

© 1992 ISIJ

## 論文

循環流動層における鉄鉱石の循環および  
還元挙動佐藤 和彦\*・板谷 宏\*<sup>2</sup>・田口 整司\*Circulation and Reduction Behavior of Iron Ore in Circulating  
Fluidized Bed

Masahiko SATŌ, Hiroshi ITAYA and Seiji TAGUCHI

## Synopsis:

The circulation and reduction behavior of iron ores in a circulating fluidized bed prereduction furnace were studied under hot and cold experimental conditions as a part of fundamental study for the development of a smelting reduction process. Three kinds of ore with different particle size and silica sand were used as the circulation materials. The circulation rate of ore was controlled to keep a constant solid hold up in the cold experiments. On the other hand, for the case of hot experiments the circulation rate of ore was not controlled and the solid hold-up was kept constant by supplying a small amount of ore to compensate the dust loss. The results obtained are as follows :

1) The circulation rate of iron ore increased as the particle size decreased and the average solid hold-up in the riser increased. The circulation rate also increased as the gas velocity in the riser increased.

2) The gas velocity and solid hold-up were considered to affect the carrying over of particles as the driving force and the probability, respectively. The ore circulation rate,  $G_s$ , was proportional to the product of  $Fr$  number and the average solid hold-up ( $1-\varepsilon$ ) in the riser.

3) The rate controlling step in the reduction of very fine ore was considered to be chemical reaction. On the other hand, the reduction of larger ore was affected by both chemical reaction and diffusion in the particles.

**Key words :** circulating fluidized bed; iron ore; prereduction; circulation rate of ore; smelting reduction; reduction.

## 1. 緒 言

現在、粉状鉱石と石炭の直接使用が可能な溶融還元プロセスの研究開発が鉄鋼各社で精力的に進められている。溶融還元プロセスにおいては溶融還元炉排ガスを用いた粉状鉱石の予備還元が燃料原単位の低減や発生エネルギーの有効利用の観点から不可欠な要素技術である。粉状鉱石の気泡流動層(BFB)による予備還元に関しては従来から多くの報告<sup>1)~3)</sup>があるが、それらは取り扱う鉱石の粒子径範囲が比較的狭く、流動層内のガス流速も比較的小さい。しかし、最終目標を高炉代替とする溶融還元プロセスでは燃結原料のように微粉を多量に含み、粒径範囲の広い鉱石やペレットフィードのように微粉の

みで構成される鉱石を処理する必要がある。

循環流動層(CFB)は触媒による石油改質ばかりでなく、石炭ガス化やアルミナ焼成、石炭流動層ボイラなどで実用化<sup>4)</sup>されておりその応用分野は幅広い。また、循環流動層は対象粒子の飛び出しと補集、循環を前提としたプロセスで対象粒子の終端速度以上のガス流速で操作されるため単位面積当たりの処理能力が高い特徴がある。しかし、これまでの循環流動層の対象粒子は触媒などの軽い粒子であり鉄鉱石のように重い粒子に適用した例<sup>5)~7)</sup>は少なく、鉄鉱石の粒子循環および還元挙動について不明の点も多い。循環流動層は本来的に粒子の循環機能を有することから微粉を多量に含む鉄鉱石の還元にも適用できると考えられ、従来の流動層よりも高いガス

平成3年11月6日受付 平成4年4月10日受理 (Received on Nov. 6, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

流速で操作できるため生産性向上の可能性<sup>7)</sup>もある。

本報告では溶融還元プロセス開発の一環として実験室規模の循環流動層により鉄鉱石の粒子循環挙動および還元挙動について検討した結果について報告する。

## 2. 粒子循環挙動に関する検討

### 2.1 実験装置および実験方法

循環流動層冷間模型実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は透明塗ビ製で塔径 140 mm $\phi$ , 塔高 5 600 mm の流動層本体(ライザ), ダウンカマーおよびライザに粒子を戻す粒子循環装置ならびにサイクロン, プロワー, ガス導入部から構成される。また、循環流動層熱間実験装置の概略を Fig. 2 に示す。反応管は 81 mm $\phi$  と 105 mm $\phi$  の 2 種類で、いずれも有効高さ 1 100 mm のステンレス製である。粒子の捕集と循環は電気炉加熱式の 3 段のサスペンションプレヒーターで行わせる。また、原料鉱石は炉上部に設けたホッパーとフィーダーにより定量供給し、反応管下部の排出管より 30~60 秒間隔で間歇的に抜き出す構造としてある。

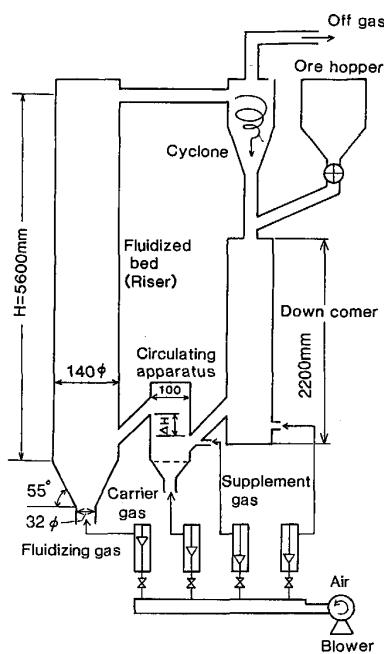


Fig. 1. Cold model of circulating fluidized bed.

粒子循環実験および還元実験に使用した粉鉄鉱石と珪砂の化学成分、平均粒子径を Table 1 に、粒径分布を Fig. 3 に示す。粒子循環実験にはヘマタイト系鉱石 A, C およびマグнетイト-ヘマタイト系鉱石 B, 鉄鉱石よりも比重の軽い珪砂を使用した。冷間および熱間装置での粒子循環実験の条件を Table 2 に示す。冷間実験ではダウンカマーに鉱石を充填後、ライザーに常温の空気を所定量導入しライザー内の鉱石が目標の滞留量となるように粒子循環装置の制御ガス量を調整し粒子循環を安

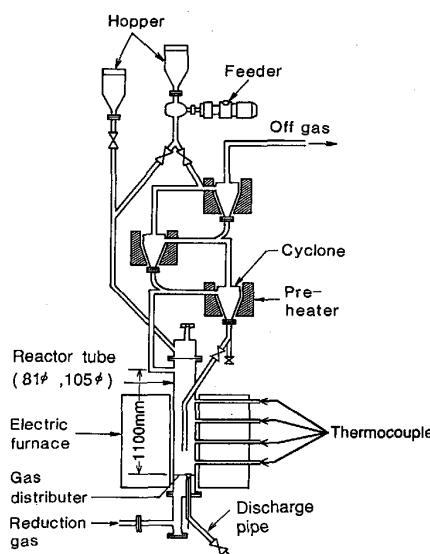


Fig. 2. Hot model of circulating fluidized bed.

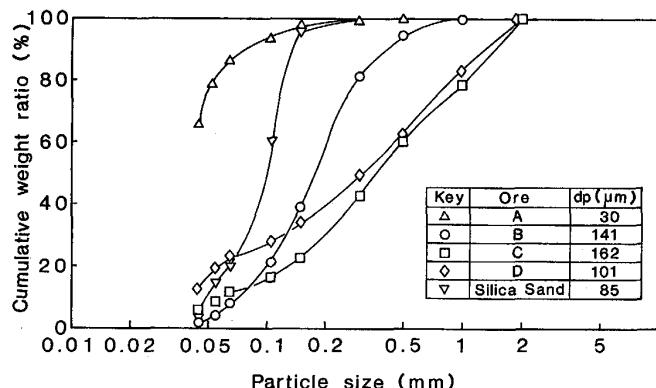


Fig. 3. Particle size distribution of raw ore.

Table 1. Properties of raw ore.

	Chemical composition (%)						Mean size*		Density $\rho_p$ (kg/m <sup>3</sup> )
	T·Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	C. W.	$dp$ (μm)	$da$ (μm)	
Ore A	67.90	0.10	0.74	0.75	0.027	0.51	30	45	5 180
Ore B	66.00	7.86	4.90	0.18	0.42	0.09	141	229	4 970
Ore C	61.76	0.03	6.25	3.08	0.07	1.88	162	586	4 610
Ore D	67.95	0.20	1.11	0.76	0.07	0.60	101	518	5 250
Silica sand	—	—	94.3	2.56	0.20	—	85	101	2 680

\*  $dp$ : Harmonic mean diameter  $da$ : Arithmetic mean diameter

定させた後にライザーの差圧、圧力、粒子循環量の測定および目視観察を行った。なお、粒子循環量の測定はダウンカマーにトレーサー粒子を装入し、その降下速度より求めた。また、熱間装置での粒子循環実験は700°CのN<sub>2</sub>気流中で行い、粒子循環量はサイクロロンから反応管への循環経路途中から鉱石を所定時間サンプリングし、その重量から求めた。熱間実験の場合、Fig. 2に示すように粒子循環量は制御しておらず、飛び出し量と循

Table 2. Experimental conditions of particle circulation.

	Cold model	Hot model	
D <sub>t</sub> (mm)	140	81	105
H (mm)	5600	1100	1100
Ore	A, B, C, silica sand	A, B, C	A, B
d <sub>p</sub> (μm)	30, 141, 162, 85	30, 141, 162	30, 141
Gas	Air	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Temp. (°C)	Room temp.	700	700
u <sub>0</sub> (m/s)	1.0~7.2	0.4~3.8	0.4~3.8

D<sub>t</sub>: Diameter of riser H: Height of riser

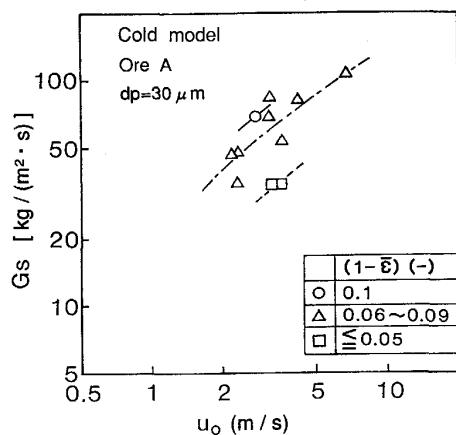


Fig. 4. Influence of gas velocity on circulation rate of ore (cold ore A).

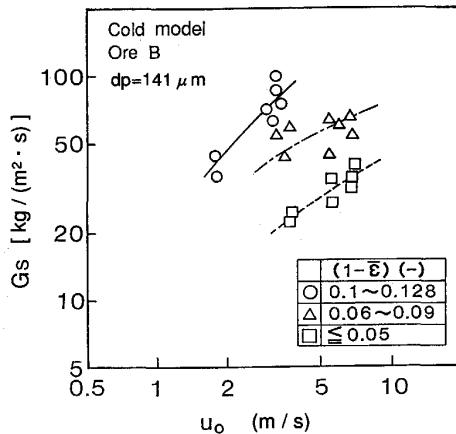


Fig. 5. Influence of gas velocity on circulation rate of ore (cold ore B).

環量はバランスした状態にあり、ライザー内の粒子ホールドアップは装置内全体の鉱石量の増減によって制御した。冷間、熱間いずれの場合も、粒子循環量は所定の滞留量を維持するための必要条件として求められる。

## 2・2 実験結果

### 2・2・1 粒子循環挙動

循環流動層で鉄鉱石を還元する場合、鉱石の滞留時間制御の一手段であるライザー内の鉱石ホールドアップを制御する観点から粒子循環速度G<sub>s</sub>はガス流速u<sub>0</sub>、粒子ホールドアップ(1-ε)との関係で検討する必要がある。ここで、εはライザー内の平均空隙率を表す。冷間実験での鉱石A、Bの粒子循環速度G<sub>s</sub>に及ぼすライザガス流速の影響をFig. 4、5に示す。粒子循環速度は同一粒子ホールドアップの条件下ではいずれの鉱石の場合もライザガス流速の上昇とともに増加する。図には示さなかったが、鉱石Cも同様の傾向を示した。従って、ライザー内の粒子ホールドアップを一定に維持するにはライザガス流速の増加とともに粒子速度も増加させる必要がある。

熱間実験の粒子循環速度に及ぼすライザガス流速の影響を塔径の異なる反応管を用いて調べた結果をFig. 6、7に示す。粒子循環速度はいずれの場合もライザガス流速の約2~3乗に比例して増大した。また、同一ガス流速のもとでは粒子ホールドアップの増加とともに粒子循環速度は増大し(Fig. 6中の鉱石Bの□印と○印の比較)、冷間実験の場合と同様の傾向にある。また、同一粒子ホールドアップ、同一ガス流速の場合には粒子

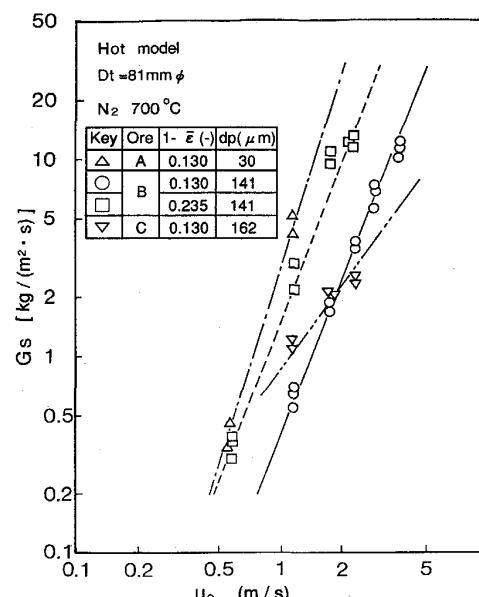


Fig. 6. Influence of gas velocity on circulation rate of ore.

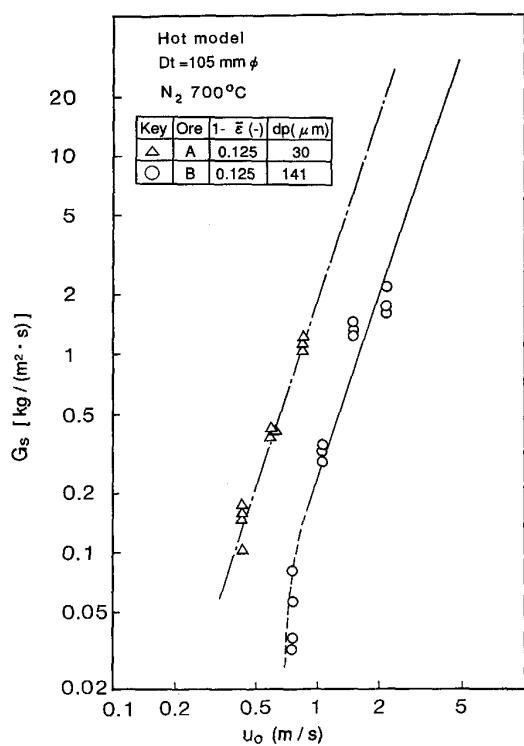


Fig. 7. Influence of gas velocity on circulation rate of ore.

径の小さな鉱石の方が粒子循環量は大きくなる。

#### 2・2・2 流動層の空隙率分布

循環流動層スケールアップ時のライザー塔高決定や反応効率に影響する固気接触の状況を明らかにするために流動層内の粒子濃度分布を知る必要がある。

Fig. 8 にライザー圧損分布から算出した冷間模型でのライザー無次元高さ方向の空隙率 ( $\varepsilon$ ) 分布例を示す。鉱石 A, B, C とともにライザー下層部には明確な粒子濃厚相が現れ、ライザー上層部はかなり希薄な状態となっている。更に、軸方向の空隙率はライザーガス流速や粒子ホールドアップ量により変化し、ガス流速が大きく、ホールドアップ量が小さいほどライザー下部の濃厚相が減少する傾向が認められる。しかし、微粉の鉱石 A の場合は鉱石 B, C と異なりライザー最下部と中間部のホールドアップ量が同程度となり、ガス流速を増加させると下層部のホールドアップ量が低下して粒子の濃厚領域がライザー上方に移行していく。この現象は、ガラス玉を用いた Bakker らの実験結果<sup>8)</sup>に類似している。鉱石 A では、ライザー上部希薄相のホールドアップが大きく、Fig. 6 および 7 において同一ガス流速でも粒子循環速度が大きくなっている。

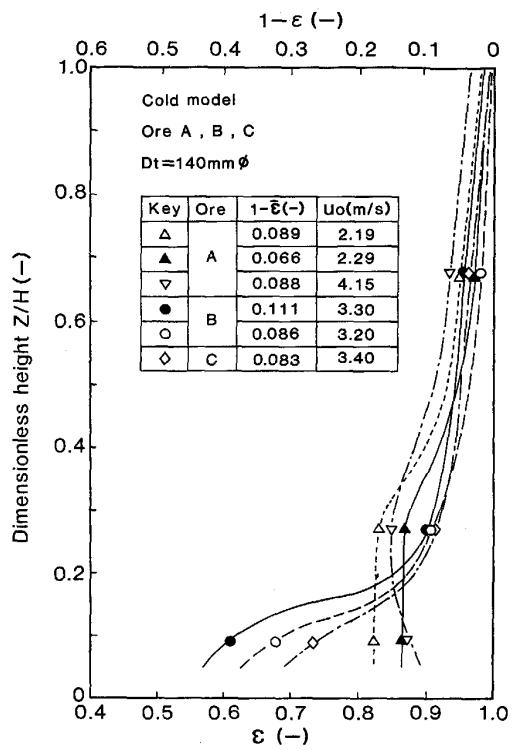


Fig. 8. Vertical distribution of voidage in riser.

### 3. 還元挙動に関する検討

#### 3・1 実験方法

実験には前述の Fig. 2 に示す熱間実験装置を使用した。反応管は 81 mmφ, 105 mmφ の 2 種類を使用し、還元実験は①バッチ実験、②連続実験を行った。使用した鉱石は粒子循環実験と同様の鉱石 A, B, C の他に連続実験ではヘマタイト系の鉱石 D も使用した。Table 3, 4 にバッチおよび連続還元実験条件を示す。

①バッチ実験は  $N_2$  ガスで鉱石を循環させながら目標温度に安定させた後、還元ガスに切り換えて所定時間還元した。還元鉱石サンプルは流動層下部の排出口より所定時間毎に排出し分析に供した。

②連続実験はバッチ実験と同様に鉱石を  $N_2$  ガスで循環させながら目標温度に安定させた後、還元ガスに切り換える、炉上部の鉱石フィーダーよりサスペンションプレヒーターを経由して鉱石を予熱しながら連続的に供給し、還元鉱石は流動層下部の排出口より 30~60 秒間隔で半連続的に自動排出した。なお、還元ガス組成は石炭を溶融還元炉で使用した場合の排ガスを想定し  $H_2 : CO : N_2 = 20 : 40 : 40$  を基準とした。

#### 3・2 実験結果

##### 3・2・1 バッチ還元実験

微粉の鉱石 A の  $H_2$ -CO- $N_2$  混合ガスの還元温度をパ

Table 3. Experimental conditions of batch reduction.

Ore	A	B	C
Mean particle diameter ( $d_p$ ) ( $\mu\text{m}$ )	30	141	162
Reduction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	700, 750, 800	700, 800	700, 800
Gas composition ( $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2$ ) (%)	20 : 40 : 40 0 : 75 : 25	20 : 40 : 40	20 : 40 : 40
Gas flow rate ( $V$ ) ( $\text{NI}/\text{min}$ )	60~133	90~300	90~300
Ore hold up ( $W$ ) ( $\text{kg}$ )	6.0	3.5, 6.0	3.5
Reduction gas flow rate/ore weight ( $V/W$ ) ( $\text{NI}/(\text{min} \cdot \text{kg})$ )	6.0~13.3	13.3~51.4	42.9
Riser diameter $D_t$ ( $\text{mm}$ )	105	81	81

Table 4. Experimental conditions of continuous reduction.

Ore	A	B	C	D
Mean particle diameter ( $d_p$ ) ( $\mu\text{m}$ )	30	141	162	101
Reduction temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	700, 750	700, 750, 800	800	800
Gas composition ( $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2 : \text{CO}_2$ ) (%)	20 : 40 : 40 : 0	20 : 40 : 40 : 0 20 : 34 : 40 : 6 20 : 28 : 40 : 12	20 : 40 : 40 : 0 20 : 34 : 40 : 6 20 : 28 : 40 : 12	20 : 40 : 40 : 0 0 : 50 : 44 : 6 0 : 30 : 40 : 30
Gas flow rate ( $V$ ) ( $\text{NI}/\text{min}$ )	90	150~300	250	250
Ore hold up ( $W$ ) ( $\text{kg}$ )	6.0	0.88~7.0	0.88~7.0	1.75~7.0
Ore feed rate ( $F$ ) $\times 10^{-3}$ ( $\text{kg}/\text{min}$ )	58~117	36~71	36~71	36~71
Ore discharge rate $\times 10^{-3}$ ( $\text{kg}/\text{min}$ )	50~100	28~58	29~58	29~58
Mean residence time ( $\bar{\theta}$ ) ( $\text{h}$ )	1~2	0.5~2.0	0.5~2.0	0.5~2.0
Reduction gas consumption ( $V/F$ ) $\times 10^3$ ( $\text{NI}/\text{kg}$ )	0.46~0.93	2.11~5.0	2.11~4.16	2.11~4.16

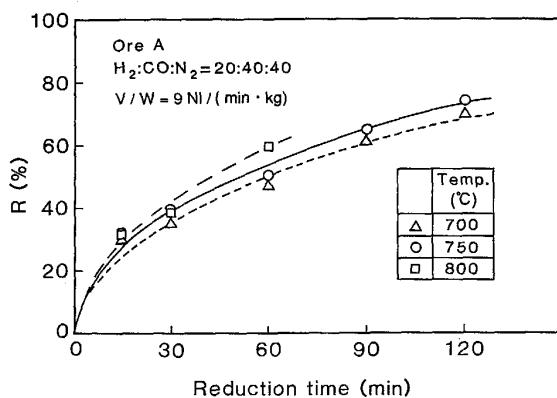


Fig. 9. Influence of temperature on reduction degree.

ラメータとする還元曲線を Fig. 9 に示す。ここで  $V/W$   $\text{NI}/(\text{min} \cdot \text{kg})$  は還元ガス量  $V$  ( $\text{NI}/\text{min}$ ) と装入鉱石量  $W$  ( $\text{kg}$ ) の比である。本実験範囲での温度の影響は比較的小さい。Fig. 10 に鉱石 B, C の還元速度に対する鉱石銘柄の影響を比較して示す。両銘柄とも初期の還元速度は速く、還元温度の上昇にともない還元時間 30 分経過後の還元率は高くなる。しかし、緻密なマグネタイト-ヘマタイト系である鉱石 B は被還元性が悪く、同一還元条件ではヘマタイト系の鉱石 C よりも 30 分以降での還元率は低くなる。

### 3・2・2 連続還元実験

連続還元実験では実際のベンチ規模実験を想定して予備還元率に及ぼす滞留時間、還元温度、還元ガス原単位、

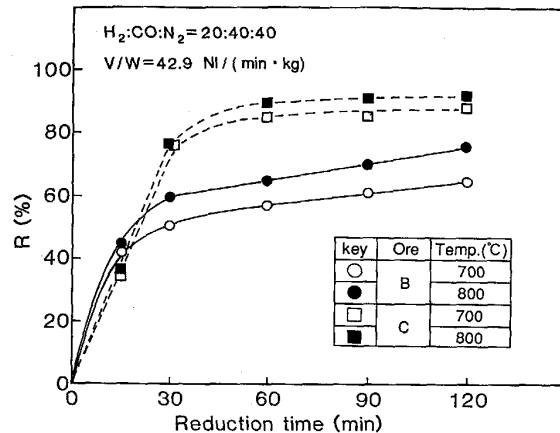


Fig. 10. Influence of kind of ore on reduction degree.

ガス酸化度の影響を検討した。還元ガス流量  $V$  ( $\text{NI}/\text{min}$ ) と鉱石供給速度  $F$  ( $\text{kg}/\text{min}$ ) の比である還元ガス原単位  $V/F$  ( $\text{NI}/\text{kg}$ ) がほぼ同一条件での鉱石の平均滞留時間  $\bar{\theta}$  ( $\text{h}$ ) (ライザー内鉱石量/鉱石排出速度) と還元率  $R$  (%) の関係を Fig. 11 に示す。 $\bar{\theta} = 1 \text{ h}$  以上の範囲では還元温度、鉱石銘柄によらず  $\bar{\theta}$  の影響は比較的小さく、還元率が最も高い鉱石 C でも、温度  $800^{\circ}\text{C}$  で  $\bar{\theta}$  を  $1 \text{ h}$  から  $2 \text{ h}$  に変更しても還元率は  $68\%$  から  $76\%$  程度への上昇にとどまる。しかし、 $\bar{\theta}$  が  $1 \text{ h}$  以下では各鉱石銘柄ともに還元率は低下することから本実験条件の場合、還元率確保の面では  $\bar{\theta}$  は  $1 \text{ h}$  以上必要である。

Fig. 12 に還元ガス原単位  $V/F$  と還元率  $R$  の関係を

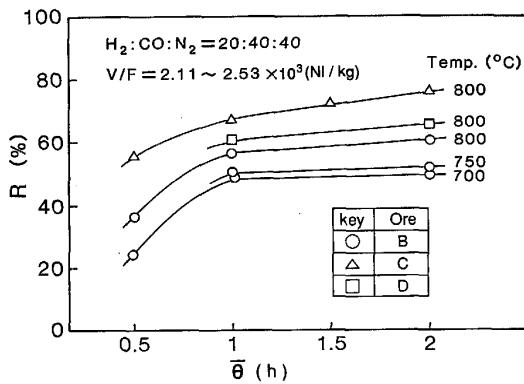


Fig. 11. Influence of mean residence time on reduction degree.

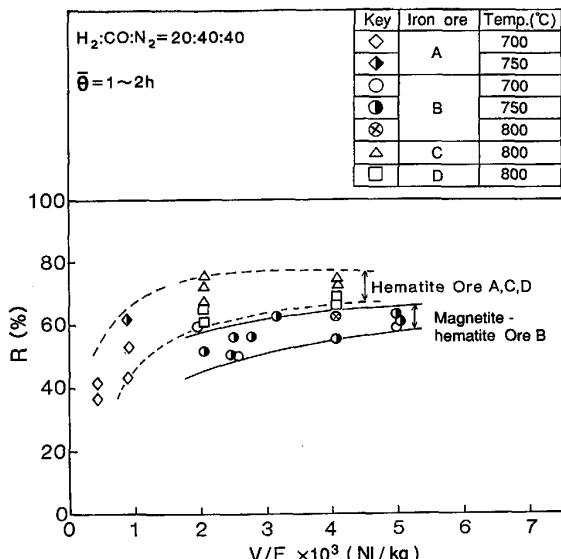


Fig. 12. Influence of reducing gas consumption on reduction degree.

示す。V/F の増加とともに還元率は上昇し、ヘマタイト系の鉱石 A, C では比較的少ない V/F でも高い還元率が得られるが、マグнетタイト-ヘマタイト系の B 鉱石では V/F の増加とともに還元率は上昇傾向にあるもの、ヘマタイト系鉱石に比較して同じ V/F でも還元率は低く、鉱石鉱柄の影響が認められる。

一方、溶融還元炉として鉄浴方式を採用する場合、2 次燃焼が行われるため酸化度の高いガスで予備還元する必要がある。Fig. 13 に還元率に及ぼす還元ガスの酸化度 OD [ =  $(H_2O + CO_2) / (H_2 + H_2O + CO + CO_2)$  ] (–) の影響を示す。鉱石 B, C とも OD の上昇により急激に還元率は低下し、Fe-FeO 平衡による還元限界に近づく傾向が認められた。

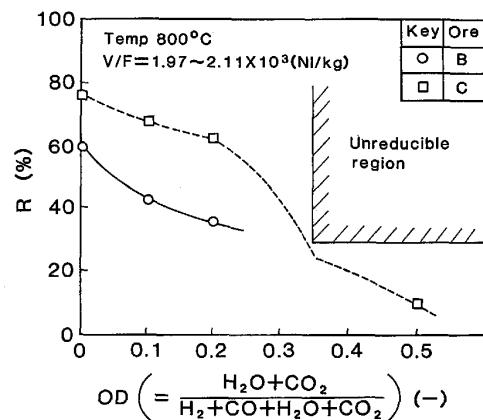


Fig. 13. Influence of oxidation degree of reducing gas on reduction degree.

#### 4. 考察

##### 4・1 粒子循環に関する考察

堀尾<sup>9)</sup>は流動化状態について Yerushalmi<sup>10)</sup> やその他の研究者<sup>11)~13)</sup>の実験に基づき広範囲の流動層のデータを整理し、ガス流速の増加とともに流動層の圧力変動が最大となるスラッギング領域から乱流流動化領域に遷移するガス流速  $u_c$  と圧力変動が低い値に収束するガス流速  $u_k$  (高速流動化開始速度) について(1), (2)式を提案している。

本実験操作範囲での流動化状態を、Rep 数-Ar 数プロットで示すと Fig. 14 のようになる。なお、Ar (–) はアルキメデス数、Rep (–) は粒子レイノルズ数であり(3), (4)式で定義される。

$$u_c = (0.936 Ar^{0.472} \mu) / (dp \rho_g) \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$u_k = (1.41 Ar^{0.56} / \mu) / (dp \rho_g) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$Ar = dp^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g / \mu^2 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$Rep = dp \rho_g u_0 / \mu \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、dp は調和平均粒子径 (m),  $\mu$  はガス粘度 (Pa·s),  $\rho_g$ ,  $\rho_p$  はそれぞれガスと粒子の密度 ( $kg/m^3$ ),  $g$  は重力加速度 ( $m/s^2$ ) である。

冷間実験では鉱石 B, C が乱流流動化領域から高速流動化領域、鉱石 A は高速流動化領域に位置し、熱間実験ではいずれの鉱石も粒子終端速度  $u_t$  から乱流流動化領域に位置している。以上のことから冷間実験と熱間実験では同じガス流速でも冷間実験の方が流動化状態が高速流動化状態側に位置しているために Fig. 4~7 に示したように粒子循環速度  $G_s$  が大きくなったものと考えられる。

粒子循環速度  $G_s$  は Fig. 4~6 に示したように同一ガス流速条件下では粒子ホールドアップ  $(1 - \bar{e})$  の増加

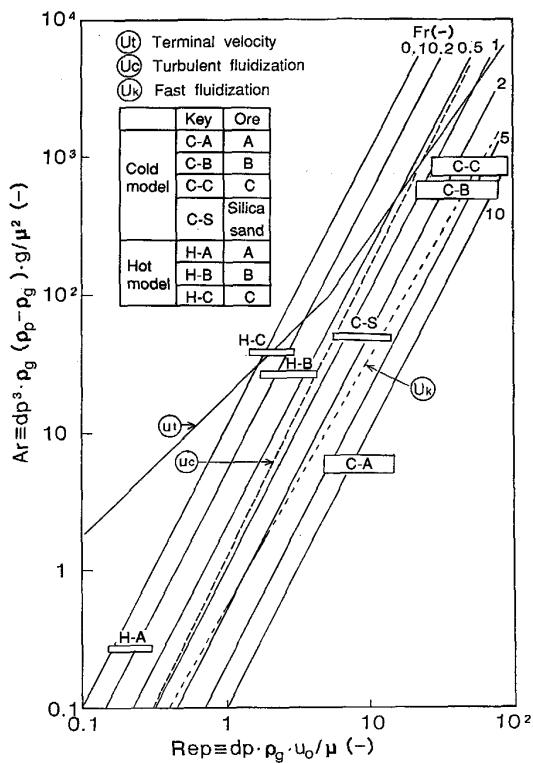


Fig. 14. Experimental condition on *Ar-Rep* map.

とともに増大する。国友ら<sup>5)</sup>は粒子ホールドアップが循環速度にはほぼ比例することを示しており、定常状態では、粒子の飛び出し速度と戻し速度（循環速度）がバランスして粒子ホールドアップが一定に維持されることから粒子ホールドアップは粒子の飛び出し現象を介して粒子循環速度を決める一要因となることが示唆される。

一方、堀尾の提案した  $Rep$  数と  $Ar$  数で整理した流動化状態図<sup>9)</sup>では流動化状態の遷移が  $Fr$  ( $= Rep^2 / Ar$ ) に依存することを示している。本実験では冷間実験も含めると  $Gs$  がガス流速の 1~3 乗に比例すること、粒径の小さい方が  $Gs$  が大きくなることを考慮し、粒子循環に対してはガスの慣性力が駆動力になると考え、堀尾<sup>9)</sup>と同様に下記の修正  $Fr$  を定義し、 $Gs$  を  $Fr \cdot (1 - \varepsilon)$  で整理した。結果を Fig. 15 に示す。なお、図中には珪砂を用いた実験結果も併せて示した。

図に示すように  $G_s$  は非常に広範囲にわたって装置規模, 冷間, 熱間状態, 鉱石粒子径や比重の違いによらず  $Fr \cdot (1 - \bar{\epsilon})$  で整理される。この結果は本実験の場合, 循環流動層における粒子の飛び出し, すなわち粒子循環速度に関しては粒子に対するガスの慣性力が駆動力として機能し, 粒子ホールドアップは粒子の飛び出し確率に影響する因子であると考えられる。

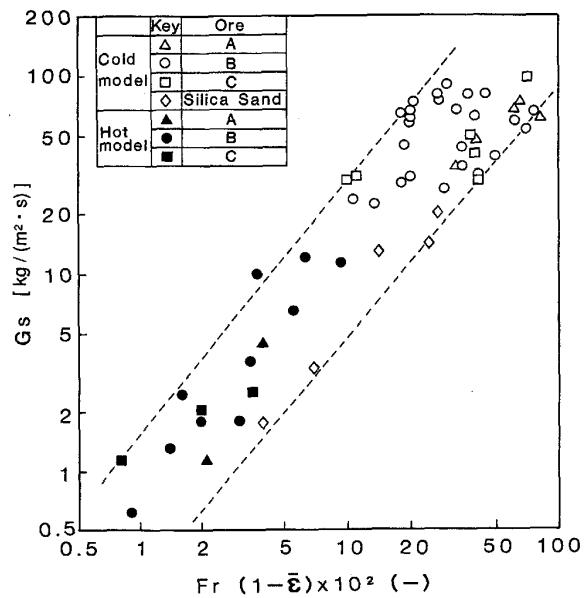


Fig. 15. Relation between  $Fr(1-\bar{\epsilon})$  and circulation rate of ore.

## 4・2 還元反応に関する考察

鉄鉱石のガス還元反応では、ガス境膜拡散抵抗は無視できる程度の大きさであり、化学反応律速あるいは粒内拡散律速、もしくは両者の混合律速として解析が行われている<sup>14)</sup>。さらに、使用した鉱石の粒子径は小さいので粒内拡散抵抗も無視できるとすると1界面モデルでの還元反応速度  $r$  は(6)式<sup>15)</sup>で表される。

$$r = r_0 d_0 \{ 1 - (1 - R)^{1/3} \} \\ = \{ K_r (1 + K) (C_b - C_e) t \} / K \dots \dots \dots \quad (6)$$

ここで、

$r$ : 1 界面モデルにおける還元反応速度 (mol-FeO/m<sup>2</sup>s)

$C_b$ : 還元ガスのバルク濃度 (mol-CO (または H<sub>2</sub>)/m<sup>3</sup>)

$C_e$ : 還元ガスの平衡濃度 (mol-CO (または

$d_0$ : 鉱石の見掛けモル濃度 ( $\text{mol-FeO}/\text{m}^3$ )  
 $K$ :  $\text{FeO} + \text{CO}$  (または  $\text{H}_2$ ) =  $\text{FeO} + \text{CO}_2$  (または  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 の平衡定数 (—)

$K_r$ : 化学反应速度定数 (m/s)

### R: 还元率 (-)

$r_0$  : 粒子の半径 (m)

*t*: 還元時間 ( s )

各鉱石の実験結果を化学反応律速を仮定して整理した速度定数  $K_r$  の温度依存性を Fig. 16 に示す。反応の活性化エネルギーとして以下の値が得られた。

A 鈦石： $\Delta E = 63.2 \sim 69.1 \text{ kJ/mol}$

B, C 鈸石 :  $\Delta E = 46.5 \sim 47.3 \text{ kJ/mol}$

$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ へのガス還元の活性化エネルギーはおよそ 62.8 kJ/mol 程度<sup>16)</sup>であり、本実験で得られた鉱石 A

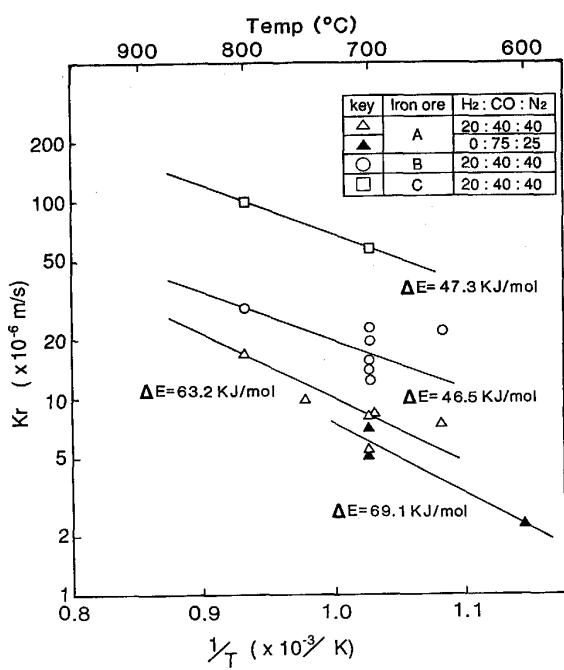


Fig. 16. Temperature dependence of reaction rate constant.

の活性化エネルギーとほぼ一致する。鉱石 A の場合、鉱石粒径が非常に小さいために境膜抵抗や粒内拡散抵抗が小さく化学反応律速になったものと考えられる。一方、鉱石 B, C の場合は本実験で得られた活性化エネルギーは約 46.5 kJ/mol で化学反応律速の場合の値よりも小さい。しかし、粒内拡散抵抗律速の場合の活性化エネルギーは 4.2~8.4 kJ/mol 程度<sup>17)</sup>であることが知られており、これらの活性化エネルギーの大きさから鉱石 B, C の場合には粒内拡散抵抗と化学反応の混合律速であったものと考えられる。

一方、化学反応速度定数  $K_r$  は鉱石銘柄により差があり鉱石 C の速度定数は鉱石 A に比較して 5~10 倍大きい。この差は鉱石銘柄そのものの影響とも考えられるが、他の原因として粒子径の評価の問題も考えられる。冷間模型実験では微粒子が粒子群(クラスター)を形成して運動することが観察されており(6)式で鉱石を单一粒子としてその平均径を用いたことも速度定数  $K_r$  の差と

して現れた可能性がある。

## 5. 結 言

循環流動層における鉄鉱石の循環挙動および還元挙動について実験室規模の装置を用いて検討し、以下の結果を得た。

(1) 粉状鉱石の循環速度は粒子径が小さく、ライザー内鉱石滞留量が多いほど大きくなる。また、ライザーガス流速の増加とともに増大する。

(2) 粒子循環速度  $G_s$  は修正  $Fr$  数とライザー内粒子ホールドアップ  $(1 - \bar{\epsilon})$  の積  $Fr \cdot (1 - \bar{\epsilon})$  で整理することができた。また、粒子の飛び出しに対しては流動化ガスの慣性力が駆動力として作用すると考えられる。

(3) 循環流動層での鉄鉱石還元の律速過程は微粉の鉱石 A の場合は化学反応律速、鉱石 B, C では粒内拡散と化学反応の混合律速と推定された。

## 文 献

- 1) H. H. Stotler and W. Volk: Brit. Chem. Eng. & Proc. Tech., **16** (1971), p. 1117
- 2) H. A. Kulberg: Iron Steelmaker (1976) Oct., p. 35
- 3) W. L. Davis, Jr.: Iron Steel Eng. (1978) Mar., p. 42
- 4) 流動層反応装置(化学工学協会編)(1987), p. 236  
[化学工業社]
- 5) K. Kunitomo: Ironmaking Conference Proceedings, **48** (1989), p. 55
- 6) E. Bengtsson and B. Widell: Iron Steelmaker (1981) Oct., p. 30
- 7) 国友和也: 化学工学会第 24 回秋期大会要旨集(1991), p. 617
- 8) P. J. Bakker and P. M. Heertjet: Chem. Eng. Sci., **12** (1960), p. 260
- 9) 堀尾正輔: 粉体工学会誌, **23** (1986), p. 80
- 10) J. Yerushalmi and N. T. Cankurt: Powder Tech., **24** (1979), p. 187
- 11) K. P. Lanneau: Trans. Inst. Chem. Eng., **38** (1960), p. 125
- 12) G. S. Canada, M. H. McLaughlin and F. W. Staub: AIChE Symp. Ser., **74** (1978) 176, p. 14
- 13) Y. Li, B. Chen, F. Wang and M. Guo: Int. Chem. Eng., **21** (1981), p. 670
- 14) 浜田尚夫: 川崎製鉄技報, **4** (1972), p. 91
- 15) W. H. Makevan: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 791
- 16) 鉄鋼工学便覧 I(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 95 [丸善]
- 17) 鉄鋼工学便覧 I(日本鉄鋼協会編)(1981), p. 98 [丸善]