

も軟化が促進される。

2. 870°C の如き比較的低温の反覆加熱ではセメントは黒鉛化するよりも寧ろ球状化による軟化が行われ高力な可鍛鑄鐵となり易い。

3. 反覆加熱の温度が更に高くなるに従つて球状化するセメントは見られなくなつて黒鉛化が増加する。

4. 異常な高温での長時間加熱ではセメントは

粗大な片状の黒鉛に分解し易いが反覆加熱によればかかる高温加熱でも片状となり難いので強靱な可鍛鑄鐵が比較的短時間の處理によつても得られる。

5. 白鑄鐵を急速に加熱すると緩徐なる加熱によるよりも其の軟化が急速で強靱な性質の可鍛鑄鐵となり易い。(昭和 27 年 10 月寄稿)

コークス試料調製時に於ける粉碎器具よりの混入鐵分について

岩 橋 俊 勝*・川 畑 勇*・畠 山 勇*

(昭和 25 年春季講演大會にて講演)

ON THE IRON INTRODUCED FROM APPARATUS ON CRUSHING THE COKE SAMPLE

Toshikatsu Iwahashi, Isamu Karahata & Isamu Hatakeyama

Synopsis:

A contamination which occurs during the process of grinding coke as a result of abrasion of the grinding due to the hardness of coke in property is fairly well known, but despite this, no satisfactory and rapid method has been recommended for practical use up to now. Monthly average result of Fe_2O_3 in the ash of lump coke was higher by about three percent than in the ash of coal charged into coke-ovens. After the authors made several investigations, they found that iron came into the sample as a contamination from the crushing apparatus by hard motion of grinding.

The authors reached the conclusion that the use of an agate-mortar was the most ideal method, but was not suitable for daily practice as the process took long time. At the authors works, the sample obtained was crushed on "backing board". The use of magnet for the removal of such contamination was almost satisfactory but needed a troublesome procedure and wasted part of the sample.

Therefore, grinding of coke by a pounding method gave the minimum error and was found to be the most recommendable.

I. 緒 言

従来鑄鐵製又は硬鋼製の粉碎器具中で分析試料を調製する際、多少の不純物が混入すると云う事に就いて一般に化學分析の當事者はよく知つているが、その確然たる報告がなされていない。

當所に於ては毎日分析試料として採取及調製するコークス製造用装入炭に對する高爐用コークスが、第1表に示す如く月間平均の灰中分析結果に第二酸化鐵として2乃至5%の増量となつている。又其の他の成分にも幾分の相違點が見られる事から、之が試料採取の相違、試料調製過程の相違、高爐用コークスの全コークスに對す

る歩留、其の他の條件に原因ありとしても尙原炭を同様とする装入炭と其のコークスは、最終的な灰化物成分に近似値が得られるべきであるとの觀點から、試料調製時に混入する不純物に對する種々なる検討を試みた。

不純物は極く少量をもつて混入する爲に、簡単な灰分定量上に於ては其の大部分のものは分析上の一般的な許容差内に入つているが、常に増加(プラスエラー)或は減少(マイナスエラー)の一方を示すものに就ては、許容差内なる少量値であつても、分析上の問題としては補正を施すべきか或は改良が爲されるべきである。

* 富士製鐵株式會社釜石製鐵所檢定課

第1表 月平均灰中分析の比較表

品名	成分 月別	Fe ₂ O ₃ (%)					S. 24.
		3	4	5	6	7	8
コークス爐装入炭		10.40	10.57	11.14	12.14	10.49	9.69
高爐装入塊コークス		13.33	14.09	14.97	14.42	14.61	13.79
増量		2.93	3.52	3.83	2.28	4.12	4.10

第2表 坩堝コークス化試験

種別 成分%	装入炭 装原	焼成コークス					
		400°C/1hr	600°C/1hr	800°C/1hr	1050°C/1hr	1050°C/4hr	1050°C/8hr
灰中 Fe ₂ O ₃	8.73	8.73	8.73	8.73	8.73	8.73	8.73

最近の海外文献中に J. H. Johns の粉碎機より磨滅に依る不純物がコークス試料への混入に依り、實驗室に於て定量せる試料中の燐含有量は、石炭中の燐含有量及コークス得量よりの計算値より高い事を発見しており (Fuel in Science and Practice, 1944, Vol 23, Mar.-Apr. p 40~41), 亦 E. B. Sandell の石英、長石等の硬物質の試料調製にプラットナー型の硬鋼製乳鉢を使用し、20 メッシュ下程度に粉碎し、鐵分として 55ppm から 280ppm の混入を見た事が報告されてある (Industrial and Engineering Chemistry Anal, Ed, Vol. 19, No. 9, 1947, p 652~653). 随つて當所に於ける我々が使用するところの人工的なコークス試料の調製時に粉碎器具より混入する不純物に對し検討した結果をこゝに報告する。

II. 基礎實驗

A. 坩堝コークス化試験

コークスは装入炭から最終に灰化物となる其の中間生成物なる故、兩者の灰化物成分は一致すべきであるとの観点から第1表に示したコークス灰中分析に於ける鐵分のプラスエラーが、試料調製中に混入する不純物のみに依るか或はコークス焼成間に影響あるものか、亦其の他の原因に依るものか不明であつたので、これに對し實驗室に於ける坩堝コークス化試験を実施した。

試料は装入炭を 60 メッシュ下に調製し原炭の一部を直接灰化し、殘部を 30 乃至 40g 宛蓋付坩堝に數個を取り、溫度變化に依る場合と焼成時間の延長に依る場合とのコークス化を行い、固塊となりたるコークスを磁製乳鉢にて注意して粉碎し灰化したる後その各々の灰中鐵分を定量し比較した。其の結果は第2表に示す如く完全

一致し、實驗室的コークス化試験は時間及溫度變化に依る焼成中の影響は見られなかつた。

B. 罐燒コークス化試験

次いで實際コークス爐に於て約 20hr を所要し焼成せられるコークスの實質も同様に變化無いかどうかを罐燒コークスに依り行つた。

第1回は装入原炭を約 40kg 採取し、破碎せずに摺拌後二等分し一個を原炭試料とし、他の一個を罐燒コークス化せしめ、コークス試料は燒罐の酸化鐵混入に對し注意を拂い、清掃せる潰裂試験器に掛け粒度別篩分し歩留を檢した後、各個別に之を鐵板上 4 メッシュに叩碎したる後二等分し、一個を初め磁製乳鉢にて細粉し更に瑪瑙乳鉢に依り約 100 メッシュ粉に仕上げ、他の一個を鐵板上にて約 100 メッシュ粉に磨碎した。個々の分析結果はマグネット使用の項に後述する事とし、その平均値は第

第3表 罐燒コークス化試験

種別 成分	装入原炭	焼成コークス	
		瑪瑙調製	鐵板磨碎
炭中 Ash %	—	13.11	13.42
灰中 Fe ₂ O ₃ %	7.59	10.01	12.76

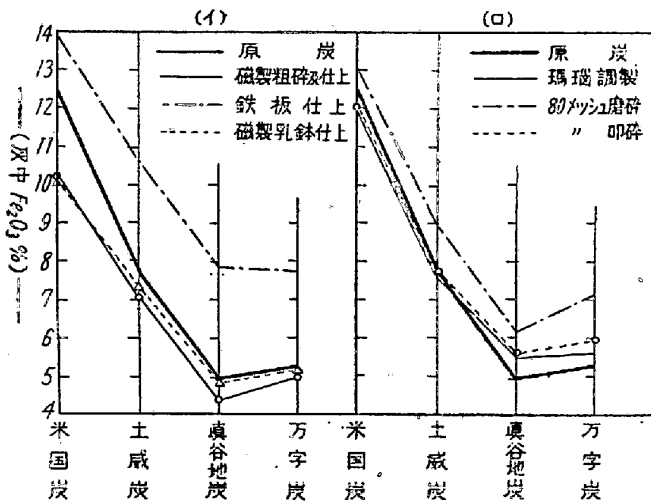
3表に示す如く罐燒コークスの瑪瑙調製と鐵板磨碎には、炭中 Ash % 及灰中 Fe₂O₃ % 共に後者がプラスエラーを出しているのは明らかであるが、装入原炭との比較に於て先の坩堝コークス化試験に對し、豫期せざる差を出した事は、採取せる装入炭は各種の石炭を配合したものであり、原炭そのまゝの粒度なる爲に試料の各部が均一性を欠き、更に潰裂試験の如き中間操作を加えた事等が影響したと考えられる。

次いで試料の量及粒度を縮少して單味の石炭に就て第

2回の罐燒試験を實施した。

試料は米國炭、土威炭、眞谷地炭、萬字炭の4種を10kg宛採取し、單味のまゝロールクラッシャーにて約3mm粉に破碎し攪拌後二等分し、一個を原炭試料とし、他の一個を薄鐵板にて製作したる罐に入れ、コークス爐にて同時に罐燒化せしめた。

燒成コークス試料の粉碎は初め鐵板上を避け堅木板を用い4メッシュ下に粗碎し、之を二等分し一個は磁製乳鉢にて仕上げ、他の一個は鐵板上磨碎仕上げを行つた。更に堅木板破碎の初めに各コークスの一部を採取し、磁製乳鉢中に於て困難なる粗碎と仕上調製を行つた。その結果を第1圖中の(イ)に示す。亦、試料縮分段階に於て棄却される部分を集め、20メッシュ迄叩碎した後瑪瑙仕上げ、80メッシュ下磨碎及80メッシュ下叩碎仕上げ等をし原炭と比較した結果を第1圖中の(ロ)に示す。



第1圖 原炭と罐燒コークス調製比較 (第2回罐燒試験)

更にコークス試料粗碎の爲に使用せる堅木板からの影響が考えられるので材質分析を行いその結果を第4表に

第4表 堅木板の材質

成分	灰中		
	Ash(%)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (%)
掃(タモ)	0.37	14.88	16.21 3.90

示す。堅木板の材質から灰中成分 Fe₂O₃ % に及ぼす影響は僅少であることが知られる。

第2回の試験結果は原炭に對しコークスの磨碎仕上げ試料は、第1圖(イ)に於ては1.39~2.91%の高値を示し、同圖(ロ)では0.47~1.88%の高値を示しており、粉碎器具よりの鐵分混入がプラスエラーとして確然とし、一方叩碎仕上げ試料は瑪瑙仕上げ試料に非常に近い値を示している事も明確となつた。

然し乍ら試料の調製上に大なる注意を拂つたにも拘わらず、磁製及瑪瑙乳鉢仕上げ試料の原炭に對する未だ増減を示す事は、初め罐燒試料として3mm粉の粒度に調製したる試料に於ても、尙完全に均一性なるかを疑われるので、特に本試験中最大誤差を出した米國炭に就いて、3mm粉原炭保存試料から充分攪拌混合した後、網の目法に依り4個の灰化試料を取り検討した。その結果は第5表3mm粉試料のバラッキとして示してある如く、3mm粉試料の各部分は均一性を欠いている。特に米國炭

第5表 3mm粉試料のバラッキ

成分	灰中 Fe ₂ O ₃ %			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
炭種				
米國炭	12.39	10.33	13.01	14.16

の灰分量は低いので、灰化物成分は擴大された値となり斯様な結果が示される。随つて均一試料とするには尙粒度を微粉化する必要がある。

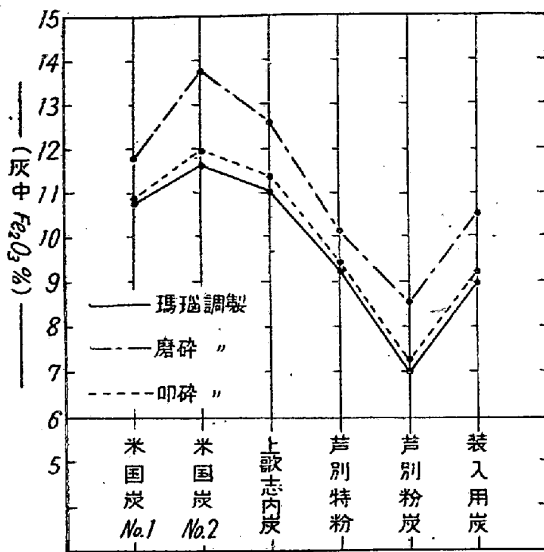
次いで後述するD項のコークス試料調製時に於ける灰分の誤差範囲を確認した後、第3回罐燒コークス化試験を實施し、供試料は米國炭 No. 1 及 No. 2, 大夕張炭, 砂川炭, 上歌志内炭, 芦別特粉炭, 芦別粉炭, 装入用炭の8種に就き各々單味石炭の4kgをロールクラッシャーにて60メッシュ下粉となし、充分攪拌混合後二等分し一個を原炭試料とし、他の一個は罐燒コークス化せしめた。その中の夕張炭, 砂川炭はコークス燒成後押出の際に破損し、残る6種は各單味別に燒成されたコークス試料の全部を20メッシュ下に叩碎し良く攪拌混合し、これより一部灰化試料を採取し、更に80メッシュを通過するまで叩碎と磨碎に依る二個の試料を調製し、之等を原炭と比較検討した。原炭の分析結果は第6表に示

第6表 罐燒試験原炭の分析結果

成分	炭種					
	米炭1	米炭2	上歌志内	芦別特粉	芦別粉	装入炭
灰中 Fe ₂ O ₃ %	10.72	11.62	11.01	9.27	6.97	8.95

し、燒成コークスの分析結果は第2圖の調製條件に依る灰中成分の變化として示す。

第6表及第2圖に示す如く原炭の Fe₂O₃ % に對し燒成コークスの20メッシュ迄叩碎し瑪瑙仕上げしたる結果は完全なる一致を見た。亦80メッシュ下迄鐵製粉碎板上にて磨碎した結果は炭中 Fe₂O₃ として1%以上の大きなプラスエラーを示し、一方叩碎に依り同じ程度に細粉化した場合は0.3%内外の近似性を示した。



第2圖 調製條件に依る灰中成分の變化
(各種炭罐燒コークス化後の灰中 Fe_2O_3 %)

C. 塊, 中, 粉コークス中の總鐵分の分布状態

本試験は装入炭がコークス燒成後に於て、高爐用コークスの外、中、粉コークスが篩別せられ他の用途に廻送せられる爲、第1表に示される月平均分析結果の比較に入らない部分として、全コークスに對する如何程の影響を與えるやに就き検討したものである。

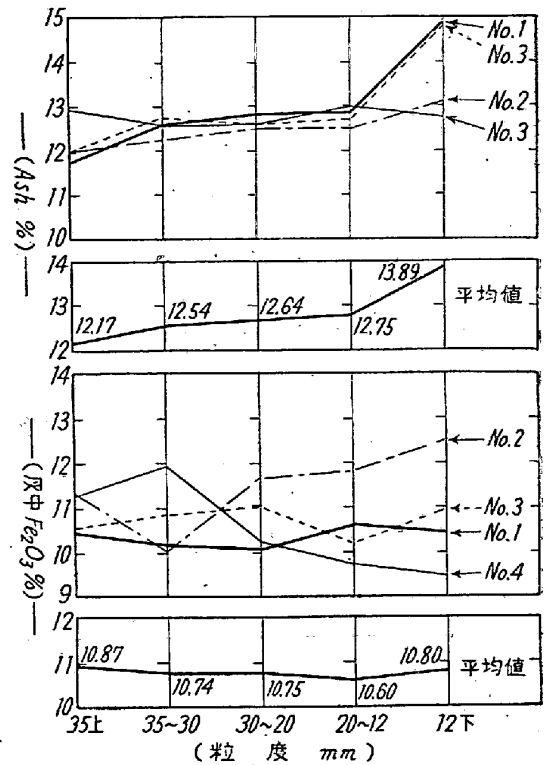
試料の採取及調製は連續4日間高爐装入前のコークス篩分機に採取品を配置し、同時採取を行い、各粒度別の平均試料とし20メッシュ下粉に叩碎し調製後灰化試料を分割し、更に80メッシュ下粉に叩碎調製したる試料を灰分量に供した。各粒度別コークスの月間平均歩留は第7表に示す如く高爐用コークスは91.2%の歩留となつてゐる。

第7表 各コークスの歩留

種別	高爐用コークス		中撰コークス	粉コークス	
粒度 mm	35以上	35~30	30~20	20~12	12以下
歩留 %	91.2		1.5	7.3	

4日間に採取せられた試料の灰分量結果は採取日別とその平均値を第3圖中の Ash % として示し、灰中分析結果を第3圖中に灰中 Fe_2O_3 % として示した。

圖示する如く Ash % に於て 12mm 以下の粉コークスは一般に高いけれども、灰中 Fe_2O_3 % は一定の傾向を示していない。この少數の試験からコークス中の鐵分分布状態に對する斷定は出來ないが、假に塊と粉の最高差を3%と見ても歩留90%以上を占める塊コークスに對する影響は0.3%以上にはならない。此の點から第1

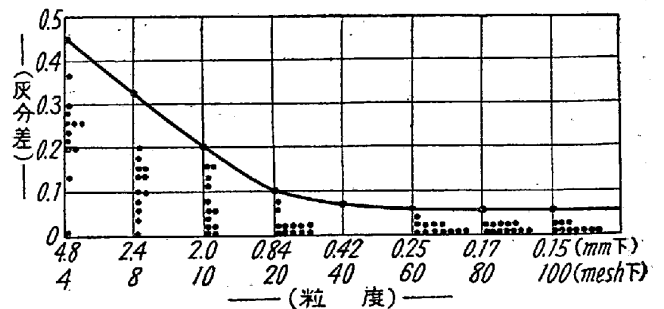


第3圖 粒度別コークス

表のコークス高%に及ぼす中、粉コークスに依る影響は少量である。

D. コークス試料調製時の粒度に依る Ash % 誤差範圍

毎日採取せられる高爐用コークスの試料調製段階に於て、二等分に依り縮分せられる試料の兩方を棄却せず、最終試料を叩碎に依り調製し十數回の灰分量を行った。



第4圖 經驗曲線に依る Ash % 誤差範圍
(高爐用コークス(灰分範圍 10~15%)
の各粒度に於ける灰分差のバラッキ)

本實驗結果から最低灰分をベース(0點)とし最高灰分との差を打點し、點示された最大誤差を結び、第4圖の經驗曲線に依る Ash % 誤差範圍として現出せしめた。

通常的分析試料を調製する際には此の經驗曲線内で誤差がある事を認め、且つ均一なる試料とするには少くと

も 20 メッシュ以下に調製すべきである。之は簡單なる灰分定量に依つて行つたもので、嚴密に B の罐燒試験に於ける誤差の原因を解明する爲には灰中 Fe_2O_3 % の検討を必要とするが、然し或る粒度に於て縮分せる試料が如何程の誤差を持つているか、又如何なる粒度に於て誤差の少い均一試料となるかは、此の検討が指針している。

これにより 4 メッシュ附近で分割せられる試料の各部分は 0.5% 程度の増減があり、大部分は JES 法及び ASTM 法等に規定せられてある灰分許容差内に入つてゐるが、最も均一な試料を必要とすれば 20 メッシュ以下に調製した粉試料を用いなければならない。

III. マグネット使用に依る混入鐵分除去

A. 第 1 回マグネットに依る鐵粉除去試験

コークス試料を鐵製粉碎板上にて磨碎調製しマグネットを使用し金屬鐵粉を除去し 14 回の比較を行つた。その分析結果を第 8 表に總括して示す。マグネットに依る

第 8 表 マグネットに依る除去量

14 回 比較 試験	最高	最低	平均
磨碎調製コークス Ash %	11.95	11.15	11.90
同上マグネット使用	11.52	11.04	11.67
減 量	0.43	0.11	0.23

除去量は、最高 0.43% から最低 0.11% で 14 回の平均は 0.23% である。

次いで瑪瑙乳鉢に依る調製試料と磨碎調製試料との比較も行つた。試料は 20 メッシュ迄鐵製粉碎板上にて叩碎したる後二等分し一個を瑪瑙に依り、他の一個は磨碎調製に依り 14 回の比較を行つた。その結果を第 9 表

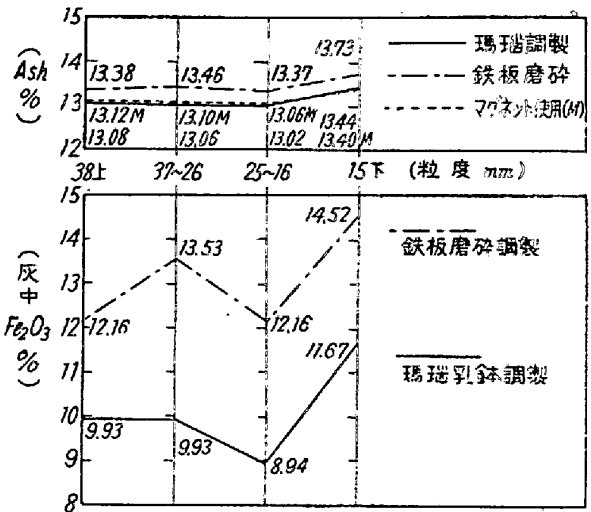
第 9 表 磨碎と瑪瑙調製の差

14 回 比較 試験	最高	最低	平均
磨碎調製コークス Ash %	12.89	11.62	12.42
瑪瑙	12.44	11.46	12.15
減 量	0.45	0.16	0.27

に總括して示す。磨碎調製と瑪瑙調製の比較は、最高 0.45% から最低 0.16% で 14 回の平均は 0.27% の差を示している。

B. 第 2 回マグネット使用試験

試料は第 1 回罐燒コークス化試験に於ける篩分された各粒度別から、Ash % と灰中 Fe_2O_3 % を分析し比較を行つた。

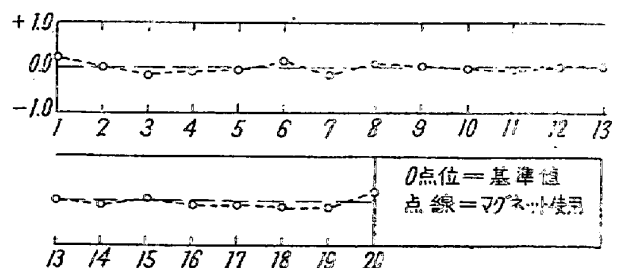


第 5 圖 第 2 回マグネット使用に依る比較 (第 1 回罐燒コークスに就て)

第 5 圖に示す如く Ash % 比較は瑪瑙調製とマグネットを使用し鐵粉を除去した結果は 0.04% の少ない誤差であり、磨碎調製とこの兩者の間には約 0.3% の誤差が見られた。随つて灰中 Fe_2O_3 % の分析は瑪瑙と磨碎の二者に就て比較し第 5 圖中に並べて示した。灰中分析結果は擴大せられ、 Fe_2O_3 % として 2.23 から 3.60 の誤差を現出した。

C. 第 3 回叩碎調製にマグネット併用試験

第 3 回の罐燒コークス化試験検討中に、叩碎に依る 80 メッシュ下調製試料は瑪瑙調製及び原炭試料に對し、灰中 Fe_2O_3 % として近似値を示しているところから、毎日採取する高爐用コークス試料を叩碎調製し、更にマグネットに依り金屬鐵粉の除去操作を加えるなら、基準値に一致するであろうとの觀點に立ち、高爐用コークス試料を 20 メッシュ迄叩碎し充分攪拌混合したる後二等分し、一個を 20 メッシュ粒度のまま注意して灰化し、他の一個は 80 メッシュ下迄叩碎後マグネットを併用し、鐵粉を充分除去して灰化し比較試験を 20 回行つた。その結果を第 6 圖に示す。



第 6 圖 叩碎調製にマグネット併用 (灰中 Fe_2O_3 % 差のバラッキ)

叩碎調製にマグネットを併用した場合は第 4 圖に示す

如く、少量のバラッキはあるが非常に近似した値を得、且平均値に於ける誤差は非常に少なくよい結果を得た。

IV. 叩碎調製と磨碎調製

A. 灰分の相違に就て

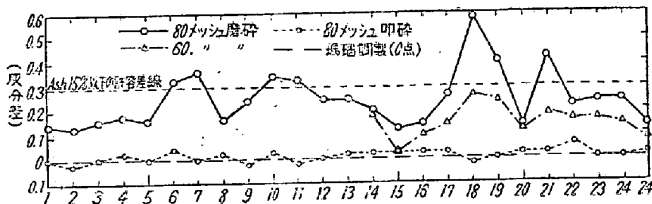
a) 第1回叩碎調製と磨碎調製の灰分比較

日常の高爐用ークスを對照としてサンプリングレ、同一試料を 20 メッシュ下で二等分し、叩碎と磨碎の兩者に依り 80 メッシュ下に調製し 10 回の比較を行つた。兩者の調製には同一粒度迄細粉化する事に特に留意して行つたのであるが、最高 0.42% から最低 0.12% の差を出し誤差は一定でなく高低がある。

b) 第2回瑪瑙、叩碎及び磨碎調製の灰分比較

第1回に續いてークス試料を 20 メッシュ下迄叩碎したる後二等分し、一個を瑪瑙調製して基準試料とし、他を更に二等分として第1回と同様に調製し 25 回比較した。

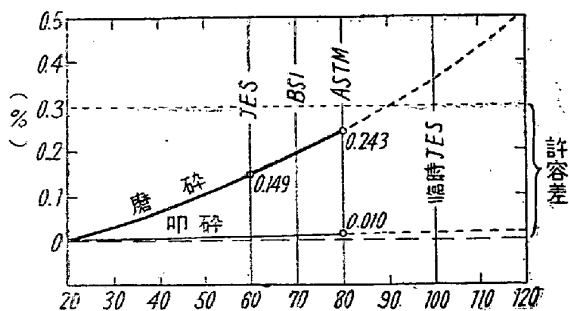
後半の 12 回は試料を四等分し、60メッシュ下の磨碎試験を加えて行つた。その結果は第7圖の灰分に影響する不純物量として示す如くである。



第7圖 灰分に影響する不純物量
瑪瑙調製を標準(0點)とした磨碎及叩碎調製の比較

比較は瑪瑙調製の基準試料結果をベース(0點)とし、叩碎調製の結果はベースに添つて微かに増減しているのに対し、磨碎調製の結果は第1回と同様に非常にバラッキのあるプラスエラーを示した。随つて誤差の少ない灰分定量としては、叩碎調製された試料で行つても差支えない。

c) 試料の細粉化に伴う灰分上昇率



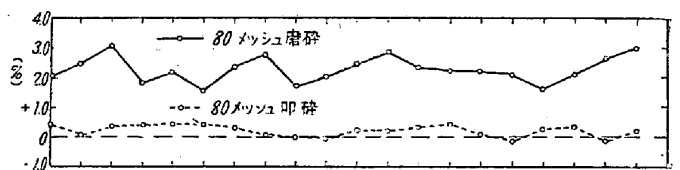
第8圖 試料細粉化に伴う不純物混入の傾向
(Ash % 差)

第2回の灰分比較試験から各平均値を出し、その上昇率及び傾向を推定すれば第8圖に示す如く、叩碎調製は JES 法の 60 メッシュ、BSI 法の 70 メッシュ及び ASTM 法の 80 メッシュに於て 0.01% 以下の極めて少量の増加となり、更に臨時 JES 法の 100 メッシュ以下に細粉化するも、傾向は殆んど問題にならない程少量である。

一方磨碎調製は 60 メッシュで 0.149 及び 80 メッシュでは 0.243 の上昇率があり、平均値としては 80 メッシュ迄は 0.3% (Ash 含有量 15% 以下の場合) の許容差内であるが、臨時 JES 法の 100 メッシュ下とした場合は超過する傾向が見られる。第 25 回の比較試験中に於て 7 回も許容外に飛び出している事實から、磨碎調製された試料は信頼出来ない事が認められる。

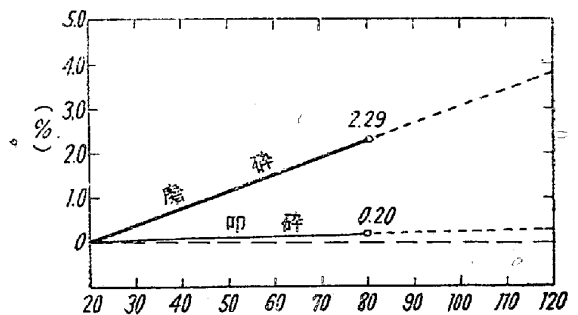
B. 灰中第二酸化鐵の相違に就て

A の灰分比較試験に於けると同様に試料調製し灰化したる後、灰中 Fe_2O_3 % を 20 回定量し比較を行つた。結果は第9圖の灰中 Fe_2O_3 % に影響する不純物量として示す。



第9圖 灰中 Fe_2O_3 % に影響する不純物量

又、試料の細粉化に伴う上昇率を第10圖に示す。



第10圖 試料細粉化に伴う不純物混入の傾向
(灰中 Fe_2O_3 % 差)

灰中分析結果は基礎實驗の第3回罐燒ークス化試験(第2圖參照)と同様に叩碎調製した試料は 0.23% の少量なるのに対し、磨碎調製は約 10 倍量の 2.21% の大きな増量を示した。

V. 結論

本検討はークスの試料調製に於て、粉碎器具より混入する不純物が灰分に對し何程の影響を及ぼしたかを、各標準法の試料細粉化の規格と照合して之を明らかに

し、又粉砕器具の材質が灰中分析結果に於ける主成分としての第二酸化鐵量として擴大せられ、その大きな相違の原因を把握する事を得た。

更に種々なる検討過程から不明な點を解消し、分析値決定上に於ける重大な基礎事項として、全ての分析試料の調製操作に注意を喚起した。

対策としては試料調製に於て磨砕を行うことや分析結果より一律なる補正值を定めて控除する方法は妥當でないと思ひ、嚴密なる正確度の要求せられる場合は瑪瑙調

製が最も安定な方法であり、又マグネットを用いて混入鐵粉の除去を施す方法も誤差を僅少とし得るが、これ等は多くの試料を調製する上に於て、所要時間及び勞力の點から困難視される。

随つて本検討に於て叩碎調製は誤差が極めて少なく、通常分析に安定なる近似値を與えた事實から、コークス試料調製上に薦めるものである。

(昭和 27 年 10 月寄稿)

中子の粘結劑に關する研究 (I)

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

三ヶ島秀雄*・成富弘明**

RESEARCH ON CORE SAND BINDERS (I)

Hideo Mikashima, Dr. Eng. and Hiroaki Naridomi

Synopsis:

Nowaday, some kinds of oil, resins and corn flours et al. are used as core sand binders to obtain desired properties of the core. But these core have weak strength in green sand state.

The authers have studied how to strengthen the green sand as well as the baked sand and to improve the permeability.

The results were as follows:

1. The strength of the baked sand in compression and bond test was excellent when dextlin, linseed oil and novolack were added each alone to the sand. The strength of green sand was greatly improved by adding rubber chloride, dextlin and novolack.

In the case that two or more kinds of binders were mixed with the sand, high strength was obtained when novolack, resin or dextlin was added in combination with 4% of linseed oil, and excellent strength was obtained when 2% of linseed oil, 2% of novolack, 1% of resin and 1% of dextlin were added to the sand.

2. Permeability of the baked sand has opposite inclination to the strength. Resin, vernish, pitch and novolack decreased the permeability of the sand in this order, but those values of permeability showed good results when baked at 200~250°C.

The addition of two or more kinds of binders decreased permeability not so greatly. Compression strain was maximum at the baking temperature of 200~250°C.

I. 緒 言

中子に添加せられる粘結劑としては一般に粘土が用いられているが、鑄造製品の砂落しに多大の勞力を要する缺陷がある。之の改善策として油中子が用いられているが、生型強度が弱く成型に多大の困難を感じている。最近では合成樹脂に關する研究も盛んとなり¹⁾²⁾、鑄物砂

管理に眞摯な努力が拂われつゝある。著者等は中子用鑄物砂に關して系統的研究を進めつゝあるが、今回はその第1報としてその概要を報告する。

油中子は之を乾燥又は空氣中に放置すると油自身が收

* 九州工業大學教授、工學博士

** 福岡縣金屬工業試驗所