



Title	褐鉄鉱のペレット処理に就いて
Author(s)	吉井, 周雄; Yoshii, Chikao; 木村, 愛子 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 13, 113-121
Issue Date	1955-12-15
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40575">https://hdl.handle.net/2115/40575</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	13_113-122.pdf



# 褐鉄鉱のペレット処理に就いて

吉井周雄・木村愛子

(昭和30年9月30日受理)

## On Pelletising of Limonite Ore

Chikao YOSHII, Aiko KIMURA.

### Abstract

There are many deposits of limonite in Hokkaido. Limonite ore, as mined, contains about 15% of adsorbed water and 11~12% of combined water. When it is heated above 900°C, this ore is removed the water and apt to pulverised. A few kind of limonite contains several percent of arsenic as scorodite. So, it must be eliminated to negligible quantity before pig-making.

In order to use effectively limonite in a blast furnace, author presumed that pelletising of fine powder of limonite was one of the best treatments. Limonite was removed its adsorbed water in air oven at 120°C, and crushed and sieved minus 150 mesh. Green pellets, sphere of 10 mm diameter, were hand-balled the fine powder. This green pellets were dried through the night and then fired for 30 min. at temperatures ranging from 800° to 1300°C.

Fired pellets are denser with increase of firing temperature, and apparent density and porosity of pellet fired at 1200°C is 3.60 and 19%; at 1300°C 4.15 and 8%, respectively.

Crushing strength is hardly gained by firing from 800° to 1100°C, but increased exponentially with temperature above 1200°C.

The section of pellet is observed microscopically by reflective light. One fired at 1000°C consists of spongelike mass, at 1100°C polygonal grains with a few angular pore by agglomerating several particles, at 1200°C roundly polygonal grains with round pore as substitute for angular grains, and at 1300°C massive large grains without pore. These changes of microstructure show the fact that at higher temperatures the grains are bridged, sealed the pore and grown more massive one, on account of more mobility of hematite, and that physical properties of pellets have intimate relations to their microstructure.

Reducibility of pellets is decreased with increase of firing temperature. This is regarded as due to decrease in porosity. Dearsenation during pelletising gains with higher temperature and increases abruptly above 1300°C. For example, firing for 30 min. at 1300°C and for 15 min. at 1350°C, the degree of dearsenation is 91.2% and 94.5%, respectively.

By addition of 3 and 6% coke, the pellets become more porous, weaker, less re-

ducible and less arsenic content than simple limonite pellets.

Limonite pellet fired above 1300°C is obtained the dense and strong one.

我国に於いては鉄鉱石の産出は乏しく製鉄用鉄鉱石の大部分は輸入に俟っている。北海道には多くの砂鉄鉱床や褐鉄鉱の鉱床が存在しており、北海道の開拓と言う見地より、これ等の鉄資源の有効利用は重要な問題である。褐鉄鉱は一般に含水量多く、且つ結晶水も多く含んでいて倶知安附近に産出するものを一例に挙げれば、付着水 15~16%，結晶水 11~12% を含んでいて、鶴野氏は完全に  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$  となつていと述べている。そしてこれを加熱して付着水・結晶水を除去したものは多孔性で脆くなり、粉化し易くなる。又地区的には砒酸鉄 ( $\text{FeAsO}_4$ ) の形で 2~5% の As を含んでいるものも産出している。As は鋼中で偏析し易く、靱性を低下するので、鉄中への混入を出来るだけ防がねばならない。これを除去するには鉱石の予備処理（焙焼、焼結等）に依り除去されねばならず、宗宮<sup>1)</sup>、鶴野<sup>2)</sup>、池野<sup>3)</sup>、W. Ruff<sup>4)</sup> 等の研究がある。又焙鋼中の As は金属 Ca と反応して  $\text{Ca}_2\text{As}_3$  として除去せられ<sup>5)</sup>、Ca-Si、CaC<sub>2</sub> 等の処理が有効であるが実際的には困難である。

最近高炉は装入原料の粒度調整に依り出鉄能率を高めているが褐鉄鉱の如く脱水すると脆く粉化し易くなるものは焼結又はペレタイジングして使用すべきである。褐鉄鉱を焼結すると Fayalite の生成に依り還元性は悪くなるので細粉した鉱石をペレットとして用いれば還元性も良く、又最適条件ではないが酸化気圏にても相当の脱砒をもなし得るものと考えた。

## 実 験

### i) 試料及びペレット調製

供試褐鉄鉱は塊状のものを粉砕して 120°C の乾燥器中に入れて付着水を完全に除いた。その成分は第 1 表の如くである。

第 1 表

TFe	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	As
48.86	5.48	0.04	1.24	0.74	tr	4.57

これを更にボールミルにて 150 メッシュ以下に粉砕して、20% の水分を混合して直径約 10 mm の球状の生ペレットを作つた。翌日まで室内に放置するとペレットは手で押し潰すことの出来ないような硬さとなつた。

### ii) ペレットの焼成

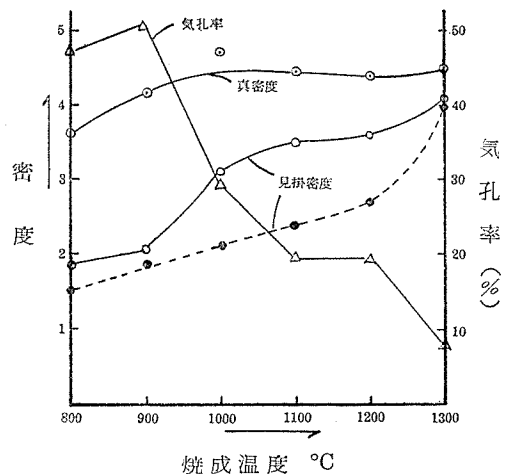
この乾燥ペレットの数個を管状エレマ炉の均熱部分に装入し、水流ポンプにて通気しつつ 30~45 分間にて室温より所定の焼成温度まで加熱した、焼成温度は 800~1300°C の間を 100° 間隔とした。焼成温度に一定時間保持した後、炉中にて冷却した。500°C まで降下するのに 40~

90分を要した。焼成時間は800~1200°Cでは30分及び60分とし、1300°Cでは5, 10, 15, 30分とした。昇温過程に於いて800°C付近より排気中に白煙が激しく発生して来て $As_2O_3$ の昇華が認められた。これは宗宮氏<sup>1)</sup>の900~1200°Cにて脱砒が顕著になると言う報告と良く符合している。

焼成せるペレットについて圧潰強度、見掛密度、被還元性、脱砒率等の測定を行った。

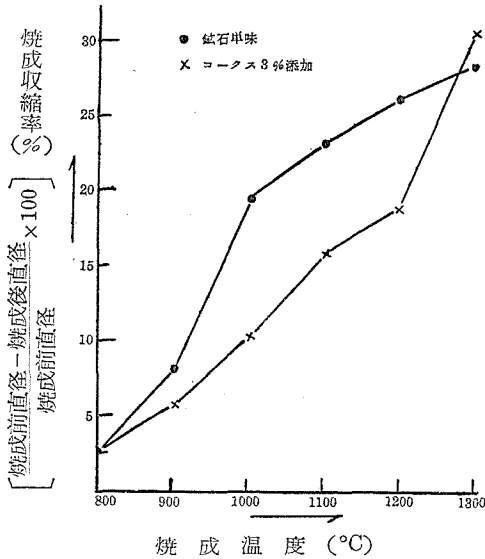
## 実験結果

i) 見掛密度、気孔率 褐鉄鉱単味にて作製せるペレットについて見掛密度、気孔率を測定した。焼成ペレットを乳鉢にて粉碎し比重壺を用いて密度を測定した。そしてその値を焼成せる褐鉄鉱の真密度とした。又球状ペレットを稀薄なセルロイド溶液に浸漬して薄いセルロイド膜で表面を被覆し、水を吸い込まないようにして見掛密度を測定した。これ等の値より気孔率を算出した。800~1300°Cにて30分間焼成せるペレットについて、その結果を示せば第1図の如くである。真密度については800°C, 900°Cのものは褐鉄鉱が脱水せられて多孔質となつてゐるためにペレット粉の真密度は低いが、焼成温度が高くなると次第にその気孔性を失つて1000°C以上では4.45なる殆ど一定の密度を示している。又見掛密度は800°C, 900°Cでは非常に低いが900~1100°Cの温度範囲で急上昇して、1300°Cでは真密度に近い値となつてゐる、このことより気孔率は800°C, 900°Cの焼成では著しく大である。そして指で強く押すと破碎してしまう程の脆弱なものであつて30分間では殆ど焼成が進んでいない状態である。1100°C以上では気孔率も小さくなり著しく焼締つて、固く焼成している。従つて同じ直径の球に成形した生ペレットも焼成後は温度に依り、その大きさは著しく異つて来る。それ故、焼成前後のペレットの直径の変化を焼成収縮率として表すと第2図の如くなる。そして900°Cと1000°Cの間に急に強い収縮が起つてゐることが判る。

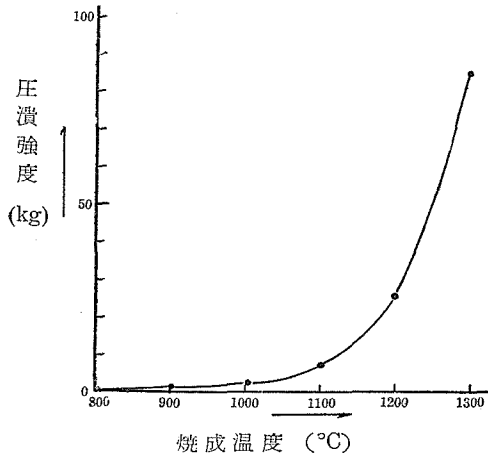


第1図 焼成温度と見掛密度、気孔率との関係 (焼成時間 30分)

又褐鉄鉱の微還元性に依る脱砒の向上ということ及びペレット内部より発熱せしめて焼成を能率的に行わしめるという見地よりコークスを3%添加した。その見掛密度の変化は第1図の点線の如くであつて褐鉄鉱単味より低くなつてゐる。又第2図の焼成収縮率も小さくなつてゐる。これはコークスの燃焼せし跡が孔となつていて、褐鉄鉱単味のものより多孔質のペレットとなつてゐると考えられる。そして温度が高くなつてもその収縮は起り難く、褐鉄鉱単味のものでは



第2図 焼成温度と収縮率について



第3図 圧潰強度

1000°C で著しい収縮を見たのに、コークス添加の場合は 1200°C で起つている。

T. E. Ban, L. J. Erck<sup>6)</sup> の報告ではヘマタイトペレットは 1300°C で気孔率 29.6 マグネタイトペレットでは 20.5~23.1 となつており、本実験の褐鉄鉱ペレットでは気孔率 8% となつているのは、他の鉱石に比し褐鉄鉱が高温で激しく収縮する性質があるために緻密なペレットとなつている。

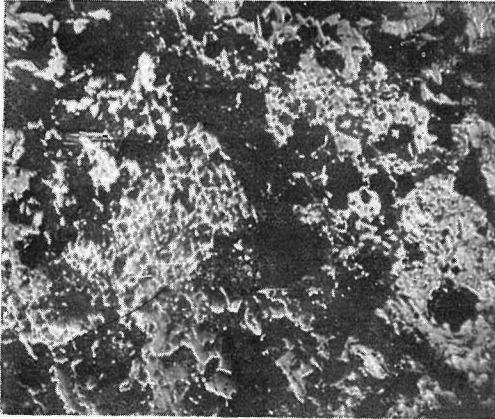
ii) 圧潰強度 殆ど同一の直径を有する球状の焼成ペレットについて、アームスラー試験機にて圧潰強度を測定した。結果は第3図の如くであつて800~1000°Cでは僅かな強度しか示していないが 1100°C 以上ではその強度は著しく増大している。ペレットの圧潰強度は磁鉄鉱粉については多くの研究があるが、赤鉄鉱ペレットは磁鉄鉱ペレットより高温で結合、結晶成長が起ると言われている。そして磁鉄鉱粉ペレットは、焼成の際の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変化する時に原子移動性 (atom mobility) が大となつて強い結合が出来る<sup>7)</sup> のであつて赤鉄鉱粉自身は、磁鉄鉱粉よりも結合は起りにくいのである。Ban and Erck<sup>6)</sup> は磁鉄鉱粉は 300°C で結合が起り 800°C 以上で強度は次第に大きく

なるが赤鉄鉱粉は 1000°C 以上で強度は大となつて来ると述べているが著者等の実験も同様な傾向を示している。

iii) 顕微鏡的観察 圧潰強度の結果より 1100°C 以上では、褐鉄鉱粉が互に強く結合していると推測されるのでペレットを顕微鏡に依り検べた。試料の断面をエメリー紙の 000 まで磨いてバフ研磨にて仕上げ反射顕微鏡に依り観察した。800~900°C で焼成せるペレットは脆弱でそのままでは研磨することが出来なかつた。1000°, 1100°, 1200°, 1300°C にて 30 分焼成せるペレットは写真 1, 2, 3, 4 の如くである。1000°C のものは粒は細く、約 2~5 $\mu$  にて、各粒は海绵状をなして、殆ど互いに結合していない。

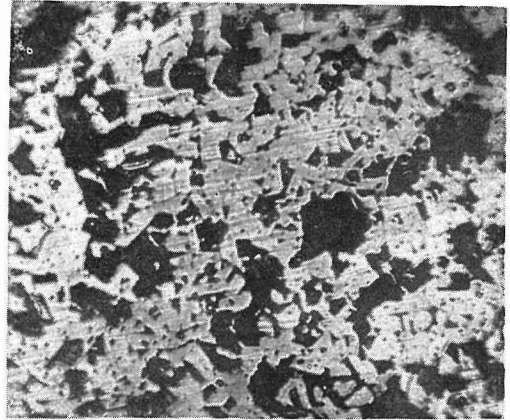
1100°C では約 5~20 $\mu$  にて各粒は網状に結合しているが拡散がおそいので再結晶は進まず粒

写真 1



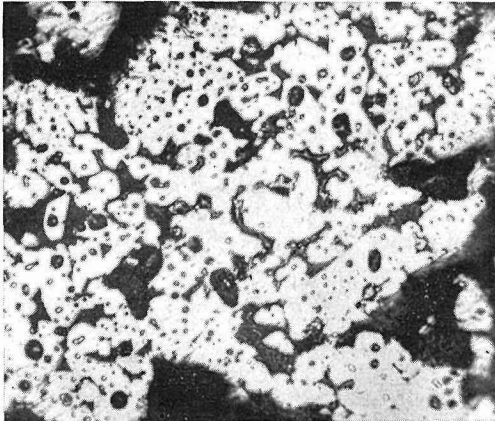
1000°C 30分焼成 ×400

写真 2



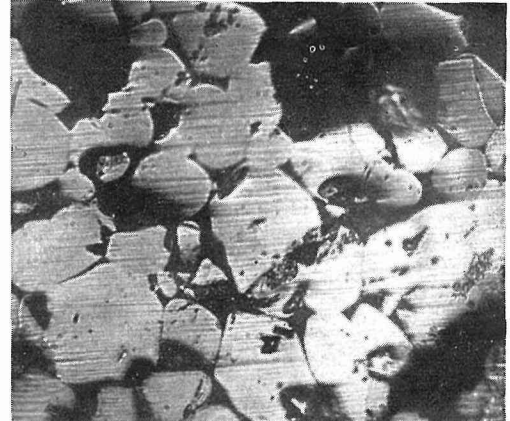
1100°C 30分焼成 ×400

写真 3



1200°C 30分焼成 ×400

写真 4



1300°C 30分焼成 ×400

の形は角張っており、気孔も多角形となつている。然し 1200°C では粒は 12~30 $\mu$  となり、粒は成長しその形も丸味を帯びていて、網状に結び付いている。粒内にある孔も丸い形となつて、数個のものが見られる。これは接している細粒が結合して行く際に取り囲まれた孔で 1100°C では角張っているが 1200°C では atom mobility が大となつて最も安定な形である円形となつて存在している。そして、これ等の気孔は互に凝集して大きい孔となり次第に粒外へ移動して、気孔のない粒となる。このような現象は磁鉄鉱ペレットにても知られ<sup>6)</sup> いて、小さい気孔が凝集して大きくなるに従い強度が大となる<sup>7)</sup> と言われている。そして 1300°C では粒は 35~45 $\mu$  となり、粒形は球状に近づいていて粒内には気孔は殆ど見られない。これ等のことは中性雰囲気では磁鉄鉱粉をペレット化する時に 1000°C で粒が結合して、海綿状の塊となつていて、1100°C では塊状となる<sup>8)</sup> と述べられているが空気中で加熱せる褐鉄鉱ペレットも同一の変化を示している。然し褐鉄鉱は強い収縮を起して低い気孔率を示し緻密なペレットとなつているがその強度は

磁鉄鉱ペレットより劣っている。そして前述せし諸物理的性質の変化がこの顕微鏡的観察に依り良く説明せられている。

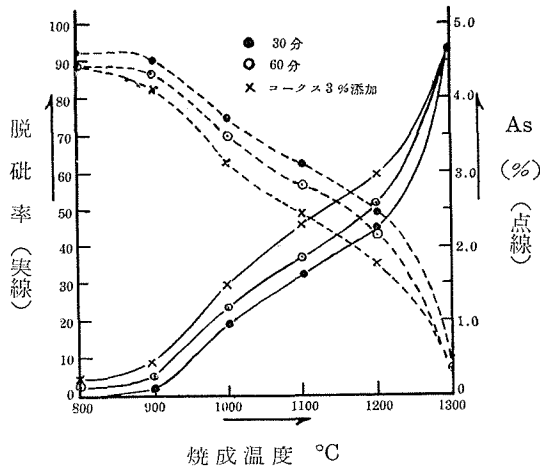
以上の結果より 1300°C にて 30 分焼成することは強度に対しては最も良いが、然し気孔率が低く緻密なものとなっている。そして一般に堅型炉でペレットを焼成する時に 1300°C に 30~50 分間通過せしめ得るのでこのような温度で焼成することは特別な処理を要しないのである。

iv) 焼成に依る脱砒 褐鉄鉱中に偶々砒酸鉄を多量に含有しているものがあり、著者等の使用したものも 4.6% の As を含んでいる。これ等の As は前にも述べし如く鉱石の予備処理に依り除去せねばならない。そして脱砒は中性又は微還元性の雰囲気で焼成すると砒酸鉄は分解して  $As_2O_3$  として昇華除去出来ると述べられており、コークス 8~15% を混合せる。焼結鉱では 90~95% の脱砒を行えるが自熔煤焼結鉱として石灰石 5% を添加したものでは 80% しか脱砒出来ない<sup>5)</sup> と報告されている。本実験に於いて強度の点より 1300°C に加熱することが必要であり、その上非常に細粉を使用するので鉱粒表面に  $FeAsO_4$  の表れる機会も多くなるので空气中で加熱しても脱砒が有効に行われるものと考えた。

本実験で砒素の定量はモリブデン酸アンモニウムを用いてモリブデン青を呈色せしめて、光電比色計に依り比色した。脱砒率は次の如くした。

$$\text{脱砒率} = \left( \frac{\text{焼成前の As} - \text{焼成後の As}}{\text{焼成前の As}} \right) \times 100$$

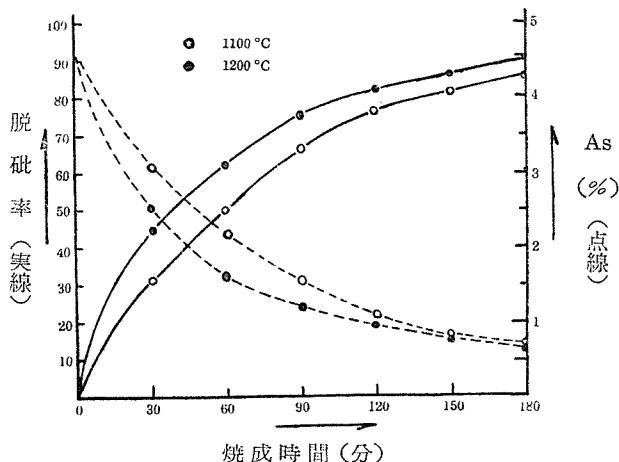
800~1300°C に 30 分又は 60 分間焼成せるペレットの脱砒は第 4 図の如くである。900°C 以下では殆ど脱砒せられず 1000°C 付近より



第 4 図 焼成温度に依る砒素含量の変化

下では殆ど脱砒せられず 1000°C 付近より多少進んで 1300°C には著しく低下した。即ち、30 分の焼成で 1200°C では 2.5% As, 50% の脱砒率であるが、1300°C では 0.35% As, 92.5% の脱砒率となった。そして 60 分のものも 30 分のものと殆ど同様の傾向を示している。次に 1100°C と 1200°C について 30 分より 180 分まで焼成して加熱時の脱砒に及ぼす影響を示すと第 5 図の如くなる。90 分までは速に As は低下するが次第に脱砒し難くなり、180 分後にも 0.7% As となっている。そして

なお多少低下する傾向を示している。これより脱砒は温度の高い方が長時間加熱するよりも有効であるので次に 1300°C に 5~30 分、1350°C に 15 分焼成を行つた。その結果は第 2 表の如くである。



第5図 焼成時間に依る砒素含量の変化

第2表

焼成温度 (°C)	1300				1350
焼成時間 (min)	5	10	15	30	15
As (%)	0.45	0.44	0.39	0.35	0.25
脱砒率 (%)	90.1	90.2	91.3	92.5	94.5

表の如くなりコークスの混合比の大なる程還元雰囲気は永く続き、又気孔率大で通気性が良くなるために脱砒率が向上している。池野氏<sup>9)</sup>はコークス1%、3%添加せるに1200°Cにて99%の脱砒を示し著者のものより良い結果を報告している。

v) ペレットの被還元性について 800°~1300°Cに30分間焼成せるペレットを700°Cにて60分間水素気流中にて還元した。還元後のペレットのT Fe, FeO, MFeを定量して次式に依り還元率を測定した。

$$\text{還元率}(\%) = \frac{\text{還元により除去された酸素量}}{\text{TFeがFe}_2\text{O}_3\text{となるための酸素量}} \times 100$$

焼成温度と還元率の関係を図示すると第6図の如くなつて、900°Cで還元率は最大となつて更に焼成温度が高くなると、被還元性は悪くなり、特に1300°Cでは著しく低下している。このことは第1図と併せて考えると緻密に焼成せられるに従い、還元率は低下して来るのであつて、気孔率が被還元性を大きく支配しているものであることが判る。

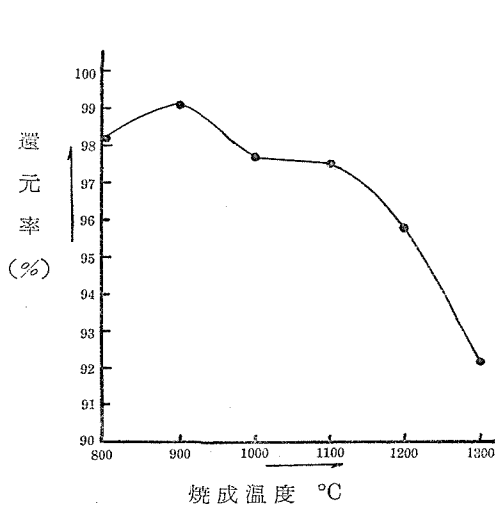
又添加剤としてコークスを3, 6, 10%添加して1300°C30分間焼成せるペレットは第7図

1300°Cで焼成するならば5分で90%以上、1350°Cでは15分で94%以上脱砒が出来る。

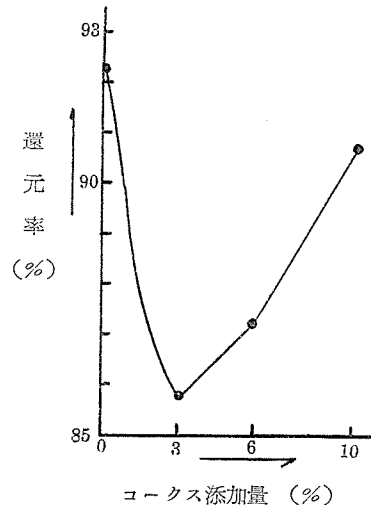
ペレット焼成時に、一時的に微還元性雰囲気にするると脱砒が良く進むものと考えてコークスを添加した。3%のコークスを添加せるものを800~1300°Cに30分間焼成せるに第4図の如き結果となつた。そして鉄石単味の場合よりも脱砒率は向上しているが、1300°Cではコークス添加の効果が他の温度に比し僅かしか表れていない。これは高温のためにコークスの燃焼が早く、還元性の影響が殆ど表れないのであろう。然し更にコークスを6%, 10%添加して1300°Cに30分焼成せるに次

第3表

焼成条件	1300°C 30 min			
	0	3	6	9
添加コークス (%)				
As (%)	0.35	0.33	0.21	0.17
脱砒率 (%)	92.5	92.7	95.2	96.1



第6図 焼成ペレットの還元率（水素気流中 700°C 1時間還元）



第7図 焼成ペレットの還元性及びコークス添加量の影響

の如き還元率を示した。コークスを添加することに依り還元率は悪くなり、その量が多くなると再び還元率は上昇して来る。3%コークスでは鉱石単味に比し多孔性となるも還元中に灰分に依り Fayalite の形成があるために還元し難くなる。コークスの量が増すと還元中に Fayalite も多くなるが、気孔率が大となつて、還元ガスに接する面が大となり、還元が進み易くなる。このように鉱石単味のペレタイジングでは粒の成長結合に依り強固な団鉱となるが気孔が少くて還元ガスの滲透接触する機会が少くなる。そしてコークスを 10% 添加すると焼結鉱に似た気孔率となり還元され易くなつて来ているものと考え、なおこのようにコークスを添加せるペレットはその強度も褐鉄鉱単味のものに比し弱くなつて居ることを知つた。

## 結 言

褐鉄鉱のペレットの性状を調べ併せてその脱砒効果を見た。

(1) 150 mesh 以下の粉鉱を 10mm 直径の球状として、800~1300°C に 100°C 間隔に 30 分間空气中で焼成した。

(2) 見掛密度は 1000°C 以下では低いが 1000°C 以上では次第に高くなり 1300°C では真密度に近くなる。従つて気孔率は 1300°C で 8% で非常に緻密なものである。そしてペレット収縮は 1000°C 付近に著しく起つて居る。

(3) 圧潰強度は 1100°C 以上で著しく大となつて来る。

(4) 顕微鏡観察では 1000°C では海綿状に塊つて居る。1100°C では角張つて気孔を有する細長い多角形の粒に凝集している。1200°C では 1100°C の粒の角が丸味をおびたものとなり、粒内には丸い小孔があつて、それらが次第に大きな孔に集つて粒の外側の方へと移動している。

1300°C では孔のない大きい丸味をおびた多角形となつている。そしてこれ等の構造より諸性質の焼成温度に依る変化を或る程度説明出来る。

(5) 脱砒は加熱時間より温度の高い方が有効で酸化気圏でも充分に除去出来て 1300°C 以上に加熱すると満足する含量にまで減少した。

(6) 還元性は 900°C に焼成せるものが最も良く、焼成温度が高くなる程悪くなる。そして気孔率及び粒の大きさと重要な関係がある。

(7) コークスを 3 及び 6% 添加してペレットを作つた。脱砒には多少有効である。気孔率は大きいに拘らず還元性は低下している。高温で焼成せる場合には脱砒にもコークス添加の影響はそれ程表れない。

## 文 献

- 1) 宗 宮: 鉄鋼協会講演 (昭 22).
- 2) 鶴 野: 鉄と鋼 34, (1948).
- 3) 池 野: " 39, 166, (1953).
- 4) W. Ruff: St u Eisen 52, 1193, (1932).
- 5) A. I. Schulten: Arch. Eisenhüttenwesen 10, 477, (1937).
- 6) T. E. Ban, L. J. Erck: Min. Eng. 803, (1953).
- 7) S. R. B. Cooke, W. F. Stowasser Min. Eng. 1223, (1952).
- 8) S. R. B. Cooke, T. E. Ban: Min. Eng. 1053, (1953).
- 9) 池 野: 学振 54 委 338, (1955).