

論 文

UDC 622.788.3 : 622.781 : 669.094.22

造滓成分を添加して製造した還元ペレットについて*

佐山 惣吾**・植田 芳信**

On the Pre-reduced Pellets Produced with Addition of Slag Formation Materials

Sougo SAYAMA and Yoshinobu UEDA

Synopsis:

The effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 and pyrite addition on the shrinkage and metallization of pre-reduced pellets was studied. The results are as follows:

SiO_2 addition was not favorable either from the point of strengthening or of the quality of the pellets. Only 0.2% of pyrite was effective in pellet shrinkage, and pellet strength increased. However, desulphurization was needed because of remains of high percentage of sulphur after reduction.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition was very effective both in strengthening and in the quality of pellets. The amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ needed for strengthening and for quality improvement differed according as the kinds of ore used and the reduction conditions. In the case of reduction at 1250°C, it was found that an addition of around 4% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was generally effective owing to the formation of slag containing a large amount of CaO.

Pre-reduced pellets which are produced with an addition of CaO can be expected to have a quality of easy fusibility in the melting process of pellets, because metallic iron is surrounded by slag which has a low melting point as well as being low in FeO.

(Received Sept. 28, 1972)

1. 緒 言

鉄鉱石に石灰を混合して焼成した自溶性酸化ペレットは、被還元性がすぐれているため大規模に生産が行なわれている。シャフト炉を用い還元ペレット製造と製鉄工程を同一炉で行なう実験で、バインダーとしておよび溶解性を改善するためにベントナイト、セメントを混合したペレットに関する報告がなされている¹⁾。還元ペレットを用いる製鉄工程では製鉄炉に石灰石を別装入することが必要であるが、還元ペレット製造工程に CaO 分を添加しておくことは、その自溶化をはかるために効果があると考えられる。

前報²⁾において著者らは、合併法により還元ペレットを製造する際に、石灰を適量添加するとペレットの亀裂発生が防止でき収縮が進むことを明らかにした。本報においては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加して製造した還元ペレットの還元焼結機構について検討し、CaO 分の添加は金属化率を改善する効果もあることを明らかにした。また SiO_2 , pyrite を添加した場合についてもあわせて検討した。

2. 実験試料および実験方法

2.1 実験試料

4 銘柄の鉄鉱石（ブラジル、スワージーランド、マルコナ、茂山）および還元剤としてコークスを実験に供した。鉄鉱石およびコークスの特性は前報²⁾のとおりである。

2.2 実験方法

グリーンペレットは 10wt% のコークスを内装し、その他所定の量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 および pyrite を粉鉄鉱石と混合した。グリーンペレットの重量は約 3g で、直径は 14.0 mm、高さは約 5 mm に圧縮成形した。グリーンペレットは乾燥脱水後、SUS 42 製のつぼ（直径 40 mm、高さ 70 mm）に外装コークス（-14mesh）とともに入れ、堅型管状炉を用い還元した。温度の測定は炉心管の外壁で行なつた。なお還元実験に用いた装置は前報²⁾のものと同じである。

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和47年9月28日受付

** 北海道工業開発試験所

3. 実験結果および考察

3.1 Ca(OH)₂ 添加について

微粉鉄鉱石に一級試薬 Ca(OH)₂ を 0, 2, 4, 7 wt% 混合し, さらに微粉コークスを 10wt% 内装させたグリーンペレットを還元した. Fig. 1 に 1250°C において 20, 30, 60 min 還元した場合のペレットの直径, 全鉄品位, 金属化率を示した. Fig. 2 には 1200°C において 20, 30 min および 1300°C において 20 min 還元した場合について示した.

Ca(OH)₂ を添加するに従い還元ペレットの全鉄品位は低下する. しかし金属化率およびペレット径と Ca

(OH)₂ 添加量の関係は, 鉄鉱石銘柄および還元条件により異なる. その結果をまず銘柄別に示す.

3.1.1 銘柄別の実験結果

(1) ブラジル

この鉱石の還元ペレットには亀裂が発生するが, Ca(OH)₂ を 2~4wt% 添加すると亀裂の発生は少なくなりペレットはより収縮する. Photo.1 (a)(b) に Ca(OH)₂ 無添加および 2wt% 添加し 1250°C で 20 min 還元したペレットの中心部の組織を示した. これによると 2wt% 添加の方がスラグボン드가発達しており, そのためペレットの収縮が進行していることがわかる. Ca(OH)₂ の添加量が 7wt% になると液相の量は少なくなりペレ

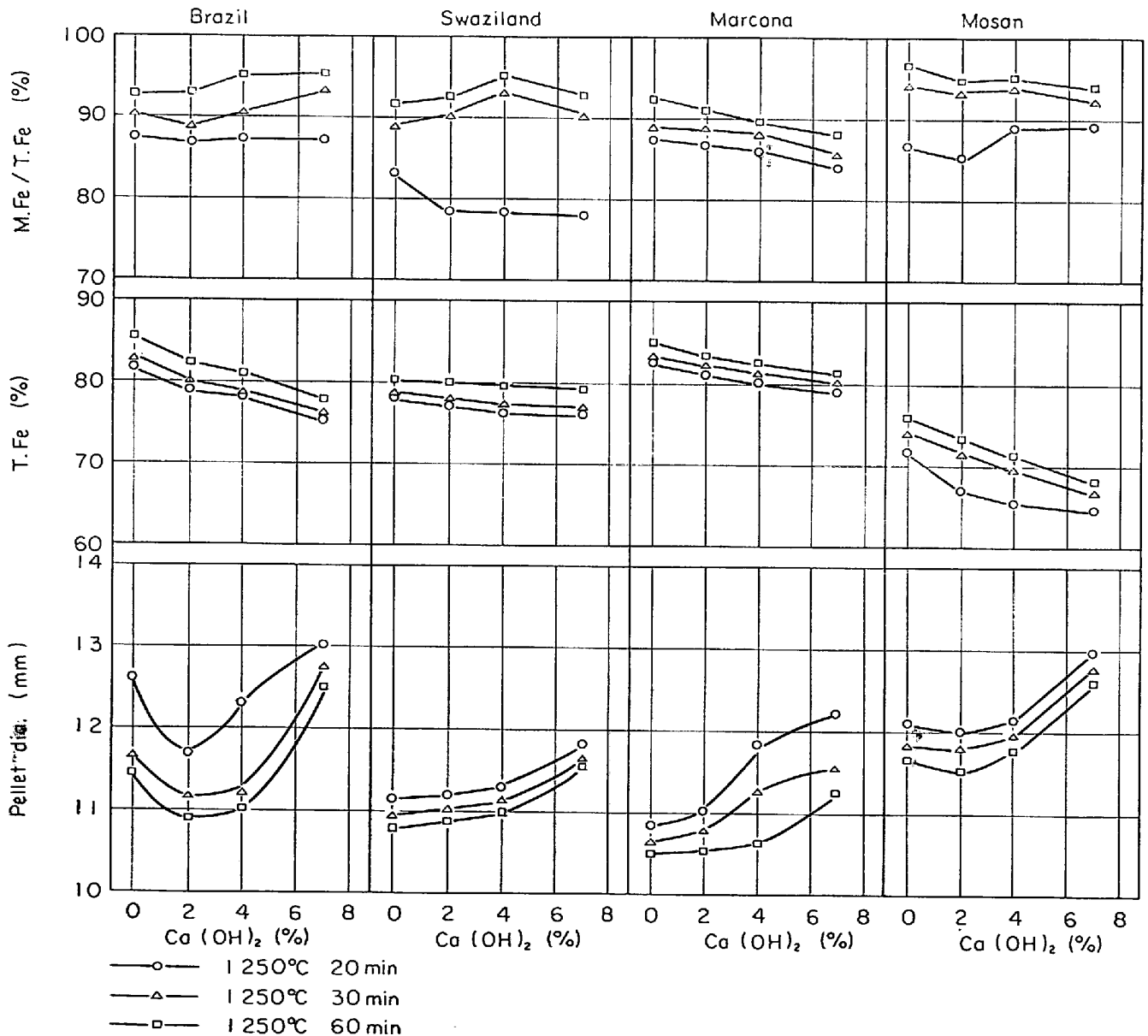


Fig. 1. Fe content and diameter of pellets containing various amount of Ca(OH)₂ reduced at 1250°C.

ットの収縮は進まない(Photo. 1 (c)). CaO 分が高くなると液相の生成が少なくなる理由を明らかにするため、還元ペレット中のCaOの分布状態をXMAで観察した。この結果金属鉄および silicate glass 以外の部分(埋込み用樹脂が満ちている)に、電子線があたると青白いルミネッセンスを発する微細な物質が多く存在することが認められた。この物質は大きなものでも直径が約 3μ であり、観察に用いたXMAではより細かい電子線が得られないために定量分析はできなかつたが、この物質の組成はCaO分およびFeO分が高いことが確認できた。この物質は融点が高いため融液にならなかつたか、あるいは融液になつても流動性が弱かつた反応生成物であり、

1250°Cではペレット内のボンドを強めるには至らなかつたものと考えられる。

1200°Cで30min還元した場合は液相の生成量は少なく、Ca(OH)₂の添加量が増加するに従い金属化率が低下する傾向がみられる。XMAにより観察した結果によると、上述した微細な反応生成物がCa(OH)₂の添加量が多いほど多量に存在しており、この物質中のFeO分の還元が進んでいないため金属化率が低いものと考えられる。

1200°Cで30min還元した場合の金属化率は、1250°Cで30min還元した場合より高い。これは還元温度が高い方が液相の生成量は多くなり、還元ガスの流通が

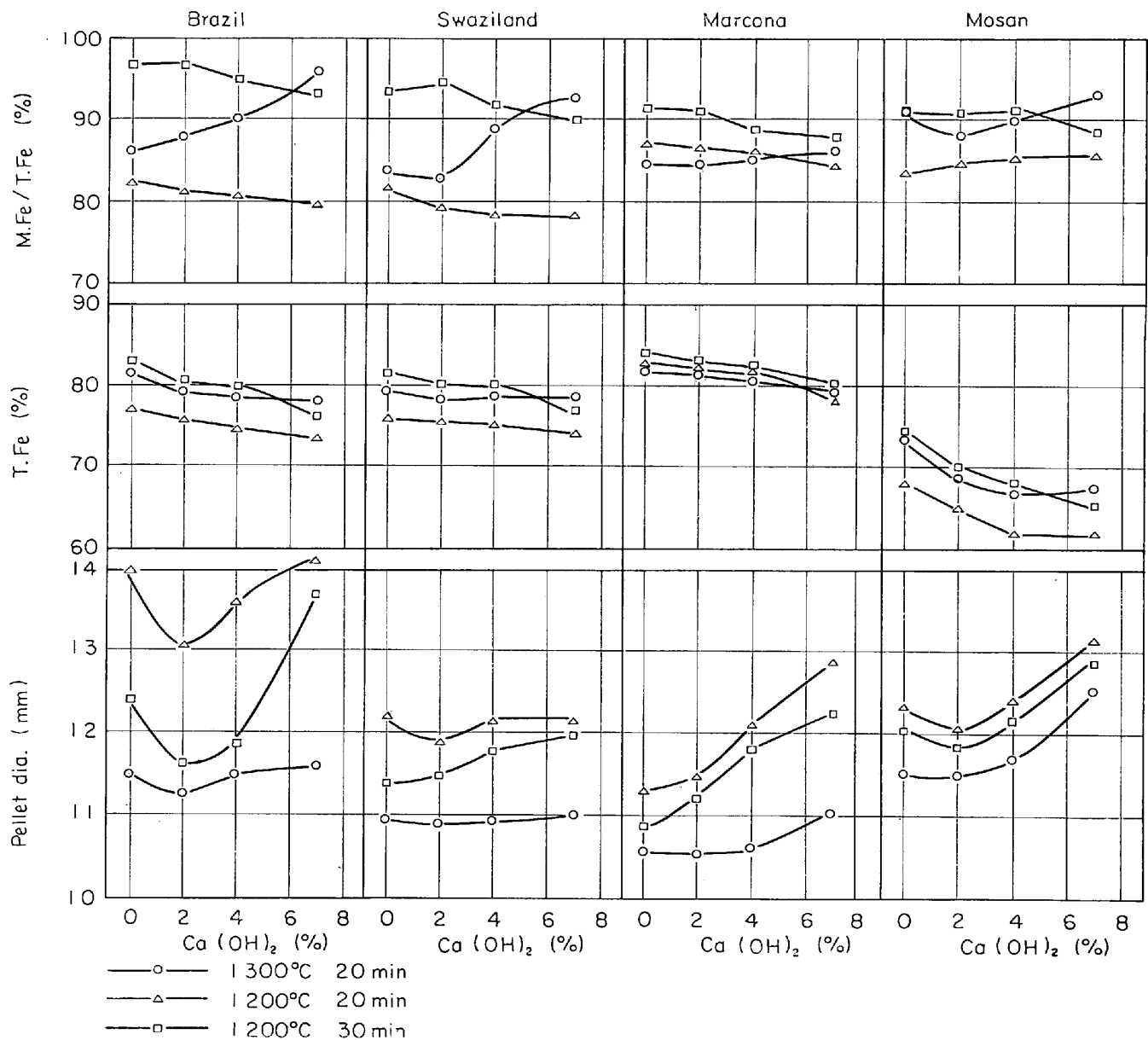
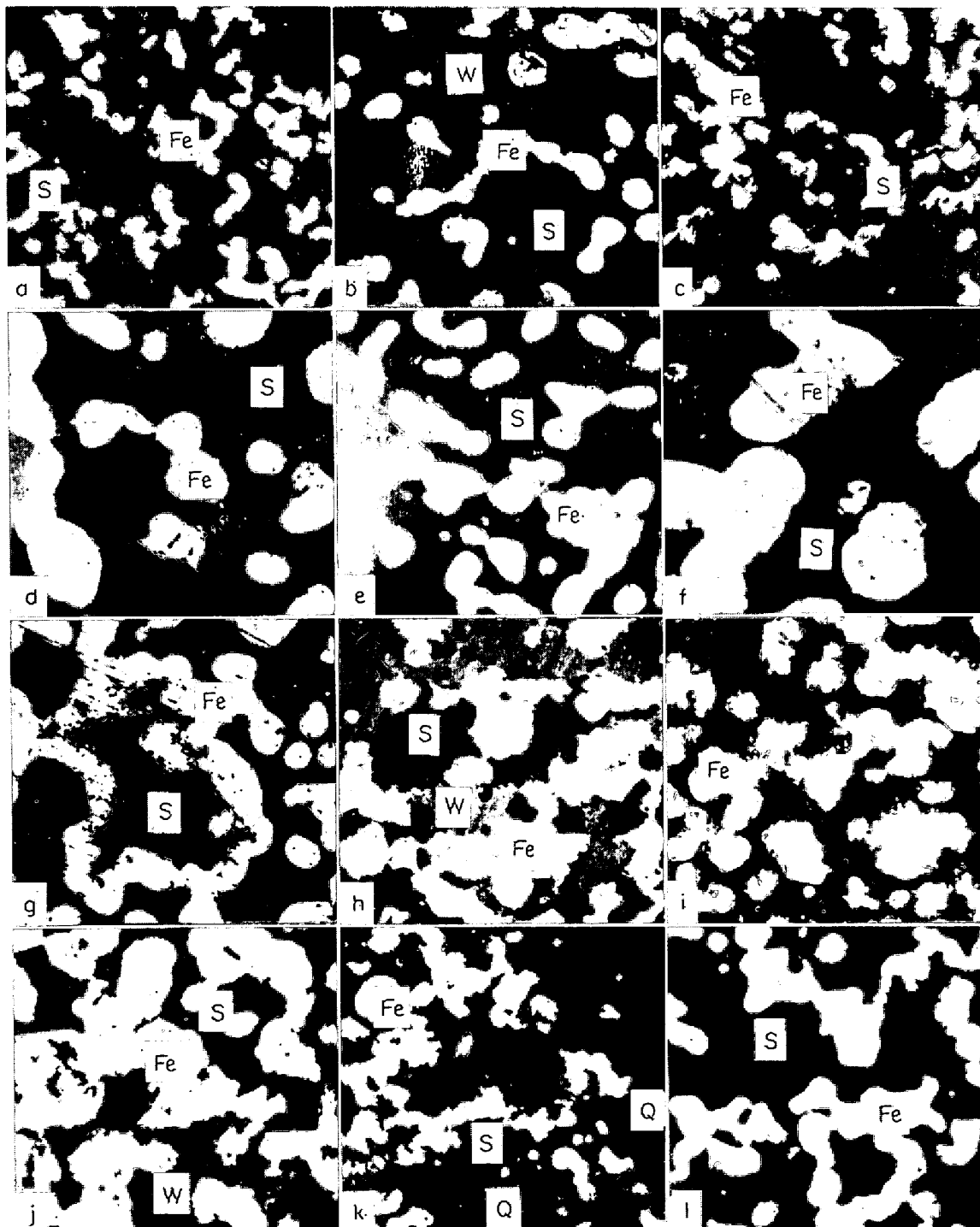


Fig. 2. Fe content and diameter of pellets containing various amount of Ca(OH)₂ reduced at 1200°C and 1300°C.

悪くなるために高金属化率が得られないものと考えられる。

1300°Cでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 7wt% 添加しても液相の

生成量が多い。Photo. 1 (d)(e) に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加および 7wt% 添加し 1300°C で 20 min 還元したペレットの中心部の組織を示した。液相の組成は均一でなく測



Fe) Metallic Fe W) Wustite S) Silicate glass Q) Quartz

- (a) Brazil, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0%, 1250°C 20min (b) Brazil, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2%, 1250°C 20min
 (c) Brazil, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7%, 1250°C 20min (d) Brazil, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0%, 1300°C 20min
 (e) Brazil, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7%, 1300°C 20min (f) Swaziland, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0%, 1250°C 60min
 (g) Swaziland, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4%, 1250°C 60min (h) Marcona, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0%, 1200°C 20min
 (i) Marcona, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4%, 1200°C 20min (j) Marcona, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4%, 1300°C 20min
 (k) Mosan, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0%, 1250°C 30min (l) Mosan, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4%, 1250°C 30min

Photo. 1. Microstructure of inner part of reduced pellets containing various amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. $\times 400$ (3/4)

定位置により異なるが、XMA でそのおおよその組成を測定した。Photo. 1 (d) (e) に示した組成はそれぞれ FeO 71%, SiO₂ 28%, Al₂O₃ 4%, CaO — および FeO 10%, SiO₂ 45%, Al₂O₃ 6%, CaO 36% である。

この結果 Ca(OH)₂ を添加しない場合には fayalite が生成し液相中の FeO は高いが、Ca(OH)₂ を添加することにより液相中の FeO 分は低下し金属化率は上昇する傾向がみられる。

(2) スワージーランド

Ca(OH)₂ の添加量が 0~4wt% の範囲ではペレットの収縮はおおむね同程度に進行している。添加量が 7wt% になると液相の生成量が少なく、収縮が進まない傾向があるのは前述のブラジル鉱石の場合と類似している。

1250°C で 30 min または 60 min 還元した場合、Ca(OH)₂ を添加した方が金属化率は高い。Photo. 1 (f) (g) に Ca(OH)₂ 無添加および 4wt% 添加し、1250°C で 60 min 還元したペレットの中心部の組織を示した。液相のおおよその組成は Ca(OH)₂ 無添加の場合 FeO 67%, SiO₂ 22%, Al₂O₃ 9%, CaO —, 4wt% 添加の場合は FeO 8%, SiO₂ 40%, Al₂O₃ 20%, CaO 20% で、後者の方の還元がより進んでいることがわかる。また 1300°C で 20 min 還元した場合も、Ca(OH)₂ の添加量が多くなるにしたがい液相中の FeO 分は低下する傾向がある。

(3) マルコナ

Ca(OH)₂ を添加することによりペレットの収縮は進まず、また金属化率も低下する傾向がみられる。

この鉱石は塩基性造滓成分を約 3% 含有しており、Ca(OH)₂ 無添加でも 1200°C で 20 min 還元した場合に液相の生成量は多く、ペレットの収縮は進む (Photo. 1 (h))。しかし Ca(OH)₂ を 4wt% 添加すると液相の生成は急激に少なくなる (Photo. 1 (i))。

1300°C で 20 min 還元する場合は、Ca(OH)₂ を 4wt% 添加しても液相の生成は多くペレットの収縮は進む (Photo. 1 (j))。しかしこの場合は還元ガスの流通が悪いため、ペレットの中心部に未還元の wustite が多くみられ金属化率は上らない。このように塩基性造滓成分の高いマルコナ鉱石には、Ca(OH)₂ を添加しても還元ペレットの品質に対する効果は少ない。

(4) 茂山

この鉱石は SiO₂ を約 17% 含有し、その値は実験に供した他の鉱石と比較し非常に高い。Ca(OH)₂ を 2wt% 添加して還元するとペレットの収縮がやや進む傾向がある。金属化率は、1250°C で 30 min または 60 min の還元条件の場合、Ca(OH)₂ を添加しても変化は少な

い。Photo. 1 (k) (l) に Ca(OH)₂ 無添加および 4wt% 添加し、1250°C で 30 min 還元したペレットの中心部の組織を示した。これによると Ca(OH)₂ 無添加の場合は、未反応の SiO₂ が多く残り液相と思われる部分は少ない。4wt% 添加の場合は、おおよその組成が FeO 15%, SiO₂ 50%, Al₂O₃ 3%, MgO 3%, CaO 18% である液相が増加し未反応の SiO₂ は減少する。このように FeO 分を含む液相が増加するため、金属化率はわずかながら低下する傾向がある。

1300°C で 20 min の還元条件では、Ca(OH)₂ を 2wt% 添加した場合は液相中の FeO 分は約 40% と高いが、7wt% 添加では液相のおおよその組成は FeO 7%, SiO₂ 50%, Al₂O₃ 3%, MgO 4%, CaO 30% であり、液相中の FeO が低下するため金属化率は高くなる。

3.1.2 まとめ

以上の実験結果より Ca(OH)₂ を添加する効果は、ペレットの収縮および金属化の両面において、プラスにもマイナスにも働くことがわかる。以下にその結果をまとめて述べる。

(1) 還元条件として温度が高く、時間が長いほどペレットの収縮は進む。これは液相の発生量が多くなり焼結が進行するからである。

(2) Ca(OH)₂ を適量添加すると液相の発生量が最大になり、この場合ペレットの収縮もよく進む。いずれの鉱石も塩基性造滓成分を 2~3wt% 含有する場合に収縮は最も進行する傾向がある。したがって鉱石中の造滓成分の塩基度と CaO 分の最適の添加量の間には単純な関連はみられない。

(3) Ca(OH)₂ の添加量が多く塩基性造滓成分を約 5wt% 以上含有する場合は、逆にペレットの収縮は進まない傾向がある。この理由は FeO 分および CaO 分が高い反応生成物が多くみられ、この物質の流動性がきわめて悪いためにペレットの液相焼結が進まないものと考えられる。

(4) 液相の生成量が多くなると還元ガスの流通が阻害され、ペレットの中心部の還元は進まない。したがって 1200°C および 1250°C でそれぞれ 30 min 還元した場合を比較すると、一般に還元温度の低い前者の方が金属化率は高い。

(5) 液相の生成が比較的少ない 1200°C で還元した場合は、Ca(OH)₂ を添加するにしたがい金属化率は低下する傾向がみられる。これは CaO 分が多くなるに伴い、FeO 分および CaO 分が高い微細な流動性の悪い物質が多く生成するため還元率が低いものと考えられる。

(6) 液相の生成量が多くなる 1300°C で還元した場

合は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加するにしたがい金属化率は上昇する傾向がみられる。これは CaO 分を添加することにより fayalite の生成が抑えられ、液相中の FeO 分が減少するためである。

(7) ペレットの収縮および金属化におよぼす $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の影響は、還元条件および鉄鉱石の不純物などの特性により異なる。これは還元過程に存在する反応生成物の組成、被還元性、流動性などがペレットの焼結と還元を支配する大きな要素となるからである。

3.2 還元条件について

ブラジル、スワジールランド鉱石などは比較的低い温度 (1200°C) で還元を行なった場合に、液相の生成が少なく金属化率が高くなることを前に述べた。しかし還元温度が低いとペレットの焼結が進まず、ペレットの収縮の面からみると還元温度は高い方が有利である。

金属化率も高くまた密度も高い還元ペレットが製造できる還元条件について検討するため、液相の発生が多くなるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 2wt% 添加したスワジールランド鉱石を用いて実験を行なった。Table 1 に種々の条件で還元した結果を示した。この結果およびペレットの組織を観察した結果をまとめるとつぎのとおりである。

(1) Photo. 2 (a)(b)(c) に 1250°C で 120 min

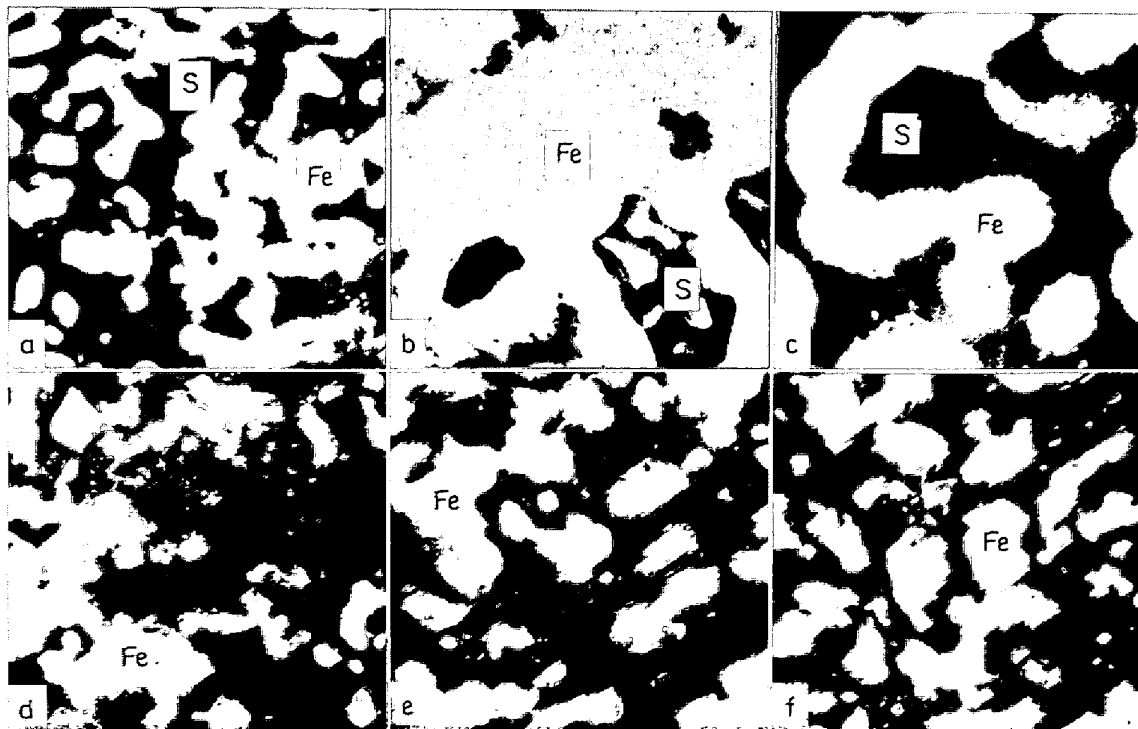
Table 1. The effect of the heating pattern on the quality of reduced pellets.

Heating pattern	T. Fe (wt%)	MFe/T.Fe (%)	Pellet dia. (mm)
1250°C 30 min	78.2	90.1	11.0
1250°C 120 min	79.2	92.9	10.8
1150°C 120 min	80.2	93.3	11.4
1150°C 120 min → 1250°C 120 min	81.6	98.1	11.3

Tested ore: Swaziland ore added 2wt% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

還元した場合のペレットの組織を示した。このように 1250°C で還元したペレットは 3 重構造を示す。外部は金属鉄が細かく、液相の FeO 分も約 3% で還元がよく進んでいる。中間部は幅広い金属鉄層ができ、内部は FeO 分の高い (約 55%) の液相中に金属鉄が浮いている組織を示す。ペレットの中間部に厚い金属鉄の層ができるため、内部の液相は還元ガスおよび外部の FeO の低い液相との接触が遮られ還元は進行しがたい。

(2) 還元ペレットが 3 重構造を示す場合は、還元はつぎの機構で進行したものと考えられる。ペレットの外部は酸化鉄の金属鉄までの還元が速く進み、金属鉄の間を FeO 分の低い液相が埋める。中心部は還元が遅く酸化鉄の還元は FeO まで進行し液相が多量に生成する。



Fe) Metallic Fe S) Silicate glass

(a) 1250°C 120min, outer part (b) 1250°C 120min, middle part (c) 1250°C 120min, inner part
(d) 1150°C 120min, inner part (e) 1150°C 120min ~ 1250°C 120min, outer part (f) 1150°C 120min ~ 1250°C 120min, inner part

Photo. 2. Microstructure of Swaziland pellets containing 2wt% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produced under different reducing conditions. $\times 400$ (3/4)

中心部の液相まで還元ガスは浸透せず、液相部の周辺において還元は進み過飽和の Fe^{++} と e^- は金属鉄をなす。このように液相中の Fe^{++} は中間部の金属鉄層まで濃度勾配により拡散するため、中間部は厚く金属鉄が生成すると考えられる。

(3) 1150°C で 120 min 還元したペレットの内部の組織を Photo. 2(d) に示した。この場合は液相の発生は少なく、中心部まで還元は進行する。

(4) 1150°C で 120 min 還元した後、さらに 1250°C で 120 min 還元を進行させたペレットの外部と内部の組織を Photo. 2(e)(f) に示した。このようにペレットの内部外部とも液相が少なく、金属化率は非常に高くなるとともにペレットの収縮も進む。

このようにペレットの金属化率と密度を上げるために

は、比較的低温において液相の発生を抑えながら還元を行ない、さらに高温において還元と焼結を完結させる加熱方法をとるとよい。しかしこの場合には液相の発生が少なく液相による焼結が進まないため、還元中の強度などペレットの熱間性状についてさらに検討する必要がある。

3.3 SiO_2 添加について

児玉らは酸化ペレットの還元膨張防止に、 SiO_2 または CaO を添加すると有効であると述べている³⁾。3.1 において CaO 分の添加について述べたが、ここでは SiO_2 添加の効果について検討を行なった。

Fig. 3 に 1 級試薬 SiO_2 を 0, 2, 4, 7wt% 添加し、1250°C において 30 min 還元した場合の結果を示した。これによると SiO_2 を添加するに従いペレットの収縮は

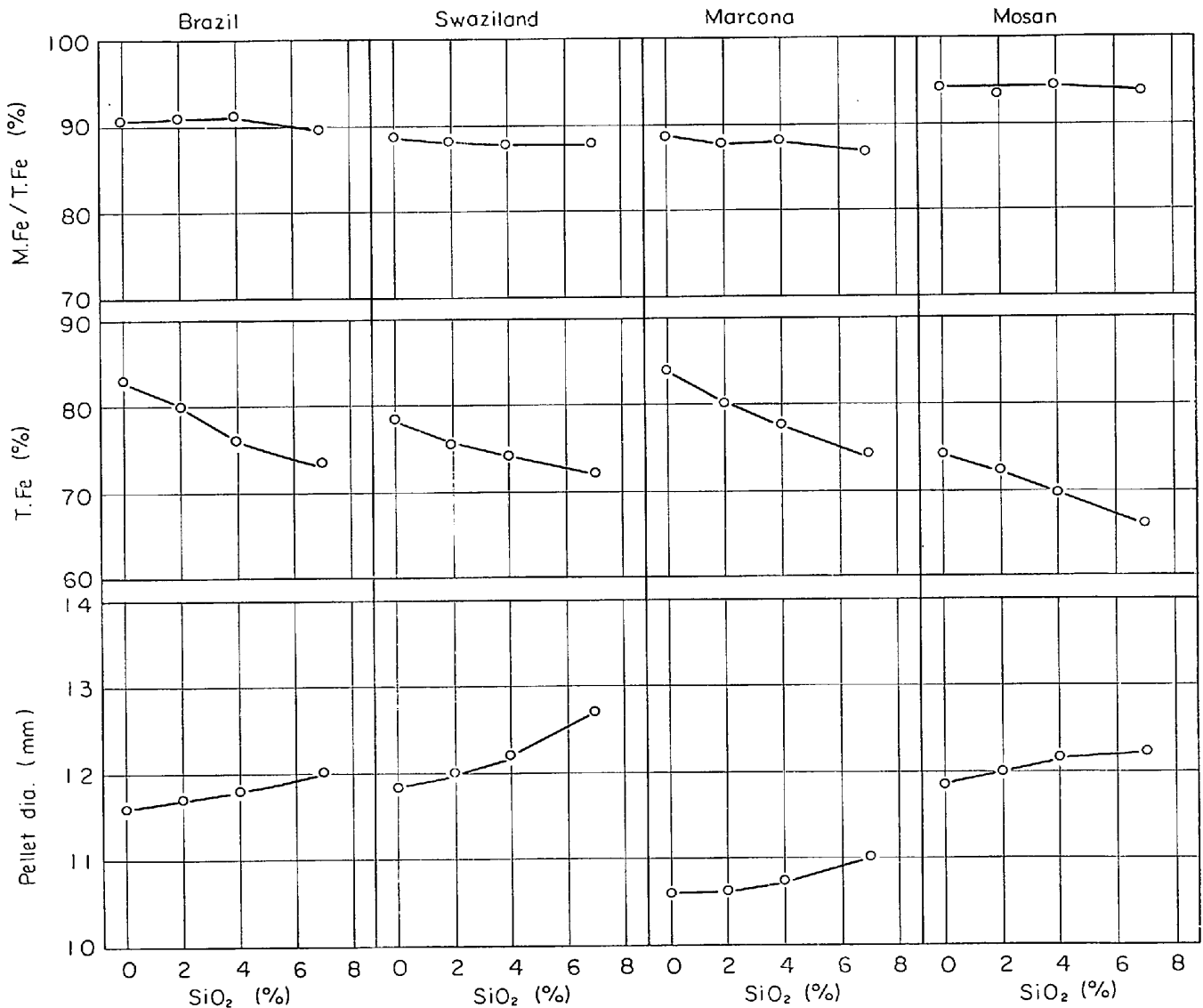


Fig. 3. Fe content and diameter of pellets containing various amount of SiO_2 reduced at 1250°C for 30 min.

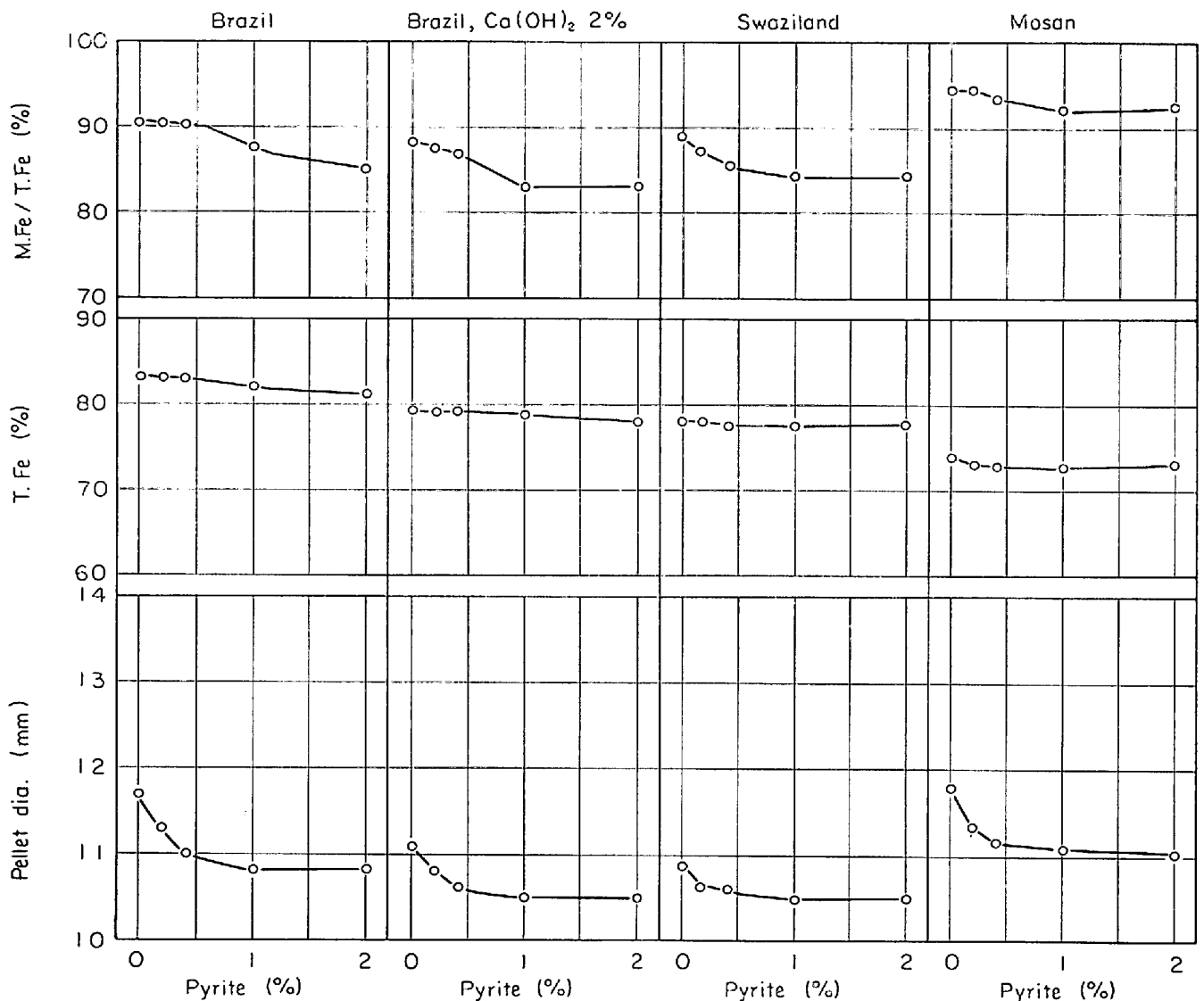


Fig. 4. Fe content and diameter of pellets containing various amount of pyrite reduced at 1250°C for 30 min.

進まず、また金属化率もほとんど変化せず SiO₂ 添加の効果はない。ペレットの組織をみると未反応の SiO₂ が多く、液相の増加はみられない。見玉らは酸化ペレットのボンドが造滓成分を添加することによつて強められることを述べているが、還元ペレットに関する実験では酸化鉄の還元反応も同時に進むので、ペレットのボンドは酸化雰囲気の場合とは当然異なるのであろう。

3.4 pyrite 添加について

前報において pyrite を添加すると、ペレットの異常膨張が防止でき密度が上がることを述べた。pyrite 添加のペレットの品質におよぼす影響について検討するため、pyrite を多く含むマルコナ 鉱石を除きブラジル、Ca(OH)₂ を 2wt% 添加したブラジル、スワジランド、茂山の 4 種の鉱石を用い実験を行なった。Fig. 4 に pyrite

Table 2. Relation between the pyrite addition and pellet qualities—pellet diameter and residual S.

Name of ore	Brazil		Swaziland	
	Pyrite addition (wt%)	Diameter (mm)	Residual S (wt%)	Diameter (mm)
0	13.8	0.03	12.6	0.05
0.2	12.9	0.17	11.5	0.15
0.4	12.6	0.19	11.4	0.21
1.0	12.0	0.30	11.1	0.51
2.0	11.1	1.03	11.0	0.99

Reducing temp. : 1200°C
Reducing time : 20 min

を 0, 0.2, 0.4, 1.0, 2.0wt% 添加し 1250°C で 30 min 還元した場合の結果を示した。

これによると pyrite をわずか 0.2wt% 添加しても、ペレットの収縮に大きな効果がみられる。しかしその添加量が増加するにしたがい液相の発生が多くなり、ペレットの収縮は進むが金属化率は低下する。Ca(OH)₂ を添加したブラジル鉱石の結果から明らかなように、Ca(OH)₂ と pyrite の両方を添加するとペレットの収縮はより進む。Table 2 に pyrite 添加した還元ペレット中に残留する S を示した。残留する S は高くペレットの品位からみて pyrite 添加は好ましくない。

4. 結 言

還元ペレットを製造するときに、鉄鉱石に Ca(OH)₂、SiO₂、pyrite を添加することのペレットの収縮および金属化率におよぼす影響について検討した。今回の実験においては、コークスを 10wt% 内装させたグリーンペレットを外装コークスとともに加熱し、ペレットの焼結と還元を同時に進行させる方法により還元ペレットを製造したが、還元中の反応生成物 (silicate glass) などが還元ペレットの品質を支配する大きな要素となることを明らかにした。この物質の生成機構および性質については不明な点が多く今後の課題とするが、本報では還元ペレ

ットの品位と造滓成分添加の関係についての基礎的な実験結果を述べた。それらをまとめると次のとおりである。

SiO₂ 添加は還元ペレットの収縮および品位の面から好ましくない。pyrite はわずか 0.2wt% の添加でもペレットの収縮に効果がある。しかし添加した S 分の相当量が還元後もペレット中に残留するので、さらに脱硫に関する処理が必要であろう。

Ca(OH)₂ の適量を添加することは還元ペレットの収縮および品位の両面から好ましい。適当な添加量は鉄鉱石の種類および還元条件により異なるが、例として実験に供したヘマタイト鉱石 (SiO₂ 約 5%, CaO+MgO 約 0.2%) について述べれば、CaO を含む液相が多量に発生する約 1250°C 以上で還元する場合に、おおむね 4 wt% の Ca(OH)₂ の添加量を選ぶと還元ペレットの収縮および金属化率に関し効果が認められた。

終わりに本研究に適切なご助言をいただきました北海道大学工学部吉井教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 田中ほか: 鉄と鋼, 58 (1972) 4, p. 37
- 2) 佐山, 関口, 植田: 鉄と鋼, 58 (1972) 2, p. 240
- 3) 児玉ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 581