

— 論 文 —

磁硫鉄鉱を結合剤とするペレットに就て

(昭和 28 年 10 月秋季講演大会にて講演)

森 棟 隆 弘*・池 田 正 夫**

PELLETIZING OF IRON ORE FINES USING PYRRHOTITE AS BINDERS

Takahiro Morimune Dr. Eng. and Masao Ikeda

Synopsis:

The authors tried to prepare the pellet of high strength with using pyrrhotite as binders (several percentage of them being added), and compared them with those pellets that contained limonite as binders.

Testing of pellets comprised a compression test, a drop test, specific gravity, porosity and chemical analysis. With this experiment the next conclusions were obtained:

- (1) Mixing 5~10% pyrrhotite powder to iron ore fines, high strength pellets were prepared.
- (2) Heating temperature was lowered by 150~200°C, as compared with the case of the ordinary manufacturing of pellets.
- (3) Sulphur in pellets did not exceed 0.1%.
- (4) Pyrrhotite was found to be a very powerful binder as compared with limonite, and the cost of agglomeration was lowered with these binders.

I. 緒 言

粉鉄を処理する進んだ方法としてペレットが着目されつつあるが、これは強度、還元度、製造の際の歩留り、生産費、気孔率等の点で一般の焼結より良い為である。

ペレット製造に関しては George Sengfelder¹⁾ はドラッグ鉄鉱の精鉄やペグニッツの精鉄に炭酸鉄鉱の浮選スライム (Al_2O_3 8~9% を持つもの) を 30~40% 加水を少量入れ、第一階程で 10~20mm の球状のものを作り、第二階程で瓦斯加熱のシャフト炉で酸化雰囲気中で焼いてペレットを造つた。この時のシャフト炉の加熱帯の温度が 1020~1070°C で、加熱する時間は約 30 分である。又第一鉄は 1020°C の場合は少いと報告している、又同氏²⁾ は Friedrichhütte の中に高さ 5m、下方の径 900mm の瓦斯加熱のシャフト炉で毎時 500kg のペレットが焼けるものを作つた。そしてその製品を色に依つて 3 種に分類し、強度試験、還元試験、落下試験をした。又 Iron & Coal Trade Review³⁾ にはペレット製造法の概要を述べ生ペレット及びペレットの見掛比重、気孔率について報告している。R. J. Morton⁴⁾ はペレットの検査法について、タンブラー試験、落下、還元加圧及び還元と気孔率の関係を報告している。F. M.

Hamilton⁵⁾ は破碎試験、還元度につき特殊の装置で試験し Reed W. Hyde⁶⁾ も略々似た試験を行つている。又吾国に於いては帝国製鉄の保本保技師⁷⁾ は 1 日 3 トンの試験設備を作り、砂鉄に木炭粉と水を加え圧縮して一定の型のものを作り、各種の試験を行い焼結鉄と比較し、強度、還元度、軟化点、歩留りの点で優秀であると報告している。中村信夫、佐藤豊両氏は⁸⁾ Balling Drum 内の Pellet の形成機構につき、機械的因子と化学的因子に分けて研究し、その第 II 報に結合機構について研究している。この様に色々の報告があるが未だペレットの結合剤について研究したものは見られない。

本報告は結合剤として磁硫鉄鉱粉を用い、この低融点を利用してペレットを造り、ペレットの鉄分を増すと同時に残留硫黄を 0.5% 以下に留める様にして、強度を保たせる事を試みたものである。

II. 実 験 法

実験に使つた試料は第 1 表の様なものである。

第 1 表の試料を -100 メッシュに碎き 1 又は 2 の試

* 富山大学工学部教授、工学博士

** 富山大学工学部助教授

第1表 実 験 試 料

試料番号	品 名	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	S
1	群馬褐鉄鉱	51.76	4.08	1.04	0.84	—	2.43	0.54	1.25
2	ツングステン赤鉄鉱	58.53	3.64	6.92	0.22	0.23	0.07	0.033	0.089
Ph	河山磁硫鉄鉱	53.13	5.52	1.50	0.88	0.39	0.02	—	33.96

料に磁硫鉄鉱を加え、水を 10% 入れ良く混合して衝撃式の装置で叩いて一定の生ペレットを造る。之を 60°C で 1hr 予熱してからシリット環状炉に入れてペレットを作る。生ペレットの大きさは径 13.6 mm, 高さ 12 mm であつて、焼成後の大きさは少し変化した。

磁硫鉄鉱を加えた場合は耐圧強度が大となることは予想されるが、残留 S が 0.5% を越す事は製煉上不都合なのでその点に注意しなければならない。実験は次の様な組合せで行つた。

(1) 磁硫鉄鉱の添加量及び加熱時間を一定にして加熱温度を調べる。

(2) 磁硫鉄鉱の添加量を一定とし (1) で定めた加熱温度を使い加熱時間を調べる。

(3) 加熱時間及び温度を (1) (2) で定めたものを使い磁硫鉄鉱の添加限度を調べる。

次に出来たペレットの試験として S の定量、落下強度、耐圧強度、断面収縮率、気孔率を調べた。落下強度は 3 m の高さから鉄板上に落し、耐圧強度は挺子式のものでその間にペレットを上下が平面になる様にヤスリで落し桿が水平になる様な位置迄試料の台を上げ、荷重を一端に加えて測定した。

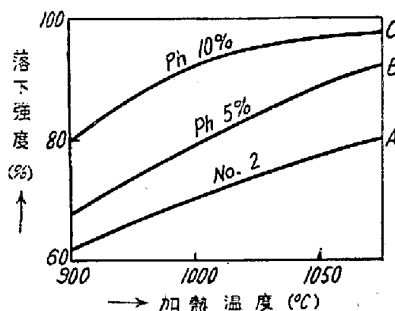
又残留 S の定量は試料に B₄O₇ を加え、酸素ガスを通じつゝ高熱し、全硫黄を酸化して SO₂ となし、H₂O₂ に吸収せしめ H₂SO₄ となし、之を規定苛性ソーダで滴定する迅速法⁹⁾を用いた。

III. 実 験 結 果

1. 加熱温度の決定

加熱時間を 30 分とし、磁硫鉄鉱を 5% 及び 10% ツングステン赤鉄鉱或いは群馬褐鉄鉱に加えたもの及びそれ等単味のものについて、950°C から 1075°C 迄前記の方法で加熱し諸種の試験を行つた。

第 1 図はツングステン赤鉄鉱に磁硫鉄鉱を配合したものゝ落下強度を調べたもので、A はツングステン単味のものであつて、落下強度が 80% 迄に 1075°C の加熱でなる。B は 5% 磁硫鉄鉱を配合したもので、1075°C にならないと 90% を越さない、C は 10% 配合したもので、1050°C で 96% のものが出来て通常のペレット製造温度よ



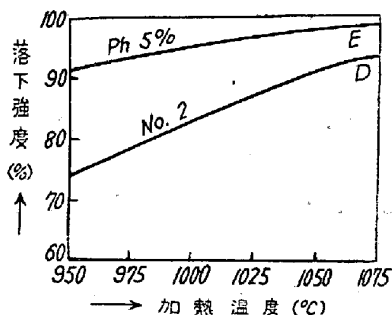
第 1 図 ツングステン鉱に磁硫鉄鉱を配合した場合の落下強度

り 200°C 位低く、然も良い落下強度のものが得られた。次に θ を磁硫鉄鉱の含有率、

$$T(\text{温度}) = \frac{t-100}{100}, t = ^\circ\text{C}$$

とすれば第 1 図の落下強度 P は次式で表わされる。

$$\text{即ち } P = (68 + 1.5\theta + 0.1\theta^2)(1 + 0.2T) \dots \dots \dots (1)$$



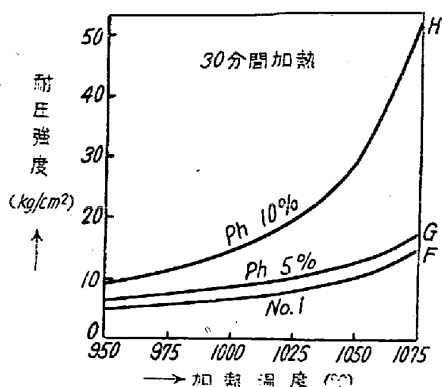
第 2 図 群馬褐鉄鉱単味のペレット及び 5% 磁硫鉄鉱を加えたものゝ落下強度

第 2 図の D は群馬褐鉄鉱単味のペレットの落下強度曲線で 1050°C から 90% を越すが、E は 5% 磁硫鉄鉱を加えただけであるが、950°C から 90% 以上の落下強度を示し、磁硫鉄鉱が本鉱の結合に対し特に良い結果を示すことが解る。この結果から群馬褐鉄鉱についての落下強度の式を求めると次の如くなる。

$$\text{即ち } P = (70 + 2.5\theta) + (23 - 1.4\theta)T \dots \dots \dots (2)$$

第 3 図はツングステンのもので、第 1 図と同様にして造つたペレットの耐圧強度である。

即ち磁硫鉄鉱を 10% 配合した H 曲線は 1050°C に 30 分間加熱した場合 29 kg/cm² の耐圧強度で、一般の焼結鉱と略々等しくなり、1075°C になると 52 kg/cm²

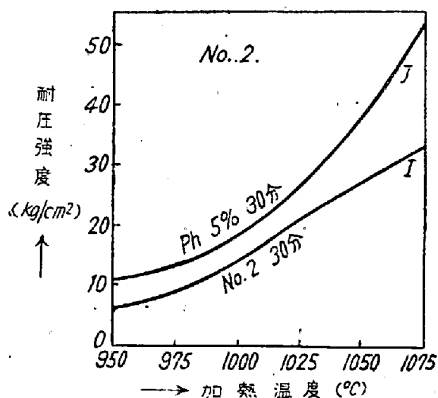


第3図 ズンゲン鉱を台としたペレットの耐圧強度 (A, B, C は前図と同様)

で著しく強力なものとなる。然しながら F 曲線及び G 曲線 (5%配合) は 1075°C に加熱しても 14~17 kg/cm² の強度より出ず、熔鉱炉には使う事が出来ない。従つてズンゲンに対しては磁硫鉄鉱を 10% 以上配合することが、この程度の加熱温度では必要である。

此の実験から耐圧強度の式を求めると次の如くなる。

$$即ち P = \left(6 + \frac{9}{10000} \theta^4\right) \left\{1 + \left(1 + \frac{7\theta^2}{1000}\right) T\right\} + \left(1 + \frac{7\theta^2}{1000} T^2\right) \dots\dots\dots (3)$$



第4図 群馬褐鉄鉱の場合

第4図は群馬褐鉄鉱の耐圧強度であつて、群馬は加熱した場合自身で結合力があるから、1075°C で 33 kg/cm² の耐圧強度がある (I 曲線)。然し 5% 磁硫鉄鉱を配合したものは (J 曲線) 1050°C で 38 kg/cm² の強度を示し 1075°C で 54 kg/cm² の強度となり、ズンゲンの場合より強力である。以上の実験から群馬鉄鉱に対する耐圧強度の式を求めると次の如くなる。

$$即ち P = (13 + \theta) \left\{1 + 1.5T + \left(1 + \frac{8\theta^2}{1000}\right) T^2\right\} \dots\dots\dots (4)$$

以上の諸実験から加熱時間を30分とした場合、1050°C

に加熱しないと 28 kg/cm² 以上の強度が出ず、又落下強度も特に良くない事が知られた。

又磁硫鉄鉱を加えるので残留硫黄が高くないかという事が懸念されるので、その分析を行つて見ると第2表の

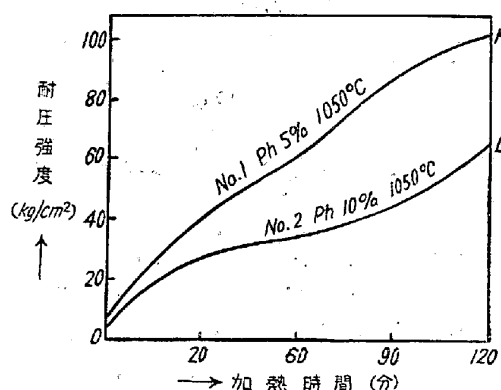
第2表 ペレットのSの分析 (加熱時間30分)

加熱温度	950	975	1000	1025	1050	1075
配合						
ズンゲン						
磁硫鉄鉱 5%	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
ズンゲン						
磁硫鉄鉱 10%	0.09	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05

如きもので、S の最高が 0.09% であつたから、このペレットは S の点では支障がない事を知る事が出来た。

2. 加熱時間の決定

前の実験で加熱温度を 1050°C にすれば、磁硫鉄鉱を配合しておけば焼結鉱より大きい強度が得られる事が判つた。そこで加熱時間はどの位が良いか調べる為に、30分、60分、90分、120分と 1050°C で保つて見て、耐圧強度を測定した。第5図はその結果であつて、30分でか



第5図 加熱時間に依る耐圧強度の変化

なり強度が出るが、群馬の K 曲線で見ると時間が長くなる程直線的に強度を増し、120 分加熱すると 102 kg/cm² の強度となる。又 L のズンゲンの曲線によると同じ傾向はあるが、少々曲線の傾斜が緩く、最高 65 kg/cm² である。

この実験から群馬の K 曲線を数式で表わして見ると (t = 時間)

$$P = 10 + 58t - 6t^2 \dots\dots\dots (5)$$

又ズンゲンの L 曲線は次の式で耐圧強度が示される。

$$P = 5 + 40t - 5t^2 \dots\dots\dots (6)$$

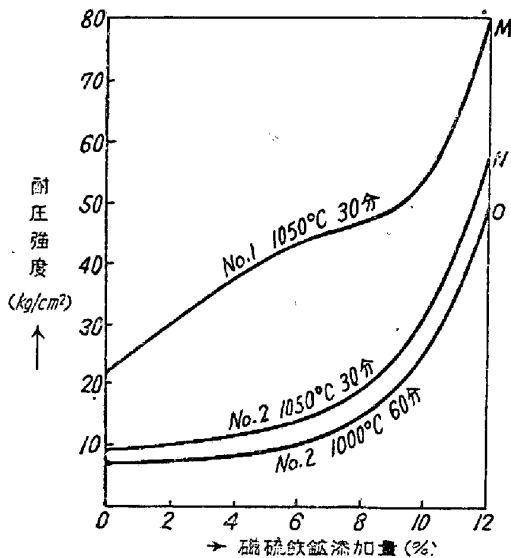
次に加熱時間と S との関係調べて見ると第3表の如くなり、残留 S は極めて低い。

第3表 加熱時間とSとの関係
 ツングステン鉄，磁硫鉄鉄 10%，加熱温度 1050°C

加熱時間 (分)	30	60	90	120
S%	0.032	0.036	0.025	0.015

3. 磁硫鉄鉄添加量と耐圧強度及び残留Sとの関係

磁硫鉄鉄を色々な比率で配合した場合どの程度の強度が得られるかという事を知る必要があるので、この2種の鉄鉄に対して行つた結果は第6図の如きもので、M曲



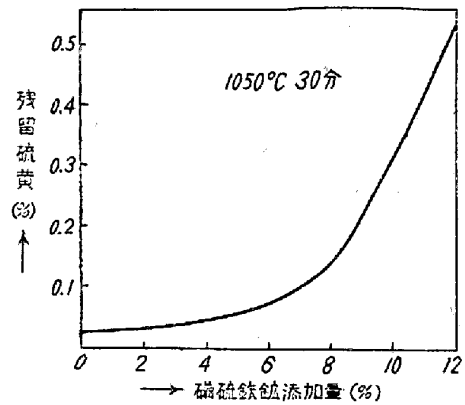
第6図 磁硫鉄鉄を 2~12% 添加したときの耐圧強度
 線に見る如く群馬のものは 1050°C 30 分の加熱で、4% 附近より強度を出し始め、配合が増えるに従つて増し 12% 入れたものでは 80 kg/cm² の強度を出している。この耐圧強度を数式に表わして見ると次の如くなる。

$$P = 35 + \frac{20}{10000} \theta^4 + \frac{30}{1000} \theta^2 \dots\dots\dots (7)$$

又ツングステン鉄のものは 10% 添加したのから強度を出し始め、12% では 1050°C、30 分のもので 56 kg/cm²、又 1000°C、60 分のもので 49 kg/cm² を示している。この如く温度により強度に余り変りの無いのはツングステン鉄鉄がペレットになるのは総べて磁硫鉄鉄の結合力に依る事が解る。この実験結果を数式に表わして見ると耐圧強度は次の式で求められる。

$$P = 10 + \frac{18}{10000} \theta^4 + \frac{30}{1600} \theta^2 \dots\dots\dots (8)$$

次にペレットの残留Sは此の様に磁硫鉄鉄を加えて行つた場合如何なる結果になるかについて、群馬鉄鉄で実験した結果は第7図の如くなる。即ち群馬はツングステンと異なりSが 1.25% ある鉄鉄である為に、6% 磁硫鉄鉄を加えた場合には 0.07% S で低いが、8% 加えると



第7図 磁硫鉄鉄を 2~12% 添加した時のペレットのS (群馬)

0.13% S となり、10% で 0.32% S、12% で 0.53% S の如く、ペレットのSが高くなる、然し 2% 添加した丈で 30 kg/cm² の線を越すから残留Sの点は心配が無い。

然し同じ実験をツングステン鉄鉄について行つて見ると、同じ条件で加熱して 12% 配合しても、ペレットの残留Sは 0.088% であつた。従つて合とする鉄鉄のSが低ければかなり磁硫鉄鉄を添加して良いこととなる。

この第7図の実験は次の様な式で表わすことが出来る。

$$S = \frac{1}{10} \left\{ 3 + \frac{25}{10000} \theta^4 \right\} \dots\dots\dots (9)$$

但し S は硫黄の%とする。

以上の実験に依つて 1050°C に於いて 30 分以上加熱すれば群馬の場合には磁硫鉄鉄 5%、ツングステンでは 10% の配合で、焼結鉄鉄より強力なペレットが造られ、且つ残留硫黄の点でも 0.1% 以下の線を保てる事が解つた。又之等は従来のペレットより著しく耐圧強度が高く各種の点で秀れている様に考えられる。なお如何なる理由で磁硫鉄鉄は此の様な結合力をペレットに与えるかは目下研究中であつて改めて報告したい。

4. コークスと磁硫鉄鉄を混合した場合

之は今までの磁硫鉄鉄を添加した上に、コークス粉を加えたもので、その大きさは -100 メッシュのものを使った。

第4表 コークス 5% 添加した場合のペレットの物理的性質

加熱温度	1000°C	1050°C	1075°C
断面収縮率%	4.4	31.6	40.5
耐圧強度 kg/cm ²	12.48	24.7	430以上
真比重	4.36	4.49	4.70
見掛比重	1.9	2.65	3.1
気孔度%	56.6	41.0	3.5

第4表はツングステン鉄鉄に磁硫鉄鉄 10%、コークス粉 5%

加えたもので、水分は 10% 加えたもので、生ペレットの耐圧強度は 4.2 kg/cm^2 であつた。なお加熱時間は 30 分とした。

その結果を見ると 1000°C では断面収縮率は 4.4% で低い、耐圧強度の点で充分で無い。 1050°C のものになると、収縮率は大きい、強度が 247 kg/cm^2 で著しく高く、気孔度は 41% で良いものといわねばならない。 1075°C では比重は大となるが気孔度が減少し良いペレットとはいえない。

第 5 表はコークスを 7% としたもので、他の条件は同じである。この場合 1050°C 迄殆んど変り無く、 1075°C で耐圧強度が少し高くなるだけで、7% 添加した事は特に良好であるといえない。

第 5 表 コークス 7% 添加の場合

加熱温度 $^\circ\text{C}$	1000	1050	1075
断面収縮率 %	6.8	31.6	42.5
耐圧強度 kg/cm^2	11.1	247.0	445以上
真比重	4.33	4.6	4.67
見掛比重	1.9	2.5	3.0
気孔度 %	55.8	45.6	3.5

5. 褐鉄鉱と赤鉄鉱より作つたペレット

通常のペレットは褐鉄鉱を結合剤としているので、加熱温度は 1200°C 前後に焼いているが、著者等の研究温度ではどの位のものが出来るかという事は比較の上から必要な事と思う。第 6 表はツングステンと群馬とを 7:3 に混合したものと、6:4 に混合したものとを調べたものである。ペレットを造る時の条件は水分 10%、加熱温度 1075°C 、30 分とし、粒の大きさは -100 メッシュであつた。

第 6 表 褐鉄鉱と赤鉄鉱から造つたペレット

配 合		断面収縮率 %	耐圧強度 kg/cm^2	真比重	気孔率
ツングステン	群 馬				
70	30	10.4	18.1	4.74	48.0
60	40	12.15	23.4	4.66	47.7

実験結果を見ると群馬褐鉄鉱の配合が 30% のものは耐圧強度が 18 kg/cm^2 で低いが、40% 群馬を配合したものは 23.4 kg/cm^2 となるが、未だ高いとはいえない。磁硫鉄鉱を配合してあれば此の温度なら 30 kg/cm^2 以上の強度が得られている筈である。

この様な事から磁硫鉄鉱を加えると、ペレットの加熱温度を著しく下げる事が出来るという事を知る事が出来て、生産費も下げられる事となる。然し余り多量に加え

る事は原料費を上げ、又残留硫黄を増すが、10% 前後の添加でペレットの鉄分を下げる事無く寧ろ上昇せしめる場合が多い。

又ペレットの FeO は第 7 表の様なものであつた。

第 7 表 ペレットの FeO

配 合	加熱条件	耐圧強度 kg/cm^2	FeO %
群馬、磁硫鉄鉱 5%	1000°C 30分	18.5	1.25
群馬、磁硫鉄鉱 4%	1050°C 30分	42.0	1.00

即ちペレットの FeO は普通 1% 前後であるから還元率も良い事と考えるが、次報で此の点を研究し度い。尙コークスを 5% 加え、 1050°C で 30 分焼いた第 4 表のものは FeO が 50.6% あつたが、耐圧強度が著しく高く熔融している事から、焼結の部類へ入れる可きものとする。

IV. 結 論

磁硫鉄鉱粉を結合剤として群馬褐鉄鉱、ツングステン赤鉄鉱からペレットを造る実験を行い次の結論を得た。

- (1) 磁硫鉄鉱を 5~10% 加える事により耐圧強度の大きいペレットを得る。
- (2) 之を加えれば加熱温度は 1050°C 、加熱時間 30 分で良いペレットになり、一般の製造温度より $150\sim 200^\circ\text{C}$ 低い。
- (3) 磁硫鉄鉱の添加量は残留 S の関係でツングステンなら 12% 加えても 0.1% S に達しない。
- (4) これを添加したペレットは鉄分が寧ろ上昇する。
- (5) この配合に更にコークスを添加すればなお強力になる。
- (6) この加熱温度では褐鉄鉱を結合剤とした時には強度あるペレットは造れない。従つてペレット製造費を磁硫鉄鉱添加により下げ得る。
- (7) このペレットの FeO 含有量は 1% 前後である。
- (8) 磁硫鉄鉱は強力なペレット結合剤で且つ極めて重要なものである。

なお本研究を行うに当り試料を御寄贈下さつた八幡製鉄所島村常務取締役、川崎製鉄桑田常務取締役、日本鉄業日立鉱山野村英一次長、同社久保秀正課長に対し厚く御礼を申し上げ度い。又実験の一部を担当された富山県工業試験所山崎昭雄君及び当学助手高山藤一郎君に謝意を表す。

本研究は東北大学の場教授を主任研究員とする国産原

料より銑鉄を製造する研究の一分担研究であつて、同先生に対し厚く御礼申し上げ度たい (昭和29年7月寄稿)

文 献

- 1) George Sengfelder: S. u. E. (1950) 765.
- 2) George Sengfelder: S. u. E. (1952) 1577.
- 3) May 11 (1951) 1099~1102.
- 4) R. J. Morton: Blast Furnace Coke Oven and Raw Material Committee. A.I.M.E.

- (1951) 122.
- 5) F. M. Hamilton: Blast Furnace Coke Oven Material Committee. A.I.M.E. (1951) 135.
- 6) Reed W. Hyde: 同上, p. 141.
- 7) 保本 保: 鉄と鋼, 27年 10 月号 82.
- 8) 中村信夫, 佐藤 豊: 金属学会誌, 28 年, 122~125.
- 9) 燃烧容量法 (学振法).

熔鉄中の共存元素の活量について (III)

(熔融 Fe-Mn 系の Mn の活量*)

(昭和 29 年 4 月本会講演大会にて発表)

三本木 貢 治**・大 谷 正 康***

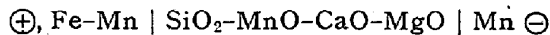
ON ACTIVITIES OF COEXISTING ELEMENTS IN MOLTEN IRON (III)

(The Activity of Manganese in Molten Fe-Mn alloy)

Koji Sambongi, Dr. Eng. and Masayasu Ohtani

Synopsis:

By constructing the following electrode concentration cell and by a potentiometer, authors measured the electromotive force corresponding to the change in the manganese content in iron:



The temperature of the experiment was about $1,590 \pm 5^\circ\text{C}$ and for the measurement of temperature, a Pt-Pt/Rh thermocouple was used. The theoretical relation between the electromotive force E (V) and the activity of manganese, a_{Mn} was as follows:

$$E = RT/nF \times \ln a^i_{Mn}/a_{Mn} - RT/nF \times \ln a^i_{Mn}/a'_{Mn} \dots\dots\dots (1)$$

where

a^i_{Mn} = the activity of manganese ion in the molten slag

a'_{Mn} = the activity of pure manganese

when pure manganese was selected so as to be in a standard state, the following equation was obtained from eq. (1):

$$E = -0.0002T/n \times \log a_{Mn} \dots\dots\dots (2)$$

n was approximately determined as $n=2$ by a calculation from the authors' data. From eq. (2) the activities of manganese were determined for all over the range.

From the authors' result, Fe-Mn binary solution was recongnized to be approximately an ideal solution in all over the range.

Judging from considerations made from several points of view, Fe-Ni and Fe-Co binary solution were also considered to follow the Raoult's law as in the case of Fe-Mn binary solution.

I. 結 言

* 東北大学選鉱製錬研究所報告, 第 193 号
 ** 東北大学選鉱製錬研究所, 工博
 *** " " " 々員

熔鉄中に共存する C, Si, Mn, P, S, O 等の諸元素の挙