

a) $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ b) $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ c) $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{N}_3$
Photo. 1. The cross-sections of partially reduced calcium ferrites.

濃度に平衡するカルシウム・フェライトの組成を決定している。これによれば、単一化学反応を満足しているものは、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のみと考えられる。他の2者については、完全な意味での単一反応でなく何段階かの逐次反応や併発反応の組合せで最終還元到達する。本実験の場合これらの反応を単一反応と考え解析した結果実験事実とかなり良い一致を示したことは、全反応を律速する反応があることを示唆している。しかしこの律速反応がこれらの還元のどの段階であるかは今後決定されるべき問題である。

4. 結 言

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の3種の2元系カルシウム・フェライトを温度 $700^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ で水素還元した結果次のことがわかった。

(1) $\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ の比が大きくなるほど拡散型になり反応完了時間が長くなる。

(2) 実験曲線を単一化学反応と拡散の混合律速で解析した結果得られた反応および拡散の活性化エネルギーは次のとおりである。

反応について $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; 14 kcal/mol, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 25 kcal/mol

拡散について $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; 28 kcal/mol, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 11 kcal/mol, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 7.2 kcal/mol である。

(3) R. L. RUECKL の CO 還元データを解析した結果 H_2 還元の反応速度は CO 還元反応速度に比較して 1800°F (982°C) で約 11 倍、拡散速度で約 4.5 倍である。

文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: Jernkont. Ann., 142 (1958), p. 401
- 2) B. PHILLIPS and MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445
- 3) S. WATANABE: Agglomeration, (1962), p. 865
- 4) 三本木, 他: 選研所報, 20 (1964), p. 93
- 5) R. L. RUECKL: Blast Furn. & Coke & Raw Mat. Process, 21 (1962), p. 299

6) CHESSIN and TURKDOGAN: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 597

7) 近藤, 他: 日本金属学会, 57回大会概要, (1965), p. 82

622.355.11:542.92:669.112.142

(47) 石灰石の熱分解速度について

九州工業大学

工博 沢村 企好・溝口 数一

九州工業大学大学院

花田 徹朗・○牧野 邦彦

Kinetics of Thermal Decomposition of Lime Stone

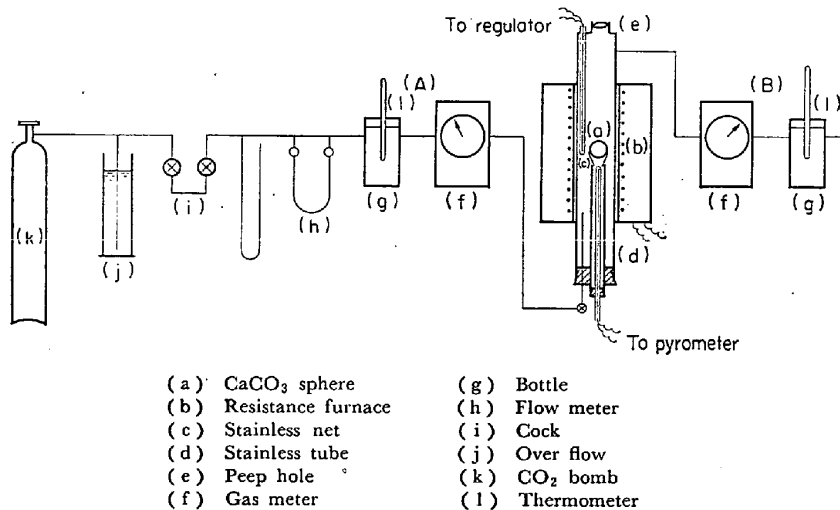
Dr. Kiyoshi SAWAMURA, Kazuichi MIZOGUCHI

Tetsuro HANADA and Kunihiko MAKINO

1. 緒 言

石灰石は高炉の重要な装入物の一つであり、最近ではタイムシンターの原料としてその用途は非常に広い。この石灰石の熱分解についてはこれまで粒子状の石灰石を積み重ね、その分解について報告されている。本実験では試料として球形の石灰石を単独に1個使用し、分解速度を測定した。試料として球形を用いたのは実験後解析を行なう場合数学的にその取り扱い方が容易なためである。球形の石灰石の分解は外表面より起こり、薄い層状の反応帯は反応の進行にともなって中心へ向かって進んでいくと考えることができる。すなわち $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の分解によつて生じた CaO が球殻状に中心部へ向かって進行し、分解終了とともに試料全体が CaO となるのである。

NARSIMHAN¹⁾はこの化学反応速度は非常に早いので分解速度にほとんど影響しないとし、石灰石の温度拡散率が大きいので短時間内に球の中心まで分解温度(1気圧のもとで 900°C)に達すると考え、反応界面に供給される熱エネルギーはすべてこの分解の吸熱反応に費やさ



- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| (a) CaCO ₃ sphere | (g) Bottle |
| (b) Resistance furnace | (h) Flow meter |
| (c) Stainless net | (i) Cock |
| (d) Stainless tube | (j) Over flow |
| (e) Peep hole | (k) CO ₂ bomb |
| (f) Gas meter | (l) Thermometer |

Fig. 1. Experimental apparatus.

れると考えている。

本実験では発生した CO₂ ガス量を測定し、この石灰石の熱分解が伝熱にもとづくものとしてその解析を行なった。以下その実験結果を報告する。

2. 実験装置および方法

従来の実験報告では粒子状の試料が用いられているのが多いが本実験では直径 25~35 mm の球形の試料を用いた。使用した試料石灰石は山口県秋吉台産で CaCO₃ 98.5~99% であつた。形状は当地に依頼して製作したものである。試料の直径は 5 方向測定した。その 1 例を示すと、25.863, 25.511, 25.528, 25.698, 25.467 mm 平均 25.613 mm であり、その重量は 23.758 g で密度は 2.701 (g/cm³) である。

試料の分解により発生する CO₂ ガス量に対して炉内容積が大きいので carrier gas を用いた。始め carrier gas を N₂ gas とし、分解により発生した CO₂ ガスを時間経過とともに分析測定したがこの方法はデーターが離散的で十分良い結果が得られなかつた。そこで CO₂ ガスを carrier gas とし、装置に送入した CO₂ ガスの量と分解により発生する CO₂ ガスと一緒に装置の後尾から取り出し、その差を測定することにした。この方法は分解炉の前後のガスの量を正しく測定すればよいのであつて、また発生するガスと反応しないので他の carrier gas を使用するよりも利点が多い。この原理に基づき組立てた装置の概略を Fig. 1 に示す。

まず CO₂ ガスボンベより CO₂ ガスを取り出しオーバーフロー(j)により通過するガスの圧力をほぼ一定とし、次に圧力調整コック(i)および流量計(h)により流量を一定にする。このような実験ではデーターの変動を与えるものはガス流量の変化であるからできるだけ流量を一定にするために圧力はたえず水柱 6 mm を保つようにした。このように流量を一定にした CO₂ carrier gas を試料を装入する前に温度計、ガスマーター(A)を通し、炉体下部より送入し上部よりガスマーターならびに温度計(B)を通して大気中へ十分放出しておく。また実験前に装置全体にわたつて十分ガスもれを調べておいた。炉内温度が実験温度に達したら炉体下部より試料を装入する。サーモカップルは補正して炉の下部、上部より 2 本試料のできるだけ近辺に定め、下部のサーモカッ

プルはパイロメーターへ上部のサーモカップルは温度制御器へ連結し所定温度に保つようにする。実験温度は 900, 950, 1000, 1025°C で行なつた。なお試料の位置は炉心管最上部ののぞき窓から常に炉の中央部に位置するように見定めた。試料装入後ただちに炉前後のガスマーター(A)の(f)および(B)の(f)を一定時間ごとに取り取り、ガス温度を温度計(A)の(l)、(B)の(l)で測定し、ガスマーター(A)の(f)を通つた CO₂ ガス量とガスマーター(B)の(l)を通つた CO₂ ガス量との差をもつて石灰石の熱分解によつて発生した CO₂ ガス量とした。この発生した CO₂ ガス量を実験中における大気圧とガス温度を両方の温度計の読み

の平均値として標準状態に換算して、熱分解が外表面より起こり球殻状に中心へ向かつて進んでいくと考え次式をたて r_n を計算した。

$$4/3 \cdot \pi (R^3 - r_n^3) = V \cdot a$$

$$a = 100 \cdot 08 / 22 \cdot 4 \times 10^3 \cdot 1 / \rho$$

$$\log r_n = 1/3 \cdot \log (R^3 - 3/4 \pi \cdot a \cdot V)$$

V: 発生 CO₂ ガス量 (cm³)

ρ : 石灰石の密度 (g/cm³)

R: 試料半径 (cm)

r_n : 未分解部半径 (cm)

実験後分解した試料の重量を測り、実験前の重量と比較してみた。

3. 実験結果および考察

Fig. 3 は各温度における試料石灰石の熱分解によつて発生した CO₂ ガス量の積算のグラフを示したものである。分解開始直後は CO₂ ガス発生量が多く、時間とともに減少し曲線が平行になつていくことから分解が終りに近づき、ついには分解が終了していることを示している。また実験温度が高温なほど分解速度が早く、したがつてほぼ同一直径の試料において高温なほど分解終了時間が短くなつている。

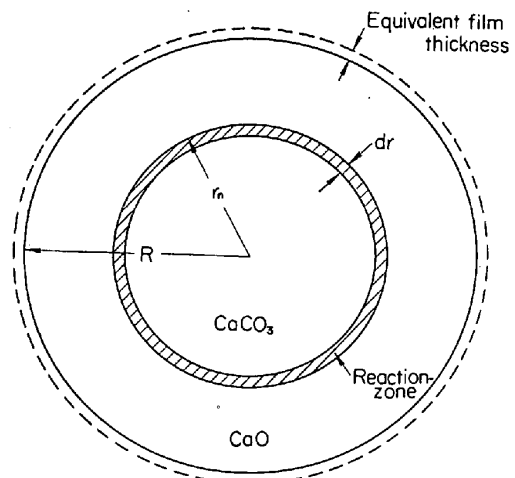


Fig. 2. Decomposition scheme for a sphere of CaCO₃.

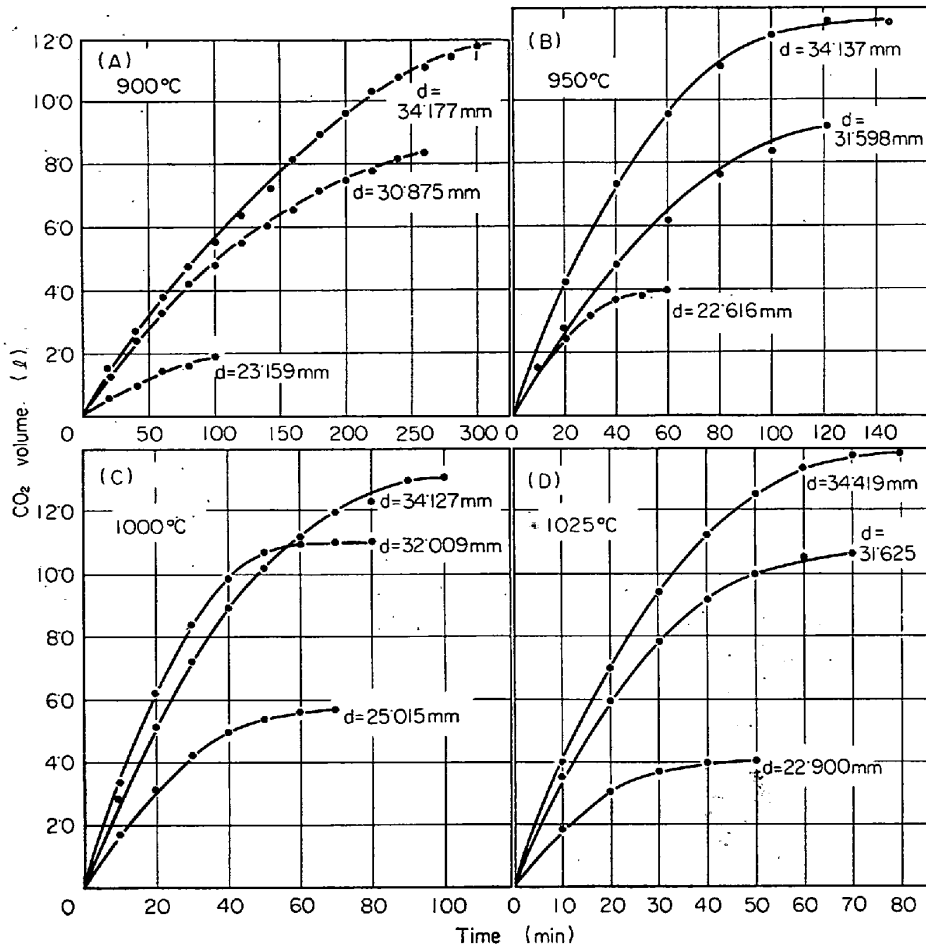


Fig. 3. CO₂ volume produced by thermal decomposition against time curves.

実験前後の試料の重量変化と CO₂ ガス発生量との誤差は大体 7% ぐらいであった。

CaCO₃よりCO₂が発生を開始する時すなわち CaCO₃の分解はグラフでは t=0 で開始しているが実際には試料装入して数分経過して CO₂ ガスが発生し始める。これは常温の試料を高温のガスの流れの中に装入した場合試料の表面と雰囲気との間に境界層を生じ、この層を通して熱が伝わり試料の表面が分解温度に達するのに数分要するものと考え、この境界層は試料の直径が大なるほど厚く、したがって分解開始までの時間が長い。また高温なほど境界層を熱が伝わる時間が短いため分解開始までの時間が短くなる。

なおグラフは外そうして横軸との交点を分解開始時刻 t=0 としている。

Fig. 4 は反応帯が中心に向かって進んでいく速度すなわち浸透速度・時間曲線である。これから実験温度にかかわらず一定速度で反応帯が中心に向かって進んでいることが分る。また高温なほど浸透速度が速くなっている。

いまある時間内で分解した石灰石の重量を dW とすると、dW は次式のようなになる。

$$dW = -\rho \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$$

したがって単位時間あたりの分解量は、

$$\frac{dW}{dt} = -\rho \cdot 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

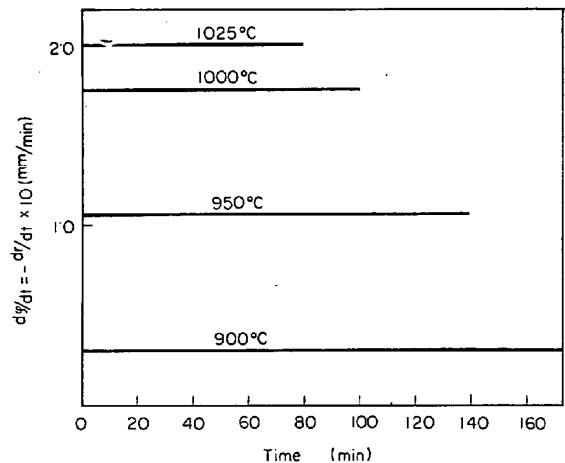


Fig. 4. Penetration rate against time curves.

で与えられる。実験結果 Fig. 4 より $-dr/dt = \text{一定}$ であるから $dW/dt = kr^2$ となり dW/dt は半径の 2 乗に比例して減少していくことになる。

4. 結 言

直径 25~35 mm の球形の石灰石の試料を用いて 900, 950, 1000, 1025°C の実験温度で熱分解の実験を行なった。carrier gas に CO₂ ガスを用い、反応炉前後の流量の読み之差をもつて石灰石の熱分解により発生した CO₂

ガス量とした。分解が外表面より起こり球殻状に中心に向かって進んでいくと考えることにより次のようなことがわかった。

(1) 反応帯が中心に向かって進んでいく速度すなわち浸透速度は一定である。

(2) この熱分解が伝熱に基づくものとして解析したが実験結果と合わなかった。

文 献

1) G. NARSIMHAN: Chemical Engineering Science, 16 (1961) 7 to 20

622.341.1:669.094.1
 889.162.263.23

(48) 固体カーボン共存時における鉄鉱石の $H_2 + CO + N_2$ ガスによる還元について

九州大学工学部

工博 八木貞之助・○桑野 祿郎

八幡製鉄戸畑製鉄所 井本 達夫

On the Reduction of the Ore that Coexists with Solid Carbon by $H_2 + CO + N_2$ Mixed Gas

Dr. Teinosuke YAGI, Rokuro KUWANO and Tatuo IMOTO

1. 緒 言

前報りにおいて、 $900^{\circ}C$ 以下の還元温度で、還元ガス中の H_2 , CO の組成を変えて還元を行ない、還元ガスへの H_2 添加の影響や効果などについて検討し報告したが、溶鉱炉内における還元反応はさらに高温においても活発に行なわれ低温の場合とことなり共存するコークスなどの固体還元剤が反応に関与してくるので炉内反応は複雑になってくるものと考えられる。

そこで今回は底部に細孔を多数もつ黒鉛ルツボをもちいて、鉱石とコークスを混合した試料を種々の組成の $H_2 + CO + N_2$ 混合ガスで還元を行ない、固体カーボンが共存する場合に $(H_2 + CO)$ 組成の変化が鉄鉱石還元にどのような影響をあたえるかを調べた。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験装置は前報りと同じ装置を使用した。本実験では実験温度が高いため Fig. 1 に示すように反応管はアルミナ管を使い、試料は内径 20 mm、高さ 30 mm で底部に多数の細孔をもつ黒鉛製ルツボに入れ、還元ガスが全部細孔を通り試料層を通過するようにした。

2.2 方法

鉱石は前報りと同じアフリカ産ヘマタイトを用い、固体カーボンとして黒鉛ルツボおよびコークスを用いた。コークスは製鉄用コークスを $2.8 \sim 1.0$ mm に粉砕し乾燥したものを鉱石 4 g に対し 1 g の割合で混合して実験に使用した。

本実験においては固体還元剤が加えられているので昇温速度を一定にすることが必要で、 N_2 を通じながら毎分 $20^{\circ}C$ で昇温し、実験温度に達してから 5 min 間保持後 N_2 を還元ガスに切替え還元を開始した。還元ガス

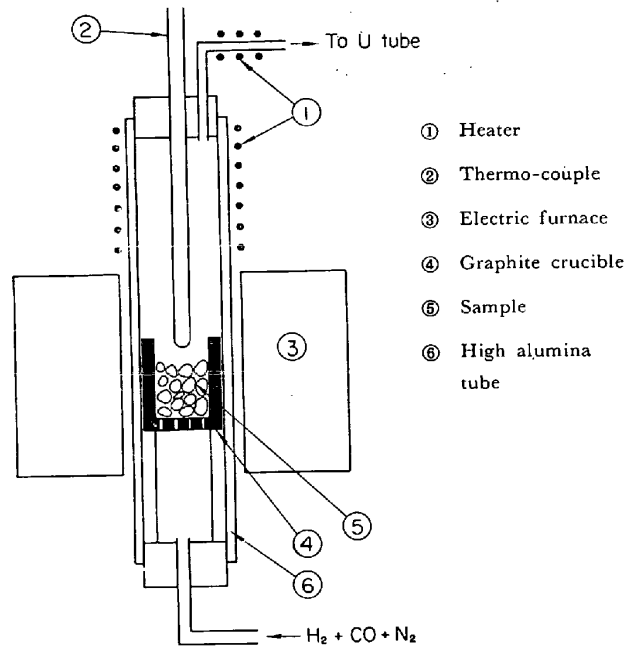
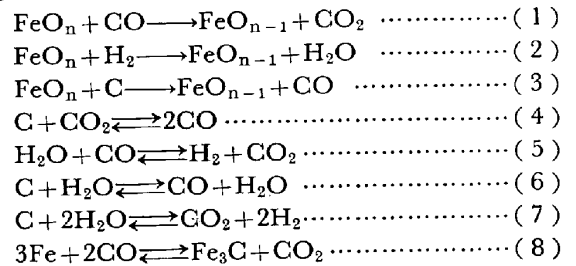


Fig. 1. Reduction apparatus.

流量 300 ml/min とし 90 min 間還元を行ない、この間 10 min ごとに H_2O および CO_2 の定量を行ない同時にガスメーターによりガスの流入、流出量を測定した。

2.3 条件および計算

還元ガス組成は N_2 50% 一定とし、 H_2 を 0, 2, 5, 10, 15% に変え、残りを CO とし、おのおのについて還元温度 $900, 1000, 1100, 1200^{\circ}C$ で還元を行なった。つぎに炉内における反応を列挙すると次のものが考えられる。



これらの反応の前後における各ガスの物質収支から還元により奪われた O_2 量 W を計算すると次式で示される。

$$W = (\Delta CO_2 + \Delta H_2O + \Delta V) \times 16/22.4 \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 $\Delta CO_2, \Delta H_2O = CO_2, H_2O$ 容積変化量

$\Delta V =$ 還元ガス容積変化量

ゆえに鉱石中の全酸素量を W_0 とすると還元率 R は次式であらわされる。

$$R = W/W_0 \times 100(\%) \dots\dots\dots (10)$$

なお上式により求めた還元率と、化学分析より求めた還元率は 3% 以内で一致した。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に還元曲線の 1 例として (a) CO 50%, N_2 50%, および (b) CO 40%, H_2 10%, N_2 50% の場合を示す。