

# 低 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 高結晶水鉱石使用焼結鉱の不均一焼成機構

松村 俊秀\*・森岡 耕一\*・清水 正賢\*・野田 俊\*<sup>2</sup>・松尾 匡\*<sup>2</sup>

Mechanism of the Non-uniform Sintering on Using a Low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pisolite Ore

Toshihide MATSUMURA, Kouichi MORIOKA, Masakata SHIMIZU, Takashi NODA and Tadasu MATSUI

**Synopsis** : Increasing a usage of the pisolite ore in a sinter plant often results in a decreased yield and strength of the product. These negative features are anticipated to be caused by the formation of the non-uniform sintered layer at the middle or on the bottom part of the sintered ore bed, where sometimes the low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pisolite ore is richly distributed.

The low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pisolite ore, the so-called easily "fusible ore", due to its high assimilation rate, produces a large amount of melt with very low viscosities which directly contributes to forming the excessively dense structure and deteriorating the gas permeability, especially in the lower part of the ore bed, and then leads to the decreased production yield.

In the present study, it was clarified that the "fusibility" control of ore layer and the viscosity control of the formed melt could be the effective countermeasures to prevent the non-uniform sintering. It was also suggested to maintain the ratio of the low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pisolite ore to the infusible ore constant throughout the ore bed in order to attain the proper gas and melt distributions inside the ore bed and therefore to improve the operation performance.

**Keywords** : sintering ; iron ore ; low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pisolite ore ; non-uniform sintering ; segregation of low- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pisolite ore ; viscosity of melt ; permeability.

## 1. 緒言

豪州産の鉄鉱石は、今後結晶水を多く含有した鉱石が増加する傾向にある。しかし、高結晶水鉱石を焼結鉱原料として多量に使用すると、製品焼結鉱の強度、及び歩留が著しく低下することが知られている<sup>1,2)</sup>。これは、高結晶水鉱石中に多く含有されているゲーサイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )中の結晶水が、焼結鉱の製造過程で分解するために、焼結反応に必要な熱量がプロセス全体として不足すること、および残留した鉱石中に多量のクラックが発生することによるマトリックス強度の低下が主な原因であると考えられている<sup>3,4)</sup>。さらに、高結晶水鉱石は易溶融性であるため<sup>5)</sup>、石灰石と反応して多量のカルシウムフェライト系融液を生成することにより、原料充填層の通気性が悪化する<sup>6)</sup>。このため、高結晶水鉱石を焼結鉱原料として安定して多量に使用するためには、製品焼結鉱の強度向上、および歩留改善を図る必要がある。

以上をふまえて本研究では、高結晶水鉱石として低アルミナ系高結晶水鉱石を多量使用した際の焼結挙動、特にシンターケーキ構造の変化を調査し、製品歩留の低下機構に及ぼす高結晶水鉱石、特に低アルミナ高結晶水鉱石の熱特性の影響について検討をおこなった。

## 2. 実機操業試験

高結晶水鉱石多量使用の影響を確認するために、実機焼結機を用いて、高結晶水鉱石を54%まで増配した操業試験をおこなった。試験で使用した鉱石の化学組成をTable 1に、各鉱石の配合条件と操業結果をそれぞれTable 2の上欄、および下欄に示す。増配に際しては、R鉱石17%配合時をベースとし、低アルミナ高結晶水鉱石であるY鉱石と一般鉱石であるA鉱石を置換することにより、高結晶水鉱石を54%まで増配した。その間、強度維持のため、ブリーズ細粒化、および原料層厚上昇アクションをおこなった。

鍋歩留は前述のアクションの結果、Step 2までは結晶水含有量の増加に見合った量に低下幅を抑えることができた。しかしFig. 1に示すように、Step 3以降は高結晶水鉱石の配合量が増加するのにもとない、鍋歩留は結晶水含有量の増加分以上の大幅な低下を示した。

このときシンターケーキ中、特に中部~下部にかけて、

Table 1. Chemical compositions of ore specimen.

Sample	T.Fe (wt%)	FeO (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	CaO (wt%)	MgO (wt%)	LOI (wt%)
Ore R	57.24	0.11	5.61	2.73	0.17	0.12	9.42
Ore Y	59.10	0.03	5.00	1.26	0.05	0.04	8.62
Ore A	65.25	0.18	4.04	1.48	0.03	0.02	0.57

平成7年5月17日受付 平成7年9月25日受理 (Received on May 17, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

\* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

\* 2 (株)神戸製鋼所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 2. Operation results of the sintering machine with using the pisolite ore.

	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4
Ore Y[%]	0	24	31	33
Ore R[%]	17	14	17	21
Pisolite Ore[%]	17	38	48	54
Ore A[%]	32	29	7	0
Bed Height[mm]	533	573	573	595
Material Moisture[%]	6.3	7.1	7.2	7.3
Material Size[mm]	2.2	2.4	2.6	2.6
Breeze Size[mm]	1.5	1.3	1.1	1.1
Breeze Ratio[%]	3.73	3.78	3.88	3.74
Productivity[t/h·m <sup>2</sup> ]	1.32	1.38	1.36	1.39
Pan Yield[%]	74.1	73.0	69.7	68.9
T.I.[%]	71.2	71.5	70.6	70.5
R.D.I.[%]	46.8	43.5	41.5	39.1

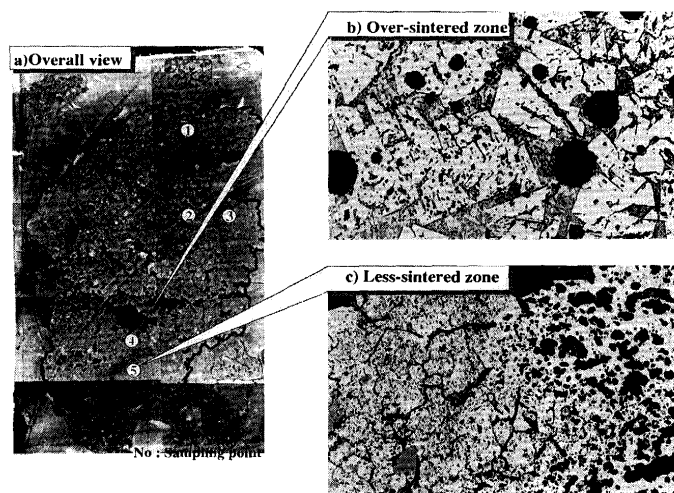


Fig. 2. Cross-sectional view of the sintercake (pisolite ore content : 38%).

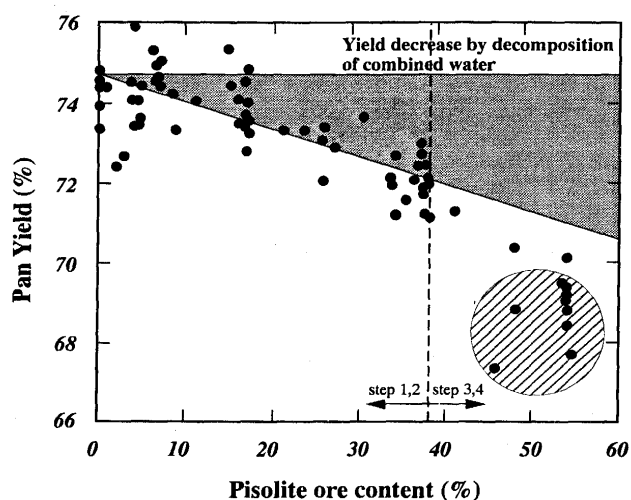


Fig. 1. Relationship between the pan yield and the pisolite ore content.

非常に強固な岩盤状の部分と、未焼成部からなる層状構造が多く存在していることが観察された。Step 3以降で鍋歩留が大幅に低下したのは、シンターケーキ内部に不均一構造が形成され、層内のガス流れが大きく乱れたためではないかと考えられる。そこで以下では不均一構造の形成メカニズムについて検討をおこなった。

### 3. 高結晶水鉱石多配合時の充填層構造変化

Fig. 2 a)に実機パレット上より切り出したシンターケーキの断面を示す。この図から、岩盤状の緻密層(Oversintered zone, 図中④)は主に充填層の中部～下部に形成されており、その直上には非常に大きな空隙(マクロ空隙)が、その下には未焼成層(Less-sintered zone, 図中⑤)が存在していることがわかる。Fig. 2 b), c)には緻密層と、その直下の部分

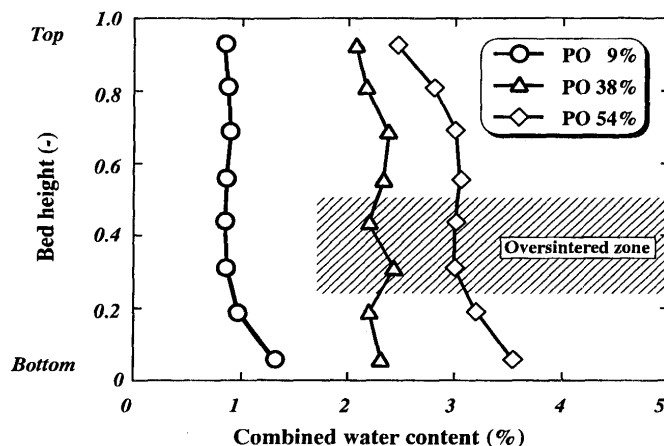


Fig. 3. Change of combined water distributions in ore bed with increase of the pisolite ore.

のマイクロ組織を示す。両者の組織は大きく異なっており、緻密層では二次ヘマタイトが非常に大きく成長しているが、その直下には残留元鉱が多く存在している。このことは、緻密層では粒子は1300°C以上まで昇温され、かつ冷却速度が小さかったということを示しており、この部分は熱過剰状態であったと推測される<sup>7)</sup>。しかし、その直下に残留元鉱を多く含む未焼成層があるということは、その部分の昇温が不十分であったことを意味しており、何らかの理由で充填層高さ方向において熱的に不均一な状態が存在していたことを示唆している。

Fig. 3に、高結晶水鉱石の配合量がそれぞれ9%、38%、54%の場合における充填層高さ方向の結晶水濃度変化を示す。この図から、高結晶水鉱石の配合量が増加するにつれて、充填層下部に高結晶水鉱石が偏析する傾向にあることが見出された。また斜線の部分は、シンターケーキの断面観察の結果、緻密層の存在が認められた部分を示している

が、高結晶水鉍石はこの領域より下方で偏析している。緻密層の位置と高結晶水鉍石が偏析している部分がほぼ一致することから、緻密層の形成には易溶融性であるといわれている<sup>9)</sup>高結晶水鉍石自体の熱特性が大きく関与しているものと推測される。そこで以下では高結晶水鉍石の熱特性に関して調査を行い、不均一構造形成機構について検討した。

## 4. 高結晶水鉍石の熱特性

### 4.1 溶融特性

不均一形成機構を解明する上で、高結晶水鉍石の熱特性、特に融液の生成、滴下挙動を明らかにすることは重要である。ここではまず、融液の生成挙動を示差熱分析装置を用いて測定した。

Table 3に、実験条件、およびこれらの鉍石に石灰石を40%添加した時の、融液の生成温度を示す。状態図より、これはカルシウムフェライト系融液の生成反応であることを確認した。高結晶水鉍石であるR、Y鉍石と、一般的な鉍石であるH鉍石の間には、ほとんど差は認められない。

次にカルシウムフェライト生成時の吸熱ピークの比較をFig. 4に示す。Fig. 4 a)から、R鉍石の吸熱ピーク面積、すなわち吸熱量はH鉍石に比べて小さくなっていることがわかる。しかし、あらかじめ加熱して完全に脱水したR鉍石の場合、Fig. 4 b)に示すように吸熱量はH鉍石とほぼ同等であった。このように、同じR鉍石でも脱水処理の有無で吸熱量が

変化するのは、脱水処理しない場合、300~600°Cで結晶水が分解することにより昇温過程で鉍石の重量が約9%減少した結果、見かけ上、反応に必要な熱量が減少するためである。ある高さに存在している高結晶水鉍石に着目した場合、DL型焼結機では結晶水の分解に必要な熱量は同じ高さに存在しているブリーズの燃焼ではなく、上層部からの伝熱により供給される。このことはブリーズ量一定のまま高結晶水鉍石と一般鉍石を等量で振り替えると、充填層下部においては供給熱量が過剰になる可能性があることを意味しており、不均一焼成形成原因の一つであると考えられる。

### 4.2 鉍石及び擬似粒子の熱割れ特性

高結晶水鉍石を焼結鉍原料として使用した場合、結晶水の分解にともなう鉍石の割れ、あるいは擬似粒子の崩壊などにより、反応性の高い微粉が発生、蓄積される可能性がある。そこで以下では高結晶水鉍石、および高結晶水鉍石が主体となっている擬似粒子の熱割れ特性、および擬似粒子の崩壊特性について調査をおこなった。

#### 4.2.1 鉍石の熱割れ特性

実験には粒径2~3mmと5~7mmの塊鉍石、および単鉍柄鉍石より作成した擬似粒子を使用した。これらの試料を800°Cに保持した電気炉中に投入し、15分間保持した後に取り出し、割れの発生した試料の割合を測定した。その結果をFig. 5に示す。

塊鉍石の場合、結晶水の分解にともなう鉍石の割れはほとんど見られなかった。したがって、結晶水の分解による高結晶水鉍石の熱割れと、それにともなう微粉の発生はほとんど無視できる。

#### 4.2.2 擬似粒子の崩壊特性

実験には単鉍柄鉍石からなる直径3mmの擬似粒子を使用した。これを800°C、および1200°Cに保持した電気炉の均熱帯に投入し、5分間保持した。このとき20Nl/minの空気を吸引し、擬似粒子から発生する-250μmの微粉を採取した。また、擬似粒子中に存在する-250μm粉の量は、擬似粒子を水洗し、付着粉をふるい分けすることにより測定した。

Table 3. Fusion temperatures of ores.

Fusion temperature(°C)	
Beginning	Finishing
1150~1160	1280~1300
1150~1160	1280~1300
1160~1170	1280~1300

Heating rate : 10°C/min  
Temperature : 25°C to 1500°C  
Atmosphere : Air

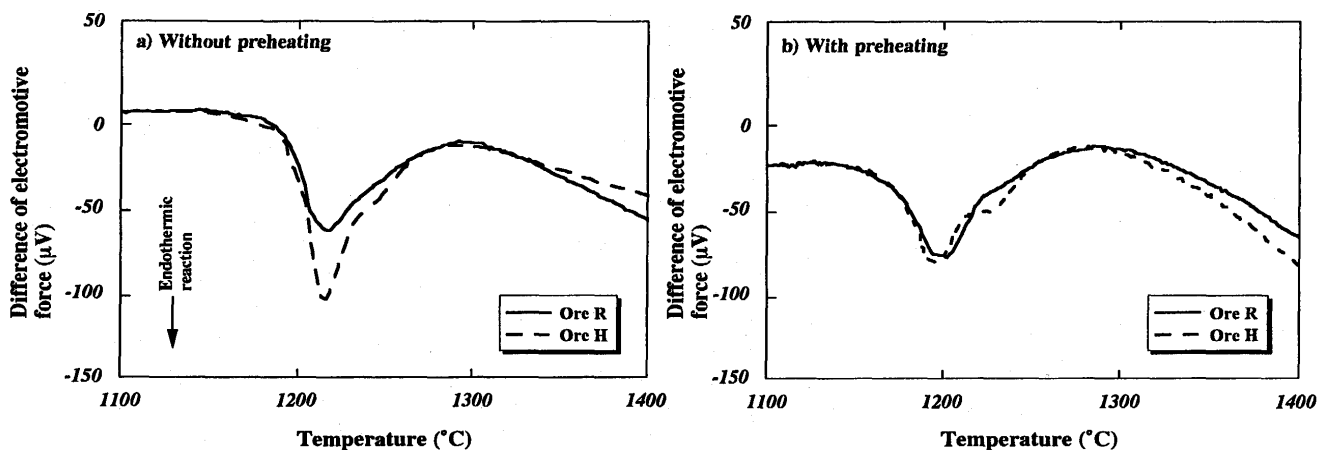


Fig. 4. Results of DTA analysis for different types of ores.

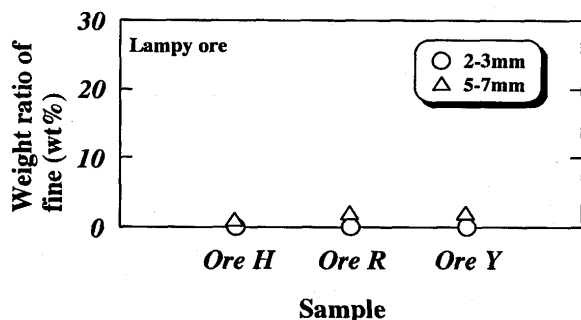


Fig. 5. Change of degradation ratio of lampy ores while heating.

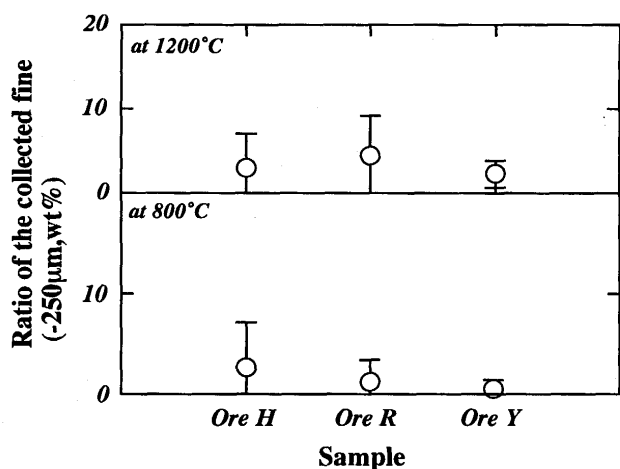


Fig. 6. Change of the collected fine ore ratio.

実験の結果をFig. 6に示す。

-250µm粉の飛散量は全存在量の数%程度と非常に少なく、かつ鉱石間で有意な差は認められない。したがって、結晶水の分解による擬似粒子の崩壊はほとんど無視できると考えられる。

以上、2つの実験結果から、不均一構造の形成は鉱石や擬似粒子の割れや崩壊が原因ではないと判断される。

#### 4.3 融液の滴下性

前述のように、高結晶水鉱石多配合時には、充填層下部の熱過剰領域において、高結晶水鉱石は一般鉱石と比較してより多量の融液を生成する可能性が高い。したがって生成した融液の挙動を把握することは、不均一構造形成機構を解明する上で重要である。ここではFig. 7に示す装置を用いて、生成した融液の滴下挙動の調査をおこなった。

試料には-125µmに粉砕した鉱石に、-125µmの石灰石を15%混合し、これを直径3mmに造粒したミニペレットを用いた。これを内径30mmのアルミナのつぼ中に20mmの高さに充填し、装置にセットした。充填層を10~30Nl/minの空気を吸引しながら1400°Cに保持した電気炉中に装置全体を上方にスライドして装入し、充填層内の温度が1200°Cになった時点から20分間保持した。充填層は急冷後に樹脂埋めし、融液の滴下距離、および断面のマクロ組織の観察をおこな

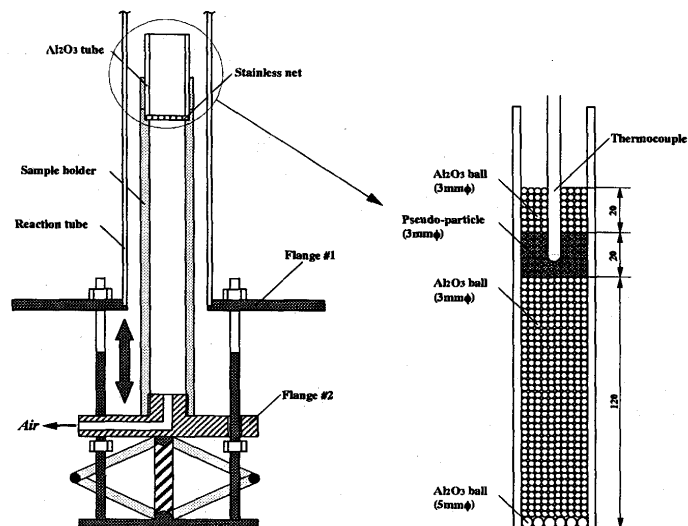


Fig. 7. Schematic diagram of the experimental apparatus of melt dropping test.

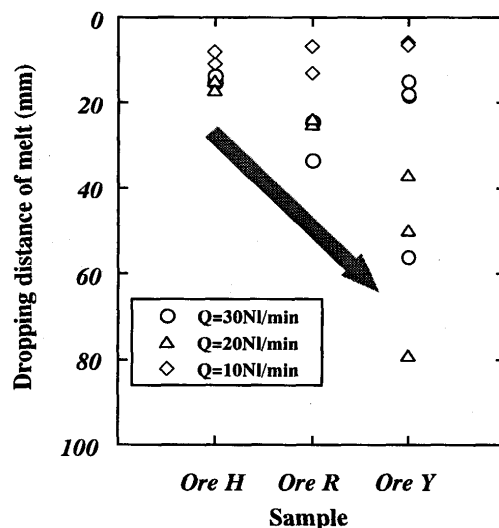


Fig. 8. Comparison of the dropping distance of melt with using the pisolite ore.

った。

Fig. 8に各鉱石の滴下距離変化を示す。空気吸引量が10 Nl/minの場合は鉱石間で有意な差は認められないが、吸引量が20Nl/min, 30Nl/minと多くなるにしたがって、鉱石間の差が顕著になる。

Ore Hと比較すると、Ore RおよびOre Yの滴下距離は大きくなっている。特にOre Yの場合、滴下距離はOre Hの約3~4倍と際立って大きくなっている。これはTable 3に示したように、Ore YはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が他の2つの鉱石より少なく、生成するカルシウムフェライト系融液の粘性が、他の2つ由来のものより低くなっているためであると考えられる。

次に各鉱石層の溶融後の断面をFig. 9に示す。Ore Hの場合、大きな気孔が多数存在しているが、Ore RおよびOre Y

の場合は気孔の少ない、非常に緻密な組織を形成していることがわかる。このことは、Ore RおよびOre Yの場合、充填層全体が完全に溶融していたことを示している。

### 5. 不均一構造形成メカニズム

以上の結果から、低アルミナ高結晶水鉍石多量使用時にセンターケーキ中～下層部に不均一構造が形成されやすくなるのは、一般の鉍石とは熱的な特性が異なる高結晶水鉍石が、Fig. 3 に示したように原料層中～下層部に偏析していることが原因であると考えられる。このときの不均一構造形成メカニズムは、以下に示すようなプロセスにしたがうと推測される<sup>8)</sup>。

- ①高結晶水鉍石が偏析している原料充填層中部～下部において、高結晶水鉍石由来の融液が局部的に多量に生成する。
- ②Ore Yのような低アルミナ鉍石の場合、生成した融液は粘性が低いため、下方に容易に滴下する。その結果、原料充填層中に非常に大きな空隙が形成される。
- ③融液は冷却され、擬似粒子間の空隙を急速に閉塞する。その結果、緻密な凝固層、すなわち焼成過剰部が形成される。
- ④緻密層が形成された結果、下方へのガス流れが阻害される。そのため充填層下部の焼成が不十分となり、焼成不良部が形成される。

### 6. 不均一構造形成防止法の検討

以上のように、低アルミナ高結晶水鉍石多量使用時に不

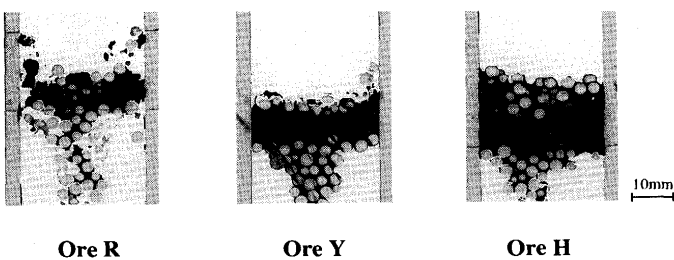


Fig. 9. Cross-sectional view of the packed bed with the melt immersion.

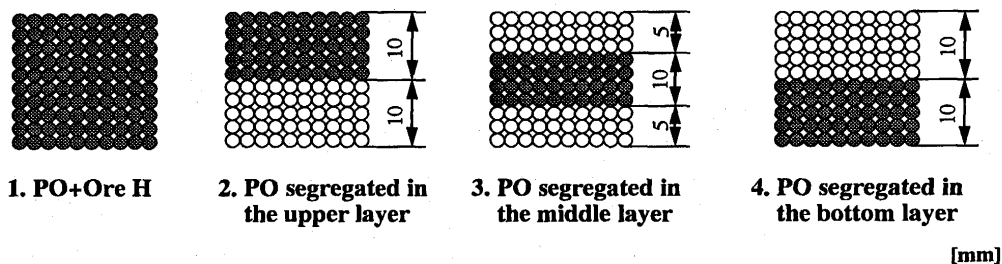


Fig. 10. Arrangement of the pseudo-particles.

均一構造が形成されやすくなるのは、低アルミナ高結晶水鉍石由来のカルシウムフェライト系融液の性状と関係があると考えられる。しかし、実際の原料充填層内には溶融滴下性の異なる鉍石が混在している。また、高結晶水鉍石自体の偏析形態の影響も無視できない。そこで以下では溶融滴下性に差がある複数の鉍石を用いて種々の充填層を作成して、高結晶水鉍石の偏析形態による融液の滴下挙動変化の調査をおこない、均一焼成を得るための条件について検討した。

実験には前述の鉍石単銘柄の溶融滴下性試験に用いた装置を使用した。充填層はFig.10に示すような、Ore RあるいはOre Yからなる高結晶水鉍石擬似粒子とOre H擬似粒子を1：1の割合で混合したもの(Case 1)、高結晶水鉍石擬似粒子を充填層上部10mmに配置したもの(Case 2)、充填層中部10mmに配置したもの(Case 3)、および充填層下部10mmに配置したもの(Case 4)の4通りとした。なお、Case 2～4では、高結晶水鉍石層以外の部分には、Ore Hからなる擬似粒子を配置した。実験操作は単銘柄試験と同様の手法でおこなった。

Fig.11に実験の結果を示す。低アルミナ高結晶水鉍石であるOre Yと難溶融性鉍石であるOre Hの賦存状態を変化させることにより、融液の滴下距離は大きく変化した。高結晶水鉍石を充填層高さ方向で偏析させた場合(Case 2～4)、融液の滴下距離は大きく変化する。特にCase 2の場合、融

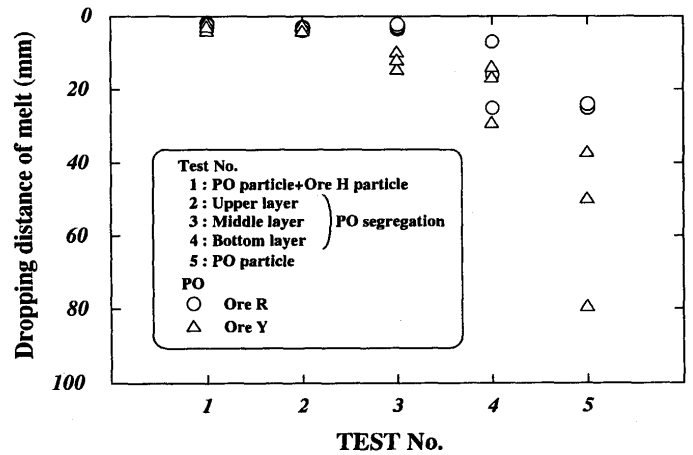


Fig. 11. Dropping distances of melt for different packing conditions with using a pisolite ore and the infusible ore.

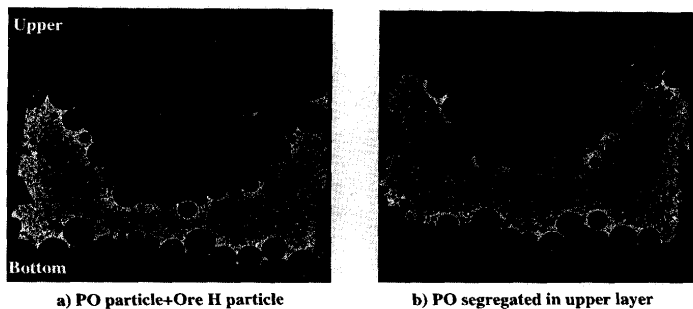


Fig. 12. EPMA results for melted packed bed (Al).

液の滴下距離は非常に小さくなっている。これはFig.12b)に示すように、Ore Hが充填層下部に偏析することにより下部の $Al_2O_3$ 濃度が上昇し、高粘性の融液が生成した結果、上部に存在している高結晶水鉍石由来の低粘性融液の滴下を妨害したためであると考えられる。

一方、Ore YとOre Hを均等に混合したCase 1の場合も、融液の滴下距離は非常に小さくなっている。Fig.12a)に示すように、Case 1の場合は $Al_2O_3$ は充填層全体にほぼ均一に分布していることから、生成した融液の粘性が層全体で上昇した結果、融液の滴下が抑制されたものと考えられる。このことは高アルミナ高結晶水鉍石であるOre Rの場合、いずれの場合も滴下距離が小さく抑えられていることから明らかである。川口ら<sup>9)</sup>は、融液中の $Al_2O_3$ 濃度が上昇すると融液の流動性が悪化し、焼結性が低下すると報告している。低アルミナ高結晶水鉍石を使用した場合は $Al_2O_3$ 濃度の低い、低粘性融液が多量に生成する。一般に焼結における粒子間の結合を考えた場合、融液には粒子間にブリッジを形成する程度の粘性は必要であると考えられる。このことは融液の粘性には下限値があることを示唆しており、それに影響を及ぼす因子としての $Al_2O_3$ 濃度にも、上限値のみならず下限値が存在することを示している。

これまで述べたように、低アルミナ高結晶水鉍石多配合時に製品焼結鉍の歩留が低下するのは、低アルミナ高結晶水鉍石由来の低粘性融液が局部的に多量に生成し、それが下部に滴下して緻密な凝固層を形成した結果、充填層内のガス流れが乱されるためと推察される。しかし充填層内の低アルミナ高結晶水鉍石と難溶融性鉍石の濃度比、あるい

は $Al_2O_3$ 比がマクロ的に一定ならば、不均一構造の形成は抑制される。したがって、不均一構造の形成を防止するには、充填層高さ方向の低アルミナ高結晶水鉍石／難溶融性鉍石の濃度比が一定となるように原料を装入し、焼成の均一化を図る必要がある。

## 7. 結言

高結晶水鉍石として低アルミナ高結晶水鉍石を多量使用した際の製品歩留低下機構を調査した結果、以下のことが明らかになった。

①低アルミナ高結晶水鉍石多量使用時に製品歩留が著しく低下するのは、鉍石中にクラックが発生することによるシターケーキ強度低下のためではなく、低アルミナ高結晶水鉍石が充填層下部に偏析することにより熱バランスが崩れ、焼成過剰部と焼成不良部からなる不均一構造が生じることが主たる原因である。

②不均一構造は、高結晶水鉍石の割れや擬似粒子の崩壊により発生した微粉の蓄積が原因ではなく、低アルミナ高結晶水鉍石由来の低粘性融液が下部に滴下し、緻密な凝固シェルを形成した結果、局部的に通気性が悪化することにより生成する。

③不均一構造の形成を防止するためには、充填層高さ方向の低アルミナ高結晶水鉍石／難溶融性鉍石の比を一定にし、均一焼成を促進する必要がある。

## 文 献

- 1) 松尾 匡, 矢場田 武, 大鈴克二, 星野剛一, 河本紀一郎, 野田 俊:材料とプロセス, 6(1993), 64.
- 2) C.E. Loo, D. Witchard and G.C. Penny: Sixth International Symposium on Agglomeration, (1993), 267.
- 3) 松村俊秀, 杉山 健, 稲葉晉一, 城内章治:材料とプロセス, 5 (1992), 146.
- 4) Y.Hida, J.Okazaki and K.Nakamura: 6th IISC, vol. 2 (1990), 48.
- 5) 野坂庸二, 磯崎成一, 菅原欣一:鉄と鋼, 67(1981), S655.
- 6) 松村俊秀, 杉山 健, 松尾 匡, 野田 俊:材料とプロセス, 6 (1993), 66.
- 7) 佐々木 稔, 肥田行博:鉄と鋼, 68(1982), 563.
- 8) 笠間俊次, 稲角忠弘, 中安 勤:鉄と鋼, 78(1992), 1069.
- 9) 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘:鉄と鋼, 78(1992), 1053.