



Table 1. An example of test operation.

Date	Kind of ore	Production (dry) (t)	Yield (%)	Chemical analysis of ore			Chemical analysis of products			Removal rate of As (%)	Thermal consumption (kcal 10 <sup>4</sup> /t-R.O)
				T. Fe (%)	FeO (%)	As (%)	T. Fe (%)	FeO (%)	As (%)		
33	Wakikata ore	1.867	78.5	51.43	—	0.616	63.31	7.66	0.137	77.5	91.8
6	〃	2.350	78.5	50.29	—	0.689	61.50	10.99	0.098	85.7	86.6
7	〃	2.270	78.5	49.07	—	0.877	60.99	10.89	0.090	89.6	91.8
9	Wakikata ore 50% kimobetsu ore 50%	2.560	77.7	50.17	—	1.549	61.31	7.98	0.526	66.1	88.2
10	〃	2.294	77.7	49.69	—	1.703	60.39	11.57	0.436	74.4	98.1
11	〃	2.265	77.7	47.29	—	1.879	58.09	13.84	0.594	68.3	88.2

(Al, Fe)AsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O と称すべき新種の鉱物が含まれていることを確認した。

喜茂別以外の含砒褐鉄鉱の As の形態についてはいまだ研究中であるので、As が総て砒酸鉄の形態をなして存在しているかは明らかでない。

III. 鉱石の予備処理による脱砒方法

上記の形態で As は含有されていると考えられるのであるが、このような含砒褐鉄鉱の脱砒方法については、焙焼、ノジユライジング、焼結その他種々の方法があり、室蘭製鉄所においては従来これらの方法について検討したのであるが、その概要および実績はつぎのようである。

(1) 回転炉 (100t/d) による焙焼脱砒

室蘭製鉄所の旧コーライト工場回転炉を改造し、焙焼工場として約10万 t の含砒未利用褐鉄鉱を焙焼脱砒し、焼結原料を生産した。

(A) 試験設備および試験方法

回転炉は上下二段に別れ (上段: 長さ約 22m, 内径 1.7m, 下段: 長さ約 25m, 内径 2.2m) 上段キルンで約 3% の粉コークスを添加し、下段キルンで冷空気とカウンターカレントに熱交換して成品とした。

(B) 試験操業結果

操業結果の一例を Table 1 に示す。

表示のごとく、脱砒率は全般的に低い値を示しているが、この場合の成品はさらに焼結原料に配合され脱砒されるものである。

(2) ノジユライジングによる脱砒

Ⅲ~(1)同様の装置により倶知安褐鉄鉱を粒状化せしめるとともに含有 As を除去し、直接高炉装入原料を約 3000 t 製造した。この場合、粒鉱製造条件としてコークス 1.0~2.0% 添加した時の加熱温度は 1250°C, コークス無添加の場合は 1350°C である。Fig. 1 に示すように、粒鉱の FeO% を 25~30% になるように操業することにより脱砒率 97% を得、成品中の残留 As は 0.03% になり、粒度組成的にも充分高炉原料として使用可能な成品を製造できる見通しを得た。

しかし、この方法は炉壁にリングが発生し、連続操業を行なうためにはこれを突落す装置を検討する必要があること、および成品は緻密で被還元性が悪いなどの欠点がある。

(3) 焼結による脱砒

室蘭製鉄所焼結工場における脱砒率は普通焼結の場合

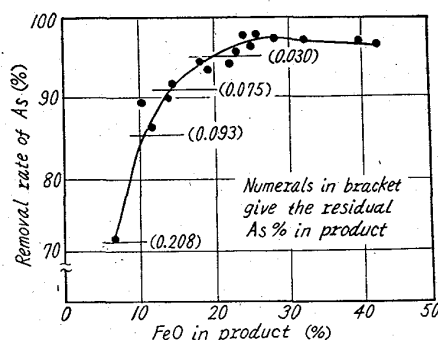


Fig. 1. Relation between FeO(%) in product and removal rate of As.

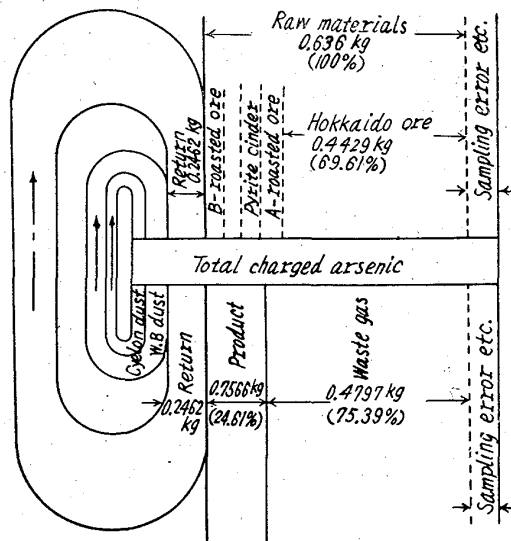


Fig. 2. Arsenic balance in sintering process.

に 70~80% である。焼結過程における脱砒は、原料中の As が As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> となって気化し、排ガス中に排出される。

Fig. 2 に室蘭製鉄所 No. 3 S.M で調査した As バランスを示す。

図示のように、道内褐鉄鉱中の As は原料中の As の 69% を占めており、この場合の脱砒率は 75.4% で、成品中に 24.6% 入り、成品中の残留 As は 0.034% である。一方、自溶性焼結については石灰石を使用するため

焼結過程で、砒酸鉄より分解した  $As_4O_6$  が  $CaO$  と結合し安定な化合物となり脱砒しないので、自溶性焼結には褐鉄鉱は使用出来ない。

その他、上向通風式堅型炉焼結法で喜茂別鉱 (As: 2.5%) を単味焼結し、高炉装入原料 (脱砒率: 70~80%) としたが、現在コストの面で中止している。

#### IV. 高炉内における砒素の挙動について

原料処理工程における脱砒方法および成績は以上の通りであるが、高炉内において脱砒の可能性があるかについて検討して見る必要がある。高炉内における砒素の挙動に関する文献は数多く色々な説があるが、これらを集約すると、(A) 鉱石中の砒素は石灰の存在で高温で安定な砒酸カルシウムを作り脱砒せず、これがスラグ溶解後に鉄鉄中に入る。(B) 高温部で揮発した  $As_4O_6$  は炉内上部の低温な装入物表面に凝縮し、ふたたび下降し、このような挙動をしているうちに結局は高温部分で生成している金属鉄に吸収され安定する。(C)  $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$  の形で鉱石中に存在する As は、 $Fe_2O_3$  以外に共存化合物がない時は  $600^\circ C$  で約 80% 脱砒する。この場合に中性化合物 ( $Al_2O_3$ ) が共存すると多少脱砒を阻害し、また塩基性化合物 ( $MgO, CaO$ ) が共存すると、 $MgO$  の場合には  $600 \sim 800^\circ C$  で可成り脱砒を阻害するが、 $1000^\circ C$  以上ではその害を減ずる。 $CaO$  が共存する場合、 $600 \sim 800^\circ C$  で安定な化合物を作るが  $1200^\circ C$  では化合物は分解する。金属鉄が共存すると  $600 \sim 1000^\circ C$  で As は鉄中に入る。以上のような諸説があるが、いずれにしても最終的には As はほとんど総て鉄鉄中に入り、高炉内では脱砒が不可能であることが判る。なお、製鋼過程における脱砒については色々な方法が考えられているが、実用的な脱砒操業方法は現在まだ確立されておらず、現状では溶鉄中の As は溶鋼中そのまま残る。

#### V. 溶鋼中の As と褐鉄鉱中の As との関係

以上明らかにした原料の処理工程、製鉄、製鋼過程の As の許容限界についてはつぎのように考えられるであろう。すなわち前述のように、高炉内は勿論製鋼過程の脱砒も不能なため、最終製品の鋳物鉄、鋼材の品質管理上、高炉装入物、特にこれに占める As 源の最も大きい褐鉄鉱中の As がどのような過程で入ってくるかを明らかにしておけば、最終製品中に許容される As 含有量に対する考え方が変化しても鉱石中に許容される As 含有量の限界は直ちに知ることができる。このような考え方に基いて溶鉄、高炉装入物、焼結鉄、焼結原料およびその配合割合について、過去の実績平均を採って計算により求めたが、この 1 例を Fig. 3 に示した。なお、焙焼脱砒、ノジュライジングによる脱砒については室蘭製鉄所研究所の試験操業の実績を採用した。すなわち Fig. 3 は一例として混鉄率 80% 溶鋼中の As を 0.03% におさえた場合の焼結配合原料中の褐鉄鉱の As 許容量 (焼結配合原料中の褐鉄鉱の割合が 27.4% の場合) を示すものであり、補足的に焙焼脱砒 (脱砒率 80%) による予備処理を行なった場合の褐鉄鉱中の As の許容量を示した。またノジュライジングにより脱砒 (90% 脱砒) した粒鉄を全量高炉装入物にしたと仮定した場合の、褐鉄鉱中の As の許容量について併記したものである。な

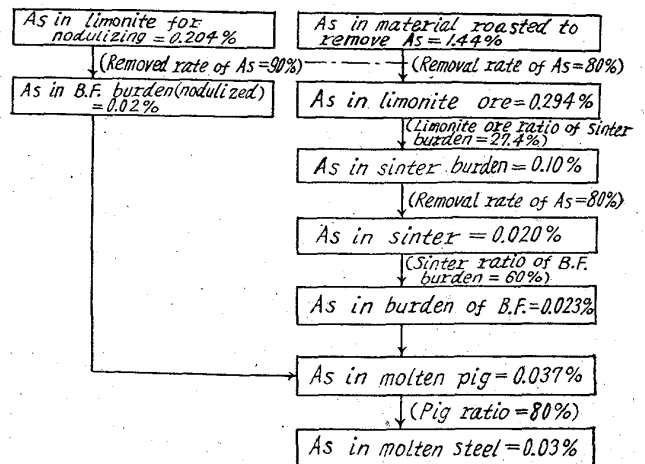


Fig. 3. Arsenic control to keep arsenic in molten steel below 0.03%.

お、現状では焙焼脱砒法およびノジュライジングによる脱砒法については経済的な面から工業化するまでにはいたっていないので、褐鉄鉱中の As は実際には 0.2% 程度以下におさえている。

#### VI. 総 括

当所における As 源の最も大きい褐鉄鉱中の As を中心にして、室蘭製鉄所研究所の研究実績、焼結、製鉄操業実績および文献を纏めて製鉄過程における As の挙動について調査検討を行なった結果、

(1) 含砒褐鉄鉱の As 化合形態は大部分 scorodite ( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ) であり、その脱砒方法は焙焼、ノジュライジング、焼結、その他種々あるが、自溶性焼結の場合には、石灰石を配合するので砒酸鉄より分離した  $As_4O_6$  が  $CaO$  と結合し、安定な化合物となり脱砒を阻害する。

(2) 高炉内における As の挙動については諸説があるが、いずれも高炉内における脱砒は不可能である。また、製鋼過程における脱砒も現状では不能である。

(3) 以上明らかにした原料処理工程、製鉄、製鋼過程の As の挙動から As の許容限界を求めることができる。すなわち、溶鋼中の As の許容限界を 0.03% とおさえて操業した場合の室蘭製鉄所焼結、製鉄実績により褐鉄鉱中の As 許容量を計算で求めると、高炉装入物中の焼結鉄の配合割合が 60%、焼結原料中の褐鉄鉱の配合割合が 27.4%、その脱砒率 80% の場合に、褐鉄鉱中に許容される As 量は 0.294% となる。脱砒率がさらに低下する場合については、褐鉄鉱中の As 許容限界は下がることは当然であり、普通 0.20% が限界である。なお、室蘭製鉄所における鋳物鉄および平炉鉄の含有 As の実績は 0.03% 以下であり、転炉鉄は 0.02% 以下であるが、輸入鉱石にもズングン鉱石などのように As 含有量の高い鉱石もあり、高炉操業における As の調整には、これらの As 含有量の高い輸入鉄の装入調整により行なっているのが現状である。