



焼結鉱中多成分カルシウムフェライトの高炉内還元・通気挙動に及ぼす影響と今後の進め方

Effect of the Multi-component Calcium Ferrites in Sinter on the Reduction and Permeability Behaviors in Blast Furnace and the Future Progress

山口一良

Kazuyoshi Yamaguchi

東北大学

未来科学技術共同研究センター

受託研究員

1 緒言

自溶性焼結鉱中多成分カルシウムフェライトの高炉内還元・通気挙動に及ぼす影響の研究を踏まえて、今後の研究の方向性について述べる。

高炉装入原料の性状が、高炉操業、とくに還元性、通気性に及ぼす影響が非常に大きいことは言うまでもない。戦後の日本における装入原料性状改善の歴史は、塊鉱石の整粒、塊鉱石のブレンディング、酸性焼結鉱の製造、焼結配合原料中への石灰石添加による自溶性焼結鉱の製造と改善が続けられてきた。これに加えて、微粉鉱石焼成による酸性ペレットの製造、ペレットの自溶化も実施されている。とくに、自溶性焼結鉱の高炉における還元性、通気性に及ぼす影響は非常に大きく、高炉装入原料の70～80mass%を占めるまでに至っている¹⁾。

自溶性焼結鉱製造プロセスの採用により、焼結鉱の常温強度、被還元性の両性状を満足させることができたため、高炉における生産性向上、燃料比低減に及ぼした影響は、その後の実績がみごとに証明している。この理由は、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ (Fe_2O_3) 系の平衡状態図によれば、被還元性の悪いファヤライト ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 系スラグ結合から、被還元性の良いカルシウムフェライト ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 系スラグ結合への転換であると容易に理解できる。

自溶性焼結鉱製造の推移をみると、すでに1936～39年に実験室規模での研究が行われており、1942年にはスウェーデンで実機化されている。日本においては、1951年からの鍋試験、実機試験を経て1958年に住友金属工業(株)小倉製鉄所で実機化され、その後全国に急速に普及した¹⁾。

焼結鉱性状がきわめて重要であるとの認識の高揚とともに、その常温強度、被還元性、還元粉化性等をさらに改善す

るための技術開発はたゆみなく継続してきた。その一環として、良好な自溶性焼結鉱の性状を基に、高炉出鉄スラグの化学組成を調整するために、塊状で装入していた副原料(石灰石、珪石、蛇紋岩等)を、装入原料の融着、滴下時の脈石の滓化性を向上させるべく焼結配合原料中に添加し、常温強度、被還元性、還元粉化性等を調整する手段とする技術が開発された。その結果、 SiO_2 、 MgO 等をかなり含有する焼結鉱が高炉で使用されてきた。石灰石の添加は、塊状で装入後の高炉内での分解熱を焼結時に除去し、高炉の燃料比低減を狙うことも意図しており、常温強度、被還元性維持に必要な量を超過して添加される場合もあり、結果として還元粉化性改善にも寄与している¹⁾。

2 焼結鉱の高炉内における被還元性を向上させる研究開発

焼結鉱中の鉱物組織を主として試薬を用いて単体で合成し、JIS-RI (Reduction Index) の測定条件 (900℃) 下で還元した坂本らの代表的な基礎研究成果²⁾を述べる。これによると、被還元性は、ヘマタイト、カルシウムフェライト等の鉱物組織の影響よりも、組織の大きさおよび気孔径の大きさによる影響のほうが顕著である。したがって、鉱物組織の被還元性を評価するためには、組織そのものと組織の大きさと組織中の微細気孔を含む気孔径分布の両者を考慮する必要があるが、両者は焼結鉱製造上密接不可分の関係にあり、効果の分離はなかなか困難である。

その後、カルシウムフェライトのうち被還元性の良好な針状カルシウムフェライトの生成機構を研究した肥田ら³⁾の論文が発表された。試験焼結炉を内蔵した走査電顕を開発し、カルシウムフェライト生成過程の直接観察結果を基に、生成

機構を次のように導出した。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 相当の化学組成を持つ小粒化合物が固相反応で生成され初期融液の起点となり、この融液に CaO 、 Zn が溶解する。高 CaO 含有融液がヘマタイト粒子上に保持され、 Al_2O_3 、 SiO_2 を固溶しながら針状カルシウムフェライトを生成し成長する機構である。この生成機構が明確になったため、実機では CaO/SiO_2 の高い焼結 Zn を製造して被還元性を向上させ、高炉の燃料比低減に大きく貢献した。

3 焼結 Zn の高炉内における還元・通気挙動に及ぼす研究開発

高炉解体調査の結果融着帯 (Cohesive zone) の存在が確認され、 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度領域に存在する融着帯が高炉操業の還元性、通気性に大きな影響を及ぼすことが明確になって以来、 1000°C 以上の高温領域における焼結 Zn の性状 (高温性状と称する)、とくに還元性、通気性を表わす焼結 Zn 性状が注目されてきた¹⁾。

実験装置として、コークス層で挟んだ Zn 層に荷重をかけて還元ガスを流して昇温し、 Zn 層の軟化・収縮、圧力損失を測定するとともに、その後溶融物の滴下開始温度を測定する装置が開発された¹⁾。この装置を基に、塩田ら⁴⁾ がダイナミック SEM、X線断層撮影装置、X線透過装置を用いて、焼結 Zn の軟化・溶融・滴下過程を直接観察することにより、 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ の焼結 Zn の還元率、収縮率、圧力損失、融着層の気孔率を普遍化した。圧力損失は 1300°C より急上昇し、溶融物滴下が起こる 1500°C で急低下する。 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ の高圧力損失領域が融着層の通気性を表すとして S 値 (圧力損失-時間曲線の積分値) を導入した。

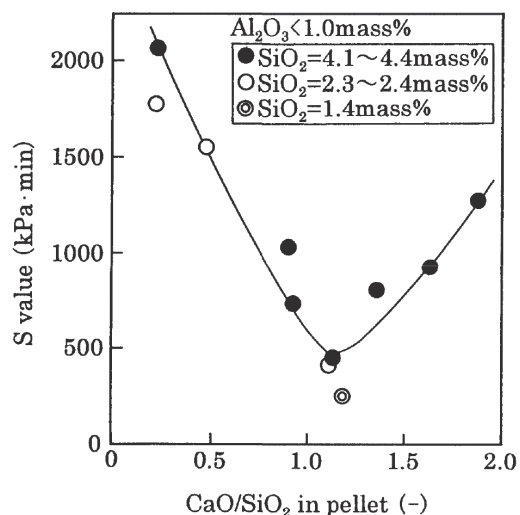


Fig.1 Relation between basicity in pellet and S value¹⁾.

融着層の還元性、通気性を支配する要因として、 S 値、溶融物滴下温度を取り上げ、焼結 Zn 中化学組成 (CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3) の影響を評価した研究が、山口^{1,5)} によって行われている。試薬を用いて焼結 Zn 中のヘマタイト、カルシウムフェライト (CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 の値を調整) のペレット ($10 \sim 15\text{mm}$) を作製して実験を行った。焼結 Zn に比べて脈石量が少ないペレットを使用したため、溶融物の滴下温度は低い。これによると、 S 値、溶融物の滴下温度に及ぼす CaO/SiO_2 の影響が極めて大きいこと、および被還元性を表す 1000°C における到達還元率 (R_{1000}) がペレット中微細 ($< 15 \mu\text{m}$) 気孔量に支配されることが判明した。

Fig.1によると、融着層の通気性 (S 値) は CaO/SiO_2 が 1.2 付近で極小となる。 CaO/SiO_2 が 1.2 より低い場合は、 FeO 主体の融液生成のため圧力損失が増加する。一方 CaO/SiO_2 が 1.2 より高い場合は、脈石量増加と脈石融点上昇のためと考えられる。

Fig.2によると、溶融物の滴下温度 (T_d) は CaO/SiO_2 が 1.2 で極小となる。 CaO/SiO_2 が 1.2 より低い場合に滴下温度が上昇するのは、脈石量が少なく金属の凝集が遅れることに加えて、還元の進行とともに FeO を含む脈石量減少、脈石融点上昇が起るためである。 CaO/SiO_2 が 1.2 より高い場合に滴下温度が上昇するのは、 CaO/SiO_2 の高い (融点の高い) 物質が白い粉末のまま融着層に残留するためである。実高炉では、この白い粉末を溶融させるためにコークス中 SiO_2 が消費され、滴下帯の通気・通液性が悪化すると想定される。

さらに Fig.3によると、 1000°C における到達還元率 (R_{1000}) はペレット中の微細 ($< 15 \mu\text{m}$) 気孔量により層別される。

これらの研究結果を踏まえて、樋口ら⁶⁾ が鍋試験、実機試験を実施して、高炉における還元性、通気性を向上させる焼結 Zn

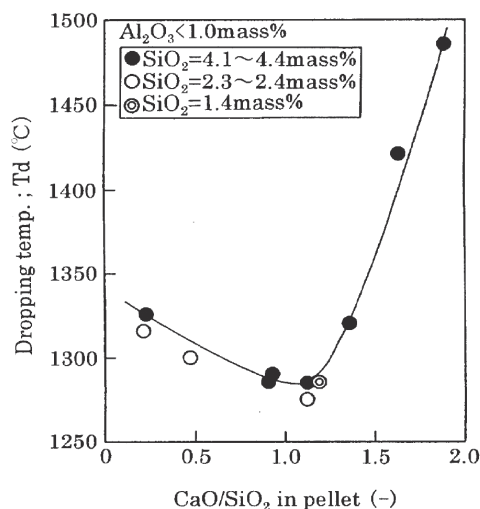


Fig.2 Relation between basicity in pellet and dropping temperature¹⁾.

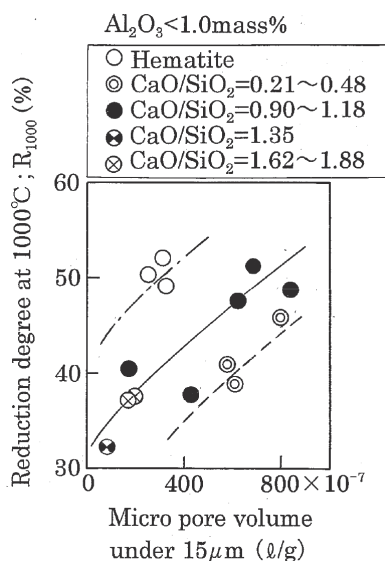


Fig.3 Relation among micro pore volume under 15 μ m, reduction degree at 1000°C and basicity in pellet¹⁾.

品質を見極め、FeO 含有スラグの液相量と粘性、FeO 融液の還元速度を介して、化学組成と気孔構造に依存することを見出している。その結果、焼結鉱中T.Fe 上昇、 Al_2O_3 低下、 SiO_2 低下、 MgO 低下、 CaO/SiO_2 適正化 (1.5~2.0)、微細 (<15 μm) 気孔量増加を試行し、全社高炉に適用して好成績を挙げている。

4 焼結鉱中多成分カルシウムフェライト (SFCA) に関する研究開発

SFCA (Silico-Ferrites of Calcium and Aluminum の略号) と称する鉱物は、 $\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_6\text{O}_{20}$ およびその同族体であるが、SFCA の名称は川口ら⁷⁾ が論文の中で定義している。

SFCA が針状カルシウムフェライトの生成にどのような役割を持つかの研究が多数の研究者によって鋭意実施されている。杉山らの「SFCA 層の結晶構造」⁸⁾、村尾らの「SFCA の熱力学モデルの構築」⁹⁾、高山らの「XRD-リートベルト法による焼結鉱中鉱物相の定量化」¹⁰⁾、村尾らの「XRD および XAFS による多成分カルシウムフェライトの還元挙動のその場観察」¹¹⁾、林らの「針状 SFCA 生成に及ぼす焼成条件および Al_2O_3 濃度の影響」¹²⁾、清水らの「 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と鉄鉱石間の反応に及ぼす Al_2O_3 添加の影響」¹³⁾ 等が代表的な研究例である。

これらの研究成果を踏まえて、日本鉄鋼協会高温プロセス部会の研究会 I (シーズ型) として、2021 年度より「高品質焼結鉱の鉱物組織マルチスケール評価研究会」(主査：東京工業大学林教授) が発足し、産学連携で研究開発が進行中である。

5 焼結鉱中多成分カルシウムフェライト (SFCA) に関する研究開発の纏め

自溶性焼結鉱中の多成分カルシウムフェライトは、これまででは被還元性の良好な針状カルシウムフェライトとして認識され、焼結鉱の被還元性向上のアクションとして、 CaO/SiO_2 上昇が普遍的に実施されてきた。その後この組織のうち SFCA (同族体を含む) を研究の対象として、針状カルシウムフェライトの組織との比較を含めて、結晶構造解析、熱力学モデル構築、鉱物相定量化、還元挙動のその場観察、SFCA 生成の焼成条件、 Al_2O_3 添加効果等の、従来の冶金学的研究とは別の観点からの研究がなされてきた。これまでの研究成果は、下記のように纏められる。

- (1) 焼結鉱中 CaO/SiO_2 が高いときに多量に存在する SFCA は、高炉の塊状帯における被還元性を向上させる有効な組織である。村尾ら¹¹⁾ によると、 N_2 -2vol% H_2 雰囲気中の還元において、 Fe_2O_3 の被還元性は極めて高いが、SFCA-I、SFCA (5) ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 5\%$)、SFCA (15) ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 15\%$) の被還元性は、他の Ca- (Fe, Al) -O 系に比べると良好である。
- (2) 焼結鉱中 CaO/SiO_2 が高いほど、SFCA の含有量も増加すると思われ、高炉の塊状帯における被還元性はさらに向上する可能性が大きい。
- (3) さらに被還元性を向上させるために、SFCA 中の CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 含有量の適正化を図る必要がある。
- (4) また SFCA 組織の適正化に加えて、被還元性を向上させるためには、組織の大きさおよび組織の微細気孔を含む気孔径分布の適正化を図る必要がある。

6 SFCA の高炉における還元性、通気性を向上させる研究開発の今後の進め方

これまで SFCA の高炉における被還元性は、高炉の塊状帯における被還元性 (900~1000°C の温度領域) に特化して評価してきたが、今後は 1000~1500°C の温度領域における融着層の還元性、通気性を評価していく必要がある。以下にその進め方について述べる。

6.1 SFCA の組成分析

高山ら¹⁰⁾ が XRD-リートベルト法により焼結鉱中鉱物相の定量化を実施している。鍋試験で焼成した焼結鉱の化学組成 (3 種類の平均値、Table 1) に対して、リートベルト法で定量した鉱物組成を Table 2 に示す (CFF は $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.51}\text{O}_{25}$ の略)。SFCA と SFCA I の合計は 30.3% となっている。村尾ら⁹⁾ は

$\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{-CaFe}_6\text{O}_{10}\text{-CaAl}_6\text{O}_{10}$ 系状態図 (Fig.4) 中の枠で囲んだ領域にSFCAが存在するとしている。焼結鉱中 Al_2O_3 を余り増加させないために、 $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}/\text{CaFe}_6\text{O}_{10}/\text{CaAl}_6\text{O}_{10}=1/8/1$ の組成を設定し、SFCAの組成を算出するとTable3が得られる。SFCAの $\text{CaO}/\text{SiO}_2=6.14$ と極めて高い。Table2とTable3を用いると、SFCAを含む焼結鉱の組成 (Table4) が算出され、Table1とほぼ同等の組成である。

6.2 SFCA 含有焼結鉱の高炉内における還元性、通気性及ぼす影響の検討

SFCAを30%含有するTable4に示す焼結鉱の高炉における還元性、通気性を評価するために、塩田ら⁴⁾が提示し普遍

化された1000~1500℃の焼結鉱の還元、収縮、圧力損失、融着層気孔率の温度変化を用いた。結果をFig.5に示すが、注目すべき現象は、1200℃の時点で焼結鉱内にFeO含有融液が生成し、1460℃時点でも未だ融液が残っていることである。この時点より焼結鉱中融液の一部は粒子外に染み出し、1500℃時点では滴下して完全に消滅する。

焼結鉱中に融液が存在する限り高融点のスラグが存在することはないが、1500℃時点ですべての融液が滴下した後に残存したスラグの融点をチェックする必要がある。残存スラグの成分含有率は $\text{CaO}=63.7\%$ (重量)、 $\text{SiO}_2=9.9\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=29.4\%$ と算出され、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系状態図¹⁴⁾上にプロット (Fig.6) すると⊙印となり、融点<1500℃である。一方残

Table1 Chemical analysis of sinter (mass%)¹⁰⁾.

	T.Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
Chemical analysis	57.36	10.33	6.08	1.34	1.70

Table2 Analysis of sinter with Rietveld method (mass%)¹⁰⁾.

	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	FeO	$\alpha\text{-SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	CFF	SFCA	SFCA- I
Rietveld method	38.03	19.13	1.57	1.50	7.57	0.03	1.87	20.67	9.63

Table3 Analysis of SFCA (mass%) .

	Fe_2O_3	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
SFCA	78.63	12.98	2.11	6.27	6.14

Table4 Analysis of sinter by use of Table 2 and 3 (mass%) .

	T.Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
Rietveld method	59.54	7.78	4.78	1.90	1.63

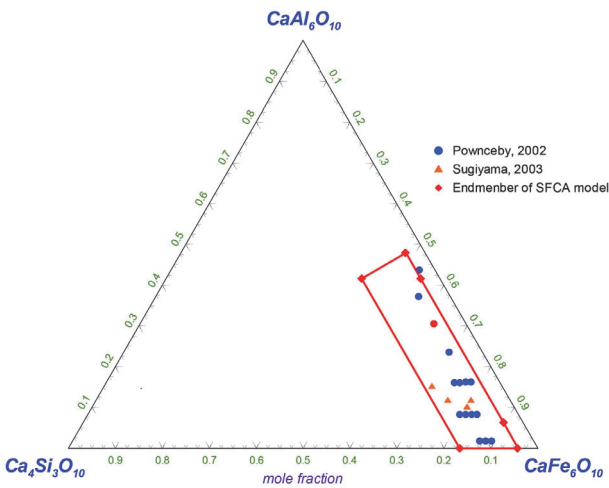


Fig.4 $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{-CaFe}_6\text{O}_{10}\text{-CaAl}_6\text{O}_{10}$ phase diagram⁹⁾. (Online version in color.)

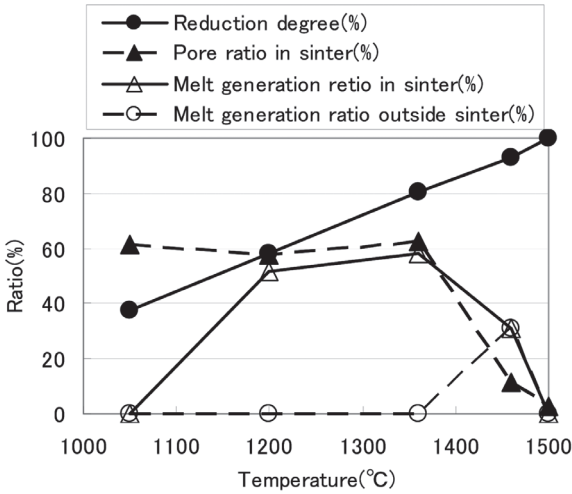


Fig.5 Transitions of properties in sinter with temperature rise.

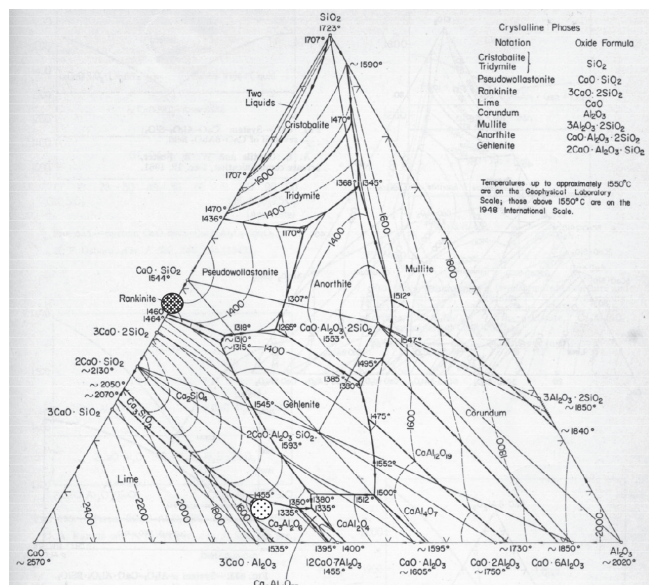


Fig.6 CaO-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram¹⁴⁾

りのカルシウムフェライトは量が少なく、CaO/SiO₂=1.15であり、状態図上では●印に位置するが、やはり融点<1500℃である。すなわちSFCAを30%含有するCaO/SiO₂=1.63の焼結鉍中スラグは、1500℃時点で液体であり、粉末状スラグとして融着層に残留することはない。

すなわち、CaO/SiO₂=6.14と極めて高いSFCAを~30%含有する焼結鉍は、高炉内の1000~1500℃の融着帯を含む温度領域で、スラグ・メタルともに全量滴下し、CaO/SiO₂が高い粉末状のスラグが融着層中に残留しないことが分かった。

6.3 SFCA含有焼結鉍の高炉内における還元性、通気性を向上させるための今後の研究開発の進め方

高炉における還元性、通気性を向上させる焼結鉍品質は、FeO含有スラグの液相量と粘性を適正化し、溶融FeO還元速度向上を図ることである⁶⁾。そのためには、化学組成(CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO)と気孔構造(組織の大きさ、組織中気孔径分布)の影響を研究することが肝要である。具体的な開発項目を挙げると下記ようになる。

- (1) 焼結鉍中SFCA含有量の適正化
- (2) 焼結鉍中化学組成(CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO)の影響の定量化、とくにCaO/SiO₂の影響の適正化
- (3) 焼結鉍中鉍物組織の大きさ、および組織中気孔径分布の影響の定量化

7 結言

高炉における焼結鉍製造法の改善、被還元性良好な焼結鉍製造の研究開発を踏まえて、焼結鉍中多成分カルシウムフェ

ライトのうちSFCAの研究開発成果を纏めた。高炉における焼結鉍の被還元性は、これまで1000℃までの塊状帯を対象として研究開発がなされてきたが、今後は1000~1500℃までの融着帯の還元性、通気性を対象とする必要がある。

SFCAの研究開発は2010年代から鋭意実施されている新しい研究開発であり、SFCAは塊状帯の被還元性を向上させる有効な鉍物組織である。今後は融着帯の還元性、通気性を対象として研究開発を継続することが望まれる。研究開発のキーワードは、化学組成(CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO)と気孔構造(組織の大きさ、組織中気孔径分布)の影響の定量化である。

謝辞

本報告を投稿するにあたり、日本製鉄(株)先端技術研究所村尾玲子室長から、関連論文の情報提供を受けました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 山口一良：高炉を支えた操業技術と原燃料，東北大学出版会，(2001)。
- 2) 坂本登，野田英俊，岩田嘉人，斎藤 汎，宮下恒雄：鉄と鋼，73 (1987) 11，1504。
- 3) 肥田行博，岡崎潤，伊藤薫，佐々木稔：鉄と鋼，73 (1987) 15，1893。
- 4) 塩田哲也，内藤誠章，山口一良，肥田行博，林洋一：CAMP-ISIJ，1 (1988)，51。
- 5) 山口一良：鉄と鋼，87 (2001) 5，335。
- 6) 樋口謙一，高本泰，折本隆，佐藤武彦，小泉文夫，品川和之，古田博之：新日鉄技報，384 (2006)，33。
- 7) 川口尊三，松村勝：鉄と鋼，100 (2014) 2，148。
- 8) K.Sugiyama, A.Monkawa and T.Sugiyama：ISIJ Int.，45 (2005)，560。
- 9) 村尾玲子，IN-HO JUNG，木村政雄：日本製鉄技報，413 (2019)，69。
- 10) 高山透，村尾玲子，木村政雄：鉄と鋼，103 (2017) 6，161。
- 11) 高山透，村尾玲子：鉄と鋼，107 (2021) 6，517。
- 12) 林幸，守本和生，山口博生，渡邊玄，上城親司，須佐匡裕：鉄と鋼，107 (2021) 6，509。
- 13) 清水千滉，岩見友司，樋口隆英，渡邊玄，遠藤理恵，須佐匡裕，林幸：鉄と鋼，109 (2023) 4，245。
- 14) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie：Phase Diagrams for Ceramists (Third Edition)，The American Ceramic Society，(1974)，219。

(2024年1月10日受付)