

焼結鉱の気孔形成に及ぼす鉄鉱石鉱物特性の影響

岡崎 潤*・細谷 陽三*

Effect of Mineralogical Properties of Iron Ore on Pore Formation of Sinter

Jun OKAZAKI and Yohzoh HOSOTANI

Synopsis : The effects of mineralogical properties of iron ores on the pore formation in the sintering process have been examined from view points of partial size, combined water content and structure of iron oxide .

Quasi-particles consist of nulear ores coated with limestone (-0.5 mm and the ratio of CaO to ore (CaO/Ore) was 0.1 and 0.2) have been made by granulating with water, and heat treated by the electric furnace that simulated the heating pattern in an actual sintering process. The porosity of sintered specimen was determined by using the image analysis.

It was found that the porosity of sinterd specimen was increased with the increase in the combined water contents significantly, whereas was not affected by the particle size in the range of 1.0–4.75 mm. However, Indian high-goethite ore had low porosity of sintered specimen in spite of high combined water contents. It was presumed that the martite was converted into the dense structure and the melts penetrated into the cracks of goethite during heating.

It was concluded that, in order to control of the pore formation of sinter, the ratio of CaO/Ore should be detemrinted by the combined water contents of the iron ores as nuclei of quasi-particles and the sturcture of iron oxides.

Key words : iron ore; goethite; agglomeration; assimilation; iron ore sinter; pore structure; ironmaking.

1. 緒言

最近の日本の輸入鉄鉱石比率は、オーストラリア（豪州）鉱石が約55%、ブラジル鉱石が約25%、インド鉱石が約13%である。豪州では近年ゲーサイト鉱石比率が増加している。また、優良ヘマタイト鉱石の枯渇化にともない、マラマンバ鉱床の開発が既に始まっている状況にある¹⁾。マラマンバ鉱石は結晶水を5mass%程度含有しているの、今後の焼結原料中の「結晶水を多く含有する鉱石」の割合は確実に増加していくと推察される。

一方、焼結操業において生産性を向上させるには、焼結時間の短縮のみならず、成品歩留や焼結鉱強度を向上させる必要がある。特に歩留、強度については、焼結鉱の気孔構造と密接な関係があり²⁾、その気孔は鉱石由来であることが報告³⁾されている。そこで鉱石の鉱物特性が、焼結鉱の気孔形成にどのように関与しているのかを検討することにした。

2. 従来の研究

従来から、焼結鉱の気孔形成に関しては数多く研究されている。例えば、焼結鉱の気孔量や平均気孔径と粉コークス・石灰石粒度との関係⁴⁾、元鉱として残存する鉱石中の

気孔分布との関係⁵⁾を考察した報告などがある。また、高結晶水鉱石多配合時の強度低下は、生成した気孔構造に起因するとの解析結果⁶⁾もある。他に、鉄鉱石のタブレット焼成試験から、CaOとの同化反応時に生成する気孔は、反応前の鉱石の気孔量で決定されるとする研究成果も報告されている^{7,8)}。さらに、原料の充填密度と焼結鉱の気孔構造の関係⁹⁾、原料充填層内のCaOやコークス濃度などの偏析がシンターケーキの空隙構造に及ぼす影響¹⁰⁾なども報告されている。

しかし、焼結鉱の気孔形成に及ぼす「鉱石の鉱物特性」の影響を研究した例は少ない。焼結過程での気孔形成の要因としては、(a) 鉱石中の気孔（鉱石中に元来存在する気孔と結晶水の脱水により生成した気孔）、(b) コークスの燃焼により発生するCO、CO₂ガス、(c) 石灰石分解により発生するCO₂ガス、などがあげられる。ここで、鉱石中に含まれる気孔中のガスは、鉱石とCaOの同化反応の過程で生成する融液中にその一部が取り込まれ⁸⁾、焼結鉱の気孔形成に関与すると考えられる。しかし、(b)と(c)は、初期融液生成前に発生するガスであり、焼結鉱の気孔形成に直接関係しないと推定される。

気孔形成に関与する同化反応は、鉱石の持つ気孔量、脈石形態に影響を受けると報告されているが¹¹⁾、その他に、鉱石の粒子径や鉱石を構成する酸化鉄の形状とそれらが集

合した構造などにも影響を受けると考えられる。すなわち、鉱石粒子径が小さいほど比表面積は大きくなることから同化挙動に差が生じ、また、結晶水脱水後に生成する気孔はヘマタイトやゲーサイトの形状、分布に大きな影響を受けると推定した。

そこで本研究では、焼結鉱すなわち鉄鉱石焼結体の気孔形成に及ぼす鉄鉱石の鉱物特性として、(1) 鉱石粒度、(2) 結晶水 (CW)、(3) 酸化鉄組織構造を取り上げ、それらの影響について評価、解析した。

3. 実験方法

3.1 鉄鉱石の性状

実験に使用した鉱石は、産地別ならびに同一産地の性状の異なるものを選んだ。ブラジル産からは、緻密質の鉱石 A (伯産緻密質鉱石 A) と多孔質の鉱石 B (伯産多孔質鉱石 B) を選んだ。オーストラリア産のヘマタイト鉱石としては、多孔質な鉱石 C (豪州産多孔質鉱石 C) と鉱石 C より緻密質な鉱石 D (豪州産緻密質鉱石 D) を選んだ。ピソライト鉱石としては、高アルミナの鉱石 E (高アルミナ鉱石 E) と低アルミナの鉱石 F (低アルミナ鉱石 F) を選んだ。インド産からは、高ゲーサイト鉱石の鉱石 G~J (印産ゲーサイト鉱石 G~J) を選んだ。なお鉱石粒度は、1.0~2.0 mm, 2.0~2.8 mm, 2.8~4.75 mm の 3 水準とした。Table 1 に鉱石 A~J の 2.8~4.75 mm 粒子の化学成分を示す。なお CW については、鉱石毎の相対評価ができるように、 $CW(\text{mass}\%)/T.Fe(\text{mass}\%)(CW/T.Fe)$ で表示した。これらの種類の異なる鉱石を評価することで、焼結体の気孔形成に及ぼす鉱物特性の影響を明確にすることを試みた。

3.2 微小充填層焼成実験

本実験は既報¹²⁾と同じく、鉱石と石灰石を用いたモデル擬似粒子による微小充填層焼成 (同化) 実験法を採用した。実験装置を Fig. 1 に示す。擬似粒子は、各粒度の鉱石に 0.5 mm 以下の石灰石を付着粉として水で造粒して作製した。CaO/鉱石の質量比 (CaO/Ore) は、実機配合原料に近似させて 0.1 および 0.2 の 2 水準とした。このモデル擬似粒子を内径 20 mm、高さ 15 mm の Ni 製ルツボに充填して、電気炉内で 1300°C まで空気気流中で加熱した。焼成は実機焼結操作のヒートパターンに近似させ、1100°C から 1300°C までを 1 分間かけて昇温し、1300°C から 1100°C までを 3 分間かけて冷却した。その後、直ちに試料を電気炉から取り出して空冷した。同化状況については、ルツボ低面から 5 mm の位置を切断、研磨して鉱物組織などを観察した。また 5 倍の断面組織から、画像解析により焼結体中の 100 μm 以上の気孔率を求めた。気孔率は焼結体面積 (Fig. 2 中太線で囲った部分) に対する気孔面積の比で表示した。

Table 1. Chemical composition of 2.8~4.75 mm particle in ores.

Ore	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CW/T.Fe*	(mass%)
A	67.7	1.26	0.82	0.009	Brazilian ores
B	67.5	0.47	0.77	0.023	
C	63.4	3.46	1.94	0.043	
D	63.7	3.93	2.03	0.031	Australian ores
E	57.5	5.23	2.55	0.147	
F	58.8	4.66	1.06	0.140	
G	60.4	3.62	2.11	0.077	Indian ores
H	61.3	3.00	2.92	0.081	
I	60.5	3.95	2.72	0.084	
J	60.2	2.91	3.02	0.090	

*: (-)

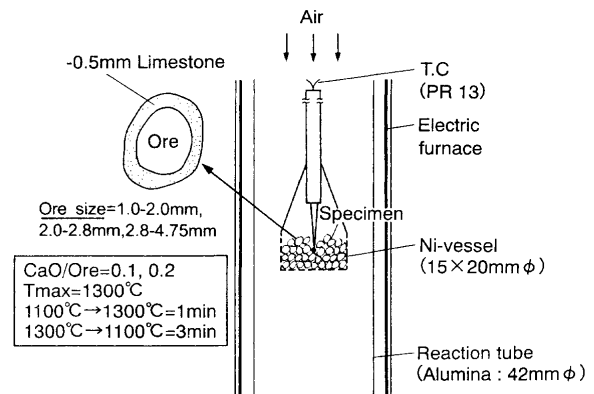


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus for assimilation test.

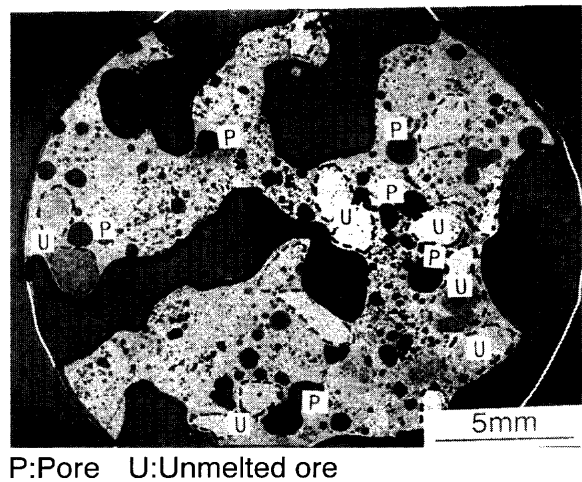


Fig. 2. Microstructure of sintered specimen and range of image analysis.

4. 実験結果および考察

4.1 鉱石粒子径の影響

最初に、焼結体の気孔形成に及ぼす鉱石粒度の影響について検討した。焼成は、CaO/Ore が 0.1 の条件で行った。また、印産ゲーサイト鉱石については鉱石 G を使用した。結果を Fig. 3 に示す。伯産多孔質鉱石 B、豪州産多孔質鉱石 C、高アルミナ鉱石 E、低アルミナ鉱石 F の焼結体気孔

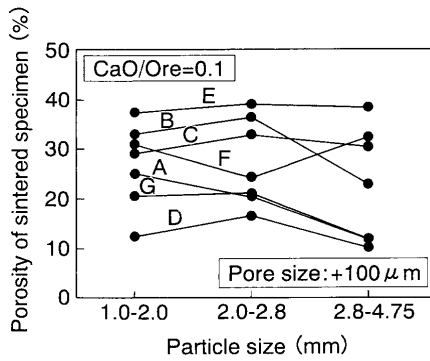


Fig. 3. Effect of particle size on the porosity of sintered specimen.

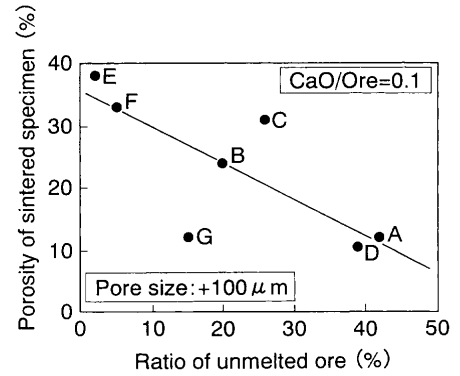


Fig. 5. Relation between the ratio of unmelted ore and the porosity of sintered specimen.

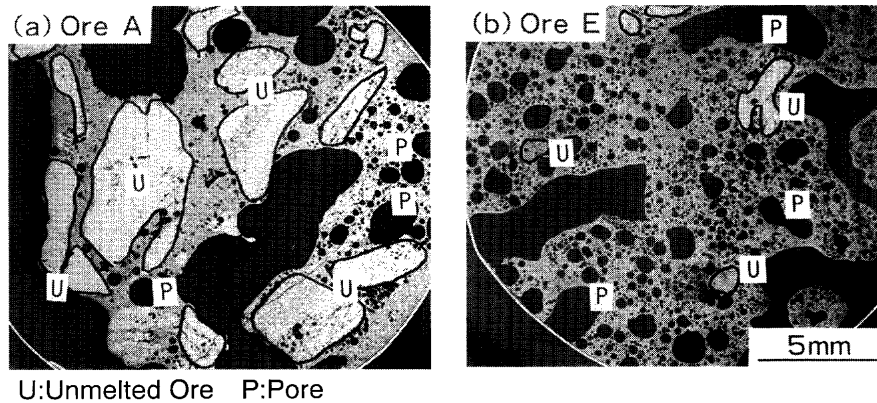


Fig. 4. Microstructure of ore A and ore E after assimilation test.

率が高く、伯産緻密質鉱石A、豪産緻密質鉱石D、印産ゲーサイト鉱石Gのそれは低い値であった。しかし、各鉱石とも焼結体気孔率の粒度による大きな差異は認められなかった。

この結果から、1~5mmの粒度範囲では、鉱石の比表面積差の影響は小さく、鉱石粒径そのものは焼結体の気孔形成に大きな影響を及ぼさないといえる。

4.2 CW (CW/T.Fe) の影響

まず、鉱石粒度が2.8~4.75mm、CaO/Ore=0.1の同化後組織の顕微鏡観察を行った。その一例を Fig. 4 に示す。観察結果から、焼結体中に残留元鉄が多く観察される鉱石 (Fig. 4(a)) と、少し観察される鉱石 (Fig. 4(b)) に分類された。また、前者では焼結体中に生成する気孔は少なく、後者では多量に生成していた。この結果から、残留元鉄率と焼結体気孔率には相関関係があると考えられたので、残留元鉄率を画像解析により測定した。残留元鉄率は、気孔率と同様に焼結体面積に対する元鉄面積 (Fig.4中実線で囲んだ部分) の比で表した⁵⁾。残留元鉄率と焼結体気孔率の関係を Fig. 5 に示す。残留元鉄率が高い鉱石ほど焼結体気孔率は減少することが分かった。また、残留元鉄率が高い鉱石ほど、CW/T.Fe の値が低いことも分かった (Fig. 6)。これらの結果は、鉱石中の結晶水が焼結体の気孔形成に大きく関与していることを示唆している。

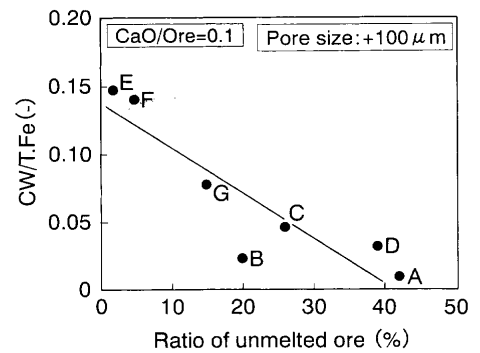


Fig. 6. Relation between the ratio of unmelted ore and that of the combined water to total Fe.

次に、焼結体気孔率とCW/T.Fe の関係を Fig. 7 に示す。CaO/Ore が0.1の場合、CW/T.Fe の高い鉱石ほど焼結体気孔率が増加した (Fig. 7(a))。また、CaO/Ore を0.2に上昇させても、その傾向は変わらなかった (Fig. 7(b))。この結果から、CW/T.Fe は焼結体の気孔形成に大きな影響を及ぼすことが確認された。

しかし、Fig. 7 に示すように例外の鉱石も認められた。例外の鉱石群として、印産ゲーサイト鉱石の鉱石G, H, I, J があげられる。これらの鉱石は、CW/T.Fe が高いにもかかわらず、CaO/Ore=0.1, 0.2のいずれの場合も焼結体気孔率は低い値となった。この理由については、酸化鉄組織構造

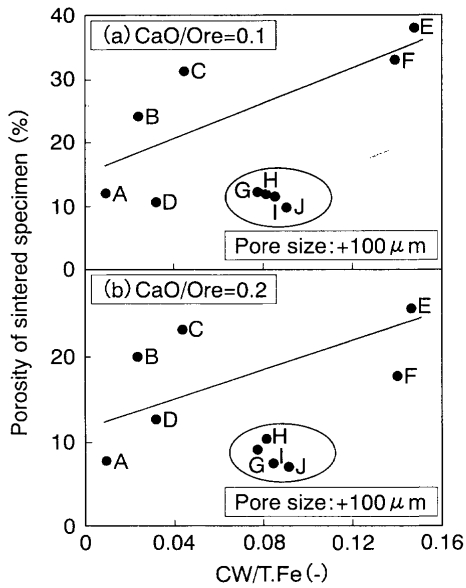


Fig. 7. Effect of the ratio of combined water to total Fe on the porosity of sintered specimen.

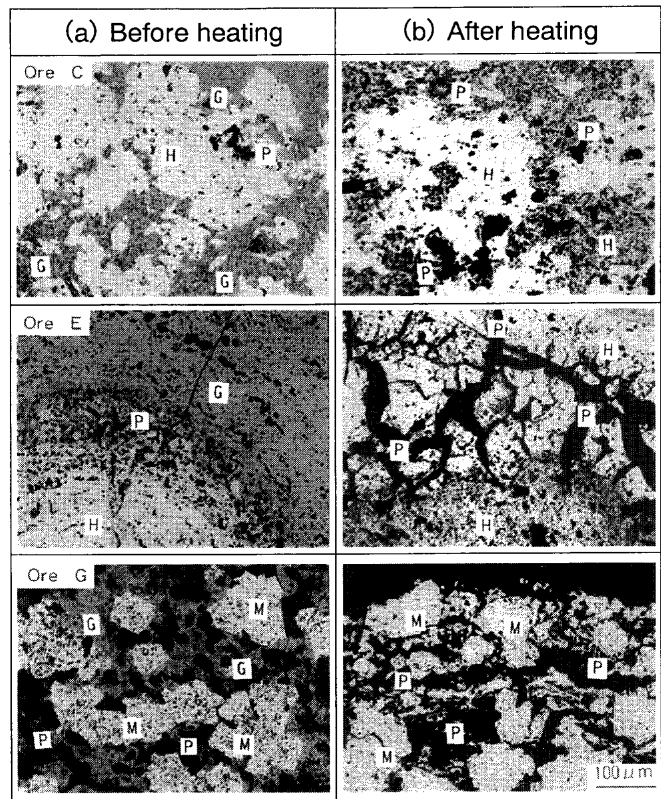
の観点から4.3で詳しく説明する。

4.3 酸化鉄組織構造の影響

酸化鉄組織構造の影響を評価するために、単味鉱石の焼成前後の鉱物組織を観察する方法を採用した。CW/T.Feの高い豪州産多孔質鉱石C、高アルミナ鉱石E、印産ゲーサイト鉱石Gを試料とした。単味焼成では、各鉱石の2.0~2.8mm粒子をそのまま20mmφ×15mmHのNiルツボに充填して、空気気流中1300°Cで焼成した。昇温速度は擬似粒子焼成実験に合わせた。1300°Cになった時点で直ちに炉外に取り出し空冷した。

加熱前後の代表的な鉱物組織をFig. 8に示す。豪州産多孔質鉱石Cは、ゲーサイトの脱水した部分に微細な気孔が生成していた。高アルミナ鉱石Eについては、ゲーサイト部に大きな亀裂が発生し、さらに全体的に空隙が増加していた。一方、印産ゲーサイト鉱石Gは、他の鉱石と異なる組織変化を示した。この鉱石の加熱前の組織は、100~200μmのマータイトの周囲を網状の薄いゲーサイトが包み込む構造をしている。しかし加熱後は、網状のゲーサイトが断裂した箇所に貫通した空隙が生成していた。また、ダイナミックSEM¹³⁾での観察から、マータイトは1200°C付近から酸化鉄の再結晶化が始まり、その表面は緻密な組織に変化することも分かった(Fig. 9)。

そこで、印産ゲーサイト鉱石の緻密化について解析することにした。2.0~2.8mmの鉱石A~F、印産ゲーサイト鉱石G、Hを用いて単味焼成を行い、加熱後の鉱石断面を研磨し、鉱石粒子20個について画像解析により100μm以上の気孔率を測定した。加熱前後の気孔率の変化を気孔増加率(ΔA)として、(1)式で定義し求めた。その結果をFig.10に示す。



H:Hematite M:Martite G:Goethite P:Pore

Fig. 8. Microstructure of specimen before and after heating up to 1300°C.

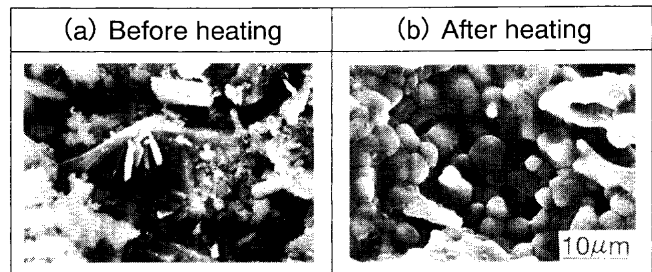


Fig. 9. SEM image of ore G surface before and after heating up to 1200°C.

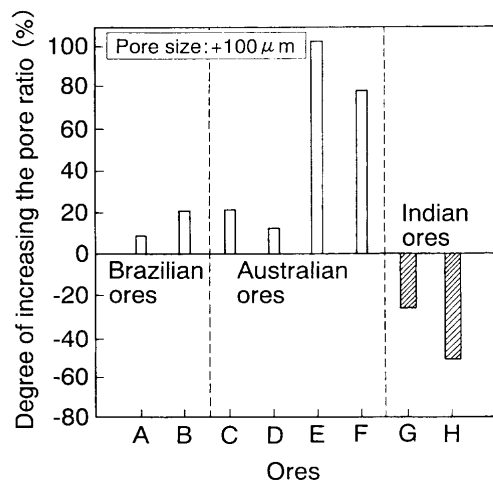


Fig. 10. Change of the porosity of ores before and after heating up to 1300°C.

$$\Delta A = ((A_1 - A_0) / A_0) \times 100 (\%) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

ΔA : 気孔増加率 (%)

A_0 : 加熱前鉱石の 100 μm 以上の気孔率 (%)

A_1 : 加熱後鉱石の 100 μm 以上の気孔率 (%)

伯産緻密質鉱石Aの気孔増加率は約10%、伯産多孔質鉱石Bのそれは20%程度であった。豪州産多孔質鉱石Cは約20%、豪州産緻密質鉱石Dは約10%の気孔増加率であった。一方、高アルミナ鉱石E、低アルミナ鉱石Fでは、70~100%の気孔増加率となった。これについては、Fig. 8 に示したように、加熱によりゲーサイト部に巨大な亀裂が多数発生したためと考えられる。ところが、印産ゲーサイトの鉱石Gは25%、鉱石Hは50%も気孔率が逆に減少した。

気孔率が減少した理由として、酸化鉄粒子の構造変化も関与していると考えられたため、マイクロ気孔の変化についてさらに解析した。試料は印産ゲーサイト鉱石G~Jとし、粒度は1.0~2.0mm、2.0~2.8mm、2.8~4.75mmの3種類とした。同様の単味焼成試験を行った後、加熱前後の200 μm 以下の気孔量を、水銀圧入式ポロシメータで測定した。気孔量の変化を気孔減少率 (ΔV) とし、(2) 式で定義し求めた。

$$\Delta V = ((V_1 - V_0) / V_0) \times 100 (\%) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

ΔV : 気孔減少率 (%)

V_0 : 加熱前鉱石の 200 μm 以下の気孔量 (cc/g)

V_1 : 加熱後鉱石の 200 μm 以下の気孔量 (cc/g)

結果を Table 2 に示す。200 μm 以下のマイクロ気孔は、いずれの鉱石もすべての粒度範囲で減少した。Fig.11に気孔径分布測定結果の一例を示す。加熱により、特に10 μm 以下の気孔が消滅していることがわかった。また、加熱前後のマータイト粒子の組織観察からも、加熱後に微細気孔が消滅していることは明瞭である (Fig.12)。

印産ゲーサイト鉱石の ΔA が減少する理由として、緻密化による鉱石自体の収縮に加え、 ΔV の変化でもみられたように10 μm 以下の気孔の消滅があげられる。

高CW/T.Feにもかかわらず、印産ゲーサイト鉱石の焼結体気孔率が低い値になる理由を推察し、模式的に示したのが Fig.13 である。(a) 加熱によるCWの脱水により、網状

Table 2. Degree of decreasing the pore volume of ores after heating up to 1300°C.

	Particle size (mm)	(cc/g)		
		Before heating (V_0)	After heating (V_1)	ΔV (%)
Ore G	0.5-1.0	0.131	0.056	-57.3
	1.0-2.8	0.082	0.051	-37.8
	2.8-4.75	0.095	0.061	-35.8
Ore H	0.5-1.0	0.085	0.056	-34.1
	1.0-2.8	0.105	0.095	- 9.5
	2.8-4.75	0.097	0.064	-34.0
Ore I	0.5-1.0	0.099	0.040	-59.6
	1.0-2.8	0.088	0.051	-42.1
	2.8-4.75	0.110	0.091	-17.3
Ore J	0.5-1.0	0.098	0.062	-36.7
	1.0-2.8	0.091	0.069	-24.2
	2.8-4.75	0.089	0.074	-16.9

ΔV (%) = $((V_1 - V_0) / V_0) \times 100$
Pore size : under 200 μm

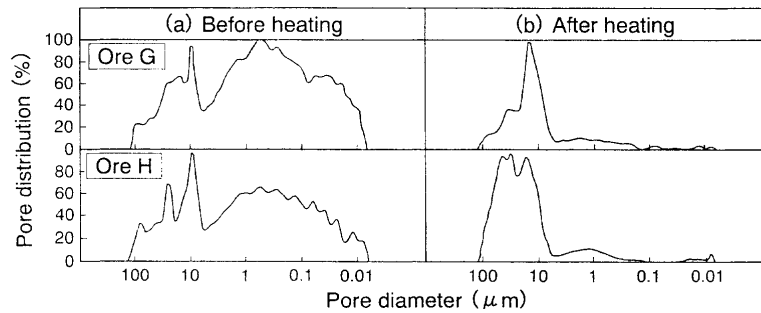
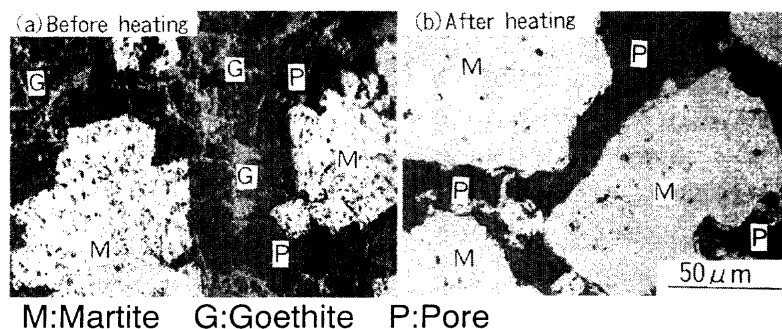


Fig. 11. Change of the pore distribution of 2.0~2.8 mm ore particle before and after heating up to 1300°C.



M: Martite G: Goethite P: Pore

Fig. 12. Microstructure of ore G before and after heating up to 1300°C.

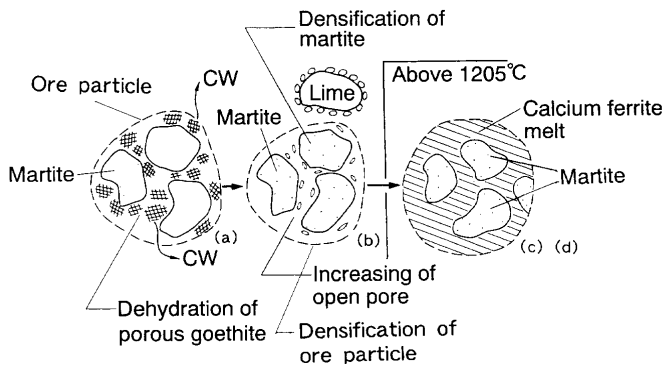


Fig. 13. Behavior of the assimilation of the Indian high goethite ore.

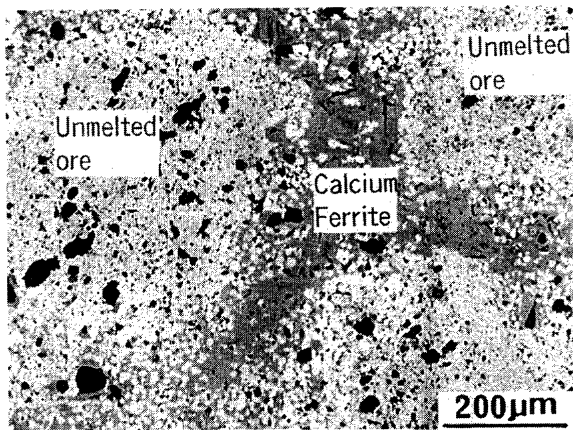


Fig. 14. Microstructure of ore G after assimilation test.

ゲーサイトが断裂する、(b) 加熱により鉱石の緻密化が起こる、(c) 生成したカルシウムフェライト(CF)系融液がゲーサイト断裂後の貫通した空隙に浸透するので、鉱石内空隙が融液で埋められる、(d) 鉱石自身の緻密化により、CF系融液との同化が抑制される、などが理由として考えられた。

印産ゲーサイト鉱石Gの同化後組織をFig.14に示す。生成した融液は残留元鉱内に浸透しておらず、残留元鉱の周囲にカルシウムフェライトが生成している様子が観察された。この結果は、上記の(c)、(d)の推定と良く一致している。

なお、豪州産およびブラジル産鉱石には、印産ゲーサイト鉱石のような酸化鉄構造を持つ鉱石はほとんど観察されなかった。酸化鉄構造が焼結体の気孔形成に影響を及ぼすのは印産ゲーサイト鉱石の特徴であり、その影響はCW/T.Feよりも大きいといえる。

4.4 鉱石特性からみた焼結体気孔形成の制御

最後に、鉱石特性からみた焼結体中の気孔形成の制御について若干考察する。

焼結体の気孔形成を制御するには、核粒子となる鉱石を選択して、擬似粒子構造を設計することが望ましいが、擬似粒子中のCaO濃度も考慮すべきと考えられた。Fig. 7の結果をCaO/Oreと焼結体気孔率の関係に整理し直したのが

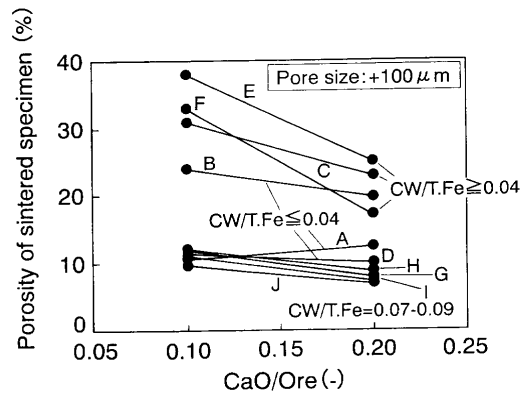


Fig. 15. Effect of CaO/Ore ratio on the porosity of sintered specimen.

Fig.15である。CaO/Oreを0.1から0.2へ上昇させると、焼結体気孔率が低下する鉱石群と、ほとんど変化しない鉱石群に分類できた。焼結体気孔率が低下する鉱石群のCW/T.Feは0.04以上であり、焼結体気孔率がほとんど変化しない鉱石群は、CW/T.Feが0.04未満の鉱石ならびに印産ゲーサイト鉱石であった。

したがって、歩留、強度の向上を目的として焼結体気孔率を低く制御するには(例えば、焼結体気孔率が10~20%)、(a) CW/T.Feが0.04未満の鉱石あるいは印産ゲーサイト鉱石のような酸化鉄構造を持つ鉱石を擬似粒子の核とする場合は、擬似粒子全体のCaO/Oreを0.1程度にすることが望ましく、(b) CW/T.Feが0.04以上の鉱石を擬似粒子の核とする場合は、擬似粒子全体のCaO/Oreを0.2程度まで増加させることが望ましい、といえる。前者は、低CaO濃度で元鉱を残すための擬似粒子構造であり、後者は、融液中のCaO濃度を高めることで融液の粘性を低下させ、鉱石中に含まれる気孔中のガスなどを融液外へ放出させて気孔を低減させるための擬似粒子構造である。

以上、焼結体の気孔形成に大きな影響を及ぼす要因はCWと酸化鉄組織構造の鉱物特性であり、使用する鉱石の粒度の影響は小さいことを述べた。しかし、実操業で使用している鉱石は広い粒度分布を有している。擬似粒子中付着粉となる1mm以下の粒子は約40%近く存在することから、焼結体の気孔形成に及ぼす1mm以下の微粉の影響についても検討する必要があると考えている。また、脈石の形態や分布なども焼結体の気孔生成に大きな影響を及ぼすことが考えられ、これらの気孔形成に及ぼす影響も今後の検討課題として残されている。

5. 結言

焼結体の気孔形成に及ぼす鉱石の鉱物特性の影響について、モデル擬似粒子による微小充填層焼成実験を主体に解析した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 焼結体の気孔形成に及ぼす鉱石粒度の影響は、

1~5mmの粒子範囲では小さい。

(2) CW/T.Feの影響は大きく、CW/T.Feの高い鉱石ほど焼結体気孔率は高くなる。ただし、例外の鉱石も存在する。

(3) 印産ゲーサイト鉱石については、酸化鉄構造の影響が顕著に現れ、網状ゲーサイトの断裂による貫通気孔の生成とマータイトの緻密化により、高 CW/T.Fe にもかかわらず焼結体気孔率が低い値になる。本鉱石の場合、CW/T.Feよりも酸化鉄構造の方が焼結体気孔率に及ぼす影響が大きいといえる。

(4) 鉱石の鉱物特性から、焼結体の気孔形成を制御するには、擬似粒子構造設計が重要になる。すなわち、歩留、強度の向上を目的として、焼結体気孔率を低く制御するには、(a) CW/T.Feが0.04未満の鉱石あるいは印産ゲーサイト鉱石のような酸化鉄構造を持つ鉱石を擬似粒子の核とする場合は、擬似粒子全体のCaO/Oreを0.1程度にすることが望ましく、(b) CW/T.Feが0.04以上の鉱石を擬似粒子の核とする場合は、擬似粒子全体のCaO/Oreを0.2程度まで

増加させることが望ましいといえる。

文 献

- 1) Y.Hida and N.Nosaka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 960.
- 2) N.Oyama, K.Nushiro, Y.Konishi, K.Igawa and K.Sorimachi: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 719.
- 3) M.Wajima, E.Kamisaka and H.Soma: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S816.
- 4) Y.Hosotani, N.Konno, K.Yamaguchi, T.Orimoto and T.Inazumi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1439.
- 5) K.Higuchi, Y.Hosotani, J.Okazaki and K.Yamaguchi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 62.
- 6) Y.Hida, J.Okazaki and K.Nakamura: Proc. of the 6th International Iron and Steel Congress (6th IISC), ISIJ, Tokyo, (1990), 48.
- 7) J.Okazaki and Y.Hida: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 47.
- 8) T.Otomo, N.Taguchi, E.Kasai, Y.Omori and T.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1145.
- 9) K.Nushiro, N.Oyama and K.Igawa: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 228.
- 10) E.Kasai, M.V.Ramos and T.Terui: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 855.
- 11) Y.Hida, J.Okazaki, K.Ito and S.Hirakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1013.
- 12) J.Okazaki and Y.Hida: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1055.
- 13) Y.Hida, K.Ito, J.Okazaki, S.Nakagawa and T.Eto: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S819.