

釜石及び高の倉兩鐵鑛石の酸化焙焼に関する研究

(昭和 22 年 10 月及 23 年 4 月本會講演大會にて講演)

佐々木 茂 式*・安 達 春 雄*

STUDY ON THE OXIDIZE-ROASTING OF KAMAISHI
AND TAKANOKURA IRON ORES

Shigeichi Sasaki & Haruo Adachi

Synopsis:

The present study was made chiefly to ascertain the oxidizing degree of iron oxide contained in Kamaishi and Takanokura iron ores, the desulphurizing of Kamaishi ore and the improvement of their reducibility by the oxidize-Roasting.

At first, research was made on the chemical compositions and constitutional mineral components of these ores and then the relations between the condition of oxidize-roasting and the change of physico-chemical properties were ascertained.

I. 緒 言

概観して硫酸滓を含めた国内産鐵鑛石は、鑛種鑛質により硫黄が Sulphide とか Sulphate とかの化合物として含まれているが全般的にみて硫黄分の高いものが多い。溶鑛爐装入原料とされる場合に當然にその硫黄分が問題となる。S 分の低い銑鐵を吹製するために操業上いろいろの點で、例えば高温度操業、鑛滓鹽基度の調節等の如く爐内反應過程に於て脱硫率を高めようということが実施もされている。一方溶鑛爐装入前に何等かの乾式前處理を施し、或る程度の S 分を除去しておくこと、例えば焼結過程に於て、又本研究の主題たる酸化焙焼によつて S 分を除くことが実施される。

脱硫の問題とは別に、焙焼には、磁鐵鑛の如き質の極めて堅緻であり、且つ又難還元性とされる鑛石を焙焼し龜裂を發生しむるとか、或は又本質的な變化を與える、例えば爐胸降下中の還元性を改良するために磁鐵鑛質を酸化し酸化度の高いものに改變する。更に又内質的弛緩(固溶體成分の析出など)を生ぜしめ還元ガスとの接觸擴散を容易ならしめ被還元性を高むること等に目的があるものと考えられる。Wiborgh¹⁾、岩瀬廣三氏²⁾ その他の人々によつて被還元性は焙焼によつて高まることが報告されている。

本研究は、釜石磁鐵鑛及び高の倉赤鐵鑛を對象鑛石として、先づそれ等の化學成分及び構成鑛物組成を調べ酸化焙焼した場合の焙焼條件と 1, 2 の物理的性質の變化、脱硫及び酸化鐵の酸化等の程度との關係、並びに還元性改良の有無程度等を確かめることに主な目標をおき

検討したものである。

II. 供試鐵鑛石の化學成分及び主要構成鑛物

供試した兩鐵鑛石は、共に地質學上で接觸變質交代鑛床に屬すると考えられるもので、前者は磁鐵鑛質、後者は酸化度の低い赤鐵鑛質である。試料は當所に入荷した範圍のものから採取した。

[A]. 供試釜石鑛の化學成分

釜石特粉、並粉とともに釜石塊と呼稱されているもの、しかも肉眼觀察により撰別できる範圍で約 15~20 個の試料を撰り化學成分及び鑛物組成を検索した。

第 1 表の如く、釜石塊の鐵分は非常に幅の廣いものであつた。S 分は 0.07~5.43%, Cu 分は痕跡程度であるが S は高鐵分の塊鑛に割合に多く含まれている傾向があり、又 Cu を多量に含むものも認められた。低鐵分の塊試料では、殊に S, Cu が極めて高いものがあり、且つ造滓成分が高いものであつた。元來、釜石鐵山の橋野及び大橋の兩鑛區の中、大橋鑛區の新山、二股、硫黃山等産出の鑛石には特に S, Cu が高いと言われているが³⁾、この點本試料は大橋鑛區産のものであらうと考えられる。

高鐵分であり鐵黒色である塊鑛に、純磁鐵鑛の成分に近い酸化鐵を示すものから酸化度がより高い Fe_2O_3 含量の大きいものまであつた。

[B]. 釜石鑛の主要構成鑛物組成

構成鑛物の主なるものに就て檢鏡した結果は第 2 表に

* 日本鋼管 K.K. 川崎製鐵所技術研究所

第1表 釜石塊の分析結果

供試番	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cu	S	P	Mn	Igloss
1	63.21	27.44	59.48	2.78	1.22	0.63	1.51	tr	5.43	0.13	—	1.32
2	61.47	25.32	59.35	2.68	3.68	2.73	1.00	"	0.19	2.73	—	1.02
3	52.77	22.44	50.18	10.94	6.68	0.02	2.82	"	0.38	0.02	0.13	2.69
4	51.21	22.44	45.75	8.94	7.86	0.01	1.29	"	2.09	0.18	—	3.01
5	54.83	23.73	51.69	3.39	3.80	0.02	0.32	"	0.32	0.04	—	3.11
6	57.21	25.19	53.45	5.52	3.29	—	1.75	"	0.13	0.03	—	0.02
7	49.88	20.29	48.45	9.86	11.10	—	3.41	"	0.07	0.03	—	3.10
8	39.66	18.01	36.45	17.42	10.21	0.49	2.52	"	1.23	0.51	0.26	3.57
9	29.05	11.29	28.79	23.64	16.45	—	1.59	"	0.08	0.71	—	4.63
10	21.66	10.00	19.72	12.85	16.06	0.63	1.32	"	0.18	0.01	—	19.73
11	17.22	5.57	19.74	26.49	28.78	0.24	5.92	"	0.19	0.05	0.31	9.84
12	16.13	5.72	16.60	24.66	27.27	—	6.48	2.51	6.15	tr	—	2.57
13	13.22	8.72	9.16	9.08	27.56	2.21	2.69	tr	4.07	0.04	—	26.81
14	9.57	0.71	12.81	28.83	15.67	0.21	17.29	"	0.02	0.12	—	4.73
15	—	—	4.37	77.90	7.91	0.18	3.32	—	—	—	—	—
16	66.06	12.82	79.79	1.07	0.70	—	—	—	3.051	0.027	0.05	—
17	58.97	22.72	59.17	—	—	—	—	—	0.359	—	—	—
18	40.01	14.03	40.57	—	—	—	—	—	—	—	—	—

第2表 釜石鑛の主要構成鑛物

Magnetite Fe ₃ O ₄	Oxymagnetite
Pyrite FeS ₂	Chalcopyrite CuFeS ₂
Calcite CaCO ₃	
Garnet-Group,	
Andradite, 3CaO · Fe ₂ O ₃ · 3SiO ₂ , Isomet, Variescolor	
Grossularite, 3CaO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ , Isomet, variescolor	
Almandite 3(Fe, Mn)O · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ Isomet, Red etc.	
Epidote 4CaO · 3(Al, Fe) ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · H ₂ O M. Elong ² , Pistachis-Green	
Diopside-Hedenbergite Ca(Mg, Fe ^{III} , Mn)(Al, Si) ₂ O ₆	
FeO · CaO · 2SiO ₂ M. Pris C, Green etc.	
Amphibole-Group	
Tremolite	2CaO · 5MgO · 8SiO ₂ · H ₂ O M. Pris, colorless
Actinolite	2CaO · 5(Mg, Fe)O · 8SiO ₂ · H ₂ O M. Pris, C, Green
Quarts SiO ₂	

第3表 高の倉鑛の化學成分例と主要構成鑛物

供試番	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Cu	S	P	Igloss	($\frac{Fe_2O_3}{FeO}$)	備考
1	58.46	18.91	62.34	—	1.20	0.055	—	5.55	3.29	
2	59.71	20.85	61.78	0.47	—	CaO 0.63	—	—	2.96	
A	56.72	—	—	9.95	CaO 0.87	0.03	0.039	—	—	
B	56.99	—	—	9.02	—	0.02	0.031	—	—	年平均
C	52.59	—	—	11.55	—	0.03	0.032	—	—	年平均

高の倉鑛の主要構成鑛物

Magnetite Fe ₃ O ₄	Hematite 質 Fe ₂ O ₃
Malachite CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	M. Prisre. Green
Pyrrhotite Fe ₃ S ₄	Amphibale Brown-hornblende

Fe_2O_3 /FeO	外 観 備 考
2.16	鐵黒, 黄鐵鑛散布ス, 質緻密①
2.34	鐵黒, 全面ニ濃緑ノ斑點狀, 脈石即チ輝石散布ス. 緻密 Calcite モ認ム②
2.23	鐵黒, 粗粒, 赤褐ノ Garnet フ認ム. Calcite 輝石モ認ム④
1.87	鐵黒, 細粒, 黄鐵鑛ヲ認ム. Calcite ノ局部的分布アリ⑤
2.18	鐵黒, 細粒僅カニ Calcite ト黄緑ノ纖維狀ノ Epidote フ認ム. ⑥
2.12	鐵黒, 細粒. 板狀ニネズミ色ノ脈石走ル. Calcite ト Garnet フ認ム. ⑦
2.38	鐵黒, 粗粒, 局部的ニ Garnet 分布ス. ⑭
2.01	鐵黒, 概シテ粗粒, 濃緑ノ輝石ノ分布多シ. 黄鐵鑛ヲ認ム. ③
2.55	鐵黒, 細粒, 灰緑ノ輝石交錯分布ス. 板狀⑫
1.97	鐵黒, 粗粒, ネズミ色脈輝石石灰石ト濃緑輝石ヲ認ム. ⑧
3.54	赤褐ノ Garnet ト Calcite ニ鐵黒ノ部分ガ圍マレ Pyrite Epidote 僅カニ認ム. ⑩
2.90	Garnet, Pyrite, Chalcopyrite, Calcite, 鐵黒ノ部分交錯ス. ⑨
1.05	ネズミ色ノ板狀塊デ四面體ノ微晶混ズ. ⑬
18.04	脂肪様, 黄緑脈石塊. ⑩
—	黄緑ノ纖維狀部分ヲ多ク含ム部分⑰
6.22	鐵黒 No. 1
2.65	No. 3
2.35	No. 2

示す通りである。

Magnetite を主とし, その他の鑛物が2種又はそれ以上夾雜している. 特に Calcite は試料の多くに認められ, 又高鐵分の試料に Pyrite 及び濃綠色の Hedenbergite の介在するものが多い. Garnet も脈石部の大部分を占めている. S は Pyrite 及び Chalcopyrite として, Cu は Chalcopyrite として含まれている. 主成分の酸化鐵は, Magnetite 及び Oxymagnetite である.

[C]. 高の倉鑛の化學成分及び主要構成鑛物組成

本鑛石では, 釜石鑛の場合の如く廣範圍に試料を採取出来ず, 鐵品位の高いもののみを取扱つた. 高鐵品位の釜石鑛が鐵黑色であるのに對して褐黑色を呈し, 遙かに脆い塊鑛である.

化學成分及び主要鑛物組成は第3表の如くである. 全鐵分は 53~59% 程度で, FeO は約 20% 含まれている. 赤鐵鑛としては酸化度が低い. SiO_2 及び CaO は低いが往年の同鑛石の平均では SiO_2 , 9~11% を含んでいた. この鑛石で特徴ある點は, 灼熱減量高く, S が僅かに含まれているに過ぎぬのに Cu の含量が高いことで鑛塊の表面或は内部に明かに Malachite と識別出来る鮮綠色の層狀部分を認めることが出来る. 特殊元素として Ag, Zn が微量含まれている.

檢鏡により判別した主な鑛物組成は第3表の如く, 角閃石系の鑛物が夾雜し, 釜石鑛でみとめられた輝石系統の鑛物を殆んど認めることが出来ない. 本鑛石は鑛床成生過程に於て磁鐵鑛質が赤鐵鑛質に變化する段階にある赤鐵鑛質の鑛石と考えられる.

III. 焙焼による氣孔性の變化

溶鑛爐に裝入される鐵鑛石の還元ガスによる被還元性に影響を及ぼす因子として従来よりガス透過性或は氣孔性の大小が問題とされ, それ等の關係に関する研究發表がある. 筆者はその關係を別問題として焙焼によつてどのように氣孔性が改變されるものかに就て實驗した.

實驗方法は, 原鑛を約 550~750gr, 徑約 60~70mm の供試體とし, エレマ電氣爐で, 300, 900, 1000°C の焙焼溫度及び 30 分, 1 時間, 1 時間 30 分の保持時間の各條件に於て同一試料を繰返し空氣中焙焼し, 主に吸水率の變化をみた. 氣孔率變化を同一試料に就て調らべる場合に測定の上で不都合があるために主に吸水率を測つたものである. 又同程度の物理化學的性質を有つ塊狀供試體を調製準備することが甚だ困難であつた點, 且つ又脈石部分の多少が及ぼす影響程度を知る目的で外観上から次ぎの如く原鑛を分け供試した. 即ち, 釜石鑛の場合に, 赤褐色の Garnet と Pyrite の介在多い粗晶質の T.Fe 約 38% である鐵黑色塊の A 系, 主に Pyrite と Calcite の散布する粗晶質の T.Fe 約 67% の鐵黑色塊の B 系, Garnet 多き又 Epidote, Calcite を散布する T.Fe 約 28% の塊の C 系に分けた. 高の倉鑛の場合に, 粗晶質にして層理を示し Malachite を介在する鐵黑色の E 系, 微細粒質にして介殼狀破断面を示し僅かに Malachite を認める F 系に分けた.

兩原鑛の吸水率測定結果は, 釜石鑛 0~0.7%, 高の倉鑛 0~3.39% 範圍を夫々示し, 高の倉鑛の方が氣孔性が遙かに大きかつた.

それ等供試體を所定の溫度, 時間で電氣爐焙焼したものの, 又堅型焙焼爐 (Clevelander 型) で兩鑛石の塊鑛をコークス 1.5% 及び 2.0% を混用し焙焼した焙焼鑛

の吸水率變化及び氣孔率を測定した結果は次の如くである。

A). 電氣爐焙燒實驗結果

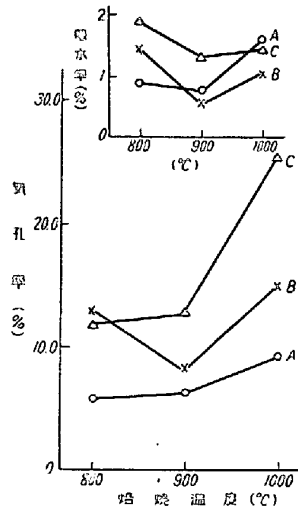
釜石鑛の場合、Calcite, Garnet 及び Epidote 等の脉石鑛物を多く夾雜する試料ほど龜裂或は氣孔を多く生じ易く、吸水率及び氣孔率を増大する傾向を有し、又第4表の如く Calcite の熱分解の充分に行われる 1000°C の方がそれ以下の温度の場合に比較して氣孔率が高まる傾向を示した。徑約 60~70mm 程度の塊では焙燒保持時間が 30 分程度で氣孔性を急激に増大する。(焙燒温度及び時間、各系鑛石の吸水率變化、並びに減量率變化との關係圖は紙面の都合上省略) Pyrite を多量に含む試料では熱分解生成物 FeS が溶融化するために塊試料の表面の氣孔が閉されて、第1圖の如く氣孔率としては増大するが却つて吸水率は減少する傾向を示した。

破碎困難である釜石鑛は、焙燒によつて著しく破碎が容易となることが認められた。

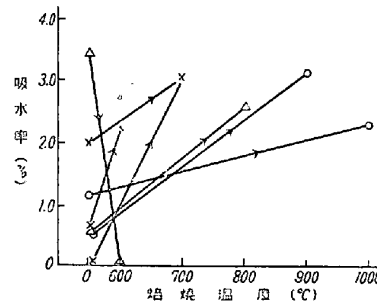
一方高の倉鑛の場合には第 2~3 圖に示す如く、釜石鑛に對比するに遙かに焙燒が容易であり、低温度焙燒(例えば 700°C) で氣孔率を著しく増加し易い傾向を有する。(紙面の都合上、焙燒温度及び時間と吸水率及び減量率變化との關係圖省略)

B). 堅型焙燒爐焙燒結果

釜石鑛の場合、焙燒鑛試料は高鐵分のもの計 8 個であつた。第5表の如くコークス 1.5% 混用し焙燒したものは明かに Pyrite がそのまま残存しているものも認められ、氣孔率は 0.84~6.78% を示し焙燒程度は不充分と判斷されるものであつた。一方コークス 2.0% 混用の場合では焙燒も充分に行われており氣孔率は 8.5~18.0% 内にあり、前者に比べて高く、電氣爐による 1000°C 空氣中焙燒の數値範圍に入る。この點からコークス 2.0% 混用で焙燒による氣孔性の増大が充分に行われるに至るものと考えられる。



第1圖 釜石各系鑛石の焙燒温度と氣孔率 水吸水率變化との關係



第2圖 高の倉鑛石の焙燒温度と吸水率との關係

高の倉鑛の場合、コークス 2.0% 混用焙燒試料のみについて調べたが、嵩比重=3.513, 眞比重=4.865, 吸水率=5.00%, 氣孔率=27.79% であり、電氣爐焙燒實驗に於ける吸水率及び氣孔率の最高値に比べて稍大きく充分に燒けているものと考えられるものであつた。

IV. 酸化焙燒による酸化鐵の焙燒程度

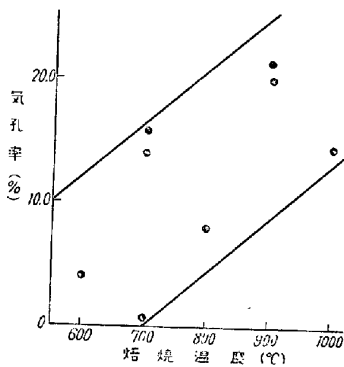
A). 釜石鑛の場合

第4表 電氣爐焙燒による塊狀釜石焙燒鑛の化學成分、吸水率、氣孔率及び S 分と焙燒條件

供試番	焙燒前の外觀	焙燒温度 °C	焙燒時間 hrs	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	焙燒前	焙燒後	焙燒後	S	備考
										吸水率 %	吸水率 %	氣孔率 %		
1	Garnet と Pyrite の介在多き粗粒質	800	5	40.56	5.07	53.42				0.85	1.1	5.73	1.030	同質塊鑛
2	"	1000	3	38.54	7.99	45.86	22.02	14.78	5.05	0.69	~1.5	9.32	0.276	
3	Pyrite と Calcite 散布する粗粒質	800	5	60.66	7.32	78.07					1.48	13.22	0.967	同質塊鑛
4	"	1000	3	67.29	18.42	75.23	2.36	2.86	1.04	0.00	1.65	15.19	0.178	
5	Garnet, Epidote Calcite 介在す	800	5	23.98	2.11	31.72					1.47	12.05	0.178	同質塊鑛
6	"	1000	3	28.33	1.76	38.28	27.61	18.52	9.20	0.00	2.08	25.93	0.065	

第5表 堅型焙焼爐による釜石焙焼鑛の吸水率、氣孔率、酸化鐵、S分及びその他

供番	コークス混用量	外観	眞比重	嵩比重	吸水率 %	氣孔率 %	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	M.Fe	S
1	1.5%	帶青黒塊, 龜裂なし	4.74	4.70	0.44	0.84	62.56	8.97	79.48	—	1.891
2		帶鐵黒塊, pyrite多し. 龜裂なし	4.43	4.37	0.84	1.34	63.11	9.26	79.95	—	4.314
3		帶青黒塊, 龜裂少	4.29	4.28	1.35	6.75	65.55	7.41	85.49	—	0.200
4		帶青黒塊, 龜裂多し	4.55	4.40	0.82	4.56	65.77	9.97	82.96	—	0.078
5	2.0%	帶青黒塊,	4.94	4.29	2.31	13.12	65.41	19.40	72.02	tr	0.806
6		帶青黒塊, 粗粒	4.88	4.40	0.94	9.91	53.51	1.31	75.04	〃	0.077
7		〃, 粗粒, Garnet 介在	4.65	3.82	2.38	17.96	64.16	9.04	81.68	〃	0.051
8		〃, 微細粒, 菱狀に割れる	4.79	4.39	0.57	8.52					



第3圖 高の倉鑛石の焙焼温度と氣孔率との關係

前述した如く釜石塊鑛の個々の物理化學的性質が甚だしく不均一であるために、先づ粉粒試料を供し 400°C から 1150°C までの温度にわたつて電氣爐による空气中焙焼實驗した。次いで適當に撰んだ塊鑛試料について實驗した。又同時に徑約 50~150mm の塊鑛をコークス 1.5%, 2.0% 混用し堅型焙焼爐で焙焼した焙焼爐について調べた。粉粒試料の細かさは 12mesh とした。その化學成分は、T.Fe=58.97, FeO=22.27, Fe₂O₃=59.17, S=0.359 である。10gr 宛秤量して磁製ボートに入れて 400~1150°C 間の所定温度に 30 分間保持した。焙焼後の試料はすべて化學分析に供し、T.Fe, FeO, Fe₂O₃ 等を求め酸化進行の程度を検した。第4圖の如く 400°C 焙焼によつて原鑛の FeO は約 60% 酸化し、500~700°C 間では大差なく Pyrite 分解による FeO 増加のために却つて酸化率は幾分小さくなるが、800°C に至り急激に酸化が進み原鑛中の FeO の約 89% が酸化している。

塊試料の場合、3種(A, B, C)の徑約 50~70mm 大きさの試料を 800°C(5') 及び 1000°C(3') の兩温度で電氣爐焙焼した結果第4表に示す如く、脈石、特に Garnet Calcite の如きを多量に夾雜するものほど塊鑛の酸化が容易である傾向を示し、且つ前述した如く同時に氣孔性

が大きくなつていく傾向を示した。この場合、800°C 焙焼の方が保持時間長く、且つ又 1000°C の場合では試料塊の表面の一部が熱分解生成物 FeS のために溶融して酸化が阻止されたがために酸化程度は 1000°C の方が小さい結果となつたものと考えられる。

塊鑛を堅型焙焼爐で焙焼した場合には、酸化程度とコークス混用量との間の關係には第5表の如く氣孔率ほどの明瞭さがなく、且つ又粉粒鑛による實驗結果程に酸化は進んでいない。しかし、Garnet, Calcite 等の脈石部分が夾雜する塊鑛ほど酸化が進んでいる傾向を明かに認めることが出来た。上述の電氣爐による空气中焙焼の結果から考えて、鐵分は高いが Pyrite を多量に介在する塊鑛では塊表面及び内部の一部が溶融して酸化鐵の酸化を阻み、高温焙焼にも拘はらず酸化程度が低いものと思われる。これ等の結果から、本鑛の塊鑛を焙焼する場合に、800~900°C に於て適當に長時間加熱できるような焙焼方法が酸化鐵を酸化し鑛石の酸化度を高むる上に於て効果的であるものと考え得る。

B]. 高の倉鑛の場合

徑約 50~60mm の塊鑛試料を、焙焼温度 800°C, 900°C, 1000°C に 1'30" 間電氣爐空气中焙焼したもの及び徑約 50~150mm の塊鑛について酸化鐵成分の變化を調べた。

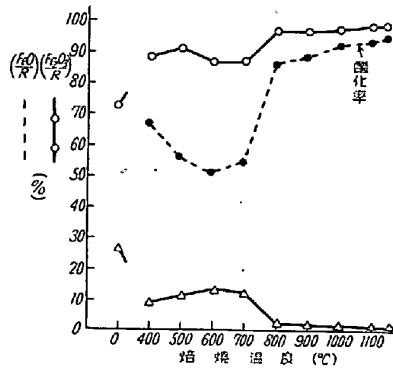
第6表に示す如く、電氣爐加熱焙焼に於て、800~900°C で FeO 7~8%, 1000°C で約 3% であり、酸化は相當に進んでいるものとみられる。堅型爐による焙焼鑛では FeO 約 4% であり、1000°C 電氣爐焙焼のものと同値を示している。釜石鑛に比較して低温度焙焼で高氣孔性となり易しい高の倉鑛の場合は、又焙焼によつて酸化鐵は容易に酸化進行し易い傾向がある。

V. 脱硫實驗結果

酸化焙焼による脱硫は、高の倉鑛の場合には問題ないが、S 分を割に多量に含有する釜石鑛の場合には當然に

第6表 電氣爐及び堅型焙燒爐焙焼による高の倉焙燒鑛の化學成分及びその他性質

供試番	焙焼条件	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	眞比重	嵩比重	吸水率	氣孔率
1	800°C, 1'30" 電氣爐焙焼	63.77	7.12	83.28	4.93	4.53	1.91%	8.16
2	900°C, // //	61.34	8.55		4.89	3.90	3.75	20.19
3	1000°C // //	61.45	3.28		5.04	4.31	2.38	14.64
4	コークス, 2%, 堅型爐焙焼	55.58	3.99		4.86	3.51	5.00	27.79



第4圖 焙焼による釜石鑛の酸化鐵の酸化進行狀態 (粉粒試料)

問題となる。前述した如く釜石鑛に含まれているS分の化合物は、Pyrite及びChalcopyriteである。これ等の化合物として本鑛石内に介在するS分が焙焼によつてどのような脱硫性状を示すかに就て實驗電氣爐を用いて次の如く實驗した。且つ又堅型焙燒爐によりコークス1.5%及び2.0%混用し焙焼した焙燒鑛のS分を同時に調べた。

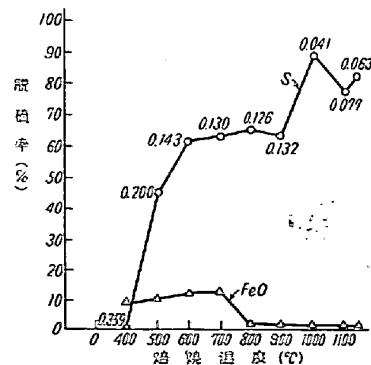
T.Fe=58.97, S=0.359の塊鑛を12meshの粒度に粉碎した粉粒鑛を供試し、磁製ボートに10gr宛入れて所定の焙焼溫度(400~1150°C範圍)及び保持時間30'の下に空氣中加熱焙焼しS分の變化を検した。第5圖に示す如く、400°Cでは殆んど脱硫せずに500°C邊で脱硫し始め脱硫率約41%となる。600°Cで60%となり700~900°C間で61~62%程度に留まり餘り變化することなく、1000°Cに至り再び急に88%と高まる。1150°Cまでは1000°Cの場合と大體同程度を示し脱硫率の急激な上昇をみとめない。第5圖の如く、脱硫と酸化鐵の酸化進行狀態との間に何等の特定關係を認めないが400~700°C間に於てPyriteの熱分解に基因すると考えられるFeOの増加傾向を僅かに認める。

徑約50~70mmの塊鑛について800°C(5')及び1000°C(3')の兩條件の下に電氣爐加熱焙焼し、S分の脱硫を比較したが第4表に示す如く加熱保持時間の長短に拘はらず高温の1000°Cの方が良く脱硫した。800°C焙焼の試料のS分を基準に比較するに1000°Cの方が63~

81%小さく、塊鑛の脱硫のためには高温で焙焼するのが良結果を期待できることが分つた。

普通にPyrite, Chalcopyrite等から構成される硫化鐵鑛を硫酸製造のためにWedge-furnace, 或はMc-dougall-furnace等の焙燒爐で焙焼する場合に考えられている脱硫過程と本鑛石の上記の性状とは幾分相違しているように思われる。即ち粉狀硫化鑛の燃焼は多くは300~400°Cから始まり、最高700~800°Cで適當な酸化焙焼が行われSの大部分が逸出するとされる。又Canada⁴⁾のMagrieerze (S=4.3%, T.Fe=42%)を焙焼した場合の例によると、650~730°CでSの1/2が除かれ、1100~1150°Cで0.1%以下に減少し、更に1150~1200°CでS 0.05%にまで除かれたという發表がある。鑛石の種類及び成分、組織、粒度、焙焼條件等により相違するものと考えられる。

堅型焙燒爐による焙燒鑛のS量を調べた結果は第5表に示す通りである。焙焼前の試料個々のS量、コークス灰分のS量及び灰分が及ぼした影響程度が明かでないために、どの程度に脱硫が行われたのかを明確にし難いが、試料の外観、FeO及び氣孔率等を参考に推定するに次の如くなる。龜裂の發生多く、脈石部分の多いものほど脱硫率が高く、コークス混用1.5%より2.0%焙焼の方が脱硫が遙かに進んでいた。コークス1.5%では高脱硫をするためには爐内溫度の上昇が低く過ぎるが、2.0%混用で1000°C程度の高溫となり高率の脱硫を實現し得たものと考えられる。



第5圖 焙焼による釜石鑛の脱硫進行狀態 (粉粒試料)

第7表: 還元試験供試料の化學成分

供試料種別	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SiO ₂	CaO	S	P	Mn	氣孔率	酸化度
釜石原鑛	66.06	12.82	79.79	41.34	1.07	0.70	3.051	0.027	0.05	0~2.0%	94.30
釜石焙燒鑛	67.29	18.92	74.68							15.19	91.65
高の倉原鑛	59.71	20.85	61.78							4~10	89.61
高の倉焙燒鑛	55.58	8.99	75.04							27.80	95.39

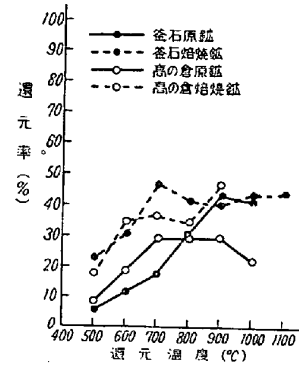
VI. 還元試験結果

酸化焙焼によつて原鑛の被還元性がどの程度に變化を受けるものかについて CO ガス及びコークスによる還元試験を行つた。供試した試料の化學成分及び氣孔率は第7表の如くである。焙燒鑛の試料はいづれもコークス 2.0% 混用し堅型焙燒爐で焙燒したものである。高の倉焙燒鑛の酸化度は同原鑛に比べて高く、適當に酸化鐵が酸化されているが、釜石焙燒鑛では氣孔性が大きい割に酸化鐵の酸化は充分でないと考えられる試料であつた。

これ等の試料を Tyler 篩 12 mesh 以下に粉碎した。ガス還元の場合には 10gr を磁製ボートに入れ、磁製反應管内におき、CO ガス (CO=95% 以上) で管内の空氣を置換した後に 100°C/hr の割合で昇熱し、所定溫度に達して後約 105c.c./min の割合で CO ガスを送入し、1'30" 間保持した。コークス還元の場合では、試料 10gr にコークス粉 (80 mesh, 灰分=20.1%) を 20% 混じたものをボートに入れ、更に表面を 10% コークス粉で被覆して反應管内におき外氣と斷つて昇熱、所定溫度に達した後 60' 間保持加熱した。但し釜石原鑛の場合のみは保持時間は 30' 間である。還元終了後に各試料を化學分析に供し還元率を算出した。

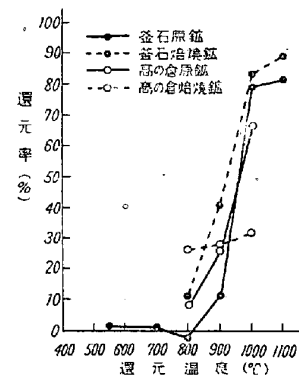
第6~7圖の如く、高の倉焙燒鑛のコークス還元の場合を除き、還元性は焙燒によつて改良されている。殊に CO ガスによる還元の場合、その傾向を明瞭に認めることが出來、全般に 400~800°C 範圍に於ける還元性の向上を認める。第7表に示す如く、釜石焙燒鑛試料の酸化度が原鑛の其に比較して却つて低いものであつたにも拘らず還元性は改良されている。この事は第7表に示す如く焙燒によつて氣孔性が高まり、緻密な組織が弛緩し、且つ又酸化鐵の析出などの内質的變化に主に基因するものと考えられる。尙ほ高の倉鑛は、焙燒によつて CO ガスによる還元性が改良されているが、コークス還元では却つて改良されていない點を特記する。

VII. 結 言



第6圖

CO ガス還元による還元性



第7圖

コークス還元による還元性

釜石磁鐵鑛及び高の倉赤鐵鑛の化學成分及び構成鑛物組成を檢討した結果を述べ、それ等を酸化焙燒した場合の焙燒條件と 1, 2 の物理的性質の變化、脱硫及び酸化鐵の酸化等の程度との間の關係、並びに焙燒による還元性改良の有無程度等確かめた結果を記した。又同時に堅型焙燒爐により焙燒した兩鑛の焙燒鑛に就て同様の事項を調べた結果を記した。

終りに臨み本研究實施に當り種々御援助を賜りし當所入製鉄部長、林製鉄課長の兩氏に對し滿腔の謝意を表し又熱心に本實驗を遂行された古賀勝君の御努力を謝す。

(昭和 26 年 8 月寄稿)

文 献

- 1) Wiborgh: St. u. Ei, 1897, 804, 858
- 2) 岩瀬慶三著: 砂鐵の研究
- 3) 鈴木敏: 日本鑛業誌, 大正 6 年, 500
- 4) St. u. Ei, 1912, 867