

UDC 622.788.3 : 669.162.263.25 : 669.162.283

論 文

セメントボンド系コールドペレットの荷重軟化性状

佐藤 勝彦** · 沢村 靖昌**
神原 健二郎*** · 古井 健夫****The Softening Behavior under Load of Cold Bonded Pellets
with Cement BindersKatsuhiko SATO, Yasumasa SAWAMURA
Kenjiro KANBARA, and Takeo FURUI

Synopsis:

The softening behavior under load was investigated using cold bonded pellets with cement binders, made from iron ores of several types.

In the case of cold bonded pellets, both the swelling and softening by reduction at elevating temperatures resulted in a big pressure drop in the softening test.

The prevention of the swelling was effective when iron-silicate of low melting point was made from wustite and gangue minerals in a pellet particle in the temperature range from 900 to 1 100 °C at which swelling usually took place to form slag net works.

For the prevention of the softening, it was essential that the melting point of gangue minerals was transformed to higher levels.

To satisfy both the requirements, iron-silicate of low melting point, bearing CaO, must be made in the temperature range from 900 to 1 100 °C and transformed to Ca-silicate of high melting points by reduction above 1 100 °C.

As the suitable composition of the cold bonded pellet including binders to meet the restriction, its gangue amount must be higher than 220 kg/t-Fe and its basicity (CaO/SiO) more than 1.2.

1. 緒 言

高炉用塊成鉱としては従来から焼結鉱、ペレットが使用されており、高炉の能率向上、燃料比の低減に大きく貢献している。これはいずれも粉鉱石を1 200°C以上の高温で焼き固めることで塊成化をはかっている。

ところが最近、省エネルギー、環境対策などの見地から焼成工程を省略した塊成法-コールドペレット法-への関心が高まってきた。コールドペレット法は常温ないしはそれに近い温度で硬化する物質をバインダーとして粉鉱石を塊成化しようとするもので、そのアイデアは古くから数多く存在したが、その後の発展の過程で炭酸化反応を利用するもの¹⁾²⁾、熱水合成反応を利用するもの^{3)~5)}

および水和反応を利用するもの^{6)~8)}にしばられてきた⁹⁾。

炭酸化反応、熱水合成反応を利用するプロセスは硬化反応に要する期間が数時間以下であるが、その反面、炭酸化反応塔やオートクレーブなどの硬化装置が必要である。これらは現在のところ製鉄用ペレットの生産規模に匹敵するものが開発されていない。

水和反応を利用する方式は、硬化条件に制約が少ないが、硬化時間が長く(数日~1ヶ月)、またその間の低強度ペレットの取扱いに難点があつた。SVENSSON⁷⁾は「埋込粉ビン養生法」を採用することでこの難点を克服し、Grangesberg社はこの方法による160万t/年規模のコールドペレットプラントを建設している。また他にも、製鉄所発生ダストを対象にしたコールドペレット法

* 昭和52年10月 本会講演大会にて発表 昭和53年11月13日受付 (Received Nov. 13, 1978)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu-cho Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (現:(株)鉄原) (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp. Now Tetsugen)

Table 1. Chemical composition of ores, binder and additives.

Ores		T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	C.W
High grade magnetite ores	A	68.4	28.3	2.1	0.4	0.5	0.5	0.300	—
Low grade magnetite ores	B	64.5	25.3	8.8	0.2	0.2	0.1	0.010	—
High grade hematite ores	C	66.7	1.1	0.8	1.2	0.6	0.1	0.011	—
Low grade hematite ores	D	62.2	0.6	4.9	2.9	2.9	0.1	0.024	—
	E	65.3	7.7	5.8	0.1	0.5	0.3	0.004	—
	F	64.3	0.6	5.0	0.1	1.2	0.05	0.010	—
Limonite ores	G	57.5	0.2	5.7	2.5	0.2	0.1	0.025	8.3
	H	62.1	0.7	3.3	2.0	0.2	0.2	0.023	4.9
	I	62.5	0.5	4.1	0.9	0.1	—	0.022	5.3
	J	64.2	0.7	1.9	1.2	0.1	0.1	0.013	3.9
Binder	Portland Cement clinker	1.8	—	21.4	4.4	66.5	1.0	0.480	—
Additives	Limestone	—	—	1.0	0.4	55.6	—	0.003	—
	Serpentinite	—	—	38.8	1.1	—	38.2	0.026	—
	BF-Slag	—	—	33.8	15.8	43.2	38.0	1.100	—

が検討されている⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。コールドペレット法は今後も新塊成法として発展して行くであろうが、他の塊成法に比して非焼成であるために高温性状が問題になるものと考えられる。そこで筆者らは実用化段階にあるセメントポンド系コールドペレットの高温性状—ふくれと荷重軟化—についての検討を行い、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実験方法および装置

2.1 実験試料

実験に供した試料を Table 1 に示す。鉄鉱石はできる限り広い範囲（鉱種および品位）のものを選択した。

2.2 実験方法および装置

2.2.1 試料の調整・造粒および養生

試料の粉碎には内容積 100 l の振動ミルを使用した。これらを所定の割合で配合したのち内容積 22 l のパッチ型ボールミル（ボール重量 24 kg）を用いて混合した。1 回の装入量は 3.3 kg、混練時間は 30 分である。造粒はタイヤ式造粒機を用い、約 3 kg の試料を 120 分間で 15—16 mmφ のペレットとした。バインダーとしてセメントクリンカーを使用した。この硬化のための養生は常温で行い、乾燥防止のために適当な時期にスプレー散水を行った。

2.2.2 常温および高温性状

常温性状として 7 日間養生したペレットの圧潰強度と気孔率を測定した。圧潰強度は圧縮試験機に、また気孔率は JIS に定められた水銀法によった¹²⁾。

高温性状は還元ふくれと荷重軟化を測定した。ふくれ

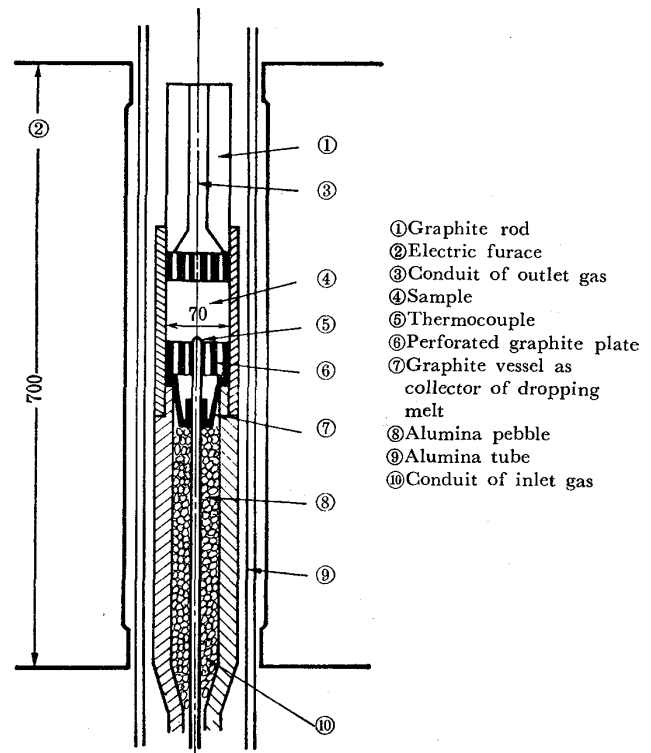


Fig. 1. Apparatus for the softening test under load.

は 900°C で還元する JIS 法¹³⁾があるが、本報では後述する荷重軟化試験に採用したと同様の温度・ガス条件で 1000°C まで還元したペレットのふくれを測定した。荷重軟化試験はいろいろなタイプのものが提唱されているが、本報では当所から従来から採用している方法によった。実験装置を Fig. 1 に、実験条件を Table 2 にそれぞれ示した。

Table 2. Test conditions of the softening behavior under load.

	Method I	Method II
Heating rate	200~500°C 10°C / min 500~650°C 7.5°C / min 650~1 000°C 5°C / min 1 000~1 200°C 1.5°C / min	200~800°C 10°C / min 800~1 200°C 2°C / min 1 200~1 400°C 5°C / min
Applied load	300~500°C 0.182 kg/cm ² 500~700°C 0.390 kg/cm ² 700~900°C 0.676 kg/cm ² 900~1 000°C 0.962 kg/cm ² 1 000~1 200°C 1.732 kg/cm ²	800~1 400°C 1 kg/cm ²
Reduction gas	30%CO-70%N ₂ 20 l/min	30%CO-70%N ₂ 20 l/min

Table 3. Cold pellet properties.

Ore	Gangue* amount (kg/t-Fe)	Basicity (-)	Porosity (%)	Compressive Strength (kg/p)	Swelling (%)	Pressure drop (mm Aq)**
A	178	1.64	20.0	248	17.2	984
B	312	0.72	25.4	198	4.2	276
C	162	2.45	27.1	134	8.2	345
D	269	0.95	25.6	239	0.5	>1000
E	231	0.94	28.8	184	9.1	800

* Gangue amount = [(SiO₂% + Al₂O₃% + CaO% + MgO%) / T.Fe%] × 10³

** Pressure drop at 1 200°C of the softening test (Method I)

3. 実験結果

3.1 単味鉱石コールドペレットの性状

バインダーとしてセメントクリンカーを9.1%配合した単味鉱石コールドペレットの実験結果の1例をTable 3に示す。ふくれはA鉱石、C鉱石など高品位鉱石を使用した場合に大きく、B鉱石、D鉱石などの脈石分の多い鉱石の場合に小さい。荷重軟化性として1 200°C到達時のガス圧損を見るといずれも200 mmAq以上で高炉装入物として好ましくない(通常の自溶性焼結鉱の場合の1 200°Cでの圧損は100 mmAq前後である)。特にふくれの大きいA鉱石とふくれの小さいD鉱石の場合の荷重軟化性が劣っている。そこでこの両者について、荷重軟化試験時のガス圧損とペレット層の収縮率の変化を見るとFig. 2のようになる。A鉱石を使用した場合にはペレット層は850°Cから収縮を開始し、1 000°Cを超えるとガス圧損が上昇を始める。これに対してD鉱石を使用した場合には1 000°Cを超えるまで収縮は起こらず、ガス圧損は1 150°Cより急激に上昇する。ふくれの結果と

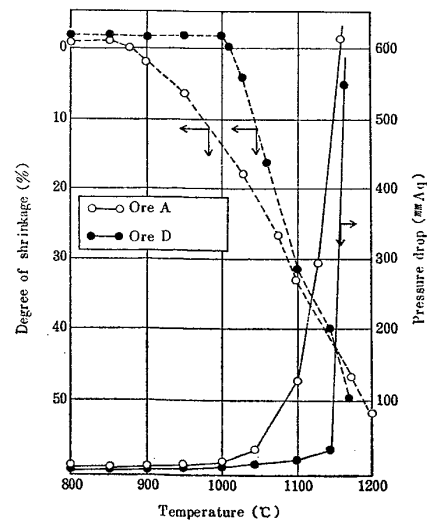


Fig. 2. Effect of raw materials on the softening behavior under load of cold pellets.

あわせて考えると、A鉱石使用の場合には800~1 000°Cでのふくれのためにペレット強度が低下し荷重下でペレットの一部が崩壊して収縮が始まり、次いで温度が1 000°C以上になった段階で金属鉄の焼結によるガス圧損の上昇に結びつくものと考えられる。これに対してもD鉱石使用の場合にはふくれがほとんど起こらず1 000°Cまでは収縮が見られない。これからD鉱石使用の場合の荷重軟化性はA鉱石の場合と違って脈石の軟化特性に基づくものと考えられる。A鉱石を使用した場合のふくれを走査型電子顕微鏡で観察すると通常の焼成ペレットのふくれの原因となつている繊維状金属鉄が数多く見られる。したがってコールドペレットのふくれの原因は通常の焼成ペレットの場合と同様と考えられる。焼成ペレットのふくれについては多くの報告があり¹⁴⁾¹⁵⁾繊維状金属鉄の生成条件はかなり明確にされている。不破・萬谷¹⁶⁾は繊維状金属鉄が800~1 100°CでのCOガス還元によつて生成し、微粉状の高品位鉱石に共通した現象であることを確かめ、また佐々木¹⁷⁾は焼成ペレットでも不十分な熱履歴のものや乾燥ペレットなどで著しいふくれの起こることを、さらに石光・菅原¹⁸⁾はwustiteまでの還元段階で酸化鉄粒子が微細化されるようなペレットの場合にもふくれが大きいことをそれぞれ報告している。そして焼成ペレットのふくれ防止の手段として児玉¹⁹⁾は高温度で十分な焼成を行い微細な鉱石粒子の焼結を十分に進めること、脈石分を添加してスラグマトリックスを発達させることを提唱している。コールドペレットの場合には焼成工程が省略されているのでふくれの起こる可能性が大きい。焼成ペレットでは有効であつた上述の対策は採用できない。ところでD鉱石を使用した場合にはコールドペレットであつてもふくれはほとんど起きていな

い。しかし佐々木ら²⁰⁾や斧²¹⁾の報告にあるように1150°C以上で低融点 iron-silicate によると考えられる軟化融着現象から激しいガス圧損の上昇を招いている。このことからD鉱石を使用した場合にはふくれの起きる温度域でもある程度の低融点 iron-silicate が生成し、これが焼成ペレットにおけるスラグマトリックスと類似の働きをしてふくれを抑制しているものと考えられる。このことは Table 3 に示したA鉱石使用の場合とD鉱石使用の場合の脈石量と塩基度の差異からもうかがわれる。

以上のようにコールドペレットの荷重軟化挙動で大きい収縮およびガス圧損を招くのはふくれによる場合と脈石融点の低下による場合の二種類のタイプに類別できることが明らかになった。

3.2 コールドペレットの脈石量・塩基度の影響

コールドペレットのふくれを改善するためにはふくれの起こる温度域で iron-silicate を生成させる必要がある。そのためには FeO と SiO₂ とが一定量だけ結合しやすい状態で存在していなければならない。そこでA鉱石を使用する場合にバインダーとしてのセメントクリンカー以外に SiO₂ 源として蛇紋岩、水滓などを添加した。結果を Fig. 3 に示す。脈石量を増加させるとふくれが防止でき、その結果荷重軟化性状が改善されることがわかる。ただし脈石の塩基度が1.2以下になるとふくれは2%以下になるが、荷重軟化性状は悪化する。これは iron-silicate の生成量が大きく高温まで残留して軟化するD鉱石の場合に近づくためと考えられる。D鉱石の場合にはふくれ温度域で生成した iron-silicate を還元しやす

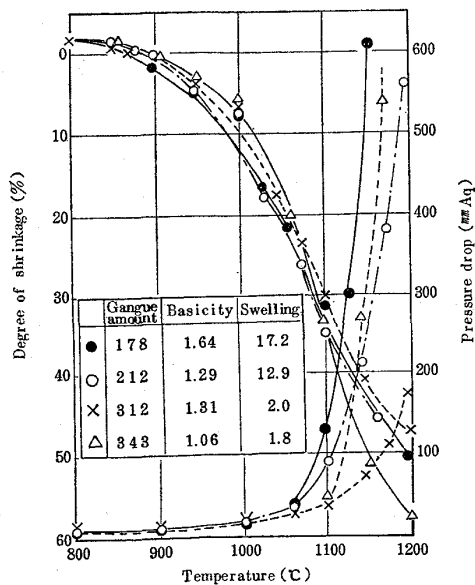


Fig. 3. Effect of additives (SiO₂ source) on the softening behavior under load of cold pellets from ore A.

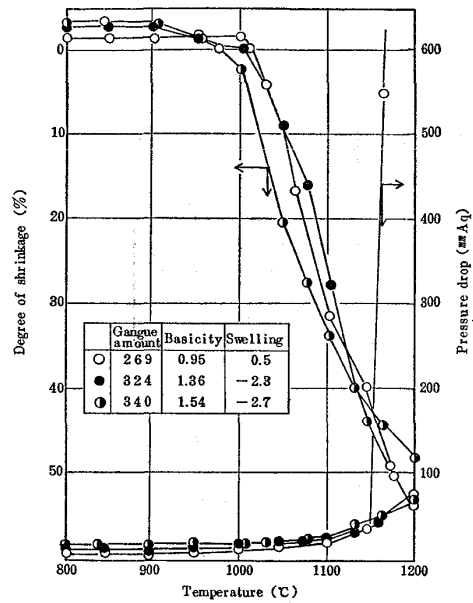


Fig. 4. Effect of additives (CaO source) on the softening behavior under load of cold pellets from ore D.

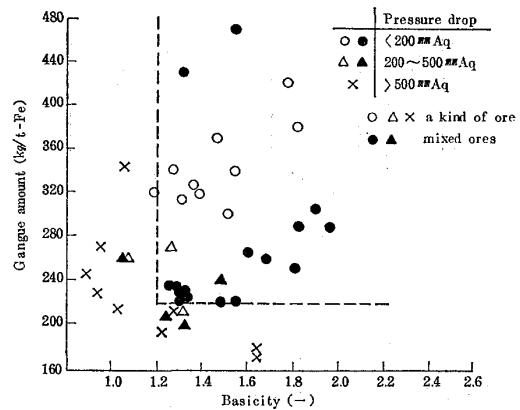


Fig. 5. Effects of gangue amount and basicity on the pressure drop at 1200°C of the softening test under load.

く、融点の高い脈石に変換する必要がある。そこで脈石の塩基度を上昇させるために石灰石を添加した。結果を Fig. 4 に示す。塩基度を1.2以上に調整するといずれも荷重軟化試験の最終ガス圧損が100mmAq以下となり焼結鉱と同程度の値となった。

このように単味鉱石コールドペレットについては高品位鉱石を使用する場合には SiO₂ 源を、低品位鉱石を使用する場合には CaO 源を添加し、脈石量と塩基度を調整することがふくれ・荷重軟化性状の改善に有効であることがわかった。このように脈石量・塩基度を変えた実験結果を荷重軟化試験の1200°Cにおけるガス圧損との関係でまとめると Fig. 5 のようになる。焼成ペレットと同程度以上の荷重軟化性状を示すものとしてガス圧損

Table 4. Test condition of silicate formation.

Sample	Rod (12 mm ϕ ×15 mm) formed by pressure (2 T/cm ²)
Apparatus	Electric furnace (Diameter of vessel 50 mm)
Heating rate	Room temperature ~ 800°C not determined 800°C ~ 1100°C 10 °C/min 1100°C 60 min holding
Condition of atmosphere	Room temperature ~ 800°C N ₂ 800°C ~ 1100°C 50%CO+50%CO ₂ Flow rate 1 L/min(Both cases)
Determination of silicate amount	Microscopic analysis by Q.T.M.-720 (sample is quenched in N ₂ gas)

200 mmAq 以下の範囲を取ると塩基度が 1.2 以上で、脈石量が 220 kg/t-Fe 以上となる。これは単味鉱石に添加物を加えた場合であるが、脈石の成分調整は高品位鉱石と低品位鉱石の配合によつても可能である。このような混合鉱石の実験結果を Fig. 5 に同時に示した。いずれも良好な品質のものが得られており、単味鉱石コールドペレットで得られた荷重軟化性状の良好な範囲は混合鉱石の場合にも成り立つ一般性のあるものであることがわかる。

3.3 鉱石銘柄の影響

前節ではコールドペレットのふくれ、荷重軟化性状を制御する基本的な方策を明らかにした。しかしすべての鉱石がこれで律しきれるとは限らない。例えば Table 3 に示した E 鉱石の場合には脈石量・塩基度から見て D 鉱石の型のものであるにもかかわらず 9.1% のふくれを示している。また B 鉱石の場合も D 鉱石以上の軟化によるガス圧損の上昇が見られる筈である。ところが、実際には 276 mmAq のガス圧損しか観察されていない。このように鉱石銘柄によつてふくれ・荷重軟化性状に差異があるのは iron-silicate の生成状況に関係しているものと考えられる。

そこでそれぞれの鉱石について iron-silicate の生成量を調査する実験を行つた。実験方法を Table 4 に、また鉱石粒度を -44μ 50% としたときの実験結果を Fig. 6(a) に示す。

なお iron-silicate 量は後述する Photo. 1 の S で示す部分の面積率で表示した。これから iron-silicate の生成量は SiO₂ 含有量と比例関係があるが、鉱石の銘柄によつても異なり、大きく三グループに分けられることがわかる。D 鉱石は最も iron-silicate の生成量の高いグループにあり、B 鉱石、E 鉱石は逆に iron-silicate 生成量の低いグループに属している。このため鉱石の含有 SiO₂ 量では E 鉱石の方が D 鉱石よりもやや高いにもかかわらずふくれが大きいこと、また B 鉱石が多量の SiO₂ を含むにもかかわらず軟化によるガス圧損が D 鉱石よりも低いことが理解できる。

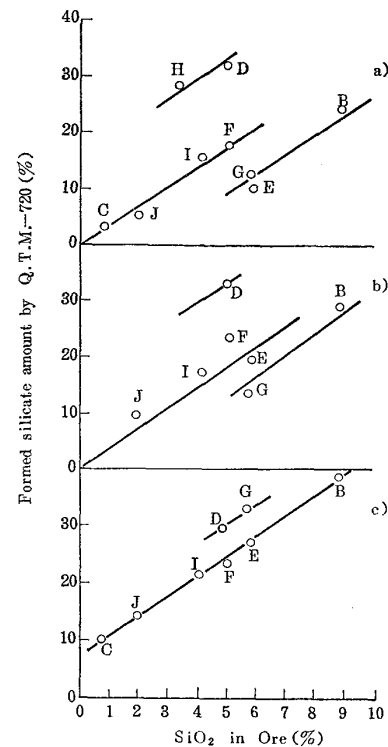
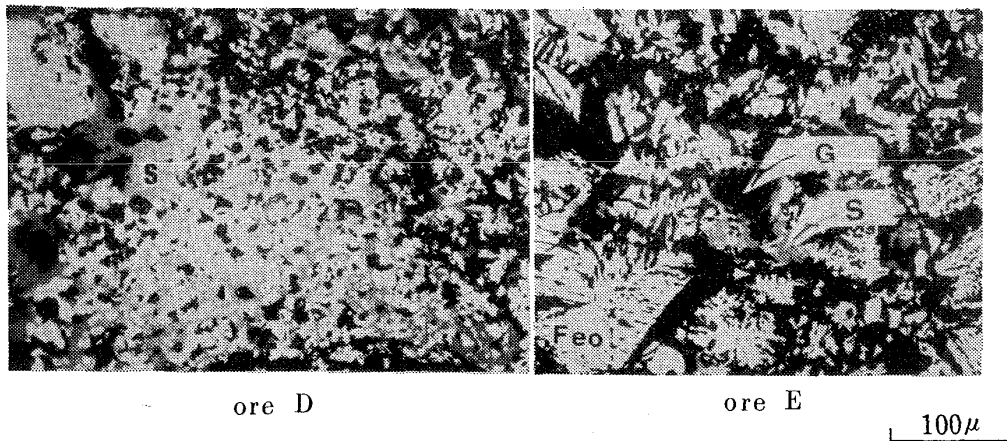


Fig. 6. Correlation between SiO₂(%) in the ore and silicate amount formed at 1100°C

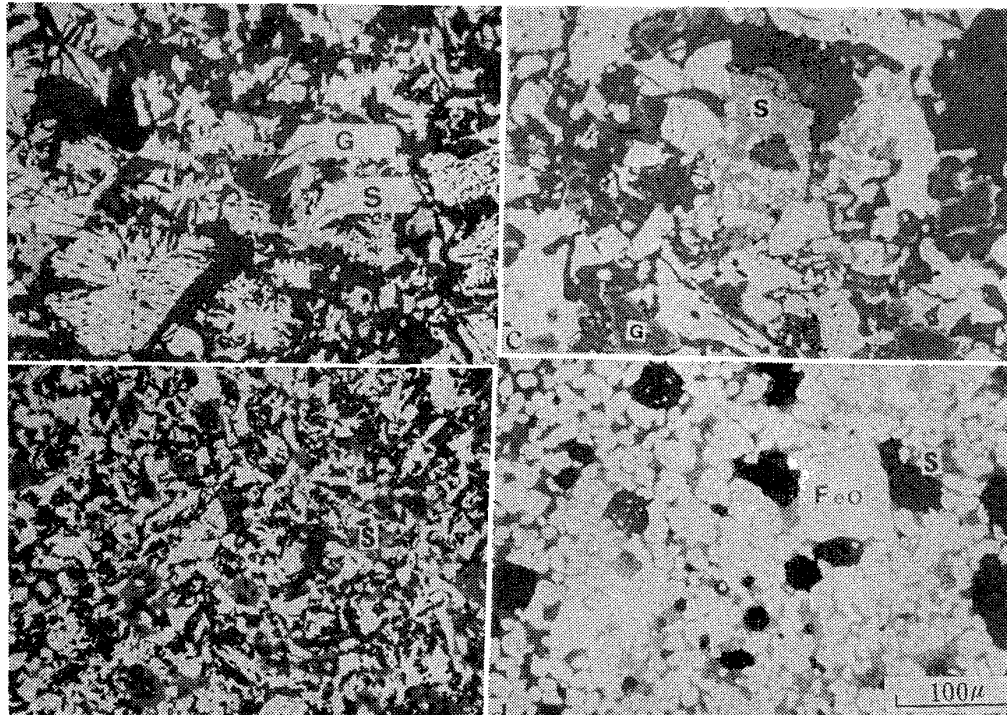
- a) ore size -44μ 50%
 b) " -44μ 85%
 c) " -44μ 85%, basicity 1.4

ではこのような鉱石の iron-silicate 生成能は何に由来するのであろうか。D 鉱石と E 鉱石の iron-silicate 生成後の顕微鏡組織を見ると Photo. 1 に示すように quartz を主体とする脈石の存在状態に大きい差異があることがわかる。

前者は脈石が酸化鉄鉱物とよく混在している脈石分散型であるのに対して後者のグループでは脈石と酸化鉄鉱物が単体分離している脈石偏析型であり、しかも脈石粒度も大きい。ふくれが生ずる温度域での iron-silicate 生成反応は当然固相で進むので微視的に見て iron-silicate の構成要素となる FeO(wustite) と SiO₂(quartz) の存在状態がこれの生成能に大きく影響するものと考えられる。これまでの結果は -44μ 50% のペレット原料としては粗粒の鉱石についての実験で得られたものであるが鉱石をさらに粉砕すると脈石の存在状態も変化することが予想される。そこで鉱石を -44μ 85% に調整して同様の実験を試みた。結果を Fig. 6(b) に示す。脈石分散型の D 鉱石では鉱石を粉砕しても iron-silicate 生成量は変わらないが、B 鉱石、E 鉱石の場合には iron-silicate 生成量が増加し中間型のグループに近くなつていく。これは単体分離している酸化鉄鉱物と脈石が粉砕の過程で細粒化するとともに混合が進んだ結果と考えられる。



S : silicate formed at 1100°C G : gangue mineral
 Photo. 1. Microstructure of the samples after the test of silicate formation.



G : Gangue mineral S : Silicate formed at 1100°C
 a) -44μ50% b) -44μ50% Basicity 1.4
 c) -44μ85% d) -44μ85% Basicity 1.4

Photo. 2. Microstructure of the samples from ore E after the test of silicate formation.

セメントボンド系コールドペレットの場合には常温強度維持のためにバインダーとしてセメント類が10%程度配合される。したがってバインダーからの CaO ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ など) の影響も無視できない。そこで前述の細粒鉱石に石灰石を塩基度で1.4になるように配合し同様の実験を行った。結果を Fig. 6(c)に示す。

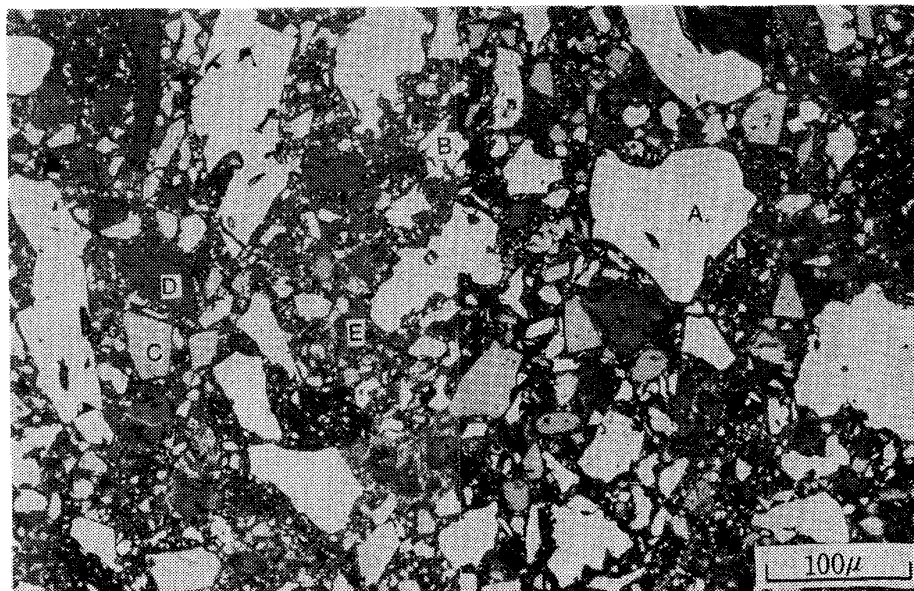
この場合は CaO-FeO-SiO_2 系の silicate が生成するので silicate 量は増え融点も下る。脈石偏析型鉱石の場合はこのために silicate 生成量が大きく増加するが、脈石分散型のD鉱石の場合には silicate 生成量は増加しない。

以上の結果から脈石分散型鉱石の場合は酸化鉄鉱物と脈石の単体分離度が低く両者がよく混在しているために脈石と wustite の反応が理想的に行われるものと考えられる。このためにD鉱石の場合は鉱石粒度や添加物の影響を受け難い。これに対して脈石偏析型鉱石の場合にはもともと脈石と酸化鉄鉱物の混合がよくない状態にあるために粒度、添加物などの固相での脈石と wustite の反応を改善する対策が有効となる。

確認のためにE鉱石について上述の結果を顕微鏡組織の面から検討した。粗粒のまま塩基度調整した場合も含めて結果を Photo. 2 に示す。粗粒鉱石の場合にも石

Table 5. A sample for microscopic analysis.

Raw materials (%)					Cold pellet properties				
Ore C	Ore E	Ore G	Lime-stone	Binder	T.Fe	Basicity	Gangue amount	Compressive strength	Pressure drop
21.2	38.1	25.4	5.3	10.0	55.1	1.69	319	138	67



A : hematite from ore E B : hematite from ore C C : limonite from ore G
D : gangue from ore E E : hydrated cement compound

Photo. 3. Microstructure of the cold pellet.

灰石の添加は有効であり、鉱石の細粒化と同程度の効果が見られた。

4. 考 察

4.1 コールドペレットの脈石鉱物の変化

上述のようにコールドペレットの高温性状をささえるものは脈石鉱物であるが、この還元時の変化についてさらに詳しく検討した。

試料として1400°Cまでの荷重軟化試験で焼結鉱と同じガス圧損挙動を示すコールドペレットをとり、荷重軟化試験と同一の加熱条件下で900°Cから1400°Cの間、100°Cごとに脈石鉱物の変化と還元を進行を検鏡とX線マイクロアナライザー (EPMA) による成分分析から追跡した。

試料ペレットの性状を Table 5 に示す。

まずコールドペレットの還元前の組織を Photo. 3 に示した。白色部はC鉱石 (細粒) とE鉱石 (粗粒) のヘマタイト粒子であり、明灰色部はG鉱石からのリモナイト粒子である。暗灰色部は脈石 (主として quartz) であり、粗粒部分は鉱石に由来している。ペレットの組織は粗粒のE鉱石粒子間に中・細粒のC鉱石およびG鉱石が

分布し、それらの鉱石間にバインダーであるセメントクリンカーが均一にゲル状の水和物を形成したものとなっている。

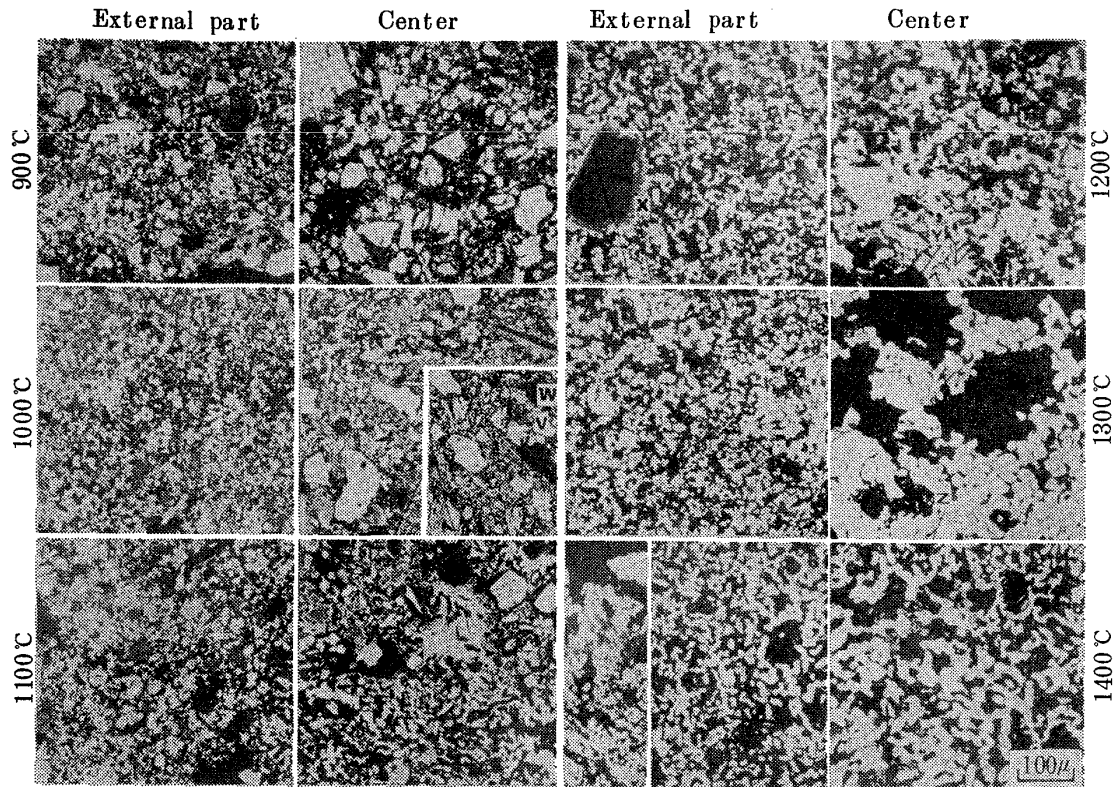
このペレットの還元時の900~1400°Cの顕微鏡組織を Photo. 4 に示した。

900°Cでは外殻部に金属鉄が生成しており、その厚みは300~350μmである。内核部は wustite-magnetite で中心部には未還元 hematite が残っている。ごく一部に silicate が生成している。

1000°Cでは外殻部の金属鉄層が生長し、凝集化を開始し、中心部は wustite まで還元されている。ここで生成した silicate の EPMA 点分析によると FeO 36~24%, CaO 32~16%, SiO₂ 25~28% の CaO を含む iron-silicate であつた。

1100°Cではさらに金属鉄層が増加し、内核部の wustite が減少する。

1200°Cの外殻部の silicate 部分を分析すると FeO 0.7%, CaO 75%, SiO₂ 31% であり、また silicate 中に金属鉄の生成が見られた。これはこの温度ですでに一部の CaO を含む iron-silicate が還元されることを示している。中核部の silicate はまだ三元系のものであつた。



	FeO	SiO ₂	CaO	Sum
W	24	28	16	68
V	36	25	32	93
X	1	31	75	107
Y	35	32	34	101
Z	3	40	61	104

Photo. 4. Microstructure of cold pellets after the softening test without load.

Table 6. Silicate amount determined by Q.T.M.-720 (%).

1 000°C	1 100°C	1 200°C	1 300°C
20.2	26.9	21.4	12.7

1 300°Cになると中核部の CaO を含む iron-silicate から大半の FeO が還元されている。

1 400°C では中核部も金属鉄が増加し還元率は 96% に達している。

Silicate の生成量を QTM-720 によつて測定すると Table 6 に示すように 1 100°C までは増加するが、それ以上の温度では還元による FeO の離脱のために減少することがわかる。

この結果からコールドペレットの還元中の脈石の反応および還元の進行には次のような特徴が認められる。

- ① 還元の進行は topochemical である。
- ② ふくれの防止に有効と考えられる初期 silicate は CaO を含む iron-silicate であり、900°C で存在が認め

られ、1 000°C では 20%、1 100°C では 27% の面積率を有する。

③ 外殻部では 1 200°C までに CaO を含む iron-silicate は還元されて FeO を離脱し dicalcium-silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) ないしは rankinite ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) に近い組成に変化する。

④ Wustite の多い中核部でも 1 300°C までには CaO を含む iron-silicate からかなりの FeO が還元される。

このようにコールドペレットの場合 900~1 100°C の温度範囲で CaO を含む iron-silicate が相当量生成し、これがふくれの起こる時期と一致しているためにスラグマトリックスの発達した焼成ペレットと同様のふくれ抑制効果をもたらしているものと考えられる。

ところで、やはり topochemical な還元反応をする通常の焼成ペレットでは 1 200°C 以上の温度で還元停滞と融着現象が起こることが知られている。成田ら²²⁾はこれが金属鉄のシェル形成と低融点スラグによるペレット中核部への還元ガスの拡散不足と、wustite および低融点スラグのペレット粒子外への流出によるものであること

を報告している。このうち、中核部への還元ガスの拡散を阻害するのは江本ら²³⁾の試薬による実験結果からも iron-silicate 系の低融点スラグが主となつているものと考えられる。

BOGDANDY ら²⁴⁾によれば、iron-silicate の CO ガスによる還元は 1 200°C 以上の高温でなければ起こらず、また溶融スラグの還元実験ではあるが 70%FeO で CaO/SiO₂ が 1 の CaO を含む iron-silicate は通常の fayalite (2FeO : SiO₂ : FeO70.5%) の 7 倍の速度で還元される。

これらからコールドペレットと焼成ペレットの大きい差異は生成した低融点 silicate の被還元性にあるものと考えられる。焼成ペレットの場合は fayalite のような被還元性の悪い iron-silicate が生成するために、これが融点以上 (例えば fayalite の融点は 1 205°C²⁵⁾) で溶融して還元ガスの拡散を阻害する。コールドペレットの場合に生成する CaO を含む iron-silicate も融点は 1 220~1 250°C²⁵⁾ であるが容易に還元が進んで FeO が離脱し高融点の silicate に変換されるために還元停滞やスラグのペレット粒子への流出が見られなかつたものと考えられる。

以上述べたようにコールドペレットの高温性状は特徴ある脈石反応によって維持されていることが明らかになった。

4.2 他の塊成鉱との比較

コールドペレットの品質上の位置づけを明らかにするために他の実用塊成鉱との比較を行った。荷重軟化試験の結果では、1 400°C でのガス圧損が 100 mmAq 以下に収まるのは焼結鉱、自溶性ペレットおよびコールドペレットである。酸性ペレットは軟化融着のためにガス圧

Table 7. Chemical composition of agglomerates.

Agglomerates	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	S	CaO/SiO ₂	Gangue amount
Cold pellet	55.1	2.9	5.9	10.0	1.5	0.2	0.052	1.69	319
Sinter	56.0	7.8	5.6	9.9	1.9	1.5	0.018	1.77	385
Fluxed pellet	62.1	1.0	3.7	5.5	1.4	1.1	0.051	1.49	188

Table 8. Properties of agglomerates at cold and elevating temperature.

	Compressive strength (kg/p)	Porosity (%)	Swelling (JIS) (%)	Reduction test (JIS)		Degree of reduction after the softening test (%)
				Degree of Reduction (%)	Strength after reduction (kg/p)	
Cold pellet	232	26.6	-0.5	92.3	60.2	95.7
Sinter	n.d.	20.2	n.d.	60.0	n.d.	95.0
Fluxed pellet	270	23.6	11.4	84.0	51.8	95.9

損が急上昇している。その他の性状については荷重軟化性状の良好であつた焼結鉱、自溶性ペレットと比較して Table 7, Table 8 に示した。

これからコールドペレットは総合的に見て実用焼結鉱と同一の水準に達しうものと考えられる。

5. 結 言

セメントボンド系コールドペレットの高温性状について荷重軟化試験を中心とする検討を行い次の事項を明らかにした。

(1) コールドペレットの場合、酸化鉄の還元による“ふくれ”と脈石鉱物、wustite の“軟化”の両者が荷重軟化性状の悪化をもたらす。

(2) ふくれを抑制するための焼成ペレットに適用された手段はコールドペレットが非焼成であるために採用できない。ふくれ抑制のためにはふくれの生ずる 900~1 100°C の温度域で生成する低融点 silicate をスラグマトリックスとして利用する必要がある。

(3) 低融点 silicate の生成量は鉱石、バインダーの SiO₂ 量によつて決まるが、これが固相反応で生ずることから脈石の存在状態も大きく関与する。これが鉱石の低融点 silicate 生成能に関する銘柄効果として現われる。

(4) 低融点 silicate 生成能に関しては脈石の存在状態から、鉱石を脈石分散型、脈石偏析型およびその中間型に分けて考えることができる。脈石偏析型鉱石の場合には鉱石粒度の細粒化、石灰石添加などが有効である。

(5) ふくれを抑制する低融点 silicate が生成しても、これが高温で軟化に結びつかないのは CaO を含む iron-silicate であるためである。これは還元性がよいために 1 200~1 300°C で還元されて融点の高い calcium-silicate に変換される。

(6) 使用鉱石の脈石賦存状態を考慮した上で脈石量 220 kg/t-Fe 以上、塩基度 1.2 以上に調整したコールドペレットは実用焼結鉱と同様の性状を具備しう。

コールドペレットの場合には非焼成であるために他の

塊成鉄のように焼成工程での性状改善策が適用できない。したがって高温性状を適正なものに維持するためには高炉内の加熱条件下で生ずる脈石反応を利用する以外に方法がなく、この反応が目的にかなった進行をするための素材とその分布状態をペレット製造段階で準備することが有効な手段となるものと考えられる。

文 献

- 1) L. G. IMPERATE, M. PERCH, and C. A. CZAKO: World Mining, July (1970)
- 2) 特許公報 昭 44-19024
- 3) W. M. MATHIAS, and M. A. GOKSEL: Proc, 33rd Iron making conf. AIME New York (1974) p. 73
- 4) G. HASSLER: Stahl u. Eisen, 95(1975), p. 193
- 5) 特許公報 昭 49-45441
- 6) J. SVENSSON, et al: Gränges ore news, June (1975), p. 1
- 7) J. SVENSSON: Trans. SME 247(1970) Mar., p. 26
- 8) R. LINDER, and D. THULIN: Additional paper of the Symposium on Pellet and Granules, Newcastle, (1974), p. 193
- 9) M. A. ADNAN: Proc. 2nd International Symposium on Agglomeration, Atlanta, (1977), p. 877
- 10) D. C. CAHN: Trans. AIME 250(1971), p. 173
- 11) B. HASSLER, and P. G. KIHLEDT: Proc. 2nd International Symposium on Agglomeration, Atlanta (1977), p. 901
- 12) JIS M-8716 (1971)
- 13) JIS M-8715 (1969)
- 14) 大森康男: 日本鉄鋼協会第 33, 34 回西山記念講座 p. 94
- 15) 下飯坂潤三, 鴻巣 彬, 中塚勝人, 坂本 宏: 昭和 47 年度地下資源学協会合同秋季大会分科会資料 I-3
- 16) 不破 祐, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 52(1966), p. 231
- 17) 佐々木稔, 中沢孝夫, 伊藤 薫, 近藤真一: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1561
- 18) 石光章利, 菅原欣一: 鉄と鋼, 54(1968), p. 277
- 19) 児玉惟孝, 重見彰利, 堀尾竹弘: 鉄と鋼, 50(1964), p. 327
- 20) M. SASAKI, K. ONO, A. SUZUKI, Y. OKUNO, and K. YOSHIZAWA: Trans. ISIJ 17(1977), p. 391
- 21) 斧 勝也: 高炉内の軟化, 溶解帯における反応に関する研究 (学位論文), p. 17
- 22) 成田貴一, 前田昌大: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1443
- 23) 江本房利, 館 充: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1301
- 24) L. von BOGDANDY, and H. J. ENGELL: 鉄鉱石の還元 (森山 昭, 森 滋勝, 荒木和男訳) (1970), p. 153 [養賢堂]
- 25) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964), p. 204 [The American Ceramic Society Inc]