

鉄鉱石資源の自由度拡大に資する焼結原料予備処理プロセスに関する研究

著者	樋口 隆英
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第18218号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00122835

博士学位論文

鉄鉱石資源の自由度拡大に資する
焼結原料予備処理プロセスに関する研究

Study on the Raw Material Pretreatment Process of
Iron Ore Sinter Aiming at Increase in
Resource Flexibility

平成 30 年 3 月 27 日

東北大学大学院 環境科学研究科
先端環境創成学専攻 地球環境学コース

樋口 隆英

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 鉄鉱石焼結プロセスの概要	5
1.3 鉱石特性を考慮した焼結原料予備処理プロセス	10
1.3.1 高結晶水鉱石	10
1.3.2 マラマンバ鉱石	11
1.3.3 ペレットフィード・精鉱	12
1.3.4 今後予想される鉄鉱石資源性状の変化と技術的課題	14
1.4 既往の研究	19
1.4.1 鉄鉱石と水分の相互作用	19
1.4.1.1 鉄鉱石の濡れ性	20
1.4.1.2 鉄鉱石粒子内への水分移動現象	23
1.4.1.3 鉄鉱石粒子間への水分浸透現象	24
1.4.2 擬似粒子中の粉コークス配置	26
1.4.2.1 原料の造粒性に及ぼす粉コークス配置の影響	26
1.4.2.2 焼結鉱組織に及ぼす粉コークス配置の影響	27
1.4.3 擬似粒子構造の制御技術	29
1.4.3.1 擬似粒子強度の支配因子	29
1.4.3.2 擬似粒子の造粒挙動	31
1.4.3.3 擬似粒子の崩壊挙動	31
1.4.3.4 擬似粒子の粒径制御技術	33
1.5 本研究の目的	34
1.6 本研究の構成	36
1.7 参考文献	37
第2章 水分移動挙動に及ぼす鉄鉱石性状の影響	49
2.1 緒言	49
2.2 鉄鉱石粒子内部への水分移動挙動	51
2.2.1 実験方法	51
2.2.1.1 原料	51
2.2.1.2 粗粒鉱石粒子内部への水分移動挙動の測定	56

2.2.1.3	粗粒鉱石の気孔構造の評価	57
2.2.2	実験結果	59
2.2.2.1	粒子内水分移動挙動に及ぼす鉱石種の影響	59
2.2.2.2	粒子内水分移動挙動に及ぼす鉱物組織の影響	62
2.2.2.3	粒子内水分移動挙動に及ぼす粒径の影響	66
2.2.3	考察	67
2.2.3.1	従来の粒子内水分移動モデル	67
2.2.3.2	改良された粒子内水分移動モデル	68
2.2.3.3	粒子内水分移動のメカニズム	76
2.2.3.4	実験結果に基づく実機原料造粒プロセスの考察	77
2.3	鉄鉱石粒子間への水分浸透挙動	78
2.3.1	実験方法	78
2.3.1.1	鉄鉱石試料	78
2.3.1.2	接触角の測定	82
2.3.1.3	粒子間水分浸透挙動の測定	83
2.3.2	実験結果	86
2.3.2.1	粒子間水分浸透挙動に及ぼす充填層空隙率の影響	86
2.3.2.2	粒子間水分浸透挙動に及ぼす鉱石種の影響	87
2.3.2.3	粒子間水分浸透挙動に及ぼす鉱石ブレンディングの影響	88
2.3.2.4	粒子間水分浸透挙動に及ぼす初期水分の影響	89
2.3.3	考察	90
2.3.3.1	充填層の最終含水値に及ぼす鉱石物性の影響	90
2.3.3.2	浸透速度係数による水分浸透挙動の評価	94
2.3.3.3	水分浸透挙動に及ぼす鉱石ブレンディングの影響	97
2.3.3.4	浸透速度係数に及ぼす初期水分の影響	99
2.4	結言	101
2.5	参考文献	103
第3章	造粒強度および焼結性状に及ぼす粉コークス賦存状態の影響	105
3.1	緒言	105
3.2	実験方法	106
3.2.1	グリーンペレットおよび乾燥ペレットの調製	106
3.2.2	焼成ペレットの調製	107
3.2.3	引張強度の測定方法	108

3.2.4	X線 CT を用いた焼結鍋試験方法	110
3.3	実験結果	112
3.3.1	グリーンペレットおよび乾燥ペレット強度	112
3.3.2	焼成ペレット強度	115
3.3.3	焼結鍋試験結果	119
3.4	考察	124
3.4.1	グリーンペレットおよび乾燥ペレット強度に及ぼす粉コークス 賦存状態の影響	124
3.4.2	焼成ペレット強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響	125
3.4.3	気孔成長に及ぼす粉コークス賦存状態の影響	127
3.5	結言	129
3.6	参考文献	130
第4章	鉄鉱石と水分の混合挙動に及ぼす攪拌操作の影響	133
4.1	緒言	133
4.2	実験方法	135
4.2.1	原料および実験装置	135
4.2.2	崩壊過程の評価方法	137
4.2.3	マトリクス解析による崩壊および造粒過程の評価方法	140
4.3	実験結果	142
4.3.1	擬似粒子径に及ぼす攪拌・原料条件の影響	142
4.3.2	水分および粒度分布に及ぼす攪拌・原料条件の影響	142
4.3.3	攪拌操作にともなう擬似粒度構成の径時変化	145
4.3.4	攪拌操作にともなう擬似粒子内部構造の変化	145
4.4	考察	148
4.4.1	攪拌初期の擬似粒子の崩壊挙動に及ぼす混合条件の影響	148
4.4.2	攪拌操作による崩壊・造粒過程の包括的評価	153
4.4.2.1	崩壊過程の評価	153
4.4.2.2	造粒過程の評価	160
4.5	結言	162
4.6	参考文献	163
第5章	攪拌操作による鉄鉱石擬似粒子の粒度分布制御技術	165
5.1	緒言	165
5.2	実験方法	166

5.2.1	原料	166
5.2.2	実験装置と試験手順	167
5.2.3	試験水準	170
5.2.4	造粒性状の評価方法	170
5.2.5	造粒過程における擬似粒子転動状態の評価方法	171
5.2.6	焼結性評価方法	172
5.3	実験結果	173
5.3.1	擬似粒子中の高品位微粉鉍石の賦存状態	173
5.3.2	造粒過程における擬似粒子の粒度偏析状態	173
5.3.3	擬似粒子の冷間性状に及ぼす攪拌操作の影響	175
5.3.4	焼結性状に及ぼす攪拌操作の影響	179
5.4	考察	182
5.4.1	擬似粒子の解砕に及ぼす攪拌回転数の影響	182
5.4.2	焼結生産率と歩留に及ぼす攪拌の影響	186
5.4.3	既往造粒プロセスとの比較考察	191
5.5	結言	193
5.6	参考文献	194
第6章	結論	197
	謝辞	201

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

21 世紀に入り、鉄鋼需要を取り巻く状況は急激に変化している。世界の年間粗鋼生産量は 20 世紀後半から倍増し、2016 年には 16 億トン以上に達し、そのうち、中国の生産量は 8.1 億トンと全体の半分を占めるに至っている。日本の生産量は、2008 年の世界金融危機(リーマンショック)により、2009 年には、年間 8700 万トン程度まで落ち込んだが、その後、1 億トン強で推移している¹⁾。一方、鉄鉱石のスポット価格は 2008 年から 2016 年にかけて徐々に低下²⁾し、2017 年度は横ばいの状況である。また、石炭のスポット価格は急騰と下落を激しく繰り返す状況が続いており²⁾、これまで行ってきた 4 半期毎の価格決定方式を見送り、スポット価格での購入方式に移行するなど³⁾、原料調達の様式にも大きな変化が認められる。原料価格は溶銑製造コストの大きな割合を占めることから、安価かつ高品位な原料の獲得が喫緊の課題である。地球温暖化の主要因とされる CO₂ 推移に関しては、Fig. 1-1 に示すように、2015 年度においては日本全体で 12.3 億トンに対して、鉄鋼業からは 1.8 億トンと、日本全体の CO₂ の約 15%を排出している⁴⁾。Fig. 1-2 に 2015 年度の日本製造業の各分野における CO₂ 排出量の割合⁴⁾を示す。鉄鋼業からの排出量は、製造業全体の CO₂ 排出量の約 46%を占めており、その内製銑工程からの排出量は、鉄鋼業の約 70%を占めており⁵⁾、日本全体に対して約 10%程度である。焼結・高炉工程からの CO₂ 排出割合は、製銑工程に対して約 8 割を占める⁶⁾。製銑工程ではこれまでに低エネルギー消費化を志向し、投入カーボン原単位削減の取り組みを行ってきたが、さらなる CO₂ 排出量の低減には、より一層の技術開発の加速が求められている⁷⁾。

日本の高炉操業に関しては、2000 年以降、高炉容積の拡大による生産量向上が指向され、2013 年までに 27 基中約半数の 13 基が 5000 m³ 級の大型炉にスケールアップされた⁷⁾。しかし、近年では中国粗鋼生産量の拡大および豪州・南米の大型鉄鉱山の出荷開始により鉄鉱石の供給力が拡大^{2, 8)}している。その結果、世界的に鋼材供給が余剰となり、経済上の観点から、高炉の一部を休止して残存する高容積の高炉稼働率を上げるなど、高炉稼働数を削減する動きも活発化している。また、溶銑コストおよび CO₂ 排出量削減に向けた種々の技術開発により、2012 年における日本の全高炉 26 基の平均還元材比は 503 kg/thm (thm: ton per hot metal)、うち微粉炭比は 161 kg/thm に達している⁷⁾。還元材比を低減するためには、主要な装入物である焼結鉄またはコークス品位、さらには微粉炭性状を向上させる必要があり、種々の技術開発がなされている。塊鉄石およ

びペレットの市場出荷量は限られており、日本における高炉での両者の平均使用比率は 10-20%程度⁹⁾に留まっている。購入コスト低減の観点から、自家焼結鉱(高炉立地下で製造可能な焼結鉱)の製造原価を削減しつつ、高炉に必要な焼結鉱生産量を確保することが必要不可欠である。

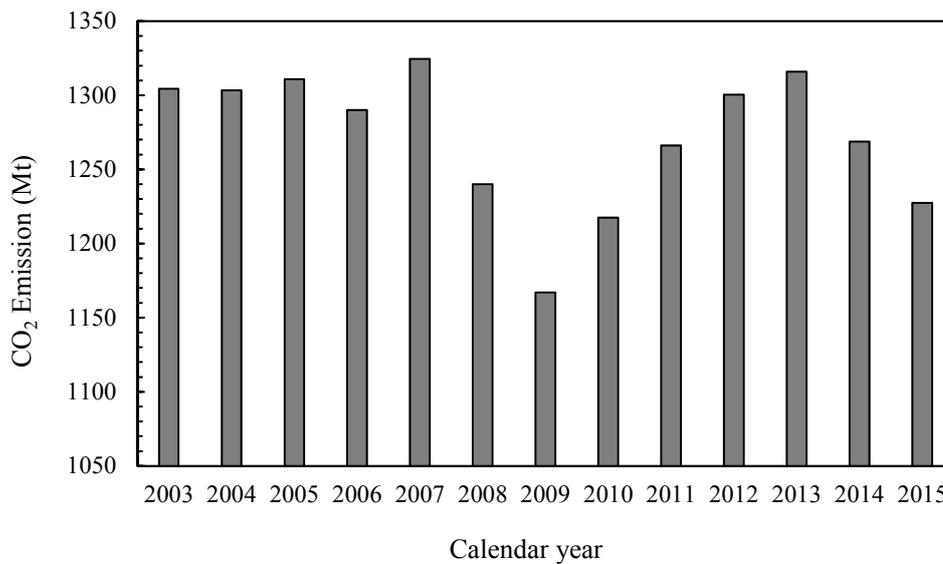


Figure 1-1. Transition of CO₂ emission in Japan⁴⁾.

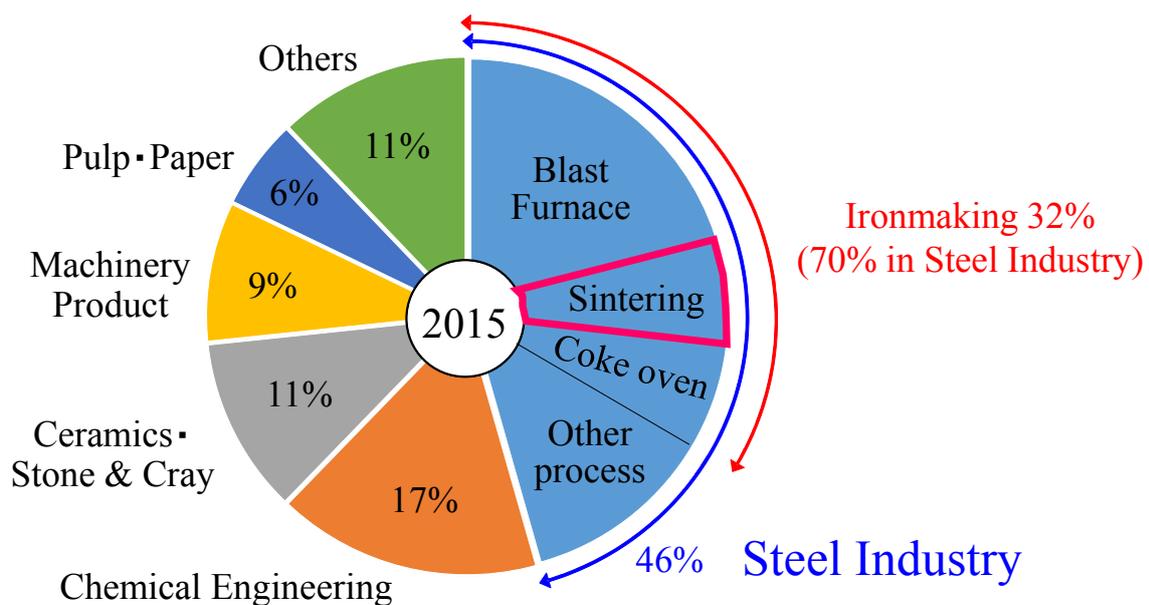


Figure 1-2. CO₂ emissions from domestic industries in Japan^{4, 5, 6)}.

高炉で求められる理想的な焼結鉱性状として、高強度、高被還元性、低還元粉化性が挙げられる。高炉操業においては、装入原料の粉化を抑制し炉内通気性を確保する必要がある¹⁰⁾。したがって、焼結鉱とコークス強度の確保は必須である。焼結鉱強度の向上に対しては、未熔融粒子間を結合する組織量の増加が有効であり、塩基度または石灰石配合量の増加による融液生成量の確保が基本と考えられる。しかし、これに伴うスラグ比の増加については、鉄品位の低下による被還元性の低下や、高炉操業においてスラグ顕熱の補償に必要な還元材比が増加するという問題が指摘できる。また、焼結原料に配合する粉コークスなどの凝結材比を増加させて焼結層の高温化をはかり、焼結鉱強度を確保することも可能である。しかし、焼結鉱中の微細気孔が熔融同化反応の加速化により消失し、被還元性の低下を引き起こす懸念もある。このように焼結鉱の強度と被還元性の間には負の相関があるため、被還元性向上技術について検討する際には、強度を犠牲にしない鉱物組織制御を追求する必要がある。熱処理前の鉄鉱石にはサブミクロンオーダーの微細気孔を多く有するものがあり、その被還元性は高い。副原料として石灰石を配合して製造される自溶性焼結鉱においては、酸化カルシウムと酸化鉄、および鉱石中のスラグ成分(SiO_2 、 Al_2O_3 など)の間で生成する SFCA(Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum)^{11)、12)}が主要な結合相である。SFCAの被還元性はヘマタイト組織に次いで高いため¹³⁾、より多くの未熔融鉱石を残しつつも、それらの結合相である SFCA を生成させることが高炉用原料として有効である。一方、焼結鉱の還元粉化性にも被還元性と負の相関関係が存在する。低還元粉化性を実現する上で、鉱物組織の観点からは還元時に体積膨張を引き起こす2次ヘマタイト(骸晶状ヘマタイト)量が少ないこと、気孔構造の観点からは発生した亀裂の伝播を助長する気孔が少ないことが望ましい。以上、高炉用塊成鉱に求められる性状を達成するためには、鉱石性状に合わせた適切な配合設計と造粒・焼成技術の開発が重要である。

日本で使用されている鉄鉱石の主要な輸入先は、豪州、南米、インドであり、主に粒度によって、塊鉱石、シンターフィード(SF: Sinter Feed)、コンセントレート(精鉱)、ペレットフィード(PF: Pellet Feed)などに分類される。PFを焼成して得られるペレット成品も主に南米から輸入している。焼結原料としては、SF、PF、精鉱が用いられている。焼結プロセスの主要な熱源となる粉コークスの原料(石炭)は、豪州、カナダ、北米、ロシアより輸入されている。一方、石灰石は国内資源が豊富に存在しており、自給されている。

鉄鉱石に関しては、1960年以降、豪州、ブラジル、インドにおいて順次、対日出荷が開始され、輸入鉱石の大きな割合を占めてきた。豪州鉱に関しては、1970年以降、高品位の低P(燐)ブロックマン鉱と呼ばれる Mt. Tom Price、Mt.

Whaleback 鉱石やピソライト鉱石である Yandi 鉱石、Robe River 鉱石などが鉱石供給を支え、2000 年にはピソライト鉱の焼結配合率が 40 mass%程度にまで増加した。しかし、2000 年以降は低 P ブロックマン鉱層の枯渇が顕著になり、高 P ブロックマン鉱 ($P > 0.1 \text{ mass\%}$)への移行とともに新たなマラマンバ系鉱区の開発および異なる鉱種を混合して出荷するブレンド化が進んでいる¹⁴⁾。マラマンバ鉱石は低 P ブロックマン鉱石に比べて鉄品位が低く、粉碎や水洗などの選鉱処理が必要である。一方、高 P ブロックマン鉱石に比べて P は低いため¹⁴⁾、マラマンバ鉱の配合率増加によりブレンド鉱石中の P 濃度の上昇は緩和される。しかし、低 P ブロックマンが主体の時代と比較すると、徐々に結晶水や脈石成分 (Al_2O_3 、 SiO_2)が増加している。

南米鉱に関しては、1960 年代より南部鉄四角地帯の高品位イタビライトである Rio Doce や MBR、北部地帯のカラジャス鉱石の出荷量が増加し、現在では所要鉱石量の 40 mass%弱にまで増加している。しかし、豪州 SF と同様に、南米鉱の鉄品位も徐々に緻密質鉱石から多孔質化し、粒径も低下している^{15, 16, 17)}。高品位イタビライトの枯渇により低品位イタビライトの採掘および選鉱が強化されているものの、脈石分の単体分離性に劣り、 SiO_2 や微粉比率の増加が避けられない状況である。近年では、カラジャス南部システム(S-11D 鉱区)からの出荷が開始された一方で、Samarco 鉱山におけるテーリングダム決壊事故の影響¹⁸⁾により、湿式選鉱処理の強化が難しい状況が続いている。そのため、鉱石品位の安定化のために、北部の高品位ソフトヘマタイトと南部の低品位イタビライト鉱をブレンドする動きが加速している。このような銘柄集約は、豪州のピルバラブレンド鉱で見られるものと同様の動きであり、製鉄所にとっては、ブレンド鉱石の性状評価手法の迅速な確立が求められている。

以上、鉄鋼産業、特に製鉄分野においては、1) CO_2 発生量低減による地球環境保全への貢献、2) 高品位選鉱微粉の効率的な使用による資源自由度拡大、3) 高品位焼結鉱製造のための鉄鉱石予備処理プロセスの確立が強く望まれる状況にある。

1.2 鉄鉱石焼結プロセスの概要

Fig. 1-3 に焼結プロセスの概要を示す。ヤードに受け入れられた原料はブレンドニングなどの処理を経た後、ブレンドニング鉄石、石灰石粉、粉コークス、その他副原料と、それぞれ別々のホッパーに貯蔵される。一般的な自溶性焼結鉄の製造プロセスにおいては、焼結鉄塩基度(CaO/SiO_2)が 1.8~2.2 付近となるように石灰石粉が約 10 mass%配合され、返鉄(高炉装入できない細粒焼結鉄)は約 20 mass%、粉鉄石系は 65 mass%、主要凝結材である粉コークスは約 5 mass%程度の配合率で操業されている。ホッパーから排出された原料はドラムミキサーに導入され、水を添加しながら転動操作を加えられる。この過程で、水の毛管力により粉体同士の付着結合が促進され、擬似粒子と呼ばれる湿潤凝集体が形成される。このような擬似粒子を形成させる操作を造粒と言う。擬似粒子はドラムフィーダーなどの装入装置により焼結機パレットに装入された後、点火炉で装入原料の上層部が重油バーナーなどで着火され、吸引ブローアによる強制通気を受けながら排鉄部に向かって進行する。この間、原料充填層の上層から下層に向けて燃焼溶融反応が進行し、焼結機排鉄部付近で燃焼帯が最下層に到達するように、焼結機の速度(パレット速度)が設定される。焼結機外に排出された焼結鉄は、粗粉碎、冷却(顕熱回収)、整粒され、粒径 5 mm 以上の整粒焼結鉄のみが高炉へ搬送される。粒径 5 mm 未満の焼結鉄は返鉄と呼ばれ、焼結原料として再使用される。

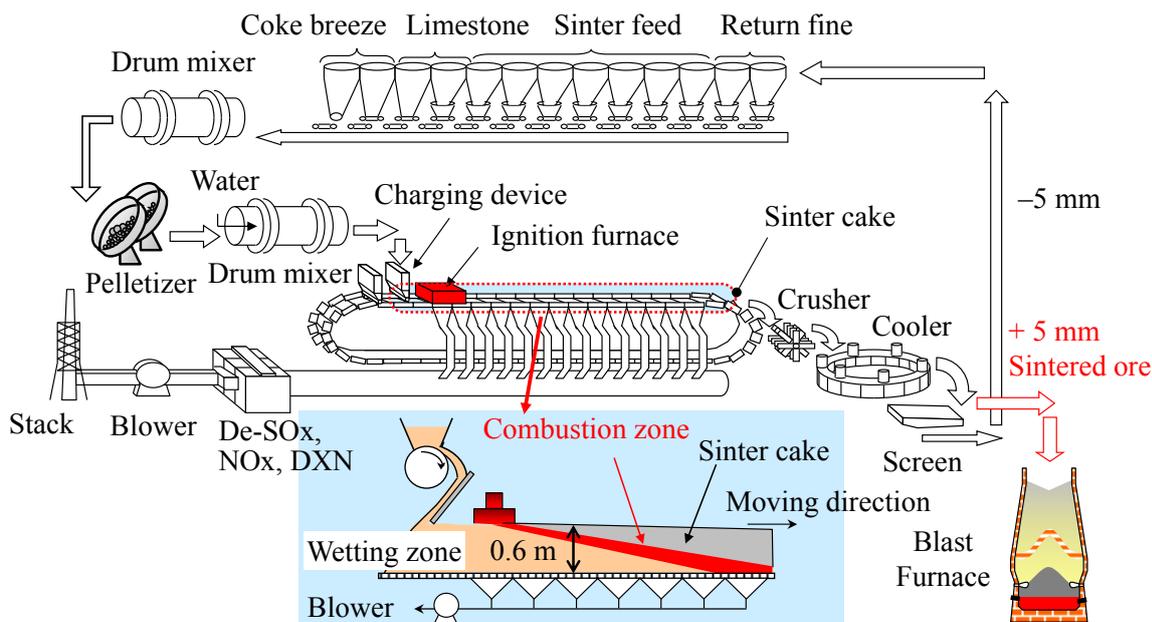


Figure 1-3. Overview of an iron ore sintering process.

Fig. 1-4 に焼結反応¹⁹⁾の模式図を示す。バーナーにより擬似粒子中の粉コークスが 700~800°C 近傍で着火されたのち、燃焼帯は上層部より下層部に向かって下降する。原料層内のある高さに着目すると、燃焼帯が接近するにつれて、擬似粒子中の水分が蒸発する乾燥帯が形成される。さらに昇温されると、250~300°C 近傍より鉱石中の結晶水の分解が進行し、ゲーサイトからヘマタイトに変化すると同時に多孔質化する。700~800°C 近傍では、粉コークスの燃焼により発生した CO により、擬似粒子表面のヘマタイトが還元され、FeO が生成する。一方、石灰石中の炭酸カルシウムが分解し、二酸化炭素を発生しつつ CaO が生成する。燃焼帯の温度は 1200~1400°C 程度である。1200°C 近傍では、擬似粒子中の微粉部を起点として、ヘマタイト、シリカ、FeO で構成される二元系および三元系の低融点組成の初期スラグ融液が生成する²⁰⁾。初期融液は微粉中のシリカやアルミナ成分と溶融同化し、その過程で針状のカルシウムフェライト(CF: Calcium Ferrite)が生成する。融液はヘマタイト粒界を分断しながら浸透し、擬似粒子同士を合体させながらマクロ的な固液ネットワーク構造を拡大する。ヘマタイトの融点は単相では 1566°C であるが、未溶融鉱石周囲における融液発生と溶解析出反応により、液相焼結による結合が進行していく。一般的な焼結過程では、高温保持時間が 2~3 分程度であり、非平衡系の反応である。溶融帯における液相率は 40~50%程度である。固体温度がマグネタイト転移温度(1350°C)以上に昇温される場合、ヘマタイトがマグネタイトに熱解離する可能性²¹⁾があり、コークス粒子近傍など酸素ポテンシャルが低い個所では、より低温においてもマグネタイトへの還元が進行する可能性もある。一方、CF は 1300°C 程度以上で酸化鉄とシリケートスラグに分解溶融する。その後、燃焼帯の下降にともない層内温度が低下し、液相中から徐々に固相が晶出する。固相成分は、擬似粒子中の各成分の偏析状態に大きく依存し、元鉱由来のヘマタイト(1次ヘマタイト)、降温過程でマグネタイトから晶出したヘマタイト(2次ヘマタイト)、種々の組成の CF 系固相が生成する。凝固後の鉱物組織は、融液浸透挙動ならびに溶融率に依存し、高温保持時間の増加にともない、より空隙の少ない緻密な組織が形成される。

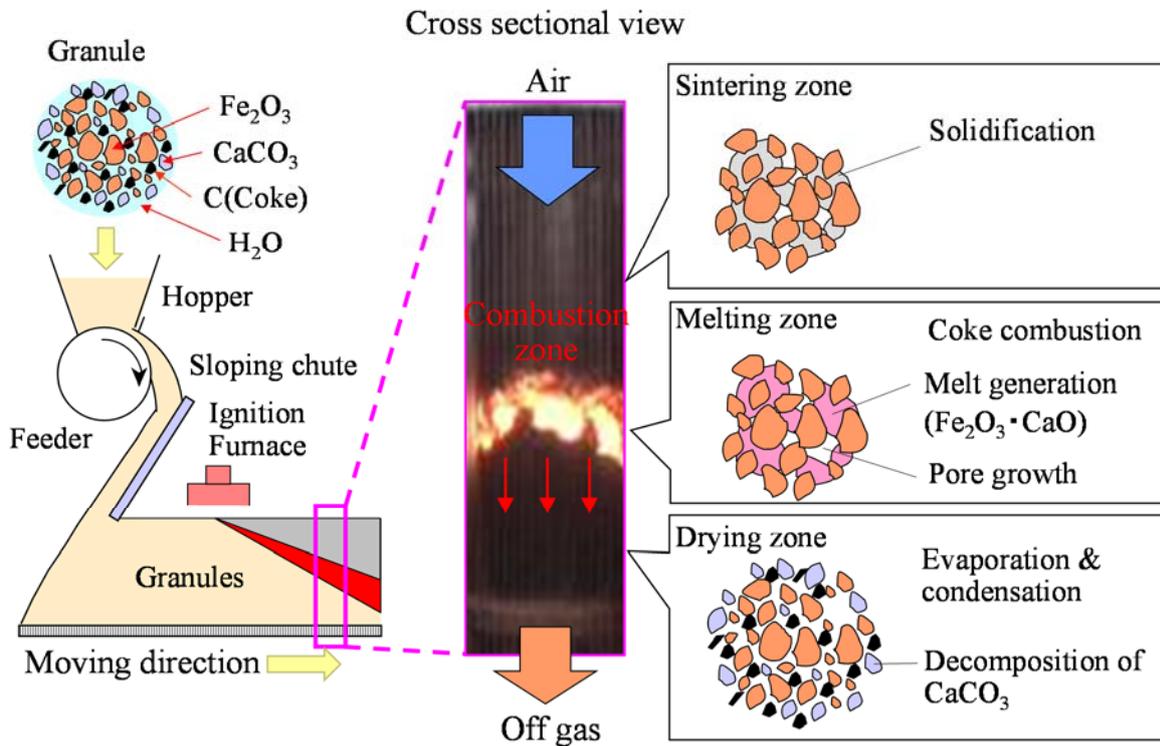


Figure 1-4. Schematic view of sintering phenomena.

焼結鉱の生産率は、焼結機規模(焼結面積、層厚)、および燃焼速度と歩留(強度)によって決定され、式(1-1)で表すことができる。

$$P=1440 \cdot PW \cdot SL \cdot FFS \cdot \rho_d \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \quad (1-1)$$

ここで、 P :焼結生産率 (t/d)、

PW :パレット幅 (m)、

SL :焼結機長 (m)、

FFS :燃焼前線の降下速度(Flame Front Speed) (m/min)、

ρ_d :装入密度(t/m³)、

η_1 :焼結歩留 (-)、

η_2 :成品歩留 (-)、である。

PW と SL は焼結機毎に異なるが、同じ燃焼速度の場合、焼成面積の増加にともない生産量は増加する。 FFS は粉コークス燃焼前線の降下速度を表し、原料充填層の通気性、燃焼速度および送風機のブロー能力と密接な関係がある。

一般的に排鉱部において燃焼帯が焼結層下端に到達するようパレット速度が調節されるため、 FFS が大きい原料条件ではパレット速度を増加させて増産できる。焼結歩留(η_1)は、新原料と床敷鉱に対するシンターケーキ(床敷鉱を除く)の重量割合を示している。鉱石中の結晶水、付着水、石灰石使用量、粉コークス使用量が多いほど、 η_1 は低下する。鉄鉱石毎に結晶水は異なり、後述する高結晶水鉱石では8~10 mass%、緻密質ヘマタイト鉱石では1~2 mass%程度と低い。したがって、高品位鉱石の使用は η_1 を向上させる。また、成品歩留(η_2)は高炉で使用可能な粒径5 mm以上の成品焼結鉱の重量比率に関係しており、塊状化状況や焼結鉱粒子の単体強度に大きく依存する。

原料充填層の通気性評価に関しては、式(1-2)の Ergun 方程式²²⁾に示されるよう、充填層の諸物性を考慮する必要がある。

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_a u}{D_p^2} + 1.75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho u^2}{D_p} \quad (1-2)$$

ここで、 ΔP :圧力降下(吸引負圧) (Pa)、

L :焼結ベッド高さ (m)、

ε :空隙率 (-)、

D_p :構成粒子の等比表面積相当径 (m)、

μ_a :空気の粘性 (Pa·s)、

u :空塔速度 (m/s)、

ρ :空気密度 (kg/m³)、である。

上式より、比表面積の大きい微粉を合一して比表面積の小さい粒子群を形成するとともに、空隙率の高い充填構造を確保することが重要となる。

Fig. 1-5 に適正な造粒水分の考え方を示す。先に述べたように、鉄鉱石はドラムミキサー内で水分添加により擬似粒化され、焼結機に装入される。添加水分量が少ない場合(a)には、付着粉は単独で存在するため、擬似粒子径が低下し、焼結充填層の空隙率も低下する。その結果、通気性が低下し減産する。また、未造粒の微粉粒子が排ガス中に飛散すると、環境集塵設備に負荷がかかり生産性に影響を及ぼす。添加水分量が適正な場合(b)には、核粒子と付着粉が結合した粒径2~3 mm程度の擬似粒子が形成される。擬似粒子径と空隙率が増加し、通気性が最大となる。この時の含水率を適正水分値と呼ぶ。添加水分量が過剰な場合(c)には、擬似粒子径は拡大するものの、粗粒かつ脆弱な擬似粒子が形成

されたり未造粒粉が残存する。その結果、擬似粒子の粒度分布の幅が広くなり、充填層の空隙率が低下する。粗粒に関しては伝熱不良によって強度や歩留が低下するため、焼結生産性が低下する。焼結鉍の生産量低下に対しては、塊鉍石や高価なペレットの購入量を増加させて補填する必要がある。一般的に焼結鉍に比べて塊鉍石の被還元性は低く、焼結鉍比率の低下により、塊コークス比の増加を招く恐れがある。造粒性状は粉鉍石の粒度分布や濡れ性、気孔率などの要因によって変化するが、鉍石毎に生成し得る擬似粒子の性状を予測出来れば、上式より通気性の推定が可能となる^{23, 24, 25}。

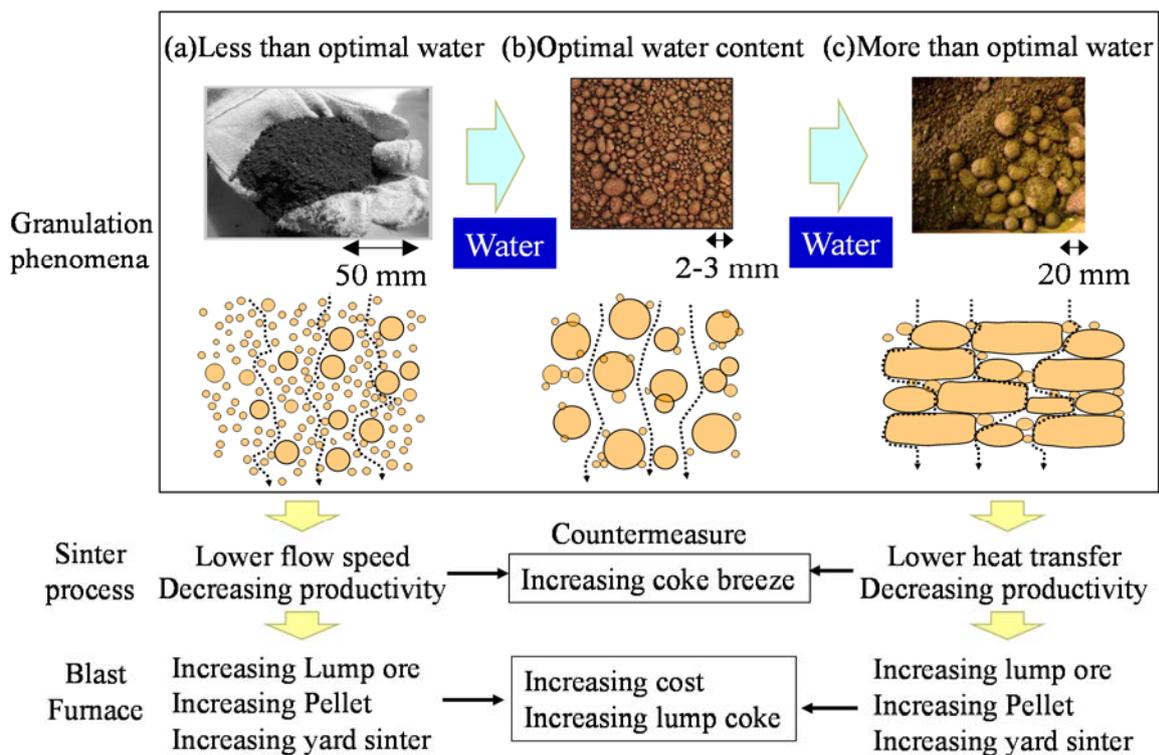


Figure 1-5. Importance of optimal granulation.

次に、焼結鉍の歩留および強度に関しては、鉍石組織の強度²⁶、空隙率変化を含めた基質としての強度^{27, 28}、核鉍石と初期融液の溶融同化率^{29, 30, 31, 32}、融液流動性^{33, 34, 35}、に依存する。一般に核鉍石では、結晶水比率が高いものほど溶融同化率が高く、擬似粒子同士を結合するために必要なスラグ量が減少するため歩留が低下する。また、微粉中の脈石成分、例えば Al_2O_3 濃度が高い鉍石では、初期融液の粘性が増加し、融液流動性が低下するため歩留・強度が低下する。つまり、鉍石の組織性状や化学成分が、焼結性状に密接に関係する。

1.3 鉱石特性を考慮した焼結原料予備処理プロセス

以上述べたように、高炉で求められる焼結鉱品質および焼結生産量を維持するためには、使用する鉱石の特性を正しく評価し、適正な擬似粒子構造の設計、造粒技術、装入技術、焼成技術などの要素プロセスを検討する必要がある。例えば、現在の主力銘柄である豪州系鉄鉱石の評価については、従来より塊鉱石をベースとした評価の蓄積がある^{36, 37)}。そこで、最初に鉱石毎の予備処理プロセスに関する従来の研究開発動向を総括する。

1.3.1 高結晶水鉱石

高結晶水鉱石は、縞状鉄鉱床(Banded Iron Deposit: BID)中の鉄分が河川や湖に溶解あるいは流出し二次的に堆積して形成された二次堆積鉄鉱床(Channel Iron Deposit: CID)に由来する。ヘマタイトとゲーサイト($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の混合物であり、ゲーサイト比率や成因によって緻密化の度合いが異なる。ゲーサイトはさらに、鉄分の高い vitreous ゲーサイト(vitreous: ガラス質, 以降 vG と称す)と、多孔質かつ高結晶水の ochrous ゲーサイト(ochrous: 黄土色, 以降 oG と称す)に分類される。豪州ピルバラ地区の CID は規模が大きく、河川底部における鉱物の堆積により形成されたと考えられている。Fig. 1-6a に CID 鉱石の断面写真³⁹⁾の一例を示す。ハイドロヘマタイト核の周囲がゲーサイト層で覆われた球型魚卵状組織(pisoids)を有する鉱物が多く認められ、一般的にピソライト鉱石と呼ばれている。

ピソライト鉱石使用時の焼結影響については、Kawaguchi³⁸⁾および Loo³⁹⁾のレビューに詳しい。一般的に、高結晶水鉱石は南米ヘマタイト鉱石に比べて粒子径が大きく、焼結通気性の観点からは望ましい粒度分布を有する。しかし、多孔質のため、造粒水分の多くは粒子内に吸収され、焼結に必要な入熱量が増加する。また、鉱石種によらず概ね 250~300°C から結晶水の分解が開始し、ゲーサイトは徐々にヘマタイトに変化する⁴⁰⁾。それと同時に体積収縮によるクラックの発生および熱割れが進行する。焼結過程においては、擬似粒子の付着粉層に生成した融液が、熱割れにより生成したクラック中に浸透していく過程で周囲のヘマタイトを溶解する。したがって、融液中の酸化鉄濃度が増加し、その液相線温度が上昇する。その結果、未溶融粒子間の結合に必要な融液の流動性が確保できず、焼結鉱の歩留や強度が低下する^{35, 41, 42, 43)}。したがって、焼結鉱の原料として高結晶水鉱石を多量使用するためには、ピソライト鉱石への融液浸透を抑制することが必要であり、蛇紋岩粉で被覆造粒したピソライト鉱石粗粒を用いる自己緻密化焼結⁴⁴⁾、ピソライト鉱石系を別系統で造粒してミニペ

レット化した後、他の原料と混合する分割造粒^{45, 46)}、MEBIOS(Mosaic Embedding Iron Ore Sintering)法^{47, 48)}、ピソライト核への熔融同化を抑制するために、熔融同化しやすい高品位微粉鉄を外層に被覆するピソライト予備造粒技術⁴⁹⁾、融液供給源の石灰石を擬似粒子の最外層に偏在させて擬似粒子間の熔融結合促進を志向した石灰石・粉コークス外装造粒技術⁵⁰⁾など、種々の造粒技術が提案され実機化されている。また、焼結層内では、粗粒のピソライト鉄石は下層部に偏析しやすいため、熱補償するためには、粉コークスを下層により多く偏析させる必要があり、装入装置の改善により偏析度を制御する技術が報告されている⁵¹⁾。

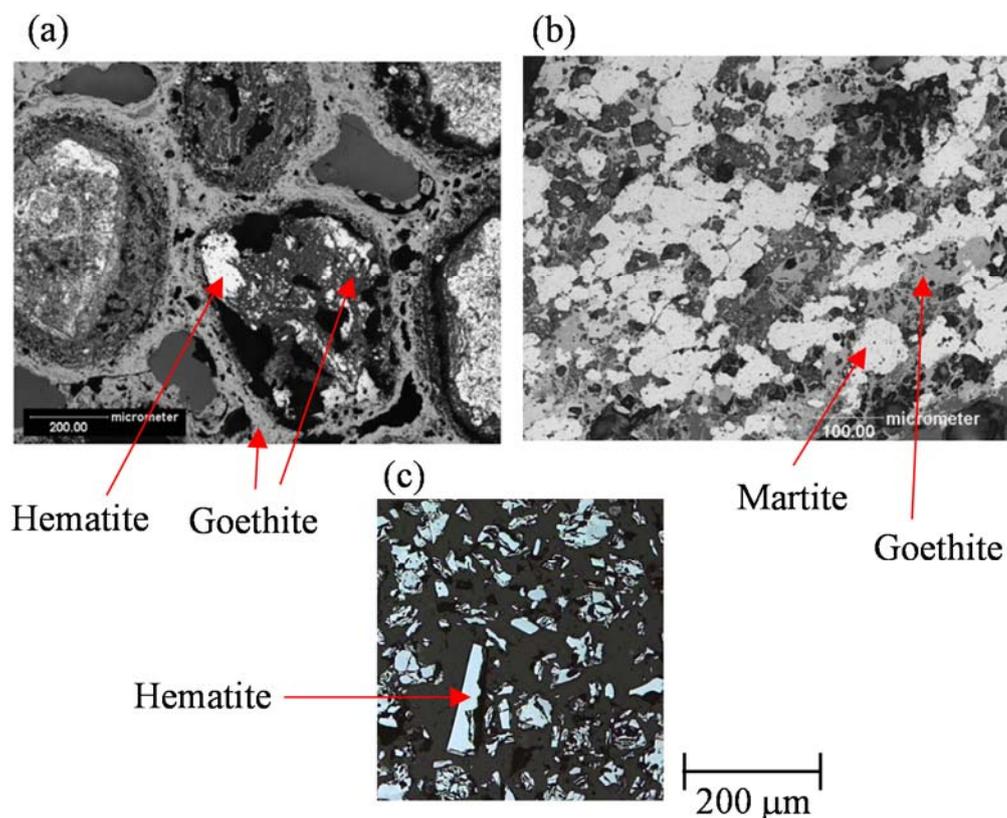


Figure 1-6. Cross sectional images of (a) Pisolite ore³⁹⁾, (b) Marra Mamba ore³⁹⁾, and (c) Hematite ore.

1.3.2 マラマンバ鉄石

マラマンバ鉄石は、西豪州先カンブリア紀ハマスレー層群の最下層であるマラマンバ累層に胚胎する鉄鉄石の通称である。26億年前に形成された鉄床であ

り、縞状鉄鉱層の堆積年代である 35 億年～6 億年前に比べると、非常に古い鉱床である。褐鉄鉱主体で赤鉄鉱を含む鉱石で、気孔量、結晶水含有量(5～6 mass%)ともに、ヘマタイト鉱とピソライト鉱の間である。Fig. 1-6b に示すように、マータイトとゲーサイトの混合組織³⁹⁾となっている。原鉱中の Al₂O₃ および P が高く、山元で湿式選鉱処理されて出荷されるため、平均粒径はピソライト鉱石よりも小さく、細粒側に Al₂O₃ が濃化している。したがって、造粒性の観点からは、粗粒のピソライト鉱石に劣り、擬似粒子径の平均値は小さい。焼結鉱品質に及ぼす鉱石中の P の影響はほとんどないが、Al₂O₃ の影響は無視できず⁵²⁾、特に融液の粘度増加⁵³⁾や焼結鉱組織への影響⁵⁴⁾が知られている。

マラマンバ鉱石の性状評価に関しては Okazaki and Higuchi のレビュー⁵⁵⁾に詳しいが、焼結使用技術に関しては、高 Al₂O₃ 組成の鉱石を別ラインで造粒してミニペレット化し、焼結マトリックス全体の悪影響を緩和することを志向した選択造粒技術^{56, 57, 58, 59, 60, 61)}、および前述した分割造粒技術^{45, 46)}、第 1 層を高 P 鉱石、第 2 層をヘマタイトおよびゲーサイト鉱石、第 3 層に粉コークスと石灰石を被覆することで、高 P 鉱石と石灰石の過熔融反応を抑制することを志向した偏析造粒技術⁶²⁾などが報告されている。マラマンバ鉱石は今後の主力の鉱石種と考えられ、さらなる効率的な使用技術の確立が求められる。

1.3.3 ペレットフィード・精鉱

PF は、ペレット製造に用いられる鉱石であり、低 SiO₂、高鉄品位の選鉱微粉である。Fig. 1-6c に示すように、ヘマタイト主体の組織である。Morinaga らの研究⁶³⁾に示されるように、ペレタイジングプロセスにおける造粒性の確保と鉄品位向上のために、原鉱には粉碎と重力選別・磁力選別が繰り返し施される。脈石が濃化した粒径 10 μm 未満の超微粉は、スラリーとしてテーリングダムに廃棄され、ペレット造粒限界の P 線(粒径 75 μm 未満の重量比率が 50～70 mass%)よりも細粒になるよう磨鉱される。ペレットプラントでは PF の粒度を比表面積(ブレーン指数)で評価し、概ね 1500～2000 cm²/g の範囲となるように磨鉱される。一方、焼結プロセスで用いられる粉鉱石の粒度は、粒径 100 μm 未満の重量割合が 20～30 mass%、ブレーン指数は数百 cm²/g 程度であり、PF は SF に比べ非常に細かい。

本来、PF はペレットプラント向けの原料であるが、その一部は、焼結用粉鉱にも用いられている。さらに、PF の磨鉱過程で得られる精鉱も半製品の粉鉱として出荷されている。これは、SF に比べて SiO₂、Al₂O₃ などの脈石成分が低く、焼結鉱の品質改善にとって有効な原料であるからである。精鉱については、平

均粒径は小さいものの、造粒性に寄与するサブミクロンオーダーの微粉部が極端に少ないものもあり、造粒性の低下が懸念される。これに対しては、ローラープレスなどで微粉砕⁶⁴⁾することで、精鉱の濡れ性が向上し、造粒性も向上することが報告されている。さらに、別系統の造粒ラインで精鉱とバインダーの混合物を高圧成型することで、従来の一括造粒プロセスに比べて焼結生産性が向上することが報告⁶⁵⁾されている。

PF はドラムミキサーやホッパーなどの内壁に付着しやすく、棚吊りや詰まりなどの設備トラブルを引き起こし、原料供給の安定性を著しく損なう。PF 粒子の表面形状や水との付着性は、造粒性に大きく影響する⁶⁶⁾ため、銘柄毎の特性を把握した上で焼結プロセスの設備仕様に反映させる必要がある。造粒性の観点では、PF 配合率の増加にともない、擬似粒子の付着粉層の厚みが増加し、擬似粒子強度が低下して擬似粒化性が低下する⁶⁷⁾。これに対して、平均粒径が 32 μm 程度のソフトヘマタイト系の PF を添加すると造粒性が向上するという報告^{68, 69)}や、10 μm 以下の超微粉添加による造粒性向上効果^{70, 71, 72)}に関する報告も有り、焼結プロセスにおいて PF の摩鉱が有効であることを示唆している。粉砕を必要としない PF 擬似粒子の冷間強度向上策に関しては、ベントナイトなどのバインダー添加⁷³⁾、SF および返鉱などの粗粒を核とする造粒法^{74, 75)}、造粒時の加振により、フレーク状になった原料同士の結合を促進させる振動造粒法^{25, 76)}、高速攪拌機による微粉原料の分散強化⁷⁷⁾などが報告されている。高温性状に関しては、PF は細粒かつ高比表面積のため、PF 部に融液が過溶解し、液相の融点が増加⁶⁷⁾する。そこで、ピソライト鉱石やマラマンバ鉱石の場合と同様に、PF を別系統ラインでミニペレット化し、局在化させる選択造粒法^{78, 79)}、P 型分割造粒法⁸⁰⁾、予備造粒法^{81, 82)}が検討されてきた。また、PF の過溶解を抑制しつつ強度発現に必要な熱量を効率的に付与するために、PF のミニペレット周囲に粉コークスを被覆することで、拡散結合による塊成化を促進させる方法が提案⁷³⁾された。HPS プロセス (Hybrid Pelletized Sinter)^{83, 84, 85)}では、ディスクペレタイザーによる PF の造粒強化と微細粉コークス被覆によるグリーンボールの燃焼性向上を志向しており、1989 年より商用運転を継続している。

また、マグネタイト含有精鉱の焼結使用については、Han and Lu のレビュー⁸⁶⁾に詳しい。マグネタイト含有鉱石はヘマタイト鉱石に比べて濡れ性が悪い⁸⁷⁾ことが知られているが、含有する Fe_3O_4 の酸化熱⁸⁸⁾を最大限に活用するために、CaO 成分の遠隔配置⁸⁹⁾、 Al_2O_3 成分の遠隔配置⁹⁰⁾に関する理論的な裏付けが検討され、別系統の造粒ラインでマグネタイト含有 PF を造粒する技術⁹¹⁾や、磁石シュートによるマグネタイト上層偏析強化⁹²⁾などの技術が報告がされている。

1.3.4 今後予想される鉄鉱石資源性状の変化と技術的課題

以上の様に、鉄鉱石品質の変遷に伴い、原料予備処理プロセスも多様化し、造粒性や燃焼性の改善が志向されてきた。高品位 SF の枯渇化に直面する現在、マラマンバ鉱石とピソライト鉱石の増加および南米鉱石の細粒化に対する打ち手が喫緊の課題となっている。Fig. 1-7 に、豪州産 SF、ブラジル産 SF の直近 10 年間における鉄分と微粉(-125 μm)比率の推移、高品位微粉鉱の例として、PF および精鉱(Concentrate)の例を示す。豪州鉱石は南米鉱石に比べて鉄分は低いですが微粉比率が少なく、焼結通気性の観点からは使いやすい原料である。しかし近年、一部の鉱石では鉄分の低下または微粉の増加傾向が見られる。南米鉱石の鉄分は高いものの、微粉比率が多い。近年、豪州鉱と同様に鉄分が低下しており、一部の鉱石では微粉化が進行している。PF に関しては、鉄分は高いものの微粉比率が 90 mass%以上と高く、造粒の強化が課題となる。精鉱については微粉比率は南米鉱石と同程度であるが、従来の SF と比較して粒度分布が狭いため、造粒性に及ぼす影響を検討する必要がある。

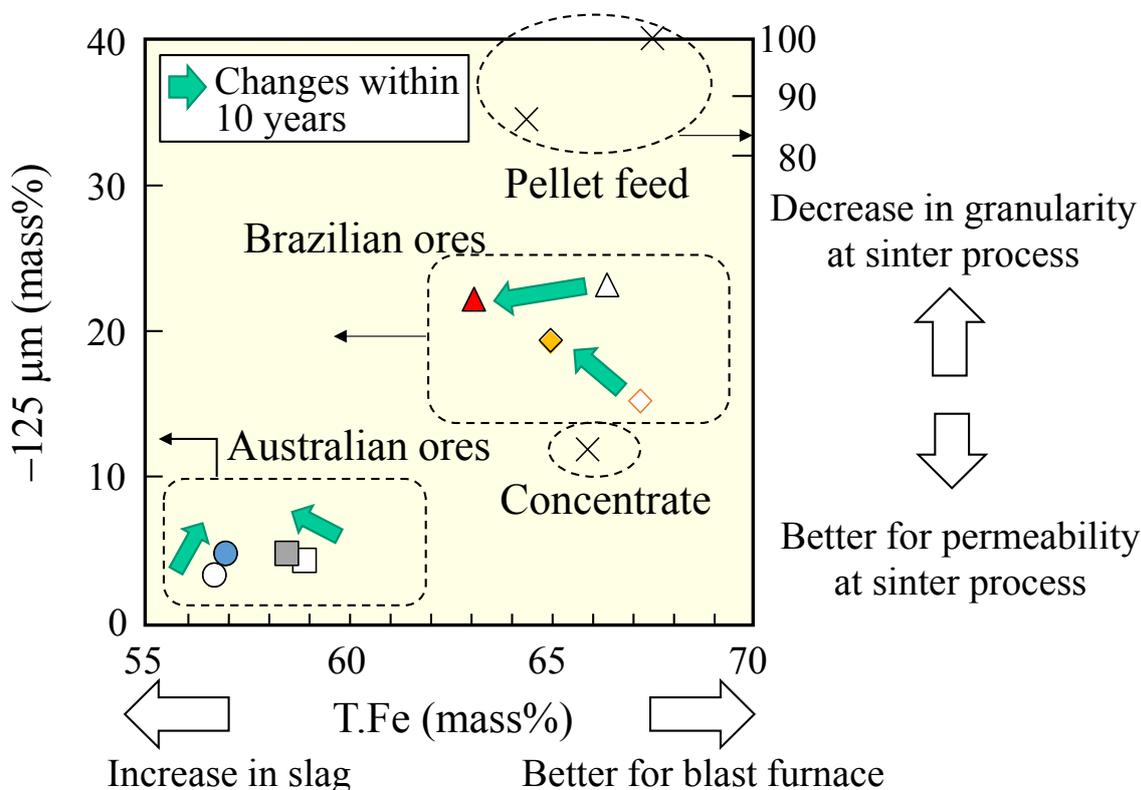


Figure 1-7. Changes in qualities of ore resources during recent 10 years.

Fig. 1-8 に今後予想される鉱石原料中の微粉比率(-125 μm)と焼結生産率の関係を示す。図中のプロットは、Komatsu らの報告したラボ試験結果を示す⁹³⁾。現状の微粉比率については、日本国内の豪州産ピソライト鉱石、マラマンバ鉱石、ブラジル産鉱石、インド産ヘマタイト鉱石の配合率⁹⁴⁾を 35、35、24、6 mass% とし、各鉱石の代表的な粒度分布³⁷⁾の報告値をもとに加重平均して算出した。現状の-125 μm 比率は 20~25 mass%前後であるが、今後、粉鉱石が細粒化したり、高品位の選鉱微粉を使用する場合には、通気性が低下し、減産することが予想される。また、鉄品位が低下する場合には、焼結鉱中の鉄分の低下にともない高炉への鉄分装入量が低下するため、焼結生産量が同じでも高炉への鉄分装入量は低下する。

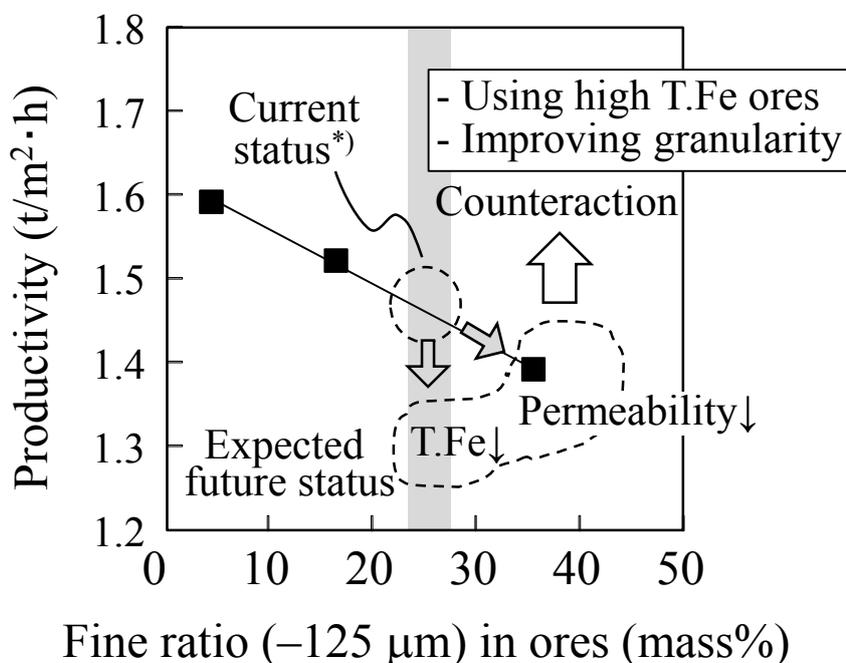


Figure 1-8. Expectation of sinter productivity influenced by changing iron ore resources. (Plots were referred to past research⁹³⁾.)

*) Assuming that Australian pisolite (Fine(-125 μm): 15 mass%), Australian marra mamba (24 mass%), Brazilian hematite (32 mass%), Indian hematite (31 mass%) are blended with ratio of 35, 35, 24 and 6 mass%, respectively as representative case in Japan.^{37, 94)}

高炉還元材比低減および環境負荷低減の観点からは、PF や精鉱といった高品位微粉鉱を焼結プロセスで多量使用し、焼結鉱のスラグ比を低減する必要がある。日本鉄鋼業の黎明期においては、鉄鉱石焼結プロセスの主原料は、硫酸滓や砂鉄、マグネタイト含有精鉱粉といった比較的細粒の鉱石原料であり、微粉の造粒性、焼結性状に関する基礎研究が蓄積されてきた。しかし、今後使用される微粉鉱石は山元ブレンドなどによって混合鉱石として出荷されたり、スポット的に市場に出てくるなど、予測が難しい状況となっている。したがって、資源対応力強化の観点からは、既存の SF の微粉化および高品位選鉱微粉のどちらにも対応可能な焼結原料予備処理プロセスの開発が必須である。

鉄鉱石粒度の低下および微粉鉱石の使用に際して予想される現象と課題を Fig. 1-9 に示す。

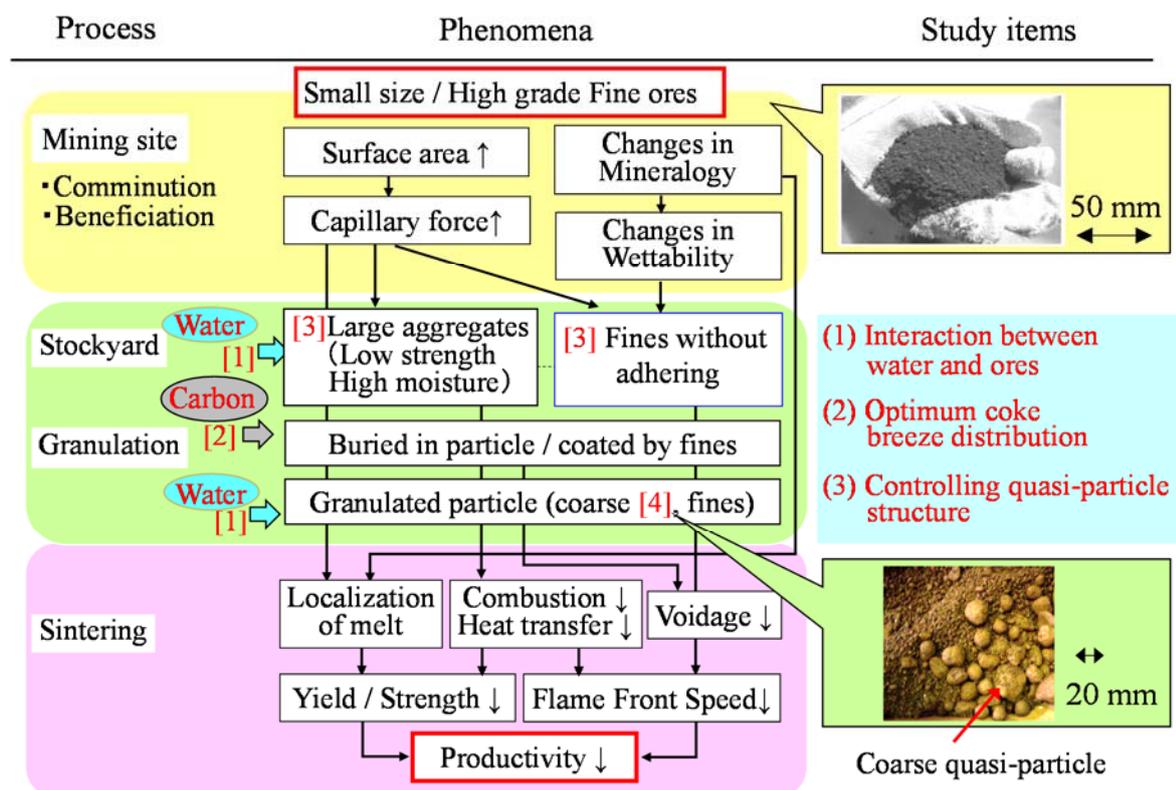


Figure 1-9. Difficulties and study items for usage of fine iron ores.

山元における選鉱処理の強化、鉱床の変化に伴い、鉱石の微粉化が進行すると、鉱石中に粒度分布の差が生じる。山元および製鉄所の原料ヤードにおいては、一般的に鉱石は屋外で取り扱われており、粉塵防止のための散水処理や降雨などの環境要因により、鉱石と水分は常に接触する状況にある。原料中に水分が染み込むと、粉体内部への吸収や粉体間の浸透などによって、粒子層内に水分が保持される。保持水分量や浸透速度は鉱石粒度や性状によって異なり、鉱石同士の混合状態によっても水分の分配状態が変わる(Fig. 1-9 の[1])。比表面積の大きい微粉鉱石では、毛細管力も大きいため、ヤードや造粒過程で凝集体を形成しやすい(Fig. 1-9 の[3])。微粉の凝集体中には、サブミクロンオーダーの微粉⁶¹⁾や水分が内包されており、従来のドラムミキサーのようなせん断力の小さい装置では十分に解砕・分散させることが出来ない。その結果、原料中の微粉と水分の分散性が低下し、造粒後には未造粒粉が残存する(Fig. 1-9 の[3])。未造粒の微粉は焼結充填層の空隙率を低下させ、通気性および燃焼速度の低下を引き起こす。さらに、焼成過程で生成した融液が、比表面積の大きい微粉に溶融同化し、酸化鉄および脈石成分の濃度が上昇して融液の粘性が上昇する。このため、融液の流動が抑制されて粗大な気孔が生成⁹⁵⁾したり、液相焼結の進行が妨げられるといった課題がある。さらに、ヤードにおいて形成される微粉の凝集体は、粒子同士が水で緩く結合しているため、核粒子を有する擬似粒子に比べて低強度である。このような凝集体を起点として、ドラムミキサー内で粗粒の擬似粒子が形成され(Fig. 1-9 の[4])、焼結充填層内で変形または崩壊して空隙率を低下させたり、擬似粒子内部への伝熱不足⁴⁸⁾により歩留・強度低下を引き起こす。

造粒性状や焼結性状の成否を決めるもう一つの重要な要素が、副原料(石灰石など)や粉コークスの予備処理方法である。先に述べたように石灰石の配合率は新原料に対して 10 mass%、粉コークスでは約 5 mass%であるが、擬似粒子中の副原料の賦存位置が変わると、隣接する原料種との反応性や燃焼性の違いなどにより、得られる焼結鉱の性状は異なってくる。粉コークスは鉄鉱石に比べて嵩密度が低く、鉄鉱石の配合体積に対して約 20 vol%と大きな割合を占める。また、焼結化反応を進行させるための熱源であり焼結化反応に重要な役割を果たす。したがって、本研究では、粉コークスの賦存状態の影響に着目して検討した。鉱石の場合と同様に、粉コークスの造粒性も、水分の相互作用(Fig. 1-9 の[2])により影響を受ける。仮に、擬似粒子の内部に粉コークスを埋没させることを志向する場合には、微粉鉱石の凝集体や粗粒の造粒粒子中を一旦解砕するなどして、粉コークスと鉱石を均一に混合する必要がある。逆に、擬似粒子の表面近傍に粉コークスを配置することを志向する場合には、最初に鉄鉱石の造

粒を完了させたのちに、粉コークスを後から配合するなど、予備処理プロセスの順番を考慮する必要がある。すなわち、微粉鉍石の予備処理プロセスを検討する上で、最初に、擬似粒子中の粉コークスの適正な配置を明らかにする必要がある。

以上の微粉鉍使用時の課題[1]～[4]については、(1)鉄鉍石と水分の相互作用(2)擬似粒子中の粉コークスの適正配置(3)擬似粒子の構造制御技術、の 3 つの課題として集約される。次に、それぞれの課題に関して、既往の研究とその不足部分について順次述べる。

1.4 既往の研究

1.4.1 鉄鉱石と水分の相互作用

これまでに、鉄鉱石と水分の相互作用について、広範な研究^{55, 96, 97)}が報告されている。Fig. 1-10に示すように、乾燥した鉄鉱石に添加された水分は、鉄鉱石粒子表面を濡らし、その後個々の粒子間を浸透するか、または鉱石粒子中の気孔を通じて粒子内に移動する。水と粒子の接触角が小さいほど、粒子表面の水膜の面積が増加し、架橋力が増加する。したがって、濡れ性は造粒性に大きな影響を及ぼす。粒子間の水の浸透に関しては、浸透速度が速く、かつ水の添加量が多いほど、付着に寄与する架橋ポイントが増加し擬似粒子径が増加する⁹⁸⁾。粒子内への水分移動に関しては、粒子内に吸収された水分は架橋力に寄与しない。焼結過程においても、水分蒸発に必要な熱量を投入する必要があるため、エネルギーロスとなる。熱収支の観点では、新原料原単位 1100 kg/t-s、返鉱原単位 200 kg/t-s、粉コークス原単位 55 kg/t-s、造粒水分 7.5 mass%とすると、凝結材燃焼熱 1.6 GJ/t-s に対して、水分蒸発に必要な熱量は約 250 MJ/kg と粉コークス燃焼熱の約 15%を占める。また、焼成過程で蒸発した水分は、焼結ベッド下層部で再凝縮して高圧損の湿潤帯を形成⁹⁹⁾し、焼結生産性に悪影響を及ぼす。したがって、必要最低限の造粒水分値を見極めることが重要である。

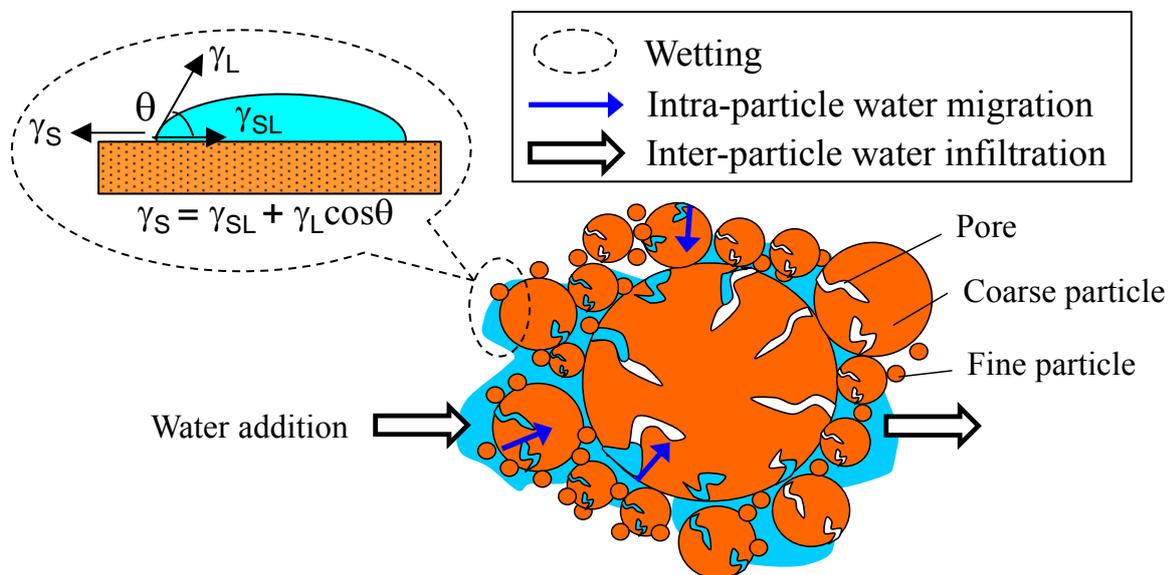


Figure 1-10. Interactions between ores and water.

1.4.1.1 鉄鉱石の濡れ性

鉄鉱石粒子の濡れ性の代表的な測定手法は、湿潤熱、液滴法と毛管上昇法 (Washburn Capillary Rise; 以降 WCR 法¹⁰⁰⁾) が挙げられる。湿潤熱に関しては、Sato らは、鉱石粒子が濡れる際のエンタルピー変化を湿潤熱として測定することで鉄鉱石微粉の湿潤熱を直接測定した¹⁰¹⁾。この研究によると、湿潤熱の高い鉱石からなるペレットでは、圧縮強度が向上する。液滴法¹⁰²⁾は、鉄鉱石の圧粉成型体や塊鉱石のドリルコアサンプルなどの固体平面上に、水や有機溶媒を滴下して接触角を直接観察する手法である。Maeda らは、この方法を採用して水と鉄鉱石粉末の濡れ性を調査し、気孔率が 15 vol%以下の基板表面には液滴が残存し、表面粗さが大きいほど接触角が大きくなることを報告している¹⁰³⁾。これは、測定の際に基板気孔率や表面粗度を一定とするなどの技術的な工夫を要することを示唆している。液滴法を適用することが困難な場合には WCR 技術が広く使用されている^{50, 87, 104, 105, 106)}。WCR 方程式は、式(1-3)で示される。

$$H = \sqrt{\frac{R\gamma\cos\theta}{2\eta} \cdot t} \quad (1-3)$$

ここで、 H :毛管上昇高(m)、
 R :毛管半径(m)、
 γ :液体の表面張力(N/m)、
 θ :固体表面の液体接触角(rad)、
 η :粘度(Pa·s)、
 t :浸漬時間(s)、である。

粉末試料の接触角 θ は、毛管上昇高 H の径時変化の傾きから上式より算出する。測定方法は、Fig. 1-11aに示すように、鉄鉱石粉末を一定の装入条件下で透明なサンプル管に装填する。充填密度や空隙率を調整するために加振器などが用いられる。サンプル管の上部は秤量器に接続され、サンプル管の底部を水と接触させ、水の吸収による重量増加を記録する。また、浸透前線の位置をビデオカメラで連続的に記録する。充填試料の毛管半径 R の評価として、原料の粒度分布や空隙率を揃えて有機溶媒の浸透高さを測定し、接触角を 0° と仮定して算出する。

接触角の測定精度を向上させる目的で、2種類の溶媒を用いて充填層上部の圧力を実測して接触角を評価する Washburn Capillary Rising Osmotic Pressure 法

が報告されている^{107, 108})。Fig. 1-11b に示す例では、直径 7 mm、長さ 190 mm の石英製サンプル管に鉄鉱石粉末を充填し、石英管上部の密閉空間に圧力計を取り付ける。サンプル管の底面を溶媒と接触させた後、毛細管力と密閉空間の内圧が釣り合い毛管上昇が見掛け上停止するまで測定を継続する。この時の内圧の時間変化¹⁰⁷)または最終平衡圧力¹⁰⁸)から、接触角を評価する。溶媒には、水とシクロヘキサンなどの有機系溶媒が用いられる。

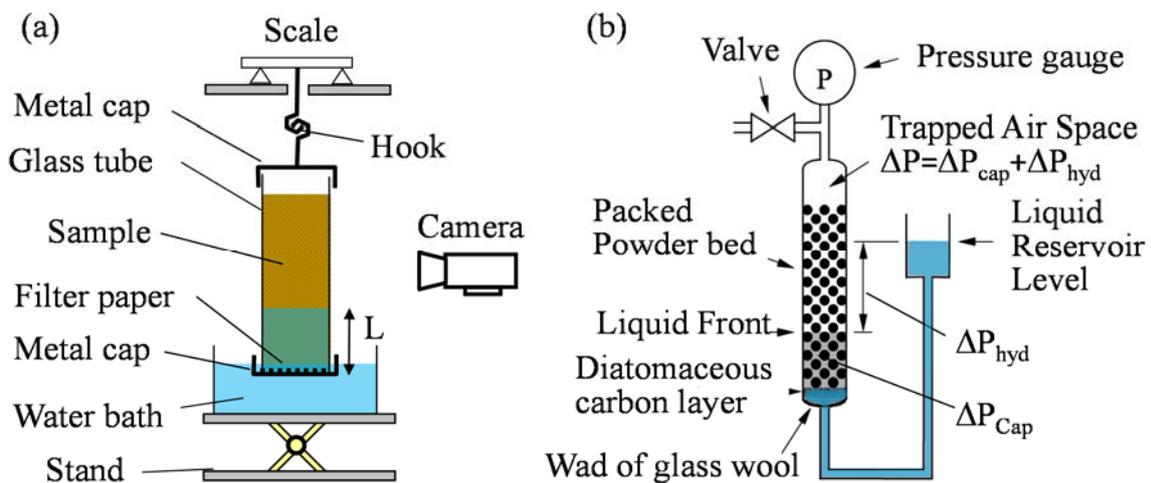


Figure 1-11. Schematic images of contact angle measurement.

(a) WCR, (b) WCR Osmotic pressure¹⁰⁸).

接触角に及ぼす鉱石組織の影響としては、 FeO ⁸⁷⁾、 Fe_2O_3 ¹⁰⁸⁾、ゲーサイト¹⁰⁷⁾について報告されており、マグネタイト含有鉱石や南米鉱石は豪州鉱石と比較して濡れ性が悪いことが報告されている。Iveson ら¹⁰⁸⁾は、鉱石中のヘマタイト組織の増加(ゲーサイト組織の減少)にともない、粉鉱石と水の接触角が増加することを示した(Fig. 1-12)。これは、水酸化鉄(ゲーサイト鉱石の主成分)と水の親和性が高いことが原因と考えられ、ゲーサイトおよびヘマタイト系鉱石と水の付着エネルギーをヤングの式に導入し、接触角を定式化する試み¹⁰⁷⁾もなされている。

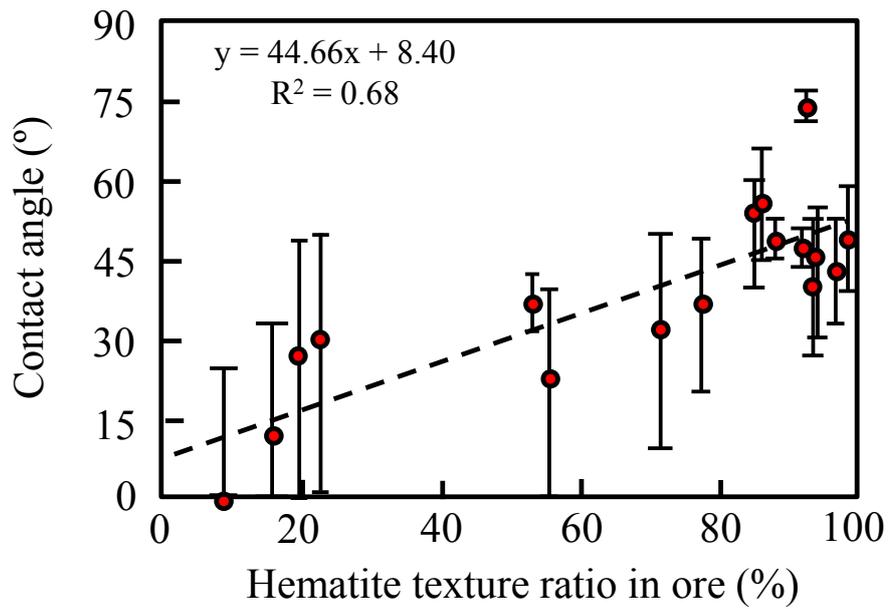


Figure 1-12. Contact angle versus ore hematite contents¹⁰⁸.
(Error bars show 95% confidence intervals.)

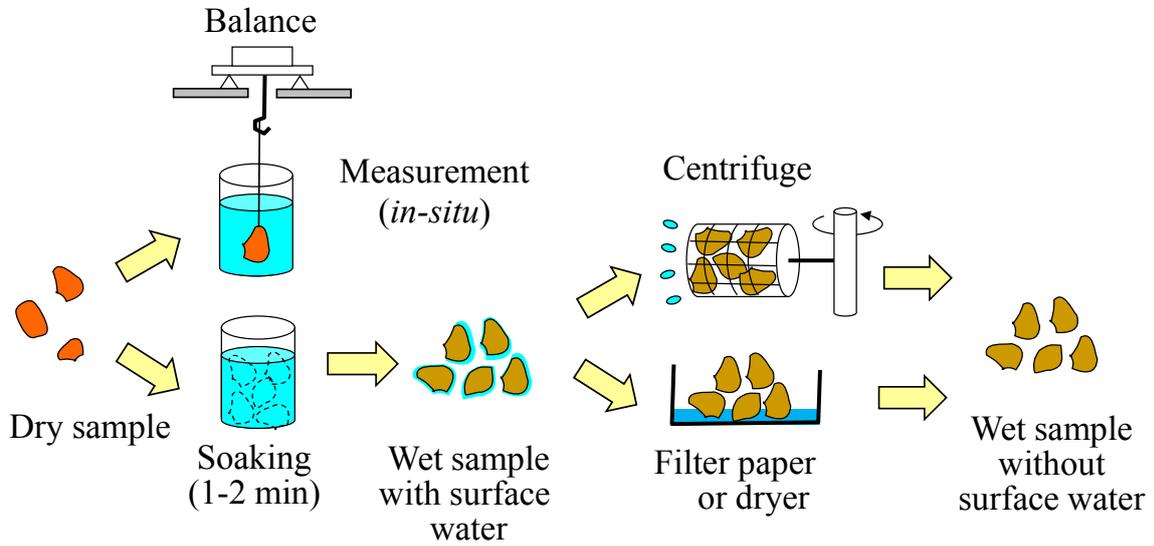


Figure 1-13. Measurement of intra-particle water migration.

1.4.1.2 鉄鉱石粒子内への水分移動現象

鉄石粒子内の水の移動速度の評価に関しては、Fig. 1-13 に示すように、いくつかの方法が提案されている。Iveson ら¹⁰⁹⁾は、塊鉄石から切出した一辺 30 mm のブロックサンプルを水中に吊るして、その重量変化から水分移動量を評価している。Hagen-Poiseuille 式を基に、細孔内にトラップされた空気と、空気の水への溶解を考慮して移動速度の解析を行っているが、粉鉄石との粒径差が大きく、気孔構造も異なると考えられる。その他には、サンプルを一定時間水に浸漬させた後に、乾燥などにより表面水分を除去する手法^{28, 110, 111, 112)}や遠心分離機で表面水分を除去する方法^{55, 97, 113)}が報告されている。浸漬法²⁸⁾では、粒径-2+1 mm の鉄石粒子 50 g を丸篩にセットして 2 分間水に浸漬させ、その後浸漬試料の表面水分を濾紙で除去する。遠心分離法では、粒径-2.8+2.0 mm および-1.0 mm の鉄石を使用し⁵⁵⁾、浸漬後の試料を遠心分離器で脱水する。Matsumura らは、粒子内へ完全に水分が浸透する時間を測定し、浸透完了時間は、ドラムミキサー内の滞留時間よりも十分に長いことを報告している (Fig. 1-14)¹¹²⁾。

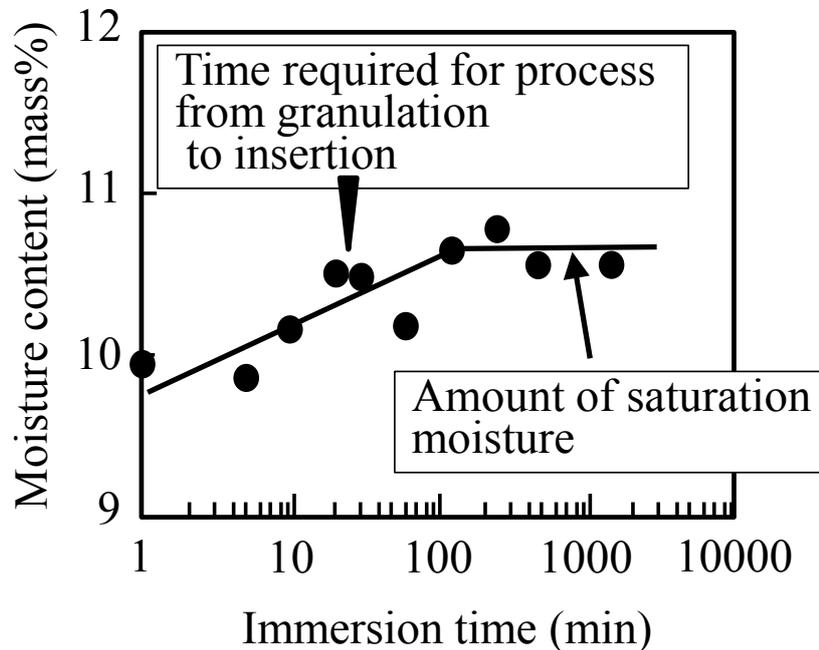


Figure 1-14. Relationship between immersion time and moisture contents¹¹²⁾.

Khosa and Manuel は、LOI(Loss on Ignition: 1000°C における強熱減量率)、 Al_2O_3 、 SiO_2 含有量、および細粒比率を変数とした造粒水分予測の経験式を導入した¹¹⁴⁾。これは、LOI が吸収水分の指標となり得ることを示している。しかし、Matsumura ら¹¹²⁾および Lv ら¹⁰⁴⁾は、開気孔体積の増加にともない適正水分値は低下すると報告しており、気孔径は吸収水分の指標として負の相関を有することを示している。したがって、気孔内部に水が完全に浸透するには時間がかかることを考慮すると、吸収水分を評価する際には、浸透速度や実機で想定される水分との接触時間を考慮すべきである。しかし、粉鉱石を対象とした粒子内への水分浸透ダイナミクスについては、これまで報告がない。従来 of 毛管上昇式では、気孔構造の取り扱いに関する検討がされておらず、鉱石毎の性状を十分に反映できていないという問題がある。粒子内への浸透現象は、鉱石の気孔構造に大きく依存するため、鉱石性状を考慮して評価する必要がある。

1.4.1.3 鉄鉱石粒子間への水分浸透現象

造粒性に寄与するのは粒子表面の水分である。Konishi ら⁹⁷⁾は、粒子内部に吸収される水分と表面水分(有効水分)を分離して評価することを試み、附着性に及ぼす有効水分の影響は、鉱石毎に大きな差異は無いことを報告している。Sato ら¹¹³⁾も、鉱石種に依らず表面水分を一義的に扱えるものと仮定し、通気性予測モデルを構築した。しかし、実際の造粒プロセスにおいては、鉱石原料は単一の粒子として存在せず、多数の粒子群が堆積した状態にある。添加された水分が表面水分として機能するためには、少なくとも堆積原料中に水分が十分に浸透するか、水分と粒子を接触できる状態を強制的に作り出す必要がある。土壌物理の分野において、粉体充填層中の水分浸透速度におよぼす土壌物性の影響について多くの知見がある。例えば、Takagi and Baba¹¹⁵⁾は、土柱内の鉛直下向きの降下浸透水のダイナミクスを検討し、充填層中の空隙の内圧により上部からの水の浸透速度が抑制され、土壌表面に湛水が生じるメカニズムを明らかにした。Tamai ら¹¹⁶⁾は、土の間隙ネットワーク構造を毛細管で近似し、初期水分の存在する土壌系における浸透現象を数値モデルで解析した。Toride ら¹¹⁷⁾は、土壌の水平湿潤および鉛直上向きまたは下向きの湿潤現象を Green-Ampt 式¹¹⁸⁾を用いて数値解析し、Washburn 式と Green-Ampt 式の適合性を議論している。これらの知見に基づくと、鉄鉱石においても、鉱石毎の粒径や接触角、空隙率などの物性値を与えることで、浸透現象を議論することが可能であり、その評価には Fig. 1-11a に示す WCR 法が簡便であり広く採用されている。Fig. 1-15 に鉱石毎の毛管上昇速度の評価例⁸⁷⁾を示す。毛管

上昇速度(dh/dt)は、毛管高さ(h)の増加に伴い減少し、同じ毛管高さで比較すると、Ore A(豪州へマタイト鉱石)は、Ore C(マグネタイト含有鉱石)に比べて浸透速度が大きい。これは先に述べた Iveson らの結果¹⁰⁸⁾と同様の傾向である。また、南米産 SF は豪州産 SF よりも濡れ性が悪く細粒であるため、浸透速度が小さいことが知られている⁸⁷⁾。

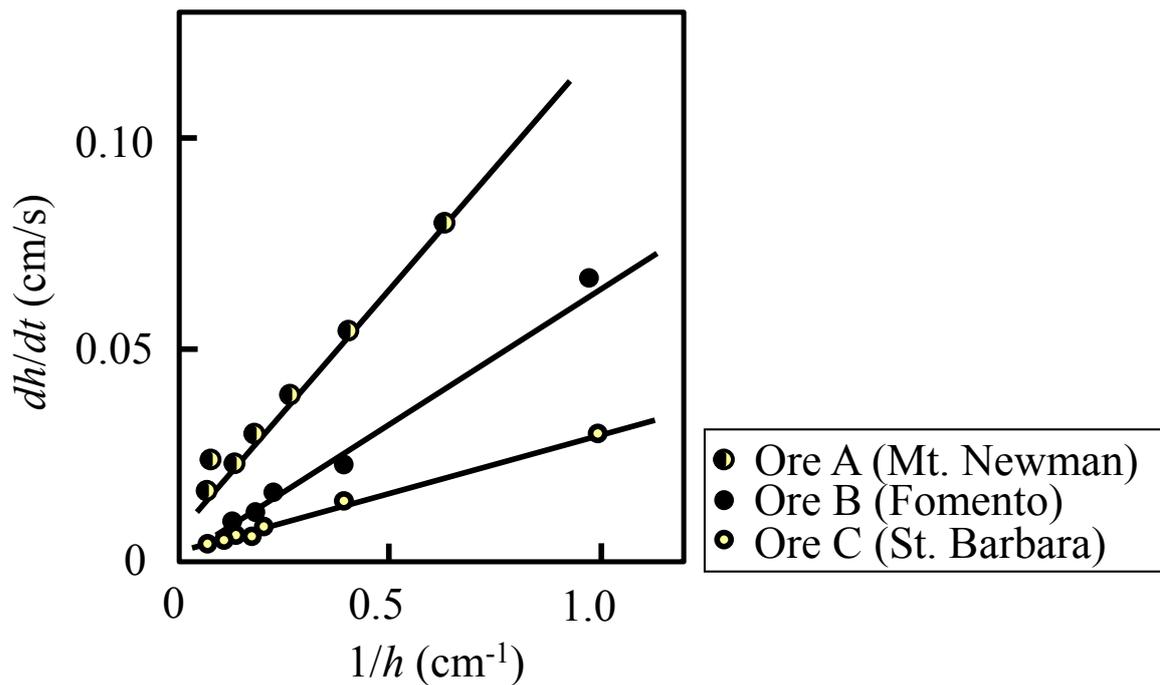


Figure 1-15. Relationship between immersion height and speed.⁸⁷⁾

今後、鉱石性状の変化に伴い、鉱石中の粗粒と微粉の比率が変化することが予想され、微粉の造粒には微粉粒子間への水分の供給、すなわち表面水分の確保が必須となる。しかし、粗粒鉱石の存在下では、添加された水分の一部は粗粒粒子の気孔内部に移動するため有効な表面水分量が減少する¹¹²⁾。有効水分量を確保するためには、粒子内への水分移動を抑制し粒子間浸透を促進させることが重要であり、水分移動のダイナミクスを明らかにする必要がある。粒子間の水分浸透に関しては、式(1-3)に示すように、鉱石性状に大きく依存するが、浸透速度がどの因子によって大きく影響を受けるのかについて、実際に使用される鉱石性状に基づいた議論はされていない。したがって、粒子間の水分浸透挙動のダイナミクスに及ぼす鉱石性状の影響を把握することが課題である。

1.4.2 擬似粒子中の粉コークス配置

1.4.2.1 原料の造粒性に及ぼす粉コークス配置の影響

微粉原料使用時の擬似粒子構造に関しては、擬似粒子中の核粒子の有無、他の鉱石種や石灰石、粉コークスとの近接の有無など、多数の組み合わせが存在する。Hidaら¹¹⁹⁾は、擬似粒子中の粉コークスの賦存状態を4形態に分類した。Fig. 1-16に、粉コークスが擬似粒子の付着粉層内に賦存する場合(a)と、粉コークスが擬似粒子内部に存在する場合(b)の模式図を示す。

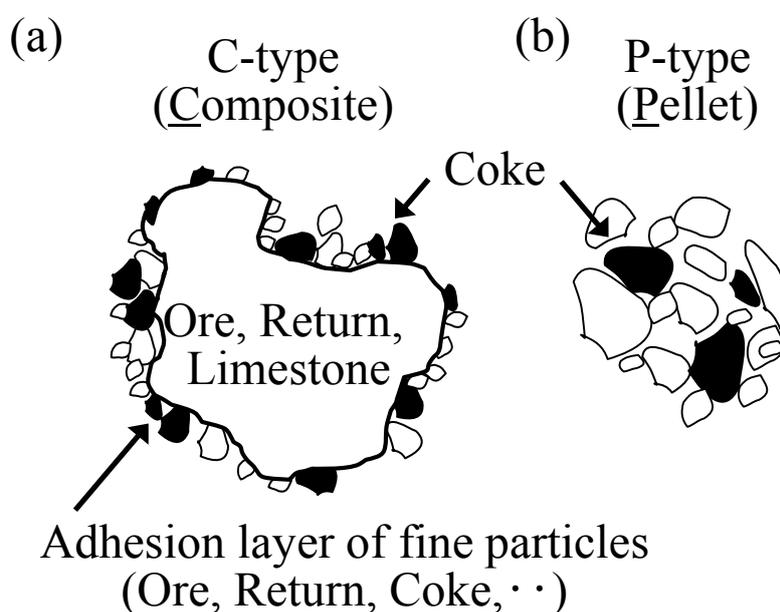


Figure 1-16. Coke breeze distribution in granules¹¹⁹⁾.

粉コークスを適正に被覆し、C型擬似粒子構造を実現するためには、鉱石擬似粒子の性状に応じて適正な被覆条件を選定する必要がある^{50, 84, 127)}。ドラムミキサー内では擬似粒子の崩壊と成長が同時に起こっていることから、擬似粒子の強度や外装時間によって、S型(コークス単体)、S'型コークス粉(コークス粉表面に付着粉のある構造)、C型擬似粒子、P型擬似粒子の比率が変化する。Oyamaら⁵⁰⁾は、粉コークスは水との濡れ性が悪く、転動造粒時の衝撃により粉コークスは容易に擬似粒子を崩壊させることから、粉鉱石の擬似粒子に関しては30s程度の粉コークス外装時間が適正であるとしている。外装法の適用された倉敷第2焼結機のドラムミキサー仕様(直径4.2m、ミキサー長21m、造粒時間360s)を基に、PFを多量に使用するHPSプロセスの粉コークス被覆時間(直

径 4.4 m、ミキサー長 17.5 m⁸⁴⁾)を推定すると、外装時間は数分程度となる。Kamijo ら¹²⁷⁾も、PF のグリーンボール製造時に採用した被覆時間 30 s は短いと述べており、粉鉱石の場合に比べて PF 擬似粒子に対しては、粉コークス被覆時間を長く確保すべきことを示唆している。

1.4.2.2 焼結鉱組織に及ぼす粉コークス配置の影響

高品位微粉鉱石の焼結利用はスラグ比の低減に直結し、高炉還元材比低減に資するものであるが、焼結鉱の高被還元性・低還元粉化性を最大限に発現させるためには、焼結鉱組織の作り込みが重要である。同様に、焼結鉱組織の設計には、元となる擬似粒子構造の適正化が必須である。焼結反応で生成する鉱物組織の還元速度については、これまでに数多く検討されており、拡散結合組織の微細型ヘマタイトおよび微細型 CF の還元速度は速く、熔融組織から晶出した柱状 CF は著しく還元速度が小さいことが知られている^{19, 120)}。拡散結合型の微細型ヘマタイト鉱および CF 組織を形成させるためには、低 SiO₂ 鉱石の使用量を増加させ、焼成温度を低温化して CF の分解を抑制することが必要である。したがって、鉱石配置の観点では、高品位選鉱微粉や脈石分の低いヘマタイト系鉱石を擬似粒子の中心に配置する構造が理想である。焼成温度を低温化するためには、粉コークスの配合量を低減することが有効である。しかし、単純に粉コークス配合量を低下させると、PF 擬似粒子内の融液流動性を十分に確保できず強度が低下する。したがって、融液の生成に必要な温度域を出来るだけ長く確保する必要がある。近年、都市ガスおよび酸素を焼結機上部から導入し、粉コークスの一部を熱量置換する技術^{121, 122)}が報告され、焼結層内の燃焼帯の幅を拡大しながら、燃焼最高温度の低下が可能となった。この技術による凝結材原単位の削減効果は 0.3 mass%(3 kg/t-s)と報告されている。

粉コークスの燃焼状態は、擬似粒子中のコークス賦存状態と密接に関係する。従来から、擬似粒子中に粉コークスが埋没すると、燃焼性が悪化することは知られており、1975 年には釜石第 1 焼結工場において粉コークスを分割して添加する造粒法が実用化された¹²³⁾。Hida ら¹¹⁹⁾は、コークス燃焼速度に及ぼす影響を系統的に整理した。それによると、C 型擬似粒子の粉コークス燃焼速度は、P 型擬似粒子や、S'型コークスよりも大きい。HPS プロセスにおいても、PF グリーンボール(GB)の粒径を 10 mm 程度に制限し、GB の外層に微粉コークスを被覆することで、GB 内の伝熱と GB の界面同士の結合を両立させている⁸⁵⁾。分割造粒プロセスでも、PF は高 Al₂O₃ 鉱石の A 系で使用され、粉コークスとその他鉱石は B 系造粒ラインに配分され、粉コークスの機能を確保している⁴⁵⁾。

また、焼結ベッド内のマクロ的な焼結性状に及ぼす粉コークス賦存状態の影響については、Kasai ら^{47, 124)}は、焼結ベッド内の直径 30 mm 高さ 4 mm の領域に粉コークスを偏析配置させ、X 線 CT を用いて焼成過程における空隙の成長を *in-situ* 観察した。その結果、Fig. 1-17 に示すように、粉コークス偏析部の周囲では粗大な空隙が多く生成し、特に下方部ではその影響が大きいことを示した。これは、Hida らの分類に照らし合わせると、S 型、S'型および C 型コークスの燃焼効果と見る事が出来る。

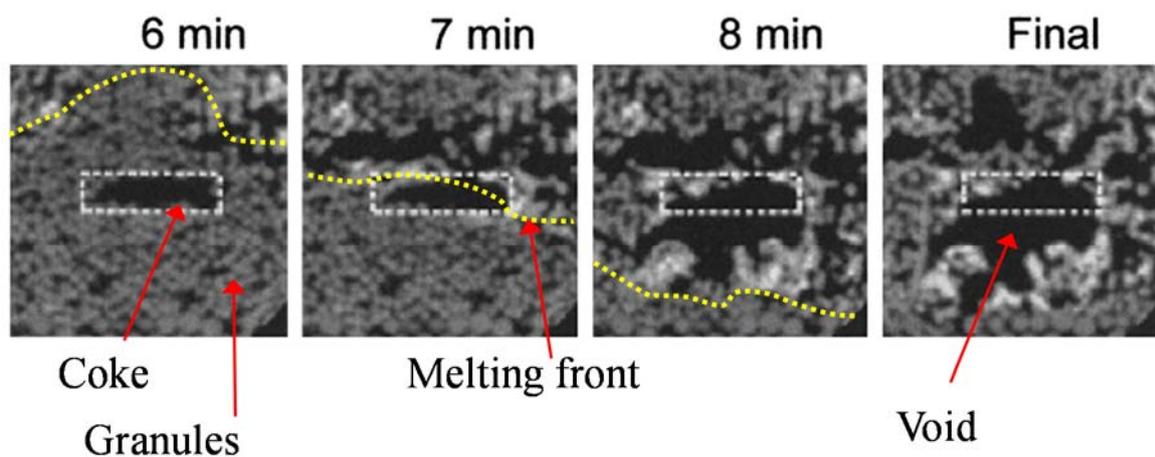


Figure 1-17. Coke segregation effect in sinter bed⁴⁷⁾.

(Captions and melting front lines were added for explanation.)

一方で、Otomo ら¹²⁵⁾は、ミニペレット中に含まれる粉コークス比の影響を検討し、粉コークス比の増加により、ミニペレット周囲の焼結原料の焼結化反応も進行し、気孔成長が促進されることを示している。これは、P 型コークスとしての効果と見る事が出来る。Inazumi and Kasama¹²⁶⁾は、粉コークス比の変化に伴う焼結ベッド全体の気孔成長・焼結化反応を評価しており、粉コークス比が過多となると緻密な大塊が形成するとともに未焼結構造も発生し、焼結ベッド全体として不均一な焼成状態となることを指摘している。Kamijo ら¹²⁷⁾は、PF のグリーンボールに無煙炭を被覆した炭材内装ペレットを焼結ベッドの下層部に装入し、焼結性状を評価した。その結果、ペレット同士の融着により風量が低下し生産性は著しく低下した。この時の実験では SiO₂ 濃度が 1.0 mass% と低スラグ PF を用いているが、C 型コークス構造の場合にも、焼結層内の偏析に応じて、無煙炭の被覆量を適正化し、燃焼雰囲気制御の必要性を示して

いる。したがって、微粉原料の擬似粒子の周囲に粉コークスを被覆する構造を指向した予備処理プロセスが有効である。

以上のように、鉍石原料の配合条件により、擬似粒子強度が異なるため、同じ被覆条件でも C 型コークスとして残存する比率も変わる。しかし、従来の研究では、擬似粒子強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響について、詳細な検討はされていない。また、擬似粒子の熱間性状や焼結ベッド内のマクロ的な気孔構造変化に及ぼす影響についても、粉コークス賦存状態の影響について検討はされていない。今後の微粉鉍石の多様な変化に対して、粉コークス配置の影響を把握することは、鉍石と粉コークスの原料予備処理プロセスのフローを検討する上で重要である。

1.4.3 擬似粒子構造の制御技術

1.4.3.1 擬似粒子強度の支配因子

鉄鉍石粒子の結合様式は、粉体同士の付着が架橋力支配である Pendular および Funicular 領域⁹⁹⁾にある。粉体間の水分が Capillary 領域に近づき、水分飽和度がある閾値を超えると可塑性を有するようになり、擬似粒子の強度は急激に低下する^{128, 129)}。一般的に、擬似粒子強度は式(1-4)と(1-5)で表される¹³⁰⁾。

$$\sigma = \psi \cdot P_c + f(\mu) \quad (1-4)$$

$$P_c = C \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\gamma \cos\theta}{D_p} \quad (1-5)$$

ここで、 σ :引張強度(Pa)、

ψ :水分飽和度(-)、

P_c :入口吸引圧(Pa)、

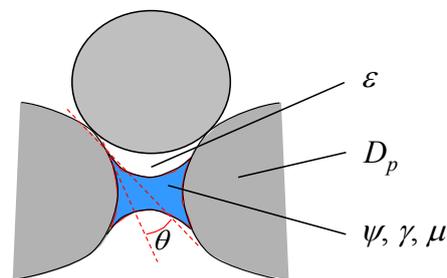
$f(\mu)$:粘性による外力 (μ :液体の粘度 (Pa·s))、

C :形状係数 (構成粒子が球体の場合は $C=6$)、である。

強度評価に関しては、微粉鉍石の凝集強さ⁵⁵⁾、圧縮強度¹⁰¹⁾、擬似粒子の充填層の一軸せん断試験¹³¹⁾などの方法により評価されている。式(1-4)、(1-5)より、水分飽和度が大きいほど強度が高い。また、濡れ性が良く($\cos\theta$ が大き)、粒径と空隙率の小さい充填層ほど、水分を保持しやすいため、粉体同士間の結合力(吸引圧)が大きい。さらに、液体の表面張力や粘性の増加によっても、擬似粒子の強度は高くなる。鉄鉍石の擬似粒子の水分飽和度は $0.5^{50)} \sim 0.9^{132)}$ 近傍で、

ペレットでは 0.9~1.0 程度¹²⁹⁾と報告されている。擬似粒子中の水分が不均一に分散したり、水分飽和度が低下すると、粉体間の結合力が低下し、擬似粒子強度が低下する。Fig. 1-18 に、擬似粒子強度を支配する因子を示す。原料条件が同一であれば、適正な転動衝撃力を加えて粒子内の空隙率を低減したり、水分を均一分散させて飽和度を向上させることにより、擬似粒子強度の向上が可能である。構成粒子の粒度分布の制御に関しては、戸畑第3焼結機の選択造粒ラインにおいてローラプレス機が導入¹³³⁾されており、原料粒径の低下により造粒強度を向上させることが可能である。また、増粘剤などのバインダー添加により粒子間の架橋力を増加させることも有効である。経済性の観点から、一般的な焼結プロセスではバインダーとして生石灰が用いられている。微粉と水分の分散性向上を指向した、アニオン性高分子分散剤(APD: Anionic Polymer Dispersant)による造粒性改善^{60, 61)}も報告されており、実機で使用されている。

したがって、擬似粒子強度の主要因子である粉体間の空隙率を低減するとともに、水分架橋数を最大化するためには、十分な大きさの外力により水分や微粉を分散させて造粒する必要がある。



Symbol	Items	Controlling Factors
ψ	Saturation ratio	Water content / Property of material
ε	Voidage	Impact action from mixer
		Size distribution of material
D_p	Particle diameter	Size distribution and surface condition of material
θ	Contact angle	Property of surface condition and material
γ	Surface tension	Property of liquid and additives
μ	Viscosity	

Figure 1-18. Key factors of granule strength.

1.4.3.2 擬似粒子の造粒挙動

擬似粒子の成長に関する理論的なアプローチとしては、Umeya and Sekiguchi¹³⁴⁾は擬似粒子径の経時変化を速度論的に解析し、含水率の増加にともない凝集速度係数が増加することを見出した。また、転動中の粒子表面への余剰水分の浸出度合によって造粒様式が大きく変化し、原料の粒度分布によっても造粒速度が大きく異なることを示している。Waters ら¹¹⁰⁾は、付着粉と核粒子の境界の鉄鉱石粒度を実験的に測定し、これをパラメーターとした造粒成長モデルを構築した。Sakamoto は行列式を用いて造粒モデルを構築し、異なる造粒パラメーターを付与することで、造粒過程を予測できることを報告している¹³⁵⁾。Kano ら¹³⁶⁾は、離散要素法(DEM: Discrete Element Method)によりドラムミキサー内の粒子の動的挙動を解析し、崩壊エネルギーと付着エネルギーのバランスにより粒子成長の可否を整理できることを報告している。

一方、実験的なアプローチとしては、擬似粒子径に及ぼす造粒機の回転数、滞留時間、攪拌エネルギー、占積率などの因子の影響が報告されている。Suzuki らは、微粉同士の付着挙動をドラムミキサーとペレタイザーの Froude 数($=RN^2/g$ 、 R :造粒装置径 (m)、 N :回転数 (1/s)、 g :重力加速度 (m/s^2))や原料水分で整理し、せん断力や原料水分が同程度であれば、造粒性は総転動距離によって整理できることを明らかにした¹³⁷⁾。また、造粒機内における転動状態を Froude 数と占積率で整理し、安定造粒に必要な運転条件を提案している¹³⁸⁾。

1.4.3.3 擬似粒子の崩壊挙動

今後の微粉原料の増加に対して、従来のドラムミキサーでは、粗大な擬似粒子を十分に解砕したり、微粉を分散させるために必要なせん断力が不足している。そのため、微粉と水分の分散を強化するための原料予備処理プロセスとして、攪拌・分散機能に特化した設備導入が必要となる。セメントおよびセラミック製造分野においては、粉体攪拌に関する数多くの知見が蓄積されている¹³⁹⁾。また、製鋼分野では、インペラーによる溶鋼成分の均一攪拌効果に関する研究が古くからおこなわれている¹⁴⁰⁾。従来のドラムミキサーやペレタイザーに対して、高速攪拌機のせん断力は非常に大きく、鉄鉱石プロセスにおいても有効である。Sato ら¹⁴¹⁾は、Fig. 1-19a に示すような高速攪拌機を用いて鉄鉱石の擬似粒子の粒度分布の経時変化を測定し、攪拌羽根の Froude 数の増加に伴い、粗粒の擬似粒子に付着した微粉が剥離して中間粒子に移行し、造粒強度も増加することを報告した(Fig. 1-19b)。Matsumura and Kawaguchi¹⁴²⁾は、ドラムミキサーと高速攪拌機で造粒された擬似粒子の粒度毎の水分分布を測定し、限界水分以上

の含水率を有する箇所が粗粒の発生原因であり、攪拌操作により水分の分布を均一化することで、粒度分布の幅を制御できることを示した。一方、Iveson らは、水分飽和度と擬似粒子の変形指数(S_{def})によって造粒様式を層別し、鉄鉱石をドラムミキサーで造粒する場合には擬似粒子の S_{def} 値が小さく、飽和度が 0.9 付近で安定的に造粒され、飽和度が 1.2 では急激に造粒が進行することを実験で示した¹³²⁾。一方、高速攪拌機で造粒する場合には S_{def} 値が大きく、飽和度 1.2 においても安定的に造粒され、ドラムミキサーと高速攪拌機では安定造粒領域が異なることを示した¹³²⁾。

しかし、既往の研究において、原料予備処理プロセスの定式化の多くは造粒過程に着目しており、擬似粒子の攪拌現象に着目した検討は不足している。毎時 100~1000 トンの原料を連続的に処理する焼結プロセスにおいては、短時間で微粉と水分を混合して次工程(造粒)に供給する必要があるため、攪拌処理の成否は、造粒後の擬似粒子の成否にも関係する。したがって、擬似粒子構造に及ぼす攪拌の影響を基礎的に把握することが不可欠となる。

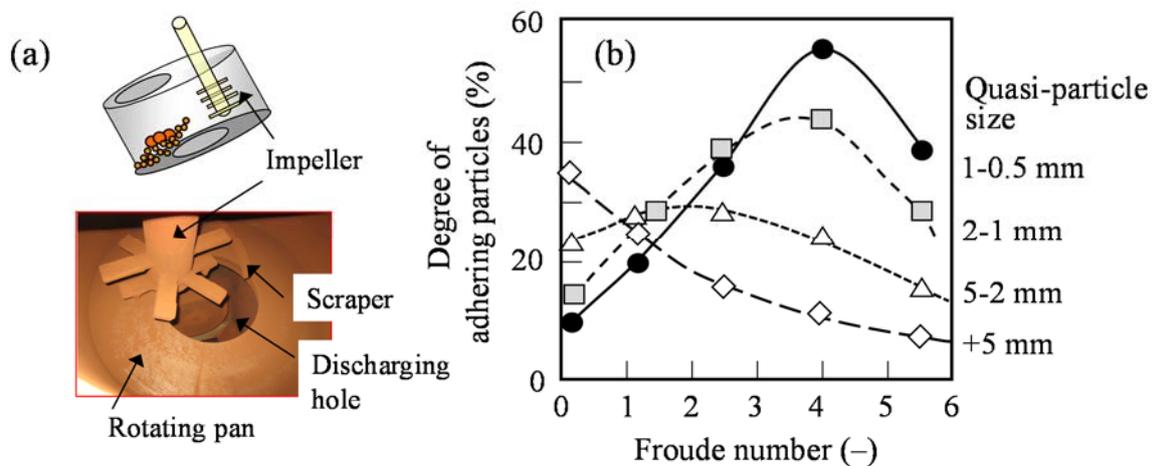


Figure 1-19. (a) Overview of high speed agitating mixer¹⁴³⁾,
 (b) Influence of Froude number on adhering particles¹³⁷⁾.

1.4.3.4 擬似粒子の粒径制御技術

通気性の観点で、焼結プロセスにとって望ましい擬似粒度とは、式(1-2)に示すように平均粒径が大きく、充填層の空隙率が多い粒度分布を有することである。歩留の観点からは、擬似粒子内部への伝熱が確保できる 10 mm 以下とすることが望ましい。Fig. 1-20 に通気性に及ぼす要素を示す。擬似粒子径(D_p)は、使用する原料の粒度分布に大きく依存する。原料粒度によらず擬似粒子径を増加させるためには、造粒プロセス自体の改善が必要である。一方、空隙率(ϵ)を増加させるためには、装入密度の低減¹⁴⁴⁾、粒度分布の均一化¹⁴⁵⁾が有効である。ドラムミキサーとペレタイザーに関しては、擬似粒化性に及ぼす運転条件の影響についての報告¹³⁸⁾がある。

一方、造粒後の擬似粒子を整粒するプロセスに関しては、ペレットプラントでは、焼成不良の原因となる細粒または粗粒の生ペレットを、焼成炉への装入直前にローラースクリーンで選別している。焼結プロセスにおいては、ヤードにおいて粗粒と細粒の鉄鉱石を分級する設備¹⁴⁶⁾や、造粒前に特定の鉱石をジャンピングスクリーンで整粒し、篩上と篩下の擬似粒子を選択的に造粒処理するプロセス、また製造されたミニペレットを整粒・分級するプロセス¹³³⁾が報告されている。しかし、造粒中の擬似粒度分布を制御し、粗粒の生成を抑制する観点での研究例はない。

したがって、今後の微粉原料比率の増加により、不可避免的に発生する粗粒の擬似粒子の発生を抑制し、粒度分布を能動的に制御できる技術が必要である。

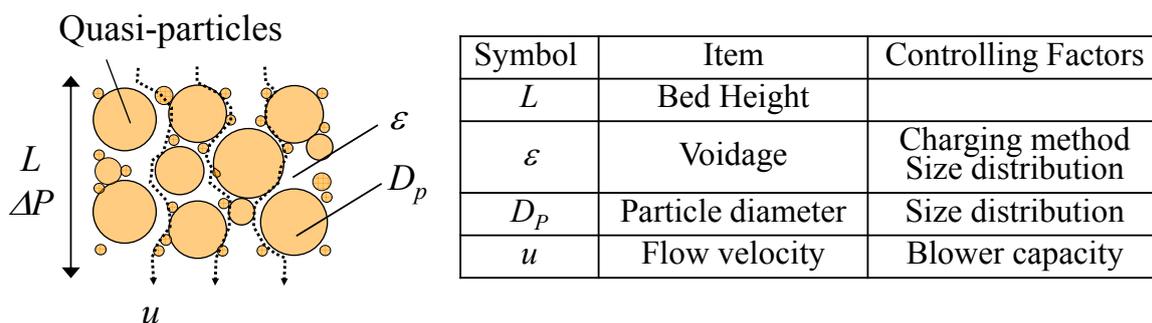


Figure 1-20. Operational factors dominating bed permeability.

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、今後予想される粉鉱石の微粉化および新たな鉄鉱石資源としての高品位選鉱微粉を焼結プロセスで多量使用可能な、原料予備処理プロセスの技術原理を提案することである。既往の研究においては微粉鉱の湿潤特性、粉コークスの配置影響、擬似粒子構造の制御方法、に関する知見が不足している。これらの隘路を追究・解消することで、今後予想される鉄鉱石資源の自由度拡大を図ることを目的とする。Fig. 1-21 には、本研究の目的を達成するために必要な3つの研究項目を示す。

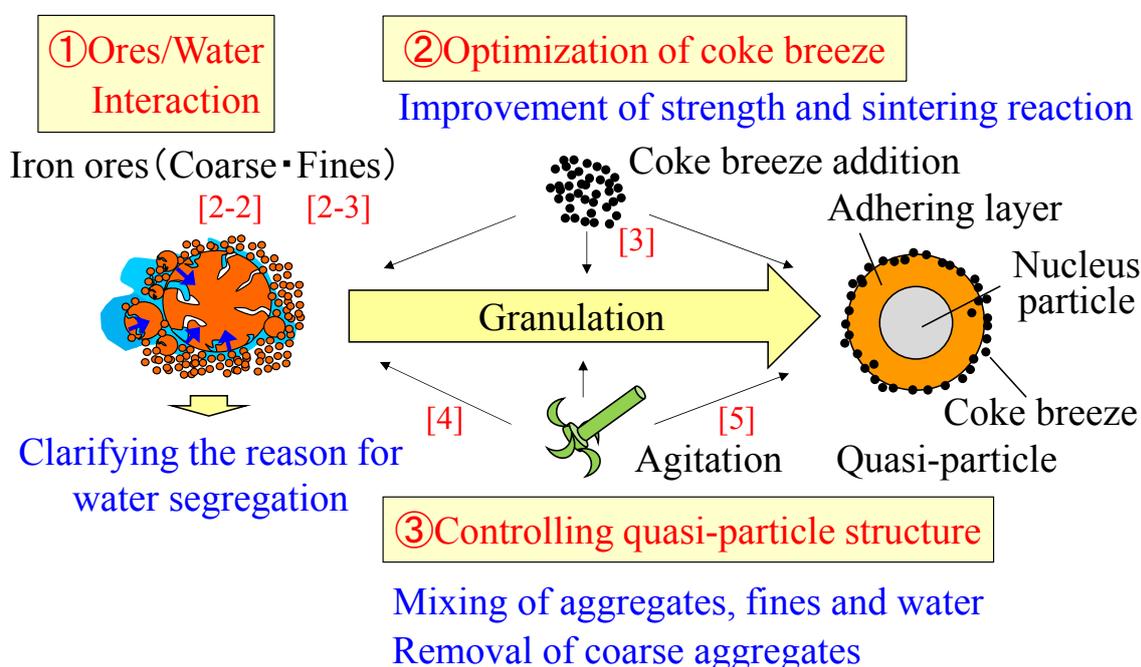


Figure 1-21. Study items for usage of fine ores.

[]: Chapter or Section number

1) 鉄鉱石と水分の相互作用の解明

鉄鉱石の造粒には一定量の水分が必須であるが、鉱石毎に粒度範囲や鉱物組成が異なるため、水分の浸透挙動や水分量が鉱石毎に異なる。一般的に鉄鉱石粒子内に吸収された水分は造粒に寄与せず、粒子表面の水分が造粒に寄与する。鉄鉱石の微粉化および高品位選鉱微粉の使用においては、微粉粒子同士を付着させるために必要な水分量を確保する必要があり、粒子内(Fig. 1-21 の[2-2])および粒子間(Fig. 1-21 の[2-3])の水分移動挙動を把握する必要がある。

本研究では、粒子内部または粒子表面の水分移動ダイナミクスに及ぼす鉱石性状の影響を明らかにする。

2) 擬似粒子中における粉コークスの適正な賦存位置の解明

焼結鉱品質の向上には、被還元性に優れた鉱物組織をより多く残存させ、十分な焼結鉱強度を発現させる必要がある。これを達成するためには、擬似粒子表層に粉コークスを被覆造粒し、粉コークスの燃焼速度を向上させることが有効であるが、被覆過程で擬似粒子の一部は崩壊し、種々の粉コークスの賦存状態を有する擬似粒子が生成される(Fig. 1-21の[3])。しかし、擬似粒子強度や焼結性状に及ぼす粉コークス賦存状態の影響については、これまで詳細に検討されていない。

したがって、本研究では、造粒から焼結までの各過程における粉コークス賦存状態の影響を検討し、鉱石に対する理想的な粉コークス配置を明らかにする。

3) 攪拌操作による擬似粒子構造の制御技術の開発

鉄鉱石の粒度分布は細粒から粗粒領域まで広がっており、比表面積の大きい細粒においては、水分が共存すると粒子間に吸収・保持して凝集体を形成しやすい。これによって水分の偏析が生じ、水分過多または水分不足の部分が発生する。従来のドラムミキサーやペレタイザーでは、このような水分の不均一状態を完全に解消できないため、粗粒の擬似粒子が発生したり、低水分の原料の一部が未造粒粉として残存する。これに対して、造粒工程の前に攪拌操作を予備処理プロセスとして加えることで、微粉由来の湿潤凝集体を解砕し、核粉の二層構造の擬似粒子を形成させることが可能であるが、その攪拌メカニズムについての基礎検討は不足している。また、造粒工程で不可避免的に発生する粗粒の擬似粒子に対して、有効な粒度制御技術が不足している。

本研究では、擬似粒子の崩壊および造粒成長挙動に及ぼす攪拌操作の影響(Fig. 1-21の[4])を明らかにする。さらに、これまでに検討されていない、擬似粒子の整粒操作に関する新しい攪拌技術(Fig. 1-21の[5])を開発し、擬似粒子構造と焼結性状に及ぼす効果を明らかにする。

1.6 本研究の構成

本論文は、以下の全 6 章から構成される。

第 1 章は、序論である。鉄鉱石原料を取り巻く環境変化と、焼結プロセスに及ぼす影響、造粒制御、燃焼制御の重要性を概観し、今後予想される鉄鉱石資源における焼結プロセスの課題と、それに対する既往の研究をまとめ、本研究の目的と論文各章の位置づけを述べた。

第 2 章では、鉄鉱石と水分の相互作用に関して、粒子内部への水分移動挙動(2.2 節)と、粒子間の水分浸透挙動(2.3 節)を検討した。2.2 節では、Fig. 1-21 中の[2-2]で示されるように、鉄鉱石の粗粒を対象とし、粒子内部への水の移動量、移動速度に関して、鉱物組織、気孔構造、粒子径の影響を検討した。従来のも細管モデルに対して、鉱石毎の気孔径分布と閉塞空気の影響を新規に織り込んだモデルを構築し、粒子内への水分移動のメカニズムを明らかにした。次に、2.3 節では、Fig. 1-21 中の[2-3]で示されるように、鉄鉱石の微粉を対象とし、単味鉱、ブレンディング、事前調湿鉱石を用いて粒子間への水の浸透量、浸透速度に関して、鉱石物性および充填構造の影響を明らかにした。

第 3 章では、Fig. 1-21 中の[3]で示されるように、擬似粒子中における粉コークスの適正配置を検討するために、粉鉱石と粉コークスからなる予備造粒ペレットを作製し、擬似粒子強度の測定と X 線 CT を用いた小型焼結試験を実施した。これより、ペレット強度の支配因子および焼結層内の伝熱に及ぼす粉コークス配置の影響を明らかにした。

第 4 章では、Fig. 1-21 中の[4]で示されるように、造粒前の擬似粒子を対象に、高速攪拌機を用いて擬似粒子の水分および粒度分布の変化に及ぼす攪拌条件と原料条件の影響を調査した。次に、擬似粒度分布の径時変化を行列モデルで解析し、崩壊に寄与する行列パラメーター(崩壊度)と、擬似粒子の強度および攪拌衝撃力との関係を考察した。さらに、崩壊度と攪拌初期の擬似粒子径変化の関係を明らかにした。

第 5 章では、Fig. 1-21 中の[5]で示されるように、造粒過程で生じる擬似粒子中の粗粒の駆逐を目的として、造粒機内部で生じる粒度偏析に着目し、攪拌羽根の設置に適した条件を検討した。擬似粒度分布、焼結性状に及ぼす攪拌の効果を検討し、焼結生産性の向上効果を明らかにした。

最後に第 6 章において、本研究の結果を総括した。

1.7 参考文献

- 1) The technical society, The Iron and Steel Institute of Japan: “Production and Technology of Iron and Steel in Japan during 2016”, *ISIJ-Int.*, **57**(2017), p957.
- 2) Japan Iron and Steel Federation: “Raw materials and logistics”, Japanese Steel Industry 2017, JISF, Tokyo, (2017), p10.
(<http://www.jisf.or.jp/en/statistics/sij/index.html>, Access data: 11th Nov. 2017)
- 3) A. D. Brent: “’Back to the future’ – resilience in historical context and implications for the future”, Iron Ore Conf., The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, (2017), p5.
- 4) Greenhouse Gas Inventory Office of Japan: “The GHG Emissions Data of Japan (1990-2015)”, (URL: <http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/nir-e.html>, updated 27th July, 2017, access date 21th Oct, 2017).
- 5) M. Sato, T. Yamamoto and M. Sakurai: “Recent Progress in Ironmaking Technology for CO₂ Mitigation at JFE Steel”, *JFE Steel Giho* (JFE Technical Report), No.32, (2013), p18.
- 6) T. Ariyama and M. Sato: “Optimization of Ironmaking Process for Reducing CO₂ Emissions in the Integrated Steel Works”, *ISIJ Int.*, **46**(2006), p1736.
- 7) M. Naito, K. Takeda and Y. Matsui: “Ironmaking Technology for the Last 100 Years: Deployment to Advanced Technologies from Introduction of Technological Know-how, and Evolution to Next-generation Process”, *ISIJ Int.*, **55**(2015), p7.
- 8) D. Flint, N. Wyche, T. J. Beardsmore and T. J. Griffin: “The importance of iron ore to Western Australia’s economy”, Iron Ore Conf., The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, (2017), p7.
- 9) J. M. Steiler: “State of the art of Blast Furnace Ironmaking”, ICSTI/Ironmaking Conf. Proc., Iron & Steel Society, Warrendale, PA, (1998), p161.
- 10) Y. Matsukura, K. Nakano, K. Sunahara, Y. Ujisawa and T. Yamamoto: “Effect of Burden Properties on Permeability in Blast Furnace”, *Tetsu-to-Hagané*, **87**(2001), p350.
- 11) J. Hancart, V. Leroy and A. Bragard: “A study of the phases present in blast furnace sinter. Some considerations on the mechanism of their formation”, *CNRM Rep.*, DS 24/67, p3.
- 12) I. Tonžetić and A. Dippenaar: “An alternative to traditional iron-ore sinter phase classification”, *Miner. Eng.*, **24**(2011), p1258.
- 13) T. Kawaguchi and M. Matsumura: “Development of Sinter Quality and the

- Technology with Corresponding to the Change of Iron Ore Resources : 100 years of Sintering Process and to the Future”, *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), p148.
- 14) Y. Hida and Y. Nosaka: “Transition of Iron Ore Resources Imported in Japan and Progress in Sintering Technology of Iron Ores”, 217th Nishiyama Memorial Seminar, ISIJ, Tokyo, (2014), p67.
 - 15) K. Nagano: “Current Status and Future Directions of Iron-making Raw Materials-Iron Ore and Coking Coal –”, 196th Nishiyama Memorial Seminar, ISIJ, Tokyo, (2008), p85.
 - 16) Y. Nosaka and Y. Hosotani: “The Current Trend of Iron Ore and Coal Resources and the Future Prospect of Ironmaking Division”, *Tetsu-to-Hagané*, **75**(1989), p1957.
 - 17) Y. Ito and Y. Hida: “Classification of Brazilian iron ores based on their microstructure”, *CAMP-ISIJ*, **13**(2000), p797.
 - 18) F. R. Segura, E. A. Nunes, F. P. Paniz, A. C. C. Paulelli, G. B. Rodrigues, G. Ú. L. Graga, W. R. P. Filho, F. Barbosa Jr., G. Cerchiaro, F. F. Sliva and B. L. Batista: “Potential risks of the residue from Samarco’s mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil)”, *Environmental Pollution*, **218**(2016), p813.
 - 19) M. Sasaki and Y. Hida: “Consideration on the Properties of Sinter from the Point of Sintering Reaction”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p583.
 - 20) H. Soma, M. Wajima, Y. Hosotani and K. Tashiro: “Study of Decrement of SiO₂ Content in Sinter”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p2200.
 - 21) T. Inazumi: *Koubutsu Kougaku*(鉱物工学), Asakura Syoten, Tokyo, (1976), p175.
 - 22) S. Ergun: “Fluid flow through packed columns”, *Chem. Eng. Prog.*, **48**(1952), p89.
 - 23) E. Kasai, W. J. Rankin, R. R. Lovel and Y. Omori: “The effect of Raw Mixture Properties on Bed Permeability during Sintering”, *ISIJ Int.*, **29**(1989), p33.
 - 24) X. Huang, X. Lv, R. Zhang, C. Bai and M. Zhou: “Iron Ore Characteristics and their Application in Optimising the Granulation Process”, *Iron Ore Conf., AusIMM*, Melbourne, (2013), p261.
 - 25) Y. Konishi, K. Igawa, T. Fujii, N. Fujii, M. Okuyama and A. Suemori: “Effect of mini – pellet size on productivity of sintering plant”, *CAMP-ISIJ*, **4**(1991), p1132.
 - 26) D. A. Kissin and T. I. Litvinova: “Mechanism of mineral formation in sintering fluxed sinter”, *STAL*, **5**(1960), p318.
 - 27) N. Oyama, K. Nushiro, Y. Konishi, K. Igawa and K. Sorimachi: “Influence of Matrix Strength and Pore Structure on Sinter Cake Strength”, *Tetsu-to-Hagané*,

- 82(1996), p719.
- 28) Y. Hida, K. Ito, J. Okazaki, M. Sasaki and Y. Umezu: “Evaluation of Coarse Ores for Sintering on the Basis of Their Mineralogical Properties”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p2166.
 - 29) S. Sato, T. Kawaguchi, M. Ichidate and M. Yoshinaga: “Melting Model of Iron Ore Sintering”, *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), p657.
 - 30) E. Kasai, S. Wu and Y. Omori: “Factors Governing the Strength of Agglomerated Granules after Sintering”, *ISIJ Int.*, **31**(1991), p17.
 - 31) Y. Hida, J. Okazaki, K. Ito and S. Hirakawa: “Effect of Mineralogical Properties of Iron Ores on Its Assimilation with Lime”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1013.
 - 32) Y. Hida, J. Okazaki, T. Deno, K. Uekawa, K. Nakamura and M. Migita: “Assimilation of high-goethite ores and use of pisolitic ores in sinter production”, *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), p852.
 - 33) E. Kasai, Y. Sakano and T. Nakamura: “Influence of Iron Ore Properties on the Flow of Melt Formed in the Sintering Process”, *Tetsu-to-Hagané*, **86**(2000), p139.
 - 34) J. Okazaki, K. Higuchi, Y. Hosotani and K. Shinagawa: “Influence of Iron Ore Characteristics on Penetrating Behavior of Melt into Ore Layer”, *ISIJ Int.*, **43**(2003), p1384.
 - 35) N. Oyama, K. Nushiro, K. Igawa and K. Sorimachi: “The Effect of Limonite Ore on the Sintering Mechanism”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p287.
 - 36) R. C. Morris and M. Kneeshaw: “Genesis modelling for the Hamersley BIF-hosted iron ores of Western Australia: a critical review”, *Australian Journal of Earth Science*, **58**(2011), p417.
 - 37) J. M. F. Clout and J. R. Manuel: “Mineralogical, chemical, and physical characteristics of iron ore”, *Iron ore: mineralogy, processing and environmental sustainability*, No.66, ed. by L. Lu, Woodhead Publishing, UK, (2015), p45.
 - 38) T. Kawaguchi: “Commencement of Creating Porous Meso-mosaic Texture Sinter”, Examination Committee on Agglomeration of Iron Ores Unsuitable for Sintering, ISIJ, Tokyo, (2001), p5.
 - 39) C. E. Loo: “A Perspective of Goethite Ore Sintering Fundamentals”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p436.
 - 40) E. Kasai, Y. Waseda and M. V. Ramos: “Thermal Analyses of the Sintering Reactions of Iron Ores”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p539.
 - 41) T. Kawaguchi, M. Hoshi, Y. Hatano, M. Yariyama, H. Hashikawa and K. Kitamura: “Sintering operation under high blending ratio of iron ore with high

- combined water”, *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), p864.
- 42) H. Matsumura, K. Morioka, M. Shimizu, S. Noda and T. Matsuo: “Mechanism of the Non-uniform Sintering on Using a Low-Al₂O₃ Pisolite Ore”, *Tetsu-to-Hagané*, **82**(1996), p23.
- 43) T. Otomo, N. Taguchi, E. Kasai, Y. Omori and T. Kawaguchi: “Mechanism of the Formation of Large Pore in the Assimilated Part in the Sintering Process of Pisolite Ore”, *Tetsu-to-Hagané*, **79**(1993), p1145.
- 44) Y. Hida, J. Okazaki, K. Nakamura, K. Uekawa and N. Kasai: “Development of High-goethite Ore Self-densification Sintering Process”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1021.
- 45) T. Kawaguchi, K. Kuriyama, S. Sato and K. Takata: “Microstructure and Reduction Properties of Sinter Agglomerates by Two Separate Granules with CaO”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1924.
- 46) T. Kawaguchi, K. Kuriyama, S. Sato and K. Takata: “Improvement of Sintering of Iron Ore Fines by Producing Pseudo-particles with Different CaO Content”, *Tetsu-to-Hagané*, **76**(1990), p1642.
- 47) E. Kasai, S. Komarov, K. Nushiro and M. Nakano: “Design of Bed Structure Aiming the Control of Void Structure Formed in the Sinter Cake”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), 538.
- 48) C. Kamijo, M. Matsumura and T. Kawaguchi: “Sintering Behaviour of Raw Material Bed Placing Large Particles”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p544.
- 49) N. Sakamoto, H. Noda, K. Ichikawa, H. Sato and H. Kawata: “A Commercial Production Test of Iron Ore Sinter Using High Amounts of Pisolite Ores and Quality Evaluation of the Sinter Products”, *ISIJ Int.*, **37**(1997), p1066.
- 50) N. Oyama, K. Igawa, K. Takeda, T. Ariyama and T. Jinno: “Influence of Limestone and Coke Breeze Distribution in the Quasi-particle on Permeability during Sintering and Sinter Quality”, *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), p546.
- 51) S. Machida, T. Higuchi, N. Oyama, H. Sato, K. Takeda, K. Yamashita and K. Tamura: “Optimization of Coke Breeze Segregation in Sintering Bed under High Pisolite Ore Ratio”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p667.
- 52) L. Lu, R. J. Holmes and J. R. Manuel: “Effects of Alumina on Sintering Performance of Hematite Iron Ores”, *ISIJ Int.*, **47**(2007), p349.
- 53) S. Machida, K. Nushiro, K. Ichikawa, H. Noda and H. Sakai: “Experimental Evaluation of Chemical Composition and Viscosity of Melts Formed during Iron Ore Sintering”, *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), p755.

- 54) Y. Yamaoka, S. Nagaoka, Y. Yamada and R. Ando: “Effect of Gibbsite on Sintering Property and Sinter Quality”, *Trans. ISIJ*, **14**(1974), p185.
- 55) J. Okazaki and K. Higuchi: “Marra Mamba Ore, Its Mineralogical Properties and Evaluation for Utilization”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p427.
- 56) T. Haga, S. Kasama, T. Kozono and N. Ogata: “Evaluation of Melting Characteristics of Fine Iron Ores by the Tablet Sintering Test”, *Tetsu-to-Hagané*, **82**(1996), p981.
- 57) T. Haga, A. Ohshio, K. Nakamura, T. Kozono and K. Uekawa: “Control Technique of the Melting Reaction in Sintering Process by the Fine Part Selective Granulation of Clayish Iron Ores”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p103.
- 58) T. Haga, A. Ohshio and S. Kasama: “Analytical Research for the Improvement in Iron Ore Sintering Mechanism with the Design of Pseudo-particles”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p169.
- 59) T. Haga, A. Ohshio, Y. Hida, H. Fukuda and N. Ogata: “Improvement of the Melting Reaction in Sintering Process by the Fine Part Selective Granulation of Clayish Iron Ores”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p233.
- 60) T. Okada, J. Okazaki, M. Nakano, K. Kono and S. Miura: “Influence of Polymer Dispersant on the Granulation of Raw Materials for Sintering Process”, *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), p735.
- 61) S. Kawachi and S. Kasama: “Quantitative Effect of Micro-particles in Iron Ore on the Optimum Granulation Moisture”, *Tetsu-to-Hagané*, **94**(2008), p475.
- 62) N. Oyama, T. Higuchi, S. Machida, H. Sato and K. Takeda: “Effect of High-phosphorous Iron Ore Distribution in Quasi-particle on Melt Fluidity and Sinter Bed Permeability during Sintering”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p650.
- 63) K. Morinaga, T. Ikeno and I. Iwasaki: “Comparative Studies on Sintering and Pelletizing”, *Tetsu-to-Hagané*, **50**(1964), p743.
- 64) J. Pan, D. Zhu, H. Pimenta, X. L. Zhou and L. Wang: “Improving Granulating and Sintering Performance by Pretreating Specularite Concentrates Through Mechanical Activation”, *ISIJ Int.*, **53**(2013), p2013.
- 65) J. Pan, B. Shi, D. Zhu and Y. Mo: “Improving Sintering Performance of Specularite Concentrates by Pre-briquetting Process”, *ISIJ Int.*, **56**(2015), p777.
- 66) J. Okazaki and Y. Hida: “Mineralogical properties of pellet feed for iron ore sinter (Effective use of pellet feed in sintering process of iron ores -1)”, *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), p1085.
- 67) T. Kodama, F. Aratani and H. Itaya: “Effect of fine ore addition on the sintering”,

- Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), S30.
- 68) M. Deguchi, Y. Kimura and M. Fukuoka: “Increase in permeability of sintering mixture granulated with fine ores”, *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), S800.
- 69) Y. Kimura, M. Fukuoka and M. Deguchi: “Increase in productivity of sinter by the addition of fine ores having a good granulation characteristics”, *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), S818.
- 70) C. Kamijo, Y. Yamaguchi, M. Hara and T. Kawaguchi: “Influence of Iron Ore Property of Micro-particle Binder on Sinter Productivity (Development of Technique for Sintering with Large Amount of Ultra Fine Ore – 1)”, *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), p858.
- 71) Y. Yamaguchi, C. Kamijo, T. Sasaki and M. Yoshikawa: “Micro-particle addition at Wakayama No.5 Sinter Plant (Development of Technique for Sintering with Large Amount of Ultra Fine Ore – 2)”, *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), p859.
- 72) C. Kamijo, Y. Yamaguchi, M. Matsumura, T. Kawaguchi and S. Nomura: “Development of an iron ore microparticle binder for increasing the concentrate content of sinter blends”, *Iron Ore Conf., The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, (2017)*, p69.
- 73) S. Arino, H. Yoshida, N. Sasaki and R. Haga: “Sintering technique with pellet feed”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), S71.
- 74) H. Matsuoka, H. Soma, M. Wajima, O. Mikuni and Y. Nakagawa: “Agglomeration of fine-grain material by nuclear ore addition in sintering”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), S717.
- 75) A. Suzawa, N. Konno, Y. Kobayashi, C. Sato, H. Soma and M. Wajima: “Operation results of preagglomeration by nuclear ores addition on raw mix : Development of agglomeration of fine-grain material in sintering II”, *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), S31.
- 76) N. Fujii, S. Iyama, S. Nitta, H. Ishikawa and K. Hosomi: “Construction and Operation of Vibro-Granulation-Equipment at Mizushima No.4 DL”, *CAMP-ISIJ*, **2**(1989), p938.
- 77) M. Matsumura, T. Kawaguchi, K. Kitamura, H. Yoshioka and K. Tajiri: “Evaluation of Granulating Method of Fine Materials for Iron Ore Sintering”, *CAMP-ISIJ*, **6**(1993), p97.
- 78) H. Akizuki, Y. Nakajima, A. Suemori, S. Iyama, N. Fujii and T. Kodama: “Separate Granulation for Blending a Great Deal of Pellet Feed”, *CAMP-ISIJ*, **1**(1988), p43.

- 79) T. Murai, S. Komatsu, Y. Hadano, R. Sasagawa and T. Kawaguchi: “Improvement of operation by introducing the high speed agitating mixer at Kokura No.3 sintering plant (Improvement of granulating sinter mixture by introducing the high speed agitating mixer III)”, *CAMP-ISIJ*, **7**(1994), p1038.
- 80) Y. Yamaguchi, C. Kamijo, M. Matsumura, T. Kawaguchi, K. Higuchi and S. Nomura: “Effect of Adhering Particle and Nuclei Particle Ratio at Separate Granulation Process on the Granules Structure”, *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), p254.
- 81) Y. Sassa, H. Ishii and M. Kono: “Effect of Quasi-Particle Structure on Sintering Properties”, *CAMP-ISIJ*, **2**(1989), p49.
- 82) Y. Sassa, H. Ishii and K. Tanaka: “Evaluation for Pre-granulation Process by Test Operation at Kure No.2 Sintering Plant (Development of Pre-granulation Process of Fine Ore -3)”, *CAMP-ISIJ*, **5**(1992), p1154.
- 83) N. Sakamoto, H. Noda, A. Kumasaka and H. Yanaka: “Experimental Evaluation of New Iron Ore Agglomeration Process Based on Permeability and Heat Transfer Characteristics in the Bed”, *Tetsu-to-Hagané*, **75**(1989), p50.
- 84) Y. Niwa, N. Sakamoto, O. Komatsu, H. Noda and A. Kumasaka: “Commercial Production of Agglomerates for Blast Furnace Burdens Using a Large Amount of High Grade Iron Ore Fines”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1029.
- 85) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: “Fundamental Investigation on Production Conditions of New Iron Ore Agglomerates for Blast Furnace Burdens and Evaluation of Their Properties”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1504.
- 86) H. Han and L. Lu: “Sintering technologies of sinter mixtures containing high proportions of magnetite concentrates”, *Iron Ore Conf.*, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, (2017), p31.
- 87) M. Yoshinaga and M. Ichidate: “On the Fundamental Properties of Iron Ore Sinter Feed”, *Suiyo Kaishi*, **18**(1977), p561.
- 88) Y. Nosaka and Y. Hida: “Basic sintering properties of magnetite concentrate (Properties of magnetite ore and its effective usage-1)”, *CAMP-ISIJ*, **11**(1998), p912.
- 89) K. Fujino, T. Murakami and E. Kasai: “Effect of Addition of CaO Component on the Oxidation Reaction of Wüstite Particles in Sintering Bed”, *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), p341.
- 90) Y. Katahira, T. Watanabe and M. Hayashi: “Liquidus Lines in the Fe-rich Region

- of the $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System”, *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), p372.
- 91) M. Matsumura, T. Takayama, K. Hara, Y. Yamaguchi, O. Ishiyama, K. Higuchi, S. Nomura, T. Murakami, M. Hayashi and K. Ohno: “Improvement of Sinter Strength and Reducibility through Promotion of Magnetite Ore Oxidation by Use of Separate Granulation Method”, *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), p388.
- 92) Y. Iwami, T. Yamamoto, N. Oyama, H. Matsuno, N. Saito and K. Nakashima: “Improvement of Sinter Productivity by Control of Magnetite Ore Segregation in Sintering Bed”, *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), p325.
- 93) O. Komatsu, H. Noda, H. Fukuyo and N. Sakamoto: “Evaluation of Granulation Characteristics and Properties of Quasi-particles Using a Large Amount of Iron Ore Fines”, *CAMP-ISIJ*, **5**(1992), p1042.
- 94) L. Lu and O. Ishiyama: “Iron ore sintering”, Iron ore: mineralogy, processing environmental sustainability, No.66, ed. by L. Lu, Woodhead Publishing, UK, (2015), p418.
- 95) J. Okazaki, Y. Hosotani and M. Nakano: “Relationship between the Assimilation Properties of Fine Ores and the Strength of Sinter”, *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), p237.
- 96) J. Haruna, H. Yamada and K. Kojima: “Study about iron ore characterizations”, *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), S819.
- 97) Y. Konishi, K. Igawa, S. Taguchi, A. Suemori and H. Takahashi: “Effect of characteristics of iron ore on quasi-particle formation of sinter mix and porosity of sinter”, *CAMP-ISIJ*, **5**(1992), p1046.
- 98) S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood and B. J. Ennis: “Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review”, *Powder Technology*, **117**(2001), p3.
- 99) M. Wajima, Y. Hosotani, J. Shibata, H. Soma and K. Tashiro: “Condensing Phenomenon of Moisture in Sintering Bed and Its Effect on Bed Permeability”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p1719.
- 100) E. W. Washburn: “The Dynamics of capillary flow”, *Phys. Rev.*, **17**(1921), p273.
- 101) K. Sato, S. Suzuki, K. Ono and Y. Ohno: “Wettability of iron ore powders”, *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), S657.
- 102) A. Marmur: “Soft contact: measurement and interpretation of contact angles”, *Soft Matter*, **2**(2006), p12.
- 103) T. Maeda, C. Fukumoto, T. Matsumura, K. Nishioka and M. Shimizu: “Effect of Adding Moisture and Wettability on Granulation of Iron Ore”, *ISIJ Int.*,

- 45(2005), p477.
- 104) X. Lv, C. Bai, G. Qiu, S. Zhang and M. Hu: “Moisture Capacity: Definition, Measurement, and Application in Determining the Optimal Water Content in Granulating”, *ISIJ Int.*, **50**(2010), p695.
- 105) X. Lv, C. Bai, G. Qiu and M. Hu: “Kinetics of water absorption by the bed of iron ore particles during granulation”, *Powder Technology*, **204**(2010), p138.
- 106) X. W. Lv, C. B. Bai, C. Q. Zhou, H. Xie and R. M. Shi: “New method to determine Optimum water content for iron ore granulation”, *Ironmaking and Steelmaking*, **37**(2010), p407.
- 107) X. B. Huang, X. W. Lv, J. J. Song, C. G. Bai, R. D. Zhang and M. J. Zhou: “Contact angle of water on iron ore fines: Measurement and analysis”, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, **51**(1)B(2015), p33.
- 108) S. M. Iveson, S. Holt and S. Biggs: “Advancing contact angle of iron ores as a function of their hematite and goethite content: implications for pelletising and sintering”, *Int. J. Miner. Process*, **74**(2004), p281.
- 109) S. M. Iveson, K. F. Rutherford and S. R. Biggs: “Liquid penetration rate into submerged porous particles: theory, experimental validation and implications for iron ore granulation and sintering”, *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C. Mineral Process. Extr. Metall.*, **110**(2001), p133.
- 110) A. G. Waters, J. D. Litster and S. K. Nicol: “A Mathematical Model for the Prediction of Granule Size Distribution for Multicomponent Sinter Feed”, *ISIJ Int.*, **29**(1989), p274.
- 111) L. Lu and T. Higuchi: “Recent Advances in Evaluation of Iron Ore for the Sintering Process”, Proc. 10th CSM Steel Cong. & 6th Baosteel Biennial Academic Conf., Metallurgical Industry Press, Beijing, (2015), p1283.
- 112) T. Matsumura, T. Maki, S. Amano, M. Sakamoto and N. Iwasaki: “Effect of Moisture Absorption Behavior on Optimal Granulation Moisture Value of Sinter Raw Material”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p618.
- 113) S. Sato, M. Yoshinaga, M. Ichidate and T. Kawaguchi: “Consideration on the Granulation and the Bed-permeability Model of Sinter Raw Materials”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p2174.
- 114) J. Khosa and J. Manuel: “Predicting Granulating Behavior of Iron Ores Based on Size Distribution and Composition”, *ISIJ Int.*, **47**(2007), p965.
- 115) F. Takagi and Y. Baba: “A Study of Mechanism of Vertical Infiltration”, Proc. Jpn. Soc. Civ. Eng., No.144, (1967), p11.

- 116) N. Tamai, T. Asaeda and Y. Tanaka: “Hydraulic Determination of Permeability in Unsaturated Infiltration by a Capillary Model”, *Proc. Jpn. Soc. Civ. Eng.*, No.381/II-7, (1987), p75.
- 117) N. Toride, K. Watanabe, Y. Hisayuki and M. Sakai: “Infiltration into a Soil profile: 3. Green-Ampt model.”, *Soil Physical Conditions and Plant Growth, Jpn.*, No.115, (2010), p51.
- 118) W. H. Green and G. Ampt: “Studies of soil physics, part I – the flow of air and water through soils”, *J. Ag. Sci.*, **4**(1911), p1.
- 119) Y. Hida, M. Sasaki, T. Enokido, Y. Umezu, T. Iida and S. Uno: “Effect of the Existing State of Coke Breeze in Quasi-Particles of Raw Mix on Coke Combustion in the Sintering Process”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p400.
- 120) N. Sakamoto, H. Fukuyo, Y. Iwata and T. Miyashita: “Kinetics of Reducibility of Sinter”, *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), p504.
- 121) N. Oyama, Y. Iwami, T. Yamamoto, S. Machida, T. Higuchi, H. Sato, M. Sato, K. Takeda, Y. Watanabe, M. Shimizu and K. Nishioka: “Development of Secondary-fuel Injection Technology for Energy Reduction in the Iron Ore Sintering Process”, *ISIJ Int.*, **51**(2011), p913.
- 122) Y. Iwami, T. Yamamoto, T. Higuchi, K. Nushiro, M. Sato and N. Oyama: “Effect of Oxygen Enrichment on Sintering with Combined Usage of Coke Breeze and Gaseous Fuel”, *ISIJ Int.*, **53**(2013), p1633.
- 123) J. Sawamura, K. Ito, S. Uno and M. Ohmizu: “Kamaishi No.1 Shouketsu-Koujyo no Genryo-Jizen-Shorihou ni Tsuite(釜石第1焼結工場の原料事前処理法について)”, *Tetsu-to-Hagané*, **61**(1975), S416.
- 124) E. Kasai and M. V. Ramos: “Effect of Raw Materials Bed Segregation on the Structural Change of Iron Ore Sintering Bed”, *ISIJ Int.*, **39**(1999), p396.
- 125) T. Otomo, Y. Takasaki and H. Sato: “Granule Design for the Sintering with Less Amount of Liquid Phase Formation”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p659.
- 126) T. Inazumi and S. Kasama: “Agglomeration and Densification Processed during Iron Ore Sintering”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1061.
- 127) C. Kamijo, M. Matsumura and T. Kawaguchi: “Production of Carbon Included Sinter and Evaluation of Its Reactivity in a Blast Furnace Environment”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p1498.
- 128) H. Shubert: “Tensile strength and capillary pressure of moist agglomerates”, *Proc. 2nd International Symposium on Agglomeration*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, (1977), p97.

- 129) T. Maki and I. Sekiguchi: “Study for Evaluation and Optimization of Iron Ore Granulation with Consideration of Dynamics and Particle Conditions”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p631.
- 130) S. M. Iveson, J. A. Beathe and N. W. Page: “The dynamic strength of partially saturated powder compacts: the effect of liquid properties”, *Powder Technology*, **127**(2002), p149.
- 131) N. Oyama, H. Sato, K. Takeda, T. Ariyama, S. Masumoto, T. Jinno and N. Fujii: “Development of Coating Granulation Process at Commercial Sintering Plant for Improving Productivity and Reducibility”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p817.
- 132) S. M. Iveson, P. A. L. Wauters, S. Forrest, J. D. Litster, G. M. H. Meesters and B. Scarlett: “Growth regime map for liquid-bound granules: further development and experimental validation”, *Powder Technology*, **117**(2001), p83.
- 133) N. Takamatsu, K. Kurihara, A. Hatanaka, G. Saitoh and H. Kaku: “Development of Iron-making Technology”, *Nippon Steel Giho* (Nippon Steel Technical Report), No.391 , (2011), p79.
- 134) K. Umeya and I. Sekiguchi: “The Mechanism of Tumbling Agglomeration of Damp Powders”, *J. Soc. Mat. Sci.*, **24**(1975), p664, (in Japanese).
- 135) N. Sakamoto: “Iron Ore Granulation Model Supposing the Granulation Probability Estimated from Both Properties of the Ores and Their Size Distributions”, *ISIJ Int.*, **42**(2002), p834.
- 136) J. Kano, E. Kasai, F. Saito and T. Kawaguchi: “Numerical Simulation Model for Granulation Kinetics of Iron Ores Based on Discrete Element Method”, *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), p742.
- 137) S. Suzuki, K. Sato and M. Fujimoto: “Comparison of the granulating characteristics of various pelletizers for sinter raw mixture”, *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), S821.
- 138) S. Suzuki, K. Sato and M. Fujimoto: “Basic Designs and Determinations of Optimum Operating Conditions of Pelletizers for Sinter Raw Mixture”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1932.
- 139) K. Yamamoto: *Kakuhan Souchi no Sekkei to Sousa*(攪拌装置の設計と操作), Kagaku Kogyo-sya, Tokyo, (1971), p1.
- 140) S. Asai: “Kakuhan wo Riyo shita Seiren-Purosesu ni okeru Ryutai-undo to Busshitu-idou(攪拌を利用した精錬プロセスにおける流体運動と物質移動)”, 100th Nishiyama Memorial Seminar, ISIJ, Tokyo, (1984), p76.
- 141) K. Sato, S. Suzuki, M. Fujimoto and Y. Shimomura: “Pseudo-granulation of raw

- materials for sintering by means of a mixer with high speed agitator”, *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), S21.
- 142) M. Matsumura and T. Kawaguchi: “Effect of Moisture Distribution of Sinter Mixture on Granulation Particles”, *Tetsu-to-Hagané*, **87**(2001), p290.
- 143) Japan Airich Co.: URL: <http://www.nippon-eirich.co.jp>, Access date: 21th Sep. 2017.
- 144) N. Oyama, K. Igawa, K. Nushiro, M. Ida and N. Fujii: “Effect of the Magnetic Field Exerted on the Plate Type Feeder on the Void Fraction in the Sintering Bed and Sinter Productivity”, *Tetsu-to-Hagané*, **86**(2000), p309.
- 145) M. Suzuki, H. Ichiba, I. Hasegawa and T. Oshima: “Void Fraction of Multi-Component Randomly Packed Beds with Size Distributions”, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**(1985), p438.
- 146) K. Kuwano, Y. Awata, J. Matsumoto, K. Shibuta and K. Abe: “Development of coarse-sized ore recovery by classifying”, *CAMP-ISIJ*, **2**(1989), p942.

第 2 章 水分移動挙動に及ぼす鉄鉱石性状の影響

2.1 緒言

近年、高品位鉱石の枯渇の進行にともない、山元における選鉱処理が強化されており、粉鉱石の一部においては多孔質化、脈石分の増加、微粉比率の増加などの傾向が見られる。脈石分の増加は、焼結鉱品質の低下に直結するため、高炉における還元材比の増加の一因となる。微粉化については、Komatsu ら¹⁾は、微粉鉱石の多量使用により焼結生産性が低下することを報告している。この理由の一つとして、擬似粒子中に未造粒の微粉が残存すると焼結層内の圧力損失の増加を引き起こすことが挙げられる。そのため、充填層の通気性が最大となる擬似粒子の水分値(適正造粒水分値)を見極めることが重要となる。Khosla ら²⁾は、適正造粒水分値の経験式を提案し、LOI、 Al_2O_3 、 SiO_2 といった成分や、造粒粒度分布などの製造現場で管理可能なパラメーターによって適正造粒水分を予測できることを示した。LOI は水が浸透できる気孔容積の指標であり、粒度分布は粒子表面積、すなわち表面水分の指標となる。一方、Matsumura ら³⁾は、飽和水分値に及ぼす開気孔体積の影響を調査し、鉱石中の開気孔体積の増加にともない適正造粒水分値と飽和水分値の差が拡大することを指摘している。これは、粒子内への水分移動速度が遅いため、飽和水分測定時には水分で満たされていた開気孔が、実際の造粒プロセスを模擬した時間域では十分に浸透されないためである。添加水分量が一定であれば、粒子内に水分が移動する分だけ、表面に残存する水分量は低下する。粉体同士の付着に必要な表面水分を確保するためには余分に水分が必要となるが、従来の研究では、化学成分や物性値に基づいた適正水分値の予測に主眼が置かれており、速度論的な検討は十分ではない。適正水分の条件を見極めるためには、粒子内と粒子間の水分移動挙動を基礎的に把握する必要がある。

造粒前および造粒過程における鉄鉱石粒子と水分の相互作用は、(a)濡れ(b)粒子内の水分移動(c)粒子間の水分浸透、の 3 つの現象を考慮する必要がある。Iveson ら⁴⁾は、種々の鉄鉱石の濡れ性を調査し、接触角は鉱石中のヘマタイト組織の割合に大きく影響されると述べており、南米鉄が豪州鉄に比べて接触角が大きいという経験的事実を裏付けている。

粒子内の水分移動挙動に関しては、これまでに浸透法や遠心法などにより評価されてきた^{5, 6, 7, 8)}。Iveson ら⁸⁾は、粒子内の水分移動を評価するために、閉塞気孔モデルを構築した。このモデルでは、気孔構造を単純化するために平均気孔径として取扱い、水の吸収は片面からのみ起こると仮定した。しかし、実験には直径約 30 mm の粗大な塊鉄石粒子を用いており、焼結原料である SF

と比べて非常に大きい。そのため、粉鉱石の場合で検討する必要がある。

鉄鉱石粒子間の水分浸透挙動の評価に関しては、WCR法が広く用いられている。Yoshinagaら⁹⁾は、 $-250+124\ \mu\text{m}$ に整粒された種々の鉱石を用いて鉱石充填層中の保持水分と水分浸透速度を評価し、インド産ヘマタイト鉱石、豪州産リモナイト、スペキュラー型ヘマタイト、マグネタイト含有鉱石の順に保持水分が低下することを報告した。このような傾向となる理由として、鉱石の比表面積の違いを挙げている。また、同一の粒度分布であれば、ヘマタイト鉱石はマグネタイト含有鉱石よりも浸透速度が大きいと報告している。Lvら^{10, 11)}も、同様のWCR法により、種々の鉱石の保持水分を評価し、保持水分値は鉱石の比表面積と正の相関があると述べている。しかし、実際の造粒プロセスでは鉱石毎の種類や粒度分布は大きく異なっており、さらにこれらの鉱石はヤードで混合され、自然状態では濡れている。造粒性に及ぼす事前調湿の影響についての検討例¹²⁾はあるものの、多くの研究においては、実プロセスにおける鉱石性状は考慮されていない。

以上により、2.2節では、実機で使用される粒度の粉鉱石を用いて、気孔率、気孔径分布、粒子径および鉱物学的特性を考慮して粒子内の水分移動挙動を検討した。2.3節では、粉体充填層中の保持水分および水分浸透挙動に及ぼす鉱石性状の影響を検討するために、(a)鉱石種(b)装入条件(c)初期水分、を変更し、充填層の最終含水率と浸透速度に及ぼすこれらの物性の影響を検討した。

2.2 鉄鉱石粒子内部への水分移動挙動

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 原料

核粒子中への水分移動を評価するために、多孔質の豪州鉱石(鉱石 A および B)から、微細気孔または緻密質組織を有する南米鉱石(鉱石 C および D)を対象とした。Table 2-2-1 および Figs. 2-2-1~2-2-7 は、本研究で使用した鉱石の化学組成および水洗後の鉱石粒子(-2+1 mm)の代表的な顕微鏡写真を示す。

Table 2-2-1. Chemical composition (mass%) and mean particle size (MPS) of the ore samples tested.

Ore Samples	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	LOI	MPS (mm)
Ore A	57.6	5.7	1.5	10.2	3.2
Ore B	61.5	3.7	2.3	5.4	2.0
Ore C	62.5	6.5	1.3	1.7	2.6
Ore D	64.0	3.4	1.9	1.9	2.7

鉱石 A は、earthy ゲーサイト(以降 eG と称す)および vitreous ゲーサイト組織を主体とする典型的なピソライト系 CID 鉱床の鉱石であり、少量の hidroヘマタイト、石英およびシェールを含む(Fig. 2-2-1)。eG は、vG と oG の中間的な性質を持つ組織である。LOI は 10.2 mass%と高く Fe は 57.6 mass%と低い。鉱石 B はマラマンバおよびブロックマン系の BIF 鉱床由来の混合鉱石である。したがって、LOI は 5.4 mass%と中程度であり、Fe は 61.5 mass%程度である。鉱石組織は複雑であり(Fig. 2-2-2)、中程度の緻密質または緻密質のヘマタイトまたはマータイト粒子、ゲーサイト組織を内包するヘマタイトとマータイト混合組織(多くの場合はマータイト主体組織: Fig. 2-2-6)、およびゲーサイト組織主体の粒子から構成される(Fig. 2-2-5)。鉱石 A および B と比較して、南米鉱石(鉱石 C および D)では、主として緻密質または中程度の緻密質ヘマタイト粒子で構成されている。したがって、鉱石 C および D は、より LOI が低く、Fe が高い。鉱石 C(スペキュラヘマタイト)中のヘマタイト粒子は緻密であり、無定形の結晶が複雑に重なったり、プレート様の粗大な結晶組織が整列する様な構造が見られた(Figs. 2-2-3、2-2-7)。また鉱石 C 中には、緻密質ヘマタイト粒子内

および微小な独立する結晶組織として、ケノマグネタイトの元鉱も観察された。それとは対照的に、鉱石 D のヘマタイト粒子(microplaty hematite)は、より微細な気孔を多数有しており、微細なマイクロプレートが互いに交錯する構造が見られた(Fig. 2-2-4)。豪州鉱石と同様に、南米鉱石中にもマータイト粒子が観察されたが、その割合は少なかった。

過去の研究で提案された鉱石分類群⁷⁾に従って、鉱石 A および C の $-4.75+2.8$ mm 粒度のサンプルを洗浄し、顕微鏡観察下で、外観、硬度、磁気特性、他の物理的特性に基づき、組織毎に分別した。

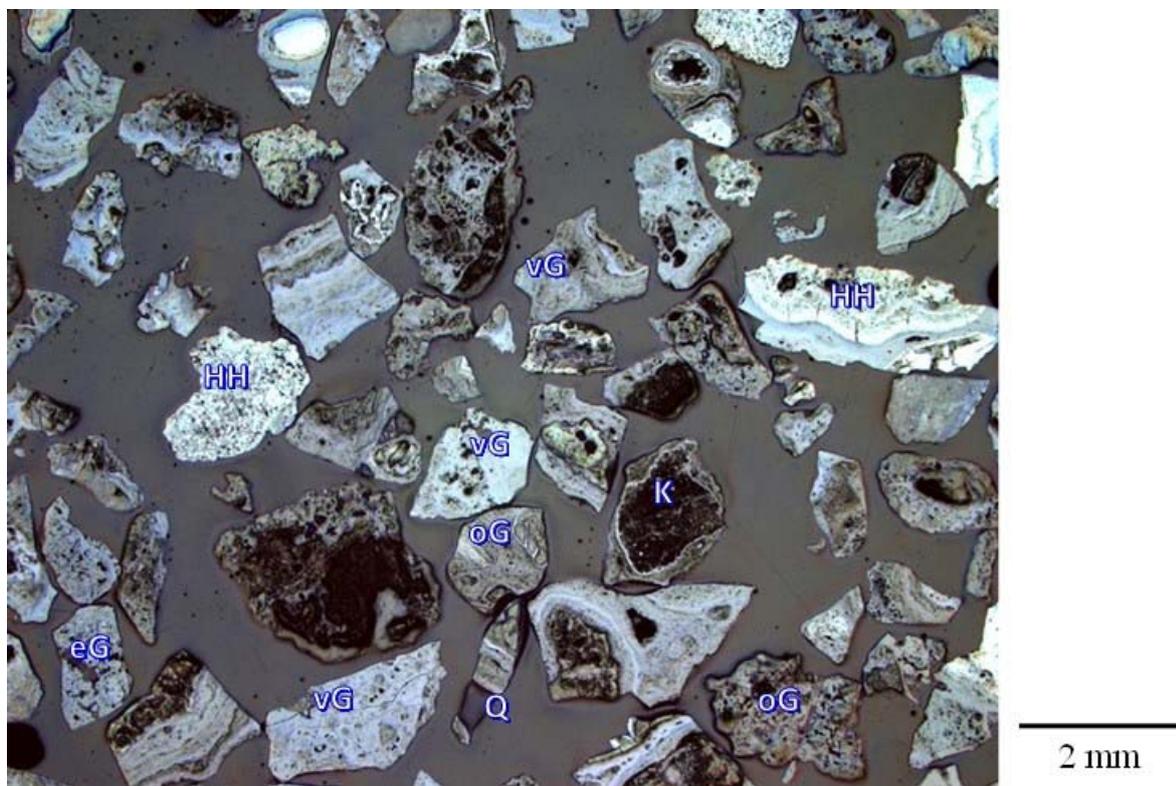


Figure 2-2-1. Typical cross sectional image of Ore A ($-2.0+1.0$ mm).

HH: Hydrohematite, vG: Vitreous goethite, oG: Ocherous goethite, eG: Earthy goethite, K: Kaolinite, Q: Quartz.

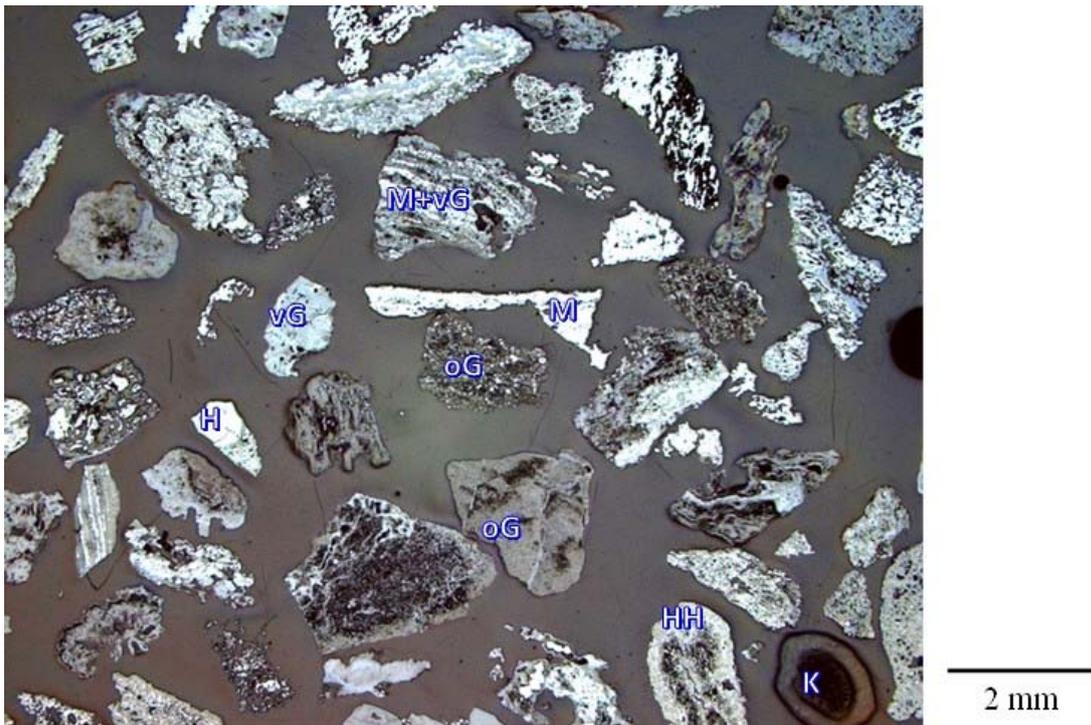


Figure 2-2-2. Typical cross sectional image of Ore B (-2.0+1.0 mm).
 H: Hematite, M: Martite.

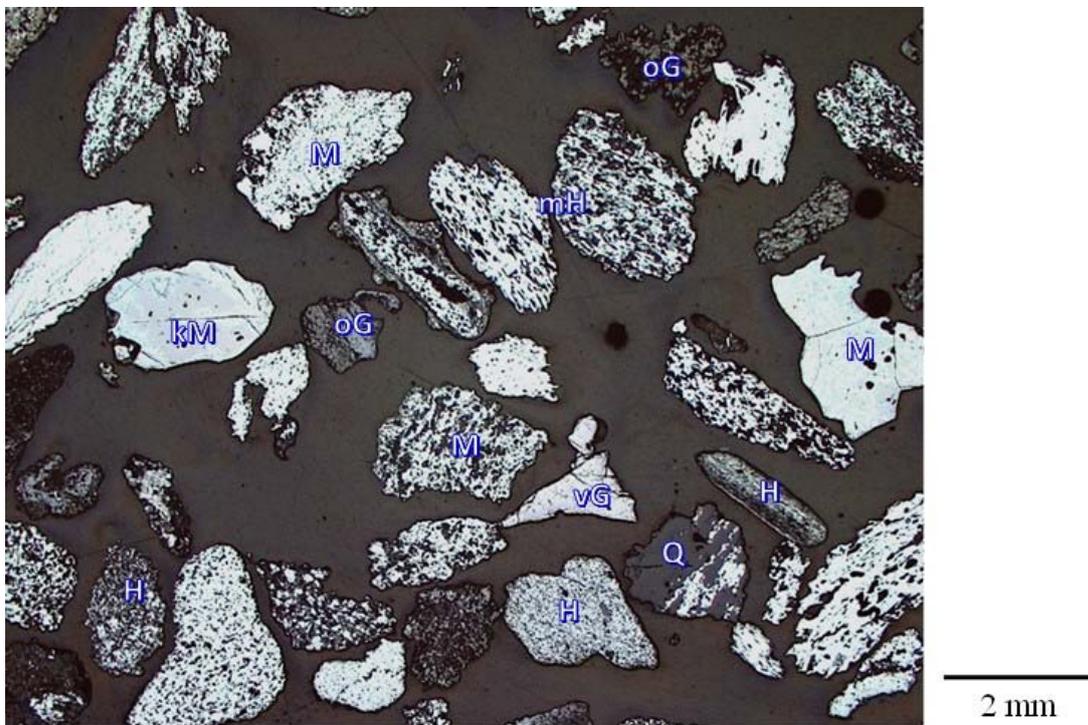


Figure 2-2-3. Typical cross sectional image of Ore C (-2.0+1.0 mm).
 kM: Kenomagnetite, mH: Microplaty hematite.

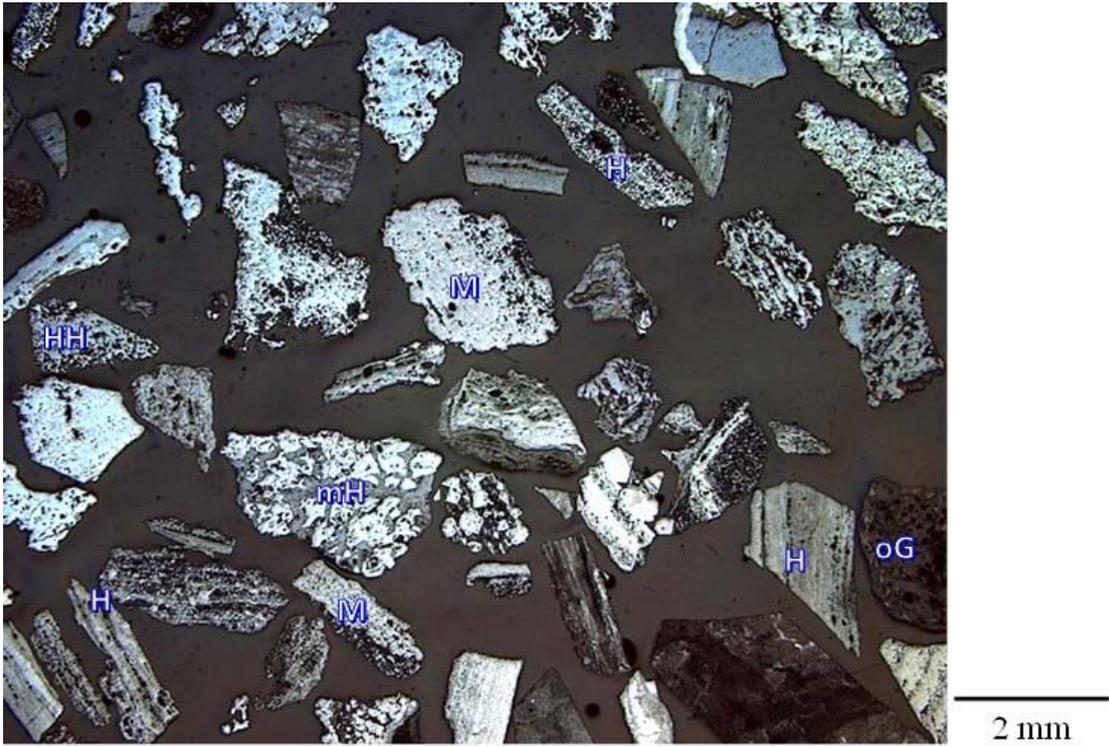


Figure 2-2-4. Typical cross sectional image of Ore D (-2.0+1.0 mm).

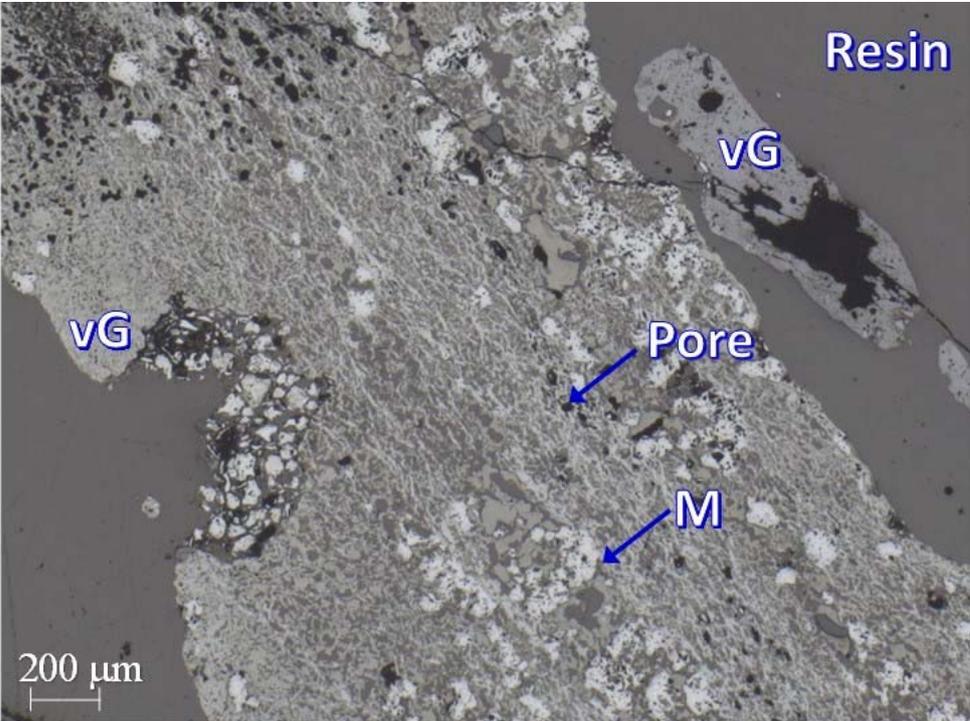


Figure 2-2-5. Cross sectional image of particle containing vitreous goethite infilled by martite in Ore B.

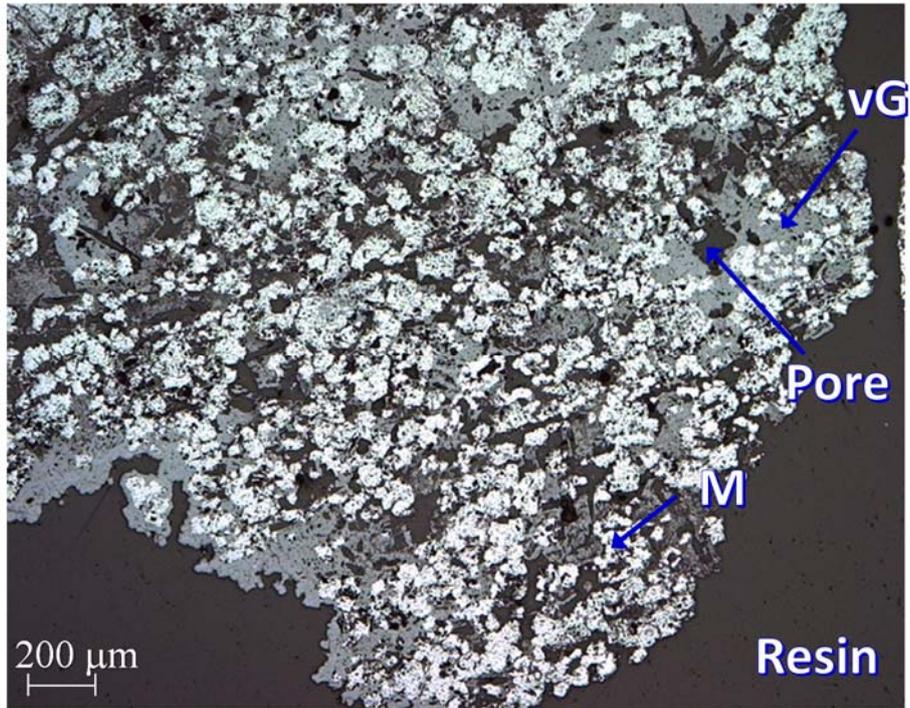


Figure 2-2-6. Cross sectional image of particle containing martite and vitreous goethite in Ore B.

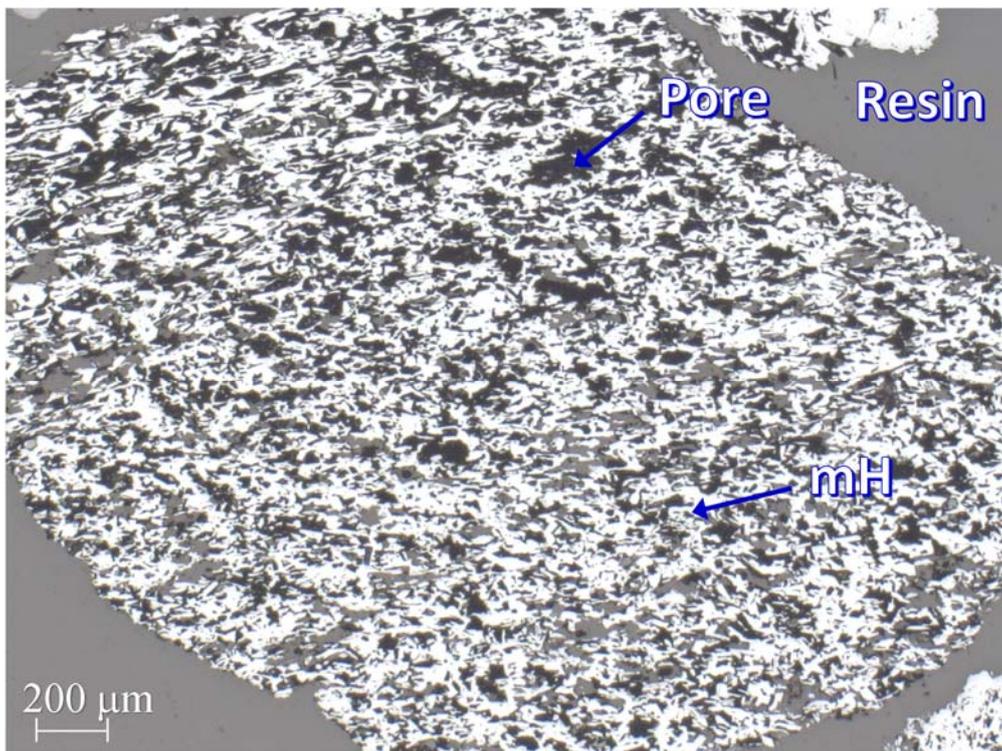


Figure 2-2-7. Cross sectional image of particle containing microplaty hematite in Ore C.

2.2.1.2 粗粒鉍石粒子内部への水分移動挙動の測定

鉍石試料は、+4.75 mm、-4.75+2.8 mm、-2.8+2 mm、-2+1 mm および-1 mm の5つの粒度区分に篩分けた。造粒プロセスにおいて、一般的に粒径 1 mm 以上の鉍石粒子は核粒子として作用すると考えられる。このため、本論文では粒子内の水分移動を検討するために 1 mm 以上 4.75 mm 以下の3つの粒度区分を実験に用いた。付着粉による影響を除去するため、粒子を十分に洗浄し、その後 105°C で 24 時間乾燥させて密封保存した。付着粉の除去については、Figs. 2-2-1~2-2-7 に示すように、粒子表面に付着粉の存在は認められず、適切に水洗されたことを確認した。

最初に、水洗・乾燥後の粒子を深さ 20 mm の水浴中に浸漬させ、浸漬時間を 10 s から 6×10^5 s の範囲で設定した。一定時間浸漬させた粒子を水浴から取り出し、タオル紙を用いて粒子の表面光沢が無くなるまで拭き取った。その時の重量を W_{wet} とし、105°C で乾燥させた後の重量を W_{dry} とした。浸漬時間 t における含水率 W_t を式(2-2-1)で定義した。

$$W_t = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100 \quad (2-2-1)$$

ここで、 W_t : 時間 t で鉍石サンプルに吸収され保持された含水率 (mass%)、
 t : 浸漬時間 (s)、
 W_{wet} : 時間 t の間で浸漬後、表面水分を除去後の試料重量 (g)、
 W_{dry} : 乾燥後の試料重量 (g)、である。

試験結果の再現性を確認するために各試験条件を最低 2 回実施し、本論文ではその平均値で議論した。今回の実験操作において、表面水分は完全に除去されていない可能性がある。しかし、複数回の測定において、それぞれの測定誤差は小さく、残存する表面水分の影響は小さいものと考えられる。

2.2.1.3 粗粒鉍石の気孔構造の評価

粒子内の水分移動現象は気孔内部で起こると考えられる。したがって、粒子の気孔構造は水分移動ダイナミクスに影響を及ぼすと予想される。一方、気孔率や全気孔容積は、最終的な水分の保持容量に影響を及ぼすと考えられる。骨格密度 ρ_r については、乾式自動密度計(Micromeritics製、AccuPycII 1340)を用いてヘリウムガスによる定容積膨張法により測定した。供試粒度と重量は、それぞれ $-4.75+2.8$ mm、12~15 gとした。骨格密度の定義は、試料重量(g)をヘリウムガスの侵入できない試料体積(cm^3)で除した値である。固体中の閉気孔を固体体積として扱うため、真密度の値よりも小さいものと考えられる。その後、かさ密度測定装置 (Micromeritics、GeoPyc 1360)を用いてビーズ容積置換法により粒子の見掛け密度 ρ_a を測定した。測定に用いられたビーズは微粉であり、粒子表面の凹凸に沿って流動しやすいため、粒子体積を正しく評価出来る。試料は、骨格密度測定後と同じ試料を用いた。全気孔率 ε は、式(2-2-2)で計算した。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (2-2-2)$$

ここで、 ε :鉍石粒子の全気孔率(-)、

ρ_a :粒子見掛け密度 (kg/m^3)、

ρ_r :粒子骨格密度 (kg/m^3)、である。

異なるセットで2回測定し、その平均値を使用した。気孔構造を評価するために、水銀ポロシメーター(Micromeritics AutoPore IV 9500)を用いた。供試粒度と重量は、それぞれ $-4.75+2.8$ mm、2~3 gとした。Table 2-2-2に測定結果を示す。メジアン気孔径は、累積気孔容積が50 vol%となる気孔径と定義した。

測定された気孔パラメーターを用いて、2つの計算保持含水率(w_{1S} 、 w_{2S})を定義し、実験値と比較した。骨格密度と粒子見掛け密度の結果から式(2-2-3)で w_{1S} を、水銀圧入法の結果から式(2-2-4)で w_{2S} を計算した。

$$w_{1S} = \frac{V_{unit} \cdot \varepsilon \cdot \rho_w}{V_{unit} \cdot \rho_a + V_{unit} \cdot \varepsilon \cdot \rho_w} \times 100 = \frac{\varepsilon \cdot \rho_w}{\rho_a + \varepsilon \cdot \rho_w} \times 100 \quad (2-2-3)$$

$$w_{2S} = \frac{\rho_w \sum_i v_{(p)i}}{W_{unit} + \rho_w \sum_i v_{(p)i}} \times 100 \quad (2-2-4)$$

ここで、 w_{1S} 、 w_{2S} : 計算保持含水率 (mass%)、
 ρ_w : 水の密度 (kg/m^3)、
 $v_{(p)i}$: 圧入ステップ i で水銀が侵入した体積 (m^3/kg)、
 V_{unit} : 単位体積; 1 (m^3)、
 W_{unit} : 単位質量; 1 (kg)、である。

細粒の測定値については、本測定の適用限界であり、精度が低いと考えられたため、解析から除外した。

Table 2-2-2. Pore structure parameters of ores measured by different methods.

Ore samples	Particle Size (mm)	Helium/powder displacement methods			Mercury porosimetry	
		Skeletal Density (kg/m^3)	Envelope Density (kg/m^3)	Porosity (-)	Total Pore Volume $\times 10^{-6}$ (m^3/kg)	Median pore Diameter $\times 10^{-9}$ (m)
A	-4.75+2.8	3790	2980	0.215	68	37
B	-4.75+2.8	4300	3260	0.241	81	224
C	-4.75+2.8	4620	3590	0.223	66	3456
D	-4.75+2.8	4910	3900	0.205	48	498

2.2.2 実験結果

2.2.2.1 粒子内水分移動挙動に及ぼす鉱石種の影響

Fig. 2-2-8a に、4つの鉱石(-4.75+2.8 mm)の含水率の時間依存性を示す。全ての鉱石において含水率は急激に上昇し、浸透時間 1×10^5 s 付近で鉱石毎に異なる最終飽和含水率を示した。Fig. 2-2-8b に浸透初期 600 s までの詳細を示す。粒子を水に浸漬させると直ちに吸収が始まり、60 s 以内に 1×10^5 s における含水率の約 63~77% に達した(Phase I と称す)。その後、鉱石の含水率は緩やかに増加し(Phase II と称す)、最終的に約 1×10^5 s(Phase III と称す)では含水率変化は停滞した。これは浸透状態が最終的な飽和状態になったものと考えられる。浸透現象を特徴づける浸透時間 60 s および 1×10^5 s での含水率を、初期飽和含水率および最終飽和含水率と定義した。鉱石粒子内が飽和状態に達するには長い時間を要するため、一般的な実機ドラムミキサーの滞留時間(300 s 程度)においては、気孔内が部分的に飽和している状態と考えられる³⁾。

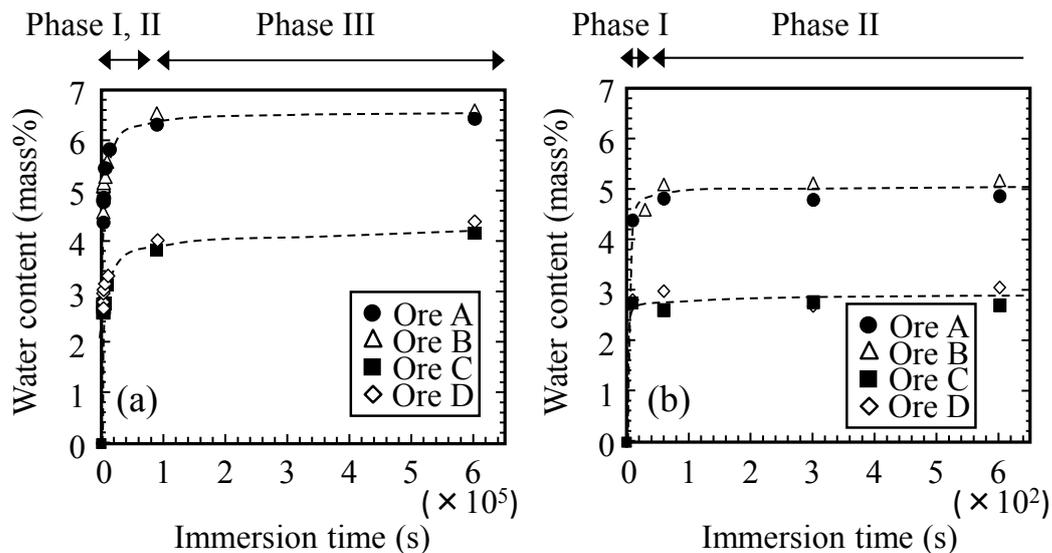


Figure 2-2-8. Change in the water content of ores with immersion time.

(a) Immersion time up to 6×10^5 s and (b) up to 600 s.

(Particle size: -4.75+2.8 mm)

この結果が示すように、同じ鉱床を起源とする鉱石は同様の含水率を示した。Table 2-2-2 の水銀ポロシメトリーによる全気孔容積を見ると、豪州鉱石 A、B は南米鉱石 C、D よりも多孔質である。また、南米鉱石に比べて、豪州鉱石の

気孔メジアン径は小さく、微細気孔が多く存在する。したがって、豪州鉱石は南米鉱石よりも多くの水分を吸収する。豪州鉱石の初期飽和含水率および最終飽和含水率は、それぞれ約 5.0 および 6.5 mass% であり、南米鉱石の 2.8 および 4.3 mass% と比べて高い値を示した。最終飽和含水率は気孔内に存在する水分量を示しているため、この値は、水が浸入可能な全気孔容積と関係があると推察される。

そこで、最終飽和含水率を式(2-2-3)、(2-2-4)に基づいて計算された計算保持含水率と比較した。Fig. 2-2-9 に結果を示す。鉱石 C を除いて、実験値と計算値は正の相関を示した。鉱石 C は、鉱石 A と同程度の気孔率と全気孔容積を有し、鉱石 D よりも多孔質であるにもかかわらず、最終飽和含水率は低い値を示した。これは、最終飽和含水率が全気孔容積だけでは説明できず、気孔構造や鉱石組織の影響を考慮する必要があることを示唆している。また、最終飽和含水率は計算値よりも全体的に低く、浸透時間 1×10^5 s 経過後においても水で満たされていない気孔が存在することを示唆している。

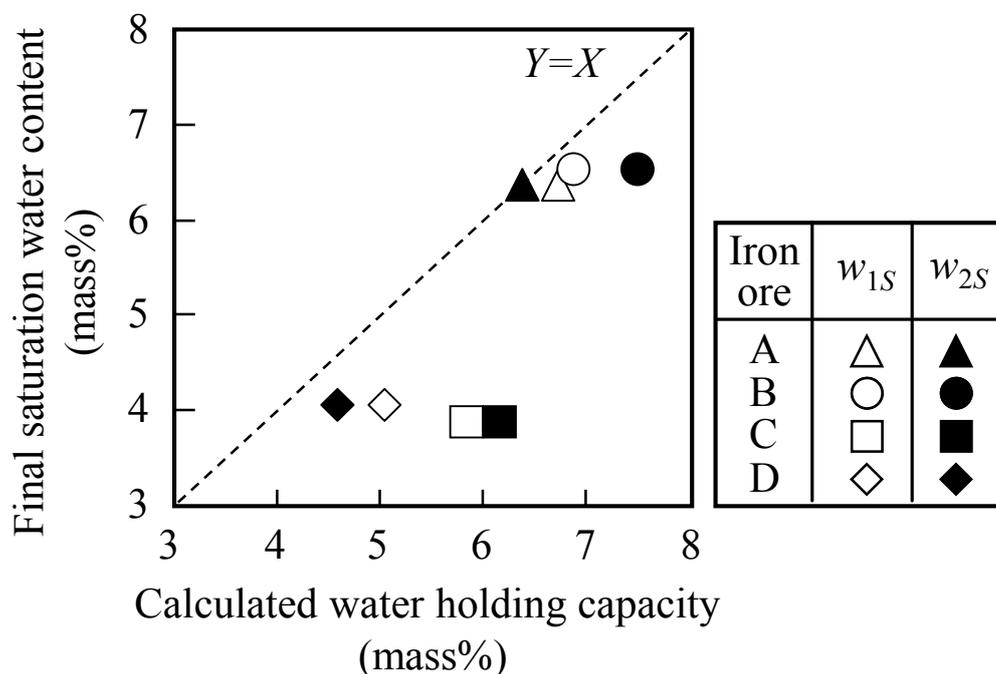


Figure 2-2-9. Relationship between final saturation water content and calculated water holding capacity of ores. (Particle size: $-4.75+2.8$ mm)

そこで、水銀ポロシメトリーで測定した全気孔容積に対する水で満たされた気孔の容積比を、式(2-2-5)に示す飽和度 X (%)と定義した。

$$X = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho_w W_{dry} \sum_i V_{(p)i}} \times 100 \quad (2-2-5)$$

Fig. 2-2-10a に飽和度 X の浸漬時間依存性を示す。Fig. 2-2-10b は浸透時間 600 s までの詳細図である。飽和度は浸漬時間に対して急激に増加し、鉱石の種類に応じて飽和度が異なるものの、変化の割合は同様の傾向を示した。例えば、鉱石 A から D の初期飽和度(浸漬 60 s)は、それぞれ 75、66、41、64%で、最終飽和度(1×10^5 s)は、それぞれ 99、86、61、88%となった。鉱石 C の値は極めて小さい。浸透時間 1×10^5 s では、鉱石 A の気孔はほぼ水で占められているのに対して、鉱石 B、C、D では、それぞれ 14、39、12%の気孔が残存している。

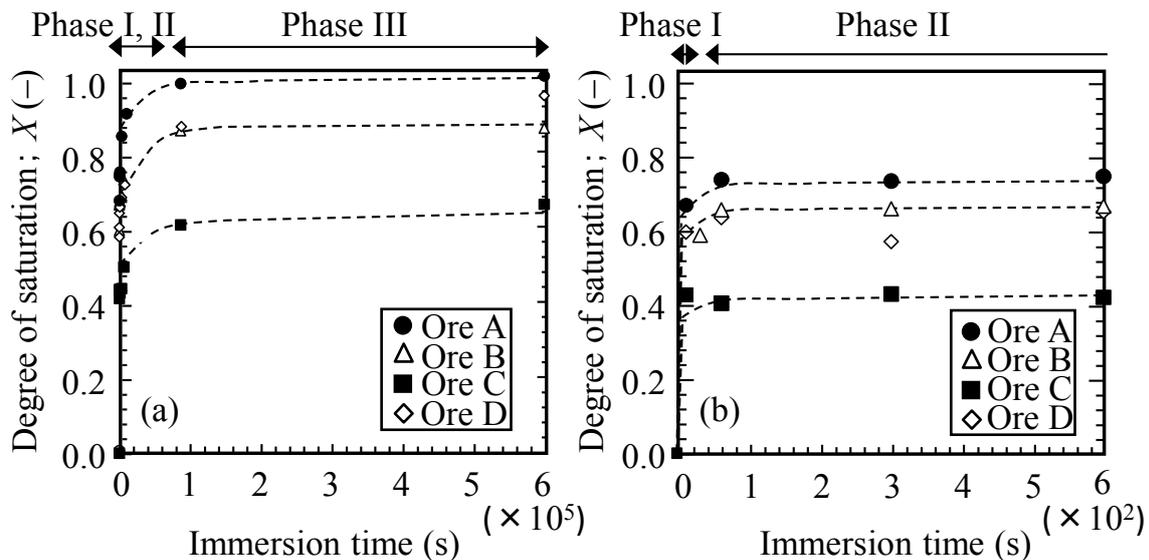


Figure 2-2-10. Change in the degree of saturation with immersion time for various ores. (Particle size: $-4.75+2.8$ mm)
(a) Immersion time up to 6×10^5 s and (b) up to 600 s.

このような鉱石毎の飽和度の差異は、鉱石特性に起因すると考えられる。Fig. 2-2-11 に鉱石毎の気孔径 $0.003 \sim 100 \mu\text{m}$ における積算気孔径分布を示す。鉱石

Aでは、直径 0.1 μm 以下の微細気孔が 64%と最も多く、鉱石 B では 50%程度であった。それに対して、鉱石 C では他の鉱石に比べて、特に気孔径 10 μm 以上の存在比率が顕著に高い。鉱石 D の気孔径分布は鉱石 B よりも粗く、鉱石 C よりも微細であった。

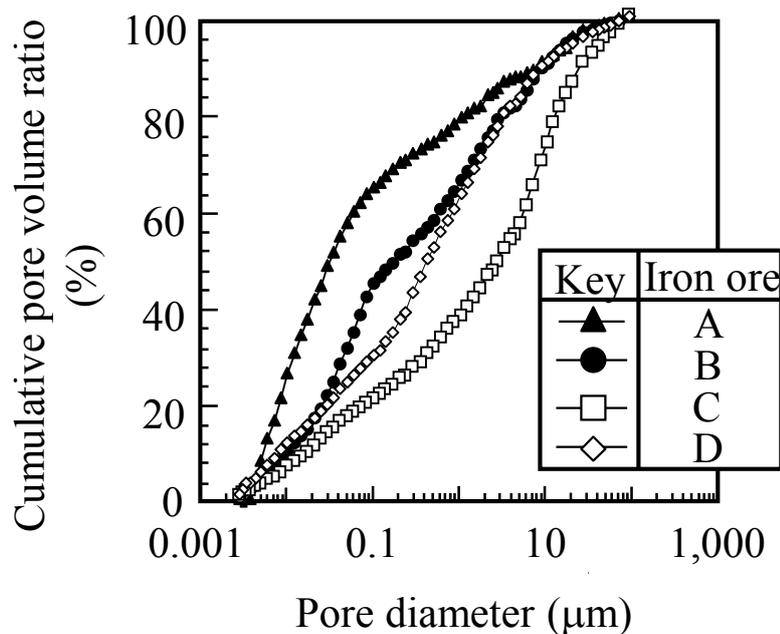


Figure 2-2-11. Pore size distribution of the ores tested.
(Particle size: $-4.75+2.8$ mm)

2.2.2.2 粒子内水分移動挙動に及ぼす鉱物組織の影響

Table 2-2-3 に、鉱石 A および C に存在する典型的な鉱石組織群の存在比率、粒子骨格密度、見掛け密度、空隙率、最終飽和含水率の測定結果を示す。鉱石 A は、主に多孔質の vG を主成分とし、次に緻密質 vG、G+HH(hidroヘマタイトを含むゲーサイト)の存在比率が高い。従来の鉱石分類法¹³⁾では、HH を主体とする粒子は、緻密質ヘマタイト、マータイト、HH のいずれかのグループに分類される。しかし、本研究で用いた試料では、HH 組織の大部分はゲーサイトと共存していたことから、10 vol%以上の HH を含む鉱石組織のグループを G+HH とした。これとは対照的に、鉱石 C では、主として微細なプレート型ヘマタイトまたはマータイト組織(mH/M)が多く、次いでマータイト主体でゲーサイトを含む組織(M+G)、G+HH、多孔質 vG、ゲーサイト主体でマータイトを含

む組織(G + M)、そして緻密質 vG の順となった。骨格密度は、mH/M、M+G、緻密質～多孔質 vG の場合、5214 kg/m³、4837 kg/m³、3925～3949 kg/m³、気孔率は 6%、18%、8～19%であった。過去の研究で報告された値¹⁴⁾に関しては、mH/M の密度 4.7～4.9 g/cm³、気孔率 5～7%、M+G では、密度 4.0～4.3 g/cm³、気孔率 21～27%、vG 組織では、密度 3.3～3.8 g/cm³、気孔率 13～30%であり、本研究の測定値と同様の傾向を示した。また、G+M の骨格密度は M+G よりも小さいが、これは G+M が M+G に比べてゲーサイト組織が多く、多孔質であるためと考えられる。したがって、本分類スキームにより、異なる物理的特性を有する鉱石組織グループを選別出来ているものと言える。

Table 2-2-3. Measured properties of typical texture groups present in Ores A and C. (Particle size: -4.75+2.8 mm)

Ore textures		Frequency (mass%)		Densities (kg/m ³)		Porosity (-)	Final saturation water content (mass%)
No.	Type	Ore A	Ore C	Skeletal	Envelope		
2	mH/M	—	33.6	5214	4880	0.06	1.6
3	M+G	—	22.3	4837	3979	0.18	4.9
4	G+M	—	8.4	4468	3355	0.25	6.4
5	G+HH	13.3	11.2	4098	3413	0.17	5.4
10a	vG (dense)	22.3	4.8	3925	3594	0.08	3.9
10b	vG (porous)	59.1	9.3	3949	3182	0.19	6.9

mH: Microplaty hematite, M: Martite, G: Goethite,
HH: Hydrohematite, vG: Vitreous goethite

Fig. 2-2-12a に、粒径-4.75+2.8 mm の鉱石組織毎の最終飽和含水率を示す。多孔質 vG は緻密質 vG の 3.9 mass% に比べて、6.9 mass% と高い値を示した。mH/M の含水率は 1.6 mass% と最も低かった。G+M は 6.4 mass%、G+HH は 5.4 mass%、M+G は 4.9 mass% と、ヘマタイトおよびマータイト組織からゲーサイト組織比率が増えるにつれ、または緻密質から多孔質鉱石になるにつれ、最終飽和含水率が増加する傾向が見られた。Fig. 2-2-12b に、鉱石 A と C の鉱石組織毎の加重平均をとった最終飽和含水率の計算値と実測値の比較を示す。未測定 of 鉱石

組織が若干存在するために、計算値は実測値に比べて若干低い値となっているが、飽和含水率は組織毎の飽和含水率の積算値で説明できる。

Fig. 2-2-13 に、最終飽和含水率に対する鉱石組織毎の含水率の寄与を示す。鉱石 A の場合、多孔質 vG の含水率影響が 63% と高く、次に緻密質 vG、G+HH の順となった。鉱石 C の場合、M+G の影響が 25.8% と比較的大きく、それ以外の鉱石組織の寄与は、同程度であった。

Fig. 2-2-14 に、最終飽和含水率と空隙率の関係を示す。気孔率が同じでも、ゲーサイト主体の鉱石組織の飽和含水率は、ヘマタイト主体の組織群よりも高い。これは、先に述べたように気孔径分布の違いや、ヘマタイトとゲーサイト組織の濡れ性の違い^{9,10}が関係しているものと考えられる。同様の空隙率にも関わらず豪州鉱石と南米鉱石の間で最終飽和含水率に違いを生じた原因については、このような組織毎の吸収特性の違いによるものと考えられる。

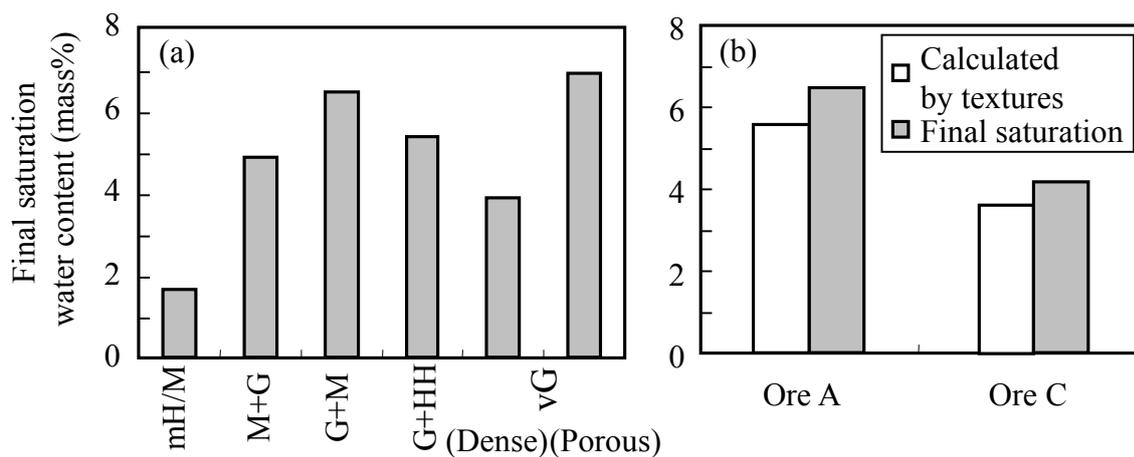


Figure 2-2-12. (a) Final saturation water contents measured for typical ore textures and (b) Final saturation water contents measured and calculated based ore texture groups for Ores A and C.

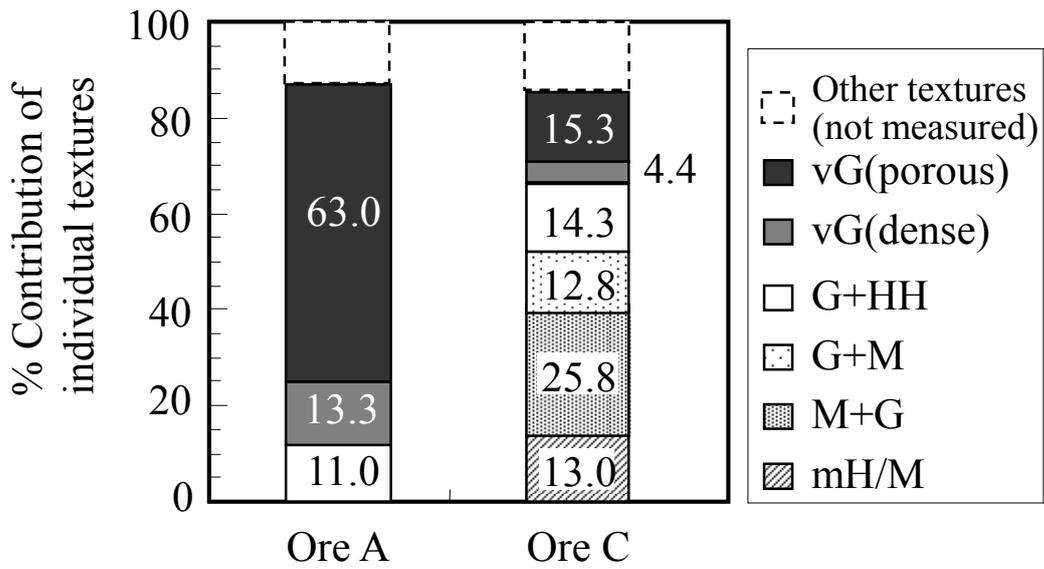


Figure 2-2-13. Contribution of individual textural groups to the final saturation water content measured.

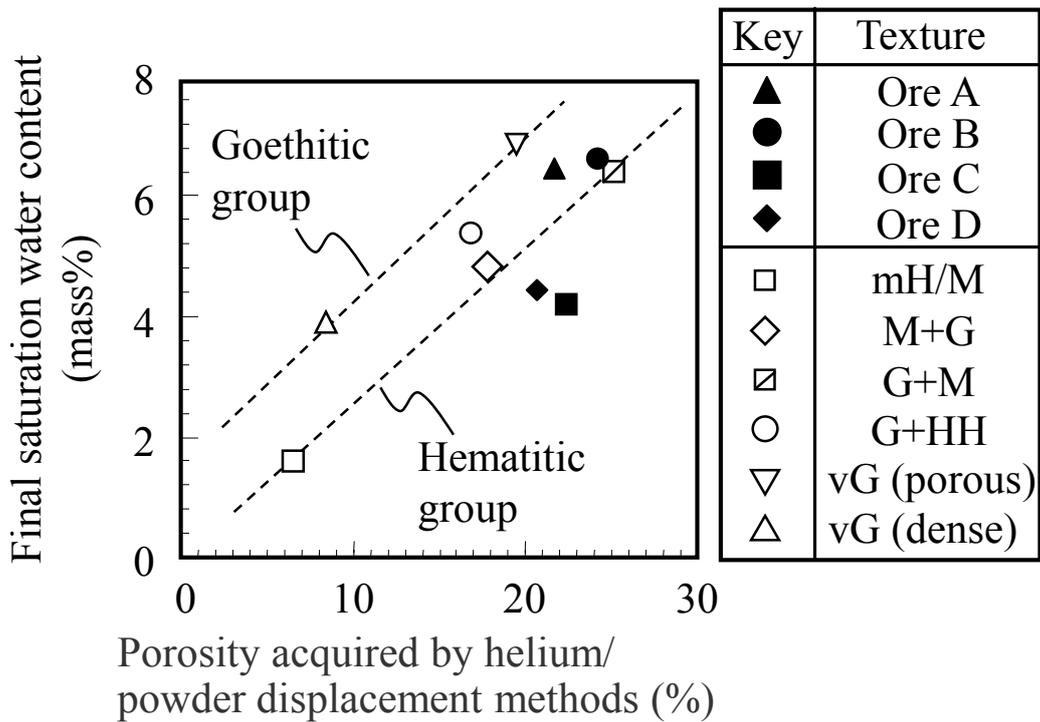


Figure 2-2-14. Relationship between final saturation water contents and porosity. (Particle size: $-4.75+2.8$ mm)

2.2.2.3 粒子内水分移動挙動に及ぼす粒径の影響

Fig. 2-2-15 に、鉱石 B と C で、粒径が異なる場合の含水率経時変化を示す。粒子径の減少に伴い含水率は増加し、初期飽和含水率と最終飽和含水率も増加する傾向が見られた。粒子径による違いは最終飽和含水率よりも浸透初期において顕著である。これは粗大粒子の水分移動速度が、浸透後半において速いことを示唆している。鉱石 C は鉱石 B と異なり、最終飽和含水率の粒径依存性は小さい。鉱石 B はブレンディング鉱石であるため、粒度毎の鉱物組織の構成差が鉱石 C に比べて大きいものと考えられる。

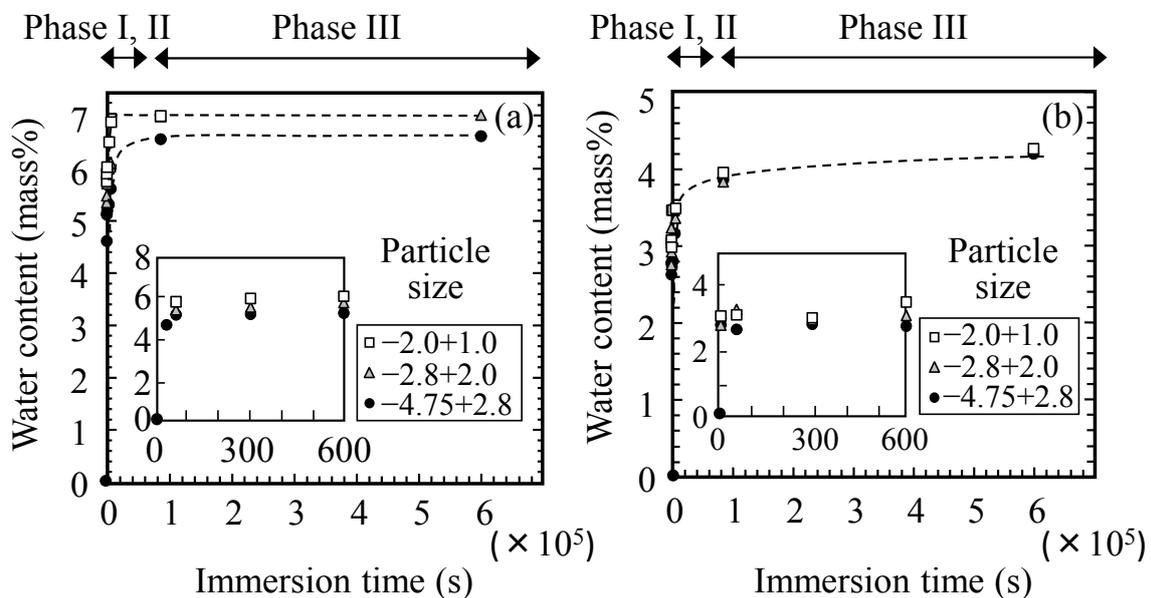


Figure 2-2-15. Change in the water content with immersion time for different size particles from (a) Ore B and (b) Ore C.

2.2.3 考察

2.2.3.1 従来の粒子内水分移動モデル

粒子内水分移動は毛管力によって進行すると考えられ、Lucas-Washburn(LW)式に従うと接触角と毛管半径に依存する^{15, 16)}。下部が水に浸漬し、上部が開放された単一毛細管を考える。水が毛細管内を移動する速度は、上昇方向を正とすると、式(2-2-6)と(2-2-7)で表される。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8\eta L} \quad (2-2-6)$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} - \rho_w g L \quad (2-2-7)$$

ここで、 V :移動水量 (m³)、
 L :毛細管上昇 (m)、
 R :毛細管半径 (m)、
 ΔP :毛細管上端と下端の圧力差 (Pa)、
 γ :表面張力 (N/m)、
 η :粘度 (Pa·s)、
 θ :接触角 (°)、
 g :重力加速度 (m/s²)、である。

従来の浸透モデルでは、水分移動速度(dV/dt)は ΔP 、 L 、 R の関数であり、駆動力となる ΔP は、毛管力と重力の兼ね合いによって決まる。 L が増加すると ΔP は減少する。さらに dV/dt は $1/L$ の比例するので、毛管上昇にともない水分移動速度は低下する。この傾向は、Fig. 2-2-8の経時変化で示される通りである。毛管半径の影響としては、 ΔP は R の逆数に比例するため、気孔径が小さいほど ΔP は大きい。しかし、 dV/dt は R^4 の関数でもあるため、上式を全体として見ると、気孔径が小さいほど水分移動速度は小さく^{15, 17)}、気孔径が大きいほど水分移動速度が大きい。これは、重力影響を無視した式(1-3)からも明らかである。接触角 θ については、 ΔP に含まれており、濡れ性の良い材料では水分移動速度が大きい。鉱石AとDの気孔のメジアン径は37 nm、498 nmと鉱石BとCに比べて小さい。同じ起源をもつ鉱石の接触角が同程度であると仮定し、メジアン径をLW式中の毛管径として用いると、鉱石AとDの dV/dt は小さくなると考えられる。しかし、Fig. 2-2-8では鉱石AとBまたは鉱石CとDにおいて明確な差は認められず、さらにFig. 2-2-10bにおいては、メジアン径が小さいに

もかかわらず鉍石 A と D の飽和度が高い。すなわち、異なる気孔径分布を持つ鉍石の比較において、メジアン径を代表径として扱うのは限界があり、浸透挙動を支配する毛管径を明らかにする必要がある。

Obuchi ら¹⁸⁾は、多孔質焼結体を用いた熔融金属の浸透実験において、粗大な気孔には液体が十分に溶浸されずに、空隙が残存することを報告しており、閉塞されたガスの内圧により毛細管力が相殺され、多孔質内の液体の移動が抑制される可能性を指摘した。Iveson ら⁸⁾は、粒子内水分移動メカニズムを説明するために閉塞気孔モデルを提案した。このモデルでは毛細管力とガスの内圧がバランスするまで水分移動が進行し、その後、トラップされた空気が水に徐々に溶解することで、未飽和の気孔内に水が置換される。その後、Lv ら¹⁹⁾は、Iveson のモデルに基づいて鉄鉍石粉の充填層内の浸透挙動を議論している。しかし、本系は粒子内の水分移動ではなく充填層内の水分浸透である。さらに鉍石粒子の実際の気孔径分布が考慮されていない。したがって、気孔径分布と閉塞気孔の両方を考慮する新しいモデルが必要である。

2.2.3.2 改良された粒子内水分移動モデル

鉍石粒子内の気孔構造は複雑である。例えば、Fig. 2-2-5 に示す粒子では、緻密質のゲーサイト組織中に独立した気孔が点在している。Fig. 2-2-6 では、マータイト組織内部に微細な気孔とマータイトとゲーサイトの粒界部分に多数の空隙が見られる。Fig. 2-2-7 では、プレート様のヘマタイト粒子間に、連結した空隙が多く見られる。したがって、鉍石粒子内の気孔構造は必ずしも直管の形をとらない。気孔長さを評価するためには、気孔数、気孔体積および気孔径が必要であるが、気孔数の実測は困難である。そこで本研究では、水銀ポロシメトリーで実測された気孔径分布が粒子表面に一様に存在すると仮定し、気孔長ではなく、気孔体積をベースとして LW 式から定式化を試みた。

Fig. 2-2-16 に、気孔径分布、閉塞空気および粒子表面毎の気孔を考慮した粒子内水分移動モデルの概略図を示す。それぞれの気孔は異なる半径を持ち、連結しておらず片側は閉じているものと仮定した。 A_U および A_B は鉍石粒子の上面と下面を示し、全圧力の作用点である。鉍石粒子の側面に関しては、全圧の作用点を明示していないが、それぞれの気孔位置の水深に応じて定義した。鉍石粒子形状を立方体と仮定すると、上面、側面および底面の気孔に対する ΔP_{ij} は式(2-2-8)で表される。

$$\begin{aligned}\Delta P_{iU} &= \frac{2\gamma \cos \theta}{R_{iU}} + \rho_w g L_{iU} - P_{inside,iU} + P_{w,iU} + P_{air} \\ \Delta P_{iS} &= \frac{2\gamma \cos \theta}{R_{iS}} - P_{inside,iS} + P_{w,iS} + P_{air} \\ \Delta P_{iB} &= \frac{2\gamma \cos \theta}{R_{iB}} - \rho_w g L_{iB} - P_{inside,iB} + P_{w,iB} + P_{air}\end{aligned}\tag{2-2-8}$$

ここで、 $P_{inside,ij}$:表面 j の気孔 i における閉じ込められた空気の内圧 (Pa)、
 P_{air} :大気圧 (Pa)、
 $P_{w,ij}$:表面 j の気孔 i の水深における水圧 (Pa)、
添字 i は個々の気孔 ($i = 1, 2 \dots n$)、 j は表面 (U :上面, S :側面, B :下面)、
である。

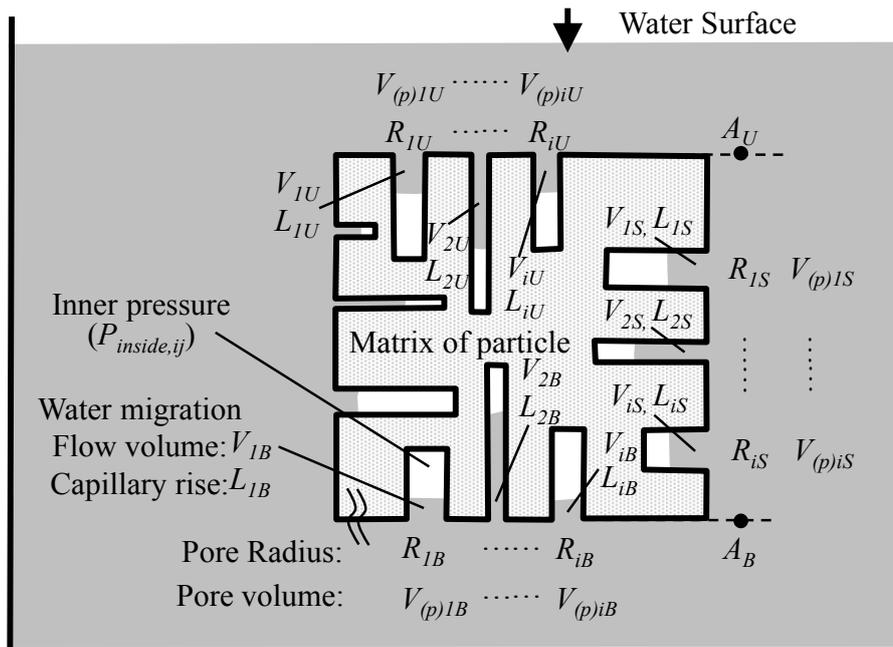


Figure 2-2-16. Schematic diagram of the revised intra-particle water migration model showing a single ore particle containing pores of varying diameters.

毛細管力、水圧、大気圧は、気孔の位置に関わらず水分移動の駆動力となる。一方で閉塞空気の圧力は反力として働く。重力は表面によっては駆動力または反力のいずれかとして働く。個々の気孔 i について、閉塞された空気の内

圧 $P_{inside,ij}$ は、ガス温度の変化が無視できると仮定すると、移動水量 V_{ij} (m³) および気孔容積 $V_{(p)ij}$ (m³) を用いて式(2-2-9)のように表される。

$$P_{inside,ij} = P_{air} \frac{V_{(p)ij}}{V_{(p)ij} - V_{ij}} \quad (2-2-9)$$

気孔が全表面に均等配分されていると仮定すると、各表面 j における気孔 i の体積 $V_{(p)ij}$ は、式(2-2-10)のように表される。

$$\begin{aligned} V_{(p)i} &= V_{particle} \rho_a V_{(p)i} \\ V_{(p)iU} &= V_{(p)iB} = \frac{1}{6} V_{(p)i} \\ V_{(p)iS} &= \frac{2}{3} V_{(p)i} \end{aligned} \quad (2-2-10)$$

ここで、 $V_{particle}$: 鉱石 1 個粒子の平均体積 (m³)、

$V_{(p)i}$: 水銀ポロシメトリーで測定された $v_{(p)i}$ より算出した気孔 i の気孔容積 (m³)、である。

表面 j 、気孔 i に対する飽和度 X_{ij} は、式(2-2-11)で表される。

$$X_{ij} = \frac{V_{ij}}{V_{(p)ij}} \quad (2-2-11)$$

粒子全体の飽和度 X は、 X_{ij} を各表面毎にすべての気孔について総和して計算される。

$$\begin{aligned} X_i &= \frac{V_{(p)iU} X_{iU} + V_{(p)iS} X_{iS} + V_{(p)iB} X_{iB}}{V_{(p)i}} \times 100 \\ X &= \frac{\sum_i (V_{(p)i} X_i / 100)}{\sum_i V_{(p)i}} \times 100 \end{aligned} \quad (2-2-12)$$

本モデルでは、従来モデルに対して、閉塞空気の内圧、気孔径分布、気孔位置を考慮した。粒子内水分移動は粒子表面で等しく開始する。移動水量(V_{ij})の

増加にともない閉塞空気の内圧が増大するために ΔP_{ij} が減少する。その結果、水分移動速度(dV/dt)が小さくなる。Lvら¹⁹⁾は、実際の移動速度がゼロになった後に、定常状態になると述べている。接触角および毛細管半径に関しては、本モデルと従来モデルで式の上での取り扱いは変わらない。上面からの浸透では、閉塞空気の圧力($P_{inside,ij}$)が毛管力($2\gamma\cos\theta/R$)、大気圧(P_{air})、重力(ρgL)の和と等しくなると ΔP_{ij} はゼロになり、水分移動が平衡に達する。側面からの浸透では、空気の内圧が、毛管力と大気圧の和と等しくなると平衡に達する。下面からの浸透では、空気の内圧と重力の和が毛管力と大気圧の和に等しくなると平衡に達する。

従来モデルと本モデルにおける、気孔毎の飽和度の経時変化を比較した。従来モデルに関しては、式(2-2-8)中の $P_{inside,ij}$ は考慮せず、本モデルに関しては $P_{inside,ij}$ を考慮した。4次のRunge-Kutta法を用いて式(2-2-6)、(2-2-7)の微分方程式を式(2-2-8)~(2-2-12)を用いて計算した。時間初期値と初期の時間刻みは 10^{-9} sとした。水圧 $P_{w,ij}$ は200 Paであるが、大気圧(100 kPa)の約0.2%であるため、水圧の影響は無視して計算した。Fig. 2-2-17に、飽和度に及ぼす気孔径の影響について、従来モデルと本モデルの浸透計算結果を示す。気孔径は0.1 μm 、1 μm 、10 μm とし、浸透面は側面、接触角には 45° を用いた。

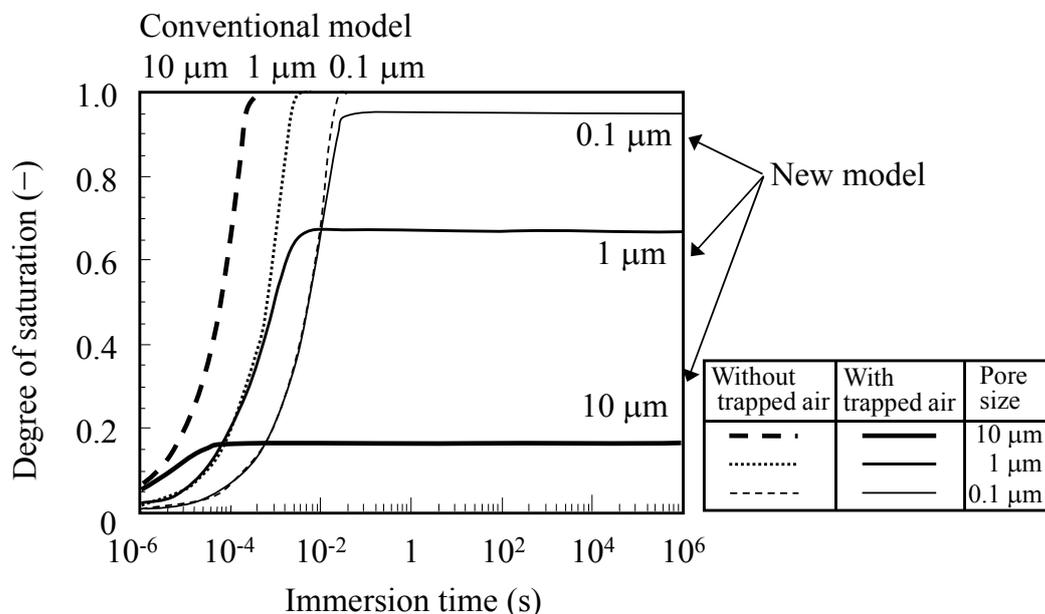


Figure 2-2-17. Comparison between conventional and new model.

(Particle size: $-4.75+2.8$ mm, side surface, contact angle= 45°)

従来モデルでは、気孔径が大きいほど浸透開始直後からの飽和度が高く、 $10\ \mu\text{m}$ では $5 \times 10^{-4}\ \text{s}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ では $4 \times 10^{-3}\ \text{s}$ 、 $0.1\ \mu\text{m}$ では $2 \times 10^{-2}\ \text{s}$ 後に完全飽和した。一方、本モデルでは、粗大な気孔ほど $10^{-6} \sim 10^{-5}\ \text{s}$ における飽和度は高いものの、 $10\ \mu\text{m}$ では $5 \times 10^{-5}\ \text{s}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ と $0.1\ \mu\text{m}$ では従来モデルと同程度の時間で水分移動が停止し、その時の飽和度は気孔径の増加にともない、95% ($0.1\ \mu\text{m}$)、67% ($1\ \mu\text{m}$)、17% ($10\ \mu\text{m}$) と低下した。すなわち、どちらのモデルにおいても粗大な気孔の方が浸透初期の飽和度が高いが、本モデルでは、粗大気孔ほど、早期に浸透が停止し、実測可能な浸透時間 (10 s 以降) では低飽和度として観測される。また、ここでは示していないが、上面と下面の飽和度の推移は、ほとんど同一であった。したがって重力の影響は無視できるほど小さい。

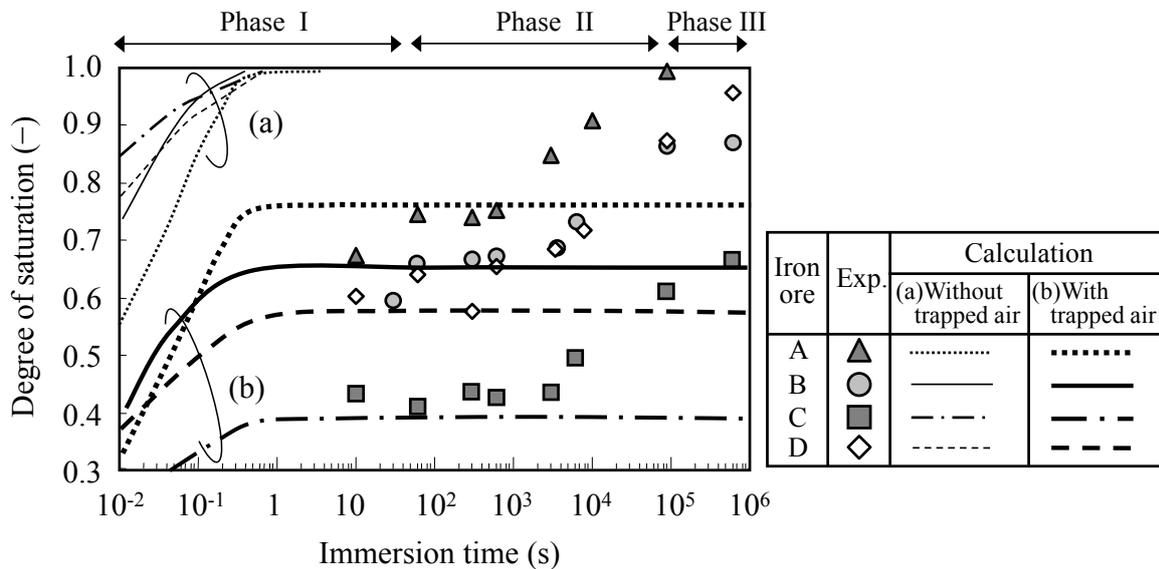


Figure 2-2-18. Comparison of experimental result and model calculations.

Fig. 2-2-18 に、各鉱石の飽和度推移と (a) 従来モデル (b) 本モデルの比較を示す。本研究では表面水分の除去に時間を要するため、10 s 未満の浸透挙動については明確ではないが、極めて短時間のうちに、初期の水分移動が起こっているものと考えられる。従来モデルでは、鉱石 C の飽和度が最も高く、鉱石 A の飽和度が小さくなっており、実験結果の傾向とは大きく異なっている。一方、本モデルでは、鉱石 C の飽和度が最も小さく、鉱石 D、B、A の順に高くなり、飽和度の大小関係は、実験結果と概ね一致した。鉱石 C は $10\ \mu\text{m}$ 程度の粗大気孔が多く、計算結果は低飽和度であり、鉱石 A、B では微細な気孔が多く、高飽和

度となる。鉱石 D は、鉱石 C に比べて 10 μm 程度の気孔は少なく飽和度が高い。実測の飽和度は、浸透時間 10³ s 付近までは計算飽和度と高い相関を示すが、10³ s 以降も浸透が継続しており計算結果と乖離する。

以上のように、新規モデルでは閉塞空気による反力を考慮することで、微細気孔においては高い飽和度で、粗大気孔においては低い飽和度で浸透が停止する。一方、従来モデルでは、粗大気孔は微細気孔よりも速く飽和に到達する。この点で、二つのモデルは異なる傾向を示す。

そこで次に、水分移動が停止するときの飽和度を定式化した。まず、粒子上面においては、気孔内にトラップされた空気は浮力により上方に放出され易いと考えられるため、閉塞空気の効果は底面と側面にのみ適用した。また、重力の影響については、先に述べたように影響は極めて小さく無視できる。ここで、接触角 60°、半径 50 μm の毛細管を考えると、重力に逆らって上昇できる毛細管の最大上昇高は 15 cm となり、本研究の粒子サイズよりも非常に大きい。また、毛細管上昇による水柱の長さが粒子の半径程度とし、接触角 60°と仮定すると、半径 4 mm 以上の気孔では気孔内に水柱を保持する毛管力よりも重力が上回るため、気孔内に水分を保持できずに滴下する。この気孔径は鉱石の気孔径よりも非常に大きい。したがって、上述した観点からも、重力の影響は無視出来るほど小さい。したがって、式(2-2-8)は式(2-2-13)で表される。

$$\begin{aligned} \Delta P_{iU} &= \frac{2\gamma \cos\theta}{R_{iU}} + P_{air} \\ \Delta P_{ij} &= \frac{2\gamma \cos\theta}{R_{ij}} - P_{air} \frac{V_{(p)ij}}{V_{(p)ij} - V_{ij}} + P_{air}, \quad (j=S: Side, B: Bottom) \end{aligned} \quad (2-2-13)$$

そこで、平衡時の飽和度を式(2-2-11)と(2-2-13)より算出した。上側に位置する気孔の場合、完全に浸透し飽和度が 100%に達すると仮定した。側面および底面に位置する気孔に関しては、式(2-2-13)の ΔP_{iS} および ΔP_{iB} に 0 を代入した。平衡飽和度は式(2-2-14)で表される。

$$\begin{aligned} X_{iU} &= 1 \\ X_{ij} &= \frac{2\gamma \cos\theta}{R_{ij} \cdot P_{air} + 2\gamma \cos\theta}, \quad (j=S, B) \end{aligned} \quad (2-2-14)$$

Fig. 2-2-19 に、式(2-2-13)と(2-2-14)を用いて計算した各鉱石の平衡飽和度の気孔径依存性を示す。接触角は、豪州鉱石と南米鉱石でそれぞれ 45°と 60°と

して計算した^{4, 9)}。気孔径分布は Fig. 2-2-11 に示す結果を用いた。微細気孔ほど毛細管力が大きく、平衡飽和度も高くなる。気孔径 30 μm 以上では、鉱石種に依らず平衡飽和度は 20%程度となった。平衡飽和度に及ぼす接触角の影響は、気孔径の影響ほど大きくはないが、低接触角の鉱石ほど平衡飽和度は高い。しかし、気孔径が 0.1 μm 以下および 30 μm 以上になると接触角の影響は小さくなる。

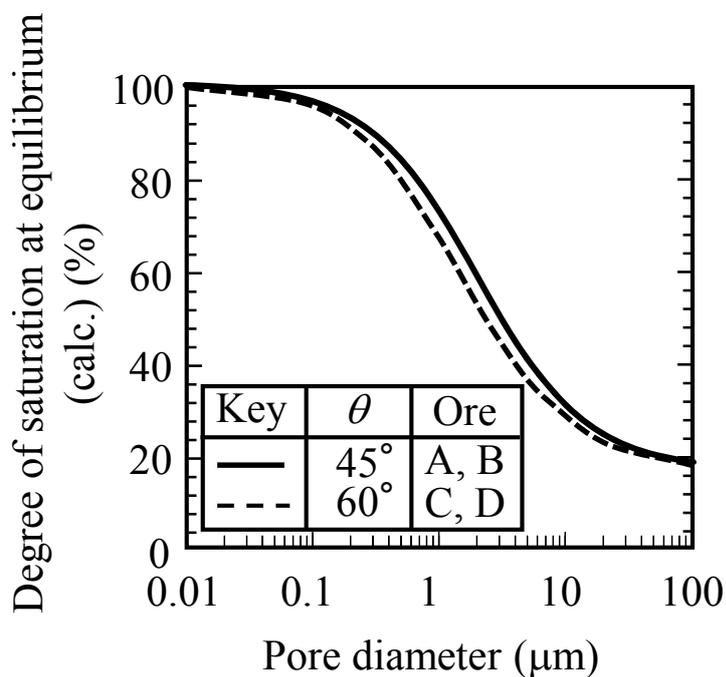


Figure 2-2-19. Effect of pore diameter on the degree of saturation at equilibrium.

Fig. 2-2-20 に、鉱石 C における、気孔径分布と気孔径毎の平衡時の浸透水分体積の関係を示す。気孔径が 0.1 μm 以下では水分は気孔内に概ね浸透する。しかし、気孔径が 1 μm 以上では浸透水分体積は気孔体積に比べて著しく小さい。粒子全体の平衡飽和度は気孔毎の浸透水分体積を積算し、気孔量で除した値となる。鉱石 A では特に 0.1 μm 以下の微細気孔の含有率が高く、平衡飽和度は 80%と最も高い値となった。次に、鉱石 B で 72%、鉱石 D で 65%となり、鉱石 C は 10 μm 近傍の粗大気孔が多く、平衡飽和度は 49%と最も低くなった。

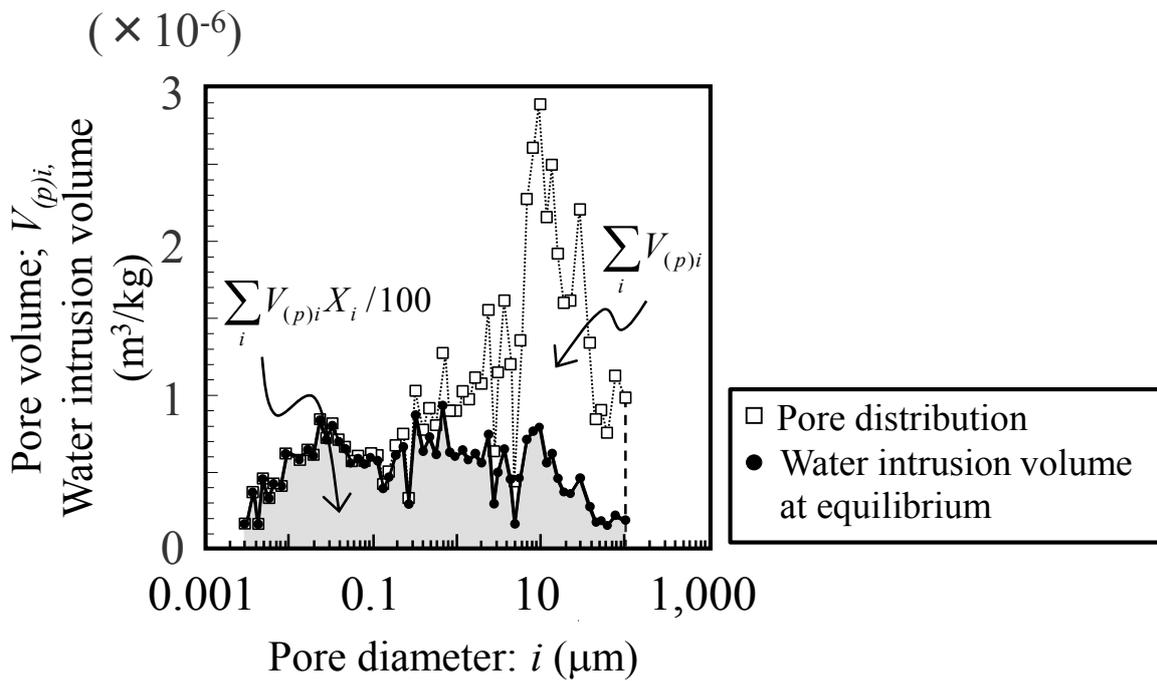


Figure 2-2-20. Comparison of the pore volume intruded by mercury and water intrusion volume at equilibrium for Ore C.

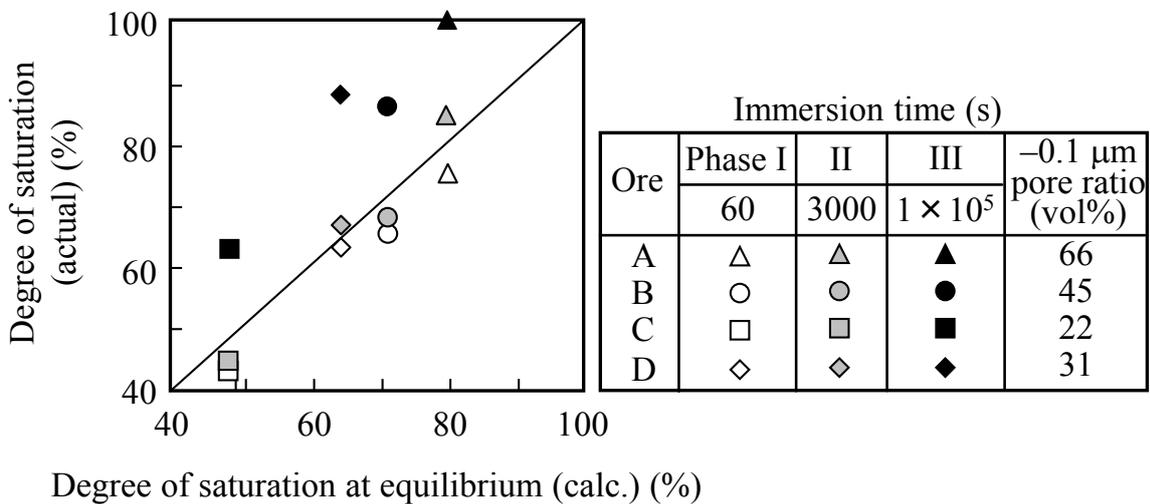


Figure 2-2-21. Comparison of calculated and actual degrees of saturation.

Fig. 2-2-21 に鉱石毎の平衡飽和度の計算値と、各浸漬時間(60、3000、 1×10^5 s)における実測飽和度の関係を示す。本モデルでは Phase II の浸漬時間 3000 s

における飽和度と高い相関を示した。さらに、微細気孔の存在比率として気孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の存在比率を比較すると、 $>0.1 \mu\text{m}$ 比率の増加にともない飽和度は増加し、高い相関を示した。

2.2.3.3 粒子内水分移動のメカニズム

これまでの議論を基に、粒子内水分移動のメカニズムをまとめると以下のようになる。Fig. 2-2-22 に Fig. 2-2-10 を再掲する。

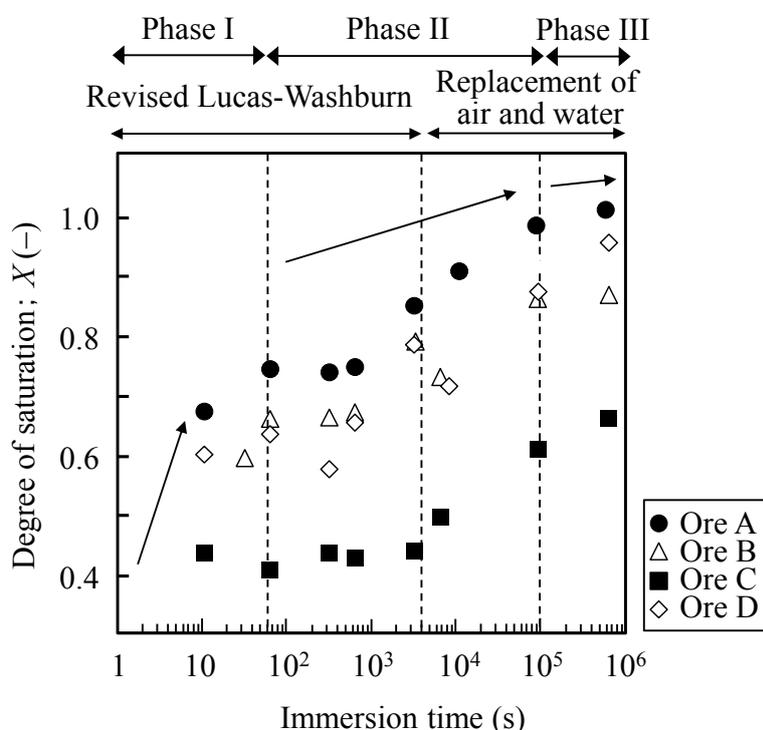


Figure 2-2-22. Summary of intra-particle water migration mechanism.

浸漬時間 0 s から 60 s (Phase I)では、水分は全ての気孔から侵入を開始する。粗大気孔中の水分移動量および移動速度(dV/dt)は大きいものの、閉塞空気の内圧も急激に増加し、低飽和度のまま局所的な平衡状態に早々に到達する。気孔径によって到達時間は異なるが、順次粗大気孔への水分移動は停滞する。それとは反対に、微細気孔においては内圧の影響を受けつつも、毛細管力が大きいために、継続して飽和度が增加する。

浸透時間 60 s から 3000 s (Phase II)では、閉塞空気との共存下でさらに水分

移動が進行する。未平衡の粗大気孔から微細気孔にかけて徐々に局所的な平衡に到達するものと解釈され、微細気孔のサイズによって平衡への到達時間は異なるが、3000 s以内に順次微細気孔における水分移動が停滞する。浸漬時間 3000 sでは、閉塞空気の内圧と毛管力がバランスし、気孔内で水は部分的に満たされた状態となる。浸透時間 3000 sから 1×10^5 s (Phase II)では、飽和度はさらに増加する。本モデルでは平衡到達後の水分浸透について考慮していないため、これ以降の水分移動挙動を説明できない。Iveson ら⁸⁾の報告にあるように、閉塞空気は徐々に水中に溶解・拡散し、微細な泡の形成を経て空気中に解放されるものと考えられる。空気の溶解速度は水中の溶存空気濃度、内圧、温度に依存し、気孔構造とは無関係であることから、この浸漬時間における水分移動は各鉱石で同様の経時変化を示している。

浸漬時間 1×10^5 s 以降 (Phase III)においては、残存した気孔は水に溶解し、飽和度が増加するが、必要な時間は鉱石毎に異なる。

2.2.3.4 実験結果に基づく実機原料造粒プロセスの考察

造粒工程では、核粒子内に吸収された水分は造粒にほとんど寄与しない。先に述べたように⁸⁾、調湿原料では、適正造粒水分量が増加することが知られている。本研究では乾燥鉱石粒子を用いたが、実際の鉄鉱石は、自然条件および環境上の理由により、既に調湿された状態にある。したがって、粒子内に吸収される水分量を把握することは非常に重要である。さらに、本研究では接触角を既報の文献値として取扱ったが、表面の濡れ現象は複雑であり、濡れの履歴によって異なるヒステリシスを示す。したがって、粒子内水分移動に及ぼす初期水分の効果については、さらなる検討が必要である。

Fig. 2-2-8 に示したように、粒子内水分移動の最終飽和には長い時間を要する。屋外で長時間にわたり調湿される場合 (Phase III)、含水率は高いものの表面水分はほとんど残らない状態が想定される。短時間の暴露であれば Phase II の状態となる。ドラムミキサーの滞留時間は数百秒以下であり、Phase II の浸透時間内の挙動を考慮する必要がある。造粒工程で添加された水分は、Fig. 2-2-22 に示す関係にしたがって粒子内に吸収され表面水分は低下する。したがって、どのような調湿の履歴を有するかによって、表面水分の確保に必要な添加水分量が異なる。吸収される水分量を考慮して添加水分を多めに設定するか、表面水分の低下による擬似粒化性の低下影響を緩和するために、生石灰を増配したり転動時間を増加させるなどの対策が必要である。

2.3 鉄鉱石粒子間への水分浸透挙動

2.3.1 実験方法

2.3.1.1 鉄鉱石試料

実験には6種類の粉鉱石を用いた。多孔質の豪州産 SF(鉱石 A および B)、多孔質または緻密質のブラジル産 SF(鉱石 C および D)、カナダ産マグネタイト含有精鉱(鉱石 E)、ブラジル産 PF(鉱石 F)を用いた。鉱石 A~D は、2.2 節と同一の試料を用いた。粒子間の水分浸透挙動を評価するために、粒径 1.0 mm 以下の区分のみを用いた。Table 2-3-1 と Fig. 2-3-1 に化学成分と代表的な鉱石断面写真を示す。

Table 2-3-1. Chemical composition (mass%) and mean particle size (mm) of iron ore fines as head sample.

Material	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	LOI	Size (mm)
Ore A	57.6	0.17	5.7	0.09	1.5	0.12	10.2	3.2
Ore B	61.5	0.43	3.7	0.06	2.3	0.09	5.4	2.0
Ore C	62.5	0.95	6.5	0.04	1.3	0.16	1.7	2.6
Ore D	64.0	0.12	3.4	0.08	1.9	0.06	1.9	2.7
Ore E	65.7	4.84	4.5	0.36	0.2	0.35	—(*)	0.3
Ore F	64.8	0.41	4.2	0.01	1.5	0.02	1.5	0.05

(*) LOI value of Ore E was negative value as it was oxidized during measurement.

鉱石 A は典型的な擬似粒子構造を示した。vitreous ゲーサイトの核粒子は微細な ocherous ゲーサイトによって被覆された構造であった。鉱石 B はブレンディング鉱石で、マラマンバ鉱石とブロックマン鉱石を含んでいる。鉱石 B の鉱物組織は、ヘマタイト、 hidroヘマタイト、マータイト、ゲーサイトを内包するマータイト、ゲーサイト、カオリナイトといった組織から構成されている。鉱石 A と同様に、擬似粒子構造をとっており、乾燥状態においても微粉の付着性が大きいことを示している。鉱石 A および B と比較して、ブラジル鉱石 C および D は緻密質なヘマタイト組織から構成されている。鉱石 C 中のヘマタイト粒子は緻密質で、無定形の結晶が複雑に重なったり、プレート様の粗大な結晶組織が整列する様な構造であった。

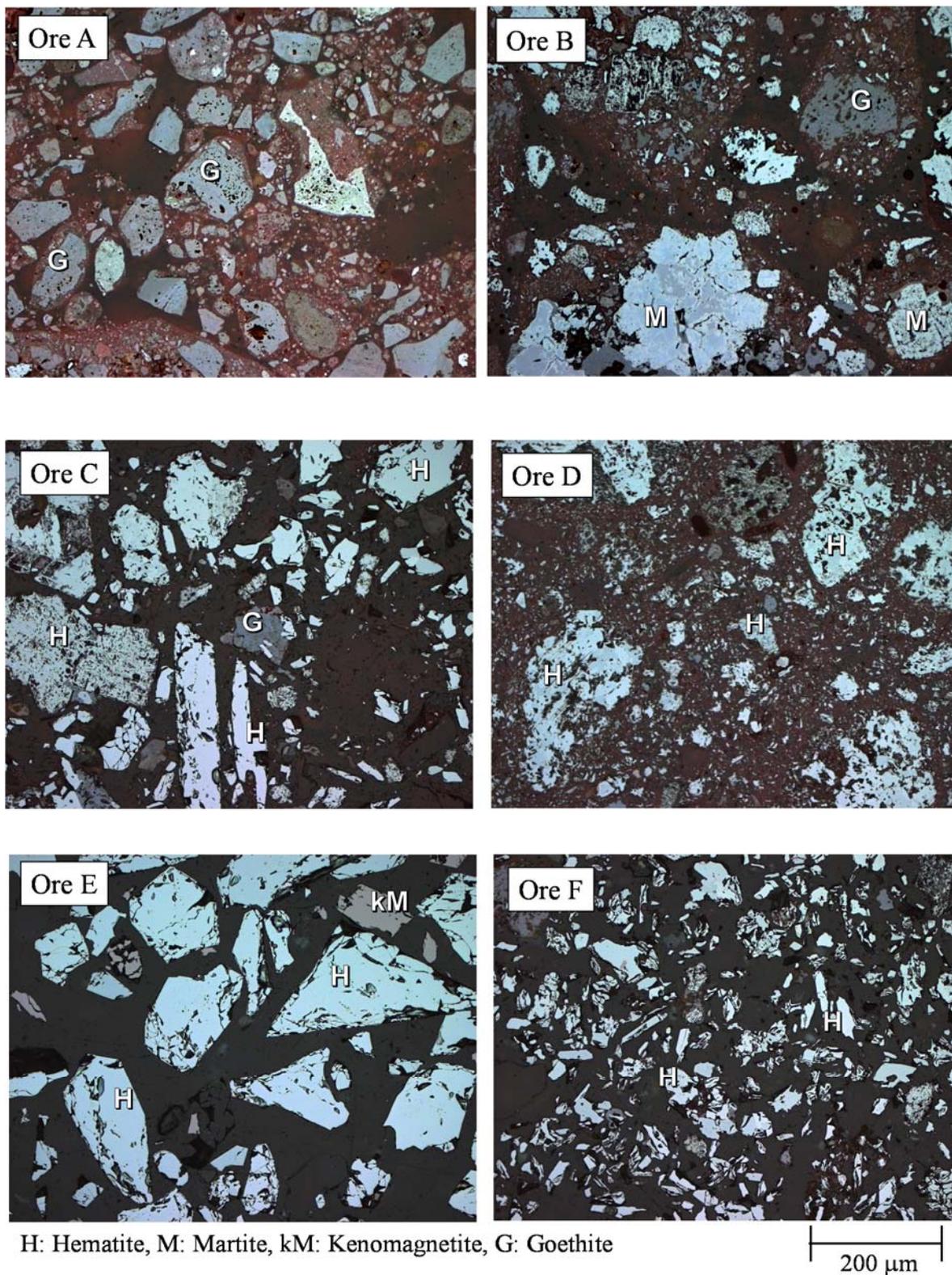


Figure 2-3-1. Microphotographs of -1.0 mm materials screened from iron ore fines as head sample.

鉍石 D のヘマタイト粒子は、より多孔質で微細なヘマタイト結晶からなる組織であった。粗粒のヘマタイト粒子は微細なゲーサイトおよびヘマタイト粒子で被覆されている。豪州鉍同様にマータイト粒子も確認されたが、その量はわずかであった。4 種の SF に対して、鉍石 E および F は選鉍処理微粉であり Fe が高く脈石分が少ない。特に鉍石 E は Al_2O_3 が、鉍石 F は SiO_2 含有率が低い。ヘマタイト粒子は緻密質であり、付着粉は見られなかった。鉍石 E 中にはケノマグネタイトを主体とした粒子も多く観測された。

粉体骨格密度 (ρ_r) の測定には、2.2.1.3 節と同様に、ヘリウムガスによる定容積膨張法により測定した。供試粒度と重量は、それぞれ -1.0 mm 、 $12 \sim 15 \text{ g}$ とした。ブレンディング鉍石の骨格密度は、構成鉍石の骨格密度を体積加重平均して算出した。かさ密度 (ρ_a) は、ガラス管に充填された試料の重量と充填体積から算出した。充填層の空隙率は、骨格密度とかさ密度から算出した。この空隙率には粒子内の閉気孔は含まれていない。

Fig. 2-3-2 に、粒子径 -1.0 mm の各鉍石の粒度分布を示す。測定にはレーザー回折・散乱光測定装置 (Malvern 製、Mastersizer 2000) を用いた。鉍石 A の粒径分布は粗粒側、鉍石 D は細粒側、鉍石 B および C はその中間の粒度分布であった。鉍石 E および F の粒度分布の幅は鉍石 A ~ D と比べて非常に小さく、鉍石 E は鉍石 F に比べて粒子径が大きい。

各鉍石の粒度分布が、式(2-3-1)の Rosin-Rammler 分布に従うと仮定する。

$$R(D_p) = 100 \cdot \exp \left[- \left(\frac{D_p}{D_e} \right)^n \right] \quad (2-3-1)$$

ここで、 D_p : 粒子径 (m)、

$R(D_p)$: 粒子径 D_p における積算篩上比率 (vol%)、

D_e : 粒度特性係数 (m)、

n : 均等数 (-)、である。

D_e と n の値を Fig. 2-3-2 に示す。ブレンディング鉍石の粒度分布は、構成鉍石の粒度分布を元に配合率を体積加重平均して算出した。配合の体積比率は鉍石の配合重量比率をかさ密度で除して算出した。

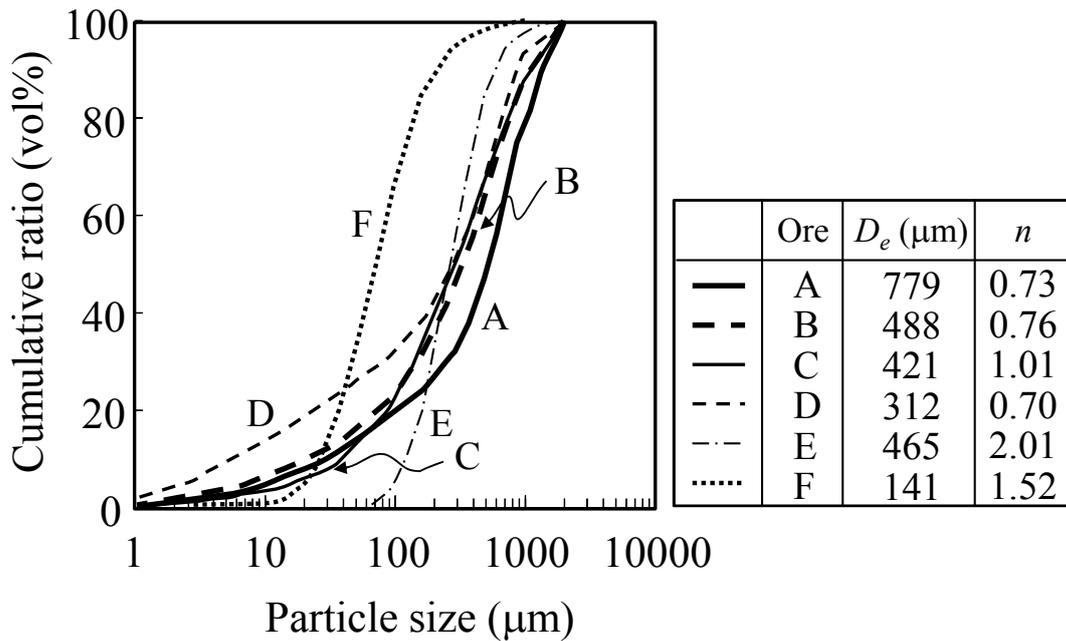


Figure 2-3-2. Size distribution of -1.0 mm material screened from iron ore fines tested. (D_e : Characteristics coefficient of ore, n : Uniformity number based on Rosin-Rammler equation)

単味およびブレンドイング鉱石の比表面積は、 D_e と n の値を式(2-3-2)に代入して求めた²⁰⁾。

$$S_v = \frac{(\phi)(1.065)}{D_e} \exp\left(\frac{1.795}{n^2}\right) \quad (2-3-2)$$

ここで、 S_v : 比表面積 (m^2/m^3)、

ϕ : 形状係数(球の場合は6)、である。

粉体間の空隙を水路とみなし、空隙率と比表面積より毛細管半径を定義した。

$$R = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{1}{S_v} \quad (2-3-3)$$

ここで、 R : 毛細管半径 (m)、

ε : 充填層空隙率 (-)、である。

2.3.1.2 接触角の測定

接触角は造粒過程における濡れ現象を議論する上で重要なパラメーターである。本測定では、付着粉を模擬するためにトップサイズ 1.0 mm の粉鉱を粉砕したものをを用いた。WCR 法で接触角を評価する際には粒度分布の影響が無視できない。したがって、本研究では液滴法²¹⁾を用いた。試料調製には、鉱石 A から F をリングミルで微粉砕し、圧粉タブレットを作製した。Fig. 2-3-3 に滴下法による接触角測定の概要を示す。

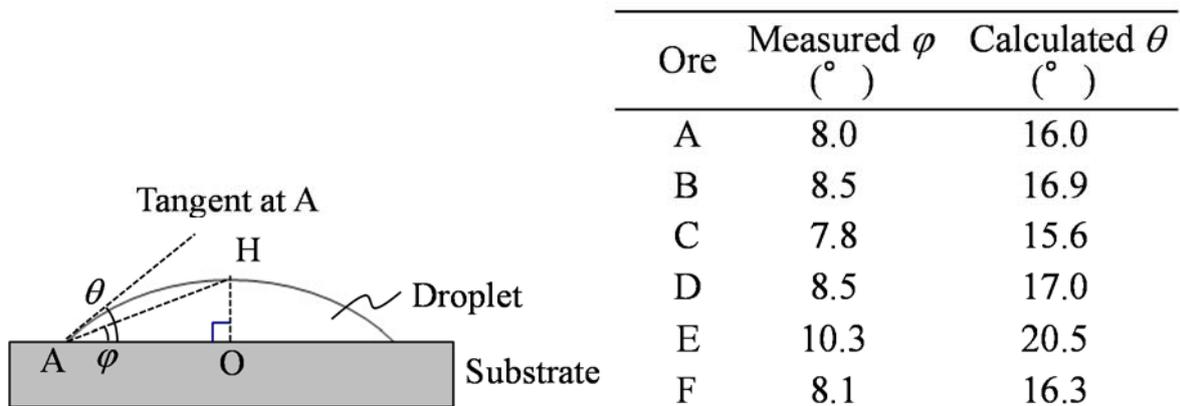


Figure 2-3-3. Schematic diagram of the Sessile Drop Method for measuring contact angle.

タブレット上にシリンジで水を数 μ l 滴下した。水滴の形状を側面から撮影して、図中 OA、OH を実測して φ を算出した。液滴の自重による潰れの影響が小さく、輪郭形状を真円とみなすと、接触角 θ は φ の 2 倍となる。したがって、接触角は式(2-3-4)で表される。

$$\theta = 2\varphi = 2 \tan^{-1} \left(\frac{OH}{OA} \right) \quad (2-3-4)$$

ここで、 θ : 接触角 (rad)、

φ : 線分 OH と OA で形成される角度 (rad)、

OH: 液滴の最大高さ (mm)、

OA: 基板と水滴の接触面を円とみなした時の半径 (mm)、である。

ブレンドイング鉱石に関しては、Cassie ら²²⁾の式(2-3-5)により算出した。

$$\cos\theta_{A+B} = a\cos\theta_A + (1-a)\cos\theta_B \quad (2-3-5)$$

ここで、 θ_{A+B} ：成分 A と成分 B の混合物表面における水との接触角、

θ_A ：成分 A の表面における水との接触角、

θ_B ：成分 B の表面における水との接触角、

a ：混合物表面積に占める成分 A の表面積比($0 \leq a \leq 1$)、である。

基板中の鉱石の分布が一様であると仮定し、体積配合割合を a の値として用いた。

2.3.1.3 粒子間水分浸透挙動の測定

Fig. 2-3-4 に、実験装置概要を示す。石英管(直径 6 mm、長さ 90 mm)の底面を濾紙と金属キャップで閉じ、上部より鉄鉱石微粉を装入した。試料重量は、各鉱石毎に装入高さが概ね一定となるよう調節した。原料を装入後、一定の振動強度にて石英管を振動させ内部の原料を締め固めた。締め固め後の装入高さより、充填層のかさ密度を算出した。浸透測定には、石英管下部を水浴に接触させ、一定の水深で固定した。浸透開始後の石英管重量の経時変化を秤量器で記録した。また、比較のため、浸透高さも同時に記録した。同じ原料条件で少なくとも 2 回測定し、再現性があることを確認した。

充填層上端まで水分が浸透した時点を浸透終了とし、浸透終了時における充填層の含水率を、充填層の最終含水率を算出した。

$$W_f = \frac{m}{(s L_f \rho_a + m)} \cdot 100 \quad (2-3-6)$$

ここで、 W_f ：充填層の最終含水率 (mass%)、

m ：最終浸透重量 (kg)、

s ：石英管断面積 (m^2)、

L_f ：毛管浸透高さ (m)、

ρ_a ：充填層かさ密度 (kg/m^3)、である。

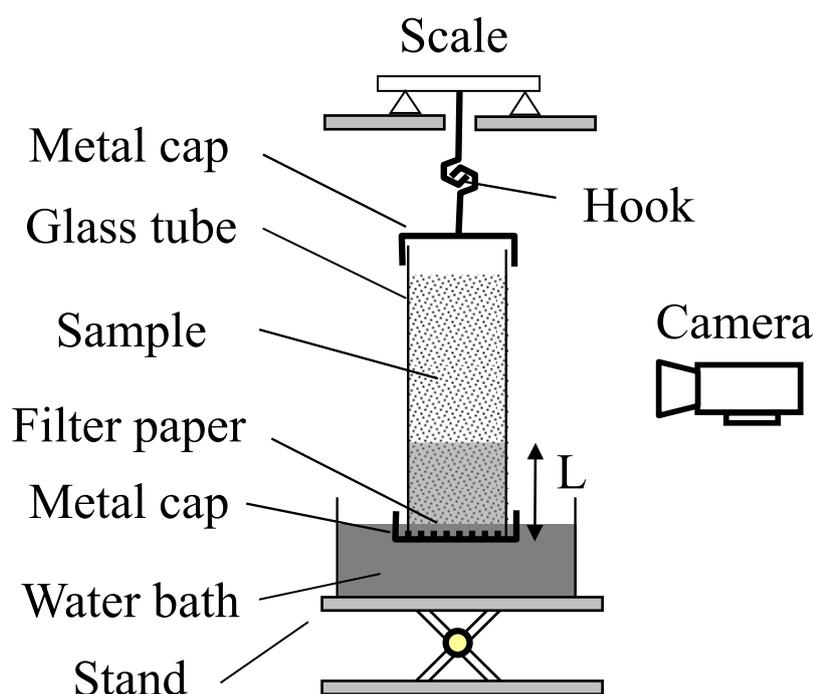


Figure 2-3-4. Experimental apparatus of infiltration test for fine particles.

Table 2-3-2 に、鉍石物性値と石英管への装入条件を示す。鉍石種の影響は、Test 1、2、4、5、6、7で、装入強度の影響は Test 2 と 3 で比較した。Test 3 は Test 2 に比べて振動強度を増加させ装入量が多く、空隙率を低下させる条件とした。ブレンディングの影響は、Test 8 から 11 で鉍石 A と D に対して、鉍石 E を配合する条件で比較した。Test 8、Test 9 では鉍石 D を 27 mass%、59 mass% 配合し、Test 10、Test 11 では鉍石 A を 23 mass%、54mass%配合した。

従来、鉍石の浸透速度に及ぼす初期水分(事前調湿)の影響については検討されていない。Fujinawa ら²³⁾は管内に充填した標準砂の下端から毛細管力により上昇する水の浸透速度を測定し、初期水分を増加させると浸透速度が増加することを報告している。この理由として、事前調湿により接触角が低下したためと述べている。本研究では、Test 12 から 14 にて事前調湿の影響を検討した。最初に、試験後の Test 1 と 6 のガラス管を乾燥機に入れ、105°C で一定時間乾燥させた。乾燥による重量減少を測定し、目標とする初期水分値(Test 12: 9.9 mass%、Test 13: 1.6 mass%、Test 14: 5.6 mass%)まで乾燥させた。この操作によって得られた部分乾燥試料を Test 12 から 14 の試験で用いた。

Table 2-3-2. Ore properties and charging conditions of single and blended ores used in the infiltration test.

Test	Ore type	Ore Properties				Charging Conditions				Capillary radius
		Size fraction	Initial water	Skeletal density	Specific Surface Area	Sample weight	Sample height	Bulk density	Bed voidage	
		mm	mass%	kg/m ³	m ² /m ³	10 ⁻³ kg	mm	kg/m ³	-	
1	A	-1.0	0	3940	233918	4.7	91	1840	0.533	4.9
2	B	-1.0	0	4820	285662	5.0	89	2030	0.579	4.8
3	B'	Same as Test 2				6.0	85	2540	0.472	3.1
4	C	-1.0	0	4780	88344	6.0	84	2550	0.467	9.9
5	D	-1.0	0	4900	770039	5.5	87	2280	0.536	1.5
6	E	-1.0	0	5240	21421	7.7	89	3120	0.405	31.8
7	F	-1.0	0	5080	99072	5.9	87	2410	0.526	11.2
8	D27+E73	-1.0	0	5126	146414	6.2	78	2860	0.443	5.4
9	D59+E41	-1.0	0	5014	359798	6.1	85	2570	0.488	2.7
10	A23+E77	-1.0	0	4806	68946	5.8	77	2700	0.438	11.3
11	A54+E46	-1.0	0	4374	129802	5.9	89	2390	0.455	6.4
12	A	-1.0	9.9			Same as Test 1				
13	E	-1.0	1.6			Same as Test 6				
14	E	-1.0	5.6			Same as Test 6				

2.3.2 実験結果

2.3.2.1 粒子間水分浸透挙動に及ぼす充填層空隙率の影響

Fig. 2-3-5 に、鉱石 B の充填かさ密度が異なる場合の浸透重量の経時変化を示す。Table 2-3-2 に示すように、Test 3 では充填高さが 4 mm 低いにも関わらず装入量は 1 g 程度多い。試料と水が接触すると同時に浸透が急激に進行し、空隙率の高い Test 2 ($\varepsilon = 0.579$) の浸透速度は、Test 3 ($\varepsilon = 0.472$) に比べて顕著に増加した。浸透テストは、湿潤前線が充填層上端に到達した時点で終了した。浸透重量の増加が頭打ちとなっているのは充填層上端まで水が概ね浸透したことを意味する。試験終了時の浸透重量は、Test 2 と 3 でそれぞれ 1.21、0.94 g、最終含水率に換算すると 19.7、13.8 mass% となった。したがって、充填層空隙率は明らかに浸透挙動に大きな影響を与えており、低充填密度で装入された試料ほど、浸透重量および速度ともに増加する。

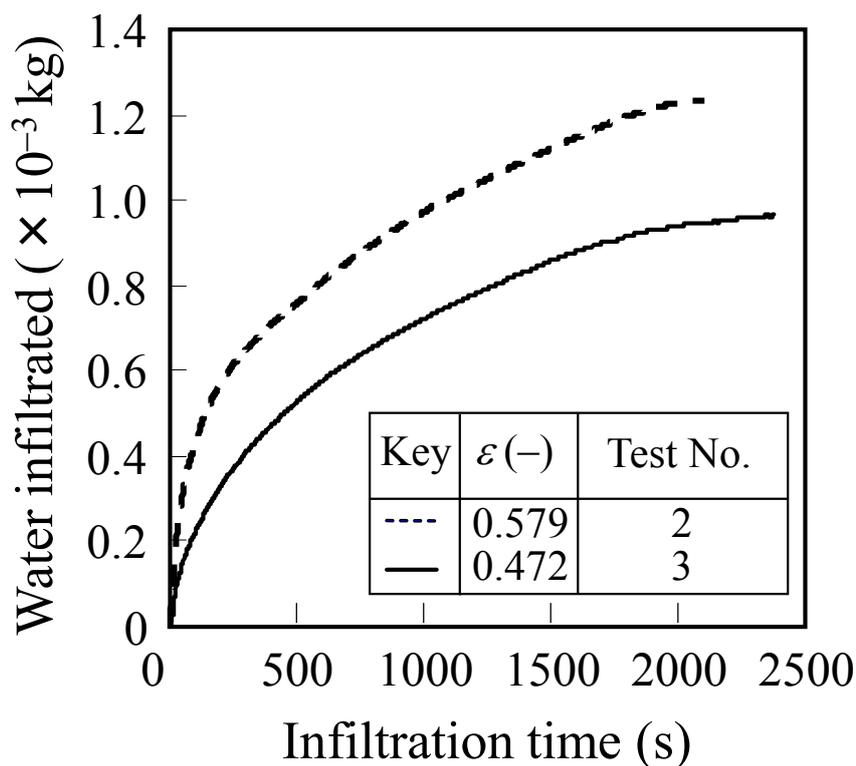


Figure 2-3-5. Influence of bed voidage on the infiltration behaviour of Ore B.

2.3.2.2 粒子間水分浸透挙動に及ぼす鉱石種の影響

Fig. 2-3-6 に、鉱石 A～F の浸透重量の経時変化を示す。南米鉱(鉱石 C および D)に比べて、豪州鉱(鉱石 A および B)では初期の浸透速度および最終の浸透重量が大きい。鉱石 D を除き、浸透前線は充填層上端まで到達した。鉱石 D では、充填層高さ 87 mm に対して、浸透時間 2500 s における浸透高さは 56 mm であった。鉱石 A～D と異なり、鉱石 E と F の浸透挙動は著しく異なり、初期の急激な浸透の後、浸透時間 500 s 以内に浸透が終了した。

同一の充填条件では、鉱石 A～D の最終含水率は、それぞれ 18.7、19.7、13.3、15.4 mass% となった。この傾向は、豪州鉱石の保持水分は南米鉱石よりも高いという従来知見³⁾と一致する。鉱石 E は、平均粒径は鉱石 A～D に比べて小さいものの、最終含水率は 10.1 mass% と最小となった。鉱石 F の最終含水率は 15.6 mass% と鉱石 D と同程度であった。

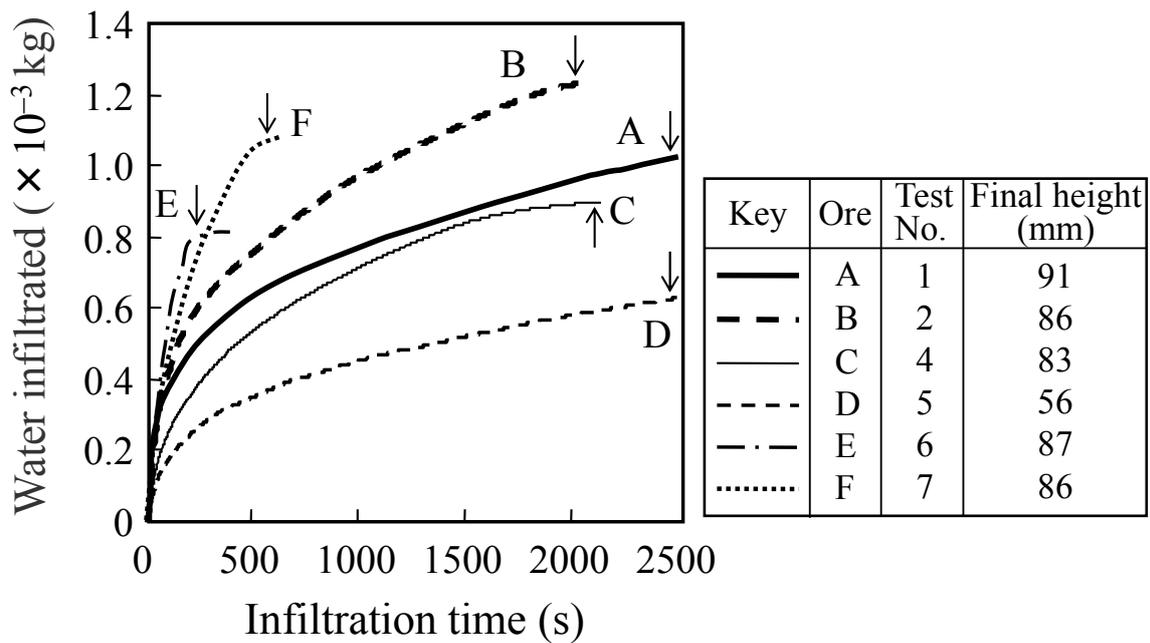


Figure 2-3-6. Influence of ore types on infiltration.

(Arrows show the end point of experiment.)

2.3.2.3 粒子間水分浸透挙動に及ぼす鉱石ブレンディングの影響

Fig. 2-3-7a に、鉱石 A と E をブレンディングした時の浸透経時変化を示す。すべての場合において浸透前線は充填層上端に到達した。鉱石 E に比べて鉱石 A の浸透速度は小さいが、最終浸透重量は大きい値を示した。鉱石 A の配合率が増加すると、浸透挙動は鉱石 E から鉱石 A に向かって推移した。最終含水率は 10.1~18.7 mass% と鉱石 A と鉱石 E の間の値となった。図中に、鉱石 A と E の浸透カーブを加重平均したブレンディングの計算線を示す。計算線はいずれの場合も、実験値に比べて短時間で浸透が終了することを示している。したがって、ブレンディング鉱石の浸透挙動は構成鉱石の単純な加重平均値では表せない。一方、最終含水率に関しては、加重平均値は実験値と同等の値となった。

Fig. 2-3-7b に鉱石 D と E の場合を示す。Test 5 を除き、いずれの場合も充填層上部まで水分が到達した後に測定を終了した。最終含水率は 10.1~15.4 mass% と鉱石 D と鉱石 E の間の値となった。

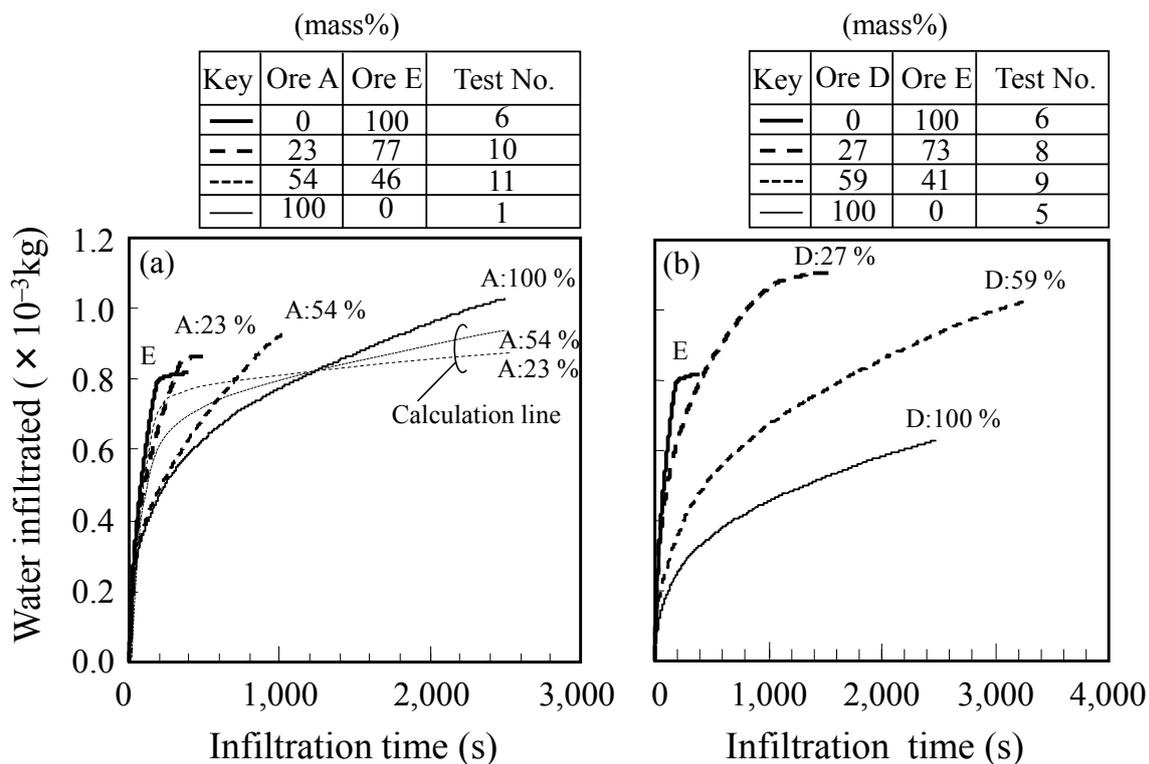


Figure 2-3-7. Influence of ore blending on infiltration.

2.3.2.4 粒子間水分浸透挙動に及ぼす初期水分の影響

Fig. 2-3-8a に事前調湿した鉱石 A の浸透変化を示す。初期水分は 9.9 mass% で実施し、浸透前線は充填層上端まで到達した。乾燥試料と同様に、調湿試料の浸透は初期に急激に進行し、その後、浸透上昇が終了した。乾燥試料と比べて早期に浸透が終了し、最終浸透重量は小さくなった。Fig. 2-3-8b に鉱石 E の場合を示す。鉱石 A の場合と同様の挙動であった。

浸透終了時の最終含水率は、鉱石 A では 17.8 mass% と乾燥試料の 18.7 mass% と近い値を示した。鉱石 E では 9.5 mass%(初期水分 5.6 mass%)、11.2 mass%(初期水分 1.6 mass%) と乾燥試料の 10.1 mass% と近い値を示した。したがって、最終含水率に及ぼす事前調湿の影響は小さいが、浸透速度に及ぼす影響は大きい。

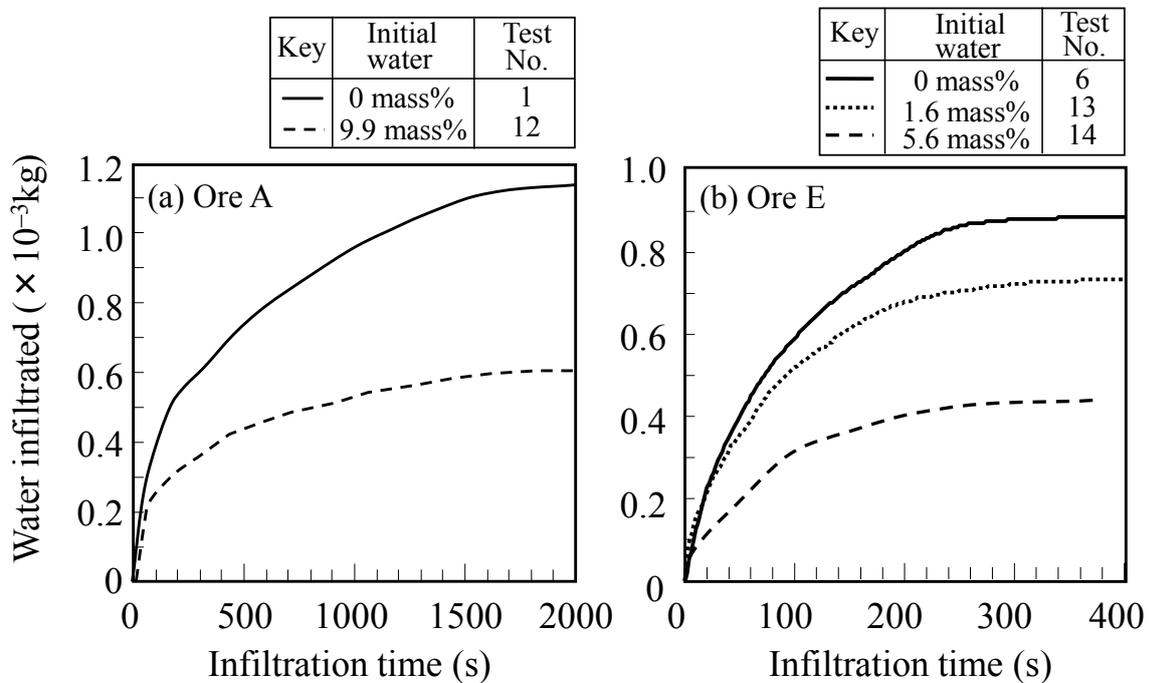


Figure 2-3-8. Influence of pre-wetting on infiltration.

2.3.3 考察

2.3.3.1 充填層の最終含水値に及ぼす鉱石物性の影響

Fig. 2-3-9 に、最終含水率と空隙率、比表面積、接触角との関係を示す。最終含水率と比表面積には明瞭な相関が見られず、接触角とは相関が見られた。最も強い相関が見られたのは空隙率であった。全体として、単味鉱石、ブレンディング鉱石、調湿鉱石の最終含水率は充填層空隙率と高い相関が見られた。鉱石 B において、緩く充填された場合(B)の最終含水率は、固く充填された場合(B')に比べて高くなった。また、事前調湿された鉱石 A および E の最終含水率は、乾燥原料の場合と同程度であり、事前調湿の影響は小さい。

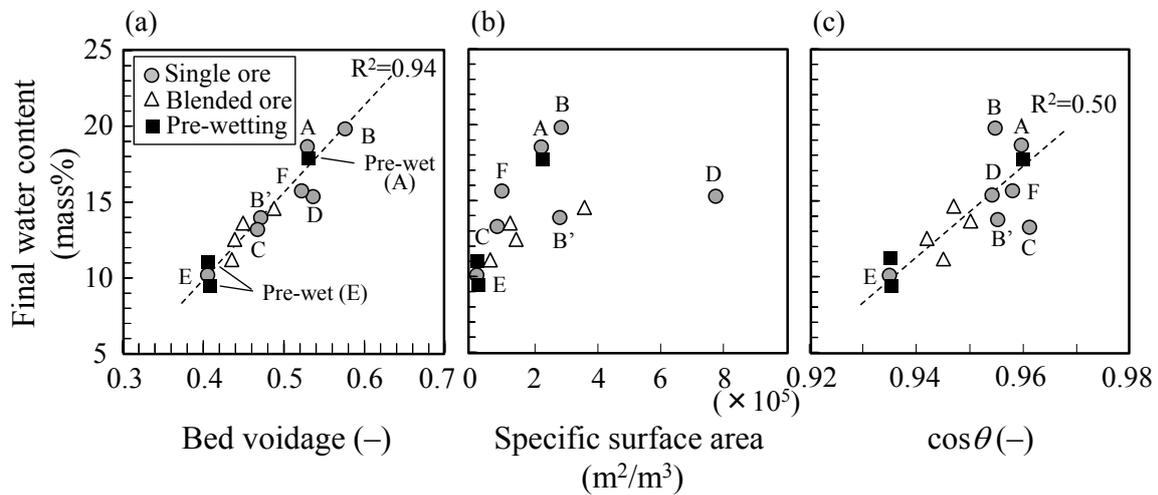


Figure 2-3-9. Influence of physical properties on final water contents.

(a) Bed voidage, (b) Specific surface area and (c) Contact angle

浸透試験の終了時において、充填層中の空隙が浸透水で飽和していると仮定すると、浸透水の質量 m (kg)、浸透された充填層の固体質量 m_s (kg)は、式(2-3-7)で表される。

$$\begin{aligned} m &= \varepsilon \rho_w s L_f \\ m_s &= \rho_a s L_f \end{aligned} \quad (2-3-7)$$

ここで、 ρ_w : 水の密度 (kg/m³)、である。

充填層中を浸透水が均一に進行すると仮定すると、浸透試験の終了時における最終含水率 $W_{f,calc1}$ は式(2-3-8)で表される。式(2-3-6)で定義された最終含水率の実験値 W_f と区別するために、計算値を $W_{f,calc1}$ と表記した。

$$\begin{aligned}
 W_{f,calc1} &= \frac{m}{m_s + m} \cdot 100 \\
 &= \frac{\varepsilon \rho_w}{\rho_a + \varepsilon \rho_w} \cdot 100
 \end{aligned}
 \tag{2-3-8}$$

式(2-3-8)より、計算水分値は、鉱石のかさ密度および充填空隙率の増加にともない増加する。

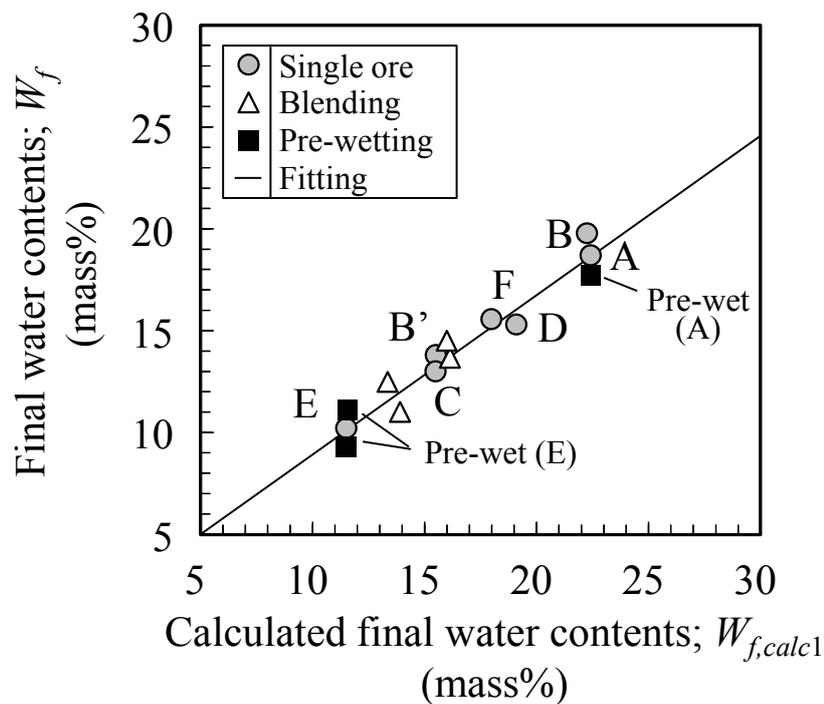


Figure 2-3-10. Comparison of final water contents between experimental and calculation value.

Fig. 2-3-10 に、最終含水率の実験値と式(2-3-8)を元にした計算値の比較を示す。両者には高い相関が見られた。鉱石 A および B の空隙率は、それぞれ 0.533、0.579 と高く、かさ密度は 1.84、2.03 g/cm³ と小さい。その結果、最終含水率は

高い値を示した。それとは反対に、鉱石 E の空隙率は 0.405 と最も小さく、最終含水率も低い。鉱石 F と D のかさ密度は $2.3\sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ 、空隙率は $0.53\sim 0.54$ と同程度であり、最終含水率も同程度の値であった。鉱石 B(高充填率)と鉱石 C のかさ密度は $2.5\sim 2.6 \text{ g/cm}^3$ と大きく、空隙率はどちらも 0.47 と小さく、最終含水率も同様に低い。したがって、空隙率が高くかさ密度が小さい場合、鉱石充填層の最終含水率は増加する。

ところで、計算値は実験値に比べて 2 割程度低い値となった。これは、水で満たされていない空隙が存在することを示している。一般的に充填層上部の含水率は、下部に比べて低いことが知られている。そこで、実験値と計算値の較差を考察するために、充填層の鉛直方向で水分分布があり、上部から下部に向かって線形に水分値が低下すると仮定した。Fig. 2-3-11 に模式図を示す。本モデルでは、充填層下面では空隙が水分で満たされており、上部では部分的に満たされている。上部の空隙が水分で満たされている割合を $\alpha(-)$ と定義した。空隙に対する浸透水分の占める割合は、下面では 1、上面では α で、線形に減少する。 α の値が大きいほど、高さ方向の水分分布は均一となる。最終含水体積は、図中の円錐台(灰色部分)の体積として計算できる(水分の分布が円錐状という意味ではない)。水分分布を考慮した場合の最終含水率 $W_{f,calc2}$ は式(2-3-9)で表される。

$$W_{f,calc2} = \frac{C \cdot \varepsilon \rho_w}{\rho_a + C \cdot \varepsilon \rho_w} \cdot 100 \quad (2-3-9)$$

$$C = \frac{1}{3} \left(\frac{1 - \alpha \sqrt{\alpha}}{1 - \sqrt{\alpha}} \right)$$

ここで、 C は定数である。

α の値は、最終含水率の実験値を式(2-3-9)に代入して算出した。Fig. 2-3-12 に、式(2-3-8)、(2-3-9)を元に算出した計算値と実験値の比較を示す。鉱石によって α は $0.54\sim 0.80$ まで変化するが、回帰係数が最大となる α の値は 0.66 であった。高さ方向の水分分布を考慮することで計算値と実験値の整合性は高くなる。浸透高さが理論的な毛細管上昇高さに近い場合には、鉱石毎の粒度分布や、均等数、空隙分布などの影響が顕著となり、異なる α 値をとることが予想される。鉱石 A と E の毛管上昇高はそれぞれ 295 cm、54 cm となるが、本実験の充填層高さは 80~90 mm と十分に低く、一定の α で表現できるものと考えられる。

Water occupied area at the top: $\alpha \varepsilon s$ (m²)
 ($\alpha < 1$)

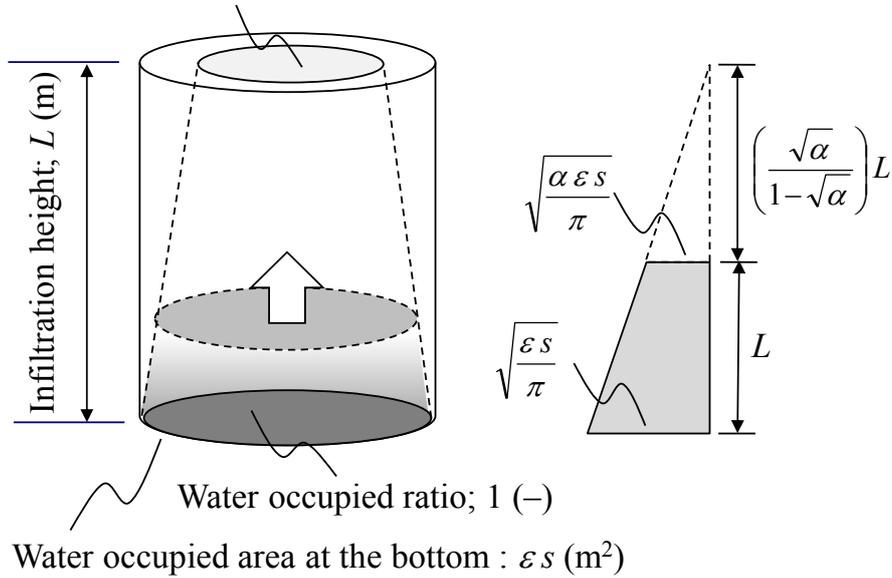


Figure 2-3-11. Definition image of water occupied coefficient in packed bed.

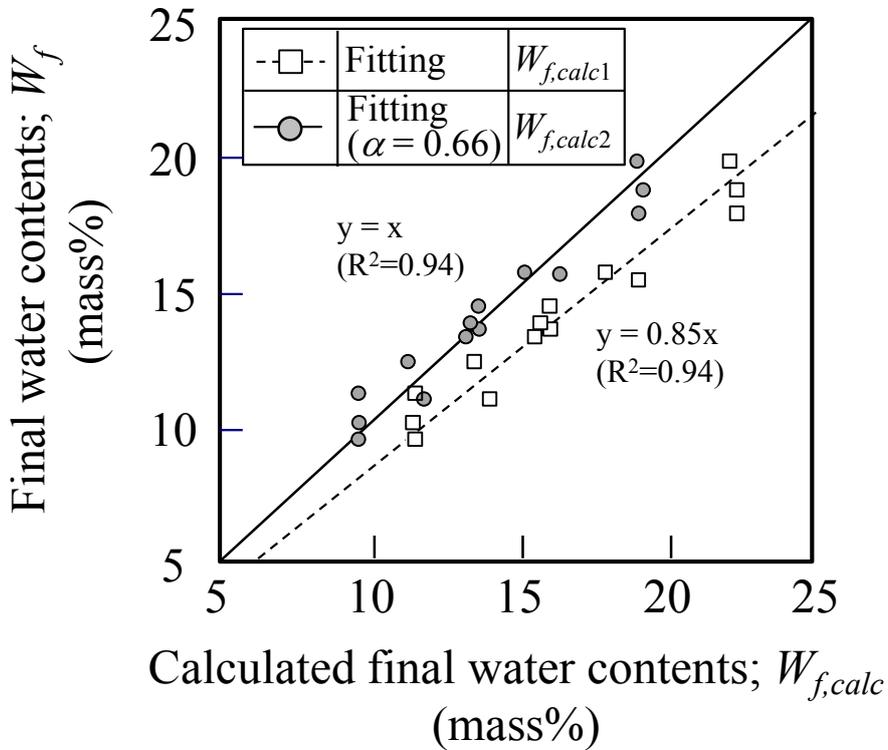


Figure 2-3-12. Comparison of final water contents.

2.3.3.2 浸透速度係数による水分浸透挙動の評価

水と粒子間の毛細管力が充填層の水柱重量よりも大きい場合には、水は充填層中の空隙を抜けて、より高い位置まで上昇する。毛細管中の液体の動きは、LW式で表される¹⁵⁾。毛管上昇高に関する速度式²⁴⁾は式(2-3-10)で表される。

$$\frac{dL}{dt} = \frac{R\gamma\cos\theta}{4\eta L} - \frac{R^2 g \rho_w}{8\eta} \quad (2-3-10)$$

充填層が多数の毛細管で構成されていると仮定すると、式(2-3-3)を用いて、式(2-3-10)は式(2-3-11)で表される。

$$\frac{dW}{dt} = K \frac{1}{W} - K' \quad (2-3-11)$$

ここで、 K と K' は定数で、 K の次元は kg^2/s である。

$$K = \left(\frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \right) \frac{1}{S_V} \frac{\gamma\cos\theta}{4\eta} (s \cdot \rho_w)^2 \quad (2-3-12)$$

$$K' = \frac{R^2 g \rho_w}{8\eta} (s \cdot \rho_w \varepsilon)$$

式(2-3-11)によると、浸透速度(dW/dt)は浸透重量(W)の増加にともない低下する。浸透挙動が上式で表される場合には、 dW/dt を $1/W$ に対してプロットすると傾き K の直線となる。傾きは鉱石毎に異なり、充填層の空隙率、比表面積、濡れ性などの浸透のし易さを表す物性に依存する。以後、 K を浸透速度係数と称す。 K については、(1)粒径が小さく、比表面積の高い鉱石ほど K は小さくなる(2)同じ比表面積でも空隙率の小さい場合には K は小さくなる(3)濡れ性の良い鉱石では K は大きくなる。

Fig. 2-3-13に鉱石毎の dW/dt と $1/W$ の関係を示す。鉱石AとBに関しては、浸透初期には明確な直線関係は見られないが、 $1/W$ が5以下(浸透重量が0.2g以上、浸透時間20s以降)で直線関係が見られた。鉱石C~Fに関しては、 $1/W$ が10~15以下(浸透重量が0.06~0.1g以上、浸透時間10~20s以降)で直線関係が見られた。充填層上部ほど有効な ε が低下し、 K 値は浸透の進行($1/W$ の低下)にともない低下することが式(2-3-9)から予想されたが、鉱石AとBでは、 $1/W$ の低下にともない、 K 値が減少する傾向が見られた。

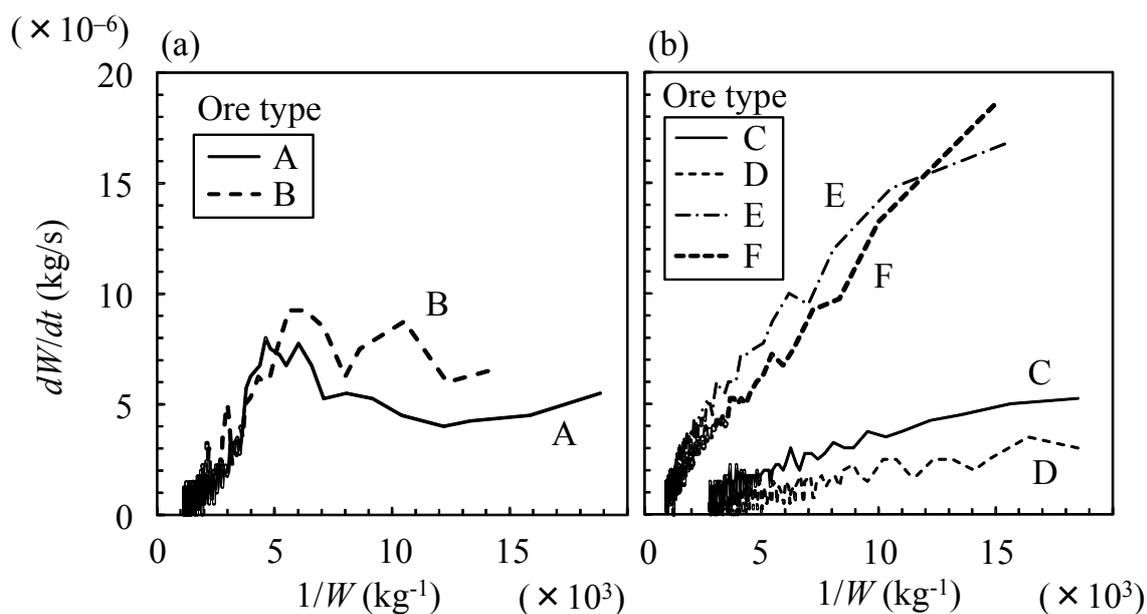


Figure 2-3-13. Comparison between dW/dt and $1/W$.
 (a) Ores A and B, (b) Ores C to F.

そこで、鉱石毎に直線性が見られる $1/W$ の範囲(浸透時間 20 s 以降)において、 dW/dt と $1/W$ グラフの傾きより浸透速度係数を算出した。Table 2-3-3 に鉱石毎の値を示す。鉱石 E、F、B、A、C、D の順に浸透速度係数は低下した。また、低空隙率(B)に比べて高空隙率(B')では浸透速度係数が大幅に低下した。

Table 2-3-3. Infiltration rate constants of Ores.

Test	Ore type	Infiltration rate constant ($\times 10^{-9}$) (kg^2/s)
1	A	1.17
2	B	1.23
3	B'	0.31
4	C	0.42
5	D	0.20
6	E	2.15
7	F	1.35

Table 2-3-4 に、浸透速度係数に及ぼす空隙率、比表面積、接触角の各項の感度解析結果を示す。空隙項(Term 1; $\varepsilon^3/(1-\varepsilon)$)、比表面積項(Term 2; $1/S_v$)、接触角項(Term 3; $\cos\theta$)の値は、鉱石Eに対する相対値である。例えば、鉱石Aの空隙項は、鉱石AとEの空隙率 0.533、0.405 を用いて $2.88 (=0.533^3/(1-0.533) / 0.405^3 \times (1-0.405))$ と計算した。

鉱石 F は鉱石 E に対して、空隙率が大きく (E: 0.405、F: 0.533)、比表面積が大きく (E: $21421 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、F: $99072 \text{ m}^2/\text{m}^3$)、接触角が小さい (E: 20.5° 、F: 16.3°)。したがって、鉱石 F の浸透速度は鉱石 E に対して、空隙項で 2.74 倍、比表面積項で 0.22 倍、接触角項で 1.02 倍となり、全体として 0.61 倍小さい ($=2.72 \times 0.22 \times 1.02$)。実験値に関しては、鉱石 F の浸透速度は鉱石 E に対して 0.63 倍小さく ($=1.35 \times 10^{-9} / 2.15 \times 10^{-9}$)、計算値は実験値と傾向は一致した。したがって、鉱石 E と F の比較においては、比表面積が最も浸透速度係数に影響を与える因子である。

Table 2-3-4. Sensitivity of infiltration rate constant to ore physical characteristics.

Ore	Term 1 [*] $\varepsilon^3/(1-\varepsilon)$	Term 2 [*] $1/S_v$	Term 3 [*] $\cos\theta$	Total ^{**} (1×2×3)	Actual ^{***}
A	2.88	0.09	1.03	0.27	0.55
B	4.11	0.07	1.02	0.32	0.57
B'	1.78	0.07	1.02	0.14	0.15
C	1.70	0.24	1.03	0.42	0.19
D	2.95	0.03	1.02	0.08	0.09
E	-	-	-	-	-
F	2.74	0.22	1.02	0.61	0.63

*) Sensitivities of Terms 1 to 3 are relative values of each ores against Ore E.

**) Total sensitivity was calculated by multiplying Terms from 1 to 3.

***) Actual difference of infiltration rate constant was calculated from Table 2-3-3.

鉱石 A と B を比較すると、比表面積項および接触角項は同程度であるが、空隙項の感度が鉱石 B の方が大きい。その結果、鉱石 B の感度は 0.32 倍と鉱石 A の 0.27 倍に対して大きい。これは実験値の傾向 (A: 0.55、B: 0.57) と一致して

いる。したがって、鉱石 A と B の比較においては、空隙率が最も浸透速度係数に影響を与える因子である。

鉱石 C に関しては、豪州鉱 A と B に比べて空隙率は小さく、接触角の感度は概ね同じであるが、比表面積が小さい。したがって、計算上は鉱石 C の浸透速度係数は 0.42 倍と鉱石 A、B に比べて大きいものと想定される。しかし、実際には 0.19 倍と鉱石 A と B の浸透速度係数よりも小さく、逆の傾向となっている。これについては、2.2 節の粒子内水分移動挙動の検討において、鉱石 C の粗大気孔中への水の飽和度が小さいことを明らかにした。粒子気孔内の水分飽和度が小さい場合、気孔内部が飽和となる場合に比べて浸透水の重量は減少する。したがって、鉱石 C の浸透速度の実験値は計算値を下回ったものと考えられる。

鉱石 D に関しては、使用鉱石の中で最も比表面積が大きく、粒度分布も細粒側に広がっている。計算上は、鉱石 D の浸透速度係数は鉱石 E に対して 0.08 倍小さいと想定される。これは実験値の 0.09 倍と傾向が一致した。したがって、鉱石 D の浸透速度係数が最も小さい原因は比表面積に起因している。これは、サブミクロンオーダーの微細なヘマタイト粒子が多数存在するためである。

2.3.3.3 水分浸透挙動に及ぼす鉱石ブレンドの影響

Fig. 2-3-14 に、(a)かさ密度(b)空隙率(c)最終含水率、に及ぼす鉱石 E と鉱石 A および D のブレンド比率の影響を示す。ブレンド比率の増加にとともに、各項目は線形に変化した。図中には、構成鉱石の物性値を加重平均した計算値を直線で表示した。実験値と計算値は高い相関を示した。したがって、ブレンド鉱石の最終含水率に関して、構成鉱物の物性値同士の加成性が成立する。浸透挙動に関しては、Fig. 2-3-7a に示したように、実際の浸透速度は加重平均で求めた浸透速度よりも遅い。

Fig. 2-3-15 に、浸透速度係数の実験値と比表面積の関係を示す。鉱石 E の比表面積は最も小さく、鉱石 D は最も大きい。浸透速度係数は比表面積と高い相関を示すが、鉱石 A を 24 mass% または鉱石 D を 27 mass% 配合すると浸透速度係数は半減しており、構成鉱石の物性値同士の加成性については成立しない。これは、比表面積は鉱石配合率に比例するが、浸透速度係数は比表面積の逆数に比例するからである。比表面積が小さい場合、毛管半径が大きく、粒子近傍の水分は自由水として存在するが、比表面積の大きい細粒成分が存在すると、自由水の一部は細粒粒子間に浸透し、毛管上昇速度が著しく低下する。したがって、浸透速度係数は、高比表面積成分の影響により顕著に低下する。

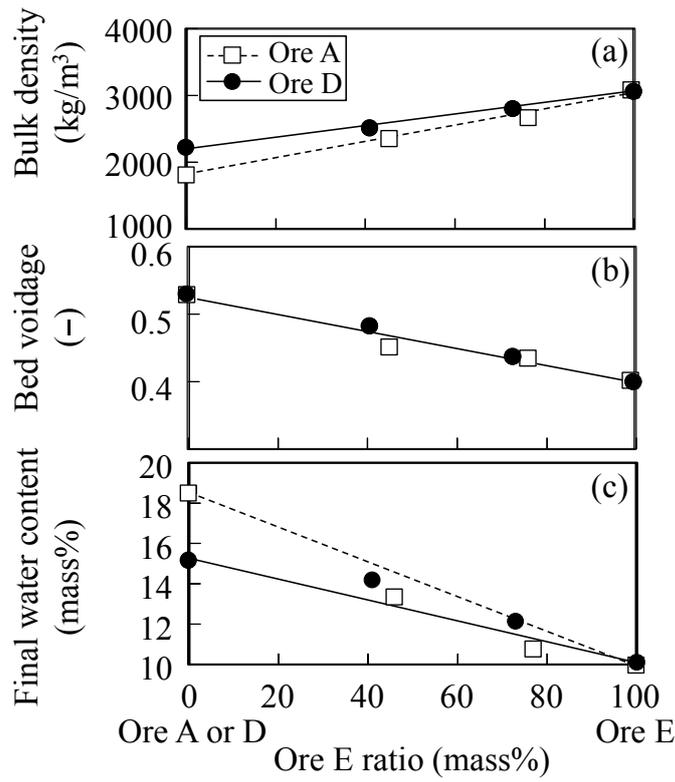


Figure 2-3-14. Influence of blending ratio on the final water content of ore blends.

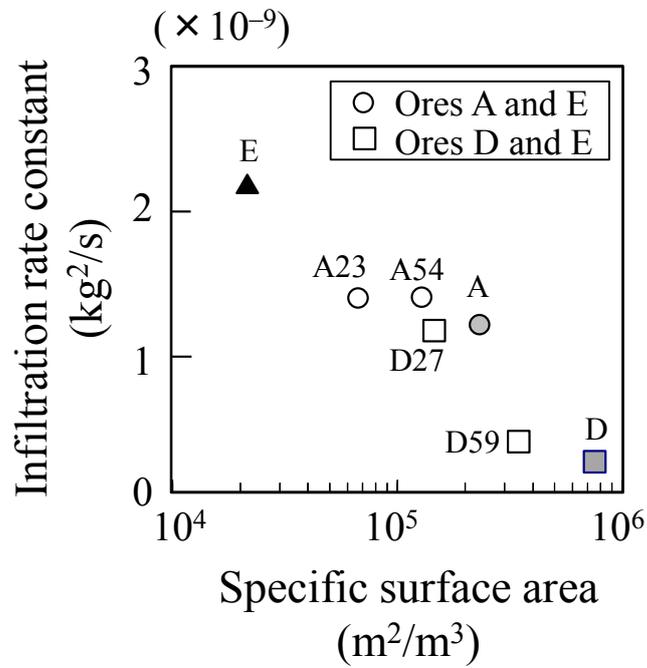


Figure 2-3-15. Relationship between infiltration rate constant and specific surface area of ore blends.

2.3.3.4 浸透速度係数に及ぼす初期水分の影響

Fig. 2-3-16 に、事前調湿が浸透速度係数に及ぼす影響を示す。横軸には乾燥原料の最終含水率 $W_{f(\text{dry})}$ に対する事前調湿原料の初期水分 $W_{\text{init}(\text{pre-wetting})}$ の比、縦軸には乾燥原料の浸透速度係数 $K_{(\text{dry})}$ に対する事前調湿原料の浸透速度係数 $K_{(\text{pre-wetting})}$ の比をとった。初期水分の増加にともない、事前調湿原料の浸透速度係数は低下し、それぞれの比は高い相関を示した。

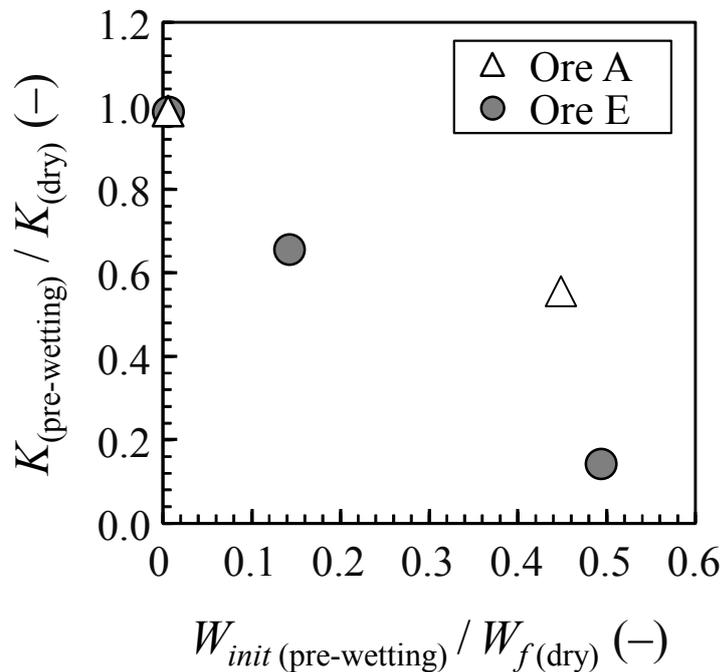


Figure 2-3-16. Effect of initial water content on infiltration rate constants.

$W_{f(\text{dry})}$: Final water content in case of dry ore (mass%),

$W_{\text{init}(\text{pre-wetting})}$: Initial water content of pre-wetting ore (mass%),

$K_{(\text{dry})}$: Infiltration rate constant in case of dry ore (kg^2/s),

$K_{(\text{pre-wetting})}$: Infiltration rate constant in case of pre-wetting ore (kg^2/s).

ところで、Fig. 2-3-8 に示したように、事前調湿原料では乾燥原料よりも早く浸透が終了した。Fujinawa ら²³⁾、Kajita and Mukudai²⁵⁾、Suzuki²⁶⁾は、ガラスビーズの充填層を用いて鉛直方向の毛細管浸透速度を測定し、初期水分の増加により浸透速度が増加することを報告した。これらの研究では初期水分はガラスビーズの表面または外側に存在し、ビーズ内部へは吸収されないものと考えら

れる。一方、本実験で用いた鉱石は内部に気孔を有し、初期水分の一部は気孔内に吸収され、その他は粒子表面および粒子間に存在する。気孔内に浸透されずに残った水分は、自由水として粒子間を移動することが出来る。したがって、事前調湿試料では、新たに浸透できる水分量は少なく浸透速度係数としては小さいが、充填層の上方に向かって速く毛管上昇することができる。さらに、本実験で用意した調湿試料は、鉱石 A と E の浸透実験後のガラス管を乾燥機に投入し 105°C で乾燥させて用意した。この乾燥時の水分移動にともなって、擬似粒子中の微粉が粒子間の接触点に移動し、粒子同士の接触が促進される可能性がある²⁷⁾。その結果、充填層の空隙率が増加し浸透上昇速度の向上に寄与したものと考えられる。

2.4 結言

実機で使用される粒度の粉鉱石粗粒を用いて、気孔率、気孔径分布、粒子径および鉱物学的特性を考慮して鉱石粗粒(粒径+1 mm)内の水分移動挙動を検討した。また、鉱石細粒(粒径-1 mm)粒子間浸透挙動と最終含水率に及ぼす鉱石種、ブレンディング、初期水分の影響を検討し以下の知見を得た。

「粒子内水分移動挙動」

1) 全ての鉱石において、含水率の浸漬時間依存性は同様の挙動を示した。浸透後、粒子内への水分移動は直ちに進行し、浸透 60 s 間(Phase I)において含水率は、最終飽和含水率の 68~78%に到達した。その後、含水率は徐々に増加し(Phase II)、最終的に浸透時間 1×10^5 s 以降に飽和状態となった(Phase III)。豪州鉱石の最終飽和含水率は 5~6.4 mass%と南米鉱石の 2.8~4.0 mass%よりも高い値を示した。気孔率および全気孔容積が大きい鉱石ほど、最終飽和含水率は高くなった。鉱石組織の観点では、緻密質組織に比べて多孔質組織の最終飽和含水率が高い。細粒の鉱石は、粗大な鉱石よりも最終飽和含水率が高くなった。最終飽和含水率は空隙率または全気孔容積と良い相関を示したが、本実験の浸透時間内では気孔は水で完全に満たされておらず、閉塞空気の影響を考慮すべきことが示唆された。

2) 気孔構造をメジアン径で代表させる従来モデルを修正し、気孔径分布、閉塞空気および浸透面の影響を考慮した新たなモデルを導入した。本モデルでは、微細気孔の毛細管力は大きく、閉塞空気の内圧に逆らって水の移動が進行する。一方、粗大気孔では内圧に打ち勝つ十分な毛細管力を有しないため、飽和度が低い状態で平衡に到達する。したがって、微細な気孔を有する鉱石に対して、粗大気孔の比率が多い鉱石では平衡飽和度が著しく小さくなる。

3) 平衡飽和度は、0.1 μm 程度の微細気孔を多く有する豪州鉱石では大きく、10 μm 程度の気孔を多く有するブラジル鉱石 C では小さい。浸透を支配する気孔径として 0.1 μm 未満の気孔比率をとると、平衡飽和度と高い相関を示した。

「粒子間水分浸透挙動」

4) 鉄鉱石焼結プロセスの造粒過程において鉱石と水分の相互作用を検討し、粉鉱石、精鉱、PF の粒子間水分浸透挙動を、WCR 法により測定した。最終含水率は充填層の空隙率と高い相関を示した。充填時強度が高い場合には空隙率が減少し、最終含水率も低下した。豪州鉱石の最終含水率は 18.7~19.7 mass%、

ブラジル鉱石では 13.3～15.4 mass%、カナダ産マグネタイト含有鉱石では 10.1 mass%、ブラジル産 PF では 15.6 mass%であった。ブレンド鉱石の最終含水率は、構成鉱石の配合率に応じた加成性を示した。事前調湿鉱石の最終含水率は、乾燥原料と同様の値を示した。鉱石充填層の空隙率と鉱石のかさ密度を用いて充填層の最終含水率を高い精度で予測できる。

5) 粒子間浸透速度は浸透時間とともに減少し、浸透重量の逆数と直線関係を示す。その傾きは充填層の空隙率、比表面積、接触角に依存する。単味鉱石に関しては、カナダ産マグネタイト含有鉱石は比表面積が最も小さく、浸透速度係数は $2.2 \times 10^{-9} \text{ kg}^2/\text{s}$ と最大であった。ブラジル産 SF のうち、微細な多孔質ヘマタイト組織を有するものは最も比表面積が大きく、浸透速度係数は $2.0 \times 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{s}$ と最も小さい。一部の鉱石では、浸透速度係数の計算値と実測値が乖離し、粒子内水分移動挙動が影響を及ぼしている可能性が示唆された。ブレンド鉱石の浸透速度係数に関しては、最終含水率と異なり構成鉱石の物性値との加成性が成り立たない。これは、浸透速度係数が比表面積の逆数に比例し、比表面積の大きい鉱石の存在により著しく低下するからである。事前調湿鉱石の浸透速度係数は、初期水分の増加にともない低下した。しかし、浸透完了時間は乾燥試料に比べて早い。この原因としては、鉱石粒子内に初期水分の一部が吸収されることで、粒子間の浸透水分が自由水として毛管上昇できることが一因と考えられる。

2.5 参考文献

- 1) O. Komatsu, H. Noda, H. Fukuyo and N. Sakamoto: “Evaluation of granulation characteristics and properties of quasi-particles using a large amount of iron ore fines”, *CAMP-ISIJ*, **5**(1992), p1042.
- 2) J. Khosa and J. Manuel: “Predicting Granulating Behaviour of Iron Ores Based on Size Distribution and Composition”, *ISIJ Int.*, **47**(2007), p965.
- 3) T. Matsumura, T. Maki, S. Amano, M. Sakamoto and N. Iwasaki: “Effect of Moisture Absorption Behavior on Optimal Granulation Moisture Value of Sinter Raw Material”, *ISIJ Int.*, **49**(2009), p618.
- 4) S. M. Iveson, S. Holt and S. Biggs: “Advancing contact angle of iron ores as a function of their hematite and goethite content: implications for pelletizing and sintering”, *Int. J. Miner. Process*, **74**(2004), p281.
- 5) A. G. Waters, J. D. Litster and S. K. Nicol: “A Mathematical Model for the Prediction of Granule Size Distribution for Multicomponent Sinter Feed”, *ISIJ Int.*, **29**(1989), p274.
- 6) L. Lu and T. Higuchi: “Recent Advances in Evaluation of Iron Ore for the Sintering Process”, Proceedings of the 10th CSM Steel Cong. & 6th Baosteel Biennial Academic Conf., Metallurgical Industry Press, Beijing, (2015), p1283.
- 7) J. Okazaki and K. Higuchi: “Marra Mamba Ore, Its Mineralogical Properties and Evaluation for Utilization”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p427.
- 8) S. M. Iveson, K. F. Rutherford and S. R. Biggs: “Liquid penetration rate into submerged porous particles”, *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, **110**(2001), C133.
- 9) M. Yoshinaga and M. Ichidate: “On the Fundamental Properties of Iron Ore Sinter Feed”, *Suiyo-Kaishi*, **18**(1977), p561.
- 10) X. Lv, C. Bai, G. Qui, S. Zhang and M. Hu: “Moisture Capacity: Definition, Measurement, and Application in Determining the Optimal Water Content in Granulating”, *ISIJ Int.*, **50**(2010), p695.
- 11) X. W. Lv, C. G. Bai, C. Q. Zhou, H. Xie and R. M. Shi: “New method to determine Optimum water content for iron ore granulation”, *Ironmaking and Steelmaking*, **37**(2010), p407.
- 12) X. Huang, X. Lv, C. Bai, G. Qui and L. Lu: “Effect of Pre-wetting Treatment on the Granulation Behavior of Iron Ore Fines”, *ISIJ Int.*, **54**(2014), p2721.
- 13) J. M. F. Clout: “Upgrading processes in BIF-derived iron ore deposits: implications for ore genesis and downstream mineral processing”, *Trans. Inst.*

- Min. Metall. B*, **112**(2003), B89.
- 14) L. C. P. J. Fonteneau, B. Godel and E. R. Ramanaidou: “Application of High-Resolution X-ray Computed Tomography to Iron Ore Characterisation”, Iron Ore Conf., AusIMM, Melbourne, (2013), p243.
 - 15) E. W. Washburn: “The Dynamics of capillary flow”, *Phys. Rev.*, **17**(1921), p273.
 - 16) S. Newman: “Kinetics of Wetting of Surfaces by Polymers; Capillary Flow”, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1968), p209.
 - 17) T. Higuchi and L. Lu: “Effect of Iron Ore Characteristics on the Water –Iron Ore Interaction”, European Coke and Ironmaking Cong., ASMET, Leoben, (2016), p89.
 - 18) T. Obuchi and T. Watanabe: “Effects of Pore-Structure of Sintered Iron Skeletons and Alloying Reaction Between Infiltrants and Skeltons on Infiltrating Phenomena”, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, **16**(1970), p356.
 - 19) X. Lv, C. Bai, G. Qiu and M. Hu: “Kinetics of water absorption by the bed of iron ore particles during granulation”, *Powder Technol.*, **204**(2010), p138.
 - 20) S. KießKalt und G. Matz: “die spezifischen oberfläche von kornverteilungen”, *VDI-Zeit.*, **93**(1951), p58.
 - 21) A. Marmur: “Soft contact: measurement and interpretation of contact angles”, *Soft Matter*, **2**(2006), p12.
 - 22) A. B. D. Cassie and S. Baxter: “Wettability of porous surfaces”, *Trans. Faraday Soc.*, **40**(1944), p546.
 - 23) K. Fujinawa and M. Takahashi: “Fundamental studies on capillary transport phenomena of petroleum hydrocarbons in vadose zones”, *JSCE*, No. 762, (2004), p69.
 - 24) R. L. Peek and D. A. Mclean: “Capillary Penetration of Fibrous Materials”, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **6**(1934), p85.
 - 25) H. Kajita and J. Mukudai: “On the Capillary Rise Method to Measure the Wettability of Wood”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **18**(1969), p933.
 - 26) M. Suzuki: “The Studies on the Runoff from Soil Surface (1) – Effect of initial moisture content on surface runoff”, *Trans. Agricultural Engineering Society, Japan*, **11**(1964), p11.
 - 27) S. Kawachi and S. Kasama: “Quantitative Effect of Micro-particles in Iron Ore on the Optimum Granulation Moisture”, *ISIJ Int.*, **94**(2008), p475.

第3章 造粒強度および焼結性状に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

3.1 緒言

前章までは、鉄鉱石と水分の相互作用を検討し、鉱石中の気孔構造や粒度構成の変化にともない、水分の分布が不均一となる可能性を明らかにした。焼結原料の事前処理工程では、鉱石と水分に対して、さらに石灰石などの副原料と粉コークスの添加が必要である。本章では、特に焼結反応の要となる粉コークスについて、鉱石に対する適正な粉コークスの配置を造粒性、焼結性の観点で検討し、事前処理プロセスの指針を明らかにすることを目的に研究を行った。

近年、鉄鉱石資源は、 Al_2O_3 成分の増加や、微粉化が進んでおり、今後開発される新規鉄鉱石に関しては、選鉱処理された微粉の供給が増加すると予想される。一方、アジアでの旺盛な鉄鋼需要に伴い良質な原燃料の供給不足が顕著となり、このような状況下、我が国を含むアジアミルの鉄鉱石焼結工程においては、低品位鉄鉱石・微粉鉄鉱石の更なる使用のための技術開発が課題となっている。

低品位鉄鉱石・微粉鉄鉱石の使用技術に関しては、これまでに、微粉鉄鉱石であるPFのペレタイザーによる造粒強化技術¹⁾、低品位鉄鉱石を粗大粒子化して焼結層内に配置し、複合層を形成させるMEBIOS法^{2,3)}などが検討されている。これらのプロセスでは、ペレットまたは粗大粒子を焼結原料中へ混合使用することにより、原料充填層の空隙率を増加させ、焼結ベッドの通気性改善ならびに生産性向上が可能となる。しかし、成品歩留、強度を確保するためには、粗大粒子の強度向上と複合層の空隙制御を両立させる必要があり、カーボン源賦存状態の適正化の必要性が指摘されている³⁾。

カーボン源としての粉コークスの賦存状態がペレットの造粒性や燃焼性へ及ぼす影響に関しては、幾つかの研究がなされており、例えば、ペレット強度に及ぼす影響に関して、Miyashitaら⁴⁾は、炭材を内装したペレットは造粒性が悪化すること、また内装量の増加に伴い亀裂発生が顕著となり、強度が著しく低下すること、2層構造ペレット表層部の炭材含有量を増加させることで焼成強度が向上することを報告している。またSakamotoら⁵⁾は粉コークスをグリーンボール表面にコーティングすることにより、コークスへの酸素供給が十分に行われ効率的な燃焼が行われることを報告している。一方複合層の空隙形成に関しては、Kasaiら^{2,6)}、Kamijoら³⁾は、焼結原料層中に配置したアルミ繊維製ディスクや粗大粒子などのガス不透過部の下方には粗大な空隙が生成することを報告している。

従来の報告では、粉コークス賦存状態がペレットの造粒性や強度に及ぼす影

響について詳細な検討がなされているが、粉体物性や焼成過程での気孔形成に基づくペレット強度の評価がなされていない。また、複合層における粗大粒子中の粉コークス賦存状態が、燃焼後の空隙生成に及ぼす影響の検討も不足している。

そこで、本研究では、粉体物性および粉コークス燃焼挙動の観点から、粉コークス賦存状態がペレット強度および複合層の空隙生成に及ぼす影響を検討した。まず、ペレット引張強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響を調査するために、粉コークスの配合比率を変えたペレットを作製して造粒後のペレット(グリーンペレット)および乾燥後のペレット(乾燥ペレット)の引張強度を測定し、混合粉体の物性値から予想される引張強度推定値と比較した。次に、種々の温度条件で焼成したペレットの引張強度、見掛密度、空隙率を測定し、引張強度に及ぼす燃焼温度および空隙の影響を議論した。最後に、粉コークス燃焼熱の焼結原料層への伝熱について評価するため、複合層中に配置されたペレット近傍の温度と気孔成長挙動を測定し、焼結化反応の指標として気孔径の幅を評価した。また、その時の温度推移を2次元モデルによる計算結果と比較検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 グリーンペレットおよび乾燥ペレットの調製

Table 3-1 と 3-2 に、グリーンペレット作製に用いた鉱石と凝結材の化学組成を示す。南米産の鉱石 A、凝結材として粉コークスを、それぞれ 125 μm 以下に整粒し、乾燥させたものを使用した。また焼結試験で用いた珪砂、石灰石、返鉱については、実機で使用しているものを用いた。

Table 3-1. Chemical composition of Ore A (mass%).

	Combined Water	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Ore A	1.99	67.8	0.66	0.62

Table 3-2. Chemical composition of coke breeze (mass% dry basis).

	Fixed Carbon	Volatile Matter	Total Sulfur	Ash
Coke breeze	82.9	2.7	0.46	14.4

グリーンペレットは、粉コークスと鉱石のみを用い、それぞれの配合比率が異なる核ペレットと被覆層から成る 2 層構造の粒子を作製した。Table 3-3 に、核ペレットと被覆層それぞれの配合条件を示す。本試験においては、粉コークスの影響を明確にするために、石灰石の配合率は 0 mass%とした。最初に、鉱石と粉コークスの混合原料をペレタイザーに装入し、水分を添加しながら造粒して核ペレットを作製した。その後、核ペレットをペレタイザー内で転動させながら被覆層の原料を徐々に追加装入し、水分を添加しながら造粒し、核ペレット表面に被覆層を付着させた。造粒後のグリーンペレット含水率は T1 から T4 では 7.2~7.6 mass%、T5 では 16.4 mass%となった。得られたペレットの内、粒径 15~16 mm のペレットを引張強度試験に使用した。乾燥ペレットは、グリーンペレットを 105°C で 24 時間乾燥させて作製した。

Table 3-3. Blending conditions of green pellet (mass%).

Blending ratio (mass%)		T1	T2	T3	T4	T5
Nucleus pellet	Ore A	95	90	90	90	0
	Coke breeze	5	3	1	0	100
Coating layer	Ore A	0	5	5	5	0
	Coke breeze	0	2	4	5	0

3.2.2 焼成ペレットの調製

焼成ペレットは、乾燥ペレットを電気炉に装入し、設定炉内温度(300、500、700、900、1200°C)まで 15°C/min で昇温したのち 60 s 間保持し、炉外で急冷して作製した。得られた焼成ペレットを引張強度試験に使用した。また、焼成ペレットの見掛密度、空隙率の測定には、日本工業規格 JIS M8716 および JIS M8719 の水銀置換法を用いた。また、空隙率分布の評価には、ペレットの樹脂埋め試料を作製して、断面観察を実施し、光学顕微鏡写真を 2 値化処理し、気孔径分布を評価した。

3.2.3 引張強度の測定方法

作製したペレットの引張強度について、変位制御型材料試験機(島津製作所(株)製 AGS-H)を用いて、負荷荷重 P と、圧縮変位 u の関係(P - u 曲線)を計測し、破壊荷重 P_{max} を求めた。ここで、圧縮速度は 1 mm/min とした。球形試験片の引張強度は、Hiramatsu ら⁷⁾の次式を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{P_{max}}{\pi r^2} \quad (3-1)$$

ここで、 σ : ペレット引張強度 (Pa)、

P_{max} : 破壊荷重 (N)、

r : 粒子径 (m)、である。

グリーンペレットについては、マイクロ X 線 CT 観察により、被覆構造を評価した。グリーンペレットの強度発現機構に関しては、Tigerschiold ら⁸⁾の研究によって、ペレット内の毛管力が強度発現機構の支配的要因であると解明されており、Miwa ら⁹⁾により、毛管力が、粉体の接触角や動水半径の関数で表されることが報告されている。そこで、グリーンペレットにおいて核ペレット中の粉コークス配合比率を変えた場合の毛管力を評価するため、Yokota ら¹⁰⁾の方法により、粉コークス配合率の異なる混合粉体を用いて水の浸透速度を測定し、式(3-2)により動水半径 R_p を算出した。

$$\frac{W^2}{t} = \frac{R_p \gamma_L \cos \theta}{2\eta_L} (s \varepsilon \rho_L)^2 \quad (3-2)$$

ここで、 W : 浸透重量 (g)、

t : 時間 (s)、

R_p : 動水半径 (m)、

γ_L : 水の表面張力 (10^{-3} N/m)、

θ : 粉体粒子と水の接触角 (rad)、

η_L : 水の粘度 (10^{-3} Pa·s)、

s : カラム内断面積 (mm^2)、

ε : 混合粉体の空隙率(-)、

ρ_L : 水の密度(g/cm^3)、である。

混合粉体の空隙率 ε については、次式にて算出した。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \quad (3-3)$$

ここで、 ρ_r : 混合粉体の真密度 (g/cm^3)、
 ρ_b : 乾燥混合粉体の嵩密度 (g/cm^3)、である。

液体充満度 ψ は下式で表される。

$$\psi = w \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_r}{\rho_w} \quad (3-4)$$

ここで、 ψ : 液体の充満度 (-)、
 w : グリーンペレットの含水率 (-)、
 ρ_w : 水の比重 (g/cm^3)、である。

比表面積球相当径 D_p は、比表面積 S_v および式(2-2-3)より下式で表される⁹⁾。

$$D_p = \frac{6}{S_v} \quad (3-5)$$

ここで、 S_v : 比表面積 (m^2/m^3)、である。

以上の測定値を用いて、従来報告⁹⁾されている水を架橋とした凝集粒子の強度式(1-5)～(1-6)と式(3-4)、(3-5)より引張強度を評価した。

乾燥ペレットの引張強度に関しては、式(3-6)¹¹⁾で H を一定値として算出した。

$$\sigma = \frac{9}{8} \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{H}{D_p^2} \quad (3-6)$$

ここで、 H : 隣接粒子との接触点での1点当たりの付着力、である。

3.2.4 X線CTを用いた焼結鍋試験方法

焼結原料充填層の焼成過程に及ぼすグリーンペレットの影響を明確にするため、ペレット以外の焼結原料の組成は同一とし、粉コークス全量を核ペレット、または被覆層に配合した乾燥ペレット (Table 3-3 中の T1 と T4) を焼結原料層内部に配置して X 線 CT 内で焼結鍋試験を実施した。ペレット以外の焼結原料として、実機で使用している南米鉱石 A、豪州鉱石 B、石灰石、珪砂、返鉱および粉コークスを使用した。使用に際し、鉱石は -4.75 mm、鉱石以外の原料は、-2.8 mm に整粒した。Table 3-4 に配合条件を示す。ここでは、返鉱の配合比率は 19.1 mass% とし、焼結鉱中の SiO₂ が 4.8 mass%、塩基度が 1.9 となるように、石灰石と珪砂の配合比を調整した。

焼結原料をミキサーで造粒したのち、Fig. 3-1 に示すカーボン製試験鍋 (内径 100 mm × 高さ 100 mm) に装入した。試験鍋の 50 mm 高さの位置に、同一種類の乾燥ペレット 2 個を配置した。ペレット内部と外部の温度を測定するため、片側のグリーンペレット中心とペレット表面から 5 mm 離れた水平地点に熱電対を設置した。装入原料の重量は一定とし、排ガス流量は、試験鍋の下方に設置されたピトー管式流量計にて測定し、0.2 m³/min 一定で実験した。X 線 CT 像の解析範囲は、ペレット上下近傍の領域 (65 mm × 34 mm) とし、撮影条件、画像解析手法は既報¹²⁾に基づき決定した。気孔の評価には、X 線 CT 画像を 2 値化し、気孔を細線化処理により線画像とし、細線化前の画像の気孔面積を線画像の線分全長で除した値 (ブランチ幅) を用いた。X 線 CT の分解能は 1 mm 程度、焼成後の焼結原料層中の空隙径は、最大 10 mm 程度であり、焼結反応にともなうブランチ幅の変化を測定するには、十分な分解能を有している。

Table 3-4. Blending ratio in sinter mixture (mass%).

Ore A	31.4
Ore B	31.4
Silica sand	1.3
Return fine	19.1
Limestone	12.0
Coke breeze	4.8

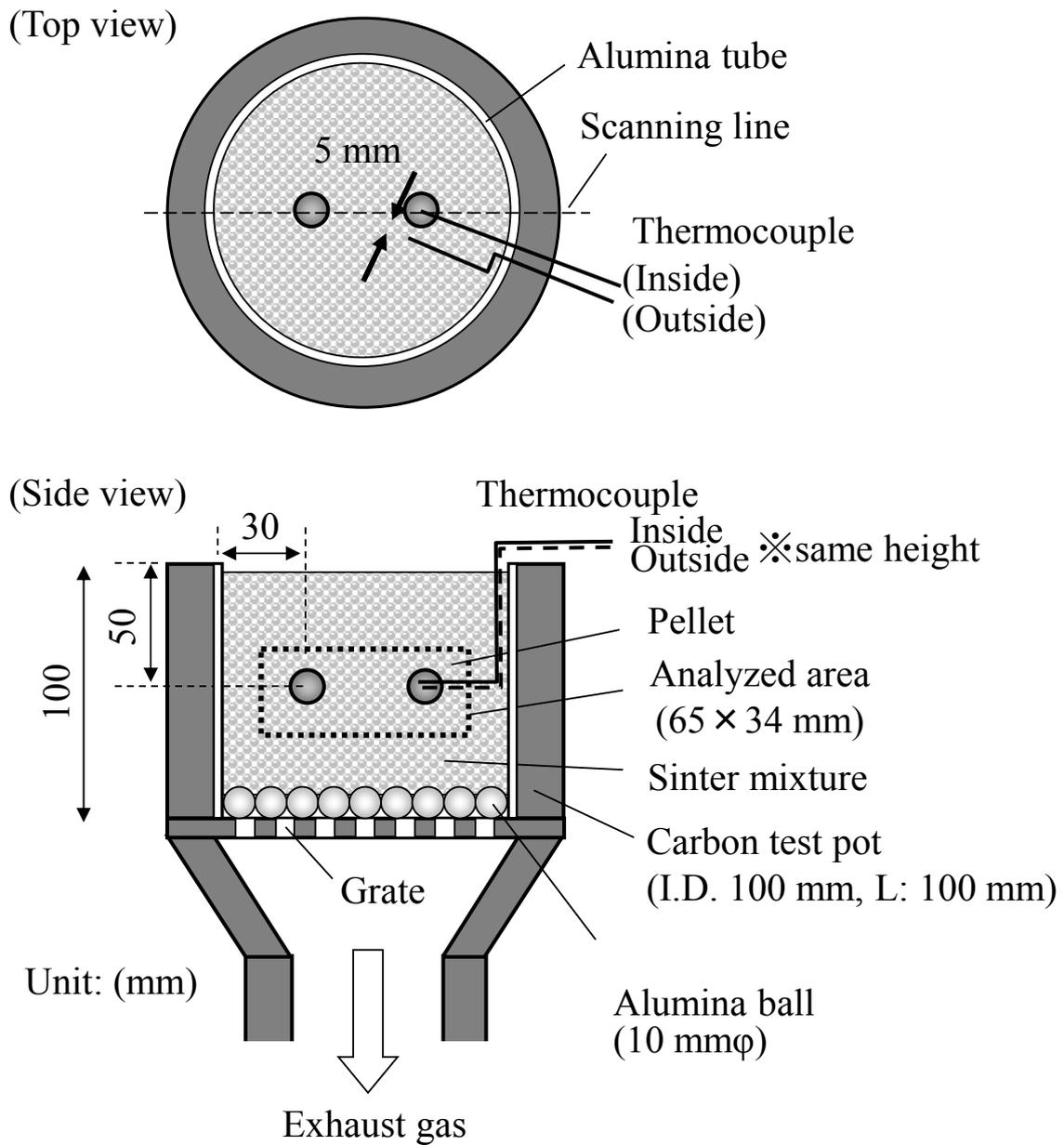


Figure 3-1. Schematic illustration of experimental apparatus for sintering test.

3.3 実験結果

3.3.1 グリーンペレットおよび乾燥ペレット強度

Fig. 3-2 に、Table 3-3 の配合条件で作製されたペレットのうち、核ペレット中に粉コークス 5 mass%を配合した T1 ペレットと、粉コークス 0 mass%の T4 ペレットの圧壊試験から得られた $P-u$ 曲線を示す。圧縮変位の増加にともない、グリーンペレット全体に至る大きな破壊が起こり、 $P-u$ 曲線に荷重の急激な減少が現れた。このときの T1 の破壊変位 u_a は 0.29 mm、破壊荷重 P_a は 18 N、T4 では、 u_b が 0.35 mm、 P_b が 25 N となった。

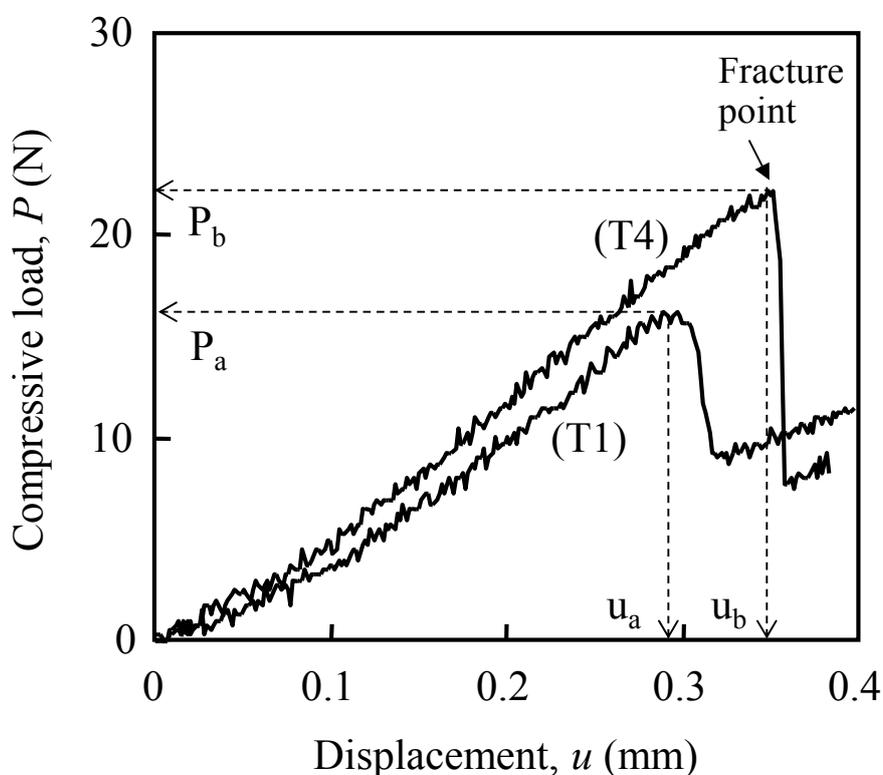
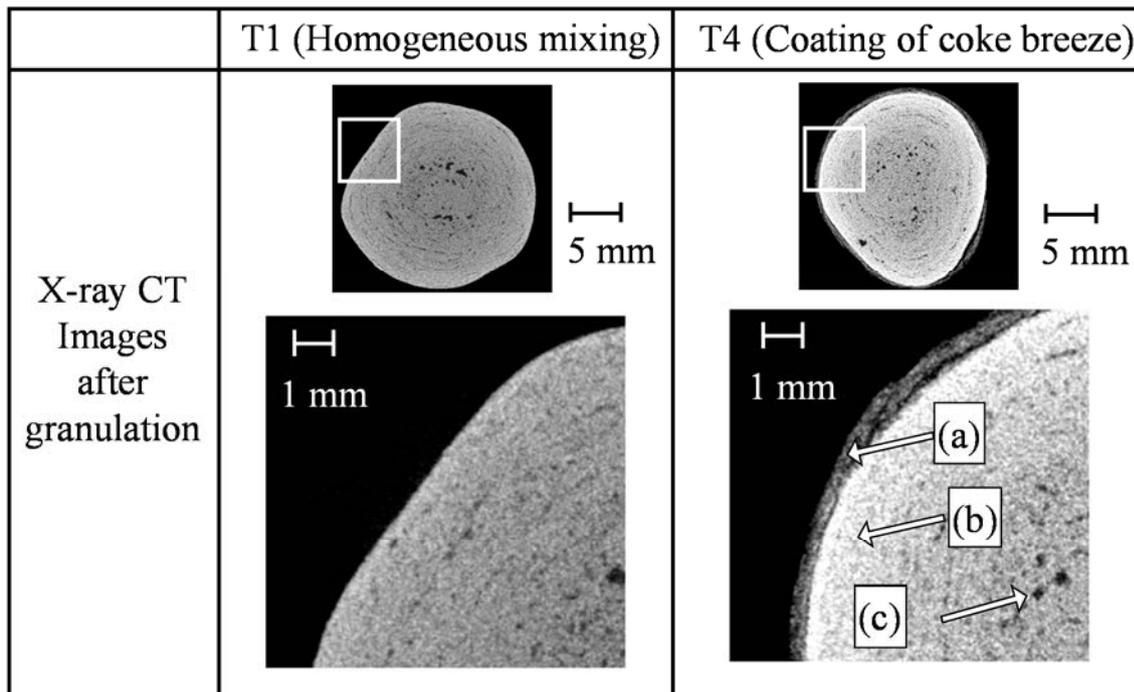


Figure 3-2. $P-u$ curves in the compressive test of green pellet.
(T1: Homogeneous mixing, T4: Coating of coke breeze)

Fig. 3-3 に、グリーンペレットの X 線 CT 断面像と、そのペレット表面近傍の拡大写真を示す。T1 のペレット内部は、鉍石と粉コークスの均一混合状態となっており、T4 においては、鉍石のペレット周囲に、層厚 0.3 mm 程度で鉍石と粉コークスの混合層が被覆されている様子が観察された。



White: High density material, Gray: Low density material, Black : Pore
(a): Coke breeze, (b): Ore A, (c): Pore

Figure 3-3. Micro-focus X-ray CT images of green pellets.

以上のように、グリーンペレットにおける粉コークス賦存状態の違いにより、破壊荷重に差が生じた。そこで、粉コークス配合比率の異なるグリーンペレットの引張強度を見積もるために、Table 3-3 に示す T1 から T5 のペレット配合条件において、核ペレットの配合と同じ混合粉体を用いて水の浸透速度を測定した。

Fig. 3-4 に、各混合粉体への水の浸透重量 2 乗値の時間依存性を示す。浸透重量 2 乗値は時間とともに直線的に増加した。これより、浸透時間 0 s から 150 s までの区間を直線近似し、式(3-2)より動水半径 R_p を算出した。接触角 θ については、粉コークス¹³⁾は 84°(浸透法)、黒鉛^{14,15)}は 84~86°(静滴法)、ヘマタイト系鉱石¹⁶⁾は 60°近傍(浸透法)と報告されており、測定条件や試料表面の違いによってばらつきはあるものの、概ね緻密質鉱石に比べて炭材の接触角が大きい傾向となっている。そこで、本計算においては、粉コークス 84°、鉱石 60°の値を採用し、体積基準の接触角の加重平均値を混合粉体の接触角として用いた。

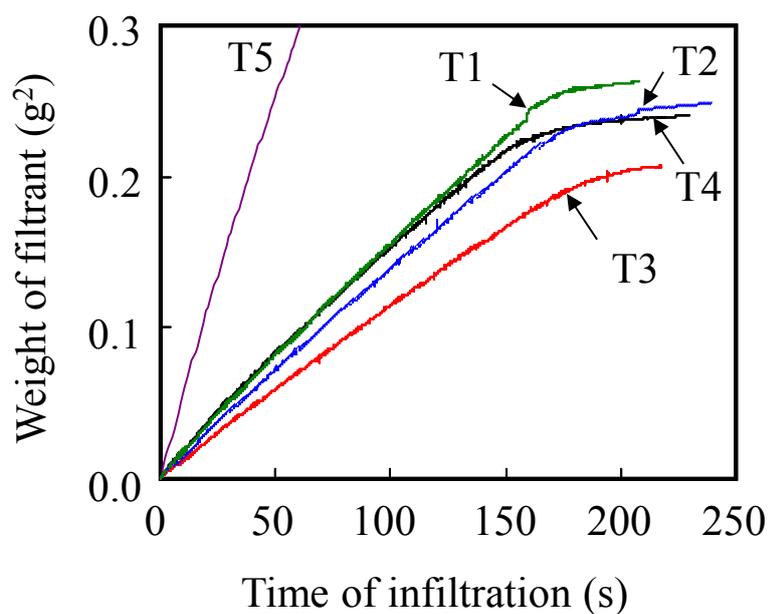


Figure 3-4. Time dependence of the square value of infiltrant weight.

Table 3-5 に、T1 から T5 の混合粉体における動水半径 R_p の計算結果を、他の物性値と合わせて示す。粉コークス配合比率の増加に伴い、動水半径は増加する傾向となった。

Table 3-5. Numerical value for calculating the tensile strength of green pellet.

	Nucleus pellet		Real Density (ρ_r)	Void (ε)	Wetting Angle (θ)	Hydraulic Radius (R_p)
	Ore A	Coke				
	(vol%)		(g/cm^3)	(%)	(degree)	(μm)
T1	88	12	4.39	39.9	63	0.12
T2	93	7	4.52	40.0	62	0.10
T3	97	3	4.66	41.1	61	0.07
T4	100	0	4.73	40.1	60	0.09
T5	0	100	1.85	45.1	84	0.68

Fig. 3-5 に、グリーンペレットおよび乾燥ペレットの実測された破壊荷重より式(3-1)を用いて求めた引張強度と、グリーンペレットおよび乾燥ペレットの引張強度の計算値を示す。グリーンペレットの引張強度実測値は、核ペレット中の粉コークス比率が 8 vol%以上においては、粉コークス比率の増加に伴い、引張強度が低下し、実測値は計算値と良く一致した。また、乾燥ペレットの引張強度は、核ペレット中の粉コークス比率 3 vol%において最大となり、粉コークス比率が更に増加すると、引張強度が低下した。この実測値の傾向は、計算値と良く一致した。

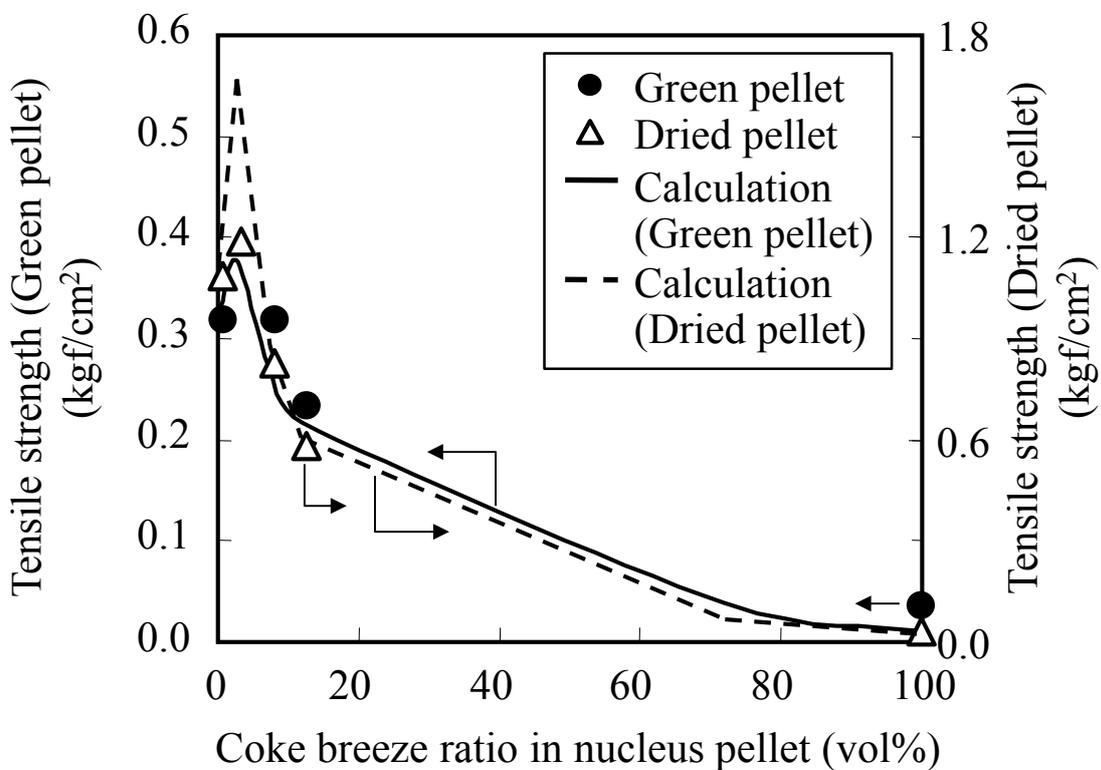


Figure 3-5. Relationship between volume percentage of coke breeze in nucleus pellet and tensile strength of pellet.

3.3.2 焼成ペレット強度

Fig. 3-6 に焼成ペレット強度の焼成温度依存性を示す。核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない、焼成ペレット強度は低下した。この傾向は、焼成温度が高くなるほど顕著となった。焼成温度を 300°C から 500°C へ上昇させると、焼成ペレット強度は若干低下し、焼成温度を 500°C から 900°C に上昇させ

ると、強度が増加した。さらに焼成温度を 900°C から 1200°C へ上昇させると、全ての焼成ペレット強度が著しく増加した。

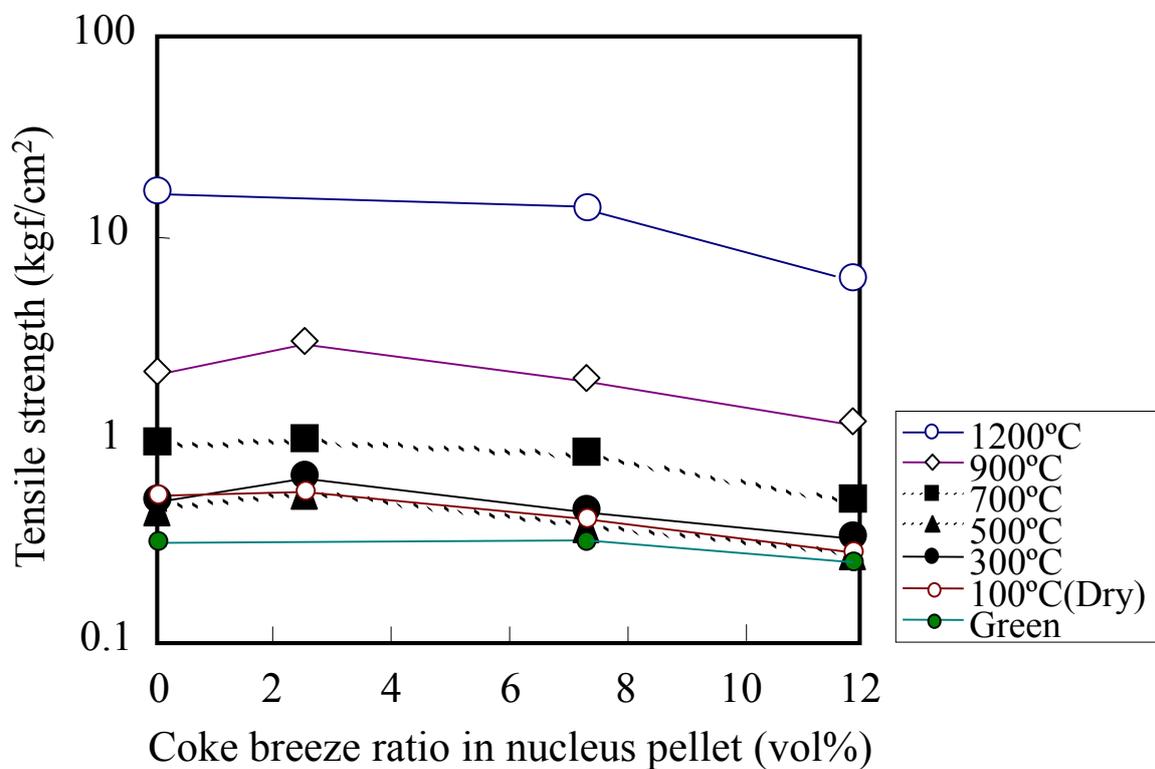


Figure 3-6. Relationship between tensile strength of pellet and sintering temperature.

Fig. 3-7 に焼成ペレットの見掛密度の焼成温度依存性を示す。焼成温度を 300°C から 500°C まで上昇させたときの見掛密度の低下は、付着水や結晶水の脱離によるものであり、焼成温度を 500°C から 900°C まで上昇させたときの見掛密度の低下は、粉コークスの燃焼が進行したためと推定される。それ以上の焼成温度領域では、焼成温度の増加とともに、見掛密度が増加しており、焼結化の進行にともない、気孔が減少したと考えられる。特に、核ペレット中に粉コークスを 12 vol%配合した T1 ペレットの見掛密度は、900°C 焼成では 3.08 g/cm³、1200°C 焼成では 3.13 g/cm³であるのに対し、核ペレット中に粉コークスを有しない T4 ペレットでは、それぞれ 2.96 g/cm³、3.34 g/cm³であり、T4 ペレットの焼結化の進行が促進されていることが示唆された。

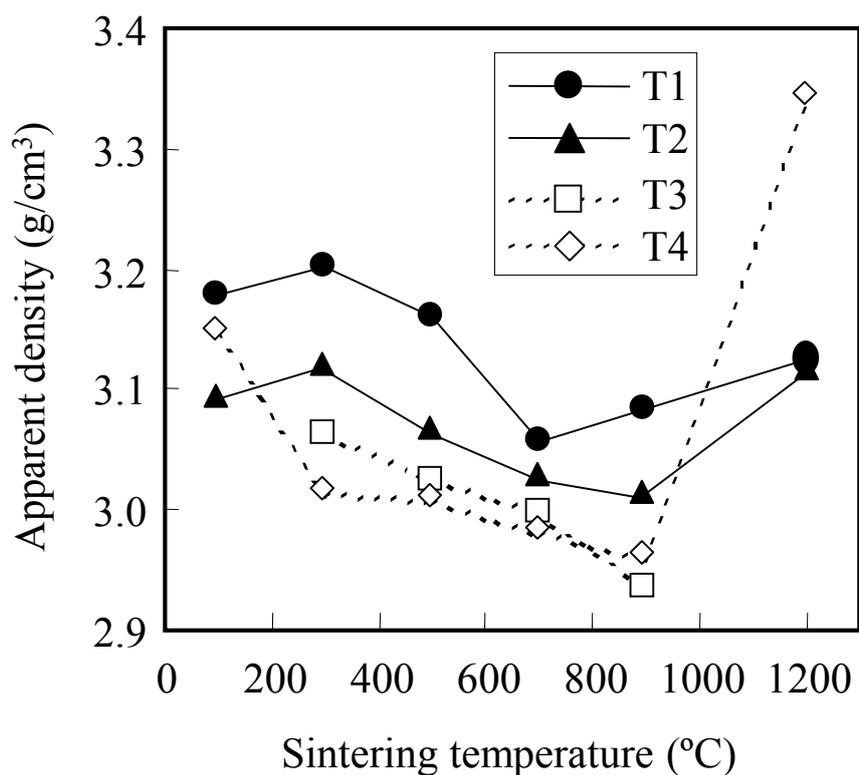


Figure 3-7. Relationship between apparent density of pellet and sintering temperature.

Fig. 3-8 に焼成ペレットの空隙率の焼成温度依存性を示す。焼成温度 700°C までは、いずれのペレットにおいても、同程度の空隙率増加幅となり、焼成温度 900°C では、T1 および T2 ペレットの空隙率の増加幅は小さくなった。焼成温度を 900°C から 1200°C へ上昇させた場合は、空隙率が低下した。特に 900°C 焼成では、T1 ペレットの空隙率 35 vol%、T4 ペレットの空隙率 38 vol%と、T4 の空隙率の方が大きく、また、1200°C 焼成では、T1 ペレットの空隙率 34 vol%、T4 ペレットの空隙率 32 vol%と、T1 の空隙率の方が大きい結果となった。

Fig. 3-9 に、1200°C で焼成後の T1 および T4 のペレット断面写真を示す。核ペレット中に粉コークスを 12 vol%配合した T1 ペレットでは、ペレット内部に粗大な空洞部分が観察された。

Fig. 3-10 に、焼成ペレット全体の断面写真の 2 値化処理により得られた気孔径分布を示す。T4 ペレットに比べて、T1 ペレットでは、100 μm 以上の粗大な気孔の割合が増加した。

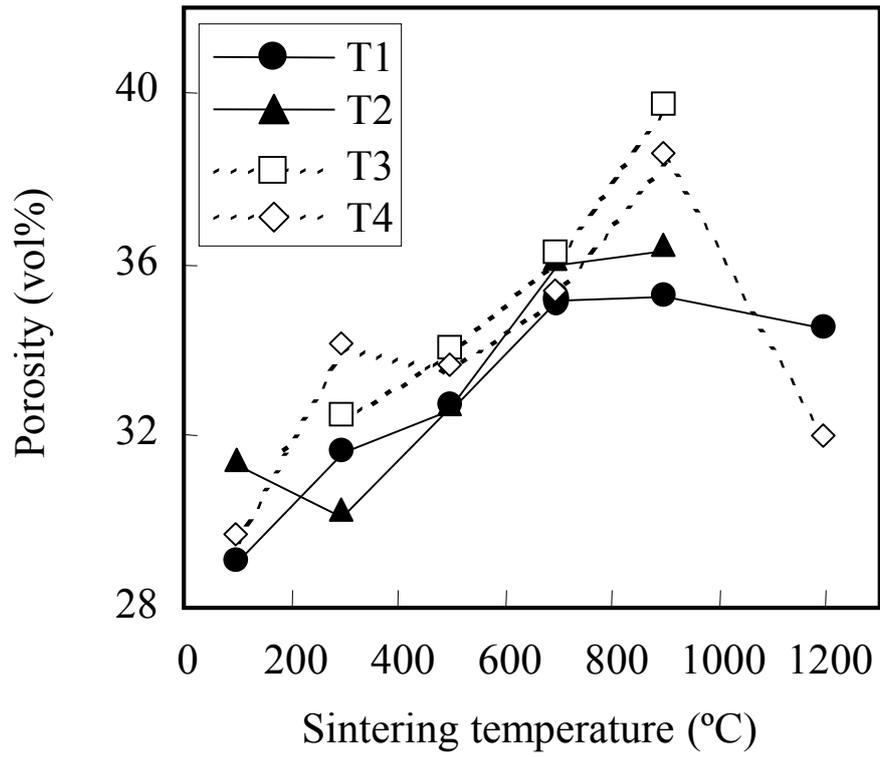


Figure 3-8. Relationship between porosity of pellet and sintering temperature.

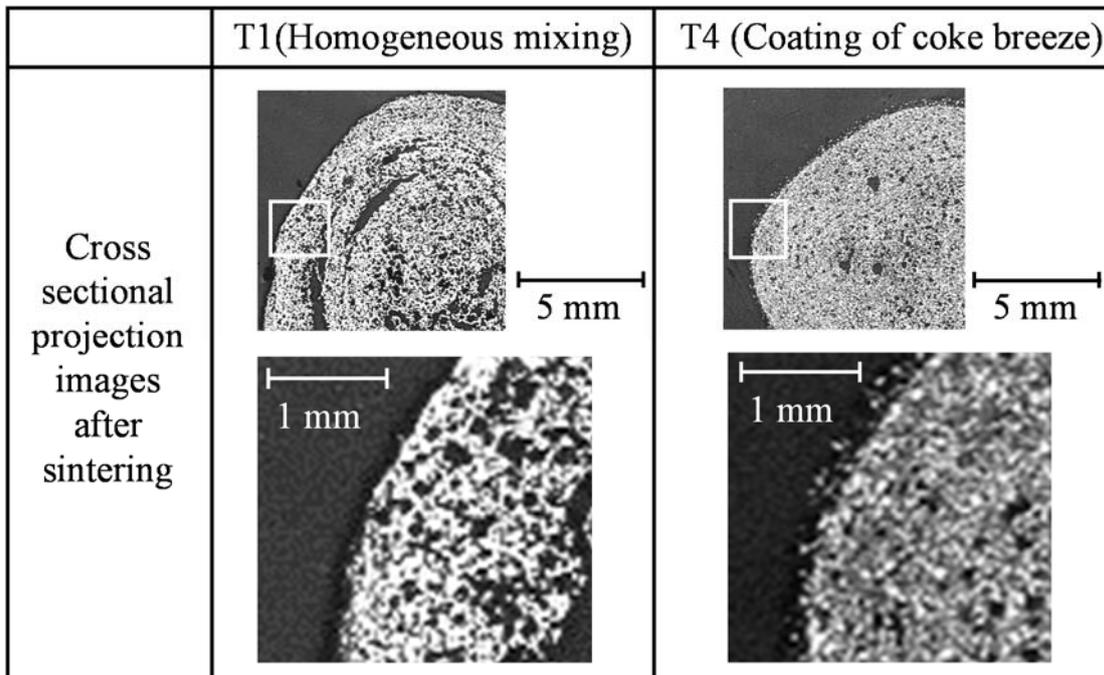


Figure 3-9. Cross sectional image of pellet after sintering(1200°C, 60 s).

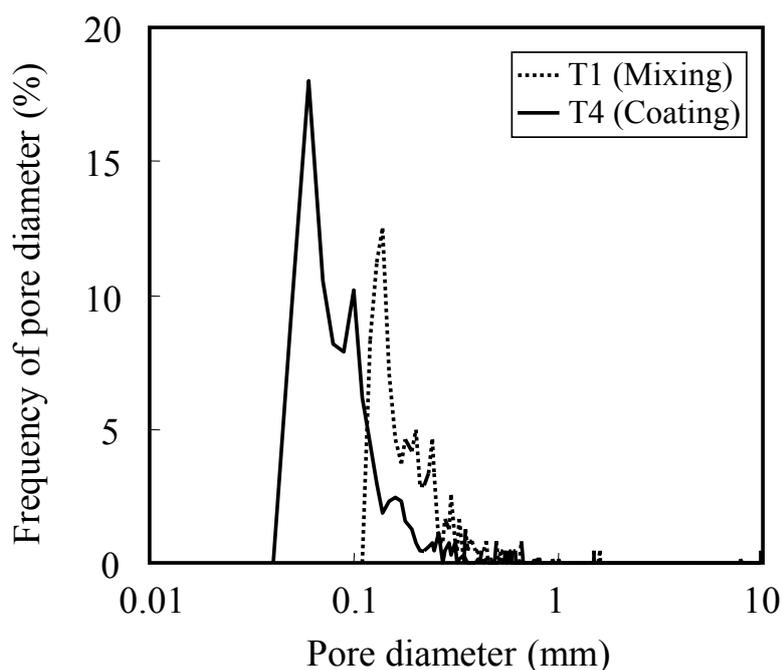


Figure 3-10. Distribution of calculated pore in the pellet after sintering.

3.3.3 焼結鍋試験結果

Fig. 3-11 に、焼結原料中に埋め込まれた T1 ペレット近傍の X 線 CT 画像とペレット内外の温度を示す。X 線 CT 像の白色部は固体、黒色部は気孔を表わす。図中の破線は、熔融部分の前線面を表わし、既報の方法¹²⁾により、時間差を有する 2 つの CT 画像の差分から融液流動化部分を同定して定義した(以後熔融前線と称す)。Fig. 3-11 より、点火開始後、原料湿潤帯の形成により、ペレット外側温度は 60°C 程度で一定となり(Fig. 3-11b)、熔融前線の降下に従い、ペレット外側温度が上昇した(Fig. 3-11c)。その後、熔融前線の通過にともないペレット外側温度が最大となった(Fig. 3-11e)。

Fig. 3-12 に、T4 ペレットの結果を示す。T1 ペレットの場合と異なり、熔融前線がペレットを通過する前に、ペレット外側温度が最高温度に到達した(Fig. 3-12c)。

Fig. 3-13 に、ペレット外側、内側の温度推移を示す。T1 に比べて T4 ではペレット外側の最高温度が高く、1200°C 以上の高温保持時間も増加した。これは、ペレット外側に被覆された粉コークスの急激な燃焼によるものであり、従来の報告^{2,5)}と一致している。

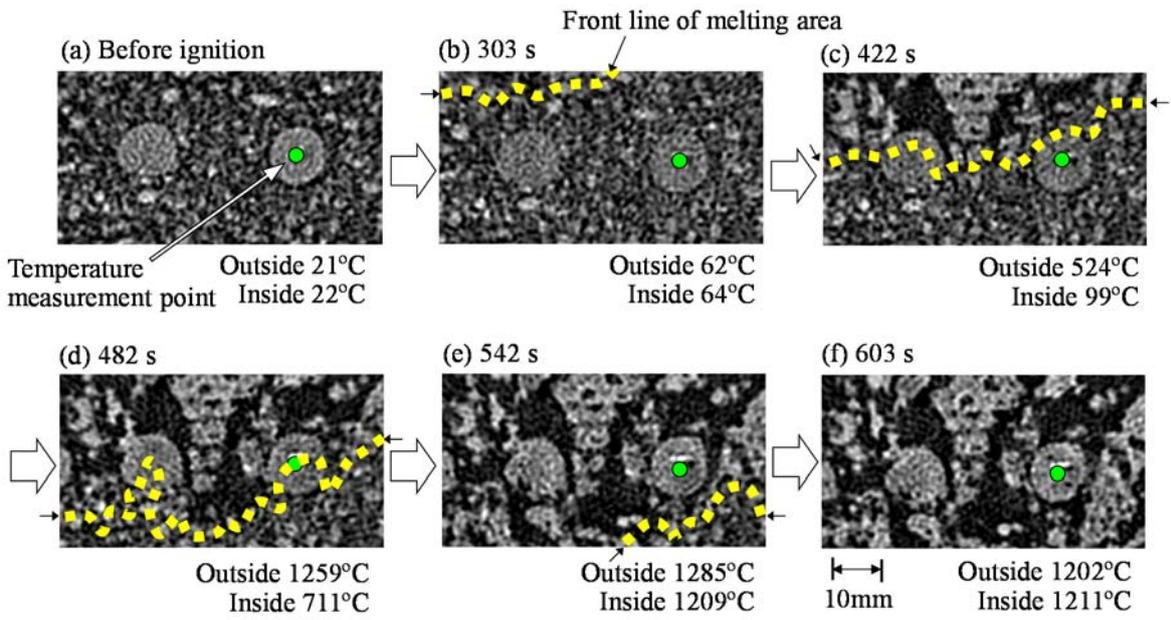


Figure 3-11. Changes in pore structure and temperature around the T1 pellet.

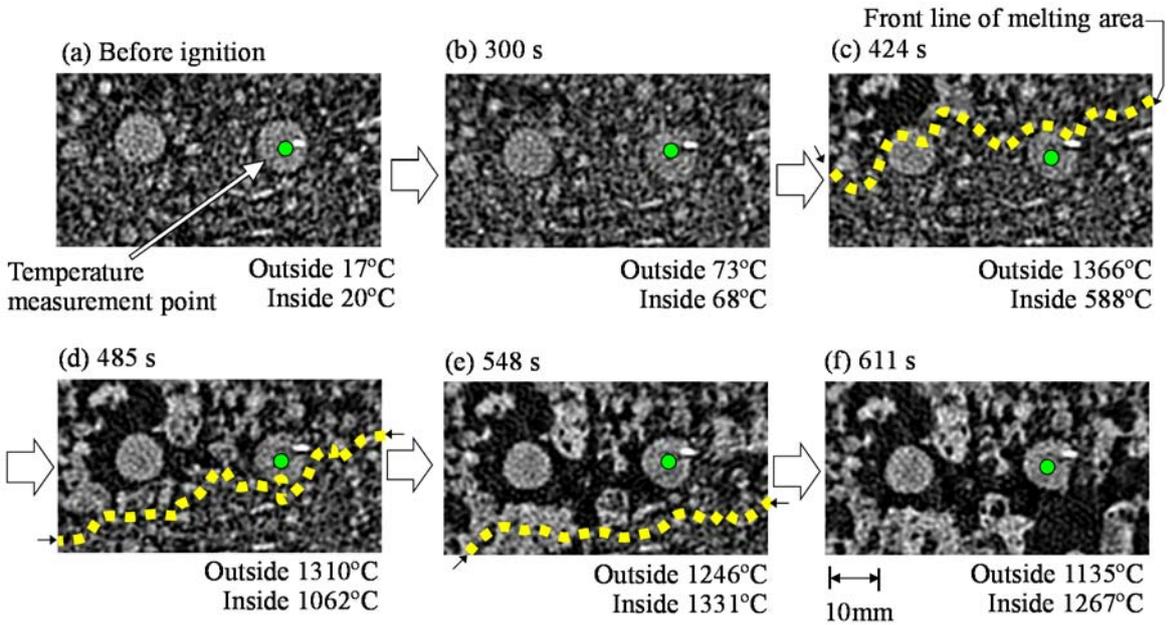


Figure 3-12. Changes in pore structure and temperature around the T4 pellet.

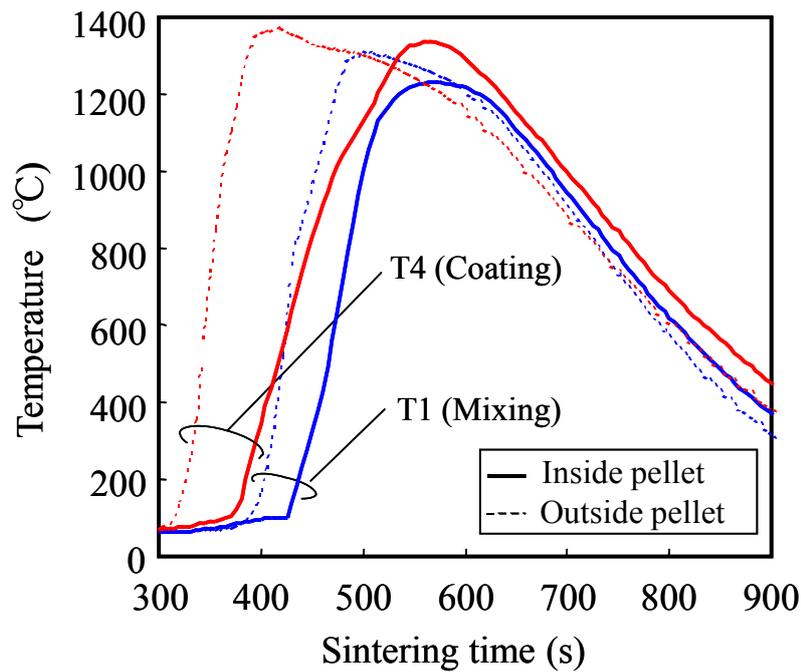


Figure 3-13. Changes in surrounding and internal temperature of the pellet during sintering.

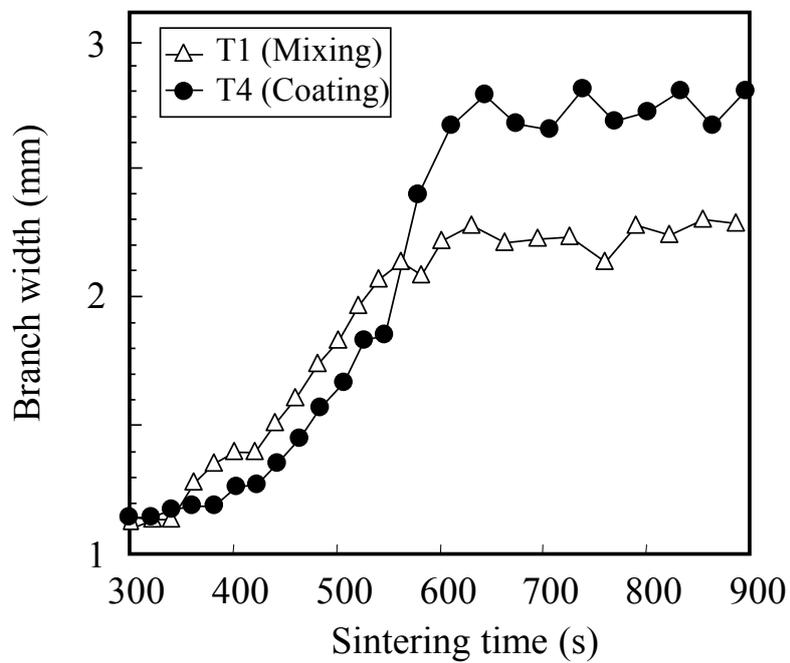


Figure 3-14. Changes in branch width of sinter cake around the pellet during sintering.

Fig. 3-14 に、ペレット近傍のブランチ幅の時間変化を示す。焼結開始後 300 s 付近からペレット周囲の気孔が増加し、600 s 以降で一定値となった。500 s までは、気孔の成長速度は T1 と T4 で同程度であり、ペレット上方部における気孔成長には、粉コークス燃焼による顕著な影響は見られない。しかし、500 s 以降、すなわち、熔融前線がペレット下方に降下する領域においては、T4 の気孔成長速度が増加しており、最終的なブランチ幅は約 22% 向上し、T1 ペレットを大きく上回った。

Fig. 3-15 に、焼結ケーキの破断面を示す。T1 では周囲の熔融組織がペレット表面に同化した構造であり、T4 では、ペレット表面への熔融組織の付着は少なく、特にペレット下方部に粗大な空隙を有する構造であった。

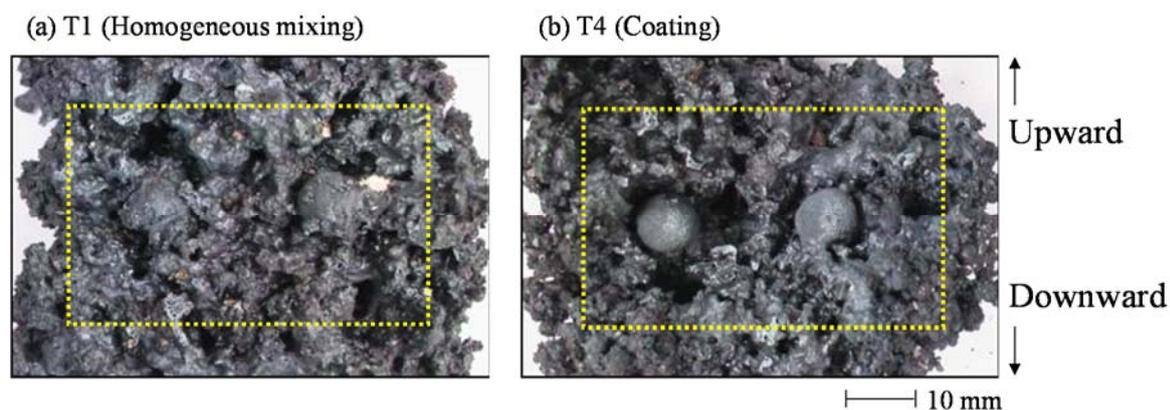


Figure 3-15. Cross sectional view of sinter cake around the pellets after sintering.

Fig. 3-16 に、気孔のブランチ幅とペレット外部温度の相関を示す。T1 ペレットでは、ペレット外部温度の増加とともに気孔成長するのに対し、T4 ペレットでは、燃焼による外部温度の急激な上昇が気孔成長に先行して起こり、特に Fig. 3-15 に見られるように、ペレット周辺および下方における気孔成長への影響が大きいと推察される。ブランチ幅の大小は、ヘマタイトの緻密化および熔融反応の進行に対応するため、コークス外装ペレットのブランチ幅の増加は、焼結過程における熔融促進を示す。

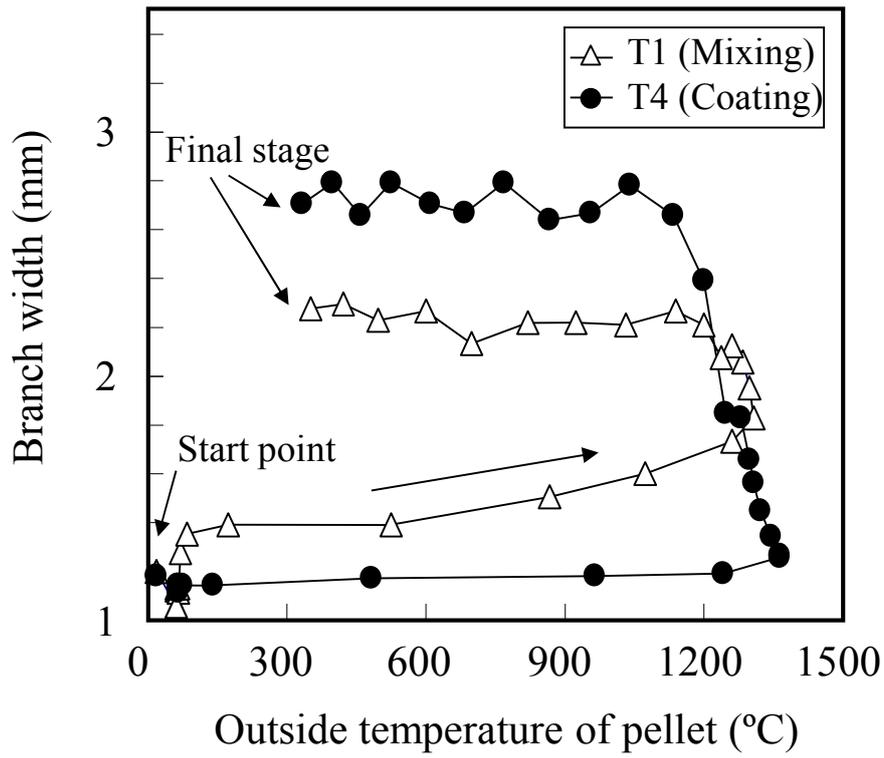


Figure 3-16. Relationship between branch width and outside temperature of pellets during sintering.

3.4 考察

3.4.1 グリーンペレットおよび乾燥ペレット強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

Fig. 3-5 の結果より、グリーンペレット強度の粉コークス配合比率に応じた実測値は、粉体の接触角、空隙率、動水半径を考慮した推定式で得られる計算値と良く一致することがわかった。また乾燥ペレット強度に関しても、空隙率、動水半径を考慮した推定式で得られる計算値と実測値は概ね一致することがわかった。そこで、グリーンペレットおよび乾燥ペレット強度に及ぼす粉コークスの影響について以下に考察する。

グリーンペレット強度に関して、核ペレット中の粉コークス比率が 0 vol% の T4 と、核ペレット中の粉コークス比率が 12 vol% の T1 のグリーンペレット強度を比較すると、引張強度の実測値の差は 1.4 倍 (T1: 0.24 kgf/cm², T4: 0.32 kgf/cm²) である。この引張強度の差に及ぼす因子としては、Table 3-5 に示されるように、接触角 θ による差 ($\cos 60^\circ / \cos 63^\circ = 1.1$)、および空隙率 ε による差 ($(0.399/0.401) \times (1 - 0.401) / (1 - 0.399) = 1.0$) よりも、比表面積による差 (動水半径の比 : 0.12 μm / 0.09 $\mu\text{m} = 1.3$) の影響が大きい。

乾燥ペレット強度に関しても、T1 から T5 までの実測値は式(3-6)から得られる計算値と概ね一致しているが、空隙率よりも比表面積による差の影響が大きい。また、浸透試験結果からは、Table 3-5 に示すように、鉱石単体の粉体に比べて、コークス単体の粉体では、充填時の空隙率が大きく、動水半径も大きい。したがって、混合粉体中の粉コークス比率が増加すると、空隙率および動水半径も増加することが予想される。しかし、粉コークス比率 3 vol% においては、動水半径は低下したことから、鉱石と粉コークスの粒度分布の違いにより 2 種の粉体の特異的に密に充填されたものと考えられ、その結果、粉体同士の接触点数が増加したものと推定される。したがって乾燥ペレット強度が、核ペレット中の粉コークス比率 3 vol% において最大となった原因は、乾燥後も上記の粉体同士の接触点数の多い状態が維持されたためと推定される。Otsuka ら^{17,18)}は、グリーンペレットの含有水分の乾燥速度を測定・評価した結果、粒子表面形状や粒子比表面積がグリーンペレットの最大圧壊強度を支配する作用因子であることを報告しており、グリーンペレットと乾燥ペレット強度が粒子比表面積で良く表されるという本結果の傾向を裏付けている。

以上のことから、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともなう、グリーンペレットおよび乾燥ペレット強度の低下要因としては、粉コークスと水の濡れ性の影響よりも、混合粉体としての比表面積が低下して粒子間の接触点数が減少した影響が大きいことがわかった。

3.4.2 焼成ペレット強度に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

3.3.2 節の結果より、焼成ペレット強度の変化は、粉コークス燃焼に伴う焼結化および空隙の生成により影響を受ける。そこで、引張強度、見掛密度、空隙率変化に大きな差が見られた T1 と T4 ペレットにおける、焼結化とカーボン消失空隙の影響について考察する。

900°C 焼成時には、Fig. 3-6 と 3-8 に示すように T4 ペレットの空隙率は T1 ペレットよりも大きいにも関わらず、T4 ペレットの引張強度は T1 ペレットよりも高い。ここで、焼成ペレット中に残留した遊離炭素濃度は、T1 ペレットでは 2.5 mass%、T4 ペレットでは 1.8 mass%であり、T1 ペレットの粉コークス燃焼量は T4 よりも小さい。このような粉コークス燃焼量の差については、Sakamoto ら⁵⁾が指摘するように、粉コークスを核ペレット内に配合した T1 ペレットでは、酸素供給律速により粉コークス燃焼が抑制されたことが原因と考えられる。一方、Tsuchiya ら¹⁹⁾は、圧壊強度には、鉱石粒子間の接触点数の影響が大きく効いており、同じ空隙率でも結合様式が違えば圧壊強度も大きく異なることを指摘している。したがって、900°C までの焼成においては、焼成ペレットの引張強度に及ぼす核ペレット中の粉コークスの影響としては、粉コークスの燃焼消失による空隙率増加の影響よりも、焼結化による接触点の増加の影響が支配的である。

次に、1200°C 焼成時には、Fig. 3-6 と 3-8 に示すように、T4 ペレットの空隙率は 900°C の空隙率に比べて 6 vol%低下し、引張強度は約 8 倍増加した。また、T1 ペレットにおいては、900°C の空隙率に比べて 1 vol%低下し、引張強度は約 5 倍の増加にとどまった。ここで、焼成ペレットの残留した遊離炭素濃度は T1 ペレットでは 0.24 mass%、T4 ペレットでは 0.11 mass%であった。

そこで、焼成温度 900°C から 1200°C における、粉コークス燃焼消失による空隙率の増加の影響および焼結化の進行による空隙率減少の影響の切り分けを試みた。Table 3-6 に 900°C と 1200°C の T1、T4 ペレットの空隙率評価の比較を示す。900°C 焼成後の T1 ペレット中には、約 7 vol%の粉コークスが存在しており、焼成温度 900°C と 1200°C での残留遊離炭素濃度の差から焼成温度を 1200°C に上昇させた時の粉コークス消失による空隙率の増分を算出すると、6.7 vol%と見積もられた。実際の空隙率は 1 vol%低下したことから、焼結化による空隙率の低下は 7.7 vol%と見積もられる。一方、T4 ペレットでは粉コークスは被覆層に存在しており、焼成温度を 1200°C に上昇させたときの空隙率 6 vol%の低下は、焼結化によるものと考えられる。

Table 3-6. Comparison of changes in porosity during 900 to 1200°C.

Temp.	Item	Unit	T1	T4
900°C	Strength	kgf/cm ²	1.2	2.1
	Free-Carbon	mass%	2.5	1.8
	Porosity	vol%	35	38
1200°C	Strength	kgf/cm ²	6.2	16.7
	Free-Carbon	mass%	0.24	0.11
	Porosity	vol%	34	32
	①Δporosity(900→1200°C)	vol%	-1.0	-6.0
	②Δporosity※1(coke combustion)	vol%	6.7	-
	③Δporosity※2(sintering)	vol%	-7.7	-6.0

※1 Calculated by free-carbon

※2 ③=①-②

しかし、1200°C 焼成後の T1 ペレットの引張強度は T4 ペレットよりも小さく、焼結化の進行の程度だけでは説明がつかない。すなわち、引張強度に及ぼす要因としては、焼結化の影響よりも、粉コークス燃焼消失による空隙の影響が大きいことが示唆された。Fig. 3-10 に示されるように、焼成温度 1200°C における T1 ペレットの空隙の大きさは、粉コークス初期粒度(-125 μm)に匹敵しており、粉コークス燃焼後の空隙同士が統合され、粗大な空隙に成長したものと考えられる。このようなペレット中の粗大な空隙は破壊の起点になり易いものと考えられ、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない、燃焼・ガス化による粗大気孔径の増加と焼成ペレットの強度低下が顕著に起こるという Miyashita ら⁴⁾の報告と一致している。

したがって、1200°C における引張強度に及ぼす影響は、鉍石の焼結化よりも、核ペレット中の粉コークスの燃焼による空隙増加が支配的である。

3.4.3 気孔成長に及ぼす粉コークス賦存状態の影響

Fig. 3-15 と 3-16 より、ペレットを配置した焼結原料層の気孔生成挙動においては、核ペレット外側の被覆層に粉コークスを配合することで、コークス燃焼が促進され、特にペレット下方における気孔成長への影響が大きい。

そこで、ペレット周囲の空隙に及ぼす粉コークス燃焼の影響について考察する。Kamijo ら³⁾は、焼結ベッド中に粗大粒子を配置した実験において、粗大粒子周辺の充填密度が低下してガス流速が早くなる結果、粗大粒子周辺において先行して融液が生成し、粉体層側に融液が浸透することで、粗大粒子周辺の空隙率が増加すると報告している。したがって、T4 ペレットにおいても、粗大粒子配置の効果に加えて、粉コークス燃焼による融液生成の促進により、ペレット周囲の空隙がより多く確保される。

また、Kasai ら^{2,6)}は、焼結原料層に偏析させた繊維性ディスクの下方部でも粗大な空隙は形成され、未焼部分は見られなかったことを報告している。このことから、粉コークスの燃焼性の大小に関わらず、ペレット下方部への何らかの熱移動が行われていることが予想される。

そこで、ペレット下方部における伝熱挙動に関して、モデルによる解析を行った。モデルとしては、35 mm×35 mm の焼結原料層の中心にペレット 1 個を配置した 2次元正方格子を設定した。ペレット内の熱移動は伝導伝熱のみにより、燃焼ガスからペレット表面への熱移動は対流伝熱で行われると仮定した。融液の生成、湿潤帯の形成に関しては、ガス流路の形成の上で重要であるが、単純化するため、本モデルでは考慮していない。ペレット粒径は焼成にともなう収縮は考慮せず 15 mm 一定とし、空隙率の初期値は 0.25 とした。原料充填層を構成する擬似粒子の粒径は 3 mm、空隙率は 0.4 とし、連続な空間を仮定した。原料充填層の配合組成は、Table 3-4 に示すものとし、原料水分として 7.6 mass%を与えた。熱伝達係数は Ranz²⁰⁾の式、炭材の燃焼速度は Hottel²¹⁾らの値を用い、燃焼後の粉コークスは消失するものとした。送風条件として、上方から一定風速 0.4 m/s を与え、送風温度としては、Fig. 3-13 で示される T1 ペレット外部温度の履歴を与え、上方より燃焼帯が降下する状況を模擬した。

Fig. 3-17 に、T1 ペレット中心と同一高さの原料層内温度が 1200°C に到達したときの、風速分布と温度分布を示す。ペレット周囲の円描画は擬似粒子の充填層領域を示し、計算上は空隙率 0.4、粒径 3 mm の連続した空間として扱った。風速分布に関しては、T1, T4 とともにペレット側面の流速が相対的に大きく、ペレット上方と下方の流速は小さくなっており、ペレット下方に流れ込む流線となっている。また、温度分布に関しては、T1 に比べて T4 では、ペレット表面の粉コークス燃焼によりペレット周囲のガス温度が急激に上昇するとともに、

ペレット自体の温度も高温となる。したがって、昇温されたペレットからの伝熱と、ペレット表面の粉コークス燃焼による高温空気が、ペレット下方の低流速領域に伝わることによりペレット下方部が高温となり、融液生成が促進されたものと推定される。

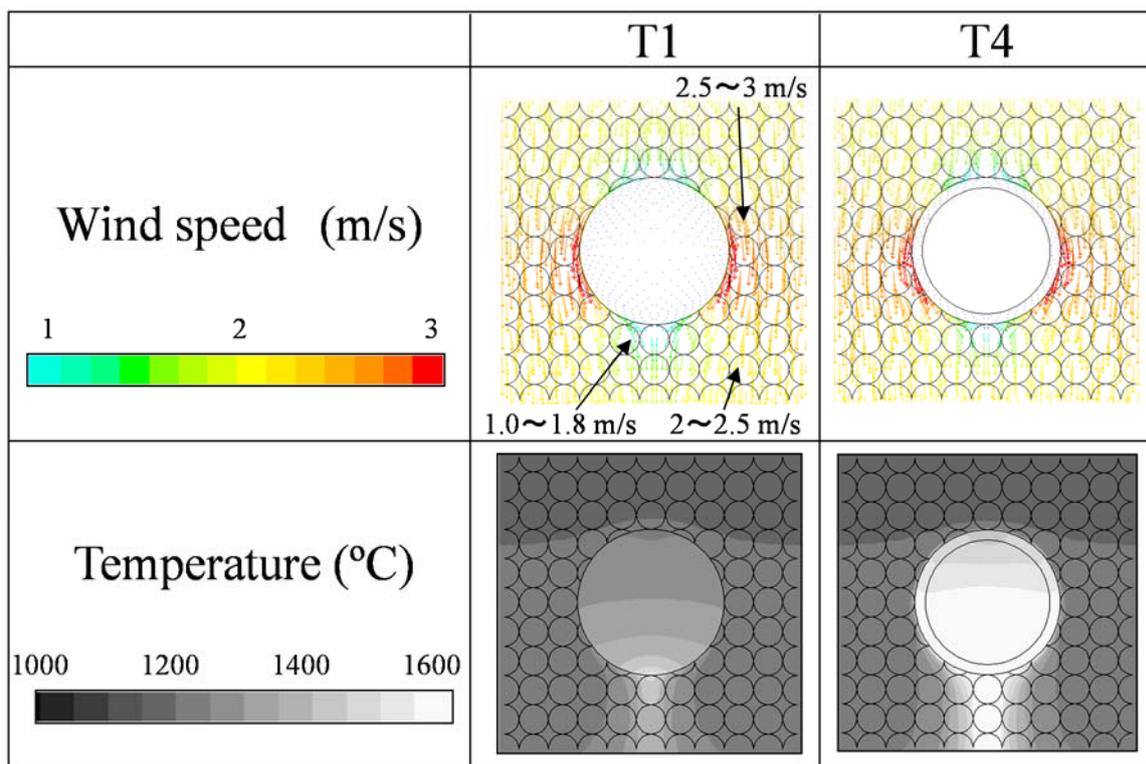


Figure 3-17. Calculation results of wind speed and temperature distribution around pellet.

以上のようなペレットを迂回する流れ、ペレット表面近傍のガス流速の増加、粉コークスを賦存させたペレットにおける塊成化促進効果については従来報告²⁾と同様の傾向であるが、本結果では、ペレットへの炭素源添加の熱的な効果が明らかとなり、不透過部となったペレットを迂回するガス流れによって、ペレット下方部に粉コークス燃焼熱が供給され、塊成化が促進されることが確認された。

3.5 結言

粉体物性および粉コークス燃焼挙動の観点から、粉コークス賦存状態がペレット強度および複合層の空隙生成に及ぼす影響を検討し、以下の知見を得た。

1) 粒径-125 μm に整粒した鉱石と粉コークスより作製したグリーンペレットおよび乾燥ペレットにおいて、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない、引張強度が低下した。粉コークスは鉱石に比べて濡れ性が悪く、鉱石に比べて比表面積が小さい。したがって、粉コークス配合時には、混合粉体の比表面積が低下して粒子間の接触点数が減少する影響が大きく、ペレット強度が低下する。

2) 焼成ペレットの引張強度は、核ペレット中の粉コークス比率の増加にともない低下し、この低下傾向は、焼成温度が高くなるほど顕著となった。900°Cまでのペレット強度の低下は、酸素との接触が阻害されることにより鉱石の焼結化が遅れるためである。また、焼成温度 900°C から 1200°C における強度の低下は、ペレット内部に粉コークス燃焼消失にともなう粗大な空隙が生成し、これが破壊の起点となるためである。

3) ペレットを配置した焼結原料層の焼結においては、ペレットの被覆層に粉コークスを配合することにより、粉コークスの燃焼が促進され、ペレット周囲と内部の温度が増加するとともに気孔成長も促進された。さらに、ペレット下方部において粗大な気孔が形成された。この現象は、ペレット表面の粉コークス燃焼熱により昇温されたペレットと高温ガスからの熱が、ペレット下方の低流速領域に集中して伝わることによりペレット下方部が高温となり、融液生成を促進したため生じたと推定される。

4) 原料事前処理プロセスにおいては、擬似粒子強度、焼結充填構造の安定化、焼結ベッド中の伝熱の観点から、鉄鉱石からなる擬似粒子の造粒を完了させたのちに、粉コークスを被覆させ、C型擬似粒子の生成を指向することが望ましい。

3.6 参考文献

- 1) Y. Niwa, N. Sakamoto, O. Komatsu, H. Noda and A. Kumasaka: “Commercial Production of Agglomerates for Blast Furnace Burdens Using a Large Amount of High Grade Iron Ore Fines”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1029.
- 2) E. Kasai, S. Komarov, K. Nushiro and M. Nakano: “Design of Bed Structure Aiming the Control of Void Structure Formed in the Sinter Cake”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p538.
- 3) C. Kamijo, M. Matsumura and T. Kawaguchi: “Sintering Behaviour of Raw Material Bed Placing Large Particles”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p544.
- 4) T. Miyashita, N. Sakamoto and H. Fukuyo: “Addition of Carbonaceous Materials in Pellet Induration Process”, *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), p2238.
- 5) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: “Fundamental Investigation on Production Conditions of New Iron Ore Agglomerates for Blast Furnace Burdens and Evaluation of Their Properties”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1504.
- 6) E. Kasai and M. V. Ramos: “Effect of Raw Materials Bed Segregation on the Structural Change of Iron Ore Sintering Bed”, *ISIJ Int.*, **39**(1999), p396.
- 7) Y. Hiramatsu, Y. Oka and H. Kiyama: “Rapid Determination of the Tensile Strength of Rocks with Irregular Test Pieces”, *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **81**(1965), p1024.
- 8) M. Tigershiöld and P. A. Ilmoni: “Fundamental Factors Influencing the Strength of Green and Burned Pellets Made from Fine Magnetite-ore Concentrates”, Proc. Blast Furnace, Coke Oven and Raw Material Committee of the Iron and Steel Division, Amer. Inst. Mining. Metallurg. Engr., New York, **9**(1950) p18.
- 9) S. Miwa: Funtai Kougaku Tuuron, The Nikkan Kogyo Shimibun, Ltd., Tokyo, (1980), p50.
- 10) M. Yokota, A. Hara, M. Ohata and H. Mitani: “Some Considerations on the Process of Penetration of Liquids into Porous Bodies”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **26**(1979), p283.
- 11) S. Miwa: Funtai Kougaku Tuuron, The Nikkan Kogyo Shimibun, Ltd., Tokyo, (1980), p179.
- 12) K. Nushiro, N. Oyama, K. Igawa, K. Sorimachi and T. Uetake: “Analysis of Flow Behaviour of Fluid during Sintering Process with Large Amounts of Pisolitic Ore by Hot Stage X-ray CT Scanner”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p473.

- 13) N. Oyama, K. Igawa, K. Takeda, T. Ariyama and T. Jinno: "Influence of Limestone and Coke Breeze Distribution in the Quasi-particle on Permeability during Sintering and Sinter Quality", *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), p546.
- 14) F. M. Fowkes and W. D. Harkins: "The State of Monolayers Adsorbed at the Interface Solid-Aqueous Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), p3377.
- 15) Bronislaw Janczuk: "Detachment Force of Air Bubble from the Solid Surface (Sulfur or Graphite) in Water", *J. Colloid and Interface Sci.*, **93**(1983), p411.
- 16) M. Yoshinaga and M. Ichidate: "On the Fundamental Properties of Iron Ore Sinter Feed", *Suiyo-Kaishi*, **18**(1977), p561.
- 17) M. Otsuka, M. Sasabe, K. Kikuchi and A. Okada: "Gurin Peretto no Akkai-Tuyosa to Funkoseki no Mousaikan-gensyo no Kankei (Relationship between compression strength of green pellet and capillary phenomena of fine ores)", *Tetsu-to-Hagané*, **63**(1977), S32.
- 18) M. Otsuka: "The Effect of Drying Rate on the Crushing Strength of Green Pellets", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **117**(1980), p3.
- 19) O. Tsuchiya and R. Nishida: "Tekko-seki Tanmi-Peretto no Syousei-Katei no Kentou : Tekko-seki Peretto no Syousei-Katei ni Kansuru Kenkyu I (Investigation of Sintering Behaviour for iron ore pellet)", *Tetsu-to-Hagané*, **56**(1970), S364.
- 20) W. E. Ranz and W. R. Marshall: "Evaporatoin from Drops", *Chem. Eng. Progr.*, **48**(1952), p141.
- 21) H. C. Hottel: "Combustion Rate of Carbon Study of Gas-Film Structure by Microsampling", *Indust. Eng. Chem.*, **28**(1936), p1334.

第4章 鉄鉱石と水分の混合挙動に及ぼす攪拌操作の影響

4.1 緒言

前章において、粉コークスを擬似粒子の外層に配置するのが望ましいことが明らかとなった。これを実現するためには、強度の安定した鉱石擬似粒子構造を作り込む必要がある。本章では、造粒前の事前処理プロセスとして、微粉鉱石と水分が不均一に共存した湿潤凝集体に対して攪拌処理を加えた際の効果を明らかにすることを目的に研究を行った。

近年、製鉄工程を取り巻く環境としては、徐々に進行する鉱石品質の変化に対して、高品位原料の獲得と鉱石特性に応じた事前処理技術の確立が喫緊の課題となっている。多くのミルにおいては焼結鉱の鉄品位向上に注力しており、PFおよびその製造過程で生成する精鉱を多配合する試みが数多く行なわれている。PFは平均粒径 150 μm 以下の微粉であり、付着し易く、水分存在下で相互に凝集し易い。一般的に、焼結機の通気性を確保するためには、強固な擬似粒子構造を形成させる必要がある。しかし、従来のドラムミキサーでは微粉の混合および造粒能力が低いため、微粉使用量の増加に伴い通気性が悪化し、生産性も低下する¹⁾。これに対して、ディスクペレタイザーによる造粒機能の強化と粉コークス被覆による燃焼性改善を特徴とした新塊成鉱製造技術(HPS)が開発された²⁾。実機操業において生石灰を添加し、PF配合量を 60 mass%まで多配合した実績が報告されている³⁾。一方、Kamijoら⁴⁾は、従来のP型分割造粒法において、高速攪拌機とディスクペレタイザーで構成される分割ラインに、鉄鉱石を粉碎した微粒子を添加することにより高強度のセミペレットを製造し、通気性の改善によりPFを多配合できることを報告している。また、Shiozakiら⁵⁾は、予備造粒プロセスにおいて、高速攪拌機に添加する水分を制御することで、擬似粒子の粒度分布を適正化し、生産率一定でPFの配合率を 20 mass%まで増加可能なことを報告している。

一方、精鉱に関しては、SFとPFの中間の粒度分布であり、粒度分布の幅が狭い。そのため、保水能力が低く難造粒性である。造粒性改善の観点でリモナイト鉱石との併用造粒技術⁶⁾が報告されている。また、マグネタイト含有精鉱では、FeO成分による溶融性改善効果⁷⁾が期待されることから、その利点を最大限に活用すべく、磁石プレートにより焼結ベッド上層部にマグネタイト成分を偏析装入させる技術⁸⁾が報告されている。

以上の既往の研究結果が示すように、微粉鉱の造粒性改善には、従来のドラムミキサーに対して、転動効果に優れるディスクペレタイザーや混合効果に優れる高速攪拌機の導入が有効である。ドラムミキサーとディスクペレタイザー

の造粒挙動に関しては、マトリクス解析⁹⁾、最適操作条件の理論的解析¹⁰⁾、離散要素法を用いた解析¹¹⁾などにより多くの知見が蓄積されている。高速攪拌機に関しては、Matsumuraら¹²⁾は、微粉の付着に必要な水分(限界水分)の概念を導入し、高速攪拌機において擬似粒度の分布幅が狭くなるメカニズムを理論的に示した。しかし、粒度分布や混合性に及ぼす攪拌条件および原料性状の影響についての定量的な知見は、ドラムミキサーやペレタイザーの場合に比べて少ない。また、高速攪拌機は、操作条件によっては造粒機または混練機として機能するが、その閾値についても殆ど報告されてない。今後、微粉鉱を多量に配合し、安定操業を実現するためには、攪拌機内における湿潤粉体の造粒および崩壊現象について定量的に把握し、擬似粒子構造を精密に制御する必要がある。

以上の観点から、本研究では、付着結合と崩壊現象が同時進行する混合初期に関して、粒度分布の異なる鉱石原料や、水分の偏差を有する試料を作製し、攪拌機を用いて種々の条件で混合操作を加えた。混合により得られる擬似粒子の粒度分布に及ぼす攪拌条件と、原料条件の影響を調査し、水分分布および粒度分布の変化挙動を解析した。次に、造粒影響と崩壊影響を切り分けて評価するために、粒度分布の径時変化をポピュレーションバランスモデルで解析した。崩壊に寄与するパラメーター(崩壊度)に着目し、擬似粒子の強度と、攪拌衝撃力との関係を考察した。さらに、崩壊度が平均粒径変化に及ぼす影響を議論した。また、長期的な造粒性能を示す指標として内的増加率を定義し、各種条件下での造粒挙動を予測した。

4.2 実験方法

4.2.1 原料および実験装置

Table 4-1 に実験で用いた鉄鉱石の化学成分、Table 4-2 に焼結原料の配合組成を示す。原料は全て実機焼結工場で使用されているものを縮分および乾燥(105°C、24 時間)したものをを用いた。2 種類のヘマタイト鉱石 A と B を用い、微粉の影響を明確にするために鉱石 A の粒度を 1 mm 以下に整粒し、さらに-150 μm に粉砕したものを用意した。ベース配合条件(T1)に対して、配合 T2 では、鉱石 A の総配合比率は変えずに-150 μm 粉砕品の割合を 9.5 mass%とし、配合 T3 では、-150 μm 粉砕品の割合を 19.1 mass%とした。返鉱、副原料および粉コークスの配合率は一定値とした。

Table 4-1. Chemical composition of ores A and B used in experiments. (mass%)

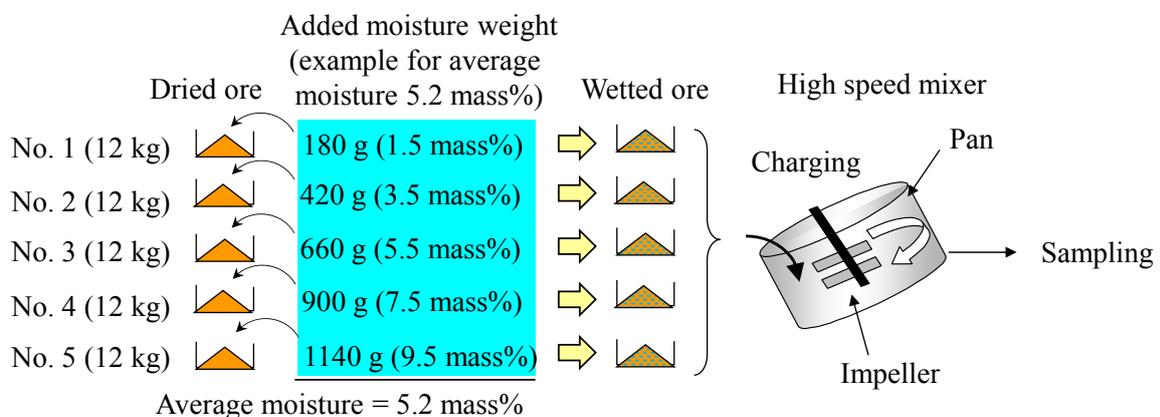
Material	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	LOI
Ore A	64.0	0.12	3.40	0.08	1.90	0.06	2.10
Ore B	62.5	0.95	6.50	0.04	1.30	0.16	1.70

Table 4-2. Blending condition of sinter mix. (mass%)

Material	T1 (base)	T2	T3
Ore A (-1 mm)	46.5	37.0	27.4
Ore B (-8 mm)	18.6	18.6	18.6
Ore A (-150 μm)	0	9.5	19.1
Silica sand	1.9	1.9	1.9
Return fine	15.9	15.9	15.9
Limestone	12.4	12.4	12.4
Coke breeze	4.7	4.7	4.7

実機焼結原料の水分は、採取する場所によって異なり一様ではない。実機における水分のバラつきを模擬するため、本実験では以下の方法で湿原料を調製した。Fig. 4-1 に概要を示す。最初に、配合後の乾原料 60 kg を 5 等分した。次に、全体の平均水分を 5.2 mass%とし、5 等分された組毎に乾ベースで 1.5 mass%、3.5 mass%、5.5 mass%、7.5 mass%、9.5 mass%の水分を外数で添加した。比較実

験として、平均水分 3.5 mass%および 7.0 mass%の水準も実施し、それぞれ、5 等分された組毎に、0 mass%、1.0 mass%、3.5 mass%、6.0 mass%、7.5 mass%、および 3.5 mass%、5.5 mass%、7.5 mass%、9.5 mass%、11.5 mass%の水分を外数で添加した。ベース配合 T1 条件の適正造粒水分値は約 6.0 mass%であり、上記平均水分設定は、適正水分値に対して不足または過剰の水分設定となっている。その後、各組から一定量の調湿サンプルを採取し、攪拌前の原料として評価した。5 組の調湿後サンプルを高速攪拌機に投入し、種々の条件で混合操作を加えた後、装置内の試料を 1 kg サンプリングした。採取後のサンプルを湿潤状態で篩い分け、粒度分布および粒度毎の水分を測定した。篩目は、11.2 mm、9.52 mm、8.0 mm、4.75 mm、2.8 mm、1.0 mm、0.5 mm を用いた。篩目 11.2 mm より大きい粒子は存在せず、代表粒径には目開きの算術平均値を用いて、それぞれ 10.4 mm、8.8 mm、6.4 mm、3.8 mm、1.9 mm、0.75 mm、0.25 mm とした。これらの代表粒径と各粒度の重量比率を加重平均したものを平均粒径とした。乾燥前後の重量差を乾燥前の全水分重量(全粒度)で除した値を水分比率とした。また、粒子内部構造を評価するために、粒度分布測定後のサンプルの一部を樹脂埋めしてブロックサンプルを作製し、光学顕微鏡で粒子断面を観察した。



	No.	Average moisture contents (mass%)		
		5.2	7.0	3.5
Moisture contents added in each portion (mass%)	1	1.5	3.5	0
	2	3.5	5.5	1.0
	3	5.5	7.5	3.5
	4	7.5	9.5	6.0
	5	9.5	11.5	7.5

Fig. 4-1. Experimental method of giving moisture to raw materials.

実験装置には、高速攪拌機(内径 750 mm、内容積 0.075 m³、バッチ式)を用いた。各実験条件で原料の占積率、パン回転数およびパン回転方向は一定とし、攪拌羽根の回転数を 0 rpm から 1000 rpm、混合時間を 0 s から 600 s まで変更した。Table 4-3 に攪拌条件と原料条件を示す。

Table 4-3. Experimental conditions.

Condition		Unit	Range
Raw Material	Blending	–	T1(base), T2, T3
	Moisture content	mass%	3.5, 5.2(base), 7.0
Agitator	Rotation speed	rpm	0, 60, 125, 250, 500, 1000
	Rotational direction	–	Counter-clock-wise
Pan	Rotation speed	rpm	28
	Rotational direction	–	Clock-wise
Mixing time		s	0 to 600

4.2.2 崩壊過程の評価方法

一般的に粉粒体の混合度 σ は、式(4-1)の様に定義される¹³⁾。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - C_0)^2} \quad (4-1)$$

ここで、 σ :粉粒体の混合度 (mass %)、

C_i :特定成分に対して、 N 箇所採取したサンプル中の濃度 (mass%)、

C_0 :平均濃度 (mass%)、

N :採取合計数 (-)、である。

この定義による混合度は、混合容器内の原料が、どの程度均質化したかを示しているが、本研究においては、Fig. 4-2a に示すような粒度分布および水分分布の径時変化に着目した。したがって、サンプリング数は、粒度分布や水分分布を再現できる個数とすべきである。また、原料毎および攪拌条件毎に最終的

な粒度分布や水分分布は異なることを考慮する必要がある。仮に同一粒度において攪拌条件毎に異なる収束値を基準に定めると、各条件間の σ を定量的に比較できない。そこで、混合前の粒度分布や水分分布は、攪拌条件によらず一定の条件とし、ある混合時間 t における混合前の分布からの乖離度合い(以降、分布の較差と称す)を定義した。本試験における採取サンプル重量に関しては、代表性を確保するのに十分な数の粒子が含まれるように 1 kg とした。粒子 1 個毎の重量および水分を全て測定することは困難である。同一粒度の粒子の水分は概ね同様の値であったため、同一粒度でサンプリングする N 個の粒子の水分は、同一(その粒度の平均水分)と仮定すると、水分分布の較差は式(4-2)で表される。

$$\begin{aligned}\sigma(j)_w^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C(j)_a - C(j)_f)^2 \\ &= \frac{1}{N} \cdot N \cdot (C(j)_a - C(j)_f)^2 \\ &= (C(j)_a - C(j)_f)^2\end{aligned}\tag{4-2}$$

ここで、 $\sigma(j)_w$: 粒度 j の水分分布の較差 (mass%)、
 $C(j)_a$: 粒度 j 中の個々粒子の水分値 (mass%)、
 $C(j)_f$: 粒度 j の混合前水分 (mass%)、
 i : サンプリング個数(-)、 N : 全サンプリング個数(-)、
 j : 粒度区分、である。

これを全粒度 j に渡り積算し、時間 t における水分分布の較差を定義した。

$$\sigma_{wt}^2 = \sum_j \sigma(j)_w^2\tag{4-3}$$

ここで、 σ_{wt} : 混合時間 t の水分分布の較差 (mass%)、である。

粒度分布に関しても同様に、代表粒度 j の乾燥重量比率の分布の較差を $\sigma(j)_p$ とすると、全粒度の分布の較差 σ_{pt} は以下に定義される。

$$\begin{aligned}\sigma_{pt}^2 &= \sum_j \sigma(j)_p^2 \\ &= \sum_j (f(j)_a - f(j)_f)^2\end{aligned}\tag{4-4}$$

ここで、 σ_{pt} :混合時間 t の粒度分布の較差 (mass%)、
 $\sigma(j)_p$:粒度 j の乾重量の分布の較差 (mass%)、
 $f(j)_a$:粒度 j の乾重量比率 (mass%)、
 $f(j)_f$:粒度 j の混合前乾重量比率 (mass%)、である。

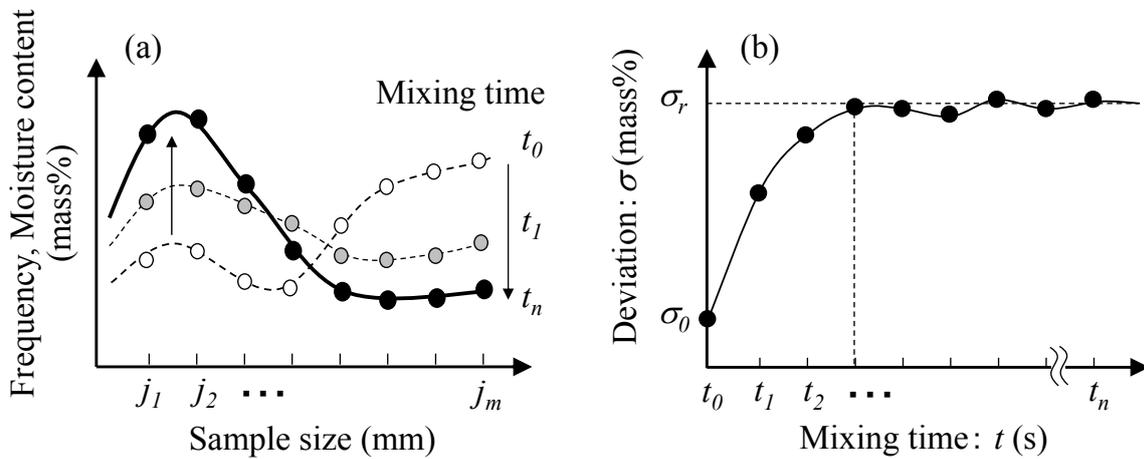


Figure 4-2. Evaluation method of mixing status.

混合時間に対する σ_{wt} および σ_{pt} の変化は、崩壊過程が支配的であれば、Fig. 4-2b のような挙動を示すことが予想される。そこで、解析では平均粒径の急激な低下がみられる混合初期に着目して評価した。

4.2.3 マトリクス解析による崩壊および造粒過程の評価方法

高速攪拌機の有する解砕および造粒性能の包括的評価においては、実験で得られた粒度分布の経時変化を行列モデル⁹⁾を用いて解析した。崩壊現象は、その時の擬似粒子の状態にのみ依存すると考えられるため、単純なマルコフ過程に従うものとする。攪拌後の粒度分布ベクトル G_N は式(4-5)で表される。

$$G_N = \{(1-\pi) \cdot E + \pi B\}^N \cdot F \quad (4-5)$$

ここで、 F : 攪拌前の粒度分布ベクトル、

π : 造粒・崩壊確率 ($0 \leq \pi \leq 1$)、

B : 造粒・崩壊マトリクス、

E : 単位ベクトル、

N : 攪拌ステップ数、である。

各篩目区間における重量比率を細粒側から $g_1, g_2 \cdots g_n$ および、 $f_1, f_2 \cdots f_n$ とすると、 G_N, F ベクトルは式(4-6)で表される。

$$G_N = \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_n \end{pmatrix}, \quad F = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix}, \quad \sum_i g_i = 1, \quad \sum_i f_i = 1 \quad (4-6)$$

また、造粒・崩壊マトリクス B は式(4-7)および式(4-8)で表される。

$$B = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \cdots & q_{1n} \\ q_{21} & q_{22} & \cdots & q_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ q_{n1} & q_{n2} & \cdots & q_{nn} \end{pmatrix} \quad (4-7)$$

$$\sum_{i=1}^n q_{ij} = 1.0 \quad (j=1, 2, \cdots, n) \quad (4-8)$$

ここで q_{ij} は 0 または正の数である。マトリクス B は、式(4-9)で示されるように B_G マトリクスと B_D マトリクスの和で表され、 B_G マトリクスの各係数は同一

粒度への残留および細粒成分からの付着粉の移行確率(造粒要素)を示しており、 B_D は同一粒度への残留および粗粒成分からの崩壊粉の移行度合い(崩壊要素)を示している。ここでは、同一粒度への残留確率を B_G と B_D に均等分配し、対角成分の係数を 0.5 とおいた。

$$B = B_G + B_D$$

$$B_G = \begin{pmatrix} 0.5q_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ q_{21} & 0.5q_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ q_{n1} & q_{n2} & \cdots & 0.5q_{nn} \end{pmatrix}, \quad B_D = \begin{pmatrix} 0.5q_{11} & q_{12} & \cdots & q_{1n} \\ 0 & 0.5q_{22} & \cdots & q_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0.5q_{nn} \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

造粒要素 B_G の各要素の値が大きいほど、同一混合時間における平均粒子径は増加する。また、同一行の成分は、対象とする粒度領域への崩壊粉および付着粉の流入確率を表し、行成分の和が大きいほど、その粒度への収束度が大きいことを意味する。また、同一列の成分は、対象とする粒度が他の粒度に移行する確率を示しており、造粒および崩壊の優先度を評価することが出来る。

各行列要素は、共役法を用いた重回帰計算で決定した。時間ステップは 10 s 刻みとし、実験値と計算値の差分の二乗和が最小となるように行列要素 q_{ij} および π を決定した。

4.3 実験結果

4.3.1 擬似粒子径に及ぼす攪拌・原料条件の影響

Fig. 4-3 に平均粒径に及ぼす攪拌・原料条件の影響を示す。図中のフィッティング線は、実験結果をパラメーターフィッティングして得られた計算値を表す。Fig. 4-3a において、攪拌回転数 0 rpm、すなわちパンのみを回転させた場合、攪拌初期に変動が見られたのち、平均粒径は徐々に低下した。攪拌条件では、混合時間 50 s 程度で平均粒径が急激に低下し最小値をとった。回転数 1000 rpm 以外の条件では、混合時間 100 s 以降に平均粒径が緩やかに増加した。平均粒径が初期粒径を下回っていることを崩壊度合の指標と見なすと、混合時間 50 s までは崩壊が支配的であり、それ以降は、徐々に造粒の効果が発現する。Fig. 4-3b において、微粉鉱石 A の配合率増加に伴い、混合前の平均粒径は 4.3 mm から 4.9 mm へと増加した。微粉鉱石 A の配合率が高い条件では、粒径低下の後に増加に転ずる開始時間が遅くなった。これは高粉率原料の適正造粒水分値が高く、造粒に必要な水分量が不足したものと考えられる。Fig. 4-3c では、初期水分の増加に伴い、混合前の平均粒径も 2.8 mm、4.3 mm、5.9 mm と増加した。さらに、粒径増加の開始時間が 480 s、120 s、20 s と早くなった。これは、粉体と水分の接触頻度が高く、造粒が促進されたためと考えられる。

4.3.2 水分および粒度分布に及ぼす攪拌・原料条件の影響

次に、混合過程における粒度分布と水分分布の推移を検討した。Fig. 4-4a に、配合 T1、水分 5.2 mass%、回転数 500 rpm における粒径毎の水分変化を示す。縦軸の水分は、粒度毎の湿重量に対する水分の割合である。攪拌装置内壁への水分付着により、サンプルの平均水分は初期水分よりも若干低下した。混合時間 0 s においては、粒径 8.8 mm 以上の粗大粒子の水分は 6~8 mass%程度と平均水分 5.2 mass%よりも高く、粒径 3.8 mm 以下では 3~4.5 mass%程度と平均水分よりも低い。混合時間の増加に伴い粗大粒子の水分は著しく低下し、逆に粒径 1.9 mm の水分は 5 mass%近傍まで増加した。粒度分布(Fig. 4-4b)に関しては、粒径 6.4 mm 以上の粗大粒子の比率は混合時間の増加に伴い急激に減少し、逆に粒径 1.9 mm の比率は 26 mass%から約 60 mass%まで著しく増加した。

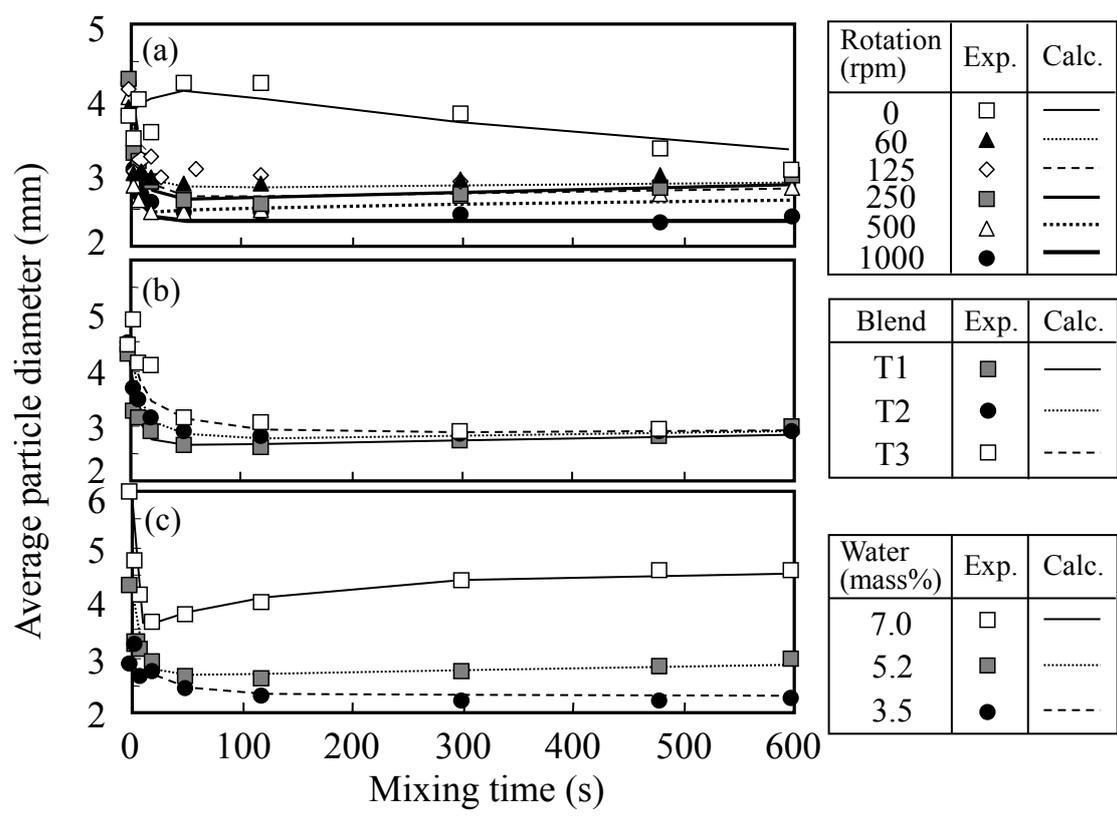


Figure 4-3 Changes in average particle diameter at various conditions.
 (a) (T1, Water: 5.2 mass%), (b) (250 rpm, Water: 5.2 mass%),
 (c) (T1, 250 rpm).

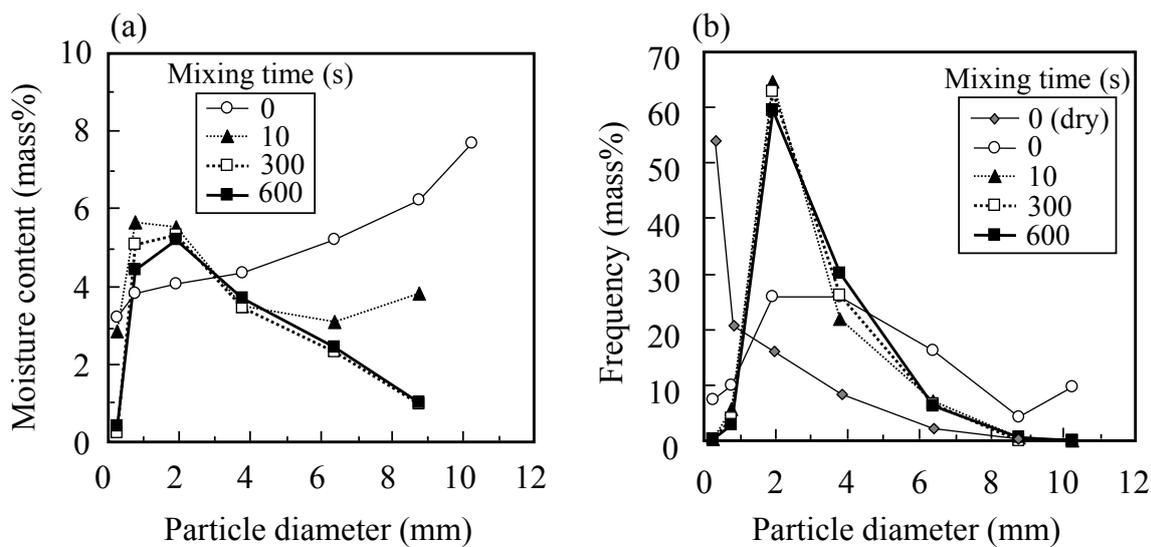


Figure 4-4. Changes in (a) moisture content and (b) size distribution at various mixing time. (T1, Water: 5.2 mass%, 500 rpm)

Fig. 4-5 に、混合時間 300 s 後における、水分および粒度分布の攪拌回転数依存性を示す。攪拌回転数の増加に伴い、粒径 1.9 mm 以上の水分が平均水分(5.2 mass%)よりも低下し、粒度分布の幅も減少した。

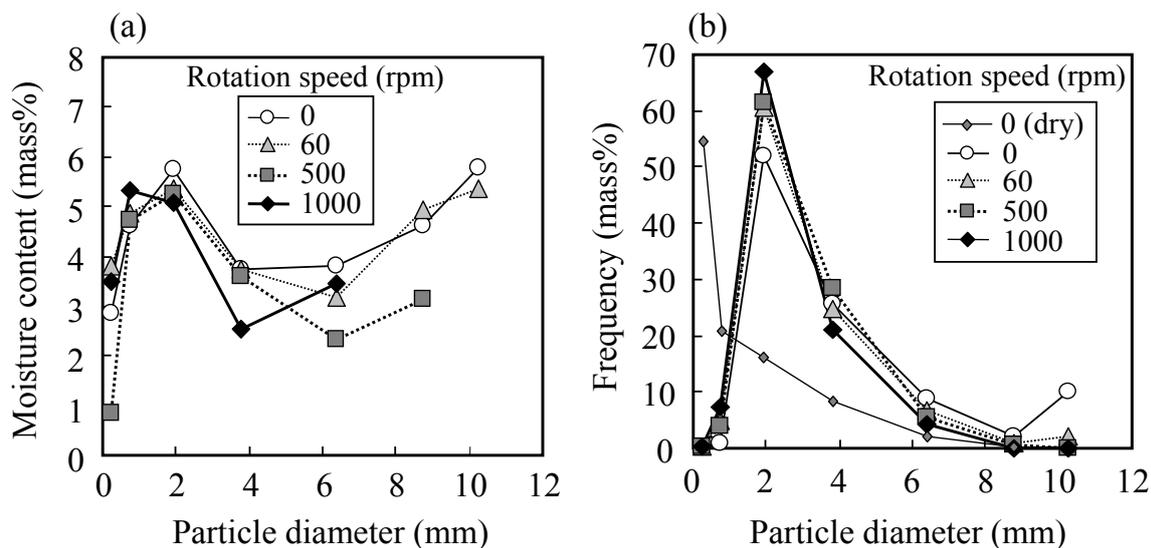


Figure 4-5. Changes in (a) moisture content and (b) size distribution at various rotation speed. (T1, Water: 5.2 mass%, Mixing time: 300 s)

Fig. 4-6 に、混合時間 600 s、回転数 250 rpm における微粉鉱石 A の配合率および初期水分の依存性を示す。微粉鉱石 A の配合率の増加に対して、粒度分布 (Fig. 4-6b) には顕著な違いは見られないが、水分分布 (Fig. 4-6a) に関しては、粒径 8.8 mm 以上の水分が急激に低下し、粒径 0.75 mm 未満の水分が増加した。この理由としては、微粉鉱石の増加に伴い原料の比表面積が増加するが、原料中の水分量が一定の場合は、粒子表面積あたりの水分量が低下する。その結果、付着力が低下して脆弱な粗粒擬似粒子が容易に解砕され¹²⁾、低水分側に移行したものと考えられる。次に、初期水分影響に関しては、水分の増加に伴い、水分分布および粒度分布のピーク位置が粗大粒子側にシフトした。これは、粒子同士の付着が促進され、造粒が進行していることを意味する。

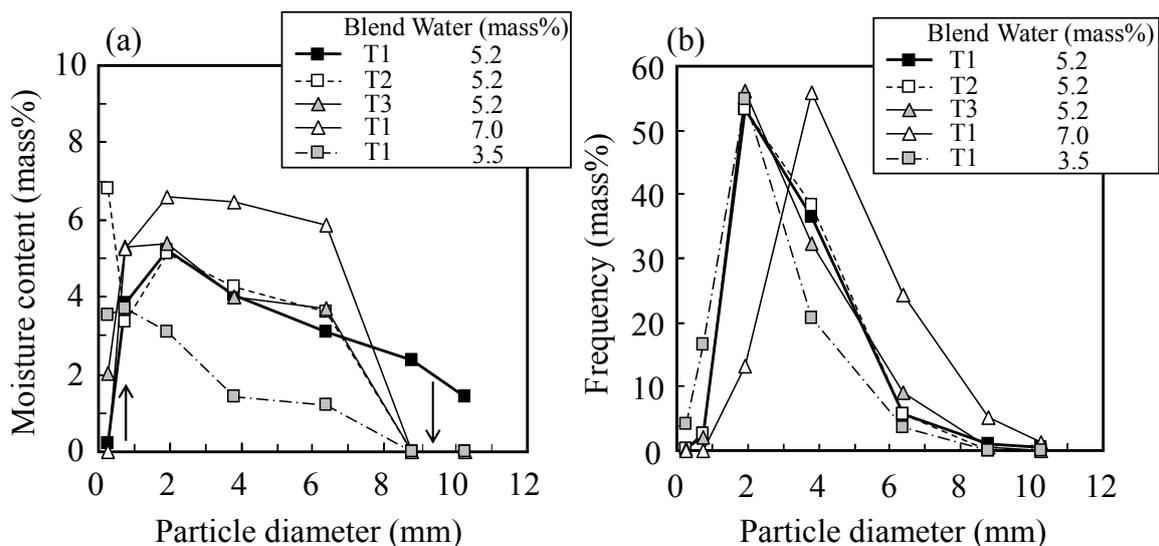


Figure 4-6. Changes in (a) moisture content and (b) size distribution at various conditions. (Rotation speed: 250 rpm, Mixing time: 600 s)

4.3.3 攪拌操作にともなう擬似粒度構成の径時変化

Fig. 4-7 に、原料配合 T1、水分 5.2 mass%における粒度別重量比率の推移を示す。攪拌回転数 60 rpm では粒径 6.4 mm 比率(Fig. 4-7a)は 7.6 mass%でほぼ一定で、粒径 3.8 mm 比率(Fig. 4-7b)は増加、粒径 1.9 mm(Fig. 4-7c)および 0.75 mm 比率(Fig. 4-7d)は減少した。すなわち、平均粒径の増加は粒径 3.8 mm 比率の増加に起因する。同様に、攪拌回転数 500 rpm でも、混合時間とともに粒径 3.8 mm の比率が増加しており、この挙動が平均粒径の増加に起因する。一方、攪拌回転数 1000 rpm では、粒径 6.4 mm および 3.8 mm とともに重量比率が小さく、混合時間 50 s 以降に粒径 0.75 mm の比率が増加した。したがって、崩壊が進んでいるものと考えられる。以上のことから、ある粒度域の凝集体の重量比率は、攪拌羽根の回転数によって異なり、時間の経過によっても徐々に変化する。

4.3.4 攪拌操作にともなう擬似粒子内部構造の変化

次に、攪拌前後の擬似粒子の内部構造を比較した。Fig. 4-8 に、平均粒径 3.8 mm の擬似粒子断面の光学顕微鏡写真の一例を示す。図中の A は微粉凝集体、B は核粒子、C は空隙を表す。核粒子と微粉凝集体の境界部に存在する空隙は、研磨サンプルを作製する際に発生した試料の剥離跡である。

攪拌前の主要組織(Fig. 4-8a)として、核粒子と付着粉層から成る二層構造の他、

明確な層構造を成していない核粉凝集体および単体の核粒子が数多く観測された。一方、混合時間 300 s 後(Fig. 4-8b)の主要組織としては、核粉の二層構造を取る粒子の比率が増加し、付着粉層の層厚も減少した。粒子形状も攪拌後では、球状を呈する割合が増加した。

以上の結果から、調湿操作により発生した高水分の微粉凝集体およびその付着層は、攪拌羽根の回転により解砕されて核粒子から剥離する。剥離後の微粉は再凝集または他の粒度に付着するが、攪拌条件を選べば、微粉の再凝集は抑制され、均一な層構造を有する擬似粒子が生成するものと考えられる。

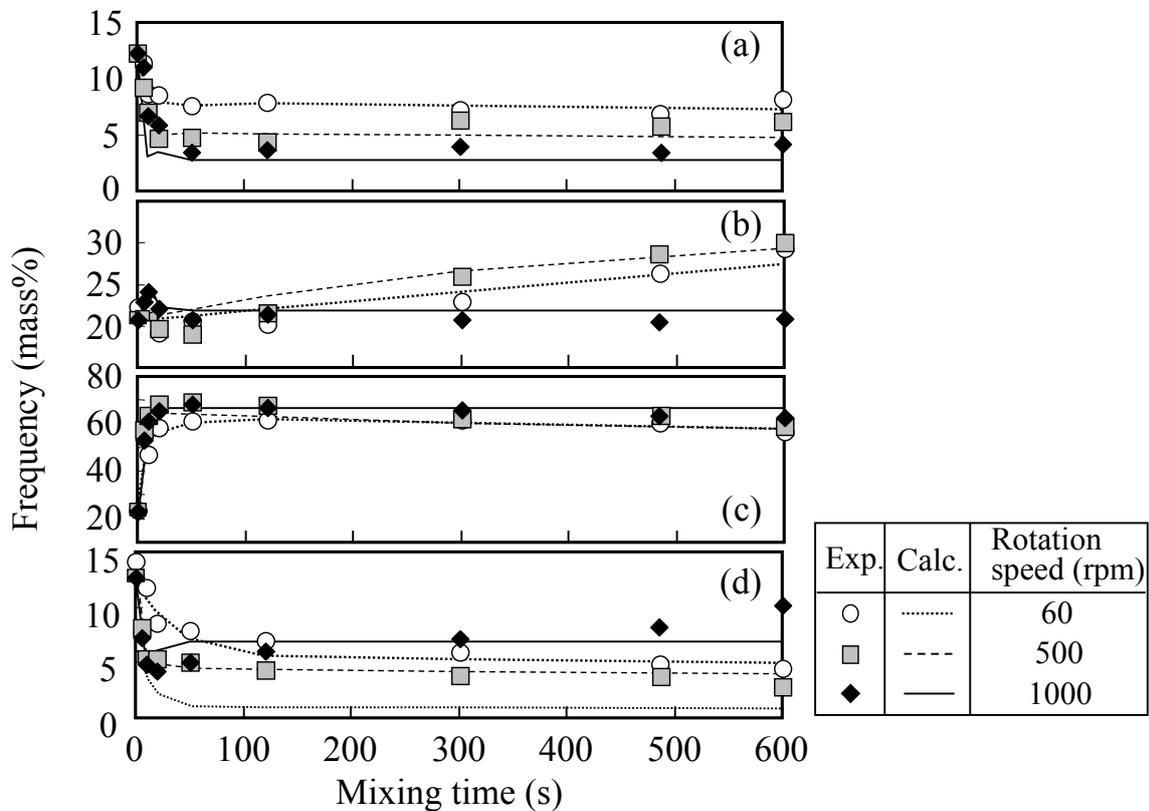


Figure 4-7. Experimental results and fitting curves of changes in portion of each size range at various rotation speeds. (T1, Water: 5.2 mass%)
Particle size: (a) 6.4 mm, (b) 3.8 mm, (c) 1.9 mm, (d) 0.75 mm

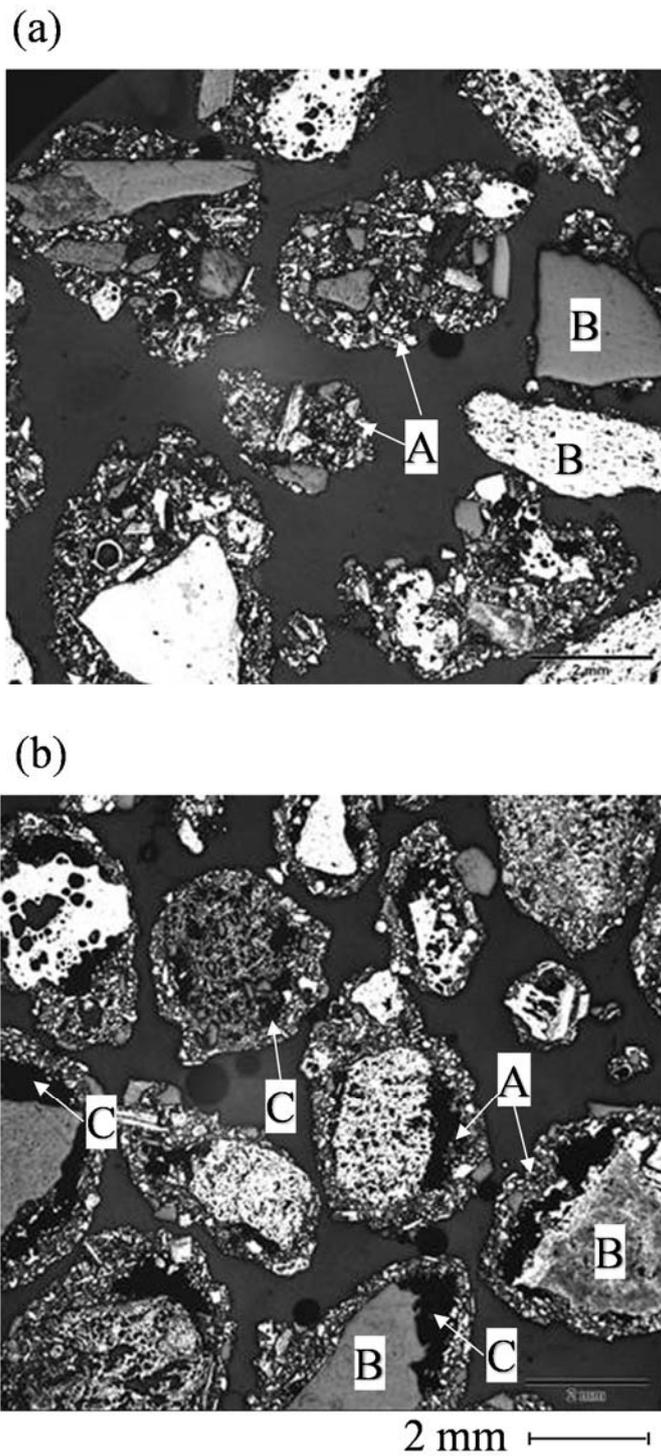


Figure 4-8. Cross sectional images of aggregated particles.
 (a) Before mixing, (b) After mixing of 300 s with 250 rpm.
 (A: Aggregated fine particles, B: Nucleus particle, C: Voidage)
 (T1, Water: 5.2 mass%, Particle size: 3.8 mm)

4.4 考察

4.4.1 攪拌初期の擬似粒子の崩壊挙動に及ぼす混合条件の影響

Fig. 4-3 で示されるように、高速攪拌機による混合挙動は、混合時間 50 s 近傍までの急激な平均粒径の低下と、その後の緩やかな粒径増加によって特徴付けられる。そこで、混合初期における混合速度を解析するために、式(4-4)に従い粒度の分布の較差(σ_{pt})を評価した。Fig. 4-9 に σ_{pt} の径時変化を示す。混合時間の増加に伴い σ_{pt} は急激に増加し、50 s から 100 s 付近で極大値を取った後に徐々に減少した。攪拌回転数の高い条件ほど、 σ_{pt} の極大値が増加した。回転数 0 rpm については、攪拌時間 600 s の間に明確な σ_{pt} の最大値は観測されなかった。これは、Fig. 4-3a に示される様に平均粒径は混合時間 600 s 間で継続して低下していることから、混合速度が非常に小さく、微粉の解砕が完了していないためである。また、Yano ら¹⁴⁾は、成分バラつきは、操作条件に応じた極値を有し、分散と混合過程を繰り返しながら一定の値地に収斂することを報告しているが、本結果では、混合時間 100 s 付近で解砕と造粒が見掛け上平衡する状態に達した後、造粒現象の進行により分布の較差が再び減少したと考えられる。

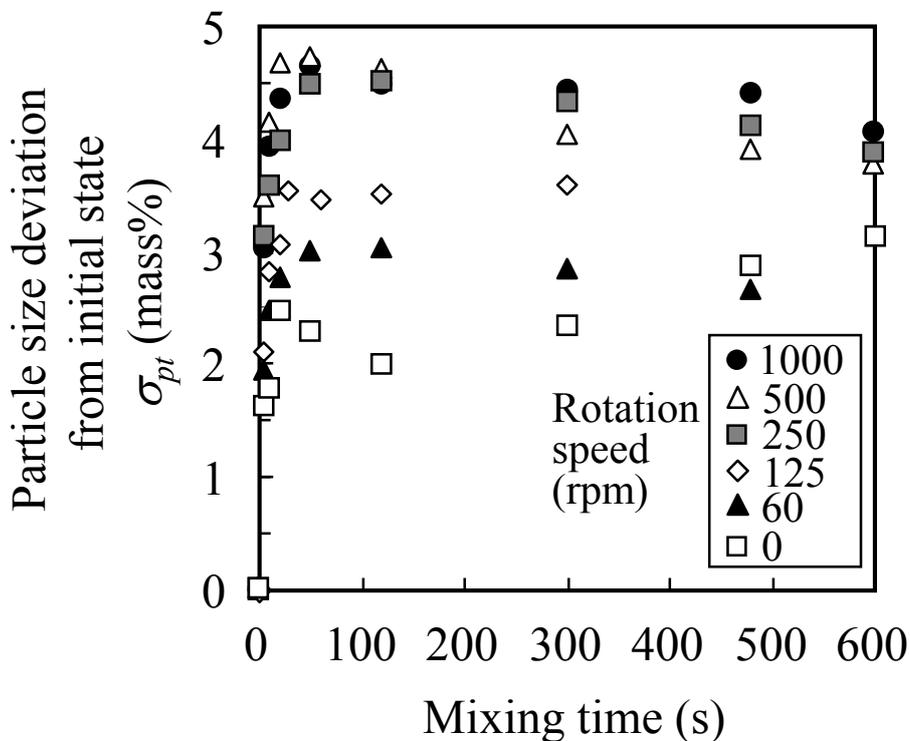


Figure 4-9. Change in deviation of solid base at various rotation speed. (T1, Water: 5.2 mass%)

次に、Fig. 4-10 に σ_{pt} と平均粒径の関係を示す。Fig. 4-10a にはベース条件に対して回転数を変更した場合、Fig. 4-10b には水分と微粉鈇比率を変更した場合を示す。混合前の σ_{pt} は 0 であり、どちらのグラフにおいても σ_{pt} と平均粒径には負の相関が見られた。Fig. 4-10a では、攪拌回転数 0 rpm を除き、 σ_{pt} と平均粒径が概ね同一直線上で推移した。回転数 0 rpm を除くデータの回帰直線を図中に示す。相関係数は 0.94 となり、高い相関を示した。Fig. 4-10b では、T2 および T3 はベース条件(T1)と同じ直線上で推移し、水分を変更した条件においては、異なる線上(図中破線)で σ_{pt} と平均粒径が推移した。図中の実線は水分 5.2 mass% の条件(T1, T2, T3)における回帰直線を示す。

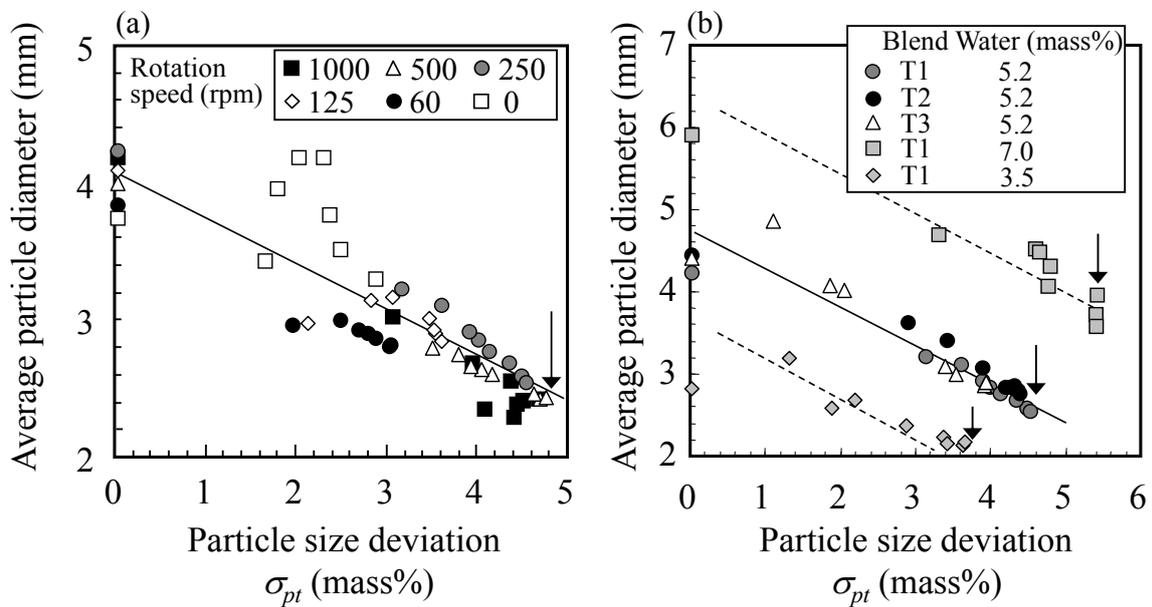


Figure 4-10. Relationship between average particle diameter and particle size deviation from initial state.

(a) Rotation dependence (T1, Water: 5.2 mass%),

(b) Blending and water dependence (Rotation speed: 250 rpm).

(Arrows show the maximum points of σ_{pt} .)

次に、回帰直線上の σ_{pt} の最大値を分布の較差の基準値 (σ_r) とし、式(4-10)で示す収束度 $M(-)$ を定義し、粉体粒度分布の較差の収束速度係数 k_s (1/min) を算出した。 t は混合時間(min)である。

$$M = 1 - \frac{\sigma_{pt}}{\sigma_r} = \exp(-k_s t) \quad (4-10)$$

定義より、 M の低下は、分布の較差が小さくなることを意味する。水分 5.2 mass% の条件(回転数 60~1000 rpm(配合 T1)および配合 T1~T3(250 rpm))では、 $\sigma_{pt}=4.8$ および平均粒径 2.4 mm、水分 3.5 mass% の条件では $\sigma_{pt}=3.7$ および平均粒径 2.2 mm、水分 7.0 mass% の条件では、 $\sigma_{pt}=5.4$ および平均粒径 3.6 mm を基準値に用いた。また、グラフに示していないが、 $\sigma_{wt}=64$ (水分 5.2 mass%, T1~T3)、 $\sigma_{wt}=50$ (水分 3.5 mass%)、 $\sigma_{wt}=70$ (水分 7.0 mass%) を水分分布の較差の基準値に用いた。

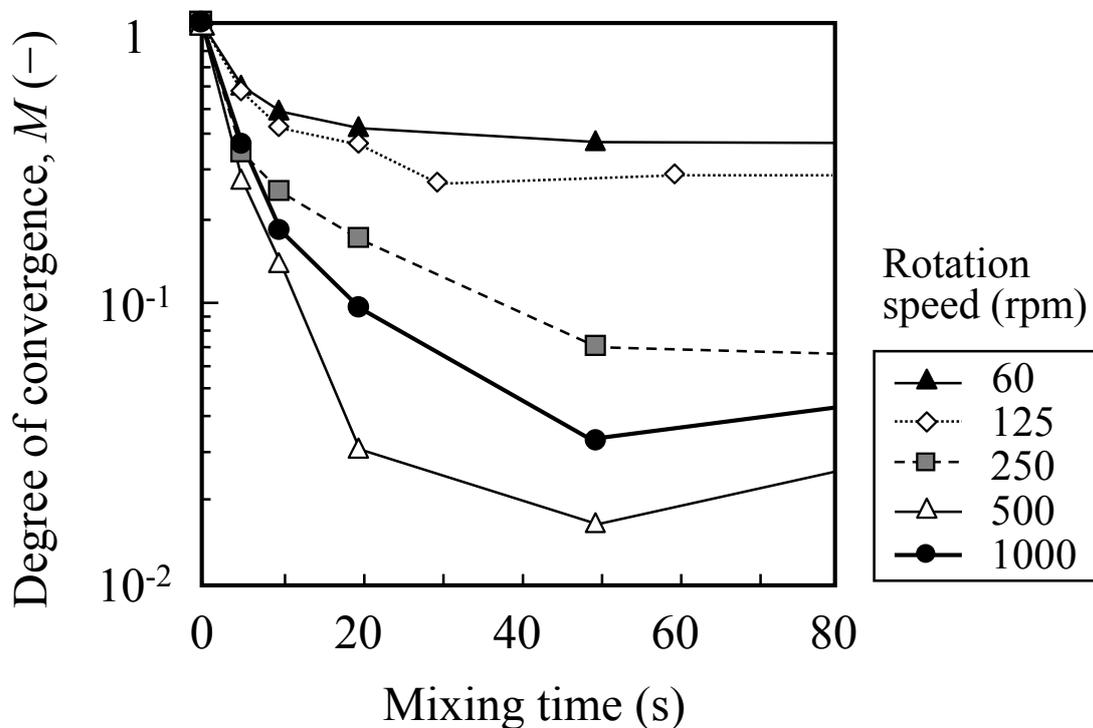


Figure 4-11. Changes in degree of convergence at various rotation speed. (T1, Water: 5.2 mass%)

Fig. 4-11 に、配合 T1 および水分 5.2 mass%における収束度の推移を示す。攪拌回転数 0 rpm の挙動は、攪拌羽根有りの場合に対して大きく異なるため、除外した。グラフより、混合時間 50 s 以内に収束度が急激に減少し、攪拌回転数の高い条件ほど、粒度分布の較差の収束速度が大きくなる。

Fig. 4-12 に、粉体(k_s)および水分(k_w)の収束速度係数と Froude 数(= RN^2/g , R :羽根半径 (m)、 N :羽根回転数 (s^{-1})、 g :重力加速度 (m/s^2))の関係を示す。 k_w は k_s と同様に式(4-10)を用いて計算した。収束速度係数は、平均粒径が最小値を示す時間に応じて混合時間 0 s から 50 s 間の収束度データをフィッティングした。攪拌回転数を変更した水準では、 k_s と k_w は同程度の値となった。また、ここには示していないが、微粉比率および水分を変更した場合も、 k_w と k_s は同程度の値であった。したがって、混合過程では微粉と水分が共存しながら移動する。また、微粉比率の増加に伴い、 k_s は 3.6、3.3、1.5 (1/min)と低下した。これは、単位時間あたりに水分と接触できる粒子数が低下して、粒子全体への水分の分散速度が低下するためである。また、水分が増加すると、収束速度係数は 1.4、3.3、10.4 (1/min)と増加した。上記とは逆に、水分の増加に伴い水分と粒子の接触確率が増加し、粒子全体への水分の分散速度が増加するためである。

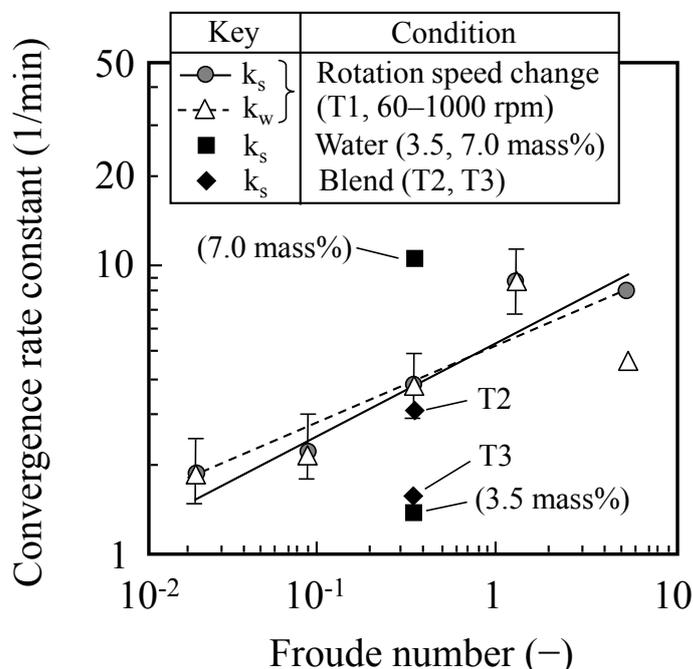


Figure 4-12. Comparison of convergence rate constants and Froude number. (Base condition: Rotation speed: 250 rpm, Water: 5.2 mass%)

化学工学的な粉体の混合速度係数は式(4-11)で示されるように Froude 数 (RN^2/g)のべき乗に比例することが報告されている¹⁵⁾。

$$k_1 = K \left(\frac{R \cdot N^2}{g} \right)^c \quad (4-11)$$

ここで、 k_1 :混合速度係数 (1/min)、

K :定数 (1/min)、

c :定数 (-)、である。

本実験結果では、収束速度係数の k_s と k_w は、Froude 数の約 0.3 乗に比例して増加した。また、 k_s および k_w 値は 1.5~11(1/min)の範囲であった。高い混練性能を有するリボンミキサーの混合速度係数は、4~6 (1/min)¹⁶⁾と報告されている。通常混合速度は、混合容器内のマクロ的な均質化の速度に着目した定義であり、本研究の定義(解砕と再付着)は、粒度分布や水分分布といった擬似粒子構造に着目したミクロ的なスケールを対象としている。どちらも特定の混合状態への到達速度を表しているが、混合速度係数および収束速度係数の違いは、それぞれのメカニズムの違いによるものと考えられる。

以上、混合初期の挙動についてまとめると、攪拌操作にともなう擬似粒子径の急激な低下は、粒度分布および水分の分布の較差の変化速度によって特徴付けられ、基準となる分布への収束速度係数は Froude 数のべき乗に比例して増加し、微粉鈹比率および初期水分に大きく依存することが分かった。

4.4.2 攪拌操作による崩壊・造粒過程の包括的評価

ここまでの考察では、攪拌初期の造粒と崩壊現象を区別せず、収束速度係数という一つの指標で整理した。次に、攪拌にともなう擬似粒子径の変化を評価するために、行列パラメーターを用いて解析し、崩壊過程を表す指標として崩壊度を導入し、力学的物性との関係を考察した。次に、造粒過程を表す指標として内的増加率を導入し、長期的な平均粒径の推移について考察した。

4.4.2.1 崩壊過程の評価

Fig. 4-13 に攪拌回転数毎の行列要素 B のパラメーター q_{ij} の一例を示す。一例として、攪拌回転数 60 rpm、平均粒径 3.8 mm の重量変化について、Fig. 4-7b と Fig. 4-13a の対応を述べると、この粒度に対する崩壊粉および付着粉の出入りの度合いは行要素の $q_{4j}(j=1, 2, \dots, 7)$ パラメーターで示されるが、同粒度への残留要素 (q_{44}) の値が 1 に近く、粒径 1.9 mm からの造粒成長 (q_{43}) の値は小さい。また、この粒度が他の粒度に移行する確率は列要素の $q_{i4}(i=1, 2, \dots, 7)$ で示され、同粒度への残留要素 (q_{44}) のみで構成される。すなわち、この回転数では見かけ上崩壊と造粒がバランスしているが、平均粒径 1.9 mm 粒子が造粒成長して粒径 3.8 mm の粒度に移行した結果、粒径 3.8 mm の重量比率が増加したものと解釈できる。

また、造粒・崩壊確率 π については、回転数 60 rpm から 1000 rpm までの範囲で概ね 1.0 となった。Sakamoto の報告⁹⁾した $\pi=0.5$ に比べて大きな値を示したが、これは攪拌羽根の運動により、原料の転動域、飛散域などの動的な領域が増加し、他の粒子群との接触確率が増加¹⁷⁾したためと考えられる。

ところで、Fig. 4-12 に示したように、粒度分布と水分分布の変化の速さは同程度であり、微粉と水分は混合過程で一緒に移動する。この条件下では、行列式により水分分布の変化も予測すること可能と考えられる。しかし、水分が鉱石粒子と一緒に移動せずに、擬似粒子の接触点を介して水が浸透する場合、例えば静置した原料中の水分移動、に対して現状の行列式を適用することはできない。

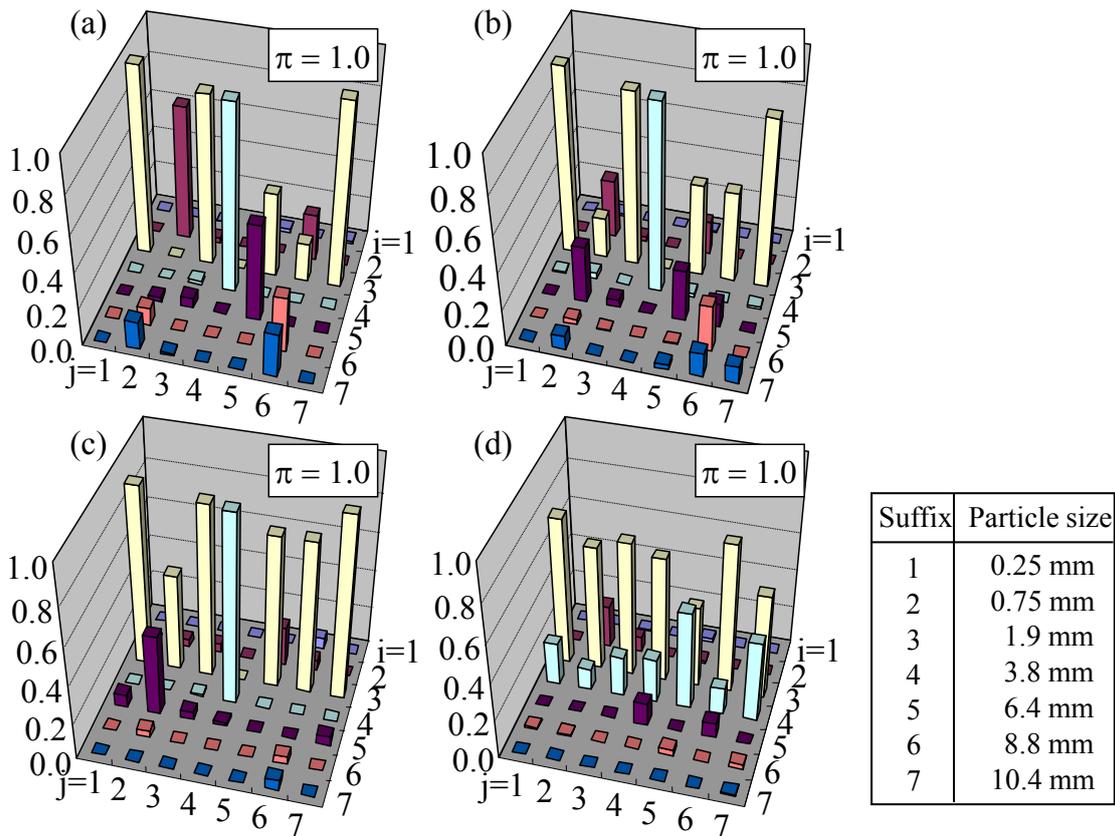


Figure 4-13. Fitting results of matrix parameter, i (row) and j (column).
 Rotation speed: (a) 60 rpm, (b) 250 rpm, (c) 500 rpm, (d) 1000 rpm.
 (T1, Water: 5.2 mass%)

以上の様に、ある粒度に着目した場合、その重量比率の増減は、(a)粗粒側からの崩壊粉の流入・付着速度(b)造粒成長による粗粒側への移行速度(c)崩壊による細粒側への移行速度(d)細粒側からの付着粉の流入・付着速度、のバランスによって決まり、Fig. 4-3 に示される平均粒径の変化は、これらの粒度毎の影響を総括したものである。

次に、各行列パラメーターと原料の物理性状の関係について考察する。行列要素 B の対象とする粒度領域の列要素 j に対して、崩壊度 $S_{Dj}(-)$ を定義した。

$$S_{Dj} = 1 - 0.5q_{jj} - \sum_{i=j+1}^7 q_{ij} \quad (j = 1, 2 \dots 6) \tag{4-12}$$

$$S_{Dj} = 1 - 0.5q_{jj} \quad (j = 7)$$

崩壊度 $S_{Dj}(-)$ は粒径の小さい粒度域に移行する割合を示す。すなわち、 S_{Dj} が 0.5 よりも大きければ崩壊が優先し、0.5 未満の時は造粒が優先的に進行する。

Fig. 4-14 に、配合 T1 および水分 5.2 mass% における、崩壊度 S_{Dj} の攪拌回転数依存性を粒度毎に層別した結果を示す。粒径 6.4 mm 以上の粒子では、攪拌回転数の増加により崩壊度が急激に増加し、1000 rpm で概ね 1.0 となった。粒径 8.8 mm の崩壊度は粒径 6.4 mm よりも小さいが、擬似粒子内部の付着状態により圧壊強度のバラつきがあるためと考えられる。粒径 3.8 mm の粒子では、攪拌回転数 500 rpm までは崩壊度が約 0.5 であり、回転数が 1000 rpm になると崩壊度が 0.75 に増加し、崩壊が優勢となった。一方、粒径 0.75 mm の微粉においては、回転数 60 rpm で崩壊度が増加したが、攪拌回転数の増加に伴い崩壊度が減少した。これは、攪拌回転数の増加に伴い、他の粒子との接触・付着確率が増加したためである。

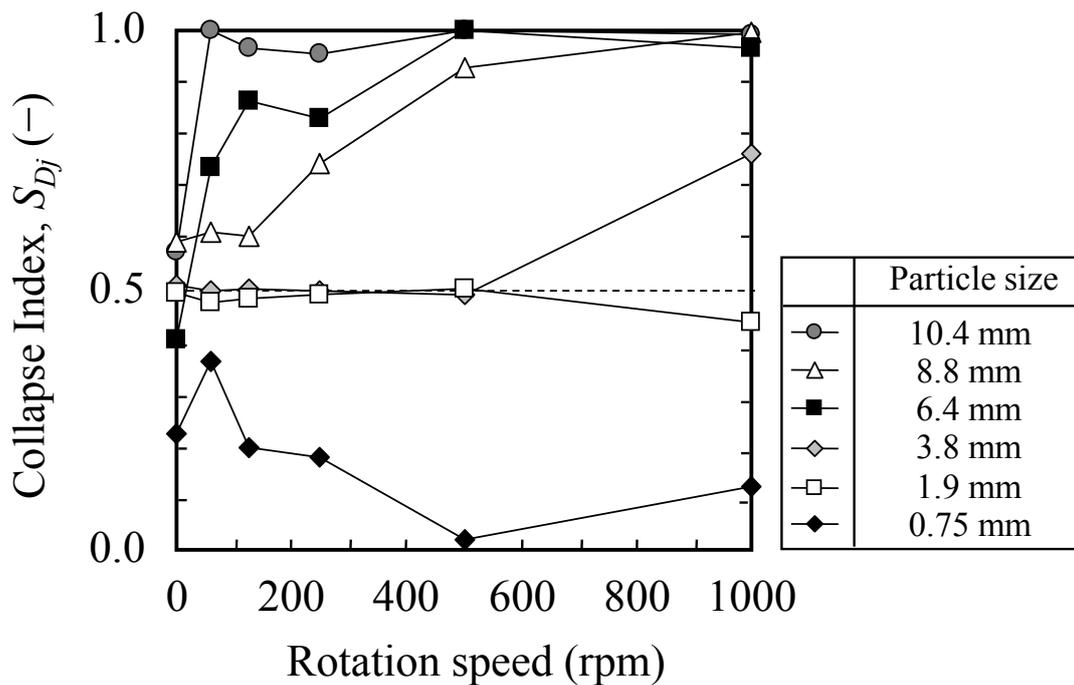


Figure 4-14. Relationship between collapse index and rotation speed at various particle size. (T1, Water: 5.2 mass%)

次に、崩壊度と凝集体の強度および攪拌衝撃力との関係を検証した。粒子の引張強度 $S(\text{Pa})$ は、Hiramatsu ら¹⁸⁾式を用い、圧壊強度 $P(\text{N})$ より算出した。式(3-1)に補正係数 2.8 を乗じ、粒子は直径 $d(\text{m})$ の球体と仮定した。

$$S = \frac{2.8P}{\pi d^2} \quad (4-13)$$

崩壊過程の評価において、攪拌操作の過渡期における全ての粒子強度を網羅的に測定することは困難であることから、本研究では、粒度が安定した状態、すなわち、配合 T1、水分 5.2 mass%、回転数 250 rpm、混合 600 s 後の粒子強度を評価に用いた。また、平均粒径 1.9 mm 以下の凝集体に関しては、理想的な核粉の二層構造を取らずに核粒子単体で存在しているものも有り、凝集体としての圧壊強度を精度良く評価することは困難であった。また、Fig. 4-14 で示されるように、崩壊度は 0.5 以下と付着要素が優勢である。したがって、平均粒径 3.8 mm 以上の擬似粒子を圧壊強度試験に供した。

攪拌羽根による衝撃力 $P_{\max}(\text{Pa})$ に関しては、Hongo ら¹⁹⁾のモデルに基づき、式(4-14)と(4-15)より算出した。

$$P_{\max} = -\frac{K}{\pi r^2} \left(\frac{5M}{8K} V_0^2 \right)^{3/5} \quad (4-14)$$

$$K = \frac{4\sqrt{r}}{3} \left(\frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_w^2}{E_w} \right)^{-1} \quad (4-15)$$

ここで、 M :粒子重量 (kg)、

r :粒子半径 (m)、

V_0 :衝突時相対速度 (m/s)、

ν_s :粒子のポアソン比 (-)、

ν_w :攪拌羽根のポアソン比 (-)、

E_s :粒子のヤング率 (Pa)、

E_w :攪拌羽根のヤング率 (Pa)、である。

擬似粒子の物性値に関しては、圧壊強度測定時に縦方向および横方向の変位を測定し、ポアソン比 ν_s とヤング率 E_s を求めた。鋼材に関しては普通鋼の物性値²⁰⁾を用い、ポアソン比 ν_w は 0.3、ヤング率 E_w は 210 GPa とした。

Fig. 4-15 に、擬似粒子の引張強度および攪拌衝撃力の計算結果を示す。計算に用いた擬似粒子のヤング率、ポアソン比の平均値を表に示した。擬似粒子径の増加に伴い引張強度は低下し、細粒と粗粒では 100 倍近くの強度差となった。また、攪拌回転数の増加に伴い衝撃力は増加し、1000 rpm における衝撃力は平均 4.8 MPa となり、擬似粒子全体の引張強度値を上回った。一方、回転数 60 rpm における衝撃力は平均 0.16 MPa であり、粒径 3.8 mm の引張強度値を下回り、それ以上の粒径については拮抗する値となった。

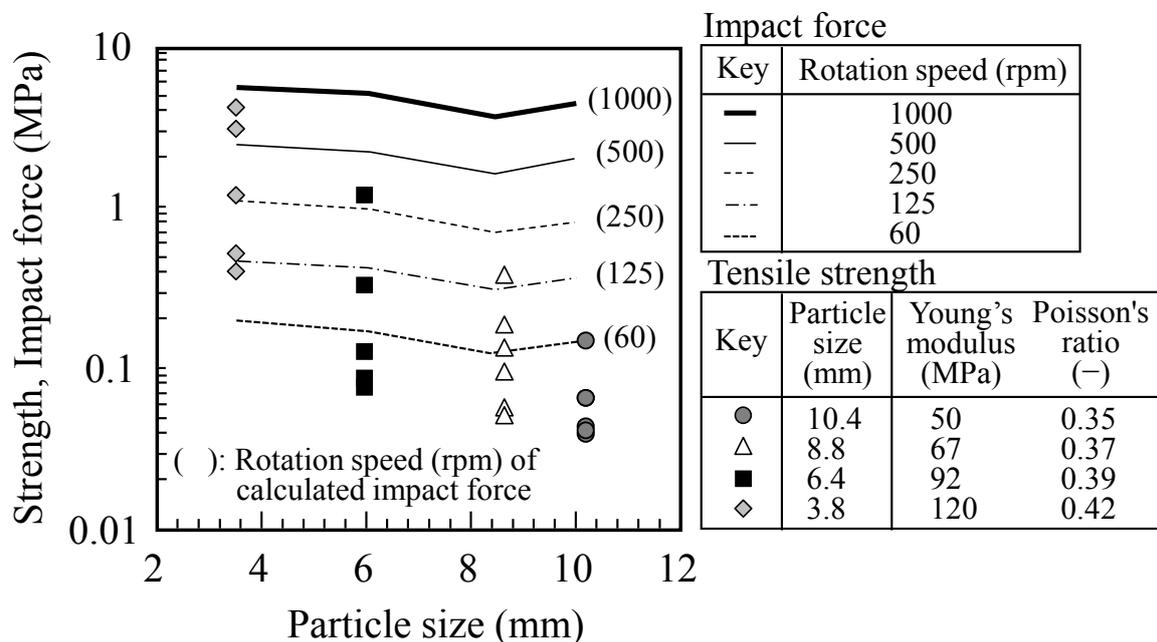


Figure 4-15. Comparison of tensile strength of wet particles and calculated impact force by impeller. (T1, Water: 5.2 mass%, Mixing time: 600 s)

次に、衝撃力と引張強度の比(強度比: P_{max}/S)を取り、崩壊度との相関関係を検証した。Fig. 4-16 に結果を示す。細粒は粗粒に比べて引張強度(S)が大きく、同一攪拌回転数では、強度比は小さくなった。粒径毎に強度比および崩壊度の取り得る範囲は異なるものの、 S_{Dj} と強度比には一定の相関関係が見られ、強度比が 1 以上 20 以下の範囲において S_{Dj} は 0.5 から 1.0 に急激に増加した。強度比が数十倍程度となると、 S_{Dj} はほぼ 1.0 となり、崩壊が完全に優勢となった。

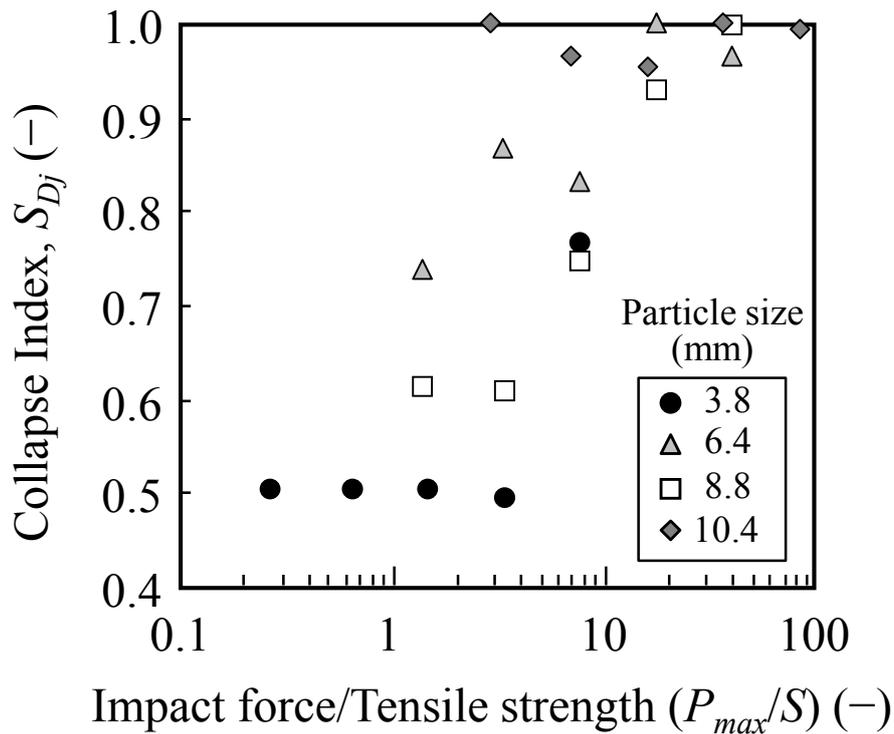


Figure 4-16. Relationship between collapse index and the ratio of impact force to tensile strength of wet particle.

(T1, Water: 5.2 mass%, Rotational speed: 60 to 1000 rpm)

次に、混合初期の平均粒径変化と崩壊度について考察する。Fig. 4-3において、攪拌回転数 0 rpm と水分 7.0 mass%を除き、混合時間 50 s までに平均粒径が 3 mm 程度にまで急激に低下した。これは、粗粒側すなわち粒径 3.8 mm 以上の重量比率の減少の影響を大きく受けているためと考えられる。そこで、攪拌初期における平均粒径の極小値と崩壊度の関係を直接的に示すべく、以下の如く試算した。まず、調湿後の粒径 3.8 mm 以上の粒子において、粒径(x_j)、初期重量比率(f_j)、および Fig. 4-16 で示される攪拌回転数と粒度によって決まる崩壊度 S_{D_j} の積を全粒度に渡って総和し、初期粒度 d_0 で除した。崩壊への寄与率を 50%と仮定し係数 0.5 を乗じた。この無次元数($0.5 \cdot x_j \cdot f_j \cdot S_{D_j} / d_0$)は、初期平均粒径が崩壊によりどの程度縮小するかを表したものである。そこで、初期粒径 d_0 に対する崩壊後の平均粒径の比を、 $1 - \Sigma(0.5 \cdot x_j \cdot f_j \cdot S_{D_j}) / d_0$ の値を以て評価とした。配合および水分が異なる条件についても、Fig. 4-16 で示される崩壊度を与えて計算した。

Fig. 4-17 に、初期粒径 d_0 に対する平均粒径の最小値 (d_{min}) の比に関して、実験値と計算値の比較を示す。崩壊度の増加により平均粒径の極小値も減少し、実験値と計算値は高い相関を示した。原料および水分の異なる湿潤粒子の圧壊強度については、湿潤粒子内の水分飽和度、粉体充填率、毛管半径、構成粒子の接触角に依存すると考えられるが、概ね直線上に載っており、Fig. 4-16 で与えられる崩壊度の相関関係と近い物性値を有するものと推察される。また、Sato ら²¹⁾は、解砕過程の選択関数と、凝集過程の速度定数を個別に定義して理論的検討を行なったが、本研究の検討結果から、崩壊現象に着目した物理性状を与えることにより混合初期の擬似粒子径の最小値を予測出来る。攪拌後の擬似粒径の最小値の大小は、擬似粒子中の粗粒がどれだけ駆逐されたかを示す指標である。造粒工程の前に、脆弱な微粉凝集体を低減することにより、造粒過程で生成する擬似粒子の粗粒を抑止できる。

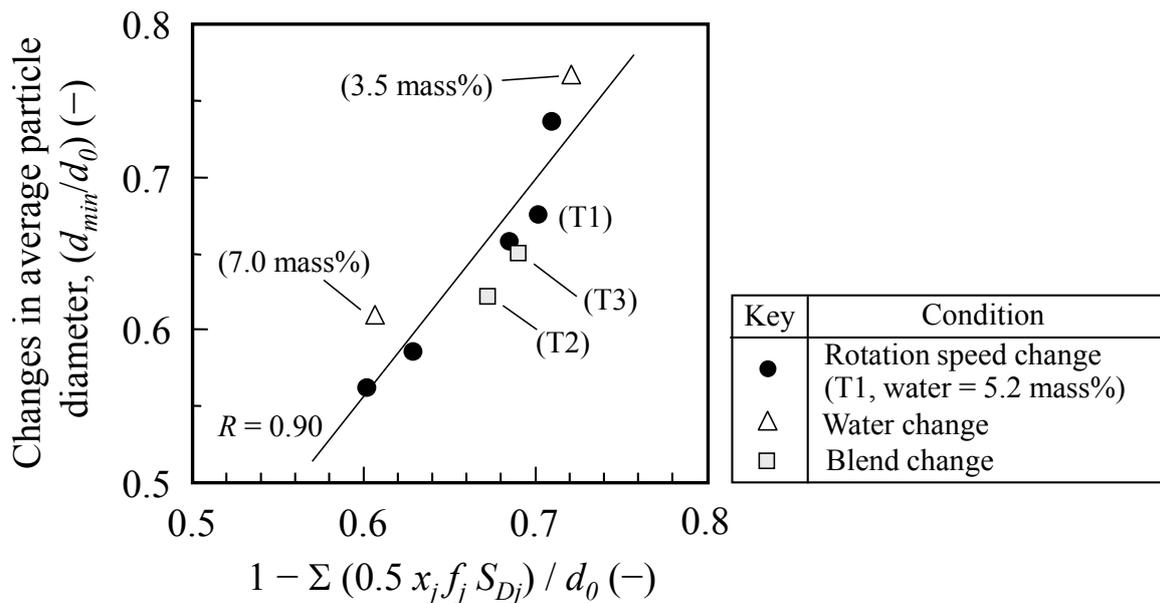


Figure 4-17. Relationship between changes in particle diameter and collapse index.

4.4.2.2 造粒過程の評価

長時間の攪拌操作が擬似粒子径に及ぼす影響について考察する。行列要素がわかれば反復計算により平均粒径の推移を予測出来る。本研究では、平均粒径の変化速度を評価するために、行列要素 $\{(1-\pi)E+\pi B\}$ を遷移行列と見なして最大固有値 λ を求め、内的増加率 ($=\ln\lambda$) を評価した²²⁾。固有値 λ の算出にはべき乗法を用い、式(4-5)で得られるベクトル G_N の大きさを 1 に規格化 (G_N') しながら計算を行い、計算回数 $N-1$ から N 間における λ の較差が 10^{-8} 以下になるまで反復計算した。計算回数が十分大きく、 λ の較差が小さいとき式(4-16)が成り立つ。

$$\{(1-\pi) \cdot E + \pi B\} G_N' = \lambda \cdot G_N' \quad (4-16)$$

平均粒径の算出には、最大固有値 λ を与える固有ベクトル G_N' について、式(4-6)で示すように要素和が 1 となるよう再度変換し、代表粒径との内積により求めた。内的増加率は系の成長率を示しており、正数の場合には増加、0 の時は一定、負数の時には減少する。

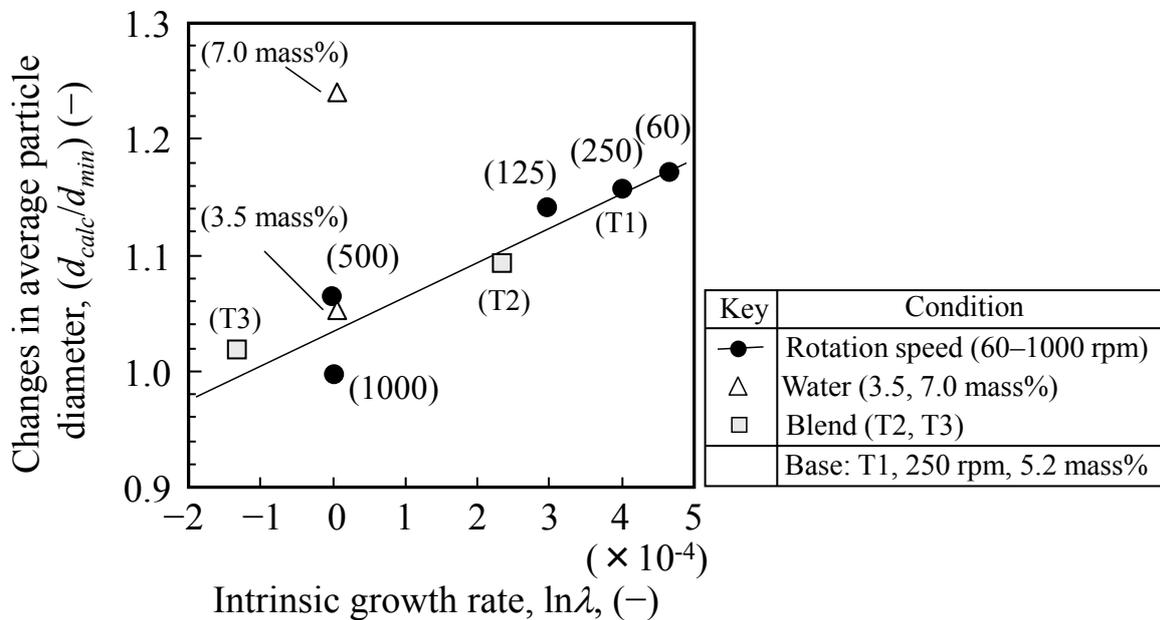


Figure 4-18. Expectation of long term mixing behavior based on matrix parameter. (d_{calc} : Particle diameter calculated when deviation of λ was less than 10^{-8} .)

Fig. 4-18 に、平均粒径変化に及ぼす内的増加率の影響を示す。縦軸には、攪拌後の造粒成長度合いとして、計算で得られる平均粒径の到達値(d_{calc})を、混合時間 0 s から 600 s における最小粒径(d_{min})で除した値を示した。各プロット点は回転数毎の平均値を表す。回転数 1000 rpm を除き、反復計算回数は 50 以上 (1 ステップ 10 s) であり、攪拌を 10 分間以上継続した場合を想定した計算結果となっている。グラフより、内的増加率 λ が増加すると、 d_{calc}/d_{min} は増加し、水分 7.0 mass% を除くデータ間で良好な直線関係が得られた。また、攪拌回転数の増加に伴い内的増加率 λ が低下し、 d_{calc}/d_{min} も減少した。回転数 1000 rpm と 500 rpm の内的増加率は概ね 0 であり、 d_{calc}/d_{min} は、それぞれ 1.0、1.06 となった。これは、回転数 1000 rpm では長時間攪拌操作を続けても、ほとんど造粒成長が起こらず、500 rpm では粒径が 6% 程度増加する可能性を示している。回転数 250 rpm 以下では内的増加率が 0.03~0.05% であり、 d_{calc}/d_{min} の値は攪拌初期の最小粒径に対して粒径が 15~18% 程度増加する可能性を示している。水分低下 (3.5 mass%) および微粉比率が増加 (T2、T3) する場合には、内的増加率および d_{calc}/d_{min} ともに低下する。これは、Fig. 4-12 に示されるのと同様に、水分と粉体粒子の接触確率が低下するため、造粒成長の速度も同様に低下するものと解釈できる。一方、水分が増加 (7.0 mass%) した場合には、内的増加率は 0 となったが、 d_{calc}/d_{min} は 1.65 と高めの値を示した。これは、Fig. 4-12 において混合速度係数が 10 (1/min) と大きく、Fig. 4-3 においても混合時間 20 s から 600 s の間で平均粒径が急激に増加していることから、他の条件に比べて短時間で混合および造粒が完了したものと考えられる。

以上により、各行列要素を決定することで、長期的な混合および造粒過程の推移を予測できる。しかし、実際には混合時間の増加に伴い、蒸発による水分低下および原料粒子自体の粉化の可能性も考えられるため、長時間攪拌時の挙動については、これらの変化を考慮に入れる必要がある。本結果を考慮すると、高速攪拌機を解砕機として使用する場合には、原料水分を適正水分値未満とし、擬似粒子の崩壊に必要な衝撃力を確保可能な回転数で操業するのが好ましい。

焼結プロセスにおいて、高速攪拌機の使用は微粉鈹の分散性を促進し、均一な擬似粒子構造を形成する上で有用である。工業化に際しての今後の研究課題としては、造粒性および焼結性に及ぼす影響の検討、更に原料性状の変化に対応した造粒フロー設計や装置スケールアップの検討が必要である。本研究のアプローチはその際の高速攪拌機の基本性能を評価する上で有効な知見を与えるものと考えられる。

4.5 結言

付着結合と崩壊現象が同時進行する粉鉱石の混合・造粒現象に関して、湿潤原料の水分および粒度分布変化に及ぼす攪拌条件と、原料条件の影響を調査し以下の知見を得た。

1) 攪拌初期における混合挙動を解析した結果、混合初期の擬似粒子径の急激な低下は、粒度分布の較差の増加速度と高い相関を示し、基準となる分布の較差に対する収束速度の係数は、攪拌羽根回転数の Froude 数のべき乗に比例することが分かった。粉体および水分分布の較差の収束速度係数は同程度であり、高水分の微粉凝集体として粉体と水分が同時に分散移動していることがわかった。微粉鉱比率の増加にともない収束速度係数は低下し、含水率の増加にともない収束速度係数は増加する。

2) 攪拌初期 50 s までの擬似粒度変化を行列モデルで解析した結果、擬似粒子は粒径毎に異なる強度を有するため、付与される攪拌衝撃力の大きさに応じて異なる崩壊度を有する。崩壊度は攪拌羽根との衝撃力と擬似粒子強度の比と高い相関を示し、攪拌初期の擬似粒子径の低下割合、崩壊度の増加にともない増加する。攪拌羽根の衝撃力に応じて、特定粒度の擬似粒子の付着粉および微粉凝集体が剥離・崩壊し、全粒度に再付着することで崩壊・造粒現象が進行する。また、微粉鉱比率および初期水分の増加にともない、攪拌初期の擬似粒子径の低下割合は増加する。

3) 長時間の混合操作における擬似粒子径の変化については、行列式から得られる内的増加率によって予測できる。水分一定で微粉鉱比率が増加する場合には、攪拌機で長時間混合しても造粒成長する割合は小さいが、水分が増加し適正水分値に近くなる場合には攪拌操作により造粒成長する。

4.6 参考文献

- 1) O. Komatsu, H. Noda, H. Fukuyo and N. Sakamoto: “Evaluation of Granulation Characteristics and Properties of Quasi-particles Using a Large Amount of Iron Ore Fines”, *CAMP-ISIJ*, **5**(1992), p1042.
- 2) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: “Fundamental Investigation on Production Conditions of New Iron Ore Agglomerates for Blast Furnace Burdens and Evaluation of Their Properties”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1504.
- 3) Y. Niwa, N. Sakamoto, O. Komatsu, H. Noda and A. Kumasaka: “Commercial Production of Agglomerates for Blast Furnace Burdens Using a Large Amount of High Grade Iron Ore Fines”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1029.
- 4) C. Kamijo, Y. Yamaguchi, M. Hara and T. Kawaguchi: “Influence of Iron Ore Property of Micro-particle Binder on Sinter Productivity (Development of Technique for Sintering with Large Amount of Ultra Fine Ore -1)”, *CAMP-ISIJ*, **25**(2012), p858, CD-ROM.
- 5) R. Shiozaki and Y. Sassa: “Development of the ultra fine ore high blending technique by a pre-granulation method”, *CAMP-ISIJ*, **26**(2013), p742, CD-ROM.
- 6) D-Q. Zhu, X-B. Li, J. Pan and B-J. Shi: “Granulation Behaviour of Specularite Fines in Ferrous Sinter Mixtures”, Proc. Iron Ore Conference, AusIMM, Melbourne, (2015), p91.
- 7) N. Nosaka and Y. Hida: “Basic sintering properties of magnetite concentrate (Properties of magnetite ore and its effective usage-1)”, *CAMP-ISIJ*, **11**(1998), p912.
- 8) N. Oyama, K. Igawa, K. Nushiro, M. Ida and N. Fujii: “Effects of the Magnetic Field Exerted on the Plate Type Feeder on the Void Fraction in the Sintering Bed and Sinter Productivity”, *Tetsu-to-Hagané*, **86**(2000), p309.
- 9) N. Sakamoto: “Iron Ore Granulation Model Supposing the Granulation Probability Estimated from Both Properties of the Ores and Their Size Distributions”, *ISIJ Int.*, **42**(2002), p834.
- 10) S. Suzuki, K. Sato and M. Fujimoto: “Basic Designs and Determinations of Optimum Operating Conditions of Pelletizers for Sinter Raw Mixture”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1932.
- 11) J. Kano, E. Kasai, F. Saito and T. Kawaguchi: “Numerical Simulation Model for Granulation Kinetics of Iron Ores Based on Discrete Element Method”, *Tetsu-to-*

- Hagané*, **92**(2006), p742.
- 12) M. Matsumura and T. Kawaguchi: “Effect of Moisture Distribution of Sinter Mixture on Granulation Particles”, *Tetsu-to-Hagané*, **87**(2001), p290.
 - 13) T. Kubo, E. Suito, Y. Nakagawa, S. Hayakawa: Funtai, Maruzen, Tokyo, (1970), p614.
 - 14) T. Yano, I. Kanise, Y. Hatano and S. Kurahashi: “Mixing of Powder in Several Types of Mixers”, *Chem. Eng., Jpn.*, **21**(1957), p420.
 - 15) T. Kubo, E. Suito, Y. Nakagawa, S. Hayakawa: Funtai, Maruzen, Tokyo, (1970), p625.
 - 16) S. Sakashita: Funtai-Puranto no Sukeru·Appu Syuhou (Scaling up Method for powder-handling plants), Kogyo-Tyousa-Kai, Tokyo, (1992), p126.
 - 17) Y. Shimakawa, K. Asai, N. Otabe and H. Toda: “Granulation of sinter mix by use of drum mixer with rotary vane : Development of technique for preparation of raw materials centering around the improvement of quasi-particles III”, *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), S797.
 - 18) Y. Hiramatsu, Y. Oka and H. Kiyama: “Rapid Determination of the Tensile Strength of Rocks with Irregular Test Pieces”, *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **81**(1965), p1024.
 - 19) T. Hongo, H. Sato, Y. Iwata, T. Komatsuzaki and Y. Hongo: “Modeling and Analysis of Impact System Composed of Ball and Plane”, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Ser. C*, **65**(1999), p2287.
 - 20) Hagané Kouzou Sekkei Kijyun SI Tanni-ban: Architectural Institute of Japan, Tokyo, (2002), p8.
 - 21) M. Sato, T. Yoshida, T. Yanagida, T. Iwasaki and H. Kimura: “Evaluation of the Mixing Process Based on a Disintegrating-Rate-Model of the Powder Agglomerates”, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **34**(1997), p330.
 - 22) T. Akamine: “Mathematical study of matrix models for fish population dynamics in random environments”, *Bull. Jpn. Soc. Fish. Oceanogr.*, **74**(2010), p208.

第5章 攪拌操作による鉄鉱石擬似粒子の粒度分布制御技術

5.1 緒言

前章では、擬似粒子の成長および崩壊に及ぼす攪拌操作の影響を解析し、擬似粒子強度に応じたせん断力を加えることで、高速攪拌機内での造粒現象と攪拌現象を制御できることが明らかとなった。しかし、これらの知見は造粒機に入る前の事前処理に関するものであり、造粒機に入った後の擬似粒子構造制御に関する研究はこれまでに無い。そこで本章では、造粒過程において生成する擬似粒子の粒度分布を直接的に制御可能な技術の開発を目的に研究を行った。

高品位選鉱微粉のPFは、粒径が約150 μm 以下と非常に細かく¹⁾、従来の焼結プロセスでは造粒不良により通気性の低下を引き起こす。これに対して、Niwaら²⁾の報告したHPSプロセスでは、従来の焼結造粒ラインの後段にペレタイザーと粉コークス外装用のコーティングミキサーを設置することで、PFの造粒性向上と粉コークスの燃焼性改善を志向している。HPSプロセスの操業実績として、生石灰原単位を約40 kg/t-s(焼結鉱1tあたり40 kg)まで増加させ、PF配合率を最大60 mass%まで増加させたことが報告されている。PF使用時の課題としては、グリーンボール粒径の適正化が重要であり、Sakamotoら³⁾は、焼結ベッド内における伝熱律速の観点から、HPSプロセスにおける擬似粒子の適正粒径を直径5 mmから10 mmの範囲と報告している。擬似粒子径は、添加水分量、造粒機の運転条件⁴⁾および生石灰配合率の調整により、ある程度制御可能であるが、種々の操業変動に対して長期的かつ安定的に制御することは困難である。ペレット製造プロセスにおいては、ペレタイザー下流に設置されたローラースクリーンなどによりグリーンペレットの粒度を管理するのが一般的である⁵⁾。しかし、焼結プロセスではペレットプロセスに比べて適用な可能な擬似粒度分布の幅が広いこともあり、造粒粒度分布を能動的に制御する技術は、これまでに報告されていない。

そこで本研究では、HPSプロセスにおける高品位微粉鉱の更なる多量使用を目的とし、造粒性状および焼結性状に及ぼすペレタイザーでの攪拌操作の影響を基礎的に検討したので、これを報告する。

5.2 実験方法

5.2.1 原料

Table 5-1 に実験で用いた鉄鉱石の化学成分を示す。鉱石 A は豪州産のピソライト鉱石、鉱石 B は南米産のヘマタイト鉱石、鉱石 C、鉱石 D は南米産の PF である。鉱石 D 中のバナジウム濃度は 0.23 mass% と他の鉄鉱石に比べて高いため、擬似粒子中の PF の賦存状態を検討するトレーサーとして使用した。全ての原料は、縮分および乾燥(105°C、24 時間)させて使用した。

Table 5-1. Chemical composition of iron ores used in experiments. (mass%)

Material	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	LOI	-125 μm
Ore A	58.6	0.3	4.5	0.1	1.5	0.1	9.6	2.0
Ore B	65.4	0.1	1.9	0.03	1.1	0.03	1.9	16.0
Ore C	69.1	0.3	1.2	0.2	0.3	0.07	0.3	99.8
Ore D	61.5	22.8	6.4	1.5	1.5	1.6	1.0	98.9
Silica sand	0.3	—	98.6	—	0.3	—	—	0.2
Burnt lime	—	—	—	85.0	—	—	—	20.2
Limestone	0.1	—	0.5	54.9	0.2	1.1	43.9	7.2
Return fine	56.4	7.1	5.2	10.7	1.8	1.1	—	7.4
Coke breeze	0.6	0.8	6.2	0.3	3.6	0.1	87.9	11.6

Table 5-2. Blending condition for granulation or sintering test (mass%).

Blending condition	B1	B2	B3	B4	B5
Water contents (mass%)	8.7	9.3	6.3	7.3	8.2
Ore A (-8 mm)	100	60	0	0	21.9
Ore B (-8 mm)	0	0	100	60	17.5
Ore B (-1 mm)	0	0	0	0	4.3
Ore C	0	0	0	0	19.0
Ore D	0	40	0	40	0.0
Silica sand	0	0	0	0	1.8
Burnt lime	0	0	0	0	1.9
Limestone	0	0	0	0	9.8
Return fine	0	0	0	0	19.0
Coke breeze	0	0	0	0	4.8

Table 5-2 に原料配合組成を示す。配合比率は全て乾燥重量ベースである。配合 B1、B3 は鉍石 A および鉍石 B のみを使用し、配合 B2、B4 では鉍石 D で 40 mass% 振替えた。配合 B5 では鉍石 A と鉍石 B を同配合比率とし、鉍石 C を全鉍石に対して 30 mass% 配合した。また鉍石 C を除く配合 B5 中の粒径-125 μm の重量比率を調節するために、粒径-1 mm に粉碎した鉍石 B を用いた。生石灰配合率は、攪拌操作以外の造粒影響因子を極力除外するために、通常の焼結原料配合相当とした。焼結鉍中の SiO_2 濃度が 5.0 mass% となるよう珪石粉配合率を、塩基度が 2.0 となるよう石灰石配合率を設定した。造粒水分については、冷間通気性に及ぼす造粒水分の影響を事前に検討し、通気性を最大とする水分値を用いた。

5.2.2 実験装置と試験手順

Fig. 5-1 に実験装置と試験手順を示す。最初に粉コークスを除く乾燥原料を 180 s 間混合した。その後、ドラムミキサー(直径 1 m、幅 300 mm)で水を添加しながら 120 s 間造粒し、ペレタイザー(直径 1.2 m、深さ 300 mm)でさらに水を添加しながら造粒した。最後にドラムミキサーで 60 s 造粒した後一旦停止して粉コークスを投入し、更に 30 s 間造粒した。ペレタイザーで与える造粒水分値を 1.1 mass% で一定とし、設定水分との差分量をドラムミキサーで添加した。乾燥原料の混合操作およびペレタイザー造粒時間を除き、各々の造粒時間は実機 HPS プロセスを模擬し、ドラムミキサーおよびペレタイザー回転数は実機と同一のフルード数となるように設定した。Table 5-3 にラボと実機のペレタイザー運転条件を示す。フルード数 Fr は、式(5-1)で表される⁴⁾。

$$Fr = \frac{D(N/60)^2}{g} \quad (5-1)$$

ここで、 D :直径(m)、
 N :回転数(rpm)、
 g :重力加速度(m/s^2)、である。

本試験機は点火装置、試験鍋(内径 280 mm、高さ 400 mm)、吸引設備、計測機器で構成される。試験鍋底部に原料落下防止用の火格子と、その上に床敷焼結鉍(粒径+10-15 mm)を 2 kg 装入し、擬似粒子を装入した。

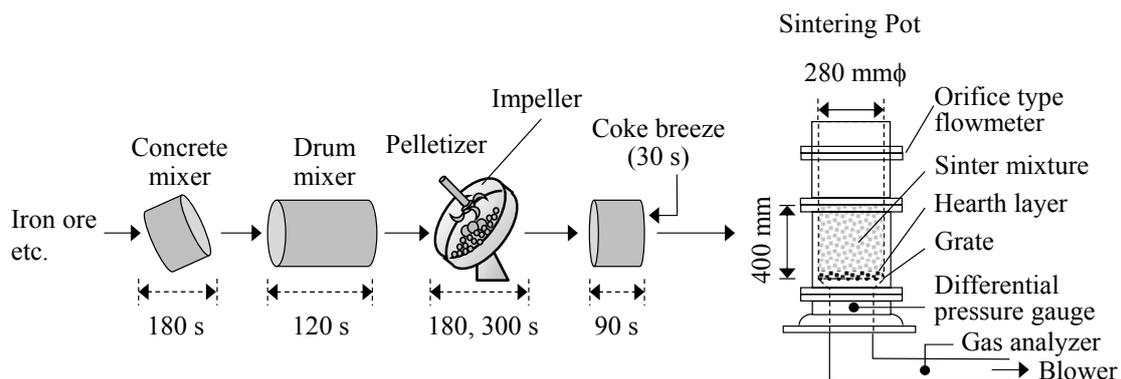


Figure 5-1. Schematic image of granulation and sintering test at laboratory scale.

Table 5-3. Comparison of pelletizer dimensions between lab. and actual plant.

Item	Unit	Lab.	Actual
Rim depth	m	0.3	0.5
Diameter	m	1.2	7.5
Rotation speed	rpm	17.5	7.0
Fr. number ($\times 10^{-3}$)	—	10.4	10.4

通気度測定および吸引風量の測定には、試験鍋直上に設置したオリフィス型流量計を用いた。吸引差圧の測定には、試験鍋下方の風箱内に設置された差圧計を用いた。点火開始後、焼結反応中の吸引差圧が一定値(6.9 kPa)となるよう排ガスダンパー開度を制御した。焼結反応中に発生する CO、CO₂、O₂ ガスを、排ガス管内に設置されたガス分析用プローブにてサンプリングし、分析計で測定した。

ペレタイザーにおける整粒効果を検証するために、Fig. 5-2a に示す攪拌装置をペレタイザー内に設置した。攪拌羽根の埋没深さ(原料堆積表面から 40 mm)と回転方向(ペレタイザー回転方向の逆方向)は一定とした。後述する事前測定により、粗大粒子の存在比率が最も高い箇所を検討し、攪拌羽根の設置位置を決定した。攪拌羽根の形状については、Fig. 5-2b～e に示すように、直径 80 mm の 4 種類の羽根を使用した。羽根の総厚みは約 16 mm となるように調整した。比較として直径 40 mm の羽根(Fig. 5-2b と同型)も使用した。

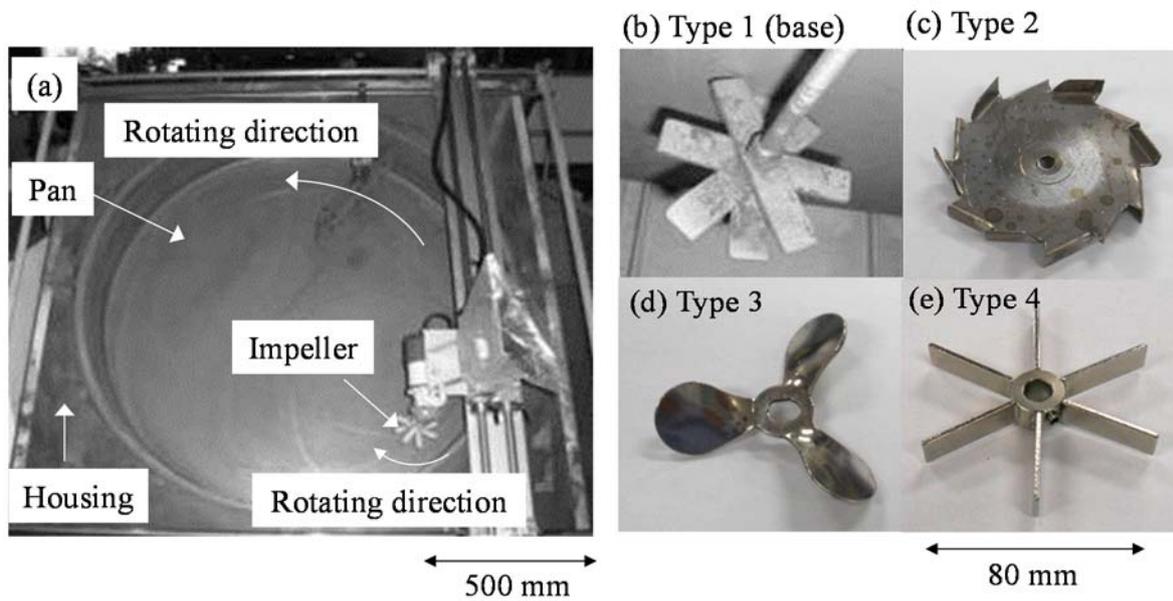


Figure 5-2. Photographs of (a) pelletizer and (b-e) impellers for granulation test.

Table 5-4. Experimental conditions.

Test No.	Blending Condition	Agitator condition			Pelletizer	Purpose
		Agitator Speed (rpm)	Impeller Diameter (mm)	Impeller type	Granulation time (s)	
T1	B1	–	–	–	180	Granulation test
T2	B2	–	–	–		
T3	B3	–	–	–		
T4	B4	–	–	–		
T5	B5	–	–	–		
T6		250	80	Type 1		
T7		500		Type 1, 2, 3, 4		
T8		750		Type 1		
T9		–		–	–	
T10	500	500	40	Type 1	300	Sintering Test
T11			80			

5.2.3 試験水準

Table 5-4 に試験水準を示す。擬似粒子中の PF 賦存状態を評価するために、配合 B1 から B4 を造粒し、ペレタイザー後の擬似粒子の粒度および水分分布、微粉鈹の賦存状態を T1 から T4 で評価した。造粒性に及ぼす羽根形状の影響を評価するために、水準 T5 に対して T7 の 4 水準を比較した。造粒性に及ぼす攪拌回転数の影響を評価するために、水準 T5 に対して T6 から T8 の 3 水準を比較した。これらの試験条件では、ペレタイザーでの造粒・攪拌時間を 180 s とした。焼結性状の評価には、攪拌羽根の回転数を 500 rpm、羽根形状を Type 1 とし、T9 と、羽根径 40 mm、80 mm の 3 水準を比較した。ペレタイザー造粒時間 180 s では焼成不良が著しく発生したため、焼結試験ではペレタイザーでの造粒および攪拌時間を 300 s と長めに設定した。

5.2.4 造粒性状の評価方法

造粒性状の評価指標として、平均粒径、水分および均等数を用いた。ペレタイザー造粒後および粉コークス外装造粒後(装入前粒度)の 2 箇所原料をサンプリングし、湿潤擬似粒度または乾燥擬似粒度を測定した。湿潤擬似粒度の測定には、篩目 11.2 mm、9.52 mm、8.0 mm、4.75 mm、2.8 mm、1.0 mm、0.5 mm のスクリーンを用いた。代表粒径には目開きの算術平均値を用いた。湿潤算術平均径は、代表粒径と各粒度の重量比率を加重平均して算出し、ペレタイザー後の擬似粒子の物理的なサイズを評価する際に用いた(以降 Wet-AMD と称す)。乾燥擬似粒度の測定には、篩目 9.52 mm、8.0 mm、4.75 mm、2.8 mm、1.0 mm、0.5 mm、0.25 mm のスクリーンを用いた。乾燥調和平均径は、代表粒径の逆数と各粒度の重量比率の積を総和してその逆数として求め、通気性に影響を及ぼす比表面積の大小関係の評価に用いた(以降 Dry-HMD と称す)。均等数 n については、粒度分布が式(2-3-1)の Rosin-Rammler 分布に従うと仮定し、式(5-2)により、積算篩上質量 $R(d_i)$ と篩目間の代表粒径の対数プロットより算出した⁶⁾。

$$\log\left(\frac{\log 100}{R(d_i)}\right) = n \log D_p + \log(\log e) - n \log D_e \quad (5-2)$$

ここで、 $R(d_i)$: 積算篩上質量比率 (mass%)、

d_i : 粒度分析の篩目間の代表粒径 (mm)、

D_p : 調和平均径 (mm)、

D_e : 粒度特性数 (-)、

n :均等数 (-)、である。

さらに、既往の研究結果と比較するため、Fukutake ら⁷⁾の提案した粒度分布構成指数 I_{SP} も評価した。

$$\begin{aligned} I_{SP} &= 100 \sqrt{I_S \cdot I_P} \\ I_S &= D_P^2 \cdot \sum_i \{w_i (1/d_i - 1/D_P)^2\} \\ I_P &= (1/D_P)^2 \cdot \sum_i \{w_i (d_i - D_P)^2\} \end{aligned} \quad (5-3)$$

ここで、 I_S : 粒子の比表面積のバラつき (-)、

I_P : 粒子径のバラつき (-)、

w_i : 粒度分析で d_i の占める重量比率 (mass%)、である。

粒度分布構成指数 I_{SP} は、均等数 n と同様に粒度分布の幅を表現しており、 I_{SP} が小さいほど n は大きく、粒度分布の幅が小さく均一となる。また、擬似粒子の水分値は、乾燥前後の重量差を乾燥前重量で除した値とした。

5.2.5 造粒過程における擬似粒子転動状態の評価方法

ペレタイザー内に存在する目的サイズの粗大粒子を効率的に解砕するために、粒度偏析の動的变化を調査した。ペレタイザー造粒中の原料堆積部分を 10 s 毎に撮影した。画像解析により 1 画像を 40 mm 四方のメッシュ区画に分割し、造粒 180 s 間(画像数 18 枚)で各メッシュ内に観測された粗大粒子(粒径 8 mm 以上)の総面積を算出した。メッシュ面積に対する粗大粒子の総観測面積割合を層別し、高頻度で偏析している箇所を特定した。

5.2.6 焼結性評価方法

焼結試験鍋への原料装入密度は、原料の装入体積(内径 280 mm×高さ 380 mm)と湿潤原料の装入重量から求めた。通気性の評価には式(5-4)の JPU を用いて、点火前と焼結中の通気性を評価した。

$$JPU = \frac{F}{A} \left(\frac{L}{\Delta P} \right)^{0.6} \quad (5-4)$$

ここで、 F :空塔風量 (m^3/min)、

A :吸引断面積 (m^2)、

L :焼結ベッド高さ (mm)、

ΔP :焼結試験機の風箱差圧 (mmH_2O)、である。

焼結試験後、焼結ケーキの重量を測定し、全量を 2 m の高さから 1 回落下させ、粒径 10 mm 以上の成品と定義した。成品歩留は成品合計重量を焼結ケーキの重量で除して求めた。焼結時間は、点火開始時間を 0 s とし、排ガス温度が最高温度に到達後、再び温度低下する直前の時間を焼結完了時間と定義した。焼結生産率($\text{t}/\text{h} \cdot \text{m}^2$)は、成品重量を焼結時間および吸引断面積で除して求めた。焼結鉍の強度は、JIS-M8711 に基づきシャッター強度で評価し、2 m 高さから 4 回落下させた後の粒径 10 mm 以上の重量比率を算出した。

5.3 実験結果

5.3.1 擬似粒子中の高品位微粉鉱石の賦存状態

Fig. 5-3a に、鉱石 A と鉱石 D の造粒試験結果を示す。鉱石 A 単味では、粒径 4.75 mm 以上 8.0 mm 未満の粒度比率が最大となった。鉱石 D を添加すると、粒径 0.25 mm 未満の比率が若干増加し、粒径 8.0 mm 以上の存在比率が著しく増加した。Fig. 5-3b に鉱石 B の場合を示す。鉱石 A に比べて、広い粒度分布幅となり、粒径 1.0 mm 以上 2.8 mm 未満の比率が最も大きくなった。鉱石 D を添加すると、粒径 0.25 mm 未満、4.75 mm 以上および 8.0 mm 以上の比率が著しく増加した。Fig. 5-3c に、各粒度の平均バナジウム濃度より推算した PF の存在比率を示す。T2 では、粒径 8 mm 以上の領域に PF が濃縮されており、Fig. 5-3a で見られた粒径 8 mm 以上の粗大粒子の増加原因は、PF の偏在による。また、T4 では、粒径 0.25 mm 未満と、粒径 4.75 mm 以上の領域に PF が偏在しており、Fig. 5-3b で見られる傾向は、PF の偏在に起因する。Fig. 5-3d に、水準 T2 と T4 の水分分布を示す。粒径 1 mm 未満については、各粒度を混合して測定した平均水分値を示した。どちらのケースにおいても、粒子径の増加に伴い水分が増加し、鉱石 A で顕著な変化を示した。

以上のことから、粗大粒子を構成する主要な因子は高水分の PF であり、細粒側の粒度群は低水分の付着性に乏しい未造粒粉である。微粉および水分が、粗粒側と細粒側で大きく偏っている。鉱石の種類によって、PF 配合時の擬似粒度分布が異なるため、副原料や返鉱、粉コークスを配合した実機条件でも結果が異なると考えられる。しかし、このような微粉が偏析する現象は、鉱石同士の粒度差によって支配され、比表面積の高い細粒ほど凝集しやすい。返鉱の平均粒径は 5 mm 以下、石灰石と粉コークスの平均粒径は、1~2 mm 程度であり、PF の粒径に対して十分大きい。したがって、実機を想定した原料配合条件下でも、擬似粒子の粗粒側に PF が偏析するという傾向は変わらないと考えられる。

5.3.2 造粒過程における擬似粒子の粒度偏析状態

次に、配合 B5 を用いて造粒試験を行い、ペレタイザー内の粗大粒子の偏析状態を調査した。Fig. 5-4a に、ペレタイザー右下部(600 mm 四方領域)の原料転動状態のスナップショット例を示す。パン回転運動に伴って、堆積原料はペレタイザー上方に持ち上げられ、その途中で壁面より離脱して落下流を成す。細粒に比べて粗大粒子の離脱点は比較的 low、ペレタイザー上方に持ち上げられるずに、原料堆積斜面の表層部を転動して落下した。その結果、滞留原料中に粗大粒子が集中的に偏析する箇所が観察された。Fig. 5-4b に、造粒 180 s における

堆積原料表面の粗大粒子(粒径 8 mm 以上)の観測比率を示す。画像解析は Fig. 5-4a の破線領域に限定した。存在確率 100%の領域は 11 メッシュ分(横 120 mm 縦 160 mm)有り、この領域では造粒 180 s 中、常に粗大粒子が堆積表面に観測された。画像解析結果には、堆積原料内部の粒度分布は含まれていないが、パン型造粒機内の粒度偏析⁵⁾は滞留原料内部でも発生し、Haque ら⁸⁾は、堆積原料表層および内部の原料を選択的に排出することで、比重差および粒度差による分級が可能であると報告している。従って粗大粒子の偏析領域に攪拌羽根を埋没させることで、選択的な解砕効果が期待できる。そこで、ペレタイザー中心から水平 X 軸方向 340 mm、垂直 Y 軸方向 320 mm の位置に攪拌羽根の中心軸を定めた。装入深さに関しては、堆積層厚と回転体同士の干渉防止の観点から、堆積層の表層から 40 mm の深さに攪拌羽根をセットした。

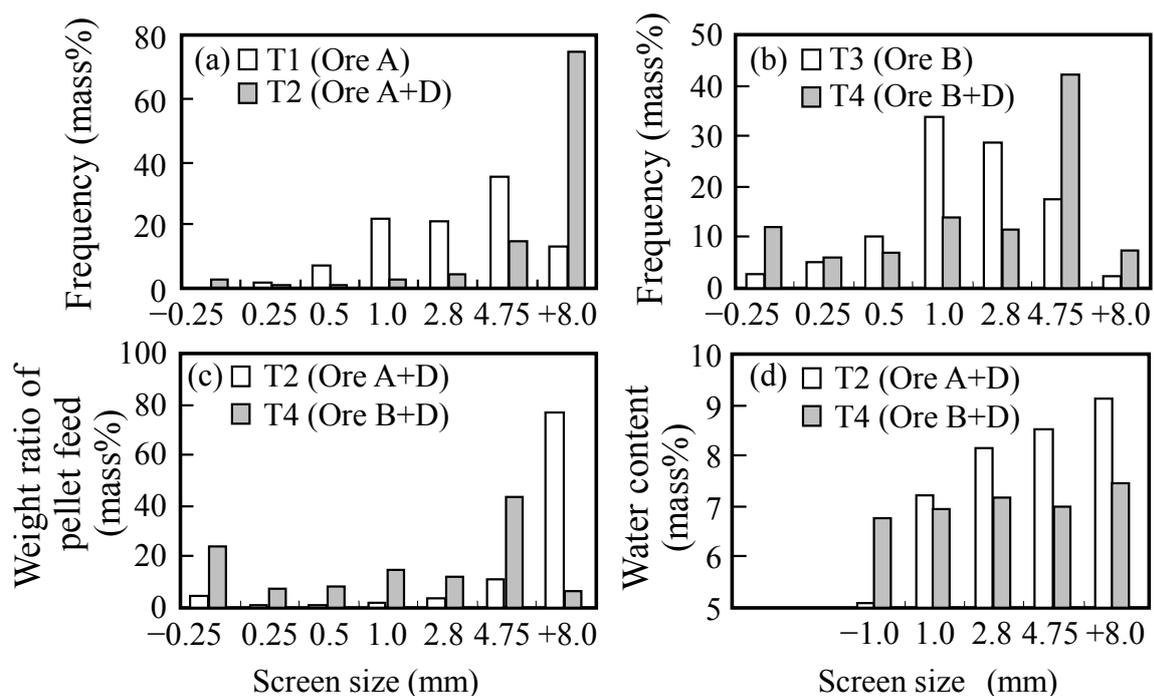


Figure 5-3. Granulation test results

(a), (b) : Size distribution of dried quasi-particle (T1 to T4)

(c): Pellet feed ratio contained in the case of T2 and T4

(d): Water contents of quasi-particles in the case of T2 and T4

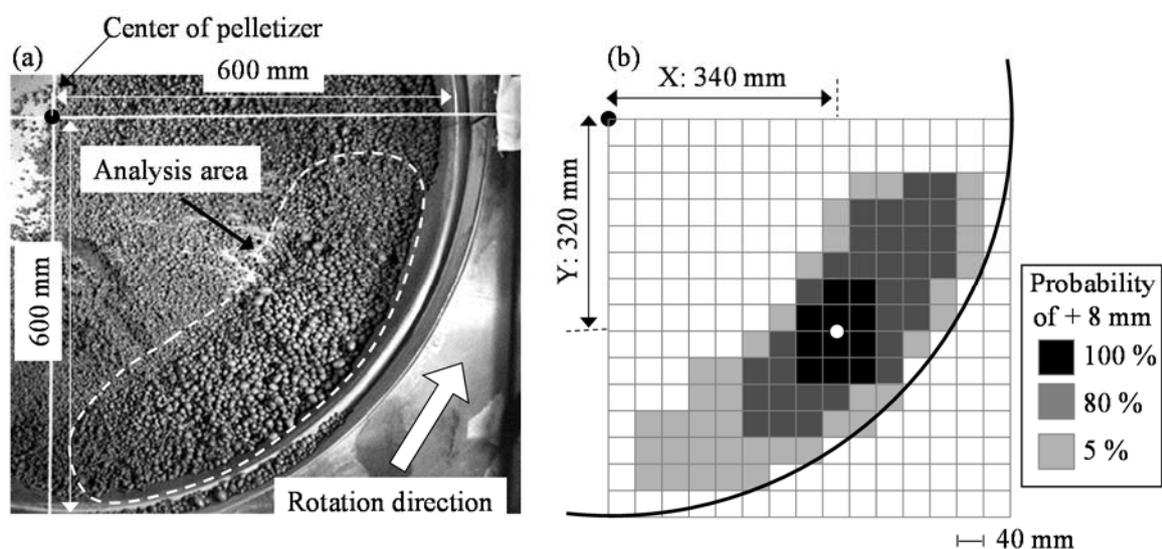


Figure 5-4. Segregation phenomena of quasi-particles in laboratory scale pelletizer. (a) Top view of pelletizer, (b) Image analysis results. (White circle in (b) indicates the setting position of impeller.)

5.3.3 擬似粒子の冷間性状に及ぼす攪拌操作の影響

配合 B5 を用いて Type 1 から Type 4 の 4 種類の羽根の効果を検討した。攪拌羽根径は 80 mm、回転数は 500 rpm とした。Fig. 5-5a に、ペレタイザー後の湿潤算術平均径(Wet-AMD)と装入前の乾燥調和平均径(Dry-HMD)との関係を示す。攪拌によりペレタイザー後の Wet-AMD が低下すると、装入前の Dry-HMD は増加した。Fig. 5-5b に、装入前原料の均等数との関係を示す。水準 T5 に対して攪拌後では、同等かそれ以上の値を示し、粒度分布が均一化した。Fig. 5-5c~d に、装入密度および点火前風量に及ぼす影響を示す。水準 T5 に対して攪拌後では、ペレタイザー後 Wet-AMD の低下により装入密度が低下し、点火前風量が増加した。以上の結果を総括すると、攪拌条件での点火前風量の増加要因としては、(1)装入前の Dry-HMD の増加による比表面積の低減効果(2)粒度分布の均一化および装入密度の低下による空隙率の増加効果、の 2 つに依るものと考えられる。羽根形状の効果に関しては、Type 2~4 に対して、Type 1 の Wet-AMD は最も小さくなった。この原因としては、衝突断面積や羽根枚数、羽根角度などの種々の要因が考えられる。本研究では最も解砕効果が大きく、通気性改善効果の大きい Type 1 をベース条件とした。

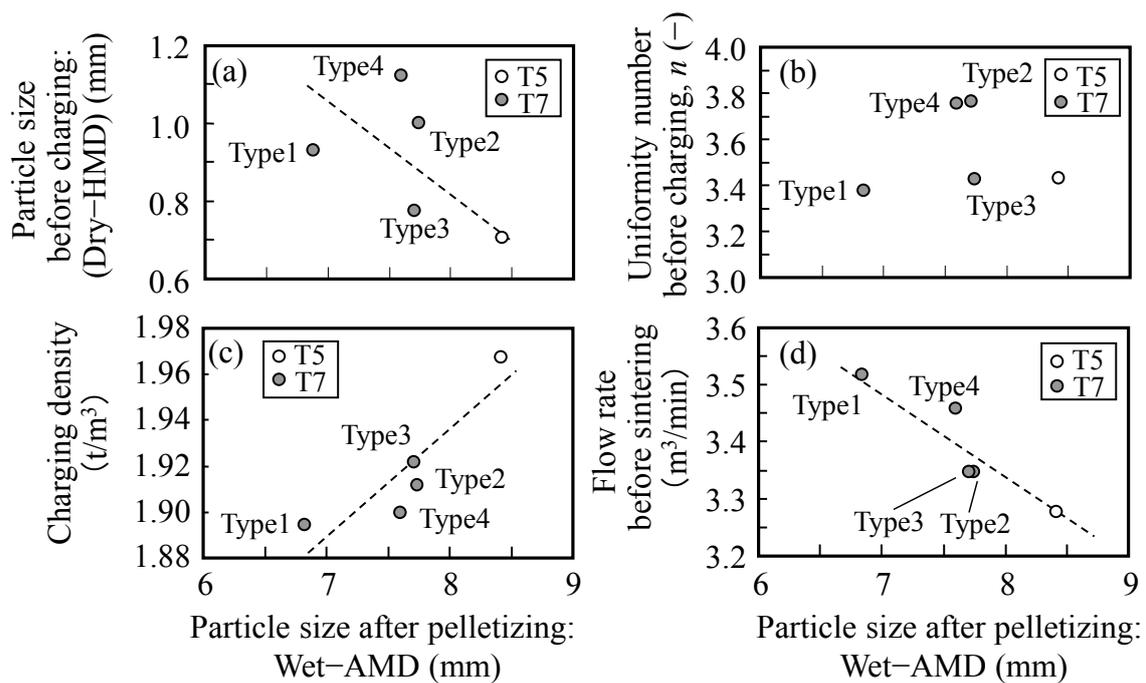


Figure 5-5. Influence of agitation in pelletizer on granulation and charging properties.

T5: conventional HPS process,

T7: HPS+agitation process (500 rpm, 80 mmφ, various impeller type).

Fig. 5-6a に、水準 T5 と水準 T7(Type 1)のペレタイザー後の湿潤粒度分布を示す。T5 で多数存在した粒径 8 mm 以上の粗大粒子は、攪拌操作により半減し、中間粒度の比率が増加した。従って、狙い通りの解砕効果が得られた。Fig. 5-6b に、装入前の乾燥粒度分布を示す。攪拌操作により、通気性に悪影響を及ぼす粒径 0.5 mm 未満の細粒比率が低下し、粒径 4.75 mm 以上の比率が増加した。Fig. 5-6c に、擬似粒子中の微粉比率(-250 μm)を示す。測定には、篩分け後の乾燥粒子をアルミナボールと一緒に再篩いを実施し、核に付着した微粉を剥離させて評価した。攪拌操作に伴い粗大粒子中の微粉は減少し、中間粒度に分配された。

Fig. 5-7 に、水準 T5 と水準 T7(Type 1)で得られたペレタイザー造粒後の擬似粒子外観写真を示す。T5 で数多く見られた粒径 8 mm 以上の粗大粒子は、T7 ではほとんど見られず、代わりに粒径 8 mm 未満の中間粒子が多く観測された。

Fig. 5-8 に、種々の羽根回転数での装入前の Dry-HMD および装入密度の比較を示す。調和平均径は、従来 HPS 法に対して回転数 250 rpm と 500 rpm の 2 水準でそれぞれ優位となり、装入密度については、500 rpm と 750 rpm の 2 水準で

従来 HPS 法よりも低下した。通気度を左右する装入密度の観点で、羽根回転数 500 rpm を焼成のベース条件とした。

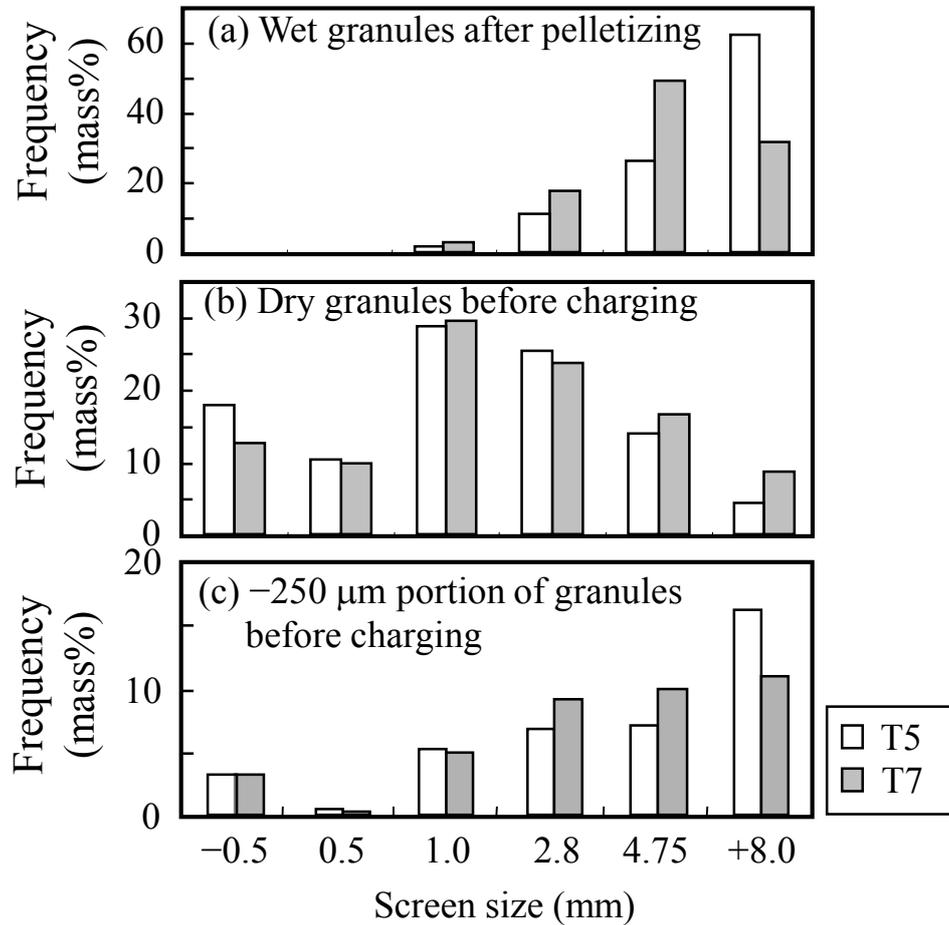


Figure 5-6. Influence of agitation in pelletizer on size distribution and fine component of quasi-particle.

T5: Conventional HPS, T7: HPS+agitation (500 rpm, 80 mm ϕ , Type 1).

(a) Wet screening result of granules after pelletizing,

(b) Dry screened result of granules before charging,

(c) Distribution ratio of -250 μ m portion of granules before charging.

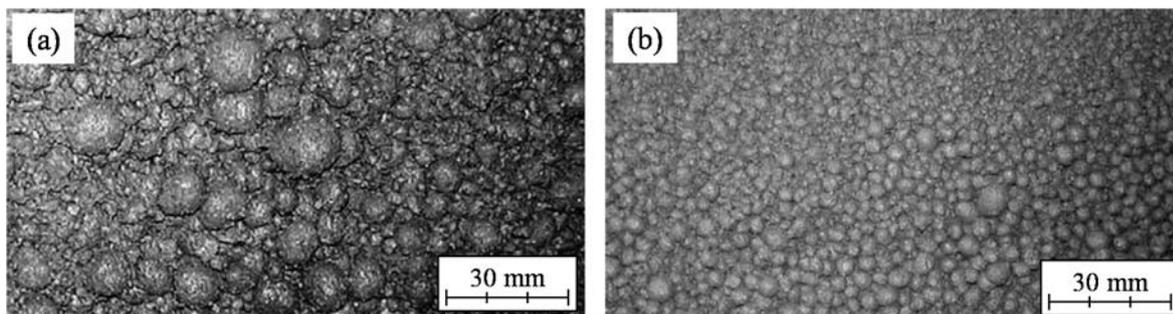


Figure 5-7. Overview of quasi-particles sampled after pelletizing.

- (a) Conventional HPS process (T5),
- (b) HPS+agitation process (T7) (500 rpm, 80 mm ϕ , Type1).

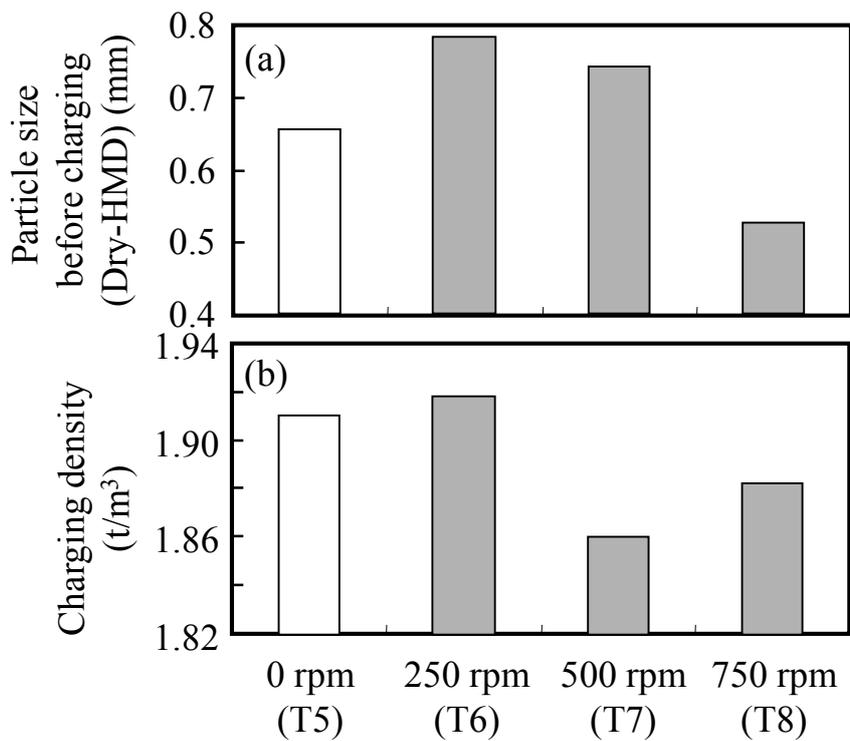


Figure 5-8. Influences of agitator speed on (a) quasi-particle size before charging and (b) charging density.

5.3.4 焼結性状に及ぼす攪拌操作の影響

Table 5-5 と Fig. 5-9 に、配合 B5 における焼結試験結果を示す。攪拌操作により、装入前の Dry-HMD は同程度または上回る値となり、均等数 n は攪拌 2 水準ともに従来 HPS 法よりも増加した。装入密度は従来 HPS 法よりも減少し、点火前 JPU は増加した。粗大粒子の解砕に伴い、粗粒の比率が低下し、その偏析領域は縮小する可能性も考えられるが、今回の羽根径の範囲では、羽根回転面の投影面積の増加に伴い、粗大粒子の解砕効率が向上し、点火前の通気性が向上した。焼結層通気性の改善により焼成時間が短縮されており、高温保持時間も短縮されたものと推定できる。一方、攪拌条件では、焼結反応にともなう焼結層厚の収縮量が増加した。これは、熔融反応の促進により、擬似粒子間の空隙が消失し、層の緻密化が進行したためである。一般的に、通気性の向上にともない、歩留は低下する。しかし、今回の結果は、高温保持時間の短縮による影響が上述した熔融促進効果によって相殺され、歩留低下が抑制された。

Table 5-5. Experimental results of sintering test.

Item	Unit	Test No.		
		T9	T10	T11
Impeller diameter	mm	—	40	80
Particle size *)	mm	2.45	2.68	2.45
Uniformity number (n)	—	1.51	1.56	1.59
Uniformity number (I_{SP})	—	358	311	303
Charging density	t/m ³	1.88	1.84	1.81
Permeability before ignition	JPU	42.3	43.5	46.6
Permeability at sintering	JPU	20.6	20.9	22.5
Average shrinkage	mm	30	33	36
Maximum exhaust gas temp.	°C	412	401	402
Weight of sintered ore	kg	40.6	40.1	39.4
Shatter index	%	80.2	80.4	79.8
Product yield (+10 mm)	mass%	58.2	60.7	61.9
Sintering time	min	16.1	15.1	14.8
Productivity	t/h·m ²	1.33	1.47	1.49

*) Harmonic mean diameter of dried quasi-particle before charging

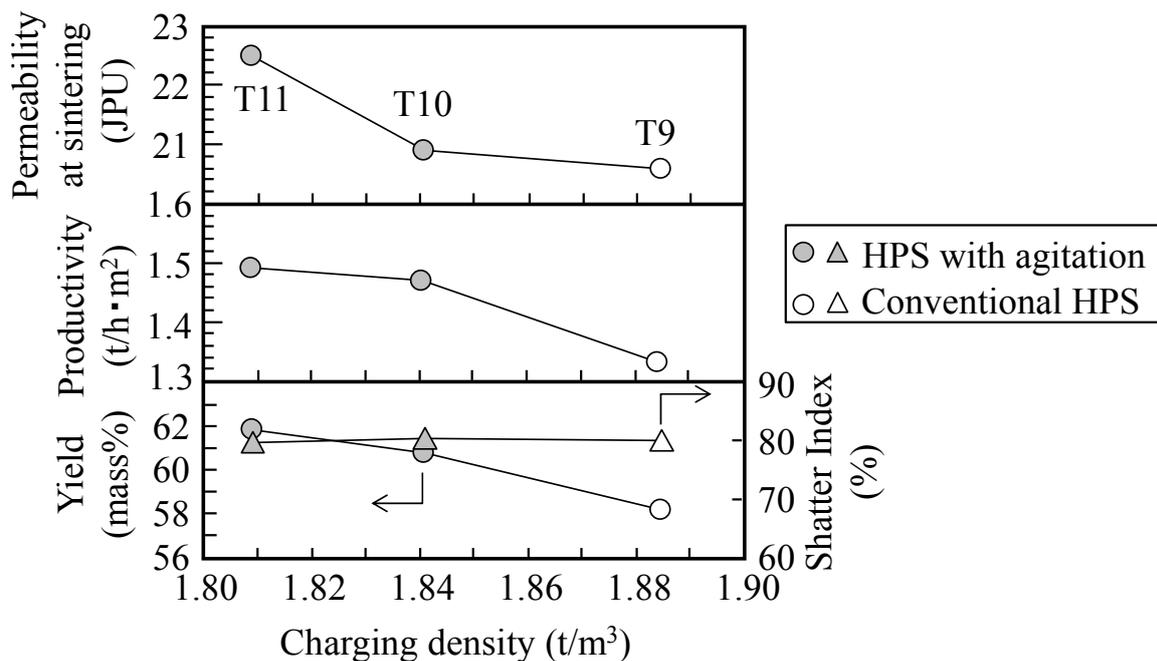


Figure 5-9. Influences of agitation effect on sintering properties.

(Impeller diameter: 40 mm (T10), 80 mm (T11), 500 rpm, Type 1)

Fig. 5-10a に排ガス温度の推移を示す。攪拌条件では 650 s より排ガス温度が上昇し、従来 HPS 条件に比べて燃焼前線の降下速度が大きい。さらに、攪拌条件では比較的短時間で排ガス温度が降下を開始しており、燃焼帯が均一に降下したと考えられる。Fig. 5-10b の風量変化については、攪拌条件は、従来 HPS 条件よりも高い値を示した。Fig. 5-10c の排ガス成分推移については、点火後 100 s 付近までは O_2 濃度の急激な低下、 CO_2 および CO 濃度の急激な増加が見られたが、その後燃焼状態は一時的に不良となり、175 s 付近より再び燃焼状態が回復した。一般的に焼結ベッド上層部の層内最高温度は中層および下層部よりも低く、歩留および強度が低下する。PF を使用した本試験では、いずれの条件でも焼結ベッド上層部にて燃焼不良が発生したが、攪拌操作によりその影響は緩和されることがわかった。

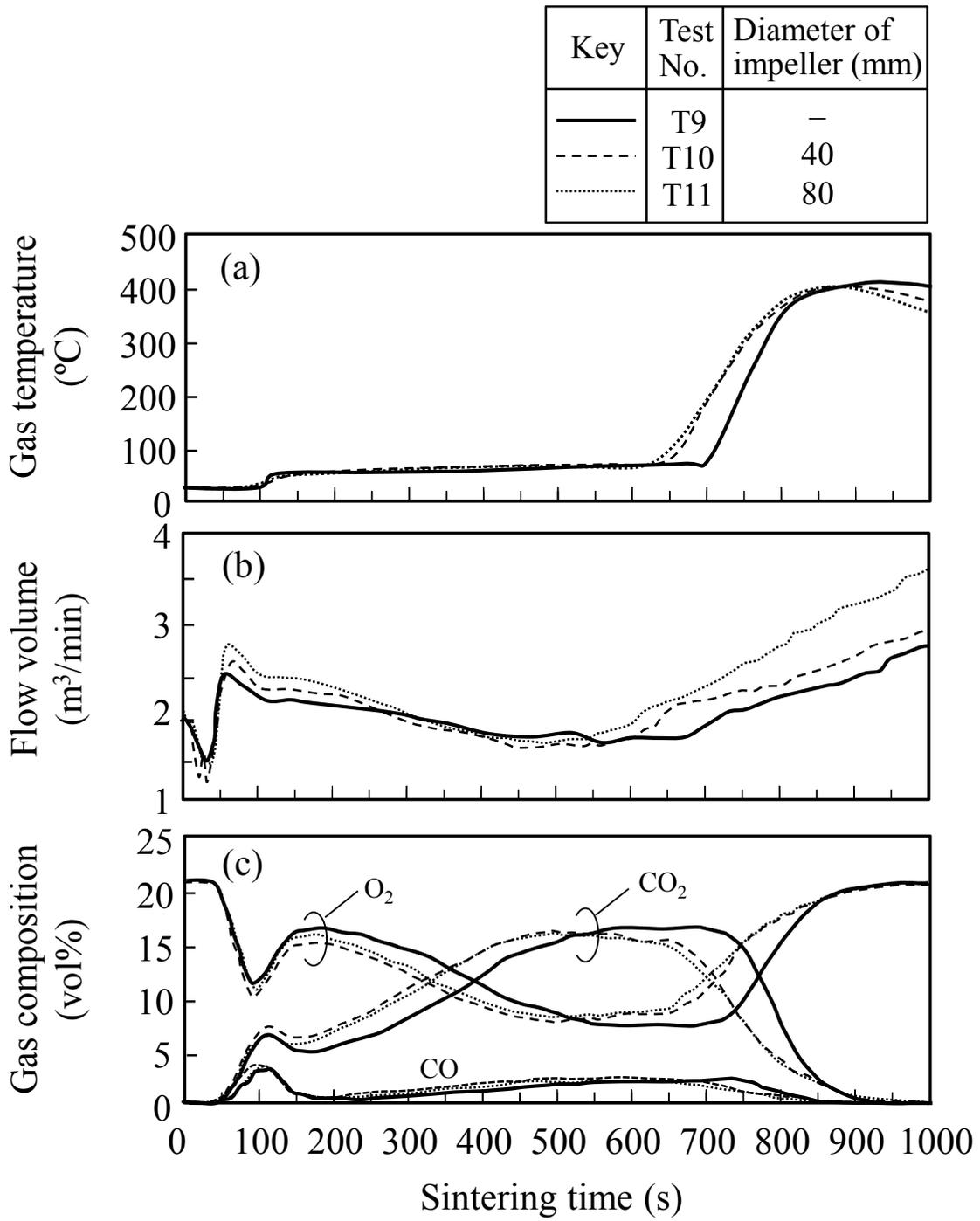


Figure 5-10. Comparison of exhaust gas properties in sintering test.

5.4 考察

これまでの実験結果では、ペレタイザー内に偏析する粗大粒子を攪拌解砕することで、通気性および歩留向上により焼結生産率が向上したが、その効果は攪拌条件に依存し、適正な値が存在するものと考えられる。ここでは、整粒効果および焼結生産率に及ぼす羽根形状、攪拌回転数、羽根径の効果を考察する。

5.4.1 擬似粒子の解砕に及ぼす攪拌回転数の影響

擬似粒子の解砕に及ぼす攪拌羽根の衝撃圧の影響を検討するために、ペレタイザー造粒後の粒子を用いて一軸圧壊強度試験を実施し、引張強度を算出した。擬似粒子の引張強度 $S(\text{Pa})$ を、式(4-13)により評価した。攪拌羽根による衝撃力 $P_{max}(\text{Pa})$ に関しては、式(4-14)と(4-15)により評価した。圧壊強度試験結果に基づき、粒子のポアソン比 ν_s に 0.3~0.45、ヤング率 E_s に 50~100 MPa を与えた。普通鋼の物性値については、ポアソン比 0.3、ヤング率 210 GPa⁹⁾を用いた。

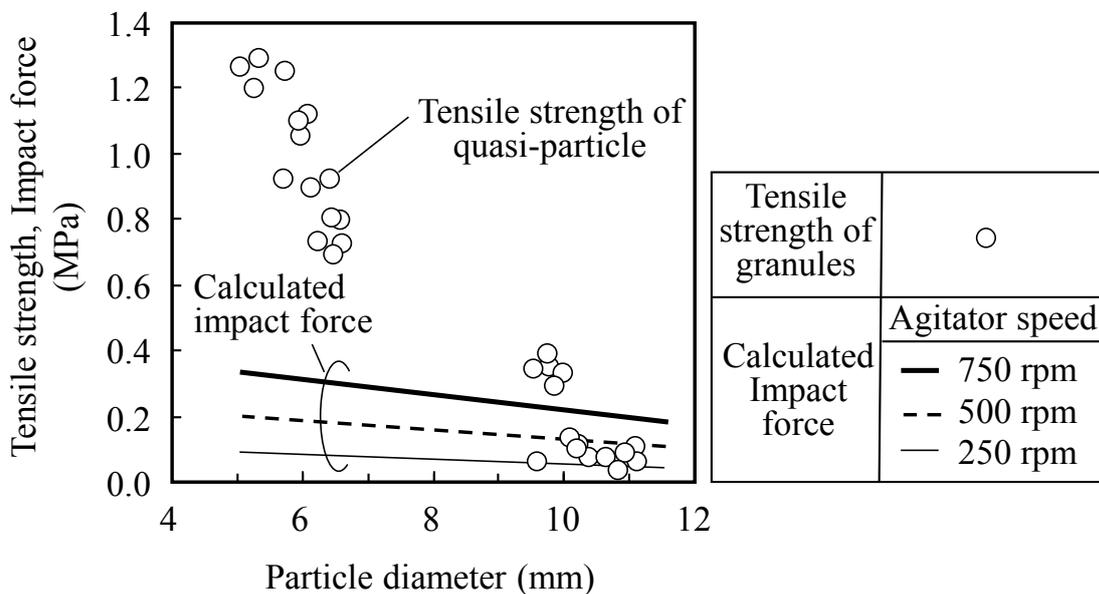


Figure 5-11. Relationship between tensile strength of quasi-particle and impact force by agitator.

Fig. 5-11 に、配合 B5 の擬似粒子の引張強度と、衝撃圧の計算結果を示す。擬似粒子径の増加に伴い引張強度は低下し、攪拌羽根と擬似粒子の衝撃圧も低下した。前者は粗粒ほど高水分であり充填密度が低いことが原因と考えられる。後者は、粒子の衝突断面積当たりの衝撃力が低下するためである。粒径 10 mm の引張強度は羽根回転数 500 rpm の衝撃圧よりも低く、回転数 250 rpm とは拮抗した。引張強度試験の荷重印加速度は、攪拌羽根の回転速度に比べて十分に小さいため、羽根の衝撃圧が引張強度値を上回る場合、実際の攪拌操作でも擬似粒子が破壊される可能性が高いと考えられる。

以上の検討は、擬似粒子 1 個と攪拌羽根が垂直に衝突する理想的な場合を想定した。しかし、攪拌羽根の運動によって、羽根の周囲に存在する擬似粒子の転動運動も影響を受ける可能性が有る。そこで、攪拌羽根周囲の粒子の流動と攪拌羽根と粒子の衝突挙動を検討するために、離散要素法により解析した。

Fig. 5-12a に計算領域、Table 5-6 に計算条件を示す。計算ソフトには、EDEM[®] version 2.4 を使用した。ペレタイザーと同じ大きさのスケールで設定し、計算負荷軽減のため、粒子径を 3 種類(10、20、30 mm)に限定した。ヤング率の大小が粒子挙動に大きな影響を及ぼさないことを確認した上で、計算時間を短縮化するために実測よりも小さいヤング率を用いた。回転摩擦力は、ペレタイザー内全体の転動運動を計算で再現できる様に設定した。

Table 5-6. DEM simulation conditions.

Item		Unit	Range
Granule density		kg/m ³	4500
Granule diameter		mm	10, 20, 30
Number of particles		—	4720
Elastic modulus		MPa	6.7
Poisson's ratio		—	0.45
Coefficient of restitution		—	0.05
Coefficient of friction	between particle and wall	—	0.4 (static) 1.0 (rotation)
	between particles	—	0.4 (static) 0.09 (rotation)

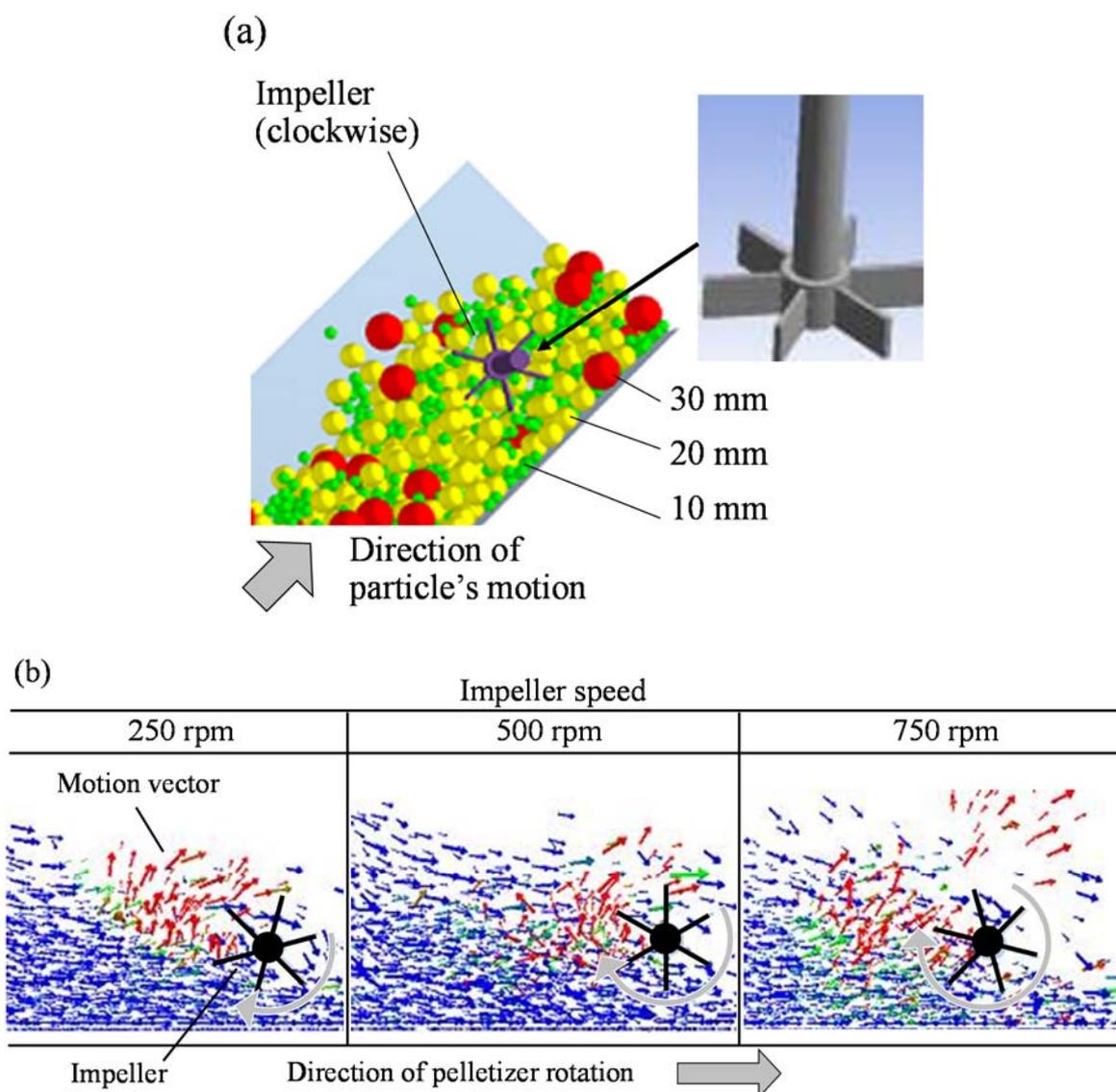


Figure 5-12. Effect of agitator speed on particle motion around impeller.
 (a) DEM conditions simulating agitating behavior around impeller,
 (b) Vecors maps for various agitator speed.
 (Vector colors: Red (faster), green (medium), blue (slower))

Fig. 5-12b に、回転数毎の粒子群のベクトル要素のスナップショットを示す。擬似粒子はペレタイザーの回転方向と同じ向き(紙面左から右)に移動し、攪拌羽根の回転方向は時計回りである。攪拌回転数が 250 rpm の時、攪拌羽根の近傍では、粒子群の進行方向が羽根回転方向に沿って変化しており、その影響により後続の粒子群の一部も、進行方向が大きく変化した。攪拌回転数が 500 rpm の時も同様に、羽根近傍での粒子群の渋滞が増加し、粒子群全体にわたって攪拌

羽根を回避するように移動した。攪拌回転数 750 rpm の時は、攪拌羽根から離れた場所でも粒子群の進行方向が大きく変化し、羽根遠方に広く飛散する粒子が多く見られた。攪拌羽根の左側に擬似粒子の存在密度が極端に低い領域が有るが、これは攪拌羽根を横切って通過する粒子数が減少したためと考えられる。

従って、ペレタイザー内部の擬似粒子の運動は攪拌羽根の回転によって変化し、攪拌羽根との接触状態にも影響を及ぼす可能性を示唆している。そこで次に、粗大粒子の解砕効率について検討した。Fig. 5-11 より、粒径 10 mm の引張強度は 0.2~0.3 MPa 程度であり、球形粒子を仮定すると圧壊力は 20 N となる。そこで、DEM 計算結果を基に、20 N 以上の衝撃力を以って攪拌羽根と衝突した擬似粒子数の比率を解砕効率と評価した。Fig. 5-13 に結果を示す。回転数 250 rpm に対して 500 rpm では解砕効率が増加したが、回転数 750 rpm では低下した。これは攪拌羽根と接触せずに羽根後方に移動する粒子が多数存在することを意味しており、所謂空回りの状態を模擬していると考えられる。Fig. 5-8 に示した、羽根回転数 250 rpm から 500 rpm における装入前 Dry-HMD の低下原因は、衝撃圧および解砕効率の増加の 2 つの効果が重畳していると推定される。一方、羽根回転数 500 rpm から 750 rpm における Dry-HMD の低下原因は、衝撃圧の影響の他に、解砕効率の低下による未造粒粉の増加の影響も考えられる。

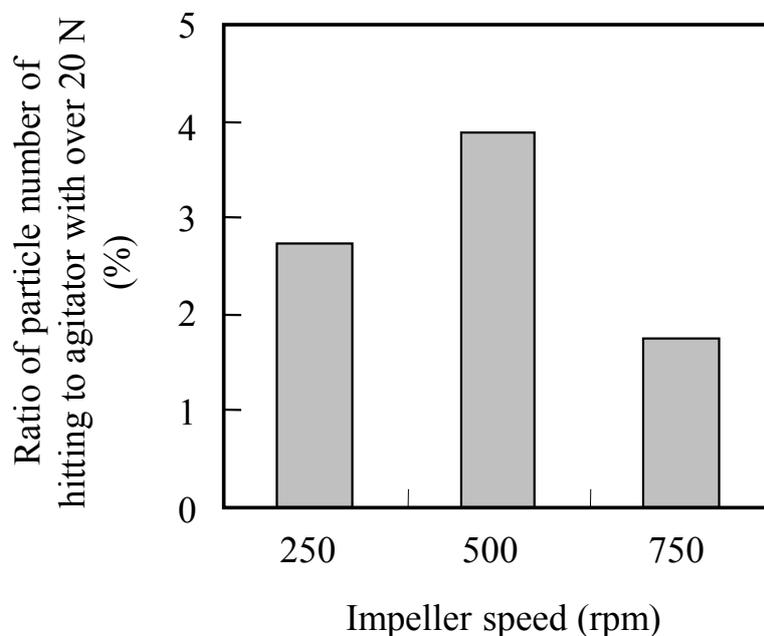


Figure 5-13. Comparison of contact probability with certain level of impact force between various impeller speeds.

Fig. 5-5 で示される羽根形状の効果については、Type 1 の羽根形状は階段状に配置されており粒子の流れを阻害する影響は小さいと予想される。一方、Type 4 では、衝撃圧を効率的に加えられる反面、粒子の流れを大きく阻害する可能性がある。また、Type 2 や Type 3 の羽根では、粒子との衝突方向が垂直ではないため、粒子の流れを阻害する影響は小さい反面、十分な衝撃圧が得られない可能性がある。DEM 計算では粒度分布を 3 種類の粒度に簡略化して計算しているため、解砕効率の絶対値は実現象とは必ずしも一致はしない。しかし、攪拌羽根近傍における粒子と羽根間の複雑な衝突挙動を予測する上で有効な評価手法¹⁰⁾であると言える。

以上のことから、攪拌羽根の回転数の増加に伴い衝撃圧は増加するが、擬似粒子との接触確率は逆に低下する可能性が有る。また、パンのスピードが変わったり、ペレタイザー径が増加した場合には、転動粒子群の滞留状況が変わる。したがって、粒子との接触状態や、粒子群の流動挙動への影響を考慮した適正な回転数の選択と形状設計が必要であると言える。

5.4.2 焼結生産率と歩留に及ぼす攪拌の影響

HPS プロセスにおける充填層内のガス流れ、擬似粒子内部への伝熱特性および生産率影響については、Sakamoto ら¹¹⁾が詳細に報告しており、HPS 法においても適正な風量値以上では歩留は低下する。また、Kamijo ら¹²⁾は、粗大粒子を焼結層内に配した焼結実験により、熱間通気性と収縮量および歩留の間には負の相関が認められるが、粗大粒子の緻密化(高強度化)および熱補償により同一熱間通気性条件下でも歩留を維持できる可能性を示した。攪拌 HPS プロセスでは通気性の向上と歩留向上が両立したが、これは従来 HPS プロセスに対して(1)脆弱な粗大粒子の低減による焼結層構造の安定化(2)粒度分布の均一化による空隙率確保(3)石灰石の分散(4)粉コークス外装状態の改善にともなう造粒性・燃焼性の改善効果、によるものと推察される。

(1)については、Fig. 5-11 に示されるように、粗大粒子ほど低強度であり、解砕によってその割合が低下すると、擬似粒子群としての平均強度は向上する。

(2)については、Konishi ら¹³⁾は、粒度分布の均一化により生産率と歩留が向上することを報告している。Fig. 5-14 に、焼結生産率に及ぼす装入前の乾燥調和平均径(Dry-HMD)および I_{SP} の影響を示す。図中の白抜きプロットおよび生産率等高線は過去報告値¹³⁾を示し、生産率はベースに対する増分で表記した。これによると、低生産率の範囲では、生産率変化に及ぼす I_{SP} と調和平均径の影響は同程度であるが、高生産率においては、 I_{SP} の影響が大きい。本実験における

造粒粒度分布は、粒径 2~10 mm の比率は 80 mass%以上であり、高生産率領域にプロットされる。T9 と T10 および T9 と T11 で生産率変化に及ぼす I_{SP} の影響係数を計算すると、どちらも 3.0×10^{-3} ($t/h \cdot m^2 / I_{SP}$)と同程度である。つまり、攪拌操作による焼結生産率の向上効果は、装入前粒度分布の均一化による影響が大きいと言える。 I_{SP} は、比表面積および粒径分布のバラつきを示しており、 I_{SP} が小さい条件ほど、中間粒度に整粒されている。ラボ試験の歩留は粒径 10 mm 以上の成品比率で定義されるため、中間粒度が増加するほど、成品を構成するのに必要な擬似粒子の溶融接触点数が低下し、歩留に優位に働くと考えられる。

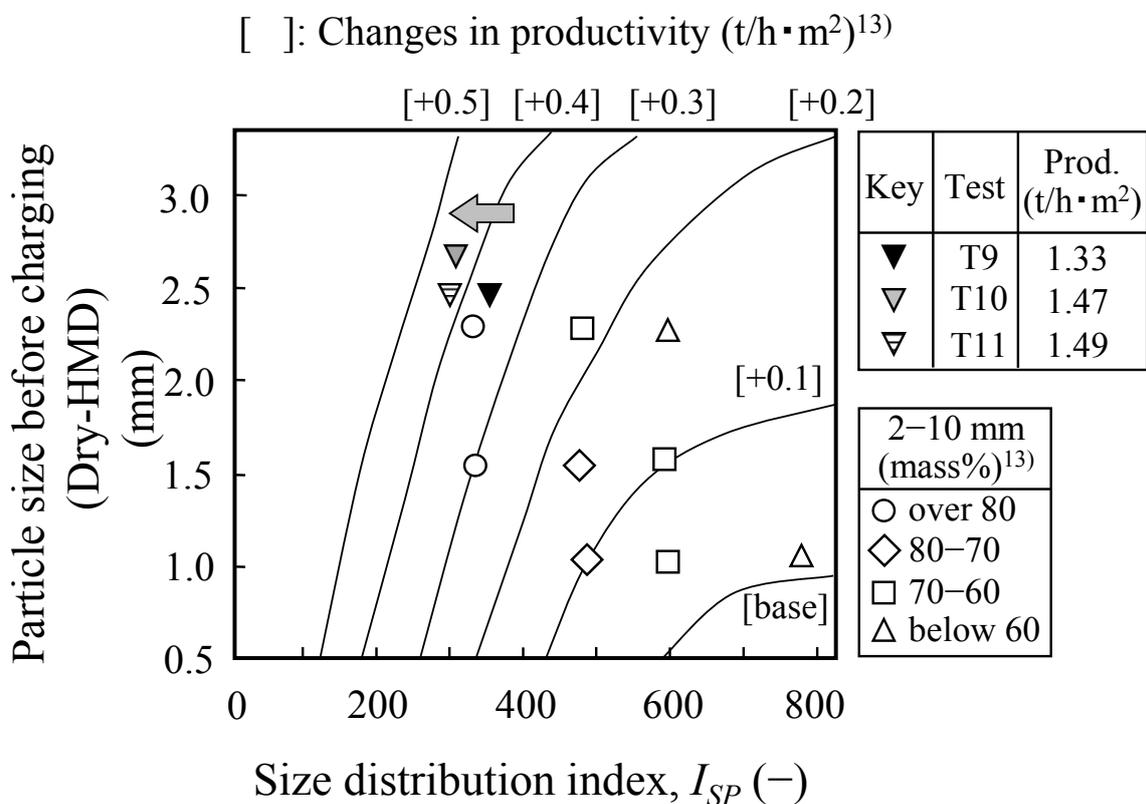


Figure 5-14. Effect of harmonic mean diameter and I_{SP} on productivity.

(3)で示した石灰石の効果については、攪拌操作にともない、石灰石の賦存状態が変化する可能性が挙げられる。石灰石自身も調湿下では擬似粒化するため、攪拌により、種々の粒径に均一に分散される効果が期待できる。これより、焼結層内の局所的な過溶融・未溶融の発生が抑制され、品質のバラつきが低減す

るものと考えられる。

(4)で示した粉コークス外装状態の適正化については、外装時間の適正化^{14,15)}および外装前の造粒強度の向上が必要である。本攪拌 HPS プロセスでは脆弱な粗大粒子を排除して擬似粒子群の平均強度を向上させた上で粉コークスを外装するため、後者による効果により被覆状態が適正化されたものと考えられる。

そこで、焼結鍋試験のカーボン物質収支を取り、従来 HPS 法と攪拌 HPS 法の燃焼効率を比較した。Table 5-7 に水準 T9 から T11 のカーボン物質収支を示す。Input C 量の計算には、点火バーナー、助燃材、粉コークス、石灰石の使用量を用い、Output C 量の計算には排ガス風量、排ガス中 CO および CO₂ ガス濃度を用いた。排ガス風量の算出には、焼結反応前後で流通窒素量に変化しないものと仮定し、式(5-5)に示す窒素バランスより算出した。

$$F_{out} = F_{in} \frac{[N_2]_{in}}{(100 - [CO_2]_{out} - [CO]_{out} - [O_2]_{out})} \quad (5-5)$$

ここで、 F_{out} :排ガス風量 (m³/min)、

F_{in} :入側で測定した吸引風量 (m³/min)、

$[N_2]_{in}$:大気中 N₂ 濃度 (vol%)、

$[CO_2]_{out}$:排ガス中 CO₂ 濃度 (vol%)、

$[CO]_{out}$:排ガス中 CO 濃度 (vol%)、

$[O_2]_{out}$:排ガス中 O₂ 濃度 (vol%)、である。

Table 5-7 に示すように、各水準の Input C 合計に対して、Output C 合計は 3 割程低く、燃焼効率 η_C ¹⁶⁾(Output C/ Input C)は、7 割程度となった。攪拌 HPS 法の効果としては、装入密度の低下により Input C 量は減少したが、Output C 量は増加しており、燃焼効率 η_C も向上した。Katayama and Kasama の報告¹⁶⁾では、 η_C は 0.9 程度であるが、本試験結果との相違は、Fig. 5-10c に示したような PF 使用時の焼成不良の影響および実験条件の違いによる。充填層中の粗大粒子近傍には低充填密度領域¹²⁾が形成され易い。その結果、粗大粒子近傍で通過風量が増加し、粒子・流体間の伝熱係数およびガス境膜物質係数の低下^{11,17)}により、焼成不良を助長したのと考えられる。

次に、熱収支を検討し、焼結ケーキの着熱効率を評価した。着熱効率は、入熱量合計に対する焼結ケーキ顕熱の比率と定義した。焼結ケーキの温度は焼結試験鍋の高さ・幅方向で異なり、焼結ケーキ顕熱を直接評価することは困難である。従って、入熱量の合計から焼結ケーキ顕熱以外の出熱項を減じて、焼結ケ

一キ顕熱を算出した。粉コークスの有効燃焼カーボン量に関しては、Table 5-7の Input C と Output C の差が投入粉コークス中の未燃カーボンであると仮定し、装入粉コークス中のカーボン量から未燃カーボン量を差し引いて計算した。粉コークスおよび木炭燃焼熱は、JIS-M8814により高位発熱量を測定し、それぞれ 30.1 MJ/kg-coke、28.6 MJ/kg-coal を用いた。標準生成熱の文献値¹⁸⁾より、プロパンガス燃焼熱(99.5 MJ/m³)、水蒸発熱(2.5 MJ/kg-H₂O)、石灰石分解熱(1.8 MJ/kg-CaCO₃)を用いた。CO ガス燃焼熱(12.7 MJ/m³)を出熱項として扱い、カーボンの不完全燃焼による入熱量の低下を考慮した。結晶水分解熱は、Kasai らの報告値 2.0 MJ/kg-H₂O¹⁹⁾と、配合 B5 の結晶水 2.5 mass%より算出した。排ガス比重を平均排ガス組成と、標準状態の N₂、O₂、CO、CO₂ のガス比重²⁰⁾より算出し、各水準 1.34 kg/m³ を使用した。排ガス比熱を、前述の排ガス比重、平均排ガス組成および平均排ガス温度、定圧分子熱²¹⁾を用いて算出し、各ケースとも 1.0 kJ/kg·K を使用した。炉体抜熱は不明項であり、計算から除外した。熱量は全て単位焼結ケーキ重量(1000 kg)当たりの原単位(MJ/t)とした。

Table 5-7. Comparison of carbon mass balance between conventional HPS and agitation process.

Item		Unit	Test No.		
			T9	T10	T11
Impeller diameter		mm	—	40	80
Input	LPG gas	kg	0.04	0.04	0.04
	Coal	kg	0.13	0.13	0.13
	Coke breeze	kg	1.83	1.78	1.75
	Limestone, burnt lime	kg	0.51	0.50	0.49
	(1) Total	kg	2.51	2.45	2.41
Output	CO ₂ in exhaust gas	kg	1.48	1.50	1.54
	CO in exhaust gas	kg	0.19	0.22	0.21
	(2) Total	kg	1.67	1.72	1.75
$\eta_C (= \text{Output C} / \text{Input C})$		—	0.67	0.70	0.73

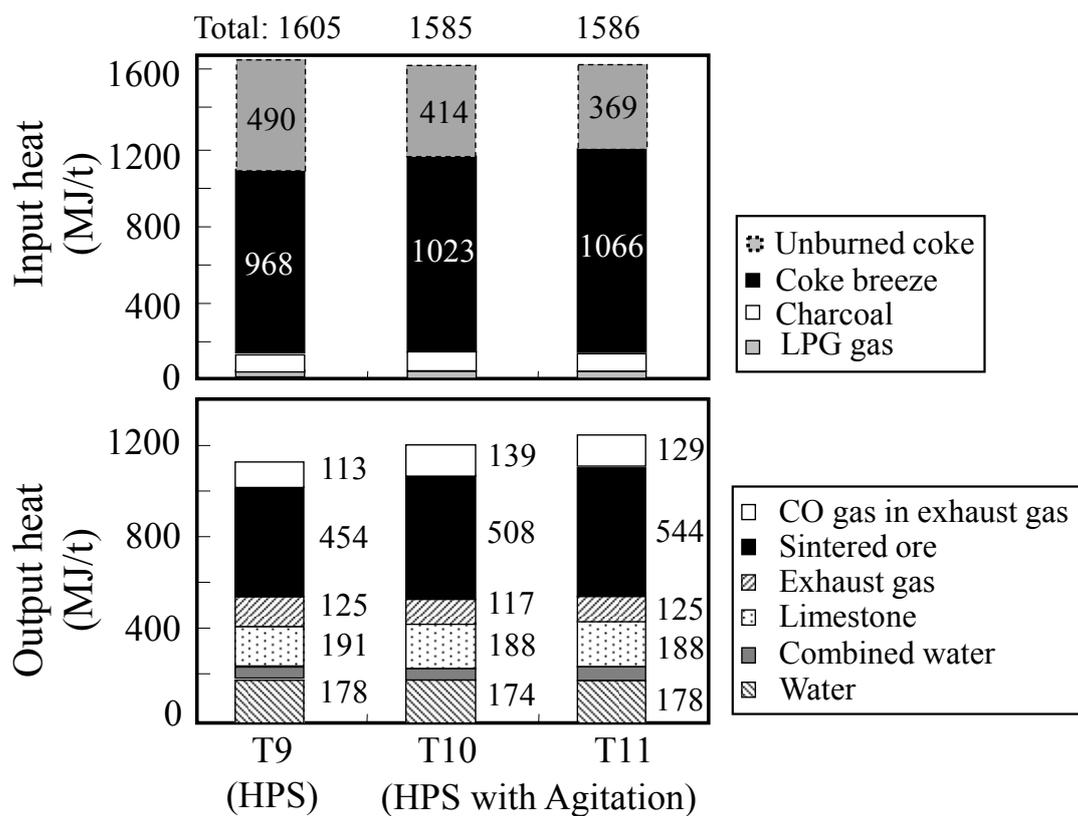


Figure 5-15. Comparison of heat balances between HPS and HPS with agitation.

Fig. 5-15 に熱収支の計算結果を示す。入熱には未燃焼カーボンの燃焼熱も含めたトータルの熱量を示す。攪拌法では装入密度の低減により Input カーボンが減少する一方で未燃カーボン量が低下し、有効燃焼カーボン量が増加した。特に、攪拌羽根径の増加に伴い、有効熱量が増加した。出熱に関しては、CO ガス燃焼熱および焼結ケーキ顕熱以外は概ね同程度の値となった。焼結ケーキ顕熱項、CO ガス項の増加については、燃焼性向上に伴う効果である。焼結ケーキの顕熱増加については、攪拌条件では焼結時間が短縮したことから、最高到達温度の上昇による影響が大きいものと推察される。焼結鉱比熱を Muchi and Higuchi の報告した鉱石の比熱推定式¹⁷⁾を用いて計算し、焼結ケーキの平均温度を求めると、それぞれ 515°C (T9)、576°C (T10)、617°C (T11)となった。すなわち、攪拌操作により燃焼効率が向上するとともに、粉コークスの燃焼熱はガス側ではなく固体側に優先的に移行し、熔融反応に寄与したものと推察される。未燃カーボンが低下した理由は、攪拌操作により、伝熱律速となる 8 mm 以上の粗粒が低減する効果に加え、粉コークスの被覆状態が改善されたことが要因と考えられる。従来法では擬似粒子の粗粒ほど水分が高く、最後に添加されるコ

ークス粉は、水分の多い特定の擬似粒度に偏析する可能性がある。しかし、攪拌法では擬似粒度毎の水分分布を均一化できるため、ークス粉は広い粒度範囲で被覆し、C型擬似粒子を多く生成することが出来るものと考えられる。

Fig. 5-16 に、着熱効率(焼結ケーキ顕熱/入熱量合計)と成品歩留の関係を示す。着熱効率の増加に伴い成品歩留は増加し、高い相関を示した。

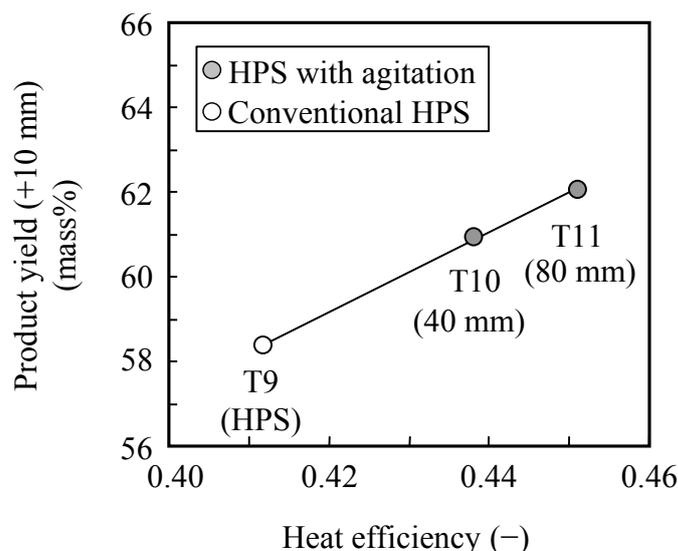


Figure 5-16. Relationship between product yield and heat efficiency.

5.4.3 既往造粒プロセスとの比較考察

本攪拌 HPS プロセスと他の造粒プロセスを比較する。HPS プロセス³⁾では、造粒機能の強化により冷間通気性を改善し、伝熱効率の低下を微粉ークス外装による燃焼性改善により補償する。石灰ークス外装法¹⁴⁾では、更に石灰石を外装することで、融液流動性を改善し、歩留の向上効果を担保する。また、粗大粒子による焼結法¹²⁾およびアニオン性高分子分散剤を用いた焼結法²²⁾ではミニペレットの強度を向上させて焼結ベッド層の気孔構造を安定化し、歩留・強度を向上させる。本 HPS 攪拌プロセスでは PF 使用時に生成する脆弱な粗大粒子を解砕して通気性を改善すると共に燃焼性および着熱効率を向上させる。擬似粒子の平均強度を向上させる点、燃焼性の改善により歩留・強度低下を抑制する点では他のプロセスと共通しているが、原料および操業変動に対して造粒粒度分布構成をリアルタイムかつ能動的に制御出来る可能性を有する点では異なる。Shimakawa らは、ドラムミキサー内部に攪拌羽根²³⁾を設置することで、

ミキサー内の転動および飛散領域を拡大させ、攪拌能力を向上させる技術を報告した。しかし、ペレタイザーと比較してドラムミキサー内の粒度偏析は小さく、目的とする粗大粒子を精度良く解砕するためには、設備的な課題が残っていると考えられる。

ペレタイザーでの攪拌操作は物理的に核粉比を制御する一つの方法であり、種々のプロセスと組み合わせることで、更に PF 使用量を増加させ、生産率向上に寄与するものと思われる。ただし、攪拌操作の与え方次第で、造粒粒度分布が大きく変化するため、原料の変化に応じた適正な攪拌条件の検討が課題である。

5.5 結言

HPS プロセスにおける高品位微粉鉍の更なる多量使用を目的とし、造粒性状および焼結性状に及ぼすペレタイザーでの攪拌操作の影響を基礎的に検討した。

1) 焼結原料に PF を配合すると、高水分の PF 同士が凝集して粗粒の擬似粒子を形成し、未造粒の PF が細粒側に残存した。粗粒の擬似粒子はペレタイザー内の特定箇所に偏析するため、回転型の攪拌羽根を用いて選択的に解砕することで、擬似粒子の粒度分布を均一化出来る。ペレタイザー内で擬似粒子の粗粒を解砕することにより、粉コークス外装後の擬似粒子径が増加し、焼結ベッドに装入される前の擬似粒度分布の幅も狭くなった。攪拌羽根の回転数を増加させると、擬似粒子への衝撃力が増加し解砕可能な粒度範囲が拡大した。DEM 計算の結果、高回転領域では、羽根近傍の粒子群の運動が著しく変化し、粒子との接触確率が低下した。衝撃圧と解砕効率の観点から攪拌羽根には適正形状および適正運転条件が存在することがわかった。

2) 従来の HPS 法に比べて、攪拌法では、擬似粒子の焼結ベッドへの装入密度が低減し、通気性改善および歩留向上効果により鉍石原料中の PF 配合率 30 mass%における焼結生産率が $0.16 \text{ t/h}\cdot\text{m}^2$ 増加した。歩留・生産性向上効果は、擬似粒子強度の向上、粒度分布の均一化、粉コークスの燃焼率向上と焼結ケーキへの着熱効率の向上によるものと考えられる。

5.6 参考文献

- 1) K. Morinaga, T. Ikeno and I. Iwasaki: “Comparative Studies on Sintering and Pelletizing”, *Tetsu-to-Hagané*, **50**(1964), p743.
- 2) Y. Niwa, N. Sakamoto, O. Komatsu, H. Noda and A. Kumasaka: “Commercial Production of Agglomerates for Blast Furnace Burdens Using a Large Amount of High Grade Iron Ore Fines”, *Tetsu-to-Hagané*, **78**(1992), p1029.
- 3) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: “Fundamental Investigation on Production Conditions of New Iron Ore Agglomerates for Blast Furnace Burdens and Evaluation of Their Properties”, *Tetsu-to-Hagané*, **73**(1987), p1504.
- 4) K. Satoh: “Preparation of Raw Materials Centering around the Improvement of Quasi-particles”, *Fusen*, **28**(1981), p99.
- 5) A. Ishimitsu: Peretto (Pellet), Tatara-Syobo, Yonago, (1977), p27.
- 6) S. Miwa: Funta-Kogaku-Tuuron, The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd, Tokyo, (1981), p16.
- 7) T. Fukutake and K. Okabe: “An Influence of High Top-Pressure Operation on Pressure Drop in a Blast Furnace”, *Tetsu-to-Hagané*, **57**(1971), p1627.
- 8) N. Haque, I. Ignacio and K. Liffman: “Dry Processing for Copper Ore: Evaluation of a Rotary Classifier”, Proc. 8th Annual High Temperature Process Symposium, Swinburne University, Melbourne, (2016), p20.
- 9) Hagané Kouzou Sekkei Kijyun SI Tanni-ban: Architectural Institute of Japan, Tokyo, (2002), p8.
- 10) J. Kano, E. Kasai, F. Saito and T. Kawaguchi: “Numerical Simulation Model for Granulation Kinetics of Iron Ores Based on Discrete Element Method”, *Tetsu-to-Hagané*, **92**(2006), p742.
- 11) N. Sakamoto, H. Noda, A. Kumasaka and H. Yanaka: “Experimental Evaluation of New Iron Ore Agglomeration Process Based on Permeability and Heat Transfer Characteristics in the Bed”, *Tetsu-to-Hagané*, **75**(1989), p50.
- 12) C. Kamijo, M. Matsumura and T. Kawaguchi: “Sintering Behaviour of Raw Material Bed Placing Large Particles”, *ISIJ Int.*, **45**(2005), p544.
- 13) Y. Konishi, K. Igawa, T. Fujii, N. Fujii, M. Okuyama and A. Suemori: “Effect of mini – pellet size on productivity of sintering plant”, *CAMP-ISIJ*, **4**(1991), p1132.
- 14) N. Oyama, K. Igawa, K. Takeda, T. Ariyama and T. Jinno: “Influence of Limestone and Coke Breeze Distribution in the Quasi-particle on Permeability

- during Sintering and Sinter Quality”, *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), p546.
- 15) T. Higuchi, N. Oyama, K. Nushiro, M. Sato, S. Kato, K. Oya and K. Hashimoto: “Plant test of optimizing coke breeze coating condition at HPS process”, *CAMP-ISIJ*, **24**(2011), p792.
 - 16) K. Katayama and S. Kasama: “Influence of Lime Coating Coke on NOx Concentration in Sintering Process”, *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), p11.
 - 17) I. Muchi and J. Higuchi: “Theoretical Analysis on the Operation of Sintering”, *Tetsu-to-Hagané*, **56**(1970), p371.
 - 18) Kagaku Kougaku Binran (Complete Revised Edition, No. 3), The Society of Chemical Engineers, Japan, Maruzen, Tokyo, (1968), p81.
 - 19) E. Kasai, Y. Waseda and M. V. Ramos: “Thermal Analysis of the Sintering Reactions of Iron Ores”, *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), p539.
 - 20) Kagaku Kougaku Binran (Complete Revised Edition, No. 3), The Society of Chemical Engineers, Japan, Maruzen, Tokyo, (1968), p9.
 - 21) Kagaku Kougaku Binran (Complete Revised Edition, No. 3), The Society of Chemical Engineers, Japan, Maruzen, Tokyo, (1968), p65.
 - 22) S. Kawachi and S. Kasama: “Quantitative Effect of Micro-particles in Iron Ore on the Optimum Granulation Moisture”, *Tetsu-to-Hagané*, **94**(2008), p475.
 - 23) Y. Shimakawa, K. Asai, N. Otabe and H. Toda: “Granulation of sinter mix by use of drum mixer with rotary vane : Development of technique for preparation of raw materials centering around the improvement of quasi-particles III”, *Tetsu-to-Hagané*, **71**(1985), S797.

第 6 章 結論

本論文は、日本鉄鋼業が直面する優良資源枯渇および地球環境問題への対応として、製鉄工程における鉄鉱石資源自由度の向上を目指し、微粉鉄鉱石を高効率に焼結使用するための原料予備処理プロセスに関する研究について記述した。原料予備処理プロセスにおいて、造粒は焼結機の通気性を確保するための最も基本かつ重要なプロセスである。鉱石粒子は水分架橋によって凝集しながら造粒される。その基礎検討として、鉱石粒子内および粒子間への水分移動挙動に及ぼす鉱石性状の影響を検討し、水分の吸収・浸透現象を律速する要因を明らかにした。さらに、擬似粒子中の粉コークスの適正配置に関して、擬似粒子強度、熱間強度、焼結充填層内の伝熱の観点から検討し、擬似粒子中の鉱石と粉コークスの望ましい位置関係を明らかにした。次に、鉱石の擬似粒子構造を制御するための予備処理プロセスとして攪拌操作の影響を検討し、鉱石と水分の混合・分散挙動と擬似粒子径の変化に及ぼす影響を明らかにした。さらに、微粉鉄鉱石の造粒時に生成する粗粒の擬似粒子を、選択的に解砕・整粒する新たな予備処理技術の有効性を検証した。これらの研究により、従来の焼結プロセスでは使用困難であった微粉鉄鉱石資源の自由度を拡大できる可能性を提示した。

第 1 章では、本研究の背景を概括した。近年、高品位鉄鉱石の枯渇化および出荷鉄鉱石の鉄分の低下が急速に進行しており、脈石分の増加および山元での選鉱強化による鉄鉱石粒径の低下(微粉比率の増加)が避けられない状況にある。焼結原料中の微粉(粒径 150 μm 以下)比率が増加すると、鉄鉱石と造粒に不可欠な水分の混合性が低下し、未造粒粉や粗粒の造粒物(擬似粒子)が生成する。その結果、焼結機における通気性が低下し、焼成不良を引き起こすため、強度や生産率が低下する。また鉄鉱石の鉄品位低下は焼結鉄の被還元性を悪化させ、コークスなどの還元材比の増加すなわち CO_2 排出量の増加に直結する。したがって、このような鉄鉱石性状の変化に対し、高品位焼結鉄を安定的に製造し、高炉還元材比を低減することが必須となる。焼結鉄鉄品位の向上に寄与する鉄鉱石資源としては、PF や精鉄などの選鉱処理された高品位微粉鉄鉱石が挙げられるが、焼結原料として継続的に使用するためには、先に述べたように予備処理プロセスの抜本的な改善が必要である。

そこで本研究では、今後予想される鉄鉱石の微粉化および新たな鉄鉱石資源として、高品位選鉄微粉を、鉄鉱石焼結プロセスの原料として多量使用可能な予備処理技術の確立を目的とした。

本論文の要旨は第 2～5 章で述べた以下の 5 項に集約される。

1) 鉱石と水分の相互作用を解明するために、鉄鉱石中の粗粒(粒径+1 mm)に着目し、粒子内への水分移動挙動に及ぼす鉄鉱石物性の影響を検討した。気孔率および全気孔容積の大きい多孔質な鉱物組織ほど、また細粒の鉄鉱石ほど最終飽和含水率が高くなる。最終飽和含水率は空隙率または全気孔容積と高い相関を示すが、浸透時間内では気孔は水で完全に満たされず、水分移動挙動は従来の浸透モデルでは説明できない。そこで、気孔径分布と閉塞空気、浸透面の影響を考慮した水分移動モデルを新たに導入した。気孔径の低下にともない毛細管力が大きくなり、閉塞空気の内圧に逆らって移動できる浸透水量が増加し、空隙に占める浸透水体積の比(飽和度)が増加する。浸透 3000 s における飽和度は気孔径 0.1 μm 以下の微細気孔の含有率と高い相関を示すことを明らかにした。

2) 鉄鉱石中の細粒(粒径-1 mm)に着目し、粒子間の水分浸透挙動に及ぼす鉄鉱石物性の影響を Washburn 毛管上昇法により評価した。粉体充填層の空隙率が高く、充填かさ密度の小さい鉱石ほど、最終含水率は高くなる。ブレンディング鉱石の最終含水率には、構成鉱石それぞれの配合率に対応する加成性が成立した。事前調湿鉱石の最終含水率は、乾燥原料と同様の値を示す。マグネタイト含有精鉱(低比表面積)の浸透速度係数は最も大きく、ブラジル産ソフトヘマタイト鉱石(高比表面積)では小さい。ブレンディングされた混合鉱石の浸透速度係数に関しては、比表面積の大きい鉱石の配合により著しく低下する。事前調湿鉱石の浸透速度係数は、初期水分の増加にともない低下するが、浸透完了時間は乾燥試料に比べて早い。これは、鉱石粒子内に初期水分の一部が吸収され、粒子間浸透水分が自由水として毛管上昇に寄与するためである。

3) 擬似粒子中の粉コークス適正配置に関して、予備造粒ペレットを予備造粒ペレットを作製し、圧壊強度、ペレット内の気孔率、焼結充填層内の伝熱の観点から検討し、擬似粒子中の鉱石と粉コークスの望ましい位置関係等について記述した。グリーンペレット強度は、ペレット内部の粉コークス比率の増加にともない低下する。これは、粉コークスの濡れ性が鉱石に比べて悪く、さらに比表面積が小さいため、構成粉体間の接触点が低下するためである。焼成ペレット強度は、ペレット内部の粉コークス比率の増加にともない低下する。この主要因として、焼成温度 900°C までは焼結化反応の遅れ、900°C から 1200°C までは、粉コークス消失による空隙率増加が挙げられる。焼結充填層内では、ペレット外周部に粉コークスを偏析配置することにより、ペレット周囲温度が急激に上昇し、気孔の成長を促進できる。

4) 鈇石の擬似粒子構造を制御するための予備処理プロセスとして攪拌操作に関する検討を行い、鈇石と水分の混合・分散挙動と擬似粒子径の変化に及ぼす影響を記述した。攪拌時間 50 s 以内の急激な擬似粒子径の低下は、分布の較差の収束速度と高い相関を示した。収束速度係数は攪拌羽根の回転数の増加にともない大きくなり、フルード数と高い相関を示す。微粉鈇石の増加および水分の低下にともない、収束速度係数は低下する。粒度および水分分布の収束速度係数は同程度であり、粉体と水分は高水分の微粉凝集体として分散する。混合時の擬似粒度変化を行列モデルで解析し、粒径低下の指標として崩壊度を定義した。崩壊度は攪拌羽根との衝撃力と擬似粒子強度の比で整理され、攪拌時間 50 s 以内の擬似粒子径の低下は、崩壊度と高い相関を示すことを確認した。

5) 前述した研究成果に基づき、微粉鈇石造粒時に生成する粗粒擬似粒子を選択的に解砕・整粒する新たな予備処理技術を提案し、その有効性を検証した結果を記述した。比表面積の大きいペレットフィードは水分存在下で相互に凝集し、ペレタイザー内で成長して粗粒となり特定箇所に偏在する。粗粒の偏析箇所に攪拌羽根を設置することで粗粒を選択的に解砕し、粒度分布を均一化出来る。攪拌羽根の回転数の増加により擬似粒子への衝撃力が増加し解砕可能な粒度範囲が拡大するが、羽根の衝撃圧と解砕効率の観点から、適正な攪拌羽根の形状および回転数が存在する。攪拌羽根を導入することにより、従来の造粒プロセスに比較して原料装入密度が低下するため、通気性および歩留が向上し、焼結生産率が増加することを確認した。

本研究の成果に基づき、今後予想される鈇石の微粉化および高品位微粉鈇への対応策を Fig. 6-1 に示す。微粉鈇石の使用量増加にともなう造粒性不良を是正し、焼結減産を抑止することが最大の目的となる。鈇石性状の変化にともなう水分浸透性の変化に対しては、鈇石と水分の相互作用に応じた添加水分量の管理や、造粒時間を適正化、鈇石と水分を強制的に混合する予備処理プロセスの導入が有効である(2-2、2-3 節)。粉コークスについては、鈇石の造粒工程後に粉コークスの被覆工程を設け、可能な限り擬似粒子の表層に粉コークスを被覆させることが望ましい(3 章)。そのためには、鈇石の造粒工程と粉コークスの被覆工程を分けるのが望ましい。微粉鈇で構成される脆弱な湿潤凝集体の生成を抑制し、核粉の二層構造の高強度の擬似粒子構造を構築するためには、造粒機の前に攪拌機を導入し、鈇石と水分の分散を強化することが有効である。微粉鈇石の比率や初期水分によって混合性能が変化するため(4 章)、攪拌回転数の増加や、攪拌時間の増加により、攪拌効果を向上させることが必要である。

従来の造粒プロセスでは PF の使用量は 20 mass%程度にとどまっているが、高品位微粉鉄の多量使用を可能にする一つのプロセス例として、PF の造粒中に発生する粗粒の擬似粒子を選択的に解砕し、粒度分布を適正化する技術が有効である(5章)。PF の配合率 30 mass%における鉄石中-125 μm 重量比率は、現状の鉄石を基準に計算すると 45 mass%となる。従来知見の外挿線上に PF 30 mass% 配合率の生産率ベースを取り、整粒プロセスにおける生産性向上効果(+0.16 t/h・m²)を図中に示す。

本研究成果を実機技術として展開することにより、従来活用が困難とされてきた鉄鉄石資源を積極的に利用することが可能となる。また、低品位鉄石の選鉄により得られる微粉鉄石を多量使用しつつ焼結鉄の生産率を確保することにより、粉コークスや副原料原単位の削減を通して CO₂ 排出量削減に寄与することが期待できる。

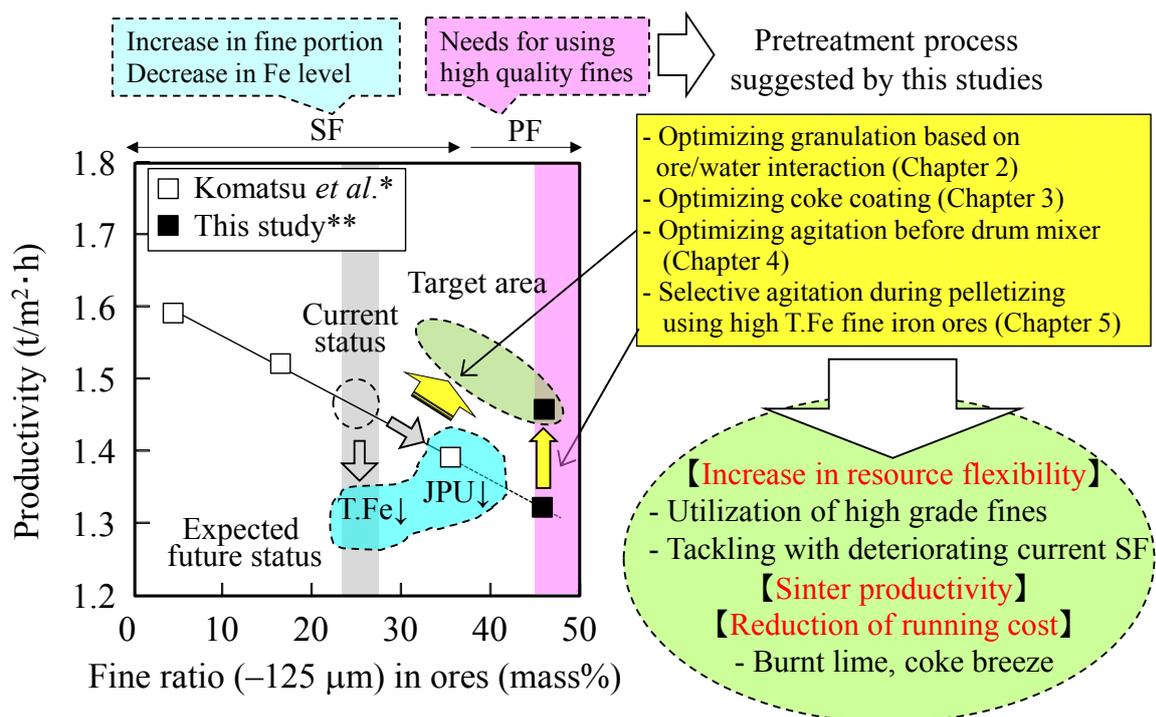


Figure 6-1. Summary of countermeasure for utilization of future iron ore resources.

*) O. Komatsu *et al.*: *CAMP-ISIJ*, 5(1992), p1042.

***) Fine ratio was calculated based on PF 30 mass% addition to current status. Plot of productivity in case of base HPS condition at this study was shown on extrapolation line and productivity from new method was plotted based on result of chapter 5.

謝辞

本学位論文を作成するにあたり、格別の御高配とご指導を賜りました東北大学大学院環境科学研究科 葛西栄輝教授に深甚なる感謝の意を表すとともに、論文審査において懇切なご指導を頂きました東北大学大学院環境科学研究科 岡崎潤教授、東北大学多元物質科学研究所 埜上洋教授、東北大学大学院環境科学研究科 村上太一准教授に厚く御礼を申し上げます。また、研究発表資料の作成にあたり、数々の有益なご指導を頂きました東北大学大学院環境科学研究科 Sergey Komarov 教授、東北大学多元物質科学研究所 柴田悦郎教授および東北大学大学院環境科学研究科 丸岡大佑助教に心より御礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり、豪州における2年間の留学研究の御指導を頂きました連邦科学産業研究機構(CSIRO)の Liming Lu 博士に心より感謝申し上げます。

本研究の推進にあたり、研究の機会をお与え頂きました JFE スチール(株)スチール研究所 曾谷保博所長、松岡才二副所長、津山青史前所長(現 JFE テクノリサーチ(株)代表取締役)をはじめ幹部の方々に心よりお礼を申し上げます。

論文執筆の機会を与えて頂きました JFE スチール(株)スチール研究所主席研究員 佐藤道貴博士およびスチール研究所製銑研究部長 松野英寿博士に、また、上司として直接ご指導、御助言を頂きました大山伸幸博士、主代晃一氏、山本哲也博士に心から厚く御礼を申し上げます。

本研究の推進に当たり、数値解析などで数々のご助言を頂きました JFE テクノリサーチ(株)岩崎克博氏に心よりお礼を申し上げます。実験遂行にあたりお世話になりました JFE スチール(株)スチール研究所製銑研究部、機械研究部、製銑部のスタッフの各位に深く感謝いたします。

最後に、本論文の執筆を陰ながら支えてくれた家族に感謝いたします。