



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

鉄鉱石中の水分移動挙動

Intra-particle Water Migration Dynamics

樋口隆英 JFE スチール (株)
スチール研究所
主任研究員

Takahide Higuchi

1 はじめに

今回、第29回澤村論文賞を受賞させて頂いた拙著「Intra-Particle Water Migration Dynamics during Iron Ore Granulation Process」を紹介させて頂く機会を得た。本論文は、筆者がオーストラリアの連邦科学産業研究機構 (CSIRO: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) に2年間留学させて頂いた間に実施した研究内容を、CSIRO Mineral Resources部門のLiming Lu 博士および東北大学大学院環境科学研究科の葛西栄輝教授にご指導頂きながら執筆したものである。このような栄誉ある賞を頂く事が出来た事を二人の恩師に深く感謝申し上げるとともに、本研究のきっかけや論文掲載に至るまでの経緯、今後の発展性についてのご紹介させて頂き、少しでも今後の将来を担う研究者のヒントになれば幸いである。

2 本論文の研究対象

高炉で使用される主要な原料の一つである焼結鉱は、粉状の鉄鉱石を焼結機で塊成化して製造される。焼結機では点火炉で着火された後、下方吸引しながら焼結反応を進行させるため、原料充填層の空隙を確保し通気性を向上させる事が重要である。そのためには、粉状鉄鉱石は予めドラムミキサーやペレタイザーで調湿しながら転動造粒され、直径3~4 mm程度の顆粒 (擬似粒子) にサイズアップされる。擬似粒子の大きさは鉄鉱石の種類や水分量に依存するが、水分量が適正値を外れると粒子サイズが不揃いとなり焼結ベッドの通気性が低下する。その為、鉄鉱石の種類や性状に応じて適正な水

分量を添加する必要がある。鉄鉱石の空隙構造は産地毎に大きく異なっており、仮に測定された含水率が同じであったとしても表面の濡れ状態は全く異なる。調湿という操作は (a) 粉体表面での濡れ (b) 粉体粒子内部への水分吸収 (c) 粉体粒子間への水分浸透、という3つの作用に分けて考えられる。実際の焼結プロセスでは何種類もの鉄鉱石をブレンドして使用しており、調湿された水分の行方を追跡することは容易ではない。留学当初は、(c) の浸透現象について土質力学的なアプローチで透水係数などを測定し、原料粒子群中の水分浸透速度を検討しようと考えていた。しかし、Lu 博士からは鉄鉱石中の核粒子 (擬似粒子の核となる大きさの粒子) と付着粉のそれぞれについて水分の相互作用を切り分けて検討してはどうかとアドバイスされた。実際、種々の粉鉄石について飽和水分 (Saturation water) を標準的に評価¹⁾する手法は既に報告されているものの、手間が掛かるせいか、それほど多くの知見がある訳ではなかった。そこで、とりあえず手始めに日本から持ち込んだ代表的な鉄鉱石を用いて粒子内部の飽和水分について検討する事にした。本論文では、鉄鉱石の造粒過程の、特に篩目1 mm以上の粗大な粒子内部への水分移動挙動に着目して検討した。

3 該当論文の概要

鉄鉱石として豪州産とブラジル産の4種類の粉鉄石を用い、篩目4.75 mm, 2.8 mm, 1.0 mmで分級した試料を水洗して付着粉を除去したものを供試した。試料約50 gを一定深さの水浴中に含浸させ、一定時間経過後に水浴から取出して表面の水分をペーパータオルで丁寧に除去し、湿润粒子の含水

* [今回の対象論文]

樋口隆英, Liming LU, 葛西栄輝: 「Intra-Particle Water Migration Dynamics during Iron Ore Granulation Process」, ISIJ International, Vol.57(2017), No.8, pp.1384-1393 (第29回澤村論文賞受賞)

率を測定した。また、鉱石粒子毎の気孔率や気孔径分布を、水銀ポロシメトリー法、真密度・骨格密度測定などを用いて評価した。個々の粒子を鉱物組織毎に分別した試料を用意して、水分の吸収挙動に及ぼす鉱物組織の影響も調査した。Fig.1に飽和度（気孔体積に占める浸透水分の比率）の浸透時間依存性を示す。浸透時間60 s程度で粒子内に存在する開気孔の約7~8割は水で満たされるが、完全な飽和に達するには数日程度を要する。さらに、24時間浸透させた場合の飽和度は、鉱石の気孔率とは必ずしも一致しない事がわかった。そこで、毛細管内の水の流れに関するHagen-Poiseuille式^{2,3)}を基に、鉱石固有の気孔径分布と、新たに閉塞空気の影響を考慮した新規モデルを構築した。本モデルでは、浸透の駆動力である毛管力と内圧等による反力がバランスするまでの飽和度の経時変化を予測出来る。本モデルで得られた平衡飽和度と実験で得られる吸収水分には相関がみられた。多孔質かつ微細な気孔を多く有する鉱石では、微細気孔ほど毛管力が大きいために飽和度が高くなる。一方、緻密質かつ粗大な気孔を多く有する鉱石では、粗大気孔では毛管力が小さいために短時間で部分的な浸透平衡に到達するが飽和度は低くなる。

4 論文執筆の経緯

4.1 着想から実験

粒子内部への水分吸収挙動については、鉄鉱石の吸収水分量は概ね気孔率で整理され、吸収には長い時間がかかる事が知られている⁴⁾。筆者が採用した保持水分の測定方法は単純な浸透法であるが、最も重要な操作は付着粉と表面水分の除去である。付着粉は、篩に入れた粒子をスプレーガンで徹底

的に洗って除去する。普段見慣れた色の鉄鉱石がカラフルに変貌するので最初の内は楽しい。しかし水が透明になるまで続くハードな作業である。表面水分の除去とは、濡れた小さな粒子群をペーパータオルで拭き取る作業であるが、時間をかけすぎると粒子が乾燥してしまい再現性が失われる。拭き取る目安は、粒子表面の光沢が消えて粒子同士が付着することなく“ころころ”と転がる状態であるが、いかに短時間かつ一定時間でこの状態に仕上げるかが重要である。遠心脱水法と比較して、物理的に付着水分を除去できる利点はあるが、実験者の技量に大きく依存し注意深くかつ速やかな作業が必要となる。実験前はこのような原始的な手法に懐疑的であったが、操作方法が一定であれば再現性の有るデータを得ることができることには驚いた。

色々な条件で水分吸収挙動を測定していく中で、1週間水浸させても吸収量が飽和せず、吸収速度が非常に小さい鉱石がある事に気付いた。サンプルの粒径を変えて複数回測定しても吸収が遅いという結果は変わらない。用意した鉄鉱石全てについて、水銀ポロシメトリーで測定した貫入気孔体積や、真密度・骨格密度から算出した気孔率の2通りの方法で吸収量を整理してみたが、やはり傾向をうまく説明できないデータが有り、自分が思っていたほど簡単な現象ではないと感じた。

ところで、粒子内への水分吸収挙動をより直接的に実感するには、鉱石粒子に水を直接滴下すれば良い。鉱石粒子の何粒かを乳鉢等の容器に入れ、スポイトで水滴を1滴だけ滴下し、スパチュラ等で馴染ませてやる。例えば、Fig.2に示す鉱石AおよびBに見られるVitreous goethite (vG) やOcherous goethite (oG) といった水酸化鉄を多く含む鉱石粒子の場合、

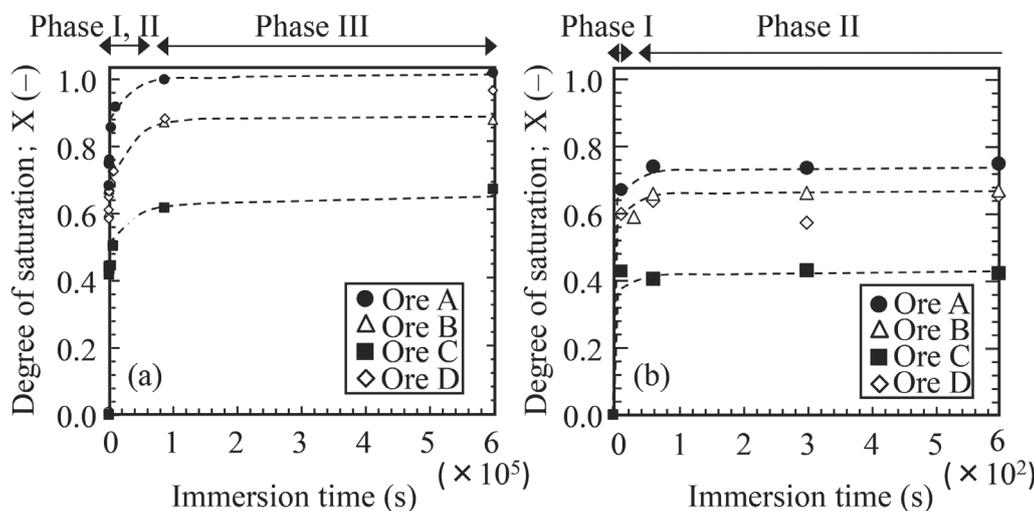


Fig.1 Change in the degree of saturation with immersion time for various ores⁸⁾.
 (a) immersion time up to 10⁵s,
 (b) immersion time up to 600 s (particle size : -4.75+2.8 mm)

粒子内部に速やかに水分が吸収されてしまうため、粒子同士の付着は強くない。vG組織の表面は緻密で、滑らかな破面形状を呈しているが、それでも水分は吸収されやすい。一方、鉱石Cに見られるマイクロプレート型ヘマタイト (mH) のような組織を持つ粒子では、細かいヘマタイト結晶が重なり合ったような構造をしており、水をほとんど吸収せずに粒子表面は濡れた状態である。

4.2 解析から執筆

水分吸収挙動の違いを説明するためには、気孔構造の違いを考察する必要がある。鉱石粒子の断面を光学顕微鏡で観察すると、Fig.2に示すように気孔にも様々な形態があり気孔径分布も大きく異なっている。多孔質体への水分浸透挙動に

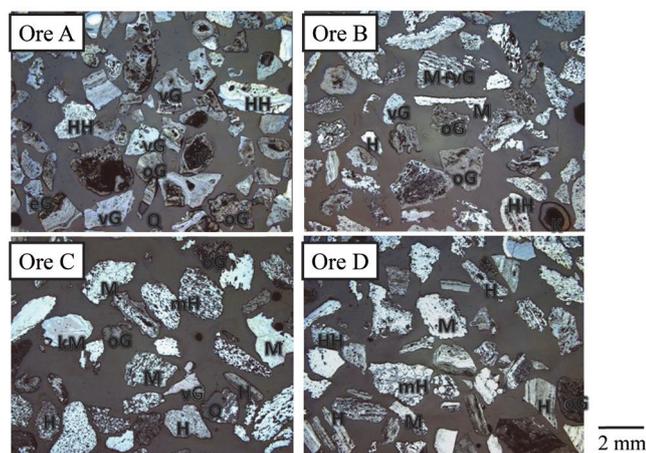


Fig.2 Typical cross sectional images of the samples tested (particle size : $-2.0+1.0$ mm)⁸⁾.
H : Hematite, HH : Hydro hematite, mH : microplaty hematite,
M : Martite, kM : kenomagnetite, vG : vitreous goethite,
oG : ocherous goethite, K : Kaolinite, Q : Quartz

関して、土質力学、鉱物学、粉末冶金など、色々な分野の文献を集めて検討したが、その中でも Obuchi らの報告した液体金属の溶浸に関する報告が参考になった。種々の空隙構造を有する多孔質の焼結鉄骨格に銀、銅などを溶浸させると、骨格の空隙形態によっては液体で埋まらずにマトリクス中に残存する⁵⁾。特に、粗大気孔の周りでは完全に溶浸せずに気孔が残りやすいという事がヒントとなった。実験結果を定性的に眺めると、飽和度の低い鉱石には直径 10 μm 以上の粗大気孔が多く含まれており、飽和度の高い鉱石には 0.1 μm 以下の微細気孔が多く含まれている。微細気孔では浸透速度は小さいが、閉塞空気に対して毛細管力が大きいため、長い目で見れば飽和度が高くなるはずである。逆に、粗大気孔では浸透速度は大きい、閉塞空気とバランスして飽和度がなかなか増加しないと予想される。このような傾向を表現するためには、単一の毛細管の浸透ではなく、複数の径を有する毛細管の集合体として扱う必要があり、気孔内部の連結構造をどのように表現すべきかを悩んだ。Iveson ら⁶⁾は閉塞空気を仮定

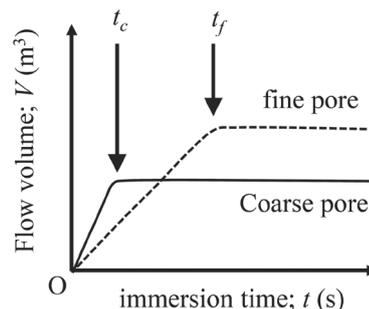


Fig.3 Schematic time dependence of flow volume based on the new migration model⁸⁾.
 t_c : time reaching equilibrium for the coarse pores,
 t_f : time reaching equilibrium for the fine pores.

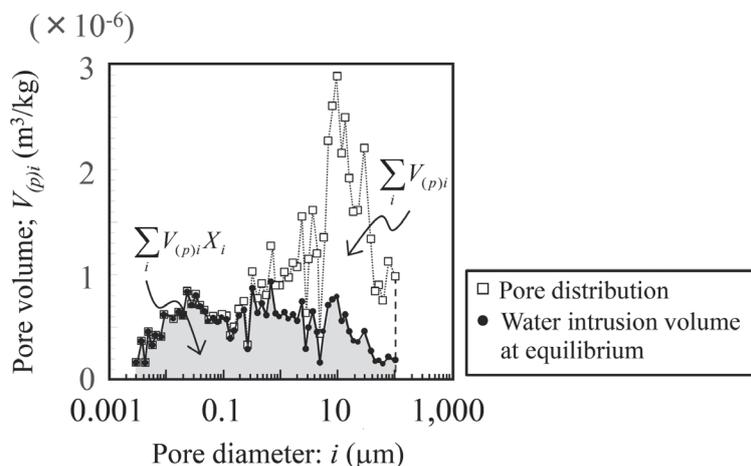


Fig.4 Comparison of the pore volume intruded by mercury and water at equilibrium for Ore C⁸⁾.

した単一毛細管モデルを提案したが、本研究では、最終的に閉塞空気からなる異径の毛細管群と仮定してモデルを構築した。微分方程式を解き、気孔径毎の飽和度の経時変化を比較したところ、Fig.3の模式図に示すように、初期の吸収は極めて短時間で進行し、粗大気孔ほど浸透が早いが高飽和度で平衡状態となり、微細気孔ほど最終的な飽和度が高いという結果が得られた。実際の気孔径分布を当てはめて計算しても、Fig.4に示すように微細気孔 (0.1 μm 未満) の存在比率が飽和度に大きく寄与する。先に、表面水分の除去について言及したが、水浸させた試料を取り出す時点では、既に開気孔の6~7割には水分が吸収されており、そこから先の水分移動挙動は非常に遅い。したがって、拭き取り時間に多少のばらつきがあっても (拭き取りムラが無ければ) データがバラつかないのは、こうした事が理由の一つであると考えられる。

現状の測定方法では、浸漬→取り出し→表面水分除去と段階を踏むため、粒子と水分の接触時間を10 sよりも短くすることが出来ず、短時間での吸収挙動を実験で検証できない。また、本モデルでは平衡飽和度に達した以降の吸収挙動については説明できず、水への閉塞空気の溶存挙動に関しては追加の検討が必要である。実験結果の解釈と解析方法に関して、Lu博士とは1年以上に渡ってディスカッションし実験結果を検証した。Lu博士からは「推敲という言葉を知っているか?」と問われた。厳しく客観的な目で妥協せずに文章を練り直す。文章のみならず、解析と執筆をやり直す日々が続いた。最終的には浸透挙動の数値計算については掲載を見送ったが、なんとか論文の目途をつけることが出来た。葛西教授からは、モデル構築に際しての科学用語の厳密な定義、気孔評価方法、濡れ性に関する考察の必要性をご指摘頂いた。概念的な英語でごまかしていた部分を整理し見直すきっかけとなった。2015年の10月頃から執筆を開始し、留学から帰国する直前の2016年12月31日の深夜に電子投稿を完了した。2016年度中に論文投稿しないといけない、という当方の勝手な都合にも関わらず、Lu博士にはクリスマスと年末年始の休暇を返上して論文をチェックして頂いた。今後、自身の執筆、若手研究員の論文指導においても、時間がかかる事を念頭に、とにかく早めに執筆を開始し、議論と推敲に十分な時間を確保できるよう心掛けていきたい。

5 おわりに

本論文では造粒時における粒子中への水の浸透について議論したが、先に述べたように、造粒現象を考える上で粒子間

の浸透挙動⁷⁾を考慮する必要がある。核粒子の表面近傍に微細気孔が存在し、付着粉の毛管半径よりも十分に小さいサイズの気孔であれば界面の水分は粒子内部に移動し、付着粉は乾燥により剥離しやすくなることも考えられる。すなわち、付着性を厳密に議論するためには、核粒子の気孔径分布、付着粉の粒度分布、核粒子と付着粉の位置関係や賦存状態が重要となる。さらに、高温での焼結反応に着目すると、付着粉から生成した融液は擬似粒子間を浸透するとともに、核粒子とも溶融同化する。融液の浸透挙動および溶融同化挙動は、生成する鉱物組織にも影響を与え、ひいては焼結鉱の品質を左右する。粒子の気孔構造や充填層の空隙構造は刻一刻と変化するため、造粒水分の場合よりも複雑な系となるが、焼結生産性と品質を向上させるためには今後解明すべきメカニズムである。

最後に、近年のプロセス開発のトレンドは大きく変貌しており、大規模数値計算技術や人工知能などのツールを駆使して迅速に操業条件を見出す方向に移行しつつある。基礎的な現象の理解には多くの労力と時間が必要であるが、革新的なプロセスを生み出すためには欠かせない。今後、産学官がそれぞれの持ち味を生かしつつ、基礎検討とプロセス開発のスピードを加速させられるよう、微力ながら全力を尽くしていきたい。

参考文献

- 1) L. Lu and O. Ishiyama: Iron ore, ed. by L. Lu, Woodhead Publishing, UK, (2015) 66, 418.
- 2) E. W. Washburn: Phys. Rev., 17 (1921), 273.
- 3) S. Newman: J. Colloid Interface Sci., 26 (1968), 209.
- 4) T. Matsumura, T. Maki, S. Amano, M. Sakamoto and N. Iwasaki: ISIJ Int., 49 (2009), 618.
- 5) 大淵貞孝, 渡辺悠尚: 粉体および粉末冶金, 16 (1970), 356.
- 6) S. M. Iveson, S. Holt and S. Biggs: Int. J. Miner. Process, 74 (2004), 281.
- 7) T. Higuchi, L. Lu, E. Kasai, T. Yamamoto and H. Matsuno: Powder Technol., 339 (2018), 550.
- 8) T. Higuchi, L. Lu and E. Kasai: ISIJ Int., 57 (2017), 1384.

(2019年10月30日受付)