直接苛性化プロセスにおける鉄鉱石を流動媒体および反応剤とする高温気泡流動層の開発[†]

永井千秋^{††*}

川崎重工業（株）技術総括本部，105-6116 港区浜松町2丁目4番1号 世界貿易センタービル

製紙パルプ廃液からの苛性ソーダの回収の省エネルギー化を達成するために，従来の薬液複分解によらない，直接苛性化プロセスを提案し，その主要装置である流動層方式高温反応装置の開発を実施した．このプロセスでは，パルプ廃液に含まれる炭酸ナトリウムを高温で高純度鉄鉱石と反応させフェライトを生成し，加水分解で苛性ソーダを回収するもので，生成鉄酸ナトリウムを加水分解し，乾燥工程を経て鉄鉱石をリサイクル使用することに特徴を有する．本研究では，500 mm 角流動層よりなる高温反応装置を連続運転することにより，反応装置の好適な操作条件，運転特性ならびに反応特性を明らかにした．その結果，0.2～1 mm の高純度鉄鉱石を流動媒体・反応剤として気泡流動層を形成し，1,173～1,273 K でパルプ廃液中の有機分を燃焼させ，廃液中の炭酸ナトリウムを鉄鉱石と反応させるのが好適であることを示した．また，鉄鉱石を流動層にリサイクルする際，流動層高維持のため 0.2 mm アンダー粒径の粉状物の一部を造粒して供給した．流動層の定常運転には，粉状物を最低限で約 50% 造粒することが有効であることを，500 mm 角流動層の 40 時間連続運転で示した．

緒 言

現在，化学パルプは，パルプ生産量の約 70% を占めており，その主流はクラフトパルプである．クラフトパルプは，原料樹種に関係なく強度のある高品質パルプが得られる，連続・大量生産が行い易いなど優れた特徴を有する．しかし，このプロセス（Fig. 1A）では，還元的燃焼による悪臭の発生や，薬液回収工程にロータリーキルンが必要なことから，重油を多消費するだけでなくエネルギー価格の影響を受けやすいなどの課題を内包している（Tsuchitani, 1996）．これらの課題を解決するために，クラフトパルプに変わる直接苛性化プロセスの開発を実施した．このプロセス（Fig. 1B）ではパルプ廃液（直接苛性化プロセス黒液；以下黒液）と鉄鉱石を高温で直接反応させるので，ロータリーキルンが省略でき，薬液回収工程の省エネルギー化ならびにプロセスの簡略化を図ることが可能である．このような直接苛性化プロセスについては，国内外の研究者らにより，鉄鉱石ならびに B_2O_3 ， TiO_2 などの両性酸化物による直接苛性化プロセスが検討されているが（Nagano *et al.*, 1978；Kiiskila, 1979；Covey *et al.*, 1982），反応剤を完全に再使用し，国内のユーティリティ価格，および環境条件に対応できる運転条件を確立し，省エネルギー化を実現した研究事例は殆どない．

筆者らは，この直接苛性化プロセスの中核を占める燃焼反応炉として，流動層が，完全混合でかつ一様な温度分布での操作が容易なことから，高濃度黒液を燃焼させ，かつ高効率で反応させることに適していると考え，粒状鉄鉱石を流動媒体かつ反応剤とする高温気泡流動層の開発を実施した．この高温流動層では流動媒体・反応剤をリサイクル使用することの特徴としているが，流動層高の維持と反応性の確保を同時に図ることが要求され流動媒体・反応剤の粒径減少対策が課題となる．そこで，流動媒体・反

応剤から生じた粉状物を圧縮造粒するとともに残りの粉状物をも流動層中に供給することにより薬液を回収出来る粉粒気泡流動層を構成し，500 mm 角流動層を設計・連続運転し，流動層維持条件および運転特性を明らかにした．

1. 試験装置および方法

黒液中の Na との反応が容易に進行しかつ流動層での流動媒体に適している物質として，粒径が 0.2～1.0 mm の鉄鉱石を用いた．流動層圧損の面からは，後述するようにオリビン砂が適しているが，黒液中の Na と不溶性の化合物を生成するので反応剤として不適当であると判断した．鉄鉱石の流動化特性試験は，小型電気炉式流動層（直径 70 mm，高さ 1.3 m）を用いて行った．

高温反応装置の運転試験は，200 mm 角および 500 mm 角流動層により行い，苛性化率に及ぼす温度や供給モル比の影響，流動層の安定性や運転性能について測定した．運転性能は，主として前述の苛性化率で評価した．苛性化率は，反応剤の鉄鉱石に反応・付着した全 Na に対する NaOH の Na 割合を表している．

200 mm 角流動層，500 mm 角流動層の構成は基本的に同一であり，Fig. 2 に 500 mm 角流動層試験フローシートを示す．流動層は 500 mm 角の断面積を有する耐火壁構造の炉で，炉高は約 7.1 m である．流動層分散板は，バブルキャップ方式で開孔率は約 1.5%，流動層実空塔速度は，標準として約 1.5 m/s とした．

起動は，あらかじめ 0.2～1.0 mm の鉄鉱石を約 100～150 kg 炉内に充填し，灯油焚き熱風炉の熱ガスおよび層内 LPG バーナーにて予熱し，流動層を約 1,173 K まで昇温，パルプ廃液の主成分である Na_2CO_3 の融点以上となっていることを確認の上，黒液を供給した．この直接苛性化プロセス黒液の燃料性状を Table 1 に示す．クラフトパルプ黒液と比較して S 分を含まないのが特徴である．流動層炉への黒液の供給は，クラフトパルプ回収ボイラとほぼ同形式のスプレーノズルで炉内に散布した．黒液の処理量は，約 2.9 t/日絶乾固形分ベースとした．

一方，鉄鉱石は，粒状鉄鉱石をスクリュウフィーダにてフリーボード部より炉内に散布し，粉状鉄鉱石は空気輸送により流動層

[†] 2000 年 5 月 22 日受理

^{††} nagai@ri.niro.or.jp

*（財）新産業創造研究機構

(B) DIRECT CAUSTICIZATION

(A) KRAFT PULP (AS CONVENTIONAL)

BL:Black Liquor(Pulping Waste Liquor)

Fig. 1 Comparison of direct causticization process with conventional KP

Fig. 2 Flowsheet of 500 mm square fluidized bed

Fig. 3 Arrhenius plot of the ferrite formation reaction

内に直接吹き込んだ。鉄鉱石は、高純度鉄鉱石を粉碎、篩い分けし試験に供した。その一例としてブラジル産鉄鉱石の性状をTable 2に示す。リサイクル鉄鉱石は、苛性化工程で鉄酸ナトリウムを抽出後、乾燥したものを粒状物(0.2 mm以上)、粉状物(0.2 mm以下)として用いた。生成鉄酸ナトリウムの粒状物は、流動層の圧損を一定に保持しながら、オーバーフロー管から抜き出し、

Table 1 Properties of soda pulp black liquor

		Unit	Douglas fir	Eucalyptus
Proximate analysis	Volatile Matter	%	33.61	53.87
	Fixed Carbon	%	18.70	3.54
	Ash	%	47.69	42.58
Ultimate analysis	Carbon	%	37.8	38.3
	Hydrogen	%	4.2	4.1
	Nitrogen	%	0.05	0.07
	Sulfur	%	0.01	0.02
	Chlorine	%	0.05	0.04
Carolic Value		kcal/kg	3,680	3,360

(Dry Base)

Table 2 Properties of iron oxide

Composition	Fe(asFe ₂ O ₃)	69.0 wt %
	Al ₂ O ₃	0.47 wt %
	SiO ₂	0.76 wt %
Specific Gravity		4.32

Table 3 Time required for 50% conversion

Particle size [mm]	R [mm]	log k	t _{1/2} [s]
0.038~0.043	0.020	-2.20	48
0.074~0.088	0.041	-2.65	134
0.175~0.208	0.096	-3.0	301

粉状物は燃焼炉後流に設けたサイクロンより間欠的に抜き出した。

2. 試験結果および考察

2.1 直接苛性化反応の解析および流動化反応剤の選定

直接苛性化プロセスの流動層での主反応はEq.(1)で与えられる。

試薬Na₂CO₃と所定粒径の鉄鉱石試料を混合、熱天秤を973 Kまで加熱し、その後10 K/sで所定温度まで急速に加熱し、重量減から反応速度を求めた。反応率をxとすると、ln(1-x)が時間tに対し、粒径が0.038~0.043 mmで反応率が90%まで、0.175~0.208 mmで反応率約70%までは直線性が得られ、実測値を次式で整理した。

$$\ln(1-x) = -kt \quad (2)$$

Fig. 3に反応率と反応時間の実測値からEq.(2)を用いて算出した反応速度定数をアレニウスプロットした結果を示した。この図によると、以下のことが言える。①見かけの反応速度は、鉄鉱石粒径に依存し、粒径が大きくなるに従って小さくなり反応が完結するまでに長時間を要した。②活性化エネルギーは粒径0.038~0.043 mmの鉄鉱石に対して約31 kcal/mol、粒径0.074~0.088 mmに対して約26 kcal/mol、粒径0.175~0.208 mmに対して約32 kcal/molであった。活性化エネルギーは、粒径に関係なくほぼ同オーダーの値を示した。

次にFig. 3のデータを用いて直接苛性化反応の律速段階を検討した。粒径の異なる鉄鉱石について、鉄鉱石粒子半径と1,223 Kにおける総括反応速度定数、および反応率が50%に達する時間の

Fig. 4 Determination of the rate controlling step (Relationship between reaction time and particle radius)

Fig. 5 Relationship between superficial gas velocity and pressure drop of the bed

関係を Table 3 に示した。Fig. 4 に、鉄鉱石粒子半径と反応率が 50% に達する時間と鉄鉱石粒子半径の比 $t_{1/2}/R$ をプロットした。図から、粒子半径に係わらず $t_{1/2}/R$ が一定の関係が成立し、50% 反応率に必要な時間が R に比例することがわかった。この $t_{1/2}$ から、固体側反応率が 97% になるのに必要な時間 τ は、次式で得られる。(Levenspiel, 1972)

$$\tau = 4.847 t_{1/2} \quad [\text{s}] \quad (3)$$

従って、所要反応完結時間は、反応温度を 1,223 K として、粒径 0.074~0.088 mm の鉄鉱石で 11 分、粒径 0.175~0.208 mm の鉄鉱石で 24 分以上必要であり、例えばこのデータから、粒径約 0.5 mm の鉄鉱石では、約 120 分が必要であることがわかる。

気泡流動層反応装置の開発を目的としたので、試験に使用する鉄鉱石の粒径を 0.2~1.0 mm 程度とすることとしたが、小型電気炉式流動層を用いて得られた流動化特性試験の結果として、流動層圧損と空塔速度の関係を Fig. 5 に示す。図には、鉄鉱石に加えオリビン砂など他の流動化媒体の実測値も示した。各媒体とも、流動層に 0.14 L 充填し、測定した結果である。また、鉄鉱石の表面は反応により鉄酸ナトリウムとなっているので、鉄酸ナトリウムの測定結果も併記した。最小流動化速度は、Wen and Yu の式 (Kunii and Levenspiel, 1977) で与えられる。

$$\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} = \left[(33.7)^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/2} - 33.7 \quad (4)$$

この式により最小流動化速度を計算すると、1,223 K で約 0.3 m/s となる。図によると粒状鉄鉱石については、約 0.2 m/s が最小流動化速度で、0.7 m/s 以上で好適な流動化状態が得られた。実

Fig. 6 Effect of bed temperature on causticization efficiency

Fig. 7 Effect of [Fe]/[Na] ratio on causticization efficiency

測値は計算値よりも若干小さい値を示しているが、このことは鉄鉱石が粒度分布を有することに起因するものと考えられる。なおオリビン砂（主成分はシリカ、マグネシア）を流動媒体とした場合、圧損が最も小さい値を示した。なお、鉄鉱石は最も高い苛性化率が得られ、最初は嵩比重が大きい鉄酸ソーダを生成することによりオリビン砂とほぼ等しい圧損を示すことから、鉄鉱石を流動媒体・反応剤とする流動層とすることが適当である。

2.2 流動層の基本特性

Fig. 6 に、供給モル比 $[\text{Fe}]/[\text{Na}]$ を 2.0、平均流動層滞留時間を約 2 hr とした場合の苛性化率と流動層反応温度の関係を示す。流動層圧損は、分散板も含め約 10~11 kPa であった。1,173 K 以上で良好な苛性化率が得られた。1,173~1,273 K では、苛性化率にはほとんど差は認められないが、運転面および性能面の安定性を考慮し、流動層温度は 1,223 K で制御することが最適であると考えられる。また、200 mm 角流動層試験の結果を併記したが、苛性化率の差は、フリーボード部の滞留時間および温度分布の差に起因するものと考えられる。

粒状鉄鉱石を使用した場合について、苛性化率と供給モル比の関係を Fig. 7 に示す。この場合、供給モル比が 1.5 で滞留時間は、約 3 hr である。苛性化率は供給モル比の減少に従い低下した。さらに供給モル比を 1.5 より低下させ運転を続けると、粘着性の化合物が生成し、流動化不良に繋がった。供給モル比の管理は、流動層操作上最も重要な因子であると言える。反応温度 1,173~1,273 K の領域では、黒液中の主成分 Na_2CO_3 は溶融しているので、固-固反応ではなく、液-固反応未反応核モデルで取り扱えると考えられ、実際に、黒液と反応済鉄鉱石の X 線マイクロアナライザ測定を行った結果、鉄鉱石外殻の 40~50 μm が反応していることがわかった (Nagai *et al.*, 1985)。粒子表面から 50 μm

Table 4 Changes in specific surface area

	New	Recycled
Surface area	0.4 m ² /g	22 m ² /g

Table 5 Elutriation constant and estimated residence time in the bed

Particle size [mm]	α [s ⁻¹]	1/ α [s]
0.150	1.01×10^{-3}	992
0.100	1.81×10^{-3}	552
0.075	2.23×10^{-3}	449
0.050	3.38×10^{-3}	296
0.030	5.63×10^{-3}	178

までが完全に反応し、それより内側が未反応のまま残ると仮定して粒子の未反応率を計算すると反応に必要な $[\text{Fe}]/[\text{Na}]$ が計算でき、粒径 1 mm でモル比 3.7、粒径 0.6 mm でモル比 2.3、粒径 0.2 mm でモル比 1.2 となり、この値が、流動層供給モル比の目安である。反応表面積が苛性化率に関係しているの、同一モル比でも単位重量当たりの鉄鉱石の反応表面積が小さいと、苛性化率の低下に繋がると予想される。Table 4 に、加水分解、リサイクルに伴う比表面積の変化を示しているが、リサイクル鉄鉱石は多孔性となっており低モル比での流動層操作が可能となる。供給モル比の下限値は、鉄鉱石の反応表面積に依存するが、流動層の安定維持も考慮して約 1.5 程度とするのが適当であろう。

2.3 鉄鉱石リサイクル系での流動層維持の検討

直接苛性化プロセスでは、各工程での若干の系外へのロス分（高々5%）を、新しい粒状鉄鉱石で補給する以外は、鉄鉱石のリサイクル使用を特徴としている。500 mm 角流動層試験結果によると、粒状鉄鉱石の供給粒状鉄鉱石に対するサイクロン捕集物の重量比を粉化率（キャリアーオーバ）とすれば、その値は約 20～40% である。また、粒状物は、流動層以外の苛性化・乾燥工程においても粉化の傾向にある。今、全体の粉化率を p とすれば、第 2 回目の粒状物は、補給分を無視すれば $(1-p)$ であるので、第 n 回目では $(1-p)^{n-1}$ となる。例えば、 $p=0.2$ とすると、 $n=10$ で粒状物の割合は 0.11 となり、流動層を維持する媒体が殆どなくなってしまう。この対策として、粉状物を造粒することで流動層維持を図ることにした。また、粉状物を全量造粒することは、プロセスの設備費、ランニングコストの上昇に繋がるので、必要最小限の造粒物で流動層を維持しながら、後は粉状鉄鉱石と黒液を反応させ苛性ソーダを回収することが可能であるかどうかについて検討した。

粉状鉄鉱石の造粒方式については、転動造粒、圧縮造粒などが考えられ、メーカーのテスト機を使用して造粒物を調製し、200 mm 角流動層試験で実際に試験を行った。造粒物を流動層に充填し黒液と反応させたが、何れの造粒物も約 4 時間の運転が可能で粒子強度は問題がなかった。それに対し反応性は、圧縮造粒物の苛性化率が粒状鉄鉱石とほぼ同じ 90% 前後であったのに対し、転動造粒物での苛性化率は、77～79% に留まった。これは、転動造粒物が圧縮造粒物に比較して、平均粒径が大で単位重量当りの反応表面積が小さいことなどに起因するものと考えられる。これらのことから、圧縮造粒が転動造粒に比較して、粒子強度のみならず反応性にも優れていると言える。更に、造粒条件を詳細に検討の結果、以下のことが明らかとなった。① バインダーとして 50～60% 濃度の黒液を約 5% 添加するのが最適である。バインダー添加量がそれ以上では、造粒機への付着など粉体トラブルが起

Fig. 8 Recovery of Na by the fluidized bed reaction of Fe₂O₃ fines

こりやすい。② 高含水率の粉状鉄鉱石では造粒物が出来ず、含水率を 10% 以下に管理するとともに、原料水分変動を小さくする必要がある。③ 最適な造粒条件では、成形シートの破碎により、0.2～2.0 mm の粒度のものが 50～60% を占める造粒物が製造できる。また、0.2 mm 以下は再度、造粒工程にまわすことが可能である。

粉状鉄鉱石の反応性について試験した。供給鉄鉱石の内、約 90 重量% の粉状鉄鉱石を空気輸送により供給し、黒液と反応させた。流動層温度は 1,223 K、供給モル比は 1.5 である。流動層での粒子滞留時間は、粒度分布がある場合、次式で表される。

$$\theta = \frac{1}{(F/W) + \alpha} \tag{5}$$

今回の試験では、流動層媒体の粒度分布とオーバーフロー粒子の粒度分布はほぼ等しく、流動層重量に対するオーバーフロー粒子の質量速度の比 F/W は、オーバーフロー量、試験終了後のベッド重量から求め、 10^{-5} s^{-1} のオーダーであった。また、供給粉状粒子 30～150 μm の飛び出し速度係数 α は、サイクロン捕集物の粒度分布測定、および矢木、青地の実測値整理図表より計算し、 10^{-3} s^{-1} のオーダーであった (Kunii and Levenspiel, 1977)。これらのことから、流動層の装置滞留時間 θ は、 $1/\alpha$ で近似できる。粉状鉄鉱石の粒径毎の飛び出し速度係数を計算し、その逆数、即ち近似的な滞留時間とともに Table 5 に示した。鉄酸ナトリウムの回収は殆どサイクロンからであり、燃焼ガスの見かけの流動層内滞留時間は数秒であるが、表から粒径が 0.03～0.15 mm の供給粉状物は 180～990 s の流動層滞留時間を有し、十分反応に寄与できることが期待される。Fig. 8 に約 10 hr にわたる粉状物供給時間と苛性化率の経時変化を示す。この図によると、全運転時間を通して安定して苛性化率 79% が得られた。飛び出し速度係数の計算から予測される粉状物の滞留時間と整合した結果となっており、粉状物も苛性ソーダ回収反応に十分寄与できると言える。

一方、試験と併せて、プロセスシミュレーションにより、流動層周りの物質収支から流動層高が維持可能な条件を検討した。シミュレーションは 500 mm 角流動層を対象に実施し、計算に必要なデータは主として 500 mm 角流動層試験データを用いた。計算アルゴリズムは、まずオーバーフロー量を仮定し、粒状物および造粒物を供給し、流動層高が維持可能かどうかを計算した。造粒物の供給量は、苛性ソーダ抽出後の粉状物を S : 1 の重量比で分割し、S を造粒工程へ供するとして決定した。供給粒状物は、オーバーフロー量から苛性ソーダ抽出工程などでの粉化量を差引いた値となる。流動層高が維持できない場合は、造粒工程への粉体供給量 S の値に 0.1 を加え再計算を行った。流動層高が維持でき、

Fig. 9 Effect of pelletizing ratio on overflow by process simulation [pulverizing ratio : 0.3]

Fig. 10 An example of particle size distribution of recycled Fe_2O_3

Fig. 11 An example of fluidized bed performance by continuous operation

オーバーフロー量の仮定値と計算値が、許容値以下 (10^{-5}) であるとき計算を終了した。粉化率を 0.3 とした場合の計算結果例を Fig. 9 に示した。図から、流動層高を維持するためには、造粒率を 45% 以上とする必要があることがわかった。造粒率がそれぞれ 67%, 100% の場合、オーバーフロー量は各々 30, 56 kg/hr、飛出し量が 130, 105 kg/hr となった。何れの場合にも、粉状物からの苛性ソーダ回収が大半を占めることに変わりがないことが判る。また、造粒物の強度を向上させて、粉化率 0.3 を 0.2 とした場合についても検討した。強度が 1.5 倍となると流動層高維持に造粒率 38% 以上が必要で、粉状物の約 50% を造粒する場合には粉化率 0.3 と比較して、オーバーフロー量が 10 から 20 kg/hr、飛出し量が 155 から 145 kg/hr となるだけで、強度の向上による効果は認められないことがわかった。

2.4 流動層運転性能の実証

鉄鉱石の完全リサイクル使用を想定して、流動層反応装置の反応特性、運転の安定性を実証するため連続運転を実施した。本試

Table 6 Properties of recycled ironn oxide

	Moisture [wt %]	Na_2O [wt %]
Coarse Particles	4.8~8.4	6.9~7.1
Pellets	7.0~7.6	6.0~8.2
Fines	6.5~6.8	5.2~6.5

Fig. 12 Temperature distribution of fluidized bed reactor

Fig. 13 Comparison of overflow and carryover mass flow between calculated and observed value

験では、約 5% のメイクアップ用粒状鉄鉱石以外は、全てリサイクル鉄鉱石 (リサイクル粒状物、造粒物、リサイクル粉状物) を使用した。リサイクル鉄鉱石の性状を Table 6 に示した。リサイクル鉄鉱石は、苛性ソーダ抽出工程を経由しているため、各々数 wt% の水分、Na を含んでいた。また、粒度分布を Fig. 10 に示した。粉状物の粒度分布にはバラツキがあり、3 点の測定例を記載した。40 hr の連続運転における苛性化率の経時変化を Fig. 11 に示した。全運転期間にわたり安定した苛性化率が得られ、造粒物を用いた流動層高維持など運転で特に問題となる点は認められなかった。なお図において 24 hr 以降は、木材チップなどから由来する NaCl を含む黒液を供給し試験を実施したデータを示した。NaCl 濃度は、薬液リサイクル時の平衡濃度と予想される 0.8 wt% とした。流動層炉内の温度分布の計測結果を Fig. 12 に示した。参考として粒状物のみを 100% 供給した運転例を併記した。連続運転で

Table 7 An example of Na balance

	Input [kg/hr]			Output [kg/hr]		
	BL	Fe ₂ O ₃	Σ	BM	Fines	Σ
Run	19.32	7.00	26.32	4.99	19.20	24.19

の粉状物の供給割合が約 50% である上、反応生成物の 80~90% が飛び出し粉状物であるので、流動層炉頂で約 973 K と、粒状物 100% の場合と比較してなだらかな温度分布となっている。連続運転時の造粒物供給量とオーバーフロー量、および飛出し量をシミュレーション結果に実測値としてプロットした結果を Fig. 13 に示す。オーバーフロー実測値は計算値より大きく、飛び出し量実測値は逆に計算値より小さい値を示している。計算値は流動層以外の苛性化など各工程での粉化を考慮しているが、実測値は流動層での粉化しか含んでいない点を勘案すれば、シミュレーション結果は、ほぼ妥当であると言える。また、図から明らかな通り、連続運転は、流動層高の維持が可能な限界に近い造粒率で、運転の安定性、反応性を実証していることが理解されよう。Table 7 に流動層における Na バランスの一例を示した。供給した Na がオーバーフローから 21%、飛び出し鉄酸ナトリウムから 79% の割合で回収され、回収率もほぼ 90% 以上で満足できる値となっている。

結 言

黒液から苛性ソーダを回収することを目的に、鉄鉱石を流動化媒体および反応剤とする粉粒気泡流動層の開発を行い、500 mm 角流動層による 40 hr 連続運転を試み流動層の維持、反応操作の安定性とも実証することができた。本研究で得た知見を以下に示す。

- 1) 流動層温度 1,173~1,273 K、供給モル比 [Fe]/[Na]=1.5 以上で、好適な苛性化率が得られた。
- 2) パルプ廃液と高純度鉄鉱石の反応に関する反応速度の実験式を得た。温度 1,223 K における所要反応時間と滞留時間を比較すると、本装置では反応完結に十分な滞留時間が確保できることがわかった。
- 3) 粉状鉄鉱石のリサイクル使用を可能にするために、粉化対策として粉状物を圧縮造粒することが適切である。粉状鉄鉱石の約 50% 以上を造粒することで、流動層の維持および苛性ソーダの回収を図ることができた。
- 4) 未造粒の粉状物は流動層内に直接供給することにより苛性ソーダ回収反応の反応剤として利用できた。
- 5) 造粒物、粉状物からなる 500 mm 角粉粒気泡流動層で、40 hr の連続運転を行い、流動層の維持、反応特性の安定性を実証できた。

6) 今後の課題として、スケールアップに伴う造粒物、粉状物の供給を、プラント設備費およびランニングコストの両面から最適化することが必要である。

[謝 辞] 本研究は、通商産業省共通基盤型石油代替エネルギー技術開発費補助金事業として昭和 57~61 年に、主要な製紙会社、機械メーカーが製紙技術研究組合を組織して実施されたものであり、試験に係わられた関係各位に謝意を表します。また、論文作成に当り、姫路工業大学神吉達夫教授に助言を頂きました。ここに改めて謝意を表します。

Nomenclature

d_p	=mean particle diameter	[m]
F	=overflow mass rate of solids	[kg/s]
g	=gravitational velocity	[m/s ²]
k	=overall reaction constant	[s ⁻¹]
p	=pulverizing ratio	[-]
R	=particle radius	[m]
t	=time of reaction	[s]
$t^{1/2}$	=time for 50% conversion	[s]
u	=superficial gas velocity	[m/s]
u_{mf}	=minimum fluidizing gas velocity	[m/s]
W	=weight of particles in the bed	[kg]
x	=conversion of solid	[-]
ΔP	=pressure drop of the fluidized bed	[kPa]
χ	=elutriation constant	[s ⁻¹]
μ	=viscosity of gas	[kg/ms]
θ	=mean residence time	[s]
ρ_s	=density of particle	[kg/m ³]
ρ_g	=density of gas	[kg/m ³]
τ	=time required for 97% conversion	[s]

Literature cited

Covey, G. H.; "Development of the Direct Alkali Recovery System and Potential Applications," *Pulp & Paper Canada*, **83**, 92-96 (1982)

Kiiskila, E.; "Recovery of Sodium Hydroxide from Alkaline Pulping Liquors by Causticizing molten Sodium Carbonate with Amphoteric Oxides," *Paperi ja Puu-Papper och Trä*, **62**, 339-350 (1978)

Kunii, D. and O. Levenspiel; *Fluidization Engineering*, p. 72-73, 312-317, 329-334, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., New York USA (1977)

Levenspiel, O.; *Reaction Engineering*, p. 367-368, 374-375, John Wiley & Sons, Inc. New York, USA (1972)

Nagai, C., K. Ogawa, Y. Takeshita, H. Itoh, M. Nakura; "Ryudoso niyoru kaseika nitsuite," *Japan Tappi*, **39**, 57-64 (1985)

Nagano, T., S. Miyao, N. Niimi; "Arukarisei Yukibussitu karano Kaseisoda no Kaisyu," Japan Patent 78,109,899 (1978)

Tsuchitani, K.; Kurafuto Parupu, p.1 Kamiparupugijutsukyokai, Tokyo, Japan (1996)

Development of Iron Oxide Bubbling Fluidized Bed in Direct Causticization Process

CHIAKI NAGAI*

Technology Group, Kawasaki Heavy Industries, Ltd, Tokyo 105-6116

Key words: bubbling fluidized bed, direct causticization, iron oxide, compacting pelletizing, pulping waste liquors.

An iron oxide bubbling fluidized bed reactor in the direct causticizing process, which constitutes the main part of the process, is developed. Its optimum operating conditions and reaction characteristics were investigated through a 500 mm sq. bench scale test. In this process, high-grade iron oxide, whose diameter is 0.2 - 1.0 mm was used as causticizing agent as well as the bed material. Concentrated black liquor was fed over the bubbling iron oxide bed by means of a spray nozzle at the temperature of 1,173~1,273 K. Reacted sodium ferrite was hydrolyzed to recover sodium hydroxide and residue iron oxide was recycled. During the reaction in the bed as well as hydrolysis, iron oxide particle is gradually attritted so that the operation of fluidized bed becomes difficult. A portion of the iron oxide fine particles was pelletized by compaction before it was recycled to the reactor. The minimum ratio of fines to be pelletized is found to be 50% to maintain the bed as well as to recover sodium from black liquor through 40 hrs' of continuous operation of the bench scale test.

~~~~~
* The New Industry Research Organization (NIRO)