

セメント用耐火物の損耗要因と特性

Damage Factors and Properties of Refractories for Cement Rotary Kilns

Key-words : Refractories, Cement, Rotary kilns, Magnesia-spinel

戸田 雅・大野 誠・尾関 文仁

Hitoshi TODA, Makoto OHNO and Fumihito OZEKI
(MINO CERAMIC Co., Ltd.)

1. はじめに

我が国のセメント生産量は、1996年度の9927万tをピークとして、景気後退や公共投資削減、セメントに代わる材料の使用等を背景に年々減少してきた。2011年度以降は復興需要や老朽化した高速道路や架橋の修繕、都市開発や2020年東京オリンピックに向けた公共事業の活性化等によって生産量は下げ止まったが、現在（2018年度）の生産量は約5400万tの見通しであり、ピーク時の約5割に迫っている。一方、セメント産業はプロセスの特徴を活かして廃棄物・副産物をクリンカー原料や熱エネルギーの代替として使用する技術を開発してきた。セメント生産量および廃棄物・副産物の使用量の推移を図1に示す¹⁾。

図1に示す通り廃棄物・副産物の使用量は増大しておりセメント産業はセメント供給という基幹産業としての役割に加え、資源循環型社会の役割を担っていると言える。このように新たな役割を果たすためにキルン形式の変更や燃料転換等が行われ、耐火物の使用状況も変化してきた。主にセメント製造プロセス内で循環するアルカリが減少し、硫黄および塩素が増加する傾向にあるとともに、コーティング付着の不安定化等を通して内張り耐火物の損傷形態に影響を及ぼしてきた。耐火物はその都度適応力を高めセメント製造技術の発展とともに歩んできた。本稿では、耐火物の損傷状態やキルン内の変化に対して適応してきた耐火物の特性について、キルンの施工位置によって原料投入側から仮焼帯、脱着帯、焼成帯、冷却帯と区分し報告する。

2. セメント製造設備

セメント焼成設備の例としてNSP式キルンの様式図を図2に示す。前処理設備であるプレヒーターにおいて石灰石の脱炭酸が進められたのち、ロータリー

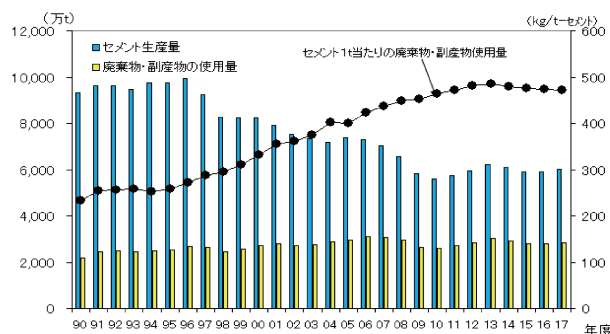


図1 セメント生産量および廃棄物・副産物使用量の推移

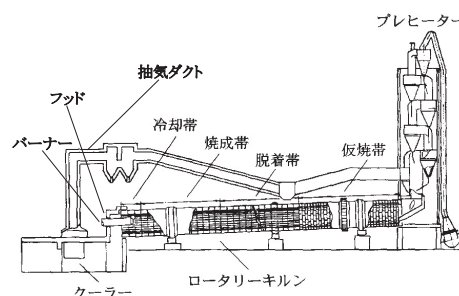


図2 NSP式セメント製造設備

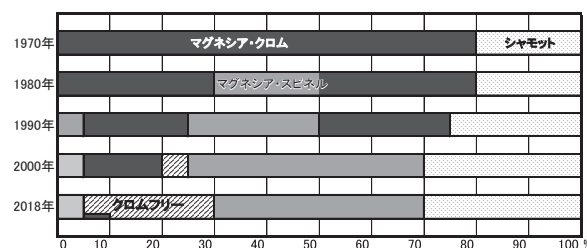


図3 セメントロータリーキルン内張り耐火物の品質の推移

キルン内で焼結され、クリンカーに合成される。その後、クーラー内で熱交換をして冷却された後、粉碎工程を経て石膏や混合剤を混ぜ合わせてセメントとなる。

3. セメントキルンに使用される耐火物の変遷

セメントキルンに使用される耐火物の変遷を図3に示す。仮焼帯では、比較的熱負荷が低いためシリカ・アルミナを主成分とするシャモット質れんがが使用されている。使用条件の厳しい焼成帯および脱着帯には、1952年にマグネシア・クロム質れんがの使用が開始され、その耐熱性と優れたコーティング付着性により広く使用されてきた。しかしながら、有害な6価クロムの生成に関する環境問題への気運の高まりにより、1973年にクロムを含まないクロムフリーれんがと呼ばれるマグネシア・スピネル質れんがが初めて使用され、今日では極少数のキルンの焼成帯の一部のみで使用されるほどまで、マグネシア・クロム質れんがの使用量は減少した。

4. セメントキルンにおける耐火物の損傷

4.1 仮焼帯

仮焼帯の炉内温度は1000～1100℃に達すると言われている。耐火物の主な損傷原因は、アルカリ成分との反応鉱物生成時の膨張反応にともなう剥離損耗である。そこで、アルカリ塩を耐火物内部にできる限り侵入させないために、稼働面付近でアルカリとガラス相を生成しやすいシリカ・アルミナ質れんがが使用されている。近年プレヒーターからの廃棄物・副産物の投入量の増大や種類の変化によって、仮焼帯における塩素や硫黄の循環量が変化するとともに、仮焼帯の炉内温度が上昇する傾向が認められている。そこでシリカ・アルミナ質の中でもアルミナ含有量を増大させることで耐熱性を向上した材質への変更や、マグネシア・スピネル質れんがを使用することで対応している。また、キルンシェルからの機械的応力によって、耐火物内部のき裂発生およびき裂の進展にともなう剥離を抑制するために、弾性率や強度等の機械的特性に着目した品質の改良も続けられている。表1に仮焼帯に使用されているシリカ・アルミナ質れんがの品質特性例を示す。シリカ・アルミナ質れんがAとBを比較するとBの方がアルミナ含有量が多く、耐熱性が優れる材質設計となっており、より炉内温度が高温となる部位において使用されている。また、表1に示すように一部ではSiCを含有する耐火物も使用されている。SiC材料自体の濡れ難さに加えて稼働面近傍にガラス層を生成することで、仮焼帯におけるコーティング付着防止に寄与するとともに、高強度であることから機械的応力の影響が大きい部位等に使用されている。

4.2 脱着帯

脱着帯の炉内温度は1100～1300℃に達すると言われている。脱着帯はセメント原料から液相成分が発生し始める領域のため、コーティングは付着するが、強固に付着することなく操業中は脱着を繰り返すこととなり、コーティングの脱着による耐火物稼働面の温度変化と雰囲気変化が繰り返されるゾーンである。脱着帯には製造プロセス内で濃縮された外来成分であるアルカリ、硫黄、塩素、鉛等がガス状態で存在しているが、稼働面にコーティングが付着し難いことから耐火物は外来成分に曝される時間が長くなり、これらの外来成分の影響を強く受けるゾーンとなる。これら外来成分はれんが組織中に侵入し、塩化カリウム (KCl) や硫化鉛 (PbS)、硫酸カルシウム (CaSO₄) やアルカリ硫酸塩 (K₃Na(SO₄)₂, K₂Ca₂(SO₄)₃) 等が生成されて融液となり、耐火物内の温度勾配によって耐火物内を移動し、温度低下により固化するまでシェル面側の

表1 仮焼帯 シリカ・アルミナれんがの品質特性例

	シリカ・アルミナれんが [※]		SiC 含有れんが [※]
	A	B	
見掛け孔率 (%)	19.5	16.5	15.6
かさ比重	2.11	2.28	2.5
圧縮強さ (MPa)	40	60	83
化学成分 (mass%)			
SiO ₂	59	50	30
Al ₂ O ₃	35	46	31
Fe ₂ O ₃	1.3	1.1	1.2
SiC			35

表2 脱着帯 マグネシア・スピネルれんがの品質特性例

	マグネシア・スピネルれんが	
	A	B
見掛け孔率 (%)	15.1	15.9
かさ比重	3.03	2.97
圧縮強さ (MPa)	60	50
曲げ強さ (MPa) 1200℃	7.5	4.5
化学成分 (mass%)		
CaO	0.6	0.9
SiO ₂	0.3	0.3
Al ₂ O ₃	11.9	12.6
Fe ₂ O ₃	0.1	0.3
MgO	86.9	85.0

深い位置まで侵入する。硫黄は、耐火物組織の結合に寄与しているカルシア (CaO) と反応し硫酸カルシウム (CaSO₄) を生成する。硫酸カルシウム (CaSO₄) は塩化カリウム (KCl) と共存することで融点が約647℃まで低下し、シェル面側までれんが結合組織を破壊しながら移動する。また、外来成分の浸潤・沈積によって耐火物組織は緻密化するが、緻密化した組織と緻密化していない組織では、温度変動時の体積膨張・収縮量に差が生じるため、緻密化した層と緻密化していない層の境界部付近でき裂を発生して剥離へと至る。このような化学的損傷要因に加えて、繰り返しの温度・雰囲気変動やシェルからの繰り返しの機械的応力が加わり、耐火物の組織は劣化・脆弱化して損傷する。このような損傷に対応するマグネシア・スピネル質れんがの品質特性例を表2に示す。

近年、使用される廃棄物・副産物の増加や種類の変化によって、脱着帯における外来成分や熱負荷の影響が増大しているが、特に外来成分との反応による組織の脆弱化や剥離発生頻度が高まっている。外来成分との反応抵抗性を高めるために、使用される原料を厳選し、耐火物に含まれる微量成分の中でも特にカルシア

の含有量を低く抑える手法が取られてきた。また、マグネシア・スピネルれんがを構成するカルシアとシリカの割合である C/S (CaO/SiO_2) を変化させることで耐火物の品質に影響を与えることが実験データとして得られている²⁾。図4に C/S=1.2 を 100 として、C/S を変化させた際の 1200℃ 熱間曲げ強さの関係を示す。

1200℃ 熱間強度は C/S=2.0 付近の時に極大値を示すことがわかる。これは C/S の変化によって、マグネシア・スピネルれんがの結合部に生成する鉍物相が変化することが影響していると考えている。熱間強度を向上させることは、耐火物組織内でのき裂の発生と進展を抑制することができ、脱着帯において耐用向上が期待できる。このように微量成分の総量を減じるのみでなく、組成比にも着目して各種特性の向上を達成してきた。図5にマグネシア・スピネルれんが B を実炉の脱着帯において使用した後のロータリーキルン内のれんが稼働面の状況を示す。従来のマグネシア・スピネルれんがは外来成分、温度変動によって稼働面が脆弱化し、脆弱化した組織が摩耗・剥離することで細かく凹凸している。また、外来成分の浸潤による組織の緻密化にともない 50~80mm 程度の厚みで剥離している部位が散見される。一方、使用原料や粒度構成、C/S の最適化により外来成分に対する抵抗性を高めたマグネシア・スピネルれんが A は損耗が抑制されて残厚が厚く保たれているとともに、剥離が発生していないことがわかる。

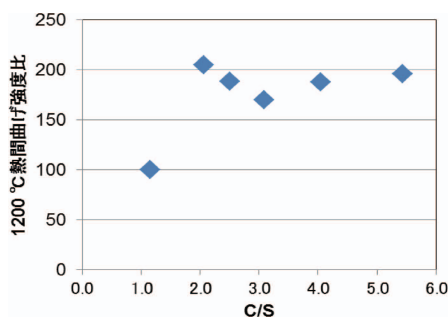


図4 C/S と 1200℃ 熱間強度の関係

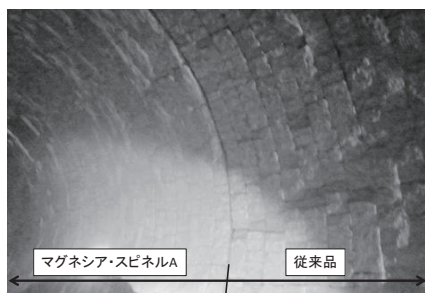


図5 マグネシア・スピネルれんが A の実炉使用状況

4.3 焼成帯

焼成帯は、キルン内で最も高温となるゾーンであり、炉内温度は最高温度 1450℃ に達し、バーナー火炎温度は 1800℃ に達すると言われている。しかしながら、通常はセメントコーティングが付着することで保護されるので、稼働面は常に高温に曝されているわけではない。しかし、コーティングが脱落した場合、れんがの稼働面は急激に加熱されることで熱衝撃によるき裂発生や剥離に繋がる。また、高熱負荷に曝されることで、セメント液相成分との反応による溶融によって損耗が進む現象がみられる。このため、コーティング付着性に富み、高い侵食抵抗性を示すマグネシア・クロム質れんがが焼成帯においては長い期間使用され、セメントキルン内の完全なクロムフリー化の障壁となっていた。しかしながら、マグネシア・スピネル質れんがをベースとして、セメント成分であるカルシアに対する侵食抵抗性を向上させるためにアルミナ成分を抑えるとともに、微量添加剤の組み合わせ等によってコーティング付着性を向上する改良が続けられてきた。このようなマグネシア・スピネル質れんがの品質特性例を表3に示す。また、近年では廃プラスチック等の燃料代替廃棄物の使用が増加傾向にあり、バーナー燃焼の不安定化や廃棄物の着地燃焼等により局所的な熱負荷の増大や雰囲気の変動等がみられ、焼成帯のコーティングは以前と比較して安定して付着し難い炉内条件となってきた。このような時代背景もあり、マグネシア・スピネル質れんがのコーティング付着技術は進歩を遂げ、現在では極少数のキルンの焼成帯の一部においてマグネシア・クロム質れんがの使用を残すのみであり、ほとんどのキルンにおいてクロムフリー化を達成することができている。国内セメントキルンの完全なクロムフリー化は近い将来に達成されるものと期待する。

実炉において最もコーティング付着性に優れると評

表3 焼成帯 マグネシア・スピネルれんがの品質特性例

	マグネシア・スピネルれんが	
	C	D
見掛気孔率 (%)	14.8	16.4
かさ比重	3.01	2.94
圧縮強さ (MPa)	45	60
曲げ強さ (MPa) 1200℃	5.1	5.0
化学成分 (mass%)		
CaO	0.8	1.1
SiO ₂	0.2	0.6
Al ₂ O ₃	8.5	10.7
Fe ₂ O ₃	0.2	0.5
MgO	89.0	86.7

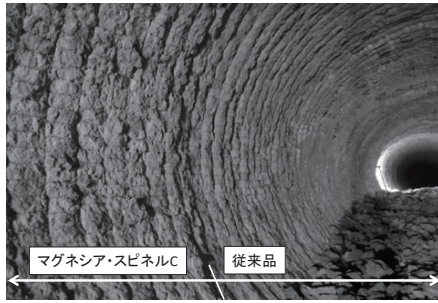


図6 マグネシア・スピネルれんがCの実炉使用状況

価されているマグネシア・スピネル質れんがCを実炉の焼成帯において使用した後のロータリーキルン内のれんが稼働面の状況を図6に示す。マグネシア・スピネル質れんがCは周囲の材質と比較して残厚が厚いことがわかったとともに、剥離等の発生頻度が低い、もしくは剥離が発生しても剥離厚みが薄く抑制されていることがわかる。従来、コーティング付着性に富む材質はキルン休転時のコーティング解体の際に、コーティングとれんがが強固に結合しているため、コーティング解体時の機械的応力によって厚い剥離を生じることが一般的であった。特に本現象はコーティング付着性に富むマグネシア・クロム質れんがで顕著にみられる現象であり、マグネシア・クロム質れんがの使用は操業中は残厚が厚く保たれているものの、キルンの休転時のコーティング解体を経ることで残厚が減少してしまうという問題を抱えていた。マグネシア・スピネル質れんがCはコーティング付着性に富むだけでなく、セメント液相成分を稼働面近傍に留めるように含有する微量成分を制御しているとともに、組織が強固になるように設計されているため、コーティング解体時に剥離発生頻度の抑制と剥離厚みを抑制することを達成している^{3),4)}。

4.4 冷却帯

冷却帯は、焼成帯で焼結されたクリンカーが2次空気により冷却され、強固な固形物となるゾーンとなる。セメントの液相や外来成分が耐火物へ与える影響は少なくなり、コーティングの付着も条件によっては付着しない、付着しても付着厚さが減少する傾向となる。このため、主としてクリンカーによる熱間摩耗や機械的応力による損耗が主因となる。外来成分との反応による損耗の影響が小さいため、れんがに含まれる微量成分に関しては、ある一定の範囲までは許容される一方、クリンカー摩耗に耐えるために耐火物の強度、とりわけ熱間での強度が最も重要な品質となる。このようなマグネシア・スピネル質れんがの品質特性例を表4に示す。

マグネシア・スピネル質れんがEは冷却帯専用と

表4 冷却帯 マグネシア・スピネルれんがの品質特性例

	マグネシア・スピネルれんが	
	E	F
見掛気孔率 (%)	15.8	16.3
かさ比重	2.96	2.94
圧縮強さ (MPa)	60	58
曲げ強さ (MPa) 1200℃	8.0	6.5
化学成分 (mass%)		
CaO	0.6	0.8
SiO ₂	0.2	0.3
Al ₂ O ₃	15.3	13.1
Fe ₂ O ₃	0.3	0.3
MgO	83.2	84.8

して開発されており、微量成分を多く含む一方で1200℃の熱間強度に優れる特性がある⁵⁾。

5. まとめ

セメントキルンにおける各ゾーンでの損傷状況と炉内状況に適応してきた耐火物の特性について報告した。

日本のセメント産業は、セメントの生産量が減少する一方で、廃棄物・副産物の使用量は増大基調にあるとともに、処理物の内容も、より処理が難しいものに変化しつつある。今後も技術開発、革新にともなって、セメントキルンで使用される廃棄物・副産物は多様化することが予想され、耐火物への影響がさらに増大する可能性がある。セメントキルンを取り巻く環境変化、それにともなう操業条件の変化を注意深く観察し、使用条件に適応した内張り耐火物を提供できるよう、努力し続けることが耐火物メーカーの責任であると考えている。

文 献

- 1) セメント協会 HP (<http://www.jcassoc.or.jp/>).
- 2) 戸田 雅, 藤井実香子, 大野 誠, 尾関文仁, 耐火物, 70, 360-365 (2018).
- 3) 大野 誠, 吉川尚吾, 梶田吉晴, 水野好朗, 耐火物, 66, 464-470 (2014).
- 4) M. Ohno, S. Yoshikawa, H. Toda, M. Fujii, H. Chiba and F. Ozeki, Proceedings of UNITECR'2017 88-91 (2017).
- 5) 吉川尚吾, 藤井実香子, 千葉 仁, 徳永浩三, 梶田吉晴, 耐火物, 67, 156 (2015).

筆者紹介



戸田 雅 (とだ ひとし)

2010年岐阜大学機能材料工学科卒業後、同年美濃窯業(株)に入社。技術研究所にて、塩基性れんがの開発、改良のみならず、アルミナ質、アルミナ-クロム質、不定形耐火物など耐火物全般の研究開発を行っている。

【連絡先】 〒475-0027 愛知県半田市亀崎北浦町1-46 美濃窯業(株)技術研究所

E-mail: h-toda@mino-ceramic.co.jp