



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

焼結鉱強度および被還元性の両立を目指した 産学連携によるマグネタイト鉱石の酸化促進指針

Technical Guidance for Promoting Oxidation of Magnetite Ore Aiming at Improving both Sinter Strength and Reducibility through Industry-academia Collaboration

松村 勝 日本製鉄(株)
技術開発本部 プロセス研究所
Masaru Matsumura 上席主幹研究員

1 はじめに

このたび、表論文賞を受賞することができ、共著者の皆様ならびに関係各位に深く御礼申し上げます。本論文は、日本鉄鋼協会「資源対応型高品質焼結鉱製造プロセス研究会」において、学側委員の知見を企業側が検証したものです。その構成は、学側知見の知見を概説した後に企業側の知見を論文構成に則って論述しました。

この記事では、本論文の主題であるマグネタイト鉱石の酸化反応に焦点を当て、論文では十分に記述出来なかった検討内容や研究会における学側の知見を中心に述べ、企業検証試験は簡潔にまとめることに致しました。

2 研究会の背景・目的

鉄製造において、焼結鉱は世界で最も多く使用されている高炉用鉄源である。日本では、その生産量は年間8000万トンを超え、その製造工程からのCO₂排出量は国内総排出量の約3%を占める。ここで、焼結原料として使用される鉄鉱石の鉄品位は徐々に低下しつつある。そのため、鉄鉱石山元であらかじめ選鉱処理し鉄分が濃化されたいわゆるコンセントレートが将来的に増加する。選鉱処理プロセスには、さまざまな手法があるが、磁性を有する酸化鉄を磁力で選別する方法が、比重差を利用した浮遊選鉱と比較して容易である。磁性を有する鉄鉱石は、一般的にマグネタイト(Fe₃O₄)である

ので、まずはこれに着目した使用技術確立を目指す。従来、マグネタイト鉱石を多配合すると、焼結鉱中のFe²⁺が増加し被還元性が悪化することが知られている。従って、焼結過程においてマグネタイトのヘマタイトへの酸化促進が重要である。酸化促進は上記効果の他、生成熱量増を享受できるため、焼結鉱の強度を改善できる。よって、従来、焼結用熱源を操作因子とした場合には相反因子とされる焼結鉱の強度と被還元性の両立を、マグネタイト鉱石の酸化促進により達成する可能性が高い。

上記背景に基づいて、日本鉄鋼協会研究会「資源対応型高品質焼結鉱製造プロセス研究会」において、マグネタイト微粉鉱石の酸化促進を目的として焼結反応の基礎研究を遂行した。

3 マグネタイト酸化促進に関する一般論

基本的に、マグネタイトをヘマタイトへ酸化するには、焼結層における酸素ポテンシャルが重要である。

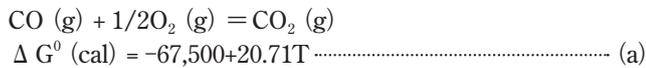
Fig.1に、Fe-O系平衡状態図¹⁾を示す。これより、ヘマタイト安定領域は、例えば1200℃においては、logP_{O₂} ≧ -3、1400℃においては、logP_{O₂} ≧ -1となる。

ここで、焼結は不均一反応のため、排ガスには、COガスとO₂ガスが共存する。よって、平衡酸素ポテンシャルを一義的に決定できない。ここでは、コークス燃焼場における酸素ポ

* [今回の対象論文]

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: 「分割造粒法を活用したマグネタイト鉱石の酸化促進による焼結鉱強度および被還元性向上」, 鉄と鋼, Vol.103 (2017), No.6, p.388-396 (第81回表論文賞受賞)

テンシャルはCOとCO₂量比で決定されるものと考えた。具体的には、未燃カーボンは存在しない前提で、CO、CO₂、O₂ガスの平衡とし、酸素ポテンシャルをCoughlinが整理した熱力学データ²⁾ (式 (a)) を用いて算出した。



上記式 (1) および焼結排ガス組成に基づくCO₂/CO=10における酸素ポテンシャルの温度依存性をFig.2に示す。コークス燃焼開始温度である650℃近傍はもとより、焼結液相が共存し固液反応が活発な1200℃～1400℃においてもPo₂=10⁻¹²～10⁻¹⁰と低い。従って、コークス燃焼場においてはマグネタイトの酸化は生じないものと解釈される。

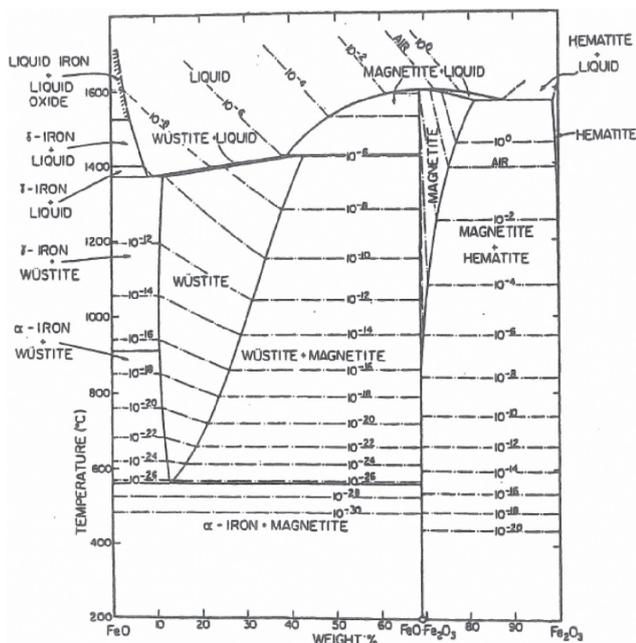


Fig.1 Fe-O phase diagram¹⁾.

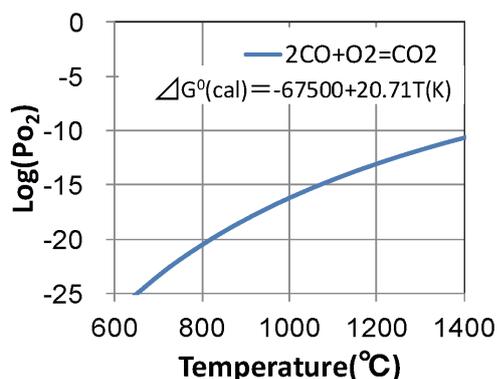


Fig.2 Influence of temperature on O₂ potential at CO₂/CO=10.

次に、鉄酸化物への別の酸化物添加における鉄の安定酸化度について以下に触れる。一般的に塩基性酸化物の濃度の増加にともない3価の鉄が安定になり、酸性酸化物の増加にともない2価の鉄が安定になる傾向がある。FeO-Fe₂O₃-CaOの相平衡に関しては、矢澤ら³⁾の報告が詳しい。Fig.3に、塩基性成分であるCaOをパラメータとした場合の1300℃における三価と二価比率と平衡酸素ポテンシャルを示したグラフを引用する。Fig.3中の黒塗りが液相、白塗りが固液共存データである。酸化鉄飽和側に着目すると、CaO成分の上昇と共に、ヘマタイトと液相の共存領域が低Fe⁺⁺⁺/Fe⁺⁺側に拡大するものの、Po₂は10⁻¹近傍であり、コークス燃焼場の酸素ポテンシャルよりも高い。

以上より、CaO 共存・非共存によらず、マグネタイトからヘマタイトへの酸化反応は、コークス燃焼場では起こりがたいと解釈される。即ち、焼結プロセスを想定した場合、充填層におけるコークス燃焼領域よりも上部の大気雰囲気酸化促進させるべきと考える。

4 ISIJ「資源対応型高品質焼結鉄製造プロセス研究会」における学側知見

緒言で述べた「資源対応型高品質焼結鉄製造プロセス研究会」における学側知見を本節で述べる。

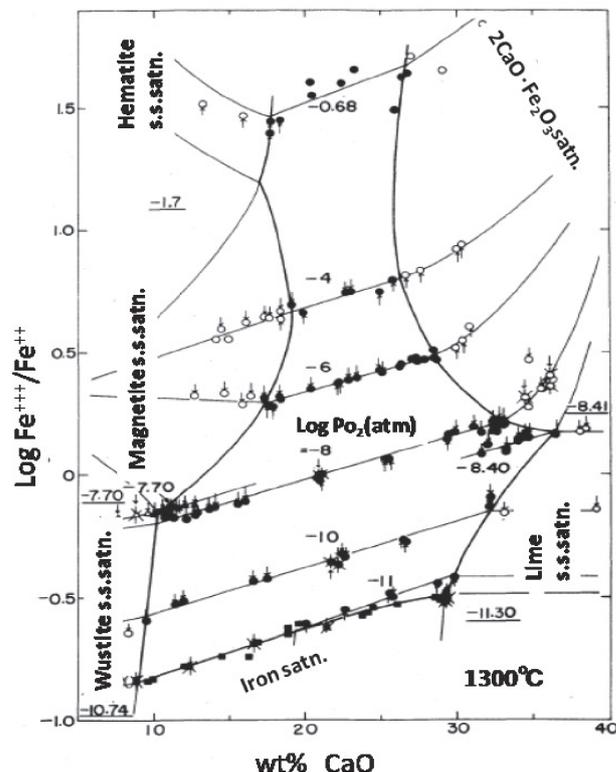


Fig.3 Relation between CaO content and Fe⁺⁺⁺/Fe⁺⁺.

焼結層では1200℃以上で液相生成し、粒子同士が結合する。従って、本研究では、液相共存がマグネタイト酸化反応に及ぼす影響に関する基礎研究を行った。

マグネタイトの酸化促進において、液相生成との関連を評価することは、焼結プロセス上重要である。即ち、液相がマグネタイト鉱石表面を濡らして、酸素との接触を妨害するのであれば、マグネタイトと液相は共存させるべきではない。一方、液相生成により粒子内部の未酸化領域を順次露出させて酸化していくのであれば、マグネタイトと液相は共存させるべきである。

そこで、藤野ら⁴⁾は、アルミナ球充填層中にグリーンボール(直径1-2mm)を配置し、空気流通下で酸化反応挙動を調査した。その結果、Fig.4に示すように、900℃空気流通下において、マグネタイト微粉と共にCaOを20mass%添加したグリーンボールは、マグネタイト微粉だけのグリーンボールと比較して、酸化率が低下した。CaO添加したグリーンボールの冷却後の組織観察結果より、グリーンボールの内部には、未酸化のマグネタイトが確認されており、グリーンボール表面には、カルシウムフェライト系鉱物が生成しており高温下における液相の存在を示唆する。よって、生成した液相が空気を遮断して特にグリーンボール内部のマグネタイト酸化を抑制したものと考えられる。また、結果は掲載しないが、マグネタイト微粉グリーンボールとコークス粒子を混合配置するとグリーンボール単味と比較して酸化率が低くなった。これは、コークス燃焼ガスの酸素ポテンシャルが低いため、またはコークスとの固相反応により、ヘマタイト生成が抑制されると考察している。さらに、マグネタイト微粉と微粉

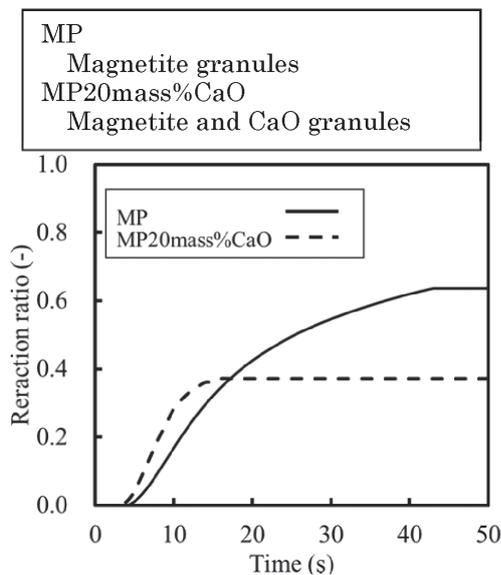


Fig.4 Change in reaction ratio of green ball of magnetite concentrate with and without CaO⁴⁾.

コークスの混合物をマグネタイト安定雰囲気下で昇温した際の重量変化を測定した。その結果、Fig.5に示す通り、400℃以上で重量増加し700℃以上で重量減少した。400℃以上の重量増加はマグネタイトの酸化反応、700℃以上の重量減少は粉コークスの酸化(燃焼)と一部のマグネタイト微粉の還元反応と考えられる。マグネタイトの酸化反応が活発化する温度が粉コークスのそれよりも低いことが明確となった。

多木ら⁵⁾は、CaOとの化学反応の視点で、マグネタイト試薬とヘマタイト試薬を比較した。Fig.6に示す通り、空気気流中においては、マグネタイト-CaO間で形成する鉱物は、 $4CaO \cdot FeO \cdot 8Fe_2O_3$ および $3CaO \cdot FeO \cdot 7Fe_2O_3$ で、いずれも1200℃以下で溶融する。従って、ヘマタイトと比較してマグネタイトは、CaOとの反応により、より低温で液相を生成する結論に至った。

林ら⁶⁾は、 $FeOx-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系平衡状態図におけるFeOx飽和領域における液相線上の組成を分析した。その結果、Fig.7に示す通り、 Al_2O_3 濃度上昇とともに、FeOx濃度が低下した。FeOx濃度低下は、三成分系状態図のFeOx頂点から液相線への距離が増加することと同義である。これは、FeOx飽和領域において液相領域が縮小すること、すなわち、同一温度では、液相率が低下することを意味する。工業的には、マグネタイト鉱石近傍への高 Al_2O_3 鉱石配置が、マグネタイト溶融抑制において重要であることを示唆する。焼結プロセスにおける Al_2O_3 成分の液相生成に及ぼす影響については、溶融抑制の報告⁷⁻¹⁰⁾が多く、本知見⁶⁾は、これら過去知見を基礎的に傍証した。

以上の研究会基礎知見⁴⁻⁶⁾をまとめると、下記(1)～(3)の焼結操業指針が得られた。

- (1) マグネタイト鉱石の酸化促進のためには、鉱石近傍の酸素ポテンシャルを高めて液相生成を抑制する⁴⁾。これを

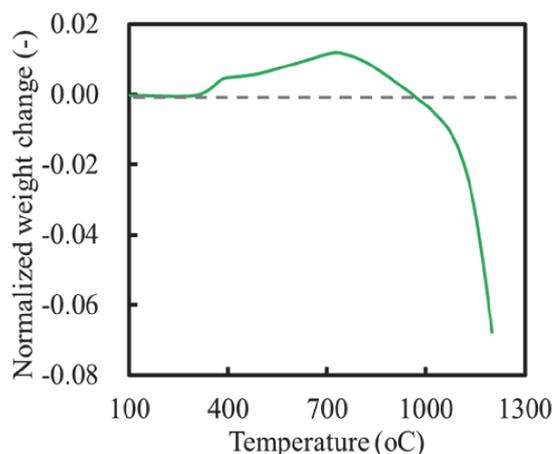


Fig.5 Normalized weight change of magnetite concentrate and coke breeze with temperature⁴⁾.

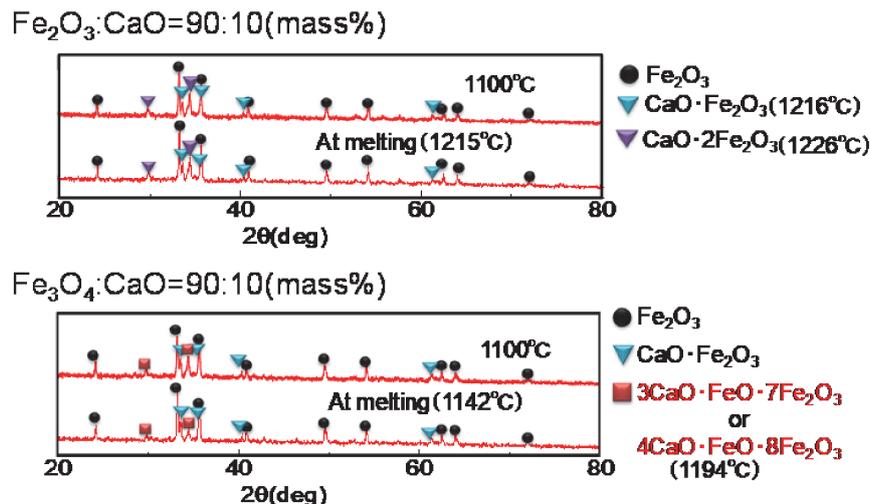


Fig.6 Mineral phase of quenched sample and melting temperature during increasing temperature under reaction with CaO component⁵⁾.

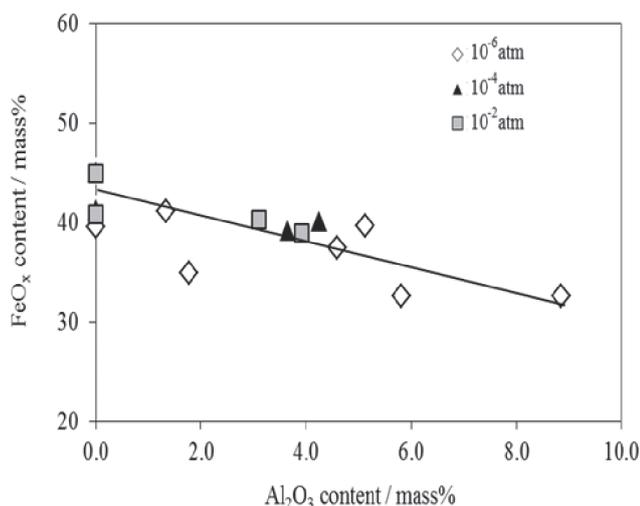


Fig.7 Influence of Al₂O₃ content on equivalent FeO_x content on liquidus composition at FeO_x-SiO₂-CaO-Al₂O₃ Phase⁵⁾ diagram⁶⁾.

達成するには、マグネタイトはフラックス (CaO源) および炭素系凝結材 (粉コークス等) から遠隔配置する。

- (2) 大気雰囲気下において試薬へマタイトと比較して試薬マグネタイトはCaOとの反応による液相生成温度が低い⁵⁾。よって、上記 (1) 記載の液相生成抑制のためには、マグネタイトはフラックス (CaO源) から遠隔配置する。
- (3) FeO_x-CaO-SiO₂系状態図のFeO_x飽和領域において、Al₂O₃添加は液相比を低下せしめる⁶⁾。よって液相生成抑制には、Al₂O₃濃度上昇が有効であり、マグネタイト鉱石へAl₂O₃含有率の高い鉄鉱石を近接させることが有効である。

5 マグネタイト酸化促進のための実プロセス適用および効果

上記、近接・遠隔の手段として、マグネタイト鉱石に対する遠隔・近接原料設計を実焼結プロセスにおいて実施するには、Fig.8に示すような二系列で造粒する“分割造粒法”¹¹⁾の採用が有効である。即ち、焼結原料を2系統に分割し、マグネタイト鉱石を主体とする系統とフラックス・粉コークスを主体とする系統とをそれぞれ造粒したのちに配合して焼結する。

さらにマグネタイトの酸化反応をコークス燃焼後も持続させるために、マグネタイト鉱石の造粒物は粗粒が望ましい。粗粒化のためにマグネタイトは微粉鉱石を用いかつ造粒強化することが有効である。

Fig.9に、焼結層のイメージを温度およびガス中酸素濃度と共に示す。燃焼前線 (Flame front) の地点より下部では飽和水蒸気圧と気体の液化熱の平衡温度60℃近傍であり、上部では粉コークス燃焼により高温ゾーンとなる。焼結層最高温度 (1400℃) は粉コークス燃焼ゾーン上限と合致する。それより上部は、常温大気による冷却で温度が低下する。ガス中の酸素濃度は、粉コークス燃焼とともに低下する。

ここで、マグネタイト造粒物の酸化反応を粉コークス燃焼ゾーンよりも遅らせると粉コークス燃焼ゾーンよりも上部で反応が継続することになる。この上部ゾーンでは、ガス組成は大気のため、Fig.1に示す通り、1400℃以下であればマグネタイトからヘマタイトへの酸化が起こる。なお、この酸化反応は、Fig.5に示すように400℃以上で起こるので、この上部ゾーンにおける酸化促進が期待される。

なお、大野ら¹²⁾の焼結数値シミュレーションでは、熱量一定でマグネタイト鉱石を粉コークスの一部と置換すると、

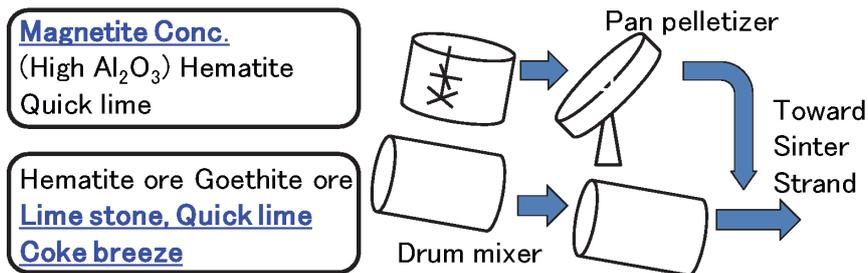


Fig.8 Concept of blending condition by use of "Separate granulation method".

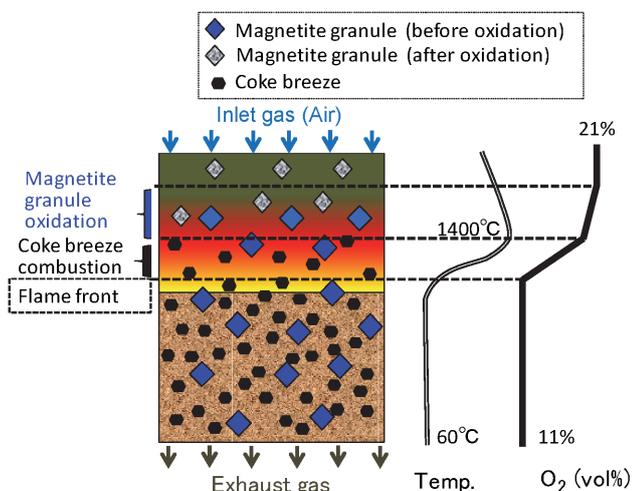


Fig.9 Image of sintering bed at using magnetite granule.

1200℃以上の高温保持時間が伸延する結果が得られている。

6 企業研究による検証

本章が論文の中核部分である。ここでは簡潔に述べる。50kg規模の焼結鍋試験（バッチ型の焼結シミュレート試験）より、マグネタイト微粉鉱石15%配合条件において、分割造粒を採用すると、マグネタイト鉱石の酸化促進（Fig.10）を介して、焼結鉱冷間強度（Fig.11）および被還元性（Fig.12）の双方が改善された。ここで、ケース0Aおよび0Bは、マグネタイト配合比がそれぞれ15mass%および0mass%で、双方ともに全原料一括造粒を採用した。一方、ケース1およびケース2は、マグネタイト鉱石15mass%配合において、原料を二系統に分けて別々に造粒する分割造粒を採用した。

さらに、この改善を傍証するデータとして

- (1) 焼結鉱組織より、気孔統合抑制（Fig.13）、気孔円形度低下（Fig.14）、鉱物微細化が確認された。
- (2) 粉末X線回折より、焼結鉱物中のマグネタイト減少およびヘマタイト上昇が確認された。この結果はFig.10に

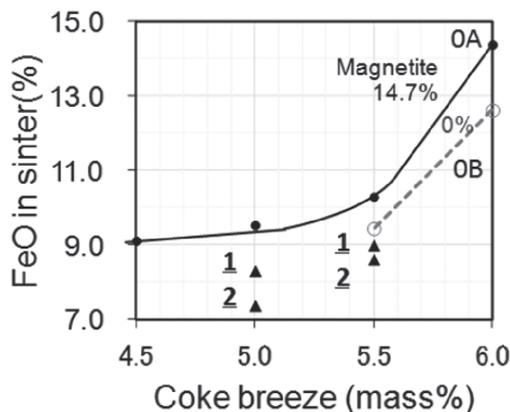


Fig.10 Influence of coke breeze ratio and granulation method on FeO in sinter¹³⁾.

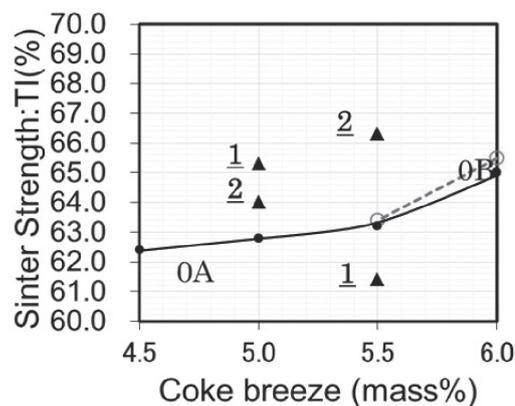


Fig.11 Influence of coke breeze ratio and granulation method on sinter strength¹³⁾.

示したFeO低下と対応する。

7 今後の展開

本論文では、分割造粒設計に対する指針が得られた。その結果、相対的に酸化促進が図られた。しかしながら、さらに

最適操作条件に対する指針を得るには、酸化反応速度を考慮した焼結原料（造粒物）設計（速度論的検討）が必要である。以下、論文執筆後に検討した内容を一部紹介する。

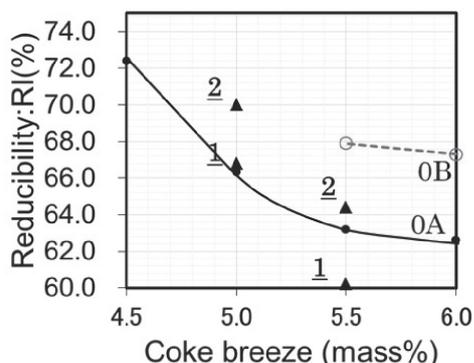


Fig.12 Influence of coke breeze ratio and granulation method on reducibility¹³⁾.

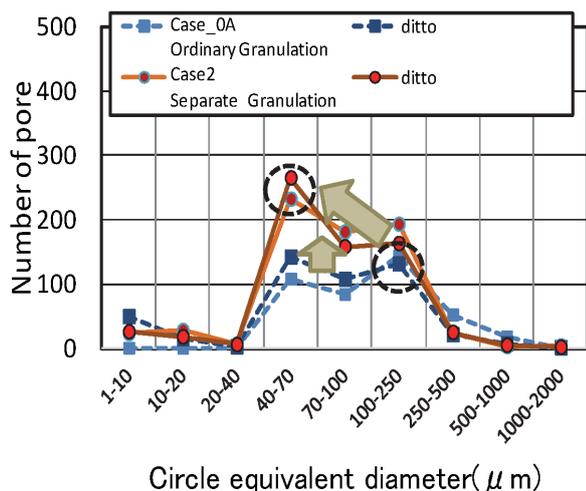


Fig.13 Increasing number of pore and decreasing pore size by use of separate granulation method¹³⁾.

(1) 試算方法

未反応各モデルに基づいて、球形のマグネタイト造粒物の反応時間を試算した。

式 (b) に示す通り、反応境膜内物質移動、化学反応速度および反応済層粒内拡散を考慮した総括反応速度で試算した。さらに式 (c) に基づいて、反応線速度 (dr_i/dt) から反応深度の時間変化を求めた。

$$-R = 4 \pi r_0^2 C (CO_2 - CO_{2eq}) / [(1/k_f) + 1/De \cdot [r_0 (r_0 - r_i) / r_i] + 1/k_c \cdot (r_0/r_i)^2] \dots\dots\dots (b)$$

$$R = -4 \pi r_i^2 \times \rho_{Mag} \cdot dr_i/dt \dots\dots\dots (c)$$

- R : 総括反応速度 (mol/s)
- CO₂ : バルク酸素濃度 (mol/m³)
- CO_{2eq} : 平衡酸素濃度 (mol/m³)
- ρ_{Mag} : マグネタイト鉱石充填密度 (mol/m³)
- r₀ : 初期半径 (m) r_i : 未反応核半径 (m)
- k_f : 反応境膜内物質移動係数 (Ranz Marchall式) (m/s)
- k_c : 化学反応速度定数 (m/s)

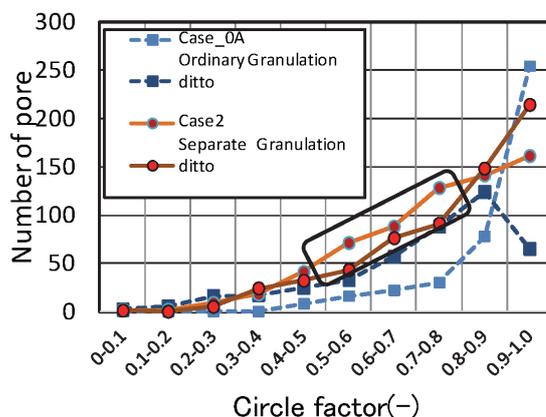


Fig.14 Decreasing pore circle factor by use of separate granulation method¹³⁾.

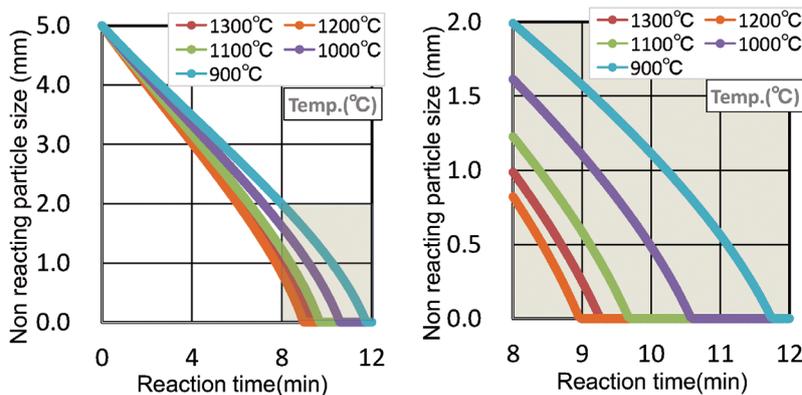


Fig.15 Influence of sintering temperature on magnetite oxidation speed.

De : 粒内有効拡散係数 m^2/s

ここで、反応境膜内物質移動係数は Rantzev-Marshall式¹⁴⁾を採用し、化学反応速度定数および粒内有効拡散係数は、大野らが導出した式 ((d) (e))¹²⁾を使用した。

$$k_c = 3.74 \times 10^{-2} \exp(-6.72 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (d)$$

$$De = 6.20 \times 10^{-5} \exp(-19.3 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (e)$$

(2) 試算結果例

マグネタイト微粉鉄石のみで構成される粒径5mm造粒物(空隙率30vol%)を、大気中で熱処理したケースで試算した。温度は酸化熱等による温度上昇を考慮せず、粒内は一定温度の恒温条件とした。

試算結果を Fig.15 に示す。

1300℃～900℃ (100℃ピッチ)で温度変更したが、概ね温度上昇と共に反応速度が上昇し未反応核粒径が0となる(=反応完了)時間が低下する。しかし、1300℃では、平衡酸素濃度(2vol%)の影響で反応速度が1200℃よりも小さくなる。

以上より、酸化反応が活発条件は1100℃以上1300℃以下であると結論付けられる。

8 おわりに

焼結用粉鉄石は、SiO₂、Al₂O₃が進む一方、高P化も進行する。低品位鉄石をどのように事前処理して焼結プロセス技術と結合させるかが、大きな課題となる。ここで、PF(ペレットフィード)やコンセントレートについては、粉鉄と比較して不純物が少ない。今後、さらに破碎・磨鉄を強化した超微粉単体分離選鉄が必要な鉄石が増加するものと推定される。さらなる超微粉化に際しては、比較的選鉄の容易なマグネタイト鉄が主流となる可能性が高い。

シンターフィードの低Fe品位化(高SiO₂)とマグネタイト選鉄処理微粉の対応策検討のために、今後以下の基礎的研究が求められる。

- ①超微粉鉄を意識した造粒強化技術
- ②マクロ、ミクロの両面での複合造粒技術
- ①としては、造粒を支配する鉄鉄石物性を整理した上で、

水分操作やバインダー作用の効果についての理論的解析。

②としては、鉄鉄石Fe₂O₃よりもFeOの融液生成が容易である優位性を考慮した融液性状解析、カーボン燃焼下におけるマグネタイト鉄の酸化溶融反応過程の解析、および擬似粒子構造および原料充填層構造の具体的設計。

そして、①②を実現するためのプロセスおよび設備の開発が期待される。

参考文献

- 1) 重見彰利：製鉄ハンドブック，(1979)，75.
- 2) J.P.Coughlin：Bureau of Mines, Bulletin, 542 (1954)
- 3) 武田要一，中澤重厚，矢澤彬：日本鉄業会誌，97 (1981)，1120.
- 4) 藤野和也，村上太一，葛西栄輝：鉄と鋼，103 (2017)，365.
- 5) 多木寛，大野光一郎，前田敬之，国友和也：鉄と鋼，103 (2017)，335.
- 6) 片平圭貴，渡邊玄，林幸：鉄と鋼，103 (2017)，372.
- 7) 細谷陽三，今野乃光，加太茂久，北村光章，阿部哲也：鉄と鋼，83 (1997)，347.
- 8) 川口卓也，笠間俊二，稲角忠弘：鉄と鋼，78 (1992)，1053.
- 9) 松村俊秀，森岡耕一，清水正賢，野田俊，松尾匡：鉄と鋼，82 (1996)，23.
- 10) 町田智，主代晃一，市川孝一，野田英俊，酒井英典：鉄と鋼，92 (2006)，755.
- 11) 川口尊三，栗山和益，佐藤駿，高田耕三：鉄と鋼，76 (1990)，1642.
- 12) 湯谷友明，大野光一郎，前田敬之，国友和也：CAMP-ISIJ，30 (2017)，187，CD-ROM.
- 13) 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.
- 14) W.E.Ranz and W.R.Marshall：Chem. Eng. Prog.，48 (1952)，173.

(2019年11月12日受付)