

(42) 鉄鉱石の熱割れにおよぼす 2, 3 の因子

(鉄鉱石の熱間性状に関する研究— I)

金属材料技術研究所

石塚隆一・工博○大場 章・理博 柳橋哲夫

八幡製鉄本社 橋本 信

Effect of Some Factors on the Decrepitation on Iron Ores

(Studies on the thermal properties of iron ores — I)

Ryuichi ISHIZUKA, Dr. Akira OHBA

Dr. Tetsuo YAGIHASHI and Shin HASHIMOTO

1. 結 言

製鉄原料とくに鉄鉱石の高炉操業におけるトラブルとして、最近塊状鉄鉱石の熱割れによる粉化現象が指摘され、わが国においてもいくつかの興味ある研究が行なわれている^{1)~4)}。鉄鉱石の熱割れの原因として、鉱石の組織および鉱物組成、加熱速度、加熱による物理的・化学的变化などが考えられる。熱割れする鉄鉱石を大別して

1) 結晶水をもつ鉄鉱物を随伴する鉱石

2) 結晶水をもつ鉄鉱物を含まず層状組織をなす鉱石とに分けられ、後者2)の熱割れは加熱にともなう組織の方向性の熱膨張率の違いによる剝離がその主因であることが明らかにされているのに対し、前者1)の鉄鉱石の熱割れの原因ならびに機構については複雑でまだ十分解明されていない。

本研究においては針鉄鉱を随伴する鉄鉱石を対象にして、熱割れの原因ならびに機構を究明することを目的とするが、本報ではおもにその原因について検討を行ない若干の結果を得たので報告する。

2. 試 料

試料として針鉄鉱を含むインド産キリブルおよびマレー産ロンピン鉄鉱石を、また比較試料として針鉄鉱を含まないブラジル鉄鉱石を用いた。供試鉄鉱石の性状をTable 1に示す。キリブルおよびロンピン塊状鉄鉱石を外観から一応緻密なものとポーラスなものに分類した。

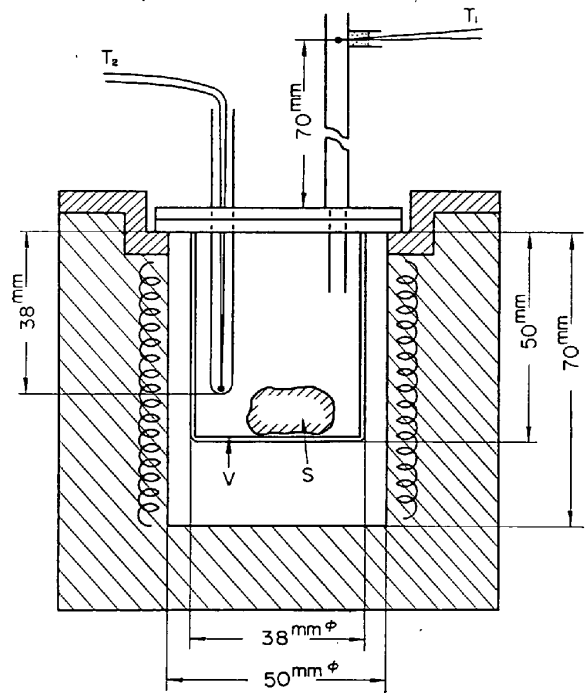
3. 実験装置および方法

鉱石の組織および鉱物組成はX線回折、熱分析、水銀圧入式ポロシメータによる空隙量測定および検鏡で、熱割れ試験はマッフル炉および試作装置を用いた。

いわゆる高炉原料としての塊状鉄鉱石は、同一銘柄においても個々の粒子の鉱物学的性状は大いに異なり、たとえば鉱物組成および組織、気孔率などは鉱石粒子1つ

1つ異なるものである。通常の熱割れ試験法は、1試験に500gの試料を用いるために、その中には熱割れするものとしめないものがあり、結果は平均化されてしまい、このことは工業的にはよいとしても熱割れの原因ならびに機構の解明に必ずしも適するものとは考えられない。

筆者らは針鉄鉱を含む個々の鉄鉱石粒子に対して行なう熱割れ試験装置を試作し、加熱に伴う鉱石粒子の粉化と発生する蒸気の温度変化を調べた。Fig. 1はその装置を示す。試料容器は38mmφ×50mmのステンレス鋼製で、容器内に投入された鉱石の加熱に伴い発生する水蒸気は、細管を通じ外部に噴出する。細管は炉からの熱伝導を防ぐために断熱材で作られ、その上部に熱電対を設置し噴出する蒸気温度を測定する。また鉱石の温度は容器内に挿入された熱電対により間接的に測定した。この熱割れ試験における加熱法は、一定昇温速度で鉱石を加熱する場合と、一定温度に保持した容器内に鉱石を投入する場合の2方法を用いた。空隙量測定は脱ガス後



S: Sample ore; V: Stainless-steel vessel
T₁, T₂: Thermo-couples for vapour and vessel temperature measurement.

Fig. 1. Experimental apparatus for decrepitation test.

Table 1. Properties of the used ores.

Sample	Form	Mineral composition	Pore vol. (mm ³ /g)	Sp. g.	Wt. loss (%) at 600°C
Kiriburu	Compact	Ht, Goe, Magh	6.2	4.73	1.4~4.9
	Porous	Ht, Goe, Magh	51.2	3.71	9.2~11.4
Rompin	Compact	Ht, Goe, Mt, Magh	5.6	4.88	1.8~4.0
	Porous	Goe, Ht, Mt, Magh	67.7	3.47	7.1~11.0
Brazil	Laminate	Ht, (Magh)	10.3	5.27	0.1~0.5

Ht: hematite Magh: maghemite Goe: goethite Mt: magnetite

800 kg/cm² まで加圧したときの合計値である。

4. 実験結果および考察

4.1 熱割れによる粉化状態

キリブルおよびロンピン塊状緻密鉱石については、1粒子が均等に細粉化するもの、粒子の一部側壁がわずかに粉化するもの、粉化せずひび割れ程度にとどまるものなどがあるが、ブラジル鉱石のほとんどは板状に剝離細粉化するものが認められた。

4.2 針鉄鉱の加熱分解

供試鉱石中に胚胎する針鉄鉱の熱的性状を知るために示差熱分析を試みた。得られた吸熱曲線におけるピークの温度に対する位置および大きさは、銘柄や粒子により多少異なる。一般の針鉄鉱の吸熱ピークは通常 270~320°C にあるとされている⁵⁾が、キリブルおよびロンピン緻密鉱石はより高温に生ずることから概して結晶度は高いことを示している。これらの試料を粗粒にして、10°C/minの昇温速度で 550°Cまで予備加熱したのについて示差熱分析を行なつたところ、吸熱ピークは消滅し針鉄鉱から赤鉄鉱に変化したことを示した。

4.3 加熱速度の影響

試作した熱割れ試験装置を用いて行なつた数多くの実験のうち、その数例を次に示した。Fig. 2 は昇温速度を 10, 15, 20°C/min で加熱した場合の加熱温度に対する水蒸気の温度変化を示したものである。この昇温速度範囲内では必ずしも十分なる傾向は得られなかつたが、概して昇温速度の大なる方が熱割れは起こり易いことが認められた。たとえば 1.6°C/min の緩やかな昇温速度で加熱した場合は、粉化までにいたらないひび割れを生じる程度のものでござり認められた。

熱割れ温度範囲は、針鉄鉱を含むキリブルおよびロンピン鉱石においておよそ 270~475°C、針鉄鉱を含まないブラジル鉱石ではおよそ 200~305°C 付近であつた。この温度範囲はもちろん鉱石の粒度、昇温速度などによつて若干変化するであろうが、両者の違いは熱割れの因子が別のものであることを示している。

4.4 加熱温度の影響

炉温で 700, 500, 350°C の一定に保持した容器内に、

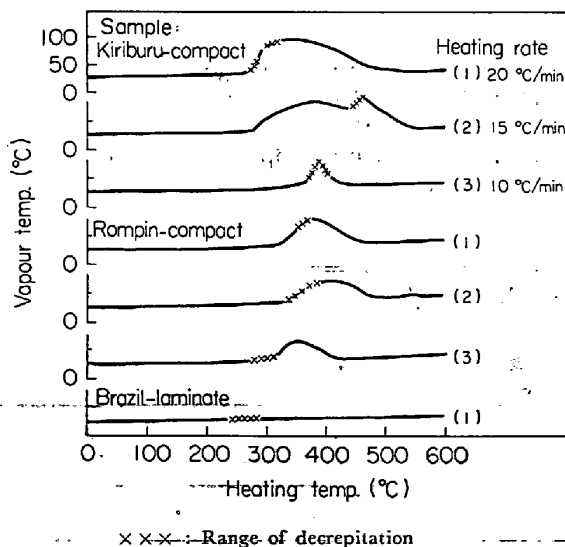
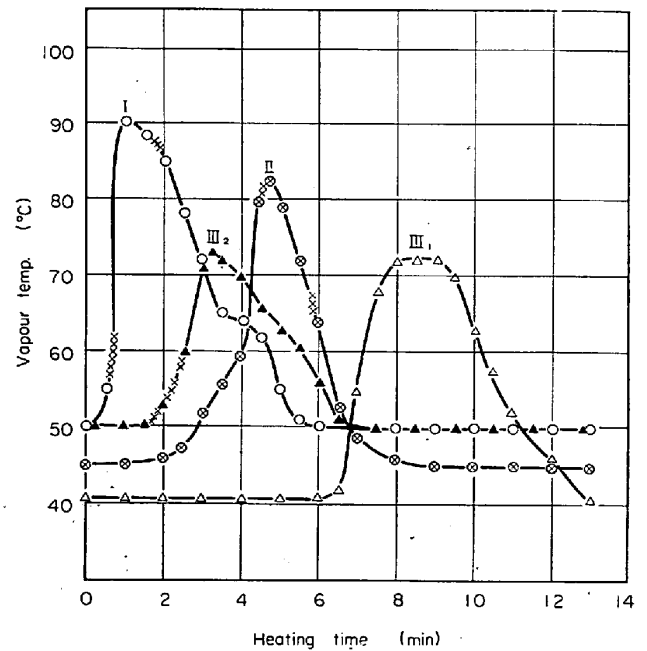


Fig. 2. Effect of heating rate on the decrepitation.



Vessel temperature	Sample
I 700°C	Kiriburu compact
II 500°C	Kiriburu compact
III ₁ 350°C	Kiriburu compact
III ₂ 700°C	Kiriburu compact treated at 350°C (III ₁)

x x x : Range of decrepitation

Fig. 3. Effect of vessel temperature on the decrepitation.

できるだけ同一形状、大きさのキリブル塊状緻密鉱石を投入した実験の1例を Fig. 3 に示す。同図にみられるように高温の場合ほど、鉱石を投入してからの蒸気の発生が早く、また 700°C (曲線 I) および 500°C (曲線 II) のいずれも鉱石は粉化した。しかし 350°C (曲線 III₁) の場合は蒸気の発生はみられたが熱割れは生じなかつた。したがつてこの試料を冷却後再び 700°C の容器内に投入したところ (曲線 III₂)、熱割れとともに蒸気の発生をみた。これらのことから 350°C の最初の加熱の際、粒子の外周に存在する針鉄鉱が分解し、次に 700°C の2次加熱において粒子内部にある針鉄鉱が急激に加熱分解され、その蒸気圧によつて粉化したことを物語るものと思われる。

キリブル鉱石は図にみられるように蒸気曲線の立上り過程のみでなく、ピークの下降部分においても熱割れを生じたが、ロンピン鉱石の多くはピークの上昇過程においてのみ熱割れがみられた。ポーラスな鉱石は蒸気の発生する前の平坦部がほとんどなく、容器内に投入と同時に蒸気が発生し、広幅の曲線となり、熱割れすることなく、発生した蒸気は細孔を通つて容易に外部に発散しうることが推測される。

4.5 粒度の影響

粒度の違うロンピン塊状緻密鉱石を用意し、500°C の容器内に投入する熱割れ試験を行なつたところ、粒子の大きさに準じて蒸気温度も変化する。さらに熱割れを生ずる大体の粒度限界を確かめるため、3~1 mm および 1~0.43 mm の粒度範囲の試料について試験を行なつたと

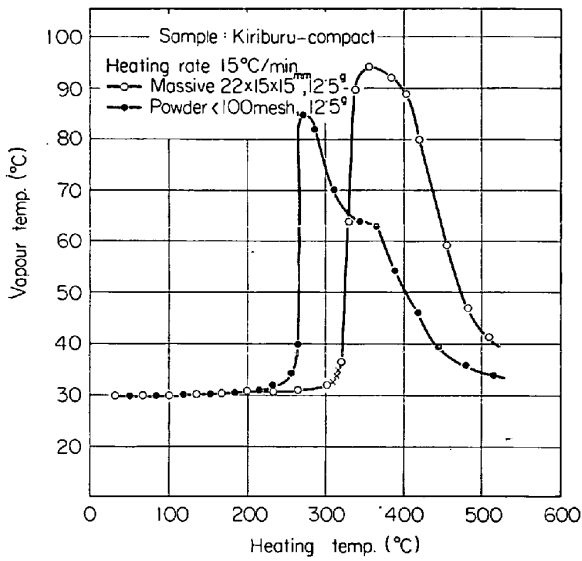


Fig. 4. Effect of particle size on the dehydration temperature of iron ore containing goethite.

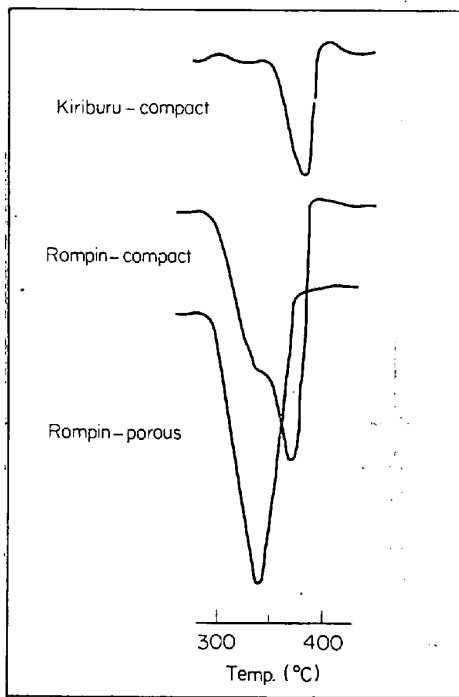


Fig. 5. DTA curves of the tested iron ores. (heating rate 10°C/min)

ころ、やはり熱割れによる粉化が行なわれ、微弱ではあるが破裂音を生じた。より細かい微粉については、針鉄鉱が加熱脱水して赤鉄鉱に変化する際に、格子不整と表面積の増大を示すことなどを考慮して検討しなければならない。

4.6 針鉄鉱の分解飛散温度におよぼす鉱石粒度の影響

キリブル塊状緻密鉱石を塊状試料 (25×15×15 mm, 12.5 g) と粉鉱試料 (<100 mesh, 12.5 g) とにわけて昇温速度 15°C/min で加熱処理したところ Fig. 4 に示すような結果を得た。すなわち粉鉱試料は 260°C 付

近から急激な蒸気の発生をみたのに対し、塊状試料はそれよりも 60~70°C 遅れた 320~330°C 付近から熱割れを生じつつ蒸気の発生をみ、その高さも粉鉱のそれよりも大きかった。ここに塊状試料については、加熱に伴う鉱粒内の温度勾配も考えに入れなければならないが、針鉄鉱の結晶水の加熱分解によつて生じた蒸気が、鉱石内部にたくわえられていたことを示す 1 例とみられる。

4.7 鉱物の結晶度と熱割れとの関係

針鉄鉱やそれをとりまく赤鉄鉱の結晶度を示差熱分析および X 線回折により調べた。ただし本試料は Table 1 に示した試料と銘柄は同一であるが異なるものである。Fig. 5 に示差熱分析曲線を示した。また針鉄鉱と赤鉄鉱の特性 X 線回折線を比較した結果などから、これら鉱物の結晶度はキリブル緻密鉱石、ロンピン緻密鉱石およびロンピンポーラス鉱石の順に低下し、一方同一試料の熱割れ試験結果はキリブル緻密鉱石が激しく、ロンピン緻密鉱石はひび割れ程度、ロンピンポーラス鉱石は全く熱割れを生じなかつた。鉱石の緻密さと気孔率との相関性は別途に確かめ得られなかつたにしても、結晶度の高いものほど熱割れが激しかつた現象が認められた。

5. 結 言

結晶水をもつた鉄鉱物すなわち針鉄鉱を含む鉄鉱石の熱割れについて、多数の実験を行ない考察した結果は次のとおりである。

1) 試作した熱割れ試験装置により実験を行なつた結果、緻密な鉱石においては熱割れ後に蒸気温度が上昇すること、加熱条件の厳しいものほど熱割れは起こり易いこと、鉄鉱石中の針鉄鉱の結晶水の熱分解飛散温度が粉末と塊状で違うこと、および示差熱分析結果などから、熱割れは針鉄鉱の結晶水が加熱により分解し、鉱石内部の蒸気圧の増大によりついに破裂粉化にいたらしめるものであることを認めた。

2) 熱割れする温度範囲は銘柄、あるいは同一銘柄でも粒子により異なり、また細粒においても熱割れを生ずる。これは鉱粒の鉱物組成、結晶度、鉱石の組織などに起因するものと思われる。

文 献

- 1) 富士鉄中研: 学振第54委第63回会議資料 No. 882 (1964)
- 2) 鋼管技研: 学振第54委第63回会議資料 No. 883 (1964)
- 3) 石光, 菅原, 平戸: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 313; 51 (1965) 10, p. 1760
- 4) 国井, 細見, 稲葉: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 228
- 5) 吉木: 鉱物工学 (1959) 302 [技報堂]
- 6) F. FRICKE: Naturw., 31 (1943), p. 469