

論文

鉄鉱石焼結鉱の鉱物形成とその構成予測モデル

佐藤 駿*・川口尊三*・一伊達稔*²・吉永眞弓*³

Mineral Forming and Its Composition Model for Iron Ore Sinter

Shun SATO, Takazo KAWAGUCHI, Minoru ICHIDATE and Mayumi YOSHINAGA

Synopsis:

The minerals and their composition of iron ore fluxed sinter are important factors on sinter qualities as the constituent of the matrix. The present work was carried out to predict the produced sinter mineral composition (hematite, magnetite, calcium ferrite and slag) prior to sintering with the use of material information. On the composition of sinter minerals, hematite and magnetite are determined with the iron oxide form and coke content in mix, and calcium ferrite and slag are influenced by SiO_2 and Al_2O_3 in mix. The model prediction was in relatively good agreement with the observed values by quantitative X-ray diffraction analysis.

Key words : agglomeration ; sinter ; iron ore ; mineral ; quality ; modelling.

1. 緒 言

焼結鉱の鉱物相は焼結鉱のマトリックス構成要素として種々の焼結鉱品質に直接関与する重要な要因の一つである。より良い焼結鉱品質を得るためには鉱物相の種類とその構成を調節する必要があるが、鉱物生成を支配する数多くの要因の存在と焼結反応自体が基本的に非平衡でかつ局所的不均一性を特徴とするために、鉱物生成過程は複雑でその定量的取扱いを困難なものとしている。

井上ら¹⁾は 20 種類の単味銘柄鍋試験で製造した焼結鉱の鉱物構成をその化学組成を因子とした多重回帰式により定量予測しているが、単純な 4 成分量 (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO/SiO_2 , FeO) だけで実用的には十分な定量精度を得ている。また、他の研究^{2)~4)}でも焼結鉱の鉱物構成は主に塩基度とコークス配合量でよく整理されており、モデル的に単純化された取扱いではこれら化学組成とコークス配合の影響を主体に考えるのが適切であろう。さらに現実の焼結操業では多種類の鉱石銘柄を取り扱うため、これら原料鉱石の特性が製造される焼結鉱の鉱物構成に及ぼす影響も検討する必要がある。自溶性焼結鉱に出現する鉱物種はヘマタイト (Hematite, Fe_2O_3)、マグネタイト (Magnetite, Fe_3O_4)、カルシウムフェライト (Calcium ferrite) 及びその他の鉱物をまとめて便宜上珪酸塩スラグ (Silicate slag) の 4 種に大別される。

本研究は焼結鉱の品質予測モデルを開発する過程で原料鉱石特性と焼結操業条件から焼結鉱鉱物構成割合の定量予測が必要不可欠と考え、基礎的な鉱物生成反応実験と焼結鍋試験の結果に基づいて焼結鉱鉱物生成過程の解析とその定量化について検討を行った。

2. 実 験 方 法

Table 1 には実験に用いた主要鉱石銘柄とその性状を示す。いずれも現在国内で使用されている代表的な焼結用粉鉱で赤鉄鉱、磁鉄鉱及び褐鉄鉱から成る。実際の焼結配合原料はこれら鉱石の 10 種類もの混合物であり、配合効果を検討するため 2 種銘柄の等量混合物も加えた。

鉱物反応挙動を把握するための基礎実験として、標準篩にて整粒した混合試料を約 10 g アルミナボートに装入し、これをあらかじめ所定の温度に保持された箱型加熱炉 (内容積: $200\text{ cm}^3 \times 300\text{ mm}$, 発熱体: カンタル, 常用最高温度: 1600°C) 中に挿入して、大気中急速昇温させ所定最高温度に 5 min 保持した後大気中で徐冷した。実測の結果昇温速度は $74^\circ\text{C}/\text{min}$ ($800 \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$)、冷却速度は $120^\circ\text{C}/\text{min}$ ($1000 \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$) で、通常焼結反応のヒートパターンに比べて本実験の昇温速度は遅いが冷却速度はほぼ近似している。

Fig. 1 には製鉄部会法⁵⁾に準拠した焼結鍋試験装置

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 5 月 29 日受付 (Received May 29, 1986)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)総合技術研究所 理博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition and size distribution of raw materials.

Materials	Chemical composition (wt%)								Size distribution (wt%)							
	T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	C. W	+7m/m	7~5	5~2	2~1	1~0.5	0.5~0.25	0.25~0.125	-0.125
A	67.4	0.1	1.6	1.5	0.1	0.1	0.1	3.3	5.5	6.1	14.0	10.7	14.1	19.0	15.4	15.1
B	62.0	0.1	4.3	2.9	0.1	0.4	0.2	1.2	8.1	0.2	22.2	14.0	10.4	5.6	12.2	17.3
C	64.7	0.1	4.5	0.6	0.1	0.5	0.2	0.7	10.9	9.6	14.2	9.7	7.0	2.6	13.2	35.9
D	61.3	0.1	6.3	2.8	0.1	0.5	0.2	1.5	8.9	9.4	25.1	17.3	12.0	8.2	9.7	9.4
E	64.9	21.9	3.6	0.4	1.0	0.5	0.1	0.4	0	0	3.4	12.2	25.8	19.9	19.5	19.3
F	64.5	25.6	4.7	0.9	1.6	1.1	0.3	0.1	2.6	10.6	28.9	16.3	11.0	9.6	8.2	12.9
G	57.3	0.1	6.3	3.4	0.1	0.7	0.8	8.1	10.5	12.6	24.1	17.8	12.8	10.2	10.1	1.9
B+E	63.5	11.0	4.0	1.6	0.6	0.5	0.2	0.7	4.0	0.1	12.8	13.1	18.1	12.8	15.9	18.3
B+C	63.9	0.1	4.4	1.7	0.1	0.4	0.2	1.0	9.5	4.9	18.2	11.9	8.7	4.1	12.7	26.6
B+A	63.4	1.5	2.9	2.2	0.1	0.2	0.1	2.3	6.8	3.2	18.1	12.4	12.3	12.3	13.8	16.2
Return fine	53.3	8.3	7.2	2.0	11.0	2.5	0.9	0.1	0.9	10.7	51.7	17.9	9.3	4.3	3.6	1.6
Limestone	0.1	0.1	1.1	0.2	57.6	1.2	0	0	0	0.5	26.8	21.8	11.2	5.1	7.4	27.2
Coke	2.4	1.3	6.3	3.3	0.8	0.4	0.3	1.3	3.6	3.6	12.9	14.1	16.6	13.3	21.4	14.5

の概略を示す。鍋試験に用いた原料配合構成は実焼結機での構成に近似して Table 1 の主要鉱石銘柄をそれぞれ 66 wt%, これに返鉱 16.5 wt%, 石灰石 13 wt% および粉コークス 4.5 wt% を添加し試験ミキサーで 3 min 混合後、適量の水 (4~7 wt%) を加えてさらに 3 min 造粒を行った。鍋試験に用いた原料粒度は通常実機で使用するものを用いた。

鉄鉱石および焼結鉱中の各鉱物相の定量は粉末 X 線回折法 (ターゲット Co, フィルター Fe, 電圧 35 kV, 電流 15 mA) により特級試薬ヘマタイトを 1200°C, 2 h 熱処理したものを外部標準物質として回折線ピーク高さの強度比から求めた。定量に用いた回折線はヘマタイト (104), マグネタイト (220), カルシウムフェライト ($d=2.61 \text{ \AA}$) とし、珪酸塩スラグ量はこれらの合計の残分を差引きで求めた。なおカルシウムフェライトの検量線は松野ら⁶⁾による試薬合成カルシウムフェライト ($72\text{Fe}_2\text{O}_3-18\text{CaO}-3\text{SiO}_2-7\text{Al}_2\text{O}_3$) の結果を利用した。このカルシウムフェライトは 4 成分系で実用焼結鉱中のものと同一の回折パターンを持つことが確認されている。また本研究に用いたヘマタイトとマグネタイトの回折線はカルシウムフェライトの線と接近しているが、両

者の分離定量は可能である¹⁹⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 反応性基礎試験結果

3.1.1 昇温加熱に伴う鉱石の鉱物変化

まず鉄鉱石原料の溶融反応に先立ち、前述の箱型加熱炉を用いて 1100°C, 1 h 熱処理後の鉱石の鉱物変化を調査した。なお以下化学成分比及び鉱物量比は特に指定するものを除きすべて重要比を意味する。

Fig. 2 (a) には 0.15~0.3 mm 整粒鉱石単体試料 10 g の加熱前後のヘマタイト量変化を示した。ヘマタイト増加量は磁鉄鉱が最も多く、褐鉄鉱がこれに次ぐものの本加熱条件下では完全酸化状態には達していない。Fig. 2 (b) には各種鉱石にそれぞれ鉱石と同一粒度に調整した粉コークス 2.2%, 石灰石 13% 及びこれらの混合物を添加配合した試料 10 g の加熱後ヘマタイト量の変化を対比して示した。おおむね加熱後のヘマタイト量は添加物の配合により減少しているが、鉱石単体での加熱

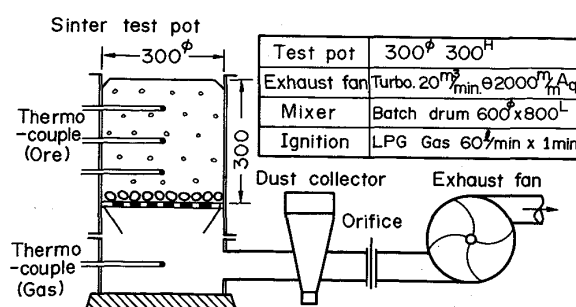
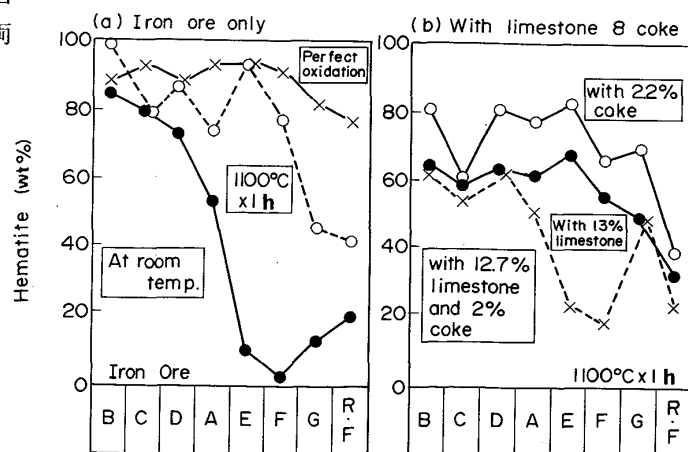
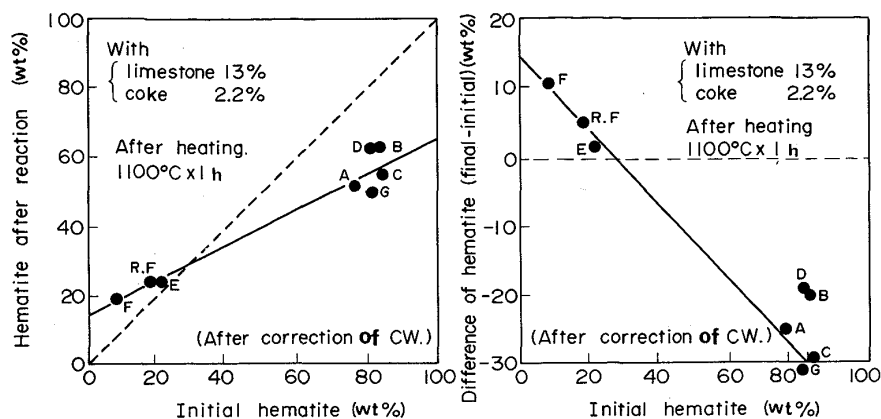


Fig. 1. Outline of sinter test procedure and apparatus.



R. F: Return Fine

Fig. 2. Change of hematite content in iron ore mix under various conditions.



R. F: Return Fine

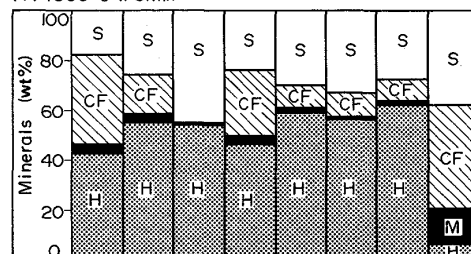
Fig. 3. Relationships between the amount of initial hematite and the amount of final hematite before and after heating.

に比べて褐鉄鉱の粉コークス添加によるヘマタイト量の増加と磁鉄鉱の石灰石、粉コークス混合添加による減少が顕著に認められる。前者は粉コークスの燃焼発熱によるゲーサイト分解の促進、後者は石灰石の脱炭酸による吸熱反応が関与するものと考えられる。Fig. 3にはこの結果に基づいて配合原料中の初期ヘマタイト量(ゲーサイト熱分解補正後)と加熱後のヘマタイト量との関係を示す。磁鉄鉱は酸化作用、赤鉄鉱と褐鉄鉱は還元作用を受け、加熱前後のヘマタイト量の差はほぼ一律の対応関係で整理できる。当然この関係はコークスの配合条件、すなわち加熱過程の雰囲気によって影響されるものと考えられる。

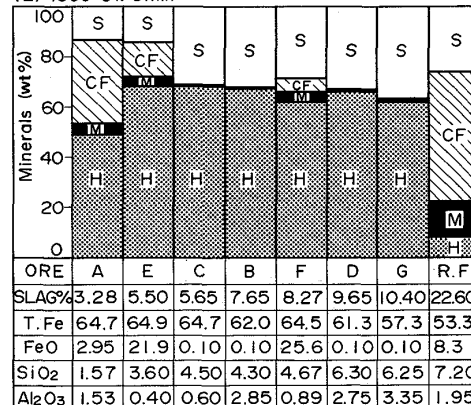
3.1.2 鉱物生成反応に及ぼす鉱石脈石成分の影響

Fig. 4には0.15~0.3 mm 整粒の各種鉱石に同粒度の石灰石をそれぞれ13%一定配合した試料を大気中1300°C及び1350°Cの温度で5 min 保持後徐冷したもの、の鉱物定量結果を示す。特殊な銘柄に相当する返鉱を除いて、1300°C、5 min 保持では原料脈石成分量の増加に伴って焼成体のヘマタイト量の増加とカルシウムフェライト量の減少が認められる。さらに最高温度が1350°Cに上昇するとこのカルシウムフェライトは分解してヘマタイトと珪酸塩スラグが主体となる。鉄鉱石の脈石主要成分は SiO_2 と Al_2O_3 であるが、焼結鉱物構成に及ぼすこれら成分の影響に関してすでに多くの試薬系焼成実験⁷⁸⁾で明らかのように、 Al_2O_3 はカルシウムフェライトの安定化、 SiO_2 は逆に同相の分解と珪酸塩スラグの生成に寄与している。Fig. 4の1300°Cの結果に基づいて原料中の($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)と焼成体中の(カルシウムフェライト/スラグ)量比の関係をFig. 5に示した。この結果は従来の知見を裏付けているが、磁鉄鉱系の鉱石E及びFについては他の鉱石と異なつた傾向を示した。また返鉱についてはそれ自体が高濃度の脈石成分とCaOを含有するため、今回の配合条件ではさらに

(1) 1300°C x 5min



(2) 1350°C x 5min



H: Hematite M: Magnetite CF: Calcium ferrite S: Silicate slag

Fig. 4. Results of mineral compositions of iron ore mix with 13 wt% limestone after heating (1300°C or 1350°C).

石灰分の付与により多量のカルシウムフェライトを晶出する。Photo. 1には各種焼成体の代表的な顕微鏡組織を示すが、特に鉱石C及びGの珪酸塩スラグの発達と鉱石Aのカルシウムフェライトの顕著な様子とともに、返鉱焼成体のカルシウムフェライト結晶粒の粗大化が明らかである。

3.1.3 鉱物生成反応に及ぼす鉱石粒度の影響

通常焼結の昇温過程で最初にかかる鉱物反応は主に造粒粒子外周の付着粉部の酸化鉄と石灰との間のカルシウムフェライト生成とされている⁹⁾¹⁰⁾。この初生カルシウムフェライトは単純な $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成¹¹⁾の融液から

昇温に伴って周囲の鉱石粒子を同化させつつ脈石成分を溶かし込んでその融体量を増加させていくことが状態図¹²⁾から予想される。Fig. 6には適当な熱レベルを3水準選びそれぞれ原料鉱石粒度を4水準変化させた時の原料粒度の焼成体鉱物構成への影響を示す。鉱石Bを代表例として0.15~2 mmの間で整粒したものにそれぞれ

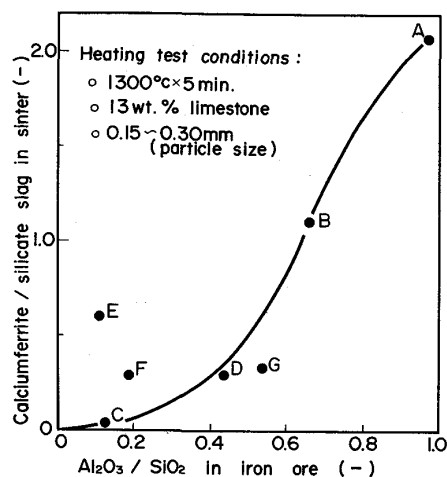


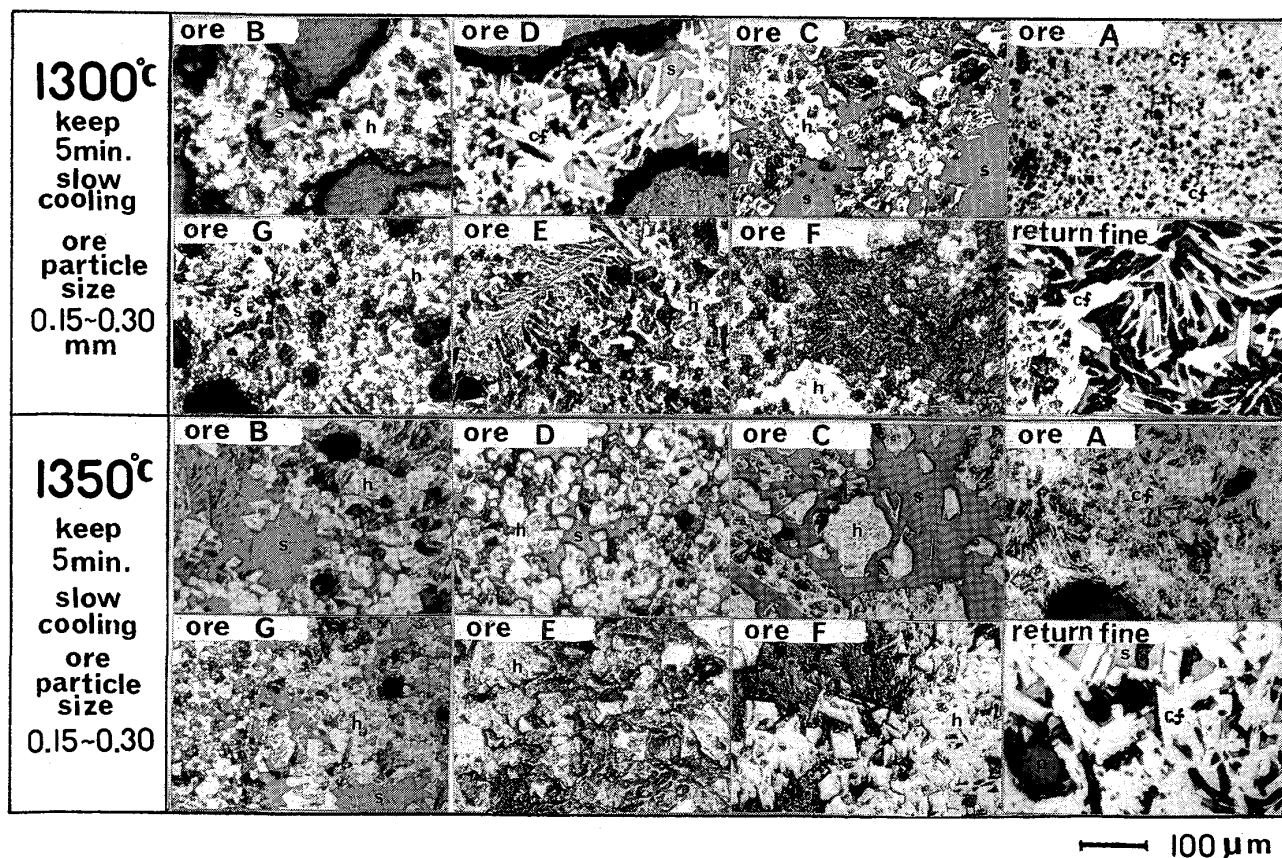
Fig. 5. Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ in iron ore on mineral forming in sinter.

0.15~0.3 mm の石灰石 13% 一定配合した。この結果によれば、鉱石粒度変化の影響は 1300°C よりも低い温度域で現れ、低融点相であるカルシウムフェライト量の変化に良く対応している。また 1400°C の高温ではこのカルシウムフェライトは分解してマグネタイトと珪酸塩スラグを生じ、原料鉱石粒度は焼成体の鉱物構成にほとんど関与しない。Fig. 6 の 1200°C , 1300°C の結果に基づき、Fig. 7には鉱石粒径の逆数とカルシウムフェライト生成量との関係を示した。このことから鉱石粒度は焼結反応初期の同化またはカルシウムフェライトの生成に関与し、前報¹³⁾で検討したように、熱レベルが決まればカルシウムフェライトの生成量は鉱石粒子と融液との反応界面積に依存する。

3.2 焼結鍋試験結果

3.2.1 焼結反応に伴うヘマタイト、マグネタイトの変化

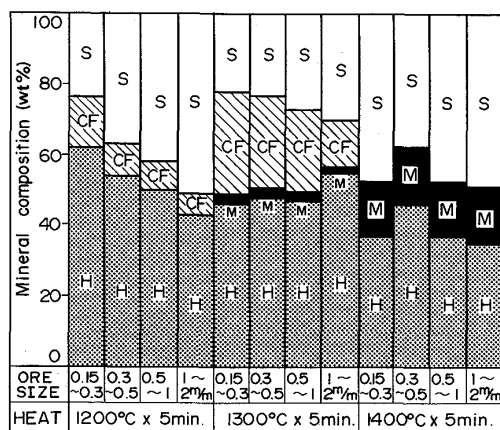
これまでに述べた反応性基礎実験結果を参考として、以下には焼結鍋試験における鉱物変化を示した。鉱物間の溶融が生じないと考えられる昇温 1100°C までの変化は反応性試験と同一の変化が起こると仮定し化学量論的に計算（詳細後述）できる。まず鍋試験の原料配合平



h: Hematite cf: Calcium ferrite s: Silicate slag p: Pore

Photo. 1. Microphotograph of iron ore reactivity test with 13 wt% limestone.

均化学成分より, FeO はすべてマグネタイト, 結合水はすべてゲーサイトに由来し残りの酸化鉄をヘマタイトと仮定すれば, これら酸化鉄鉱物の量比が計算できる. 次に昇温過程の Ig loss による重量変化を考慮しつつ



Ore B with 13 wt% limestone

Fig. 6. Effects of iron ore particle size on mineral composition of sinter.

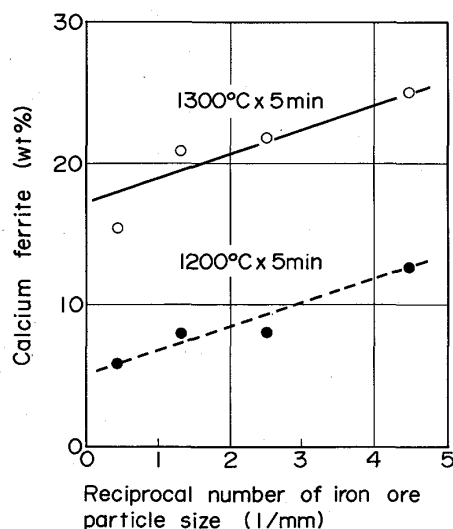


Fig. 7. Effects of iron ore particle size on calcium ferrite formation.

Fig. 3 の結果から酸化還元量を補正すると 1100°C 到達時点での配合原料中鉱物量比が予測できる. Table 2 にはこの計算結果と実際に各配合で焼結鍋試験を行って得られた焼結鉱物定量値を対比し, その差分をまとめて示した. この結果によれば, 昇温 1100°C 以降の高温での鉱石類の熔融同化と引き続き融液の冷却固化に至る過程の鉱物量比の変化が総括的に捕えられており, 焼結反応前後でのカルシウムフェライト量の増加とヘマタイト, マグネタイト量の変化が顕著に認められる. 焼結後のカルシウムフェライトの増加は石灰分の熔融同化であり, 酸化鉄鉱物の変化は前出 Fig. 3 の固相間の変化と類似して, 赤鉄鉱, 褐鉄鉱系の原料のヘマタイトは焼結過程で一部還元され, 磁鉄鉱系鉱石のマグネタイトは一部酸化を受ける. このことは Fig. 8 に示すコークス配合比を変化させた鍋試験において焼結鉱中ヘマタイト量の変化率が鉱石種によらずほぼ一定であることを考慮すれば, 概括的には, 燃料配合比一定の場合焼結鉱中のヘマタイト量は初期原料中のヘマタイト量で決定できると予想される. マグネタイト量の変化についても基本的にはヘマタイトと同様に考えられ, Fig. 9 では初期原料中のマグネタイト量 (対数表示) に対する焼結反応前後のマグネタイト量の変化を Table 2 に従って示した. 両者の間には鉱石銘柄種によらず一律の関係が得られた.

3.2.2 焼結反応に伴うカルシウムフェライト, スラグの生成

次に焼結鉱のカルシウムフェライトとスラグ量の予測に関してまず実機焼結鉱中のそれら鉱物の化学組成について検討した. Table 3 には本研究での調査結果とともに他の研究者ら^{14)~18)}の分析値も比較して示した. これによると実用焼結鉱のカルシウムフェライトは Fe₂O₃, CaO を主成分としてこれに SiO₂, Al₂O₃ の一部が固溶した, いわゆる井上¹⁹⁾の提唱した 4 成分系カルシウムフェライトもしくは HANCART 系²⁰⁾の SFCA (シリコフェライトカルシウムアルミネート) であつて,

Table 2. Changes in mineral content during sintering.

Mix blend	Iron oxide in mix			Chemical yield	Mineral composition at 1100°C (calc.) (A)				Mineral composition of sinter (obs.) (B)				Difference of mineral content (B-A)			
	H	M	G		H	M	CF	S	H	M	CF	S	ΔH	ΔM	ΔCF	ΔS
Ore B	61.6	4.6	7.8	89.7	65.1	3.2	3.5	28.2	33.7	12.4	44.4	9.5	⊖31.4	9.2	40.9	⊖18.7
C	64.1	4.6	4.6	90.0	64.7	4.3	3.5	27.5	35.7	12.7	25.3	26.3	⊖29.0	8.4	21.8	⊖1.2
A	57.7	10.8	21.5	88.3	54.2	11.7	3.6	30.5	13.0	10.2	37.0	39.8	⊖41.2	⊖1.5	33.4	9.3
E	16.2	51.2	0	90.5	10.3	50.2	3.5	36.0	14.7	22.8	25.4	37.1	4.4	⊖27.4	21.9	1.1
F	6.6	59.1	0	90.5	4.6	58.5	3.5	33.4	11.0	33.4	15.9	39.7	6.4	⊖25.1	12.4	6.3
B+C	62.9	4.6	6.2	89.8	64.9	3.7	3.5	27.9	32.7	9.5	26.1	31.7	⊖32.2	5.8	22.6	3.8
B+A	59.7	7.7	14.6	89.0	59.7	7.4	3.6	29.3	23.4	8.7	31.5	36.4	⊖36.3	1.3	27.9	7.1
B+E	38.9	27.9	3.9	90.0	37.6	26.7	3.5	32.2	29.5	11.3	24.8	34.4	⊖8.1	⊖15.4	21.3	2.2

H: Hematite M: Magnetite G: Goethite CF: Calcium ferrite S: Slag

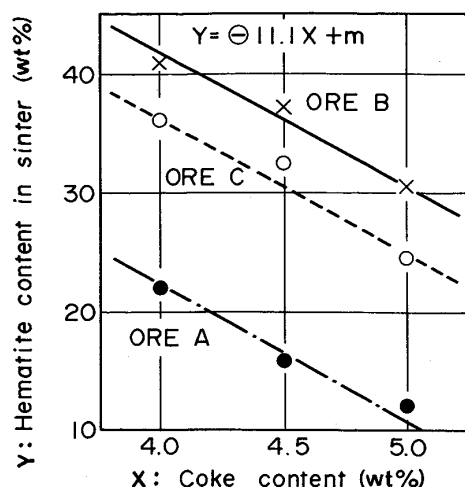


Fig. 8. Effects of coke content on hematite content in sinter.

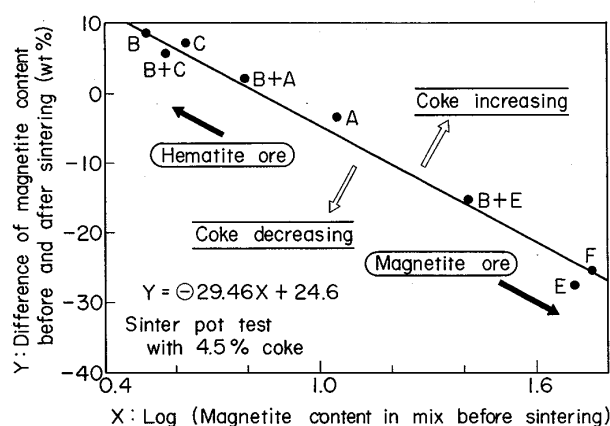


Fig. 9. Change of magnetite content before and after sintering.

焼結鉱の製造条件がさまざまであるにもかかわらず各成分の試料別濃度偏差は驚くほど小さい。この事実は実用焼結鉱のカルシウムフェライトが結晶学的にはほぼ特定の成分組成範囲を必要としていることを意味すると思われる。精緻な鉱物生成量の予測にはこの点は無視できないが、今回鉱物生成モデルの開発にあたりモデルの単純化のために、カルシウムフェライトは主要2成分 Fe_2O_3 , CaO のみで構成されているものと仮定し、Table 3 の両成分の平均モル比からその仮定の化学量論組成を $\text{CaO} \cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ とし、原料中の SiO_2 , Al_2O_3 はすべて珪酸塩スラグに移行するものと仮定して計算を進めた。この仮定による計算結果と実測値の誤差の大きさは後で検討する。

同様に Table 3 の下欄には珪酸塩スラグの成分組成を示した¹⁴⁾¹⁸⁾²¹⁾²²⁾。 CaO と SiO_2 とのモル比はほぼ1.2に近いがスラグの成分組成範囲はかなり広範囲に及

Table 3. Chemical compositions of calcium ferrite and silicate slag in plant sinter measured by X-ray micro analyzer.

	Sinter	Chemical composition (%)					Literatures
		Fe_2O_3	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	
Calcium ferrite	1	69.0	—	15.0	7.3	7.6	14)
	2	69.7	—	14.7	8.0	6.9	15)
	3	71.6	—	14.3	6.8	5.4	16)
	4	70.6	—	15.3	6.4	7.5	17)
	5	63.7	—	21.6	8.7	6.8	18)
	6	70.0	—	15.6	9.6	4.2	this work
	7	76.4	—	13.2	5.0	3.4	
	Mean	70.1	—	15.7	7.4	6.0	
	Mol (%)	48.7	—	31.1	13.7	6.5	Total 99.2
Silicate slag	1	—	12.0	45.5	36.4	—	18)
	2	—	12.4	41.1	36.3	—	14)
	3	—	26.7	35.6	32.2	—	21)
	4	—	13.0	39.4	38.1	—	22)
	5	—	11.8	42.7	34.4	—	22)
	Mean	—	15.2	40.8	35.5	—	Total 91.5
	Mol (%)	—	13.8	47.6	38.6	—	—

ぶことが予想され直接の定量推定は難しく、本モデルではカルシウムフェライト量を求めた後スラグ量は全体量のバランスから決定する。

4. 鉱物生成モデル

これまでの実験結果と考察に基づいて、原料配合とその化学組成から焼結鉱の鉱物構成を予測するための鉱物生成モデルを検討した。実焼結過程では原料の約 80 vol% 前後が熔融しており、平衡状態図に基づく考察が第1近似として有効と考えられるので、ここでは混合原料平均化学組成から化学量論的に鉱物物質収支をとり、これに酸化還元反応などの補正を加えて焼結鉱鉱物構成を定量推定する。鉱物の生成と構成を支配する要因は本研究で検討した他にも数多く存在することが知られており、それら要因をすべて定量化することは難しい。ここではごく単純な考え方に基いて検討を進める。

Fig. 10 には鉱物生成モデルの構成と計算フローを示す。入力条件は原料特性から鉱石銘柄ごとの化学成分と配合率、操業条件として石灰石配合率と粉コークス配合率を与え、焼結鉱成品主要4鉱物構成を求める。まず配合原料を均一と仮定し平均化された化学成分値を求める。

$$(A)_0 = 0.01 \sum_{i=1}^n \{(A)_i \cdot x_i\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $(A)_i$, x_i はそれぞれ i 銘柄の A 成分含有率(%)と配合率(%)を示し、 $(A)_0$ は A 成分の配合平均値を示す。平均化学成分 $(\text{FeO})_0$ はすべて原料中のマグネタイトに由来し、同じく $(\text{CW})_0$ はゲーサイトによるものと仮定し、それ以外の酸化鉄はすべて Fe_2O_3 とする。化学量論計算と鉄バランスから原料中の3種酸化鉄は以下で得られる。

$$\begin{aligned}
 \text{マグネタイト} : M_0 &= (\text{FeO})_0 \cdot [\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3] \\
 & \quad / [\text{FeO}] = 3.22(\text{FeO})_0 \\
 \text{ゲーサイト} : L_0 &= (\text{CW})_0 \cdot [2\text{FeOOH}] / [\text{H}_2\text{O}] \\
 & \quad = 9.87(\text{CW})_0 \\
 \text{ヘマタイト} : H_0 &= \{(\text{T} \cdot \text{Fe})_0 - M_0 \cdot [3\text{Fe}] \\
 & \quad / [\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3] \\
 & \quad - L_0 \cdot [2\text{Fe}] / [2\text{FeOOH}] \cdot [\text{Fe}_2\text{O}_3] / [2\text{Fe}] \\
 & \quad = 1.43(\text{T} \cdot \text{Fe})_0 - 3.33(\text{FeO})_0 - 8.87(\text{CW})_0
 \end{aligned} \quad \dots (2)$$

原料相互間の溶融反応が生じない領域での化学歩留り η_0 (%) は気化成分含有物である粉コークス、石灰石およびガス灰の原料中配合比率をそれぞれ C_0 , L_0 , F_0 (%) とすれば,

$$\eta_0 = 100 - 0.85C_0 - 0.43L_0 - 0.4F_0 - (\text{CW})_0 \quad \dots (3)$$

ただし、粉コークス中固定炭素 85%, 石灰石中炭酸分 43%, ガス灰中固定炭素 40% とした。焼結鉱成品中成分 T, Fe, CaO, SiO_2 などそれぞれの配合原料平均成分値をこの化学歩留りで補正して求められる。また、1100°C 前後までの昇温加熱過程で(2)式の配合原料中鉱物量は Ig loss による重量変化とゲーサイトの完全熱分解を仮定して、以下のようにマグネタイト量 M_1 、ヘマタイト量 H_1 へ変化する。

$$\begin{aligned}
 M_1 &= 3.22(\text{FeO})_0 \cdot 100 / \eta_0 \\
 H_1 &= \{1.43(\text{T} \cdot \text{Fe})_0 - 3.33(\text{FeO})_0\} \cdot 100 / \eta_0
 \end{aligned} \quad \dots (4)$$

次に CaO 量の分配を決めるため焼結鉱中珪酸塩スラグの主成分 CaO, SiO_2 のモル比を 1.2 とし、原料中の SiO_2 は全量スラグへ移行するものと仮定すれば、カルシウムフェライトとスラグに分配される CaO 量は以下で決定される。

$$\begin{aligned}
 (\text{CaO})_{\text{slag}} &= (\text{SiO}_2)_s \cdot 1.2[\text{CaO}] / [\text{SiO}_2] \\
 &= 1.12(\text{SiO}_2)_s
 \end{aligned} \quad \dots (5)$$

さらにカルシウムフェライトの化学量論組成からその生成量 CF_s は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 CF_s &= (\text{CaO})_{\text{CF}} \cdot [\text{CaO} \cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3] / [\text{CaO}] \\
 &= 5.278(\text{CaO})_{\text{CF}} \quad \dots (6)
 \end{aligned}$$

続いて焼結鉱中ヘマタイト、マグネタイトへ移行する Fe 量を計算する。配合原料中の Fe 量は上記 2 種酸化鉄とカルシウムフェライトへ分配されると仮定すれば、通常全 Fe 量は大きく変化しないので石灰分と反応して生成するカルシウムフェライト中 Fe 量とヘマタイト、マグネタイト中の Fe 量とは逆相関にあると予想される。これは焼結鍋試験で得られた焼結鉱物定量値と化学量論計算により Fig. 11 で確認された。従つて(6)式とこの図の相関関係からカルシウムフェライト中の Fe 量とヘマタイト、マグネタイト中の Fe 量は以下に与えられる。

$$\begin{aligned}
 \text{Fe in } CF_s &= CF_s \cdot [3\text{Fe}] / [\text{CaO} \cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3] \\
 &= 0.567CF_s \\
 \text{Fe in } (H_s + M_s) &= -1.185(\text{Fe in } CF_s) + 42.1
 \end{aligned} \quad \dots (7)$$

次に焼結高温反応過程での酸化鉄の酸化還元作用を補正して最終的に得られる焼結鉱成品のヘマタイト量とマグネタイト量を求める。前出 Fig. 9 に示す関係から粉コークス配合率 4.5% のとき

$$M_2 = M_1 - 29.46 \log M_1 + 24.6 \quad \dots (8)$$

ここでマグネタイト中の Fe 量は化学量論計算より、

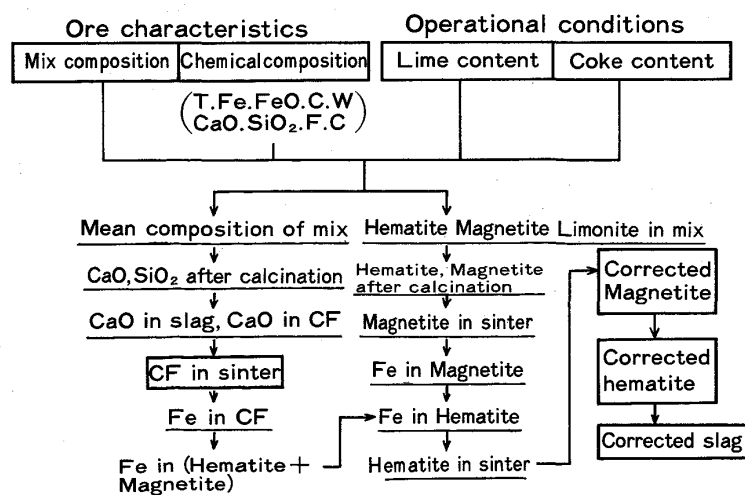


Fig. 10. Calculating flow diagram of mineral formation in sinter.

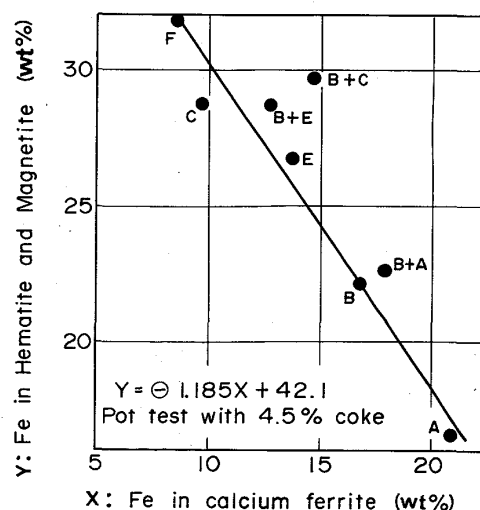


Fig. 11. Relationship between iron content in calcium ferrite and iron content in hematite and magnetite of pot sinter.

$$\text{Fe in } M_2 = 0.724M_2 = 0.724M_1$$

$$- 21.33 \log M_1 + 17.8 \dots \dots \dots (9)$$

さらに(7), (9)式からヘマタイト量が求められる.

$$\begin{aligned} \text{Fe in } H_2 &= \ominus 1.185(\text{Fe in } CF_s) - 0.724M_1 \\ &+ 21.33 \log M_1 + 24.3 \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_2 &= \ominus 1.695(\text{Fe in } CF_s) - 1.036M_1 \\ &+ 30.52 \log M_1 + 34.8 \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

前出 Fig. 8. の関係より粉コークス配合率 C_0 (%) の時のヘマタイト量 H_s は,

$$H_s = H_2 - 11.1(C_0 - 4.5) \dots \dots \dots (12)$$

(12)式に(11)式を代入すれば

$$\begin{aligned} H_s &= \ominus 1.695(\text{Fe in } CF_s) - 1.036M_1 \\ &+ 30.52 \log M_1 - 11.1C_0 + 84.7 \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

さらに(13)式から H_s 中の Fe 量を化学量論で求め、(7)式の関係を利用すればコークス配合補正後のマグネタイト量 M_s が計算される.

$$M_s = M_1 - 29.46 \log M_1 + 10.72C_0 - 23.7 \dots \dots \dots (14)$$

最後に焼結鉱中のスラグ量 S_s は全体の鉱物バランスより次式で与えられる.

$$S_s = 100 - (H_s + M_s + CF_s) \dots \dots \dots (15)$$

以上に示した計算より焼結鉱成品中の主要4鉱物量が決定される.

Fig. 12 には本簡易計算モデルによる鉱物量予測値と焼結鍋試験による焼結鉱の粉末X線回折鉱物定量値との対応関係をまとめて示した. この結果によると各鉱物相ともほぼ良好な対応関係が得られているものの, なお鉱物量絶対値の誤差が最大 10% 程度と大きく, この原因は主にカルシウムフェライトへの Al_2O_3 , SiO_2 の固溶やスラグへの鉄の溶け込みを無視した計算に起因するものと考えられる.

今後はこれらの影響要因を定量化するとともに他の要因も検討してモデルの推定精度向上を計っていきたい.

5. 結 言

焼結反応過程で最終的に焼結鉱を構成する主要4鉱物, ヘマタイト, マグネタイト, カルシウムフェライト及びスラグの構成比率を定量予測する方法について論じた. 本研究は原料鉄石特性と配合比率及び焼結操業条件を入力として, 焼結鉱の製造に先立つてその鉱物構成を予測するもので, 特に基礎的実験を通じて鉄石銘柄特性の一般化を試みた. 本モデルによる予測計算値と焼結鍋試験焼結鉱の鉱物定量値との間には比較的良好な対応関係が得られた. 今後の改善の余地は残っているが, 焼結過程の総合的定量化をはかりその実用的活用を目指すに

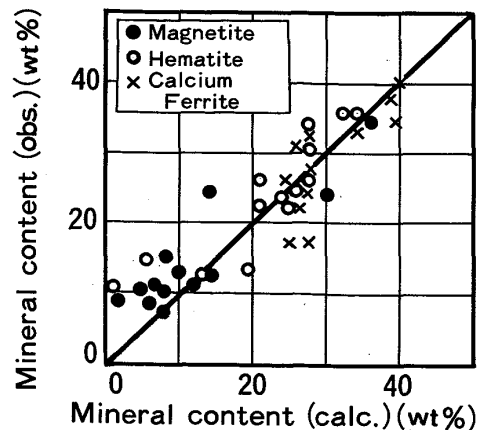


Fig. 12. Relation between observed value and calculated one on mineral content.

あたつて, 本モデルは一つの有用な手段を提供できる.

文 献

- 1) 井上勝彦, 林 秀高, 吉岡邦宏, 河野雅治: 鉄と鋼, **68** (1982), S52
- 2) 城本義光, 西田信直, 萩原友郎: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 262
- 3) G. WINZER and K. H. SCHMITZ: Stahl Eisen, **87** (1967), p. 432
- 4) E. MAZANEK and S. JASIENSKA: J. Iron Steel Inst., **206** (1968), p. 1104
- 5) 日本鉄鋼協会共同研究会製鉄部会: 鉄と鋼, **49** (1963), p. 1228
- 6) F. MATSUNO, S. NISHIKIDA and H. IKESAKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 275
- 7) 春名淳介, 高崎 誠, 鈴木章平: 鉄と鋼, **67** (1981), S47
- 8) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 品田功一: 鉄と鋼, **56** (1970), S433
- 9) 松野二三郎: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1499
- 10) 相馬英明, 和島正己, 細谷陽三, 田代 清: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2200
- 11) 国井和扶, 西田礼次郎, 小泉秀雄: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 237
- 12) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. AIME, **218** (1960), p. 1112
- 13) 佐藤 駿, 川口尊三, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 657
- 14) 中沢孝夫, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1031
- 15) S. N. AHSAN, T. MUKHERJEE and J. A. WHITEMAN: Ironmaking Steelmaking, **10** (1983), p. 54
- 16) C. YANG: Yongu-Pogo, **8** (1980), p. 133
- 17) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1217
- 18) 沢村靖昌, 菅原欣一: 鉄と鋼, **54** (1968), S18
- 19) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2190
- 20) J. HANCART, V. LEROY and A. BRAGARD: CNRM (1967) 11, p. 3
- 21) E. MAZANEK and WYDERKO: Archiv Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 433
- 22) 佐々木稔: 学振 54 委-物測 6 (昭和 48 年)