

研究会成果報告-14

資源自由度拡大に資する 高品質焼結鉱製造プロセスを目指して

Aiming to Production Process of Sinter with High Quality for
Increasing Resource Flexibility

村上太一 東北大学大学院環境科学研究科
准教授
Taichi Murakami

1 はじめに

日本をはじめとする東アジアでは、高炉へ供給する主要鉄源は焼結鉱であり、その原料となる鉄鉱石は豪州や南米産が主流である。2000年代初頭に始まった中国等の急激な鉄鋼生産増大¹⁾に伴い、これら輸入鉱石の需要の急増により価格が急上昇した。結果、良質鉱石が枯渇傾向となり、難焼結性である低品位鉄鉱石の利用増加が大きな問題となってきた。豪州産鉄鉱石であるマラマンバやピソライト、高Pブロックマンは従来劣質と認識されていたが、それを有効活用するための様々な技術開発がわが国でなされ^{2,3)}、すでに主要鉱石として使われている。一方、南米系のヘマタイト鉱石についても不純物である脈石成分 (SiO_2 や Al_2O_3) 量は増加する傾向にある。そのような状況の中で、マグネタイトを主要鉱石とする縞状鉄鉱床 (BIF) のなかでも低品位部を選鉱した微粉原料を供給可能な新規鉱山の開発が進められていた。特に磁選により選鉱しやすいマグネタイト精鉱は、当時のひっ迫した鉱石需給を解決する一つの方法と考えられ、また長期的にみると今後の主要資源の一つと期待されていた⁴⁾。

最近では鉱石価格が鉄品位 (鉱石中の鉄濃度) で決定されるが、不純物であるシリカやアルミナといった脈石成分が微細に酸化鉄中に存在する鉱石が多いため、高品位化を目指す選鉱強化による超微粉化の傾向が益々強くなると予想される⁵⁾。一方で、マグネタイト鉱石は2価の鉄を含有し、高温・高酸素分圧下においては酸化し、発熱するため、粉状の鉄鉱石を部分的に熔融させ塊成化させる焼結過程において凝結材、すなわち熱源として取り扱うことが可能である。このことは、酸化熱の有効利用が焼結プロセスからの CO_2 排出量削減を実現する可能性のあることを示唆している。また、これ

はマグネタイト鉱石だけでなく、ミルスケールや製鋼スラグなど他の2価鉄含有原料についても同様である。

マグネタイトをはじめとする2価鉄含有量の多い微粉原料を有効に利用するためには、原料特性の把握と利用技術開発が必要である。例えば、マグネタイト鉱石粉を 1000°C 、 N_2 -21% O_2 中で4min間酸化させた際のヘマタイト転換率 (マグネタイトがヘマタイトに酸化された割合) は、マグネタイトの粒径増加に伴い低下する⁵⁾ことが報告されている。一方で、焼結充填層中の酸素分圧はコークス粉の燃焼に伴う CO - CO_2 ガス発生により低下し、原料の熔融が開始する温度付近では 10^{-4}Pa にまで到達すること⁶⁾も知られている。このようなコークスの燃焼を伴う高温下ではマグネタイトが安定であるため、原料熔融後にヘマタイトまで酸化させることは困難であることを意味している。

一方、マグネタイト精鉱のような微粉原料の使用量増加の対応として、焼結原料の予備処理としての造粒強化が必要となるが、造粒性は鉱種や粒度分布で大きく異なる。脈石組成変化だけでなく2価鉄の比率変化に伴って、焼結過程で生成する融液の性状制御が重要になると考えられる。安定した焼結鉱生産のためには、これら鉱石性状変化に対応可能な融液中の鉄の酸化・還元反応、高脈石化に伴う溶融性状、最適疑似粒子構造等の把握が必要であるが、そのための基礎的知見が十分とは言えないのが現状であった。また、生産性向上のための高出鉱比や CO_2 排出量削減のための低還元材比などを志向した高炉操業を求められており、そのためには高性能な焼結鉱の供給が必要不可欠である。マグネタイト鉱石など2価鉄を含む原料を使う場合に、十分に焼結プロセス内で酸化させることができれば、焼結鉱中の2価鉄の濃度が増加し、被還元性が低下することが知られている。すなわち、

上記原料を使うことを想定すると、焼結層内での酸化促進は非常に重要となる。

これまでの日本鉄鋼協会における焼結関係の研究会は、大きな視点で見ると鉄鉱石資源劣質化対応とCO₂排出量削減を目的としたものに大別される。前者には多孔質メソモザイク組織焼結研究会(2001-2004年)や複合造粒・層構造設計焼結研究会(2005-2008年)などがあり、MEBIOS法などの実機化につながる知見が得られている。これらの成果を基にし、資源対応型高品質焼結鉱製造プロセス研究会では、2価鉄を含有する微粉原料の焼結層中での最適な賦存状態を検証し、資源対応力強化とともに焼結鉱品質向上に資する提言を行った。具体的には、Fig.1に示すように、各委員の取り組みとして、微粉鉱石の高効率造粒を通じた焼結生産率改善、鉱石および融液中の鉄の価数に着目した焼結組織設計、焼結過程における鉄の酸化促進と焼結凝結材低減法の検討⁷⁾を行った。さらにこれらの成果を基にして、焼結鍋試験を実施し、焼結鉱の還元性をはじめとする高炉原料としての性状評価などを実施した。本稿ではこの研究会の成果の一部について述べる。

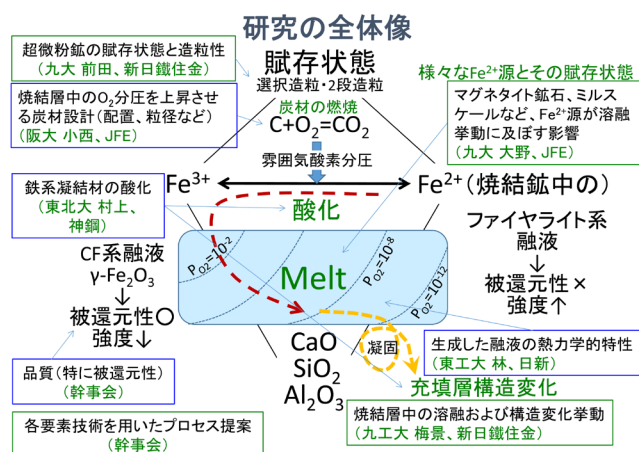


Fig.1 Total image of research group of sintering process for increasing resource flexibility.

2 基礎研究の成果

2.1 マグネタイト微粉の造粒⁸⁾

焼結原料である粉鉱石は、焼結機内に充填される前に造粒工程を経て疑似粒子にされる。疑似粒子化は焼結充填層内の通気や反応を制御する重要な工程である。この粒子の強度が十分でないと、崩壊し操業に悪影響を及ぼす。Fig.2に超微粉ヘマタイト鉱石とマグネタイト精鉱を用いて粉鉱石とともに均一造粒した際の粒度分布を示す⁸⁾。微粉(および精鉱)量の増加とともに疑似粒子径は大きくなる。また、マグネタイト精鉱の方が超微粉ヘマタイト鉱石よりも疑似粒子径は大きくなる。この違いは20μm以下の非常に細かい粒子量の違いに起因する。さらに、これら均一造粒粒子の乾燥後強度を、粉鉱石をあらかじめ造粒しその外装に超微粉鉱石を造立する外装造粒と比較すると、前者の方が大きくなった。このことから通気性確保と反応性制御を実現するには均一造粒の方がより良い結果が得られることが示唆される。

2.2 焼結充填層内の反応挙動

マグネタイトを焼結層内で酸化させるルートは、大別すると昇温中と融液生成後の冷却中の二つである。昇温中の酸化を考える上では、雰囲気酸素分圧と融液生成挙動の二つが重要であり、それらは焼結充填層内の様々な鉄鉱石やコークス粉、石灰石などの配置によって大きく異なる。

焼結充填層中のコークスの燃焼性を改善することにより酸素分圧を上昇させることができる。そこで、粒子表面に各種被覆(Fe₂O₃、CaO-Fe₂O₃、Fe₃O₄、CaO-Fe₃O₄)をしたコークスの燃焼挙動を調査⁹⁾したところ、CaOを含む被覆コークスは他よりも燃焼速度が大きく、かつ排出されるガス中のCO₂濃度が高い結果を得た。これはCa-Fe-O系化合物が触媒として作用している可能性¹⁰⁾を示唆している。特にFe₃O₄-CaO系被覆のCO₂濃度が最も高く、この種の被覆により焼結層内の

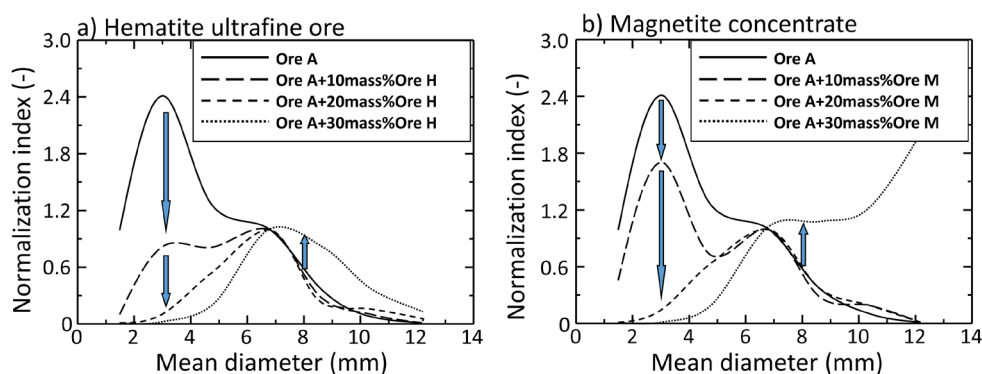


Fig.2 Relationship between relative mass fraction and mean diameter of quasi-particles granulated using a) hematite ultrafine ore and b) magnetite concentrate.⁸⁾

酸素分圧を高くすることができる可能性がある。すなわち、マグネタイト精鉱の酸化を促進させることができる可能性を示している。

一方で、マグネタイトの共存原料を酸化促進の観点から見てみるために、直径35mm、高さ20mmの試料充填層を持つ微分型焼結シミュレータを用いてマグネタイト (MP) およびマグネタイトとCaO (MP-20mass% CaO) のミニペレット (1-2mm) の充填層の反応率をFig.3¹¹⁾に示す。この反応率はマグネタイトがすべて酸化され、ヘマタイトになった時を1.0としている。本シミュレータは不活性雰囲気中で所定予熱温度まで昇温した後、N₂-21% O₂ガスに切り替えて反応させている。いずれの予熱温度から酸化反応を開始させても、MPの方がMP-20mass% CaOよりも高い反応率を得ることができる。800℃での反応率は非常に低い。これは酸化反応を継続的に進行させるには予熱温度が低すぎたため¹²⁾である。一方で、両試料とも予熱温度1000℃では900℃よりも反応率が低い。これはマグネタイト精鉱粒子の凝集が進行し、表面積を低下させたためである。特に、MP+CaOではCaOとマグネタイトが反応し、融液を生成させたことが表面積の低下につながり、結果として反応率を低下させる。すなわち、マグネタイト精鉱の疑似粒子を製造する際はCaO添加を極力避ける方が高い酸化率を達成できる可能性が高い。Fig.4に各予熱温度におけるMPおよびMPと粉コークスを共存させた試料 (MP+Coke) 中のマグネタイトの反応率¹¹⁾を示す。MP+Cokeの反応率は予熱温度の上昇とともにわずかに増加している。この挙動はMP単体と異なり、焼結層内の挙動に近い予熱温度である900℃においてMP単体の方が高い反応率を示す。すなわち、コークス共存がマグネタイト精鉱の酸化を抑制したことが示唆される。

さらに、ヘマタイトとマグネタイトのCaOとの反応性の観点から見ると、大気中ではマグネタイトとCaOの組み合わせ

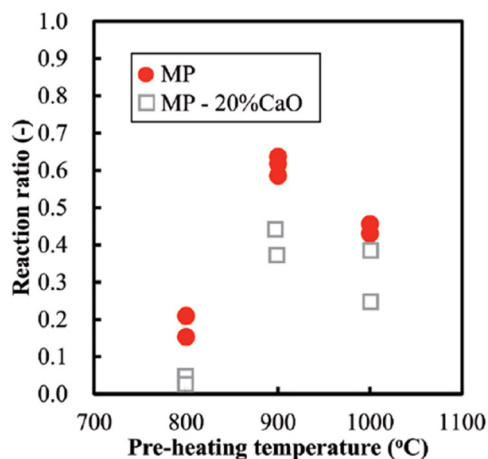


Fig.3 Reaction ratios of two types of magnetite pellets preheated to 800, 900 and 1000 °C.¹¹⁾

の方が、ヘマタイトとの組み合わせよりも低温で融液が生成した¹³⁾。

これらの結果から、マグネタイト精鉱の酸化を進行させるためには、CaOやコークスと共存させない事前処理が必要であることを示唆している。

2.3 融液生成¹⁴⁾

焼結層内で生成する融液中の2価鉄を低減させるためには、まずは融液の平衡状態での2価と3価比を把握する必要がある。Fig.5に各種酸素分圧下におけるAl₂O₃-CaO-FeO_x-SiO₂系スラグのマグネタイトと平衡する融液中のFeO_xとAl₂O₃濃度の関係¹⁴⁾を示す。FeO_x濃度はすべての酸素分圧下においてAl₂O₃濃度の増加とともに低下している。これはAl₂O₃がFeO_xよりもシリカ網目構造の形成力が強く、融液の熱力学的安定性が低下するためと考えられる。また、この結果は、Al₂O₃濃度が高くなると焼結層中での融液生成が抑制されることを示唆しており、マグネタイト精鉱近傍にAl₂O₃濃度の高い鉱石を配置することが工業的にマグネタイトの溶融抑制に効果が

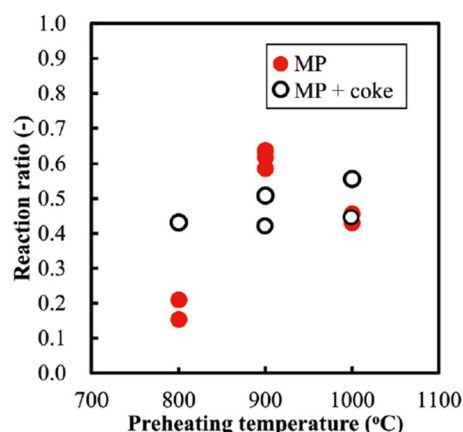


Fig.4 Reaction ratios of magnetite pellets in the case of mixed with coke and magnetite pellet only pre-heated to 800, 900 and 1000°C.¹¹⁾

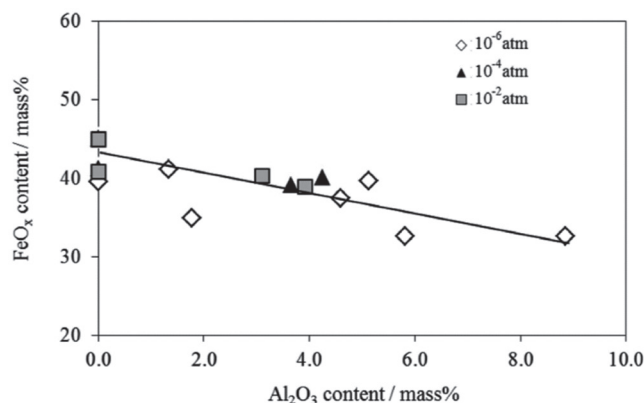


Fig.5 FeO_x contents on liquidus lines at C/S = 1.0 under oxygen partial pressures of 10⁻⁶, 10⁻⁴ and 10⁻² atm as a function of Al₂O₃ concentrations at 1300 °C.¹⁴⁾

ある可能性を示している。一方で、 FeO_x 濃度は酸素分圧に対してあまり影響しない。これは、マグネタイトと平衡する融液の生成量は、炭材燃焼により支配されるガス雰囲気よりも化学組成に強い影響を受けることを示している。

2.4 焼結充填層構造変化¹⁵⁾

上記に示したようにマグネタイト精鉱を多量に使用し、その酸化が昇温中に十分進行しないと融液生成が活発になる。このことが層構造、特に大規模亀裂発生に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、粒子のLagrangian型運動方程式と気流のNavier Stokes方程式を連成して焼結充填層の層構造変化を数値シミュレーションした。マグネタイト添加量を変えたケースの充填層断面の構造をFig.6に示す。通常ヘマタイト鉱石の場合の体積溶融率を50%とし、マグネタイト精鉱を使うと溶融率が高くなるという仮定を用いて計算している。結果として、ヘマタイト鉱石のみを使うと認められる大規模な亀裂(図中の白い領域)が、マグネタイト精鉱の使用量を増加させると消失し、ほぼ均一な焼結層が形成している。これは、焼結層内で発生する大規模亀裂は、焼結充填層に形成された凝集体内部で発生する微小な空隙や亀裂の拡大・成長に起因するため、溶融率が高くなると強度の高い領域、すなわち微小空隙の少ない領域ができ、亀裂の進展が止まるためと考えられる。

3 幹事会による基礎研究成果の検証¹⁶⁾

以上のような基礎的知見を使って、2パートンの焼結鍋試験を行った。ひとつはコークスへのマグネタイト精鉱・生石灰の外装造粒であり、もうひとつがマグネタイト精鉱とその

他の原料との近接・遠隔配置制御である。ここでは後者について記述する。

実操業において原料の配置制御を行うためには、原料予備処理である造粒プロセスに着目する必要がある。例えば、原料を2系列で造粒する“分割造粒法”¹⁷⁾を採用することで実行可能と考えられる。具体的には、マグネタイト精鉱を主体とする原料系統と石灰・粉コークスおよびその他鉄鉱石粉を造立する系統に分割することである。このような配置制御を施したマグネタイト精鉱使用時の焼結鉱の品質について評価した。

マグネタイト精鉱を全体の15mass%配合することとし、分割造粒のケース1として、マグネタイト精鉱と低 Al_2O_3 ヘマタイト鉱石および造粒に必要な最小限の生石灰を高速攪拌ミキサーおよびパンペレタイザーを用いて造粒する系統と、残りの原料をドラムミキサーで造粒する系統に分けた。ケース2として、マグネタイト精鉱造粒系統に高 Al_2O_3 ゲーサイト鉱石を用いた。ケース1および2ともに全体の原料配合は同一としている。また、比較材として全原料一括造粒のケース0Aとマグネタイト精鉱を配合しない一括造粒のケース0Bを用意した。焼結鍋を用いて、これらの原料を焼成した。

Fig.7に各ケースの焼成した焼結鉱中のFeO濃度と粉コークス配合比の関係を示す。一括造粒であるケース0Aおよび0Bは粉コークス配合比の増加とともにFeO濃度が増加している。また、マグネタイト精鉱を使っていないケース0Bよりも0Aの方が、FeO濃度が高い。これはマグネタイトの酸化が十分進行していないことを示している。一方、分割造粒したケース1および2は0Bと同等のFeO濃度である。すなわち、マグネタイトの酸化が促進されたといえる。また、わずかなではあるがケース1よりも2の方が低い。マグネタイト周囲の Al_2O_3 濃度が高いため、融液生成が抑制された結果と考えられる。焼結鉱の被還元性(RI)および冷間強度(TI)についてFig.8および9に示す。ケース0Aをみると粉コークス配合比の増加とともにRIは低下し、TIは増加している。ケース0Bは0AよりもRIが高いが、TIは同等である。一方、ケース1の5.5mass% Cokeを除くと、分割造粒した焼結鉱のRIと

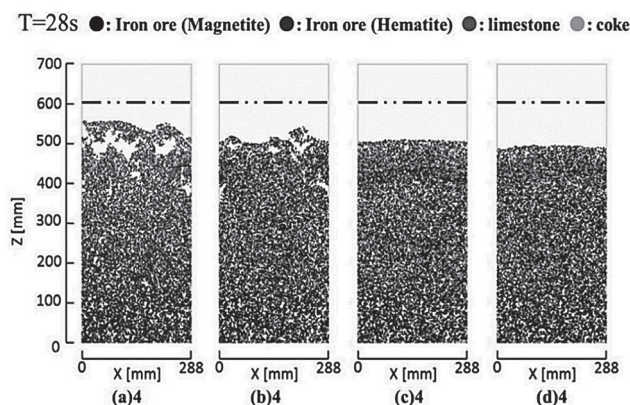


Fig.6 Locations of iron ore (hematite and magnetite), limestone and coke particles in sintering beds for 28s: (a) calculated result without magnetite ore particle, (b) that with 19.3 mass% magnetite ore particles whose melting volume fractions are 60%, (c) that with 19.3 mass% magnetite ore particles whose melting volume fractions are 70% and (d) that with 19.3 mass% magnetite ore particles whose melting volume fractions are 88%.¹⁵⁾

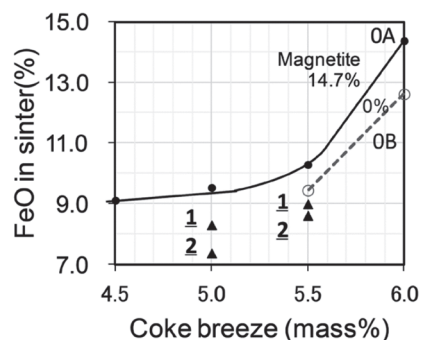


Fig.7 Effect of coke breeze ratio and granulation methods on FeO content in sinter.¹⁶⁾

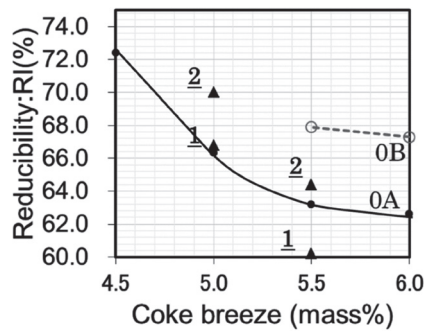


Fig.8 Effect of coke breeze ratio and granulation methods on reducibility of sinter, RI.¹⁶⁾

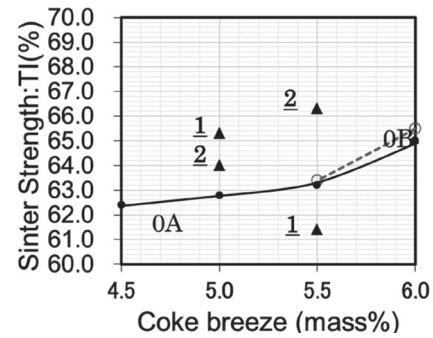


Fig.9 Effect of coke breeze ratio and granulation methods on sinter strength, TI.¹⁶⁾

TIは一括造粒のケースと同等もしくはそれ以上になっている。また、全体としてケース2の方がよい結果が得られている。そのメカニズムについては当該論文¹⁶⁾に説明を譲るが、マグネタイト精鉍と高 Al_2O_3 ゲーサイト鉍石を近接配置し、コークスと石灰を遠隔配置することにより、マグネタイト精鉍を使用しない通常の焼結鉍と同等もしくはそれ以上の品質を持つことを示すことができた。

4 まとめ

資源対応型高品質焼結鉍製造プロセス研究会では、資源劣質化に対応する方向の一つとしてマグネタイト精鉍の有効利用法の確立を目標として、造粒強化、酸化促進、充填層構造制御などの視点で基礎研究を行い、その成果をマグネタイト精鉍の配置制御という形で具現化し、焼結鍋試験により検証した。学側の基礎研究の成果を企業が検証し、有意義な結果が得られたといえる。

しかし、資源状況は刻一刻と変化しており、今後の微粉原料は様々な形態で入ってくることが予想される。また、造粒の更なる強化やメカニズムの解明は重要な課題として残っている。一方で、焼結プロセスからの二酸化炭素排出量は膨大であり、その削減は大きな技術課題である。このような背景から日本鉄鋼協会のII型研究会として、「資源・環境調和型焼結技術創成研究会」をH29.4より立ち上げ、引き続き原料研究に取り組んでいる。著者は日々変遷する自然原料を相手にしている限り「原料研究に終わりはない」と考えている。今後の成果に期待していただきたい。

謝辞

本研究成果は日本鉄鋼協会「資源対応型高品質焼結鉍製造プロセス研究会 (H25-27)」の研究活動によるものである。本研究会の活動を支援していただいた皆様、研究会に参加していただいた皆様に謝意を表する。

参考文献

- 1) 内藤誠章, 武田幹治, 松井良行: 鉄と鋼, 100 (2014), 2.
- 2) 松村俊秀, 森岡耕一, 清水正賢, 野田俊, 松尾匡: 鉄と鋼, 82 (1996), 23.
- 3) 大山伸幸, 主代晃一, 井川勝利, 反町健一: 鉄と鋼, 83 (1997), 287.
- 4) 肥田行博, 野坂庸二: 第217・218回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (2014), 65.
- 5) 岡崎潤, 肥田行博, 佐々木稔: 鉄と鋼, 72 (1986), S84.
- 6) 吉越英之, 小松修: 鉄と鋼, 63 (1977), S516.
- 7) 村上太一: CAMP-ISIJ, 29 (2016), 1.
- 8) 前田敬之, 林悠平, 大野光一郎, 国友和也: 鉄と鋼, 103 (2017), 246.
- 9) 大場雄介, 小西宏和, 小野英樹, 川端弘俊, 竹内栄一: 鉄と鋼, 103 (2017), 299.
- 10) 葛西栄輝, 呉勝利, 杉山健, 稲葉晋一, 大森康男: 鉄と鋼, 78 (1992), 1005.
- 11) 藤野和也, 村上太一, 葛西栄輝: 鉄と鋼, 103 (2017), 365.
- 12) K.Fujino, T.Murakami and E.Kasai: ISIJ Int., 53 (2013), 1617.
- 13) 多木寛, 大野光一郎, 前田敬之, 国友和也: 鉄と鋼, 103 (2017), 335.
- 14) 片平圭貴, 渡邊玄, 林幸: 鉄と鋼, 103 (2017), 372.
- 15) 湯晋一, 梅景俊彦: 鉄と鋼, 103 (2017), 315.
- 16) 松村勝, 高山透, 原恭輔, 山口泰英, 石山理, 樋口謙一, 野村誠治, 村上太一, 林幸, 大野光一郎: 鉄と鋼, 103 (2017), 388.
- 17) 川口尊三, 栗山和益, 佐藤駿, 高田耕三: 鉄と鋼, 76 (1990), 1642.

(2017年7月20日受付)