



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



高压製団,高温還元焼成併用による粉鉄鉱より高還元
度ブリケットの製造に関する研究(第8報):
砂鉄還元ブリケットの品質におよぼす石灰添加の影
響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 章彦, 片山, 博 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3417

高圧製団，高温還元焼成併用による粉鉄鉱より高還元度 ブリケットの製造に関する研究（第8報）

砂鉄還元ブリケットの品質におよぼす石灰添加の影響

田中章彦・片山 博

Studies on Production of Highly-reduced Briquettes from Powdered
Iron Ore by Means of High-pressure Briquetting following
High-temperature Reducing Firing in Succession (8)
Effect of Lime-addition on Qualities of Reduced Briquettes
from Magnetic Iron Sand

Akihiko Tanaka and Hiroshi Katayama

Abstract

Continuing the theme of several previous reports, We have studied the effects of the addition of lime on the qualities of reduced briquettes from iron sand.

The results are as follows:

- 1) Lime addition to briquette-material lowers compressive strength of green briquettes.
- 2) Firing conditions required are over 1,200°C for 30 to 40 minutes in order to obtain strong reduced briquettes.
- 3) The addition of lime results in lowering the strength of briquettes in the early period of firing.
- 4) The degree of reduction of briquettes increases with an addition of lime up to 5%, but decreases a little over that percentage.

I. 緒 言

砂鉄，硫酸滓，製鋼ダスト等を原料とし，これに還元剤としての石炭を配合し，粉体高圧製団，高温還元焼成を行ない，高還元度のブリケットを得る方法について，著者らは検討を重ね，既に数回にわたりその成果を報告してきた^{1)~11)}。この高還元度ブリケットを高炉あるいは電気炉製鉄の原料として使用する場合，これに石灰を加え，自溶性をあたえることができれば，炉の生産性の向上にさらに有利であることは勿論である。

上述の見地から今回は砂鉄に石炭，粘結剤のほか数%の石灰を加え，これが工業的生産にいかなる問題を生ずるか，また焼成ブリケットの品質にいかなる影響をあたえるかを知る目的で2, 3の実験を行なった。今後はまだ解明すべき多くの問題を残しているが，おおよその傾向を知ることができたので以下報告する。

II. 原料および実験方法

本実験で使用した砂鉄は北海道南部噴火湾沿岸にて採取され、現地で磁選され、さらに北海道有珠郡伊達町の北菱産業 K.K. 伊達工場において磨砕されたもので、その化学組成ならびに粒度分布は表-1、表-2 に示す。

還元剤としては北海道夕張産粘結性瀝青炭を、粘結剤としては富士鉄室蘭製鉄所製のタールピッチを使用した。ともに従来の研究結果を基礎として100~150メッシュに整粒した。それぞれの工業分析値を表-3 に示す。

表-1 原料砂鉄の化学組成 (%)

成 分	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
試料砂鉄	58.32	34.55	44.98	3.87	2.80	0.61	3.39	9.68

表-2 原料砂鉄の粒度分布 (%)

粒 度 (メッシュ)	48~100	100~150	150~200	200~250	250~325	<325
原 料 砂 鉄	0.6	30.0	23.8	12.2	11.4	22.0

表-3 使用石炭、ピッチの工業分析値

	固 定 炭 素	揮 発 分	灰 分	水 分	発 熱 量 (kcal/kg)
夕張産石炭	50.56	40.04	8.11	1.29	7745
ピッチ*	40.08	59.50	0.17	0.26	—

* ピッチの分析は本実験の目的から、石炭と同一基準にしたがった。

添加する石灰は JIS 規格一級試薬炭酸カルシウムである。これは微粉であり、混合にさきだち充分な乾燥を行なった。

上記の諸原料の混合比は従来の研究結果に基き、砂鉄 80、石炭 20、ピッチ 3、を基礎配合とし、これに炭酸カルシウムを 0, 2, 5, 10, 15% 加え比較検討することとした。

製団法は前報¹⁾とまったく同じで、17×17.4 mmφ の円筒状ブリケットに圧縮成形した。製団圧はこの寸法のブリケット 1 個に対して 5000 kg であり、これは 2100 kg/cm² に相当する。焼成法も前報同様であり、焼成温度は 1100, 1150, 1200°C、焼成時間は 5, 10, 15, 30, 60 min とし、この間の変化を調べた。

III. 実験結果ならびにその考察

1. 生ブリケットの密度および強度

成形したブリケットは焼成炉への輸送、貯蔵、装入等の取扱いの間に、なるべく破損粉化のおそれのない強固なものであることが必要である。普通のハンドリングにおいては 40 kg/cm^2 以上の耐圧強度が望ましいとされている。本法による単味の砂鉄ブリケットは一般にこの数値よりわずかに高い強度をもっている。微量の水分の存在のもとでは添加した石灰がある程度粘結剤として作用し幾分強度を向上することも考えられるが、本実験のような乾燥状態では、ピッチの粘結作用を減じ、砂鉄粒子間の結合を阻害する結果となる。

図-1 は生ブリケットの見掛け密度および耐圧強度の石灰添加量による変化を示す。炭酸石灰は砂鉄、石炭混合物より比重が小さいため、石灰添加量が増すと見掛け密度は当然低下を示す。この低下が2%以上においてはほぼ直線的であるのは石灰添加による密充填性の影響が少ないことを意味することが考えられる。ただ石灰が微粉であるために2%以下の低配合の場合は石灰が砂鉄、石炭の粒子の隙間に

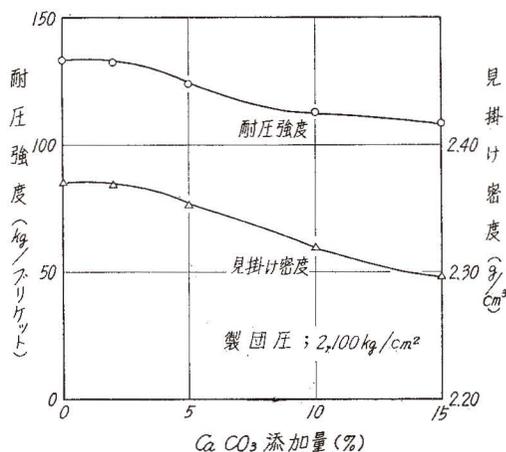


図-1 石灰添加生ブリケットの見掛け密度と強度

入り、見掛け密度が低下しないものと思われる。耐圧強度も3%以内の石灰添加では密充填効果がピッチの粘結作用の低下をおぎない、目立つ程の低下を示さない。しかし3%以上10%までの間に強度は20 kg程も低下し、さらに15%配合でもわずかな低下を示しブリケット1個として110 kg以下となる。この値は約 40 kg/cm^2 であり、工業的取扱い可能限界値に近い。以上より石灰を添加した炭剤内蔵ブリケットは砂鉄単味ブリケットに比べてさらに脆弱であり、工業的なハンドリングに一層厳密な配慮を要する。

2. ブリケット焼成間の収縮，形状変化

炭素内蔵ブリケットはその焼成初期において炭剤が消費され、一度きわめて多孔質の状態を経過するが、本法のような高温焼成の場合はこの空隙を埋めるように還元鉄粒子が移動し、その結果ブリケットはいちじるしい容積収縮をおこす。図-2 は各石灰配合のブリケットの時間の経過にともなう容積収縮を実測した結果を示す。各配合とも 1100°C では粒子の移動が不十分で1 hr. の焼成においてわずか10%程度の収縮にとどまるが 1150°C では収縮量が増し、 1200°C になるとその収縮がいちじるしく40~60%に達する。またこの温度では石灰添加量の

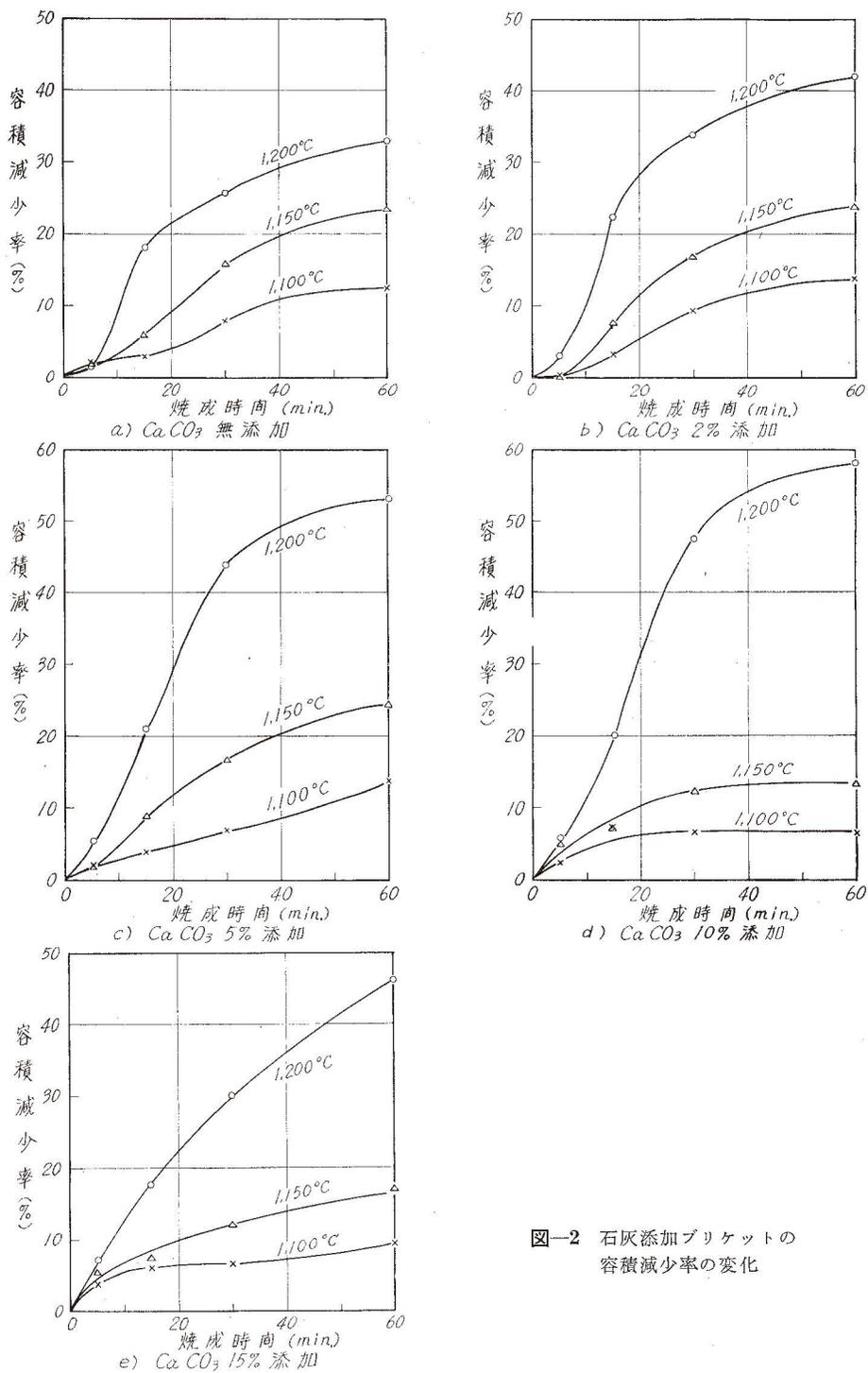


図-2 石灰添加ブリケットの容積減少率の変化

変化による差が甚だしい。すなわち，石灰添加量が0，2，5，10%と増加するにしたがい容積収縮は次第にはげしくなる。しかし15%の添加量になると逆にいくらか収縮を減ずることは興味がある。これは石灰量の増加が10%以下ではその分解による空隙生成量をまし還元鉄粒子の移動を容易にするのに対し，10%をこえると鉱滓生成量を増し，これがブリケット表面の還元鉄粒子の間隙をうづめつくし，還元反応を遅滞せしめると共に，内部の還元生成ガスCO₂の圧が高まり，粒子の移動をさまたげる結果と推定される。

上述の大きな容積収縮にともないブリケットは焼成間に変形し，あるいは亀裂を生ずることが考えられるが，石灰添加の場合は収縮量の大きいにもかかわらず，変形，亀裂生成はむしろ石灰無添加の場合より少なかった。特に夕張炭の場合，無添加のブリケットにおいてしばしば見られた内部に大きな空洞をともなうビール樽状のふくれがほとんど見られない。これはおそらく石灰の分解によって生ずる空隙がブリケット内に反応生成ガスが閉塞されることをふせいだ結果と考えられる。

石灰の添加は鉱滓の生成温度を低下させ，1200°Cの焼成においてブリケットの表面にわずかな溶融層の生成を認めた。これは工業的焼成にあたってはブリケットの相互融着あるいはブリケットの炉壁，炉床への融着が考えられ，大きな問題となる可能性をもつものである。

3. ブリケット焼成間の重量減少

生ブリケットは還元焼成間にいちじるしい重量減少を示す。その素因を原料分析結果から物量計算すると表-4のようになる。

これより酸化鉄が完全に還元され，石灰も分解しCO₂を完全に放出し，かつ還元剤・粘結剤も消費しつくされたとすると0~15%の石灰配合のブリケットはその焼成減量が36.44%から37.39%にわたることになり，石灰添加量の影響はきわめて少ない。図-3は各ブリケットの実測された重量減を示す。いずれの配合，焼成条件においても焼成初期15 min以内に急速な重量減を示し，炭剤，粘結剤は速かに消費され，還元反応も進行する。15~30 minの間で重量減少速度は減退し，30 minでほとんど物量計算による最高値に近ずき，それ以後の変化はわずかである。石灰添加量の変化の重量減少曲線への影響は物量計算値からも推定されるように高

表-4 還元焼成重量減の素因別物量計算結果 (%)

素 因	石 灰 添 加 量 (%)				
	0	2	5	10	15
還元による酸素の減少	15.69	15.40	14.97	14.30	13.70
配合炭剤の消耗	17.84	17.49	17.00	16.25	15.56
配合粘結剤の消耗	2.91	2.85	2.77	2.65	2.54
炭酸石灰のCO ₂ 放出	—	0.84	2.03	3.89	5.59
計	36.44	36.58	36.77	37.09	37.39

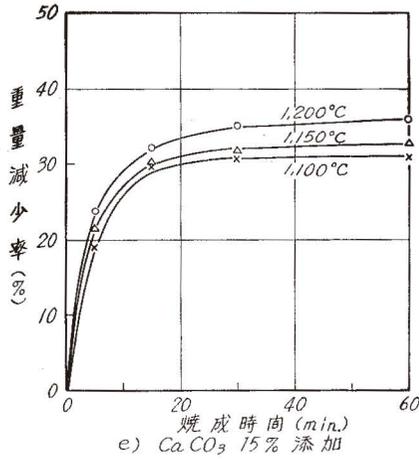
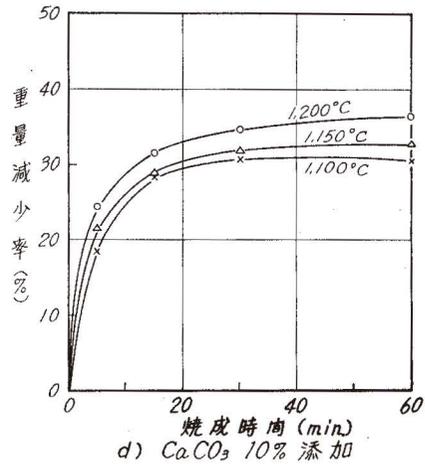
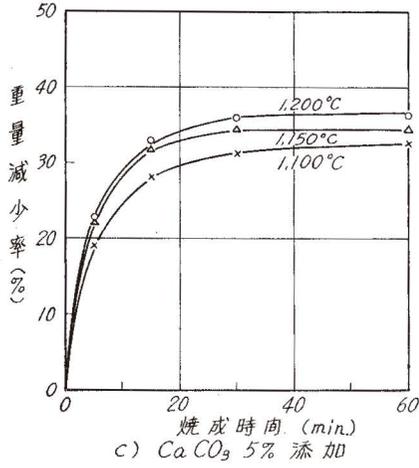
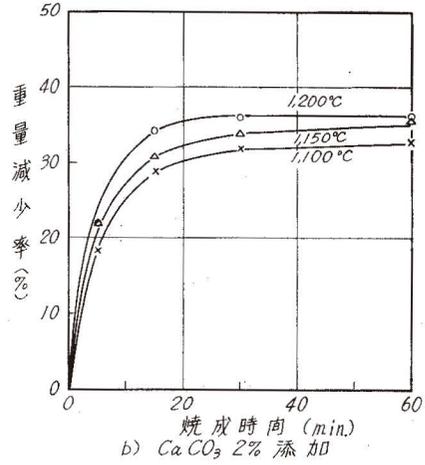
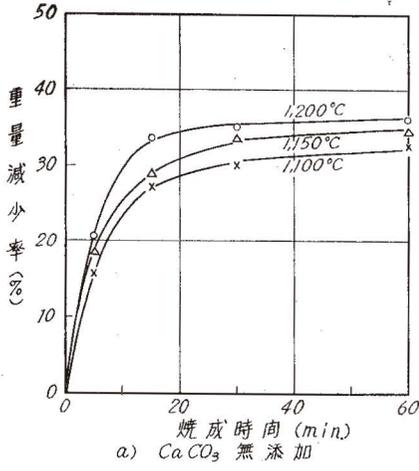


図-3 石灰添加ブリケットの重量減少の変化

温焼成ではほとんどなく，低温焼成の場合，石灰添加量が増すにしたがい，わずかに重量減が増加する傾向が見られる。

4. ブリケットの還元度の変化

一般に鉄鉱石のペレットをガス還元する場合，石灰石の添加は還元を促進するとともに，また遅滞させるとも報告され，それぞれの機構について論ぜられている。本研究のような高温還元で炭剤混入ブリケットの場合，これらの機構がそのまま適用されるとは考えられない。本研究の条件下では還元を促進させる原因としては次のようなことがあげられ得る。

(1) 炭酸石灰の分解によって生成した CO_2 が過剰配合の炭素により分解して CO を生成し雰囲気により還元性となる。

(2) 添加した炭酸石灰の分解により，ブリケットがより多孔質となり，還元ガスが内部まで十分に滲透した内部の反応生成ガスの CO_2 が雰囲気中に逸出しやすくなる。

逆に遅滞せしむる原因として次のことが考えられる。

(1) 炭酸石灰の分解吸熱反応により周辺の温度が低下し反応速度が減ずる。

(2) 分解生成した CaO が鉱石中の SiO_2 、 FeO 等と低融の鉱滓を形成し，焼成温度で半溶融し酸化鉄粒子の表面を覆い還元剤との接触をさまたげる。

(3) 上述の鉱滓がブリケット表層の気孔をうづめ，ブリケット内外のガスの交流をさまたげ，これにより内部の CO_2 の圧が高まり反応を停滞させる。

上述のそれぞれの促進，遅滞の原因は石灰の添加量，還元温度，時間，夾雑成分の種類，量，原料粒度におおの支配され，原料および実験条件により，いずれかが優勢に働き促進または遅滞するものと考えられる。

図-4 は時間の経過にともなう還元の進行状態を炭酸石灰の各添加量の試料について比較したものである。石灰添加量が5%以上では石灰量が増すにしたがい反応は遅れ，到達還元度も低下する。しかし 1200°C の高温還元の場合は30 min 以後もなお反応を継続し，曲線は上昇の傾向を示すのに対し 1100°C 以下の低温還元の場合は反応は次第に停滞し40%程度の低還元度にとどまる。石灰添加量5%以下では石灰は還元の進行を促進し，石灰無添加の砂鉄単味ブリケットよりも高い還元度を示す。すなわち 1100°C 焼成では2%前後， $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ では添加量5~6%を境界としてそれ以下では石灰は還元反応を促進し，それ以上では停滞させる傾向が認められる。この結果は石灰の添加により生成する鉱滓の融点と量に支配されることが推定される。

5. 焼成ブリケットの残留炭素量

ブリケット内の残留炭素量を燃焼法で測定した。しかし，この方法ではブリケット内の CO_2 をも含むことになる。この CO_2 は添加した炭酸石灰が未分解で残留されることは考えられなく，石灰添加ブリケットでは生成した CaO が冷却保存間に CO_2 を吸蔵することが考えら

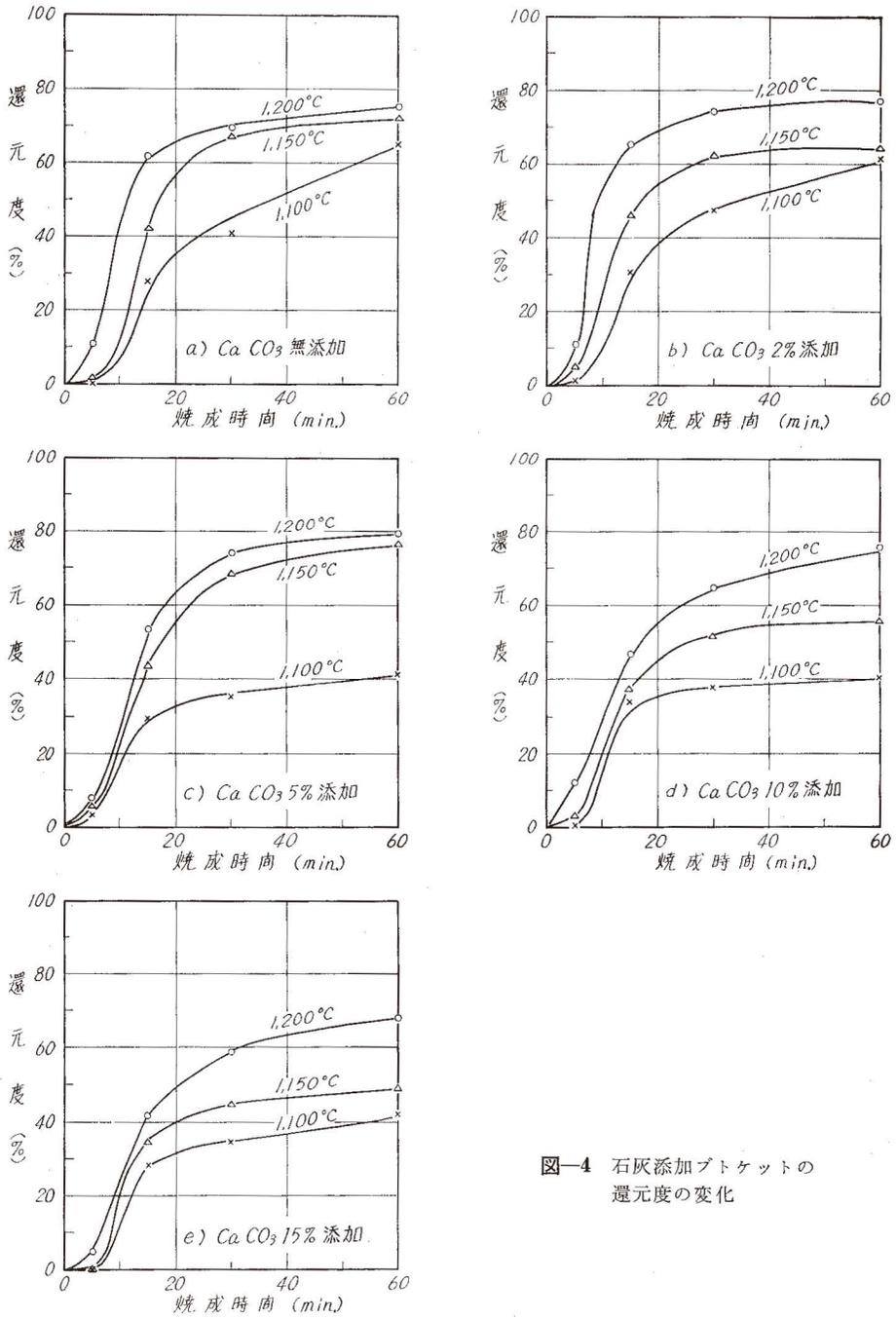


図-4 石灰添加プロケットの還元度の変化

れる。したがって、別に CO_2 を定量し、この相当炭素量を燃焼法によって得られた炭素量よりさしひき残留炭素量として考察することとした。

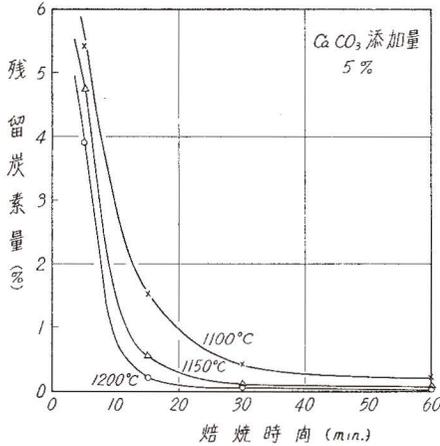


図-5 石灰添加ブリケット焼成間の残留炭素量の変化

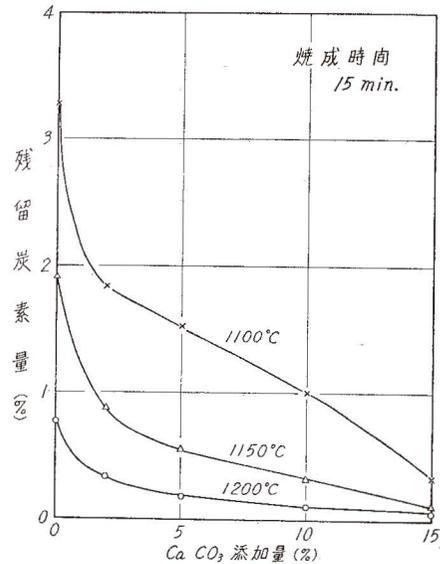


図-6 石灰添加ブリケットの石灰添加量による残留炭素量の変化

図-5 は炭酸石灰 5% 添加のブリケットの焼成時間の経過ともなる残留炭素量の変化を示すものである。これによると 1200°C では 15 min, 1150°C では 30 min にしてほとんどの炭素を消費しつくし、これを図-5 の還元度の曲線と対比するとき、この時間経過後もブリケット内部に残る CO ガスによって、いちじるしく還元が進行することが考えられる。1100°C では 60 min 経過後も多少の炭素を残留し、雰囲気中の CO と合わせて、その後の還元の進行が考えられる。

図-6 は焼成時間を 15 min と一定にし石灰添加量の変化による残留炭素量の変化を調べた結果を示す。一般に石灰添加量がますます少ない残留炭素量はいちじるしく減ずる。換言すれば炭素の消費が早くなる。特に 0~2% のわずかな配合で炭素の消費速度がきわめて速いことが注目される。これが石灰低配合ブリケットの還元速度の早い理由の一つとも考えられる。石灰高配合になると 15 min にしてすでに残留炭素が微量となり、還元が充分に進行するためには炭素量が不足し、高石灰配合では高還元度に到達しない原因をなすものといえる。以上より高石灰配合の場合は石炭も高配合にする必要があるかもしれない。石灰配合が何故炭素の消費を促進するかの理由は明らかでないが、石灰の分解に関連する物理的な原因が考えられる。

6. 焼成ブリケットの耐圧強度

従来の報告においてしばしばのべているように、炭剤内蔵ブリケットは焼成初期において粘結剤、炭剤が燃焼還元により消費されると空孔が残り一度きわめて脆弱な状態を経過する。

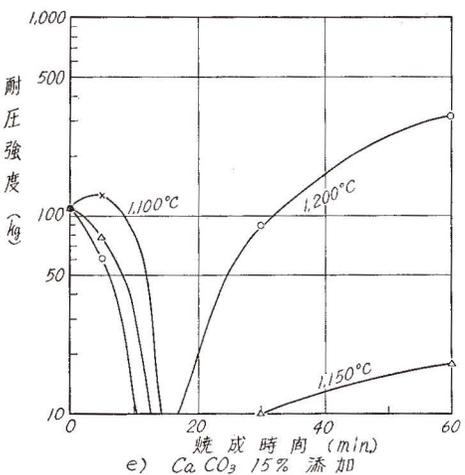
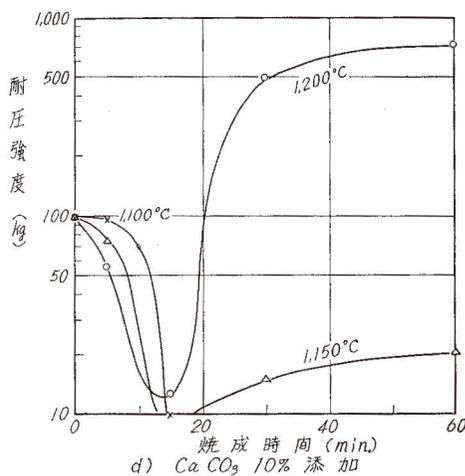
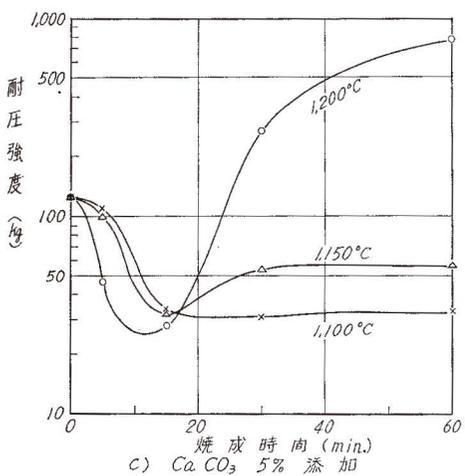
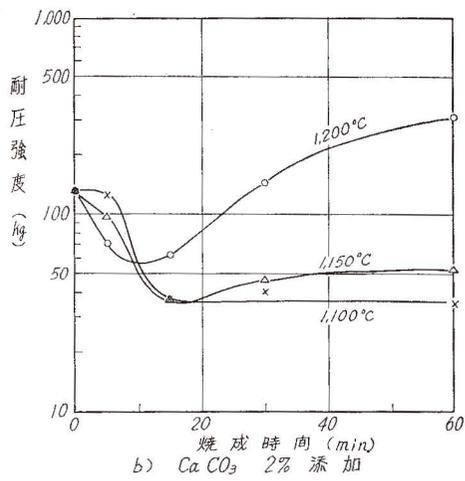
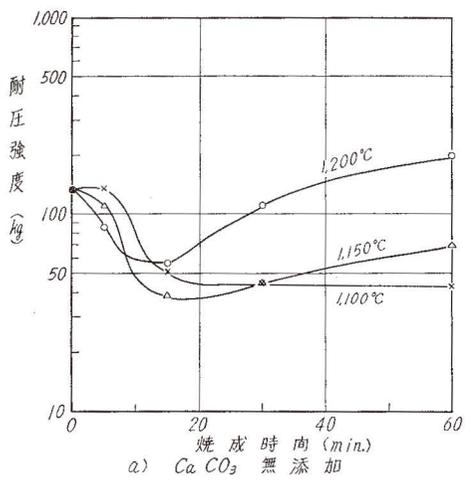


図-7 石灰添加ブリケットの焼成間の強度変化

これは工業的生産にあたって炉内粉化の原因となり、炉に各種の障害をもたらすことが考えられ、この期の強度を充分考慮する必要がある。この脆化期を過ぎさらに還元が進行すると、次第にその量を増す生成鉄がブリケットの焼成収縮と共に移動凝集し強固な生成鉄の網目を構成する。このようにして、この種のブリケットの特色ともいうことができる大きな強度が得られる。低温、短時間で還元不充分または生成鉄の結合が不充分である場合はその強度が比較的低い。

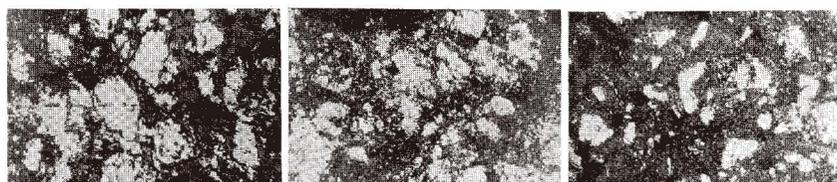
図-7は各石灰添加量のブリケットの焼成間の強度変化を示す。焼成されたブリケットは幾分変形し、また空隙、亀裂などの小欠陥を内在するので、その強度値は多少の誤差をまぬかれないが、おおよその傾向を示すものとして検討する価値がある。脆化期の強度すなわち強度変化曲線の最低位置の値は石灰添加量が増すにしたがっていちじるしく降下する。特に石灰10、15%配合の試料にあっては焼成約15minにて甚だしく脆弱であり、工業的生産にあたっては重大な問題となる。

次に製品ブリケットの強度は1100~1150°Cの低温焼成の場合、石灰の介在のために生成鉄の凝結がさまたげられ、脆化期経過後も多孔質の状態をそのまま持続し、大きな強度上昇が見られない。しかし1200°Cの高温焼成においては添加された石灰は十分に鉱滓化し、半融状態となり流動し、生成鉄も移動凝集しやすくなり、ブリケット自体も収縮緻密化し、強度がいちじるしく上昇する。5~10%石灰添加のブリケットではきわめて高く、砂鉄単味ブリケットに勝る強度に達することが注目される。

7. 焼成ブリケットの組織

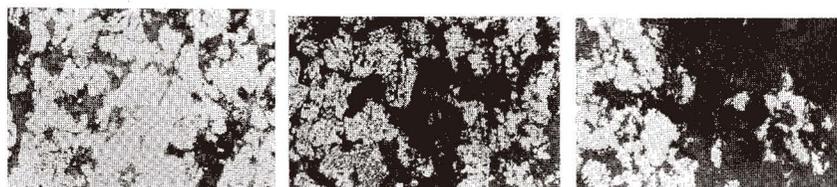
炭酸石灰を0~15%添加し、各条件で焼成したブリケットを顕微鏡により観察した。図-8はその2、3の例を示す。一般に炭剤内蔵ブリケットは焼成の進行にともない、外層部より還元が開始しウスタイトを経て、フェライトが生成する。これが次第に内部に進行しフェライト層は次第にその厚みを増してゆく。同時に炭剤消費後の空隙を埋めるようにブリケットは収縮し、生成鉄は内方にむかって移動する。したがって十分高温で焼成したブリケットの断面を観察すると、その表層部はきわめて密なフェライト網からなり、このフェライトは中層ではやや疎になり、中心に近づくとフェライト量を減じウスタイトを次第に多く残すような層状の組織を示す。この表層部が微密でありかつ空隙が低融の鉱滓で密に充填されると、内部の還元生成ガスCO₂は逸出せず、次第にその圧が高まり、還元を停滞せしむるとともに内部に空孔を生成する。このような場合にはしばしばブリケット内外の組織に大きな差を示す。

図-8、写真(a)は石灰5%添加、1100°C、30min焼成のブリケットの表層部、中間部、内心部の組織である。この温度の焼成では、表層部のフェライトは比較的粗く鉱滓も生じていなく、多くの空隙を残す。したがって生成ガスは自由にこの層を通過して逸出し、内部まで比較的均一な還元組織を呈する。これに対して1200°Cで焼成した同石灰配合のブリケットの組織



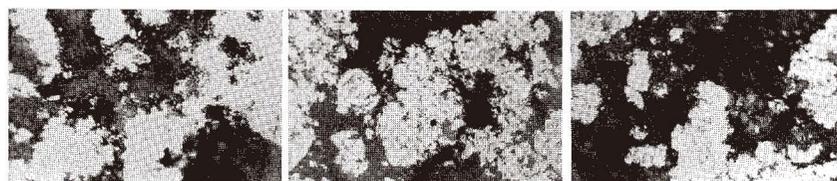
表層部 中層部 内心部

(a) 石灰5%添加ブリケット, 1100°C 30 min 焼成



表層部 中層部 内心部

(b) 石灰5%添加ブリケット, 1200°C 30 min 焼成



表層部 中層部 内心部

(c) 石灰15%添加ブリケット, 1200°C 30 min 焼成

図-8 石灰添加ブリケットの顕微鏡組織 (×100)

は写真 (b) に示すように表層部のフェライトがきわめて密であり、かつ相互に連結し、鋳滓もなかば熔融し、フェライト間のわずかな空隙をうずめ、 CO_2 の通過を困難にしている。この結果、中間層は比較的還元が進行せず、内心部に大きな空隙を残している。石灰を15%添加した (b) とまったく焼成条件の等しいブリケットの組織は写真 (c) に示される。このものは鋳滓量がいちじるしく増し、還元鉄は局部に凝集し、一般に内外部ともきわめて疎なる組織を示している。なお高石灰配合、高温長時間還元のブリケットを表層より内心にむかって連続観察すると表層部のフェライトの凝集によって内方にむかって絞り出された鋳滓が中間層との間に一つの鋳滓層を形成する傾向が観察された。

最後に、添加した石灰の挙動を調べる目的でブリケットの X 線回折を行なった。ブリケット中の石灰は $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の形で存在し、その量は10%石灰添加の場合最高を示した。また CaO は一部 FeO とも作用し $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの微量が認められた。これらの組織は焼成温度により大きな変化は認められないが、高温にて5~15分焼成した試料において最も大きく発達し、これが長時間焼成になると消失する傾向

が認められた。これは時間が長くなると非晶質化するためと考えられる。

IV. 結 言

砂鉄を原料とした炭素内蔵ブリケットに 15% までの炭酸石灰を加え、各条件のもとで焼成したブリケットについて、その性質を検討した。得られた結果を総括すると次のようである。

1. 2,100 kg/cm² の製団圧では炭酸石灰の添加量を増すにしたがい、生ブリケットは幾分弱くなり、工業的生産にあたってはその取扱いに配慮を要するものと思われる。
2. 焼成条件は 1200°C, 30~40 min を要し、これより低温、短時間の焼成では強固なブリケットが得られない。
3. 石灰添加により焼成初期の脆化が顕著となり、焼成法に考慮を要する。特に 10% 以上の高石灰配合においてこの傾向がいちじるしい。
4. 到達還元度は 3~5% 石灰添加までは上昇するが、それ以上では幾分低下する。
5. 加えた石灰は鉱石中の珪酸、酸化鉄と結合し低融の鉱滓を形成し、高温焼成ではこれが表面の微密なフェライト層の内側に集中し一つの鉱滓層を作る傾向が見られる。

本研究に試料の提供その他いろいろの便宜をいただいた北海道工業 K.K., 北菱産業 K.K. ならびに研究に協力された山本良二君に謝意を表します。

(北海道工業大学)

文 献

- 1) 田中章彦・片山 博：鉄と鋼，**50** (11), 1667 (1964).
- 2) 田中章彦・片山 博：鉄と鋼，**50** (11), 1669 (1964).
- 3) 田中章彦・片山 博：室工大研報，**5**, 35 (1965).
- 4) 田中章彦・片山 博：室工大研報，**5**, 47 (1965).
- 5) 田中章彦・片山 博・田中弘史：室工大研報，**5**, 57 (1965).
- 6) 田中章彦・片山 博：鉄と鋼，**52** (3), 279 (1966).
- 7) 田中章彦・片山 博：鉄と鋼，**52** (3), 281 (1966).
- 8) 田中章彦・片山 博：室工大研報，**5**, 433 (1966).
- 9) 田中章彦・片山 博・田中弘史：室工大研報，**5**, 443 (1966).
- 10) 田中章彦・片山 博：室工大研報，**5**, 455 (1966).
- 11) 田中章彦・片山 博・田中弘史：室工大研報，**5**, 465 (1966).