

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6報) : 製鋼ダストを原料とした還元ブリケットの製造条件と品質についての考察

その他(別言語等)のタイトル	Studies on Production of Highly-reduced Briquettes from Powdered Iron Ore by Means of High-pressure Briquetting following High-temperature Reducing Firing in Succession (6) : Consideration of Manufacturing Conditions and Qualities of Reduced Briquettes from Steelmaking Dust
著者	田中 章彦, 片山 博
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	5
号	2
ページ	961-970
発行年	1966-08-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/3291

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6報)

製鋼ダストを原料とした還元ブリケットの
製造条件と品質についての考察

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 (6)
Consideration of Manufacturing Conditions and Qualities of
Reduced Briquettes from Steelmaking Dust

Akihiko Tanaka and Hiroshi Katayama

Abstract

For the purpose of manufacturing highly-reduced briquettes from steelmaking dust, we studied a most adequate manufacturing condition.

Results are as follows:

- (1) Green briquettes manufactured are generally brittle because all particles of steelmaking dust are extremely fine.
- (2) Even at a somewhat low temperature firing, reduction proceeds most rapidly when steelmaking dust is used, and briquettes with high iron content and high degree of reduction are obtained.
- (3) Briquettes from this material are also apt to cause small cracks and to pulverize.
- (4) During this firing the zinc in the dust can be eliminated.

I. 緒 言

近年，酸素による製鋼法が急速に発達し，主要工場ではほとんどこれを採用されるに至り，この方法により多量に発生するダストの処理が問題となっている。このダストは高品位の酸化鉄であるのでこれを製鉄，製鋼にくりかえし利用するのが合理的であり，このための幾多の処理法が試験され，また実施されている^{1),2)}。しかしながらダストは数ミクロン程度の超微粉であり，各処理法においてこれがいろいろな技術的な問題を生じ，現在においても十分に活用されているとは言い得ない状態にある。

我々はこのダストを原料として，高圧製団，高温還元焼成併用による高還元ブリケットの製造法を試みるための基礎試験を行なった。この方法については著者らはすでに砂鉄，硫酸滓

等に適用を試みたこと既報のごとくである^{3)~10)}。前述のダストが超微粉であるという問題はこの方法においても最大の障害であることには変わりなく、幾多の技術的な困難が実際の団鉱、焼成工程に予測されるが、ダストが高品位であるため、得られるブリケットもきわめて高品位となりかつ砂鉄、硫酸滓同様に高強度、高還元度のものが得られるとすれば、スクラップ代用として製鋼原料にも使用し得るきわめて経済的価値の高い製品が期待できるものと思う。

本報告ではこの工業的利用性を判定するに十分なものではないが、理想的なブリケットを得るための原料、団鉱、および焼成条件を決定する一応の基礎資料を得たのでその概要を述べることとする。

II. 実験試料および方法

使用ダストは富士製鉄株式会社室蘭製鉄所転炉工場から捕集されたもので、その化学組成は表-1のとおりである。粒度はとくに調査しなかったが同所では0.5 μ 以下が大半を占めると報告している。

表-1 転炉ダストの化学組成 (%)

T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Mn	S	Cu	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Zn	C
65.86	3.37	90.41	0.76	0.98	0.08	0.05	0.15	1.77	0.18	0.56	0.26

還元剤としては北海道夕張産粘結性炭を48~100, 100~150, -150メッシュの3粒度に篩分して使用した。各粒度についての工業分析値は表-2に示す。これらの間には成分的に大きな差があり、試験結果を単に粒度の相違から論ずることができないのは後述のとおりであるが、一般に48~100メッシュのものが良好な結果を得たので大半の実験に使用した。

表-2 夕張炭の工業分析値 (%)

粒 度	成 分			
	水 分	揮 発 分	固 定 炭 素	灰 分
48~100 メッシュ	1.84	33.54	43.54	21.08
100~150 "	1.29	40.04	50.56	8.11
-150 "	2.07	32.29	40.08	25.56

粘結剤としては前報⁹⁾と同一のピッチを100メッシュ以下に粉碎して使用した。

以上3者の配合比はダストが高品位でありまたヘマタイト系のために結合酸素量が多いことを考慮に入れ、砂鉄の場合に最適とされた80:20:3のほかさらに75:25:3についても実験し比較検討した。

製団法、焼成法は既報³⁾とまったく同じであり、2,100 kg/cm²の静圧で17 mm×17.4 mm ϕ の円筒状に製団したブリケットを温度1,150°~1,300°C、時間5~60 minの条件で焼成し、焼

成後の形状を観察しさらに還元度, 残留炭素量および強度を求めて考察した。

III. 実験結果および考察

1. 生ブリケットの強度

ダストのような超微粉を原料とする場合, 生ブリケットの強度の低下が心配されるので3粒度の石炭を配合した生ブリケットについて耐圧強度を測定した。その結果は見掛け密度とともに表-3 に示す。なお本表における原料配合比は 80:20:3 である。

表-3 生ブリケットの耐圧強度および見掛け密度

石炭粒度 (メッシュ)	48~100	100~150	-150
耐圧強度 (kg/cm ²)	16.8	17.1	22.9
見掛け密度 (g/cm ³)	2.178	2.068	2.190

見掛け密度は表-2を参照して考察すると灰分の高い石炭を配合したブリケットが高い値を示している。すなわち石炭自体の密度の差があらわれており, この程度の石炭の粒度範囲ではダストの粒度との間に大きな差があるため密充填性にほとんど影響しないものと考えられる。

耐圧強度は微細な石炭を配合したものほど高値を示し, 見掛け密度との間に相関関係は認められない。いずれの場合もこの強度は砂鉄を原料としたブリケットよりかなり低い値であり考慮すべき問題である。なお内面の粗い製団型を使用した場合微細な試料ほど型からの抜取時に多数の横方向の割れが生じ強度の低下がいちじるしかった。

2. 焼成ブリケットの肉眼観察

一般に焼成条件が高温, 長時間になるにしたがい焼成収縮が進行し強固なブリケットが得られるが, 本実験の場合いかなる条件においてもすべて亀裂の発生をみた。

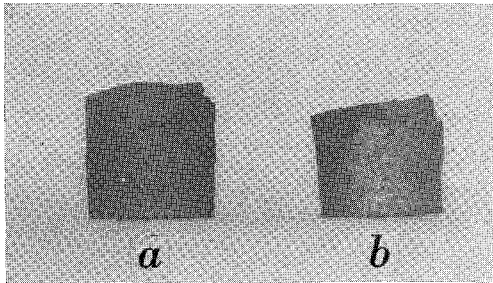


図-1 焼成温度による焼成ブリケットの形状変化

配合比; 80:20:3

焼成条件;

a) 1,150°C, 30 min

b) 1,300°C, 30 min

石炭粒度; 48~100 メッシュ

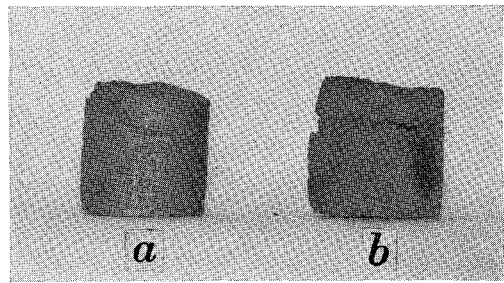


図-2 石炭配合量による焼成ブリケットの形状変化

配合比;

a) 80:20:3

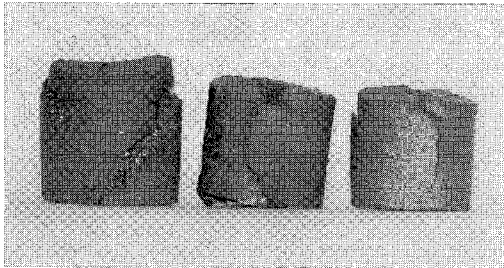
b) 75:25:3

焼成条件; 1,200°C, 30 min

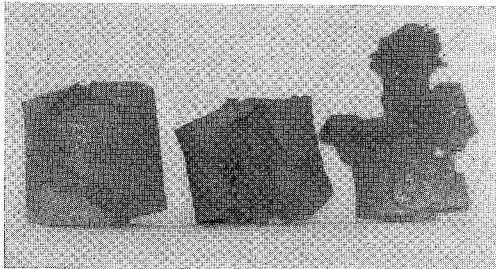
石炭粒度; 48~100 メッシュ

図-1 は石炭配合量 20%、石炭粒度 48~100 メッシュのブリケットについて焼成温度の差による変化を比較したもので、a) は 1,150°C、b) は 1,300°C でともに 30 min 焼成した試料である。1,300°C で焼成したブリケットはよく収縮し表面は黒灰色であるが、1,150°C では表面に褐色部が散在し収縮が十分でない。

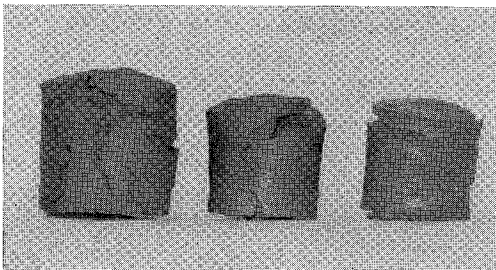
図-2 は石炭配合量の差による変化を比較したもので、a) は 20%、b) は 25% 配合である。焼成条件は 1,200°C、30 min、石炭粒度は 48~100 メッシュである。25% 配合のブリケットは収縮が小さく表面が褐色を帯び粗面を呈している。20% 配合した場合は黒灰色を呈し、亀裂も比較的小さく良好なブリケットを得る。



a) 48~100 メッシュ



b) 100~150 メッシュ



c) -150 メッシュ

図-3 石炭の粒度による焼成ブリケットの形状変化

配合比; 80:20:3

焼成温度; 1250°C

焼成時間;

左から 5, 15, 30 min

以上のような亀裂の発生は粘結性炭を配合した砂鉄ブリケットでは観察されなかった現象である⁶⁾。これはダストがあまりにも微細であることも一因であろうが、硫酸滓ならびに褐鉄鉱の焙焼物を原料とした場合も同様に亀裂が生じたことからヘマタイト系鉱石の還元時の特性によるものと考えられる¹⁰⁾。

図-3 は 1,250°C の温度で焼成したブリケットを配合石炭の粒度別に示したもので、いずれも石炭配合量は 20%、焼成時間は左から 5, 15, 30 min である。各粒度とも 5 min の焼成ですでに亀裂が発生するが、時間がさらに長くなるとそれぞれ異なる形状変化を示す。48~100 メッシュおよび -150 メッシュの石炭を配合したブリケットは時間の経過につれて収縮し、いったん形成された亀裂は次第に融着していく。これに反して 100~150 メッシュの石炭を配合したものでは亀裂は融着することなくさらに大きくなり、30 min の焼成では崩壊してしまう。48~100 メッシュと -150 メッシュの石炭とを比較すると、前者を配合したブリケットは収縮の度が小さいため亀裂は大きいとその数は少ない。また表面は粗面で多孔質である。後者では細い亀裂が多数みられ表面は比較的滑らかである。

以上の結果をみた場合，48～100メッシュおよび150メッシュの場合比較的緻密なブリケットが得られ，中間粒の100～150メッシュの場合焼成崩壊したことは不自然に感ぜられたので，これらを切断し内部の状況を観察した。図-4はその写真である。a)は48～100メッシュ，b)は100～150メッシュの石炭を配合した場合で，焼成条件はともに1,250°C，30minである。a)では表面から内部に向うほどむしろ緻密になっており，いったん生成した亀裂は再融着しその痕跡を表面にのみ残している。b)では還元生成鉄からなる比較的非金属介在物の少ない外殻と内部には大きな空洞を生じ，これが表面から発生した亀裂と連絡し崩壊したことを示している。この空洞内には比較的多量の炭素末と少量の脈石分との混合物が存在するが，局部的融着が認められる程度で鉄の外殻から分離している。なお150メッシュの石炭を配合したブリケットの断面はとくに示さなかったがa)とほぼ同様である。

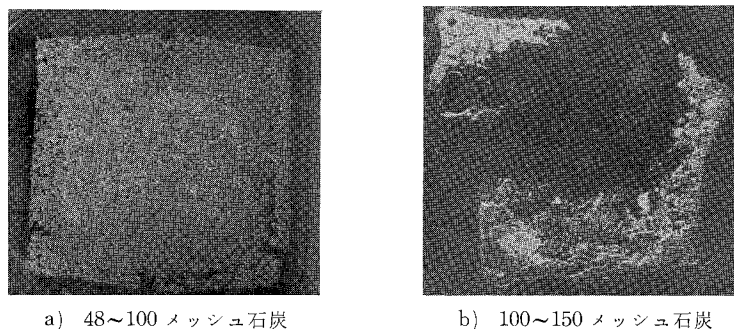


図-4 焼成ブリケットの断面肉眼組織
原料配合比；80：20：3 焼成条件；1,250°C，30min

以上の観察結果から考察するに，この2者の傾向の相違は単純に粒度の相違に帰し得るものでなく，むしろ100～150メッシュの場合他の粒度のものと比較して石炭中の灰分がきわめて低いことに起因されるものではないかと考えられる。すなわち，ダストのように造岩成分の少ない高品位酸化鉄を原料としたブリケットでは，石炭中の灰分の多少がブリケットの焼成崩壊に重大な作用をおよぼすことが推定される。雀部，江本氏ら¹¹⁾は鉄鉱石および酸化鉄の1,300°C以上の温度における還元において中空鉄殻が形成されることを報告しているが，鉄鉱石中の造岩成分および石炭中の灰分から形成されるスラグ分が少ない場合には1,250°C程度の焼成温度においても還元生成鉄の凝集とスラグ分の分離が容易に進行し，結局中空の鉄殻を形成しさらにこの空洞が表面からの亀裂と連絡し崩壊するものと考えられる。反対にスラグ分の多い場合は鉄の凝集が妨げられて網目状に焼結するとにどまり，その空隙をスラグが埋めて強固な結合を生じる。これらの現象はスラグ量の多少のみならず，その組成，融点，粘性ならびに残留炭素量の多少に影響されることも十分に考えられるので，今後検討を要する問題である。

3. 焼成ブリケットの還元度、残留炭素量および全鉄量

図-5 は 48~100 メッシュの石炭を 20% 配合したブリケットについて焼成温度別に還元反応の進行を示したものである。1,250°C 以上の温度ではほぼ 15 min までに還元反応が終了し、さらに長時間焼成しても還元度はわずかしか上昇しない。1,200°C 以下では 30 min までかなり大きな還元度の上昇がみられ、反応速度におよぼす温度の効果を示している。しかし 30 min 以上の焼成では温度差はあまり大きくなく、とくに 1,200°C の結果は 1,250°C、1,300°C の曲線とほとんど一致している。砂鉄を原料としたブリケットの場合には 1,150°C で 70% 以下、1,250°C で約 90% と焼成温度によって到達還元度にかかなり大きな差がみられたことと比較するとダストの特性すなわち微粒であるため還元され易いことが知られる。

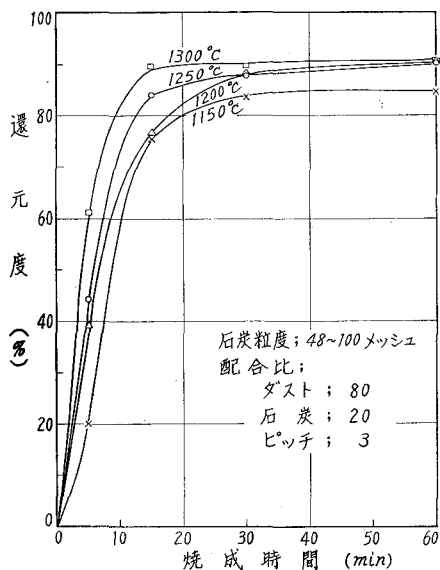


図-5 還元度におよぼす焼成条件の影響

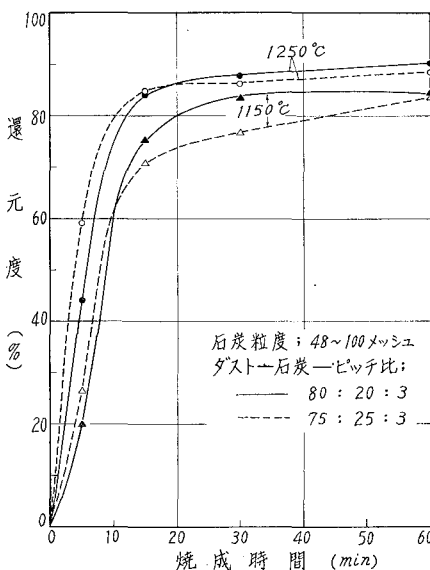


図-6 還元度におよぼす石炭配合量の影響

ダストは周知のごとく結合酸素量が多く石炭の配合量が 20% ではその量が不足することが予想されたので、さらに石炭を 25% 配合した場合について実験を行なった。その結果を 20% 配合の結果と比較して図-6 に示す。図にみるごとく、石炭を 25% 配合したブリケットの還元度は 20% 配合より 5 min の焼成では高値を示すものの、15 min 前後で逆転し、さらに長時間になるとわずかではあるが低くなっている。

次に石炭配合量の適否を知る目的で図-6 の試料について残留炭素量を分析し、その結果を図-7 に示した。残留炭素量ははじめは急速に、15 min 以後は徐々に減少し、還元反応の進行にほぼ対応して変化している。石炭配合量の相違による変化をみると 25% 配合では 1,250°C、30 min の焼成条件において 5% 近い炭素が残存し、明らかに過剰配合であることを物語っている。20% 配合の場合は当然前者よりかなり低い値であるが、同一条件でなお約 1% 残存し

ている。この値は砂鉄を原料とした場合の結果と比較してむしろ高い値であり，前述の予想に反することである。結局石炭が還元反応に有効に利用されたことを意味するものであり，その原因として次の2点が挙げられよう。

- 1) 石炭中の揮発分が還元反応に相当関与する。
- 2) 揮発分の熱分解によって生成する炭素がブリケット中に残留し，以後の還元反応に利用される。

これらの現象はいずれも石炭中の揮発分の挙動に関することであり，結果的には1)に集約されるが，1)はあくまでも石炭の加熱によって発生した揮発分，すなわちガス体による還元反応という意味である。以上の現象はダストに限らず他の鉄鉱石を原料としたブリケットの還元焼成においても，もちろん起り得ることであるが，ダストの微細さを考慮すると揮発分の関与する割合の大きいことが推定される。事実，焼成時の煤煙発生量は砂鉄ブリケットの場合よりかなり少ないことが観察された。

全鉄量は焼成条件，石炭配合量によって変化するが，48~100メッシュ石炭を20%配合したもので80~82%，灰分の低い100~150メッシュの石炭では86~88%にも達する。製鋼

原料としては一般に80%以上の含鉄量が望ましいとされているので，本製品は製鋼炉用に十分使用可能であると思われる。

4. 焼成ブリケットの強度

ブリケットの熱間における強度は生強度とともに焼成粉化に関係し，その工業的生産を想定する場合きわめて重大な要件となる。したがって強度の測定は高温で行なうべきであるが高温での測定には種々の困難がともなうので，とりあえず各条件で焼成したブリケットの室温における耐圧強度を測定し，焼成間の強度を推定，考察することとした。

A. 焼成条件による変化

図-8は48~100メッシュの石炭を20%配

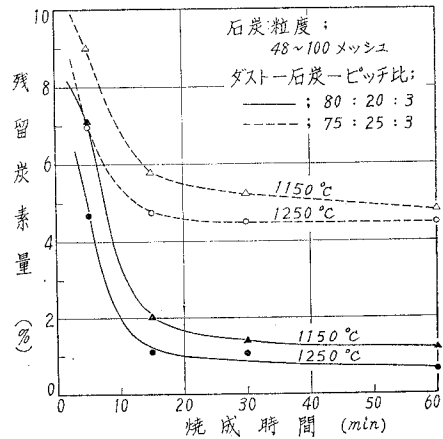


図-7 残留炭素量におよぼす焼成条件および石炭配合量の影響

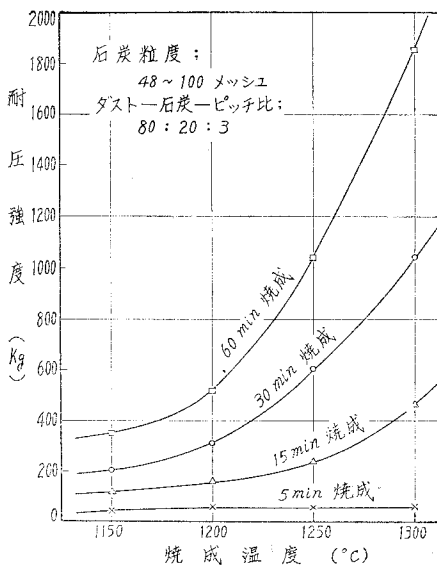


図-8 耐圧強度におよぼす焼成条件の影響

合したブリケットの焼成条件による耐圧強度の変化を示す曲線である。前述のように焼成ブリケットはすべて亀裂が生じ結果のばらつきが予想されたが、図示されるごとくかなり滑らかな曲線が得られた。強度におよぼす焼成条件の影響は大きく高温、長時間ほど強度の上昇はいちじるしい。しかし 5 min の焼成では温度にほとんど関係なく 40~50 kg 程度の強度である。この段階では石炭、ピッチの粘結性が失なわれ、一方還元生成鉄の焼結およびスラグの融着による結合が未だ生じていない状態である。したがってこの低強度域は生ブリケットの強度および焼成温度に関係なく、粘結剤としてピッチを使用するかぎり必ず通過する段階である。この脆弱な状態にある時間は低温では長く、高温になるほど短縮されるので焼成間の粉化を最少限にとどめる一手段として高温焼成が有利であろう。

B. 石炭配合量による変化

石炭配合量による耐圧強度の変化を図-9 に示す。配合石炭の粒度は 48~100 メッシュであり、図において実線は石炭を 20%、点線は 25% 配合した場合である。石炭を 25% 配合した場合前述の脆弱域が非常に長時間に延長され強度の上昇はおそい。1,250°C、60 min の焼成条件でも 200 kg に満たない耐圧強度で、石炭を 20% 配合したものの 1,150°C 焼成よりかなり低い値である。25% 配合では前述の残留炭素の分析結果から知られるようになんまり多量の炭素が残留しており、そのため生成鉄の焼結およびスラグの融着は局部にかぎられる。したがって全体にわたる結合は弱く強度は低い。

還元ブリケットに対する要求として残留炭素量の高いことを望む場合も考えられるが、焼成間および焼成後のハンドリング中における粉化の面から残留炭素量をあまり高くすることは不可能であり、1~2% 程度にとどめるべきであろう。

C. 石炭粒度による変化

前述のように焼成ブリケットは配合石炭の粒度および灰分の多少によって形状が相違し強度の変化も当然予期されたので、-150 メッシュの石炭を配合したブリケットについても耐圧強度を測定した。100~150 メッシュの石炭では灰分が低く焼成間に崩壊し強度の測定が不可能であった。48~100 メッシュと -150 メッシュの二者を比較した結果を図-10 に示す。いずれも石炭の配合量は 20%、焼成温度は 1,250°C である。5 min 焼成では双方ほぼ同じ強度を示すが、その後の強度上昇は微細石炭の方が非常に

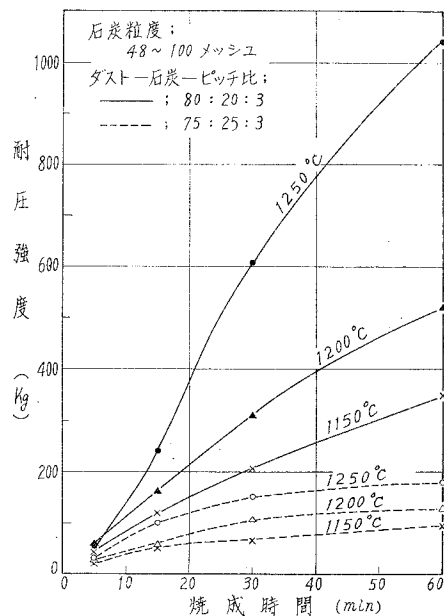


図-9 耐圧強度におよぼす石炭配合量の影響

急速であり，とくに 30 min までの上昇が大きい。

以上のように 2 者の強度が大きく相違することは単に石炭粒度の差だけではなく，両者の成分が相違することも考慮せねばならぬ。すなわち表-2 によると -150 メッシュの方が 4% 以上も灰分が高く，その分だけ固定炭素は低くなっている。また微細な石炭ほど反応が早く進行するため -150 メッシュの石炭を配合したブリケットは 48~100 メッシュの場合よりも残留炭素量は速やかに減少すると推定される。結局 -150 メッシュの石炭を配合したブリケットは前述の理由から強度の上昇がより早く起こり，さらに造滓成分が多いことと関連し到達強度が高くなるものと思われる。

5. Zn および Pb の除去

ブリケットを焼成すると炉心管の両端に白色の物質が堆積した。分析によればこれはほとんど酸化亜鉛で少量の酸化鉛も含有する。これはダスト中の酸化亜鉛，酸化鉛が石炭によって還元されいったん金属となって揮発するが，低温部に至って雰囲気ガスによって再酸化を受け酸化物となって析出するものと考えられる。これらの除去率は今回はとくに求めなかったが，この現象からダスト中の亜鉛および鉛が相当除去され得るものと思われる。

IV. 結 言

本報では製鋼炉ダストから含鉄量の高い還元ブリケットを製造するための諸実験を行ない製品の品質におよぼす焼成条件ならびに石炭の配合量，粒度および灰分の影響について考察した。得られた結果を要約すると次のようである。

(1) 生ブリケットの強度はかなり低くその取扱いは注意を要する。微粒石炭の配合はその改善にある程度の効果がある。

(2) 焼成間の還元反応はきわめて急速に進み，1,300°C では 15 min で約 90% の還元度に達する。また 1,200°C でも多少反応の進行はおくれるが，60 min 以内に約 90% となる。

(3) 石炭の配合は 20% 程度が良好であり，過剰の配合は還元度を幾分低め強度をいちじるしく低下させる。

(4) 砂鉄を原料とした場合と比較考察することにより，石炭中の揮発分が還元反応にかなり関与するものと推定される。

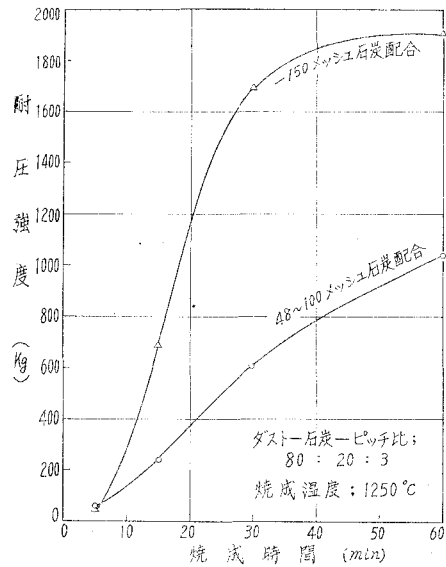


図-10 耐圧強度におよぼす石炭粒度の影響

(5) ブリケットはすべて焼成間に亀裂を生ずるが、灰分の高い石炭を配合したものでは再融着し高強度の製品が得られる。しかし灰分の低い100~150メッシュの石炭を配合したブリケットは発生した亀裂がさらに大きくなり30 min程度焼成すると崩壊する。

(6) 微粒石炭を配合したブリケットは粗粒石炭の場合より強度が高い。

(7) ダスト中の有害成分である亜鉛および鉛の除去がある程度可能である。

本研究の実施にあたり、試料のダストを提供された富士製鉄株式会社室蘭製鉄所ならびに研究に協力された工学士住吉捷行君に謝意を表する。 (昭和41年4月30日受理)

文 献

- 1) Meldau, R: Arch. Eisenhüttenwes., **35** (3), 203 (1964).
- 2) F. J. McMullin, N. G. Thomas: J. of Metals, **16** (5), 246 (1964).
- 3) 田中章彦・片山 博: 鉄と鋼, **50** (11), 1667 (1964).
- 4) 田中章彦・片山 博: 鉄と鋼, **50** (11), 1669 (1964).
- 5) 田中章彦・片山 博: 室工大研報, **5**, 35 (1965).
- 6) 田中章彦・片山 博: 室工大研報, **5**, 47 (1965).
- 7) 田中章彦・片山 博・田中弘史: 室工大研報, **5**, 57 (1965).
- 8) 田中章彦・片山 博: 鉄と鋼, **52** (3), 279 (1966).
- 9) 田中章彦・片山 博: 室工大研報, 本号.
- 10) 田中章彦・片山 博・田中弘史: 室工大研報, 本号.
- 11) 雀部高雄・江本房利・吉越英之・福永弘一: 鉄と鋼, **50** (11), 1629 (1964), **51** (4), 755 (1965).