

た。コークスによる還元の場合は還元率が 10% 付近で還元よりも焼結の方が優先的に進行するため圧潰強度が一時大となるが還元率が 30% 近くになると再び低下した。以後還元率の高くなるにつれて圧潰強度も上昇する。マルコナペレットはコークス、石炭の場合とも還元が進んでも圧潰強度は大にならず還元率が 95% 近くまで急速に上った。還元後のマルコナペレットはクラックが多く膨張しているのがマルコナペレット特有のふくれが圧潰強度の低い原因と思われ回転炉還元には不適當ではないかと考えた。

3.3 石灰石による脱硫について

S 含有量の多いダストを原料として還元ペレットを製造する場合、還元過程において S の除去が必要である。ここにおいてリンダー試験装置を用いて石灰石による脱硫実験を行なった。この結果を Fig. 6 に示す。還元温度は 1000°C まで 180 min 間で 7 rpm で回転しながら昇温し、以後 1000°C に保持する温度プログラムで実験した。石灰石は 5~10 mm の粒度のものをペレットの 20% 添加した。コークスを混合せず N₂ 気流中においても S は 0.3% 程度まで下がるが CO 気流中では 0.17% 程度まで低下した。還元温度、還元時間、石灰石粒度を適当に選ぶことによりさらに S の低下が期待される。

4. 結 言

以上実験結果から大要つぎのことが結論された。

(1) 回転炉における摩耗粉化を少なくするには圧潰強度 30 kg 程度が必要と思われる。

(2) 還元過程における圧潰強度変化について検討した結果、還元速度の大なるとき還元率が高くなっても圧潰強度の上昇がおくれる傾向を示す。したがって還元速度の大きい石炭による還元は粉化しやすいと思われた。

(3) 1000°C の昇温回転還元において石灰石により約 70% の脱硫率がえられた。

文 献

1) 田中, 木下, 尾沢: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p.197

動かせるガス流速が粒径の自乗に比例して小になるため微粉になると流動炉に供給しうるガス量が急激に低下するため還元に必要なガス量が極度に不足状態となることに起因する。この欠点を補なうために酸化流動炉では炉床の直径を大にし、流動層の高さを低くして鉱石当りの空気量の増大をはかっている。しかし流動還元炉では外部から熱を加えなければならないため酸化炉のごとき方法をとることに問題がある。第 2 は流動還元において必ずおこる焼結現象である。この現象は微粉になるほどこの傾向が著しく何らかの対策が必要である。これら 2 つの問題点から流動還元炉は微粉鉱に対しては還元炉としてのすぐれた特色を全く失ってしまうのでこれに適した還元法が必要である。微粉鉱の表面積の大きい長所を十分に活用できる方法が実用化されるならばその反応速度はきわめて大であり近時微粉鉱の増大とともに有用な方法になると思われる。W. A. LLOYD¹⁾, N. J. THEMELIS²⁾らは垂直上昇、下降流において微粉酸化鉄を輸送層で水素還元を行ない報告している。筆者らはこの輸送層還元法の実用化の可能性を検討することを目的として実験を行なった。本報告においては微粉硫酸滓を水素還元したときの反応管内の微粉鉱の運動について WEIDNER の理論を用いて検討し、還元速度と水素ガス量などの影響について実験したので報告する。

2. 実験試料

実験に用いた硫酸滓の化学分析値を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical analysis of pyrite cinder.

	P	S	Al ₂ O ₃	SiO ₂	T.Fe
%	0.013	1.46	1.2	10.45	56.76
	FeO	CaO	Zn	Cu	
%	6.33	0.66	0.17	0.17	

水素による微粉硫酸滓の輸送還元*

(ガス輸送における微粉鉱の還元—I)

金属材料技術研究所

工博 田中 稔・尾沢正也・下崎雅彦

Reduction in Transport of Fine Pyrite Cinder by Hydrogen Gas

(Reduction of fine iron ores in gas-conveyed systems—I)

Dr. Minoru TANAKA, Masaya OZAWA and Masahiko SIMOZAKI

1. 緒 言

5~10 mm の粗粒鉱石の還元炉としてはシャフト炉、回転炉が適し、100 メッシ前後の粉鉱石の還元には流動炉が有効である。しかし 325 メッシ以下の微粉鉱の還元炉として流動炉を用いることには問題がある。その問題点の第 1 は還元速度の低下である。その理由は粒子を流

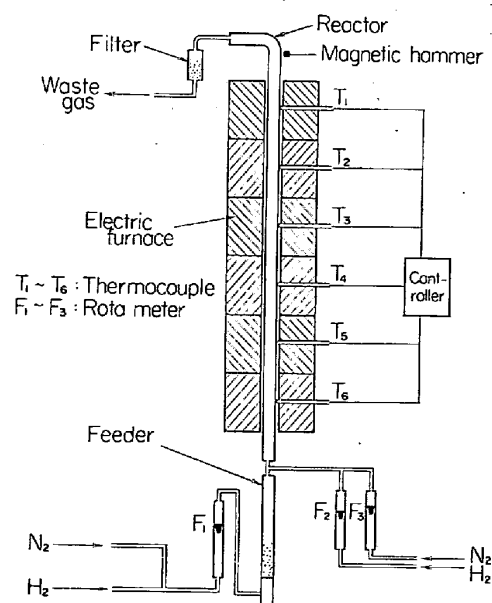


Fig. 1. An equipment for reduction in hydrogen gas flowing upward.

* 第73回講演大会にて発表 講演番号16 昭和42年5月27日受付

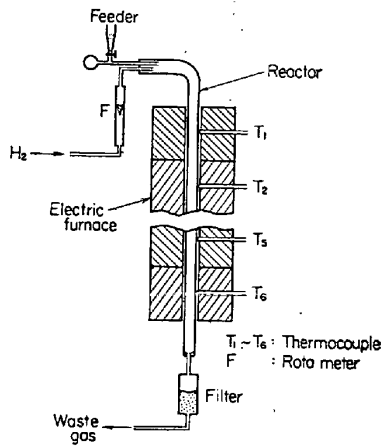


Fig. 2. An equipment for reduction in hydrogen gas flowing downward.

この硫酸滓を 48 メッシュで篩別し後述のごとくガラス製流動管で平均粒径 3 μ の微粉を分離して実験に用いた。この微粉試料は T.Fe 58.9%, Fe⁺⁺ 0.2% であり還元率の算出にはこの値を用いた。

3. 実験装置

垂直上昇流による装置の概要を Fig. 1 に示す。反応管は内径 30 mm, 長さ 4700 mm で SUS 42 で製作した。外熱用電気炉は 6 分割して各炉の温度を強弱トランスを用いて所定温度に自動調節できるようにした。反応管の均熱部分は 3500 mm である。また反応管内壁に微粉磁石の付着を防止するために電磁ハンマーによつて振動をあたえた。給磁装置はガラス製流動管を用いて水素ガスによつて硫酸滓を流動させ飛びだし磁を反応管に導いて還元を行なつた。ガラス製流動管は内径 22 mm で長さ 650 mm である。還元磁採取には採取瓶中に脱脂綿をつめて捕集した。下降流による還元実験においては Fig. 2 に示すごとく噴射装置によつて磁石を反応管に給磁した。ガラス流動管のときは給磁量を任意に変化させることが困難であるがこの方法では連続的ではないが給磁量を自由に変化できる。

4. 実験方法

垂直上昇流による還元においては N₂ 気流中において反応管を所定温度まで昇温し、所定温度になつてから H₂ ガスにきりかえる。磁石の送を開始して炉内温度が所定温度になつて後、新しい試料採取瓶に試料を捕集した。垂直下降流における還元実験においては炉内温度が H₂ 気流中で一定状態に達した後 1 回の微粉磁噴射量を変化させて実験した。捕集試料の還元率は酸化法によつて算出した。

5. 実験結果

5.1 反応管内における微粉磁の運動

輸送層還元を行なうためには高温における反応管内の微粉磁の運動について知る必要がある。管内の流体の流れは層流、乱流の場合半径方向の位置によつて流速が変化する。また微粉磁の前方に発生する渦、これらの不規則形状からおこる流れの直角方向の運動のため粒子の運動は複雑でありおのおのの粒子の運動について知ることは困難である。ここにおいて WEIDNER は粉体群全体としての運動の平均値を求めている。筆者らはこの考え

方にもとずいて高温水素気流中における硫酸滓の運動についてしらべた。いま管内径 D なる反応管内を垂直上昇する粉体群において管長 dl なる部分の粉体群に働く力として次の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} & \text{(粉体群がうける気流の抵抗)} \\ & = \text{(加速の力)} + \text{(粉体群と管壁との摩擦損失)} \\ & \quad + \text{(粉体群の自重)} \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_m dA_m \frac{\gamma_g U_r^2}{2g} &= \frac{1}{g} \cdot \frac{G_s}{U_s} \cdot dl \cdot \frac{dU_s}{dt} \\ &+ \lambda_m \frac{dl}{D} \cdot \frac{\gamma_m U_s^2}{2g} \cdot \frac{\pi D^2}{4} + \frac{G_s}{U_s} \cdot dl \dots \dots (2) \end{aligned}$$

C_m: 抵抗係数: (-)
dA_m: 気流に直角な粉体群の断面積の dl 部分の合計: (cm²)

- γ_g: ガス密度: (g/cm³)
- U_g: ガス流速: (cm/sec)
- U_s: 粉体群の流速: (cm/sec)
- U_r: 相対速度: (U_g - U_s): (cm/sec)
- g: 重力加速度: (cm/sec²)
- G_s: 単位時間に輸送される粒子の重量: (g/sec)
- G_s/U_s: 単位長さの管内の粉体重量: (g/cm)
- D: 管の直径: (cm)
- γ_m: 単位容積中の粉体の重量: (g/cm³)
- λ_m: 管摩擦係数: (-)

つぎに微粉磁群のまわりの流れの状態はレイノルズ数 < 1 であるのでストークスの抵抗が働くと考えて 2 式を導いて次式を得る。

$$U_r/U_{mg} = 1/g \cdot dU_s/dt + \lambda_m U_s^2/2gD + 1 \dots \dots (3)$$

(3) 式は時間を変数とした粉体群の垂直上昇運動式である。これを無次元化するために T_m = gt/U_{mg}, F_D = gD/U_{mg}, φ_m = U_{mg}/U_g, φ = U_s/U_g, ξφ = λ_m/2F_Dφ_m とおけば(4)式をうる。

$$d\phi/dT_m = (1-\phi)/\phi_m - \xi\phi \cdot \phi^2 - \phi_m \dots \dots (4)$$

ここにおいて反応管内の流れは層流であること、また微粉磁の 600~900°C の H₂ 中の終端速度 (U_{mg}) から ξφ = 0 とみてよい。したがつて(4)式は(6)式となる。

$$d\phi/dT_m = 1 - \phi - \phi_m \dots \dots (5)$$

(5) 式は時間を変数とした粉体群の無次元垂直上昇運動式である。これを解いて(6)式をうる。

$$T_m = \log \{ (1-\phi_m)/(1-\phi_m-\phi) \} \dots \dots (6)$$

(6) 式は粉体群とガスとの速度比と時間との関係を示す式である。(6) 式において平均粒径 3 μ, 還元温度 600~800°C, H₂ 流量 5.0~20.0 l/min, における φ と T_m との関係 Fig. 3 に示す。この図から温度、流量が変化しても φ と T_m の関係はほとんど同じであり、T_m が 5.0 に近くなれば φ は 1.0 に近くなる。この状態に達するまでの時間は 26.5 × 10⁻⁶ sec と短い。以上の結果 H₂ 中の微粉磁はほとんど瞬間的にガス流速とひとしくなるとみてよい。したがつて輸送層還元において本実験のごとく微粉磁をあつかう場合、還元時間は反応管の有効長さをガス流速で割つた値を用いてよいことがわかつた。

5.2 ガラス流動管による給磁実験

輸送層還元においては微粉磁を一定量ずつ連続的に反応管に送入することが必要である。このため本実験にお

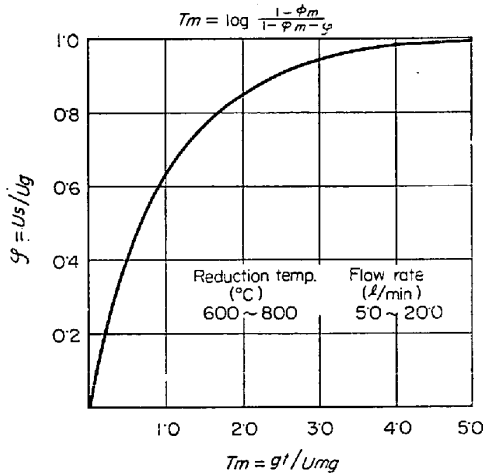


Fig. 3. Relation between ϕ and T_m in hydrogen gas flowing upward.

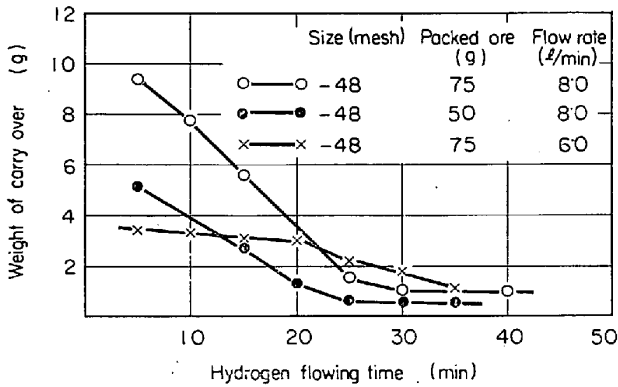


Fig. 4. Relation between weight of carry over and gas flowing time.

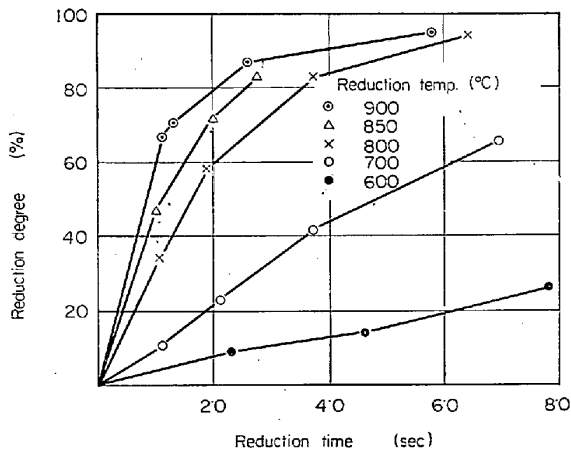


Fig. 5. Relation between reduction degree and reduction time in gas flowing upward.

いはガラス流動管を使用して給鉄することとした。このためまず適正な給鉄を行なうための流動管における充填鉄石量、ガス量、とびだし鉄量とその平均粒径などについてしらべた。-48メッシュの硫酸滓を50~75g流動管に充填し、H₂ガスを6~8 l/min流したときのとびだし鉄量変化を Fig. 4 に示す。この図から H₂ 流量が

8 l/min のときは鉄石量 50g, 75g でもとびだし鉄量は時間とともに急速に減少し適当でないが H₂ 流量 6.0 l/min のときは流し始めて約 20 min 間とはびだし鉄量に変化が少なく平均して 5 min 間で 3g 程度の給鉄が可能であることがわかった。またこのときのとびだし鉄の平均粒径は 2.0~3.0 μ で T.Fe は 59~60% と変動が少ないのでこの条件で給鉄することとした。

5.3 垂直上昇輸送層における還元実験

ガラス流動管と垂直反応管を Fig. 1 のごとく組合せて還元実験を行なった。この結果を Fig. 5 に示す。これによると還元温度の上昇につれて還元速度は次第に大になる。還元温度 600°C では還元時間 7.8 sec で還元率 25.4% にすぎないが 700°C では 7 sec で 65.8%, 800°C では 6.4 sec で 94.7% に達する。850°C, 900°C では還元速度の増大の割合は小さくなるが 900°C 還元では還元時間約 3 sec で還元率 90% に達する。以上の実験結果から微粉鉄還元においては十分な還元ガスを供給すれば還元速度をきわめて大にすることができ焼結現象は認められなかった。つぎにこれらの微粉鉄の還元の機構を明らかにするために還元鉄の還元層の厚さの割合である $[1 - (1 - R)^{1/3}]$ と還元時間との関係を見ると 600~800°C では $1 - (1 - R)^{1/3} = Kt$. (K : 反応速度恒数) なる関係を満足するが 850°C, 900°C ではこの直線関係から偏移してくる傾向を示している。このことから還元温度 800°C までは界面化学反応が律速であるが、850°C, 900°C ではガス境界の影響が大になることに原因があると思われた。つぎに反応速度恒数の温度依存性をみるとみかけの活性化エネルギー 19.8 kcal/mol なる値を得た。この値から 600~800°C においては界面化学反応が律速であると考えられると思われた。

5.4 垂直下降流における還元実験

以上の実験によつて輸送層還元の還元速度が迅速であることが明白となった。しかし以上の実験はすべて鉄石当りのガス量がきわめて多い状態における場合のものである。したがって輸送層中の鉄石濃度が高くなつたとき還元速度がどのように変化するかを知る必要がある。ここにおいて Fig. 1 の装置では鉄石供給量を任意に変化することができないので Fig. 2 で示した噴射管による

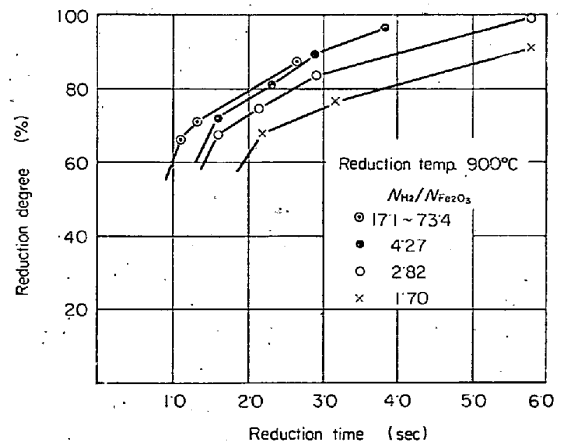


Fig. 6. Relation between reduction degree and reduction time in gas flowing downward.

給鉍装置を用いて垂直下降流による実験を行なった。還元温度 900°C における結果を Fig. 6 に示す。比較のため前述の上昇流還元における Fe₂O₃ 1 モル当りの H₂ モル数が 17.1~73.4 と大きい場合をも示した。この図からモル比が 4.27, 2.82, 1.70 と小になる割合に還元速度の低下の割合は少ない。とくにモル比 2.82 までの還元速度の低下は小さいことがわかる。われわれの行なった流動還元実験においてモル比として 0.5~1.0 のとき還元率 90% に達するのに 30~60 min を要したとことと比較して輸送層還元の反応の迅速でありガス利用率の高いことが推察された。

6. 結 言

以上の実験結果からつぎのことが明らかとなつた。

- (1) 輸送層還元によつて微粉鉍石を焼結させることなく迅速に還元することができた。
- (2) その機構は 600~800°C では界面における化学反応が律速であり 850°C 以上ではガス境膜の影響があらわれた。
- (3) 鉍石当りのガス量が小になつても還元速度の低下の割合は少なくガス利用率は高い。

文 献

- 1) W. A. LLOYD et al.: Industrial and Engineering Chemistry, 53 (1961), p. 19
- 2) N. J. THEMELIS et al.: A. I. Ch. E. Journal, 8 (1962), p. 437

焼結炉の数学的モデル*

名古屋大学工学部

樋口 充蔵・工博 鞭 巖

Mathematical Model of Sintering Bed

Jyuzō HIGUCHI and Dr. Iwao MUCHI

1. 緒 言

焼結鉍は高炉原料として次第に重要視されるようになってきている。焼結炉に関連した研究は、層内における現象が複雑なために、理論解析の発表が少なく、実験研究が主流をしめている現状である。焼結炉の理論的取扱はガスと粒子の熱交換に着目した研究¹⁾があるが反応については考慮されていない。廃触媒の再生炉についてはコークスの燃焼反応を考慮した理論解析が発表されているが²⁾³⁾、これらの研究でも水分の乾燥については考慮されていない。本研究においては焼結炉の主要な反応として、コークスの燃焼速度を基礎式に組み入れ、さらに粒子の乾燥過程についても理論式を誘導して、これらを電子計算機 (HITAC5020E) によつて同時に解いて数値解を得た。

2. 理 論 式

理論展開にあつて、次の仮定をおく。

- i. 熱伝導とふく射伝熱を無視する。
- ii. 粒子の融解と凝固過程は考慮しない。
- iii. 反応はコークスの燃焼反応だけを考慮する。
- iv. コークスや鉄鉍石の熱的諸性質はこれらの平均値を採用する。
- v. 反応熱はすべて粒子の温度変化に寄与するとする。

- vi. 乾燥は恒率期間と減率第一段階とで記述する。
- vii. 粒径が小さいために、粒子温度は均一とする。

2.1 燃焼反応を伴う場合

粒子側、ガス側についての熱および物質収支より

$$-\partial(GC_g t_g)/\partial Z - 6(1-\epsilon)h_p(t_g - t_s)/d_p = \partial(\epsilon \rho_g C_g t_g)/\partial \theta \dots\dots\dots (1)$$

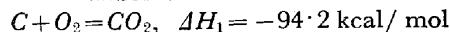
$$6(1-\epsilon)h_p(t_g - t_s)/d_p + R_1^*(-\Delta H_1^*) = \partial\{\rho_s C_s(1-\epsilon)t_s\}/\partial \theta \dots\dots\dots (2)$$

$$\partial(GC_0 f / \rho_g)/\partial Z - R_1^* = -\partial(\epsilon C_0 f)/\partial \theta \dots\dots\dots (3)$$

$$-\partial(\rho_c 4\pi r^3/3M_c)/\partial \theta = R_1^*/n_c \dots\dots\dots (4)$$

$$R_1^* = n_c 4\pi r^2 \bar{k}_s C_0(1-f) \dots\dots\dots (5)$$

コークスの燃焼反応を次のように考える。



総括反応速度定数として、 $\bar{k}_s = 1/(1/k_1 + 1/k_f)$

k₁ は反応速度定数であり、文献⁴⁾によれば

$$k_1 = 4.32 \times 10^8 e^{-4400/RT} / \sqrt{T} \dots\dots\dots (6)$$

境膜内物質移動係数 k_f は次式⁵⁾で求められる。

$$Sh = 2.0 + 0.60(Re)^{1/2}(Sc)^{1/3} \dots\dots\dots (7)$$

2.2 乾燥過程

焼結プロセスにおいては、燃焼帯のほかに乾燥帯の存在が認められている。本研究においては減率第2段階の影響は小さいものとしてこれを無視し、恒率期間と減率第1段階だけを考える。乾燥過程を伝熱の面から解析する。

2.2.1 恒率乾燥期間

(1) 式のほかに

$$-\partial(GW_g)/\partial Z + 6(1-\epsilon)h_p(t_g - t_s)/(\Delta H_2 \cdot d_p) = \partial(\epsilon \rho_g W_g)/\partial \theta \dots\dots\dots (8)$$

$$-\partial W_s/\partial \theta = 6h_p(t_g - t_s)/(\Delta H_2 \cdot d_p \rho_s) \dots\dots\dots (9)$$

2.2.2 減率乾燥期間

(1) 式のほかに

$$-\partial(GW_g)/\partial Z + 6(1-\epsilon)h_p(t_g - t_s)(W_s - W_e) / (\Delta H_2 \cdot \rho_s d_p)(W_c - W_e) = \partial(\epsilon \rho_g W_g)/\partial \theta \dots\dots\dots (10)$$

$$-\partial W_s/\partial \theta = 6h_p(t_g - t_s)(W_s - W_e) / (\Delta H_2 \cdot \rho_s d_p)(W_c - W_e) \dots\dots\dots (11)$$

$$\partial t_s/\partial \theta = 6h_p(t_g - t_s)(W_c - W_e) / (d_p \rho_s C_s)(W_c - W_e) \dots\dots\dots (12)$$

粒子の温度は減率期間を通じて変化するが、恒率期間中は一定にとどまっている。

2.2.3 境界条件と諸数値

境界条件はこの微分方程式についての特性曲線上で与えられる。すなわち特性曲線は

$$x = 6(1-\epsilon)h_p Z / d_p C_g G \dots\dots\dots (13)$$

$$y = \{6h_p / (d_p \rho_s C_s)\} \cdot (\theta - \epsilon \rho_g Z / G) \dots\dots\dots (14)$$

境界条件は次のようになる。

$$y = 0, x \geq 0, t_s = t_{s0}, r = r_0 \dots\dots\dots (15)$$

$$x = 0, y \geq 0, t_g = t_{g0}, f = f_0 \dots\dots\dots (16)$$

充填層での圧損失に関する実験式⁷⁾から、約600°Kでの物性値を用いて、ガスの質量速度を計算したところ実測と大体一致した。点火炉内でのガス温度についての計算例も発表⁸⁾されているが、ここでは供給される燃料ガスおよび空気量から、点火炉内のガス温度と組成を推算した。粒子一流体間伝熱係数は次式⁵⁾で求められる。

$$Nu = 2.0 + 0.60(Re)^{1/2} \cdot (Pr)^{1/3} \dots\dots\dots (17)$$

その他の物性定数は文献⁹⁾¹⁰⁾によつた。

* 第73回講演大会にて発表 講演番号20 昭和42年5月10日受付