

にこの試料を 600°C で 2h 酸化した時の點を (ホ) で示した。この圖で明かな通り、2X・Y 混合試料は、同じ試料を 1100°C で固體反應を行つて得た強磁性結合物よりも、甚だ還元し易いのである。これは酸化鐵及び酸化マンガンが、未だそれ等の單體として存在し、それ等の還元し易い性質を保有してゐる故であらう。この還元試料はよく焼結し、僅の磁性を示すが、この磁性は丁度固體反應を行つた焙燒試料を還元した時に、試料が示す磁性と、略同程度であつて、X 線結晶分析の結果によると矢張り NaCl 型の構造を示した。混合物試料は、この程度迄の還元は甚だ容易であるが、これ以上の還元は大層遅いことは焙燒した試料の場合と同様であつた。次にこの試料を再び酸化すると、第 15 圖に示す様に磁性が急に大となり、重量の増加と共に、磁性の減少することは、第 14 圖の場合と似てゐる。850°C 程度の比較的低い溫度で還元した試料を、600°C 以下の溫度で酸化したものが、斯の如き高い磁性を示すことは、還元によつて得た試料の組織又は結晶構造は、試料を豫め固體反應せしめたものと同一のものであるとの考へに導く。

### IV 固體反應に及ぼす他の化合物の影響

酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に及ぼす他の化合物の影響を調べたが、その主なる結果のみを述べる。珪酸の如き化合物は 1200°C 以下では固體反應には無關係の存在である。アルカリ鹽化物の存在は α 相-β 相の變態點を約 100°C 低下せしめる。然し鹽化物の熔融點とは無關係である。アルカリ鹽化物の添加により還元速度は反つて低下するが、これはこれ等の化合物が固體反應を助長し、還元し難い反應生成物が低溫度に於て生成せられる爲であると考へられる。

本研究中終始御指導御鞭撻を賜はつた當研究所長秋田博士並に同次長藤田守太郎先生に深甚なる謝意を捧げる。

#### 文 獻

- 1) 藤田, 有山: 鐵と鋼 29 (昭 18) 483 頁
- 2) 例へば J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry vol. 12, 236 を見よ

## コークス燃焼率に就て

藤 井 寛\*

### I 緒 言

高溫度で CO<sub>2</sub> が C に作用すれば  
 $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

なる反應に従て、CO<sub>2</sub> の一部又は全部が CO に變ずる。これを CO/(CO+CO<sub>2</sub>) で測ると、その値は溫度の上昇と共に大となることは Boudouard, Mayer 及び Jacoby, Redd 及び Wheller, Schraub, Johansson 及び R. von Seth 等の研究で知られてゐる。

但しこれらの値は平衡状態に達した時のものであるから、或る流速で流れる CO<sub>2</sub> が C に觸れた場合生ずる雰囲気が如何に變化するか、則ち CO/(CO+CO<sub>2</sub>)—この値をここに燃焼率と名づける—が如何に變ずるかといふことを示してゐない。後の場合には含炭素物質の性質、形状、大きさ、溫度、流速等の如何に依つて不同であることは免れない。種々の文獻にはコークス中に介在する異物の影響、異物を滲ませるか又は塗抹した場合等の、燃焼率が掲げられてゐるが、何れも發生爐に於けるガス發生に用ふるを目的としたもので、製鐵用燃料研究として、注意すべき點を等閑に附した憾がある。

本實驗に於ては含炭素物質として、ピーハイブコークス、松炭並にそれ等に石灰塗抹を施したものを選び、且コークスの大きさが大でないときは、その隣は比較的容易に除去出来るから、燃焼率を或る程度高めた低隣コークスを、木炭の代りに小型熔鑛爐に装入して、低隣鐵鐵を製造することが出来るだらうとの推定の下に試験した。

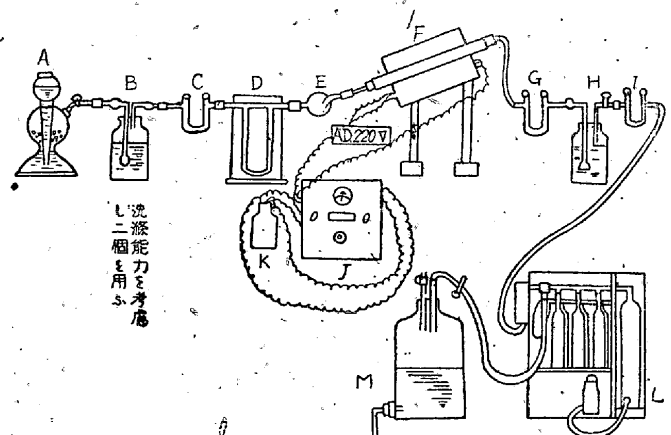
### II 實驗材料並に裝置

**試料** 硬質及び軟質ピーハイブコークス並に松炭を碎いて、篩分けして得た 10~30 目のものを使つた。その内半分は、その儘とし、他は 10% に當る CaOH に水を加へた石灰乳中に入れ

て、100°C に加熱 5h 保持して、出来るだけ石灰を滲み込ませた。これ等の試料は、總て 110°C 1h 乾燥して試験に供した。

Ca(OH)<sub>2</sub> の分解は、熱天秤の測定によると約 390°C で始まり 450°C で最も活潑となり、500°C になると大體完了するが、後記の實驗では 700°C 附近で盛に行はれるのを認めた。

**實驗裝置** 第 1 圖に掲げるは燃焼率測定裝置で、第 2 圖は燃焼管内に試料を充填する模様を示したもので、試料は中央約 90mm の間に充填し、左右に一度焼いた石綿を軽く押しつけ、その兩側各 50mm 間に煉瓦屑を詰め、CO<sub>2</sub> の入る側(下方)には、松炭の場合には銅網、コークスの場合には軟鋼網を箆める。燃焼管の内徑は 20mm であるから、試料は大體 28.3 cm<sup>3</sup> の容積である。管は CO<sub>2</sub> の入る側に約 30° の傾斜で下げて、上述の如く銅又は軟鋼網を箆めて、充填物の落下を防いだ。この傾斜を附けた理由は、若し水平に置くと試料の容積が減じて、上部に空所が出来ると、CO<sub>2</sub> の一部分が炭素は作用せず素通りするから、これを防ぐためである。



A キップ CO<sub>2</sub> 發生裝置. B 濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乾燥器.  
 C CaCl<sub>2</sub> 乾燥器. D 流速計. E 安全球.  
 F 試料加熱爐. G CaCl<sub>2</sub> 乾燥器. H 濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\* 大阪帝國大學工學部

乾燥器。 I CaCl<sub>2</sub> 乾燥器。 J 恒温装置 (別に熱電對高溫度計を使用)。 K 高溫度計冷接端。 L Orsat ガス分析装置。 M 吸引瓶。

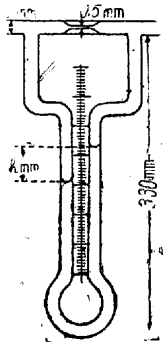
第1圖 燃燒率測定装置



a: ガス入口 b: ゴム栓 c: 軟鋼網  
d: 耐火物 e: 石棉 f: 試料

第2圖 試料の充填

第3圖は流速計で、1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液を入れ、メチルオレンジで着色した。本實驗の範圍ではその読みは流速と一定の關係にあり、これを或る値に保つならば、單位時間に排水せられる量は實用上一一定し、吸引瓶の水位の高低によつて左右せられない。又前實驗に使用した松炭を試料加熱爐に充填し、これにCOを通過せしめつゝ加熱した時、2CO ⇌ CO<sub>2</sub> + C に従て CO<sub>2</sub> が生成する割合を測る装置も使用した。この装置の CO<sub>2</sub> を通過せしめる前實驗のそれと違ふ所は、キップから出る CO<sub>2</sub> を乾燥した後 900°C に加熱した木炭加熱爐内を通過せしめて CO<sub>2</sub> + C = 2CO に従て、CO<sub>2</sub> を CO に變へて試料加熱爐に導入した點である。



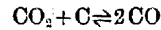
第3圖 流速計

第3圖は流速計で、1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液を入れ、メチルオレンジで着色した。本實驗の範圍ではその読みは流速と一定の關係にあり、これを或る値に保つならば、單位時間に排水せられる量は實用上一一定し、吸引瓶の水位の高低によつて左右せられない。又前實驗に使用した松炭を試料加熱爐に充填し、これにCOを通過せしめつゝ加熱した時、2CO ⇌ CO<sub>2</sub> + C に従て CO<sub>2</sub> が生成する割合を測る装置も使用した。この装置の CO<sub>2</sub> を通過せしめる前實驗のそれと違ふ所は、キップから出る CO<sub>2</sub> を乾燥した後 900°C に加熱した木炭加熱爐内を通過せしめて CO<sub>2</sub> + C = 2CO に従て、CO<sub>2</sub> を CO に變へて試料加熱爐に導入した點である。

III、實 驗

試料を磁製燃燒管に充填した後、先づ全装置内の空氣を CO<sub>2</sub> で置換するため、流速 180~200cc/mn の下に、CO<sub>2</sub> を導入すること 10 mn、これで空氣は完全に排除せられるから、こゝで電流を通じ、爐の加熱を行つた。加熱中の CO<sub>2</sub> の流速は、25~30 cc/mn (流速計の読み 7~8mm) とし遂に所定溫度に上げる。これより流速は所定の値に保ち、溫度と共に出来るだけ變動しない様にした。

所定流速の下で所定溫度に達してから 10, 30, 60, 90 及び 120 mn 毎にガスの採取及び分析を行つた。CO<sub>2</sub> は熱せられる松炭又はコークスに接してゐるから、反應



は各溫度に相應する平衡狀態に達すべき筈であるが、所定の流速ではそれを許さないから、全ガス中の CO% は、平衡狀態に於ける値より低い事は免れない。

本實驗では CO<sub>2</sub> の測定は十分正確に行ひ得たが、CO の吸収は不十分であつたからこの測定値は第 1~4 表には参考に掲げるに止め、實際の値は採取ガス量より CO<sub>2</sub> の量を減じた残りと思はし燃燒率は

(採取ガス量 - 實測 CO<sub>2</sub> 量) / 採取ガス量 × 100%

とした。

CO を松炭層を通して流しつゝ加熱する場合に、CO<sub>2</sub> がどの位生成するかを見る爲、松炭を碎いて 10~35 目のものを選び、これをその儘及び石灰塗りし、何れも 110°C に 1h 乾燥したものを試料とした。試料を試料加熱爐に入れ、内部の空氣を十分 CO で置換した後、電流を通じて加熱を行ひ、所定溫度に達せしめると、流量を 29 cc/mn とし、出て来るガスは所定溫度及び所定流速に成つてから 10, 30, 60, 90 及び 120 mn 毎に採取し、Orsat で測定した。反應率 (又は分解率) は

實測 CO<sub>2</sub> 量 / 採取ガス量 × 100%

とした。

**コークスの脱磷** 脱磷は製鉄又は製鋼用燃料、脱酸又は加炭劑としての價值を高める所以なるに鑑み、試料としては市販の粉コークスをその儘及び 100 目以下としたものを用ひ、これ等に就て脱磷試験を行つた。1 回 5g とし、處理液として H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等の溶液中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液が最良なる事を知り、その 1, 3, 5, 10% 溶液を用ひたが、その量は 1 回 200cc とした。これを 80°C に於て 10h 保持した後、水でよく洗滌し、乾燥後減量を測り、灰及び磷含量を求めた。

IV 實 驗 結 果

1. ビーハイブコークス

試験溫度は 900, 1000, 1100°C とし、CO<sub>2</sub> の流速は 29, 56, 159 cc/mn とした。硬質及び軟質何れに就ても、燃燒率を測定したがここには硬質に就ての結果のみを示す事とし第 1 表とした。

2. 松 炭

試験溫度は 600, 700, 800, 900°C とし、CO<sub>2</sub> の流速は 29, 56,

第 1 表 硬質ビーハイブコークスの燃燒率

試 [流 速] 驗 試驗溫度 温に達して 度より試料 採取迄の °C 時間mn	29cc/mn					56cc/mn					159cc/mn					
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	
	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c × 100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c × 100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c × 100 %	
900	10	44.5	13.9	60.3	15.8	26.2	45.6	13.1	60.0	14.4	24.0	50.0	7.0	60.5	10.5	17.4
	30	44.0	13.0	60.5	16.5	27.3	45.5	12.8	60.0	14.5	24.2	51.0	7.0	60.0	9.0	15.0
	60	45.0	12.8	60.5	15.5	25.6	46.0	12.0	59.5	13.5	22.7	50.5	6.5	60.8	10.3	17.0
	90	45.8	12.4	60.0	14.2	23.6	46.5	11.5	60.5	14.0	23.2	52.0	6.0	61.0	9.0	14.8
120	46.0	12.0	61.0	15.0	24.6	47.0	11.2	60.9	13.9	22.8	53.0	6.0	61.0	8.0	13.1	
1000	10	4.0	—	60.0	56.0	93.4	14.4	—	60.4	46.0	76.2	30.2	—	60.2	30.0	49.8
	20	4.4	—	60.0	55.6	92.6	15.2	—	60.2	45.0	74.8	30.0	—	61.0	31.0	49.2
	30	5.1	—	60.2	55.1	91.6	15.9	—	60.4	44.5	73.6	33.0	—	60.0	27.0	45.0
	60	5.6	—	60.4	54.8	90.8	14.8	—	59.8	45.0	76.2	36.4	—	60.4	24.0	39.8
190	6.0	—	60.0	54.0	90.0	16.0	—	60.0	44.0	73.3	38.9	—	60.4	21.5	35.6	
1100	10	2.0	—	59.8	57.8	96.7	2.6	57.8	60.4	56.0	95.7	9.7	50.5	60.2	54.5	84.0
	30	1.6	—	60.2	58.6	97.3	4.9	58.2	63.1	56.6	92.2	9.2	51.0	60.2	53.0	81.8
	60	1.1	—	60.3	59.2	98.2	2.4	57.4	59.8	56.5	95.9	12.6	47.6	60.2	53.7	79.2
	90	0.4	—	59.9	59.5	99.5	2.8	57.2	60.0	56.7	95.4	11.5	48.5	60.4	53.3	80.3
120	0.9	—	60.1	59.2	98.5	2.8	57.6	60.4	56.3	95.2	13.4	47.2	60.6	51.1	77.9	

第2表 松炭の燃焼率

試[流速] 験試験温度 に達して より試料 採取迄の °C時間mn	29cc/mn					56cc/mn					159cc/mn					
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	
	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	
600	10	---	---	---	---	50.2	6.4	59.0	8.8	14.9	48.5	2.0	58.0	9.5	16.4	
	30	---	---	---	---	51.5	6.2	60.2	8.7	14.4	49.0	1.8	57.0	8.0	14.0	
	60	---	---	---	---	51.8	4.5	60.5	8.7	14.4	52.8	1.5	59.5	6.7	11.3	
	90	---	---	---	---	52.0	3.0	59.5	7.5	12.6	53.2	1.5	58.6	5.4	9.2	
	120	---	---	---	---	50.8	2.7	58.0	7.2	12.4	53.8	1.3	60.0	6.2	10.3	
700	10	---	---	---	---	35.4	17.5	59.6	24.2	40.6	46.0	8.3	59.5	13.5	22.7	
	30	---	---	---	---	42.8	12.4	58.0	15.2	26.2	49.7	7.4	60.6	10.9	18.0	
	60	---	---	---	---	46.5	11.5	60.5	14.2	23.5	50.4	7.2	60.5	10.1	16.7	
	90	---	---	---	---	46.5	11.0	60.5	14.0	23.2	52.9	6.8	61.0	8.1	13.3	
	120	---	---	---	---	46.9	11.0	61.0	14.1	23.1	54.3	5.8	62.4	8.1	13.0	
800	10	---	---	---	---	30.4	25.3	60.0	29.6	49.3	38.5	13.9	60.1	21.6	36.0	
	30	---	---	---	---	32.9	25.6	61.0	28.1	46.0	39.0	13.4	59.5	20.5	34.5	
	60	---	---	---	---	33.0	20.0	59.0	26.0	44.0	41.3	13.0	59.0	17.7	30.0	
	90	---	---	---	---	38.4	19.6	60.0	21.6	36.0	41.9	12.7	58.0	16.1	27.8	
	120	---	---	---	---	37.5	19.7	61.5	24.0	39.0	43.5	12.5	60.0	16.5	27.5	
900	10	3.5	55.0	61.0	57.5	94.3	10.2	46.2	59.0	48.8	82.8	16.9	38.3	60.0	43.1	72.0
	30	3.6	54.5	61.5	57.9	94.0	10.0	46.0	58.5	48.5	83.0	18.4	37.5	60.5	42.1	70.0
	60	3.4	54.0	60.5	57.1	94.5	11.1	45.9	60.5	49.4	81.8	23.4	34.9	60.9	37.4	61.5
	90	4.4	53.2	60.8	56.4	92.8	12.9	44.2	61.0	48.1	79.0	27.8	26.9	59.5	31.7	53.3
	120	5.1	51.8	61.2	56.1	91.8	13.0	44.3	61.5	48.5	79.0	28.3	25.9	58.0	29.7	49.5

第3表 石灰塗り硬質ピーハイブコークスの燃焼率

試[流速] 験試験温度 に達して より試料 採取迄の °C時間mn	29cc/mn					56cc/mn					159cc/mn					
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	
	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	
900	10	43.2	15.0	62.5	19.3	30.8	45.0	14.0	62.0	17.0	27.4	47.0	10.0	60.0	13.0	21.7
	30	44.0	14.6	61.5	17.5	28.4	45.2	13.5	61.8	16.6	26.8	47.5	9.3	60.2	12.7	21.1
	60	44.6	15.0	62.0	17.4	28.0	45.7	13.2	62.0	16.3	26.3	48.0	9.0	61.0	13.0	21.3
	90	45.0	14.6	62.8	17.8	28.3	46.0	12.2	60.5	14.5	24.0	48.0	8.5	59.5	11.5	19.4
	120	45.3	13.3	61.0	15.7	25.7	46.6	11.8	61.0	14.4	23.6	49.5	9.0	60.5	11.0	18.2
1000	10	15.8	44.0	62.0	46.2	74.5	28.3	27.0	---	---	---	38.0	17.0	---	---	---
	30	16.5	42.5	61.8	45.3	73.4	29.0	25.5	---	---	---	38.5	16.5	---	---	---
	60	17.0	43.0	62.9	45.9	73.0	29.5	25.0	---	---	---	39.0	16.5	---	---	---
	90	17.0	42.0	62.5	45.5	72.8	30.0	26.0	---	---	---	39.5	15.8	---	---	---
	120	18.6	40.0	63.0	44.4	70.5	31.0	25.5	---	---	---	39.5	14.8	---	---	---
1100	10	0.7	58.0	60.5	59.8	99.0	2.0	55.5	60.2	58.2	96.7	5.4	51.5	59.0	53.6	91.0
	30	0.9	58.3	60.8	59.9	99.0	2.5	54.5	60.0	57.5	96.0	6.0	51.0	59.5	53.5	90.0
	60	1.0	57.0	61.0	60.0	98.5	2.5	55.0	59.5	57.0	96.0	6.5	50.0	60.2	53.7	89.3
	90	1.4	57.5	61.5	60.1	97.8	3.0	54.0	60.5	57.5	95.2	6.3	49.5	58.6	52.3	89.3
	120	1.8	55.7	59.8	58.0	97.0	3.0	52.1	58.5	55.5	95.0	8.8	48.0	59.0	50.2	85.0

第4表 石灰塗り松炭の燃焼率

試[流速] 験試験温度 に達して より試料 採取迄の °C時間mn	29cc/mn					56cc/mn					159cc/mn				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %	CO <sub>2</sub> cc	CO cc	採取ガ ス量 cc	CO (c-a) cc	d/c ×100 %
600	10	---	---	---	---	47.3	8.5	59.0	11.7	19.9	46.8	4.5	58.0	11.2	19.3
	30	---	---	---	---	49.7	8.1	61.0	11.3	18.6	47.4	4.3	58.5	11.1	19.0
	60	---	---	---	---	50.5	7.4	60.5	10.0	16.6	49.3	2.9	59.0	9.7	16.4
	90	---	---	---	---	51.9	6.9	62.0	10.1	16.3	49.5	2.9	58.0	8.5	14.7
	120	---	---	---	---	50.8	6.0	61.0	10.2	16.8	50.5	2.9	60.0	9.5	15.8
700	10	---	---	---	---	30.4	21.5	60.0	29.2	49.3	42.0	12.5	---	---	---
	30	---	---	---	---	35.6	20.4	61.0	25.4	41.7	43.4	11.6	---	---	---
	60	---	---	---	---	39.7	19.8	62.0	22.3	36.0	44.9	10.4	---	---	---
	90	---	---	---	---	40.0	19.0	62.5	22.5	36.0	45.0	9.8	---	---	---
	120	---	---	---	---	40.2	18.4	62.4	22.2	35.0	45.6	9.7	---	---	---
800	10	---	---	---	---	20.4	35.6	59.0	38.6	65.5	32.4	17.2	---	---	---
	30	---	---	---	---	21.3	34.9	58.5	37.2	63.7	32.5	17.0	---	---	---
	60	---	---	---	---	21.5	34.2	60.1	38.6	64.3	36.5	16.1	---	---	---
	90	---	---	---	---	25.0	34.0	60.8	35.8	59.0	37.2	16.0	---	---	---
	120	---	---	---	---	27.6	30.0	60.5	32.9	54.5	37.9	15.4	---	---	---
900	10	0	60.0	---	---	6.9	53.4	---	---	---	13.4	44.9	---	---	---
	30	0.6	58.5	---	---	7.3	52.3	---	---	---	14.9	43.0	---	---	---
	60	1.7	58.3	---	---	7.8	51.0	---	---	---	16.3	39.6	---	---	---
	90	2.8	55.7	---	---	11.0	46.3	---	---	---	18.5	32.1	---	---	---
	120	3.7	54.2	---	---	11.3	46.5	---	---	---	23.0	30.4	---	---	---

159cc/mm として、燃焼率を測定した結果を第 2 表に掲げた。

### 3. 石灰塗りビーハイブコークス

前例 1 に準じて行つた試験中硬質のものみの結果を第 3 表に掲げた。

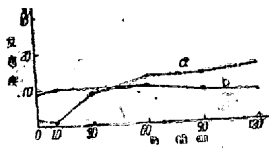
### 4. 石灰塗り松炭

前例 2 に準じて試験しその結果を第 4 表に掲げた。

### 5. 高温度にある松炭に及ぼす CO の作用

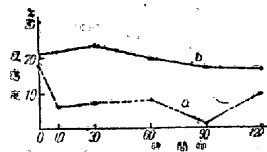
実験の結果は第 4~5 圖に掲げた。第 4 圖に依ると 400°C、CO 流速 29 cc/mm の場合には、石灰塗り松炭はその儘のものに較べて、所定温度に達してより 30 mm 前後迄は反應速度小、即ち  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  なる反應は起り難いけれども、それより時間の経過するに連れて起り易くなる。

第 5 圖によると 600°C、CO 流速 29 cc/mm の場合には石灰塗



a: 石灰塗り松炭  
b: 松炭(その儘) 400°C

第 4 圖



a: 石灰塗り松炭  
b: 松炭(その儘) 600°C

第 5 圖

〔註〕 第 4, 5 圖: 400°C 及び 600°C に於けるその儘の松炭及び石灰塗り松炭の反應度比較表

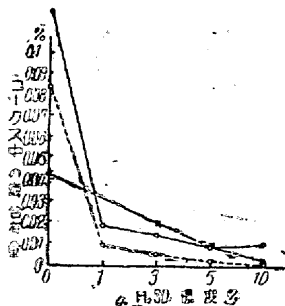
(CO の流入速度 29mm/min を一定とす)  
 $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$   
 反應度 =  $\frac{CO_2}{(CO + CO_2)} \times 100$

り松炭の方が松炭その儘のものより、 $2CO \rightarrow CO_2 + C$  なる反應が起り難い。

以上の結果を綜合して考へると、温度が高くなる程石灰塗りが  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$  なる反應即ち燃焼率を高める作用が顯著なることを示唆する。

### 6. 脱燐試験

試験結果は第 6 圖に掲げた。これによると市販粉コークスを 100 目以下に砕いたものにあつては、處理せぬもの 1%  $H_2SO_4$ 、



試料 處理液 温 度 時 間  
 5g 200cc 80°C 10h  
 ——— 試料 1. 100~200 目  
 - - - 試料 2. 100~200 目  
 ····· 試料 3. 25mm 以下

第 6 圖

硫酸處理による脱燐

3%  $H_2SO_4$ 、5%  $H_2SO_4$ 、及び 10%  $H_2SO_4$  に依て處理したものゝ重量比は夫々 100, 96.5, 95.6, 93.9, 94.9, 夫々の灰含量は 21.33, 18.6, 18.1, 17.6, 17.6% である。又夫々燐含量は 0.093, 0.0145, 0.0099, 0.0059, 0.0056% で、處理せぬものゝ燐含量を 100 とすると、相互の關係は夫々 100, 15.3, 10.2, 6.0, 5.6 となる。

市販粉コークス(約 1 目以下即ち約 25mm 以下のもの)その儘のものにあつては、處理せぬもの 1%  $H_2SO_4$ 、3%  $H_2SO_4$ 、5%

$H_2SO_4$ 、及び 10%  $H_2SO_4$  にて處理したものゝ重量比は 100, 96, 97, 96, 95, 夫々の灰含量は 21.6, 22.5, 20.3, 20.6, 17.3% である。又夫々の燐含量は 0.0425, —, 0.0189, 0.0087, 0.0018% で、處理せぬものを 100 とし相互の關係を表はすと、夫々 100, —, 44.5, 20.4, 4.2 となる。

## V 考 察

以上の實驗結果を通覽すると次の様になる。

### 1. 石灰を塗らぬ場合

(1) 燃料の種類と燃焼率 コークスは硬質と軟質とに分けたが、均しくビーハイブ爐で作つたものゝ内、比較的硬き部分と軟き部分とに名づけた名前であつて、硬質中に軟きものが少しく介在してゐるといふことは免れない。又試料は 10~30 目の大きさに破碎せられてゐるから、各粒の硬軟には截然たる區別は無い。

試験の結果では軟質は硬質より幾分燃え易いがその差は大きくない。松炭は前二者に較べて著しく燃え易い。

(2)  $CO_2$  の流速  $CO_2$  を徐々に通じた場合には、急速に通じた場合よりも、燃焼率が高くなつてゐる。これは各温度で  $CO_2$  が C に働いて CO となり、平衡状態に達するには、流速が非常に小でなければならぬことを示してゐる。

(3) 燃焼率の減衰 燃料を加熱して所定温度に達せしめてから、10mm して初めてガスを採取分析し、續いて 30, 60, 90, 120 mm して同様に分析した結果を見ると、燃焼率は漸減してゐる。今この 5 期の燃焼率の平均を、平均燃焼率と名づけ 10mm 後の燃焼率から、120mm 後のそれを減じた値を「減衰」と看做し、減衰の平均燃焼率に對する比を減衰率と名づけた。

「硬質」、「軟質」及び松炭に就て減衰率を比較すると、相互に著しい差がなく、夫々の燃焼率の間に大なる開きがあるのと對照的である。又減衰率は何れの燃料に就ても、流速が大になる程大となると共に試験温度が高い程小となつてゐる。

### 2. 石灰を塗つた場合

試料に塗つた石灰は  $Ca(OH)_2$  の形で附着してをり、その分解は 390°C から徐々に行はれ 450°C で最も活潑となり 500°C では大體完了するが、極微量の水分は約 700°C で逃げる。本實驗では試験温度が 700°C 又はそれ以上に達すると試料を入れた燃焼管の出口に、著しく水滴が集積するのを認めた。

石灰を塗ることによつて各試料とも燃焼し易くなつたが、その有様は第 1~4 表に掲げた。

(1) 燃料の種類と燃焼率 各試料に石灰塗りを施したものの燃焼率は、塗らないものそれに比して燃料の種類、ガス流速及び温度の如何を論ぜず大となつてゐる。又石灰塗りの状態では「硬質」も「軟質」も大體同じ燃焼率を示してゐるが、松炭は飛び抜けて燃え易い。

而して温度が比較的低い場合には、石灰塗りは燃焼率を増すが、温度が高くなるに連れその程度は少くなる。

(2) 石灰塗りと  $CO_2$  の流速 石灰を塗つた場合でも、塗らない場合と同様に  $CO_2$  を徐々に通じた場合には、急速に通じた場合よりも、燃焼率が高くなつてゐる。これは各温度で  $CO_2$  が C に働いて CO となり、平衡状態に達するには、流速は甚だ小でなければならぬことを示してゐる。

(3) 石灰塗りと燃焼率の減衰 石灰塗り試料でも流速が大なる程減衰率は大きくなる。試験温度が高い程減衰率は小となる。又一般に石灰塗りはその儘のものよりも減衰率が小さい。

### 3. 高温に於ける松炭に及ぼす CO の作用

CO の分解に對する CaO の影響に就ては未だ確然たることは言ひ難い。

### 4. 脱 磷

コークスの脱磷は、粉コークス及びそれを碎いて 100 目以下の粉状としたものでは、比較的容易に行はれる。併し塊状コークスにあつては、その表面に氣泡が多數附着して、これが反應を阻止する作用をするから、この困難を除くことが必要である。これには被處理コークスに粉末炭を添加し、處理中粉末炭が上下縦横に運動して氣泡を除去するとか、温風を液中に通じ處理液の温度を高めると共に攪拌作用を誘起して、水泡を除去する様な方法が考へられる。

### 5. 脱 硫

本研究では脱硫を試みながつたが、文獻に徴すると非常に困難と考へられる。

2. 石灰を塗ることは燃料の種類を問はず、温度の高低、流速の如何を論ぜず、燃焼率を大にし減衰を少くする。又石灰塗りによつて何れの燃料も低温度で著しく燃え易くなるに反し、高温になると燃料自身が著しく燃え易くなる爲、その影響が目立たなくなる。

3. コークスでもガスコークスの如き燃え易いものは、石灰を塗ることによつて、松炭程でなくとも餘程燃え易くなり、小型熔鑛爐に於て木炭の代用として使用せられるものと考へる。

4. 粉コークス及びこれを更に微粉に碎いたものは 3, 5, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液によつて著しく脱磷し得るから、市販の粉コークスは脱磷處理するときは、低爐式電氣製銑爐で低磷銑を製造する場合の還元剤に適する。併し熔鑛爐に使用する程度の塊状の物の脱磷は今後の研究に俟たなければならぬ。

## VI 結 論

1. コークスは 900°C, 1000°C では松炭より燃え難いが、1100°C 以上の温度になると流速の如何に係らず殆ど完全に燃焼する。

本報告は内山辰丙及び武藤孝明兩工學士の實驗結果を骨子とし、西田正人君その他が行つた補足實驗結果を以て補正したものである。

## 鐵鑛石の浮游選鑛に關する研究 (III) 浮選調節劑としての脱硫曹達滓

(日本鐵鋼協會第 30 回講演大會講演 昭 18. 10. 於大阪)

後 藤 有 一\* 朝 日 又 彦\*

### I 緒 言

一般に鑛石の浮選に於ては、適當な浮選劑即ち起泡捕集劑の外に調節劑を添加して、初めて浮選を行ふ事が出来るものであつて、浮選劑のみで浮選を行ふ事は極めて稀である。この調節劑の作用は、鑛石の表面的性質を變化せしめ、目的とする鑛石を脈石より分離し浮き易くする事である。鐵鑛石の場合には、浮選劑として大豆脂肪酸を、調節劑として炭酸曹達を用ひてある。この調節劑たる炭酸曹達は鑛石粒子をよく鑛液中に分散せしめて、酸化鐵と珪石との分離を明瞭ならしめ、又酸化鐵表面に作用して、これと脂肪酸との接着を容易ならしめるものである。

而して現在調節劑として用ふる炭酸曹達の量は、尠當り 1kg で可成りの量となるので、当社にて廢物として出来る脱硫曹達滓を、この代用品として用ふる事が出来れば好都合と考へて、二三の實驗を行つた。

### II 脱硫曹達滓

この鑛滓の成分は、理論的に云へばナトリウムと硫黃とは硫化曹達の形であるのであるが、實際は極めて複雑に變化してゐるので、この事に關しては、當研究所の渡邊研究員他の詳細なる研究があるから、こゝでは調節劑としての二三の性質を調べた。

脱硫滓の品質は略次の 3 種に大別出来る。

1. 黑色脱硫滓 2. 黒褐色脱硫滓 3. 褐色脱硫滓  
以上 3 種の分析結果の一例を第 1 表に示す。

第 1 表 脱硫滓の成分

	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Mn	S	Na <sub>2</sub> O	Fe
黒 色	2.4	0.1	痕跡	10.5	23.3	25.4	11.9
黒 褐 色	35.1	6.4	1.3	6.3	18.3	21.0	3.6
褐 色	49.0	5.6	1.2	4.0	3.0	20.5	1.9

註 水分無きものとして換算したるもの

上表に示す様に黑色より褐色に移るにつれて硫黃、鐵、マンガ、Na<sub>2</sub>O は減少し、逆に珪酸は著しく増加してゐる。

次に浮選調節劑として問題となる可溶性成分に就て見るに、定性的には未反應の炭酸曹達の他に、硫化曹達、チオ硫酸曹達、亞硫酸曹達、珪酸曹達等がある。今その量及び二三の成分に就て分析を行ひ、第 2 表の如き結果を得た。

試料は何れも -40 メツシユに粉碎し、2g を秤量し、20 倍の水を

第 2 表 二三の可溶成分

	水分	可溶分	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S	S	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
黒 色	17.8	45.9	17.9	6.5	13.4	0.4	0.0
黒 褐 色	4.7	27.0	13.7	2.1	3.6	0.7	—
褐 色	16.8	14.0	5.7	0.5	1.6	2.2	1.7
						(Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> )	(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
						4.5	4.1

註 本分析は略その成分の傾向を知り得るに過ぎず、特に Na<sub>2</sub>S の量は時日と共に刻々變化し、溶解加熱等により著しく減少するものである。

\* 滿洲製鐵株式會社研究所