

講演論文特集号

622,341,1-188,539,61,622,788

磁鉄鉱ペレットのヘマタイト結合機構に関する研究*

八幡製鉄, 東京研究所

理博 近藤真一・佐々木稔・中沢孝夫

Study on the Hematite Bonding Mechanism of Magnetite Pellet in Firing

Dr. Shinich KONDO, Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA

1. 緒言

ペレットのヘマタイト結合には、一般に赤鉄鉱を原料とする場合と磁鉄鉱を原料とする場合の2つがある。本報告では、磁鉄鉱の磁選精鉱を原料としたペレットの焼成過程における結合機構について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試試料

使用した試料はスウェーデンおよびマルコナの磁選精鉱で、その化学組成は Table 1 に示す通りである。スウェーデン精鉱は粒度の比較的大きいもので -260 mesh 35% のものである。一方、マルコナ精鉱は、マルコナ鉱山でペレット原料として使用しているものである。約3%の脈石鉱物を随伴しているが、これは大部分が陽起石であり、その中に含まれる MgO 分によつてスラグ結合が形成されるという特殊な役割りを果たすものである。

2.2 造粒方法および焼成方法

各磁選精鉱を粉碎して粒度の異なる6種類の原料粉に調製した。その大よその粒度構成は、スウェーデン鉱石は -325 mesh が 49.8~85.6% で -10 μ 含有量が 7.5~25.5%、一方、マルコナ鉱石は -325 mesh が 68.5~95.1% で -10 μ 含有量は 9.0~43.5% である。

造粒は 50cm ϕ の実験室用ディスクペレタイザーを使用し、それぞれの原料粉の適性水分域と思われる水分量で造粒を行なつた。

ペレットの焼成方法は、所定温度に保持した堅型電気炉中へ、原料ボールを15コ入れた耐火物製バスケットを一定速度で降下させながら昇温し焼成を行なつた。この方法によれば実際の Travelling Grate なみの急速昇温焼成が容易に実験できる上、結果の再現性も極めて良好であつた。

3. 実験結果および考察

Table 1. Chemical composition of raw magnetite concentrate.

	T.Fe	FeI	as Fe ₃ O ₄	as Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S
Sweden	71.50%	23.05%	95.57%	3.36%	0.45%	0.30%	0.10%	0.38%	0.010%
Marcona	70.09	12.24	71.37	26.27	1.39	0.48	0.23	0.20	0.393

3.1 造粒結果

造粒結果を -10 μ 含有量とボール密度で示したのが Fig. 1 である。図中のヘマタイト鉱石を原料とした場合はボール密度は -10 μ 含有量と一定の関係を有しているが²⁾、磁選精鉱の場合はスウェーデン、マルコナともに得られるボール密度はまったく変化しないで、ほとんど同一密度のボールにしか造粒されない。これは、磁選精鉱を原料とした場合の造粒が赤鉄鉱系原料と異なる充てん機構で行なわれることを示している。

3.2 原料ボールの充てん組織の検討

Photo. 1-a にスウェーデンボールの透過組織を示す。この場合、そのままでは光を透過しないので 700°C、1 hr 酸素気流中で酸化したボールを使用したのが若干焼結をしているが、大きさの揃つた比較的大きな空孔がかなり存在すること、微粒子同志が凝集したと思われる小粒が数多く認められることから、微粒子が見掛上粗い粒子単位として充てんされたように観察される。これはボール密度の向上に欠かせぬ微粒子が磁気凝集を起こしたためであろう。この点に関しては目下検討中であるので、いずれ磁選精鉱の造粒機構として報告する予定である。一方、Photo. 1-b は赤鉄鉱系原料の乾ボールの透過写真であるが、原料中の微粒子群が粗粒を被覆したり、さらにはそれらの充てん間隙を再充てんしているもので、微粒含有量によつてボール密度が変わることが推察される。

3.3 低温域におけるペレットの結合機構

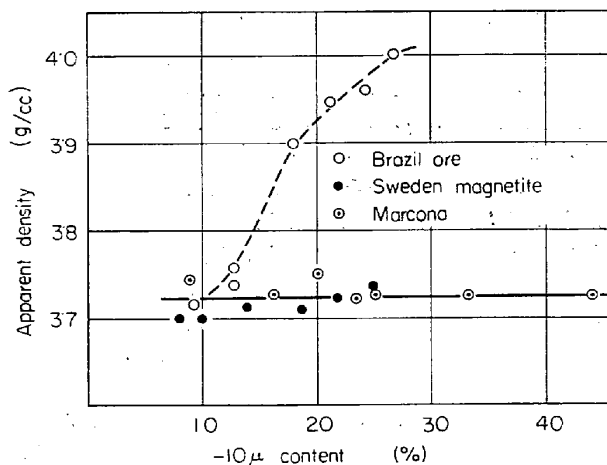
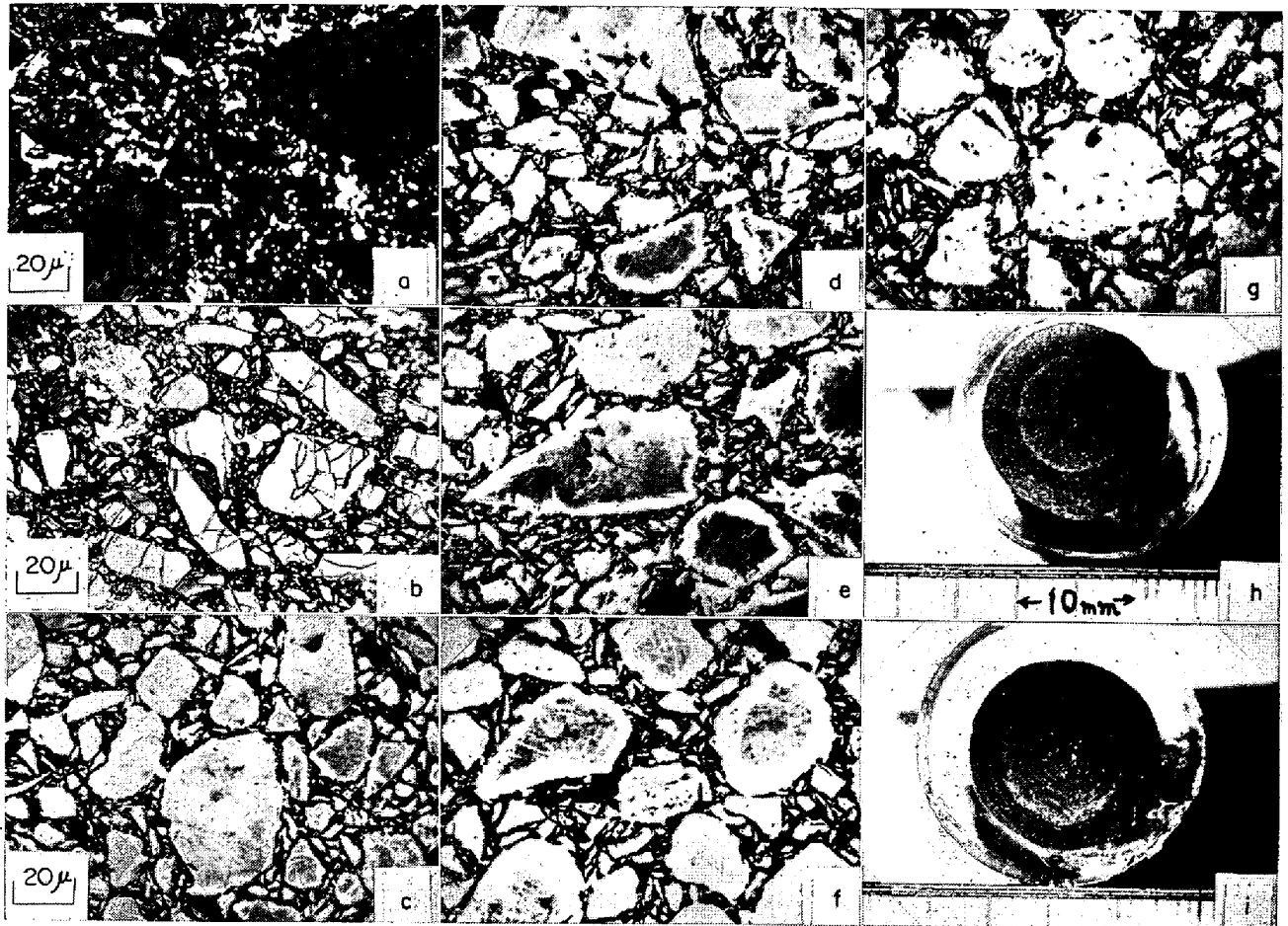


Fig. 1. -10 μ content vs. apparent density.

* 第73回講演大会にて発表 講演番号5 昭和42年5月9日受付



a; Sweden ball (oxidized ball at 700°C, transmission), b; Brazil ball (transmission)
c; 500°C, d; 600°C, e; 700°C, f; 800°C, g; 900°C, h; 1250°C, i; 1300°C

Photo. 1. Microstructure of dry ball and fired pellets.

Fig. 2 に原料粉粒度の異なるスウェーデン鉱石ボール (-10μ , 7.5% および 25.5%) の、低温域での強度変化を示した。所定温度までの昇温時間は 30 min で、所定温度に到達後ただちに室温にとり出して空冷したものである。これによると、マグネタイトの酸化開始温度は約 400°C で、この温度からペレット強度の発生が起こることがわかる。以後は焼成温度の上昇と並行して強度も増加している。これはマグネタイトの酸化により生成される微細な hematite bond が成長して太くなるためである。したがってペレット強度は低温域においては原料粒度、酸化度によつて決定されることになる。しかし、急激な強度増加を起こした後 700~900°C で一旦強度が低滞する傾向がみられる。これを焼成組織の面から検討してみると、次のような興味ある事実が見出される。Photo. 1 の c~g は -10μ 含有量が 25.5% のボールの各焼成温度における鉱粒の酸化状態を示したものであるが、酸化反応は構成粒子を単位として topochemical に進み、粒子表面にヘマタイト層が形成されている。このヘマタイト層が粒間の結合を支配するのであるから、粒子の周囲が一定の厚さのヘマタイト層に包まれれば、それ以上の酸化は粒間の結合の進行にはあまり関係のないものになるであろう。これが Fig. 2 の強度低滞の原因と考えられる。そしてこの点は Fig. 2 の FeO 変化と対応してみてもわかるように酸化度で 70~80% の付近で

あり、ここでも原料粒度には無関係になっている。

3.4 未酸化のマグネタイト核の発生とペレット強度の低下

磁鉄鉱ボールを所定温度に到達させる時間を 10 min、同温度での保持を 20 min とする Travelling Grate 型での焼成に近い条件で実験した結果を Fig. 3-a, b に示す。これを見ると低い温度では原料粉の細かいボールほど高強度のペレットになつているが、ある温度になると逆に粒度の粗いものほど強いペレットに焼成されるようになり、さらに高温ではいちじるしい強度低下を起こしている。こうしたペレットの組織を観察すると、Photo. 1 (h-i) に見られるような、未酸化のマグネタイトの核が残っている。この核は原料粒度の細かいほど、また焼成温度が高いほど大きい。これは化学分析値からも FeO 量の増加として測定される。

焼成ペレットのこうした二重構造³⁾ はよく知られているように、急速な昇温過程で生成するヘマタイト層がち密で強固な殻になつてしまうため、内部の未酸化マグネタイトへの酸素の供給が阻害されて、マグネタイトの核として残留するのである。なお、マルコナ鉱石の場合は 1250°C で最低の強度を示すが、以後温度の上昇につれて強度を回復する原因は、この鉱石中に含まれる脈石分の融点が 1250°C 付近であることに加えてこの脈石に含まれる MgO 分が Fe₂O₃ の熱解離を促進してスラグ融

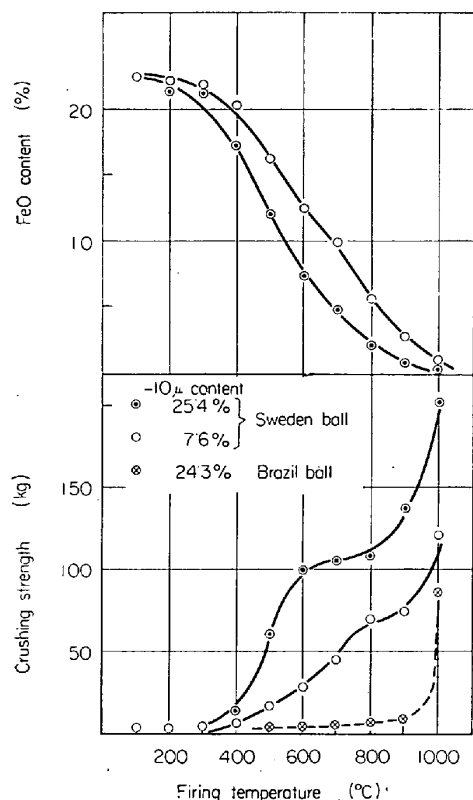


Fig. 2. Properties of fired pellet.

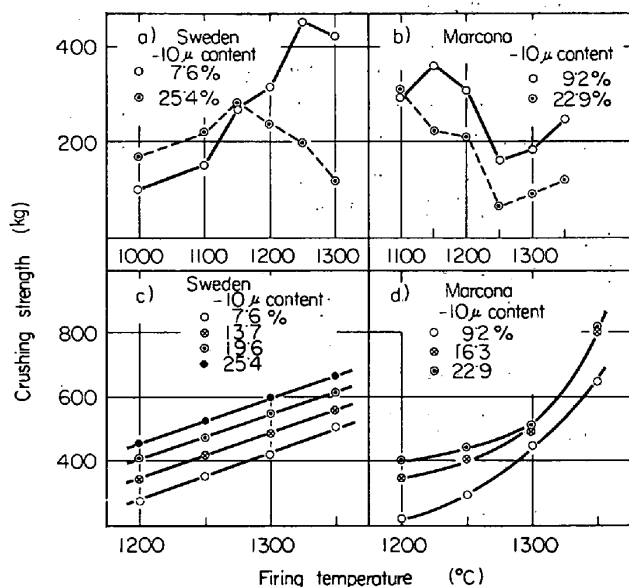


Fig. 3. Properties of fired pellet.

液を発生し、液相焼結が起つてち密化したためである。

3.5 焼成方法の検討

未酸化のマグネタイト核を残さず急速に昇温焼成する条件を種々検討したところ、次の焼成方法によれば十分目的を果すことができた。

- i) 室温から 700°C まで 30 min で昇温。
- ii) 700°C から所定温度まで 10 min で昇温。
- iii) 所定温度に 20 min 保持。

この方法による焼成結果を Fig. 3-c, d に示す。ペレ

ット強度は焼成温度に対し直線的に向上し、さらに -10μ 含有量によつて影響されるようになる。それはすでに報告した赤鉄鉱の場合と同様な傾向である。しかし -10μ 含有量に対する焼成ペレット強度の依存性は磁鉄鉱の場合非常に小さく、やはり磁気凝集体を単位として造粒された影響は相当に大きいものと考えられる。一方、マルコナの場合は、 1250°C 以上になるとペレット強度は急速な増加を示すが、 -10μ 含有量にはあまり支配されず、さらに 1350°C ではほとんど同等の強度を示すようになる。これは前述のごとくスラグ結合が形成されるためである。

4. 結 言

磁選精鉱の造粒では、摩砕して微粒含有量を変えてもボール密度はほとんど変化せず、残留磁化によつて原料粉が磁気凝集体をつくり、それを単位として造粒されるためと考えられた。

焼成過程、とくに低温域では酸化度にペレット強度は依存するが、酸化度70~80%以上では関係しなくなる。また、急速な昇温を行なうとペレット内部に未酸化のマグネタイトの核ができ、ペレット強度は顕著に低下してしまうが、昇温過程で十分な酸化を行なえば、ペレット強度は焼成保持温度で規制されるが、 -10μ 含有量によつてもある程度影響されることが見出された。

文 献

- 1) 近藤, 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 52 (1966) p. 239
- 2) 近藤, 佐々木, 中沢, 伊藤: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, p. 4
- 3) S.R.B. COOKE and T. E. BAN: Trans. AIME., Min. Eng., (1952), p.1053

圧縮成形法による褐鉄鉱ペレットの強度について*

北海道工業開発試験所

佐山惣吾・鈴木良和・佐藤享司

Strength of Limonite Pellet from a Compression Press

Sougo SAYAMA, Yoshikazu SUZUKI and Kyōji SATO

1. 緒 言

褐鉄鉱は一般に含水せる酸化鉄鉱を呼称し、しばしば粘土鉱物、ジャロサイト、りん酸塩鉱物などを含んでいる。褐鉄鉱は加熱するとまず付着水を放出し約 200°C まではほぼ針鉄鉱 $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ として存在するが、さらに温度が高くなると急激に結晶水を放出し $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ となる。また約 500°C 以上の高温でジャロサイト、りん酸塩鉱物などが組成変化を起こし、硫黄の酸化物などのガスを放出する。著者らは北海道知床鉱山産の褐鉄鉱を試料に選び、圧縮成形法によりグリーンペレットを造粒し、その脱水と大気中で焼成したペレットの強度について検討した。

2. 試 料

供試鉱石の化学分析値を Table 1 に示す。

* 第73回講演大会にて発表 講演番号6 昭和42年5月10日受付