

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.094.28 : 620-192.53

海水処理粉鉱ペレットの還元ふくれについて*

中沢孝夫**・佐々木稔***・伊藤 薫**・近藤真一****

On the Reduction Swelling of the Pellet Produced from the Ore Treated with Sea Water

Takao NAKAZAWA, Minoru SASAKI, Kaoru ITO, and Shin-ichi KONDO

Synopsis:

The role of sodium-containing phase in the swelling during reduction of pellet was investigated.

About 0.15% sodium in chloride form was retained in magnetic concentrated ore treated with sea water. In firing process, a part of sodium in the pellet produced from such concentrated ore was transferred into iron oxide and slag phases. The amount of sodium in iron oxide phase was evaluated by the extraction with HCl solution (1:1) at 90°C. Sodium in slag phase was determined by the ordinary hydrofluoric acid method after the removal of sodium embedded in the iron oxide. The distribution of sodium in both phases was affected by the firing temperature and the slag volume in the pellet. Moreover, increase of the slag basicity brought about the decrease of the sodium content in the slag.

The swelling index of the pellet was very small in the case that the amount of sodium in the iron oxide phase was less than 0.005%. However, that of pellet with the sodium content more than 0.03% was over 300%. In order to prevent the abnormal swelling, sodium in the pellet should be absorbed by the slag generated in firing process.

(Received Aug. 11, 1971)

1. 結 言

近年、鉄鉱石の選鉱とそのあとのペレタイジングにおいて海水が多く使用される傾向にあるが、それに伴い、ペレットの性質におよぼす海塩の影響が、あらためて見直されつつある。

ペレットの異常還元ふくれについての初期の研究では、アルカリ成分はその原因にならない¹⁾²⁾とされているが、最近、ENDE³⁾は、数%のアルカリ炭酸塩を添加してつくったペレットで、異常ふくれの起こることを報告している。また、カルシウムのようなアルカリ土類金属も同様の効果があると、BLEIFUSS⁴⁾は合成した calciferrous magnetite 試料での実験結果をもとに推論を行なっている。しかしながら、カルシウム分は、自溶性ペレットで異常ふくれの起こらないことから一般に有害な成分とは考えられず、やはり、前者のアルカリ分について深く検討さるべきであろう。

原料粉鉱に残留する海塩はナトリウム分を、随伴するある種の粘土鉱物はナトリウムやカリウム分をペレットにもち込むが、焼成過程において、さらに新しく生成する鉱物相にこれらのアルカリ分が移行する可能性

もある。したがって、アルカリ分が焼成ペレットのどの鉱物相に含まれていて、どれが還元性状に影響を与えるのかが明らかにされなければならない。

本研究では、これらの点に関して基礎的な検討を行ない、酸化鉄相に移ったナトリウム分が異常ふくれと密接な関係にあることを確めた。以下に、その結果を述べる。

2. 実験試料および方法

海水を使用して磁選した粉鉱としてマルコナ鉱石を選び、それと比較のために、淡水で磁選されたスエーデン鉱石、ならびに塊鉱を粉碎したブラジル鉱石を用いた。化学組成は Table 1 に、粒度分布は Table 2 に示した。微粒域の粒度分析は、金属細目篩を用い、超音波振動作用を与えながら篩分ける方法⁵⁾によった。

造粒および焼成は、既報の装置⁶⁾により、磁鉄鉱ペレ

* 昭和46年4月本会講演大会にて発表
昭和46年8月11日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

Table 1. Chemical composition of used ores.

Ore	Chemical component (%)								
	T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	(Na ₂ O)*
Marcona	69.78	28.38	1.63	0.43	0.30	0.52	0.094	0.216	(0.209)
Sweden	71.50	29.65	0.45	0.30	0.10	0.38	0.030	0.070	—
Brazil	69.62	1.08	0.34	0.21	0.15	0.05	0.012	0.001	—

* Soluble in water

Table 2. Size distribution of pellet feeds.

Ore	Fraction, μ (%)								
	+149	149~104	104~62	62~44	44~40	40~30	30~20	20~10	-10
Marcona	0.5	3.1	12.1	16.6	4.7	9.9	15.4	12.8	24.9
Sweden	4.2	10.1	13.3	18.0	4.9	10.2	15.9	13.2	10.1
Brazil	2.4	4.9	10.5	14.3	17.5	13.2	14.2	13.5	8.8

Remarks: Figures below 44 μ in size were obtained by wet sieving method utilizing ultrasonic waves.

ットの焼成では酸化度が99%以上になるような heating pattern を選んだ。

還元ふくれ試験は、あらかじめ見かけ密度を測定しておいたペレットにつき、学振法と同じ温度、ガス組成の条件下で、還元時間を変えて行なった。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 含ナトリウム化合物の組成分析法の検討

原料粉鉱中にあつた塩化ナトリウムは、焼成過程で一部揮発するが、相当部分は酸化鉄や脈石鉱物と反応して、生成した hematite あるいはスラグ中に固溶する可能性がある。とくに、ENDE³⁾がカリウムの炭酸塩を添加して焼成したペレットで hematite 中のカリウムをX線マイクロアナライザーで検出しているの、ナトリウムについても同様移行することが考えられる。

そこで、Na₂O と Fe₂O₃ のモル比が1になるように、試薬の炭酸ナトリウムと三酸化鉄を混合し加圧成形して焼成したものと、角閃石（マルコナ鉱石に随伴する主要な脈石鉱物）に Na₂O として約 0.2% になるように炭酸ナトリウムを加えて溶融したものの2種につき、ナトリウムの抽出条件を検討した。塩酸1部に水1部を加えた溶液（以下 50% HCl と略称）を使用し、90°C で 60 min 反応させた結果、合成試料の前者では、含有するナトリウムの 95% が抽出されたのに対し、後者では 5% が溶解したにすぎなかった。珪酸塩中のナトリウムはふつ化水素酸法で定量できるので、水抽出、50% HCl 抽出、ふつ化水素酸抽出を段階的に行なえば、3種の含ナトリウム化合物は、ほぼ正しく定量されることがわかった。

3.2 異常ふくれの間接的原因となる原料粉中の塩化ナトリウム

塩化ナトリウムの影響の検討に先立ち、異常ふくれの原因の一つとしてあげられる“焼き不足”⁷⁾の条件が、本研究で使用する鉱石のペレットではどの範囲にあるかを調べた。Fig. 1 (a), (b) に、1000°C ならびに 1100°C で焼成したブラジルならびにスウェーデン鉱石ペレットの還元率とふくれ率との関係を示す。1000°C で焼成したペレットは明らかに“焼き不足”にあることを示している。焼成温度としては 1100°C 以上でなければならない。

一方、マルコナ鉱石ペレットでは、Fig. 1 (c) に見られるように、1250°C で焼成しても異常ふくれが起こっている。しかし、磁選精鉱を十分に水洗し、残留海塩を Na₂O に換算して 0.02% とした粉鉱のペレットでは、異常ふくれは完全に防止されている。原料粉鉱中の塩化ナトリウムが異常ふくれに関係のあることが、この実験から明らかである。

そこで、各銘柄鉱石に Na₂O として 0.2% の塩化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムを添加して加圧成形し、1250°C で焼成後、前述の条件で 60 min の還元実験を行なった。結果は Table 3 に示す。スウェーデン鉱石でも、また、水洗したマルコナ鉱石に再添加したのも、同様に 300% 以上のふくれ率となつている。ブラジル鉱石は、塩化ナトリウムの添加ではふくれ率が 11% にすぎないが、炭酸ナトリウムを加えた場合には、やはり 300% を越している。

これらのペレットについて、還元後の組織を調べたところ、正常のふくれ率を示すものでは、金属鉄の生成が

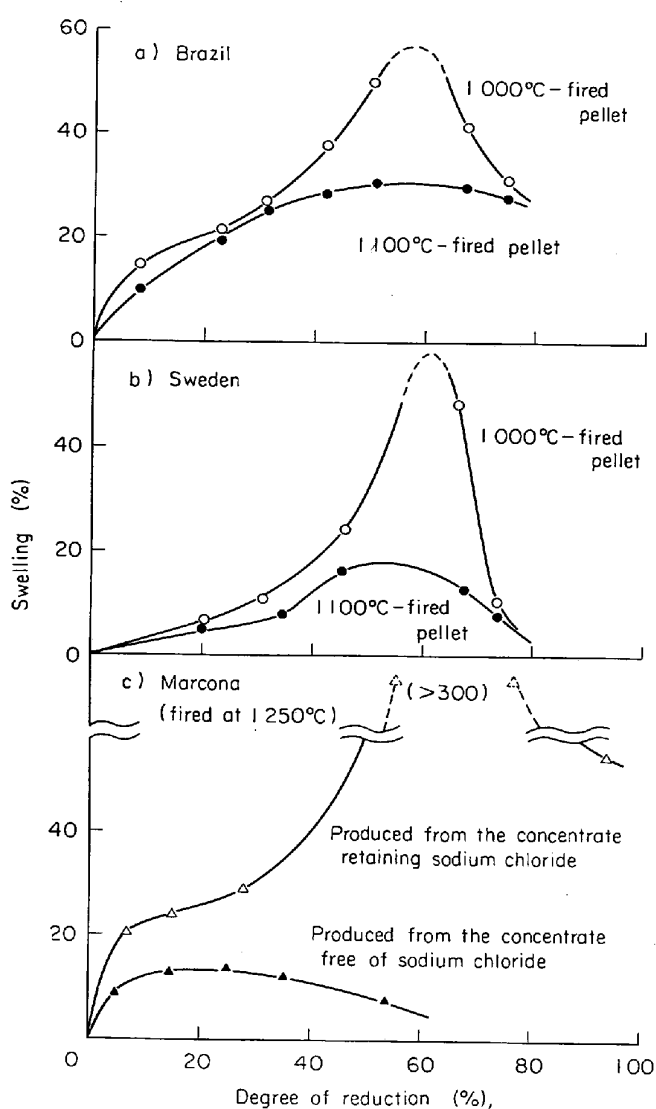


Fig. 1 Relationship between the swelling of the pellets
Reduction condition : 900°C, CO 30% N₂ 70%
mixing gas.

Table 3. Results of swelling test of tablet sample*
with the addition of sodium compound.

Fine ore	Additive**	Result of swelling test***	
		Swelling index	Degree of reduction
Marcona concentrate (washed by water)	NaCl	>300%	56.4%
Swedish concentrate	〃	>300	53.3
Brazilian hematite	〃	11.0	60.5
〃	Na ₂ CO ₃	>300	59.9

* Fired at 1250°C

** 0.2% was added in Na₂O equivalent.

*** Reduction time : 60 min



a) Produced from the concentrate retaining sodium chloride (51.6% of reduction degree)
b) Produced from the concentrate free of sodium chloride (54.8%)

Photo. 1 Microstructure of the Marcona ore pellet after swelling test

を添加して異常ふくれを起こしたものでは、wustite 粒子の内部に小粒状に生成しているのが認められた。代表例を Photo. 1 に示す。ENDE ら³⁾の報告も合わせて考えると、少量のナトリウムを含んだだけで、酸化鉄からの繊維状金属鉄の生成が促進されるものと推定される。

3.3 マルコナ鉄石ペレットにおける酸化鉄中のナトリウムと還元ふくれ

酸化鉄中へのナトリウムの移行の条件、ならびにその含有量とふくれ率との関係を明確にするために、条件をいろいろ変えて焼成したマルコナ鉄石ペレットについて、生成した酸化鉄とスラグ相*中のナトリウム含有量を調べるとともに、ふくれ率との関連性を検討した。結果は一括して Table 4 に示した。

全ナトリウムが 1250°C 以上で少なくなっているのは塩化ナトリウムが揮発するためであり、実際にこの温度域では塩化物の形で残っているナトリウムはきわめてわずかである。それにひきかえ、スラグ相のナトリウム含有量は、温度の上昇とともに増加している。さ

* MgO 分の存在によって熱解離を促進され生成した低級酸化鉄が脈石分と反応してスラグをつくる³⁾。

酸化鉄粒子の周辺からトポケミカルに行なわれているのに対し、塩化ナトリウム、あるいは炭酸ナトリウム

Table 4. Relationship between the amounts of sodium-containing phase and the swelling index (Marcona ore pellet).

Additive	Indurating temperature (°C)	Result of composition analysis of Na (%)				Result of swelling test	
		a	b	c	d	Swelling index (%)	Degree of reduction (%)
(Washed by water)	1 250	0.012	0.002	0.003	0.007	11.7	35.5
Nil.	1 100	0.160	0.150	0.005	0.005	>300	56.1
	1 200	0.136	0.062	0.070	0.004	>300	51.8
	1 250	0.099	0.008	0.032	0.059	>300	41.4
	1 300	0.093	0.004	0.010	0.079	17.7	42.0
Lime stone (CaO/SiO ₂ in pellet : 1)	1 100	0.071	0.056	0.010	0.005	34.2	49.6
	1 200	0.061	0.032	0.023	0.006	84.0	45.5
	1 250	0.056	0.017	0.018	0.021	60.0	42.7
	1 300	0.037	0.003	0.015	0.037	25.3	40.5
Silica sand (3.6% SiO ₂ in the pellet feed)	1 200	0.092	0.002	0.004	0.086	23.1	35.4
	1 250	0.081	0.001	0.004	0.076	18.6	32.2

a : Total Na, b : Water-soluble Na (Na in chloride form), c : Na extracted by HCl solution (1 : 1) (Na in oxide form), d : Na determined by the hydrofluoric acid method (Na in silicate form).

Table 5. Properties of pellets containing sodium

Brand of pellet	Date of arrival	Chemical component (%)			Apparent density (g/cm ³)	Result of composition analysis of Na %				Swelling index (%)
		T. Fe	FeO	SiO ₂		a	b	c	d	
Marcona	1 964	68.67	0.59	1.15	3.63	0.164	0.031	0.029	0.104	>300
					3.87	0.158	0.018	0.052	0.088	>300
					3.94	0.138	0.020	0.035	0.083	>300
Marcona	1 965	66.57	1.12	2.58	3.30	0.288	0.025	0.044	0.219	>300
					3.40	0.215	0.020	0.020	0.175	80.8
					3.75	0.143	0.005	0.007	0.131	55.1
					3.98	0.135	0.005	0.004	0.126	21.8
Marcona	1 970	65.44	0.93	4.27	3.80	0.270	0.008	0.004	0.258	17.7
Hammersley	1 969	63.67	0.43	4.82	3.85	0.138	0.005	0.004	0.129	11.5

らに、酸化鉄中のナトリウムは1200°Cまでの間では増加しているが、その後ふたたび減少している。これらの事実は、高温域で生成したスラグがナトリウム分の抽出剤の役割りを果たし、酸化鉄への移行を阻止することを示すものである。一方、還元ふくれ率は、焼き不足が原因の1100°C焼成ペレットを除けば、酸化鉄中のナトリウム含有量と密接な関係があり、さらに、水洗粉鉦ペレットでふくれ率が11.7%と小さいのも、酸化鉄中のナトリウムがごく少量となるためであることがわかる。

つぎに、石灰石添加の効果を調べてみると、同一焼成条件では、全ナトリウム量が半減しており、石灰石は塩化ナトリウムの揮発を促進する作用があると考えられる。しかし、全ナトリウム量に対するスラグ相中のナトリウム量の割合が、石灰石を添加しない場合に

らべて少なくなっており、スラグのナトリウム抽出能力は、塩基度の低いものの方が高いのではないかと考えられる。スラグ生成量が違うので単純に比較することはできないが、珪石を添加してSiO₂ベースを3.6%にしたペレットをみると、すでに1200°C焼成で酸化鉄中ナトリウムが0.004%になつており、やはり、低塩基度スラグの方がナトリウムの吸収効果の大きいことが現われている。

さて、マルコナペレットは、早くから異常ふくれをひき起こすペレットとして、その原因究明と防止対策が構じられてきたが、異常ふくれの原因について出された種々の見解¹⁾²⁾⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾が統一されないまま、対策の上ではSiO₂分を増やして焼成する方法がとられて現在にいたつている。この問題に関し、上述のナトリウム分の分配の点から検討した結果がTable 5である。いわゆる

“old Marcona” と呼ばれる SiO_2 ベースの低い初期のペレットは、酸化鉄中ナトリウム含有量が 0.052% と非常に高く、Table 4 の 1200~1250°C 焼成のものと同等で、300% 以上のふくれ率を示している。つぎの時期の SiO_2 ベースを 2.58% に上げたペレットでは、十分焼成されて見かけ密度が 3.75 と高いものでも酸化鉄中ナトリウムは 0.007% で、ふくれ率はまだかなり高い。見かけ密度 3.40 のものは焼き不足もある程度原因になつていようと思われる。しかし、 SiO_2 4.27% とした最近のペレットで見かけ密度が 3.80 のものの例では、酸化鉄中ナトリウムが 0.005% 以下で、ペレット中のナトリウムの大部分がスラグに吸収されており、ふくれ率も正常の値になつている。なお、原料粉鉍中にナトリウム分が粘土鉱物として含まれているペレットの分析結果を併記したが、この場合はナトリウム分は酸化鉄中に移ることなく、そのまま全量がスラグ化している。

以上の結果は、焼き不足のペレットを別にすれば、異常ふくれをひき起こしたマルコナペレットでは、ふくれ率と酸化鉄中ナトリウム含有量との間に密接な関係のあることを明らかにしており、焼成条件と SiO_2 ベースは、生成するスラグへのナトリウム分の吸収という点から選定されなければならないことを示している。

さらに、ペレタイジング一般に拡張して考えるならば、海水を使用して選鉍した磁鉄鉍では、可能ならば淡水で洗浄して残留海塩を減らすとか、あるいは予備酸化を十分に行なつてその段階で塩化ナトリウムをできるだけ揮発させるとかの予備的方法も併用した上で、 SiO_2 ベースの上昇はできるだけ低く抑えることが必要であらう。

4. 結 言

海水処理粉鉍からつくつたペレットの還元ふくれにお

よぼす含ナトリウム化合物の影響を検討した。

1) 残留海塩中のナトリウム分は、焼成過程で一部酸化鉄相とスラグ相に移る。塩化物、酸化物、珪酸塩の 3 つの形で存在する含ナトリウム化合物は、水、塩酸、ふつ化水素酸を使つて、組成別に抽出することができる。

2) 還元ふくれ率は酸化鉄相に含まれるナトリウムの量と密接な関係を有し、それが 0.005% 以下では正常なふくれを示すか、0.03% を越すとふくれ率 300% 以上の異常ふくれをひき起こす。この関係は、“old Marcona” ペレットにおいてもまったく同じであつた。

3) 生成するスラグ量を増し、ナトリウム分を吸収することによつて、酸化鉄相中へのナトリウムの移行を少なくすることができる。スラグの塩基度の上昇は、スラグのナトリウム吸収能の低下をもたらすが、しかし、石灰石を添加した場合は、焼成過程での塩化ナトリウムの揮発を促進する効果がある。

文 献

- 1) 不破, 萬谷: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集, (1967), p. 19 [鉄鋼協会]
- 2) 児玉, 重見, 斧, 堀尾, 東: 製鉄研究, 251 (1965), p. 5761
- 3) H. ENDE, K. GREBE, and S. THOMALLA: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p. 667
- 4) R. L. BLEIFUSS: Mines Experiment Station (Univ. of Minnesota), Progress Report, No 19 (1970), Jan., p. 24
- 5) 神森, 田口, 滝本: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 669
- 6) 佐々木, 中沢, 伊藤, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1561
- 7) N. PONGHIS, R. VIDAL, A. BRAGARD, and A. POOS: Proceedings of 26th Ironmaking Conference of the AIME (1967), p. 146
- 8) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1533
- 9) 渡辺, 吉永: 住友金属, 17 (1965), p. 323
- 10) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 277