

## 論 文

# 褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす配合鉱石中の脈石成分の影響\*

(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—III)

佐 藤 進\*\*

## Effect of Gangue Components of Mixed Iron Ores on the Removal of Arsenic in Limonite

(Fundamental study on the removal of arsenic in limonite during  
ore beneficiation process—III)

Susumu Sato

### Synopsis:

Limonite, produced in Hokkaido, contains arsenic.

As arsenic cannot be removed during the refining process in both blast furnaces and open hearth furnaces, must be removed during the ore beneficiation process.

Limonite is normally sintered after mixing with foreign ores to remove arsenic.

During the process the gangue in mixed ores are considered to have some effects on the arsenic removal. In the present investigation the gangue was divided in three groups: acidic ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), neutral ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and basic compound ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), and the effect of these groups on the arsenic removal reaction was investigated.

The following results were obtained:

- (1) Acidic compounds such as  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  had only a little hindering effect on arsenic removal. Especially the effect of  $\text{SiO}_2$  at a high temperature of  $1300^\circ\text{C}$  was very little.
- (2) Neutral compounds such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  also had only a little hindering effect on arsenic removal.
- (3) Basic compounds such as  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  had a detrimental effect on arsenic removal and even the co-existence of small content of them decreased rapidly the arsenic removal ratio. The effect of  $\text{MgO}$  was rather little as compared with that of  $\text{CaO}$  especially at a high temperature of  $1300^\circ\text{C}$ .
- (4) The behavior of arsenic in Dungen iron ore was very similar to that in Hokkaido limonite.

### I. 結 言

北海道に産出する褐鉄鉱は、皆多少の砒素を含有している。砒素は、高炉以後の精錬過程においては、脱砒することは不可能なので、高炉装入以前の鉱石予備処理により、是非とも脱砒しなければならない。筆者はすでに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の第1報<sup>1)</sup>として、褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす雰囲気の影響を、また第2報<sup>2)</sup>として、褐鉄鉱含有砒素の脱砒機構および脱砒促進添加物について報告したので本報告では褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす配合鉱石中の脈石成分の影響について述べる。

鉱石予備処理の一種である焼結過程においては、含砒

褐鉄鉱を単味で焼結することではなく、通常各種の外国鉱石と配合して焼結する。しかし、配合外国鉱石は、多種多様で、したがってその含有する脈石も異なり、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ などの含有量も変化するが、このような化学成分が脱砒に対して、どのような影響をおよぼすかは、一部<sup>3)</sup>を除き明らかではない。そこで本報告では、予備処理過程で存在する鉄鉱石中脈石成分の中の基本的なものを、酸性化合物 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ )、中性化合物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、塩基性化合物 ( $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ) に別けてそれぞれ脱砒におよぼす影響を検討した。また、以上のほかに、ズングン鉱石中の砒素の脱砒におよぼす配合鉱

\* 昭和33年10月本会講演会にて発表

\*\* 富士製鉄室蘭製鉄所、研究所

石中脈石成分の影響についても検討した。

## II. 実験要領

### (1) 実験方法

熱分析は、熱天秤を使用し、試料 2g を 0~1300°C の温度範囲で測定した。脱砒実験は、試料 5g を、高品位赤鉄鉱、スコロダイト (配合量 10% で一定) のほかに目的に応じて SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO などの各種成分を配合し、ハンドプレスにて、直径 10mm, 長さ 18mm の円柱型試料に成型し、所定の温度に保った電気炉に挿入し、25分間保持した後、試料を取り出してメノールで粉碎し、分析試料とした。なお、試料を焼いている間は、毎分 1430cc の割合で乾燥空気を送った。

### (2) 使用試料

試料は、実験の性質上できるだけ純粋なものを使用した。

#### (a) スコロダイト (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, scorodite)

第 1 報で述べたように褐鉄鉱中に砒素は、砒酸鉄として存在しているので、褐鉄鉱中の砒素の試料として、Table 1 に示す化学組成を有する北海道喜茂別産の天然の砒酸鉄を使用した。

#### (b) 酸化鉄

酸化鉄として高品位インド赤鉄鉱を使用した。Table 2 に化学組成を示す。

#### (c) SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO

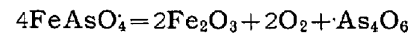
試薬を使用した。

### (d) ズンゲン鉱石

ズンゲン鉱石の化学組成を Table 3 に示す。

## III. 各種化合物の共存状態におけるスコロダイトの熱分析

褐鉄鉱中に存在する砒素は、第 1 報および第 2 報で述べたように、予備処理過程において次式により脱砒する。



すなわち、鉱石中に含有されている砒酸鉄は、予備処理過程において到達する高温により分解し、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となり、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はすぐ分子状の As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> となり空气中に揮発する。このような脱砒反応が、予備処理過程において起るのであるが、この際、この反応は鉱石中の各種成分、すなわち Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO などの共存状態で起るので、これら化合物の有無および存在量の多少により、当然脱砒反応は影響を受けると考えられる。そこで、焼結過程における原料中に存在する各種成分との共存において、砒酸鉄はいかなる挙動を示すか、先ず熱分析により調べることとした。

### (1) 酸性化合物の共存状態におけるスコロダイトの熱分析

焼結過程において鉱石中に含有される酸性化合物としては、SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> があり、SiO<sub>2</sub> はほとんど全ての鉱石中に存在し、TiO<sub>2</sub> は主として砂鉄中に含有される。(砂鉄中には正しくは FeO·TiO<sub>2</sub> の形で存在する。)こ

Table 1. Chemical composition of scorodite.

Chem. comp. (%) Name	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	As	P	S
Scorodite	33.35	0.225	0.320	0.419	—	—	—	30.00	—	—

Table 2. Chemical composition of high-grade Indian iron ore.

Chem. comp. (%) Name	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	As	P	S
Indian ore	64.22	2.10	1.86	1.36	—	—	0.09	0.030	0.048	0.050

Table 3. Chemical composition of Dungun iron ore.

Chem. comp. (%) Name	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	As	P	S
Dungun ore	57.26	2.89	5.50	5.26	0.04	0.06	0.10	0.063	0.052	0.047

れら酸性化合物が、スコロダイト ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と共存する時、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の熱分解、すなわち脱砒反応にどのような影響をおよぼすかを、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  (or  $\text{TiO}_2$ ) = 1:1 の試料 1g を熱分析して調べた。

(a)  $\text{SiO}_2$  が共存する場合

$\text{SiO}_2$  は、鉱石の脈石としては、通常最も含有率が高く、したがって脱砒におよぼす影響も良く知っておく必要がある。Fig. 1 に、 $\text{SiO}_2$  が共存する場合の  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の熱分析曲線を示す。また  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合も、Fig. 1 に同時に示す。先ず  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合について述べると  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の 2 分子の結晶水は大体  $150^\circ\text{C}$  から脱水を始め  $250^\circ\text{C}$  で脱水が終了し、 $300^\circ \sim 975^\circ\text{C}$  の間ではほぼ恒量で  $975^\circ\text{C}$  より  $\text{As}_4\text{O}_6$  の揮発による減量が始まり、そ

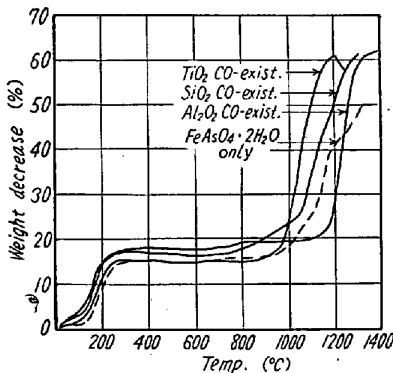


Fig. 1. Thermal analysis of  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in the case of co-existence of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

れ以上の温度ではかなり急激に脱砒が進行する。つぎに  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{SiO}_2$  と共存する場合には、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶水は単味の場合と同じ温度で脱水し、 $\text{As}_4\text{O}_6$  の揮発による脱砒は、単味の場合よりは、少し低い温度で開始する結果を得た。脱砒開始後は、ほぼ  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合と平行して脱砒する。以上の結果から  $\text{SiO}_2$  は  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の熱分解、すなわち脱砒反応に大なる影響をおよぼさないと考えられる。

(b)  $\text{TiO}_2$  が共存する場合

$\text{TiO}_2$  が共存する場合の熱分析結果は、(a) と同じく Fig. 1 中に示しているが、 $\text{TiO}_2$  が共存する場合には、 $\text{As}_4\text{O}_6$  揮発開始温度は、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合と同一で、脱砒速度は、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合よりも多少速いようにも見えるが、大体において、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合と大差なく、 $\text{TiO}_2$  は  $\text{SiO}_2$  と同様脱砒反応に大なる影響をおよぼさないと考えられる。

以上 (a), (b) の熱分析結果から、酸性化合物である  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  は褐鉄鉱中の砒素の脱砒に大なる影響をおよぼさないと考えられる。

(2) 中性化合物の共存状態におけるスコロダイトの熱分析

焼結過程において鉱石中に含有されている中性化合物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  がある。そこで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の熱分解による脱砒にいかなる影響をおよぼすかを (1) の場合と同様に、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$  の試料につき熱分析を行なった。熱分析結果を Fig. 1 中に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が共存する場合  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の脱砒は、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合に比較して多少高い温度から脱砒し始める。この脱砒開始温度が、上昇する原因は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、先に述べた酸性化合物と、後述する塩基性化合物の中間的性質を有するため  $975^\circ \sim 1100^\circ\text{C}$  の温度で、 $\text{As}_4\text{O}_6$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の化合物が一旦生成し  $1100^\circ\text{C}$  以上になるとこの化合物が分解するためとも考えられるが、後に述べる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10% 配合脱砒試験の結果では、脱砒開始温度が、この熱分解の結果と一致せず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量により、多少変化するようである。脱砒開始後は急激に良好な脱砒を示すゆえ、結果として、中性化合物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は褐鉄鉱中の砒素の脱砒に大なる影響をおよぼさないと考えられる。

(3) 塩基性化合物の共存状態におけるスコロダイトの熱分析

塩基性化合物として、 $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  を採り上げ、これらの化合物の共存状態 ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaO}$  (or  $\text{MgO}$ ) = 1:1) の熱分析を行なった。

(a)  $\text{CaO}$  が共存する場合

熱分析結果を Fig. 2 に示す。 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶水は、Fig. 1 に示した  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の熱分析曲線と同様に  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  で脱水する。しかし、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  単味の場合には、 $975^\circ\text{C}$  以上で急激な脱砒反

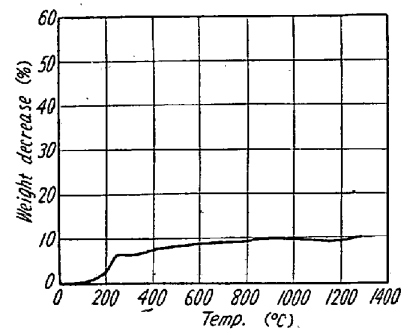


Fig. 1. Thermal analysis of  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in the case of co-existence of  $\text{CaO}$ .

応があり、 $\text{As}_4\text{O}_6$  を揮発するが、 $\text{CaO}$  が共存する場合には  $\text{As}_4\text{O}_6$  の揮発による減量に全然見られない。この理由は X 線による解析によると揮発した  $\text{As}_4\text{O}_6$  が  $\text{CaO}$  と反応し  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  なる化合物を作るためである。以上の結果から  $\text{CaO}$  が共存する場合に、全然脱砒しない点は重要である。

(b)  $\text{MgO}$  が共存する場合

$\text{MgO}$  が共存する場合の実験結果を Fig. 3 に示すが  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、 $\text{MgO}$  と共存すると  $\text{CaO}$  と同様に

生成  $As_4O_6$  が  $MgO$  と反応し、化合物を生成するため脱砒しない。

以上の結果から、 $CaO$ ,  $MgO$  のような塩基性化合物が共存する場合には、

$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  の分解生成物である  $As_4O_6$  は、塩基性化

合物と反応するため脱砒しない。このことから塩基性化合物の存在は、脱砒に有害であることがわかる。

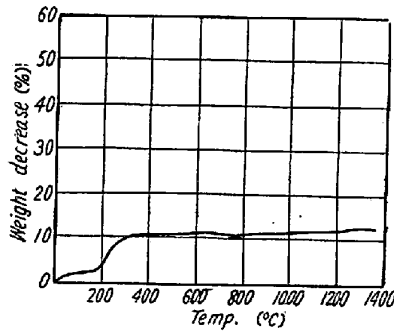


Fig. 3. Thermal analysis of  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  in the case of co-existence of  $MgO$ .

#### IV. 脱砒反応におよぼす各種化合物の影響

Ⅲにおいて各種共存化合物 ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) の共存状態における  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  の熱分析を行なった結果、鉍石中の脈石として、含有されている化合物の脱砒反応におよぼす影響を定性的に知ることができた。

実際の鉍石中に含有されている砒素が脱砒する予備処理の焼結過程では、短時間であるが鉍石温度は、1450°C程度にまで到達する。その際の脈石化合物が、脱砒におよぼす影響度を知るには、他の実験にゆずるとしてここでは熱分析の結果を一步進めて定量的に知るための実験室的検討を行なった。実験方法は、すでにⅡにおいて述べた。

##### (1) 酸性化合物が共存する場合の脱砒

###### (a) $SiO_2$ が共存する場合

$SiO_2$  が共存する場合 (i)  $SiO_2$  配合量の脱砒におよぼす影響 (ii)  $SiO_2$  10% が共存する場合、加熱温度が脱砒におよぼす影響につき検討した。(i) についての実験結果を Fig. 4 に示す。実験は 1150°C でカーボンを添加しない場合と、カーボン 5% を添加した場合、および 1300°C でカーボン 5% を添加した場合について行ない、加熱時間はいずれも 25 分とした。1150°C の実験では、カーボンを添加せる場合、カーボンを添加しない場合いずれも  $SiO_2$  添

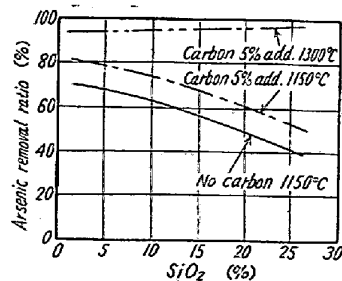


Fig. 4. Effect of  $SiO_2$  addition on arsenic removal ratio.

加量の増加とともに脱砒率は低下する傾向がある。もちろん脱砒率の絶対値は、カーボンを添加した方が、しない場合に比較して大である。しかし、温度が 1300°C になると  $SiO_2$  添加量が増加してもほとんど脱砒率は変化せず 90% 以上の高脱砒率を示す。このことから共存  $SiO_2$  量の大小の影響は 1150°C 程度の温度では現われるが 1300°C 程度の高温になるとほとんど影響がないことが判明した。また  $SiO_2$  10% を含有する試料の加熱温度を 900~1300°C に変化した場合、加熱温度の脱砒率におよぼす影響を実験した結果を Fig. 5 に示す。この結果は、

ほぼ熱分析の結果と一致し 900°C, 1000°C における脱砒率は低く、それ以上の温度で脱砒率は急激に増大し、1200°C 以上では脱砒率は約 95% を示し一定値に達する。以上の結果より  $SiO_2$  の脱砒におよぼす影響度は小であることが判明した。

##### (b) $TiO_2$ が共存する場合

$TiO_2$  10% を含有する試料につき、(a), (ii) と同様な実験を行なった結果を Fig. 5 中に示すが、この結果も、熱分析の結果とほぼ一致し、1000°C 内外で脱砒は始まり 1150°C より脱砒速度は大となり、1200°C を超えるとほぼ一定になり 90% 以上の脱砒率を示す。このことより  $TiO_2$  の脱砒におよぼす影響は小であることが判明した。

以上 (a), (b) の結果から酸性化合物 ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) の脱砒におよぼす影響度は小であると結論できる。

##### (2) 中性化合物が共存する場合の脱砒

すでにⅢの熱分析において  $Al_2O_3$  の脱砒におよぼす影響につき実験し、 $Al_2O_3$  と  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  の分解生成物である  $As_4O_6$  とは、975~1100°C において一時化合物を生成し、それ以上の温度では、この生成化合物が分解して脱砒すると考えられる結果を示したが、 $Al_2O_3$  10% 共存する場合の脱砒について検討したところ Fig. 5 に示す結果を得、 $Al_2O_3$  と  $As_4O_6$  との化合物の存在は確認できず、975°C 以上では急激に脱砒し、1200°C 以上では 90% 以上の脱砒率を示した。以上の結果から中性化合物である  $Al_2O_3$  の脱砒におよぼす影響度は小であることが判明した。

##### (3) 塩基性化合物が共存する場合の脱砒

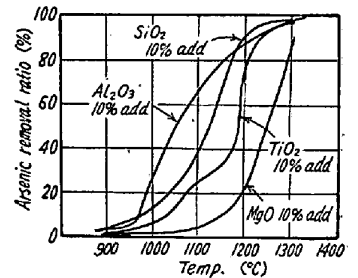


Fig. 5. Effect of heating temp. on arsenic removal ratio in the case of 10% co-existence  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $MgO$ .

すでにⅡの熱分析の結果より、塩基性化合物は脱砒に対して非常に有害であることが判明した。そこでここでは、さらに定量的にその影響度を検討した。

(a) CaO が共存する場合の脱砒

CaO が共存する場合、(i) CaO 配合量の脱砒におよぼす影響、(ii) CaO 10% が共存する場合、加熱温度が脱砒におよぼす影響につき検討した。(i) については、試料中 CaO 配合量を 2, 4, 5, 10% と変化し、また CaO/SiO<sub>2</sub> も 0.4, 1.0 と変化し脱砒率を測定した。実験結果を Table 4 に示す。

この結果によると CaO を配合すると脱砒率は急激に低下し、CaO 2% の添加で脱砒率は、33.0% の低い値を示す。しかして CaO 配合量が高くなると当然脱砒率はさらに低下し、1150°C の加熱では 4% で 11.4% 5% で 10.4%、10% で 0.77% の値を示す。この場合脱砒に対して影響があるのは CaO 配合量の多少であつて、CaO/SiO<sub>2</sub> は脱砒に対しては無意味であることがわかる。つぎに(ii)について実験した結果を Table 5 に示す。

この結果より、加熱温度を上昇すると脱砒率は増加するが、その絶対値の増加度は低い。このことは CaO と As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> とから生成した Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の安定度が非常に高いことを示している。以上の結果から、脱砒には CaO は絶対に禁物であることがわかる。

(c) MgO が共存する場合

MgO 10% が共存する場合 900~1300°C の間で脱砒率を測定した結果を Fig. 5 中に示すが、この場合には 1100°C まではほとんど脱砒しないが、1200°C で 16%、

1300°C で 88% 程度の脱砒率を示し、熱分析の結果と不一致ではあるが MgO 10% 程度配合の場合には、高温で MgO と As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> の化合物は、多少分解する。CaO と As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> の化合物は 1300°C でもほとんど分解しない点および別に行なつた 1150°C における脱砒実験の脱砒率の絶対値が、同一条件の CaO 配合の場合の絶対値と比較して、大である点より考えて、MgO の脱砒におよぼす影響度は CaO に比較して多少小さいと考えられる。ただし、1300°C 以下では MgO の共存は脱砒に対して非常に有害である。

V. ズンゲン鉱石中の砒素の脱砒

Ⅱ, Ⅳにおける実験は、北海道産褐鉄鉱中の砒素源であるスコロダイト (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) について行なつた結果であるが、一方最近入荷する外国鉱石中砒素含有量の比較的高いものは、ズンゲン鉱石で分析値の一例を Table 3 に示した。この鉱石中の砒素はどのような化合物で存在するか不明であるが、この砒素を脱砒する際に脱砒におよぼす各種脈石化合物の影響を見るため、ズンゲン鉱石に酸性化合物 (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) 中性化合物 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、塩基性化合物 (CaO, MgO) おおの 10% を添加した試料について 900~

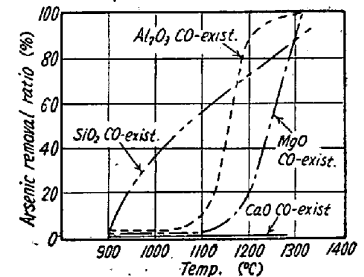


Fig. 6. Effect of various co-existing compounds on removal of arsenic in Dungen iron ore.

Table 4. Effect of added CaO quantity on the removal of arsenic ratio in the case of co-existence CaO.

Sample base					Carbon % for sample base (%)	Heating temp. (°C)	Heating time (mn)	Arsenic removal ratio (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>				
83	10	2	5	0.4	1.72	1150	25	33.0
76	10	4	10	0.4	1.72	1150	25	11.4
80	10	5	5	1.0	1.72	1150	25	10.4

Table 5. Effect of heating temperature on arsenic removal ratio in the case of co-existence of CaO.

Sample base					Carbon % for sample base (%)	Heating temp. (°C)	Heating time (mn)	Arsenic removal ratio (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO/SiO <sub>2</sub>				
70	10	10	10	1.0	1.72	1150	25	0.77
70	10	10	10	1.0	1.72	1200	25	2.3
70	10	10	10	1.0	1.72	1300	25	5.4

1300°C で脱砒状況を調べた結果を Fig. 6 に示す。この結果によれば、ズングン鉱石中の砒素は、各化合物の共存状態において、褐鉄鉱中の砒素とほぼ同一挙動を示した。

## VI. 結 言

予備処理過程における褐鉄鉱含有砒素の脱砒におよぼす配合鉱石中脈石成分の影響を基礎的に調べた結果、つぎの結論を得た。

(1) 脱砒に対して酸性化合物 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) の有害度は小である。ことに  $\text{SiO}_2$  は高温 (1300°C) では有害度は小さい。

(2) 脱砒に対して中性化合物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の有害度は小である。

(3) 脱砒に対して塩基性化合物 ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) の有害度は非常に大で、少量の共存も脱砒率を低下する。有害度の程度は  $\text{MgO}$  は  $\text{CaO}$  に比較して、多少小さいようである。特に 1300°C 以上では小となる。

以上の事実から、予備処理において砒素を含有する褐鉄鉱の脱砒を行なう際に、石灰、石灰石、平炉滓、ドロマイトなど  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  を含有する添加物を

混合することは悪く、また脈石として  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  含有率の高い鉱石の配合は好ましくないと考えられるので、これら  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  含有率の高い鉱石を配合する際には、予備焼結試験を行ない、脱砒におよぼす影響を検討した後に使用量を決定しなければならないと考えられる。

(4) ズングン鉱石中の砒素におよぼす酸性、中性、塩基性化合物の影響は、褐鉄鉱の脱砒のそれとほぼ同じである。

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っ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に深謝するとともに、本稿の御校閲を賜わっ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
- 2) 佐藤 進: " " 10, 1137
- 3) 田口敏夫: 鉄と鋼, 39 (1953) 9, p. 360

## 固体石灰による熔鉄の脱硫速度におよぼす諸因子の影響\*

八木貞之助\*\*・小野 陽一\*\*\*

### Effects of Various Factors on the Rate of Desulfurization of Molten Pig Iron with Solid Lime.

Teinosuke Yagi and Yōichi Ono

#### Synopsis:

Effects of various factors on the rate of desulfurization of molten pig iron with solid lime were studied with the following results:

- 1) Desulfurization hardly proceeded in the oxidizing atmosphere consisting of argon and carbon dioxide or carbon monoxide and carbon dioxide.
- 2) The desulfurization reaction of molten Fe-C-S alloy in a neutral or a reducing atmosphere was found to be of the 1st order with respect to the sulfur content of iron at the very beginning of the reaction.
- 3) The rate of desulfurization in the atmosphere of Ar was equal to that in CO. The rate in town gas was 3 times as much as others.
- 4) Contact surface between lime and molten iron has remarkable effects on the rate of desulfurization. To attain effective desulfurization the lime should be finely pulverized and large contact surface relative to the mass of iron should be given.
- 5) The rate of desulfurization increased with increasing temperature. The relationship of

\* 昭和 34 年 4 月本会講演会にて発表

\*\* 九州大学工学部教授 \*\*\* 九州大学大学院工学研究科