



Title	流動層を用いた鉄鉱石還元 : 石炭ガス化同時反応プロセスの検討
Author(s)	近藤, 真一; Kondo, Shin-ichi; 石井, 邦宜 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 132, 11-19
Issue Date	1986-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41992
Type	departmental bulletin paper
File Information	132_11-20.pdf



流動層を用いた鉄鉱石還元—石炭ガス化同時反応プロセスの検討

近藤 真一* 石井 邦宜*

(昭和61年3月31日受理)

The Feasibility of a Simultaneous Reaction Process of Iron Ore Reduction and Coal Gasification on Fluidized Beds

Shin-ichi KONDO and Kuniyoshi ISHII

(Received March 31, 1986)

Abstract

Merits and demerits of the iron ore reduction with fluidized bed were discussed as compared with a shaft furnace. A higher productivity and better control were expected in the fluidized bed reduction under a high pressure, which fits in with miscellaneous processes of reducing gas production.

A new process of simultaneous reaction of iron ore reduction and coal gasification was proposed. This process consists of two fluidized beds, where 90% of carbon in the coal is gasified while the iron ore is reduced to wustite in the first bed, and then the prereduced ore out of the first bed is further reduced to 90% in the second bed. Suitable operating conditions were selected based on the material and heat balance, and then the compositions, quantities and temperatures of gas at various points were calculated.

It may be concluded from the result of these calculations that the proposed process is feasible.

1. 緒 言

現在の鉄鋼生産プロセスは、高炉と純酸素転炉の組合せによる間接製鉄法がその主流となっている。このプロセスは、まだ揺籃期にあった酸素上吹転炉を果敢に導入して育て上げ、さらにそれを高炉の大型化・高能率化と結び付けて技術体系を確立した、わが国鉄鋼技術者の輝かしい成果と言えよう。しかし高炉の大型化メリットはそろそろ限界に近づいたように思われ、また昨今のような不況の時代にあっては、生産のフレキシビリティの問題が出て来ている。一方、鉄鉱石あるいは天然ガス資源の豊富な開発途上国を中心に、直接製鉄法の着実な発展が見られる。直接製鉄法はすでに完成期にある高炉—転炉法に対し、現状では規模の面で匹敵すべくもないが、生産のフレキシビリティの面で大いに注目されている。

直接製鉄法に関する調査報告はすでに多数出されており¹⁻³⁾、現状ではシャフト炉還元法が優位にあると見られるが、著者は下記の観点から流動層還元法に大きな魅力を感じている。

2. 流動層還元法の長所・短所

流動層還元法の長所としては下記の項目が挙げられる。

I) 鉄鉱石を粉体のまま処理すること。

高炉法においては、装入鉄鉱石・コークス両者とも比較的狭い粒径範囲の塊状であることが必須の条件なので、焼結あるいはペレタイジングおよびコークス製造は不可欠の設備であり、それに対する設備費、エネルギー消費は膨大なものである。一方、流動層法ではかなり広い粒径範囲の粉鉄鉱石の使用が可能であり、鉄鉱石事前処理設備が大幅に縮小でき、また選鉄による鉄分富化のメリットが発揮される。

II) 還元反応速度が大きいこと。

比表面積の大きい粉鉄鉱石の還元であるから当然反応速度はきわめて大きく、層全体としての見掛けの還元速度はガスの供給律速となる。流動層の運転条件の制約から、粉体の調和平均粒径と密度に対応したガスの適正空塔速度範囲が規制される。しかし次項に述べるように、高圧化により還元ガスの空塔速度を抑えながら質量流速を増加し、還元速度の増大、生産性の向上を図ることができる。

III) 高圧化によるメリットが大きいこと。

流動層反応器では、粉体を流体のように移動することが可能でガスシールもおこないやすく、高圧化は比較的容易である。高圧流動層の反応器の一例として、最近の石炭ガス化プロセスでは30~40 atmの高圧操業が指向されている⁴⁾。

一方鉄鉱石還元速度におよぼす加圧の効果については、シャフト炉原料のペレットでは圧力上昇に伴い還元反応はペレット粒内のガス拡散が律速となるため、数 atm で頭打ちとなる⁹⁾のに対し、流動層では30 atm 以上でも還元速度の増加が認められている⁹⁾。

還元ガス製造は従来の炭化水素の水蒸気改質法・部分酸化法、上記の石炭ガス化法のいずれを見ても高圧プロセスである。したがって、それと結合する鉄鉱石還元プロセスとして、高圧化メリットの大きい流動層法を選ぶのが、全系の圧力整合の面から有利であることは明らかである。

IV) 温度・反応の制御が容易であること。

流動層内の粒子はほぼ完全混合状態であり、したがって層内温度はガス分散板直近を除いては均一なので、反応の制御は容易である。このことは著者らが以前に行なった実験でも大いに経験している。

以上の諸点から流動層は鉄鉱石還元には有利な反応器と言えるが、その欠点の主なものを挙げればつぎの通りである。

I) 高還元率成品を得ようとすれば、シャフト炉のような向流移動層に比べガス利用率が劣ること。

流動層内での粒子の完全混合ということとは、裏返して言えば連続装入・排出型反応器の排出鉱中には0から100%までの還元率分布が存在することであり、高い平均還元率(\bar{R})の成品をやる

ことを困難にしている。Fig. 1は著者らが以前に行なった550℃での水素による連続流動層還元実験の結果である⁷⁾。著者らの実験によれば、成品平均還元率(\bar{R})は(水素流量： V_{H_2})/(成品取出し速度： P)により、鉱石の層内平均滞留時間にほとんど関係なく一義的に決定されるという結果を得ており、処理量を約25倍にスケールアップしたパイロットプラントでも、ほぼ同一の \bar{R} VS. (V_{H_2}/P)の曲線に乗ることが確認されている。Fig. 1に示されるように、流動層を多段化し全体として向流化を図ることにより水素利用率の向上は見られるものの、 $\bar{R} > 90\%$ の高還元率領域では、 \bar{R} VS. (V_{H_2}/P)-曲線が寝て水素利用率の悪化が目立つ。これは流動層の宿命とも言うべきもので、 \bar{R} を80%程度に留めればガス利用率もかなり高くなる。最近話題となっている熔融還元法と結び付けて、熔融還元に供給する鉱石の予備還元として流動層法を用いることが、その特性を生かした方法ではないかと思う。

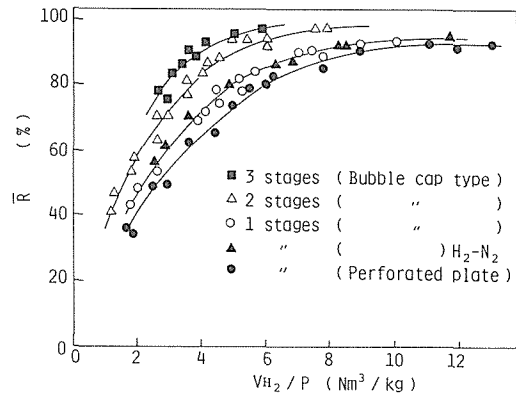


Fig. 1 Average Reduction of Product vs. V_{H_2}/P (Continuous Operation with 12cm Fluidized Bed at 550℃)

II) 流動層のスティッキング現象

鉄鉱石還元流動層のいわゆるスティッキングは、鉱石の種類・銘柄にもよるが、約700℃以上の温度域で金属鉄が生成する段階で起る鉱石同志の焼結の初期現象である。粒子相互間の結合はごく弱いものであるが、それにもかかわらず層内粒子の運動状態は不良となり、きわめて短時間のうちに流動停止に到る。若しこのまま続ければ流動層は強固な焼結体を形成し運転不能となる。

スティッキングが起る限界条件に関しては、実験の再現性がすこぶる悪いので明確な線が引き難く、この現象の本質的な機構はまだ不明確である。したがってその対策は種々提案されているものの抜本的なものとは言えない現状である。

著者らが以前に行なった一連の開発研究⁷⁾で550℃の低温域を選んだのは、ひとえにこのスティッキングのトラブルを避けるためであった。しかし水素を多く含む還元ガスを用いた場合、反応速度、還元平衡の両面で高温域還元が有利なことは明らかであり、流動層還元法の最大の問題はスティッキング現象の克服にあると言えよう。

3. 鉄鉱石還元-石炭ガス化同時反応のプロセスフロー

Fig. 2は著者の想定する鉄鉱石-石炭ガス化同時反応プロセスの模式図である。本プロセスは石炭ガス化と鉄鉱石予備還元を同時に行う①と、鉄鉱石の最終還元を行う②の二個の連続流動層反応器から成り、①の粉体は②に連続的に供給される。なお図中の数値はFe: 1 t, 石炭: 2 tをベースとし、後述の物質収支・熱収支から適当と思われる条件を定め、各箇所におけるガス組成・量および温度を計算したものである。

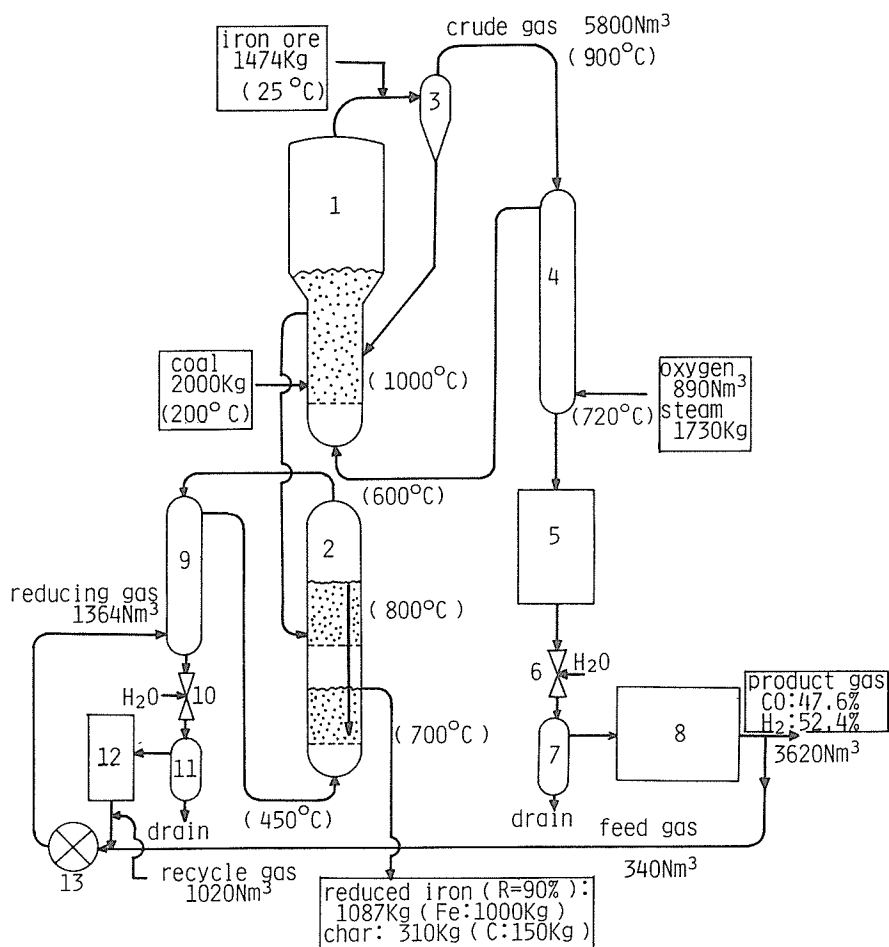
3. I 石炭ガス化-鉄鉱石予備還元流動層の物質収支・熱収支

①の石炭ガス化-鉄鉱石予備還元流動層の運転条件を下記のように設定した。

I) 使用される鉄鉱石は Fig. 3に示す全鉄分67.8%の高品位ヘマタイト鉱石, 石炭は Table 1

Table 1 Coal Analysis.

Proximate		Ultimate (d.a.f.)	
F.C.	55.4 wt%	C	84.3 wt%
V.M.	34.3	H	5.2
Ash	8.0	O	7.9
Moist.	2.2	N	1.8
		S	0.8



1. Gasification-Prereluction Fluidized Bed
2. Final Reduction Fluidized Bed (2-stage)
3. Suspension Preheater
4. Heat Exchanger
5. Waste Heat Boiler
6. Venturi Scrubber
7. Knock-out Drum
8. Gas Purification Equipment
9. Heat Exchanger
10. Venturi Scrubber
11. Knock-out Drum
12. CO₂ Scrubber
13. Recycle Compressor

Fig. 2 Schematic Flow Sheet of Simultaneous Reaction Process of Ore Reduction and Gasification with Fluidized Beds.

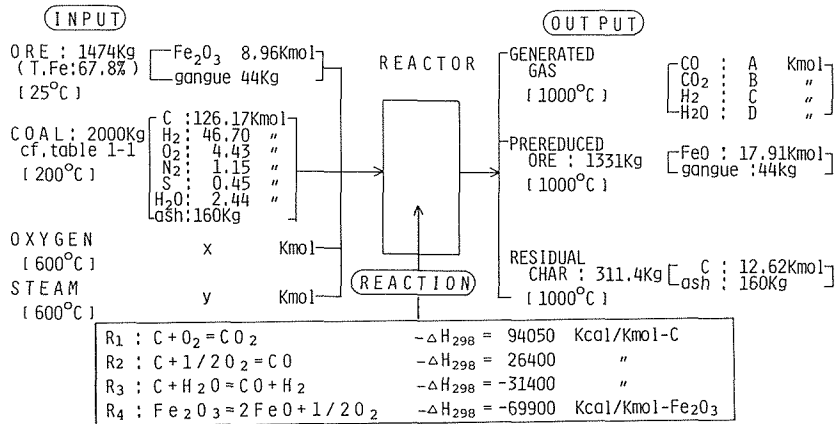
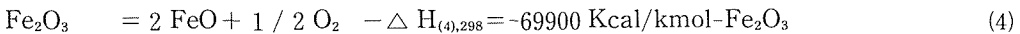
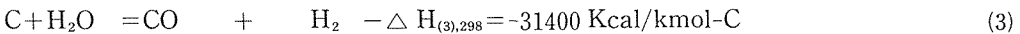
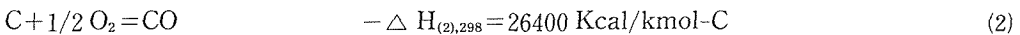
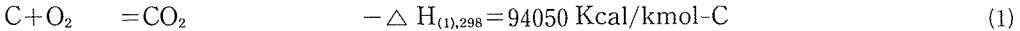


Fig. 3 Mass and Heat Balances in Gasification - Prereduction Fluidized Bed.

の分析値 (田上が鉄浴ガス化実験⁸⁾に用いたもの) とする。

- II) 流動層の反応温度は 1000℃ とする。したがって排出される半還元鉱, 未反応炭および発生ガスの温度は, 流動層内の均熱性を考えればいずれも 1000℃ である。
- III) 流動層に装入される鉱石の温度は室温 (25℃), 石炭は 200℃, 酸素および水蒸気は 600℃ とする。
- IV) 流動層内で鉄鉱石はウスタイトまで還元され, 石炭は全炭素の 90% および灰分以外の他の全成分がガス化されるものとする。ただし窒素・硫黄は量的に少ないので無視した。なお炭素ガス化率はほぼ同じ温度での文献値⁹⁾から妥当な値と思われる。

流動層内で起こる反応を物質収支の面から集約すれば下記(1)~(4)で表される。



すなわち Boudouard 反応 (CO₂ による C のガス化) は(2)×2-(1), 水性ガスシフト反応は(1)-(2)×2+(3), CO による還元は(1)-(2)+(4), H₂ による還元は(2)-(3)+(4)で表される。なお石炭の乾留あるいは高圧下での CO と H₂ との反応によりメタンの生成があるが簡略化のため無視した。

本反応器での物質収支を示したのが Fig. 3 であり, C, O, H についてそれぞれ下記の式で表される。

$$C \quad \text{収支: } A + B n_{e(\text{coal})} - n_{e(\text{coal})} \quad (5)$$

$$O_2 \quad \text{収支: } A + 2B + D + n_{FeO} = 3 n_{FeO} = 3 n_{Fe_2O_3} + 2 n_{O_2(\text{coal})} + 2X + Y$$

$n_{FeO} = 2 n_{Fe_2O_3}$ であるから,

$$A + 2B + D = n_{Fe_2O_3} + 2 n_{O_2(\text{coal})} + n_{H_2O(\text{coal})} + 2X + Y \quad (6)$$

$$H_2 \quad \text{収支: } C + D = n_{H_2O(\text{coal})} + n_{H_2(\text{coal})} + Y \quad (7)$$

ここで, A, B, C, D はそれぞれ発生ガス中の CO, CO₂, H₂, H₂O の量 [kmol], X および Y は吹き込まれる O₂ および H₂O の量 [kmol], n_{O₂(coal)} その他は図 3 に与えられた Fe: 1 t, 石炭: 2 t をベースとしたときの各成分量 [kmol] を示す。熱収支に関し, 25℃におけるエンタルピーバランスから(8)式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 & \int_{473}^{298} W_{(coal)} \cdot C_{p(coal)} dT - \Delta H_{(coal)298}^{\circ} + \int_{873}^{298} \{X \cdot C_{p(O_2)} \\
 & \quad + Y \cdot C_{p(H_2O)}\} dT + R_1 \cdot \Delta H_{(1),298} + R_2 \cdot \Delta H_{(2),298} \\
 & \quad + R_3 \cdot \Delta H_{(3),298} + R_4 \cdot \Delta H_{(4),298} \\
 & = \int_{1273}^{298} \{A \cdot C_{p(CO)} + B \cdot C_{p(CO_2)} + C \cdot C_{p(H_2)} + D \cdot C_{p(H_2O)} \\
 & \quad + n_{FeO} \cdot C_{p(FeO)} + W_{(gangue)} \cdot C_{p(gangue)} \\
 & \quad + n_{c(char)} \cdot C_{p(C)} + W_{(ash)} \cdot C_{p(ash)}\} dT
 \end{aligned} \tag{8}$$

ここで、 R は各反応量 [Kmol] であり、(1)~(4)式から

$$R_1 = B \tag{9}$$

$$R_2 + R_3 = A \tag{10}$$

$$R_3 = C - n_{H_2(coal)} \tag{11}$$

$$R_4 = n_{Fe_2O_3} \tag{12}$$

となり、 $W_{(coal)}$ その他は Fig. 3 に示された各物質の質量[kg]を示す。石炭の生成熱 $\Delta H_{(coal)298}^{\circ}$ と比熱を除く他の熱力学数値は kbaschewski の著書⁹⁾ の値を用い、 $C_{p(gangue)}$ 、 $C_{p(ash)}$ は主成分である SiO_2 の値を質量基準に換算した。また $\Delta H_{(coal)298}^{\circ}$ は(C, H成分の酸化反応熱) - (水分蒸発熱) と燃焼発熱量との差から推算し、 $C_{p(coal)}$ は $0.25[\text{kcal/kg} \cdot \text{k}]$ とした。

上記の(5)~(8)式に、発生ガスは水性ガスシフト反応の平衡組成であるとの仮定、すなわち

$$\frac{B \cdot C}{A \cdot D} = K_s = 0.613 \quad (\text{at } 1000^{\circ}\text{C}) \tag{13}$$

の関係式を加え、さらに発生ガスの酸素ポテンシャルを示す $P_{CO_2}/P_{CO} = B/A$ をパラメータとして与えれば、 A, B, C, D, X, Y の値が計算される。

P_{CO_2}/P_{CO} 比の供給酸素・水蒸気量および発生ガス各成分量におよぼす影響を Fig. 4 に示す。 P_{CO_2}/P_{CO} の増加に対し所要酸素量は僅かに増加するの比、所要水蒸気量は激増する。発生ガスについて見れば、 $(CO+H_2)$ 量は若干減少の傾向であるが、 H_2/CO 比は大幅に増加する。発生ガスを最終還元ガスあるいは合成ガスとして利用することを考慮し、 $H_2/CO \approx 1.1$ のガスが得られ且つウスタイトまでの還元が十分に行なわれ得る条件として、 $P_{CO_2}/P_{CO} = 0.35$ を選んだ。この条件での発生ガスの各成分量および吹込酸素・水蒸気量の計算値を Table 2 に示す。

この熱収支では流動層反応器の炉体放散熱を考慮していないが、これに対し Fig. 2 に示すように発生ガスの顕熱を利用して、向流多段サイクロン③ (セメント製造ロータリーキルンで多用されているサスペンションプレヒーター) により装入鉍石を 700°C まで予熱することを考え

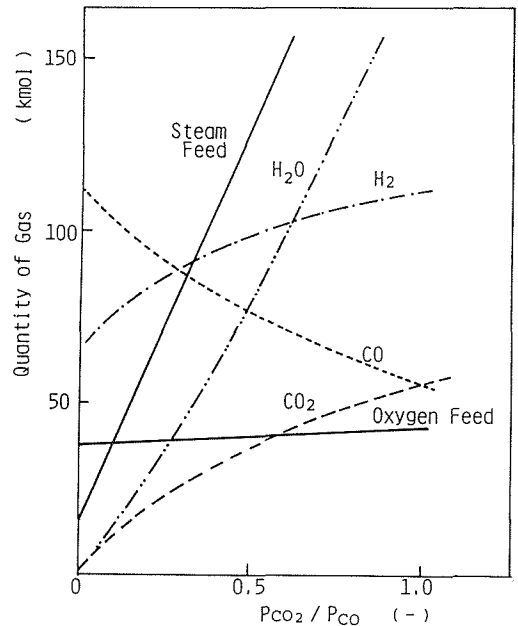


Fig. 4 Quantity of Input and Output Gas vs. P_{CO_2}/P_{CO} (Gasification - Prereduction Fluidized Bed).

Table 2 Calculated Results of Material Balance in Gasification - Prereduction Fluidized Bed ($P_{CO_2}/P_{CO}=0.35$).

Input	Oxygen (X)	39.70 Kmole
	Steam (Y)	96.09
Output	CO (A)	84.11 Kmole
	CO ₂ (B)	29.44
	H ₂ (C)	92.47
	H ₂ O (D)	52.76

Table 3 Input and Output Gas of Final Reduction Fluidized Bed.

	Input	Output
CO	28.03 Kmole	20.78 Kmole
CO ₂	0.0	7.25
H ₂	32.85	24.88
H ₂ O	0.0	7.97
Temp.	450°C	800°C

ている。前記の計算では装入鉄鉱石は室温としたが、この予熱により鉄鉱石の得る顕熱は約 2.2×10^5 kcal であり、発生炉頂ガス顕熱の約 10% に相当し、また高炉の熱損失と比較してもやや大きい値なので、十分に炉体放散熱をカバーするものと思われる。なおサスペンションプレヒーターでの発生ガスの温度降下は約 100°C となる。また④の熱交換器の被加熱体として室温の酸素、250°C の水蒸気（流動層操業圧力を 30~40 atm として約 40 atm の飽和蒸気温度）とすれば、所要熱量は約 4.8×10^5 kcal で熱交換により加熱可能であり、熱交換器の出口での発生ガス温度は約 720°C となる。発生ガスはその後⑤の排熱ボイラー、⑥のベンチュリースクラバー、⑦のノックアウトドラムで順次冷却・除塵・脱水され、さらに⑧のガス精製装置で CO₂ および H₂S を吸収除去されて精製ガスとなる。精製ガスの一部は最終還元用に用いられ、他は系外での利用に供せられる。

3. 2 鉄鉱石最終還元層の物質収支・熱収支

②の鉄鉱石最終還元層の運転条件として次の各項を仮定した。

- I) 流動層は 2 段とし反応温度は上段 800°C、下段 700°C とする。したがって炉頂排出ガス温度は 800°C、下段から排出される還元鉄・未反応炭の温度は 700°C である。
- II) 排出還元鉄の還元率は 90% とし、還元ガスの利用率は 25% とする。
- III) 装入鉄鉱石は①の予備還元炉でウスタイトまで還元されたもので、温度は 1000°C である。
- IV) 反応温度が比較的低くガスの酸素分圧があまり大きくないので、①から装入される未反応炭ガス化は起こらぬものとした。(実際にはかなり起こるものと思われる、今後の研究課題である。)
- V) 排出ガスは水性ガスシフト平衡組成となっている。

以上の仮定に基き、炉体放散熱を無視して物質収支・熱収支から求めた入口・出口のガス組成・温度を Table 3 に示す。この最終還元流動層の特色として、反応吸熱の大きいウスタイトまでの還元はすでに①の予備還元流動層で終了しているため、層内での吸熱量が小さく、また装入固体温度が高いため、入口ガスの予熱は炉頂排ガスとの熱交換で賄い得る程度の低温で足りることが挙げられる。

Fig. 2 のフローシートでは、①、②の両反応器での物質収支・熱収支を分かり易くするため、②の最終還元系を別回路で循環するようにしたが、エネルギー利用および設備の両面から、熱交換器⑨を出た還元炉炉頂ガス(約 420°C)を、①からの発生ガス回路に合流させ⑩、⑪、⑫を省略するのが得策である。

スウェーデンでパイロットプラント実験が行なわれた Elred 法⁹⁾は、高流速の輸送相流動層を用いて、空気吹込みによる石炭ガス化-鉄鉱石予備還元を行なうもので、著者らの想定するプロセスと類似するものである。このプロセスでは単一の流動層の底部から還元ガスを、中段へ空気

と石炭を吹込む方式を取っている。層内での粒子混合のため、層底部で生成した還元鉄は中・上部で再酸化を受けているようであり、成品の金属化率は50~70%と報告されている。

著者らの想定するプロセスでは、石炭ガス化および鉄鉱石予備還元と最終還元とを別の流動層で行なうことにより、高還元率成品を得ることを企図している。またこれにより、ガス発生量と還元鉄生産量との相対比をかなり大幅に変えることが可能で、生産フレキシビリティの面でもメリットがあると考えられる。

S・Eketorpは”Gedanken zur Stahlerzeugung im Jahre 2000”と題する論文¹¹⁾の中で将来の製鉄法は次の3つの要件が満たされねばならぬと述べている。

I) 種々の原料を予備処理しないで使用すること。

II) エネルギー移行強度の高いプロセスであること。

III) 予備還元と最終還元(溶融)との間で種々な割合を取り得ること。

粉鉄鉱石と粉石炭を原料として直接反応系に装入する本プロセスは、上記の要求にすべて適合するものと言えよう。すなわちI)は勿論であるが、II)に関しては流動層の容積当り伝熱速度が極めて大きいことが挙げられる。III)に関しては、最終還元流動層への装入半還元鉱流量と還元ガス流量との比を操作することにより、前記のFig. 1に示したように容易に成品還元率を変更し得る特色を有することである。

4. 結 論

1) 流動層還元法は、

i) 鉄鉱石を粉体のまま処理するので鉱石事前処理設備が大幅に縮小され、選鉱による高品位鉱石を使用するメリットが大きいこと、ii) 還元反応速度がきわめて大きいこと、iii) 高圧化による反応面のメリットが大きく、高圧で行なわれる還元ガス製造工程との整合性が優れていること、iv) 温度・反応の制御が容易であること、多くの長所を持っている。その反面、v) 高還元率成品を得ようとすればガス利用率が低下し、vi) 高温領域では鉄鉱石還元流動層特有のスティッキング現象のトラブルがある、という欠点をもっている。v)は多段化によりある程度解決されるが、vi)のスティッキングに関しては、その機構の解明と対策の確立が流動層還元プロセス成立の基本的条件と言えよう。

2) 多段流動層を用いた鉄鉱石還元-石炭ガス化同時反応プロセスのフローを、装入鉄分1t、石炭2tをベースとして求めた。

第一段の石炭ガス化-鉄鉱石予備還元流動層については、1000℃の反応温度で石炭中炭素のガス化率90%、鉄鉱石はウスタイトまで還元の前提条件に加え、発生ガスの水性ガスシフト反応平衡を仮定し、さらに発生ガスの酸素分圧(P_{CO_2}/P_{CO})をパラメーターとして、物質収支・熱収支から吹込み酸素・水蒸気量と発生ガス各成分量を計算した。その結果(P_{CO_2}/P_{CO})の増大に伴ない、吹込み酸素量は微増するのに対し吹込み水蒸気量は激増し、一方発生ガス中の($CO+H_2$)は僅かに減少するが(H_2/CO)は顕著に大きくなることが確認された。

3) 第1段流動層の $P_{CO_2}/P_{CO}=0.35$ (Fe-FeO平衡値より若干小さい値)とした場合の発生ガスから CO_2 、 H_2S を除去した精製ガスの一部を用いて700~800℃の第2段流動層で最終還元を行なうこととした。物質収支・熱収支計算から、装入粉体顕熱が大きいいため、吹込み還元ガス温度はかなり低くてもよいことが確認された。

4) 以上の検討から本プロセスが成立し得ることが確かめられたが、その実現への第1歩として、

- i) 還元とガス化の反応速度, 特に金属鉄あるいは酸化鉄のガス化反応におよぼす影響
 - ii) 流動層のスティッキング現象の解明および対策
- に関する基礎的な研究が必要である。

参考文献

- 1) 西田信直: 鉄と鋼, 62 (1976), p 705.
- 2) Direktreduktion von Eisenerz, (1976), [Verlag Stuhleisen m. b. H.], Düsseldorf.
- 3) 近藤真一: 製鉄技術の最近の進歩 (第 59, 60 回西山記念技術講座), (1979), p. 63, [日本鉄鋼協会]
- 4) 平戸瑞穂, 宮寺 博: 燃協誌, 59 (1980), p. 364.
- 5) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 336.
- 6) 上田芳信, 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.
- 7) 近藤真一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1542.
- 8) 田上豊助: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2405.
- 9) O. kubaschewski et al : Metallurgical thermochemistry (1967), [Pergamon Press]. (丹羽貴知蔵 他 訳: 金属熱化学 (1968), [産業図書])
- 10) E. Bengtsson & B. Widell : I & SM, (1981), Oct., p. 30.
- 11) S. Eketorp : Stahl u. Eisen, 101 (1981), p. 852