

## 参照スペクトルを必要としないスペクトル分解を用いた焼結鉱組成モニタリング

中央大学 理工学研究科 教授 片山 建二

### 1. 緒言

高炉の原燃料である鉄鉱石と石炭は、直接装入すると通気性が悪化し、安定操業を阻害するために、そのままでは高炉に導入できない。そのため、鉄鉱石は、粉鉱石を対象とする焼結プラントで焼き固めて人工の焼結鉱として高炉が要求する強度と被還元性の高い原料として高炉で使用する。焼結鉱は鉄石をコークスや生石灰、石灰石などと混合して焼結機に導入される。これらは焼結ベッドと呼ばれる領域で移動しながら、着火・加熱され、CO ガスを発生させて還元雰囲気中で移動させていく。高温部では、500-800℃に達して、最終的に粉砕して冷却される。最終的には 5-50 mm の成形品として高炉に送られる。安定な鉄鋼生産には、この焼結鉱やコークスの品質を維持する必要がある。

焼結鉱の生産過程では、燃料となる粉コークス・石灰石・生石灰の混合物が反応し、燃焼反応・熔融凝固反応・乾燥等複数の反応が同時に起こるため、複雑な反応である上に、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  の 3 元状態の相をまたぐ反応であるため、シミュレーション等での反応過程の理解は難しい。この最終構造を分析すると、ヘマタイト、カルシウムフェライト等がミクロンオーダーの相で分離した混合物となっている。この反応は、高温・短時間・非平衡・不均一という極めて制御しにくい反応であるが、この焼結鉱の品質管理は、製鉄過程管理において極めて重要である。

このような無機系混合物で構成される焼結鉱の分析は主に X 線回折 (XRD) 法による分析が行われる。しかし、本質的に複数の混合物、しかも任意の割合で元素が固溶した複数の相から構成されており、得られる XRD スペクトルは複雑な混合物スペクトルとなっている。Rietvelt 解析などにより結晶相やその割合が同定されるが、従来の解析法は、純粋な物質の参照スペクトルが必要であり、未知の反応を含んだり、参照スペクトルの得られない複雑な組成をもつ場合には用いることができない。特に高温・非平衡での反応では、そこに含まれる相や中間体が既知のものである保証はなく、従来の参照スペクトルに依存した解析が十分な情報を与える保証はない。

一方、我々は混合物のスペクトル情報から、純粋な物質のスペクトルとその組成を何の事前情報もなく取り出せる数理解析手法を開発してきた。(1,2)混合率の異なる多数のデータが取得できていることを想定し、その行列を各成分の純スペクトルと混合率データに行列分解する方法である。含有成分のスペクトルがそれぞれの純物質に対応するように、Multivariate Curve Resolution (MCR) 法(3)に化学的知見を付加する改良を施して利用する。

従来もこのような混合物から未知の成分を調べる方法として主成分分析や部分的最小二乗回帰などが用いられてきた。数学的には行列分解をベースとした手法であり、MCR 法

と同様であるが、これらで得られる主成分とは、数学的に主な成分として含まれる数字の羅列（ベクトル）を抽出するものであり、化学的にはあり得ない数値列を与えることが多い。（負の値や不連続性など）一方で MCR 法では、化学的な情報を加味しながら、実際にあり得るスペクトルを得るように数値の最適化を行う。

しかし、それでも MCR 法では、様々な解の候補が得られるために、候補の最適化が正しい方向に進まない問題点があった。そこで、我々は、最初に純スペクトルの初期推定を行う段階で初期値を正しい解の近くまで予測してから MCR 法を適用する cosine similarity map MCR 法(cos-s map MCR 法)を開発した。(2)本研究では、この cos-s map MCR 法を焼結鉍のモデル試料を作成し、それらの混合物をラマン分光法及び X 線回折 (XRD) 測定したデータに対して cos-s map MCR 法を適用し、混合物の組成やスペクトルをどの程度予測できるかについて検討した。

## 2. 計算手法

MCR 法とは、図 1 に示すように複数の混合物の測定されたスペクトルデータなどが得られた場合に、そのスペクトルデータを羅列して行列とみなし、その行列を 2 つの行列に分解する方法である。一方のスペクトルは純粋な物質のスペクトル、すなわちリファレンススペクトルとなり、もう一方の行列は各混合スペクトルに含まれる純粋なスペクトルの割合、すなわち濃度を表す行列となる。理想的には、この混合物データの行列を正しく分解できれば、純粋な物質のスペクトルと濃度が得られることになる。

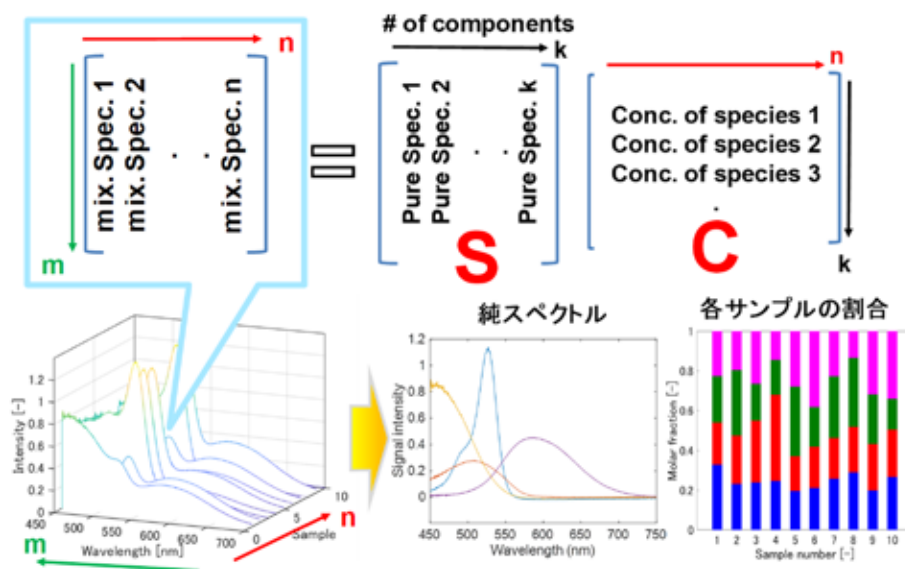


図 1 MCR 法の計算方法の概要

しかし、実際にはこの計算の解の候補は複数あり、数学的には判別がつかない。一般には、まず、行列の特異値分解を用いて行列を分解し、その値を初期値として、値を収束さ

せる方法がとられる。この方法では、多くの場合、別の解の候補のところまで計算が収束してしまい、正しい解にたどりつけない、という問題点がある。そこで、この初期推定値を、実際のスペクトルに近いところまで推定してから、計算の収束をはかる方法を用いた。(1,2)その方法として、我々は混合物スペクトルの試料ごとの変動に着目した。例を図2に示す。例えば、混合物スペクトルを考えた場合、同じ物質に起因するピーク群は異なる試料でも同じような変動を示すはずである。その特徴を2次元マップに変換したのが Similarity map である。Similarity map では、例えば、各波長ごとの信号強度の変動の仕方が、どの程度類似しているかを cosine similarity を尺度として画像化している。この画像の特徴をソフトクラスタリングの方法を用いて、各波長における重みづけとして取り出し、各波長における複数のスペクトル候補に重みづけをして初期推定スペクトルを得る。この方法では、試料ごとの同種物質の変動という現実のデータの特徴を利用することで初期推定するため、実際のスペクトルに近い初期推定スペクトルを得られる。以上の方法を用いることで、吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、XRD パターンのスペクトル分解に成功している。(1,2)

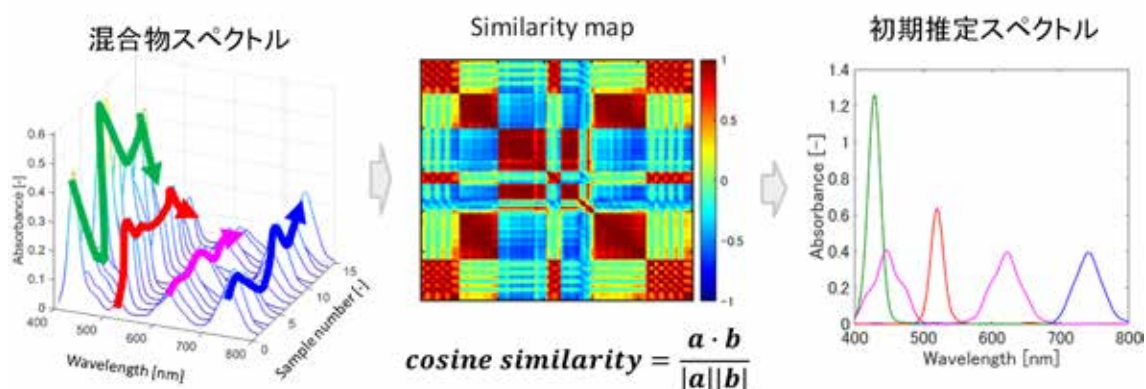


図2 MCR法の初期推定スペクトルを計算するための cosine similarity map の使い方

### 3. 模擬鉄鋼試料への適用

#### 3.1 混合分散試料への顕微ラマン計測データへの適用

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  の粉体試料を全て等しいモル比率で混合したのち、 $\alpha$ -テルピネオールに分散させた溶液をスキージ法を用いてガラス基板にコーティングして作成した。まず、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を0.045 g,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を0.066 g,  $\text{SiO}_2$ を0.017 g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0.029 g,  $\text{CaCO}_3$ を0.028 g,  $\text{CaO}$ を0.016 g、混合し、そこに酢酸を33  $\mu\text{L}$ 加えて5分間混合した後、水とエタノールを加えて粉末を分散させた。次に、 $\alpha$ -テルピネオールを2.0 g加えて攪拌した後に、エチルセルロースを0.1 g加えて攪拌した。続いて、混合溶液中のエタノールを55°C、 $\sim 0.08$  MPaの条件下でエバポレーターにより溶媒を蒸発した。

顕微ラマン分光法では、空間分解能1  $\mu\text{m}$ 程度で混合物試料のスペクトルを得られる。すなわち、混合物試料の様々な箇所を測定すると、混合具合が不均一であるために、混合

率の異なる試料のスペクトルデータを収集することができると考えられる。

顕微ラマン測定には励起波長 532 nm, 10 mW の励起光を用い、露光時間 30 s、平均回数 8 回で測定した。(日本分光社製 NRS-3100) 図 3 に作成した試料の写真及び、得られたラマンスペクトルを示す。しかし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のスペクトルは確認できたものの、電気化学的分析を考慮していたために使用していた FTO 導電性基板では、FTO のラマンピークに比べても試料のスペクトル強度が十分ではなかった。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の主要なピーク群は  $230\text{ cm}^{-1}$ ,  $290\text{ cm}^{-1}$  である。

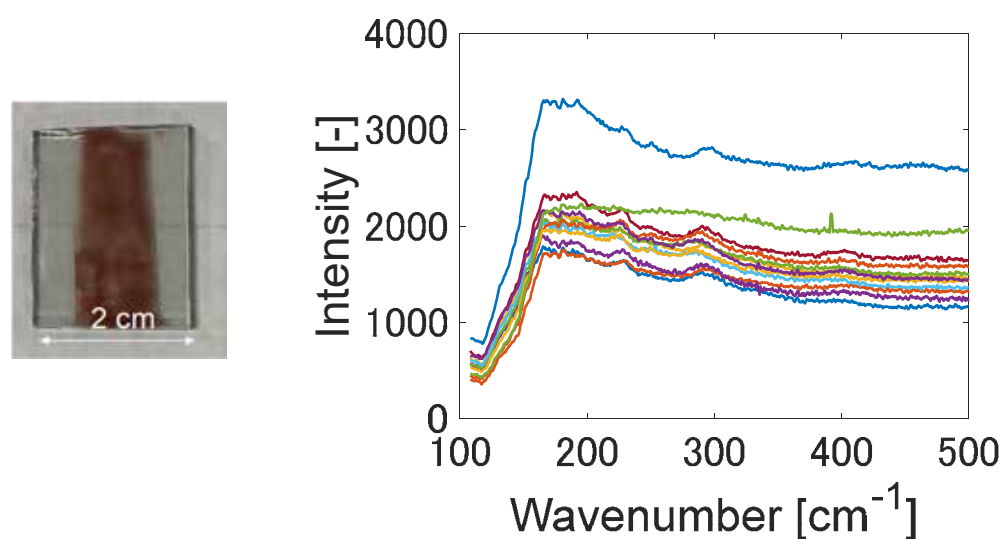
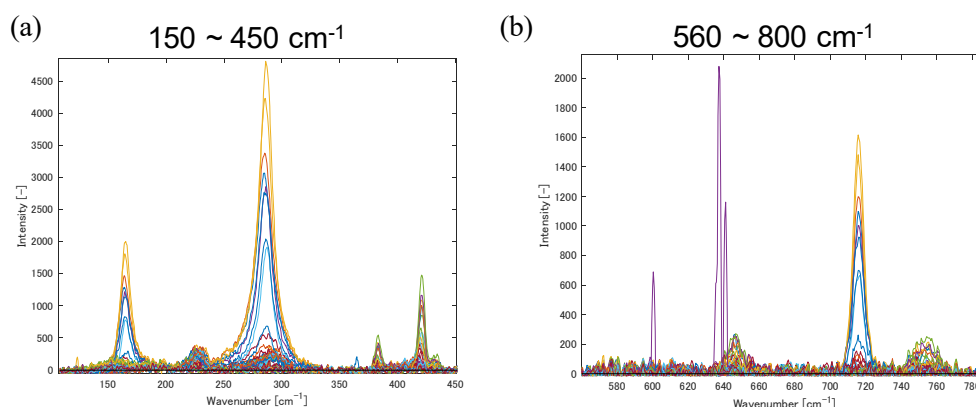


図 3 混合試料の写真 (左) と得られたラマンスペクトル( $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ )

そこで、デモ試料の作成方法を変更し、粉末を乳鉢で直接混合・粉砕し、それらの混合物をプレスして、ペレット状にすることを試みた。そのペレットの試料上を場所を変えながら、複数点測定した。混合率は上記と同様の混合率を用いた。このことにより、図 4 に示すように複数のスペクトルが混合した混合スペクトルが得られた。



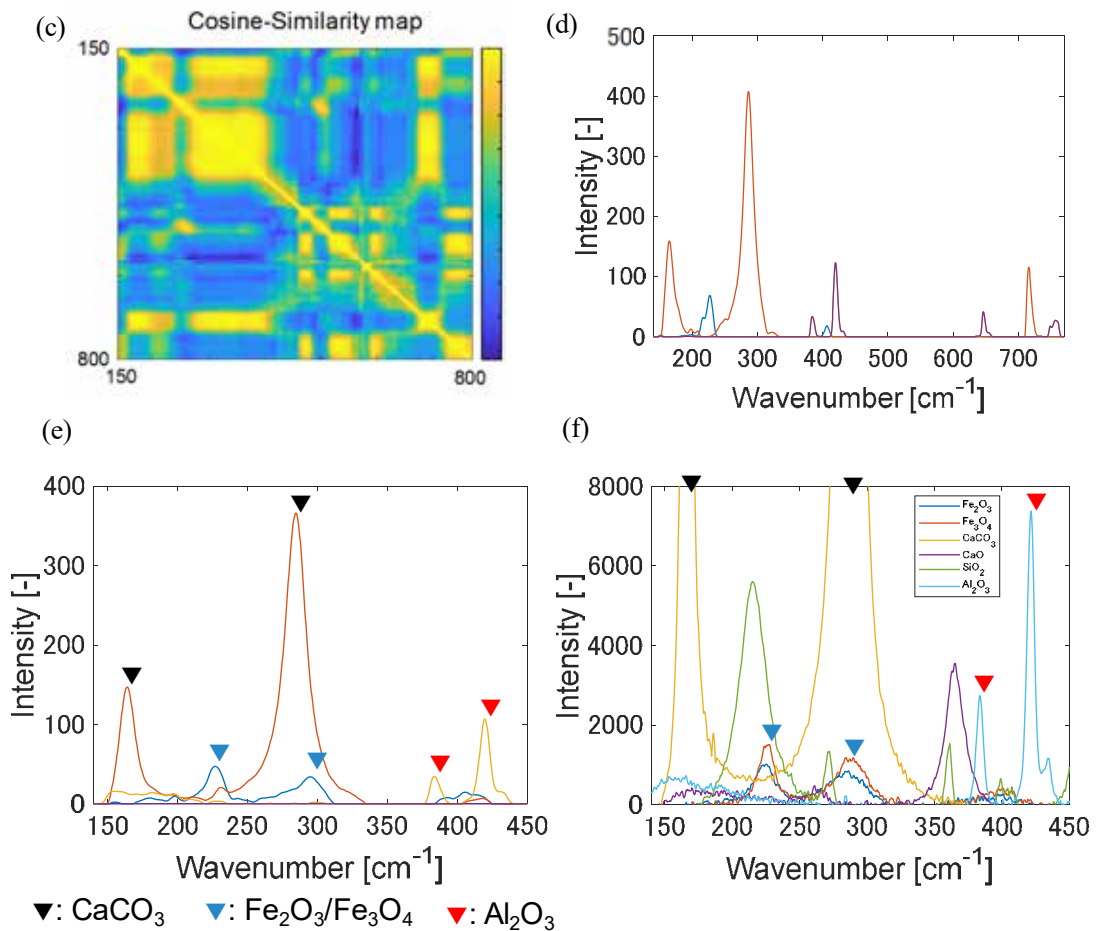


図4 混合物ペレットを用いた混合物のラマンスペクトル測定とそれらのデータの cos-s map MCR 法によるスペクトル分離 (a)(b)混合物のラマンスペクトル (a) 150-450  $\text{cm}^{-1}$  領域、(b) 560-800  $\text{cm}^{-1}$  領域、(c)混合物スペクトルの cos-s map、(d)初期推定スペクトル、(e) cos-s map MCR 法による最適化されたスペクトル、(f) 参照スペクトル

これらのデータを用いて、cos-s map を作成した。方法の項で説明した通り、各波数ごとの試料間の類似度をマップにした画像であり、いくつかのセクションに分類されていることがわかる。このマップをソフトクラスタリングすることにより、3 種類の初期推定スペクトルが得られた。さらにその初期推定スペクトルをもとに、MCR 計算によって最適化することで最終的なスペクトルを得た。

混合物は6種類混合したにもかかわらず、得られたのは3種類のスペクトルだった。分類されたスペクトルは  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  の混合スペクトルであった。鉄系酸化物についてはラマンスペクトルが近接しすぎているため分類できなかった。一方で、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  については、リファレンスペクトルと混合物スペクトルを比べると、該当するスペクトルそのものが観測されておらず、計算上の問題というよりは、計測法の特徴上、

混合した場合に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  のスペクトルが観測されないことが分かった。（混合の仕方によって、内部に取り込まれているわけではないことは確認された。）

### 3.2 混合分散試料への X 線回折パターンデータへの適用

そこで、上記ラマン測定で用いた混合物と同様の作成方法にて混合試料を作成し、X 線回折 (XRD) パターン測定を行うこととした。XRD 測定では、試料の空間分解計測はできないために、複数の混合試料を作成した。用いた混合率を表 1 に示す。

表 1 XRD 測定に用いた異なる混合率のモデル試料の重量分率

Sample No.	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CaCO}_3$
1	11	52	8	6	4	19
2	30	16	14	8	12	21
3	8	56	5	25	2	4
4	33	11	11	9	8	28
5	10	28	6	25	10	21
6	12	24	12	23	3	27
7	33	44	4	9	5	5
8	24	40	7	18	2	10
9	32	14	13	20	14	7
10	28	26	13	13	12	7
11	18	30	17	22	8	5
12	26	37	8	7	2	20
13	7	21	4	36	7	24
14	24	36	3	15	3	19
15	13	35	5	22	21	5
16	37	35	4	7	8	9
17	9	58	6	5	13	10
18	11	19	15	7	26	22
19	50	10	12	10	2	16
20	24	24	12	17	3	20
SUM	439	615	177	303	167	298

これらの混合率で混合した計 20 種類の混合物試料に  $\text{cos-s map MCR}$  法を適用した。混合物の XRD パターン、 $\text{cos-s map}$ 、そこから得られた初期推定スペクトル、及び、そこから得られたスペクトル及び濃度割合について結果を図 5 に示す。 $\text{CaO}$  以外の物質については決定係数 0.9 以上で、スペクトルを再現することができた。また濃度について誤差平均 20%以下の精度で再現することができた。濃度については誤差が依然大きく改善の余地があるが、おおむね模擬的な焼鉄鉱試料における純スペクトルや濃度の解析に成功したといえる。

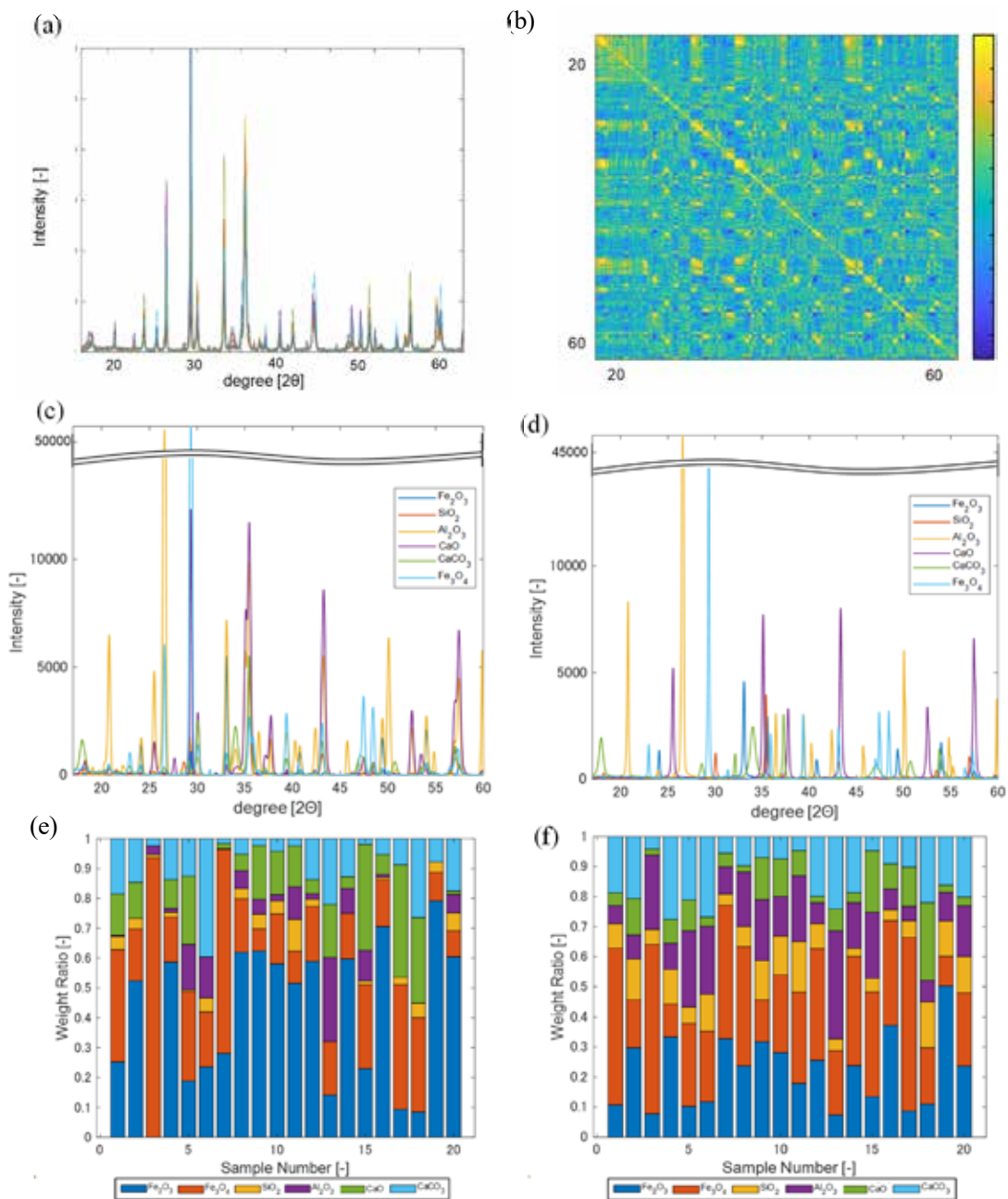


図5 混合物ペレットを用いた混合物のXRDパターン測定とそれらのデータのcos-s map MCR法によるスペクトル分離 (a) 混合物のXRDパターン  
 (b)混合物スペクトルのcoc-s map  
 (c) cos-s map MCR法による最適化されたパターンと(d) 濃度分率  
 (e)実際に用いた試料のリファレンスパターンと(f) 濃度分率

#### 4. まとめ

鉄鋼生産に欠かせない焼結鉍の成分分析を指向して、近年開発した cos-s map MCR 法を用いて、混合試料の成分分析を行った。混合物のスペクトルのみから、純物質のスペクトルや濃度を推定した。混合物試料の様々な場所の濃度の変化を利用してスペクトル分解することを目的に顕微ラマン分光測定を行った。しかし、ラマン分光測定データは予想外に、混合する無機物の混合状態によって観測される物質が制限を受けることが分かった。そこで、異なる混合物試料を作成し XRD 測定を行うことで、混合物 XRD パターンデータ 20 個を用いて、純物質の XRD パターン及び濃度の推定を行った。6 種類の物質の内 5 種類の物質のパターンについて再現することができ、濃度についてもおおむねその傾向を再現することができた。実試料では、さらに未知の中間状態や不明物質を検出することが要求されるため、さらなる推定性能の向上が必要であり、今後、混合物データ数の増加及び、推定方法の改良を進め、未知スペクトル・パターンの推定精度を高めていく必要がある。

#### 謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による援助を受けて実施されました。ここに貴財団に御礼申し上げます。

#### 参考論文

- [1] Nagai, Yuya, Woon Yong Sohn, and Kenji Katayama. "An Initial Estimation Method Using Cosine Similarity for Multivariate Curve Resolution: Application to NMR Spectra of Chemical Mixtures." *Analyst* 2019, 144, 5
- [2] Nagai, Yuya, and Kenji Katayama. "Multivariate Curve Resolution Combined with Estimation by Cosine Similarity Mapping of Analytical Data." *Analyst* 2021, 146, 5045–54.
- [3] Juan, Anna de, and Romà Tauler. "Multivariate Curve Resolution: 50 Years Addressing the Mixture Analysis Problem – A Review." *Analytica Chimica Acta*, October 1145, 2021, 59-78