Balling Drum 内における Pellet の形成機構について (II)*

中村 信夫** 佐藤 豊**

Nobuo Nakamura and Yutaka Sato : On the Mechanism of Glomerizing of Pellets in a Balling Drum (II). In the previous report (I), the authors described the physical mechanism of pellet glomerizing in a balling drum. In this report (II), we show the results investigated on the chemical factors by means of the cataphoresis, electron-diffraction and other methods. The following fact was recognized from these experiments. When iron ore was pulverized and mixed with water, some colloidal substances were produced, of which $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was most effective in binding the particles in to green pellets.

(Received October 8, 1952)

I. 緒 言

Balling Drum 内における pellet の形成機構について、前報⁽¹⁾においては物理的諸因子について述べたが、そのみではどうしても解明し得ない事実がある。たとえば毛管引力説についても乾 pellet には適用出来ず、勿論単純なパッキング論からも十分説明出来ない。しかるに多くの鑛石粉より形成した pellet はバインダーを特に添加せずともある程度の濕強度をもち、また乾強度は前者の 5~20 倍に達する値を示すことは経験の示すところであつて、茲にある化学的な現象の介在することが示唆されている。著者等は各種鑛石を用い、その self-binding 性について類別を行つたが、本報にはその最も顕著な例としてある砂鐵を原料とした場合につき實驗し、その本質がやゝ究明され得たのでこれ等の結果の概要について報告する。

II. 電 氣 泳 動 實 験

ある溶媒中にこれに混じない他の液あるいは固體の細粒または氣體の泡を浮遊させると、一般にこれらの粒子は帯電する。しかしてこれに直流を通ずると粒子は一方の電極に向つて泳動することは周知である。鐵鑛石を粉碎して水漬すると容易に沈澱しない懸濁物を生ずる。その本質を確かめることにした。この泳動法には種々の方法があるが、著者等は U 字管を用いる動界面法をとり、恒温槽中 1 V/cm の電場で觀察した。

供試砂鐵は三紀層砂鐵で化学成分は Table 1 の通りである。粉碎粒度分布は下欄に示してあるが、コロイド分の

測定はアンドレアセン・ピベット法によつた。これを 50 g 採り、200 cc のビーカーに容れ、蒸留水を 150 cc 加え十分攪拌し 24 時間静置したものは Fig. 1 のごとく、

Fig. 1 State of Pulverized Iron Sand Precipitated in water. (pH=7)

全體は概ね四つの層に區分され、下より a, b, c, d 層と假稱する。その外觀と Table 2 の化學組成より説明すると次のごとくである。

(a) 層は原砂鐵と近似した黒色であり、組成よりみて鐵鐵鑛、イルメナイト、珪酸鹽等硬度の高いものがやゝ増加している。(b) 層は濃茶褐色でやゝ黒味を帯び、

Table 2 Chemical Analysis of a, b and c Zone, Showing in Fig. 1

Sorts of the Zone	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
a	29.92	46.92	4.30	2.18	2.20	3.02	0.40	10.68
b	28.82	19.84	3.60	4.80	5.12	9.62	0.48	2.14
c	6.33	23.68	3.16	5.68	5.04	9.12	0.53	3.56

鐵鐵鑛分の減少を示し、これに反しアルミナ分が著増している。(c) 層は色調は茶黃色となり、(b) 層に比し大分薄く、綿狀を呈し、明らかに水和物、ゲルの様相を呈し、成分的には III 價の酸化鐵を主體とし、それに随伴鑛物たるアルミナ珪酸鹽等種々の酸化物が混合している形である。最後の (d) 層は透明な上澄層であつてその試料採取は不可能でないが困難である。電氣泳動試験にはこの (d) 層をピベットで U 字管に採り直流を通ずると 1 時間後には

Table 1 Chemical Analysis and Size Distribution of the Raw Material.

Chemical Composition	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ig. Loss
	26.56%	44.34	4.00	3.12	3.28	4.12	0.43	9.00	13.24
Size Distribution of the Iron Sand	(mesh) 50~100	100~150	150~200	200~250	250~325	—325	Colloidal		
	0.87%	41.23	27.68	14.19	10.03	7.02	2.02		

* 日立製作所安来工場冶金研究所

** 1952 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 中村, 佐藤, 本誌, 17 (1953) .

陰極附近は完全に不透明物質が充満する。これは陽に帯電する微粒子が陰極に泳動し、荷電を失つて凝集したもので明らかに陽性コロイドの性格を示している。一般に金屬、

およびその硫化物、粘土、石英等は陰電性であり、Fe, Al の水酸化物、Fe, Cr, Ti 等の酸化物は陽性であることは周知であり、このことより陰極に移動したコロイド粒子は先づ鐵の酸化物、水酸化物、次で水酸化アルミ等であろう。

III. 熱天秤 (Silica Balance) 試験

各層より 0.2~0.5 g の試料を採り自然乾燥状態とし石英バケットに入れ N_2 気流中で $2^\circ/\text{min}$ の速度で加熱した場合の重量変化は Fig. 2 のごとく a 層は $60^\circ, 170^\circ, 430^\circ$ 附近で約 0.4%, 計 1.2% の比較的急速な減少を見た。

Fig. 2 Heating Curves of a, b, c and d Substances by Silica-Thermo Balance.

お上げるとこの兩層の境界はほとんどなくなることから首肯出来る。

これに對し d 層はその變化急激であり、前者に比し極めてその種類は單純でしかも高度の結合状態であろう。Fe(OH) $_3$ ·nH $_2$ O, Al(OH) $_3$ ·nH $_2$ O などは n の次數によつて種々の状況を示し、水分子とイオンの結合が相當強固なものであるならば、1 個のイオンに吸着している水分子の数もそれに相當して一定値を示すが、若し結合が簡単な電氣的引力によるもので脆弱なものであるならば水分子の数および分解温度はイオンの運動速度その他によつて變化すべく一定した値は取り難い筈である。

IV. 偏光顯微鏡による觀察

次に當該試料をピベットで吸い上げ、プレパラート上に一滴たらし、自然乾燥したものを偏光顯微鏡で觀察した。結果は a, b 兩層共不透明結晶の magnetite を主成分としているが、b 層には、直交ニコル下回轉による色調の變化、およびパートランドレンズを用いた場合の一軸性干渉像變化等より各種脈石および水酸化物結晶の存在は前記化學組成を参照しても知るところである。c, d 層につい

ては Photo. 1, 2 に示す通り、c 層は鏡下水飴色の微少な球狀體の集合したもので、水和の状況を示している。

Photo. 1 Photomicrograph of C-Gel Substances by Polarized light, Magnification $\times 480$.

Photo. 2 Photomicrograph of d-Gel Substances by Polarized light, Magnification $\times 480$.

らは單體で水酸化物を構成するが、CaO·SiO $_2$, 2CaO·SiO $_2$, 3CaO·Al $_2$ O $_3$ 等種々の割合に結合しているものが粉碎混練されると一つの不安定系となり、相互反應により安定なメタ珪酸カルシウムを生じ、これが膠狀に析出し、次で微細結晶となり鐵鏽粒同志のボンドの役目をなして硬化すると考えられる。今これら現象の一例を化學方程式で示すと次のごとくである。

(3) は安定な低カルシウムアルミン酸鹽の結晶である。

V. 電子顯微鏡および電子線廻折試験

前報諸實驗によつてバインダー効果の主役としての膠狀物質の存在とその大體の本質は推定出來たのであるが、なお判然とせぬ點を残している。これを電子顯微鏡と、電子線廻折試験によつて遂にその本質を突きとめたのである。すなわち前記各層の試料を H-S 2 型電子顯微鏡によつて 53 枚の寫眞撮影を行った。方法は亞麻仁油分散法と懸濁法をとつたが、前者は油中の不純物がコロイドと粉らわしく出るのですべて後者の方法によつた。紙面の都合上その一部しか掲載出來ないが、a 層は全く微細な鐵鏽の結晶よりなり、その周邊に僅かながら水和状態が觀察出来る。

b 層にはその結晶粒子間に多くの雲状水和物が見られ、この層にすでにコロイドの存在は明らかである。また結晶形も a 層より遙かに小さく、最高 1μ 程度でこれらは多量の周囲のコロイドのために乾燥につれて凝集して来るもので、今 b 層を乾燥し、振りかけ法でコロジオン膜上につけ $\tan \theta = 5/7.5$ にて Cr-shadow し検鏡したら Photo. 3 のごとく凝集體の立體像は明瞭である。c 層の

(Cr-Shadow, $\tan \theta = 5/7.5$)

Photo. 3 Electromicrograph of b Substances, Magnification. $\times 4500$

6700 倍像は b, d 中間層であるので省略し、d 層を示すと Photo. 4 のごとくであつて、13400 倍の像であり、

Photo. 4 Electromicrograph of d Substances, Magnification. $\times 14400$

全く連続した雲状組織を示している。今これらの構造を模型的に解析すると、a 層は粒子同志に餘り引力の働かないいわゆる單粒構造であるが、b 層になると粒子が十分に細かく互いに吸着力を持ち得る場合に生ずる蜂巢狀構造 (honeycomb structure) であり、この場合水酸化コロイドは當然であるが、微細固體粒子、たとえば Fe_3O_4 等も水分子の吸着もあり、表面張力の關係よりこの構造はとり得て一種の凝集力となる。c 層は鏡下においても d 層への過渡的物質であることは明瞭である。最後の d 層は全くコロイド物質の集合體であることは Photo. 4 よりも明瞭で沈降速度はほとんど認め難い。その上この程度の 0.1μ 以下ではブラウン運動を行うようになる。同種の電荷をもつ粒子は互に反撥して衝突しないが、何等かの作用たとえばゾル媒質の蒸發、電解質の添加等により活動が狭められたり、粒子の荷電がなくなると、衝突し

吸着力が粒子間に作用するに至り凝集する。d 層はこの典型的なものでいわゆる綿毛狀構造 (flocculent structure) をなし、粒子境界はボヤけて綿毛状になり、高分子様の三次元的結合をなしているものである。次で粉碎砂鐵の蒸溜水浸漬時間による綿毛狀構造形成状況について同じく電子顯微鏡觀察を行つたが、水和物は時間と共に成長して行くのが明らかに認められた。最後にこのコロイド質の主成分が何であるかを決定するため c, d 層の電子線廻折を行つた。すなわち各層液をコロジオン膜上に被覆せしめ透過法によつて電子線入射角 θ が Bragg の條件 $2d \sin \theta = n\lambda$ を満足する明瞭な廻折像は Photo. 5, 6 であつて、電

Photo. 5 Electron Diffraction Analysis of c Substance.

Photo. 6 Electron Diffraction Analysis of d Substance.

壓は 40 kV である。

これを解析するに廻折環の半径を $1/10 \text{ mm}$ 刻みの硝子指先に乾板をあてルーペで覗いて測定し、 $d_0 r_0 = dx$ (茲に d_0, x_0 は標準試料の間隔と廻折半径) の式により d を求め Hanawalt の表⁽²⁾によつて對照すると Table 3 のごとく兩者共 FeOH_2 の水酸化鐵であることを知つた。豫想されたアルミナ珪酸鹽系統のものは重なつて現われず、水酸化鐵の

Table 3 Electron Diffraction of c and d Substances.

Sample of c zone		Sample of d zone		$\text{FeHO}_2^{(2)}$	
Length of Inter-planar Spacing (dc)	Degree of Brightness	Length of Inter-planar Spacing (dc)	Degree of Brightness	Length of Inter-planar Spacing (dc)	Degree of Brightness
4.21	ss	4.21	ss	4.21	1.00
2.48	s	2.48	s	2.45	0.80
1.60	ff	1.60	ff	1.60	0.08
1.48	m	1.48	m	1.50	0.24
1.28	f	1.28	f	1.32	0.18

絶對量の著しく多いことを知る。内部構造については X 線分析によつて檢計中である。砂鐵の表面にこの化合物の生成する過程について考察するに、對象は異なるが純鐵表面に濕分により生成する褐色の錆について三宅⁽³⁾氏の研究があるが、それによると $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の中間生成物であるとされているが、Girard⁽⁴⁾はこれを Fe_3O_4 ・

(2) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10** (1938), 457.

(3) S. Miyake, Sci. Pap. I. P. C. R., **36** (1939), 823.

(4) A. Girard and Chaudron, Compt. Rend., **200** (1935), 127.

H_2O としている。また E. Deiss と G. Schikorr⁽⁵⁾ は先づ $Fe(OH)_2$ が出来、これが酸化して $Fe(OH)_3$ となり、これが $\alpha-Fe_2O_3$ となつて結晶するとした。また Schikorr は結合水存在の場合は $2FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ の存在を示唆した。また吉岡氏⁽⁶⁾は鹽漬鐵片の表面生成物について、三宅氏の所謂著しく輝度の高い二つの廻折環を有する物質は小さな Fe_3O_4 の不完全結晶であり、酸素の供給が多いときは $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ になるとし、その中間生成物として $2FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$ があると結論されている。これらのことを参考にして考察する時、粉碎砂鐵が水に浸漬された場合、破碎による歪のために表面エネルギーが大になり、そのため水分子との化合は促進され、まづ Girad のいう $Fe_3O_4 \cdot H_2O$ あるいは Shikorr, 吉岡氏の $2FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ が生成し、これが空气中酸素のために $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ になるものと著者等は考える。すなわち $FeHO_2$ とは $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ のことである。この事實より結論されることは本砂鐵にあつては 2% にも達する第二水酸化鐵を主體とするコロイド質のものが、pellet 結合の主因であることである。

VI. 結 言

以上これを要約すると次のごとくである。

- (5) E. Deiss and G. Schikorr, Z. anorg. allg. chem., **172** (1928), 32.
- (6) H. Yoshioka, J. Phys. Soc. Japan, **4** (1949), 4-6, 280~275.

(1) 砂鐵を粉碎して蒸留水に浸漬すると、粉碎度に應じて數層に分かれる。本實驗の場合、a, b, c, d 層の 4 部分となり、a は原砂鐵および硬度高き珪酸鹽層、b, c は連続し gel 狀物質が多いが d 層は全く sol 狀である。

(2) d 層は電氣泳動試験の結果プラスのイオンであり、完全にコロイド質であることを知つた。

(3) 上記各層の化學分析、熱天秤加熱、偏光顯微鏡、電子顯微鏡および電子線廻折の各試験によつて pellet 形成の膠質學的機構を明らかにし、その主成分は $\gamma-Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (乾狀態) であるとした。

(4) すなわち砂鐵の粉碎による表面エネルギーの變化も起因して、コロイド性水酸化鐵が生成し、これが主成分となり、他に隨拌鐵物としてアルミナを主體とした粘土樣物質がバインダーとして働くため、生 pellet が形成され、乾燥後もそれらが一種の高分子をなして強度を保たしめるものであつて、コロイド質の量は、鐵石の種類によつて大きく異なるが 1~2% である。

(5) 鐵鐵石の豫備處理法としての pelletizing 法はこゝ數年來急速に發展しつつあるものであり、その原理、手法につきなお幾多の懸案事項を残しており、これらを本小論において意を盡すことは不可能であつたが、機をみて續報し諸賢の御指導を仰ぎたい。

なお一連の本研究は小柴定雄博士の御指導のもとになされているものであり、また日立中央研究所只野博士、光石、長崎氏等の御協力を得た。なお、實驗に助力された千葉大學々生中枝 進君の勞に負うところも大きく、茲にこれら諸氏に對し深甚なる感謝の意を表する。