粉粒流動層を用いた転炉微細ダストからの粉鉄の製造[†]

宝田恭之・坂本英徳・前原啓慈*・伊藤 誠**
筒井寛喜***・中川紳好・加藤邦夫

群馬大学工学部 生物化学工学科^{††}

微粒子とガスとの接触操作のために考案した粉粒流動層を用いて、転炉ダスト（サブミクロン～数十 μm 径の酸化鉄）の直接還元を行い、還元鉄微粒子を連続的に得た。転炉ダストの還元率に対する反応温度、媒体粒子層高、ガス流速、水素濃度の影響を調べた。本実験における最適運転条件では、98%の還元率を得ることができた。また、運転中に焼結が起こる反応条件を明らかにし、定常な連続操作ができる範囲を確立した。得られた粉鉄は、空気中で極めて酸化され易い。再酸化防止のための粉鉄の高温処理および低濃度酸素処理の効果を調べた。

緒 言

鉄鋼製造における転炉から鉄1トン当り約20キログラムのダストが発生する^{5,9)}。この転炉ダストのうち比較的大きい粗粒ダストは鉄源として再利用されているが、残り約80%を占めるサブミクロン～数十 μm 径の微細ダストは利用しにくい。この微細ダストをそのままの形で還元し、微細粉鉄を得ることができれば、有効な素材としての利用が可能となる。酸化鉄の還元については、既に多くの研究がなされている^{4,7,10)}が、流動層を用いた転炉微細ダストの連続還元は未だなされていない。これは、一般に、微粒子は付着、凝集性が強く、特に還元鉄の場合は高温下で付着、融着し易いためである、と考えられる。

我々は微粒子の凝集を防ぎながら微粒子とガスとの接触操作を可能とする粉粒流動層を考案している^{2,8,11)}。粉粒流動層システムでは、比較的粒径の大きな媒体粒子が流動化している層内へ微粒子を連続供給する。微粒子は層内で媒体粒子とともに流動化した後、飛び出し現象によって流動層から回収される。粗粒子の流動によって微粒子の凝集を防ぐことができ、しかも連続操作が可能である。SiCの精製²⁾、微粒子の乾燥⁸⁾、石炭の熱分解¹¹⁾等の分野に応用されている。

本研究では粉粒流動層を用いて転炉微細ダストを還元

し、還元鉄微粒子を連続的に得ることを目的とする。はじめに熱天秤を用いて転炉ダストの還元特性を把握し、その後ベンチスケールの連続式粉粒流動層反応器を用いて還元実験を行った。粉粒流動層における転炉ダストの還元率に対する反応温度、媒体粒子層高、水素濃度、転炉ダストのフィード速度の影響を検討した。得られた鉄微粒子は非常に酸化されやすく、空気中で取り扱うことが困難であった。そこで空気中で過度の再酸化を防止することを目的として、得られた還元鉄微粒子に対する高温処理および酸化処理についても検討した。

実 験

1.1 試 料

実験に使用した転炉ダスト（新日本製鉄製）の組成および粒度分布を Tables 1, 2 に示す。転炉ダストは、ほぼウスタイト (FeO) と考えることが出来る。ふるい分けをし、44 μm 以下のものを試料として用いた。平均粒子径は、17 μm である。媒体粒子には16～32 mesh、28～48 mesh および 48～80 mesh のシリカサンドを用い、物性値を Table 3 に示す。反応ガスには水素を用いた。

1.2 装置および方法

はじめに、転炉ダストの還元挙動を把握するため、熱天秤（真空理工、TGD 7000）を用いて還元実験を行った。実験方法は次の通りである。試料（約13mg）を石英セルにはかりとり天秤内に設置した。系内を真空排気の後、窒素置換し、窒素ガスを流しながら反応温度まで昇温する。窒素ガスを水素ガスに切り替え、還元反応を開始した。重量変化より還元速度を求めた。

連続式粉粒流動層実験装置を Fig. 1 に示す。装置は転炉ダストをフィードするマイクロフィーダー、粉粒流動

[†] 1992年11月12日受理；化学工学会第57年会（大阪府立大学、1992年）にて発表

^{††} 〒376 桐生市天神町1-5-1

* 千代田化工建設株式会社 プロセスシステム2部 設計3グループ

** 東芝シリコン(株) 情報システム部 システム担当

*** 三井東圧化学(株) 名古屋研究所 合成研究部

Table 1 Analysis of iron oxide particles

T. Fe	M-Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
70.59	5.35	74.42	12.80	1.44	1.76
wt%					

Table 2 Particle diameter distribution of iron oxide particles

.3	3~6	5~10	10~20	20~30	30~44	44~	μ
10.3	12.7	12.0	38.7	10.7	6.6	9.0	wt%

Table 3 Properties of fluidized medium particles

Particle	D_p [mesh]	mean D_p [μ m]	U_{mf} [m/s]	U_t [m/s]
Iron oxides	325~	16.6	5.3×10^{-4}	4.9×10^{-2}
Silica sand	16~32	750	0.46	5.9
Silica sand	28~48	444	0.16	3.5
Silica sand	48~80	237	0.046	1.9

層反応器，加熱用電気炉，飛び出した転炉ダストを捕集するフィルターから成る。流動層反応器は高さ 430 mm，内径 20 mm のステンレス製である。装置経路内を真空排気した後，窒素で満たし，所定の温度まで昇温した。そして，水素，窒素の混合ガスを流して媒体粒子を流動化させた。系内が安定した後，マイクロフィーダーから転炉ダストを流動層下部に供給し，還元反応を行った。粉粒流動層反応器から飛び出してくる還元鉄微粒子を円筒ろ紙製のフィルターで捕集した。還元率に及ぼす反応温度，媒体粒子層高，水素濃度，転炉ダストのフィード速度，媒体粒子径の影響を検討した。

捕集後の還元鉄の還元率を，以下のように熱天秤（真空理工，TGD 7000）を用いて測定した。窒素雰囲気下のグローブボックス中で捕集した粉鉄（約 20 mg）を石英製のセルにはかりとり，サンプルと空気との接触を避けるため，サンプルをベンゼンで浸した。石英セルを熱天秤内に設置し，系内を真空排気した。窒素を $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ で流し，3 K/s の昇温速度で 473 K まで昇温し，ベンゼンを蒸発させた。その後 3 K/s の昇温速度で 973 K まで昇温した。温度および天秤が安定した後，酸素を導入し，サンプルの重量増加がなくなるまで保持した。その後系内を 373 K 以下まで冷却した後，真空排気，窒素置換し，3 K/s の昇温速度で 973 K まで再び昇温した。水素ガス（ $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ ）に切り替えて重量変化が認められなくなるまで保持し，その際の重量変化をもとに次式より還元率を求めた。

$$X = \{ (m_{\text{Fe2O3}} - m_{\text{sample}}) - 0.329 (m_{\text{Fe2O3}} - m_{\text{Fe}}) \} / \{ 0.671 (m_{\text{Fe2O3}} - m_{\text{Fe}}) \}$$

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ここで， m_{Fe2O3} は測定試料の酸化後の重量， m_{sample} は測定試料質量， m_{Fe} は測定試料の熱天秤内での還元後の重量である。尚，熱天秤による酸化後および還元後の化学形態は，X線回折によって，各々，Fe₂O₃ および Fe であることを確かめた。

還元した粉鉄の空気中での再酸化を抑制することを目的として，熱処理と酸化処理を試みた。熱処理は，得られた還元粉鉄を熱天秤内で窒素雰囲気のもとで 1273 K，10 分間加熱し，窒素雰囲気下で冷却することによって行った。酸化処理は，試料を熱天秤内で窒素で希釈した低酸素濃度（1 vol %）の雰囲気中で，室温にて 1 min 保持することにより行った。処理した試料を空気中で 24 h 放置した後，還元率を測定することによって再酸化の程度を調べた。

2. 実験結果および考察

2.1 熱天秤による還元実験

転炉ダストの還元挙動を把握するために，熱天秤を用いて還元実験を行った。Fig. 2 に種々の反応温度における転化率と反応時間との関係を示す。水素濃度は 80 % である。いずれの温度においても転化率は反応時間とともに増加し，100 % に達した。これまで 973 K 以上の高温域では，80~90 % 程度の転化率で極端に反応速度が遅くなることが認められている⁷⁾。これは，反応前半で粒子の外側に生成する還元鉄層内における水素の拡散が影響するものとされている⁷⁾。Moukassir⁶⁾の結果から，その還元鉄層の厚さは 10~20 μ m 程度であることが示されている。本実験では転炉ダストの還元率はなめらかに 100 % まで達した。これは，本実験で用いた転炉ダストの平均粒径が 17 μ m と細かく，内部まで容易に反応が進行するためと考えることができる。

Fig. 2 の結果を粒子中の FeO の末反応成分に対して 1 次反応速度式にあてはめたところ，反応後期まではほぼ直線関係が得られることがわかった。すなわち，本反応は，初期酸化鉄重量基準で 1 次反応とみなすことができる。そこで反応速度定数を求めアレニウスプロットより活性

Fig. 2 Effect of temperature on reduction of iron oxide powder

Fig. 3 Effect of H_2 concentration on reaction rate

化エネルギーを求めたところ 43.9 kJ/mol となった。Moukassi らはウスタイトから鉄への活性化エネルギーが 46.0 kJ/mol と報告しており⁶⁾、本実験結果とはほぼ一致する。

Fig. 3 には還元反応速度の水素濃度の影響を示す。本実験では、還元速度は、水素濃度にも依存し、水素濃度のほぼ一次に比例した。Fortini らは、酸化鉄の還元速度は水素濃度の 1 次比例すると報告している¹⁾。以上の実験より本実験に使用した粉鉄の還元速度に対して次の実験式を得た。

$$r = kC_{H_2}(1-X) \quad (1)$$

$$k = A_0 \exp(-10.5/RT)$$

2.2 粉粒流動層による還元実験

はじめに媒体粒子を用いず、転炉ダストのみを層内に供給し、還元を試みたところ、ダストは反応器内で凝集し、還元鉄微粒子を回収することができなかった。

そこで、粉粒流動層による還元実験を行った。

種々の反応温度で還元反応を行った結果を Fig. 4 に示す。ガス流速 1.8 m/s 、水素濃度 85% 、層高 $5, 10, 15 \text{ cm}$ である。還元率は温度が上がるにつれて増加し、 973 K 以上ではほぼ頭打ちになった。実験後、流動層内を観察

Fig. 4 Effect of temperature on reduction conversion

Fig. 5 Effect of bed height on reduction conversion

したところ、 973 K 以上の実験においては直径 5 mm 程度の鉄粒子の焼結体が多数認められた。 1173 K では焼結体の量はフィード量のおよそ 20% であり、大きさは直径 8 mm 程度であった。フィード時間が長くなるほど生成した焼結体は媒体粒子中に蓄積し、連続的に粉鉄を得ることが出来なくなった。 953 K 以下の反応温度では、焼結体は認められず定常運転が可能であった。すなわち、粉粒流動層システムを用いて反応条件を選ぶことにより、付着凝集性の強い酸化鉄微粒子を連続的に還元できることが分かった。

Fig. 5 に、還元率に及ぼす媒体粒子層高の影響を示す。反応温度 953 K 、ガス流速 1.8 m/s 、水素濃度 85% である。還元率は層高の増加に伴い高くなり、層高 20 cm で 97% の還元率を得た。層高が高くなるにつれて還元率が増加したのは、転炉ダストの層内滞在時間が長くなるためと考えられる。アルミナ微粒子を用いて常温で行った実験では、微粒子の滞在時間は媒体粒子の層高に比例することを既に報告している³⁾。層高をさらに高くすることによって、さらに高い還元率を得ることが可能と予想される。

Fig. 6 に、還元率に及ぼす水素濃度の影響を示す。反

Fig. 6 Effect of H_2 concentration on reaction conversion

応温度 953 K, ガス流速 1.8 m/s, 層高 15 cm である。還元率は水素濃度の増加とともに高くなった。

また、反応温度 953 K, ガス流速 1.8 m/s で媒体粒子径を変えて実験を行った。16~32 mesh では還元率は 92% であり、28~48 mesh では、還元率は 94% であった。わずかではあるが、媒体粒子径が小さくなると還元率が増加した。媒体粒子が微粒子の平均滞留時間にほとんど影響を及ぼさないことを既に報告¹³⁾しており、還元率増加の原因は良く分かっていない。媒体粒子径が小さくなると比表面積が大きくなり、微粒子の媒体粒子表面での付着、脱離の機会が増加し、酸化鉄微粒子が流動層内でより高分散するためとも思える。また、粒径 48~80 mesh の媒体粒子を用いた場合は、バグフィルター中に媒体粒子も捕集された。ガス流速が媒体粒子の終末速度に近いと媒体粒子も微粒子とともに飛び出してしまふ問題が生ずる。この飛び出しは、ガス流速を下げることで防げるが、酸化鉄微粒子の還元の場合は、後述するようにガス流速が低い領域で凝集、焼結現象が生ずる。したがって、本実験装置では、28~48 mesh の媒体粒子が最適と判断できた。

また、転炉ダストのフィード速度を 20~60 g/h の範囲で実験を行ったところ、還元率は一定でありフィード速度の影響は認められなかった。

以上の結果をもとに、反応速度 953 K, 層高 20 cm, ガス流速 1.6 m/s, 水素濃度 100%, 媒体粒子径 28~48 mesh の条件が本実験範囲内では最適条件と考えられた。その条件下で実験を行ったところ 98% という高い還元率を得ることができた。

ここで、熱天秤と粉粒流動層反応器における還元を比較してみる。反応速度 953 K, 水素濃度 80% の条件の熱天秤における反応速度定数は $2.3 \times 10^{-2} [1/s]$ であった。微粒子はガスに同伴して流れ、流動層内でのガスおよび

Fig. 7 Sintering area

微粒子の移動は押しだし流れであると仮定すると、微粒子の反応時間は流動層内ガスの平均滞在時間を以下の式から求めて、 $2.4 \times 10^{-2} [s]$ となる。

$$\tau = L_f / U_s$$

$$U_s = U_0 / \varepsilon - U_{tFeO}$$

一方、酸化鉄の反応速度は 1 次反応であると仮定し、粉粒流動層反応器における微粒子の層内滞在時間押しだし流れと仮定すると、媒体粒子層高 10 cm, ガス流速 1.8 m/s において還元率は 92% である。そこで、粒子の層内での滞留時間を Eq.(1) より計算すると、110s となった。

以上の結果、粉粒流動層反応器での微粒子の反応時間は、押しだし流れと仮定した場合の約 4600 倍であることがわかった。粉粒流動層反応器内を、滞留時間分布から解析すると、反応率と滞留時間分布関数との間に次の関係式が成り立つので、滞留時間分布関数の実測値を代入すると、微粒子の層内での平均滞留時間は 440s となった。

$$X = \int_0^\infty F'(\theta) \exp(-k\theta) d\theta$$

既に報告したように、粉粒流動層での 5~10 μm のアルミナ微粒子の平均滞留時間は、ガスの平均滞留時間の 150~500 倍である¹³⁾。転炉ダスト微粒子はアルミナ粒子に比べて小さいので、層内での平均滞留時間が大きく、ここで求めたような値になると思われる。

2.3 焼結領域

粉粒流動層は微粒子の凝集を抑制する効果的な方法であるが、高温下での還元実験では、しばしば還元鉄粒子の焼結が観察された。流動層還元では、層内で焼結が起こらない領域で操作することが必要である。焼結は反応温度、ガス流速、媒体粒子径、媒体粒子の種類、水素濃度によって影響されることが考えられる。本実験では、反応温度、ガス流速の影響について検討した。Fig. 7 に、焼結体の生じた領域を示す。流動化ガス流速を 1.2~2.0 m/s の範囲で変えて実験を行ったところ、焼結現象は大き

く影響された。図より、973K程度でも、ガス流速を大きくすることによって焼結を防ぐことが出来ることが分かる。

2.4 再酸化性について

粉粒流動層反応装置によって反応温度953K、媒体粒子層高20cmで得られた還元率95%の転炉ダストを空气中で24h放置したところ、90%の鉄が酸化され、還元率は25%になった。このように、生成した還元鉄は非常に酸化されやすく、空气中で取り扱うことが困難である。そこで再酸化を防止し空气中での取扱を容易にすることを目的として、不活性ガス中で1273Kで10分間高温に保持したもの、および酸素濃度1%で1分間酸化したものを検討した。高温処理では還元鉄粒子が溶融し、粒子中に細孔が少なくなり、酸化処理では鉄微粒子表面に薄い酸化膜ができることによって酸化が防止されると考えられる。高温処理粒子および酸化処理粒子を24時間空气中に放置したところ、反応温度953Kで得られた還元率95%の転炉ダストは、高温処理では24h後の酸化率は17%であり、また、酸化処理では酸化処理時に8%、24h後の酸化率は11%であり、処理によって酸化をある程度抑制することができることがわかった。更に再酸化を減少させるためには、処理条件の詳細な検討が必要と思われる。

結 言

- 1) 粉粒流動層反応装置を用いることにより転炉ダストを連続的に還元することができた。
- 2) 粉鉄の還元率は反応温度、媒体粒子層の層高、ガス流速、供給ガスの水素濃度などによって影響された。本実験での最適な反応条件では、98%の還元率を持った粉鉄を生成することができた。
- 3) 粉粒流動層における焼結領域を明らかにし、連続運転可能操作範囲を確立した。
- 4) 酸化防止処理によって、再酸化をある程度抑制することができた。

Nomenclature

D_p = diameter of fluidized medium particles [μm]
 k = overall reaction rate constant [1/s]

L_m = static bed height [m]
 m_{Fe} = weight of iron [g]
 m_{FeO} = weight of wustite [g]
 $m_{Fe_{2}O_3}$ = weight of hematite [g]
 m_{sample} = weight of sample [g]
 T = reaction temperature [K]
 U_{mf} = minimum fluidizing gas velocity [m/s]
 U_0 = superficial gas velocity [m/s]
 U_s = relative velocity between gas and particles [m/s]
 U_t = terminal velocity of particles [m/s]
 X = conversion of FeO [-]
 z = height from gas distributor [m]
 τ = average residence time of gas [s]

Literature cited

- 1) Fortini, A.J., D.D. Perlmutter: *AIChE Journal*, **35**, No. 8, 1245 (1989)
- 2) Katou, K.: Proceeding of the 6th International Fluidization Conference, 351 (1989)
- 3) Katou, K., T. Takarada, N. Matsuo, M. Sutou and N. Nakagawa: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 970 (1991)
- 4) Kobayashi, M., H.W. Gudenau, W.G. Burchard and H.C. Schaefer: *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, **9**, 1102 (1985)
- 5) Kondou, S.: *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, **60**, 1542 (1974)
- 6) Moukassi, M., P. Steinmetz, B. Dupre, C. Gleitzer: American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME, VOL, 14B, p.125 (1983)
- 7) Nakagawa, H., K. Nishihara and Y. Ono: *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, **8**, 1554 (1988)
- 8) Nakagawa, N., K. Ohsawa, T. Takarada and K. Kato: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, No.5 (1992)
- 9) Nishida, N.: *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, **62**, 101 (1976)
- 10) Sayama, S., Y. Ueda and S. Yokoyama: *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, **9**, 2160 (1975)
- 11) Takarada, T., T. Tonishi, Y. Fusegawa and K. Kato: Proceedings of the 7th International Fluidization Conference, 515 (1992)

Reduction of Iron Oxide Fine Particles from a Converter in a Powder-Particle Fluidized Bed

Takayuki Takarada, Hidenori Sakamoto, Keiji Maehara*,
Makoto Ito**, Tomoki Tsutsui***, Nobuyoshi Nakagawa,
and Kunio Kato

Dept. of Biological and Chemical Engineering,
Gunma University, Kiryu 376

Key Words : Iron Oxide, Reduction, Fluidized Bed, Fine Particles

Reduction of iron oxide fine particles which were generated at a converter was carried out by using a new type of fluidized bed, a powder-particle fluidized bed. Effects of operational conditions of the fluidized bed, i.e., temperature, bed height, gas velocity and hydrogen concentration of inlet gas on the conversion of reduction were examined. 98% of the maximum conversion was obtained in a laboratory-scale fluidized bed. Since oxidation activity of the reduced fine particles was very high, high temperature treatment of the reduced particles or preoxidation of the particles with low concentration of oxygen were needed to prevent the reduced fine particles from re-oxidation.

* CHIYODA Corporation

** Toshiba Silicon Co., Ltd.

*** Mitsui Toatsu Chemicals Co., Ltd.

~~~~~