

# 諏訪鐵鑛石に關する研究 (II)

(附. 群馬鐵鑛石)

菊池浩介\*・佐々木茂式\*

## STUDIES ON SUWA-IRON ORE (II)

(including Gumma iron ore)

Kosuke Kikuchi & Shigeichi Sasaki

Synopsis: Continuously from the previous report, this report contains the results of the fundamental examination on the following items.

Physico-chemical properties.

- 1) Properties caused by sintering.
- 2) Properties caused by reduction.
- 3) Soluble properties of phosphoric acid in 2% citric acid.

### 緒言

第1報に引続き本報は次ぎの事項に就て報告する。

諏訪鐵鑛石の燒結性狀及び實用燒結機(D.L式, G式)により燒結する場合に良燒結鑛を得るための諸條件と品質との關係を檢計した結果, 本鑛の脫硫性狀に就ての考察結果, 本原鑛の間接及び直接還元による還元性狀並びに含磷分の兩種還元の際しての變化舉動, 本鑛の磷化合物形態に就て考察した結果, 又本鑛の特に高含磷の鑛石を加熱或は還元處理により磷分の2%クエン酸に對する可溶性を試験し, 磷酸肥料として使用が可能であるかを檢計した結果, 及びその他2, 3に就て報告する。

### I. 燒結性狀

粉鐵鑛の燒結或は高温製團する方法には種々あり, 燒結現象に就ては各方面で探求され理論が述べられている。主原料鐵鑛並に副原料の種類及びそれ等の前處理條件, 燒結機の方式種類, その機能, 燒結の目的等によつて燒結作業條件が異なり, 燒結された成品の性質にも相違が現はれるのが一般であるがために, どの點に重きをおき燒結現象を取扱ふかによつて説明が異なり, 理論も數多い。燒結一般に關する文献の主なるものには本項末に記載した如きものがある。

筆者等は, 諏訪及び群馬兩鑛を燒結する場合に就て, 實驗室的並に D.L式, G式の兩燒結方式で主原料として諏訪鑛を用ひた實際燒結作業の面とから, 燒結現象を檢計すると同時に兩鑛の燒結性狀を檢索した。實驗結果を要約し記載すれば次ぎのようである。

1: 實驗室的實驗によれば, 諏訪鐵鑛 (TFe=42.10~42.94, SiO<sub>2</sub>=9.61~10.76, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.36~3.15, P=4.920, S=6.735~1.853, K<sub>2</sub>O=0.87, Na<sub>2</sub>O=0.59, C.W=13.84), 群馬鐵鑛 (TFe=51.67, SiO<sub>2</sub>=4.62, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.23, S=1.394, C.W=14.16, F.W=9.15) 並に副原料たる硫酸滓一種 (TFe=41.94, FeO=1.17, SiO<sub>2</sub>=22.96, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.06, S=1.240) 及び返鑛の一種等の含硅酸原料にコークスを添加せず各々の單味を1200°C程度に加熱しただけでは全く燒結しないか, 塊狀になるにしても著しく脆い。

2: しかし, それ等に粉コークス (灰分20.1%, 粒度 JES 80 Mesh 以下) 10%配合したものは, 1100°C以上加熱によつて堅固に燒結する。5%添加では充分でない。適量は灰分20%のコークスで8~12%である。實驗結果は第1表の如し。

3: 諏訪鐵鑛65%, 硫酸滓10%, 返鑛20%, 粉コークス10%の配合原料を用ひ, 粒度(1.0mm以下の細粒と1.0~4.0mmの粗粒の2種)及び燒結溫度(1050°C, 1100°C, 1150°C, 1170°C各々20分)と燒結程度との關係を實驗室的に求めた。その結果は第2表に議らるる如く, 粒度が著しく燒結程度に影響し, 且つ又燒結のための加熱狀況よりも燒結のための最高溫度の高低が燒結程度に影響を著しく及ぼした。

4: 燒結鑛原料の粒度は, 又燒結過程の狀況に影響するものゝ如く, 細粒なる程燒結鑛の燒結部分を増大堅固ならしむるに効果的である。又各原料の均密な混合の如

\* 日本鋼管川崎製鐵所技術研究所

第 1 表 各種原料單味及びコークス添加による焼結實驗結果

供試原料	加熱條件	減量率	加熱後狀態	加熱後化學成分				備考
				T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	lg.loss	
諏訪單味	1100°C, 5min	31.50	塊狀, 著しく脆し.	55.10	1.43	—	—	常溫耐壓強度 11.42 kg/cm <sup>2</sup>
〃	1150°C, 5〃	31.55	〃	55.10	0.86	—	—	〃 18.90 〃
〃	1100°C, 20〃	26.15	〃	53.09	0.00	9.20	+0.22	〃
群馬單味	1100°C, 5〃	31.28	〃	—	—	—	—	〃 2.00 〃
〃	1100°C, 5〃	31.70	〃	64.88	1.14	—	—	〃 4.23 〃
硫酸滓單味	1100°C, 20〃	13.33	全く焼結せず.	47.32	1.03	14.72	0.07	〃
返鑛單味	1170°C, 20〃	6.06	〃	54.69	4.05	9.56	0.28	〃
諏訪+10%コークス	1100°C, 20〃	35.72	焼結し堅固.	50.52	29.55	9.96	2.52	〃 86.02 〃
硫酸滓+10%コークス	1170°C, 20〃	33.47	〃	54.93	43.64	14.51	—	〃 68.09 〃
返鑛+10%コークス	1050°C, 20〃	—	焼結せず.	—	—	—	—	〃
〃	1100°C, 20〃	17.50	焼結す.	54.48	6.32	10.44	0.33	〃

第 2 表 配合原料の焼結實驗結果

供試原料	加熱條件	減量率	加熱後狀態	加熱後化學成分				備考
				T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	
配合原料, 細粒	1050°C, 20min	15.00	稍焼結傾向. 脆し.	54.48	3.71	14.10	1.45	常溫耐壓強度 16.22 kg/cm <sup>2</sup> 〃 54.15 〃
〃	1100°C, 〃	17.39	焼結す.	47.77	17.16	15.53	1.42	
〃	1170°C, 〃	—	焼結し堅固.	49.67	27.99	16.53	—	
〃 粗粒	1050°C, 20〃	19.00	全く焼結せず.	50.63	2.34	13.14	1.32	〃
〃	1100°C, 〃	21.27	一部焼結.	49.99	3.16	13.54	1.67	
〃	1170°C, 〃	30.00	焼結し堅固.	46.71	29.11	17.42	—	

何が重要な因子をなす。殊に主熱源となり、適當な還元性雰囲気達成せしむる粉コークスの状態、配合量の大小、主原料との混合状態等が焼結鑛の品質と歩留向上のために最も注意さるべき諸點である。

5: 上記實驗において得られた各種の焼結鑛及び原料の軟化點を三角錐法により測定した結果は、第3表の如くである。軟化點は 1140~1200°C の範囲内に大部分あつた。諏訪原鐵鑛の軟化點は、1280°C である。

6: 以上の結果から、低温度焼結にはコークス配合が絶対に必要であり、且つ又配合原料の組成に應じた夫々特有の焼結温度範囲なるものが存在し、珪酸分 10% 内外を含む配合原料を焼結せしむるための温度範囲は、1100~1250°C 程度である。1100°C は最低限度である。

7: 焼結に有効なる成分は SiO<sub>2</sub>, FeO 等が主であり、それ等の中 FeO の生成はコークス配合による。その生成量は上記温度範囲の最低限度 1100°C 以上になるに従ひ増加する。

8: 上記の如く配合原料に珪酸分が或る程度の量 (10~15%) 含有され、それにコークスを配合し焼結せしむることは比較的低温で成就される。山田賀一氏<sup>1)</sup>が、

第 3 表 各種實驗焼結鑛の軟化點

供試料	焼結最高温度	軟化點
配合原料, 細粒	1050 °C	1160 °C
〃	1100 〃	1160 〃
〃	1170 〃	1180 〃
〃 粗粒	1050 〃	1140 〃
〃	1100 〃	1180 〃
〃	1170 〃	1140 〃
返鑛+10%コークス	1050 〃	1250 〃
〃	1100 〃	1120 〃
硫酸滓	1100 〃	1040 〃
硫酸滓+10%コークス	1170 〃	1040 〃
諏訪原鐵鑛	—	1280 〃

酸化焼結法に對して區別された還元焼結法に該當するものと考へられる。

9: 即ち Fayalite (2FeO·SiO<sub>2</sub>) 及び Fayalite と FeO とのユーテクトククの如き低熔融化合物を還元性雰囲気で生成せしめ、結合劑(Bond)として高熔融物間(主に酸化鐵の結晶)を充填結合せしめ良好なる焼結鑛を製する方法である。

10: 本實驗燒結鑛の檢鏡結果及び化學組成により、Fayalite の他にガラス質物が同時に生成され Bondとして有効であることを識つた。配合原料に石灰分が相當量含まれる場合には、ガラス質物が Fayalite より多量に生成され、重要な Bond をなしている。

11: Fayalite の FeO と SiO<sub>2</sub> の重量比は 2.40 であり、もし燒結鑛に含まれる硅酸分がすべて Fayalite を形成するものと假定すると、その生成に必要な FeO 量は燒結鑛中の SiO<sub>2</sub> 10% に對して FeO 24%、SiO<sub>2</sub> 15% に對し 36% となる。

12: 配合原料の有つ水分は 10~18% 程度が適量である。

13: D. L 式及び G 式の兩燒結爐におけるパーレット、及びパン上の鐵層層別による溫度分布は、兩方式ともに下層に向ふにつれて高温であり、且つ又層別による既燒結部分中の FeO の分布状態は高温をうけた下層部分程高含有である。

14: 溫度分布とその變遷状態の一例を示せば次ぎの如くである。即ち第 1 圖及び第 2 圖に圖示された如く、D. L 式では上層 1120°C (1分5秒)、中層 1192°C (3分00秒)、下層 1242°C (2分30秒)、G 式では中層 1276°C (4分00秒)、下層 1314°C (2分30秒) である。粉コークスは D. L 式では 12%、G 式で 10% の場合である。主原料は諏訪鐵鑛の場合。

15: 諏訪鐵鑛 100, 80, 80, 80; 返鑛 0, 20, 20, 20; コークス 12, 11, 12, 11 の夫々 4 種配合割合で、D. L 式燒結を同上作業條件で實施した際の燒結状況を調査した。

16: その結果は、第 3 圖に圖示した如く燒結鑛の粒度の大なるもの程、FeO 増加し、粒度 15mm 以上の燒結鑛は、FeO 25% (SiO<sub>2</sub>=10~13%) であつた。

17: 又 D. L 式による燒結鑛の篩分けによる 15mm 以上のものは、約 60% であつたが、この燒結鑛も落下試験を行ふと、その中の 46% が 15mm 以下に粉碎することを知つた。

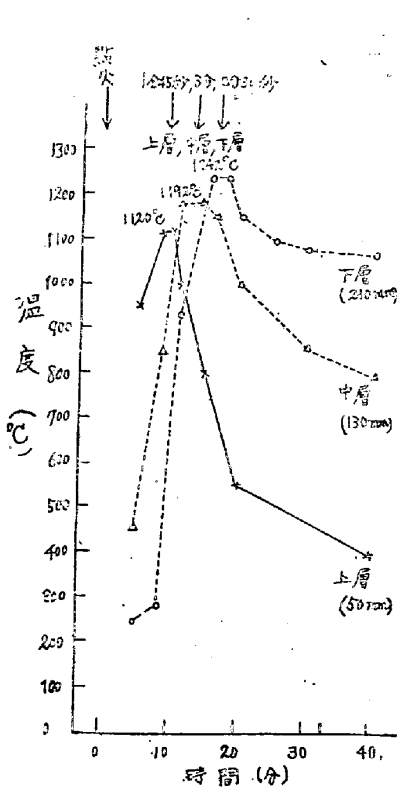
18: なお、上記の如く D. L 式燒結實驗においても原料粒度の細かなほど良燒結鑛が得られた。

19: 諏訪鐵鑛 65%、硫酸滓 10%、返鑛 25%、粉コークス 10% の配合原料を、D. L 式で燒結した際に發生した返鑛の粒度分布と化學成分との關係をみた。その結果は第 4 表に表示した如く、返鑛は未燒結部分を多量に含み、同時に既燒結部分の機械的に破碎された粉粒を含み、粗粒部は細粒部に比べ既燒結部分の粉粒をより多量に含み、FeO 含有が大である。且つ硫黄含有率が前者に比して低いこと、即ち脱硫がよく行はれていることを識つた。

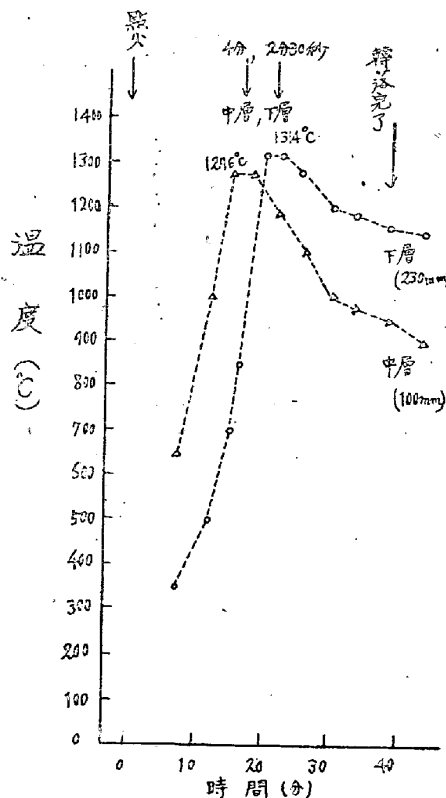
20: D. L 式及び G 式等により燒結するの主目的は、勿論粉鑛を塊鑛とすることにあるが、他の主要目的として、燒結過程中において一種の焙燒及び脱硫を行はしむ

るといふことがあり、それが特徴をもなす。諏訪及び群馬の兩鐵鑛の如き含高硫黄鑛を燒結する場合は、脱硫程度といふことが燒結程度と同様に重視されなければならない。

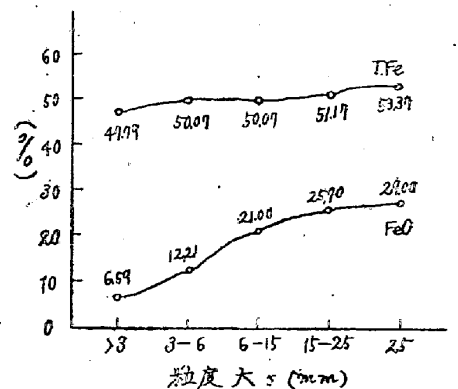
21: D. L 式燒結爐において、諏訪鐵鑛に副原料として硫酸滓と返鑛を配合し、1150°C 以上の燒結温度で充分によく燒結した場合の脱硫率は



第 1 圖 ドワイトロイド 燒結爐燒結溫度變遷圖



第 2 圖 グリナワルト燒結爐燒結溫度變遷圖



第 3 圖 燒結鑛の粒度分布と T. Fe と FeO との關係

第4表 D.L式焼結爐返鑛の粒度分布と化學成分との關係

篩丸孔の徑	粒度分布	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	I <sub>2</sub> ·loss.	脱硫率 %
> 4.0 mm	29.5 %	47.80	8.64	11.00	tr	2.013	5.27	—
2.0	39.1	52.41	8.36	8.04	tr	1.400	7.36	44.57
1.0	15.8	52.30	7.24	2.11	tr	1.262	7.46	41.70
0.5	7.4	50.32	8.48	3.67	tr	1.535	9.25	29.09
0.25	2.2	48.35	8.94	2.43	tr	1.888	9.70	12.79
< 0.25	3.5	47.15	9.68	1.70	tr	2.179	9.65	—

約 90% に達成される。焼結の不充分なる場合には脱硫率も低い。例へば、トーマス銑用焼結鑛で充分によく焼結されたものゝ化學成分は下記の如くである。

T. Fe=52.97~52.42, Mt. Fe=tr, FeO=39.38~34.91, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=31.81~36.00, SiO<sub>2</sub>=6.69~6.46, S=tr, P=1.763~, CaO=1.63,

22: 石灰配合の場合には脱硫率が低いと考へられるが、この問題に就ては、目下實驗中である。

23: 温度 1100~1250°C での還元焼結法において有効な成分である硅酸分が、主原料たる諏訪及び群馬の兩鐵鑛に相當量含まれていない場合には、高硅酸質である鐵鑛或は硫酸滓等の細粒を配合することは効果的であり、かくして又該温度焼結が兩鐵鑛の場合に可能となる。但しこの場合、含銅率は特に監視を要する。

24: 硅酸分の低い配合物で堅固な焼結鑛を製するには、前述の如く諏訪原鑛の軟化點の高い點からコークス配合量を大ならしめ特に上記温度以上に高温度で焼結する必要がある。

25: 諏訪鐵鑛を主要原料として D.L 式及び G 式焼結機で製した下記の如き化學成分と配合割合を有つ焼結鑛に就て特に反射光線と透過光線により微組織を檢鏡した。

A—試料; T. Fe=52.97, Mt. Fe=tr, FeO=39.38, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=31.81, SiO<sub>2</sub>=6.69, CaO=1.63, S=tr., P=1.76, D.L 式トーマス銑用焼結鑛。

B—試料; T. Fe=55.44, Mt. Fe=tr, FeO=18.48, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58.74, SiO<sub>2</sub>=10.96, CaO=0.84, D.L 式焼結鑛。

C—試料; T. Fe=45.31, Mt. Fe=tr, FeO=31.62, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=29.46, SiO<sub>2</sub>=10.96, CaO=7.11, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=8.73, MgO=2.17, MnO=0.63, Zn=0.62, S=0.51, P=1.454, K<sub>2</sub>O=0.14, 配合割合——諏訪粉鑛=50, 磷鑛=15, 粉鑛=5, 紫鑛=20, 返鑛=20, スケール=5, 噴滓+平爐滓粉=7, 高爐灰=4, コークス=9; D.L 式トーマス銑用焼結鑛。

D—試料; T. Fe=45.61, Mt. Fe=tr, FeO=32.38, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=29.04, SiO<sub>2</sub>=14.41, CaO=8.77, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=6.75, MgO=1.14, MnO=2.02, Zn=0.56, S=0.43, P=0.211,

配合割合——紫鑛=50, 返鑛=20, 粉鑛=20, スケール水滓=5, 平爐滓=5; G 式平爐銑用焼結鑛。

上記 4 種焼結鑛の檢鏡寫眞を掲載することを省略するが、下記の如き結果を得た。A 及び B では Fayalite (2 FeO·SiO<sub>2</sub>) 及び Fayalite と FeO のユーテクチックが、C では Fayalite と Ca-Silicate が D では殆んどガラス質が夫々 Bond (結合劑) をなしていた。これ等 4 種の微組織例は特殊酸化物 (TiO<sub>2</sub> の如き) を含まないもののコークス 10% 程度で D.L 式及び G 式焼結した場合の最も普遍的な微組織を示す。

26: 多くの場合に 1100~1200°C 範囲での焼結による焼結鑛の微組織では、酸化鐵は主に Magnetite の八面體晶及び Skelton 晶, 多角粒狀晶となり, Fayalite 或はガラス質が、或は又 CaO-Silicate が Bond となり酸化鐵結晶間を充填している。CaO が相當量存在するときは Bond はガラス質になり易しい。Fayalite の斜方, 柱狀, Blades の結晶がガラス質に比べて殊に焼結鑛を堅固ならしむるに効果的であると考へている。

## II. 脱硫性狀

高硫黄鑛たる諏訪及び群馬の兩鐵鑛の脱硫性狀は、兩鑛を製銑用主原料とする場合に問題であり重要な一性質をなす。この問題に就ては焙燒及び焼結による脱硫狀態石灰分及び酸化性還元性雰囲気の影響等として詳しくは目下實驗中である。

兩鑛の構成主鑛物組成及び化學組成並に III 項に記載した兩鐵鑛殊に諏訪 (N) 鑛の加熱による減量性狀から下記の如く概略考へられる。

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> として、又磷酸鹽, Jarosite として結合する Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の SO<sub>3</sub> の大部分は單味加熱により約 600~800°C で分解逸散し, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> としての SO<sub>3</sub> は約 800~900°C の温度範囲で逸散する。又 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或は Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> としての SO<sub>3</sub> は 1100°C 以上の加熱によらなければ分解逸散しない。350~400°C での化合物放出の際には結合せる SO<sub>3</sub> の一部が放出するが僅かである。脱硫を完全になさしむるには可及的に高温度加熱が望ましい。

### III. 還元性状

(A) 實驗結果 I: 高鐵高磷の諏訪鐵鑛 5H (T.Fe=53.67, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=76.18, SiO<sub>2</sub>=0.54, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=2.27, 粒度<12 Mesh) と被還元性の難易程度を比較するために別に供試した磁鐵鑛質の釜石鐵鑛 (T.Fe=66.06, FeO=12.82, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=79.79, SiO<sub>2</sub>=1.07, CaO=0.70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.067, S=3.051, 粒度<12 Mesh) の兩種に就て間接及び直接還元性状を検索した。實驗裝置, 方法の詳細は省略するが, 還元用 CO は熱濃硫酸に蟻酸を滴下し發生した平均 90% 以上の組成の CO 瓦斯を用ひ, 試料量 10gr. を供試し, 一回實驗に使用した量は 10l である。1 分間に平均 100 c.c. の割合で磁裂反應管内に送入了。加熱速度は 100°C/min. 管内の空氣を瓦斯で置換せる後昇熱を開始し所要溫度に達してより瓦斯を送つた。同溫度に 90 分間保持した。直接還元には, 水分=1.8, 揮發分=0.7, 固定炭素=77.4, 灰分=20.0, 粒度<80 Mesh のコークス粉末を供し, 試料に對して 20% を混合し 10% で上表面を覆ひ, 反應管内を外氣と斷つ

て還元實驗を行つた。

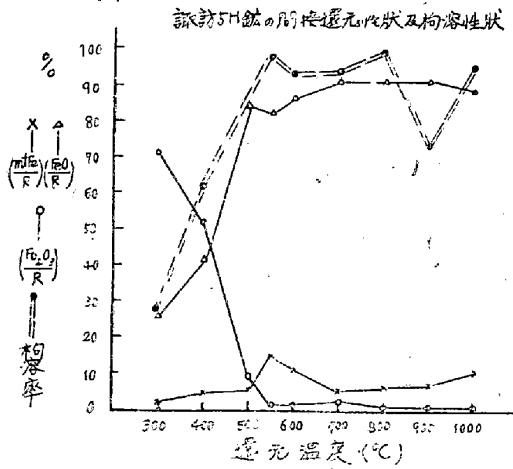
實驗結果は第 4~7 圖に掲載した如くである。實驗結果を綜合するに, 間接還元では鑛質(酸化度, 氣孔性 etc.) が被還元性状に影響を及ぼすが, 金屬鐵までの還元には鑛質の如何を問はず一定限度あり低率である。直接還元では, 低溫度でコークスの還元作用が諏訪鐵鑛の場合に明瞭に現はれて FeO を生成し釜石鐵鑛に比較して被還元性は良好である。しかし金屬鐵までの還元には鑛質の差異による大なる相違を認めない。大部分の金屬鐵生成は直接還元によるものと言へる。これ等の點から諏訪鐵鑛が特に著しく還元されやすい鑛質であるとは言ひ難い。

CO 瓦斯還元に於て, 兩種鑛ともに 300~1000°C 間に炭素析出が見られるが, 炭素析出能は諏訪鐵鑛の方が遙かに大きい。500°C 附近に特に炭素析出の盛んな範圍が存在し, 析出炭素は 900~1000°C 間に起こる直接還元に関與する。

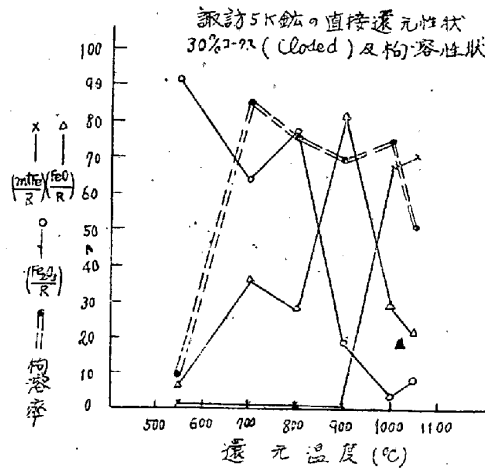
(B) 實驗結果 II: 上記の還元實驗 I に更に下記の諸還元條件を加へ, 諏訪 5H 鑛及び 5K 鑛 (T.Fe=45.29, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=64.31, SiO<sub>2</sub>=1.82, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=6.47 <80 Mesh) を供

試料として還元條件と被還元性状との關係を討究した。又本鑛に含まれる磷化合物が還元によりどのような舉動を示すものかを 2% クエン酸に可溶性化する磷分(以下單に拘溶性 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とす)を探索することにより考察した。同時に酸化鐵の還元による變化推移状態と磷分の拘溶性化との關係を究明するべく努めた。

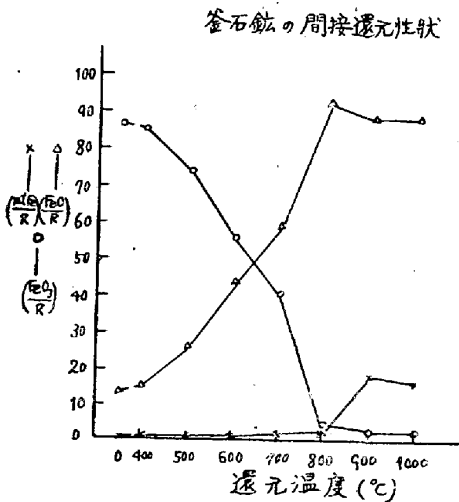
實驗方法は前述の還元實驗の場合と同様であるが, 直接還元條件として, 30% コークスの他に 5%, 15%, 70% コークスを還元剤とした場合並に反應管内を外氣と斷つた條件, (closed) と然らざる條件 (opened) 等の諸條件を新たに加へ検討



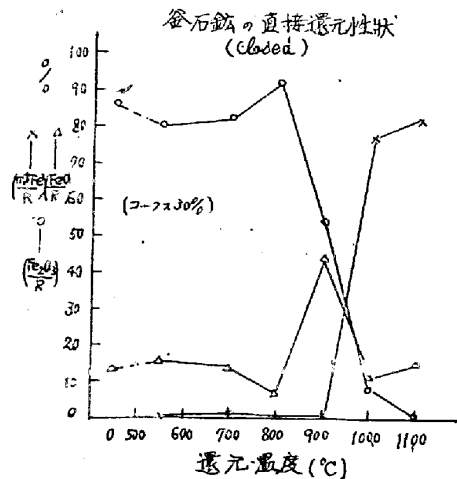
第 4 圖



第 6 圖



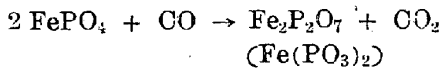
第 5 圖



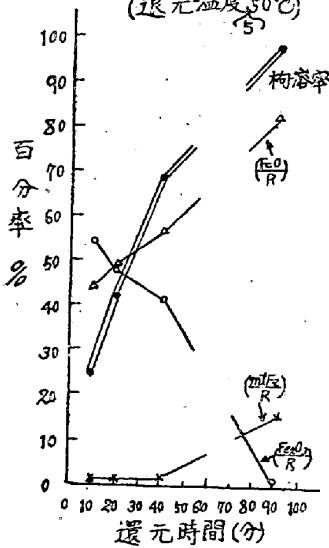
第 7 圖

した、爐の昇熱速度は原則として5~7°C/min. opened の場合は特に 15°C/min. とした。

CO 瓦斯による間接還元では、第4圖に示した如く還元温度 300°C (90 分間) で拘溶率約 25% と高まり、550°C (90 分間) までに著増し同温度で約 95% に達する。還元温度 550°C に於ける還元時間 (10~90分間) と酸化鐵の被還元性及び拘溶性との關係は第8圖に示した如くである。還元時間が長く酸化鐵の還元が進行しFeO量の増加するに伴つて拘溶性が高まる状態が明瞭に現はれている。FeO 約 80%, mt. Fe 約 90% の場合に拘溶率 95% に達するに至る。CO 瓦斯還元反應による拘溶性化は、本鑛に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O とともに FePO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O 又複鹽として含まれる磷酸鹽の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が FeO まで還元されるのに因る。拘溶性とされる Ferro-pyrophosphate (又 Meta-phosphate) が次式の反應により形成されるためと考へられる。



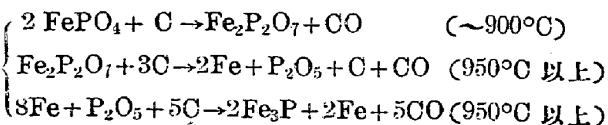
第8圖 5% 鐵のCO還元による還元時間と拘溶率及び還元推移状態との關係 (還元温度 50°C)



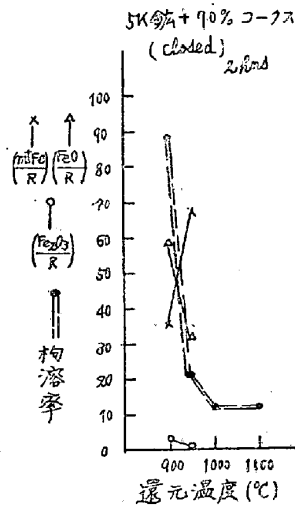
第8圖

直接還元では第6圖に明かなように、550°C で約 10%, 700°C に至り約 85% に達し、1000°C まで略同等値を示す。しかし、mt. Fe が約 70% 生成する 1000°C 以上の温度 1050°C では拘溶率が激減する。

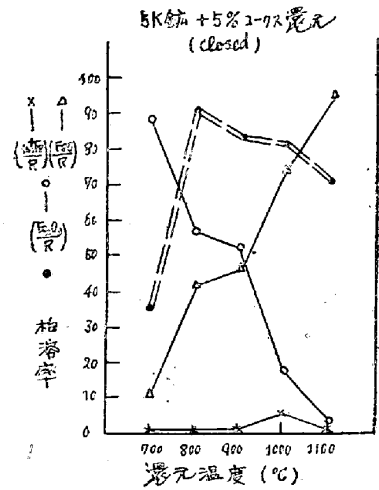
H. H. Meyer (St. u. E., 1927, 47, s. 1793) に據れば、トーマス洋の磷酸鹽は金屬鐵の共存の下に於てのみ、且つ炭素のみによつて金屬磷まで還元されるとし、その反應の最も盛な温度を 1050°C としている。又含磷鐵鑛を原料とし 900~1100°C で粒鐵を製する際に磷が金屬磷として粒鐵部分に移行することが一般に知られている。これ等の諸點からしても上記の著しい拘溶性低下は次式反應により磷酸鹽から金屬間化合物 Fe<sub>3</sub>P (Fe<sub>3</sub>P) が形成されるがためかと考へられる。



上記の關係は、第9圖に示す70% コークスにより同様に Closed 條件で 900~1100°C (2 時間) に於て還元をなさしめた場合に明確に認められる。即ち 900°C で 90% 以上の拘溶率であるが 950°C に於て mt. Fe が約 70% と増大すると同時に約 20% と拘溶率が激減し漸次低下の傾向を辿る。H. H. Meyer 發表の温度とは完全に一致しないが略近い結果である。



第9圖



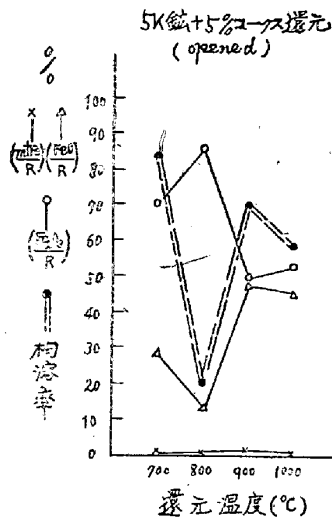
第10圖

第10圖は、コークス5%を配合し Closed 條件で還元した場合の酸化鐵の變化状態と拘溶性状態を示す。コークス5%の少量では 1000°C に於ける mt. Fe 生成は僅かであり、FeO までの還元反應が完了しているのみである。第6圖に示すコークス30%の場合の還元推移状態とはだいぶ異なる。拘溶性状態にも相違が認められ、最高拘溶性を現はす温度は 30% で 700°C 以下であるが 5% では 800°C となつている。1000°C 附近の著しい拘溶性低下はない。第11圖と第12圖は、コークス5%及び15%を用ひ反應管を opened の條件で直接還元を行はしめた場合である。還元により拘溶性は變はり高まることは前同様である。FeO の變化割合と拘溶性の高低との間に數的關係を認め難い。

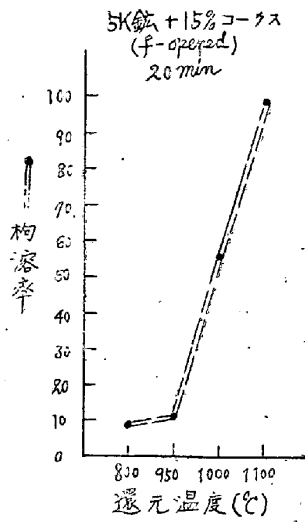
還元による拘溶性の推移状態、最高拘溶性の現はれ始める、又減退する温度及び酸化鐵の被還元性状は還元條件に支配されること甚だしい。

#### IV. 含磷分の2%クエン酸可溶性性状

高磷鑛たる諏訪鑛に就て、原鑛を處理し直接にトーマス鋼洋と同様に磷肥として利用するを目的に、又本鑛の磷及び鐵化合物の高低温度加熱處理に於ける磷分の舉動を識るために次ぎの實驗を行ひ検討した。即ちⅡ項還元性状の項で記載した還元による磷分の拘溶性化實驗と、單味で並に消石灰、炭酸石灰、珪石粉、コークス粉等を



第 11 圖



第 12 圖

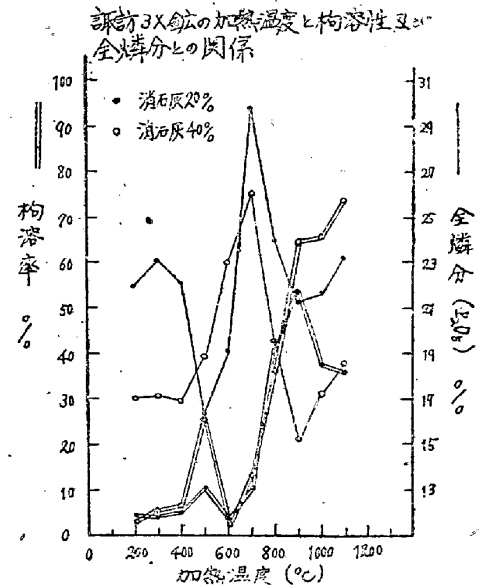
添加剤とし焙焼——焼結することによって拘溶性化せんとする実験である。後者の場合の実験結果の中代表的な結果の1,2のみを簡単に記載する。

本鑛の種類と含磷量は第1報の第1表に掲げたが、原鑛のままでの拘溶性はすべて低く拘溶率3%以上のものはない。各系鑛の中單に800~1100°Cに焙焼しただけで拘溶性が高まり1100°Cで拘溶率70~90%に達するものと全く然らざるものがある。これは各系鑛を構成する主鑛物(化合物)組成の差異に基因するものと考へられ、鑛床層位の下方にあり磷量の少ないSO<sub>3</sub>量の著しく高くアルカリの割合に高いJarosite質系統のもののみが單味焙焼によつて拘溶性が高まる性質を有する。しかし消石灰40%(或はCaCO<sub>3</sub>或量)添加した場合は1100°C焙焼によつてすべての鑛石を拘溶化し拘溶率80~90%ならしむることができる。添加剤としての珪石粉、コークス粉の影響は1100°C以下の本実験範囲内での焙焼では殆んどなかつた。CaCO<sub>3</sub>の添加は消石灰と活性、作用効果その他の點で幾分相違するが同様に拘溶化するために有効であり、20%の少量添加で拘溶率90%以上に達するものもあつた。

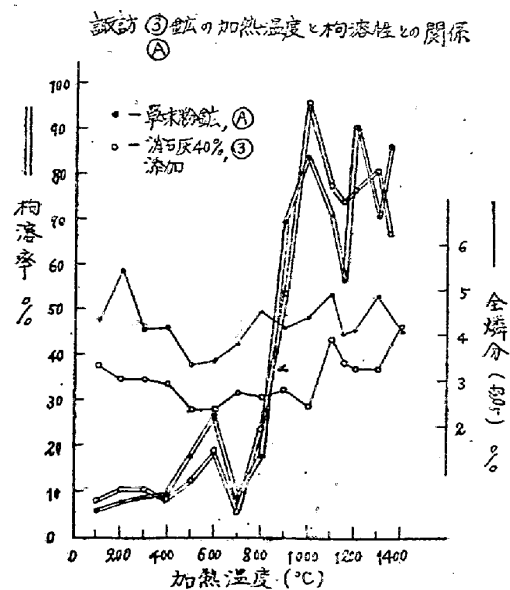
3X鑛(成分前掲)及び③鑛(T.Fe=56.88, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=80.77, SiO<sub>2</sub>=1.11, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=5.0)の兩鑛に消石灰20%或は40%添加したものと並に諏訪④鑛(T.Fe=35.99, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=51.10, SiO<sub>2</sub>=9.86, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=4.30)單味を夫々200~1350°Cの廣範圍に焙焼——焼結した場合(試料20~50grを10分間加熱)の拘溶性状と温度との關係は、第13圖、第14圖に示された如く非常によく類似した傾向の特徴ある性狀曲線を描く。即ち500~600°C間で或る程度拘溶性が高まり、一旦600~700°Cで低下し更に急激に増大し1100~1200°C間で最高の拘溶性を示す。Ca(OH)<sub>2</sub>の代りにCaCO<sub>3</sub>を添加した場合は500~600°C

間の異常拘溶性は現はれなかつた。

鐵分高く、磷分を主に  $a\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  — ( $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 及び  $a\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot b\text{P}_2\text{O}_5 \cdot c\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  — ( $10\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 等の化合形態で含有する本供試鑛の場合の如きは、石灰分を添加し加熱することによりトーマス鋼滓と同様に高拘溶性のCa-phosphateを生成し可溶性化するものと簡単に考へ得ない。CaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とは兩者の配合割合に即應して950°CでCaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、又1050°Cで2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の兩Ca-Ferriteを生成する反應が完了すると報ぜられている。(E. Diespshlag; Arch. f. Eisenh. 1941, März.), 本供試鑛では、磷分と磷酸鐵又は複鹽の形態で化合するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が加熱により磁性的な、従つて化學的な性質變化を温度に相應



第 13 圖



第 14 圖

して現はし $P_2O_5$ との結合状態が弱まり或は強まり異常構溶性状を生起するに至る、又固相反應によりCa-Ferriteを形成し、同時に $3CaO \cdot P_2O_5$ ,  $4CaO \cdot P_2O_5$ をも生成し高構溶化するものと考へている。

### 結 言

良焼結鑛を得るための鑛石の粒度、添加コークス量、原料配合割合、加熱温度等の諸条件による影響を調らべ、本鑛石を主原料とした場合の良焼結鑛のFeO,  $SiO_2$ の含有量、組織との間の関係に就て検索し適当な条件を求めた。又還元性状に就ては間接及び直接還元による実験を行いその結果を比較し、金屬鐵までの還元を主として考へる場合は本鑛が特別に還元し易い鑛質ではないことを確かめた。しかしFeOまでの還元を考へる場合は易還元性である。又本鑛に含有される磷分の2%クエン酸に可溶化する状態を探ることにより還元による磷分の變化舉動を明瞭とし、且つそれ等実験結果からCOガス及びCによる一般還元推移状態をより明確となし得た。又本鑛石は単味で還元するか、石灰分を添加し $1100^{\circ}C$ で加熱処理することにより含磷分を2%クエン酸に80~90%可溶化せしめ磷酸肥料として使用し得ることをも明かとした。又これ等より本鑛に含まる、磷分は第2鐵酸化物と化合することを確認した。(昭23.10月寄稿)

### 参 考 文 献

- (1) 山田賀一「粉鐵鑛の還元焼結理論の考察」鐵と鋼, 第12年, 431;
- (2) 山田賀一「酸化鐵—無水硅酸二元系の研究」, 鐵と鋼, 第16年, 1253~;
- (3) 村上敏雄「製鐵所に於けるA.I.B式粉鑛焼結に就て」鐵と鋼, 第18年, 1663;
- (4) 龍野昌之「グリナワルト焼結法に就て」日本鑛業誌, 第52巻第611號, 117,;
- (5) 澤村宏, 岩切繁「國産鐵鑛の焼結試験」;
- (6) J. W. Gilles「Sinter von Gichtstaub u. Feinerz im Schachtofen」St. u. Ei. 1935, 1188;
- (7) M. Paschke「Die Verarbeitung und das Verhalten zinkischen Eisenerze, insbesondere der Meggener Kiesabbrände, in der Hochofenindustrie」Arch. f. Eisenhütt. 1927, Heft 6, 337;
- (8) G. M. Schwarz「Iron-ore Sinter」A.I.M.E., Iron & Steel Div. 1929, 39;
- (9) J. E. Greenawalt「Sintering Process and Some Recent Development」;
- (10) ゲー・イー・ヴォル・ヴィツキー「焼結原料の物理的性質と焼結鑛製造工程に関する研究」, 冶金の理論と實際誌, 1940, 5~6號, 日鐵總務局調査課譯;
- (11) K. Guttmann「Hochofenentlastung durch wärmetechnische Möllervorbereitung」St. u. Ei., 1938, 857.

## 北海道炭による高爐コークスの製造

(昭和22年4月日本鐵鋼協會講演大會講演)

久田清明\*・太田満喜雄\*・古賀時義\*

### COKE MAKING FOR BLAST FURNACE FROM HOKKAIDO COAL

*Kiyoaki Hisada, Makio Ota, & Tokiyoshi Koga*

Synopsis: The authors have had an examination to make high quality coke for blast furnace using the high volatile caking coal blended with our factory-made semi-coke from non-caking coal as material, both of which produced in Hokkaido.

The strength of coke, thus made, is much increased when the mother coal is blended with 20~30% of finely ground semi-coke of 0.3 m/m and smaller size. Blending more than 30% rather decreases the strength sharply.

The semi-coke size to be used is the smaller the better, to the limit, below 200 mesh its complexion becomes poor on the contrary. Bigger than 0.6 m/m are nearly ineffective, however.

Similar effect is found when coke-breeze is used in place for semi-coke. In that case the best