

諏訪鐵鑛石に關する研究(I)

(附, 群馬鑛石)

(昭和 22 年 4 月本會講演大會講演)

菊池浩介* 佐々木茂弑*

STUDIES ON SUWA-IRON ORE (I)

(including Gumma-iron ore)

Kosuke Kikuchi & Shigeichi Sasaki.

The distributing condition and the formation causes of two deposits in Suwa district, Nagano prefecture, and in Gumma district, Gumma Prefecture, the mineral constituents and the physico-chemical properties of these two ores containing high Phosphorus were investigated. Furthermore the soluble property of phosphorus of Suwa ores in 2% citric acid, then from its soluble property the behavior of phosphate in Suwa ore which is caused by heating and reduction treatment was considered. In addition to this, it was ascertained that this ore, if it is subjected to suitable treatment, can be utilized as the Phosphatic Manure like Thomas-slag. This report contains the following items.

(I) Distributing condition and the cause of formation of deposits.

(II) Physico-chemical properties.

- 1) Chemical Composition and Mineral Constituents.
- 2) Specific Gravity, Mechanical strength, Porosity, Moisture and etc, of Ores.
- 3) Properties of weight decrease by heating and thermal-expansion.

緒 言

從來よりトーマス銑原料として使用されていた高含磷鐵鑛である諏訪鑛に就て、その成因、鑛質及び物理化學的諸性質をしらべた。又原鑛に或る熱處理を加へトーマス鋼滓磷肥とは別種の磷酸肥料として利用する實驗を附隨的に行つた。それ等の結果より磷及び鐵化合物の高溫處理における變化舉動に就て考察した。

なほ、本鑛と同一成因であり且つ同一鑛質である群馬鐵鑛石の物理化學的諸性質は、本諏訪鑛石のそれ等と同一傾向であると見做し得ることを特に附記する。鑛質その他を併載した。

I. 諏訪鑛床の位置及び鑛床地帯の地形概要。

長野縣諏訪郡北山村、蓼科高原南方、中央線沿線茅野驛より東方約 20 Km の地點に位置する。地體構造上よりみた位置は第 1 圖の如くで、東日本内帯の西南端にあり、富士火山帶東方に位し、環太平洋造山帶上にある。群馬鑛床は本鑛床の北東約 100Km の地點に位置している。

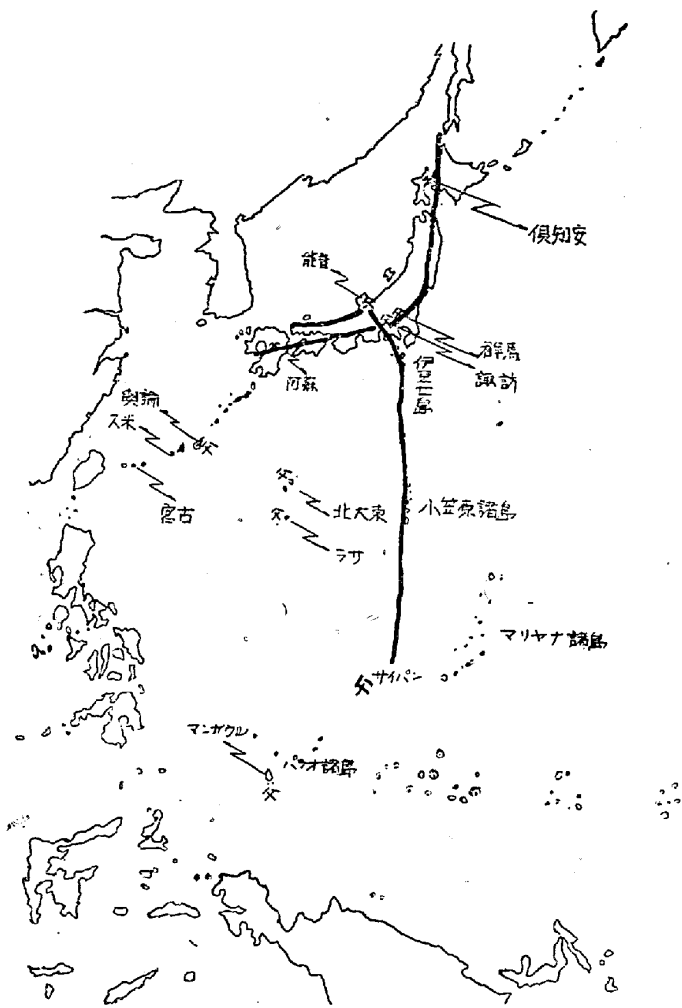
本鑛床地帯の地形概要は第 2 圖の如くである。北東に標高 2,000m 級の蓼科山、横岳、八ヶ嶽等の諸山をめぐらし、海拔 1,140~1,200m の地域に諏訪盆地に向つてゆるやかな傾斜の段丘をなす。それ等山系より瀧ノ湯川、澁川の兩川が發し、陥没湖と稱される諏訪湖に合流し注ぐ。主要鑛床地帯の北に瀧ノ湯川あり、新湯、瀧ノ湯、小齊湯、蓼科温泉等の諸鑛泉が湧出す。東南に澁川あり、明治湯、澁ノ湯がある。

II. 諏訪鑛床の成因

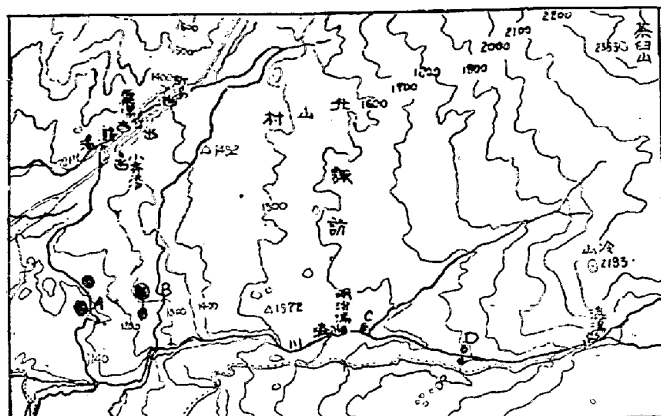
本主鑛床は、黃鐵鑛、炭酸鐵鑛或は磁鐵鑛床の如きが風化作用を長期に亘りうけて形成する褐鐵鑛床とは異なる。ニューカレドニア、アレー産褐鐵鑛の場合のような露天化作用による残留鐵鑛床でもない。又洪積期、沖積期に含鐵鑛泉が沼澤中或は地表を流れる間に沈澱するとされてゐる沼鐵鑛鑛床のような單なる化學的沈澱鑛床とも幾分趣を異にしている。

* 日本鋼管川崎製鐵所技術研究所

第1圖：諏訪及び群馬兩鑛床の地體構造上の位置



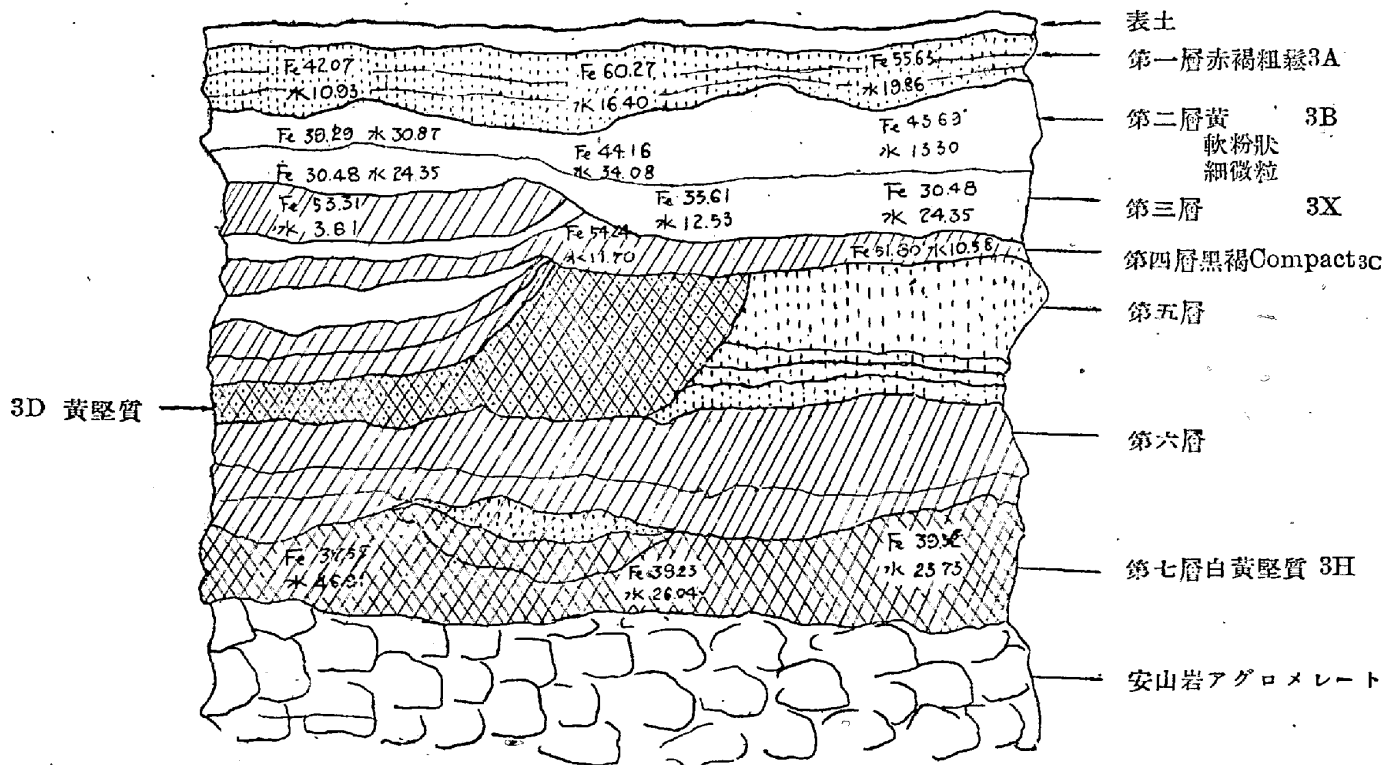
第2圖 諏訪鑛床の分布状態



本主鑛床は、地形、賦存状態、地質環境、鑛石の種類、粉狀明礬石鑛床の存在、その他明礬石系統の鑛石の産出、含弗素鹽素等、又鑛床賦存地帯より高位に湧出する諸鑛泉の泉質が微硫酸酸性の含鐵含アルカリ含燐の火山性鑛泉である諸點から(群馬鑛の場合も同様)本鑛床並に群馬鑛床の成因は次ぎの如く考へられる。

岩漿固結火山岩及び火山性鑛泉に關係を有するもので、火成岩漿の分化作用のあつた噴騰の後、揮發性成分を含む氣體或はその後の熱水溶液の排出のあつた後火山作用の時期に、それ等より晶出沈澱したものと考へられる。地質時代から言へば、黒鑛、ペグマタイト生成に關係を有すると考へられている玄武岩噴出後の第4紀初期頃であらう。氣體或は熱泉が現在の諸温泉地帯から極めて猛烈に噴湧出し西南方の鑛床地帯の輝

第3圖 石安場3號鑛區切羽見取圖



石安山岩段丘くぼみに流れ、斷續的と瞬時的な化學的沈澱をなし、主鑛床を形成し又後火山活動の強弱に従つて火山性鑛泉の壓力、溫度、泉質の變化を來たし、それに對應した鑛層をも順次沈積形成したものと考へられる。鑛體の表鑛層或は溢鑛床の如きは生成後期の單なる化學的沈澱作用により徐々に形成されたと考へられる。

III. 鑛床賦存状態の概要.

諏訪主鑛床は瀧ノ湯川と澁川にはさまれた東南に傾斜した段丘上に薄い表土に被はれ漂鑛狀に數ヶ所に分離した如く賦存し、主鑛床は長尾根1號、2號、石安場3號、5號及び明治、澁等の各鑛區に區分され呼稱されている。明治、澁の兩鑛床(C, D)は別とし、それ等鑛區(A, B)は同一鑛床である。同一鑛床ではあるが上述の特殊成因機構により斷續的瞬時的に廣い空間に沈積形成したるものであるがために鑛床自體は非常に錯雜している。鑛體は成分及び鑛物組成を異にするいくつかの上下層の鑛層からなり、又同一層でも場所によつて成分には可成りの差異がみられる。鑛區中鑛床成因を檢討する上の好例であり、鑛層の複雑變化に富み特徴的な沈積状態を示すのが石安場3號鑛區(第2圖B)である。同鑛區の切羽例を示したのが掲載の第3圖切羽見取圖である。鑛床中で化學反應の最もはげしい沈澱箇所であると考へている。

IV. 産出鑛の種類と化學成分.

このように鑛體自體が錯雜し、産出鑛の種類も單に酸化鐵即ち鐵鑛と稱し得るものばかりではない。第1表に諏訪及び群馬鑛床の主鑛區産出鑛の種類と化學成分とを掲げてある。産出鑛の種類は雜多である。一般特色としては、燐、硫黃が高く、加里、曹達が含まれ又バナデン、砒素を含む含鐵の鑛石であり非常に特異なる鑛質を有する。しかし鑛床全體の主體をなすのは鐵鑛石と稱され得る種類の鑛石である。

第1表には前記切羽見取圖の切羽の上下鑛層別に採取した鑛石の種類と主成分をも示してある。即ち符號3A, 3B, 3X, 3C, 3D, 3Hである。鐵分は相當に幅ある高低を示し、褐色乃至黒褐色の鑛石は一般に高く、黄色系統では低い。黒褐系統の鑛層は各鑛區とも上層に位し、この種鑛層は長尾根鑛區に最も厚く沈積している。鑛床全體からみても鑛層の大部を占めている。石安場切羽圖の場所より隔たるに従つて同鑛區は厚いようである。Sは下層に高く、Pは低い傾向を有する。産出鑛中で特に注目すべきは、3X, 3D, 3HとY-1である。3Xは黄色の微粉で $2\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ に略相當する成分であり、Y-1は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ に相當する成分を示す堅い塊である。3D, 3Hはともに黄、黄褐、黄白或は帶紫黄の堅い塊鑛で鐵分は低く、Sは高く、特に加里分が高い鑛石で、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の鑛物組成に近い。鑛體の下層、例へば3Dの如く珪酸分の特に高いものがある。本鑛床の成因を探求する上に重要な鑛石の一種である。3XY, -1とともに鐵鑛石とは稱し難い鑛質を有する。同表中長尾根NO.2は同種の鑛石である。

5A, 5B, 5C, 5Dとあるは5號鑛區の鑛石で、5Bは鐵鑛石として代表的と考へられるものであり、長尾根鑛區の大部分はこの種のものである。明治鑛區及び澁鑛區の鑛石は多孔質で脆く、多くは赤褐を呈し、Bog-ironの如き外觀を呈し、全般に前記鑛區に比べてP, Sは低く鐵分は高い傾向がある。

諏訪鑛床と全く同じ種類の鑛石を産する群馬鑛床産鑛石の一、二成分例を第1表に掲げた。P, S, As, Vを含み且つ高い。

なほ、本鑛床成因を考察する上に重要資料の一つであつた、主鑛體周邊にレンズ狀鑛床をなし産出した長尾根鑛區(A)産粉狀明礬石(Aluminium-member, Alunite)の化學成分を第2表に掲げた。

第1表 産出鑛の種類と化學成分例.

(a) 長尾根鑛區

鑛番	外觀	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	As ₂ O ₅	K ₂ O	No ₂ O	C.W	Ig. loss
1	塊, 黒褐	46.41	3.54	1.46	3.323	2.300	0.73	—	2.39	1.09	15.53	8.00
2	塊, 黄褐	36.29	3.24	1.61	4.394	—	0.37	—	5.03	0.24	17.17	13.97
3	粉,	42.10	7.61	3.36	10.97	16.887	0.67	0.443	—	—	13.84	25.37
4	塊, 黄	23.55	47.34	2.09	1.730	—	0.37	—	tr	0.03	10.69	3.47

(註) No.2はJarosite質である。

(b) 石安場鑛區

鑛番	外觀	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	V ₂ O ₅	As ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	備考
3A	赤褐~黑褐, 粗塊	45.97	—	—	7.223	3.487	—	0.13	0.056	0.54	0.33	第1層 第2層 第3層 第4層 第5層 第6層
3B	黃, 軟粘質粉	23.98	—	—	11.679	16.495	—	—	—	2.46	0.91	
3X	黃, 微粉	26.84	3.05	—	26.196	8.630	—	—	—	0.35	0.59	
3C	黃, 微粉	46.74	—	—	4.051	13.282	—	0.59	0.426	1.23	1.00	
3D(a)	黃, 堅塊	26.14	23.28	—	9.58	20.22	—	—	—	2.90	2.50	
3D(b)	黃, 同上	26.96	1.40	—	—	16.975	—	—	—	—	—	
3H	黃白, 堅塊	54.39	0.60	2.17	3.31	19.550	—	—	—	—	—	第7層
5A	黃褐, 粗鬆塊*	36.21	0.38	0.62	22.46	1.00	0.47	—	—	0.43	0.30	
5B	黑褐, 粗鬆塊	52.42	0.54	0.37	5.51	2.550	0.58	—	—	0.37	0.25	
5C	黃褐, 粗鬆塊	40.26	0.82	0.51	14.61	5.050	0.67	—	—	7.12	0.84	
5D	赤紫黃褐混交塊	37.47	1.74	0.50	5.54	19.00	0.50	—	—	1.01	0.84	

(註) * 5A は華化石の如きものを混ず. 3X は $a\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

(c) 山元農場地區

鑛番	外觀	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	備考
Y-1	黃, 粗鬆塊	46.36	0.60	—	0.61	30.550	Fe ₂ O ₃ ·3SO ₃

(註) Y-1 と同一組成で, 堅く緻密な光澤ある黃色塊も産出す.

(d) 明治鑛區

鑛番	外觀	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅	Cu	C	C.W	Ig. loss	F.W
1	赤褐, 粗鬆塊	50.52	2.93	—	7.196	3.090	0.221	tr	0.49	17.52	18.82	18.11
2	赤褐, 粉鑛	44.22	1.22	—	19.260	5.080	0.291	tr	0.98	20.74	20.29	18.49

(e) 群馬鑛成分例

鑛番	外觀	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	V ₂ O ₅	As ₂ O ₅	CaO	F.W	C.W
1	黑褐, 塊上	57.16	2.24	0.75	0.966	2.437	0.18	0.548	tr	17.40	14.99
2	黑同, 塊上	56.80	1.64	0.82	1.637	2.519	0.14	2.184	tr	23.48	15.20
3	黑褐, 粗鬆塊	51.36	1.06	0.98	5.555	6.527	0.61	0.631	—	9.50	13.40
4	黑褐, 塊上	47.49	2.18	1.01	5.771	3.095	0.36	1.243	—	10.90	14.18
5	黃, 堅塊	33.55	26.66	5.85	1.300	2.092	0.36	0.463	—	38.68	11.08
6	黃, 塊上	34.24	2.00	0.42	0.824	31.742	tr	0.440	—	24.42	12.68
7	同, 塊上	37.60	0.34	0.28	1.937	29.527	0.30	0.452	—	2.88	12.66

第2表: 長尾根鑛區産明礬石の化學成分 (Alunite)

鑛番	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	C.W	Ig. loss
1	0.94	2.49	37.23	0.82	tr	—	3.785	0.19	6.96	0.87	—	41.48
2	9.10	1.15	31.29	1.92	tr	25.73	2.940	—	8.67	0.90	15.52	—
3	18.90	40.96	7.73	—	—	10.06	1.240	—	—	—	—	20.54
4	42.42	1.64	36.14	0.54	tr	0.11	1.830	—	0.12	0.05	16.74	—

(附表) 群馬鑛床産出の Kali-Jarosite 成分例

TFe	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	H ₂ O	備考
39.83	56.94	23.02	7.57	—	群馬 Jarosite Kali-Jarosite 理論値
	49.90	31.13	9.38	9.59	

V. 諏訪鑛の眞比重. 氣孔率. 吸水率, 濕分
及び常溫耐壓強度等.

諏訪鑛の物理的性質の中上記の諸性質例を第3表にかかげる. T. Fe の高い鐵鑛とみられる鑛石の常溫耐壓強度は 29.03~120.52 kg/cm² 範圍にある. 鑛體の上層に賦存するものは大體強度は小さい傾向がある. 鑛石を採掘した際の濕分は, 各層各鑛石に或る程度定つた値を示す. 表中吸水率は濕分と正比例の關係を示す. 吸水率を測定することによつて濕分を推察できる.

第3表 諏訪鑛の眞比重氣孔率その他

鑛番	眞比重	氣孔率	吸水率	濕分	常溫耐壓強度 kg/cm ²	T. Fe	備考
3A	3.847	58.17	20.27	10.93 ~19.86	29.03	45.97	Iron-ore
3C	3.156	24.74	10.57	10.58 ~11.70	120.52	36.84	同上
5A	3.740	68.31	54.69		3.65	36.21	同上
5B	3.186	43.31	13.85		62.52	52.42	同上
3D	3.119	52.74	17.86		42.33	26.96	
3H	2.856	57.28	29.41	26.04 ~46.91	61.27	34.39	
5D	3.260	41.04	12.23		15.54	37.47	磷酸第二鐵
3X	3.010						

VI. 鑛物組成.

諏訪鑛床の産出鑛は上述の如く極めて種類に富み, 鐵鑛 iron-ore とはみなし難い成分のものも多く産する. 石安場3號鑛區の切羽層別の鑛石の成分, その他の第1表の鑛石と成分例, 眞比重, 加熱減量性状, 枸溶性状, 檢鏡結果等より本鑛床の主鑛物組成は第4表

第4表 主鑛物組成

1. Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O		Hydrous-Hematite, Limonite
2. aFe ₂ O ₃ ·bP ₂ O ₅ ·xH ₂ O	(磷酸第二鐵)	
a=1~2, b=1, x=x	Koninckite	Fe ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ·6H ₂ O Amor. Yellow
	Delvaxite	2Fe ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ·9H ₂ O
3. aFe ₂ O ₃ ·bP ₂ O ₅ ·cSO ₃ ·xH ₂ O		
a=2, b=1, c=c, x=x	Diadochite	2Fe ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ·2SO ₃ ·2H ₂ O Amor. Mon. Yellow.
	Destinzite	2Fe ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ·2SO ₃ ·12H ₂ O Tric. Yellow, White.
4. Fe ₂ O ₃ ·3SO ₃	(硫酸第二鐵)	
5. Alunite-Group.	Kali-Alunite	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·4SO ₃ ·6H ₂ O Trig. white,
Aluminium-members,		
(uniaxial-positive)	Natro-Alunite	Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·4SO ₃ ·6H ₂ O
Ferric-members,	Kali-Jarosite	K ₂ O·3Fe ₂ O ₃ ·4SO ₃ ·6H ₂ O Trig. Yellow, Ocher,
(uniaxial-negative)	Natro-Jarosite	Na ₂ O·3Fe ₂ O ₃ ·4SO ₃ ·6H ₂ O Trig. Yellow, Brown
6. FeVO ₄ , FeAsO ₄ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ ,		

(表註): 表中の 1, 2, 3 と 4, 5 の順位で各鑛物は上層から下層に主に分布す. 6 の化合物は各層に分散し分布していると考へられる.

に表示した如きものと推定される.

同表中の各鑛物の量的關係はさておき, 鑛量の最大なるは鐵鑛としての Fe₂O₃·xH₂O である. これが Limonite であるか Hematite 質のものであるかは重大な事であるが, 一般に Limonite と稱されるものとは性質を幾分異にする. Hydrous な Hematite 質であるか, それに近いものと考へられる. 鑛床の最上層或は溢鑛區などの産出鐵鑛は Limonite に近い性質を有する如くである.

第4表に表示されている各鑛物の鑛體における分布は, 上下各層によつて異なる. 又同準位の層でも鑛體中央部と周邊部ではいくらか差異を示す. 同表の (1), (2), (3) 等の鑛物は上層に, (4), (5) は下層に分布している傾向がある. (6) の化合物は各層に分散し分布している.

P は, amorphous な黄色粉狀化合物である aFe₂O₃·bP₂O₅·xH₂O 或は aFe₂O₃·bP₂O₅·cSO₃·xH₂O の化合物形態で含まれ, 主に同表中の Koninckite, Diadochite であるか, それ等に近い組成の化合物である. V は, Ti, P と親縁關係にある元素とされるが, 本鑛床の場合には Ti の含有量微量であり, P と共出している. Fe⁺⁺⁺ との化合物 FeVO₄ として含まれている. As は FeAsO₄ として存するものと考へられる.

産出 Alunite は, Kali-Alunite 及び Kali-Jarosite が主である. 兩鑛物は Al₂O₃ と Fe₂O₃ が單に置換した鑛物と考へられている. 前者は鑛體周邊に分離し見出され, 後者は鐵鑛鑛體の下層に賦存している. Jarosite は Nevada, New-Mexico, South Dakota 等に

産出し稀な鑛物であると言われる (A. N. Winchell; Elements of Optical Mineralogy. p. 114) 太平洋沿岸諸地域に Jarosite が産出することは地球化学的にみて注目すべき点である。

(4) 鑛は、硫酸第二鉄に略近い組成の黄色鑛石で、主として鐵鑛鑛體の下層に産する。P, K, Na等の成分は、葦その他の植物を元としたものではなく、上記各鑛物に含まれるものが主源である。

本鑛床の主鑛物及び鑛石は、鑛床生成時に噴湧出した硫酸酸性の熱水溶液、熱鑛泉の一化学系における鐵及び礬土の硫酸鹽と加里曹達及び礬土の磷酸鹽 (K_2HPO_4 , $Al_2(HPO_4)_3$ etc.), 加里曹達のバナヂン酸鹽 (又バナヂル鹽) 並に同砒酸鹽等との間の化学反応の結果形成されたものと考へられる。

VII. 加熱減量性状

鐵鑛の附着水、吸着水、化合水などの加熱に際しての放出温度並にその他成分の分解による逸散温度は鑛質を考へる上に重要な性質であるばかりでなく、熔鑛爐に装入される際に、又焙焼或は焼結する際に作業上で考へるべき重要な性質である。それ故に本鑛に就て一二調べた。

本鑛床の産出鑛は、鐵鑛石と稱し難い成分と鑛物組成を有し、種類の多いことを前項に記したが、それ等の中鐵鑛とみなされる代表的鑛石と、その他一、二の鑛石に就て調べた。供試鑛石は、第5表に表示した3種の諏訪鑛と群馬鑛の1種である。諏訪及び群馬の兩鑛床におけるSは、硫酸鹽の化合形態で含まれるために比較試料とし化学的純なる藥品 $Fe_2(SO_4)_3$ を供した。

第5表：加熱減量試験供試鑛の化学成分

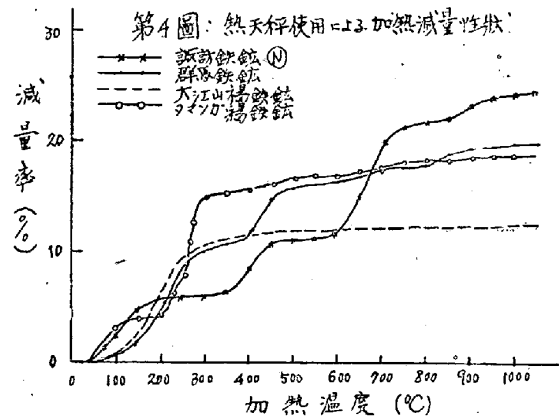
試番	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅	C.W.	lg. loss	備考
1	42.10	7.61	3.36	10.16	16.97	1.860	13.84	25.37	諏訪鑛(N)
2	45.29	1.82	—	8.41	—	—	—	—	〃 5K
3	36.84	3.05	—	26.5	19.620	—	—	—	諏訪鑛3X
4	56.80	1.64	0.82	1.64	2.519	2.184	15.20	—	群馬鐵鑛

實驗方法は、實驗装置の都合上、本多式熱天秤を使用した連続測定と。然らざる磁製ボートに装入した試料を 100°C おきに區切つた所定温度に一定時間加熱し減量割合を測る二方法によつた。前者の場合一回測定のための試料重量は 2gr. であり、加熱速度は約 5°C/min である。後者では 10gr. とり所定温度に10

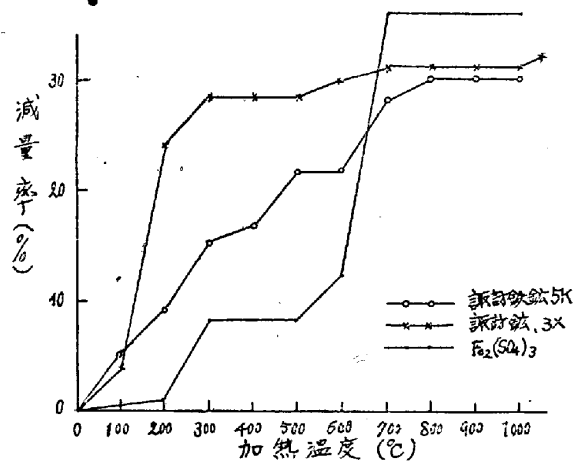
分間加熱保持した。

第4圖は、熱天秤による諏訪鐵鑛(N)と群馬鐵鑛についての測定結果であり、第5圖は第2の方法による諏訪鐵鑛5K, 諏訪鑛3X及び $Fe_2(SO_4)_3$ の測定結果である。兩方法による結果を比較することは測定方法を異にするために無理があるが、それ等を綜合考へると次のようである。

諏訪鑛及び群馬鑛の兩鐵鑛の 100°C 以下の減量は主に附着水の形態で含まれる水分放出に基き、100~300°C 間での著しい減量は吸着水の形態での水分放出に基因すると考へられる。無定形である $aFe_2O_3 \cdot bP_2O_5 \cdot xH_2O$ 或は $aFe_2O_3 \cdot bP_2O_5 \cdot cSO_3 \cdot xH_2O$ の水分は、吸着水の形態で含まれると考へられ、第5圖の磷酸第二鉄を主構成鑛物とする 3X の場合に見る如く、その減量状態は明かに約 200°C で急激に増大している。



第5圖：加熱減量性状 (熱天秤使用の場合)



350~500°C 間の急激な減量は主に化合水 (結晶水) の形態で含まれる水分の逸散するがためであると考へられる。その温度範囲での著しい減量性状は、諏訪及び群馬の兩鐵鑛の最も特徴的な性質をなしている。兩鑛の中殊に諏訪の場合にその特徴が明瞭顯著に現はれている。しかし鑛質を異にする場合には顯著に現はれない場合もある。

諏訪及び群馬の兩鐵礦の 350~500°C 間の著しい減量性状は、無定形礦物に抱有される水分の放出とは異り、化學的に結合し一定の原子配置を有つ水分の逸散に基因するものではないかと考へられる。

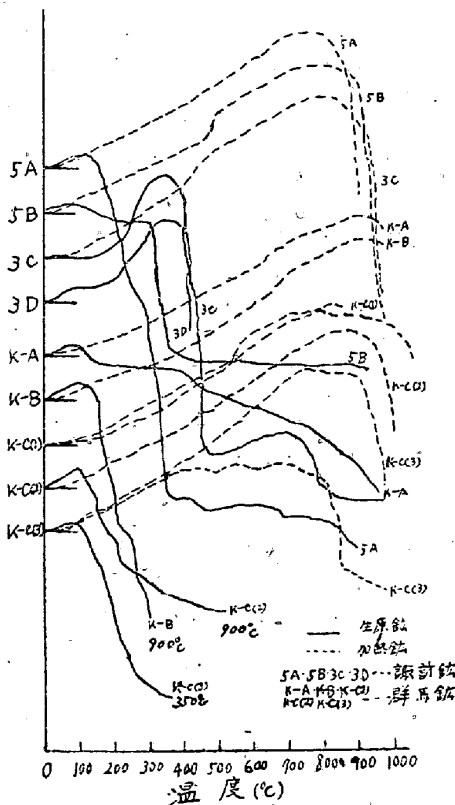
630~650°C に始まる減量は、第5圖に圖示された $Fe_2(SO_4)_3$ の減量性状がそうである如く、その分解に基因している。構成礦物たる $Fe_2(SO_4)_3$ 及び $a Fe_2O_3 \cdot b P_2O_5 \cdot c SO_3 \cdot x H_2O$ の SO_3 分解によるためであると判断される。800~900°C 間の減量は、 $FeAsO_4$ の分解に基くものと思惟する。

VIII. 加熱膨脹收縮性状

諏訪及び群馬兩礦の加熱による膨脹收縮性状を、含鐵分の高い鐵礦 (iron-ore) とみなされるもの、及び特殊な鐵石の一、二に就いて檢索した。供試した諏訪礦は 3C, 3D, 5A, 5B である。それ等の化學成分は第1表(b)に表示してある。群馬礦は第6表に表示した成分のものを供した。

本多式熱膨脹計を一部改造した装置を使用し、加熱速度 6°C/min の割合で加熱し、供試礦の生原礦と高温加熱後 (900~1000°C 及び 350°C) の試料の場合の本性状をみた。實驗結果は第6圖の通りである。

第6圖 諏訪及群馬兩礦の加熱膨脹收縮性状



第6圖に示されてある如く、生原礦は鐵石の種類によつて異なる性状を現はし複雑である。しかし概観して3C, 3Dを除き多くの生原礦は常温より100~150°C

まで膨脹をなし、その後急激に收縮を始め、約 350°C で收縮が緩漫となる。Compact-ore であり、且つ Jarosite 層と鐵床上層の鐵礦層との中位にある鐵層の 3C 礦及びその下盤をなす 3D 礦の本性状は急激に膨脹し、約 300°C 近くで著しい收縮に變る。それが約 450°C まで續く。更に約 600°C まで僅かに膨脹し 700°C で收縮に轉じている群馬礦の K-A 礦は、外觀、3C と 5B に類似した鐵石であるが、その生原礦の本性状は 100°C より收縮を始めるが極めて緩漫である。400°C で收縮が稍大となる。

生原礦の收縮膨脹性状は、附着水或は吸着水の放出に主に基因するものゝようである。又化合物の逸散、 SO_3 の加熱分解等によつて現はれるものゝようである。構成礦物の結晶構造の變化のためであると考へられる。第6圖、K-C(3) の曲線は、生原礦を 350°C に加熱し測定した性状と、その加熱試料を繰返し、1000°C に加熱し本性状を測定した結果である。生原礦は 350°C まで急激に收縮し、その試料の繰返し測定において 350°C まで收縮を示さず膨脹し、その温度以上に達して始めて收縮性を示している。

以上の結果より、一般に諏訪及び群馬兩鐵礦は 100~350°C 間で急激に收縮をなし、その後の收縮は緩漫に現はれ、800~900°C に至つて再び收縮割合が大となる傾向をすべて有する。生原礦の加熱による收縮の大約は、100~350°C 間において發現するものと考へられる。又 900~1000°C に高温加熱した既加熟礦の本性状は、すべて 750~900°C まで膨脹を示し、それ以上において急激な收縮をみる。なほ、5B, 3C, K-C(1) 等の既加熟礦の如きは、450°C, 400°C, 530°C において特に著しい膨脹の著増點を示している。

各鐵石の本性状は、或る程度鐵層別にみれば同一或は類似の状態を示すものと考へられる。

第6表： 加熱膨脹收縮供試礦の化學成分

供番	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	As ₂ O ₅	lg. loss
K-A	55.04	—	78.15	1.82	—	—	0.952	2.475	0.06	17.98
K-B(1)	56.11	tr	80.06	0.94	—	—	1.321	2.025	0.06	13.14
K-C(1)	56.60	tr	80.70	1.10	1.17	0.18	1.321	1.662	0.98	12.65

結 言

諏訪及び群馬の兩鐵礦床は同一成因によるものである。兩礦床の賦存状態、地質環境、産出鐵石の種類、それ等鐵石の化學組成、礦物組成及びその他物理的性質には明かに相関性を認めることができた。兩礦床にはバナヂン、砒素化合物が分布し、Kali-Jarosite, Kali

-Alunite, 酸化第二鐵の磷酸鹽及び硫酸鹽その他の鑛石を含水鐵鑛石と共に産出し非常に特異なる鐵鑛床である。含水鐵鑛石は單なる Limonite と稱し難い性質を有する。硫黃は硫酸鹽の形態で含まれている。鐵鑛石は鑛床鑛體の上層に、Jarosite, Alunite, 硫酸第二鐵等は下層に主に分布する。下層程 S 量が高い傾向

がある。磷酸第二鐵或は磷分の分布には特に明確な傾向を認め難いが、上層部がやゝ高い。各種鑛石の物理的性質の中、眞比重、氣孔率、濕分、常溫耐壓強度、加熱減量、加熱膨脹收縮等に就て測定した結果を述べた。
(昭. 23. 10 月寄稿)

物理化學より見たる平爐操業諸過程の 關連性について (V)

大 中 都 四 郎*

ON THE CONSISTENCY OF THE ENTIRE PROCEDURE IN THE OPEN HEARTH PROCESS AS VIEWED FROM THE PHYSICO- CHEMICAL STANDPOINT (V)

Toshio Onaka

Synopsis :—

In this report, the formation of acid slag and its actions are to be discussed. Slag is spontaneously formed according with the proceeding of melting process, and its actions are as follows :— oxygen carrier : reservoir and supplier of iron oxides, manganese oxides, and silica ; and oxydising protector against gas phase. These actions are effectively influenced by the coexistence of solid silica, so the acid slag controll is performed with its amount.

§ I 緒 言

前報に於いて屑鐵再熔解操作に際しての五つの目標は鑛石終に於いて同時に實現し得ないことを明らかにした。即ち熔滓の酸化能の低下と「おさまり」との二目標及び Si, Mn, C を規格量に合はすと云う目標が残つたのである。平爐法において前者二つの目標を得るためには如何にすればよいかと云うことを考察するために本報に於いては先ず熔滓の生成並びに作用について論ずることとする。

§ II 熔滓の生成

平爐法に於いては熔滓は操作の進行に伴つて必然的に自然に生成するものであつて、吾々はその害を除くと共に進んでこれを利用すべきである。既に示した如く⁴⁴⁾ 酸性平爐法に於ける熔滓は FeO, SiO₂, MnO, CaO を主成分としており、これらは遊離状態及び珪酸鹽として存在する。FeO は原料鐵に含まれた銹として最初から含まれており、又加熱ガスによる酸化によ

つて生ずる⁴⁵⁾ SiO₂ は原料鐵中の Si が酸化し又爐床爐壁の SiO₂ が剝離溶出して生ずる⁴⁶⁾。MnO は原料鐵中の Mn が酸化して生ずる。CaO は人爲的に添加するものである⁴⁷⁾。後に述べる如く装入材料中に古滓を添加するときはその古滓の組成及び量に應じてそれぞれ (FeO), (SiO₂), (MnO), (CaO) が増加する。

爐床爐壁から SiO₂ の剝離溶出が容易に行われなるときとか、あるいはガス加熱による原料鐵の熔融に長時間を要したときとか、又原料鐵が著しく錆びているときには見掛け上の (FeO)⁴⁸⁾ が大である。「熔落」時の見掛け上の (FeO) が大であれば「熔落」時の [O] が大となつており、又 [Si] は小になつてゐる⁴⁹⁾。既に述べた如く⁵⁰⁾。「熔落」時の [Si] が小であると「鑛石期」に於ける Si の酸化による發熱量が小で熔鋼の溫度上昇が緩漫となる⁵¹⁾。又「熔落」時の見掛け上の (FeO) が過大になると「鑛石終」に於いて (FeO) 大

* 扶桑金屬工業株式会社製鋼所研究部