

論 文

褐鉄鉱含有砒素の脱砒機構および脱砒促進添加物*

(予備処理による褐鉄鉱含有砒素の脱砒に関する基礎的研究—II)

佐 藤 進**

Mechanism of the Removal of Arsenic in Limonite and
Accelerating Material for Arsenic Removal.

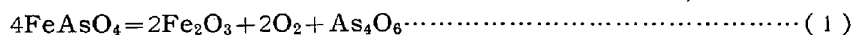
(Fundamental study on the removal of arsenic in limonite
during ore-benefication process—II)

Susumu Sato

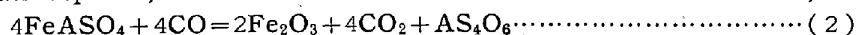
Synopsis:

Some consideration on the mechanism of removal of arsenic in limonite was made. Based on this mechanism some accelerating materials for arsenic removal were chosen and following results were obtained.

(1) The mechanism of arsenic in limonite was as follows,



This reaction was accelerated from right to left according to temperature rising. When CO existed in atmosphere, the reaction of arsenic removal was as follows,



The reaction rate of equation (2) was faster than equation (1). From upper two equations, the hindering effect of O₂ and CO₂ on the arsenic removal reaction was understood.

(2) The effect of accelerating materials for arsenic removal in limonite was tested in a laboratory.

In this case, coke, coal, pyrite, FeCO₃ and FeCl₂ were chosen as accelerating material in consideration of arsenic-removal mechanism.

The results were as follows.

- a) Coke and coal were effective for accelerating arsenic removal and coke was more effective than coal.
- b) Pyrite was also effective for accelerating arsenic-removal in some cases.
- c) FeCO₃, MnCO₃ and FeCl₂ were not effective for arsenic removal.

I. 緒 言

第1報¹⁾において述べた褐鉄鉱含有砒素の脱砒実験の結果から、従来不明であつた褐鉄鉱中に含有されている砒素の脱砒機構を知ることができた。そこで、本報告では、褐鉄鉱中の砒素の脱砒機構に関して、若干の考察を試み、つぎにこの脱砒機構を基として、理論的考察から脱砒促進添加物質としての必要条件を考察し、脱砒促進添加物質として二、三の物質を採り上げ実験を行ない、脱砒促進効果を検討した。

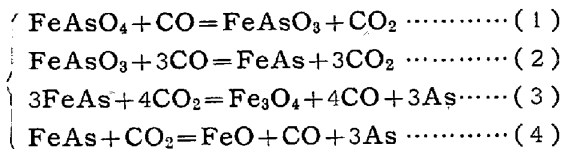
II. 褐鉄鉱含有砒素の脱砒機構

第1報において述べたように、北海道産褐鉄鉱中に含有されている砒素は、scorodite (FeAsO₄·2H₂O)の形で存在している。しかして、この砒素の脱砒におよぼす各種ガスの影響を検討した所、中性雰囲気であるN₂中において、脱砒反応は、かなりの程度熱分解反応によ

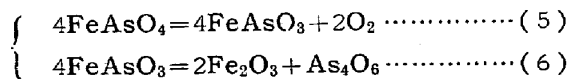
* 昭和30年10月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄株式会社、室蘭製鉄所研究所

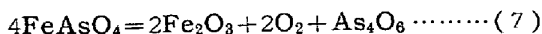
つて進行することがわかり、また、 N_2 に 5~10% 程度の少量の CO を混合することにより、脱砒反応は、促進され、さらにまた脱砒に対して CO_2 は有効な働きをしないことが判明した。また、実際の実験において観察された事実は、脱砒生成物として、炉から排出される砒素化合物は、中性雰囲気の場合は、全量亜砒酸、弱還元雰囲気の場合にも、大部分亜砒酸であつた。このような点より考えると、W. Ruff²⁾は、褐鉄鉱中含有砒素は次式 (1)~(4) にしたがひ、鉱石中に含有されている $FeAsO_4$ を CO により一旦 $FeAsO_3$ に、さらに $FeAs$ に還元した後、つぎにこの $FeAs$ を CO_2 により酸化し、砒素を金属砒素として脱砒せしめてのみ脱砒できるといつているが、実際には、このような脱砒機構により脱砒するのではないことがわかる。



一方、E. Houdremont³⁾ および宗宮氏⁴⁾ は、褐鉄鉱中の砒素は、中性雰囲気中で、次式 (5)~(7) にしたがひ脱砒するものと推定したが、第 1 報の実験結果によると、この脱砒機構が正しいと考えられ、すなわち、鉱石中の $FeAsO_4$ は、一旦 $FeAsO_3$ に変化し、 $FeAsO_3$ は、不安定で直接分解し、亜砒酸を出して脱砒するものと考えられる。

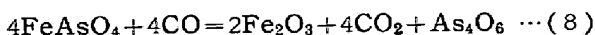


(5), (6) 式より、次式を得る。



すなわち、(7) 式が褐鉄鉱中の砒素の脱砒の基本式と考えられる。この式の吸熱量は、正確な値は測定されていないが、富永氏⁵⁾の近似計算によると 68,000cal/mol である。

また、雰囲気中に、 CO が存在する場合には、つぎの (8) 式に示す反応が起り、この式は、(7) 式に示した $FeAsO_4$ の単なる熱分解に比較して、反応速度が大きいゆえ、第 1 報の実験結果のように、 CO は脱砒反応に有効に働くものと考えられる。



次にまた、同じく第 1 報の実験結果において、 O_2 および CO_2 は、脱砒反応を阻害する作用を有していることが判明したが、これらは、それぞれ (7) 式および (8) 式において、反応を右辺から左辺に進めるような作用を有していることがわかり、脱砒反応を阻害することは、

容易にうなずける所である。

また、富永氏の近似計算値を用い、(7) 式より Nernst の近似式により平衡恒数を求めると (9) 式となり、温度上昇とともに平衡時における脱砒反応の進行度は大になることがわかる。

$$\log K = -14867/T + 5.25 \log T + 11.2 \dots\dots (9)$$

III. 脱砒促進添加物

(1) 脱砒促進物質としての必要条件

工業的に褐鉄鉱を脱砒する作業としては、焙焼と焼結が考えられる。前者の作業は、第 1 報の結果より明白なように、ガスタイトなロータリーキルンを使用し、バーナーの燃焼条件を調節し、できるだけ弱還元雰囲気を作る必要があるが、燃料の有効利用およびさらに安定な作業条件を得るためには、脱砒促進物質を添加し、脱砒の促進化を計るとよいと考えられる。また、後者の焼結作業では、雰囲気調節が、その機構上より困難であるが、できるだけ脱砒の最適雰囲気になすけるような機能を持つ脱砒促進物質を考えることは大切である。

そこで、脱砒促進添加物としての必要条件を、第 1 報の実験結果および II の脱砒機構より考えると、つぎの条件の中の一つを満足しなければならないことになる。

(a) 予備処理過程における到達温度で、空気中の酸素とよく反応して、含砒鉱石粒子近傍の空気中の酸素分圧を低下するとともに、 CO ガスを発生し、かつ酸素と反応した残留物が焙焼鉱、焼結鉱中に残留しても高炉およびそれ以後の精錬過程で除去されるか、または鋼材中に入つても有害で無いもの。

(b) 予備処理過程における到達温度で、空気中の酸素とよく反応して、含砒鉱石粒子近傍の空気中の酸素分圧を低下し、かつ、酸素との反応生成物が焙焼鉱、焼結鉱中に残留しても高炉およびそれ以後の精錬過程で除去されるか、または鋼材中に入つても有害でないもの。

(c) 予備処理過程における到達温度で、熱分解してガスを発生して、含砒鉱石粒子付近の空気を遮断して、酸素分圧を低下し、かつ、熱分解後の残留物が焙焼鉱、焼結鉱中に残留しても、高炉および以後の精錬過程で除去されるか、または鋼材中に入つても有害でないもの。

つぎに、(a), (b), (c) の条件について考察すると、すでに述べたように褐鉄鉱中の砒素は、基本的には、(7) 式にしたがひ脱砒するから、この脱砒反応の平衡恒数 K は、次式で表わされる。

$$K = p^2(O_2) \cdot p(As_4O_6) \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式において、一定温度で K は一定であるから

$p(\text{CO}_2)$ を低下すれば、 $p(\text{As}_2\text{O}_3)$ は増大し、したがって脱砒は促進される。すなわち、脱砒を促進する添加物はまず含砒鉱石粒子付近の酸素分圧を低下するものであることが、第一の必要条件であり、この酸素分圧を低下する方法としては、酸素と反応して酸素分圧を低下する (a)、(b) の型の物質と、物質自身の熱分解によりガスを発生し、含砒鉱石粒子付近の空気を遮断することにより、その部分の酸素分圧を低下する (c) の型の物質とが考えられる。つぎに、この酸素分圧を低下する際に、CO ガスを発生すれば、II の脱砒機構において述べたように、さらに脱砒反応速度を増加し、脱砒促進物質としては最もよい。このような形の物質は、(a) として採り上げる。CO を発生しない (b)、(c) の型の物質も、酸素分圧を低下する作用を有するだけでも、脱砒促進物質としては、一応有効であると考えられる。

第二の必要条件は (a)、(b)、(c) の型の脱砒促進物質すべて、残留生成物が予備処理鉱中に入るので、したがってこの残留生成物が高炉およびそれ以後の精錬過程を除去されるか、または銑鉄、鋼材中に入り、有害な性質をおよぼさないことである。

以上述べた理論的根拠により、脱砒促進物質たる条件を満足するものを、上に述べた (a)、(b)、(c) に別けて記すとつぎのようになる。

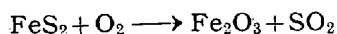
(a) の型の脱砒促進物質：コークス、石炭

(b) の型の脱砒促進物質：硫化鉄 (FeS_2)

(c) の型の脱砒促進物質： FeCO_3 、 MnCO_3 、 FeCl_2

(a) の型の脱砒促進物質のコークス、石炭は 1000°C 以上では、空気中の酸素と反応して、主として CO を発生し、かつ、燃焼残留物は灰分である。

(b) の型の脱砒促進物質としては、硫化鉄 (FeS_2) が考えられる。これは、 450°C 程度の温度より酸素と次式により反応する。



この際、残留硫黄が予備処理鉱成品中に、どの程度残るかが、問題がある。

(c) の型の脱砒促進物質としては、 FeCO_3 、 MnCO_3 、 FeCl_2 があり、 FeCO_3 、 MnCO_3 は熱分解により CO_2 を放出し、 FeCl_2 は、 Cl_2 を放出し、この放出ガスにより、含砒鉱石粒子を空気から遮断し、脱砒を促進する可能性がある。しかして熱分解残留物は、予備処理鉱中に残留しても問題はない。

この様にして、脱砒促進添加物として、コークス、石炭、硫化鉄 (FeS_2)、 FeCO_3 、 MnCO_3 、 FeCl_2 を採り上げ、実際に脱砒促進効果を有するか、否かを実験室的

に検討した。

(2) 実験結果

実験方法は、第1報において述べた方法と同様であるが、雰囲気ガスとしては主として空気をを用いた。

(a) 空気との反応により、含砒鉱石粒子付近の空気中の酸素分圧を低下するとともに、CO を発生するもの；コークス、石炭

実験は、上に述べた見地より、鉱石同様 -100 mesh に粉碎したコークス (F.C. 83.02% 、V. M. 1.66% 、ash 13.56%) を用い、As 5.12% を含有する鉱石試料に 1、2、3% 添加し、空気中および完全燃焼排ガス雰囲気 (CO_2 15% 、 O_2 4.5% 、 N_2 80.5%) 中で、脱砒におよぼす影響を検討した。この場合、加熱時間は、2h を採用した。実験結果を Fig. 1 に示す。この実験

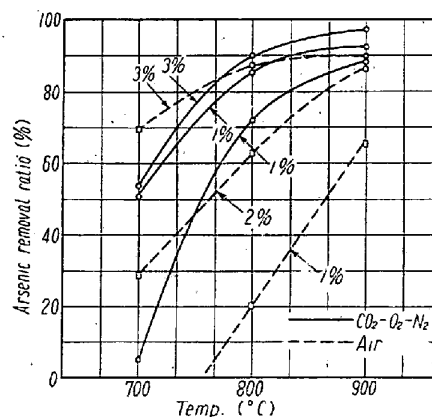


Fig. 1. Effect of additional coke on arsenic removal ratio in $\text{CO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ and air.

結果によると、一般に完全燃焼排ガス雰囲気の方が、空気中よりもよく脱砒する。このことは、すでに述べた脱砒機構からも容易に想像できるように、完全燃焼排ガス中の方が空気中よりも酸素分圧が低いことに起因するものと考えられる。コークス添加量の脱砒におよぼす影響は、もちろん、コークス添加量が増加すれば増大し、また、温度については、同一コークス添加量では、高温になるほど脱砒は良好となる。As 5.12% を含有する試料について、完全燃焼排ガス中でコークス添加量 3%、温度 900°C では、95% 程度の高脱砒率を得ることができ、コークスの脱砒促進物質としての有用性が判明した。

また、コークスの他に微粉石炭を使用した場合について実験を行なったが、予想されるように脱砒反応が開始される前に、微粉石炭中の揮発分が揮発してうため同一添加量に対して、コークスよりも脱砒促進作用は、劣った。以上の実験では、一定高温に保つた電気炉中にコークスを添加した含砒鉱石試料を入れ、脱砒実験を行

なつたもので、コークスは、プルダアの曲線から知る事ができるように、1000°C 以上の高温では、酸素と反応して、主として CO を発生し、脱砒雰囲気上好適であるが、低温では、酸素と反応して主として CO₂ を発生するため、脱砒促進作用は劣ることが予想される。実際の子備処理においては、原料鉱石に添加したコークスは 450°C 付近より燃焼を始めるので、高温で CO を発生するまでコークスが残り、CO を発生して脱砒を促進するか否か、疑問があるが、別に行つた中間規模の含砒褐鉄鉱の脱砒焙焼工業化試験では、少量のコークスの添加は、脱砒促進作用を有し、非常に有効に働くことが判明している。

(b) 空気との反応により、含砒鉱石粒子付近の空气中の酸素分圧を低下するもの；硫化鉄 (FeS₂)

-100 mesh に粉碎した As 1.86% を含有する褐鉄鉱に微粉の北海道虻田産硫化鉄 (T.Fe 42.7%, T.S 48.6%) を添加し、添加量および加熱温度を変化して、脱砒促進作用を検討した。実験は空气中で行なつた。

(i) 硫化鉄添加量の脱砒促進作用におよぼす影響
 実験は 1150°C 25 分の加熱により行つた。結果を Fig. 2 中の FeS₂ add. の線で示すが Fig. 2 中の添加物無添加の場合の脱砒率に比較すると、硫化鉄を添加すれば、90% 以上の脱砒率を示すから、硫化鉄には、脱砒促進作用があることがわかる。また、硫黄の残留については、この実験では、非常によい脱硫率を示したので問題はなかつた。

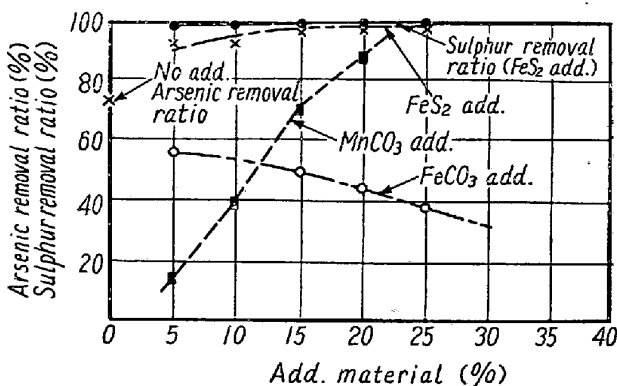


Fig. 2. Effect of additional quantity of accelerating materials on the ratio of removal of arsenic or sulphur.

(ii) 硫化鉄 10% 添加した場合の加熱温度の脱砒促進作用におよぼす影響

この場合には (i) と同様に 25 分の加熱を行つたが、Fig. 3 中 FeS₂ add. の線で示すように、脱砒率は 1000°C では 72%、1100°C では 92%、1200°C 以上では 96% 以上の脱砒率を示したことより 1100°C 以上の加熱

温度が望ましい。

また、残留硫黄については 1000°C よりつねに 98% 以上の脱砒率を示したので、本実験では問題はなかつた。また、別に行つた実験で、含砒鉱石ペレットに少量の硫化鉄を添加すれば非常に高い脱砒率を示したが

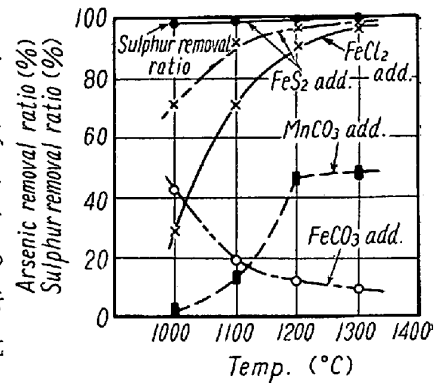


Fig. 3. Effect of heating temperature on arsenic-removal ratio, in the case of 10% addition of accelerating materials.

この場合 SO₂ の発生によりペレットに亀裂が入り、強度が低下する欠点があつた。また、焼結の場合、硫化鉄を添加し脱砒促進効果を調べたが、この場合には脱砒促進作用の特徴である雰囲気調節が困難なため、顕著な結果は得られなかつた。

(c) 添加物質の熱分解によりガスを発生し、空気遮断作用を有するもの；FeCO₃、MnCO₃、FeCl₂

添加物として FeCO₃、MnCO₃、FeCl₂ を添加した場合の実験結果を Fig. 2 および Fig. 3 に示すが FeCO₃ は脱砒促進作用はなく、添加量の増加とともに、むしろ脱砒率は多少低下する傾向がある。MnCO₃ は、添加量が 20% 以上ならば、多少脱砒を促進する。また FeCO₃ は加熱温度が高くなると脱砒率は低下し MnCO₃ は 10% 程度の添加では高温でも脱砒を促進せず、さらに高配合の必要がある。FeCl₂ は 10% 添加では 1000~1300°C で脱砒促進作用見られるが、FeS₂ に比較して劣る。

以上 (a)、(b)、(c) の実験結果から、(a) の型の脱砒促進添加物であるコークスは、脱砒促進物質として最も有効であり、(b) の型の脱砒促進物質である硫化鉄は使い方によつては有効であろうと考えられ、(c) の型の物質である FeCO₃、MnCO₃、FeCl₂ は、顕著な脱砒促進作用は見られなかつた。

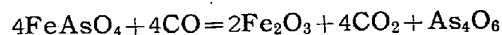
IV. 結 言

褐鉄鉱含有砒素の脱砒機構に関して若干の考察を行ない、つぎにこの脱砒機構を基として、理論的考察を行なつて、脱砒促進物質としての必要条件を考察した。その結果、脱砒促進物質として二、三の物質を採り上げ、実験を行ない、脱砒促進効果を検討して、つぎの結論を得た。

(1) 褐鉄鉱含有砒素の脱砒機構は、次式にしたがう。



しかして、この反応は温度が上昇すれば、反応は右辺へ進む。また、雰囲気中に CO があると、反応は次式にしたがう。



しかして、この場合の反応速度は、上の場合の単なる熱分解反応より大である。上記二式から、 O_2 、 CO_2 は、脱砒を阻害することができ、第1報の実験結果と一致する。

(2) 予備処理により、褐鉄鉱中含有砒素の脱砒を行なう場合の脱砒促進添加物質を研究した結果、実験室的には、つぎの結論を得た。

すなわち、脱砒促進添加物質としては、脱砒理論の検討より、コークス、石炭、硫化鉄 (FeS_2)、 FeCO_3 、 MnCO_3 、 FeCl_2 などが考えられ、つぎのような作用を有する。

(a) コークス、石炭は脱砒促進作用を有し、かつ、コークスの方が、石炭より脱砒促進作用は大である。

(b) 硫化鉄 (FeS_2) は脱砒促進作用を有し、利用法によつては有効と考えられる。

(c) FeCO_3 、 MnCO_3 、 FeCl_2 は顕著なる脱砒促進作用は認められない。

終りに本研究の発表を許可された富士製鉄室蘭製鉄所長佐山勲一氏、副所長村田巖氏、ならびに御指導御鞭達を賜わつた研究所長森永孝三氏、本社技術開発部前田元三氏、同久田清明氏、研究員太田満喜雄氏、副研究員池野輝夫氏の諸氏に深謝するとともに、本稿の御校閲を賜わつた東北大学教授三本木貢治博士および東京大学名誉教授宗宮尚行博士に深謝致します。(昭和 34 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 佐藤 進: 鉄と鋼, 45 (1959) 8, 783~788
- 2) W. Ruff: Stahl u. Eisen Vol. 52 (1932) p. 1193
- 3) E. Houdremont, H. Benneck & H. Neumeister: Tech. Mitt. Krupp, (1938) p. 102
- 4) 宗宮尚行: 北海道鉄鉱石の脱砒および焼結鉄製造法の改良に関する研究 (1945)
- 5) 富永在寛: 富士技報, 研究特集号, p. 48 (1955)

塩基性平炉の脱炭速度*

(脱炭反応の速度論的研究-II)

藤 井 毅 彦**

The Rate of Decarbonization in Basic Open Hearth.

(Kinetics of decarbonization in molten steel-II)

Takehiko Fujii

Synopsis:

The rate of decarbonization in a 100-t basic open hearth furnace was measured, and the relations between the rate of decarbonization and \underline{C} , \underline{O} contents in molten steel were examined. The following results were obtained.

- (1) The relation between the rate of decarbonization and $\underline{C} \times \Delta \underline{O}$ was not obtained.
- (2) The relations between the rate of decarbonization and \underline{C} were as follows.
 - (a) $\underline{C} > 0.30\%$: In one charge, there existed one or two large regions of carbon content by which the rate of decarbonization was not changed in molten steel. And this constant rate of decarbonization was changed by each region and each melt.
 - (b) $\underline{C} < 0.30\%$: The rate of decarbonization decreased in proportion to carbon contents in molten steel.

$$-dc/dt(\%/mn) = 0.0514 \times \underline{C}(\%) - 0.0030$$

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 住友金属工業株式会社, 和歌山製造所研究試験課