

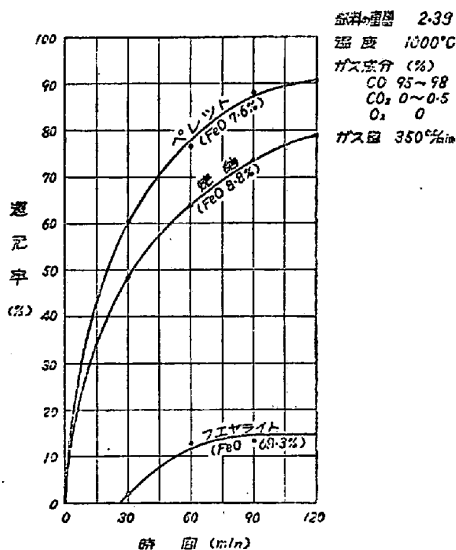
第 2 表 砂鐵のペレットと焼結との性質

(壓縮強度及び比重を除いては
焼結試料の大きさは 20~40mm)

種 別	焼 結	ペレット
落下強度(%) :	74.0	99.0
潰裂 ^ノ (%)	70.95	90.08
壓縮 ^ノ (kg/cm ²)	29.6	39.0
磨耗 ^ノ (%)	71.0	91.0
見掛比重	2.42	2.63
眞 比 重	3.99	4.50
氣孔率(%)	39.4	41.5
容積重(t/m ³)	1.57	2.26

氣爐は磁製管の上端を閉ぢ、更に小磁製管を挿入してガスを導入した。

實驗結果の一例は第 2 圖に描ける如くであり、圖中フェライトの試料は FeC₂O₄·2H₂O と SiO₂ 粉末との當量混合物を磁製坩堝に採り、眞空中で加熱熔融して造つたものである。



第 2 圖 ペレットと焼結との還元曲線例



(手前の倒れてゐるのは凡て焼結、後方は凡てペレット)

第 3 圖 ゼーゲル錘法に依るペレットと焼結の軟化試験

(7) 軟化度

試験はゼーゲル錘法に依り、錘の寸法は高さ 30mm、下底邊 7mm、上底邊 3mm の二等邊三角形とした。ペレット及び焼結の粉碎試料に各々 CuCl の粉末を等量配合して成形後之をシャモット粘土を入れた磁製ポート中に立て、10°C/min の速度でエレマ電氣爐で加熱した。

試験の状態は第 3 圖にスケッチした通りである。

IV. 考 察

上述の如く熔鐵爐原料として具備すべき性質についてペレットと焼結とを比較したが、ペレットの方が勝れている。

殊に製造に際し、砂鐵單味に於いては返粉量がペレットの 12% に對し、焼結は 52.2% の多きに達して成品の歩留りは著しく劣るのである。最近のスエーデンの工業用グリナワルト焼結 (Fe₃O₄ 16.57%, Fe₂O₃ 60.43% SiO₂ 6.14%, Al₂O₃ 1.30%, CaO 10.20%) に於いては返粉量は 22% と稱している。

熔鐵爐原料として落下、潰裂、壓縮、磨耗、氣孔率等の性質の優秀なことは當然に必要であるが、容積重の大きいことが爐の出銑能力に及ぼす影響は大きいので、ペレットの特徴の一つもこの點にあると思われる。

還元率は技術の進歩につれ酸化度の高い焼結の製造も可能となり、我々の通常作業に於いても歩留りを問題外にすれば、砂鐵單味で FeO 7% 程度のものも得られる。只ペレットは成品の還元率にバラツキがないのが強味である。

熔鐵爐のシャットで原料が急速に軟化すれば、下方からのガスの滲透が悪くなるので操業に困難を來し、引いては燃料比が高む傾向があるが、試験結果に見る如くペレットは軟化度が高い。

V. 結 言

ペレットは焼結と比較して、その性質が熔鐵爐原料として劣る點は全くなく、特に次の利點を有する。

- (1) 物理的強度が大
 - (2) 容積重が大きい爲出銑能力を増加
 - (3) 酸化度が高い爲還元率が良好
 - (4) 軟化度が高い爲操業が容易
- 尙、成品の歩留りの大きいことが特徴とされる。

(48) 鐵鑛石の酸化度、還元率及び被還元性に就て

日本鋼管 K.K. 川崎製鐵所、技術研究所

工〇佐々木 茂 氏
工 安 達 春 雄

鐵鑛石類の酸化鐵の状態を示すのに一般に酸化度が用いられ、又還元された程度を示すのに還元率を以つて表示する。この酸化度及び還元率の計算法は從來より研究

者によつて相異なる場合があり、殊に還元率の場合では還元實驗を如何なる方法で行うかという相違からいろいろの求め方、例えば、還元排ガス成分の分析値から算出する方法、或は還元後の試料を分析しその酸化鐵の狀態變化、或は又酸素減少率、重量減少率等から還元率を算出し求める方法等が行われることは周知の事である。斯様に計算法なり表示法なりが相異なる場合も多いために還元實驗結果を相互に對照比較しようとする際に不便を感じることもあり、又著しく酸化度の低い燒結鐵の如き試料と酸化度の高い他の試料の被還元性を比較する場合に單に兩者の還元率を比較するのみでは充分に良否を判定し難い場合にも往々遭遇する。各種の計算法によつて算出される酸化度、還元率の持つ意味と相互間の相異點或は相互間に存在する關係を明瞭としておくことは必要なことであるとの考えから兩者に關して先づ検討し、各計算法間の差異を明らかとし、最も妥當であり普遍性ありと考えられる計算式と表示法を決めた。又、還元實驗に際して被還元性、還元率に影響を及ぼす因子として、試料の粒度、還元用 CO ガス流速、固體炭素の混合割合、還元時間等をあげうるが、これ等の影響程度に就いて検討した。且つ又この實驗結果に基いて CO による被還元性と粒度及び CO 流速との關係、被還元性に及ぼす CO 流速及び還元時間兩者の相乗積の作用等に關して考察した。

I. 酸化度及び還元率の計算法

1. 酸化度の計算式

鐵礦石の酸化鐵の酸素及鐵の化合程度を指示するのが酸化度であるが、その計算式には例えば W. Feldmann の報文 (St. u. Ei, 1951, Nr, 13, 21, Juni, S, 669~673) 中に記載されている式を初め、從來より大石、石部 (鐵と鋼, 17, 昭 6, 4 月) その他の諸氏によつて採用されている式等がある。

Feldmann の計算法は、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 及 FeO 等の酸素對鐵の含有比を考えに入れて、 Fe_2O_3 —モル中の O_2 量と Fe 量との比を 1 とおき、試料各酸化鐵モルの O_2 量及 Fe 量の比を除した百分率を以つて表示する式である。一方大石、石部氏等の計算法は、試料中の Fe_2O_3 モルを Fe_2O_3 及び FeO モルの加算した値で除した百分率を以つて表示するものである。前者の酸化度を x_1 (及び x_2)、後者の場合を x_3 とおき、 $a = \%Fe_2O_3$ 、 $b = \%Fe_3O_4$ 、 $C = \%FeO$ とおけば、各計算式は (1)、(2)、(3) の各式となる。一般に分析結果として得られるのは FeO と Fe_2O_3 のみであり、(1) 式で $b=0$ であり、

$c/a=p$ とおいて (2) 式となる。(1) と (2) 式は同一式である。

$$x_1 = \frac{a \cdot 0.300 + b \cdot 0.276 + c \cdot 0.222}{a \cdot 0.700 + b \cdot 0.724 + c \cdot 0.778} \times 100, \dots (1)$$

$$x_2 = \frac{0.300 + p \cdot 0.222}{0.700 + p \cdot 0.778} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

$$x_3 = \frac{a \cdot 71.84}{a \cdot 71.84 + c \cdot 159.68} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

(1) 及 (3) 兩式による酸化度 x を (FeO/Fe_2O_3) 重量比に對して圖示するに第 1 圖の如くなり、兩式の酸化度間には相當大きな相異のあることが判る。(3) 式では FeO の酸化度を 0% と見做しているもので、酸化度の高い試料のみを對象とする際に酸化度の數値上の差異を大きな幅で表示できる便宜があるが、(1) 式に對比して稍普遍性を缺く。

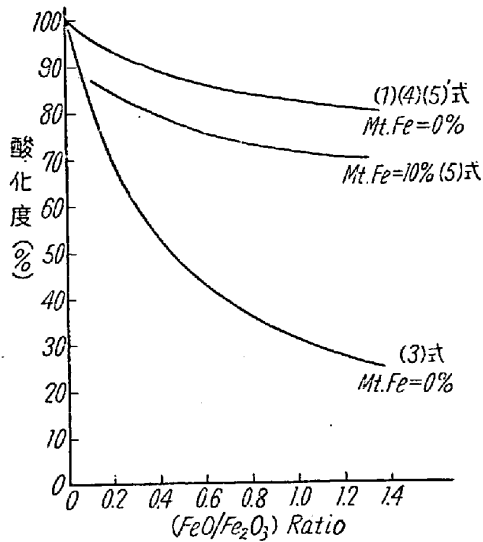
著者等は、Feldmann の考え方と類似する考え方、即ち試料の $T.Fe$ ($d\%$ とおく) が Fe_2O_3 としてもつ O_2 量に對する試料中の實際の Fe_2O_3 及び FeO モル中の兩 O_2 量の和の百分率を以て酸化度を表示する方法で (4) 式の計算式をたてた。 $d = a \cdot 0.700 + c \cdot 0.778$ 、 $0.300/0.700 = 0.428$ である。故に (4) 式は (1) 及び (2) 式と全く同一式である。

$$x_4 = \frac{a \cdot \frac{48}{160} + c \cdot \frac{16}{72}}{d \cdot \frac{160}{112} + \frac{48}{160}} \times 100 = \frac{(a \cdot 0.300 + c \cdot 0.222)}{(d \cdot 0.428)} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

以上の各式は、試料に $M.Fe$ を含まない場合であり、 $M.Fe$ を含むものゝ酸化度は求め得ない。著者等は Fe_2O_3 が還元されて減少する酸素重量の割合から求める還元率を基として $M.Fe$ を含む試料の酸化度 (x_5) を算出できる計算式 (5) をたてた：

$$x_5 = \frac{(c \cdot 0.778 \times 0.666 + a \cdot 0.700)}{(e + c \cdot 0.778 + a \cdot 0.700)} \times 100 = \frac{(c \cdot 0.518 + a \cdot 0.700)}{(e + c \cdot 0.778 + a \cdot 0.700)} \times 100 \dots \dots (5)$$

(5) 式に於いて e は $M.Fe$ であり、 $e=0\%$ とおけば (5) 式は (1) 及 (4) 兩式と同一式となり、第 1 圖の Feldmann の曲線と合致する。 $M.Fe$ を含む場合には $M.Fe$ 含量によつて曲線が下方に偏り、例えば $M.Fe=10\%$ の場合で第 1 圖の如くなる。



第1圖 各酸化度計算式により求める酸化度と (FeO/Fe₂O₃)重量比との關係

2. 還元率の計算法及表示法

こゝでは問題を限定するために、還元實驗前後の試料の分析による M.Fe, FeO, Fe₂O₃ 等の化學成分變化から求める場合のみについて考えてゆくことにする。

(a): 還元前後の T.Fe, M.Fe, Fe'' 及 Fe''' の變化から求める場合

還元實驗前後の試料 T.Fe, M.Fe, FeO, Fe₂O₃ 及 Fe₂O₃% を夫々 d と d', e と e', c と c', b と b'. a と a' とおき, MFe, Fe'', Fe''' の變化割合から還元率 R₁ を求めると (6) 式となり, R₁ は還元實驗に於ける還元反應のみによる眞の還元率を表わす計算式となる。第2項は還元前状態を示す。

$$R_1 = \frac{(e' + c' \cdot 0.259)}{d'} \times 100 - \frac{(e + c \cdot 0.259)}{d} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

$$(d' = (e' + c' \cdot 0.778 + a' \cdot 0.700),$$

$$d = (e + c \cdot 0.778 + a \cdot 0.700),$$

一般に試料には M.Fe が含まれないのが普通であり、この場合には e=0 とおけばよい。

(6) 式の第2項を 0 とおけば、還元實驗前の酸化鐵の状態と還元反應によつて持ち來たされた状態の兩者を包含する見掛上の還元率 R_{1A} を表わす計算式となる。酸化度 100% の試料では R₁ は R_{1A} と同等値となるが、然らざる場合には R₁ と R_{1A} とは同等とならず、(100-酸化度) だけ小さい數値となる。100% となることはない。

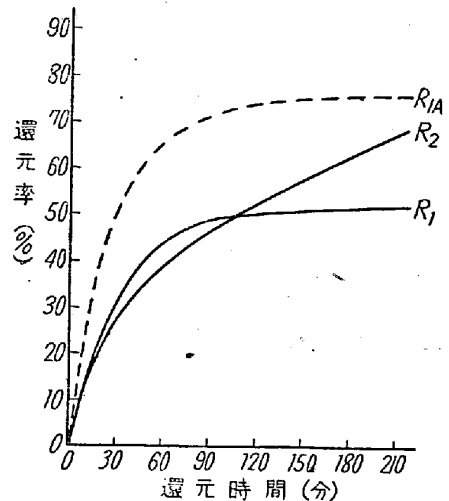
(b): 還元前後の酸素量の變化から求める場合

還元實驗前後試料中の酸素量の變化から還元率が求められるが、一般的な計算式は (7) 式の如くである。

$$R_2 = \left[1 - \frac{(a' \cdot 0.300 + c \cdot 0.222)}{(a \cdot 0.300 + c \cdot 0.222)} \cdot \frac{d}{d'} \right] \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

試料の化學分析値から R₂ を算出することは前同様である。還元率 R₂ と Fe₂O₃-M.Fe 及酸化度との關係圖に於いて、酸化度 100% の場合を表わす直線に R₁ は平行な直線群となるのに對して、R₂ は還元率 100% に酸化度の如何に拘わらずすべて集束する直線群となる。即ち R₂ 還元率は酸化度 100% の場合を除き、還元反應による還元率の値に還元實驗前試料の酸化鐵状態が加算された數値として表わされ、その加算程度は還元進行の終期に至るに従つて大きくなる。眞及見掛の兩還元率 R₁ と R_{1A} とも相異し、被還元性難易を嚴密に判定したい場合にはこの數値のみでは従つて充分でない場合をも生ずることが豫想される。

以上の各計算式を實際の還元實驗結果に適用して R₁, R_{1A}, R₂ を對照比較したが、試料の酸化度が高い場合には左程大きな差異も認められないが、酸化度が低い場合に第2圖の如く3者間に可成りの差異を認めることを明瞭にすることができた。著者等は、被還元性の難易を判定するには、R₂ よりも R₁ を主に用い、R_{1A} を参考とするのが最良の方法であるということを確認することを得た。



第2圖 酸化度 76.64 の試料の R₁, R_{1A}, R₂ 値及び被還元性狀

II. 被還元性と粒度, CO ガス流速, コークス混合量及び還元時間との關係

1. 粒度:

酸化度 99.94% の印度ゴア鐵及び 94.76% のネヴァタ・ラブロック鐵を供試料とし、CO 流速 100c.c./min 及コークス 30%、還元時間 60 分間、1000°C で被還元性に及ぼす粒度の影響を調べた。粒度は、8~12Mesh (平均径 1.70mm)、12~32Mesh (同 0.70mm)、32~48Mesh (同 0.40mm)、48Mesh 以下 (同 0.29mm 以下) の 4 種。粒度の細かなほど被還元性は良いが、0.4mm 以下で増進率が高く、それ以上では稍ゆるやかな増進率を示す。CO ガス還元よりもコークス還元の場合の方が粒度の及ぼす影響が大きい。

2. CO ガス流速:

粒度 12~32 及び <48 Mesh、還元温度 1000°C、還元時間 60 分間一定とし、CO 流速 50~300c.c./min 範囲にわたり被還元性に及ぼす流速の影響を調べた。流速の増加とともに還元率は漸次に高まり、100c.c./min で 45~50% が 300c.c./min で 70~75% と高まる。

3. コークス混合量:

還元温度 1000°C、還元時間 60 分間、粒度を一定としコークス混合量を 10~50% 範囲に變えて還元率を調べたが、コークス混合量約 30% の条件で最高を示した。

4. 還元時間:

還元温度 1000°C、CO ガス流速 300c.c./min、粒度 <48 Mesh、コークス混合量 30% 等の条件を一定とし、ラブロック鐵を供試して還元時間 30~240 分間範囲について実験した。CO 還元率は 90 分までは時間の増加とともに急激に大となり R_1 約 85% に達する。コークス還元率は 30 分間で R_1 約 84% に達する。粒度 12~32 Mesh の場合に R_1 約 50% で <48 Mesh の場合に比べて低い。

(49) 各種コークス及び炭素材の熱膨脹係數とその温度依存性について

東海電極製造 K.K. 田ノ浦工場

山口哲夫

要 旨

精度より炭素材用の熱膨脹係數測定装置を組立て、各種コークス及び炭素材の平均熱膨脹係數 α_m を測定した。

品種により α_m に大きな差があるばかりでなく、異方性を持つたものの中には負の α_m を示すものが観測さ

れた。次に此等の試片についてその温度依存性を 20°C より 600°C 附近まで調べた。此の程度範囲で α_m は何れも温度の一次式で表わされ此の温度依存係數 b は石油及びピッチコークス系原料の場合、原料塊形成品黒鉛化前後の區別なく一定の 0.0018×10^{-6} である事が判った。

I. 緒 言

製鋼爐での高負荷短時間熔解技術が進歩するにつれ、電氣製鋼爐用人造黒鉛電極には益々耐熱衝撃性が要求せられるようになった。人造黒鉛は高温に於けるかゝる熱衝撃に最も大きな抵抗を有しているが、此でもその材質以上の負荷が與えられると、主として猛烈なアークによる加熱で電極に局部的な熱膨脹を來し此の熱應力の爲に電極に龜裂が入り又は剥脱して所謂スポーリングなる現象を起すに至る。耐熱衝撃性については、耐火煉瓦についての考えを炭素材に適用した植田博士の説¹⁾ 高温の電極を爐から引出した場合に於ける熱應力を扱つた報文²⁾ 等があり、耐熱衝撃性を増加せしむる方法として電極の α の低下が強調せられる様になつた。既に米國に於いても電極メーカーは電極の α をカタログに掲げている次第である³⁾。併し炭素原料及び炭素材の α としては、從來種々の測定者によりまちまちの値が發表されているのみであり⁴⁾ 而も測定温度範囲が違つていて、此等の比較に必要な α の温度依存性として黒鉛化の前後、違つた原料或は異方性を持つた物について役立て得る様な文献は見當らない。かゝる事情に臨み本研究に着手せるものである。

II. 熱膨脹係數 α の測定装置及び試片

値が小さいこと、長い試片の得難いことの爲に炭素材 α の正確な測定は容易でない。筆者は本田一佐藤式膨脹計に似た構造のものを組立て改良を加えて測定に供した。焼成品とは 1300°C 1hr 以上の熱処理を受けた試片で黒鉛化品とは電極黒鉛化爐で 2 千數百度の温度に加熱黒鉛化されているものである。

III. (室温より 200°C までの平均熱膨脹係數 α_m)

測定値を次の表に示す。測定精度は $\pm 0.7\%$ である。此の中で層狀ピッチコークスとあるのはピッチが炭化の際引伸されて層狀になつたものである。表を見て次のことが判る。即ち黒鉛化の困難な原料である製司コークスの α は容易である。石油及びピッチコークスの 3 倍も大