

## 部分還元焼結技術の開発

### Development of the Process for Producing Pre-reduced Agglomerates

町田 智 MACHIDA Satoshi JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員(副課長)  
佐藤 秀明 SATO Hideaki JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員(部長)  
武田 幹治 TAKEDA Kanji JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部長・Ph. D.

#### 要旨

高炉主原料である焼結鉄の製造プロセスにおいて、粉鉄鉱石の塊成化と還元を同時に行うことにより部分還元焼結鉄 (pre-reduced agglomerates 以下、PRA) を製造する技術を提案し、ラボ検討を実施した。その結果、焼結実験において、還元用の粉コークス粒径、吸引ガスの酸素分圧、および擬似粒子構造を検討し、還元率は 45% に達した。また、原料の一部に圧縮成形したブリケットを使用した場合、ブリケット単体の還元率は 60% に達し、これを難溶融原料で被覆することで 70% に近い還元率が得られた。さらに高炉内において PRA は、通常焼結鉄に比べ溶融時の通気抵抗が低く、還元率の上昇にともない通気抵抗が低減することを見出した。

#### Abstract:

The production process of pre-reduced agglomerates (PRA), which deoxidize iron ore simultaneously with agglomeration on existing sintering machine, was proposed. With laboratory tests, 45% of reduction degree was achieved by examining suitable conditions of the coke breeze size, oxygen content in suction gas and quasi-particle structure. In case of adding briquette, which is compressed materials, 60% of reduction degree in the briquette was achieved and, 70% of reduction degree was achieved when the briquette was coated by melt retardant substance. In addition, it was found that the pressure drop of PRA in the blast furnace is lower than that of conventional sinter, and decrease with the increase in reduction degree of PRA.

#### 1. 緒言

我が国の最終エネルギー消費の 11% (2006 年度)<sup>1)</sup> を占める鉄鋼業は、エネルギー使用量削減、および CO<sub>2</sub> 排出抑制を目指した自主行動計画を策定し、地球環境への負荷軽減に向けた取り組みを続けている。このような状況下、既存の設備をベースに機能を付加し、環境負荷低減と大量生産を両立し得るプロセスの開発が望まれる。

従来、酸化鉄の一部を金属鉄にまで還元した PRA 製造の基礎研究は多くの研究者により行われている。Sharma<sup>2)</sup> と Misra<sup>3)</sup> は、空気中で炭材内装ペレットを加熱し部分還元ペレットの製造を検討した。井口<sup>4)</sup> らは、炭材内装ペレットから発生した還元ガスの燃焼熱をその加熱に利用することを想定し、酸素含有ガス中に置いた単一ペレットの熱炭素還元について報告している。

しかし、いずれの研究も、従来の還元鉄製造とは異なるペレット構造であり、また制御された雰囲気中で部分還元

鉄を得る基礎検討までで、プロセス的な展開にまで至っていない。

以上の背景から、既存の焼結プロセスをベースとして粉鉄鉱石の塊成化と部分還元を同時に達成する革新的な焼結プロセスを開発するとともに、このプロセスで製造された部分還元焼結鉄 (pre-reduced agglomerates, 以下、PRA) を高炉で使用する技術を確立して、通常の高炉法より CO<sub>2</sub> 発生量と使用エネルギー量を抜本的に低減し、温暖化などの地球環境問題解決に資することを目的としてプロセス開発を行った。

#### 2. 部分還元焼結プロセスの概要と効果

従来、焼結鉄の還元は高炉で間接還元により行うが、本プロセスでは焼結機で粉鉄鉱石の塊成化に加えて、還元材による直接還元も同時に行う。これにより、間接還元と異なり平衡の制約を排除した還元が可能である。

図 1(a) は従来の製鉄プロセスのフローを、(b) は本プロセスのフローを、それぞれ示す。従来プロセスでは、粉コークスを熱源として鉄鉱石などの原料を塊成化し、焼結鉄を製造する。一方、新プロセスでは、通常の焼結原料に

Reduction degree	Sinter plant	Blast furnace	Total
0% (Sinter ore)			
40% (1st target)			
70% (2nd target)			

ΔO/Fe: Reduced oxygen (Mol-O/mol-Fe)  
 C/Fe: Carbon consumption (emission)(mol-O/mol-Fe)  
 Bonding agent ratio: 46 kg/t-sinter

図2 PRA還元率が及ぼす焼結機と高炉のCO<sub>2</sub>排出量への影響

Fig.2 Influence of reduction degree of PRA on CO<sub>2</sub> emission in sinter plant and blast furnace

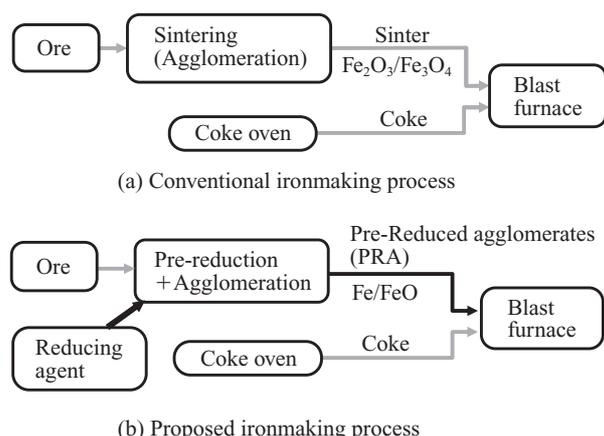


図1 従来プロセスと新プロセスのフロー図

Fig.1 Flow diagram in conventional process and new process

加えて還元材を用いて塊成化と同時に還元を行い、一部に金属鉄とFeOを含むPRAを製造する。製造した焼結鉱とPRAはいずれも高炉で鉄鉄の製造に用いられる。

図2は、焼結機と高炉における焼結鉱およびPRAの還元率とカーボン消費量を比較した図である<sup>5)</sup>。図より、PRAの還元率が0%→40%→70%と増加するにつれて焼結機で必要となるカーボン量(C/Fe)は0.30→0.71→0.99と増加するが、逆に高炉では、1.98→1.53→1.01と大幅に低下し、焼結と高炉の合計ではカーボン量が低減できると予想される。また、焼結機上での還元により、トータルのCO発生量が低減し、カーボンの利用効率向上に大きく寄与していることが分かる。

図3は、PRAの還元率と製鉄工程のCO<sub>2</sub>発生量の関係を示す<sup>5)</sup>。図より、PRA還元率の増加とともに高炉還元材比が低下し、これに応じてコークス炉における乾留エネル

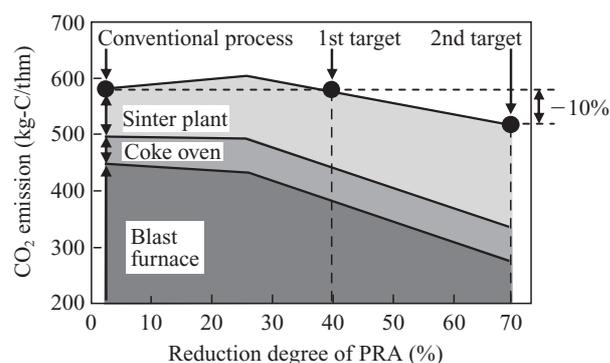


図3 CO<sub>2</sub>発生量とPRA還元率の関係

Fig.3 Relationship between estimated CO<sub>2</sub> emission and reduction degree of PRA

ギーが減少するが、焼結機では還元に必要な炭材は増加するため、CO<sub>2</sub>排出量は増加する。製鉄全体でのCO<sub>2</sub>発生量は、PRA還元率30%までは増加するが、それ以上では低減し、還元率が40%で従来と同レベル、70%では10%の低減となると推定される。そこで、本研究ではPRAの還元率について、40%を第1目標、70%を第2目標とした。

### 3. PRA製造の基礎検討

#### 3.1 焼結実験条件

PRA製造の基礎検討では、鋼試験により評価を行った。原料には、鉄鉱石として高品位ペレットフィード(125μm以下)を使用し、副原料として1mm以下の生石灰を使用した。また、粉コークスは粒径1mm以下とし、必要に応じて所定粒径に調整し、使用した。原料の配合は、鉄鉱石92%、生石灰8%とし、粉コークスとして還元材に12%

(擬似粒子中に内装), 凝結材に3% (擬似粒子に外装) 使用した。造粒には直径1.3 mのディスクペレタイザーを用い, 擬似粒子の径は8~11 mmφとした。擬似粒子は, 内径300 mm, 層厚300 mmの試験鍋に充填し, 点火した。焼結完了後には充填層にPRAの酸化防止のため常温の窒素を導入した。

鋼試験のベース条件として, 粉コークスの粒径を1 mm以下, 吸引ガスの酸素分圧を21%, 擬似粒子は鉄鉱石, 生石灰および, 還元用粉コークスを均一に混合した構造とした。

### 3.2 PRA 製造の適正条件の検討

#### 3.2.1 炭材微細化の効果

炭材による鉄鉱石の還元を促進するには, 両者の接触面積を増加させることが有効と考えられ, 炭材の微細化を検討した。図4は内装コークスを1 mm, 125 μm, 44 μm, 10 μmの各サイズ以下とした時の焼結鉄還元率と生産率の関係を示す。還元率は125 μm以下と45 μm以下で最大となり, また, 生産率も同じ粒度範囲で最大となった。さらに微細の10 μm以下では, 焼結鉄還元率, 生産率とも低下した。これは, 微細化したコークスが急激に燃焼すると同時に, 擬似粒子が過剰に熔融し, 還元率が低下するためと考えられる。

#### 3.2.2 酸素分圧制御の効果<sup>6)</sup>

部分還元に適した酸素分圧の探索を目的として, 酸素分圧低減の効果を調査した。図5はその結果を示す。グラフより, 酸素分圧が9~15%のときにコークス燃焼が抑制され, 高生産, 高還元率が得られた。また, 酸素分圧が21%では鉄鉱石が過剰に熔融し, 逆に6%ではコークス燃焼が継続せず未焼成原料が残留した。

#### 3.2.3 還元過程の問題点と擬似粒子構造の検討<sup>7)</sup>

酸化プロセスである焼結工程での, 還元挙動を評価するため, 途中で窒素を吹込み, 焼結途中のPRAを高さ方向で採取し, 分析を行った。図6はその結果を示す。図より, 焼結帯中央部で, 最大の金属Feと還元率となり, これよ

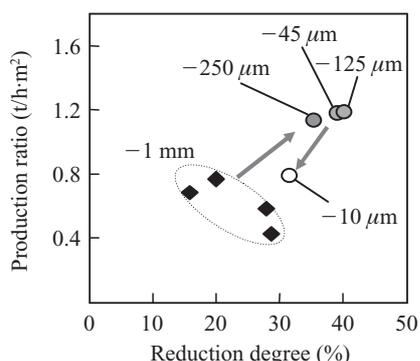


図4 粉コークス粒径が及ぼす生産率と還元率への影響  
Fig.4 Influence of coke breeze size on productivity and reduction degree

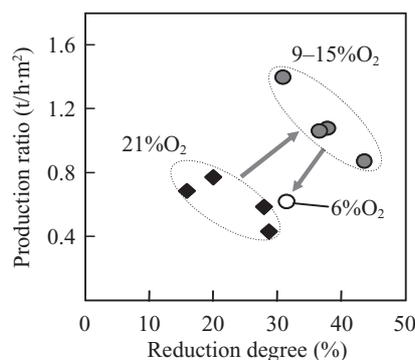


図5 吸引ガス中酸素分圧による生産率と還元率への影響  
Fig.5 Influence of O<sub>2</sub> content in suction gas on productivity and reduction degree

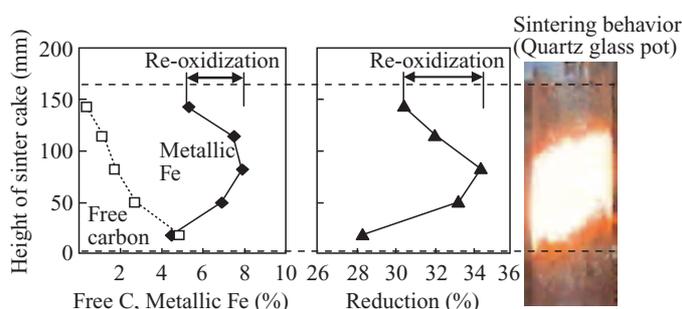


図6 PRAの焼結過程における還元挙動  
Fig.6 Reducing behavior of PRA in sintering

り, 下層ではコークスが多く, 還元が進行していることが分かる。一方, これより上層でも金属鉄および還元率は低下しており, 再酸化が起きていることが確認された。

次に, 焼結過程における燃焼帯の降下を, 石英ガラス管を用い観察した。図7はその時間変化であり, 通常焼結時の燃焼帯降下状況の比較を示す。内装コークスが多い場合は, 従来型焼結鉄に比べ燃焼帯幅が大きく広がり, 燃焼帯の伝播および冷却が遅れることが観察された。また, 高温で長時間保持されるため, 過剰な熔融反応が起きていると考えられる。

そこで, これら2つの問題点への対策として, 擬似粒子構造の検討を行った。図8は, 検討した3種類の擬似粒子構造を示す。(A)は均一型, (B)は生石灰の一部を外装し

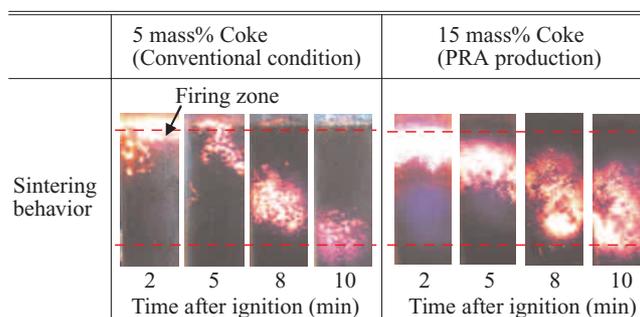


図7 粉コークスの配合割合の影響  
Fig.7 Influence of coke breeze mixing ratio

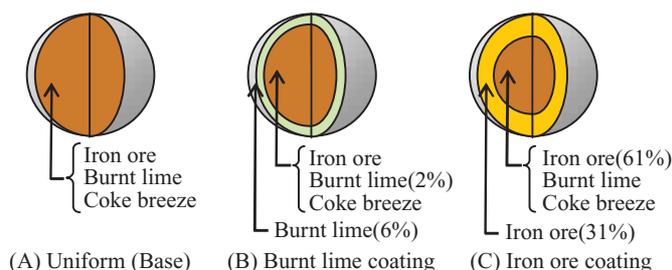


図8 実験に用いた擬似粒子構造

Fig.8 Quasi-particle structure

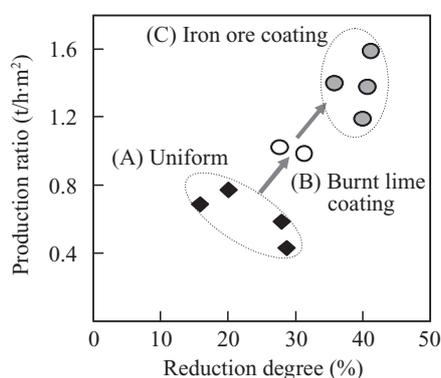
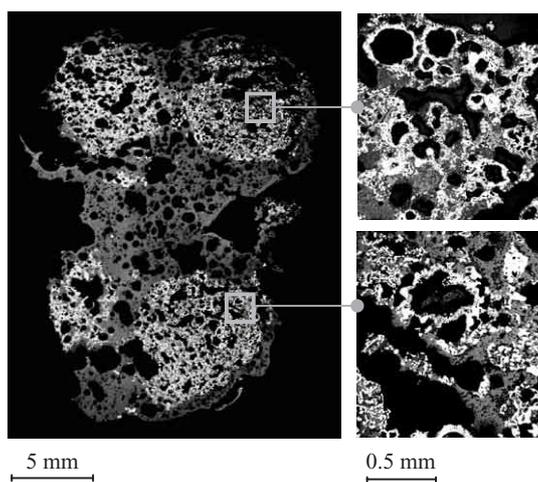


図9 擬似粒子構造による生産率と還元率への影響

Fig.9 Influence of quasi-particle structure on productivity and reduction degree

た生石灰外装型、(C)は鉱石の一部を外装した鉱石外装型である。(B)および(C)では、焼結時に、融液が発生するのを抑制し、擬似粒子の外部に流れ出すのを防止することを意図した擬似粒子構造である。図9は、各構造における実験結果を示す。(A)の均一型に対し、(B)の生石灰外装型では、還元率および生産率はともに高い。また(C)の鉱石外装型では、さらに高還元率と生産率を達成し、還元率は第1目標を超える45%が得られた。

写真1は、鉱石外装型の擬似粒子を焼結させたPRAの



Quasi-particle structure: Iron ore coating

写真1 PRAの断面構造

Photo 1 Cross section of PRA

断面を示す。写真より擬似粒子の形状は維持され、その内部には白い金属鉄、その外周には酸化鉄およびカルシウムフェライトの層が観察された。そこで、擬似粒子構造の適正化により、当初の目標通り、融液の過剰発生による擬似粒子の崩壊と、Fe分の再酸化抑制が達成された。

#### 4. 圧縮成形粒子および被覆粒子添加の効果

##### 4.1 圧縮成型粒子の電気炉を用いた還元条件の検討

多層構造の擬似粒子によるPRAの製造では、還元率は45%が最大であり、第1目標を超える値が得られたが、第2目標の70%は、擬似粒子の改善では困難と考えられた。そこで、鉱石と粉コークスの接触をさらに強化することを意図して、原料を圧縮成形し、ブリケット化を試みた。写真2に実験に用いたブリケットの外観を示す。形状はアーモンド状とし、型容積で6 mlと1.2 mlの2種類を用いた。

ブリケットの焼成には、周囲からの加熱が必要となることから、ブリケットを通常の焼結鉱製造用の造粒粒子とともに焼結ベッドに装入することとした。そこで、鋼試験による焼結実験を行う前に、電気炉により適正な加熱条件の検討を行った。

図10に加熱実験の条件を示す。直径34 mm、高さ45 mmのるつばに、直径3 mmの通常焼結用の擬似粒子を充填し、その中央に試料としてブリケットを装入した。今回の加熱実験において、(1)式に示す加熱指数HI (K・min)を、加熱温度と1468 Kの差に対する加熱時間の積分値として定義した。なお1468 Kは、カルシウムフェライトの溶融温度である。

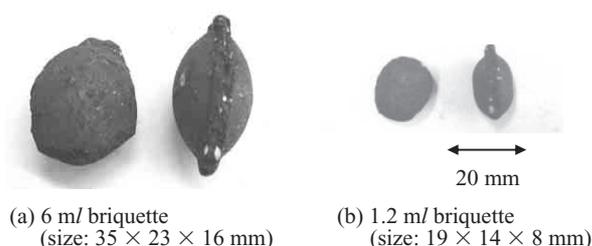


写真2 ブリケットの外観

Photo 2 Appearance of used briquette

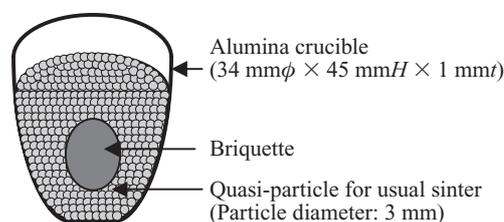


図10 電気炉におけるブリケットの加熱条件

Fig.10 Heating condition of briquette in electric furnace test

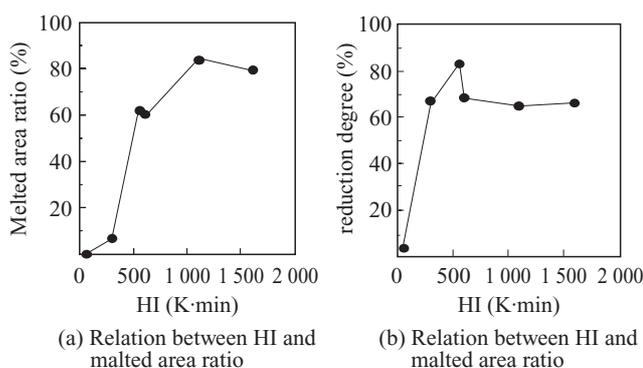


図 11 ブリケットの熔融率および還元率に及ぼす HI の影響  
Fig. 11 Influence of HI on melted area ratio and reduction degree of briquette

$$HI = \int_0^t (T - 1468) dt \dots\dots\dots (1)$$

T: 加熱温度 (K)  
t: 加熱時間 (min)

通常の焼結では、焼結温度を 1300℃、加熱時間を 3 min とした場合、HI は 300 K·min である。

図 11(a) は、電気炉実験の結果として HI に対する加熱後のブリケットの熔融した部分の面積割合の変化を示す。HI が 500 K·min では熔融部分の面積が 60% に達し、熔融によりブリケット形状を維持できなくなると推察され、HI は 500 K·min 未満が適正と考えられる。また、図 11(b) は、HI に対するブリケットの還元率の変化を示す。HI が 500 K·min 程度で、還元率は最大値の 82% となるが、300 K·min においても 67% の還元率が得られ、通常の焼結条件においても高い還元率が得られることが確認された。

#### 4.2 圧縮成型粒子を添加したラボ焼結実験

図 12 は、焼結実験時のブリケットの原料層への充填状況を示す。ブリケットは高温保持時間が比較的に長い中層と下層に焼結原料とともに充填し、焼結実験を実施した。

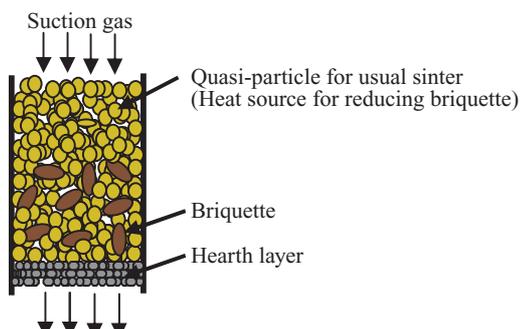


図 12 鍋試験におけるブリケットと擬似粒子の充填条件  
Fig. 12 Charging condition of briquette and quasi-particle in pot test

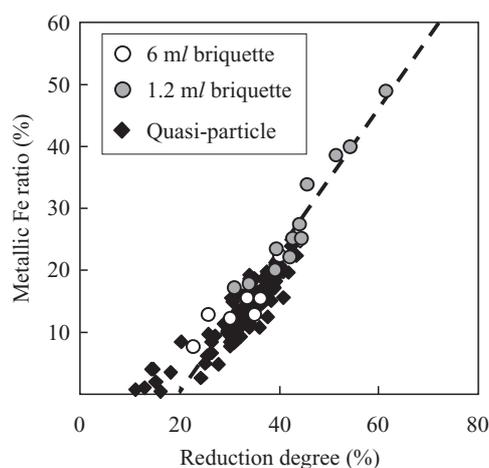


図 13 PRA の還元率と金属鉄発生量の関係  
Fig. 13 Relation between reduction degree and metallic Fe in PRA

図 13 は、実験結果として、縦軸を還元率、横軸を金属鉄含有率としたグラフであり、PRA の分析値として、ブリケット単体部分と、3.2 節で検討した擬似粒子との比較を示す。ブリケットの分析値は、擬似粒子の外挿線にあり、還元率および金属鉄含有率は大きく改善された。

しかし、添加したブリケットを焼結後のケーキから採取したところ、いくつかは熔融し、消失していた。この原因は、焼結時の温度が装入位置により異なり、より高温となった部分でブリケットが熔融したためと考えられる。

#### 4.3 被覆粒子を添加した実験室での焼結実験

4.2 節で課題となったブリケットが熔融する対策として、ブリケット表面を難熔融原料で被覆する方法を検討した。

図 14 は、被覆粒子を使用した実験条件を示す。1.2 ml のブリケットを高融点の MgO 源として使用されるニッケルスラグで 2 mm 被覆し、これを焼結ベッドに高さ方向に 50 mm 間隔で 5 層に装入し、各層で中心とその周囲に 50 mm 間隔で 5 個装入した。

図 15 に実験の結果を示す。還元率は、焼結ベッドの上層では 40% 未満であったが、下層では最大 68% に達した。ただし、実験ごとの差が大きく、下層でも還元率が 50% を下回る結果もあった。

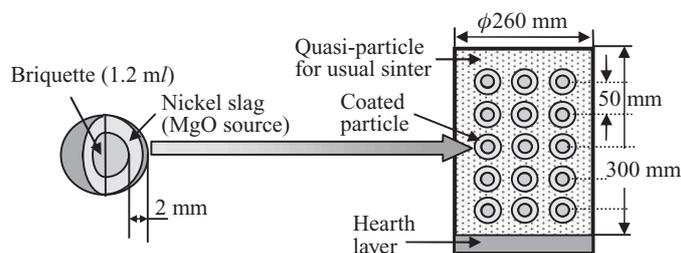


図 14 鍋試験における被覆粒子と擬似粒子の充填条件  
Fig. 14 Charging condition of coated particle and quasi-particle in pot test

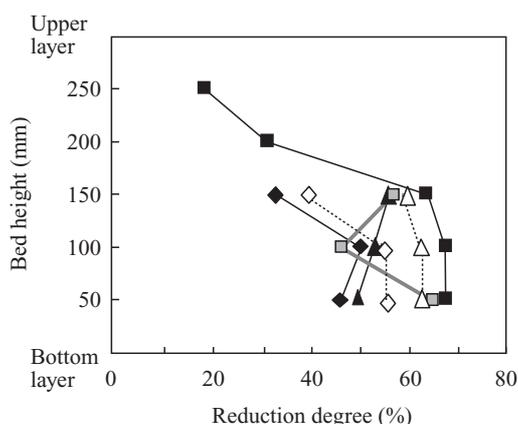


図 15 被覆粒子の還元率

Fig. 15 Reduction degree of coated particle

今後は、この還元率の不均一を解消し、被覆粒子を均一に高還元率とする焼成方法の開発が課題となる。

### 5. PRA の高炉内挙動の評価

高炉内における PRA の挙動を調査するため、荷重軟化試験を実施した。本装置は  $\phi 70 \times 150$  mm の黒鉛るつぼ内へ焼結鉱を充填し、プログラム制御により高炉内の降下にもなう温度およびガス組成を模擬した。試料は、壁効果を考慮し、粒径は実際の焼結鉱の約 1/2 の 6.5 mm とし、通常の焼結鉱と比較するため、実機焼結鉱についても評価した。

図 16 は荷重軟化試験の結果を示す。グラフの上段は収縮率、下段は炉内温度に対する炉差圧を示す。PRA は、鋼試験で作製した還元率 36% のものを用いた。PRA は、通常焼結鉱に対し、100℃ 程度軟化・収縮が遅く、同時に収縮により試料層の空隙率が増加し、炉差圧が低下した。

さらに、通常焼結鉱では 1150℃ 以降ゆるやかに収縮が

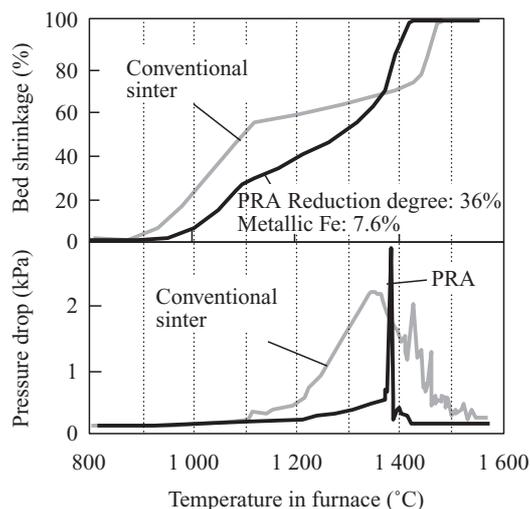


図 16 焼結鉱と PRA の収縮挙動に関する比較

Fig. 16 Comparison of sinter and PRA in shrink behavior

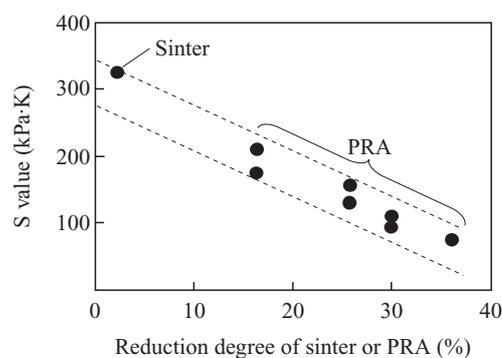


図 17 還元率と S 値の関係

Fig. 17 Relationship between reduction degree and S value

起こるため、炉差圧が高く、1400℃ を超えると急激に収縮して溶け落ちた後、差圧は低下する。一方、PRA では、1400℃ までの収縮は相対的に小さく、炉差圧も小さいが、比較的低温の 1400℃ で速やかに収縮し、溶け落ちるため、高温性状としては優れている。そこで、PRA の高炉使用時には、高炉の融着帯の厚みが薄層化し、炉差圧が低減され、高炉の生産性向上に大きく寄与するものと期待される。

図 16 の下段のグラフにおいて、炉差圧の曲線と横軸で囲まれた部分の面積は、焼結鉱が軟化・溶融して溶け落ちを完了するまでの通気抵抗に相当する量であり、この面積を S 値と定義して焼結鉱の評価が試みられている<sup>8)</sup>。

図 17 は、還元率と S 値の関係を示す。前述の通り実機焼結鉱と比較して PRA の炉差圧低減が確認されているが、還元率が上昇するにつれて S 値、すなわち高炉内での通気抵抗が減少することが明らかとなった。

### 6. 結言

PRA について、製造技術の検討と高炉内挙動の評価を行い、以下に示す結果を得た。

- (1) 焼結実験により、還元用の粉コークス粒径、吸引ガスの酸素分圧、および擬似粒子構造を検討し、還元率 45% を達成した。
- (2) 原料を圧縮成形したブリケットを使用した場合、ブリケット単体の還元率は 60% に達した。また、ブリケットを難溶原料で被覆した場合には、70% に近い還元率が得られた。ただし、今後、ブリケットの過剰溶融防止および、均一還元、さらにブリケット配合割合の向上を目指した焼成技術の開発が必要である。
- (3) PRA の高炉内評価では、通常焼結鉱より差圧低減が確認され、還元率の上昇にともない通気抵抗が大幅に減少することが判明した。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「課題設定型産業技術開発費助成事業 (CO<sub>2</sub> 排出抑制型新焼結プロセスの開発)」の支援を受けて行われまし

た。ここに感謝の意を表します。

また、本報告は、Association for Iron & Steel Technology が2008年に発行したAISTech2008 Proceedingsに掲載された「Basic Study of Pre-Reduced Agglomerates Production in Sintering Process」に加筆・修正を加えたものである。快く転載許可を頂いたAssociation for Iron & Steel Technologyに感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 資源エネルギー庁. 平成18年度(2006年度)におけるエネルギー需給実績(確報). (2008-05-16)
- 2) Sharma, T. Ironmaking and Steelmaking. 1992, vol. 19, p. 372.
- 3) Misra, S. N.; Gupta, C. ISIJ Int. 1994, vol. 33, p. 468.
- 4) Iguchi Y.; Kamei, R. Tetsu-to-Hagané. 1999, vol. 85, p. 439.
- 5) 佐藤秀明, 町田智, 主代晃一, 市川孝一, 大山伸幸, 佐藤道貴, 有山達郎, 坂本登. 日本鉄鋼協会 高温プロセス部会 資源エネルギーフォーラム・製鉄プロセスフォーラム「新鉄源プロセスの最近の動向と環境

技術」. 2003-10, p. 52.

- 6) Machida, S.; Sato, H.; Nushiro, K.; Ichikawa, K.; Oyama, N.; Sato, M.; Ariyama, T. CAMP-ISIJ. 2004, vol. 17, p. 810.
- 7) Machida, S.; Sato, H.; Nushiro, K.; Ariyama, T. CAMP-ISIJ. 2005, vol. 18, p. 927.
- 8) Shimomura, Y.; Kushima, Y.; Okikawa, Y.; Arino, S.; Nakata, T.; Yoshida, H. Tetsu-to-Hagané. 1979, vol. 65, S571.



町田 智



佐藤 秀明



武田 幹治