

鉄鋼製錬プロセス由来極微小粒子状物質の 排出抑制原理の解明

東北大学 環境科学研究科*

丸岡 大佑

1. はじめに

微小粒子状物質（Fine Particulate Matter, PM_{2.5}）は、大気中に浮遊している空気動力学径が 2.5 μm 以下の小さな粒子を指す。粒度が極めて小さいため、人間の肺に直接取り込まれ炎症反応をおこしたり、血液中に混入したりする恐れが指摘されている¹⁾。大気中の PM_{2.5} の沈降速度は極めて遅いため、発生源から離れた場所でも汚染の影響を受けやすく、国際的な越境汚染の原因となっている。粒子状物質は、その発生過程により人為起源と自然起源の 2 つに大別できる³⁾。自然起源は砂埃や海水、噴火等が考えられ、人為起源はボイラーや焼却炉などから排出される煤煙、土砂の破碎施設などから発生する粉塵および自動車や船舶からの排ガスなどである。人為起源のうち、製鉄所は PM_{2.5} の主要な固定粉塵発生施設の 1 つである。図 1 に 2015 年の中国の工業部門における各業態を起源とする粉塵発生量を示す²⁾。年間発生量約 1,230 万トンの内、6.5%が鉄鋼業由来とされており、特に鉄鉱石焼結プロセスから発生するダストは鉄鋼業全体における発生量の 41%を占めるとされる³⁾。日本でも年間約 1 億トンの焼結鉱を製造しており、PM_{2.5} の発生挙動および除去等に関する検討は重要である。

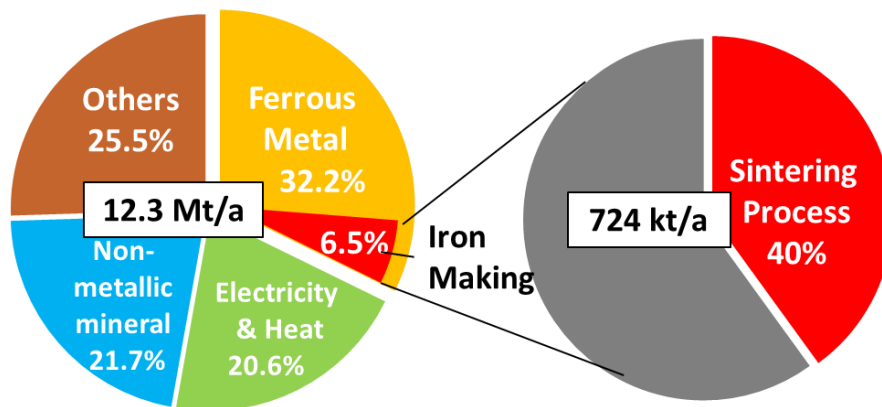


図 1. 中国における各工業部門別の粉塵排出割合 (2015).²⁾

鉄鋼製錬における高炉法は高生産効率、安定操業のため、炉内の通気性確保が重要であり、装入原料には十分な冷間および還元後強度が必要である。一方、低還元材操業のために、高被還元性も求められる。これらを満足する鉄源として、わが国では焼結鉱が広く使用されており、焼結鉱を製造工程を鉄鉱石焼結プロセスとよぶ。図 2 に鉄鉱石焼結プロセスの模式図を示す。焼結鉱の原料は数 mm オーダの粉状鉄鉱石、粉コークス、石灰石および焼結後一定の大きさ以下の返鉱などが用いられる。これらの原料をドラムミキサーに装入し、同時に水分を添加して、

微粉試料を顆粒状の疑似粒子(Quasi-particles)と呼ばれる状態に造粒する。造粒した原料は、焼結機パレットに連続的に装入され、原料充填層を形成する。パレットは 2~3 m/min 程度の速度で移動し、点火炉のバーナーによって上層部の粉コークスが着火する。着火後、コークスの燃焼が始まり、焼結機下面のウインドボックスからの吸引で焼結層表面から空気が引かれることで、充填層の上部から下部へと反応が進行する。一連の反応を経過した排ガスは、ウインドボックスに引かれて排ガス処理システムを通過後、大気中に放出される。燃焼が充填層下部まで到達すると焼結は完了し、塊成された焼結体をシンターケーキと呼ぶ。パレットが他端まで到達すると、シンターケーキはパレットから落下、粉碎され、一定の粒径（一般的に 5 mm）以上の焼結鉱が高炉に供給され、それより小さい粒度のものは返鉱として再び焼結原料となる。

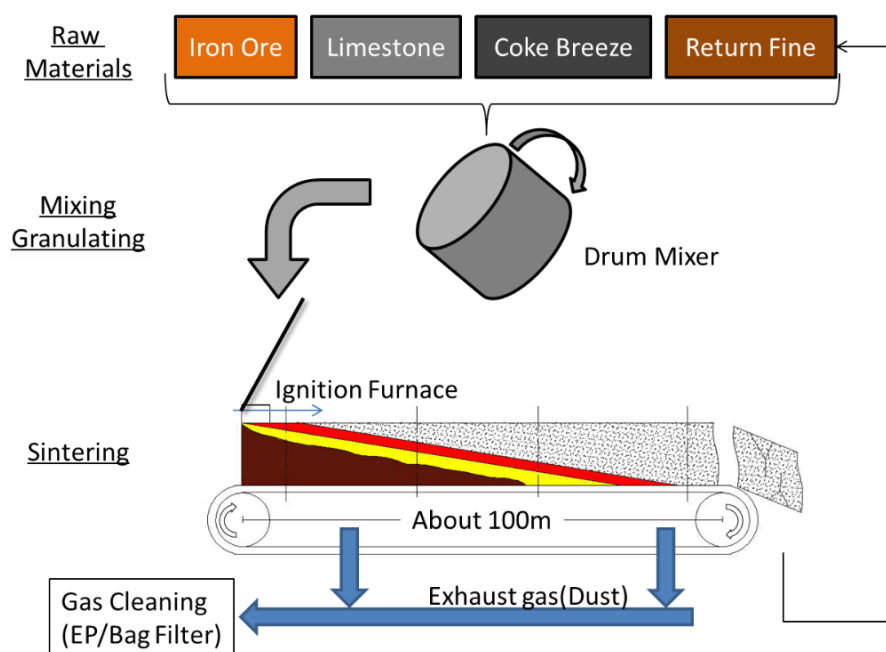


図 2. 鉱石焼結プロセスの模式図

充填層は上から焼結完了帯(Sinter zone)、燃焼熔融帯(Combustion zone)、乾燥仮焼帯(Drying & preheating zone)および湿潤帯(Wet zone)に分けられる。湿潤帯は水分を含んだ疑似粒子が充填されており、上部から湿潤高温ガスが侵入することで水蒸気が飽和温度より低い温度で凝縮している。乾燥仮焼帯は燃焼熔融帯が下部へ移動する際、上部からの熱で下層原料中の水分が蒸発し、その後、鉱石の結晶水や石灰石の炭酸ガスなどの揮発成分を熱分解し、蒸気やガスを放出する。燃焼熔融帯ではコークスが燃焼し始め、コークスの燃焼熱と上部の燃焼熔融帯からの伝熱により疑似粒子が加熱され温度が急上昇する。やがて原料の一部分から融液が生成し、固液共存となる。コークスの燃焼が終了した後、上部の熔融帯が空気に冷却され、融液が凝固し、原料が塊成したシンターケーキとなる領域が焼結完了帯である。

焼結機には通常、排ガス処理設備として集塵プロセスおよび脱硫・脱硝装置が設置されている。多くの実機焼結機で稼働している集塵設備（電気集塵機、一部バグフィルタ）では、最大 99 mass%のダスト除去効率を実現しているが、PM2.5 を完全に除去することは困難であり、集

塵後の排ガス中ダスト粒子の約 90%を PM2.5 が占めるという報告もある⁴⁾。焼結機から発生する PM2.5 は、Fe、Si、Al を主要元素とする粒子の他、K、SO₃、Cl 等を含む粒子も多く存在し、さらに Pb などの重金属元素や未燃炭素を含有するものも報告されている^{5),6)}。

ラボスケールにおける PM2.5 の発生挙動に関する実験的検討についてはいくつか報告例がある。Gan *et al*⁷⁾は PM2.5 の発生因子を調査するため小型焼結機を用いた実験を行い、主に焼結層頂の凝結材に着火した直後と焼結後半の 2 段階で微小粒子が生成することを報告している。PM2.5 の元素分析の結果、着火直後には Fe が、焼結後半では Cl、K や S などの成分が多く含有することを明らかにしている。小林ら⁸⁾は本プロセス中のアルカリ金属元素の遷移挙動を調査し、上部から発生した NaCl が下部へ移動する途中に原料中の K⁺と反応し、KCl になって排出されると報告している。

以上の既往の研究は、いずれも実機焼結機あるいは鍋試験を用いて検討されており、焼結層内の各原料の賦存状態を考慮した検討は行われていない。そこで我々の研究グループでは、コークスを核粒子とした疑似粒子（S 型疑似粒子）を用いて、発生した粒子状物質の粒度分布および組成に対する原料への石灰石配合率の影響について検討した⁹⁾。結果として、PM2.5 捕集量は CaO 20%で著しく増加した。S 型疑似粒子はコークス核粒子の周囲に Fe₂O₃ と CaO を主成分とする混合粉（付着粉層）が配置された構造であり、コークス核粒子の燃焼反応が進行して温度が上昇すると、CaO-Fe₂O₃ 系の低融点組成の融液が生成する。一方、コークス表面では CO ガス発生を伴う炭素酸化反応と融液中鉄酸化物の熔融還元反応が同時に進行する。付着粉層中の気孔内に存在する気体の膨張も考えられ、いずれも融液内での激しい気泡の生成と成長を促進する。このようにして生成した気泡が一定の大きさに達した段階で破裂し、多量の液滴が生成するメカニズムを提案した。

粒子状物質の発生割合が多いのは-0.25 μ m の粒子(PM0.25)であり、これらの粒子の増加は排ガス循環装置の負荷増大に繋がる。PM0.25 を効果的に低減するためには、焼結層内の各原料の賦存状態を考慮した生成挙動に対する基礎的知見のさらなる蓄積が望まれる。そこで本研究では低粒度の PM0.25 を含めた微小粒子ジュ物質を多段階に捕集可能なカスケードインパクトを用い、原料中のコークス賦存状態を変化させた焼結実験を実施して、発生した PM0.25 の粒度分布および平均元素組成に関する比較・検討等を行うことを目的とする。

2. 実験方法

原料には豪州産および南米産鉄鉱石、石灰石およびコークスを用いた。いずれも乳鉢で粒径 0.15 mm 以下まで粉砕して使用した。コークスは乳鉢を用いて粉砕後、粒径 1.68-2.36 mm に篩分した。造粒後の焼結原料賦存状態をモデル化するため図 3 に示すような S 型疑似粒子、コークス単味の疑似粒子（S'型疑似粒子）およびアルミナ球を核とした疑似粒子（ACP, Alumina Cored Pellet）を造粒した⁹⁾。まず 2 種の鉄鉱石を質量比 1:1 で混合し、鉄鉱石中 Fe₂O₃ と石灰石中 CaO の重量比が 8:2 となるように石灰石を混合した。得られた疑似粒子は粒径 2.8-3.36 mm に篩分した。S'型コークスは、粒径 1.68-2.36 mm に篩分したコークスをそのまま用いた。後述の試料充填層中の試料密度を各実験で一定にするため ACP も合わせて調製した。

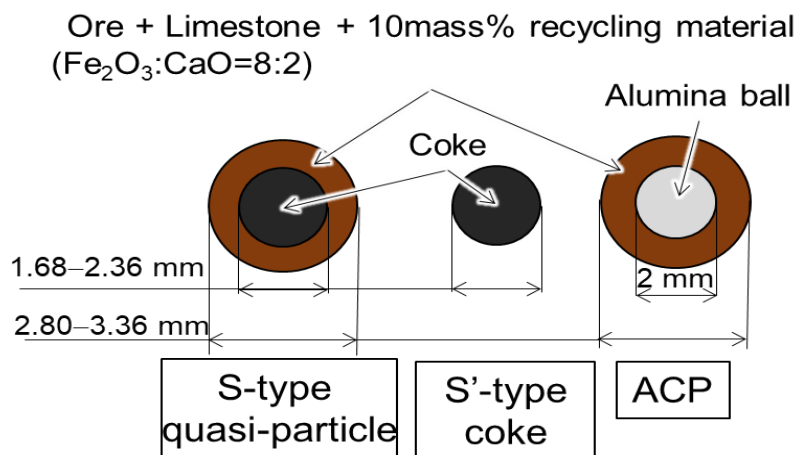


図 3. S 型および S'型疑似粒子と alumina cored pellet (ACP)の模式図.

図 4 に本研究で使用した焼結シミュレータの模式図を示す。本装置は、高さ 300 mm の縦型電気炉 2 つを接続したもので、反応管は内径 35 mm のアルミナ製である。N₂ および N-21%O₂ ガスの流量はそれぞれマスフローコントローラで制御され、反応管上部から試料充填層を通り、反応管下部から排出される。排出ガスのうち、20 NL/min をポンプによってカスケードインパクトに導入し、微小粒子状物質のサンプリングを行うことが可能である。

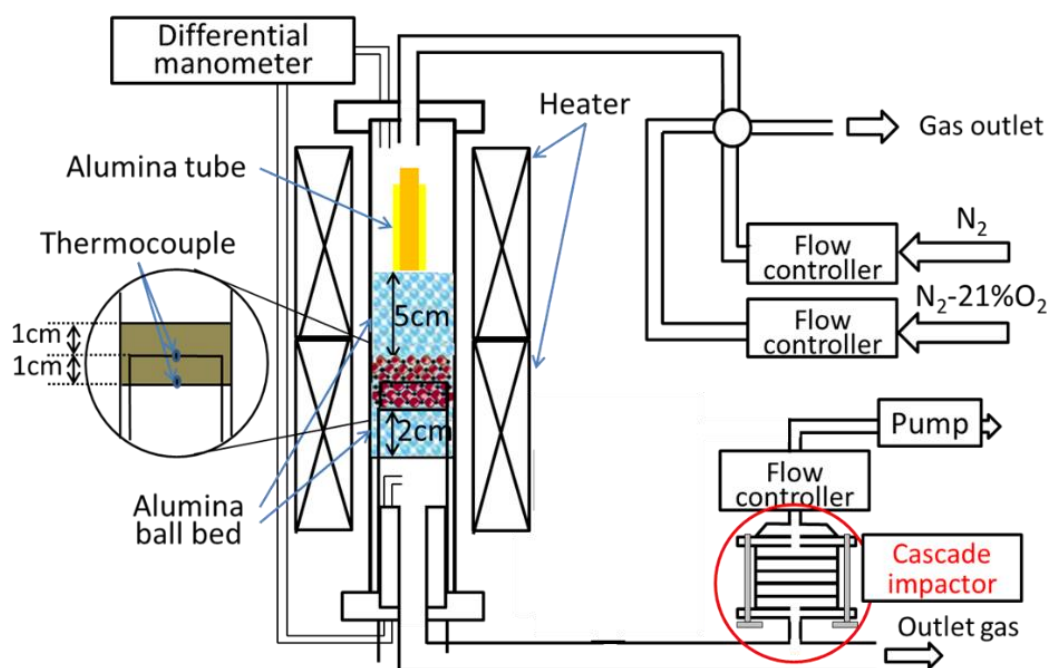


図 4. 焼結シミュレータの模式図

実験方法として、まず直径 35 mm、高さ約 20 mm の試料充填層に S 型疑似粒子と ACP、スペーサとして用いた直径 2 mm のアルミナ球を混合し、均一になるように充填した。S' 型コークスを用いた実験でも、試料量およびコークス量が同じになるように S' 型コークスと ACP およびアルミナボールを充填した。試料充填層からの熔融物落下を防止するため、試料層下に

層高 20 mm のアルミナボール充填層を設置し、また導入ガスの予熱のため、試料層上部に層高 50 mm のアルミナボール充填層およびアルミナ管を設置した。测温は、試料充填層の中心および底面に配置した R 型熱電対により行った。試料層を N₂ ガス雰囲気中で 900℃ まで予熱後、N₂-21% O₂ の混合ガスに切り替え、炭材の燃焼を開始した。燃焼開始後 150 s まで、サンプリング装置のカスケードインパクトを用いて微小粒子状物質を段階的に捕集した。

図5にカスケードインパクトによる微小粒子の捕集過程の模式図を示す。カスケードインパクト内においてガスは一定流速でノズルを通過し、慣性力の影響を受けてガス中の粒子がフィルタに衝突する。この時、一定粒度以上の粒子はフィルタに捕集され、小さい粒子は気流と共に次のノズルに移動する。後段のノズル径は小さくなっており、ノズル通過時にガス流速が上昇することでより低粒度の粒子がフィルタに捕集される。本実験で使用したカスケードインパクトは、それぞれ空気動力学径が+8.5, 5.7, 3.9, 2.5, 1.25, 0.76, 0.52, 0.33, 0.22, 0.13, 0.06, -0.06 μm の計12段階の粒度の粒子を捕集した。

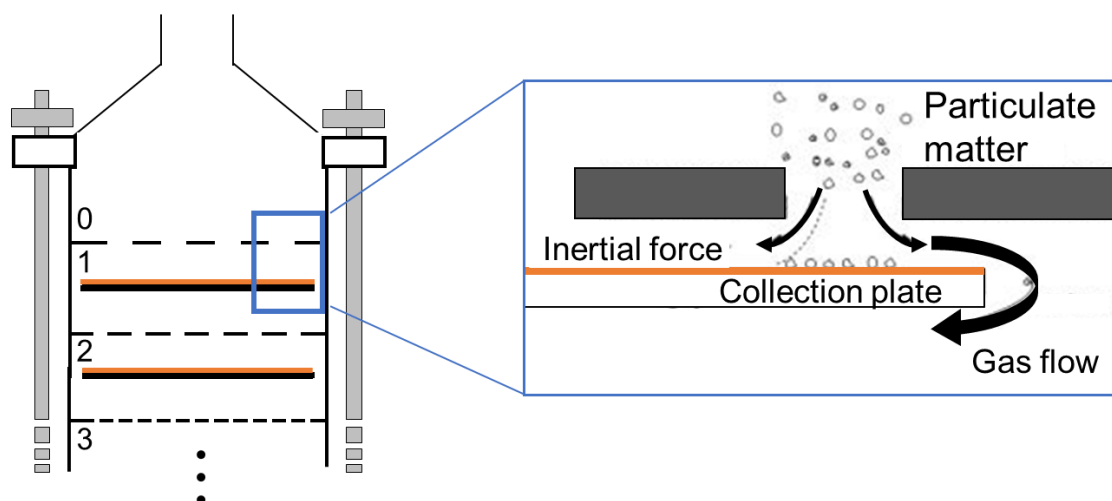


図 5. カスケードインパクトによる粒子捕集過程の模式図

PM を捕集したフィルタに対して重量測定および SEM-EDX による元素分析を行った。サンプリング前後のフィルタの重量変化を定量し、(1)式により各粒度における排ガス中粒子の質量濃度を算出した。

$$C_i = \frac{M_i}{\int Q dt} \quad (1)$$

ここで、 C は排ガス中粒子の質量濃度 (mg/m³)、 M は各フィルタの重量変化 (mg)、 Q はサンプリング流量 (m³/s)、 t はサンプリング時間 (s)である。

各フィルタに捕集された微小粒子状物質に対して、SEM-EDX による微構造観察及び元素分析を行った。図 6 (a), (b)に実験前後のフィルタ外観写真を示す。例として $d_{50} = 0.52 \mu\text{m}$ の微小粒子を捕集したフィルタを示す。粒子は斑点状に集中してフィルタへ捕集される。画面全体に粒子が存在するように SEM 像を撮り、EDX による面分析から各元素の定量分析を行った。

以上の操作を各フィルタに対して 5 点行い、平均化することで捕集粒子の平均元素組成を算出した。

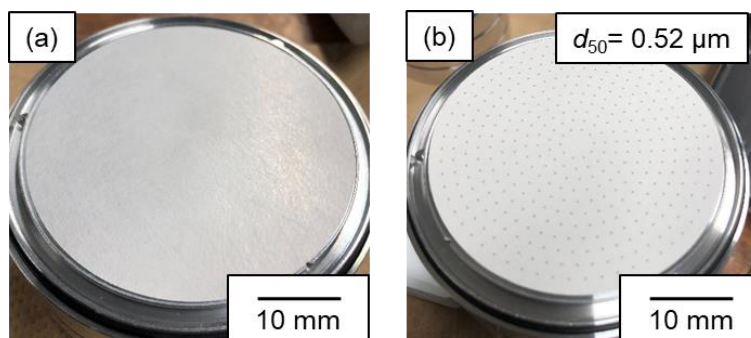


図6. カスケードインパクトのフィルタ表面 (a)実験前 (b)実験後

3. 実験結果及び考察

図 7 に S 型および S'型疑似粒子を用いた焼結実験により捕集された粒子の粒度分布を示す。S'型疑似粒子を使用した条件において捕集した $0.06\ \mu\text{m}$ の粒子は、捕集粒子が少なく EDX による元素分析が困難であったため未測定である。Fig.8 よりいずれの条件でも $+8.5\ \mu\text{m}$ 粒子の質量濃度が大きく、それ以下では低下する。これは実験中に疑似粒子あるいは ACP から脱落した原料が捕集されていると考えられる。SEM による微構造観察より一次粒子に相似した形態が観察されており、観察結果からも原料粒子であると考えられる。

$1.25 - 0.52\ \mu\text{m}$ の粒度範囲に着目すると、S 型疑似粒子では質量割合が大きい。一方、S'型疑似粒子では低い質量濃度で推移している。組成分析結果から、S 型疑似粒子を用いた条件における $0.76 - 0.33\ \mu\text{m}$ の粒子では Fe の割合が最も高く、次いで Ca、Si および Al の割合が高かった。同粒度の粒子を観察した SEM 像からは熔融後、凝固した様子が認められることから、鉄鉱石や石灰石に由来するヘマタイトやカルシウムフェライトが微小液滴として排出後、凝固し

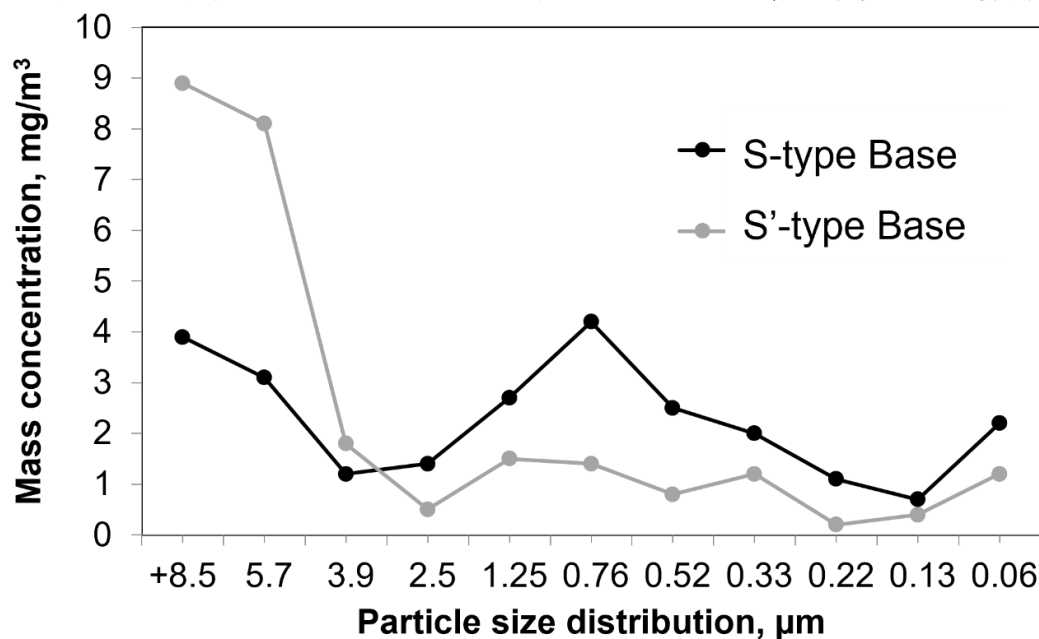


図 7. S 型および S'型疑似粒子を用いた焼結実験により捕集された粒子の粒度分布

て Fe および Ca として検出されたと考えられる⁹⁾。Si および Al 濃度が高い粒子は主にコークス灰分に由来し、一部、脈石成分の高い鉱石粒子に起因する可能性が考えられる。S'型では S 型と比較して Fe および Ca の割合が低く Si および Al の割合が高かった。Fe₂O₃ および CaO は低融点化合物であるカルシウムフェライトを生成するため、脈石成分由来の Si および Al と比較して、コークスの燃焼による温度上昇の影響を強く受けたと考えられる。S'型疑似粒子ではコークスと原料が S 型と比較して遠隔配置されており、酸化鉄および石灰石由来の微粒子の発生が抑制された結果、0.76-0.33 μm の粒子が減少したと考えられる。

PM0.25 および 0.33 μm の粒度の捕集粒子に着目すると、また S 型疑似粒子の条件では -0.06 μm の質量濃度で高くなっている。またいずれも S'型疑似粒子の方が S 型よりも粒子の質量濃度が小さい。そのため 0.76-0.33 μm の粒子と同様に、コークスが核となる疑似粒子が存在することで、PM0.25 も低下することを示唆する。粒子の平均組成に着目すると、粒径が小さくなるにしたがい S および Na の割合が高くなった。これは硫酸塩化合物である Na₂SO₄ を主成分として、CaSO₄ や K₂SO₄ 等が排出されているためであると考えられる。硫黄の供給源は主にコークスであり、Na、K および Ca は主に鉄鉱石および石灰石由来であるため、コークスと原料が遠隔配置される条件が PM0.25 の発生抑制にも効果的であることを示唆する。

4. まとめ

焼結プロセスにおける粒子状物質の排出量を抜本的に低減させるには、焼結層内の各原料の賦存状態を考慮した排出挙動に対する基礎的知見の蓄積が重要である。本研究では充填層内炭材燃焼過程から発生する粒子状物質の排出量削減につながる基礎的知見を得ることを目的として、コークスの賦存状態が及ぼす影響について調査した。

結果として、S 型疑似粒子を用いた焼結実験で捕集された粒子状物質の粒度分布には +8.5、1.25-0.52、0.06 μm の 3 つのピークが確認できる。組成分析の結果から +8.5 μm の粒子は充填層中疑似粒子から脱落した未溶融のコークス片や鉄鉱石粉、脈石成分が主体の粒子、1.25-0.33 μm の粒子は融液生成に伴う気泡破裂現象を生成機構とする鉄鉱石や石灰石に由来する Fe₂O₃、カルシウムフェライト、脈石成分が主体の粒子、およびコークス灰分に由来するシリカ、アルミナが主体の粒子からなると考えられる。また 0.22-0.06 μm の粒子はアルカリ金属硫酸塩が主体の粒子で構成されている。S'型疑似粒子を用いた条件では、+8.5 μm の捕集粒子は S 型と同じ形態や組成であるが、それ以下では S 型の条件よりも捕集粒子は少なくなる。組成分析結果から、1.25-0.52 μm の粒度では S 型と比較して Fe および Ca が少なく、Si および Al が大きくなり、PM0.25 および 0.33 μm では S および Na が比較的小さい。いずれも S'型疑似粒子の調製によって、コークスの燃焼熱によって誘起される化合物の生成が抑制されることによって捕集粒子の低減が起こっており、PM0.25 のような極微粒子を含む微小粒子の低減には、熱源であるコークスと主要な鉄鉱石及び石灰石の遠隔配置が有効であることを示唆する。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所の関係者様から多大なご支援を頂いた。ここに厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) K. H. Kim et al.: *Environment International*, **74** (2015), 136-143.
- 2) Ministry of Environmental Protection of China: Annual Report on Environmental Statistics 2015.
- 3) Y. Y. Zhu et al.: *Emission Control Technologies and Engineering Applications of Sintering Flue Gas*, Metallurgical Industry Press, (2015)
- 4) C. Lanzerstorfer et al.: *International Programme Committee*, Maastricht, (2007), 1
- 5) S. Kasama, et al: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 757.
- 6) Y. Zhao, et al: *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **9** (2015), 1369.
- 7) M. Gan, et al: *ISIJ International*, **55** (2015), 2582.
- 8) K Kobayashi, et al: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1355.
- 9) Z. Ma, et al.: *ISIJ International*, **60** (2020), 1649.