

|||||
 論 文
 |||||

焼結鉱のRDIに及ぼすMgO原料の影響

弘 中 論* 川 岸 聡** 有 方 裕 樹***

Effect of MgO-bearing Materials on RDI of Sinter

Satoshi Hironaka, Satoshi Kawagishi, Yuki Arikata

Synopsis:

Ni slag is an inexpensive MgO-bearing material in a sinter mixture. However, the use of Ni slag is restricted for due to deterioration of RDI (Reduction Degradation Index) of sinter. To improve the technology for the use of Ni slag, the effect of MgO-bearing materials on the RDI of sinter was studied in both our laboratory and plant.

The assimilation rate of Ni slag was lower than that of other MgO-bearing materials such as dolomite and serpentine. The MgO content of magnetite, which was formed during sintering, was reduced and the stability of magnetite was decreased by using Ni slag. As a result, the secondary hematite, which causes the deterioration of RDI, was readily formed from magnetite.

In a pot test, RDI of sinter was improved by reducing the particle size of Ni slag because the formation of the secondary hematite was decreased. The plant test carried out at Kure No.2 sinter plant using Ni slag with a mean size of 1.3mm confirmed an improved RDI compared to Ni slag with a mean size of 2.1mm.

1. 緒 言

高炉スラグのMgO濃度は、スラグの流動性や結晶化温度の観点から6 mass%程度に設計されており、高炉の主要鉄源である焼結鉱の製造工程において、MgO含有原料が副原料として数mass%程度使用されている。焼結鉱のMgO原料としては従来、蛇紋岩が主に使用されてきたが、環境面への配慮から、炭酸塩鉱物であるドロマイトやフェロニッケルの製錬工程で発生するNiスラグ等への切替えが進んでいる。

NiスラグはSiO₂が50%と高く、焼結鉱の成分設計において制約を受けるが、比較的安価であるため、MgO原料の一部として使用されている。しかし、Niスラグを使用すると、焼結鉱の還元粉化指数 (Reduction Degradation

Index, 以下RDIと記す)が大きく悪化するため、焼結鉱の成分設計における上限までNiスラグを使用出来ていない。ドロマイト使用時にRDIの悪化は起こらず、これはNiスラグ特有の現象である。

強度や被還元性といった焼結鉱品質に及ぼすMgOの影響については、これまで精力的に研究が行われてきた。MgO量の増加により液相線温度が上昇するため冷間強度や歩留は低下する¹⁻³⁾。一方、高炉融着帯と関係のある高温性状は液相生成温度の上昇とスラグ滴下温度の低下により、通気抵抗または圧損が低下する傾向があり、MgO量の増加が高炉操業にとって好ましい^{4,5)}等の報告がなされている。また、MgO原料として蛇紋岩やドロマイトを用いた時の焼結反応についても詳細な解析が行われている^{6,7)}。RDIはMgOの増加にともない改善する⁸⁾との報告があるものの、種類の異なるMgO原料を用い

*技術研究所鋼材研究部鋼材第一研究チーム

**呉製鉄所製鉄部製鉄技術チーム

***購買部製鉄原料チーム

て詳細に検討した例は少なく、Niスラグ使用時のRDI悪化原因も明らかでない。

そこで本報では、MgO原料としてのNiスラグの使用技術確立を目的に、実験室および実機テストにおいて、焼結鉍のRDIに及ぼすMgO原料の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験室検討

2.1 実験方法

2.1.1 焼結鉍の組織観察

焼結鉍の組織観察にはRDI試験に使用する粒径が16～19mmの焼結鉍を用い、2次ヘマタイトの面積率を画像解析にて測定した。

焼結鉍の組織はサンプル間での変動が大きいので、各条件の代表値を得るには焼結鉍1個当たりの測定視野が20以上で、かつ5個以上の測定が必要である⁹⁾と報告されている。そのため、本研究においても5個以上の焼結鉍を用いて定量化を行った。

2.1.2 焼結実験

実験に使用したMgO原料の化学成分をTable 1に示す。蛇紋岩、ドロマイトおよびNiスラグの3種類をMgO

Table 1 Chemical composition of MgO-bearing materials (mass%)

	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	T.Fe	LOI
Serpentine	39.3	38.4	0.62	0.79	5.00	13.3
Dolomite	39.2	5.66	1.01	9.75	0.60	46.0
Ni slag	33.2	51.4	1.95	0.57	7.75	0

原料として用いた。MgO含有量はNiスラグが蛇紋岩やドロマイトに比べ若干低いものの、いずれも30～40mass%であり大きな差はない。Niスラグと蛇紋岩はSiO₂が数十mass%と高く、ドロマイトはCaOを10%程度含有している。また、ドロマイトおよび蛇紋岩は加熱中に脱酸、脱水反応が起こるため、強熱減量(Loss on Ignition)が高い。

Fig. 1にMgO原料の粒度分布を示す。粒度分布に顕著な差は認められず、平均粒径は蛇紋岩が1.4mm、ドロマイトが1.9mm、Niスラグが2.1mmである。焼結実験にはいずれのMgO原料でも存在比率の高い1～2mmの粒度を分級して用いた。

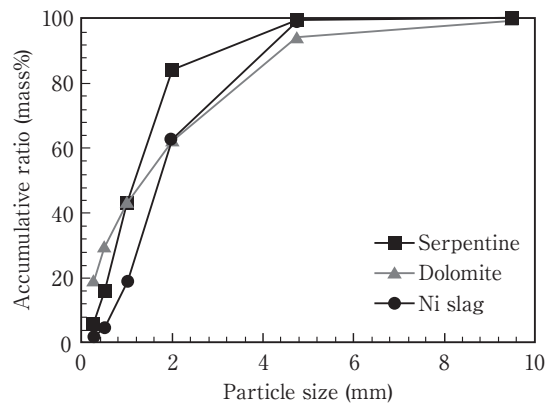


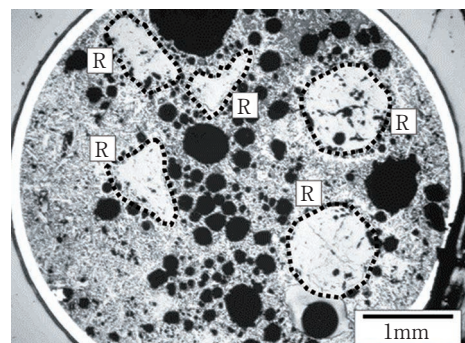
Fig. 1 Particle size distribution of MgO-bearing materials.

MgO原料と融液の同化挙動を評価するため、焼結実験を行った。実験では粒径が0.25mm以下の南米産鉄鉱石と石灰石を4:1の比率で混合し、それらとMgO原料を内径5mm、高さ10mmの坩堝に3:1の比率で充填した。赤外線加熱炉を用いて大気雰囲気にて、室温～1100℃を300℃/min、1100～1330℃を100℃/minで昇温した後、1000℃までは50℃/min、その後は室温まで炉内で冷却した。冷却後のサンプルを樹脂に埋め込み、組織観察を行った。

Fig. 2に焼結実験後のマクロ組織の一例として、Niスラグを用いた場合の焼結組織を示す。融液と同化せずに残存しているNiスラグが確認できる。焼結実験後に残存するMgO原料が多いほど融液との同化性が悪いことを示しており、残存するMgO原料の面積率を測定し、融液との同化性を評価した。

2.1.3 焼結鋼試験

Table 2に焼結鋼試験に用いた原料配合を示す。No. 1～4は原料配合を一定とし、Niスラグの粒度をFig. 3に示すように、平均粒径で0.5～2.1mm(通常は2.1mm)の範



R:Relict Ni slag

Fig. 2 Microstructure after sintering test with Ni slag.

Table 2 Blending ratio in pot test

No.	Mixing ratio of raw material (mass%)							Mean size of Ni slag
	Iron ore	Return fine	Limestone	Quartz	Ni slag	Dolomite	Coke breeze ¹⁾	
1	72.4	12.0	13.4	0	1.8	0.4	4.2	2.1mm
2								1.3mm
3								0.8mm
4								0.5mm
5	72.2	↑	13.1	0.8	0	1.9	↑	—

1) The member of the outside

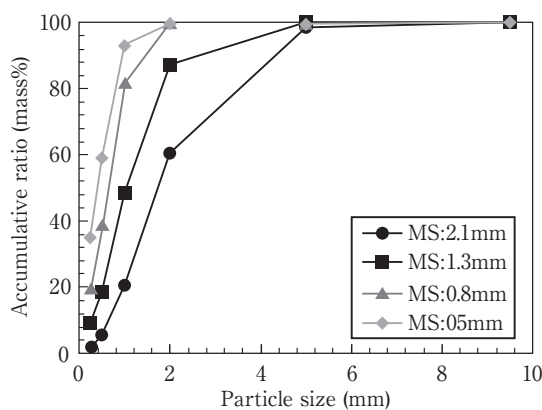


Fig. 3 Size distribution of Ni slag used in pot test.

囲で変化させた。No.5は比較として、MgO原料にドロマイトのみを使用した条件であり、焼結鉍中のSiO₂量を一定とするため、珪石を添加した。なお、Niスラグの粒径による成分の差は小さいことを確認している。

各原料を直径650mmのドラムミキサーを用い、回転数16rpm、造粒時間270秒、造粒水分7.4～7.6%の条件で造粒し、焼結鍋試験に供した。焼結鍋試験は直径300mm、高さ400mmの鍋に造粒物を約46kg装入し、鍋下圧力が5kPa一定となる条件で実施した。落下強度(Shatter Index, 以下SIと記す)、RDIおよび被還元率(Reduction Index, 以下RIと記す)をJIS M 8711, 8720および8713に準拠した方法で測定した。

2.2 実験結果

2.2.1 Niスラグ使用時のRDI悪化要因

Fig. 4に実操業においてMgO原料を蛇紋岩からドロマイトまたはNiスラグに切替えた時の焼結鉍のRDI変化を示す。なお、MgO量はいずれも約1.1mass%であり、MgO以外の成分や原料配合も同程度である。MgO原料を蛇紋岩からドロマイトへ変更してもRDIはほとんど変

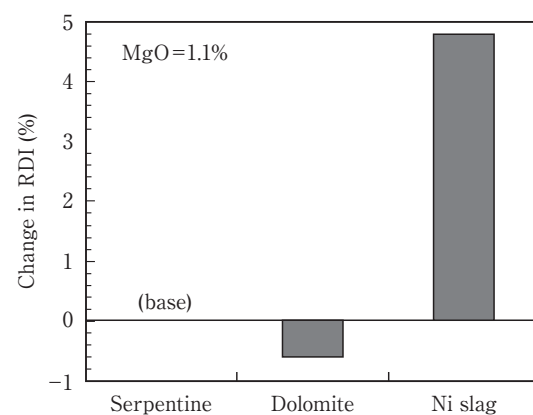


Fig. 4 Change in RDI of sinter with various MgO-bearing materials.

化しないのに対し、蛇紋岩からNiスラグに変更すると約5ポイント増加し、RDIが大幅に悪化する。

Fig. 5にMgO原料として蛇紋岩もしくはNiスラグを使用した時の焼結鉍組織を示す。どちらの焼結鉍にも外周部にマグネタイトが再酸化して生成する結晶形態が骸晶状菱形のヘマタイト(以下、2次ヘマタイトと記す)が認められるものの、Niスラグを使用した焼結鉍の方が2次

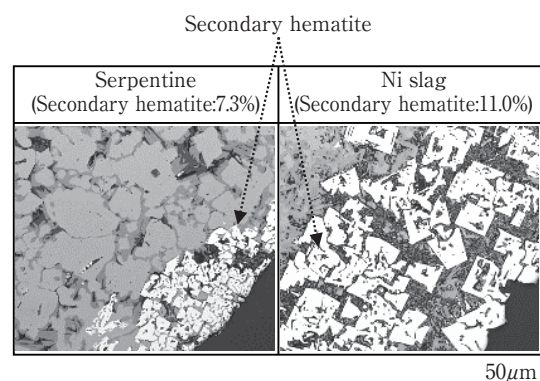


Fig. 5 Microstructure of sinter.

ヘマタイトのサイズが大きいかつ生成量も多い。2次ヘマタイトの面積率を比較すると、Niスラグを使用した焼結鉍は約11%、蛇紋岩を使用した焼結鉍は約7%とNiスラグを使用した焼結鉍の方が2次ヘマタイト量は多い。

焼結鉍の還元粉化は、ヘマタイトからマグネタイトへの還元時に起こる20%程度の体積膨張に起因する現象であり、ヘマタイト量が多いほどRDIは悪化する。また、2次ヘマタイトはスラグやカルシウムフェライトをヘマタイトに内包し、マグネタイトへの還元時に内包するスラグ等からクラックが生成しやすいため、ヘマタイトの中で最もRDIが悪いと報告されている^{10,11)}。

すなわち、Niスラグ使用時にRDIが悪化するの、マグネタイトが再酸化して生成する2次ヘマタイトが蛇紋岩やドロマイト使用時に比べ多いためと考えられる。

2.2.2 MgO原料と融液の同化挙動

Fig. 6に焼結実験後の残存MgO原料の面積率を示す。残存するMgO原料はNiスラグが最も多く、ドロマイトが最も少ない。つまり、融液との同化性はドロマイトが最も良好で、蛇紋岩、Niスラグの順に同化性が悪い。

MgO原料の種類によって融液との同化性が異なる要因として、比表面積が考えられるため、水銀圧入式ポロシメータで各原料の比表面積を測定した。ドロマイトや蛇紋岩は加熱中に脱水もしくは脱酸反応が起こり、比表面積が変化すると予想されたため、900℃で30分加熱し

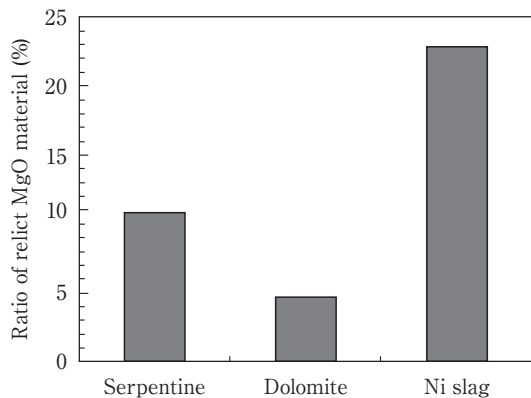


Fig. 6 Area of relict MgO-bearing materials after sintering test.

たMgO原料も測定に供した。Fig. 7に加熱前後のMgO原料の比表面積を示す。加熱前は蛇紋岩が最も比表面積が大きいものの原料間の差異は小さい。一方、加熱後と比較すると、Niスラグは加熱前とほとんど変わらないのに対し、ドロマイトおよび蛇紋岩は加熱により比表面積が大幅に増加し、加熱後ではドロマイトが最も高く、Niスラグが最も小さい。ドロマイトと蛇紋岩が加熱により

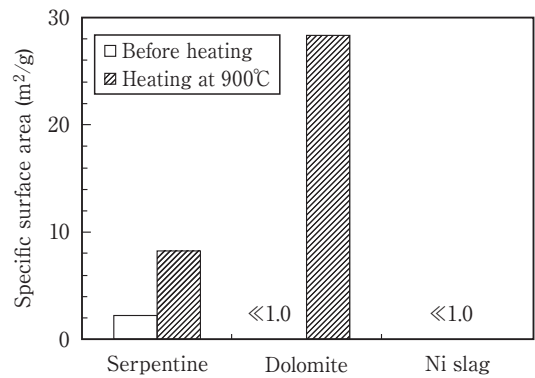


Fig. 7 Specific surface area of MgO-bearing materials.

比表面積が増加するのは、加熱中の以下に示す脱酸、脱水反応によって、気孔が増加し比表面積が増加するためと考えられる。

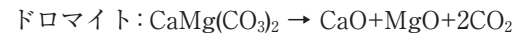


Fig. 8にMgO原料の残存面積率と900℃加熱後の比表面積の関係を示す。加熱後の比表面積の増加にともない残存MgO原料は減少、すなわち、融液との同化性は向上することがわかる。以上の結果より、MgO原料と融液との同化性には比表面積が大きく影響し、Niスラグは比表面積が小さいため、同化性が悪いと推察される。

Fig. 9に焼結実験後の残存MgO原料近傍のマイクロ組織を示す。ドロマイトはMgO原料の周囲に、マグネタイト主体で一部カルシウムフェライトが存在する組織が形成されている。一方、Niスラグはドロマイト同様、MgO原料の周囲にマグネタイトが生成するが、マグネタイトの外側に2次ヘマタイトの生成が認められる。

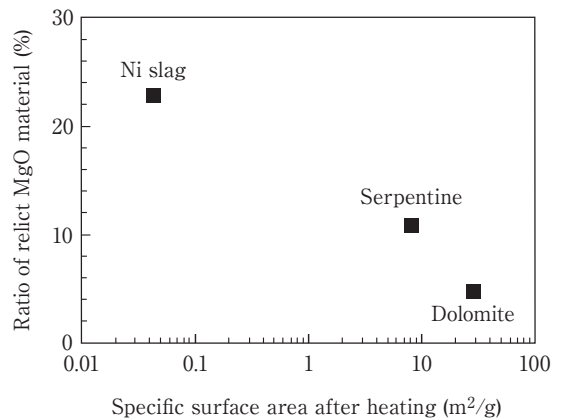


Fig. 8 Relationship between specific surface area after heating and ratio of relict MgO-bearing materials.

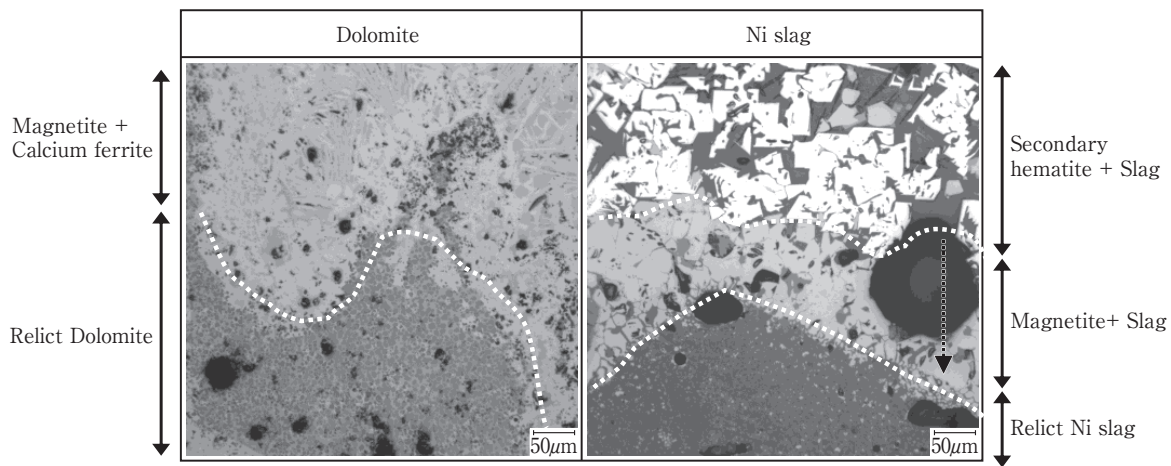


Fig. 9 Microstructure after sintering test.

Fig.10に焼結実験後の2次ヘマタイト量およびマグネタイト中のMgO濃度を示す。2次ヘマタイト量は画像解析による面積率の測定から、MgO濃度はEPMAによる定量分析からそれぞれ求めた。マグネタイト中のMgO濃度はドロマイトの方がNiスラグよりも高く、2

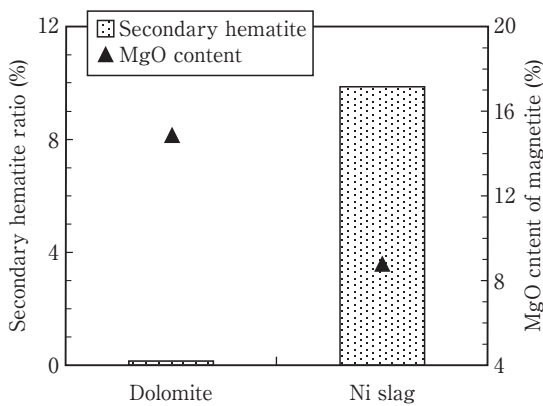


Fig.10 Secondary hematite ratio and MgO content of magnetite in sintering test.

次ヘマタイトはNiスラグの方が多い。MgOはマグネタイトからヘマタイトへの転移温度を低下させ、多成分系マグネタイトを安定化させる¹¹⁾ことが報告されている。本実験においてもマグネタイト中のMgO濃度が高いドロマイトの方が2次ヘマタイト量は少ない。つまり、Niスラグは融液との同化性が悪く、融液中のMgO濃度が低いため、マグネタイトの安定性が低い。その結果、冷却過程においてマグネタイトの一部が再酸化し、2次へ

マタイトが生成したと考えられる。

これまでの検討結果より、Niスラグの同化性を向上させれば2次ヘマタイトの生成は抑制され、RDIは改善すると考えられる。そこで、Niスラグ粒径を細粒化し、比表面積を増加させることで2次ヘマタイトの生成が抑制可能か検討した。

Fig.11に焼結実験後の2次ヘマタイト量とNiスラグ粒径の関係を示す。Niスラグ粒径の低下にともない2次ヘマタイト量は減少しており、細粒化により融液との同化性が向上したと推察される。つまり、Niスラグ粒径を細粒化すれば、2次ヘマタイトの生成が抑制され、焼結鉄のRDIが向上する可能性が示唆された。

2.2.3 焼結鉄品質に及ぼすNiスラグ粒径の影響

Table 3 に焼結鋼試験で得られた焼結鉄の化学成分を示す。SiO₂、Al₂O₃等の焼結鉄品質に影響を及ぼす成分

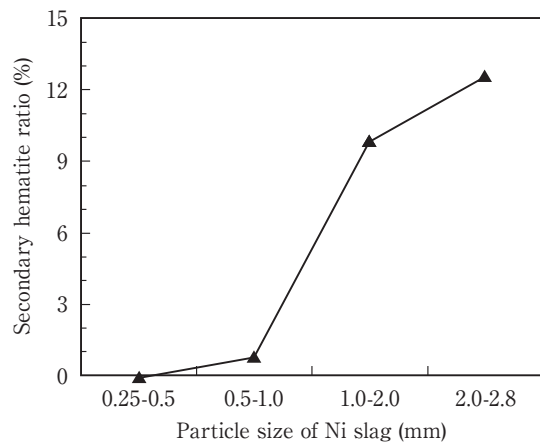


Fig.11 Effect of particle size of Ni slag on secondary hematite ratio.

Table 3 Chemical composition of sinter in pot test (mass%)

No.	T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	57.5	6.95	5.53	1.81	9.84	1.13
2	57.3	6.74	5.71	1.80	9.99	1.16
3	57.5	6.45	5.50	1.76	9.93	1.07
4	57.0	6.54	5.54	1.81	10.28	1.17
5	57.2	6.78	5.37	1.71	10.13	1.15

は、条件によらずほぼ一定である。

Fig.12にSIおよびRIに及ぼすNiスラグ粒径の影響を示す。SIに及ぼすNiスラグ粒径の影響は小さく、いずれの条件においてもドロマイトのみとほぼ同等の値を示す。一方、RIは平均粒径0.5mmでは若干低下するものの、0.8～2.1mmの範囲ではSI同様、Niスラグ粒径の影響は小さくドロマイトのみと同程度である。

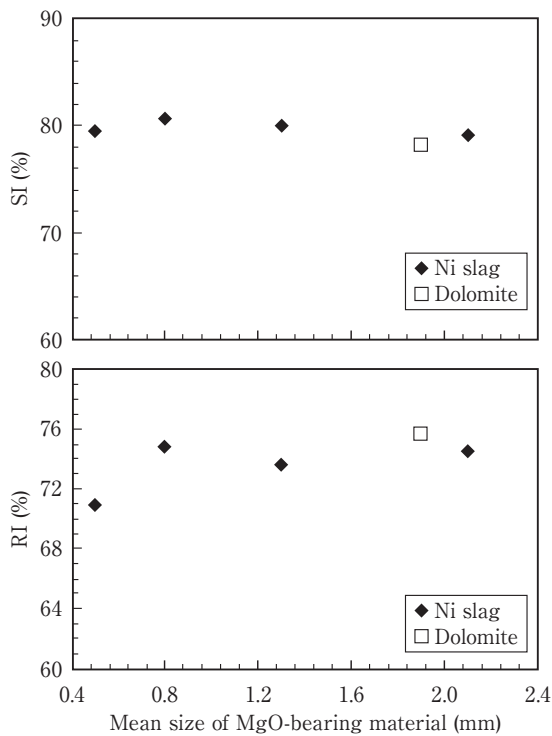


Fig.12 Effect of mean size of MgO-bearing materials on SI and RI of sinter.

Fig.13にRDIに及ぼすNiスラグ粒径の影響を示す。平均粒径2.1mmではRDIが35%程度であるのに対し、1.3mm以下に細粒化すると32%程度とMgO原料としてドロマイトのみを用いた場合に近いレベルまでRDIが向上する。ただし、1.3mmでは0.5および0.8mmに比べバラ

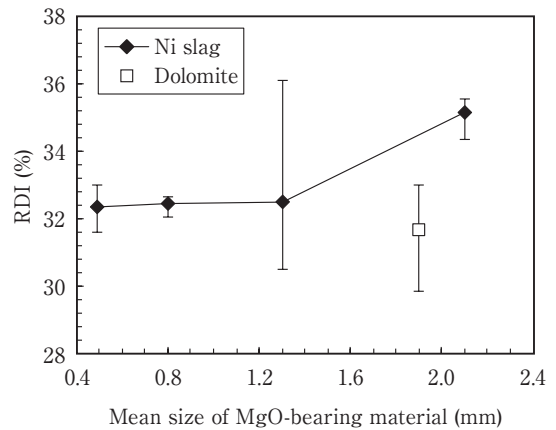


Fig.13 Effect of mean size of MgO-bearing materials on RDI of sinter.

ツキが大きく、安定性の点からは0.8mm以下が好ましい。Fig.14に2次ヘマタイト量に及ぼすNiスラグ粒径の影響を示す。視野ごとの変動は大きいものの、平均値で比較すると、Niスラグ粒径の低下にともない2次ヘマタイト量は減少し、1.3mm以下ではドロマイトのみに近いレベルまで減少する。つまり、Niスラグ粒径の細粒化により2次ヘマタイトの生成が抑制され、RDIが向上することを確認できた。

3. 実機テスト

3.1 実機テスト条件

Table 4に実機テスト条件を示す。実験室検討より、RDI改善の観点からNiスラグの平均粒径は0.8mm程度が

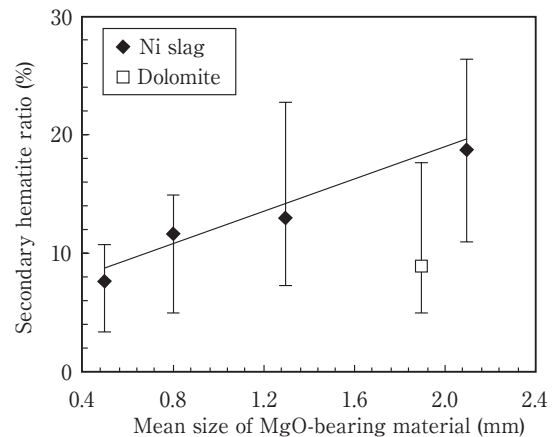


Fig.14 Effect of mean size of MgO-bearing materials on secondary hematite ratio.

Table 4 Test condition in plant test

	Mixing ratio of raw material (mass%)				Mean size of Ni slag	Chemical composition of sinter (mass%)				
	Limestone	Quartz	Ni slag	Dolomite		FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
(1)	11.8	0.3	1.1	1.2	2.1mm	4.87	5.51	1.63	9.47	1.09
(2)	11.6	0.3	1.2	1.2	1.3mm	5.25	5.58	1.63	9.30	1.09
(3)	11.5	0.8	0	2.1	—	5.54	5.56	1.60	9.24	1.13

望ましいが、コストや入手性を考慮し平均粒径1.3mm材でテストを実施した。テストは呉製鉄所のNo.2焼結機で行い、MgO原料を下記に示す3条件で変化させ、RDIに及ぼす影響を評価した。

- (1) 通常のNiスラグを使用(平均粒径2.1mm, 2.1mm材と記す)
- (2) 細粒のNiスラグを使用(平均粒径1.3mm, 1.3mm材と記す)
- (3) ドロマイトのみを使用

MgO原料以外の原料配合は、ほぼ一定となるようにし、各条件2～3日間の操業を行った。なお、焼結鉱の化学成分に大きな差は認められない。

3.2 実機テスト結果

Fig.15に実機テストにおける焼結鉱のSIおよびRDIの推移を示す。いずれの条件においてもSIはほぼ同等であり、細粒化によるSIの変化は小さい。一方、RDIは各条件で変動が大きいものの、平均値で比較すると1.3mm材

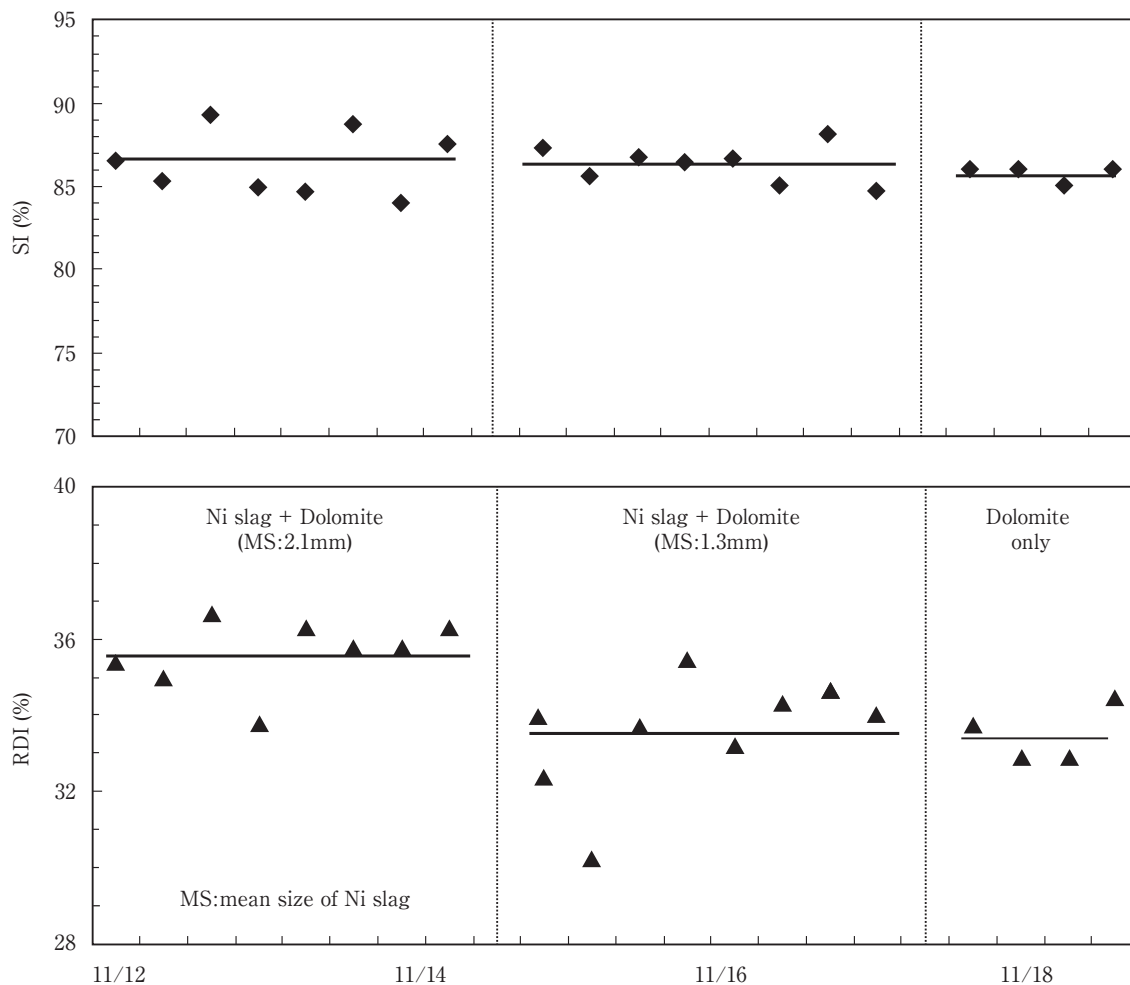


Fig.15 SI and RDI in plant test.

は2.1mm材よりも2ポイント程度低下し、ドロマイトのみの場合と同レベルまで改善した。Fig.16に2.1mm材および1.3mm材の2次ヘマタイトの面積率を示す。RDIが向上した1.3mm材は、2.1mm材に比べ2次ヘマタイトの面積率が減少しており、Niスラグ粒径の細粒化により2次ヘマタイト量が減少し、RDIが向上することを実操業で確認した。

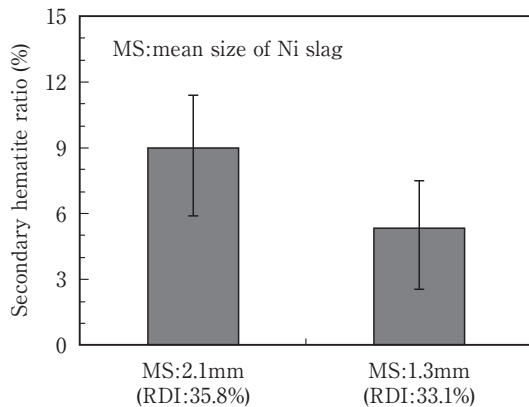


Fig.16 Secondary hematite ratio in plant test.

4. 結 言

MgO原料としてのNiスラグの使用技術を確立するため、実験室および実機にてRDIに及ぼすMgO原料の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) Niスラグ使用時にRDIが悪化するの、融液との同化性がドロマイトや蛇紋岩よりも悪いため、マグネタイト中のMgO濃度が低くなり、2次ヘマタイト量が増加することに起因する。
- (2) Niスラグと融液の同化性が劣る原因は、加熱中に脱酸や脱水反応が起らず、他のMgO原料に比べ比表面積が小さいためである。Niスラグ粒径を細粒化し比表面積を増加させることで同化性は向上する。
- (3) Niスラグ粒径の細粒化にともないRDIは向上し、平均粒径1.3mm以下でドロマイトに近いレベルまで向上する。これは、2次ヘマタイトの生成が抑制されたためである。
- (4) 平均粒径が2.1mmおよび1.3mmのNiスラグを用いた実機テストを行い、Niスラグ粒径の細粒化によりRDIが向上することを確認した。

参考文献

- 1) T.Nakazawa, M.Sasaki and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, 56 (1970), s249.
- 2) K.Yamamoto, K.Yasumoto and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, 66 (1980), s42.
- 3) L.H.Hsieh and J.A.Whiteman: *ISIJ-Int.*, 33 (1993), 462.
- 4) I.Shigaki, M.Sawada, M.Maekawa and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, 66 (1980), 1612.
- 5) M.Matsumura, M.Hoshi and T.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, 92 (2006), 865.
- 6) K.Higuchi, Y.Hosotani and Y.Hida: *Tetsu-to-Hagané*, 84 (1998), 171.
- 7) K.Higuchi, T.Tanaka and T.Sato: *ISIJ-Int.*, 47 (2007), 669.
- 8) M.Sasaki and Y.Hida: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, 21 (1982), 87.
- 9) S.Tarumoto, H.Ishi, C.Matsumoto and T.Fukuda: *Nisshin steel tech. rep.*, 50 (1984), 12.
- 10) T.Inazumi, K.Shinada and M.Kawabe: *Tetsu-to-Hagané*, 68 (1982), 2207.
- 11) I.Shigaki, M.Sawada, M.Maekawa and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, 68 (1982), 1513.