

て行っているのであつて、特殊な成分のものといわなければならぬ。その上熔銑に対して脱銅剤を使用した場合が報告されている。

本研究は以上硫化物による脱銅に関する諸条件を明らかにすべく行つたものである。

II. 実験方法

試料は普通成分の銑鉄に銅を加えて調整した。試料 200 g を、黒鉛にて内張せる耐火坩堝に入れて、手製の抵抗炉にて溶解し、約 1,300~1,400°C に保持し、脱銅剤を加えて一定時間ほぼ同温に保ち、スイッチを切つてそのまま炉冷した。

III. 実験結果

(1) 硫化曹達の量と脱銅率との関係

脱銅剤として9分子の結晶水を含んだ硫化曹達を使用し、その添加量を変じて脱銅率との関係をしらべた。

(表および図略) その結果は硫化曹達の添加量が減るにしたがい脱銅率も減少する。炭素量は必ずしも飽和状態でなくともかなりの成績を示し。硫化曹達添加量 50% で約 80% の脱銅率を示し、添加量 15% で 50~60% の脱銅率を示している。Mn はいずれの場合もいちじるしく減少しており、Si, P および S に関しては一定したものは見当らない。

(2) 硫酸曹達の量と脱銅率との関係

脱銅剤として無水の硫酸曹達を使用し、これの 1/3 量のコークス粉を混用した。全ての条件をできうる限り前記硫化曹達の場合と合致するようにして、比較するのに便にした。結果は Table 1 のとおりで、硫化曹達の場合との比較を Fig. 1 に示す。すなわち、硫酸曹達の場合も硫化曹達のとときと脱銅に関しては大体同一傾向を示している。本実験の範囲では硫酸曹達の場合添加量の少ない時は硫化曹達の時より好結果を示している。

(3) 保持時間と脱銅率との関係

脱銅剤添加後の保持時間が脱銅に如何に影響するかをしらべるために、反応後 15 分間加熱保温した後、炉中冷却して、5 分間保持のものと比較した。(表および図略) これによると保持時間は脱銅には大した影響がない。

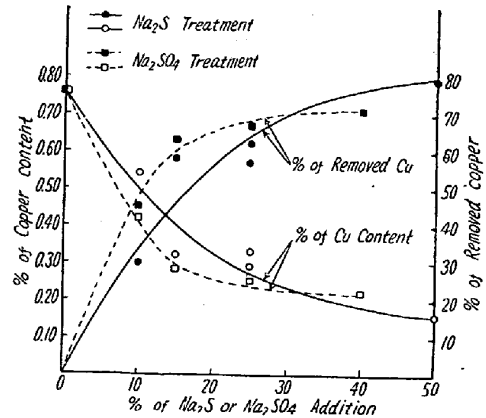


Fig. 1.

(4) 熔銑含有元素と脱銅率との関係

熔銑の含有せる Si, Mn および S の多寡が、それぞれ脱銅におぼす影響をしらべるため、各々の含有量を変じて行つたが、いずれも影響がない。

IV. 総 括

硫化曹達により脱銅を行う場合、銑鉄の炭素量は必ずしも飽和に近いものでなくとも、通常の銑鉄程度で好成績を示す。硫化曹達の使用量は減少するにしたがい脱銅率も低下するが、必要とする脱銅量によつては、かなりの少量にて目的を達することができる。反応後の保持時間は長くしても、脱銅率に関係なく、むしろ硫黄が増加するので短時間で切上げるべきである。珪素、満俺、硫黄の含有量も普通範囲内の変動では、何等脱銅には関係しない。

(40) 高炉煉瓦の熱間特性について (I)

On the Properties at Elevated Temperature of Blast Furnace Brick

T. Hayashi, et alius.

品川白煉瓦, 岡山工場

工 毛利 定男・理〇林 武志

I. 緒 言

耐火煉瓦の熱間の特性試験は、一般にはほとんど実施されていない。わずかに荷重軟化試験, 加熱線変化率の

Table 1. Results of sodium sulphate treatment.

| No. | Analysis of Iron before slag |      |      |       |       |      | % of Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> addition | Analysis of iron after slag |      |      |       |       |      | % of Removed Cu |
|-----|------------------------------|------|------|-------|-------|------|---|-----------------------------|------|------|-------|-------|------|-----------------|
|     | C                            | Si   | Mn   | P     | S     | Cu   |   | C                           | Si   | Mn   | P     | S     | Cu   |                 |
| 9   | 3.38                         | 1.18 | 0.56 | 0.185 | 0.050 | 0.76 | 40  | 3.00                        | 0.12 | tr.  | 0.140 | 0.145 | 0.22 | 71              |
| 12  | "                            | "    | "    | "     | "     | "    | 25  | 2.88                        | 0.06 | 0.02 | 0.148 | 0.220 | 0.25 | 67              |
| 10  | "                            | "    | "    | "     | "     | "    | 15  | 3.14                        | 0.09 | tr.  | 0.174 | 0.228 | 0.28 | 63              |
| 11  | "                            | "    | "    | "     | "     | "    | 10  | 3.48                        | 0.22 | tr.  | 0.174 | 0.222 | 0.42 | 45              |

測定から強度なり異状線変化を連続的に知るに留る。耐火煉瓦の耐用性は一般に考えられている軟化点よりもさらに低い温度における挙動と密接な関係にあることが考えられるものであり、室温における性質のみを以て高温状態の状態を推定することの危険性はすでに各種の場合について痛感される。

高炉煉瓦においてはシャフト上部から炉底煉瓦にいたるまでその受ける損傷条件は極めて多岐にわたり複雑である。単に室温試験のみを以てその材質を吟味し、また管理することは不十分であり、これに加えて実績調査の困難性と相俟つて煉瓦製造上の品質目標なり、その観点

を確立することはとくに難しい。実際にそくした熱間特性試験の必要性が痛感されてきた。筆者等は高炉煉瓦製造研究の一環として粘土質煉瓦の高温性状についての研究を実施した。

今回は代表的輸入高炉煉瓦ならびに国産品数種について熱間曲げ破壊試験ならびに磨耗試験を実施し相互の特性を比較した。

## II. 供 試 煉 瓦

戦後高炉には主として優れた実績を有する外国煉瓦が使用された。この種の煉瓦は形状の正確さ、緻密かつ均等な組織を有する点で、国内耐火煉瓦業者にとって多大

Table 1. Properties at cold state of test bricks.

| Bricks | Refractoriness (SK) | Porosity (%) |           |            | Bulk density | Crushing strength (kg/cm <sup>2</sup> ) | Abrasion volume loss (cc/180mm) cold state* | Air permeability cold state** |
|--------|---------------------|--------------|-----------|------------|--------------|---|---|-------------------------------|
|        |                     | Closed pore  | Open pore | Total pore |              |   |   |                               |
| HW     | 32+                 | 6.4          | 16.2      | 22.6       | 2.16         | 550                                     | 72<br>71.4<br>101.3                         | 6.74<br>5.02                  |
| HI     | 33                  | 6.7          | 14.6      | 21.3       | 2.18         | 580                                     | 63.3  | 4.69<br>3.22                  |
| BF     | 33                  | 3.8          | 17.8      | 21.6       | 2.10         | 288                                     | 870   | 3.91<br>1.91                  |
| DH     | 30+                 | 5.1          | 15.0      | 20.1       | 2.11         | 335                                     | 116   | 3.01<br>3.04                  |
| S-OH   | 33                  | 5.5          | 14.8      | 20.3       | 2.21         | 637                                     | 68  | 1.08<br>2.58                  |
| S-BF   | 33                  | 4.8          | 15.9      | 20.7       | 2.18         | 512                                     | 85  | 1.91<br>2.25                  |

| Bricks | Softening temperature 2% subsidence load 2kg/cm <sup>2</sup> | Thermal expansion (%) |        |        | Beginning point of shrinkage (°C) | Reheating test linear change 1500°C-2 h | Remarks                  |
|--------|--|-----------------------|--------|--------|-----------------------------------|---|--------------------------|
|        |  | 600°C                 | 1000°C | 1300°C |                                   |   |                          |
| HW     | 1462   | 0.30                  | 0.51   | 0.66   | 1400                              | -0.70<br>-0.61<br>-1.01                 | Imported                 |
| HI     | 1419   | 0.22                  | 0.38   | 0.57   | 1420                              | -1.50<br>-0.57                          | "                        |
| BF     | 1374   | 0.35                  | 0.54   | 0.70   | 1420                              | -1.55                                   | "                        |
| DH     | 1330   | 0.24                  | 0.42   | 0.59   | 1410                              | -0.42                                   | "                        |
| S-OH   | 1465   | 0.24                  | 0.41   | 0.66   | 1400                              | -0.40                                   | Domestic (flint clay)    |
| S-BF   | 1460   | 0.39                  | 0.61   | 0.74   | 1400                              | -0.48                                   | Domestic (domestic clay) |

Note; \* Determined by sand blast method.

\*\* Represented in cm<sup>3</sup>/s/cm<sup>2</sup>/cm thickness /cm water pressure.

の教訓を与えた。今回供試煉瓦として輸入煉瓦四種 (HW, HI, BF, DH), 国産品として当社品二種 (S-BF, S-OH) を選定した。こ中 S-BF は国産原料を, S-OH は米国フリントクレーを主体として製造したものである。Table 1 は上記各種煉瓦の主な一般品質試験結果を示す。

### III. 実験結果

#### A: 熱間曲げ破壊強度試験

各煉瓦から  $230 \times 65 \times 65$  mm の試料を採取し, これを炉体下部受台上に取付けた, 二個のナイフエッジ (間隔 180 mm) を有する高礬土質耐火物台上にセットし, これを電動機を以て減速上昇せしめ, 試料の中心を同質の耐火物で造られた加圧ポンチで押圧する。荷重はレバーを介して, 振子を動かしさらにラックピニオンを介して指針を回転指示せしめた。炉は SiC 発熱体 8 本を有し, 自動温度調節装置によつて炉内温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  ないし  $1400^{\circ}\text{C}$  の間を  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  の変動におさえた。試料の中心ならびに端部に Pt-PtRh couple を挿入して, その温度差を  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  以内として所定温度に 30 分保持した後, 加圧測定した。Photo. 1 (省略講演会場掲示) に装置を示した。また Fig. 1 は各煉瓦についての測定結果を示す。

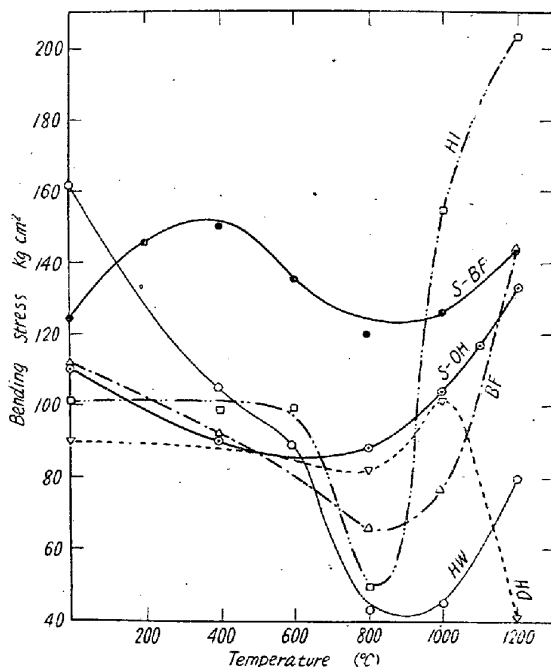


Fig. 1. Comparative results of hot bending test.

熱間曲げ強度は各試料を通じほぼ同様の傾向が観察されつぎのごとく三範囲に区分される。

(1) 室温から  $600^{\circ}\text{C}$  まで, この間の変化は小さく

HWのごとくかなり明瞭な強度の低下を示すものがあるが大體室温強度に近く  $80 \text{ kg/cm}^2$  ないし  $110 \text{ kg/cm}^2$  の範囲にあつた。

(2)  $600^{\circ}\text{C}$  から  $800^{\circ}\text{C}$  まで, この間に急激な強度の低下がみられる  $800^{\circ}\text{C}$  附近において最も強度の弱い値があることを暗示している。

(3)  $800^{\circ}\text{C}$  から  $1200^{\circ}\text{C}$  まで, 各煉瓦に特有の強度増加がみられる。この範囲における強度増大は煉瓦の撓み変形を伴い, 煉瓦組織の“粘り”の発現によることを意味している。とくに DH 煉瓦においては  $1200^{\circ}\text{C}$  において流動変形を生じている。

上記試験において, 国産煉瓦が温度による強度変化がすくなくとくに国産原料を使用した S-BF が最も高い強度を維持していること, ならびに室温で最も高い値を示している HW が  $800^{\circ}\text{C}$  で最低の強度に低下したことが注目される。

#### B: 熱間磨耗試験

高炉シャフト上部においては磨耗が煉瓦損傷の大きな要素となつてゐることが指摘されている。比較的低温度における耐磨耗性が重視される。

とくに設計した縦型の磨耗試験装置によつて, 試験煉瓦自体を相互に廻転磨滅する方法にて, 室温から  $1000^{\circ}\text{C}$  までの減量を求めた。試験体は  $230 \times 40$  mm  $\phi$  の柱状試料を採取し, これを炉内に立て一端を固定し, 他端を炉の中心等温帯に位置せしめた。この上面に相対して, ステンレス製の廻転軸の先端に同一試験煉瓦から採取した  $40$  mm  $\phi$  の円筒型試料を固定し接合せしめた。これに  $1.07 \text{ kg/cm}^2$  の荷重を加へ,  $108 \text{ rev/mn}$  の回転にて磨滅せしめた。

磨耗量は廻転軸上方の水冷筒上部に備えたダイヤルゲージ ( $1/100$  mm) から連続的に長さの変化を読みとつた。

各試料を通じて 60 分連続磨耗した。この時間と減量との関係が直線的でかつ再現性を確認しえたので, この結果から各温度の単位時間の磨耗速度を求めることができた。Fig. 2 は各試料の温度-磨耗速度曲線を示す。

試験結果からつぎの事項が観察された。

(1) 加熱に伴う磨耗の様式によつて二つに区分される。すなわち, 輸入煉瓦 HI, HW, DH 等にみられるごとく, 室温から温度の上昇とともに磨耗量は減少し  $400^{\circ}\text{C}$  ないし  $700^{\circ}\text{C}$  にて最小値を示す group と S-BF, BF ならびに参考として掲げた一般粘土質煉瓦 SS にみられるごとく  $400^{\circ}\text{C}$  ないし  $700^{\circ}\text{C}$  で室温より磨耗速度を増し, さらに  $700^{\circ}\text{C}$  以上で逆に抵抗性を増す

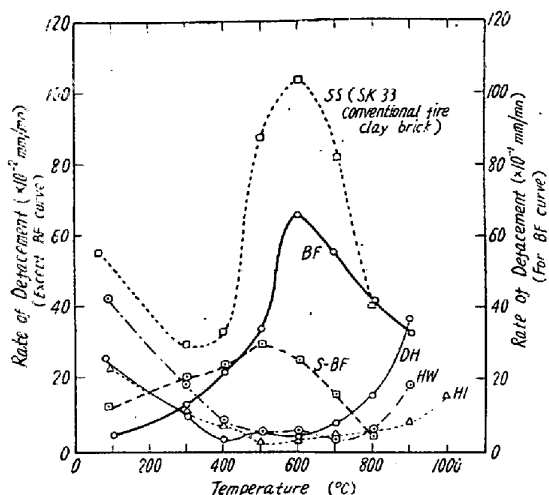


Fig. 2. Comparative results of hot abrasion test.

group とがある。両者全く対照的であり、BF 煉瓦は極端に耐磨耗性の劣る材質であることがわかった。

(2) 凸状曲線を示す後者の group は 600°C 以下にて膨脹率大きく cristobalite の変態膨脹が明瞭にみられる点で共通している。また凹状曲線をなす group では低温度で直線的な膨脹を示し、膨脹率の小さい点で一致している。また一般粘土質煉瓦 S S においては配合しているロー石原料から由来した石英の影響によつて 500°C ないし 600°C でいちじるしく耐磨耗性が劣下されている。

(3) 800°C 以上においては両 group の磨耗速度はようやく接近し近似した値を示すにいたる。これは低融性液相の生成によつてそれぞれ異つた効果を受けていることを示す。

#### IV. 結 語

外国ならびに国産高炉煉瓦 6 種において、熱間の曲げ強度試験ならびに磨耗試験を実施し各煉瓦の高温度の特性を比較した。

1. 今回の試験の結果から熱間の挙動には室温における試験結果とは全く関連性を見出しえないものがあり、この種の試験方法の有効性がわかった。

2. 800°C 以下の性質は室温性質と加熱線変化からある程度の推定が可能であると思われるが、800°C 以上については液相の生成の影響が加わり複雑な挙動を示した。

3. 上記熱間の特性を明らかにするためには、さらに原料ならびに製造の諸条件との関係を研究する必要がある今後の研究にまたねばならない。

### (41) ラテライトの利用に関する研究

(ニッケルの回収について(1))

#### A Study on the Utilization of Laterite

(On the Recovery of Nickel in Laterite)

M. Tanaka.

資源技術試験所 工 田 中 稔

#### 1. 結 言

ラテライトの利用に関する研究として筆者はすでに水素による磁化焙焼また流動層を利用し木炭ガスによる磁化焙焼をおこない報告した。この結果原鉱石中の Fe 品位を高めることができたが Cr, Ni の分離については充分でなかつた。Cr については鉱石の予備処理の際に完全に除去することができなくても製鉄、製鋼過程で除きうることが報告されている。しかし Ni については鉱石予備処理時に回収しない限り到底これを除去回収することは不可能である。したがつて筆者はラテライト中の Ni を回収するための方法として硫酸化焙焼法、還元一アンモニヤ浸出による方法をおこなつた。しかし硫酸化焙焼では磁硫鉄鉱を混合しても、SO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガスによつてもいずれも硫酸化は非常に困難で水による Ni の抽出率は 20~30% 程度にすぎず Fe の溶出も多かつた。これはラテライト中の Ni が単なる酸化物として含有されないで garnierite として存在する NiO が多いためであると考えられる。したがつて硫酸化による Ni の抽出は困難であることがわかつた。ここにおいて還元一アンモニヤ浸出法による Ni の回収をおこなつた。この方法は M. H. Carom により多くのニッケル鉱石について実験された。また含ニッケル磁硫鉄鉱の Ni 回収についても報告されている。そこで筆者は日本および南方産の比較的 Fe が高く低シリカ、高アルミナのラテライト中の Ni を回収し残渣を製鉄資源として利用するため実験中であるのでこの一部を報告する。

#### II. 実 験 概 要

まず使用鉱石は A, B 二種類の南方産ラテライトを使用した。この化学成分はつぎに示す。

Table 1. Chemical composition.

|       | Fe    | Ni   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|-------|-------|------|--------------------------------|------------------|
| Ore A | 48.78 | 0.98 | 11.51                          | 5.52             |
| Ore B | 39.13 | 0.66 | 20.55                          | 4.76             |

実験装置は Fig. 1 に示す石英管を使用した。試料 2