

# コークス混合ペレットの製造に関する研究

森 棟 隆 弘  
島 崎 利 治  
今 田 洋

(Studies on the Production of Pellets mixed with Cokes)

Takahiro MORIMUNE

Tosiharu SIMASAKI

Hiroshi IMADA

In pelletizing the pellet of pyrite cinder, we tried the test of adding pyrrhotite as binder and coke as reducing agent. To solidify the powder ore, we heated them to about 1050°C, we got very hard pellet, and iron oxide reduced to metallic iron above 90%.

## I. 緒 言

最近良質な粉鉄の増加或いは未利用資源の開発という立場から粉鉄の事前処理方法の技術が著しく進歩している。従来製鉄原料の合理化としては鉄石の整粒並びに自溶性焼結鉄の活用が2本の大きな柱であり、これにより高炉の著しい生産性の向上と燃料原単位の低減も必要な事であるが最近高品位ペレットが使用され、還元ペレットの使用も検討されている。

本研究はペレット中にコークスを添加し、焼成段階で半還元状態のペレットを作り、その還元性状並びに物理的諸性質を解明する目的で行ったものである。

## II. 実験方法、

### II-1. ペレットの製造

本実験に供した試料は表-1, 表-2に示す。

表-1, 硫酸率及び磁鉄鉄鉄の化学組成

	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cu	Mn	P	S
硫酸率	60.06	10.67	1.50	0.84	0.36	0.32	0.06	0.01	2.18
磁鉄鉄鉄	53.13	5.52	1.50	0.88	0.39	—	0.02	—	3.396

表-2, コークスの化学組成

	水分	灰分	揮発分	固定炭素	硫黄
コークス	1.6	10.61	0.95	88.44	0.60

製造方法は摩鉄及び篩分, 造粒, 乾燥, 焼成と4過程に分けられる。

摩鉄及び篩分過程, ペレタイジングには適正粒度があり文献によって異っているが, 最近のものでは150メッシュ以下少くとも95~85%が必要であると報告されている。鉄石, 結合剤及びコークスを径23.4cm 60r.p.m.のボールミルで粉化し, その後150~200メッシュ, 200~250メッシュ, 250メッシュ以下と3段階に篩分ける。その後表-3, 表-4の配合比によって混合する。

表-3, 鉄石, 結合剤及びコークスの配合比

(150~200メッシュ  
200~250メッシュ)

試料	鉄石量 (g)	コークス 量(g)	結合剤 (g)	配合割合(%) (鉄石):(コークス):(結合剤)		
No.11	976	0	108	90	0	10
No. 1	938	38	108	87	3	10
No. 2	904	72	108	83	7	10
No. 3	871	105	108	80	10	10
No. 4	841	135	108	78	12	10
No. 5	813	163	108	75	15	10

昭和43年2月 日本鉄鋼協会北陸支部 講演  
日本金属学会北陸信越支部

No. 6	787	189	108	73 :	17 :	10
No. 7	763	213	108	70 :	20 :	10
No. 8	739	237	108	68 :	22 :	10
No. 9	718	258	108	66 :	24 :	10
No. 10	697	279	108	64 :	26 :	10

表一4. 鉱石, 結合剤及びコークスの配合比

試料	鉱石量 (g)	コークス 量 (g)	結合剤 (g)	配合割合(%)		
				(250メッシュ以下) (鉱石):(コークス):(結合剤)		
No. 1	919	73	110	83 :	7 :	10
No. 2	855	137	110	78 :	12 :	10
No. 3	800	192	110	73 :	17 :	10
No. 4	752	240	110	68 :	22 :	10
No. 5	709	283	110	64 :	26 :	10

造粒過程：上記の各々の試料に適当な水分を添加して調湿原料を作り、径35cm長さ70cmのバッチ式ドラム造粒機に装入して回転速度34.3r.p.mで造粒した。(この際、造粒水分の変化範囲は予備実験で得た経験から求めた)

乾燥過程：造粒過程で得たグリーン・ボールを130~150°Cで2時間乾燥する。

焼成過程：黒鉛ルツボに乾燥ペレットを充填し、充填層表面をコークス微粉で覆ったものをシリコン・トルツボ炉を使って1030~1050°Cの温度で1時間加熱焼成する。

## II-2. 測定試験

焼成されたペレットに就いて各種物理測定試験(断面収縮率, 気孔率, 比重, 衝撃強度etc)及び化学重量分析を行った。

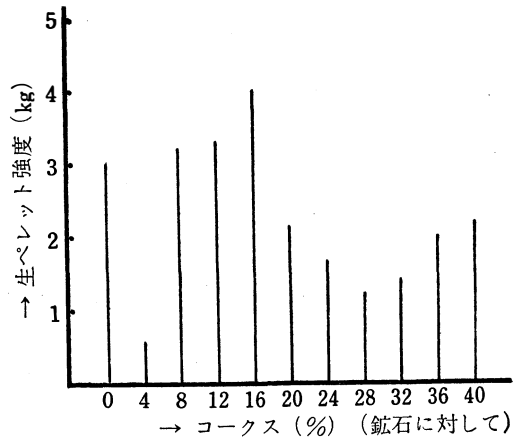
気孔率及び比重；此れはJ I Sのコークス試験法によって行った。先ず試料を500mlビーカー中に入れて蒸留水を加え約3時間煮沸して試料中の空気を取除き、冷却後水温を7~8°Cに保ったビーカーに移してこれを天秤皿に跨せた木製の橋上に置き、試料を毛髪にて天秤の釣に吊してビーカー水中の中央部に入れ水中重量Aを秤る。次にペレットを水中より引上げ水滴を全く除き秤量Bを秤る。次いでその試料を天秤より外し、乾燥器中で105~110°Cに5時間乾燥し、冷却後秤量Cを秤る。そして次式によって気孔率, 真比重, 見掛比重を算出した。

$$(B-C) / (B-A) \times 100 = \text{気孔率}$$

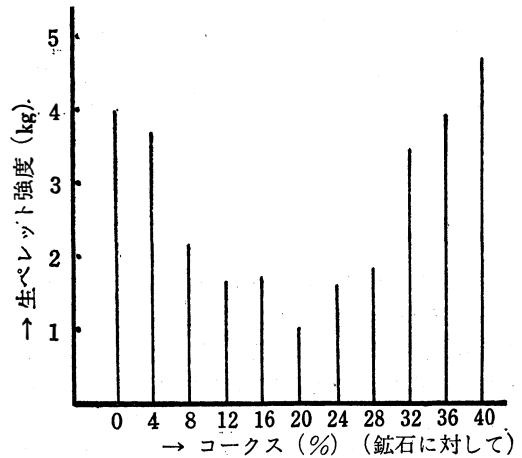
$$C / (C-A) = \text{真比重}$$

$$C / (B-A) = \text{見掛比重}$$

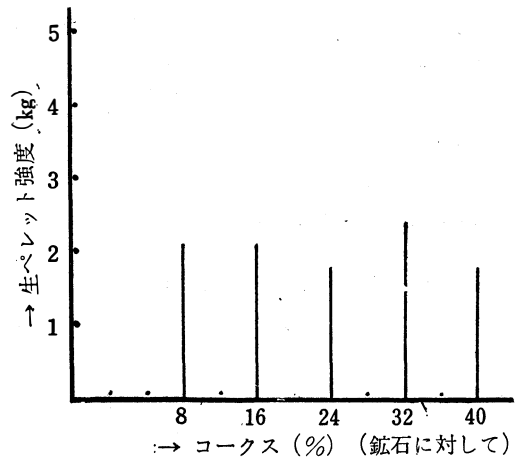
衝撃強度；一種の比較試験であって規格はないため学振で報告された試験方法に準じて行った。867gの



図一1 コークス量と生ペレット強度  
(150~200メッシュ)



図一2 コークス量と生ペレット強度  
(200~250メッシュ)



図一3 コークス量と生ペレット強度  
(250メッシュ以下)

鋼球を30cmの高さからペレットの中心に落下させその衝撃で砕かれたものを20メッシュの篩にかけて次式により算出する。

$$\frac{(20\text{メッシュの篩上の量})}{(\text{ペレットの重量})} \times 100 = \text{衝撃強度}(\%)$$

Ⅲ. 実験結果及び考察,

Ⅲ-1. 造粒に関する検討,

造粒過程では水分量が重要である。コークスが入ると原料はポーラスになるため水分調整が難かしいが、コークス添加量が増大するにつれて造粒に必要な必要水分量の増加が見られた。コークス配合比最高26%までのペレットに対しては18~25%範囲が適当と云える。

本実験で使用したドラム型ペレタイザーではペレットは多少楕円形を帯び球状のものは得られ難いが、ドラムに傾斜を付けドラムの出口に固定板を設けることにより、一定時間ペレタイザーにペレットを保持させた結果、球状に近いものが得られるようになった。

Ⅲ-2. 焼成時の昇温速度に関する検討,

焼成時の昇温速度がこのコークス配合ペレットの品質に大きな影響を及ぼすので、Shocking Temperature Testを行って、温度変化によるペレットの性状を調べた結果を図-4に示す。

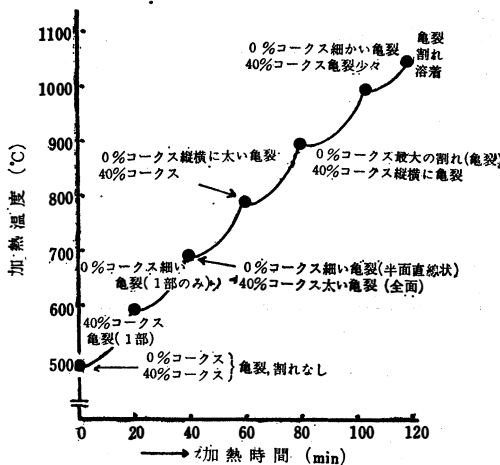


図-4 Shocking temperature test

Shocking Temperature Testの結果から600~900°Cの間で特に加熱速度に敏感で、亀裂、割れ等が入る。此の間を加熱速度100°C/hr程度にすればある程度この欠陥を防ぐことが出来た。これはBinderとしての磁硫鉄鉱そのものが575°Cで分解し、 $Fe_n S_{n+1}$ が $O_2$ により $FeS + SO_2$ となり、600°C以上になると更にFeS

が $Fe + SO_2$ に分解し、Sの $SO_2$ ↑化に伴う体積収縮を誘発するからであろうと考えられる。

Shocking Temperature Testによって焼成時の昇温速度を次の如くに定めた。

区間	昇温速度	要旨
0~600°C	300°C/hr	予熱及び $SO_2$ ↑の促進
600~900°C	100°C/hr	亀裂、割れの防止
900~1050°C	150°C/hr~	焼成温度までの過程 180°C/hr

Ⅲ-3. 焼成時に於ける還元反応速度に関する検討  
前項で述べた如く、焼成昇温速度は製品ペレットの品質に大きく影響するが、焼成加熱時間の選択によっては、それ以上に製品ペレットの品質に影響することは、いうまでもない。従ってその決定は重要である。

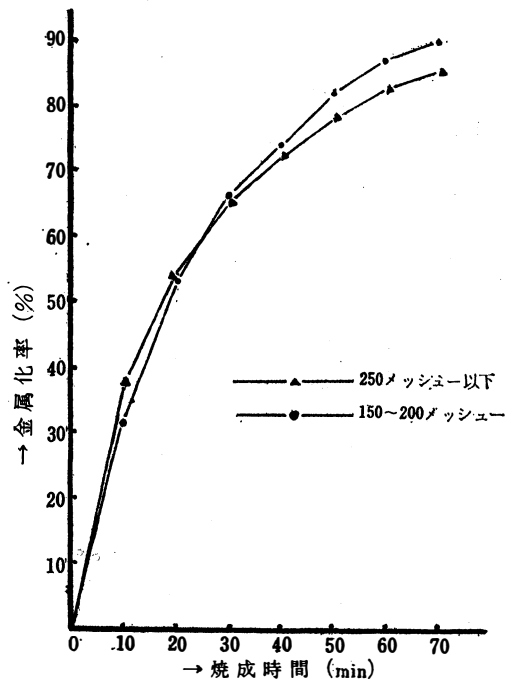
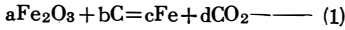


図-5. 焼成時間と金属化率の関係

図-5はコークス12%配合ペレットを粒度をパラメータとして1030~1050°Cで10, 20, 30, 40, 50, 60, 70min焼成したときの時間と金属化率の各々の関係を求めたものである。すなわち150~200メッシュ及び250メッシュ以下のペレットに共通して云えることは加熱時間の増加と共に金属化率は、上昇して行き、時間の増加と共に金属化率の上昇度合は次第に緩慢になる。そして又、20~30minを境にして、粒度の小さい方が一層その傾向を強めている。これは配合コーク

ス中の固体カーボンによる(1)式の如き直接還元反応と同時に



雰囲気中の酸素のペレット内への拡散によって(2)式の如



き反応によって生成したCOガスによる間接還元が起っていると考えた方が上記の現象を説明するのに好都合である。そうした場合加熱時間の経過と共に生成層の形成が起り、ペレット内部への酸素の拡散が律速過程であると考えられる。そして又粒度の小さい方がより酸素の拡散が行われ難くなり、それ以降の還元はC微粒子による直接還元が主体となってくるためであろうと考えられる。

Jander が粉末混合質を使って得た式、すなわち反応時間 $t$ と生成量の割合 $x$ との間の関係を示す式として

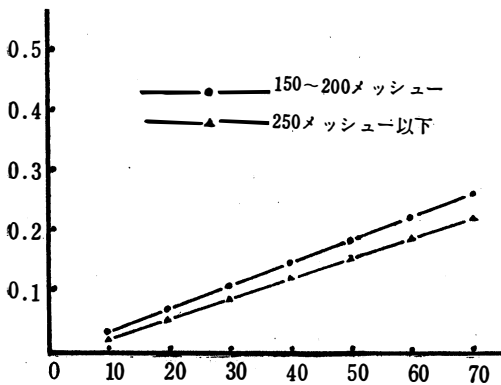


図-6 焼成時間と $(1 - 3\sqrt{1-x})^2$ の関係

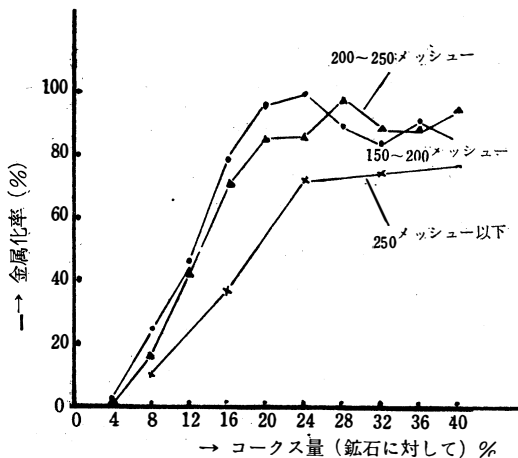


図-7 焼成後のコークス添加量と金属化率の関係

(3)式を与えている。

$$(1 - 3\sqrt{1-x})^2 = 2kt \quad (3)$$

図-5 について $(1 - 3\sqrt{1-x})^2$ と $t$ の関係を適用すると図-6 が得られる。

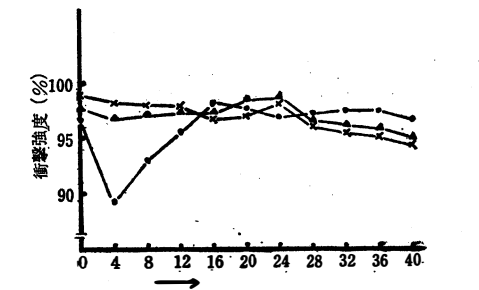
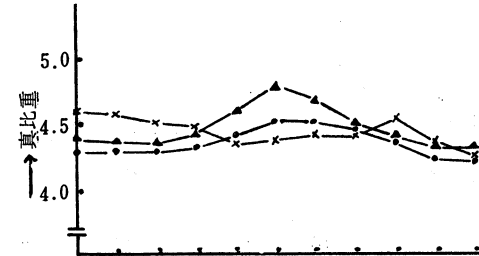
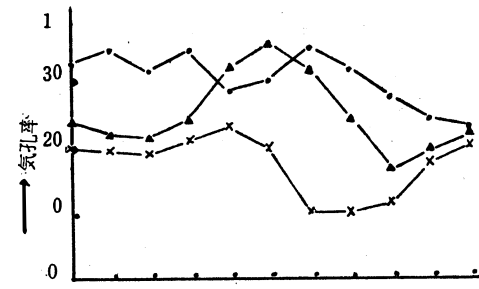
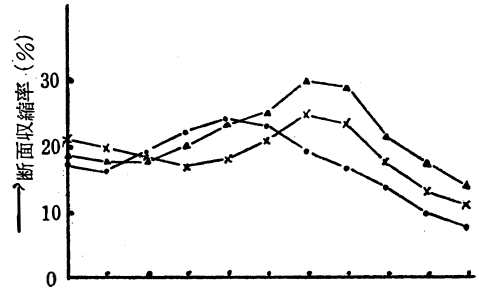


図-8 焼成後の物理的測定値

図-5 を得た実験範囲に於いて150~200メッシュ並びに250メッシュ以下の粒度のものが共に直線関係で示すことが出来、Janderの式が適用され得る。つまり前にのべた如く拡散によって反応が進行しているものと考えられる。

図-6の直線の勾配から反応速度定数 $K$ を求めると

次の通りである。

$$K_{250 \text{ mesh under}} = 0.169$$

$$K_{150 \sim 200 \text{ mesh}} = 0.209$$

図-7は1030~1050°Cに1時間焼成した場合のコークス添加量と金属化率の関係を示したものである。すなわち、150~200メッシュ並びに200~250メッシュのペレットではコークス添加割合が鉄石量に対して24~28%（全体量では17~20%）程度のところで飽和値に達し、これ以上のコークス添加を行ってもあまり効果が得られないことを示している。また250メッシュ以下の微粒子ペレットでは金属化率は直線的に増加しているが、コークス添加割合24%程度を境に屈曲が生じ、その増加率は緩慢になって来る。そして又、前に述べた如く粒度の大きい方が還元初期では還元速度が大きく、コークス添加量24%程度までは同じ添加量でも粒度の大きい方が高い金属化率が得られることを示している。

#### III-4. 物理的諸数値に関する検討

測定結果を図-8に示す。

断面収縮率；焼成前後のペレット最大径を測って次式によって算出した。

$$\text{断面収縮率}(\%) = \frac{(\text{焼成前の最大径}) - (\text{焼成後の最大径})}{(\text{焼成前の最大径})} \times 100$$

粒度150~200メッシュのペレットではコークス配合比16%のところに200~250メッシュのペレットでは24%付近に、250メッシュ以下のものでは24~28%付近に断面収縮率のピークが存在する。

すなわち収縮率の最大は粒子の大きいもの程、低コークス配合比側にずれている。

そして150~200メッシュのペレットの性状を別にして、他の二者については還元に必要な理論コークス量の割合は24%であることから、そのほとんどが鉄石還元に関与してこの付近での断面収縮率は最大になっているものと考えられる。然しながら粒子が大きくなると低コークス配合比側に移動する事に関しては次の気孔率の測定結果から推測して、還元によって失われたカーボン粒子の跡が収縮しないでそのまま大きな気孔となって残るためであろうと考えられる。

気孔率；250メッシュ以下のペレットにおいてコークス配合比20~36%の範囲で気孔率が大きく低下する部分が見られる。断面収縮率、真比重らと共に考えると疑問の点が多く、本研究でその性状、原因を究明することは出来なかった。然しながら、高炉原料としてすでに使用されているマルコナ・ペレットについて同様の測定を行った結果、24.2%程度の気孔率を有して

おり略同程度のものが得られることを示している。

真比重についてはいずれも5.0付近に集中し大きな変動はない。また衝撃強度については150~200メッシュのペレットが0~12%コークス配合比のところで低い値を示している。これは金属化の非常に低い領域であり、このような領域では主に粒の大きさに依存しているものと考えられる。従ってこの領域では粒度の増加と共に衝撃強度が増加する。12%以上のコークス配合比のものはほとんど一定値に近くコークス配合比並びに粒度に影響されていない。前述のマルコナ・ペレットの衝撃強度は95.39%であった。

#### IV 総括

磁硫鉄鉱を結合剤として、これにコークスを配合して硫酸萍よりペレットを造る実験を行った結果を総括すると次の如くである。

(1) コークス配合ペレットの還元機構はカーボン微粒子並びに反応初期においては雰囲気中の酸素ガスの拡散によって律速される。

(2) 硫酸萍に磁硫鉄鉱10%、コークス12~17%（鉄石量に対しては16~24%）配合することにより、還元率の高い強度の大なるペレットが得られる。

(3) コークス配合量が少なすぎると金属化率の低下に伴う強度劣化が起り、またコークス量が大きすぎると気孔率が低下し高炉原料として利用し難くなる。

(4) 原料粒度を200~250メッシュにすると気孔率も大きく、精鉱化したペレットが得られやすく、断面収縮率、比重らが大きいので、容積重が大となり、高炉原料としてこのペレットを使用すればコークス比を低減して出銜能力をも増大する。

#### 参 考 文 献

- (1) 森水、池田、岩崎：鉄と鋼；50（1964）5
- (2) 土居、：鉄と鋼；50（1964）6
- (3) 杉浦、安井、加藤：鉄と鋼；51（1965）4
- (4) 舟坂： 燃料試験法
- (5) 日本學術振興會19委員會：鉄鋼化学分析全書（第9巻）
- (6) 広田：反応速度（1968）
- (7) L.S.Darke, R.W.Gury: Physical Chemistry of Metals. (1953)
- (8) H.Eyring: The Theory of Rate Processes. (1941)