

— 論 說 —

鐵礦石粉固結體の熱間通氣度とその還元性に及ぼす粒度
氣孔率及び通氣度の影響に就て

(昭和 28 年 4 月本會講演大會にて講演) 中 村 信 夫*

HOT PERMEABILITY OF AGGLOMERATED IRON ORE WITH
REFERENCE TO EFFECT OF GRAIN-SIZE, POROSITY AND
PERMEABILITY ON ITS REDUCIBILITY

Nobuo Nakamura

Synopsis:

The hot permeability of agglomerates of iron ores (pellets, brickets or sinter) was measured. As result of the measurement, it was confirmed that the effect of the component particles was predominant at normal temperature, but it became minimized at 700~800°C by coagulation of particles each other. The correlation between the reducibility versus porosity and permeability was studied. According to the author's investigation, this relation can be summarized the following equation of regression plane:

$$R = -269 \cdot 1S - 8 \cdot 6P - 0 \cdot 3A + 417 \cdot 9$$

Where, R = reductivity, S = diameter of pulverised ore, P = porosity, and A = permeability in normal. At high temperatures, the size of pulverised ore is not so effective for permeability, furthermore the porosity and permeability of the different sizes were in negative correlation.

I. 緒 言

従来の焼結法の企図し得ない利点を有するペレット法に於て、特にペレットの被還元性の優れていることは、G. Sengfelder¹⁾、F.P. Barret²⁾等、或いは筆者等の研究³⁾に於ても十分確認されたところである。これはペレットはもとより、焼結鉄、団鉄に於ても、その還元性を云々する場合、それ等の化学組成に或る程度左右されることは云うまでもないが、組成が殆んど同一の場合、その物理的諸性質に大きく影響されることは周知であり、ペレットの場合は之等の条件が適当に具備されているからである。唯従来物理性を問題にする場合、主として気孔率及び通氣度が第一に採り上げられて来たがこれは一般論としては首肯出来るが、たまたま実験の過程に於て、還元率と通氣度は逆相関にあることを知った。此の事實は、鉄石粉固結体の被還元性を問題とするに際し、従来の技術的知見からすれば背反的な現象である。

従来の常識からすれば、被還元性は気孔率、通氣度共に大なる程大であり、粒度は小なる程還元性は大であると云うのが普通である。最近 F. Wüst 等⁴⁾も高炉に於ける鉄鉱石の還元速度に影響を及ぼすものは、化学的特

性よりも物理的性質、特にガス透過性と、多孔性であると結論している。茲に之等現象の背後に尙本質的に問題とすべき特性があることを予想したのである。我々が粉状鉄鉱石を以て焼結鉄或はペレットを製造せんとする際此の問題は極めて重要な事項であつて、本研究に於ては赤鉄鉄或いは砂鉄を用いて実験を行うと共に、推計論的に偏相関係数、回歸平面の方程式を導いて其の因果関係を明らかにした。

II. 鐵礦石粉固結體の熱間通氣度測定

前述の如く、通氣度はその酸化焙焼、被還元性に大きな影響をもつてであろうことは常識であるが、常温におけるそれは余り意味をなさず、熱間に於ける通氣度の変化が我々の知りたいところである。依つて筆者は粒度分布の異なる砂鉄或はズングン赤鉄鉄を用いて次の実験を行つた。

実験方法：一供試鉄石は第1表の如きもので、これを各粒度群に分別したのであるが、後述の如く、その化学組成は可及的同一のものとした。測定方法は内径40mm長さ71mmの特殊鋼製円筒に1%の水を加えて混練

* 日立製作所安來工場冶金研究所

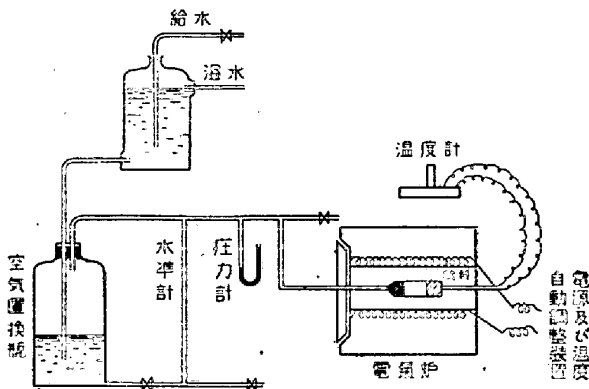
第1表 供試鐵鑛石の組成

銘柄	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P	S	TiO ₂
山陰眞砂々鐵	57.08	26.22	54.13	8.72	1.24	1.82	0.95	0.32	0.023	0.010	1.77
山陰第三紀層砂鐵	56.20	28.10	49.37	7.50	2.34	3.12	3.54	0.51	0.011	0.030	10.90
ズンゲン赤鐵鑛	66.98	10.53	81.84	2.30	0.97	Tr.	4.28	—	0.017	0.065	—

第2表 高温接着剤の成分及び配合

成分 (%)	配合 (%)
ボビン粉	75
木節粘土	25
陶土	60
蠟石シヤモット	20
蛙目粘土(生)	10
長石	5
白珪石(生)	5
アスベスト	9

した試料 100g を容れ 1.3kg/cm³ の軽荷重をかけ 30 分間圧して成型後そのまま試料の長さを測定し、円筒の蓋をして、これを第2表の如き高温気密接着剤に50%の水硝子を混練したものを塗りつけ密封し、更に表面に水硝子を塗って 110°C に5時間乾燥したものを、第1図の如き熱間通気度測定装置に接続して、電気炉の電流を



第1圖 熱間通気度測定装置

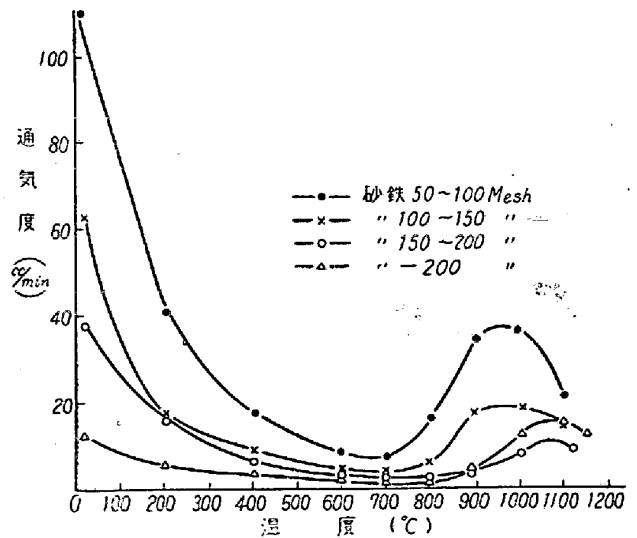
調整して 2°C/min の割合で直線的に温度を上昇せしめ室温より 1100°C まで 100°C 上昇する毎に測定した。その方法は水と置換した空気を電気炉中の試料に送り、この時の水柱の読み (h₀ cm) 及び一定空気量が試料を通過するに要した時間 (T min) を測定し、次式に依つて通気度 (U^{cc}/min.cm².cm) を計算した。(A.F.A. 規格に準拠)

$$U = (V \cdot l / A \cdot h \cdot T) \times (Pt + h/P) \times 273 / (273 + t) \dots \dots \dots (1)$$

茲に、V: 試料を通過する空気量 (cc)

- l: 試料の長さ (cm),
- A: 試料の断面積 (cm²)
- h: 空気の圧力 (g/cm²),
- T: 空気の試料を通過する時間 (min)
- Pt: 測定時の大気圧 (g/cm²)
- P: 標準大気圧 (g/cm²)
- t: 測定時の温度 (°C)
- l: 試料の長さ (cm)

実験結果: 一砂鉄単一粒度の場合、試料は第1表の眞砂々鉄を用い、これを 50~100 mesh に分別した後粉砕し再度 50~100, 100~150, 150~200, -200 の4段階に篩別した。従つて単一粒度と云つてもある分布をもつている。今、此の4種類の試料に依る測定結果を示すと第2図の通りであつて、圧力計の読みは 1.5~32cm



第2圖 砂鉄単一粒度の熱間通気度比較曲線

の間に変化し、これに伴い補正計算通気度も 2~100cc, min.cm².cm と変化している。先づ常温に於ける通気度は小粒になるに従つて悪くなつて居る。その理由について考察するに、単位時間内に粒子間を通過する空気量 (Q) は次式⁽²⁾によつて変化するものである。

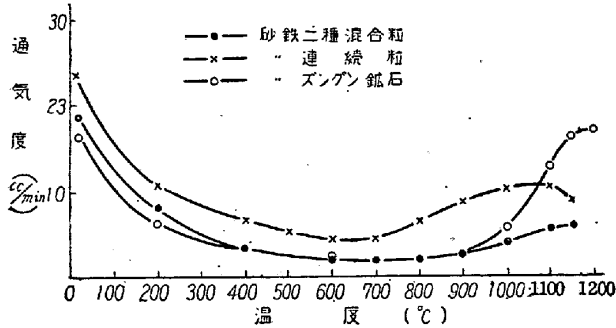
$$Q = K(\sqrt{2} Pt \cdot A \cdot d^2 / 2\pi l)(\sqrt{3} / 3 - \pi/4)^2 \dots \dots (2)$$

即ち、粒子が小さくなり、試料の長さが長くなる程 Q は小となり、粒子の直径 d の減少に対してはその自乗に

比例して小さくなる事が判る。これが高温に移行するに従つて粒径の差異は減少し、700°C 附近でその差最も少く通氣度も小となり、以下曲線は鉍種に依つて乱れて高温側に移行する。この事は第3図のズングン赤鉄鉍

通氣度はそれ程大きな影響を持たないことが予想される。

III. 還元率に及ぼす通氣度、氣孔率及び粒度の影響



第3圖 多種粒混合砂鐵とズングン鐵石團鐵の熱間通氣度比較曲線

の場合他にも云えることである。これ等の傾向を分析してみると次の事が云える。即ち 600~700°C 附近までは結合水の分離による内部蒸氣圧の上昇の為と同時に、容器中の試料を一個の固体と考えた場合、その密度と温度との間には次の関係がある。質量を m 、体積を V_0 、密度 ρ_0 なる物体が温度 t °C の上昇により体積 V 、密度 ρ になつたとすれば、 $m = V_0 \rho$ 然るに $V = V_0(1 + \beta t)$ (但し β は体膨脹率) であり且つ質量は不変として $V_0 \rho_0 = V \rho = V_0(1 + \beta t) \rho$ 、又 $m = V \rho$ 、 $V_0 \rho_0 = V \rho$ 故に

$$\rho = \rho_0 / (1 + \beta t) \dots \dots \dots (3)$$

即ち、温度が昇れば密度は小となる事は明らかであつて、通氣阻害は首肯出来る。又同時に空氣の粘性係数の増大も当然考えねばならない。尙筆者の熱膨脹試験によると 700~800°C より粒子相互の凝縮が始まり、為に通氣度は多少回復するが軟化に従つて又低下する。本実験の結果知ることは、ペレット等の固結体が熱ガス中にある場合は、上述の如く通風抵抗の増大の為、ペレット筒々の内部へのガスの滲透は妨げられ、比較的抵抗の少ない周辺間隙を曲折して通過する。従つてその化学的变化に対してそのものを構成する鉍石粒子の粒度に基因する

1) 実験試料の調製: 一試料として第1表の低品位第三紀層砂鐵を用いた。これをまづ 60~100 mesh にその主要部分を選別した。これを鉄乳鉍で或る程度粉碎して再度磁選し附着して混入している脈石部分を可能な限り分離した。此の砂鐵を標準篩 60~270 mesh の間8段階に篩別し、各々の群につき写真法により平均粒度を測定すると共に化学分析を行つた。その結果は第3表に示す如く、各試料共極めて近似した品位を持つことを得た。

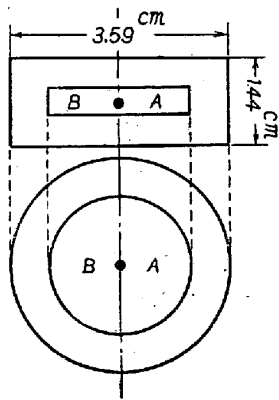
2) 通氣度の測定: 一通氣度は、粒度による差の甚だしい常温のそれを採ることとした。第3表の No.1~8 の試料各 80g 宛採り、之を全く前記の方法と同様に、先づ 950°C に 30 分空氣を通じつゝ加熱し、之を炉冷した。後冷却収縮の爲円筒と試料の間に間隙が生じたところに粒度とパラフィンの加熱混練物を充填し、再び常温通氣度を測定した。その結果は粒度の最も大きい No.1 で 40.5cc/min.cm².cm であり No.8 では 1.3cc/min.cm².cm に減少する。

3) 氣孔率の測定: 一此の場合、試料は上記通氣度測定試料を用いた。該試料の中心部に円筒状のものを削り出しパラフィン塗布により見掛比重を、然る後その中心部の約 1gr を次の還元率測定用に取り出し、他は粉碎してピクノメーターによつて真比重を測定した。今各試料の採取位置を示すと第4図の通りである。B 図全体は氣孔率の測定試料であり、A の黒点部は還元率測定試料である。測定の結果は後述の如く、鉍石の粒度が小さくなるに従つて氣孔率は大となることを知つた。

4) 還元率の測定: 一此の目的に供した試料は、前述の如く円筒形焙焼試料の中心 A 部の 1gr の球状試料を使用した。尙還元前の試料の分析は A 部近接の部分で粉砕

第3表 供試粒度別試料の化學組成

No.	目 篩	平均粒径 (mm)	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
1	60~80	0.213	55.88	31.41	44.95	3.51	3.44	0.83	2.10	10.88
2	80~100	0.164	56.22	31.38	45.14	3.40	3.52	0.85	2.20	10.92
3	100~120	0.138	56.01	31.72	44.80	3.42	3.50	0.82	2.22	10.71
4	120~150	0.113	56.66	32.40	44.66	3.21	3.00	0.83	2.45	10.82
5	150~170	0.093	56.13	31.22	45.52	3.39	3.49	0.85	2.31	10.59
6	170~200	0.081	56.44	31.10	45.78	3.19	3.24	0.81	2.35	10.72
7	200~250	0.068	55.98	31.50	45.00	3.41	3.19	0.84	2.44	10.35
8	250~270	0.052	56.11	31.33	45.38	3.21	3.00	0.80	2.72	10.14



第4圖 氣孔率及び還元率測定試料採取圖

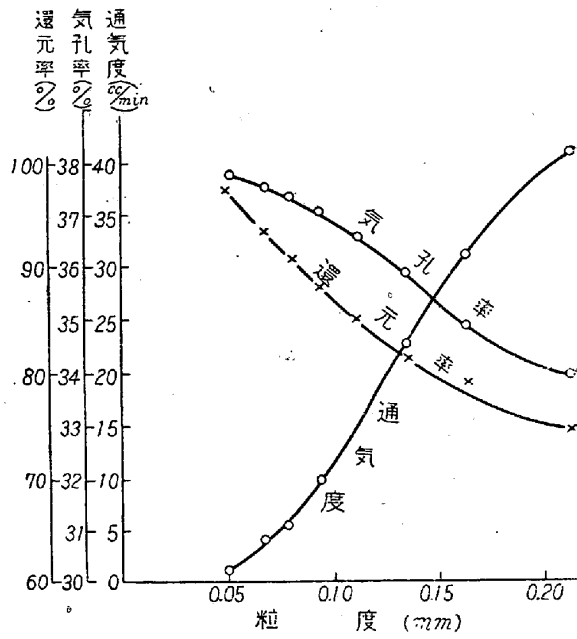
第4表 還元率測定試料

No.	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃
1	55.78	12.96	64.87
2	56.00	12.38	65.83
3	55.94	12.01	66.58
4	55.78	11.52	66.90
5	55.82	11.14	67.37
6	55.55	10.37	67.42
7	55.69	10.12	67.68
8	55.75	9.81	68.75

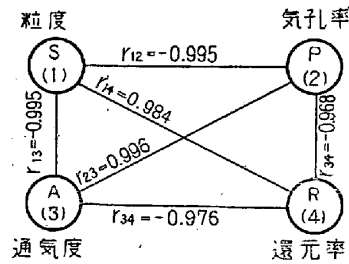
して試験に供した。分析結果は第4表の如く二価三価の鉄分は多少変動している。従つて還元率には粒度、氣孔率及び通氣度の影響以外に酸化度の影響も入つて来るが此の程度のもつは一応無視しても差支えないものとしたが念の爲後述の如く検討は行つた。測定はシリカバランスを用いて行つた。今念の爲に此の装置を概説すると、石英製 65 回巻、感度 55mm/gr のスプリングバランスの下に 0.4mmφ の石英線を下げ、その下端に直径 10 mm 深さ 6mm の薄肉の白金板を敷いて、此の上に秤量試料を載せた。之をシリット電気炉中の石英管の中に吊り下げ、精製された N₂ 瓦斯中 950°C に達した時、蟻酸+濃硫酸反応によつて得た CO 瓦斯を濃 H₂SO₄, CaCl₂, 600°C 加熱 Cu, 固体 KOH, ピロガロールアンモニア液, CaCl₂, P₂O₅ によつて十二分に清浄し流量計を徑て反応管に送入した。送入量は 95cc/min である。

5) 結果の考察

以上の如く可能な限り精密な実験より得られた Data を綜括して、敢て二元図に機械的に図示すると第5圖の通りとなつた。即ち、還元率に対して粒度、通氣度は負相関にあり、氣孔率のみ正相関にあることは、現象としては極めて明瞭な事実である。茲に不可解なのは通氣度との大きな逆相関であり、これを全相関係数にまとめて



第5圖 粒度、通氣度、氣孔率及び還元率の關係



第6圖 粒度、通氣度、氣孔率及び還元率の全相関圖

図示すると第6圖の如く、各因子間の相関度は極めて大である。然し此の近接した数字より、又全相関係数そのもの性格より未だ結論を得ることは出来ない。即ち一般に全相関係数は生の事実を表わすのみであり、眞の因果關係は偏相関係数其他の統計的手段に依らねば解明することの出来ないことは周知であり、依つて先づ前記測定結果より偏相関係数を導入した。一般に $X_i = ax_2 + bx_3 + \dots + nx_{n+k}$ に於ける x_i と x_j の間の全相関係数を r_{ij} (茲に $ij=1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n$) とするとき、 x_i と x_j の偏相関係数は

$$r_{ij} \cdot 12 \cdot \dots \cdot n = -R_{ij} / \sqrt{R_{ii} \cdot R_{jj}} \dots \dots \dots (4)$$

によつて与えられる。茲に R_{ij} は r_{ij} の余因数である。

計算の結果は a) $r_{41 \cdot 23} = -R_{41} / \sqrt{R_{44} R_{11}} = -0.783^*$

b) $r_{42 \cdot 13} = -R_{42} / \sqrt{R_{44} R_{22}} = -0.658$

c) $r_{43 \cdot 12} = -R_{43} / \sqrt{R_{44} R_{33}} = -0.319$

試料数少々少ないが今これを F 分布表⁶⁾に依つて危険率 $\alpha = 0.05$ に於ける有意差検定を行うと、a) のみ有意であり、従つて粒度は還元率を左右する最も大きな因

子として間違いないと思われる。次に、還元率に対する各因子の影響の度合を定量的に見る為、第6図の符号により、R の S, P 及び A への平面回帰式を求めてみる

と、
全関係数：前述の通り

標本平均値： \bar{S} : 0.115, \bar{P} : 36.4, \bar{A} : 16.2,

\bar{R} : 86.2

標本標準偏差⁷⁾: $\sigma_S=0.05044$, $\sigma_P=1.292$, $\sigma_A=13.14$

$\sigma_R=7.29$

よつて、 $R_4=(R_{41}/R_{44})(\sigma_R/\sigma_S)(S-\bar{S})-R_{42}/R_{44}$

$(\sigma_R/\sigma_P)(P-\bar{P})-(R_{43}/R_{44})(\sigma_R/\sigma_A)(A-\bar{A})+\bar{R}$

即ち、 $R=-269.1S-8.6P-0.3A+417.9\cdots(5)$

となり、各係数はそれぞれ R 即ち還元率に対する影響の量的関係を示唆しているが、これを本実験範囲の各单位に於て計算しても傾向の順序は変わらない。

次に、念の為に、前述の通氣度 (A) の代りに酸化度 (F) を以て代替せしめ、全相関係数、偏相関係数を求め、次で回帰平面の方程式を求めると次式の如くなつた。

$R=-265.39S-5.59P-1.06F+330.10\cdots(6)$

即ち、予想通り；酸化度は此の程度の差異では殆んど影響ないのみならず、氣孔率についても前記同様の関係が成り立ち、粒度還元率の負相関が最も大であることを知るのである。

最後に之等の関係について一般的考察を行うに、

A: 氣孔率大なる固結体、構成粒子の径は a とする。

B: 氣孔率小なる固結体、構成粒子の径は b とする。

今、各種の条件下に於て A, B 両者の還元性比較がどの様な挙動を示すか 4 つの場合について考察するに第 5 表

第 5 表 各種条件下に於ける固結體の還元性に及ぼす因子

No.	構成粒子 a, b の大小	一般條件	A 氣孔率大	還元性の大小	B 氣孔率小
I	a=b	同一粒子徑, 同一重量, 異容積	○	≥	○
II	a=b	同一粒子徑, 異重量	○	>	○
III	a<b	同一容積, 異粒子徑, 同一重量	○	≥	○
IV	a<b	異容積, 異粒子徑, 異重量, 同一容積	○	>	○

に綜括されよう。即ち I の場合は、団銹の場合ならば加圧の力及び時間、ペレットの場合は添加水分、ポーリングドラム装入量、廻轉數、傾斜度等に依つて實際に出来ることは確められて居る⁸⁾ものであつて、A は氣孔率大であつても、二重拋物線則⁹⁾が入り、A, B 何れが還元

性が大かは連断出来ない。II は恰も I の場合の A を削つて出来た様なものであり、此の場合は氣孔率の影響が大きく効いて来るのであらう。III の場合は本報に於ける実験の場合であつて、シリカバランスに於ける場合氣孔率の異なる焙焼体から同一重量を削り出したものであり、従つて供試体そのものゝ粒径が異なり、例え A 構成粒子が小さくとも、此の場合何れの還元性が大であるか予断は許されず、前記統計的考察の如く氣孔率との負相関の場合すらあり得る。IV の場合は恰も III を削つて出来た様なもので、明らかに A の方が還元性は大であるが、此の場合 a>b であつて粒子径の影響もあり、何れが効果大であるか適確に判断出来ない。尙又、II, IV の場合であつても 1200°C 以上の加熱に於ては熔融現象の爲恰もゴムボールの如き中空状となり、氣孔率が大であつても必ずしも還元性が大であるとは云えないのであつて、焼結銹の場合此の現象が現われ易いことは周知の事実である。一般的に云つて通氣度と云い、氣孔率と云い、全て粒度の屬性であつて、これを回帰方程式の上から判断すると次式の如くなる。

$P=-20.12S-10.77A-0.053R+217.8\cdots(7)$

即ち、一義的因子はあくまでも粒度であつて、氣孔率或いは通氣度はその屬性的意味に於て、還元性考察の対象とすることは当然必要である。唯ペレタイジング法、其の場合に於て、予備処理行程上構成粒子が云々出来る場合は、作業管理上その粒度こそ第一に採り上げて検討すべきであり、これは又拡大して焙銹炉そのものゝ装入物粒度の場合についても、通風性との関連に於て考慮すべき重要事項とも考えられる。

IV. 結 言

以上述べたところを綜括すれば次の如くである。

1) 鐵銹石粉固結體の熱間通氣度を測定した。その結果常温に於ては構成粒子の影響が大きい、700°C~800°C に於ては共に接近し極度に低くなること等を確めた。

2) 現象としては、還元率に対し、氣孔率は正相関に粒度、通氣度は負相関にある。

3) 然し本実験に於ては、本質的に次の回帰方程式が成り立つ、 $R=-269.1S-8.6P-0.3A+417.9\cdots(5)$

茲に R: 還元率, S: 構成粒子の粒度, P: 氣孔率,

A: 通氣度

即ち、還元率に対しては粒度が大きな相関度を有し、他は一義的因子ではあり得ない。

4) 以上の因果関係はペレタイジング法等銹石予備処

理法遂行上の重要事項であると同時に、拡張して炉操入物粒度関係にも適合するであらうことを指摘した。

終りに当り、本研究は 26 年度ベントイヂング法工業化試験補助金関係実験に併行して行われたものであり関係各官の御協力と当冶金研究所長小柴博士の御指導のもとに為されたものである。又此の間元東北大学選鉱製錬研究所高橋愛知助教授よりも有益な御助言を頂いた。今これら諸氏に対し深甚なる感謝の意を表する次第である。(昭和 28 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) G. Sengfelder: St. u. Ei. (1950), 70, 18, 767
- 2) E. P. Barret, C. E. Wood: Bureau of Mines Report of Investigation (1950) 4569

- 3) 中村, 木村: 日立安來研報 (未発表) (1950), M-18, 563, 3
- 4) F. Wüst, P. Rütten: Circ. Infor. Tech., (1952) 9, 1, 11 [製鐵技術總覽(1952), 12]
- 5) 日本鑄物協會: 鑄物技術 (1950), 97
- 6) 統計科學研究會: 統計數値表 (1952), 附表
- 7) 一般に S で示されるが, 粒度 (S) との混同を避けた。
- 8) 中村, 佐藤: 鐵鋼協會, 1953 年東京大會にて講演。
- 9) 中村: 未発表論文, 團鐵自身への拋物線則と構成粒子そのものへ該則が成立する。

熔鐵の流動性に關する研究 (I)

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

小 池 與 作*

STUDIES ON THE FLUIDITY OF MOLTEN IRON (I)

Yosaku Koike

Synopsis:

Research on the fluidity or the viscosity of the molten iron is important for the purpose of iron smelting or foundry practice. These measurements are, however, difficult, because they must be carried out at high temperatures.

In these studies the flowing property was measured by the weight which flowed out through the capillary (2.3mm diameter, 15mm length) at the constant pressure of the molten iron. These capillaries were made of pure magnesia. The capacity of the flowability were determined by the time required to let flow out a unit weight of mercury through this capillary at the constant pressure and temperature.

The effect of temperature, composition and degree of deoxidation of the molten iron were observed by various specimens which was melted in a high frequency furnace. The following results were obtained.

Here the time required to let flow out 0.3kg molten pig iron through the capillary was indicated by Z , that was nearly the reciprocal of the fluidity.

(1) The Z - T (temperature of the sample) relations of commonly used pigs were plotted in a almost linear relation and the inclination of curves were nearly similar. In general, the larger the percentage of $[C]+[Si]$ was and the higher the temperature is, so the smaller the value of Z became, when other compositions of pigs were nearly equal. But some specimens show the other different properties. The values of Z were about 7.5~9.5.

* 日本ニッケル株式會社