

ス高さ等に関する検討を行ない、酸素効率を上げることにより酸素原単位を下げて、より効果的な使用方法を確立致し度い。なお炉体、炉床に関する検討、改善をもあわせて行なつて行く必要がある。

V. 結 言

以上当所 50t 塩基性平炉における大量酸素使用法として、天井ランプ法を日常操業に採用した結果、従来の操業法に比較して、炉体寿命にはほとんど影響なく製鋼能率を向上させることができた。また天井ランプによる bessemerizing の試験結果より天井ランプのみで、装入期、溶解期の cutting ならびに精錬期の bessemerizing まで行ない得る見通しを得た。

今後も操業条件に応じて、合理的な酸素の使用方法を確立してゆきたいと考えている。

622,355, 11,622,782

(53) 石灰石煅焼時のクリンカーの生成と石灰石結晶粒度についての影響

八幡製鉄所技術研究所

工博 石光章利・若山昌三
佐藤勝彦・○平戸正男

Effect of Crystal Size of Calcite on Formation of Clinker in Calcining.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Syōzō WAKAYAMA, Katsuhiko SATO and Masao HIRATO.

I. 緒 言

転炉用生石灰を製造している当所のシャフト型石灰煅成炉は現在順調な操業を続けているが、煅焼条件の変化によるクリンカーの生成はまだ避けることができない。

この研究は操業中に発生するクリンカー生成誘因の解明に資する目的で石灰石結晶粒度のクリンカー生成におよぼす影響をとりあげ、煅成温度および煅成時間との関係について実験を行なつた。

II. 実験試料および石灰石結晶粒度

実験には高炉用石灰石の中から試料を選び、その銘柄および化学分析値を Table 1 に示した。

各銘柄石灰石の薄片試料、反射試料を作つて顕微鏡下で結晶粒度を調べたが、反射試料については硝酸 5%液で 20 s 間腐食後の組織の観察もあわせて行なつた。各石灰石の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。組織観察の場合、結晶粒度の分類法は素晶の状態から判断し、粗粒子質 (100 μ 以上)、中粒子質 (100 μ ~ 10 μ) および微粒子質 (10 μ 以下) の区別にしたがつた。銘柄別にみると梅崎石灰石は粗粒子質、船尾石灰石、日鉄石灰石は中粒子質、伊佐および大分石灰石は微粒子質に属する。

III. 実験方法

石灰煅成炉で生成するクリンカーの凝集強度を定量的

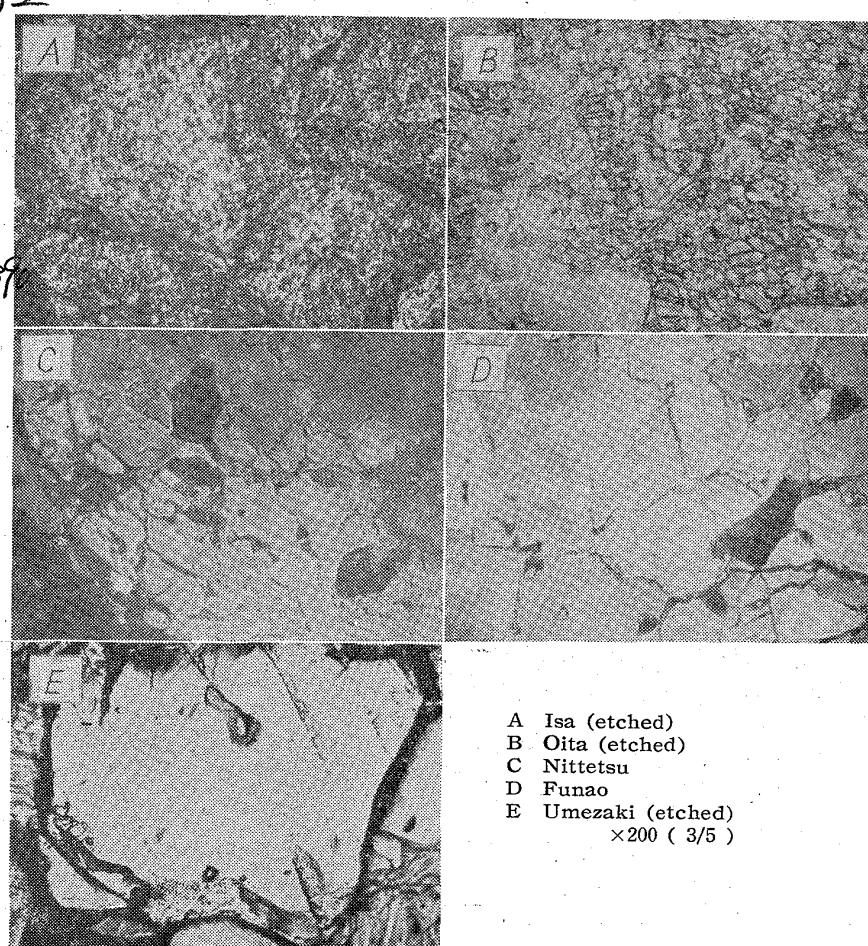


Photo 1. Microstructure of limestone from various origins

Table 1. Properties of samples.

Description	Locality		Chemical analysis (%)					
	Prefectures	Cities	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	T. Fe	FeO
Isa	Yamaguchi	Mine	55.10	0.05	0.03	0.25	0.24	0.3
Oita	Oita	Tsukumi	54.95	0.04	0.03	0.29	0.24	0.3
Nittetsu	Oita	Tsukumi	54.80	0.03	0.03	0.65	0.24	0.3
Funao	Fukuoka	Tagawa	54.95	0.03	0.04	0.55	0.24	0.3
Umezaki	Fukuoka	Moji	54.66	0.03	0.04	0.86	0.24	0.3

に表示することはむずかしく、一般に生成状態を定性的に表現するにとどまっている。今回の実験では粉碎した石灰石から加圧成形試料を作り、一定容積内で煅焼および焼結反応をおこなわせて焼成収縮と焼成後試料の耐圧強度からクリンカー生成に関する石灰石結晶粒度の影響を調べるという方法をとつた。

石灰石を先ず 100 mesh 以下に粉碎し、3.5 g を秤量採取して、これに 10% の水を加えて充分に混練したものを作成器に入れ 817 kg/cm^2 で加圧して $15 \text{ mm} \times 12.24 \text{ mm}$ の円筒型試料とした。焼成温度は 1000°C , 1100°C , 1200°C , 1300°C の4段階とし、焼成時間は 30 mn, 60 mn, 120 mn の3段階に分けて実験した。各銘柄について同一条件で 10 コの試料を焼成して収縮率および耐圧強度の測定をおこなつた。

収縮率は焼成前および焼成後の試料の体積を求め減量を百分率で表した。これから線収縮率 $\Delta L/L$ を計算し時間との関係から石灰石結晶粒度の影響を検討した。

生石灰の場合のように塑性流動によつて焼結する物質の収縮速度に関しては次式¹⁾

$$d(\Delta L/L)/dt = k \{1/(\Delta L/L)^{3/2} - X \cdot 1/(\Delta L/L)^{1/2}\}$$

$\Delta L/L$: 線収縮率

k , X : 粒径およびその物質のもつ粘性係数、表面張力等によつて決まる定数。

が認められているので、これから収縮速度係数を決め、活性化エネルギーを計算した。

すなわち実測値 $\Delta L/L$ と t との曲線に接線を引いてその勾配 $d(\Delta L/L)/dt$ を求め上式から k や X を計算する。

焼成試料の耐圧強度はアムスラー型耐圧強度試験機で測定し、各銘柄、条件について 10 コの平均値をとつた。

IV. 実験結果および考察

Fig. 1 は線収縮率と時間との関係を示したものである。収縮は初期には急速に進行するが、ある時間後にはほぼ一定値に接近して終る。参考のために気孔率が零になる最大収縮率を石灰石成型試料の気孔率 27.9%，石灰石の比重 2.71，生石灰の比重 3.37 から計算で求めると $\Delta L/L = 0.313$ となる。また大分石灰石について図中破線 (a) は“収縮の進行に順序があり、石灰石の煅焼によつて生じた気孔が先に閉塞し、その後に粒間の気孔が閉塞する”と仮定した時に、煅焼によつて生じ

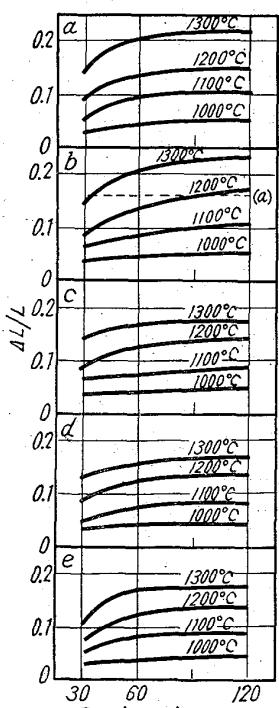
た気孔分だけ収縮したときの線収縮率を示す。図で見るように大分石灰石の成型物を煅焼した場合 1200°C で (a) 線に近づき、 1300°C ではるかに線収縮率が大きくなっている。このことからみても収縮は単に煅焼によつて生成した気孔の閉塞のみにとどまらず、粒間の焼結の進行を示しているものと考えられる。

Fig. 2 焼成収縮曲線から求めた $\log k$ と $1/T$ との関係を示した。このように線収縮率には銘柄による差が大きく、微粒子質のものの収縮率が大きく、中粒子質の日鉄、船尾、粗粒子質の梅崎の順となつていて。

つぎに収縮の活性化エネルギーであるが、各銘柄石灰石について Fig. 2 から 1200°C の附近で調べると収縮率の小さい梅崎、船尾の場合に小さく、収縮率の大きい大分については高い値を示している。

Fig. 3 は粉末石灰石成型試料を焼成した後の耐圧強度を示しており、線収縮率と対応している様子が認められるが、中でも伊佐石灰石の場合には 1300°C のときにかなり大きい強度をもつていて、 $1000^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ の場合の耐圧強度は焼成時間による差は僅かで、銘柄による差が認められ、 $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ では全般的に強度が増し、銘柄による差はさらに増加している。

このように外部的に収縮現象が認められる場合当然生石灰粒子の成長が生じているものと考えられる。この生石灰粒子成長の差は、結局結晶粒界の状態の相違による



a: Isa b: Oita c: Nittetsu
d: Funao e: Umezaki
Fig. 1. Relation between linear shrinkage and burning time.

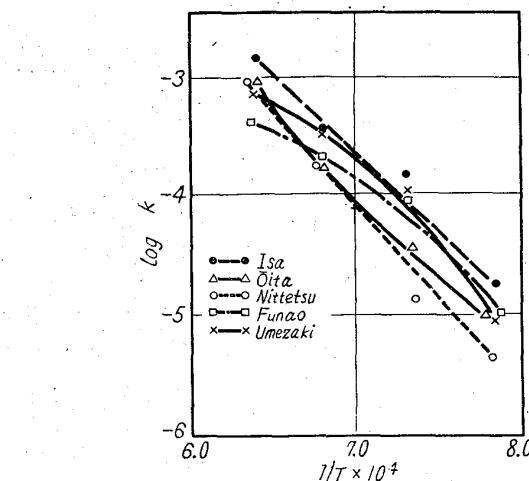


Fig. 2. Relation between $\log k$ and $1/T$.

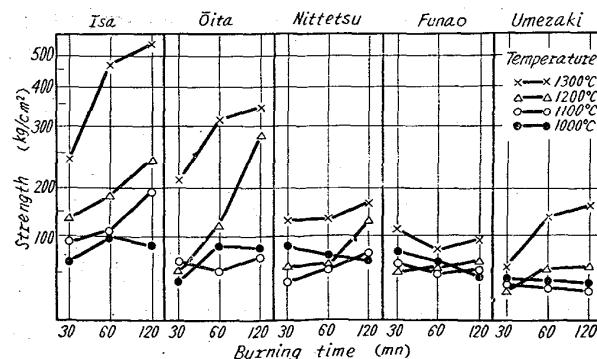


Fig. 3. Strength of different compacts after burning.

ものであるから、収縮の場合にもこの影響が現われ、粗粒の石灰石では収縮を始めるに必要なエネルギーは小さいが、結晶粒界が少ないために収縮率は大とならず、細粒石灰石の場合には結晶粒界の状態は、収縮を始めるためのエネルギーを高くしているが、到達する収縮率は大きく強固なクリンカーになるものと考えられる。

V. 結 言

今回の実験の範囲内でクリンカー生成を考察すると、石灰石の結晶粒度の影響が大きいことが推測される。

すなわち大きい結晶粒度の石灰石では煅焼にともなう生石灰粒子の成長が大きく、収縮を始めるためのエネルギーが小さいからクリンカーを生成し易いと思われるが、生成物の強度は小さい。それに対して小さい結晶粒度の石灰石では、煅焼により収縮を始めるためのエネルギーが比較的大きいから前者に比べてクリンカー生成が遅いが、生成物は強固なものになることが考えられる。

しかしながら、実際操業の場合、本実験で特性値とした活性化エネルギー、焼成収縮率および耐圧強度のいずれが優位な因子として働いているかについてはさらに広範囲な研究を要する問題である。

文 献

- 久保、神力、久高：工業化学雑誌，61(1958),8, p. 918~922

666, 763, 42, 669, 184, 225
 (54) タールドロマイド煉瓦の使用結果
 (純酸素転炉の内張りについて—II)
 尼崎製鉄 63054, 390~392
 青山 芳正・臼井 弘治
 ○松永 昭・小林 清二

Results of Tar-Dolomite Bricks.

(Lining of an oxygen converter at Amagasaki Works—II)

Yoshimasa AOYAMA, Hiroharu USUI,
 Akira MATSUNAGA and Seiji KOBAYASHI.

I. 緒 言

尼崎製鉄の30t転炉は、操業開始以来、2年を経過したが、内張り煉瓦としては、タールマグネシア煉瓦、

ないしは、タールドロマイド煉瓦を使用して来た。煉瓦製造メーカーが地理的に遠隔の地にあり、また、稼動当初は間歇操業も多かつたので、消化性の心配のないタールマグネシア煉瓦を使用したが、その結果について前報で報告した。その後、メーカー側煉瓦製造工場の体勢が整い、全面的にタールドロマイド煉瓦に切り替え、今日にいたつている。

純酸素転炉用耐火物として、同じタールボンド系のタールマグネシア煉瓦と、タールドロマイド煉瓦との優劣に関しては、前者が耐火度、耐スラッギング性の点で優位にあると考えられるにもかかわらず、使用結果はむしろ逆で、タールドロマイド煉瓦の方がすぐれ、耐用寿命にも好成績を示している。本報は、今まで得られたタールドロマイド煉瓦の使用結果について報告するものである。

II. 使用煉瓦の諸性質

使用煉瓦は、Table 1に示すとおりであるが、比較のため、タールマグネシア煉瓦およびタールドロマイド煉瓦の、物理的性質および化学的組成を併記した。

内張りは、いずれの場合にも、一種類の煉瓦の総張りとし、炉壁全周にわたって一定の厚みに積み、装入側に特に pilaster を設けることはしなかつた。

Fig. 1 は、タールドロマイド煉瓦の熱間における圧

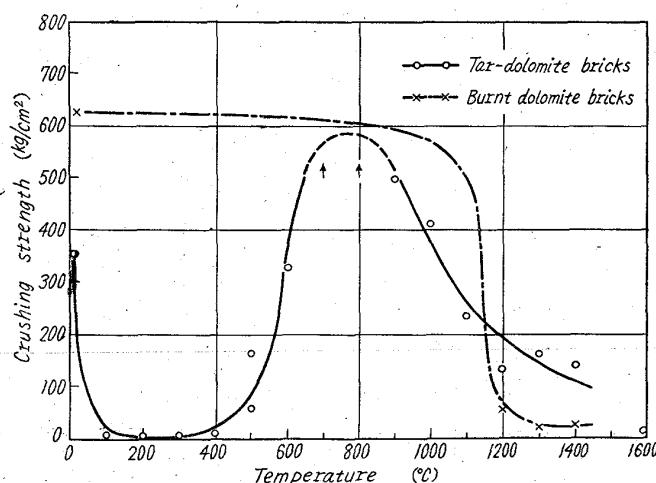


Fig. 1. Crushing strength of bricks at elevated temperatures.

Table 1. Properties of bricks.

		Tar-magnesite bricks	Tar-dolomite bricks
Apparent solid density		3.15	3.09
Bulk density		2.98	2.88
Apparent porosity (%)		8.2	6.5
Crushing strength (kg/cm²)		470	450
Refractoriness under load T ₂ (°C)		>1700	>1700
Refractoriness SK No.		>40	>40
Chemical analysis (%)			
Ignition loss		5.93	6.10
SiO ₂		4.17	3.13
Al ₂ O ₃		0.63	1.09
Fe ₂ O ₃		0.39	3.82
CaO		3.28	30.59
MgO		85.50	54.45