

4. 結 論

内径 12 cm の多段連続流動層を用いてブラジル鉱石の水素による還元を行なった結果、諸要因が還元率におよぼす影響を考察して次の結論を得た。

- 1) 滞留時間を大にすれば還元率は上昇する。
- 2) 同一滞留時間であればガス線速度を大にする程還元率は上昇する。
- 3) 鉱石滞留量を増加せしめれば滞留時間を増加する結果となり還元率は上昇するが、滞留時間を一定にすれば還元率は鉱石滞留量の多いほど低下する。
- 4) 流動層段数を増加させると、鉱石と還元ガスの向流性がよくなり、還元ガスの利用率は向上し、還元能力も増力する。

(27) 内径 30 cm 流動層による鉄鉱石の水素還元

(鉄鉱石の流動還元に関する研究—Ⅱ)

八幡製鉄，東京研究所

理博 市嶋 勲・理博 近藤真一

○松本龍太郎・須賀田正泰

石川 英毅・中沢 孝夫

Reduction of Iron Ore by Hydrogen with Fluidized-Bed Reactor of 30 cm Diameter.

(Study on fluidized reduction of iron ore—Ⅱ)

Dr. Isao ICHIJIMA, Dr. Shinichi KONDŌ,

Ryūtarō MATSUMOTO, Hideki ISIKAWA,

Masayasu SUGATA and Takao NAKAZAWA.

1. 緒 言

流動層による鉄鉱石の水素還元に関し、当研究所では昭和 34 年研究に着手し偵察実験、基礎実験に引続き内径 12 cm の多段連続流動還元装置によつて実験を行ない、スケールアップへの見通しを得たので、更に工業化への一段階として内径 30 cm の多段連続流動還元設備を建設し、これによる連続運転を行なった。すなわち昭和 36 年 8 月建設に着手し、昭和 37 年 3 月完成。4 月より水素によるブラジル鉱石の還元実験を開始した。運転は昭和 37 年 4, 6, 8, 10 月、昭和 38 年 1, 3 月と前後 6 回にわたつて約 2 週間づつの連続運転

を行ない、還元条件をいろいろ変化せしめて反応面におけるスケールアップの資料をうるとともに、内部構造、操業面においても、いろいろの知見をうることができた。さらに昭和 38 年 10, 11 月に 2 箇月間の長期連続運転を行ない安定に操業することができた。本報告においては内径 30 cm 多段連続流動層の運転経過について述べる。

2. 実験装置

実験装置のフローシートを Fig. 1 に示す。還元ガスとしてはボンベに充填した H_2 を用い、減圧して H_2 タンクに送入し、 H_2 タンクを出た H_2 はレシーブタンクを経てコンプレッサーにて $3 \sim 3.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ に圧縮され、冷却後サージドラムに入り脈動を除くと同時にサージドラムの圧力を一定に保つようコントロールバルブ (CV-2) にて調節され、過剰の H_2 はレシーブタンクへ戻される。サージドラムを出た H_2 は更にフ里昂冷却器にて 5°C 位まで冷却除湿された後一部は鉱石供給系へ送られ、一部は CV-3 にて流量を所定量に調節されて熱交換器、加熱炉を経て反応管下部より吹込まれる。反応管はステンレス製内径 30 cm 4 段で各フランジの間に目皿をはさんで流動層とした。ただし最上段は空塔として用いた。反応管下部より吹込まれた H_2 は各段で鉱石を流動しつつ還元した後反応管上部より出て、サイクロンにて脱塵され、熱交換器にて入口ガスに熱を与え、更に水洗塔、ベンチュリースクラバー充填冷却塔、グラスフィルターにより脱塵および冷却されてレシーブタンクに送り循環使用される。反応に消費された H_2 は H_2O として冷却過程で除去されるため、レシーブタンクの圧力を一定に保つように CV-1 により H_2 タンクより自動的に補給される。鉱石は鉱石ホッパーより計量してフラクソタンクに移した後 N_2 にて鉱石タンクに圧送し、更に中間圧力ホッパーに入り雰囲気ガスを H_2 に置換し、反応管圧力と釣合う圧力をかけスクリュウフィーダーにて定量かつ連続的に供給され鉱石供給パイプ内を H_2 にて吹き上げられ反応管上段に吹き込まれる。反応管に入つた鉱石は流動しながら逐次下の段へ溢流管を通つて移動し、同時に還元されて反応器下部の製品ホッパーに入り、一定時間毎に H_2 によつて製品容器に取り出され、 N_2 雰囲気中で貯蔵される。

3. 実験方法および結果

還元率を支配する要因はいろいろ考えられるが、本実験においては次のごとく設定した。

反応温度 550°C 流動層内温度を熱電対にて測定し、外壁に取付けたニクロム電気炉により自動調節せしめ

Table 1. Size distribution of the used ore.

Mesh	30~48	48~100	100~150	150~200	200~270	270~325	~325
%	22.4	13.9	4.7	5.3	8.3	10.4	36.0

Table 2. Chemical composition of the used ore (%).

T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	S	P	C. W
68.83	0.63	0.61	0.04	0.01	0.002	0.024	0.4

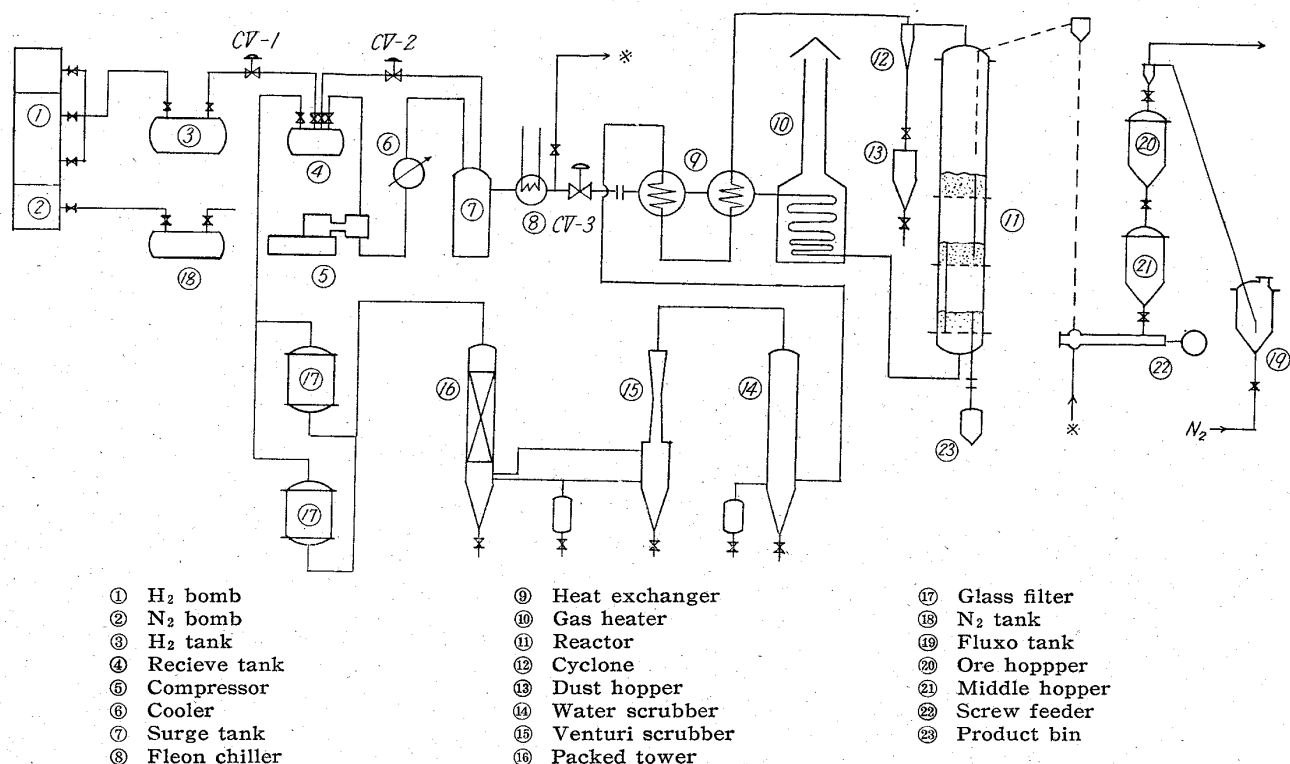


Fig. 1. Flow sheet of experimental apparatus.

た。

反応圧力 2, 2.5, 3 kg/cm² G 反応管よりレシーブタンクへ帰るパイプのバルブを手動により調整。

還元ガス組成 H₂ 97.5, 90, 80% (他は N₂) 熱伝導度法による H₂-N₂ 分析計にて自記せしめ、所定濃度よりはづれた場合は出口ガスの放棄あるいはコンプレッサー出口パイプに N₂ を添加して調整した。

還元ガス流量 150, 200, 250 Nm³/hr オリフィスにて流量を測定記録し CV-3 にて自動調節せしめた。

鉱石供給量 30-60 kg/hr 鉱石供給量を直接測定するのが困難なので、製品取出量および T. Fe より計算しスクリーフイーダーの回転数により調節した。

鉱石滞留量 溢流管高さを 3 段の場合 60 cm として行ない、1 段流動層の場合は溢流管高さを 60, 150 cm に変化して行なつた。実際の滞留鉱石量は流動層差圧より計算により求めた。

鉱石滞留時間 滞留鉱石量および鉱石供給量によつて変化するが約 1~5 hr の間であつた。

流動層段数 1 段および 3 段で行なつた。

使用鉱石はブラジル鉱石を -30 mesh に粉碎したものでその粒度分布ならびに組成の一例を Table 1, 2 に示す。

実験データはほとんど自動記録させた。製品取出しは 2 hr ごとに行ない、計量および T. Fe を分析した。流動層温度、流動層差圧、製品量、還元率などが一定になつてから 10 hr 運転を行ないこの間の平均値を採用し、その後で還元条件を変更し実験を続けた。

Table 3 に 3 段流動層、Table 4 に 1 段流動層の結果を示す。N₂ 添加および流動層高変化の実験は 1 段流動層で行なつたが、大部分の実験は 3 段で行なつた。特に前報の内径 12 cm 流動還元実験と異なる点は圧力を

3 kg/cm² G まで上昇せしめた点である。一般に流動層を運転する際には塔内ガス線速度はある範囲に限定され、鉄鉱石を H₂ で流動還元させる場合粒子およびガスの諸性質にもよるが、筆者らの実験では 40~80 cm/sec が適当でこの範囲をはずれると流動状態が非常に不均一になつたり、飛出し量が多くなつてほとんど実験が不可能になる。また還元率はガス流量を大にすれば上昇することが判つているが、ガス線速度を 80 cm/sec 以下にして流量を大にするためには塔径を大にするか、圧力を上昇させることが必要である。一方この程度の圧力範囲では鉄鉱石の水素による還元反応速度恒数が一定で、かつ反応速度は水素の分圧に比例すると考えれば、流動還元の場合も還元能力は水素分圧に比例するはずである。また N₂ を混合した場合、N₂ は単に H₂ の分圧を低下させる影響のみであることが解つているが、本実験の結果圧力を変化させた場合も、N₂ を混合した場合も還元能力は H₂ 分圧に比例することが判明した。したがつて反応圧力 H₂ 濃度の影響としてはパラメーターとして反応管に通ずる H₂ 量 (標準状態) をとればよいことが判明した。

4. 結 言

内径 30 cm の連続流動装置を用い、ブラジル鉱石の水素による還元を行ない次の結論を得た。

1) 反応圧力、還元ガス中の H₂ 濃度が還元率におよぼす影響につき検討した結果、これらを含むパラメーターとして反応管に通ずる H₂ 量 (標準状態) を用いればよいことが判明した。

2) 本装置を用いてブラジル鉱石を還元した場合の処理能力は還元率 95% の場合 1.1 t/day, 還元率 90% の場合 1.4 t/day であつた。

3) 本装置を用いて 2 箇月間安定に連続運転を行なう

Table 3. Experimental result by 3 stages fluidized reactor.

Exp. No.	Reaction pressure	Gas velocity	Weight of product	T. Fe of product	Reduction degree	Hold up of ore	Residence time of ore	Feed rate of ore
	kg/cm ² G	Nm ³ /hr	kg/hr	%	%	kg	hr	kg/hr
A-1	2.0	150	28.5	96.62	95.88	129.6	4.54	40.0
A-2	2.0	200	41.7	96.66	95.98	134.3	3.22	58.6
A-3	2.5	150	34.4	94.80	91.25	165.3	4.89	47.4
A-4	2.5	200	47.5	93.96	89.07	150.1	3.17	64.8
A-5	3.0	200	37.6	96.65	95.96	141.6	3.77	52.8
A-6	3.0	250	44.0	96.92	96.63	144.5	3.28	62.0

Table 4. Experimental result by 1 stage fluidized reactor.

Exp. No.	Reaction pressure	Gas velocity	N ₂ fraction in reducing gas	Weight of product	T. Fe of product	Reduction degree	Hold up of ore	Residence time of ore	Feed rate of ore
	kg/cm ² G	Nm ³ /hr	%	kg/hr	%	%	kg	hr	kg/hr
B-1	1.5	150	2.5	20.1	91.65	82.83	33.9	1.69	26.8
B-2	2.5	200	2.5	19.4	94.92	91.57	36.6	1.89	26.8
B-3	3.0	250	2.5	34.5	95.56	93.21	128.3	3.72	47.9
B-4	2.0	200	20	23.9	94.13	89.51	107.8	4.52	32.6
B-5	3.0	250	20	33.5	95.33	92.62	111.6	3.33	46.4
B-6	2.0	200	10	25.8	94.16	89.59	96.3	3.73	35.3

事ができた。

文 献

1) 日本鉄鋼協会第 69 回講演大会に発表の予定

169.152.263.33: 169.094.1

1622.391.1

(28) 予備還元により製造したマグネタイトおよびヴスタイトの被還元性について

(酸化鉄の還元に関する研究—Ⅳ)

東京大学工学部

工博 松下 幸雄・○徳田 昌則

Reducibility of Magnetite and Wüstite Prepared by Reduction of Hematite Powder.

(Studies on the reduction of Iron oxides—Ⅳ)

Dr. Yukio MATSUSHITA and Masanori TOKUDA.

1. 緒 言

前報¹⁾で、著者らは還元の進行過程において気孔内ガス拡散の過程が、総体の還元速度に大きく関与し、特にヴスタイトが還元される段階では、反応帯がヴスタイト相全体にまで拡大するため、マクロ的な反応界面を設定し、この界面が試片内部へ進行するというモデルでは、還元過程を正しく把握することができないことを指摘した。すなわち、反応帯が拡大している場合には、反応帯全体が各場所の還元ガスの還元能に応じて反応にあづかっている。著者らは、このようなモデルの典型的な例として、一旦ヴスタイトまで還元したペレットを更に金属

鉄へ還元する場合に、還元反応が試片全体にわたって進行することを認めた。そこで、多孔質触媒におけるガス反応について導出され、Bogdandy²⁾が還元反応に適用した式を用いてこの場合の還元反応を記述し、あわせて、著者らが気孔分布の測定結果から得た有効拡散係数とマクロ気孔率との関係の正当性を確認することを試みた。

その結果、700°C で CO+CO₂ 混合ガスにより 3 時間還元して得たヴスタイトの還元では、実験結果とほぼよく一致することが確かめられた。しかし、同じ条件で 900°C で得たヴスタイトの金属鉄への還元では、大きな食い違いがみられ、還元の進行状態が、その顕微鏡組織からは同じモデルとみなされる場合でも、同一速度式を適用することはできないことがわかった。

このように、得られたヴスタイトの性質が、その製造温度により著しく異なり、以降の還元過程に大きな影響を与えるということは、還元機構をきわめる上に重要な示唆を与えるもので、かかる観点からの研究は、ENGELL & KOHL³⁾ が緻密なヴスタイトを製造して行なつた研究を除けば例がない。それで著者らは、還元途上に現われる低次酸化鉄の履歴が、以後の還元過程に与える影響を調べ、その機構について若干の考察を行なつた。

2. 実験方法

試薬ヘマタイトを 1200°C で 1 hr 加熱処理後、粉碎して -145 メッシュのものを試料として用いた。還元マグネタイトおよびヴスタイトは、各温度で平衡組成に調整した CO+CO₂ 混合ガスにより還元して得た。前者は、500, 700, 900°C で 1 hr 還元し、重量変化より完全にマグネタイトへ還元されていることを確かめた。後者は、700 および 900°C で 3 hr 還元して得た。その化学分析値を Table 1 に示す。