

CO-CO₂ 混合ガスを用いたヘマタイト粉鉄鉱石の 流動層還元による粉化

荒木 一朗*・村山 武昭*²・小野 陽一*²

Degradation of Hematite Powder during the Fluidized Bed Reduction with CO-CO₂ Gas Mixture
Ichiro ARAKI, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis : The degradation was observed during the reduction of hematite powder (70-140mesh) to magnetite with CO-CO₂ gas mixture by a fluidized bed. The effects of reduction temperature, gas velocity, reduction time by fluidized bed, and the other on the degradation were investigated. The degradation was not observed for sample without reduction. The degradation was most significant in the reduction at 700°C, and the amount of the degradation decreased during reduction at higher temperature than 700°C. The amount of degradation increased with an increase of gas velocity, but the amount of the degradation did not increase over the gas velocity 0.44m/s. Next, the amount of the degradation increased with an increase of the reduction time(the fractional reduction). The degradation was not observed only in the fixed bed reduction and the degradation increased with an increase of the fluidizing time after reduction by the fixed bed. It was noted that the degradation by the fluidized bed reduction was caused by the particle getting fragile by the reduction and fluidizing after the reduction.

Moreover, a mathematical model which considered the decreases of the particle size and the particle weight in the bed was developed for the rate analysis of the fluidized bed reduction. The reduction rate calculated by the model which considered those effects agreed well with the one measured in fluidized bed and was faster than the one calculated by the model which ignored the effects.

Key words : hematite powder ; reduction rate ; rate analysis ; fluidized bed ; degradation.

1. 緒言

溶融還元の前備還元として流動層還元が注目されている。流動層還元には、粉鉄鉱石を前処理なしで用いることが可能で、層内は激しく攪拌され層内が均一である、気固接触が良好である等の利点がある。しかし、粒子が層内で攪拌され、粒子が粒子同士もしくは管壁に衝突して破壊されることにより粉化現象を生じる。粉化による微粉の生成は付帯設備である集塵系あるいは粒子輸送系における配管の詰まりをもたらし安定な操業に支障があるという欠点がある。これまで、流動層における攪拌による機械的な破壊についてはガラスビーズを用いた研究がある^{1,2)}。また、有山らは広い粒度幅を持つ粉鉄鉱石を用いて流動層還元による分級と粉化について研究を行っている^{3,4)}。しかし、これまで流動層還元による粉化については基礎的な研究はほとんどなされていない。そこで、流動層還元における粉化について、本報では、流動層還元における粉化に影響を及ぼす因子として還元温度、還元ガスの空塔速度、還元率をあげて調査

を行った。さらに、粉化の影響を考慮して流動層還元の速度解析を行った。

2. 粉化の尺度

試料が細かい粒径の粒子を含んでおり、粉度分布を持つために粉体粒子の粉化について、明確に表示する方法がない。ガスの空塔速度が終末速度に達した粒子の粒径以下の細かい粒子は層から飛び出す。層外に飛び出した粒子は、ダストキャッチャーに堆積する。本報では飛び出し量を、この堆積した粒子の重量の全試料重量当たりの割合で定義する。堆積した粒子はすべて粒径が45μm以下であることは確認した。また、細かい粒子の全部がすぐに飛び出すことはなく、飛び出しには時間が必要である。任意の時間における還元反応は層内に残った粒子のみが関与するため、還元反応速度解析ではその時間において層内に残った粒子量やその粒度分布が必要になる。

空塔速度や層内温度により分級点⁵⁾が変化し、飛び出す粒

平成 8 年 3 月 8 日受付 平成 8 年 7 月 15 日受理 (Received on Mar. 8, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyusyu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyusyu University)

子の最大径は変化する。このため、飛び出し量だけでは粉化を表現していない。そこで、層内に残っている粒子の粒度分布を測定し、粉化による粒径の変化を調査した。ただし、層外に飛び出した粒子の粒度分布の測定は分散が困難なので行っていない。そこで、装入前試料重量を基準に飛び出した粒子の割合を差し引いて、実験後粒子の粒度分布とした。また、粒度分布の50%を平均粒径と定義する。装入前試料と実験後粒子の平均粒径を比較して、粉化による粒径の変化とした。この粒径の変化量は、粉化により粒子が破碎され粒径が変化した量で、粉化の進行を表している。分級点を超える粒径の粒子は層外に飛び出すことはなく、分級点を超える大きな粒径の粒子の粒度分布には飛び出しによる影響は無いと考えられる。粒度分布測定は、画像解析法を用いて行った。

3. 粉化の測定

試料は、特級ヘマタイト試薬を1200°Cで2時間、大気中で焼結後、粉碎しふるったものを用いた。試料は70-140mesh (212-106 μm)にふるい分けを行い粒径を整えた。

実験装置は、内径21mmのステンレス製の反応管で、管内部をステンレス製の整流板(開口比 0.048)と金網(250mesh)で仕切っており、この上に試料を入れて実験を行った。

3・1 未還元粒子の粉化に及ぼす流動化の影響

流動層で粒子が粉化する原因として、粒子が層内で攪拌され粒子同士や管壁との衝突によって破壊され、粉化することが考えられる。粉化に及ぼす流動化の影響として、粒子が層内を流動化している時間、ガスの空塔速度、粒子の装入量等が考えられる。

まず、未還元粒子の粉化に及ぼす流動化の影響を調査した。実験温度は700°Cで、窒素ガスを0.44m/s($U/U_{mf}=12.3$)流して流動化させた。窒素ガスを流した時間は、90分間程度とした。装入試料重量は、流動層還元と同じ約14.0gとした。

流動化した結果、飛び出し量は試料重量全体の3.3mass%と極微量であった。流動化後層内に残った試料について粒度分布の測定を行い、装入前試料の粒度分布と比較した。その結果、粒度分布にほとんど違いは無く、流動化のみでは粉化は起きなかった。これらから、試料に最初から含まれる細かい粒子が流動化によって飛び出したことが考えられる。

3・2 粉化に及ぼす流動層還元の還元温度の影響

前述のように流動化するだけでは粉化は起こらなかった。そこで、流動層還元を行い、粉化について調査を行った。本実験では、流動層還元における粉化の原因について、還元温度、還元ガスの空塔速度、還元時間(還元率)などの観点から調査を行った。

まず、流動層還元の粉化に及ぼす還元温度の影響を調査

した。還元温度は600°C, 700°C, 800°C, 900°Cとした。各温度での空塔速度はそれぞれ0.40m/s, 0.44m/s, 0.49m/s, 0.53m/sとした。還元は、速度解析時に簡便なように1段階として、ヘマタイト→マグネタイト段階を行った。還元ガス組成は10vol%CO-90vol%CO₂とした。

還元方法は、窒素ガスを還元ガスと同じ空塔速度で流し、所定の温度に達した後、還元ガスを約30分間流して還元を行った。還元後は、窒素ガスを還元ガスと同じ空塔速度で流して室温近くまで降温した。昇温と降温の時間は約30分間であった。使用したガスは市販のものである。

流動層還元の結果をFig. 1に示す。粉化に対する還元温度の影響について飛び出し量をFig. 2にまとめて示す。未還元試料の流動化を行った場合の飛び出し量もあわせて示す。温度上昇とともに空塔速度が速くなり、未還元試料の飛び出し量は増加している。

温度600°Cでの飛び出し量は32.5mass%であった。粒度分布の測定結果をFig. 3に示す。ただし、還元後粒子の粒度分

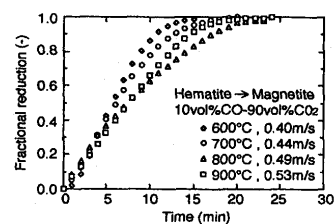


Fig. 1. Effect of temperature on fluidized bed reduction.

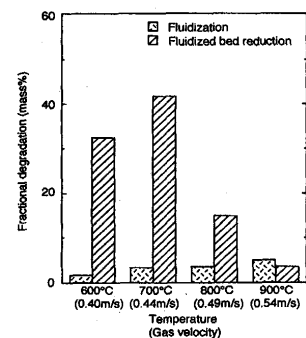


Fig. 2. Effect of reduction temperature on degradation.(reduction time : 30min)

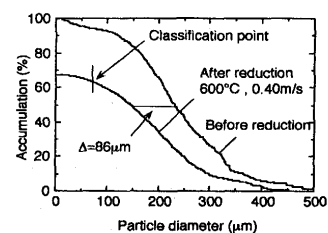


Fig. 3. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture at 600°C.

布の測定結果では、分級点以下の粒径において飛び出した粒子を含んでいない。そこで、分級点を図中に記した。粒度分布は、平均粒径で86 μm 程度、還元前より細くなった。

次に、700 $^{\circ}\text{C}$ での飛び出し量は41.7mass%であった。粒度分布の測定結果をFig. 4に示す。平均粒径は、127 μm 程度小さくなっていた。600 $^{\circ}\text{C}$ の場合と比較すると、飛び出し量が増加して平均粒径も細くなっており、粒子の粉化が進行していることがわかる。

800 $^{\circ}\text{C}$ での還元後の粒度分布の測定結果をFig. 5に示す。飛び出し量は、14.8mass%であった。平均粒径も600 $^{\circ}\text{C}$ や700 $^{\circ}\text{C}$ のように変化しておらず、還元前の試料と比較しても平均粒径は36 μm 程度小さくなっているだけである。還元温度が上昇したにもかかわらず、粉化は進行していない。

900 $^{\circ}\text{C}$ で流動層還元を行った後の粒度分布の測定結果をFig. 6に示す。飛び出し量は3.6mass%で、温度が上昇しても粉化は進行していない。この値は、未還元試料の流動化で得られた結果より少なく、還元してもほとんど粉化していない。粉化は極微量であるが、粒度分布を見ると平均粒

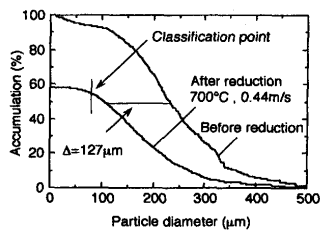


Fig. 4. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture at 700 $^{\circ}\text{C}$.

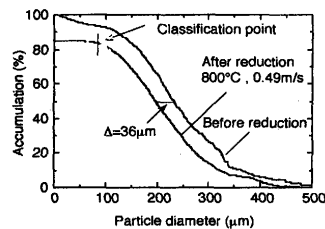


Fig. 5. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture at 800 $^{\circ}\text{C}$.

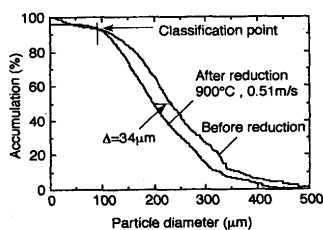


Fig. 6. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture at 900 $^{\circ}\text{C}$.

径は約34 μm 程度小さくなっている。層内温度が900 $^{\circ}\text{C}$ に上昇しても、粉化は進行していない。

焼結鉱の低温還元粉化について還元温度400–600 $^{\circ}\text{C}$ で粒径低下が著しく顕著であると、岩永ら⁵⁾は報告している。しかし、本報では還元温度700 $^{\circ}\text{C}$ で多量の粉が発生した。還元によって粒子が脆くなり、粉化の要因となることが考えられる。各温度の結果をみると800 $^{\circ}\text{C}$ や900 $^{\circ}\text{C}$ では700 $^{\circ}\text{C}$ と比較すると粉化は進行していない。この原因として、還元温度への昇温中に試料粒子間の焼結は無く、試料内部の焼結が起こり⁶⁾、このため還元後の粒子が壊れ難くなったことが考えられる。

また、ヘマタイト→マグネタイト段階では、結晶構造は、ヘマタイトの六方晶系結晶からマグネタイトの立方スピネル構造の結晶に変化し、物質形態の温度依存性及び還元過程で生じる変態応力により、この結晶構造変化の際に体積変化がともない、粒子に亀裂が生じているのではないかと考えられる⁷⁾。低温では結晶構造変化がゆっくりと進み、高温では構造変化が速く進行することが考えられる。このため、低温では粒子が脆くなり粉化が進行するのではないかと考えられる。

3.3 粉化に及ぼす流動層還元の空塔速度の影響

次に、流動層還元の還元ガスの空塔速度の影響について調査を行った。還元温度は700 $^{\circ}\text{C}$ とし、還元ガスの空塔速度は0.27m/s, 0.44m/s, 0.82m/sとした。還元は還元ガスを所定の空塔速度で約30分間流して行った。還元前後の昇温と降温中は窒素ガスを還元時と同じ空塔速度でそれぞれ30分間流した。

還元の結果をFig. 7に示す。空塔速度の増加に従って、層内の混合、攪拌が激しくなり、層内のガス濃度勾配が減少し反応の進行が速くなっている。次に、飛び出し量の測定結果をFig. 8に示す。未還元試料の流動化を行った場合の飛び出し量もあわせて示す。0.82m/sでの未還元試料の飛び出し量が12mass%と大きいのは、この空塔速度で飛び出す粒径が約100 μm となるためである。

まず、空塔速度0.27m/sでの還元による飛び出し量は22.6mass%であった。層内に残った粒子の粒度分布測定の結果をFig. 9に示す。平均粒径は装入前試料と比較して40 μm 小さくなっている。特に粒径の小さい粒子の粉化が進行しているのがわかる。

次に、空塔速度0.44m/sでの結果をみると、飛び出し量は41.7mass%で、0.27m/sの場合と比較すると2倍近く増加している。Fig. 4に示すように還元後の平均粒径も、127 μm 程度小さくなっていた。粉化が進行し、飛び出し量が増加した原因として、空塔速度が大きいことにより層外に飛び出す粒子の粒径が大きくなること、また層内の攪拌が激しく粉化が進行したことが考えられる。

さらに空塔速度を増加させて、0.82m/sで還元を行った後の試料の粒度分布測定の結果をFig. 10に示す。飛び出し量は

45.2mass%で、還元ガスの空塔速度が0.44m/sから0.82m/sに増加しても飛び出し量はあまり増加しなかった。平均粒径を装入前試料と比較すると152 μm 程度小さくなっていた。この場合、還元後試料の平均粒径が分級点以下になっており、実際の粒径変化はこの値より小さく考えられる。空塔速度が0.82m/sの粒度分布の結果では、層内に粗い粒子

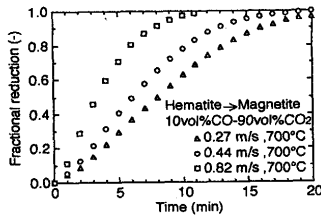


Fig. 7. Effect of gas velocity on fluidized bed reduction.

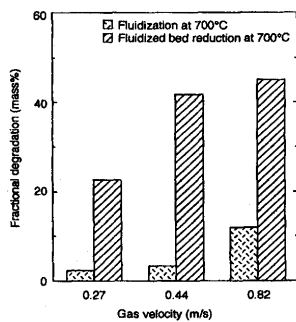


Fig. 8. Effect of gas velocity on degradation.

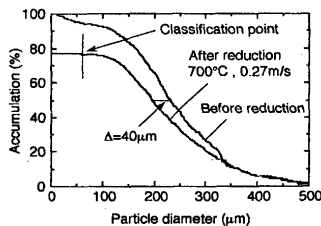


Fig. 9. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO_2 gas mixture flowing at the velocity of 0.27m/s at 700°C.

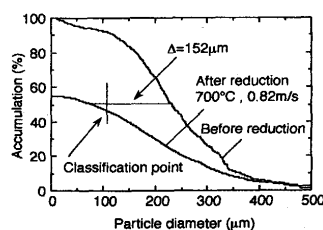


Fig. 10. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO_2 gas mixture flowing at the velocity of 0.82m/s at 700°C.

が多く存在していた。これは、空塔速度の増加により飛び出す粒子の粒径が上昇し、還元前に層内の粒度分布が相対的に大きくなったためと考えられる。

3・4 粉化に及ぼす流動層還元の還元時間の影響

上述のように未還元の試料は、流動化しても粉化していなかったが流動層還元を行うと粉化が起こった。そこで、粉化に及ぼす還元時間(還元率F)の影響について、還元ガスを流す時間を変化させて調査した。

実験方法は、試料約14.0gを反応管に入れ、窒素ガス雰囲気にし昇温して、所定の温度700°Cに達した後、還元ガスを空塔速度0.44m/sで所定時間だけ流して還元させた。その後窒素ガス雰囲気にし室温まで降温した。昇温時と降温時は窒素ガスの空塔速度を小さくし流動化させず、還元ガスを流した時間が層内の粒子を流動化した時間とした。流動化時間は、5分、10分、15分、30分で行った。実験の結果をまとめてFig.11に示す。

まず、還元ガスを5分間流した場合は、還元率Fが0.40である。粒度分布測定の結果をFig.12に示す。飛び出し量は17.8mass%であった。粉化により粒径は全体的に細かくなっており、還元後の平均粒径は51 μm 細かくなった。

次に、還元ガスを10分間流した場合の粒度分布の測定結果をFig.13に示す。還元ガスを10分間流した場合は、還元率Fが0.78である。飛び出し量は、20.1mass%であった。5分間の場合と同様に、粉化により粒径は全体的に細かくなっており、平均粒径は、64 μm 細かくなった。

さらに、還元ガスを流す時間を増加して15分間流した場合の粒度分布の測定結果をFig.14に示す。還元ガスを15分間流した場合は、還元率Fが0.95である。飛び出し量は29.9mass%で粉化がさらに進行している。これまでと同様に、粉化により粒径は全体的に細かくなっており、平均粒径は、101 μm だけ細かくなった。飛び出し量の増加とともに平均粒径は小さくなっている。還元ガスを流した時間だけ流動化させたため、流動層還元の還元反応の進行とともに粉化が進行していることがわかる。

還元反応は10分から20分で終了するため、還元ガスを30分間流し還元の進行がほぼ終了するように還元を行った。

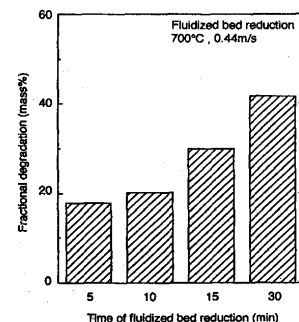


Fig. 11. Effect of time of fluidized bed reduction on degradation.

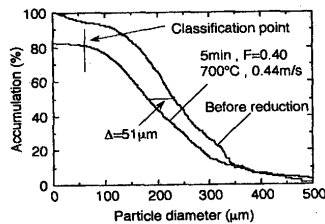


Fig. 12. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture flowing at the velocity of 0.44m/s at 700°C for 5min.

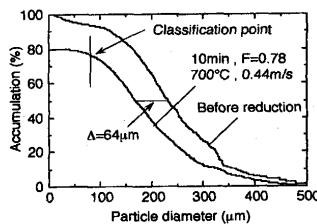


Fig. 13. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture flowing at the velocity of 0.44m/s at 700°C for 10min.

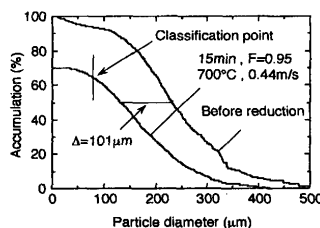


Fig. 14. Comparison of size distribution curves between unreduced sample and reduced one by fluidized bed in CO-CO₂ gas mixture flowing at the velocity of 0.44m/s at 700°C for 15min.

還元ガスを30分間流した場合は、還元率Fが0.99である。飛び出し量は41.7mass%で、15分間の場合に比べて増加している。これは、還元が終了しても流動化状態にしていたために粉化が進行したと考えられる。Fig. 4をみると、還元の前後の平均粒径の差は127 μ mで粉化はさらに進行していた。

ヘマタイト粉の流動層還元では、還元が粉化に及ぼす大きな要因であることがわかった。これらの結果から、還元により脆くなった粒子が流動化による機械的攪拌によって粉化が起きていることがわかった。また、還元後の粒子を流動化し続けるとさらに粉化が進行すると考えられる。

3.5 固定層還元した粉鉄鉱石の粉化に及ぼす流動化時間の影響

還元ガスを流す時間を変化させて還元量の影響を調査した結果、流動層還元を行った時間(還元率)が増加すると粉化は進行した。しかし、この場合、還元反応と流動化の双

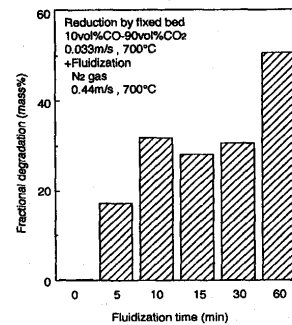


Fig. 15. Effect of fluidized time after reduction in fixed bed on degradation.

方の影響が含まれている。そこで、流動化しない固定層で還元を行い、その後試料を流動化して、還元後試料の粉化への流動化の影響を調査した。

固定層還元は、試料約14.0gを反応管に入れて、還元温度700°Cで行った。層内の粒子が攪拌しないように空塔速度を小さくし、還元ガスの空塔速度は0.12m/sで還元を行った。還元時間は約120分で、反応を完全に終了させた。その後、窒素ガス0.44m/sを用いて流動化させた場合の粉化について調査を行った。

固定層還元後に窒素ガスを流す時間は、5分、10分、15分、30分、60分とした。実験後得られた飛び出し量の測定結果をFig.15に示す。

図のように、固定層還元による飛び出し量は、0.25mass%で微量である。したがって固定層還元だけではほとんど粉化が起らず、粉化には流動化が必要であることがわかる。

また、固定層還元後の流動化時間が増加するに従って粉化が進行した。流動層還元で還元が終了する時間である10分付近で飛び出し量はほぼ一定値を示している。流動層還元の時に還元ガスを流している時間である30分までは飛び出し量にあまり変化が見られない。

さらに、時間を長くして60分間流動化すると、飛び出し量が30分間の場合より増加した。この値は、十分に還元を行った流動層還元の値に近い。これは、流動層還元は還元反応をさせる還元ガスだけでなく昇温や降温時にも流動化状態にしているために、流動層還元に要した時間である反応時間と降温時間の合計と、流動化時間が同じ程度になったと考えられる。

4. 粉化による粒径の変化を考慮した還元の速度解析

流動層還元を行うと、層内で粉化が起こる。このため、層内粒子の粒径が小さくなり、飛び出しにより層内の粒子量が減少する。これらの層内の変化が、還元速度解析に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、還元ガスの空塔速度0.44m/sで還元温度700°Cで

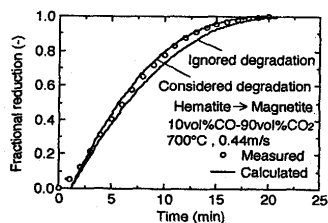


Fig. 16. Comparison of calculated reduction curves with measured one at 700°C.

行った流動層還元の見直し時間と飛び出した粒子を含まない層内粒子の平均粒径との関係式(式(1))を求めた。

$$D_{pi} = D_{p0} - 3.8 \times t \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 D_{pi} (μm)は流動層還元のある時間 t (min)での層内試料の平均粒径であり、 D_{p0} (μm)は還元前の試料の平均粒径である。この式(1)から得られる平均粒径の変化を層内粒子の径とした。また、飛び出しによる層内粒子量の変化として、粒径の変化から粒子体積の変化量を求め、粒子体積の変化割合を飛び出しによる層内粒子の減少割合とした。これらの粉化による平均粒径と層内粒子量の減少を考慮して還元速度解析を行った。

速度解析に用いたモデルは、気泡成長モデル⁸⁾である。このモデルに粉化による粒径と層内粒子量の変化を組み込んで速度解析を行った。速度解析に用いた1個粒子の還元速度定数は、熱天秤法を用いて別に求めたもの⁶⁾を用いた。速度解析の結果をFig.16に示す。

粉化を考慮して計算で求めた還元速度は、粉化を考慮しない場合に比較して速い。これは、層内で粒子が完全に均一であると仮定しているため、飛び出しによる層内試料の減少のため層高が減少した場合、ガスの層内平均濃度が上昇し、還元の進行が速くなるためであると考えられる。一方、1個粒子の還元速度への影響については、1個粒子の還元が界面化学反応律速のため粉化による粒径の減少の影響は少なく、飛び出しによる層内試料の減少の影響に比較して無視できると考えられる。しかし、粒径の減少は終末速度が変化し、飛び出し量に影響があると考えられる。図のように粉化による粒径と層内粒子量の変化を考慮した速度解析は測定値と良く一致した。

5. 結言

流動層還元による粉化について、還元条件として還元温度、還元ガスの空塔速度、還元時間(還元率)を変化させて調査を行った。つぎに、固定層還元後の試料を流動化させて粉化の調査を行った。また、還元速度解析に粉化及び粒子の飛び出しを考慮して速度解析を行った。回分式流動層を用いた粉化について、本実験から以下のことがわかった。

(1)未還元試料を700°C、0.44m/sで流動化したが、層からの飛び出し量は3.3mass%と極微量であり、層内に残った粒子の粒度分布は装入前とほぼ変わらず、還元を行わない場合に粉化は起こらないと言える。

(2)還元及び還元条件が粉化に大きく影響することがわかった。還元温度700°Cで、飛び出し量、粒度分布変化はともに最大で、粉化が顕著であった。さらに還元温度が高くなると粉化は減少した。還元ガスの空塔速度が大きくなると、粉化は進行した。しかし、一定の空塔速度(0.44m/s)から空塔速度が増加しても飛び出し量の増加は小さかった。

(3)流動層還元における粒子の粉化は、流動化による攪拌のみが原因でなく、還元だけが原因でもない。還元で脆くなった粒子が流動化によって粉化している。

(4)粉化による粒径の変化を考慮した還元速度解析を行った結果、本報では粉化を考慮した場合の還元速度が、粉化を考慮しない場合に比較して速く、粒径の変化や層内の粒子量など粉化による層内の状態の変化を速度解析に考慮する必要がある。

文 献

- 1) Yia-Ching Ray and Tsung-Shann Jiang: Powder Technology, **49** (1987), 193.
- 2) H.O.Kono, A.S.-Ahmadi and M.Suzuki: Powder Technology, **52** (1987), 49.
- 3) 有山達郎, 磯崎進一, 岩崎敏彦, 熊坂 晃: 鉄と鋼, **78** (1992), 1650.
- 4) 有山達郎, 磯崎進一, 松原真二, 川田 仁, 小林 勲: 鉄と鋼, **79** (1993), 1317.
- 5) 岩永祐治: 鉄と鋼, **68** (1982), 740.
- 6) 荒木一郎, 前田敬之, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **82** (1996), 558.
- 7) L.von Bogdandy and H.-J. Engell, 森山 昭, 森 滋勝, 荒木和男 共訳: 鉄鉱石の還元, 養賢堂, 東京, (1975), 30.
- 8) 佐藤享司, 西川泰則, 植田芳信: 鉄と鋼, **70** (1984), 1362.