

# 鉄鉱石中の水分放出挙動モニタリングシステムの開発

西藤 将之\*・藤岡 裕二\*・齋藤 公児\*・岡崎 潤\*<sup>2</sup>

Development of Monitoring System of Dehydration of Iron Ore

Masayuki NISHIFUJI, Yuji FUJIOKA, Koji SAITO and Jun OKAZAKI

**Synopsis** : A new monitoring system for water in iron ore has been established. Ore sample in nitrogen gas flow was heated with an electric furnace, and generated water was lead continuously to the Fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR) with nitrogen gas carrier. This monitoring system has a time-resolved of 12 sec minimum on the condition with invented gas measuring cell and gas lines. Using this system, different profiles of water generated from several drop-shaped iron ore samples could be obtained. It was found that they should have two peaks of water generated from goethite [ $\alpha$ -FeO(OH)] and Kaolin at the different range of temperature.

Furthermore, the calibration curve with copper sulfate penta hydrate of a standard material showed good linearity. The analytical results of water in ore samples were in good agreement with their values analyzed by JIS method.

The present system will be applied to characterize the mechanism of pore formation on sinter reaction of iron ore.

**Key words**: iron ore; iron ore sinter; water; monitoring system.

## 1. 緒言

製鉄原料である鉄鉱石には水分発生因子があり、焼結プロセスにおいてこれらが反応して生成した水分は、焼結鉱の特性を左右することが知られている。焼結プロセスは鉄鉱石を焼結鉱に焼き固める工程であるが、この際に焼結鉱内に形成される気孔はその大きさや量、分布の形態によって焼結鉱の強度に影響を与える<sup>1,2)</sup>。鉄鉱石内の水分は焼結反応の途中で気泡となって反応系外に放出され、焼結鉱内の気孔の一部はこのとき形成されると考えられている<sup>3)</sup>。したがって、鉄鉱石中の水分発生源の種類や状態、量を把握することは気孔形成、焼結鉱の強度決定のメカニズムを解析する上で重要な情報となる。

一方、日本の輸入鉄鉱石は今後褐鉄鉱石（主成分： $\alpha$ -FeO(OH)）が増加することが予想されている<sup>3)</sup>。これらは一般にいわゆる結合水を多く含有する鉄鉱石で、したがって鉄鉱石内の水分の挙動を把握することはますます重要になってくると思われる。しかし、鉄鉱石中の水分は成分分析において、JIS<sup>4)</sup>に定める乾燥した空気中で105°Cに加熱して放出される吸着水、および引き続き乾燥した空気中で950°Cに加熱した際に発生する化合水といわれる水分をカルフィッシャー法にて分離・定量することにとどまっておき、発生の挙動や詳細な機構についてはほとんど明らかになっていない。

そこで、筆者らは鉄鉱石より高温下で発生する水分を連続的に測定するモニタリングシステムを開発し、さらに鉄

鉱石中の水分発生因子の解析を試みた。システムの確立にあたっては、なるべく取り扱いが容易で操作が簡便な方法とすることを考慮した。ここで、簡便な水分測定の検出器として、ガスクロマトグラフィーの利用が考えられるが、10秒程度の短い時間間隔で連続測定をする場合には適さない。そこで本研究では、検出器としてフーリエ変換-赤外分光光度計(FT-IR)を用いた。この結果、優れた時間分解能と定量性を有し、真空や分取などの必要のない簡便な測定条件で、発生水分の全量を連続的にモニタリングするシステムを開発した。

本法により、鉄鉱石を高温に加熱した際に発生する水分の挙動を明らかとし、さらに水分発生因子の存在形態の把握やその形態別の定量を検討した。また、焼結時に添加する副原料の一つである蛇紋岩についても水分発生挙動を調べたので、あわせて報告する。

## 2. 実験

本研究において構築した水分のモニタリングシステムをFig. 1に示す。試料の加熱には管状の電気炉を用い、水分測定は取り扱いおよび測定が容易で、時間分解能に優れるFT-IR（日本分光（株）製：Herschel FT-IR-610）で行った。本装置の時間分解はFT演算の待機時間も含めて最短で12秒であり、以下の実験はすべてこの時間間隔で測定を行った。測定波数は、水の吸収ピーク強度が最大であった1527 cm<sup>-1</sup>を選択し、強度はピーク高さで評価した。

平成14年5月14日受付 平成14年7月15日受理 (Received on May 14, 2002; Accepted on July 15, 2002)

\* 新日本製鐵（株）先端技術研究所 (Advanced Technology Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\*2 新日本製鐵（株）環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

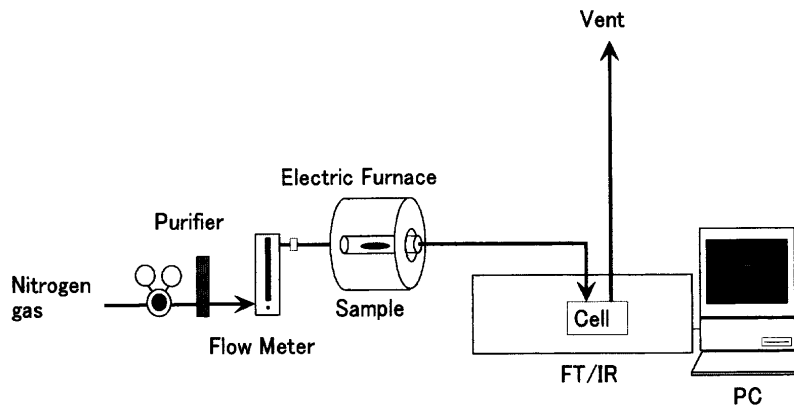


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

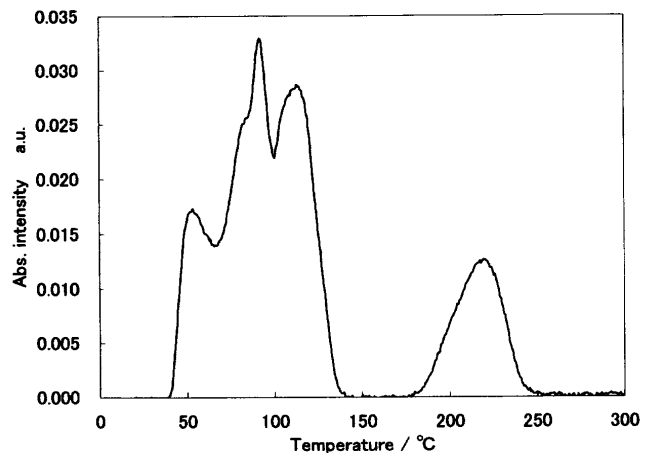
ガス搬送用の配管は内径1.5mmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)管を使用して、水分の搬送中の拡散と管内吸着を極力避けるようにした。このとき、システムの簡素化の目的から、搬送管を加熱するなど前記の水の管内吸着を防ぐ対策は特に施さなかった。キャリアガスは市販の高純度窒素ガス(純度99.9998%以上)を、さらに脱水カラムに通して使用した。内容積約60mlの石英製の反応管(炉心管)内の石英製のポートに設置した試料をキャリアガスを流したまま加熱し、生成した水分を直接測定セル内に導入し、測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 測定条件の最適化

水分発生挙動の詳細が明らかになっている硫酸銅・五水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )を標準物質として、本法の測定最適条件の検討を行った。市販の特級試薬(関東化学(株)製)の硫酸銅・五水和物0.5gを窒素気流中で加熱し、発生する水分を測定した。このとき、加熱の昇温条件およびキャリアの窒素流量条件を検討し最適化した。その結果、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で試料を加熱し、キャリアの流量条件を $70\text{ml}/\text{min}$ (0.1MPa)としたとき、水分の発生挙動が良好にモニタリングできた。結果をFig. 2に示す。

硫酸銅・五水和物からは102, 113, および $150^\circ\text{C}$ 以上で水分子を放出し、それぞれ三、一水和物、無水塩と状態を変化することが知られている。本システムによるモニタリングにより得られたFig. 2の水分放出挙動では、これらの各温度にほぼ対応して発生ピークが観察できる。すなわち、 $100^\circ\text{C}$ 以下において吸着水と思われるピークが観察され、 $92^\circ\text{C}$ ,  $115^\circ\text{C}$ ,  $213^\circ\text{C}$ において最大値を持つ上記の結晶水の各々の脱離によるものと思われるピークが捕られている。発生温度の若干の違いは、設定温度が反応管外側の熱電対温度で試料温度とは完全には一致していないこと、試料の粒径のばらつき、設置の状況などに起因するものであると考えられるが、水の発生挙動を簡便に把握する目的では十

Fig. 2. Profile of water generated from  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

分な正確性があることが分かった。さらに、それぞれのピーク面積を計測したところ、脱水量比にほぼ一致した。この結果、本法により鉄鉱石など鉱物を加熱した際に発生する水分の発生挙動を定量的にモニタリングすることが可能であることが分かった。

#### 3.2 カオリン [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] および $\alpha$ -オキシ水酸化鉄 [ $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ] の測定

水分発生因子として鉄鉱石に含まれると予想されるカオリンおよび $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ の脱水挙動を調べた。実験に供した試料は高純度試薬(カオリン: Aldrich社製,  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ : (株)高純度化学研究所製, 純度99%以上)で、いずれも粉末試料である。昇温条件を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ としてカオリンを加熱した結果をFig. 3に、同じく $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ の結果をFig. 4にそれぞれ示す。

その結果、カオリンに存在する結晶水は $400^\circ\text{C}$ を超えて脱離し始め、 $550^\circ\text{C}$ までに終了することが分かった。また、 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ からの脱水は $200^\circ\text{C}$ から始まり $350^\circ\text{C}$ で終了した。この結果、本法により鉄鉱石から発生する水分を連続的にモニタリングすることにより、各々の発生温度の差から、これら2種類の水分発生因子を分離して評価することが可能であることが分かった。

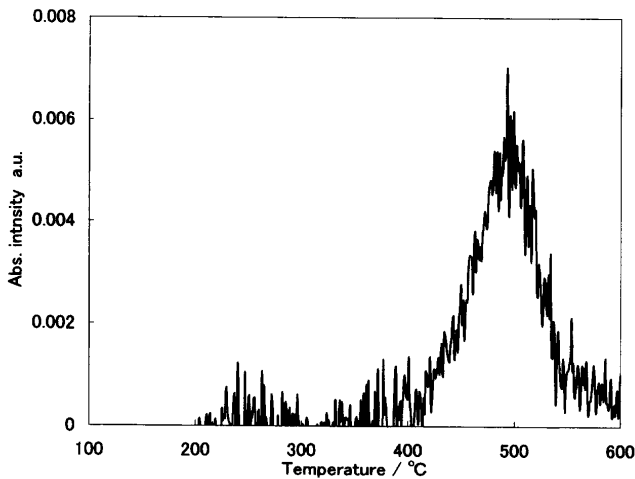


Fig. 3. Profile of water generated from Kaolinite.

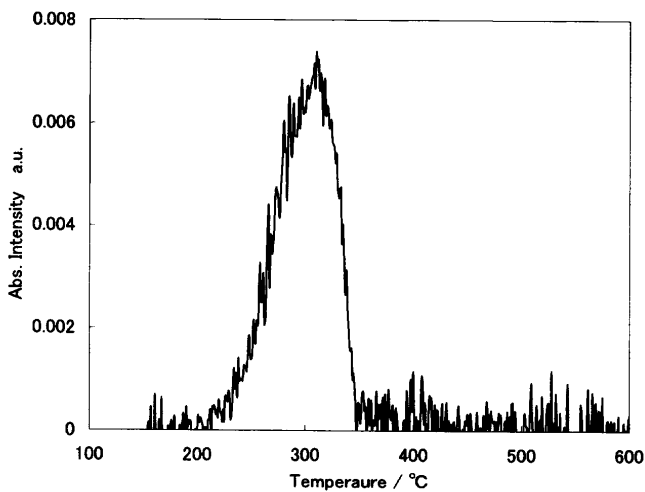


Fig. 4. Profile of water generated from goethite ( $\alpha$ -FeOOH).

### 3・3 鉄鉱石の水分モニタリング

#### 3・3・1 鉄鉱石試料

実験に使用した5種類の鉄鉱石の主な元素の組成および化合水の定量値を Table 1 に示す。ここで、水分はJISに定める方法で測定したもので、105°C以上で鉄鉱石から放出された水分であり、試料表面に付着する水分は含んでいない。1回の実験には直径3mm程度の粒状試料を約0.3gばかり取り使用した。

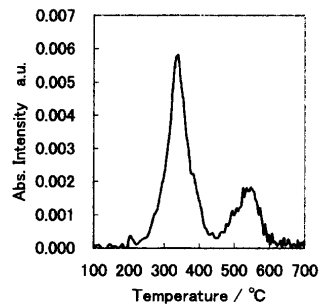
#### 3・3・2 水分のモニタリング

5種類の鉄鉱石を加熱した際に放出される水分を、本法により連続測定したときの結果を Fig. 5 に示す。このときの昇温条件は3°C/minである。Fig. 5から、鉄鉱石の種類により水分の発生挙動が異なることが分かる。

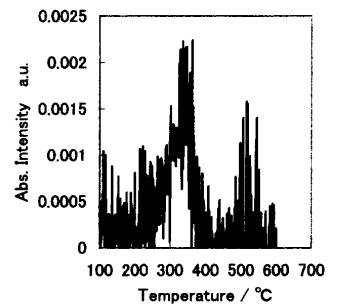
鉄鉱石Aおよび鉄鉱石Bは明らかに二つの温度域にピークを持つ発生挙動となっている。すなわち、これら2種類の鉄鉱石を用いた焼結過程では、二つの温度域において水分の放出を伴う反応が進行するため、他の鉄鉱石を用いた焼結反応とは異なる可能性があることを示している。

Table 1. Chemical composition of ore samples.

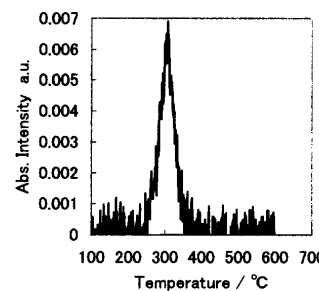
Ore	(mass %)								
	Fe	C	O	Si	Al	Mn	Mg	Ca	water
A	62.6	0.250	31.6	2.05	1.43	0.066	0.066	0.200	2.18
B	66.8	0.039	29.3	0.52	0.21	0.110	0.014	0.062	0.29
C	52.8	2.05	38.6	3.31	1.49	0.083	0.220	5.96	5.48
D	63.0	0.069	33.7	1.38	1.23	0.075	0.044	0.034	5.89
E	57.9	0.410	35.4	2.32	1.03	0.110	0.061	0.310	6.28



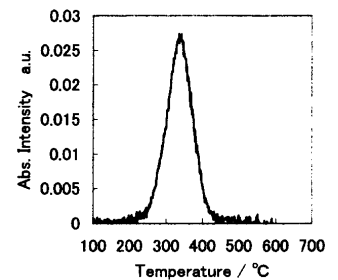
Ore A 0.39g



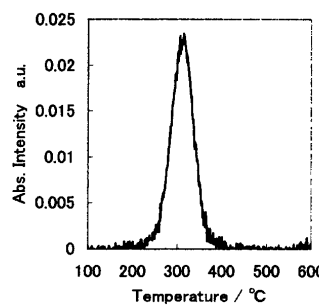
Ore B 2.0g



Ore C 0.66g



Ore D 3.76g



Ore E 2.0g

Fig. 5. Profiles of water generated from Ore samples.

さらに、発生温度に着目すると前述の $\alpha$ -FeO(OH)とカオリンの発生温度域と一致していることから、これら2種類の鉄鉱石中には両者がともに存在していると推察できる。確認のため鉄鉱石AをX線回折法にて測定したところ、Fig. 6の回折パターンが得られ、 $\alpha$ -FeO(OH)とカオリンの存在が明らかになった。

一方、鉄鉱石C, D, Eの脱水パターンからは300°C近傍に一つのピークを持つものが得られ、これは $\alpha$ -FeO(OH)の脱水温度域に相当する。すなわち、これら3種類の鉄鉱石の

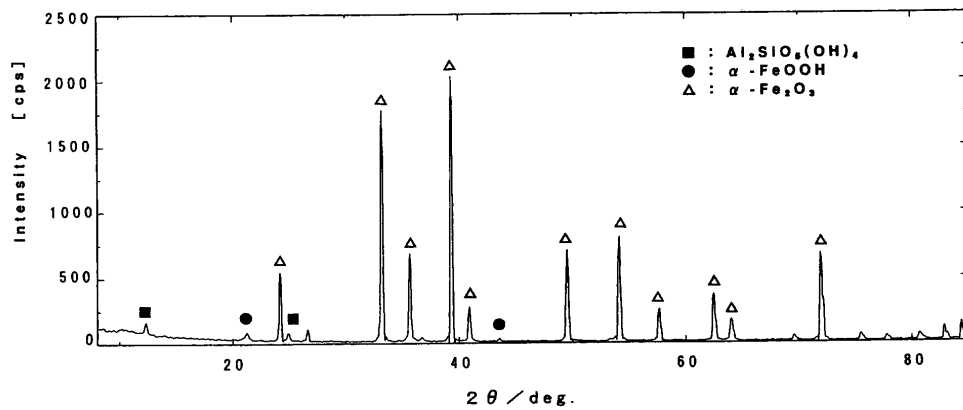


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Ore A.

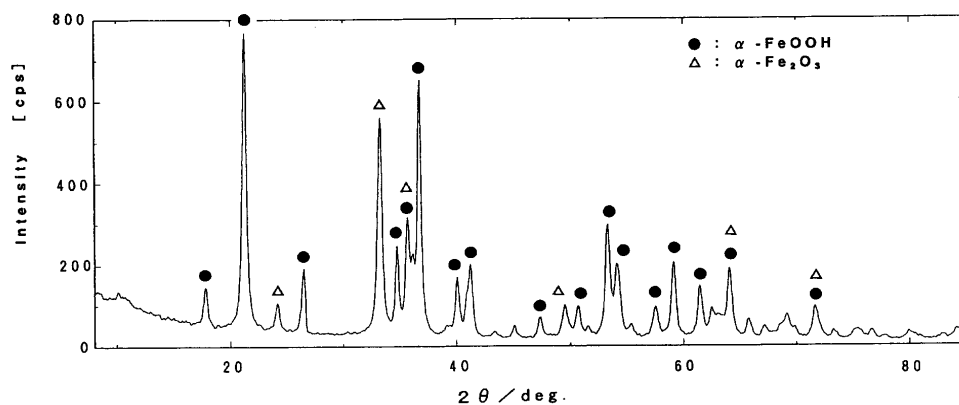


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of Ore C.

水分発生源は $\alpha$ -FeO(OH)であることが分かった。X線回折の結果からもこれら3種類の鉄鉱石にはカオリンの存在は見られず、 $\alpha$ -FeO(OH)の存在のみを確認できた。このときの例としてFig. 7に鉱石CのX線回折パターンを示す。

### 3.3.3 鉄鉱石より発生する水分の定量

本法による水分定量を行うため硫酸銅・五水和物を用いて検量線を作成した。水分モニタリングの結果から得られたピークの面積と、化学量論から求めた水分量との関係をFig. 8に示す。両者の相関係数は $R=0.998$ となり、ほぼ原点を通る、良好な直線関係が得られた。さらに、鉄鉱石試料の水分モニタリング結果をFig. 8の検量線にあてはめ水分量を求めた。この結果を、各鉄鉱石中の水分をJIS法により測定した値とともにTable 2に示す。両者の関係は相関係数 $r=0.993$ が得られ、 $t$ 分布による有意差検定を行うと、1%有意水準で両者間に相関が認められた<sup>6)</sup>。

このことにより、本法により鉄鉱石中の水分を十分定量できることが示された。

### 3.3.4 蛇紋岩より発生する水分のモニタリング

焼結時には、鉄鉱石以外にも水分を発生する原料が使用されている。マグネシウム源として添加される副原料の一つである蛇紋岩についても本法により水分の発生挙動を調べた。実験に使用した試料は、天然の蛇紋岩であり、

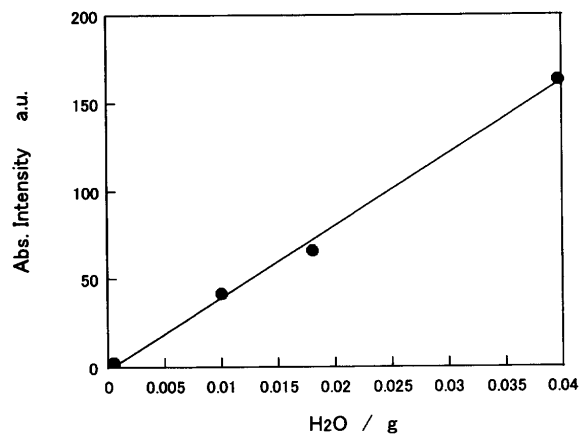


Fig. 8. Calibration curve for water determination.

Table 2. Determination of water in ores by proposed system.

Ore	(mass %)	
	This method	conventional method
A	1.56	2.18
B	0.25	0.29
C	6.12	5.48
D	6.09	5.89
E	6.54	6.28

Table 3. Chemical composition of serpentine.

(mass%)									
C	S	N	O	Si	Al	Mn	Mg	Ca	Water
0.083	0.020	0.200	44.0	17.21	0.300	0.058	24.81	0.590	13.65

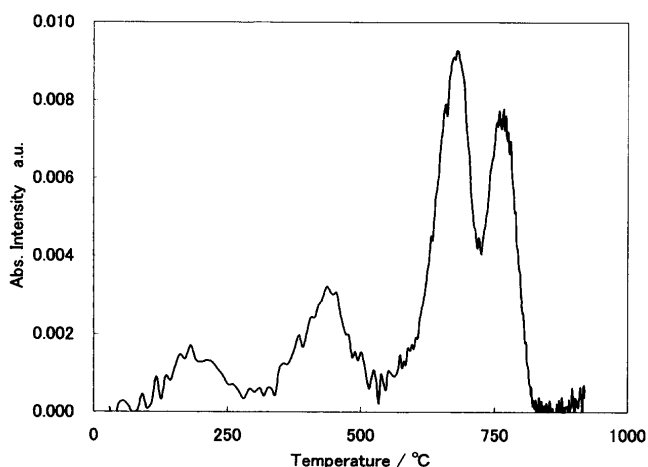


Fig. 9. Profile of water generated from serpentine.

Table 3にその化学組成を示す。

直径約3 mmの粒状試料0.5 gを3°C/minで加熱したときのモニタリング結果をFig. 9に示す。蛇紋岩からの水の発生は、800°Cまで複数のピークを持つ挙動が確認できた。これらは、蛇紋岩（理想化学組成： $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ）に存在するOHから段階的に放出されたものであると思われる。鉄鉱石の水分放出温度域に比べ、より高温の600°C超の温度域で全体の約70%の水分が放出されている。このため、焼結時の水分発生、すなわち気孔生成において蛇紋岩の影響があることが考えられるが、詳細をさらに検討する必要がある。

#### 4. 結言

高温下での鉄鉱石から発生する水分の挙動を測定する方

法として、昇温中に発生する水分を連続モニタリングするシステムを開発した。本システムは、検出器にFT-IRを用いており、優れた時間分解能を持ち、簡便で正確な水分放出挙動の連続測定が可能である。

製鉄原料として用いられている代表的な5種類の鉄鉱石について、本システムにより水分発生挙動をモニタリングしたところ、発生因子となる化合物成分はその発生温度から $\alpha$ -FeO(OH)、およびカオリンであることが確認された。これらの量は鉄鉱石銘柄により異なることも明らかとなった。

また、製鉄副原料の一つである蛇紋岩についても含有するOHの分解により生成すると考えられる水分の発生を捕らえることができ、鉄鉱石とは異なる温度域において水分が発生していることが確認された。

さらに、硫酸銅・五水和物で作成した検量線により、鉄鉱石および蛇紋岩中の水分の定量が可能であった。

このように、本法によれば水分の発生を定量的にモニタリングすることができることから、鉄鉱石などに存在する水分発生因子をその挙動から推定することができ、焼結時における気孔生成などの反応機構を解明することが可能となると考えられる。

#### 文 献

- 1) N.Oyama, K.Nushiro, Y.Konishi, K.Igawa and K.Sorimachi: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 719.
- 2) Y.Hida, J.Okazaki and K.Nakamura: Proc. of the 6th Int. Iron and Steel Cong. (6th IISC), ISIJ, Tokyo, (1990), 48.
- 3) J.Okazaki and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 298.
- 4) JIS M8211: 鉄鉱石中の化合水定量方法, 日本規格協会, 東京, (1983).
- 5) 理化学辞典, 第4版, 岩波書店, 東京, (1987).
- 6) T.Fujimori: *Bunseki*, (1988), 833.