

© 1991 ISIJ

論 文

擬似粒子の合体現象に与える鉄鉱石性状
の影響葛西 栄輝*・呉 勝利*²・大森 康男*Influence of Property of Iron Ores on the Coalescing Phenomenon of
Granules during Sintering

Eiki KASAI, Shengli WU and Yasuo OMORI

Synopsis:

The fluidity and amount of formed melt seem to be important factors for the coalescing of granules in the iron ore sintering process, since the coalescing phenomenon is essentially based on the bonding among unfused particles with the melt formed by the partial fusion of the granules. In this study, simplified sintering experiments were conducted using tablets consisted of the mixture of an iron ore and limestone so as to estimate the fluidity of raw materials qualitatively at high temperatures. As the results, it was found how the sintering temperature, mixing ratio of limestone, kind and particle size of iron ores used and so forth influence the fluidity. The results also suggested that the segregation of materials affects significantly the fluidity. A fair linear relation was found between the fluidity obtained for the adhering mixtures of the modeled granules and the strength of the sintered granules. Further, the effect of the pre-calcination of limonitic ore, which was used as cores of the modeled granules, on the strength after sintering was examined.

Key words: sintering of iron ores; raw mixtures; granule design; agglomeration; coalescence of granules; fluidity of melt; strength.

1. 緒 言

鉄鉱石の焼結原料は比較的広い粒度分布を持っており、これが原料充填層内における化学組成や熱源等のセミマクロ的な不均一性の主な原因となっている。一方、焼結プロセスは原料の部分的な熔融、高温帯における十分な通気性の確保など、焼結層内の不均一性に依存せざるを得ない宿命を持っている。この結果として、熔融部と未熔融部、大空隙と小気孔等に代表される焼成ケーキあるいは成品焼結鉱の不均一性が生ずる。これらは、成品歩留りや強度、被還元性等の品質に密接に関連しており、従来より鉱物組織と品質の関係について多くの研究が行われ、最近では焼成ケーキの構造特性についても検討が行われている¹⁾²⁾。また、原料予備処理過程においては、不均一性を積極的に制御する技術(擬似粒子設計技術)^{3)~8)}が開発され、実機適用も行われている。

焼結過程における原料粒子の塊成化は、基本的には融

液が未熔融粒子間を結合することにより行われるため、発生した融液の量と流動性等の性質が影響を及ぼすものと考えられる。従来の研究により、初期融液は原料中の微粉部分にて発生し、この中に粗粒子の一部が熔融することにより液量が増大していくことが確認されている⁹⁾。本研究では、高温における融液あるいは固液混合相の流動性を推定する簡便法として、微粉試料をタブレットとし、種々の焼成温度で一定時間保持した後の変形に着目した¹⁰⁾。タブレットの変形の程度を、画像解析装置により測定した垂直方向投影面積の変化で表し、これに対する使用鉄鉱石の種類と粒度、石灰石配合率等の影響を調査した。さらに、同様の微粉試料を付着粉層としたモデル擬似粒子を作製し、微粉の高温流動性と擬似粒子の焼成後強度との関係について検討した。また、モデル擬似粒子の種類が焼成後強度に与える影響についても若干の考察を行った。

平成元年4月・9月本会講演大会にて発表 平成2年5月2日受付 (Received May 2, 1990)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

2. 試 料

現在、日本において鉄源として使用されている鉱石の中から使用量が多く、かつ性状が大きく異なる銘柄として、Table 1 に示す鉱石を選んだ。M は比較的鉄品位の高い南米産ヘマタイト鉱石、H と R は豪州産で、それぞれヘマタイトおよびリモンナイト鉱石である。また、P は南米産の磁選マグネタイト鉱石である。これらの中で、M は一般に難溶融性鉱石、R は易溶融性鉱石と呼ばれているものである。P を除く他の鉱石は、1.68 mm 以上の粒度を篩い分け、これを破碎することにより、0.25 mm 以下の微粉と 0.25~0.5, 0.5~1.0, 1.0~1.68, 1.68~2.00 mm の各粗粒に調整した。鉱石 P の粒度は 0.25 mm 以下であったため、すべて微粉として取り扱った。石灰石は、すべて 0.25 mm 以下に粉碎したものを使用した。

Fig. 1 には、水銀圧入式ポロシメーターで測定した 1.68~2.00 mm の粒度の各鉱石の気孔率および気孔径分布を示す。本測定において、試料の高温における性状が重要であることを考慮し、すべて事前に 1000°C で 10 min か焼している。鉱石 M は比較的緻密であり、対照的に H と R は 20% 以上の気孔率を持っている。また、鉱石 R は H に比較して、10 μ m 以上の大きな気孔

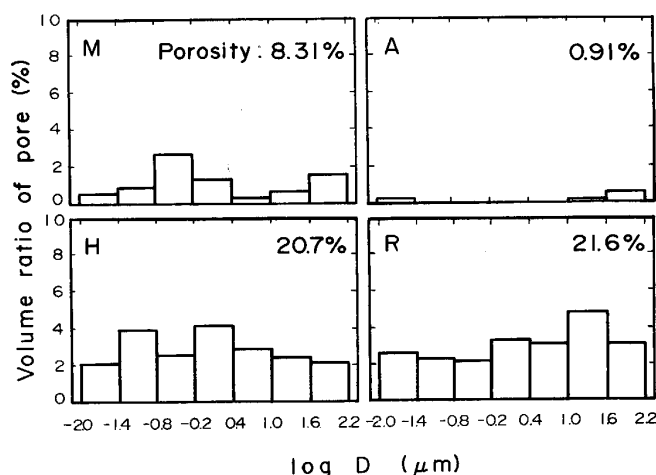


Fig. 1. Pore size distribution of materials used as cores of modeled granules.

の割合が多い。A は擬似鉱石として使用したアルミナ球であり、ほとんど開気孔を持っていない。

2.1 タブレット

粒度を前述した五つのレベルに変化させた鉄鉱石と微粉石灰石を所定の割合で混合し、0.98 g を秤量した。これを整形圧 290 MPa にて、直径 9.3 mm の円柱形タブレットに整形した。タブレットの高さは平均 5 mm であった。

2.2 モデル擬似粒子

粒径 1.68~2.00 mm の各鉄鉱石あるいは緻密アルミナ球を核粒子とし、その周囲に鉱石と石灰石の混合微粉を小型ペレタイザー（内径 0.5 m, 0.5 rotation/s）で造粒することにより、種々のモデル擬似粒子を作製した。得られた擬似粒子の中で 2.38~2.84 mm の粒径を持つ粒子を焼成実験に供した。付着粉層中の CaO 濃度は、か焼後の重量基準で 10, 15, 20, 30 mass% の 4 レベルに変化させた。

3. 実験方法

3.1 微粉原料の高温流動特性評価

緻密なアルミナ板上にタブレットを置き Fig. 2 に示す赤外線加熱炉内に設置した。設定保持温度 (T_h) まで昇温し、3 min 保持した後、炉の電源を切ることによって室温まで冷却した。昇温速度は 100°C/min に設定し

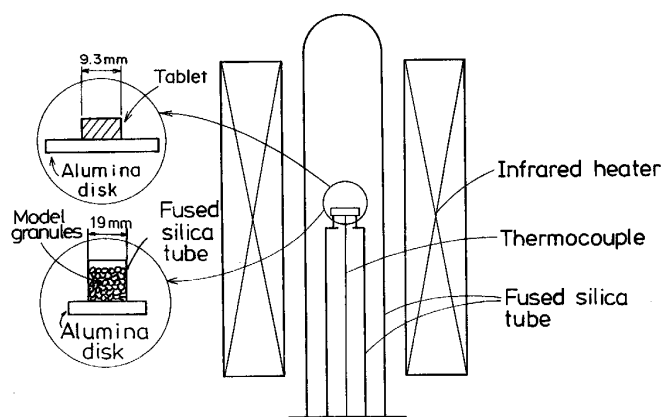


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of iron ores and limestone used in the experiments.

Material	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	LOI*
Magnetite ore P	68.78	27.00	1.79	—	0.39	—	—
Hematite ore M	69.30	0.32	0.13	0.11	0.22	0.04	0.44
Hematite ore H	62.40	0.16	4.63	0.05	2.39	0.05	3.34
Limonite ore R	57.00	0.15	5.05	0.09	1.17	0.02	10.27
Limonite	0.55	—	2.20	53.77	0.30	0.46	41.50

* LOI: Loss on ignition

た。これはタブレット中心部と表面における熔融の不均一性が顕著に観察される速度以下の値である。試料の温度制御は、アルミナ板底部に導入した熱電対によって行った。熔融した試料とアルミナ板表面部との反応はあまり顕著でなく、アルミナ板の初期表面から最大約 50 μm 程度の厚さで組織変化が認められる程度であった。

焼成後の各タブレットの変形と流動の程度を比較するため、試料の垂直方向投影面積 (A_p) を画像解析装置により測定した。

3.2 モデル擬似粒子の焼成後強度の測定

作製したモデル擬似粒子 200 個を、内径 19 mm の透明石英管の側壁と緻密アルミナ板の底部からなるセルに装入し、上述したタブレット焼成実験と同様、Fig. 2 に示した赤外線加熱炉を用いて焼成した。焼成のための温度条件は、タブレットの場合と同様である。

焼成後、試料に付着したアルミナ板等を取り除き、2 m の高さから厚さ 10 mm の鋼板上に 2 回落下させた。得られた粒子の中で 4.76 mm 以上の粒度を持つものの重量パーセントを擬似粒子合体強度指数 (CI) と定義した。

4. 結果および考察

4.1 微粉原料の高温流動特性

Fig. 3 には鉱石と石灰石の混合微粉に対して得られた A_p の T_h に対する依存性を示す。 A_p は、タブレット中の石灰石分解、固相焼結等の反応によっていったん減少し、その後、融液生成と流動に伴って増大する。CaO 濃度が増加すると、 A_p の増加開始温度が低下し、また T_h に対する A_p の増加率が増大する傾向が認められる。使用した鉄鉱石の種類による相異も顕著である。通常、リモナイト系鉱石中の結晶水は、本実験温度に比較しかなり低温にて分解し、その後はヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) となる¹¹⁾。ヘマタイト鉱石に対する A_p の大きさの順位は、CaO 濃度が 10 と 20 mass% においては変化していない。一方、マグネタイト鉱石 P では、CaO 濃度 10~20 mass% において A_p の急激な上昇が認められた。CaO 濃度が 30 mass% の場合、20 mass% 以下の濃度では A_p の値が比較的小さい鉱石 H, R の方が、より低温にて A_p が増加する傾向が認められた。

鉱石 M と R に注目して、各 A_p に対する CaO 濃度の影響を整理したのが Fig. 4 である。CaO 濃度 10 mass% では、鉱石 R の A_p 増加開始温度が極めて高く、両者の差が 120°C 以上と大きい。20 mass% になると 50°C 程度となり、30 mass% では逆に鉱石 M の方が 50°C 以上高くなっている。微粉原料の高温流動特性に

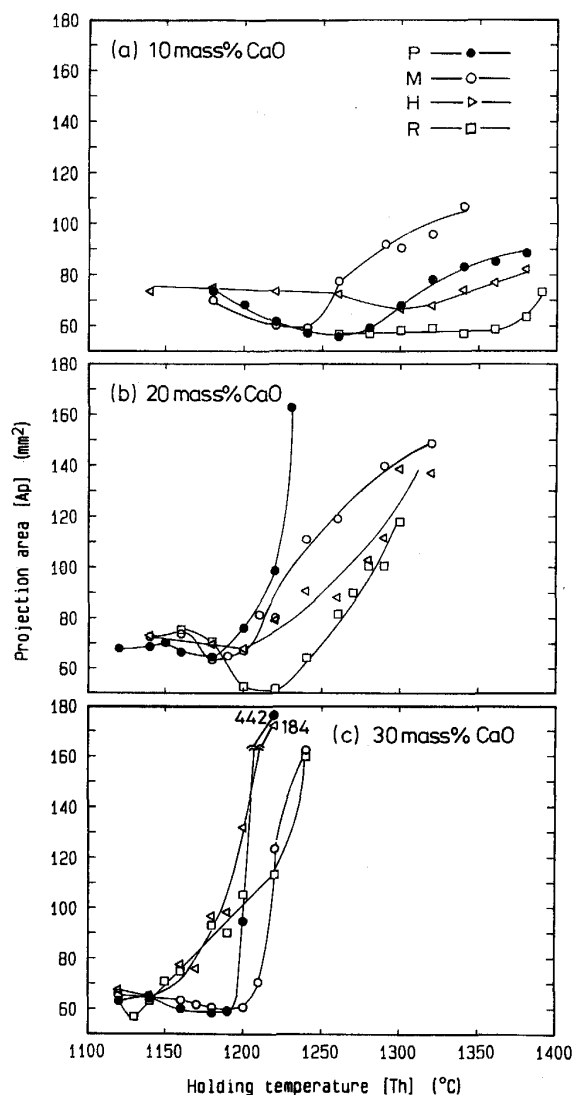


Fig. 3. Change in the projection area with the holding temperature for the tablets made of mixtures of fine iron ores and limestone.

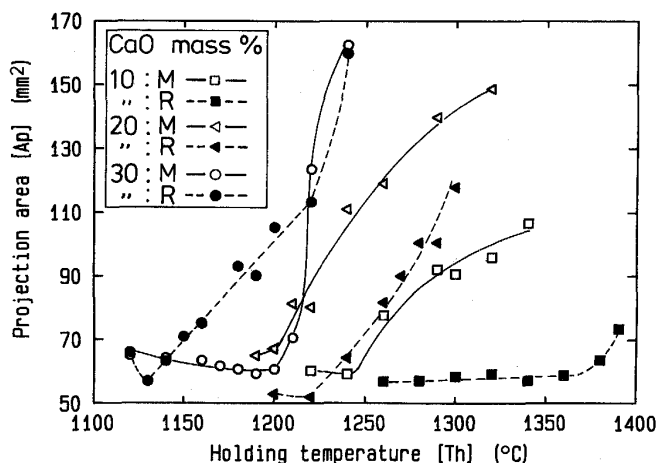


Fig. 4. Comparison of the projection area for tablets M and R.

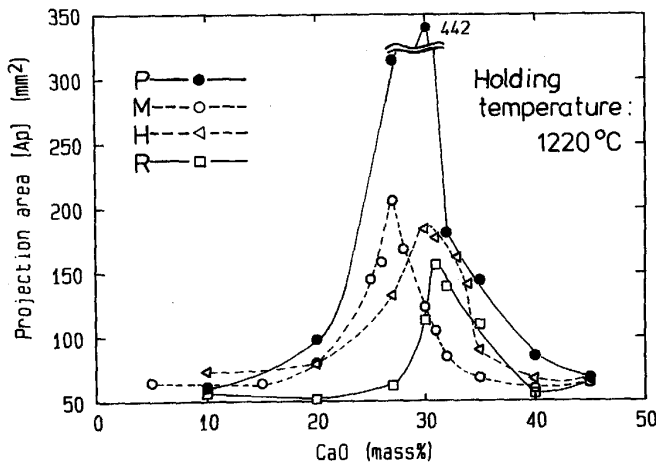


Fig. 5. Change in the projection area with CaO concentration of tablets prepared using various fine iron ores.

対する CaO 濃度の影響を詳しく検討するため、保持温度を 1220°C 一定とし、石灰石配合率を変化させた実験を行った (Fig. 5). 各鉱石の A_p は CaO 濃度 30 mass% 程度で極大値を持つ変化を示し、 A_p の大きさの順は、CaO 濃度によって異なっている。また、マグネタイト鉱石 P を除いて、極大値を示す CaO 濃度が低いほど、 A_p の極大値が大きい傾向が認められる。

鉄鉱石焼結プロセスにおける塊成化は融液あるいは固液混合相の流動に起因するため、焼結層内における原料流動性は、プロセス制御のために重要である。言うまでもなく、 A_p は流動性に直接換算が可能なパラメーターではないが、 A_p の値が流動性の大きさを反映することは容易に推察できる。磯崎ら¹²⁾は、鉄鉱石と石灰石の混合粉をタブレットとし、高温 (1200°C) で 15 min 保持後の試料の流動を比較して、鉄鉱石の溶融難易性を評価している。NODA ら¹³⁾は、 $44\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した鉄鉱石と石灰石の混合粉のタブレットを焼成し、水銀置換法による浮力測定によって体積収縮率を求め、鉄鉱石の同化特性 (Assimilative characteristics) を評価している。これらは本実験と同様、流動あるいは変形の程度を測定し、原料の流動特性を評価する簡便な方法として妥当であると考えられる。しかしながら、両者共に石灰石配合率を CaO 基準において、磯崎らの場合約 27 mass%，NODA らの場合 20 mass% 一定として行っている。一方、Fig. 5 から各鉄鉱石の流動性の大きさの順位は必ずしも一定ではなく、CaO 成分量に依存することが示唆される。すなわち、微粉原料の流動特性は個々の鉄鉱石固有の性質として比較できるものではなく、CaO 量も考慮した形で評価する必要があると考えられる。また、Fig.

5 に示した A_p の変化は、主な成分 (CaO, Fe_2O_3 , SiO_2 , FeO) の状態図から判断される各試料の液相線温度に関連していた¹⁴⁾。したがって、微粉原料の流動性を制御するためには、使用する鉄鉱石の化学組成を考慮したフラックス添加量の調整が有効であると考えられる。

4.2 高温流動性に対する鉄鉱石粒度の影響

鉄鉱石の粒径が大きくなると、比表面積が低下するため、CaO との反応が遅れるものと推定される。したがって、未溶融鉱石量は相対的に増加し、CaO 成分は生成融液中に濃縮されることになる。このような原料粒度による化学成分の偏析は、焼結層内において必然的に起こる現象と考えられるため、配合する鉄鉱石粒度を変化させることにより、その高温流動性に対する影響を調査した。

Fig. 6 は、鉄鉱石粒度を 1.68~2.00 mm とした場合の結果である。CaO 濃度 30 mass% の方が 20 mass% に比較して、いずれの鉱石においても高い A_p を示しているものの、 A_p の大きさの順位に変化は認められず、微粉の場合 (Fig. 3) とは異なっている。これは、粗粒鉱石を使用した場合、化学組成以外にも流動性に対して影響を与える因子が存在することを示唆する。鉱石の溶融状態を確認するため、焼成試料を切断し、断面の組織観

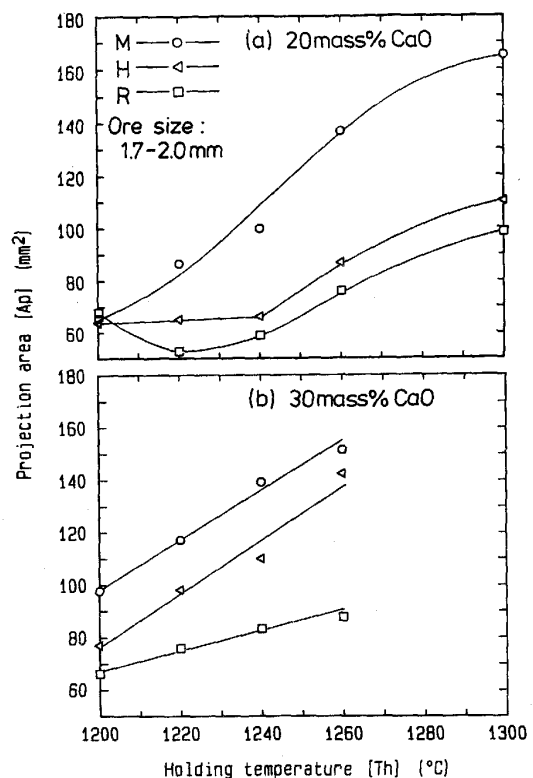
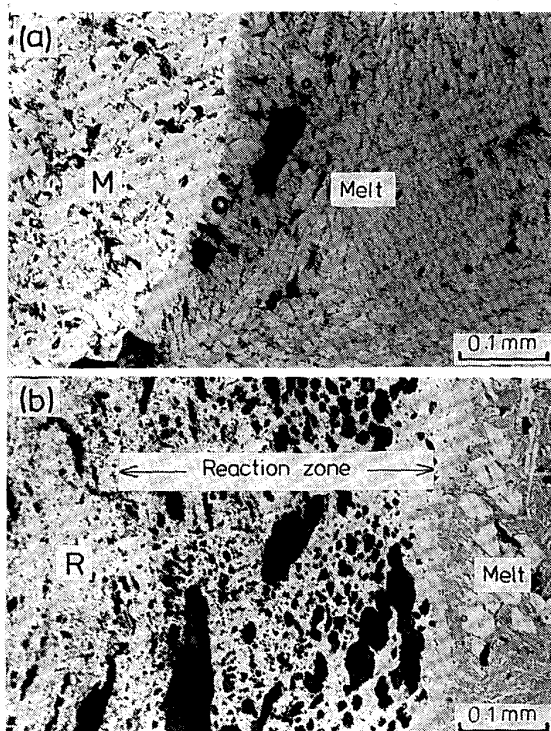


Fig. 6. Change in the projection area with the holding temperature for the tablets made of coarse iron ores.



Coarse ore used : (a) M, (b) R Size of ore : 1.7~2.0 mm
Holding temperature : 1240°C CaO concentration : 30 mass%

Photo. 1. Microscopic texture of tablets after sintering experiments.

察を行った。Photo. 1 は、粒径 1.7~2.0 mm の鉱石 M および R を用い、CaO 濃度が 30 mass% となるよう調整したタブレットを保持温度 1240°C で焼成した試料断面の光顕組織である。未熔融の鉱石 R は M に比較して少なく、R の反応性が良いことがわかる。鉱石 M の場合、未熔融鉱石とその周囲に生成した融液（凝固後はカルシウムフェライト組織となっている）との境界は明確であり、気孔も少ない (Photo. 1(a))。一方、鉱石 R の場合、未熔融鉱石と融液の間に多くの気孔を含む反応帯の存在が認められた (Photo. 1(b))。これらの気孔は、鉱石内部の気孔やき裂中のガスあるいは結晶水の分解により生じた水蒸気等により由来する可能性が考えられる。また、反応帯の組織は気孔の他、多量の微細析出ヘマタイトとシリケートマトリックスより成っており、保持温度においてはシリケート系融液中に多量のヘマタイト粒が存在していたものと考えられる。一般に、融液中に固相が分散する系においては、固相割合が増加するにつれ、粘性が著しく上昇するため、この反応帯は高い粘性を有していたと推定される。反応帯の輝度は鉱石 R に近く、画像解析による組織定量は困難であったが、その体積は総融液生成量の半分以上を占めるものと推定された。このことは、試料の流動のために必要な低粘性融液の量の

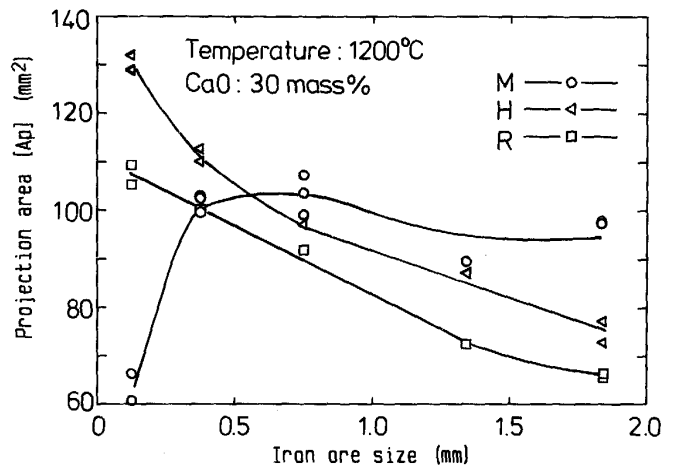


Fig. 7. Influence of particle size of iron ores on the projection area for tablets after sintering experiments.

相対的低下を示唆し、鉱石 R が CaO 濃度の高低にかかわらず、小さい A_p を示す原因であると考えられる。

鉱石粒度の効果について、CaO 濃度 30 mass%、保持温度 1200°C において検討した結果を Fig. 7 に示す。鉱石の平均粒度が 0.5 mm 程度以上では、前述したように鉱石 M の A_p が R に比較して大きい。また、鉱石 H および R は、粒度が増加するにつれて A_p が単調に減少するのに対し、鉱石 M では 0.75 mm 程度までに急激な A_p の増加が認められ、その後若干減少している。以下に、このような鉱石銘柄による粒度依存性の相異の原因について考察する。鉱石 H と R は、Fig. 5 に示したように CaO 濃度 30 mass% 付近に A_p の極大値を持つ。この場合、鉱石粒度の増加に伴う CaO 成分の偏析度上昇は、試料の流動性低下をもたらす。一方、鉱石 M では、 A_p の極大値を示す CaO 濃度は約 27 mass% であるため、本試料では CaO 成分の偏析度の上昇により、より流動性の高い融液が生成する可能性が生ずる。このように、原料粒度に由来する化学成分のセミマクロ的偏析は、流動性に対して大きな影響を与えることがわかる。特に、原料の平均 CaO 濃度が最大の流動性を示す値よりも小さい場合、中間粒度 (0.25~1 mm) 鉱石の存在が原料流動性向上に効果があるものと推定される。また、石灰石粗粒化による焼結ベッド通気性向上¹⁵⁾¹⁶⁾も局所的な CaO 濃度増大効果の一例と考えられる。

4.3 擬粒子の付着粉層高温流動性と焼成後強度の関係

Fig. 8 は核粒子を A とし、付着粉には鉱石 M, H, R と石灰石の混合微粉を用いて作製したモデル擬粒子による焼成実験結果である。焼成後強度 (CI) には、付着

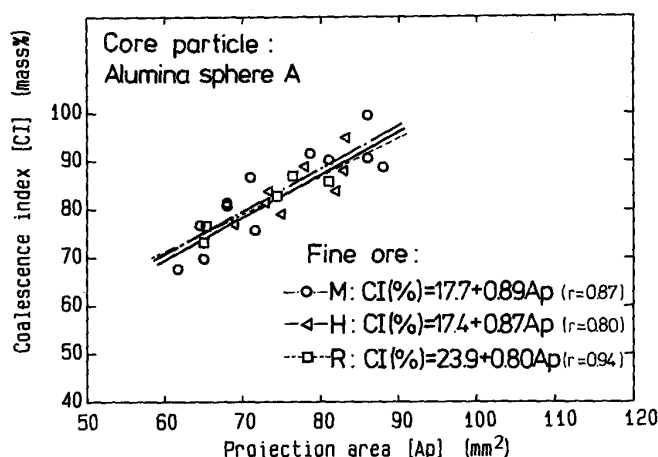


Fig. 8. Relation between the coalescence index of sintered granules whose adhering layers contained different fine iron ores and the projection area for the mixtures used as the adhering layers.

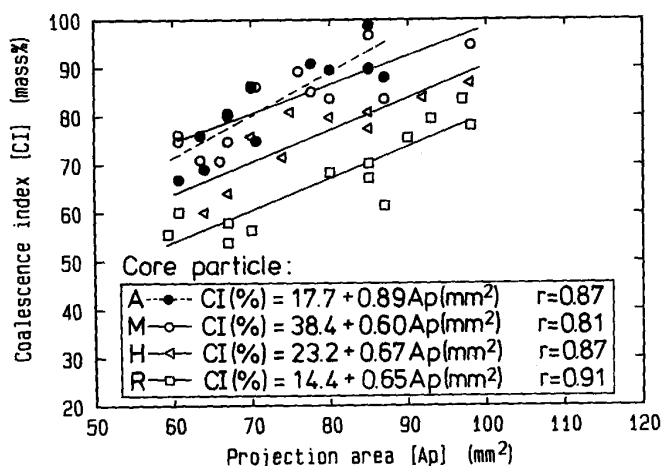


Fig. 9. Relationship between the projection area of the mixtures used as the adhering layers of granules and the coalescence index of the sintered granules.

粉に対して求められた A_p との強い相関が認められ、使用鉄石による差異はほとんどない。言い換えれば、核粒子が同一の場合、焼成後強度は付着粉層の高温流動性のみで決定されることがわかる。Fig. 9 には、核粒子、付着粉層中の CaO 濃度、焼成温度を種々変化させて得られた結果をまとめて示した。CI と付着粉層の A_p には、核粒子の種類別に良い直線関係が認められ、その傾きは A を除きほぼ同様である。したがって、同一の A_p に対する CI の相異は、核粒子の性状に起因していると考えられる。CI に影響する核粒子の性状としては、周囲に発生した融液との反応性がまず考えられる。したがって、核粒子の化学組成、気孔率、気孔径分布、結晶粒度などが考慮すべき因子として挙げられる。また、前述したよ

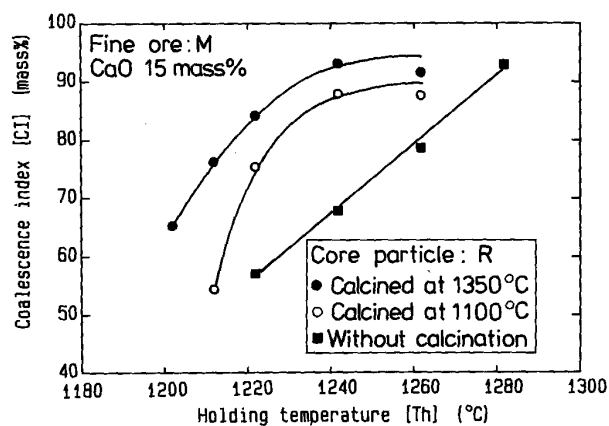


Fig. 10. Influence of calcination for coarse iron ore R used as cores of granules on the coalescence index of the sintered granules.

Table 2. Effect of calcining temperature on the porosity and volume fraction of large (+0.01 mm) pores of ore R.

Calcining temperature (°C)	1000	1100	1350
Porosity (%)	21.6	20.2	14.9
Volume fraction of large (+0.01 mm) pores (%)	7.8	8.0	8.5

うに焼結中における結晶水の分解は、融液中の気泡生成の原因となる可能性があり、これも CI に影響を与えられると考えられる因子の一つである。本研究では、この中で結晶水の影響についてさらに調査を行った。Fig. 10 には、鉄石 R を核粒子とした場合について、か焼の効果を検討した結果を示す。か焼条件は、1100°C および 1350°C にてそれぞれ 10 min とした。か焼を行わない試料と比較して、か焼処理した試料はいずれも高い CI を示しており、核粒子の結晶水が強度に影響することがわかる。さらに、か焼温度による影響も認められる。Table 2 には、水銀圧入式ポロシメーターより得られた鉄石 R のか焼後気孔率と 10 μm 以上の気孔の体積率を示す。1100°C までは、気孔率および気孔径分布に大きな変化がないのに対して、1350°C では主に再結晶¹⁷⁾に起因すると考えられる気孔率の低下が認められた。このように、リモナイト系の鉄石については、熱処理¹⁸⁾による結晶水分解、緻密化等が、焼成後強度の上昇に対して有効であると考えられる。焼成中に分解した結晶水の挙動については、本研究で明らかにすることはできなかったが、今後さらに検討する必要がある。

5. 結 言

焼結原料の高温流動性について基礎的に検討するため

タブレットを用いた焼成実験を行った。さらに、モデル擬似粒子による実験を行い、焼成後強度に対する付着粉層および核鉱石性状の影響について検討した。結果を以下に示す。

1) CaO 濃度が 30 mass% 以下において、原料の高温流動性は焼成温度および CaO 濃度が高くなるにつれて上昇する。

2) 使用する鉄鉱石の種類による高温流動性の大きさの順位は不変ではなく、原料中の CaO 濃度に依存する。

3) 鉄鉱石の粒度も高温流動性に対し影響を与える。特に、流動性向上の見地から、中間粒度の存在に起因する化学成分のセミマクロ的偏析が有効である可能性を示した。

4) リモナイト鉱石の粗粒は、熔融過程において、その周囲に多数の気孔を伴った反応帯を生成する。この反応帯は、焼成時において高い粘性を持つと推定され、試料全体の流動性が低下する原因と考えられる。

5) 擬似粒子の焼成後強度と別途求められた付着粉層の高温流動性には、明確な直線関係が認められた。また、リモナイト鉱石を核粒子とした擬似粒子の焼成後強度に対する、か焼処理の影響について検討した。

文 献

- 1) 葛西栄輝, R. R. LOVEL, W. J. RANKIN, 大森康男: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 228
- 2) T. INAZUMI, S. KASAMA, K. SATO, M. SASAKI and N. TANAKA: 5 th Int. Symp. Agglomeration, ICHEME, UK (1989), p. 599
- 3) 葛西栄輝, 許彦斌, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 520
- 4) 芳我徹三, 大塩昭義, 福田一, 吉本博光, 香川正浩: 鉄と鋼, 70 (1984), S17
- 5) 大水勝, 梅津幸雄, 泉水康幸, 児玉順一, 肥田行博: 鉄と鋼, 71 (1985), S794
- 6) 坂本登, 野田英俊, 岩田嘉人, 斎藤汎, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1504
- 7) 川口尊三, 栗山和益, 佐藤駿, 高田耕三: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1924
- 8) 小野創, 飯田孝司, 日下部信夫, 薄知香志, 肥田行博: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1057
- 9) 田代清, 須沢昭和, 相馬英明, 中川美男, 細谷陽三, 和島正巳: 鉄と鋼, 67 (1981), A1
- 10) たとえば, 深川弥二郎, 川村稔, 若山昌三, 梅津善徳: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1747
- 11) 井上勝也: 日本金属学会会報, 22 (1981), p. 939
- 12) 野坂庸二, 磯崎成一, 菅原欣一: 鉄と鋼, 67 (1981), S665
- 13) H. NODA, H. YANAKA, R. YAMAMOTO, H. KAWATA and Y. YAMAOKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), p. 1103
- 14) E. KASAI, S. WU and Y. OMORI: ISIJ Int., 31 (1991), p. 17
- 15) 稲角忠弘, 木原研司, 富井良和, 古宅英雄: 鉄と鋼, 67 (1981), S662
- 16) 志垣一郎, 沢田峰男, 吉岡邦宏, 高橋佐: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1880
- 17) 肥田行博, 伊藤薫, 岡崎潤, 佐々木稔, 梅津善徳: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2166
- 18) 岡崎潤, 肥田行博, 葛西直樹: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 966