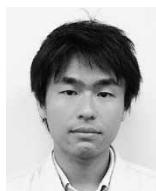


(論文)

ペレット製造プロセスにおける高S含有鉱石使用時の排ガスSO_x低減方法

Reduction of SO_x in Exhaust Gas under Condition of Using Large Amounts S Rich Ore in Pellet Production



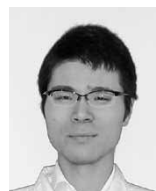
加藤嗣憲*¹
Tsugunori KATO



大菅宏児*¹
Koji OSUGA



宮川一也*¹
Kazuya MIYAGAWA



滝口裕太*²
Yuta TAKIGUCHI



松村俊秀*²
Toshihide MATSUMURA



山下岳史*³
Takeshi YAMASHITA

In the business environment for degrading raw material iron ore, there is a need for a technology of mass blending magnetite-based ore. Since magnetite-based ore has a high content of S, there is concern that the environment may deteriorate due to increased SO_x concentration in the exhaust gas from pellet plants. Hence, one challenge in mass blending magnetite-based ore is to establish the technology for controlling the distribution of S to product pellets and exhaust gas. This study investigated the behavior of S in the pellet plant of the Kakogawa Works. A mathematical model analysis based on the reaction rate equation was conducted to develop a technology for reducing SO_x in the exhaust gas produced in the process of manufacturing self-fluxed pellets.

まえがき = 近年の世界的な鉄鋼生産の拡大を受け、良質な鉄鉱石の枯渇が進んでいる¹⁾。低品位鉄鉱石は製鉄原料として直接使用できないため、事前に選鉱処理による品位の改善が必要となる。鉄鉱石のなかでもマグネタイト系鉄鉱石は、磁選によって高効率に高品位化が可能なることから注目されている。

マグネタイト系鉄鉱石の特徴として、ヘマタイト系鉄鉱石に比べてS含有量が高い²⁾ことが挙げられる。そのため、ペレット原料としてマグネタイト系鉄鉱石を増配すると、成品ペレットと排ガス中のS濃度が増加する。このうち、成品ペレット中のSは高炉内で脱硫され、スラグとして安定処理できる。したがって、ペレット製造時に成品ペレットへのSの分配を促進できれば、排ガス中のS濃度を低減できるため、環境負荷を増大させることなくマグネタイト系鉄鉱石を増配することが可能となる。しかしながら、ペレット製造プロセスにおける成品ペレットと排ガスへのSの分配に関する研究例は見あたらない。

そこで当社では、はじめに、ペレット工場におけるSの挙動を調査した。つぎに、反応速度式に基づく数学モデル解析を活用することで、自溶性ペレット製造工程における排ガス中のSO_x低減技術を開発した^{3), 4)}。本稿ではこれらの概要を報告する。

1. ペレット製造プロセスにおけるSの挙動

当社加古川製鉄所ペレット工場におけるプロセスフローの模式図⁵⁾を図1に示す。鉄鉱石原料は、皿型造粒機で造粒され、グレート炉およびキルン炉で焼成されたのち、クーラで冷却され、成品ペレットとして高炉へ送

られる。いっぽうでガスは、クーラから導入されて、キルンバーナの燃焼空気として使用されて焼成ガスとなり、焼成ガスはキルンを通過してグレートから排出される。このように、本プロセスはいわゆる固気向流プロセスとなっている。

本ペレット工場の特徴は、石灰石とドロマイトを添加した自溶性ペレットを製造していることである。また、焼成燃料に微粉炭を使用しているため、本プロセスに流入するS源としては、鉄鉱石由来のほかに微粉炭や内装ブリーズ由来のSも30%程度存在する。

はじめに、ペレット製造プロセスにおけるSの挙動を調査した。グレートの各焼成室やキルンのほか、クーラの排鉱部でペレットとガスを採取し、それらに含まれるS含有率とS濃度を分析した。ペレット中のS含有率およびガス中のS濃度の分析結果を加古川製鉄所におけるペレット工場のプロセスフローと合わせて図1に示す。ペレット中のSの含有率は、造粒機を出た時点からグレート離水室までほとんど変化がないが、グレート予熱室で急激に増加した後、キルン、クーラへと進むに従って低下していた。いっぽうガス中のS濃度は、クーラからキルンを経てグレート予熱室へ進むに従って増加した。しかし、グレート乾燥室から系外へ排出される時点では低濃度となっていた。以上よりSは、ペレット製造プロセスにおいて、ペレットとガスとの間で相互に移行し合っており、ペレット製造プロセス内を循環していると考えられる。

ペレット製造プロセスにおけるSの循環メカニズムを明らかにするため、ペレット中のSの存在形態を調査し

*¹ 鉄鋼事業部門 技術開発センター 製鉄開発部 *² 鉄鋼事業部門 加古川製鉄所 製鉄部 *³ (株)コベルコ科研 機械・プロセスソリューション事業部 プロセス技術部

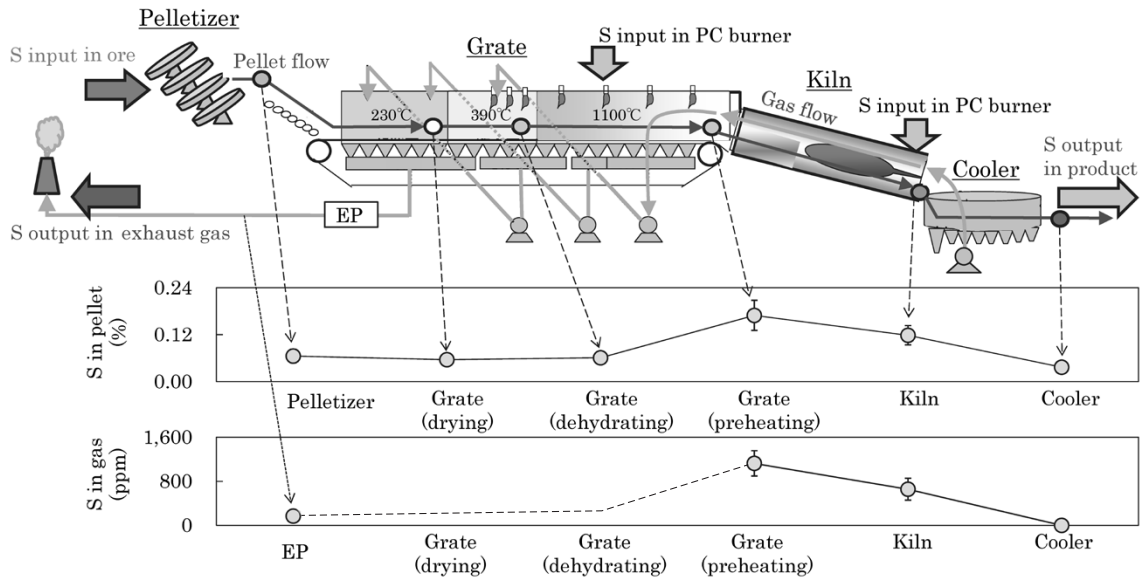


図1 加古川製鉄所におけるペレット工場のプロセスフローとSの存在量
 Fig. 1 Process flow and S content in pellet and gas of pellet plant at Kakogawa works

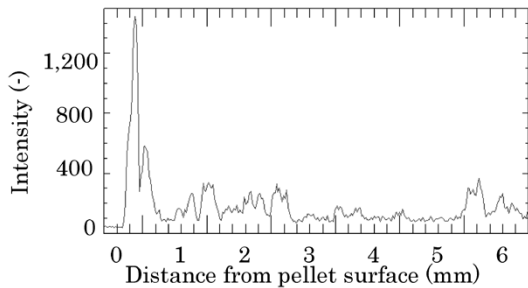


図2 グレート予熱室で採取したペレットのS濃度分布
 Fig. 2 S content in pellet collected from grate (preheating)

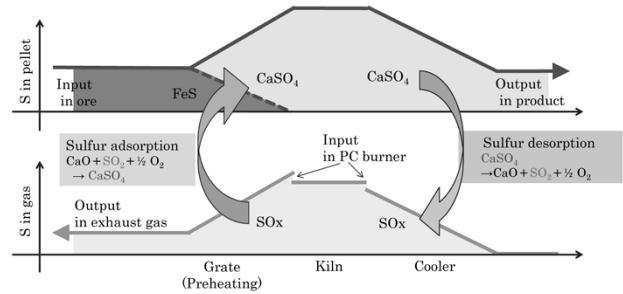


図3 ペレット製造プロセスにおけるSの循環挙動の模式図
 Fig. 3 Schematic of circulation behavior of S in pellet production process

た。調査試料には、S含有率が最も高かった、グレート予熱室で採取したペレットを用いた。この試料を樹脂埋め研磨し、その断面の半径方向におけるS濃度分布をSEM-EPMAによって測定した。図2に示す測定結果から、Sはペレット表層に偏在していることが分かった。また元素分析の結果によると、高S濃度領域ではCa濃度も同時に高くなっていた。このことから、ガスからペレットへのSの移行には、Caが重要な役割を果たしていることが分かった。さらにX線回折の測定結果によると、ペレット中のSはCaSO₄の形態で存在していた。したがって、ペレットとガスとの間のSの相互移行はCaSO₄の生成反応と分解反応によるものと推察された。

CaSO₄の生成・分解反応を式(1)に示す。



図1に示したように、ペレット中のS濃度はグレート離水室の時点では低く、グレート予熱室で大きく増加していた。これは次の理由によると考えられる。すなわち、グレート離水室では、ペレット中にCaOが含まれないため、(1)式の反応が進行しない。いっぽう、グレート予熱室では、ペレットは1,100℃まで昇温され、ペレット中の石灰石(CaCO₃)とドロマイト(CaMg(CO₃)₂)の分解が進み、CaOが生成する。これにより、式(1)の反応が進むため、CaSO₄の生成という形でペレット中のS濃度が増加したと理解できる。また、グレート予熱

室からキルン、クーラへと進むに従ってペレット中のS濃度が減少しているのは、1,200℃以上の高温場におかれることでCaSO₄の分解反応が進行したためと考えられる。

以上の検討を総括し、自溶性ペレットをグレート・キルン方式の固気向流プロセスで製造したときのS挙動の模式図を図3に示す。Sは、ペレット表層部におけるCaSO₄の生成反応と分解反応を介して雰囲気温度に応じてペレットとガス間を相互に移行しつつ、プロセス内を循環する。当社は、この一連の反応挙動を吸着脱離現象に近似できると考えた。

2. ペレット製造プロセスにおけるSの吸着脱離反応速度

ペレット製造プロセスにおけるSの循環挙動を推定するため、その数学モデルの作成を試みた。ペレットとガスとの間のSの相互移行をペレットの表層部で起きる吸着脱離現象で近似し、反応速度式を式(2)のようにLangmuir-Hinshelwood型で表現した³⁾。

$$r = k \cdot \left(\theta_V P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5} - \frac{\theta_A}{K} \right) \cdot \delta \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、*r*：反応速度 (mol/s)

θ_V, *θ_A*：吸着サイト量, 脱離サイト量 (mol/s)

P_{SO₂}, *P_{O₂}*：SO₂, O₂ガス分圧 (-)

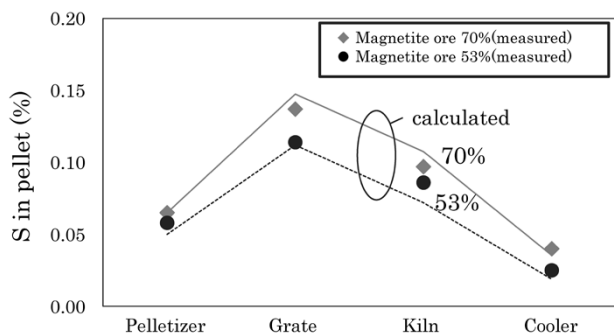


図4 ペレット製造プロセスにおけるペレット中S含有率の実測値と計算値

Fig. 4 Comparison of calculated and measured S content in pellet production process

k : 反応速度定数 (-)

K : 化学平衡に関する定数 (-)

δ : 反応速度全体の有効係数 (-)

式(2)では、分解反応が生成反応に比べて非常に速いことに鑑み、化学平衡をベースに吸着と脱離をまとめて表現した。また、反応速度全体の有効係数 δ を導入し実プロセスへの適用性を高めた。

グレート・キルン方式のペレット製造プロセスにおいて、ペレットとガスそれぞれの物質収支と熱収支の微分方程式を連立して解き、これを積算することで、ペレット温度、ガス温度、反応率を求める既往の数学モデル^{6)~9)}がある。これに(2)式を組み込み、Sの挙動を推定した。計算結果を図4に示す。まず、マグネタイト系鉱石の配合比53%の操業条件におけるペレット中のS濃度の実測値に対し、計算値が一致するように、反応速度全体の有効係数 δ をフィッティングして求めた。つぎに、マグネタイト系鉱石の配合比70%の操業条件におけるペレット中のS濃度を計算して求め、これを排ガス中の実測値と比較した。マグネタイト系鉱石を増配した場合においても、計算結果は実測値と良く一致していた。この結果より、本数学モデルはプロセス予測および制御に適用可能であることが検証された。

3. マグネタイト系鉱石多配合操業条件下における排ガスSO_xの低減

排ガス中のSO_x濃度を低減するには、CaSO₄の分解を抑制し、成品ペレットへのSの分配を促進することが必要である。CaSO₄の分解反応は吸熱反応であり高温雰囲気下で活性化することから、ペレットの過昇温を抑制することが有効である。ペレットはキルンで高温に焼成され、クーラに送られる。クーラでは、その入口部において、ペレット中に残留するFeOが冷却空気によって酸化発熱するためペレット温度が一時的にさらに上昇する。このため、クーラ入口部でのペレット中のFeO濃度が高いとクーラ内でCaSO₄の分解が進み、成品ペレット中のS濃度が低くなる(図5)。換言すれば、クーラに持ち込まれるペレット中のFeO濃度を低減することによって、成品ペレットへのSの分配を抑制できる。

ペレット製造プロセスの各排鉱部で採取したペレット中のFeO濃度を図6に示す。グレートではFeO濃度が

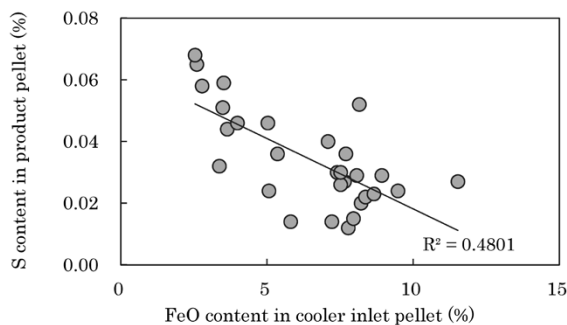


図5 クーラー入口でのペレット中FeO濃度と成品ペレット中S濃度の関係

Fig. 5 Relationship between FeO content in cooler inlet pellet and S content in production pellet

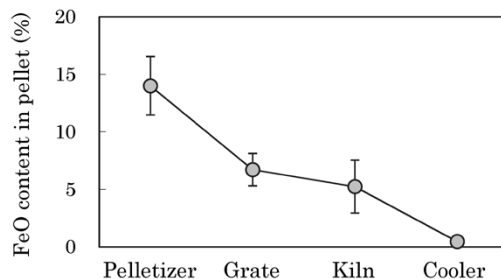


図6 ペレット製造各プロセスの排鉱部で採取したペレット中のFeO濃度の変化

Fig. 6 Change of FeO concentration at each abandoned mine part in pellet production process

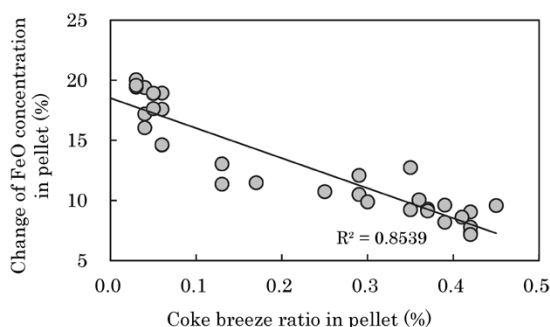


図7 グレートでの内装ブリーズ配合比とペレット中のFeO濃度変化量との関係

Fig. 7 Relation between coke breeze ratio of pellet and change of FeO in pellet in grate

大きく低下している。いっぽう、キルンではペレットとガスとの接触効率が低いいためFeO濃度の低下量は小さい。したがって、クーラ入口部までに、ペレット中に残留するFeOを低減するには、グレートにおける酸化促進が重要であると考えられる。

グレートでのペレットの酸化促進手段としては、ペレットの高気孔率化や炉内温度の高温化、焼成ガスへの酸素富化など、複数手段が考えられる。本開発では、マグネタイト系鉱石の多配合操業を指向している。このため、プロセス全体の熱効率を最適化する観点から、従来、発熱源として原料に配合して使用していたコークスブリーズを減配し、ペレット粒内の酸素濃度を増加させる手段を選択した。

グレートにおける内装ブリーズ配合比がペレット中のFeO濃度の変化量に及ぼす影響を図7に示す。期待したとおり、ブリーズの減配によりグレートにおけるペレット中のFeO濃度は減少しており、酸化促進が可能で

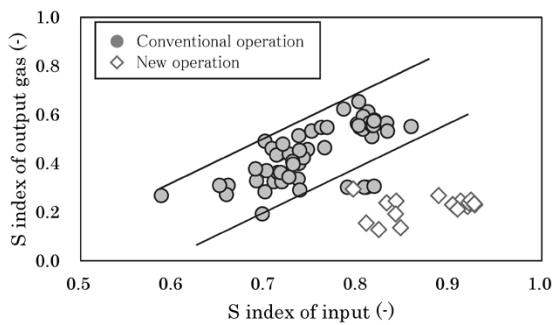


図8 内装ブリーズ減配による排ガスへのS分配の抑制効果
Fig. 8 Effect of breeze ratio on S in exhaust gas

あることを確認した。

以上の検討を受け、ブリーズを減配しつつマグネタイト系鉱石を増配した操業試験の結果を図8に示す。従来、プロセスへの流入S量が多いと排ガス中のS量も増加していた。しかし、ブリーズを減配することによって、流入S量が増加した場合でも排ガス中のS量を低減できることを実証した。

むすび = 鉄鉱石原料の劣質化に対応し、マグネタイト系鉱石を多配合したときのペレット製造プロセスにおけるSの挙動について検討した。

その結果、自溶性ペレットの製造において、SはCaSO₄の生成反応と分解反応を介してガスとペレットとの間を相互移行し、ペレット製造プロセス内を循環して

いることが分かった。

Sがペレットに吸着あるいは脱離する挙動をLangmuir-Hinshelwood型の反応速度式で表現し、数学モデルに組み込んだ。これにより、ペレット製造プロセス全体におけるSの分配が推定可能となった。さらに、内装ブリーズを減配し、成品ペレットへのSの分配を促進することにより、マグネタイト系鉱石を多配合する操業条件下においても排ガス中のSO_xを低減できることを実証した。

マグネタイト系鉱石を多配合する今後の操業において、本技術が基盤技術として活用されることが期待される。

参考文献

- 1) 川口尊三ほか. 鉄と鋼. 2014, Vol.100, No.2, p.148-159.
- 2) 長野研一. 日本鉄鋼協会 第196・197回西川記念技術講座. 2008, p.86.
- 3) 加藤嗣憲ほか. 材料とプロセス. 2017, Vol.173, S111.
- 4) 滝口裕太ほか. 材料とプロセス. 2017, Vol.174, S134.
- 5) 野村 勉ほか. R&D神戸製鋼技報. 2014, Vol.64 No.1, p.8-13.
- 6) 竹中芳通ほか. 材料とプロセス. 1984, Vol.70, S822, p.100.
- 7) M.Cross et al. Ironmaking and Steelmaking. 1976, No.3, p.129.
- 8) P.O.Pape et al. Ironmaking and Steelmaking. 1976, No.3, p.138.
- 9) R.W.Young et al. Ironmaking and Steelmaking. 1979, No.1, p.1.