(1976)，535。
- (4) 佐々木 稔、斧 勝也、鈴木 明、奥野嘉雄、吉沢謙一、中村 隆：鉄と鋼，**62**(1976)，559。
- (5) 佐々木 稔、榎戸恒夫、近藤真一、中沢孝夫：鉄と鋼，**59**(1973)，1209。
- (6) 志垣一郎、沢田峰男、前川昌大、成田貴一：鉄と鋼，**66**(1980)，1612。
- (7) 田代 清、須沢昭和、相馬英明、中川美男、細谷陽三、和島正己：鉄と鋼，**67**(1981)，2，A1。
- (8) 山岡洋次郎、堀田裕久、高崎靖人、大関彰一郎：鉄と鋼，**64**(1978)，S489。
- (9) A.E.Paladino：J.Amer. Ceram. Soc.，**43**(1960)，189。
- (10) 須沢昭和、小島吉夫、稲角忠弘、楠木秀信：鉄と鋼，**62**(1976)，S419。
- (11) 高崎靖人、大関彰一郎、山岡洋次郎、堀田裕久：鉄と鋼，**64**(1978)，S488。
- (12) 最近では、小林 勲、稲葉晋一、成田貴一：鉄と鋼，**67**(1981)，S720。
- (13) 住友金属中央研究所：学振54委提出資料，No.1536(1980.11)。
- (14) 山岡洋次郎、堀田裕久、梶川脩二：鉄と鋼，**66**(1980)，1850。
- (15) 山岡洋次郎、堀田裕久、梶川脩二、古川和博：鉄と鋼，**67**(1981)，S43。
- (16) K.Kreibich, H.W.Gudenau and Y.Nomiya：鉄と鋼，**66**(1980)，S702。
- (17) H.W.Gudenau, K.Kreibich u. Y.Nomiya：Stahl Eisen，**99**(1979)，S1204。
- (18) 須賀田正泰、杉山 喬、近藤真一：鉄と鋼，**58**(1972)，1363。
- (19) 加瀬正司、梅津善徳、山口一良、飯田孝司、斎藤元治、石橋和人：鉄と鋼，**67**(1981)，S716。