

焼結プロセスにおける擬似粒子構造設計による ピソライト鉱石の有効利用

坂本 登*・明石 孝也*・野田 英俊*・竹元 克寛*²

Effective Use of Pisolite Ores Based on Structure Design of the Quasi-particles in Sintering Process
Noboru SAKAMOTO, Takaya AKASHI, Hidetoshi NODA and Katsuhiko TAKEMOTO

Synopsis : To use pisolite ores as raw materials in iron ore sintering process, some effective utilization methods were investigated. Main results obtained are summarized as follows :

- (1) With increase in the pisolite ores in the raw materials, productivity and yields of the sinter products become worse; on the other hand reducibility and reduction degradation index of the products are improved.
- (2) For the purpose of improving the properties of the sinter products, it is most favorable to make quasi-particles having duplex structures; inner core is granulated by the raw mixture containing the pisolite ores and outer shell is coated with fine coke and high grade iron ore fines.
- (3) In addition to the making of quasi-particles with the duplex structure, segregation charge of the coke breeze in the sintering bed further improves the productivity and shatter strength of the products.
- (4) Improved properties of the products, such as reducibility and reduction degradation are attributed mainly to the sinter structures and mineral phases constituting the microstructures.

Key words : sintering process ; pisolite ore ; quasi-particle ; duplex structure ; coke segregation ; productivity ; shatter strength ; reducibility ; reduction degradation.

1. 緒言

近年、我が国に輸入される鉄鉱石資源は、コストおよび地理的優位性もあり、結晶水を多く含有する豪州系ゲーサイト質鉱石(以下ピソライト鉱石)が増加しつつある¹⁾。しかしながら、これらピソライト鉱石を焼結原料として使用すると、ピソライト鉱石特有の結晶水の離脱に伴うクラックの発生^{2,3)}、粘土質系脈石も含めた脱水鉱石とフラックスとの過剰反応性と融液生成量の増大、さらには粗大気孔生成^{3,4)}などに起因する焼結不均一化が助長されて焼結歩留が悪化することが知られている⁴⁾。著者らも示差熱分析(DTA)による同化挙動の調査およびポットテストによりその可能性を指摘した^{5,6)}。この対策として肥田ら²⁾は蛇紋岩保護層によって同化性を抑制し、自己緻密化を図ることが有効利用上、重要であることを商用プラントによる試験で確認している。

また、石灰石と比較し鉱石との同化特性の低い製鋼スラグをピソライト鉱石と組み合わせることにより、過剰融液生成が抑制できることが報告されている⁷⁾。阿野ら⁸⁾は、炭材のベッド内深さ方向の偏析を強化し、上層の歩留を改善

する方法を提案している。さらに、川口ら⁹⁾はピソライト鉱石を焼結床敷鉱石として使用し、焼結機上で脱水反応を完了させる方法によりピソライト鉱石の有効利用を図っている。ただし、いずれの方法もプロセスの複雑化や焼結鉱中の脈石成分の上昇あるいは大幅なコスト増を招き、実用化にはまだ多くの課題が残されているのが現状である。そこで本研究はピソライト鉱石使用時の生産率、歩留悪化に着目し、焼結過程におけるピソライト鉱石特有の現象である脱水、亀裂、これに伴う焼結ベッドの局所的な過溶融と空洞化¹⁰⁾などを抑制し、焼結操業、品質両面を改善するために、擬似粒子構造設計を中心とした技術的可能性を追求する。

2. 擬似粒子構造設計の考え方

ここでは南米系鉱石と比較して一般に品位の低い豪州系ピソライト鉱石に対し、品質改善の観点から焼結鉱中の脈石成分を上昇させない擬似粒子構造設計による有効利用を試みた。擬似粒子設計の基本的な考え方として、ピソライト鉱石を副原料と積極的に反応させるか否かが問題となるが、本研究では両者の着想に基づく擬似粒子の構築を試み

平成8年2月9日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Feb. 9, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK corp., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

* 2 (株)大紀アルミニウム工業所 (Daiki Aluminum Industry Co., Ltd.)

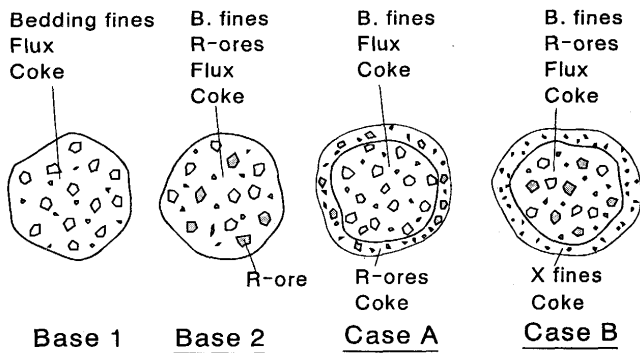


Fig. 1. Schematic illustration of quasi-particles containing pisolite ores.

た。

Fig. 1 に着想に基づく擬似粒子イメージを示す。ベース 1 は通常の焼結プロセスであり、ベッディング粉(以下、B粉)、コークス、フラックスを添加した後、均一に混合、造粒された擬似粒子構造である。ベース 2 はベース 1 と同様で、B粉中にピソライト鉱石(R鉱石)を添加して造粒した擬似粒子であり、通常の焼結プロセスでピソライト鉱石を増配合した場合は示している。一方、ケースAは同化性の高いR鉱石を他の原料と接触させることを極力抑制することにより、この部分での過剰融液生成を制御し、焼結性を改善しようとするものである。このため、原料事前処理工程で2段造粒法によりB粉、フラックス、コークスよりなるコア部分と、R鉱石の微粉部分と粉コークスを表層部にシェル構造として被覆する擬似粒子構造となっている。ケースBはケースAと同様の2段造粒法であるが、擬似粒子の構成はケースAとは逆にR鉱石は他の原料と混合し、積極的に反応させ未焼結部を極力減らす点に特徴がある。ただし、従来の技術上の問題点とされていた融液の流動性に起因する大気孔形成、強度劣化^{2,10)}を抑制するため、表層部に同化性の低い高品位ペレットフィードをコークスと共に被覆し、その被覆層によって内部融液の流れ出し抑制を期待している。これは佐々ら¹¹⁾が提案したピソライト鉱石、ペレットフィードおよびCaOを調整した造粒法と異なり、擬似粒子表層部を酸化鉄の拡散結合で緻密化を図ることを意図している。両者については焼成ポット炉によるベース 1, 2 との比較焼成試験を実施し、その技術的可能性の評価を行った。

3. 焼成試験方法および結果

Table 1 に、本実験で用いた原料の種類および化学成分を示す。本実験に供したR鉱石(−125 μ m粉2mass%)は豪州産ピソライト鉱石の中でもアルミナ含有量が高く、焼結生産率、歩留低下の影響が顕著な銘柄である。また、焼結用B粉(−125 μ m粉10mass%)および成分調整、擬似粒子表層部被覆原料として、それぞれ高品位ヘマタイト系のC鉱石

Table 1. Chemical composition of iron ore fines.

	(mass%)						
Sample	T-Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	LOI ^{*2}
R ore	57.4	5.4	2.4	0.4	0.2	0.3	9.4
B.fines ^{*1}	59.5	5.6	1.8	2.1	1.7	4.7	2.9
C ore	67.3	0.7	1.2	0.1	0.1	0.0	1.6
X PF	70.0	1.5	0.4	0.5	0.4	30.2	-3.2

*1 B.fines : Bedding fines

*2 LOI : Loss on ignition

Table 2. Mixing condition of raw materials for producing quasi-particles.

		(mass%)			
Raw material		Base 1	Base 2	Case A	Case B,C
For core in quasi-particle [*]	B.fine	89.4	50.2	50.2	49.2
	C ore	10.6	9.8	9.8	0.8
	R ore	—	40.0	—	40.0
	Lime stone	14.8	15.6	15.6	15.7
For shell in quasi-particle [*]	Coke	3.8	3.8	1.1	1.7
	R ore	—	—	40.0	—
	X PF	—	—	—	10.0
	Coke	—	—	2.7	2.1

* Case A,B and C

SiO₂ in the product : 5.3%
Basicity of the product = 1.8 (-)

(−125 μ m粉12mass%)、高品位マグネタイト系のXペレットフィード(以下X-PF(−125 μ m粉87mass%、いずれも南米産))、コークス(−3mm)を供試原料とした。なお、R鉱石とコークスについては特に分級は行わず、コアとシェルは同一粒度とした。

Table 2 にFig. 1 に示した擬似粒子を設計すべく原料配合条件を示す。ベース 1, 2 は添加水 8% まで加湿しながら640mm ϕ ×600mmLの実験用ドラムミキサーで6min間造粒を行った。また、ケースA, BはTable 2の配合条件で、まず、コア部分を前記ドラムミキサーにて造粒後、1.2m ϕ のディスクペレタイザーにて加湿しながら前記原料で外装被覆を行い、擬似粒子のシェルとした。このようにして得られた擬似粒子構造は、Fig. 1においてコアはケースA,Bにおける造粒中心部分、シェルは外装被覆部分となる。造粒後の原料に対し焼成試験を行った。焼成試験は全て内径300mm ϕ の焼結ポットを使用し、ベッド層厚は450mmとした。点火時間は90s、焼成時の吸引負圧13.7kPaである。また、ケースCは擬似粒子構造はケースBと同じで、ベッド上層部150mmに装入する擬似粒子中のコークスを4.2%、下層部150mmは3.4%として装入し、全体の平均コークス添加量をケースBと同じに調整したものである。なお、焼成試験は同一条件で2回実施した。結果をFig. 2に示す。

Fig. 2よりベース1と比較しR鉱石を単純に増加したベース2は、生産率、シャッター強度(SI)が低下するが、還元性(JIS-RI)、還元粉化性(RDI)の改善が認められた。これに対し擬似粒子の表層にコークスとピソライト鉱石

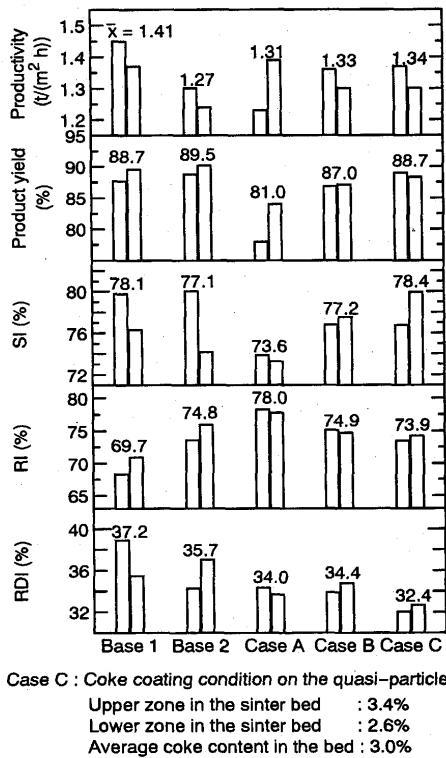


Fig. 2. Influence of quasi-particle structure and coke segregation in the sinter bed on the sintering operation.

を被覆するように造粒したケースAでは、生産率がやや改善したものの成品歩留、SIが低下し、操業改善効果は認められない。ただし、RI、RDIはベース2よりも改善されている。

一方、ピソライト鉱石を積極的に反応させ、これを高品位ペレットフィードの被覆層で閉じこめたケースBでは、高いRIを維持したまま生産率、SI、RDI共に改善することが認められた。

ケースBに加えコークスを焼結ベッド内上下方向で偏析させたケースCはケースBと比較して、さらに成品歩留、SI、RDIが改善されることが確認された。

4. 考察

4.1 擬似粒子設計による焼結操業の改善

Fig. 2, ベース2に示すようにピソライト鉱石を単純に多配合すると生産率が大幅に低下する。これはR鉱石の脱水反応による成品量減と未焼結部分の増加に起因すると判断された。ただし、成品として回収された焼結部分は十分な熔融結合が達成されているため、この部分における歩留悪化は起っていない。

これに対しケースAではベース2に比較し歩留が悪化している。これは被覆ピソライト鉱石は同化性が高いものの、この部分にはフラックスが存在しない擬似粒子構造のため、

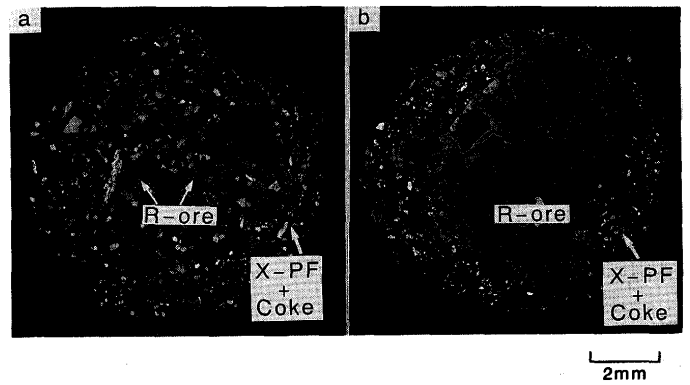


Fig. 3. Quasi-particles design of the duplex structure (Case B).

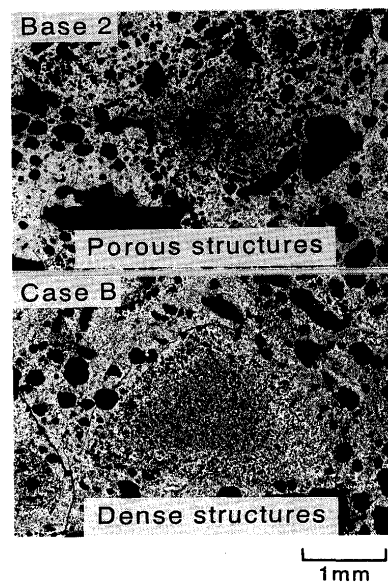


Fig. 4. Microstructure of sinter products.

焼結に必要な融液が確保されなかったものと推定された。

一方、ケースBでは、ペレットフィードからなる被覆層によって粗粒R鉱石の融液化抑制効果と、微粉R鉱石に起因する生成融液の擬似粒子外部への流れ出し抑制効果により、ベッドの局部的空洞化、ガス流れの閉塞による未焼結部が減少し、Fig. 2に示すような生産率の改善に至ったものと推定される。ここで、Fig. 3にケースBの条件にて造粒したR鉱石を含有する典型的な擬似粒子の断面構造を示す。主に細粒のR鉱石からなる擬似粒子(a)は、細粒R鉱石、微粉鉱石、フラックスからなる擬似粒子の核部分とその表層部にX-PFとコークスが被覆されているのがわかる。一方、粗粒のピソライト鉱石からなる擬似粒子(b)は、核部分の粗粒R鉱石の表層部にX-PFとコークスが被覆されていることが認められる。これらの擬似粒子断面構造はFig. 1のケースBに示した擬似粒子設計の概念に基本的に一致するものである。

Fig. 4に擬似粒子構造設計を行ったケースBの焼成試験に

よって得られた焼結鉱の組織をR鉱石を単純に焼結原料に混合したベース2の組織との比較で示す。ベース2の焼結鉱には、粗粒のR鉱石と融液が反応し、その周辺に気孔が多く存在する反応帯が観察される。これはまず、初期融液が粗粒R鉱石を被覆し、結晶水の離脱反応過程でR鉱石中に存在するガスが捕捉され、これが融液内の気孔として残留したものと考えられる。これに対しFig. 3の擬似粒子構造を有するケースBでは、粗粒のR鉱石の周辺に微粉鉱石の被覆層が存在し、R鉱石は緻密な状態で残っている様子が観察できる。これは高品位X-PFが炭材の燃焼によって同化性の低い強固な酸化鉄の拡散結合を主体とした被覆層を形成するので、融液が外部へ流れ出さず、同時に外部からの融液の進入も抑制される。その結果、擬似粒子内部で生成した融液は擬似粒子内部のR鉱石に注入される形となり、R鉱石の緻密化に大きく寄与する。また、核部分に存在する微粒R鉱石はフラックスとの反応によって完全に溶融するが、表層部緻密被覆層により過剰融液の流れ出しは最小限に抑制されると考えられた。

4.2 コークスのベッド内偏析による焼結操作の改善

Fig. 5 にベース2との比較で擬似粒子構造設計に加え、ベッド内炭材偏析を行ったケースCのヒートパターンを示す。これよりベース2と比較しケースCでは、炭材偏析によってヒートパターンがベッド内で均一化すると同時に特に上層部最高温度と高温保持時間が改善されていることが明らかである。この結果、上層部の焼結が十分となり、Fig. 2 に示したように上層部成品量が増加し歩留の改善につながったと考えられる。このように焼結過程で脱水、吸熱反応が顕著なR鉱石を多量に含有する焼結プロセスでは、原料装入時の偏析等によって上層部の歩留を改善することが重要と言える。

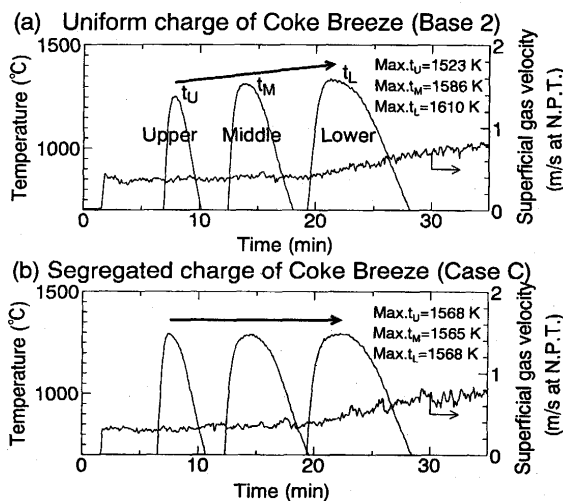


Fig. 5. Comparison of temperature profiles in the sinter bed between uniform charge and segregated charge of coke breeze containing 40% of pisolite ores.

4.3 反応速度論的見地よりみた焼結鉱構造と還元性

Fig. 2 よりピソライト鉱石の増使用に伴い、その添加法のいかんにかかわらず成品焼結鉱のRIは改善されている。ここではRIの差を焼結鉱微細構造と還元速度の解析からの検討を試みた。Fig. 6 にベース1、ベース2およびケースBについて、JIS還元実験(JIS M-8713)条件下で行った還元率曲線と未反応核モデル解析から得られた還元速度パラメータをもとに計算した還元率曲線を示す。また、このとき得られた1173Kにおける速度パラメータをTable 3 に示す。この結果より、焼結鉱の還元は基本的には未反応核モデルに立脚し、R鉱石使用時には擬似粒子構造設計の有無を問わず、鉱物相に起因すると考えられる化学反応速度定数、組織に起因すると考えられる有効拡散係数が共に改善されていることが認められる。

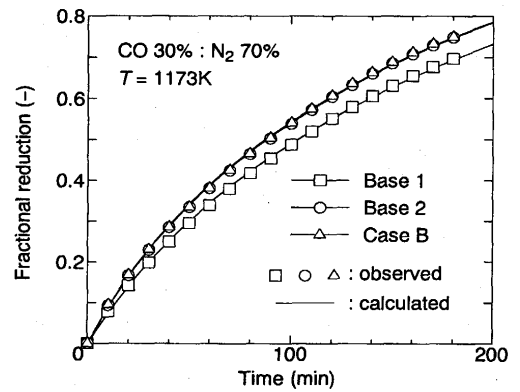


Fig. 6. Comparison of reduction curves between ordinary sinter and pisolite sinter.

Table 3. Chemical reaction rate constant (k_r) and effective diffusion coefficient (D_e) of sinter products at 1173K.

Quasi-particle	k_r (cm/s)	D_e (cm ² /s)
Base 1	1.31	0.495
Base 2	1.86	0.523
Case B	1.95	0.527

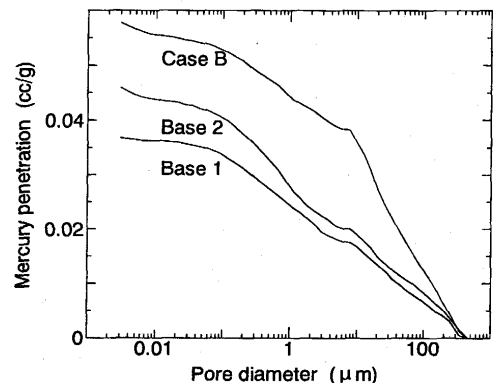


Fig. 7. Pore distribution in the sinter products.

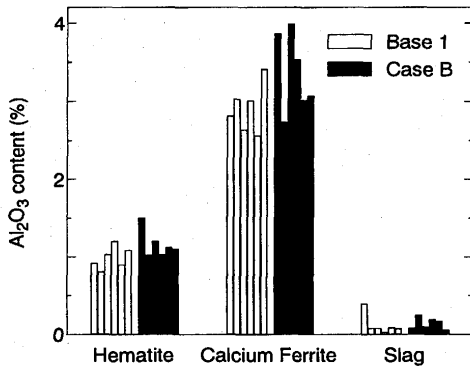


Fig. 8. Distribution of Al_2O_3 in the sinter products.

Fig. 7 に水銀ポロシメーターを用いた焼結鉱の気孔径構造の解析結果を示す。これよりR鉱石使用時には、Fig. 4 より、 $100\mu\text{m}$ 以上の粗大気孔の増加も顕著であるが、特に還元ガスの粒内有効拡散係数に影響を与えるとされる¹²⁾ $50\sim 100\mu\text{m}$ の気孔が増加していることが認められる。この結果は、HPS鉱(Hybrid Pelletized Sinter)の組織と還元速度解析で得られた結果¹²⁾と基本的には同じであり、R鉱石使用時の焼結部分は還元ガス輸送に適した気孔構造を有することを示唆している。このため化学反応速度状数の改善効果もさることながら気孔構造に起因する有効拡散係数の向上が特に拡散律速となる還元率70%以上での還元性改善に寄与したものと考えられる。

4・4 ピソライト鉱石多量使用時の還元粉化性

Table 2で示す原料条件で得られるベース1とケースBの焼結鉱中のアルミナ含有量はそれぞれ1.79mass%および1.87mass%であった。一般に焼結鉱中のアルミナ含有量が上昇するとRDIは悪化することが報告されている¹³⁾。しかしながら、今回の実験結果はFig. 2に示すように焼結鉱中のアルミナ上昇にもかかわらず還元粉化性は改善されている。そこでRDIについて、焼結鉱中のアルミナ成分の分布とマトリックス強度の両面から検討を行った。

Fig. 8にベース1とケースBに関してEPMA分析によるアルミナの鉱物相内での分布状況を示す。これより両者ともヘマタイトおよびスラグ中のアルミナ固容量には顕著な差は認められず、カルシウムフェライト中のアルミナのみケースBで高いことが認められる。アルミナ、シリカを固溶する4成分系カルシウムフェライト(以下SFCA)は823K(550°C)近傍ではほとんど還元を受けないことが報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。この結果から、焼結鉱中のアルミナが上昇してもヘマタイトへの固容量を抑制し、SFCAにこれを固定すればRDI悪化は抑制できることをFig. 8は示している。

次にRDIに影響を与えるマトリックス強度に関し、B粉およびR鉱石とフラックスで形成される組織の強度評価を行った。供試料はB粉およびR鉱石のみを原料($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.8$ に調整)とした焼結鉱をポット炉にて製造し、これを約15mm

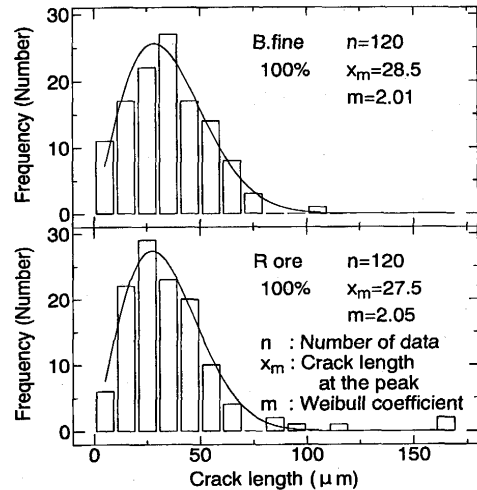


Fig. 9. Evaluation of crack length in the sinter products by Weibull distribution analysis.

角に切り出し、表面を研磨して作製した。組織強度評価はマイクロビッカース試験(圧荷重500g)により、マトリックスに発生するクラック長さの分布解析により実施した。試験方法、試験条件および解析方法は既報¹⁷⁾と同様である。解析結果をFig. 9に示す。Fig. 9より焼結鉱組織は通常の構造用セラミックス材料と比較し、脆性材料の強度の信頼性を表すワイブル係数(m)は著しく小さい。その結果、破壊現象の再現性は低いものの、両マトリックスに発生するクラック長さ分布には基本的な差は認められない。また、Fig. 7よりケースBはベース1と比較し、組織中に $50\sim 100\mu\text{m}$ の気孔の多いことを既に述べた。このように焼結組織中のアルミナの固溶部、マトリックス強度ともRDI悪化要因とはならないものの、さらにRDIが改善されているのは、 $50\sim 100\mu\text{m}$ の気孔構造が低温還元によって発生するヘマタイト中の応力を吸収する役目を有するためと考えられる。また鉱物相の量比からは、アルミナの相対的な上昇によって低温還元雰囲気中で化学的に安定なSFCA割合が上昇し、ヘマタイト割合が低下している可能性が予想される。

以上、ピソライト鉱石の使用によって成品中のアルミナ量の増加にもかかわらず、RDI悪化に至らない理由を鉱物学的およびマトリックス強度の面から検討した。今回の検討によっても高RIを維持しながら低RDIが可能なこと、ケースCにおける一層のRDI改善効果など未だ不明な点が残されている。今後は焼結鉱組織を構成する鉱物相の定量化を含めた更なる解析が必要である。

5. 結言

我が国への入荷が増大しつつある豪州産ピソライト鉱石を焼結操業、成品品質両面から有効に使用する技術的可能性を検討し、以下の結果を得た。

(1)均質な焼結ケーキ製造により生産率、歩留の改善を図るため、生成融液制御に基づく擬似粒子構造設計を行った。これらの粒子について焼成試験による評価を行った結果、ピソライト鉱石に起因する融液の流れ出しを抑制するために、擬似粒子表層部を炭材と共に高品位微粉原料で被覆する構造が効果的であることが明らかとなった。

(2)ピソライト鉱石増配合に伴い、熱補償に見合ったコークスを増配合するより、擬似粒子への粉コークス被覆によりコークスの燃焼性を改善する方が品質改善に効果的である。さらに上記擬似粒子構造に加え、擬似粒子炭材被覆量を変化させ、焼結ベッド高さ方向での炭材偏析を強化することにより生産率、歩留の改善を図ることが可能であった。

(3)ピソライト鉱石多配合焼結鉱は還元性に優れる。反応速度論的観点からは主としてその気孔構造により有効拡散係数の改善が顕著であり、組織内の還元ガスの輸送が容易になると言える。また、擬似粒子の構造設計により、高RIを維持したまま、SI、RDIが改善した。これはピソライト鉱石が擬似粒子内で緻密化したこと、アルミナをSFCAに固溶させることができることなどに起因するものと推定された。

文 献

- 1) 肥田行博, 野坂庸二: 鉄と鋼, 78 (1992), 960.
- 2) 肥田行博, 岡崎 潤, 中村圭一, 上川清太, 葛西直樹: 鉄と鋼, 78 (1992), 1021.
- 3) 大友崇徳, 田口 昇, 葛西栄輝, 大森康男, 川口尊三: 鉄と鋼, 79 (1993), 1145.
- 4) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 平川俊一: 鉄と鋼, 78 (1992), 1013.
- 5) 明石孝也, 坂本 登, 竹元克寛, 熊坂 晃: 材料とプロセス, 7 (1994), 994.
- 6) 明石孝也, 坂本 登: 材料とプロセス, 8 (1995), 304.
- 7) 熊坂 晃, 竹元克寛: 材料とプロセス, 6 (1993), 899.
- 8) 阿野浩二, 矢場田武, 宮谷仁史, 本多啓介, 長谷川信弘, 杉山 健: 材料とプロセス, 7 (1994), 146.
- 9) 川口尊三, 波多野康彦, 村井達典, 川口善澄: 鉄と鋼, 80 (1994), 270.
- 10) 葛西栄輝, 呉 勝利, 大森康男: 鉄と鋼, 77 (1991), 56.
- 11) 佐々 豊, 田中勝博: 日新製鋼技報, 70 (1994), 1.
- 12) 坂本 登, 野田英俊, 岩田嘉人, 齊藤 汎, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 73 (1987), 1504.
- 13) 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘: 鉄と鋼, 78 (1992), 1053.
- 14) R.A.Button and P.A.Lundh: Ironmaking and Steelmaking, 16 (1989), 151.
- 15) 志垣一郎, 沢田峰男, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, 71 (1985), 1880.
- 16) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, 77 (1991), 1569.
- 17) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), 512.