マイクロ波照射による鉄粉製造に関する 新しいアプローチ*

酒 井 均¹ 神 野 孝 行¹ 武 田 隆 造²

A Novel Approach for the Production of Iron Powders by Radiation of Microwave

by Hitoshi SAKAI¹, Takayuki JINNO¹ and Ryuzou TAKEDA¹

1. Dowa Iron Powder Co., Ltd., Chikkousakaemachi, Okayama 702

The carbothermic reduction of iron ores, including hematite and mill scale, using coal char and limestone was studied under microwave radiation for the development of a novel technique to produce iron powders. Besides coal char, the usability of cokes and Hongo coal was also examined. The principal findings are as follows:

- (1) Reduction rate of mill scale with coal char increases with an increase in the amount of coal char. The percent reduction after 10 minutes radiation of microwave increases linearly with an increase in coal char amount when the range of equivalent ratio of coal char to mill scale is less than 4. A further increase in coal char amount, however, was less significant to enhance the reduction.
- (2) The percent reduction of mill scale-hematite mixture when the content of mill scale is below 40 wt% can be calculated from the additivity rule. In contrast, the percent reduction of the mixture containing more mill scale is always higher than that expected.
- (3) When the sized fraction of carbon staffs of $-32 + 80$ mesh was used for the carbothermic reduction of mill scale-hematite mixture, coal char was most efficient amount three carbon staffs examined, while cokes was most inefficient. However with the ground product of cokes of -325 mesh, the reduction of mill scale was greatly improved. Thus the mixed use of suitably ground cokes and coal char and the use of ground cokes in an open atmosphere are useful to proceed reduction quickly enough.
- (4) Recycled use of carbon staff was found to be useful to promise a large reduction efficiency, providing a better recovery of iron powders. Judging from these findings, it is considered that the producing process of iron powder under microwave radiation must be economical and productive way when a suitable microwave oven is once designed.

KEY WORDS: Microwave, Carbothermic Reaction, Hematite, Mill Scale, Iron Powder

1. は じ め に

著者らの工場では従来よりトンネルキルン還元法による鉄粉の製造を行っているが、この方法では鉄鉱石の還元時の吸熱反応の熱量の一部を、還元剤である炭素の燃焼に依存しているのが現状であり、容器であるサガールの余熱時間を含めると炉内での滞留時間は4日間にも達しエネルギー効率の面からも、また生産性の面からも決して効率の良い方法とはいえない。

次報¹⁾において指摘するようにマイクロ波照射下での炭素還元反応は、鉄粉製造に関しても新しい夢を与え得る方法と考えられるが、しかし、これまでこのような試みに対して行われた研究例はきわめて少ない²⁾⁻⁴⁾。そこで著者らはヘマタイトおよびミルス

ケールを原料とする鉄粉製造法についての基礎的な知見を得る目的で、まず家庭用電子オーブンを若干改良した装置を用いて基礎実験を行った。

本報告は得られた結果をとりまとめたものである。

2. 実 験 方 法

2・1 実験装置および方法

マイクロ波照射還元装置としては内田製作所製の出力500 W、周波数2.45 GHzのCORONA DR-511型電子オーブンを改造に用いた。すなわちオーブンの底部に試料用つばの載物位置をマークした磁製板(厚さ11 mm)を置き、また温度測定のため、オーブン上部に穴をうがち磁製管を上記磁性板上に載せたつば内側の底より7 mmの位置まで挿入したものである。温度測定は上記磁製管の底部の温度をチノー社製IR-FBS型ファイバー式放射温度計を用いて行った。還元実験では特に断らない限り内容積30 mlの磁製のつば内にヘマタイトまたはミルスケールあるいは両者の

* 1992年10月21日受付 1993年3月2日受理

1. 正会員 同和鉄粉工業(株)

2. 同和鉄粉工業(株)

キーワード: マイクロ波, 炭熱反応, ヘマタイト, ミルスケール, 鉄粉

混合物10gと適当な炭素源5gおよび石灰石1gとをよく混合して入れ、上部を平らにならした後、Fig.1に示すような放熱防止方法を施して実験を行った。炭酸カルシウムの添加は、その熱分解によって生じたCO₂がカーボンと反応してCO濃度を高めるのに効

Fig. 1 Schematic illustration of general view and partial view of methods of sample holding under the radiation of microwave.

Table 1 Chemical composition of raw iron ores.

Mill scale		Hematite	
Element	Weight(%)	Element	Weight(%)
Fe _t	75.33	Fe _t	68.13
Fe _m	0	Fe _m	0
S	0.005	S	0.004
C	0.06	C	0.05
P	0.008	P	0.025
SiO ₂	0.04	SiO ₂	0.6
Mn	0.21	Mn	0.02
Cu	0.007	Cu	0.001
Sn	0.001	Sn	0.001

Fe_t: Total Fe Fe_m: Metallic Fe

果があることによる。マイクロ波の照射は特に断らない場合には10分間の一定とした^{a)}。

2・2 供試試料

鉄鉱石としてはインド国 Bailadila 鉱山産の粒度-60 mesh のヘマタイトならびに粒度-32 mesh のミルスケールの2種類を用いた。供試鉄鉱石の化学分析値をTable 1に示す。いずれの試料も極めて純度の高いものであるが、ミルスケールは組成的には、Fe₃O₄に相当するものである。McGill らは各種鉱物のマイクロ波に対する吸収性について論じ、マグネタイトはヘマタイトより大きな吸収性をもつことを指摘している⁵⁾。本研究で2試料を選んだのは還元速度にどのような影響がみられるかについて検討するためである。

一方、炭素源としては、Table 2に示すような組成のチャー炭、コークスおよびホンゲイ炭の3種類について、それらの適用性を検討した。比較の目的にはいずれの炭素材についても-32+80 mesh に整粒したものを鉱石および石灰石とよく混ぜて用いた。しかし通常の還元実験においては特に断らない限り、粒度-16 mesh のチャー炭を用いた。さらに供試石灰石は足立鉱山産の-48 mesh の高純度のものである。

これら供試試料の粒度分布をTable 3に示す。なおコークスについての実験では、これから-32+80 mesh, -150+200 mesh および-325 mesh フラクションを採取し、粒度の影響を検討する実験に用いた。また後述するように-325 mesh のコークスを用いた場合には大きい還元速度が得られるが、Fig. 1 (a)の保持方法では粒成長をおこし、鉄粉製造という目的に対して適さないことが分かった。しかし炭素材の価格の点ではチャー炭に比べるとコークスはかなり安価であり、経済的にはその使用が望まれる。そこで、チャー炭(粒度-16 mesh)と-325 mesh に粉碎したコークスとを所定割合に混合し、還元実験に供する実験、ならびに、-325 mesh のコークスを用いてFig. 1 (b)のように放熱防止を施さず開放系での還元実験も行った。

2・3 分析

マイクロ波照射を終えた後の供試試料は温度が高く、そのまま放置すると再酸化するのでN₂ガスを吹き込み急速に冷却し、室温に到達した後、ろつばから取り出し、ハンドマグネットで磁着分と非磁着分に分離後、磁着分中の金属鉄を化学分析した。この分析値から(1)式のように、還元により生成された金属鉄Fe_mと原鉱

Table 2 Chemical analyses of various carbon staffs used.

Carbon	Composition (%)		
	Fixed carbon	Ash	Volatile matter
Coal char	88.2	3.57	8.23
Cokes	87.91	11.1	0.99
Hongei coal	86.24	5.25	8.51

Table 3 Particle size distribution of raw iron ores, carbon staffs and limestone used.

Particle size (mesh)	Mill scale(-32 mesh)	Hematite(-60 mesh)	Coal char(-16 mesh)	Cokes(-32+80 mesh)	Hongei coal(-32+80 mesh)	Particle size (mesh)	Limestone (%)
	Weight (%)						
+32	0.1	—	47.6	1.2	0.2	+28	—
-32+60	40.2	—	30.6	58.6	57.8	-28+48	0.6
-60+80	29.7	11.6	9.6	29.8	24.8	-48+100	4.6
-80+150	26.5	12.8	9.4	9.6	15.8	-100+200	8.2
-150+200	3.0	10.0	2.0	0.6	1.0	-200	86.6
-200	0.5	65.6	0.8	0.2	0.4		

a) 本研究には供試試料をペレットにすることはなかった。ペレットにした場合、反応の進行に伴い、オープン内で放電する現象が現れ、生成された粒子が熔融することが観察されたためである。

中の鉄分量 Fe_t との比の百分率により還元率を算出した。

$$\text{還元率} = (\text{磁着物中の } Fe_m \text{ の重量}) \times 100 / (\text{原鉱中の } Fe_t \text{ の重量}) \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3・1 ヘマタイトの還元速度に及ぼすチャー炭添加量の影響

ヘマタイト10g、石灰石1gの条件で一定とし、これらに加えるチャー炭量を3g、5gおよび10gの3段階に変化させ、ヘマタイトの還元率に及ぼすチャー炭添加量の影響について検討した。測定結果をFig. 2に示す。この図に明らかなようにチャー炭添加量3gの場合はヘマタイトの還元反応の引き金となり得る反応系の温度上昇に時間がかかるため、誘導期間(induction period)の存在による逆S字型の速度曲線を示し、定常状態に達してもヘマタイトの還元速度は小さい。一方、チャー炭量5gおよび10gの条件下では誘導期間は認められず、一般的にはチャー炭量の増加とともに還元速度は増大する傾向が認められる。

図より50%還元までの時間を求め、その逆数をもって平均速度を計算し、チャー炭量に対しプロットするとFig. 3のようになる。すなわち、 $\bar{R}_{50}$ はチャー炭添加量の増加とともにほぼ直線的に増大する。チャー炭添加量が約2.5g以下では $\bar{R}_{50}$ は0になるが、このことはこの範囲のチャー炭添加量ではヘマタイトの50%還元が達成されないことを意味すると考えられる。

Fig. 2 Reduction rate curves for hematite using coal char as a reductant under microwave radiation.

Fig. 3 Effect of coal char amount on average reduction rate ($\bar{R}_{50}$) of hematite.

一方、Fig. 4はチャー炭量を変化させ、Fig. 1(b)の保持法を施しチャー炭のみをるつぼに入れたチャー炭層の昇温速度曲線を示す。この図に明らかなようにチャー炭量を増すにつれ、チャー炭層の温度上昇速度ならびに最高到達温度は増大する傾向が認められたが、この結果はFig. 2およびFig. 3に示した結果の妥当性を指示するものである。

3・2 ミルスケールの還元率に及ぼすチャー炭添加量の影響

Fig. 2に示したヘマタイトの還元速度曲線から分かるようにチャー炭添加量5gおよび10gの条件下では、マイクロ波照射開始10分後の還元率はその条件下における最大還元率の85%近くにまで到達している。したがってマイクロ波照射時間を一定条件(10分間)に固定し、今後はミルスケールについての還元反応開始10分後の還元率に及ぼすチャー炭添加量の影響について検討した。測定結果をFig. 5に示す。図に明らかなようにカーボン量の増加に伴い当量比で約4近傍までは還元速度はほぼ直線的に増大するが、それ以上チャー炭量を増加させても、還元速度の大きな増加はみられずほぼ飽和状態に到達する傾向が認められる。したがって爾後の実験ではすべて鉄鉱石10gに対しチャー炭添加量5gの一定条件

Fig. 4 Temperature variation of coal char layer under the radiation of microwave. (Mark (a), (b), and (c) on T-time curves correspond to amount of coal char respectively.)

Fig. 5 Effect of weight ratio of carbon to mill scale on the Fe_m of reduced product.

Fig. 6 Effect of weight ratio of mill scale to hematite on reduction percent.

Fig. 7 Reduction rate curves of the mixture of mill scale and hematite with various carbon staffs (-32 + 80 mesh).

とした。

3.3 ヘマタイトとミルスケールの混合処理

次報¹⁾に述べるようにマイクロ波照射条件下で鉄鉱石を炭素還元した場合、ミルスケールの方がヘマタイトに比して還元されやすいが、その差は、マイクロ波に対する両者の吸収性の差²⁾から予測されるよりは遥かに小さく、系内に過剰に存在し、マイクロ波に対し最も吸収性において優れているカーボンの挙動により支配された結果と考えるのが妥当と考察した。ミルスケールとヘマタイトを混合処理する場合に、還元性において加成性が成り立つか否かを検討することは興味もたれる。そこで、鉄鉱石量を10gの一定としミルスケールとヘマタイトの混合比を変えて還元実験を行った。実験結果をFig. 6に示す。

図に明らかなようにミルスケール添加量40%以下ではミルスケールとヘマタイトの加成性として理解できるような還元挙動をするに対し、それ以上ミルスケールを混在させると加成性から予期される以上の還元率が得られた。この現象は再現性の良好なものである。現在のところ、このように加成性以上の還元率が得られる理由については明らかではないが、供試ヘマタイトとミルスケールの形状および粒度が異なり、チャー炭との接触状態が良好になった結果とも考えられるが、このような接触状態の定量化が容

易でない現状ではこれ以上推論を重ねることは無意味であろう。本実験の結果をもとに、爾後の実験ではミルスケールとヘマタイトを重量比で60:40とした混合物を供試した。

3.4 鉄鉱石の還元率および還元速度に及ぼすカーボンの種類および粒度の影響

以上の実験はすべて粒度-16meshのチャー炭を用いて行ったものである。著者らの経験によれば、チャー炭は優れた還元能をもつ炭素源であるが、高価な還元剤である。そこでチャー炭に比して安価な炭素源としてコークスおよびホンゲイ炭を選び、それらの還元性を比較する意味で、いずれのカーボンも-32+80meshに整粒し、上述のミルスケール-ヘマタイト(重量比60:40)の混合物を還元した。鉄鉱石:炭素材:石灰石の混合割合はいずれの場合も10g:5g:1gである。

実験結果をFig. 7に示す。この図にみられるようにチャー炭では極めて速く還元され、5分のマイクロ波照射により既に75%の還元率に達するのに対し、コークスを用いた場合の還元率は極めて低く、マイクロ波照射15分後の還元率も、わずかに13%であった。ちなみにこれら炭素材のSEM写真はFig. 8に示すように、肉眼的にはホンゲイ炭の表面が極めて平滑性を示すこと以外には大きな差異が認められず、また前掲のTable 2に示したようにチャー炭とコークスの揮発分は大きな差異はあるものの固定炭素含量には、それほど大きな違いが認められなかった。揮発分の影響と考えるならば揮発分含量がチャー炭とほぼ同じホンゲイ炭を用いた実験での還元速度が低いことが説明できない。Fig. 9に各種炭素材の昇温曲線を示す。これは、-32+80meshに整粒した各種炭素材10gをそれぞれづつへ入れ、Fig. 1(b)の保持法にさらにア

(a) Coal char

(b) Cokes

(c) Hongei coal

Fig. 8 SEM photographs of sized fraction (-32 + 80 mesh) of various carbon staffs employed.

Fig. 9 Temperature elevation of various carbon staffs (-32 + 80 mesh).

Fig. 10 Effect of particles size of cokes on the reduction rate of mill scale-hematite mixture.

ルミナるつぼをかぶせてそれぞれマイクロ波照射を行い温度測定をしたもので、この結果をみると明らかにチャー炭の昇温が圧倒的に速く、その結果チャー炭を用いた還元が最も大きい還元速度を示し、高い還元率を達成したことは容易に理解できよう。一方、コークスの昇温速度は、チャー炭のそれに次ぐものであるが、最高到達温度はホンゲイ炭に比して低く、その差がコークスとホンゲイ炭を用いた場合の還元率の差として現れたと考えられる。ただし、還元性に影響を与える要因としては昇温速度以外にもあり得ると考えられるのでそれについては今後の検討を要する。

次に、カーボンの粒度による還元速度の影響を調べるため、コークスの粒度の細かい試料を用いて還元実験を行った。実験結果をFig. 10に示す。図に明らかなように、同じコークスであっても粒度が細くなるにつれ、還元速度は大幅に増加する傾向がみられた。これは、コークスの粒度が細くなると鉄鉱石とコークスの接触が良くなり、間隙が小さくなることによりCOの濃度が高まることによるものと考えられる。また、-325 meshに整粒したコークスでは、Fig. 11に示すようにコークス層の温度はマイクロ波10分の照射により1,360℃に到達し、得られた鉄粉も成長して粒状になることが観察された。これに対し、Fig. 11に示すように-32+80 meshに整粒したコークスのみのカーボン層内の昇温速度は-325 meshのそれと比して遅く、最高到達温度も低い。したがって、昇温速度の違いも鉄鉱石の還元速度に影響を与えている

Fig. 11 Effect of particle size of cokes on temperature elevation.

Fig. 12 Effect of mixed use of coal char (-16 mesh) and cokes (-32 + 80 mesh) on the reduction rate of mill scale-hematite mixture.

と考えられる。カーボンの揮発分の還元反応における役割については、今後さらに検討を続ける必要があるが、粒度も還元速度の大きな支配要因となっていることは本実験結果からも明らかである。しかしコークスの粒度が余り細かいと、長さ2~10mmの粒状に金属鉄が成長することは、鉄粉製造という目的に反するものである。上述の-325 meshに粉砕したコークスを用いる実験は、Fig. 1(a)のように放熱防止措置をとった条件下での実験結果である。この条件下で還元によって生成された鉄粒子の成長がみられたことは温度が上昇し、そのために溶融が起こったことを示唆している。そこで、表面を被覆することなく開放したFig. 1 (b)のような方法で、-325 meshコークスを用いて再度還元実験を行った。その結果、10分間のマイクロ波照射で還元率は79.4%、15分間の照射では87.2%と高い値を示し、しかも粒成長が認められず、鉄粉の製造目的には非常に適したものであることが分かった。

3・5 コークスと粗粒チャー炭の混用による還元反応の検討

粒度-32+80 meshのコークスと粒度-16 meshのチャー炭を所定の重量割合と混ぜ、その5gとミルスケールとヘマタイトからなる鉄鉱石10gならびに石灰石1gの混合物をマイクロ波照射実験に供試した。実験結果をFig. 12に示す。図に明らかなように、チャー炭の混合比が大きいほど還元率は高いが、チャー炭を例えば重量比で40%と適当に混合することで高い還元率を得ることが

Table 4 Reduction of mill scale-hemataite mixture with recycled coal-char.

Magnetics in reduced product					Non magnetics in reduced product		
Weight		Fe _t (%)	Fe _m (%)	Reduction (%)	Weight		Fe _t (%)
(g)	(%)				(g)	(%)	
9.0	72.0	91.34	78.74	85.3	3.5	28.0	2.41

できるので、経済面など合わせて、粒度も考慮し総合的に適量を決めてやれば混用も可能であろう。しかし、前述の3・4において述べたように、微粉碎したコークスを用いて開放系でマイクロ波照射を行う方が、技術的には遥かに妙味があり、工業的な検討としてはこちらの方を優先させるべきと考える。

3・6 使用済みチャー炭による鉄鉱石の還元実験

ミルスケール-ヘマタイトの混合鉄鉱石10gを5gのチャー炭で還元した場合、非磁着分として約3.5gが回収される。その構成は未反応の鉄鉱石と残余のチャー炭ならびに石灰石の熱分解生成物であるCaOから成ると考えられる。したがって照射時間10分後の還元率から考え、また生成CaO量から考えて、2回の還元実験で回収した非磁着分を合わせ、新しい鉄鉱石の還元で再使用した場合には5g強の使用済みチャー炭が確保できることになる。

この2回分の回収非磁着物と鉄鉱石（ミルスケール-ヘマタイト混合鉱）10gならびに石灰石を混合し、マイクロ波照射実験に供試した。実験結果をTable 4に示す。この表にみられるように金属鉄の回収率に従って鉄鉱石の還元率は85.3%と高かった。また得られた磁着物の量は約2g多くなっているが、これは非磁着物中に残っていた鉄鉱石が再度の還元反応により還元されたことに起因すると考えられる。このことは極めて重要な知見である、すなわち、過剰のカーボンを用いて急速な昇温速度を得、その結果十分大きい速度で還元反応を行わせ、残余のカーボンは磁選における非磁着分として回収して再使用することにより、非磁着分中に残った未反応の鉄鉱石をも有効に回収できることを意味している。もしCaOの蓄積が問題となる場合には、これを水洗除去した後、鉄・カーボンの回収を行えばよい。このように、本方法ではカーボンの有効利用と金属鉄の高い回収率が期待できる。

4. ま と め

ミルスケールおよびヘマタイトの2種類の鉄鉱石について、主としてチャー炭と石灰石からなる反応系を選びマイクロ波照射下で鉄粉製造を目的とした還元実験を行った。さらにチャー炭以外の炭素源としてコークス、ホンゲイ炭の適用性についても検討し、大略次の諸点を明らかにした。

1) チャー炭によるミルスケールの還元速度および50%還元まで平均速度はチャー炭量の増加と共に増加する。一方そのマイクロ波照射10分間までの還元率は鉄鉱石に対しチャー炭添加量が当量比で約4まではほぼ直線的に増加するがそれ以上カーボン量を

増加させても、大きくは増加せず、ほぼ飽和状態に到達する現象が認められた。

2) チャー炭によるミルスケールとヘマタイトの混合鉄鉱石の還元実験ではミルスケール混合率40%（重量基準）以下では、両者の加成性から予期される還元率を示すのに対し、それ以上のミルスケールの混合により、加成性から予期される以上の還元率が得られる。

3) 各種炭素材の粒度を-32+80meshに整粒し、ミルスケールとヘマタイトの混合鉄を還元処理した場合には、チャー炭が最も大きい還元速度を示すのに対し、コークスのそれは極めて小さい。しかしコークスを-325 meshに粉碎すると還元速度は大きく改善され、還元により生成された金属鉄は粒状に成長する。大きな還元速度を確保しながら金属鉄粒子の成長を妨害するための一方法として微粉碎したコークスとチャー炭の混用が有用である。さらに微粉碎したコークスを単味で添加する場合には放熱防止策を講ずることなく開放系で還元を行っても効果的に目的が達成できる。

4) カーボンを過剰に添加した還元反応において反応後磁選により非磁着分として回収された非磁着分中に残った使用済みカーボンは還元材として効率よく再使用できる。さらに非磁着分として回収された未反応の鉄鉱石はこの再使用により金属鉄に還元されるため、フレッシュなカーボンを用いた場合よりむしろ大きい金属鉄の回収率が得られる。

以上の知見からマイクロ波を利用する鉄粉製造は、適当なマイクロ波照射設備を開発すれば、安価でしかも滞留時間の短い新しい鉄粉製造方法となり得ると考えられる。

謝辞 本研究の計画ならびに報文作成に際し、有益なご助言を賜った（著者らの一人《神野》の学友であられる）京都大学名誉教授真嶋宏博士に深く感謝の意を表する。

引 用 文 献

- 1) 酒井 均・神野孝行・武田隆造：マイクロ波を利用する各種酸化鉄および炭酸塩鉄の炭素還元、資源と素材，Vol. 109, No. 8 (1993)に掲載
- 2) Worner, H.: Inst. Min. Metall. Publ. Ser., Vol. 89, No. 6, p. 17-20, (1989)
- 3) Standish, N. and Huang, W.: ISIJ Int., Vol. 31, p. 241-245, (1991)
- 4) Standish, N. and Worner, H.: Iron Steelmaker, Vol. 18, No. 5, p. 59-61, (1991)
- 5) McGill, S. L., Walkiewicz, J. W., and Smyers, G. A.: Material Research Society, Vol. 127, p. 247-252, (1988)