

論 文

還元キルンの熱精算について*

(ロータリーキルンによる砂鉄予備還元の検討—V)

荒 川 秀 雄**

On the Heat Balance of the Reduction Kiln.

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

Hideo ARAKAWA

Synopsis :

So far we have reported on the physical and chemical analyses of the reduction kiln. The present study is concerned with heat balances including the rate of input energy and that of energy consumption in the kiln. The calculation of thermal balance is necessary not only for efficient and economical operation of the kiln, but also for reasonable improvement of the kiln-process as a reduction device. As the result of measurement of energy balances in several typical operations, we reach the following conclusions :—

The total heat consumption for the kiln reduction amounts to $1.9 \sim 2.6 \times 10^8$ kcal per kg of half-reduction iron sand sponge, combustion efficiencies ranging 70~80%, and over-all thermal efficiencies ranging 30~35% on the test kiln. Considerable heat loss amounting to 15~30% of total input is found in the exhaust gas forming CO and soot. However, we find that the heat loss in the kiln-shell is not very large.

Furthermore, by examining the enthalpy curves of raw material in the operation kiln, we find that heat of reduction reacts as buffer for temperature of raw material under radiation of burner flame. Since the dry part of kiln has a high efficiency of heat transference the rate of fuel consumption is not influenced by the moisture content of the charged material. The recovery of avoidable heat loss may contribute to reduction of a considerable amount of heat consumption.

(Received 10 March 1965)

1. 緒 言

熱処理炉の解析上、熱精算が重要であることはいうまでもない。前報^{1)~4)}まで主として炉内の現象を物理、化学的な面から検討したので、本報では熱的な解析を行なった。酸化焙焼ロータリーキルンの熱精算は、セメント業界において比較的詳細に論じられているが⁵⁾⁶⁾、還元焙焼について論じられた例は割にすくない⁷⁾。キルンを還元炉として使用する場合、原料に還元炭剤が配合され、その一部は炉内で直接燃焼するので、酸化焙焼とは異なった面が多く、合理的な操業を行なうには、炉内の熱移動が把握されていなければならない。

本報では炉の両端で区切って収支を行なうとともに、炉内原料のエンタルピ変化を検討して、回転管状炉の熱的な性格を明らかにし、合理化の基礎資料とした。

2. 物 質 収 支

熱処理炉における化学量論的な物質収支は熱精算の前

提となるので、その精度が重要視され、一般に基礎となる測定値は比較的長期間の平均値が採用される。しかし本研究の目的が、各種の操業について総合解析の比較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数値¹⁾を基礎とした。したがって短時間の測定値が誤差を大きくする欠点はまぬがれない。例として砂鉄—コークス操業(2-1)の場合を Table 1 に、砂鉄—燧石操業(2-5)の場合を Table 2 に、収支結果の概略を示した。同表は収支計算の中心となる炭素、酸素、およびイオウ元素収支を表わした。発生ダストの組成は原料の組成に近いので、計算の便宜上原料と同組成として扱った。その量は装入原料と成品海綿鉄の鉄止留りから算出した。両例とも発生量は約3%の値となる。ダストは物質収支表から除外した。ダストチャンバーの回収実績が約2.3%であるので、発生ダストの23%は煙突から逸

* 昭和39年4月本会講演大会にて発表
昭和40年3月10日受付

** 東北電化工業株式会社大間々工場

Table 1. Material balance (2-1 anal. per hr) Total charge 8,080kg, Fuel oil combustion 522 kg, Dust 234 kg (3.1%), Product sponge 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 6,143	T.Fe	56.87	3494					Iron sponge 5,651	T.Fe	61.83	3494				
	FeO	28.40	1744		388				M.Fe	28.17	1592				
	Fe ₂ O ₃	49.74	3056		918				FeO	37.97	2146		478		
	S	0.016	1				1		Fe ₂ O ₃	5.93	335		101		
	Gang	21.86	1343						S	0.15	8.5				8.5
Coke 1,173	FC	84.72	994	994				T.C.	5.91	334					
	Ash	12.77	150					Gang	21.87	1236	334				
	VM	2.51	29	10	16										
	S	0.56	6.6				6.6								
Fuel oil 522	C	86.2	450	450				Waste gas 9,908 NM ³	CO ₂	15.8	1565NM ³	839	2236		
	H	9.9	52				CO		5.3	525"	281	375			
	O	0.8	4.2		4.2	52	O ₂		0.3	30"		42			
	S	2.7	14.1				H ₂		1.8	178"			16		
Moist.		530					N ₂		76.8	7609"				13.2	
							SO ₂		26.8kg		13.2			13.2	
							H ₂ O		325"		289	36			
							Moist.		530"						
							Air	9637 NM ³							
							Element total				1454	3524	52	21.7	

Table 2. Material balance (2-5anal. per hr) Total charge 8,562 kg, Fuel oil combustion 557 kg, Dust 266 kg (3.1%), Product sponge 6,130 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 6,462	T.Fe	56.87	3675					Iron sponge 6,130	T.Fe	59.95	3675				
	FeO	28.40	1835		409				M.Fe	39.05	2394				
	Fe ₂ O ₃	49.74	3214		966				FeO	24.75	1517		338		
	S	0.016	1				1		Fe ₂ O ₃	2.38	146		44		
	Ggang	21.86	1413						S	0.136	8.3				8.3
Natural coke 1,834	FC	68.10	1249	1249				T.C.	6.29	386	386				
	Ash	25.70	471					Gang	27.49	1685					
	VM	6.20	114	49	65										
	S	0.16	2.9				2.9								
Fuel oil 557	C	86.2	480	480				Waste gas 10,918 NM ³	CO ₂	14.8	1616NM ³	866	2309		
	H	9.9	55				CO		9.0	983"	526	701			
	O	0.8	4.4		4.4	55	O ₂		0.5	55"		79			
	S	2.7	15.0				H ₂		0.5	55"			4.9		
Moist.		538					N ₂		75.2	8210"				10.6	
							SO ₂		21.2kg		10.6			10.6	
							H ₂ O		452"		402	50			
							Moist.		538"						
							Air	10388 NM ³							
							Element total				1778	3884	55	18.9	

散したことになる。炉の排出端から流入する3次空気の量がつかみにくいので、廃ガスの量は炭素収支から算出した。このため重油中の炭素は成分分析値を用い、廃ガ

スの組成はオルザット分析器(5成分式)を使用して得た実測値を採用した。還元炭剤の揮発分は、乾留分解を受け未燃状態で排出されるものと推定されるが、その組

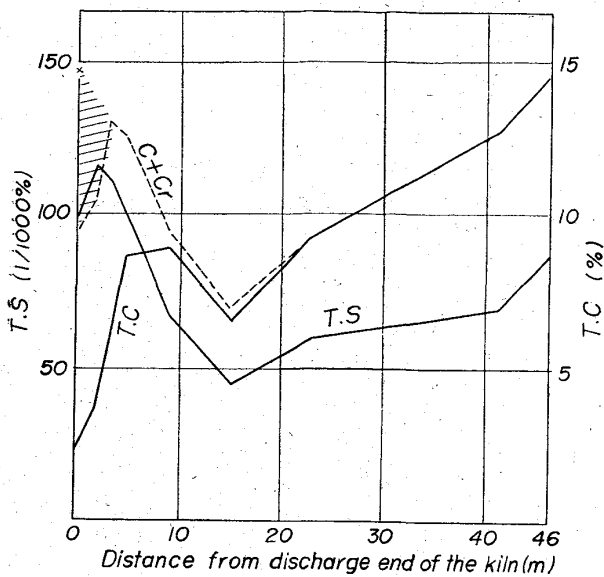


Fig. 1. The variations of T.S, T.C and C+Cr in the kiln material.

成は近似的に CO と仮定⁹⁾した。装入，排出物質の成分は，化学分析値を用い，量は秤量機の記録を使った。

成品の品質上重要であるイオウの収支については，装入物中 Σ S の 40~50% が成品海綿鉄に移行し，残部が廃ガス中に逃げる事がわかる。前報³⁾で炉内原料中の炭の存在と消費を推定した図を示したが，Fig. 1 はさらに T.S の変化を添え，炉内原料について S の挙動を推定したものである。図中各成分値は絶対量変化を表わす目的で，炉内原料の鉄損失がないという仮定をおき，分析値を T.Fe の値で補正したものである。曲線 C+Cr は炉内各地点の原料の還元率に対応して，直接還元形で消費された炭素量 Cr を，原料中存在炭素量 T.C に積みかさねた架空の値である。図の斜線を施した部分は直接燃焼と考えられる。消費炭素を考慮した C+Cr と T.S は似た傾向を示すが，T.S は 23m 地点からやや増加気味となり，9m 地点から急増する。この増加分は重油燃焼ガスより移行したものであるが，3m 地点を最高として，排出端に向い再び減少している。この地点は多くダムリングの付着する個所で，炉内雰囲気はダムを境として排出側が強い酸化性となることが原因である。一

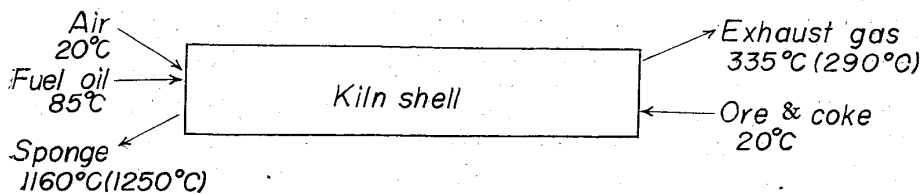


Fig. 2. Thermal conditions of the charges and discharges for the kiln. anal. 2-1 (anal. 2-5)

般に還元キルンでは炉内雰囲気は還元性になるように操業されるので，原鉱と配合炭剤中のイオウは全量成品海綿鉄に吸収され，さらに燃料重油中のイオウも一部成品に移行する。しかし，原料層表面が極端に酸化性であるような炉況では炭剤に含有されるイオウの一部が廃ガスに逃げることもある。

水分を含む廃ガス総量は，収支表から，海綿鉄 t 当り 1,963 NM³(2-1)，1,983 NM³(2-5) となり，排出温度 335 °C (2-1)，および 290 °C (2-5) における炉内ガス速度は，原料の充填率を 12% としたとき，2.6m/sec. (2-1)，2.8m/sec. (2-5) の値に計算される。2例の収支表で示されるように，廃ガス量は炭素収支から算出したので，廃ガス中の窒素から使用空気量を逆算すると，酸素収支に 5~7% の差が生じた。ガスは 41m のサンプルリングホールから，管体長手軸上の位置で採取したが，廃ガスの組成は炉内の採取場所(上下)，および時期によって変化があるので平均組成をつかみにくい。また廃ガス中には少量の煤が含まれるので，収支表排出側に遊離炭素を計上しなければならないが，煤の定量測定ははなはだ困難である。上の差はこれらの要素が原因で生じたものと考えられる。

3. 熱 精 算

熱精算にはいろいろの型が行なわれているが，本検討では各種の操業の比較をしやすくする意味で，炉管体の端両で区切って熱勘定し，入熱項には重油および還元剤の総発熱量を計上した。したがって出熱項には，残留炭の燃焼熱，廃ガス中 CO, H₂ の未燃損失，発生水分の排出熱，潜熱を計上した。収支の基準は気温 20°C におき，重油 (85°C 予熱) を除き，原料，空気はすべて気温で供給されるものとした。排出成品，および廃ガスの温度は実測値を採用した。これらの温度関係を Fig. 2 に示した。(カッコ内は 2-5 測定数値) 熱的諸数値は文献⁹⁾¹⁰⁾に頼った。排出半還元海綿鉄の顕熱は，代表的成品の成分³⁾のエンタルピー合計から 0~1200 °C の平均比熱を 0.213 kcal/kg として算出した。重油，炭剤の総発熱量は測定値を使用した。さきに物質収支を示した 2

例について，熱精算した結果のみを Table 3 および Table 4 に示す。入熱総計から成品海綿鉄中の残留炭の発熱量を引いた炉内使用熱は，還元剤にコークスを使用した 2-1 が，海綿鉄 t 当り 193 × 10⁴ kcal であるのに対し，燧石を使用した 2-5 では

Table 3. Result of heat balance. (anal. 2-1)

Heat input items	×10 ³ Kcal/hr	×10 ³ Kcal/t sp'	%
a. Combustion heat of fuel oil	5,418	959	40.1
b. Sensible heat in fuel oil	15	3	0.1
c. Combustion heat of reducing agent	8,094	1,432	59.8
Total	13,527	2,394	100.0
Heat output items			
d. Heat of reduction	3,024	535	22.4
e. Sensible heat in sponge	1,372	243	10.1
f. Noncombustion loss in residual carbon	2,653	469	19.6
g. Heat content of vapor from moisture in charge	400	71	3.0
h. Heat content of formed vapor from combustion	384	68	2.8
i. Noncombustion loss of CO & H ₂ in exhaust gas	2,044	362	15.1
j. Sensible heat of dry exhaust gas	1,180	209	8.7
k. Sensible heat of dust	20	3	0.2
l. Heat of shell loss	338	60	2.5
m. Other losses	2,112	374	15.6
Total	13,527	2,394	100.0

Table 4. Result of heat balance. (anal. 2-5)

Heat input items	×10 ³ Kcal/hr	×10 ³ Kcal/t sp'	%
a. Combustion heat of fuel oil	5,781	953	35.6
b. Sensible heat in fuel oil	16	3	0.1
c. Combustion heat of reducing agent	10,454	1,705	64.3
Total	16,251	2,651	100.0
Heat output items			
d. Heat of reduction	4,163	679	25.6
e. Sensible heat in sponge	1,606	262	9.9
f. Noncombustion loss in residual carbon	3,066	500	18.9
g. Heat content of vapor from moisture in charge	389	63	2.4
h. Heat content of formed vapor from combustion	323	53	2.0
i. Noncombustion loss of CO & H ₂ in exhaust gas	3,743	611	23.0
j. Sensible heat of dry exhaust gas	1,072	175	6.6
k. Sensible heat of dust	19	3	0.1
l. Heat of shell loss	338	55	2.1
m. Other losses	1,532	250	9.4
Total	16,251	2,651	100.0

215×10⁴ kcal となる。無煙炭などさらに活性度の大きい炭を使用した場合は 260×10⁴ kcal 程度まで増大する傾向がみられる。この原因は精算結果から明らかである。揮発分の多い炭剤は炉内で乾溜放出するガスが未燃で排出され、また炭剤の活性度が大きいほど、炉内還元帯から発生するガスが Boudward 平衡に近ずき、雰囲気中の CO 濃度が増すので、炉内還元ガスに大きな未燃損失を逃がす結果となる。その損失熱量は総使用熱の15~30%にもおよぶ。しかしこの還元ガスの発熱量は 200~400 kcal/NM³ 程度の低いもので、炉外での利用価値はほとんどない。なんらかの合理化が必要である。また海綿鉄の排出顕熱は総使用熱の約 10% を占めるが、現状では水冷時クーラーで全量捨てられている。この損失に関しては海綿鉄を電気炉へ Hot charge することが原理的に

もつとも優れた回収法と考えられているが、工業生産規模で施行した例はまだないようである。

炉体鉄皮からの放散熱を計算するためには鉄皮表面温度が決定されなければならない。従来回転炉の鉄皮表面温度測定法としては、熱電対、サーミスタ表面温度計、輻射型温度計の使用、寒暖計の貼付、あるいは管体鉄皮の温度膨張から平均温度を算出する方法などが行なわれて来た。筆者は先端を鋭くしたコンスタンタン線を鉄皮に圧接し、鉄皮鋼板自体を片脚として熱電対を形成して測温を試み、よい結果を得た。測定法の概略を Fig. 3 に示す。本法の熱起電力特性はあらかじめ管体と同材質の鋼を使用して室内測定を行ない、決定した。また管体、ローラー、鉄導線間の起電力誤差は Blank test を行なつて無視できる値であることをたしかめた。この方法で

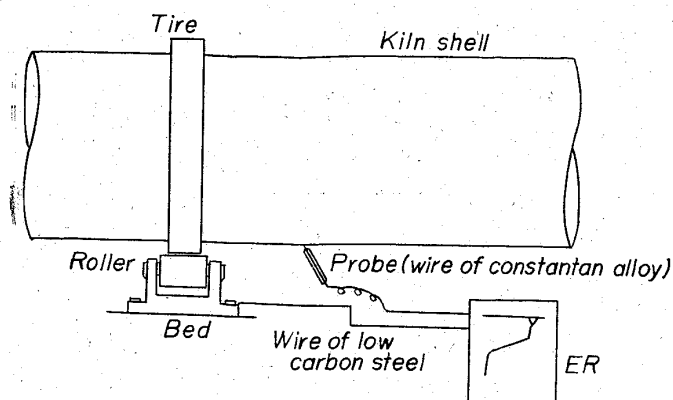


Fig. 3. The measuring method of surface temperature on the kiln shell.

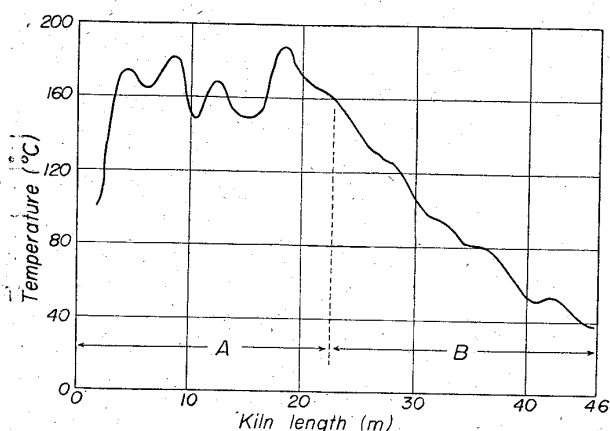


Fig. 4. The distribution of surface temperature of kiln shell.

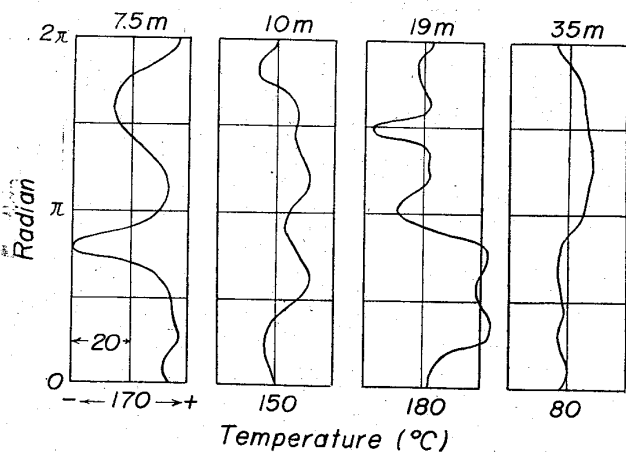


Fig. 5. Several distributions of temperature on circumference of the kiln shell.

測定された試験キルン鉄皮表面温度分布の例を Fig.4 に示す。測定結果を見ると、鉄皮温度は炉内温度に比例せず、中央部で最高値をとることがわかる。これは炉の後半高温部に付着する原料コーティングが強く影響するためである。このほか内張煉瓦の状態、気温、風によつても変化をうける。排出端の 0~4m が急に低下しているの

は、炉端金物の強制風冷のためである。Fig. 4 は管体長軸に沿い、鉄皮上に引いた線上の点 (1m 間隔) で測定したものであるが、管体円周に沿つて数地点の測温を行なつた例を Fig. 5 に示す。コーティング付着のある 7.5m, 10m, 19m 地点の温度分布は不均一で、とくにコーティング付着の始まる 19m 地点は最大 40°C の高低差がみられる。高温帯の鉄皮温度は炉内壁のセルフコーティングが支配的であつて、放散熱を左右するだけでなく管体鉄皮の強度に関しても重要な問題である¹¹⁾。Fig. 4 の温度分布を点線の個所で 2 分し、A 部分を 160°C、B 部分を 97°C の平均温度で近似し、次式から管体放散熱を算出すると $33 \cdot 8 \times 10^4$ kcal/hr となる。

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

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

ただし、 Q_T : 管体表面損失合計 (kcal/hr)

Q_r : 輻射損失 (kcal/hr)

Q_c : 伝導損失 (kcal/hr)

A : 管体表面積 (m^2)

λ : 管体表面黒度 ($=0.65$)

T_m : 管体表面温度 ($^{\circ}K$)

T_o : 気 温 ($^{\circ}K$)

Δt : $T_m - T_o$ ($^{\circ}K$)

d : 管体直径 (m)

入熱合計から出熱計上項目を引いた残は不明損失で、雑損失熱として計上した。この項目にはキルン排出端からフード側に輻射放散される熱量、端部金物の風冷損失などが考えられる。しかし総体的に炉が不完全燃焼の形で運転されるため発生する煤の未燃損失が大きな要素と推定される。試験キルンのダスト回収は不完全であるので、ダスト状の炭粒も含めて、排出ガス中の炭素質を正確に測定することは極めて困難であつた。

出熱項目中 $d \sim h$ を利用熱、 $i \sim m$ を損失熱とみなすことができる。常法¹²⁾によつて、精算結果より燃焼効率 η_c 、伝熱効率 η_t 、被熱物伝熱効率 η_s 、被熱物有効加熱率 η_r 、総括的熱効率 η を求めると Table 5 のようになる。この結果は上にのべたように η_c の低いことが指摘できる。また炉の径と長さの比が 24 の値をもつキルンとしては η_t が低く、 η_r も改善の余地があることもさきののべたとおりである。この 2 例を比較してみると 2-5 は 2-1 に較べ、熱焼効率が低いにもかかわらず成品海綿鉄の還元率が高い。したがつて総括的熱効率は 2-1 からみると 10% 高い。さらに処理量は 2-1 の 8.5% 増加しており、還元材の価格も低いので、工業的利益が大きいことがわかる。

Table 5. Miscellaneous thermal efficiencies of kiln.

		η_c	η_t	η_s	η_r	η
Thermal efficiency		Combustion	Transmission	Heating substance	Roasting	Over-all
Formula		$\frac{a+b+c-f-h'-i}{a+b+c-f-h'}$	$\frac{d+e+g'+k+l}{a+b+c-f-h'-i}$	$\frac{d+e+g'}{d+e+g'+k+l}$	$\frac{d+g'}{d+e+g'}$	$\eta_c \cdot \eta_t \cdot \eta_s \cdot \eta_r$
%	2-1	80.7	59.4	92.8	71.0	31.6
	2-5	71.1	70.1	94.4	73.5	34.6

g', h': evaporation heat in g, h

Table 6. The calculation of dU/dl (anal. 2-1) per hr kiln.

Distance (m)		46	41	23	15	9	5	3	2	0
Mat. temp. (°C)		25	110	635	883	1,170	1,250	1,220	1,200	1,160
Burden (Kg)	Iron sand	6,143	6,143	6,143	6,070	5,963	5,688	5,359	5,297	5,391
	Cokes Moisture	1,173 530	1,173	1,173	1,117	1,038	831	584	538	472
D.R. (%)					5.6	13.5	34.2	58.9	63.5	56.6
Zone (m~m)			46~41	41~23	23~15	15~9	9~5	5~3	3~2	2~0
$\times 10^8$ Kcal in zone	ΔH_S		111.3	876.8	447.2	521.3	-3.9	-252.9	-74.9	-68.4
	ΔH_M ΔH_R		338.7		179.9	247.1	635.6	756.6	141.3	-212.5
$\times 10^8$ Kcal in m kl'	dH _S /dl		22.3	48.7	55.9	86.9	-1.0	-126.5	-70.0	-34.2
	dH _M /dl dH _R /dl dU/dl		67.7		22.5	41.2	158.9	378.3	141.3	-106.3
			90.0	48.7	78.4	128.1	157.9	251.8	71.2	-140.5

4. 炉内の熱解析

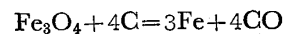
常法の熱精算では、炉の装入、排出の両端で区切つて勘定を行なうので、炉の内部の熱挙動は不明である。本連報の解析測定では、炉内数地点の原料の組成、温度が調査されている。キルン管体の任意の地点で、長軸と直角の断面を考えると、炉の運転が平衡状態にある限り、単位時間に断面を通過する物質量は、その流れ速度に関係なく一定である。したがって各測定地点間ごとに熱精算が可能となる。しかし炉内の雰囲気、ことに高温帯のガスの平均組成、温度を正確に決定することは困難であるので、炉内を流れる固体原料の熱的な解析を試みた。前報²⁾に概略計算結果の例を示したが、本報ではさらに詳細な計算を行なつた。Table 6 は例として 2-1 測定によつて、各測定地点間、毎時炉長 m 当りの固体原料の平均熱含量変化を算出する手順を示したものである。原料の顕熱は前報²⁾に示した砂鉄、コークス、燧石の代表的組成によつて各成分エンタルピー³⁾の合成を行なつて次式を求め、処定温度の $H_T - H_{298}$ を算出した。

$$H_T - H_{298} = 171.01T + 33.40 \times 10^{-3}T^2 + 20.19 \times 10^5 T^{-1} - 61,041 \text{ (cal/kg Iron sand)}$$

$$H_T - H_{298} = 325.34T + 39.45 \times 10^{-3}T^2 + 151.21 \times 10^5 T^{-1} - 151,613 \text{ (cal/kg Cokes)}$$

$$H_T - H_{298} = 311.12T + 35.01 \times 10^{-3}T^2 + 130.07 \times 10^5 T^{-1} - 140,552 \text{ (cal/kg Natural cokes)}$$

また還元反応は炭素による Fe_3O_4 の直接還元として扱⁴⁾い、各温度における反応吸熱量は次式によつて計算した。



$$\Delta H_T = 1,039,439 - 113.70T + 6.80$$

$$\times 10^{-3}T^2 - 114.95 \times 10^5 T^{-1} \text{ (cal/kg Fe)}$$

ただし任意の還元率までの所要熱は近似的に原料の還元率に比例するものとし、測定区間内の還元は区間内原料の平均温度で起つたものとした。反応による固体原料の減少は、上の反応式にしたがつて、砂鉄、還元材から化学当量の酸素、炭素を減量して原料量を出し、顕熱を計算した。還元材は還元反応以外、直接酸化雰囲気によつて燃焼するが、この燃焼は大部分排出端付近に起⁵⁾るの

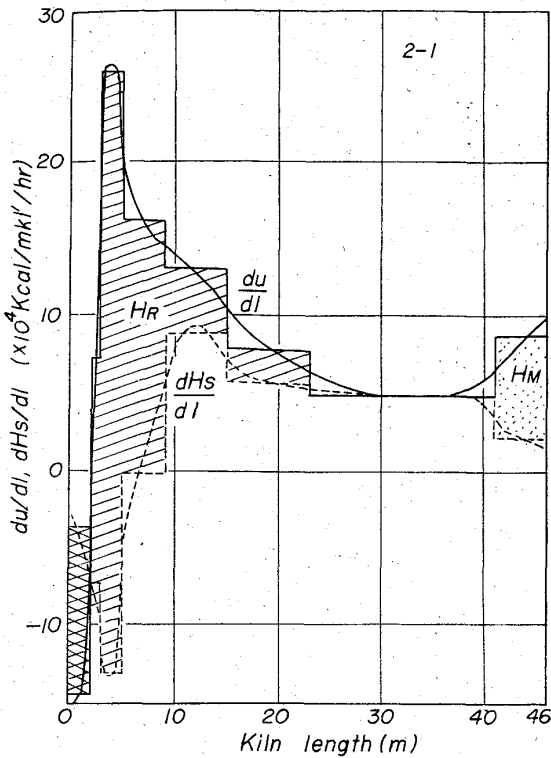


Fig. 6. The amount of heat transferred to the material along the kiln. (2-1)

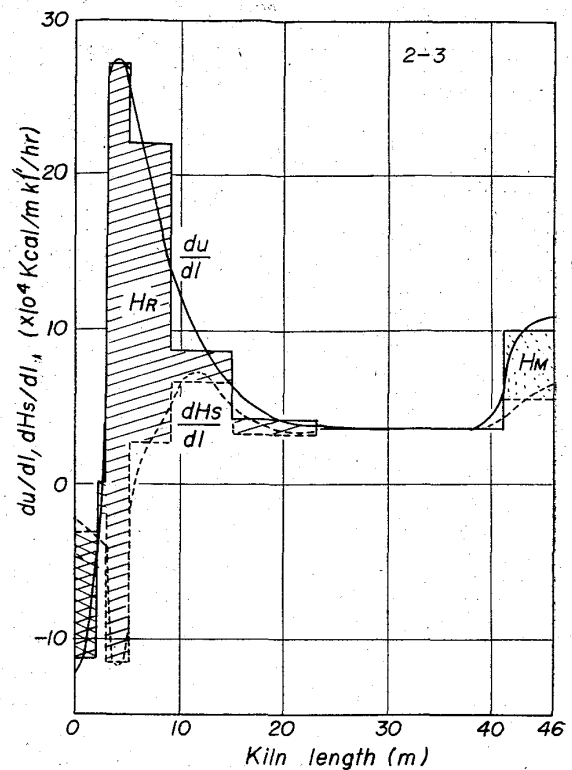


Fig. 8. The amount of heat transferred to the material along the kiln. (2-3)

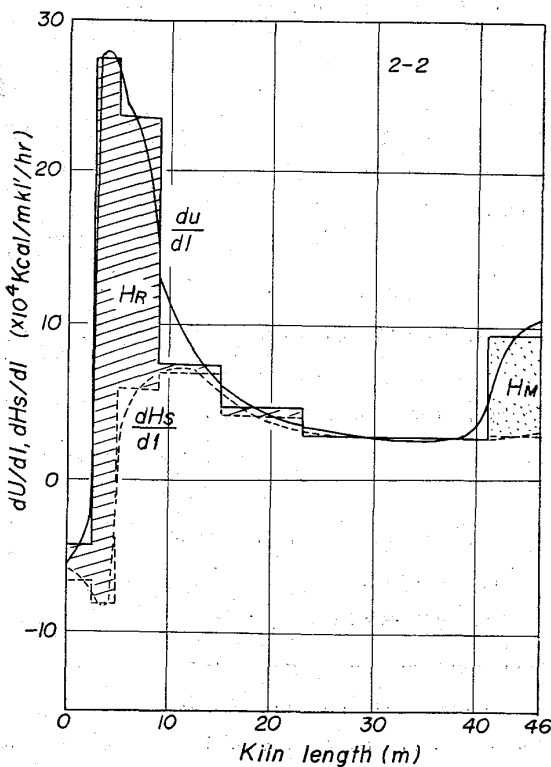


Fig. 7. The amount of heat transferred to the material along the kiln. (2-2)

で、燃焼による炭の減少は最終測定区間に起つたものとした。ダストは Table 1 と同様に計算から除外した。計算の手順はまず測定地点を毎時通過する原料重量を砂

鉄、炭材、水分ごとに還元率に応じて補正し、計上する。つぎに上に示した計算式によつて、各地点通過原料の顕熱、水分蒸発潜熱、還元熱をその温度で計算し、各測定地点間の帯域ごとに各項目の変化量 ΔH_s , ΔH_M , ΔH_R を算出する。さらにこれらの変化量をその帯域の炉長で除し、単位炉長当たり変化量 dH_s/dl , dH_M/dl , dH_R/dl を計算する。またこの3者の代数和を求めれば、測定帯域の毎時単位炉長当たり原料の平均熱含量増加 dU/dl を得る。炉の排出端付近では原料温度の下降、あるいは再酸化が認められることがあるので、 ΔH_s , ΔH_R は負の値となり、 dU/dl も放熱となることが多い。Table. 6の結果を図に表わすと Fig. 6 のようになる。図中実線で画いた階段図形 dU/dl は時間当たり原料に吸収された熱量を示し、破線階段図形 dH_s/dl は原料顕熱分を表わす。したがって斜線を施した部分 H_R は還元熱である。そのうち二重斜線を引いた部分は負の還元、すなわち炉内再酸化による放熱を示す。装入端部の H_M は付着水分の排出所要潜熱を表わす。図中の各曲線は dH_s/dl , dU/dl の階段図形を等面積となるような滑らかな形の線で推定したものである。Fig. 7 および Fig. 8 は同様に 2-2 および 2-3 測定(砂鉄—無煙炭操業)について計算した結果を図のみで示したものである。これらの図から明らかであるが、原料への伝熱量はキルンの後半において

急増することがわかる。この傾向は炉の加熱源である重油バーナーと炭材の部分燃焼(発生COの燃焼)および直接燃焼の発熱が炉の排出端付近に集中していること、原料の移動速度が予熱帯で早く、還元帯で遅くなること²⁾、排出端付近にダムリングが付着して還元帯の原料充填率が大きくなること、したがって炉の後半の伝熱効率が高くなることが原因と考えられる。湿原料投入直後の乾燥帯では熱伝導率が常に高いことは注目すべきことで、廃ガスの顕熱回収を行なわぬ限り、原料の含有水分は燃料原単位に影響をおよぼさないことが理解される。初期還元帯である9~23mの地帯では、コークスを還元材とする Fig. 6(2-1)が、無煙炭を還元材とする Fig. 7(2-2)および Fig. 8(2-3)に比較して、顕熱、還元熱とも高い値を示している。この傾向は還元材の粒度に原因する炉内偏析の影響²⁵⁾と、還元材の活性度²⁶⁾が主要因と推定される。後者についてはつぎのように考えられる。この帯域の原料温度は650~1,000°Cであり、COガスによる間接還元の起る領域であるので、さきのべたように炭の対CO₂活性度の高い無煙炭の場合は原料層から排出するガスがBoudward平衡に近づく組成となる。これに反し活性度の低いコークスの場合は同平衡より離れた組成となり、間接還元が増大するので、還元に対する吸熱は小さくなる。上にのべたように本計算では還元反応を全量直接還元として取扱っているので、2-1の例で9~23mのdH_R/dlは、実際にはいくらか低い値であると考えられる。ダムリング付着地点(2~3m)から9mの主還元帯では伝熱量が飛躍的に大きくなる。この帯域の後半ではdH_S/dlが負の値となり、原料自身の顕熱が還元反応に消費されている。バーナー輝焰の直下では還元反応が大きな冷却効果を示し、原料温度に対して緩衝作用をもつことがわかる。したがってもしなんらかの原因で還元が阻止されると、原料温度の急激な上昇が起り、炉壁への粘着障害が発生する。多くの場合ダムリング地点(2~3m)から5mの地域では、炉長m当り25×10⁴ kcal/hr以上の伝熱が行なわれている。主たる伝熱媒体となるキルン内壁m²当りに直すと4.2×10⁴ kcal/hrの値である。Fig. 6~8の炉長0~46mのdU/dlを積分すると、おのおの365×10⁴ kcal/hr, 357×10⁴ kcal/hr, 319×10⁴ kcal/hrであり、炉内壁m²当り1.33×10⁴ kcal/hr, 1.30×10⁴ kcal/hr, 1.16×10⁴ kcal/hrの平均値となる。キルンの伝熱機構を改善することで、炉長70%に平均4×10⁴ kcal/m²/hrの伝熱が実現したとすると、原理的には現在の2.5倍の処理能力も可能となることになる。他方ダムリング地点から排出端までの約2mの地域は固体原料に関してつねに負の伝熱が行なわ

れる。そして放熱の大きな部分を占める原料の再酸化がダムリング粘着の主要因となることは前報²⁾でのべた。Fig. 7に示した2-2測定のみは原料熱含量が減少を示すにもかかわらず、還元反応の吸熱が存在する。排出端の原料に活性度の高い炭がある濃度以上残溜し、炉端からの酸化性雰囲気の流れがすくなくれば再酸化は起らないことがわかる。

以上還元ロータリーキルンの総括的熱消費と炉内の伝熱状態の検討を行なつたのであるが、従来のキルン操業法では相当多くの不合理点を指摘することができる。一連の解析結果をもとにいくつかの改善法を試験したので後報で報告したい。

5. 結 言

稼動ロータリーキルンの測定結果をもとにして、炉の両端で区切つた物質、熱精算を行なうと同時に、測定点で炉体を数区間に区分し、区間内の炉内原料の熱含量変化を計算し、炉内の伝熱状態を推定しつぎの事項を明らかにした。

(1) 還元キルンの配合原料中のイオウは全量成品海綿鉄に移行する。また重油のイオウの一部も成品に吸収される。

(2) 還元率60%程度の半還元海綿鉄製造のt当り実使用熱は、還元剤にコークスを使用したとき193×10⁴ kcal, 燧石を使用したとき215×10⁴ kcal, 高活性度の無煙炭を使用したときは260×10⁴ kcalの値となつた。

(3) 還元キルンの廃ガスはつねにCOの未燃損失を含み、その量は総使用熱の15~30%におよぶ。ガス中の未燃損失は還元剤に高活性度のものを使用するほど増大する。

(4) 管体損失は高温部に付着するセルフコーティングの断熱で大きな値とはならない。本方式の総括的熱効率率は30~35%である。

(5) 炉内の伝熱は炉の後半高温帯で急増する。排出端の2m位は常に放熱となる。

(6) バーナー輝焰下では還元反応が大きな吸熱を示し、原料顕熱も還元熱に変換して冷却効果を示す。

(7) 原料装入端の湿原料のある区域は高い伝熱効率がみられる。原料の湿分は燃料原単位に影響をおよぼさない。

(8) 排出端の再酸化、廃ガス中の未燃損失について合理化の余地が認められる。

文 献

- 1) 荒川・伊与田: 鉄と鋼, 49 (1963) 12, p. 1753
- 2) 荒川・伊与田: 鉄と鋼, 49 (1963) 13, p. 1861

546.623'722-31:669.094.1

- | | |
|--|--|
| 3) 荒川・鉄と鋼, 50 (1964) 14, p. 2285 | p. 111 |
| 4) 荒川・鉄と鋼, 51 (1965) 7, p. 1227 | 8) 城・井田, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 263 |
| 5) H. GYGI: 3rd International Sym. on the chem. of Cement (1952) | 9) KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry (1956) Wiley, NY. |
| 6) 日本セメント技術協会, 燃料委員会報告, T-5 (1961) April | 10) 化学便覧, 日本化学会 (1962) 丸善 |
| 7) M. J. UDY: Iron & Steel Eng., 11(1959) 11, | 11) E. ZIEGLER: Zement-Kalk-Gips, 9(1956) 5 |
| | 12) 矢木・国井: 工業窯炉 (1953) 共立出版 |

ハーシナイト (FeAl₂O₄) の生成と還元反応*

袁輪 晋**・山田 守***・加藤 誠***

The Study on the Formation and Reduction of Hercynite (FeAl₂O₄)

Susumu MINOWA, Mamoru YAMADA and Makoto KATO

Synopsis :

The spinel hercynite (FeAl₂O₄) occurs as a reaction product with the deoxidation by aluminium of liquid steel, or when iron oxides come into contact with alumina refractories. The behaviors of hercynite in liquid iron and steel are of great interest, but until recently, few investigations of the rate of formation and reduction of hercynite have been carried out.

In this work, the rate of formation of hercynite from mixture of ferrous oxide and α -alumina at temperatures from 850°C to 1200°C was measured. The rate of reduction by hydrogen stream at 700°C to 900°C was measured by the thermo-balance method. As the supplementary work, the products of reduction by hydrogen, solid carbon and soluble carbon in liquid iron were examined by X-ray diffraction.

The results obtained are as follows :

1) The rate of formation agrees with Jander's equation and the value of activation energy is 60 kcal/mol, approximately. The relation between rate constant (k) and temperature ($T^{\circ}\text{K}$) is represented by the equation :

$$\log k = -14410/T + 7.69$$

2) The rate of reduction agrees with McKewan's equation and the relation between $\log k$ and T can be expressed by the following equation :

$$\log k = -8390/T + 2.42$$

From this equation, the activation energy is found to be approximately 39 kcal/mol.

3) It is found that FeAl₂O₄ is decomposed into Fe and materials of spinel type with H₂ or carbon, in the first stage of reduction, and at high temperature the spinel materials finally become α -Al₂O₃.

(Received 30 Apr. 1965)

1. 緒 言

製鋼作業における脱酸生成物¹⁾として、あるいは溶鋼とアルミナ質耐火物との反応生成物²⁾として Hercynite (FeAl₂O₄) の存在はこれまでの研究によつて知られている。いまアルミ脱酸について考えると、アルミニウム添加直後では脱酸生成物の成分割合から FeAl₂O₄ 量が大であり、時間の経過とともに α -Al₂O₃ が富化するとの報告³⁾にも見られるように、FeAl₂O₄ の挙動には興味深い問題が多いと考えられる。しかるに FeAl₂O₄ の安定性に関する報告例⁴⁾は比較的少なく、さらにその生成と分

解についての速度論的研究は固相反応において B. G. BALDWIN⁵⁾ と B. G. LEBEDEV⁶⁾ らが行なつた報告以外には全く乏しいのが現状である。一方最近諸家⁷⁾⁸⁾⁹⁾の研究により、アルミ脱酸の生成物としてはただ単に α -Al₂O₃ が存在するのではなく、いわゆるアルミナの多形の問題が注目されてきており、同時にそれらのアルミナの生成機構についての論議も活発になつてきた。すでに

* 昭和39年10月, 40年4月本会講演大会にて発表
昭和40年4月30日受付

** 名古屋工業技術試験所, 工博

*** 名古屋工業技術試験所