

.....

論 文

.....

70525

ロータリキルンによるクロム鉱石のアルカリ酸化  
バイ焼反応の研究\*

浅 野 豊 司\*\*

A Study on the Reaction between Chromium Ore and  
Alkali during Roasting in Rotary Kiln

Toyoshi ASANO

## Synopsis:

The reactions between Cr ore and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  during roasting were studied using a rotary kiln (10 000 mm in length and 700 mm in diameter). The followings are results obtained.

Both of the optimum roasting temperature and the optimum basicity of the raw material were quite similar to those of the laboratory experiments. The conversion rate of Cr(III) to Cr(VI) was raised by increasing revolving speed of the kiln. The best conversion of Cr(III) to Cr(VI) was obtained when the weight ratio of filler to Cr ore being 4 to 1. Considerations on heat balance was made for producing one ton of  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by the rotary kiln.

Among the many items of heat output, it was recognized obviously that the loss of heat by radiation and convection from the surface of kiln depended largely upon the capacity.

The following equation represents the relation between the loss of heat per ton of  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by radiation or convection and dimensions of kiln.

where  $E$ : Loss of heat per ton of  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by radiation and convection from the surface of a kiln with inner diameter  $c_2$ , and outer diameter  $d_2$ .

$$E = \{(c_1/d_1)/(c_2/d_2)\} E_0$$

$E_0$ : Loss of heat per ton of  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by radiation and convection from the surface of a kiln with inner diameter  $c_1$ , and outer diameter  $d_1$ .

(Received Aug. 20, 1969)

## 1. 緒 言

鋼の化学メッキおよび金属材料の電気メッキなどに使用される無水クロム酸 ( $\text{CrO}_3$ ) の原料である重クロム酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を工業的に製造する慣用法<sup>1)</sup>としては、クロム鉱石と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および充填材とを所定の割合に混合してロータリキルンでバイ焼して、得られるクリンカーより水で抽出する方法がとられている。

筆者は小規模実験によるクロム鉱石のアルカリ酸化バイ焼反応の基礎的研究<sup>2)</sup>を行なつて、クロム鉱石中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が Cr(VI) に転化する最適バイ焼条件はバイ焼温度が 1 000-1 100°C で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中の  $\text{CaO}$  が装入原料中の酸性物質  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とそれぞれ  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  として結合することに必要な計算量の  $\text{CaO}$  にたいして 1.1-1.2 倍である

ことを求めた。

しかし、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  の溶融点<sup>3)</sup>が 792°C で、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の分解温度が 864°C<sup>4)</sup>であるので、クロム鉱石をアルカリ酸化バイ焼する温度域 1 000-1 100°C でのロータリキルン内には、液状の<sup>5)</sup> $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の分解生成物ならびに固形の末反応の装入原料および  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>6)7)</sup>などの反応生成物が共存する。この結果、液状物質がこれら物質を結合させて粒状または塊状として末反応原料を包括するので、クロム鉱石のアルカリ酸化バイ焼反応が阻害され、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>8)</sup>の Cr(VI) への転化率が低下する傾向がある。

従来ロータリキルンでクロム鉱石をアルカリ酸化バイ焼するさいには、バイ焼反応に関与しない充填材を装入原料中に混じ、液状物質の固形物質に対する比率を低下

\* 昭和44年 8 月 30 日 受付

\*\* 鉄興社(株)

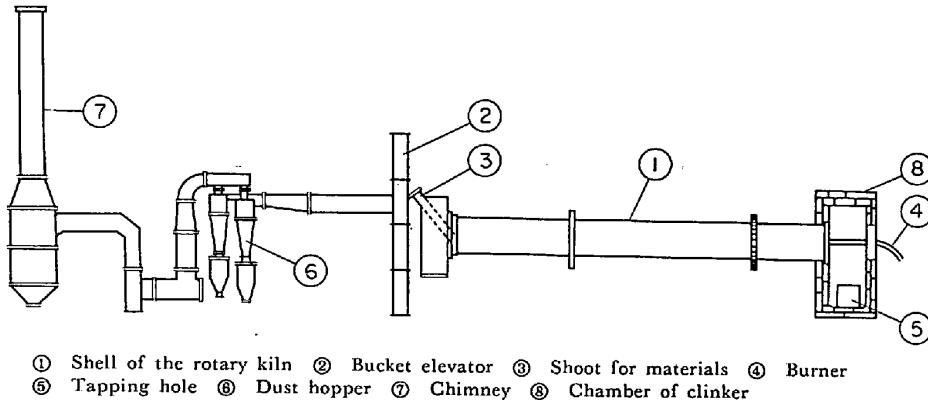


Fig. 1. The schematic sketch of the rotary kiln used in this experiment.

Table 1. Specification of the rotary kiln used.

Diameter of the shell	700 mm
Length of the shell	10 000 mm
Inclination	4/100
Rotating speed	1 $\frac{1}{2}$ -5/6 rpm
Lining	Chamotte #34
Roasting temperature	1 000~1 100°C
Temperature of waste gas	350°C
Motor power	5HP

させ、粒状または塊状物質の生成を防いでいる。

筆者はロータリキルンでクロム鉱石のアルカリ酸化パイ焼を行ない、キルンの回転数、充填材の添加量、焦点温度などの操業条件がクロム鉱石の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の  $\text{Cr(VI)}$  への転化率に及ぼす影響を明らかにすることができたので、以下これらを報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

クロム鉱石はイラン産の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  49.4%,  $\text{SiO}_2$  6.64%,  $\text{FeO}$  12.04%,  $\text{MgO}$  16.12%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.69% の組成を有するものを微粉碎して 80 メッシュ全通させたもの、消石灰は市販工業品で  $\text{CaO}$  71.0%, 充填材には本反応により得られたクリンカーからクロム酸塩を水で抽出して得られた汚滓を乾そうして用いた。

### 2.2 ロータリキルン

本研究に用いたロータリキルンは Fig. 1 に示したもので、その主要部の仕様を<sup>8)9)</sup> Table 1 に示した。

### 2.3 操業方法

装入された原料は、ロータリキルンの傾斜と回転によりキルン中を移動するさい。パイ焼反応をうけてクリンカーとなつて他端より排出される。ロータリキルンの操業試験は連続して3カ月間行なつた。キルン内部の温度は、重油バーナーに使用する単位時間当たりの燃料量により調節した。温度測定には排出端における炉壁温度を光高温計で、装入端温度を白金-白金ロジウム熱電対を

用いて測定した。炉内温度を正確に測定する目的で熱電対をシェル外部より耐火煉瓦層を穿孔して炉内へ挿入し炉内温度を測定することも試みたが、装入原料、クリンカー、またはこれらの混合物が炉壁に付着し、得られた測定結果は光高温計により得られたものとかげ離れていたため、これは採用しなかつた。また操業を開始してから1週間はキルンの外面および炉内などにおける温度分布が定常状態にならなかつたので、この期間のデータを採用しなかつた。

## 3. 実験結果

### 3.1 ロータリキルンの回転数

装入原料中の酸性物質  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  がそれぞれ  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  として結合する計算量の  $\text{CaO}$  の装入原料中の  $\text{CaO}$  量に対する比率を塩基度と定義する。

$$\text{塩基度} = \frac{\text{装入した原料中の CaO 量}}{1.88(\text{SiO}_2) + 0.60(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.82(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

塩基度が1.0となるように消石灰を使用し、充填材をクロム鉱石に対して3.5倍となるように配合した。排鉱部における炉内面の温度を1000°Cに保ちながら、キルンの回転数を種々に変化させて原料装入量、重油使用量  $\text{Cr(VI)}$  転換率などの諸因子との相関性を観察した。回転数 (rpm) はキルンの機械的性能から 1 $\frac{1}{2}$ , 1 $\frac{1}{4}$ , 1, 5/6 の4段階で試みた。原料の装入量をあまりに多くすると逆に給鉱口に戻ってくる場合があるので、原料が逆流しない限度の装入量を「原料装入限界量」と呼んでこれについて検討した。重油使用量は、キルンの排鉱部における炉壁面を1000°Cに保つために24hr 使用した重油のリットル数 (l) である。上記のようにキルンの回転速度を4段階に変えて、パイ焼諸元の変化を調べた。結果は Fig. 2 に示すとおりで、これによつて1) ロータリキルンの回転数が大きいほど原料装入量も大きくなるこ

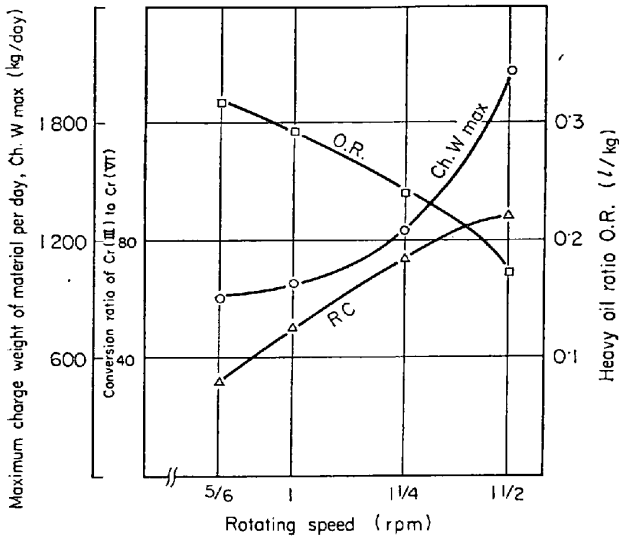


Fig. 2. Effect of rotating speed of the rotary kiln on conversion ratio of Cr(III) to Cr(VI), maximum charge weight of material per day and ratio of heavy oil used to charged material.

と、2) これにつれて重油使用量も多くなつたが、装入原料 kg 当たりの重油使用量が減少すること、3) さらに得られたクリンカーの Cr(VI) 転換率も回転数が多くなるにつれて大になることなどを見出した。

### 3.2 充填材

充填材をクロム 鉱石に対し種々の比率に配合して、3.1 で述べた操作によりクロム 鉱石のアルカリ酸化バイ焼を行なつた。この場合キルンの回転数をつねに 1 1/2 rpm とした。充填材/クロム 鉱石の配合比が原料装入限界量、重油使用量およびバイ焼物の (Cr(VI) 転換率に及ぼす影響を求め、この結果を Fig. 3 に示した。

充填材/クロム 鉱石の比が 2.0 以下では得られるクリンカーは溶結団塊化の現象を示し、定常の操業はぜんぜんなされえない状態であつた。充填材/クロム 鉱石の比を 2.5 とすると装入限界量は 800 kg/day となり、得られるクリンカー中に少量ながら Cr(VI) の生成が認められるが、依然としてキルンの操業はきわめて不安定でたえずキルンの排鉱部から丸鉄棒で内壁に付着するクリンカーならびに装入原料を掻き落さなければならないわずらわしさがともなつた。クロム 鉱石に対し 4 倍量の充填材を配合した場合は、キルンの操業も安定し、原料装入限界量 (kg)/重油使用量 (l) および Cr(VI) 転換率のいずれも極大値が得られた。しかし配合比を 4.0 以上とすると原料装入限界量はわずかに増大するが、逆に装入原料中の Cr 量は減少し、Cr(VI) 生成量/day ならびに Cr(VI) 転換率が減少することが明らかとなつた。

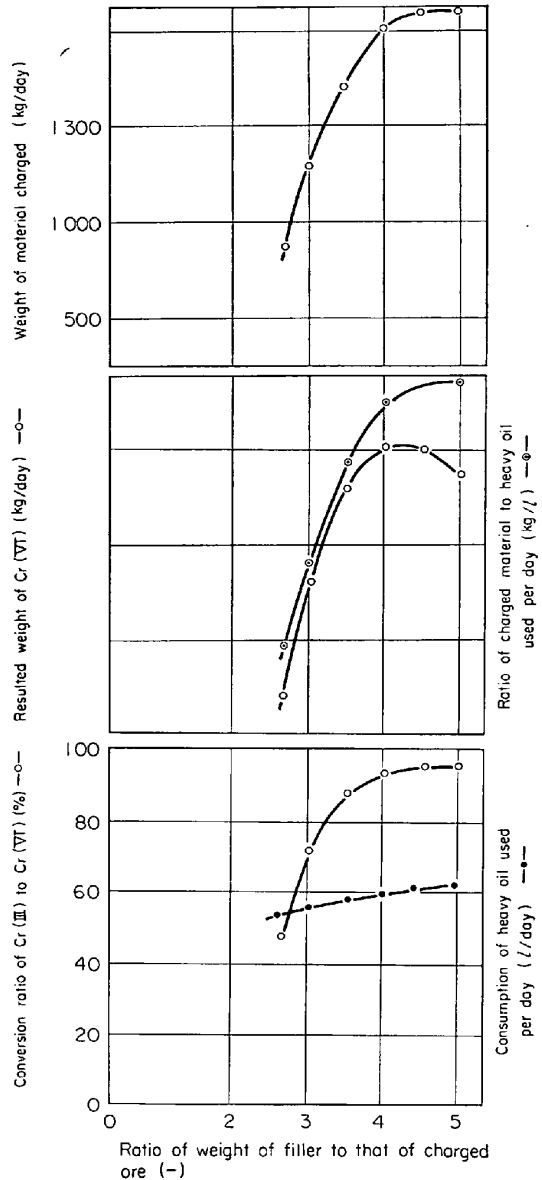


Fig. 3. Effect of ratio of weight of filler to that of chrome ore on conversion ratio of Cr(III) to Cr(VI), consumption of heavy oil, resulted weight of Cr(VI), ratio of charged material to consumption of heavy oil and weight of material charged.

### 3.3 炉内温度分布

重油燃焼量の加減によりロータリキルン内の温度は調節される。種々の重油燃焼量の条件下で、キルン内の各部から試料を採取して、Cr(VI) について化学分析し、装入原料が装入端から排出端に移動するにともなつて加熱され、装入原料中の Cr(III) が Cr(VI) へ転換されてゆく状況を観察した。試料を採取するには、長い丸鉄棒の先端に皿をとりつけて、これを排出端の窓から皿を下向きにしてさし込み、所定の位置に到達したとき皿を上向きにして、キルン内を落下するクリンカーを皿でうけ

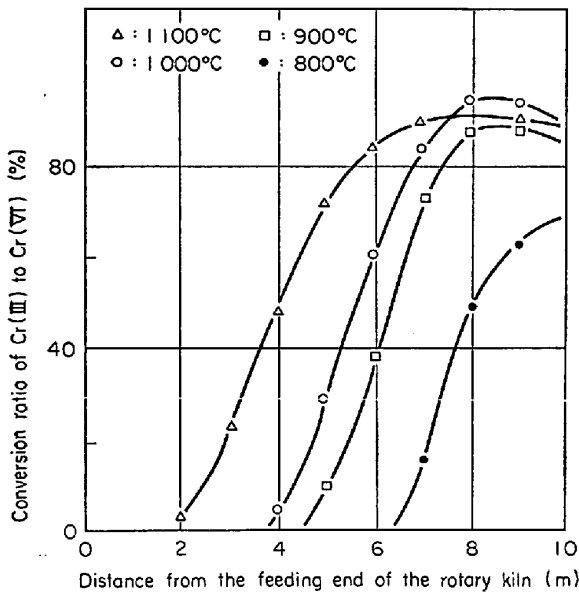


Fig. 4. Relation between conversion ratio of Cr(III) to Cr(VI) and distance from the feeding end of the rotary kiln at various temperatures.

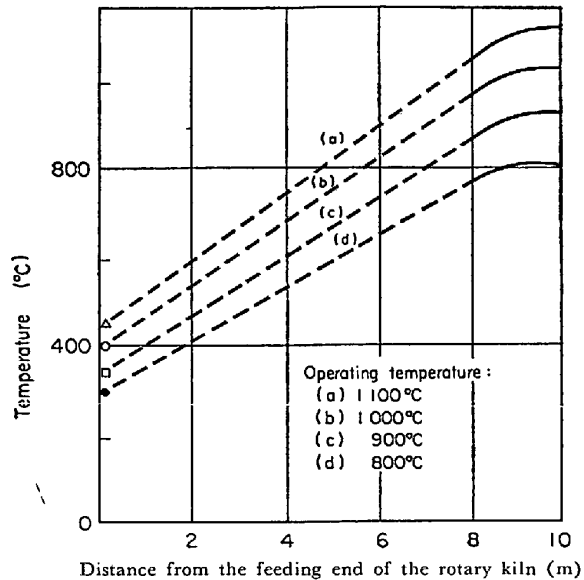


Fig. 5. Relation between supposed temperature curve in the kiln and operating temperature (solid line shows the measured temperature)

とめて取り出した。

採集した試料は Cr(VI) について分析し、試料採取位置と Cr(VI) 転換率との関係を Fig. 4 に示した。これによると装入原料中の Cr(III) は装入端からの距離がある特定の値に達すると急激に Cr(VI) へ転換するのがわかる。その急激に転換する場所は、キルンの焦点の温度が高いほど、装入口の方に近づくのが見られた。また焦点が 1000°C であるとき、最高の Cr(VI) 転換率が示された。重油燃焼量を種々に変え、キルンの焦点と装入端の温度を求めて Fig. 5 に示した。装入端から排鉱部に至るまでの各部の温度は、キルンが回転していることおよび炉壁に付着する原料やクリンカーの厚さが均一でな

いことなどの理由により、正確に測定する方法を見いだすことができなかつたが、装入端からの距離とその位置の温度との関係は Fig. 5 に示すようにほぼ直線関係にあるものと思われる。

### 3.4 配合組成

装入原料がキルン内を通過するに要する時間はキルンの回転数および傾斜によつて異なるが、本研究での操業条件、すなわち回転数が  $1\frac{1}{2}$ ~5/6 rpm、傾斜が 1/10 である場合には、おおよそ 3~4hr であつた。本研究では装入原料の配合組成の変更は 1 日 1 回以下とし、配合組成を変えてから 12hr 後に得られるクリンカーをもつてその配合組成のクリンカーとした。

装入原料の配合組成を変えて、得られるクリンカー中

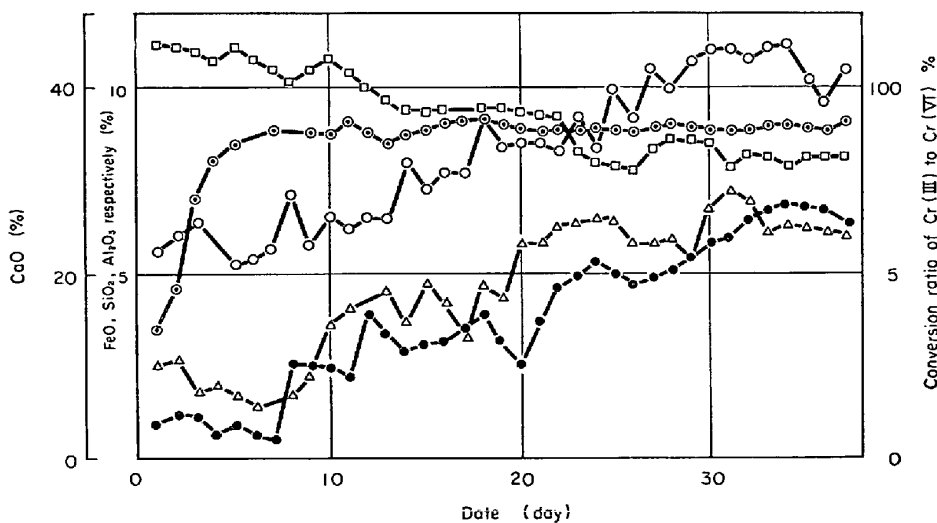


Fig. 6. Operation results of the rotary kiln.

の FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の重量%, クリンカーの塩基度および Cr(VI) 転換率を求めて Fig. 6 に示した.

クリンカー中の未反応の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および酸溶性 Cr(VI) は塩基度が 1.0 に近づくにつれて減少し, 逆に Cr(VI) 転換率は増大した.

4. ま と め

1) ロータリキルンによるクロム鉱石のアルカリ酸化パイ焼反応による Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を得る最適条件は, 実験室で小規模に行なつて得られたものとほぼ同一で, 最高の Cr(VI) 転換率はクロム鉱石中の酸性物質に対して筆者が定義する塩基度を 1.0—1.1 になるように消石灰を使用したときに得られた.

2) 充填材の配合量はクロム鉱石に対し 4 倍量を使用したとき Cr(VI) 転換率が極大となり, 重油使用量 l 当たりの原料仕込量も最大となつた.

3) 反応温度は 1000°C が必要で, ロータリキルンの焦点温度を高くするにつれ, 装入端の温度も高くなり, Cr(VI) が生成し始めるゾーンが装入端へ移行した.

4) ロータリキルンの回転数を大きくした場合, 本実験の範囲では Cr(VI) 転換率および原料装入量/重油使用量 l の比が大となつた.

本研究に用いたロータリキルンにより最高の Cr(VI) 転換率を得た操業条件における Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O トン当たりの原単位を Table 2 に示す.

5) 本研究に用いたロータリキルンにおける heat balance を Table 3 に示す.

5. 考 察

Table 2 は本実験に用いた小型ロータリキルンによつて得られた Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O トン当たりの原単位である. これらの値のキルンの容量による変化を求めてみる. 4の1) に述べたことから, 反応条件はキルンの容量に関係なく一定であるから, 装入原料の組成が不変であるならば充填材を除いて諸原料の製品トン当たりの使用量は不変となる.

今充填材の使用量もキルンの容量に関係なく一定であるとすれば, 重油使用量だけがキルンの容量に左右される. Table 3 においてクリンカーの顕熱 B<sub>1</sub>, 排ガスの顕熱 B<sub>2</sub>, 装入原料中の水分の顕熱 B<sub>3</sub>, ダストの顕熱 B<sub>4</sub>, 水分の蒸発潜熱 B<sub>5</sub>, 装入原料中の熱分解可能物質の分解熱 B<sub>6</sub> はキルンの容量に関係なく不変であるとする. キルンのシェル部分およびクリンカーの貯蔵室における放射熱量および対流により失なわれる熱量はキルンの容

Table 2. Consumption of raw materials per ton of Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Item	Consumption per ton of Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Chrome ore	1 120 kg
Sodium carbonate	990
Slaked lime	670
Filer	4 480
Heavy oil	809

Table 3. Heat balance for Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O when produced by the rotary kiln.

Classification	Notation	Item	Base on calculation	kcal×10 <sup>3</sup>
Heat input	A <sub>1</sub>	Combustion heat of oil	809 kg	8 090.0
	A <sub>2</sub>	Reaction heat		638.6
			Total	8 728.6
Heat output	B <sub>1</sub>	Sensible heat for clinker	6 315 kg 1 000°C → 20°C	1 472.0
	B <sub>2</sub>	Sensible heat for exhaust gas	350°C → 20°C	1 552.0
	B <sub>3</sub>	Sensible heat for moisture in raw material	350°C → 20°C	505.7
	B <sub>4</sub>	Sensible heat for dust	350°C → 20°C	14.4
	B <sub>5</sub>	Evaporation heat for moisture		232.4
	B <sub>6</sub>	Decomposition heat		950.4
	C <sub>1</sub>	Radiation heat at the shell	Surface temp.; 125°C	1 551.5
	C <sub>2</sub>	Convection heat at the shell		1 330.5
	C <sub>3</sub>	Radiation heat at the chamber of clinker	Surface temp.; 100°C	281.7
	C <sub>4</sub>	Convection heat at the chamber of clinker		234.5
		Unknown heat loss		603.9
			Total	8 728.6

量により変化する。以下これらの熱量とキルンの容量との関係を求めてみる。

容量の異なる 2 基のキルンについて比較する。それぞれの外径を  $d_1, d_2$ , 内径を  $c_1, c_2$ , 長さを  $l_1, l_2$ , シェル部分の表面積を  $S_1, S_2$ , 装入原料のキルン内における移行速度を  $v_1, v_2$ , 装入原料の占積率を  $\alpha_1, \alpha_2$ , 製品  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  トン当たりの装入原料がキルン内を通過する時間を  $h_1, h_2$ , とする。両キルンのシェル部の表面温度はその容量に関係なく  $T_1$  とし, 室温を  $T_2$ , シェル部の黒度を  $E$ , 装入原料の比重を  $S_0$  とすれば,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 1 t 製造するのに必要なクリンカーが得られる時間に対するそれぞれのシェル部の放射熱量  $E_{1.1}, E_{1.2}$  は次式で示される。

$$E_{1.1} = 4 \cdot 95 \{ (T_1/100)^4 - (T_2/100)^4 \} S_1 h_1 \quad \dots\dots (1)$$

$$E_{1.2} = 4 \cdot 95 \{ (T_1/100)^4 - (T_2/100)^4 \} S_2 h_2 \quad \dots\dots (2)$$

$$(1) \text{ と } (2) \text{ から } \frac{E_{1.1}}{E_{1.2}} = \frac{S_1 h_1}{S_2 h_2} \quad \dots\dots (3)$$

$$\text{しかるに } S_1 = \pi d_1 l_1 \quad \dots\dots (4)$$

$$S_2 = \pi d_2 l_2 \quad \dots\dots (5)$$

また  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  t 当たり要する装入原材料量はいずれのキルンの場合でも同じであり, それぞれ  $\pi c_1^2 v_1 h_1 \alpha_1 S_0, \pi c_2^2 v_2 h_2 \alpha_2 S_0$  で示されるので

$$\pi c_1 v_1 h_1 \alpha_1 S_0 = \pi c_2 v_2 h_2 \alpha_2 S_0 \quad \dots\dots (6)$$

$$(6) \text{ より } h_1/h_2 = c_2^2 v_2 d_2 / c_1^2 v_1 \alpha_1 \quad \dots\dots (7)$$

装入原料のキルン内占積率は通常の操業時にあつてはキルンの容量に関係なく近似的に同一であるとみなせるから  $\alpha_1 = \alpha_2$

また SULLIVAN<sup>13)</sup> によれば装入原料のキルン内における安息角, キルンの勾配および回転数が同じであればキルン内の装入原料の速度  $v_1$  はキルン内径  $c$  に逆比例し長さ  $l$  に比例する。

$$v_1/v_2 = l_1 \cdot c_2 / c_1 \cdot l_2 \quad \dots\dots (8)$$

(4), (5), (7) および (8) を (3) に代入すれば

$$E_{1.2} = \{ (c_1/d_1) / (c_2/d_2) \} E_{1.1} \quad \dots\dots (9)$$

本研究のロータリキルンの操業データから  $E_{1.1}$  が求められ, (9) 式から任意の外径  $d$ , 内径  $c$  を有するロータリキルンのシェル部の放射熱量が求められる。

全く同様にして 2 つのキルンのシェル部の対流熱  $E'_{1.2}$  および  $E'_{1.1}$  間に (10) 式の関係が導きだされる。

$$E'_{1.2} = \{ C(c_1/d_1) / (c_2/d_2) \} E'_{1.1} \quad \dots\dots (10)$$

クリンカー貯蔵室の放射熱量および対流熱量もキルンの容量により変化するが, これらを算出する基準が考えられなかつたので求めないことにする。しかし Table 3 に示すようにこれらの値はシェル部のそれらに対して約 1/5~1/6 の程度なので, シェル部およびクリンカー貯

蔵室の放射熱量および対流熱量の合計は大局的にシェル部のそれらに支配され, キルンの容量との間に近似的に (9) 式および (10) 式の関係が成立するものと考えられる。

シェル部の表面温度を同一とし, 同じ材質の煉瓦を内張りすれば  $d - c_1 = d_2 - c_2$  となる。したがつてキルンの外径を大きくすることにより, 表面から放射および対流により失なわれる熱量を少なくすることができる。

内張りの煉瓦の厚みが外径に対して無視される大型キルンの各部で失なわれる放射熱量および対流熱量は, 本研究で用いた  $d_1 = 70 \text{ cm}$ ,  $c_1 = 48 \text{ cm}$  のキルンのそれらに対して (9) および (10) 式から約 70% になる。この結果 Table 3 に示される出熱のうち 13.5% を減少することができる。

かつキルンを大型化すれば, 装入原料およびクリンカーの移動速度が大となり, 液状の  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  が未反応の原料およびクリンカーを結合する力を弱める結果, 充填材の使用量を少なくすることができる。この結果  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  t 当たり生成されるクリンカー量の減少に伴うクリンカーの顕熱, 充填材の水分の蒸発潜熱およびシェル部およびクリンカーの貯蔵室において放射により失なわれる熱量が少なくなるため, 重油使用量を合理化することができる。

また, 重油使用量を減少させる方法としてクリンカーの顕熱を利用することが考えられる。その一法としてクリンカー貯蔵室から出される高温のクリンカーと空気とを熱交換させて, その空気を重油の燃焼に用い, クリンカーの顕熱を有効に利用できる。経験的には熱交換によつて空気を  $180^\circ\text{C}$  程度に上昇させることができるので, 排ガスに伴われる熱損を減らし, Table 3 に示した排ガスの顕熱  $B_2$  を半分の値にすることができる。

したがつてキルンを大型化にし, かつ熱合理化を図ることにより, Table 2 に示した重油使用量を減少することができる。

## 6. 補 稿

Table 3 に示した heat balance の計算根拠を示す。

$A_1$ : 重油 kg 当たりの燃焼量は 10 000 kcal

$$A_1 = 10\,000 \times 8\,090 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$A_2$ :  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  t 当たりの原料使用量は Table 2 からクロム鉱石 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  49%,  $\text{SiO}_2$  6.6%,  $\text{FeO}$  12.6%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.2%) が 1 120 kg,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  990 kg, 消石灰 670 kg, 充填材が 4 480 kg である。

クロム鉱石のアルカリ酸化パイ焼反応のうち, おもな反応生成熱を  $H_1, H_2, H_3, H_4$  とすれば

$$H_1: 2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 30\,895 \text{ cal}^{14)15)}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ 量 (M)} = 1\,120 \times 0.066 / 0.060 = 1\,226$$

$$\therefore H_1 = 30\,895 \times 1.226 = 37.8 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$H_2: 2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 7\,400 \text{ cal}^{14)15)}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 量 (M)} = 1\,120 \times 0.12 / 0.07185 = 1\,880$$

$$\therefore H_2 = 7.4 \times 1.880 = 13.9 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$H_3: 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\,700 \text{ cal}^{14)15)}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 量 (M)} = 1\,120 \times 0.076 / 0.10194 = 856$$

$$\therefore H_3 = 3.7 \times 856 = 3.17 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$H_4: 2\text{Na}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 - 161\,920 \text{ cal}^{16)}$$

Cr(Ⅲ)→Cr(Ⅵ)の転換率を 95% とする.

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ 量 (M)} = 1\,120 \times 0.49 \times (1/0.1520) = 3\,605$$

$$\therefore H_4 = 161.9 \times 3\,605 = 583.7 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$A_2 = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 638.6 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$B_1$ :  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  t 当たり所要原材料は Table 2 より 7 260 kg で、これが焼成されて 6 135 kg のクリンカーとなつた. クリンカーの比熱は 0.3

$$\therefore B_1 = 6\,135 \times (1\,000 - 20) \times 0.3 = 1.472 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$B_2$ : 使用重油の組成は C 86.5%, H 11.5%, S 1.0%,  $\text{O}_2$  0.5%,  $\text{N}_2$  0.3%

重油から生成する

$$\text{CO}_2 = 809 \times 0.865 \times 44 / 12 = 2\,799 \text{ kg}$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  の分解からの

$$\text{CO}_2 = 670 \times 44 / 106 = 278 \text{ kg}$$

$$\therefore \text{排ガス中の } \text{CO}_2 = 2\,799 + 278 = 3\,077 \text{ kg}$$

排ガスの組成は  $\text{CO}_2$  11.0%,  $\text{O}_2$  5.1%,  
 $\text{N}_2$  83.6%

排ガスの標準状態における容積

$$= 22.4 / 0.044 \times 3\,077 / 0.11 = 14\,240 \text{ m}^3$$

排ガス中の  $\text{CO}_2$  の標準状態の容積

$$= 14\,240 \times 0.11 = 1\,566 \text{ m}^3$$

排ガス中の  $\text{O}_2$  標準状態の容積

$$= 14\,240 \times 0.051 = 726 \text{ m}^3$$

排ガス中の  $\text{N}_2$  の標準状態の容積

$$= 14\,240 \times 0.838 = 11\,933 \text{ m}^3$$

排ガス中の温度を  $350^\circ\text{C}$ , 同温度における  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$  の比熱をそれぞれ 0.315, 0.326, 0.452, (kcal/Nm<sup>3</sup>)<sup>17)</sup> とする.

$\text{N}_2$  の顕熱:

$$11\,933 \times 0.35 \times (350 - 20) = 1\,240\,448 \text{ kcal}$$

$\text{CO}_2$  の顕熱:

$$1\,566 \times 0.452 \times (350 - 20) = 233\,584 \text{ kcal}$$

$\text{O}_2$  の顕熱:  $726 \times 0.326 \times (350 - 20) = 78\,103 \text{ kcal}$

$\therefore$  排ガスの顕熱:

$$= 1\,240\,448 + 233\,584 + 78\,103 = 1.552 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$B_3$ : 充填材中の水分は 5%, クロム鉱石は 1%

$$\text{充填材中の水分} = 4\,480 \times 0.05 = 224 \text{ kg}$$

$$\text{クロム鉱石中の水分} = 1\,120 \times 0.01 = 12 \text{ kg}$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ よりの水分} = 670 \times 18 / 74 = 163 \text{ kg}$$

重油の燃焼による生成水

$$= 809 \times 0.115 \times 18 / 2 = 8.37 \text{ kg}$$

$$\therefore \text{全水量} = 1.236 \text{ kg}$$

$\therefore$  排ガス中の水分の顕熱

$$= 1.236 \times 124 \times (350 - 20) = 505.7 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$B_4$ : 熱天秤分析によつてキルンへの装入原料は  $1\,000^\circ\text{C}$  において 11% 減少することが求められた. 得られたクリンカーは装入原料にたいして 87 重量%であつた. この両者の差をダスト量とした. 比熱を 0.3 とするとダストの顕熱

$$= 7\,260 \times (0.89 - 0.87) \times 0.3 \times (350 - 20)$$

$$= 14.4 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$B_5$ : 水の蒸発潜熱は  $584 \text{ kcal/kg}^{18)}$

$$\text{水分の蒸発潜熱} = 584 \times 399 = 232.4 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$B_6$ :  $\text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} + 26.5 \text{ kcal}$

消石灰の分解熱

$$= 26.5 \times 1\,000 / 74 \times 670 = 239.9 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 76.0 \text{ kcal}$$

$\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3$  の分解熱

$$= 76 \times 1\,000 / 106 \times 990 = 710 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$\therefore B_6 = (239.9 + 710) \times 10^3 = 950.0 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$C_1$ : ロータリーキルンのシェル部の表面積, 黒度, 表面温度をそれぞれ  $S, E, T_1$  とし室温を  $T_2$ , 時間を  $h$  とすれば

$$C_1 = 4.95E\{(T_1/100)^4 - (T_2/100)^4\}Sh \dots\dots (11)$$

シェル部は鉄皮であるので  $E$  を 0.95,  $T_1$  を  $125^\circ\text{C}$  (排鉱部が  $200^\circ\text{C}$ , 装入部が  $50^\circ\text{C}$ , 平均  $125^\circ\text{C}$ ,  $398^\circ\text{K}$ ),  $S$  を  $22\text{m}^2$ ,  $h$  を 83hr (本ロータリキルンの容量は  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  日産 270 kg で、これを 1 t 生産するキルンの稼動時間は 83 hr であつた.) とし、以上の数値を(11)式に代入すれば

$$C_1 = 4.95 \times 0.95 \{ (398/100)^4 - (293/100)^4 \} 22 \times 83 = 1\,552 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$C_2; C_2 = a(T_1 - T_2)Sh \dots\dots\dots (12)$$

$$a; \text{ 常数} = 2.3 \times \sqrt[4]{T_1 - T_2} = 2.3 \times \sqrt[4]{105}$$

$$C_2 = 2.3 \sqrt[4]{105} \times 105 \times 22 \times 83 = 1\,330.5 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$C_3; C_3 = 4.95E'\{(T_1'/100)^4 - (T_2/100)^4\}Sh \dots\dots (13)$$

クリンカー貯蔵室の黒度, 温度, 表面積をそれぞれ,  $E', T_1', S'$  とする.  $E'$  は耐火煉瓦であるから 0.8,  $T_1'$  は  $100^\circ\text{C}$ , ( $373^\circ\text{K}$ ),  $S'$  は  $5.20\text{m}^2$  でこれらの値を(13)式に代入すれば

$$C_3 = 281.7 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$C_4; C_4 = a'(T_1' - T_2) S' h$$

$$a' = \text{常数} = 2.3 \sqrt{T_1' - T_2} = 2.3 \times \sqrt{80}$$

$$C_4 = 2.3 \sqrt{80} \times 80 \times 5.2 \times 83 = 234.5 \times 10^3 \text{ kcal}$$

文 献

- 1) M. J. UDY: Chromium Vol. 1 (1956) p. 267, Reinhold Pub. Co. New York
- 2) K. OTHMER: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3 p. 948 Interscience Encyclopedia Inc. New York
- 3) 浅野, 向: 工業化学雑誌, 72 (1969) 6, p. 1 422
- 4) MELLOR: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, p. 245
- 5) 化学便覧, (1952), p. 43 丸善
- 6) M. V. KREEVA and A. A. SOLOSCHENKO: Zh. Prikl. Khim., 33 (1960), p. 43
- 7) M. V. KREEVA and A. A. SOLOSCHENKO: Zh. Prikl. Khim., 33 (1960), p. 437
- 8) 荒川, 伊与田: 鉄と鋼, 47 (1963) 12, p. 1753
- 9) 荒川, 伊与田: 鉄と鋼, 49 (1963) 13, p. 1861
- 10) 荒川, 伊与田: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1241
- 11) 荒川, 伊与田: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 423
- 12) 黒川: 熱精算, p. 93 丸善
- 13) I. D. SULLIVAN, C. G. MAIER, and D. C. RAISTON: U. S. Bureau of Mines Tech. Papers, (1927), p. 364
- 14) U. S. Dept. of Interior Bureau of Mines Bulletin, p. 476
- 15) E. KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry, (1958), p. 476 Pergamon Press
- 16) M. V. KREEVA, I. A. LEONTYEVA, and RAMPOL: Zhurnal Prikladnoi Khim., (1963), p. 2079
- 17) 金属工学講座, 2 基礎編 II (1960) 朝倉書店
- 18) 化学工学便覧, (1968), p. 33 丸善