

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-156458

(P2022-156458A)

(43)公開日 令和4年10月14日(2022.10.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 1/16 (2006.01)	C 2 2 B 1/16 N	4 K 0 0 1
	C 2 2 B 1/16 K	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願2021-60166(P2021-60166)	(71)出願人	000001258
(22)出願日	令和3年3月31日(2021.3.31)		J F E スチール株式会社
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
		(74)代理人	110001542弁理士法人銀座マロニエ特許事務所
		(72)発明者	竹原 健太
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
			J F E スチール株式会社内
		(72)発明者	山本 哲也
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
			J F E スチール株式会社内
		(72)発明者	樋口 隆英
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
			J F E スチール株式会社内
		F ターム (参考)	4K001 AA10 BA05 CA33 CA34
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 焼結鉍の製造方法および粉化抑制方法

(57)【要約】

【課題】高額な設備投資を必要とせず、原料設計・温度制御により低還元粉化性の焼結鉍を得ることができる焼結鉍の製造方法および粉化抑制方法を提案する。

【解決手段】焼結配合原料を造粒して焼結用造粒原料を作製し、その焼結用造粒原料を焼成して焼結鉍を得る焼結鉍の製造方法において、前記焼結配合原料としてその中に含まれる Fe_2O_3 および CaO の比 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が $0.76 \sim 0.84$ の範囲内であるものを用いて焼結する。これにより、焼結鉍の還元粉化性 (RDI) を改善することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

焼結配合原料を造粒して焼結用造粒原料を作製し、その焼結用造粒原料を焼成して焼結鉱を得る焼結鉱の製造方法において、前記焼結配合原料としてその中に含まれる Fe_2O_3 および CaO の比 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が $0.76 \sim 0.84$ の範囲内であるものを用いて焼結することを特徴とする、焼結鉱の製造方法。

【請求項 2】

前記焼結配合原料に含まれる Fe_2O_3 および CaO の $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を $0.76 \sim 0.80$ にすることを特徴とする、請求項 1 に記載の焼結鉱の製造方法。

10

【請求項 3】

前記焼結配合原料に含まれる $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を $0.76 \sim 0.84$ に調製した Fe_2O_3 および CaO を、前記 Fe_2O_3 および CaO 以外の焼結配合原料の造粒中の後段から添加することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の焼結鉱の製造方法。

【請求項 4】

焼結配合原料としてその中に含まれる Fe_2O_3 および CaO の比 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が $0.76 \sim 0.84$ の範囲内であるものを用いて焼結することで、還元粉化性の焼結鉱を得ることを特徴とする、焼結鉱の粉化抑制方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、直接還元プロセスや高炉プロセス用原料として用いられる、還元粉化特性に優れた焼結鉱の製造方法および粉化抑制方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

製鉄業で用いる高炉は、炉頂より鉄源である塊鉱石や焼結鉱等をコークスと共に装入する一方、炉下部からは還元ガスを吹込むことで、前記鉄源を溶融、還元して溶銑を生産する設備である。還元ガスと鉄源との反応を促進させるには、高炉内で十分な量のガスが流れるようにすることが必要であり、炉内の通気性を向上させることによって、溶銑の生産率を向上させてコストの低下を図ることが重要である。

30

【0003】

一般に、前記焼結鉱は高炉内での還元により強度が低下し、粉化しやすくなることが知られており、これを還元粉化と呼んでいる。高炉での通気性を高めるには、特に原料となる焼結鉱の粉化を抑えることが必要であり、上記還元粉化を抑制することが志向される。

【0004】

一方、近年では、 CO_2 削減のために開発された向流層型の直接還元プロセス (MIDREX: 登録商標) では、高炉プロセスと同様に通気性が重要であり、特に還元中の粉化が増加すると炉内で塊成化するクラスタリングが生じ、そのクラスタリングが原料の排出を悪化させ、重大な操業トラブルの要因となる可能性が高い。

40

【0005】

そのため、従来の直接還元プロセスおよび高炉プロセスともに、原料として還元粉化しないような焼結鉱が求められている。焼結鉱の還元粉化は、該焼結鉱中のヘマタイトが還元中にマグネタイトとなり、体積膨張を招いて亀裂が入り、強度低下や粉化促進の原因となることが知られている。そこで、従来、焼結鉱の還元粉化を抑制する方法として、2 次ヘマタイトを抑制する技術が提案されている。

【0006】

2 次ヘマタイトの生成を抑制する技術として、特許文献 1、2 では、マグネタイト鉱石をマイクロウェーブ照射によって焼結する技術を提案しており、このような焼結法によりマグネタイト主体の焼結鉱の製造が可能となるとしている。また、特許文献 3 では、焼結

50

鉱中のヘマタイトを減らしてウスタイトへ還元することで、２次ヘマタイトを含むヘマタイト量を低減する技術が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０２０－４１２２２号公報

【特許文献２】特表２０１８－５１０９７０号公報

【特許文献３】特開２００３－２９３０４５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００８】

しかしながら、特許文献１、２に開示された方法では、鉄源として市場で流通量が少ないマグネタイト（ Fe_3O_4 ）系鉱石にしか適用できず、設備およびランコストが高額になりがちになるという問題があった。また、特許文献３に開示された方法では、鉄源の還元還元ガスを使用する必要がある。そのため、焼結機に還元装置を備えさせる必要があり、還元のためのランニングコストが大きくなる問題があった。

【０００９】

本発明の目的は、高額な設備投資を必要とせず、原料設計・温度制御により低還元粉化性の焼結鉱を得ることができる焼結鉱の製造方法および粉化抑制方法を提案することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【００１０】

前述した従来技術が抱えている問題点を解決し、前記目的の実現に向けた研究の中で、発明者らは、まず、 Fe_2O_3 、 CaO の状態図（図１参照）に着目した。そうした中で、融液から固相が晶出するときの、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を調整することで、主にカルシウムフェライトが晶出する領域が存在することが判った。しかし、焼結鉱は通常、焼結機から出た後冷却機で冷やされて室温に戻るため、結局ヘマタイトが晶出すると考えられることから、これまでは上記領域での焼成は行われていなかったのである。

【００１１】

30

そこで、本発明では、焼結機が急速に冷却するプロセスであることに着目し、上記晶出するカルシウムフェライトがヘマタイトに変わる前に冷却することで、２次ヘマタイトの生成を低減する方法を開発した。具体的には、温度や成分について種々検討する他、焼成前の擬似粒子の表面を前述したように成分調整することで、還元粉化性（ RDI ）が低減可能になることを見出した。

【００１２】

即ち、本発明は、焼結配合原料を造粒して焼結用造粒原料を作製し、その焼結用造粒原料を焼成して焼結鉱を得る焼結鉱の製造方法において、前記焼結配合原料としてその中に含まれる Fe_2O_3 および CaO の比 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が $0.76 \sim 0.84$ の範囲内であるものを用いて焼結することを特徴とする、焼結鉱の製造方法である。

40

【００１３】

また、本発明は、焼結配合原料としてその中に含まれる Fe_2O_3 および CaO の比 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ が $0.76 \sim 0.84$ の範囲内であるものを用いて焼結することで、低還元粉化性の焼結鉱を得ることを特徴とする、焼結鉱の粉化抑制方法である。

【００１４】

なお、前記のように構成される本発明に係る焼結鉱の製造方法においては、

（１）前記鉄源原料に含まれる Fe_2O_3 および CaO の $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を $0.76 \sim 0.80$ にすること、

50

(2) 前記焼結配合原料に含まれる $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を 0.76 ~ 0.84 に調製した Fe_2O_3 および CaO を、前記 Fe_2O_3 および CaO 以外の焼結配合原料の造粒中の後段から添加すること、
がより好ましい態様となる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、焼結配合原料に含まれる Fe_2O_3 および CaO に着目し、これらの比すなわち $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を 0.76 ~ 0.84 にすることで、高額な設備投資を必要とすることなく、低還元粉化性の焼結鉱を得ることができるようになる。また、本発明によれば、比較的 low での投資が可能な造粒プロセスの採用、2 次ヘマタイトの抑制を行うことができる。なお、本願で記載している $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比は重量比である。 10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】 Fe_2O_3 および CaO についての状態図である。

【図 2】 (a)、(b) は、本発明の製造方法で製造した焼結鉱における粒子の状態の一実施形態を説明するための図である。

【図 3】 (a)、(b) は、本発明の製造方法で製造した焼結鉱における粒子の状態の他の実施形態を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0017】

以下、本発明に係る焼結鉱の製造方法および焼結鉱の粉化抑制方法について説明する。

図 1 は、焼結鉱の Fe_2O_3 および CaO についての状態図を示すものである。通常の焼結鉱は、 Fe_2O_3 および CaO を含む造粒後の焼結造粒原料を、昇温、降温して焼成することにより、図 1 に示すような成分構成のものになる。ここで、図 1 中の (1) のルートを経るときは、約 1350 以上まで昇温するとマグネタイト生成領域となり、焼結鉱中の残存ヘマタイトがマグネタイトとなる。そこから降温すると、そのマグネタイトはヘマタイトに変わり、さらに約 1350 以下からヘマタイトが晶出する。この晶出したヘマタイトを 2 次ヘマタイトと呼ぶ。2 次ヘマタイトは、その形状、組成から還元粉化を悪化させることが知られている。なお、図 1 中 (2) の低温焼成のルートでも同様であり、溶融物が少なく晶出量を抑制できるものの、降温過程で 2 次ヘマタイトが生成してしまう。 30

【0018】

ここで図 1 の状態図について詳細に検討すると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比が 0.74 ~ 0.85 領域でかつ焼成温度が 1150 ~ 1200 近傍では、ヘマタイトが晶出しないことが判明し、本発明ではその点に着目した。すなわち、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比が 0.74 ~ 0.80 の領域では、初晶として CF (モノカルシウムフェライト) が生成し、その後も C_2F (ダイカルシウムフェライト) が晶出する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比が 0.80 ~ 0.85 の領域では、初晶としてヘマタイトが晶出するものの、1200 以下となると、上記同様 CF および C_2F 安定相になる。 40

【0019】

そこで、本発明では $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を 0.74 ~ 0.85 にすることで、ヘマタイトを晶出させないが、晶出してもその後カルシウムフェライトが生成する組成での焼成により 2 次ヘマタイトを抑制する方法に着目した。そして、以下に記載するような試験を行い、焼結鉱の粉化を抑制するのに有効な焼結鉱の製造方法を見出した。

【0020】

そもそも、焼結原料の造粒粒子は表面から熱せられるプロセスであることから、粒子表面は上記組成に、内部はヘマタイト主体組成の造粒物をつくる方法について検討した。そ 50

して、以下に記載するような試験を行ったところ、熔融する造粒粒子表面では２次ヘマタイトが生成せず、内部では温度が低く熔融しにくいため、２次ヘマタイトが生成しないことを知見し、本発明に好適な焼結鉱の製造方法を見出した。

【００２１】

図２（ａ）、（ｂ）は、それぞれ、本発明の製造方法に従って製造した焼結鉱における粒子の状態の一実施形態を説明するための図であり、図２（ａ）は複数の粒子１から構成される焼結鉱２を示し、図２（ｂ）は焼結鉱２を構成する１つの粒子１を示している。図２（ａ）、（ｂ）に示す例では、 Fe_2O_3 および CaO の $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を０．７６～０．８４に調製した焼結配合原料を造粒して焼結用造粒原料を作製し、その後その焼結用造粒原料を焼成して得た焼結鉱２およびそれを構成する粒子１を示している。本例において、粒子１は単一の層から構成されている。なお、本例において、 Fe_2O_3 および CaO の $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比は、０．７６～０．８０であることが好ましい。

10

【００２２】

図３（ａ）、（ｂ）は、それぞれ、本発明の製造方法に従って製造した焼結鉱における粒子の状態の他の実施形態を説明するための図であり、図３（ａ）は複数の粒子１１から構成される焼結鉱１２を示し、図３（ｂ）は焼結鉱１２を構成する１つの粒子１１を示している。図３（ａ）、（ｂ）に示す例では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を０．７６～０．８４に調製した Fe_2O_3 および CaO 以外の焼結配合原料の造粒中の後段から、 Fe_2O_3 および CaO の $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を０．７６～０．８４に調製した原料を添加して焼結用造粒原料を作製し、その後その焼結用造粒原料を焼成して得た、焼結鉱１２およびそれを構成する粒子１１を示している。本例において、粒子１１は、ヘマタイト主体の内層１３と $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ 比を０．７６～０．８４に調製した外層１４とから構成されている。

20

【実施例】

【００２３】

< 試験１ >

以下の表１に記載の各種配合を行った焼結配合原料（鉄鉱石、石灰石、返鉱、粉コークス）と水（造粒物が７．５％となる水分）をドラムミキサーに入れ、合計５分間造粒を行い、焼結用造粒原料を作製した。表１中、鉱石Ａとしては南米北部鉱を用い、鉱石Ｂとしては南米南部鉱を用い、鉱石Ｃとしては豪州鉱を用いた。

30

【００２４】

【表１】

	鉱石A (mass%)	鉱石B (mass%)	鉱石C (mass%)	石灰石 (mass%)	生石灰 (mass%)	返鉱 (mass%)	粉コークス (外数)(mass%)
比較例1	96.8	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	5.0
比較例2	38.0	20.0	10.0	10.0	2.0	20.0	4.5
実施例1	86.8	0.0	0.0	0.0	13.2	0.0	5.0
実施例2	82.1	0.0	0.0	0.0	17.9	0.0	4.7
実施例3	36.0	23.0	2.0	15.0	4.0	20.0	4.9
実施例4	35.0	20.0	2.0	10.0	13.0	20.0	4.5

40

【００２５】

その後、焼結用造粒原料を、鍋試験機を用いて焼成して焼結鉱を得た。焼成は、風量を $1.2 \text{ m}^3 / \text{min}$ と一定にした状態で行った。得られた焼結鉱の化学分析および還元粉化試験を行った。還元粉化試験は、JIS M 8720に規定された方法に従って行い、各焼結鉱の還元粉化指数（RDI）を求めた。焼結鉱の成分およびRDIを以下の表２に

50

示す。

【 0 0 2 6 】

【 表 2 】

	T.Fe (mass%)	Fe ₂ O ₃ (mass%)	FeO (mass%)	CaO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	Fe ₂ O ₃ /(Fe ₂ O ₃ + CaO)比	RDI
比較例1	65.5	75.3	16.6	3.8	2.0	0.95	49.4
比較例2	57.4	75.9	5.5	10.1	5.1	0.88	31.6
実施例1	56.5	69.3	10.3	12.7	6.0	0.84	16.4
実施例2	55.2	70.1	7.9	18.1	1.9	0.80	8.9
実施例3	53.8	67.0	8.9	15.2	5.0	0.82	9.9
実施例4	50.1	62.7	6.0	20.8	4.5	0.76	7.7

10

【 0 0 2 7 】

表 2 の結果から、実施例 1 では $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比を 0.84 にすることで、比較例 1、2 と比べて RDI が改善していることがわかる。さらに、実施例 2 ~ 4 では $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比を 0.76 ~ 0.80 とすることで、RDI が 10 を下回りさらに改善していることがわかる。なお、 $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比を 0.76 未満とした場合は、高融点である石灰同士が隣接しあい、焼結プロセスでは高温となる時間が短いために溶融が進まず、非常に脆弱な焼結鉱しか得ることができなかった。

20

【 0 0 2 8 】

< 試験 2 >

試験 1 で用いた比較例 2 と同じ原料条件で、 $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比が 0.76 ~ 0.84 となる原料を、 $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比を 0.76 ~ 0.84 に調製した Fe_2O_3 および CaO 以外の焼結配合原料の造粒後半で添加し、焼結鉱を構成する粒子において、 $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比が 0.76 ~ 0.84 となる外層として被覆層を設けた場合の効果について検討した。

30

【 0 0 2 9 】

試験 2 では、粉コークスを除いた原料のうち 25 % の質量 (乾燥ベース) にあたる原料が、焼成後 $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比が 0.8 となるように配合した。ここで、Fe は Fe_2O_3 または FeO (マグネタイトとして存在) となることが想定されるが、本試験では比較例 2 として FeO が 5.5 % となると仮定して配合した。FeO は、表 2 からわかるように、おもに 0 ~ 20 mass % をとると想定できる。また、焼成後の FeO から、被覆された原料の焼成後 $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比が推定可能である。具体的には、焼成前後で T.Fe は変わらないため、焼結配合原料中の T.Fe から焼成後に測定された FeO の割合からの FeO 由来の Fe' を計算し、鉄は全て 2 価、3 価の鉄イオンとなると仮定すると、 $T.Fe - Fe'$ を Fe_2O_3 由来の Fe* と

40

【 0 0 3 0 】

配合に使用した原料の成分、および、上記の方法で計算した焼成後の Fe_2O_3 と $Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 + CaO)$ 比の計算値を、以下の表 3 に示す。

【 0 0 3 1 】

50

【表 3】

	原料の分析値				計算値	
	T. Fe (mass%)	SiO ₂ (mass%)	CaO (mass%)	LOI	焼成後のFe ₂ O ₃ (mass%)	Fe ₂ O ₃ /(Fe ₂ O ₃ + CaO)比
全原料の平均	51.7	4.6	9.0	9.9	75.3	0.88
主原料	54.0	3.2	7.1	9.7	78.8	0.91
被覆原料	44.8	8.7	14.9	10.4	64.7	0.80

注)ここで、焼成後のFe₂O₃の値が表2の値と異なるが、これは計算値と実測値との誤差である。

10

【0032】

試験2では、全体の75mass%あたる主原料（第1の焼結配合原料）と水（最終造粒物が7.5mass%となる水分）をドラムミキサーに入れ、合計4.5分間造粒を行い、その後被覆原料（第2の焼結配合原料）を添加し0.5分間造粒し、焼結用造粒原料を作製した。その後、焼結用造粒原料を、鍋試験機を用いて焼成した。焼成は、風量を1.2m³/minと一定にした状態で行った。以下の表4に、比較例2の焼結鉱のRDIとともに、上記被覆方法で焼結用造粒原料を作製し、その後焼成して得た実施例5の焼結鉱のRDIを示す。

20

【0033】

【表 4】

	RDI
比較例2	31.6
実施例5	24.3

【0034】

表4の結果から、比較例2と実施例5を比較すると、Fe₂O₃およびCaOのFe₂O₃/(Fe₂O₃+CaO)比が0.76~0.84を満たさない0.91である主原料からなる内層を、Fe₂O₃およびCaOのFe₂O₃/(Fe₂O₃+CaO)比が0.76~0.84を満たす0.8である原料からなる外層を被覆することで、被覆層を設けてなる実施例5の焼結鉱のRDIが比較例2の焼結鉱のRDIよりも改善されることがわかる。

30

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明に係る焼結鉱の製造方法および粉化抑制方法は、焼結鉱に限られず、Fe₂O₃およびCaOを含有する製鉄原料において、とくに還元粉化特性の抑制が必要な原料に対しても、同様に応用が可能である。

40

【符号の説明】

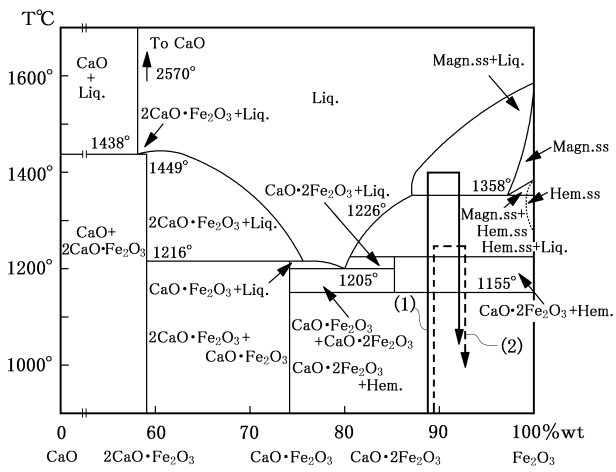
【0036】

- 1、11 粒子
- 2、12 焼結鉱
- 13 内層
- 14 外層

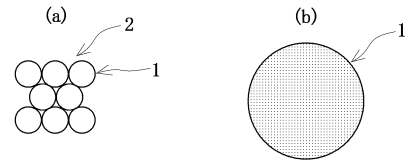
50

【 図 面 】

【 図 1 】



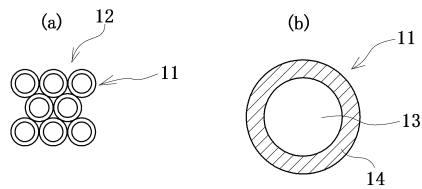
【 図 2 】



10

20

【 図 3 】



30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) KA06