

応に関し、反応時間および添加物の効果についての実験を行つた結果を述べたが、それ等を要約すると次の如くである。

1. 低温において、還元反応は時間の経過につれて進行するが、鉱石が難還元性のもものではガス自体の還元力の弱さのため殆んど進行しない。しかし、還元容易な鉱石ではその容易さが大なるもの程反応が進み、その進行によつてガスの分解反応が惹起され、還元は飛躍的に進行する。

2. Na_2CO_3 , CaCO_3 , CaO を鉱石に添加すると、還元反応は何れも進み、還元容易な鉱石にあつては反応時間の影響で見られる結果と略々同じ進行状態を示す。難還元性の鉱石では、還元の進行とガス分解との相互関係が明瞭に示され、添加の効果が極めて著しく、温度、

ガス送入量等と同様還元促進に有効なことがわかつた。

3. 添加物の量的関係は量の増加に応じて還元は進むが、6~10% でその効力は充分で、それ以上の添加は特別の効果の向上を示さない。只鉱石の種別によつては添加物との間に焼着現象を呈するものがあり、かかる場合は反応の進行が著しく阻害される。

4. 反応経過からすれば、反応系内の鉄酸化物の状態がガスの分解反応に対し、主要因子の一つで、添加物はこの鉄酸化物の状態生成に重要な役割を果すものと考えられる。(昭和 30 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 田畑農夫, 佐藤良蔵: 鉄と鋼 41 (1955) 5~11
- 2) 佐藤良蔵, 田畑農夫: 秋田大学地下資源開発研究所報告 No. 11 (1954). 49~55

製鉄用硫酸滓の基礎的研究 (I)*

秋本 寅一**・大西 信三郎***

FUNDAMENTAL RESEARCH OF PYRITE CINDERS AS PIG MAKING MATERIAL (I)

Toraichi Akimoto and Sinzaburo Onishi

Spnosis:

To clarify the differences in the reducing behaviours according to the composition of pyrite cinders, the cinders were investigated as follows:

- (1) Reduction efficiency on the reaction of CO gas and pitch coke.
- (2) Measurement of the permeability (A. F. A) at various high temperatures.
- (3) Compared with the surface conditions of cinder grains by electron microscopic examination.
- (4) Measurement of the surface area by Bet process:

I. 結 言

食料増産に欠くべからざるものは硫酸肥料であるからこの原料として、必要なる硫酸を確保することは緊急なことである。

さて硫酸を作るには硫化鉄鉱が入用である。硫化鉄鉱より SO_2 ガスをとつた残渣即ち硫酸滓は Fe 多く、残留 S 比較的少なきために製鉄原料として使用することは資源の少ない我国には大切なことである。

使用した硫酸滓は Table 1 に示す如く細粒に微粒子の加つた厄介粉鉱である。

優秀滓は 58~60% Fe, 0.09% Cu, 1.2% S の主成

Table 1. Sieving test of cinders.

Mesh	+48	+65	+100	+150	+200	-200
%	1.8	3.5	13.2	21.0	8.8	51.7

分のものであるから、電気炉で製鉄するか或いは焼結炉で焼結鉱としている。

現在の熔鉱炉では焼結鉱を 20~60%¹⁾ 加えて操業を

* 昭和 30 年 4 月本会講演大会にて発表

** 日本電気製鉄会社

*** 愛媛大学工学部冶金教室

つづけている。

優秀硫酸滓は前述の通り Fe を多く含んでいるが原鉱の種類および調合状態で軟化熔融の難易が変ってくる。

この軟化防止のため奥羽地方の土状硫黄を調合しているがこのようにすると肝要な鉄分が著しく低下 (28%以下) して製鉄原料として難点を感じる。

鉄分が低下すると埋立工事の土砂代用となることがある。

然しながら鉄鉱資源に乏しい我国鉄鋼業には硫化鉄焙焼方法を改善するか、硫化鉄配合の研究により軟化点の高い、鉄分の多い硫酸滓を作り有要なる鉄鋼原料とすることは急務なことである。

最近硫酸滓は相当量使用するようになった。

また焼結鉄用として硫酸滓を 20~60% 混合して使用調査中である¹⁾。

本来硫酸滓は化学工業会社の副産物であるから硫化原鉱によつて種々雑多の成分であり更に銅分が相当あるので薄鋼板用鉄としては難色がある。

仍て著者は電気製鉄原料として本研究を着手した。

その中間報告を本誌を籍りて発表する次第である。

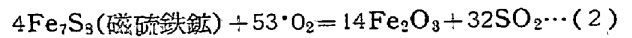
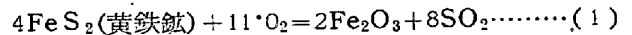
II. 硫酸滓の種類及其成分

原鉱としては黄鉄鉱 (FeS₂)、白鉄鉱 (FeS₂) および磁硫鉄鉱 (Fe_xSn_{1-x}) の 3 種類あるが個々別々に産するものでなく混合或いは共晶状態 (FeS+FeS₂) など複雑な組成である。

唯、磁硫鉄鉱は磁性により他 2 者と区別できる。

奥羽地方より産出する土状硫黄は瓦斯発生を容易にするために前述の原鉱に加えることがあるが Fe の少ない欠点がある。

硫化鉄の焙焼炉内の反応は副反応を伴つて複雑な反応となるが大体次式反応を主反応と見做せる場合が多い。



(1) (2) 式の反応を遂行せしめるには炉温焙焼時間、空気量を適正化するように工夫せねばならぬ。

特に選鉱操作にて Cu の実収率を良くするためにより微粉になる傾向がある。

原鉱の粒度大小と焙焼炉種別との能率を示すと Table 4¹⁾ となり、必ず底分の残留 S の存在することは已を得ぬ。

Fe₂O₃:

焙焼方式さえ好適であれば滓中の Fe は全部 Fe₂O₃ の形となるが実際には Fe₃O₄ は相当含まれている。

原鉱の種類によつても酸化鉄の形が変ってくるもので黄鉄鉱は焙焼進行に伴い次第に崩壊して細粒となり遊離 S は気相中の O₂ と作用して SO₂ となり最高濃度 14~16% となる。

このように O₂ との接触がよいので主として Fe₂O₃ となる。

一方磁硫鉄鉱は焙焼中崩壊することがないから SO₂ の発生も遅く最大濃度は 11% 位で、焙焼反応が前者に比して遅いから十分に焼けず、早く軟化熔融する欠点を有している。

従つて Fe₂O₃ が少なく Fe₃O₄ を多く生成している。

或いは J. Milbaer²⁾ 氏によると次の反応でも Fe₂O₃ はできる:

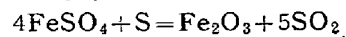
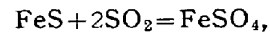


Table 2. Analysis of the cinder of Matsuo ore.

Comp.	Fe*	Cu	SiO ₂	Mn	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Co	PbSO ₄	M.Fe	FeO
%	19.53	0.102	45.88	0.039	0.340	16.24	0.87	0.037	0.202	0.50	0.439	7.17

* Total Fe indicated (Sum of Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO)

Table 3. Analysis of pyrite cinders.

Name of mine	S	Fe	Cu	Se	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Zn	Al ₂ O ₃	K ₂ O	As	P	Mn
Taro	0.73	54.33	0.82	tr	11.62	0.34	2.10	0.28	3.00	2.80	0.18	0.0057	—	—
Sazare	0.94	54.09	0.56	tr	12.51	0.60	2.10	0.28	0.50	3.66	0.25	0.0057	—	—
Besshi (a)	3.00	57.53	0.20	tr	10.63	0.37	2.07	0.32	3.35	1.99	0.23	0.0076	—	—
" (b)	0.55	61.95	0.28	tr	7.21	0.16	1.18	0.24	0.60	1.53	0.13	0.0057	—	—
Yanahara	1.85	60.82	0.70	tr	8.05	0.39	0.32	tr	0.43	1.30	0.31	0.0019	0.0056	0.0098
Besshi (c)	2.00	57.86	0.58	tr	10.83	0.64	1.03	tr	0.30	1.75	0.12	0.0019	0.012	0.0018

a.....Macdugal. b.....Rotary kiln. c.....Pyrrhotite cinder.

Table 4. Results of sintering furnace including advantage.

Item	Macdogal (Häls)	Kiln	Flush
Ore fineness	1~12mm φ (Floated)	Finer grain	Finer grain
Allowable moisture	5% under	8% under	2% under
Roasting cap.	100 kg / M ³ D	400 kg / M ³ D	550 kg / M ³ D
Max. temp.	900°C	950°C	1100°C
Suitable temp.	650~800°C	70~850°C	300~1000°C
Concentration of SO ₂	8~10%	8~7%	9~12%
Residual S	2~4%	8~9%	1~3
Applied gas	Air & oxygen	Air	Air
Kinds of flow	Counter flow	Counter flow	Parallel & counter flow
Hours in furnace.	10hrs	5hrs	Few hours

Table 5.

Comp.	500°C	600°C	700°C	800°C
FeSO ₄	22.75	19.84	13.46	—
Fe ₂ O ₃	8.97	39.35	80.79	99.63

Table 6.

Heating temp.	Magnetic mat.	Assumed composition
Poom	80.4	Fe ₃ O ₄ (very rich) + Pyrrhotite + Fe ₂ O ₃ (poor)
400°C	63.0	Fe ₃ O ₄ (medium) + Pyrrhotite + Fe ₂ O ₃ (rich)
600°C	13.0	Fe ₃ O ₄ (very poor) + Fe ₂ O ₃ (very rich)
900°C	22.0	Almost transformed in Fe ₂ O ₃ ·CuO

Ore analysis: Cu=0.553% Fe=55.48%.

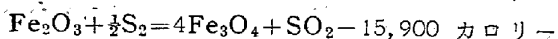
Higher grade copper ore formed Fe₂O₃·CuO at higher temp. and transformed into magnetic substance.

Table 7.

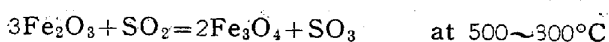
Ores	Rational analysis of Fe			Competition %		
	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeS	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Residue
Matsuo	2.17	84.36	15.61	2.02	29.81	68.17
Hodogaya	13.77	74.03	12.20	10.70	74.46	14.84
Korea (I)	31.74	55.19	13.07	25.38	54.71	19.91
Showa (I)	15.64	83.94	9.13	12.06	68.09	19.85
" (II)	15.03	75.18	0.93	14.85	71.73	13.42
Redin (I)	17.70	81.34	0.96	12.56	58.44	41.56
Komatsugawa	20.19	78.09	1.75	15.89	62.81	21.30

Fe₃O₄:

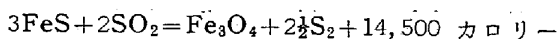
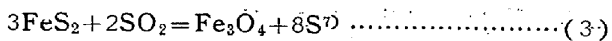
まず最初にできた Fe₂O₃ の触媒作用により



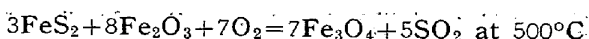
at 600°C⁵⁾



SO₂—SO₃ の反応は 400°C で起り, 625°C にて最大となると Neuman & Goebel が発表している.



at 600°C



Saito 氏⁹⁾によると Fe₁₀S₁₁ の磁硫鉄鉱の 0.074 mm φ のものは 430°C で SO₂ を発生し Fe₃O₄ となり反応終了する.

Fe₂O₃·CuO:

含銅率の高いものを焙焼すると Fe₂O₃·CuO となり弱い磁性を示すようになる. これは微粉であり, 難還元性のもので, 脱銅も困難である.

森棟氏¹⁰⁾の研究によると, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeS は Table 7 の通りである.

製鉄原料の観点より考えると高温焙焼を行わず SO₂ を完全放出して, 銅分は Fe₂O₃·CuO の如き組成にせず

Table 8.

Taylor Sieves	Pyrite cinder			Pyrrhotite cinder			Remarks
	Wt			Wt			
	g	%	Total %	g	%	Total %	
8	78.0	6.7	51.8	—	—	—	Dry test: pyrrhotite cinder was mixed with some pyrite cinder
10	75.0	6.4	58.2	—	—	—	
14	35.0	3.0	61.2	—	—	—	
20	49.0	4.2	65.4	—	—	—	
28	30.0	2.6	68.0	18.0	4.0	4.0	
35	46.0	3.9	71.9	18.0	4.0	8.0	
48	39.0	3.3	75.2	27.0	6.0	14.0	
65	42.0	3.6	78.8	33.0	7.4	21.0	
100	49.0	4.2	83.0	56.0	12.5	33.9	
150	61.0	5.2	88.2	72.0	16.0	49.9	
200	44.0	3.8	92.0	74.0	16.5	66.4	
-200	94.0	8.0	100.0	51.0	33.6	100.0	
Total	1171.0	100.0		449.0	1000.0		

Table 9.

Mesh	Pyritic cinder			Pyrrhotite cinder			Mesh
	Ferro-magnetic	Ferro-magnetic	None magnetic	Ferro-magnetic	Ferro-magnetic	None magnetic	
+ 3	—	* 0.580	1.420	—	—	—	—
+ 4	—	* 0.280	1.720	—	—	—	—
+ 6	—	* 0.930	1.020	—	—	—	—
+ 8	—	* 1.050	0.950	—	—	—	—
+ 10	0.190	* 0.270	1.730	—	—	—	—
+ 14	0.230	* 0.410	1.810	—	—	—	—
+ 20	0.260	—	1.590	—	—	—	—
+ 28	0.270	—	1.770	1.480	* 1.990	* 0.010	+ 28
+ 35	0.520	—	1.740	1.880	—	0.520	+ 35
+ 48	0.630	—	1.730	1.930	—	0.120	+ 48
+ 65	0.740	—	1.480	1.940	—	0.070	+ 65
+ 100	0.800	—	1.370	1.930	—	0.060	+ 100
+ 150	0.700	—	1.260	1.950	—	0.070	+ 150
+ 200	0.710	—	1.200	1.960	—	0.050	+ 200
-200	0.700	—	1.300	1.990	—	0.040	- 200
			1.0290			0.010	
			1.300			Under	

* Coarser grain, regrinded to 30mesh

むしろ Cu_2S の形に残留せしめ、できるかぎり脱銅率を上げて製鉄原料とするべきである。

III. 硫酸滓の軟化熔融点

焙焼温度は $700\sim 750^{\circ}C$ が適正であるが黄鉄鉱に比して磁硫鉄鉱は焙焼困難である。

電気銑原料として用いた場合、黄鉄鉱滓は赤味を帯びサラサラとして還元操作容易であるも、磁硫鉄鉱滓は黒色で強磁体で電気炉中で早くとけ落ち還元がやや困難である。

この見地より両滓の熔融点を測定した。

試料としては某工場の滓を用いた。

試料……10g

加熱炉……シリット

容器……タンマンルッポ 測定結果……Fig. 1.
測定上困難なことは熱分析により水平部或いは緩慢曲線を見出すことができなかつたことである。

仍て測定中に泡音を聴聞してから温度上昇の少ないところを軟化熔融点と断定した。

図より判定すると Fe_2O_3 の多い黄鉄鉱滓は Fe_3O_4 の多い磁硫鉄鉱滓に比して $60\sim 70^{\circ}C$ の高温熔融点を有している。

この原因について次の3つが考えられる。

(1) 両滓の残留S分が異なる。即ち黄鉄鉱滓はよく焙焼されて極く少量である(0.5~1.0%) 反対に磁硫鉄鉱滓は試料により異なるも1~2%位のSは残っている。

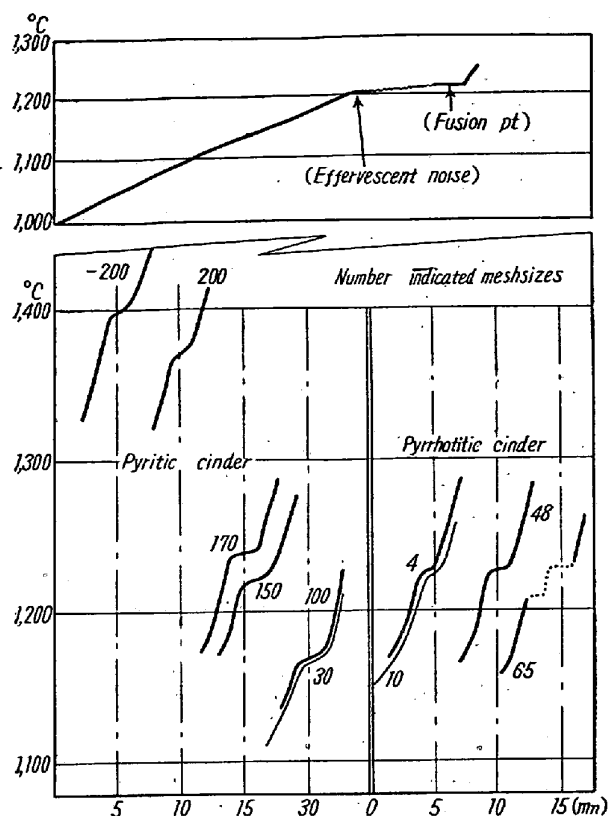


Fig. 1. Fusion point of cinders.

(2) Table 3 に示す如く磁硫鉄鉱滓には SiO_2 が多く Fayallite の形のものが多いから低温熔融を行つたものと思う。

(3) 黄鉄鉱滓の方が $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が多いように見受ける。

IV. 粒度試験成績

(Table 10~11 参照)

V. 粒子表面積測定

高木、矢木氏¹¹⁾の意見によると「焙焼時に黄鉄鉱は崩壊しやすく、磁硫鉄鉱はさうでない」と。

この事実を篩分け試験によつたが黄鉄鉱滓の方が全然粗粒であり事実と反対となつたがこれは原鉱の大きさにもよるものであるから比較にならぬ。

従つて 100~140mesh に入念篩分けした試料を作り Bet process により CO_2 ガス吸着方法で外形、内質の多孔性をも併せて調査した。

Bet の理論によると

Table 10.

Pyrite cinder (April 4, 1951) (Rotary kiln)			Pyrrhotite cinder (April 4, 1951)		
Sieves	S %	Material comp.	Sieves	S %	Material comp.
Mesh	%	Pyrrhotite ($\text{Fe} \times \text{Sn} + 1$)	Mesh	%	Pyrite (Fe S_2)
- 200	0.456		- 200	0.322	
+ 200	0.334		+ 200	0.157	
+ 150	0.554		+ 150	0.201	
+ 100	0.487		+ 65	0.179	
+ 65	0.562		+ 35	0.174	

Table 11. Results of sieving test.

(March 8, 1951)

Taylor sieve	Pyrite cinder			Pyrrhotite cinder			Remarks
	Wt			Wt			
	g	%	Total %	g	%	Total %	
3	156.0	13.3	13.3	—	—	—	Pyrrhotite cinder was mixed with some pyrite cinder. Sieving test was done in dry test.
4	195.0	16.6	29.9	—	—	—	
6	178.0	15.2	45.1	—	—	—	
8	78.0	6.7	51.8	—	—	—	
10	75.0	6.4	58.2	—	—	—	
14	35.0	3.0	61.2	—	—	—	
20	49.0	4.2	65.4	—	—	—	
28	30.0	2.6	68.3	18.0	4.0	4.0	
35	46.0	3.9	71.9	18.0	4.0	8.0	
48	39.0	3.3	75.2	27.0	6.0	14.0	
65	42.0	3.6	78.8	33.0	7.4	21.0	
100	49.0	4.2	83.0	56.0	12.5	33.9	
150	61.0	5.2	88.2	72.0	16.0	49.9	
200	44.0	3.8	92.0	74.0	16.5	66.4	
- 200	94.0	8.0	100.0	51.0	33.6	100.0	
Total	1171.0	1000		449.0	1000.0		

Table 12. Results of surface area.

Sample No.	Sample Wt	Vm cc/g	E ₁ -EL	Surface area m ² /g	Fineness
No. 1 Trial sample sintered in the laboratory	11.0135 gr	0.0492	974	0.23	Mesh 100~140
		0.0527	1,088	0.24	
No. 2 Pyrite cinder in the factory	8.5391	0.2961	1,329	1.36	"
		0.3025	1,303	1.39	
No. 3 Pyrrhotite cinder in the factory	7.8714	0.3937	1,612	1.81	"
		0.4011	1,481	1.85	
		0.4062	1,600	1.87	

$$V = \frac{Vm \cdot C \cdot P}{(p_0 - p_1 \{1 + (C-1)p/p_0\})} \dots\dots\dots (4)$$

V: 吸着さした気体の容積 cc. at N.T.P/g

p₁: 気体圧力 cm (Hg)

p₀: 吸着温度における被吸着気体の蒸気圧 (飽和蒸気圧 cm (Hg) (76cm (Hg)))

Vm: 単分子層を形成するのに必要な気体容積 cc. at N.T.P/g

$$C = e^{\frac{E_1 - E_c}{R.T}}$$

E₁: 第一吸着層が生成されたときの平均吸着熱 cal/mol

EL: 吸着を行つた温度における被吸着体の凝縮熱

$$\text{表面積} = S = \frac{Vm}{224,000} NA$$

$$\left\{ 6 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{M}{4 \sqrt{2} N.A. P} \right)^{2/3} \right\} \text{cm}^2/\text{g}$$

M: 被吸着気体の分子量

N.A.: Avogadro 数

D: 被吸着体が固化または液化した場合の密度

従つて本実験として試料約 10g を精秤し約 100°C で充分脱着し (1回目は約 8h, 2回以後は 4h). -78°C において 3~30cm (Hg) の圧力の CO₂ ガスを逐次吸着せしめ吸着等温線を求め上記の Bet 理論にもとづいて表面積を計算した.

真比重 ①.....4.82

②.....4.33

③.....4.51

①は実験室にて原鉱そのままを 900°C 内外で 3 日間焙焼したもので磁性物質殆んどなく緑黄色を呈し, -140 mesh のものが 1/3 もできた.

如何に純黄鉄鉱 (99.5% FeS₂) でも硫酸工場と焙焼方法が異なるために実験室にて作つたものは緻密な細粒となり, 内質は殆んど窩が存在しないことは Table 12 に表われている.

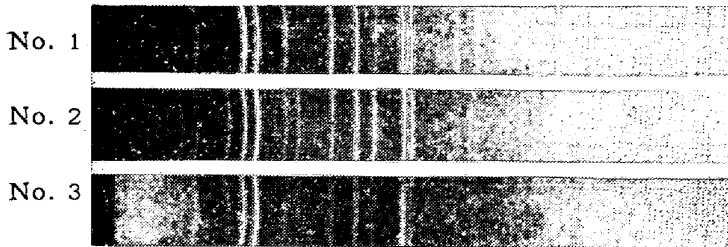
表面積測定結果より黄鉄鉱滓には mesh size 以外に内質の窩の多く存在していることを推定し得る電子顕微鏡にて立証す)

磁硫鉄鉱滓は内質が緻密で, 粒子の外形状と凹凸との有様を表面積の数字に表わしている.

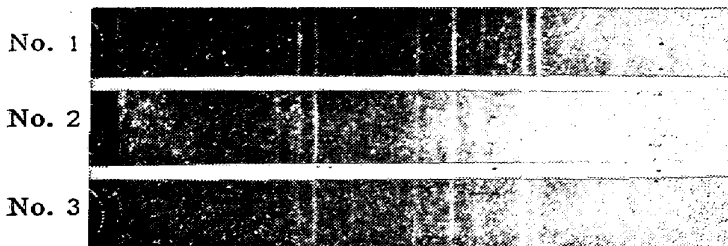
最後の実験室焙焼のものは高温なるため粒子の一部が軟化熔融して比較的球状に近い外形をしているものである.

X線によると主成分は何れも αFe₂O₃ であることが明らかであり, No. 1 は実験室作製にして著しく高温焼成されたものと考えられる.

Cr Kα-Ray



Co Kα-Ray



Coarser grains, perhaps order of grain is 10⁻² fineness.

No. 2 & No. 3 are finer than No. 1. Finness is 10⁻⁴mm order

Photo. 1. Röntgen figure (3 kinds of cinder)

Rational analysis	T.Fe	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Remarks
No. 2	61.8	31.55	68.45	No. 1, almost composed of Fe ₂ O ₃
No. 3	59.5	90.32	9.68	

No. 2 は磁硫鉄鋳滓にして, No. 3 は黄鉄鋳滓にして何れも No. 1 より細粉で 10^{-4} cm のオーダーのものである.

No. 1 は大きくて 10^{-3} cm のオーダーのものである.
(昭和 30 年 4 月寄稿)

文 献

1) 鉄と鋼, 10 (1954) 1028

- 2) 電気化学, 9 (1953)
- 3) 鉄と鋼, 10 (1954) 1029
- 4) " " , 6 (1942) 608
- 5) Mellor, 14 (Fe parts) 810
- 6) " " " "
- 7) " " " 237
- 8) " " " 160
- 9) " " " 237
- 10) 鉄と鋼, 6 (1942) 609
- 11) 矢木, 高木: 化学機械 15~16 (昭和26~27年)

珪化石灰鋳滓の組成と SiC の動行について*

中本 伊佐雄**・斎藤 恕**・豊田 敏夫**・水牧 勝美**

ON THE COMPOSITION OF CALCIUM SILICIDE SLAGS AND THE BEHAVIOR OF SILICON IN METALLURGY

Isao Nakamoto, Hiroshi Saito, Toshio Toyota and Katumi Mizumaki.

Synopsis:

As the first step of the studies on the production of calcium silicide, the authors investigated the composition both of slags and inclusions in it and obtained the following results;

(1) Slags produced by CaO as well as CaC₂ method always gave a higher value over 100% as the sum of analytical fractions and their properties were very different from those to be considered from the values. But we found that the properties did not depend upon the metallic particles.

(2) SiC in the slags of CaO-SiO₂-SiC-CaC₂-C system was easily determinable by our method in which the sample was heated in air at $800 \pm 20^\circ\text{C}$ for several hours before analysis of SiC.

(3) From the results obtained by this method, the slags of the above two kinds contained 10~20% SiC and the sum obtained by the usual method could be deduced approximately to 100%.

(4) In conclusions we found that a fact had been overlooked that a considerable quantity of SiC was dispersing and followed when the slag was tapping out from the furnace on the normal operations. Moreover the behaviour of SiC was discussed metallurgically.

I. 結 言

カルシウムシリコンの工業的製造は現在カーバイド法¹⁾および生石灰法²⁾によつて行われているが, その製造は極めて経験的に行われているのが実情であり, 両製造法についての研究は極めてとぼしく基礎研究はほとんど皆無といつてよい. このため著者らは両法の精煉を理論的に吟味し最終的には主要反応の平衡ならびに生成機構も検討すべく両法の製造研究に着手した. フェロシ

リコンの精煉と異なり鋳滓生成率の相当大なカルシウムシリコンの精煉においては, 一般分析法による各成分の定量値の和が両法鋳滓ともに常に 110% 程度に達し鋳滓の性質も分析値より推定されるよりも相当異なつた性状を示すことを見出した. このため著者らは研究の第一歩としてこの原因について研究し, この主原因が相当多量

* 昭和30年4月本会講演大会にて講演

本研究を珪化石灰製造に関する研究第1報とする.

** 東化工株式会社研究所