

昭和九年十一月二十五日發行

論 說

含珪酸貧鐵鑛の濕式選鑛に關する研究 (第1報)

(日本鐵鋼協會第10回講演大會講演)

井 上 克 巳*

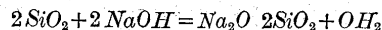
BEITRÄGE ZUR NASSVERFAHREN FÜR KIESELSÄURE UND SILIKATHALTIGEN EISENERZE.

By K. Inoué.

SYNOPSIS:—Die Aufbereitung von kieselensäure und silikathaltigen Eisenerzen erfolgt allgemein dadurch, dass man die Erze nach dem Zerkleinerung durch den Magnetscheider laufen lässt, um zu dem gewünschten Konzentrat zu gelangen.

Das Konzentrat, das man bei diesen Verfahren auf den Showa Stahlwerken erhält, lässt noch zu wünschen übrig, weil es noch ungefähr bis zu 20 v. H SiO_2 bei 58 v. H Fe hat. Den SiO_2 -gehalt unter 15 v. H zu bringen, ist der natürlichen Eigenschaften des Erzes wegen sehr schwierig. Wir versuchten in unserem Laboratorium durch ein Nassverfahren ein besseres Konzentrat dadurch zu erhalten, indem wir die Erze mit Alkali lösten.

Das Verfahren ist im Prinzip sehr einfach:



Schon bei wenigen atmosphären Druck wird nicht nur die feinverteilte Kieselensäure vollständig gelöst, sondern auch grössere Anhäufungen von kieselensäure in kompakter Form wurden durch die genannten Verfahren im Alkalisilikat übergeführt. Zweitens bezweckt das Verfahren den Alkaliverlust völlig zu beheben und zwar durch Regenerierung der Alkalien zu Hydroxyd, um zur Erzeugung unlöslicher Kieselensäure oder silikate zu gelangen, die vielseitige Verwendungsmöglichkeit besitzen Z. B. beider Cementherstellung, Glasfabrikation, Herstellung von Bindemitteln für Brikettierungszwecke u. s. w.

緒 言

を意味するものである。

第 1 表

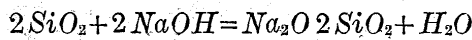
珪酸分を多量に夾雜する貧鐵鑛の選鑛法としては現今専ら乾式即ち磁力淘汰法が採用されて居る。彼の鞍山昭和製鋼所に於ける貧鑛處理法は此の最も代表的な例であつて同所に於ては先づ原鑛(太孤山産)に對し還元焙燒を行つて酸化第二鐵を磁酸化鐵の狀態に還元せしめた後細粉して磁力分離機に處し夾雜せる珪酸分を除去し茲に精鑛を得るのである。今同所に於ける選鑛成績に就て最近の例を挙げると第1表の如くである。表中の數字は一ヶ月の平均を示したものであり、原鑛とは還元焙燒爐より出でたる還元鑛

| 年 月 | 原鑛% | | 精鑛% | | | 尾鑛% | |
|------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|------|
| | Fe | FeO | Fe | FeO | SiO ₂ | Fe | FeO |
| 昭和7年 | | | | | | | |
| 1月 | 36.94 | 12.36 | 58.28 | 20.02 | 18.47 | 13.77 | 3.01 |
| 2月 | 38.80 | 12.41 | 58.88 | 19.48 | 17.58 | 15.78 | 3.22 |
| 3月 | 38.15 | 13.45 | 58.63 | 21.37 | 18.06 | 13.62 | 3.61 |
| 4月 | 37.89 | — | 58.57 | 21.61 | 18.04 | 13.77 | 3.97 |
| 5月 | 38.30 | — | 58.57 | 22.35 | 18.25 | 12.88 | 4.24 |
| 6月 | 38.70 | — | 58.77 | 20.82 | 17.61 | 14.80 | 3.51 |
| 7月 | 39.33 | — | 59.13 | 21.56 | 17.41 | 14.27 | 4.08 |
| 8月 | 39.04 | — | 59.41 | 20.87 | 16.68 | 13.84 | 3.12 |
| 9月 | 38.97 | — | 59.67 | 20.23 | 16.55 | 14.49 | 2.70 |
| 10月 | 37.93 | — | 58.81 | 20.17 | 17.09 | 15.41 | 2.87 |
| 11月 | 38.39 | — | 58.36 | 19.96 | 17.64 | 15.77 | 2.93 |
| 12月 | 39.05 | 12.99 | 57.81 | 20.72 | 18.46 | 16.45 | 4.06 |
| 昭和8年 | | | | | | | |
| 1月 | 38.42 | 11.96 | 57.58 | 19.93 | 18.73 | 20.15 | 4.81 |
| 2月 | 37.94 | 12.89 | 57.20 | 20.14 | 19.53 | 17.34 | 4.54 |
| 3月 | 38.24 | 11.59 | 58.06 | 19.93 | 19.93 | 17.96 | 3.44 |

*九州帝國大學教授

前表の示す如く選鑛處理に依つて得た精鑛中には尙珪酸分 20% 近くを含有し(他日燒結鑛となるに及んでは該鑛中珪酸分 21~23% 程度となる)尾鑛中に入る全鐵分は少なきは 13% 多きは 20% 近くを含む状態で昭和製鋼所としては所期の好果を擧げて居らぬ狀況にあると聞いて居る。

吾人の實驗室に於ては上述太孤山産の貧鑛に對し選鑛に依り一層精鑛中の珪酸分を低下し含有鐵分を向上せしめんとする目的を以てアルカリに依る濕式處理法の應用を企て之に關する實驗を重ねて見た、其の原理とする處は簡單なる次式



の示す如く鑛石中に夾雜せらるる珪酸分を苛性曹達溶液に依つて溶解浸出せしめんとするもので實驗の結果其の效果は相當顯著なものである事を認めた次第である。唯本方法は比較的高價な苛性曹達を使用する關係上經濟的見地より觀察し本方法の工業的應用に關する可能性に就て多くの疑問が残される譯であるが、之を現今昭和製鋼所に於ける乾式選鑛法と比較するに

1) 還元焙燒の如き複雑にして調節困難なる焙燒操作を必要とせず單に 600~900°C に焙燒せば足る。

2) 焙燒鑛石は細粉に粉碎の要なく粒狀又は塊狀例へば 1~50mm 程度のものをも直接處理し得。

3) 本方法に依る時珪酸は可溶性溶液となり鑛粒は原形たる赤鐵鑛 (Fe_2O_3) 又は磁鐵鑛 (Fe_3O_4) 状態を保持して精鑛となるものなれば全く磁力分離機を必要とせず。等の點に就て多大の特色を見るべく尙浸出液たる苛性曹達液は鑛石處理より生ずる廢液より理論上回收し得らるるを以て之を循環して再使用をなし得べき事。尙廢液より苛性曹達液回收に際し副産物を同時に回収し之が利用せらるる事。更に主要目的物たる精鑛の品位は從來の乾式法に比し一層高上し得らるる等の利點を考慮する時は本法應用に對し全然工業的價值なしと斷定し去らるべき性質のものにあらずと考へ、茲に本研究の一端を發表する次第である。

(1) 太孤山鑛石の性状

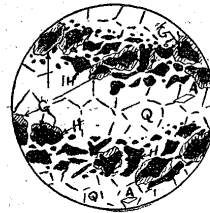
(イ) 化學成分及組織 本鑛石は第2表に示す如き成分を有する所謂 Hematite-Quartz Schist である事は既に一般に知られた事實である。

表中 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 は分析の結果より換算して得たるもので何れも赤鐵鑛が磁鐵鑛に比し多量含有されて居る事が

第 2 表

| 試料 | Fe % | FeO % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | Fe ₃ O ₄ % | $\frac{Fe_3O_4}{Fe_2O_3}$ |
|----|-------|-------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1 | 33.36 | 4.41 | 51.48 | 33.01 | 14.20 | 0.43 |
| 2 | 37.80 | 1.94 | 45.16 | 47.60 | 6.25 | 0.13 |
| 3 | 32.76 | 1.43 | 49.48 | 42.08 | 4.61 | 0.11 |
| 4 | 41.23 | 7.52 | 40.80 | 33.90 | 24.27 | 0.73 |
| 5 | 39.21 | 8.04 | 43.00 | 29.26 | 25.91 | 0.89 |
| 6 | 30.64 | 5.57 | 55.84 | 25.24 | 17.95 | 0.71 |
| 7 | 39.21 | 6.35 | 44.24 | 34.91 | 20.46 | 0.59 |
| 8 | 41.13 | 7.13 | 40.80 | 35.06 | 22.96 | 0.15 |

第 1 圖

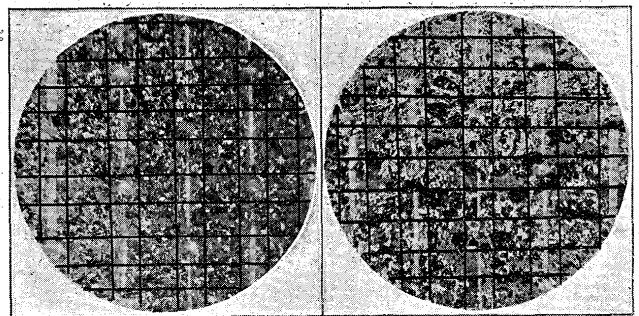


認められる。然るに近年採掘の進行するに従ひ即ち深部に至るに従ひ漸次鑛石は磁鐵鑛粒を多量に交へるに至つた事は注目し得る事である(第3表)。

第 3 表

| 試料 | Fe % | FeO % | SiO ₂ % | Fe ₃ O ₄ % | Fe ₂ O ₃ % | $\frac{Fe_3O_4}{Fe_2O_3}$ |
|----|-------|-------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 9 | 42.74 | 15.16 | 40.28 | 48.85 | 10.58 | 4.62 |
| 10 | 32.96 | 10.37 | 51.56 | 33.41 | 12.57 | 2.66 |
| 11 | 40.60 | 11.92 | 43.00 | 38.40 | 18.34 | 2.10 |
| 12 | 40.22 | 12.05 | 43.32 | 38.83 | 17.35 | 2.24 |
| 13 | 33.72 | 12.83 | 51.84 | 41.34 | 5.45 | 7.58 |
| 14 | 42.03 | 10.50 | 39.76 | 33.83 | 25.10 | 1.35 |
| 15 | 38.81 | 15.81 | 44.20 | 51.00 | 2.75 | 12.55 |
| 16 | 35.78 | 14.64 | 45.40 | 47.17 | 2.36 | 20.00 |
| 17 | 38.50 | 16.25 | 34.80 | 52.36 | 1.79 | 29.25 |

第 2 圖



以上の試料は何れも切羽 215 或は 230m の點より採取したもので試料 15, 16, 17 の如きは殆ど全部が磁鐵鑛粒より成立せる觀がある。

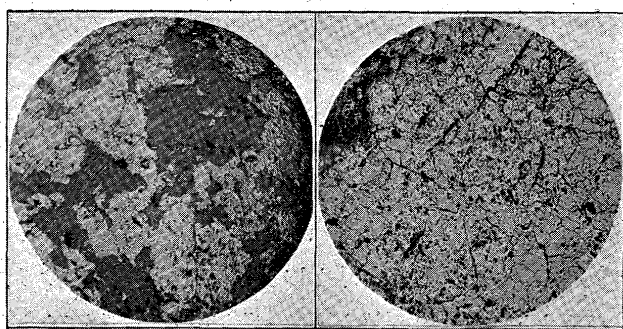
之等第2、第3表に示せる試料中の夾雜物は比較的僅少にして $Al_2O_3=0.29\sim0.50\%$, $CaO=0.30\sim0.40\%$, $MgO=0.05\sim0.09\%$ 外 $S=0.011\sim0.065$ $P=0.048\sim0.110$ を有するに過ぎぬ。之等太孤山貧鑛石は其の鑛粒が赤鐵鑛又磁鐵鑛なるに關せずすべて珪石分と交互に 1mm 以下の緻密なる層狀をなして發達し其の組織上頗る堅固で耐壓強度を測定するに 2,880~2,109 kg/cm² を有する。

今鑛物用顯微鏡を以て其結晶組織を検するに(第1圖) H は鐵鑛粒 Q は珪石の結晶粒を示し之に隨伴する鑛物と

して結晶水を含有する酸化鐵ゲータイト (Goethite) G があり其他磷灰石 (Apatite) A、バイオタイト (Biotite) 等の鑛物が諸處に散在する。ゲータイト (G) は主として鐵鑛粒の周邊に介在して居るが之は母鑛石たる酸化鐵鑛の變化して生成したものと想像せらる。第2圖は金屬顯微鏡に依る檢鏡寫眞を示すもので薄き黑色部は珪石の粒子、白く光つた不規則な粒子は酸化鐵である。白く輝いて居る線は200メッシュの篩を映したもので黒線は篩に使用した針金の線の幅を示したものである、即ち光つた部分のない四角形が篩目に相當する、之に依る時は鐵鑛粒と珪石粒とは極めて緻密に混入し合つて如上200メッシュの大きさに於てすら兩者との分離が困難なる事が窺れる。即ち本鑛石は化學的にも亦物理的にも劣等のもので其の選鑛操作上大なる困難を伴ふ所以である。第3圖は朝鮮茂山の貧鐵鑛の檢鏡寫眞である。同鑛石は太孤山同様多量の珪酸を有する貧鐵鑛なるにも係らず其の組織は太孤山鑛石に比し著しく粗大に

第3圖

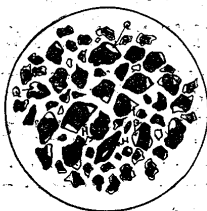
第5圖



して且つ鑛粒は磁鐵鑛 M より成り従つて單に之を細粉として磁力に依る選鑛法を適用すれば鑛粒たる磁鐵鑛と珪石部との分離が比較的容易に行はれ精鑛としての品位が充分高上する事が想像せらる。

(ロ) 昭和製鋼所に於ける精鑛：昭和製鋼所選鑛工場に於ては如上の成分及び組織を有する貧鑛石に對し還元焙燒

第4圖



法を行つて赤鐵鑛粒を磁酸化鐵に變化せしめた後チューブミル、ボールミル等に依つて之を微粉となし—200メッシュ程度の粉末が約75%あると云ふ—之に對しグレンダール式磁力選別機を用ひ

て珪石分を除去し精鑛を得て居る譯である。

然るに斯して得たる精鑛は第1表の示す如く精鑛としての品位に於て不充分たるを免れない状態である。今如上の精鑛に對し顯微鏡にて檢するに第4圖の示す如く粉末状の

精鑛々粒には夫々尙珪石分の隨伴せるもの多數存在せる事が認めらるるが之は明らかに貧鑛石中の鐵鑛粒が微細にして且つ珪石分との共存状態が極めて緻密に存在せるため、即ち結晶組織が細密なるがため(第2圖參照)200メッシュ大の如き微粉状態に粉碎せらるるも尙兩者は完全に分離され難い事を示すもので、従つて精鑛中の珪酸分が充分低下するに至らぬ原因と考へらる。

以上の如き關係にあるを以て更に現今の粉碎程度以上の微粉に粉碎するとせば第4圖に示す状態のものは鑛石分は珪石分と分離さるるに至る譯であるから之に對し磁力選鑛法を行へば其の效果著しく増進せらるべき事は想像に難くない。但し200メッシュ以下更に微粉に粉碎する事は餘程煩雜な事であり選鑛操作に於ても相當の困難を伴ふ事と想像せらる。

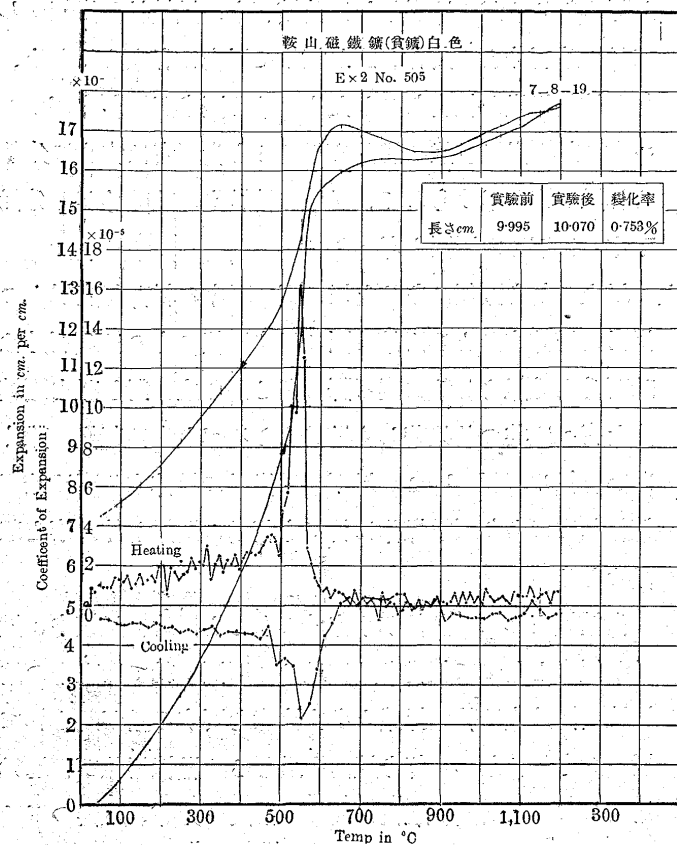
尙精鑛としての品位が不充分であると同時に尾鑛中に鐵分が損失となつて相當多量に逃るる原因に就ては現今の焙燒爐の構造或は特に操業上多少注意を要する點が残されて居るかも知れない。即ち爐内に送らるる燃焼用並びに還元用としての瓦斯量、爐内に於ける温度の分布、爐内のドラフト、鑛石の大きさ、落下速度等の諸問題に對する調節が充分でない爲め時としては鑛石が上部燃焼室附近に於て過度に加熱せられ之が爲め珪酸と酸化第一鐵とが結合して珪酸鐵 ($FeSiO_3$) を形成するに至る場合もあり或は又還元作用不充分にして所期の磁酸化鐵の状態に至らずして爐底に落下する場合もある。之等の状況は還元焙燒爐々底に落下せる試料に就て已に肉眼的にも往々にして發見せらるる處であり、更に顯微鏡的乃至化學分析法に依る時は一層此の間の消息を窺ひ知る事が出来る譯である。

従つて選鑛の效果をして優秀ならしむる爲めには更に如上の操業上の點に對し一層科學的に調節を行ふ時は現今の微粉程度を以てしても相當顯著なる效果を齎らす事が出来よう考へる。

第5圖は焙燒爐より出でたる鑛石を示すものにして後節に述ぶる如く珪石部に無数の龜裂の生成せる事を認むべく又加熱温度の高きに過ぎたる爲め一部珪酸鐵を生成せし跡をも認むる事が出来る。

(ハ) 熱膨張試験—龜裂の發生 原鑛石より長さ9.995cm及び10.025cm徑20mm二種の試料を作製し之を常溫より1,200°C迄に至る加熱時に於ける膨張の變化及び同溫度より常溫までに冷却せる時の變化の状態を求めた。

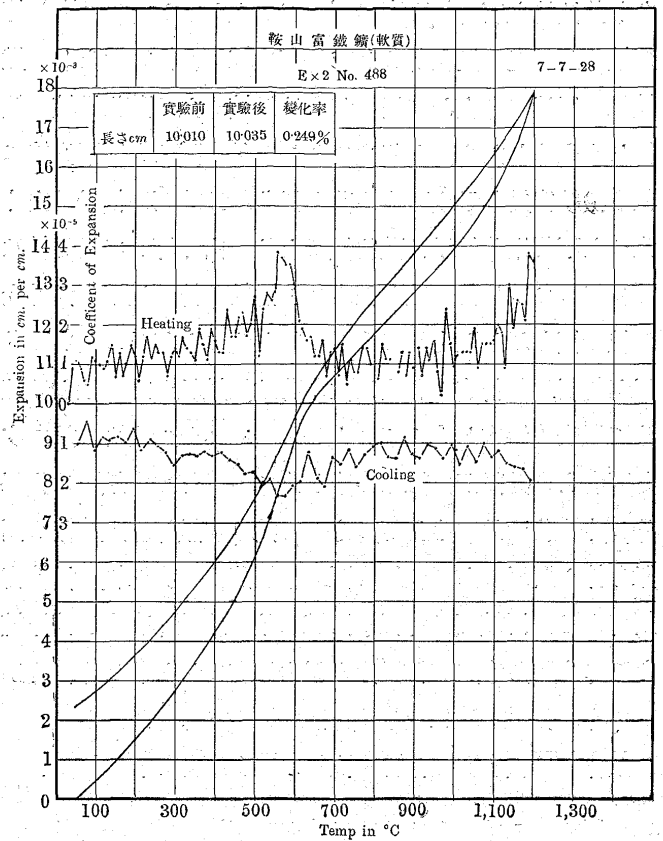
第6圖 熱膨張曲線



即ち第6圖曲線に示す如くである。即ち該鑛石は明らかに575°Cに於ける石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 變態に原因して同溫度に於て極めて大なる異常膨張を伴ひ變態終了後は溫度上昇に連れ殆ど直線的に膨張する事が認められる。又逆に高溫度より冷却に際しては600°C迄は大體が熱膨張曲線の道をたどつて居るが、575°Cに至つて $\beta \rightarrow \alpha$ 變態に基く異常收縮の現象を起して居る。然し其の程度は加熱時に於ける膨張程著しくない事は曲線の形からも容易に窺れる處で、従つて常溫に復せるものは前者の試料に於ては10.070 cmに膨張し0.73%の變化率を示し、後者に於ては10.100 cmに延びて其の變化率0.748%を示して居る。斯の如く加熱曲線と冷却曲線との間に即ち575°Cの變態に基く變化率の大小は全く鑛石中に夾雜せらるる石英分の多少に原因するものである。今比較の爲め鞍山富鑛を取り前同様の熱膨張試験を行ふに第7圖に示す如く其の1,200°Cに至る加熱並に冷却曲線は殆ど一致して居り常溫に復せる時の膨張率は僅かに0.249%に過ぎない。

上述の如く試料を高溫度に加熱したる後冷却常溫に復せしめたるものは永久膨脹の状態を呈して居る。即ち鑛石中珪石の異常膨脹收縮に伴つて鑛石の内部組織が破壊せられ無数の龜裂を生じ所謂 Auflockerungsの現象を來して居

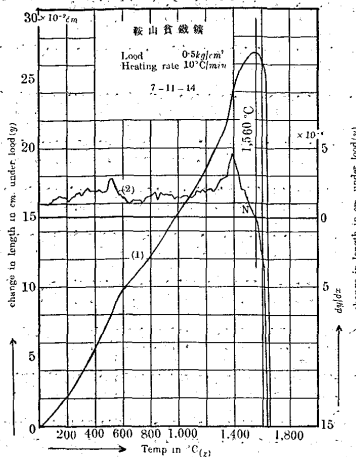
第7圖 熱膨脹曲線



る譯である(第5圖)。斯の如き状態即ち永久膨脹量——龜裂度生成の多少は他の條件が同一なりとせば原鑛石に對する加熱溫度の上昇に伴ひ特に顯著なるべき事が想像せらる即ち加熱の最高溫度を上昇せしむる時は石英の $\beta \rightarrow$ クリストバライト(Cristobalite)變態を惹起せしむる譯であり該溫度は試料の大きさ極めて小なる時は1,250°Cに相當し(但し不純にして塊狀の試料即ち吾人の場合に於ては1,400°C附近に至る、第8圖参照)然も $\alpha \rightarrow \beta$ 變態に比し一層大なる異常膨脹を呈し且つ不可逆變化なるを以て冷却に際して大なる膨脹状態を保持したるまゝ常溫に復歸する。従つて原鑛に對し最大の龜裂度を與へんとするならば $\beta \rightarrow$ クリストバライト變態を完了せしめ換言せば實際の場合には1,400°C以上の高溫度に加熱した後冷却せしむる事が望ましい。然し加熱溫度の上昇に伴つて鑛石自身の軟化點に到達すると鑛石中各組成成分が互に融着して——主として珪酸鐵を形成する——次項に述ぶる瓦斯通氣率に悪影響を及ぼす事となり化學的にも亦物理的にも吾人の目的たるアルカリ溶液に依る珪酸の浸出に對し著しく効果を殺ぐ事となるを以て、鑛石の焙焼に際しては鑛石自身の軟化點に到達する如き高溫度に曝露せしむる事を避けねばならぬ。

(=) 軟化溫度の測定 上述の如き鑛石自體の有する軟

第 8 圖



第 9 圖

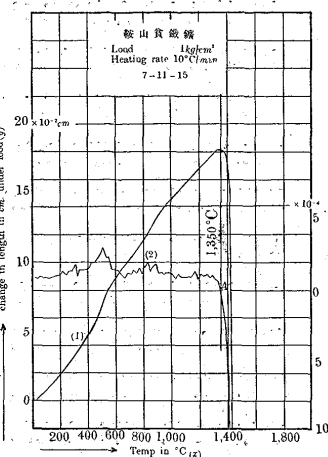
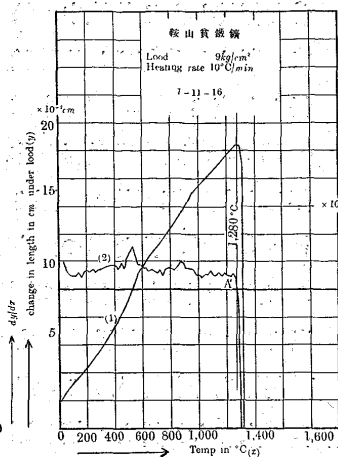
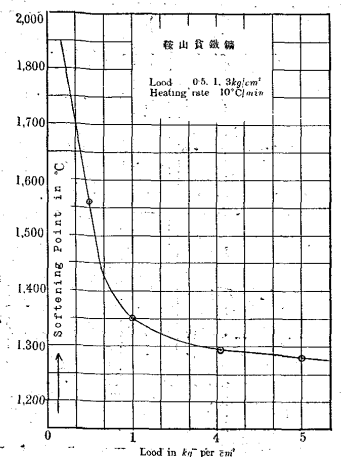


表 10 圖



第 11 圖



化點を測定せんが爲め試料の大き直径 2.05 cm 高さ 2.5 cm に作製し之を耐火劑軟化點測定装置を用ひ鐵と鋼第 17 年第 2 號に已述せし方法を以て實驗を行つた。第 8 圖第 9 圖第 10 圖は夫々此の結果を示したもので試料の加熱速度は 10°C/mm に保ち試料に對する荷重は夫々 0.5 kg/cm² 1.0 kg/cm² 3.0 kg/cm² の三つの場合を與へて測定した。

曲線(1)は膨脹曲線に相當するもので同曲線上にも珪石の 575°C 變態に相當する變化を認め得べく溫度上昇して曲線上急激に收縮を起す點が該鐵石の軟化を來たせる溫度である。

曲線(2)は各溫度に於ける長さの變化率(1°C に對する)を示すもので即ち曲線(1)に對する正切曲線で溫度を x を以て示し長さの變化を y にて表せば dy/dx は之を示す。此の曲線に於ては(A)點は dy/dx が零なる點にして即ち長さの變化がなくなり始むる點を示すもの此點以後は該値は負となり試料は益々收縮を來す譯である、換言すれば試料の軟化を始むる溫度を指示するものである。此の意味に於ける鐵石の軟化點は荷重の 0.5 kg/cm² の場合には 1,560°C、1.0 kg/cm² の下には 1,350°C に低下し更に 3.0 kg/cm² の下に於ては 1,280°C の低溫度に下つて居る之等の荷重と軟化點との關係を實驗上から求めたものが第 11 圖である。即ち鐵石の有する軟化點は荷重の漸次増大するに伴ひ低溫度の方に移動する事が認められる、譯で鐵石は高溫度に於て荷重大なる場合には其の珪石の β→クリストバライト變態を起す溫度以下の低溫度に於て已に軟化する傾向を生ずるものと考へなくてはならぬ。現に昭和製鋼所に於ける還元焙燒爐に於て焙燒せらるる鐵石は其の燃焼室附近の爐壁附近を沿ふて落下せるものの中には往々にして軟化せるものゝ存する事あるは此間の消息を語るもの

であらふ。

通氣率の測定

已述に如く吾人のアルカリに依る濕式選鐵實驗に於ては該溶液を以て鐵石中の珪石分を溶解浸出せしめんとするに在るを以て浸出液たるアルカリをして鐵石の内部組織に迄充分浸透し各部分に行互つて能く珪石分と接觸反應せしむる事が最も必要である。原鐵石の性状の項にて述べし如く質極めて緻密にして硬く従つて原鐵石の儘にてはアルカリ液の浸透困難で浸出に時間を要する事多大なると同時に其の效果は極めて少ない。従つて吾人は原鐵石に對し焙燒を行つて緻密なる結晶組織を破壊し膨脹試験の項に説明せる如く粗鬆な組織状態を與へる事が必要である。茲に於て最適の焙燒溫度を決定せんがため原鐵石に對し豫め夫々異りたる溫度の下で酸化焙燒を行ひ焙燒後常溫に復せるを待つて之等より試料を作製し夫々通氣率の測定を行つた、測定の方法は製鐵所田所博士の耐火煉瓦通氣率測定装置に學んだもので通氣率 μ の計算は

$$\mu = \frac{Ql}{TAh} \left(\frac{273}{273+t} \right) \left(\frac{p_t+h}{1033} \right)$$

に依つて表示せらるるものである。式中

Q …… 試料に通過せる空氣容積(cc)

T …… Qcc を通過せしめた時間(sec)

h …… 導入せしむる空氣壓力 (gr/cm²)

t …… 大氣溫度(°C)

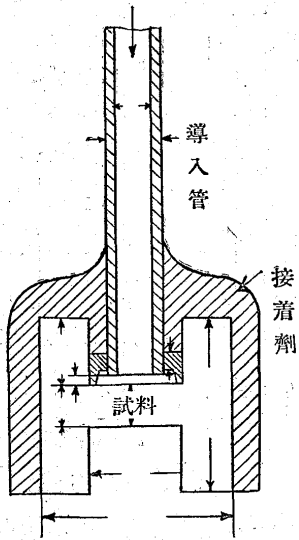
p_t …… 測定當時の大氣壓 (gr/cm²)

l …… 試料の厚さ(cm)

A …… 空氣の浸透する試料面積 (cm²)

吾人の實驗に於ては試料は先づ原鐵約 5 cm 立方の塊状を夫々 100°, 200°, 300°, 400°, 500°, 600°, 700°, 800°,

表 12 圖



900°C の各温度に各々 60 分間保持したる後爐中に於て常温まで冷却せしめ該試料より高さ 30mm 外壓 32~40mm の圓壩形試料を作製し中央に徑 15mm 深さ 10~15mm の孔を穿つたもので之に壓力 h に依つて壓出さるゝ空氣の流入すべき磁製導入管を挿入する。此の導入管と試料との接觸關係は第 12 圖に示す如く接着劑として耐火セメント 76% 磁器用配合土 15%

アスベスト 9% を配合したるものに適當の水を加へてよく混和し、次に水硝子溶液の適量を加へて混合せるものを以て試料の外部及び頭部によく目塗を施す事圖の如し、斯して空氣の漏洩する恐れを絶無ならしめた。尙試料中空氣の浸透する方向は鑛石の層狀組織に對し直角に向はしめた。第 4 表は實驗の結果を示したものである。

第 4 表 鑛石の豫熱焙燒の通氣率に及ぼす影響

| 焙燒溫度°C | A cm ² | l cm | t °C | pt. gr/cm ² | Q cc | T sec | h gr/cm ² | μ |
|--------|----------------------|---------|---------|---------------------------|---------|----------|-------------------------|----------------------------|
| 原鑛 | 1.8627 | 0.150 | 23 | 13.596 ×75.69 =1029 | 20 | 1393.5 | 79.5 | 1.440 ×10 ⁻⁵ |
| 原鑛 | 1.8630 | 0.149 | 23 | 13.596 ×76.18 =1035 | 20 | 1783 | 79.5 | 1.122 ⁻⁵ |
| 100 | 2.0106 | 0.130 | 23 | 1035 | 20 | 673.1 | 79.5 | 2.406 |
| 200 | 2.0100 | 0.130 | 23 | 1035 | 20 | 650.2 | 79.5 | 2.489 |
| 200 | 2.0098 | 0.130 | 23 | 1035 | 20 | 557.9 | 79.5 | 2.904 |
| 300 | 2.0108 | 0.132 | 23 | 1035 | 20 | 315.3 | 79.5 | 5.138 |
| 300 | 1.8627 | 0.150 | 23 | 1029 | 20 | 215 | 79.5 | 9.330 |
| 400 | 2.0178 | 0.135 | 23 | 1036 | 20 | 133 | 79.5 | 12.560 |
| 400 | 2.0180 | 0.130 | 23 | 1036 | 20 | 120 | 79.5 | 15.216 |
| 500 | 1.8150 | 0.160 | 21 | 1033 | 20 | 118 | 71.9 | 20.560 |
| 500 | 1.8146 | 0.160 | 21 | 1033 | 20 | 103 | 72.0 | 23.520 |
| 600 | 2.0106 | 0.21 | 21 | 1033 | 20 | 52.8 | 71.9 | 54.920 |
| 600 | 1.8146 | 0.16 | 21 | 1033 | 20 | 51.2 | 71.9 | 47.622 |
| 700 | 1.8146 | 0.16 | 21 | 1033 | 20 | 45.6 | 71.9 | 53.475 |
| 700 | 2.0106 | 0.21 | 21 | 1033 | 20 | 50.8 | 71.9 | 57.080 |
| 800 | 2.0103 | 0.13 | 25 | 1025 | 20 | 21 | 71.9 | 64.002 |
| 800 | 2.0100 | 0.130 | 25 | 1025 | 20 | 17.7 | 71.9 | 76.21 |
| 900 | 2.0097 | 0.131 | 25 | 1025 | 20 | 15.1 | 71.9 | 89.208 |
| 900 | 2.0108 | 0.129 | 25 | 1025 | 20 | 16.0 | 71.9 | 84.320 |

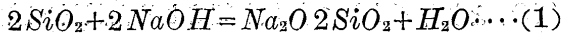
第 4 表に得た結果を通覽するに太孤山鑛石は原鑛即ち焙燒せざる生鑛に於ては通氣率極めて微弱にして其質極めて氣密なる事鑛石の性狀の項に於て述べし事と一致す。尙焙燒溫度 100°, 200°C の如き低溫度の豫熱焙燒を與へしものにて通氣率に及ぼす影響は極めて僅少である。300°, 400°C の焙燒に依るものは前者に比し可成り通氣

率が上昇して居る事が認められるが、之は其の内部に共存する結晶水を含有せるゲータイトが結晶水を放出せる結果水分を占有せし場所丈の氣孔の増加を伴ひたるためであり尙又常溫度に復歸せしめ各粒子に收縮し内部組織が前者に比し可成り疎鬆となれるに原因するもので、内部組成の龜裂生成に依るものでない事は檢鏡試験に依つて確めらるゝ處である。次に 600°C に焙燒せるものは 500°C 以下の焙燒溫度を與へたるものに比し其の通氣率に異常なる變化を示して居るが之は明らかに鑛石中の珪石が其の α→β 變態に伴ふ急激なる膨脹を惹起せるため該溫度より常溫に冷却せる後は著しく内部組織に龜裂を生成し(第 5 圖参照)組織の疎鬆狀態が從來に比し大に發達せしに依るものである。即ち第 4 表より其の μ 値が生鑛に比し約 50 倍も大なる事を示して居る。更に 700°, 800°, 900°C の如き焙燒溫度を與へたるものは 500° 乃至 600°C 間に於ける如き急激なる通氣率の増大を示す譯でないが、吾人の實驗結果に依れば第 4 表の示す如く高溫度に焙燒せるもの程 μ 値の増大する事が認めらる、之等の關係は前項膨脹曲線とよく一致する所であつて溫度の上昇に伴ひ冷却後に於ては内部組織に龜裂の生成する事も順次に進行するものと斷定し得らる。實際鑛石の還元度或は吾人の浸出實驗に於て其の可溶性珪酸曹達を生成する率が 600°C 以上の焙燒溫度を與へたるものより急激に増大せらるゝ等の事實は全く此の龜裂生成に依る瓦斯通氣率の増大性に因るものと考へらる

以上の實驗結果より吾人の濕式に依る選鑛實驗を行ふに當り其の珪酸の浸出效率を高上せしめんとする目的を以て鑛石に 900°C 以上の高溫度焙燒を與ふるを利とするが如く考へらるゝも實際焙燒爐操業に際しては軟化點測定の項にて述べし如く、荷重の増加に伴ひ軟化溫度の低下する傾向あるを以て 1,000° 以上の高溫度は却つて不利を來す恐れあるを考慮し以下説述せんとする實驗に於ては焙燒の最高溫度を 900°C に止めた譯である。尙附言すべきは μ 値は高溫度よりの冷却方法に依つて變化すべきは容易に想像せらるゝ處にして即ち 600° 以上の高溫度より爐中冷却を與へしものに比し水中に於て急冷せしものの方一層増加すべく實際操業に當り考慮すべき問題と考へる。

鑛石の浸出實驗

原鑛石中に夾雜せらるる珪酸物質に對する浸出反應は緒言の項にて述べた如く苛性曹達溶液を以て可溶性珪酸曹達を生成せしめんとするもので簡單なる次式



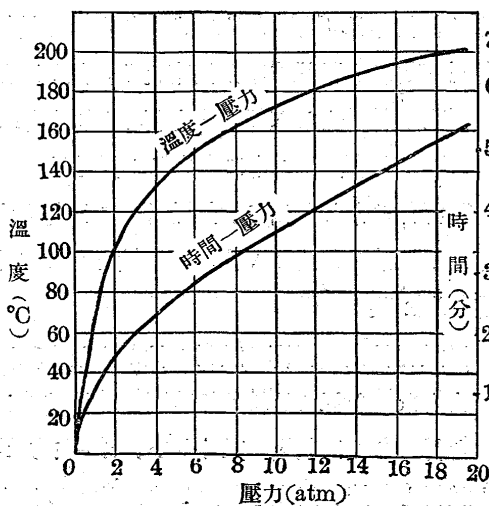
に依るものである。(1)式に依る反應は其の化學式の示す如く單位重量の珪酸に對し苛性曹達量 0.67 を必要とする譯である。尙該反應も一般化學反應の示す如く温度の上昇に伴ひ兩者の親和力増大し珪酸の浸出上極めて有效なる譯であるから吾人の實驗に於てはオートクレーブを用ひ加壓の下に 170~210°C の温度に於て原礦と苛性曹達溶液とを接觸せしめた。此際後述する如く適當なる濃度の苛性曹達溶液に依る時は礦石中の酸化鐵粒子は不溶解の儘殘渣として殘留し珪酸のみ溶液となつて浸出除去さるゝを以て兩者を適當なる方面を以て分離する時は從來の如き磁力分離機を待たずして直ちに精礦を得らるゝ譯であり、含珪酸貧鐵礦に對する選礦法として蓋し合理的なる一方法と考へらる。

(イ) 豫備實驗 試料は原礦石を豫め 800°C に 30 分間焙焼せるもので約 4mm 大に碎いた粒狀のものを用ひた本方法は試料として微粉を用ふるに非ずして粒狀試料を處理せんとする處に一の特徴を有する。實驗用として使用したオートクレーブは青銅製で其内徑 18.5cm 高さ 20cm 容積 3,800 cm³ のもので之に附屬せる攪拌器の刃を除き其の腕に徑 6cm 高さ 9cm 容量 240 cm³ の圓筒形鐵器を中心軸に離心的に取付ける事が出來尙該鐵器には同様鐵製の蓋を螺旋を以て捻ぢ込み得る装置である。先づ青銅製オートクレーブ容器内に水 1,000 cc を入れ鐵器中に試料及び浸出液たる苛性曹達を入れた後オートクレーブ中の水中に上部より垂下せしめる、斯して準備を終つて後瓦斯を以てオートクレーブを目的の温度に迄加熱する。今此のオートクレーブの加熱特性曲線を示すと第 13 圖の如くである。

實驗は

表 13 圖

鐵製圓筒中に試料 20g 及び種々の濃度の苛性曹達液 40cc を入れ種々の温度及び壓力の下に於て夫



々 4 時間宛試料と浸出液とを接觸反應せしめた、浸出液の濃度は NaOH 8.0%, 10%, 15%, 20%, 25% の五種を用ひた。斯くして一定の温度壓力の下に豫定の時間浸出を行つた後は鐵器中の試料及び溶液は全部ビーカー内に移し約 30 分間放置した後デカンテーションに依つて溶液を殘渣より分離する。殘渣には之を濾紙に依つて濾過し充分水を以て洗滌した後乾燥し該試料全部を分析試料に供し主として全鐵分及び珪酸分の定量に供した。實驗の結果は第 5 表に示す如くである。粒狀試料を用ふる爲め各實驗毎に其の原礦の品位を一定に保つ事困難で吾人の場合には前述の粒大に碎いたもの 1kg を取り之より平均の品位を求めた即ち豫備實驗に用ひし試料の平均品位は鐵分 37%、珪酸分 46.5% を含有する。

第 5 表

| 濃度 NaOH % | 浸出温度°C | | 120 | 150 | 170 | 190 | 210 |
|-----------|----------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 壓力氣壓 | | 3 | 6 | 9 | 14 | 20 |
| | 殘渣品位 | | | | | | |
| 8 | Fe ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | 40.02 | 39.87 | 43.18 | 50.22 | 49.30 |
| | | | 40.86 | 42.67 | 37.72 | 28.40 | 30.68 |
| 10 | Fe % | SiO ₂ % | 41.88 | 48.34 | 47.51 | 50.05 | 51.34 |
| | | | 40.46 | 30.96 | 32.47 | 29.48 | 27.56 |
| 15 | Fe % | SiO ₂ % | 44.26 | 43.93 | 50.96 | 55.30 | 56.18 |
| | | | 33.16 | 35.69 | 29.50 | 21.54 | 20.28 |
| 20 | Fe % | SiO ₂ % | 42.88 | 51.64 | 61.37 | 65.90 | 66.63 |
| | | | 37.52 | 25.80 | 14.38 | 6.36 | 5.30 |
| 25 | Fe % | SiO ₂ % | 46.38 | 56.51 | 63.24 | 66.81 | 68.02 |
| | | | 34.64 | 26.36 | 11.26 | 5.54 | 2.43 |

以上の實驗結果より觀察すると前述の如く個々の場合に於て原礦の有する品位に相異なるため必しも正比例的に殘渣の品位が高上する譯でないが、大體に於て殘渣中の鐵分乃至珪酸分は浸出液の濃者の高きに從ひ尙浸出温度壓力の上昇するに從つて、前者は高上し後者は低下する傾向のある事が認められる。唯溶液 25% 濃度の如き強度のものを用ふる時は、浸出實驗後の溶液即ち珪酸曹達 (Na₂O₂SiO₂) を溶解せる液が著しく赤褐色を帶び來り明らかに Fe₂O₃ + NaOH → Fe(OH)₃ の生成に依つて原礦中の鐵分が溶解し來る事を認める。從つて濃度 20~25% の苛性曹達液に依つて鐵分の溶解せざる限度を決定せんがため浸出温度を 200~210°C に保ち前述の如き浸出實驗を重ねた結果、溶液の濃度 21% 以上なる時は常に浸出に依る廢液が水酸化鐵の生成に依つて赤褐色を呈するに至るを知つた。但し 20% 程度の浸出液を使用すると同様廢液に赤褐色を呈するも後述する如く、20% 濃度の溶液を用ふる時は原礦中より溶解し來る鐵分は微量にして鐵分損失として考慮の價値なき程度である。

従つて以後の浸出實驗に於ては浸出液の濃度を 20% と決定し浸出温度を 170~210°C (氣壓 9~20) を以て各種の實驗を重ねる事とした。

(ロ) 焙燒鑛石より珪酸の抽出試驗 上述の豫備實驗に於て吾人は浸出液の濃度並に浸出に要する温度及び壓力の適當なる條件を大約決定する事が出来た譯であるから此の條件の下に於て珪酸の抽出率に對する原鑛焙燒温度の影響試料粒大の浸出時間及び浸出液等の影響に就て實驗を行ふ事とした。

(i) 原鑛の豫熱焙燒温度の影響 試料の大きさ 6mm 大のものを夫々 200°, 300°, 400°, 500°, 600°, 700°, 800°, 900°C の各温度に夫々 30 分間電氣爐内にて焙燒を施したるものに就て前同様の實驗を試みた結果は第 6 表に示す如くである。

第 6 表

浸出温度 200°C, 粒大 6mm 試料 20g
苛性曹達濃度 20% 液量 40cc 原鑛 (Fe 37%, SiO₂ 46.5%)

| 番號 | 焙燒温度°C | 精鑛品位% | 浸出時間(時) | | | | | |
|----|--------|------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| 1 | 生鑛 | Fe | 38.68 | 39.06 | 44.21 | 44.63 | 47.60 | 45.82 |
| | | SiO ₂ | 44.08 | — | 35.66 | — | 32.74 | 35.02 |
| 2 | 200 | Fe | 38.14 | 40.85 | 45.06 | 47.38 | 46.58 | 47.33 |
| | | SiO ₂ | 44.00 | 41.08 | — | 34.00 | — | 33.14 |
| 3 | 300 | Fe | 40.44 | 43.82 | 46.25 | 50.12 | 51.37 | 51.83 |
| | | SiO ₂ | 43.10 | 38.23 | — | 29.08 | — | 25.39 |
| 4 | 400 | Fe | 41.06 | 45.68 | 45.31 | 52.32 | 51.89 | 50.02 |
| | | SiO ₂ | 40.80 | — | 35.11 | 26.42 | — | 28.36 |
| 5 | 500 | Fe | 44.36 | 45.32 | 49.21 | 50.26 | 54.00 | 53.91 |
| | | SiO ₂ | 36.76 | — | 27.96 | — | 23.32 | 24.00 |
| 6 | 600 | Fe | 53.64 | 57.44 | 63.16 | 66.36 | 65.00 | 65.28 |
| | | SiO ₂ | 24.50 | 19.14 | 9.36 | — | 7.31 | 6.36 |
| 7 | 700 | Fe | 52.32 | 55.65 | 64.42 | 65.34 | 66.24 | 66.83 |
| | | SiO ₂ | — | 20.76 | 9.27 | 6.32 | 6.64 | 6.09 |
| 8 | 800 | Fe | 54.47 | 60.30 | 64.00 | 65.24 | 67.10 | 68.16 |
| | | SiO ₂ | 23.04 | 16.00 | 9.16 | 7.08 | 3.72 | 2.82 |
| 9 | 900 | Fe | 55.65 | 61.24 | 66.05 | 67.40 | 68.20 | 66.08 |
| | | SiO ₂ | 21.19 | 12.14 | 6.38 | 5.02 | 2.20 | 5.65 |

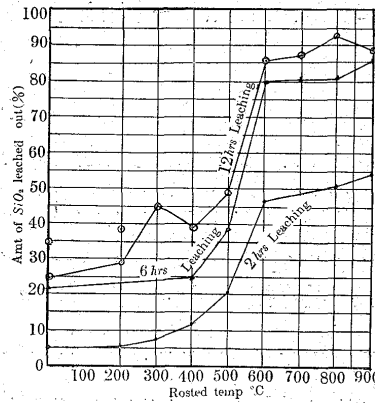
第 6 表に於ける精鑛とは豫備實驗に於ける如く浸出後オートクレーブ内鐵製容器内容物を一切 100cc ビーカーに移し 3 回水と共にデカンテーション及び洗滌に依つて得たるもので此操作の適否に依つて不溶解の儘遊離し機械的に鐵鑛粒と混合せる微粒狀珪酸の除去せらるゝ程度を異にする譯で實際工業試驗に際し残渣の洗滌操作も亦大に注意を拂ふべき點である。

第 14 圖は焙燒温度と珪酸抽出率との關係第 15 圖は浸出時間と珪酸抽出率との關係を示せるものである。此の結果を見るに原鑛石を始め豫熱焙燒温度の 500°C 以下のものに於ては珪酸の抽出せらるゝ効果は極めて微弱であり精鑛の品位も高上しないのであるが反之焙燒温度を高めて其

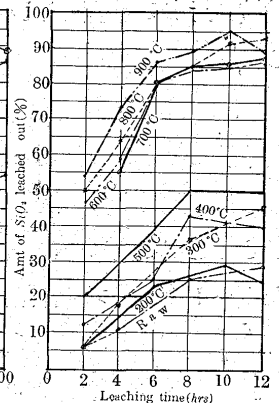
の α-SiO₂ より β-SiO₂ の變態を起さしめた試料に就ては急激に抽出率の増加する事が認められ前述の通氣率試驗の結果と對照して興味深き事と考へる。

第 6 表に現はるゝ時間と浸出効果との關係を見るに短時間の浸出に於ては素より其の効果の薄き事が認められるが又過度の長時間に依つても正比例的に精鑛の品位は高上するものでない。即ち浸出時間の大きなるに従い珪酸の抽出率は増進するも或る時間以上になると (1) 式に依る液中珪酸曹達の生成量が増加し或は水分の増加に伴つて苛性曹達としての濃度が減少するため (1) 式に依る浸出作用が著しく緩慢になる、従つて精鑛の品位も鑛石の粒大に應じて最も

第 14 圖



第 15 圖



能率よき浸出時間を生すべきである、第 15 圖は試料 6mm 大に對する浸出時間と珪酸抽出率との關係を現はしたものである、尙以上の實驗に於ても原鑛の品位が夫々一定せざる爲め得たる精鑛の品位も亦焙燒温度並に抽出時間に應じて正比例的に高上する事は第 6 表の結果からは認め難いが大體に於て試料の粒大 6mm 程度のものを使用する時は浸出時間は 6 時間以上、鑛石の焙燒温度 600°C 以上を與へたものに對して既述の條件の下に於ける浸出操作に依りて珪酸の浸出率は 80% 以上であり得らるる精鑛の品位を平均鐵分 65% と見做す事が出来よう。然る時は實驗上 20g の原鑛より精鑛として 10g を得らるゝを以て精鑛中の鐵分 6.5g 又原鑛 20g 中に含まるゝ鐵分は 7.4g なるに依り浸出操作のため失はるゝ鐵分 0.9g は即ち水酸化鐵として溶解し廢液中に逃るゝもので精鑛としての回收率は約 90% となる。

(ii) 試料粒大の影響 試料の粒の少なる程浸出液との接觸面大となるを以て比較的短時間内に精鑛として高品位のものを得らるゝは想像に難くない、オートクレーブが浸出液と試料との接觸反應を考ふるに、前述の如く鐵石中の珪

酸は(1)式の示す如く苛性曹達に依つて溶解される譯であるが試料内部に浸出液が浸透し各局部に該反應の行はるゝや内部組織が弛緩せられ、試料の粒塊は崩壊するに至るものである。此際珪石の一部は珪酸曹達を形成して溶解する外一部は斯る可溶性物質を作らずして其儘機械的に遊離珪石粒として残渣中に至る譯である、従つて試料粒の大なる場合に於ては先づ局部的に液の浸透に依つて局部的に珪酸を溶解し、次に粒塊崩壊を待つて遊離し來れる珪石粒を浸蝕溶解せしむる順序となるから、短時間にては到底高品位の精礦を得るに困難である。斯る場合には残渣の洗滌に周到なる注意を施し、遊離状珪石粒の除去に努むるが肝要である。第7表は試料粒大の異りたるものを用ひ一定浸出時間に應じ精礦として得たるものゝ品位の變化を示したものである。

第 7 表

| 番號 | 粒大 mm | 精礦品 位% | 浸出時間 | | | | |
|----|----------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 10 | 1~2 | {Fe | 56.72 | 63.48 | 68.22 | 68.05 | — |
| | | {SiO ₂ | 19.72 | 10.22 | 2.38 | 2.60 | — |
| 11 | 4 | {Fe | 55.18 | 64.29 | 65.31 | 66.91 | — |
| | | {SiO ₂ | 21.45 | 7.94 | 6.46 | 5.06 | — |
| 12 | 8 | {Fe | 51.34 | 56.24 | 60.18 | 67.25 | — |
| | | {SiO ₂ | 25.38 | 19.88 | 16.14 | 3.16 | — |
| 13 | 12 | {Fe | 45.14 | 49.96 | 57.39 | 59.33 | 64.00 |
| | | {SiO ₂ | 34.00 | 29.72 | 19.07 | 19.21 | 7.94 |
| 14 | 16 | {Fe | 40.33 | 46.22 | 54.18 | 53.20 | 57.34 |
| | | {SiO ₂ | 43.46 | — | — | 25.46 | 19.07 |
| 15 | 20 | {Fe | 38.02 | 39.24 | 45.60 | 46.89 | 56.46 |
| | | {SiO ₂ | 44.72 | — | — | 33.60 | 19.12 |

試料は何れも平均鐵分 37% 珪酸 46.5% を有する原礦を 900°C に 30 分間焙燒せるもので之を破碎し分粒したものである。浸出液の濃度は 20% 液量は 40cc 試料は 20g を秤量し浸出温度は 200°C (氣壓 10 氣壓) を與へたもので之等の關係から他の條件が同一なりとせば、試料粒の小なる程短時間の浸出に依つて精礦の品位を向上せしめ得、反之粒大の 100~200 ムッシュの如き微粉を使用し吾人の如き固定式オートクレーブを用ふる時は反應温度に到達し珪酸曹達を生成するに至るや、微粉試料と溶液とは泥状膠状を呈し、珪酸曹達は試料粒を包みたるまゝ、鐵器内壁に密着する等、操作上の困難あり却つて珪酸の浸出率は低下するに至るものである。

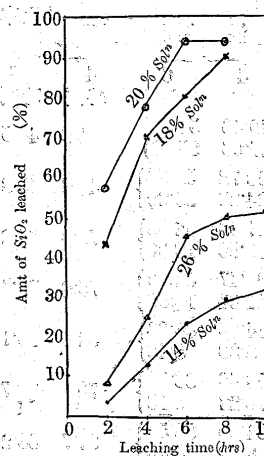
(iii) 苛性曹達溶液の濃度の影響 先に豫備實驗に於て浸出液の濃度を 20% と大約決定したるが該試薬は經濟上高價なるを以て出來得る限り濃度小なるものを以て浸出操作の目的に應すべく各種濃度の浸出液を作り、尙之小と併行して浸出時間の影響をも試験せり。但し浸出温度は

175~200°C 試料は 900°C に焙燒せるもの粒大 1~2mm のもの 20g を使用した。實驗の結果は第8表の如し。

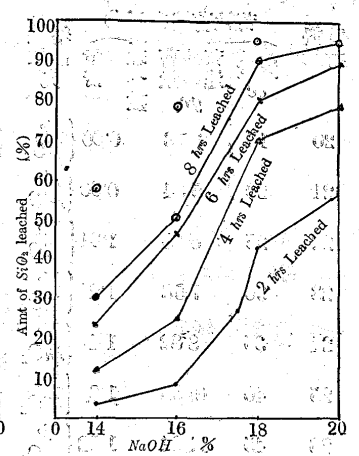
第 8 表

| 試料 番號 | 浸出液 濃度% | 精礦品 位% | 浸出時間 | | | | |
|----------|------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 16 | 20 | {Fe | 59.72 | 63.48 | 68.22 | 68.05 | — |
| | | {SiO ₂ | 19.72 | 10.22 | 2.38 | 2.60 | — |
| 17 | 18 | {Fe | 52.33 | 60.06 | 64.56 | 66.34 | — |
| | | {SiO ₂ | 26.20 | 14.50 | 9.30 | 5.20 | — |
| 18 | 16 | {Fe | 39.40 | 46.84 | 53.70 | 54.46 | 56.18 |
| | | {SiO ₂ | 42.70 | 34.66 | 25.15 | 23.50 | 19.30 |
| 19 | 14 | {Fe | 38.12 | 41.38 | 45.44 | 48.06 | 48.83 |
| | | {SiO ₂ | 44.84 | 40.78 | 35.40 | 32.40 | 31.52 |

第 16 圖



第 17 圖

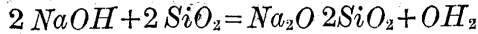


第 16 圖は浸出時間—抽出率との關係第 17 圖は浸出液の濃度—抽出率の關係を圖示したものである。以上の結果を見るに液の濃度大なるに従つて珪酸の抽出率は時間と共に増加の経路を辿つて居るが濃度小なるものは初め 2~6 の時間にては急激に増加するが時間の経過に伴ひ極めて緩慢となる傾向あり、浸出液の濃度は第 17 圖に見る如く大となすに従ひ珪酸の抽出率は増加し短時間内にて目的を達する事が出来る。換言すれば濃度大なる程反應の速度大である。

要之 18~20% 程度の苛性曹達濃度を用ひざれば前記の條件の下では珪酸の抽出率 80% 以上に對し 4 時間以上の浸出は必要である、試料の大き増すに伴ひ浸出時間の増加すべきは既述の如くで尙此の抽出率を増加せしむるには浸出時間を大となすよりも浸出液の濃度を大となす方有效なる事も曲線の形から察知せらる。

(iv) 苛性曹達の量の影響 上記の實驗に於て浸出液の濃度並に浸出時間等を決定し得たるを以て同一濃度の浸出液にて苛性曹達の量が珪酸の抽出率に如何なる影響あるかを檢した。即ち浸出條件として試料 20g 粒大 1~2mm 浸出液の濃度 20% (25.21g NaOH/l) 浸出温度 200°C 壓

力 18~20 氣壓浸出時間を 4 時間及び 6 時間とする。苛性曹達の珪酸に對する反應



に於て試料 20g 中の珪酸 $46.5 \times 20 = 9.30g$ に對して計算上 $9.30 \times 0.67 = 6.231g$ の苛性曹達を要する事となるから今之を理論量と名付ける。

今濃度 20% の浸出液の量を夫々 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 cc とせる場合浸出實驗の結果を示すと第 9 表の如し。

第 9 表

| 試料 番號 | 苛性曹達(20%) | | | 精鑛 品位 % | 浸出時間 | | 珪酸抽出率 | |
|----------|-----------|------------------|-----------------|--|--------------------|------|---------|---------|
| | 液量 cc | 苛性曹 達の量 gr | 理論量 への倍 數 | | 4 | 6 | 4 時間 | 6 時間 |
| 20 | 15 | 3.78 | 0.60 | { Fe 49.46 SiO ₂ 27.06 } | { 51.36 25.80 } | 41.8 | 44.5 | |
| 21 | 20 | 5.04 | 0.80 | { Fe 52.78 SiO ₂ 24.33 } | { 53.36 25.20 } | 47.6 | 45.8 | |
| 22 | 25 | 6.30 | 1.01 | { Fe 61.03 SiO ₂ 13.80 } | { 62.88 12.00 } | 70.3 | 74.2 | |
| 23 | 30 | 7.56 | 1.21 | { Fe 62.47 SiO ₂ 11.64 } | { 63.10 10.50 } | 75.0 | 77.4 | |
| 24 | 35 | 8.82 | 1.41 | { Fe 64.00 SiO ₂ 8.30 } | { 65.66 6.46 } | 82.1 | 86.1 | |
| 25 | 40 | 10.08 | 1.62 | { Fe 63.48 SiO ₂ 10.22 } | { 66.22 6.18 } | 78.0 | 89.7 | |
| 26 | 45 | 11.34 | 1.82 | { Fe 64.30 SiO ₂ 8.72 } | { 66.56 5.46 } | 81.7 | 88.2 | |
| 27 | 50 | 12.60 | 2.02 | { Fe 67.34 SiO ₂ 5.12 } | { 68.37 2.18 } | 89.0 | 95.3 | |

以上の結果を見るに浸出液量の僅少なる場合即ち苛性曹達の量が理論量より少なるに従ひ珪酸の浸出さるゝ程度著しく不良にして等量若しくは少しく過剰量の場合は其の抽出効果大に上昇し特に理論量への倍量又は之に近き量の苛性曹達を用ふる時は短時間の浸出に依つても精鑛の品位が高上する事が認められる。之等の點より考ふるに原鑛中の珪酸はオートクレーブ中に於て苛性曹達に依つて左程速に浸蝕さるゝものに非ずして(1)式の反應を相當程度に進行せしむる爲めには比較的多量の苛性曹達を要するものゝ如く之等の關係は鑛石の粒大の如何に依つて變化すべきも、珪酸の抽出を成可く短時間に行ひ精鑛を得んとするには、本實驗の示す處に依れば 20% 程度の苛性曹達液を使用する場合に於ては 90% 以上の珪酸浸出率を得る爲めには、理論量の少くも 1.2 倍或は夫以上の苛性曹達を要するものと考へらる。第 18 圖は第 9 表に基く珪酸の抽出率を圖示したものである。

第 10 表は鑛石の粒の大きさと浸出液量即ち苛性曹達の量との關係を示したものである。但し鑛石は 900°C に 30 分間焙焼せるもの浸出温度 200°C 壓力 18~20 氣壓、浸

出時間は 4 時間とせる場合である。

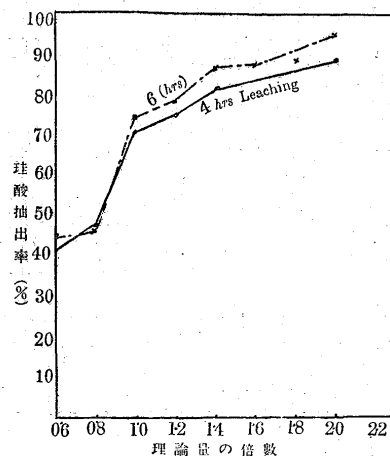
第 10 表

| 試料 番號 | 苛性曹達 20% | | | 精鑛の 品位 % | 粒の大小 mm | | | |
|----------|----------|------------------|-----------------|--|---------|-------|-------|-------|
| | 液量 cc | 苛性曹 達の量 gr | 理論量 への倍 數 | | 1~2 | 6 | 10 | 14 |
| 28 | | | | { Fe 52.78 SiO ₂ 24.33 } | 41.30 | 40.53 | 38.12 | |
| 29 | 20 | 5.04 | 0.80 | { Fe 61.08 SiO ₂ 13.80 } | 58.74 | 50.88 | 41.46 | 40.46 |
| 30 | 55 | 6.30 | 1.01 | { Fe 62.47 SiO ₂ 11.64 } | 57.20 | — | 46.22 | — |
| 31 | 30 | 7.53 | 1.21 | { Fe 64.00 SiO ₂ 8.30 } | 59.95 | 56.10 | 57.01 | 19.00 |
| 32 | 35 | 8.82 | 1.41 | { Fe 63.48 SiO ₂ 10.22 } | 61.24 | 57.26 | 56.30 | — |
| 33 | 40 | 10.08 | 1.62 | { Fe 64.30 SiO ₂ 8.72 } | 62.00 | 60.39 | 58.84 | 17.35 |
| 34 | 45 | 11.34 | 1.82 | { Fe 64.34 SiO ₂ 5.12 } | 64.38 | 64.00 | 62.12 | 8.34 |
| 35 | 50 | 12.60 | 2.02 | | 7.44 | 7.94 | | |

以上の結果を見ると苛性曹達の量の僅少なる場合に於ては粒の大なるに従つて浸出効果頗る不良なれども浸出液の量の大なる場合は粒の大きさの變化に伴ふ浸出効果は前者程著しき逕庭あるを見ず、従つて鑛石の粒の稍々大なるものを處理し比較的高品位の精鑛を得んとせば苛性曹達の量を益々増加せしむる必要あるが如し。

實際問題として苛性曹達の價格は不廉なるを以て、自工場に於て比較的安價なる曹達灰を石灰に依つて苛性化操業を行ひ苛性曹達を得るとするも曹達灰の價格は常に變動し價格の上昇を豫期せざるべからず、之等の點より考慮し本研究を遂行するに當りて苛性曹達の量は出來得る限り少量使用するを得策とするは言を俟たず。即ち以上の實驗結果

第 18 圖



を綜合して吾人は太弧山貧鐵鐵の濕式に依る珪酸抽出に對して使用する苛性曹達液は 20% 濃度のものを(原鑛中の珪酸量は 46.5% と做して)使用する時原鑛 1 に對し其の粒大 1~2 mm に破

砕せば液量 1.2~1.5 倍即ち苛性曹達の含有量として理論量への 1.0~1.21 倍を使用する事とせば比較的短時間の浸出に依りても精鑛としての品位を相當に高上せしめ得ると考へる。

(v) 鐵分回收率 如上の濕式選鑛法に依り已定濃度の

苛性曹達液を用ひ已定浸出條件の下に原鑛石を處理し其の廢液と分離して得たる殘渣を100cc入りビーカー内に水を以て3回に亘りデカンテーション及び洗滌に依り得たる殘渣は即ち精鑛として回収し得たものである。今之を乾燥し秤量して其の精鑛量を決定し他方化學分析に依つて該精鑛中の全鐵分を定量する。斯して兩者の積を求むれば即ち精鑛中の鐵量にして之が原試料中に含有せらるゝ鐵量に對する割合を以て鐵分回収率とし以上多數の試験に於て得たる比較的品位の精鑛に對し其の鐵分回収率を示すと第11表の如し。

但し原鑛中の鐵分は何れも37%を含むものと假定したのであるから、本表に掲ぐる回収率は單に大體の數値を示すに過ぎない。

表 11 表

| 番 號 | 原鑛 | | | 精鑛 | | | 回收率 % |
|-------------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|
| | 重量 gr | Fe % | 含鐵量 gr | 重量 gr | Fe % | 含鐵量 gr | |
| 6(600'12) | 20 | 37 | 7.40 | 10.85 | 65.28 | 6.75 | 91.2 |
| 34 | " | " | " | 11.80 | 62.00 | 7.31 | 98.7 |
| 7(700'6) | " | " | " | 10.56 | 64.42 | 6.80 | 91.9 |
| 7(700'10) | " | " | " | 9.86 | 66.24 | 6.53 | 88.2 |
| 8(800'8) | " | " | " | 10.12 | 65.24 | 6.60 | 89.2 |
| 8(800'10) | " | " | " | 9.46 | 97.10 | 6.34 | 85.7 |
| 11(4'4) | " | " | " | 9.73 | 68.16 | 6.63 | 88.7 |
| 9(900'12) | " | " | " | 11.05 | 65.31 | 7.21 | 97.4 |
| 9(900'10) | " | " | " | 9.66 | 68.20 | 6.58 | 83.9 |
| 9(900'12) | " | " | " | 10.26 | 66.08 | 6.77 | 91.5 |
| 900(900'10) | " | " | " | 9.92 | 67.40 | 6.62 | 88.7 |
| 10(4) | " | " | " | 11.18 | 63.48 | 7.09 | 95.8 |

第12表は得たる精鑛の全分析を示すものである。

第 12 表

| 番 號 | Fe % | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | S % | P % |
|-----------|-------|--------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 6(600'12) | 65.28 | 6.36 | 0.54 | 0.20 | 0.09 | 0.020 | 0.018 |
| 34 | 62.00 | 14.22 | 0.48 | 0.44 | — | 0.018 | 0.008 |
| 7(700'6) | 64.42 | 9.27 | 0.35 | 0.38 | 0.05 | 0.011 | 0.012 |
| 7(700'10) | 66.24 | 6.24 | 0.34 | 0.26 | 0.08 | 0.035 | 0.021 |
| 8(800'8) | 65.24 | 7.08 | — | — | 0.09 | 0.038 | 0.006 |
| 8(800'10) | 67.10 | 3.12 | 0.46 | 0.42 | — | 0.030 | 0.020 |
| 8(800'12) | 68.16 | 2.82 | 0.37 | — | — | 0.018 | 0.024 |
| 11(4'4) | 65.31 | 6.46 | — | — | — | 0.020 | 0.009 |
| 9(900'10) | 68.20 | 2.20 | 0.50 | — | — | 0.024 | 0.018 |
| 9(900'12) | 66.08 | 5.65 | — | 0.33 | — | 0.022 | 0.009 |
| 9(900'10) | 67.40 | 5.02 | — | — | — | 0.018 | 0.010 |
| 10(4) | 63.48 | 10.22 | — | 0.24 | — | 0.020 | 0.022 |

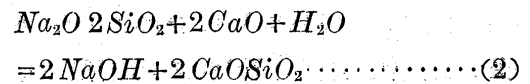
第11~12表を一覽するに苛性曹達の浸出實驗に依り原鑛中の磷分は著しく低減せる事が認められる。

(iv) 廢液の處理—苛性曹達の回收

苛性曹達溶液に依る含珪酸貧鐵鑛の濕式選鑛は適當なる條件の下に於ては相當顯著な效果を示す事は實驗の結果に依つて明白である。唯該方法を工業的に採用せんとする場合大に考慮すべき問題は高價なる苛性曹達を使用する關係から、精鑛相當りの經費が經濟的に成立するか否やである

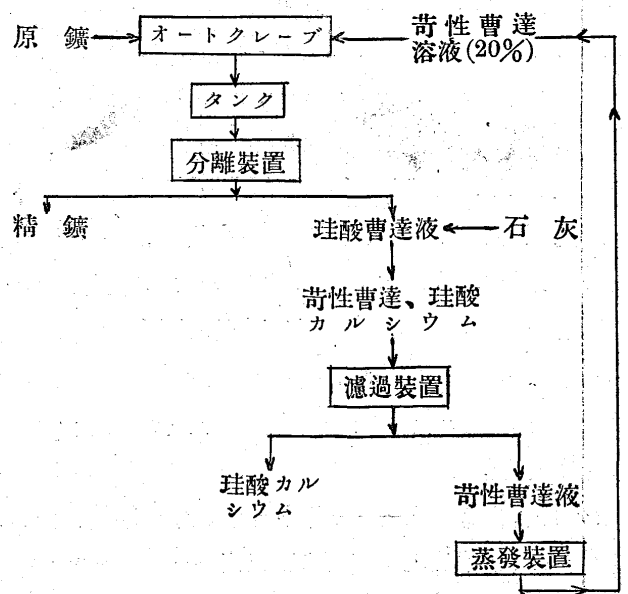
素より苛性曹達液は本方法に依り全然損失とならずして大部分回収して使用し得べきも該試薬は極めて高價なる狀況にあり(昭和7年には賤當り220圓代)吾人の目的には到底斯の高價なるものを購入して使用し得ない。即ち實際工業的規模を以て本方法を計畫せんとする場合には比較的安價なる曹達灰(昭和8年には賤當り77圓昭和9年6月には120圓を示す如き状態で常に價格變動す)を自工場に於て苛性化する事が必要であらふ、更に出來得べくんば自工場に曹達灰製造を行ふ事も有利であらふ。今之等の問題は別としてオートクレーブ内鑛石處理より生ずる廢液即ち(1)式に示す珪酸曹達(Na₂O₂SiO₂)溶液より苛性曹達液の回収をはかる事は極めて必要な事であり、之に對する計畫として吾人は次に示す諸法に依らんとす。

第一法、(第19圖)オートクレーブよりの廢液は之をタンクに受け茲に鑛粒たる殘渣と珪酸曹達液とはデカンテーション及洗滌等の方法に依つて兩者を分離した後溶液は石灰と接觸反應せしめ苛性曹達液を再生せしむる即ち次式



に依るもので該式から單位重量の珪酸曹達に對し石灰は0.616を要する計算となる。(2)式に依る反應は液の比重溫度等種々の條件に依つて其の進行度を異にするものであるが兎も角一方に珪酸カルシウムの沈澱を生ずるを以て兩者はフィルタープレス或は他の適當なる装置を以て濾過分離し沈澱は直に精鑛に對する結合劑(團鑛又は燒結用)として使用し得べく、或はセメント又は硝子工業に對する原

第 19 圖

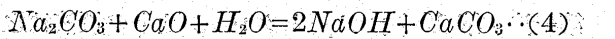
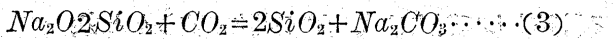


料として供給し得るものと信ず。

濾液たる苛性曹達液は水を以て稀釋され居る状態なるを以て蒸發装置に依つて目的の濃度を有する液に蒸發濃縮し再び之をオートクレープに復歸せしむる。

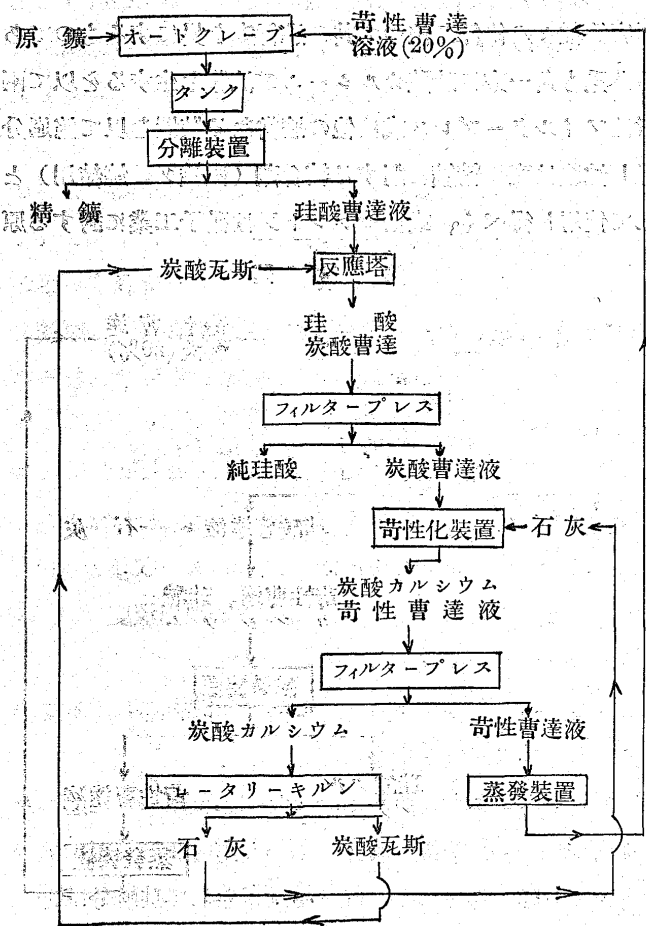
以上の系統に依り鑛石の浸出操作より濾過装置を経て石灰に依る苛性化を以て苛性曹達を再生せしめんとするに際し其の回收率如何なるやは今後の研究に待つべき點である

第二法(第 20 圖) 第一法の石灰に依つて廢液より直接苛性曹達液を回收するに比し本方法は炭酸瓦斯を廢液に接觸せしめ一方に純珪酸を副産物として回収し他方に炭酸曹達液を生成せしめ之に對し石灰を加へて苛性化を行はんとするものである。即ち



の兩式に依るもので第 20 圖に示す如くオートクレープよりの廢液は之を反應塔に導きて噴霧として噴出せしめ之に對し炭酸瓦斯を送りよく接觸反應せしむ。生成物たる珪酸及び炭酸曹達液はタンク内に入り、之れよりフィルタープレスに依つて兩者を分離し、溶液たる炭酸曹達は直ちに苛性化装置に入り石灰に依つて苛性曹達を再生せしむる。此

第 20 表



際(4)式に依つて同時に生成したる炭酸カルシウムは乾燥後ロータリーキルンに入り灼熱分解され石灰と炭酸瓦斯を生ず。



發生する炭酸瓦斯は之を反應塔に導き(3)式の反應に反覆利用し石灰は(4)式の苛性化装置に繰返し使用せんとするものである。

本方法に依る操作中反應塔より回収し得らるる珪酸は其の純度極めて高く、且つ其の量も多量に上るを以て純良なる硝子原料として蓋し好適のものなるべく、又苛性曹達の回收操作としては第一法に依る珪酸カルシウム沈澱には吸着水分多量にして洗滌に多量の水を要する缺點あり、第二法も亦反應塔内の反應を完全ならしむるに今後充分なる研究を要すべきも、苛性化操作に於ては現今最も普通に行はるる方法を採用し得られ操作中の生成物は何れも回収反覆使用し得らるるが故に第一法同様苛性曹達の回收率にして 85~90% に上る時は實際の應用上大に有利なりと考へる。唯第一法と同じく本方法應用に對し苛性化の原料たる曹達灰の價格低廉なる事が極めて必要なる條件である。今若し蒙古に産出する天然曹達にして其の純度良好にして多量に産出し運賃の關係等にして安價に得らるるものとせば吾人の目的には好都合と察せらる。

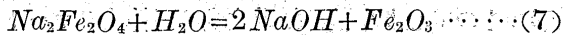
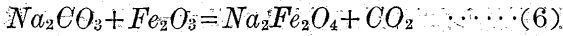
今假りに原鑛中の珪酸分を 46% とし得たる精鑛中の珪酸分が夫々 10, 8, 6, 4, 2% に低下する場合に就て精鑛 1t に対する曹達灰の量を計算して見よう。但し精鑛 1t を得るに原鑛 2t を要するものとした。第 3 表は計算の結果であるが一例として精鑛中珪酸分 2.0% のものに就て見ると、 $46 - 2 = 44\%$ 珪酸に對し抽出に必要な苛性曹達の量は精鑛 1t 當り $440 \times 2 \times 0.67 = 589.6 \text{ kg}$ 之に對し必要な曹達灰の量は $589.6 \times 1.325 = 781.7 \text{ kg}$ 又石灰の必要量は $781.7 + 0.53 = 414.4 \text{ kg}$ である。

第 13 圖

| 精鑛中 珪酸% | 精鑛 1t に対する量 kg | | | 毎回 20% 損失として補充すべき量 kg | |
|------------|----------------|-------|-------|-----------------------|------|
| | 苛性曹達 | 炭酸曹達 | 石灰 | 炭酸曹達 | 石灰 |
| 2.0 | 589.6 | 781.7 | 414.4 | 156.3 | 82.8 |
| 4.0 | 562.8 | 745.9 | 395.4 | 149.1 | 79.1 |
| 6.0 | 536.0 | 710.0 | 376.3 | 142.0 | 74.2 |
| 8.0 | 509.2 | 674.6 | 357.7 | 134.9 | 71.5 |
| 10.0 | 482.4 | 638.6 | 338.4 | 127.9 | 67.6 |

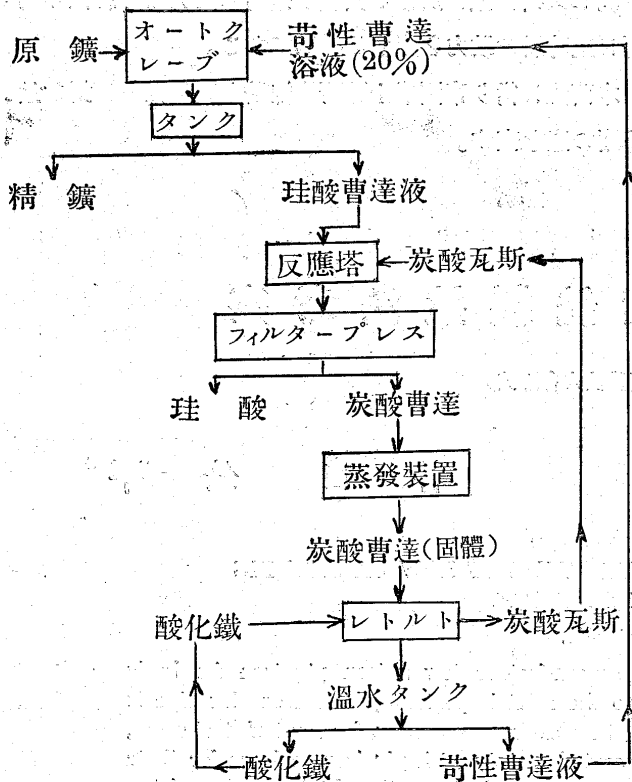
第三法(第 21 圖) オートクレープより廢液に對し炭酸瓦斯を接觸せしめて珪酸と炭酸曹達を生成せしむる事は第二法と同様である。

製鐵工場に於ては純粹なる酸化鐵は比較的豊富に得らるゝを以て所謂レーウイヒ法 (Löwig) に従つて炭酸曹達より苛性曹達を再生せしめんとするものである。即ち炭酸曹達と酸化鐵の混合物をレトルト内にて灼熱する時は鐵酸曹達 (Sodium ferrite) を生成するを以て之を温水にて處理分解する時は苛性曹達を得之等の反應式は



(6)(7) 兩式に依つて示さる。(6) 式に依り發生する炭酸瓦斯は第二法同様反應塔に送り、(3) 式の反應を行はしむるものであり、(7) 式より生ずる酸化鐵は再びレトルトに反覆使用するものである。

第 21 圖



本方法に依る苛性化は英國に於てユナイテッドアルカリ會社及びブラナーモンド會社佛國に於てはソルバー會社等に實施さるゝ處と聞いて居る。第二法の如き石灰に依る苛性化に比し(1)他の曹達鹽類を含有せざる比較的濃厚な苛性曹達液が得らるゝ事(2)酸化鐵は上述の如く再生反覆使用さる(3)第二法の如き石灰泥の如き取扱ひ比較的困難なるものを生ぜず等の利點を有するけれども他方反應塔より出づる炭酸曹達液は蒸發乾固して固體化せしむる煩雜あるを免れず。

第四法、電氣透析法 本方法は近年の研究に係る電氣透

析に依る加水分解を應用して苛性曹達液を回收し他方に珪酸水溶液を得んとするものである。即ち廢液たる珪酸曹達液を羊皮紙或は他の適當なる半透性物質より成る隔膜を以て二分した容器の一方に入れ他方に水を入れ前者に對し陽極を後者に對し陰極を入れる。陽極としては白金網或は硬鉛を使用し陰極として銅網を用ふ。斯くて電流 (2~3 amp/dm²) を通ずる時は溶液中のナトリウム分は Na⁺ として隔膜を通過して陰極室に入るを以て陰極室の水を絶へず取換へると遂にナトリウム分は全部水中に入り陽極室には純粹なる珪酸水溶液が得られ陰極側には苛性曹達液が回收せらるゝ、本方法の工業的に應用せらるゝ處は寡聞なる余の關知せざる處であるが研究方面には已に岡俊平氏の論文がある。吾人の濕式選鐵より生ずる廢液に應用して大に興味あり且つ有利なる事と考へて居る。

吾人は以上四方法を以て廢液よりアルカリの回收上合理的なるものと考へるが、之等の中何れが最も有利なるべきかに就ては未だ研究の緒に就いて居ない。

結 尾

(1) 太孤山負鐵鑛の如く鐵鑛粒と珪石粒とが極めて細密なる結晶粒を以て緻密に混合し組織的にも亦化學成分の上よりも鐵鑛石としての價値劣等なる鑛石に對する選鐵法として吾人はアルカリに依る濕式法の應用に關する研究を試みた。

(2) 吾人の濕式選鐵法に於ては鑛石は還元焙燒の必要なく又微粉に粉粹するの必要を全然認めず、單に小なるは數 mm 大より 20~30 mm 大に破碎せるものを處理する事が出来る。唯比較的大塊を處理せんとする場合には、原鑛を豫め 600~900°C に焙燒し其の通氣率を増加せしむるを得策とする。

(3) 濕式の原理として苛性曹達液を用ひ原鑛中に含まるゝ珪石を浸出溶解せしむるもので其の目的に對し容器としてオートクレーブを用ひ浸出條件として液の濃度は 20% 液量は原鑛に對し 1.2 倍以上を必要とし浸出溫度 170°~210°C 氣壓 9~20 を用ふ。

(4) 本方法に依りて得らるゝ精鑛は原鑛中に有する儘の鑛粒にして何等變質を受くるものでない。

(5) 本方法に依つて得らるゝ精鑛の品位は(3)に述べたる浸出條件の如何原鑛の粒大の如何浸出時間の長短に依つて自由に調節し得らるゝ。即ち高爐用として珪酸分 10%

内外を含有する程度のものより乃至珪酸分 1.0% 内外を有するに過ぎざるスポンジ鐵原料として最も好適なる高品位の精鑛を得る事は比較的容易である。吾人は大孤山貧鐵鑛の如き粗悪なる鑛石に對し本方法の如き濕式法の應用を試みざれば精鑛の品位をして鐵分 63% 以上珪酸 10% 以下の如きを望む事は殆ど絶対に近きまでに困難の事と考へる。

(6) 精鑛中の一成分として磷分が著しく低下する事も本方法の特徴の一つである。即ち原鑛中の磷分に對し其の 50~90% は溶解抽出せられ所謂低磷精鑛となる。

(7) 本方法の不利とする點は高價なる苛性曹達を使用する事である、従つて本方法の工業上の應用に對し苛性曹達を如何にして安價に製造すべきか、換言すれば之が原料たる曹達灰を出來得る限り安價に手に入れる事を考究すべきである。

(8), (7) の理由に従つて鑛石處理より生ずる廢液より浸出に必要な苛性曹達の回收を最も有利的にはからねばならぬ吾人は此の目的に對し研究を遂げて居ないが四つの

方法を指摘しておいた。

(9) 本方法に依る廢液よりアルカリ回收と同時に得らるる副産物に就て之が充分利用の途あるべき事を指摘した。此の副産物を他に利用する事は又本方法應用上經濟的見地からも肝要の事である。

以上濕式選鑛の眼目に就て吾人の實驗室に於て得たる諸項目を説述したが吾人の使用したるオートクレーブは固定式小形のものであり今後は振動式或は廻轉式のオートクレーブを用ひて實驗を重ね更に有利なる結論を得んと期待して居る。之等の點に關し尙特に廢液よりアルカリの回收に對し各位の御指導を與へられん事を切望する。

終りに臨み本研究遂行に當り鑛石試料を提供せられ尙有益なる種々のデータを示されたる昭和製鋼所當局の好意を感謝し又研究室に於ける實驗を擔當し努力せられたる助手野口重時君の助力を謝する次第である。

本研究に當り帝國學士院研究補助を受けたるに對し茲に感謝の意を表す。

鎔鑛爐にて低炭素銑製造法考察

(日本鐵鋼協會第 12 回講演大會講演)

谷口公平*

SOME CONSIDERATIONS ON THE MANUFACTURE OF LOW CARBON PIG IRON WITH BLAST FURNACE.

By Kôhei Taniguchi.

SYNOPSIS:—Recently, it has been accomplished to manufacture low silicon pig iron for basic open hearth furnace by blast furnace in Japan. And so the next important problem on this line is turned to reduce further its carbon content as possible, because in our country, for want of steel scrap, the open hearth furnace works in future have to be operated mainly with pig iron and ore for their materials, and it is necessary to reduce carbon content of molten pig iron—the chief materials of the above operation—as low as possible.

At the beginning of this study the author discussed on the equilibrium relation between iron and carbon at high temperature as in blast furnace; and then explained theoretically in details on the course of carbon absorption into iron during the charge traveled from top to bottom of the furnace with many data; and also stated on the influence of other elements upon the absorption of carbon into iron. Then the author studied closely on melting zone of blast furnace to find that the so-called concentrated melting method should be adopted for blast furnace operation in future, that is the total thickness of melting zone should be kept possibly thin but width and thickness of the highest temperature oxidized part in it must be enlarged and brought below in hearth as possible. And when the combustion in furnace is rationalized by the further study of tuyres, and also adequate forehearth is established, this problem will be solved to a certain extent.

Finally the author explains that he has now constructing a large experimental blast furnace for this object, and soon will begin the study with it to solve this interesting and important problem.

* 日本製鐵株式會社八幡製鐵所