

論 文

流動還元試験炉の運転について*

(流動還元の工業化に関する研究—III)

山 道 吉 和**

On the Semi-Pilot Plant for Fluidizing Reduction.

(Study on pilot plant of fluidizing reduction—III)

Yoshikazu YAMAMICHI

Synopsis:

A semi-pilot plant was constructed for development of fluidizing reduction of iron ore (inner dia.=350mm: outer dia. =800mm: height=7m.) At first, a triple hearth type which consisted of heating, prereduction and final reduction was operated but abandoned owing to two defects.

Next, the furnace was reconstructed into a double hearth type. By this reconstruction, steady operation could be assured. By blowing 600°C hot gas, and heating the ore up to 900 °C, good reduction results could be attained. Consumption of coke oven gas was 2,800Nm³/ton-M. Fe, nearly 1 in terms of gas excess ratio. If cracked gas is used, the consumption of coke oven gas must be 1,000 Nm³/ton-M. Fe. (Received 29 October 1962)

I. 緒 言

流動還元技術を開発するために、中規模試験炉を建設した。前報¹⁾に述べた基礎的考察に基いて3段流動還元炉とした。本報においては此の試験炉の運転上の問題点およびその後改造して作った2段流動炉の運転経過について述べる。本試験炉では主に硫酸焼鉱を試験の対象とした。2段流動炉に依つて良好な還元成績を得た。

II. 中規模試験炉の建設

Fig. 1 に記載するとき3段流動炉を建設した。最上段は燃焼段、第2段は予備還元段、第3段は最終還元段である。第2段、第3段は内径 350mm であり、65 mm厚さの断熱煉瓦、105mm 厚さの耐火煉瓦から構成される。第1段は空気吹き込みにより部分燃焼を行なわせ、また温度も高くなるのでガス空間速度が大となるので、空間部を 580mm 径に広げた。各段の流動床は 5 mm 厚さの耐熱鋼に径 2mm の穴を多数あけてある。

静止時の鉱石落下を防ぐために、鋼球をこの多孔板全面に広げてある。給鉱機はスクリー・フィーダー形式で乾燥鉱石を使用した。還元ガスは理想的には変成して、変成温度のまま流動炉に送風することが望ましいが本試

験ではコークス炉ガスを加熱して送風するようにガス加熱器を炉前に設備し、保温煙道を通つて流動炉に送られた。

III. 3段炉の運転経過

3段流動炉では次の未知の技術を開発しなければならぬ。(1) 多段流動炉の始動、(2) 多段流動の安定操作、(3) 第1段の鉱石加熱。これらについて次のことが経験的に判明した。

(A) 燃焼段

第1段は空気吹き込みにより鉱石表面を媒介とする部分燃焼を行なわせて、鉱石温度を1,000°C に加熱す

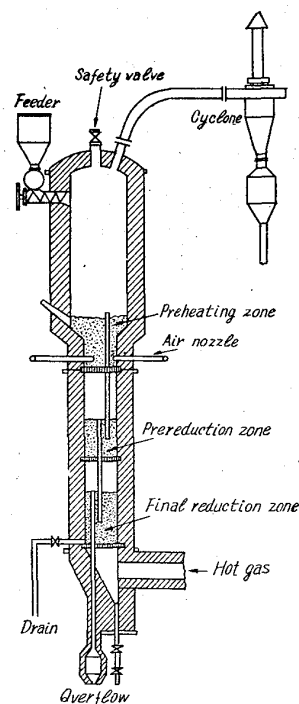


Fig. 1. Triple hearth fluidizing furnace.

* 昭和37年10月本会講演大会にて発表
昭和37年10月受付

** 同和鉱業株式会社尼崎選鉱場

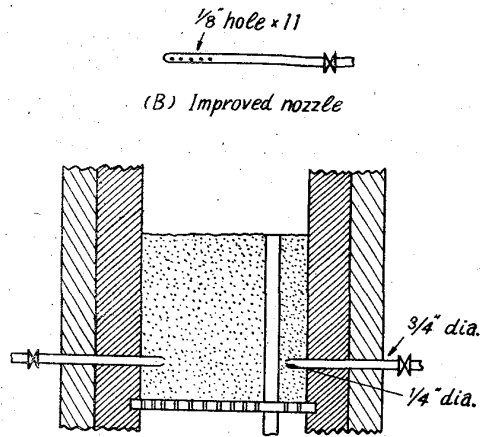


Fig. 2-(A) Combustion zone with air nozzles.

るのを目的とした。斯様に流動している鉍石層に空気を吹き込むことによつて鉍石表面を媒介とする表面燃焼になるので比較的安定した燃焼になると推定されるが、吹き込み空気ノズルの形式如何によつては、鉍石層の凝結の困難が生ずるのでノズルの形式の選択が必要となる。Fig. 2-A のように 3/4 吋管の先端を 1/4 吋口径のノズルにした 4 箇の空気吹き込み管を用いたが、空気分散がうまく出来ず、炉内が凝結した。その後 Fig. 2-B のような多孔ノズルにして凝結の程度は軽減した。ガス量 600~700 l/mn, 空気 300~400 l/mn で 800°C を維持出来た。しかし 800°C 以上に温度を上げると凝結が多少生じて来る。これは燃焼段の雰囲気還元性であるので、低融点の鉍滓が生ずる傾向があるためと思う。したがつてさらに温度を上昇させるためには酸化性雰囲気になるように炉を改造しなければならぬ。

(B) 多段流動機構

多段流動においては炉の流動開始に問題がある。上段より鉍石を給鉍して流動させながら溢流管を通じて下部に溢流させるのだが、溢流管内に一定高さ以上の鉍石があれば溢流現象は生ずるが、起動に際して全然空の状態から始動する場合には、ガスは溢流管を短絡して流れる。したがつてガスは溢流管からのみ通り、上段に給鉍される鉍石は上段に堆積されるのみで全然下段に落下して行かないことになる。それ故にガス短絡を防ぐ弁が起動に際して必要になる。即ち弁によつて溢流管口を塞いで置いて、給鉍を開始し溢流管内に一定高さ迄鉍石が貯ればこの弁を開くと溢流が継続することになる。この弁装置は炉の外側より操作しなければならず、また出来るだけ完全な密閉状態を作らなければいけない。しかも加熱時に操作しなければならぬ。

最初の弁装置は Fig. 3-A の如く溢流管底部に円錐弁を置き、これの上下を炉の外側の把手の回転により行

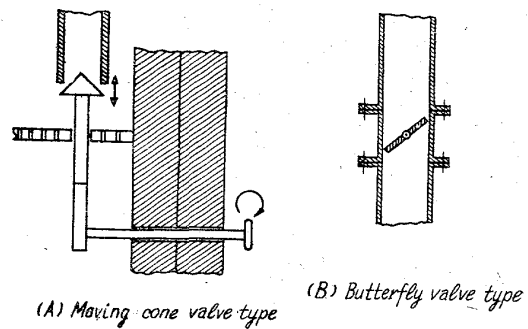


Fig. 3. Mechanism of valve for overflow pipe.

なうものであつたが、層内に鉍石が無い場合は容易に操作出来たが、鉍石が貯ると操作が重くなり効果的でなかつた。次いで Fig. 3-B のごとくに蝶型バルブに改造した。溢流管の途中にこの蝶型バルブを置いて管の閉塞を行なうならば、炉外側把手の回転運動は直接伝達されることになる。これを使用することによつて流動開始は容易であつたが、数度の流動試験中バルブ部分が鉍石により閉塞される傾向があつた。これも冷時の試験であつて加熱状態にある場合に精度よく作動出来るかどうか疑わしい。以上、種々の機構について改造を加えたが、いずれも 1 吋径管に施す工作なので小さい装置になつて了つて良く動作出来なかつた点もあるかも知れないが、大型装置で溢流管を炉外側に通すことによつてあるいは可能とも云えようが、加熱状態で、しかも出来るだけ気密と云うことが実現出来るかどうか疑わしい。

そのゆえに、弁装置を全く中止して、Fig. 4 に示すごとくに各段に鉍石投入口を設けて流動開始時に L' が埋る程度に鉍石を充填した。溢流管径は 1 吋である。すなわち今までの弁装置に代るものとして装入鉍石を使用するのである。この方法では確実に流動開始することが出来た。30 kg/h 給鉍の場合に 15 kg/h 程度の溢流量であるので、溢流管を 2 吋径とした結果、30 kg/h 給鉍の場合に 25 kg/h の溢流量となつた。又、さらに溢流管底部に 1 吋径のオリフィスを備えると、溢流管の機構は

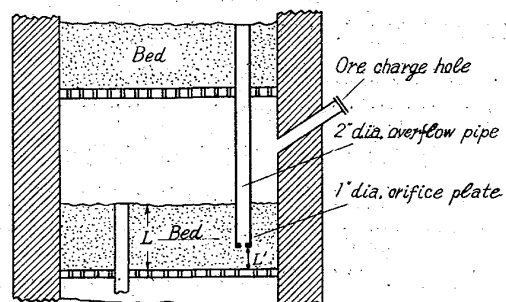


Fig. 4. Sketch of multiple hearth fluidization.

安定した²⁾。

(C) 多段流動の安定操作

上述のごとくに流動開始および溢流機構は解決したので、3段流動試験を数度試みた。各回とも数時間および至十数時間内に流動が不安定化した。すなわち溢流管が吹き抜け、上段の鉱石が過度に貯つたり、あるいは下段の鉱石が溢流管を通つて上段に吹き上げられたりした。かような現象の原因としては、多孔板が微細鉱石によつて目詰りしてしまうことが考えられる。したがつて多段流動を安定に行なうためには、各段の排ガスはサイクロンを通して、微粉を除去してから、上段に送風しなければならぬと思う。

3段流動炉では、多孔板の目詰りにより安定流動が出来ないことと、(A)項で述べたごとくに燃焼段が弱還元性であるために凝結傾向が大であつて加熱温度が800°C程度で限界と云う欠点を有する。それゆゑに、3段流動方式を改造して2段流動方式にすることを計画した。

IV. 2段炉の運転経過

Fig. 5に示すように改造した。上段と下段は区切板を置いた。上段が燃焼段であり、下段の還元排ガスをノズルから送り込むようにしている。本試験では便宜上、コークス炉ガスをノズルから送り込んだ。上段は空気

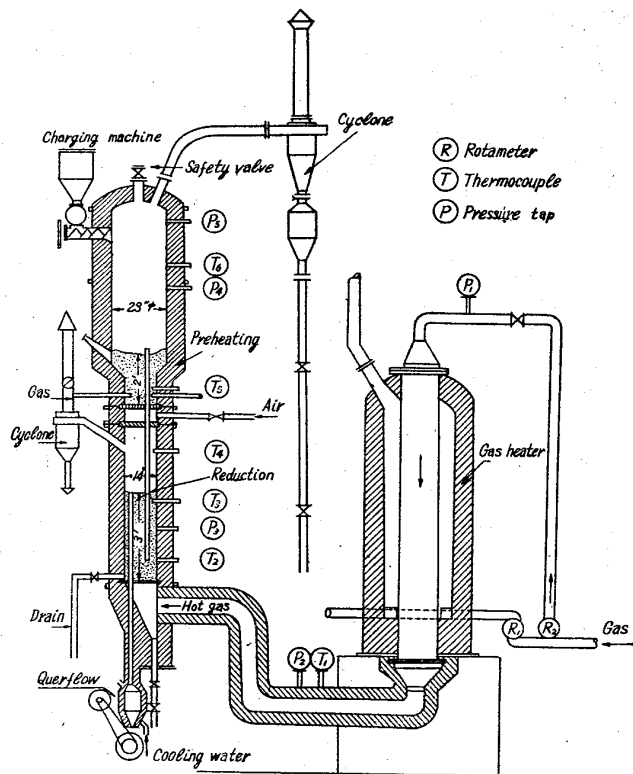


Fig. 5. Fluidizing reduction furnace for iron ore.

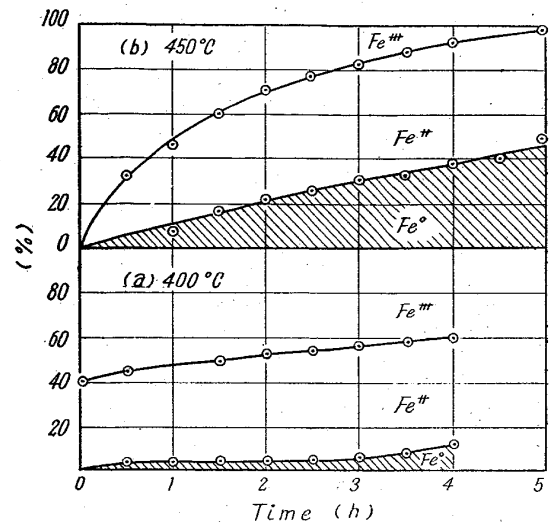


Fig. 6. Semi-batch reduction test in 350mm dia. reactor.

が風函に送られ、多孔板を通つて流れて流動状態を維持している。上段で加熱された鉱石は2吋径の溢流管より下段に落下する。下段では加熱ガスにより流動還元される。上段は酸化性の雰囲気になるので凝結の心配が少くなり、1,050°Cに温度を上昇しても凝結しなかつた。

(A) 350mm 径流動炉による回分試験

熱風温度400°Cおよび450°Cの回分試験を行なつた。各回とも流動炉還元段に鉱石60kgを入れて、先づ熱風により450°Cおよび500°Cに加熱してから、ガス加熱器の通過ガスをコークス炉ガスに切り換えて還元開始とした。回分試験中は各450°C、500°Cの熱ガスを600l/mn通した。Fig. 6-aは400°Cの回分試験結果であり、450°Cの場合にはFig. 6-bに示すごとくである。400°Cでは金属鉄の生成はわずかであるが、450°Cでは相当金属鉄の生成が見られ、5hで50%の金属鉄の生成が認められた。

(B) 上段燃焼の問題

燃焼段にガスを吹き込むにはFig. 2のノズルを使用した。連続運転中に上段温度を800~1,000°Cに変化させたが、還元成績にほとんど影響がなかつた。実際に上段よりの落下鉱石を測定したところ150°Cであり、ほとんど加熱されていないことが解つた。この原因は給鉱方式が流動層表面より1,000mmの高所より落下させるために、給鉱鉱石が層表面を瞬間的に流れて充分に加熱されずにただちに溢流管を通つて落下するためであろうと考えた。そこで給鉱鉱石に滞留時間を充分に与える為に流動層に直接入れるように改造した。その結果鉱石は赤熱状態で落下するようになった。しかし給鉱量3kg/h程度で、上段の850°C維持が辛うじて行なわれた。この際に吹き込みガス量100l/mn、空気450l/mnで

あつた。加熱効率は6.6%に過ぎない。これは表面燃焼が充分に行なわれていないことを示している。そこにおいて吹き込みガスに一次空気を多少混合することにした。混合器および安全弁を設備して、100 l/mn のガスに40~60 l/mn の空気を混合してみた。燃焼状態は向上し910~950°Cに燃焼段を維持して20 kg/h の給鉄をしたが充分に温度を維持出来、かつ下部に落ちて来る鉄石も赤熱状態であつた。この際給鉄量の90%程度が還元段に落ちて来る。約10%は飛散してサイクロン塵として捕集されるが、この量を少なくするためには、吹き込み空気およびガス量を少くすればよいのだが、然る時は熱維持がむずかしくなり、この試験炉では10%程度の飛散は止むを得なかつた。

ガス・ノズルに吹き込み混合する一次空気量を多くした方が燃焼状態が良くなる。しかしガス・空気の混合気を炉内に吹き込むことは混合点において爆発の危険性があるが、設計を注意さえすれば容易なことである。さて、混合の極限として、所要空気量を全部予混合する方が最も燃焼状態がよいわけである。今迄の経験からガス100 l/mn, 空気450 l/mn の配合が本試験炉の熱維持に必要であるが、これを全部予混合して燃焼段風函を通過させた場合は、多孔板を通じて逆火する危険性がある。なぜならばガス100 l/mn, 空気450 l/mnの混合気は約0.4m/sの爆発波伝播速度を有するのである。一方本試験炉に供給されるべきガス・空気混合気の風函における流速は0.096[m/s]であり、爆発波伝播速度よりも小さいので逆火する危険性は充分に存在するわけである。それゆえに風函を通じて混合ガスを通過させることは避けねばならぬ。また、一方ガス・ノズルは噴出速度が充分に大であるから、これを通じての空気~ガス混合は任意の配合でも可能なことになる。しかしそれでは局部的に流速が大となり、流動状態が不調になることが予想される。そのために今回は、ノズル混合空気を40 l/mn程度におさえて、ほとんどの空気を流動用として風函を通じたわけである。また、前述のサイクロン飛散物の多い原因としては、本試験炉の流動層での空間速度は0.45m/sであり、対象鉄石の最高流動化風速0.30~0.40m/sよりも大であるためである。また、ガス・ノズルよりの噴出ガス的一部分は一種の吹抜け状態を起すことが予想されるので、局部的に大なる流速も出るところがあろう。出来るだけ落下鉄石を多くするためには熱維持と相関した最初の炉の設計が重要である。高温の鉄石を還元段に落下させることは熱維持の点からも重要である。前述の回分試験では500°Cの熱ガス36 Nm³/hを送風した時に還元段温度は450°Cで

熱平衡を保つた。今30 kg/hの900°Cの鉄石が落下するとして、還元段温度を計算すると615°Cになる。

(C) 350mm 径流動炉による連続給鉄試験

燃焼段の温度上昇の問題も解決し、また2段流動の問題も解決した。残された問題はコークス炉ガスの加熱であり、後述のごとくに熱ガス製造装置は500°Cまでの熱風は容易に得るがそれ以上の温度では材質の点や加熱効率の点から左程容易なことではなかつた。

運転経過の代表例を記す。各回50h~160hの結果。

[運転A] ガス温度470°C. 上段温度800°C
給鉄量23 kg/h の場合には

o.f. 金属鉄生成率=35~40%.

cyc. 金属鉄生成率=20~30%.

給鉄量27 kg/h の場合には

o.f. 金属鉄生成率=20~25%.

cyc. 金属鉄生成率=15~20%.

o.f. 量/cyc. 量=7/3 滞留時間2.5h

[運転B] ガス温度490°C. 上段温度850°C

給鉄量20 kg/h.

o.f. 金属鉄生成率=40%

cyc. 金属鉄生成率=30%

o.f. 量/cyc. 量=8/2 滞留時間3.5h

[運転C] ガス温度540°C. 上段温度950°C

給鉄量20 kg/h

o.f. 金属鉄生成率=80%

cyc. 金属鉄生成率=60%

o.f. 量/cyc. 量=7/3 滞留時間3.5h

以上は風量40 Nm³/hの場合である。ガス温度を上昇すれば還元成績は向上することが予想される。600°C以上の熱風が必要である。本試験炉の附属ガス加熱装置では600°C以上の熱風を作ることは容易でなかつた。また工業設備においても装置の点および熱効率の点からも600°C以上の熱ガスを得ることは容易でない。それゆえにガス加熱器に負担をかけずに熱風温度を上げる方法として、ガスに少量の空気を混合することを考えた。まず流動還元段に直接空気を吹き込むことを計画し、上段のガス吹き込みノズルと同構造のノズルを1箇設備し直接還元段に4%空気を混入したが、製品中の金属鉄量が急激に低下してしまつた。この方法は諦めてしまつた。代りにコークス炉ガスに空気を混合してガス加熱器を通すことを試みた。

V. 空気混入試験

コークス炉ガスに空気を通じて、ガス加熱器を通すことは変成反応を行なわせることになるが、著者の場合は完全な変成を行なわせるのでなく、ガス温度を上昇させるのが目的であつた。空気を混合すると二つの利点が生

Table 1. Experiment of reduction by coke oven gas mixed with air.

Surface temperature of the retort (°C)	Mixing ratio (C/B)=l/mn/l/mn	M.Fe (%)	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	T.Fe (%)
—	C gas only	80.00	1.75	0.25	82.00
710	50/5	73.75	3.50	4.38	81.63
770	50/5	80.00	2.75	tr	81.75
805	50/5	73.25	3.50	4.63	81.38
840	50/5	77.50	2.00	1.13	80.63
860	50/5	78.75	1.75	tr	80.50
880	50/5	79.00	2.00	tr	81.00
900	50/5	79.75	1.75	0.38	81.88

ずる。

先づ第一は熱ガス加熱器内部で発熱反応があるために、熱ガス温度はバーナーを過度に焚かなくても上昇する。

次の利点は流動に必要なガス量は 40 Nm³/h と決定されているので、混合した空気量だけガス量が減る。

(A) 小規模試験

内径 100mm、高さ 1,000mm の小型変成レトルトを使用して、赤熱条件のレトルト中を空気—コークス炉ガス混合気を通してガス変成を行ない、このガスを筒状炉中の磁製皿上に戴せた鉄鉱石の還元ガスとした。レトルトは無触媒で珪石塊を充填した。電熱により表面温度を 700~1,000°C とした。この中をガス 50 l/mn と空気 5 l/mn の混合気を送り通過後ガスを一部分析し、一部は流量計を通して筒状炉に一定流量で送り込んだ。筒状炉の還元条件は 900°C、ガス量 300cc/mn、反応時間 30mn である。Table 1 にその結果を記した。このように 1 割の空気混入は、レトルト表面温度が低くても還元能力を左程低下させない。

(B) 空気混入による連続運転

空気混入のために定率混合器を設備し、また安全弁も設備して 4% 空気混入による連続運転を行なった。4% の空気混入によつてガス温度 640°C を得ることが出来た。その運転成績は Fig. 7 に示すごとくである。o.f. 金属鉄生成率 95% であり cyc. 金属鉄生成率は 80% である。2 週間の連続運転後、ガス加熱器内部を点検したところ斯なりの煤を見出した。定期的な煤の燃焼操作が必要である。この回の試験結果を基礎として、還元所要ガス量を計算すると

$$30\text{Nm}^3/\text{h C-ガス} \sim 20\text{ kg/h 給鉄 (Fe=60\%)}$$

$$\text{平均還元率 } 90\%$$

$$\text{金属鉄量 } 20\text{ kg/h} \times 0.6 \times 0.9 = 10.8\text{ kg/h}$$

$$\text{金属鉄 } 1\text{ t 当りのガス量 } 30/0.018 = 2,775\text{ Nm}^3/\text{tFe}^\circ$$

前報¹⁾において報じたごとくに 700°C におけるコークス炉ガスの実用還元能は 0.207 であるので、1 t の金

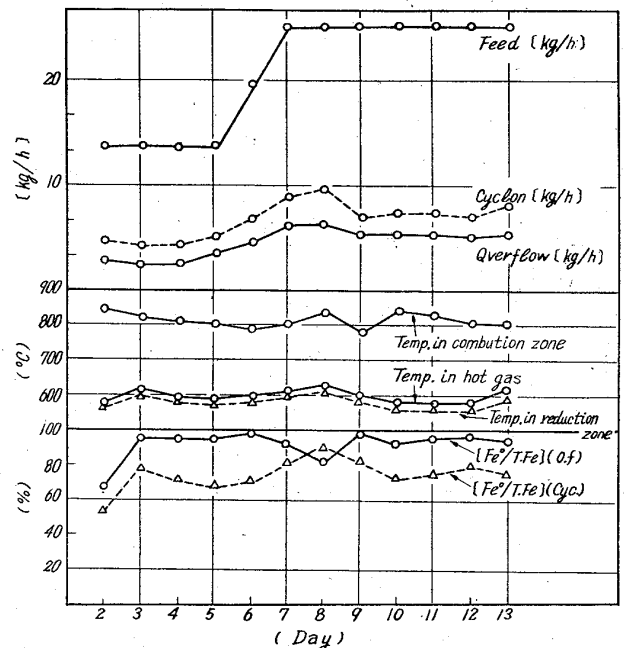


Fig. 7. Operation data in 350mm dia. reactor gas mixed with 4% air.

属鉄を得るためには 2,900 Nm³ のコークス炉ガスを必要とする。したがつてこの回の成績はガス過剰係数 1 に近似している。

この運転における、還元段での熱清算は次のごとくである。炉壁よりの熱損失は表面温度測定より約 2,500 kcal/h と求められた。炉が小型であり、保温不十分なので熱損失の影響は大きい。大型炉の方が熱損失は少ないであろう。

入熱: 10,560 kcal/h

$$\begin{aligned} \text{ガス顕熱} & 600^\circ\text{C} \times 30\text{ Nm}^3/\text{h} \times 0.35\text{ kcal/Nm}^3 \cdot ^\circ\text{C} \\ & = 6,300\text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{鉱石顕熱} & 850^\circ\text{C} \times 20\text{ kg/h} \times 0.25\text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C} \\ & = 4,260\text{ kcal/h} \end{aligned}$$

出熱: 10,560 kcal/h

$$\begin{aligned} \text{反応熱} & 22.4\text{ kcal/kg-Fe} \times 0.7 \times 13\text{ kg/h} \\ & = 204\text{ kcal/h} \end{aligned}$$

出鉍顕熱 $580^{\circ}\text{C} \times 13 \text{ kg/h} \times 0.25 \text{ kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$
 $= 1,880 \text{ kcal/h}$

排ガス顕熱 $580^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ Nm}^3/\text{h} \times 0.35 \text{ kcal/}$
 $\text{Nm}^3 \cdot ^{\circ}\text{C} = 6,100 \text{ kcal/h}$

熱損失 $2,376 \text{ kcal/h}$

VI. ガス加熱器

著者はコークス炉ガスを加熱するために、金属製多管式ガス加熱器を設備した。高温部分は外径 120mm、厚さ 10mm の 25Cr-20Ni 耐熱鋼管を9本、低温部分は外径 49mm、厚さ 3.5mm の耐熱鋼にアルマー加工したものを 37 本用いた。バーナーは2箇設けた。設計条件は次のごとくである。

加熱容量: コークス炉ガス $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を 650°C に加熱。

平均温度差: 450°C

総括伝熱係数: $3 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$

伝熱面積: 7 m^2

燃焼ガスは、 $1,100^{\circ}\text{C}$ で入って 400°C で出るようになる。実操業でもほぼ満足する結果を得た。ガス温度をさらに上昇させるために強熱したところ管が焼損してしまつた。2週間連続して 600°C の熱ガスを得た場合には管内には厚さ 10mm の煤が沈積していた。時折空気吹き込みにより煤の燃焼を行なわなければならぬ。

Table 2. Oxidation of magnetite in fluidized state.

Temperature	S%	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	T.Fe
900°C	0.06	13.80	52.64	66.44
$1,000^{\circ}\text{C}$	0.04	1.55	57.73	59.29

Table 3. Reduction of magnetite by the semi-pilot plant.

Gas volume (l/mn)	Temperature in upper hearth ($^{\circ}\text{C}$)	Temperature in lower hearth ($^{\circ}\text{C}$)	Gas Temper- ature ($^{\circ}\text{C}$)	Overflow				Cyclone			
				M.Fe	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	T.Fe	M.Fe	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	T.Fe
800	850	400	600	10.34	27.89	31.97	70.20	7.21	35.10	19.71	62.02
700	850	500	600	28.61	36.54	3.34	68.51	36.48	23.80	1.44	61.78
650	900	600	600	56.80	23.24	tr	80.04	50.87	24.01	tr	74.88

さらに高温を得るために、内径 200mm 径のインコネル・レトルト (長 2.0m) 3本に充填物を入れてガス加熱器とした。計算によれば 900°C の熱風を得るはずであるが、実験の運転では充填物間に煤の沈積がはげしく数時間後に抵抗が大となつてブローの必要があつた。それゆえに充填筒を用いる時には空気を混入して変成反応を行なわせた方が運転上は都合がよい。またガス加熱器

より流動炉にいたる保温煙道は装置が小さいために熱損失が大きい比率を示した。

VII. 磁鉄鉱の還元

第1報で報じたごとくに、磁鉄鉱は酸化した方が還元が容易であつた。それゆえに本試験の炉型は一見磁鉄鉱の還元に適している。すなわち上段で酸化し下段で還元するゆえにである。

Fe 67% の磁鉄鉱 (15~50 mesh) の燃焼段での酸化の状態は Table 2 のごとくである (滞留時間30mn)。還元ガス量 $42 \text{ Nm}^3/\text{h} \sim 64 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、上段空気量 $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、給鉍量 10 kg/h の連続試験の結果を要約すると Table 3 のごとくである。以上のごとくに磁鉄鉱は硫酸焼鉍より還元が容易でなかつた。本炉では熱風温度の制限があり、これ以上の成績を出すことが出来なかつた。また、反応時間を短くするために粒子を 150 mesh 以下に粉碎したが、凝結傾向が多かつた。磁鉄鉱の還元については、今後の課題である。

VIII. 結 言

3段流動炉から2段流動炉に改造して、良結果を得ることが出来た。硫酸焼鉍の還元性が良いので反効効率もよかつた。コークス炉ガス→変成→流動還元の工程を作る場合に、計算によればガス変成のための熱量は還元炉排ガスの燃焼によつて得られる。この場合に金属鉄 1t 当りのコークス炉ガス量は $1,000 \text{ Nm}^3$ であることが予想される。本法が経済的に成立するか否かはコークス炉ガスの値段に依存する。あるいは CH_4 ガスを原料とする場合にはそのガス費に依存することになる。

おわりに本研究を纏めるにあたり御指導をたまわつた

東北大学金属材料研究所教授竹内栄博士に対しあつく感謝の意を表します。また本研究中、御激励を賜つた同和鉍業株式会社常務・角田資敏博士および尼崎選鉍場場長馬場一郎氏にあつく感謝の意を表します。

文 献

- 1) 山道: 鉄と鋼, 49 (1963) 4, p. 649
49 (1963) 5, p. 747
- 2) 鞭, 矢木: 化学工学, 10 (1955), p. 158