

技術報告

8 mm 径と 60 mm 径の高圧還元反応装置による
粉鉄鉱石の速度パラメータの相関鈴木 良和*・佐山 惣吾*²・西川 泰則*植田 芳信*・佐藤 享司*・佐藤 俊夫*³Correlation of Kinetic Parameters of High Pressure Reduction of Iron
Ore Examined with $\phi 8\text{mm}$ and $\phi 60\text{mm}$ Fluidized Bed Reactor

Yoshikazu SUZUKI, Sogo SAYAMA, Yasunori NISHIKAWA

Yoshinobu UEDA, Kyoji SATO, and Toshio SATO

Synopsis:

Fundamental data of size effect of a high pressure reactor for iron ore reduction are important for commercialization of the process.

In this paper, the correlation between kinetic parameters of pulverized iron ore reduction with a microreactor (8mm in diameter) and with a fluidized bed reactor (60mm in diameter) is presented. The effect of the reduction temperature, hydrogen pressure, hydrogen flow rate and sample weight on the reduction rate are discussed on the basis of a first order reaction: $\ln \frac{1}{1-f} = k \cdot t$, where f is fractional reduction, k rate parameter, and t time.

The results indicated that reduction rate was much more influenced by hydrogen flow rate than by hydrogen pressure. The reduction rate parameters obtained with the fluidized bed reactor were lower than those with the microreactor by a factor of 0.4~0.6 at the same gas/ore ratio.

1. 結 言

一般に、粉鉄鉱石を還元する方法の一つとして高圧流動層による方法が検討されているが^{1)~4)}、これらの実操業化のためには還元速度におよぼす圧力効果とガス利用率との関係を明らかにする必要がある。たとえば、高圧流動層による還元実験として、これまで 10 kg/cm² 以上の高圧水素による結果は H-iron 法⁵⁾ 以外にはみられず、ペレットを用いた実験結果からは 7 kg/cm² 以上の圧力効果が明らかでない⁶⁾。また、還元速度の解析については H. P. MEISSNER, F. C. SCHORA⁷⁾ ならびに大蔵、松下⁸⁾ は、鉄鉱石の流動還元を一次反応として扱い、一次の速度式で解析できることを報告している。また、水素圧力 7 kg/cm² までの高圧による連続操業においても、森中ら⁹⁾ は一次反応としての解析を試みている。

著者らは、これまでマイクロリアクター（充填層による小型反応装置：8 mm ϕ ）を用いさらに高圧、かつ水素

供給量の非常に多い条件で粉鉄鉱石の流動還元実験を行い^{9)~11)}、この場合も還元率 80% まではほぼ化学反応律速として取り扱えることを検討し¹⁰⁾、簡便かつ実用的な方法として一次式で近似し、解析することを試みてきた¹²⁾。

ここでは、マイクロリアクターで得られた還元実験結果¹⁰⁾¹¹⁾と、高圧流動層（回分式：60 mm ϕ ）¹³⁾を用いた実験結果¹⁴⁾をそれぞれ一次反応として速度論的に解析し、両反応装置による結果の比較から、高圧下における粉鉄鉱石の反応特性について共通的な相関が得られたのでここに報告する。

2. 実験方法

試料は、デンボ鉄鉱石（60~100 mesh）を空气中 700°C、2 h 加熱処理したものを用いた。

使用した装置は前回用いたマイクロリアクター¹⁵⁾ならびに回分式高圧流動層¹³⁾である。前者は電磁バルブとタ

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1980)

* 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 2-jo 17-2-1 Tsukisamuhigashi Toyohira-ku Sapporo 061-01)

*² 北海道工業開発試験所 工博 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

*³ 北海道工業開発試験所 理博 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

イマーとの運動で、ヘリウムと水素との切替え操作が秒オーダーでなされ、また水素流量が増加しても試料が飛び出ないよう反応セルのガス入口側と出口側に 200 mesh の金網がとりつけられ、装置の圧力を一定に保持できるように圧力保持弁で操作される。後者は、反応炉本体の他に予熱炉、除塵器ならびに水分凝縮器から成り、本体中央部に目皿（穴：1 mmφ、40 個）が固定され、その直上に攪拌羽がついている。

実験条件は、マイクロリアクターでは試料量が 0.5～2 g、水素流量 0.07～1.56 molH₂/min とし、流動層では試料量 26～1 260 g、水素流量 3.08～21.0 molH₂/min の間であり、いずれも水素圧力は 6～36 kg/cm²、還元温度は 600～900°C とした。

還元率の測定は、マイクロリアクターの場合、所定時間還元した試料をヘリウム中室温まで放冷後取り出し、再酸化法による重量変化から求めた。また高圧流動層の場合は、所定時間還元された試料から発生した水蒸気の全量が凝縮して水になるまで試料を窒素中で加熱保持し、水分凝縮器に補集した水の量から求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 マイクロリアクターによる結果

試料 2 g を用いて 700°C で水素ガスの空塔速度を一定 (27.9 cm/s) にした場合の、圧力と還元曲線の関係¹⁰⁾ を Fig. 1 に示す。この結果から圧力上昇にともないガス供給量が増し、これに応じて還元速度も増大することが明らかである。

ここで、回分式の高圧流動層における実験結果と比較するために、マイクロリアクターの実験においてもガス流量/装入鉄鉱石量比が両者ほぼ同じ値になる実験条件を選ぶため、試料量ならびに水素ガスの供給量を変えておこなった。実験条件が、還元温度 700°C、水素圧力 21 kg/cm²、ガス流量 0.23 molH₂/min の場合に、試料

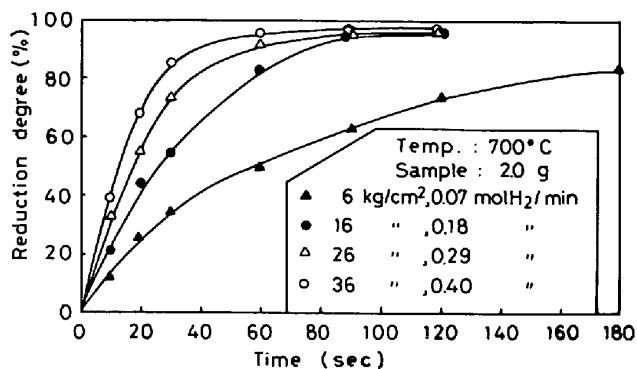


Fig. 1. Reduction curves of iron ore in micro-reactor under various hydrogen pressures (6～36 kg/cm²).

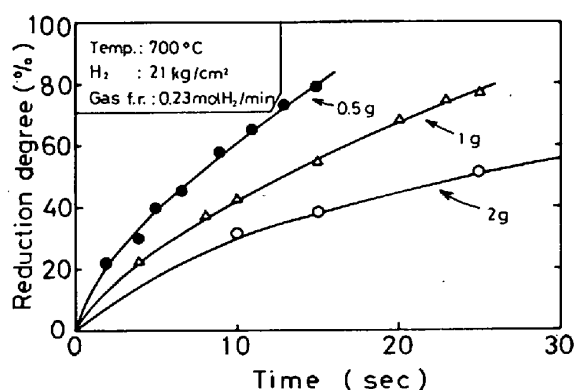


Fig. 2. Reduction curves of iron ore in a micro-reactor under various sample weight (0.5～2 g).

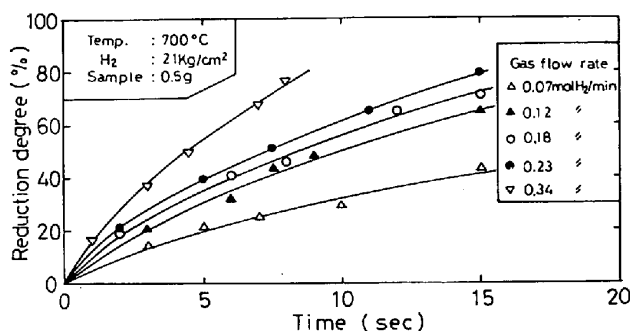


Fig. 3. Reduction curves of iron ore in a micro-reactor under various hydrogen gas flow rates (0.07～0.34 molH₂/min).

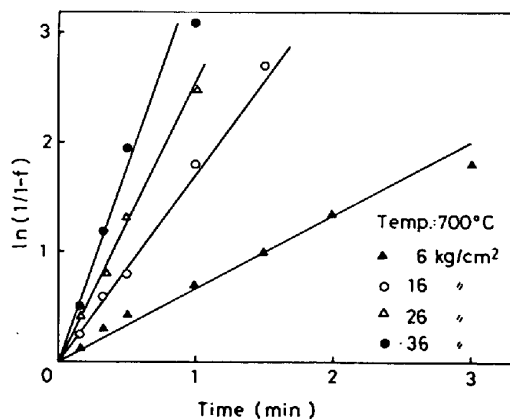


Fig. 4. Plots of reduction curves show in Fig. 1 as a function of the first order reaction ($\ln \frac{1}{1-f}$ vs. t).

量：0.5～2 g についての還元曲線を Fig. 2 に示す。試料量増加にともない還元速度の減少が明らかである。次に、還元温度 700°C、水素圧力 21 kg/cm²、試料量 0.5 g で水素ガス供給量を変えた場合の還元曲線を Fig. 3 に示す。図からガス供給量の増加にともない還元速度の増大は明らかである。ここで還元反応を一次式(1)で解

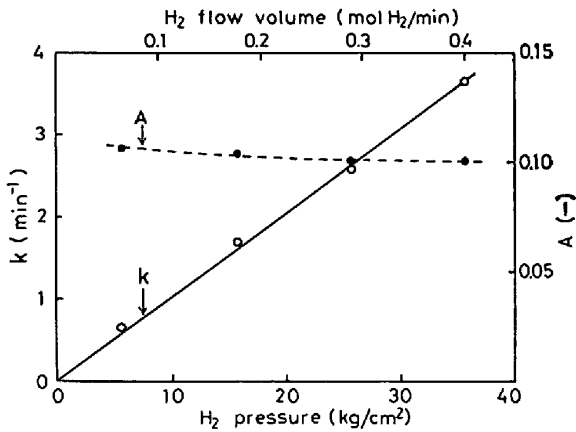


Fig. 5. Change in reduction rate and gas efficiency analyzed by application of first order reaction under various hydrogen pressures at 700°C.

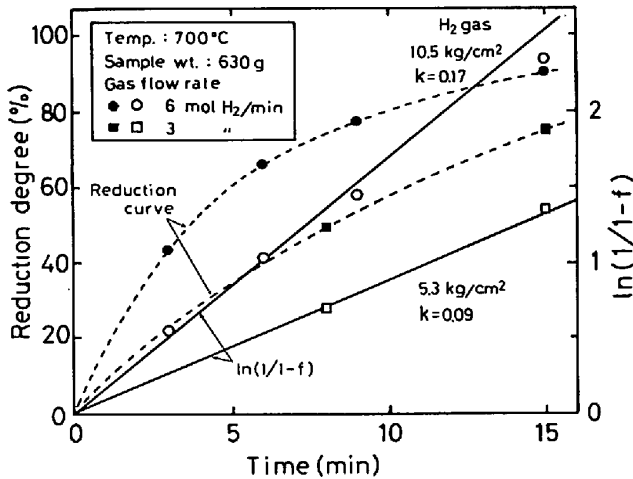


Fig. 6. Reduction curves of iron ore in fluidized bed changing hydrogen pressure (5.3~10.5 kg/cm²) at 700°C, and the plots as a function of the first order reaction ($\ln \frac{1}{1-f}$ vs. t).

析すると¹²⁾, Fig. 1 の還元曲線は Fig. 4 に示すように還元率約 80% まではほぼ直線となり, その勾配から還元速度パラメータ (k) の値が求まる.

$$\ln(1/1-f) = k \cdot T \dots\dots\dots (1)$$

$$k = A \cdot B \dots\dots\dots (2)$$

なお, f は還元率, t は還元時間, A は効率パラメータ, B はガス流量/装入鉱石量比 (molH₂/molFe₂O₃·min) をあらわす. さらに式(2)より k と B から効率パラメータ (A) を求め, これら A と k の水素圧力上昇に比例して増加したガス流量に対する変化をプロットすると, Fig. 5 に示すように還元速度パラメータ (k) はほぼ直線的に増大するが, 効率パラメータはほぼ一定になる. このことから空塔速度を一定にして水素圧力を上昇した場合, ガス利用率は変えないで還元速度を増大することができる.

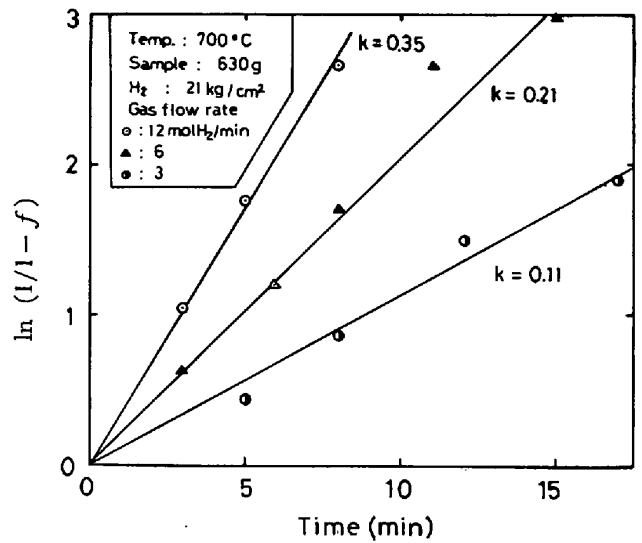


Fig. 7. Plots of reduction curves by $\ln \left(\frac{1}{1-f} \right)$ in a case of changing gas flow rate (3, 6, 12 mol H₂/min) under 21 kg/cm² hydrogen at 700°C.

同様に, 試料量を変えた場合の Fig. 2, 水素ガス供給量を変え場合の Fig. 3 の還元曲線についても, Fig. 4 の場合と同じような直線が得られた. これらの直線より効率パラメータ (A) を求めて比較すると, 後述するように圧力一定の場合で試料量を減少するか, あるいはガス供給量を増加した場合には A の低下する傾向がみられた.

3.2 高圧流動層による結果

回分式高圧流動層による還元実験¹³⁾¹⁴⁾では, 空塔速度を一定にした場合, マイクロリアクターの場合と同様に圧力上昇にともない水素ガスの供給量は増し, 還元速度も増大した. その一例として還元温度 700°C で試料量 630 g の場合についての還元曲線, ならびにこれを一次式 (1) で整理した結果を Fig. 6 に示す.

次に水素圧力 21 kg/cm² としてガス供給量を変えた場合について一次式(1)で整理した結果を Fig. 7 に示す. これらはマイクロリアクターの場合と同様に, ほぼ直線となる. なお前者は空塔速度一定 (25.2 cm/s) で水素圧力を変えた場合, 後者は水素圧力一定で空塔速度を変えた, すなわちガスの供給量を変えた場合である. これらの直線の勾配から求まる還元速度パラメータ (k) を図中に示すが, 空塔速度を一定として圧力を上昇した場合 (Fig. 6) の k の変化は明らかに比例的に増大している. これは Fig. 5 で示したようにマイクロリアクターの場合と同じ傾向にある. ここで還元速度に大きな影響をおよぼしているのは, 水素圧力と水素流量のいずれであるかを調べるために, Fig. 6 と Fig. 7 から得られ

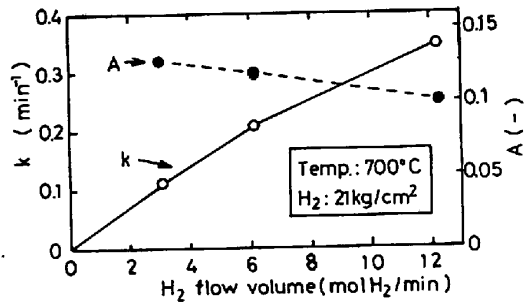


Fig. 8. Effect of hydrogen gas flow rate on reduction rate and gas efficiency.

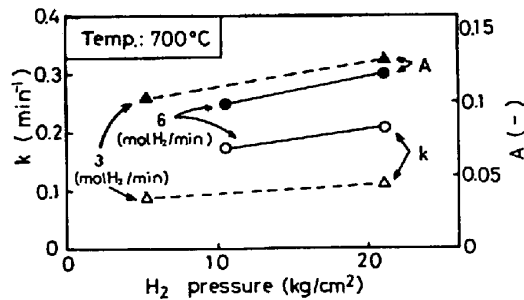


Fig. 9. Effect of hydrogen gas pressure on reduction rate and gas efficiency at 700°C with flow rates of 3 and 6 molH₂/min.

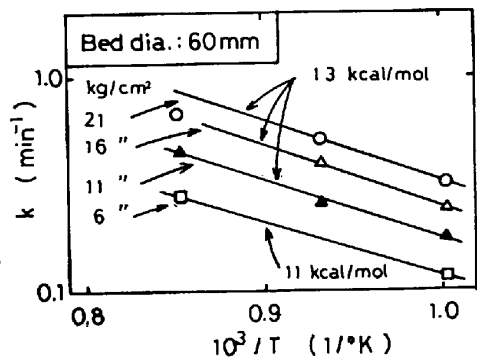


Fig. 10. Apparent activation energy of iron ore reduction in fluidized bed.

た還元速度パラメータ (k) と効率パラメータ (A) について、水素ガス供給量との相関を Fig. 8 に、またこれらと水素圧力との相関を Fig. 9 に示す。この結果から、ガス供給量増加による還元速度パラメータ増大への効果は非常に大きい、これに比べて圧力上昇による効果はわずかであることがわかる。また効率パラメータについては、ガス供給量増加に対しわずかに減小し、一方圧力上昇に対しわずかに増大する傾向が認められる。

次に、流動層による各還元温度における還元曲線を一次式で整理し、得られた k の各温度でのアレニウスプロットを Fig. 10 に示す。これら直線から求まる見掛けの活性化エネルギーは、およそ 11~13 kcal/mol となる。これはマイクロリアクターで得られた還元曲線から

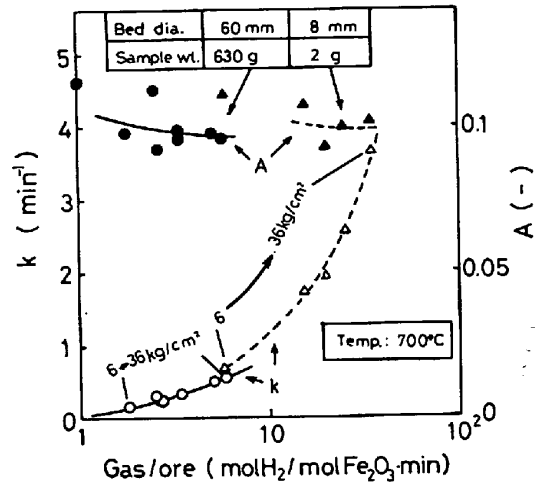


Fig. 11. Reduction rate and efficiency of both reactors of the fluidized bed and the microreactor.

同様にして求めた値、10 kcal/mol¹²⁾ にほぼ近い値であり、流動層における粉鉄鉱石の還元反応の温度依存性はマイクロリアクターにおけるそれとほぼ同様な結果が得られた。

3.3 ガス流量/装入鉱石量比による還元効率の検討

前述のように、粉鉄鉱石の還元反応がマイクロリアクターと流動層でおこる場合に大きな相違のないことが認められたので、さらに両者間の相関について検討するため、還元温度 700°C の場合についてそれぞれの実験条件からガス流量/装入鉱石量比 (B) を求めて、これに対する還元速度パラメータ (k) と効率パラメータ (A) の関係を調べた。

流動層ならびにマイクロリアクターで空塔速度を一定 (流動層: 25.2 cm/s, マイクロリアクター: 27.9 cm/s) にして圧力を上昇 (6~36 kg/cm²) した場合の B に対する k と A の変化について Fig. 11 に示す。この場合、流動層には試料 630 g, マイクロリアクターには 2 g 装入した。圧力上昇にともない k はいずれも増大するが、 A はいずれの場合もほぼ 0.1 に近い値を示し、大きな変化はみられない。たとえば Fig. 11 において、 $B: 5.9$ (molH₂/molFe₂O₃·min) のところで流動層では水素圧力 36 kg/cm² の場合とマイクロリアクターでは 6 kg/cm² の場合の k と A の値がほぼ同じところにプロットされている。この場合ガス流量/装入鉱石量比と両者の空塔速度がほぼ等しく、すなわち装置内の水素の滞留時間と試料に接する水素量が等しくなっているため、両者の還元反応がほぼ等しい進行状態にあることを示している。

次に、水素圧力を一定にし、流動層では試料量を変化させ、マイクロリアクターでは試料量またはガス供給量を変え、ガス流量/装入鉱石量比を大幅に変化させた場

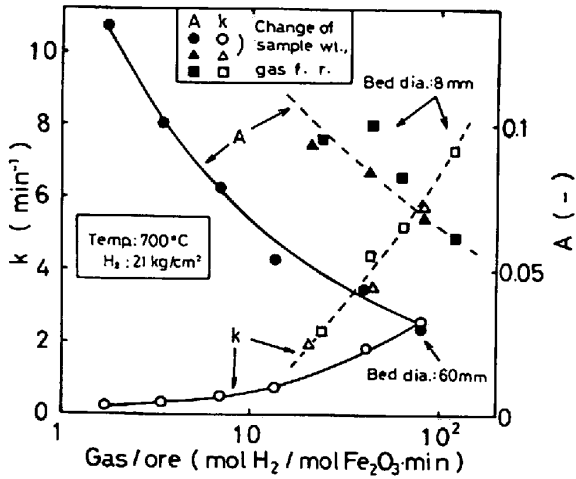


Fig. 12. Correlation of reduction rates and gas efficiencies of both reactors (fluidized bed and microreactor).

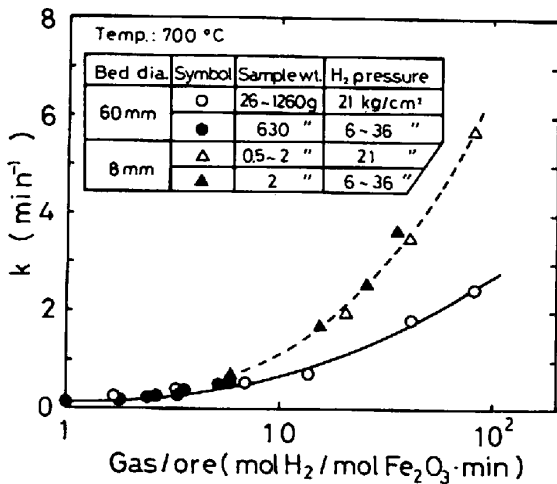


Fig. 13. Change in reduction rate of the two type reactors with case of changing sample weight and hydrogen pressure.

合の k と A の変化を求め、その結果を Fig. 12 に示す。この場合、 k の変化は Fig. 11 の場合と同じ傾向を示すが、 A は B の増大にともない両装置ともに減少する。これは Fig. 11 の場合に比べ空塔速度が増大するほど層内の水素の滞留時間が短くなるため、効率パラメータ (A) が小さくなるものと考えられる。ここで流動層の還元速度パラメータを k_f 、効率パラメータを A_f とし、マイクロリアクターについてそれぞれ k_m 、 A_m とし、 $k_f = n \cdot k_m$ 、 $A_f = n' \cdot A_m$ とおくと、Fig. 12 で得られた曲線からガス流量/装入鉱石量比が約 20~80 (mol H₂/mol Fe₂O₃·min) の間では $n = n' = 0.4 \sim 0.6$ の関係が得られる。なおこれらの理由を明らかにするためには流動層における熱伝導、ならびに流動化特性等¹⁴⁾からの詳しい検討が必要であるが、ここでは両装置による結果を比較し、その相関を示すにとどめた。

最後に、水素圧力、試料量ならびにガス供給量の違いによる還元速度パラメータ (k) についてまとめると、Fig. 13 のように示される。すなわち、空塔速度が一定の場合の Fig. 11 と、ガス供給量の違いから空塔速度が変化した場合の Fig. 12 とを比べると、両者の間で効率パラメータ (A) の変化に明らかな相違が認められ、一方還元速度パラメータ (k) は Fig. 13 で示されるように、両者のプロットがそれぞれの装置で得られた連続的な変化としてみる事ができる。(実線：流動層、点線：マイクロリアクター) これらの事実は、還元速度を上げる場合反応効率を一定に保つためには、Fig. 11 に示されるように水素圧力を上げて、水素の空塔速度を一定に保ちながら還元しなければならないことを明らかに示している。

以上のことから、粉鉄鉱石の高圧還元操作は、ガス利用率を下げないで還元速度をあげるために有利であることが確認された。

4. 結 言

粉鉄鉱石のマイクロリアクターならびに流動層による高圧還元挙動を、ある条件範囲内で一次反応として同様に解析できることが認められた。また、粉鉄鉱石の高圧還元操作に必要な水素圧力、ガス供給量ならびに試料量による還元速度への影響に関する情報は、これら反応管内径の異なる装置を用いた実験から、還元反応がほぼ等しい進行状態にある場合、スケール効果を考慮して近似的な相関関係にあることが認められた。これらの共通点をまとめると次のとおりである。

- 1) 60 mm 径の流動層における高圧還元の速度パラメータは、ガス流量/装入鉱石量比が 20~80 (mol H₂/mol Fe₂O₃·min) の範囲で 8 mm 径のマイクロリアクターによる還元速度パラメータの 0.4~0.6 倍の値を示した。
- 2) 両装置において上記条件範囲で水素の空塔速度を変えずに水素圧力を上昇すると、還元速度パラメータは増大し、一方効率パラメータ (ガス利用率) はほぼ一定値を保つ。
- 3) 水素圧力を一定にした場合、試料量を減らすかまたはガス供給量を上げてガス流量/装入鉱石量比を増すことにより、還元速度パラメータは増大するがガス利用率は低下する。
- 4) 水素圧力、ガス供給量または試料量を増減した場合、いずれもガス流量/装入鉱石量比に対する還元速度パラメータの増大は同じ曲線を示す。

最後にこの研究をすすめるにあたり御指導賜りました

北大工学部金属工学科, 近藤真一教授に感謝の意を表します.

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会: 工業技術院委託調査報告書 (1974), p. 107
- 2) 櫻谷和之, 北原宣泰, 森中 功, 神谷昂司, 尾沢正也, 田中 稔: 鉄と鋼, 65(1979), p. 126
- 3) 森中 功, 神谷昂司, 櫻谷和之, 北原宣泰, 尾沢正也, 田中 稔: 鉄と鋼, 65(1979), p. 185
- 4) 尾沢正也: 博士論文 (1978), p. 57
- 5) 近藤真一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1542
- 6) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛知: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 24
- 7) H. P. MEISSNER and F. C. SCHORA: Trans. AIME, 221 (1961), P. 1221
- 8) 大蔵明光, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50(1964), p. 159
- 9) 西川泰則, 佐山惣吾, 植田芳信, 鈴木良和: 鉄と鋼, 64 (1978), S 536
- 10) 西川泰則, 鈴木良和, 佐山惣吾, 植田芳信, 近藤真一: 鉄と鋼, 65 (1979), S 42
- 11) 西川泰則, 鈴木良和, 植田芳信, 佐山惣吾, 近藤真一, 大南和也: 鉄と鋼, 65 (1979), S 618
- 12) 佐山惣吾, 西川泰則, 鈴木良和, 植田芳信, 武田詔平, 近藤真一, 大南和也: 鉄と鋼, 65(1979), S 619
- 13) 西川泰則, 佐藤享司, 植田芳信, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫: 鉄と鋼, 67(1981), p. 1713
- 14) 植田芳信, 佐藤享司, 西川泰則, 鈴木良和, 佐山惣吾, 佐藤俊夫: 鉄と鋼, 67(1981), p. 1925
- 15) 西川泰則, 植田芳信, 佐山惣吾, 上田 成, 横山慎一, 牧野和夫: 鉄と鋼, 64(1978), p. 121