

TODAY



日本製鉄株式会社
技術開発本部 顧問

齋藤 公児

鉄鉱石の資源の供給環境は、2000年以降大きく変化し、製鉄操業にも大きな影響を及ぼしている。中国の経済成長、鉄鋼生産の急速な伸展から、その粗鋼生産の増加は、鉄鉱石資源からの高炉での鉄鉄生産に依存している。製鉄原料事情は大きく変化した。需給のタイト化を反映して、従来の安定した価格は高騰した後、乱高下している。最近の5年を見れば、豪州の供給増が顕著であり、ブラジルは伸び悩んでいる。インドは違法採掘問題等もあって、輸出が激減している。一方、その他ソースが1億t/年のレベルに達している。その他ソースには、インドネシアやメキシコ等、従来のソースとは異なるものが含まれている。これは、火成性の成因の鉄鉱石で、非鉄系の不純物が含まれているものもある。輸入の増加は中国で、海上貿易の2/3を占めるまでになっている。価格も中国着価格等価が原則となっており、遠距離ソースがフレートを含む着価格で高くなることはならない。フレート差はシッパーが負担することとなる。鉄鉱石価格が低下すると、遠距離ソースのシッパーは競争力を失うこととなる。

今後の動向であるが、鉄鉱石の大輸入国の中国の今後の動向次第ではあるが、三大シッパーと準大シッパーが高収益事業である鉄鉱石生産の拡張を行っており、供給量についての不安は少ない。しかし品質では、①三大シッパーは、高Fe資源を有するが、中国が受容する範囲内で、“Cut-off”緩和型の品質劣化②準大シッパーは、やや低Feの鉱床を対象にしており、軽度の選鉱での改善努力はするものの三大シッパーには品質的に及ばない③低FeのBIFの磨鉱選鉱Projectは化学成分的には優れるが、微粉PFの供給となるため、結果として劣質安定ソースの受容、微粉鉱石の活用の3点が今後の課題である。

鉄鋼製造での上工程プロセス自体には非常に大きな変貌があったとは言えないが、ここ数年で日本の

鉄鋼業を取り巻く環境は既に述べたように劇的な変化を遂げている。再度強調するが、それは大別して、東アジアを中心とした旺盛な原燃料の需要に伴い、いわゆる原燃料の劣化問題を中心とした鉄鋼プロセスにおけるインプット条件の劇的な変化とエネルギー・環境問題の顕在化に伴う鉄鋼プロセスからのアウトプット条件の劇的な変化の2点に帰着できる。

天然資源では、採掘されるときに混入する不純物を除くため選鉱が行われることが多い。選鉱の前段階としての単体分離が重要である。鉄鉱石では、Fe40%前後のBIFが、45 μ m以下に磨鉱して選鉱しFe67%のPellet Feedの生産が拡大されつつある。このことは焼結工程での微粉鉄鉱石の利用の可能性は拡大し、色々なプロセス開発がなされている。その代表例として微粉鉄鉱石の事前処理及び微粉鉄鉱石を利用した時に起きる問題である焼結の生産性の低下を防ぐ目的で、パンペレタイザーをフル活用したHPSや部分活用するRF-MEBIOS(Return Fine - Mosaic Embedding Iron Ore Sintering)等がある。ここではRF-MEBIOSに関して説明する。焼結生産性向上を目的とした焼結原料層の高通気性は、RF-MEBIOS法で達成でき、この方法は乾燥状態の返鉱を造粒せずに造粒後の湿潤原料へ添加する方法である。高通気性の要因は、擬似粒度(-0.25mm)比率低下および低充填密度の2点である。前者は、乾燥状態の返鉱を除いて造粒するので、装入時原料水分一定条件下では、造粒時水分を高められる効果である。本技術は現在5機の焼結機へ適用され、すべての焼結機において生産性向上が確認され、その効果を微粉鉄鉱石の使用比率の増加に転換できた。ただこのようなアプローチでは限界があり、今後は更に微粉鉄鉱石を焼結で利用できるよう新しい考え方の事前処理や造粒技術の開発が望まれる。

豪州産の鉄鉱石は鋼材の特性を劣化させる不純物Pの濃度上昇(+0.051%の上昇、上昇率42%)も予測されており、脱P工程である製鋼の負荷増加と製鋼スラグ増加、また、高級鋼の競争力低下も懸念される。一方、豪州には高Fe、高P鉄鉱石資源が未開発で残されていることから「鉄鉱石の脱Pプロセス」

を新たに構築することによって、これら鉄鉱石の有効活用を図り、上記の資源劣質化による国際競争力低下を回避し、我国の鉄鋼業の継続的発展に貢献しなければならない。

最近の10年、製鉄原料は大きな変化、変動を経験してきたが、中国の動向が決め手ではありながら、その見通しも難しい。最近では資源の価格の乱高下とその品質の劣化が重要な話題である。また長い目で今後の資源を見た場合、前述したように、その品位の低下には恐ろしい予測すらある。この従来の予想を超えたこの劇的な環境変化には、従来の延長のよ

うな取り組みとは異なる革新的なプロセス開発を含めたアプローチ、つまりプロセスそのものを革新的に開発することが急務である。我々は、このような日本の鉄鋼業を取り巻く環境変化から生じた問題点の解決のために、今こそ抜本的な革新プロセス開発に取り組みねばならない。勿論実機開発には時間が掛かるので、最終的なプロセスイメージをきちんと視野に入れたプロジェクト化が急務である。そのためにも産官学で一致協力・連携して、革新的な製鉄プロセス開発のための議論の場を設定していくことが必要と思われる。

JRCM REPORT

NEDO 先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム

「鉄鉱石の劣質化に向けた高級鋼材料創製のための革新的省エネプロセスの開発」(2018～2019年度実施)の成果概要

(一財) 金属系材料研究開発センター 環境・プロセス研究部 部長 松尾 充高
 日本製鉄株式会社 技術開発本部 顧問 齋藤 公児
 JFE スチール株式会社 スチール研究所 研究技監 岸本 康夫

1. 目的と概要

現在、我が国の鉄鉱石の輸入は年間1.6兆円で、そのうち豪州とブラジルに90%依存しているが、両国産の鉄鉱石は今後劣質化（鉄分含有量の低下）が予測されている。これにより、高炉スラグ量が増加し、高炉の還元材比の上昇による増エネ・増CO₂排出や、生産性の低下を招き、我が国鉄鋼業の国際競争力が大きく低下する恐れがある。さらに、豪州産の鉄鉱石は鋼材の特性を劣化させるリンの濃度上昇も予測され、脱リン工程である製鋼の負荷増加と製鋼スラグ増加による増エネ・増CO₂排出、また、高級鋼の競争力低下も懸念される。一方、豪州には高鉄分、高リン鉄鉱石資源が未開発で残されていることから、これまでに無い「鉄鉱石の脱リン処理・不純物除去プロセス」を新たに構築することにより、これら鉄鉱石の有効活用を図り、上記の資源劣質化による国際競争力低下を回避することが必要である。

本先導研究では、上記の「鉄鉱石の脱リン処理・不純物除去プロセス」を構築することを目的に、日本製鉄(株)、JFEスチール(株)、(一財)金属系材料研究開発センター(JRCM)の3者と、共同研究先である東北大学、九州大学、秋田大学、北海道大学、立命館大学、日本工業大学、東京大学でFS研究に取り組んだ。本プロセスの構築のためには、(a)鉄鉱石中のリン賦存・不純物分布状態の評価、

(b)鉄鉱石の脱リン処理・不純物除去、(c)脱リン超微粉鉄鉱石の塊成化、(d)リン回収・資源化、(e)全体プロセス評価に取り組むことが必要であり、先導研究では、これらについて基礎検討を2018～2019年度に行った。

なお、この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものがある。

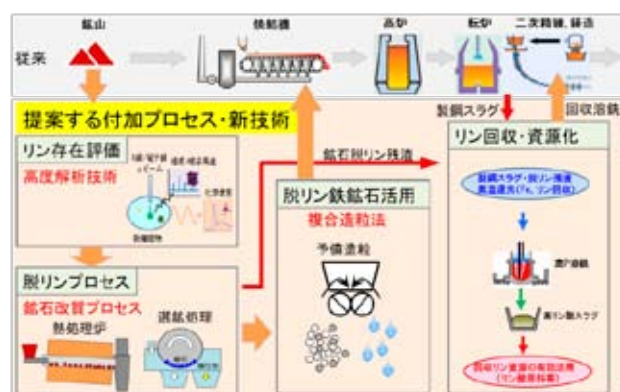


図1 本技術開発成果のプロセスイメージ

2. 得られた成果

2-1. 鉄鉱石中のリン賦存・不純物分布状態の評価

数種の鉄鉱石に含まれる不純物リンの形態を蛍光X線分析、EPMA、X線回折法、EBSDで調査し、検

出可否を確認した。鉱石中のリンの分布はばらつきがあり、定量的な知見を得るには、多数の試料の分析が必要であることを確認した。

ゲーサイトに吸着したリンは赤外分光および X 線吸収分光 (XAS) で状態解析が可能であり、高温反応素過程は、示差熱分析や高温 X 線回折で解析できる見込みを得た。また、高温その場観察の手法として微小部 X 線回折および走査型電子顕微鏡を検討し、加熱セルを搭載した走査型電子顕微鏡による微細組織観察が有望であることを確認した。

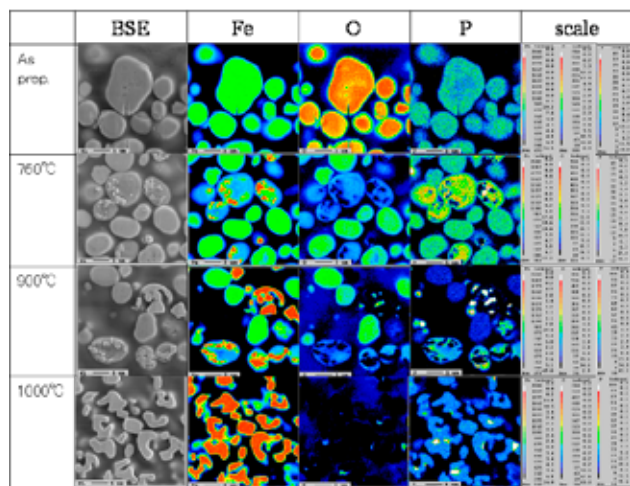


図2 吸着ゲーサイト粒子の還元前、760°C、900°C、1000°Cで還元中断した試料の断面の元素分布

XAS で鉱石中のリンをはじめとする様々な元素の状態解析を行い、蛍光 X 線収量法を用いて高感度で測定可能であることを実証し、鉄鉱石中の Al, Si, P, S の還元および CaO 焙焼処理による化学状態の変化を調べた。

さらに、幾つかの異なる構造をもつモデル酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の水溶液中でのリン吸着、脱着試験を行い、酸化鉄の形態等や水溶液の pH によりリン吸着量が異なることが示唆された。また、pH10 と pH11 の水溶液による脱着試験を行った結果、初期 pH11 の溶液の方がよく脱着した。

合成したリン吸着ゲーサイトおよび鉄鉱石粉末を用い、脱リン技術で検討中の条件で還元を行った結果、ゲーサイトに吸着しているリンは高温で微細なリン酸塩化合物を形成すること、リン酸塩に Al, Si などのゲーサイト中の不純物も濃縮することを明らかにした。

2-2. 鉄鉱石の脱リン処理・不純物除去

豪州高リン鉱石やモデル合成試料の還元気化脱リン試験を実施し、14.1%の脱リン率が得られた。リン存在状態の脱リン率への影響は大きく、脱リン条

件を適正化することで、高い脱リン率が得られる可能性が示唆された。

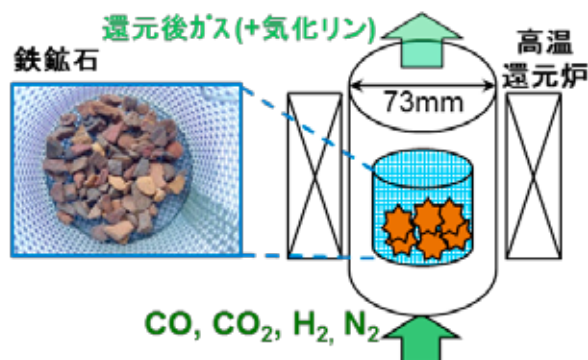


図3 還元気化試験装置の模式図

表1 還元気化脱リン試験結果

還元時間 min	T.Fe %	FeO %	M.Fe %	O %	還元率 %	P %	P/Fe -	脱リン率 %
還元前	65.24	0.29	0.08	27.97	0.0	0.24	0.0036	0.0
3	72.63	77.23	4.85	20.53	26.6	0.22	0.0031	15.2
6	77.24	60.07	25.37	15.60	44.2	0.24	0.0031	14.2
9	81.14	41.50	44.00	11.34	59.5	0.25	0.0031	14.3
60	90.96	2.05	88.81	0.69	97.5	0.28	0.0031	15.9

また、マイクロ波加熱による高リン鉱石の水素還元条件を探索し、加熱、脱リンのための最適鉱石粒度を明らかにし、還元率 90% および金属化率 70%、脱リン率約 9% を達成した。

一方、アルカリ焙焼や加圧酸浸出によって、高リン鉱石の脱リン率 25~30% は可能であることを確認した。特に、アルカリ焙焼とアトライターを用いた表面粉碎では、脱リン率が 25.6% に達し、このときの鉄損失も極めて低かった。

さらに、高リン鉱石に炭酸カルシウムを添加し 1300°C で焙焼した後、600°C、CO-90% CO₂ 雰囲気中で還元すると、脱リン率は 19.2% であった。リン濃縮相の粗大化で更なる脱リン率の増加も期待できる。また、処理後の高電圧パルス破碎により、ゲージミル破碎よりも試料の微細化が促進され、含リン酸化物相と金属鉄の単体分離度が向上すること分かった。

2-3. 脱リン超微粉鉄鉱石の塊成化

配合する石灰石の粒度調整を行うことにより、脱リン処理で発生する超微粉鉄鉱石を用いた造粒物の焼成後強度が制御可能であることを示した。複合造粒焼結技術と石灰石粒度調整技術の適用により、超微粉鉄鉱石を多量使用可能な焼結プロセスが実現可能と判断できた。

2-4. リン回収・資源化

高リン溶銹からの脱リン処理（スラグへのリン濃縮）実験を実施し、 P_2O_5 濃度 $\geq 30\text{mass}\%$ のスラグが得られた。送酸量、底吹き流量、石灰量などが脱リン処理へ影響し、これらの条件を適正とすることで、高 P_2O_5 かつ低不純物（FeO など）スラグを得られ、結果、リン濃縮分離効率を従来の 1.5 倍に増加できる可能性が示唆された。

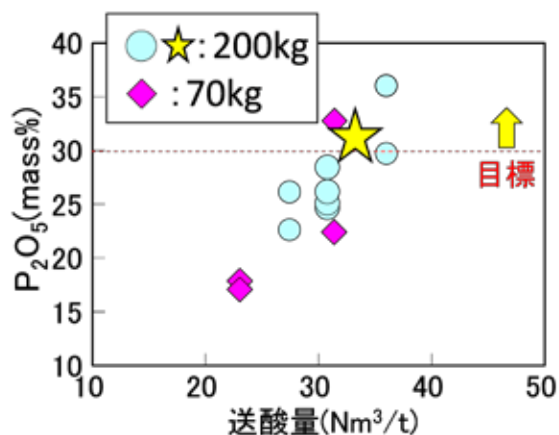


図4 送酸量と P_2O_5 濃度の関係

また、 P_2O_5 濃度 $\geq 20\text{mass}\%$ のスラグから、酸浸出により高付加価値リン製品として回収するための条件をラボ実験にて調査した。 $P_2O_5=35\%$ 、 $Na_2O=10\%$ の合成スラグに対し、 $pH=5\sim 7$ と変化させた時のクエン酸での浸出を行うことで、 $pH=6$ において、 $P=80\%$ 、 $Si=20\%$ の溶出率が得られた。

一方、リン濃縮スラグの高温での二液相分離条件を明らかにするため、状態図による検討と、ラボ実験による検証を行った。 $CaO-P_2O_5-Fe_xO$ 系合成スラグは 1400°C で高リン相と高 Fe 相に分離され、 $P_2O_5=42\%$ （濃化率 98%）の超高リンスラグを回収した。また、リン濃縮スラグの高温での二液相分離に関する調査を行い、 SiO_2 や MnO などの不純物が含まれると、二液相分離に必要な温度が上昇することが明らかとなった。

また、製鋼スラグの高温炭素還元実験を行い、目標であるスラグ中 P_2O_5 の還元率 $\geq 90\%$ のためには、還元材比 2 以上、 $\text{mass}\% CaO/\text{mass}\% SiO_2$ 比が 1 以下、 1400°C 程度での処理が必要であることが示唆された。

2-5. 全体プロセス評価

鉱石に賦存すると予想される各種リン化合物および様々なリン賦存状態の鉱石に対する絶対エンタルピー、化学エクセルギーを推算した。また、様々な脱リンプロセスのエクセルギー解析を実施し、各プロセスのエネルギー特性の比較が可能となった。

2-6. 脱リン技術及び鉄鉱石資源調査

鉄鉱石からの脱リン処理技術について、特許・文献を調査し、出願、発表件数の時系列、技術要素ごとの発表件数についてマクロに整理した。その結果、特許・文献ともに最近の報告件数が増加傾向となっており、その大半は中国による発表である。背景に、中国が自国産鉄鉱石の積極的利用を検討していることがあると思われる。浸出、焙焼、磁選、等の基礎実験が行われている一方で、脱リンを目的とした大規模実施の報告は見られなかった。

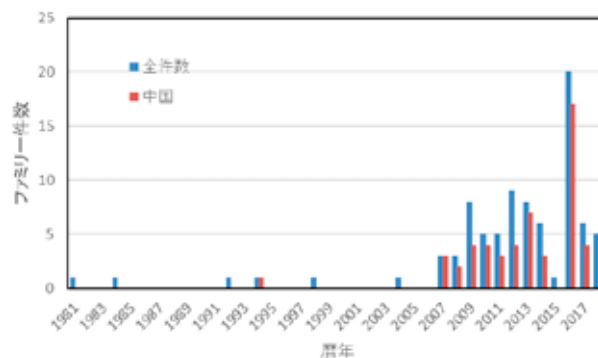


図5 暦年ごとの脱リン特許出願件数

鉄鉱石資源の動向調査においては、西豪州のピルバラ地区の情報を入手し、整理した。今後、ピルバラ地区の Brockman 鉄鉱石については、品位低下、リン濃度の上昇が避けられないことが明らかとなった。

3. まとめ

豪州鉄鉱石のリン濃度は、2030 年頃から急激に上昇することが直近の調査で判明してきている。今後は、2030 年に向けて、本先導研究で得られた成果をベースに、phase1 として小型・中型試験を通じた有効プロセスフローの検証を行った後、phase2 として大規模試験による一貫プロセス評価を行っていき、実用化を目指す。

The Japan Research and Development Center for Metals
JRRC NEWS / 第 395 号

内容に関するご意見、ご質問は JRRC 総務企画部までお寄せください。
本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2019年9月1日
発行人 小紫正樹
発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター
〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11 東洋海事ビル6階
TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285
ホームページ URL <http://www.jrcc.or.jp/>
E-mail jrcc@oak.ocn.ne.jp