

Fig. 5. Plot of apparent rate constant K against $\epsilon/(1-\epsilon)$.

Table 1. Experimental values of K_0 and a in the case of CO-reduction.

	Temperature, °C		
	800	900	1000
K_0a (mg/cm ² ·min)	4.64	4.29	3.89
K_0 (mg/cm ² ·min)	2.35	3.60	5.00
a (-)	1.97	1.19	0.78

表面でも起こると仮定する。そこで気孔単位断面面積あたり反応にあずかる気孔内表面積の割合を a とすると、気孔内の反応面積は $4\pi r^2 \epsilon a$ となる。従つて全反応面積 A は

$$A = 4\pi r^2(1-\epsilon) + 4\pi r^2 \epsilon a \dots\dots\dots (2)$$

一方未還元酸化鉄中の酸素の量 W は

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 d_0(1-\epsilon) \dots\dots\dots (3)$$

で与えられ、反応律速を仮定すると

$$-dW/dt = K_0 A \dots\dots\dots (4)$$

がなり立つので、(2)、(3) を(4)に入れて積分すると

$$r_0 d_0(1-r/r_0) = K_0[1+a\epsilon/(1-\epsilon)]t \dots\dots\dots (5)$$

を得る。これに $R=1-(r/r_0)^3$ を入れると

$$r_0 d_0[1-(1-R)^{1/3}] = K_0[1+a\epsilon/(1-\epsilon)]t \dots\dots\dots (6)$$

となる。そこで

$$K = K_0[1+a\epsilon/(1-\epsilon)] \dots\dots\dots (7)$$

とおくと、 K の値は $a > 0$ であれば気孔率 ϵ の増加にともなつて増大する。ここで a の値は酸化鉄の気孔率や気孔構造に複雑に依存する因子と考えられるが、第1近似として a を定数と仮定し、測定結果より K の値を $\epsilon/(1-\epsilon)$ に対して図示すると、Fig. 5 に示すように測定範囲ではほぼ直線関係が成立し、上述のモデルが少なくとも近似的には妥当であることがわかる。これらの直線の切片および勾配から求めた K_0 と a の値を Table 1 に示す。これより $\log K_0$ を絶対温度の逆数に対してプロットすると直線が得られ、その勾配から活性化エネルギーとして 10.4 kcal/mol を得た。この値は界面反応として妥当なものと思われる。

次に(6)を微分して dR/dt を求めると

$$dR/dt = (3/r_0 d_0)(1-R)^{2/3}[K_0 + K_0 a \cdot \epsilon/(1-\epsilon)] \dots\dots (8)$$

を得る。この式から dR/dt が ϵ とともに双曲線的に増加すること、しかも還元初期のほうが因子 $(1-R)^{2/3}$ が大きいので dR/dt の ϵ による増加の割合が大きいことが示される。また温度が上昇すると Table 1 に示すように K_0 は増加するが、 a の値は逆に大きく減少し、その結果積 $K_0 a$ の値が減少するので、 dR/dt に対する気孔率の影響は温度の上昇にともなつて相対的に小さくなることが示される。 a の値が温度の上昇にともなつて小さくなるということは、気孔内表面における還元の寄与が温度とともに小さくなることを意味する。その原因は詳しくはわからないが、 H_2 還元の場合気孔率の影響が非常に小さい、すなわち a の値が 0 に近いということと考えあわせると、温度が上昇すると界面反応が速くなり、還元が還元鉄層と未還元酸

化鉄との境界面で優先的に起こるようになるものと思われる。

さて前述のように、還元の後期には(6)は成立せず、還元速度は急激に低下している。顕微鏡観察および還元生成物の気孔率測定の結果とあわせ考えると、還元後期には鉄の焼結が進行し、そのため還元鉄層を通してのガスの拡散に対する抵抗が無視できなくなつたためと思われる。前述のようにペレットの気孔率が小さいほど、また還元温度が低いほど低い還元率で(6)からはずれているが、それはこれらの場合還元速度が小さく還元時間が長くなるため、それだけ鉄の焼結も進行するためであるとして説明できる。

5. 結 言

Fe_2O_3 ペレットの被還元性におよぼす気孔率の影響を実験的に調べた結果、気孔率の増加にともなつて CO 還元の場合被還元性が著しく向上するが、 H_2 還元の場合にはほとんど影響が認められなかつた。さらに酸化鉄の気孔内表面における還元の寄与をとり入れて、近似的な還元速度式を導びきこれによつて実験結果を説明することができた。なお還元後期にはこの式からのずれが大きくなるが、それは還元鉄の焼結が進行するためと思われる。今後ペレットにおける還元の進行状況についてマイクロ的に詳細に調べていきたい。

文 献

1) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc.; Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2

(25) 流動還元における流動性について

金属材料技術研究所

○尾沢正也・工博 田中 稔・下崎雅彦

On the Fluidity of Fluidized Bed Reduction.

Masaya OZAWA, Dr. Minoru TANAKA and Masahiko SIMOZAKI.

1. 緒 言

気・固系流動層反応においてその気体・固体粒子の挙動が重要な意義をもっていることは明らかであり、近年層内の気泡の追跡という形でこの問題の追求が進められ

ている。しかし直接還元用いられるような高温で、実際に反応が行なわれている流動層ではかような泡の追跡はもちろんのこと、層内部における流動の状態を把握することは非常に困難である。

流動層内における流動状態を検知、判定する方法として、層内に直接電極をそう入して電気容量の変動から不均一度を計算する R. D. MORSE ら²⁾の方法や、流動層上下の差圧振動から流動の質を判定する W. W. SHUSTER ら³⁾、竹田⁴⁾の方法などが提案され、最近ではさらに気泡の状態、発生数などを検知する方法として電気容量法が再びとり上げられている⁵⁾。われわれは流動還元において流動性の問題がこれまでほとんどとり上げられていないので、流動状態の測定として高温において測定可能な SHUSTER らの提案による差圧振動を用いて、砂鉄の流動還元における流動性指数と反応速度との関係を調べた。また目皿と流動性指数との関係、反応速度の流速、温度依存性についても若干の検討を加えた。

2. 試料

実験に用いた試料は Table 1 に示すような化学組成の淋代産砂鉄をさらにドラム型磁選機で 2 回乾式磁選し、篩別したものである。本実験では 100~200 メッシュの粒度区分のものを主として用いた。この部分の T. Fe: 57.48%, Fe⁺⁺: 24.97% であった。

3. 実験装置

装置の大略を Fig. 1 に示す。流動層反応管はステンレス製で内径 50 mm、目皿は 5, 10, 40 μ の焼結ステンレス板および 150 メッシュのステンレス金網に補強のため 42 メッシュのステンレス金網を重ねたものなどを用いた。加熱は発熱体にエレマを使用した管状電気炉により外熱した。H₂ 流量はロータメータにより測定。差圧は反応管の上下部より U 字管マノメータに接続するとともに、抵抗線歪計式の差圧変換器に導き、動静歪測定器および直視式電磁オシログラフにより測定、記録した。この差圧変換器は測定範囲 0~0.1 kg/cm²、0.1 kg/cm² において出力 2862 $\times 10^{-6}$ strain のものである。また予備実験に同じく内径 50 mm の透明プラスチック製流動管を用いた。

4. 実験方法

反応管内を N₂ で置換して昇温し、所定温度になつてから砂鉄試料 400 g を投入、N₂ で流動させながら所定温度に回復させ、H₂ に切換えて還元開始した。サンプル採取は反応管下端より目皿の上 3 cm まで突出したステンレス管の上部にステンレス製小三角錐形プラグをつけ、これを管内に通した針金で押し上げ、あらかじめ内部を N₂ で置換して管の下端にとりつけた三角フラスコに試料を落下させて採取した。H₂ ガス流速は透明プラスチック製流動管で行なつた常温の流動試験から基準流速を定めた。

流動性測定装置は実験に先立つて歪計の平衡をとり、600 $\times 10^{-6}$ strain の較正信号に対して記録計の偏倚を調節し、感度を 0.005 kg/cm²/cm として使用した。還元実験の進行に伴つて数秒宛差圧振動を記録した。

記録した波形は一定時間分を区切り、その囲む面積をプランメータで測定して平均差圧を求め、この平均差圧からの波形の偏りを同様プランメータで測定して平均偏

Table 1. Chemical analysis of iron-sand (%).

T. Fe	Fe ⁺⁺	TiO ₂	SiO ₂	P	S
50.0	16.7	13.35	13.3	0.144	0.030

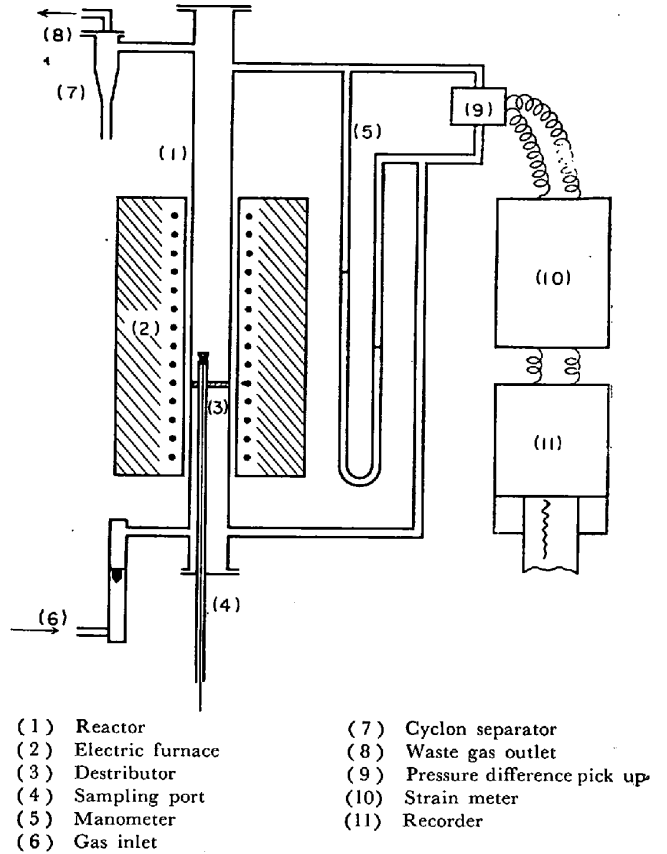


Fig. 1. A experimental apparatus of the fluidized bed reduction.

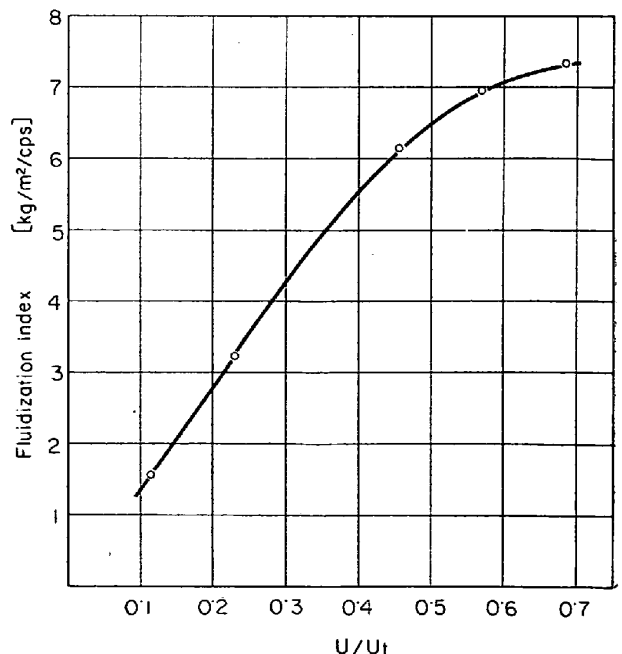


Fig. 2. Fluidization index of N₂ fluidized iron-sand at various gas velocity.

差を求め、頻度で除して流動性指数とした。

$$\text{流動性指数} = \frac{\text{層の差圧変動の平均偏差} [\text{kg/m}^2]}{\text{単位時間の主要な変動の頻度} [\text{cps}]}$$

還元率は酸化法で求めた。

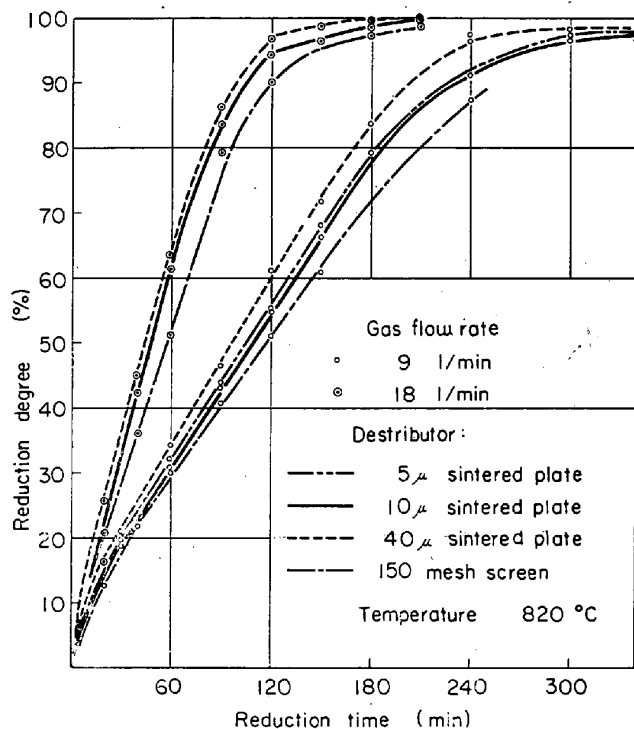


Fig. 3. Effect of a distributor on the reduction rate.

Table 2. Fluidization indices and rate constants for various distributors. ($u = 28.5 \text{ cm/sec}$)

Distributor	Fluidization index ($\text{kg/m}^2 \text{ cps}$)	Rate constant (min^{-1})
150 mesh screen	14.1	3.43×10^{-3}
40 μ sintered plate	3.9	4.17
10 μ sintered plate	2.3	3.96
5 μ sintered plate	1.7	3.96

5. 実験結果

5.1 透明プラスチック流動管による予備実験

透明プラスチック流動管により40 μ 焼結板を用いて砂鉄を空気で流動させて得たところの視覚的にみた最適流動に対する流速は約 20cm/sec であつた。100~200 メッシュの粒度範囲に対して、終端速度との比 $u/u_t = 0.28$ となるのでこれを基準として 800°C の H₂ 流速を出し、常温の H₂ 流量を計算すると 8.9 l/min となる。従つて基準流量として 9 l/min を選んだ。

常温 N₂ による同じく 100~200 メッシュの粒度範囲の砂鉄の流動性指数は Fig. 2 に示すとおりであり、流動性指数は u/u_t の増加と共に増大する。 $u/u_t = 0.28$ に対応する点で流動性指数は 3.95 であつた。

5.2 流動性と反応速度

温度 820°C, H₂ 流量 9 l/min (流速 28.5cm/sec) 一定とし、5, 10, 40 μ のステンレス焼結板および 150 メッシュステンレス金網を目皿として流動還元を行なつた、その結果を Fig. 3 に示す。図にみられるように還元は還元率約 80% までほぼ時間と直線的に比例して進行し、見掛け上 0 次の反応を示している。還元速度は 40 μ 焼結板を用いたときが最も速かで、5, 10 μ 焼結板がこれにつき、150 メッシュ金網を用いたときが最も遅い。ところが流動性指数は Table 2 に示すように 150 メッシュを最高は 40, 10, 5 μ 焼結板と目皿の目が密になるに従つて小となる。

通常良い流動とは気泡が細かく分散して、混合性のよい、またスラッキング傾向の生じていない状態と考えられ、SHUSTER らの流動性指数の概念は良好な流動においては差圧変動の大きさが減り、その頻度を増す、すなわち流動性指数が小さくなることによつている。しかし Table 2 に示すように流動性の向上が必ずしも反応性の向上をもたらすものではなく、ある最適条件が存在すると思われる。なお Fig. 4 に差圧振動の一例を示す。

同じく 820°C において H₂ 流速を 2 倍に増した場合、10, 40 μ 焼結板、150 メッシュ金網について行なつた流動還元曲線を Fig. 3 に示す。前実験に比し還元速度の差はかなり狭くなつているがその大きさの順序は同様に 40 μ 焼結板が最も高く 150 メッシュ金網が最も低かつた。流動性指数との関係も Table 3 に示すよう同様であつた。

5.3 流速と反応速度について

以上の実験において最も高い反応速度の得られた 40 μ ステンレス焼結板を用いて、H₂ 流速を変えて還元実験を行なつた結果、流速 28~57 cm/sec の間反応速度定数 k はほぼ流速 u に比例し、次の関係が得られた。

$$k = (1.73u - 7.50) \times 10^{-4} \quad [\text{min}^{-1}]$$

5.4 反応速度の温度依存性

同じく 40 μ のステンレス焼結板を用い、H₂ 流量 9 l/min として 710, 820, 920°C において流動還元を行ない、各還元曲線を検討したが、いずれも還元率 80% 以上まで時間に直線的に比例して還元が進行しているため 0 次反応と仮定して反応速度定数

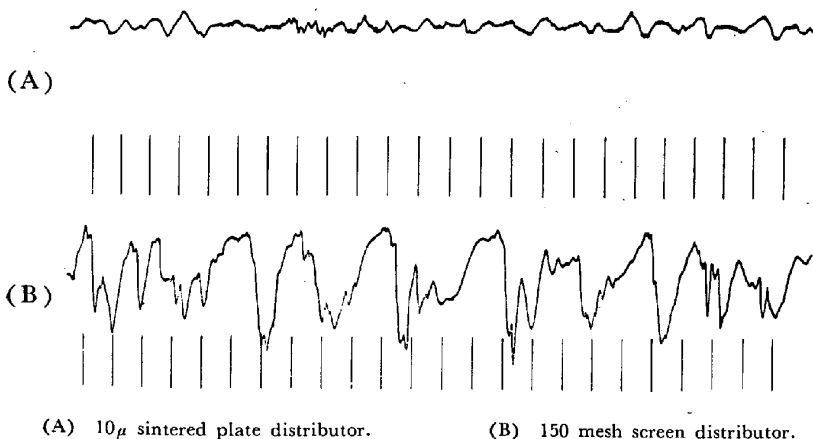


Fig. 4. Pressure drop fluctuations across the fluidized bed.

Table 3. Fluidization indices and rate constants for various distributors. ($u=57$ cm/sec)

Distributor	Fluidization index (kg/m ² cps)	Rate constant (min ⁻¹)
150 mesh screen	25.7	8.34×10^{-3}
40 μ sintered plate	9.90	9.09
10 μ sintered plate	4.06	9.00

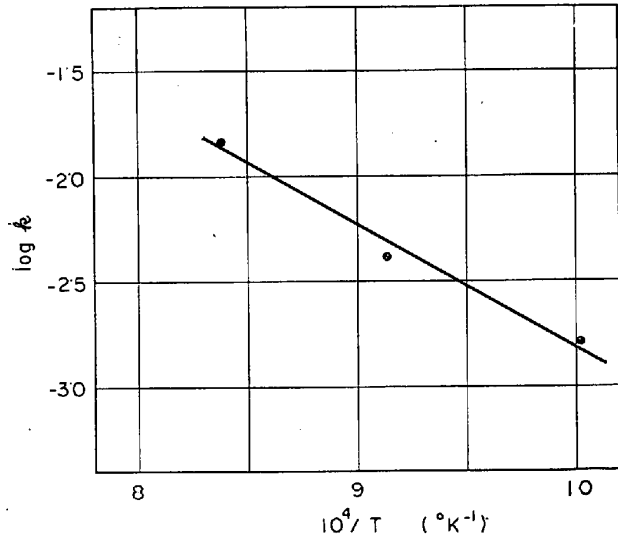


Fig. 5. Effect of temperature on reduction rate of iron sand by fluidized bed reactor.

k を求め、 $\log k$ vs. $1/T$ をプロットして温度依存性を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。これより見掛けの活性化エネルギーを算出すると 26.1 kcal/mol となった。

6. 結 言

- (1) 100~200メッシュの淋代砂鉄の流動 H₂ 還元を行なったところ、還元率 80% 程度まで反応は時間と比例して進行し、見掛け上 0 次反応を示した。
- (2) 流動性は反応速度と関係があるが、本実験では流動性指数の向上が必ずしも反応速度の増加をもたらすとは限らないように思われた。
- (3) 流動層のガス流速と反応速度との間に直線関係がみとめられた。
- (4) 目皿の孔は流動性指数と関係があり、目皿の孔の密な方が流動性指数は良かった。

文 献

- 1) J. F. DAVIDSON, et al.: "Fluidized Particle", (1963)
- 2) R. D. MORSE, et al.: Chem. Eng. Progress, 47 (1951), p. 119
- 3) W. W. SHUSTER, et al.: Chem. Eng. Progress, 48 (1952), p. 455
- 4) 竹田: 化学工学, 21 (1957), p. 124
- 5) 平木, 吉田, 国井: 化学工学協会第 4 回シンポジウム前刷, (1965), p. 38

(26) 回転流動層における鉄鉱石の還元について

茨城大学, 工学部 工博○相馬 胤和
The Reduction of Iron Ore in Fluidized Rotary Bed.

Dr. Tanekazu Sōma.

1. 結 言

近来高炉はますます大型化し、能率も強化されているが、良質の原料を必要とすることから、将来の原料事情を考え種々の直接製鉄法が研究され、一部は実用化されつつある。その最も魅力ある方法として流動法¹⁾²⁾が採用され、わが国でも多くの報告³⁾⁴⁾がされているが、問題はガス利用率の低さにあるようである。ただ流動法でもガス流量に対し鉱石量の多いものでは比較的利用率が高い⁵⁾。

筆者はさきに固定層の還元を行ない⁶⁾、ガス利用率が主としてガスの接触時間により決定されることを述べたが、流動層に適用する場合、流動層における空隙をいかに評価するかが不明なので実測をしたいと考えていたが、流動層の装置は条件を種々に変えて実験をするにはいろいろと困難があり実行できずにいた。

前報⁷⁾において、回転層における鉄鉱石のガス還元にて、鉱石粒にかかる回転による遠心力が重力の加速度に近づくと急速にガス利用率が改善されるが、これは回転により流動層が形成されるものと考え、この前後の回転数により種々の条件で実験を行ない、ほぼ流動層が形成されることを知りこれを回転流動層と呼ぶ。この流動層においてもガス利用率はガスの接触時間により決定することを確かめたので報告する。

2. 装置および方法

装置および方法は前報⁷⁾と同様だが、回転反応管には内径 45 mm, 長さ 1000 mm の 18-8 ステンレス鋼管を使用し、ベルト駆動では管が振動するので、ギヤードモーターにプーリーをつけ、その上に直接反応管を乗せて駆動し、安定な回転を得ることができた。

H₂ 還元では炉の前後の流量の差から、また CO 還元では流量と CO₂ の分析値から還元率を計算したのは前報⁸⁾⁹⁾と同様である。温度は 900°C で還元を行なった。

鉱石は自溶性焼結鉄 2 種 (A, B) を使用したが、A は B に比しとくに高還元率での還元速度が低かった。その分析値を Table 1 に示す。

内径 45 mm の管壁では回転数 200 rpm のとき遠心力と重力が釣り合うので、この前後の回転数および回転せぬときの比較を行なった。また常温において鉱石粒の運動を撮影した。

3. 実験結果および考察

3.1 回転数の影響

Table 1. Chemical composition of self-fluxing sinter (A & B).

	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Mn	T. O ₂
A	58.22	12.83	5.55	6.52	3.14	0.41	23.59
B	56.69	8.84	5.42	9.67	2.06	0.13	23.38