

論文

キルン内の造粒, 再酸化および異常現象について*

(ロータリーキルンによる砂鉄予備還元の検討—IV)

荒川 秀 雄**

On the Agglomeration, Re-oxidation and Abnormal Phenomena in the Kiln.

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

Hideo ARAKAWA

Synopsis:

This is the fourth report in a series of studies which have been concerned with pre-reduction of iron sand with a rotary kiln. In this paper we deal with agglomeration of fine ore and with re-oxidation of sponge in the rotary kiln which has influence on the adhesion troubles.

By means of various measurements on the operating kiln, it has been shown that moderate re-oxidation near the discharge end of kiln may contribute to agglomeration of material, while excessive re-oxidation may cause a heavy adhesion of material called 'dam-ring' (coagulate in the shape of a narrow ring) on the brick wall of kiln. The heavy agglomeration of material growing into a big lump is a troublesome phenomenon for the operation of rotary kiln, and it has been regarded as an abnormal agglomeration such as a snowball, the nucleus of which is a spall of self-coating, and which stays long in the furnace because of the serious dam-ring. The longer the dam-ring and heavy agglomeration are kept in the furnace, the more steady they become, and consequently the more difficult to remove. In the rotary kiln, materials have tendency to segregate in such form as belt type or striped cycles because of different repose angles between iron sand and reducing agent, and the segregations disappear in the reduction zone under the normal condition of furnace. But the segregation will hold on through the reduction zone in some occasional accidents or especially at the starting time for operation, and may cause a serious coagulation of dam-ring.

When the rotary kiln is employed as a reducing device, the dam-ring trouble becomes a fatal obstruction. Therefore, we need some operational improvements to prevent an adhesion trouble and keep the operation constant and secure.

(Received 8 Sept. 1964)

1. 緒 言

前報^{1)~3)}までに操業ロータリーキルンを直接測定することによつて, キルン内部の物質の動き, 還元反応の進行などの炉内挙動を論じた. 本報では, キルン内の原料の焼結造粒と, 通称ダムリングと呼ばれる炉壁への粘着, 異常な大塊団鉱の焼結, およびこれらの現象と密接な関係がある炉内原料の再酸化と偏析について報告する. これらの現象はいずれも高温帯における原料物質の結合成長という共通点がある. 前報¹⁾でも触れたが, 粉

鉱の還元焼結は次段の電炉製鉄過程で発生ガスの通気抵抗を小さくし, 炉況を安定にするので, 還元とともに予備処理の重要な目的である. 還元焼結はそれ自体熱を必要とせず, 副効果であることから, その付加価値は大きい, 反面, 原料粒子が互に焼結する現象は, とかく原料が炉壁にも粘着する現象を伴ないやすい. また炉の内壁に付着する原料の凝着物が剝離し, その破片が原料に

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表
昭和39年9月8日受付

** 東北電化工業株式会社大間々工場

混入すると、これを核として雪だるま式の成長が進み、大団鉱の発生が起りやすい。団鉱は炉端にダムリングがあると排出が妨げられ、急に成長する。ダムリングも団鉱もその成長が異常となると、炉を停止して取り除かねばならない。本報ではこれらの操業の障害となる現象を一括して異常現象として扱った。

従来これらの異常現象、とくに還元炉のダムリングに関しては、なかば還元ロータリーキルンの宿命的障害のようにいわれてきたのであるが、その成因、あるいは機構について、立入った研究はほとんど行なわれていない。本検討はこれらの現象を実際炉について調査、測定し、その原因を明らかにして、合理的な改善策を見出すための基礎資料を得る目的で行なった。

2. 造 粒 過 程

2.1 造粒の効果

ロータリーキルンを使用して粉鉄砂鉄を半還元処理する過程で、適度な造粒が可能であることはきわめて興味深い。キルンの処理成品はそのまま製鉄電炉原料となるので、造粒による原料通気抵抗の減少は製鉄時大きな効果を現わす。とくに製鉄電炉を相似的に大型化したとき、その容量および発生ガス量は炉の寸法の3乗に比例するが、ガスの吹抜ける原料断面は2乗の増加となる。このため生砂鉄を製錬する場合、炉容が10,000 kVA以上になると砂鉄が粉鉄であることが決定的な障害となる。半還元造粒した砂鉄海綿鉄現物の単一粒径充填層の通気抵抗測定値を前報¹⁾で報告した。成品の通気抵抗は粒径に関して指数函数的な変化を示すが、造粒形状の不整と表面の粗面度が影響して、粒径1 mmに変曲点が現われる。通気抵抗を低下させるためには、処理成品の粒径が揃っていることが望ましい。普通操業の造粒は4~9 mmに山をもつので、1例として4~9 mmに1~2 mmの粒径分を混合したときの混合比と通気抵抗の関係を Fig. 1 に示した。図から得られる推定曲線は1~2 mm粒径の混合比率を x 、通気抵抗を P で表わしたとき、次式で近似される。

$$P = 5.7(1-x)^4 + 5.3 \dots \dots \dots (1)$$

実際成品の粒度分布は確率的に同一の形となるので、操業上成品粒度管理指数として +3 mm の重量%を採用している。Fig. 2 は電炉製鉄電力原単位におよぼす半還元海綿鉄の造粒率の影響を 14,100 kVA の電炉製鉄実績から示したもので、その効果の推定曲線の回帰式はつぎのように表わされる。

$$Y = 115(17.82 - \sqrt[3]{D_A - 25}) \dots \dots \dots (2)$$

ここに D_A は造粒率(+3mm重量%)、 Y は還元率

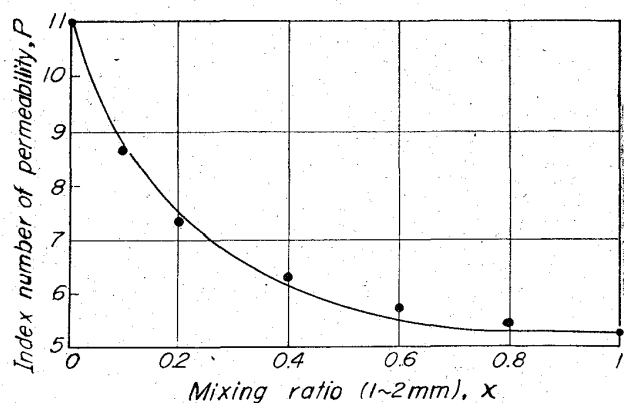


Fig. 1. Relation between permeability and mixing ratio in binary system, 4~9mm-1~2mm sponge.

50~53%の半還元砂鉄を原料として同一条件で操業したときの製鉄電力原単位 (kWH) を表わす。図から明らかであるが、 D_A が低い方に影響が大きい。

2.2 炉内の造粒

Fig. 3 は試験キルンの各地点から摘出した資料を篩別して3段階にわけ、キルン長さについて粒度分布変化を測定した2例を示したものである。使用した砂鉄の粒径は全量 0.5mm 以下で、またその 70% は 0.15mm 以下である。本例の使用還元剤は1~15mmの粒径範囲であるので、図の -1mm は砂鉄のみで構成され、この分の減少は原料の造粒されたことを示す。ただし炉の中心部で微粒分が増加しているのは、のちに述べる偏析の影響である。実際には造粒は 15~23m の間に始発していることがわかる。これは還元反応の始発とほぼ一致する。10~21m の反応は magnetite (Fe_3O_4) → Wüstite (FeO) が主体で、発生 Wüstite は拡散して Ilmenite (FeTiO_3) と、Ulvospinel (Fe_2TiO_4) を形成する²⁾。のちに述べるように砂鉄は 900°C 以上で表面付着力の急増

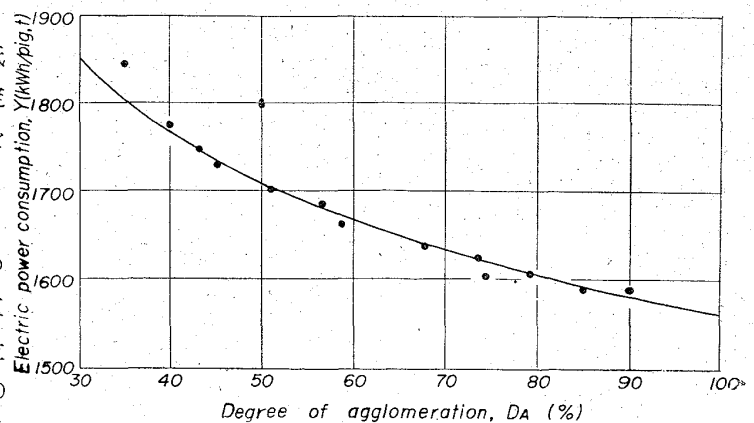


Fig. 2. The effect of D_A on the electric power consumption in electric smelting furnace. (14,100 kVA).

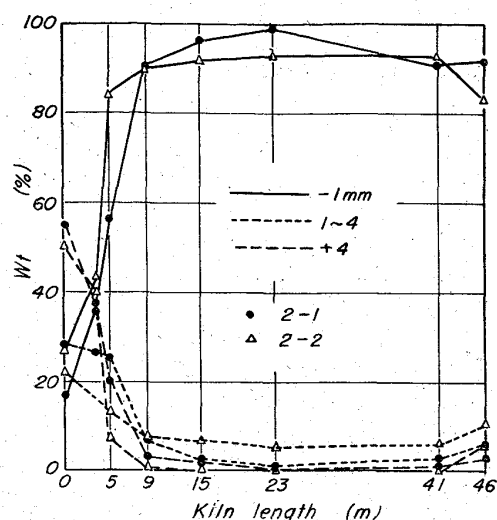
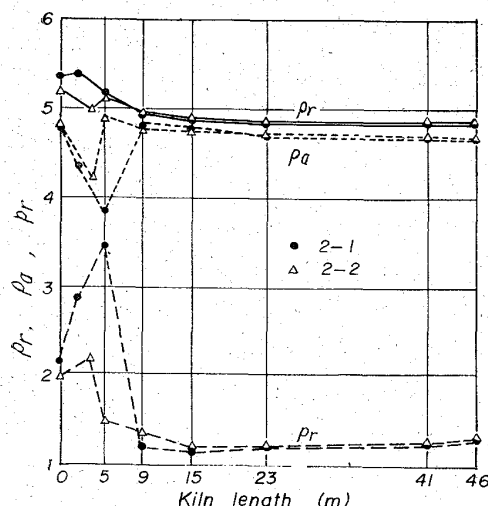


Fig. 3. Distribution of grain size of material in the kiln.


 Fig. 4. Variations of specific gravity (ρ_r), apparent density (ρ_a) and porosity (P_r) of sponge and ore in the kiln.

が起ることを考慮すると，上の帯域の焼結は粒子接触部の拡散が支配的であると考えられる．Wüstite—脈石間の固体反応は Wüstite の拡散が支配要因であるとする研究がある⁴⁾．他方，10m 地点を越えた原料は M.Fe の発生が起るが，同時に焼結造粒が急激に進行する．3～10m 間は還元反応がもつとも盛んな地帯で M.Fe は急増する．この帯域は拡散と同時に粒子結合部に M.Fe が還元され，骨格を形成するので結合はやや強固となる．しかしこの地帯の温度では粒子の全体的な軟化は起らない．そのため造粒海綿鉄の内部空間はきわめて大きい．本帯域の造粒は拡散と，つぎの粘着焼結の中間帯とみなされる．この傾向は炉内原料の空隙率の変化によく現われている．Fig. 4 は Fig. 3 の資料について，砂鉄あるいは海綿鉄の真比重，見掛け比重を測定し，空隙率を算出

したもので，3～5mにあるダムリングの前で空隙率が急増していることがわかる．この地点を越えると，造粒作用はなお複雑となる．ダムリングから排出端の間に造粒度はさらに上昇するが，反面空隙率は減少する．この地帯は造粒上重要な役割をはたすがその機構はつぎの条件の相乗効果が大い．

i) この地帯はバーナー輝焰下であり，大量の熱がその表面を通して原料層に与えられる．このため粒子が層表面を滑動するとき，過熱され軟化粘着が進む．滑動層の転がり作用で粒子は丸みを帯びる．

ii) 炉端に近づくほど，雰囲気は酸化性となり，原料層表面は再酸化を起す．前項の作用とともに層表面の局部過熱を起す．放射高温計による観測では 100～300°C の過熱が認められた．

iii) 粒子の再酸化部分は過渡的に Wüstite が増し，軟化溶融点が低下する．再酸化は粒子表面に起るので，粒子の結合は活発となる．この地帯の海綿鉄粒子は還元金属鉄の骨格を持つので粒子全体の軟化は起らない．しかし接合部分の軟化，あるいは一部の液相の発生は粒子間距離を縮小して，海綿鉄粒を緻密で強固なものとする．この過程を推定するため，Fig. 5 の装置を使用して，実験室的に造った種々の還元率の砂鉄海綿鉄について

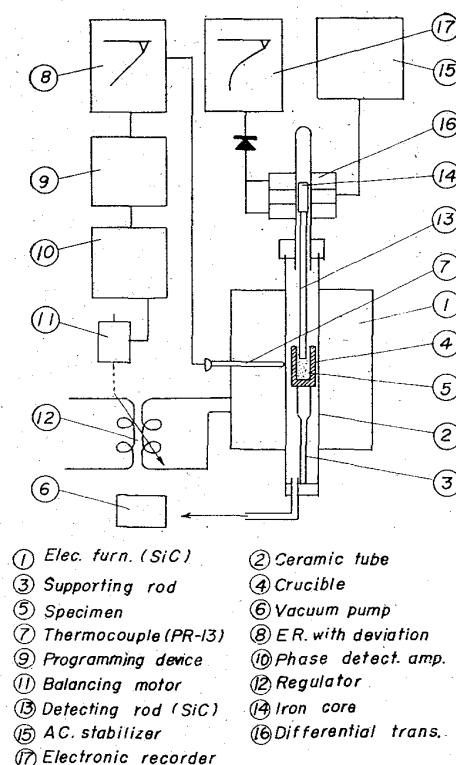


Fig. 5. The block diagram of apparatus for measurement of melting and softening characteristics of sponge iron.

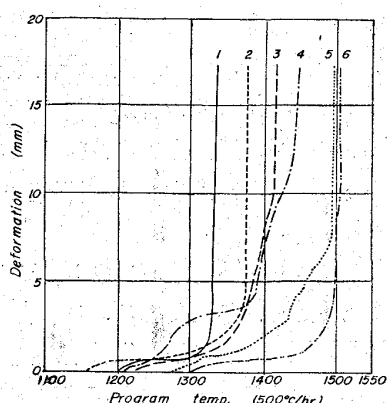


Fig. 6. The softening and melting curves of half reduction sponges in various D.R., (1) 22, (2) 24, (3) 35, (4) 49, (5) 62, (6) 69%.

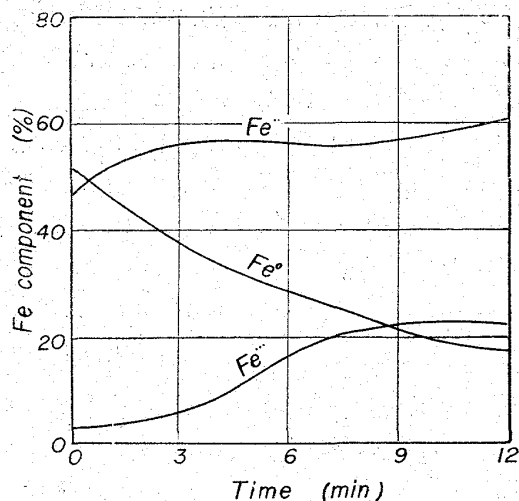


Fig. 7. Variations of Fe component of sponge in the air at 1000°C.

て、軟化溶落ち特性を測定した。

試験法は試料を 32~40 mesh の粒度に調整し、内部をマグネシヤペーストでライニングした黒鉛のつぼに一定量入れ、500°C/hr の昇温率に設定した Program controller で制御されたエレマ炉の炉心管に装入する。炉心の磁性管内は試料の変化を防ぐため N₂ ガスで洗ったのち、10⁻¹mmHg 程度に真空ポンプで排気する。試料の上面を 50 g/cm² の力で加圧し、同時に試料の変形を検出するため、SiC の検出棒を試料面にのせる。検出棒上端に結合した鉄コアの偏位を差動変圧器で検出して電圧変換し、記録計に自記させる。測定値は石英粒を対象に空実験を行ない補正した。測定結果を Fig. 6 に示す。

半還元海綿鉄の初期軟化は 1200~1350°C に始まり、溶落ちは 1320~1500°C の間にばらついているが、還元率の低いものほど軟化溶落ちが低温度に現われることがわかる。還元中鉄鉱石の軟化に関しては GRIEVE の研

究⁹⁾があり、酸化物が Fe₃O₄ 以上に還元されると急に軟化が起るとしている。砂鉄に関しては山本らの調査¹⁰⁾があり、半還元砂鉄の成分が Wüstite 共晶点の組成となると、もつとも低い熔融温度を示すとしている。還元が進んだものは金属鉄の骨格を持つため、軟化曲線は不規則な形となるが、還元率が 20~40% の FeO の多い試料が早く変形する。Fig. 7 はキルン成品海綿鉄が高温酸化されたときの成分経時変化を示す例である。試料は 30 mesh に調整してポートに入れ、1000°C の炉中に置き、空気を 190cc/min の割で流し酸化を行ない、分析した。酸化初期、過渡的に Wüstite が増加する傾向がみられる。松下ら¹¹⁾は低温還元された海綿鉄の酸化機構を研究し、金属鉄の優先酸化の原因はその格子欠陥にあるとしている。キルン内の海綿鉄粒子が排出端附近の原料層表面で再酸化し、粒子表面に Wüstite に富む gangue を発生することと、層表面の局部加熱、および再酸化熱による選択的異常過熱が粒子の粘着接合を促すことは容易に推定される。しかし造粒が進行するためには単に粒子が軟化接着するだけでは十分でなく、接合粒子が層内部に入つて、層内還元ガスにより接合部分の Wüstite が再還元され、この部分が金属鉄の連接した骨格で補強されることによつて有効に進む。以上の作用は前報¹²⁾の Photo. 1 に示した 2m および 0m の資料の検鏡組織から推定することができる。この地帯の造粒作用はルッペ反応の機構的な説明¹³⁾と共通した点があり、組織の粘性流動、塑性流動が支配的である。また層内の圧縮応力、粒子組織の表面張力、間隙の毛管圧力などが作用して造粒海綿鉄の空隙率は減少する傾向が現われる。

3. 炉内の再酸化

前項で述べたように、炉の排出端原料層表面での軽度の酸化作用は原料の焼結造粒に役立つているが、これが過度となると原料全体がはなはだしく粘性を帯び、また大きな発熱を伴うので、原料が炉壁に粘着し、あるいはついに熔融して液状となる。Fig. 8 はふつうの操業状態の炉排出端付近の原料還元率の変化 4 例と、距離に対応する典型的な炉況を示したものである。いずれもフード側から長いサンプラーを挿入し、原料を採取分析した結果である。Fig. 9 は再酸化の大きいときの測定例であつて、海綿鉄の再酸化量は還元率 15% にもおよんでいる。このときは炉端から 1.2m の位置に高さ 0.6m のダムリングが付着した。Photo. 1 a, b はサンプリング資料のうち、1.5 m および 0 m 位置の検鏡組織を示したもので、排出品である b は造粒構成粒子の表面層が著しく酸化され、金属鉄は消失し、再酸化時に特有なガス

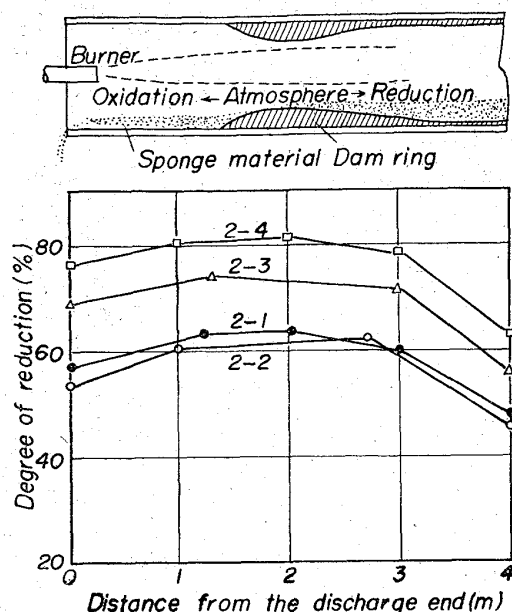


Fig. 8. The atmospheric condition and the D.R. curves of the sponge material near the discharge end of kiln.

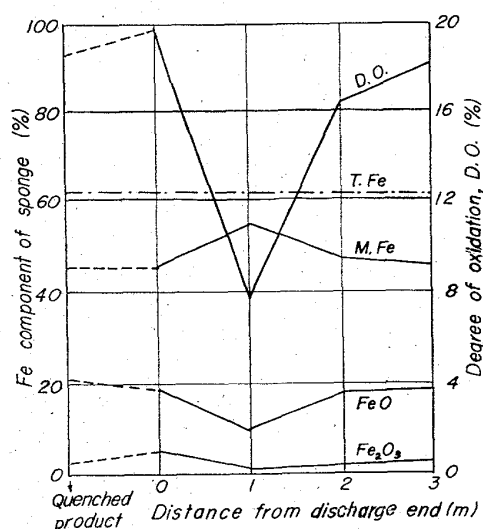
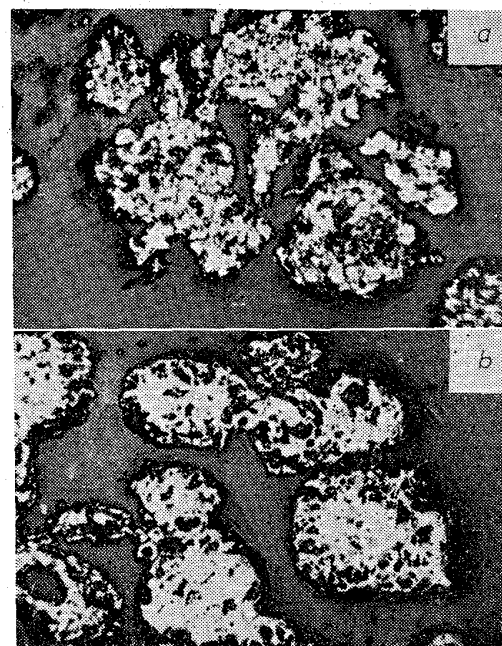


Fig. 9. Re-oxidation of sponge near discharge end in the operating kiln.

発生空孔がみられる。粒子周辺は再酸化の発熱と軟化組織のため平滑な形状となつている。粒子の中央部のみに酸化を受けなかつた金属鉄粒が残っている。再酸化以前の組織 a と比較すると対称的である。原料層表面の酸化と層内の還元は相対的なもので、炉の奥では後者が支配的で還元が進み、炉端では両者が均衡するかあるいは前者が支配的となつて再酸化が進む。半還元操業では配合還元材の量が少なく、排出端では T.C が 2~5% くらいまで低下するので、ふつうの炉況でも炉端の再酸化はかならず存在する。したがって原料還元率は多くの場合 Fig. 8 に示したようにダムリング直前の地点で最高値を



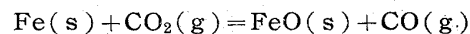
×200(1/2)

(a) 1.5m, non-oxidation

(b) 0m, re-oxidation

Photo. 1. Microstructures of sponge.

示し、排出端までに 5~7% の低下が観測される。再酸化は過剰空気の吹込み、負圧による吸込み以外、原料中の還元剤過少、クーラーの発生水蒸気の逆流、さらに燃焼から生じた CO_2 によつても進行する。



$$\Delta F^\circ = 5,450 - 5.80T \quad (1 \text{ atm})$$

この反応の平衡恒数は次式で表わされ、

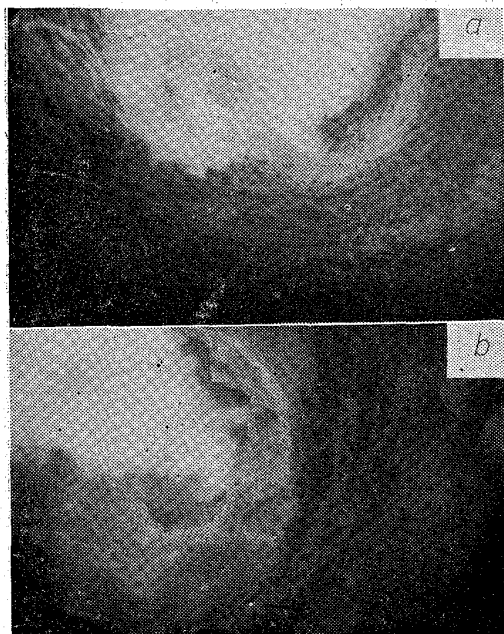
$$\log K = \log \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = 1.27 - \frac{1190}{T}$$

T と CO_2 分圧の関係は前報³⁾ Fig. 3 に示した曲線のようになり、高温となるほど小さい CO_2 分圧比で酸化が進行する。

原料の再酸化は成品の還元率の低下、排出成品の顕熱増加などの損失を生ずる以外、ダムリング粘着の主要因となる。還元キルンでは、バーナー燃料および還元発生ガスを完全燃焼しようとして適正空気を吹込むと、炉端部が過度に酸化性となつてダムリングの粘着が起きる。このためある程度の不完全燃焼を余義なくされ、結果的に未燃損失を起こす。これは還元キルンの大きな欠点のひとつである。

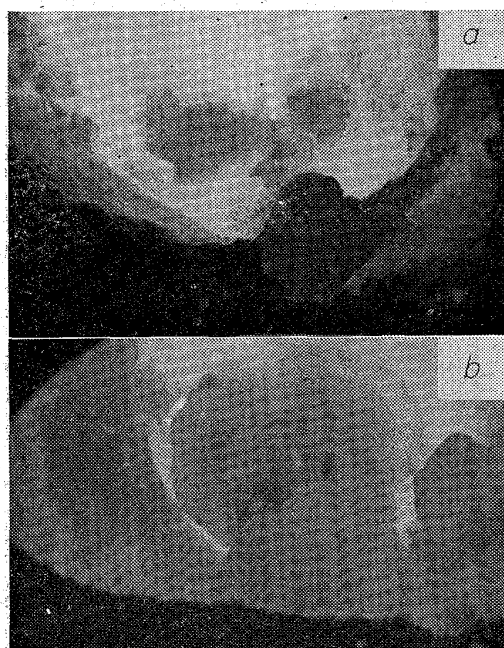
4. 異常現象

キルン内の異常現象とは還元キルン操業に対して障害となる現象を総称したもので、ここでは影響の大きいダムリング、団鉱の発生と炉内原料の偏析をとりあげた。Photo. 2, 3 および 4 にそれぞれ、正常な炉況と異常



(a) normal condition
(b) serious dam-ring

Photo. 2. Inside view of operation kiln.



(a) a middle one (b) a heavy one

Photo. 3. An abnormal agglomeration.

なダムリングの粘着、小団鉱の発生と異常成長した大団鉱、および炉内中央に発生した原料縞状偏析の記録を示した。これらの現象は相互に因果関係をもち、ひとつの現象は他を誘発する傾向がある。いずれもはなはだしくなると炉を停めて除去する必要が起り、生産性、経済性の面に大きな悪影響をおよぼすので、なんらかの対策を必要とする。以下の検討は、適切な対策を見出すため、

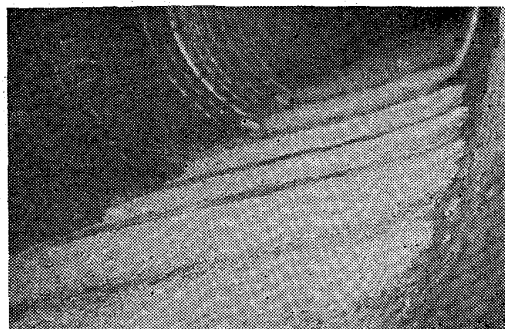


Photo. 4. Striped segregation of material in the kiln.

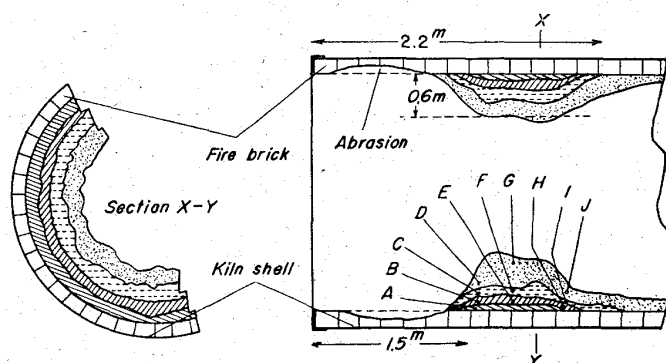


Fig. 10. The sketch of dam-ring structure.

これらの現象を把握する目的で行なった。

4.1 ダムリング

ダムリングとは、キルンの高温帯炉壁に原料がリング状に粘着する現象をいい、ロータリーキルン特有の障害である。酸化焙焼炉であるセメントキルンに関しては多くの研究⁹⁾がなされているが、還元キルンについては本質的な研究がほとんどなされていない。

まず試験キルンに実際に付着したダムリングおよびセルフコーティングを調査した結果を Fig. 10 に示す。本例は断続的に 2000 hr 稼動したのちの付着状態で、リング部分の位置は炉端から 1.7m で、その平均高さは煉瓦面から 60 cm であった。図に示すようにダムリングは 4 層で構成され、各層の境界は狭い空隙を持つか、あるいは容易に剝離することができ、比較的明りょうであった。これは操業が断続して行なわれたためと考えられる。図に示した各位置から資料を採取分析した結果は Table 1 のとおりであった。表で D, G, J はいずれもダムリング表面に当る部分で、低い還元率を示すが、他の部分は一般に成品海綿鉄に較べ、はるかに高い還元状態にある。ダムリングは炉の停止冷却過程で炉端から流入する空気によつて表面は酸化されることは考えられるが、層内部の還元が進んでいることは興味深い。ダムリングを含め、キルンの内壁はふつう炉の 1 回転の約 1/4 の時間、原料層の下にあり、強い還元雰囲気に入るが、

Table 1. Chemical analysis of the dam-ring specimens.

	T.C	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	S	D.R.
A	0.32	58.2	47.8	10.7	3.0	7.2	16.0	1.0	0.11	84.8
B	0.17	59.6	39.5	22.3	4.0	7.4	18.8	0.9	0.29	72.1
C	0.13	59.6	27.7	37.4	4.0	8.1	12.7	0.7	0.20	56.9
D	0.17	54.1	13.9	43.6	9.0	9.4	18.2	0.7	0.20	38.2
E	0.30	59.6	42.3	20.5	2.0	6.8	17.5	0.7	0.25	76.6
F	0.22	42.3	34.0	10.7	tr.	9.6	19.6	1.0	0.24	84.8
G	0.17	63.8	22.2	36.5	18.9	4.6	11.3	0.7	0.22	41.6
H	0.19	53.4	45.1	8.0	3.0	9.1	16.3	0.9	0.28	86.6
I	0.30	62.7	58.7	4.2	1.1	5.9	13.4	0.6	0.18	94.5
J	3.86	58.9	27.7	37.4	3.1	5.8	12.2	0.7	0.22	57.7

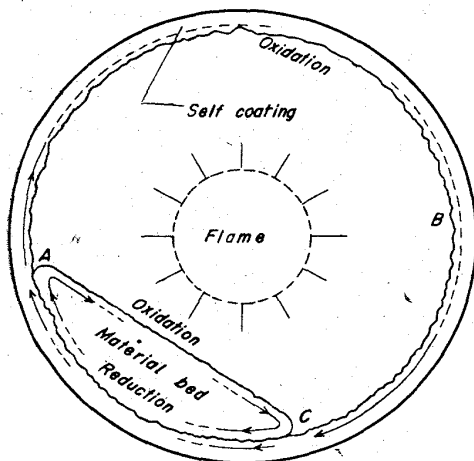


Fig. 11. Oxidation-reduction cycles of material bed and self-coating in the rotary kiln.

残りの 3/4 の時間は酸化性の炉内ガスに接している。この現象はさきに述べた原料層の酸化還元サイクルより強く、さらに酸化期間の長いサイクルを繰返していることとなる。Fig. 11 で説明すると、原料層の上部Aを出たコーティング炉内壁はB、Cへと移動しつつ、炉ガスからの熱伝導で高温となる。同時に雰囲気によつて酸化を受け、コーティング表面は Wüstite に富む組織となり軟化しやすくなる。したがつてC地点に達したときは最も高温で粘着性を帯び、原料層内に入つたとき原料粒子を粘着しやすい。しかしこの条件だけでは厚いコーティングが発達するのに十分とはいえない。粘着した部分は原料に冷却され粘度を増すので、粘着強度は大きくなるが、原料層を出て再び高温となると粘度が低下し、粘着原料は自重で剝離する。セルフコーティングが強固に成長するためにはC地点で会合するコーティングおよび原料粒子が相当酸化され、高温で十分粘着性を持ち、また原料層内で十分還元され金属鉄の bond が発達することが必要である。ことに原料層表面での短時間内の粒子の酸化が強くなるのが条件となる。ふつう炉内から移動排出される原料は、炉端からある距離入った地点でこの条件を満たされるので、炉内雰囲気の変化するこの地点に選

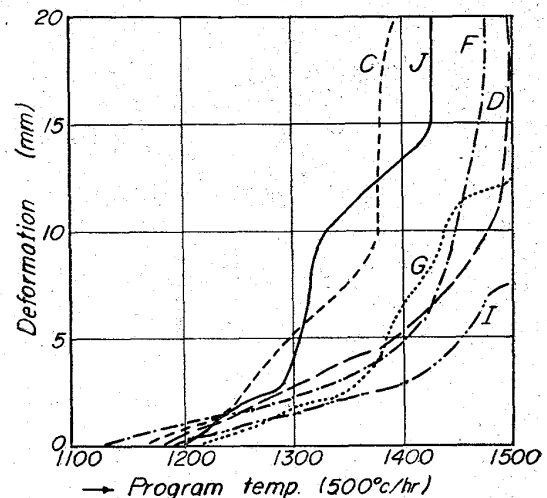
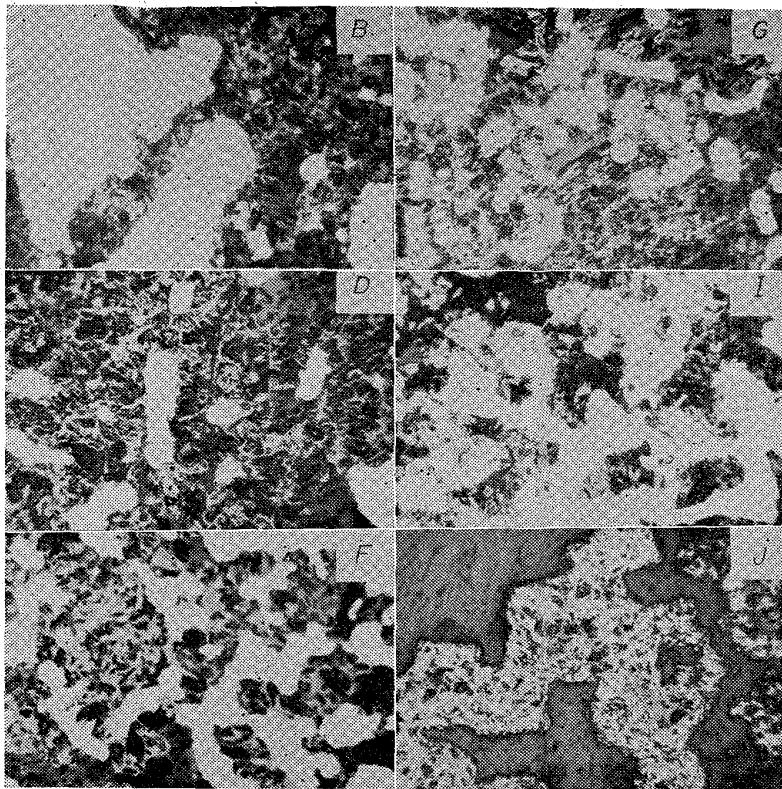


Fig. 12. Softening and melting curves of the specimens of dam-ring.

択的に粘着してリング状のダムをつくる。本試験キルンの場合 1.5~3m の範囲であることが多い。炉尻圧を負にして空気を吸引するとダムリング付着地点は炉の奥に移行する。ダムリング成長の原因は炉内の酸化雰囲気为主要因であるが、他に炉内の過度の温度上昇、原料層の還元剤不足、あるいは還元率の低い Wüstite に富む低融点の原料が高温帯に流れた場合などがあげられる。最後の要因に関しては原料中の炭材の偏析が原因となることがある。ことに操業開始時、前報²⁾に述べた原料構成物質の安息角の差が原因となつて炭材が先に移動し、その後に炭材含有量の少い砂鉄層が高温帯に流入すると、たちまちダムリングが付着成長する現象をよく経験する。いつたんだムリングが付着すると、この堰が雰囲気酸化還元帯を分割する境界となり、炉内原料の還元進行は Fig. 8 に示したようにダムリング地点を頂点として逆転する形となる。

つぎにダムリング粘着の温度を推定する目的で、採取したダムリング資料について、Fig. 5 の装置を使つて軟化溶融の特性を測定した。結果のうち代表的なものを Fig. 12 に示した。図中D、G、Jはダムリング表面の資



×100 (3/5)

Photo. 5. Microstructures of dam-ring specimens.

料であるが、炉の停止冷却時の酸化の影響を避けるため、表面から 2~3cm 内部の組織について行なった。このうちダムリング炉尻側表面層の資料 J はとくに 1300°C 附近に大きな軟化を示した。一般に軟化の始発点は 1150~1200°C 附近にあるが、ダムリングの内部ほど温度に対して強固な組織であるということが出来る。これは本試験が粘着の程度を直接表わすものでなく、海绵鉄が異なつた融点を持つ物質の混合物であることから、各相の集合状態が大きく影響するものと考えられる。Photo. 5 は採取資料のうち代表的なものの検鏡組織を示すもので、内部ほど還元率が高いことと同時に M.Fe が接続して非常に大きな相となつていることが観察される。表面層は M.Fe が独立粒子として分散し、再酸化された組織に特有なガス孔と熔融脈石相の存在を示し、質は緻密で原料海绵鉄の形態はまったく残っていない。資料 J は例外的に粗笨な組織と、細かく分散した M.Fe を持つ海绵鉄組織に近い状態であるが、粒子は互に強く粘着変形して強固な結合がみられ、同時に軽度の再酸化が現われている。長時間保持されたダムリング内部には炭の存在はほとんどないので、Table 1 に示した T.C は大部分 M.Fe に滲炭されたものと思われるが、表面に近い層では残留炭が混入していて M.Fe の滲炭は少ない。普通操業の成品海绵鉄中の M.Fe の滲炭量は実測の結果 0.1~0.4% 程度で低いことがわかつた。付着したダム

リングは原料層に没したとき、層内の強還元性ガス (5 m 位置で実測したところ、CO 95%, 内圧 200mmaq.) がダムリングの空隙を通じて深部に浸入するので、時間とともに還元が進み、同時に M.Fe の接続が起るので非常に強固な組織となる。このため付着ダムリングは時間の経つほど除去が困難となる。

他方、付着する側の原料の軟化熔融特性を同様に Fig. 5 の装置で測定したところ Fig. 13 の結果を得た。図中各 m は原料層表面で資料を採取した炉端からの距離を表わす。ただし 9 m のみは管体のサンプリングホールから抜取つた資料である。炉の奥の低還元率の原料は軟化始発点、溶落点とも低温側に現われるが、還元とともに高温側に移動し、2 m 以後ダムリング地点を越えると再び低温側に戻ることがわかる。とくに軟化現象が 9 m 位置と同程度まで低下している事実は重要である。この結果と Fig. 12 に示したダムリング表面資料特性をあわせ検討すると、操業の最高平均原料温度 1200~1250°C では大きな

粘着は起らないと考えられる。しかし現実にダムリングが粘着成長するのは、前に述べたように、ダムリングと原料の接触点の温度が、局部過熱と再酸化で 100°C 以上高い状態であり、とくに再酸化のはなはだしい条件では、液相の領域まで過渡的な異常昇温が起ることが主原因であると考えられる。ダムリングの除去は熱衝撃、あるいはダイナマイトなどの機械的破壊力によつて行なわれるが、根本的に付着を防止する手段が必要である。筆

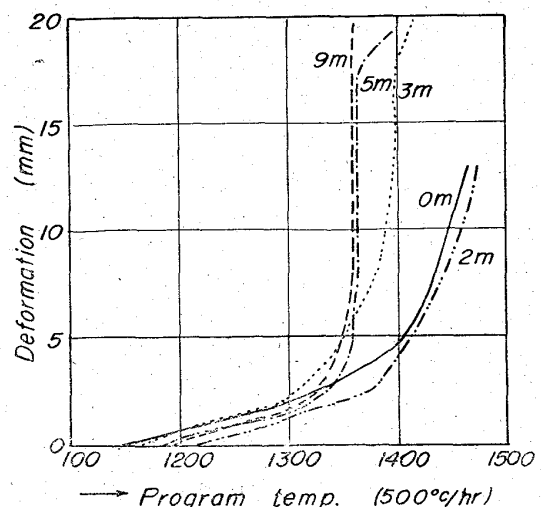
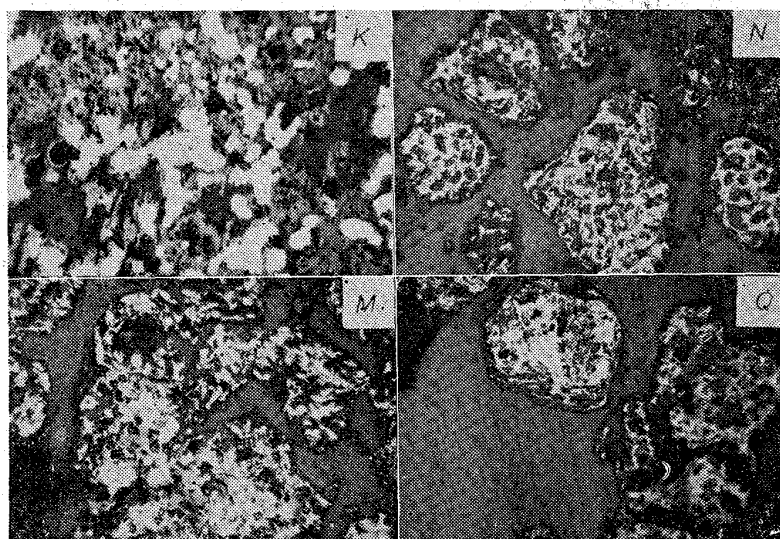


Fig. 13. Softening and melting curves of the kiln material, m indicates the distance from discharge end.

Table 2. Chemical analysis of self-coating of kiln.

	Distance (m)	Thick- ness(cm)	Position	T.C	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	S	D.R.
K	2.6	20	Inner	0.26	36.7	19.6	5.0	0.22	71.5
L	3.5	15	Surface	1.55	9.0	36.5	27.8	0.19	21.9
M	5.0	12	Surface	0.86	18.7	40.1	17.9	0.20	38.2
N	9.0	7	Surface	1.85	2.1	31.2	41.7	0.24	5.4
O	9.0	7	Inner	2.15	28.4	37.4	8.0	0.23	54.2
P	11.0	5	Surface	0.99	1.4	24.9	50.6	0.10	0.4
Q	15.0	2	Surface	0.24	0.7	24.9	41.7	0.08	1.0



×100 (3/5)

Photo. 6. Microstructures of self-coating specimens.

者は本検討から投炭法など有効な改善法を開発した。これについては後報で述べる。

4.2 団鉱の発生

異常な造粒である団鉱の発生は炉内のセルフコーティングの剝離破片が核となることが原因であることは前に述べた。前項ダムリング調査のさい，セルフコーティングについても調査した。炉内壁に付着するセルフコーティングはダムリングに引続き炉の奥に向つて延び，漸時その厚みを減じて排出端から 17m の地点まで認められた。この地点は原料の造粒始発点とほぼ一致している。数地点で資料を採取し分析を行なつたが，その代表的なものを Table 2 に示した。表中 K，O を除きすべてコーティング表面を採取しているので，炉の冷却期の酸化の影響が入つていると思われる。L が M に比較して還元率の低いのはこのためであろう。Photo. 6 にコーティング資料の代表的なものについて検鏡組織を示した。炉端に近い部分はダムリング炉尻側の組織と似ているが，炉の奥に行くにしたがつてその組織は粗笨となり，原鉱砂鉄粒子の原形が判別できるようになる。資料 Q は還元初期状態の砂鉄粒子がその接触点で，拡散焼結により弱い結合をしている。この地点のコーティングは容易に剝離粉化する。しかし資料 N (9 m) の地点にいたると結合はやや密

となり，コーティング組織は丈夫なものとなる。炉が平常な炉況で運転されているときはセルフコーティングの剝離はほとんど起らない。剝離の原因は炉の過渡期に与えられる急激な熱変化である。このほかコーティング破片を定常的に発生する原因として内張り煉瓦のゆるみをあげることができる。Photo. 7 は異常なセルフコーティングの例を示すもので，A は管体円周方向 1 列ごとの煉瓦に，B は煉瓦 1 個ごとに原料が付着した状態を記録している。いずれも煉瓦積の目地にゆるみのあるとき，あるいは管体が歪んで炉体回転とともに煉瓦が動くとき，煉瓦積目地に原料付着が妨げられることが原因である。このような異常コーティングは剝離破片を発生しやすい。い

ずれにしても団鉱が急激に成長するのは原料の造粒と同様に 10m 地点とダムリングの間である。団鉱は原料層表面に露出してその表面は酸化をうけやすく，ある程度発達したものはダムリングを越えることができず，ダム地点に停滞するので急激に成長する。団鉱の成長を未然に

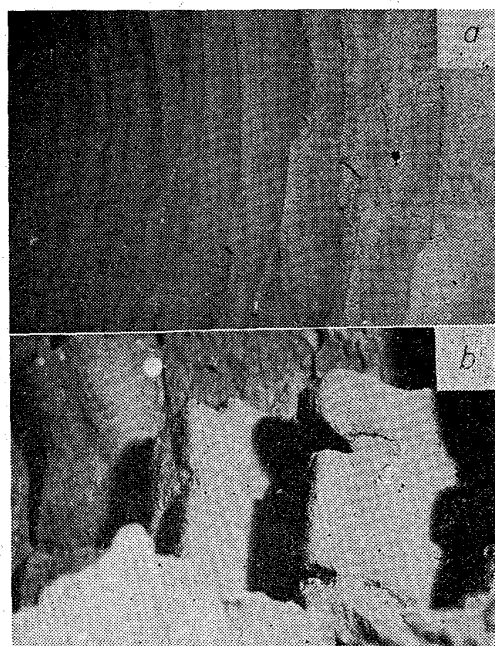
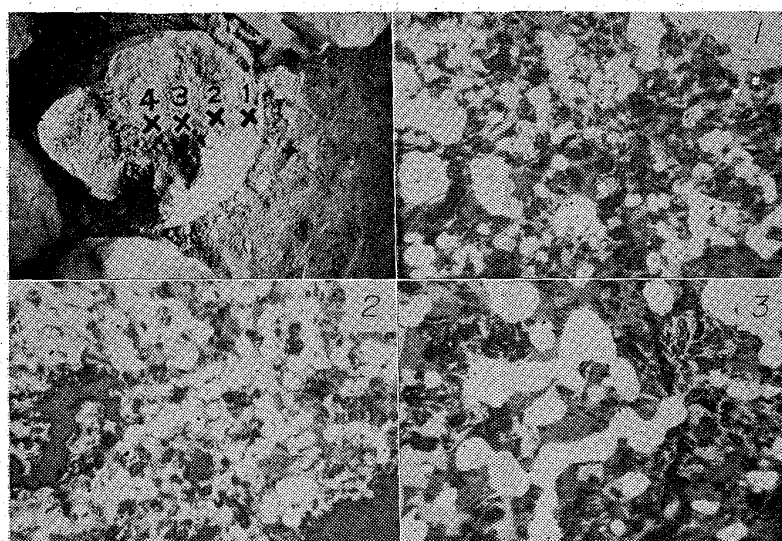


Photo. 7. Examples of abnormal self-coating.



×100 (3/5)

Photo. 8. Section of abnormal agglomeration and its microstructures in each position.

Table 3. Chemical analysis of the specimens in abnormal agglomeration.

No.	T.C	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	D.R.
1	0.87	61.9	35.0	32.5	2.3	65.2
2	0.22	60.3	31.2	33.2	4.6	61.5
3	0.10	72.4	54.0	22.5	1.7	79.4
4	0.12	73.0	56.8	20.3	0.5	82.6

阻止するため、高いダムリングをつけないようにすることが重要である。団鉱はダムリングと同様に炉内に停滞する時間が長びくと、M.Fe の接続が起つて強固な組織となる。Photo. 8 は排出された 40×50cm 大の卵形の団鉱の断面と各部の検鏡組織を示す。内部ほど M.Fe の粒子が大きく接続し、各資料とも再酸化特有のガス孔がみられ、とくに表面部分 I の組織がもつとも明りようである。各部資料の分析値は Table 3 のとおりで内部ほど還元が進んでいる。団鉱成長の直接要因は表面の再酸化と考えられる。団鉱の組織は強靱で破碎しにくいものが多く、排出後の処理に多くの手間を要し、とくに巨大なものは炉内でバーナーのフレームバックを起こすので炉を停止する必要を生じ、炉稼働率、熱効率を低下する。一般に高いダムリングの付着がなければ早期に排出されるので、巨大な団鉱は発生しない。まれに上記の原因以外に団鉱の形状が原因となつて炉内に停滞し、あるいは炉の傾斜にさからつて炉尻側にのぼり、投原シュートを圧して原料の装入に障害を与えるものがある。これらの団鉱を調査すると、Fig. 14

に示すように裁頭円錐形をしており、その頭部が炉尻側に向くよう位置している。このような団鉱は原料層上を転がり下るとき矢印の方向に移動するので、原料層とともに炉内を前進しない。概略の表現では円錐の頂角 θ と炉の傾斜角 S との間に $\theta = S$ の関係があれば団鉱は炉内の一定位置に停り、 $\theta > S$ であれば逆に炉の高い方に向つて移動する。

5. 炉 内 偏 析

ロータリーキルン原料は炉内で粒度分離が起ることはしばしば指摘されている¹⁰⁾。また操業結果から経験的に原鉱と還元剤の粒径がほぼ近いときに成績がよいといわれている。

回転円筒内の粒度に原因する周囲偏析は非常に明りような現象で、筆者はこれを带状偏析

と呼んだ。この現象は粒子の個有安息角によつて起るので、前報²⁾においてキルン内原料単一粒子の運動を解析し、周囲偏析(带状偏析)が起ると、キルン長手軸方向の粒子移動速度が粒子の層内回転位置によつて異なることを明らかにした。この現象はキルン内で Photo. 4 に示した一見縞状の偏析を誘発する。この状態を定性的に説明すると、Fig. 15 において、異なつた個有安息角を持つ砂鉄と炭材の混合系の原料は、炉に投入されてま

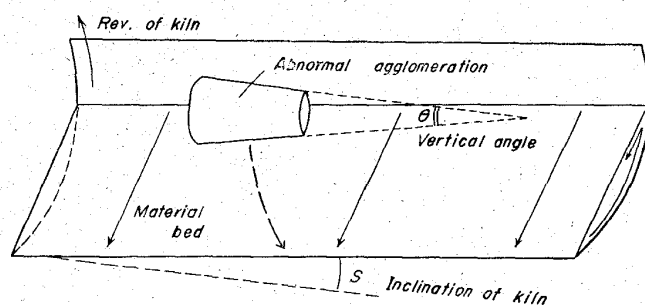


Fig. 14. The removal movement of singular type agglomeration.

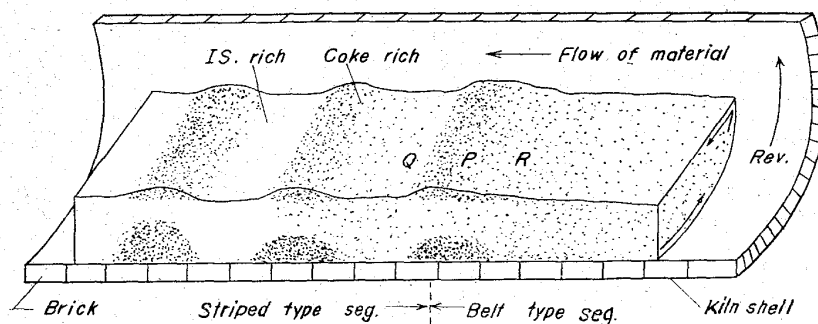


Fig. 15. Section of segregate zone in material bed.

ず乾燥され、図の右方炉内で原料が炉の回転によつて固定層から滑動層に入るさい、安息角の小さい砂鉄粒子が先に滑動するので、安息角の大きな炭材は滑動層に遅れて入り、滑動位置による選別が働き、炭材が層の外周に帯状の偏析を起す。キルン回転が進むにしたがつて、周囲偏析が大きくなることと、前報²⁾で解析したように層の外周に偏った炭粒子は内部の砂鉄粒子より先に前進しはじめるので、層の外周炭濃度は急激に上昇し、炭-砂鉄混合の安息角を示していた原料層は炭粒子相互の摩擦力が増し、安息角の増大した部分Pを形成する。このとき滑動層内の砂鉄はより低い安息角をとり、前方Qと一部Rの方向に選別滑動する。ここに強烈な周囲偏析の孤立した band P と炭をほとんど含まない砂鉄のみの層Qの band からなる、外見上縞をなす断続した偏析が発生する。縞偏析は原料が安息角の異なる2成分から構成され、かつ、その安息角差がある値を越えるときに発生する。縞の発生は弛緩発振的にくり返され、その波長は炭の配合比、炉の傾斜、炉の大きさが一定のとき、2成分の安息角の差によつて決まると考えられる。発生した縞偏析はそのまま炉内を進行するが、P部分内部の砂鉄は前報に述べた移動法則で遅れるので、層全体からみるとS部分を経過して後方の砂鉄層に移り、炭の方が早く移動する。この挙動は稼動状態で急停止し、冷却した炉

内原料を調査することによつて裏書きされた。Fig. 16の上図は1号キルンの炉内調査を行なつた結果と、数例の試験キルンの偏析状態から、一般的な偏析状態を原料の安息角 θ_r 、原料中の平均炭素含有量 T.C と炉内原料の充填率 ϕ の変化で表わしたものである。 θ_r は原料の乾燥とともに急落し、炭の帯偏析の発生とともに再びわずかに上昇する。T.C は帯偏析とともに移動速度の差を生じ、下降し、 ϕ もこれにしたがつて低下する。帯偏析の完了とともに炉長 60~80% の地点から縞状偏析が発生し、炉長の 30~50% の地域に持続される。図中矢印で示した範囲は稼動1, 2号キルンの内部を調査した結果、縞状偏析の認められた帯域を示す4例である。縞状偏析の地帯では ϕ 、T.C の値はほぼ一定値を示すが、T.C はわずかに下降する傾向がある。 θ_r のみは炉内進行とともに明りょうに低下する。Fig. 16 の下図は層内の炭材分布を推定するため、図に示した炉内数地点で原料層中央にサンプラーを打込み、採取した資料を層内深さにしたがつて4等分し T.C を測定した結果である。図中P Qはおおの縞偏析の相隣る炭材層、砂鉄層について調査したもので、両者の炭濃度の差が明りょうに現われている。また炉長 67% 地点の調査では帯、縞偏析の境界地帯第4層に高濃度の炭が集積していることがわかる。しかしこの調査では炉の単位長さ存在する炭の絶対量的

濃度を知ることはできないので、炉の数地点で数m長さの原料を切り取つて正確に縮分し、T.Cを測定した。Fig. 16 の上図中X, Y, Z点がその値である。縮分には原料層に水を撒き層の崩れを防止し、混合を完全にした。縞偏析の発生地帯にあるX, Yでは縞の一波長を正確に区切り縮分した。炭の多い band と砂鉄の多い band を別個に縮分してその T.C 値を測定したところ、無煙炭など粒の荒い炭を使用したときは 42% 対 7% と大きな濃度差が存在することがわかった。実測によつて、縞偏析部の θ_r は炭濃度の大きい band が、小さい band より 2~2.5 度大きいこと、また縞の幅は前者が 0.6 m、後者が 0.5 m で、縞の発生初期の数 m を除けば非常に規則的であることが観測された。したがつて縞偏析部分を正確に表現すると Fig. 16 上図の点線部のように T.C, θ_r , ϕ は波状的に凹凸があることとなる。このような偏析が還元帯まで持続すれば、還元むらを起して炉況に大きな影響を与えることは容易に推定できる。炉温が極端に低いとき、縞偏析が排出端まで持越され、低還元部分の原料が粘着して高

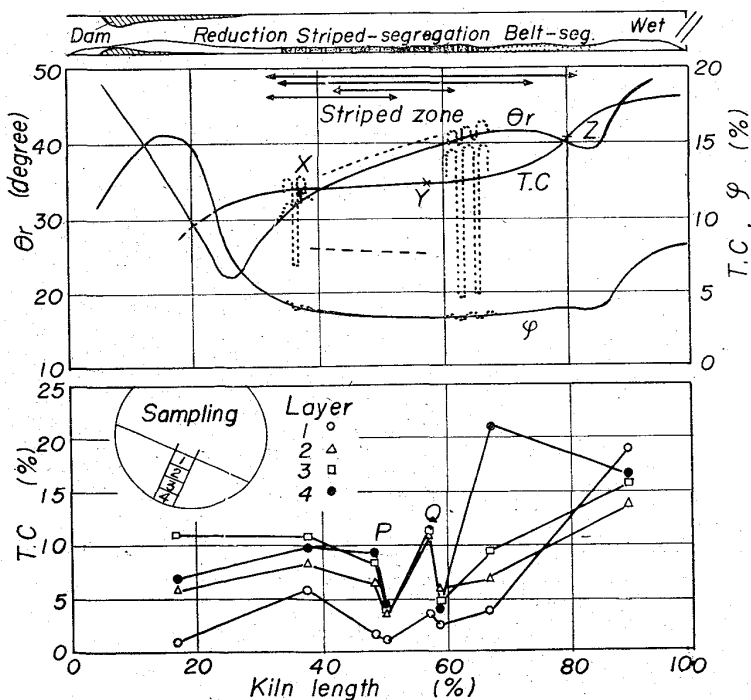


Fig. 16. The measuring results of constitution of raw material in the kiln: repose angle (θ_r°), segment area in % (ϕ), T.C in % and segregations. Lower is the check of T.C in each layer of bed at several points.

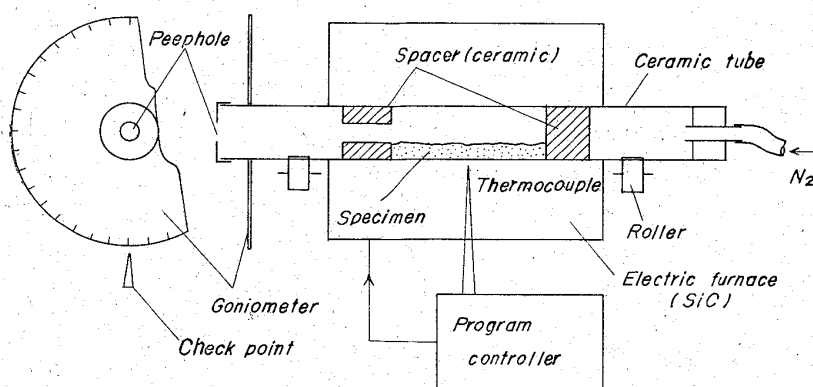


Fig. 17. Measuring apparatus for repose angle of material at high temperature.

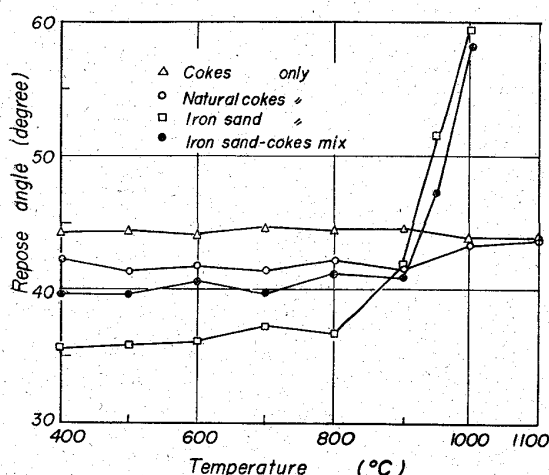


Fig. 18. Relations between repose angle of kiln material and temperature in neutral atmosphere.

いダムリングをつくることがある。しかし一般に平常炉況にあるとき、縞偏析は原料が還元帯に入ると消失することが数回の調査で判明した。炉内原料の安息角は炉の後半部でいつたん20数度の異常低値となり、その後急上昇し、50度に達する変化を示す。この現象を推定するため、高温におけるキルン原料の安息角を Fig. 17 の装置で測定した。プログラム温度で制御された炉心に回転できるようにした炉心管を置き、堰で区切った中央空間に被測定試料を入れ、一方の覗き穴から原料を観察しつつ、まず一方向に炉心管を回転し、原料の滑動が起つたことを確かめたのち停止し、この角度位置を mark する。つぎに炉心管を逆方向に回転し、原料が滑動し始める角度位置を check し、この間の角度を読取る。この角度は安息角の2倍の値である。高温になると原料層表面の酸化が起るので、これを防ぐため炉心管の他端から小量の N_2 ガスを流す。低温の場合炉内が暗く観察が困難であるので、医療用の凹面鏡を使用して照明を与えた。一般に高温になるほど測定値はバラつき精度が悪

くなる。Fig. 18 はコークス、燐石、砂鉄の単独と、砂鉄—コークスを混合したときの温度対安息角変化を測定した結果で、10回の測定値を平均してプロットした。還元材は16~30mesh に整粒し、砂鉄は精鉱粒度のままで、試料の管内充填率を30%として試験した。図から明らかな通り還元材の θ_r は高温まで変化しないが、砂鉄は900°C 附近から θ_r が急上昇する。砂鉄に30% のコークスを混合した還元原料も900°C 以上は砂鉄とほぼ同様な軌跡を示す。

この現象は炉内偏析を消失させる主要因である。キルン内原料温度が900°C となるのは炉長の25~28%の地点であることから Fig. 16 の θ_r の急上昇地点とよく一致している。偏析は砂鉄と還元材の安息角差に原因があるので、両者の安息角が交叉する900°C 附近で縞偏析が消失する現象は説明される。さらに原料層は400°C 以上で還元材の分解が起り、また700°C 以上で初期の還元反応が進行して層内にガスが発生する。このため原料粒子間の相互摩擦係数が低下する。この現象は gas lifting と呼ばれ¹¹⁾、Fig. 16 の θ_r の中央の下向はこの原因と推定される。炉長43% 附近から実質的な還元反応が出発するのでガス発生は急に大きくなり、 θ_r は急に低下する傾向をもつ。この作用は偏析の消失に影が大きいと考えられる。同一原料で稼動しても炉容の大きなキルンは小さいものに比べ、縞偏析の発生地帯が短い傾向がある。この事実は相似法則でキルンを大型化すると、単位炉長原料のガス発生量に対し、層表面が小さくなることから説明できる。原料温度が800~900°C の反応帯初期で、原料安息角が20 数度におよぶ低値を示すのは明らかに gas lifting の影響である。原料安息角の急低下と急上昇の現われる炉長20~30% の地点ではキルン軸方向の原料の攪拌が起る。Fig. 19 はこの作用を模式的に説明した図で、右方の原料安息角は漸減して中央で最低値となり、さらに左方に移動すると温度上昇のため θ_r は急上昇する。 θ_r が40~50 度にも上昇すると、炉の回転に伴う原料層の滑動は不円滑、不連続となる。すなわち静止安定角(安息角)と運動角の差が大きくなり、原料は連続的に滑り落ちることなく、間歇的に反転崩れを起すようになる。このため左側の原料層が高い安定角を保つとき、極度に θ_r が低下し流動性を帯びた右側の低温原料層は左側高温原料層の下部に流れ込み、上部から崩れる高温原料と混合する。この地帯ではキルン軸方向での攪拌混合が起つたことになり、縞偏析の解消にもつとも効果的に作用していると推定される。

通常の炉況ではこれらの要因によつて炉長30%程度の地点で偏析は消失する。しかし原料構成粒子の間に安息角の差が大きいときは還元帯初期の順調な還元始発を阻止するおそれがある。前報²⁾炭材消費の項で指摘したことであるが、キルン内で還元に有利に働くべき高活性度の無煙炭、燐石使用時の方が、低活性度のコークスを使用したときより還元曲線初期始発が遅れる傾向が認められる。これは無煙炭、燐石の粒子径がコークスに比べ大きなものが使用された

ため、偏析の影響がより強く現われたものと考えられる。偏析は回転円筒炉に特有な宿命的現象であるが、同時に炉内にこれを解消する作用が共存しているので結果的に軽視されがちである。しかし無配慮な操業が行なわれると意外に大きな障害を起すことが多い。安定な操業を保つため何らかの対策が必要である。

本報告は還元キルン内の諸現象と密接な関係のある再酸化作用を中心に、炉内の造粒作用および操業上障害となる現象の原理的な解明を目的として検討を行なつた。これらの現象は炉内の物理的・化学的な多くの要因が複雑に作用し合つていて、当初定量的な解析を試みたがよい結果が得られず定性的な検討に終始せざるを得なかつた。しかし以上の原理的な検討結果は障害現象に対する合理的な防止法を開発する基となり、その幾つかは現在生産キルンに適用され、きわめて良好な実績を得ている。これらの改善法については後報で詳細を報告する。

6. 結 言

半還元砂鉄海綿鉄製造ロータリーキルンの解析項目のうち、炉内の造粒作用と原料の再酸化現象、およびこれに関連して、操業上障害となる異常現象のうち、ダムリング、大塊団鉱の発生機構と炉内原料の偏析を、生産規模の試験キルンの測定をもとに検討し、つぎのことを明らかにした。

(1) 原料の造粒は還元初期の拡散型焼結と還元後期の粘着型焼結で進み、実質的には炉の最終部分20%で進行する。

(2) 原料層表面の再酸化粘着と層内の再還元のサイクルが連接金属鉄の骨格の発達を促し、造粒粒子の成長と強化に有効に作用する。

(3) 炉内雰囲気による原料の再酸化は、程度の差は

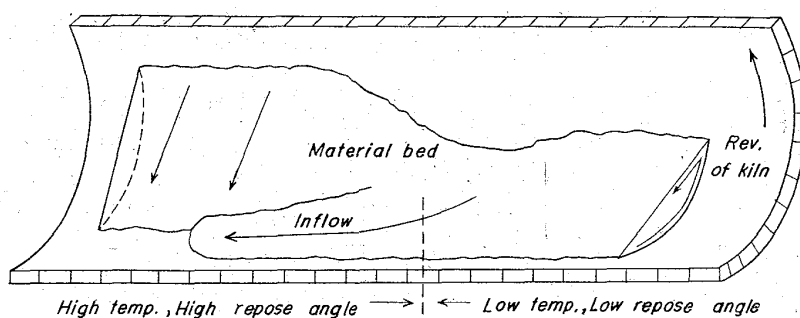


Fig. 19. Mixing motion of material bed at the transition stage of repose angle along kiln axis.

あつても必ず存在し、排出端附近の酸化性雰囲気帯に入る地点で、原料と炉壁の間に造粒と類似の作用が働いて粘着が進みダムリングを発生する。

(4) 大塊団鉱は炉内壁のセルフコーティング剝離破片が核となり原料を粘着して成長するもので、ダムリングによつて排出を阻止されると著しく成長する。核となるコーティング破片の発生は、コーティングに与えられる熱衝撃、あるいは内張煉瓦が移動して剝離しやすい異常コーティングを生じることが原因となる。

(5) ダムリングも団鉱も時間を経過するとM.Feの連接成長が起り、強固な組織となり排除しにくくなる。

(6) キルン原料の偏析は構成粒子の安息角の差に基いて起り、まず带状の周囲偏析に始まり、ついで縞状の偏析に発達する。しかし普通の炉況では温度上昇に伴う原料安息角の変化が影響して偏析は高温帯で消失する。しかし炉の始動時とか特殊な炉況では消失が阻止され、ダムリング粘着の原因となりやすい。

文 献

- 1) 荒川, 伊与田: 鉄と鋼, 49 (1963) 12, p. 3
- 2) 荒川, 伊与田: 鉄と鋼, 49 (1963) 13, p. 3
- 3) 荒川: 鉄と鋼, 50 (1964) 14, p. 3
- 4) 渡辺: 日本金属会誌, 27 (1963) 8, p. 365
- 5) A. GRIEVE: J. Iron & Steel Inst. Special Report, 57 (1955) 29
- 6) 山本, 鈴木: 資源技術試験所報, 27 (1959) 3, p. 19
- 7) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 28 (1942) 3, p. 262
- 8) J. KENNARD: Min. cong. J., 47 (1961) 1, p. 34
- 9) 例えば E. VOGEL: Silikattechnik, 9 (1958) 8, p. 361
- 10) 錦織, 他: 鉄と鋼, 28 (1942) 3, p. 262
- 11) 森, 他: 化学工学, 19 (1955) 16