

## 技術報告 流動焙焼法による鉄鋼酸洗廃液の新処理方法

小 尾 達 郎\*・大久保 武 彦\*<sup>2</sup>

### New Processing Method of the Waste Pickling Liquor in Steel Making with the Fluidized Bed Reactor

Tatsuro OBI and Takehiko OHKUBO

#### Synopsis:

Iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a by-product of the steel industry, is widely used as a raw material of ferrite products in the electronics industry. This iron oxide is manufactured by oxidizing and thermal-decomposing spent hydrochloric acid pickling liquor (FeCl<sub>2</sub>) in steelmaking.

A new process called Chemirite method was developed and it is summarized as follows:

1. Fluidized bed reactor is used for thermal decomposition of the purified waste liquor.
2. Energy-saving measures are effected at all levels of the equipment and operation of the plant.
3. While plant operations are continuous, pollution control is given full consideration. Moreover, safety is assured.
4. Hydrochloric acid is regenerated and reused with a higher recovery rate than other recovery processes. It also offers high purity.
5. Iron oxide powder, as a by-product, is best suited for the raw material of soft ferrite products.

## 1. 緒 言

鉄鋼の塩酸酸洗廃液(以下廃酸という)からは、回収塩酸と、副生酸化鉄が得られる。工業的規模で実施されている廃酸処理方法としては、熱分解による方法が大部分であつて、その内容は、約 10 年前に報告されている<sup>1)~4)</sup>。廃液の熱分解方法には、噴霧焙焼法と、流動焙焼法がある。前者の代表には、ルスナー法<sup>5)6)</sup>、ドラボー法、後者の代表には、ケミライト法<sup>7)</sup>、ルルギー法<sup>8)</sup>などがある。それらのプロセスフローを Fig. 1 に示すが両者の間には、廃酸の分解方法、酸化鉄粉の捕集方法等の面で相違があるが、塩酸の回収工程での吸収方法や、排ガスの処理方法は同じである。

流動焙焼法のケミライト法廃酸処理技術は、昭和 53 年優秀な廃酸処理法として評価された後<sup>†</sup>、その操業技術はさらに向上し、特に、副生酸化鉄粉は、電子産業分野のソフトフェライト<sup>†2</sup> 部品を製造する素原料として高い評価を受けるようになった。先般その概要を発表した<sup>7)</sup>が、今回は、その特徴である操業技術、および酸化

鉄粉の品質特性について、やや詳しく記述したものである。

## 2. 流動焙焼法のフローシートと設備機能

新日本製鉄(株)君津製鉄所における本法設備のフローシートを Fig. 2 に、設備の仕様ならびに操業条件の概略を Table 1 に示した。廃酸の精製装置、熱回収塔、流動焙焼炉、酸化鉄粉の捕集工程、塩酸吸収塔などが、その主要設備である。

### 2.1 廃酸の精製工程

廃酸の性状、とくに不純分の混入の度合いは、そのまま酸化鉄粉の品質に影響する。不純物元素としては、アルカリ、アルカリ土類金属の外、クロム、ニッケル、銅、ケイ素等があげられるが、フェライト用素原料としての酸化鉄粉は、特に、シリカ、ナトリウム、カルシウム等の成分が少ないことが望まれる。廃酸中の不純分を少なく保つためには、鉄鋼酸洗工程で使用する水の質をよくすることが大切である。加えて、特にシリカの除去設備を備えることが重要である。本設備には、特別な、シリカ除去設備が設けられている。実績値として、廃酸中のシリカ分、Si として 50 mg/l は、特殊な吸着フィルター層を用いて、7.7 mg/l (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 45 ppm)まで

† 古庄源治, 八木忠翁, 金田圭策: 第 10 回市村賞功績賞受賞 (1978)

†2 ソフトフェライト: フェライトとは Fe<sup>3+</sup> を含有し強磁性を示す酸化物をいう。ソフトフェライトは、磁場を与えることによつて磁性体となるものをいう。

昭和 58 年 12 月 21 日受付 (Received Dec. 21, 1983)

\* ケミライト工業(株)技術部 (Technical Department, Chemirite, Ltd., Fukuda Bldg., 7-2-20, Ginza Chuo-ku 104)

\*2 ケミライト工業(株)君津工場 (Kimitsu Works, Chemirite, Ltd.)

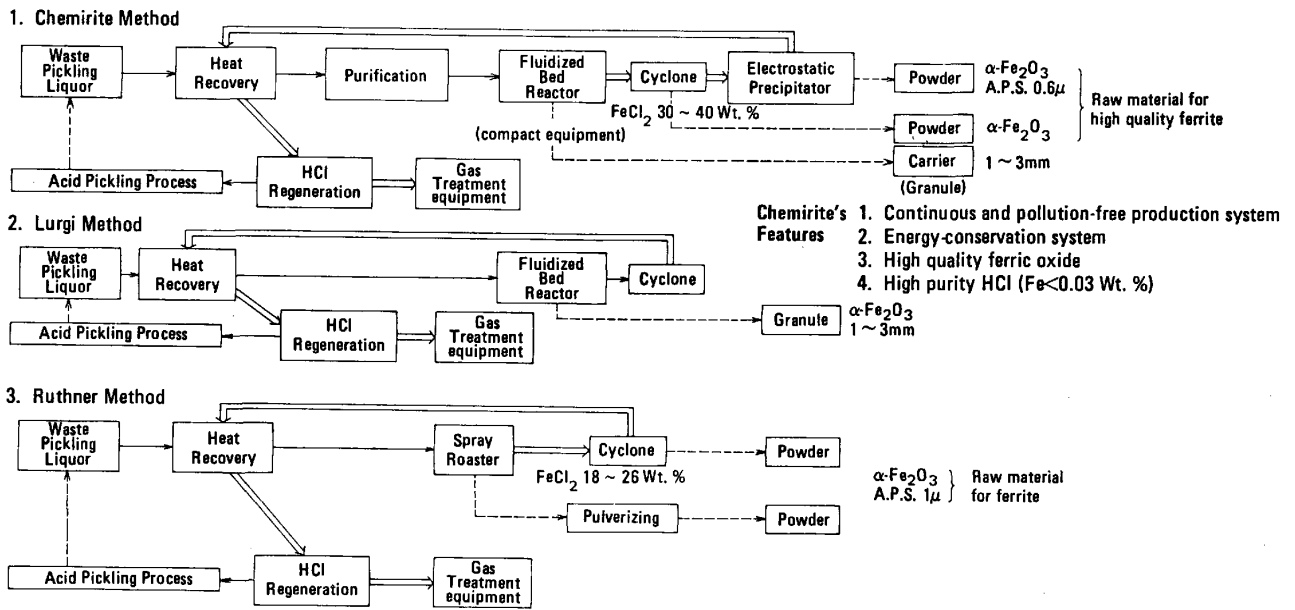


Fig. 1. Typical decomposition process of waste liquor.

Table 1. Specification of equipment and plant operation.

| Name<br>Contents      | Hot Regenerating<br>Furnace                   | Fluidized Bed<br>Reactor   | Cyclone   | Electrostatic<br>Precipitator   | Heat Exchanger  | Hydrochloric Acid<br>Absorber                               |
|-----------------------|---|--|---|---|---|---|
| Cardinal<br>number    | 2   | 2  | 2   | 2   | 1   | 1   |
| Type                  | Cylindrical,<br>horizontal (V-450)            | Cylindrical,<br>tower  | Cylindrical chamber,<br>inlet quadrangular  | Dry method  | Spray method  | 4-stage relay,<br>packing system                            |
| Main size             | 1,900φ x 3,060L                               | 3,450φ x 6,604H  | D = 1,840 H = 5,520<br>d = 920 h = 920 x<br>720   | (4,200φ x 10,000D)<br>x 16,000H   | Middle and lower<br>stage: 3,800φ x<br>11,000H<br>Upper stage: 3,000φ<br>x 4,000H | 2,900φ x 25,250   |
| Pressure              | 3,500 mmAq                                    | 1) Lower position of<br>eye cup: 3,500<br>mmAq<br>2) Upper position of<br>eye cup: Atmos-<br>pheric pressure | Atmospheric pressure  | -450 mmAq   | -480 mmAq   | -750 mmAq   |
| Temperature           | 950°C   | 1) Lower position of<br>eye cup: 950°C<br>2) Upper position of<br>eye cup: 500°C                             | 450°C   | 370°C or under  | 350°C → 80°C  | 70°C  |
| Material              | Outside wall: SS-41                           | Outside wall: SS-41<br>Eye cup: Heat resis-<br>tant special steel  | Equipment wall:<br>SS-41  | Equipment wall:<br>SS-41  | Outside wall: SS-41<br>Inside wall: Hard rub-<br>ber lining                       | Outside wall: SS-41<br>Inside wall: Hard rub-<br>ber lining |
| Attached<br>apparatus | Burner  | Spray nozzle   | Outside of apparatus<br>walls is covered with<br>the special material for<br>keeping the tempera-<br>ture. A hopper is attached<br>at the bottom of<br>Cyclone. | Hammers of pile are<br>attached. Outside of apparatus<br>is covered with the<br>special material for<br>keeping the tempera-<br>ture. Screw conveyers are<br>attached at the bot-<br>tom of Precipitator. | Level check indicator<br>Glass window   | Level check indicator<br>Glass window                       |
| Note                  | Combustion fuel:<br>LDG and light fuel<br>oil | Amount of combus-<br>tion gas: 9,500 ~<br>11,000 Nm <sup>3</sup> /H  |   | Concentration of<br>iron oxide powder<br>at the inlet position:<br>40 g/Nm <sup>3</sup>   |   |   |

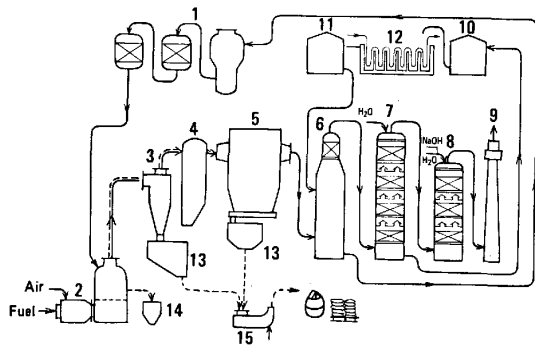
\*Plant capacity: FeCl<sub>2</sub> 26.20 Wt. %, 5,350 m<sup>3</sup>/M

容易に除去することができる。

2.2 熱回収塔

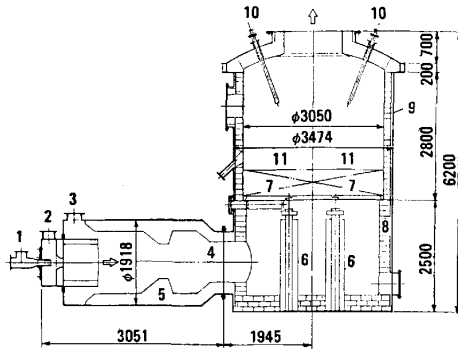
熱回収塔の設備仕様および操業条件を、Table 1 に示

す。熱回収塔に入る高温 (350°C) の分解ガスは、廃酸中の水分を蒸発し、廃酸の濃縮に用いられる。分解ガスの熱量が効率よく利用されているので、省エネルギー化



1 Purification process 2 Fluidized bed reactor 3 Cyclone  
4 Gas cooler 5 Electrostatic precipitator 6 Heat exchanger  
7 HCl absorber 8 Fume scrubber 9 Stack 10 Recovered  
HCl storage tank 11 Waste liquor storage tank  
12 Pickling bath 13 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for soft ferrite 14 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for  
hard ferrite 15 Shipment air conveyer

Fig. 2. Plant flow chart of the Chemirite, Ltd.,  
(Hydrochloric acid recovery plant)



1 Fuel (LDG, Petroleum) 2 First air 3 Second air  
4 Heated air (950°C) 5 Firebrick caster 6 Holder pile of  
eye cup 7 Eye cup 8 Block of firebrick 9 Anticorrosion  
steel cover 10 Spray nozzle of waste liquor 11 Fluidized  
bed layer 12 Decomposed gas (450°C)

Fig. 3. Fluidized bed reactor.

が図られている。この工程では、廃酸と、分解ガスが塔内で向流接触し、分解ガス中に残存している酸化鉄粉のほとんどが廃液中に捕捉されるので、塩酸吸収塔に入つてゆく酸化鉄粉はほとんどなく、回収塩酸中の鉄分が少なくなっている。

2.3 流動焙焼炉

2.3.1 流動焙焼炉の構造

流動焙焼炉の構造を Fig. 3 に、また、その操業の条件を Table 1 に示した。炉全体の容積は、ルスナー法、ルルギー法の反応炉と比較して小さく、約 1/10 程度である。これは、噴霧焙焼法であるルスナー法は、気相反応による熱分解であるのに対して、本法は、流動層を形成する熱媒体による固体表面反応の寄与が大きく、他方式に比較して、熱交換係数が非常に大きいためである。また本炉体は、耐久性に優れ、炉体内壁は、生成する酸化鉄でセルフコーティングされる。更に、本炉の連続操

業を可能とさせた技術として、炉体の中枢部に設置してある目皿の材質を、耐食性、耐高温性のすぐれた特殊鋼<sup>9)</sup>としたことがあげられる。この目皿は、流動層の流動状態を一定に保つのに重要な働きをしている。

なお、本炉の機能として、ルルギー法との相違をのべる。両者とも廃酸の分解方法は、流動焙焼法で同じであるが、流動層の流動条件の相違から、ルルギー法では、生成酸化鉄は全量炉体の下部より取り出しているのに対し、本法では、生成酸化鉄の大部分を炉体上部から、分解ガスと共に取り出している。

2.3.2 流動焙焼炉の操業条件

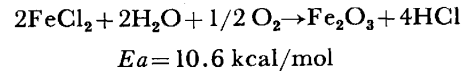
本炉の流動層は、塩化鉄(II)の分解反応で生成した 1~3 mmφ の酸化鉄粒子で構成される。流動層は、熱風によるガス線速 1.4~1.6 m/s で運転される。

本炉の運転に際して重要な条件は、塩化鉄(II)の分解温度を均一に制御することである。このために、燃料の燃焼かつ、流動層の流動に必要な空気量を 9500~11000 Nm<sup>3</sup>/h の範囲内で安定して供給するとともに、熱風温度は、950°C に制御されている。あわせて、塩化鉄(II)溶液の供給量も自動制御されている。

操業条件が、いかに安定しているかを、操業 1 カ月間の時系列チャート Fig. 4 によつて示した。送風した空気量、塩化鉄(II)の炉への供給量、炉上部の分解温度を示したが、いずれも、きわめて安定していること、また、得られた酸化鉄粉の平均粒径 (APS) が非常に安定していることを示している。この流動層への燃焼空気を安定して送風するのにサーマルバーナーの自動燃焼機構をもつ送風制御システムが採用されている。

2.3.3 塩化鉄(II)の酸化分解反応

流動焙焼炉における塩化鉄(II)の酸化分解反応の反応機構については、詳細な検討を終わつているが<sup>10)</sup>、主反応は、次のとおりである。



この反応においては、塩化鉄(II)の酸化熱分解反応に必要な酸素、すなわち空気の量をどの水準に保つかが重

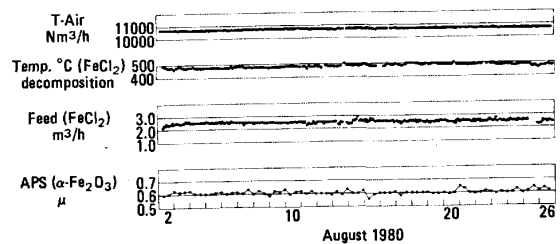


Fig. 4. Computer analysis of fluidized bed reactor.  
(Time-series analyses of 1-month period)

要で、理論量に対し、若干多目の状態で操業されている。

## 2.4 ガスクーラー

ガスクーラーは、廃ガスの熱を回収して再利用する役割をもつ。昇温した空気は、流動焙焼炉に吹き込まれる熱風として用いられる。

## 2.5 酸化鉄捕集工程

酸化鉄は、流動焙焼炉から粒として、またサイクロン、電気集塵機からは粉として取り出される。

### 2.5.1 流動焙焼炉での捕集

流動層は、酸化鉄粒 (1~3 mm $\phi$ ) で構成されている。塩化鉄(II)の分解とともに、新たな酸化鉄粒子の造粒がある。従つて、流動層の酸化鉄粒子の量を一定に保つために、増量分は、自動的に系外に取り出される。その量は発生する酸化鉄の約 20% である。

### 2.5.2 サイクロン捕集工程

サイクロンへの入口風速は、線速 6~7 m/s であり、この時のサイクロン入口の酸化鉄粉の濃度は 50 g/Nm<sup>3</sup> と比較的高濃度である。温度は 450°C である。

サイクロンの酸化鉄粉の捕集機構は、接線流入の方式となつている。切線方向より流入するとき発生する渦流の巡回速度  $Vt$  と半径  $r$  との関係は、 $Vt \cdot r = \text{Const.}$  となつている。外筒側の自由渦は、プラス圧となつて下降流となり、内筒側の強制渦は、マイナス圧となつて上昇流となる。この境界面の仮想円筒がサイクロンの粒子分離作用に大きな働きをしている。

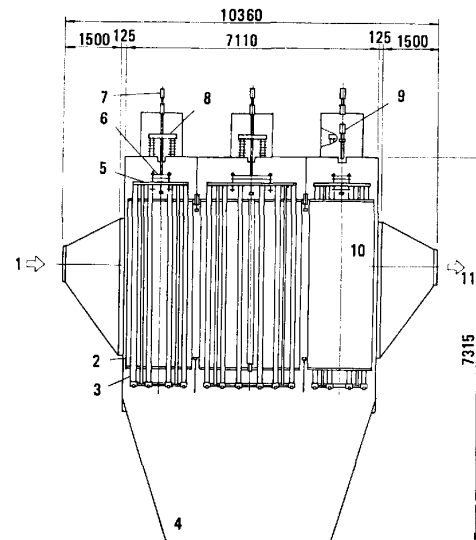
本設備のサイクロンで捕集される酸化鉄粉の平均粒径は、0.8  $\mu\text{m}$  で、その捕集率が、全発生酸化鉄の約 30% となるよう設定されている。

### 2.5.3 電気集塵機捕集工程

電気集塵機は、住友-ウェスタン方式(住友重機械工業(株)-Western)の乾式法が採用されている。その構造を Fig. 5 に示した。特に集塵極は、フィンスクリーン型である。放電極に(-)の高電圧を加え、集塵極を接地すると、放電極とフィンは、ほぼ円形の強力な電極を形成し、コロナ放電が行われる。この結果(+)および(-)イオンを発生し、(+)イオンは(-)の放電極へ、(-)イオンは集塵極へ移動する。ここに含酸化鉄粉ガスが導入されると、ガス流はフィンプレートで乱され(-)イオンにより加電がなされる。(-)に加電されたガス中の微粒子は集塵極に移動して付着し、槌打により下部の酸化鉄ホッパーに集められる。

ここで捕集される酸化鉄粉の平均粒径は、0.6  $\mu\text{m}$  で、その捕集率は、全発生酸化鉄の約 50% である。

なお、集塵効率を良好に保つために、次のくふうをし



1 Decomposed gas (350°C, HCl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
2 Powder collecting pole(+) 3 Discharge pole wire  
4 Hopper of powder 5 Holder pile 6 Hanger of discharge pole  
7 Hammer of discharge pole 8 Glass pole of higher voltage  
9 Hammer of powder collecting pole 10 Screen curtain  
11 Outlet gas (HCl)

Fig. 5. Electrostatic precipitator.

ている。1) 電気集塵機のがスの流れ方向を長くし、かつ荷電の分割を行つている。(7 315<sup>H</sup> × 3 300<sup>D</sup> × 7 100<sup>W</sup> の2室3郡) 2) 放電極にバード線(有刺線)を用いている。3) 集塵極で捕集した酸化鉄粉をホッパーに入れやすくするために空気式槌打装置を設置している。4) 最も適した電流効率で操業されている。

電気集塵機での酸化鉄粉の捕集率は 96.25% で、出口の含有量は 1.5 g/Nm<sup>3</sup> (Wet) 以下になつている。

## 2.6 塩酸吸収塔

回収塩酸の濃度は、18.0~18.1% と一定に保たれている。これは、廃酸を分解した分解ガス中の塩化水素ガスの分圧を一定にすることにより容易に実現できる。本設備には、回収塩酸の濃度測定に、RI (<sup>137</sup>Cs) 密度計を設置して自動計測を行い濃度管理を行つている。また回収塩酸中に含まれてくる鉄分は、0.01~0.03 wt% であり、回収塩酸の回収効率も 97~98% と高い水準を確保している。

## 2.7 廃酸処理能力と物質収支

本設備の廃酸処理量は、各設備を流れるガス量によつて決まる。その上限は、95 m<sup>3</sup>/m テラレット充填塔である塩酸吸収塔および除害塔(ヒュームスクラバー)でのローディングポイントで規制される。ローディングポイントとは、充填塔において上部より降下する液と、下部より、向流で送入されるガスの関係を圧損失で見るとき、液量に対してガス量が少ないときは、圧損失はほぼ比例して増加するが、ガス量を増してゆくと、塔内の液

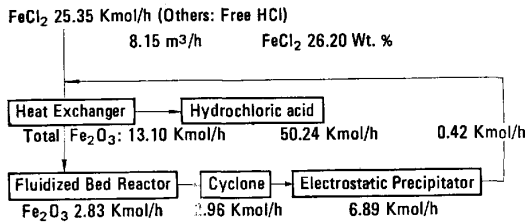


Fig. 6. Iron material balance of the recovery plant.

の滞留量が増加すると同時に圧損失も急激に増加して行く。この点を指している。吸収塔の作業は、この点を越えないところで行われている。

本設備は、熱源として、LDG (転炉ガス) および灯油を燃焼して得られる 950~1000°C の熱ガスを用いて、廃酸を流動焙焼炉において 480°C 以上で熱分解して塩酸と酸化鉄を得、それぞれを回収する設備である。従って流動焙焼炉より出るガス量 (塩酸吸収塔入ガス量もこれによつてきまる) は、炉に供給される廃酸の量によつてきまる。現在、新日本製鉄 (株) 君津製鉄所構内で稼働中の 1 RP (No. 1 Recovery Plant) 廃酸処理設備での処理能力は、廃酸中の FeCl<sub>2</sub> 濃度 26.20 wt% (HCl 0.3 wt%, H<sub>2</sub>O 73.5 wt%) の時で 8.15 m<sup>3</sup>/h (稼働率 91% で 5350 m<sup>3</sup>/M) であり鉄のマテリアルバランスを Fig. 6 に示した。

2.7.1 熱収支計算

本設備は廃酸組成の変動に対応できる設備である。廃酸を熱回収塔で濃縮するので、同時に省エネルギー化がはかれる。計算の基礎となる前提条件を次のように設定した。

(1) 廃酸処理量を 4.1 m<sup>3</sup>/h とする。この量は流動焙焼炉 1 基分に相当する量で、鉄鋼酸洗通板量から見ると、140 千 t/M に相当する。

(2) 廃酸組成は、塩化鉄(II) 26.2 wt%, 熱回収塔濃縮廃酸組成は塩化鉄(II) 35.3 wt%, 塩化鉄(III) 4.7 wt% となり、この濃度を計算のベースとした。

廃酸組成から濃縮廃酸組成において、[Fe] および [HCl] の増加する理由は、電気集塵機からの廃ガス中からくる酸化鉄および塩化水素ガスによるものである。

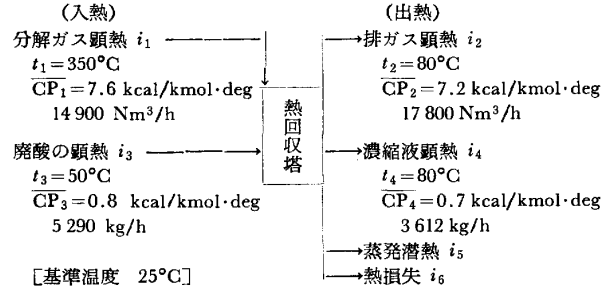
(イ) 廃酸組成

|                   | wt%   | kg/h | kmol/h |
|-------------------|-------|------|--------|
| FeCl <sub>2</sub> | 26.2  | 1386 | 10.91  |
| HCl               | 0.3   | 16   | 0.44   |
| H <sub>2</sub> O  | 73.5  | 3886 | 216.00 |
| Total             | 100.0 | 5282 | 227.35 |

(ロ) 濃縮廃酸組成

|                   | wt%   | kg/h | kmol/h |
|-------------------|-------|------|--------|
| FeCl <sub>2</sub> | 35.3  | 1275 | 10.04  |
| FeCl <sub>3</sub> | 4.7   | 170  | 1.05   |
| HCl               | 3.0   | 108  | 2.96   |
| H <sub>2</sub> O  | 57.0  | 2059 | 114.39 |
| Total             | 100.0 | 3612 | 128.44 |

(ハ) 焙焼炉排出ガス熱量の計算 (熱回収塔の熱計算)



| [入熱の部]  |                                    |
|---------|------------------------------------|
| 分解ガスの顕熱 | $i_1 = 1\,621\,400 \text{ kcal/h}$ |
| 廃酸の顕熱   | $i_3 = 105\,800 \text{ " "}$       |
| 合計      | $Q_1 = 1\,727\,200 \text{ " "}$    |
| [出熱の部]  |                                    |
| 排ガスの顕熱  | $i_2 = 316\,000 \text{ kcal/h}$    |
| 濃縮液の顕熱  | $i_4 = 139\,000 \text{ " "}$       |
| 蒸発潜熱    | $i_5 = 1\,239\,800 \text{ " "}$    |
| 熱損失     | $i_6 = 32\,400 \text{ " "}$        |
| 合計      | $Q_2 = 1\,727\,200$                |

(ニ) 省エネルギーによるメリット計算

熱回収塔により有効に利用できる熱量  $Q_3$  は

$$Q_3 = i_1 - i_2 - i_6 = i_4 + i_5 - i_3$$

$$= 1\,273\,000 \text{ kcal/h}$$

$$\approx 159 \text{ l/h (灯油換算値)}$$

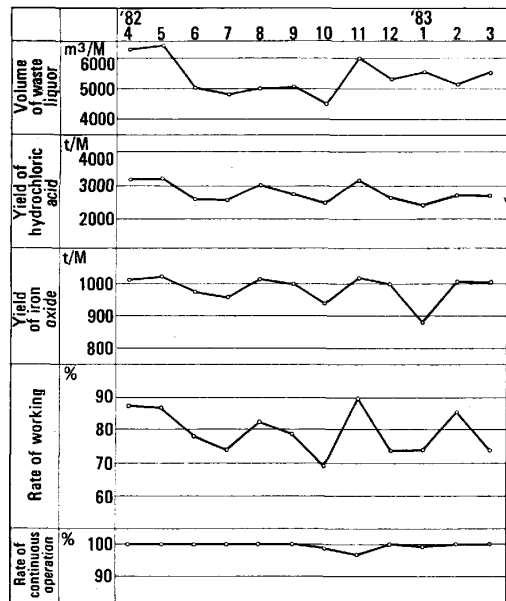
になる。これに前工程であるガススクラバーでの廃ガスの熱の回収量を加算すると、灯油換算で約 200 l/h の省エネルギーになっている。

2.7.2 廃酸処理設備の信頼性

本設備は、連続操業性、安全性、作業率など、高水準の操業実績が確保されている。操業実績を Fig. 7 に示した。

3. 流動焙焼法で得られる酸化鉄

本法で得られる酸化鉄は、六方晶系構造をもつヘマタ



Waste liquor FeCl<sub>2</sub> 26.0 wt%  
Hydrochloric acid 35.0 wt%

Fig. 7. Transition of work on the recovery plant.

Table 2. Chemical composition of iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

| Chemical composition Wt. % |           | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{CaO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{--}$ | Wt. loss (at 110°C) |
|----------------------------|-----------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|---------------|--------------------|---------------------|
| Iron oxide for ferrite     |           |                         |                |              |              |               |                    |                     |
| *JIS K 1462-1981           | 1st grade | >99.0                   | <0.01          | <0.014       | <0.39        | -             | -                  | <0.30               |
| Chemirite, Ltd.            | CSS-410E  | >99.2                   | 0.007~0.005    | 0.014~0.006  | <0.35        | <0.15         | -                  | <0.2                |
|                            | CK-100    | >99.0                   | <0.025         | <0.03        | <0.38        | <0.2          | -                  | <0.25               |
| A-Company                  |           | >98.70                  | <0.045         | -            | <0.38        | <0.10         | <0.30              | <0.30               |

\* JIS : Japanese Industrial Standards, Iron (III) Oxide for Ferrite  
 CSS410E, CK-100 : Both EP (Electrostatic precipitator) products

Table 3. Physical properties of iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

| Physical properties |          | B.D.        | C.D.      | A.P.S.        | S.S.A.                 |
|---------------------|----------|-------------|-----------|---------------|------------------------|
|                     |          | gr/ml       | gr/ml     | $\mu\text{m}$ | $\text{m}^2/\text{gr}$ |
| Chemirite, Ltd.     | CSS-410E | 0.30~0.50   | 2.75~2.90 | 0.50~0.70     | >4.0                   |
|                     | CK-100   | 0.30~0.55   | 2.75~3.00 | 0.50~0.75     | >4.0                   |
| A-Company           |          | 0.400~0.600 | 2.58~2.76 | 0.90~1.15     | -                      |

B.C. : Bulk Density  
 C.D. : Compressed Density  
 A.P.S. : Average Particle Size (by Sub-Sieve-Sizer)  
 S.S.A. : Specific Surface Area (with B.E.T. Method applied to  $\text{N}_2$  adsorption)  
 CSS410E, CK-100 : Both EP (Electrostatic precipitator) products

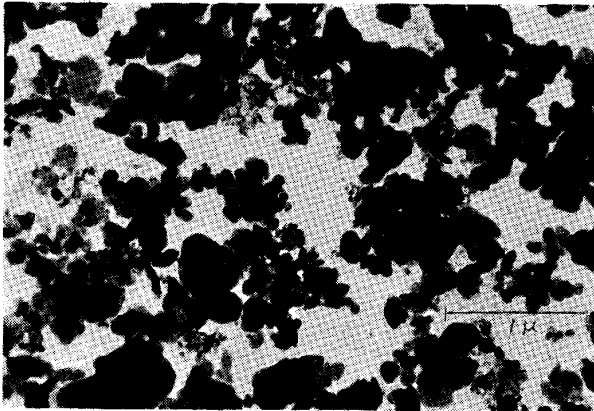


Photo. 1. Electron micrograph of iron oxide powder. (CSS-410E) APS (Fisher) = 0.61  $\mu\text{m}$

イト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) である。品種としては、捕集工程別に、流動焙焼炉から取り出される酸化鉄粒をキャリアと呼び、サイクロンで捕集するものを CY 酸化鉄粉と呼ぶ。また電気集塵機で捕集されるものを EP 酸化鉄粉と呼び、精製廃酸からのそれを CSS-410E 製品、未精製廃酸からのそれを CK 100 製品とに区別している。本法による酸化鉄粉の化学成分および物理特性はいつも同一水準の値を示し、安定している。

3.1 化学特性

EP 酸化鉄粉の化学成分値を Table 2 に示した。JIS の値と A 社の製品の値をあわせて記載した。EP 酸化鉄粉の CSS-410 E 製品は、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の含有量が 0.005~0.007 wt% であり、また、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の含有量は 0.005~0.014 wt% である。CSS-410 E 製品は、ソフトフェライト用の素原料として使用されてい

る。

3.2 物理特性

物理特性値を Table 3 に示した。物理特性は電子顕微鏡写真 Photo. 1 をはじめ、平均粒径 (APS)、かさ密度 (BD)、圧縮密度 (CD)、比表面積 (SSA) などの項目について測定値が得られている。特に EP 酸化鉄粉の CSS-410E 製品の APS は、0.55~0.65  $\mu\text{m}$ 、CD 値は 2.77~2.85 g/ml を示し、製品ロットごとの値も安定している。

3.2.1 酸化鉄粉の粒度分布

酸化鉄粉の粒度分布を CSS-410 E 製品について Fig. 8 に示した。粒径 0.6  $\mu\text{m}$  以下のものが約 50% 以上含まれている。

3.2.2 吸着法 (BET) と空気透過法 (Fisher) による比表面積径の関係

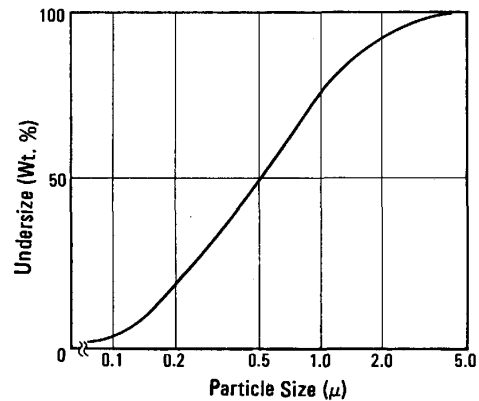


Fig. 8. Particle size distribution (Andreasen pipette method) of iron oxide. (CSS 410E)

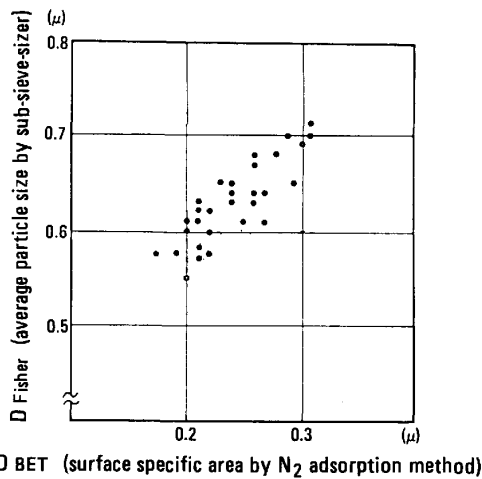


Fig. 9. The relationship between  $D_{\text{Fisher}}$  and  $D_{\text{BET}}$  of iron oxide powder. (CSS-410E) APS ( $D_{\text{Fisher}} = 0.61 \mu\text{m}$ )

$D_{\text{BET}}$  ( $\text{N}_2$  吸着法による比表面積径) と  $D_{\text{Fisher}}$  (空気透過法による比表面積径) との関係を Fig. 9 に示した。ここには相関関係がみられ、同時にこの関係は、酸化鉄粉の粒子は、ある凝集した状態にあることを示している。

### 3.3 得られるフェライト製品の性能

酸化鉄粉 CSS-410 E を素原料とした Mn·Zn·フェライトの初透磁率  $\mu_i$  の値は、8000~8500 の値を示す。一般の噴霧焙焼法によつて得られる酸化鉄粉を使用したときの初透磁率の値は約 4000 であるので、この値はたいへん優れた値であることがわかる。

## 4. 廃酸処理に関する費用等

### 4.1 廃酸処理設備の建設費

廃酸処理設備の建設費は、塩化鉄(II) 26.20 wt% の廃液を  $2700 \text{ m}^3/\text{M}$  処理する規模として約 10 億円の建設費と算定される。

### 4.2 廃酸処理に要する用役原単位

本流動焙焼法による設備を運転した時の廃酸処理に要する用役原単位について以下に示した。

設定条件および処理用役原単位

|                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| 酸洗通板量                   | 140 000 t/M                 |
| 廃酸処理量(塩化鉄(II) 26.2 wt%) | $2700 \text{ m}^3/\text{M}$ |

廃酸処理用役原単位(燃料-灯油換算)  $95 \text{ l}/\text{m}^3$   
(電力)  $130 \text{ kWh}/\text{m}^3$

### 4.3 回収塩酸および副生酸化鉄

4.2 の設定条件とした時、本流動焙焼法設備から得られる回収塩酸量および副生酸化鉄量を以下に示した。

|                  |                             |
|------------------|-----------------------------|
| 回収塩酸 (as 18 wt%) | $2650 \text{ m}^3/\text{M}$ |
| 酸化鉄全発生量          | $560 \text{ t}/\text{M}$    |
| 内訳               |                             |
| EP 酸化鉄粉          | $290 \text{ t}/\text{M}$    |
| CY 酸化鉄粉          | $140 \text{ t}/\text{M}$    |
| 酸化鉄粒             | $130 \text{ t}/\text{M}$    |

## 5. 結 言

流動焙焼炉を採用したケミライト法による廃酸処理法は、現在、回収塩酸の高い回収効率と併せて、得られる酸化鉄( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )の品質も優れており、この酸化鉄粉が電子産業分野のフェライト部品を製造する素原料として高く評価されるようになった。昭和 43 年設立以来幾多の困難をへて設立の目的が達せられつつあるといえる。

おわりに、本技術報告ができますのは、新日本製鉄(株)君津製鉄所および当社関係各位の御指導と御協力の賜ものであります。とりわけ、新日本製鉄(株)専務取締役、戸田健三博士、当社、古庄源治社長の御指導をいただきました。厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 内田駿一郎: 金属材料, 11 (1971) 6, p. 29
- 2) 伊東速水, 川真田直之: 産業公害, 7 (1971), p. 274
- 3) 村木良之介: 産業公害, 7 (1971), p. 280
- 4) 伊藤俊治, 遠藤一哉, 牧 克己, 上坂 彰: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1035
- 5) M. J. RUTHNER and O. RUTHNER: Iron Steel Eng. (1979) Nov., p. 36
- 6) M. T. RUTHNER: Ferrites: Proceedings International Conference Kyoto (1980)
- 7) G. FURUSHO and T. OBI: Stahl Eisen, 103 (1983), p. 33
- 8) P. MARNELL: Chemical Eng. (1972) Nov., p. 102
- 9) 柄沢忠義, 金田圭策, 大久保武彦, 石川英次郎他 日本特許 No. 1033223 (1981)
- 10) 菅沼恭子, 八木忠翁: 日本化学会誌 1981, p. 319