

北海道知床産褐鉄鉱のペレタイジングについて*

鎌田 林平**・白銀 幹夫***・川端 昇***

佐々木定之***・中里 一英***・吉川正三郎***

On the Pelletizing of Limonite Ore from Shiretoko in Hokkaido

Rinpei KAMADA, Mikio SHIROGANE, Noboru KAWABATA

Sadayuki SASAKI, Kazuhide NAKASATO, and Shozaburo YOSHIKAWA

Synopsis:

Limonite from Shiretoko Peninsula, Hokkaido, has been examined as to its mineralogical properties, suitability for pelletizing, and properties of pellets obtained therefrom.

Results are as follows:

- (1) The ore consists of globular grains of irregular shape, which shows identical X-ray diffraction patterns as the artificial goethite.
- (2) The value of work index of the limonite is 4.80.
- (3) Green pellets having the crushing strength of 2.0 kg/pellet or above can be obtained only when pellet feed contains more than 60 per cent of under 325 mesh particles.
- (4) The high temperature crushing strength increases remarkably at 1100°C, so that a shaft furnace or a rotary kiln can be used for the firing of the pellets.
- (5) Pellets of highest mechanical strength can be obtained by firing the green pellet containing 1% bentonite and 1% lime as binder at 1300~1350°C.
- (6) The crushing strength of the pellets thus obtained is >500 kg/pellet, the tumbler index >95% (1mm over), the shatter strength 100%, porosity about 20% and reducibility (JIS specification) about 60%.

(Received June 22, 1968)

1. 緒 言

知床半島の褐鉄鉱は、北海道開発庁の調査により、その賦存状態が全体的に明らかとなった。そのうち 100 万 t 前後のものがウトロ、イダシュベツ、知床の 3 鉱床であり、その他あわせて 500 万 t といわれる。しかし本地方は交通きわめて不便であり、かつ鉱石は多くの水分を含有し、ときには鉄明ばん石を伴うのでイオウを相当量含有する。したがって生鉱石のままでは運搬上、売鉱上不利であり、現地でペレット化あるいは焼結することが開発上有利と考えられる。

わが国では、褐鉄鉱の焼結は鋼管鉱業(株)群馬鉄山でロータリキルンで行なわれた例があるが、ペレタイジングは例がないので種々不明な点がある。この点を明らかにすることが本試験の目的であり、北海道開発庁の委託により行なつたものである。

2. 試料の性状

本試料は含鉄鉱泉からもたらされた沈殿型の含鉄明ばん

石褐鉄鉱床に属し、比較的堅固な塊鉱である。鉱床の付近には多くの枯濁鉄鉱が残存し、鉱床生成の過程を知ることができるばかりでなく、なかには現に褐鉄鉱を沈殿しつつある鉄鉱もある。本地方の鉄床は発見されて日が浅いので、鉄石の性状についての報告は少ない。したがって始めにこれについて調査した。

2.1 化学分析

ウトロ鉄石と知床鉄石の分析結果を Table 1 に示す。水分が約 15% あるが P, As, K など不純物の比較的に少ない良質なものである。

2.2 鉱物の同定

顕微鏡観察によれば大部分が不規則な形状ではあるが針鉄鉱であり、きわめて多孔質である。

次にウトロ褐鉄鉱と人工針鉄鉱(硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液を酸化沈殿して得た)を X 線回折して得た結

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年6月22日受付

** 北海道立工業試験場 工博

*** 北海道立工業試験場

Table 1. Chemical composition of limonite ores (%).

	T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P	As
Utoro	55.53	0.14	2.80	2.20	0.01	0.02	0.82	0.050	0.016
Shiretoko	54.11	0.21	4.13	1.22	0.04	0.07	1.23	0.016	0.016

	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	V	TiO ₂	Cu	Loss in wt.
Utoro	0.025	0.013	0.06	0.033	0.028	Non	15.67
Shiretoko	0.030	0.010	0.07	0.028	0.064	Non	16.88

Table 2. X-ray diffraction of samples.

Limonite ore		Artificial goethite		ASTM 8-97 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
4.19	100	4.21	100	5.0	20
3.36	10	3.38	10	4.21	100
2.69	50	2.69	50	3.37	20
2.58	30	2.59	20	2.69	80
		2.50	20	2.57	20
				2.51	10R
				2.48	20
2.44	80	2.45	70	2.44	70
2.25	30	2.26	20	2.25	20
2.19	20	2.19	20	2.18	40



A : Artif. goethite B : Limonite ore

Photo. 1. Electron photomicrographs.

果は、Table 2 のように両者が同一のものであることを

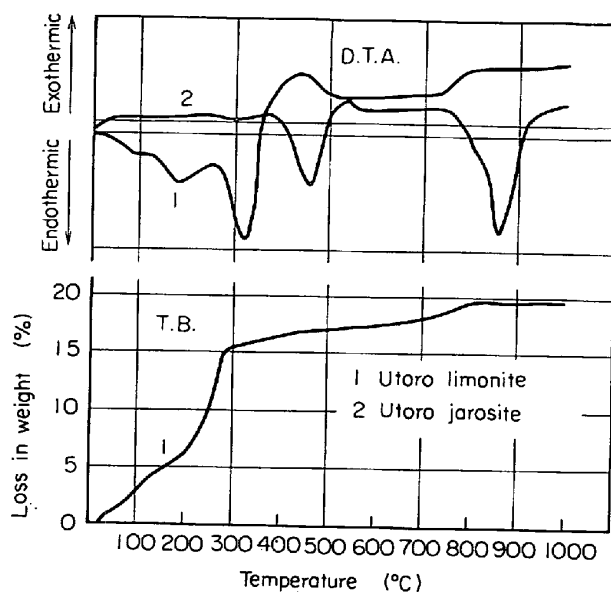


Fig. 1. Results of D.T.A. and T.B. tests.

示した。

また電子顕微鏡写真によれば (Photo. 1) 褐鉄鉱粒子の外観は人工針鉄鉱と非常に異なり、不規則な球状粒子であることがわかった。

2.3 示差熱分析と熱天秤試験

ウトロ褐鉄鉱について示差熱分析と熱天秤試験を行なった。結果は Fig. 1 のようになり、褐鉄鉱は 180°C 付近に吸着水脱離の幅広い吸熱があり、320°C 付近には結合水放出の吸熱ピークがある。同時に行なったウトロ鉄明ばん石 (T.Fe 32.7%, S 11.9%, K₂O 6.7%, SiO₂ 0.02%) では 460°C と 855°C にそれぞれ吸熱ピークがあり、褐鉄鉱と全く異なる。したがって本試料には鉄明ばん石は含まれていないことがわかる。

褐鉄鉱の熱天秤試験における 290°C までの減量は吸着水、結合水の脱水で、これは示差熱分析では 320°C の吸熱ピークに相当する。290~800°C 付近までのゆるやかな減量は腐植物からもたらされた有機酸や硫酸塩などが徐々に分解していくためと思われる。

3. 生ペレットの製造

3.1 褐鉄鉱の粉碎性

ペレタイジングには鉱石の微粉碎が必要である。しかし粉碎、摩鉱には相当な費用がかかるため生ペレットの必要強度をうる限度にとどめなければならない。

また最近鉱石の粉碎の難易を表わす指標として仕事指数 (Work index) が用いられているが、知床褐鉄鉱を規定の方法²⁾によつて測定した結果は $Wi 4.80$ で、磁鉄鉱の 11.33 、赤鉄鉱の 12.93 、タコナイトの 14.60 、黄鉄鉱の 8.93 など³⁾ と比べて非常に粉碎しやすい鉱石であることがわかった。

一般に湿式摩鉱は乾式摩鉱に比べ粉碎効率上有利であるといわれるが、ウトロ褐鉄鉱の場合も同様でバッチミル (内径 21cm 、円筒部長さ 11cm 、内容積 6.6l 、 42rpm) でのテストによれば Table 3 のようになり、ペレタイジングに必要な粒度 $-44\mu 60\%$ に粉碎するのに湿式粉碎では約 23min を要し、乾式粉碎では約 42min を要するので湿式粉碎のほうがこのバッチテストだけでははるかに有利といえる。

この粉碎産物粒度分布は Rosin-Rammlar-Bennett の式 $R=100 e^{-(x/k)^n}$ が適用され、分布係数 $n=1.3$ 、粒度係数 $k=At^{-0.81}$ (A =定数、 t =粉碎時間、 min) で表わされることがわかった。これから計算によつて必要粒度 (80% 通過粒度) を得るための粉碎時間が求められる。

3.2 粉鉱の脱水性

上記のように摩鉱費からは湿式摩鉱のほうが有利であるが、湿式摩鉱産物を造粒する場合、あらかじめ造粒適正水分以下に脱水する必要がある。

ウトロ褐鉄鉱 (-1mm) をパルプ濃度 65% でボールミル摩鉱し (産物粒度は $-44\mu 58\%$)、それを 35mm Hg の減圧で吸引ろ過し、残留水分を測定した結果ではろ過時間 15min で水分 15% 、摩鉱産物粒度が $-44\mu 73\%$ では水分 20% であった。さらにこの試料を 60min ろ過しても水分 18% にとどまつた。試みにこの両試料で造粒してみたが、水分 15% では造粒機内に粘着し、 18% では単に流動的な転動をするのみで満足な造粒はなしえなかつた。したがって實際化にあつては、(1) 湿式摩鉱—ろ過脱水—加熱乾燥—造粒の湿式法と、(2) 加熱乾燥—乾式摩鉱—造粒の乾式法との2方式について比

Table 3. The relation of size distribution and milling time on dry and wet willing process.

(1) Sizing analysis of dry milling

Time (min) \ Size (μ)	10	15	20	25	30	35	40	45	50
+250	5.9%	1.4	1.3	0.9	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8
~177	11.3	5.1	4.1	0.9	0.6	0.6	0.6	0.7	0.5
~125	16.0	12.3	12.2	6.1	3.9	3.2	2.5	1.5	1.4
~88	10.1	9.9	10.1	8.9	6.9	6.6	5.9	3.2	2.9
~62	3.5	14.6	14.6	15.4	16.1	15.7	15.4	15.7	14.1
-62	53.2	56.7	57.7	67.8	71.9	73.1	74.9	78.2	80.3
80% pass grain size (μ)	165	120	115	82	74	72	70	65	<62

(2) Sizing analysis of wet milling.

Time (min) \ Size (μ)	0	10	20	25	30	35	40	45	50
1000~750	9.7%								
~500	10.8								
~350	10.1								
~250	10.5	3.3	0.2	0.1					
~177	10.3	8.3	0.6	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	
~125	10.7	15.8	5.6	3.0	0.9	0.4	0.2	0.2	0.1
~88	7.7	12.5	9.3	6.3	3.5	1.8	1.2	0.7	0.6
~62	8.1	15.3	18.4	12.7	13.9	9.4	9.1	6.5	4.9
~44	8.9	9.3	19.7	12.5	13.6	18.2	13.2		11.4
~31			9.1	15.3	20.7	14.4	16.1		10.5
~22			8.1	13.3	10.8	11.2	14.9		14.1
~15			7.4	11.0	10.5	13.5	17.2	92.5	17.6
~11			5.4	6.0	6.0	8.1	5.6		11.9
~8			7.0	5.1	5.2	5.3	4.2		7.4
-8			9.2	14.5	14.8	17.6	18.1		21.5
80% pass grain size (μ)	510	148	82	66	60	53	49	49~40	40

較検討しなければならない。(1)の湿式法では必要粒度に摩鋳した場合、ろ過脱水後の水分は15~20%あり、これを加熱乾燥すれば多大の経費を要するばかりでなく粘土と同様不規則な塊状に固結し、良好なペレットを造るためにはさらに簡易な粉碎をした後、造粒をしなければならないであろう。また(2)の乾式法における加熱乾燥の必要理由は、採掘した鋳石はそのままでは6~7%の付着水を有し、それをミルに入れて摩鋳した場合は鋳石が微粉になるにしたがつてミルの内壁に粘着したボールにも被覆して、ついにミルの摩鋳能力が全くななるからである。(2)の場合の乾燥は塊鋳の乾燥であるから(1)の場合の乾燥に比べてはるかに容易である。また乾式摩鋳でもエロフオールミルのごとく摩鋳過程において適当な分級装置を付設すれば、きわめて効果的に粉碎しうる例もあるから、バッチ試験のみで湿式摩鋳が有利と断定することもできない。以上のような理由によつて粉碎から造粒までの全工程を考えるならば乾式法が有利であり、湿式法では実施困難である。

3.3 粉鋳の造粒性

ウトロ褐鉄鋳粉鋳 10g に水 2cc を加えて手で造粒したが、88~125 μ に整粒した試料では造粒は不能であった。88 μ 以下の粉鋳から造粒可能となり、直径約 20 mm のペレットができた。そしてさらに細粒になるにしたがつて造粒は容易になった。その原料粒度と生ペレット強度の関係は Fig. 2 のようである。原料粒度は-44 μ の微粒子の含有百分率によつて表わした。

44~62 μ に整粒した褐鉄鋳粉鋳は同粒度の磁鉄鋳(チリ産)、赤鉄鋳(インド産)の粉鋳に比較すると造粒性

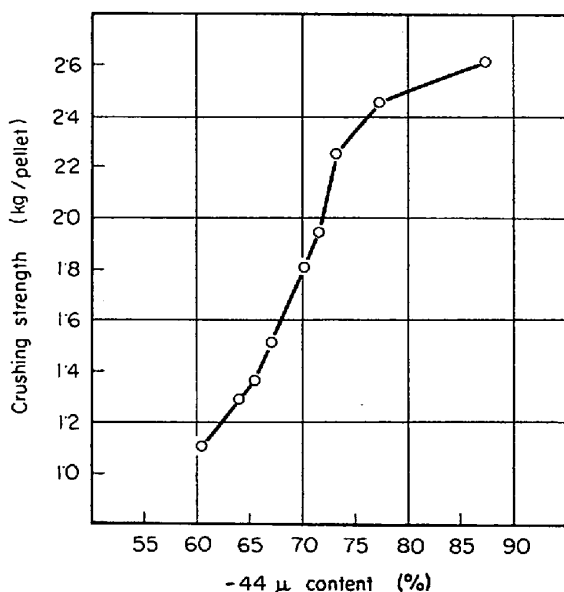


Fig. 2. Relation between crushing strength and -44 μ particle content of green pellets.

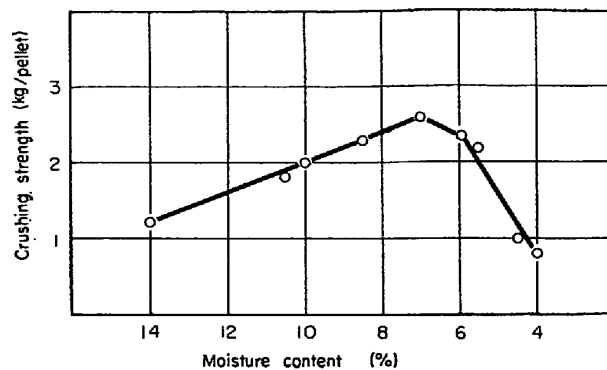


Fig. 3. Relation between crushing strength and moisture content of green pellets (dia. 20 mm).

は最も悪く、強度も磁鉄鋳の 4.0 kg/pellet、赤鉄鋳の 1.3 kg/pellet に比べて、褐鉄鋳は 0.2 kg/pellet で非常に低かった。

また同一粒度の生ペレットでも含有水分によつて強度が変化する。この褐鉄鋳粉鋳(粒度は-44 μ 76%)で手造粒した生ペレットの水分と強度の関係は Fig. 3 のようである。水分の測定は圧壊した生ペレットを直ちに K N 式水分検定器によつて測定した。また水分調整は自然乾燥によつたので放置時間の長短によつて調節した。その結果水分 7% 付近で強度が最高となることが判明した。

3.4 生ペレットの強度

生ペレットは焼成過程までに荷重、衝撃、膨張、収縮などを受けるので、それらに耐える強度が必要である。この強度については、とくに規定はないが、圧壊強度 2.0 kg/pellet 以上、落下強度 70% 以上あれば実用できると考えられる。圧壊強度は、生ペレット 10~15 mm ϕ のもの 10 個、15~20 mm ϕ のもの 10 個の破壊荷重を測定し、それら 20 個の平均値で示した。落下強度は上記同様の 20 個を一度に高さ 50cm から厚さ 5 mm の鉄板上に繰返し 5 回落下後 + 5 mm の重量百分率を測定し、その数値によつて示す。

乾式で粉碎し-44 μ 83%, 60%, 57% にそれぞれ調整したウトロ試料を、ディスク型ペレタイザー(700 mm ϕ $\times$ 140 mm)を用い、傾斜 47°, 回転数 20rpm, 給鋳量 60 kg/hr で連続的に造粒し、得られたペレットについてその強度を測定した。結果は Fig. 4 のようになり、強度的には原料粒度-44 μ 60% 以上、ペレット粒径 10 mm ϕ 以上、水分 8.0~10.5% でよいことがわかった。このペレットを造粒するときの水分添加は 11~12% であるから必要強度に達するには短時間放置乾燥し水分調整をしなければならない。

つぎに生ペレットおよび焼成ペレットの強度向上、品質改善を目的として結合剤を添加した。ベントナイト(国峰)の添加率 0.5~3.0%, 石灰(有効 CaO 79.6%)

1~4% では生ペレットの強度は多少向上した。また長万部産ゼオライト(一般式は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を 1~2% 添加した場合には、ベントナイトよりよい結果が得られた。

4. ペレットの熱間強度

本褐鉄鉱は焼成過程で焼き割れ、粉化などを生じ、良好なペレットを得ることは困難であろうと予想された。

それらの問題の解明の一環として焼成時の炉内での強度変化の測定を行なった。

試料はウトロ褐鉄鉱およびそれと比較のためチリ産磁鉄鉱を用いた。褐鉄鉱の化学成分は前記 Table 1 と同じであり、磁鉄鉱の化学成分は Table 4 にまた両試料の粒度分布は Table 5 に示す。

この磁鉄鉱はマグネタイト (Fe_3O_4) 約 70%, ヘマタイト (Fe_2O_3) 約 30% の純度の低い磁鉄鉱である。褐鉄鉱ペレットは前記造粒機で造り、長時間放置し自然乾燥したもので水分 4.6~4.8%, 磁鉄鉱ペレットは手造粒したもので自然乾燥で水分 0.4~0.5% であり、直径は 17~22 mm である。

加熱に用いた電気炉は Fig. 5(A), (B) の 2 種で (A) はカンタル線発熱体で最高 1170°C までの試験に使用し、圧壊強度はアムスラー式材料試験機によつて測定した。(B) はシリコニット発熱体で 1200°C 以上の試験に使用し、圧壊強度はマルトーリングによつて測定した。

4.1 徐熱の場合の熱間強度

ペレットを電気炉に入れ、昇温速度 10~13°C/min で目的温度に達せしめ、5 min その温度に保持した後、圧壊強度を測定した。試験結果を Fig. 6 (A) に示す。

図のように褐鉄鉱ペレットでは 90, 300, 1130°C の 3 ピークがある。この強度変化における 3 ピークの説明

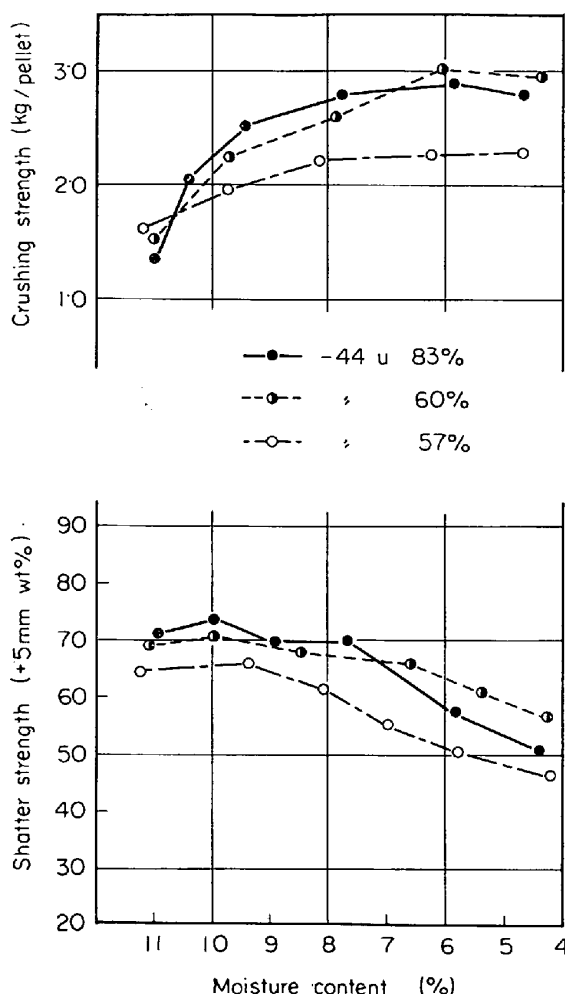


Fig. 4. Effect of moisture content and raw material size of green pellets on their mechanical strength.

Table 4. Chemical composition of sample (magnetite ore).

T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn
64.89	16.29	74.69	4.35	0.80	1.21	0.81	0.06
TiO ₂	V	Cr	Cu	S	P	As	Loss in wt.
0.16	0.250	0.002	0.008	0.005	0.143	0.002	1.09

Table 5. Size distribution of samples.

Size	+62 μ	62~44 μ	44~22 μ	22~11 μ	-11 μ
Limonite	17.3%	7.0	35.0	14.8	25.9
Magnetite	45.5%	5.0	as -44 μ	49.5	

は困難であるが、第1ピークは水の沸点の、第2ピークは結合水の放出の前で、いずれも含有する水の急激な放出の直前であることが注目される。第3ピークはヘマタイト化(X線回折試験によれば、褐鉄鉱は 500°C 付近からヘマタイト化し 1100~1200°C で完了し、磁鉄鉱では 600°C 付近から顕著なヘマタイト化が始まり 1000°C

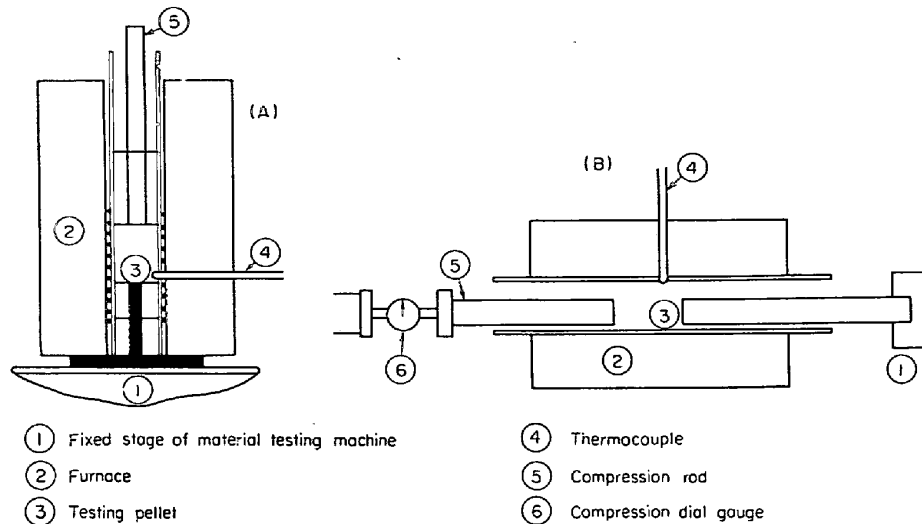


Fig. 5. Measuring apparatus of the high temperature crushing strength.

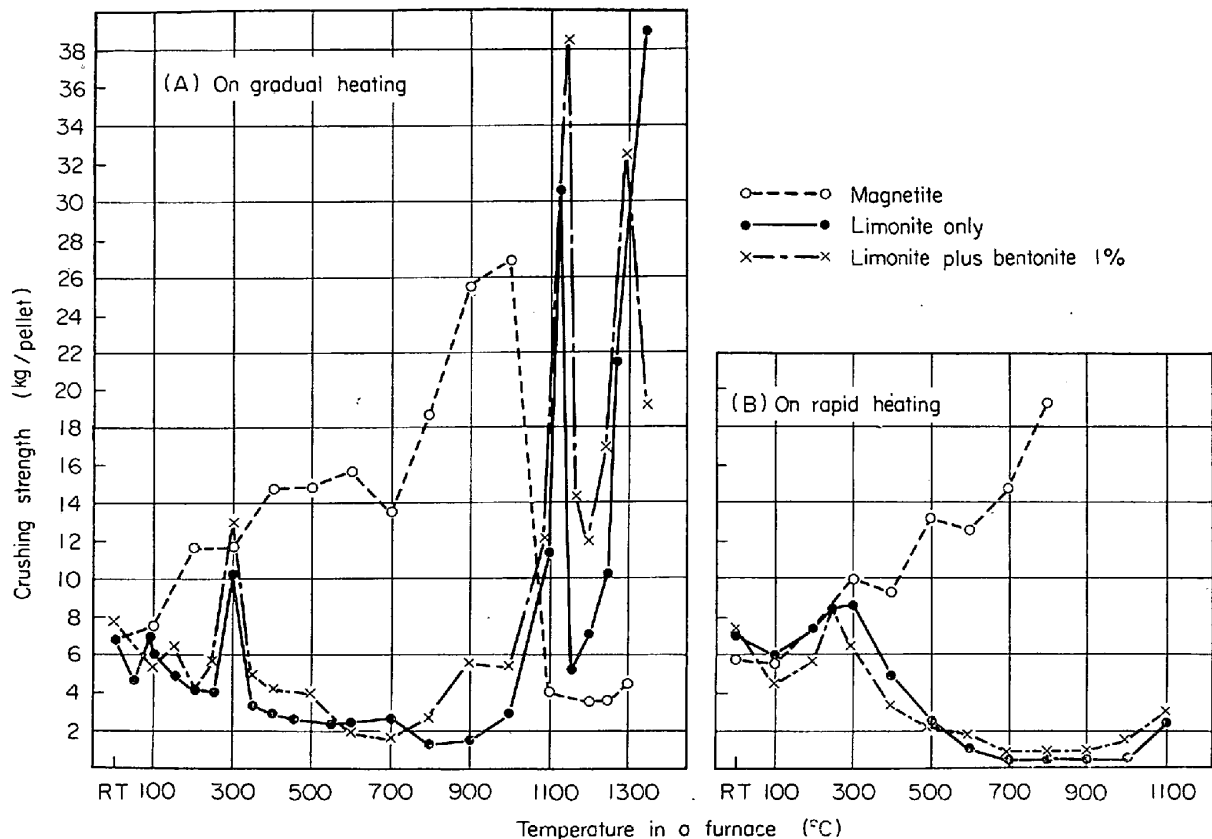


Fig. 6. The crushing strength of iron ore pellets at high temperature.

では完了する。)がほとんど完了し、拡散結合が始まろうとする前の状態と考える。〔未発表ではあるが、ベンガラの研究において人工針鉄鉱がパイ焼によってヘマタイト化し(化学変化としては $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$)、最もよい色調(人によっていくらか違うが)となるのは約 800°C であり、それを電子顕微鏡で観察すれば、針鉄鉱の尖端は融けて丸くなりマユ状となっている。〕このことから、顕微鏡程度では確かめえないが、 1130°C 付近で

は褐鉄鉱粒子表面のきわめて小さな尖端や付着微粒子は一部熔融軟化し、粘性を帯びて大粒子間に介在しこれらを相互に連結しているであろうと考える。これがさらに昇温すれば褐鉄鉱粒子の表面はいくらか熔融を始め尖端や付着微粒子などは流動性を帯びようになり、そのため拡散現象を生ずる。その後さらに昇温すれば熔融液化の進展につれて流動性が増大し、粒子接点において分子が自由に交流しボンドが形成され、ペレット化の完成と

なると考える。以上の考察と、後述する焼成温度別の顕微鏡写真 (Photo. 2) とをあわせて考えるならば、つぎの過程が推察される。(1100~1130°C) で表面微粒子や尖端の溶融軟化→(1130~1160°C) で拡散現象起こる→(1160~1200°C) でボンドの生成始まる。その後褐鉄鉱のペレットは磁鉄鉱ペレットと異なり、さらに一度強度ピークが現われる。これは褐鉄鉱が空隙を多く有するためボンド形成後流体的とならず、可塑体的となるためであろう。したがってこのピークは可塑体が示す強度と同じで降伏点が明確でなく、強度測定時にばらばらとならず粘土を押しつぶしたようになっている。

ベントナイト1%を添加した場合は、その吸蔵水の放出やベントナイト粒子がきわめて微粒であつて鉱石粒子の間に介在するため溶融、軟化現象の進行過程において接着、融着を妨げ、したがって強度ピークはやや高温側にずれて現われる。また第3ピークとその後の谷では強度向上にいくらかの効果を示しているが、1300°C 以上では強度に好影響はなく、むしろ弱くする傾向がある。

ベントナイトの焼き割れ防止の効果は、Fig. 7 の示差熱分析と熱天秤試験の結果から、その吸蔵水の放出を800°C 付近まで徐々に続けることによるものと考えられる。

4.2 急熱ペレットの強度

ペレットは急激に加熱されると、一般に弱化し破壊粉化しやすくなる。このショック温度の調査のため急熱試験を行なった。使用した電気炉は Fig. 5 (A) である。

まずあらかじめ炉温を所定温度とし、その中へ静かにペレットを装入し、10 min 放置して強度を測定した。

結果は Fig. 6 (B) のようになり、徐熱の場合と同様な傾向を示したが、磁鉄鉱ペレットは 900°C 以上では

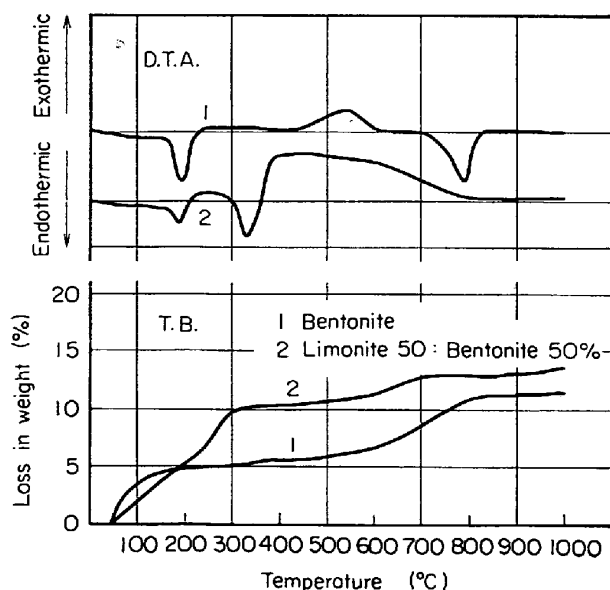


Fig. 7. Results of D.T.A. and T.B. tests.

爆発して原形をとどめず粉化する。褐鉄鉱ではこのような現象はないが、焼き割れのためきわめて弱くなり、ようやく自形を保つ程度となる。ベントナイトを添加すると、弱化の温度範囲が狭くなり、かつ強度にもわずかに好影響がある。いずれの場合にも 1100°C から明りように強度が向上する。以上の熱間強度測定結果より、褐鉄鉱ペレットは 1100°C まで静置徐熱する方法を考えれば、それ以後は磁鉄鉱ペレットの熱間強度に比して逊色なく、したがって磁鉄鉱ペレットと同様 1100°C 以上においてはたて炉でもロータリキルンでも焼成しうと思われる。

5. ペレットの焼成および性状

ペレットを高炉原料として使用するためには、成分も重要であるが、十分な強度とよい還元性を必要とする。本試験では初めに電気炉による予備的試験を行なって焼成条件を決定し、つぎにナベ焼成試験を実施しその性状を調査した。

ペレットの圧壊強度、落下強度、気孔率は学振法で、回転強度、還元率は JIS に準じて測定した。

5.1 電気炉焼成試験

使用した電気炉はシリコニットマッフル炉 (100×150×300 mm) で、生ペレット約 400 g (30~40個) をシャモット製皿に入れて焼成を行なった。昇温速度は 300°C まで 5°C/min, それ以後約 8°C/min である。

5.1.1 単味ペレット

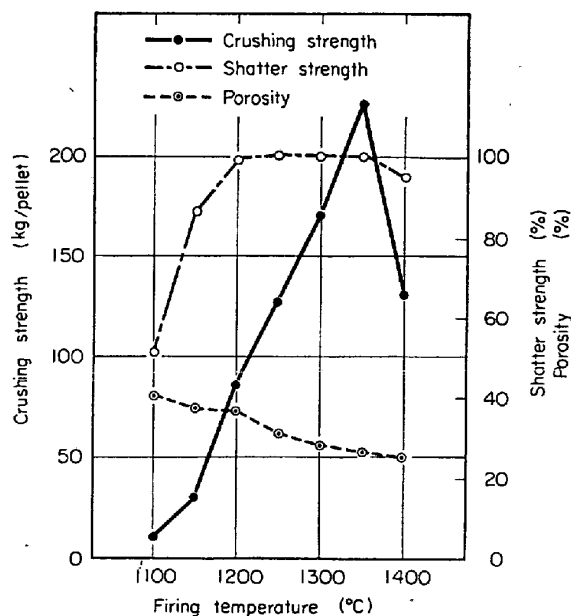


Fig. 8. Effect of firing temperature on crushing strength, shatter strength and porosity of fired pellet.

原料はウトロ褐鉄鉱，粒度は -44μ 83% である．焼成温度は $1100\sim 1400^{\circ}\text{C}$ で 50°C 間隔に，時間はそれぞれの温度で 60 min 保持した．その結果，Fig. 8 のように圧壊強度は 1350°C までは温度とともに上昇し， 1400°C になると表面にひび割れを生じ強度は低下する．目標圧壊強度を 100 kg/pellet 以上とすれば，焼成温度は 1250°C 以上を必要とする．落下強度は $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ では 100% を示し， 1400°C では 94% であつた．気孔率は温度の上昇とともに低下し，ペレットが焼き締まっていることを表わしている．また焼成ペレットの粒径は $13.0\sim 14.5\text{ mm}$ ，T.Fe は $65.5\sim 66.1\%$ であつた．

これらペレットの顕微鏡組織を Photo. 2 に示す．焼成温度 1100°C では粒子は Fe_2O_3 化しており，まだ原料自形が認められる． 1150°C では粒子間隔が短縮しかつ多孔質化する． 1200°C になると多孔質化はますます進み，大きい粒子は消失し輪郭のみが残存し，網状となり拡散を始める様子を示す． 1250°C では原料自形は全く消失し，一様に網状の拡散結合を示し，酸化鉄鉱物の拡散が終了の時点と考えられる．さらに 1300°C になると網状結合はいつそう増し，網目が細かく，焼き締まりが認められる． 1350°C では Fe_2O_3 粒子相互が融着し，

ボンドも発達し，微量の Fe_3O_4 の発生が認められる． 1400°C では粒子融着はさらに進み網目は減少し，巨大な気孔や割れ目を生じ，この周辺に Fe_3O_4 化した部分が散在する．以上の所見は上記ペレットの気孔率，圧壊強度測定結果を裏づけしており，組成的にはX線回折結果と一致した．

つぎに焼成時間を短縮したペレットの試験を行なつた．すなわち 15, 30 min で $1250\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ， 50°C 間隔で焼成した．これらの圧壊強度は Fig. 9 に示すように温度に関係なくいずれも 15 min 焼成が高値を示し， 1400°C 15 min が最も強度が大であつた．X線回折では 1400°C 15 min には Fe_3O_4 が認められず，30 min では明らかに現われ，60 min では顕著であつた．

顕微鏡観察では， 1250°C は Photo. 2 の C と D の中間を示し， 1300°C のものは D とほぼ同様で， 1350°C は E と同様な組織を示している．すなわち焼成時間が短くなると結合，拡散状態は焼成温度の低い場合の組織と類似する．しかし 1400°C ではその差は現われず G とほぼ同様で，ただ 15 min では Fe_3O_4 化が若干少ないことが認められた．化学分析では，FeO は焼成時間の経過とともに増加し， 1400°C 60 min では 6% になる (Table 6

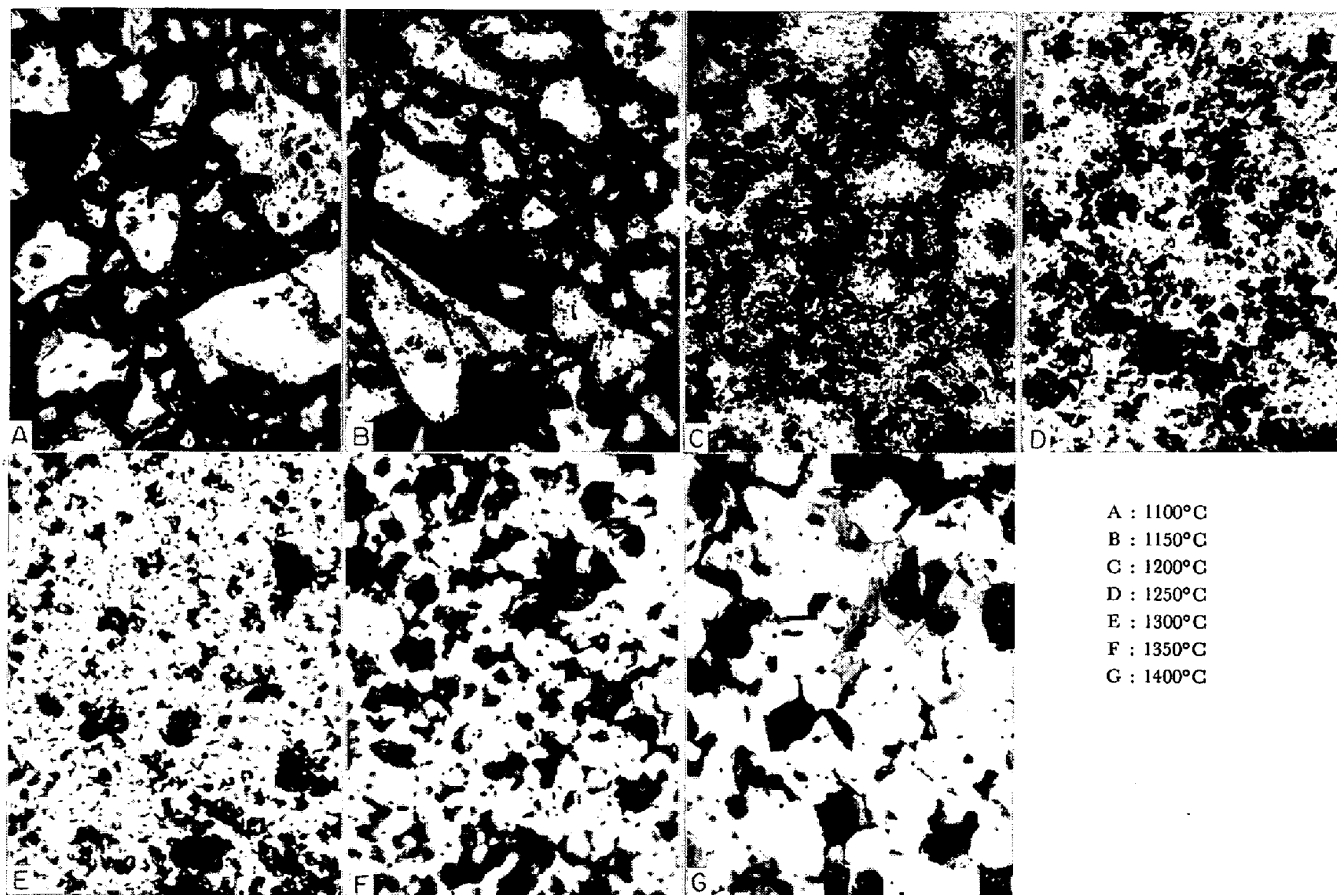


Photo. 2. Microstructures of limonite pellets fired for 60 min in air atmosphere with electric furnace (no etching, magnification $\times 400$) (3/4).

参照)。これらのことから、1400°C 焼成の時間経過による強度低下は、 Fe_3O_4 の生成、表面に生ずる ひび割れ (1400°C 60 min のとき認められた大きなひび割れは短

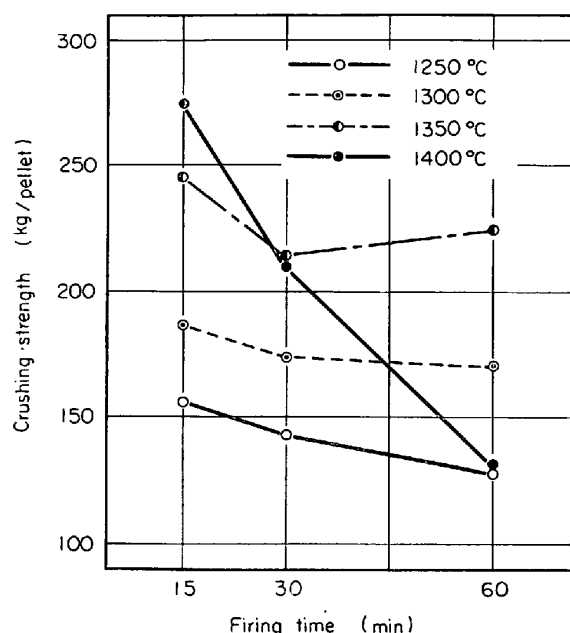


Fig. 9. Relation between crushing strength and firing time.

Table 6. FeO contents of fired pellets.

Firing temp. (°C)	FeO (%)		
	firing time (min)		
	15	30	60
1250	—	—	0.85
1300	—	—	1.49
1350	—	—	2.12
1400	3.40	5.81	6.00

時間焼成では認められなくなる。)などが原因で、他は粒子結合状態の変化すなわち融着による網目の減少、不均一気孔の生成などによると考えられる。

以上のことから、粒径 15~20 mm の生ペレットを焼成する場合、適温は 1250~1350°C で、時間は 15~30 min で十分であると判断される。

つぎに生ペレットの粒径、水分が焼成後の強度におよぼす影響をみるため、粒径・水分別に 1350°C で 30 min 焼成を行なった。結果を Table 7 に示す。圧壊強度はいずれも 100 kg/pellet 以上であるが粒径の小さいものが低く、水分 10% 以上のものは若干低い値を示す。したがって十分な強度を得るためには生ペレットの粒径は 10~25 mm、水分は 9% 以下が適当である。

5.1.2 結合剤添加ペレット

この褐鉄鉱について、ベントナイト、石灰、ゼオライトなどを添加、焼成してその影響を検討した。

(1) ベントナイトの影響

ベントナイト添加率 0.5~3.0% の生ペレット (水分 5~9%, 粒径 15~20 mm) を温度 1200~1350°C, 時間 30 min で焼成した。圧壊強度は Fig. 10 のように添加率に関係なく、温度上昇につれて増加した。1200°C では 100 kg/pellet に達せず、単味ペレットと同様 1250°C 以上の焼成温度が必要である。Table 8 によれば、落下強度は 1200°C の場合多少低い、添加率別には大きな差がない。気孔率はいずれも温度上昇とともに低下する。

1350°C 焼成ペレットの顕微鏡組織は、ベントナイト添加率 1% までとはとくに変化はみられず、2, 3% 添加では Fe_2O_3 粒子が小さくなることが認められ、網状結

Table 7. Effect of mean size and moisture content of green pellets on properties of firing pellets (1350°C/30 min).

Green pellets		Firing pellets				
Pellets size (mm)	Moisture contents (%)	Mean size (mm)	Crushing strength (kg/pellet)	Shatter strength (+5 mm%)	Porosity (%)	Chemical analysis (%)
20~25	5.0	15	244	100.0	—	T.Fe 65.67
15~20	10.1 9.0 5.0	} 13	177	100.0	} 21.5	SiO ₂ 3.61
			231	100.0		S 0.012
			239	100.0		
10~15	11.9 7.7 4.9	} 10	119	100.0	} 22.0	T.Fe 65.88
			217	100.0		SiO ₂ 3.77
			209	100.0		S 0.017
5~10	8.8 4.9	} 6	124	100.0	—	
			114	100.0		

Table 8. Properties of fired pellets with bentonite addition.

Rate of add. (%)	Firing temp. (°C)	Shatter strength (+5mm %)	Porosity (%)	T.Fe (%)
0.5	1200	97.5	21.4	65.46
	1250	100.0	19.3	
	1300	100.0	11.6	
	1350	100.0	10.6	
1	1200	92.0	28.4	65.40
	1250	97.8	19.0	
	1300	100.0	16.6	
	1350	100.0	10.7	
2	1200	96.9	30.5	65.02
	1250	98.2	23.4	
	1300	100.0	18.1	
	1350	100.0	12.3	
3	1200	96.1	24.5	64.22
	1250	96.8	22.6	
	1300	100.0	18.1	
	1350	100.0	16.1	

* Mean size of fired pellets 13~14mm.

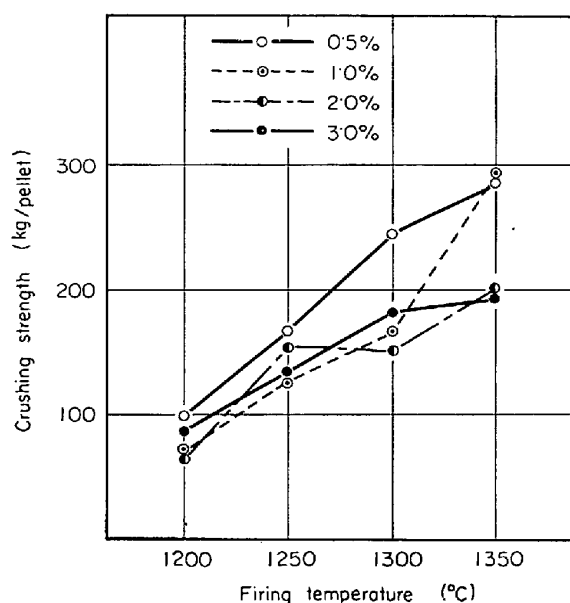


Fig. 10. Effect of bentonite addition on crushing strength of fired pellets at different temperature.

合維持の働きにより粒子の融着成長を妨げていると考えられる。その一部を Photo. 3 に示す。

以上の結果から、ベントナイトの添加は強度的には著しい効果はないが、焼き割れ、粉化防止に好影響があるといえる。

(2) 石灰の影響

ペレットに石灰を添加することは低温焼成が可能になり、かつその自溶性を高め高炉操業の高能率化の利点がある。

Table 9. Properties of fired pellets with lime addition.

Rate of add. (%)	Firing temp. (°C)	Shatter strength (+5 mm %)	Porosity (%)	Chemical analysis (%)	
				T.Fe	S
1	1200	99.4	27.4	—	0.013
	1250	100.0	21.5	—	0.001
	1300	100.0	24.9	—	0.001
	1350	99.6	28.6	64.76	0.001
2	1200	99.8	34.3	—	0.040
	1250	100.0	24.5	—	0.009
	1300	100.0	23.8	—	0.001
	1350	99.6	23.8	63.83	0.001
3	1200	98.8	28.2	—	0.062
	1250	100.0	20.5	—	0.030
	1300	100.0	18.9	—	0.021
	1350	100.0	25.6	63.57	0.020
4	1200	100.0	29.3	—	0.248
	1250	100.0	21.9	—	0.082
	1300	100.0	20.2	—	0.093
	1350	100.0	25.3	62.76	0.002

* FeO in fired pellets 1~2%.

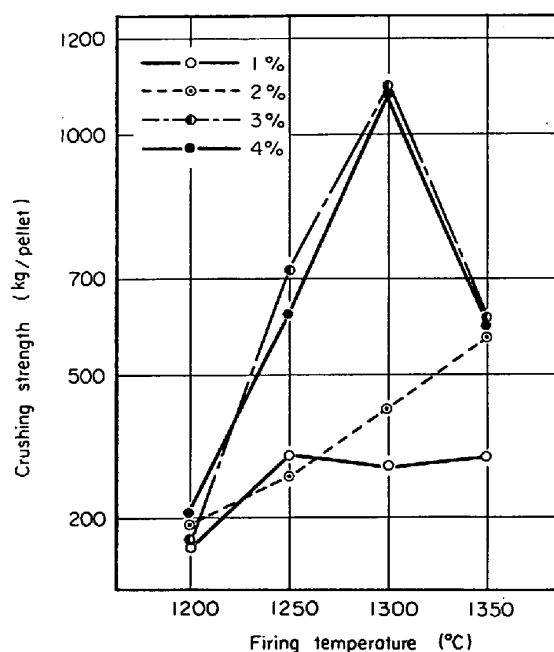


Fig. 11. Effect of lime addition on crushing strength of fired pellets at different temperature.

ある。しかし多量のSを含んでいる鉱石に石灰を添加すると脱硫率が低下するので、強度など以外にその点についても調べた。石灰添加率1~4%の生ペレットを1200~1350°Cで30min焼成した。圧壊強度はFig. 11のようになり、1200°Cでいずれも100 kg/pellet以上を示し、添加率3, 4%のものは1, 2%に比べて強度増加が著しく、1300°Cで約1100 kg/pelletを示したが、

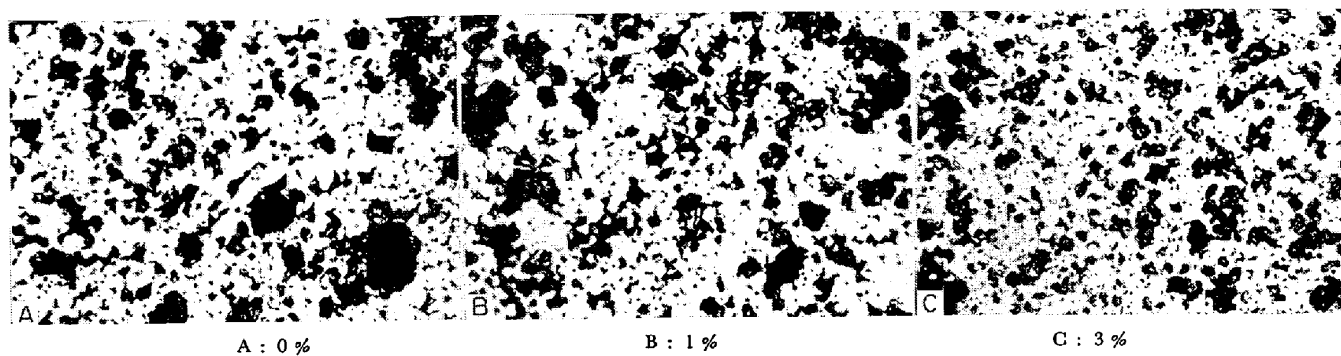
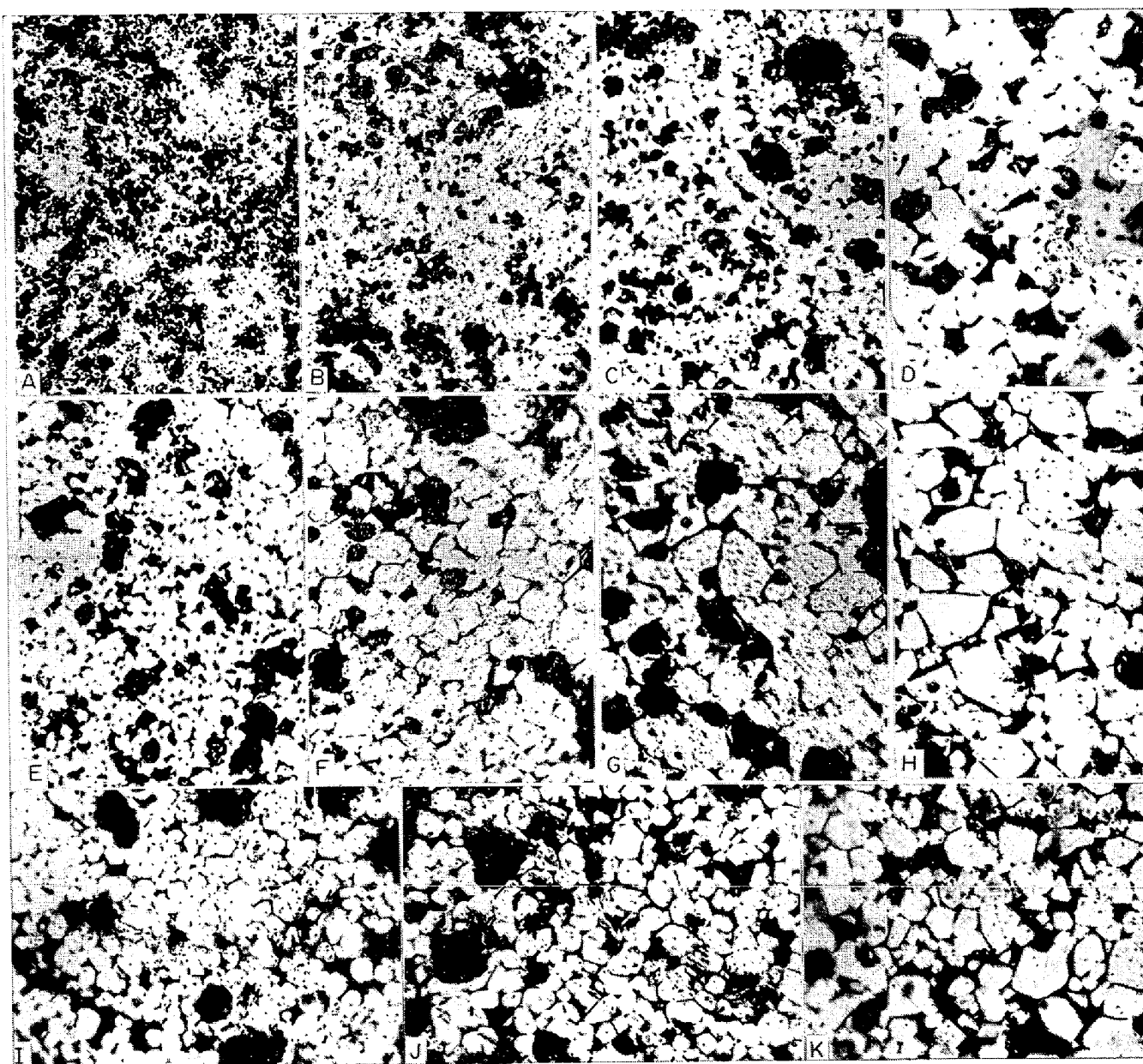


Photo. 3. Microstructures of bentonite added pellets fired at 1350°C for 30 min in air atmosphere with electric furnace (no etching, magnification $\times 400$) (2/3).



A~D: Limonite only. A: 1250°C, B: 1300°C, C: 1350°C, D: 1400°C.
 E~H: Lime added. E: 1% 1250°C, F: 2% 1300°C, G: 3% 1300°C, H: 4% 1300°C.
 I~K: Bentonite and lime mixed add., fired at 1300°C.
 I: bentonite 1% lime 1%, J: bentonite 1% lime 2%, K: bentonite 1% lime 3%.

Photo. 4. Microstructures of pellets fired for 30 min in air atmosphere with electric furnace (no etching, magnification $\times 400$) (3/4).

1350°Cでは低下した。これは1300°C焼成のものは表面、内部とも粒子が融着し、光沢のある非常にかたいペレットになっているが、1350°Cのものは表面に多数の亀裂が生じたため、圧壊強度が低下したと考えられる。一方、落下強度 (Table 9) はほとんどが100%であった。

本試料には約1%のSを含んでおり、単味焼成の場合には1000°CまでにほとんどのSがSO₂となつて飛散する。しかし石灰を添加して焼成した場合のペレットのSは、添加率、焼成温度別にTable 9に示したようになり、添加率4%、1200~1300°Cでは若干のSが残存するが、1350°Cでは添加率に関係なく脱硫される。

これらの顕微鏡組織はPhoto. 4に示すように、石灰添加によりFe₂O₃粒子の融着現象が著しくなる。すなわち添加率1% 1250°C焼成(E)と単味1350°C(C)、2~4% 1300°C焼成(F, G, H)と単味1400°C(D)は同様な結合組織を示した。したがって粒子の大きさ、網状結合などの面から、石灰添加の場合、単味ペレットと比較して約100°Cの低温焼成が可能であると考えられる。また添加率2%(F)と4%(H)では同様な融着組織を示した。

以上の結果から、石灰の添加はペレットの強度を著しく高めかつ約100°Cの低温焼成が可能であるといえる。

(3) ベントナイト+石灰の影響

焼き割れ、粉化防止に効果のあるベントナイトと強度を著しく増加させる石灰とを混合添加した場合の効果について検討した。添加率はベントナイト1%に石灰1~3%、焼成温度は1250~1350°C、30minである。結果はTable 10のようである。この試験からはベントナイト添加による焼き割れ防止効果はとくに認められなかった。しかしベントナイト1%+石灰1%ペレットの圧壊

強度は、石灰1%、単味の場合よりも向上した。したがって混合添加はそれぞれ1%で十分と考えられる。

これらの顕微鏡組織の一部をPhoto. 4(I~K)に示したが、石灰添加率がふえるとFe₂O₃粒子の融着現象が生じ、網状結合が粗になる。単味ペレット(A~D)と比較すれば、ベントナイト1%+石灰1% 1300°C(I)は1350°C焼成(C)と同様の組織を示し、石灰の影響が現われている。また石灰単独添加ペレット(E~H)と比較すれば、ベントナイトの網状組織維持作用も現われ、Fe₂O₃粒子の融着は抑制されている。すなわち、それらの単独の作用がそれぞれに重複し合つて網状結合の維持とFe₂O₃粒子の融着があいまつて現われると考える。

以上の結果から、ベントナイト、石灰の混合添加ペレットは強度的にも組織的にも良好で、最も實際化に適している。

(4) ゼオライトの影響

ゼオライトの添加は、無添加に比べてペレット表面に多数の焼き割れを生じ、強度向上に効果なく、結合剤としての使用は適当でない。

5.2 ナベ焼成試験

電気炉試験で、圧壊強度の高い、ち密なペレットの製造条件が明らかになったので、つぎに10~25 kgの生ペレットをプロパン使用の焼成ナベに装入して試験を行なった。

5.2.1 焼成ナベ

使用焼成装置略図をFig. 12に示す。炉はバッチ式でバーナは3本あり、炉壁はSK 34のキャストブルでライニングし、グレート材質はSUS 42を使用した。ペレットは内径250 mm、高さ400 mmのポット部に装入され、下向強制通風で焼成される。排ガスはグレート、排気管、排風機を経て煙道へ抜ける。冷却は燃焼をとめ

Table 10. Properties of fired pellets with bentonite and lime addition.

Rate of add.		Firing temperature (°C)	Crushing strength (kg/pellet)	Shatter strength (+5 mm%)	Porosity (%)	T.Fe (%)
Bentonite (%)	Lime (%)					
1	1	1250	283	100.0	25.5	—
		1300	403	100.0	28.2	—
		1350	472	100.0	28.7	63.88
	2	1250	376	100.0	21.8	—
		1300	410	100.0	27.3	—
		1350	404	100.0	32.3	63.49
	3	1250	365	100.0	29.1	—
		1300	501	100.0	26.9	—
		1350	441	100.0	27.4	62.27

* Mean size of fired pellets 12~13mm.

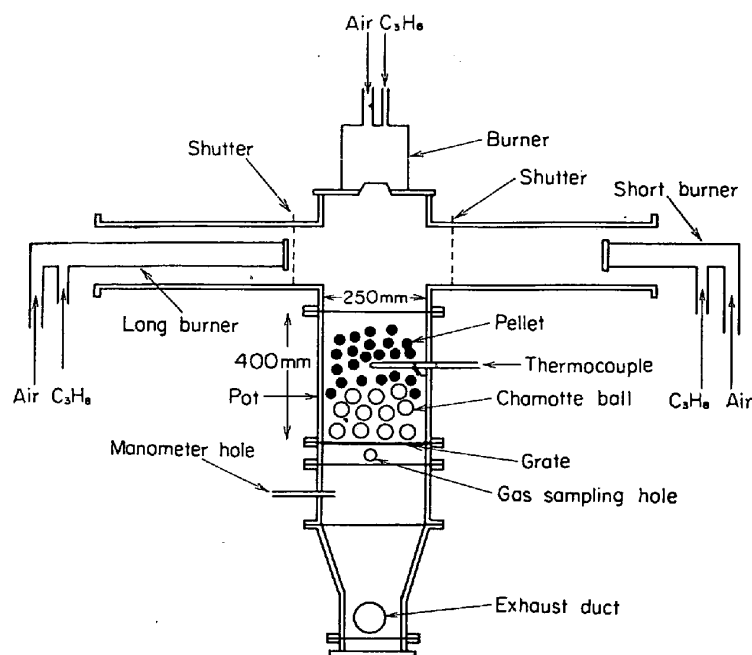


Fig. 12. Pot grate furnace.

自然通風による空冷で行なつた。

最初、生ペレットを 25 kg 装入(層高約 400 mm)し、横バーナで焼成を行なつたが、二次空気の不足やペレット層の温度不均一などから十分な焼成状態が得られず、かつ昇温にも長時間を要したので、試験方法や装置の改良などを行なつた。この結果、良好な焼成が行なわれるようになったが、均一焼成のためには予熱に 5 hr を要

した。そこでつぎに、この横バーナの使用を中止し、上部バーナに切り替えた。すなわち球状シャモットを床敷とし、生ペレットを 10 kg 装入(層高約 160 mm)し、バーナは一次空気を十分に送って完全燃焼するようにして試験した結果、ペレットの焼成状態は良好で、かつ昇温速度を早めることができ、予熱・焼成合わせて 2.5 hr の焼成が可能となつたので、焼成温度 1300~1330°C、焼成時間 30 min で単味および結合剤添加ペレットについて試験を行なつた。

5.2.2 ナベ焼成試験結果

結果を Table 11 示す。

(1) 圧壊、落下、回転強度について

Table 11 に示すように、圧壊強度は約 100 kg/pellet 以上、落下強度は 94~100% であつた。回転強度は JIS では 23 kg の試料が必要であるが、本試験ではナベ装入 10 kg → 焼成 → 約 7 kg のペレットから各種試験試料を採つた残り 5 kg について回転強度を測定したので JIS と同一ではない。このように少ない試料で試験して 23 kg (JIS) の場合と比較した結果では少量になるにしたがつて強度がやや低下することが報告されている⁵⁾。そこで 23 kg の場合一般的に +5 mm 95% 以上といわれるので、本試験では回転強度の目標として一応 +5 mm 92.5% 以上とした。試

Table 11. Results of firing test by pot grate furnace.

Sample	Pre-heating time (min)	Firing temp. (°C)	Crushing st. (kg/pellet)	Shatter st. (+5mm%)	Tumbler index +5 mm (%)	Porosity (%)	Reduction ratio (JIS %)	T.Fe (%)	FeO (%)
Limonite only	120	1320	124	95.0	68.0	16.9	63.9	65.35	1.01
	120	1310	142	96.0	67.6	15.1	66.4	65.21	0.72
	120	1320	147	97.0	65.0	18.4	70.1	65.35	1.44
	100	1300	107	94.0	65.1	24.2	68.5	65.50	0.50
	120	1320	96	94.0	53.0	17.7	—	65.08	—
	120	1330	102	97.9	51.6	14.3	62.8	65.36	0.79
	105	1320	112	96.3	49.2	16.3	61.8	65.74	0.58
Bentonite 1%	120	1330	121	96.6	76.9	20.2	61.3	65.40	2.05
	120	1320	210	99.4	76.1	16.0	61.3	64.70	0.65
	120	1320	130	99.6	58.4	16.2	65.6	64.08	1.08
	120	1320	140	99.7	63.3	16.0	64.1	64.50	0.94
Lime 1%	105	1330	293	100.0	—	17.3	—	63.69	—
	105	1330	294	100.0	91.9	18.8	53.2	64.49	1.58
Bentonite 1%	120	1310	546	100.0	97.3	20.3	48.6	64.09	1.95
	120	1310	525	100.0	93.4	17.1	53.8	64.09	2.52
	120	1320	511	100.0	94.1	11.9	—	63.11	—
Lime 1%	105	1310	535	100.0	92.3	20.5	59.2	64.15	2.09
	105	1310	650	100.0	91.3	20.2	—	64.45	—

* Inner pressure of furnace —30mmAq
 ** Oxygen volume at firing 7~10%
 *** Mean size of fired pellets 14~15
 **** Yield of fired pellets 71~74%

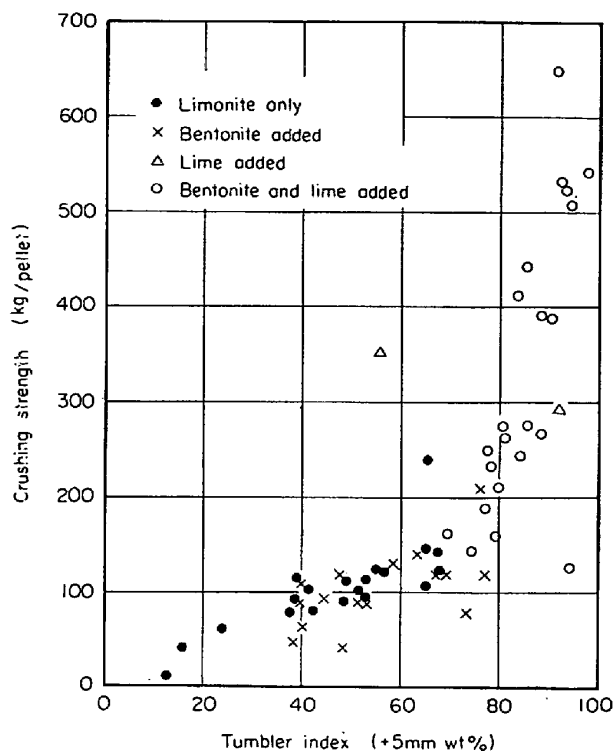


Fig. 13. Relation between crushing strength and tumbler index of pellets.

験方法は JIS に準じた。Table 11 から明らかなように圧壊強度、落下強度は比較的容易に高い数値になるが回転強度は低い。すなわち褐鉄鉱単味では 50~70%、ベントナイト添加では 60~75% と不適当である。石灰を 1% 添加すると回転強度は著しく向上し、ベントナイト 1% と併用することにより目標に達することができた。

なお回転強度と圧壊強度の関係は Fig. 13 のようになる。

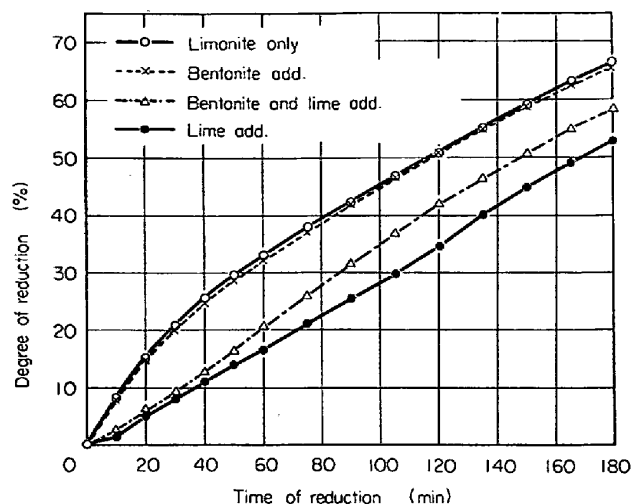


Fig. 14. Rebucipility curves of dellets.

(2) 被還元性と還元後強度について

ペレットの被還元性測定は JIS で行ない、結果を Table 11 に示した。褐鉄鉱単味は 60~70% の還元率を有し、ベントナイト添加のものもほとんど同様であった。石灰を添加すると多少低下する。全試験を通じガス圧変化は 6~26 mm 水柱 (平均 10.5) で良好であった。

これらの還元曲線を Fig. 14 に示した。図から明らかなように還元初期において、石灰を添加したものは他のものより還元速度が遅い。これは顕微鏡観察結果とあわせて、単味、ベントナイト添加の還元されやすい拡散型結合ペレットと、石灰添加の還元されにくい溶融型結合ペレットに分けることができる。

ペレットの還元後強度は学振法によつた。各製鉄所で同法によつて測定された還元後強度 (33例) はほとんど

Table 12. Weathering test of pellets.

Remarks		Crushing strength (kg/pellet)		Mean size (mm)
		Before test	After test	
Weathering from Feb. to May	Limonite only	114.0	129.1	12.9
	Bentonite add. 1%	121.0	131.4	14.7
	" " 2%	120.0	121.1	14.0
	" " 3%	120.0	123.6	13.6
Reserved time at -15°C (limonite only)	(day)	142.0		
	0		147.0	14.8
	0.5		148.5	15.5
	1.0		154.0	14.5
	3.0		131.0	15.0
	6.0		120.0	14.7
Soaking a day, then reserved following temp. for a day (limonite only)	temp. (°C)	142.0		
	room temp.		136.3	14.6
	0		96.9	14.5
	-10		89.8	14.0
	-15		103.0	14.3

が +1 mm 指数で 95% 以上, +3 mm で 90% 以上であつた⁶⁾。本試料の強度はいずれもこの値以上を示しとくにベントナイト, 石灰両者を添加したものは +1 mm 99% 以上であり, 焼成ペレットの還元後強度は十分である。

(3) 耐候強度について

現地は冬季ペレットの輸送が困難となるので, 屋外に野積み放置されることなど考えられる。この場合の冷却凍結, 融解などの諸現象によつてペレットの強度がどのように変化するかを検討した。試料はナベ焼成の単味およびベントナイト 1~3% 添加ペレットを用い, 2~5月の積雪期から融雪期を経て降雨期に至る 4 カ月間屋外放置した経日強度と, さらに低温強度 (電気低温装置内で冷却凍結させたものと, 1 day 水中に置きつぎに 1 day 各試験温度に放置した場合) を測定した。結果は Table 12 のように, 季節的経日と低温経日による強度的影響はほとんどないが, 吸水した状態で凍結したペレット強度は若干低下した。以上の結果から, 冬季の野積み保存がペレット強度に悪影響を及ぼすことはあまりないといえる。

6. 結 言

北海道知床産褐鉄鉱のペレタイジングについて調べた結果, つぎのことが明らかになった。

- 1) この褐鉄鉱は大部分が針鉄鉱できわめて多孔質である。
- 2) 粉碎の仕事指数は 4.8 で, 他の鉄鉱石に比べてきわめて粉碎容易であるが, 湿式粉碎をした場合には脱水がきわめて困難で, したがつて乾式粉碎がよい。
- 3) この褐鉄鉱は磁鉄鉱, 赤鉄鉱に比べて造粒性が悪くまた強度も劣るが, 粒度 88μ 以下から生ペレットを造ることができ, 細粒になるにしたがい造粒が容易となり強度も増加し, 実用に耐える生ペレットができる。
- 4) 生ペレットの強度は含有水分に大きな影響を受け, 水分 7% 付近で最強である。ディスク型造粒機によれば粉鉱粒度 -44μ 60% 以上, 生ペレット粒径 10~20 mm がよいことがわかつた。
- 5) 熱間強度測定結果から, 1100°C までは静置の状態でなければならず, それ以上の温度では磁鉄鉱ペレ

ットよりも強度が大で, ロータリキルンあるいはたて炉のいずれでも焼成可能である。また磁鉄鉱ペレットのような熱ショックはない。

6) 生ペレットの焼成温度は強度および組織の面から 1350°C が適当で, 予熱時間 120 min, 焼成時間 15~30 min で十分である。

7) 結合剤は, 焼き割れ防止にはベントナイトがよく, 圧壊強度の向上には石灰が効果あり, 両方から考慮するとベントナイト 1% + 石灰 1% 添加したものがよい。

8) ペレットの組織はヘマタイトの拡散結合が基調で, ベントナイト添加はヘマタイトの拡散を増進させ網状結合組織を呈し, 石灰添加はヘマタイト粒子を著しく融着させ溶融型結合組織を示した。両者の添加は, それぞれの単独作用が重複して現われ, 回転強度, 還元率に好結果をもたらした。回転強度では 95% 以上のものが得られた。

9) 冬季の屋外放置はペレットの強度にあまり影響しないことが明らかになった。

10) 以上, 本試験により知床褐鉄鉱ペレットは従来の磁鉄鉱, 赤鉄鉱ペレットに劣らないことが明らかになり十分に実用に供しうることがわかつた。

終わりに, 本試験を行なうに当たつて試料を提供された各位と, 貴重な助言と資料をいただいた八幡製鉄(株)技術研究所, (株)神戸製鋼中央研究所, 日本鋼管(株)技術研究所, 鋼管鉱業(株)研究所, 日曹製鋼(株)研究部, 川崎製鉄(株)千葉研究部, 富士製鉄(株)室蘭研究所および北海道大学工学部吉井周雄教授に謝意を表する。

文 献

- 1) 斎藤, 山屋, 安藤, 狛, 松下, 山本: 北海道の未利用鉄資源調査報告, 第 8 輯, (1960), p. 1
- 2) 今泉: 日鉱誌, 80 (1964) 3, p. 10
- 3) 同 上, p. 174
- 4) 佐藤, 鎌田, 笠間: 日曹製鋼技報, 1 (1961) 2, p. 1
- 5) 学振製鉄第 54 委員会: 第 59 回会議, (昭 38)
- 6) 一例として, 高橋: 鉄と鋼, 51 (1965) 2, p. 259
- 7) 鎌田, 寺谷, 白銀, 川端, 佐々木, 中里, 吉川: 鉄と鋼, 53 (1957) 7, p. 713