

## 鉄鉱石を原料とした蓄熱レンガの開発

皿井博美, 工藤和彦, 稲葉 盛\*, 本間龍昭\*\*

## Development of Heat-stored Brick from Ironstone

Hiromi SARAI, Kazuhiko KUDO  
Sakan INABA, Tatsuaki HONMA

## 抄 録

新日本製鐵(株)室蘭製鉄所において安定供給が見込まれる 7 銘柄の輸入鉄鉱石ならびに製鉄工程で生じるスケールを原料候補として、電気蓄熱暖房器用蓄熱レンガの開発を行った。この結果、暖房器用蓄熱レンガとしての、製造上ならびに特性上の要求を満たす原料はチリ産の磁鉄鉱であるロメラルに絞られた。ロメラルを原料とした蓄熱体は成形性ならびに焼結性が良好であり、900～1200℃焼成で、体積比熱容量(600℃)が4.12～4.19J/(cm<sup>3</sup>・K)、熱伝導率(常温)が3.17～5.31W/(m・K)、全収縮率±0.04%以下、曲げ強さ520～1400N/cm<sup>2</sup>という特性が得られた。

## 1. はじめに

道内ではこれまで、昭和 61～63 年度の共同研究で開発された日高産のカンラン岩(オリビン)を原料とするフォルステライト系蓄熱レンガ<sup>1)2)</sup>が生産されており、電気蓄熱暖房器用蓄熱材として需要が伸びつつあった。しかし、この蓄熱体は体積比熱容量が3.20J/(cm<sup>3</sup>・K)(at600℃)と、やや小さいために、暖房器の容積がやや大きくなる。近年はユーザーの希望と暖房器の競争激化によって、暖房器の小型化と低価格化が要求され、それにもなって蓄熱レンガの体積比熱容量の向上、ならびに蓄熱体製造コストの低下などが強く求められている。

本研究は、これらのニーズに対応するために、比熱はやや低いが密度の大きなことから、より大きな体積比熱容量が期待できる酸化鉄系原料、具体的には製鉄用原料としての鉄鉱

石ならびに製鉄工程で発生するスケールに着目し、これらを原料とした低コスト・高密度の酸化鉄系蓄熱レンガの開発を目的としたものである。

## 2. 蓄熱体開発の目標とするスペック

体積比熱容量は比熱と嵩密度の積であるから、素材によってその限界値が決まる。表 1 に一例としての無機化合物の比熱、真密度ならびに真密度状態における体積比熱容量の計算値を示している。これまでに道内で生産されてきた蓄熱材は表 1 中のフォルステライトを主体とするものであるが、この表に示されるように、高温時の体積比熱容量でフォルステライトを上回る材質にはマグネタイトやヘマタイトなどの酸化鉄類ならびにコランダム(アルミナ)、マグネシアなどがある。コランダムやマグネシアは原料が高価であるのみならず、焼結温度がきわめて高いために焼成コストも高価となり、原料には採用しにくい。計算上では、酸化鉄系蓄熱材はフォルステライト系蓄熱材に比して、527℃での体積比熱容量を約 30%、727℃でも約 20%向上させることが可能である。従

\* 北海道電力(株)総合研究所

\*\*(株)ヒダ(現在は北海煉瓦(合)に在籍)

って、今回の開発目標は、600℃における体積比熱容量を従来のフォルステライト系蓄熱材よりも20%以上向上させることとした。なお、このほかにも、熱伝導率の向上、生産コストの低減などを課題とした。

表1 高温における無機化合物の比熱容量

化合物	比熱容量 kJ/(kg・℃)		密度 g/cm <sup>3</sup>	体積比熱容量 J/(cm <sup>3</sup> ・℃)	
	527℃	727℃		527℃	727℃
コランダム Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.178	1.224	3.990	4.701	4.883
アンドロサイト Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	1.148	1.197	3.230	3.709	3.867
マグネサイト Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.092	0.867	5.160	5.636	4.475
ヘマタイト Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.991	0.943	5.150	5.102	4.857
ファイヤイト Fe <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	0.877	0.928	4.300	3.771	3.990
マグネシア MgO	1.231	1.270	3.650	4.492	4.634
エンスサイト MgSiO <sub>3</sub>	1.140	1.194	3.280	3.741	3.917
フォースサイト Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1.188	1.241	3.250	3.860	4.033
ケーク SiO <sub>2</sub>	1.209	1.138	2.640	3.191	3.006
ジркоニア ZrO <sub>2</sub>	0.596	0.615	5.550	3.309	3.411
ジircon ZrSiO <sub>4</sub>	0.762	0.789	4.560	3.473	3.600

### 3. 蓄熱材原料としての鉄鉱石

製鉄に用いられる鉄鉱石は多くの産地、多くの銘柄があるが、その主成分によって、磁鉄鉱 (Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 純粋物のFe含有量は72.36%, 暗黒色, 硬質, 強磁性)、赤鉄鉱 (Hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 純粋物のFe含有量は69.94%, 暗赤色, 硬質)、褐鉄鉱 (Limonite, 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O, 純粋物のFe品位は59.82%, 黄褐色, 多孔質, 軟質)、針鉄鉱 (Goethite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>O, 純粋物のFe含有量は62.85%)などに分類される。このうち、褐鉄鉱や針鉄鉱のように結晶水を含むものは成型工程で高い密度がとれず、かつ、焼結段階で大きな収縮を伴うことが予想される。また、不純物の成分や量によっても異なるが、磁鉄鉱以外はIII価の鉄であり、最も安定した(活性の低い)酸化鉄もしくは水酸化鉄であることから、焼結させるにはかなりの高温が必要であることが予想される。以上の観点を念頭に置いて、新日本製鐵(株)室蘭製鉄所で安定供給が見込まれる銘柄の中で比較的鉄含有量の高い、表2に示す8種類の鉄鉱石類を選定して検討することとした。この内、ロメラル、クドレムク、砂鉄、ならびにスケールは強い磁性を示すことから磁鉄鉱をかなり含有するものと推定される。

表2 検討の対象とした鉄鉱石の状況

鉄鉱石の名称	鉄含有量*	産出国	色	磁性
ロメラル	65.88	チリ	暗黒色	強
バイラディア	65.35	インド	茶褐色	
ヤンディー	58.55	オーストラリア	黄褐色	
リオドセ	64.69	ブラジル	褐色	
フォメント	62.80	ゴア	茶褐色	
クドレムク	67.00	インド	黒褐色	強
砂鉄	56.86	チリ	黒色	強
スケール	72.13	製鉄工程のスケール	暗黒色	強

\*鉄含有量は新日本製鐵(株)による

### 4. 試験方法

#### 4.1 粒度分析

乾燥試料を500g分取し、水中で解こうした後に、0.044mmのJIS標準フルイで湿式分級し、フルイ残留物については再度乾燥した後に、4mm, 2mm, 1mm, 0.5mm, 0.25mm, 0.105mm, 0.044mmの各JIS標準フルイを用いて乾式分級し、粒度別質量比を求めた。

#### 4.2 成分分析

蛍光X線装置を用いた簡易定量分析により求めた。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ならびに金属Feの各定量値は、Feの分析値(新日本製鐵(株)提供)と蛍光X線による全分析定量値から計算によって算出したものである。

#### 4.3 混合ならびに成形

所定の原料粉体に成形バインダーとしてベントナイトを外割で3wt%添加し、回転揺動型混合機((株)愛知電機工作所製FM-60)で30分間混合した後に、3wt%の水を加え、攪拌機で30分間攪拌して成型用配合原料とした。成形は油圧式50tプレス成形機を用い、一試験体につき配合原料500gを分取して66mm×110mmの金型に充填し、成形圧60MPa(612kgf/cm<sup>2</sup>)における半乾式プレス成形とした。

#### 4.4 乾燥ならびに焼成

乾燥は電気乾燥機を用いて40℃で行った。焼成は小型電気炉を用いて、昇温速度を100℃/hとし、所定の焼成温度に達した時点で温度を1時間保持し、冷却は炉内での自然冷却とした。なお、炉内雰囲気は酸化反応をさせるために酸化雰囲気とした。

#### 4.5 比熱容量

示差走査熱量計(Perkin-Elmer社製DSC-2)を用いて、サンプル量約76mg, 昇温速度10℃/minの条件で、乾燥窒素気流中にて示差走査熱量を測定し、600℃における比熱容量を求めた。

#### 4.6 熱伝導率

迅速熱伝導率計(京都電子工業(株)製QTM-D3)を用いて、試験体5個の表裏を測定し、その平均値を値とした。

#### 4.7 密度, 気孔率

真密度は試料を0.1mm以下に粉碎し、蒸留水と比重瓶を用いて測定した。なお、気泡は真空ポンプにより脱気し、蒸留水の密度は水温によって補正した。高密度, 気孔率等については、試験体の乾燥質量, 吸水後の水中質量, 吸水質量をそれぞれ測定し、それらの値と真密度の値から計算して求めた。

その手順は、試験体を 110℃で恒量になるまで乾燥し、乾燥質量を測定した後、真空デシケータ中に静置して真空ポンプにより約 30 分間真空脱気し、脱気を続けた状態で、上部ロートから試験体が十分に覆われるまで水を注入した後、約 30 分後に常圧に戻して約 2 時間放置し、水中質量、吸水質量を測定した。なお、水の密度は水温で補正し、試験体 5 個の平均値を値とした。

#### 4.8 曲げ強さ

万能強度試験機((株)島津製作所製IS5000)を用い、3点曲げ試験法によって、スパン 100mm, クロスヘッドスピード 1 mm/min にて測定し、試験体 5 個の平均値を値とした。

### 5. 原料の検討

#### 5.1 粒度分布

検討の対象とした各鉄鉱石について粒度分布を求めたものが表 3 である。銘柄によって粒度分布にかなり明確な特徴がある。パイラディラとロメラルは大部分が粗粒であり、原鉱が硬質であることを示している。クドレムクならびに砂鉄は粒度分布が狭いことから、主原料としてよりも粒度調整用の副原料として適する可能性がある。なお、クドレムクは微細な一次粒子が凝集して二次粒子を形成している。

表3 鉄鉱石の粒度分布 (wt%)

粒径 (mm)	パイラ	パイラディ	ヤンディー	クドレム	フォント	クドレムク	砂鉄	スケール
+4	38.8	40.6	21.6	18.6	15.8	0.3	0.4	7.1
2~4	20.5	15.2	20.8	12.7	10.4	0.3	0.6	7.0
1~2	11.4	10.8	26.4	9.3	9.3	0.2	0.5	13.2
0.5~1	6.8	7.5	21.4	8.0	10.0	0.3	2.7	22.8
0.25~0.5	5.8	5.1	7.2	8.8	14.5	0.6	40.7	20.5
0.105~0.25	8.0	7.4	1.6	22.6	33.4	4.3	48.0	19.2
0.044~0.105	4.6	7.6	0.6	17.5	4.7	27.6	6.9	6.4
-0.044	4.1	5.8	0.4	2.5	1.9	66.4	0.2	3.8
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

#### 5.2 成形ならびに焼成試験

各鉄鉱石毎に + 4mm の粗粒部をロールクラッシャで粉碎し、全量を 4mm 以下に粒度調整をした後に、クドレムク、砂鉄、ならびにスケールはそのままの粒度組成で、他は 2~4 mm を 25wt%、-2mm を 75wt% の粒度配合としたものについて、前項の試験方法によって配合、成形、焼成を行い、試験体を作成した。なお、焼成温度は 1150℃とし、得られた焼成体について、嵩密度、熱伝導率、曲げ強度等を測定し、原料適否の判断とした。

表 4 に試験体の嵩密度と熱伝導率ならびに曲げ強さに関する結果を示す。この結果から、嵩密度が高く、焼結性の良好な原料としてロメラルならびにスケールが有望である。ただし、スケールは乾燥工程で亀裂を生じた試験体があったこと、焼成工程で変形やブクを発生した試験体があったこと、熱伝

導率が低いことなど、いくつかの難点が認められた。他の原料はいずれも、嵩密度ならびに焼結性の面から主原料には適さない。特にヤンディーは成形密度が低く、1500℃焼成でも全く焼結しない。この結果から、スケールならびにロメラルを原料とする蓄熱体について検討を加えることとした。

表4 各鉄鉱石を原料とした蓄熱試験体の物性

銘柄	パイラ	パイラディ	ヤンディー	クドレム	フォント	クドレムク	砂鉄	スケール
嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	3.90	3.64	2.75	3.45	3.02	3.37	3.46	3.92
熱伝導率 W/(m・K)	4.07	3.22	1.01	2.60	1.50	3.56	3.22	2.01
曲げ強さ N/cm <sup>2</sup>	924	406	不焼結	280	132	342	493	902

### 6. スケールを原料とした蓄熱体

#### 6.1 スケールならびにクドレムクの化学組成

スケールならびにクドレムクの蛍光 X 線分析による各元素の分析値、ならびに湿式分析による鉄含有量の値から計算した化学組成を表 5 に示す。この表に示されるように、スケールの組成の特徴としては金属鉄を約 9wt% 含むことである。この金属鉄が成形後の乾燥工程で酸化し、酸化に伴う膨張によって乾燥亀裂を生じたり、焼成段階で金属鉄の溶融によって変形やブクの発生を生じるものと思われる。これらの解決策として、①粒度組成を変えて現象を小さくする、②微粒子からなるクドレムクとの配合によって現象を緩和する、などの検討を行った。

表5 スケールならびにクドレムクの化学分析計算値 (wt%)

組成	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
スケール	0.13	1.45	0.03	—	0.02	0.12	—	87.56	8.78	0.96	0.74
クドレムク	0.89	6.03	—	0.02	0.18	0.16	18.22	74.25	—	0.06	0.05

#### 6.2 スケールの最大粒径と性状

スケールの最大粒径を 4mm, 1mm, 0.5mm, 0.25mm の 4 段階とし、焼成温度を 1150℃, 1200℃, 1250℃ の 3 段階とした試験体を作成し、嵩密度、熱伝導率、欠陥等について試験した結果を表 6 に示す。この結果から、最大粒径を小さくすることによって欠陥の発生が少なくなり、最大粒径を 0.25mm とし、焼成温度を 1200℃以下とすることによって欠陥がある程度抑止されて熱伝導率が向上した。これは金属鉄の粒子が小さいことで酸化が促進され、溶融による欠陥が抑止されるものと考えられる。しかし欠陥は解消されたとは言えない。また、熱伝導率に関しては、なぜ粗粒子が入ると熱伝導率が低下するのか原因は不明である。粒径を小さくすることによる問題は、嵩密度が低下することであり、それに伴って、体積比熱容量の向上があまり期待できなくなることである。また、500g 程度の小さな試験体で欠陥が生じにくくなったとはいえ、3~8kg の実製品の製造には不安が残り、現段階では実製品に採用できないという判断をした。

表6 スケールの粒度調整による性状の変化

試験体粒度	焼成温度 ℃	嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	熱伝導率 W/(m·K)	状態
4mm以下	1150	3.92	1.41	変形
	1200	4.02	1.92	変形
	1250	4.02	2.10	膨張
1mm以下	1150	3.94	1.61	変形
	1200	4.01	2.29	変形
	1250	3.93	2.14	膨張
0.5mm以下	1150	3.92	2.74	異常なし
	1200	3.94	3.27	わずかに変形
	1250	3.90	2.26	膨張
0.25mm以下	1150	3.82	4.08	異常なし
	1200	3.85	4.16	異常なし
	1250	3.81	3.03	膨張

6.3 スケール-クドレムク系蓄熱体の性状

スケール (-2mm) とクドレムクの質量配合比を 0 : 10 ~ 10 : 0 と変化させた配合を表 7 に示す。また、この配合表によってプレス成形し、乾燥させた後に 1100℃ ~ 1200℃ の範囲で焼成して作成した試験体の嵩密度を図 1 に、熱伝導率を図 2 に示す。熱伝導率はスケール : クドレムク = 4 : 6 ~ 5 : 5 で最大となるが、嵩密度はクドレムクの比率が高くなるとともに低下する。また、クドレムクの添加によってもスケールによって発生する欠陥は完全には防止できず、時として変形、亀裂などが生じた。この系も実製品には採用できないという判断をした。

表7 スケール-クドレムク系配合表 (wt%)

配合記号	K10	FK1	FK2	FK3	FK4	FK5	FK6	FK7	FK8	FK9	F10
スケール	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
クドレムク	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

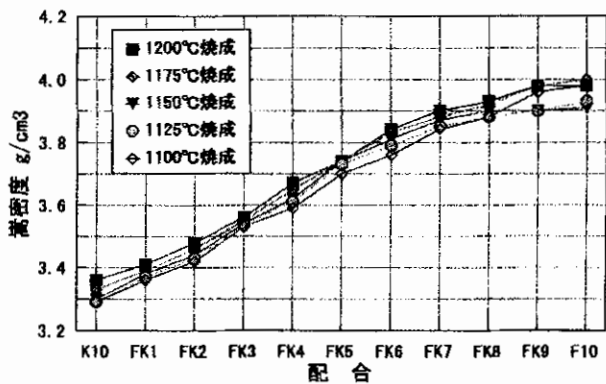


図1 スケール-クドレムク系蓄熱体の嵩密度

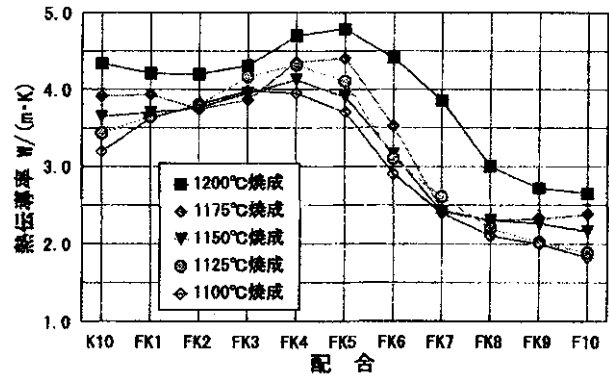


図2 スケール-クドレムク系蓄熱体の熱伝導率

7. ロメラルを原料とした蓄熱体

ロメラルは 5 項における試験結果で唯一、欠陥もなく、有望な結果を示している。ここでは目的とするスペックを達成するための製造条件を確率して評価を行い、暖房器への実装用蓄熱レンガを試作した。

7.1 ロメラルならびにロメラル焼成体の化学組成

ロメラルならびにロメラルを原料とした 1150℃ 焼成体の蛍光 X 線分析による各元素の分析値、ならびに湿式分析による鉄含有量の値から計算した化学組成を表 8 に示す。焼成によって原鉱中の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は酸化されて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になるものと推察される。

表8 ロメラルならびにロメラル蓄熱体の化学分析計算値 (wt%)

組成	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
ロメラル	0.38	3.87	-	-	0.42	1.26	49.28	43.41	0.05	0.78
#蓄熱体	0.75	5.88	0.08	0.01	0.45	1.21	90.32	-	0.05	0.75

7.2 原料の粒度配合と嵩密度

最密充填の粒度配合を求めるために、原料 (ロメラル) をローラークラッシャーで粉碎した後に、4mm, 2mm, 1mm, 0.5mm の各フルイによって分級し、粒度配合試験を行った。細粒子を 0.5mm フルイ通過物として一括したのは、実操業の作業性や効率を考慮したことによる。表 9 に粒度配合とその配合に基づく試験体 (1150℃ 焼成体) の嵩密度を示す。なお、この表の粒度配合比は次の考え方による。

配合 A は粒度配合比, L/M ならびに M/S を  $1.1^2 = 1.21$  とした。これは  $\sqrt{2}$  シリーズ各フルイの成分の体積比 (=質量比) が 1.10 倍となる配合比に近似させたことによる。配合 B は粒度配合比, L/M ならびに M/S を  $1.2^2 = 1.44$  とした。これは  $\sqrt{2}$  シリーズ各フルイの成分の体積比 (=質量比) が 1.20 倍となる配合比に近似させたことによる。配合 C は粒度配合比, L/M ならびに M/S を  $1.3^2 = 1.69$  とした。こ

これは√2シリーズ各フルイの成分の体積比(=質量比)が1.30倍の配合比に近似させたことによる。なお、0.5mm以下の細粒子については、成形性の面から25wt%以上が必要であるため、配合A、B、Cのいずれも25、30、35wt%の3段階とした。なお、配合Dは配合C3の近似値であり、配合Eは4種類の粒度組成物を等量に配合したものである。同様に、配合Fは3種類の粒度組成物を、配合Gは2種類の粒度組成物をそれぞれ等量に配合したものである。配合Hは0.5mm通過物のみとしたものである。

結果はB2ならびにDが最密となり、次いでA1、B1、C2、C3、A2、F1であるが、これらの差は僅少であり、かなりの範囲で良好な密度が得られる。結論としては、L = 30 ~ 35wt%、M = 55 - L = 25 ~ 20wt%、S = 10 ~ 15wt%、SS = 45 - S = 35 ~ 30wt%の範囲内であれば、問題なく高密度なものが得られると良い。このことは粉碎工程を含めて品質管理が容易であることを意味する。

表9 ロメラル蓄熱体の粒度配合と嵩密度

配合記号	粒度と配合割合(wt%)				嵩密度 g/cm <sup>3</sup>	嵩密度 相対値
	L 2~4mm	M 1~2mm	S 0.5~1mm	SS -0.5mm		
A1	30	25	20	25	3.98	99.7
A2	28	23	19	30	3.97	99.5
A3	26	21	18	35	3.93	98.5
B1	34	24	17	25	3.98	99.7
B2	32	22	16	30	3.99	100.0
B3	30	21	14	35	3.96	99.2
C1	39	23	14	25	3.96	99.2
C2	36	21	13	30	3.98	99.7
C3	33	20	12	35	3.98	99.7
D	35	20	10	35	3.99	100.0
E	25	25	25	25	3.96	99.2
F1	33	33	—	33	3.97	99.5
F2	33	—	33	33	3.94	98.7
F3	—	33	33	33	3.92	98.2
G1	50	—	—	50	3.92	98.2
G2	—	50	—	50	3.91	98.0
G3	—	—	50	50	3.84	96.2
H	—	—	—	100	3.64	91.2

7.3 焼成温度と諸物性

焼成温度による物性の変化を把握するために、前項の試験で最密充填が得られた表9の配合Dによって試験体を作成し、焼成温度を900℃、925℃、950℃、975℃、1000℃、1025℃、1050℃、1075℃、1100℃、1125℃、1150℃、1175℃、1200℃、1225℃、1250℃の15段階で焼成し、焼成体の気孔率、密度、焼成収縮率、比熱容量、熱伝導率、曲げ強度等について検討した。図3に開気孔率、閉気孔率ならびに全気孔率の測定結果を、図4に嵩密度、見掛密度ならびに真密度の測定結果を、図5に焼成収縮率の測定結果を、図6に熱伝導率の測定結果を、図7に600℃における体積比熱容量の測定結果を、図8に曲げ強度の測定結果を、表10に100℃~600℃における比熱の測定結果をそれぞれ示す。

1100℃焼成から焼成温度の上昇とともに開気孔が減少し、閉気孔が生じる。これは粒子間の本格的な結合、すなわち本格的な焼結が始まりつつあることを示しており、1200℃以上で顕著となる。当然のことながら、嵩密度は全気孔率の減少に伴って向上する。また、焼成収縮率は1200℃焼成までは±0.02%以内であり、製品に要求される厳しい寸法精度に対応することが容易である。

曲げ強度は焼結と密接な相関を示し、特に1200℃以上の焼成では急激に増加する。また、体積比熱容量は焼成温度の上昇とともに微増するが、900℃焼成体でも初期の目標値である、3.20J/(cm<sup>3</sup>・K)(at 600℃)の20%アップ値、3.84J/(cm<sup>3</sup>・K)(at 600℃)を上回る4.12J/(cm<sup>3</sup>・K)(at 600℃)を達成している。

熱伝導率は焼成温度の上昇につれてほぼ直線的に増加し、1225℃焼成体で最大となり、1250℃焼成体では減少している。1250℃焼成体が最も緻密であるにもかかわらず、なぜ熱伝導率の低下を示すのかは明らかではない。なお、熱伝導率に関しても従来製品の1.5~2倍程度の値が得られている。

以上であるが、ロメラルを原料とする蓄熱体の実験データでは1200℃から焼結が急速に促進されることが明らかとなった。酸化鉄は高温状態での加重軟化のおそれがあるため、実操業における多段積み重ねの窯詰めによる焼成では変形などの危険が伴う。このことから、実操業の焼成温度は1200℃以下の温度が安全である。また、焼成過程の反応において酸素が不可欠であるため、十分な酸化雰囲気とする必要がある。

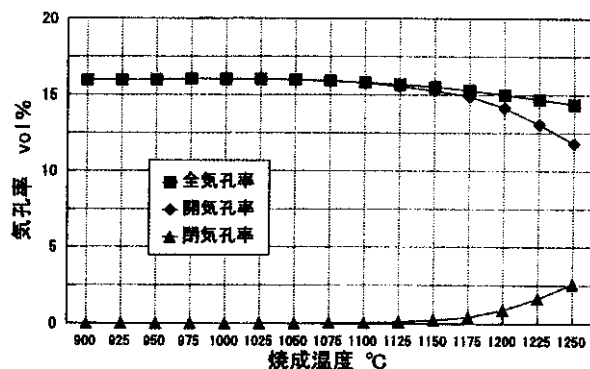


図3 ロメラル蓄熱体の気孔率

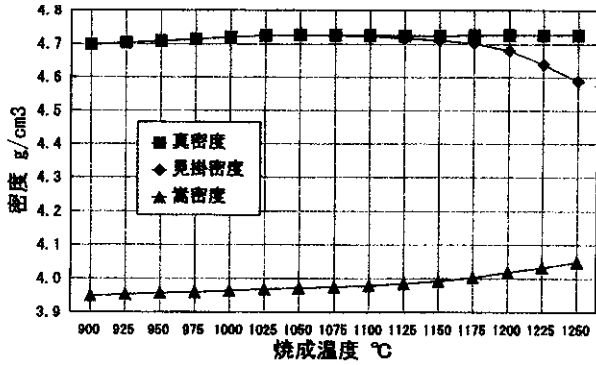


図4 ロメラル蓄熱体の密度

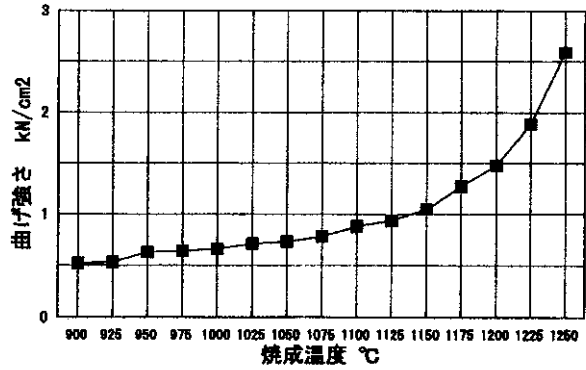


図8 ロメラル蓄熱体の曲げ強度

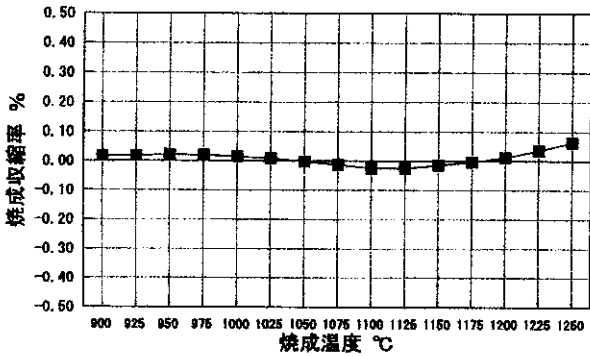


図5 ロメラル蓄熱体の焼成収縮率

表10 ロメラル蓄熱体の比熱

温度 °C	100	200	290	400	500	600
比熱 kJ/(kg·K)	0.7518	0.8375	0.8867	0.9420	1.014	1.043

7.4 実製品の試作

ロメラルを原料とした蓄熱体は優れた体積比熱容量が得られることが明らかとなったため、蓄熱暖房器に実装するために蓄熱レンガの試作を行った。試作した蓄熱レンガは1個の質量が7kg、粒度配合は前項同様に表9のDとし、120tフリクションプレスによって成形し、乾燥後、6m³のシャトルキルンによって1150°C酸化焼成を行ったものである。写真1に成形体の焼成台車への窯詰め状態を、写真2に試作した蓄熱レンガを示すが、窯詰めは蓄熱体間の空気の流通を良くするために隙間を十分にとっている。なお、試作した蓄熱レンガの特性は試験体によって得られた実験値とよく合致し、蓄熱暖房器による実施試験では特性、耐久性ともに良好な結果が得られた。

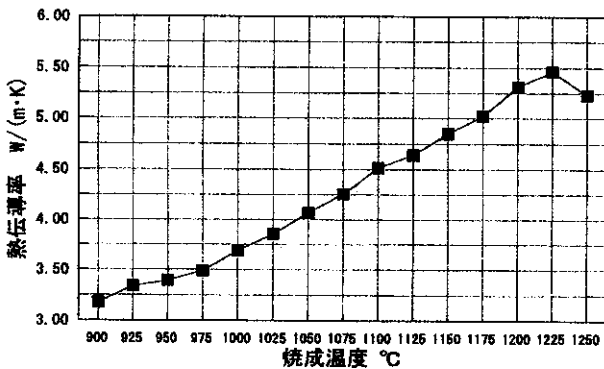


図6 ロメラル蓄熱体の熱伝導率 (常温)

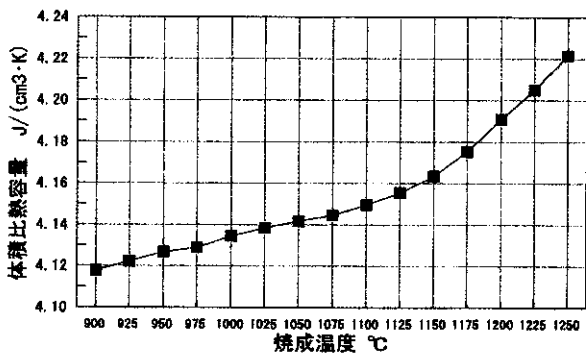


図7 ロメラル蓄熱体の体積比熱容量 (at600°C)

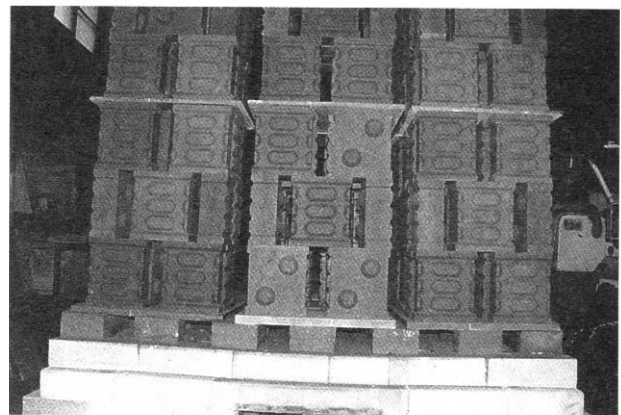


写真1 試作蓄熱レンガの焼成台車窯詰

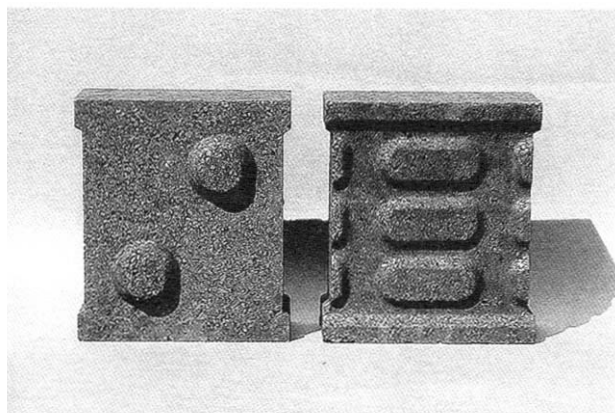


写真2 試作蓄熱レンガ

## 8. まとめ

以上の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1)鉄鉱石には多くの産地・銘柄があるが、暖房器用蓄熱体の原料には良好な焼結性と高密度が必要であり、原料に適するものは極めて限られる。今回は8種類の鉄鉱石類について検討した結果、目標としたスペックを満たす蓄熱体の原料に適合する銘柄はチリ産のロメラルのみであった。
- (2)製鉄工程で発生するスケールを原料とした蓄熱体は、スケールに含まれる金属鉄の酸化反応や溶融反応によって亀裂や変形が生じ易い。この現象はスケールの粒度を0.25mm以下にすることによってある程度防止できるが、成形体の密度が低下し、体積比熱容量が低下する。これらのことから、確実な欠陥防止策が確立されない限り、スケールは蓄熱体の原料に適さない。
- (3)ロメラルを原料とした蓄熱体は成形密度を高くすることができるとともに焼結性も良好であり、900～1200℃焼成で、体積比熱容量(600℃)が4.12～4.19J/(cm<sup>3</sup>・K)、熱伝導率(常温)が3.17～5.31W/(m・K)、焼成収縮率±0.04%以下、曲げ強さ520～1400N/cm<sup>2</sup>という、当初の目標値を上回る特性が得られた。
- (4)成形体を高密度とするためには粒度組成が重要であるが、2～4mm粒子を30～35wt%、1～2mm粒子を25～20wt%、0.5～1mm粒子を10～15wt%、0.5mm以下の粒子を35～30wt%という粒度組成をはじめ、かなり広範囲の粒度組成域で高密度なものが得られ、粒度管理は容易である。
- (5)ロメラルを原料とする蓄熱体は1200℃から焼結が急速に促進されることから、実操業の焼成は荷重軟化の危険性を考慮して1200℃以下が安全であり、また、焼成過程の反応において酸素が不可欠であることから、十分な酸化雰囲気とする必要がある。
- (6)ロメラルを原料として、実装用蓄熱レンガを試作した結果、実験で得られたスペックとよく一致しており、蓄熱暖房器による実施試験では特性、耐久性ともに良好な結果が得られた。

(7)製造コストを従来製品(カンラン岩原料)と比較すると、原料が安価であり、焼成温度を100～300℃程度下げることができる、という有利な点がある反面、質量にして約10%ほど多量の原料を必要とし、分級・粉碎工程を加える必要がある、などの不利な点がある。コストダウンを行うには、焼成条件が普通レンガなど建築土木用粘土窯業製品と同一でよいという利点を活かして、これらの製品との平行生産などを検討すべきである。

## 謝 辞

本研究にあたって、各種鉄鉱石の提供をして頂きました、新日本製鐵(株)室蘭製鉄所ならびに北海製鉄(株)に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 皿井博美ほか：日高産カンラン岩による蓄熱レンガの開発(第1報)、北海道立工業試験場報告, No.288, P19-27 (1989)
- 2) 皿井博美ほか：日高産カンラン岩による蓄熱レンガの開発(第2報)、北海道立工業試験場報告, No.289, P27-37 (1990)