

赤泥の流動焼成に関する研究

三 次 隆*

Studies on the Fluidizing Calcination of Red Mud. By Takashi MITSUGI.

The red mud from Bayer process is available to produce cement.

In this situation the mechanism of the calcination of red mud is studied by means of the fluidizing calcination.

The dehydration of the red mud is similar to that of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

The coagulation of red mud with the dimension 0.5 to 2 mm in diameter occurs at above 400°C . This is preferable to maintain the calcination of red mud in fluidizing bed.

At 800 to 850°C , the release of the combined water in red mud is dependent upon the rate of diffusion of steam through the dehydrated layer.

1. 序 言

バイヤー法によりボーキサイトからアルミナを製造する過程で除去される赤泥の利用に関する一連の研究のうち、前報¹⁾では赤泥より銑鉄とセメント用鋳滓の製造について述べた。本報では焼成赤泥を主原料とするセメント製造²⁾工程において主要な反応である赤泥中の水和物の解離を流動焼成法で行った場合について報告する。

バイヤー工程から排出される赤泥は、消石灰と反応させソーダを溶出回収できるが、この際赤泥中には $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が生成する。赤泥セメントの硬化機構はこの脱水物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が、配合する石膏と Ca-sulpho-aluminate 水和物を生成することにもとづくものである。ところで後述するように、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は高温において $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ に分解するので、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の脱水焼成には結合水を 1～3% 残留させる必要がある³⁾。したがってこの焼成条件はかなり厳密に調節する必要があり、これが赤泥の流動焼成を研究した理由である。

この焼成機構を解明するためまず赤泥中の水和物の解離をしらべ、常温および高温における赤泥粒子の流動状態を把握し、ついで小型流動焼成装置により焼成機構を解析した。

2. 赤泥中の水和物の解離

前述のように消石灰との反応によりソーダを溶出した赤泥 (SiO_2 16.7%, CaO 23.4%, Al_2O_3 14.4%, Fe_2O_3 31.3%, TiO_2 2.2%, Na_2O 1.8%, Ig. Loss 16.0%) の焼成温度と加熱減量の変化を第 1 図に示す。なお 3CA** 水和物の脱水について前川³⁾ 有森⁴⁾ の熱天秤による測定結果を第 1 図に附記した。前川と有森の実験結果はほぼ一致しており、3CA 水和物は 300°C 附近に急激な脱水があり、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ にわたり徐々に残余の脱水が行われる事を示している。前川、有森の値の平均値を使い 3CA 水和物が他の無水化合物と混合されて赤泥と類似物を形成したと

* 日本軽金属株式会社清水工場

1) 三次隆：選研彙，17 (1961)，139.

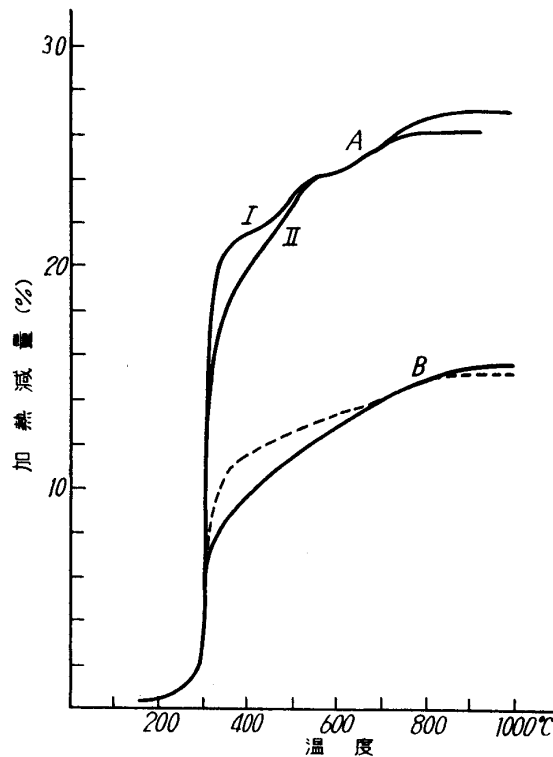
2) 小林英雄：Gypsum & Lime, 51 (1961)，91. 伊藤雄一郎，小林英雄；特許公報，(1961)，8315.

3) 前川義郎：工化，45 (1942)，131.

4) 有森毅，前川義郎：工化，46 (1943)，1146.

** $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の略.

し、またその加熱減量を第1図の赤泥の800°Cにおける値と同一として各温度の減量を算出した値を図の点線に示す。この点線と赤泥の加熱減量を示す実線とは赤泥中のゲーサイトやナトリウム・アルミニウム・シリケート等の結合水のために多少相違があるが、上述のような組成の赤泥の加熱による脱水過程は3CAのそれによってほぼ説明づけることができる。



第1図 赤泥及び3CA水和物の脱水
A $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
I 前川 II 有森, 前川
B 赤泥

の値を得た。

3. 常温における赤泥粒子の流動状態

単体分離した場合の赤泥の平均粒径は顕微鏡測定によれば2~3 μ であるが、後述するように工業的に乾燥工程をへた赤泥は+60 mesh 40%程度に凝集する。そこで本実験では60 mesh以上のものにつき、各径のガラス管の底に風速により移動しない6~8 meshの一度熔融した粒状のアルミナを充填して空気分散層とし、その上に試料を充填し、下部より空気を圧送して常温における流動状態を観察し、その結果を磁硫鉄鉱につき測定した矢木⁷⁾⁸⁾の値と比較した。

実験に用いた赤泥の組成は Ig. Loss 16.8%, SiO_2 13.8%, CaO 28.4%, Al_2O_3 14.4%, Fe_2O_3 26.1%, Na_2O 1.1%であり、その見掛比重は平均2.5であった。

各粒径の赤泥を球とみなして計算した終端速度と実測値とを比較すると後者が前者の平均0.72倍であり、これを赤泥粒子の形状係数とした。

次に各径のガラス管(15, 23 および 37 mm)で各粒径の赤泥の流動状態図を充填高さおよび

また前川³⁾は3CAは700~800°Cにおいて $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ とCaOに分解するというThorvaldson⁵⁾の見解を実験的に確認し、3CAは600°CからCaOを遊離し始め、800~1000°Cで最もその分解が激しく、それ以上の温度で再び $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ とCaOが結合して3CAを形成するとしている。

McMurdie⁶⁾は3CA水和物はグロズライト($3\text{CA} \cdot 3\text{SiO}_2$)と近似構造であるとしていること、また最近の研究では赤泥中の3CAは SiO_2 を固溶しているようであるといわれていることは注意を要するが、ともかく3CAの高温における分解を考えると、前述のセメント原料としての赤泥の焼成温度は800°C附近で制限されよう。

なお、筆者は赤泥の脱水解離熱を塩酸への溶解反応熱から測定し焼成赤泥1g当り90cal

5) Thorvaldson, T.: Canad. J. Research, 1 (1929), 29.

6) McMurdie, H. F.: Bur. Stand. J. Research, 26 (1941), 26.

前川義郎: 工化, 46 (1943), 753.

7) 矢木栄, 鞭 巖, 青木隆一: 化学機械, 16 (1952), 307.

8) 矢木栄, 高木香住: 化学機械, 15 (1951), 212.

空気流速を変えて求めたがそれは矢木等⁸⁾の値とほとんど一致した。また流動層の膨脹と風速との関係を各ガラス管径、各粒径粒子および充填高さについてスラッキングの起らない範囲において測定した結果を第2図に示す。これを U/U_m 0.4~0.5 で分割して解析し次の実験式を得た。

$U/U_m \leq 0.4$ では

$$L_f/L_c = 7.5 (U/U_m)^{0.7} \dots\dots\dots(1)$$

$U/U_m \geq 0.5$ では

$$L_f/L_c = 31 (D_p \rho_s)^{0.3} (L_c/D_T)^{-0.3} (U/U_m)^{1.8} \dots\dots\dots(2)$$

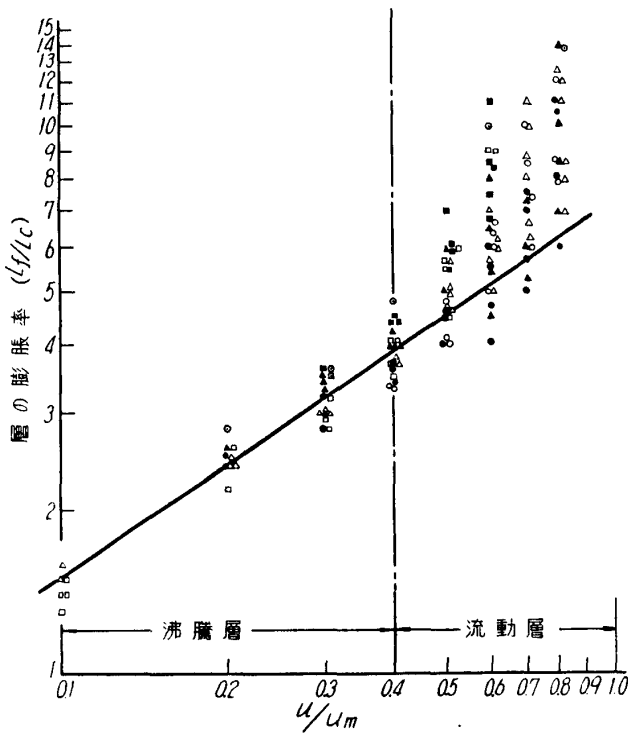
ただし上式の測定範囲は D_T 1.5~3.7cm, D_p 0.025~0.128 cm, $\rho_s = 2.5$ で、(1)式の値を第2図の実線に示し、(2)式と実測値との関係を第3図に示す。

$$L_f/L_c = 11 (U/U_m) \dots\dots\dots(3)$$

ただし上式の測定は D_p 0.015 cm, ρ_s 4.6g/cm³, D_T 1.52 cm で行った。

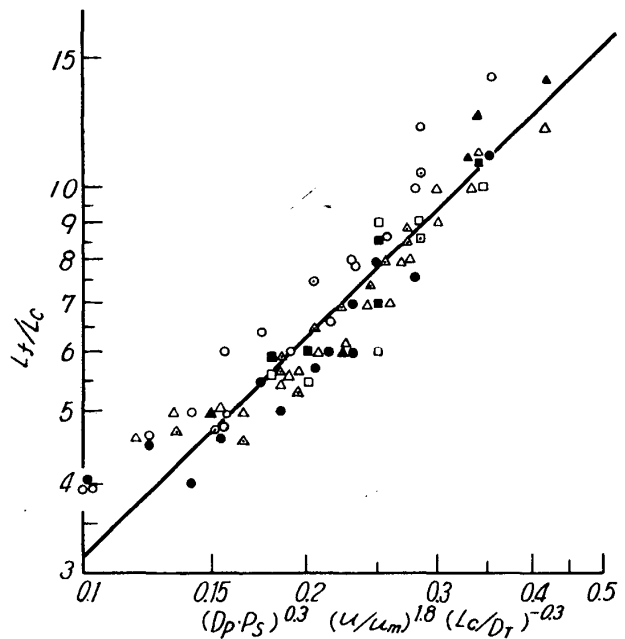
$U/U_m < 0.067 (D_p \rho_s)^{-0.6}$ では

$$L_f/L_c = 3.1 (U/U_m)^{0.5} \dots\dots\dots(4)$$



第2図 U/U_m と L_f/L_c の関係

mesh	15	23	37
50~60	○	●	⊙
30~40	△	▲	△
10~20	□	■	□



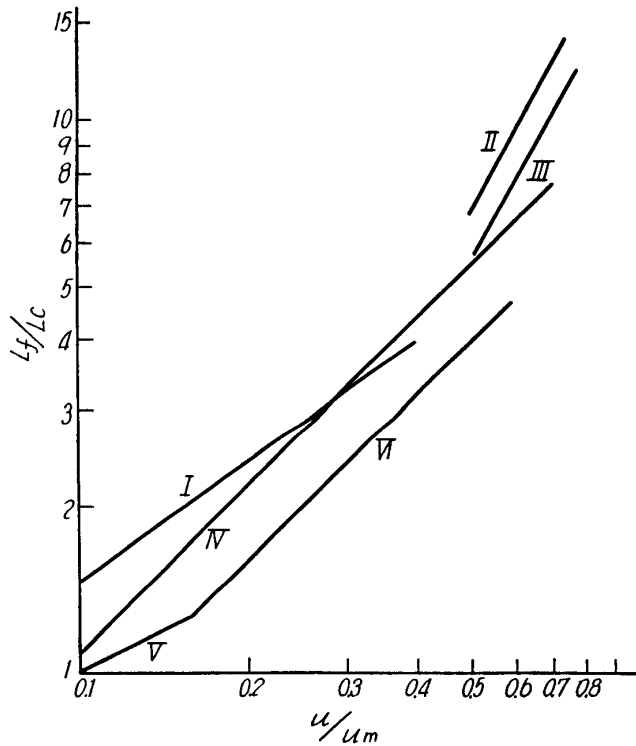
第3図 実測値と実験式の関係
 $U/U_m \geq 0.5$

mesh	15	23	37
50~60	○	●	⊙
30~40	△	▲	△
10~20	□	■	□

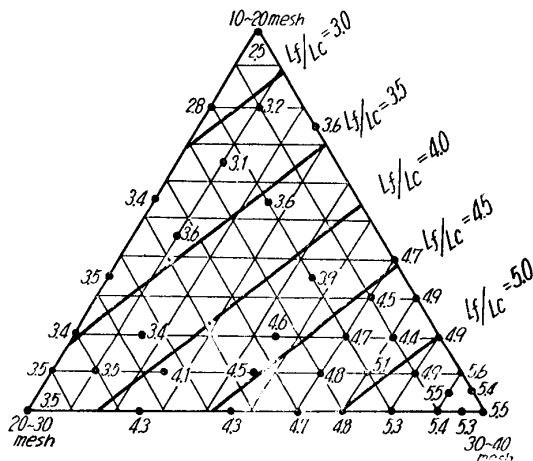
$U/U_m > 0.067 (D_p \rho_s)^{-0.6}$ では

$$L_f/L_c = 12 (D_p \rho_s)^{0.3} (U/U_m) \dots\dots\dots(5)$$

ただし上式の測定誤差は±15%，測定範囲は D_T 1.7~7.0 cm, D_p 0.016~0.164 cm, ρ_s 2.72 g/cm³ である。



第4図 層膨脹に関する実験式の比較
 $D_p=0.1\text{cm}$ $\rho_s=0.25\text{g/cm}^3$ $L_c/D_T=0.5, 1.0$
 I: 三次(2)式 II: 三次(3)式 ($L_c/D_T=0.5$)
 III: 三次(3)式 ($L_c/D_T=1.0$) IV: 矢木, 国井(4)式
 V: (5)式 VI: 矢木, 鞭(6)式



第5図 3種類の粒径粒子群の混合比と L_f/L_c の関係

矢木等⁷⁾⁸⁾ははじめ(3)式を發表し、更に詳細に実験した結果(4),(5)式を提出している。矢木等の式と筆者の式との比較を D_p 0.1 cm, ρ_s 2.5 g/cm³, L_c/D_T 0.5 および 1.0 において行いその結果を第4図に示す。両者の値の差については次のように考える。この種の測定は膨脹層の高さを読みとる際の個人誤差が特に U/U_m が1に近づくに従い大きくなること。また矢木等は空気分散に 200mesh の金網を用いているが筆者は高温実験に用いる予定の 6~8 mesh の粒状アルミナを充填して分散層としたため空気の整流作用が異った事などが原因と思われる。

以上の実験は一定粒径粒子の層膨脹に関するものであるが、粒径分布をもつ粒子群の膨脹に関しては研究が見当らない。この点につき3種類の粒径をもつ粒子混合物につき測定を行い、この場合の層膨脹は各粒径粒子群の L_f/L_c を各群の混合比について荷重平均すれば求められることを認めた。すなわち 23 mm 径のガラス管を用い、管内空塔風速 35 l/min, L_c/D_T 0.5 および 1.0 の条件で 10~20, 20~30 および 30~40mesh の赤泥の混合比を変えて充填層の膨脹を測定した結果を第5図に示す。

4. 高温における赤泥の流動状態

一般に流動炉は層底に空気整流器を備えているが、この実験では竹田⁹⁾のすすめている整流器のない炉底円錐型のものを使用した。この方法は亜鉛鉱の焙焼¹⁰⁾や活性炭の製造¹¹⁾に実際に使われ良結果を得ているようである。この型式のものは国井¹²⁾が説いているように炉底部の流速が速いため原料の充填高が低

9) 竹田邦彦： 化工, 21 (1957), 124.

10) Cyr, H. M. and C. W. Siller: J. Metals, 6, AIME Tr. 200 (1954), 900.

11) 岩崎高雄, 柳井弘, 金良武: 化工, 18 (1954), 81.

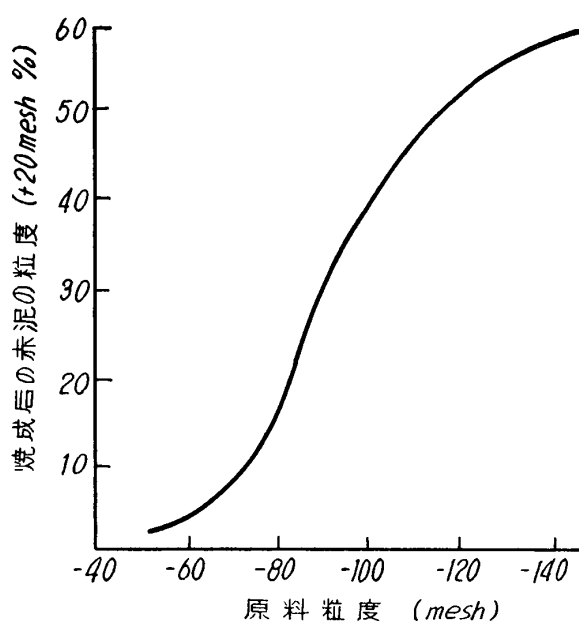
12) 国井大蔵: 新化学工学講座. No. 5 (1956), 10.

いと流動状態にむらが生ずる欠点があるが、粒径分布の相当広い原料でも下部の比較的高流速部分で粗粒子が、また上部の比較的低流速部分では細かい粒子がそれぞれ具合よく流動するという利点をもっており、装置も簡便でこの実験目的に合っている。

23mm 径のガラス管（下部円錐）による実験で得られた結果をまとめると次のようである。

1) 常温における微粉乾燥赤泥は流動層内で不規則に凝集しやすく、装置に強い振動を与えないとチャンネリングを起して良好な流動状態が得られない。

2) 赤泥は 300°C 附近から急激に結合水を放出するので、ガラス製流動管を外部からガスバーナーで加熱すると 400°C 附近から凝集した赤泥は分裂し、新に 0.5~2 mm 径の比較的粒径のそろった球状粒子が生成する。この粒子生成の原因は赤泥中のソーダ等の組成によるものではなく、後述するように原料赤泥の粒度のみによるものであることが確かめられた。その造粒機構は微粒赤泥の鈎作用にもとづくものである。なおこの粒子は指先で軽く圧しただけでバラバラになる程度の強度しかもっていないが、流動層内では簡単にこわれずまた生長もしないので炉形さえ適切にきまれば良好な流動状態が得られる。第6図は赤泥原料粒度と流動焼成後の赤泥粒度との関係を示す。すなわち赤泥は 60mesh 以下になると 400°C の焼成で球状に凝集し、それに伴って流動に必要な炉内流速は上昇する。この現象は空気中でも還元ガス中에서도見られるものであり、炉能力増加および carry over を軽減するために極めて有利な条件である。



第6図 流動焼成による粒径変化

3) 竹田⁹⁾はこの種の下部円錐形の流動層において、直径 0.4mm の砂による実験を行い、円錐角 47° が最も流動性能が良好であるとしているが、赤泥の焼成では上述のように粒子が球状で表面摩擦係数が小さく、円錐角 20~50° では流動状態に大差がなかった。

4) 気体吹込口径 d 、円筒径 D とすると d/D 0.4 では 5 mm 径程度の粒子が下部に生成して流動状態は不良であつたが、 d/D 0.2 では良好な流動が得られた。

5. 赤泥の乾燥機と焼成炉の連結

パイヤー工程から加圧濾過機により排出される時の赤泥は通常水分約35%を含有しており、極めて粘調なものである。したがって、これを流動焼成炉に供給する前に予め乾燥し、できれば流動層に適した粒状の赤泥とすることがのぞましい。

Y社製ラピッドドライヤーにより赤泥を乾燥した結果、第1表に示すような粒径の附着水分1%以下の赤泥が得られた。

熱計算によれば、一段の流動焼成炉の排ガスは上述の乾燥機の熱源として使用した場合、その必要熱量の60%に相当し、その連結は比較的容易である。したがって後述の流動焼成炉もこの見地から一段層のものについて解析し、実際にはその高温の排ガスを赤泥乾燥に使用する事を想定し

た。

一段の流動焼成炉において、焼成温度 800°C、排ガスと製品は同一温度、炉の放熱10%と仮定

第1表 ラピッドドライヤーによる乾燥赤泥粒度

粒 度 (mesh)	本体より (38%)		サイクロンより (62%)		Over all	
	分 布 (%)	累 積 (%)	分 布 (%)	累 積 (%)	分 布 (%)	累 積 (%)
10~20	11	11	0	0	4.2	4.2
20~30	18	29	0	0	6.9	11.1
30~40	31	60	1	1	12.4	23.5
40~50	16	76	4	5	8.6	32.1
50~60	10	86	5	10	6.9	39.0
60~80	8	94	14	24	11.8	50.8
80~100	2	96	11	35	7.5	58.3
100~150	1	97	17	52	10.8	69.1
150~200	1	98	12	64	7.8	76.9
200~300	1	99	26	90	16.5	93.4
-300	1	100	10	100	6.6	100.0

した場合の炉内風速と炉能力との関係は次式で示される。

$$F = 0.86 u \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで F は炉能力 (ton/m²hr), u は 800°C における炉内風速 (m/sec) である。

因みに炉内風速 1.4m/sec の流動炉はロータリーキルン¹³⁾のそれと断面積当りで比較すると 4~9 倍、容積当りでは数十倍の能力と推算される。

6. 流動焼成実験装置

前述のドライヤーにより乾燥した赤泥を原料とし、流動炉に適した風速を乾燥赤泥の最大粒径

第2表 各粒径粒子の層膨脹と風速との関係

粒 度 (mesh)	U_m	$1.4/U_m$	L_f/L_c		
			L_c/D_T 0.5	1.0	1.5
10	11.5m/sec	0.12	1.7	1.7	1.7
20	4.8	0.29	3.1	3.1	3.1
30	3.0	0.47	5.2	4.2	3.7
40	2.1	0.67	9.1	7.4	6.6
50	1.5	0.91	—	—	—
60	1.2	1.15	—	—	—

(10~20mesh) 粒子がボイリング状態で流動する速度とすると、炉内風速は 1.4m/sec となる。この風速で各粒子の層膨脹を前述の(1)および(2)式から計算すると第2表のようになる。すなわち 50 mesh では U_m に近ずき、60 mesh 以下の粒子は計算上は排ガスと共に輸送されることとなる。次に 30 および 40 mesh につき炉径と充填層の高さの

比を変えて 1.4m/sec の風速で膨脹した層高を表わすと第7図のようになる。40 mesh までを溢流管から出すとすると必要な炉高は炉頂における排ガスダクト部の風速増大を考慮して L_f/D_T

13) Perry, J. H.: Chem. Eng. Handbook. (1950), 1611.

の1.3倍をとり第7図に附記した。

実験炉はステンレス鋼管をエレマ炉で外部加熱した。管径はエレマ炉の容量から内径2"とした。矢木⁶⁾はスラッキング限界充填高さを次式で示している。

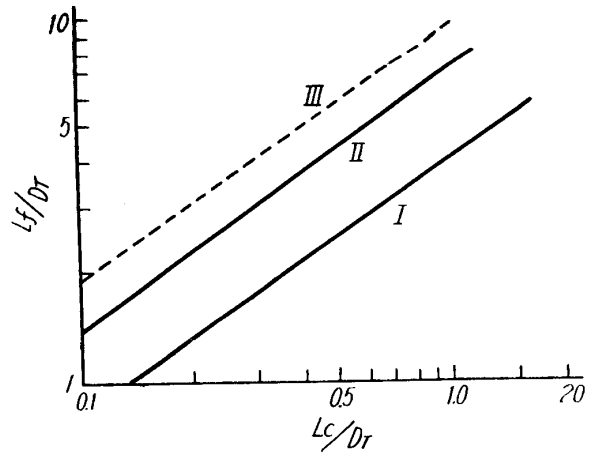
$$(L_c/D_T)_{sl} = 0.95(D_p \rho_s)^{-0.3} \dots\dots(7)$$

(7)式から10~20meshの赤泥について計算すると $(L_c/D_T)_{sl} = 1.2$ 、2"径に対しては $L_c = 6.4$ cm となり、 $U/U_m = 0.2$ であるので、(1)式より $L_f/L_c = 2.6$ 、 $L_f = 16.6$ cm の条件が10~20meshに対するスラッキング限界となる。従つて炉内の溢流管差込長は最高17cmとした。これを40meshについてみると $L_c/D_T = 1.2$ において第7図より $L_f/L_c = 8.5$ 、 $L_f = 45$ cm となるが炉高としては余裕をみこんで70cmとした。炉下側17cmをエレマ炉で加熱し、上側53cmはアスベストで保温した。炉底の空気整流器としては2mm径の穴を多数あけたステンレス板の上に1.4m/secの風速でバブリングを起さぬ限界粒径6~8meshの粒状アルミナを充填し、原料供給管および溢流管には1/4"径のステンレス管を用いた。流動炉本体を第8図に、実験装置配置図を第9図に示す。

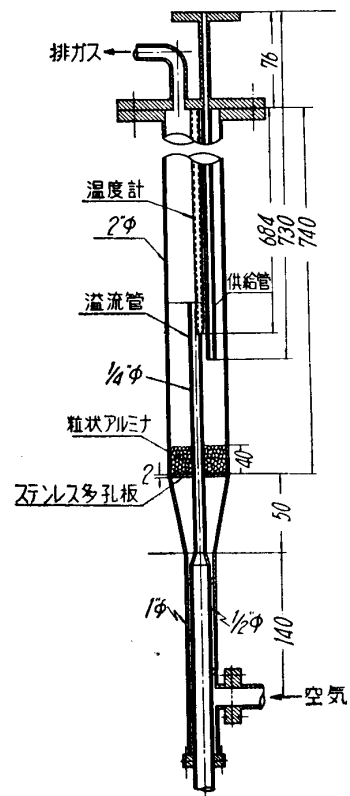
7. 実験結果

代表的実験結果を第3表に示す。ただし原料は第1表の粒径分布に一致するように調合した赤泥を使用した。この粒径分布では前述の計算からは溢流率約30%と推定されたが実際は第3表に示すように50%以上になった。これは前述のように焼成中の凝集によるものである。溢流物とサイクロン捕集物は50meshを境として分配されており前述の計算通り操作されたことを示している。

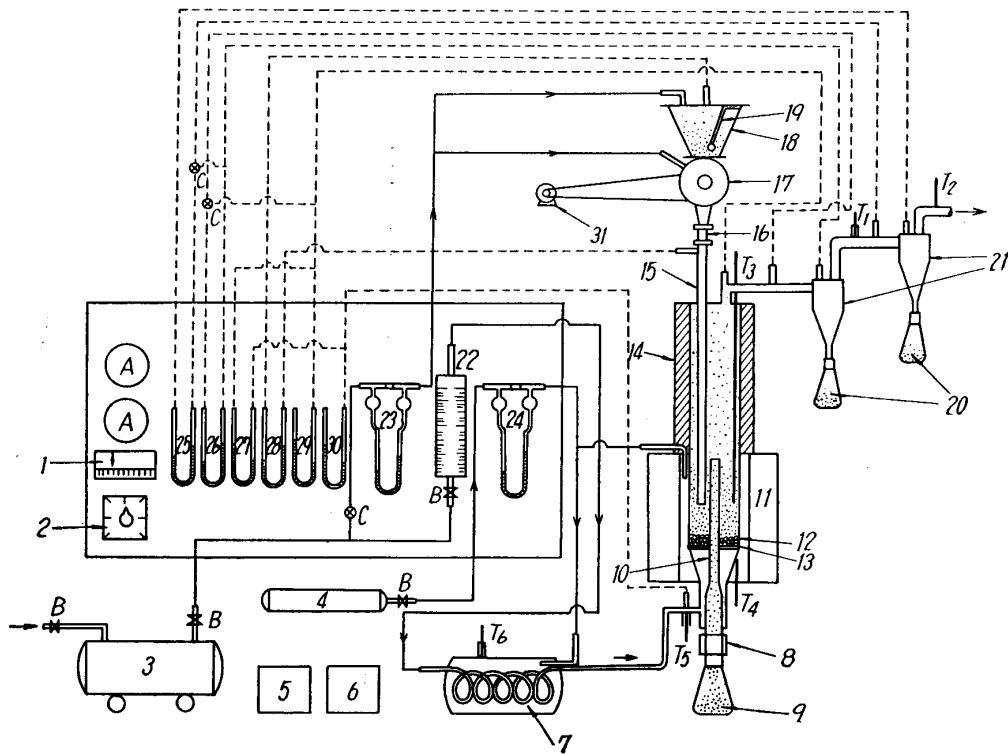
なおサイクロン捕集物はセメント原料としては焼成不十分であるが、炉上部の温度降下がないとした場合の実験はこの装置で直接行うことができないので、サイクロン捕集物のみを繰返し流動層に投入し、気流焼成を行つた結果を第10図に示す。ただし供給速度30g/min、炉内温度850°C、風速1.6m/secとした。



第7図 各粒径粒子の L_c/D_T と L_f/D_T の関係 $U = 1.4$ m/sec
I : 30mesh II : 40mesh III : $1.3(L_f/D_T)$



第8図 流動炉本体

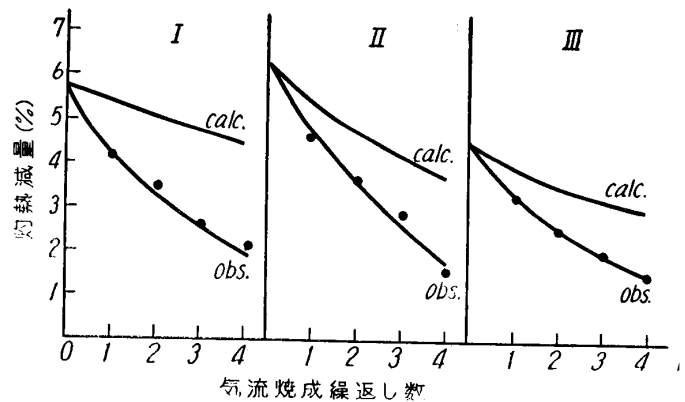


第9図 実験装置配置図

- | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| 1 温度指示計 | 2 同上切換装置 (6点) | 3 コンプレッサー |
| 4 窒素ガスボンベ | 5 変圧器 (電気炉) | 6 変圧器 (予熱器) |
| 7 空気予熱器 | 8 冷却筒 | 9 溢流焼鉈 |
| 10 溢流管 | 11 エレマ電気炉 | 12 熔融アルミナ (6~8mesh) |
| 13 ステンレスプレート | 14 アスベスト保温 | 15 試料装入管 |
| 16 硝子管 | 17 ロータリーバルブ | 18 ホッパー |
| 19 バイブレーター | 20 飛散焼鉈 | 21 サイクロン |
| 22 流量計 (空気) | 23 流量計 (空気) | 24 流量計 (窒素) |
| 25, 26 差圧計 (H ₂ O) | 27, 28 差圧計 (Hg) | 29, 30 圧力計 (Hg) |
| 31 電動機 | A 電流計 | B バルブ |
| C 切換コック | T ₁ ~T ₆ 温度計 | |

第3表 実験結果

実験番号	No. 1	No. 4
炉内風速 (m/sec)	1.4	1.5
炉内温度 T ₃ (°C)	800	850
溢流管差込長 (cm)	17	10
流動層重量 (g)	75	65
供給速度 (g/min)	23	30
溢流速 (g/min)	11	13
溢流率 (%)	56	51



第10図 繰返し气流焼成の灼熱減量の実験値と計算値の比較

- I 60~100 mesh
- II 100~200 mesh
- III 200~300 mesh

8. 実験結果の解析

矢木等¹⁴⁾¹⁵⁾は流動層における各粒径粒子の平均滞留時間を理論的に求め(8),(9),(10)および(11)式を提出している.

$$1/\theta_{(x)} = (E\phi_x/M) + \kappa_x \dots\dots\dots(8)$$

$$\kappa_x = (\beta F/M) [(K_{1(x)}/K_{2(x)}) - (E/\beta F) (K_{3(x)}/K_{2(x)})] \dots\dots\dots(9)$$

$$\kappa_x = \kappa_x^* (A/M) \phi_x \dots\dots\dots(10)$$

$$\kappa_x^* = (\beta F/A) [(K_{1(x)}/K_{3(x)}) - (E/\beta F)] \dots\dots\dots(11)$$

一般に $\phi_x \doteq 1$, 粗粒部では $E/M \gg \kappa_x$, 微粒部では $E/M \ll \kappa_x$ となるので θ_x はそれぞれ次式で示される.

$$\left. \begin{array}{l} \text{粗粒部では } \theta_x \doteq M/E \\ \text{微粒部では } \theta_x \doteq 1/\kappa_{(x)} \end{array} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

すなわち流動層では終端速度が炉内風速より小さいような粒子でも風速から考えられる滞留時間よりかなり長時間炉内に滞留する.

第4表の実験結果よりその累積分布を第11図に, またこれより算出した $\kappa_{(x)}$ を第12図に示す.

第4表 焼成赤泥の粒径分布

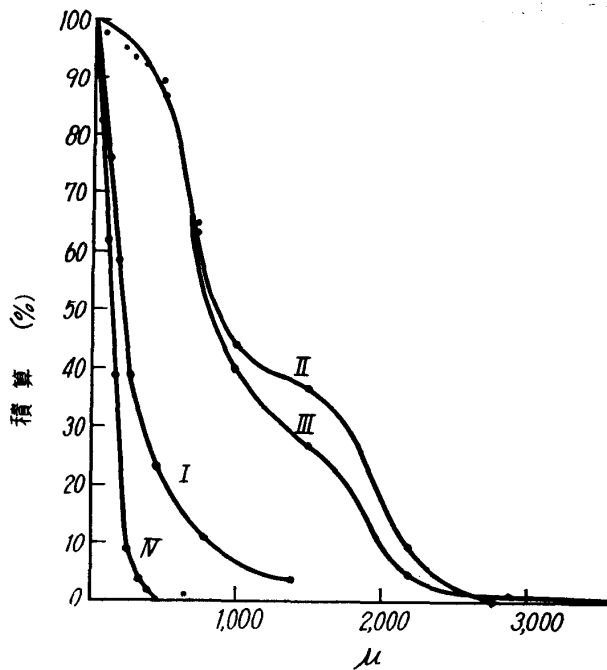
実験番号 粒度 (mesh)	No. 1 (L = 16.8)						No. 4 (L = 16.0)					
	溢流			サイクロン捕集			溢流			サイクロン捕集		
	重量 %	L.O.I.	Lr/L %	重量 %	L.O.I.	Lr/L %	重量 %	L.O.I.	Lr/L %	重量 %	L.O.I.	Lr/L %
+6	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
6~8	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—
8~10	9.4	1.75	8.6	—	—	—	4.2	1.1	6.9	—	—	—
10~16	27.8	1.65	9.8	—	—	—	21.7	1.7	10.6	—	—	—
16~20	6.0	—	—	—	—	—	13.5	2.1	13.1	—	—	—
20~30	21.0	2.09	12.4	0.1	—	—	24.6	2.2	13.7	—	—	—
30~40	23.2	2.25	13.4	0.2	—	—	23.8	2.6	16.3	0.1	—	—
40~50	6.6	2.59	15.4	2.9	3.26	18.8	3.7	3.6	22.5	3.8	3.8	23.8
50~60	1.5	2.76	16.4	5.6	3.41	20.3	0.8	—	—	6.8	4.6	28.8
60~100	1.7	3.69	21.9	25.1	4.17	24.8	1.0	4.8	30.0	34.2	5.1	31.9
100~200	2.0	3.04	18.1	27.3	4.79	28.5	0.2	—	—	18.8	6.0	37.5
200~300	0.5	—	—	21.6	3.72	22.2	2.7	3.9	24.4	26.7	4.0	25.0
-300	0.3	—	—	17.0	3.26	19.4	2.9	3.6	22.5	9.5	4.0	25.0
加重平均	—	2.0	11.9	—	4.0	23.8	—	2.3	14.6	—	4.8	30.0

注) L.O.I. は灼熱減量を示す.

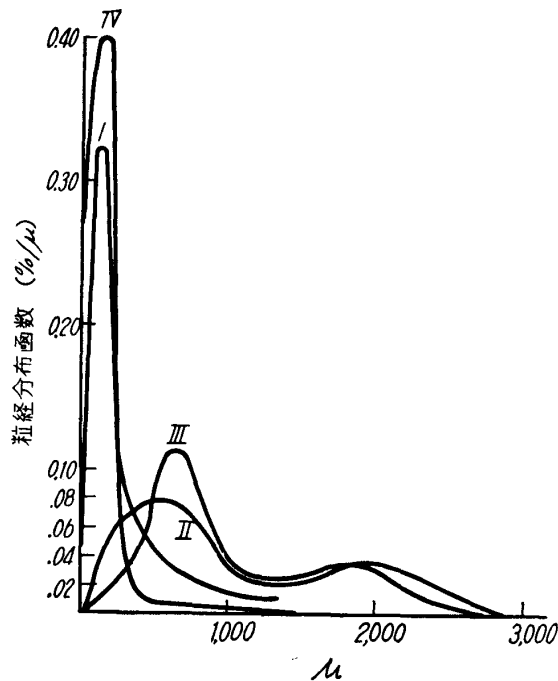
これ等の値を(8)式に代入して $\theta_{(x)}$ を計算し第13図に示す. すなわち 100μ 以下の粒子でも

14) 矢木栄, 国井大蔵: 化学機械, 16 (1952), 283.
 15) 矢木栄, 国井大蔵: 工化, 56 (1953), 131.

4 秒程度滞留している。



第 11 図 各実験の累積粒径分布
 I : 原料 II : Over flow (実験 No. 1)
 III : Over flow (実験 No. 4) IV : 第1サイクロン



第 12 図 各実験の粒径と粒径分布函数の関係
 I : 原料 II : Over flow (実験 No. 1)
 III : Over flow (実験 No. 4) IV : 第1サイクロン

矢木等¹⁴⁾は硫化鉍の流動焙焼における反応進行式を理論的に導いている。硫化鉍中への酸素の移動係数におきかえて考えればその理論式を適用することができる。

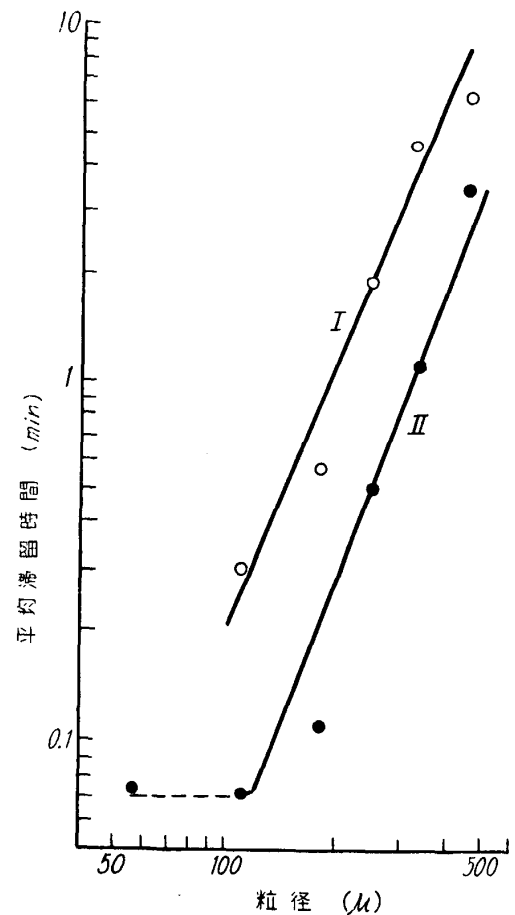
$$(L_r/L)_x = (1/q) (\theta_{B(x)}/\theta_{(x)}) \dots\dots\dots(13)$$

q は律速段階で定まる常数で次式により示される。

$$q = 20(\omega + \omega\delta + \delta)/10\omega + 4\omega\delta + 5\delta \dots\dots\dots(14)$$

ここで

$$\omega = k_c/k_a, \quad \delta = 3k_f/k_a$$



第 13 図 各粒径粒子の平均滞留時間
 I : 実験 No. 1
 II : 実験 No. 2

酸化皮膜拡散支配では

$$\omega, \delta \rightarrow \infty, \quad \omega, \delta \ll \omega\delta$$

したがって

$$\lim_{\omega, \delta \rightarrow \infty} q = 20 \omega \delta / 4 \omega \delta = 5$$

同様にして化学反応速度支配では $q=4$, ガス境膜支配では $q=2$ となる.

単一赤泥粒子が流動層内にある時は水蒸気分圧は空气中より高くまたある時間は他の粒子群にかこまれてその表面を有効にさらさないから単一赤泥粒子の空气中における焼成完結時間 θ_0 との関係は次式で示される.

$$\theta_{B(x)} = K\theta_{0(x)} \dots\dots\dots(15)$$

矢木等¹⁴⁾によれば

$$\theta_{0(x)} = (x/2)/\alpha U (c_0 - c_1) \dots\dots\dots(16)$$

ここで

$$1/U = 1/k_c + 1/k_a + 1/3 k_f$$

脱水皮膜拡散支配では

$$1/k_a \gg 1/k_c, 1/k_f$$

したがって

$$1/U \approx 1/k_a = 1/(12 D/x)$$

$$\theta_{0(x)} = K'x^2 \dots\dots\dots(17)$$

同様にして化学反応速度支配では

$$\theta_{0(x)} = K''x \dots\dots\dots(18)$$

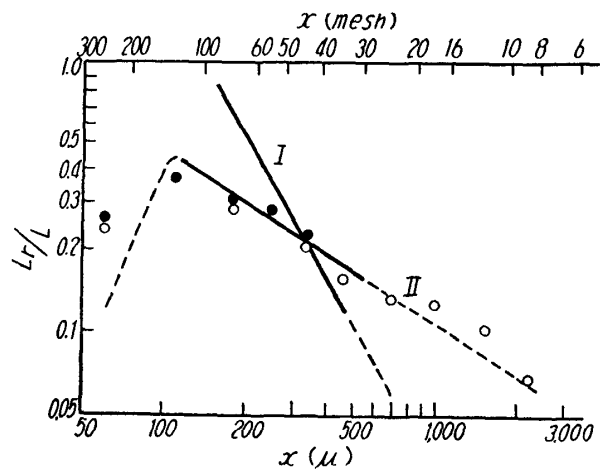
(15), (17) および (18) 式より

$$\theta_{B(x)} \propto x^n \dots\dots\dots(19)$$

(13) および (19) 式より

$$(L_r/L)_x = (1/q) (\kappa x^n / \theta_{(x)}) \dots\dots\dots(20)$$

(20) 式を用いて実験 No. 4 の結果を計算して第14図に示す. 図中○は溢流物, ●はサイクロン捕集物の値を示す. (8) 式は溢流物にも飛び出し粒子にも成立するが実験値をみても同一粒径粒子については両者の L_r/L の値はほぼ同一である. 図中実線は 330μ の粒子を基準として (20) 式から化学反応速度支配および脱水皮膜拡散支配として計算したもので, 赤泥の場合後者の仮定で計算した値は実験値とよく一致している. これは赤泥焼



第 14 図 理論値と実験値の比較
I 化学反応速度支配
II 脱水皮膜拡散支配

成機構の特性を示すもので, したがって赤泥の 800°C 附近における焼成では焼成時間が重要な

意味をもつことを示している。この実験値および計算値が示すように粒径による L_r/L の変化には 100μ 附近に極大値が生じている。これは第13図に示すように粒径が小さくなるにしたがい炉内の平均滞留時間は短くなるが 100μ 以下ではその差がないため (20) 式は次式に近似し粒径が小さくなるにしたがつて L_r/L も小となるものと考えられる。 100μ 以上では滞留時間が

$$L_r/L = Kx^n/q \dots\dots\dots(21)$$

L_r/L に支配的に作用して粒径が大きくなるにしたがい L_r/L は小となる。その結果 100μ 附近に L_r/L の極大値が生じたものと考えられる。

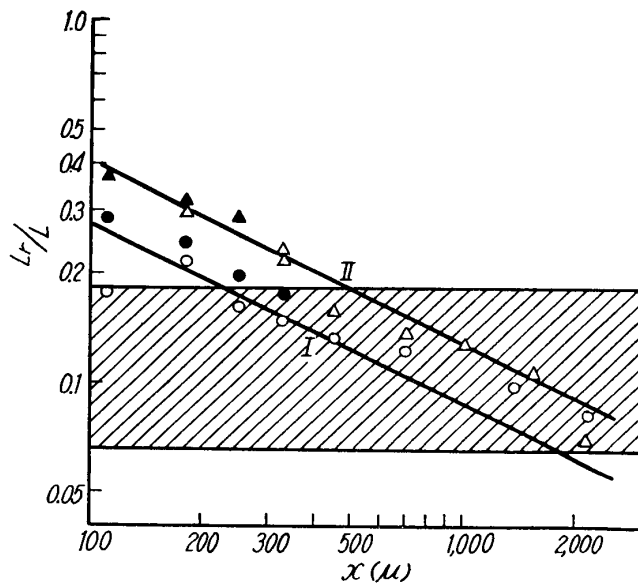
なお 800°C 附近の赤泥焼成においてはもし原料の粒径分布および炉内風速が一定であれば第

14図の 100μ 以上における直線の傾斜はほぼ一定となり、滞留時間により上下に移動する筈である。炉底から溢流管先端までの高さを変えて滞留時間を変化させた場合の実験結果とそれより算出した次の実験式の値 (実線) を第15図に示す。

$$(L_r/L)_x = 4.2(x)^{-0.5}(\theta)_{(330\mu)}^{-0.3} \cdot 10^2 \dots\dots\dots(22)$$

ただし、 $U=1.4\text{m/sec}$ 、焼成温度 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 、 $x \geq 100 \mu$ 。

(22) 式の $\theta_{(330\mu)}$ は流動炉内の 330μ 粒子の平均滞留時間を示し、第1表に示す粒径分布の赤泥を用いる場合は代表粒径として 330μ の粒子の平均滞留時間のみを (8) 式から計算すれば各粒径粒子



第15図 実験値と実験式の比較
I: 実験 No. 1, $H=17\text{cm}$
II: 実験 No. 4, $H=10\text{cm}$

の L_r/L を算出できることを示している。

一方、前述のように焼成赤泥をセメント原料とする場合焼成物の品質は第15図の斜線に示す範囲に限定される。したがつてこの実験に使つた原料赤泥の粒径分布では粗粒部である溢流焼鉦をこの範囲におさめようとするとき微粒部であるサイクロン捕集物は焼成不十分となることがさげられない。そこで実際的には微粒部を流動層からサイクロンまでの輸送中に更に焼成を進行させる等の方法をこうずる必要がある。第10図に示した実験値を (20) 式で求めて図に附記した。実測値と計算値の差の原因については桐栄¹⁵⁾が気流乾燥装置で指摘しているように炉に投入された粒子が初期の加速に要する時間を考慮に入れなければならないことを示していると考えられる。

9. 総 括

赤泥の流動焼成に関する基礎実験を行い次の結果を得た。

1) 赤泥は 300°C において急激に結合水を放出し、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ にわたり残余の結合水を徐々に放出する。これは赤泥中の主成分である $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の脱水で説明づけられる。

16) 桐栄良三：化工，20 (1956)，697.

2) 赤泥粒子の流動状態式を求め、矢木等の式と比較した。

3) 微粒赤泥は 400°C 以上の流動層において直径 $0.5\sim 2\text{mm}$ 程度の球状粒子に凝集する性質があり、これは極めて弱い結合力しかもたぬが流動層中でこわれず流動炉で取扱うのに適している。

4) 流動焼成における赤泥の結合水の放出は $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ において脱水皮膜における水蒸気拡散支配であることを見出し、原料粒径分布の決つたものに対する各粒径粒子の焼成率に関する実験式を求めた。

使用した主な記号

A 流動層断面積 (cm^2)

C_0, C_1 それぞれ空気中および平衡酸素濃度 (g/cm^3)

D_p 粒子径 (cm)

D_T 流動層径 (cm)

E 溢流速度 (g/min)

F 供給速度 (g/min)

H 溢流管差込高 (cm)

$K_{1(x)}, K_{2(x)}, K_{3(x)}$ それぞれ原鉱，流動層全体および溢流物の粒径分布関数 ($\%/ \mu$)

k_c, k_a, k_f それぞれ化学反応，酸化皮膜拡散およびガス境膜拡散の酸素移動係数 (cm/min)

L_c 充填高 (cm)

L_T 流動層高 (cm)

M 流動層重量 (g)

q 律速段階で定まる常数

L, L_r それぞれ焼成前後の赤泥の結合水 ($\%$)

S, S_r それぞれ焼成前後の硫化鉱中の硫黄 ($\%$)

U 空筒風速 (cm/sec)

U_m 粒子終端速度 (cm/sec)

x 任意粒径 (μ)

β 反応後の重量変化割合

κ_x Elutriation Const. (min^{-1})

κ_x^* Modified Elutriation Const. ($\text{g}/\text{cm}^2\text{min}$)

ϕ_x $K_{3(x)}/K_{2(x)}$ 層上部の濃度比

ρ, ρ_s それぞれ気体と固体の密度 (g/cm^3)

$\theta_{(x)}$ x 径粒子の流動層内平均滞留時間 (min)

$\theta_{B(x)}$ x 径粒子の流動層内反応完結時間 (min)

$\theta_{0(x)}$ x 径粒子の空気中反応完結時間 (min)