

昭和十年十一月二十五日發行

## 論 說

### 南洋産鐵 マンガン粉鑛の焼結及び其含有せる鉛亞鉛の除去

工學博士 山 田 賀 一 \*

工 學 士 中 西 劍 \*

工 學 士 中 原 行 磨 \*

#### SINTERING OF FERRO-MANGANESE ORES FROM KEMAMAN.

*SYNOPSIS*:—From the results obtained from the sintering and volatilising experiments, the following conclusions may be stated:

(1) Under oxidizing atmosphere the ferro-manganese ores from Kemaman are not melted at 1,250°C, while under reducing atmosphere, they are melted in heating at that temperature for a while with addition of carbonaceous fuels.

(2) The ores are sintered well in heating at 1,200°C with or without addition of carbonaceous fuels.

(3) The elimination of lead and zinc by volatilisation and the strength of sintered ores increase according to the increase of anthracite added.

(4) In general lead is easily eliminated by volatilisation, but that of zinc is comparatively difficult.

(5) On roasting at 1,100°C for 2 hours with addition of 5% anthracite the eliminating rates of lead and zinc run up to 98.7% and 82.5% respectively and then the contents of lead and zinc in the sintered ores are decreased to 0.1% Pb and 0.4% Zn respectively.

(6) On roasting at 1,100°C and 1,200°C respectively with addition of 5% anthracite and 5% BaCO<sub>3</sub>, the eliminating rates of lead and zinc both run up to 91.0-96.5% and the contents of lead and zinc are both decreased to 0.1-0.2%.

(7) To eliminate lead and zinc contained in the ferro-manganese ores by volatilisation in practice, the ores should be roasted in a long rotary kiln with addition of at least more 5% powdered anthracite or coke, so that the carbonaceous fuels added may be completely burnt until they reach the discharging end of the kiln, where they should be sintered at 1,200°-1,250°C under oxidizing atmosphere.

#### 研究の目的

馬來半島トレンガヌ王國ケママン所在の鐵 マンガン鑛は主として粉鑛が多く製鐵原料として鐵熔鑛爐又は平爐に使用する際に飛散損失が多く不都合が少くないのみならず露天貯鑛に際して降雨のため粘土状を呈し、運搬、取扱等に不便が多い。就中その品質に於て鐵及びマンガン以外に相當量の鉛及び亞鉛を含有し、鐵熔鑛爐内に於て鉛は金屬鉛に還元され爐底に蓄積し爐底煉瓦を破損する恐がある。又亞鉛は熔鑛爐の下部に於て容易に金屬亞鉛に還元、蒸餾されて、瓦斯と共に爐の上部に昇り、屢々耐火煉瓦等の目地内に侵入し、ここに於て再び酸化されその容積を増大するが爲にこれを押出して爐内上部の耐火煉瓦を破損する一つの原因となる。故に鐵熔鑛爐原料として使用する爲には

鉛及亞鉛の含有量は出來得る限り少量なることを必要とす

歐米に於ても一般に亞鉛 0.8% 以上の原料を使用せず、又鉛含有量は特に少量なることを規定して居る。然るにケママン産鐵マンガン鑛は 3.32~2.52% Pb、1.98~1.39% Zn を含有<sup>1)</sup>せり。

ケママン産鐵マンガン鑛の焼結及び鉛、亞鉛の除去に關する研究をした。以下その研究方法及びその成績に關する詳細を報告せん。

#### 鑛石試料及び其分析

本研究に使用せる鑛石試料は先年都氏が研究の爲に持參せられたる No.1 試料及び今回特に本研究の爲にケママ

<sup>1)</sup> “南洋に於ける鑛業” 高 壯吉 九州鑛山學會誌、昭和5年 10月、692頁

\* 京都帝國大學工學部

ンより大量に取り寄せられたる No.2 試料の 2 種類にして、外觀は何れも多少黒色を帯びたる、粉鑛の多い褐鐵鑛の如きものにして、その篩別分析及び化學分析の結果を第 1 及び 2 表に示す。

第 1 表 篩別分析表

篩 (吋又は目篩)	篩目の大小 (mm)	試料 No.1 (重量%)	試料 No.2 (重量%)
+1"	+26.670	9.62	—
+10	+26.670	50.32	—
-10, mesh + 20	-1.651	15.22	—
-20, +28	-0.833	6.00	—
-28, +35	-0.589	7.45	25.00
-35, +48	-0.417		18.70
-48, +65	-0.295	4.45	16.50
-65, +100	-0.208	2.77	12.40
-100, +150	-0.147	4.17	8.30
-150, +200	-0.104		6.70
-200,	-0.074		12.40
合計		100.00	100.00

試料 No.1 は採掘して運搬されたる儘の原鑛

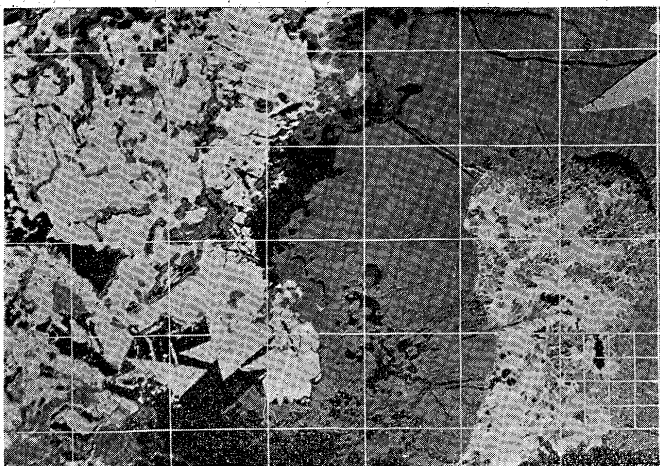
試料 No.2 は研究用としてこれを 28 目篩以下に粉碎せるもの

第 2 表 化學分析表

試料名	分析成分 (%)							
	Fe	Mn	Pb	Zn	Sn	Ins. Matter	Moistur	Ignition loss
試料 No.1	30.92	18.25	3.32	1.40	0.24	6.90	1.40	12.00
試料 No.2	29.10	21.61	2.52	1.98	0.15	5.47	2.43	9.68
試料 No.1 篩別	+1"	31.13	19.38	4.62	—	0.41	—	—
	+10 mesh	30.38	18.09	3.94	—	0.26	—	—
	-10 mesh + 20	31.62	19.07	3.76	—	0.20	—	—
	-20, +28	32.12	16.90	3.81	—	0.41	—	—
	-28, +48	32.38	16.28	3.84	—	0.25	—	—
	-48, +65	38.39	16.42	3.37	—	0.25	—	—
試料 No.2 篩別	-65, +100	30.88	14.38	3.43	—	0.26	—	—
	-100,	31.37	14.53	3.22	—	0.35	—	—
	-28 mesh + 35 mesh	—	—	2.45	1.96	—	6.35	2.60
	-35, +65	28.87	22.34	2.48	1.97	0.14	6.46	2.63
-65, +100	29.02	21.22	2.78	1.58	0.16	3.38	2.16	9.77
-100	28.96	20.09	2.85	1.88	0.17	9.61	2.47	9.62

鑛石試料に含有せる 鐵 マンガン 鉛及び亜鉛等の存在

第 1 顯微鏡寫眞圖



試料 No. 2 原鑛 約 ×85

状態は詳ならざるも化學分析、外觀及び高博士の發表されたる参考文献によれば、鐵は褐鐵鑛、マンガンは酸化マンガ ン鑛、鉛は酸化鉛若しくは炭酸鉛(白鉛鑛)、亜鉛は酸化鑛又は炭酸亜鉛鑛の状態ならんと考へられる。

鑛石試料の組織を顯微鏡下で調べたるも粗鬆なる組織を有し第 1 寫眞圖に示す如く明瞭なる結晶組織等を認めることが出来なかつた。

### 燒結理論の考察

單純なるマンガ ン鑛及び鐵マンガ ン鑛の燒結に就いては從來その研究の發表されたるものが殆んど無いから著者が以前發表した粉鐵鑛の燒結理論<sup>1)</sup>の研究に於ける結論のみを再録すると次の如くである。

- 1) 鐵鑛の熔融溫度は其珪石含有量によつて異なる。
- 2) 珪石含有量の相當多い鐵鑛は炭素質燃料を配合した即ち還元性氣圈では約 1,150°C で熔融する。
- 3) 還元燒結法にては、鐵鑛中の珪石が第一酸化鐵と化合して、第一珪酸鐵と第一酸化鐵との共晶を造る。その共晶溫度は 1,150°C である。これが(共晶)鐵鑛の結合劑となつて良好な燒結鑛を造るものである。
- 4) 粉鐵鑛の燒結には酸化燒結法よりも水分の存在の下で還元燒結法を行ふ方が著しく有利である。

5) 粉鐵鑛の還元燒結の爲に添加する炭素質燃料は骸炭無烟炭等の比較的燃え難いものが最も適當し、添加量は 3~5% で充分で、餘り多量に添加することは燒結時間を長くし、過還元を行ひ單に燒結の目的からは無意味なもののやうである。

以上は單純なる鐵鑛の場合で、鐵マンガ ン鑛に於てはその熔融溫度及び燒結溫度も多少異なることは勿論であるが以上の研究結果を基礎として燒結實驗を行ふこととする。

### 鉛及び亜鉛除去の理論考察

鐵マンガ ン鑛中の Fe と Mn との分離及び Pb, Zn の

<sup>1)</sup> 水曜會誌 第 4 卷(1925)1409~1424, 第 5 卷(1926)134~144  
日本鐵鋼協會誌 大正 15 年 5 月號 431~452.  
Transaction World Eng. Congress, Tokyo, 1929, No. 436  
Memoir College of Eng. Kyoto, 1931, 251~274.

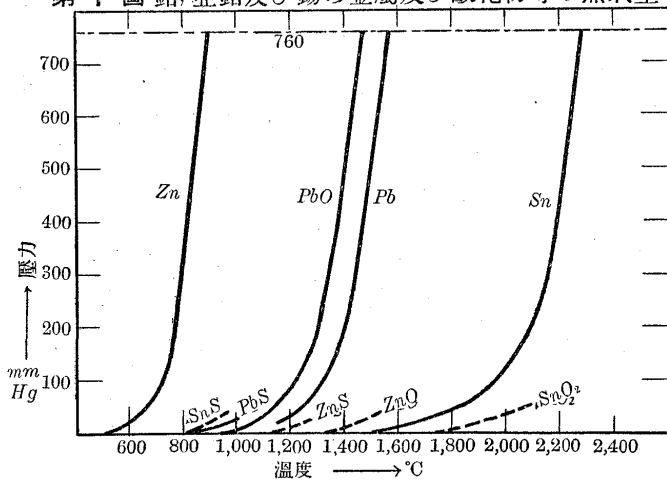
除去の可能か否かを先年行方氏及び都氏が東京帝國大學工學部鑛山學教室及び當大學工學部採鑛冶金學教室選鑛研究室に於て磁選法及び比重選鑛法等により研究せられ之等の方法によりては其の分離或は除去は不可能なることを實驗せられた。故に *Pb* 及び *Zn* の唯一の除去方法としては高溫度に於て *Pb* 及び *Zn* を適當の形で揮發或は蒸餾する方法のみが残されて居る。*Pb* 及び *Zn*, *Sn* の金屬、酸化物等の熔融及び沸騰溫度を調べると次の如くである。

第3表 鉛、亞鉛及び錫の金屬、酸化物及び硫化物の熔融溫度及び沸騰溫度<sup>1)</sup>

金屬		酸化物		硫化物						
化學式	熔融溫度 °C	沸騰溫度 °C	化學式	熔融溫度 °C	揮發		化學式	熔融溫度 °C	揮發	
					開始溫度 °C	沸騰溫度 °C			開始溫度 °C	沸騰溫度 °C
<i>Pb</i>	327	1,555	<i>PbO</i>	883	800	1,472	<i>PbS</i>	1,112	? 950?	
<i>Zn</i>	419	908	<i>ZnO</i>	—	1,300	>2,000	<i>ZnS</i>	—	? 1,180?	
<i>Sn</i>	232	2,270	<i>SnO<sub>2</sub></i>	—	~1,500	?	<i>SnS</i>	870	? 830?	

? : 不確實 > : 以上 ~ : 大略、約

第1圖 鉛、亞鉛及び錫の金屬及び酸化物等の蒸氣壓



第1圖に *Pb*, *Zn* 及び *Sn* の金屬酸化物及び硫化物の蒸氣壓を壓力 (水銀柱 *mm*) 溫度 (°C) 曲線により示す。

金屬鉛の沸騰溫度は Kohlmeier<sup>3)</sup> 氏によれば 1,555 °C なりと云ふ。然るにその酸化物 *PbO* は Mott<sup>4)</sup> 氏によれば揮發開始溫度 870 °C Doeltz 及び Graumaun<sup>5)</sup> 氏によれば 700 °C 以上、Feiser<sup>6)</sup> 氏によれば 750 °C な

1) Metall u. Erz. 3(1929), S. 62~66.  
 2) Metall u. Erz. Juniheft. (1929), S. 269~284.  
 3) Metall u. Erz., 3(1929), S. 62~66.  
 4) Metallurgie, 6(1909), S. 453~454.  
 5) Metall u. Erz, Juni. (1929) S. 269~284.  
 6) Metall u. Erz., Juni 3(1929) S. 62~66.

りと云ふ。*PbO* の沸騰溫度は Graumaun は 1,495 °C Kohlmeier 氏は 1,470 °C、Feiser 氏は 1,472 °C なりと測定した。即ち一酸化鉛 (*PbO*) は既に約 800 °C で揮發を開始し 883 °C で熔融し 1,472 °C で沸騰することを知る。又 *PbO* の揮發性は同時に *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *SiO<sub>2</sub>* が存在する場合には Ferrite 及び Silicate を作りて *PbO* の蒸氣壓を著しく低下せしめるも *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *CaO*, *MgO* 及び *ZnO* 等の存在は殆んど影響を與へずと云ふ。

*PbO* の揮發性と溫度との関係はその物質の多孔性及び表面積の大小等によりて異なる。即ち *PbO* の揮發度は溫度の上昇と共に増大するが、同時に多孔率及び表面積が増加すると共に増大する。

即ち鐵マンガン鑛中の *Pb* は出来れば *PbO* の形に於て揮發せしむるが最も有利である。若し金屬鉛の形で揮發せしめる場合は約 80 °C より高い溫度の必要がある。金屬亞鉛は 550 °C に於て既に揮發が始り、Feiser 氏によれば溫度と蒸氣壓の関係は次の如くである。

溫度 (°C)	650	730	860
蒸氣壓(水銀柱 <i>mm</i> )	27.5	92.5	485.0

Kohlmeier 氏は沸騰溫度を 908 °C なりと測定せり。之れに反し酸化亞鉛は著しく低い揮發性を有し Feiser 氏によると 1,300 °C にて揮發が開始し 1,800 ~ 1,850 °C に於て盛んに揮發する。恐らく沸騰溫度は 2,000 °C 以上ならんと云ふ。然も *ZnO* の揮發性は *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* の存在の下に於ては (焙燒及び燒結に際して) 屢々 Zinc-ferrite を造りてその揮發性は甚だしく低下する。故に鐵マンガン鑛中に存在する *Zn* は成る可く金屬亞鉛の形に還元して揮發せしめるのが最も得策で、強い酸化性氣圈の下で焙燒或は燒結を行ふことにより *ZnO* の形に酸化し、或は Zinc-ferrite を生ぜしめない様に注意する必要がある。

金屬錫の沸騰溫度は Ruff<sup>1)</sup> 氏によれば 2,270 °C なりと云ふ。又 *SnO<sub>2</sub>* は Saklatoalla<sup>2)</sup> 氏によると約 1,500 °C に於て僅に揮發し Feiser 氏によると 1,350 °C に於て揮發が始まると云ふ。即ち *SnO<sub>2</sub>* は恰も *ZnO* の如く熔融せず又揮發も容易でない。但し硫化物 (*SnS*) の形では比較的容易に熔融し又揮發する。鐵マンガン鑛中には多分 *SnO<sub>2</sub>* の形で存在するものと考へられ、例へこれを金屬錫の形に還元しても其の揮發は容易でないから之を揮發法に

1) Z. f. Anorg. u. Allg. Chem., 82(1913), S. 393.  
 2) Z. f. Elektro Chem., 13(1907), S. 589.

よる分離除去することは困難であるが、その含有量が極めて少量であるから問題とする必要がない。

以上の結果を綜合するに鐵、マンガンを焼結する爲にも、又含有せる Pb, Zn の除去に於ても無煙炭或は骸炭粉の如き炭素質燃料の適量を混合して、これに着火し、還元性氣圈の下に於て、少くとも 1,000°C 以上、1,200°C 内外迄之が熔融しない範圍に於て高温度に加熱して Pb, Zn の揮發による除去と同時に是れを適度に焼結することは理論上より考察して最も得策とする。

### 焼結試験

實驗試料及び其配合：一本試験に使用せる鐵 マンガンは鑛石試料 No.1 を用ゐる(前掲分析成分参照)これをロール碎鑛機により 28 目篩以下に細粉し、これに基鴻無煙炭の 65 目篩以下に粉碎せるもの 5% を加へ、更に 4% の水分を添加したるものと無煙炭を全く加へず單に 3% の水分を加へたるものと 2 種類の配合により、配合試料 2.5 gr(約) を採りて、ハンドプレス(ベルテロー、マーラー式測熱計附屬のもの)により、直徑 10.5mm、高さ 10.5mm の圓筒形に壓搾成形した。配合試料の壓搾に際して、その壓搾力を測定し得ないが、特に略一定の壓搾力により成形する様一定重量の試料を用ゐ、一定方式による壓搾方法特にハンドプレスのハンドルの廻轉數及び成形せるブリケットの高さを一定に保つ等細密なる注意を拂つた。斯くして無煙炭を配合せるものと、無煙炭を配合せないものと 2 種類のブリケットを調製した。次に使用せる基鴻無煙炭の工業分析を示す。

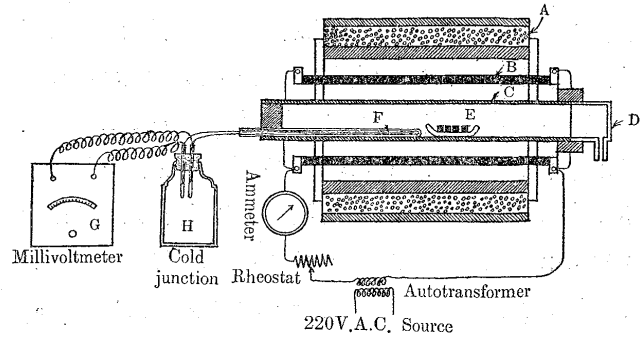
#### 基鴻無煙炭工業分析

水分 %	灰分 %	揮發分 %	固定炭素 %
1.77	3.22	10.63	84.38

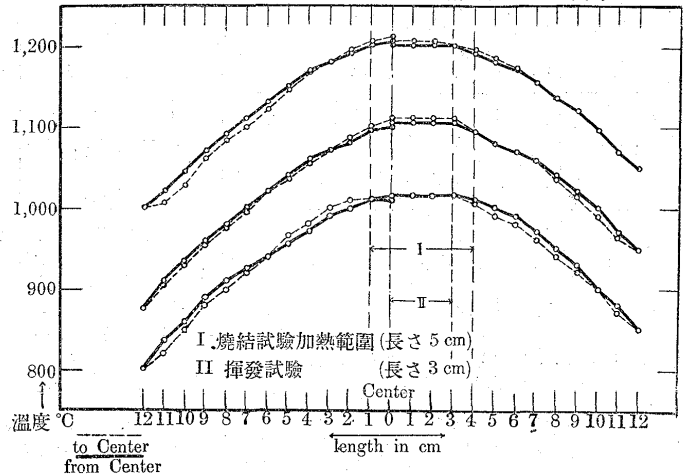
實驗裝置：一 焼結試験用電氣爐及び裝置を第 2 圖に示す A は爐體、B はエレマ電氣抵抗棒(獨逸シーメンス社製シリットに似たる東海電極會社製)。

C は磁製燃焼管。D は硝子製キャップ、これを通して焼結狀況を加熱中に看視することを得。E はマグネシア製ポートに試料ブリケット 4 個装入せるものである。F は加熱温度測定用のサーモカップルを示す。電氣爐はエレマ抵抗棒 4 本を有し、これを全部並列に連結し 200 ボルト交流電源をオート變壓器により 100~140 ボルトに變壓

第 2 圖 焼結試験用電氣爐及び裝置



第 3 圖 電氣爐内に於る加熱温度分布圖



して供給し、電氣爐内に於ける加熱温度を適度に調節した。第 3 圖に電氣爐内に於ける加熱温度分布の有様を示す。加熱温度分布圖を見るに電氣爐中央僅に約 3cm の間が比較的一定温度に加熱され、ポートの長さ 5cm 間をとれば ±10°C の變化ありて、一定温度に加熱する爲の電氣爐としては温度の分布不均一であるが本試験に於ける様に 1,000~1,250°C、時には之れ以上の高温度を必要とする場合にはニクロム線を巻いた電氣爐が長く繼續して使用し難い爲に止むを得ずエレマ抵抗棒を使用せる電氣爐を用ゐた爲の缺點であるから、この點致し方がない。

焼結せるブリケットの破碎試験には瑞西アムスラー社製抗張力試験機(300 kg ダイマルを用ふ)を抗壓力試験に用ゐた。

實驗操作：一 マグネシアポートの中に豫め厚くマグネシア粉を敷き、その上に 4 個の試験ブリケットを並置し、電氣爐中に挿入せる燃焼管の入口にて暫く豫熱せる後電氣爐の中央部第 3 圖 II にて示せる部分に正確に装入し、硝子キャップを嵌め一定温度にて約 90 分間加熱を繼續した。加熱温度はサーモカップルにより測定し常に正確な一定温度に保つ様電流計を看視しつつ、オート變壓器及び抵抗器の調節を行ふ。加熱温度は 1,000°C, 1,050°C, 1,100°C

1,150°C, 1,200°C 及び 1,250°C の各一定温度で加熱し還元焙焼と同時に燒結試験を行つた。

以上に示す各一定温度で各々 90 分間加熱した後ポートを急に取り出し、デシケーター中で室温迄冷却した。

多孔率の測定：— 燒結せるブリケットを極めて細い絹糸で結んで吊り下げ、先づ乾燥せる儘空气中でその重量を正確に天秤で秤量して、これを  $w_1$  とする。

次にこれを約 90°C の熱湯に約 2 時間漬け、氣孔の全部が水で満された後に取り出して冷水中に漬け、約室温迄冷却されるを待ってその重量を水中及び空气中で秤量して夫々  $w_2$  及  $w_3$  とする。然る時は多孔率は次式で示すことが出来る。

$w_3 - w_1$ ; ブリケットの氣孔中に侵入せる水の重量、  
 $(w_1 - w_3) + (w_3 - w_1) = w_3 - w_2$ ; ブリケットの外容積に相當する水の重量、

即ち 多孔率(%) =  $w_3 - w_1 / w_3 - w_2 \times 100$

上式を用ひて各ブリケットの多孔率を夫々計算した。

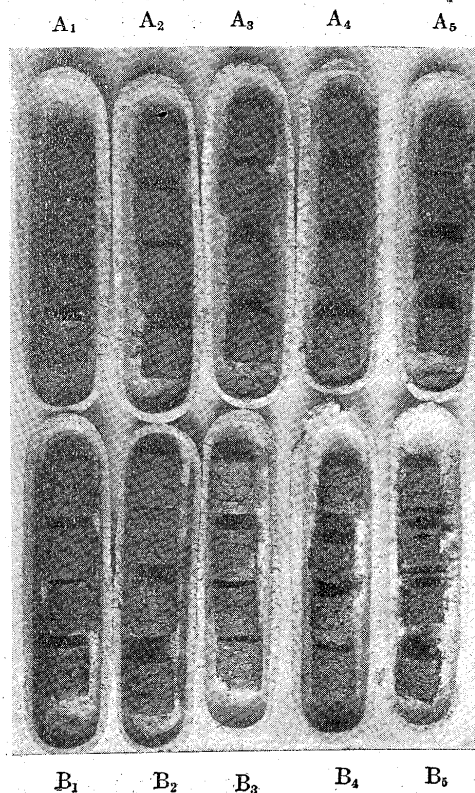
斷面積及び抗壓力の測定：— 焙燒せるブリケットは水分の急激なる蒸發及び無煙炭の燃焼せる瓦斯の放出により多數の龜裂を生じ、變形して居る。故に正確な斷面積を測定すること困難なるも、マイクロメーターを使用して各ブリケットの上、中、下の 3 個所に於ける直径を測り、その平均直径より斷面積を計算し、各一定温度にて焙燒せる 4 個のブリケットの平均斷面積を計出した。

抗壓力の測定に際しては圓壩形ブリケットの頂面及び底面がカッピングせる爲に、先づこれを並行せる平面に研磨紙の上で研磨し、これをアムスラー抗張力試験機を抗壓力試験用に豫め装置せるもので徐々に一定時間に一定の壓力を増加しつつ壓搾して最後にブリケットの破碎せる際に加へられて居た壓力をダイヤルの上にて讀む。

焙燒及び燒結試験成績：— 第 4 圖に無煙炭を配合せざるもの及び配合せるもの、2 種類のブリケットを 1,000, 1,050, 1,100, 1,150 及び 1,200°C の各一定温度にて焙燒せるブリケットの外観を示す。第 4 圖には 1,250°C にて焙燒せるものを除いてある。特に無煙炭 5% を配合せる試料では 1,250°C で加熱後短時間で全く熔融せる爲に直に爐外に取り出しポートを破損した。

第 5 圖に焙燒によるブリケットの重量損失の有様を示す即ち原ブリケットはラフバランスにて秤量して 2.5gr のものが、無煙炭を配合せざるもので約 2.17gr に減少し、無

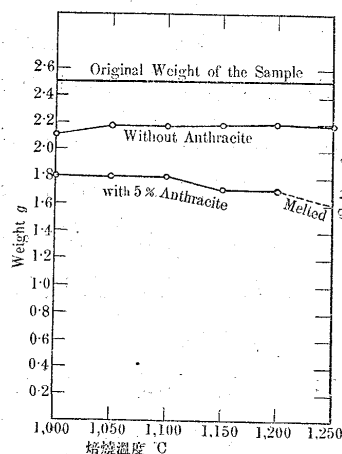
第 4 圖 焙燒せるブリケット及びポート寫眞圖



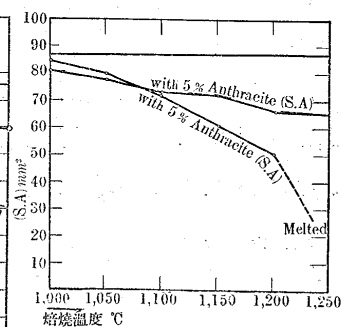
煙炭を配合せるもので 1.8 ~ 1.7 gr に減少した。この重量の減少は主として鐵マンガン鐵の灼熱減量、水分の蒸發及び無煙炭の燃焼等によるもので勿論無煙炭を配合せるものが重量損失が多い理である。

第 6 圖に焙燒によりブリケットの斷面

第 5 圖 焙燒に依る重量損失



第 6 圖 焙燒に依る斷面積の減少



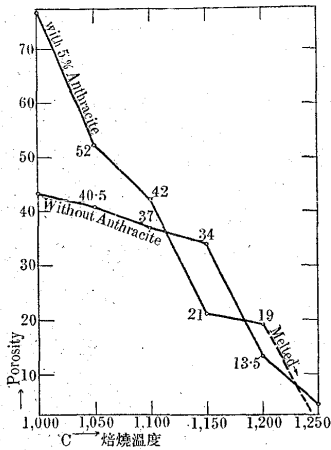
積の減少の割合を示す。原ブリケットは直径 10.5 mm、斷面積 86.5 mm<sup>2</sup> なりしものが焙燒温度の上昇と共に著しく減少し、特に無煙炭を配合せる場合に於て甚しい。

第 7 圖に焙燒によるブリケットの多孔率の變化を示す。焙燒温度の上昇すると共に多孔率は甚しく減少し、熔融温度(約 1,250°C) に近づくに従ひ、殆んど其の多孔性を失ふ。特に無煙炭 5% を配合せるものは焙燒温度 1,000°C の場合に 78% の多孔度を示す。即ち低温度で著しく膨脹せることを示して居る。無煙炭を配合すると 1,000°C 以

下の焙焼温度で先づ著しく膨張するが、これ以上に焙焼温度を上げると急激に多孔率を減じ、その熔融温度に近づくに従ひ多孔性を失ふ。

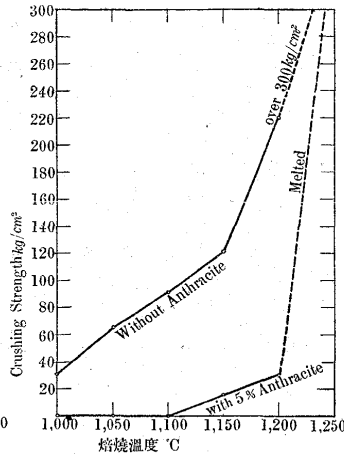
第7圖

焙焼による多孔率の變化



第8圖

焙焼せるブリケットの抗壓強度



第8圖に焙焼せるブリケットの抗壓強度を示す。抗壓強度は焙焼温度上昇により急激に増加する、又無煙炭を配合せない場合が配合せるものよりも著しく高い。1,250°Cに焙焼せる前者は300kgのダイヤルを有するアムスラー試験機では破碎することが出来なかつた。

無煙炭5%を配合し、焙焼温度1,100°C以下の場合は第7圖多孔率の増加によりて知ることが出来る様に著しく膨張し、その抗壓強度も殆んど零である。1,150°C及び1,200°Cで焙焼せる場合もその抗壓強度は夫々16及び30kg/cm<sup>2</sup>にして甚だ低い。1,250°Cで焙焼せるものは全く熔融せる爲に抗壓強度を測定し得なかつたが勿論300kg以上の大なる抗壓強度を有すべきことは容易に想像し得る處なり。

焙焼による化學成分の變化：— 無煙炭5%を配合せるもの及び配合せざるもの2種類のブリケットを1,000°~1,250°Cの各一定温度で1時間半焙焼せる場合にその原鑛の含有せるPb及びZnの揮發割合を知る爲に夫々化學分析を行つて、化學成分の變化を調べた結果を第4表及び第9圖に示す。第4表化學分析表によると鐵マンガニ鑛中に含有せるPb及びZnは焙焼温度が高くなればなる程多く揮發する。鉛の揮發除去率は無煙炭を配合せるものと配合せざるもの換言すれば酸化焙焼に於ても、亦還元焙焼に於ても大差なく、最高焙焼温度1,200°~1,250°Cに於て0.22~0.15%Pb程度迄除去せらる。Znの揮發

損失は無煙炭を配合した場合即ち還元焙焼に於て著しく高く1,200°Cで0.20%Znであるに反し、酸化焙焼に於ては除去率は低く1,250°Cで1.5時間焙焼して0.41%Znに至るに過ぎない。

第4表 焙焼せるブリケットの化學成分

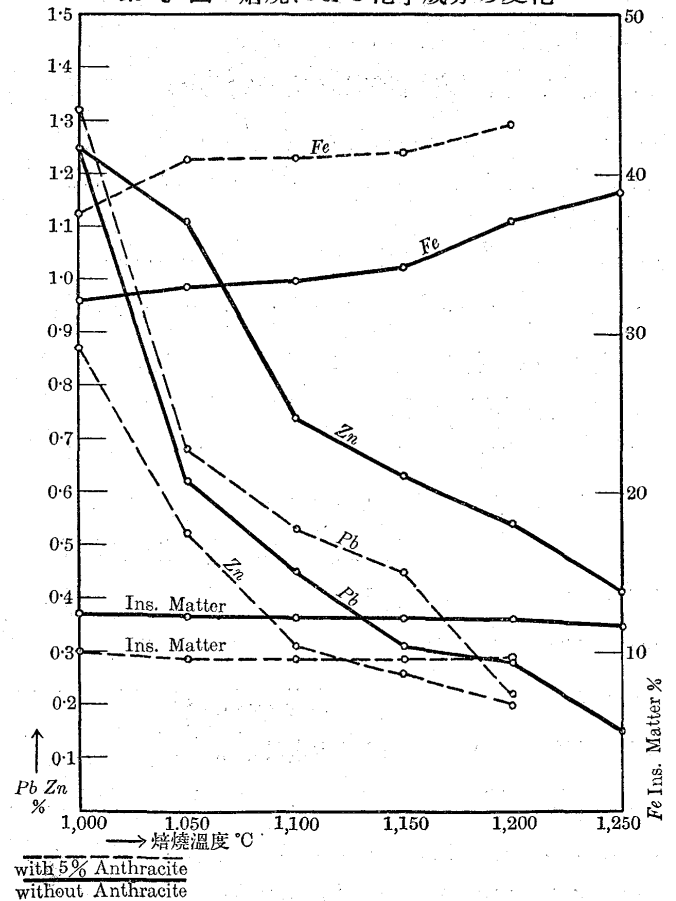
實驗番號	焙焼温度(°C)	焙焼時間(hr)	不溶性物(%)	Fe(%)	Pb(%)	Zn(%)
原 鑛	—	—	6.90	30.92	3.32	1.40
A <sub>1</sub>	1,000	1.5	12.31	31.96	1.25	1.25
A <sub>2</sub>	1,050	〃	12.24	32.83	0.62	1.11
A <sub>3</sub>	1,100	〃	12.18	33.26	0.45	0.74
A <sub>4</sub>	1,150	〃	12.15	34.39	0.31	0.63
A <sub>5</sub>	1,200	〃	12.05	37.05	0.28	0.54
A <sub>6</sub>	1,250	〃	11.43	38.78	0.15	0.41
B <sub>1</sub>	1,000	〃	10.20	37.52	1.32	0.87
B <sub>2</sub>	1,050	〃	9.67	40.81	0.68	0.52
B <sub>3</sub>	1,100	〃	9.65	40.92	0.53	0.31
B <sub>4</sub>	1,150	〃	9.65	41.31	0.45	0.26
B <sub>5</sub>	1,200	〃	9.35	43.16	0.22	0.20
B <sub>6</sub>	1,250	短時間にて熔融	—	—	—	—

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, ……無煙炭を配合せざるもの

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, ……無煙炭を5%配合せるもの

之れを要するに1,200°~1,250°Cの温度で1.5時間焙焼して最も能率のよい場合にPbは0.15%にZnは0.20%の程度迄含有量を低下せしめることが可能であることを知り得た。

第9圖 焙焼による化學成分の變化



以上は主として焼結状況を知る爲に行つた試験であるから、ブリケット1個の重量も僅に 2.5gr にすぎない、所謂小試験であるから次に 20~25gr の試料を使用して Pb, Zn の揮發試験を行つた。

**鉛、亜鉛の揮發試験**

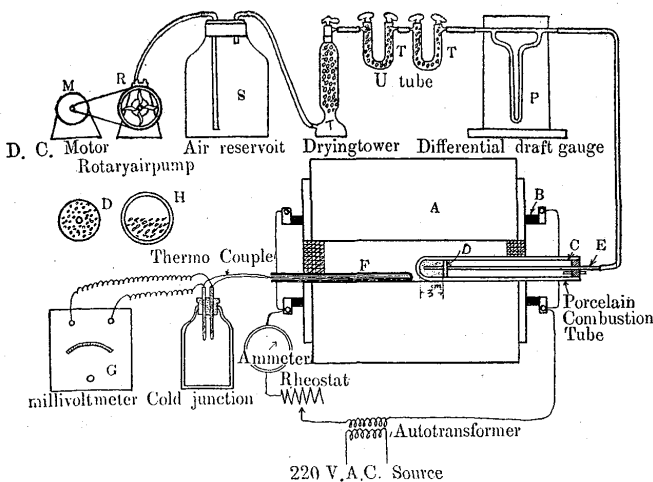
實驗試料：— 水平電氣爐を用いた第1揮發試験には鐵マンガン鑛石試料 No.1 をロール碎鑛機にて 28 目篩以下に碎いて使用せるが、その後第2揮發試験には垂直電氣爐を用いた鑛石試料 No.2 (28 目篩以下) を使用した。

配合用炭素質燃料として基鴻無煙炭(前掲工業分析参照)を 65 目篩以下に細粉して使用した。其他必要に應じて使用した  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaSO_4$  及び  $MgSO_4$  等は何れも日本薬局法規定の化學藥品用のものを用いた。

實驗装置及び實驗操作：— Pb 及び Zn の揮發第1試験装置の略圖を第 10 圖に示す。A は焼結試験に使用せるエレマ抵抗式電氣爐、B はエレマ抵抗棒、C は一端を閉じた磁製燃焼管、D は試料を一定の間隔即ち 3cm の間に保つ磁製多孔板、E は空気を導入する磁製細管、F はサーモカップルである。

この揮發試験に於ては、先づ最初に圖に示す様な水平電氣爐中に挿入した一端を閉じた磁製燃焼管の端に鑛石に 8% の無煙炭を配合せる試料約 20gr を装入し、これを D なる磁製多孔板で仕切つて、磁製燃焼管を靜に廻轉せしめても試料が多孔板の外に押し出されることを防いで居る。

第 10 圖 第 1 揮發試験装置(水平電氣爐使用)

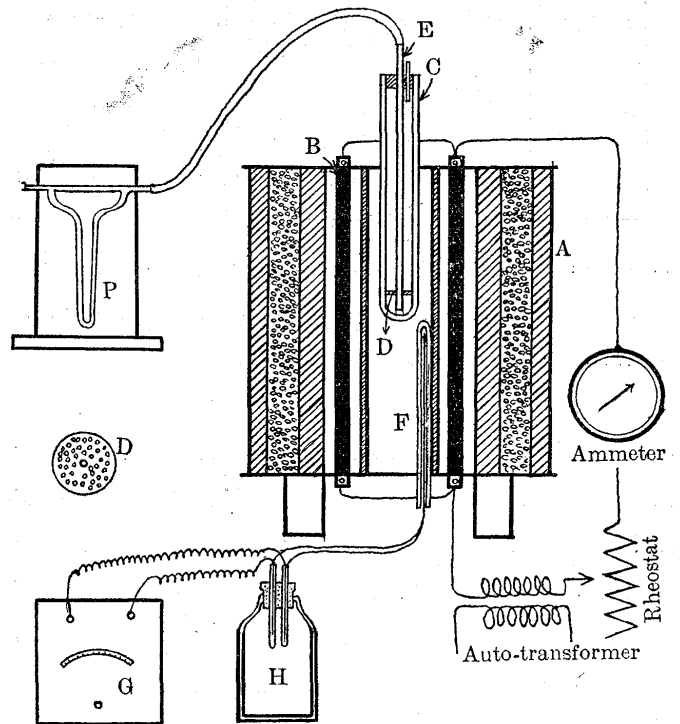


この實驗では鑛石試料がよく攪拌され各部の鑛石試料が均一に焙焼される爲に、焙焼中 5 分間毎に燃焼管を靜に 180° 廻轉せしめつゝ、E の磁製細管を通して一定量の乾

燥せる空気を送つて Pb, Zn の揮發を助長する。乾燥空気を送る装置として M は電動機、R はロータリー空氣ポンプ、S は空氣溜、T 及び t は夫々鹽化カルシウムを詰めた乾燥塔及び U 字管、P は通風量を測定する爲のピット管である。

即ち鹽化カルシウムで乾燥せる空氣の一定量を任意に燃焼管中に送ることが出来る。即ちこの水平式揮發試験では恰もロータリー、キルンに於けるが如く焙焼中常に試料が良く攪拌されて Pb, Zn の揮發を助長せしめるのを目的としたが、燃焼管を常に廻轉せしめる事は装置の製作に多少の困難を伴ふたので、前述の如く各 5 分間毎に 180° 廻轉する方法をとりたるが、實驗上は燃焼管内の試料は 1,000°~1,100°C で既に僅に焼結し廻轉に際し燃焼管内側に附着し攪拌が行はれないことを知つた。然もかかる水平に置いた燃焼管内では試料は第 10 圖 H に示すが如

第 11 圖 第 2 揮發試験装置(垂直電氣爐使用)



く上部に空洞を生じ、この部分を乾燥空氣及び焙焼瓦斯が通過し試料中を均一に通過すること困難である。故に次に垂直燃焼管中に試料を装入して Pb, Zn の揮發除去を行ふ第 2 試験を行つた。

第 2 揮發試験に於ては第 11 圖に示す垂直電氣爐を使用し、その中央に一端を閉じた燃焼管を挿入し、D なる磁製多孔板の上に鑛石試料 No.2 と無煙炭 1,3,5 及び 8.7% の 4 種類の割合に配合せる試料約 25 gr を装入し、乾燥空

第 5 表 第 1 揮發試驗成績表

試驗 番號	焙燒 溫度 (°C)	試料 裝入量 (gr)	焙燒 後重量 (gr)	焙燒 時間 (hr)	無煙炭 配合量 (%)	空氣量 (cc/分)	化學分析(%)					除去率(%)	
							不溶性 物質	Pb	Zn	Fe	Mn	Pb	Zn
原鑛	—	—	—	—	—	—	6.90	3.32	1.40	30.92	18.25	0	0
1.	1,000	—	—	4	8	66.7	13.32	1.15	1.18	31.39	20.84	65.3	15.7
2.	1,000	18.45	12.05	4	8	69.0	9.79	1.54	1.15	31.14	21.22	53.6	17.9
3.	1,100	—	—	4	8	22.2	13.31	0.81	0.94	32.02	20.52	75.5	42.0
4.	1,100	20.20	12.22	4	8	58.8	10.61	0.27	0.35	34.33	22.65	90.7	80.7

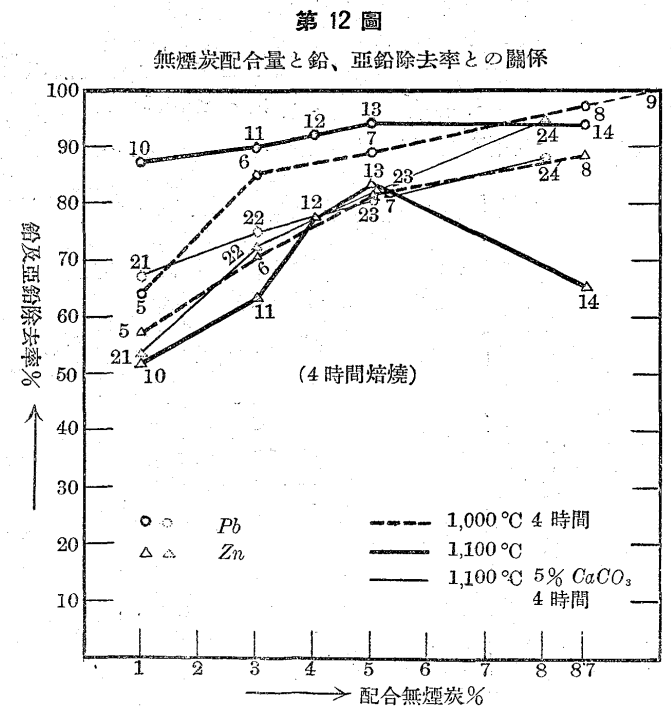
第 6 表 揮發除去第 2 試驗成績表 I

試驗 番號	焙燒 溫度 (°C)	焙燒 時間 (hr)	無煙炭 配合量 (%)	空氣量 (cc/分)	試料 裝入量 (gr)	焙燒後 重量 (gr)	燒結度	化學分析(%)			除去率(%)	
								不溶 性物	Pb	Zn	Pb	Zn
原鑛	—	—	—	—	—	—	—	5.47	2.52	1.98	0	0
5	1,000	4	1.0	64.5	25.0	21.30	非	10.45	1.04	0.95	63.9	57.5
6	"	"	3.0	"	"	21.00	微弱	11.07	0.42	0.67	85.4	70.6
7	"	"	5.0	"	"	20.85	弱	11.26	0.34	0.41	89.1	82.2
8	"	"	8.7	"	27.6	22.75	"	14.56	0.08	0.26	97.3	88.9
9	"	"	15.0	"	20.0	—	良好	15.71	tr	0.15	100.0	92.4
10	1,100	"	1.0	"	25.0	21.20	微弱	11.75	0.64	1.08	87.5	52.3
11	"	"	3.0	"	"	21.00	"	11.86	0.28	0.82	90.3	64.2
12	"	"	4.0	"	"	20.60	"	12.20	0.24	0.46	91.8	78.2
13	"	"	5.0	"	"	20.55	弱	16.56	0.16	0.37	94.6	84.2
14	"	"	8.7	"	27.6	19.95	"	11.72	0.18	0.91	94.5	65.5
15	1,000	2	3.0	"	25.0	21.10	微弱	10.74	0.34	1.37	88.2	39.1
16	"	"	5.0	"	"	20.95	弱	11.35	0.28	0.92	90.3	59.8
17	1,100	"	3.0	"	"	20.60	"	12.05	0.18	0.79	93.8	66.2
18	"	"	5.0	"	"	20.50	良	12.58	0.08	0.41	98.7	82.5
19	1,200	"	3.0	"	"	20.00	良好	12.23	0.12	1.12	96.1	53.3
20	"	"	5.0	"	"	20.35	最良	20.34	0.42	0.49	85.9	79.3

氣は第 1 試驗に於けると全く同様の装置 (第 10 圖参照) により、E なる磁製細管を通して、D 磁性多孔板の下より試料中を均等に通風するやう考案した。

揮發試驗成績：— 第 1 試驗に於ては前述の如く燃焼管の内側に焙燒せる試料が燒結してその攪拌が全く行はれず従つて通風も不均一なる様考られたる爲、僅に第 5 表に示す如く 4 回の試驗を行ひたるのみで第 2 試驗に移つた。その成績は 8% の無煙炭を配合し、4 時間 1,000°C 及び 1,100°C にて焙燒を行ひその最良の成績を示すもの即ち 1,100°C にて焙燒を行ひたるものは 0.27% Pb、0.35% Zn、除去率は 90.7% Pb、80.7% Zn の程度迄揮發除去を行ふことが出来た。これと同一條件に於て通風量を毎分 22.2 cm<sup>3</sup> に減少した、試驗番號 3 に於ては Pb、Zn の除去は 0.81% Pb、0.94% Zn、除去率は 75.5% Pb、42% Zn でその成績が著しく低下して居る。同様にして 1,000°C で焙燒せるものは一層成績が悪い。

第 2 試驗は前述の如く第 11 圖垂直電氣爐にて、試料鑛石には 1~15% の無煙炭を配合し、焙燒溫度は 1,000°, 1,100°, 1,200°C の 3 種の溫度で 4 及び 2 時間繼續して



焙燒を行つた。その結果を第 6 表に示す。

今配合した無煙炭の量と Pb、Zn の除去率との關係を焙燒時間が 4 時間の同一條件の下で比較すると第 12 圖に示



第 6 表 揮發除去第 2 試驗成績表 II

試驗 番號	焙燒 溫度 (°C)	焙燒 時間 (hr)	無煙炭 配合量 (%)	空氣量 (cc/分)	試料 裝入量 (gr)	焙燒後 重量 (gr)	燒結 度	化學分析(%)			除去率(%)				
								不溶 性物	Pb	Zn	硫 酸 (SO <sub>4</sub> )	Pb	Zn	SO <sub>4</sub> 分解度	
21	1,100	4	1	64.5	CaCO <sub>3</sub> 5%	25.0	21.75	弱	10.64	0.92	1.06	—	66.9	53.5	—
22	"	"	3	"		"	20.35	弱	10.70	0.74	0.65	—	75.2	72.4	—
23	"	"	5	"		"	20.50	"	10.63	0.56	0.42	—	81.2	82.1	—
24	"	"	8	"		"	"	最良	10.54	0.36	0.10	—	87.8	95.3	—
25	1,000	2	3	"	BaCO <sub>3</sub> 5%	"	22.00	非	10.45	0.22	0.79	—	92.0	63.8	—
26	"	"	5	"		"	21.90	"	10.84	0.20	0.51	—	92.7	76.7	—
27	1,100	"	3	"		"	22.15	弱	11.19	0.22	0.34	—	91.9	84.3	—
28	"	"	5	"		"	21.35	弱	11.21	0.10	0.20	—	96.5	91.1	—
29	1,200	"	3	"	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> 27.0%) 5%	"	21.28	"	12.74	0.12	0.24	—	95.7	89.2	—
30	"	"	5	"		"	20.00	"	12.29	0.22	0.09	—	92.7	96.2	—
31	1,000	"	3	"		"	21.40	非	11.04	1.03	1.24	3.34	63.5	44.8	23.3
32	1,100	"	"	"		"	21.50	弱	12.14	0.70	1.29	1.33	75.1	42.3	69.2
33	1,200	"	"	"	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> 27.0%) 5%	"	21.00	良	12.23	0.67	0.75	0.78	76.7	67.2	83.2
34	1,000	"	"	"		"	21.50	非	10.81	0.71	0.69	0.70	74.8	71.3	79.1
35	1,100	"	"	"		"	21.10	弱	13.72	0.53	1.28	0.58	81.5	43.3	83.0
36	1,200	"	"	"		"	20.00	良好	14.50	0.42	1.21	0.79	86.1	49.5	78.1

す様である。

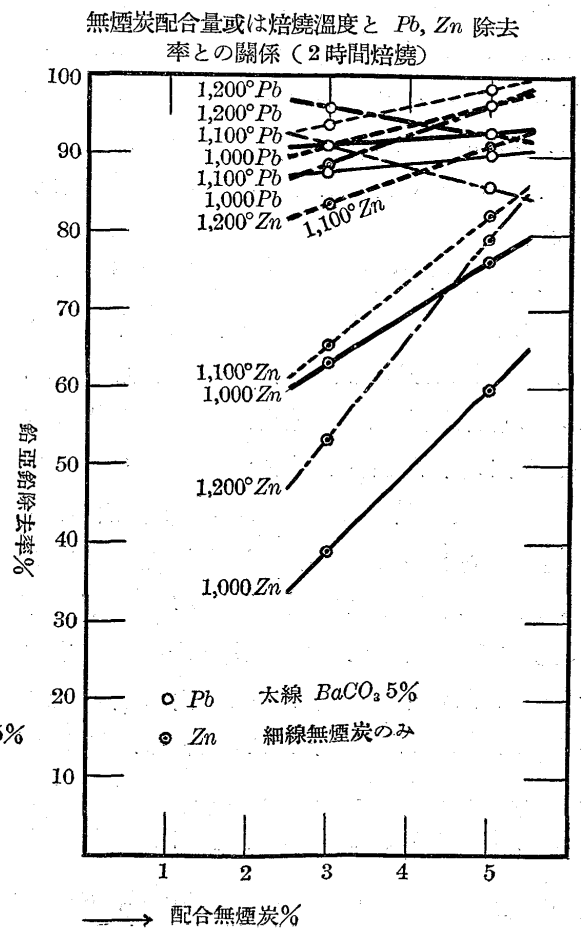
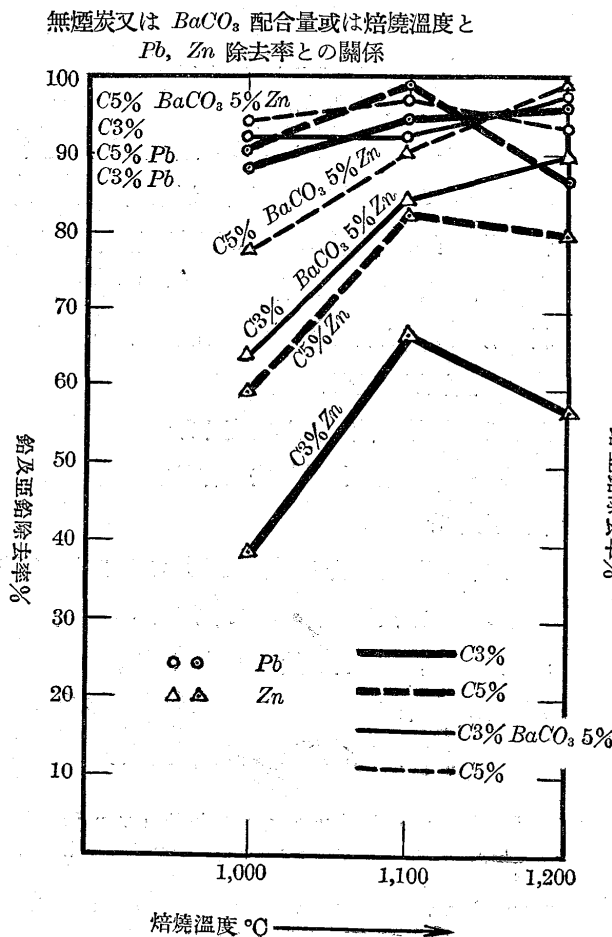
試験番號 14 の場合に一つの特異例があるが(多分析又は分析試料の採取による誤差ならんか)一般に無煙炭配合量が増加するにつれて Pb 及び Zn の除去率が高くなる。然も 1,000 及び 1,100°C の焙燒溫度の差は Pb, Zn の除去率に著しく大なる影響を與へないが概して Pb の

除去率は焙燒溫度の上昇により幾分増加する傾向があるが Zn 除去率は増加しないで却つて或場合には減少することがある。これ Zinc-ferrite の成生によるものであらう。

次に 2 時間焙燒の下に於ける無煙炭配合量又は焙燒溫度と Pb, Zn の除去率との關係を第 13 圖に示す。

この場合に於ても無煙炭配合量が多い方が即ち 5% の

第 13 圖



第7表 各種鹽類の熱分解壓

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ <sup>2)</sup>		$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{CO}_2$ <sup>3)</sup>		$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_3$ <sup>4)</sup>		$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{SO}_3$ <sup>5)</sup>	
溫度(°C)	分解壓 (mm.Hg)	溫度(°C)	分解壓 (mm.Hg)	溫度(°C)	分解壓 (mm.Hg)	溫度(°C)	分解壓 (mm.Hg)
700	31.4	1,017	5	700	11.5	1,100	345.0
800	208.0	1,097	120	800	38.0	1,120	446.3
882	760.0	1,157	340	900	291.0	1,150	760.0
900	992.0	1,197	675	1,000	1,441.0	1,155	819.0
1,000	3,576.0						

場合が3%の時よりもPb, Znの除去率が高い。焙焼溫度は1,100°Cが最も良好なる成績を示し1,200°Cに於ては焙焼溫度が高きに過ぎ試料が固く焼結してPb, Znの揮發を妨げる。この結果を前の4時間焙焼の場合と比較するに1,100°Cで焙焼した場合には4時間よりも却つて2時間焙焼の時が成績良好である。1,000°Cの場合にはPb除去率は大差がないがZn除去率は2時間の場合が甚しく劣る。

北米合衆國ユター大學に於て鐵、マンガン鑛中のPb, Zn除去を揮發法によりて實驗せる結果<sup>1)</sup>によれば試料中に骸炭の外に石灰石を配合して好結果を得たことを報告せり。これは多分CaCO<sub>3</sub>が880°C内外に於て熱分解を受けCO<sub>2</sub>を急激に發生して試料の焼結を妨げPb, Znの揮發せる蒸氣を驅逐する爲ならんと考へらるゝが故に、本試験に於てもNo. 21~24に於てCaCO<sub>3</sub>5%を配合して實驗を行つた。その結果はCaCO<sub>3</sub>を配合せない場合と大差なく即ちPbの揮發損失が低下しZnのそれが僅に増加した。

石灰石の分解溫度はPb, Znの揮發度に比較して低過ぎる傾向あるが故に次に約1,200°Cの熱分解溫度を有するBaCO<sub>3</sub>5%を配合して試験を行へるに試験番號No. 25~30に示す結果を得た。この結果を第13圖に單に無煙炭のみを配合して得た結果と比較せり。

即ちPbの除去率に於ては大差ないがZn除去率を著しく高める。即ちBaCO<sub>3</sub>5%無煙炭5%を配合して、1,100°Cに於て2時間焙焼するとPb及びZnの除去率は共に90%以上に達し、又1,200°Cで焙焼すると何れの場合でもPb, Zn共に90%以上の除去率を得ること容易である。又BaCO<sub>3</sub>を配合しない場合には1,200°Cでは焼結し過ぎて成績を低下したのに比較してBaCO<sub>3</sub>を加へると1,200°Cで焙焼しても益々除去率を高めると

云ふ面白い結果を得た。一般にBaCO<sub>3</sub>の配合により良好なる結果を得たと云ひ得る。最後にBaCO<sub>3</sub>の代りに高い熱分解溫度を有する鹽類とし

てCaSO<sub>4</sub>及びMgSO<sub>4</sub>を配合して實驗を行つた。

第7表に各種鹽類の熱分解壓を示す。

即ち前述のCaCO<sub>3</sub>は882°C, BaCO<sub>3</sub>は約1,200°Cの分解壓を有して居たのに對しCaSO<sub>4</sub>は900°と1,000°Cの間にMgSO<sub>4</sub>は1,150°Cの分解壓を有する。

此等CaSO<sub>4</sub>又はMgSO<sub>4</sub>を配合してPb, Znの揮發試験を行つた結果は何れもPb, Znの除去率不良にして、然も1,200°Cに於ても尙0.87%SO<sub>3</sub>を試料中に殘留し83~78%のSO<sub>3</sub>が分解し去りたることを示す。即ちCaSO<sub>4</sub>又はMgSO<sub>4</sub>を配合して行つた揮發試験は何れも成績不良に終つた。

## 結 論

以上焼結及び揮發試験の結果得たる主要なる事項を綜合すると次の如くである。

- 1) ケマン産鐵、マンガン鑛は酸化性氣圈の下では1,250°Cで尙熔融しないが、炭素質燃料の存在する還元性氣圈の下では1,250°Cで短時間加熱して熔融する。
- 2) 同鐵、マンガン鑛は1,200°Cで加熱すると炭素質燃料の存在すると否とに拘らず相當固く焼結する。
- 3) 無煙炭配合量が増加するとPb, Znの揮發除去率が増し又焼結強度も概して高くなる。
- 4) 一般に鉛の揮發除去は容易なるもZnの除去は比較的困難である。
- 5) 無煙炭を配合し1,100°Cで2時間焙焼を行ふとPb, Zn除去率は夫々98.7%及び82.5%に達し、焼結鑛のPb, Zn含有量は0.1%Pb, 0.4%Znに迄下げる事が出来る。
- 6) 無煙炭5%BaCO<sub>3</sub>5%を配合して夫々1,100°C

<sup>2)</sup> After L. Andrussow, "Tabellen von Landolt" 1927

<sup>3)</sup> Meller, "Inorganic and Theoretical Chem.," No.3, 1923

<sup>4)</sup> "Tabellen von Landolt." 1927

<sup>5)</sup> ditto.

<sup>1)</sup> "Eng. and Mining J.," Vol. 129(1930) No.8 p. 414

及び 1,200°C で焙焼すると Pb, Zn 除去率は何れも 91~96.5% に達し Pb, Zn 含有量は何れも 0.1~0.2% の程度迄下げる事が出来る。

7) 鐵、マンガン鑛中に含有する Pb, Zn の揮發除去を實作業として行ふ場合には少くとも 5% 以上の無煙炭粉又は骸炭粉を配合して相當に長いロータリー、キルンの中で焙焼を行ひ、キルンの排出口に至る迄に配合せる炭素

質燃料を充分に燃焼し盡し、排出口の最後の部分を 1,200°~1,250°C の高温で酸化性氣圈の下で加熱して、試料は熔融せしめずして、相當固く焼結せしめるのを最も良しと考慮する。(完)

本研究を行ふに當り、選鑛研究室助手佐藤信一君及び若杉二郎君の援助に擔ふ處が多い、茲に記して聊か感謝の意を表したい。

## 熔鋼に於ける炭素と酸素との平衡(補遺)

(日本鐵鋼協會第 14 回講演大會講演)

的 場 幸 雄\*

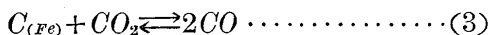
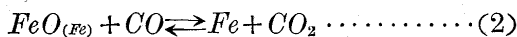
### THE CARBON-OXYGEN-EQUILIBRIUM IN MOLTEN STEEL.

By Satio Matoba. Kogakushi

SYNOPSIS:—In the previous paper of his investigations author showed the carbon and oxygen equilibrium in the molten steel fairly expressed by the two conjugated equilibria,  $FeO_{(Fe)} + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$  (2) and  $C_{(Fe)} + CO_2 = 2CO$  (3) Principal part of that present paper is the investigation of the temperature relationship of these equilibria up to 1,650°C. According to his results of experiments, as far as the gaseous compositions are unchanged, the solubility of carbon in molten Steel in equilibrium with CO and CO<sub>2</sub> mixture, tends to decrease and the contrary is true with oxygen solubility. The relationship of equilibrium constant and temperature also found for equilibrium (2),  $\log K_2 = 7,450/T - 4.66$ , and for equilibrium (3),  $\log K_3 = -8,800/T + 7.40$ .

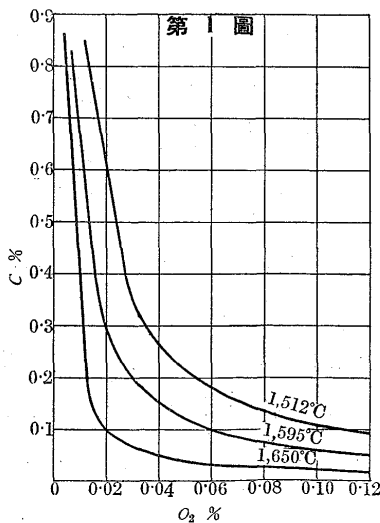
### I. 緒 説

前報<sup>1)</sup>に於て著者は、製鋼に際しこの所謂炭素反應としては、平衡瓦斯相中に CO<sub>2</sub> を認めて



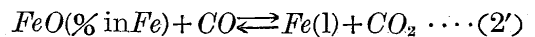
の兩式を同時に成立するものと考ふべき事を實驗的に述べ1,560°C 附近に於ける此等の平衡の平衡恒数を報告した。残る主要なる問題は、此の平衡關係が温度の變化に依つて如何に推移するかの點である。

C. H. Herty<sup>2)</sup> は、

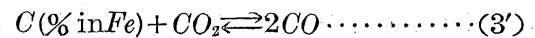


熔鋼に於ける酸素と炭素との相關係の溶解度曲線として數種の温度に對して第 1 圖の如き報告を發表して居る。

又 J. Chipman<sup>3)</sup> は、熱力學的計算に依り (2) 及び (3) 式の自由エネルギーの變化を次の様に與へた。



$$\Delta F^\circ = -34,650 + 21.10 T$$



$$\Delta F^\circ = 40,080 - 34.45 T$$

Herty の研究は、平爐に於ける實驗的の數値であるが共存すべき瓦斯相の組成には觸れて居らず Chipman の研究は、紙上の計算であつて未だ實證を経て居らぬ。

### II. 著者の實驗

實驗の方法、装置及試料、其他の要點は悉く前報告<sup>1)</sup>に述べた通りである。併し温度が高いので最早白金白金ロヂウム熱電對は使用する事が出来ず、總て良く補正された光

\* 東北帝國大學

1) 的場幸雄 鐵と鋼 第 20 卷 第 12 號 837 頁 昭和 9 年

2) C. H. Herty, jr., Min. and Met. Invent. Bull. No. 34.1927.

3) J. Chipman, Trans. Am. Soc. for Metals, Vol. XXII, No. 5, 1934, p. 385.