

増加が示されている。しかし、人工イルメナイトで認められた  $\text{TiO}_2$  は、いずれの処理試料にも認めることができなかった。

以上の結果から、格子状組織はこの  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  の生成に関係づけられ、その微細な組織からすると、生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  間の溶解度の点も加って確認困難を考へ得る。また砂鉄の酸化磁選方法は、 $\text{FeTiO}_3$  の 750~800°C における帯磁性を利用することが骨子であるが<sup>2~4)</sup>、人工イルメナイトとこの点で供試砂鉄は明白な差異を示し、上述の温度範囲で  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  への酸化が進行し、實際上  $\text{FeTiO}_3$  の形態保持は至難と考えられ、感磁性にも低下を示している。またその量的関係からも、かかる形での Ti 分離は鉄分回収の率から、十分な実用性が得られない。

### iii) 還元過程

$\text{H}_2$  気流中での還元試験の結果から、人工イルメナイトに比較し、低温で開始が認められ、700°C 位から急激な進行を示し、900°C では 100% の還元率を示している。

組織から還元の進行経過を見ると、外周にまず金属鉄層が認められ、層は内部に入るにしたがつて疎になる。低還元率を示す試料では白色部(金属鉄)、灰色部および黒色部に区別され、灰色部と黒色部の分布状態は処理温度でかなりの変化がある。特に灰色部が格子状に発達した部分では、これに沿った金属鉄の生成が見られ、還元率の増加とともに、格子内部を生成金属鉄が充填して行く組織が示される。さらに還元が進むと、生成金属鉄粒間に融合成長が行なわれ、90% 以上の還元率では、灰、黒色部が金属鉄粒界にのみ認められるに過ぎない。しかも微細で均一な分布状態からは、その粉碎による分離の困難を裏書きしている。

次に、X線回析の結果を Table 3 に示す。600°C では金属鉄のほか  $\text{FeTiO}_3$  の生成が認められる。還元進行とともに金属鉄分が増大し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は消失する。また  $\text{FeTiO}_3$  も 90% 以上の還元率では消失し、Fe のみで  $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{FeO}$  などは全く認め得ない。

これらの結果から、 $\text{FeTiO}_3$  が  $\text{FeO}_4$  に比較して還元困難なことが示され、組織に見られる還元遅滞を示す灰色部の存在によつて、これを理解することができる。人工イルメナイトに示された  $\text{FeTiO}_3$  の金属鉄への還元は、同時に  $\text{TiO}_2$  を遊離することは得られず、また  $\text{FeO}$  も確認することができなかった。

以上の結果を通じ、砂鉄が磁鉄に  $\text{FeTiO}_3$  が固溶した構成成分を主体とするものであつては、酸化、還元処理

によつても、磁選などで鉄分とチタン分とを機械的に分離することの困難なことが、処理過程の挙動から考察できる。

## IV. 総 括

東北地方産出の砂鉄の性状を知り、砂鉄中の Ti 分離に関する資料を得るため、酸化、還元過程における酸化鉄および  $\text{TiO}_2$  の挙動を顕微鏡組織、X線回析試験によつて追究し、次のような結果が得られた。

1. 供試砂鉄はチタン分を固溶した磁鉄粒が大部分を占め、高チタン分を緻密に変雑させた組織を示し、単体の高チタン粒が極めて少ない。

2. 酸化試験ではチタン分は  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  を生成するが、 $\text{TiO}_2$  は確認できなかった。また帯磁性と組織から機械的分離の可能性は期待し難いことが示された。

3. 還元過程においては、 $\text{FeTiO}_3$  が出現し、還元進行により再び消失するのが認められ、 $\text{FeO}$ 、 $\text{TiO}_2$  の生成が示されなかった。

4. 人工イルメナイトを作製し、同様の処理を行なつて比較検討した。

## 文 献

- 1) 金属関係協議会東北支部講演会講演 (1963-9)
- 2) 平社敬之助, 他: 北大工学部研究報告 14-15号 (1956-12)
- 3) 岩瀬慶三: 砂鉄の研究
- 4) 中沢元一, 他: 日本鉱業誌 76 (1960)

## (10) 還元キルンの物質・熱収支

(ロータリーキルンによる砂鉄予備還元の研究—VI)

東北電化工業大間々工場 伊与田隆蔵 ○荒川秀雄  
Material and Heat Balances on Reducing Kiln.

(Study on the pre-reduction of iron sand with rotary kiln—VI)

Ryūzo IYODA and Hideo ARAKAWA.

## I. 緒 言

熱処理炉の解析上物質熱収支が重要であることはいうまでもない。前報<sup>1~5)</sup>まで主として炉内の現象を物理的あるいは化学的な面から検討して来たので、本報では熱的な解析を行なつた。酸化処理ロータリーキルンの熱収支はセメント業界において詳細に論じられているが<sup>6,7)</sup>、還元処理キルンについて論じられた例は比較的少ない。<sup>8)</sup> キルンを還元炉として使用した場合、原料に還元炭材が加えられ、その一部が炉内で直接燃焼するので、酸化処理のキルンとはいろいろ異なつた面があり、合理的な操業を行なうには炉内の熱移動の状態も把握されていなければならない。本報では炉の入出口において収支を取る従来法と同時に、炉内原料に対する熱移動の検討を行なつた。

## II 物質収支

炉の熱収支を行なう場合、物質収支が前提となる。一般に収支の基礎となる測定値は比較的長期間の平均値が

Table 3. The results of X-ray identification on reduced products obtained by heating iron sand in  $\text{H}_2$ -gas.

Temperature °C	Deg. of Reduction %	Constituents of Product
600	36.59	$\alpha$ -Fe, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{FeTiO}_3$
700	47.72	$\alpha$ -Fe, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{FeTiO}_3$
800	96.40	$\alpha$ -Fe,
900	99.20	$\alpha$ -Fe,

Table 1. Material Balance (2-anal. per. h) Total Charge 8080 kg, Fuel oil combustion 522 kg, Dust 234 kg (3.1%), Product sp' 5651 kg.

Material charged into kiln				Production in kiln										
kg	Constituent		Element kg				kg	Constituent		Element kg				
	%	kg	C	O	H	S		%	kg	C	O	H	S	
Iron sand 6143	T. Fe	56.87	3494					T. Fe	61.83	3494				
	FeO	28.40	1744		388			M. Fe	28.17	1592				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.74	3056		913			FeO	37.97	2146		478		
	S	0.016	1				1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.93	335		101		
	gang	21.86	1343					S	0.15	8.5				8.5
Coke 1173	FC	84.72	994	994				T. C.	5.91	334	334			
	Ash	12.77	150					gang	21.87	1236				
	VM	2.51	29	(CH <sub>4</sub> )				CO <sub>2</sub>	15.8	Nm <sup>3</sup> 1556	833	2221		
	S	0.56	0.6				0.6	CO	5.3	522 <sup>g</sup>	280	373		
Fuel oil 522	C	82.	453	453				O <sub>2</sub>	0.3	30 <sup>g</sup>		42		
	H	13.	72		72			H <sub>2</sub>	1.8	177 <sup>g</sup>			16	
	O	1.	5.2		5.2			N <sub>2</sub>	72.7	7158 <sup>g</sup>				
	S	2.1	11.6					SO <sub>2</sub>		kg 8.2		4		4.2
	H <sub>2</sub> O		530		471	59		VM	(CH <sub>4</sub> )	29				
Air 9173 Nm <sup>3</sup>				2042				H <sub>2</sub> O		1034 <sup>g</sup>		917	115	
Element total			1447	3824	131	13.2	Element total			1447	4138	131	12.7	

採られるのが普通であるが、本研究の目的が各種の操業について総合的な解析を行なうことにあるので、試験キルンについてなされた一連の測定値を基礎とした。したがって短時間の測定実績が誤差を大きくする欠点となるのは止むを得ない。例として砂鉄、コークス操業 (anal. 2-1) の場合の概略を Table 1 に示す。計算の便宜上、発生するダストは原料と同組成とし、その量は装入原料と成品海綿鉄の鉄歩留りから算出して 3.1% とし、物質収支表には除外して扱った。廃ガスの量は、炭材と重油中の炭素から成品海綿鉄中の残留炭素を引き去った残量全部が廃ガスの CO, CO<sub>2</sub> に配分されたとして算出した。この結果廃ガス総量は水分を除いて 9,846 Nm<sup>3</sup>/hr, 水分を加えて 11,133 Nm<sup>3</sup>/hr となり、385°C の排出温度で 262 m<sup>3</sup>/min の値である。炉尻端での流速は 1.4 m/sec となる。炭材の揮発分は分解放出の後、未燃のまま排出されるものとし、廃ガス中の煤などの遊離炭素は無視した。物質の各成分値は分析値に基づいた。収支中硫黄は装入物中 T. S の 64% が海綿鉄に移行したことになる。一般に還元キルンでは炉尻から装入した原料中の硫黄はほとんど成品海綿鉄に移行するが、

還元帯では重油中の硫黄も一部成品に吸収される。砂鉄に対する成品歩留りは 92% である。廃ガス中の窒素から算出した所要空気量は 9173 Nm<sup>3</sup>/hr となり、酸素収支に多少食い違いが出た。この誤差は後に述べるように廃ガス中の遊離炭素を考慮していないことから出たものと考えられる。

### III. 熱 収 支

上の物質収支に基づいて熱収支を行なった。各種操業相互の比較をし易くするため、入熱項には重油および還元炭材が完全燃焼した時の値をあげ、各々総発熱量を採用した。したがって出熱項に残留炭の燃焼熱、廃ガス中 CO, H<sub>2</sub> の未燃損失、発生水分の排出熱、潜熱を加えた。還元材の揮発分は未燃で排出されるものとし、その損失は炭の総発熱量から固定炭素の燃焼熱を差引いた残りを当てた。収支の基準を気温 20°C に置き、重油 (85°C 予熱) を除き原料はすべて気温で供給されるものとした。排出物の温度は測定値を採用し、海綿鉄は 1160°C, ダストおよび廃ガスは炉尻温度 385°C で排出されるものとした。各種物質の熱的諸数値は文献<sup>9,10)</sup> によつて決定した。発熱量は測定値を採用した。紙面の都合

Table 2. Result of heat balance (anal. 2-1).

Heat in put			
Item	Kcal/h	Kcal/t sp'	%
1 Combustion heat of oil	5,481,000	969,190	40.3
2 Heat content of oil	15,608	2,405	0.1
3 Combustion heat of coke	8,093,700	1,433,343	59.6
Grand total	13,590,308	2,404,938	100.0
Heat out put			
4 Heat of reduction	3,024,296	536,301	22.3
5 Sensible heat of sp'	1,372,176	242,899	10.1
6 Uncombustion heat loss of residual coke	2,653,296	468,963	19.5
7 Heat content of moist. of raw material	399,633	69,743	2.9
8 Uncombustion heat loss of VM in coke	4,930		0
9 Uncombustion heat loss of CO in waste gas	1,576,962		11.6
10 Uncombustion heat loss of H <sub>2</sub> in waste gas	458,736	81,768	3.4
11 Sensible heat of waste gas	1,137,025	202,015	8.4
12 Heat content of moist. of formation	384,441	67,338	2.8
13 Heat content of dust	20,498	4,810	0.2
14 Heat loss of others	2,558,315	452,128	18.8
Grand total	13,590,308	2,404,938	100.0

で収支結果のみを Table 2 に示す。同表中出熱項の (4)~(7) は利用熱で、(8)~(14) は損失熱である。(14) の雑損失の大部分は炉壁放散熱と考えられるが、計算による結果とはだいぶ開きができる。Fig. 1 は 2~1 測定時採られたキルン管体鉄皮表面温度分布である。同分布は管体表面の長手軸方向に引かれた直線上の点でプロットされたものである。キルン後半は炉内壁の原料コーティングの影響で凹凸が目立つが大体平坦な形となる。同測定時の平均温度を求めると 122°C で、次の水平管体熱放散の式を適用すると、鉄皮損失は 277,922 kcal/hr となり総使用熱の 2% に相当する。

$$Q_T = Q_r + Q_c = A \cdot \lambda \cdot 4 \cdot 96$$

$$\left[ \left( \frac{T_m}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_o}{100} \right)^4 \right] + A \cdot \Delta t \cdot 1 \cdot 1 \left( \frac{\Delta t}{d} \right)^{0.25}$$

ただし  $Q_T$ : 管体表面損失 (kcal/hr)  
 $\lambda$ : 管体表面黒度 (0.65)  
 $Q_r$ : 輻射損失 (kcal/hr)  
 $T_m$ : 管体表面温度 (°K)

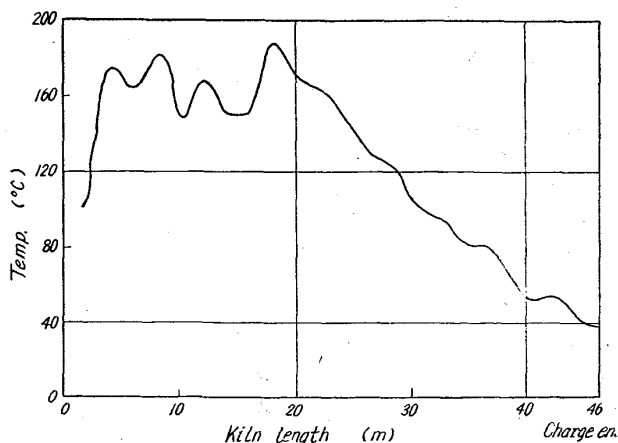


Fig. 1. Distribution of surface temperature of kiln-shell.

$Q_c$ : 伝導損失 (kcal/hr)  
 $T_o$ : 気温 (°K)  
 $A$ : 管体表面積 (m<sup>2</sup>)  
 $\Delta t$ :  $T_m - T_o$   
 $d$ : 管体直径

したがって、雑損失からこの分を差引いた残りの損失は 16.8% で 2,280,393 kcal/hr となり、依然として大きい。この内の一部はキルン排出端でフード側に逃げる輻射損失が考えられるが、多くの部分は廃ガス中に含まれる煤の未燃損失であろう。前の物質精算でも酸素収支において生成系が過剰になったのもこのためと考えられる。常法にしたがつて効率を算出すれば本収支の炉内効率は 97.8%、燃焼効率は 56.8% となるので総合炉効率は 56.8% となる。還元キルンはその性格上、炉内雰囲気が強酸性にできないので常に廃ガス中に未燃物を排出する。その損失は 20% を超す場合もある。また揮発分の高い炭を還元材として炉尻から装入することは、揮発分を還元媒体あるいは熱的に利用できないので不利である。従来の還元キルンにまだ改良の余地が十分残されていることが解る。

#### IV. 炉内の熱解析

常法の熱収支では炉の入出口で区切って勘定を行なうので、炉内における熱の挙動は不明である。本解析測定では炉内数地点において原料の組成、温度、発生物などの状態が解っている。炉内の任意の地点で断面を考えると平衡状態にある限り、この断面を通過する物質量は原料の流れ速度に関せず一定である。したがって測定地点間の熱勘定が可能である。Fig. 2 は炉内各地点間の固体原料のみに着目した原料の熱含量変化を算出したもので、比較に便利なように、測定地点間距離に応じて、単位炉内距離の平均原料エンタルピー変化として表した。各地点の原料物質の反応熱、比熱を積分することは煩雑となるので、各々の平均比熱を使用した。鉄酸化物の還元熱は原鉄の酸化度を基準に還元率に比例するものとし

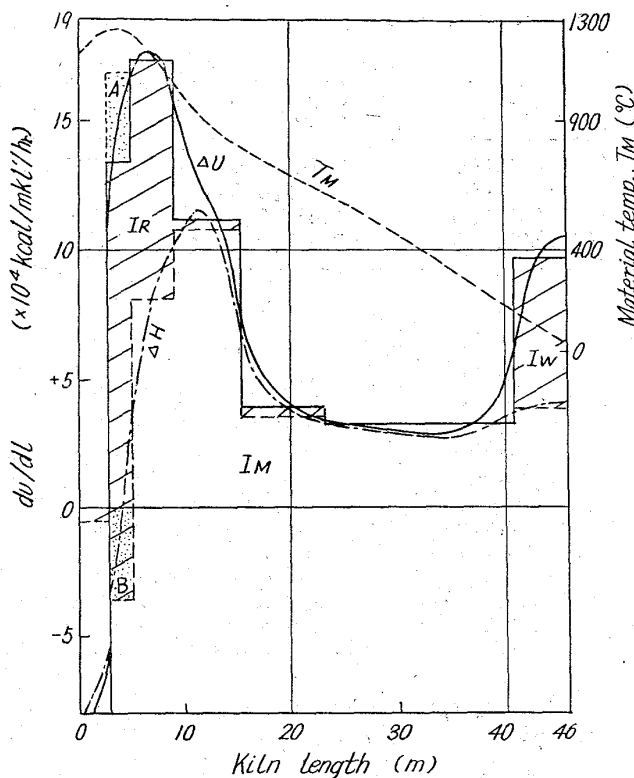


Fig. 2. The amount of heat transferred into the material along the kiln and the distribution of material temperature.

て扱った。また炭素の燃焼物は一応  $\text{CO}_2$  の形にした。図は 2-2 測定 (砂鉄, ホンゲイ炭操業) について計算した例である。図中曲線  $T_M$  は測定原料温度,  $I_w$  部分は原料付着水分蒸発熱,  $I_M$  部分は原料顕熱,  $I_R$  部分は還元熱の熱量を表す。測定地点間の炉長  $m$  当り, 1 時間の原料吸収熱量は平均値として算定されるので, これを等面積となるように滑らかな曲線で推定すると, 原料顕熱は  $\Delta H$  曲線で, 還元熱を含んだ原料熱含量は  $\Delta U$  曲線で表される。2.7m~5m 間は  $I_R > I_M$  となり, 本来 A にあるべき還元熱は B 部分に来て負の値をとる。すなわち還元は原料自身の顕熱を消費して行なわれている。この地点では還元反応が原料温度に対し緩衝作用として働いている。最後の排出端から 2.7m 間はフード側への輻射損失および炉口から流入する冷ガスのため大巾な放熱となる。本例には現れていないが, 排出端で原料再酸化が起ると非常に大きな発熱となり, しかも再酸化は原料層表面で局部的に進み, 部分加熱となるので, 原料層の外で, 輻射を受け最も高温となつて原料層と接する炉壁, あるいはコーティングとの間に粘着を起す原因となる。異状現象の項で述べたように原料層表面が酸化傾向となることはキルン還元の宿命であり, これに関してダムリング粘着の障害が発生する。炉内雰囲気還元性に保ち, この障害を防止しようとするれば必然的に上述した廃ガス中の未燃損失を増す結果となる。半還元処理の場合原料に配合される炭材が少ないのでことにこの矛盾が大きくなる。根本的な解決策として幾つかの改善案が提唱されているが, これらについては後報にまとめて報告する。Fig. 2 の炉尻原料水分の蒸発部分は数例を検討

すると  $\Delta U$  曲線は常に炉尻で上昇する。炉内廃ガスの伝熱効率は炉尻に向つて減少するので, 湿つた原料の存在する炉内の伝熱効率は非常に高いことがわかる。このため廃ガスの熱回収を行なわない場合, 原料水分の変動は燃料原単位に影響をおよぼさない。

### V. 結 言

半還元処理ロータリーキルンの測定値を基に物質, 熱収支を行ない, 数種の操業について結果を検討し次の結論を得た。

- 1) 還元キルンは廃ガス中に逃げる未燃損失熱が大きい。
- 2) 排出端附近では還元反応が原料温度上昇の緩衝作用として働く。
- 3) 排出端付近で原料再酸化が起ると大きな出熱となり粘着の原因となる。
- 4) 原料水分の変動は燃料原単位にほとんど影響しない。

### 文 献

- 1) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 423~425
- 2) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1241~1242
- 3) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 297~299
- 4) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1340~1342
- 5) 伊与田, 荒川: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1342~1343
- 6) H. Gygi: 3rd International Sym., on the chem. of Cement (1952)
- 7) 燃料委員会報告, T-5, (Apr. 1961) 日本セメント技術協会
- 8) M. J. Udy: Iron & Steel Eng., 36 (1959) 11, p. 111~114
- 9) 化学便覧, 日本化学会, (1958), 丸善
- 10) J. H. PERRY: Chem. Eng's Hand Book, (1950)

## (11) 硫酸滓のセミペレット造粒作業に関する一考察

八幡製鉄所, 製鉄部 都留 隆・若山 昌三  
〇長尾由一・岩本 法一  
技術研究所 森 久

### A Study on the Semi-Pelletizing of Pyrite Cinder.

Takashi TSURU, Shozō WAKAYAMA, Yoshikazu NAGAO, Kōichi IWAMOTO and Hisashi MORI.

### I. 緒 言

洞岡焼結工場では焼結用微粉原料処理用として, 昭和 35 年 2 月より皿型造粒機 4 台が稼働し, 現在硫酸滓を対象に焼結原料の 5~20% の量を造粒している。セミペレットにして, 焼結原料粒度構成を向上させ生産性を上げる効果については, すでにいくつかの報告<sup>1)2)</sup>がある。本報告では強度の大きな 3~10mm のセミペレットを