

サブミクロン酸化鉄の Redox 反応を利用した高速還元体の製造

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 植田滋

1. 諸言

鉄鋼業は我が国の地球温暖化ガス発生量の約 15%を占め、低炭素社会に向けてその役割は大きい。鉄鋼プロセスの基幹である高炉の所要炭素量削減が決め手となるが、現状の高炉は既に還元平衡に近い条件で操業され、その所要炭素量削減は困難である。¹⁾その中で還元平衡の低温化、還元速度の高速化により還元材比低減を図ろうとする炭材内装鉱に関する研究がなされ、その達成には炭材のガス化反応速度の向上が不可欠であることが明らかになっている。²⁻⁴⁾本提案は炭材内装鉱中炭材の反応性を向上させ、高炉還元材比の大幅削減を目指すものである。また、反応の低温化、高速化は現在、開発中のフェロコックスの一層の性能向上および回転炉床による還元鉄製造の省エネ化にも展開でき鉄鋼業全体へのインパクトも大きい。Fig. 1 に高炉内での装入物の反応の概念を示す。図の中央に示すように従来から用いられる原料であるコックスおよび焼結鉱は高炉内においてそれぞれ層状に装入され、融着帯以上の領域において雰囲気を通してガス化および還元反応が進行する。下部からのガスによる熱の供給と、カーボンソリユーションロスのバランスよりシャフト内で熱保存帯と呼ばれる、温度がおよそ 1000°C で一定となる領域が発現する。熱保存帯の温度の低下はコックスのガス化反応の平衡に影響し炉内での炭材の利用率を決定する CO/CO₂ 比を低下する。したがってシャフト内での炭材の反応性が炭材の反応効率の向上につながる。従来から提案されている炭材内装鉱は微粉のコックスと鉱石を圧粉成形し、塊成化物を作る方法である。炭材内装鉱はコックスと鉱石が近接するため、従来原料のガスを介した反応よりも高反応性を示す。

高炉内温度の低下のためには炭材内装鉱自体の反応性をさらに向上する必要があることが判った。⁵⁾高反応性を示す炭材としてバイオマスチャーを用いることも提案できる⁶⁾。炭材の加速により、炭材内装塊成化物の反応性は向上することが確認されたが、鉱石の還元性も炭材内装塊成化物の反応に影響する。炭材内装塊成化物の反応促進のためには、炭材および鉱石両面から反応性促進を図るとともに、近接効果の追求が必要である。炭材のガス化には鉄の Redox 反応やアルカリ、アルカリ土類系による触媒効果が報告されており、触媒も近接効果の一部となりうる。

本研究は製鉄所圧延工程の酸洗廃液から製造可能なサブミクロン酸化鉄の機能的活用に着目し、その超微粒酸化鉄を炭素系還元材表面に高密度に被覆させ、さらに粉鉱石と一体成型した複合塊成物を作り、通常の炭材内装鉱では実現できない炭素表面における反応活性な超微粒酸化鉄の REDOX 反応を活用して還元材炭素の反応性を大幅に向上させる革新的な高速還元体の創製を目的とする。Fig. 2 は炭材内装鉱に用いる炭材にサブミクロン酸化鉄を付着し反応性が向上することを示した模式図である。高炉内の昇温過程で炭素表面に密着したサブミクロン酸化鉄は低温から優先的に還元され、粉鉱石の還元が FeO/Fe の平衡に接近した

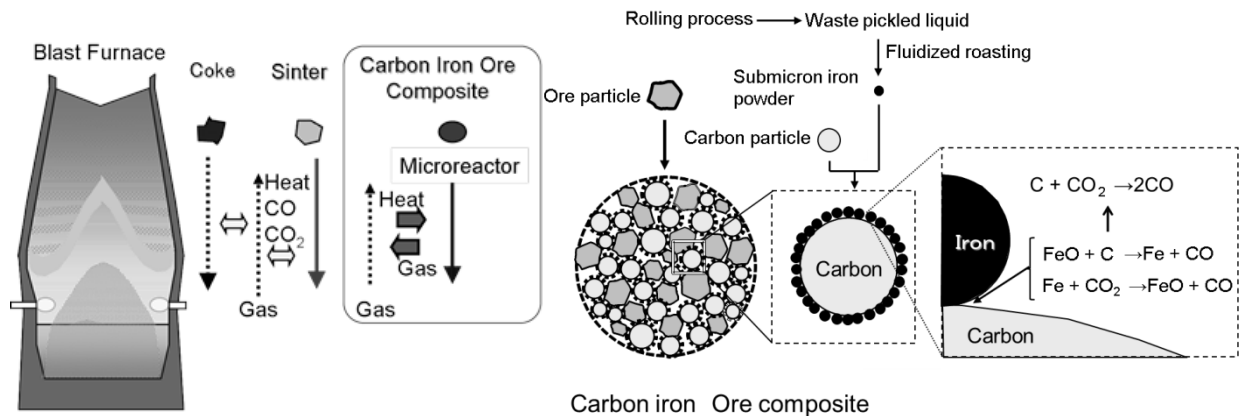


Fig. 1 Reaction of burden in blast furnace Fig. 2 Schematic structure of carbon iron ore composite with submicron iron powder and catalytic effect on gasification

時 O²⁻イオンおよび O 原子のキャリアとなり、境界膜や吸着速度による律速を解放し還元材炭素からの CO 発生を活発化させる。鉄 Redox 反応により炭材内装鉄の鉄鉱石還元反応を高速化すると共に、ガス化反応の吸熱により高炉の低温化操作を計り高炉還元材比の大幅削減を目指した。

本研究では、微粉炭材とサブミクロン酸化鉄を用いた炭材内装塊成化物の反応挙動を測定するとともに、炭材への触媒添加、鉄石への触媒添加によるそれぞれの反応性加速を測定し両者を比較することで、炭材鉄石近接配置による反応促進を追求した。

2. 炭材内装塊成化物の反応挙動

2.1 サブミクロン酸化鉄

本実験で酸化鉄試料として用いた、サブミクロン酸化鉄と MBR-PF の SEM 像を Fig.3 に示す。Fig.3(a)はサブミクロン酸化鉄、Fig.3(b)は 45-74μm に調整した MBR-PF を示す。サブミクロン酸化鉄は、表面が滑らかな長球形であることが判る。一方、MBR-PF 粒子表面の一部を示した、その表面は不均一かつ緻密である。同一体積あたりの表面積はサブミクロン酸化鉄が MBR-PF に比べ大きいことが判る。

サブミクロン酸化鉄の粒径分布マイクロトラックにより測定した。その結果を Fig.4 に示す⁶⁾。95%以上の粒子が 1 μm 以下、ほぼ全量が直径 2 μm 以下の粒から構成される。

このサブミクロン酸化鉄を混合によりサブミクロン酸化鉄をバイオマスチャーに担持した試料の SEM 像を Fig. 5 に示す。白色の点として見える酸化鉄が導管構造のバイオマスチャー表面に分散していることが認められる。転動式の混合機で十分に混合したが、一部の酸化鉄粒子に凝集がみられる。

2.2 炭材内装鉄試料の製造

実験に用いた炭材としてコークスおよび杉材を不活性雰囲気下 800℃で 2 時間乾留したバイオ

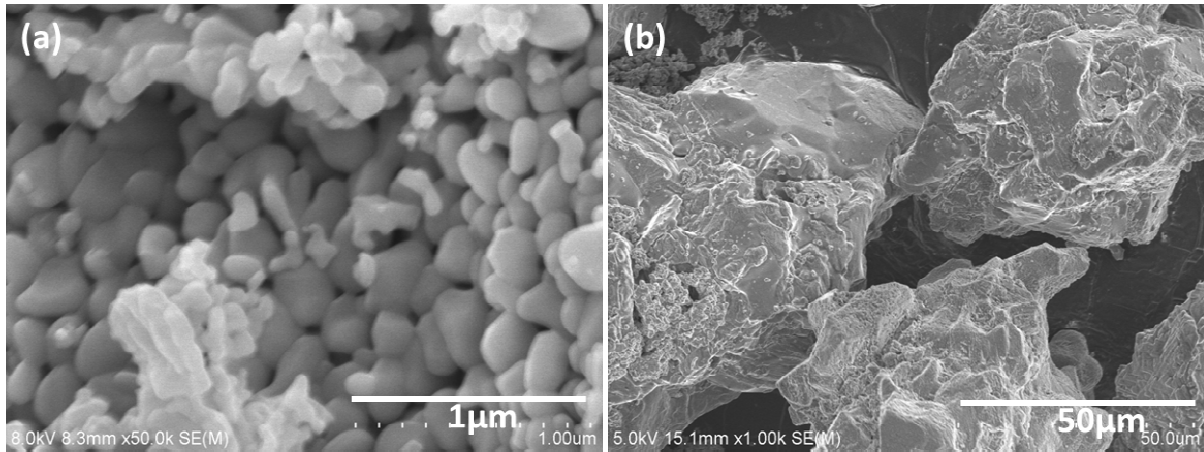


Fig.3 SEM image of submicron iron oxide powder and MBR-PF

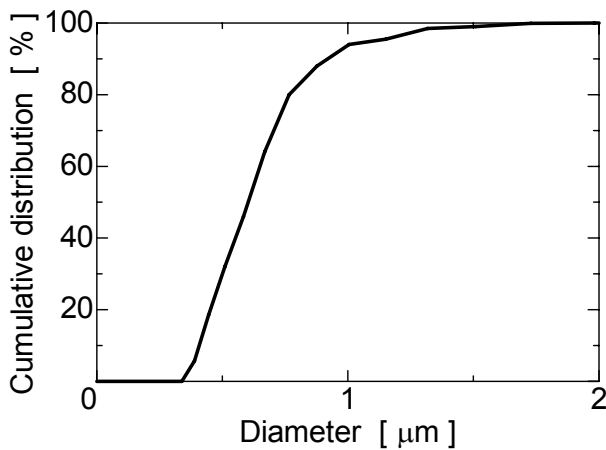


Fig.4 Size distribution of submicron iron oxide

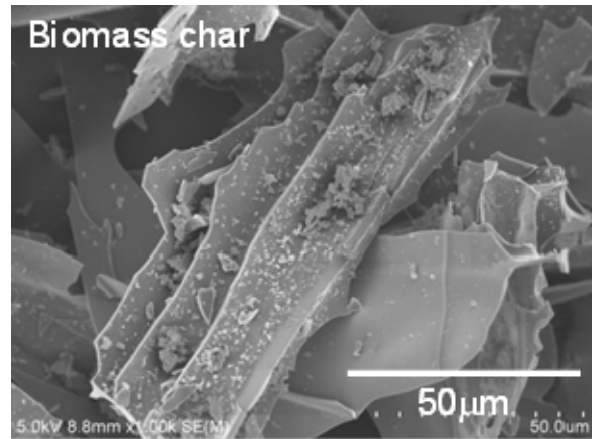


Fig 5 SEM image of submicron iron supported biomass char

マスチャーを用いた。鉄源として製鉄プロセスから副生成されるサブミクロン酸化鉄および MBR-PF を用いた。コークスおよびバイオマスチャーは粉碎し、篩により 25-38, 45-74, 150-250 μm に調整した。炭材内装塊成化物ペレットとしてバイオマスチャー、鉱石の重量比は C:O が 1:1 となる組成を選択した。炭材および鉱石試料は均一に混合したのち、約 2g を量り取り、ダイスを用いて $\phi 10\text{mm}$ の円柱状に圧粉成型した。圧粉は 30 秒間 9.8MPa で加圧し、ペレットを生成した。

2.4 実験装置

天秤により反応中の炭材内装塊成化物の重量変化を測定した。実験装置の概略図を Fig. 6 に示す。Ar ガスを、縦型のイメージ炉に設置したシリカ反応管下部に導入し、上部から排出する。試料下部約 7mm の位置に設置した熱電対により雰囲気を测温し、PID 制御により炉体の温度制御を行った。炉体の中心に設置した試料周辺において $\pm 2^\circ\text{C}$ で制御した。炉上部には高精度の電子天秤を設置し、白金チェーンにより試料ホルダーを吊す。試料ホルダーはアルミナチューブ及び白金メッシュにより作成し、加熱ランプの直射を防ぐと共に試料周辺の

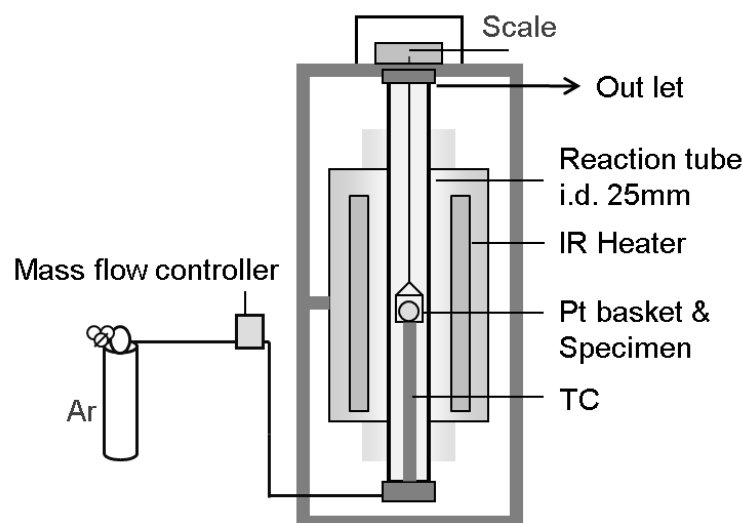


Fig. 6 Schematic of experimental apparatus.

ガスの流れを妨げにくい構造とした。

2.5 実験方法

試料を天秤より吊し、炉の均熱体に設置し、100ml/min の流速で Ar ガスを 60 分以上流入し雰囲気制御した。雰囲気が安定した後、所定の温度条件で加熱し試料の経時重量変化を測定した。試料の温度変化は高炉内温度分布を想定して 1000℃まで 10℃/min で昇温し、1000℃で 30 分保持後、1200℃まで 5℃ /min で昇温する条件を選択した。

2.6 実験結果

Fig. 7 に鉱石として MBR-PF、サブミクロン酸化鉄、バイオマスチャーおよびコークスを用いた炭材内装塊成化物の反応挙動を示す。

実線、一点鎖線、破線はそれぞれ、MBR-PF+coke、MBR-PF-12.5%サブミクロン酸化鉄+coke、サブミクロン酸化鉄+coke を示す。細破線は温度変化を示す。サブミクロン酸化鉄を全量用いた炭材内装塊の反応率がわずかに高いが、それぞれに大きな差が認められない。炭材にコークスを用いた場合ガス化反応が律速過程となるため、鉱石の反応速度の差は炭材内装塊成化物全体にほとんど影響が無いことが判る。サブミクロン酸化鉄によるコークスへの触媒効果は、試料の単純混合からは得られないことが判る。

Fig. 8 に炭材にバイオマスチャーを用いて、MBR-PF およびサブミクロン酸化鉄の混合比を変えた炭材内装塊ペレットの反応挙動を示す。太実線は酸化鉄の全量が MBR-PR による試料を示し、太破線は全量がサブミクロン酸化鉄による試料を示す。サブミクロン酸化鉄の混合率の増加とともに反応性が向上することが判る。

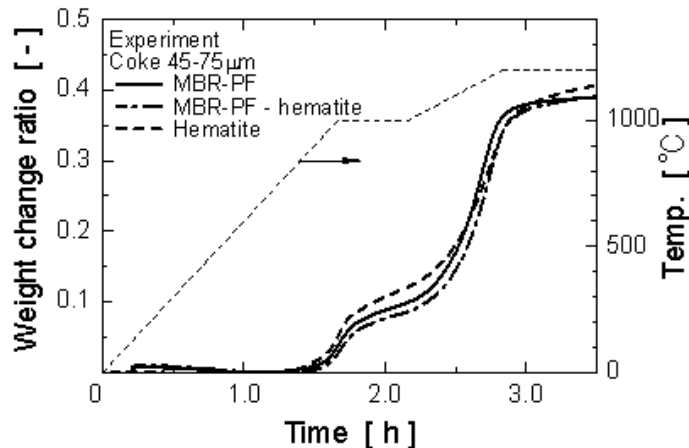


Fig. 7 Weight change of carbon iron ore composite based on coke and coke with submicron iron oxide.

炭材にバイオマスを使った場合、MBRの還元ではFeO-Fe平衡ステージで還元が律速するため、鉱石の反応性が全体の反応性に影響する。反応性の高いサブミクロン酸化鉄を用いた場合、炭材内装塊成化物は高い反応性を示し、600°C程度から反応が顕著になり、1000°Cに達する前に反応がほとんど終了している。Fig. 3に示したように、粒径及び単位体積あたりの表面積が反応性に影響していると考えられ、鉱石側の反応性の向上が炭材内装塊成化物の反応に直接影響することを示している。また少量のサブミクロン酸化鉄の添加でも、反応性向上への影響が大きいことが判る。

Fig. 9に実験開始後制御温度が1000°Cに達した時点でのMBR-PFとサブミクロン酸化鉄の混合比を変化した炭材内装鉄の反応性を示す。さらにバイオマスチャーの粒度を25-38, 45-75, 150-250 μmで制御した。10%までの添加により、反応性は向上し、10%では全量サブミクロン酸化鉄を用いた炭材内装鉄に近い反応率を示した。これにより少量のサブミクロン酸化鉄の添加が反応性の向上に寄与することが判る。炭材に接触したサブミクロン酸化鉄が初期に還元され触媒効果を示すことにより炭材内装鉄全体の反応性が向上すると考えられる。一方、バイオマスチャーの粒度の影響は小さい。

コークスとバイオマスチャーでは、灰分の含有量、表面の構造が異なるため、酸化鉄との接触性が異なる。Fig. 5に示したようにバイオマスチャーには導管構造があり、サブミクロン酸化鉄の接触サイトがコークスに比べ大きい。接触性の良否が触媒作用による反応性向上に寄与すると考えられる。

3 高炉内における高反応性炭材内装鉄の挙動の推算

高炉内の熱保存帯温度を低減することを目的に高炉原料の一部を炭材内装鉄に置換し操業することが提案されている。2)コークス、MBR-PF、バイオマスチャー、サブミクロン酸化鉄が炭材内装鉄原料の候補に挙げられる。炭材内装鉄反応モデル⁵⁾により熱保存帯温度が1000°C、900°C、800°Cの高炉内における炭材内装鉄の反応挙動を推算した。計算条件として、バイオマスチャーの反応速度として $k_B = \exp(24.0 - 24,400/T)$ [1/h]、MBR-PFの粒度として60 μmを用いた。雰囲気の影響はないものとした。計算結果をFig. 10に示す。

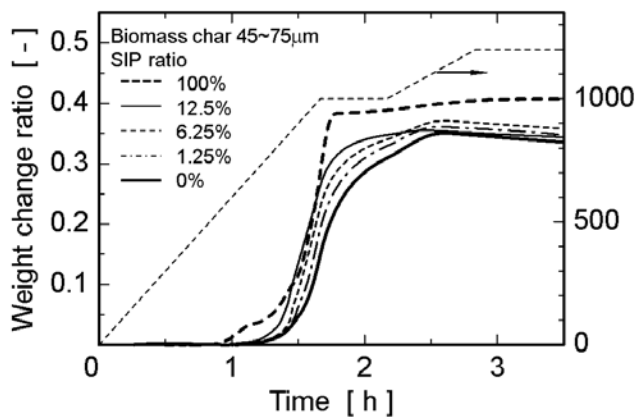


Fig. 8 Weight change of carbon iron ore composite based on biomass char with submicron iron oxide powder

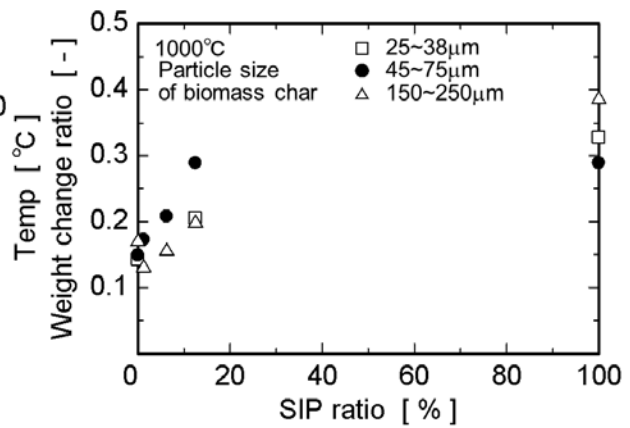


Fig. 9 Influence of iron oxide powder in ratio weight change of carbon iron ore composite at 1000°C

細実線、破線、一点鎖線は試料の温度変化を示す。太灰色線、実線はそれぞれ、コークスと MBR-PF、バイオマスチャーとサブミクロン酸化鉄による炭材内装鉱を示す。試料それぞれの反応率は熱保存帯温度の低下とともに反応性が低下する。コークスと MBR-PF による炭材内装鉱の反応は主に 1000°C 以上で進行するため、熱保存帯温度の低下によりシャフト内での反応は大きく低下する。その一方、バイオマスチャーによる炭材内装鉱は 1000°C 以下で反応が終了する、800°C から 1000°C は主反応温度域であるため熱保存帯温度の変化が反応終了までの時間に大きく影響する。本来熱保存帯での温度低下は装入物の高反応性に由来するため、コークスを用いた 1000°C 以下の温度域で反応性の低い炭材内装鉱では大きな効果は期待できない。熱保存帯温度低減のためには、炭材内装鉱の利用は有望であるが、その原料として高反応性炭材であるバイオマスチャーを用いるか、酸化鉄の触媒効果以上に反応性を向上したコークスを用いる必要がある。

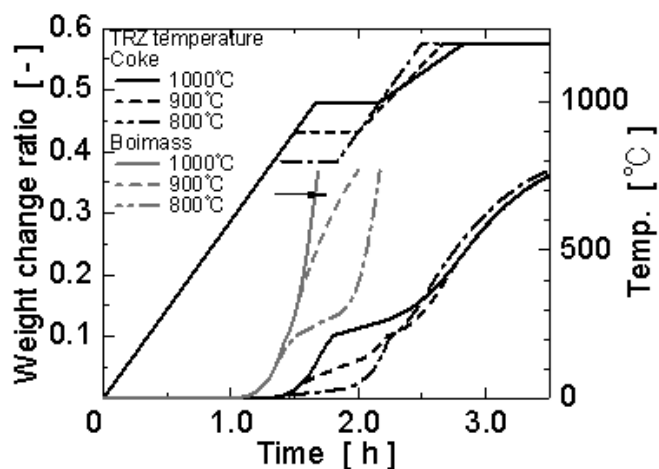


Fig. 10 Reaction of carbon iron ore composite in decreased thermal reserve zone temperature conditions.

4. 結言

鉄の触媒作用を利用した高反応性の炭材内装鉱を提案した。鉄鋼プロセスから副生成されるサブミクロン酸化鉄に着目し。炭材のガス化反応性を高める触媒としてサブミクロン酸化鉄を炭材と混合し、炭材内装鉱を生成した。TG-DTA を用いた還元実験により以下の結論を得た。

- 1) バイオマスチャーのガス化反応性はコークスに比べ高く、炭材内装鉱に用いた場合その反応性を著しく向上する。
- 2) バイオマスチャーを炭材として用いた炭材内装鉱はサブミクロン酸化鉄の触媒作用により、反応性が向上するが、コークスを炭材とした場合その影響は小さい。
- 3) サブミクロン酸化鉄と MBR-PF の両方を用いた炭材内装鉱の場合、炭材内装鉱内の酸化鉄組成が $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ である条件においても酸化鉄による触媒効果が発揮された。炭材表面に付着したサブミクロン酸化鉄は優先的に還元され、MBR-PF が Fe/FeO 平衡に達する前に、 Fe/FeO による触媒効果を発現した。
- 4) 炭材内装鉱の反応実験より、鉱石として MBR-PF を用いる場合でもその 10%程度をサブミクロン酸化鉄に置換することにより、酸化鉄の全量がサブミクロン酸化鉄の炭材内装鉱と同様の反応性が観測された。

謝辞

本研究の遂行にあたり JFE 21 世紀財団より資金援助を受けた。付記して深甚なる謝意を表す。

参考文献

- 1) T. Ariyama, R. Murai, J. Ishii and M. Sato: *ISIJ Int.*, 45(2005), 1371.
- 2) S. Nomura, H. Kitaguchi, K. Yamaguchi and M. Naito: *ISIJ Int.*, 47(2007), 245.
- 3) A. Kasai, M. Naito, Y. Matsui and Y. Yamagata: *Tetsu-to-Hagane*, 89(2003), 1212.
- 4) S. Kondo and S. Aoyama: *Tetsu-to-Hagane*, 59(1973), S23.
- 5) S. Ueda, K. Yanagiya, K. Watanabe, T. Murakami, R. Inoue and T. Ariyama: *ISIJ Int.*, 49(2009), 827.
- 6) 植田, 井上, 有山: *鉄と鋼*, 94(2008), 468.
- 7) Kentaro Watanabe, Shigeru Ueda, Ryo Inoue and Tatsuro Ariyama: *ISIJ Int.*, 50(2010), 524.