

## 焙焼による褐鐵礦中の砒素除去に就て

鵜 瀬 達 二\*

## THE REMOVAL OF ARSENIC FROM LIMONITE BY ROASTING

Tatsuji Unoto<sup>o</sup>

The limonite which contains much arsenic has been roasted under several conditions. In the stream of air, it is necessary to heat above 1000°C to get good results, but if the graphite was added this temperature can be reduced to about 900°C. Addition of pyrite is effective for the removal of arsenic, while that of pyrite cinder gives bad effect. Calcium carbonate also hinders the removal of arsenic.

In the streams of nitrogen and carbon dioxide, good results can be obtained at lower temperatures and in these cases too, graphite is effective and calcium carbonate is injurious for the removal of arsenic.

## I. 緒 言

砒素礦物には自然砒 (As) 雞冠石 (AsS) 雄黃 (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 硫砒鐵礦 (毒砂) (FeAsS) 砒毒砂 (FeAs<sub>2</sub>) 白砒鐵礦 (Fe<sub>3</sub>As<sub>4</sub>) 砒華 (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 等があり、これらは初成礦物たる赤鐵礦磁鐵礦等にも含まれるのであるが水成因の酸化鐵礦には上記砒素礦物の風化生成物たる亞砒酸、砒酸及びこれ等の鹽類が吸着され (水酸化鐵は沈澱生成の際、溶液中に存する砒素化合物をよく吸着することが知られてゐる) しばしば2%以上の砒素を含み平均 0.01~0.1% を含むからクラーク數 0.0005 (鐵のクラーク數は4.70である) に比べれば遙かに濃縮されたことになつてゐる。

而して砒素を含有する鐵礦石を熔鑛爐に装入して製銑すれば鑛石中の砒素は還元されて殆ど全部が熔銑中に入るものと考へられてをり Pattinson 及び Stead<sup>1)</sup> の研究によると 8種の鑛石の製鍊の際に砒素は 94% までが銑鐵中に溶けこみ分光分析によつても鑛滓及び爐頂ガス中には極めて僅に認められるにすぎないと言ふ。又赤熱せる海綿鐵の上に As, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 或は As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の蒸氣を通ずると金屬鐵は砒素をよく吸収することが實驗されてゐる。<sup>2)</sup> 以上より考へれば熔鑛爐内に装入された鑛石中の砒素は高温部分に於て揮發してその極めて僅な部分は爐頂ガスと共に爐を出るかも知れないが大部分は爐上部の低温の装入物表面に凝結して再び下降するか既に高温部分で生成してゐる金屬鐵に吸収されて安定するものであらう。又石灰が存在してゐるから CaO·As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の如き低温度にては安定な化合物をつくつて熔鑛爐のかなり下部まで下降して恐らくは朝顔位にまで達して分解し、こゝに於ては既に多量に

存在する金屬鐵中に吸収されてしまふことも考へられる。此の様にして一旦鐵中に吸収された砒素はもはや揮發せず熔銑に入つてそのまま残る。

然るに砒素は鐵よりも貴なる元素であるから一度び銑鐵に入ると酸化製鍊によつては除き得ずに寧ろ鐵の酸化損失によつて濃縮される傾向にある。又鋼滓は鹽基度に関はらず脱砒能力を有してゐないとされてゐる Skorcheletti 及び Shultin<sup>3)</sup> は鐵に不溶なる Ca<sub>3</sub>As<sub>2</sub> として除かんとして金屬 Ca 或ひは Ca-Al-Si 合金を熔銑に加へて最高 55% の脱砒効果を擧げ熔鋼に對しては CO<sub>2</sub> を用ひて好結果を得たと言ふが効果の少いことと經濟的な觀點に於て難點があらう。

上述の様鐵鑛石中に含まれてゐた砒素は殆どすべてが鋼にまで入つて來るのであるが銑鐵或ひは鋼中に含有せらるゝ砒素がそれ等の材質に好ましくない影響を與へることは多くの文献に示されてゐるのである。

従つて砒素を含まない鐵鋼を得んとするならば製鍊前に鑛石中の砒素を何等かの豫備的處理によつて除いてをかなければならない。

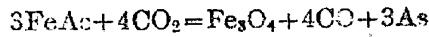
鑛石より砒素を除去する手段としては選鑛、焙焼及び燒結が考へられる。

選鑛による砒素の除去は褐鐵礦の様な水成因酸化鐵鑛では砒素が水酸化鐵に吸収されてゐるから富鐵部に砒素が多くそのために効果が望めない。けれども適當なる方法を以て磁化焙焼を行つてから磁力選鑛を行へば兩者相俟つて脱砒効果を期待してよいであらう。

焙焼による方法は夙に Pattinson 及び Stead<sup>1)</sup> が酸化焙焼及び還元焙焼を實驗し、その後 Mathesius<sup>4)</sup>

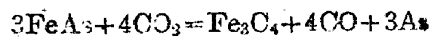
\* 北海道大學工學部

が砒毒砂 (FeAs<sub>2</sub>) に就て實驗したがこれによれば還元焙焼によつては FeAs となりそれ以上の砒素は揮發しないが、このものを更に炭酸ガス中で酸化焙焼すると砒素蒸氣として揮發せしめ得たと云ふ。この反應を式で示せば



けれども酸素を含む雰囲気中で焙焼すれば酸化作用が強くそのため一部は FeAsO<sub>4</sub> となつて残留すると云ふ。

Ruff 及び Scheil<sup>15)</sup> は砒酸鐵 (FeAsO<sub>4</sub>) を一酸化炭素中で還元焙焼したところ一部は FeAsO<sub>3</sub> となつて揮發したが、一部は FeAs にまで還元されて残留した。しかしこのものは更に炭酸ガスで酸化焙焼したところ砒素として揮發させ得た。即ち



彼等は更に上記反應を同時に行はんとして還元性ガスと酸化性ガスを種々の割合に混合し、この混合ガス中にて焙焼した結果 40%CO と 60%CO<sub>2</sub> 及び 13% H<sub>2</sub> と 87%CO<sub>2</sub> の混合ガスが最良の脱砒効果を示したと云ふがこのことは注目すべき實驗であると思ふ。

焙焼の際に添加物を加へる試みでは石炭とか黄鐵礦とかを加へた報告がある。前者では石炭を加へ混合し加熱したものに水蒸氣を送つて水素を發生せしめ、砒化水素として揮發せしめるのであるが還元性が強きに過ぐれば金屬鐵が生成して砒素を吸収し脱砒を妨げることもあるであらう。後者では黄鐵礦中の硫黄によつて硫化砒素として脱砒せんとするものであるが、残留硫黄の問題もあり實施には困難が多いであらう。もし硫酸液中の硫黄が同じ効果を生ずるならば考慮すべきである。

焙焼の際に石灰が共存すれば甚しく脱砒を妨げるも

のであるが、これは砒酸カルシウムを生じこのものが 1000°C までは安定な爲と思はれる。

燒結の際は燃料を混じてあるため一時還元性雰囲気ともなる上に温度も高くなるから脱砒し易い筈であるが高温度になる時間も極めて短く通風が均一でない時はよく燒結しない部分が出来この部分の脱砒は殆ど行はれないから全體としてみる時の脱砒効果はそれ程著しいものではない。

以上要するに鐵礦石の脱砒は砒素の状態によつても異なるであらうが、蒸氣壓の比較的高い單體砒素、亜砒酸及びその鹽類、硫化砒素或ひは砒化水素として揮發させればよいわけである。しかし工業的にみれば單に脱砒を目的とする操作は好ましくなく脱硫とか脱水とかの操作に附隨させて行ふのが望ましい。

ところで本邦に産する褐鐵礦の中には砒素を 3% 前後も含有するものがあり (喜茂別、草津等) 今やこれら鐵石も重要な意義を有してゐる。著者は此の種の鐵石を對象として脱砒の問題を考慮したのであるがこの鐵石は附着水を 20% 前後も含有し且つ結晶水も 13~15% 含んでゐるからこのまゝ燒結しても良好なる燒結鐵は得られないので豫備的に焙焼して脱水し、その際脱砒を行ひ同時に脱硫をもなし良好なる燒結原料となしてより燒結するのが適當と考へ焙焼による脱砒を試驗したのである。なほ焙焼に際して用ふべきガス或ひは添加物も實際に行ひ得る程度の問題の基礎となるべき範圍に限定した。

## II. 實驗試料並に實驗方法

本實驗に用ひた鐵石は俱知安産の褐鐵礦で多孔質黄褐色土狀にして所々黒褐色、緻密堅固なる部分が存在してゐた。これを -200 mesh に粉碎し 100°C に乾燥したものを試料とした。その組成は第 1 表の如くで夾雜物は極めて少く砒素含量は相當多い。

第 1 表

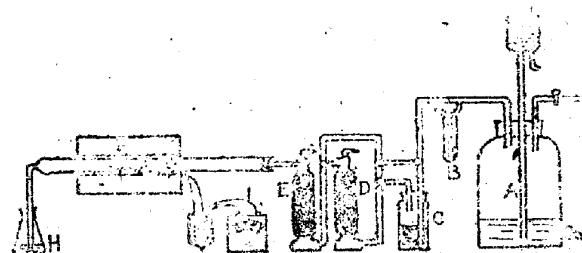
1

表

	Fe	Mn	As	S	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	化合水
鐵石	54.44	0.05	2.87	0.72	0.09	0.62	0.92	tr.	14.
硫酸滓	ca 52		0.11	1.32		14.7	5.0	tr.	

第 1 圖 實驗装置

- |           |       |
|-----------|-------|
| A ガス溜     | F 電氣鐘 |
| B 流量計     | G 試料  |
| C ピロガロール  | H 吸液  |
| D ソーダライム  | I 温度計 |
| E 鹽化カルシウム |       |



焙焼装置は第1圖の如くで使用した電氣爐は 800°C±2°C なる範圍が 12cm である。これに通電して爐内が一定温度に達した後、ガス溜より 100cc/min になる様に調節してガスを流し出した。空氣はソーダライム及び鹽化カルシウムにて、窒素はピロガロールの苛性カリ溶液ソーダライム及び鹽化カルシウムにて炭酸ガスは鹽化カルシウムにて清淨した後電氣爐内に設置した磁製反應管に通じた。試料は 2g 採り長さ 10 cm の磁製ポート内に薄く敷き反應管内の温度均一部に挿入し一定時間焙焼したる後取出して急冷する。排ガスは亜砒酸を含むと思はれるから苛性ソーダ溶液を通して放出した。なほ焙焼は前に記した3種のガス即ち空氣、窒素及び炭酸ガスの雰囲気にて行つた。

焙焼鑛は秤量し一部を採つて砒素を分析し次式より見掛及び眞脱砒率を算出した。實際の問題としては眞脱砒率が重要であるから單に脱砒率と稱する時は眞脱砒率を意味する。

$$\text{見掛脱砒率} = \frac{\{(\text{生鑛の砒素}\%) - (\text{焙焼鑛の砒素}\%)\}}{\text{生鑛の砒素}\%} \times 100\%$$

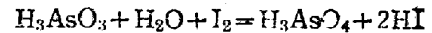
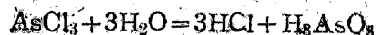
$$\text{眞脱砒率} = \frac{\{(\text{生鑛重量} \times \text{生鑛の砒素}\%) - (\text{焙焼鑛重量} \times \text{焙焼鑛の砒素}\%)\}}{\text{生鑛重量} \times \text{生鑛の砒素}\%} \times 100\%$$

又實驗は前記3種雰囲気にて温度、焙焼時間或ひは各種の添加物の影響を調べた。

### III. 砒素分析方法

鐵鑛石或ひは鐵鋼中の砒素分析方法に就てはいろいろ報告されてゐるが著者は若干の方法を試験して次に記す様な方法を探つた。

一般に砒素を含む試料を鹽酸に溶解すれば鹽化砒素(AsCl<sub>3</sub>)として溶解する。もし硫黄が存在すると硫化砒素を生ずる虞があるから鹽素酸カリを加へて酸化溶解する。又試料が鹽酸に溶解し難い時は王水にて分解し蒸發乾涸して硝酸を除き殘渣を鹽酸に溶解する。AsCl<sub>3</sub> は沸點 130.2°C であるが 106°C 位より揮發し始め 120°C にては活潑となるから鹽酸溶液を 120~125°C にて蒸溜すれば AsCl<sub>3</sub> は HCl と共に溜出する。この際酸化して AsCl<sub>5</sub> とならぬ様に CuCl<sub>2</sub> 或ひは FeSO<sub>4</sub> を加へてをく。又 Sb を含むときは 125°C 以上にて SbCl<sub>3</sub> が溜出する故蒸溜温度を 120°C 以下に止めねばならず Fe が多いときに HCl の濃度が大きであると FeCl<sub>2</sub> を溜出して滴定を妨げる虞があるから約 6NHCl 溶液を溜出するがよい。蒸溜せる AsCl<sub>3</sub> の HCl 溶液を中和すれば加水分解して H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> を生ずるからこれを規定ヨード液で滴定して As を定量する。



而して生ずる HI を中和するため弱アルカリ性とするのであるが苛性アルカリはヨードを消費し滴定を妨げるから重炭酸ソーダを用ふ。

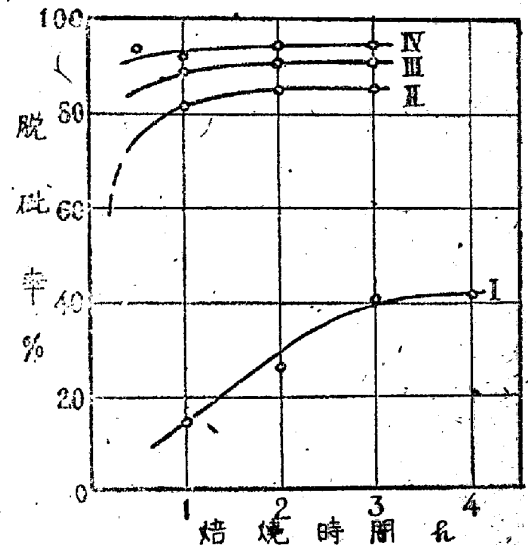
本實驗に用ひた鑛石は Sb が無いから蒸溜には 140°C のパラフィン浴を用ひた。試料は 0.3~0.5g を採り 30cc の濃鹽酸に溶解しその 2/3 以上を蒸溜し、更に 10cc の濃鹽酸を追加し再び 2/3 以上を蒸溜した。濃鹽酸を用ひただけでも FeCl<sub>2</sub> による失敗はなく約 3 時間で分析を行ふことが出来た。

### IV. 實驗結果

#### A 空氣中の焙焼

a 焙焼時間の影響：空氣流中で 900°C に於て鑛石のみ及びそれに 5%, 10%, 20% の黒鉛を添加混合して種々の時間焙焼した。この黒鉛は Acheson 製のものを試料と同じく -200mesh に粉碎したもので灰分は殆どない。結果は第2表及び第2圖に示す如くである。これによれば空氣中の酸化焙焼では脱砒は除々に進行し3時間以上では著しい進行は認められなくなり脱砒率も 40% 程度に過ぎないが黒鉛を加へると初期には恐らく CO を後には CO<sub>2</sub> を生ずるのであらうが 1 時間位で急速に脱砒が行はれそれ以上では殆ど進行しない。20% の黒鉛を添加したものは 30 分で既に充分なる脱砒をなしてゐるがこのものはなほ 6.9% の C を殘してゐる點よりみて黒鉛の燃焼し盡すまでに脱砒が殆ど充分に行はれて其後の酸化焙焼の効果は認め難い。

即ち空氣流中で焙焼する際 900°C では添加物がない時は 3 時間以上を要するが黒鉛を添加すれば 1 時間、安全をみても 2 時間で充分に脱砒の限界まで達する。



第2圖 鐵石、空氣中 900°C

- I. 添加物ナシ
- II. 黒鉛 5% 添加
- III. 黒鉛 10% 添加
- IV. 黒鉛 20% 添加

第 2 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 績		脱 砒 率 %	
	氣 流	温 度 °	時 間	添加物 %	重量比 %	As %	見 掛	眞
1	空氣	900	1	ナシ	82.79	2.94	-2.44	15.3
2	"	"	2	"	82.31	2.55	11.15	27.0
3	"	"	3	"	81.77	2.09	27.2	40.4
4	"	"	4	"	82.76	2.04	28.9	41.1
5	"	"	1	黒鉛 5	82.66	0.63	78.0	81.8
6	"	"	2	"	82.70	0.56	80.5	84.0
7	"	"	3	"	82.46	0.50	82.6	85.5
8	"	"	1	黒鉛 10	82.00	0.38	86.9	88.9
9	"	"	2	"	80.75	0.36	87.4	89.7
10	"	"	3	"	82.45	0.35	87.8	90.0
11	"	"	1/2	黒鉛 20	86.82	0.20	93.0	93.8
12	"	"	1	"	81.90	0.26	91.0	92.5
13	"	"	2	"	81.88	0.18	93.8	95.0
14	"	"	3	"	81.70	0.17	94.1	25.2

第 3 表

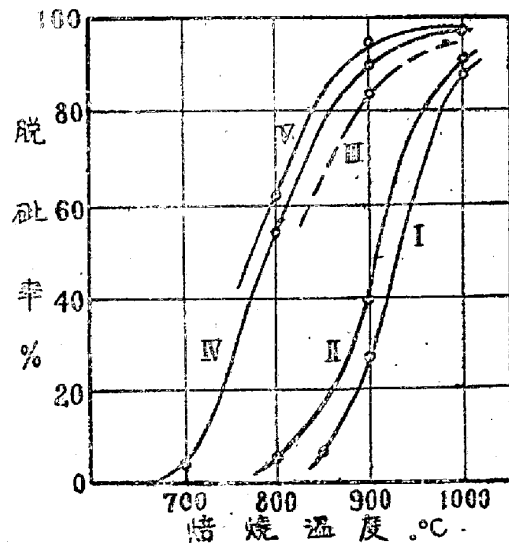
番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 績		脱 砒 率 %	
	氣 流	温 度 °	時 間	添加物 %	重量比 %	As %	見 掛	眞
15	空氣	850	2	ナシ	83.49	3.19	-11.15	7.14
2	"	900	2	"	82.31	2.55	11.15	27.0
16	"	1000	2	"	79.98	0.41	85.8	88.7
17	"	800	3	"	84.06	3.22	-12.0	5.75
3	"	900	3	"	81.77	2.09	27.2	40.4
18	"	1000	3	"	79.98	0.24	90.5	92.3
6	"	900	2	黒鉛 5	82.70	0.56	80.5	84.0
19	"	700	2	黒鉛 10	91.65	3.00	-4.5	4.2
20	"	800	2	"	83.40	1.56	45.7	54.5
9	"	900	2	"	80.75	0.36	87.4	89.7
21	"	1000	2	"	79.75	0.09	96.9	97.5
22	"	800	2	黒鉛 20	82.05	1.28	55.6	63.5
13	"	900	2	"	81.88	0.18	93.8	95.0

b 焙焼温度の影響： 鑛石のみを種々の温度にて 2 時間及び 3 時間焙焼し又鑛石に 5%、10% 及び 20% の黒鉛を添加して種々の温度で 2 時間焙焼して第 3 表及び第 3 圖の結果を得た。

以上の結果より脱砒率 90% 以上を得るには単に空氣中で焙焼するときには 1000°C 以上に保たねばならないが黒鉛を 5% 添加したときは約 930°C、10% 添加したときは 900°C、20% 添加したときは 870°C で達せられる。即ち炭素の燃焼により遊離酸素が減じて脱砒が促進されるものであらう。

c 諸種の添加物の影響：

黒鉛： 黒鉛は雰囲気を選元性乃至は中性として脱砒を促進させることは既に記したが添加量と脱砒率の關係は第 4 圖に示す如くになり添加量は 5% でもその影響は極めて大でそれより増加すれば効果を増すがその程度は弱まってくる。殊に 1000°C にもなれば黒鉛



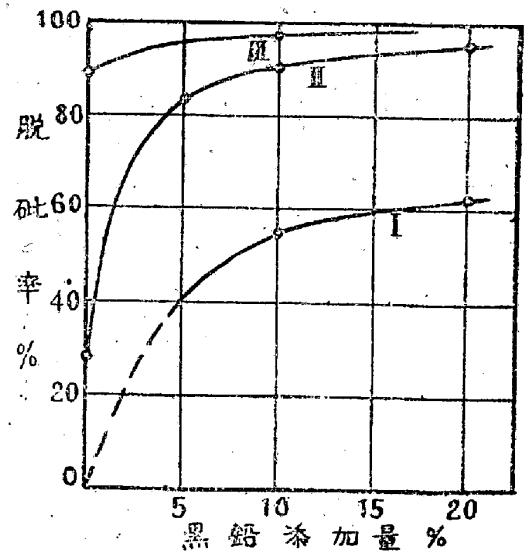
第 3 圖 鑛石、空氣中

添加物ナシ 2h    II 添加物ナシ 3h  
 5%    |  
 19%    | 黒鉛添加 2h  
 23%    |

を添加せずとも既に相當の脱砒をなすために黒鉛添加の效果は顯著ではなくなるが焙燒礦の砒素含有量は極めて低下せしめられる。

黄鐵礦: S, 47.85% As, 0.14% を含む黄鐵礦を-200 mesh に碎き種々の割合で鐵石に混じり900°C で3時間焙燒し第4表及び第5圖中Iなる曲線に示す結果を得た。

即ち10% までの添加はその効果相當に著しくそれ以上ではほぼ一定となる様である。若干の砒素は硫化砒素となるかもしれぬが硫黃の燃焼により生ずる亜硫酸ガスの還元性雰囲気や砒酸を亜砒酸に還元する現象と同時に硫黃の燃焼のため試料自體の温度は計器に讀まれる温度よりも若干高くなつてゐるために脱砒が促進されたものであらう。而してこの場合試料中に残留せる硫黃は20% の黄鐵礦を添加した場合でも0.19% となつてゐて極めて低かつた。



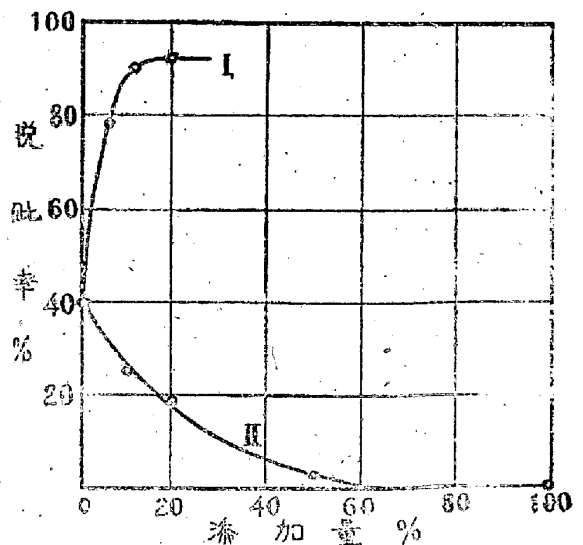
第4圖 鐵石・空氣中 2h  
I. 800°C II. 900°C III. 1000°C

第 4 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 礦		脱 砒 率 %	
	氣 流	温 度 °	時 間	黄鐵礦 %	重量比 %	As %	見 掛	眞
3	空氣	900	3	0	81.60	2.09	27.2	40.4
23	"	"	"	5	85.60	0.695	75.7	79.2
24	"	"	"	10	88.24	0.34	83.2	89.5
25	"	"	"	20	94.94	0.23	92.0	92.5

硫酸滓: 前述の如く黄鐵礦の添加が効果的である故に硫酸滓中の残留硫黃が同じ様に脱砒を促進するならば好都合である。第1表の下欄に記した組成の硫酸滓を加へて焙燒を行ひ第5表及び第5圖中のIIの曲線に示す結果を得た。

即ち豫期に反して脱砒に効果がないのみならず却つて害があつた。効果のないことは硫酸滓中の硫黃が大部分は硫酸鹽になつてゐると考へれば説明されるが脱砒に有害と考へられる成分例へば石灰の如きを殆ど含んでゐないのであるから妨害作用は説明されない。但し硫酸滓を加へれば原鐵石が稀釋されるから見掛脱砒率は低下する。



第5圖 鐵石・空氣中 900°C 3h

I 黄鐵礦添加  
II 硫酸滓添加

第 5 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 鐵		脱 砒 率 %	
	氣 流	溫 度 °	時 間	硫酸率%	重量比%	As %	見 掛	眞
26	空氣	900	3	10	93.40	2.23	20.5	26.1
27	"	"	"	20	104.40	2.24	21.9	18.8
23	"	"	"	50	134.54	2.21	26.1	2.4
29	"	"	"	100	183.50	1.67	41.9	0

其他： 其の他松炭，食鹽，炭酸カルシウム等を添加して 900°C で焙焼し第 6 表の結果を得た。

これによれば松炭は黒鉛よりもやゝ有効であるがこれは松炭の反応性が黒鉛のそれよりも大なるため焙焼の初期に強力な還元性雰囲気を作り易いからであらう。食鹽を加へると一部  $AsCl_3$  を生ずるためか脱砒率は多少良くなるけれども特に有効な脱砒促進剤ではなく黒鉛と併用した場合にも黒鉛單獨の場合以上の効果は期待出来ぬ。

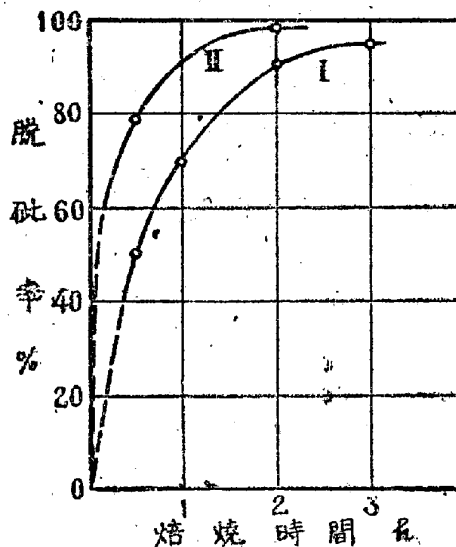
炭酸カルシウムは甚だ有害で 10% 加へれば脱砒率が 0 となり黒鉛を加へても殆どこの害を消し得ない。これは砒酸カルシウムを生成しこのものが比の附近の温度では安定なためと思はれる。

#### B 窒素中の焙焼：

a 焙焼時間の影響： 中性ガスとして窒素に就て実験を進めた。鑛石のみ及び 10% の黒鉛を添加して 900°C の窒素気流中で焙焼し第 7 表及び第 6 圖の結果を得た。

第 6 表

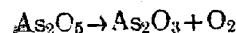
番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 鐵		脱 砒 率 %	
	氣 流	溫 度 °	時 間	添加物%	重量比%	As %	見 掛	眞
3	空氣	9.0	3	ナ シ	81.77	2.09	27.2	40.4
9	"	"	2	黒 鉛 10	80.75	0.37	87.4	89.7
30	"	"	2	松 炭 10	81.54	0.22	92.3	93.7
31	"	"	2	食 鹽 10	90.27	1.61	43.9	50.2
32	"	"	2	黒 鉛 10 食 鹽 10	87.04	0.375	86.9	88.8
33	"	"	3	炭酸石灰 10	91.20	3.22	-12.2	0
34	"	"	3	黒 鉛 10 炭酸石灰 10	90.21	2.89	-0.7	9.1



第 6 圖 鑛石・窒素中 900°C

I 添加物なし  
II 黒鉛 10% 添加

鑛石のみの時は熱分解のみによつて脱砒が行はれるわけであるが空気中の場合に比し遊離酸素がないために此の分解が促進されるから 2 時間以上も焙焼すれば 90% 以上の脱砒率を得る。鑛石中の砒素を砒酸鐵と考へれば次の式の様に分解するから酸素のない雰囲気があるわけである。



黒鉛を添加して一層有効な結果を得るのは黒鉛により直接還元が行はれるのと砒酸の解分により生ずる酸素は直に一酸化炭素又は炭酸ガスとなつて酸素の分壓を低下せしめると同時に還元性雰囲気をつくるからと思ふ。

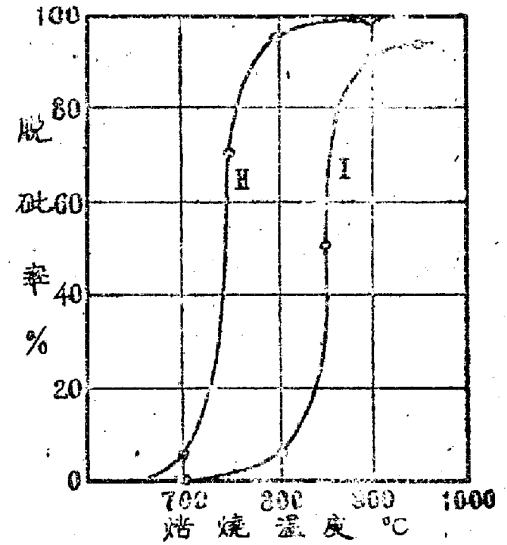
何れの場合も時間に對する脱砒の進行は緩徐である。

第 7 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 鐵		脱 砒 率 %	
	氣 流	溫 度°	時 間	添加物%	重量比%	As %	見 掛	眞
35	窒素	900	1/2	ナシ	83.20	1.68	41.5	51.2
36	"	"	1	"	81.2)	1.08	62.5	69.3
37	"	"	2	"	83.35	0.33	88.7	91.5
38	"	"	3	"	79.76	0.16	91.5	95.5
39	"	"	1/2	黒鉛 10	86.40	0.72	75.0	78.4
40	"	"	2	"	84.00	0.06	98.0	98.3

b 焙焼温度の影響： 種々の温度で2時間焙焼を行ひ第8表及び第7圖の結果を得た。

即ち2時間の焙焼では黒鉛の添加と否にかゝはらず或る温度以上で急に脱砒が行はれる。黒鉛を添加せずとも 900°C 以上では 90% 以上脱砒出来、黒鉛を10%加へれば 770°C 位から上で 90% 以上の脱砒が可能である。即ち空気中の場合に比較すれば約 100° 低温で同一効果を得ることが出来る。これは當然酸素の存在の有無にその原因を基することが出来それは前述の反應の進行に影響するものである。



第 7 圖 鐵石・窒素中 2h

I 添加物ナシ  
II 黒鉛 10% 添加

第 8 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 鐵		脱 砒 率 %	
	氣 流	溫 度°	時 間	添加物%	重量比%	As %	見 掛	眞
41	窒素	700	2	ナシ	85.57	3.38	-17.75	0
42	"	800	"	"	84.31	3.18	-10.80	6.8
43	"	850	"	"	83.48	1.70	40.7	50.5
44	"	900	"	"	83.35	0.33	88.7	91.5
45	"	950	"	"	83.63	0.23	92.1	93.3
46	"	700	"	黒鉛 10	93.27	2.90	-1.0	5.7
47	"	750	"	"	88.90	0.96	66.5	70.4
48	"	800	"	"	88.90	0.14	95.2	95.6
49	"	900	"	"	84.00	0.06	93.0	98.3

c 添加物の影響：

黒鉛： 既に述べた様に基だ有効でその 10% の添加は 100° 以上の温度上昇と同じ効果を擧げ得る。而して此の原因に對しても既に考察を加へた。

炭酸カルシウム： 炭酸カルシウムの添加は空氣中

の場合と同様に基だ有害でありその添加量と脱砒率の關係は第9表及び第8圖の如くである。

即ち僅か 2% の存在さへ脱砒には著しい害があるから遊離の石灰を含む様な鐵石の脱砒は困難となる。

第 9 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 鐵		脱 砒 率 %	
	氣 流	溫 度°	時 間	炭酸石灰%	重量比%	As %	見 掛	眞
44	窒素	900	2	0	83.35	0.33	88.7	91.5
50	"	"	"	2	83.42	2.02	29.6	40.8
51	"	"	"	5	86.30	2.30	19.8	31.0
52	"	"	"	8	88.70	3.12	-8.7	12.2

C 炭酸ガス中の焙焼

a 焙焼時間の影響： 鑛石のみ及びこれに黒鉛を添加して 900°C に於て焙焼時間の影響を調べた。結果は第 10 表及び第 9 圖に示す。

これによれば脱砒は速かに進行して 2 時間で殆ど極限の脱砒率に達ししかも空氣及び窒素の場合に比べて脱砒率が高い。

第 10 表

番 號	焙 焼 條 件				焙 焼 鐵		脱砒率%	
	氣 流	溫度°	時間	添加物%	重量比%	As %	見掛	眞
53	炭酸ガス	900	1/2	ナシ	83.59	0.606	78.8	82.4
54	"	"	1	"	81.47	0.349	87.8	90.1
55	"	"	2	"	83.20	0.272	90.6	92.2
56	"	"	1/2	黒鉛 10	85.37	0.242	91.6	92.8
57	"	"	1	"	85.10	0.157	94.5	95.2
58	"	"	2	"	80.90	0.096	96.5	97.3
59	"	"	1/2	黒鉛 10	91.77	0.147	94.8	95.3
60	"	"	1	"	90.80	0.096	96.5	97.2
61	"	"	2	"	85.36	0.040	98.7	98.8

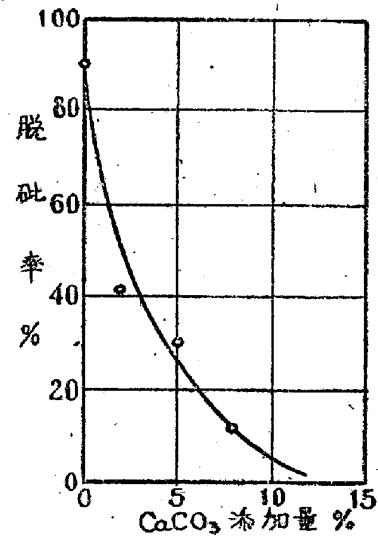
b 焙焼温度の影響： 種々の温度に於て鑛石のみ及びそれに 10% の黒鉛を添加して 2 時間焙焼し第 11 表及び第 10 圖に示す結果を得た。

第 11 表

番 號	焙 焼 條 件				焙 焼 鐵		脱砒率%	
	氣 流	溫度°	時間	添加物%	重量比%	As %	見掛	眞
62	炭酸ガス	600	2	ナシ	85.77	3.27	-12.2	2.1
63	"	700	"	"	85.86	2.98	-3.8	10.8
64	"	800	"	"	84.73	2.24	21.95	34.0
65	"	850	"	"	82.23	0.26	90.8	92.5
66	"	900	"	"	83.20	0.27	90.6	92.2
67	"	950	"	"	83.35	0.22	92.4	93.6
68	"	500	"	黒鉛 10	97.87	2.92	-1.7	0.4
69	"	600	"	"	93.75	2.64	8.0	13.6
70	"	670	"	"	93.59	1.65	42.5	46.3
71	"	700	"	"	89.35	0.16	94.4	95.0
72	"	800	"	"	88.05	0.13	95.4	95.7
73	"	900	"	"	85.37	0.09	97.0	97.3

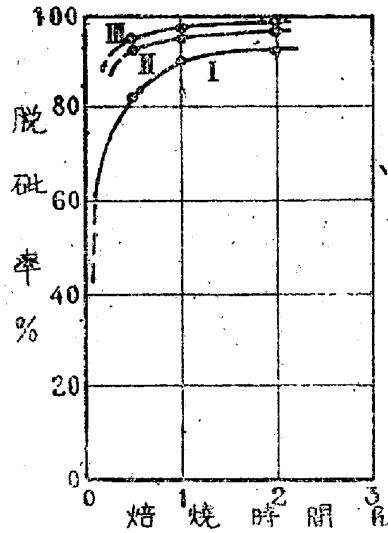
即ち温度上昇に従つてはじめは徐々に脱砒が進行するがある温度に達すると急激に脱砒が進行してそれ以上は温度が上昇しても脱砒の進行は殆ど一様になる。而して 90% の脱砒に達するには黒鉛が存在せずとも 830°C でよく黒鉛 10% を加へれば 680°C でよい。即ち前述の空氣中及び窒素中に比べてかなり低温度で同一の脱砒効果を得られるものである。黒鉛の存在しない場合に炭酸ガスの方が窒素よりも好ましいわけは、考へ難いが窒素はピロガロール苛性カリ溶液一回の洗滌のみではなほ少量の酸素を含んでゐるためであらう。黒鉛の存在するときは一酸化炭素を容易に生ずるから脱砒が促進されるわけである。

第 8 圖 鑛石窒素中 2h



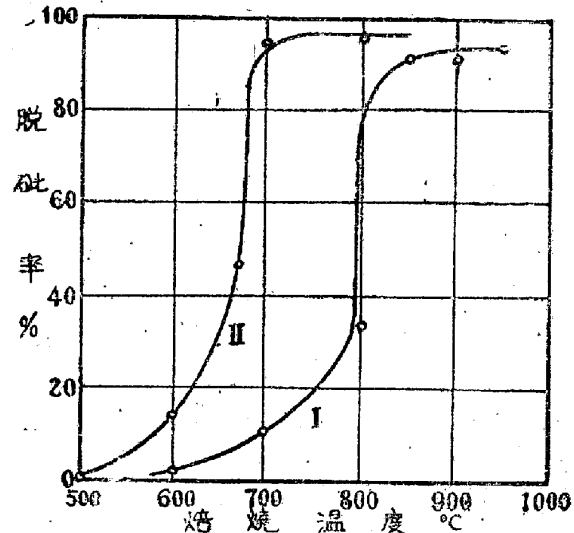
第 9 圖 鑛石炭酸ガス中 900°C

I 添加物ナシ  
II 黒鉛 10% 添加  
III 黒鉛 20% 添加



第 10 圖 鑛石炭酸ガス中 2h

I 添加物ナシ  
II 黒鉛 10% 添加





c 添加物の影響:

黒鉛: 黒鉛の有効なることは前述の如くであるがその添加量と脱砒率の關係は第 11 圖の如くで 10%の添加は 700°~800°C に於て著しい効果を及す。

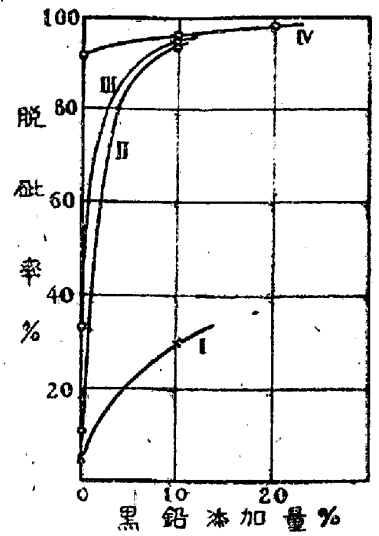
炭酸カルシウム: 炭酸カルシウムの添加はやはり甚しく有害で第 12 表に示す如く 10%加へれば脱砒率は 0 になる。そして黒鉛 10% 存在の時もその脱砒効果を妨害する。

V. 總 括

以上 3 種の雰囲気中に於て褐鐵礦を焙焼した實驗の結果よりみると脱砒には炭酸ガスが甚しく有効であつてこれに炭素を加へてをくと一層効果的である。而して窒素は炭酸ガスには劣るが大して有害ではないから

第 11 圖  
鐵石炭酸ガス中 2h

- I 650°C
- II 700°C
- III 800°C
- IV 900°C



第 12 表

番 號	焙 燒 條 件				焙 燒 礦		脱 砒 率 %	
	氣 流	溫 度°	時 間	添加物%	重量比%	As %	見 掛	眞
66	炭酸ガス	900	2	ナシ	83.20	0.27	90.6	92.2
74	"	"	"	炭酸石灰10	91.37	3.15	-9.8	0
75	"	"	"	黒鉛10 炭酸石灰 2	87.92	0.77	73.2	75.3

炭酸ガスに混じてゐても差支へないであらう。一酸化炭素の存在は有効であることが推察される。

これらより鐵石を焙焼する際には 10~20% の粉コークスを加へ熔鐵爐ガス又はコークスガスを燃料として直接加熱すればよいと思ふ。此の際伴はれる水蒸氣に就ては別に實驗はしなかつたが炭酸ガスと近似の作用をなすものと推察してよいと思ふ。而してその際温度は 800°~900°C に保たれればよく加熱時間を 3 時間と見てをけば安全であらう。

本實驗を行ふに際しては東北大學教授工學博士的場幸雄先生の御指導を仰いだ。こゝに厚く御禮申し上げる。

又工學士塚本孝君は熱心に實驗を援助された。記して謝意を表する次第である。(昭和 23 年 4 月寄稿)

参 考 文 献

- 1) Pattinson & Stead: Stahl u. Eisen 8 (1888) 537
- 2) Pattinson & Stead: J. Iron & Steel Inst. 1 (1888) 171
- 3) Skorchletti & Shultin: Chem. Abstr. 26 (1932) 5048
- 4) Mathesius: Zeit. Kristallographie 71 (1929) 134
- 5) Ruff & Scheil: Stahl u. Eisen 52 (1932) 1193

低質コークス使用によるキュポラ操業法に関する研究 (II)\*

佐藤 忠雄\*\* 堀川 一男\*\*

ON THE STUDY OF CUPOLA OPERATION BY LOW GRADE COKE.  
(2ND REPORT.)

Tadao Sato, & Kazuo Horikawa.

Synopsis: In the present report, the relation of the charge coke ratio and the blast volume in cupola operation by low grade coke were discussed. The "Rate of Excess Air" Ew has been defin-

\* 昭 22-10-17 於東京第 34 回講演大會で発表

\*\* 運輸省鐵道技術研究所