

熱天秤を利用したヘマタイト粉鉄鉱石の CO-CO₂混合ガスによる還元速度の測定

荒木 一郎*・前田 敬之*²・村山 武昭*²・小野 陽一*²

Measurement of Reduction Rate of Hematite Powder
with CO-CO₂ Gas Mixture by Using Thermobalance

Ichiro ARAKI, Takayuki MAEDA, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis : The reduction rate of hematite powder (0.15mm in diameter) with CO-CO₂ gas mixture was measured by a thermobalance of which sensitivity was 1 μ g. The sample was put into a Pt-basket and the basket was suspended in a reaction tube from the balance. The weight of sample should be less than 0.2g in order to obtain the reduction rate of a single hematite particle accurately. The reduction rate was controlled by interface chemical reaction because the reduction product layer was porous. The chemical reaction rate constant kc was obtained at 600°C-900°C. The value of kc decreased with a rise of temperature because of sintering of hematite layer. The obtained value of kc was applied to the analysis of fluidized bed reduction of hematite powder with CO-CO₂ gas mixture. The calculated reduction curves agreed well with the measured ones by fluidized bed.

Key words : hematite powder ; reduction rate ; chemical reaction rate constant ; thermobalance ; rate analysis ; fluidized bed.

1. 緒言

粉鉄鉱石の還元速度は、流動層反応装置の設計や反応操作解析上欠かせない情報である。このため粉鉄鉱石の還元速度の測定は、従来から行われており、代表的な方法に固定層法及び移動層法¹⁾や流動層法がある。しかし、これらの還元速度の測定方法は、装置の特性の影響を受けるという問題点がある。固定層法は、層の底部と上部で反応速度が異なり、層高を低くすると反応量が少なくなり測定が難しくなる。移動層法は、反応を定常にして測定しているため、固体粒子の平均の還元速度の測定が可能であるが、固体粒子の均一な移動の方法などの実験技術上の問題がある。流動層法は、気泡や層内の不均一性など装置特性が大きく影響することは明らかである。ペレットや鉄鉱石の還元速度の測定には熱天秤法が従来から用いられている²⁾。粉鉄鉱石の還元速度の測定に熱天秤法を用いるには、試料が小さいため、感度の問題や粉鉄鉱石を熱天秤にどのようにして吊るすかななどの問題点がある。

そこで本実験では、感度について、1 μ gまで測定可能な高精度熱天秤を用いることで対応した。試料の設置方法について、白金バスケットを用いて熱天秤に吊るして還元を行い、白金バスケットに装入する試料重量を変化させて測

定条件の調査を行った。次に、還元温度の影響について調査し反応速度定数を決定した。また、得られた反応速度定数を流動層解析モデルに組み込んで解析を行い、適用性の調査を行った。

2. 試料

試料は、ヘマタイト試薬を焼結したもの(みかけ密度3.58 \times 10³kg/m³, 気孔率約30%)を用いた。ヘマタイト試薬は、粒度が数 μ mと非常に小さいため、一度1200°Cで2時間大気中で焼結した。試料粒径は、ふるいで70-140meshに調整した。平均粒径は、ふるい目の最大値と最小値の相乗平均で0.15mmとした。

3. 実験装置及び還元方法

実験装置の概略図をFig. 1に示す。熱天秤の実験装置をFig. 2に示す。反応管は内径35mmの石英管を使用した。還元炉はPID制御し、一定温度に保った。反応管の上部に高精度熱天秤を設置し、これに白金バスケットを吊るした。白金バスケットは、内径15mm, 高さ15mmの円筒形で、白金メッシュ(80mesh)で囲ってある。試料を保持するために

平成7年12月4日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Dec. 4, 1995; Accepted on Apr. 12, 1996)

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

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

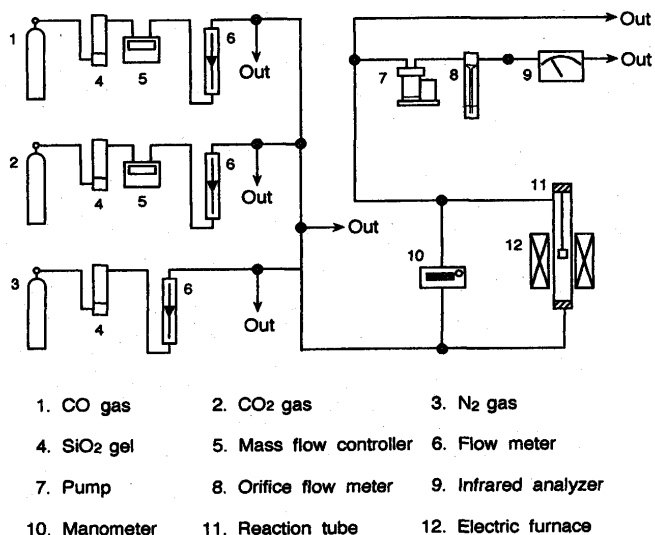


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus (overall view).

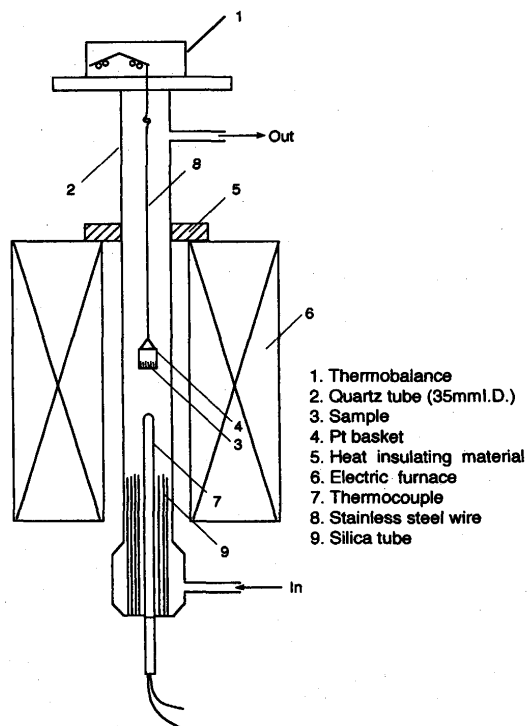


Fig. 2. Schematic view of experimental apparatus.

バスケット内部にステンレス製の金網(250mesh)を敷いて、その上に試料を入れて還元を行った。

還元の方法は、窒素ガスを流しながら昇温し、所定の温度に達したら還元ガスに切り替えて、還元を行った。還元の進行は、高精度熱天秤を用いて試料の重量減少をチャート紙に記録して読み取った。

4. 還元速度に及ぼす試料重量の影響

還元は、ヘマタイト→マグネタイト段階で行った。還元

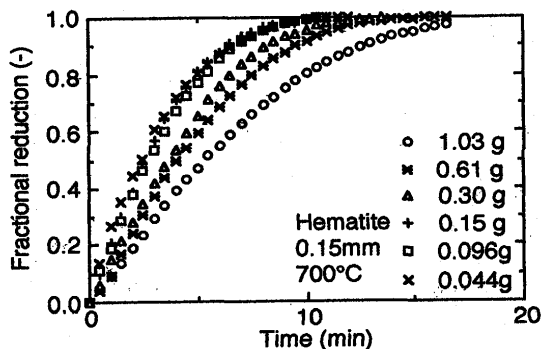


Fig. 3. Effect of sample weight on reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 700°C.

ガス組成は、10vol%CO-90vol%CO₂で、還元温度は700°Cとした。熱天秤法を用いて装置特性の影響を受けないように還元速度の測定を行う。このため、ガスの供給律速にならず、ガス境膜の影響が小さくなるように、ガス流量は装置の最大流量で $6.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (STP)で行った。また、試料の粒径及びバスケットの大きさや形状によるバスケット内の試料の充填状態や試料層高の影響がでないように、試料重量を少なくする必要がある。そこで、装入する試料重量を変化させて還元を行った。還元の結果をFig. 3に示す。ここで、装入試料重量が1.0gの時層高は約6.0mmで、0.1gの時約0.3mmであった。

この結果をみると、装入した試料重量が減少すると、還元速度が速くなった。これは、試料を白金バスケットに入れて吊るしているため、試料重量が大きいとバスケットの中に試料の層ができ、生成したCO₂ガス濃度が高くなり、試料の回りに還元ガスが十分に供給されないためと考えられる。

さらに、試料重量を減少させていくと、試料重量が0.1g以下の還元率曲線は、約0.1gの還元率曲線との平均残差(測定時間ごとの還元率の残差の平均値)が3%以下になり、試料重量が変化しても還元速度が変化しなくなった。このときの還元速度が粉鉄鉱石1個粒子の還元速度の正しい値であると考え、還元速度が変化しなくなる装入試料重量の調査を行った。

ここで、700°Cで0.1gの時の還元反応の速度解析の例をFig. 4~6に示す。還元の進行は、未反応核モデルに従い界面反応過程と粒子内拡散過程の混合律速で進行すると仮定して解析を行った。混合律速に従うとすると、式(1)-式(4)が成立する。

$$Y = \frac{r_0}{6De} X + \frac{I}{kc} \cdot \frac{K}{1+K} \dots\dots\dots (1)$$

$$Y = \frac{I}{3C_{Fe_2O_3} r_0} \left(\frac{K}{1+K} \right) \cdot \left(C_{CO_2} - \frac{C_{CO_2b}}{K} \right) \cdot \frac{t}{f} \dots\dots\dots (2)$$

$$X = 3f - 2f^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$f = 1 - (1 - F)^{1/3} \dots\dots\dots (4)$$

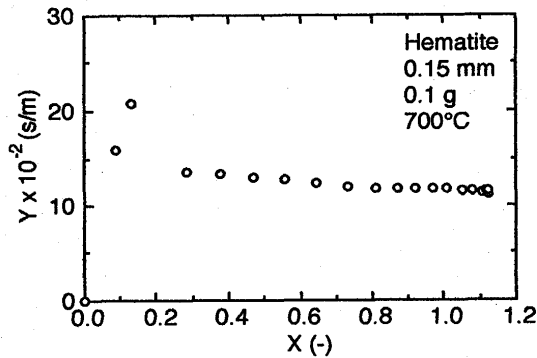


Fig. 4. Mixed control plot for reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 700°C.

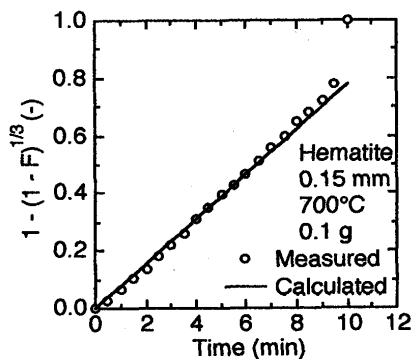


Fig. 5. Relation between time and $1-(1-F)^{1/3}$ for reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 700°C.

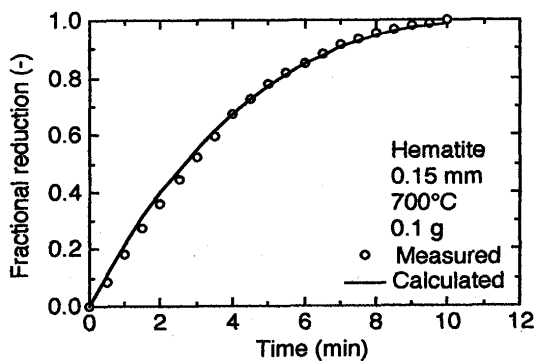


Fig. 6. Comparison of calculated and measured reduction curves of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 700°C.

このXとYのプロットを行い、傾きから拡散係数 D_e を、切片からみかけの界面化学反応速度定数 kc を求める。還元の結果を用いてXとYのプロットを行った結果をFig. 4に示す。これを見ると、プロットが水平に近く、還元が界面化学反応律速で進行していると考えられる。そこで、界面化学反応律速で速度解析を行った。界面反応律速の場合、式(5)に従うとした。

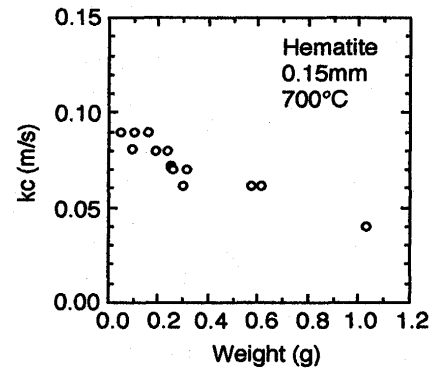


Fig. 7. Sample weight dependence of chemical reaction rate constant.

$$1 - (1 - F)^{1/3} = \frac{kc}{3C_{Fe_2O_3}\gamma_0} \cdot \left(C_{CO_b} - \frac{C_{CO_2b}}{K} \right) \cdot t \dots\dots\dots (5)$$

縦軸に式(5)の左辺を横軸に還元時間 t をとるプロットを行って、傾きから kc を求める。このプロットを界面反応律速プロットと呼ぶ。界面反応律速プロットを行った結果をFig. 5に示す。良好な直線性が得られ、傾きから kc を算出した。測定した還元率をドットで、解析結果をラインでFig. 6に示した。

各重量について、界面反応律速プロットを行い、 kc を求めた。試料重量に対して kc をプロットした結果をFig. 7に示す。この結果を見ると、約0.2gで kc が一定の値を示した。そこで、本装置及び測定条件では装入試料重量が0.2g以下であれば還元速度の測定に影響しないことがわかった。

5. 反応速度に及ぼす還元温度の影響

つぎに、還元温度の影響について調査した。試料重量は上述のように0.2g以下の0.1gにして、還元温度は600°Cから900°Cまで変化させ還元を行った。

還元温度を変化させた還元結果をFig. 8に示す。還元速度は、温度の上昇に伴って遅くなった。ただし、還元の後半で900°Cが800°Cよりも還元速度が速くなっていた。

この結果を使用して各温度について界面反応律速プロットを行い、 kc を求めた。還元温度600°Cの界面反応律速プロットの例をFig. 9に示す。Fig. 9のように、プロットの直線性は良好であった。解析結果も測定結果に良く一致した。800°C, 900°Cも同様に界面反応律速プロットを行った。その例をそれぞれFig. 10, 11に示した。各温度とも直線性は良く、 kc を求めることができた。得られた kc を温度の逆数に対してプロットした結果をFig. 12に示す。これを見ると、温度依存性があまり見られず、むしろ温度の上昇に伴って kc が減少する傾向が見られた。

還元温度の上昇に伴って還元速度が遅くなる理由を調べるために、光学顕微鏡を用いて試料の組織を観察した。

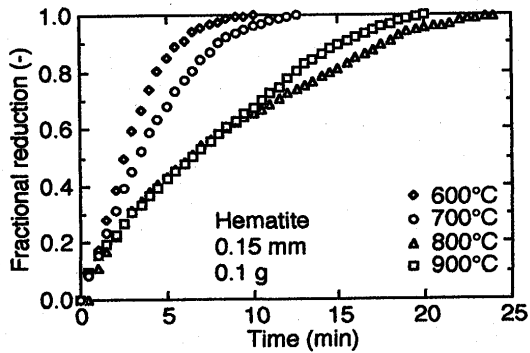


Fig. 8. Effect of temperature on reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture.

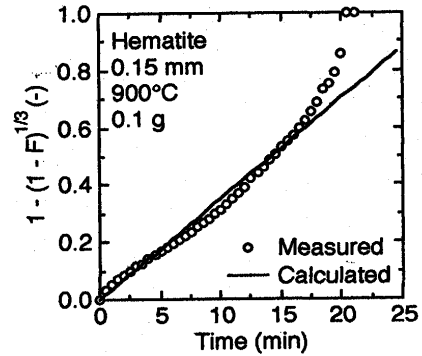


Fig. 11. Relation between time and $1-(1-F)^{1/3}$ for reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 900°C.

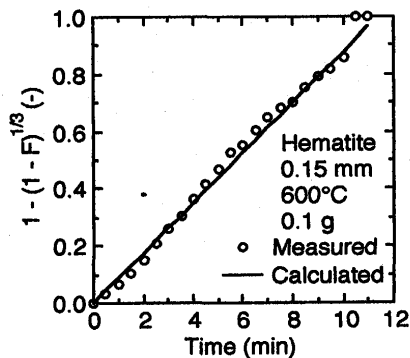


Fig. 9. Relation between time and $1-(1-F)^{1/3}$ for reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 600°C.

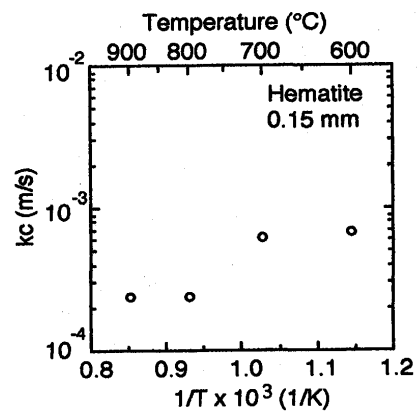


Fig. 12. Temperature dependence of chemical reaction rate constant.

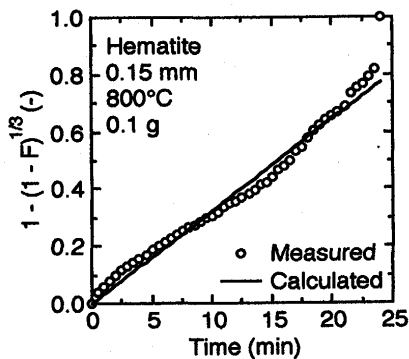


Fig. 10. Relation between time and $1-(1-F)^{1/3}$ for reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture at 800°C.

まず、還元後試料の断面観察を行った。観察の結果をFig. 13に示す。生成したマグネタイト層は還元前に比較して気孔が増加して、還元ガスが還元後も通り易いことが分かる。そのため、界面反応律速になったと考えられる。また、温度が上昇すると、還元後の試料粒子内部でマグネタイトが焼結しているのが観察された。

そこで、窒素雰囲気中で試料を還元時と同じ温度で還元時間程度約20~30分保持し、冷却したヘマタイト試料の組

織を観察した。結果をFig.14に示す。還元温度が上昇するに伴って、ヘマタイト試料を構成する小さい粒子が焼結していた。焼結により、還元ガスの通る気孔が小さくなることや比表面積が小さくなる。このため還元温度が上昇すると還元速度が遅くなったと考えられる。この原因は、試料にヘマタイト試薬を焼結後粉砕して用いたためである。1200°Cで焼結後、900°Cでさらに焼結が進行したのは粉砕の影響であることが考えられる。

6. 速度定数の流動層還元速度解析への適用性

つぎに、熱天秤法で得られた速度定数の流動層還元速度解析への適用性を調べるため、流動層の速度解析のモデルに組み込んで解析を行った。

流動層の解析モデルは、気泡成長モデルを用いた³⁾。このモデルの概略図をFig.15に示す。このモデルは、層の底部から上部にかけて気泡が成長するとするもので、気泡径ごとにセルを分割し以下のように仮定する。

各セルは、気泡の部分であるバブル相、気泡の周りの粒子の部分であるクラウド相、粒子濃厚相であるエマルジョ

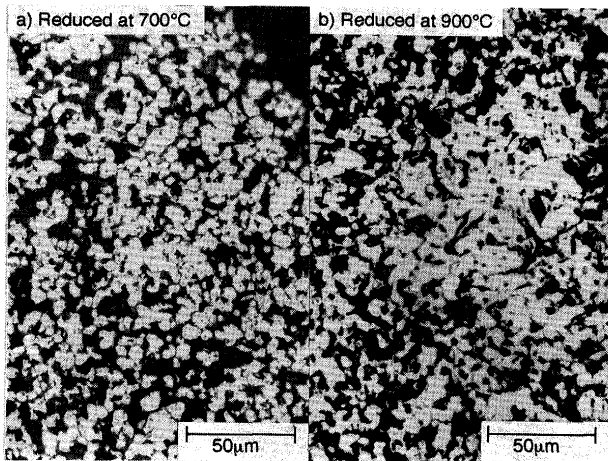


Fig. 13. Cross section of samples after reduction of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture.

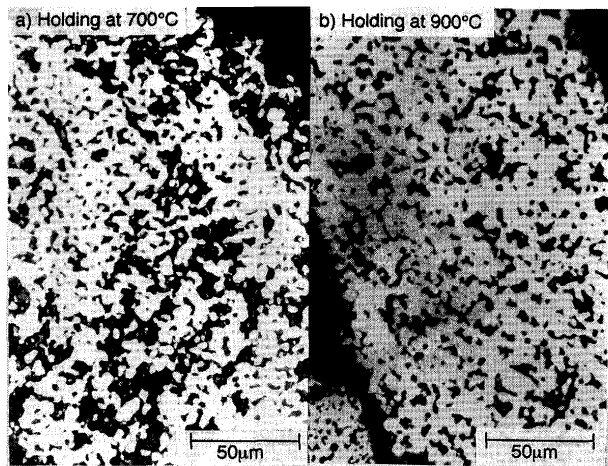


Fig. 14. Cross section of samples after holding at 700°C and 900°C in N₂ atmosphere.

ン相の3相に区分する。ガスは気泡でのみ層の上部に運ばれ、エマルジョン相内のガス流れは無視する。クラウド相の粒子はバブル相と同じガス濃度で反応が進行し、エマルジョン相にはバブル相からのガス交換によってのみ還元ガスが供給され、エマルジョン相の粒子はガス交換で得られた還元ガスで反応が進行する。クラウド相とエマルジョン相の物質収支の式をそれぞれ式(6)と式(8)に示す。また、クラウド相からエマルジョン相へのガス交換によるCOのモル流束(N_{COj})_eを式(7)に示す。

$$S_i U_o C ((X_{COj-1})_c - (X_{COj})_c) = V_{cj} (R_{COj})_c + (N_{COj})_e \quad \dots (6)$$

$$(N_{COj})_e = V_{bj} C K_{bej} ((X_{COj})_c - (X_{COj})_e) \quad \dots (7)$$

$$(N_{COj})_e = V_{scj} (R_{COj})_e \quad \dots (8)$$

式(6)の中の(R_{COj})_cと式(8)の中の(R_{COj})_eは、それぞれクラウド相とエマルジョン相の単位体積あたりの反応速度で式(9)と式(10)に示す。それぞれの反応の項に粒子の反応

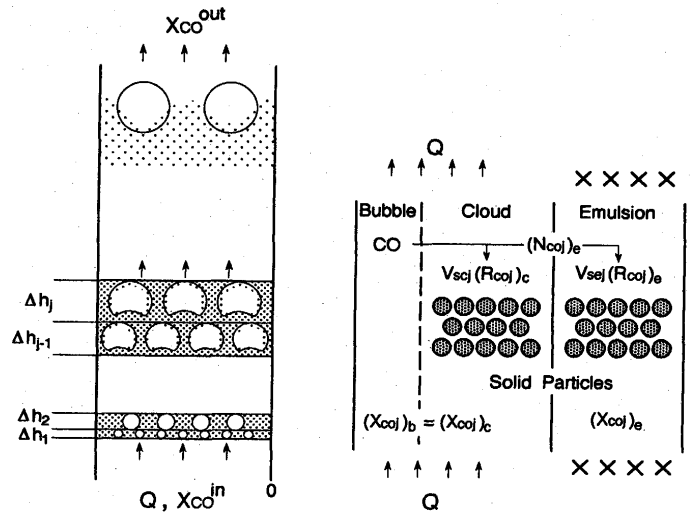


Fig. 15. Bubble assemblage model³⁾.

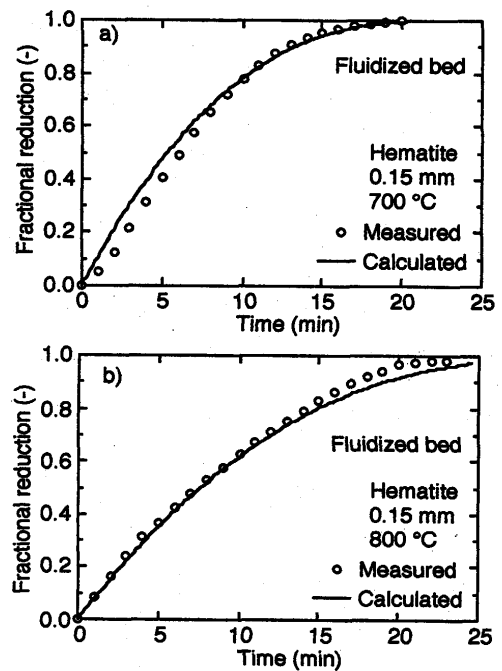


Fig. 16. Comparison of calculated and measured reduction curves of hematite powder in 10vol%CO-90vol%CO₂ gas mixture by fluidized bed.

抵抗Rの中に熱天秤法で得られたkcを代入する。

$$(R_{COj})_c = \frac{3}{r_o \phi_s} \cdot \frac{C}{R} ((X_{COj-1})_c - (X_{COj})_c) \quad \dots (9)$$

$$(R_{COj})_e = \frac{3}{r_o \phi_s} \cdot \frac{C}{R} ((X_{COj-1})_e - (X_{COj})_e) \quad \dots (10)$$

$$R = \frac{(1-F)^{-2/3}}{kc(1+1/K)} \quad \dots (11)$$

ここで、軸方向に成長する気泡径の推算式には、以下に示したKato-Wenの式⁴⁾を用いた。

$$d_b = 1.4 d_p \rho_p \frac{U_o}{U_{mf}} h \quad \dots\dots\dots (12)$$

この解析結果がどの程度適用できたかを確かめるために、流動層還元実験を行った。

流動層還元の実験装置は、反応管に内径21mmのステンレス管を用い、反応管内部に分散板をいれ、その上に試料を入れ流動化させて還元を行った。還元条件は、ガス組成は10vol%CO-90vol%CO₂で、ガス流量 $4.3 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)とした。還元の進行は排ガスのCOとCO₂を赤外線分析装置で測定して算出した。

熱天秤で求めた反応速度定数を流動層還元反応装置の速度解析のモデルに上述のように組み込んで解析を行った。解析結果をFig.16に示す。測定した流動層還元結果をドットで、熱天秤を用いて求めた速度定数を流動層解析モデルに組み込んだ解析結果をラインで示す。これを見ると、ほぼ解析値は測定値に一致している。このことから、熱天秤法で得られた反応速度定数が流動層還元装置の速度解析に用いることができることがわかる。

7. 結言

高精度熱天秤を利用して粉鉄鉱石(平均粒径0.15mm)を還元温度600°Cから900°Cの範囲でCO-CO₂混合ガスをガス流量 $6.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)の条件で還元を行い、還元速度の測定を行った。本実験では以下のことが明らかになった。

(1) 粉鉄鉱石を入れた白金バスケットを高精度熱天秤に吊るして還元を行い、粉鉄鉱石充填量の還元反応速度に及ぼす影響を調査した。その結果、粉鉄鉱石1個粒子の還元速度の測定には、本装置及び測定条件では試料重量を0.2g以下にする必要があることがわかった。

(2) 本実験で用いた試料の還元生成物層は多孔質であり、界面化学反応律速になった。

(3) 熱天秤法を用いて得られた見かけの化学反応速度定数は、温度の上昇とともに小さくなった。これは、組織観

察の結果、ヘマタイトの焼結によるものであることがわかった。

(4) 熱天秤法で求めた還元反応速度定数を流動層反応装置モデルに組み込んで解析した結果、流動層還元の測定値と良く一致した。

記号

C	: ガス濃度 (mol/m ³)
$C_{Fe_2O_3}$: 固体試料Fe ₂ O ₃ の濃度 (mol/m ³)
C_{CO}	: 気体COのバルク濃度 (mol/m ³)
C_{CO_2}	: 気体CO ₂ のバルク濃度 (mol/m ³)
De	: 有効拡散係数 (m ² /s)
d_b	: 気泡径 (m)
d_p	: 粒子径 (m)
F	: 還元率 (-)
f	: 生成物層の相対厚さ (-)
h	: 分散板からの高さ (m)
K	: 反応の平衡定数 (-)
kc	: 見かけの界面化学反応速度定数 (m/s)
K_{bej}	: バブル相とエマルジョン相のガス交換 (1/s)
$(N_{CO_2})_e$: クラウド相とエマルジョン相のガス交換によるモル流束 (mol/s)
$(R_{CO_2})_c$: クラウド相の単位体積あたりの反応速度 (mol/(m ³ ·s))
$(R_{CO_2})_e$: エマルジョン相の単位体積あたりの反応速度 (mol/(m ³ ·s))
R	: 反応抵抗 (s/m)
r_o	: 粒子半径 (m)
S_t	: 反応管の断面積 (m ²)
t	: 反応時間 (s)
U_o	: 空塔速度 (m/s)
U_{mf}	: 流動化開始速度 (m/s)
V_{bj}	: j番目のセルのバブル相の体積 (m ³)
V_{cj}	: j番目のセルのクラウド相の体積 (m ³)
V_{scj}	: j番目のセルのクラウド相の固固体積 (m ³)
V_{sej}	: j番目のセルのエマルジョン相の固固体積 (m ³)
$(X_{CO_2})_c$: j番目のセルのクラウド相のCOモル分率 (-)
$(X_{CO_2})_e$: j番目のセルのエマルジョン相のCOモル分率 (-)
X_{COe}	: COの平衡濃度のモル分率 (-)
ϕ_s	: 粒子の形状係数 (-)
ρ_p	: 粒子密度 (kg/m ³)

文 献

- 1) 天辰正義, 藤 雅雄, 館 充, 張 東植, 吳 平男: 鉄と鋼, 56 (1970), S338.
- 2) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), 1099.
- 3) 佐藤享司, 西川泰則, 植田芳信: 鉄と鋼, 70 (1970), 1362.
- 4) K.Kato and C.Y.Wen: Chem. Eng. Sci., 24 (1969), 1351.