

解説

研究会成果報告 - 32

今後の資源自由度拡大とCO₂排出量削減に 資する焼結プロセスを目指して

Sintering Process for Increasing Resource Flexibility and
Decreasing Carbon Dioxide Emissions

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

日本製鉄(株)
技術開発本部 製鉄研究部
主席研究員 **松村 勝**
Masaru Matsumura

はじめに

ここ20年の鉄鉱石資源需要の増加により、良質鉄鉱石の枯渇は深刻になってきた。一方で、上昇が続いていた鉄鉱石価格は、中国の需要減退により急激な減少を示した。今後中長期的には、このような価格変動と徐々に進行するSiO₂やAl₂O₃、Pといった不純物(脈石)成分の増加による劣質化が問題となる。しかし、鉄鋼スラグ量増加など製鉄プロセスにおける消費エネルギー増とCO₂排出量増加を引き起こすため、焼結鉄鉱石原料としての鉄鉱石中の脈石成分増加は許容できず、結果的に選鉱を強化した微粉鉄鉱石の利用拡大という選択肢をとる必要がある¹⁾。通常、このような選鉱を強化した微粉鉄鉱石はペレットの原料として用いられるが、焼結鉄と比べて高価なペレットを多量に使うことは難しい。一方で、従来の焼結プロセスへの微粉鉄鉱石多量配合は、焼結原料充填層の通気性を悪化させ、結果として生産性の低下を引き起こすため問題がある。

鉄鋼業からのCO₂排出は我が国の約14%を占め、一つの産業が排出する割合は発電の次に多いため、その削減が求められている。その様な状況下で日本鉄鋼連盟は、地球温暖化への取り組みとして製鉄プロセスから2030年に合計900万トンのCO₂排出削減を目標として取り組みを続けている。製鉄工程はCO₂排出の大部分を占めるため、排出削減が達成できればその寄与は大きい。なかでも焼結プロセスからのCO₂排出量は、粉コークスを熱源(凝結材)として多量に使用するため、日本全体の2~3%に相当するほど多い。排ガスを下工程等の熱源とする高炉と異なり、この削減は直接的な効果を持つ。

足元ではこのように鉄鉱石資源とCO₂排出削減の大きな二つの問題があるが、これらの問題は今に始まったことでは

なく、1990年代から継続して問題意識が持たれてきた。そのため、日本鉄鋼協会の原料予備処理関係(焼結プロセス)においては、以下に示すような研究会(所属名は当時の名称を使用)が実施されてきた。これらは、大きな視点で見ると変化を続ける鉄鉱石資源に対応することおよびCO₂排出量を削減することを目標に行われてきた。

- 1996~1999年 新塊成鉄の基礎研究会
主査 北大 石井邦宣、
幹事長 新日鐵 細谷陽三
- 2000年 難焼結性鉄鉱石の塊成化プロセス工学調査研究会
主査 阪大 碓井建夫、
幹事長 新日鐵 細谷陽三
- 2001~2004年 多孔質メソモザイク組織焼結研究会
主査 阪大 碓井建夫、
幹事長 新日鐵 細谷陽三、
住金 川口尊三
- 2005~2008年 複合造粒・層構造設計焼結研究会
主査 東北大 葛西栄輝、
幹事長 住金 川口尊三
- 2009~2012年 低炭素焼結技術原理の創成研究会
主査 東北大 葛西栄輝、
幹事長 住金 川口尊三
- 2013~2015年 資源対応型高品質焼結鉄製造
プロセス研究会
主査 東北大 村上太一、
副主査 九大 前田敬之、
新日鐵住金 松村勝

これらの成果を基にし、微粉資源の有効利用とCO₂排出削減を両立するプロセス技術を創成することを目指し、研究会IIとして2017年から3年間の活動を実施した。その概要を

Table1に示す。焼結プロセスにおいて、原料中の微粉割合の増加は、疑似粒子の粒度分布を変化させる。結果として、前述したように焼結中の充填層の通気性を悪化させる²⁾。通気の悪い部分は未焼成となり、焼結鉍の歩留が低下するため、最終的に生産性の低下を引き起こす。そのため、微粉原料の造粒を強化し、通気を確保しつつ適正な焼結反応が進行する充填層構造を実現する必要がある。そのような試みとして、一部の原料を事前造粒したグリーンペレットとして焼結充填層に配置することにより通気性を確保するMEBIOS (Mosaic EmBedding Iron Ore Sintering)³⁾が知られている。また、微粉原料を多量使用するHPS (Hybrid Pelletized Sinter) プロセス⁴⁾も提案されている。本研究会では、充填構造の候補として、2段装入を活用した上記プロセスの発展形 (Advanced-HPS, Advanced-MEBIOSプロセス (Fig.1) ; 仮称) を提案した。このプロセスは、微粉造粒物リッチ層と従来原料層に分け、微粉鉍石を多配合したグリーンペレットが下段層の主要原料となり、装入に耐える造粒物の高強度化 (造粒強化) と現象の解明が重要な課題となる。造粒現象に及ぼす鉍石粒径の影響、特に水分や造粒核となる鉍石と微粉鉍石が強度に与える影響を把握し、支配因子を明らかにすることが重要である。今後増加が予想される微粉原料はSiO₂濃度が高くなるため、溶剤である石灰の配置を含め、その最適状態を検証する必要がある。その際、焼結層内での融液生成に伴う構造変化や組織形成を把握することが重要である。一方、CO₂排出量を削減可能な金属鉄やバイオマスチャーの凝結材としての利用には大きな制限があり、これまでの成果から前者は焼結層上層部への局在配置が必要であり、後者は高すぎる反応速度と低密度に起因する焼結鉍の強度低下が問題となっている。バイオマスチャーの高反応速度は、低酸素分

圧下での燃焼が可能であることを予想させる。さらに、これらは両凝結材共存条件での見解がない。

本研究会では、微粉原料を積極的に用いCO₂排出量が削減可能な焼結プロセスの提案を目指し、造粒物サイズの最適化による造粒強化およびその機構解明、前述の凝結材を有効利用し微粉造粒物の配置を考慮した焼結反応の理解と最適化を試みた。本稿ではこの研究会の成果の一部について述べる。詳細は鉄と鋼Vol.106, No.6に報告されているので参照していただきたい。

2 基礎研究の成果

2.1 原料の造粒強化^{5,6)}

焼結原料である粉鉍石は、焼結機内に充填される前に造粒工程を経て数mmの疑似粒子にされる。疑似粒子化は焼結充

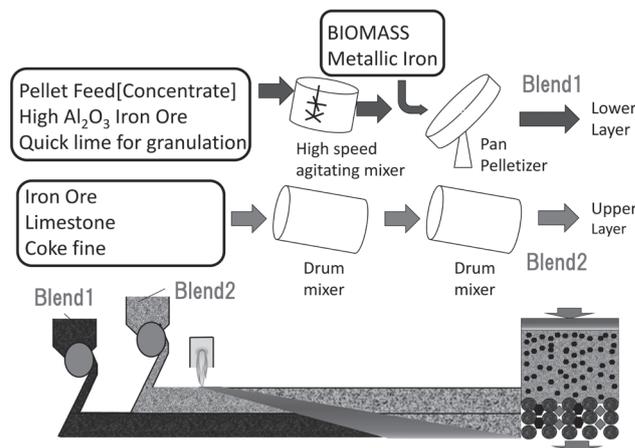


Fig.1 Process images of advanced MEBIOS proposed by this project.

Table1 Target issues and approaches of research group of sintering process for increasing resource flexibility and decreasing carbon dioxide emissions.

	Granulation	Sintering	Combustion
Task	Increasing fine iron ore (concentrate)	High permeability and Microstructure control	Decreasing CO ₂ emission
Solution	Enhancement of granulation 1) Outer granulation 2) Separation granulation	Optimization of pellet layout 1) Advanced-HPS 2) Advanced-MEBIOS	Effective utilization of biomass char and iron bearing materials
Point of research	1) Controlling factor 2) Role of water, nucleus, and fines	1) Structure control of sinter bed 2) Optimization of pellet strength and microstructure by controlling C/S	1) Reaction under lower oxygen concentration 2) Layout of agglomeration agent in sinter bed

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。造粒現象は非常に複雑であり、そのメカニズムを明らかにすることは容易ではない。本研究会では、主に造粒の核となる核粒子と微粉鉱石と水分の役割と造粒物の粒径に着目し、実験および計算の両面から検討した。

原料物性の影響を切り分けて解析することが可能な新規な造粒数値シミュレーションモデルを、粗大粒子を核としてその表面に微粉が付着しながら凝集体が成長するレイヤリング造粒における初期過程を対象とした計算手法を採用して開発し、Fig.2に示すように水分量と粒子の濡れ性が凝集体（積層体構造）に及ぼす影響を解析した⁶⁾。その結果、濡れやすい粒子ほど空隙の小さい構造を取り、引張強度が高い構造が形成されることが示唆された。

Fig.3に40%の微粉粒子（平均粒径約19 μm ：HF、約12 μm ：HF'、約2 μm ：HF''）と核粒子（平均粒径400 μm ）を用いて造粒した粒子の圧壊強度と粒径の関係⁵⁾を示す。なお、粒子表面性状が大きな影響を与えることから、表面が比較的滑らか

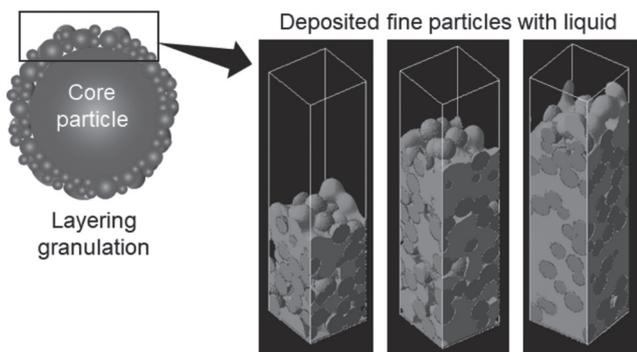


Fig.2 Simulated system and snapshots of deposited fine particles and liquid at various liquid amount and contact angle of 75 degree⁶⁾.

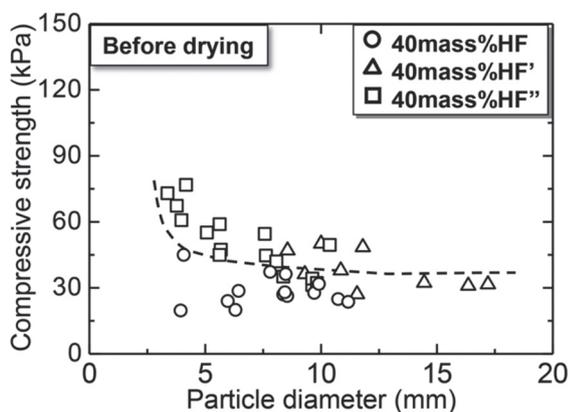


Fig.3 Relationship between compressive strength before drying and particle diameter of quasi-particles using nuclear particle hematite ore with 40% fine hematite ore⁵⁾.

で付着粉の少ない鉱石を用いた。用いる微粉の粒径が大きくなると、造粒物の粒径が大きくなる傾向にある。そして、造粒物粒径が5mm以上では強度が一定である。この強度は微粉単味で造粒下強度に等しい。これは核粒子間に微粉が十分存在し、造粒物強度が微粉の崩壊に起因するためである。一方、それ以下の粒径では強度が増加している。これは、造粒物内の核粒子間の距離が狭くなり、核粒子同士が接触しているため崩壊の抵抗になることが理由である。

2.2 凝結材^{7,8,11)}

バイオマス炭としてパーム椰子殻 Palm Kernel Shell (PKS) 炭に着目し、400~800 $^{\circ}\text{C}$ での燃焼速度に酸素濃度や炭材粒子径が与える影響をコークス粉と比較検討した⁷⁾。いずれの炭材でも燃焼速度は酸素濃度の増加や粒子径サイズの減少に伴い増加した。PKS炭の灰分や固定炭素量による影響はあまり認められなかった。そして、いずれの条件においても粉コークスよりもPKS炭の方が燃焼速度は大きいことが確認できた。

Fig.4に異なる酸素分圧条件における金属鉄板（0.5mmt）の1200 $^{\circ}\text{C}$ における酸化率の時間変化を示す⁸⁾。酸素分圧の低下と共に酸化率は低下するが、同一酸素分圧においても N_2 雰囲気下と CO_2 雰囲気下では、後者の方が酸化率は大きい。すなわち、焼結プロセス中では炭素（粉コークスもしくはバイオマス炭）の燃焼に伴い酸素濃度が低下するが、 CO_2 が発生しており酸化速度の低下はある程度抑制できることを示している。しかし、コークス粉共存下での焼結充填層中の金属鉄の酸化は十分進行せず、焼結鉱中の FeO 濃度の増加につながることを知られている⁹⁾。さらに、通気性の悪化も報告されている¹⁰⁾。しかし、バイオマスチャーを併用することにより、焼結層の通気性や鉄系凝結材の反応性を改善できる可能性が指摘される。そこで、微分型焼結シミュレーター⁹⁾を用い、焼結充填層中に炭材と共存する金属鉄の反応性について

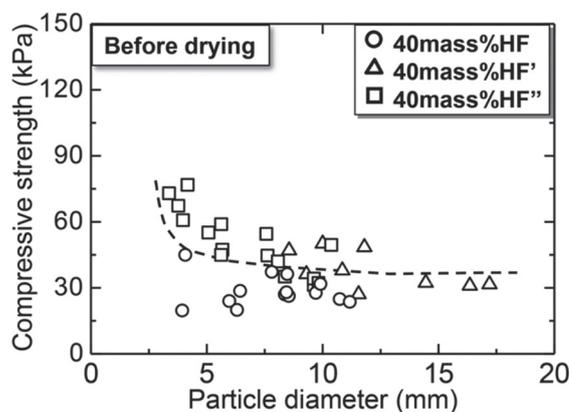


Fig.4 Changes in oxidation ratio of metallic iron plate (5mmt) with time at 1200 $^{\circ}\text{C}$ under different atmosphere⁸⁾.

調査した。Fig.5に燃焼に伴い昇温中と終了し冷却中の金属鉄および炭材の反応率を示す。なお、炭材と金属鉄の混合率は反応熱量ベースで1:1である。炭材の反応率は種類に寄らず100%に近い値を示す。一方で、金属鉄の反応率は、PKS炭の方が粉コークスよりも大きく、70%を超える。特に、昇温時の反応促進が顕著である。これは、PKS炭の燃焼に伴う昇温が急速に進み、金属鉄の酸化がより高温で進行したためと考えられる。

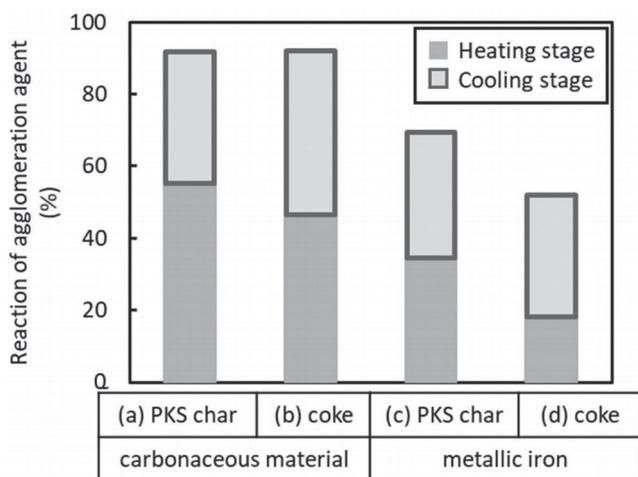


Fig.5 Changes in reaction ratio of agglomeration agent for the case of 50% metallic iron addition with (a), (c) PKS char, and (b), (d) coke¹¹⁾.

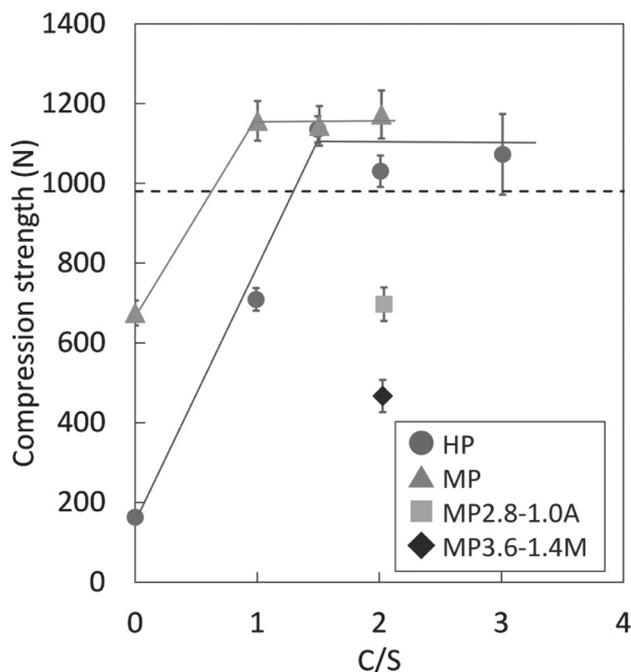


Fig.6 Changes in compression strength of hematite and magnetite pellets (HP and MP) and magnetite with alumina or mullite reagents (MP-A and MP-M) with basicity (C/S)¹²⁾.

2.3 微粉造粒物性状¹²⁾

粒径が75 μ m以下の微粉HematiteおよびMagnetite 鉱石を用いた調製したグリーンペレットに対し、焼結層の温度履歴を模した熱処理を施し、焼成後ペレットの強度に及ぼす鉱石種、塩基度 (CaO/SiO₂, C/S) およびAl₂O₃成分の影響について調査した。Fig. 6に焼成後ペレット強度とC/Sの関係を示す。HPおよびMPはそれぞれHematiteおよびMagnetite 鉱石に石灰石を添加して製造したペレット、MP2.8-1.0AおよびMP3.6-1.4MはMagnetite 鉱石にAl₂O₃が1.0mass%となるようにAluminaもしくはMullite 試薬を、C/S=2となるように石灰石をそれぞれ添加して製造したペレットである。HPはC/Sの増加と共に強度が上昇し、C/S=1.5以上で高炉に装入するために必要な強度まで到達する。これは、C/Sの増加と共に焼成中に生成する融液量が増加し、液相焼結が促進されるためである。MPも類似した挙動を示すが、強度変化は低C/S側にシフトしている。MPも焼成中に融液が生成するだけでなく、MagnetiteがHematiteへと酸化し体積が膨張するため粒子間の接点が増加し、固相焼結が促進されたと考えられる。一方、Al₂O₃を添加すると同一C/SのMPと比較して、強度が大幅に低下する。これはAl₂O₃成分の増加が融液生成量をさらに増加させ、ペレット内部のMagnetiteの酸化を抑制するためである。このことから、Magnetite 鉱石を使ったペレットの強度を確保する微粉原料として、Al₂O₃濃度の低いものを使うことが推奨される。

3 幹事会による基礎研究成果の検証¹³⁻¹⁵⁾

以上のような基礎的知見を使って、MEBIOS法を採用しグリーンペレットと凝結材を近接させた混合原料を焼結ベッド下層に装入する2段装入プロセスの効果の検証を3つのステージに分けて行った。

はじめに焼結ベッド下層におけるグリーンペレット (直径: 8~11mm) と通常原料の混合比率が焼成挙動に与える影響を、微粉造粒物30%と通常原料70%をTable2に示す4つのケースを設定し、焼結鍋試験により調査した¹³⁾。焼成時間は

Table2 Charging condition of pot test¹³⁾.

	(Agglomerate/Pellet mass ratio)			
	Case1	Case2	Case3	Case4
Upper	70/0	55/0	40/0	70/30
Lower	0/30	15/30	30/30	

完全分離である Case 1 が最も短く、完全混合の Case 4、部分混合の Case 3、Case 2 の順に長くなった。一方、歩留 (10mm 以上の割合) は Case 3 が最も高く、Case 2、Case 4、Case 1 の順に低下した。結果的に、生産率も Case 3 が最も高くなった。

この結果を受けて、2段装入下段に微粉造粒物 (グリーンペレット) を配置する際の凝結材としてバイオマスチャーの可能性を検証した¹⁴⁾。焼結鍋試験機 (高さ 500mm) の下層 60mass% にグリーンペレットと通常原料 (鉍石、石灰石、返鉍) を同量と粉コークス (T2) もしくは PKS 炭 (T3) を所定量混合したものを配置 (Case 3 に相当) し、上層には通常原料と粉コークスの混合物を配置した。比較するために全量通常原料の条件 (T1) でも実験を行った。T1 と比較して T2 および T3 の歩留まりの低下は認められたが、焼成時間が短縮し、結果として生産率はほぼ同一となった。このことから、2段装入下段の凝結材として PKS 炭を使うことは可能であると言える。

以上の結果をもとに、原料重量 1.3t 規模の大型焼結シミュレーターを用いて研究会で提案する原料配置についての評価を、比較条件を含め Table 3 に示す以下の 3 種類の条件 (C/S = 1.8 で固定) で実施した¹⁵⁾。

- ① Base (一括造粒二段装入、9.26mass%CaO) : 通常原料にミルスケールを 1mass% 配合した均一混合条件
- ② 微粉多配合 (一括造粒二段装入、7.87mass%CaO) : 微粉 20mass%、ミルスケール、PKS 炭および粉コークスを配合した均一混合条件 (PKS 炭 : 粉コークス = 1 : 3)
- ③ 造粒物下層集中 (分割造粒二段装入 (Advanced MEBIOS)、7.87mass%CaO) : 微粉と核粒子を 2 : 1 で混合造粒したグリーンペレットと通常原料を 1 : 1 とした原料を下層 60mass% (凝結材 : 粉コークス、PKS 炭およびミルスケール) に、通常原料を上層 40mass% (凝結材 : 粉コークス)

に配置 (前述の Case 3 および T3 に相当する条件)、ミルスケールを下段に 1mass% 配合

Fig.7 に生産率および成品歩留を示す。Base から微粉多配合条件に変更することで生産率は 17% 低下しているが、グリーンペレット化 (造粒物下層集中) することにより Base 水準まで回復している。③の歩留は①と同等であるが、製品中 CaO 濃度が 1.4mass% も低く融液生成条件が異なることを考慮すると、③の方がよい条件であるといえる。下層の塩基度を最適化することにより、より高い歩留が得られるものと期待される。

4 まとめ

資源環境調和型焼結技術創成研究会では、資源劣質化に対応する方向の一つとして微粉鉄鉍石の有効利用法の確立と焼結プロセスからの CO₂ 排出量削減を目標として、微粉鉍石の

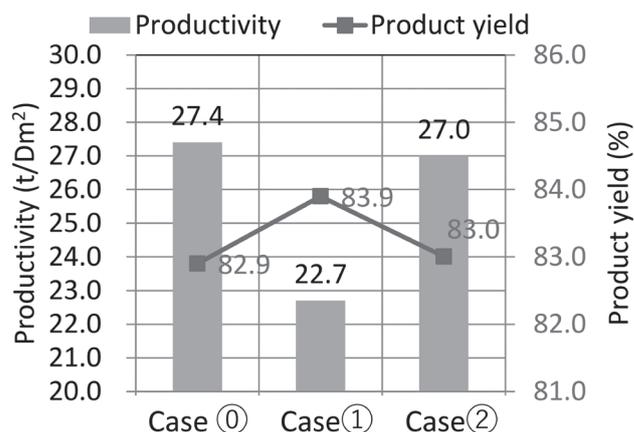


Fig.7 Comparison of productivity and product yield [1.3t Scale sinter simulator]¹⁵⁾.

Table3 Experimental cases (1.3t scale sintering simulator)¹⁵⁾.

	Case ①		Case ②		Case ③	
	upper	lower	upper	lower	upper	lower
PF content	0	0	20	20	0	33
PKS char:coke fine	0:100	0:100	25:75	25:75	0:100	42:58
Mill scale content	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.7
GP content	-	-	-	-	-	50
PF content in GP	-	-	-	-	-	67
CaO/SiO ₂ in ordinary materials	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	1.7
CaO/SiO ₂ in GP	-	-	-	-	-	1.5

Upper:Lower=40:60 (mass%)

造粒機構、バイオマスチャーや鉄系凝結材の有効利用法、グリーンペレットの下層配置を前提とした原料設計に関する検討を行った。さらに、焼結鍋試験および大型シミュレーターを使って、焼結生産性等の評価を実施した。研究会の成果として、CO₂排出量を削減しながら資源対応力を強化できる可能性が示されたと考えている。

最後になりましたが、研究会発足準備から終了まで製鉄部会の皆様および高温プロセス部会の委員など多くの大学・企業の方々にご協力・ご支援を賜りました。この場をお借りして御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 樋口隆英, 岩見友司, 栗木陽介, 主代晃一, 佐藤道貴, 大山伸幸: 鉄と鋼, 98 (2012), 583.
- 2) S.Ergun: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), 89.
- 3) 葛西栄輝, S.Komarov, 主代晃一, 中野正則: 鉄と鋼, 92 (2006), 788.
- 4) 丹羽康夫, 坂本登, 小松修, 野田英俊, 熊坂晃: 鉄と鋼, 78 (1992), 1029.
- 5) 前田敬之, 吉武祐翔, 大野光一郎, 国友和也: 鉄と鋼, 107 (2021), 386.
- 6) 仲村英也, 河田晟生, 馬場智也, 大崎修司, 綿野哲: 鉄と鋼, 107 (2021), 394.
- 7) 村上賢治, 渡邊凌, 松橋えみり, 中村彩乃, 竹原健太, 樋口隆英, 松村勝: 鉄と鋼, 107 (2021), 422.
- 8) 丸岡大佑, 嶋翼, 村上太一, 葛西栄輝: 鉄と鋼, 107 (2021), 431.
- 9) K.Fujino, T.Murakami and E.Kasai: ISIJ Int., 53 (2013), 1617.
- 10) M.Nakano, Y.Yamakawa, N.Hayakawa and M.Nagabuchi: ISIJ Int., 38 (1998), 16.
- 11) 昆野友城, 丸岡大佑, 村上太一, 葛西栄輝: 鉄と鋼, 107 (2021), 439.
- 12) 村上太一, 中村周矢, 丸岡大佑, 葛西栄輝: 鉄と鋼, 107 (2021), 463.
- 13) 宮川一也, 大菅宏児, 樋口隆英, 松村勝, 山本啓司, 弘中諭, 村上太一, 前田敬之: 材料とプロセス, 33 (2020), 16, CD-ROM.
- 14) 樋口隆英, 岩瀬一洋, 松村勝, 山本啓司, 宮川一也, 弘中諭, 村上太一, 前田敬之: 材料とプロセス, 33 (2020), 18, CD-ROM.
- 15) 松村勝, 山口泰英, 樋口謙一, 村上太一, 前田敬之: 鉄と鋼, 107 (2021), 471.

(2021年8月25日受付)