

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4331605号
(P4331605)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 1 B 13/00 (2006.01)	C 2 1 B 13/00 1 0 1
C 2 1 B 13/06 (2006.01)	C 2 1 B 13/06
C 2 1 B 13/14 (2006.01)	C 2 1 B 13/14

請求項の数 20 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-530897 (P2003-530897)	(73) 特許権者	301041586
(86) (22) 出願日	平成14年8月28日(2002.8.28)		シーメンス・ファオアーイー・メタルズ・
(65) 公表番号	特表2005-502790 (P2005-502790A)		テクノロジーズ・ゲーエムベーハー・ウン
(43) 公表日	平成17年1月27日(2005.1.27)		ト・コ
(86) 国際出願番号	PCT/AT2002/000254		オーストリア・アー-4031・リンツ・
(87) 国際公開番号	W02003/027332		ツームストラッセ・44
(87) 国際公開日	平成15年4月3日(2003.4.3)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成17年5月10日(2005.5.10)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	A 1533/2001	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成13年9月27日(2001.9.27)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	オーストリア(AT)	(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属、特に鉄鉱石を含む粒子状材料の還元方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも2段階の工程で鉄鉱石含有粒子状材料を還元する方法であって、還元ガスが少なくとも2つの反応区域に通され、前記反応区域は連続して直列に配置され、及び前記反応区域は動いている粒子状材料によって形成され、前記粒子状材料は、前記還元ガスと反対の順序で前記反応区域を通過し、前記粒子状材料は、前記粒子状材料のために配置された第1反応区域で加熱されるとともに一つ又は複数のさらなる反応区域で還元される、鉄鉱石含有粒子状材料を還元する方法において、第1反応区域の粒子状材料は、前記還元ガスの酸化程度を増加させることによって及び/又は前記還元ガスの温度を減少させることによって、予熱温度まで加熱され、前記第1反応区域で、350~550の温度レベルに調整され、かつ第2反応区域内で、少なくとも600の温度レベルに調節され、酸化鉄含有材料がウスタイトに還元されることを特徴とする方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法において、前記第2反応区域内で、600~700の範囲の温度レベルに調節されることを特徴とする方法。

【請求項3】

請求項2記載の方法において、前記第2反応区域内で、620~660の範囲の温度レベルに調節されることを特徴と

する方法。

【請求項 4】

少なくとも 2 段階の工程で鉄鉱石含有粒子状材料を還元する方法であって、還元ガスが少なくとも 2 つの反応区域に通され、前記反応区域は連続して直列に配置され、及び前記反応区域は動いている粒子状材料によって形成され、前記粒子状材料は、前記還元ガスと反対の順序で前記反応区域を通過し、前記粒子状材料は、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域で加熱されるとともに一つ又は複数のさらなる反応区域で還元される、鉄鉱石含有粒子状材料を還元する方法において、第 1 反応区域の粒子状材料は、前記還元ガスの酸化程度を増加させることによって及び/又は前記還元ガスの温度を減少させることによって、予熱温度まで加熱され、かつ前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域内で、1 分当たりの酸素除去が 0.2% の最大還元速度が維持される、ことを特徴とする方法。

10

【請求項 5】

請求項 4 記載の方法において、前記第 1 反応区域内で、1 分当たりの酸素除去が 0.05% の最大還元速度が維持されることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 4 記載の方法において、鉄鉱石が粒子状材料として用いられることを特徴とする方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法において、前記粒子状材料は 12 mm までの粒子サイズを有し、単粒子の形態又は粒子ストリップの形態で扱われることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 3 及び 6 から 7 のいずれか一項に記載の方法において、前記第 1 反応区域で、400 ~ 470 の温度レベルに調整されることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法において、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域における温度の調整は、液体及び/又は蒸気の形態の H_2O を反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに注入することによって達成されることを特徴とする方法。

30

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法において、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域における温度の調整は、冷却ガスを反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに混合することによって達成されることを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法において、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域における還元ガスの酸化程度の調整は、蒸気及び/又は液体の H_2O を反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに供給することによって達成されることを特徴とする方法。

40

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法において、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域における還元ガスの酸化程度の調整は、 CO_2 及び/又は CO_2/H_2O 混合物を反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに注入することによって達成されることを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法において、第 1 反応区域における前記粒子状材料の平均保持時間は 40 分までであることを特徴とす

50

る方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 3 及び 6 から 13 のいずれか一項に記載の方法において、
760～850 の範囲の温度が、前記鉄鉱石のために配置された最終反応区域で調整されることを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 3 及び 6 から 13 のいずれか一項に記載の方法において、
粒子状鉄鉱石のために配置された第 2 反応区域で、ウスタイトの形成のための酸化程度が、一つ又は複数の次の測定によって：

- ・新たな還元ガスの酸化程度を変更することによって、
 - ・還元ガスの温度を調整することによって、
 - ・鉄鉱石のための第 2 反応区域に続く反応区域における反応時間を調整することによって、
 - ・還元ガスの量を正確に調整することによって、
 - ・還元ガスの組成を調整することによって、
- 調整されることを特徴とする方法。

10

【請求項 16】

請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法において、
材料の流れる方向で、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域の次に来るように配置された反応区域から出現する還元ガスは、冷却及び浄化の後、部分的にのみ前記第 1 反応区域へ導入されることを特徴とする方法。

20

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法において、
前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域から出現する還元ガスは、少なくとも部分的に前記第 1 反応区域へ再循環されることを特徴とする方法。

【請求項 18】

請求項 1 から 3 及び 6 から 17 のいずれか一項に記載の方法において、
前記還元ガスの CO 含有量は、20%よりも少ない範囲内であることを特徴とする方法。

【請求項 19】

請求項 1 から 3 及び 6 から 18 のいずれか一項に記載の方法において、
前記粒子状鉄鉱石のために配置された第 1 反応区域で、2.5 から 5 まで変動する蒸気 / 炭素比が、前記還元ガスに対して調整されることを特徴とする方法。

30

【請求項 20】

請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の方法において、
鉄鉱石含有粒子状材料の供給が妨げられるとき、反応区域における温度は冷却されることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 2 段階の工程で鉄鉱石含有粒子状材料、特に微粒子材料を還元する方法であって、還元ガスが少なくとも 2 つの反応区域に通され、前記反応区域は連続して直列に配置され、及び前記反応区域は動いている粒子状材料によって形成され、前記粒子状材料は、前記還元ガスと反対の順序で前記反応区域を通過し、前記粒子状材料は、前記粒子状材料のために配置された第 1 反応区域で加熱されるとともに一つ又は複数のさらなる反応区域で還元される、鉄鉱石含有粒子状材料を還元する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

この種の方法は、特許文献 1、特許文献 2、及び特許文献 3 から知られている。特許文献 1 によれば、鉄の豊富な粉鉱が、高圧下の還元ガスの助けによって直列に配置された流動層反応装置で還元される。次いでこのように生産された鉄粉は、高温練炭又は低温練炭

50

へさらされる。

【0003】

還元ガスは、従来の改質炉内で過熱された水蒸気を用いて脱硫及び予熱された天然ガスを接触改質することによって生成される。この後、改質ガスは熱交換器で冷却され、続いて還元ガス中の H_2 部は、酸化鉄触媒の助けを用いてCO転換によって増加される。続いて、形成される CO_2 及び改質装置からの CO_2 は、 CO_2 スクラバ内で除去される。

【0004】

このガスは、部分的にのみ消費された還元ガス（頂部ガス：top gas）と混合され、加熱され、粉鉱は向流内で3つの段階（3つの流動層反応装置）で還元される。

【0005】

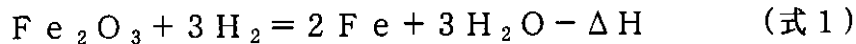
鉱石の流れは、乾燥及び続くスクリーニングから始まる。次いで鉱石は、天然ガスが燃焼される予熱反応装置へ至る。3つの連続した反応装置において、粉鉱は、高圧下で還元される。

【0006】

特許文献3からは、場合によっては式1に係る H_2 との強力な吸熱反応を利用して、しかし発熱反応である式2に係るCOとの反応を付加的に利用して、粉鉱の還元を実施することが知られる。これにより、含まれる稼働コスト、特にエネルギーコストを著しく下げることが実現可能である。

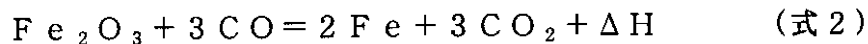
【0007】

【数1】



【0008】

【数2】



【0009】

従来技術によれば、直接還元は、公知の方法の反応速度のために、外側から内側へ向かって絶えず成長する層内で直接還元の間マグネタイトを形成すること、及びその酸化鉄含有材料を粒子又は粒に形成することを伴う。実際にはマグネタイトの形成は、還元ガスを用いる直接還元に抑制的な影響を与えることが示されている。このように、高価な費用でのみ装填された酸化鉄含有材料をほぼ完全に還元することが実現可能である。

【0010】

マグネタイト形成の反応速度論 (reaction kinetics) は、気体の組成と固体の組成とによって影響を受ける。還元ガスの分子は、外部ガスの流れから付着ガス境界層及びマクロ孔及びミクロ孔を介して反応サイトへ至らねばならない。そこで、酸素の解離が起こる。酸化されたガスは、同様にして戻る。このように、鉱石粒は外部から内部へ向けて還元される。これにより、解離した酸素は中空空間を離れかつ鉱石粒の元の体積はほとんど収縮しないので、鉱石粒の多孔性が増す。反応前線は、外部から内部へ向けて鉱石粒へ移動する。高密度層を用いると、還元ガスの濃度は外部から内部へ向けて減少する。初めガスは、既に還元されたシェルを介して外部から反応前線まで拡散する。反応前線においてガスは反応し、次いで反応生成物として戻って拡散する。多孔性表面を用いると、相境界反応が反応前線内の細孔壁で起こると同時に、ガスがまた内部へ拡散する可能性がある。鉱石粒の表面上の高密度マグネタイト層を用いると、還元ガスはまさにその層によって拡散が妨げられ、かつかくして還元ガスの質量移動は多孔性鉱石粒を用いるのと同様には起こらないので、反応動力学が抑制される。

【0011】

マグネタイト層の形成は非常に急速に起こる。すなわち、急速であればあるほど、酸化鉄含有材料の温度は約580の限界温度へ益々近くなる。Baur-Glaessner図によれば、

10

20

30

40

50

そのような鉄鉱石粒の表面における高密度マグネタイト層の形成はまず、還元ガスと接触して580の鉄鉱石温度まで起こる。400よりも下の鉄鉱石温度では、マグネタイトの形成は、還元ガスとの接触にもかかわらず速度が落ち、かつその結果として、高密度マグネタイト層の形成はさほど急速ではなくなる。

【0012】

前述のマグネタイト形成物又はマグネタイトと金属鉄との混合物を、さらなる還元段階で大きな金属状態に転化させるために、続く処理段階における保持時間をより長くするか、又は固体及び/又は気体の温度をより高くする必要がある。これらの現象は次の多くの欠点へと繋がる：

- 続く還元段階での保持時間がより長いために、固体からより多くの剥離が形成される 10
- この剥離の金属皮膜が強められ、したがって材料の塊となる傾向が増す、
- 材料から形成された流動層の流動化特性が実質的に悪化する、
- サイクロン、縦樋（ディップレグ：dipleg）、及び輸送ダクト（立て管）に付着物が形成される、
- したがって生成物の移動が問題となる、
- 最終生成物の金属化が低くなる。

【0013】

さらに、これらの出来事は、還元に対する必要性が増すこと、排出するダストが多くなる（したがって酸素の消費が増加すること）、及び廃棄物の量が大きくなることを含む。 20
高い還元電位を有する還元ガスを最初となるよう配置された流動層区域にも提供する必要が特にある。

【0014】

特許文献4から、還元電位及び顕熱の両方の点で還元ガスを利用するために、400よりも下か又は580よりも上のどちらかに第1流動層区域内の酸化鉄含有材料の温度を調整するか、又は400から580の範囲の温度に調整することが知られる。ここで、400よりも下の温度調整では、酸化鉄含有材料の流れる方向において第1流動層区域に続くよう配置された流動層区域における400～580の温度範囲は、10分以内に、好ましくは5分以内に通過され、580よりも上の温度調整では、400～580の温度範囲は、最大10分以内、好ましくは5分以内に通過され、さらに、400 30
から580までの範囲の温度調整では、酸化鉄含有材料は、最大限10分、好ましくは5分の間、400から580までの温度範囲内に留まり、所望の温度に到達した後すぐに、次に続く流動層区域へ進む。

【0015】

これらの処置によって、マグネタイト層の形成を許容できる程度まで減少させることが実現可能である。

【0016】

特許文献4に記載された方法によれば、400から580まで加熱する間の酸化鉄含有材料の温度変化は、可能な限り短い時間内で達成され、臨界温度範囲内での持続は避けられる。この温度範囲を急速に通過するとき、マグネタイト層の形成は、還元ガスが高い又は最適の還元電位を示すにもかかわらず、極端に限られている。 40

【0017】

本発明は、還元すべき粒子状材料が第1反応区域で既にできるだけ高い予熱温度へ加熱されるが、これにより鉄鉱石中のマグネタイトのような還元が困難な相の形成が大部分、又は完全にさえ避けられるような方法に係る、特許文献4から知られた発明を改善し、かつそのような相の上述の欠点が起こらないようにすることを目的とする。特に、予熱の制限時間は、単位時間あたりの材料転換が専ら還元によって決定されかつ予熱によって決定されないように、回避されるべきである。

【0018】

粒子状材料に対しては、還元を開始するフリンジ範囲内の予熱温度が達成されるが、鉄 50

鉍石に対しては、最大予熱温度を達成するために、第1反応区域に加えられる還元ガスは、全く又はほとんど還元が起こらないよう調整され、これにより還元ガスの酸化程度が増加するか、還元ガスの温度が低下し、あるいはそれら双方が同時に生じ、かつこれにより鉄鉍石のために配置された第2反応区域では、少なくとも約600、好ましくは600~700、特に620~660の範囲の温度レベルが調整され、酸化鉄含有材料がウスタイトに還元される、という点で本発明に係る目的が達成される。

【0019】

還元すべき粒子状材料に対して最大予熱温度を達成するために、本発明の好ましい変形例によれば、前記粒子状材料に対しては還元を開始するフリンジ範囲内の予熱温度が達成されるが、前記第1反応区域に添加された還元ガスは、還元が全く起こらないか又はほとんど起こらないように調整され、これにより、還元ガスの酸化程度が増加するか又は還元ガスの温度が減少するか、又は両方の測定と一緒に達成され、かつこれにより、前記粒子状材料のために配置された第1反応区域内で、1分当たりの酸素除去が0.2%、好ましくは0.05%の最大還元速度が維持される。この方法は特に鉄鉍石を使用するのに適している。

10

【0020】

非特許文献1から、予熱反応装置の反応温度を注入水によって約400まで低下させることによってマグネタイトの形成を抑制することが知られる。そのようにすることによって、マグネタイトの形成は予熱温度を犠牲にして効率的に回避されるが、これにより粒子状材料のために配置された第1反応区域に続く反応区域で還元すべき材料を加熱するためのエネルギーの供給を増加させる必要がある。

20

【特許文献1】米国特許第5,082,251号明細書

【特許文献2】国際公開第92/02458号パンフレット

【特許文献3】欧州特許第0571358号明細書

【特許文献4】国際公開第99/09220号パンフレット

【非特許文献1】Steel Times International, March 2001, pages 20 and 22

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明によれば、従来技術によるよりも高い予熱温度を達成することが実現可能であり、その温度は、未処理であるならば、予熱に影響する還元ガスによって反応が起こってしまうほど高いことさえあるかも知れない。しかしながらこの還元は、還元ガスの酸化程度を増加させることによって防止される。本発明によれば、粒子状材料が、予熱ガスによって生じる還元を開始するフリンジ範囲内の予熱温度まで加熱されることが必要不可欠である。

30

【0022】

そうすることで、粒子状材料のために配置された第1反応区域における保持時間をより長くすることが可能となり、これにより材料の流れ、すなわち反応装置を通じた装填速度を、続く還元処理へ適合させることが実現可能となる。還元処理に対して予熱は考慮される必要はない。

40

【0023】

好ましくは、温度レベル及び酸化程度の調整は、粒子状材料を還元するために用いられるあらゆる新鮮な還元ガスとは独立して行われる、すなわち最終還元のために粒子状材料に新たに供給される還元ガスの化学組成及び温度に対するあらゆる影響を回避しながら行われる。

【0024】

本発明に係る方法は特に、微粒子材料、すなわち単粒子の形態又は粒子ストリップの形態の12mm、好ましくは10mmまでの粒子サイズを有する材料に適している。

【0025】

本発明に係る方法は、第1反応区域で、350~550、好ましくは400~470

50

の温度レベルが調整されることを可能にする。

【0026】

本発明に従って達成された高い予熱温度によって、粒子状材料のために配置された第2反応区域、及び任意に存在するさらなる反応区域において、低下された温度レベルが調整される。

【0027】

好適には、粒子状材料のために配置された第1反応区域における温度レベルの調整は、液体及び/又は蒸気の形態の H_2O を反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに注入することによって達成される。

【0028】

さらに好ましい実施例によれば、粒子状材料のために配置された第1反応区域における温度レベルの調整は、冷却ガスを反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに混合することによって、例えば冷却 CO_2 ガス及び/又は冷却還元ガスを混合することによって、達成される。

【0029】

さらに適切な実施例は、粒子状材料のために配置された第1反応区域における還元ガスの酸化程度の調整は、蒸気及び/又は液体の H_2O を反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに供給することによって達成されることを特徴とする。

【0030】

しかしながら、粒子状材料のために配置された第1反応区域における還元ガスの酸化程度の調整はまた、 CO_2 及び/又は CO_2/H_2O 混合物を反応区域及び/又は反応区域に供給される還元ガスに注入することによっても達成することができる。

【0031】

本発明によれば、第1反応区域における前記粒子状材料の平均保持時間は40分まで、好ましくは30分までであり、前記粒子状材料のために配置された第1反応区域で維持されてもよく、760~850の範囲、好ましくは770~800の範囲の温度レベルが、前記鉄鉱石のために配置された最終反応区域で調整されてもよい。後者の方法によれば、海綿鉄を鉄鉱石還元している間に流動層に残る粒子の塊である「スティッキング(sticking)」を回避することができる。

【0032】

適切には、本発明は、一つ又は複数の次の方法によって：すなわち

- ・ 新たな還元ガスの酸化程度を変更することによって、
- ・ 還元ガスの温度を調整することによって、
- ・ 鉄鉱石のための第2反応区域に続く反応区域における反応時間を調整することによって、
- ・ 還元ガスの量を正確に調整することによって、
- ・ 還元ガスの組成を調整することによって、特に還元ガス中のメタン含有量及び/又は不活性ガス含有量を変更することによって、

達成される。

【0033】

好ましくは、材料の流れる方向で、粒子状材料のために配置された第1反応区域の次に来るように配置された反応区域から出現する還元ガスは、冷却及び浄化(scrubbing)の後、部分的にのみ前記第1反応区域へ導入され、適切には、粒子状材料のために配置された第1反応区域から出現する還元ガスは、少なくとも部分的に前記第1反応区域へ再循環される。

【0034】

本発明によれば、還元ガスのCO含有量は、20%よりも少なく、好ましくは4~10%の範囲内であり、同様に、粒子状鉄鉱石のために配置された第1反応区域で、2.5から5まで、好ましくは2.5から4まで変動する蒸気/炭素比が、還元ガスに対して調整される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

金属含有粒子状材料の供給が妨げられるとき、還元処理の中断を避けるために、反応区域における温度は、好ましくは還元ガスの温度を調整することによって及び/又は H_2O 又は CO_2 を注入することによって、冷却される。

【 0 0 3 6 】

以下において、本発明は、図面を参照してより詳細に記述される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 7 】

図1に示された装置は、直列に続けて接続された4つの流動層反応装置1~4を備え、粉鉱のような酸化鉄含有鉱石が鉱石供給ダクト5を介して第1流動層反応装置1へ供給され、第1流動層反応装置において、以下詳細に説明するように、所定温度まで加熱される。続いて例えば次の表1に従う化学組成を有する粉鉱が、流動層反応装置から流動層反応装置へ供給ダクト6を介して導かれる。各流動層反応装置1~4内には複数の流動層区域が形成されている、完全に還元された材料(海綿鉄)は、練炭化手段7内で高温で練炭化される。必要ならば、還元された鉄は、不図示の不活性ガス装置によって練炭化されている間に再酸化から保護される。

10

【 0 0 3 8 】

【表1】

粉鉱の化学分析 (重量%)									
Fe _{tot}	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	C	LOI
67.8	96.9	0.06	0.06	1.38	0.6	0.04	0.04	0.01	0.95

20

【 0 0 3 9 】

粉鉱が第1流動層反応装置1へ導入される前に、詳細には示さないが、乾燥及びスクリーニング(screening)のような鉱石の調整にさらされる。

【 0 0 4 0 】

鉱石の流れと反対の流れで、還元ガスは流動層反応装置4から流動層反応装置3~1へ頂部ガス排出ダクト8を介して案内され、ガスの流れの方向の最後に配置された流動層反応装置1から頂部ガスとして排出され、湿式スクラバ9で冷却及び洗浄される。

【 0 0 4 1 】

還元ガスの製造は、ダクト11を介して供給されかつ改質装置10内の脱硫プラント12で脱硫された天然ガスを改質することによって行われる。天然ガス及び蒸気から形成され、改質装置10を出発するガスは実質的に、 H_2 、 CO 、 CH_4 、 H_2O 、及び CO_2 からなる。改質されたガスダクト13を介して、この改質された天然ガスは、一つ又は複数の熱交換器14へ供給され、熱交換器で80~150に冷却され、これにより水がガスから凝縮する。

30

【 0 0 4 2 】

コンプレッサー15によって頂部ガスを圧縮した後、改質されたガスダクト13は頂部ガス排出ダクト8へ至る。このようにして形成された混合ガスは、 CO_2 スクラバ16を通過して CO_2 及び H_2S が除去される。混合ガスは以下で還元ガスとして与えられる。還元ガス供給ダクト17を介して、還元ガスは、 CO_2 スクラバ16の次に来るよう配置されたガスヒータ18内で約840の還元ガス温度まで加熱され、ガスの流れの方向の第1番目に配置された流動層反応装置4へ供給され、そこで直接還元された鉄を生成するために粉鉱と反応する。流動層反応装置4~1は直列に接続されており、還元ガスは流動層反応装置から流動層反応装置へ接続ダクト19を介して流れる。流動層反応装置の数は、還元ガスの特性、所望の還元勾配等のような条件に従う。例えば、破線で示された流動層反応装置3は、3つの段階で処理が行われるように省略することができる。

40

【 0 0 4 3 】

頂部ガスの一部は、 N_2 のような不活性ガスが富化するのを回避するために、ガス回路8、17、19から流される。流された頂部ガスは、還元ガスを熱するために分岐ダクト

50

20を介してガスヒータ18に供給され、そこで燃焼される。ことによると不足したエネルギーは、供給ダクト21を介して供給された天然ガスをを用いて補充される。

【0044】

脱硫プラント12を通過した後に天然ガスを予熱し、改質に必要な蒸気を生成し、ダクト23を介してガスヒータ18に供給された燃焼空気、及び望むならば還元ガスを予熱するために、リフォーマー10から発生する改質された天然ガス及び改質発煙ガス(reformer smoke gas)の顕熱が、復熱装置22内で利用される。ダクト24を介して改質装置10に供給された燃焼空気は、同様に予熱される。

【0045】

マグネタイトの形成を回避するか又は最小限にするために、第1の好ましい変形例に従って還元処理が以下のように実施される：

110t/hの量の鉄鉱石が流動層反応装置1へ装填される。鉄鉱石は乾燥され、約70の温度を有する。

【0046】

ダクト17を介して流動層反応装置4に供給された新鮮な還元ガスは、840の温度を有し、2,150Nm³/tの量の鉱石に供給される。鉱石の化学組成は次の表2に示される。

【0047】

【表2】

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂ O
Vol%	61	6	22	2.5	7	1.5

【0048】

第2流動層反応装置へ入る際、還元ガスは、720の温度を有しており、流動層反応装置1へ入る際、還元ガスは、640の温度を有している。流動層反応装置から、還元ガスは450の温度で抜け出る。

【0049】

流動層反応装置1では、鉄鉱石は約450の温度に予熱される。この温度は、マグネタイトを形成することなく又はほとんど形成することなく、流動層反応装置1に供給された還元ガスの還元電位を減少させることによって、又は酸化程度を増加させることによって、実現可能である。本発明によれば、40の温度を示す水を注入することによって達成される。総計15Nm³/hまでになると、ダクト25を介して流動層反応装置1へ直接導入されるか、又はダクト26を介して流動層反応装置2へ繋がっているダクト19に供給されるかのどちらかである。そうする際に、次の定義に従って、還元ガスの温度が約100だけ減少し、還元電位が減少し、かつ酸化程度が増加する：

【0050】

【数3】

$$\text{酸化の還元} = \frac{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2}$$

【0051】

上部の流動層反応装置1を通る際、反応が起こらないので、還元ガスの組成の変化は単に水の追加によって本質的に引き起こされる。水の注入前後の酸化程度は、注入された水の量に従って増加する。

【0052】

450まで予熱された鉄鉱石は、流動層反応装置2内で部分的に還元され、640の温度で流動層反応装置3へ至る。流動層反応装置4で完全に還元された後、鉄鉱石は92.5%の金属化を示す。

【0053】

流動層反応装置 1 に水を注入することによって、鉄鉱石が 450 の温度に予熱されたという事実にもかかわらず、マグネタイトの形成を効果的に回避することが可能だった、ということが示された。この温度では、上述されたように加熱のために用いられた還元ガスは、流動層反応装置 1 の中への導入されるときに 640 の温度を示し、予備還元を引き起こすだろう。

【0054】

本発明に係る方法によって、鉄鉱石を加熱するために用いられる部分的に消費された還元ガスの還元能は、もしあったとしても還元が全く起こらないような程度まで低下し、流動層反応装置 1 内の鉄鉱石の滞留時間はほとんど任意のものとなる。この試験は、ある非常に小さな予備還元が起こってもよいことを示すが、しかしながら、続く流動層反応装置 2 ~ 4 のあらゆる還元には無害である。そのような予備反応は、最高 0.2% の酸素除去 / 分まで起こってもよい。ほとんどの鉱石は、毎分 < 0.05% の O₂ 除去の還元率を示すことがわかる。

10

【0055】

このように本発明によれば、予熱は、還元を開始するフリンジ範囲 (fringe range) で達成され、これにより予熱のために利用される還元ガスの温度は、まず第一に高温予熱温度を達成するために、第二に流動層反応装置 2 内で高い温度レベルを調整することができるようにするために、できるだけ高く維持される。この温度レベルでは、ウスタイトが直接に、マグネタイトによって抑制されることなく、形成される。鉄鉱石の還元中に、鉄鉱石は、少なくとも約 600、好ましくは 620 ~ 660 までになるはずである。

20

【0056】

本発明の変形例によれば、高温予熱温度の調節はまた、ダクト 25 および 26 を介して液体 CO₂ の流れを供給することによって達成することができる。これにより上で示された典型的な実施例に従って加えられた水は、同一の効果を達成しながら 50 Nm³ / h の CO₂ の流れに置き換えることができる。還元ガスを調整するために CO₂ と H₂O との混合物を使用することも実現可能である。

【0057】

本発明に係る方法に対しては、予熱ガスと予熱すべき微粒子材料との間の向流は決定的ではないが、熱交換は様々な方法、例えば逆流で行われてもよい。

【0058】

図 2、すなわち Baur-Glaessner 図から、本発明に係る方法を用いない還元処理では、マグネタイトの形成は、既に還元すべき材料のために配置された第 1 流動層反応装置の中で起こることは明白である。本処理は、円形のドット及び点線によって図示されている。(Baur-Glaessner 図は熱力学に関する図として理解されるべきであり、したがって反応速度論、それ故に還元の以前の履歴にも依存しない。)

30

【0059】

1 ~ 4 で示された、Baur-Glaessner 図中の曲げられ点に在している括弧は、等しく番号が付けられた反応装置において、従来技術に係る、すなわち本発明の方法を用いずに、還元に従った手順の経過を示す。正方形及び実線及び連続的な括弧 1 ~ 4 は、本発明の還元処理を示し、還元処理は例えば同様に番号が付けられた反応装置 1 ~ 4 で行われる。

40

【0060】

本発明に係る方法、例えば流動層反応装置 1 における約 450 までの温度低下のために、流動層反応装置 1 におけるマグネタイトの形成はほとんど完全に回避される。

【0061】

図 3 A は、従来の還元中のマグネタイトの形成を概略的に示し、ここにおいて、流動層反応装置 1 中の低温還元によって、高密度マグネタイトが、約 550 のヘマタイト粒から形成され、高密度マグネタイトから、流動層反応装置 2、3 および 4 内で高温で続けて還元することによって、閉鎖ウスタイト (enclosed wuestite) を含む高密度金属鉄と粒を覆うマグネタイトの周縁区域とが形成される。これとは対照的に、本発明に係る還元は図 3 B に図示されており、図において還元は約 450 の温度の流動層反応装置 1 で起こ

50

らず、その結果、流動層反応装置 1 自体で使用されたヘマタイトは流動層反応装置 2 へ至る。流動層反応装置 2 及び続く流動層反応装置 3 および 4 で高温還元が起こり、そこで「スティッキング」となる義務はない高多孔性海綿鉄が生じる。

【 0 0 6 2 】

粒子状材料のために連続して配置された反応装置、すなわち流動層反応装置 2 ~ 4 における還元ガス温度の減少は、流動層反応装置 1 における高温予熱によって実施可能なので、本発明に係る方法は、エネルギーバランスの本質的な改善を提供する。本発明に係る方法は既知の予熱処理とは対照的に、50 又はそれ以上に到達することができ、特に粒子状材料のために配置された最後の反応装置における還元ガス温度を減少させることができ、これにより流動層における完全に還元された材料、すなわち海綿鉄の「スティッキング」の危険が実質的に低下する。輸送ラインにおける粉鉱の流動性の改善が同様に行われ、その後「スティッキング」の危険が最小化される場合にも行われる。さらなる本質的な利点は、ガスの加熱、輸送および分配中に、高温腐食（金属散布（metal dusting））の危険が減少することにある。

10

【 0 0 6 3 】

本発明に係る方法のさらなる本質的な利点は、単に水の量又は任意に CO_2 の量が目的まで調整されねばならないという理由のために、簡単な手段を用いて、全体の反応装置カスケード（entire reactor cascade）における温度プロファイルを調整することが実現可能である、という点に見出されるべきである。これとは対照的に、これまでのところガスの量を調整する必要があり、これにより空のチューブの速度は、カスケード全体の圧力を絶えず変化させることによって一致させる必要があった。

20

【 0 0 6 4 】

本発明に係る方法は、鉄鉱石の還元のためだけでなく、例えば硬質合金の生産における添加物として金属が満足する、例えば酸化ウオルフラム、酸化バナジウム又は酸化モリブデンのような他の金属酸化物のためにも有利である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 5 】

【 図 1 】 好ましい実施例に係る方法の概略図である。

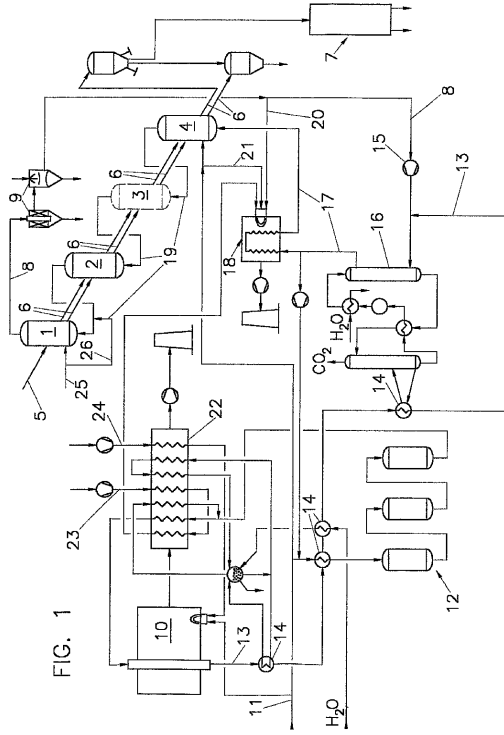
【 図 2 】 還元の推移が本発明に係る方法を用いず、及び本発明に係る方法を用いてプロットされた、Baur-Glaessner 図である。

30

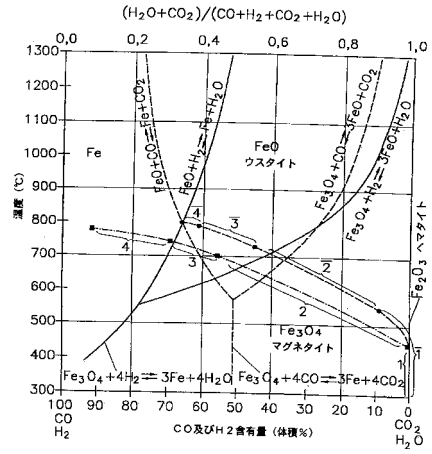
【 図 3 a 】 ヘマタイト粒を用いた還元方法を示す図である。

【 図 3 b 】 ヘマタイト粒を用いた還元方法を示す図である。

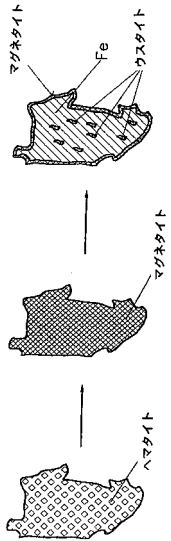
【図 1】



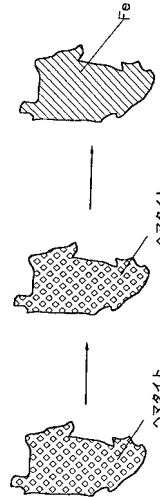
【図 2】



【図 3 a】



【図 3 b】



フロントページの続き

- (74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
- (72)発明者 レオポルト・ヴェルナー・ケプリンガー
オーストリア・A - 4 0 6 0・レオンディンク・ラーホルトシュトラッセ・7
- (72)発明者 ヨハン・ライデッチュレーガー
オーストリア・A - 4 0 4 0・リンツ・バッハルベルクヴェーク・6 2
- (72)発明者 ヨハネス・シェンク
オーストリア・A - 4 0 4 0・リンツ・クナーベンゼミナーシュトラッセ・8
- (72)発明者 ズィークフリート・ツェラー
オーストリア・A - 4 0 6 0・レオンディンク・アントン - オベルシュナイダーヴェーク・2 4
- (72)発明者 コンスタンティン・ミリオニス
オーストリア・A - 4 0 3 0・リンツ・ツンガシゲル・シュトラッセ・3 0
- (72)発明者 ハンスペーター・オフナー
オーストリア・A - 4 0 5 5・ブッキング・ザイトゥルハム・4 1

審査官 本多 仁

(56)参考文献 国際公開第 9 9 / 0 0 9 2 2 0 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C21B 13/00-13/14