

珪酸ナトリウムの微量添加によるペレット予熱強度の改善

森岡 耕一*・木口 淳平*・上田 良史*・岩崎 伸之*

Improvement of Strength of Preheated Pellet with Small Addition of Sodium Silicate

Koichi MORIOKA, Junpei KIGUCHI, Tadashi UEDA and Nobuyuki IWASAKI

Synopsis : In the iron ore pelletizing process of grate-kiln system for induration, pellets are indurated at about 1 000°C within a traveling grate and then at about 1 200°C within a rotary kiln. It is very important for pelletizing process to increase strength of preheated pellet, which means the pellet crushing strength before a rotary kiln, in order to prevent the collapse of pellets in a rotary kiln. Therefore, to strengthen pellets sufficiently within a traveling grate with shorter time, an application of liquid phase sintering method to palletizing process was studied experimentally with addition of sodium silicate solution. The results are summarized as following:

- (1) The strength of preheated pellets was increased by addition of dilute sodium silicate solution with low melting temperature.
- (2) The strength of preheated pellets with addition of sodium silicate solution for granulating water, was much more increased than that with addition of solid sodium silicate.
- (3) Addition of sodium silicate solution did not influence on reducibility, reduction degradation index and reduction test under load of pellets.

Key words: iron ore; pellets; sintering; liquid phase sintering; crushing strength; sodium silicate; solution; granulating; indurating; binder.

1. 緒言

グレートキル方式による鉄鉱石ペレットの製造システムは、水を用いて造粒した湿潤ペレットを乾燥し、1050°C程度まで予熱するトラベリンググレート部と1200°C以上で焼成するロータリーキルン部から構成されている(Fig. 1)。この操業においてはペレットがキルンの転動により崩壊したり、粉化すると、キルン壁に付着物が生成し、生産性が悪化する。したがって、安定操業の維持には、キルン入口すなわちグレート部最後部でのペレット強度、(予熱強度と称する)の確保が特に重要である。しかしながら、近年ペレットフィードの需給逼迫や高品位鉱の減少から、安価な劣質鉱石の増配が指向されており、こうした原料を多量使用する際の予熱強度維持技術が強く求められている。

従来からの予熱強度改善の考え方は、グレート部の予熱温度を上昇させて固相拡散結合を促進させることであった。その手段として、バーナー増設などによるグレートへの供給熱量の増大や、マグネタイト鉱の増配による酸化発熱の利用、また、ベントナイトなどの造粒強化剤の添加が広く行われている¹⁾。しかし、これらの手段は、多額の設備費や操業費の増加を伴うという欠点がある。

そこでここでは、新しい強度改善方法として、従来の拡

散結合に加え、微量のアルカリ系物質の添加によって鉱石粒子の液相結合を促進させ、予熱強度の向上を図るという方法について検討した。

2. 強度改善の考え方

従来のペレットは、鉄鉱石間の固相焼結により強度を発現する。一方、焼結鉱に代表される液相結合では、焼成温

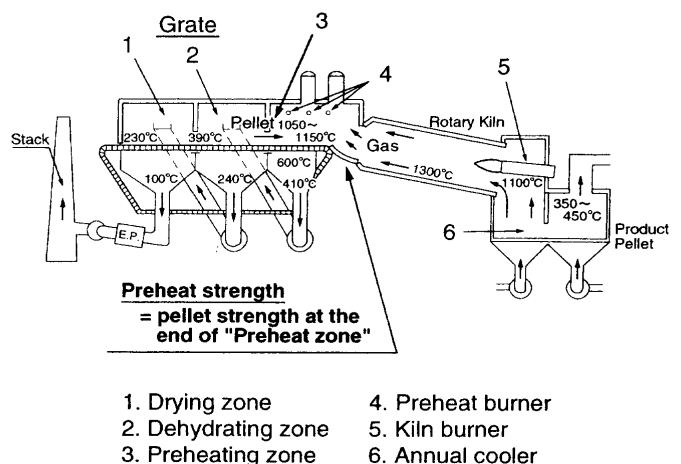


Fig. 1. Schematic illustration of grate-kiln system of palletizing plant.

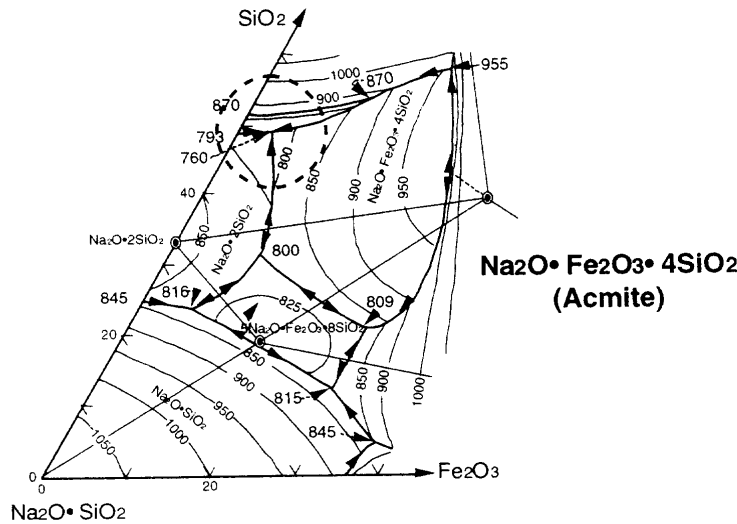


Fig. 2. Phase diagram of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$.

度において液相と固相粒子が共存し、液相が粒子間の結合を加速させるところに特徴がある。固相拡散結合に比べて、液相拡散結合の速度が速いという利点に着目し²⁾、ペレットの予熱強度改善への適用を検討した。

一般に、液相の生成方法には、主成分よりも低温で溶解する物質もしくは主成分と共晶反応して液相を生じる物質の添加が考えられる。添加剤の成分により、焼結反応の進行中に液相が常に存在する場合と反応初期にのみ液相が発生し、主成分の溶解とともに固相へ戻る場合の2種類がある。グレートキルン方式の場合、ペレットが後続のキルンで高温の転動焼成を受けるため、グレートの出口では液相が減少していることが望ましい。

上記の目的を達成できる添加剤を各種状態図から最適な低融点添加剤として、珪酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$)を選択した。Fig. 2の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ の三元系状態図³⁾に示すように、鉄鉱石の主成分である Fe_2O_3 と $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 珪酸ナトリウムの反応は 760°C 付近の低温度で液相を生成すると推定され微量添加でも鉱石粒子接点部の液相結合が可能と思われる。ただし、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 添加による原料中のアルカリ成分の増大は、高炉内での付着物の生成原因となるため⁴⁾高炉作業上許容しうる微量添加が条件となる。

そこで、微量でも必要強度を発現させる方法として、添加剤を鉱石粒子の接点間に集中配置する添加方法を検討した。一般に、水で造粒された湿潤ペレットの強度は、鉱石粒子間での水の架橋特性により発現すると考えられている¹⁾。この特性に着目すれば、ゾル-ゲル性を有する水溶性の珪酸ナトリウムを用いることにより、その界面張力によって鉱石粒子接点部に添加剤を集中的に架橋させることが可能であり、微量添加でも大きな効果が得られると予想される。

2.1 添加剤の添加方法の検討

微量の添加剤がペレット原料となる鉱石粒子全体に均一

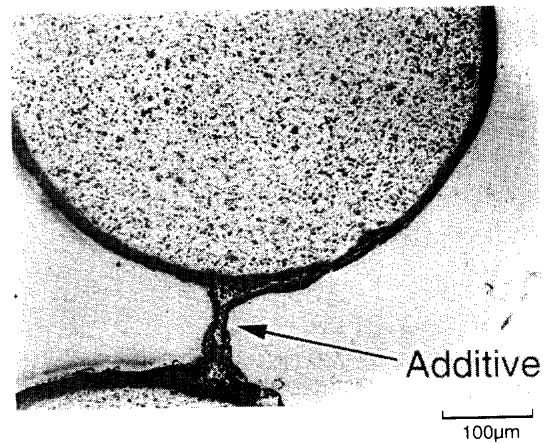


Fig. 3. Simulative image of additive arrangements among alumina particle.

に分散し、かつその添加剤が鉱石粒子の接点間で架橋現象を示すことを確認するため、以下の実験を行った。

模擬的にアルミナボールを用いて充填層を作り、5%濃度の珪酸ナトリウム水溶液を流し、 300°C の乾燥機中で約3時間乾燥し、アルコール研磨により断面を観察した。

Fig. 3に断面写真を示す。珪酸ナトリウムはアルミナボールの周囲、およびアルミナボールの粒子間に架橋状態を呈して存在していることが観察された。

Table 1に後述する試料ペレットに用いた鉱石の化学成分を示す。ペレットの原料鉱石での架橋現象を確認するため、主要鉱石であるB鉱石を1-2mmに分級して同様の方法で、添加剤の存在状態を調べた。肉眼ならびに拡大鏡では、明瞭に珪酸ナトリウムの存在状態を明確に把握かったため、EPMA分析によって分布状態を調べた。そのマッピング結果をFig. 4に示す。ナトリウムの分布から、珪酸ナトリウムが鉱石粒子の接点間や鉱石粒子の表面を薄く取り巻いていることが分かる。また、一部には鉱石粒子の内部まで珪

酸ナトリウムが浸透していると思われる部分も見られる。これは、鉱石粒子の気孔内部に進入したものと判断される。

以上のように、水溶液添加を用いれば、鉱石接点間に珪酸ナトリウムを存在させることができる可能性が大きいことが分かった。

次に、グレート部における加熱時間においてFig. 2の平衡状態図に示されるようにヘマタイトと珪酸ナトリウムが低温で反応熔融するか否かについて確認するための予備実験を行った。

2.2 ヘマタイトと珪酸ナトリウムの溶解挙動観察

鉱石接点に珪酸ナトリウムが存在する条件を模擬するため、鉱石を円盤状に成型し、表面に珪酸ナトリウムが配置された試料をペレットの予熱焼成と同じヒートパターンで加熱焼成を試みた。

125 μm以下に粉碎した鉱石Bを、直径20 mmφのダイスを用いて圧縮成型し、1000°Cの大気雰囲気中で8時間焼成して、厚みが8 mmの円盤状試料を作成した。焼成後の円盤状試料の気孔率は、約25%であった。

成形試料の片面を鏡面研磨したあと、珪酸ナトリウム水溶液を1滴のせて溶解挙動の観察試料とした。観察試料を

ステンレス製の網かごに乗せ、後述の電気炉を用いて加熱速度1.1K/minの速度で所定温度まで加熱し、保持したあと取り出した。その後、円盤試料表面での珪酸ナトリウムと鉱石との反応状態を断面観察した。

Fig. 5に1000°Cで10分間焼成した試料の断面を示す。円盤状試料のヘマタイトの上にガラス状の珪酸ナトリウム層が固着していた。円盤状試料と珪酸ナトリウム層の境界に、厚みが0.5 mm程度の反応層が見られた。この反応層を削り出してX線回折に供した結果をFig. 6に示す。ヘマタイトの強いピークは把握できたが、Acmite (Na₂O·Fe₂O₃·4SiO₂)のピークは微小のためはつきり確認できなかった。

EPMAのスポット分析を用いて、円盤状試料と珪酸ナトリウム層の境界部分でのナトリウムと鉄および珪素の分布状態について調べた。反応層の珪酸ナトリウム側は状態図上の共晶点付近にあった。さらに、反応層のヘマタイト側の組成は、平衡状態図の1200°C付近の液相線温度であると推定される。

これらの結果から、グレート部の予熱焼成条件のような短時間でも、共晶組成の液相が生成することが確認できた。また、生成した液相と鉱石との反応が速く、液相の高融点化と消滅も期待できると考えられる。しかし、鉄鉱石に珪酸ナトリウムが多く付着していると、液相が残存すると推定され、添加剤の量は微量が望ましい。

以上のような結果から、想定した鉱石粒子間の液相结合プロセスの概念図をFig. 7に示す。

造粒時の添加水に珪酸ナトリウム水溶液を用いると、珪酸ナトリウム水溶液が界面張力により鉱石粒子の接点間に架橋する性質をもつことから、微量でも鉱石粒子の接点間に集中添加することができる。予熱焼成すると鉄鉱石の主成分のFe₂O₃と珪酸ナトリウムが反応して低融点の液相を

Table 1. Chemical composition of iron ores.

Ore	(mass%)					
	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
A	69.5	28.8	0.4	1.4	0.6	0.3
B	67.4	0.2	0.1	1.7	0.0	0.7
C	57.2	0.0	0.1	5.4	0.1	2.7
D	62.8	0.3	0.1	4.2	0.1	2.5
Surpentine	5.2	0.0	1.5	39.4	36.8	0.7
Dolomite			30.2	1.7	20.5	0.3
Limestone			54.8	0.6	0.6	0.0

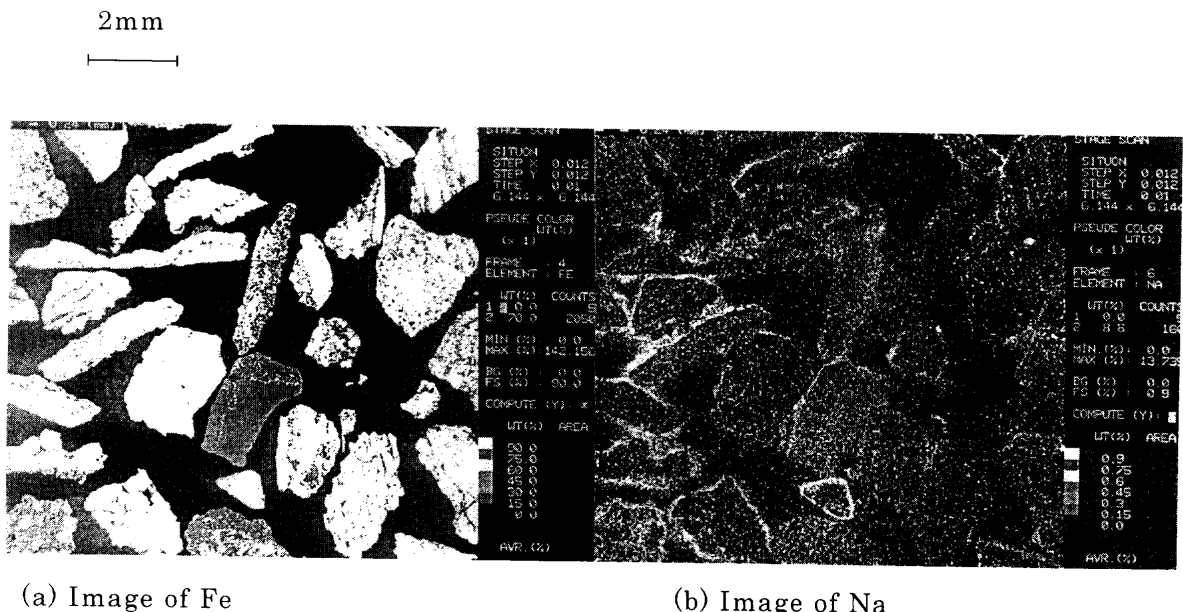


Fig. 4. Simulative image of additive arrangements among iron ore particle.

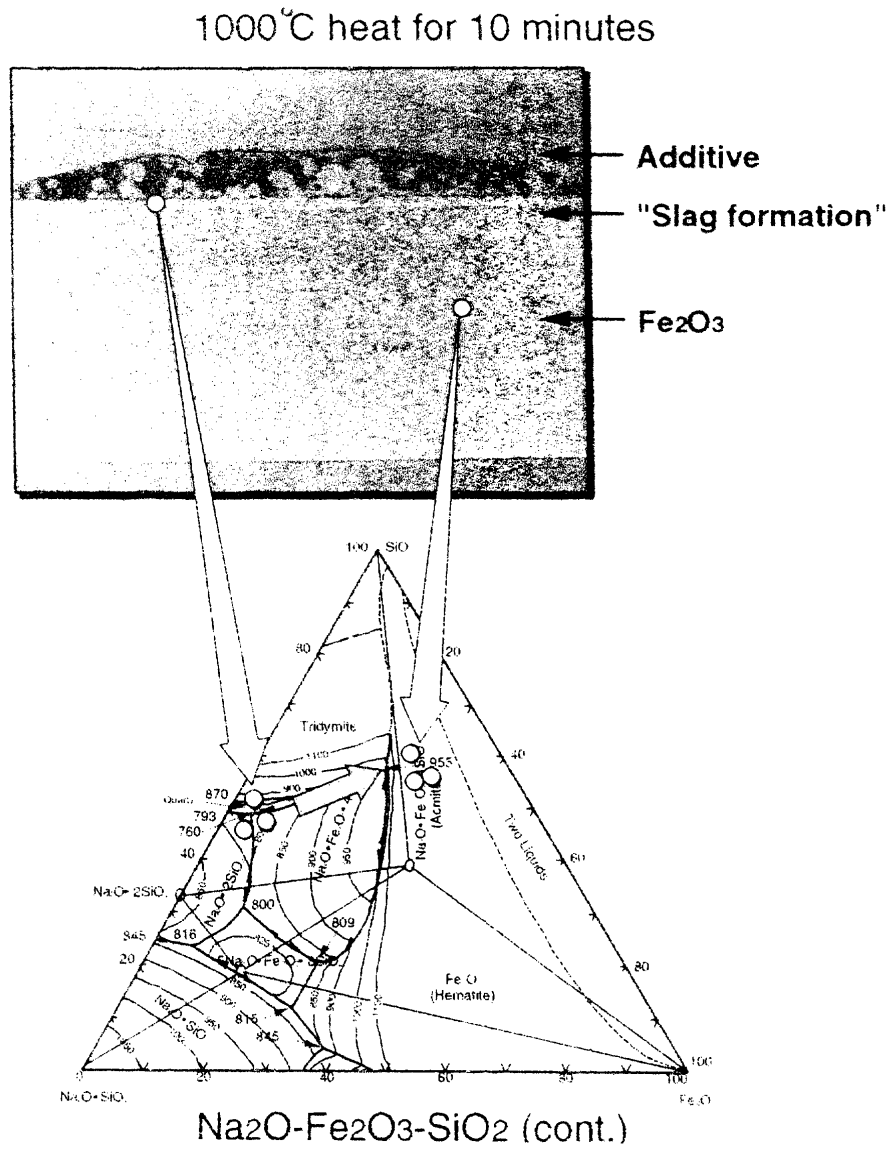


Fig. 5. Simulative image of reaction between additive and iron ore.

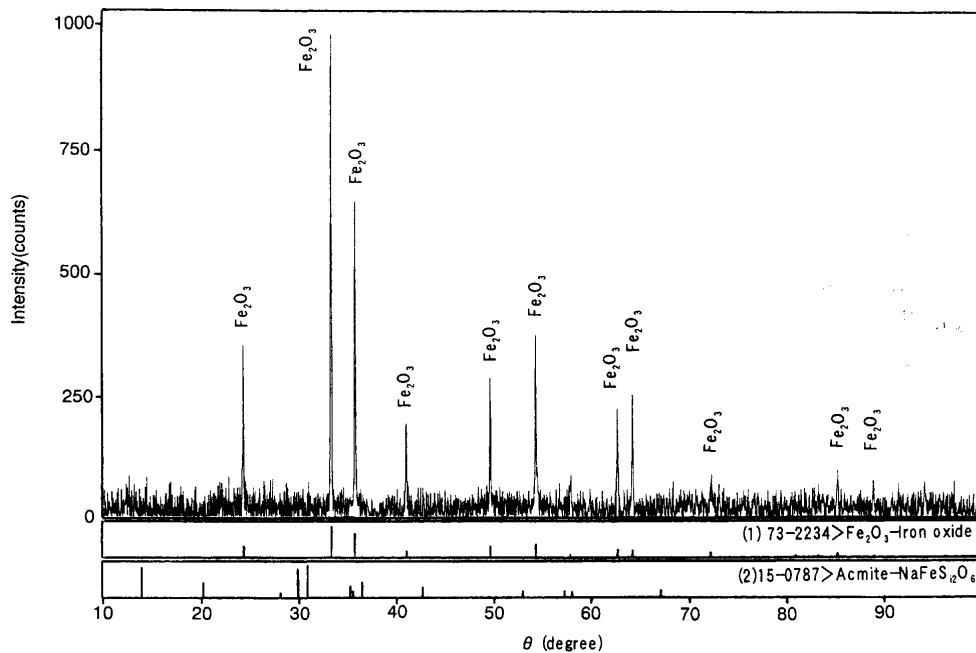


Fig. 6. Result of X ray diffractometry of reaction simulation between additives and iron ore.

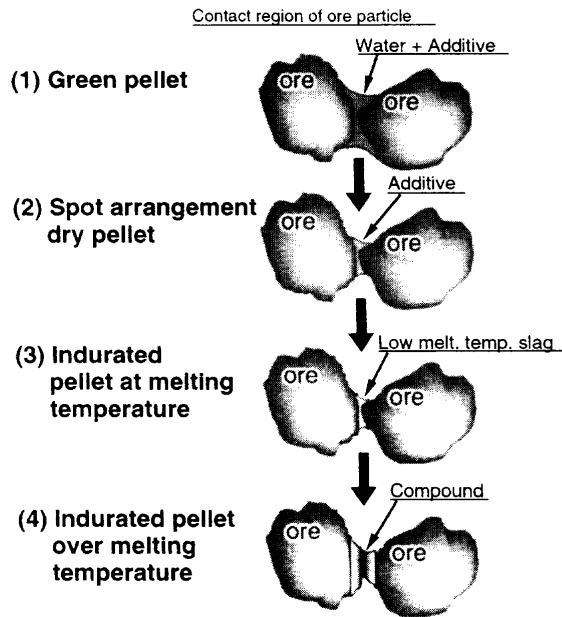


Fig. 7. Schematic illustration of procedure.

Table 2. Mixing ratio of ore and fluxes in pellet.

Ore	A	B	C	D	Surpentine	Dolomite	limestone
Mass%	20	25	10	33.6	0.41	8.29	2.7

生成するが、時間とともに液相へのFe₂O₃溶解が進行して融点上昇し、固相の結合組織となる。

そこで、実際に鉱石を用いてペレットを作成し、予熱強度の改善効果を調べた。

3. 実験方法

3.1 試料鉱石

Table 2に配合条件を示す。鉱石と蛇紋岩等の副原料は125 μm以下の粒径で使用した。混合した原料粉の平均粒径は、約50 μmであった。

融点低下剤として、珪酸ナトリウム水溶液のJIS規定品を用いた。成分はNa₂O: 9.4%, SiO₂: 28.9%残りは水である。

添加剤の添加方法は、所定濃度の水溶液を作り、造粒時の添加水とした。この水溶液法と比較するため、珪酸ナトリウムの固体を125 μm以下に粉碎したものを原料粉に所定量混合し、造粒に供した。

3.2 造粒方法

造粒装置として、内径400 mmのドラムペレタイザーを用いた。添加水は噴霧器を用いて、造粒中のペレットに供給した。ドラムを毎分35回転させて、当初、原料粉に水を噴霧器を用いて適宜供給しながら、約2 mmの種ペレットを作成した。その後、種ペレットに、原料粉と水分を並行して供給し、所定時間で11.2 mm以上の粒径になるまで転動させた。試料として9.52から11.2 mmまでの粒径のペ

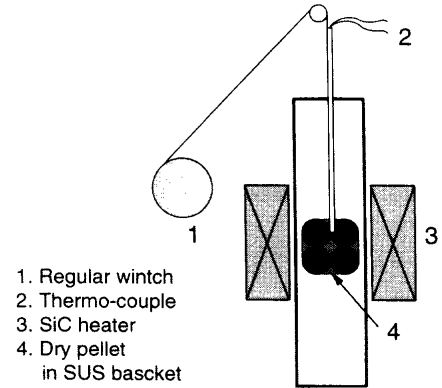


Fig. 8. Schematic view of test induration equipment.

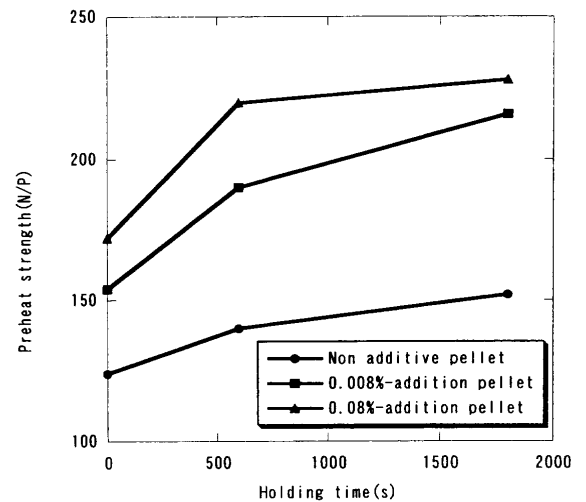


Fig. 9. Relationship between holding time at 1000°C and preheat strength of pellet.

レットを選別したあと、乾燥機を用いて110°Cにて5時間以上乾燥後、焼成に供した。

3.3 焼成方法

焼成試験装置をFig. 8に示す。焼成と冷却は、ともに大気雰囲気で行った。電気炉の均熱帯の温度が所定温度に安定したあと、乾燥ペレットを2段に充填したステンレス製のかごを定速モーターを用いて炉内に降下させた。充填層の中心部に設置した熱電対によって昇温履歴を監視し、降下位置を調整しながら昇温速度を制御した。

かごが均熱帯に到達後所定時間保持した。保持終了後、定速モーターを用いてかごを上昇させ、反応管出口で、自然冷却した。冷却後、10個のペレットを取り出し、見かけ比重と圧潰強度、および真比重を測定した。

4. 実験結果と考察

4.1 強度に及ぼす焼成保持時間の影響

焼成前の気孔率が約27%の乾燥ペレットを1000°Cの大気雰囲気焼成し、均熱帯での保持時間を変更した時の強度変化をFig. 9に示す。焼成前の乾燥ペレットは約20 N/P

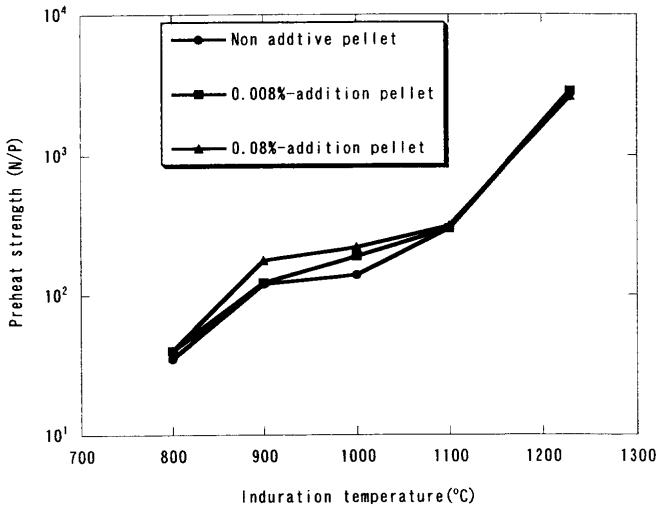


Fig. 10. Relationship between induration temperature and preheat strength.

の強度を示し、添加剤の有無による強度差は認められなかった。これに対して、焼成後のペレットは添加剤の濃度が鉱石原料に対して、0.008%、0.08%のいずれにおいても強度が大きく増加した。保持時間が長くなると強度が増加する傾向は、添加剤の有無によらず認められる。無添加のペレットは、保持時間が1800秒で150 N/Pに達するのに対して、0.008%添加したペレットは保持時間が0秒でも150 N/Pの強度を越え、保持時間が1800秒になれば、210 N/Pの強度を発現する。0.08%添加したペレットは保持時間600秒で220 N/Pに達するが、1800秒保持しても230 N/Pの強度しか示さない。保持時間が等しいペレットは、添加剤の有無および濃度によらずほぼ同じ気孔率であった。

添加の有無が強度に及ぼす影響は、保持時間によらず顕著であったが、添加量の強度に及ぼす影響は、保持時間が短いほど顕著であった。

4.2 強度に及ぼす焼成温度の影響

前節と同じペレットを大気雰囲気のもとで、焼成温度を変更して10分間焼成した時の強度変化をFig.10に示す。1000°Cの焼成条件では、添加剤の有無により強度差が認められるが、1100°Cよりも高温で焼成したペレットでは、添加剤の影響が認められない。特に、1220°Cにおいて250 kg/P以上の強度を示し、キルンで焼成した後の製品強度に相当する。なお、同じ温度で焼成したペレットの間に気孔率の違いは見られなかった。

4.3 強度に及ぼす添加量の影響

添加材量を変更して造粒した、気孔率27%の乾燥ペレットを1000°Cにて焼成した時の強度をFig.11に示す。図中には固体の珪酸ナトリウムを0.125 mm以下に粉碎して添加した場合の結果も比較して示した。珪酸ナトリウムを水溶液にして添加したペレットは、固体の珪酸ナトリウムを添加したペレットよりも著しく大きな強度を示した。

この結果から、珪酸ナトリウム水溶液を用いて目標とす

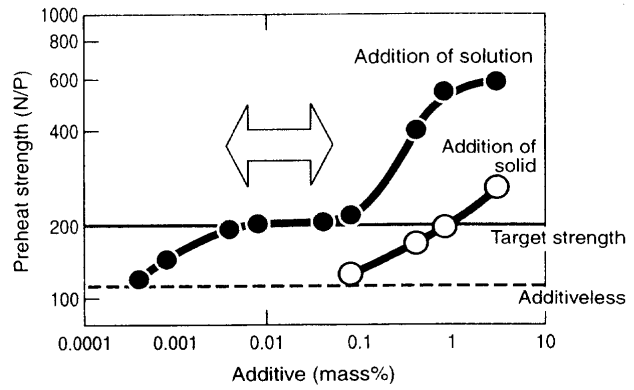


Fig. 11. Relationship between additive amount and preheat strength.

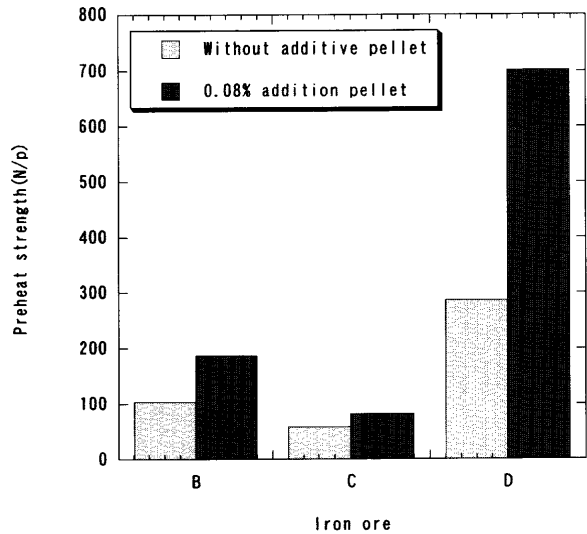


Fig. 12. Effect of iron ore on preheat strength.

る200 N/Pの強度を得るには、鉱石中の珪酸ナトリウム濃度を0.008%から0.08%程度に設定することが必要と判明した。

4.4 鉱石銘柄と強度の関係

Table 1に示す鉱石を単銘柄で造粒し、1000°Cで焼成した時の強度をFig.12に示す。強度の向上効果が銘柄により大きく異なることが分かる。ただし、添加剤を用いない通常ペレットの強度も、銘柄ごとに大きく異なるため、強度向上効果を一概には比較できない。

予備実験のFig. 4に示したように、鉱石によっては添加剤が粒子接点部に集中せず、鉱石粒子内部へ吸収されてしまうことも当然あり得ると推定される。Table 3に水平に研磨した塊鉱石と、珪酸ナトリウム水溶液および水との接触角を測定した結果を示す。Table 3とFig.12の比較より、接触角が大きいほど予熱強度が大きくなる傾向にあると推定されるが、詳細な解析は、今後の課題である。

4.5 製品ペレットの還元性に及ぼす添加物の影響

1220°Cまで焼成したペレットを、還元試験、還元粉化試験および荷重還元試験に供した。

試験結果を Table 4 および Fig.13 に示す。添加剤の有無による還元性、還元粉化性、および圧力損失から推定される溶け落ち性への影響は認められなかった。

4.6 実機試験結果

加古川1号ペレット工場において、造粒添加水中に珪酸ナトリウム水溶液を添加した実機試験例を Fig.14 に示す。珪酸ナトリウムの添加直後から予熱強度の向上が確認できた。その後予熱強度の低下をきたす高結晶水鉱石Xを2段階で増配し、X増配下での予熱強度の変化を調べた。Xの増配に対して、予熱強度はやや低下するが、X20%の配合でも強度100 N/Pを確保することができている。図中には、過去の操業実績から推参した珪酸ナトリウム無添加の場合の予熱強度の低下予測線を破線で示した。予測線と実績の差が珪酸ナトリウムの強度増加効果と考えられる。また実機試験時に製造された製品ペレットの還元性、還元粉化性および高温軟化性を調査した結果、添加前との差異は認められなかった。

Table 3. Contact angle of water and sodium silicate solution on iron ore.

Iron ore	B	C	D
Contact angle of water (degree)	25.2	26.0	40.7
Contact angle of 1% sodium silicate solution (degree)	28.2	33.8	43.2

4.7 他の分野における液相焼結法との比較

本法によるペレットの予熱強度増加メカニズムを液相生成の観点から検討する。

液相焼結法は鉄鉱石の焼結製造法では一般的である。主に、石灰石等の副原料と鉄鉱石が反応してカルシウムフェライトが生じ、カルシウムフェライト組織ならびに生成挙動に関する研究が報告されている⁹⁾。また、ペレットにベントナイトなどの粘土鉱物を加えて、強度改善を図る方法があるが、これに対しては高温で粘土鉱物が液相化し液相焼結するとみなす指摘もある。液相焼結法は、金属粉ならびにセラミックの焼結に関する研究において多くの検討例がある。これらの例では、焼成後の観察で明確に液相を経たと考えられる組織が報告されている。

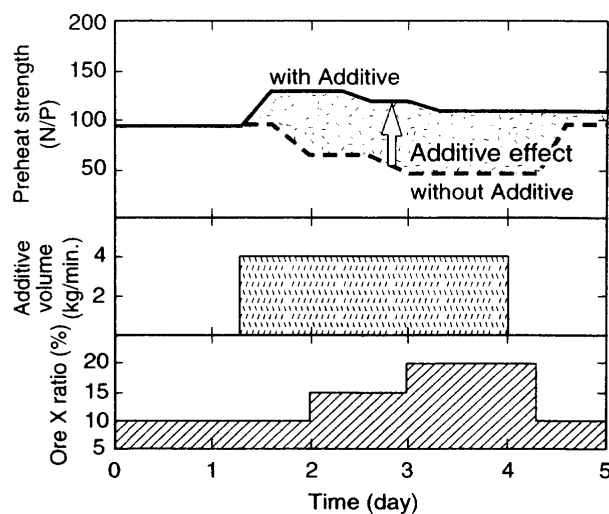


Fig. 14. Result of plant test.

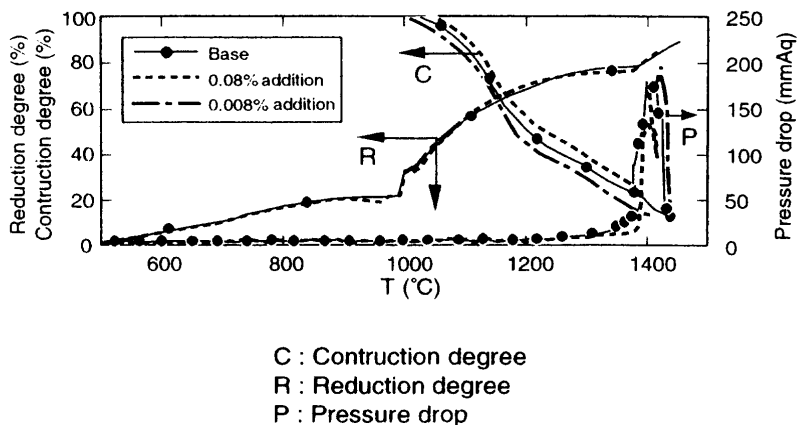


Fig. 13. Results of reduction test under load.

Table 4. Properties of product pellets.

Sample	Non-additive pellet	0.008% added pellet	0.08% added pellet
Porosity (%)	26.8	27.2	26.5
Relative reducibility (%)*	82.3	83.5	80.2
RDI (%)**	1.9	1.9	1.8

* Testing procedure :JIS M8713 Iron ores - Determination reducibility

** Testing procedure :ISO 4696 Iron ores - Low temperature disintegration test

珪酸ナトリウム水溶液を添加して焼成したペレットを組織観察したところ、光学顕微鏡やSEMおよびEPMAによっても、液相を経た部分と判断される組織を見いだすことはできなかった。

本報で目的とした、液相が焼結反応中に消失する一時的な液相焼結法は、Ag-Hgのアマルガム化反応と類似したものと推察される。これらの例では、液相が消失しても組織に液相の痕跡を観察できることが知られている⁶⁾。ここで、液相が観察できなかった原因は、液相の生成量が少ないためと考えられる。

粉体の凝集物の強度に大きな影響を有する因子としては、気孔率、粉体粒径、粉体接点間の強度が知られている⁷⁾。本実験では、同じ焼成条件のペレットの気孔率は、添加剤の有無にかかわらずほぼ同じであった。さらに、予熱焼成後の組織に、溶融等による粉体の粒径変化は認められなかったことから、強度変化の主要な要因として粒子接点部の局所的な溶融による基質強度の増加と推定される。

5. 結言

珪酸ナトリウム水溶液を用いて造粒したペレットを焼成

し、予熱強度の改善効果について検討した。

(1) ペレット原料に珪酸ナトリウム水溶液を鉍石量に対して0.08%添加することにより約1000°Cでの予熱強度は、無添加時の約1.3~1.5倍向上する。

(2) 珪酸ナトリウムの微量添加による予熱強度向上効果は鉍石粒子の接点間強度の増加によっている。

(3) 珪酸ナトリウム水溶液の添加量が0.08%までは、還元性、還元粉化性および荷重軟化性に影響しない。

(4) 実機試験において、珪酸ナトリウム添加による予熱強度の向上効果を確認するとともに、高結晶水鉍石等の劣質原料増配に有効に寄与することを検証した。

文 献

- 1) 石光章利：ペレット，たたら書房，鳥取，(1977)，120.
- 2) R.M.German 著，守吉佑介，笹本 忠，植松敬三，伊熊泰郎，丸山俊夫訳：液相焼結，内田老鶴圃，東京，(1992)，1.
- 3) E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie and M.K.Reiser: Phase Diagram for Ceramists, 3rd ed., The American Ceramic Society, Columbus, (1964), 186.
- 4) M.Logeling: *Iron Coal Trade Review*, **169** (1954), 689.
- 5) K.Inoue and T.Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2190.
- 6) H.Kubo and R.Abe: *Kogyo-Kagaku Zasshi*, **61** (1958), 1445.
- 7) The Strength of Granules and Agglomerates, Agglomeration, ed. by H.Rumpf and W.A.Knepper, John Wiley & Sons, New York, (1962).