

# 論 文

## 製鉄用硫酸滓の基礎的研究 (II)\*

秋 本 寅 一\*\*・大 西 信三郎\*\*\*

### FUNDAMENTAL RESEARCH OF THE CINDERS AS PIG MAKING MATERIAL (II)

*Toraichi Akimoto and Simzaburo Onishi*

**Synopsis:**

There are two kinds of cinders, obtained as the residue in sulphuric acid plant. One is mainly composed of  $Fe_2O_3$  (Pyrite cinder Py-C) and the other is mainly composed of  $Fe_3O_4$  (Pyrrhotite cinder Pr-C).

To clarify differences of the reducing behavior between these two cinders.

The cinders were investigated as follows:

- ① Measurement of high temperature permeability at various temperature.
- ② Degree of reducibility.

The main results were as follows:

- ① Py-c was reduced easier than Pr-c by CO and solid C.
- ② High temperature permeability of Py-c was better than that of Pr-c.

(To be continued)

[昭和 30 年 11 月号 p. 1161 より続く]

#### VII-1 高温度の通気測定装置

Söderberg 炉で“吹き上げ”現象を起して還元帯を破壊することがあるのみならず、溶融滓および還元鉄を飛散して電力を浪費するから危険である。

この故障を防止するために装入層を薄くして、焙焼、還元を併行せしめている。

磁硫鉄鉱滓 (Pr-c) は溶け落ちが早く、そのため瓦斯還元が僅少で、固体還元が主体となつている故に、長時間を要する。一方黄鉄鉱滓 (Py-c) は前者ほど溶け落ちが早くないが両者共に装入層が薄いので瓦斯還元を行うには通気をよくする必要がある。なお精錬炉排気には 70~80% CO を含んでいるので還元力は相当大である。

通気度におよぼす S の影響を測定すると、

測定装置は Fig. 2 の j の容器に A.F.A. よる“スタンプ”機により 6 kg 錘、2in 落差、3 回に 100~140 mesh の試片を充填した。試料の示性分析を示すと、Table 1 の通りである。

試料重量：10gr、水分 10%、乾燥 100°C、24 hrs、試片容器に磁製管 (5mmφ) をブラックにて取付け、

Table 1. Theoretical analysis of samples.

Sample No.	T. Fe	$Fe_3O_4$	$Fe_2O_3$	$(FeO)_2$ $SiO_2$ + $SiO_2$	Re- marks
1	61.80	31.55	68.45	—	Pyritic cinder
2	59.50	90.32	6.68	—	Pyrrho- tite "
3	56.20	4.58	3.16	95.42%	Fayal- lite

空気漏洩防止に高温接着剤を用いた。

測定前に所要温度に 30mn 保持し、500cc、1,000cc の空気を通過して、その時間 (mn)、圧力 (g) より通気度 ( $\mu$ ) を計算した (A.F.A. によつた)。

#### VII-2 Py-c + $FeS_2$ 測定結果 (Fig. 3)

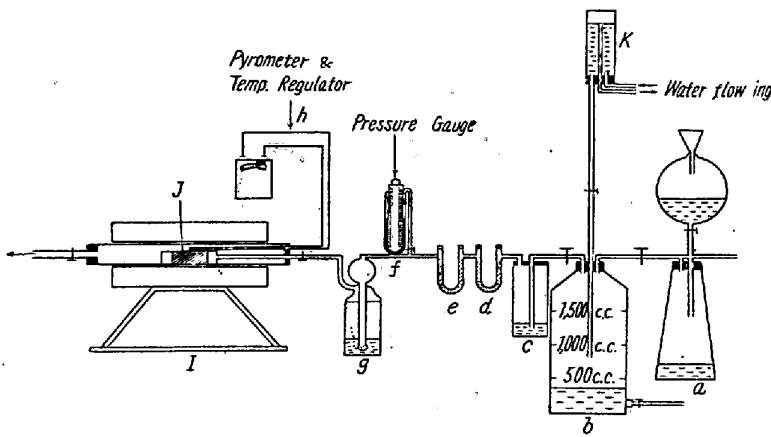
図中 500cc、1,000cc の通気度の異なるのは時間長短による軟化程度の相違よりきたものである。500cc は 1~2 mn、1,000cc は 2~5 mn を要する。

圧力は空気通過開始より次第に上昇する傾向があるので圧力一定になつたとき測定した。

\* 昭和 30 年 4 月本会講演会にて発表

\*\* 日本電気製鉄会社

\*\*\* 愛媛大会冶金教室



a: CO gas producer. b: Gas catcher. c: Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 d: Soda-lime. e: Soda-lime. f: Pressure gauge.  
 g: Caustic soda sol. h: Pyrometer & temp. regulator.  
 i: Electric furnace. j: Sample container.  
 k: Pressure controller.

Fig. 2. Arrangement of gas reducing apparatus.

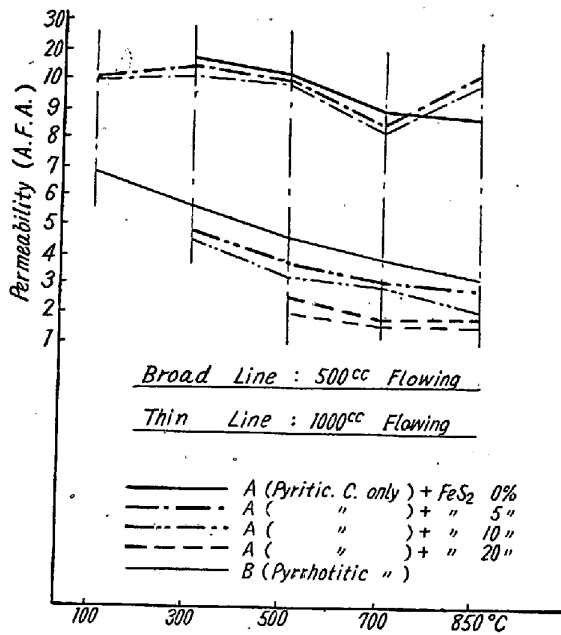
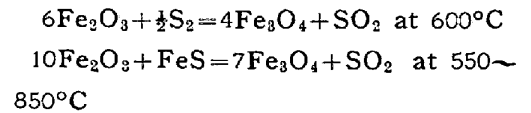
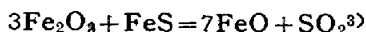


Fig. 3. Pyrite cinder+FeS<sub>2</sub>

FeS<sub>2</sub> 即ち S が増すにつれて μ は減少し 500°C 以上になると急に μ 減少は FeS<sub>2</sub>=FeS+S の反応による S の焼結によるものと考えられるが然し反応温度は研究者によつて異なる。

大体 570~680°C<sup>1)</sup> であり緩漫に行われるから 700°C まで影響している。700°C 以上になると FeS+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の固溶体を作るため void を生ずるので μ はましている。

特に FeS<sub>2</sub> の多い場合 (10, 20%) は次の反応により μ に悪影響をおよぼしている。



VII-3 Pr-c+FeS<sub>2</sub> 測定結果(Fig. 4)

Pr-c のみは 850°C まで μ は次第に減少していることは何等反応せず熱膨脹による void 減少によるものと思う。

FeS<sub>2</sub>, 5, 10% を加えたとき 700°C まで何等変化せず、それ以上となると FeS が溶け始め曲線傾向が変化しているのは滓粒の周囲に薄層附着して通過抵抗を減少したためと思う。丁度鑄物砂の水分 (7%) の適性による μ 最大点を表わす現象に等しい。然し FeS<sub>2</sub> 20% のときは FeS<sub>2</sub>=FeS+S の反応を容易ならしめ、遊離 S のため μ は急にましている

が S の溶融点以上では前二者と同様の性質を表わす。

一般的に Py-c より Pr-c の方が μ が小である理由は示性分析 (Table 1) 中の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の影響のためである。即ち FeS+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>=11FeO+SO<sub>2</sub> の反応は 1300~1350°C<sup>4)</sup> であり、本試験温度範囲内では起り得ぬ。

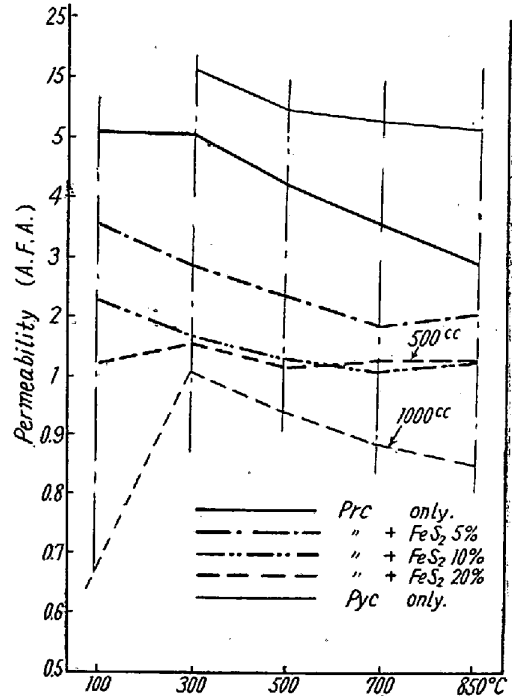


Fig. 4. Pyrrhotite cinder+FeS<sub>2</sub>

VII-4 Fayallite+FeS<sub>2</sub> (Fig. 5)

F のみの場合で 700°C で mn μ になっていることは説明困難であるが将来熱天秤にて明らかにしたい。なお日立安来工場の結果も同様の事実が表われている<sup>5)</sup>。

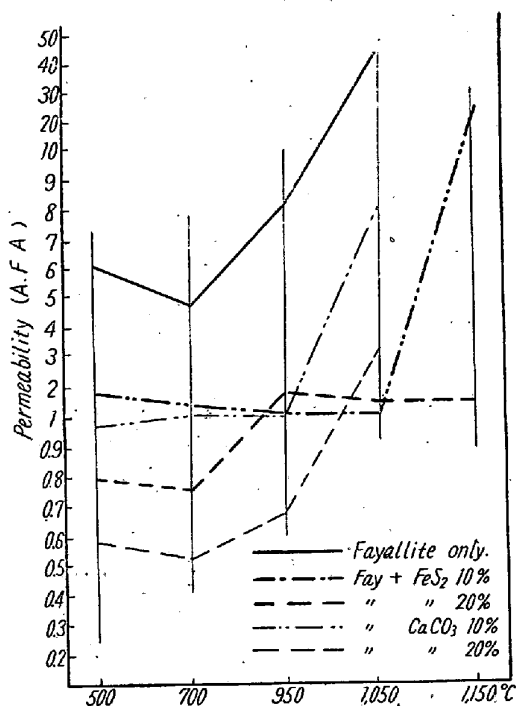


Fig. 5. Fayallite.

更に参考のため  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  を混合したものの  $\mu$  を示しておいた。

\*  $\text{FeS}_2$  のないときは  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeO}$  とが反応して  $\mu$  を改善するように作用し,  $\text{FeS}_2$  20% のときは  $\text{FeS}$  が多いため, 1,050°C で粘着物を多く生じ passage を塞いだためと思う。

$\text{FeS} + \text{FeO}$ ,  $\text{FeS} + (\text{FeO})_2 \text{SiO}_2$  の平衡図を示すと (Fig. 7, 8)

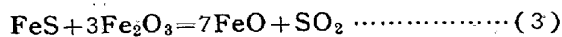
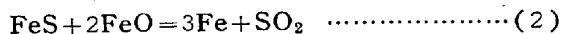
\*\*  $\text{CaCO}_3$  10% 加えた場合, 950°C より  $\mu$  がましているのは  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  のためと考える。勿論 Stamping の影響のため理論分解温度より幾分ずれている。 $\text{CaCO}_3$  比重: 2.71,  $\text{CaO}$  比重 = 3.2~3.40

### VIII. 高温反応変化

高温通気度測定に用いた試料の主成分は,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{SiO}_2$  であり, 両滓にはこれらの配合率の相違するだけである。これらの反応をあげると,



この分解温度は 570~580°C group, 670~680°C group の研究者群に分れているが反応は緩慢反応である。



両反応で高酸化の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の方が解離圧力が高いから

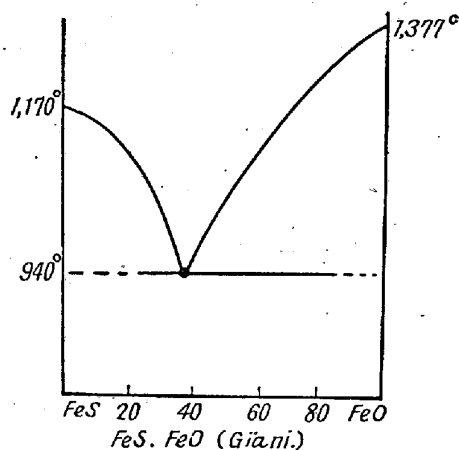


Fig. 7.

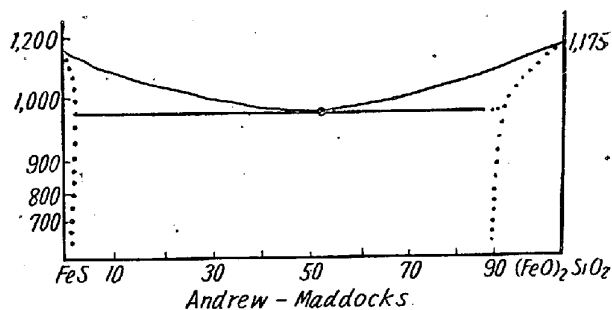
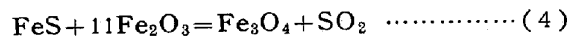
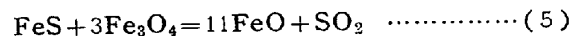


Fig. 8.

(2) は (3) に比して無視できるほど僅かである。



この反応は 550~850°C で完了するが  $\text{FeS}_2$  が多いと<sup>6)</sup>



これは 1100°C で開始し 1,300~1,350°C で完了し, このとき M.Fe の一部分生成がある。

さて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の多い Py-c は  $\mu$  がよくなっているのは (3) の反応のためである。

反対に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の多い Pr-c は  $\text{FeS}$  との反応がより高温である (1100°C) ため, 本試験では  $\mu$  に大して変動を表さない。

最後の fayallite の場合は Fig. 6, 7 に示した如く共晶点が案外低いために  $\mu$  に大きな影響を与えている。

### IX. 両滓の還元率の比較

現在のところ cinders は脱銅法完了していないことが難点であるが将来 floatation によつて完全分離されると思う。然し分離を完全にするには更に微細粉にする必要があるので製鉄材料とするには低温還元により電気炉投入前に高品位に処理する方法を考案することが肝要である。

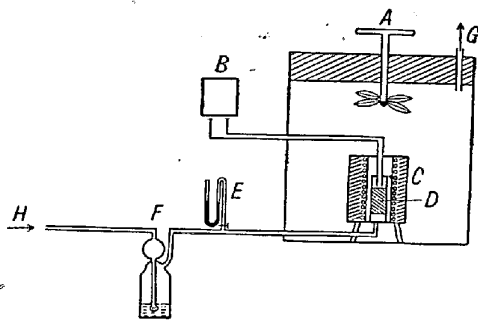
滓中の残留が多いと軟化，低熔融による面倒を生ずるので 850~800°C に長く加熱して脱硫するを得策とする。

この理由のため低温還元調査を行つた。還元剤としてはピッチコークス，CO を使用した。

IX-1 還元装置及操作

(a) 固体炭素還元装置 (Fig. 9)

これは低温乾燥炉 (max 200°C) (C) の中へ，ニクロム的高温炉 (D) を入れて，C 炉中へ producer gas を H のパイプによつて送り込み，圧力計 (E)，水分吸収器 (F) によつて一定量の酸化防止ガスを送り込んだ。また攪拌器 (A) にて C 炉中のガスを一様分布せしめ排気管 (G) より使用済みの排気を放出した。



- A: Fan agitator
- B: Pyrometer & temp. regulator
- C: Inner furnace (850°C and under)
- D: Sample container
- E: Pressure gauge
- F: Soda solution
- G: Gas exhauster
- H: Gas inlet for use of atm. controlling

Fig. 9. Arrangement of solid carbon reducing apparatus.

試料：5g，水分 10%，ピッチコークス粉 3g を入念に混合して試片容器に stamping (A.F.A) し，100°C で 12hrs 乾燥した。まず C 炉を密閉して producer gas を送り込み (100°C/mn) 所要温度に D 炉がなると手早く C 炉を開き試片を D 炉中に入れて扉を完全に閉じる。

還元時間を 2h として，還元完了すると電源を切り D 炉が 100°C になるまでガスを通じて酸化防止を行つた。常温になると試料を取出して分析材料とした。

(b) 瓦斯還元装置 (Fig. 2)

CO は蟻酸と濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に発生せしめ，苛性ソーダ，CaCl<sub>2</sub> Conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に CO<sub>2</sub>，水分を除去した。

CO を一定圧力にするためにレベラー (κ) を用いた (10mm H<sub>2</sub>O) 試片容器に磁製パイプ (5mmφ) をブラックにさし込み，高温接着剤で漏洩防止した。

- CO 通過量.....3,000cc
- 温度調節.....スライダック
- ガス送入速度.....100cc/mn

IX-2 還元結果

- (a) 分析方法は JES によつた。
- (b) 分析結果 (Table 2, 3)

X. 還元率の計算 (Fig. 10)

還元生成物の分析結果は Table 2, 3 に示す。

勿論固体炭素還元では還元剤のピッチコークスが残留しているので原滓中の全鉄より著しい低い全鉄を示している。また CO 還元の場合も還元操作するとき deposit carbon を生じているので前者ほど全鉄には相違はないが幾分還元生成物の方が低い値を示している。この deposit carbon の発生量は 500~600°C のとき案外多量である。(炭素を差引いた)

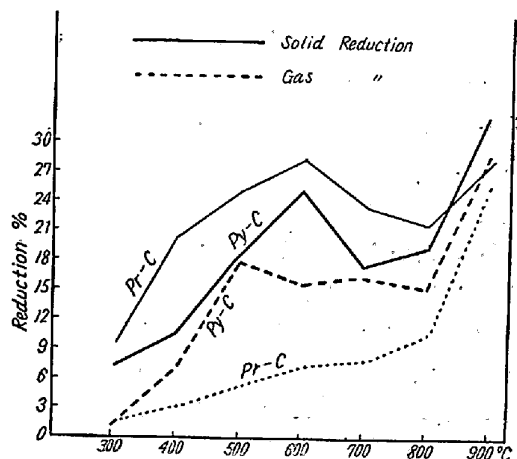


Fig. 10. Relationship between degree of reduction and temperature.

還元率の計算式は次のものによつたり。

$$R_1 = \frac{e'c' \cdot 0.259}{d'} \times 100 - \frac{e+c \cdot 0.259}{d} \times 100 \dots (6)$$

- e'.....還元後の金属鉄%
- c'..... " FeO %
- d'..... " Total Fe %
- e.....還元前の金属鉄%
- c..... " の FeO %
- d..... " の Total Fe %

$$\therefore 0.259 = \frac{Fe}{FeO} \times \frac{1}{2} \text{ (分子量比の } \frac{1}{2} \text{)}$$

XI. 両滓に対する考察

この項で還元結果に対して考察すると，

Table 5.

Mines	Reducing temp.	CO gas		Deposit C.	Reduction %
		Vol.	Flow speed		
Kamaishi (10g)	500°C	9	100cc/mn	0.20%	2.12%
" (" )	700	9	"	0.17	16.48
Kainanto (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	500	18	"	18.20	45.04
"	600	21	"	19.14	53.74
"	700	25.2	"	7.98	53.42
"	750	27	"	11.40	72.75
"	1,000	36.6	"	9.00	89.56

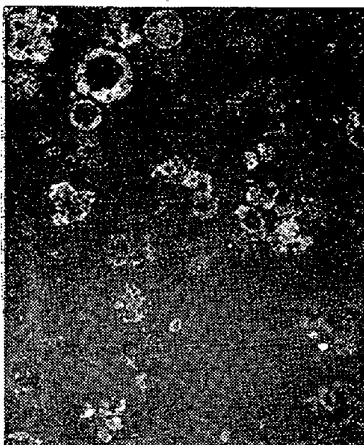
(A) 固体炭素の還元の場合

ヘマタイトはマグネタイトより還元しやすい, また揮発分の多いものは少ないものより還元力が高い, 例えば褐炭, 木炭, 半成コークス, 樹脂炭, コークスの順序に還元力は減少してくる<sup>9)</sup>.

コークスによる還元を述べると<sup>10)</sup>

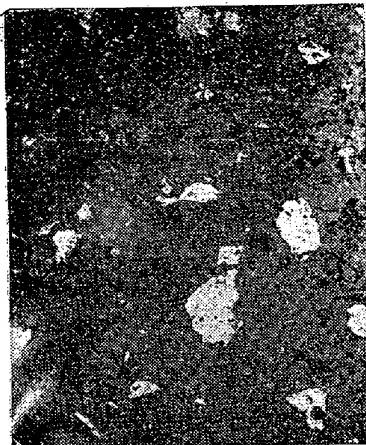
ヘマタイトは約 400~500°C で還元能力を有している (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeO), (FeO—Fe) が 800~900°C にならないと FeO—Fe の還元は著しくない, そうして 800~900°C で最高となる.

Pyrite cinder. pitch coke (2hrs) 900°C



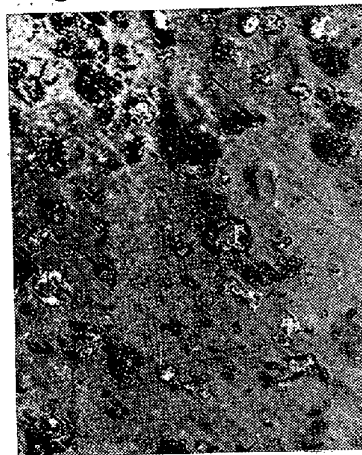
×80(1/2)

Pyrrhotite cinder. pitch coke (2hrs) 900°C



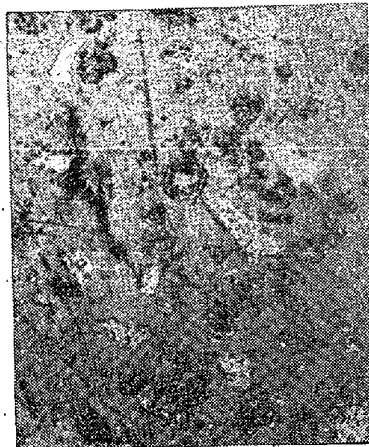
×80(1/2)

Pyrite cinder. CO gas (3,000cc) 900°C



×80(1/2)

Pyrrhotite cinder. CO gas (3,000cc) 900°C



×80(1/2)

Mesh size 100~140

Mesh size 100~140

マグネタイトはコークス中の吸着“ガス”で却つて酸化され 800~900°C で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—FeO が多く表われ 900~1,000°C で最高となる.

然し硫酸滓は還元試験前に 0.3~0.5% Fe を含んでいる. これが試験中に表われ恰も金属還元鉄が発生したかの如き有様を示す.

(B) 瓦斯の還元

瓦斯流の容積大小, 鉱質, 酸化度により著しく還元率は相違する.

酸化度の大きい Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, limonite は 300~600°C の低還元温度で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—FeO の反応がすすみかつ金属還元鉄生成の傾向を示す (千分の 1 単位)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は 400~500°C で還元を開始する.

結局低温還元で 700°C~1,100°C の間では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に比して還元が容易である.

田独の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 500°C で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に完全変化している. (Ⅱ報にて porosity, 表面積などより論及する)

deposit carbon の発生<sup>11)</sup>は同一条件にて CO gas flowing すると

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... deposit carbon = 18~10%  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>... " " = 0~2%

実際鉱石による deposit carbon の発生を示すと<sup>21)</sup> CO ガス還元はある

Photo. 1. Microstructure of reduced products.

限度まで速やかに還元するがそれ以上になると、Reduction を行わず  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  の解離反応のみを進行するものである。

さて CO gas の Flowing speed が大いに関係するが本研究では、100cc/mn の速度で 30mn 行つた結果を analysis して還元率を計算したものである。

還元結果: Initial metallic Fe は Pr-C 中に多くあり 0.5% Fe 内外であり Py-C では 0.2~0.3% Fe の程度である。

両滓の Reduction において Solid carbon reduction では Fig. 8 に示す如く  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の多い Pyrrhotite cinder の方が成績よく、低級酸化物 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) をより多く含有しているために酸素除去量が少なくてすむからである。

CO gas reduction では酸化度の高い Py-C は酸化度の低い Pr-C より還元効果が大である。(Ⅱ報にて論及する) これは内質の状態によるもので表面積および繊維状 Hematite その他が重大なる項目となるが Deposit carbon の発生が還元進行を左右することは論を俟たないから将来表面積の大小、Flowing speed の速遅などによる Deposit carbon の発生量と併せ研究し、この疑問点を明確に論及したい。

参考のため還元生成物の顕微鏡写真を添入しておく。なお写真は住友金属鉱山選鉱場の津乗技師の協力によるものであるから紙面を借りて感謝の意を表します。(つづく) (昭和 30 年 5 月寄稿)

#### 文 献

- 1) } Reuleaux: Met Erz 24 (1927) 102
- } 嘉村平八: Chem. Met. Eng. 24 (1921) 437
- 2) Hütting. u. Luremann: Z. Angew chem. 39 (1926) 759
- 3) I. Heike: St u. Ei. 33 (1913) 813
- 4) 水曜会誌: 11 (昭 17 年) 229
- 5) 鉄と鋼: 39 (昭 28 年) 299
- 6) Diepschlog & Horn: Arch. Eisenhüttenwes 4 (1930/31) 375
- 7) 佐々木茂式: 鉄と鋼, 10 (昭27) 83
- 8) Mellor: 14 (Fe part) 775
- 9) J. Klarding: St u. Ei. 58 (1938) 1, 143
- 10) 佐々木茂式: 鉄と鋼, 11 (昭28) 1, 221
- 11) Bone Reeve & Saunder: J. Inst. iron and steel advance copy No. IV (1930) 1~48.
- 12) 佐々木茂式: 鉄と鋼, 11 (昭28) 1221

## 高 炉 作 業 の 改 善 に 就 いて\*

堺 千 代 次\*\*\*

### ON IMPROVEMENTS OF THE BLAST FURNACE PRACTICE

Chiyoji Sakai

#### Synopsis:

No. 2 blast furnace in Kokura Steel Works which started in January 1951, is now producing the low copper, low sulphur pig iron to be used for steel plants.

Recently, in order to increase the output, to decrease coke ratio and to improve the pig quality, improvements in the blast furnace practice was thoroughly performed as follows:

- 1) Preparation and controlled use of raw materials was more improved.
- 2) Sinter production was increased more and sinter qualities were more improved.
- 3) In the furnace operation, the slack-wind-blowing was practiced and the blast pressure was controlled and charging method was found out the best.
- 4) Tuyeres were changed from the circular type to the elliptic type.

As results of this improved operation, especially the output increased to over 400t/day, and the coke ratio decreased below 0.70Q, during the period from December 1953 to April 1954.

This improvement presumably depends mainly on the better sizing of raw materials as well as on the furnace operation matched for it.

\* 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて発表 \*\* 住友金属工業 K. K. 小倉製鉄所