

□第163回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演 (2012年3月28日)

鉄鉱石焼結プロセス研究

一資源対応力向上と環境負荷低減をめざして
–
Study on Iron Ore Sintering Process
–Aiming at Increasing Flexibility for Resources and Decreasing Environmental Load
–

葛西栄輝 _{東北大学大学} Eiki Kasai

東北大学大学院 環境科学研究科 教授

し はじめに

高炉用塊成鉱は焼結鉱と焼成ペレットが主であるが、我 が国では高炉装入物の約75%を前者が占める。ペレットは 200mesh(粒径150µm)程度以下の微粉鉱石、焼結鉱は数 mm程度以下の粗粒を含む広い粒度の鉱石がそれぞれの原料 である。昨今の鉄鋼生産量の急増は、鉄鉱石や石炭価格の高 騰をもたらすと共に、良質な資源入手を困難にしている。同 時に、従来から使用してきたいわゆる高品位鉄鉱石資源の枯 渇も懸念されており、近年開発が進められている新規鉱床か ら選鉱を経て提供される微粉鉱石の効率的な使用法開発が今 後重要になると考えられる。

焼結用鉱石について言えば、この2、30年は硬質ヘマタイ トから軟質・多孔質ヘマタイト、ピソライト、そしてマラマ ンバへと、取り扱う鉱石性状が大きく変化してきた。鉄鉱石 の軟質化・多孔質化により、主要フラックスである石灰成分 との反応性が増加し、本来焼結中に骨材として残留すべき粗 粒鉱石まで同化する現象が顕著になった。同化速度の観点か らは、鉱石の反応性増加と粒度低下は類似した変化と言え、 いずれも焼結層内で生成する融液の量と質の制御を困難にす る要因となる。このような背景から、焼結層内で融液が発生 する部分と溶融せずに残存する部分を明確にした配合や造粒 等の予備処理過程を工夫する複合造粒法の概念が提案され、 いくつかの技術が実用化されてきた。

焼結プロセスの主な熱源はコークス粉の燃焼熱であるが、 それに加えて各種ダスト中の炭素や金属鉄、FeO成分等の反 応熱があり、それらの反応には焼結層を通過する気流中酸素 との接触が必要である。効率的に反応を進めるには均一分散 された焼結層通気が理想であるが、一方で歩留り、強度確保 のためには限られた温度と保持時間で疑似粒子のクラスター 化をスムーズに進行させることが不可欠である。コークス粉 の疑似粒子周囲への外装は燃焼速度向上が狙えるものの、内 装コークスには昇温中に周囲の酸化鉄を還元してFeO成分 を生成し、低温での融液生成を促進すると共に焼成後半の酸 化熱発生により、過剰な温度上昇を緩和する効果も考えられ る。このように、鉄鉱石焼結は疑似粒子サイズでのミクロ的 な不均一性を制御、利用して、マクロ的な均一性を確保する 特徴を持つプロセスである。

会 鉄鉱石焼結プロセスを 取り巻く情勢

焼結鉱の物理的、化学的性質は高炉操業に極めて大きな影響を与えることから、製造技術に関する膨大な研究開発が行われてきた。アジア、オセアニア諸国では数ミリ以下で比較的広い粒度分布をもつ豪州や南米産の鉄鉱石粉が鉄源の主流で、中国やインドではこれに自国の鉱石を混合して使用される。これらブレンド鉱石に、石灰石、生石灰などのフラックス材やコークス粉などの凝結材、リサイクルダスト類も添加される。水分を調整しつつ最大数 mm以下の粒度分布を持つように造粒し、焼結機に装入する。充填時の原料層通気性は最も重要なファクターの一つである。

原油、石炭などエネルギー資源価格は、昨今の中国を中心 とした工業製品生産の拡大を背景に不安定化しており、いず れも10年前に比較すると数倍に高騰している。特に鉄鉱石 価格は2008年の資源バブルピーク時の値をさらに超えて上



^{*}脚注に略歴

^{*} 昭和55年3月東北大工学部金属工学科卒業後、同年4月東北大選鉱製錬研究所助手に採用され、平成7年2月素材工学研究所助教授、16年4月 多元物質科学研究所教授に昇任、23年4月より環境科学研究科教授。

昇しており、安定した価格決定が益々困難になっている。資 源輸送のためのフレートも上昇しており、アジア圏の製鉄産 業にとっては地理的に有利な豪州産資源の重要性が増してい る。

豪州から輸入される鉄鉱石の中では、ヘマタイト系の高 品位低りんブロックマン (Brockman) 鉱石が枯渇してき ており、結晶水含有量の多いゲーサイト (Goethite) 系の割 合が高くなっている。後者には大きく分けて、ピソライト (Pisolite) 鉱石とマラマンバ (Marra Mamba) 鉱石があり、 マラマンバ鉱石の一部は低りんブロックマン鉱石にブレンド されて出荷されるようになってきた1)。一方、高りんブロッ クマン鉱石も結晶水含有量が高い鉱石であり、膨大な資源量 をもち、次の主要鉄鉱石資源となる可能性が大きい。しかし、 りん成分はGoethite相と共存する傾向にあることから¹⁾、分 級などの物理的な方法で低減することは難しく、このような 鉱石を多量に使用するためには効率的な脱りん技術の開発が 必要である。

焼結層内におけるコークス粒子燃焼は層の熱履歴と構造変 化に大きく影響し、歩留り、生産率、焼結鉱品質などを支配 する重要な反応である。その他の発熱反応には、窒素酸化物 排出制御のために使用される無煙炭、高炉ダスト中の炭素、 ミルスケール中の金属鉄や低級鉄酸化物 (FeO、Fe₃O₄) など の燃焼・酸化反応がある。固定層内固体燃料の燃焼・伝熱を 基本とする焼結プロセスでは、時間経過に伴い焼結層内の 高温帯の厚みが増加し、プロセス進行に伴って最高温度が上 昇する傾向があり、これを制御するために種々の凝結材偏析 術2-6)が検討されてきた。最近では、層内温度履歴制御のため の自由度増加のため、層頂点火後に上層からLNGなど炭化 水素燃料を吹き込む技術が実用化されている^{7,8)}。製鉄産業に おいて将来的に大きな課題とされる温室効果ガス排出削減 においても、凝結材の選択や反応制御は重要な課題であり、 カーボンニュートラルとされるバイオマス由来の炭材利用等 も模索されている®。本協会の「低炭素焼結技術原理の創成 研究会 | では、焼結プロセスからのCO2排出量削減技術の提 案を目指した産学共同研究を行っており、本年度に最終成果 報告を行う予定である。

マラマンバ鉱石の特徴と焼結特性

一般的にマラマンバ鉱石の結晶水含有率は4~6%で、粒 度0.25mm以下の微粉割合が高い。対照的に、ピソライト鉱 石も7~10%の結晶水を含有する高結晶水鉱石であるが、比 較的粒度が粗い。これらはいずれも多孔質構造を呈し、加熱 時の結晶水分解によりさらに気孔率が増加する。現在採掘可 能なマラマンバ鉱石は比較的SiO₂、Al₂O₃成分濃度が高いも のも多いが、現状日本に輸入されているマラマンバ鉱石は品 位が高く、結晶水を除く脈石成分濃度は低りんブロックマン 鉱石に匹敵する¹⁰⁾。高りんブロックマン鉱石の結晶水含有量 もマラマンバ鉱石と同様4~6%、りん濃度は0.08~0.12% である。Table 1に各鉱石の典型的な化学組成を示す。

焼結原料の造粒に寄与するのは粒子表面近傍に存在する 水分であるが、マラマンバ鉱石は多孔質であるために、造 粒時の粒子内吸水性が大きく必然的に必要水分量が多い。 Matsumuraらは、マラマンバ鉱石の飽和吸水率(saturation moisture) が10~11%とヘマタイト鉱石の6~8%に比較 して高く、よって造粒物の点火前通気性が最大を示す最適水 分率も高くなることを示した (Fig.1)¹¹⁾。Ellisらも同様の解 析を行っており¹²⁾、加えて造粒物の水分と焼結層の一軸拘束 圧縮強度 (uniaxial confined compression strength)の関係 と極めて類似していることを報告している。一方、微粉割合 が多いのにもかかわらず粘土 (カオリナイト) 成分が少ない ため、造粒性は必ずしも良いとは言えないようである100。

マラマンバ鉱石の昇温時には結晶水が分解し、さらに気孔 が増加する。基本的にgoethiteの熱分解であることから、そ の挙動はピソライト鉱石と類似すると考えられる。したがっ て、結晶水の分解は250℃程度でスタートし、1000℃程度ま で継続する。その間、極めて微細なクラックが発生するも ののマクロ的な組織は維持される。GualtieriとVenturelli¹³⁾ は、goethite単結晶の熱分解挙動をリアルタイムのシンクロ トロンX線回折法で観察した。この際、goethite試料は250 から300℃の昇温で約3/4の結晶水の分解が終了し、その後 1000℃程度まで緩やかな解離が進行した。300℃付近では、 非量論的なFe-O比をもつ中間相"protohematite"が生成して

Table T Typical composition of Australian Iron ores					
mass%	T. Fe	CW	SiO ₂	AI_2O_3	Р
Low-P brockman	62-65	1-3	3-5	1-3	0.02-0.04
Pisolite	56-59	7-9	5-6	1-3	0.03-0.05
Marra Mamba	61-63	4-6	2-3	1-3	0.05-0.07
High-P brockman	61-64	3-5	2-3	1-3	0.08-0.12

おり、これは鉄原子が不足したhematite構造で、水酸基が電 荷のバランスをとっている形になる。温度が上昇するにつれ て、残留する結晶水が脱離すると共に徐々にhematite構造へ 変化する。hematiteへの結晶変態がほぼ完了するのは石灰石 の分解温度より高い1000℃付近であり、結晶水分解反応もか なり高温まで継続することになる。一方、結晶水分解反応初 期に生成した微細なクラックは、900℃以上で合体を開始し、 より大きなマクロクラックへ成長する。1200℃以上では、比 較的短時間でマクロクラックへ成長する。1200℃以上では、比 較的短時間でマクロクラックに変化すると考えられるが¹⁴⁾、 いわゆるハードへマタイト鉱石と同等程度まで融液との反応 性を抑制するためには、自己緻密化できる1350℃程度の温度 が必要である¹⁵⁾。

ここで、焼結中の融液生成過程を考えてみる。一般的な 焼結鉱の平均化学組成に対応する液相線温度は、CaO-SiO2-Fe₂O₃系状態図上では1450℃を超える (Fig.2)。 焼結層内の 最高温度は高々1300℃程度であり、このような温度で充填 構造変化を速やかに進行可能な高い流動性を持つ融液をあ る程度の量で確保するためには、原料中CaO成分の偏析が必 須である。 適当な粒度構成を持つヘマタイト鉱石を使用する 場合は、細粒部分が優先的に融液化し、粗粒部分が未溶融で 残留することにより、必要なCaO成分偏析をある意味自然 に実現してきたものと言える。しかし、高結晶水鉱石を多量 使用した場合、上述した結晶水分解時に発生するクラックの ため、融液との接触面積が増大し、かなり大きな粒子でも低 温で同化反応が進行する。CaO成分偏析の程度や偏析の大き さ、高結晶水鉱石の粒径等で挙動が異なって見えるものの、 根本的な原因はその易同化性に集約される。マラマンバ鉱石 において、「疑似粒子中付着粉を構成する細粒の融液浸透性 は良好であるが、核粒子となる粗粒はCaOとの同化により空 隙の多い組織構造を示す」10のも、その易同化性と結晶水分 解反応が高温まで継続する性質から説明可能である。また、 結晶水分解過程、易溶融性が類似するマラマンバ鉱石とピソ ライト鉱石であるが、両者の粒度分布が異なることから、実 際の溶融挙動がかなり異なる場合があることにも留意が必要 である。

高りんブロックマン鉱石はマラマンバ鉱石と基本的には同 様の焼結特性を示す¹⁶⁾。これは、微粉割合が高く、多孔質で、 結晶水分解により多数のクラックが発生するマラマンバと同 様の特性に起因するものである。高結晶水鉱石の多量使用法 に関しては、従来からいくつかの複合造粒法(選択造粒法¹⁷⁾、 分割造粒法¹⁸⁾等)が提案され、実用化されてきた。MEBIOS (Mesomosaic EmBedding Iron Ore Sintering)法は、Fig.3 に示すような焼結原料層構造を実現するための複合造粒焼結 の概念である¹⁹⁾。すなわち、通常焼成条件において妥当な空 隙ネットワークを形成可能な原料構成を持つ焼結誘導層中 に、微粉鉱石を別途予備造粒したグリーンペレット(熟成層)



Fig.2 Average composition of iron ores, sinter and melt formed during sintering on the CaO-SiO₂-Fe₂O₃ phase diagram



Fig.1 Relationship between moisture content ratio after granulation and packed bed permeability¹¹⁾

を配置するものである。この時、マラマンバ鉱石など高結晶 水鉱石の微粉は熟成層を構成する主要鉱石と位置づけ、誘導 層およびこれを通過するガスからの熱供給で塊成化を狙うも のである。焼結時、熟成層には顕著な融液流動を抑制するこ とにより、適正な空隙構造形成のための骨材的な役割を期待 している。小型焼結試験機による焼成実験(一部、焼結X線 CTによる焼結層構造変化のその場観察)および焼成後ペレッ トの強度評価の結果は、ペレットの組成および焼結誘導層の 熱レベルを制御することにより、健全なグリーンペレットの 焼成が可能であることを示している^{20,21)}。

以上、高結晶水鉱石使用時の過度の同化反応による焼結反 応の遅延、不均一焼成、生産率、成品強度の低下等を防ぐた めには、複合造粒法適用等によるCaO成分の偏析制御が有効 であることを述べた。その偏析領域のサイズは、例えば選択 造粒法やMEBIOS法であれば造粒した粒子の大きさ、分割 造粒法であれば2種類の原料の混合の程度に依存する。前者 については、造粒粒子と融液との同化性が重要であり、造粒 物密度とサイズを制御でき、焼結機装入まで崩壊しない造粒 法の選択・開発が不可欠である。造粒技術に関しては、最近、 ドラム型造粒機に高速コンベアーを適用した粒子被覆法²²⁾、 界面活性剤を用いる微粒子分散造粒法²³⁾などいくつかのユ ニークな研究開発事例があり、その有効性が報告されている。

凝結材種と焼結プロセスへの影響

コークスは灰分10%程度で揮発成分の少ない炭材である。 焼結層内において、コークス粒子は上層からの高温ガスで 加熱されて着火温度に到達し、燃焼を開始する。燃焼時間は コークスの粒径と賦存状態に依存し、粗粒や被覆された粒子



Fig.3 Concept of bed-structure for MEBIOS sintering

は燃焼継続時間が長い。コークスの表面(およびガス境膜) 温度は燃焼速度や気相雰囲気を左右する重要なパラメータで あるが、測定手段がなく、また精度良い推定も現在のところ 難しい。

$C + O_2 \rightarrow CO_2$	(1)
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	(2)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	(3)
$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	(4)

コークス燃焼の総括反応は、(1) 式に若干の(2) 式を加えた ものである。しかし実際には、層内温度が1000℃を超えるあ たりで見かけ上、コークス粒子表面のガス境膜内ガス拡散律 速になり²⁴⁾、コークス表面では(3)式のガス化反応が、ガス 相内では(4)式の酸化反応が優先的に進行すると考えられ る。前者は吸熱反応、後者は大きな発熱反応であり、結果と してコークス粒子およびその近傍の温度分布と履歴が決ま る。従来の数学モデルでは、コークスを含む固体の粒子内温 度を均一、代表反応を (1) と仮定して表面の化学反応とガス 境膜内物質移動を直列抵抗とみなして計算するのが一般的で ある。したがって、燃焼熱の固体 (融体) とガスへの分配は、 ある程度任意にならざるを得ない。確かに、高温では物質移 動が支配的になるため、このような計算で得られる固体代表 温度と実際のコークス表面温度の差は、総括燃焼速度にあ まり影響しない可能性もある。一方で、この差が排ガス中の CO濃度やNOxの生成・分解反応など、環境保全事項に関連 する反応に及ぼす影響が無視できない可能性を指摘したい。

燃焼中のコークス粒子温度に影響を与える因子は極めて複 雑である。上記(1)~(4)の各反応による吸発熱、ガスとの 熱交換、コークス表面あるいはCO₂など赤外吸収ガスからの 輻射、付着粉層や融液を介する伝熱など、考慮すべきルート は複雑である。従来、このような系の熱移動現象を定量的に 解いた例は見当たらず、最近のコンピュータ計算能力向上を 考慮すれば、粒径差、付着粉層の有無などの影響を表現可能 な数学モデルへのチャレンジも意義あるものと考える。

コークスの燃焼は表面反応であるため、被覆粉層の有無等 の条件によって燃焼速度が大きく変化する²⁵⁾。しかし、被覆 粉層が高温で溶融し、コークス表面から離脱する場合、高温 で燃焼速度が回復すると予想される²⁶⁾ (Fig.4)。これは、被覆 粉層の組成制御によってコークスの燃焼速度が制御可能であ ること示す。一方、微粉コークスが微粉鉱石と混合した状態 で存在する場合には、昇温中に熱炭素還元反応が進行すると 予想される。この場合、初期の発生熱量は低下するが、生成 した低級鉄酸化物が冷却時に再酸化すれば、トータルの発熱 量は同じである。これは、前述した焼結層熱履歴の緩和効果 の原理であり、融液からの凝固時の冷却速度に直接影響する ことから、焼結鉱組織への影響も無視できないと考えられる。

コークスは燃焼後、わずかな灰分を残し消失して空隙とな るため、特に粗粒の層内分布が層構造変化に影響する。コー クスに比較してバイオマス炭の見掛け密度は小さく、燃焼 後の空隙増加も大きいことから、その使用は焼成速度を大 幅に増加する。一方、ミルスケール等に含有される金属鉄や FeO、Fe₃O₄など低級鉄酸化物²⁷⁾、スチール缶チップ²⁸⁾、部分 還元鉄粉²⁹⁾、マグネタイト鉱石なども焼成時に酸化発熱し、 凝結材として機能することが実機規模の試験で実証されてい る。しかし、コークスと異なりいずれも発熱後の体積消失に よる空隙増加は望めず、むしろ酸化に伴う体積増加が起こる ために相対的な通気性が低いことから生産率の低下が指摘さ れている。

焼成速度に関し、Nakanoら³⁰⁾はガスと固体の温度が等し く、FFS (Flame Front Speed, 火炎伝搬速度) およびTmax (焼結層最高温度)が一定な定常Heat Waveを仮定して焼結 層熱履歴の解析解を求め、その特徴を検討している。これに よると、FFSはコークスの燃焼速度に無関係で、ガス流速の みの関数として示されている。一方、Yangら³¹⁾は、鍋実験 と数値シミュレーションにより、コークスと無煙炭の比較 を行っており、凝結材の反応性 (reactivity) は上層部のFFS とTmaxに顕著に影響し、下層では粒径が燃焼継続時間への 影響を通して高温帯の厚さに影響することを報告している。 Lovelら³²⁾は、異なるコークス、バイオマス炭、コールチャー など、異なる凝結材を使用して鍋試験を行い、700-800℃に おけるCO2との反応性とFFSに正の相関関係があることを 焼成速度の定量評価に十分であるか疑問があること、また、 3900Pa (約390mm^{H20})の負圧一定での試験であることから、 凝結材の性質(特に、見かけ密度や形状)がガス流速に顕著



Fig.4 Change in the existing state of coke granules during its combustion

に影響した結果である可能性が強いことから、更なる検討が 必要である。事実、彼らの凝結材密度とFFSには明確な負の 相関が確認できる。

焼結層流通ガスにLPGなどガス燃料を添加し、凝結材の一 部を代替する方法も検討され、実用化されている^{7,8)}。この場 合、LPGの燃焼は比較的低温で開始するため、酸素濃度の高 いHB (Heat Behind, 高温帯冷却部)の箇所で進行する。よっ て、コークス等固体の燃焼が終了した後に、焼結層(溶融帯 あるいは焼結完了帯) にガス燃料の燃焼熱が与えられること になる。ここで、ガス燃料で導入された熱量分の固体凝結材 を低減すればトータル入熱は同一となり、ガス燃料導入の効 果は熱履歴のブロード化 (Tmax低下および高温保持時間の 延長) として得られる。大山らは、生産率一定の条件(および 成品強度および被還元率上昇)下で、LPGとコークスのエネ ルギー基準置換率は約1/4になることを報告しており、コー クスのみではTmax が高すぎる一方、高温保持時間が短すぎ るケースの制御に極めて有効であることがわかる。また、通 常下層が熱過剰になりやすい焼結プロセスにおいて、熱の投 入箇所および投入量の自由度を高める手段として魅力的な方 法である。現状は熱不足になりやすい最上層部への適用が難 しいが、点火炉と連続した制御や重油やエタノールなど液体 燃料の使用や酸素富化との併用も含め、発展が期待できる技 術と言える。

5 凝結材に関して検討すべき視点

(1) 焼成に必要な空気比

実機焼結機には漏風もあり、排ガス中の02濃度は~14% 程度とかなり高い。一方、サンドシールを施した焼結鍋の排 ガスは、定常値でO2 10%、CO2 18%程度の濃度になってい る³²⁾。佐藤らは固定炭素基準で3.0%のコークスを配合した 原料で、20mm/minのFFSに制御した鍋試験の結果に基づ き、焼成ガスバランスを推算した (Table 2)³²⁾。トータルの 排ガス量に比較してFF (Flame Front) が焼結層最下部に到 達するまでに吸引された空気量は高々54.9%であり、実際に コークス燃焼に使用された空気は32.6%にすぎない。FF到 達時点までに吸引された空気量のうち燃焼に使用された割合 (有効空気比)は59.4%であり、吸引空気の約4割はそのまま 排出していることになる。有効空気比に対しては、コークス の配合率、粒度分布、賦存状態、ガス流速、その結果得られる 温度履歴等が影響すると考えられるが、制御可能とすればど の程度の範囲で変化するのか、制御する意義を含め、精査が 必要なパラメータである。仮に、焼成状態を大きく変化させ ずに有効空気比を上昇できれば、吸引空気流量の低下や層高 上昇など大きなメリットが期待できる。

(2) 凝結材の反応熱および反応に必要な酸素比

凝結材の反応熱は上述の空気比と並び重要なパラメータで ある。Table 3に各凝結材および物質の単位重量当たりの発 熱量、反応に必要な酸素量、単位酸素消費量当たりの発熱量 をそれぞれ比較して示す(佐藤らのデータ³²⁾に加筆)。単位 重量当たりの発熱量はメタン、A重油が大きく、メタノール やコークスがそれに続く。金属鉄、FeO、それらを含有する ミルスケールの発熱量は一桁小さい値である。しかし、反応 する酸素量当たりの発熱量は、逆に金属鉄やミルスケールが かなり大きい値を示す。吸引空気中酸素の効率的な使用の見 地からは、金属鉄や低級鉄酸化物がコークスやガス燃料より 有利ということもできる。

一方、メタン、メタノール、重油などの気体・液体燃料は、 単位酸素消費量当たりの発熱量ではコークスと同等である。 それぞれ燃焼のタイミングが異なることから、必要に応じた 使い分けができれば、焼結操作の自由を拡大できるものと期 待できる。 また、コークスなど炭材には、排ガス中に0.6~1%程度 のCOが発生する問題があり、バイオマス炭等、特に反応性 の高い炭材でこれがさらに高くなる可能性を指摘しなければ ならない。焼結層内のバルクガス流中での迅速な撹拌による 反応促進が必要であるが、有効な手段は不明である。上述し た凝結材自由度の拡大目的を含め、吸引空気への酸素付加は 面白い試みの一つである。また、ハード的には困難が伴うが、 層内通過ガス流を上下方向に揺動(flow-swing)できれば、 COその他の未燃物を高温層で再燃焼できるはずであり、基 礎的にでも試みる必要があると考えている。

(3) 焼結層通気性の制御・改善法

原料層の点火前通気性と焼成中の通気性には、ある程度の 正の相関がある。これは、原料層の空隙率や空隙構造が多少 引き継がれて、溶融帯や焼結完了帯構造に変化していくこと を示唆する。Loo & Hutchens³³⁾は、原料層通気性と焼成時 通気性の差分を高温帯の通気性と見なして、異なる鉱石や

Table 2	Gas balance obtained	by a sinter-pot	test in Nm ³ /ton	-mixture(vol%)	(F.C. 3%, FFS	5 mm/min) ³²
---------	----------------------	-----------------	------------------------------	----------------	---------------	-------------------------

Air used for combustion Other air	220 (32.6) 150 (22.3)		
Sucked air (till FFP) Formed gases (decompose	d CO ₂ , H ₂ O)	370 (54.9) 120 (17.8)	
Gas volume till FF Gas volume after	490 (72.7) 184 (27.3)		
Gas vo Leak ga	bed	674 (100) 70	
Total outlet gas volume			744

Table 3 Amounts of heat generation and required oxygen for the reaction of different agglomeration agents³²⁾ (Some data were added by the author)

Agglomeration agent	Heat of oxidation A (MJ/kg)	Required O ₂ B (kg-O ₂ /kg)	A / B (MJ/kg-O ₂)	Remarks
Coke*	23.9	1.92	12.4	F.C. 85%, CO 10% Unreacted C 10%
Mill scale*	2.83	0.13	21.6	M.Fe 21.2%, FeO 65% Oxidized to Fe ₃ O ₄
M. Fe	7.39	0.43	17.1	Oxidized to Fe ₂ O ₃
FeO	2.62	0.14	18.7	Oxidized to Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	0.70	0.047	14.9	Oxidized to Fe ₂ O ₃
CH ₄	55.5	4.00	13.9	
C ₂ H ₅ OH	29.7	2.08	14.3	
Heavy oil A	45.2	3.26	13.8	C 85%, H 13%, S 2%

* S. Sato *et al.*: Transaction ISIJ, **28**(1988), 705-713

石灰石配合率 (塩基度) 等での鍋試験を行い、その結果から Sinterability というパラメータを導入してFFS等の整理を試 みている。ここでも指摘されているように、点火前通気性が 同程度であっても、コークスや石灰石配合量、コークス粒度 等の違いで焼結過程の通気性が異なる。熱源であり新たな空 隙形成起点となるコークス粒子の機能、融液生成が構造変化 を促進する現象等を裏付ける結果である。

バイオマス炭に関しては、コークスに比較して見かけ密度 が小さく、形状係数も小さいケースが多いと考えられ、通気 性はあまり問題にならないものと推察する。むしろ、焼成後 ケーキの嵩密度が小さすぎて歩留りや焼結鉱強度が低下する ことが問題であり、見かけ密度の上昇策の検討が必要かもし れない。一方、ミルスケールやスチール缶チップなどの金属 鉄や低級鉄酸化物を含有する凝結材の場合は、焼成中の通気 性改善が必須の課題である。焼結層の通気性改善に関連し、 高温で焼失する物質を焼結層内に配置するユニークな試みも 行なわれている³⁴⁾。金属鉄やFeOは、Fe₃O₄、さらにFe₂O₃へ と酸化されるが、すなわちこれにより付近の化学組成 (例え ば、CaO/Fe₂O₃比)が変化し、発生融液の性状に大きな影響 を及ぼす。このような組成変化を予め考慮した原料設計は、 この問題へのアプローチ法の一つと考える。また、通気性が 高いバイオマス炭との併用も考えられる。



「おわり」 に代えて

低炭素焼結技術原理の創成研究会では、鉄鉱石焼結プロセ スにおけるCO2排出量削減の可能性を定量的に検討し、具体 的な技術原理提案の基礎を提供するために、基礎的検討を中 心に産学共同研究を行っている。上述したようなバイオマス 炭や金属鉄、鉄低級酸化物を使用する際のデメリットを克服 し、環境に配慮したプロセス原理の提案が最終目的である。 Fig.5に本研究会の中間報告会で紹介した高結晶水鉱石改質 とCO₂排出削減が両立可能な低炭素焼結技術の概念図を示 す。バイオマス炭化の際に副成する比較的熱量の低いガスを 利用し、鉱石の脱結晶水とFeOレベルまでの還元による改質 を行い、さらに密度が低いバイオマス炭と通気性悪化をもた らす低級鉄酸化物それぞれの欠点を、両者を複合利用するこ とによりメリットに転化しようとする意欲的なプロセスで ある。さらに、鉄鉱石の予備還元に利用した後の排ガスを焼 結層に吹込むことで、徹底的な省エネルギーを行う狙いもあ る。本プロセスを実現するためには、バイオマス炭とFeO系 凝結材それぞれの反応解析、両者の最適配合や造粒設計、適 正な偏析装入などクリアーすべき課題は多く、研究会メン バーがそれぞれの課題について鋭意検討を続けている。

大きく変化する鉱石性状にあわせて複雑な焼結プロセスを



(3) Combustion analysis (C, Fe, FeO) (4) Heat profile (5) Structural change

Fig.5 A process image of iron ore sintering with minimum carbon dioxide emissions

効率的に制御するためには、多くの基礎検討結果を踏まえた 総合解析が不可欠であり、産学共同研究の意義は大きい。安 定かつ効率的な高炉操業のためにも鉄鉱石塊成予備処理の研 究は重要と認識しており、今後一層のご指導、ご支援をお願 いしたい。

参考文献

- 1) K.Nagano: Tetsu-to-Hagané, 90 (2004), 51.
- 2) T.Takai, S.Kishimoto, A.Sakai, H.Sato, O.Komatsu and H.Noda : CAMP-ISIJ, 6 (1993), 916.
- 3) M.Fujimoto, T.Inazumi and K.Sato : Ironmaking Conference Proc., Detroit, USA, 49 (1990), 589.
- 4) N.Oyama, K.Nushiro, K.Igawa, N.Fujii and K.Nakashima: Ironmaking Conference Proc., Baltimore, USA, 60 (2001), 817.
- 5) M.Matsumura, T.Kawaguchi, K.Oone and K.Imagawa: CAMP-ISIJ, 15 (2002), 702.
- 6) S.Machida, T.Higuchi, N.Oyama, H.Sato, K.Takeda, K.Yamashita and K.Tamura : ISIJ Int., 49 (2009), 667.
- 7) N.Oyama, Y.Iwami, M.Sato, K.Takeda, H.Nishioka and M.Shimizu : CAMP-ISIJ, 22 (2009), 837.
- 8) N.Oyama, Y.Iwami, T.Yamamoto, S.Machida, T.Higuchi, H.Sato, M.Sato, K.Takeda, Y.Watanabe, M.Shimizu and K.Nishioka : ISIJ Int., 51 (2011), 913.
- 9) R.R.Lovel, K.R.Vining and M.Dell'amico : ISIJ Int., 49 (2009). 195.
- 10) 岡崎潤, 樋口謙一, 中野正則: 新日鉄技報, 384 (2006), 20.
- 11) T.Matsumura, T.Maki, S.Amano, M.Sakamoto and

N.Iwasaki : ISIJ Int., 49 (2009), 618.

- 12) B.G.Ellis, C.E.Loo and D.Witchard : Ironmaking and Steelmaking, 34 (2007), 99.
- A.F.Gualtieri and P.Venturelli : American Mineralogist, 84 (1999), 895.
- 14) C.E.Loo, L.T.Matthews and J.Ostwald : Trans. Institution of Mining and Metallurgy, Section C., 101 (1992) , 129.
- 15) Y.Hida, J.Okazaki, K.Nakamura, K.Uekawa and N.Kasai: Tetsu-to-Hagané, 78 (1992), 1021.
- 16) N.Oyama, T.Higuchi, S.Machida, H.Sato and K.Takeda : ISIJ Int., 49 (2009), 650.
- T.Haga, A.Oshio, K.Nakamura, T.Kozono and K.Uekawa: Tetsu-to-Hagané, 83 (1997), 103.
- T.Kawaguchi, K.Kuriyama, S.Sato and K.Takada : Tetsuto-Hagané, 73 (1987), 1924.
- N.Hayashi, S.V.Komarov and E.Kasai : ISIJ Int., 49 (2009), 681.
- 20) E.Kasai, S.Komarov, K.Nushiro and M.Nakano : ISIJ Int., 45 (2005), 538.
- 21) T.Otomo, Y.Takasaki and H.Sato : ISIJ Int., 49 (2009), 659.
- 22) N.Oyama, H.Sato, K.Takeda, T.Ariyama, S.Masumoto,T.Jinno and N.Fujii : ISIJ Int., 45 (2005), 817.
- 23) S.Kawachi and S.Kasama : ISIJ Int., 49 (2009) , 637.

- 24) 葛西栄輝, 武富洋文, 大森康男:東北大学選研彙報, 40 (1984), 61.
- 25) Y.Hida, M.Sasaki, T.Enokido, Y.Umezu, T.Iida and S.Uno : Tetsu-to-Hagané, 68 (1982) , 400.
- 26) E.Kasai and Y.Omori : Tetsu-to-Hagané, 72 (1986) , 1537.
- 27) K.Takihira, N.Fujii and Y.Konoshi CAMP-ISIJ, 8 (1995), 913.
- 28) M.Fujimoto, T.Inazumi and Y.Okuno CAMP-ISIJ, 7 (1994), 143.
- 29) M.Nakano, T.Yamakawa, N.Hayakawa and M.Nagabuch: ISIJ Int., 38 (1998), 16.
- M.Nakano, K.Katayama and S.Kasama : ISIJ Int., 50 (2010), 1054.
- 31) W.Yang, S.Choi, E.S.Choi, D.W.Ri and S.Kim : Combustion & Flame, 145 (2006), 447.
- 32) S.Sato, T.Kawaguchi and M.Kato : Transaction ISIJ, 28 (1988), 705.
- 33) C.E.Loo and M.F.Hutchens : ISIJ Int., 43 (2003) , 630.
- 34) K.Ichikawa, S.Machida, K.Nushiro, H.Sato and K.Takeda: Tetsu-to-Hagané, 92 (2006), 794.

(2012年5月8日受付)