

.....
技術資料

UDC 669.046.464 : 622.341.1-188

鉄 鉱 石 の 流 動 層 還 元 に つ い て *

近 藤 真 一**

Fluidized Bed Reduction of Iron Ore

Shin-ichi KONDO

1. 結 言

原料炭価格・需給の見通し、エネルギー問題、さらには環境問題もからんで、還元鉄に対する関心が内外で高まっていることは周知のとおりである。一方、UHP方式の発達により電気炉の生産性が著しく向上し、また還元ペレットの連続装入溶解技術が開発され、還元ペレット電気炉精錬の経済性が高まってきたので、還元鉄-電気炉方式が高炉-転炉に代わるべき将来の製鉄プロセスとして注目を集めている。

還元鉄製造プロセスを大別すれば、ロータリーキルン法、シャフト炉法および流動層法の三者となるが、前二者の方が実現性の高いものとして先行している感じで、おのおのすでに商用プラントが稼動している。流動層法については、Orinoco mining Co. (U. S. Steel 社の子会社) が、U. S. Steel 社の Nu-Iron 法にもとづく 100 万 t/year のプラントを、ヴェネズエラにおいて建設し実稼動に入っている。本プラントは 3 系列よりなり、流動炉 1 基の処理能力は約 1 000 t/day である。約 2 t/day のパイロットプラントから、一挙にこの大きさまでスケールアップを行なつた技術的自信と決断には、敬意を表せざるを得ない。

約 10 年前の全世界的ないわゆる直接製鉄研究ブーム時代には、H-Iron 法・Nu-Iron 法・FIOR 法などの流動層還元プロセスが研究の花形であつた。著者らも机上実験から約 1 t/day のパイロットプラント運転にいたる、一連の研究に従事したのであるが、わが国における高炉-転炉プロセスの驚異的な発展のまゝに、それ以上の開発工業化は見送らざるを得なかつた。しかし今や本格的な直接製鉄実用化の時代を迎え、流動層還元をもう一度見直して、その得失・問題点を考えてみるのも意義あることと思ひ、著者らの微の生えかけた未発表データも交え、あえて拙稿を寄せる次第である。

2. 流動層の特性とその応用

流動層については多くの成書^{1)~5)}があり、いまさら流動層そのものについて説明を加える必要はないと思うが

その特長と応用について簡単に述べる。

容器内に粉粒体をいれ、下から多孔板のような適当な整流装置を介して流体を送り込むと、流速の比較的低い間は、流体は粒子の間の空隙を通つて上昇し、粒子層は静止したままである。ガス系流動層で通常用いられる程度の比較的小さい粒子では、その際に生ずる粒子層上下の圧力差はほぼ流速に比例する。流速を徐々に上げ、粒子層の上下の圧力差が単位断面積当たりの粒子層重量を支える値に達すると、粒子層は膨脹し各粒子の運動が始まる。この状態が流動化開始状態である。さらに流速を上げれば、粒子の運動はますます激しさを増し、全体が混合攪拌されるようになる。流動化状態にはいれば、粒子層上下の圧力差は流速にかかわらずほぼ一定となる。それゆゑ圧力差は、流動層を運転する際に、粒子滞留量を知るための有用な検出手段として役立つ。

液体-固体系の流動層では、各粒子が比較的均一に分散して運動する状態を示すが、工業的に多く用いられる気体-固体系流動層では、粒子濃度が密な連続相と気泡とからなり、層内が均一でないのが普通である。反応の面から見れば、もちろん前者の方がすぐれているわけで、気体-固体系流動層での気体の接触効率向上が大きな課題であり、多くの研究がなされている。

流動層の反応装置としての特性を、要因別にくわしく比較検討した表が国井の著書¹⁾に記載されているが、簡単に述べれば下記の通りである。

長 所:

- i) 固体の比表面積が大きいので反応速度がはやい。
- ii) 流体と粉体および器壁との伝熱係数が大きいので、流動層内の温度を均一に保つことができ、温度制御は容易である。
- iii) 触媒の劣化がはげしい反応において、運転を中止することなく触媒の交換・再生が行なえる。
- iv) 粉体を液体のように取り扱うことができるので、大量処理・連続操作がやりやすく、自動制御方式の採用

* 昭和49年2月9日受付(依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

が容易である。

v) 流動層内の粒子は完全混合に近いので、固体を反応させる場合には製品の均一性がよく、連続操作における品質管理が容易である。

短 所:

i) 粉体がガスとともに系外に飛び出しやすい。

ii) ガスは前述のように気泡のかたちで吹き抜けるため、ガス側の高反応率を得ることがむずかしい。

iii) 粉体側についていえば、完全混合のため反応効率が低下する。

iv) 流動層内の温度均一性は、裏返せば高温反応の場合の熱回収不十分となる。

v) 粉体による装置・配管の摩耗が大きい。

vi) 粉体の凝集・付着の問題から、反応条件に制約をうる。

以上の短所のうち、ii) iii) iv) は流動層を多段化することによりかなり改善されるが、ii) は固-気系流動層の本質に関する問題として、学術的研究の中心となっている。

流動層反応器が大規模な工業的装置として採用されたのは、1926年ドイツ I. G. 社の Leuna 工場における、Winkler ガス発生炉を嚆矢とする。このプロセスは、粉炭を流動化状態において空気または酸素で燃焼し、同時に水蒸気を吹き込み、水性ガス反応により $\text{CO} + \text{H}_2$ の混合ガスを得る方法である。わが国においても、硫安工場のガス製造法としてかなり広く用いられたが、ガス源の石炭系から石油系への転換にともない、逐次姿を消していった。

しかし、現代の石油工業・化学工業における流動層反応器の大きな発展の端緒を開いたのは、燈軽油の接触分解プロセスである。第2次世界大戦当時、航空機用高オクタン価ガソリンの需要が激増し、その大量生産方式として、Standard Oil Development Co. が流動層触媒による燈軽油接触分解プロセスを開発し、その第1号プラントが1942年に Baton Rouge, La. で運転開始した。これが今日の F. C. C. (Fluid Catalytic Cracking) プロセスの工業設備のはじまりであり、現在では10万 barrel/day 以上の大型のものもある。燈軽油の接触分解はアルミナ系触媒を用いて行なうが、吸熱反応であり、また析出カーボンで触媒表面が覆われてたちまち劣化するので、F. C. C. プロセスでは図1のように分解反応を行なう反応塔と、触媒上の析出カーボンを燃焼する再生塔との2個の流動層を組み合わせ、その間で触媒を循環させながら操業する。図中の太線が触媒循環径路である。触媒循環量から見れば、3万 barrel/day 程度の比較的小さな装置でも、2000~1500 t/hr というすこぶる大量の粉体を処理している。

F. C. C. に端を発し、流動接触改質・ナフサ熱分解・重質油の流動コーキングなど、石油工業・石油化学工業

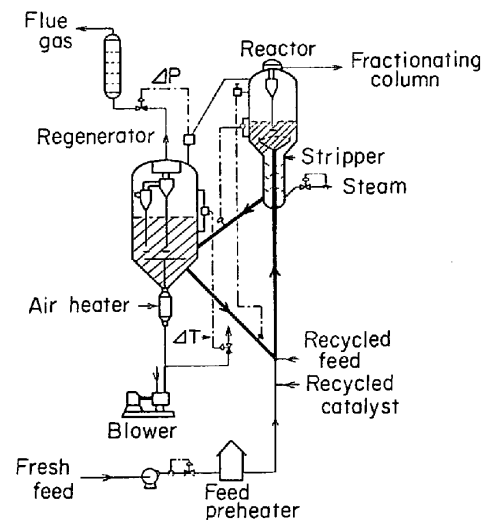


図1 FCC 装置フローシート (UOP方式)

の面への応用分野が開かれた。また前述の流動層の特性を利用して、大きな発熱をとまなう反応を一定温度に制御する必要のある場合に、この反応形式が利用されている。すなわち、エチレンの空気酸化によるエチレンオキサライドの製造、ナフタレンまたはキシレンの空気酸化によるフタル酸製造などがその例である。

一方、金属製錬に利用された例のうち、現在工業的に重要なものは硫化鈹の焙焼である。この場合は硫化鈹中のイオウの酸化熱が熱源となるので、常温空気を吹き込んで流動させるが、原鈹をスラリーのかたちで供給し、水の蒸発熱により反応温度を制御する方法が一般にとられている。これも流動層内の温度均一性を巧みに利用したものといえよう。

3. 鉄鈹石流動層還元プロセスの展望

鉄鈹石を流動層で還元しようという試みについては、1941年 MIT の W. K. Lewis 教授の特許取得以来、数多くの研究がなされ、種々のプロセスが提唱された⁶⁾⁷⁾。これらのうち、現在までにかかなりの規模のパイロットプラント実験が行なわれたものを取り上げて表1に掲げた。ただし、選鈹を目的とした磁化焙焼プロセスは除外してある。

3.1 H-Iron 法^{8)~12)}

1950年代から60年代初頭にかけて、流動層還元プロセス開発に最も活躍したのは、この H-Iron 法であった。1940年代に Hydro-carbon Research Inc. は、Hydrocol 法と称する流動層を用いた合成ガソリン製造プロセス開発に着手し、それに用いられる活性鉄粉触媒をつくること、この研究の動機となつた。Hydrocol 法の開発は失敗に終り、この研究にも数年のブランクがあつたが、その後鉄鈹石還元プロセスとしての見通しを得て、1953年以後 Bethlehem Steel Corp. と共同で H-Iron 法開発に進んだ。工業化のためのパイロットプ

表 1 主要流動層還元プロセス一覧

プロセス名	H-Iron	八幡東研	Nu-Iron (HIB)	FIOR	ERL	Novalfer Onia	Stelling	CO-C-Eisen	
開発者	Hydrocarbon Research Inc. Bethlehem Steel Corp. (米 国)	八幡製鉄 K.K. (日 本)	U. S. Steel Corp. (米 国)	Esso Research & Engineering Co. (米 国)	Esso Research & Engineering Co. Arthur D. Little Inc. (米 国)	Office National des Industries de l'azote (フランス)	Stora Kopparbergs Bergslags A/B (スウェーデン)	Phoenix Rheinrohr A. G. (西ドイツ)	
還元ガス	H ₂ (循環)	H ₂ (循環)	H ₂ (循環) ...Nu H ₂ +CO+CO ₂ (非循環) HIB	H ₂ +CO? (循環?)	H ₂ +CO+N ₂ (非循環)	H ₂ (循環)	CO(H ₂ 30%以下)	CO	
反応温度 (°C)	480	550	700	700~850?	750~900	700~750→550~580の2段階	750→600の2段階	500~600→800~1000の2段階	
反応圧力 (kg/cm ²)	35	2~3	3.5	不明	常 圧	常 圧	常 圧	常 圧	
鉱石供給	回 分	連 続	連 続	連 続	連 続	連 続	連 続	連 続	
還元炉段数	3~4	3	2	不明(多段?)	3	高温炉2, 低温炉2	2	2	
パイロットプラント	内 径 (cm)	86.5	30	42	不明	30 (最上段のみ45)	上段180 (高温炉) 下段165 (低温炉は高温炉より小)	35.5	約 100
	容 量 (t/day)	10	1	2	5	不明	10~15	約 0.1	2~5
	場 所	Trenton, N.J.	川 崎	Chicago, Ill.	Baton Rouge, La.	Cambridge, Mass.	Toulouse	Stockholm	Ruhrort
スケールアップの実績	1. Alan Wood Steel Co. (Conshohocken, Pa.) 50t/day 2. Bethlehem Steel Corp. (Vernon, Cal.) 110t/day	な し	HIB 法として Orinoco Mining Co. (Puerto Ordaz, Venezuela) 100 万 t/year (3系列合計)	Imperial Oil Enterprises Ltd. (Dartmouth, Canada) 300t/day	な し	O.N.I.A. (Joulouse, France) 60t/day	な し	な し	

ラントとして、Trenton, N. J. に内径 34 in. 高さ 30 ft の1段流動層反応器を設置し、またこの炉でつくられた還元成品の製鋼試験は Bethlehem 社で実施された。

最初の実用プラントは、Alan Wood Steel Co. (Conshohocken, Pa.) の 50 t/day のもので、1959 年から操業された。この設備は、ミルスケールあるいは磁選精鉱を原料として、粉末冶金あるいは溶接棒用の鉄粉製造を目的として運転された。著者も 1960 年にこの設備を見学したのであるが、その後運転を中止し、設備は Glid-

den Works (Hammond, Ind.) に移設されたとのことである。還元炉は内径 5.5 ft 高さ 95 ft で、内部は3段の流動層に分かれている。

次のプラントは Bethlehem Steel Cop. の Vernon, Cal. 工場内に建設され、1960 年秋から1年あまり運転された。ここは電気炉を主体とする工場であり、スクラップ事情の悪い米国西海岸地区の鉄源対策が目的の一つであった。この設備に関するくわしい報告はないが、還元炉は内径 6.5 ft 高さ 122.5 ft で、内部は4段の流動

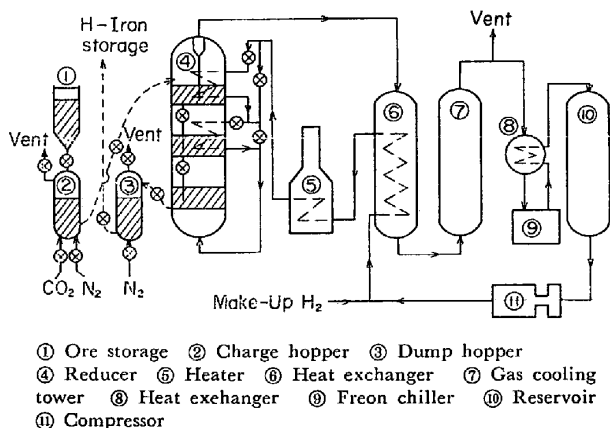


図 2 H-Iron 法フローシート

層からなっており、ヴェネズエラの Cerro Bolivar 鉄石を原料として操業され、予定の 110 t/day を上回る成績が得られたとのことである。成品還元鉄粉は不活性気流中で成型および昇温不活性化された後、電気炉で溶解された。溶解試験のうち数ヒートは、活性鉄粉のまま全装入鉄の 40% まで使用したが、全スクラップ操業の場合とほとんど変わらぬ鉄歩留が得られたと報告している。

Alan Wood の還元設備のプロセスフローは図 2 の通りである。H-Iron 法では、流動層のシンターリングを避けるための低温度域還元と、生産性向上を目的とした高い圧力が、その特色といえる。しかし約 30 kg/cm²G という高圧のため、鉄石を定常的に連続供給排出することが困難で、次のような操業方式をとった。すなわち、一定時間ごとに最下段滞留鉄石を排出したのち、各段の滞留鉄石を逐次 1 段ずつ下におろし、空になった最上段に新鉄石を H₂ による dense phase transport で送り込む。その間還元ガスは下から上に向けて流したままである。このように鉄石に関しては回分操業なので、ガスの利用率は常に変動しており、one pass の H₂ 平均利用率は 5% 程度のかかなり低い値を示している。このことはガス循環設備が大きくなり、動力・ガス加熱用燃料原単位が大きくなるデメリットにつながる。上段・中段流動層には内部に熱交換パイプが設置してあり、反応熱補給と同時に流動状態改善の目的も兼ねており、この考え方は注目に値する。

3.2 八幡東研法^{13)~15)}

八幡製鉄株式会社東京研究所（現在の新日本製鉄株式会社基礎研究所）において、昭和 34 年から 39 年にかけて、かなり大規模な流動層還元の研究を行なった。すなわち、まず粉鉄鉄石還元反応の基礎研究により、使用鉄石銘柄・粒度、還元ガス、反応温度、還元鉄石の不活性化などの諸条件を求め、ついで昭和 35 年から内径 12 cm の還元炉により、連続流動層還元における要因の解明と装置上の問題点解決につとめた。一方これと並行して、粉鉄鉄石流動層の特性把握のため、モデル実験を主体とした化学工学的研究を行ない、スケールアップに役

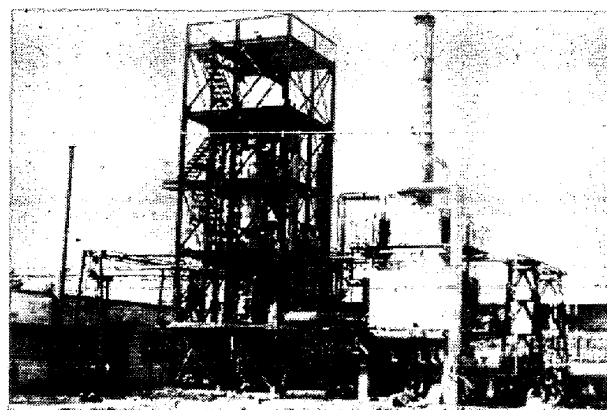
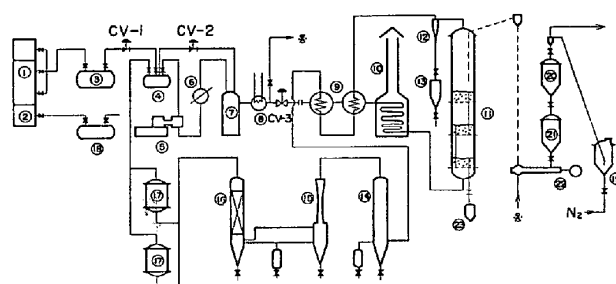


写真 1 八幡東研パイロットプラント



- ① H₂ bomb ② N₂ bomb ③ H₂ tank ④ Recieve tank
- ⑤ Compressor ⑥ Cooler ⑦ Surge tank ⑧ Fleon chiller
- ⑨ Heat exchanger ⑩ Gas heater ⑪ Reactor ⑫ Cyclone
- ⑬ Dust hopper ⑭ Water scrubber ⑮ Venturi scrubber
- ⑯ Packed tower ⑰ Glass filter ⑱ N₂ tank ⑲ Fluxo tank
- ⑳ Ore hopper ㉑ Middle hopper ㉒ Screw feeder
- ㉓ Product bin

図 3 八幡東研法フローシート

立つ幾多の知見が得られた。

これら諸研究の結果を総合して、約 1 t/day の流動層還元試験設備の設計建設を行ない、昭和 37 年 4 月より 38 年 3 月までの間に約 2 週間の連続運転を 6 回、さらに 38 年 10 月より 11 月にかけて、約 2 カ月間の長期連続運転を行なった。その結果、装置の面でさらに改良すべき点は残されているものの、流動層還元プロセス工業化への見通しを立てることができた。

このパイロットプラントの全景を写真 1 に、フローシートを図 3 に示す。実験方法、条件および結果については、著者らの報告¹⁴⁾を参照されたい。これらの試験条件における最大処理能力は、還元率 95% で約 1.1 t/day、還元率 90% で約 1.4 t/day であった。パイロットプラント実験の目的は、先立つて行なわれた 12 cm 連続流動層での実験結果と対照し、スケールアップに関する因子を把握すること、および長期連続運転を通じて、設備上の問題点とその対策を明らかにすることであった。

前者について述べれば、12 cm 連続流動層での数多くの実験を整理した結果、同一構造（流動層段数、整流板構造など）の流動層では、成品の還元率は H₂ 流量 (V_H: Nm³/hr) と成品取り出し速度 (P: kg/hr) との比によ

り一義的にきまり、層内滞留量すなわち流動層高にはほとんど影響されることがわかつていた。(図4) V_H/P には圧力および装置のディメンションの項が含まれていないが、パイロットプラントでは塔径拡大と加圧が行なわれているので、同一の関係が成立するかどうかに興味を持たれた。

その結果は図-5 に示すように3段流動層 H_2 高濃度の場合には、圧力上昇に伴い、 V_H/P の低い側で若干還元率低下が見られるものの、ほとんど12cm流動層の結果と一致している。なお、図中の曲線は12cm3段流動層の結果である。図6は1段流動層実験の結果を示すものであるが、高濃度 H_2 の場合には、12cm流動層とほとんど一致し、塔径および層高の影響は無視できる。しかし10および20% N_2 混合の場合には、同一 V_H/P

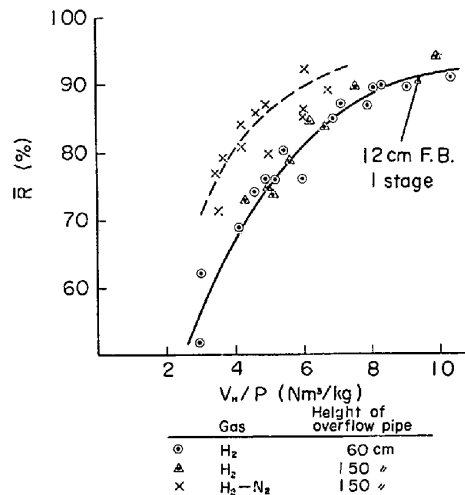


図6 成品還元率と V_H/P (30 cm 1段連続流動層)

に対し還元率は約10%高めになっており、常圧で行なわれた12cm流動層の結果とはやや異なっている。これは N_2 添加と加圧の両者のため流動ガスの密度が高くなり、高い層高でも良好な流動化状態を保つことに帰因すると考えられる。いずれにしても、流動層還元反応装置のスケールアップに当たっては、生産量は $3 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$ 程度の圧力までは H_2 分圧と流動層断面積とに、ほぼ比例すると考えてさしつかえないという結論が得られた。

つぎに設備および操業の面について述べる。初期にはトラブルのため運転を中止せねばならぬこともしばしばあつた。問題の多かつた点として、鉱石中の微粒子飛び出しによる整流板・熱交換器・配管などの閉塞、鉱石の輸送・供給などにおける粉体ハンドリング、配管の摩耗などが挙げられる。整流板の目づまりについては、最初の3回の運転ではいずれも運転開始後10~12日頃から、上段あるいは中段の流動層差圧が整流板の圧損増加ともなつて徐々に上昇し、最終的にはそれに接する1段下の滞留鉱石が、還元ガスに伴われて溢流管を通つて吹き上げられ、運転中止を余儀なくされた。その原因につき詳細に検討し、整流板上のバブルキャップの形状と配置を改良し、このトラブルを克服した。微粉の飛び出しによる配管系、特に熱交換器パイプの閉塞は、反応により生成した水が冷えたところで凝縮し、そこに粉が付着成長することによるものであつた。排ガス系に2次サイクロンを増設したり、本来2基直列にあつた熱交換器を1基バイパスするなどの対策により、2カ月間連続運転を行なうことはできたが、この問題はさらに検討を要することである。

3.3 Nu-Iron 法 (HIB 法)^{16)~18)}

U. S. Steel 社の開発にかかる Nu-Iron 法では、

- i) 還元速度がかなりはやく、
- ii) シンターリングによる流動停止の傾向がそれほど

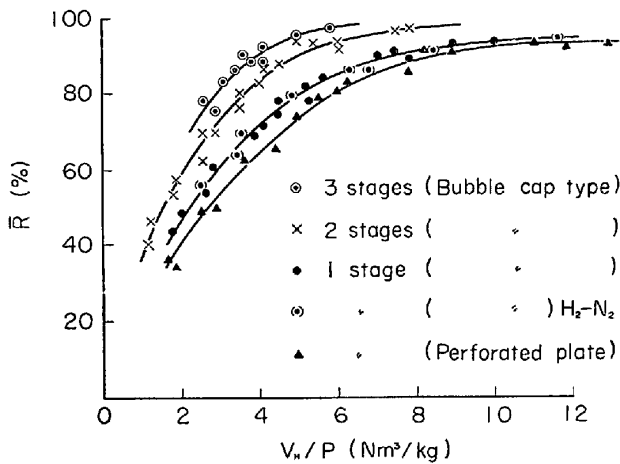


図4 成品還元率と V_H/P (12 cm連続流動層)

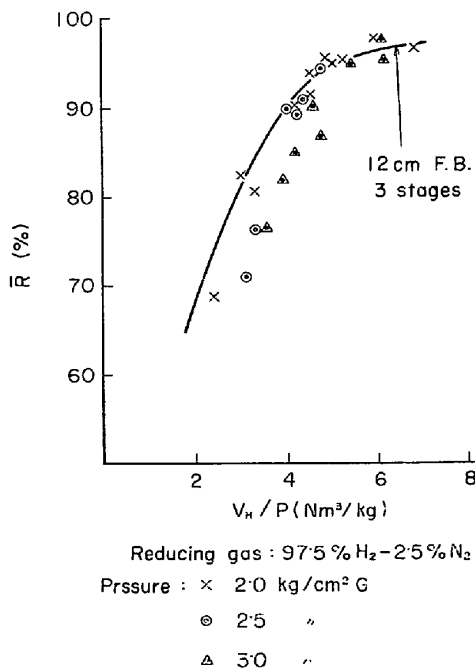


図5 成品還元率と V_H/P (30 cm 3段連続流動層)

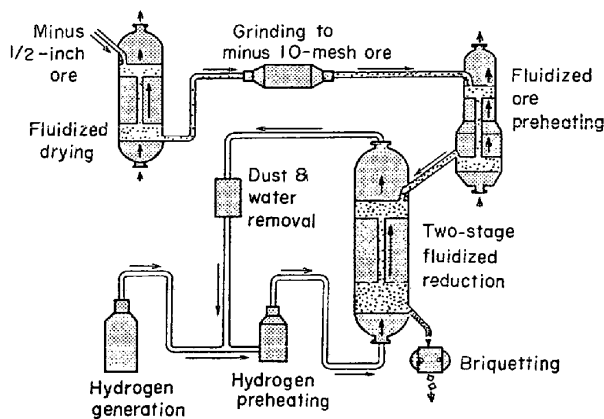


図 7 Nu-Iron 法フローシート¹⁷⁾

著しくなく、

iii) 成品還元鉄粉が発火性でない、ような条件として、 $1200\sim 1400^{\circ}\text{F}$ ($649\sim 760^{\circ}\text{C}$) をえらんでいる。

還元装置は図 7 のような 2 段連続流動層で、それに先立ち粉鉱石を 1600°F (871°C) まで流動層で予熱する。上段還元流動層ではヘマタイトからウスタイトまで還元し、下段でウスタイトから金属鉄までの還元を行なう。South Chicago 工場内に建設されたパイロットプラント還元炉は、内径 $16\frac{1}{2}\text{in.}$ (42cm)、流動層高は上段 5.5ft (168cm) 下段 12ft (366cm) で、反応温度はともに 1300°F の条件で運転された。使用還元ガスは、天然ガスよりつくられた $97\% \text{H}_2$ を、循環ガスに補給添加された約 $85\% \text{H}_2$ である。-10 メッシュのヴェネズエラ鉱石を原料として、処理量約 2t/day (還元率約 90%)、 $97\% \text{H}_2$ 消費量は成品 t あたり 590Nm^3 という成績が報告されている。比較的高温でまた滞留時間を十分長くとつているため、one-pass の H_2 利用率はかなり高い値 ($32\sim 36\%$) を示しているが、生産性はそれほど高くない ($14.5\text{t/m}^2\cdot\text{day}$)。これは 700°C 付近という反応温度が、後述のように、高還元率領域で還元速度が遅くなる温度領域にあることによると思われる。

U. S. Steel 社の子会社 Orinoco Mining Co. がヴェネズエラの Puerto Ordaz に建設した HIB (High Iron Briquette) プラントは、 75% 還元 ($\text{T.Fe} : 86\%$) の高炉用ブリケットを、3 系列合計 100万 t/year 生産する規模である。情報によれば、プロセスはほとんど Nu-Iron 法と同様であり、還元炉は径 6.7m 、高さ 30m とのことである。ただ還元ガス系統が Nu-Iron 法と異なり、天然ガスと水蒸気改質後クエンチして得た $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$ を再加熱して還元炉へ吹き込み、排ガスは還元炉に循環使用せず、ガス改質炉、加熱炉、鉱石予熱炉などの燃料に利用する。還元粉鉱は還元炉からただちにロール型成型機で熱間成型され、ブリケットとなる。還元ガスを循環使用しないので、 CO を H_2 に転化する必要がなく、ガス製造設備は簡略となるが、一方後述のガス加

熱炉での炭素析出を抑えるため、還元ガス中に CO_2 がかなり存在することが必要であり、したがって高還元率成品を得ることが困難となる。しかし、 75% 程度の還元率のため、流動層シンターリングのトラブルは少ないとのことである。

いずれにしても、 2t/day のパイロットプラントから、一挙に $1\text{基 } 1000\text{t/day}$ にスケールアップしたので、このプラントは大きな試験設備とも見られる。それゆえ、操業立ち上がりはかなり多くのトラブルがあつたと聞いているが、それらは早晩克服され、本格的な稼動も近いと思われる。その暁には、ここで得られた技術・経験が、流動層還元法の発展に大きな転機をもたらすことが予想され、その成果は大いに期待される。

3.4 FIOR 法 (ERL 法)^{18)~20)}

世界的な石油会社 Standard Oil 社の研究部門、Esso Research and Engineering Co. により開発されたプロセスで、Fluidized Iron Ore Reduction の頭文字をとつて、FIOR 法と名付けられている。Esso 社は FIOR 法開発以前に、Arthur D. Little Inc. と共同で ERL 法の研究を行なつた。この経緯から、FIOR 法開発に当つては、ERL 法研究で得られた知識が基盤となつたと推察される。

ERL 法の研究は、MIT の Lewis 教授らの指導のもとに、Arthur D. Little 社の研究所で実施され、内径 4in. の 1 段流動層での回分および連続実験を経て、耐火物ライニング非外熱型の内径 30cm 3 段の流動層還元設備をつくり、 1958 年なかばまで運転実験を行なつた。小塔径のため炉体熱損失が大きく、処理量・ガス利用率については満足すべき結果が得られなかつたが、プロセスのスケールアップにはかなりの自信が得られたと伝えられる。

ERL 法では、それぞれ別個に予熱された天然ガスと空気とを、付設されたガス発生炉内で部分酸化して還元ガスをつくり、そのまま還元炉下部に吹込む。還元炉上段では、中段からの排ガスの一部を予熱空気中で部分燃焼し、鉱石を予熱するとともにウスタイトまで予備還元し、中下段で金属鉄までの還元を行なう。還元炉からの排ガスは循環せず、他の熱源として利用する。

Esso 社単独開発の第一段階として、 1962 年 4 月から Baton Rouge, La. で、 5t/day のパイロットプラント実験を開始し、以後 4 年間に $1\sim 2$ カ月の連続運転を含む 24 回の運転が行なわれた。そのパイロットプラントのフローシートなどは一切公表されていないが、同社の持つ流動層反応器に関する広汎な技術を生かして、プロセスの改善・設備の改良が積み重ねられたものと思う。

次の開発段階として、i) スケールアップの因子を明らかにし、ii) 成品使用試験のための大量サンプルを得る目的で、カナダ Dartmouth, Nova Scotia の Imperial Oil Enterprises Ltd. 製油所に隣接して 300t/day の実

用試験設備を建設し、1965年10月より69年にかけて運転された。その結果、工業化の見通しが得られ、150万t/year程度のプラントをGulf Coast地区に建設する計画をたて、成品還元ブリケットの需要調査を全世界にわたって行なつた。この計画は実現に到らなかつたが、最近後述のMc Kee社が中心となつて、ヴェネズエラでの大規模な計画を立案中と伝えられている。

Esso社はこの技術を他社に提供せず、自社で製造し還元成品の販売を行なう方針を維持してきたが、近年McKee社を独占的ライセンサーとして技術を売る方針に変更した。しかし、これまで確立された技術内容については一切公表していないので、数多く出された特許明細書から推察するほかないが、ガス製造工程と還元工程とを巧みに組合わせた高温流動層還元法であるらしく²¹⁾、高温還元の難点であるシンターリングに対しては、MgOなどの高融点酸化物で鉱石表面を皮覆する方法²²⁾が出されている。成品は熱間成型による枕形ブリケット(8.75×6.25×3.75cm³)で、6g/cm³程度の高い密度を有している。そのため、熱伝導度・電気伝導度が高く、また耐候性もかなり良好で、電気炉装入原料としてすぐれた性状を持っているといわれる。

3.5 Novalfer Onia 法²³⁾²⁴⁾

Office National des Industries de L'Azote (Toulouse, France)において研究されたH₂による流動層還元法で、径22cm流動層での実験を経て、1958年には10t/dayのパイロット実験に進んだ。その後、2段流動層還元炉を2基使い、最初の炉において700~750°Cで60~75%まで還元しその成品を一旦200~250°C以下に冷却し、次いで第二の還元炉により、550~580°Cで90~95%まで還元する方式を考案した。

2段還元の理由として、高品位鉱石においては、700°C付近で初期還元速度は速いが、70%付近から表面に生成した金属鉄皮膜のため急激に還元速度が低下する。その段階で冷却すれば皮膜にクラックができ、それを600°C以下の温度が再還元すれば、総合的には最も高効率で高還元率成品が得られるとしている。

1968年にはこの方式で60t/dayのプラントが同所に建設され、1972年まで運転された。その結果に基づき、720t/dayおよび1950t/dayの場合の設計が報告されている。

3.6 Stelling法²⁵⁾ CO-C-Eisen 法²⁶⁾

両者はCOを還元剤として用いる点で共通している。

前者は、710°C以下ではFeOとCOとの反応生成物として、Fe₃C(セメントタイト)の方が熱力学的に金属鉄よりも安定であり、セメントタイトは高温でもシンターし難いことを利用している。内径35.5cm高さ2.5mの流動層での研究から、鉱石を約900°Cに予熱し、上段750°C・下段600°Cの2段流動層で還元し、還元率87%の成品を得ている。ガスの循環再生系統はWiberg

法に準じて行なう。しかし、Stellingの報告からみると反応速度が遅いので、生産性はかなり低いようである。

後者では流動層還元を500~600°Cで行ない、そのとき炭素析出反応により生成したCとともに、次段階で750~900°Cに加熱して、高還元率成品を得る方法がとられている。常温の新COと第二段階で生成されるガスを混ぜて、第一段階の流動層に供給すれば、COの炭素析出反応は大きな発熱をとまうので、流動層温度が維持でき、ガス予熱を必要としないことが本法のメリットとされている。また、このようにして鉄鉱石表面あるいは気孔中に析出したCは、反応性がきわめて高いので、比較的低温度で第二段階が進行することも、もう一つの特長として挙げられている。Phoenix Rheinrohr社で、径約1m高さ約6mの流動層パイロットプラント(2~5t/day)を建設中という情報もあつたが、その後の報告はなく、研究は中止されたものと思う。

これらCOを利用したプロセスについて、共通していることは、COによる還元反応速度がH₂に比し遅く、析出炭素のキャリアオーバー(Carry over)が問題であり、特にCO-C-Eisen法では、鉱石の付着炭素量を制御することがきわめて困難と思われる。

4. 低温流動層還元と高温流動層還元

前章に紹介した各プロセスは、その反応温度から低温および高温流動層還元の両者に大別される。低温と高温とのさかいをどこにするかについては、種々意見もあるが、著者は酸化鉄還元機構の相違、すなわち、マグネタイトから直接金属鉄になるか、あるいはウスタイトを経て金属鉄になるかにより、600°C(正確には573°C)を境界と考えている。以下、還元ガス組成・還元速度・ガス利用率などにつき、両者を対比しながら述べる。なお、高温流動層還元の最大の問題点である流動層のシンターリングについては、章を改めて論述する。

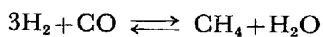
4.1 還元ガス組成

鉄鉱石還元で使用されるガスとして、H₂、COあるいは両者の混合ガスが挙げられる。H₂は各温度領域において還元反応速度が速く、副反応をとまわず、また排ガスから冷却により反応生成物のH₂Oを簡単に除去しうるため、循環使用が容易であり、さらに毒性がない点など、全般的に見て最も使いやすい還元剤である。しかしH₂での還元は、ヘマタイトからFe1tを得るのに約21万kcalの吸熱反応であるので、反応温度の維持に問題がある。

COでの流動層還元として、前述のStelling法やCO-C-Eisen法などが提唱されたが、周知のように、400~600°Cの温度領域では炭素析出反応がすこぶる活発であり、しかもこの反応は金属鉄が触媒となるので、流動層内で微粉の煤が多量に発生し、操業上のトラブルの原因となる。著者らの流動層での実験結果²⁷⁾によれば、500

～550°C では金属鉄生成のはじまる還元率，すなわち30%前後から，還元反応は進行せず，炭素析出反応のみが進行することが示されている。高温領域では炭素析出は少なくなるが，反応速度は H₂ に比しおそく，また反応生成物 CO₂ の除去は H₂O よりはるかに厄介であり，脱 CO₂ 後のガスの再加熱にあたって，加熱管内での炭素析出のトラブルもあるので，還元ガスの循環使用には問題がある。しかし CO による還元反応は，前記 H₂ の場合とは反対に，Fe-t あたり約6万 kcal の発熱なので，反応温度維持の面からは有利である。

CO と H₂ の混合ガスの場合，低温度域では，



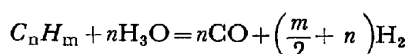
の平衡は右に進み，しかもこの反応は還元鉄が触媒となるので，H₂ を浪費するのみならず，生成する H₂O は還元反応を阻害する。なおメタンそのものは還元反応には不活性である。以上の理由から，低温度域の還元には，できるだけ CO の少ない H₂ を使わなければならない。H-Iron の Vernon での試験結果¹²⁾でも，還元炉入口ガス中の CO が約 0.34% (make-up ガスで 3.4%) の場合成品還元率は 91% であつたが，CO のないガスでは同一操業条件で 97% の還元率が得られたと報告されている。

高温領域ではメタン生成の傾向は少なくなり，上記のトラブルからは免れうるが，やはり排ガスからの CO₂ 除去およびガス加熱炉での炭素析出の問題はあり，循環使用に際してのプロセシ的な工夫が必要であろう。U. S. Steel 社での Nu-Iron 法パイロットプラントでは，当初，天然ガスから水蒸気改質・冷却脱水・脱 CO₂ により得られた，H₂-CO 混合ガスを使用した，たちまちガス加熱炉パイプが析出炭素で閉塞し実験不能となり，あとからシフトコンバーターを追加して，純 H₂ 還元に切り換えたと伝えられている。既述のように，同社のヴェネズエラにおける HIB プラントでは，天然ガスから水蒸気改質により得たガスを，脱 CO₂ を行なわず冷却脱水だけして再加熱し，還元炉排ガスは循環使用せぬ方式をとっているが，その理由は上記の加熱炉での炭素析出がおもなものであろう。

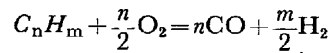
メタンは前述のように低温度域での還元能力はない。田中²⁸⁾によれば，800°C 以下ではほとんど還元は起こらず，850°C でも還元は僅かであるが，900°C では還元率40%付近から急激に反応が進行し，還元率の上昇とともに析出炭素量が増加する。これは，生成した還元鉄がメタン分解の触媒となるためと考えられている。

工業的に還元ガスを得る実用的なプロセスとして，炭化水素の水蒸気改質法と部分酸化法とが挙げられる。

前者は，



後者は，



の反応式により進行するが，式から明らかなように，原料炭化水素モル当たりの還元ガス発生量は前者の方が多し。前者では，原料炭化水素として天然ガスあるいは軽質ナフサに限られ，また触媒を使用する関係から，S 含有量に対する制約がきびしいというデメリットはあるが，近年 1000 t/day のアンモニアプラント (H₂ 使用量 210 万 Nm³/day)，あるいは 40 000 Barrel/day の重油直接脱硫装置 (H₂ 使用量約 100 万 Nm³/day) のような大型水素製造設備には，もつばら水蒸気改質法が用いられている。一方部分酸化法では，新日鉄広畑高炉での変成ガスシャフト吹込み²⁹⁾に見られるように，変成ガスの顕熱も利用しうるメリットがある。最近米国の Lummus 社，Kellogg 社³⁰⁾などで，過剰水蒸気が少なく，改質炉出口組成で H₂+CO が 95% にも達する，新しい天然ガスの水蒸気改質法が開発されたと伝えられているが，この場合には発生ガスの顕熱を直接的に還元炉へ利用可能となるので，大いに注目すべきものと思われる。

4.2 還元速度

一般に温度が高くなれば化学反応速度が大きくなるのが常識であるが，鉄鉱石還元の場合は化学反応のみで律速されないため，一概にそうはいえない。Edström の塊鉄石における研究³¹⁾で，600～700°C での還元速度の極端な低下が示されており，ペレットなどについても同様な結果が多く報告されている。流動層に使用される程度の粉鉄石について，著者らの行なつた固定層微分反応器による実験結果も，図 8 に示すように，同じ傾向をあらわしている。すなわち，500°C では初期反応速度は遅いが，反応は結晶粒を単位とした topochemical 型で進行し，100% 還元容易に達する。反応温度が上昇するにしたがつて初期還元速度は速くなるが，ある程度還元が進行すると速度にクニックを生じ，なかなか高還元率になりにくい。この傾向は 700°C 付近で最も顕著である。

流動層での実験結果について述べれば，FEINMAN³¹⁾は回分流動層により，ヴェネズエラ粉鉄石をウスタイトま

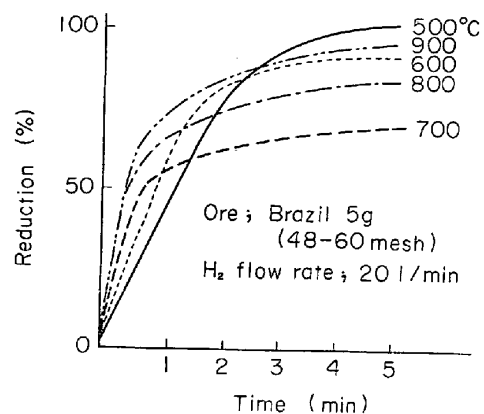


図 8 微分固定層による粉鉄鉱石の H₂ 還元

で予備還元したものにつき、温度と還元速度との関係を検討している。その結果によれば、1000°F (538°C) では100%近くまで順調に還元が進行するが、1300°F (704°C) では80%付近から還元速度が低下し、90%以上の還元率はなかなか得がたいことが示されている。またCAMBON²³⁾は同じく回分流動層実験により、高品位ヘマタイト (Mauritania, T. Fe 69%) では同様の結果を得たが、脈石の多い低品位ヘマタイト (Quenza, T. Fe 56%) では、高温ほど速い速度で100%近くまで還元が進行したと報告している。

これらの事実は、鉱石表層部に生成した還元鉄のシンターにより、内部へのガス拡散が妨げられることに基因すると考えられ、脈石の細かく分散している鉱石 (低品位ヘマタイト、リモナイトなど) では、還元鉄のシンターが脈石により阻害されるため、上記の還元率頭打ち現象が起こりにくいと説明されよう。800°Cをこえる温度では、還元鉄相内の拡散速度が速くなり、頭打ち傾向が少なくなる。それゆえ高還元率成品を得ようとするれば、Cambon²³⁾も指摘しているように、550°C付近か800°C以上かいずれかの温度領域が適当と思われる。しかし低温度領域 H₂還元では、還元反応過程で H₂Oの吸着による反応阻害作用があり、ガス中の H₂O濃度が高まると、高還元度での反応速度が急激に低下するので注意を要する³³⁾³⁴⁾。

4.3 ガス利用率

ガス還元プロセスにおける one-pass のガス利用率は、単位成品量あたりのガス流量、すなわちガス吹込動力およびガス加熱エネルギー原単位を左右する重要な因子である。さらに実際の操業では、循環ガス中に蓄積される不活性ガスを除去するために、常に一部のガスを系外に放出せねばならぬので、ガス使用率が低いことは不活性ガスとともに系外に去る還元ガス量が多くなり、還元ガス原単位そのものを大きくする結果となる。

このように、one-pass ガス利用率は経済面から重要な意義を持つものであるが、まず熱力学的平衡から見た限界ガス利用率を、Rist らの高炉操業線図³⁰⁾と同様な、酸素交換操作線図を用いて考察してみよう。図9において、装入原料鉱石は Fe₂O₃ すなわち O/Fe=1.5、成品還元率は100%すなわち O/Fe=0とし、一方、入口ガス組成は100% H₂の場合を想定してみる。還元反応平衡から金属鉄-ウスタイト平衡に相当するW点、マグネタイト-ウスタイト平衡に相当するM点 (低温度域では金属鉄-マグネタイトの平衡) が、温度に応じて決定される。W点・M点を越えてガス利用率を上げるとは理論的に不可能であるから、550°Cの場合は直線a、800°Cの場合には直線bより左側に操作線が引かれる。したがって H₂の限界利用率は、それぞれ約24%および約48%となる。しかし流動層の場合、鉱石は完全混合、ガスはピストン流であると仮定すれば、1段流動

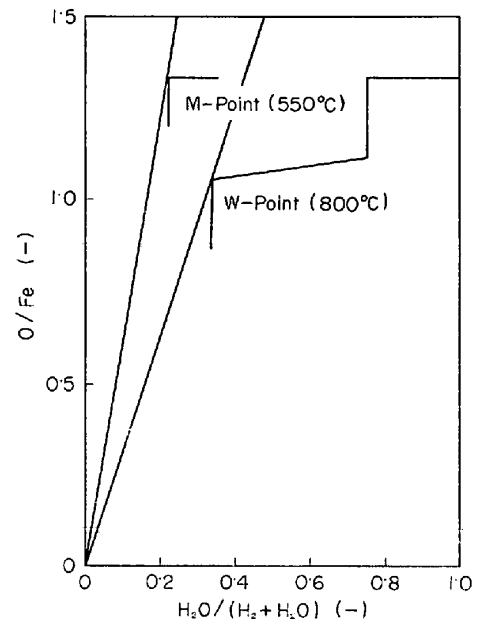


図9 還元操作線図

層では、550°Cの場合M点ガス濃度 (約22% H₂O)、800°Cの場合W点の濃度 (約34% H₂O) でガス利用率が制約される。図から明らかなように、800°Cの方が550°Cよりも限界ガス利用率ははるかに高いが、流動層を多段化し、ウスタイトまでの還元と金属鉄への還元を分離することにより、その効果をさらに発揮できる。Nu-Iron法では、この見解により高いガス利用率を得ている。

以上は平衡の見地から見たガス利用率であるが、実際問題としては反応速度の影響が大きい。すなわち前述のように、700°C付近では還元速度の頭打ち現象があるので、高還元率成品を得ようとするればガス利用率は悪くなる。著者らが12cm 1段連続流動層で行なった実験結果を、還元率と V_H/P [V_H : H₂流量 (Nm³/hr), P : 成品取出し速度 (kg/hr)] でプロットしたのが図10である。この図から明らかなように、700あるいは740°Cでは、成品還元率60~70%までは550°Cにくらべてガス利用率が高いが、そのあたりで頭打ちとなり、ガス量

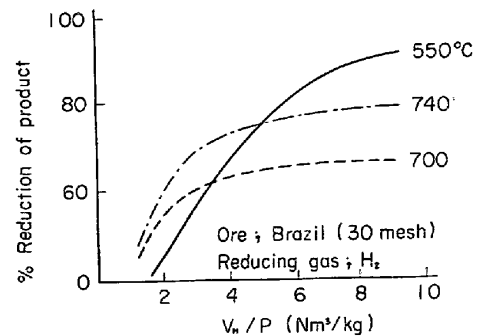


図10 成品還元率と V_H/P との関係に及ぼす温度の影響 (12cm 1段流動層)

を増しても高還元率成品を得難いことを示している。

3章で述べた各プロセスでのガス利用率を見ると、低温型の H-Iron 法および八幡東研法では、それぞれ 5% および 10~12% であり、高温型の Nu-Iron 法の 30% 以上とくらべてかなり差がある。H-Iron 法では、反応温度が低く平衡面から不利な上、鉱石側については回分的な操業なので、平均ガス利用率は特に低い。八幡東研法でのガス利用率は平衡限界値の約 50% であるが、Nu-Iron 法の場合には 80% 程度となつている。これは後者では反応塔径に比しきわめて高い層高で、十分な滞留時間をとつていることによると考えられる。その反面、鉱石の流動はスラッキング状態 (Slugging)* なので、ガス流速が制約され、ガス利用率が良好なわりに単位断面積あたりの生産性があまり高くない。

4.4 還元鉄粉の再酸化性

流動層還元に限らぬことではあるが、低温度域で還元された鉄は再酸化に対しきわめて活性である。粉鉱石の還元ではこの性質が顕著にあらわれ、 H_2 あるいは不活性気流中で常温まで冷却されたものを、大気中に取り出すとたちまち発熱し、全体が赤熱状態となり再酸化される。このことは成品還元率の低下による損失に加えて、実操業での作業安全性の面から重大な問題である。

この低温還元鉄粉の活性につき、その原因と防止方法に関する基礎研究が、大蔵ら³⁶⁾により行なわれている。大蔵らは X 線回折・吸着法による比表面積測定などの結果から、低温還元金属鉄には格子欠陥が多く、また還元過程に生ずる亀裂・空孔による比表面積の増大があり、それらにともなう表面エネルギーの増加が、はげしい再酸化性の原因としている。それゆえその対策として、低温還元鉄粉は 680°C 以上に再加熱することにより、非発火性となしうることを述べている。

発火性の還元鉄粉を不活性化する工業的な方法として前述のように還元性あるいは不活性雰囲気中で、熱処理を行なう方式がとられている。すなわち H-Iron 法では、粉末冶金用鉄粉を得る目的には、平皿に入れた活性鉄粉を、roller-hearth 付きのトンネル炉で H_2 気流中 2100°F (1150°C) まで加熱不活性化し、焼結したものを粉碎・粒度調整している¹¹⁾。また電炉溶製原料としては、活性鉄粉を不活性気流中で成型および昇温 (約 900°C) して、不活性化を行なっている¹²⁾。

しかしこれらの方法では、加熱処理までの全工程を、外気から遮断された系内で行なわねばならぬので、実操業面からはすこぶる不便である。著者らは偶然の機会から、微量の O_2 により活性鉄粉が不活性化される事実を発見³⁷⁾、それを発展させて、きわめて簡便な不活性化法を開発した。この方法の原理は、還元鉄粉表層部の活

性点を低温で再酸化することにより、内部への O_2 の侵入を防ぐことである。この場合、不活性化に起因する還元率低下は 1.1~1.3% 程度にとどめられる。 O_2 吸収量は温度とともに増加し、130~160°C 以上では連鎖反応的な発火性の再酸化となるので、本法を実施するためには有効な冷却が必要である。流動層はその特性として、滞留粒子の混合がよく行なわれ局部的な熱の蓄積が少なく、また壁との伝熱係数が大きいので、冷却壁を有する連続流動層がこの目的にかなった装置である³⁸⁾。著者らは前述パイロットプラントの成品処理のため、内径 21 cm 水冷ジャケット付きの連続流動不活性化装置を設置し、400~500 kg/hr の能力で不活性化処理を行なつた。しかしこの方法は発火性のものを非発火性にする程度の不活性化であるから、長期耐酸化性とするためには、さらに別の処理が必要である。

高温還元鉄粉は活性が弱いので、通常発火性ではないが、著者らの実験結果表 2 の例に見られるように、鉱石の種類によつてはなかなか不活性化されにくいものがあるので注意を要する。表中のインド-B・C・D は便宜的に分類したもので、B・C はヘマタイト系、D はリモナイト系である。この表から、全般的にシンターし難い鉱石ほど不活性化され難い傾向が見られ、リモナイト系のインド-D およびゴアはとくに著しいことがわかる。

Nu-Iron 法や FIOR 法では、高温還元鉄粉を熱間成型することにより、高密度のブリケット (FIOR では 6 g/cm³ 以上) を得ているが、これも再酸化防止に有効である。Brown ら¹⁹⁾は FIOR ブリケットの耐候性につき検討しており、パイルにプラスチックシートをかけるとか、あるいはブリケットをアスファルト系防錆剤に浸漬処理するとかの方法をとれば、野積みでも 4 カ月に 2% 以内程度の再酸化にとどめられると報告している。

4.5 低温法と高温法の総合評価

以上述べたことを総括して、低温法と高温法との比較を表 3 に示す。

表 3 から明らかなように、高温法の方が有利な点が多く、とくに 800°C 以上の高温流動層還元が望ましいといえよう。しかしこの場合には、流動層のシンターリングという致命的な問題があり、この解決が流動層還元プロセス開発の最重要ポイントである。この件に関しては章を改めて述べる。

5. 流動層のシンターリング

5.1 シンターリング現象

流動層のシンターリングは、またスティッキングともよばれているが、いわゆる鉄粉の焼結に比べれば、粉体同志の結合はごく弱いものである。それにもかかわらず、流動層としての粒子の運動状態は不良となり、短時間のうちに流動停止にいたり、そのまま続けられれば、ついには粒子層が強固な焼結体を形成することとなる。図

* 流動層下部で発生した気泡が、上昇しながら集合成長し管断面一杯に広がって、粉体層を塊状のまま押し上げ、泡の崩壊により層が落下する、ピストン状の往復運動を繰返すような流動状態

表 2 シンター開始温度と不活性化最低温度

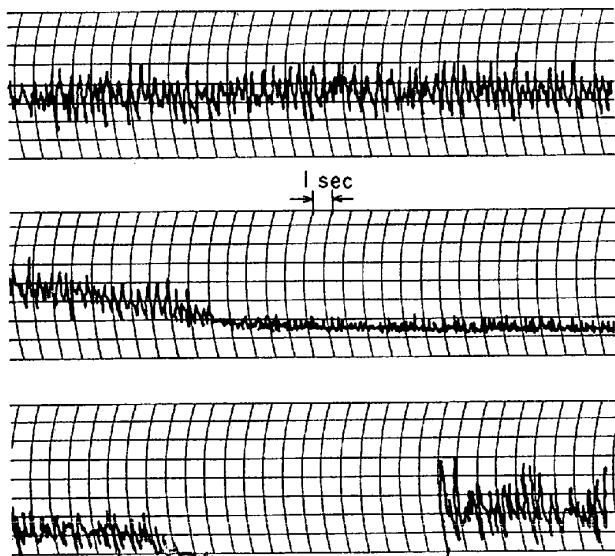
鉍石銘柄	T. Fe (%)	C. W. (%)	シンター開始温度 (°C)	不活性化最低温度 (°C)
ブラジル	69.2	—	685	700
インド-B	59.6	0.62	550	720
マルユナ	63.2	2.32	710	760
インド-C	67.8	1.34	710	785
アドリアニタス	61.7	2.03	600	810
インド-D	63.9	4.38	>800	850
ゴア	54.2	8.90	>850	>900

鉍石粒度: 60~100メッシュ

H₂ 流量: 15 l/min (550°Cにて 77.4cm)

表 3 低温流動層還元と高温流動層還元との比較

項 目	低温流動層還元	高温流動層還元
1. 還元ガス	なるべく高純度の H ₂ H ₂ +CO はメタン化反応, CO は炭素析出反応のため使用不可.	H ₂ , H ₂ +CO, CO H ₂ +CO あるいは CO では循環再加熱過程で C 析出に要注意.
2. 還元速度	初期速度は必ずしも速くないが, 高還元率領域での頭打ちはない.	初期速度は高温ほど速いが, 高還元率領域で頭打ちがある. 特に 650~750°C では完全還元困難.
3. ガス利用率	平衡関係から低い.	高くなしうる.
4. 還元鉄粉の性状	再酸化性が強い. (発火性)	一部の鉍石を除き発熱再酸化は少ない.
5. 流動層のシンター	起こらない.	起りやすく, 運転不能のおそれがある.

図 11 還元流動層差圧チャートの一例¹⁷⁾

11 は AGARWAL ら¹⁷⁾ が 700°C・H₂ 流速 30 cm/sec の条件で行なった, 径 18 in 流動層還元の際の流動層差圧の記録の一例である. 上の図は還元率約 90% のときの正常な流動化状態を示しているが, 還元率約 95% に達したとき, 10 sec 足らずの短時間のうちに差圧が急激に低下し, 流動は停止してしまう (中の図). 下の図は流動停止後, ガス流速を 45 cm/sec に上げることにより, 流動が再開されたことを示している. Ezz³⁹⁾ は内径 1.8

cm の小型反応管を用いて, 反応温度・ガス流速・粒子の性質のシンターリングにおよぼす影響を調べている.

Ezz の結果やその他多くの経験的事実を総合すると, 流動層還元のシンターリング現象は次のようにまとめられる.

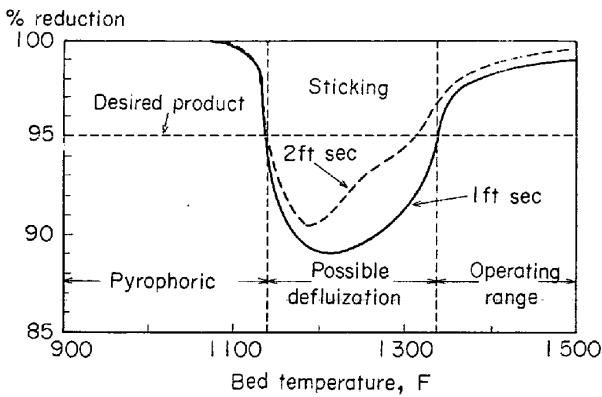
- i) シンターは壁際など粒子運動の不活発なところからはじまる.
- ii) 温度の高いほどシンターしやすい.
- iii) 粒径が小さいほどシンターしやすい.
- iv) 高還元率になるほどシンターしやすい.
- v) ガス流速が大きいほどシンターしがたい.
- vi) 鉍石によりシンターに関する性質は異なる.

LANGSTONE ら⁴⁰⁾ は流動層内の粒子付着性について次の式を示している.

$$\text{付着性} \propto \frac{(\text{粘着力})(\text{接触面積})}{(\text{運動量})}$$

粘着力は温度・還元率・鉍石性状などで定まる因子であり, 接触面積は比表面積と考えれば粒径に逆比例し, また 1 個の粒子の運動量は粒径の 3 乗とガス流速に比例すると考えられるので, これらの因子が一次または逆数で作用するかどうかはさておき, 一応上述の定性的な傾向を表現している.

温度の影響については, 一般的に高温ほどシンターしやすいと考えられているが, ちよつと毛色の変つた意見として, AGARWAL ら¹⁷⁾ の結果を紹介する. 図12の実

図 12 流動層のシンター限界還元率と温度¹⁷⁾

線および破線はそれぞれ 1 ft/sec および 2 ft/sec の H_2 流速での、シンター限界還元率を示しているが、1350°F 以上の高温で再び還元率 95% の成品が得られるとしている。この結果はおそらくヴェネズエラ鉱石でのものと思われるが、一般的にこういうことが言えるかどうか疑問である。

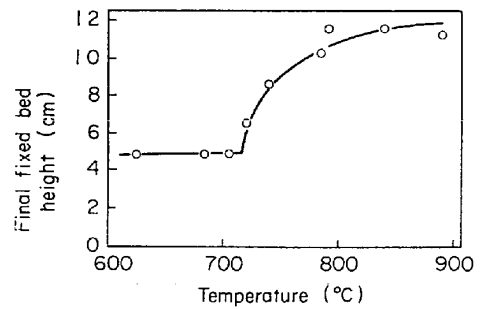
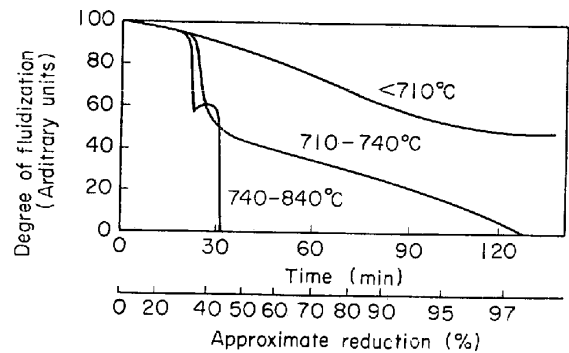
鉱石銘柄によりシンター性が異なるのは当然であるが、分析値だけでそれを判断することは困難である。AGARWAL ら¹⁷⁾ は一般的に言えば、脈石が 5% 以下で結晶水のごく少ない鉱石はシンターしやすいとしている。著者らの行なった実験結果は前掲の表 2 に示されているが、リモナイト系のインド-D・ゴアはシンターしがたい。その他、砂鉄は高温でもシンターしがたいが、還元速度がきわめて遅い欠点がある^{41)~43)}。ラテライトについて田中ら⁴⁴⁾によれば、900°C でもシンターによる流動不良は起こらぬが、還元率 90% 付近で還元の進行が頭打ちになる傾向があると報告されている。いずれにしてもラテライトは、粒度が細かくキャリーオーバーの多いことと、還元鉱がきわめて活性であることが問題である。

5.2 シンターリングの機構

鉄鉱石還元流動層のシンターリングに関する定性的な傾向は前節で述べた通りであるが、その原因・機構についてはまだ不明確な点が多く、これについての基礎的な研究報告も数少ない。

GRANDSON ら⁴⁵⁾は 600~900°C の温度範囲で、ヘマタイト鉱石の H_2 による回分流動層還元を行ない、還元途中で流動停止が起こった場合には層の膨脹があり、還元後の静止層高が高くなる事実を見出している(図-13)。また、層内粒子の運動状態(彼らは“流動化度”と命名)の測定結果から、流動化状態の異常は還元率 33% 付近(金属鉄の生成開始)から始まることを示している。(図-14)。これらの事実から、この鉱石では流動層のシンターリングは 710°C 付近より高い温度で、金属鉄生成開始以後に起こることが分る。

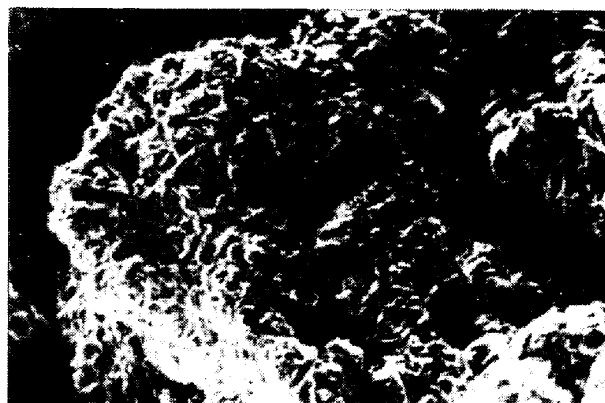
その原因を追求するため、彼らは還元途中の鉱石の光

図 13 最終層高と還元温度⁴⁵⁾図 14 流動化度と各温度における還元率⁴⁵⁾

学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察を行なった。その結果、ウスタイトから金属鉄が生成される過程で、710°C 以下では生成金属鉄はガス-固体界面より内部に核を形成し、一方 710°C より上では表面に核ができ、還元の進行とともにそれが成長して、瘤状の小突起となることを認めている。彼らはさらに、630°C で完全還元したものを、790°C・870°C でそれぞれ 3 hr H_2 で流動化し、“流動化度”が前者では変化なく、後者の場合でも僅かな低下しか認められなかつたことから、流動停止の主因は、前記の小突起生成により層密度が低下し、そのガス流速では正常な流動化状態を保てなくなるためであろうと推論している。

鉄鉱石還元の際に特に CO 還元の場合、金属鉄が粒子表面に繊維状に成長し、これがペレット還元の際の異常ふくれの原因となることはよく知られている⁴⁶⁾。大蔵⁴⁷⁾は走査型電子顕微鏡での観察により、 H_2 還元の場合には CO 還元にくらべて繊維状金属鉄の長さは短い、800~900°C で 2~5 μ 程度のものが表面に多数生成し(写真 2 (a))、さらに進むとそれらの突起を介して粒子間の結合が起こり(写真 2 (b))、ついには境界が判別できない程度に癒着することを見出している(写真 2 (c))。

これらの事実から、鉄鉱石還元流動層のシンターリングは、鉱石がウスタイトから金属鉄に還元される過程で表面に生成する小突起のため、層密度が低下して流動化状態が不良となり、粒子相互の運動が不活発となるので、突起を介して粒子間の結合が進み、ついには完全な流動停止となるという機構で進むものと思われる。

a) 800°C, 30min, H₂ 20l/min (×2000)b) 900°C, 5min, H₂ 20l/min (2800)c) 1000°C, 30sec, H₂ 20l/min (×50)写真2 還元鉄粉の走査型電子顕微鏡写真
(大蔵博士提供)

5.3 流動層のシンター対策

流動層のシンター機構の一つの考え方を前節で述べたが、まだ本質的には不明の部分が多く、そのためその対策も抜本的なものがないように思われる。これまで文献などに見られたものをいくつか挙げて参考に供したい。

5.3.1 粗粒鉱石による流動層

従来の経験的事実から、鉱石粒径を大きくすればシンターを起こしがたいことが認められており、田中⁴⁸⁾によれば、1mm~100メッシュのハマスレー鉱石では、900°Cでもシンターを起こさず流動層還元が可能とのこ

とである。また浜田⁴⁹⁾も0.5~1mmのブラジル鉱石での焼結限界温度は、1000~1100°Cと述べている。さらに極端な例として、田島⁵⁰⁾は10mmφ前後の石炭内装ペレットを、1050°Cでシンターのトラブルなく、流動層還元成功している。

しかし、粗粒子だけを選択使用する場合には、鉱石粉砕過程で不可避免的に発生する微粉の処置が問題であり、また粒径増大に伴う還元反応速度の低下も考慮せねばならぬ。

5.3.2 機械的にシンターを防ぐ方法

前述のようにシンター初期においては、粒子相互間の結合はきわめて弱いので、機械的な外力を与えればシンターを防ぐことができる。相馬⁵¹⁾は横型回転炉を用い、粒子に与えられる遠心力と重力とが釣合う回転数で回転し、鉱石とガスを向流的に接触させる回転流動層を考案した。この方法では、炉内全断面を粒子の軌跡を覆うような状態となるので、通常の回転炉には見られない高いガス接触効率を得られ、900°Cで1~2mmのヘマタイト鉱石の還元成功している。浜田⁶²⁾は流動層内に攪拌機を設置することにより、900°C程度の高温まで安定な還元が可能であることを報告している。

このような機械的なシンター対策は、かなり有効であると思われるが、実用化に際しては、摩耗、回転部分のガスシール、高温に耐える攪拌機材質など、かなりむずかしい問題点がありそうである。

5.3.3 流動層に異物質を混入する方法

SCHENCK⁵³⁾は粉コークスをH₂またはCOで流動させているところへ、粉鉱石を送入して還元し、1000°Cまでシンター現象を見ることなく、安定な運転が可能であったと発表している。ただしこの場合、コークスが炉内で発生するH₂OあるいはCO₂と反応して、同時に消費される欠点があった。その後、コークスの代わりにSiC、ZrO₂を用いれば、この問題は解決できると報告している⁵⁴⁾。また田中²⁷⁾によれば、天然ガスでズングン鉱石(赤鉄鉱)を還元した際、ズングン鉱石のみではシンターを起こしたが、砂鉄を混入するとシンターしなかつたとのことである。

この方法では、成品から異物質を除去することに問題があり、とくに熱間成型により高密度ブリケットを得ようとする場合には、熱間で異物質を分離することは困難なので、一度冷却せねばならず、熱的に不利であろう。

5.3.4 非鉄酸化物で鉱石表面を皮覆する方法

さきにFIOR法に関する説明の中で述べたように、Essoの特許²²⁾によれば、MgO、CaOなどの特定酸化物を浸漬法などにより0.1~5wt%添加し、鉱石表面を皮覆することにより、高温でもシンター現象を抑えて流動層還元が可能とのことである。これに関連した特許がEssoから多数出願されており、実用化試験も行なわれたことと思われるが、皮覆方法にノウハウがあるようであ

る。

5.3.5 セルフアグロメレーション法 (Self-agglomeration)

以上は、シンターを避けながら高温流動層還元を行なおうとする考え方であるが、これに対して、LANGSTON⁴⁰⁾のセルフアグロメレーション法は、高温での微粉鉄石の焼結性を逆に利用しようとするものである。すなわち、1~2mm φの鉄球を H₂ で流動させておき、そこに微粉鉄石を供給すれば、750°C 以上では微粉は鉄球表面に付着捕集され、ただちに還元されてしまう。一方、粒子径が大きくなるとその運動量が大きくなるため、大粒子同志の付着は避けられる。微粉鉄石の一部は新しい核となり、玉ネギ状に粒子が成長し、粒状の還元鉄が連続的に得られる。

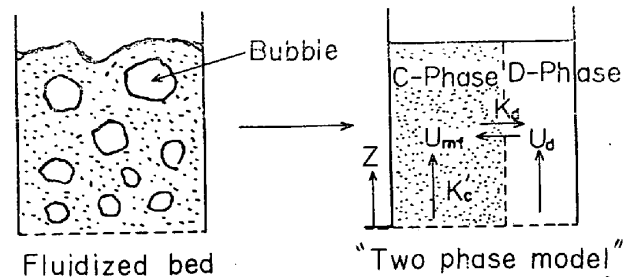
著者らも⁵⁵⁾同法の追試実験を行ない、たしかに 750°C 以上ではセルフアグロメレーションが行なわれ、温度が高いほど粒子成長速度が大きくなる事実を認めた。得られた還元鉄球は還元率 95%以上で、非発火性であった。しかし、時間の経過とともに層内平均粒径はしだいに大きくなり、ついには運転困難に陥るので、連続操作を行なうには、層内粒径制御の工夫が必要であり、また、キャリアオーバーが多いことも問題であった。

6. 流動層還元の反応工学的解析

流動層という装置の特性に立脚した反応解析に関し、ガス系触媒反応については多数の報告がなされているが、鉄鉱石還元については比較的少ない。反応装置としての設計を行なうにあたって、この面のデータが重要であることは言をまたないが、著者の眼にふれたものを 2, 3 紹介する。

さきに述べたように、気体-固体系流動層では、粒子濃度の密な連続相の中をガスが気泡として上昇していくので、これをモデル化した“2相流動モデル”の考え方が、TOOMY⁵⁶⁾により提唱されている。このモデルの考え方は、流動層は粒子が均一に分散した連続相とガス泡の不連続相とからなり、各相は別個の反応性を持ち、かつ両相間相互にガスの交換が行なわれている、という仮定によるものである。原ら⁵⁷⁾はこの考え方を鉄鉱石流動層還元に応用し、八幡東研法 12cm 連続流動層還元のデータを、下記の仮定のもとに解析した。

- i) 鉄石は流動層内で完全混合状態である。
- ii) ガス泡中に鉄石は存在しない。したがって不連続相中では反応は起こらない。
- iii) 連続相中を流れるガスの垂直方向の速度は、最小流動化速度であり、残余のガスは不連続相として流れる。
- iv) ガス流れは両相ともピストン流であり、横方向に濃度勾配はない。
- v) 両相間のガス交換速度は層内均一とする。



Fluidized bed "Two phase model"

C-Phase : Continuous phase
 D-Phase : Discontinuous phase
 U_{mf} : Gas velocity of minimum fluidization (cm/sec)
 U_d : Gas velocity of discontinuous phase (cm/sec)
 K_d : Gas exchange rate (cm³-gas/cm³-discontinuous phase)
 K_c' : Chemical reaction rate per unit volume of continuous phase (1/sec)

図 15 2相流動モデル

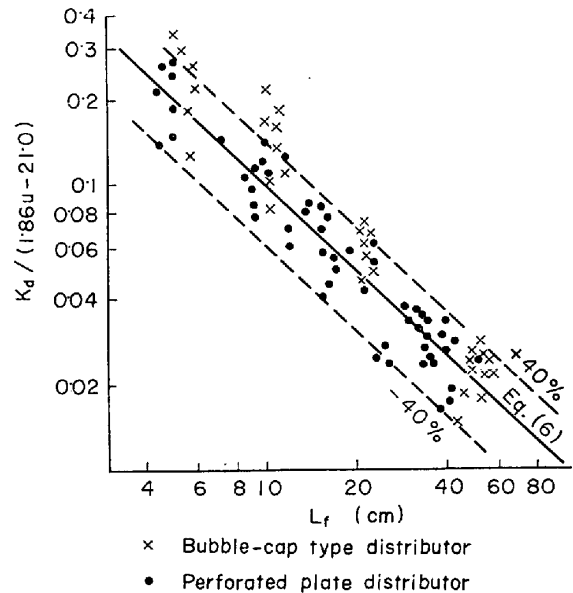


図 16. ガス交換係数と流動層高

これらの仮定に基づく流動層のモデル化を図 15 に示す。微分固定層での基礎実験で得られた単一粒子の反応速度の値を用い、流動層の微小高さ区間における両相間の H₂O バランスから微分方程式をたて、Runge-Kutta 法により、各反応条件に対する両相間のガス交換係数を求めた。その結果は、図 16 に示すように、

$$K_d = (1.86U - 21.0) L_f^{-1.0}$$

ただし、 K_d : ガス交換係数

[cm³-ガス/(cm³-連続相容積, sec)]

U : ガス空塔速度 (cm/sec)

L_f : 流動層高 (cm)

の形の実験式であらわされた。この式で注目すべきことは、ガス交換係数が流動層高に反比例すること、このことは流動層中でガス泡は上昇に伴って合体し、その平均径は層高にほぼ比例して大きくなるという実験事実⁵⁸⁾とも符合する。この関係を用いて特定の流動条件におけ

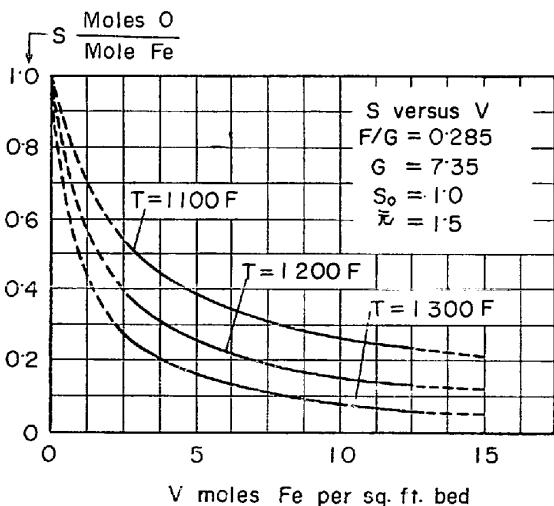
る還元率を計算し、それをさきに述べた V_H/P に対してプロットしてみると、流動層高がごく低い場合を除いては、滞留鉱量によらず一つの曲線であらわしうことを認め、12cm 流動層およびパイロットプラントでの実験結果の理論的裏付けが得られた。

一方、FEINMAN ら⁵⁹⁾は Nu-Iron 法に関連して、径 6 in. の 1 段連続流動層での、ウスタイトから金属鉄への還元反応の解析を行なっている。彼らの仮定は単純に、

- i) 1 個粒子の反応は未反応核モデルで進行し、律速段階は金属鉄-ウスタイト界面の反応である。
- ii) 層内粒子は完全混合である。
- iii) ガスはピストン流である。

とし、流動層の二相構造は考慮されていない。その結果得られた見かけの反応速度係数の、活性化エネルギーは 29 500 BTU/Lb-mol であり、McKEWAN の求めた単一ペレットの値 27 500 BTU/Lb-mol とほぼ一致している。得られた見掛けの反応速度係数の値を用いて、あるガス・鉱石供給速度での層内滞留量と成品還元率との関係、および一定滞留量での鉱石供給速度と成品還元率の関係を計算している。(図 17, 18)

FEINMAN らの計算結果では、滞留量の影響が大きく出ており、著者らの実験結果と矛盾するように見えるが、その理由として次のことが考えられる。著者らの実験は L/D (L : 流動層高, D : 塔径) が 1~5 の範囲で、流動層の状況はバブリング状態であつたのに対し、FEINMAN らの場合は 8~16 でスラッグ状態であつた。原らの解析結果は、バブリング領域では、層高が高くなるにつれ平均気泡径が大きくなるので、両相間のガス交換係数が低下して気泡径が塔径と等しくなつた状態、すなわち



S: Mole fraction of oxygen to iron (O/Fe) in the particle
 S_0 : Mole ratio (O/Fe) in feed
 F: Solid feed rate, lb. moles Fe/hr. sq. ft.
 G: Gas rate, lb. moles/hr. sq. ft.
 V: Bed inventory, lb. moles Fe/sq. ft.
 \bar{p} : average total pressure, atm.

図 17 成品品質と滞留鉱量⁵⁹⁾

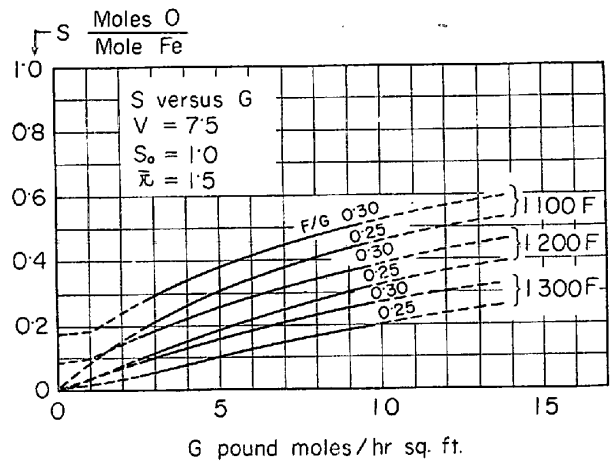


図 18 成品品質とガス流量⁵⁹⁾

スラッキング状態となれば、気泡径はこれ以上拡大しないため、両相間のガス交換係数は層高によらずある一定の値に落ち着くと考えられる。いいかえれば、流動層でガスと固体の接触効率が最も高いのは整流板直上であり、上にいくにしたがつて低下し、スラッキング部分では一定となると見られるが、スラッキング状態での接触効率についての研究報告はあまり見かけていない。

STOTTLER ら⁶⁰⁾⁶¹⁾は H-Iron 法のスケールアップにあつて、塔径拡大にともなうガスと粉鉱石との接触効率低下に対し、内部構造物を設置することにより解決している。彼らは多くの試みの結論として、パイプあるいは半円などの垂直面が最も有効であることを見出した。その設計基準として、流動層の有効容積の 4 倍を層に接する垂直表面積で除したものを“相当直径”と定義し、それにより内部構造物の大きさ・配置などを決定している。この考え方で設計された Bethlehem Steel 社 Vernon 工

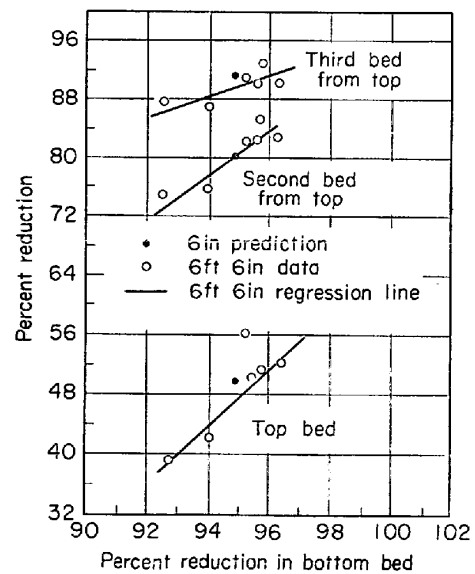


図 19 還元周期の最後における 6 ft 6 in 流動層上部各段の還元率 (H-Iron 法)⁶¹⁾

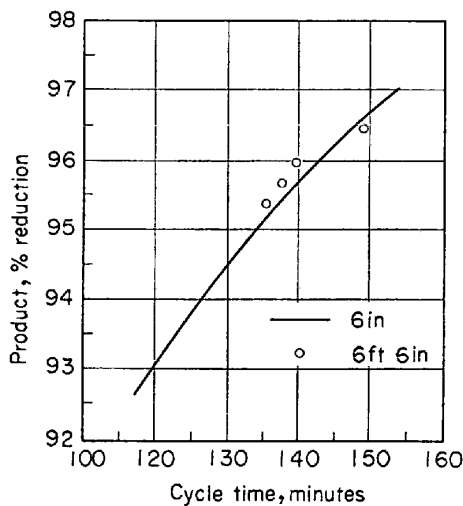


図 20 成品還元率と周期との関係

[6 in. 反応器よりの予測値と6 ft 6 in 実測データとの対応] (H-Iron 法)⁶¹⁾

場の内径 6 ft 6 in. のプラントの結果は、図 19, 20 に示されるように 6 in. ϕ の実験から予測された値と良く一致したと報告されている。この考え方は、流動層反応器のスケールアップに対し、重要な指針を与えるものであり、池田⁶²⁾のアクリロニトリル合成装置のスケールアップの場合にも、類似の取り扱いがなされている。

7. 流動層法とシャフト炉法との比較

冒頭に述べたように、1950年代から60年代前半にかけての、直接製鉄研究ブーム時代での花形であった流動層法が、実用化時代を迎えた現在、シャフト炉法にくら

べて発展が遅れている理由として、下記の諸点が挙げられよう。

i) シャフト炉は長年親しまれてきた高炉と類似するプロセスであるのに対し、流動層技術に対する製鉄業界の信頼感が少ない。

ii) 高温でのシンターリングによる流動化不良に対する方策が確立されていない。

iii) 現状では、断面積あたりの生産性がシャフト炉におよばない。

iv) 成品粉還元鉄の特性を生かした利用技術の研究が遅れている。

前章までに述べた流動層還元法の技術的な要点を、シャフト炉法と対比して表 4 に掲げる。そこで、流動層シンターの問題が解決され、安定な流動層還元技術が確立された将来における、両者の得失について考えてみよう。

7.1 ガス利用率・熱効率

既述のように流動層は完全混合型の反応器であるので、one-pass ガス利用率および熱効率の点では、向流ピストン流れ型反応器のシャフト炉に、本質的におよばない点は否めない。多段化することによりかなり改善されるが、段数を増すにしたがつて、トラブル発生の確率は高くなる。鉱石側のピストン流化をはかる有効な手段の開発が待たれる。

7.2 生産性

前述のガス利用率の問題、および粒径に対するガス線速度の制約から、現状では断面積あたりの生産性はシャフト炉の方が優れるといえる。しかし、粉体のガスシール特性を利用することにより、流動層の方がシャフト炉

表 4. 流動層法とシャフト炉法とのプロセス比較

項 目		流 動 層 法	シャフト炉法
原 料	鉱 石	粉鉱 (粒度範囲の制約の問題)	酸化ペレット, 良質塊鉱 (熱間還元性状の問題)
生産性	ガス利用率 (%/pass)	30~10	40 程上
	t/m ² , day 熱 効 率	36~15 層内温度均一のため低い	50 以上 固体・ガス向流系であるから高い
操 業	温度制御 運転制御性	比較的容易 粉体を流体的に取り扱えるので比較的良 好	比較的困難 荷下り分布, ガス流れ分布の制御はかな り困難
	ト ラ ブ ル	1. 流動層のシンター 2. キャリーオーバーによる摩耗・閉塞	1. 棚吊り・スリップ 2. 融着物の生成
成 品	形 状 性	粉体のため成型が必要 粉体のままでは悪いが, ホットブリケッ ト成品では良好	そのまま電気炉へ使用可能 還元条件による
	密 度	ホットブリケットでは高い (約 6g/cm ³)	比較的低い (約 2.5~3.0g/cm ³)
設 備	ガス循環系	One-pass 利用率低いため設備が大き くなる	流動層法にくらべ小
	問 題 点	ガス整流板構造, 装置の摩耗対策, キャ リーオーバーの処理法	ガス吹込み方法, 荷下り制御方法

にくらべ高圧化しやすいので、この面から生産性向上は可能である。現に H-Iron 法では約 30 atm のセミバッチ式運転を行なっており、ガス利用率が低いにもかかわらず、かなり高い生産性を示している。将来技術としては、さらにガス利用率の高い高温での連続式運転も可能であろう。

7.3 自動化の可能性

流動層は温度制御性がよく、個々の粒子の還元率はもちろん異なるが、全体としての還元率制御は容易である。したがって全系の運転制御性はシャフト炉にくらべはるかに良好で、品質管理は行ないやすい。そのため計算機制御による自動化はシャフト炉にくらべ容易であろう。

7.4 総合的な生産コスト

原料価格はペレタイジングなどの予備処理が不要なため、当然シャフト炉より安くなる。しかし粒度範囲に制限があるところに問題がある。一方操業費は one-pass ガス利用率が劣るため循環ガス量がふえ、エネルギー消費（動力、熱）はシャフト炉より大きい。また設備費については現在明確なことは言えないが、シャフト炉の方が同一規模では安いと思われる。以上を総括して、原料費の差と操業費および設備償却費の差とがほぼ見合つて、生産コストとしては大差あるまいと見られている。

7.5 環境問題

シャフト炉にくらべ、ペレット焼成過程で発生する SO_2 、 NO_x の問題がなく有利であろう。

8. 結 言

以上流動層還元法の発展経過、技術内容、関連基礎研究などにつき述べたが、結論として、この方法は資源・エネルギー問題の解決、高度の自動化による省力化などの可能性を持つ技術であるが、まだ完成されたものではなく、その発展は今後に待つといえよう。なかんずく高温流動層の安定運転技術の確立がその中心課題であり、その方向により将来の姿もかなり変わってくるものと思われる。聞くところによれば、金属材料技術研究所では、直径 25cm 3 段の流動層で最高 900°C、10 atm の実験を実施中とのことで、その成果に大きな期待を寄せている。

文 献

- 1) 国井大蔵: 流動化法, (1962) [日刊工業]
- 2) 白井 隆: 流動層, (1958) [科学技術社]
- 3) D. F. OTHMER: Fluidization, (1956) [Reinhold Pub. Corp.]
- 4) F. A. ZENZ and D. F. OTHMER: Fluidization and Fluid-Particle Systems, (1960) [Reinhold Pub. Corp.]
- 5) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: Fluidization Engineering, (1969) [John Wiley & Sons Inc.]

- 6) 遠藤, 松下: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1187
- 7) Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier Haute Autorité: Etude Bibliographique des Procédés de Réduction Directe des Minerais de Fer, (1960)
- 8) A. M. SQUIRES and C. A. JOHNSON: J. Metals, 9(1957), p. 586
- 9) F. D. HOFFERT, E. A. KELLY and A. M. SQUIRES: Paper presented at the Annual Meeting of the Amer. Soc. Mech. Eng., New York (N. Y.), Nov. 30~Dec. 5, 1958
- 10) R. A. LUBKER and K. W. BRULAND: J. Metals, 12(1960), p. 321
- 11) J. W. TRAUB and K. W. BRULAND: Iron Steel Eng., 37(1960) 4, p. 167
- 12) P. C. KEITH and R. J. MACMULLAN: Iron Steel Eng., 40(1963) 11, p. 95
- 13) 市嶋, 近藤, 松本, 須賀田, 中沢: 鉄と鋼, 51(1965), p. 647
- 14) 市嶋, 近藤, 松本, 須賀田, 石川, 中沢: 鉄と鋼 51(1965), p. 649
- 15) S. KONDO: Paper presented at the Japan-Sweden Joint Symposium (Tokyo), May 24-25, 1971
- 16) T. F. REED, J. C. AGARWAL, and E. H. SHIPLEY: J. Metals, 12(1960), p. 317
- 17) J. C. AGARWAL and W. L. DAVIS, Jr.: Chemical Engineering Progress Symposium Series, 62(1966) 67, p. 101
- 18) R. W. HYDE: Paper presented at Electrochemical Soc. Meeting, Chicago, Ill., May 4, 1960
- 19) J. W. BROWN, D. L. CAMPBELL, A. L. SAXTON, and J. W. CARR, Jr.: J. Metals, 18(1966), p. 237
- 20) D. L. CAMPBELL: Paper presented at Congrès international sur la production et l'utilisation des minerais réduits, Evian (France), 29-31, 1967
- 21) たとえば, 日本特許, 特公, 昭 45-28,094
- 22) たとえば, U. S. Pat. 3,393,066 (July 16, 1968) 日本特許, 特公, 昭 44-14,461
- 23) Th. CAMBON: Papers presented at Congrès international sur la production et l'utilisation des minerais réduits, Evian (France), 29-31, 1967
- 24) M. G. IGOUNENC: Papers presented at Séminaire sur les aspects économiques et techniques de la réduction directe du minerai de fer, Bucarest (Roumanie), 18-23 Sept., 1972
- 25) O. STELLING: J. Metals, 10(1958), p. 290
- 26) E. WICKE, K. HEDDEN, and G. LÜTH: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 129
- 27) 近藤, 松本, 田口, 桜井: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1631

- 28) 田中: 水曜会誌, 14(1962) 10, p. 576
- 29) 八塚, 中山, 大森, 原, 井口: 鉄と鋼, 58(1972), p. 624
- 30) J. A. FINNERAN, J. C. YARZE, M. I. GREENE, and H. WATSON: J. Metals, 24(1972), Feb., p. 35
- 31) O. EDSTRÖM: JISI, 175(1953), p. 289
- 32) J. FEINMAN: I and EC, Process Design and Development, 3(1964), p. 241
- 33) 中村: Proc. Japan Acad., 40(1964), p. 206
学振製鉄第 54 委員会資料-865 (第62回, 昭和39年 7 月)
- 34) McKEWAN: Trans. AIME, 221 (1961), p. 140
- 35) A. RIST and G. BONNIVARD: Rev. Metall., 19(1962), p. 401
- 36) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 51(1965), p. 11
- 37) 近藤, 松本, 和田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1648
- 38) 日本特許, 467208 (昭 41. 2. 17)
- 39) S. Y. EZZ: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 709
- 40) B. G. LANGSTON and F. M. STEPHENS: J. Metals, 12(1960), p. 312
- 41) 田中, 永野: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1641
- 42) 田中, 森川: 鉄と鋼, 49(1963), p. 16
- 43) 近藤, 常富, 青山, 藪田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1643
- 44) 田中, 森川, 浜田, 奥山: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1786
- 45) J. F. GRANDSEN, J. S. SHEASBY and M. A. BERGOUNOU: Chem. Eng. Prog. Symposium Series, No 105, 66(1970), p. 208
- 46) 不破, 万谷: 鉄と鋼, 52(1966), p. 231
- 47) 大蔵: 鉄と鋼, 57(1971), S 8
- 48) 田中: 私信
- 49) 浜田, 国井: 鉄と鋼, 58(1972), S 328
- 50) 国井, 田島, 松原, 森山: 鉄と鋼, 58(1972), S 327
- 51) 相馬: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1557
- 52) 浜田, 白井: 化学工学, 29(1965), p. 995
- 53) H. SCHENCK, W. WENZEL, and H. D. BUTZMANN: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 211
- 54) W. WENZEL, F. R. BLOCK, and E. WORTBERG: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 805
- 55) 近藤, 宮坂, 杉山: 鉄と鋼, 53(1967), p. 204
- 56) R. D. TOOMY and H. F. JOHNSTONE: Chem. Eng. Prog., 48(1952), p. 220
- 57) 原, 高橋, 石川: 化学工学協会第 30 年会, April 1965 にて発表
- 58) P. K. BAUMGARTEN and R. L. PIGFORD: A. I. Ch. E. Journal, 6(1960), p. 115
- 59) J. FEINMAN and T. D. DREXLER: A. I. Ch. E. Journal, 7(1961), p. 584
- 60) W. VOLK, C. A. JOHNSON, and H. H. Stottler: Chem. Eng. Prog., 58(1962), p. 44
- 61) H. H. STOTTLER and W. VOLK: Brit. Chem. Eng. and Pro. Tech., 16(1971), p. 1117
- 62) 池田: 化学工学, 34(1970), p. 1013