

焼結過程におけるアルカリ化合物の挙動*

小林 勝明**・美浦 義明***・岡本 晃**

Behavior of Alkali Compounds in the Sintering Process

Katsuaki KOBAYASHI, Yoshiaki MIURA, and Akira OKAMOTO

Synopsis:

Alkali compounds in sinter mix have an important effect upon blast furnace practice and gas cleaning work of sinter plant.

In order to clarify the behavior of alkali compounds in the sintering process, some fundamental experiments were made on chlorine roasting of alkali compounds. Experiments were carried with an electric furnace and small sintering pot using mixtures of alkalifeldspar as alkali source, NaCl and CaCl₂ as chlorine source and in some cases, FeS as sulphur source.

The main results obtained are as follows:

- (1) It was found that formation of volatile alkali compounds increased in proportion to the amount of chlorine in raw materials.
- (2) Sulphides in raw materials had an effect to restrain volatilization of alkali compounds.
- (3) Volatilization of alkali compounds into waste gas was remarkable at the last stage of the sintering process.
- (4) Volatile alkali compounds consisted of alkali chloride, mainly KCl and alkali sulphate, (Na, K)₂SO₄ as a minor component.

1. 緒 言

焼結原料中のアルカリ化合物（本報では Na および K 化合物を示す）は、その含有量は少ないが、高炉操業や焼結排煙処理作業などに少なからず影響を与える物質の一つである。

たとえば焼結鉱中のアルカリ化合物は、高炉内で循環、蓄積され、炉内付着物の生成、コークス強度の低下および炉壁の侵蝕などの一因となり、高炉操業を不安定にする。そのため高炉内におけるアルカリ化合物に関しては多くの研究が行われており、それらの挙動についてはかなり解明されている^{1)~4)}。

いつばう焼結排煙中に排出されるアルカリ化合物は、非常に微細で、またその電気比抵抗も高く、焼結ダスト中では比較的集じん性が悪いため、電気集じん機の性能に大きな影響を与えるといわれている⁵⁾。しかし焼結過程におけるアルカリ化合物の挙動についてはほとんど研究が行われておらず、どのような機構により揮発アルカリ化合物が生成するかは明らかでなかつた。そこで焼結過程におけるアルカリ化合物の挙動を基礎的に解明する

ため、主としてモデル物質による焙焼実験を行い、焙焼時におけるアルカリ化合物の揮発挙動を明らかにしたので報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

焼結過程で揮発するアルカリ化合物の組成を知るために、焼結排煙中より電気集じん機で捕集した焼結ダスト中に含まれるアルカリ化合物を分析した結果を Table 1 に示す。これから焼結ダスト中のアルカリ化合物は KCl などの塩化物が主体を占め、また一部は (Na, K)₂SO₄ などの硫酸塩として存在しており、焼結過程におけるアルカリ化合物の揮発には塩素および硫黄成分が関与していると推察される。

そこで実験試料として、鉄鉱石の脈石中に一般に見出されるアルカリ長石を用い、これに塩素源として試薬 NaCl または CaCl₂ を量を変えて加え、場合によっては試薬 FeS を加えたものをモデル物質とした。

焙焼実験はモデル物質のみの単純系試料および焼結原料（鉄鉱石+石灰石+コークスの混合物）にモデル物質

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 6 日受付 (Received Oct. 6, 1978)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp. 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

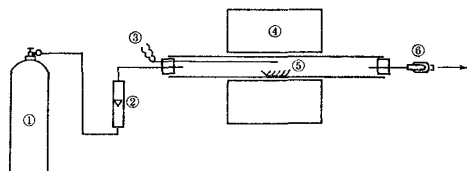
Table 1. Chemical composition and X-ray diffraction of some sinter plant dusts.

| Specimen | Chemical composition (%) | | | | | | | X-ray diffraction* | | | | | |
|----------|--------------------------|-----|------------------|------|-----|------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----|------|--------------------------------------|
| | T.Fe | CaO | SiO ₂ | K | Na | Cl | S | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | CaCO ₃ | KCl | NaCl | (Na, K) ₂ SO ₄ |
| A | 28.8 | 2.9 | 4.7 | 9.1 | 1.7 | 12.2 | 3.1 | ++ | + | - | +++ | - | ++ |
| B | 41.2 | - | - | 10.8 | 1.3 | 6.4 | 2.0 | +++ | + | - | +++ | - | + |

* +++ : strong, ++ : medium, + : weak, - : non

Table 2. Chemical composition of alkalifeldspar and Riodce ore (%).

| Specimen | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K | Na | Cl |
|----------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|
| Alkalifeldspar | 66.4 | 17.6 | 9.4 | 1.6 | 0.001 |
| Riodce ore | 6.1 | 1.3 | 0.02 | 0.05 | 0.001 |



① Air cylinder ② Flow meter ③ Thermocouple
④ Electric furnace (φ480×l390mm) ⑤ Alumina crucible with sample ⑥ Dust catcher

Fig. 1. Schematic diagram of horizontal experimental furnace.

を添加した複雑系試料について行つた。Table 2 に実験に用いたアルカリ長石およびリオドセ鉱石の分析値を示す。

2.2 焙焼実験

焼結過程の主反応面となる焙焼層（燃焼帯に相当する箇所）における揮発アルカリ化合物の生成条件の検討は横型電気炉を用い、また焙焼層で生成した揮発アルカリ化合物が排煙中へ排出されるまでの過程の検討は縦型電気炉および小型焼結試験鍋を用いた焙焼実験により行つた。

2.2.1 横型電気炉による焙焼実験

210 μm 以下に粉碎した混合試料を単純系試料の場合は約 15 g, 複雑系試料の場合は約 50 g をアルミナ磁製ポートに取り、Fig. 1 の横型電気炉で空気を 5 l/min の割合で流しながら焙焼を行つた。そして焙焼前後の試料中の K, Na および Cl 含有量を分析し、試料からのアルカリおよび塩素成分の揮発量を求めた。また固形揮発物質をダストキャッチャー（円筒濾紙）で捕集し、揮発アルカリ化合物の組成を調べた。

2.2.2 縦型電気炉による焙焼実験

65 μm 以下に粉碎した混合試料から水をバインダーと

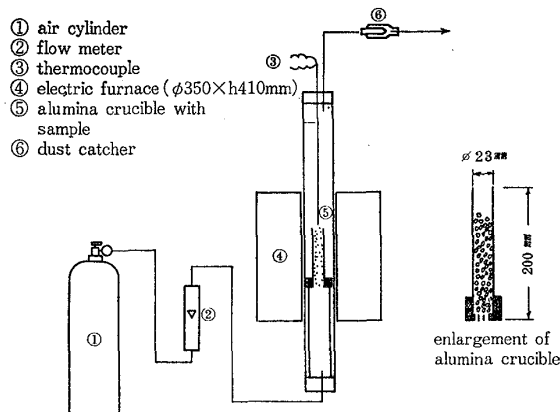


Fig. 2. Schematic diagram of vertical experimental furnace.

して 2~3 mm のペレットを作り、乾燥後これを Fig. 2 に示すように底部に小孔（径 1 mm 程度）のあいたアルミナ磁製るつぼに約 120 g 入れ、縦型電気炉に挿入し、底部より空気を 10 l/min の割合で送入しながら 1200 °C の温度で 1 h 焙焼を行つた。そして横型電気炉の場合と同様、試料からのアルカリおよび塩素成分の揮発量および揮発アルカリ化合物の組成を調査した。

2.2.3 小型焼結試験鍋による焙焼実験

3 mm 以下の混合試料に水を約 6% 添加し混練した試料を Fig. 3 に示す径 50 mm × 高さ 500 mm の焼結試験鍋に約 2 kg 装入し、その上に点火用粉コークス 30 g を装入した。そして吸引ブローワーを稼働させコークス炉ガスバーナーで粉コークスに点火した。吸引空気量を 40 l/min に調節して焙焼を行い、焼結試験鍋下部の風箱の温度が最高値を示してから 10 min 後に吸引ブローワーを停止した。焼結試験鍋からの固形揮発物質の発生状況は排煙管の一部に光透過式連続ばいじん濃度計を設置して測定した。ばいじん濃度計は Fig. 3 に示した排煙管の一端に光源（タングステンランプ）を、他端に受光器（CdS）をおき、光源より一定光量の光を投射しておく。そうすると受光器に到達する光量は Lambert-Beer の法則により管内のダストの存在量により変化する。そこで受光量の強さをリングルマン濃度に変換してダスト濃度を表示するようになっている。受光量（光透過率）と

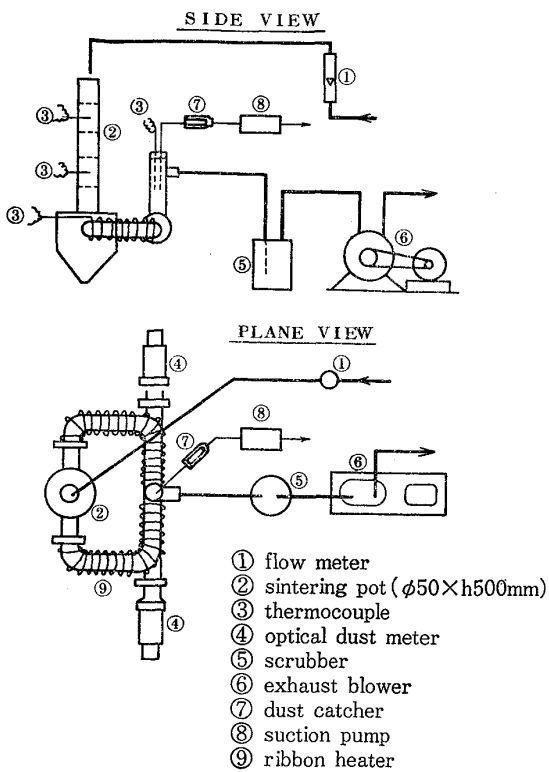


Fig. 3. Schematic diagram of experimental small sintering pot.

リングルマン濃度の関係は次のようになっている。

| | | | | | | |
|----------|-----|----|----|----|----|---|
| 透光過率(%) | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| リングルマン濃度 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

なお排煙中の水分の凝縮はばいじん濃度測定の際の誤差になるため、排煙管にリボンヒーターを巻き排煙温度を200~250°C に保つた。

また焼結過程の途中におけるアルカリ成分の挙動を検討する場合は、以下の要領で焼結中断実験を行った。焼結試験鍋の所定の位置に挿入しておいた熱電対が最高温度を指示したら直ちに吸引ブロワーを停止して焼結反応を中断させる。そして焼結試験鍋を取りはずして、鍋内の位置別試料を採取し、試料中の K, Na および Cl 含有量を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 焙焼層における揮発アルカリ化合物の生成機構

揮発アルカリ化合物は焼結過程の高温反応面となる焙焼層において生成すると考えられるので、本節では焙焼層における揮発アルカリ化合物の生成機構について検討を行った。

3.1.1 揮発アルカリ化合物の生成要因

(1) 焙焼温度の影響

アルカリ長石と NaCl または CaCl₂ の混合試料を用

いて、焙焼温度を 400°C から 1200°C まで変え、所定温度で 1 h 焙焼した。アルカリ成分の揮発量を次式で定義したアルカリ除去率で表示した結果を Fig. 4 に示す。

$$\text{アルカリ除去率 (\%)} = 100 \frac{\text{焙焼前試料の (K+Na) モル濃度} - \text{焙焼後試料の (K+Na) モル濃度}}{\text{焙焼前試料の (K+Na) モル濃度}}$$

これによると焙焼温度の上昇によりアルカリ除去率は増加し、とくに 800°C 付近から急増している。一方焙焼温度が 1000°C 以上になると、アルカリ除去率はほぼ一定になることがわかった。そこで以下の実験は 1200°C の温度で 1 h 保定する条件で焙焼を行った。

(2) 試料中の塩素量の影響

Fig. 5 に試料中のアルカリ長石と塩化物の配合比を

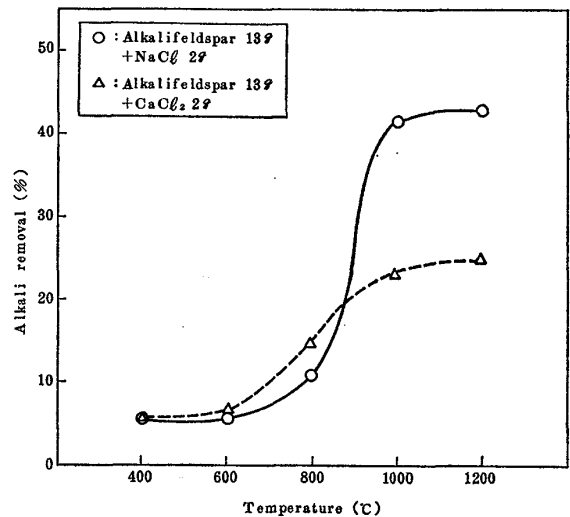


Fig. 4. Effect of roasting temperature on alkali removal.

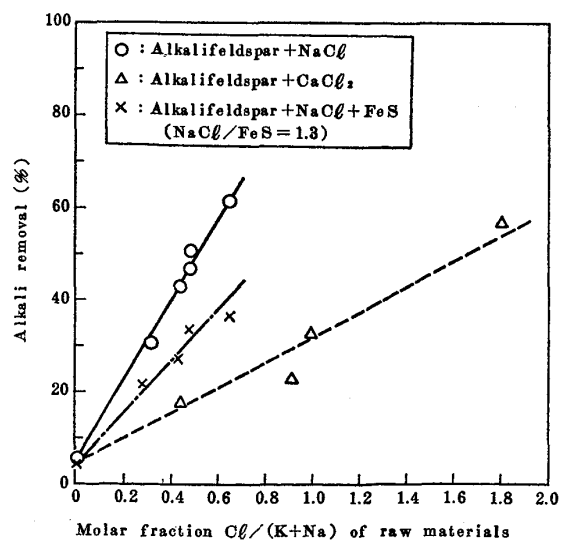


Fig. 5. Effect of chlorine content of raw materials on alkali removal.

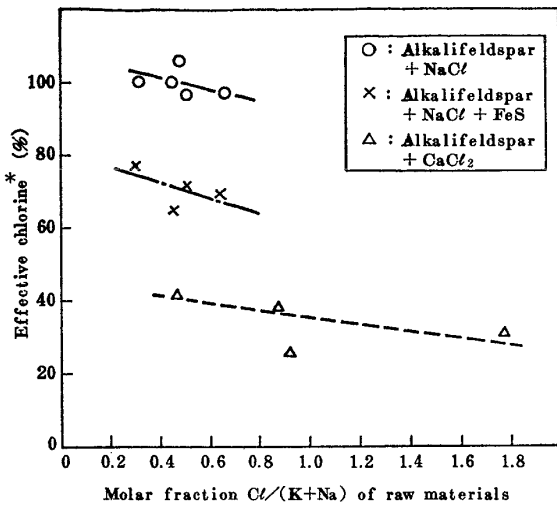


Fig. 6. Effect of molar fraction Cl/(K+Na) of raw materials on effective chlorine.

* Effective chlorine (%)

$$= \frac{(\text{Cl}) \text{ equivalent to volatilized K+Na}}{(\text{Cl}) \text{ volatilized}} \times 100$$

変えた場合のアルカリ除去率の変化を示す。試料からのアルカリ成分の揮発量は試料中の塩素モル濃度にほぼ一次比例して増加することが認められる。なおこの場合の比例定数は塩化物の種類および FeS の存在により変わってきている。これは試料中の塩化物のアルカリ長石との塩化反応のほか種々の副反応（後述のように主として酸化分解反応）がおり、アルカリ成分の揮発に寄与する有効塩素量に差がでたものと推察される。そこで試料中の塩素のうちアルカリ成分の揮発に寄与する有効塩素量を次式で定義した有効塩素率で表示した結果を Fig. 6 に示す。

有効塩素率 (%) = 100 [揮発 (K+Na) 相当 Cl モル濃度] / 試料中 Cl モル濃度

試料中の Cl/(K+Na) モル比が高くなるほど有効塩素率はやや低下する傾向がみられる。これは原因ははつきりしないが、試料中の塩素含有量の増加により、空気と接触する塩化物が増し、その酸化分解が若干促進されたものと推察される。

また同図によると（アルカリ長石 + NaCl）系試料の有効塩素率は 100% 近い値を示し、揮発塩素の大部分はアルカリ成分の揮発に寄与していると考えられるが、（アルカリ長石 + NaCl + FeS）および（アルカリ長石 + CaCl₂）系試料の有効塩素率はそれぞれ 70% および 40% 程度の値を示し、塩化物の種類、共存物質の影響などにより有効塩素量に差が認められた。

(3) 試料中の硫化物の影響

上記のように試料中の FeS の存在はアルカリ成分の

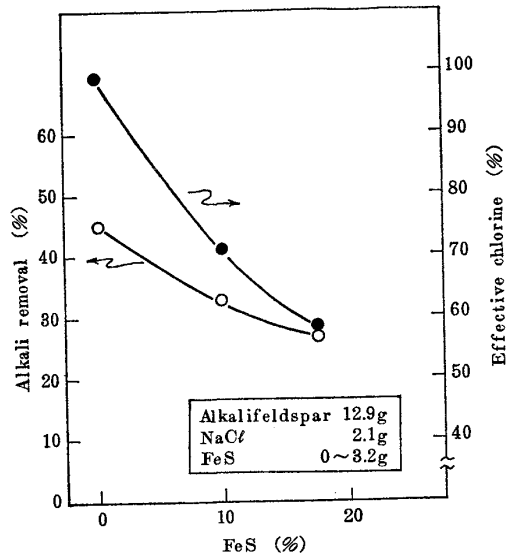


Fig. 7. Effect of FeS content of raw materials on alkali removal and effective chlorine.

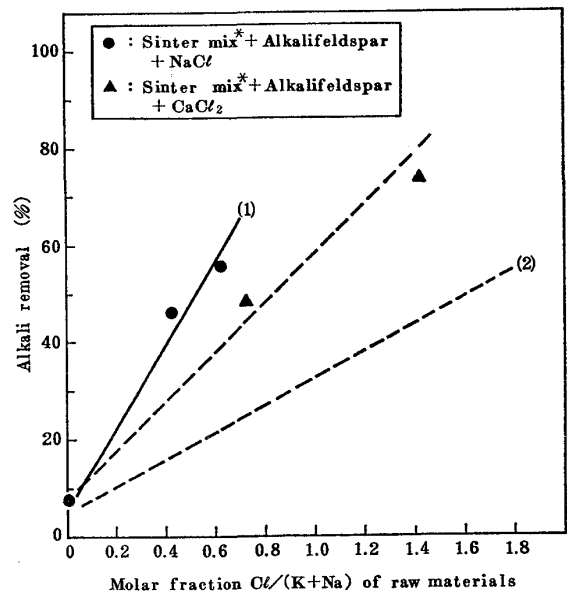


Fig. 8. Effect of blending sinter mix on alkali removal.

* Sinter mix : 85% Riodoce ore + 10% lime stone + 5% coke

(1) and (2) : (alkalifeldspar + NaCl), and (alkalifeldspar + CaCl₂) of Fig. 5

揮発に影響することが考えられた。そこで（アルカリ長石 + NaCl + FeS）系試料について Cl/(K+Na) モル比を一定にし、FeS の添加量を変えた場合のアルカリ除去率および有効塩素率の変化を調べた。結果を Fig. 7 に示す。FeS の添加量が多くなるほどアルカリ除去率および有効塩素率とも低下し、試料中の硫化物は塩化物の酸化分解を促進し、揮発アルカリ化合物の生成を抑制する働きがあることが推察される。

(4) 焙焼雰囲気中の酸素の影響

今まではアルカリ長石と塩化物などのモデル物質のみの単純系試料について検討してきた。次に焼結原料にモデル物質を添加した複雑系試料について焙焼時のアルカリ成分の揮発状況を調べた。Fig. 8 に焼結原料として(リオドセ鉱石 85%+石灰石 10%+コークス 5%)の混合物に(アルカリ長石+NaCl または CaCl₂)のモデル物質を約 20% 配合した試料についてアルカリ除去率を求めた結果を示す。(焼結原料+アルカリ長石+NaCl)系試料はモデル物質のみの単純系試料とほぼ同程度のアルカリ除去率を示し、焼結原料の影響はほとんど認められなかったが、(焼結原料+アルカリ長石+CaCl₂)系試料は単純系試料より 20~30% 高いアルカリ除去率を示した。これは焼結原料中のコークスの燃焼雰囲気中の酸素濃度が低下すると CaCl₂ の酸化分解が抑制されてアルカリ長石との塩化反応が促進されるためと推察される。

そこで焙焼雰囲気中の酸素の影響を調べるため(アルカリ長石+NaCl または CaCl₂)の単純系試料について雰囲気中の酸素濃度を変えた実験を行った。なお酸素濃度は電気炉に送入する空気と窒素ガスの比率を変えて調節した。Fig. 9 に焙焼雰囲気中の酸素濃度とアルカリ除去率および有効塩素率の関係を示す。これより(アルカリ長石+NaCl)系試料は雰囲気中の酸素の影響は少なく、大半の塩素はアルカリ成分の揮発に寄与していることがわかる。一方(アルカリ長石+CaCl₂)系試料は雰囲気中の酸素の影響が大きく、酸素濃度が 10% 以上では有効塩素率が 40% 程度と低いが、雰囲気中に酸素がなくなると CaCl₂ の酸化分解が抑制される結果、有効塩素率も 90% 以上に高まり、CaCl₂ の大部分の塩素はアルカリ成分の揮発に寄与することがわかる。

このように NaCl と CaCl₂ の酸化分解に大きな差があるのは後述のように両者の化学安定性および蒸気圧の

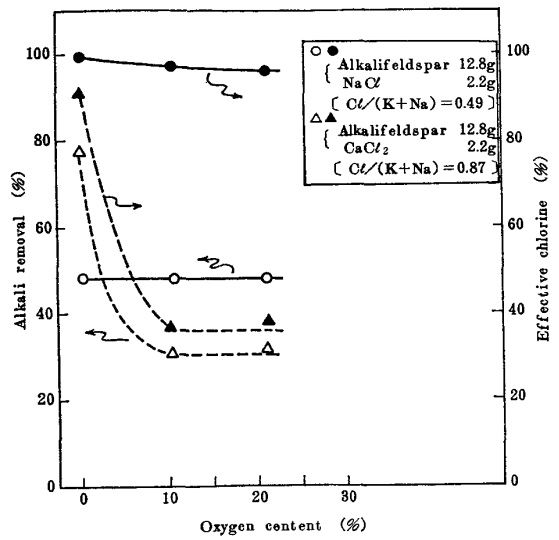


Fig. 9. Effect of oxygen content of roasting atmosphere on alkali removal and effective chlorine.

相異によるものと推察される。

3.1.2 揮発アルカリ化合物の組成

Table 3 に単純系試料について横型電気炉で焙焼を行ったときダストキャッチャーで捕集した固形揮発物質の化学成分および鉱物組成を示す。(アルカリ長石+NaCl または CaCl₂)系試料の場合の揮発物質は KCl, NaCl などのアルカリ塩化物のみから構成されている。なお試料中の塩化物が NaCl のときは CaCl₂ のときにくらべ揮発物質中の NaCl の比率が高く、試料中の NaCl の一部が未反応のまま蒸発していることが認められる。(アルカリ長石+NaCl+FeS)系試料の場合の揮発物質の主成分は前者と同様アルカリ塩化物であるが、一部(Na, K)₂SO₄などのアルカリ硫酸塩の存在が認められる。

なおこれら揮発アルカリ化合物の組成は前記 Table 1 に示した現場焼結ダスト中に含まれるアルカリ化合物の

Table 3. Chemical composition and X-ray diffraction of volatilized alkali compounds (volatilized by electric roasting).

| Specimen | Chemical composition (%) | | | | (Cl+1/2S) / (Na+K) molar fraction | X-ray diffraction* | | | |
|-------------------------------------|--------------------------|------|------|------|-----------------------------------|--------------------|-----|--------------------------------------|---|
| | Na | K | Cl | S | | NaCl | KCl | (Na, K) ₂ SO ₄ | |
| Alkalifeldspar NaCl | 11.3 g 3.7 g | 23.6 | 20.5 | 55.5 | — | 1.01 | +++ | ++ | — |
| Alkalifeldspar CaCl ₂ | 11.2 g 3.8 g | 7.7 | 36.0 | 47.5 | — | 1.06 | + | +++ | — |
| Alkalifeldspar NaCl FeS | 12.0 g 1.7 g 1.3 g | 22.3 | 20.3 | 47.5 | 2.2 | 0.93 | +++ | ++ | + |

* +++: strong, ++: medium, +: weak, -: non

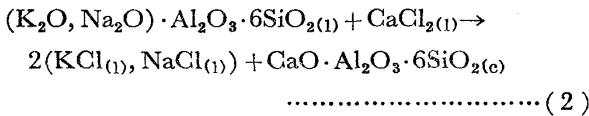
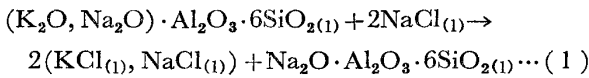
組成と合致していることが確認できた。

3.1.3 焙焼層における揮発アルカリ化合物の生成機構

今までの検討結果から、焙焼層における揮発アルカリ化合物の生成は次のような諸反応によるものと推察される。

(1) アルカリ塩化物の生成反応

珪酸塩鉱物中のアルカリ金属成分は塩素化合物と一緒に焙焼するとアルカリ金属塩化物を生成する⁶⁾。したがってアルカリ長石と NaCl または CaCl₂ の間には(1)および(2)式に示す反応により KCl および NaCl が生成すると考えられる。



なお KCl, NaCl の生成は前記のように焙焼温度が塩化物の溶融点付近より活発になり、また焙焼雰囲気中の酸素濃度が低いほど塩化物 (特に CaCl₂ の場合) の酸化分解が抑制されるため多くなる。

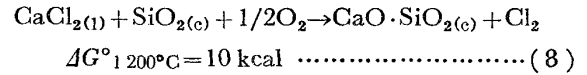
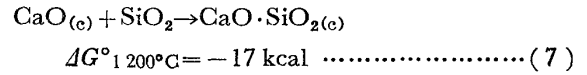
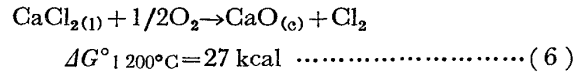
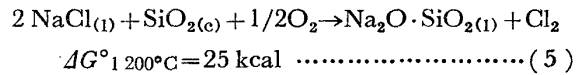
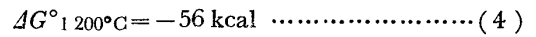
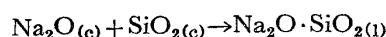
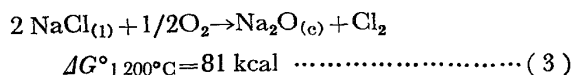
生成した KCl, NaCl は比較的安定な物質で、またその蒸気圧が高いため (Fig. 10 参照) 高温の焙焼層より蒸発して反応系外に直ちに排出される。

焙焼過程におけるアルカリ成分の揮発量が試料中の塩素含有量に大きく作用されることおよび揮発アルカリ化合物の組成がアルカリ塩化物が主体であることから、この反応が揮発アルカリ化合物生成の主反応であると考えられる。

(2) 塩化物の酸化分解反応

焙焼雰囲気が酸化性の場合、NaCl, CaCl₂ などの塩化物の一部は酸化分解される^{7)~9)}。今回の実験においても焙焼雰囲気中の酸素濃度が高くなるほどアルカリ成分の揮発に寄与する有効塩素率の低下がみられ、塩化物の酸化分解が考えられた。この場合 NaCl の酸化分解は非常に少ないのに対し CaCl₂ の酸化分解はかなり顕著であった。これは両者の化学安定性および蒸気圧の相違によるものと推察される。

すなわち、NaCl および CaCl₂ が酸化分解し、生成した酸化物は珪酸と化合して珪酸塩となると考えられるので、その場合の両者の自由エネルギー変化の計算結果¹⁰⁾を(3)~(8)式に示す。



(5)および(8)式から NaCl にくらべ CaCl₂ の酸化分解が容易であることが予想される。また Fig. 10 に示すように、CaCl₂ は NaCl にくらべ蒸気圧が非常に低くなっており、それだけ高温の焙焼層内での滞留時間が長くなり、酸化分解の機会が大きくなることも考えられる。

したがって酸化分解の比較的容易な CaCl₂ は焙焼雰囲気酸化性の場合、分解塩素ガス量が増加し、アルカリの揮発に寄与する有効塩素量が減少するため、NaCl のように酸化分解しにくい塩化物の場合にくらべアルカリ成分の揮発量が減少するものと推察される。

(3) アルカリ硫酸塩の生成および分解反応

今回の実験において (アルカリ長石+NaCl) 系試料にくらべ (アルカリ長石+NaCl+FeS) 系試料の有効塩素率が低下する傾向がみられた。これは FeS の酸化により生成した SO₂ が NaCl の酸化分解を促進している

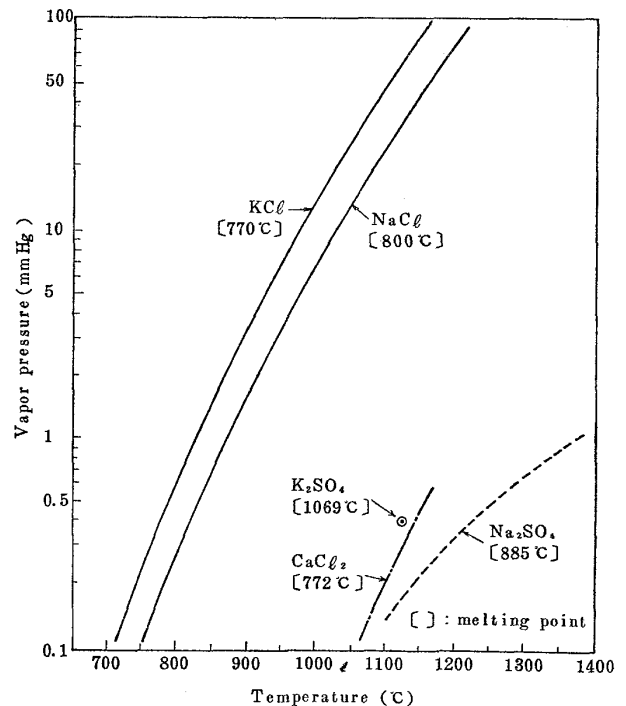
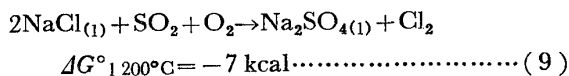
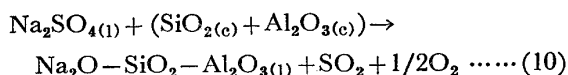


Fig. 10. Vapor pressure of alkali chlorides and alkali sulphates^{11)~14)}.

ためと考えられる^{15)~17)}。そこで SO₂ が存在するときの NaCl の酸化に対する安定性の指標として、その自由エネルギー変化¹⁰⁾を(9)式に示す。



これと(3)および(5)式に示した SO₂ の存在しないときの NaCl の酸化分解反応の $\Delta G^\circ_{1200^\circ\text{C}}$ の値を比較すると、SO₂ の存在した方が酸化が容易であることが予想される。(9)式により生成した塩素ガスは直ちに反応系外に排出され、いつぼう硫酸塩は比較的安定な化合物であるが、その蒸気圧が Fig. 10 に示したように非常に低いため一部は蒸発して反応系外に排出されるが、その量はアルカリ塩化物にくらべ少ない。また反応系内に残留したアルカリ硫酸塩は SiO₂, Al₂O₃ などが共存すると比較的分解をおこしやすいといわれており¹⁷⁾、そのため(10)式に示すように分解され、アルカリ成分は試料中の SiO₂, Al₂O₃ などと結合して安定な化合物(例えばガラス質化合物)を作つて試料中に固定されると考えられる。



したがつて試料中に硫化物が存在するとアルカリ成分の揮発量が低下するのは以上のような反応によるものと推察される。

3.2 焼結過程における揮発アルカリ化合物の挙動

本節では焙焼層で生成した揮発アルカリ化合物の排煙中への排出機構について検討した。

3.2.1 排煙中への揮発アルカリ化合物の排出パターン

焙焼層で生成した揮発アルカリ化合物が焼結過程から排煙中へ排出される状況を調査するため、小型焼結試験鍋により次の試料を用いて焙焼実験を行った。

④ 焼結原料として(リオドセ鉱石 85%+石灰石 10%+コークス 5%)の混合物を用い、これに蒸留水を6% 添加した試料。

⑤ これに 10%NaCl 溶液を 6% 添加した試料。Fig. 11 に焼結時に発生する揮発物質を光透過式連続ばいじん濃度計で測定した結果を示す。横軸の相対焼結時間は試料への点火から焼結鍋直下の風箱内の温度が最高値を示すまでの時間を 100% として表示した。なお光透過式ばいじん濃度計では揮発アルカリ化合物とその他のダスト成分の区別はできないが、上記の実験において塩化物の多い⑤試料のほうが④試料にくらべ焼結時のダスト濃度が高く、また円筒沓紙へのダスト付着状況を観察した結果では原料中の鉄鉱石などの微粉の部分の飛散による褐色の色は薄く、④、⑤の間に差は認められなかつた。そ

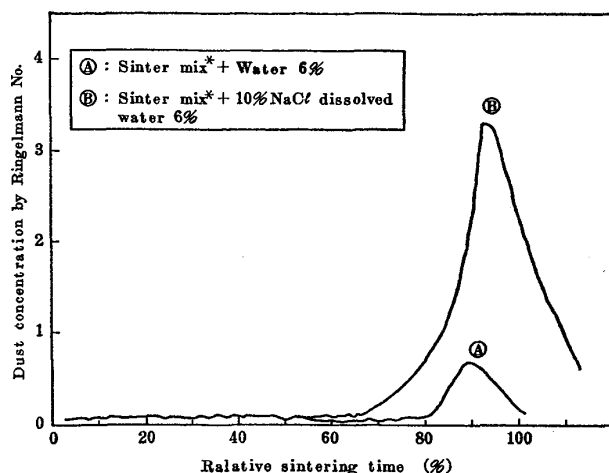


Fig. 11. Discharge pattern of volatilized alkali compounds into waste gas during the sintering process.
* Sinter mix : 85% Rioodoce ore + 10% lime stone + 5% coke

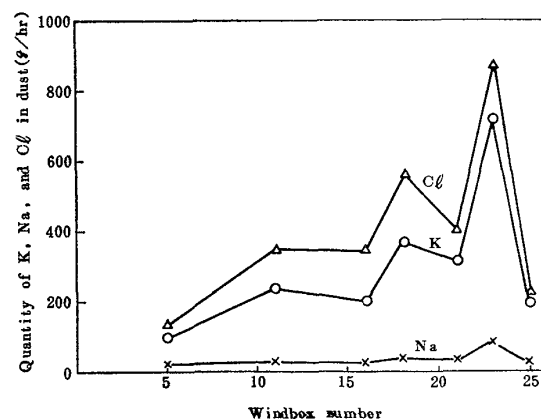


Fig. 12. K, Na and Cl contents of dusts along a practical sinter strand.

のため Fig. 11 における④と⑤のダスト濃度の差は主として揮発アルカリ化合物によるものと考えられる。Fig. 11 によると揮発アルカリ化合物の排煙中への排出は焼結過程の後半部より顕著になり、末期においてピークを示す結果が得られた。Fig. 12 に現場焼結機のウィンドボックス毎の排煙中に含まれるダスト中の K, Na および Cl 成分の発生量について調べた結果を示す。排煙中への揮発アルカリ化合物の排出パターンは小型焼結試験鍋の場合と合致していることが確認できた。

このように排煙中への揮発アルカリ化合物の排出が焼結過程の後半部より顕著になるのは次のような機構によるものと推察される。

焼結過程は大きくわけて高温の反応面となる燃焼帯を中心に上層は焼結層、下層は乾燥および湿潤原料層から成り立っている。揮発アルカリ化合物は燃焼帯で生成

し、最初は下層の湿潤原料層に捕捉されるため排煙中への排出は少ない。しかし焼結過程の後半になると湿潤原料層が薄くなり、また揮発アルカリ化合物が蓄積されてくるため原料層での捕捉能が低下してくる。したがって焼結過程の後半ほど揮発アルカリ化合物は排煙中へ排出されやすくなってくる。

そこで燃焼帯で生成した揮発アルカリ化合物が下層の湿潤原料層で捕捉されながら下部に移動して行くことを確かめるため (リオドセ鉱石 83%+アルカリ長石 2%+石灰石 10%+コークス 5%) の混合物に 10%NaCl 溶液を 6% 添加した試料を用いて小型焼結試験鍋による焼結中断実験を行った。

Fig. 13 は焼結鍋の種々の異なつた位置で焼結反応を

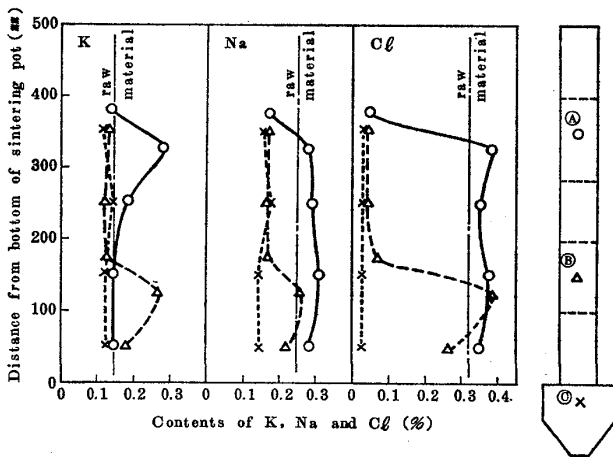


Fig. 13. Change of K, Na and Cl content at various positions of sintering pot. sintering stopped at A (—○—), at B (---△---) and at C (...×...)

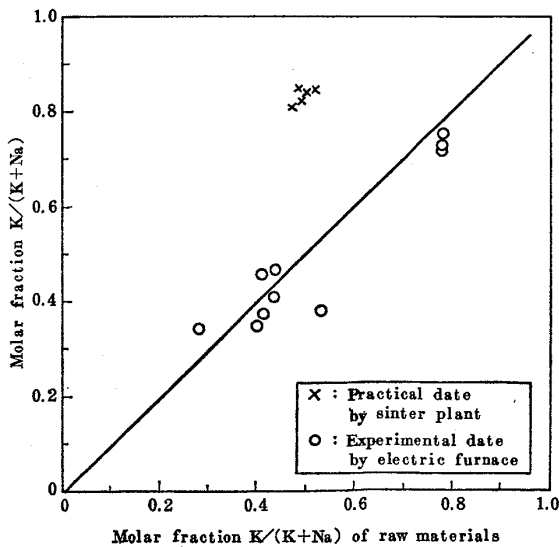


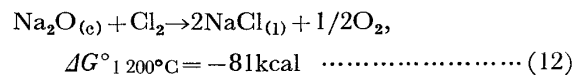
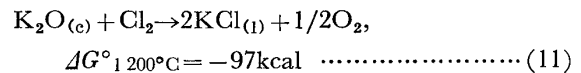
Fig. 14. Relation between molar fraction K/(K+Na) of collected dusts and that of raw materials.

中断させ、焼結鍋内の位置別試料について K, Na および Cl 含有量を調べた結果である。試料中の K, Na および Cl 成分はほぼ同じような挙動を示し、焼結の完了した部分では元試料にくらべ減少しているが焼結中断位置に直近の原料層では元原料にくらべ高くなつている。さらに下層の原料層になると元試料に近い値に戻つていくことがわかる。これらの現象は燃焼帯で生成した揮発アルカリ化合物は一旦下層の原料層に捕捉されながら移動して行くことを示すものであり、上記の推察を裏付けるものである。

3.2.2 焼結過程中における揮発アルカリ化合物の成分変化

現場焼結ダスト中のアルカリ成分は Table 1 に示したように Na にくらべ K 成分の比率が高くなつている。この原因の一つとして原料中の Na と K の含有比率の影響が考えられる。そこで Fig. 14 に原料および揮発アルカリ化合物の K/(K+Na) モル比の関係を調べた結果を示す。これによると前節の横型電気炉による焙焼実験で得られた揮発アルカリ化合物の K/(K+Na) モル比は原料中のそれにほぼ正比例しているのに対し、現場焼結ダスト中のアルカリ成分の K/(K+Na) モル比は原料にくらべ K 成分の比率が高い特徴が認められる。

これは燃焼帯でおこるアルカリ塩化物の生成反応において熱力学的には(11)および(12)式に示すように¹⁰⁾



NaCl より KCl の生成が容易であることが予想され、また Fig. 10 に示したように NaCl にくらべ KCl の蒸気圧が高いことより理解できる。

焼結過程のように原料層が厚く、高温の燃焼帯が順次下層に移動しながら反応が進むプロセスにおいては、前章で示した揮発アルカリ化合物の生成および蒸発が各位置の燃焼帯において繰り返されながらおこる。そのため燃焼帯の移動につれて上記の現象が顕著にあらわれ、K 成分の濃縮がおこつてきたものと推察される。

そこで原料中の K 成分が Na 成分にくらべ揮発アルカリ化合物へ移行しやすいことを確かめるため (リオドセ鉱石 92%+アルカリ長石 8%) の混合物に NaCl を外数で 2% だけ次の条件で添加した試料を用いて堅型電気炉で焙焼し、焙焼層中の NaCl の添加位置による生成揮発アルカリ化合物の成分変化を調査した。

① NaCl を焙焼層 (高さ 150 mm) の上部 1/3 の試料に集中添加。

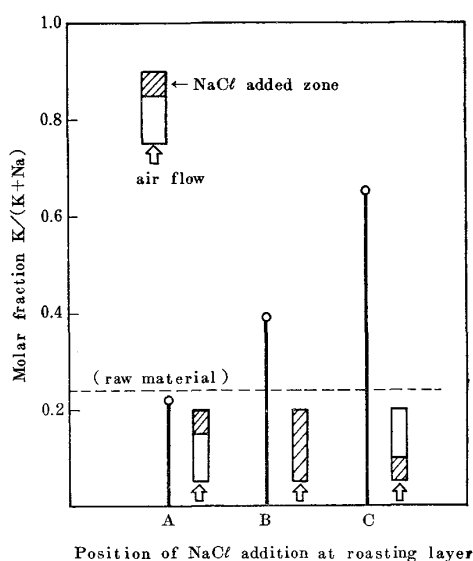


Fig. 15. Relation between molar fraction $K/(K+Na)$ of collected dust and position of NaCl addition at roasting layer.

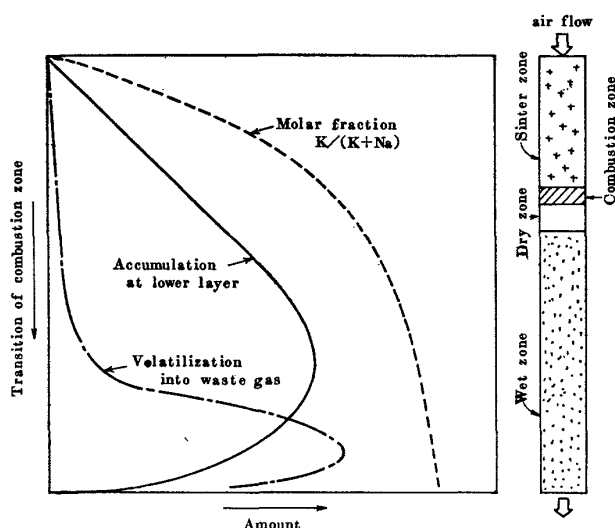


Fig. 16. Schematic diagram for the behavior of volatile alkali compounds during the sintering process.

Ⓐ NaCl を焙焼層の全試料に平均して添加。

Ⓒ NaCl を焙焼層の下部 1/3 の試料に集中添加。

Fig. 15 に実験結果を示す。NaCl の添加位置が焙焼層の下部（空気送入側）にあるほど揮発アルカリ化合物中の K 成分の比率が高くなることが認められた。すなわち NaCl とアルカリ長石の接触する機会が多くなるほど K 成分の揮発アルカリ化合物への移行が高くなることが確認された。

3.2.3 焼結過程におけるアルカリ化合物の揮発モデル

今までの検討結果に基づいて、焼結過程におけるアルカリ化合物の揮発挙動を模式化すると Fig. 16 に示す

ようなモデルが考えられる。焼結過程の高温の燃焼帯部分において原料中のアルカリ化合物と塩化物および硫化物から 3.1.3 に記した諸反応によりアルカリ塩化物を主体とした揮発アルカリ化合物が生成する。これら揮発アルカリ化合物は焼結過程の前半では下層の原料層に捕捉されやすいため排煙中への排出は少ない。しかし燃焼帯が下方に移動するにつれ揮発アルカリ化合物の蓄積量がふえ、かつ原料層が薄くなりそこでの捕捉能が減少してくるため揮発アルカリ化合物の排煙中への排出が順次増加し、焼結末期にピークに達する。

また揮発アルカリ化合物の主要物質であるアルカリ塩化物の生成反応において NaCl にくらべ KCl の生成が容易で、かつ KCl の蒸気圧が高いため、燃焼帯の移動につれて揮発アルカリ化合物中の K 成分はだんだん濃縮されてくる。

このように焼結原料中のアルカリ化合物は塩化焙焼により一種の zone refining 的な反応挙動をとる。

4. 結 言

焼結過程におけるアルカリ化合物の挙動を解明するため、主としてモデル物質による焙焼実験により焼結過程における揮発アルカリ化合物の生成および揮発機構について検討した。以下得られた結果を要約する。

(1) 焼結過程で生成する揮発アルカリ化合物は、原料中に含まれるアルカリ化合物と塩化物が高温の燃焼帯で塩化反応により生成した KCl および NaCl が主成分である。したがって揮発アルカリ化合物の生成量は原料中の塩素量により律速され、塩素モル濃度にほぼ一次比例して増加する。

(2) アルカリ塩化物の一部は原料中の硫化物の作用により $(Na, K)_2SO_4$ などのアルカリ硫酸塩に変る。アルカリ硫酸塩の一部は蒸発して反応系外に排出されるが、その蒸気圧が非常に低いため大半は分解され、アルカリ成分は原料中の SiO_2 などに固定され反応系内に留まる。したがって原料中の硫化物は揮発アルカリ化合物の生成を抑制する働きをする。

(3) 焼結排煙中へ排出される揮発アルカリ化合物の量は、焼結過程の後半部へ行くほど多くなり、また排出された揮発アルカリ化合物中の K/Na 比は原料にくらべ高くなる。

(4) これらの現象のメカニズムを模式的に解明することができた。

終わりに本研究を遂行するにあたり、御指導をいただいた生産技術研究所副所長川村和郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 下村泰人, 佐々木稔, 西 徹, 西川 潔, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, 63(1977), p. A79
- 2) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治, 山県千里: 鉄と鋼, 63(1977), p. A75
- 3) 田口整司, 小坂橋寿光, 稲谷稔宏, 高田至康, 榎谷暢男, 高橋洋光, 奥野和男, 田川義輝: 鉄と鋼 63(1977), p. A71
- 4) 平櫛敬資: 第 48, 49 回西山記念技術講座テキスト(1977), p. 29 [日本鉄鋼協会]
- 5) 池田恒男, 堀尾竹弘, 佐々木盛司, 安部洋一: 鉄と鋼, 64(1978), p. S87
- 6) 化学大辞典第 9 卷 (化学大辞典編集委員会編) (S37), p. 1002 [共立出版]
- 7) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬勉, 宮本乙次郎: 九州鉱山学会誌, 33(1965), p. 323
- 8) 江島辰彦, 亀田満雄: 東北大学選研彙報, 20(1964), p. 29
- 9) 野口文雄, 植田安照: 日本鉱業会誌, 90(1974), p. 717
- 10) 次の文献のデータをを用いて算出した.
 - ① 金属学ハンドブック(橋口隆吉編), (S34), p. 353 [朝倉書店]
 - ② 電気化学便覧(電気化学協会編), (S49), p. 77 [丸善]
- 11) 化学便覧 基礎編(日本化学会編), (1974), p. 701 [丸善]
- 12) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 22(1938), p. 713
- 13) H. LIANDER and G. OLSSON: IVA Tidskrift for Teknik Vetenskaplig Forskring, 4 (1937), p. 145
- 14) 金属データブック (日本金属学会編) (1974), p. 74 [丸善]
- 15) 矢沢 彬, 亀田満雄: 日本鉱業会誌, 81(1965), p. 35
- 16) 金属便覧 (日本金属学会編) (S46), p. 272 [丸善]
- 17) Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol II, Supplement II (1961), p. 921 [Langmans]