

.....  
**論 文**  
 .....

UDC 622.788 : 669.046.46 : 620.192.53

**還元ペレットの製造時における異常膨脹について\***

佐山 惣吾\*\*・関口 逸馬\*\*・植田 芳信\*\*

**Abnormal Swelling on Pellet during Prereduced Process**

Sougo SAYAMA, Itsuma SEKIGUCHI, and Yoshinobu UEDA

**Synopsis:**

An investigation has been made on the abnormal swelling during prereduced pellet firing. Ten kinds of iron ore and 3 kinds of solid reductant were tested. When pellet contained a reactive reductant, abnormal swelling occurred in some kinds of ore. This was found to be due to the growth of metallic filament in a pellet, which grew abruptly in the reduction at about 1 000°C.

The swelling was related to the unstable phase during reduction, or this may be attributed to (1) laminated structure, (2) strain within crystals, (3) weathering of ore, (4) incomplete recrystallization and so forth.

From the experiment in which 2% of pyrite or 1% of sulphonic acid (S 15.9%) was mixed with ores, it was found that sulphur addition was effective to prevent from swelling. However, sulphur addition was disadvantage with respect to pellet quality, because sulphur remained in pellet after reduction.

(Received Jan. 29, 1971)

**1. 緒 言**

焼結鉱の還元粉化現象およびペレットや天然鉱石の還元膨脹現象についてはこれまで多くの研究が行なわれている。それらの機構解明については、主として鉱物相の状態に関して検討が進められているが、いまだ十分な説明はなされていない。著者らは粉鉄鉱石と固体還元剤を混合して焼成し還元ペレットを製造する際にも、たとえばマルコナペレットを CO ガスにより還元したときに発生する繊維状金属鉄が認められ、その結果膨脹が起こり、品質のよい製品が得られない場合があることを認めた。実験に供した鉱石は 10 銘柄、固体還元剤は 3 種類であるが、そのおのおのの組み合わせにより異常膨脹を起こす場合、亀裂が発生する場合、高密度に焼結する場合などがあり、銘柄によりその特性を考慮に入れて還元を行なう必要があることが明らかになったので、以下にこれまで行なつた実験結果について述べる。

**2. 実験試料および実験方法****2.1 供試鉱石**

実験に供した鉱石は 10 銘柄でその化学分析値を Table 1 に示した。各銘柄の特性については 3.2 で述べる。

**2.2 供試炭材**

3 種類の固体還元剤を用いた。それらは製鉄用コークス、木炭および低温乾留炭 (チャー) で、Table 2 に工業分析値を、Table 3 に灰分の化学分析値を示した。コークスは固定炭素が高く、木炭は揮発分が高く、チャーは他より S 含有量が高いことに特徴がある。灰分に関してはチャーのアルカリ成分が高い。

**2.3 生ペレットの成形**

微粉鉱石と炭材 (-400mesh 100wt%) を播潰機により混合し、約 10wt% の水を加え湿潤させ、金型を用いて圧縮成型した。生ペレットの重量は約 3 g、成形圧力は 320 kg/cm<sup>2</sup>、直径は 14.0 mm、高さは約 5 mm である。Table 4 に微粉鉱石の -400mesh の粒度の重量割合と、各種炭材を 10wt% 内装した生ペレットを脱水した後の見かけ比重および気孔率を示した。なお今回の実験では成形圧力は 320 kg/cm<sup>2</sup> と一定にしたので、気孔率の影響については検討しなかつた。また微粉鉱石と炭材は播潰機により 15 min 間混合したが、この間にも鉱石は粉碎され -400mesh の粒度の重量割合は約 3% 増加する。

\* 昭和45年4月本会講演大会にて発表  
昭和46年1月29日受付

\*\* 北海道工業開発試験所

Table 1. Chemical compositions 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
Brazil	65·20	0·20	4·29	1·32	—	0·14	0·005	0·66
Swaziland	63·65	0·18	4·68	2·15	—	—	0·014	0·31
Hamersley	62·10	0·22	4·45	2·56	0·22	—	0·014	2·22
Portlady	61·19	0·20	1·63	3·30	—	0·10	0·052	5·45
Goldsworthy	65·85	0·08	3·30	1·25	0·10	—	0·125	0·72
Goa	62·95	3·70	2·07	2·61	0·10	0·20	0·025	2·50
Krivoy-Rog	58·52	3·15	15·62	1·04	0·30	0·18	0·032	0·69
Santafe	63·29	14·27	4·98	0·97	1·50	1·10	0·343	1·31
Marcona	63·22	15·29	5·08	0·82	1·08	1·76	1·606	0·82
Mosan	58·47	22·55	17·25	0·42	0·71	0·59	0·034	0·64

Table 2. Proximate analysis of reductants (wt%).

Reductants	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Sulphur	Ash
Coke	0·5	2·3	83·2	0·40	13·6
Charcoal	1·3	11·9	73·2	0·06	3·5
Lignite char	5·7	5·8	77·5	1·03	9·2

Table 3. Chemical compositions of reductants ashes (wt%).

Reductants	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
Coke	47·2	23·3	17·5	2·4	4·2
Charcoal	2·9	7·6	2·3	7·4	60·5
Lignite char	15·2	16·9	12·9	3·8	25·8

K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O were not determined.

Table 4. Size analysis of tested ores and apparent specific gravity and porosity of dried pellets.

Name of tested ore	--400 mesh of powdered ore (wt%)	Dried pellet*					
		Contain 10% of coke		Contain 10% of charcoal		Contain 10% of lignite char	
		Apparent specific gravity	Porosity (%)	Apparent specific gravity	Porosity (%)	Apparent specific gravity	Porosity (%)
Brazil	83·2	2·74	37·5	2·49	42·8	2·56	41·3
Swaziland	56·6	2·68	38·5	2·55	41·1	2·52	42·1
Hamersley	61·1	2·76	34·4	2·51	40·0	2·59	38·2
Portlady	55·7	2·59	37·6	2·38	42·2	2·31	44·1
Goldsworthy	58·8	2·62	40·3	2·33	46·6	2·38	45·7
Goa	71·7	2·76	37·4	2·47	43·6	2·55	41·9
Krivoy-Rog	86·3	2·77	36·0	2·49	42·1	2·54	41·1
Santafe	77·9	2·77	36·3	2·35	45·6	2·60	40·1
Marcona	79·1	2·84	36·8	2·47	44·8	2·64	40·9
Mosan	89·8	2·53	40·1	2·27	45·8	2·26	46·2

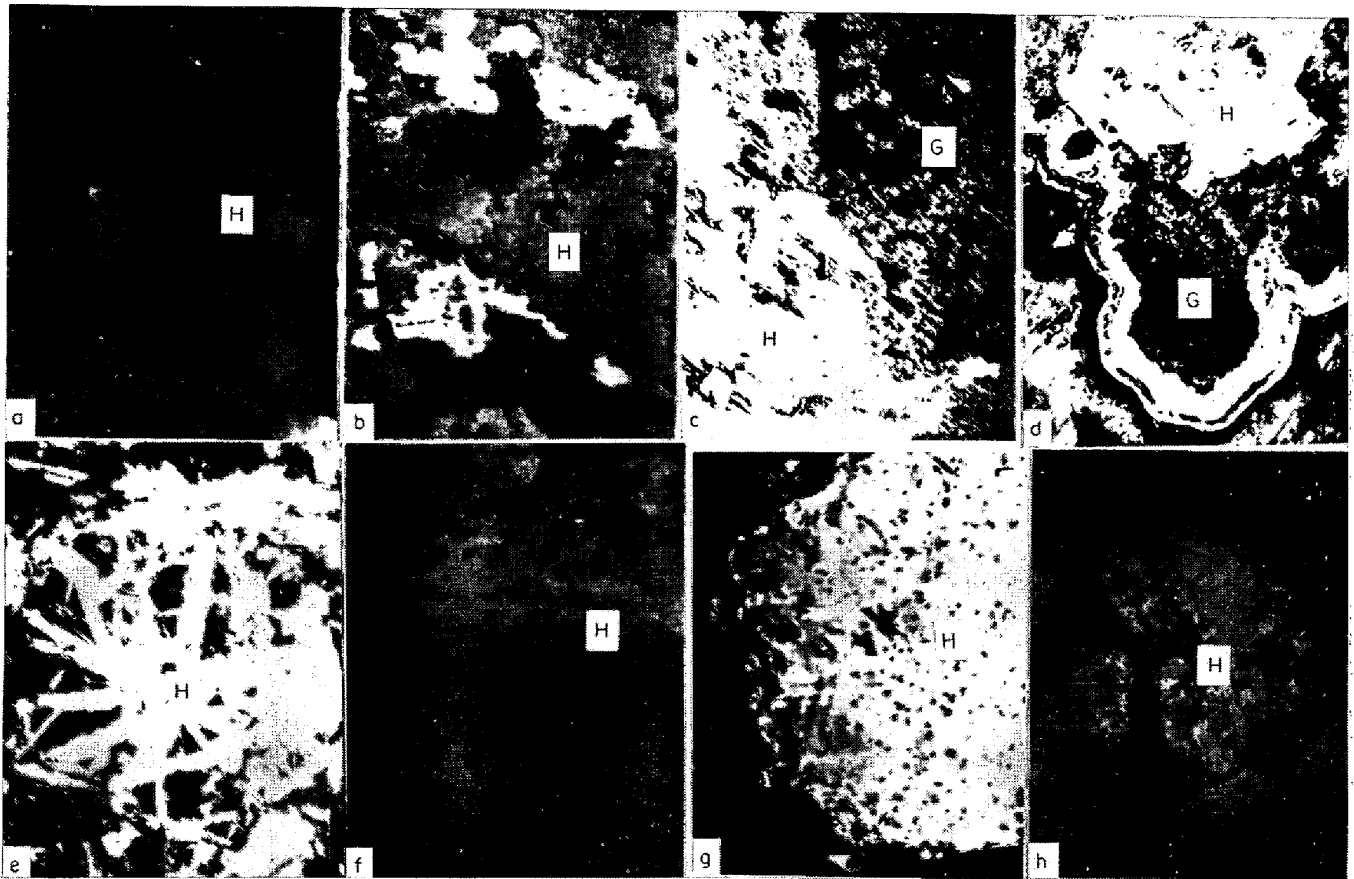
\* Average value of seven pellets.

#### 2.4 還元方法

ペレットの脱水はマツフル炉により約 5°C/min で昇温させ 400°C で 30 min 保持することにより行なつた。脱水時のペレットの性状は次のように変化する。磁鉄鉱は酸化され FeO の分析値は約 30% 低下する。内装炭材に用いたコークスはほとんど酸化せず、木炭あるいはチャーは装入量の約 3% 酸化し減少する。パイライ

トも酸化し S 含有量は約 30% 減少する。

脱水したペレット 2 個を SUS 42 製の坩堝 (直径 40 mm, 高さ 70 mm) に外装炭材とともに入れ、堅型管状炉 (内径 60 mm, 加熱部長さ 300 mm) に懸垂し還元した。還元雰囲気として管状炉に N<sub>2</sub> ガス (200 ml/min) を流し、所定の還元時間が経過したのち坩堝を大気中に取り出し放冷した。放冷中ペレットは約 50 mm



H) Hematite G) Goethite ×400 (3/5)  
 (a) Brazil, + nicol (b) Swaziland, + nicol (c) Hamersley (d) Portlady (e) Goldsworthy, + nicol  
 (f) Krivoy-rog, + nicol (g) Santafe, + nicol (h) Marcona roasted at 1000°C, + nicol.

Photo. 1. Micro structure of tested ores.

の厚さの外装炭材により覆われているだけで、再酸化が起ることも考えられるが、今回は再酸化については特に考慮しなかつた。

### 3. 供試鉱石の組織

#### 3.1 X線回折試験

X線回折試験の結果は次のとおりである。ハマースレー、ポートルディ、ゴアの生鉱石中には Goethite が認められたが、脱水後はそれが消滅する。1000°C で 1 hr 空気中で焙焼し結晶性を变化させた鉱石についても還元試験を行なつたので、焙焼後の X線回折結果を述べる。焙焼した場合 magnetite は hematite にほとんど酸化している。hematite の (0006) 面のピークはブラジル鉱石に限り特に顕著にみられ、1000°C で焙焼してもそれは消滅しない。

#### 3.2 顕微鏡観察

各銘柄の鉱石の鉱物組織の特徴は次のとおりである。

##### (1) ブラジル

この鉱石は動力変成を受けた典型的な層状構造を示している。hematite は緻密で、結晶は方向性をもつて配

列しており板状に割れやすい。X線回折結果で述べたが他の鉱石と比べ、(0006)面に強いピークがみられ結晶は C 軸方向に発達していることがわかる。山田らりの報告によると塊状鉱石の X線回折によつても特定な方向への方位配列が発達していることが認められている。また goethite は認められず、quartz が脈石として存在している。Photo. 1 a にその組織を示したが、粒界はきわめて明りようである。

##### (2) スワジールランド

塊状の鉱石であり、粒界はモザイク状に入りこんでいる。Photo. 1 b にその組織を示したが、ブラジルと異なり通常 hematite 鉱石はこのような組織を示すことが多い。

##### (3) ハマースレー

スワジールランドに似た組織を示している。X線回折では goethite が観察されたが、顕微鏡下では hematite と goethite の境界がはつきりしている場合が多い。Photo. 1 c にそれらの存在のようすを示した。

##### (4) ポートルディ

この鉱石は goethite が多く hematite と共存してい

る。特に円形の粒子の周辺部が風化され goethite に変化している場合が目立っている。hematite は空孔が多く粒界ははつきりしない、Photo. 1b に hematite と goethite の存在のようすを示した。

#### (5) ゴア

hematite が風化して goethite が生成している。また magnetite が多く hematite と共晶している。hematite 粒子をみると連晶に近い方向性をもつて粒界が観察される。

#### (6) ゴールズワージー

柱状に発達した hematite が観察される。この種の結晶の粒界ははつきりしているが、ブラジルと異なり層状にはなっていない。この組織を Photo. 1e に示した。塊状のものはスワージーランドに似た粒界を示している。

#### (7) クリボイログ

この鉱床は地質図<sup>2)</sup>をみるとかなり褶曲しており、強度の動力変成を受けていると考えられる。クリボイログ鉱山は magnetite と hematite を産出するが、実験に供したものは magnetite であり、多量の quartz を脈石として含む。hematite は塊状で粒界は細かく比較的是つきりしており、連晶に近い組織を示すものが多い。Photo. 1f に連晶を示した。

#### (8) サンタフェ

magnetite 中に hematite が発達している。hematite 粒子は粒界ははつきりしない場合が多い。Photo. 1g に hematite の発達のようすを示した。この鉱床はマルコナと同様接触交代鉱床で、アルカリ分が多く、また pyrite を含んでいる。

#### (9) マルコナ

pyrite が非常に多く観察されるほかは、サンタフェと同様な組織を示す。

#### (10) 茂山

空孔の多い magnetite で hematite はほとんどみられない。この鉱床は浅野<sup>3)</sup>によればしま状鉱床に分類され、動力変成を受けているといわれる。脈石として quartz が非常に多い。

#### (11) 1000°C で焙焼した鉱石

鉱物は hematite のみ観察され、顕微鏡観察によると偏光下で、一般に生鉱石と比較し粒界ははつきりしている。連晶組織はポートルディ、ゴアなどの鉱石に多くみられるが、渡辺<sup>4)</sup>がマルコナペレットで観察したような2方向、3方向への hematite の連晶の極度の発達認められなかった。今回の実験では空気中において 1000°C で焙焼した場合についてであり、温度が比較的低いために hematite の再結晶が不完全な状態におかれてい

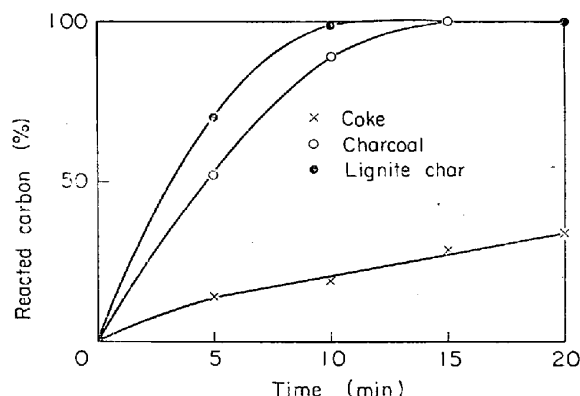


Fig. 1. Specific reaction rate of various reductants with  $\text{CO}_2$  at  $1000^\circ\text{C}$ .

ると考えられる。Photo. 1h に  $1000^\circ\text{C}$  で焙焼したマルコナの組織を示したが連晶は明らかでない。

なお、いずれの場合にも渡辺<sup>5)</sup>が観察した micro twin については確認できなかった。

## 4. 実験結果

### 4.1 還元条件の決定

実験を始めるまえに炭材の内装量、還元温度などの条件を決定する必要がある。このためにブラジル、ハマーレー鉱石に炭材（コークスまたはチャー）を 20wt% 内装したペレットを坩堝に入れ、外装炭材は用いず、 $\text{N}_2$  雰囲気、堅型炉に懸垂し、天秤により減量を測定した。この結果  $1200^\circ\text{C}$  で加熱したとき約 20 min で減量はほぼ終わることを認めた。これは国井<sup>6)</sup>の行なつた内装法の実験結果と一致している。炭材にチャーを用いた場合には、脱水時  $400^\circ\text{C}$ 、30 min にペレットの強度が著しく低下し、チャーを 20% 内装することは困難であつた。

以上の予備実験の結果、内装炭材を 10wt% におさえ、不足の炭材は外部より補充するいわゆる合併法を採用した。国井<sup>7)</sup>の合併法の実験結果によれば、金属化が十分に進むためには  $1200^\circ\text{C}$  で 40 min 加熱が必要であることが述べられているが、今回の実験では還元が不十分な場合もあろうが、還元時間はいずれの還元温度でも 25 min で打ち切り、その際のペレットの性状について比較することにした。還元温度は最高  $1250^\circ\text{C}$  とした。

### 4.2 炭材の反応性

炭材の種類により得られる還元ペレットの品質は異なつてくることが国井<sup>8)</sup>により報告されている。これによると炭材の反応性、すなわちガス化速度が還元に対しても比例した効果を示している。今回用いる3種類の炭材の反応性を比較するため、炭材と  $\text{CO}_2$  ガスとの反応による重量減少に関しポートルディ実験を行なつた。—400

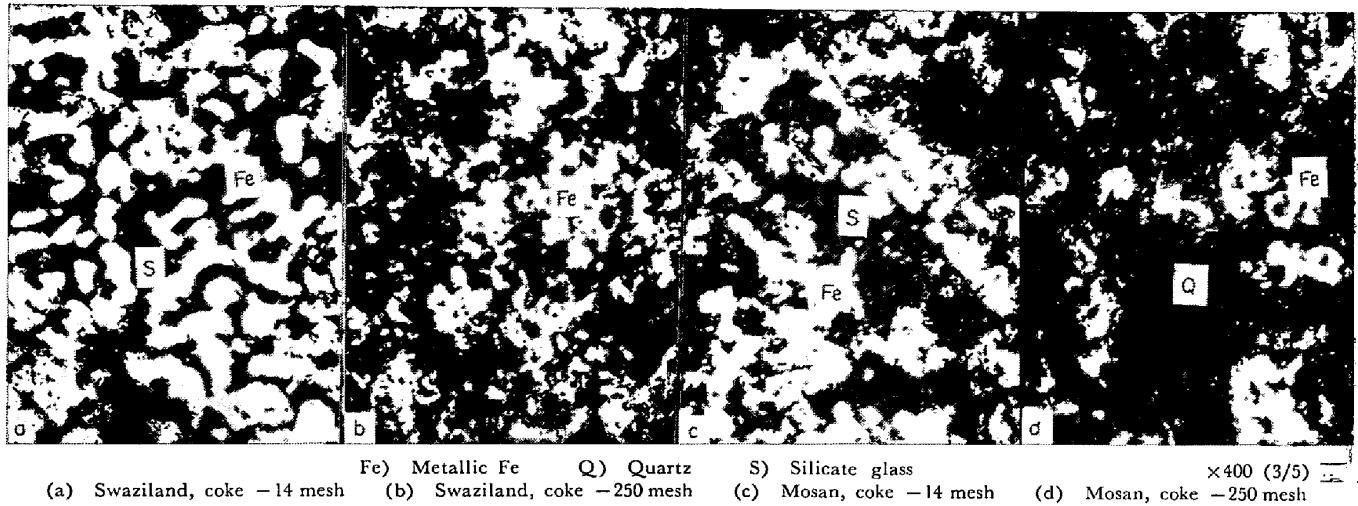


Photo. 2. Microstructure of reduced pellets with different external reductant size reduced at 1250° for 25 min.

Table 5. Effect of coke size on swelling index of reduced pellets (%).

Coke size	-14mesh		-250mesh	
	1 150°C	1 250°C	1 150°C	1 250°C
Brazil	6.5	-10.7	12.8	-5.7
Swaziland	-10.0	-14.2	0.0	-12.1
Marcona	-10.7	-20.7	-0.7	-10.0
Mosan	-4.2	-12.8	6.4	-4.3

Reducing time: 25 min  
\* Reducing temperature  
\*\* Name of tested ores

mesh の炭材を約 0.3 g ボートにとり、CO<sub>2</sub> ガスを 100 cc/min 流通させている管状炉（内径 30 mm）にボートを挿入する。所定時間を経過後、炉芯管の室温部にボートを移動させ放冷してボートのまま秤量し、その減量を測定した。炭材の灰分を除いた量を 100 wt% とし、Fig. 1 に 1000°C の場合の各種炭材の反応割合を示した。

これによると CO<sub>2</sub> ガスとの反応性はチャーが最も高く、木炭はそれよりやや低いがほぼ一致した傾向を示す。しかしコークスは非常に反応性が低く、チャーの反応がほぼ終わる反応時間（10 min）までに約 20% しか反応は進まない。

#### 4.3 外装炭材の粒度

コークス内装の 4 銘柄（ブラジル、スワジールランド、マルコナ、茂山）のペレットにつき外装炭材粒度の影響について検討するため、コークス粒度 -14mesh の粗い場合、-250mesh の細かい場合について比較した。コークスを 10% 内装したペレットと外装コークスを入れた坩堝を 1150 および 1250°C に加熱している型型炉に懸垂し、急速加熱により 25 min 還元した。Table 5 に

還元後のペレットの直径方向の膨脹率を示した。

これによると外装コークス粒度は、還元ペレットの密度の面から -14mesh の方が好ましい。外装コークスの粒度が細かい場合に密度が低い理由を検討するために顕微鏡観察を行なった。Photo. 2 にスワジールランドと茂山の組織を示した。外装コークスが 14mesh の場合に両鉱石とも液相が多く発生している（Photo. 2 a. c）。一方 -250mesh の場合には粒子の結合は弱い（Photo. 2 b. d）、これはコークスが細かく、反応性が高く M·Fe までの還元が速いため液相の発生が少ないことに理由があると考えられる。したがって還元ペレットの焼結にも液相が関与しているといえよう。外装炭材はその反応性やペレットの接触面積の関係などにより最適の粒度があると思われるが、今回は詳しい検討はせず、3 種類の炭材のいずれも外装する場合は -14mesh を用いることにした。

#### 4.4 外装炭材の種類

内装法について国井ら<sup>9)</sup>が行なった研究において、コークスよりも反応性の高い弱粘結炭、燧石などの炭材を用いるとペレットの圧潰強度が低下することが述べられている。このように炭材の反応性がペレットの品質に影響を与えるが、合併法において、内装と外装の炭材の種類を変えた場合の影響について検討した。

炭材にはコークスと木炭を用い、10wt% の炭材を内装して、1250°C で 25 min 還元した場合の直径方向の膨脹率を Table 6 に示した。

この結果内装炭材が木炭の場合には、生ペレットの直径（14.0 mm）以上に膨脹する鉱石が数多くあることがわかる。木炭は内装および外装のいずれに用いても、ペレットの密度の面からコークスよりも好ましくない。4.3 で述べたように外装炭材の粒度が細かい場合に密度

Table 6. Swelling index (%) of tested ores during reducing tests with different internal or external reductant.

Name of tested ore	Coke		Charcoal	
	Coke	Charcoal	Coke	Charcoal
Brazil	-10.7	-2.8	0.7	6.7
Swaziland	-14.2	-10.7	-10.7	-10.0
Hammersley	-19.3	-8.6	-2.8	-1.4
Portlady	-18.6	-8.6	1.4	8.6
Goldsworthy	-21.4	-13.6	-7.8	-8.6
Goa	-15.7	-5.7	7.1	10.0
Krivoy-Rog	-14.2	-7.1	-0.6	7.1
Santafe	-19.3	-17.8	-17.8	-17.8
Marcona	-20.7	-19.3	-12.8	-12.8
Mosan	-12.8	-8.6	0.0	5.6

Reducing time : 25min    Reducing temperature : 1 250°C.

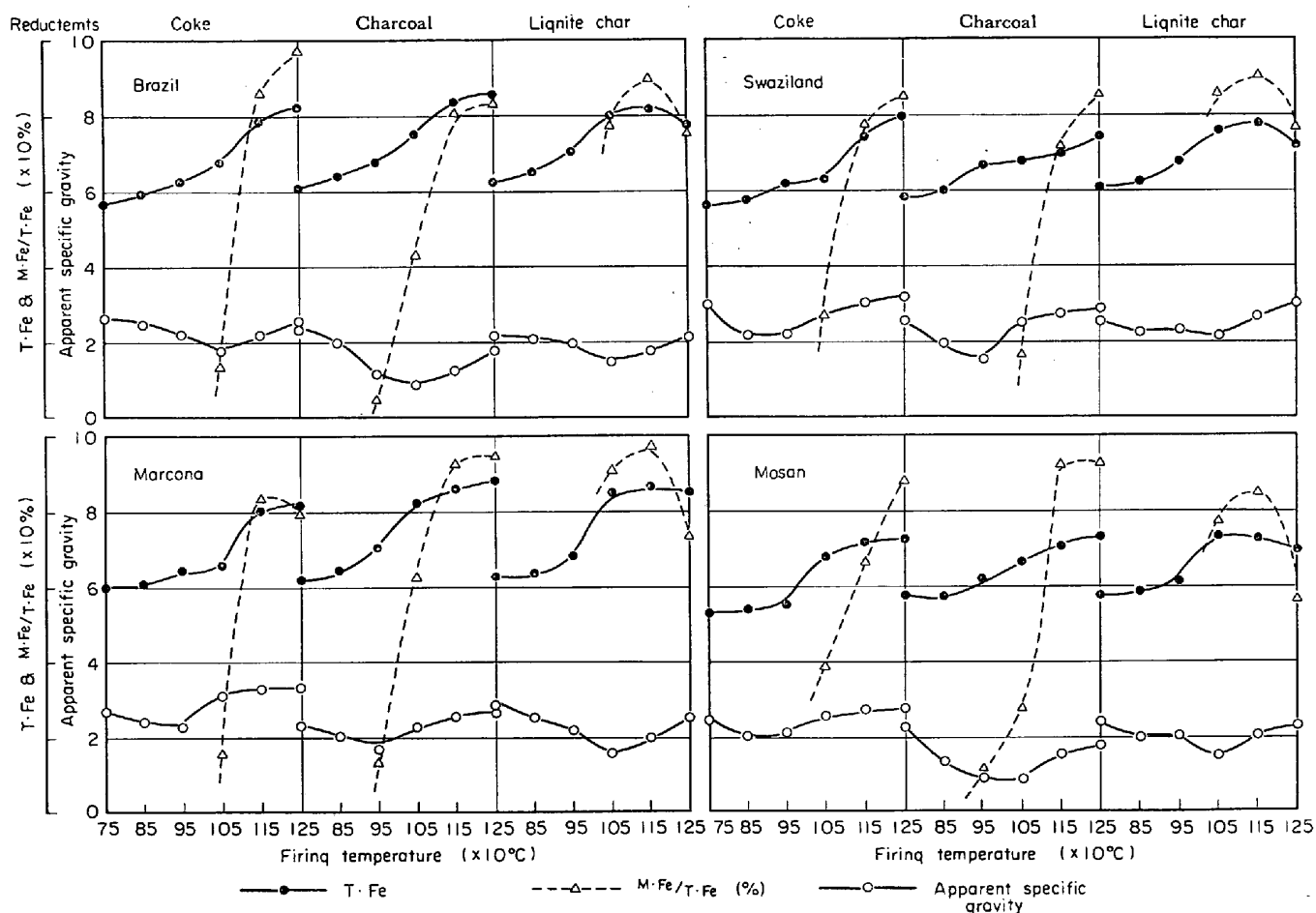
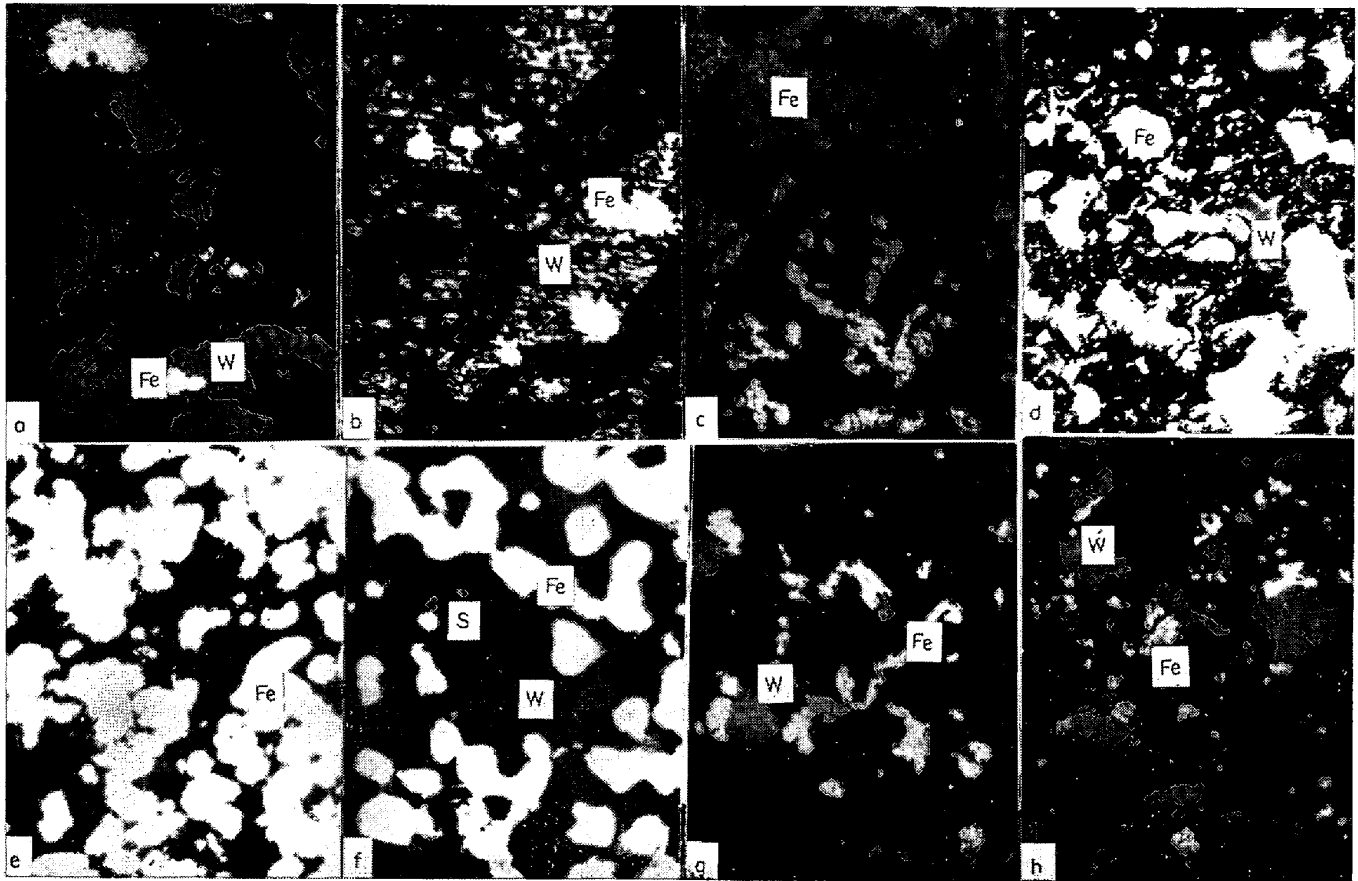


Fig. 2. Fe content and apparent specific gravity of pellets when reduced with different reductants at each temperature for 25 min. Size of external reductant was -140 mesh and the kind of external reductant was the same to internal one.

が低下することを考え合わせると、炭材の反応性が高い場合にはペレットの強度は低下する傾向があるといえる。

#### 4.5 各温度の還元試験

Table 6 においてブラジル、ポートレディ、ゴア、クリボイログ、茂山の5銘柄は、同一条件で還元した他の



(a) Brazil, coke, 1050°C (b) Brazil, charcoal, 950°C (c) Brazil, charcoal, 1050°C (d) Swaziland, coke, 1050°C  
 (e) Marcoma, lignite char, 1150°C (f) Marcoma, lignite char, 1250°C (g) Mosan, charcoal, 950°C (h) Mosan, lignite char, 950°C.

Photo. 3. Microstructure of reduced pellets with different reductants reduced at different temperatures for 25 min.

5 銘柄と比較して膨脹する性質が強いことを認めた。hematite 系から膨脹性の強いブラジルと弱いスワジランドを、magnetite 系から膨脹性の強い茂山と弱いマルコナの合計 4 銘柄を選び各温度で 25 min, 急速加熱した場合の見かけ密度, 全鉄分品位, 金属化率の変化を Fig. 2 に示した。なお内装と外装の炭材の種類はそれぞれ同一とした。

この結果によると 950~1050°C の間でいずれの場合にも見かけ密度は低下する。コークスの場合金属鉄が生成し始める 1050°C から密度は増大し, また他の炭材と比較し密度は大である。木炭の場合は金属鉄の生成が 950°C から始まりブラジルおよび茂山の密度低下は著しい。チャーの場合は 1050°C で金属鉄の生成が急激に起こるが密度の低下はコークスと木炭の中間にある。

ペレットの組織を各温度で観察すると次のとおりである。

#### (1) ブラジル

コークスの場合 950°C は大部分が wustite になり,

1050°C になると wustite の一部が金属鉄に変わり始める (Photo. 3 a)。木炭の場合 750°C より緻密なブラジルの hematite 粒子中に magnetite が生成し粒子は細分化される。950°C に wustite 粒子の一部が金属鉄に変わり (Photo. 3 b), 1050°C になると特徴ある繊維状金属鉄が生成するのがみられる。1150°C では繊維状金属鉄が絡みあつて焼結している様子がうかがわれる (Photo. 3 c)。チャーの場合も 750°C で magnetite が生成し粒子が細分化され, 950°C で金属鉄が生成し, 1050°C で木炭の場合より金属鉄は非常に多くなるが繊維状金属鉄は見当らない。また 1250°C では液相の発生が多い。なおチャーの場合高温では, 他の 3 銘柄についても同様に液相の発生が多くみられる。

#### (2) スワジランド

コークスの場合 950°C で生成した wustite 粒子に空隙が多くみられる。1050°C で wustite の表面の部分に金属鉄が生成する (Photo. 3 d)。

木炭の場合 750°C で magnetite が生成するがブラジ



×3000 (3/5)

Reducing temp.: 1150°C, Reductant: charcoal

Photo. 4. Metallic iron filament in reduced pellet of Brazil ore.

ルと違い粒子の細分化は起こらない。950°C で wustite の一部が金属鉄に変わり始めるが繊維状金属鉄は見当たらない。

チャーの場合は 750°C で magnetite にほとんど変わっており、950°C より金属鉄が生成する。

### (3) マルコナ

コークスの場合 1050°C から、木炭・チャーの場合は 950°C から金属鉄が生成する。チャーの場合 1150°C で金属鉄同志が焼結しているが (Photo. 3 e), 1250°C で金属鉄のほかにも多くの鉱物が入り込んで焼結している (Photo. 3 f)。

### (4) 茂山

コークスの場合は 1050°C で wustite から金属鉄が生成する。木炭の場合は 950°C でペレットの膨張が大きく、微細な繊維状金属鉄が多くみられる (Photo. 3 g)。チャーの場合も 950°C で微細な金属鉄が生成するが、繊維状金属鉄は見当たらない (Photo. 3 h)。

以上の組織観察を総合すると、反応性の低いコークスを用いた場合 1050°C より金属鉄が生成するが、コークスの反応が遅く 1150°C でもコークスは残存する。

木炭またはチャーを用いた場合、反応は速く、1050°C で内装炭材はほとんど消費される。950°C で金属鉄が生成するが、ブラジルと茂山の木炭の場合に繊維状金属鉄が生成し、とくに 1000°C 付近においてペレットは膨張する。チャーの場合は木炭と同様反応性が強いにもかかわらず繊維状物質の発生がみられず、コークスの場合と同様膨張の程度はきわめて低い。また木炭を内装炭材に用いてもスワジランドとマルコナの場合は膨張がほとんど起きない。このように炭材について述べると、コークスの場合は膨張しないが、反応性がほぼ同様であるチャーと木炭を比較すると、木炭の場合のみ繊維状金属鉄

Table 7. Swelling index of pellets when reduced with charcoal at 1250°C for 25 min. Ores were roasted before pelletizing.

Name of tested ores	Roasting tem.		
	1 000°C	1 300°C	Not roasted
Brazil	21.2	3.5	6.7
Swaziland	- 5.7	- 7.2	-10.0
Hammersley	7.1	- 7.2	- 1.4
Portlady	3.6	7.1	8.6
Goldsworthy	2.8	- 3.6	- 8.6
Goa	7.1	- 3.6	10.0
Krivoy-Rog	7.1	0	7.1
Santafe	- 7.2	0	-17.8
Marcona	14.2	10.6	-12.8
Mosan	28.4	0	5.6

が顕著に生成し膨張がみられるのは、一概に反応性の点だけでは説明はできない。

この繊維状金属鉄は最初マルコナペレットの還元時に生成することが知られ、その後の研究で<sup>4,9)</sup>、ほかの鉱石の還元時にも認められた繊維状金属鉄と同一のものと考えられる。それらの研究は鉱石またはペレットを CO 還元した場合についてであつたが、本報においては反応性の高い炭材を用い還元ペレットを焼成する場合にも、ある還元条件で繊維状金属鉄が異常に生成し、その結果ペレットは膨張するため、高密度で強度の高いペレットを製造する際に弊害になることを認めた。

繊維状金属鉄の走査電子顕微鏡による観察結果を Photo. 4 に示したが、小島ら<sup>9)</sup>がペレット還元時に観察した結果と同様に、ほとんどひも状に絡んだようすを示し、晶へきが明らかでない形態からみて whisker とは異なつた物質と考えられる。またこの繊維状金属鉄は放冷が不十分 (約100°C) であると空气中で自然することがあり、大蔵ら<sup>10)</sup>が低温海綿鉄に関する実験で述べているように、結晶は不安定で活性であると考えられ、異常膨張した還元ペレットは再酸化されやすく、強度のみならず鉄品位の面からも不利である。

つぎに 1250°C で還元したときは、いずれの場合にも液相が多量にみられる。特にチャーの場合にはこの傾向が著しく、1150°C で還元したときと比較して金属鉄が減少し、FeO の分析値が高くなる。一例として炭材にチャーを用いたマルコナ鉱石の還元ペレットの液相を X 線マイクロアナライザーで分析した結果は、FeO 49.6%、SiO<sub>2</sub> 27.2%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5%、MgO 11.8%、CaO 8.8% であつた。また還元ガスの流通が悪いためと思われるが、wustite も多く観察された。

### 4.6 焙焼した鉱石の還元

一度熱履歴を経た鉱石を還元する場合について検討を



Table 8. Swelling index of reduced pellets with various reductants under several heating patterns (%).

Name of tested ores	Heating patterns				
	Reductants	1 000°C 20 min	1 000°C 20 min ↓ 10°C / min 1 250°C 25 min	900°C ↓ 10°C / min 1 250°C 25 min	1 250°C 25 min
Brazil	Coke	7.1	2.8	- 1.4	-10.7
	Charcoal	42.9	37.1	- 4.2	6.7
	Lignite char	10.7	0.0	-10.7	- 3.5
Swaziland	Coke	0.0	- 7.8	-15.7	-14.2
	Charcoal	- 3.5	- 9.9	-13.5	-10.0
	Lignite char	1.4	- 9.3	-15.0	-12.8
Marcona	Coke	0.0	-13.6	-15.7	-20.7
	Charcoal	3.6	-10.0	-12.8	-12.8
	Lignite char	3.6	-15.6	-14.3	-13.6
Mosan	Coke	1.5	- 8.5	-13.6	-12.8
	Charcoal	28.6	28.6	0.0	5.6
	Lignite char	3.6	-16.3	-10.6	-10.0

行なつた。1 000°C または 1 300°C で 1 hr 焙焼した鉱石を試料とし、炭材として木炭を用い 1 250°C で急速還元を行なつたときの直径方向の膨脹率を Table 7 に示した。なお比較のため生鉱石（焙焼しない）を試料とした場合の膨脹率も同表に示した。

これによると 1 000°C で焙焼した後造粒し、還元ペレットに焼成した場合は、いずれも生鉱石の場合よりも膨脹している。また 1 300°C で焙焼した場合は、1 000°C で焙焼した場合より膨脹の程度は低くなつている。

#### 4.7 還元速度

4.5 で述べたように約 1 000°C でペレットの密度は低下するため、ペレットを還元するときには 1 000°C 付近での滞留時間をできるだけ短くすることが必要であると予測できる。これを確認するため、下記に述べる 4 種の昇温条件により還元試験を行なつた。

- 1 000°C 炉への坩堝を入れ 20 min 保持
- 1 000°C で 20 min 経過後、10°C / min の昇温速度で 1 250°C まで昇温し、25 min 保持。
- 900°C の炉への坩堝を入れ、10°C / min の昇温速度で 1 250°C まで昇温し、25 min 保持。
- 1 250°C の炉への坩堝を入れ 25 min 保持。

還元したペレットの膨脹率を測定し、4 銘柄（ブラジル、スワジランド、マルコナ、茂山）についてその結果を Table 8 に示した。炭材に木炭を用いると膨脹性の強い鉱石（ブラジル、茂山）は条件 A で著しく膨脹する。これを条件 B にしたがつて昇温し、還元しても焼結はなされず、密度の高いペレットは得られない。これらの結果から膨脹する条件が長く続くと、ロータリーキルンを用いるような還元法はもちろんのこと、静置の状態でも還元

しても品位のよいペレットは得られないことがわかる。条件 C は条件 D の急速加熱よりも焼結が進む傾向が一般にみられるが、ブラジルに炭材としてコークスを用いた場合のように例外もある。

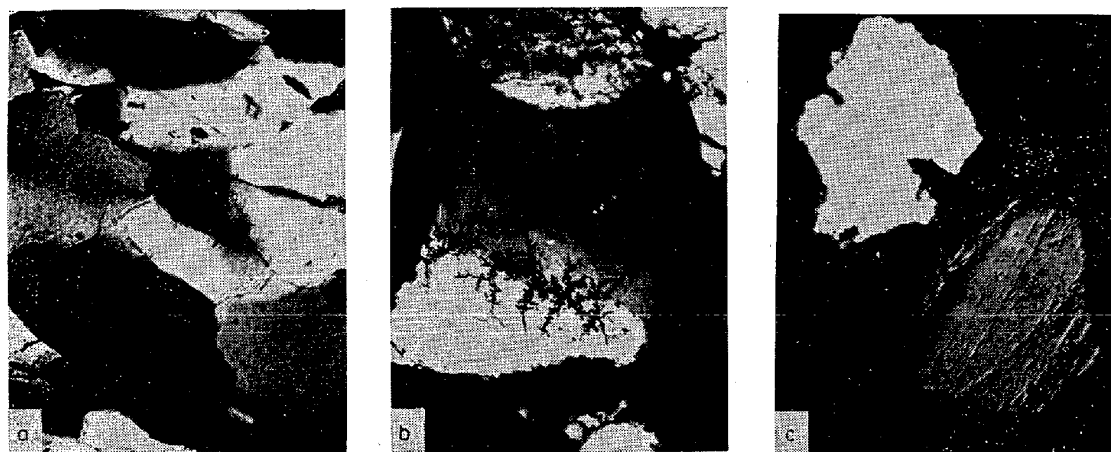
膨脹性の弱い鉱石（スワジランド、マルコナ）の場合は炭材が異なつても、また条件（B・C・D）が異なつても密度に大差はない。

以上の結果より、強度の高い還元ペレットを造るためには、1 000°C 付近をできるだけ早く通過することが重要な条件である。また好ましい昇温条件は炭材、鉱石銘柄などによつて異なつている。これは還元の進行と焼結機構が密接に関連し、ペレットの品位が決定されるためと思われる。

## 5. 異常膨脹に関する検討

### 5.1 鉄鉱石の鉱物相

これまで鉄鉱石の異常還元性については鉱物組織の面からいろいろと検討されてきている。すなわち渡辺ら<sup>9)</sup>は、異常膨脹する場合一般に微細な order でなんらかの規則的組織（連晶、双晶など）が認められるとしている。また micro twin については、それぞれの結晶の内部応力を生ぜしめるごときなんらかの外圧が加わつたことを推定している。石光<sup>11)</sup>は鉄鉱石の熱割れについて考察した中で、動力変成を受けたり、あるいは鉱層の自重で強大な加圧力をおよぼされると、構成鉱物は当然歪みの状態を与えられているはずであると述べている。不破ら<sup>12)</sup>は異常膨脹につき、比較的純粋な粉鉱石を CO ガス還元した場合の一般的現象であり、異常膨脹を示さない鉱石がある理由は、鉄鉱床成因の相異による鉱石中含有



(a) Krivoi-rog (b) Mosan (c) Brazil ×400 (3/5)  
Photo. 5. Ertination stage of quartz included in iron ores. + nicol

不純物の種類、量およびその存在状態によるものと考えている。石光<sup>13)</sup>らはペレットの膨張過程で繊維状化に先立つて各粒子の離間および細分化が前提として必要であると考えている。また異常膨張現象につき原料自体が性状に膨張を生ずるような特殊な素因を備えていることが原因としている。その素因については、鉱物相が不安定な点に特異性を求めているが結論は述べられていない。

著者らも、還元ペレット焼成試験において繊維状金属鉄が生成し、鉱石が膨張性を示す理由は、鉱石中の歪み、結晶成長の不完全さ、goethiteの脱水による非晶質hematiteなど鉱物相の不安定性に原因を求め、前述のとおりこれまで行なわれた研究者の見解以上に推論を進めることは現段階ではできない。

つぎに著者らの追実験を加え、10銘柄の鉱石の膨張性の原因について整理した。

#### (1) 膨張性の強い鉱石

ブラジルは特定方向に結晶粒が配列しているため、熱膨張の差により応力が生じ熱割れを起こす。粉化のため反応面積が大きくなり、その結果還元速度が早くなるという山田<sup>14)</sup>の見解を異常膨張性と関連づけられる。

ポートルレイ、ゴアはgoethiteが多くhematiteがかなり風化の影響を受け不安定になっていると思われる。加熱することにより脱水がなされ非晶質のhematiteが生じ、これが活性であるため還元が急速に進むことが原因の一つとして考えられる。

クリボイログ、茂山は動力変成を極度に受けており、このため、結晶内部に歪みが生じていることも推測できる。石光<sup>14)</sup>が述べているように、不透明鉱物である酸化鉄中の歪みの有無について検知する直接有効な手段は見当らないようである。しかし両鉱石とも化学分析およびX線回折の結果quartzを多く含むので、このquartz

を比重選別により分離し、薄片をつくり顕微鏡観察した。この結果をPhoto. 5 a, bに示した。これによると両者とも偏光下で明らかに異常消光を示し、quartz結晶中に歪みが存在していることを示している。この結果より酸化鉄鉱物も同様な応力により内部に歪みが存在していることが予想できる。この応力が事実であるとするならば、それが原因で熱割れを生じるとか、結晶内の弱点により異常還元が進行する要因となると考えられる。

しかるに動力変成を受けているブラジル鉱石中に含まれているquartzにつき同様な検鏡を行なった結果をPhoto. 5 cに示すが、この場合は花崗岩化作用が進んでおらず、消光位がはつきりしており歪みが認められない。したがって共存するquartzの観察のみにより鉄鉱石結晶内の歪みについて論ずることはいまだ不十分であると思わざるを得ない。関連することで渡辺<sup>15)</sup>がRio-Doce鉱石が高度の変成を受けているにもかかわらず、micro twinが顕著でないと述べていることは非常に興味深い。

#### (2) 膨張性の弱い鉱石

スワージーランドは塊状鉱石で粒界はモザイク状になっており、ゴールズワージーは柱状に発達した粒子が多く粒界ははつきりしているが、両者とも組織の規則性に関し特記すべき点は見当たらない。

ハマスレーはgoethiteを含んでいるが、ポートルレイ、ゴアと異なりhematiteとgoethiteの部分がはつきり分かっている特徴がある。またhematiteの粒界はモザイク状になっている場合が多い。この結果からいうと、膨張性に関してはgoethiteが多いか少ないかという点よりも、hematiteの風化の度合や、その粒界のようすについて検討することが重要であろう。

以上のように膨張性の弱い鉱石は検討が不十分であるが、組織に規則性の少ない塊状の鉱石が多いようである。

しかるに wustite 相より繊維状物質が発生することよりすれば、生鉱石の組織よりその原因を論ずるのも大切であろうが、wustite 相の還元に関する検討がより重要であると考えられる。

### (3) 膨張しない鉱石

サンタフェ、マルコナとも接触交代鉱床で、アルカリ成分が多く、また pyrite を含み S が高い。マルコナペレットは異常膨張を起こすペレットとして最初に注目されたものであるが、今回実験に用いたペレットフィードは膨張を示さず矛盾していると感じられる。この2種の magnetite 鉱石を他の鉱石と比較してみると S が極端に多いことが注目される。S の大部分は pyrite として存在することが顕微鏡下で認められ、pyrite が存在すると異常膨張が防止できることを確認したので詳細は 6.1 で述べる。

## 5.2 焙焼した鉱石

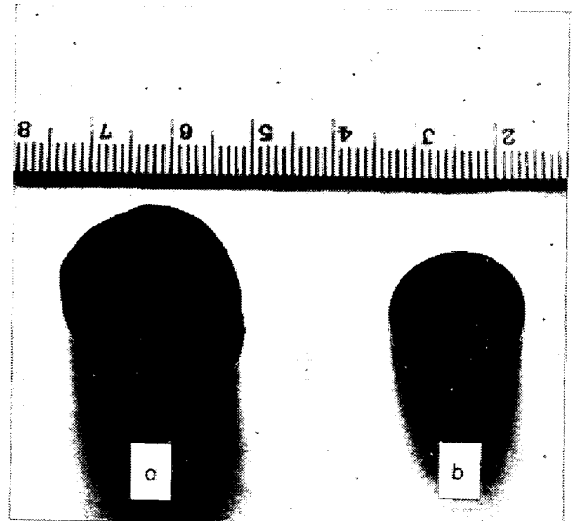
4.6 で述べたように 1000°C または 1300°C で焙焼した鉱石を試料として還元ペレットを焼成すると、生鉱石の場合よりも膨張性は強い。この理由は 1000°C で焙焼した結果 hematite の再結晶の進行が不十分であり、不安定な状態に結晶がおかれているためであろう。1300°C で焙焼した後、炭材を混合し還元ペレットに焼成したものは、1000°C で焙焼したものより膨張の程度が低い、これは高温焙焼したため結晶がより安定したためと考えられる。

1300°C で十分に焼成した酸化ペレットは CO 還元の際膨張は起きないと児玉ら<sup>14)</sup>は述べているが、還元ペレット焼成の場合は鉱石の焙焼温度が 1300°C であつても、粉末鉱石と粉炭材をブリケットに固めただけで還元を行なうため粒子間の結合力は弱く、したがつてある程度の膨張は避けられないであろう。これと同様な結果を、中沢ら<sup>15)</sup>は酸化ペレットを粉碎し加圧成形したブリケットの還元試験において確かめている。

5.2 においてマルコナおよびサンタフェは膨張しない鉱石として分類したが、マルコナは 1000°C で焙焼してから還元ペレットを焼成する場合には異常膨張を引き起こす。この原因としては S の大部分が飛んだこと、Magnetite が hematite に酸化されたことが考えられる。しかしサンタフェは 1000°C で焙焼しても膨張性は弱く、マルコナの場合との相異は hematite に理由を求めべきであろうと考える (Table 7 参照)。

### 5.3 亀裂発生について

ブラジル鉱石は木炭で還元すると膨張し、コークスで還元した場合に亀裂が発生する。この亀裂は他の鉱石の場合と比較し非常に顕著に現われ、ブリケットではなく



(a) no addition of pyrite (b) added 2.2wt % of pyrite  
Photo. 6. Effect of pyrite addition on swelling, in case of Marcona ore oxidized and desulfurized at 1000°C in air. Pellets were reduced with charcoal at 1000°C for 20min.

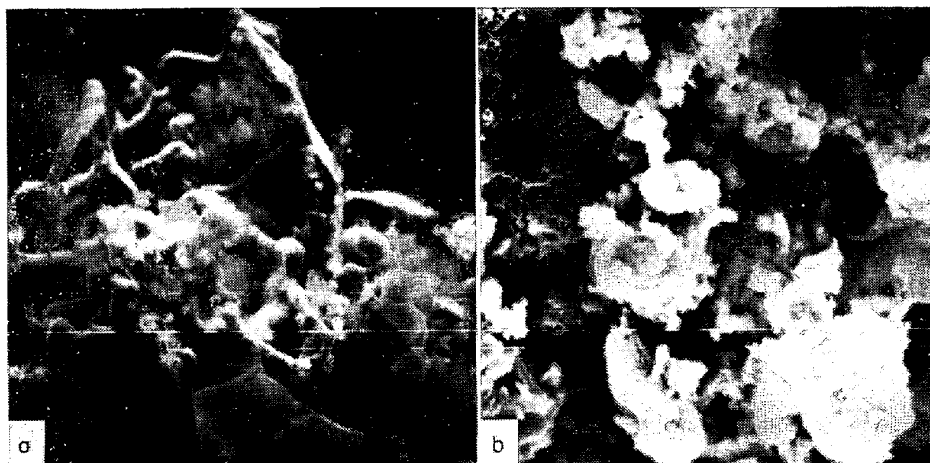
ボール (皿型造粒機を使用) にして還元するとざくろ状に割れが入る。この特性はブラジル鉱石の熱割れと関連があるとも考えられるが、とくに検討は行なわなかつた。

## 6. 異常膨張および亀裂発生の防止

### 6.1 いおう添加

1000°C で焙焼したマルコナ鉱石に内装および外装炭材とも木炭を用い、生ペレットを造り 1000°C で 20 min 焼成したところ、直径方向に約 50% 以上膨張する。マルコナの生鉱石は膨張性を示さないが、1000°C で焙焼した場合に非常に膨張するのは、magnetite が hematite に酸化されたことと、pyrite が酸化され S 含有量が低下したことに原因が考えられることは 5.3 で述べた。S の膨張性に対する影響を検討するために、1000°C で焙焼した鉱石に微粉 pyrite を 2.2% 混合 (S: 1.14%) し、炭材に木炭を用い同様に還元ペレットを焼成したところ、ほとんど膨張は起きないことを認めた (Photo. 6 参照)。これらのペレットの組織を走査電子顕微鏡で観察した結果を Photo. 7 に示した。これによると焙焼したマルコナ鉱石を炭材に木炭を用い還元すると繊維状金属鉄の生成が抑制されるようすが明らかにみられる。

これより pyrite を混入すると膨張を防げることが明らかになつたので、4 銘柄 (ブラジル、スワージーランド、マルコナ、茂山) の生鉱石にそれぞれ 2.2% の pyrite を混入した場合の効果について実験した。炭材には木炭を用い、1250°C に急速加熱し、pyrite を混入した場合、しない場合について比較した。その結果を Photo. 8 に



(a) no addition of pyrite (b) added 2.2wt % of pyrite  $\times 2000$  (3/5)  
Photo. 7. Microstructure of pellet shown in Photo. 6.

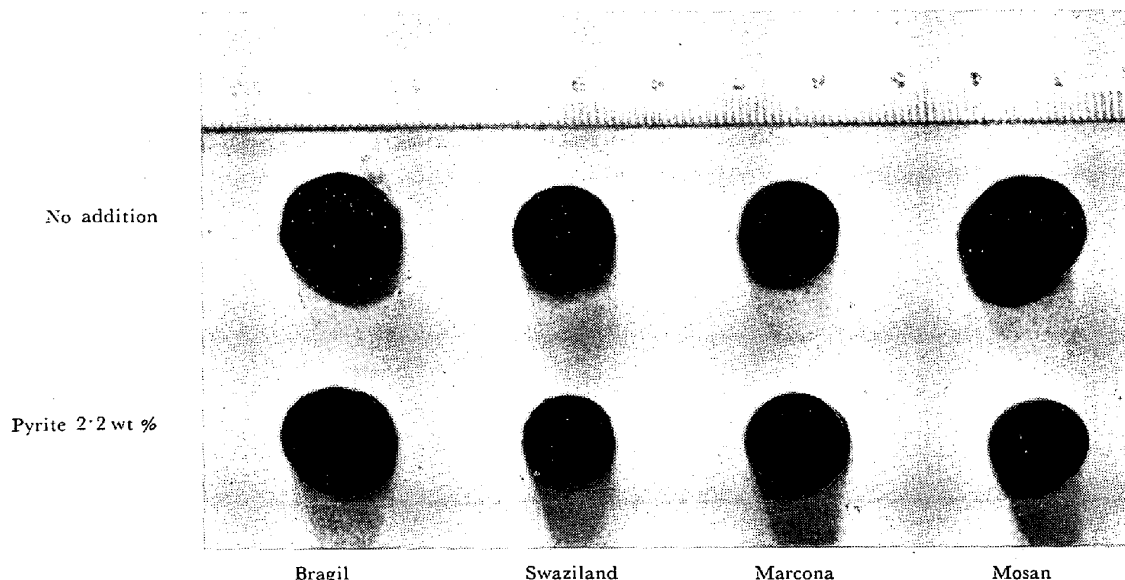


Photo. 8. Effect of pyrite addition on swelling for various ores. Pellets were reduced with charcoal at  $1250^{\circ}\text{C}$  for 20min.

示した。これによるとSの高いマルコナは pyrite 添加の影響は現われないが、その他の鉱石の収縮は明らかであり、その効果について確認できた。

還元ペレットを焼成する際 pyrite を添加することにより、ペレットの強度の増大に効果があることは、FINE ら<sup>16)</sup>によりすでに述べられている。その理由として硫化物の液相が低温に発生し、イオンの拡散が容易になり、その結果焼成が進行するとしている。また pyrite を添加する以外にも、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを吹き込んでも同様な効果があることを述べている。

著者らは pyrite のほかに石油系のピッチスルホン酸ナトリウム (S: 15.9wt%) を 0.8wt% 添加しても膨張を防げることを確かめ、またピッチスルホン酸ナトリウムを添加した生ペレットと添加しないものとを同

一坩堝に入れ還元した場合、ピッチスルホン酸ナトリウムを添加しないペレットの膨張も防げることを確認した。この結果よりガス状でSを雰囲気に入れることにより同様な効果をうる可能性があることがわかる。しかるに添加したSの約50%は還元後ペレット中に残留するので、ペレットの品位の面からはSの添加は好ましくない。

還元ペレットの強度を増大させるSの効果については、FINE ら<sup>16)</sup>が述べているように低融点の液相が発生することのほかに、繊維状金属鉄の成長が抑えられることに原因が求められる。すなわち wustite から金属鉄に還元される際に、生成した金属鉄の核に鉄原子が急激に拡散し繊維状に金属鉄が伸長すると考えられる。このときにSが存在すると、Sは iron rich な wustite の表面

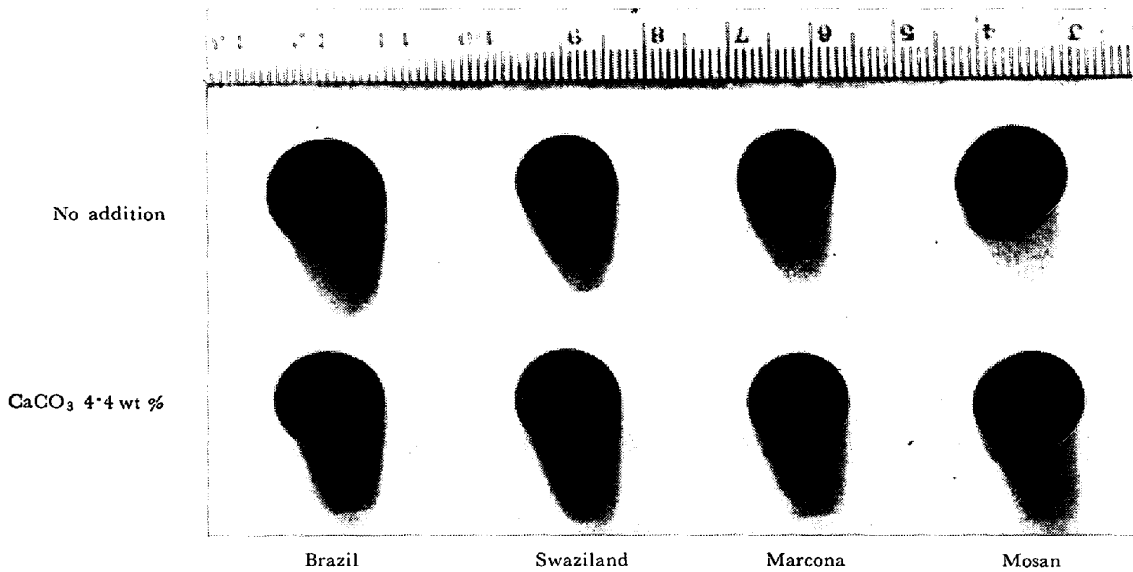


Photo. 9. Effect of  $\text{CaCO}_3$  addition on cracking for various ores. Pellets were reduced with coke at  $1250^\circ\text{C}$  20min. Effect was remarkable for Brazil ore, but was not notable for others.

に吸着し、急激な金属鉄の核成長を抑制し金属鉄の繊維状化が起こらないものと思われる。しかしながらこのSはどのような形をもつて吸着するかは不明である。

また4・5において反応性がほぼ同程度に高い木炭とチャーを炭材に用いた場合、木炭の場合にのみ異常膨張が認められたが、その理由の一つとして炭材のS含有量の差が考えられる。また国井ら<sup>9)</sup>が指摘しているように揮発分の差も考えられる。

### 6・2 石灰添加

児玉ら<sup>14)</sup>はペレットの還元膨張粉化防止法として、酸化ペレット焼成時に温度が $1300^\circ\text{C}$ 以上にて十分に焼成すること、あるいは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ などを添加すると有効であると述べている。添加剤としては $\text{CaO}$ の効果がいちじるしく、その理由は $\text{CaO}$ を添加すると粒子と粒子の結合が強化されるためとしている。還元ペレット焼成時にも $\text{FeO}$ が多量に発生し、造滓成分が多いと容易に液相が生成し、ペレットの還元過程にも多くの影響を与えるであろうと考えられるので、著者らは $\text{CaO}$ を添加した実験を行なった。

試薬の $\text{CaCO}_3$ を4.4wt% ( $\text{CaO}$  2.5wt%)を4銘柄(ブラジル、スワジランド、マルコナ、茂山)の鉱石に混合した場合としない場合につき還元ペレットを焼成し比較した。炭材は内装・外装ともコークスを用い、 $1250^\circ\text{C}$ で20min急速還元した。その結果をPhoto. 9に示した。

これによると特にブラジルの場合ペレットの亀裂発生が防止でき、ペレットの直径方向の圧潰強度は約40kgから、石灰の添加により約70kgに増大する。このよう

なペレット強度を増すための添加剤の種類、量、塩基度などと還元ペレットの金属化率との関連および脱硫に関しては今後の研究の課題としたい。

## 7. 総 括

(1) 合併法により還元ペレットを焼成する際に、反応性の高い炭材を用いると、異常膨張を起こす鉱石がある。この原因は還元が急速に進む場合に、繊維状金属鉄が生成するためである。

(2) 繊維状金属鉄は約 $1000^\circ\text{C}$ で多量に生成するので、密度の高い還元ペレットを焼成するためには、1000付近の滞留時間をできるだけ短くするように昇温する必要がある。

(3) 繊維状金属鉄の生成は還元過程における鉱物の不安定性に関係があると思われる。膨張性の強い鉱石はその不安定性の素因として特定方向への結晶の発達、結晶内の強度な応力、goethiteの存在などが考えられる。膨張性の弱い鉱石は規則性の少ない組織を示す場合が多いようであるが、繊維状金属鉄の生成と鉱物相との関係については推論の域を出ない。

(4) 空気中で焙焼した鉱石は生鉱石よりも一般に膨張性が強くなる。これはhematiteの再結晶が十分に進行せず不安定な状態におかれているためと思われる。

(5) Sを添加すると異常膨張を防止することができる。Sはpyriteとして、またスルホン酸塩として添加しても効果は認められる。Sが存在すると繊維状金属鉄が生成しない理由は、iron richなwustiteの表面にSが吸着し、急激な金属鉄の核成長を抑制するためと思

われる。

(6) CaO を添加すると還元ペレットの亀裂発生を防止できる場合がある。この理由は液相が容易に発生し、粒子間の結合が強められるためと思われる。

終わりに本研究を進めるにあたり、いろいろとご指導を賜わった北海道大学工学部吉井教授に深く感謝いたします。また実験試料につき便宜をはかっていたいただいた新日本製鉄(株)室蘭製鉄所の各位に深く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 山田, 小山: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 410
- 2) クリボイログ鉄鉱山調査団: 調査報告要旨, (1968)
- 3) 浅野: 鉱山地質, 9 (1959), p. 369
- 4) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 583
- 5) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1355
- 6) 国井, 西田, 北村: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, p. 14
- 7) 国井, 西田, 北村, 岡本: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 34
- 8) 国井, 西田, 谷村, 金本: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, p. 22
- 9) 小島, 永野, 稲角, 小山: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, p. 20
- 10) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 1, p. 11
- 11) 石光: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 406
- 12) 不破, 萬谷: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 231
- 13) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 277
- 14) 児玉, 重見ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 581
- 15) 中沢, 伊藤: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, p. 12
- 16) FINE and SCHLUTER: Trans. AIME, 244(1969) p. 71