

新規マラマンバ鉱石の鉱物特性評価と使用技術

Marra Mamba Ore, Its Mineralogical Properties and Evaluation for Utilization

岡 崎 潤^{*(1)} 樋 口 謙 一^{*(2)} 中 野 正 則^{*(3)}
 Jun OKAZAKI Kenichi HIGUCHI Masanori NAKANO

抄 録

新規マラマンバ鉱石は、豪州においてピソライト鉱石に次ぐ主要鉄鉱石と位置づけられ、本鉱石の使用技術確立は焼結部門における大きな課題である。新規マラマンバ鉱石の鉱物特性を調査し、その造粒性及び熔融性について、既存の鉱石との比較評価を行った結果を述べる。さらに、その結果に基づく本鉱石の多量使用技術についても考察した。

Abstract

New Maramamba ore is expected as the main ore that follows the Pisolite ores in Australia, and the establishment of the technology to use this ore is an important issue in the sintering section. In this report, the result of the investigation of the new Maramamba mineral characteristics and the comparison of the granulation ability and fusibility of this ore with those of the conventional ores is described. And the sintering technique for high blend of Maramamba based on this result is also mentioned.

1. 緒 言

豪州の鉄鉱石資源は、低りんブロックマン鉱石の枯渇化が進み、その延命策として結晶水(CW)の高いマラマンバ鉱石の開発¹⁾が行われた。2002年にはウエストアンジェラス鉱石、2003年にはMAC鉱石が単味で出荷された²⁾。また、現在の低りんブロックマン鉱石にもマラマンバ鉱石が混入されており²⁾、主要銘柄のピソライト鉱石に加えて、今後の豪州鉱石はCWの増加が急速に進むといえる。豪州の鉄鉱石資源において、マラマンバ鉱石はピソライト鉱石に次ぐ主要鉱石と位置づけられ、本鉱石の使用技術の確立は、焼結部門における大きな課題である。

マラマンバ鉱石の基礎性状に関しては、これまでに幾つか報告されている³⁻⁹⁾。今後の更なる増加やピソライト鉱石との同時使用などを考慮した場合、本鉱石の鉱物特性について十分に理解しておく必要があると考えられた。

本報では、マラマンバ鉱石の鉱物特性調査結果をもとに、本鉱石の評価について再整理することにした。

2. 鉄鉱石の鉱物特性評価

2.1 鉱石試料

マラマンバ鉱石としては豪州産の鉱石W^{3,4)}を使用した。試料は、ドラムサンプル(350 kg)を全量乾燥後、任意の粒度に篩い分けた。また、マラマンバ鉱石の比較として以下の銘柄鉱石を用いた。

ブラジル産鉱石はヘマタイト鉱石の鉱石Aと鉱石Bを選んだ。豪州産ヘマタイト鉱石からは、低りん鉱石C及び低りん鉱石Dを選んだ。ピソライト鉱石は、高Al₂O₃の鉱石Eと低Al₂O₃の鉱石Fを選んだ。インド産鉱石は高ゲーサイト鉱石Gを選んだ。

2.2 評価方法

2.2.1 基礎性状

2.2.1.1 粒度分布

鉱石中の微粉量は造粒性に大きく影響することから、ここでは、試料鉱石中の微粉部にあたる0.125 mm以下の割合を求めた。

2.2.1.2 化学組成

試料は、擬似粒子中核粒子となる2.0~2.8 mm粒子と付着粉となる0.5 mm以下の粒子とした。分析項目は、主要成分であるT.Fe, SiO₂, Al₂O₃, CWを対象とした。ここで結晶水(CW)の分析はカルルフィッシャー法¹⁰⁾を採用した。

2.2.1.3 鉱物組織

2.0~2.8 mmの粒子を選び光学顕微鏡観察を行った。また、鉱石粒子を構成する酸化鉄の形態(全てがヘマタイト組織、ヘマタイトが主体で残りがゲーサイト組織、ゲーサイトが主体で残りがヘマタイト組織、全てがゲーサイト組織)から、粒子を4つのタイプに分類した。観察した粒子数は約120個である。

2.2.1.4 気孔量と気孔径分布

水銀圧入式ポロシメータにより200 μm以下の気孔について測定した。試料は2.0~2.8 mm粒子とした。これは焼結用鉄鉱石ではこの

^{*(1)} 環境・プロセス研究開発センター
 製鉄研究開発部 主任研究員 科博
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 Tel: (0439)80-2837

^{*(2)} 製鉄研究開発部 主任研究員 工博

^{*(3)} 製鉄研究開発部 主幹研究員 環博

粒度が最も多く、かつ擬似粒子の核に成りやすいためである。

2.2.1.5 脈石形態

試料は2.0 mm以下の粒子を水洗し、その上澄み液中の浮遊粒子の中から採取した。脈石の同定は、形状は透過電子顕微鏡 (TEM) で、組成はエネルギー分散型分析装置 (EDS) を用いて、脈石鉱物と思われる約30試料について調査した。

2.2.2 造粒性

2.2.2.1 細粒鉱石の付着力

造粒性は、擬似粒子中核粒子となる粗粒鉱石の表面構造の影響が大きいと考えられるが^(11,12)、核粒子の表面に一旦微粉が付着すれば、その後の造粒は微粉の造粒性に支配されると思われる。そこで、本報における造粒性は微粉の付着力から評価することにした。したがって、本法により測定した付着力が高いほど造粒性は良好と判断できる。試料は0.5～1.0 mm, 0.25～0.5 mm, 0.125～0.25 mm, 0.063～0.125 mm, 0.063 mm以下の粒子をそれぞれ20 mass%づつ混合したものをを用いた。測定方法は引っ張り破断法⁽¹³⁾を採用し、添加水を0～15 mass%の範囲で変化させながら測定した。

2.2.2.2 吸水性

吸水性は遠心含水等量法⁽¹⁴⁾を採用した。試料は、擬似粒子中核粒子となる2.0～2.8 mm粒子と付着粉となる1.0 mm以下の粒子とした。1.0 mm以下の粒度構成は付着力測定試料に準じた。本法で測定した値が高い鉱石ほど水を吸収し易いと判断した。本法による結果は、造粒時の最適水分を決定する際の目安となる。

2.2.3 溶解性

2.2.3.1 融液浸透性⁽¹⁵⁾(図 1(a))

ここでは、擬似粒子の付着粉層をモデル化した鉱石タブレットと、初期融液組成の試薬タブレットによる焼成実験を行った。鉱石は、0.25 mm～0.5 mm粒子を50 mass%と0.25 mm以下の粒子50 mass%を混合後金型ダイスに装入し、4 MPaの圧力でタブレット(15 mm径 × 5 mm高さ)を作製した。初期融液としては、Phillipsら⁽¹⁶⁾のCaO-Fe₂O₃ 2元系状態図の共晶組成に近いCaO = 26 mass%, Fe₂O₃ = 74 mass%の組成を採用した。Fe₂O₃試薬とCaO試薬を乳鉢で20分間混合し、4 MPaの圧力でタブレット(5 mm径 × 5 mm高さ)を作製した。

実験装置を図1に示す。鉱石タブレット上面の中心部に試薬タブレットをのせ、それをNi製坩堝(20 mm径 × 15 mm高さ)に入れて、空気雰囲気電気炉内で焼成した。焼成は実機焼結操業に近似させ、1100 から1290 までを1分かけて昇温し、1290 から1100 までを3分かけて冷却した。1100 になった時点で直ちに炉外へ取り出し空冷した。初期融液の浸透状況は、試料中央部を垂直に切断、研磨し、融液が浸透した距離を実測した。

2.2.3.2 CaOとの同化性(図 1(b))

実験は、鉱石と石灰石を用いたモデル擬似粒子による微小充填層焼成実験⁽¹⁷⁾とした。擬似粒子は、2.0～2.8 mmの鉱石粒子に0.5 mm以下の石灰石を水で造粒して作製した。擬似粒子のCaO/鉱石の質量比(CaO/Ore)は実機配合原料に近似させてCaO/Ore = 0.1とした。この擬似粒子をNi製坩堝(20 mm径 × 15 mm高さ)に充填して、空気雰囲気電気炉内で1300 まで加熱した。焼成は図1の電気炉を用いて実機焼結操業に近似させ、1100 から1300 までを1分かけて昇温し、1300 から1100 までを3分かけて冷却した。1100 になった時点で、直ちに試料を炉外へ取り出して空冷した。焼成後の試料については、坩堝底面から5 mmの位置を切断、研磨して鉱物組織などを観察した。また5倍に拡大した試料断面組織の空隙率()を画像処理で求めた。は(1)式により定義した。

$$= 1 - (V1 / V0) \times 100(\%) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、

: 空隙率 (%)

V0 : Ni坩堝の断面積 (cm²)

V1 : V0 - (気孔を含まない焼結体の面積) (cm²)

3. 結果と考察

3.1 基礎性状

3.1.1 粒度分布

各鉱石の0.125 mm以下の存在比率を図2に示した。この結果からマラマンバ鉱石Wは微粉が多いことが特徴といえる。また、図3に示すように、0.5 mm以下粒子のCW値が高いことから、微粉部には

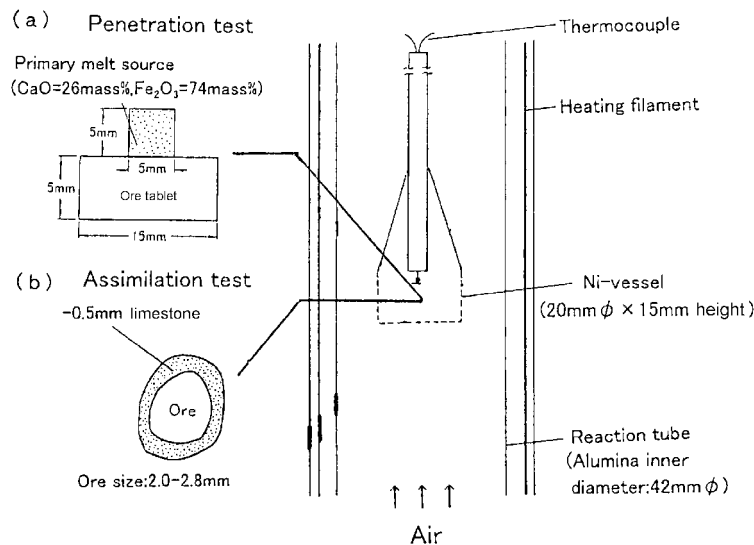


図1 実験装置の概要図
Schematic diagram of experimental apparatus

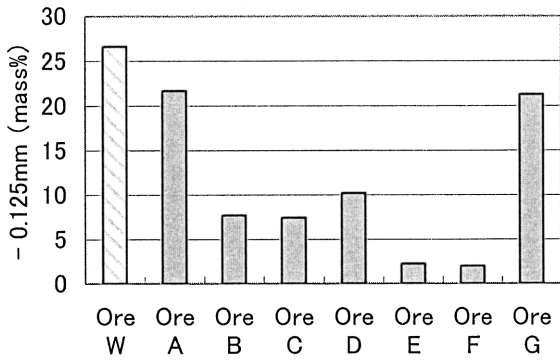


図2 各鉱石中 - 0.125mm粒子の割合
Comparison of mass fraction of - 0.125 mm in each ore

ゲーサイトが多いと推測される。

3.1.2 化学組成

図3に2.0~2.8mm粒子と0.5mm以下粒子の化学組成を示す。ヘマタイト鉱石Aを除けば、2.0~2.8mm粒子と0.5mm以下粒子との成分差は同程度といえる。マラマンバ鉱石Wは高CWであるが、T.Feは低りん鉱石C及び低りん鉱石D並みである。また、既存の豪州鉱石に比べ、SiO₂は約2.5 mass%、Al₂O₃は約1.6 mass%と脈石成分が少ないことも大きな特徴といえる。

3.1.3 鉱物組織

図4に顕微鏡観察結果を示した。低りん鉱石Cは、20μm程度のヘマタイト(マイクロプレイティヘマタイト)が集合した構造であり、これは低りん鉱石Dも同様であった(図4(c))。一方、マラマンバ鉱石Wは、微細なゲーサイトと50~100μm程度のマータイト(マ

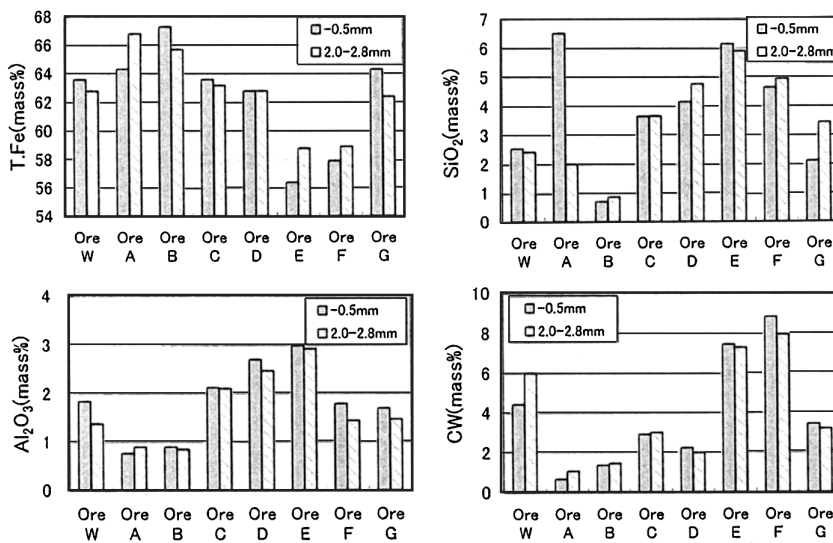


図3 粗粒鉱石(2.0~2.8mm)と細粒鉱石(-0.5mm)の化学組成
Chemical compositions of coarse ores (2.0 - 2.8 mm) and fine ores (- 0.5 mm)

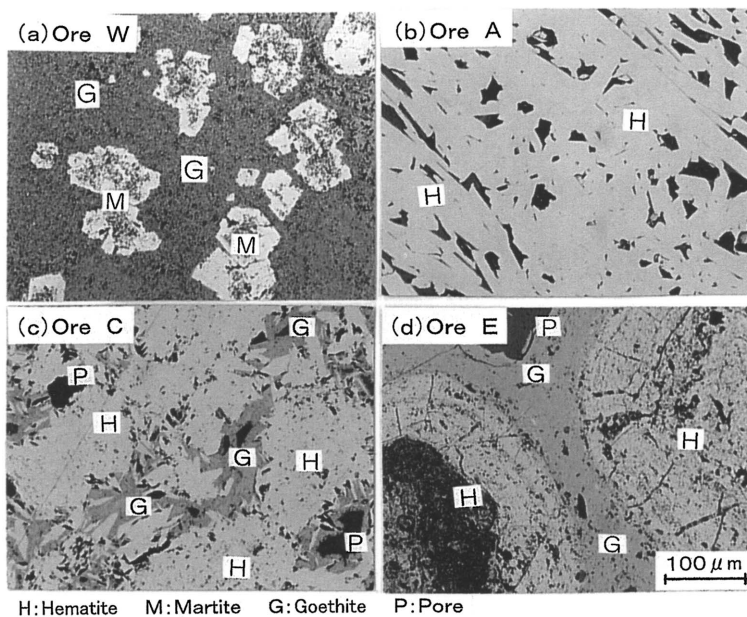


図4 鉱石粒子の鉱物組織
Microstructure of ores before heating

グネタイトの結晶形状を持つヘマタイト)が混在している組織である(図4(a))。また、マータイト粒子は表面が非常に平滑であることが特徴である。

鉱石粒子を構成する酸化鉄の存在比率を調べた結果を図5に示す。ここでは同じ豪州産の低りん鉱石C及び低りん鉱石Dの結果と比較した。まず、低りん鉱石C及び低りん鉱石Dは、ヘマタイト主体の粒子が約60%を占めている。一方、マランバ鉱石Wは、全てがゲーサイトやゲーサイトとマータイトが共存する粒子が全体の約60%を占めていた。この組織の差は、マランバ鉱石Wと低りん鉱石では、BIF形成以降の鉱化作用が異なっているためと考えられる¹⁾。

3.1.4 気孔量と気孔径分布

図6に200µm以下の気孔量を示した。マランバ鉱石Wの気孔量は0.084 cm³/gと、低りん鉱石C及び低りん鉱石Dのそれに比べ多く、多孔質の高Al₂O₃ピソライト鉱石E、低Al₂O₃ピソライト鉱石F及び高ゲーサイト鉱石G並みであった。

マランバ鉱石Wの気孔は、0.01~10µmに多く分布していた。ピソライト鉱石の場合は0.01~0.05µmの気孔が多く、低りん鉱石C及び低りん鉱石D、高ゲーサイト鉱石Gは0.01~100µmまで広い範囲に分布していた。これは、図5で示すように鉱石を構成する酸化鉄の存在比率の差によるものと考えられる。

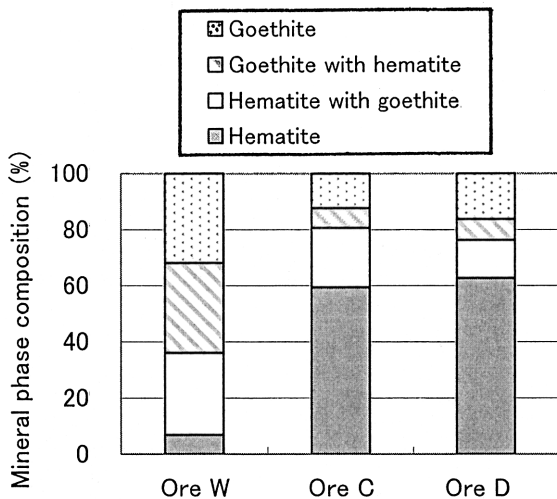


図5 粗粒鉱石中の鉱物組織比率(酸化鉄比率)
Comparison of type distribution of iron oxide of coarse ores (2.0 - 2.8 mm). Hematite grains of Ore W exhibited martite structure

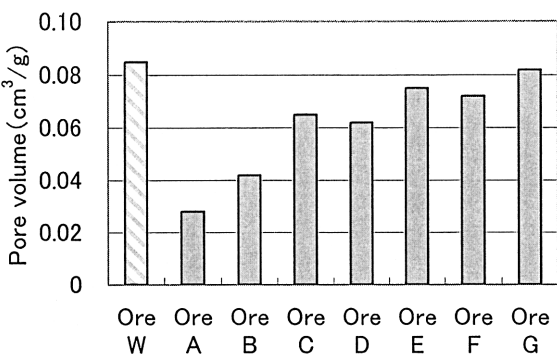


図6 粗粒鉱石の気孔量比較
Comparison of porosity of coarse ores (2.0 - 2.8 mm)

3.1.5 脈石形態

TEM観察から、棒状と六角板状の結晶が確認された(図7)。その比率は前者が約70%に対し後者は約30%と少ない。結晶の形状とEDS分析から後者がカオリナイトと考えられる。なお、低りん鉱石Cの場合は、その殆どが六角板状の結晶であった¹⁸⁾。

3.2 造粒性

3.2.1 細粒鉱石の付着力

図8に測定結果を示す。既存の豪州産の場合、最大付着力を示す水分は5~6mass%であるが、マランバ鉱石Wの場合、水分が10mass%のところまで最大付着力が現れた。その時の付着力は13g/cm²程度であり、既存の豪州産に比べると低く、難造粒性のブラジル産鉱石に近いことが分かった。

3.2.2 吸水性

図9に測定結果を示す。マランバ鉱石Wはいずれの粒子径でも他の鉱石に比べ吸水性が大きい。特に1mm以下の粒子では従来の豪州産鉱石の2倍近い値となった。

3.3 融溶性

3.3.1 融液浸透性

融液浸透距離は、実機操作における焼結鉱の強度、歩留の管理指標として活用している¹⁵⁾。この値が高いほど強度、歩留が良好と判

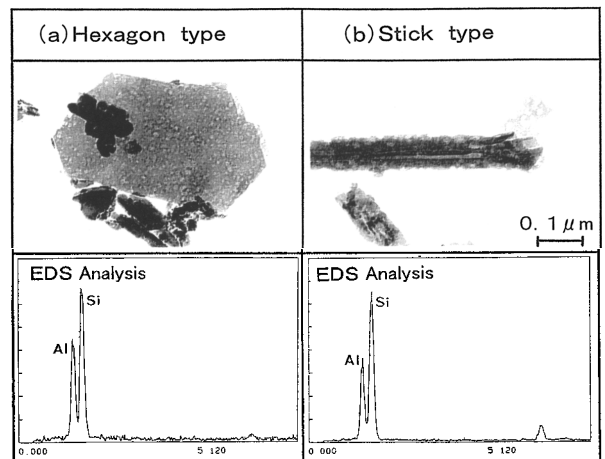


図7 鉱石Wの脈石とその組成(TEM像)
Morphology and chemical composition of gangue minerals of Ore W (TEM image)

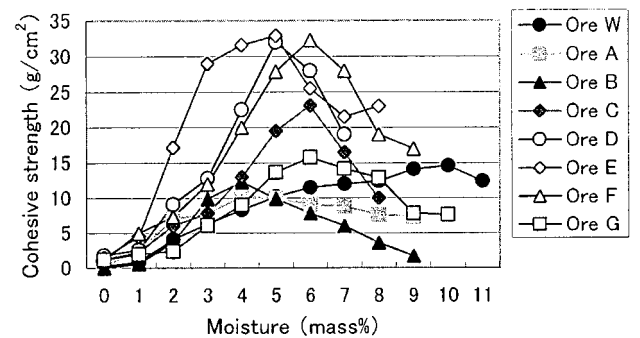


図8 各水分値における細粒鉱石の付着力
Cohesive strength of fine ores (< 1mm) for various moisture content

断できる。図10に測定結果を示した。既存の豪州鉱石の融液浸透距離は1.3mm程度であるが、マラマンバ鉱石Wは3.0mmと大きい。この理由として、既存の豪州鉱石に比べ脈石量が少ないことがあげられる。著者らは、 SiO_2 と Al_2O_3 量が多いほど浸透距離が小さくなるこ

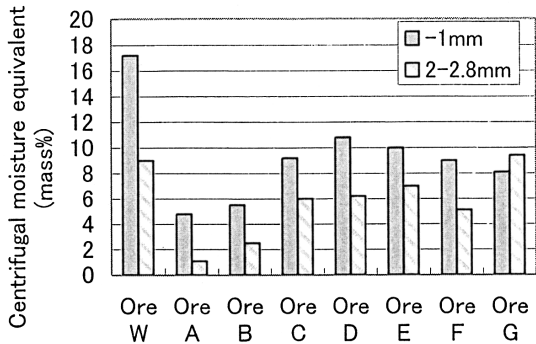


図9 粗粒鉱石と細粒鉱石の遠心含水等量

Comparison of centrifugal moisture equivalent of coarse ores (2.0 - 2.8 mm) and fine ores (- 1 mm) by ore kind

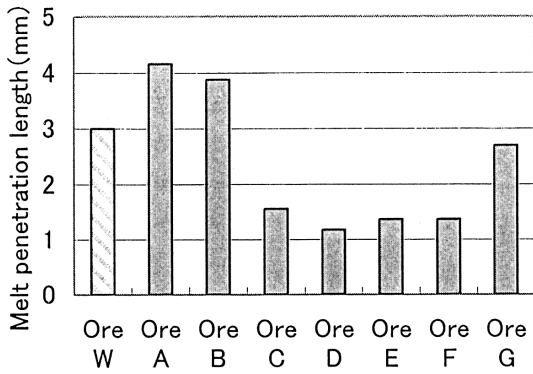


図10 融液浸透距離測定結果

Measurement results of melt penetration length of melt from fine ores

とを明らかにしている¹⁵⁾。

3.3.2 CaOとの同化性

同化後のマクロ断面組織を図11に示す。マラマンバ鉱石Wの組織は、高 Al_2O_3 ピソライト鉱石Eに近く、焼結体中には多数の気孔が生成している。したがって、焼結体の強度は低いと推測される。次に、焼結体の空隙率を図12に示す。マラマンバ鉱石Wの空隙率は約50%と他の鉱石に比べ高い。粗粒鉱石の同化性は、焼結鉱の強度、歩留を低下させる原因の一つになると考えられる。

4. マラマンバ鉱石の鉱物特性からみた評価

4.1 造粒性評価

マラマンバ鉱石の造粒性改善には付着力を向上させる必要がある。その対策としては高水分造粒が一つの方法と言える。しかし、図8に示すようにマラマンバ鉱石の場合、添加水分を増加させても付着力はあまり改善されない。その理由として以下のことが考えられる。まず、図7に示すように造粒に寄与する脈石鉱物(カオリナイト)が少ない。さらに、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察から、マラマ

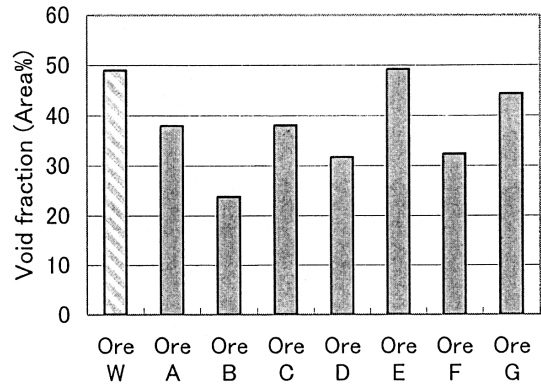


図12 同化後焼成体の空隙率測定結果

Measurement results of void fraction of sinter after assimilation tests

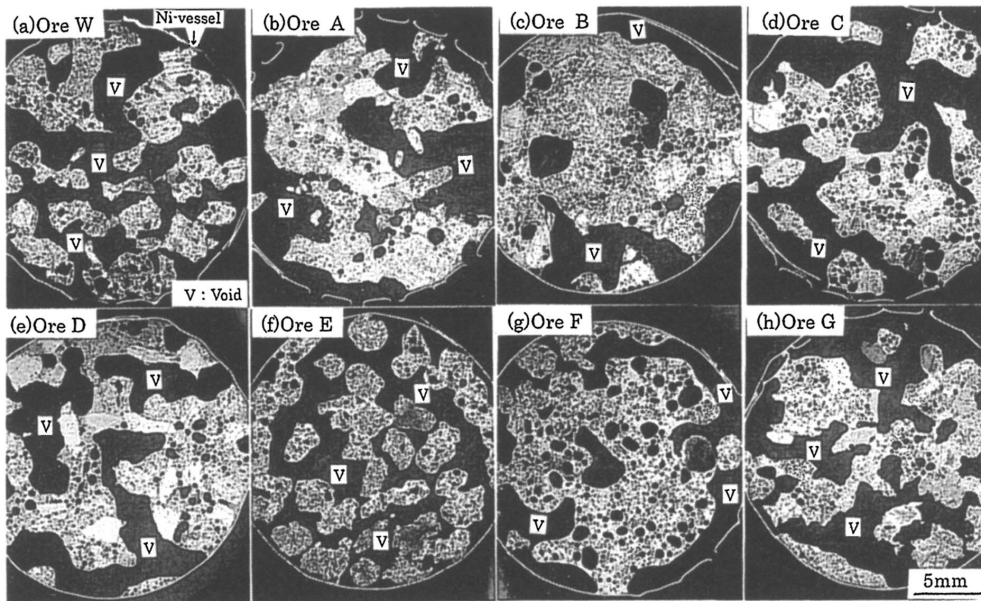


図11 同化試験後のマクロ組織 (CaO/Ore = 0.1, maximum heating temperature: 1 300)
Macro images of sintered ores after assimilation tests

ンバ鉱石Wの表面には20~30 μ mの気孔の存在が確認された(図13(a))。これは、添加した水が表面の気孔を介して鉱石内へ吸収される可能性が大きいことを示唆している。すなわち、造粒に寄与する水分が鉱石表面に残留し難い構造を有している。したがって、マランバ鉱石の造粒性を改善するには、後述の如く事前造粒処理が重要と考えられる。

4.2 溶解性評価

擬似粒子の核となる粗粒鉱石の同化性改善が必要といえる。すなわち、焼成温度が1300 付近では結合に必要な融液量が十分に生成しないためである。その原因として以下の同化挙動が考えられた。

マランバ鉱石Wの同化部の顕微鏡観察から、鉱石粒子の中心部ではカルシウムフェライトが確認された(図14(a, b))。これは本鉱石が多孔質であるため、生成したカルシウムフェライト系融液が気

孔を介して鉱石内部へ浸透したためと推察される。

次に、SiO₂量の多い粒子は殆ど同化せず、粒子表面はシリケート融液に包まれていた(図14(c, d))。これは、粒子表面で生成したカルシウムフェライト系融液に鉱石中のSiO₂が溶け込み、高融点のシリケートスラグに変化するためと考えられる¹⁹⁾。

一方、附着粉となる微粉部の融液浸透性は既存の豪州鉱石に比べ良好であった。したがって、微粉部は歩留や強度には有効に作用すると考えられる。

以上、マランバ鉱石Wの場合、擬似粒子中核となる粗粒部と附着粉となる細粒部では溶解性が異なることが明らかになった。したがって、本鉱石の多量使用にはこれらの特徴を考慮した擬似粒子構造設計が重要である。

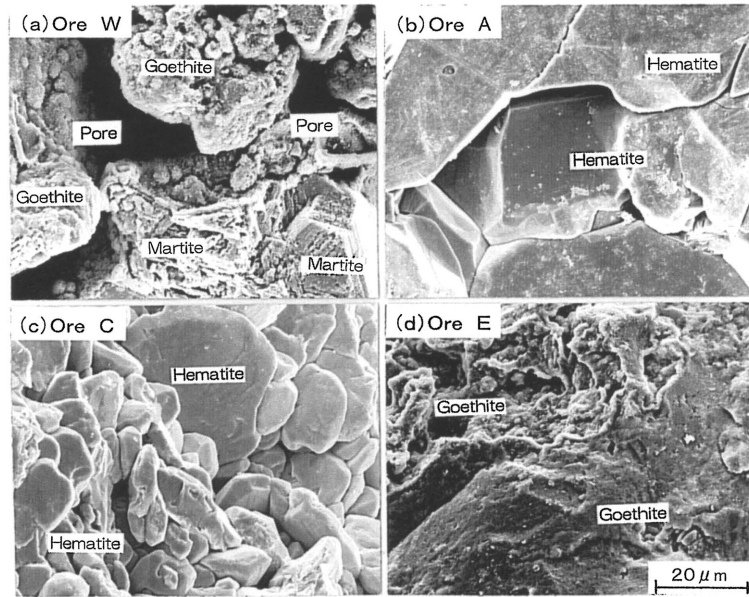


図13 各鉱石表面のSEM像
SEM images of ore surfaces

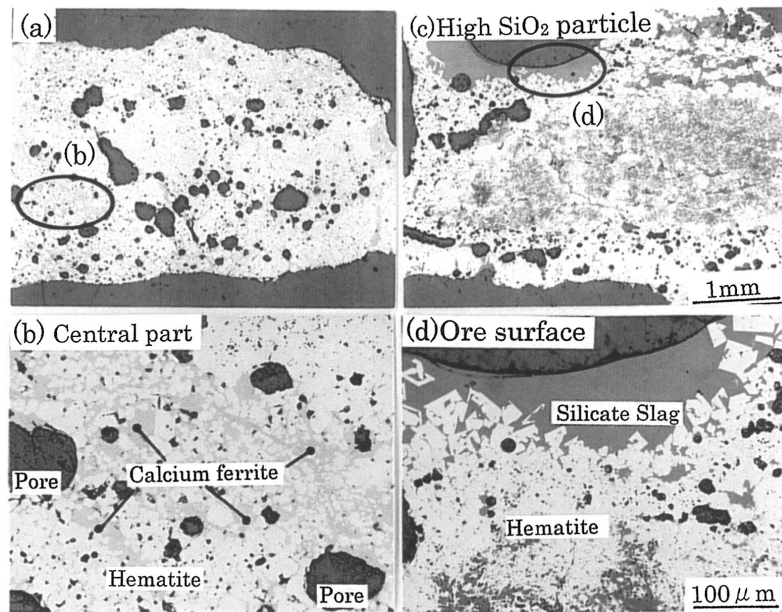


図14 W鉱石同化後のマイクロ組織観察
Microstructures of sinter using Ore W after assimilation test. Magnification is $\times 20$ for (a) and (c), $\times 200$ for (b) and (d)

5. マラマンバ鉱石の焼結性に関する考察

マラマンバ鉱石焼結時の問題点を、豪州BHP社で行われた焼結鍋試験結果²⁰⁾から考察してみる。マラマンバ鉱石としてはMAC鉱石を使用している。MAC鉱石もマラマンバ鉱石Wと同様の鉱物特性を有している。

焼結鍋試験結果を図15に示す。例えば、配合1と配合2の比較から、水分ほぼ一定でMt. Newman鉱石(本報低りん鉱石D)をMAC鉱石に30%振り替えると、タンブラー強度が低下し、コース原単位が増加した。また、配合3から配合6のように、MAC鉱石配合量に合わせて原料水分を調整すると、コース原単位は若干増加するが、強度は確保されることが確認された。すなわち、マラマンバ鉱石の多量使用には原料水分の増加が必要であることを示唆している。この結果は、本報の造粒性評価で述べた付着力測定の結果と概ね一致している。

6. マラマンバ鉱石使用技術

国内におけるマラマンバ鉱石を対象とした多量使用技術は、1987年に実機化された旧NKK(現JFE)におけるミニペレットプロセス²¹⁾がある。本法により福山製鐵所第4焼結工場において最大10mass%のマラマンバ鉱石を連続的に使用した経緯がある。また、1988年に

福山製鐵所第5焼結工場で稼働したHPSプロセス²²⁾では15mass%使用することを可能とした。最近ではマラマンバ鉱石使用技術として事前攪拌処理が有効との報告がある²³⁾。また、新日本製鐵で開発した選択造粒法²⁴⁾もマラマンバ鉱石の使用技術には有効と考えられる。さらに、葛西らが提示したMEBIOS法²⁵⁾は、マラマンバ鉱石をペレット化することで多量使用を可能にできる画期的な使用技術と言える。これらの使用技術は、マラマンバ鉱石の多量使用には事前造粒処理が重要であることを示唆している。

7. 結 言

新規マラマンバ鉱石である鉱石Wの鉱物特性について調査し、以下のことが明らかになった。

高CWで微粉が多く多孔質構造である。しかし、既存の豪州鉱石に比べ脈石量は少ない。

多孔質構造であるため吸水性が大きいことから、造粒には高水分が必要である。しかし、脈石鉱物であるカオリナイトが少ないため、高水分にしても付着力はあまり改善されない。

擬似粒子中付着粉となる細粒鉱石の融液浸透性は良好である。したがって、歩留、強度には有効に作用すると考えられる。

擬似粒子中核粒子となる粗粒部は、CaOとの同化により空隙の多い構造になる。これは、結合に必要な融液が不足しているた

Blend	Composition
1	Blend containing 100% Mt. Newman high grade fines; Basicity: 1.8; MgO: 1.5
2	Blend containing 70% Mt. Newman high grade fines, 30% MAC; Basicity: 1.8; MgO: 1.5
APB	Asia Pacific Blend (APB) containing ores from Australia, Brazil, India and Venezuela
3	Replacing 25% Mt. Newman high grade fines in APB with 20.8% Mt. Newman high grade fines and 4.2% MAC fines
4	Replacing 25% Mt. Newman high grade fines in APB with 16.7% Mt. Newman high grade fines and 8.3% MAC fines
5	Replacing 25% Mt. Newman high grade fines in APB with 25% MAC fines
6	Replacing 25% Mt. Newman high grade fines in APB with 13.4% Mt. Newman high grade fines and 8.3% MAC, 3.3% OB29

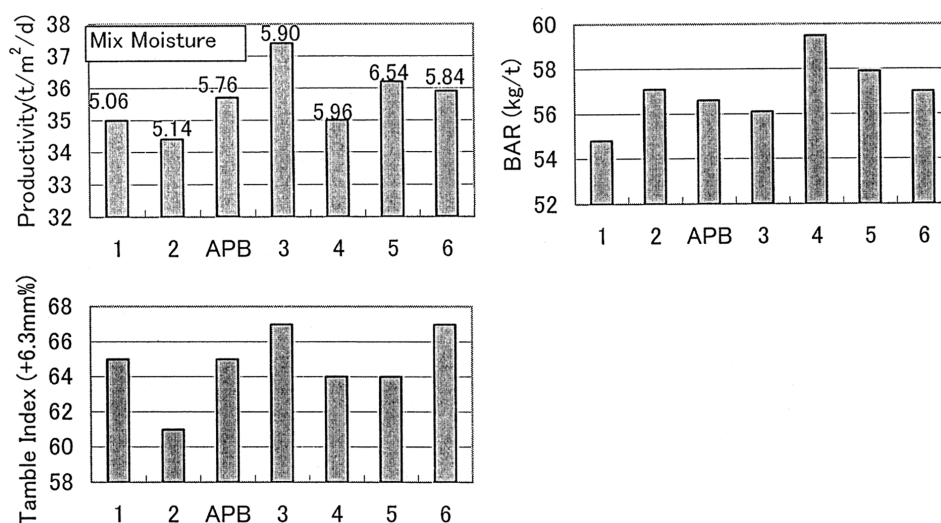


図15 焼結鍋試験におけるマラマンバ鉱石(MAC鉱石)の評価²⁰⁾

Pot test results for evaluation of the influence of Marra Mamba ores (MAC) on sintering performance conducted by BHP Billion²⁰⁾

めであり、本鉱石の多孔質構造に起因する。一方、微粉部の融液浸透性は良好であり、歩留や強度には有効に作用する。マランバ鉱石の多量使用技術としては、事前処理による造粒強化が有効であり、特にペレット化は多量使用を指向できる技術と考えられる。

参考文献

- 1) Hida, Y., Nosaka, N.: Tetsu-to-Hagané. 78, 960(1992)
- 2) Nagano, K.: Tetsu-to-Hagané. 90, 51(2004)
- 3) Okazaki, J., Nakano, M., Hosotani, Y.: CAMP-ISIJ. 14, 187(2001)
- 4) Okazaki, J., Hosotani, Y.: CAMP-ISIJ. 14, 952(2001)
- 5) Loo, C.E., Bewsher, A., Hutchens, M.F.: CAMP-ISIJ. 12, 172(1999)
- 6) Hida, Y., Nosaka, N.: CAMP-ISIJ. 16, 52(2003)
- 7) Dukino, R., Inghand, B., Hutchens, M.F.: CAMP-ISIJ. 16, 173(2003)
- 8) Waters, A., Khosa, J.: CAMP-ISIJ. 17, 124(2004)
- 9) Clout, J., Manuel, J., Bergstr, R., Waters, A.: CAMP-ISIJ. 17, 125(2004)
- 10) JIS. M 8211
- 11) Katsuhiko, K.: Fusen. 28, 99(1981)
- 12) Maeda, T., Shimizu, M., Fukumoto, T.: CAMP-ISIJ. 16, 83(2003)
- 13) Rumpf, H., Schubert, H.: J. Chem. Eng. 7, 83(1974)
- 14) Haruna, J., Suzuki, S., Yamada, H.: Tetsu-to-Hagané. 70, 103(1984)
- 15) Okazaki, J., Higuchi, K., Hosotani, Y., Shinagawa, K.: ISIJ. Int. 43, 1384(2003)
- 16) Phillips, B., Muan, A.: J. Am. Ceram. Soc. 41(11), 488(1958)
- 17) Okazaki, J., Hida, Y.: CAMP-ISIJ. 2, 47(1989)
- 18) Okazaki, J., Hida, Y.: CAMP-ISIJ. 6, 898(1993)
- 19) Hid, Y., Okazaki, J., Ito, K., Hirakawa, S.: Tetsu-to-Hagané. 78, 1013(1992)
- 20) Loo, C.E., Bewsher, A., Hutchens, M.F.: CAMP-ISIJ. 12, 174(1999)
- 21) Nakajima, R., Komatsu, O., Shimizu, M., Inoue, H., Takagi, A.: Tetsu-to-Hagané. 73, 765(1987)
- 22) Niwa, Y., Sakamoto, N., Komatsu, O., Noda, H., Kumasaka, A.: ISIJ.Int. 33, 454(1993)
- 23) Matsumura, T., Okata, T., Yamagata, T.: CAMP-ISIJ. 16, 910(2003)
- 24) Haga, T., Oshio, A., Kasama, S.: Tetsu-to-Hagané. 83, 169(1997)
- 25) Kasai, E.: CAMP-ISIJ. 15, 718(2002)