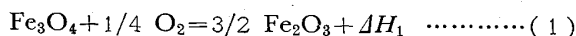


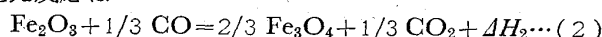
4) W. A. KNEPPER et ali. : Agglomeration, (1961), p. 787  
 5) 渡辺, 大竹, 羽田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1559  
 6) G. SIRONI : Iron & Coal Trades Rev., 180 (1959) 4887, p. 851  
 7) 古賀, 坂本, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1566  
 8) 友松, 林, 前川, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1571  
 9) 富士製鉄, 室蘭製鉄所研究所: 第 24 回製鉄部会資料, (1964)  
 10) J. O. EDSTROM : Jernkont. Ann., 142 (1958) 7, p. 401  
 11) 渡辺, 松岡: 住友金属工業, 自溶性焼結鉱の研究と製造, (1960)  
 12) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1574  
 13) D. A. KISSIN et ali. : Stal in Eng., (1964) 5, p. 318  
 14) 吉永, 辻: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1664  
 15) M. TIGERSCHILD : J. Iron & Steel Inst., 177 (1954), P. 13  
 16) 神原, 宮川, 沖川, 藤田: 鉄と鋼, 51 (1964) 4, p. 586  
 17) 石光, 竹村, 佐藤: 鉄と鋼, 51 (1964) 4, p. 681  
 18) V. A. UTKOV et ali. : Izvest Metal, 5 (1963), p. 34  
 19) G. R. RIGBY : The Thin-Section Mineralogy of Ceramic Materls, (1953)  
 20) 住友金属工業, 小倉: 学振 54-898

布によつて, 他と逆の反応も存在するものと考えられる. したがつて焼結ベッドを一つの系と考えると, 焼結が完了するまでには酸化鉄に酸化反応と還元反応が同時に起つていることになる. しかし焼結前と焼結後の最終的な変化を考えると, 原料, 成品の成分を分析することによつて, 酸化鉄が酸化されたか, 還元されたかは, 容易に判定できる.

焼結過程で起る酸化還元反応は, 後述の点から大部分次の反応式にしたがうと考えてよい. すなわち酸化反応は,

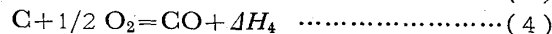
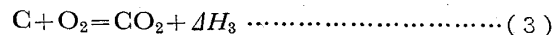


還元反応は



したがつて, この酸化還元反応は原料の酸化鉄の種類と焼結過程での CO 分圧, すなわち配合 C 量によつて大きく支配されることになる.

(1) および (2) と同様に焼結過程で最も重要な反応は C の燃焼であつて, この反応式は次式であらわされる.



これらの化学反応熱は温度によつて異なることはいうまでもないが, 各温度によるその差はいずれもそれほど大きくない. 本報告では, 異なる原料成分から異なる成品成分に変化したときの酸化還元反応熱量を算出し, C の燃焼熱量に対する比を求める.

### 3. 焼結原料中の酸化鉄について

酸化鉄に等化学的に  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{FeO}$  が存在する.  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  は Darken-Curry の Fe-O 系平衡状態図<sup>2)</sup>にも示されているように, 常温から存在する. しかし FeO は通常 570°C 以上で存在するが, 常温では存在しない. したがつて, 純 FeO が得られるとすれば 1370°C の直下から急冷された準安定状態のものでなければならない. 焼結原料の酸化鉄は鉄鉱石と返鉱中の大部分であるが, 鉄鉱石ではまれに Hedenbergite ( $\text{Ca}(\text{FeO} \cdot \text{MgO}) \cdot 2\text{SiO}_2$ ) などの FeO 化合物が存在することもあり得るがその例はまれである. また不安定な Wüstite FeO は全く存在せず, したがつて, 酸化鉄は  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  よりできていると考えてよい. 返鉱も大部分  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  よりなるが一度焼成され, 急冷されているため, 一部 Wüstite が存在しており, また FeO 化合物, 例えば Fayalite ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) など存在することもあり得る. しかし量的には極めて少なく, またその返鉱配合比率も約 30% 程度であり, 全体の酸化鉄に対する割合からすれば, 問題とされる程ではない. したがつて以上の点から, 原料中の酸化鉄はすべて  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  と考え, 還元を考える場合の成品組成についても同様に仮定する.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と FeO の固溶体と考えることができるから, 前記の仮定にもとづいて, 化学分析に現われる FeO はすべて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中に固溶されるものであり, その FeO と等量的に化合する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の残りの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は Hematite の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と考えることができる. 以上の考えにもとづいて T. Fe 59, 60, 61% について, 分析 FeO に対応する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を算出すると Table 1 のとおりになる.

622, 785, 542, 943, 542, 941, 556, 66

## (17) 焼結過程での酸化および還元反応熱について

(鉄鉱石の焼結に関する検討—II)

住友金属工業, 和歌山製鉄所

理博 藤井 毅彦・○井関 祥浩

On the Heat of Oxidation- and Reduction-Reactions in the Process of Sintering.

(Study on the sinter of iron ores—II)

Dr. Takehiko FUJII and Yoshihiro IZEKI.

### 1. 緒 言

鉄鉱石の焼結に有効に働き, 所要コークス量に影響が大きい鉄鉱石の酸化および還元熱を理論的に計算し, 配合コークス量との関係を熱源的な観点から検討したので, その結果を報告する.

### 2. 焼結過程での酸化および還元反応について

鉄鉱石の焼結では上部から大量の空気が焼結ベッドに吸引されて, 原料中のコークスを燃焼させる, したがつて燃焼帯以下の部分では CO rich となり, FeO が高く酸化度の低い原料でも還元されてさらに FeO は増加する. 燃焼帯の通過後は  $\text{O}_2$  rich にかわり成品は酸化され, FeO は減少する. しかし局部的にはコークスの分

Table 1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) calculated from T. Fe and FeO (%) analysed.

FeO (%) analysed	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
		T. Fe=59	T. Fe=60	T. Fe=61
1	3.22	81.02	82.45	83.88
2	6.44	77.69	79.12	80.55
3	9.67	74.35	75.78	77.21
4	12.89	71.02	72.45	73.88
5	16.11	67.69	69.12	70.55
6	19.34	64.35	65.78	67.21
7	22.56	61.02	62.45	63.88
8	25.78	57.69	59.12	60.55
9	29.00	54.35	55.78	57.21
10	32.23	51.02	52.45	53.88
11	35.45	47.68	49.11	50.54
12	38.67	44.35	45.78	47.21
13	41.89	41.02	42.45	43.88
14	45.12	37.68	39.11	40.54
15	48.34	34.35	35.78	37.21
16	51.56	31.02	32.45	33.88
17	54.78	27.68	29.11	30.54
18	58.01	24.35	25.78	27.21
19	61.23	21.02	22.45	23.88
20	64.45	17.68	19.11	20.54
21	67.67	14.35	15.78	17.21
22	70.90	11.02	12.45	13.88
23	74.12	7.68	9.11	10.54
24	77.34	4.35	5.78	7.21
25	80.57	1.02	2.45	3.88

2/3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1/6 O<sub>2</sub>=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+18,766 kcal/mol... (1)  
 反応熱はすべて焼成量 1 t につき考えると  
 酸化反応熱 ΔH<sub>O</sub>=18,766×[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成量(kg)]  
 ×1000/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分子量  
 =117.5×[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成量(kg)]kcal/t

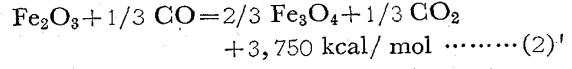
Table 1 から生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%)=3.33×[FeOの減少量(%)]  
 =3.33×ΔFeO(%), 焼成量 1 t 当りの Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の  
 生成量(kg)=33.3×ΔFeO よって酸化反応熱は次式に  
 よって得られる。

$$\Delta H_O = 3912.7 \times \Delta FeO \text{ kcal/t} \dots\dots\dots (5)$$

ただし ΔFeO: FeO の減少量 (%)

4.2 還元熱の計算方法

焼結では高炉と異なつて、O<sub>2</sub> rich であるから直接還元は無視してよいと考えられる。したがつて還元は(2)式を考え 1000°K での ΔH<sub>2</sub> を代入すると



酸化熱の計算と同様に焼成量 1 t につき考えると  
 還元反応熱; ΔH<sub>R</sub>=3,750×[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の還元量(kg)]  
 ×1000/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分子量

$$=23.48 \times [Fe_2O_3 \text{ の還元量(kg)}] \text{ kcal/t}$$

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元量(kg)=33.3×ΔFeO(%) よつて  
 ΔH<sub>R</sub>=781.1×ΔFeO kcal/t ... (6)

ただし ΔFeO, FeO の増加量 (%)

4.3 原料 FeO の補正について

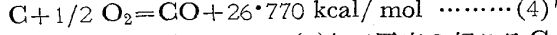
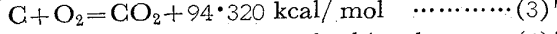
焼結過程では炭酸塩、石灰石の分解、C, S の燃焼等により原料に重量変化が生ずる。この重量変化による FeO の変化を補正しなければならない。補正係数は当所昭和 39 年の生産実績平均から、成品の T. Fe(59.08%) と原料の T. Fe(55.64%) を用いて、Fe バランスで求める。すなわち、酸化還元が起こらないとき原料の FeO が (FeO)% であれば、その成品は

$$(FeO) \times \text{成品の T. Fe} / \text{原料の T. Fe} = 1.062(FeO)\%$$

となるはずである。以下 1.062 を重量変化係数として使用する。以上の計算結果から原料の FeO, 成品の FeO とそのときの酸化還元熱の関係を図示すると Fig. 1 のごとくなる。

5. 配合 C の燃焼の計算

つぎに配合 C の燃焼量の算出を行なう。1000°K について考え (3), (4) に ΔH<sub>3</sub>, ΔH<sub>4</sub> の値を代入する。



C の燃焼熱量は (3)' または (4)' の反応の起こる C の割合で異なる。したがつて (3)', (4)' それぞれの反応の起こる C 量を算出しなければならない。この C 量は廃ガス中の CO<sub>2</sub> と CO の比から求め、それに対して石灰石の分解による CO<sub>2</sub> 量および還元が起こる場合はそれに要する CO 量の補正を行なう。

5.1 C の燃焼熱の計算方法

原料中の C% を C とするとき、焼成量 1 t 生産するに要する C 量は

$$10C \times 1.062 = 10.62C \text{ g} = 10620C \text{ g}$$

(ただし 1.062: 重量変化係数)

このうち (3)', (4)' の反応にあずかる C 量をそれぞれ

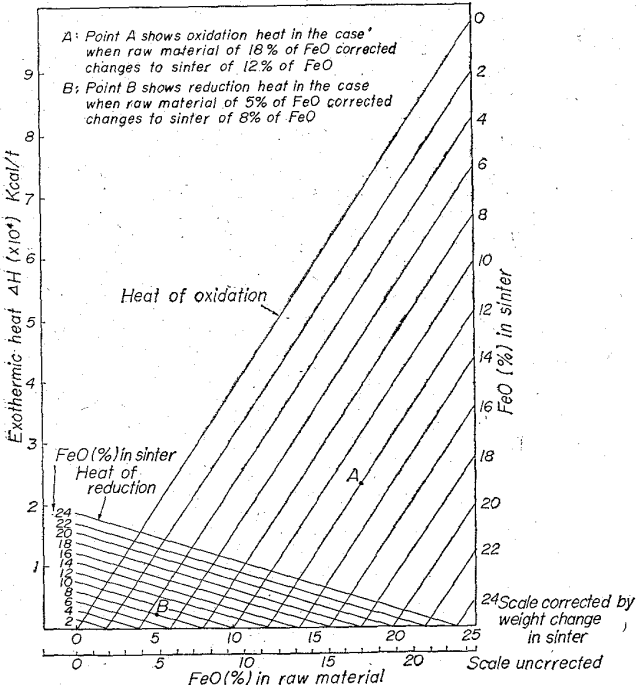


Fig. 1. Relation of FeO(%) both in raw material and in sinter to exothermic heat of oxidation and reduction reaction.

4. 酸化および還元反応熱量の計算

(1), (2) の反応熱を今 1000°K について計算する。

4.1 酸化熱の計算方法

(1) に 1000°K の ΔH<sub>1</sub> を代入し変形すると

$C_1, C_2$  g とし、廃ガス中の CO と CO<sub>2</sub> の比 CO<sub>2</sub>/CO =  $R$ , 石灰石の分解で生成する CO<sub>2</sub> 量を  $A(l)$ , 還元が行なわれるときそれに要する CO 量を  $B(l)$  とすると、次の 2 式が成立する。

$$C_1 + C_2 = 10620 \times C \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{CO_2}{CO} = R = \frac{C_1 \times 44 / 12 \times 22 \cdot 4 / 44 + A + B}{C_2 \times 28 / 12 \times 22 \cdot 4 / 28 - B} \quad \dots\dots\dots (8)$$

(7), (8) から連立で  $C_1, C_2$  を解くと

$$C_1 = 10620 \times C \times R / R + 1 - 0 \cdot 534 \times A / R + 1 - 0 \cdot 534 \times B g$$

$$C_2 = 10620 \times C \times 1 / R + 1 + 0 \cdot 534 \times A / R + 1 + 0 \cdot 534 \times B g$$

したがって完全燃焼熱量を  $\Delta H_{C_1}$ , 不完全燃焼熱量を  $\Delta H_{C_2}$  とし全熱量を  $\Delta H_C$  とすると、

$$\begin{aligned} \Delta H_C &= \Delta H_{C_1} + \Delta H_{C_2} \\ &= 94 \cdot 320 \times C_1 / 12 + 26 \cdot 770 \times C_2 / 12 \\ &= C / R + 1 \times (83473 \cdot 2R + 23682 \cdot 6) \\ &\quad - 3A / R + 1 - 3B \text{ kcal/t} \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

となる。

5.2 石灰石分解による CO<sub>2</sub> の補正

石灰石の分解は、 $CaCO_3 = CaO + CO_2$  の反応式にもとづくから、原料中の石灰石配合割合を  $L$  (%) とすると、焼成量 1 t 当りの所要石灰石量は

Table 2. Composition of exhaust gas in sinter plant.

Sample	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	O <sub>2</sub> (%)
1	4.6	1.6	14.8
2	4.5	1.7	14.8
3	4.5	1.7	14.8
4	4.6	1.8	14.7
5	4.6	1.9	14.8
$\bar{x}$	4.56	1.74	14.78

$$\begin{aligned} 10L \times 1 \cdot 062 &= 10 \cdot 62 \times L \text{ kg} \\ &= 10620 \times L \text{ g} \end{aligned}$$

よつて

$$\begin{aligned} A &= 10620 \times C \times (CO_2 \text{ の分子量} / \text{石灰石の分子量}) \\ &\quad \times (22 \cdot 4 / CO_2 \text{ の分子量}) = 2378 \cdot 8 \times L (l) \quad \dots\dots (10) \end{aligned}$$

4.3 還元所要 CO 量の補正

(9) 式において還元が起こる際に、それに要する CO 量  $B$  は (2) 式より

$$\begin{aligned} B &= \text{還元 } Fe_2O_3 \text{ 量 (kg)} \times 1000 \\ &\quad \times (1/3 \text{ CO の分子量} / Fe_2O_3 \text{ の分子量}) \times (22 \cdot 4 / 28) \\ &= 46 \cdot 7 \times [\text{還元 } Fe_2O_3 \text{ (kg)}] \\ &= 155 \cdot 6 \times \Delta FeO (l) \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

4.4 C の燃焼熱量の計算の一般式

(9) 式に (10), (11) の  $A, B$  の値を代入すると、配合 C の燃焼熱量の算出式は次のごとくに得られる。

$$\begin{aligned} \Delta H_C &= (C / R + 1) \times (83473 \cdot 2R + 23682 \cdot 6) \\ &\quad - (7136 \cdot 0 / R + 1) \times L - 466 \cdot 8 \times \Delta FeO \text{ kcal/t} \quad (12) \end{aligned}$$

ただし  $C$ : 配合 C 量 (%),  $R$ : 廃ガス中の CO<sub>2</sub>/CO,  $L$ : 配合石灰石量 (%),  $\Delta FeO$ : 成品 FeO の増加量 (%) (12) 式より還元反応による補正量は相対的に値が小さく neglect して差しつかえない程度であることがわかる。

6. 計算結果の応用について

以上の計算結果を実操業条件に合せて応用してみる。

6.1 C の燃焼熱量

当所焼結工場の廃ガス組成を調査した結果は Table 2 に示す。同表から (12) 式の CO と CO<sub>2</sub> の比は定まる。

$$R = 2 \cdot 62$$

また配合石灰石量は塩基度の関係から、現在約 10% で管理されているから  $L = 10$ 。また、現在まで使用原料は成品より常に FeO が高いから、(12) において  $\Delta FeO = 0$  となる。したがって (12) 式は次のごとくなる。

$$\Delta H_C = 66956 \cdot 5C - 19712 \cdot 7 \quad \dots\dots\dots (13)$$

6.2 C の燃焼熱に対する酸化および還元熱の割合

つぎに C の燃焼熱に対する酸化還元反応熱の割合を求める。(5) 式と (6) 式を統一すると

$$\begin{aligned} \Delta H_{O,R} &= (2346 \cdot 9 \pm 1505 \cdot 8) \Delta FeO \quad (14) \end{aligned}$$

(ただし、正は酸化、負は還元) 求める両熱量の比を  $r$  とすると (13), (14) 式から。

$$\begin{aligned} r &= \frac{(2346 \cdot 9 \pm 1565 \cdot 8) \times \Delta FeO}{66956 \cdot 5C - 19712 \cdot 7} \\ &\quad \times 100 \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

ただし  $\Delta FeO$ : FeO の変化量 (%) (15) 式において  $C = 2 \cdot 0 \sim 6 \cdot 0\%$  について 0.2% ごとに  $r$  を算出し、図示すると Fig. 2 のとおりである。同図より各配合 C ごとに成品の FeO の変化量から、酸化還元熱の C の燃焼熱に対する割合を読みとることができる。例えば  $C = 3 \cdot 0\%$  の場合、成品の FeO が原料の FeO より実質 1% 減少す

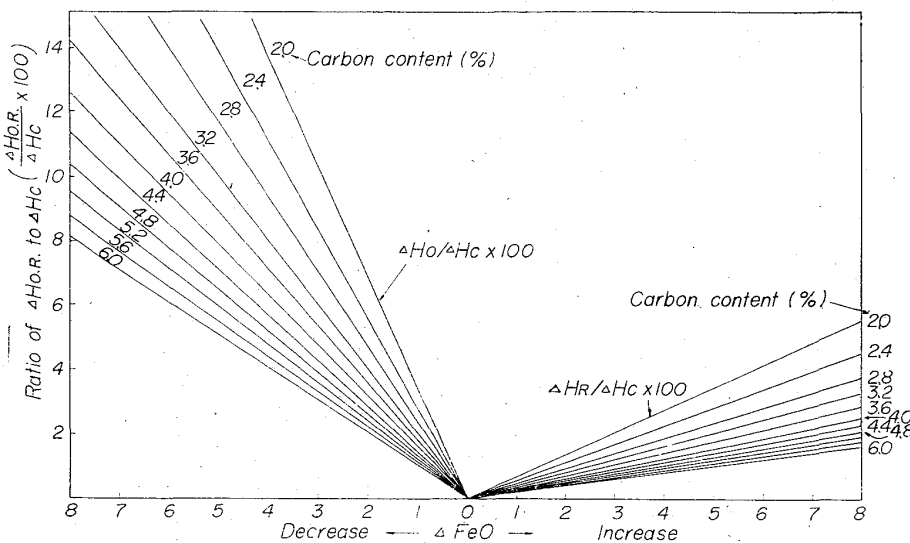


Fig. 2. Relation between  $\Delta FeO$  and ratio of oxidation and reduction heat to carbon combustion heat.

ると、そのときの酸化熱は、Cの燃焼熱の約2.16%に相当し、全原料に対しては常に0.065%のC量に相当する。また、低FeO原料を用いて、成品のFeOが1%増加すると、そのときの還元熱はCの燃焼熱の約0.43%に当たり、全原料に対して常に0.015%のC量に相当することになる。

6. ま と め

焼結過程での酸化鉄の酸化還元熱を算出し、Cの燃焼熱との関係を検討した結果、つぎのことが判明した。

(1) 酸化鉄の酸化還元熱は次式で得られる。

$$\Delta H_{O,R} = (2346.9 \pm 1565.8) \times \Delta FeO \text{ kcal/t}$$

ただし  $\Delta FeO$  : 焼結前後でのFeOの変化量(%),

+ : 酸化熱, - : 還元熱

(2) 原料中のCの燃焼熱量は一般に次式で得られる。

$$\Delta H_C = (C/R+1) \times (83473 \cdot 2R + 23682 \cdot 6) - (7136 \cdot 0/R+1) \times L - 466 \cdot 8 \times \Delta FeO$$

ただし C; 配合C(%), L; 配合石灰石量(%),

R; 廃ガス中のCO<sub>2</sub>/CO,  $\Delta FeO$  : 原料が還元される場合FeOの増加量(%)

当所燃結工場では R=2.62, L=10,  $\Delta FeO=0$  となるから  $\Delta H_C = 66956 \cdot 5 \times C - 19712 \cdot 7$  となる。

(3) Cの燃焼熱量に対する酸化還元熱の割合は

$$r = (\Delta H_{O,R} / \Delta H_C) \times 100 \text{ (%)}$$

で得られ、原料FeOより成品のFeOが1%減少すればその酸化熱量は全原料に対して0.065%のC量に相当し、また成品のFeOが1%増加すればその還元熱は全原料に対して0.015%のC量に相当する。したがって $\Delta FeO$ が0である操業は熱的見地からすれば最も不利な操業といえる。

文 献

- 1) ELLIOTT, GLEISER: "Thermochemistry for Steel-making"
- 2) 沢村 宏: 理論鉄冶金学

(18) 焼結原料と酸化および還元反応熱の関係について

(鉄鉱石の焼結に関する検討—Ⅲ)

住友金属工業, 和歌山製鉄所

理博 藤井 毅彦・○井関 祥浩

On the Relation of Raw Materials of Sinter to the Reaction Heat of Oxidation- and Reduction-Reactions.

(Study on the sinter of iron ores—Ⅲ)

Dr. Takehiko FUJII and Yoshihiro IZEKI.

1. 緒 言

マグネタイト系鉱石とヘマタイト系鉱石を同一粒度に

整粒し、コークス量を種々変更して焼結試験を行ない、両者およびその混合原料の焼結特性を比較検討し、同時に前報と関連して、FeOの異なる焼結原料と酸化および還元反応熱の関係について考察を行なった。

2. 試料および試験方法

試験に供した鉱石はつぎの2銘柄であり、焼結試験はそれぞれ単味および1:1の混合原料で行なった。

マグネタイト系鉱石: S.F. ジェドウェイ 記号(J)

ヘマタイト系鉱石: S.F. ズンゲン 記号(D)

混合鉱石: (J); (D)=1:1 記号(JD)

以下すべて記号で示す。両鉱石の化学成分はTable 1のとおりである。

Table 1の鉱石を2~0.125mmにふるい分け、両者をはほぼ同一粒度に整粒した。(J),(D),(JD)のおののに対して、同一時に採取した返鉱を30%配合し、石灰石は成品の塩基度を1.2とすべき所要量を配合した。行なった試験方法はつぎのとおりである。

点火時間: 1min, 試料層高さ: 270mm一定,

ダンパー: 開度固定, 塩基度: 1.2, 返鉱量: 30%,

試料重量: 30~35kg, コークス量: 2.5~5.5%

3. 焼結試験結果

試験結果はFig. 1に示すとおりである。

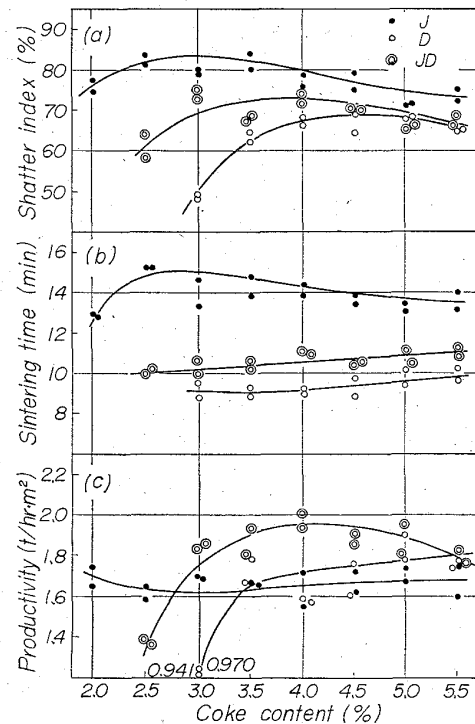


Fig. 1. Characteristic natures of sintering of magnetite-, hematite- ores and their mixtures.

Table 1. Chemical compositions of iron ores used for tests.

Iron ore	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	C·W
(J)	60.46	24.91	58.75	5.21	7.47	1.49	0.66	0.642	0.79
(D)	55.68	3.92	75.24	0.51	13.50	0.22	0.27	0.221	4.00