

ず変動があり、これがそのまま焼結進行状態に影響を与えるもので、風箱の温度はこれに応じて変化する。よつてこの変化を次の如く分類し、その時々に応じた焼結機速度に調節せしめんとするものである。

この分類は実作業面にて起つた実例を基にしたもののできるかぎり簡単にしたもので、この他より複雑なる例および、考え得る他のケースはあるがこれを除外した。

上記の分類に従い2ヶ月間の記録をチェックし、確実に各項にあてはまるものの回数を「チェック数」とし、中風箱温度によらず他の方法にて何等かの判断のもとに処置を下した回数を「処置数」、焼結状態の変化に気付かずそのまま放置したものを「未処置数」とし、処置数中その処置が適正であつたものを「良好なる処置」、適当ならざるものを「不可なる処置」として表示すれば、Table 1 の如し。

Table 1.

| | A1 | A2 | A3 | C1 | C2 | C3 | D1 |
|----------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Number checked | 24 | 10 | 14 | 2 | 46 | 4 | 2 |
| Number acted | 12 | 6 | 6 | 2 | 16 | 0 | 0 |
| Number unacted | 12 | 4 | 8 | 0 | 30 | 4 | 2 |
| Good acts | 6 | 2 | 2 | 2 | 8 | 0 | 0 |
| Bad acts | 6 | 4 | 4 | 0 | 8 | 0 | 0 |

上表より実作業にては (C2) (A1) (A3) (A2) が起り易く、(B)の項は表れなかつたがこれは何れも焼結状態が良くなるか、または余り大きな変動が無いのでチェック対象とならなかつた。本方法を用いない場合即ち排鉄時の断面と負圧のみにより焼結状態を判断して行く時は未処置数がチェック数に対して 58.8% の多きになり、また処置数中でも不可なる処置を取つたのが 52.5% となつた。

また次にこの風箱温度記録と生産性との間の関係を調べた所

(1) 理想的温度状態の場合

(2) 10, 12風箱温度が理想状態より離れて互に接近した場合、および共に上昇または降下する時、

(3) (B3) の前半の如く 10, 12 風箱温度が逆になるか、(D1) (D2) の如く互に混入した場合と大きく分類して 1; 2, 3 に合致する時の生産量/時間を調べた所 (1)=41t/h, (2)=38t/h, (3)=35t/h と明らかに有意差が認められた。

以上にて焼結機風箱の温度を測定しその変化より焼結進行状態を判断し、これに適正なるパレット速度の調節を行う事により、より良き焼結鉄の生産性を高めることができる裏付が得られた。

III. 結 論

以上の如く風箱温度変化より焼結状態を知ることができこれにて現在の焼結操業に幾多の改良が加えられ、作業が安定し、生産が向上するのでこの作業標準化を行つた所多大の成績をおさめることができた。

然し本法はあくまで既に起つた変化を知る一方法にすぎず焼結状態の変化を未然に知るには到らない。より早い処置は未然に知ることにより今後さらに詳細なる解析を加え状態化を未然防止し得る様努力すると共に現在パレット速度の調節を人為的に行つてゐるが、これを風箱温度変化と関連せしめ自動調節装置に切換えるべく研究を行つてゐる。

(15) 焙焼に依る褐鉄鉱の脱砒に関する研究

(Dearsenization of Limonite by Roasting)

Susumu Sato

富士製鉄室蘭製鉄所

工 久田清明・理 池野輝夫・工〇佐藤 進

I. 緒 言

北海道に産する褐鉄鉱は、皆多少の砒素を含有しているが、砒素は高炉以後の製錬過程においては、脱砒する事は不可能なので高炉装入以前の鉄石予備処理において脱砒を行つてゐる。従来予備処理における脱砒の研究は種々行われているが、いずれも断片的であり、また鉄鉱の品質に対する要求は、年と共に厳格になるが、一方これに反して国内鉄石の品質は一般に低下する傾向にある。そこで褐鉄鉱を脱砒する為の条件を組織的に調べ、鉄石予備処理における脱砒を一層効果的に行う事を目的とした。まず第一段階として、焙焼による脱砒について

研究を行う事とし、焙焼雰囲気、焙焼温度、焙焼時間、砒石粒度等について検討した。

II. 褐鉄砒中の砒素の存在形態

褐鉄砒中の砒素の存在形態については、山根氏¹⁾、宗宮氏²⁾、鶴野氏³⁾、湊氏⁴⁾、W. Ruff⁵⁾、W. Lyuken⁶⁾、J. Klärting⁷⁾ の諸氏に依り研究が行われ湊氏⁴⁾は、北海道喜茂別砒山の含砒褐鉄砒(平均 As 3%)を研究し Scolodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) という砒酸塩砒物として存在すると記している。一般の As の含有率の低い褐鉄砒には砒酸塩砒物は顕微鏡的にも認められないが、従来いわれている様に砒酸根が単に吸着されているのではなく、鉄と化合して砒酸塩として存在する様に思われる。

III. Scolodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の熱分析

天然の Scolodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 試料中 As = 18.7% の空気中における $0^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ の熱分析結果を Fig. 1 に示す。加熱後の試料中の As は 16.8% であり、Fig. 1 より次の事を知る事ができる。

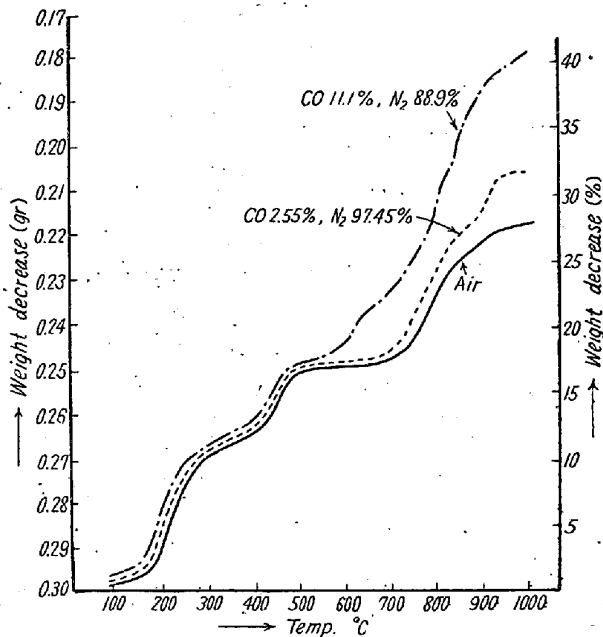


Fig. 1. Thermal analysis of scolodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

(a) Scolodite の結晶水は、 $200^\circ \sim 300^\circ$ 、 $400 \sim 500^\circ$ の 2 段に脱水する。

(b) Scolodite が分解し As_2O_3 を揮発し始めるのは、 660°C に始まり 800°C 近傍まで急激でそれ以上の温度では脱砒速度は鈍る。

次に弱還元雰囲気においては Scolodite の脱砒が如何になるか検討した。 N_2 ガス中 $\text{CO} 2.55\%$ を混入し

た雰囲気中で上記と同一試料を $0^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱した場合の曲線を Fig. 1 中の点線で示す。この場合は、空気中における場合に比較して 660°C 以上における脱砒が増大し約 4% 脱砒率が向上する。次に同様に $\text{CO} 11.1\%$ 混合気流中で実験した場合を破線で示すが、この場合 As_2O_3 の揮発は 420°C で始まり、非常に良好な脱砒を示し殆んど 100% 近い脱砒率を示す。

IV. 焙焼に於ける各種雰囲気、焙焼時間の脱砒に及ぼす影響

従来焙焼による脱砒の方法として、次の通りの方法が考えられている。

- (a) 酸化雰囲気中で行う脱砒
- (b) 還元雰囲気中で行う脱砒
- (c) 還元後酸化して行う脱砒
- (d) 還元と酸化を同時併用で行う脱砒

(a) は既に III において示した如く空気中では良好な脱砒は望めない。

(c) は W. Ruff⁵⁾ が FeAsO_4 を CO 気流中で焙焼した所、大部分は FeAs となり As は残留し、これを CO_2 気流中で酸化焙焼して揮発させ得たと報じ $\text{CO}-\text{CO}_2$ 二段処理の必要性を指摘した。

(d) については W. Ruff⁵⁾ の二段処理は経費が掛ると考えられ、これを簡易化して $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスで含砒砒石を焙焼する事が行われた。

以上述べた (c), (d) は FeAs_4 の大部分を FeAs 迄還元し再び酸化して As_2O_3 を揮発せしめるのであるが、III の熱分析結果からも明白な様に CO を含む弱還元雰囲気において FeAsO_4 を比較的不安定な FeAsO_3 に還元する事により FeAsO_3 は分解して As_2O_3 を揮発せしめるのが最も効果的ではないかと推定される。この様に脱砒に対しては CO , CO_2 , O_2 の存在が影響するので、 $\text{CO}-\text{CO}_2$, N_2-CO_2 , $\text{N}_2-\text{CO}_2-\text{O}_2$, N_2-CO , $\text{N}_2-\text{CO}-\text{CO}_2$ の各種雰囲気中における脱砒の検討を行つた。

(1) $\text{CO}-\text{CO}_2$ 雰囲気中における脱砒

一般に含砒褐鉄砒の脱砒は $\text{CO}-\text{CO}_2$ 雰囲気における焙焼がよいといわれているので、まず $\text{CO}-\text{CO}_2$ 雰囲気中で焙焼を行つた。

試料は、脱砒の挙動を明らかにする為に、特に As 含有量の高い砒石を使用した。実験結果を Fig. 2 (a) に示す。Fig. 2 における立体図の表面は、脱砒率を示す。一般に試料 C は試料 E に比較して脱砒率は良好であるが低温、低 $\text{CO}\%$ 程脱砒率の差は顕著である。然して温度 $\text{CO}\%$ 共に高くなれば脱砒率は向上する。試料 C に

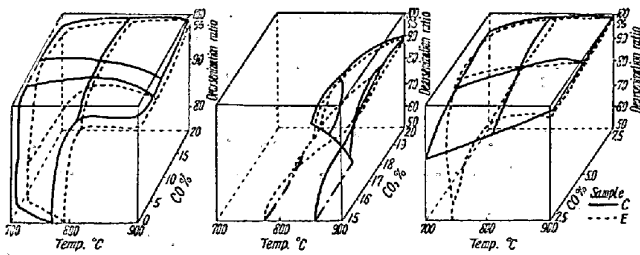


Fig. 2. (a) Fig. 2. (b) Fig. 2. (c)
 Fig. 2.(a) The relation of dearsenization ratio, temperature and CO% in CO-CO₂ atmosphere.
 Fig. 2(b) The Relation of dearsenization ratio, temperature and CO₂% in N₂-CO₂ atmosphere.
 Fig. 2.(c) The relation of dearsenization, temperature and CO% in N₂-CO atmosphere.

については温度 800°C, CO 5% 以上では脱砒率 98% 以上を得, 試料 E についても 97% 以上の脱砒率を得る事ができる. この様にして CO-CO₂ 雰囲気において温度 800°C, CO 5% 以上で高脱砒率を得る事ができ, 特に CO の存在は有効であると考えられる.

(2) N₂-CO₂ 雰囲気における脱砒

(1) において良好な脱砒率を示したのは CO-CO₂ 中の CO の影響と考えられるが褐鉄鉱の脱砒に対して, CO₂ も有効である.³⁾ ともいわれているので念のため, CO₂ の脱砒におよぼす影響を検討した. なお CO₂ 混合割合としては, キルン等の完全燃焼ガス中の CO₂ 含有率に近い 15, 18, 20% を採用した.

(b) その他の条件は (1) に同じ

実験結果を Fig. 2 に示す. この図より明白な様に試料 C, E 共 700°, 800°C における脱砒は悪く, 温度 900°C においてのみ 90% 程度脱砒する. この事は CO₂ 脱砒に対して有効ではなく, N₂-CO₂ 雰囲気中における脱砒は FeAsO₄ の単なる熱分解による脱砒であろうと思われる.

(3) N₂-CO₂-O₂ 雰囲気における脱砒

(2) において N₂-CO₂ 雰囲気における脱砒の検討を行つたが, 更に O₂ の脱砒におよぼす影響を検討するため N₂-CO₂-O₂ 雰囲気中の焙焼を行つた.

本実験においては O₂% の差が少であつたため, O₂ の影響は明瞭ではないが, 大体の傾向として, 試料 C, E 共 700°~800°C においては脱砒率は悪く, 900°C において脱砒率 80% 程度に達し, (2) における脱砒率より 10% 程度低い値を示し, O₂ の存在は脱砒に対し有害であると考えられる.

(4) N₂-CO 雰囲気における脱砒

既に述べた如く CO₂-CO 雰囲気のかわりに N₂-CO の弱還元雰囲気でも脱砒に対し有効であると考えるので次にこの検討を行つた.

実験結果を Fig. 2 (c) に示す. この図より明白な様に, CO-CO₂ 雰囲気中におけるのと実験結果は, ほぼ一致し, 105% 以上温度 800°C 以上では試料 C は 97% 以上の良好な脱砒率を得た. この事より褐鉄鉱の脱砒に対しては, CO₂ を必要とせず粒度 100 メッシュの試料ならば CO 5% を含有する N₂-CO 弱還元雰囲気中で焙焼すれば良好な脱砒率を得る事ができる.

(5) N₂-CO-CO₂ 雰囲気における脱砒

(1)~(4) により含砒褐鉄鉱の脱砒に有効な雰囲気, 温度が明らかになつたが, 工業的見地より考え CO を少量含む不完全燃焼ガス雰囲気における脱砒を念のため検討したが CO=5, CO₂=15%, N₂=80% 程度の不完全燃焼ガス中 800°C, 2 時間焙焼する事により約 97% 程度の脱砒を望む事ができる.

V. 焙焼に於ける鉱石粒度の焙焼時間, 脱砒率に及ぼす影響及び磁化率に就いて

今迄述べた実験により含砒褐鉄鉱から脱砒する条件を求める事ができたが以上の実験は 100 メッシュの試料について行つたが, 工業的に行う場合には, 鉱石の粒度が問題になる. そこで実験室において可能な限り大なる鉱石粒度を用いて, 粒度の脱砒率におよぼす影響を検討した.

Fig. 3. (a) (図省略会場で掲示) に実験結果を示す. 鉱石粒度 10mm, 17mm 両者の差は余り大ではなく, 焙焼時間 1 時間以上ならば 97% 以上の高脱砒率を得る事ができる. これは褐鉄鉱は, 脱水後非常に多孔質であるからであろうと思われる.

また試料の FeO/T.Fe を Fig. 3 (b) (図省略会場で掲示) に示す. この図より明白な様に焙焼により相当磁化されており, (天然磁鉄鉱 FeO/T.Fe=42.8) 磁性を有している. この焙焼鉱は, 焙焼後空気中にて放冷したものであり, 再酸化した事を考えれば, 実際の焙焼鉱の FeO/.Fe は更に高いものと考えられる. この事より褐鉄鉱中に含有する FeAsO₄ を FeAsO₃ に還元し更に As₂O₃ として脱砒する為には, 鉱石を磁鉄鉱の FeO/T.Fe の値の近傍まで還元する事が必要であると考えられる.

VI. 結 言

褐鉄鉱を焙焼により脱砒する条件を求めた結果次の結論を得た。

- (1) 焙焼を行う際の雰囲気としては、脱砒に対して
 - (a) CO は有効であり、普通 CO 10% 程度で充分である。
 - (b) CO₂ は有効ではない。
 - (c) O₂ は有害である。
 従つて焙焼の際の雰囲気としては、弱還元雰囲気である事を要する。
- (2) N₂-CO 雰囲気中で CO 5~10% 含有する弱還元雰囲気中で鉱石粒度 100 メッシュ、800~900°C、2 時間の焙焼において、脱砒率 97~98% を得る事ができる。
- (3) CO 10% を含有する弱還元雰囲気中 900°C における焙焼においては、鉱石粒度 17mm 程度迄ならば粒度は脱砒率に殆んど影響せず、また焙焼時間は 1 h で充分であり、脱砒率 97% を得る事ができる。
- (4) 褐鉄鉱を脱砒するためには、褐鉄鉱を磁鉄鉱の有する FeO/T.Fe の値近傍迄還元する事が必要である。

文 献

- 1) 山根新次: 本邦利用鉄鉱石の砒素含有現況の研究
- 2) 宗宮尙行: 北海道鉄鉱石の脱砒及焼結鉄製造法の改良に関する研究 (1945)
- 3) 鶴野達二: 鉄と鋼, **34** No. 10 1. (1948)
- 4) 湊 秀雄: 褐鉄鉱々床にともなうカリ, 及砒素 (1953)
- 5) W. Ruff: Stahl u. Eisen **52** 1193 (1932)
- 6) W. Luyken: Arch. Eisenhüttenw. **12** 476 (1938~1939)
- 7) J. Klärting: Arch. Eisenhüttenw. **14** 473 (1941)

(16) 還元状況に依る高炉操業の検討 (Studies on the Controlling Factors for the Blast Furnace Operation for Various Reducing Behaviors in the Furnace)

Shigeo Kamatani, et alii.

尼崎製鉄株式会社

金丸陸章・永田鋭一・〇鎌谷重雄

I. 結 言

高炉操業に関してなお経験的技術に依存する範囲が広く、これについて製鉄作業の計測化と相俟ち操業合理化について二、三の検討を行い次に報告する。

II. 還元状況及び風量の銑鉄生産量に及ぼす関係式の決定並びに測定要領

高炉々頂瓦斯成分より炉内還元反応状況並びに風量と銑鉄生産量の関係式について考察し次の関係式を求めらる。

(1) 炉内還元状況を表わす k_1, k_2 の決定式について
 k_1 : 羽口前燃焼 C 量とソリューションロス反応を行う C 量の比

k_2 : 間接還元による被還元 O₂ 量と全被還元 O₂ 量の比

$$k_1 = \frac{0.42}{0.79/(N_2) \cdot [1 - (H_2) - (CH_4)] - 1.21}$$

$$k_2 = \frac{(CO_2)}{2(CO_2) + (CO) - 0.5316(N_2)}$$

但し (CO), (CO₂), (N₂), (H₂) は炉頂瓦斯成分より石灰石分解による CO₂ ガス発生量について補正した高炉ガス成分とする。

(2) 還元状況による風量と銑鉄生産量の関係式について

還元状況を k_1, k_2 とする時、風量に対する銑鉄生産量を被還元酸素量にて表わすと

$$G = \frac{0.3}{k_1(1-k_2)} \cdot Q$$

G: 炉内において還元される全 O₂ 量 (kg)

Q: 風量 (Nm³)

被還元 O₂ 量について装入物中の鉄酸化物以外に銑鉄中に還元される添加成分酸化物の O₂ 量も包含する。また風量は湿分々圧補正を行つた空気量とする。以上により尼鉄 400t/day 高炉において昭和 28 年 12 月より 29 年 3 月まで 1 日 1 回また 30 年 1 月 10 日より 2 月末までの製鋼用銑鉄吹製時において 2h 毎に風量、風圧、熱風温度、炉腹温度、炉頂温度を測定すると共に瓦斯分析試料を採取して 1 日の平均を求める風量は計器指示風量について圧力、湿度、補正を行い瓦斯分析は Hempel 法による。

III. 測定結果及び考察に就て

第二次測定期間中炉況は高熱、低風量の比較的不安定な状態にあり従つて骸炭比は高く、出銑能率も幾分低下していた。鉄鉱石使用割合は大約焼結鉄 50% 赤鉄鉱 35% その他磁鉄鉱質の装入である。期間中操業データ平均を Table 1 に示す。

表中の理論燃焼温度は熱風温度による大気湿分の燃焼温度におよぼす影響を検討した理論値を示す。測定結果