

論 文

硫酸焼鉱の流動焙焼における圧降下について*

(硫酸焼鉱の乾式脱銅法に関する基礎的研究—II)

岡嶋 和久**・井上 道雄***・佐野 幸吉****

On the Pressure Drops in Fluidized Roasting of Pyrite Cinders

(The fundamental study on dry decopperizing process of pyrite cinders—II)

Kazuhisa Okajima, Michio Inouye and Kokichi Sano, Dr. Sci.

Synopsis:

Prior to performance of fundamental experiments on the chemical process utilized the fluidized bed of the dry decopperization of pyrite cinders, it was seemed necessary to determine the fluidization characteristics.

The reaction tube was made of 2.4cm diameter silica tube and a perforated porcelain plate was used as supporting disc for the sample and silica particles packed with object of preventing falling of the sample.

Pressure drops across the bed of pyrite-cinder particles in the silica tube were measured at decreasing air velocities.

Fluidization tests were run on the 100~150 mesh seven pyrite cinders first and then the works were extended to 200~250 mesh cinder and 65~250 mesh mixture of sized containing four components.

The trends of pressure drops vs. air velocities for 100~150 mesh samples were retraced with good reproducibility below the temperatures in the range from 950 to 1050°C, while at this temperature range the abrupt changes of pressure drops occurred with decreasing velocities, the fluidization ceased and the air-blew through the center of the bed. Other sizes gave similar results.

I. 緒 言

流動焙焼を適用した実験室的装置を用いて硫酸焼鉱の脱銅について研究するに当り、あらかじめ高温における流動化条件を明白にしておくことは、本実験装置の場合には特に必要ではないかと考えられる。

本実験装置は脱銅実験をおこなう上には簡便にして、かつ相当安定に流動化状態を保つことが可能であるが、高温になるにしたがい本装置独特の特異な現象のために、流速に関係するところの相当な限定条件が生じて来て、一般的流動化条件をそのまま適用することができなくなってくる。したがって、このような意味から、つぎには室温から 1150°C までの温度範囲にわたって測定した硫酸焼鉱の流動焙焼における圧降下について報告する。

II. 実験試料

使用した硫酸焼鉱は Table 1 に示したとき 7 種類のものである。

Table 1 に示した化学組成、ならびに密度の値は 100~150 メッシュ試料についてのものである。

これらの硫酸焼鉱の中で、特に昭和電工硫酸焼鉱は他のものとことなつた組成、ならびに密度の値を示している。すなわち、他の硫酸焼鉱に比して Fe 含量は比較的小さく、Cu 含量、SiO₂ 含量は多い。また、密度はやや小さい。

これらの 7 種類の 100~150 メッシュ試料について、硫酸焼鉱の種類によつて圧降下曲線がどのように変化す

* 昭和33年10月本会講演大会にて発表

** 名古屋大学講師

*** 同 助教授

**** 同 教授、理博

Table 1. Experimental samples.

Kind of pyrite cinder	Chemical composition (%)				Density ρ_s (g/cm ³)
	Fe	Cu	S	SiO ₂	
Nikōhitachi pyrite cinder	59.6	0.253	0.914	7.60	4.63
Yawata // //	59.3	0.208	0.998	7.46	4.67
Rasa // //	52.4	0.267	0.620	14.80	4.63
Kurosaki // //	58.3	0.220	0.584	10.22	4.53
Showadenko // //	44.9	0.950	0.720	24.80	4.05
Ube // //	58.9	0.246	1.248	6.60	4.70
Niigata // //	59.2	0.230	0.460	8.58	4.66

るかを調べたが、さらに日鉾日立硫酸焼鉾 200~250 メッシュ試料、ならびに八幡硫酸焼鉾の 65~100メッシュ、100~150メッシュ、150~200メッシュ、200~250メッシュをそれぞれ、等量の割合に混合した 65~250メッシュ試料についても圧降下曲線を測定し、それぞれの硫酸焼鉾の 100~150 メッシュ試料の場合と比較した。

III. 実験装置

実験装置を Fig. 1 に図示した。流動反応管は2.4cm 径の不透明石英製である。流動床は 0.1cm 径の多数の孔をあけた磁製板の上に比較的大きい粒径の石英粒を 5 g、その上に比較的小さい粒径の石英粒を 7 g 充填したものである。石英粒は試料の落下を防ぐために入れるのであつて、大きい方の粒径は 0.23~0.38cm、小さい方のそれは 0.08~0.23cm である。

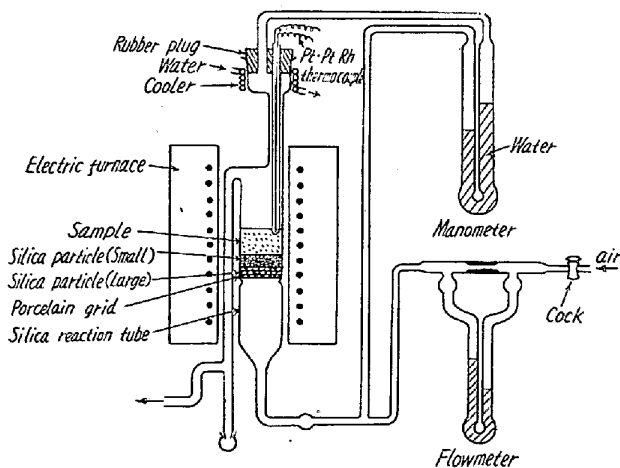


Fig. 1. Experimental apparatus.

石英粒ならびに試料の充填はゴム栓を取りはずして上方よりおこなう。また、流動反応管を炉外へ取出して上下に軽く振動することにより、可動的に乗せてある磁製板を動かして、試料、ならびに石英粒を下方より取出することができる。

加熱はニクロム線巻電気炉によつておこない、Pt-Pt-Rh 熱電対により管内の試料の温度を測定する。送風機

より空気を送り、その流速を毛細管流速計によつて一定に保つて流通させる。空気が試料、ならびに石英粒を通過する前後の圧降下は圧力計により水柱で測る。

IV. 実験方法

実験方法はつぎのごとくである。まず、大、小の石英粒のみについて圧降下を測定する。すなわち、Fig. 1 の装置に大、小の石英粒のみを入れ、一定温度に保ち、空気を流通させて管中流速 U を約 3.2cm/s より次第に減少させて圧降下を測定する。測定はまず室温においておこない、次第に温度を上昇させて 1150°C までの各温度についておこなう。つぎに試料を石英粒の上に充填し、同様、流速減少方向より圧降下を測定する。試料の量は全実験を通して同一量を取り、15 g とした。

1 例として日鉾日立硫酸焼鉾 100~150 メッシュ試料の場合についてのべる。試料 15 g を石英粒の上に充填した後、まず室温において約 3.2cm/s の流速より次第に流速を減少させて圧降下を測定し、ついで 500°C、700°C と次第に温度を上昇させて、各温度について 2 回ずつ流速減少方向より圧降下を測定する。温度を上昇させるときは流速は 2.5cm/s に一定に保つた。

他の硫酸焼鉾の 100~150 メッシュ試料、ならびに八幡硫酸焼鉾 65~250 メッシュの場合も、硫酸焼鉾の種類により測定最高温度はことなるが、ほぼ同様な方法で測定する。日鉾日立硫酸焼鉾 200~250 メッシュ試料の場合は、流速約 2.4cm/s 以下で圧降下を測定し、温度を上昇させるときは流速を 2.0cm/s に保つた。

V. 実験結果

石英粒による圧降下 ΔP を Fig. 2 に示した。この結果から、室温においては圧降下はきわめて小さいが、高温になるにしたがい、次第に圧降下が増大することがわかる。しかし、圧降下の値は測定温度、ならびに測定流速範囲内では 0.8cm Aq 以下であつて、この曲線形からも明らかなように、石英粒のみでは流動化状態に

なりえない。

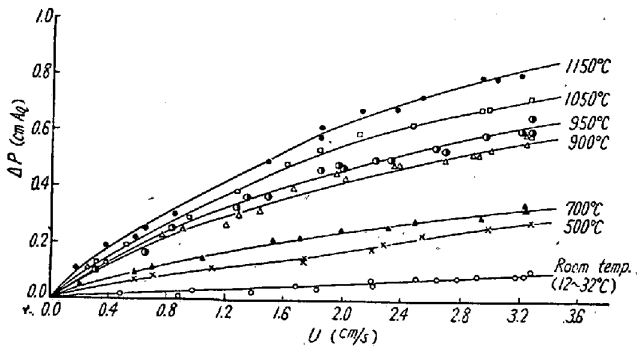


Fig. 2. Pressure drops of silica particles in the fluidized bed at various temperatures.

つぎに、日鉱日立硫酸焼鉱 100~150 メッシュ試料についての測定結果を 1 例として詳細にのべる。

この試料についての圧降下の測定結果は Fig. 3 に示したごとくである。Fig. 3 は試料と石英粒によつて生ずる圧降下曲線上の各流速における圧降下の値から、その流速に対応する石英粒のみの圧降下曲線上の値を差引いて、試料のみの圧降下 ΔP をもつて流速 U に対して図示した。図における $\Delta P=3.32\text{cm Aq}$ の値は Parent 等¹⁾による理想的圧降下 $\Delta P=W_s/A_T$ の値である。ここに W_s は試料の重量、 A_T は管断面積をあらわす。室温における ΔP が計算値より小さいのは石英粒間に試料が挟雑するからであろう。

すでに著者らのうち二人²⁾は室温における硫酸焼鉱の流動化についての研究結果を報告したが、その結果によれば流動化開始速度 U_{mf} はつぎに示す Miller と Logwinuk の実験式からの計算値と比較的よく近似する。

$$U_{mf} = \frac{0.00125g(\rho_s - \rho_f)^{0.9}\rho_f^{0.1}D_p^2}{\mu} \dots (1)$$

ここに g は重力加速度である。いま、粒子径 D_p 、試料の密度 ρ_s を恒数とみなせば、高温における U_{mf} については空気の粘度 μ 、空気の密度 ρ_f の変化を考えねばならない。Fig. 3 の 24°C と 500°C の場合に明瞭にみられる流動化開始速度に相当するところの圧降下曲線の屈折点の流速をそれぞれ、 $U_{mf(24)}$ 、 $U_{mf(500)}$ とすれば、 $U_{mf(24)}$ と $U_{mf(500)}$ の間の関係は (1) 式からつぎのごとくなる。

$$U_{mf(500)} = U_{mf(24)} \times \frac{\mu(24)}{\mu(500)} \left(\frac{\rho_f(500)}{\rho_f(24)} \right)^{0.1} \dots (2)$$

ここに $\rho(24)$ 、 $\rho(500)$ はそれぞれ、24°C と 500°C の空気の密度である。いま $U_{mf(24)}$ に実測値 1.8cm/s を代入して $U_{mf(500)}$ を計算すれば 0.83cm/s となり、実測値 0.60cm/s と比較すれば計算値の方がやや大きい。

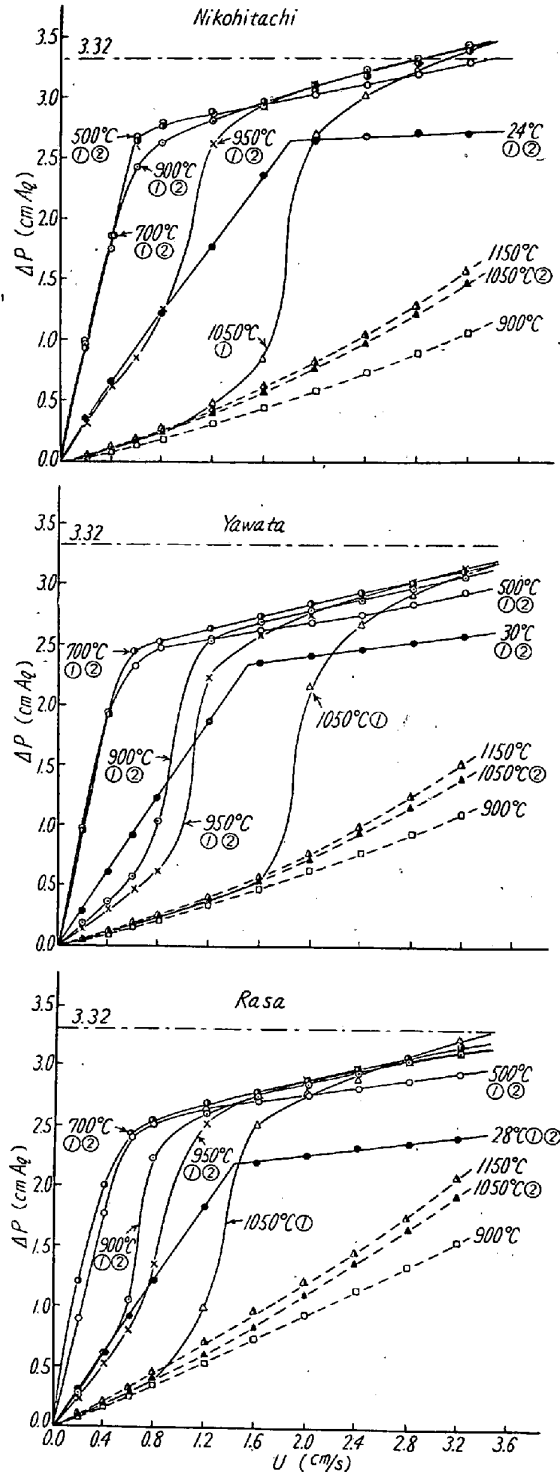


Fig. 3. Pressure drops of samples in the fluidized bed at various temperatures. Samples: Nikohitachi, Yawata and Rasa pyrite cinders (100-150mesh).

しかし、温度が上昇すればだいに U_{mf} が減少する傾向は一致する。

このように (1) 式からすれば、温度が上昇すれば U_{mf} はしだいに減少するはずであるが、500°C 以上ではそのような傾向は認められない。これは 700°C 以上

になると U_{mf} に相当する屈折部分がしだいに凹んでくる傾向が生ずるからであつて、 950°C 以上になるとそれが顕著に認められる。この異常現象の原因は、おそらく石英粒が試料の流動に関与してくるためであろう。Fig. 2のごとく、石英粒のみの場合には流動化状態にはなり得ないが、試料が混合すれば流速の大きいところでは幾分なりとも石英粒が流動する可能性が生ずる。したがつて、流速を減少させればこのような異常曲線が生ずるものと考えられる。

Fig. 3 において、たとえば 950°C ①② なる表現は 950°C に温度を保つて、流速を約 3.2cm/s よりしだいに減少させて第1回の圧降下測定をおこなつた後、ふたたび流速を約 3.2cm/s にして同様、第2回の測定をしても測定値はまったく同一曲線となることを意味し、2回の測定値の平均曲線であることを示す。 950°C 以下の温度では、いずれも2回の測定値はまったく同一曲線上に一致するが、 1050°C になると、一度流速を減少させるとふたたび流速を増大させても同一の圧降下を示さずに、 1050°C ②の破線で示した相当に小さい値となる。 1150°C の破線は 1050°C ②の測定が終つた後、 1150°C に温度を上昇して測定したものであり、 900°C のそれは 1150°C の測定が終つた後、温度を下降させて 900°C にして測定したものである。これらの結果から、一度 1050°C ②のごとき状態になるとふたたび元の状態には回復しないことがわかる。

1050°C の場合に第1回と第2回の測定曲線が相違し、第2回の圧降下が小さくなる原因は、第1回のごとき流速を減少させると試料が焼結するため中央部分で吹き抜けを生じ、試料の大部分が流動しなくなるからであろう。実験終了後の試料の状態を観察してみると、中央部分が陥没しており、その周辺部分は軽く固まつた状態となつていて、上述の現象がこのことから推定できる。

つぎに、 $100\sim 150$ メッシュの各種硫酸焼鉱についての圧降下曲線を比較してみる。その曲線の類似性からいって Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 の3種に大別することができる。

Fig. 3 より明らかなように、八幡硫酸焼鉱、ラサ硫酸焼鉱は日鉦日立硫酸焼鉱と類似し、ほぼ同様な圧降下曲線を示す。Fig. 4 の黒崎硫酸焼鉱と昭和電工硫酸焼鉱は Fig. 3 の3種の硫酸焼鉱と類似したところは多いが、 1050°C ①の流速の大きいときの圧降下値がやや小さい点で、また流速が小さいとき、同一流速における 900°C ①②の圧降下が 700°C ①②のそれより大きい場合がある点などで相違がある。Fig. 5 の宇部硫酸焼鉱と新潟硫

酸焼鉱は上述の各種の硫酸焼鉱に比して、より低温度で不安定となり、圧降下が減少する。すなわち、宇部硫酸焼鉱は 950°C では安定であるが、 2.5cm/s で昇温中約 1030°C で圧降下が減少し流動しなくなつてしまう。一方、新潟硫酸焼鉱は 950°C ですでに不安定であつて、上述の日鉦日立硫酸焼鉱の 1050°C の場合と同様な現象が 950°C で生ずる。このように硫酸焼鉱の種類によつて流動性に相違があるが、これを Table 1 の化学組成ならびに密度の値から考察してみるに、これらの値と流動性の相違との間にはなんらかの関係もみられない。

Fig. 6 は日鉦日立硫酸焼鉱 $200\sim 250$ メッシュ試料について測定した圧降下曲線であつて、 $100\sim 150$ メッシュ試料と特に相違する点は、 $100\sim 150$ メッシュの場合にみられた 1050°C における現象がこの試料では 950°C の温度でみられることである。この事実より、粒子径が小さくなるほど、この特異な現象が低温度で起るものと

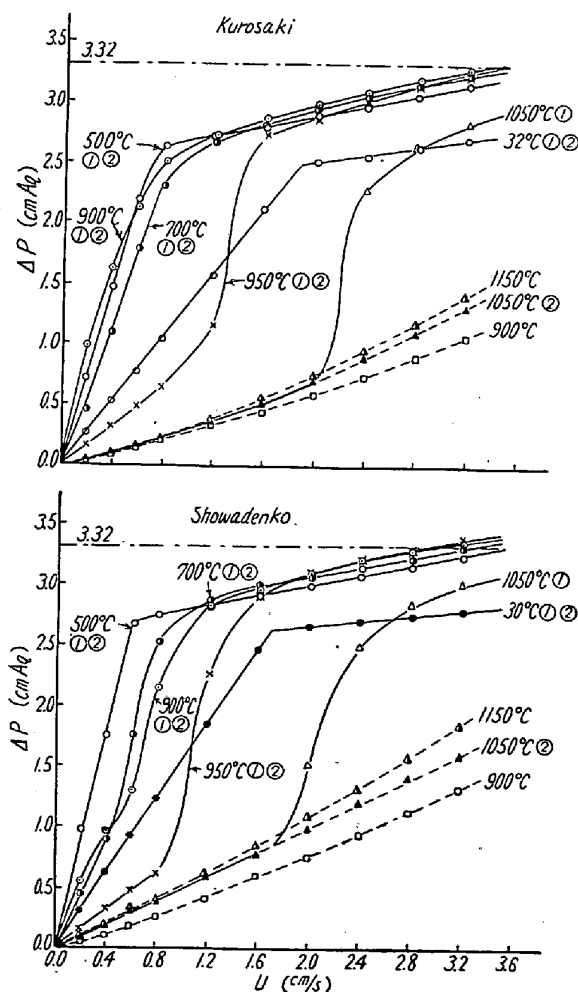


Fig. 4. Pressure drops of samples in the fluidized bed at various temperatures.

Samples: Kurosaki, and Showadenkō pyrite cinders ($100\sim 150$ mesh).

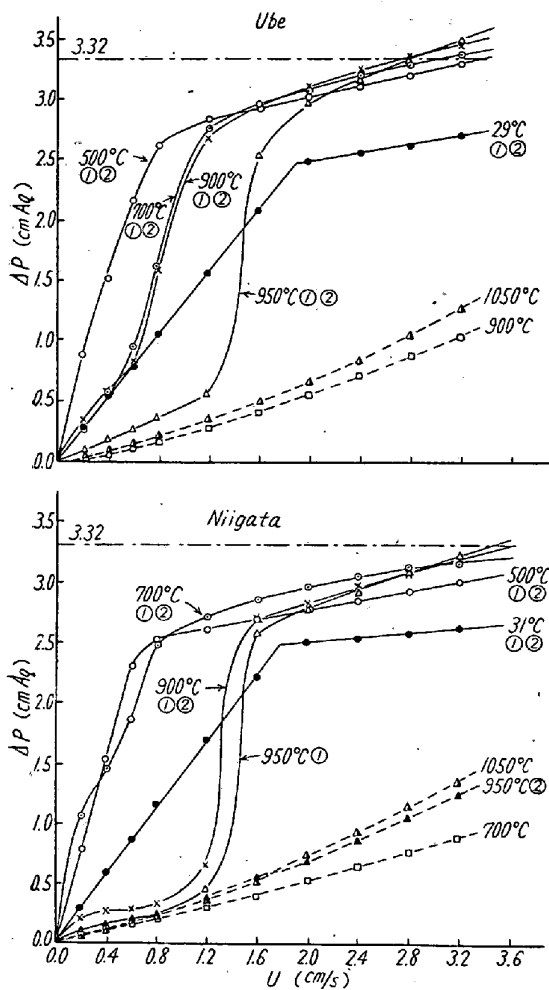


Fig. 5. Pressure drops of samples in fluidization bed at various temperatures. Samples: Ube and Niigata pyrite cinders (100~150 mesh).

想像される。

Fig. 7 は八幡硫酸焼鉛の 65~250 メッシュ混合試料の圧降下曲線である。流速に関する曲線形、ならびに温度による異常現象は 100~150 メッシュ試料と類似しているが、混合試料の圧降下値が全般的に 100~150 メッシュ試料の場合の値より小さい点で、また流速の大きいときの圧降下値が温度が上昇するにつれて目立って減少してゆく点で相違がみられる。

VI. 結 言

硫酸焼鉛の脱銅に関する基礎的研究に適した実験装置を用いて、7種の硫酸焼鉛についての流動焙焼における圧降下を測定することにより、つぎの事実があきらかになった。

本実験に使用した粒子径の硫酸焼鉛の場合には、950~1050°Cの温度になると、流速が大きいときには流動

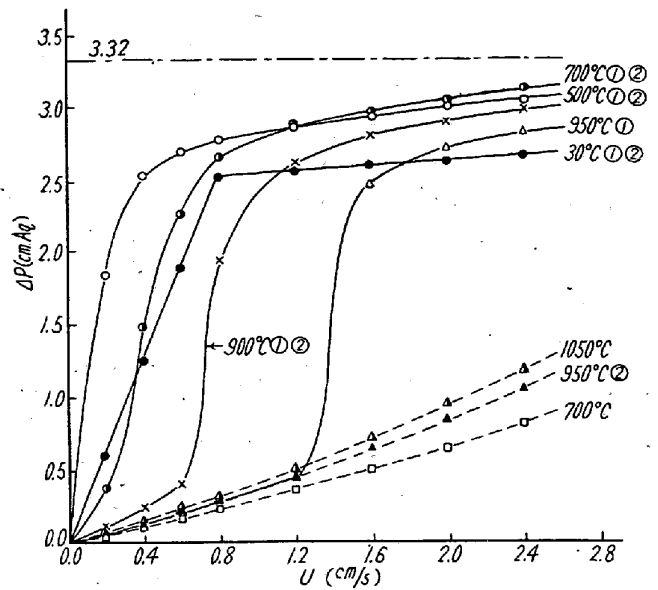


Fig. 6. Pressure drops of sample in fluidization bed at various temperatures. Sample: Nikōhitachi pyrite cinder (200~250 mesh).

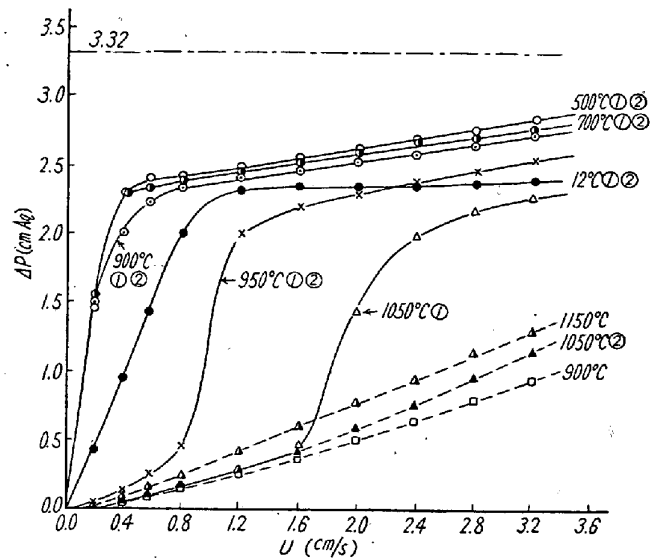


Fig. 7. Pressure drops of sample in fluidization bed at various temperatures. Sample: Yawata pyrite cinder (65~250mesh).

化状態にあるが流速を減少させると試料の焼結により中央部分の吹き抜けを生じ、流速をふたたび増大させても流動化状態には回復しない。この温度以下では、圧降下曲線は異常な曲線形を示すが、流動化状態より流速を減少させ、ふたたび流速を増大させれば流動化状態に回復する。したがって、このような実験装置を用いて脱銅実験をおこなうには、上述の 950~1050°C の温度以下が安全であり、この温度以上では上述の特異な現象のため特に注意を要する。

終りにのぞみ、本実験遂行に当り熱心に協力された杉

浦義次郎君に対し謝意を表する。(昭和 34 年 3 月寄稿)

Chem. Eng. Progress, 43 (1947), 429

文 献

2) 佐野, 岡嶋: 日本鉱業会誌, 74 (1958), 485

1) J. D. Parent, N. Yagol G. S. Steiner:

熔鉄中の炭素の活量におよぼす Ni, Co, W, Mo の影響*

(合金熔鉄中の炭素の活量に関する研究—I)

不 破 祐**・ジョン・チップマン***

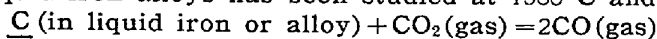
Effects of Nickel, Cobalt, Tungsten and Molybdenum on Activity of Carbon in Liquid Steel.

(Activity of carbon in liquid iron alloys—I)

Tasuku Fuwa and John Chipman

Synopsis:

The equilibrium of carbon monoxide-carbon dioxide mixtures with carbon dissolved in liquid iron alloys has been studied at 1560°C and represented by the equation:



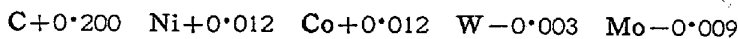
The results show fairly good agreement with the previous works on the iron-carbon system by Richardson and Dennis (F. D. Richardson, W. E. Dennis, Trans. Faraday Soc., 1953 Vol. 49, pp. 171~180) and by Rist and Chipman (A. Rist, J. Chipman, Rev. de Metall. 1926, 53, pp. 1~12)

Experimental difficulties arising from the deposition of carbon by decomposition of carbon monoxide have required restriction of the experiments to low-carbon alloys (0.1~0.3% C).

The relationship between the activity of carbon and the concentration of carbon and alloy elements, j , are expressed by the parameters

$$e^{(j)} = d \log f_C / d[\% j]$$

equivalent to the effect of one percent of the alloy on the logarithm of the activity coefficient of carbon as follows:



I. 結 言

鋼材に要求される性質が多岐にわたり、また厳しくなるにともない、鋼に添加される元素の種類も拡張され、あるいは添加成分量も増加し、かつ鋼の化学組成の許容制限もより厳しくなる傾向にある。一方低品質鉄鉱石の利用を余儀なくされ、また特殊鋼スクラップの再熔解にともない、製鉄製鋼過程に各元素の介入する機会も増加した。したがって製鋼の合理的操業に資するため、熔鉄中の成分元素の濃度と活量の関係、および成分元素の活量におよぼす他の共存元素の影響をあきらかにすることが要求されている。

熔鉄中の成分の活量を測定するにはいろいろの方法¹⁾があるが、本研究は熔鉄中の炭素の活量、および炭素の活量におよぼす添加元素の影響を測定することを目的としたので、現在のところ最も適当と思われる気体-金属間の平衡測定法を採用した。気体としては CO および

CO₂ の混合ガスを用いた。

この方法によるフェライトおよびオーステナイト中の炭素の活量、オーステナイト中の炭素の活量におよぼすマンガンと珪素の影響については R. P. Smith²⁾ による報告がある。

熔鉄中の炭素の活量については多くの人³⁾⁻⁹⁾により測定され、近くは Richardson と Dennis¹⁰⁾, Rist と Chipman¹¹⁾, さらに的場万谷両氏¹²⁾ の報告がある。熔鉄中の炭素の活量におよぼす添加元素の影響についてはモリブデンにつき Chipman と Manley¹³⁾, クロムについては Richardson と Dennis¹⁴⁾ の報告がある程度で、本研究においてはニッケル, コバルト, タングステン, モリブデン (以上本報) 硫黄, 銅, 錫, クロム, パ

* 昭和33年4月本会講演大会において発表

** 東北大学工学部

*** Massachusetts Institute of Technology