

Fig. 5. Change of crushing strength during roasting at various temperature.

Table 4. Crushing strength of various water content.

Dehydration %	97	96	92	88	84
Strength kg/pellet	200	190	100	85	50

脱水ペレットの脱水率を 96% 以上, すなはち残留水分を約 1.3% 以内にとどめる必要があることがわかる。

9. 総 括

以上の結果を総括すると, 圧縮成形法による褐鉄鉱ペレットの焼成にあたっては 350°C 以下でゆるやかにグリーンペレットの脱水を行ない残留水分を 1.3% 以下にとどめ, ただちに 1050~1100°C に加熱した炉中にそう入したのち, 1300°C 以上に昇温して焼成を完了させることが一つのプロセスとして考えられる。

最後に本研究を進めるにあたり御指導いただいた北大冶金工学科吉井教授に謝意を表す。

文 献

- 1) 中島, 佐藤: 北海道鉄山学会誌, 22 (1966) 1, p. 7
- 2) 鎌田: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, p. 5

還元状態における原田式団鉱の熱間強度について*

日本磁力選鉱

山本進介・鷺海任・谷川一明
松塚征四郎・広瀬寿三

On the Hot Measuring Strength of Harada's Briquette during Reduction

Shinsuke YAMAMOTO, Tamotu OSHIUMI,
Kazuaki TANIGAWA, Seishirō MATUZUKA
and Toshimi HIROSE

1. 緒 言

高炉ガス灰を磁選した精鉱に, 平転炉ダストや圧延沈殿スケールなどの製鉄所構内発生 of 微粉雑原料を加え, 約10~12%の水で混練して双輪式団鉱機による圧縮成型を行ない, 空気中において養生して高炉用の強固な団鉱とする原田式団鉱は, 焼結原料としては不向きな微粉鉄原料処理法の一つとして昭和25年以来八幡製鉄所構内において実施され, すでに約48万tの実績を示しているが, その固化機構はガス灰磁選精鉱中に含有されている金属鉄 (M. Fe) が水酸化するに際して各鉱物粒子を互に結合することが主要なる原因であると思われているために, 最近高炉装入鉱石の熱割れが指摘されている折から, 本団鉱についてもその水酸化鉄の熱分解による熱間での粉化崩壊が懸念されて来た。

したがって本研究は, これらの懸念を実験によつて解明するために, N₂を含むCO雰囲気中における高温状態での圧壊強度を測定して検討を加えたものであつてこの結果本団鉱は還元温度が高くなり還元が進行するにしたがつて強度の低下は観察されるが, 粉化崩壊の現象は何ら起らないことが明らかとなつたので, ここにその内容について報告する。

2. 実験試料

本実験に使用した試料は Table 1 に示した配合割合で混練した原料を実際の製造工場における団鉱機を使用して製団し, 工業的に製造した団鉱と同一条件にて約14日間の養生を行ない十分酸化熱成せしめたもので, その大きさは 40mm×30mm×20mm の豆炭型であり, その化学分析値は Table 2 に示したが, 主として本団鉱の塊化機構上 M. Fe の含有量の差, ならびにガス灰以外の天然産の鉱石粉の混入による影響を測定の主眼とする団鉱を使用した。また他の塊成鉱との比較も兼ねて, 参考までにペレット, 焼結鉱についての測定も行なつた。

3. 実験装置ならびに方法

従来この種の還元状態での強度についての実験報告は各方面から多くの報告が出ているが, その方法としては一度所定の高温で還元した試料の強度を測定する時にはこれを不活性ガス中で常温まで冷却して測定するといった方法がほとんどであり, これでは実際の高炉内での強度推定には若干問題があると思われる。また一度加熱した試料を冷却することは, たとえ化学的な変化はなくても物理的な変化を受ける恐れがあり適当な方法ではない。

したがって筆者らは, これらの測定条件をできるだけ

* 第73回講演大会にて発表 講演番号9 昭和42年5月10日受付

Table 1. Mixing ratio of raw materials of briquettes.

	Magnetic concentrate of B.F. dust	Converter dust	Rompin fine ore	Goa fine ore	Fine sponge iron	M.Fe%
Briquette (I)	50.0	36.0	0	0	14.0	6.02
// (II)	50.0	23.7	0	0	26.3	10.01
// (III)	0	24.0	50.0	0	26.0	10.02
// (IV)	0	28.6	0	40.0	31.4	9.88

Table 2. Chemical composition and strength of used briquettes at normal temperature.

	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C	C.W.	Shatter index (+10 mm)	Tumbling index (+1 mm)
Briquette (I)	56.87	14.10	65.66	4.30	3.11	2.85	2.12	2.16	83.0	63.8
// (II)	55.00	16.26	60.58	5.44	3.46	2.40	2.27	2.25	96.9	85.7
// (III)	56.23	6.97	73.03	6.12	1.94	2.91	1.21	2.85	89.6	71.5
// (IV)	54.10	11.78	63.90	7.00	2.04	2.60	2.63	3.46	94.1	76.6
Pellet	60.93	0.58	86.40	5.68	2.61	1.89	0.03	—	—	—
Sinter	55.41	11.78	66.13	8.20	7.35	3.18	0.09	—	—	—

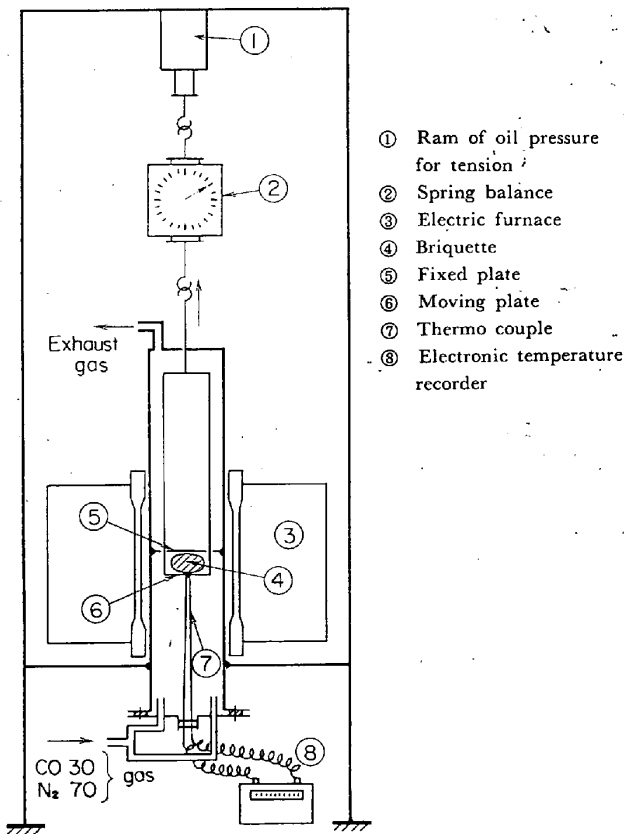


Fig. 1. Experimental apparatus.

高炉内と近似した状態として測定するための装置として Fig. 1 に示した装置を考案した。

すなわち、堅型電気炉の反応管中に固定板と可動板を設けてその間に試料を装入し、所定の還元を完了後は直ちにそのままの温度でその可動板を油圧によつて固定板に押しつけ、間に装入されている試料を圧壊するものであつて、その時の加重は油圧ラムと可動板との間に装置

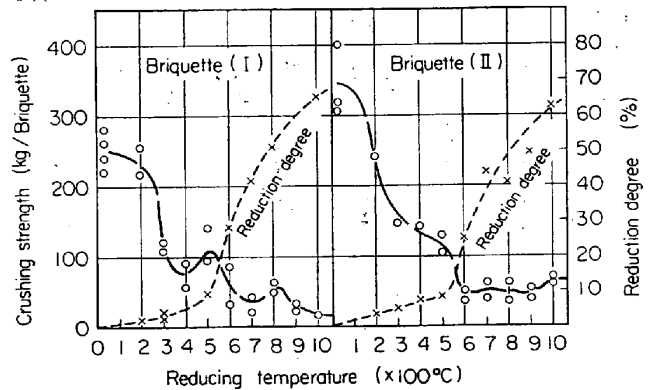


Fig. 2. Relation between crushing strength and reducing temperature on briquette (I), (II).

した吊下秤で測定するようにしたものである。

しかして本実験における還元条件は、CO 30%、N₂ 70%の混合ガス 5 l/min で 3hr の還元であり、200~1000°C までの各温度での圧壊強度を測定したが、試料の加熱上昇中は N₂ ガス 1 l/min 流通中に行ない、圧壊強度測定後は再び N₂ ガス 1 l/min 流通中で冷却し化学分析を行なうとともに顕微鏡観察の試料とした。

4. 実験結果ならびに考察

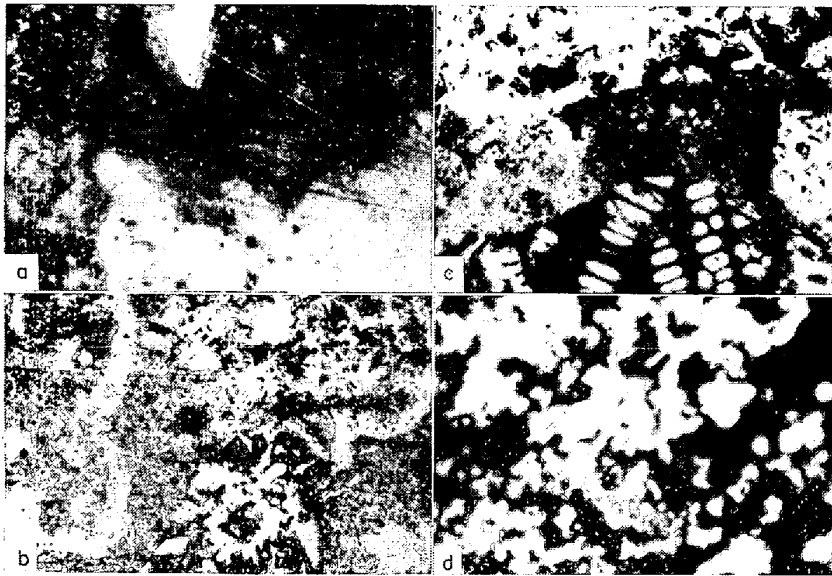
4.1 M.Fe 配合量による影響

まず M.Fe 配合量の異なる団鉱(I)(II)についての測定結果は Fig. 2 に示すとおりであつて、両者とも常温では非常に高かつた圧壊強度が 300~500°C の還元後では約 100~120 kg と低下し、さらに 600°C 以上での還元後になると約 40~50 kg と低下することを示しているが、還元に伴う粉化崩壊は見られない。

元来本団鉱の塊化機構については

- (1) 水酸化鉄説¹⁾²⁾
- (2) Wüstite 説³⁾⁴⁾

が報告されているが、いずれにしても M.Fe の配合量



a) Original sample b) 300°C, 3hr reduction c) 400°C, 3hr reduction
d) 900°C, 3hr reduction

Photo. 1. Microstructure of reduced Harada's briquettes.
×400 (2/5)

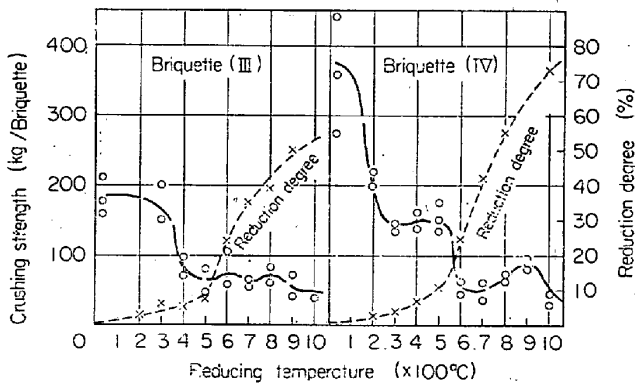


Fig. 3. Relation between crushing strength and reducing temperature on briquette (III), (IV).

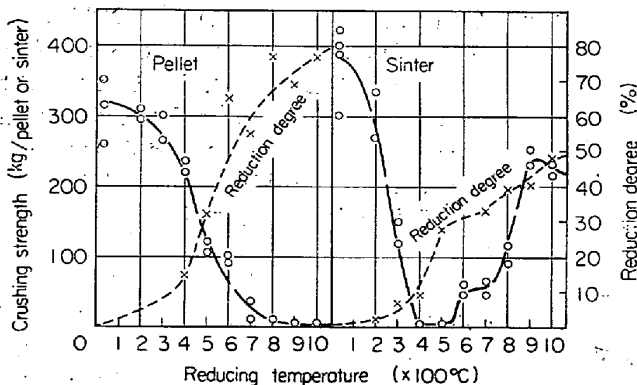


Fig. 4. Relation between crushing strength and reducing temperature on pellet and sinter.

の多い団鉱(II)のほうが常温強度において約 100 kg 強く、高温においても若干強く測定されていることからして、M.Fe 配合量の影響は常温において特に大きいことが考えられ、これにより常温でのボンド (bond) 機構は

水酸化鉄によるものであるが、300~500°C での還元後にはその水酸化鉄が脱水されるために少々固結力を失うためと考えられ、このことは顕微鏡観察の結果からも明らかであった。

すなわち Photo. 1 に示すように、常温における団鉱の検鏡結果によると団鉱構成の各粒子間をゲル状の水酸化鉄が密にセメント (Cement) しているのが観察されるが 300~500°C での還元後の団鉱では、各粒子間の結合の状態は常温時となんら変わらないが、各粒子間の水酸化鉄は脱水反応が順次起り Fe₂O₃ または Fe₃O₄ への転移が起っていることが観察され、さらに 600°C 以上での還元後になると還元率の上昇とともに還元空隙の増加と M.Fe の発生が見られ、結合状態は不明瞭になることが観察された。

したがって以上の観察から、本団鉱は M.Fe の酸化による水酸化鉄の結合力によって常温強度を保持するが、300~500°C

での還元では水酸化鉄の脱水が行なわれるにもかかわらず、団鉱そのものがポーラスであるために水蒸気の放出による粉化現象は見られず、団鉱そのものの結合状態は保持されるものであり、さらに高温還元となり還元が極度に進むにしたがつて強度が低下してくるわけで、結合物質の熱分解による粉化崩壊現象は全く見られないことは明らかである。

4.2 天然鉱石粉の混入による影響

次にガス灰磁選精鉱を使用しない団鉱(III)(IV)についての測定結果は Fig. 3 に示すごとくで、ロンビン粉鉱を使用した団鉱(III)については粉鉱粒度が粗粒であるために常温強度が低いが、その他の強度については大体団鉱(I)(II)と同傾向を示しており、原料の種類による影響はほとんどなく、M.Fe の配合さえ行なえば天然産の鉱石粉でもすべて本団鉱の原料となり得ることを示している。

4.3 ペレットならびに焼結鉱の還元熱間強度

ペレット、焼結鉱については参考までに本実験装置によつて測定したものであり、Fig. 4 にその結果を示すが、ペレットについては団鉱と同一傾向を示して常温強度が非常に高いにもかかわらず、500~600°C での還元より急激に強度の低下を来し、高還元率による影響が 700°C 以上での還元になると極端に強度が低く、ほとんど測定不可能なまでの強度となり約 5 kg 程度であった。

また焼結鉱については 400~500°C での還元では完全に還元粉化現象が起つて測定不能であったが 700~900°C と還元温度の上昇とともに逆に強度が上昇する結果を示し、この現象については深く検討を加える必要があり一概に論ずることはできないが、還元状態においても焼結鉱のスラグ結合が高温まで保持されるとともにカルシウムフェライトの生成による還元強度の増大が、興味ある問題である。

5. 結 言

以上、原田式団鉱の還元状態における熱間での圧壊強

度を測定し、考察の結果次のことが明らかとなった。

(1) 本団鉱中に配合する M.Fe 量は強度に最も大きな影響をおよぼし、M.Fe 配合量の異なるほど常温、熱間ともに強度を増大する。

(2) 本団鉱の強度を保持する最も支配的な因子は M.Fe の酸化によつて生成する水酸化鉄であるが、この水酸化鉄は 300~500°C において脱水作用を受けるにもかかわらず、各粒子間の結合状態には変化なく、圧壊強度約 100 kg を示す。

(3) また 600°C 以上での還元では還元率の上昇とともに M.Fe の発生も見られ、試料そのものに粘着性を有するようになって圧壊強度の測定に問題はあるが、一応約 40~50 kg の強度を示し、本団鉱は還元雰囲気において約 1000°C まで粉化崩壊現象を生じない。

(4) 実際に高炉で使用しているペレットの還元熱間強度は、常温強度の非常に高い点より比較して意外と低く約 5 kg 程度で軟弱であつた。

(5) 焼結鉱については 400~500°C の低温において粉化崩壊現象が見られたが、600°C 以上での還元においてはむしろ還元温度の上昇とともに強度の増大することが認められ特徴的であつた。

文 献

- 1) 沢村: 鉄と鋼, 40 (1954) 9, p. 229
- 2) 八木, 小野, 坂田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p.315
- 3) 石光, 菅原: 製鉄研究, 252 (1965) 9
- 4) 石光, 菅原, 仲田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.671

酸化鉄ペレットの粒内ガス拡散係数の測定*

八幡製鉄, 東京研究所

理博 近藤真一・原 行明・会田敏男

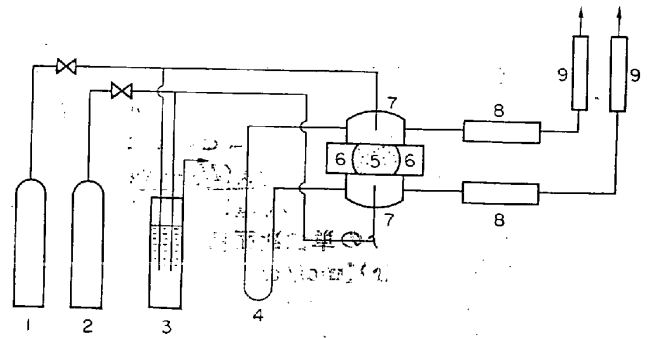
The Measurements of the Intraparticle Gaseous Diffusibility of the Iron-oxide Pellets

Dr. Shin-ichi KONDO, Yukiaki HARA and Toshio AIDA

1. 結 言

酸化鉄ペレットをガス還元する場合の反応機構の研究や、その被還元性を検討するとき、ペレット粒内のガス拡散抵抗の評価が問題である。粒内の有効拡散係数の算出において、ラビリンス係数に細孔の平均傾き角が 45° であるとした Wheeler の単純なモデルから導かれる 1/2 なる数値を採用している例が多い¹⁾²⁾。一方酸化鉄の還元実験からの値は各研究者によつてバラツキが大きく、有効拡散係数をガス拡散係数で割つた拡散率 δ で 1.0 から 0.002 の範囲に互つている³⁾。

筆者らは先に⁴⁾ 低温度域 (570°C 以下) における酸化鉄ペレットの水素還元において、還元実験のデータから水の吸着項を考慮した場合も含めて、反応速度係数と粒内ガス拡散係数を求める解析方法を提案しているが、この適用から求めた拡散係数が妥当なものであるかどうかを検討するため、さらに酸化鉄ペレットの粒内拡散



1, 2: H₂, N₂ cylinders, 3: Surge tank, 4: Manometer, 5: Pellet, 6: Container, 7: Sample holder, 8: T.C. cell, 9: Soap-film meter.

Fig. 1. Experimental apparatus.

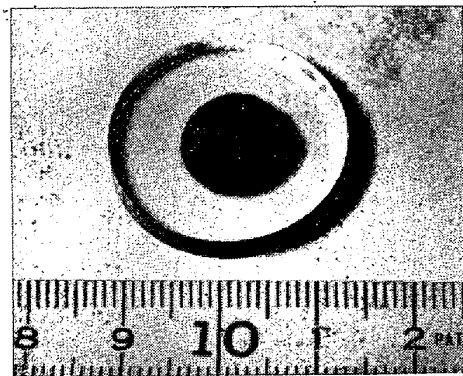


Photo. 1. A diffusion sample.

抵抗の評価の一助とする目的で、ペレットの粒内拡散係数の直接測定を試みた。方法は 2 成分系ガスの等圧下における定常相互拡散を利用する Wicke-Kallenbach method⁵⁾であり、常温、常圧下で行なつた。最近 McKew-AN⁶⁾は緻密な酸化鉄のタブレットを高温度域 (800~1000°C) で水素還元したものの有効拡散係数を測定しているが、 $\delta = 0.16 \sim 0.20$ になつている。

2. 実験装置および方法

拡散係数を測定した実験装置のフローシートを Fig. 1 に示したが、Wicke-Kallenbach method と呼ばれる通常の方法⁷⁾である。すなわち還元したペレットを球台状に切出した拡散セルの両側に 2 種の非吸着性ガスをそれぞれ定常的に流しておき、等圧下における定常拡散による両側の濃度を熱伝導度セルを応用したガス分析計で計測して求めるものである。

拡散セルの作り方はペレットを粉末アクリル樹脂中に埋込み、150°C 位で加圧重合させる。このさい樹脂はペレット内の細孔には侵入しない。これをペレットが球台状になるように切出して仕上げる。Photo. 1 に拡散セルの写真を示した。セルの保持は高粘性グリスにより、周辺の樹脂部分をガラス性のホルダーの摺合せに密着させた。使用したガスは N₂, H₂ で、ガス分析計には北辰電機製の熱伝導度式水素計 (I-301 B 型) を使用した。ガス流量の測定は石けん膜流量計によつた。

3. 計算式と測定結果

本実験で測定に使用したペレットは、ブラジル鉱石を -200 mesh に粉碎したものから、水造粒し、1300°C で 1hr 焼成したもの、およびこれを低温度域で水素還元し

* 第73回講演大会にて発表 講演番号10 昭和42年5月6日受付