

論 文

UDC 532.546 : 669.162.282 : 622.341.1 : 669.094.1

鉄鉱石の流動還元における充填物の影響*

櫻谷 和之**・神谷 昂司**・田中 稔***

Influence of Internals on Fluidized Bed Reduction of Iron Ore

Kazuyuki SAKURAYA, Koji KAMIYA, and Minoru TANAKA

Synopsis:

To improve contacting efficiency between reducing gas and iron ore particles in fluidized bed reduction, the effect of internals which were arranged in 2-dimensional cold model was investigated. In the case of without internals, gas bubbles became large with increasing gas velocity, but with horizontal internals arranged in equilateral triangle in the model, gas bubbles were well dispersed and large size bubbles were not observed.

Using 2-dimensional reduction reactor which had the same dimension as the cold model, the effect of internals on the reduction rate of iron ore by H_2 at $700^\circ C$ with the same bubbling condition as the cold model was investigated. The effect of internals on the overall reduction rate was not significant.

From the relation of height of bed, gas conversion ratio and the level where large bubbles appeared in the cold model, it was considered that partial pressure of H_2O in H_2 almost approached to the equilibrium of $FeO-Fe$ reduction before gas bubbles became large.

1. 緒 言

流動層を用いた反応装置は化学工業や非鉄製錬の分野ばかりでなく、H-iron 法^{1)~4)}、HIB 法⁵⁾、FIOR 法^{6)~10)}などに見るように鉄製錬の分野でも応用されている。流動層内の固体粒子の混合は主として、流動化ガスの気泡によつて行なわれるため、気泡の役割は重要であるが、一方未反応のガスが大きい気泡となつてそのまま層内を通過し、ガス利用率を低下させることが避けられない。そこで流動層内に充填物を装入することにより、気泡の会合・成長を適当に抑制して、ガスと固体粒子の接触効率の向上が図られている。流動層を用いて鉄鉱石を還元する場合にも、充填物を入れて還元ガスと鉄鉱石粒子の接触効率を改善することにより、ガス利用率の向上が期待される。

VOLK ら¹¹⁾はスケールアップに必要な基礎資料を得ることを目的として、流動層内の縦方向に管を配列した充填物を有する流動層の性質を報告している。また OSBERG ら¹²⁾¹³⁾は種々の充填物を装入して、流動層内の流動化状態を観察し、さらに流動層内に円筒形の金網の充填物を装入して鉄鉱石を H_2 還元すると、還元率が 60% 以

下では充填物のない場合よりもガス利用率が高くなつたと報告している。しかしその理由および気泡とガス利用率との関係についての詳細は明らかでない。

そこで著者らはこれらの点を明らかにするために、はじめにガラス壁を使用した 2 次元のモデル流動層を作り鉄鉱石を常温の N_2 ガスで流動化して気泡の発生に及ぼす充填物の効果を調べた (2 次元コールドモデル実験と呼ぶ)。次にこのコールドモデルと全く同一寸法の還元炉を用いて鉄鉱石の H_2 還元実験を行ない、コールドモデル実験との比較検討より気泡とガス利用率との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 実験試料

2 次元コールドモデル実験には、Hamersley 産の赤鉄鉱石を粉碎し、32~60 mesh に篩別、水洗、乾燥したものを試料とした。還元実験に使用したのは、2 次元コールドモデル実験に用いた試料と同じものである。その化学分析値を Table 1 に示す。

2.2 2 次元コールドモデル実験

2 次元コールドモデル実験には、気泡の発生位置およ

* 昭和 50 年 10 月 3 日日本会講演大会にて発表 昭和 51 年 11 月 30 日受付 (Received Nov. 30, 1976)

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

*** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical analysis of Hamersley iron ore.

	%
T.Fe	65.07
FeO	0.64
CaO	0.058
SiO ₂	3.42
Al ₂ O ₃	2.04
P	0.056
S	0.008

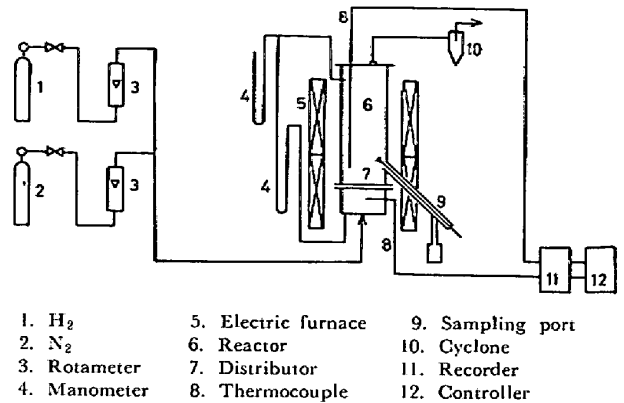


Fig. 1. Experimental apparatus.

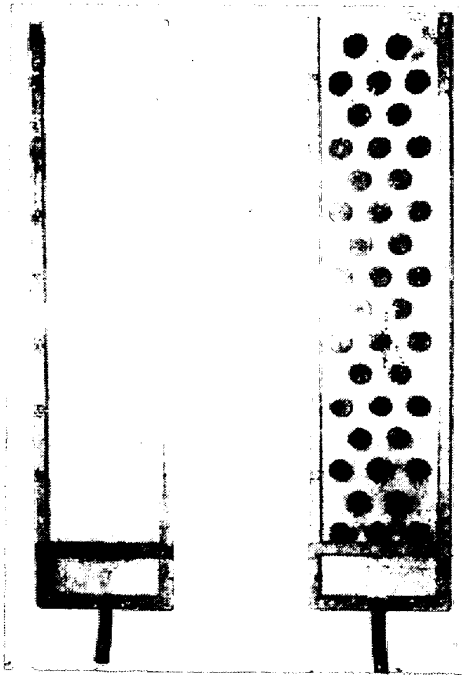


Photo. 1. 2-dimensional cold model.

び大きさを観察するため、長さ 96cm、幅 16.5cm、厚さ 1.5cm の短ざく形の両面ガラス製の流動層を製作して用いた。モデルの下端より 10cm の位置にガス分散板があり、これには直径 2mm、ピッチ 20mm で 8 個の孔があいている。実験は、所定の鉱石量 0.3~1.5 kg をモデルに装入し、純 N₂ により鉱石を流動化させて行なつた。このときの状態を写真にとつて、気泡の発生位置、気泡の径、流動化状態などの観察を行なつた。

充填物には、気泡の分散と鉱石の移動を考慮して、直径 3cm の珪化ビニールの丸棒を 1.5cm の長さに切り出し、Photo. 1 のように充填物の中心間距離が 3cm となるような正三角形に配列し、モデル内に接着剤で固定し、充填物のない状態と同じ鉱石量と N₂ 流量の条件で観察を行なつた。

2.3 還元実験

還元実験は、コールドモデルと同じ寸法のステンレス鋼製の反応炉を用いた。Fig. 1 に装置の概略を示す。温

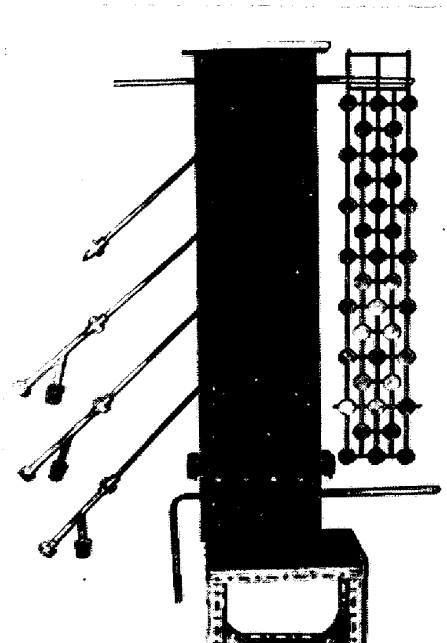


Photo. 2. Reactor for reduction and its internals.

度は流動層内と風箱の 2 点を一定温度に自動制御した。分散板はコールドモデルと同じ開孔比の厚さ 3mm のステンレス鋼製多孔板を使用した。実験は炉内が所定の温度に達してから、N₂ を所定の流量流し、反応炉内の空気をパージした後、所定の重量の鉱石の装入を行なう。N₂ によつて鉱石を流動化しながら昇温し、層内が所定の温度に回復した後、H₂ に切り換え、還元を開始した。流動化の状態はマンメーターの示す差圧と振幅により推察した。サンプリングは所定の時間ごとに試料採取口先端のコーンの部分を少し開き、あらかじめ N₂ で置換し還元鉱が再酸化しないようにした三角フラスコ中に数 g 採取した。反応炉を通過した微粉を伴つた未反応 H₂ および生成 H₂O はサイクロンで微粉を分離した後、屋外に放出した。このときサイクロンで捕集された微粉の量は、装入鉱石量に比べて無視できる量であつた。

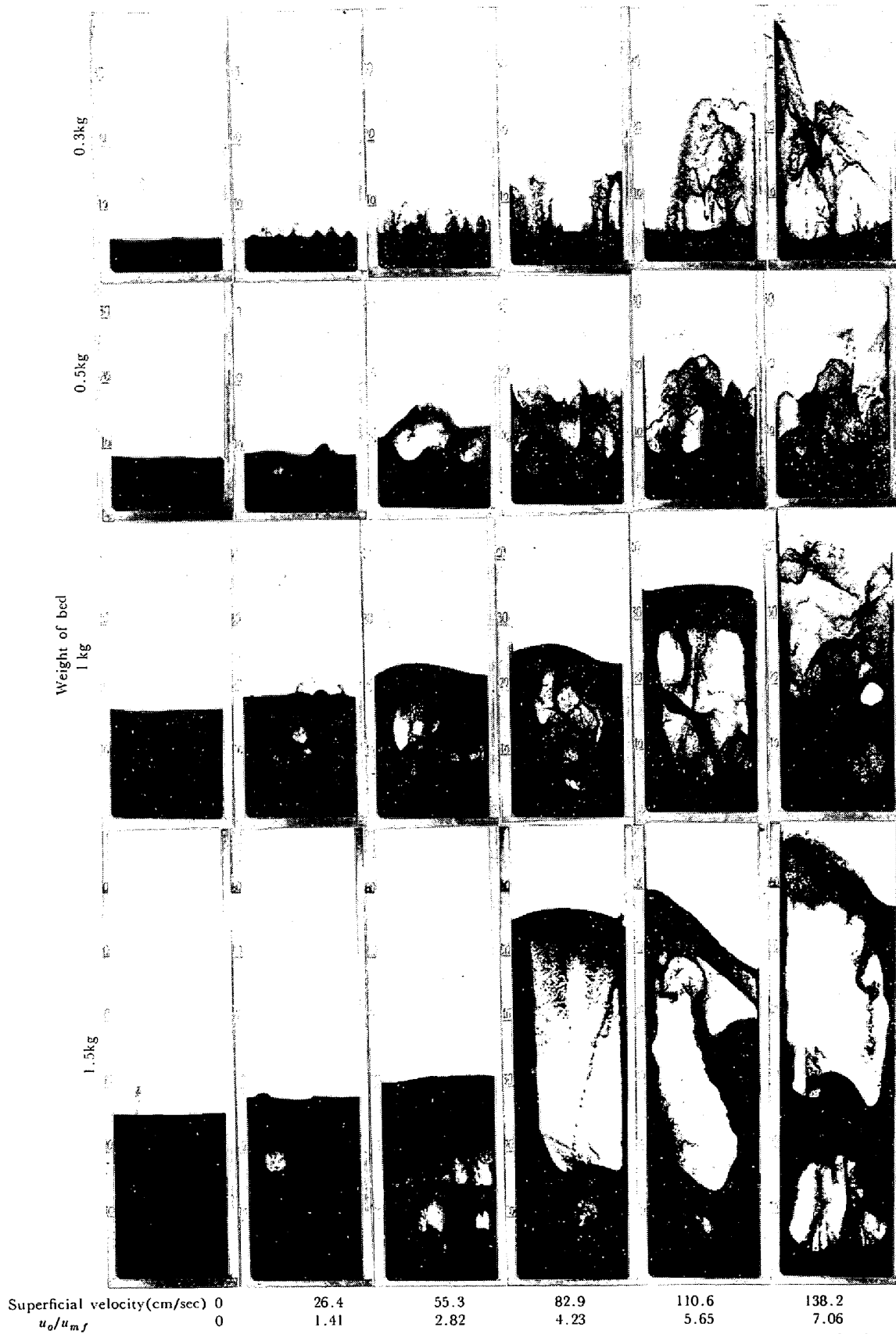


Photo. 3. Behavior of bubbles in 2-dimensional cold model at various gas velocity.

充填物の効果を見るために、Photo. 2に示すようなコールドモデルと同一形状のステンレス鋼製の充填物を使

用した。この充填物は、炉の上部のフランジを取り外して炉内にはめ込むことができ、充填物のある場合とない

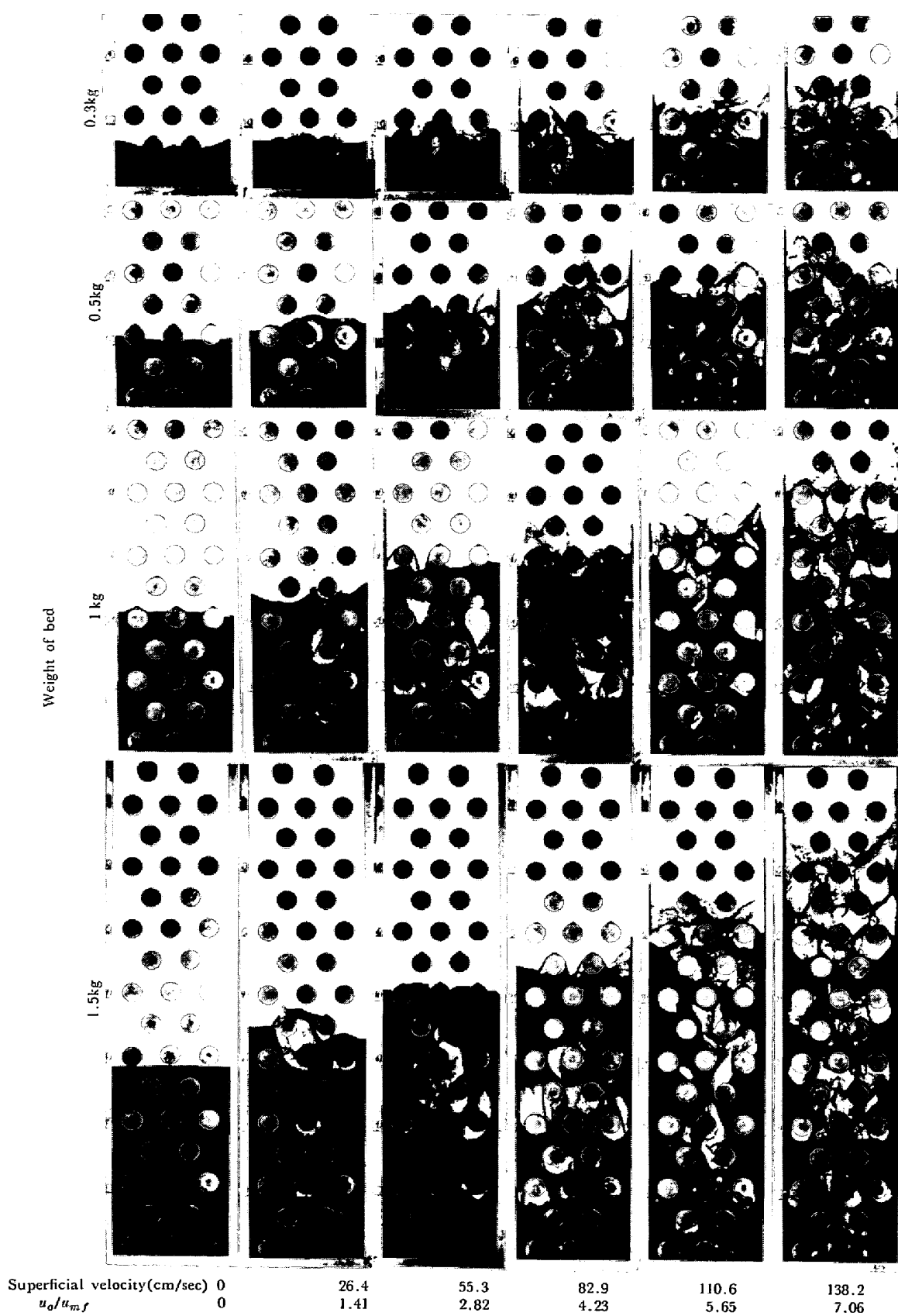


Photo. 4. Effect of internals on bubbles in 2-dimensional cold model at various gas velocity.

場合を比較するために、同じ温度、鉍石量、 H_2 流量の条件のもとで還元を行なった。

一定時間ごとに採取した還元鉍は、再酸化法により還元率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 コールドモデル実験

鉱石量と空塔速度を変化させた場合の気泡に及ぼす充填物の影響を Photo. 3, 4 に示す. u_0 は空塔速度, u_{mf} は最小流動化流速である. 平均粒径 0.0354 cm の Hamersley 赤鉄鉱石の常温の N_2 による u_{mf} は 19.5 cm/sec (後述の(1)式による)である.

鉱石量 0.3 kg で充填物のない場合は, 層高が低いいため分散板の孔から出たガスがそのまま層上部へ吹き出し噴流を作り, 流速の増加とともにこの傾向は大となる.

鉱石量 0.3 kg で充填物のある場合には, 流速が 100 cm/sec 以上になると, 分散板の上方 2 cm 程度の位置から気泡の発生がみられ, 充填物のない場合のような噴流はみられず, 鉱石粒子の吹き上げが抑えられる.

鉱石量 0.5 kg で充填物のない場合は, 気泡の発生位置は分散板の上方約 8 cm より始まり, 流速の増大にしたがつて下方に移る傾向があり, また流動層高も高くなる.

鉱石量 0.5 kg で充填物のある場合には, 気泡の発生は充填物のない場合と同様であるが, 大きさは充填物間の径程度以上には大きくなり, かなり層内に均一に分布している.

鉱石量 1 kg で充填物のない場合は, 気泡の発生位置は 0.5 kg の充填物のない場合とほぼ同じ状態であるが, 気泡の成長がより活発となり, 110.6 cm/sec 以上の場合には, 一段と大きな気泡がみられる. また層高が高くなるのも鉱石量が 0.5 kg と同じ傾向にある.

鉱石量 1 kg で充填物のある場合には, 充填物のない場合に比較して, 気泡の発生位置は流速の増大とともに下方に移行するが, 成長はみられず $u_0 = 138.2$ cm/sec の場合でも気泡の径は充填物間の大きさに抑制され, 層内にほぼ均一に分布している.

鉱石量 1.5 kg で充填物のない場合は, 気泡は u_0 が 82.9 cm/sec 以上になると, 流動層の幅程度まで成長し層高も非常に高くなるが, 充填物のある場合には, 気泡の成長は抑えられ分散してほぼ均一に層内に分布している.

以上のコールドモデル実験から, 次のことが明らかになった.

- 1) 充填物によつて気泡は細かくほぼ均一に層内に分散される. この傾向は, 流速の増大とともに顕著になる.
- 2) 気泡の発生位置は充填物のない場合, 流速が大になると下方に移動するが, 充填物のある場合は, 気泡は分散板直上より発生し, どの気泡も細かく分散する.

したがつて, コールドモデルにおいて, 充填物によつて気泡が細かく均一に分散した状態と同じ状態になるようなガス流速, 層高での条件のもとで還元実験を行なえば, 充填物のない場合に比べてガスと粒子との接触が改善されるので, 充填物による還元速度の差が顕著になるものと考えられる.

この理由から, 還元実験は還元ガス流速が十分に大きく, 層高が高い, すなわち鉱石量が多い実験条件 (流速 148 cm/sec, 鉱石量 2.5 kg) で, 還元ガスとしては純 H_2 を用い還元温度 700°C で行なつた.

3.2 コールドモデル実験と還元実験との対応

還元実験においては, 流動層の内部における粒子の流動化状態や気泡の挙動を直接に観察できないので, コールドモデル実験と還元実験との流動化状態の対応がつけにくい欠点がある. このためコールドモデル実験と還元実験との対応の一つの方法として, 最小流動化流速 u_{mf} を基準とした.

ある一定の粒径に対して, u_{mf} はガスおよび粒子の物性値より(1)式¹⁴⁾で表わされる.

$$u_{mf} = \frac{\mu}{d_p \rho_g} \left[\left\{ (33.7)^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right\}^{1/2} - 33.7 \right] \quad (1)$$

ここで, d_p は粒子径 [cm], ρ_g , ρ_s はそれぞれガスおよび粒子の密度 [g/cm³], μ はガスの粘度 [g/cm·sec],

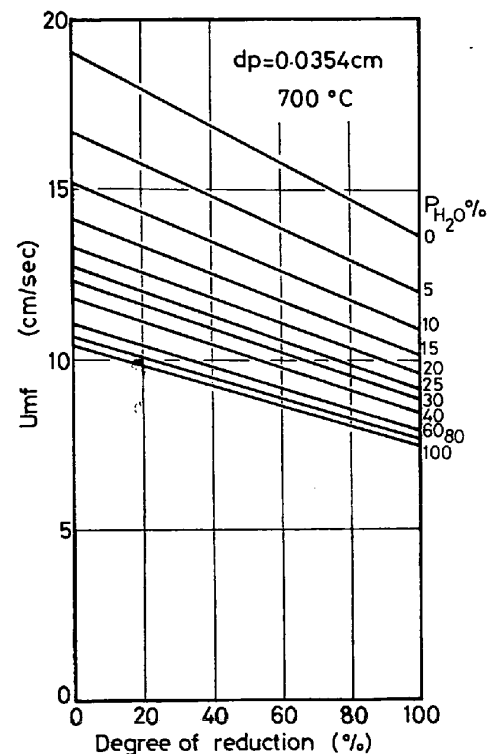


Fig. 2. Effect of p_{H_2O} in hydrogen gas and degree of reduction on u_{mf} .

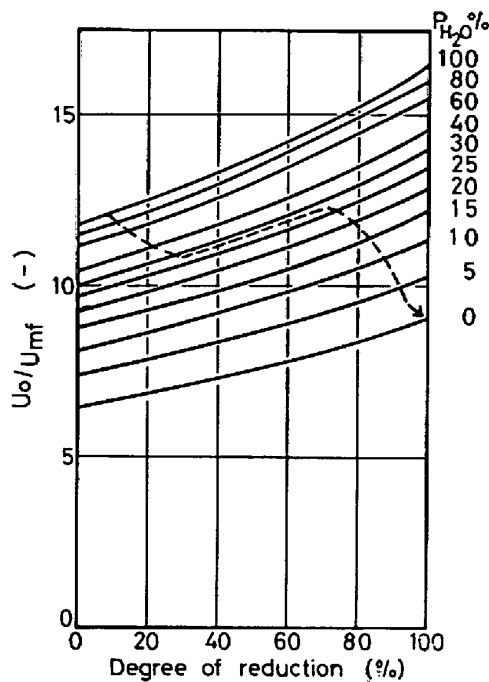


Fig. 3. Effect of p_{H_2O} in hydrogen gas and degree of reduction on u_0/u_{mf} .

g は重力加速度 [cm/sec²]である。そこで空塔速度 u_0 と u_{mf} の比によつて、流動化状態を比較することが可能である。すなわち $u_0/u_{mf} > 1$ の u_0 をとれば、 $(u_0 - u_{mf})$ に相当するガス量はすべて気泡となつて層内を通過すると考える。

鉱石の還元の進行と共に鉱石中の酸素の減少による鉱石粒子の ρ_s の低下を考慮した u_{mf} の値を Fig. 2 に示す。この場合、還元の進行時における鉱石の焼結や流動層中の粒子の摩耗や粉化などによる粒子径の変化は起きないものと仮定した。また、還元によつて発生する H_2O 濃度をパラメーターにとり、 $d_p = 0.0354$ cm, 還元温度 $700^\circ C$ として計算を行なつた。なお、 H_2-H_2O 2元系の μ の値は全域にわたる実測値がないので、WILKEの式¹⁶⁾より算出した。

Fig. 3 は Fig. 2 を還元実験条件の $u_0 = 148$ cm/sec とした場合の u_0/u_{mf} を H_2O 濃度をパラメーターにとつてかき換えたものであり、破線はバッチ法による還元反応過程において、流動層内の鉱石の還元と共に層内の H_2O 濃度の変化による u_0/u_{mf} の変化を示した一例である。還元過程全域において、 $u_0/u_{mf} > 9$ で、コールドモデル実験のときの $u_0/u_{mf} = 7.06$ よりも大であることから、コールドモデル実験よりも還元実験の方が気泡の発生が多く、充填物の効果も十分に期待できる。

3.3 充填物の粒子混合に及ぼす影響

流動層において、(層高)/(断面積)の値が大になると、

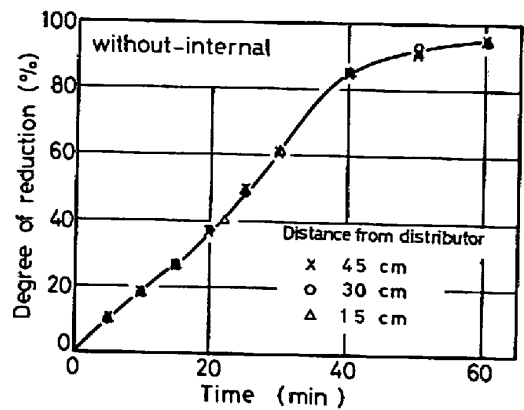


Fig. 4. Reduction curves with H_2 at $700^\circ C$.

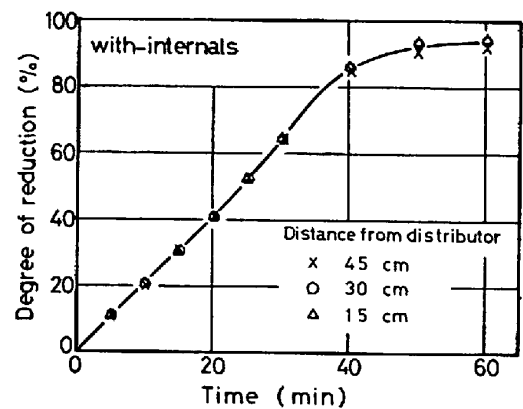


Fig. 5. Reduction curves with H_2 at $700^\circ C$.

流動層内にスラッキング (slugging) 現象が発生し、層内粒子の混合が阻害されることがある。また、充填物を装入することによつて上下方向の粒子の混合も阻害されることも考えられる。そこで流動層内の粒子が完全混合しているかどうかを調べる目的で、分散板よりそれぞれ 15 cm, 30 cm, 45 cm の各レベルの試料採取口を使用し、一定の時間間隔で、3 レベル同時にサンプリングを行ない還元率の差を測定した。

充填物のない場合を Fig. 4 に、充填物のある場合を Fig. 5 に示した。その結果、充填物の有無にかかわらず各サンプリングレベルにおける還元率の差はほとんど認められず、この程度の層高および充填物においては、 $u_0 = 148$ cm/sec にとれば、層内の粒子は完全混合していることが確認された。流動層内粒子の還元率は層内のどの部分をとつても一定であるから、これ以後のサンプリングは分散板より 15 cm のレベルで行なつた。

3.4 充填物の還元速度に及ぼす影響

前述の条件のもとで行なつた充填物による還元速度への影響を示したのが、Fig. 6 である。充填物の有無にかかわらず、還元速度には差が認められず、還元曲線はほぼ一致したものになり、充填物の効果はほとんど認めら

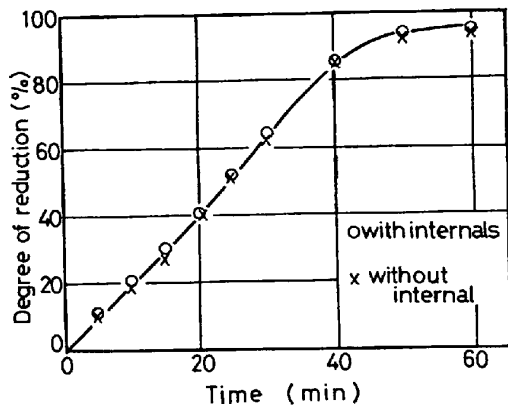


Fig. 6. Reduction curves with H_2 at $700^\circ C$.
(Weight of bed 2.5 kg.
Gas velocity 148 cm/sec)

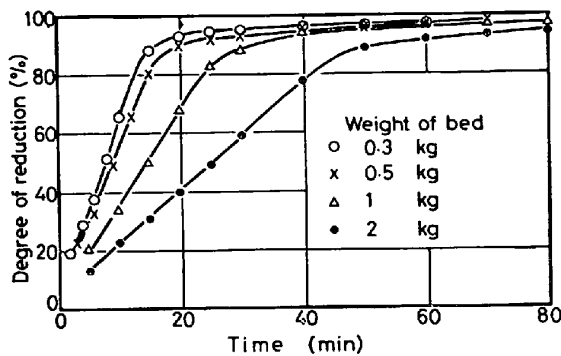


Fig. 7. Reduction curves with H_2 at $700^\circ C$.
($u_0=124.9$ cm/sec)

れなかつた。

このことはバッチ法の $700^\circ C$ での H_2 による流動還元においては、気泡の発生・会合が還元速度に影響を及ぼさないことになり、2次元コールドモデルの実験結果より推察したものと相反した結果になった。

3.5 層高と H_2 の反応率との関係

気泡の成長によるガスと鉱石粒子との接触が悪くなったにもかかわらず、還元速度に変化がみられなかつた理由を解明するために、充填物を装入しない状態で H_2 の流量を一定とし、鉱石量を 0.3 kg から 2 kg まで変化させた還元実験を行ない、鉱石層高を変化させた場合の H_2 反応率の変化を調べた。

鉱石量を変化させた場合の還元曲線を Fig. 7 に示すが、この図より鉱石量を減少させると反応速度が速くなることがわかる。鉱石の還元率および H_2 の流量がわかつているから、流動層を通過した H_2 中の H_2O 濃度をこれらの還元曲線から計算で求めることができる。

H_2O 濃度すなわちガス利用率と、鉱石粒子の還元率との関係を鉱石量をパラメーターにとつて示したのが、Fig. 8 である。これより還元率 20~70% の領域では、

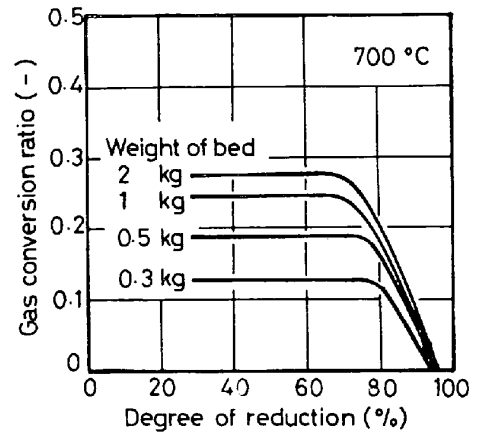


Fig. 8. Relation between gas conversion ratio and degree of reduction at various weight of bed.

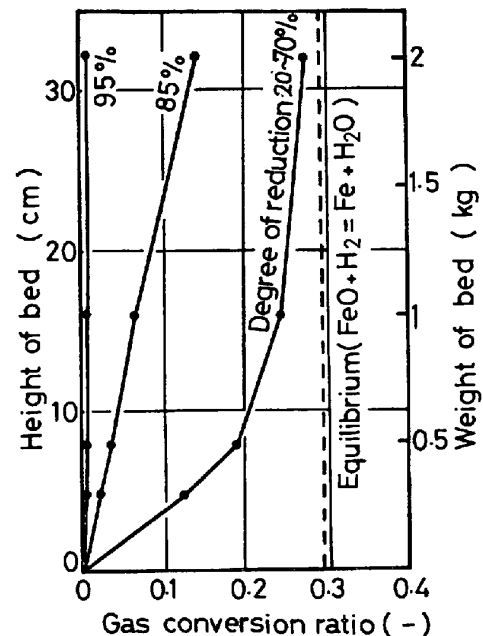


Fig. 9. Relation between height of bed and gas conversion ratio in H_2 reduction at $700^\circ C$.

還元速度がガス供給律速に近づくため、各鉱石量とも一定のレベルのガス利用率を示し、これ以上の還元率が 70~90% の領域では、どの鉱石量でもいつせいにガス利用率の低下がみられる。

Fig. 8 に示される還元率をパラメーターにとつて層高とガス利用率の関係を示したのが Fig. 9 である。還元率 20~70% の領域においては、反応は層高が約 16 cm (鉱石量 1 kg に相当) のところでガス利用率の増加はほとんどなくなり、 $Fe-FeO$ の $700^\circ C$ における平衡 H_2O 分圧に近づく。これは H_2 による還元反応が非常に速く分散板上約 16 cm 以内で反応がほぼ完了し、それより上の部分においては H_2 による還元反応は H_2 の H_2O 分

圧が高くなり、還元ガスの還元ポテンシャルが低下するためほとんど進行しないことを示している。したがって 16 cm より上の部分における気泡の成長は、鉍石粒子の還元にはほとんど影響を及ぼさないことになる。これが前述した還元速度に及ぼす充填物の効果がほとんどみられなかつた理由と思われる。なお、還元率が 80% 以上の領域においては、流動層全体にわたって還元反応が進行するので、充填物の有無による還元速度に差が認められると考えられるが、この場合は、鉍石中の反応すべき酸素量も少なくなり、鉍石の還元速度が還元率 20~70% の場合に比べて相対的に遅くなるため、 H_2 が気泡となつて流動層内を素通りしても、充填物による還元速度への影響が顕著にでなかつたものと考えられる。

4. 結 言

流動層還元における炉内の鉄鉍石と還元ガスとの接触効率を高める目的で、2次元コールドモデルを用いて気泡の挙動に及ぼす充填物の効果を調べ、またこのモデルと同一寸法の還元炉を用いて実際に還元実験を行ない、還元に及ぼす充填物の効果を調べた。これらの結果から以下のことが明らかになった。

1) 2次元コールドモデル実験では、充填物がない場合には気泡は流動層の断面全域にわたる大きさまで会合・成長するが、充填物がある場合には気泡は充填物間以上の大きさには成長せず、気泡の分散効果が十分認められた。

2) コールドモデル実験と同程度あるいはそれ以上の気泡の発生する条件下で、 $700^\circ C$ の H_2 による還元実験を行なつたところ、充填物の有無にかかわらず、還元速度の差はほとんどあらわれなかつた。これは還元率 20~

70%の領域では、還元反応は速くガス供給律速に近づくため、気泡の成長する前に H_2 中の H_2O 分圧はほぼ平衡値に到達すること、また還元率 80% 以上の領域では層内における還元速度が小になるため充填物の有無による還元速度の差が認められなかつたものと思われる。

文 献

- 1) A. M. SQUIRES and C. A. JOHNSON: J. Metals, 9 (1959) 4, p. 586
- 2) J. W. TRAUB: Iron Steel Eng., 37 (1960) 4, p. 167
- 3) R. A. LUBKER and K. W. BRULAND: J. Metals, 12 (1960) 4, p. 321
- 4) P. C. KEITH, H. H. STOTLER, and R. J. MACMULLAN: Iron Steel Eng., 40 (1963) 11, p. 95
- 5) T. F. REED, J. C. AGARWAL, and E. H. SHIPLEY: J. Metals, 12 (1960) 4, p. 317
- 6) J. W. BROWN, D. L. CAMPBELL, A. L. SAXTON, and J. W. CARR, Jr.: J. Metals, 18 (1966) 2, p. 237
- 7) R. J. OEHLBERG: Iron Steel Eng., 51 (1974) 4, p. 58
- 8) 日本特許 特公昭 50-21407
- 9) D. C. VIOLETTA: Rev. Mét., 72 (1975) 10, p. 721
- 10) D. C. VIOLETTA: ibid, 72 (1975) 10, p. 741
- 11) W. VOLK, C. A. JOHNSON, and H. H. STOTLER: Chem. Eng. Prog., 58 (1962) 3, p. 44
- 12) J. P. SUTHERLAND, G. VASSILATOS, H. KUBOTA, and G. L. OSBERG: A.I.Ch.E., 9 (1963) 4, p. 437
- 13) G. L. OSBERG and T. A. TWEDDLE: I & EC process design and development, 5 (1966) 1, p. 87
- 14) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: Fluidization Engineering (1969) John Wiley & Sons p. 73
- 15) 化学工学協会編: 化学工学便覧, (1968), p. 46, [丸善]