

研究論文

鉄鉱石の焼結過程で生成する融液の流動性に対する粉鉄鉱石粒度の影響

大友 崇穂*, 高崎 康志*, 渡辺 齊*

Influence of Particle Size of Fine Iron Ore on the Fluidity of Melt Formed in the Iron Ore Sintering Process

Takaho OTOMO†, Yasushi TAKASAKI† and Hitoshi WATANABE†

The fluidity of melt formed in the iron ore sintering process seems to be an important factor for agglomeration of raw mixtures, since the formed melt plays the role of bonding the un-fused coarse iron ores. In the present study, sintering experiment was conducted in order to find the optimal particle size of fine iron ore for maintaining the fluidity of melt under the condition with low slag ratio and a large amount of limonite ore in the raw mixtures. As the results, it was found that the fluidity of melt lowered by decreasing the slag ratio and by increasing the amount of limonite ore in the raw mixtures. Furthermore, the optimal particle size of fine iron ore to maintain the fluidity was found to be different depended on the slag ratio in the raw mixtures and the combined water content in the iron ore.

Key Words: Iron ore, Sintering, Melt formation, Fluidity of melt, Agglomeration, Optimal size of fine iron ore

1. 緒言

現在の鉄鋼製造の主流である高炉製鉄法は、資源・環境・エネルギー等に問題を抱えるものの、将来的にも鉄鋼生産の中心的役割を担うものと考えられる。高炉の主原料は鉄鉱石等を塊成化した焼結鉱であり、その原料は1~5mm程度の粗粒鉄鉱石に粉鉄鉱石、石灰石、珪砂等の粉原料が付着した擬似粒子と呼ばれる2層構造ミニペレットである。焼結鉱の製造過程においては、擬似粒子と共に装入されるコークス粒子の燃焼熱によって擬似粒子の局部的溶融が起こる。この融液が原料層内を流動することにより空隙率が低下し、焼結体強度の向上に寄与すると共に未溶融粗粒鉄鉱石を接合する役割を果たしている。しかし、焼結プロセスは、原料充填層の上方から下方へ空気を吸引することによりコークス粒子の燃焼を継続的に行わせると共に、その燃焼熱を下方に伝播させ、原料の局部的溶融と塊成化を行わせるプロセスであり、融液が過剰に生成した場合には原料層の通気障害をもたらす。従って、焼結過程においては融液の生成量と流動性を適切に制御する必要がある。

焼結過程での融液の生成は粉鉄鉱石や石灰石等の副原料で構成される擬似粒子の付着粉層部から生じる¹⁾。付着粉となる原料粒度は一般に1mm以下といわれているが、融液中に粉鉄鉱石が未溶融で存在する場合には固-液共存状態の融液となるため、構造粘性が高くなり、流動性が低下すると考えられる。しかし、粉鉄鉱石の最適な粒度を検討した報告²⁾は少ない。

一方、今後の焼結用鉄鉱石は、焼結に適したヘマタイト鉄石

の枯渇傾向に伴い、結晶水含有量の高い褐鉄鉱が増加する傾向にある^{3,4)}。褐鉄鉱は加熱により多孔質になるため、擬似粒子の粗粒核鉄鉱石として使用した場合には融液への溶融・同化が促進され、原料層の通気障害を引き起こすと考えられる。この対策として粉原料部のCaOおよびSiO₂濃度の比率を保ったままその濃度を低下させ、融液生成量を低減する低スラグ化が効果的であるとの報告⁵⁾もある。しかし、スラグ成分量を低下した場合には、粉鉄鉱石が未溶融で存在することも考えられ、その場合には融液の流動性が低下すると考えられる。

本研究では、擬似粒子の付着粉層で生成する融液の流動性を確保しつつ低スラグ化を達成するための最適な粉鉄鉱石粒度を見いだすことを目的に、結晶水含有量の異なる3種類の粉鉄鉱石を使用し、生成融液の流動性に対する鉄鉱石中結晶水含有量、粉鉄鉱石粒度およびスラグ成分量の影響について基礎的に検討した。

2. 実験方法

本研究では、実機の擬似粒子構造に相当する核/粉比率を6/4(重量比)、塩基度(CaO/SiO₂)を2.0とした擬似粒子の外殻粉を対象とした。擬似粒子のCaO濃度は実機原料に相当する10mass%、および低スラグ化の目標値に相当する8mass%とした。なお、擬似粒子外殻粉の組成は核鉄鉱石の組成によって異なるが、ここでは核鉄鉱石のCaOおよびSiO₂濃度を標準的な値である0mass%および3mass%と仮定し、外殻粉組成を決定した。Table 1に想定擬似粒子および試料のCaOおよびSiO₂濃度を示す。擬似粒子のCaO濃度を10および8mass%とするため、試料のCaO濃度は25および20mass%となる。

鉄鉱石としてA, B, C鉄鉱石および副原料として石灰石、珪砂を使用した。Table 2に原料の化学組成を示す。鉄鉱石の結晶水含有量はA鉄鉱石が最も低く、C鉄鉱石が最も高い。鉄鉱石の粒度は-0.82, -0.50, -0.30, -0.15mmの4種類とし、石

平成15年9月22日受付;平成16年1月6日受理

*秋田大学工学資源学部環境物質工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

†Department of Materials-process Engineering and Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University; 1-1 Tegata gakuen-cho, Akita 010-8502

Table 1 CaO and SiO₂ concentration of specimen and presumed quasi-particle (mass%).

Quasi-particle		Specimen	
CaO	SiO ₂	CaO	SiO ₂
10.0	5.0	25.0	8.0
8.0	4.0	20.0	5.5

Table 2 Chemical composition of raw materials (mass%).

Raw material	T.Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CW
Ore A	67.69	0.98	0.74	2.08	1.12
Ore B	62.20	3.47	—	1.69	4.73
Ore C	56.70	5.50	0.67	2.60	10.83
Limestone	0.18	0.70	54.20	0.20	—
Silica Sand	0.01	99.70	—	0.15	—

CW: Combined Water

灰石、珪砂の粒度は-0.11mmとした。これらの原料を所定量秤量後、ポットミルで1hr混合し試料とした。

Figure 1 に装置の概略を示す。実験では、試料約120mgを白金るつば（内径6mm、高さ6mm）に装入し、熱電対直上に装着後、空気流通下（ $8.33 \times 10^{-6} \text{Nm}^3/\text{s}$ ）において赤外線加熱炉により1.67K/sの速度で1473Kまで昇温し、所定の時間（0, 3, 5min）保持後、液体窒素で冷却したHeガスを試料上部より吹き付け（ $3.33 \times 10^{-4} \text{Nm}^3/\text{s}$ ）冷却した。得られた試料を樹脂に埋め込み、るつば中央部で高さ方向に切断・研磨後、光学顕微鏡によるマクロ・ミクロ組織観察、EPMA分析および画像解析を行った。EPMA分析においては、試料溶融部の任意の10点について定量分析を行い、その平均を融液組成とした。また、画像解析においては、研磨面に存在する気孔の面積

率および直径の測定を行い、その変化より融液の流動性についての検討を行った。

3. 結果および考察

Figure 2 にミクロ組織の一例を示す。冷却後の試料組織は以下の2種類に分類できた。一方は微細なマトリックス組織と気孔が存在する組織であり（Fig. 2 (a)）、他方はこの他に未溶融鉄鉱石が存在する組織である（Fig. 2 (b)）。従って、高温状態では気-液、または気-固-液共存状態であったと考えられ、Figure 2 (b) のように固相が存在する場合には構造粘性が高くなり、流動性の低い融液が生成したと考えられる。

Table 3 にミクロ組織観察より得られた未溶融鉄鉱石の存在状況を示す。なお、数字は未溶融鉄鉱石が存在した鉄鉱石粒度（mm）を示し、全ての粒度で未溶融鉄鉱石が存在しない試料には×印を付した。CaO濃度が25mass%の場合、保持時間が0minにおいては、いずれの鉄鉱石においても粒度が-0.15mmの試料では未溶融鉄鉱石は存在せず、C鉄鉱石においては-0.30mmの粒度でも存在しない。また、保持時間の増加に伴い未溶融鉄鉱石として存在する粒度が粗粒化する傾向が見られ、保持時間が5minでは、鉄鉱石種にかかわらず、全ての粒度で鉄鉱石は存在しない。CaO濃度が20mass%の場合、保持時間が5minにおいても鉄鉱石が存在し、CaO濃度が25mass%の場合に溶融した粒度においても未溶融鉄鉱石が存在することがわかる。従って、CaO濃度が高い場合には結晶水含有量が高く、鉄鉱石粒度が小さいほど融液への同化は促進され、固相の少ない融液が生成するが、低スラグ化によりいずれの鉄鉱石においても融液への同化は遅くなり、固相が共存する融液が生成することがわかる。

一方、葛西ら⁶⁾は焼結過程で生成する融液の流動性は融液のCaO含有量の増加により向上すると報告している。従って、固-液共存融液の流動性は、固相の存在割合と融液の組成で決まるといえる。このため、融液の組成についてEPMA分析を行った。その結果、融液の組成には一貫した傾向は見られなかったため、葛西らの報告を参考に、融液のCaO含有量より融液流動性の評価を試みた。Table 4 に保持時間を3minとした試料での融液のCaO含有量を示す。CaO濃度が25mass%の場合、いずれの鉄鉱石においても融液のCaO含有量に対する鉄鉱石粒度の顕著な影響は見られないが、C鉄鉱石で生成した融液のCaO含有量は他の鉄鉱石より小さく、試料の配合組成に近い値

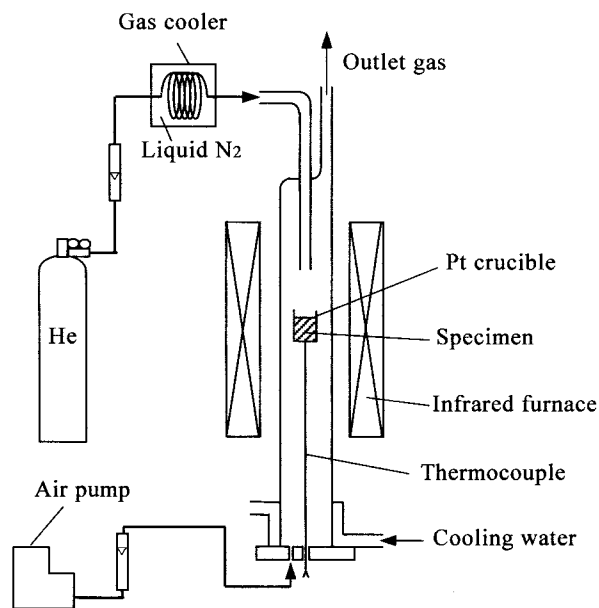


Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

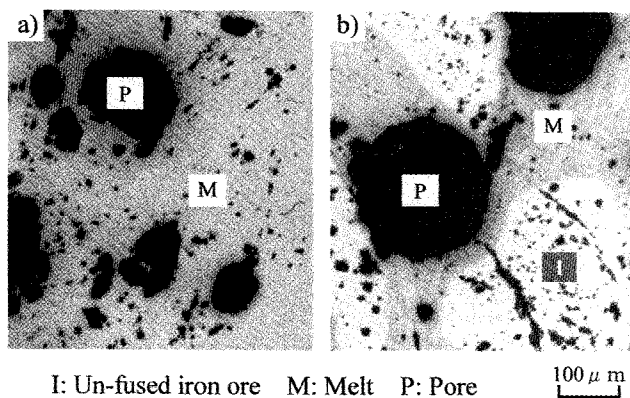


Figure 2 Typical microstructure of specimen after heating.

Table 3 Existence situation of un-fused iron ore in melt formed.

Iron Ore	Retention Time (min)	CaO concentration of specimen (mass%)	
		25	20
A	0	-0.82, -0.50, -0.30	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
	3	-0.82, -0.50, -0.30	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
	5	×	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
B	0	-0.82, -0.50, -0.30	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
	3	-0.82, -0.50, -0.30	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
	5	×	-0.82, -0.50, -0.30
C	0	-0.82, -0.50	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
	3	×	-0.82, -0.50, -0.30, -0.15
	5	×	-0.82, -0.50

Table 4 CaO concentration of melts formed in specimen (mass%).

Iron Ore	Particle Size (mm)	CaO concentration of specimen	
		25 mass%	20 mass%
A	-0.82	32.0	36.3
	-0.50	31.0	31.4
	-0.30	33.4	34.2
	-0.15	32.1	33.8
B	-0.82	31.2	39.8
	-0.50	30.9	31.1
	-0.30	32.5	28.1
	-0.15	31.1	28.2
C	-0.82	23.5	38.2
	-0.50	23.9	34.3
	-0.30	26.0	25.7
	-0.15	27.3	27.4

である。これは鉍石の溶融が促進されたためといえる。CaO濃度が20 mass%の場合、結晶水含有量が高いBおよびC鉍石では、鉍石粒度が大きいかほど融液のCaO含有量が高く、また、いずれの粒度においても配合組成より高い値である。一方、結晶水含有量が低いA鉍石では、鉍石粒度の影響は見られないが、融液のCaO含有量は配合組成より著しく高く、しかも、BおよびC鉍石に比べ高い傾向がみられる。これは、Table 3に見られるように鉍石が未溶融で存在するためといえる。

以上より、未溶融鉍石が多く存在する試料では、その存在により融液の流動性が低下すると考えられるが、一方では融液のCaO含有量が相対的に高くなるため流動性の向上につながるともいえ、単純に固相の存在割合または融液のCaO含有量が

Table 5 Classification of sample form after holding for 3 minutes.

Iron Ore	Particle Size (mm)	CaO concentration of specimen	
		25 mass%	20 mass%
A	-0.82	②	②
	-0.50	③	②
	-0.30	③	③
	-0.15	③	③
B	-0.82	②	②
	-0.50	③	②
	-0.30	③	②
	-0.15	③	②
C	-0.82	②	②
	-0.50	②	②
	-0.30	③	②
	-0.15	③	①

ら融液流動性を評価することはできない。従って、固相の存在と融液のCaO含有量、さらには気相の存在という融液流動性へ影響する因子の影響力が相殺された結果として融液の流動性が決定されるといえる。このため試料のマクロ組織より融液の流動性を検討した。

Figure 3にマクロ組織の一例を示す。Figure 2に示したミクロ組織においては、いずれの試料においても融液が生成し、試料は溶融していることが認められたが、マクロ的にはFigure 3に見られるように、塊として存在する場合(パターン①)、ルツボ底にメニスカス状に存在する場合(パターン③)、およびその中間(パターン②)の3種類に分類できた。パターン①および②のように存在する場合には流動性の悪い融液が生成し、パターン③のように存在する場合には流動性の良い融液が生成したと評価し、各条件での試料形状より、パターン③の形状となる鉍石粒度について検討した。なお、保持時間が0 minの場合の試料形状はパターン①または②の場合が大部分であり、保持時間が5 minの場合はパターン③の場合が多く見られ、鉍石種および鉍石粒度の顕著な影響が見られなかったため、保持時間を3 minとした試料の形状より、融液の流動性について検討した。

Table 5に保持時間を3 minとした試料の形状を示す。CaO濃度が25 mass%の場合、試料の形状がパターン③となる最大鉍石粒度は鉍石種により異なり、AおよびB鉍石では0.5 mm、C鉍石では0.3 mmであり、結晶水含有量の高いC鉍石では流動性を確保できる鉍石粒度が小さくなるのがわかる。これは

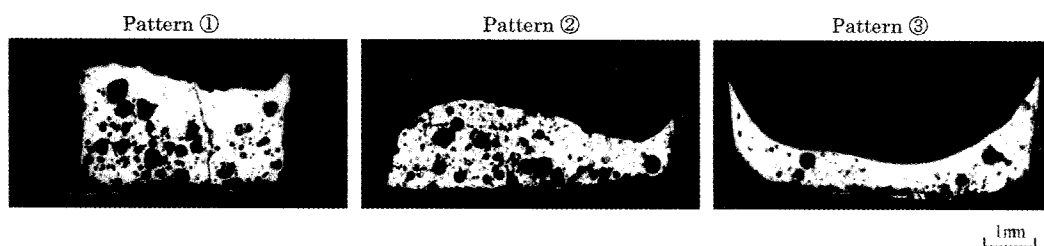


Figure 3 Typical macrostructure of specimen after heating.

Table 3 および Table 4 より明らかなように、鉱石は溶融しているものの、融液の CaO 含有量が低いこと、および融液中に存在する気孔が多い⁷⁾ ことによると考えられる。一方、CaO 濃度が 20 mass% の場合、試料の形状がパターン③となる最大鉱石粒度は、鉱石 A では 0.3 mm であるのに対し、B および C 鉱石では 0.15 mm の試料においてもパターン②または①であり、パターン③となる試料はない。これは固相の存在や融液の CaO 含有量低下の影響の他に、低スラグ化による融液量の低下が影響したものと考えられ、CaO 濃度を 20 mass% まで低下しつつ高結晶水鉱石を多量使用した場合に融液の流動性を確保することはかなり困難と思われる。従って、融液の流動性を確保できる CaO 濃度についての検討、または流動性の良い融液が生成する A 鉱石との混合使用などについての検討が必要と考えられる。

一方、Figure 2 に見られるように、試料は高温状態では気-液、または気-固-液共存状態であったと考えられ、融液中には少なからず気泡が存在している。この融液中の気泡が融液から外へ抜け出るためには、融液の粘性に比べ大きな浮力が必要になると考えられ、そのため気泡が合体し粗大化すると考えられる。従って、融液中に存在する気泡が大きくなり、しかもその割合が高いほど融液の粘性は高く、流動性は低いと評価できる。そこで、マクロ組織から定性的に見られる流動性について、画像解析により測定した気孔の面積率および平均直径から流動性を評価することを試みた。その結果、気孔面積率には鉱石種、鉱石粒度および CaO 濃度の影響は見られなかったが、気孔径には鉱石種および CaO 濃度の影響が見られた。Figure 4 に各試料での気孔径の測定結果を示す。なお、気孔径は佐久間ら⁸⁾

の報告を参考に、画像処理で得られた等価円直径に $\sqrt{1.5}$ を乗じる補正処理を行った。いずれの試料においても、保持時間の増加に伴い気孔径が減少する傾向がみられ、時間の経過に伴い粗大な気泡が融液から放出されたことが示唆される。また、鉱石粒度が小さいほど気孔径が大きい傾向がみられるが、その差は小さい。さらに、鉱石種が同じ場合には CaO 濃度の低下に伴い気孔径は大きくなり、CaO 濃度が同じ場合には結晶水含有量の高い鉱石ほど気孔径が大きい。従って、結晶水含有量が高く CaO 濃度が低い場合に気孔径が大きくなり、融液の流動性は低下するといえる。この気孔径の変化はマクロ組織から定性的に見られる流動性と一致する結果であり、粘性が高い融液から気泡が浮上分離するためには、小気孔が合体し、粗大化する必要があったと理解できる。この結果は、実機焼結鉱で生成する融液の流動性は、気孔径を測定することにより推定できることを示唆している。

4. むすび

擬似粒子の外殻粉で生成する融液の流動性に対する鉱石粒度、スラグ成分および鉱石中結晶水含有量の影響について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 鉱石銘柄にかかわらずスラグ成分の低下により融液の流動性は低下する。この傾向は鉱石中の結晶水含有量が高いほど顕著になる。
- 2) 流動性を維持しつつスラグ成分を低下させることが可能な鉱石粒度は、CaO 濃度および鉱石種により異なり、CaO 濃度が 25 mass% の場合、A および B 鉱石では最大 0.50 mm、C 鉱石では最大 0.30 mm である。また、CaO 濃度が 20 mass% の

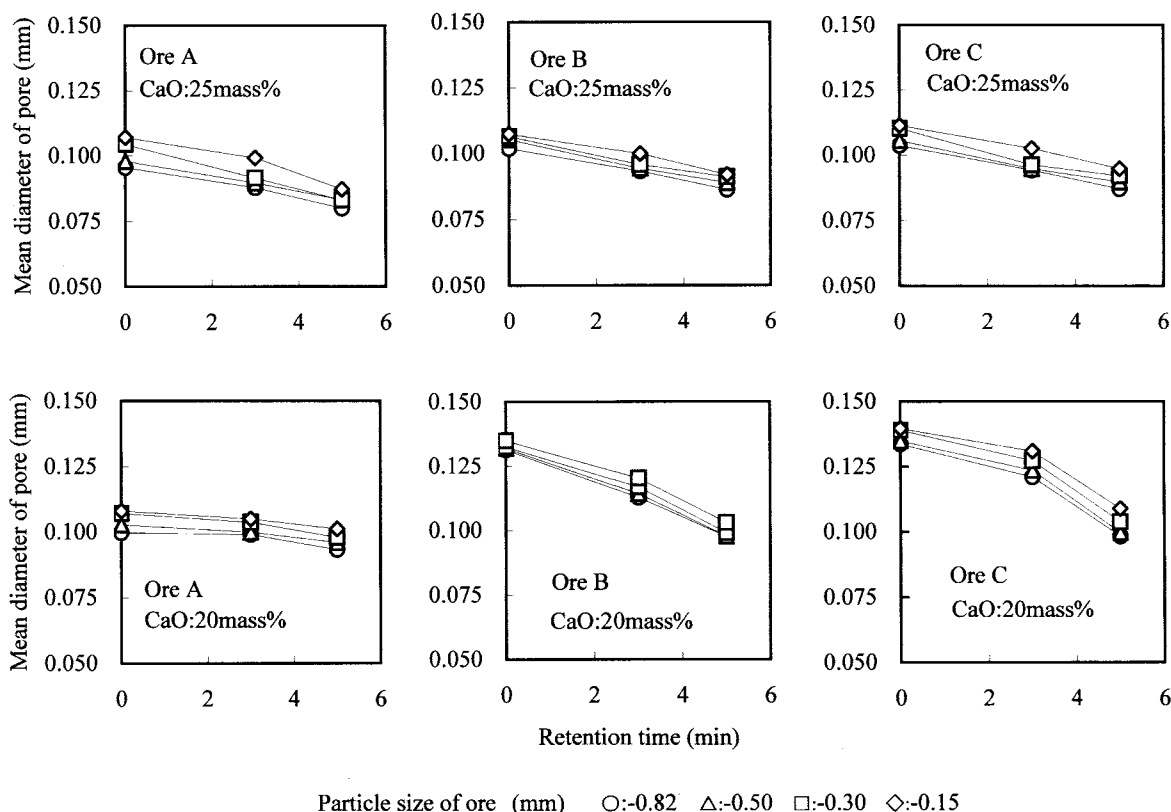


Figure 4 Changes in mean diameter of pore with retention time.

場合、A 鉱石では最大0.30 mm と評価できるが、B および C 鉱石では流動性の低下が著しく、粒度の特定は困難であった。
3) マクロ組織から定性的に見られる流動性は、気孔径によりおおむね評価できる。

参考文献

- 1) 相馬英明, 和島正巳, 細谷陽三: 焼結鉱における SiO_2 量低減の検討, 鉄と鋼, **68**, p.2200-2206 (1982)
- 2) 葛西栄輝: 鉄鉱石の粒度分布を考慮した融液生成の考察, 材料とプロセス, **13**, p.714-717 (2000)
- 3) 肥田行博, 野坂庸二: 西豪州における鉄鉱床と今後の鉱石性状, 鉄と鋼, **78**, p.960-968 (1992)
- 4) 稲角忠弘: オーストリアの鉄鉱石資源の現状と将来, エネルギー・資源, **17**, p.581-586 (1996)
- 5) 細谷陽三: 褐鉄鉱多配合を実現させる技術項目と研究課題, 多孔質メソモザイク組織焼結への展開 (日本鉄鋼協会, 難焼結性鉄鉱石の塊成化プロセス工学調査会編), p.17-22 (2001)
- 6) 葛西栄輝, 呉勝利, 大森康男: 擬似粒子の合体現象に与える鉄鉱石性状の影響, 鉄と鋼, **77**, p.56-62 (1991)
- 7) 大友崇穂, 田口昇, 葛西栄輝, 大森康男, 川口尊三: ピソライト鉱石を原料とした焼結鉱の同化部分に存在する粗大気孔の生成機構, 鉄と鋼, **79**, p.1145-1150 (1993)
- 8) 佐久間健人, 西澤泰二: 定量金属組織学, 金属学会会報, **10**, p.279-289 (1971)