
焼結過程を想定したCaO-Fe₂O₃系融体への固体酸化物の溶解速度

Study on Solution Rate of Oxides into Molten CaO-Fe₂O₃ System in Consideration of Iron Ore Sintering

角戸 三男(Mitsuo Sumito) 槌谷 暢男(Nobuo Tsuchiya) 岡部 侠児(Kyoji Okabe)

要旨：

焼結鉄製造過程での焼結層内に生成する融体の量と化学組成は、焼結鉄の生産性と品質に影響する大きな要因である。本研究では、原料成分である各種酸化物の焼結層内での滓化速度を相対的に評価するための基礎的実験として、ヘマタイト、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタンの高純度試薬から作った円柱をCaO-Fe₂O₃系溶融スラグに浸漬して回転させ、その半径減少量から溶解速度を求めた。溶解速度に対する温度と円柱回転速度の影響を調べたが、溶解の物質移動係数と回転周速度との間の関係式は Eisenberg らが安息香酸などの円柱を水や水-グリセロール溶液中で回転させ、溶解速度を測定して導いた式とよく一致した。これらの酸化物のうち、ヘマタイトが最も滓化性が良い。酸化マグネシウムは本実験条件下では溶解現象が認められず、滓化性が著しく悪いことがわかった。

Synopsis :

The productivity and quality of sintered ore are largely affected by the amount and chemical composition of melt which generates during sintering. In order to estimate the slag formation property of various pure oxides, the solution rate of Fe₂O₃, CaO, MgO and TiO₂ into the molten CaO-Fe₂O₃ system have been measured by the rotating cylinder method. The relationship obtained between the mass transfer coefficient and the peripheral velocity of rotating cylinder was in fair agreement with that derived by Eisenberg for the solution of benzoic acid cylinder into water-glycerol system. The solution rate of Fe₂O₃ was the highest of all and that of MgO was negligibly low.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

焼結過程を想定した $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系融体への 固体酸化物の溶解速度

Study on Solution Rate of Oxides into Molten
 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ System in Consideration of Iron Ore Sintering

角 戸 三 男*

Mitsuo Sumito

植 谷 暢 男**

Nobuo Tsuchiya

岡 部 俠 児***

Kyoji Okabe

Synopsis:

The productivity and quality of sintered ore are largely affected by the amount and chemical composition of melt which generates during sintering.

In order to estimate the slag formation property of various pure oxides, the solution rate of Fe_2O_3 , CaO , MgO and TiO_2 into the molten $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ system have been measured by the rotating cylinder method.

The relationship obtained between the mass transfer coefficient and the peripheral velocity of rotating cylinder was in fair agreement with that derived by Eisenberg for the solution of benzoic acid cylinder into water-glycerol system.

The solution rate of Fe_2O_3 was the highest of all and that of MgO was negligibly low.

1. 緒 言

焼結機に装入され充填層を形成した粉鉱石とコークスの混合物は、点火後最高温度部が上部より下方へ移動しつつ溶融と凝固の過程を経る。その際、生成する融体は固相充填層中の酸化物を溶解し、融体量を増加させる。生成した融体の量と化学組成は焼結鉱製造時の生産性と品質を左右する

大きな要因である。したがって、原料として用いる各固体酸化物の融体への溶解速度の測定は、焼結鉱の生産にとって重要な指針となる。

本実験では、固体酸化物としてヘマタイト (Fe_2O_3)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO) および酸化チタン (TiO_2) を選び、これらの円柱試料を溶融スラグへ浸漬回転する方法により、円柱の半径減少量から溶解速度を求めた。初期スラグ組成を一定とし、溶解速度に対す

* 技術研究所製鉄研究室

*** 技術研究所企画室製鉄研究室室長・工博

(昭和51年11月5日原稿受付)

** 技術研究所製鉄研究室主任研究員・工博

る温度と円柱回転速度の影響を調べ、溶解の物質移動係数と流体力学的条件との関係式を導き、溶解の律速過程を検討した。

2. 溶解速度測定法

2.1 初期スラグの選択

焼結充填層内の溶融帯では、まず低融点組成の融体が局部的に生成し、固相充填物を溶解しながら融体量を増加させると考えられる。焼結配合原料の主成分は Fe₂O₃(FeO, Fe₃O₄), CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂ などであり、これらの成分の平衡状態図から大別すると CaO-Fe₂O₃ 系, CaO-FeO 系, FeO-SiO₂ 系, CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 系に低融点組成の領域が存在する。今回はこれらの系のうち、焼結原料中の存在量が最も多い CaO, Fe₂O₃ から成る CaO-Fe₂O₃ 系スラグを選択し、最低融点を示す 20wt%CaO, 80wt%Fe₂O₃ (融点1205°) 組成を初期スラグとした。スラグはこの組成になるように CaCO₃ と Fe₂O₃ の特級試薬をあらかじめ混合、溶解して調製した。

2.2 円柱試料の作製

Fe₂O₃, CaO, MgO および TiO₂ の円柱試料は、それぞれ市販の特級試薬を 25mm 径の円筒金型で圧縮成型し、空気中特定の条件で焼成した後デシケーター中に保存した。作製条件、焼成円柱の直径、気孔率および見かけ密度を Table 1 に示す。酸化物円柱の作製条件は、一定気孔率になるように試作をくりかえした後選択したが、TiO₂ の

円柱の気孔制御は困難であり、他の酸化物とは異なった値のものを使用せざるをえなかった。

2.3 実験方法と条件

実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。底を密閉した反応管中に 200g の初期スラグを入れたニッケルルツボを固定し、タンマン炉中で所定温度に昇温する。一方、回転軸の先端に取りつけた円柱試

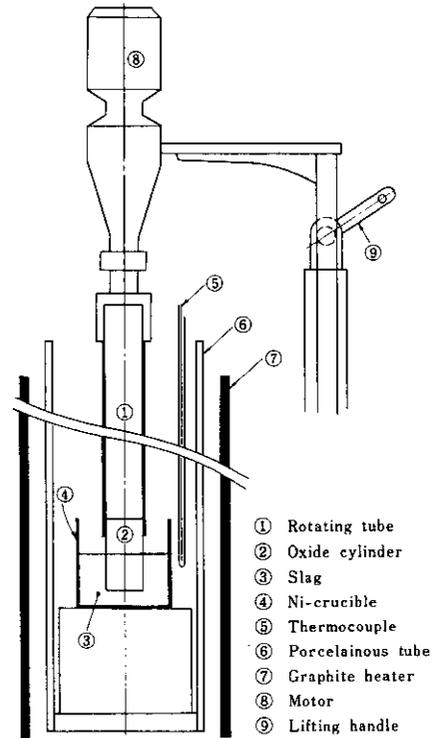


Fig. 1 Schema of experimental apparatus

Table 1 Preparation and properties of oxide cylinder

Oxide	Before sintering		Sintering		Sintered cylinder		
	Weight (g)	Pressing load (t)	Temperature (°C)	Time (h)	Diameter (mm)	Porosity (%)	Apparent density (g/cm ³)
Fe ₂ O ₃	50	2.0	1 360	2.0	20.0	16±1	4.32
CaO	55	3.0	1 650	3.0	22.5	16±1	2.86
MgO	50	4.5	1 575	1.5	20.5	16±1	3.07
TiO ₂	50	0.3	1 350	0.5	20.0	5±0.5	4.01

料を徐々に炉中に引き下げ、浴の直上で十分予熱したのち、スラグ中に約 20mm の深さに浸漬し、所定の速度で回転した。所定時間回転後、円柱試料を引き上げ冷却した後、浸漬部の直径をノギスで測定し、浸漬前後の平均直径の差から半径減少量を求めた。なお、ニッケルのスラグへの溶解量は無視しうる程度であった。

実験条件を Table 2 に示す。温度を 1 240° ~ 1 320°C、円柱回転速度を 50~300rpm の範囲で変化させ、大気中で実験した。

Table 2 Experimental condition

Oxide cylinder	Temperature (°C)	Rotating velocity (rpm)	Reaction time (min)
Fe ₂ O ₃	1 240	50, 100, 200, 300	2~25
	1 280	50, 100, 200, 300	
	1 320	50, 100, 200, 300	
CaO	1 320	50, 100, 200, 300	3~20
	1 240, 1 280	200	
MgO	1 320	200	130
TiO ₂	1 320	50, 100, 200, 300	5~50
	1 240, 1 280	300	

3. 実験結果

一例として、スラグ温度を 1 320°C とし円柱の回転速度を変えた場合、および円柱回転速度を 300rpm とし温度を変えた場合の Fe₂O₃ 円柱の半径減少量と浸漬時間の関係を Fig. 2 に示す。CaO と TiO₂ について同様の関係を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

一方、MgO の溶解実験は、スラグ温度 1 320°C、円柱回転速度 200rpm で 130min 浸漬して行ったが、円柱半径の減少は認められなかった。

4. 考 察

4.1 Fe₂O₃, CaO および TiO₂ の溶解

4.1.1 物質移動係数の算出

Fe₂O₃, CaO および TiO₂ の溶解実験では、Fig. 2~4 より半径減少量と浸漬時間との間に直

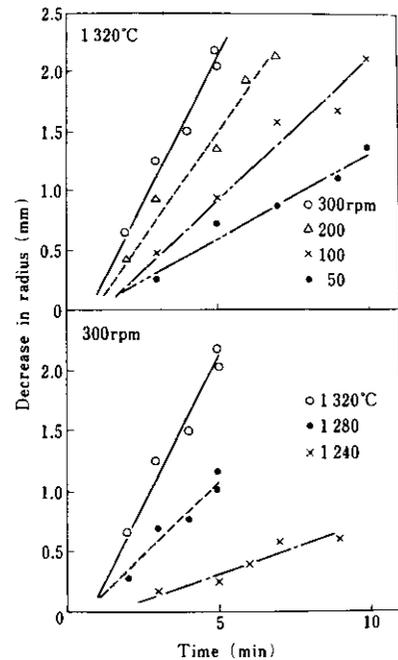


Fig. 2 Decrease in radius of Fe₂O₃ cylinder with reaction time

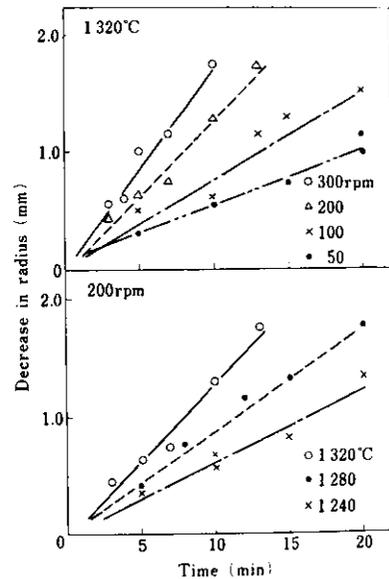


Fig. 3 Decrease in radius of CaO cylinder with reaction time

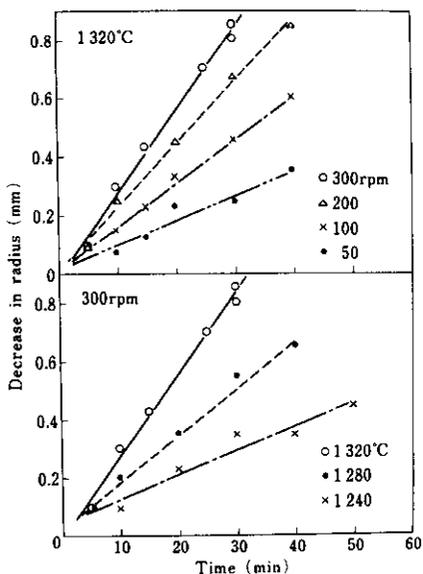


Fig. 4 Decrease in radius of TiO₂ cylinder with reaction time

線関係が成立する。したがって、最小自乗法によってこれらの直線の傾きを求め、スラグへの溶解速度とした。溶解速度は、円柱の回転速度の上昇とともに大きくなるので、スラグ-円柱界面での物質移動に律速されると推察される。

界面での物質移動律速の場合、溶解速度式は次のように表せる。

$$V = k \cdot \frac{C_s \rho_{Ls} - C_b \rho_{Lb}}{\rho_c} \dots \dots \dots (1)$$

- V : 溶解速度 (cm/s)
- k : 物質移動係数 (cm/s)
- C_s : スラグ-円柱界面での溶質の飽和濃度 (重量分率)
- C_b : バルクの溶質濃度 (重量分率)
- ρ_{Ls} : 界面のスラグ密度 (g/cm³)
- ρ_{Lb} : バルクのスラグ密度 (g/cm³)
- ρ_c : 円柱の見かけ密度 (g/cm³)

溶質の飽和濃度は、CaO の場合 CaO-Fe₂O₃ 系平衡状態図¹⁾より読みとり、Fe₂O₃ の場合は、液相温度における平衡組成曲線図より FeO と平衡する Fe₂O₃ 濃度を読みとった。TiO₂ については TiO₂ 焼成円柱を初期熔融スラグ中で回転させ、スラグ中 TiO₂ 量の飽和値を実測して求めた。一方、溶質のバルク濃度は Fe₂O₃ の場合初期スラグ中の FeO と平衡する Fe₂O₃ 濃度²⁾とし、CaO の場合は 0.20、TiO₂ の場合は 0 とした。また界面およびバルクのスラグ密度は、アルキメデス法により実測した CaO-Fe₂O₃-TiO₂ 系熔融スラグの密度より内、外挿して求め、円柱の見かけ密度は実測した真比重と気孔率から算出した。

これらの値を用い(1)式より溶解の物質移動係数 k を算出し、Table 3 に示す。

Table 3 Solution rate V and mass transfer coefficient k

Temperature (°C)	Rotating velocity (rpm)	Fe ₂ O ₃		CaO		TiO ₂	
		V × 10 ⁴ (cm/s)	k × 10 ³ (cm/s)	V × 10 ⁴ (cm/s)	k × 10 ³ (cm/s)	V × 10 ⁵ (cm/s)	k × 10 ⁴ (cm/s)
1240	100	0.666	5.23	—	—	—	—
"	200	1.21	9.50	1.02	1.61	—	—
"	300	1.45	11.4	—	—	1.37	2.34
1280	100	1.93	7.58	—	—	—	—
"	200	3.31	13.0	1.46	1.84	—	—
"	300	4.11	16.1	—	—	2.67	3.39
1320	50	2.32	5.63	0.790	0.825	1.38	1.27
"	100	3.91	9.49	1.28	1.34	2.45	2.25
"	200	5.90	14.3	2.20	2.30	3.55	3.26
"	300	8.00	19.4	2.87	3.00	4.66	4.28

4・1・2 流体力学的条件の影響

液体中に浸漬した固体円柱界面からの物質移動は、円柱の幾何学的数値とレイノルズ数(Re)、シュミット数(Sc)を含む無次元相関式で表される。Eisenbergら³¹は、安息香酸などの円柱を水あるいは水-グリセロール溶液中で回転させて溶解速度を測定し、 $Re=112\sim 2.41\times 10^3$ 、 $Sc=835\sim 11490$ の実験範囲で回転円柱からの物質移動を(2)式で表した。

$$J'_D = \frac{k}{U} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.644} = 0.0791 \left(\frac{dU}{\nu} \right)^{-0.3} \dots \dots (2)$$

J'_D : 物質移動に関する修正 J 因子

ν : 動粘度

D : 拡散係数

U : 円柱の周速度

d : 円柱の直径

(2) 式を k の等式に置きかえると、

$$k = 0.0791 \left(\frac{d}{\nu} \right)^{-0.3} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{-0.644} \cdot U^{0.7} \dots (3)$$

となる。ここで温度と液組成が一定であれば ν と D は一定となり、円柱直径の変化を無視すると、物質移動係数は円柱周速度の 0.7 乗に比例することがわかる。

本実験で Re は 114~686 で上記の実験式範囲に入っている。得られた k と U の関係を Fig. 5 に示す。 Fe_2O_3 、 CaO および TiO_2 はいずれも $\log k$ と $\log U$ の間に直線関係を示し、その直線の傾きは Eisenberg らが求めた数値 0.7 によく一致した。このことからこれらの酸化物の溶解はスラグ-円柱界面での物質移動が律速過程であると推察される。

4・1・3 溶解速度の温度依存性

Fe_2O_3 、 CaO および TiO_2 について、各実験温度での物質移動係数を絶対温度の逆数に対してプロットすると、Fig. 6 に示すように直線関係が得られた。アレニウスの式を適用して物質移動の見かけの活性化エネルギー E_k を求めると、 Fe_2O_3 の場合 31、 CaO の場合 20、 TiO_2 の場合は 36 kcal/mol となった。これらの値は他のスラグ系を用いた場合に比べて低く、たとえば川合ら⁴⁾は 40% CaO 、40% SiO_2 、20% Al_2O_3 系スラグへの CaO の溶解

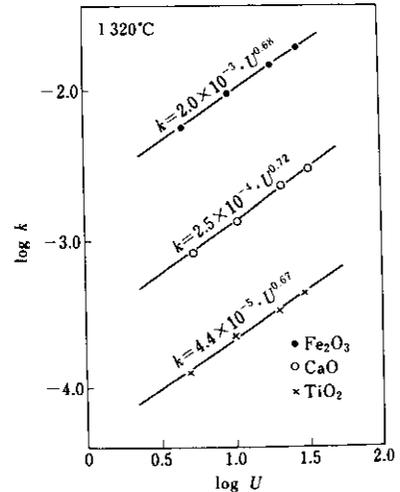


Fig. 5 Dependence of mass transfer coefficient k (cm/s) on peripheral velocity of rotating cylinder U (cm/s)

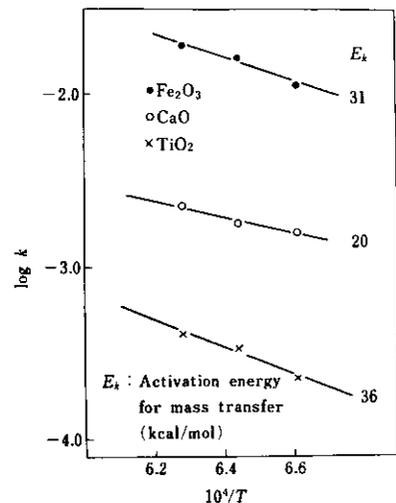


Fig. 6 Dependence of mass transfer coefficient k (cm/s) on absolute temperature T (°K)

の活性化エネルギーを 63.5 kcal/mol としている。ここで物質移動係数 k の内容は、

$$\log k = \text{const.} - (a + b) \log \eta + a \log D \dots (4)$$

で表すことができる⁴⁾。 a 、 b は定数、 η は粘度である。しかし、本測定に用いた系については、特に拡散係数の測定が従来行われていないため、(4)

式を用いて物質移動係数の活性化エネルギーを計算することは困難である。したがって、計算値と実測値を比較することはできないが、粘性流の活性化エネルギーについては本スラグ系の粘度に関してすでに報告されている値⁵⁾を用いるとおよそ 18kcal/mol となり、既述の川合らが用いた 40% CaO, 40%SiO₂, 20%Al₂O₃ 系スラグの粘性流の活性化エネルギー、50kcal/mol よりも低い。このことが溶解の活性化エネルギーの低下に寄与していると考えられる。

4.2 MgO の溶解

MgO の溶解実験では、スラグ温度 1320°C、円柱回転速度 200rpm、浸漬時間 130min の条件でおこなった結果、円柱半径の減少は認められなかった。しかし、Fig. 7 に示した 2CaO・Fe₂O₃-Fe₂O₃-MgO・Fe₂O₃ 領域の液相線図によれば、1320°C での供試スラグへの MgO の溶解度は約 6.5% である。そこで、本実験で MgO の溶解が認められない原因をスラグと MgO の界面で起こる反応から考察した。実験後の試料を底面に平行に切断し、その断面を X 線マイクロアナライザーにより線分析した結果を Fig. 8 に示す。スラグ中の Fe は MgO 相に拡散しているが、Ca の MgO 相

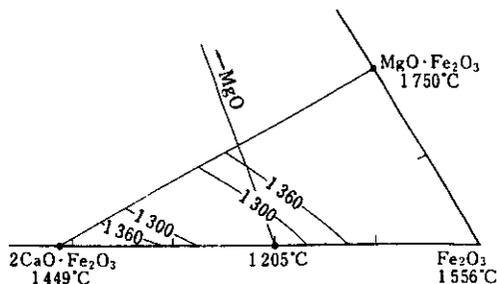


Fig. 7 Liquidus surface for the system 2CaO·Fe₂O₃-Fe₂O₃-MgO·Fe₂O₃

への拡散は認められず、また MgO が溶解した相の Ca 濃度は減少している。これらのことから MgO は Fe₂O₃ との親和力が大きく、スラグ-MgO 界面で MgO・Fe₂O₃ を生成すると考えられる。スラグ側界面での MgO 濃度は、MgO 相を純物質として線分析値から比例計算して求めると約 23% となり、MgO・Fe₂O₃ の生成を示唆している。

さらに固相 MgO とスラグ中 Fe₂O₃ とから MgO・Fe₂O₃ を生成する可能性を熱力学的に検討する。MgO・Fe₂O₃ の生成を仮定すると、

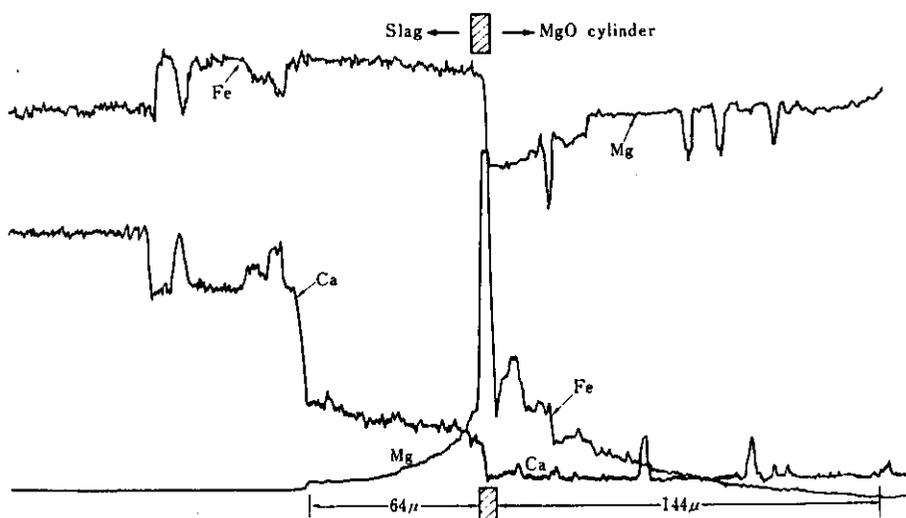
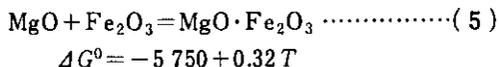


Fig. 8 Line analysis results of Fe, Ca and Mg, near slag-MgO interface

の関係⁶⁾より、

$$K = \frac{a_{\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}}{a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{1}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\log K = \frac{1257}{T} - 0.07 \quad \dots\dots\dots (7)$$

が成立する。ここで反応温度を 1320°C (1593°K) とすると $K=5.24$ である。(6)式より、 Fe_2O_3 の活量 $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ が 0.191 以上であれば、この Fe_2O_3 は純 MgO と反応して $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成する。

したがって、 MgO の溶解の場合、 MgO はまずスラグ- MgO 界面に高融点の $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成したのちに、 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中の MgO がスラグに溶解するものと推察される。 MgO が溶解したスラグ側界面近傍は、 MgO と Fe_2O_3 との強い親和力によって CaO がスラグバルクへ移動するため、 Fe_2O_3 濃度が増加し融点が 1320°C 以上となって固相になる。したがって、 MgO のスラグへの溶解速度は、この固相中の Mg の拡散に律速されるものと推察される。これが MgO の溶解がほとんど認められない原因と考えられる。

5. 焼結操業への適用について

焼結原料成分としての Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , MgO が熔融帯で滓化する速度を相対的に比較するには、本実験から得た $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系融体への上記酸化物の溶解の物質移動係数 k (Fig. 5 参照) や活性化エネルギー E_k (Fig. 6 参照) の値を利用できる。 Fe_2O_3 の k 値が最も高く、 CaO のそれは Fe_2O_3 値の約 1/7、 TiO_2 では約 1/45 で、 TiO_2 は低滓化性である。 TiO_2 源としての砂鉄を添加した成品焼結錠の顕微鏡観察でも、 TiO_2 を含む粒子と他の粒子の反応性は悪いことが知られており、この TiO_2 成分の滓化性の悪さが、砂鉄添加量を増すと焼結錠常温強度が低下する一因と考えられる。一方、 MgO 成分はほとんど滓化しない。以上のことから焼結操業において、熔融帯でこれらの固体酸化物を十分滓化させるには以下の点を考慮する

必要がある。

- (1) CaO 源としての石灰石ならびに TiO_2 源は、 Fe_2O_3 より相対的に粒度を小さくすべきである。
- (2) MgO の滓化性は著しく悪いので、焼結原料として添加する際は成品強度の低下をまねかないよう粒度の低下あるいは燃料比の増加策が必要である。

今後さらに実験条件を広げ、 SiO_2 , Al_2O_3 などの影響を調査する必要がある。

6. 結 言

Fe_2O_3 , CaO , MgO および TiO_2 の円柱をスラグ浴中で回転する方法により、これらの酸化物の $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系熔融スラグへの溶解速度を測定し、以下の結果が得られた。

- (1) Fe_2O_3 , CaO および TiO_2 の溶解実験より求めた物質移動係数は、回転円柱からの物質移動に関する Eisenberg らの一般式で表すことができる。すなわち、本実験条件の範囲で物質移動係数 k は円柱周速度 U の 0.7 乗に比例する。
- (2) Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 の溶解で、物質移動の見かけの活性化エネルギーとして Fe_2O_3 の場合 31, CaO の場合 20, TiO_2 では 36kcal/mol を得た。
- (3) Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 の溶解は、固-液界面での物質移動律速と推察される。
- (4) 1320°C での MgO の溶解は認められなかった。
- (5) MgO の溶解は、スラグ側界面近傍に生成する固相中の Mg の拡散律速と推察される。

以上の結果から、焼結錠製造の実操業に対してつぎのような示唆が導かれた。

- (1) CaO 源としての石灰石ならびに TiO_2 源は、 Fe_2O_3 より相対的に粒度を小さくすべきである。
- (2) MgO は難滓化性であり、焼結原料として添加する際は成品強度の低下をまねかないよう粒度の低下あるいは燃料比の増加が必要である。

参 考 文 献

- 1) Bert Phillips and Arnulf Muan: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958) 11, 448
- 2) 戸村寿孝: 私信

- 3) M. Eisenberg, C. W. Tobias and C. R. Wilke : Chem. Eng. Progr., Symposium Ser., 51 (1955)16, 1
- 4) 松島雅章, 矢動丸成行, 森克巳, 川合保治 : 鉄と鋼, 62 (1976) 2, 182
- 5) K. Endell, G. Heidtkamp and L. Hax : Arch. Eisenhüttenw., 3 (1936), 1
- 6) O. Kubaschewski, E. Ll. Evans and C. B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry 4th ed., (1967), [The Pergamon Press]

