

論 文

硫酸焼鉱の流動還元炉の設計条件について*

(流動還元の工業化に関する研究—II)

山 道 吉 和**

Consideration on the Semi-Pilot Plant for Fluidizing Reduction of Pyrite Cinder.

(Study on pilot plant of fluidizing reduction furnace—II)

Yoshikazu YAMAMICHI

Synopsis:

To seek for the optimum condition for fluidizing reduction, many tests were tried in a 100 mm dia. reactor which was heated by electric heater. Each test was continuous feeding operation within 60~70 h.

Considered factors were height of overflow pipe, gas flowing volume, holding time, temperature etc. It was concluded that the optimum condition can attain 1.5 as gas excess ratio.

With these data, a semi-pilot plant is discussed.

Triple hearth furnace are recommended. Efforts must be added in a semipilot plant to develop next unknown technique.

1. Start-up of the triple hearth fluidizing reactor.
2. Steady operation of the triple hearth reactor.
3. Production of hot gas.
4. Heating up of ore by surface combustion. (Received 29 October 1962)

I. 緒 言

現在、企業的に成立している流動還元法はH鉄法のみである。H鉄法は低温・高圧を用いるが著者は比較的高温・低圧の流動還元法の開発を試みた。前報¹⁾においては各種鉄鉱石のコークス炉ガス(Cガスと略称)還元について基礎的な考察を加え、かつ100mm径の流動還元炉の回分実験について報告した。本報において引き続き、100mm径の流動還元炉の連続試験について述べ、得られた結果から中規模試験炉の設計について論じた。

II. 100mm径流動炉の試験結果

(A) 試験装置および操作

前報に記載した100mm径外熱式流動試験炉を用い、連続給鉱試験を行なった。給鉱方式は送風管途中に設備したロール・フキダーより常時一定量の鉱石を送風管中に落とし、ガス流と共に流動層内に送り込む形式である。各連続給鉱試験は60~70h行なっている。このように長時間の試験を行なった理由の一つとして、連続運

転の際に長時間の間に凝結の成長がないかを確認することもあつた。各連続試験においては、溢流管高さを一定に設定した。温度、風量、給鉱量の要因をも一定に制御した。連続運転中、1h毎にオーバー・フロー産出物(o.f.と略称)およびサイクロン産出物(cyc.と略称)を採取し、その重量を測り同時に化学分析に依つて会属鉄%を知つた。

以下の文中では還元成績を示すには、金属鉄生成率を記した。その場合の金属鉄生成率はつぎのように定義している。

$$\text{金属鉄生成率(\%)} = \frac{\text{製品金属鉄\%}}{\text{製品の全鉄\%}} \times 100$$

また、ガス過剰係数(μ)として、製品金属鉄を還元するに必要な理論量のガス量に対する実際に要したガス量の比率を示した。

$$\text{ガス・過剰係数}(\mu) = \frac{\text{送風ガス量} \times \text{実用還元能}}{\text{生成金属鉄と当量の}(\text{H}_2 + \text{CO})\text{量}}$$

* 昭和37年10月 本会講演大会にて発表
昭和37年10月29日受付

** 同和鉱業株式会社尼崎選鉱場

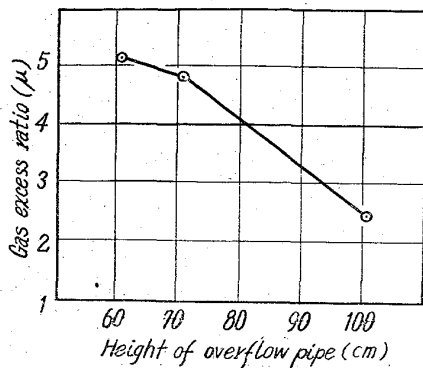


Fig. 1. Effect by height of overflow pipe.

すなわちガス過剰係数(μ)が1になることが望ましい。

(B) 黒鉄浸出滓の連続試験

回分試験によれば、還元温度 750°C 以上では凝結してしまつた。 620°C では $\mu=2.0$ であり、 670°C では $\mu=1.35$ であつた。回分試験に使用した風量は 620°C では 45nl/mn であり、 670°C では 30nl/mn であつた。

連続給鉄試験によれば、つぎのごとき結果が得られた。先づコークス炉ガス単味を送風した場合の連続運転の際の溢流管高さの還元成績におよぼす影響は Fig. 1のごとくである。

o.f 高さが高くなる方が還元成績が向上する。この試験は 670°C 、 30l/mn の場合である。o.f 高さが高くなるということは流動層重量が大きくなることであり、従つて一定の給鉄量の場合には平均滞留時間が長くなるということである。風量 30l/mn の場合に o.f 高さ 70cm では流動層重量 6kg である。Fig. 1 の実験においては送風ガス量に対して理論量の鉄石を給鉄しているので平均滞留時間は約 3h である。

Fig. 2 は風量を変化した場合であり、 670°C 、o.f 高 = 70cm の還元成績を示す。風量を増すと同時に給鉄量も増してあり、前実験と同じく送風ガス量に対して理論量の鉄石を給鉄しているので、風量を増すことは平均滞

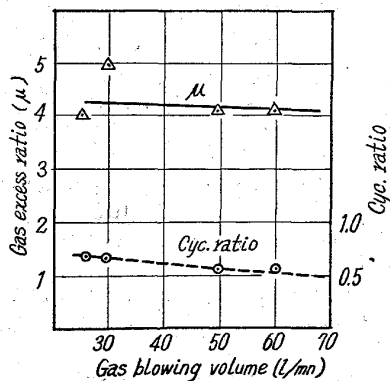


Fig. 2. Effect by variation of gas blowing volume.

留時間を減ずることにもなる。また、空間速度が大となるので cyc. 量が多くなるはずである。実際に実験結果の示すごとくに cyc. 量の絶対量が多くなつてはいるが、全産出量に対する cyc. 率はあまり変化していない。また図に見るごとくに、風量が増しても μ の変化はあまりない。すなわち $\mu=4$ 程度であり回分試験の結果よりかなり悪い。

このように回分試験の場合の結果より悪いのは、一つの原因として平均滞留時間が短いことである。すなわち風量 60l/mn の場合に o.f 高さ 70cm で層重量約 6kg であり、給鉄量のガス過剰係数が小さくなるような給鉄を行なうと、平均滞留時間が短くなるのである。この場合について計算するならば $\mu'=1$ になるように給鉄すると 3.3kg/h であり、平均滞留時間は 1.8h である。平均滞留時間を長くするためには給鉄量を少くしなければならずこのためには給鉄量の μ' が大となつてしまう。 $(\mu'$: 給鉄量のガス過剰係数で次式で求める。

$$\mu' = \frac{\text{送風ガス量} \times \text{実用還元能}}{\text{給鉄量中の鉄分に当量の} (\text{H}_2 + \text{CO}) \text{量}}$$

また、第二の原因としては Fig. 1 の実験結果からわかるごとくに o.f 高さが低いことである。

ここで還元成績を向上させるためにつぎの手段を講じた。先づ第一の原因に対してはコークス炉ガスを高炉ガスで稀釈することにした。Table 1 に示すのは高炉ガスで稀釈した場合の混合条件に応じた平均滞留時間である。

また、第二の原因に対しては o.f 高さ 1m とした。この o.f 高さはあまり高くすると層内スラッキングが生じて好ましくなく、本試験装置では o.f 高 = 1m が略限界と思はれる。

Fig. 3 に示したのは o.f 高 = 1m で B ガスを混合した場合の結果であり、B ガスの混合を多くして行くにつれて μ は小さくなつており、還元成績が向上することになる。これは滞留時間が長くなるためと考えられる。図中 670°C の場合よりも 750°C の方が結果が悪いことが見られる。

Fig. 4 に示したのは、温度の影響である。 $670^{\circ}\text{C} \sim$

Table 1. Condition for the fluidizing experiments when mixed with blast furnace gas.

C-gas / B-gas	Plowing gas volume		Feed ore weight for $\mu'=1.5$ (kg/h)	Mean holding time (h)
	C-gas (l/h)	B-gas (l/h)		
1/1	30	30	1100	5.5
1/2	20	40	735	8.2
1/4	12	48	440	13.7

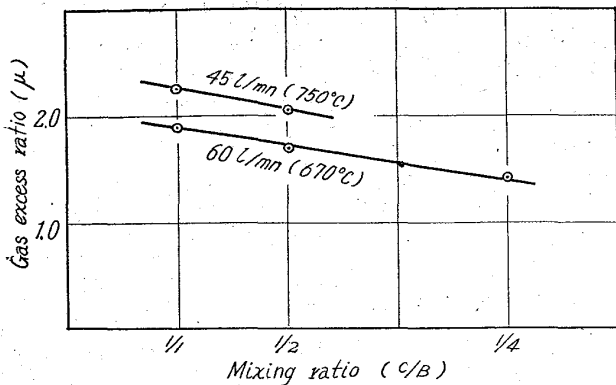


Fig. 3. Effect by mixing ratio. (C/B)

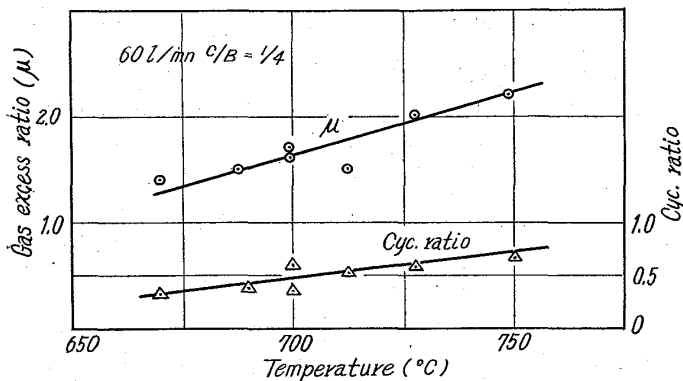


Fig. 4. Effect by temperature variation.

750°C の温度について連続給鉱試験を行なった。風量60 nl/mn で C/B=1/4 の場合である。750°C では連続運転が出来たが 770°C では凝結して連続運転が不可能であった。Fig. 4 よりわかるごとくに却つて温度が高い方が還元成績が悪いがこの矛盾したような結果は多分、温度が高くなると流動層内での還元ガスの空間速度が大となり、cyc.量が多くなるためであろう。実際に図示するごとくに温度が高くなると cyc. 率が大きくなっている。o.f 金属鉄生成率と cyc. 金属鉄生成率は常に前者の方が大であった。出来るだけ o.f 率を多くすることが良還元成績を得るための条件であることが経験的に判明した。

Fig. 5 に示すのは風量の影響である。750°C, C/B=

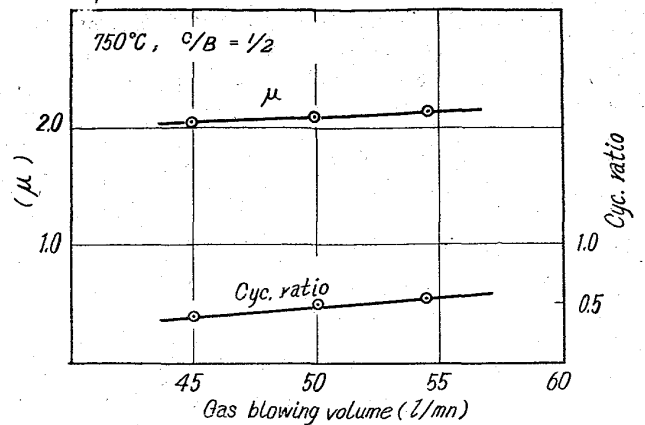


Fig. 5. Effect by variation of gas blowing volume when mixed with B-gas.

1/2 の場合の結果を記す。風量を多くすると還元成績は多少低下している。この理由も多分、空間速度が大となつて cyc. 率が大きくなるためと思われる。実際に図より見るごとくに cyc. 率は風量の増加と共に増している。

(C) 硫酸焼鉱の連続試験

硫酸焼鉱の回分試験では、900°C 以上で凝結を生じて流動ができなかつたが、750°C ~ 850°C では流動還元が良結果でえられ $\mu = 1$ であつた。

連続給鉱試験においては、720°C, C-ガス 45 nl/mn および 790°C, Cガス量 45 l/mn の場合にはいずれも十数時間して凝結してしまつた。この原因は風量が少なくして流動が不調のためであつた。その後、風量を多くして連続運転をした結果、850°C でも凝結を生じなかつたが、これ以上の温度では凝結が生じて連続給鉱ができなかつた。すなわち凝結温度に関しては回分試験も連続試験も同じといふことができる。Table 2 に連続給鉱試験の成績を示した。Cガス単味の場合には平均滞留時間が短いので良い還元率ではないが、C/B=1/1 にすると平均滞留時間が長くなるので $\mu = 1.5$ 程度になる。また 750~850°C の温度範囲では左程還元成績の変化がない。このようにして硫酸焼鉱の流動還元では750°C ~ 850°C で平均滞留時間 5h で $\mu = 1.5$ の成績が期待できる。

Table 2. Experimental results of contineous reduction tests.

Temp. (°C)	Gas (l/mn)	C/B	Height of overflow pipe (cm)	Reduction degree of overflow samples (M.Fe/T.Fe) (%)	Reduction degree of samples in cyclone (M.Fe/T.Fe)	Fxcess gas ratio (μ)	Overflow products (g/h)	Products in cyclone (g/h)
650	55	1/0	100	79.0	32.3	3.2	870	1610
750	60	1/1	100	91.0	36.4	1.4	1360	940
850	52	1/1	100	97.0	55.0	2.0	820	560
850	52	2/1	100	99.0	53.5	1.9	1000	730

Table 3. Variation of iron ore particle diameter in reduction (Size distribution)

Description	Samples (%)	+65 mesh	+100 mesh	+150 mesh	+200 mesh	+325 mesh	-325 mesh
Leached ore	Crude ore	24.0	10.8	22.7	25.8	16.5	0.2
	Overflow	6.5	15.5	27.0	20.0	28.0	0.3
	Cyclone	0	0	0	0.5	90.0	9.5
Pyrite cinder	Crude ore	25.0	18.0	18.0	12.0	20.0	8.0
	Overflow	46.0	27.0	17.0	7.0	3.0	0
	Cyclone	0	0	7.9	22.0	62.0	8.0

硫酸焼鉱も黒鉄浸出滓も硫化鉄の焙焼生成物であるので、ガス還元に対して相似の性質を示すので、流動層内における還元状態も相似なることが予想される。

(D) 連続還元時の諸現象

D-1 還元のための粒度分布の変化

黒鉄浸出滓について原鉄の粒度分布と、還元生成物の粒度分布を比較して見ると Table 3 のごとくになっている。同一時間における o.f と cyc. の粒度分布を示している。この時の o.f と cyc. の産出量比が 1/1 であることから還元の前においては粒子径が減少していることがわかる。

また、硫酸焼鉱についても Table 3 にこの粒度分布を示した。硫酸焼鉱の場合には o.f と cyc. の産出量比は 60/40 であり、表から還元前後の粒子径の変化はほとんど認められない。したがって製品の形状は原鉄粒径をとどめ内部は多孔質である海綿鉄ということができ

D-2 サイクロン金属鉄生成率について

理論計算によれば、同一径大粒子はサイクロンに出たものも、オーバー・フローに出たものも同一反応率を示すべきである²⁾。しかし実際の結果は Fig. 6 に示すように常にサイクロンの産出物は同一粒子径でもオーバー・フローよりも金属鉄生成率は低かった。また、サイクロンには小粒子が来やすいが、小粒子は炉内滞留時間が

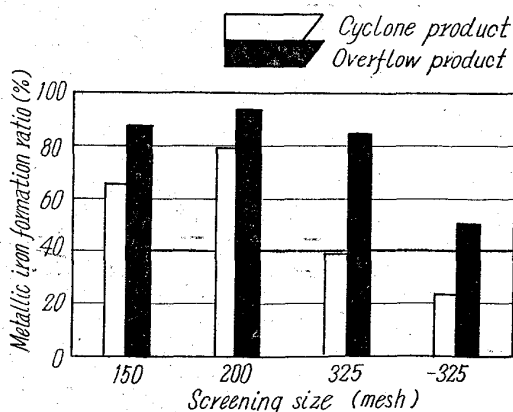


Fig. 6. Metallic iron formation ratio in each particle at the same reduction time.

短かくても、反面小粒子であるために、反応は迅速であるから必ずしもサイクロン粒子の反応率が悪いとは予想されない。しかし実験によれば Fig. 6 のごとくに小粒子の方が反応率が悪かった。反応速度は粒子径の一次に反比例するが、流動化風速は粒子径の二次に比例するので、粒子径が小さくなった場合は炉内滞留時間減少の影響の方が大であるためであろう。

D-3 ガス分析結果

連続給鉄試験の際に、同時に流動層入口・出口のガス分析を行なった。700°C, 800°C, 850°C の各場合について CH₄ は入口と出口ではほとんど変化がなかった。CO と H₂ が主に反応に関与していることが判った。

III. 中規模試験炉設計に関する考察

前章において C-ガスによる流動還元で硫酸焼鉱・黒鉄浸出滓に関しては良成績をえた。しかしこのような外熱式炉にて良結果を得たとしても、工業化の可能性を断定することはできない。なぜならば吸熱反応の熱維持をいかにするかという問題が残るからである。それ故に中間工業化試験炉を運転してこの点を確認める必要があつた。

(A) 一段炉の場合

一段炉はガス効率や温度維持の点からあまり好ましいものでない。CガスにBガスを適量混合して、流動還元を行なう際に、Cガスを既往の 40 Nm³/h RX ガス変成炉でもつて変成して中規模炉に送り込むものとして推定計算を行なつて見よう。

[計算] 50% Fe 鉄石 1 t について ($\mu = 1.5$ で反応する)

混合比 変成ガス/高炉ガス = 1/1

送入ガス量 3,260 Nm³

送入ガス顕熱 3,260 Nm³ × 0.35 kcal/Nm³°C

× 750°C = 855,000 kcal

反応熱量 -29,500 kcal

鉄石加熱量 -150,000 kcal

炉頂ガス顕熱および温度 675,500 kcal, 592°C
 炉内平均温度 (592+750)/2=671°C
 すなわち変成ガスに高炉ガスを等量混合した場合に
 750°C にガスを加熱して送風すれば炉内温度が 671°C
 となる。

つぎに 40 Nm³/h の RX ガス変成炉に対応した中規模炉はつぎのようになる。

送入ガス量 40 Nm³/h+40 Nm³/h=80 Nm³/h
 $\mu'=1.5$ で給鉄すると
 処理鉄石量 $40 \times 0.275 / 0.6 \times 1.5 = 12.2 \text{ kg-Fe/h}$
 $= 24.4 \text{ kg-鉄石/h}$

平均滞留時間 10h を与えるためには、炉内重量 244 kg である。最適空間速度は 750°C において 40cm/s であつたので、そのための炉径は 55cm となり、充填高さは 80cm となる。

750°C の熱風を得るためには、変成ガス温度を常法のごとくに急冷することなしに、できるだけ変成温度 1,000°C で炉に導き、一方高炉ガスを 500°C に予熱して変成ガスに混合して得るといふ案もある。上述の計算から解るように単段炉の場合には熱媒体としての意味からも高炉ガスの混合が必要となる。

(B) 多段炉の場合

流動炉において、反応率の向上および熱効率の向上の目的のために多段炉が使用されるのは周知の事実である。しかし多段流動炉が工業的に運転されているのは石灰石の煅焼炉程度であり、鉄鉄石の磁化焙焼炉としての案はあるが未だ実用化にいたっていない。H鉄法においては二段流動炉を使用しているがこの場合は連続操作でなく回分操作である。筆者の研究の対象である鉄鉄石の金属鉄までについても、連続操作の多段流動炉が望ましい。

この理由についてはガス効率および熱効率の点からつぎのように説明される。

B-1 ガス効率

H. P. MEISSNER らにより⁴⁾提案された作図解法に依り説明する。Fe-O-C 系および Fe-O-H 系の平衡状態図は 820°C にて両者は一致する。したがつて説明の便宜のために 820°C における還元を考える。n 段流動炉において給鉄量を S [kg-atom-Fe/h] および還元ガス風量を G [kg-モル-(ガス中の CO+H₂)/h] とする。

$$\begin{cases} Y = \frac{P_{CO_2} + P_{H_2}}{P_{CO_2} + P_{CO} + P_{H_2O} + P_{H_2}} \\ X = \frac{\text{鉄石中の酸素の原子数}}{\text{鉄石中の鉄の原子数}} \end{cases}$$

また、ガス濃度 X および鉄石還元率 Y を上記のように定

義する。各段においてはつぎの平衡関係が成立する。

$$\begin{cases} Y_1 = f(X_1) \\ Y_2 = f(X_2) \\ \dots \dots \dots \\ Y_n = f(X_n) \end{cases} \dots \dots \dots (1)$$

また任意の P 段における物質収支はつぎのようになる。

$$G(Y_p - Y_0) = S(X_{p+1} - X_1) \dots \dots \dots (2)$$

(1) 式の平衡関係および (2) 式の操作線から、流動層の段数を求めるのが MEISSNER の方法である。

Fig. 7 に図示した線図中、A 線は単段炉の場合であり、B 線は 2 段炉の場合である。A 線および B 線は 100 mm 径流動炉で求めたごとくに $\mu = 1.5$ で反応が進行すると仮定している。直線の勾配は S/G である。この勾配を比較することによつて単段炉の場合の方が、二段炉よりも 1.5 倍の所要ガス量であることがわかる。B 線の勾配をさらに大にすれば所要ガス量はさらに少くなるが、ピンチ効果のために所要段数が増加してしまう。したがつてあまり段数を多くするよりも 2 段炉の方がよい。

B-2 熱収支上からの多段流動炉の特長

流動層では熱伝達が大なので直ちに熱平衡に達すると考えることができる。

B-2-1 2 段炉の場合

鉄石は乾燥して上段に給鉄し、上段では Fe₂O₃→FeO の還元を行なわせ、下段では FeO→Fe の還元を行なわせるものとする。Fig. 8-(A) に示す状態である。

反応熱 θ [kcal/h]、ガス送風量 G [Nm³/h]、給鉄量 S [kg/h]、温度 t [°C] とし、下添字 1, 2 をもつて段数を表わす。また、鉄石比熱を C_{ps} [kcal/kg °C] ガス比熱を C_{pg} [kcal/Nm³ °C] とする。

熱損失を無視して第 1 段の熱収支を取ると

$$G C_{pg}(t_2 - t_1) + \theta_1 = S(C_{ps})(t_1) \dots \dots \dots (3)$$

また、第二段の熱収支を取ると

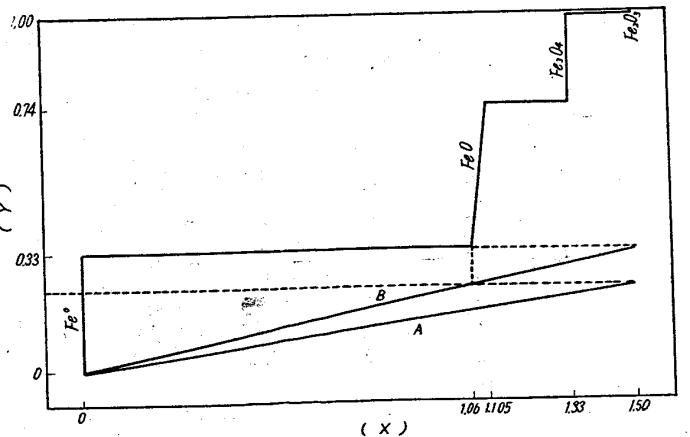


Fig. 7. Graphical solution of gas consumption. (820°C, $\mu = 1.5$)

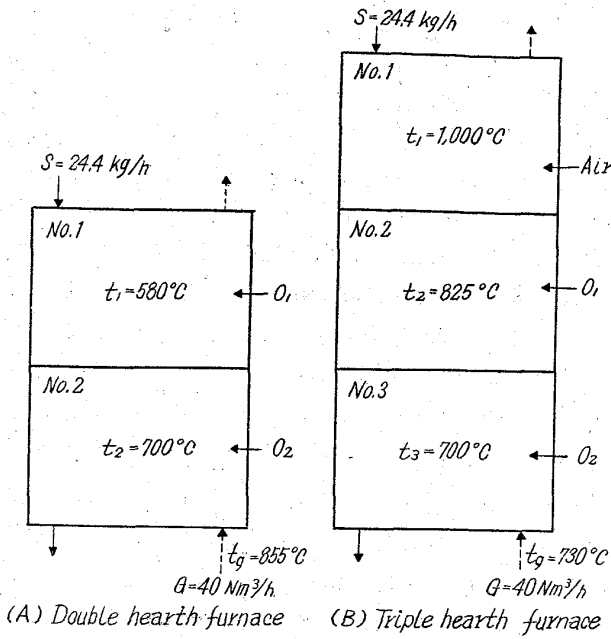


Fig. 8. An explanatory chart for furnace operation.

$$G C_{pg}(t_g - t_2) + \theta_2 = S(C_{ps})(t_2 - t_1) \dots\dots (4)$$

$$\left. \begin{aligned} t_2 = 700[^\circ\text{C}] \quad S = 24.4 \text{ kg} - [\text{kg-}\text{鉍石}/\text{h}], \\ C_{ps} = 0.20 [\text{kcal}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}] \\ G = 40 [\text{Nm}^3/\text{h}] \\ C_{pg} = 0.34 [\text{kcal}/\text{Nm}^3\cdot^\circ\text{C}] \\ \theta_1 = 1,270 \text{ kcal/h}, \\ \theta_2 = -1,510 \text{ kcal/h} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

(5)の条件で(3), (4)を解くと $t_1 = 580^\circ\text{C}$, $t_g = 855^\circ\text{C}$ を得る。

B-2-2 3段炉の場合

第1段に空気を吹き込んで、第2段から流れてくる還元排ガスを燃焼させて鉍石を $1,000^\circ\text{C}$ に加熱し、第2段に落下させる場合に、同様に熱収支を求めて、ガス温度を計算すると $t_2 = 825^\circ\text{C}$, $t_g = 730^\circ\text{C}$ となる。Fig. 8-(B) に示すごとくである。

以上の考察から中規模試験炉としては3段炉が望ましい。3段流動炉を実現するためには、次点を満足せねばならぬ。これらは全て未知の技術であつた。

- (1) 多段流動炉の始動。
- (2) 多段流動の安定操作。
- (3) 熱風の製造
- (4) 第一段の鉍石加熱

Table 4. Estimated gas composition of gases in the furnace.

Description	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	N ₂
Outlet gas in No. 2	37.0	13.8	15.5	5.0	28.7
Outlet gas in No. 1	26.4	18.2	11.1	6.9	37.4

ここで第1段燃焼段の鉍石加熱について論ずるに過ぎようになる。 $\mu = 1.5$ で反応する場合の第2段排ガスの組成は Table 4 のごとくである。このガスが 850°C で第1段に入って来て理論空気で燃焼させる場合には、理論燃焼温度は $2,300^\circ\text{C}$ となる。第2段よりの排ガスの1部を燃焼させて第一段を $1,000^\circ\text{C}$ に維持するためには、排ガス 1 Nm^3 に対して空気 0.18 Nm^3 を吹き込むような部分燃焼を行なわせればよい。(ただしこの計算には熱損失を無視している。)

このような部分燃焼の場合、炉内ガス雰囲気は弱還元性であり、この推定燃焼ガス組成は Table 4 のごとくである。常法のガス燃焼と異り、鉍石表面を媒介とする表面部分燃焼を行なわさねばならぬ。

IV. 総 括

本報においては、100mm 径外熱式流動炉の連続給鉍試験を行ない、つぎのことが判明した。

- (1) 連続試験の凝結温度は回分試験の凝結温度と同じである。
- (2) 良還元成績を得るためには、o.f 高さ 1m, 滞留時間を 6h 以上にすることが望ましい。流動化のための風量を多少少なめにして、サイクロン率を少なくすることが良還元成績到達のために必要である。以上の条件を揃えると $\mu = 1.5$ 程度の成績をえることができる。

このようにして 100mm 径外熱式流動炉からえられたデータでもつて中規模試験炉の設計を論じ3段流動炉が望ましいことが結論された。

文 献

- 1) 山道: 鉄と鋼, 49 (1963) 4, p. 649
- 2) 矢木, 国井: 化学機械, 16 (1952), p. 283
- 3) ドルオリバー社資料
- 4) H. P. MEISSNER, FRANK C SCHORA: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 218 (1960), p. 12