

70529

## 論 文

## ペレット製造における焼成雰囲気の影響について\*

佐山 惣吾\*\*・植田 芳信\*\*

## The Effect of Firing Atmosphere on Pelletizing

Sougo SAYAMA and Yoshinobu UEDA

## Synopsis:

The influence of firing atmosphere on physical properties of fired iron ore pellets was investigated in a bench scale.

Pellets were made from one of six kinds of natural iron ores or three kinds of artificial iron ores.

Pure nitrogen, pure oxygen, mixture of nitrogen and oxygen in various rate, and others, were used as the firing atmosphere.

The results obtained are as follows;

(1) The crushing strength of limonite pellet became weak as the oxygen content in firing atmosphere was higher. The crushing strength of magnetite pellet was low when fired in the atmosphere containing 6~10% oxygen, and that of hematite pellet was almost independent of firing atmosphere.

(2) Physical properties of pellets fired in atmosphere of steam, carbon dioxide or nitrogen were mostly the same.

(3) Higher oxygen content in the firing atmosphere tends to give higher porosity for all the pellets tested.

(4) When  $\text{CaCO}_3$  was added to the ore, the bonding mechanism was seemed to be complicated.

(5) The results show that the crushing strength and chemical composition of pellets are influenced by the firing atmosphere. This indicates that an adequate knowledge of the effect of firing atmosphere for each iron ore is necessary in order to improve the pellet quality.

(Received June 20, 1969)

## 1. 結 言

ペレットの焼成試験は従来より大気中で行なわれている場合が多いが、実操業においては燃焼ガス中で焼成が行なわれるので、ペレットの諸性質におよぼす焼成雰囲気の影響について検討する必要があると考える。これまでは空気および中性雰囲気中で焼成したマグネタイトペレットの性質について論じた COOKE らの報告<sup>1)</sup>があるほかに、焼成雰囲気について検討した例は少ないようである。

ペレットの結合機構はヘマタイト結合とスラグ結合に大別されているが、燃焼ガスの酸化性が弱い場合にはマグネタイト結合がなされることも報告されている<sup>2)</sup>。そのほかペレット焼成時に次のような点に雰囲気が影響をおよぼすと思われる。

- (1) 結合水を多量に含む鉱石の脱水
- (2) 硫黄を含む鉱石の脱硫
- (3) 雰囲気の酸化性と磁鉄鉱ペレットの酸化

(4) 加熱中における脈石および添加剤の挙動

(5) 鉱石表面の活性

(6) 鉱石の熱割れ

本研究は天然鉱石 6 種類、人工鉱物 3 種類の合計 9 種類を用い、諸種雰囲気中で焼成を行ない、ペレット製造における焼成雰囲気の影響について基礎的な知見を得ることを目的として行なつた。

## 2. 実験試料および実験方法

## 2.1 供試鉱石

実験に供した 6 種類の鉱石の化学分析値を Table I に示した。また脈石を手選で取り除いて粉碎した高品位のインド赤鉄鉱、ゼバロス磁鉄鉱も実験に用いたのでそれらの分析値も (I) として示した。

## 2.2 人工鉱物調製法

- (1) 人工赤鉄鉱

\* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和44年6月20日受付

\*\* 北海道工業開発試験所

Table 1. Chemical composition of ores (wt%).

Name of tested ores	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	C.W.
India	65.76	0.18	2.70	1.45	0.11	0.04	—	1.28
Brazil	67.37	0.22	1.61	1.06	0.16	0.03	—	0.77
Santafe	64.84	8.92	3.60	0.77	0.79	0.50	0.07	1.39
Zeballos	63.49	22.70	4.95	1.50	2.96	1.09	0.05	0.43
Marcona	63.62	15.85	4.81	0.61	0.95	1.49	1.20	1.08
Shiretoko	52.40	0.64	3.02	2.12	—	—	1.27	19.44
India (I)	67.38	0.13	2.07	1.11	0.10	0.04	—	1.25
Zeballos (I)	66.14	23.20	2.35	0.87	1.03	0.60	—	0.40

電解鉄粉を空気中において 1200°C で 2 hr 焙焼した。放冷後 X 線回折により Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることを確認した。

### (2) 人工磁鉄鉱

人工赤鉄鉱を空気中において 1500°C で 2hr 焙焼し急冷した。X 線回折の結果 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のほかに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回折線がわずかであるが認められた。

### (3) 人工針鉄鉱

硫酸第一鉄より調製した<sup>3)</sup>。確認は赤外分光分析により行なった。(Fig. 4 参照)

## 2.3 生ペレットの造粒

生ペレットは微粉試料に 6~7% の添加水を加えて湿潤させ、金型を用い円柱状に圧縮成形した。Table 2 に微粉試料の粒度 (-400 mesh の重量百分率)、生ペレットの直径、重量、成形圧力を示した。なお生ペレットの高さは各種鉱石とも約 10 mm である。

## 2.4 焼成法

ペレットの予熱、脱水はマッフル炉を 2°C/min で昇温し 450°C で 1 hr 保持することによって行なった。予熱したペレットを 700°C に加熱した電気管状炉(燃焼管加熱部 28 mm φ × 200 mm)に装入後、雰囲気ガスを導しながら昇温し、所定の温度で 30 min 保持し焼成を行なった。昇温に要する時間は、1200°C まで約 15 min、

Table 2. Conditions of pelletizing.

Name of tasted ores	-400 mesh of powdered ore (t%w)	Weight of green pellets (g)	Diameter of green pellets (mm)	Compacting pressure (kg/cm <sup>2</sup> )
India	78.0	5.0	14.1	580
Brazil	94.0	5.0	14.1	580
Santafe	73.8	5.0	14.1	580
Zeballos	91.4	5.0	14.1	580
Marcona	52.6	5.5	14.1	580
Shiretoko *	30.1	7.0	18.1	580
Hematite (art.) *	74.8	5.0	14.1	580
Magnetite (art.) *	78.2	5.0	14.1	580
Goethite (art.) *	100.0	2.5	14.1	580
India (I) *	81.5	5.0	14.1	560
Zeballos (I) *	85.2	5.0	14.1	580

\* Some of these ores were mixed with several additives.

1300°C まで約 25 min である。なお温度は燃焼管の外壁の温度を熱電対で測定した。

## 2.5 焼成雰囲気

雰囲気として用いたガスは、空気、水蒸気、炭酸ガス、窒素、酸素、そして酸素をそれぞれ 3%、6%、12%、25% を含む窒素・酸素混合ガス、および炭化水素を過剰空気 20% で完全燃焼させた場合を想定した混合ガス C.G. (H<sub>2</sub>O 10.7%、CO<sub>2</sub> 10.7%、N<sub>2</sub> 75.1%、O<sub>2</sub> 3.5%) の合計 10 種類である。ガス流量はいずれも 160 ml/min と一定にした。

## 2.6 圧潰強度測定

圧潰強度はペレットを直径方向に速度 1 mm/min で加圧し、圧潰したときの強度を測り、6 個のペレットの平均をとって求めた。

## 2.7 比重測定

ペレットの見掛け比重はペレットの重量と体積から求めた。真比重はペレットを -325 mesh に粉碎しピクノメーターを用いて測定した。閉鎖気孔を含むペレットの比重は、ペレットを粉碎し、9~12 mesh の粒度範囲のものをピクノメーターに入れ、ベルジャー中で減圧して開孔中の空気と比重液を置換したあと測定した。なおこの場合、小型のピクノメーターを用いたためペレットのままでは測定できず、したがって 9~12 mesh のものを試料とした。

## 2.8 加熱減量測定

理学電機熱天秤装置を用いた。試料量は 1 g、昇温速度は 4°C/min である。

## 2.9 脱硫率測定

試料 1 g を電気管状炉で加熱し、硫黄を亜硫酸ガスなどとして過酸化水素水の吸収液に捕収し、苛性ソーダ液で滴定し脱硫量を求めた。

## 3. 実験および考察

### 3.1 焼成ペレットの強度

Fig. 1 に 1200°C、1300°C で焼成したペレットの圧潰強度、FeO の分析値および 1300°C で焼成した場

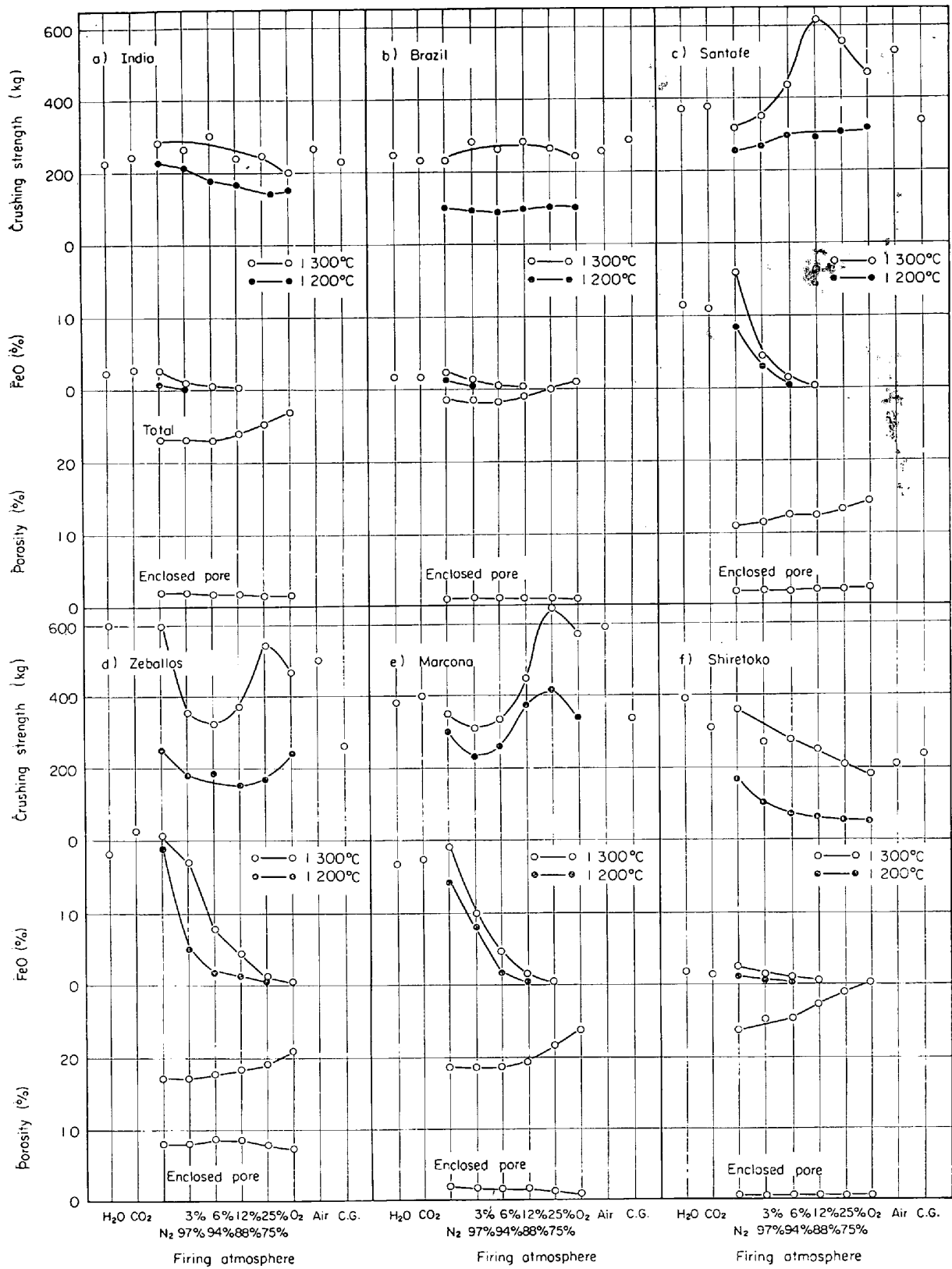
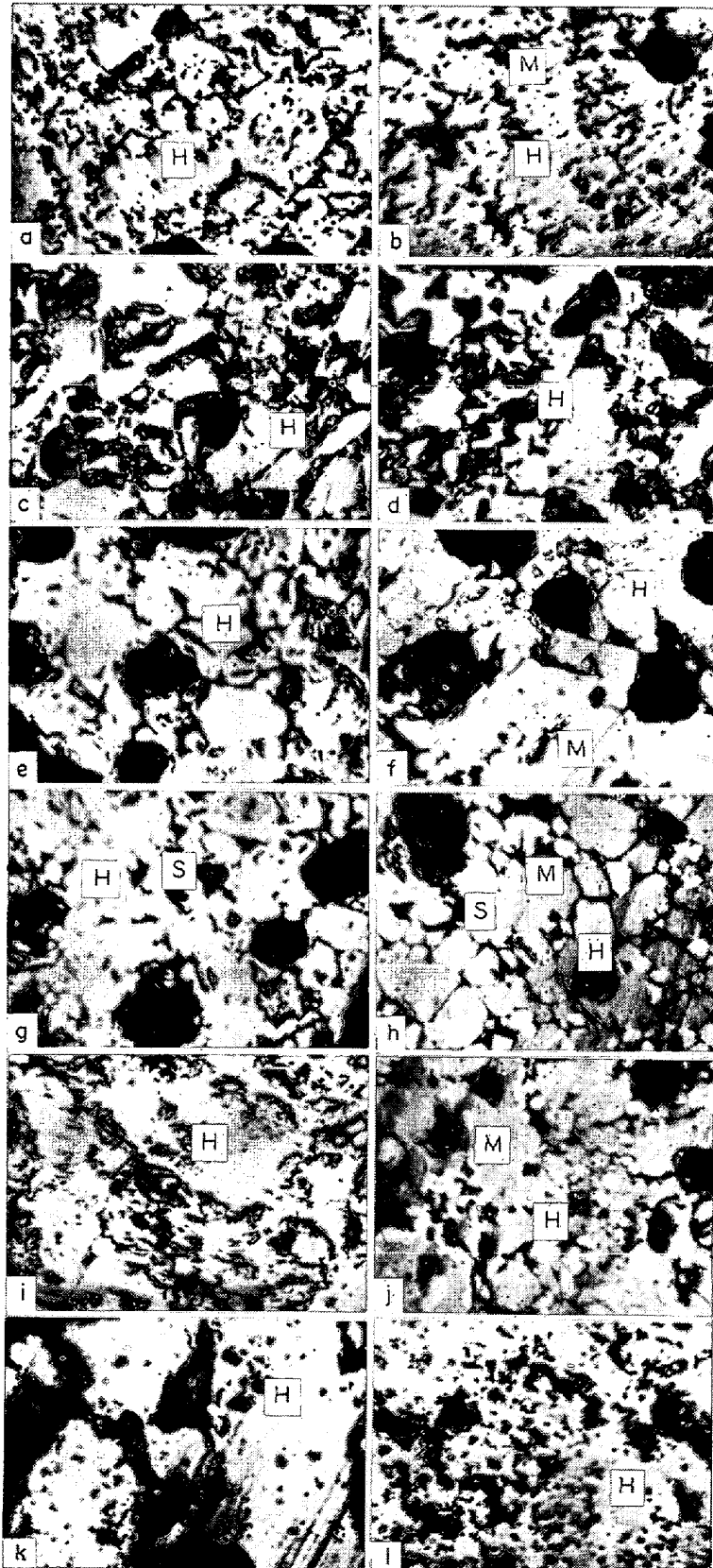


Fig. 1. Physical properties of fired pellets.



H) Hematite M) Magnetite S) Silicate glass  
 (a) India, O<sub>2</sub> (b) India, N<sub>2</sub> (c) Brazil, Air (d) Brazil, N<sub>2</sub>  
 (e) Santafe, O<sub>2</sub> 12% (f) Santafe, N<sub>2</sub> (g) Zeballos, O<sub>2</sub> 12% shell  
 (h) Zeballos, O<sub>2</sub> 12% core (i) Marcona, O<sub>2</sub> 6% shell (j) Marcona,  
 O<sub>2</sub> 6% core (k) Shiretoko, O<sub>2</sub> (l) Shiretoko, N<sub>2</sub>

Photo. 1. Microstructure of pellets fired at 1300°C.  
 ×400 (4/5)

合の全気孔率と閉気孔率を示した。またPhoto. 1に焼成ペレットの顕微鏡組織を示したが、それらの結果に若干の考察を加え列記すると次のとおりである。なおいずれの焼成ペレットも、大きな亀裂の発生および変形は見られなかった。

#### (1) インド赤鉄鉱

ヘマタイト結合をなし、ペレットの強度は雰囲気により大差はみられない。窒素、水蒸気、炭酸ガス雰囲気焼成した場合、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が熱解離して再結晶したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が点在している。

#### (2) ブラジル赤鉄鉱

インド赤鉄鉱と同様に雰囲気により強度に大差はみられない。窒素と空気雰囲気を比較すると、両方とも粒形を大きく変えることなくヘマタイト結合がなされている。

#### (3) サンタフェ磁鉄鉱

この鉱石は赤鉄鉱と磁鉄鉱がほぼ半々に混ざっている。雰囲気酸素濃度が增大するにしたがいペレットの強度は増大し、酸素12%で強度は極大点を示す。磁鉄鉱ペレットを焼成する場合、ペレット内部に未酸化の部分を残すとペレットの強度が低下することはよく知られている<sup>1)</sup>。FeO分析値をみると、酸素12%の雰囲気において1300°Cで焼成したペレットは酸化がほぼ完全になされ、未酸化の核を残していないことがわかる。これより酸素濃度の高い雰囲気では強度は低下するが、これは空隙率が増加するためと思われる。窒素雰囲気焼成したものはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の両方の組織がみられる。

#### (4) ゼバロス磁鉄鉱

マルコナ磁鉄鉱とともに焼成ペレットの気孔率は低く、特にこの鉱石は閉気孔率が高い。このためガスの流通が困難であり、酸素25%の雰囲気でもFeOが約2%分析される。強度は酸素3~12%の範囲で最も低下するが、これは写真を見てわかるように、ペレットの中心部は未酸化でスラグ結合をなし、周辺部はヘマタイト結合をなす2重構造をとるためと考えられる。磁鉄鉱ペレットを焼成する場合、強度を上げるため比較的低温で磁鉄鉱の酸化を行なった後さらに昇温し焼成を行なう方法、すなわち予備酸化法<sup>4)</sup>が提唱されている。この方法により酸素12%の雰囲気の場合、900°Cで2hr保持し酸化を進行させた後、1300°Cまで昇温し焼成したところ強度は約500kg以上に上昇した。窒素、水蒸気、炭酸ガス雰囲気

焼成した場合は  $Fe_3O_4$  粒子がスラグを介して結合しており、2重構造をなさず強度は高い。

(5) マルコナ磁鉄鉱

ペレット強度はゼバロス磁鉄鉱の場合とほぼ同様な傾向を示しているが、組織をみるとスラグ分の少ない点が異なる。酸素濃度の低い雰囲気中で焼成したペレットは2重構造をなしている。

(6) 知床褐鉄鉱

窒素、水蒸気、炭酸ガス雰囲気中で焼成したものは強度は高い。酸素濃度が高くなるにしたがい強度は低下し、気孔率はこれと逆相関に増大しており、このことが強度に影響を与えていると考えられる。窒素雰囲気の場合は組織は網目状に伸びているが、酸素雰囲気の場合は粒子がほぼ原形を保ち焼結は弱い。知床褐鉄鉱の組成は結晶性の悪い  $\alpha \cdot FeO \cdot OH$  が主であるが、これを加熱すると脱水が起こり、その後  $Fe_2O_3$  が結晶する。この過程で結晶は活性を帯びるといわれ、赤鉄鉱に褐鉄鉱を混合してペレット焼成を行なうと強度が増加することも報告されている<sup>2)</sup>。褐鉄鉱単味のペレット焼成を行なう場合、雰囲気中の酸素濃度により結晶の表面状態が異なり、 $Fe_2O_3$  の拡散速度に相異があると考えられるが詳細は未検討である。

以上の結果をみると、水蒸気、炭酸ガス雰囲気中で焼成したペレットの性質は窒素中で焼成した場合と類似しており、それらのガスはほぼ中性として扱ってもよいと考えられるが、それぞれの雰囲気中の効果の相異は不明である。また6種類の鉱石の試料に共通している点は、雰囲気中の酸素濃度が高くなるにしたがい気孔率が增大する傾向があること、および焼成温度が高ほど  $FeO$  分析値が高いことである。窒素雰囲気の場合、 $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$  の反応は高温ほど進むため、 $1300^\circ C$  のほうが  $FeO$  は高い。酸性雰囲気の場合は、高温で焼成するほど組織は緻密になり酸素がペレット内部まで拡散することが困難になるため、 $1300^\circ C$  のほうが  $FeO$  は高くなると考えられる。また雰囲気中の流量によりペレットの酸化速度は異なってくると考えられるが、その点について検討は行なわなかつた。なお見掛け比重に関しては次節で検討した。

3.2 焼成ペレットの見掛け比重

Fig. 1 に示した気孔率測定の結果によれば、いずれの鉱石の場合も雰囲気中の酸素濃度が高いほど焼成ペレットの気孔率は高くなり、したがって見掛け比重は低下している。インド赤鉄鉱、ゼバロス磁鉄鉱、知床褐鉄鉱、人工赤鉄鉱、人工磁鉄鉱、人工針鉄鉱を試料とし、酸素雰囲気および窒素雰囲気中で焼成した場合の見掛け比重および

Table 3. Apparent specific gravity of pellets fired in various atmospheres.

Name of tested ores	$N_2 \rightarrow O_2$	$N_2$	$O_2 \rightarrow N_2$	$O_2$
India	3.75	3.73	3.70	3.59
Zeballos	4.03	3.95	3.93	3.69
Shiretoko	3.73	3.72	3.70	3.45
Hematite (art.)	4.07	4.03	4.02	3.98
Magnetite (art.)	4.23	4.17	4.16	4.14
Goethite (art.)	4.83	4.83	4.80	4.80

圧潰強度測定の結果を Fig. 2 に示した。この結果によると、褐鉄鉱ペレットは  $800^\circ C$  ですでに雰囲気の違いによつて密度の差は大きく現れ、 $1300^\circ C$  までその傾向は続き、窒素雰囲気中で焼成した密度のほうが酸素雰囲気より極めて大である。赤鉄鉱ペレットの密度は約  $1100^\circ C$  以上で窒素雰囲気のほうが大きくなる。磁鉄鉱ペレットの場合は以上と異なり、約  $1200^\circ C$  までは酸素雰囲気のほうがマグネタイトの酸化が起こるため密度は高いが、 $1300^\circ C$  では窒素雰囲気のほうがペレットの収縮が急激に進み酸素雰囲気の場合よりも密度は大きくなる。

$1300^\circ C$  ではいずれの鉱石も窒素雰囲気中で焼成したものが密度が大きくなり、最高温度に保持させているときの焼成雰囲気が焼結の進行——密度の増大に顕著な影響を与えるものと考えられる。これを確かめるため  $1300^\circ C$  で焼成時間 20 min 経過後雰囲気切り替え、さらに 20 min 加熱を行なつたペレットの密度を測定した。この結果を Table 3 に示した。また酸素および窒素雰囲気中で 40 min 焼成したペレットの密度をも比較のため記載した。

この結果によれば、酸素→窒素雰囲気の場合はいずれの鉱石のペレットも酸素雰囲気の場合より体積は収縮し密度は窒素雰囲気の場合とほぼ同程度まで増大する。窒素→酸素雰囲気の場合は、体積は窒素雰囲気の場合と大差なく、ペレット中の低級酸化鉄が酸素のため酸化し密度はさらに上昇する。また窒素雰囲気の場合は酸素が解離しペレットの重量はわずかながら減少するが、ペレットの収縮はそれを上まわつて顕著で、密度は酸素雰囲気の場合より大きい。 $Fe_2O_3$  の一部が熱解離することは前に述べたが、焼結を進めるため、第一段階として中性雰囲気中で焼成し  $Fe_3O_4$  を結晶させたのち、第二段階として雰囲気を変えて酸化を行なうという方法はすでに報告<sup>6)</sup> がなされている。

天然鉱石と人工鉱物ペレットとの見掛け比重および圧潰強度を比較すると、鉱物種類によりほぼ一致した傾向がみられるが、人工鉱物のほうが焼成雰囲気による密度の差は小さい点が異なっている。この相異は鉱石中の脈

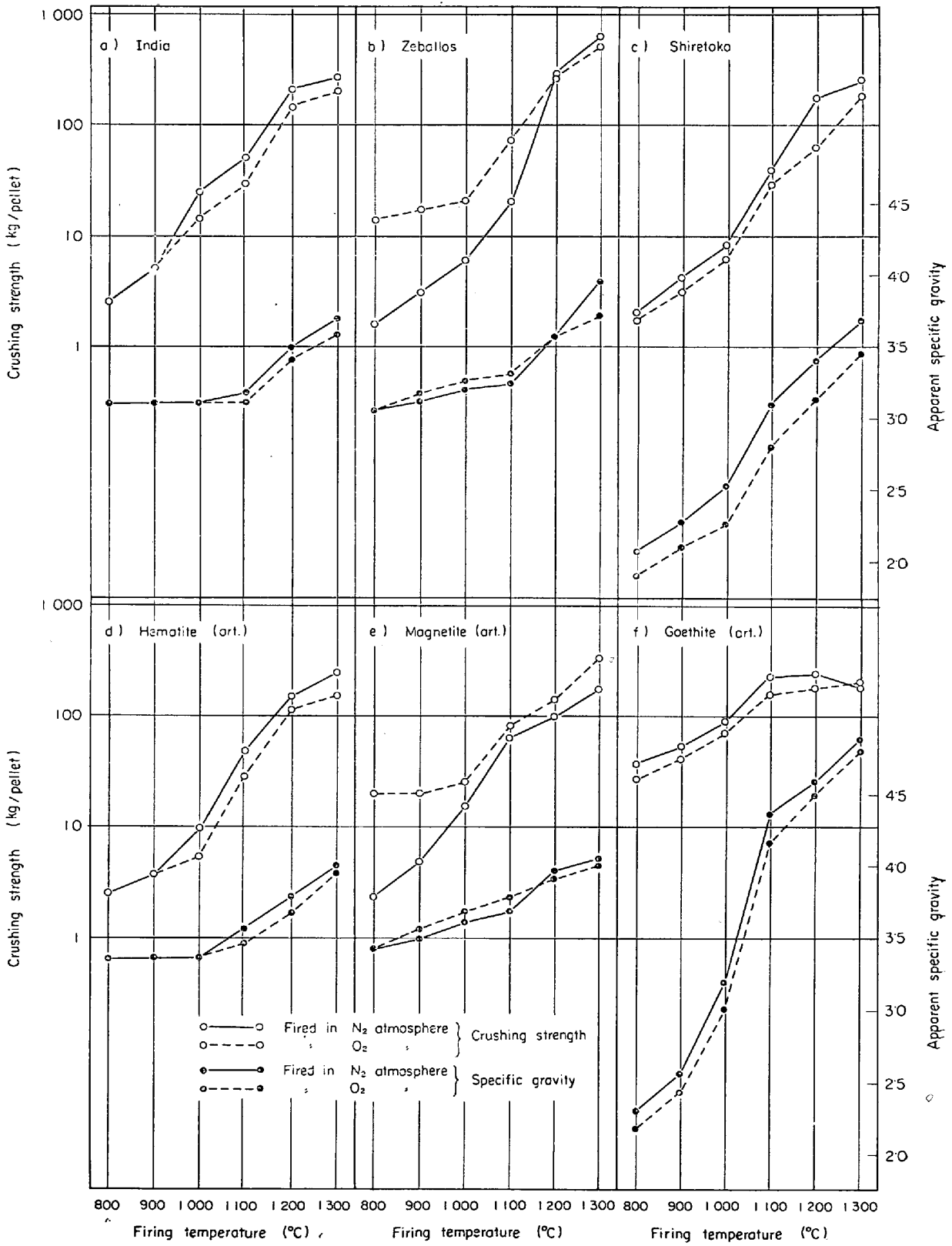


Fig. 2. Crushing strength and apparent specific gravity of fired pellets.

石などの不純物が影響を及ぼしていることを示すと考えられる。

1300°C で焼成した人工磁物ペレットの組織を観察した結果は次のとおりである。なお組織はいずれの場合も拡散結合型であるので写真は省略した。

(1) 酸素雰囲気焼成したものはいずれもヘマタイト結合をなしている。

(2) 人工磁鉄鉱を窒素雰囲気で焼成したものはマグネタイト結合をなしている。

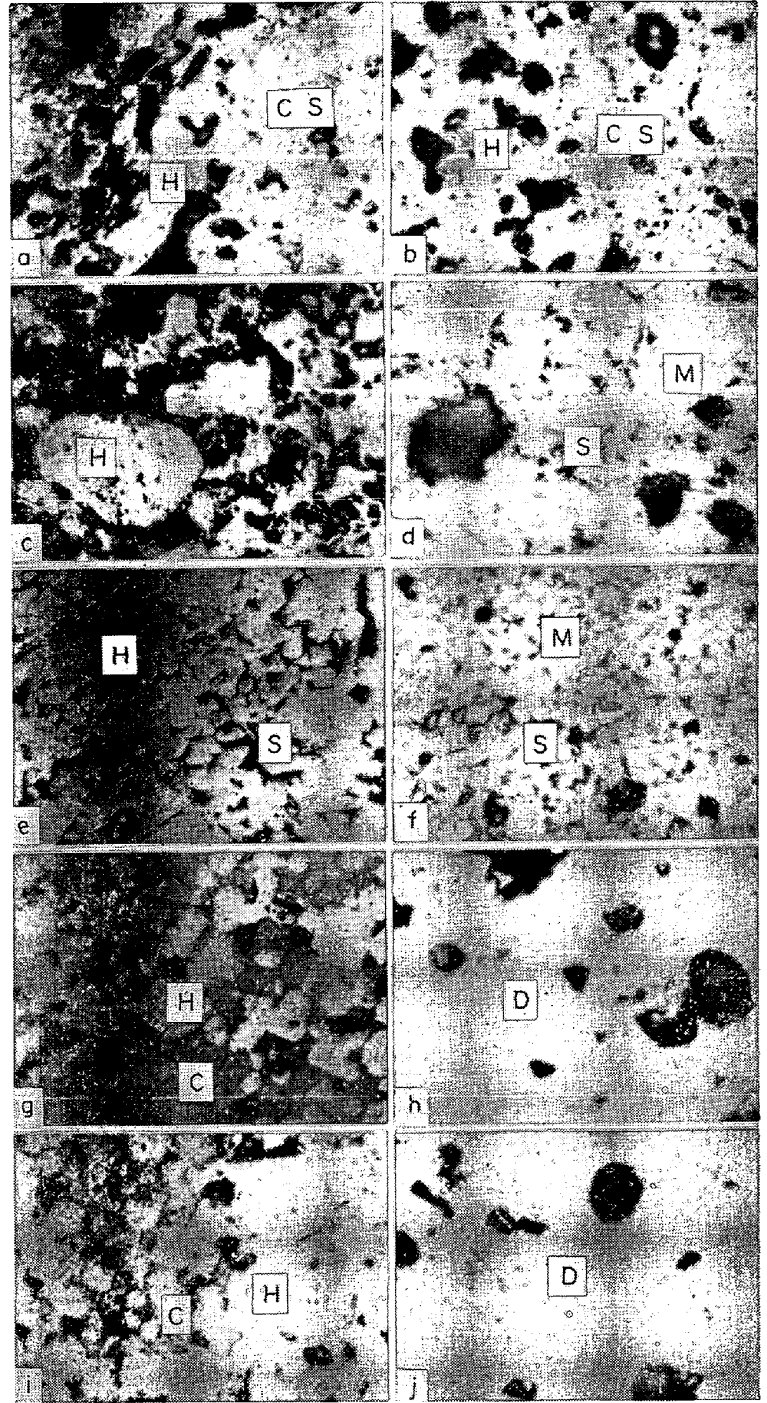
(3) 人工赤鉄鉱、人工針鉄鉱を窒素雰囲気で焼成したものはヘマタイト結合をなしている。この場合 FeO の分析値は2%程度であり、マグネタイトが生成しているが、拡散結合した粒子のネックの部分にマグネタイトは見られず、マグネタイトは不規則に点在している。したがってこの場合の焼結機構もヘマタイトの拡散結合が主体と思われる。

以上のように窒素雰囲気は焼成ペレットの密度を上昇させる傾向があることが明らかであるが、同様な結果がアルミナの焼結を行なう場合にも認められることが報告されている<sup>7)</sup>。すなわち中性雰囲気焼結すると酸素が離脱し低級酸化物を生成し、酸素イオンの濃度が変化することが焼結を進める要因の一つとあげられているが、その機構については不明な点が多い。酸化鉄ペレットの場合、焼成雰囲気の酸素濃度が低いときには高温において Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が熱分解し Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が生成するが、その際に微粒子の表面の結晶構造が変化するため粒子間の結合に相異が生ずると考えられる。また天然磁石の場合は脈石類が存在するため、その機構はさらに複雑であろう。

つぎに 800~1300°C で焼成したペレットの強度と見掛け比重の関係について述べる。Fig. 2 に焼成ペレットの室温における圧潰試験の結果も示してあるが、それらについて検討すると次のとおりである。

インド赤鉄鉱、知床褐鉄鉱、人工赤鉄鉱、人工針鉄鉱は窒素雰囲気の方が強度が高く、これは見掛け密度の傾向と一致している。なお人工針鉄鉱の場合 1300°C で強度が低下しているが、これは人工針鉄鉱は焼成中に収縮率が高く(1300°C で約 50%)、したがってペレット内に歪みが生じたためではないかと考えられる。

ゼバルロス磁鉄鉱は高温でスラグ結合をなすが、1100°C 以下では磁鉄鉱の酸化のため酸素雰囲気の方が密



H) Hematite M) Magnetite C) Calcium ferrite  
D) Calciferous magnetite S) Silicate glass  
(a) India, O<sub>2</sub> (b) India, N<sub>2</sub> (c) Zeballos, O<sub>2</sub> (d) Zeballos, N<sub>2</sub>  
(e) Siretoko, O<sub>2</sub> (f) Siretoko, N<sub>2</sub> (g) Art-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> (h) Art-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>  
(i) Art-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> (j) Art-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>

Photo. 2. Microstructure of fired pellets with 10% of CaCO<sub>3</sub> addition. ×400 (4/5)

度も強度も高い。1200°C 以上では窒素雰囲気の方がペレット収縮が進むため強度も高くなる。

人工磁鉄鉱の場合は 1100°C 以下はゼバルロス磁鉄鉱と同様な傾向を示すが、1200°C 以上では窒素雰囲気の場合は密度が高いが強度はそれに従わず低い。

磁鉄鉱ペレットを空气中、窒素中で焼成したときのペ

Table 4. Apparent specific gravity and porosity of pellets with 10% of CaCO<sub>3</sub> addition.

Atmosphere	O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	
	Specific gravity	Porosity	Specific gravity	Porosity
India (I)	3.92	20.3	3.84	21.0
Zeballos (I)	3.11	35.0	3.98	17.6
Shiretoko	4.58	5.2	4.34	10.9
Hematite (art.)	4.21*	15.6	4.46	9.1
Magnetite (art.)	4.78	3.5	4.20	14.2

\* Low density due to swelling

レット強度について COOKE らの報告<sup>9)</sup>があるが、この場合は天然鉱石を試料としており、約 1100°C 以上で窒素雰囲気のほうが強度は高く、ゼバルロス磁鉄鉱の場合とほぼ同様な結果を示している。しかし著者らの人工磁鉄鉱を用いた実験では窒素雰囲気で焼成したマグネタイト結合をなした場合のほうが強度低い結果が得られた。

### 3.3 石灰石添加の影響

自溶性レットは被還元性および耐荷重軟性が向上するなどの利点を有するといわれ、一部の工場で製造が行なわれている。塩基度を 0~2 として焼成したレットの基礎的性質について国井らの報告<sup>8)</sup>があり、CaO が存在すると、FeO の発生量は焼成雰囲気酸素分圧によ

り影響を受けることが述べられている。石灰添加レットは酸性レットと比較し、スラグ相の増加およびカルシウムフェライトが生成する点が異なることが知られているが、その焼結機構については十分検討がなされていないようである。筆者らは炭酸カルシウム（試薬特級）10% を 5 種類の鉱石にそれぞれ添加したレットについてまず酸素および窒素雰囲気で焼成した場合に、雰囲気効果の効果がレットの組織にどのように現われるかを検討した。1300°C で焼成したレットの見掛け比重を Table 4 に、組織の EPMA 分析結果を Table 5 に、顕微鏡組織を Photo. 2 に示した。

石灰添加レットの見掛け比重は石灰を添加しない場合と異なり、鉱石の種類によつては酸素雰囲気焼成のほうが窒素雰囲気の場合よりも高密度になっている。また人工赤鉄鉱の場合には酸素雰囲気で焼成を行なったものは半熔融状態でふくれ上がっている。この実験では鉱物の反射能測定、微小硬度測定、X線回折、腐食試験を行なっていないため、組織鉱物の同定は不完全であるが、顕微鏡観察および EPMA 分析結果からレットの組織について検討した結果を次に述べる。

#### (1) インド赤鉄鉱

酸素雰囲気で焼成した場合へマタイトのほかに灰色の

Table 5. EPMA analysis of pellets with 10% of CaCO<sub>3</sub> addition (wt%).

	Firing atmosphere	Area analysed	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Remarks
India (I)	O <sub>2</sub>	White Gray	— 5	— 17	— —	100 79	
	N <sub>2</sub>	White Gray	— 5	4 15	— —	97 80	
Zeballos (I)	O <sub>2</sub>	White Gray	— 10	— 14	— 1	100 78	
	N <sub>2</sub>	White Gray	— 10	3 26	— 1	98 70	Mostly white area
Shiretoko	O <sub>2</sub>	White Gray	— 50	— 31	— —	100 18	
	N <sub>2</sub>	White Gray	— 45	— 34	— —	100 20	
Hematite (art.)	O <sub>2</sub>	White Gray	— —	— 16	— —	100 88	
	N <sub>2</sub>	White	—	6	—	95	No gray area
Magnetic (art.)	O <sub>2</sub>	White Gray	— —	— 16	— —	100 89	
	N <sub>2</sub>	White	—	6	—	96	No gray area

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was not detected.



部分がみられるが、これはカルシウムフェライトとけい酸質の混晶と思われる。窒素の場合白色部に CaO が分析されるので、ヘマタイトのほかにカルシウムフェライトが生成していると思われる。灰色部の分析値は酸素の場合と類似しており、焼結機構はほぼ同様であると考えられ、したがって見掛け比重も大差はみられない。

(2) ゼバロス磁鉄鉱

酸素雰囲気の場合融液は発生するが、酸化が進み生成するヘマタイトとの濡れ性が悪いためか、CaCO<sub>3</sub>の分解で発生するCO<sub>2</sub>の抜け穴を埋められず、この焼成条件では焼結が進まなかつたと思われる。窒素の場合、低温から融液が発生し液相焼結がなされている。白色部はマグネタイトのほかにカルシウムフェライトあるいはカルシウムマグネタイトが存在すると思われる。

(3) 知床褐鉄鉱

酸素雰囲気焼成したものは、ヘマタイトのまわりをスラグ相が埋めている。窒素中で焼成したものは、白色部の色調はいく分暗くマグネタイトであることがわかる。スラグ相の組成はほぼ同様であり、マグネタイトが生成するときにガスが発生し気孔率が高くなるため、窒素焼成の方が低密度になつたと思われる。マグネタイトが生成する理由は明らかでないがCaOが存在すると脱硫の機構が異つてくることが一つの原因として考えられるが、Sの影響については検討しなかつた。

(4) 人工赤鉄鉱

酸素雰囲気焼成した場合、比較的低温でカルシウムフェライトが多量に生成し、ヘマタイト粒子は液相焼結がなされる。ヘマタイトとCaOの反応性がよいため液相が急速に発生し、半熔融状態になる。窒素の場合は組織をみると液相が発生した様子はいかがわらず、固相反応が進行しカルシウムフェラマグネタイトが生成したと思われる。雰囲気は窒素と酸素で焼結機構が全く異なつていのは、ヘマタイト粒子の表面状態が雰囲気により変化し、石灰との反応性が違つてくるものと考えられる。

(5) 人工磁鉄鉱

酸素雰囲気では人工赤鉄鉱の場合と同様液相焼結がな

される。マグネタイトはヘマタイトに酸化されてから、CaOとの反応が続いて起こるので、液相の発生が遅れるため、人工赤鉄鉱の場合のように半熔融状態にならなかつたと考えられる。窒素の場合は固相反応によりカルシウムマグネタイトが生成しているが、液相焼結がされる酸素雰囲気の方がペレットの密度は高い。

3・2において焼成雰囲気は人工鉄物より天然鉄石の焼結を行なう場合に、より大きな影響を与える傾向があることを述べたが、鉄石中の脈石の種類により焼結機構も異なつていと思われる。脈石の種類は多くそのすべてについて検討することは困難であるが、ここではCaOを比較的多く含む脈石を選び、その影響について実験を行なつた。脈石はゼバロス磁鉄鉱中に混入していたヘデンベルグ輝石を主とするスカルン鉄物を用い、それを粉碎し、インド鉄石に12%混合し造粒した。1300°Cで焼成した場合は、酸素、窒素のいずれの雰囲気でもスラグ結合をなしてあり、Table 6にスラグ相のEPMA分析結果と、スカルン鉄物の化学分析値を示した。

スラグ相の分析値を比較すると、窒素中で焼結した場合にMgOが低くFe分が増加していることがわかる。陽起石を脈石とするマルコナ鉄石ペレットのスラグ結合について佐々木らの報告があり<sup>9)</sup>、この場合は脈石中のMgOの影響について論じている。すなわちMgOがFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱解離を促進しFe<sup>++</sup>が増加し、それが脈石と反応して液相焼結が進行すると述べている。スカルン鉄物を混入した場合も窒素雰囲気焼成するとMgOは酸化鉄側に移り、生成した低級酸化鉄は脈石と反応してスラグ相が増加すると思われる。酸素雰囲気の場合はMgOは酸化鉄側には移らないようであり、雰囲気は酸素分圧が異なると酸化鉄—スラグ間の成分分配も変化することが考えられる。ペレットの見掛け比重は脈石を添加しないインド鉄石の場合とは異なり、酸素雰囲気3・99、窒素雰囲気3・72で酸素のほうが高くなつており、ペレット中の脈石の種類および混入量によつては酸素雰囲気で焼成したほうが高密度になる場合もある。なお酸素と窒素雰囲気スラグ組成は異なつていながらも、それとペレットの密度との関連については不明である。これまで述

Table 6. Chemical composition of slag and shaln (wt%).

	Atmosphere	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Slag of ndia pellet	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	45 44	27 26	4.3 2.8	5.5 5.0
Shaln.		45.42	24.70	4.40	4.66	16.63	2.60

\* Analysed as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

べた推論の裏付けは必ずしも十分とは思われず、さらに研究を要する問題が残されている。

3.4 褐鉄鉱の加熱減量

褐鉄鉱は約 20% の水分を含み、また硫黄分を含む場合が多く、赤鉄鉱、磁鉄鉱と比較して焼成過程における組成変化は複雑である。熱天秤を用い空気および窒素雰囲気中で加熱した場合に得た知床褐鉄鉱の減量曲線を Fig. 3,

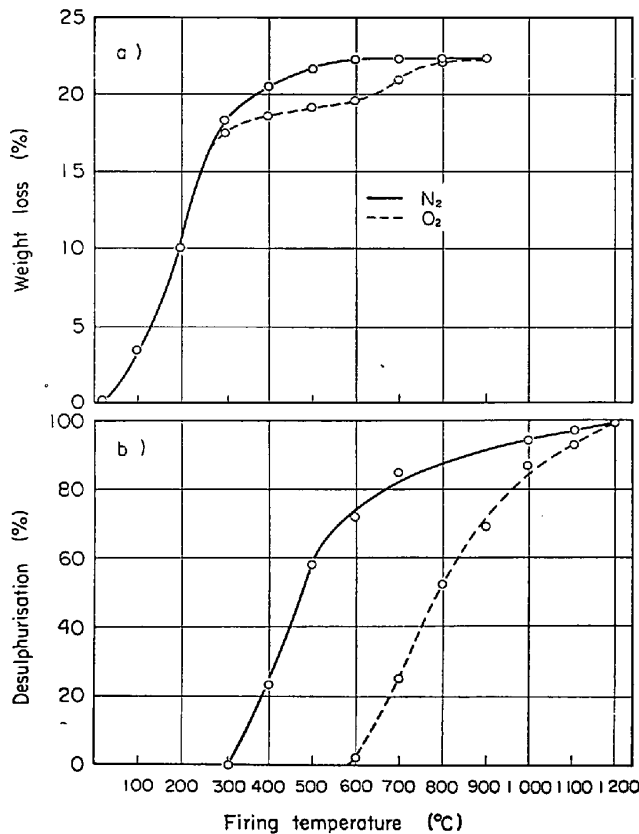


Fig. 3. Desulphurisation and weight loss of limonite during heating.

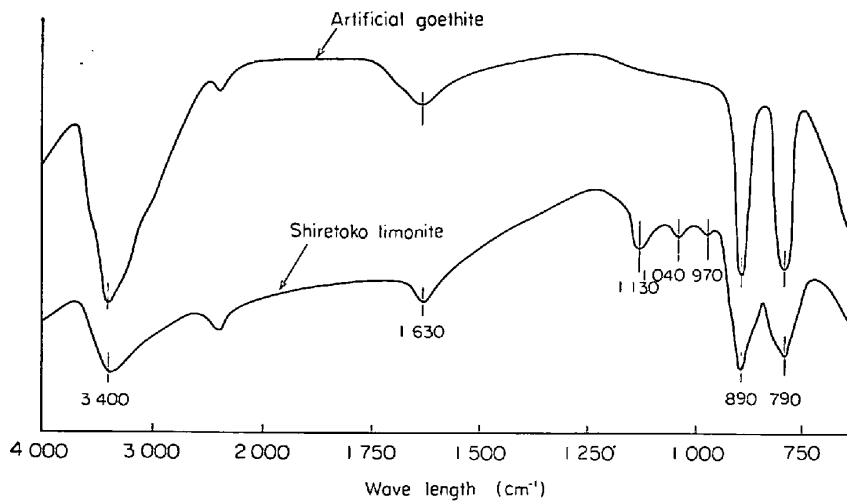


Fig. 4. Infrared spectra of artificial goethite and shiretoko limonite.

3, a に示した。これによると、約 300°C まではいずれの雰囲気でもほぼ同程度に減量する。それより高温になると窒素雰囲気の場合は減量が続く、約 500°C になつてゆるやかになり、その後約 900°C でまた両曲線はほぼ一致してくる。褐鉄鉱の場合、900°C より低温の減量は主として化合水の脱離と硫黄化合物の分解により起こると考えられるが、それらについて観察した結果を述べる。

Fig. 4 に人工針鉄鉱および知床褐鉄鉱の赤外線吸収スペクトルを示した。このうち 3400cm<sup>-1</sup>, 1630cm<sup>-1</sup> は吸着水、890cm<sup>-1</sup>, 790cm<sup>-1</sup> は α-FeOOH の特性吸収線である。知床褐鉄鉱にみられる 1130cm<sup>-1</sup>, 1040cm<sup>-1</sup>, 970cm<sup>-1</sup> の吸収線は、 $\begin{matrix} M-O \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$  の結合型の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> によるものであり<sup>10</sup>褐鉄鉱中の硫黄の大部分は硫酸塩として存在すると考えられる。

前報<sup>11)</sup>において褐鉄鉱ペレットの 500°C までの脱水について検討したが、この結果によると 300°C で 30 min 加熱すると約 90%、400°C 以上ではほぼ 100% の脱水がなされる。Fig. 3, b に各温度で 20 min 保持したときの脱硫率を示したが、これによると 300°C まではいずれの雰囲気でも脱硫されず、したがって、Fig. 3 a に示した 300°C 以下の減量は脱水によるものであり、脱水の速度は酸化性、中性の雰囲気で大なる相異がないといえる。Fig. 3 a, b の結果から、空気雰囲気中の減量は約 500°C までは脱水により、600~1000°C では脱硫によるものと考えられる。窒素雰囲気の場合、脱硫は約 300°C 以上で始まり、700°C で約 90% 進み、窒素雰囲気の方が脱硫が行なわれやすいことがわかる。この理由は、硫酸塩の分解は脱酸素の反応を伴うため、酸素分圧の低い場合に反応が進行しやすいことにあると考えられる。しかし脱硫はいずれの場合も 1200°C でほぼ完了する。

4. 総 括

(1) 大気中において 450°C で予熱した 6 種の天然鉄鉱のペレットを 700°C に加熱した管状炉に直ちに装入したのち昇温して焼成を行なつたが、いずれの鉄鉱の焼成ペレットも亀裂の発生はみられず、1300°C で焼成を行なつたものは約 200 kg/pellet 以上の圧潰強度を示した。

赤鉄鉱ペレットは焼成雰囲気により強度は大きく変化しない。

磁鉄鉱ペレットの場合は、雰囲気中の酸

化性がペレットの強度に大きな影響をおよぼし、焼成雰囲気中の酸素濃度が 3~12% の範囲でペレットは二重構造をなし強度は低下する傾向がある。

褐鉄鉱ペレットは酸素濃度の低い雰囲気中で焼成すると強度の高いものが得られる。

(2) 水蒸気、炭酸ガス、窒素中で焼成したペレットの組織、強度は類似している。

また燃焼ガス雰囲気中で焼成したペレットの組織、強度は、酸素を 3~6%含む窒素との混合ガス中で焼成を行なった場合と類似した結果を示しており、焼成雰囲気中の水蒸気、炭酸ガスはおおむね窒素と同様に中性とみて差支えなく、雰囲気中の酸素分圧がペレットの性質に特に大きな影響をおよぼすと考えられる。

(3) 焼成温度が高いほどペレットの FeO 分析値が高いこと、および雰囲気中の酸素濃度が高い場合に焼成ペレットの気孔率が高くなる傾向は、全供試鉱石に共通している。

(4) 天然鉱石 3 種類、人工鉱物 3 種類を試料とし、酸素雰囲気、窒素雰囲気中で焼成したペレットの見掛け比重、圧潰強度を測定したが、焼成温度が高くなるに従い見掛け比重および強度は上昇する傾向がある。

赤鉄鉱、褐鉄鉱は酸素雰囲気より窒素雰囲気中で焼成したほうが見掛け比重、強度は高い。

磁鉄鉱の場合は、約 1100°C 以下では酸素雰囲気のほうが見掛け比重、強度は高い。約 1200°C 以上になると見掛け比重は窒素雰囲気の方が高くなるが、強度は天然鉱物、人工鉱物で異なつた傾向を示す。これはスラグ成分の影響と考えられる。

(5) 鉄鉱石に炭酸カルシウムを添加した場合、酸素雰囲気中で焼成し方が高密度になるペレットもあり、鉄鉱石の種類により焼結機構が異なり、ペレットの性質に焼成雰囲気はさまざまな影響を与えることが明らかである。石灰添加ペレットの焼成条件の詳細については今後とも検討を続けたい。

(6) 褐鉄鉱の脱水は約 300°C でほぼ完全に行なわ

れ、雰囲気による差は小さい。

知床褐鉄鉱中の硫黄分のほとんどは硫酸塩として存在し、窒素気流中で加熱した場合には約 300°C から脱硫がなされるが、酸素気流中の場合は約 600°C から脱硫がなされ、脱流に関しては窒素気流中の方が有効である。

(7) ペレットの強度、組成には焼成雰囲気が影響をおよぼすので、ペレットの品位を高めるためには鉱石の性質、予熱温度、酸化速度などとともに燃焼ガスの組成について十分に考慮する必要がある。

終りに、本研究を行なうにあたり、終始ご指導を賜わつた北海道大学冶金工学科吉井周雄教授に深く感謝いたします。また鉱物の同定に有益なご助言をいただいた北海道大学鉱山工学科牛沢信人助教授および八幡製鉄(株)東京研究所佐々木稔、中沢孝夫の両氏に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) S.R.B. COOKE and T. E. BAN: Trans. AIME, mining branch (1952), p. 1053
- 2) S.R.B. COOKE and R. E. BRANDT: Trans. AIME, mining branch (1954), p. 411
- 3) 日本化学会編, 実験化学講座, 9 (1958), p. 339
- 4) 佐々木, 中沢, 伊藤, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1561
- 5) 鴻巣, 中塚, 下飯坂: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 321
- 6) T. K. GOLDSTICK: Agglomeration, AIME, (1962), p. 1067
- 7) HIJIKATA and MIYAKE: 粉体および粉末冶金, 7 (1960) 1, p. 9
- 8) 国井, 西田, 小泉, 中川: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 266
- 9) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1553
- 10) NAKAMOTO: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, N.Y., p. 165
- 11) 佐山, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1157