

No.14

March 1977

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

# 北海道工業開発試験所報告

第 14 号

昭和 52 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

## 研究担当者氏名

山口 義明 第1部主任研究官  
佐山 惣吾 第1部第3課長  
関口 逸馬 第1部第3課主任研究官  
鈴木 良和 第1部第3課主任研究官  
佐藤 享司 第1部第3課主任研究官  
植田 芳信 第1部第3課研究員  
富田 稔 第3部第3課長

伊集院 兼正<sup>1)</sup>

中島 朗<sup>2)</sup>

木村 年行<sup>3)</sup>

- 1) 元北海道工業開発試験所長 現 新技術開発事業団理事  
2) 元第1部第3課主任研究官 現 名古屋通産局鉦山保安監督部  
3) 元第1部第3課研究員 現 北海道工業開発試験所総務部

# 粉鉄鉱石の性状と処理に関する研究

## 目 次

緒 言 .....	1
粉鉄鉱石処理に関する研究の経過と展望 .....	2
<b>第 1 部 知床産褐鉄鉱の性状と処理に関する研究</b> .....	<b>4</b>
第 1 章 褐鉄鉱の性状試験 .....	4
1・1 試料について .....	4
1・2 化学組成 .....	4
1・3 物理的・化学的性状 .....	7
1・4 鉱物学的性状 .....	10
1・5 熱的性状 .....	11
引用文献 .....	14
第 2 章 褐鉄鉱石と鉄明ばん石の測色試験 .....	15
2・1 測定装置 .....	15
2・2 試料調整 .....	15
2・3 実験と結果 .....	16
引用文献 .....	18
第 3 章 褐鉄鉱の粉碎性と濾過性状 .....	19
3・1 粉碎性について .....	19
3・1・1 粉碎の難易 .....	19
3・1・2 粉碎産物の粒度構成と微粉量 .....	20
3・1・3 混合鉱石の粉碎と選択破碎 .....	23
3・1・4 ま と め .....	25
3・2 濾過性について .....	26
3・2・1 試料, 濾過装置, 濾布および実験方法 .....	26
3・2・2 実験結果 .....	26
3・2・3 濾過ケーキ厚さ方向の粒度構成 .....	28
3・2・4 ま と め .....	29
引用文献 .....	30
第 4 章 褐鉄鉱の加圧成形 .....	31
4・1 成形条件 .....	31

4・2	成形体の見掛け密度	31
4・3	成形体の組織	32
4・4	成形体の強度	32
4・5	ま と め	33
第5章	褐鉄鉱成形体の焙焼	34
5・1	成形体の加熱による変形	34
5・2	焙焼による重量変化	34
5・3	脱硫	35
5・4	焙焼した成形体の強度	37
5・5	還元剤混合成形体の還元	38
5・6	ま と め	38
	引 用 文 献	38
第6章	褐鉄鉱ペレットの熱間強度	39
6・1	試料とグリーンペレットの成形	39
6・2	グリーンペレットの脱水	39
6・3	焼成ペレットの強度	40
6・4	急速焼成試験	41
6・5	熱間強度試験	41
6・6	脱水ペレットの残留水分の影響	41
6・7	ま と め	42
	引 用 文 献	42
第7章	ペレット製造における焼成雰囲気の影響	43
7・1	実験試料および実験方法	44
7・2	実験および考察	45
7・2・1	焼成ペレットの強度	45
7・2・2	焼成ペレットの見掛け比重	47
7・2・3	石灰石添加の影響	50
7・2・4	褐鉄鉱の加熱減量	52
7・3	ま と め	53
	引 用 文 献	53
第8章	褐鉄鉱の熱分解について	54
8・1	熱分解による表面積の変化	54
8・2	熱分解による構造変化	56
8・3	熱分解による脱水反応速度	56
8・4	熱分解後の水素還元	57
8・5	ま と め	58
	引 用 文 献	58

第9章 酸化第二鉄の塩化水素ガスによる塩化反応に関する速度論的研究	59
9・1 試料および実験方法	59
9・2 実験結果	61
9・3 考察	62
9・4 ま と め	65
引用文献	65
<b>第2部 重液選別用磁鉄鉱の性状に関する研究</b>	67
第1章 重液選別用磁鉄鉱重液中における重質の沈降状態の観察法	67
1 緒 言	67
2 実験装置	67
3 磁鉄鉱重液を静置した時の状態変化の観察	69
4 結 論	73
引用文献	74
第2章 重液選別用砂鉄重質の磁気凝集に関する考察	75
1 緒 言	75
2 試料について	75
3 沈降試験	76
4 結 言	79
第3章 重液選炭用砂鉄重質の磁気凝集について ——特に磁性イルメナイトについて——	80
1 緒 言	80
2 試 料	80
3 沈降試験	81
4 磁氣的性質の測定	82
5 磁選試験	82
6 結 言	83
第4章 砂鉄の選別における残留磁化に関する考察	85
1 緒 言	85
2 実験試料および装置	85
3 消磁試験	85
4 磁選試験	88
5 比重選別試験	88
6 鉱物に関する検討	89
7 結 言	91
引用文献	91

第5章 重選用砂鉄重質の磁氣的性質について .....	92
1 緒 言 .....	92
2 重選用砂鉄の性状 .....	92
3 沈降試験 .....	92
4 重質の回収 .....	93
5 実操業における観察 .....	94
6 消磁について .....	94
7 結 言 .....	95
引 用 文 献 .....	95

## 緒 言

金属、非金属鉱業に於ける最近の特色は操業の大型化と単純化であり、これにともなうて最良質でしかも塊状鉱石資源を世界各地から求めるようになった。このような傾向から道内は勿論、国内外における資源に関して低品位でしかも粉鉱石の開発利用の困難性がさらに増大した。最近の選鉱技術、特に浮遊選鉱法の発展は顕著なものがあり、低品位でしかも複雑鉱石といわれるものまでも良く処理し得るようになったが、粉状鉱石に対する処理技術は塊状鉱石のそれと比較してまだ立ちおいていた。

このような現状で推移すると、これら鉱産資源は未利用資源として取残されてしまう。従って低品位粉状資源の開発にはこれらを処理し得る新技術の確立が強く要望せられる。この要求に対して、セグレゲーションプロセス（塩化焙焼と浮選の組合わせによる処理方式）、塩化揮発製錬法、直接還元法、湿式製錬法、そしてペレット製造法などの新処理技術或は革新技術と云われるものの研究は関係各機関によって進められており、その成果が期待されるが、これら諸技術の適用については、まず処理対象鉱石の岩石鉱物学的諸性状と物理化学的諸性状を究明した上で処理方法を検討しなければならない。

当所に於いては、道内鉱産資源の開発利用の目的をもって、褐鉄鉱の処理に関する研究、硫酸滓の塩化揮発製錬に関する研究、砂鉄の有効利用に関する研究をそれぞれ進めてきたが、それらの成果にもとづいて、高压流動還元による新処理法の構想を樹立するにいたった。

道内鉱産資源の開発利用にかかわる主な問題としては①鉄源としての砂鉄の利用とチタン・バナジンの回収、②鉄源として硫酸滓から不純物の除去と有用金属の回収、③焙焼による低品位マンガン鉱品質の向上、④水銀の回収と焼鉱から有用金属の回収、⑤複雑硫化鉱の処理による有用金属の回収、⑥硫酸原料硫化鉄鉱の成形処理などその他工業用原料鉱物の処理、骨材の製造などの諸問題がある。

粉鉄鉱処理技術に関する研究の成果は、それらの成果を道産資源の活用のみならず、広く国内で消費される粉鉱石にも適用しうるものであって、金属工業は勿論、冶金工業、石炭工業、建築業界など広い分野に貢献する所多大であらうと期待された。

以上のことから、本報告第1部は現在行われている鉄鉱石の高压派動還元に関する研究の基礎となった粉鉄鉱石の処理（主として知床産褐鉄鉱）に関する研究成果をとりまとめたものである。また本研究の主体となっている当試験所第1部第3課の設立当時に行われた重液選別用磁鉄鉱の性状に関する研究成果を本報告第2部に記載した。

## 粉鉄鉱石処理に関する研究の経過と展望

我が国の鉄鋼生産高が世界第3位となり経済の高度成長期にあって、大型高炉が建設され鉄鋼生産高が飛躍的に増大しつつあった昭和42年、北開試は北海道開発計画費として、特別研究「鉄鉱石のペレタイジングに関する研究」を要求した。

この特別研究は知床産褐鉄鉱の有効利用を目標とした基礎研究の、ペレット(酸化ペレット)焼成プロセスの開発をめざしたものであった。知床産褐鉄鉱については北開試の他に道工試、旧富士鉄室蘭などの研究があるがこの研究を進めるにあたり、その経済性、特に褐鉄鉱の可採埋蔵量との関連について論議された。

その結果可採掘鉱量約500万tの鉱床では、当時の我が国の鉄鋼生産高約5000万t/年を考えると、未利用資源の開発としては極めて小規模であり、また公害問題がクローズアップされつつあった折でもあり、この計画は実施されるにいたらなかった。当所においてはその後知床産鉄鉱石には限らず、世界の代表的な鉄鉱石5種を試料としすなわち鉱物別では赤鉄鉱、磁鉄鉱、褐鉄鉱の全てにつきペレタイジングの特性、特にペレットの強度と焼成雰囲気との関連について検討を行った。また加熱中にペレット内に生成するガラス質(スラグ)の組成にも注意をむけた。

40年に神戸製鋼にアリスチャーマー社の技術を導入してロータリーキルン方式のペレタイジング法が大規模に行われるようになって、我が国においては還元ペレット製造に関する研究の熱が高まっていた。この内容について説明すると次の通りである。

ペレタイジング法(酸化ペレット)は①鉄鉱石を微粉碎し、②ペレタイザーで造粒し、③焼成炉(燃焼ガス雰囲気)で約1200~1300℃で焼結を行わせるものである。これを製鉄原料にして銑鉄を得るには④溶鉱炉にコークスと共に装入し、還元をさせる。いわゆる製銑を行わなければならない、現在行われているこのプロセスではペレット焼成と還元のために二度にわたる加熱が必要となっている。

還元ペレット製造法はペレットの焼結と還元を同時に進行させるという考えに立っている。すな

わちこのメリットは加熱するのが一回ですむ省エネルギーの製鉄法である。しかるにこのプロセスが大規模に開発されない理由は従来からの溶鉱炉法の生産性が極めて高いためである。この溶鉱炉も、これに必要な製鉄用原料炭の世界的な不足から(重油吹込み高圧操業などの技術革新がなされ、コークス比が0.5以下に下げられているが)その限界は近いといわれている。

還元ペレット製造に関して北開試においては、ここ数年研究を積み上げ、その還元焼成条件の最適化につき検討した。その結果還元ペレットの品位は原料である鉄鉱石の性質に大きな影響を受けることを明らかにしてきた。すなわち還元ペレットは微粉鉄鉱石を造粒した、グリーンボールを還元して製造するものであり、その性質は微粉鉄鉱石の性質(不純物、内部欠陥、結晶性)により決定される。この粉鉄鉱石の性質は流動還元においても当然保たれているので今後の研究においてもこれ迄の研究の蓄積は意義深い。また酸化鉄の還元機構を明らかにするために、これ迄行ってきた単一球状モデルを用いた反応工学的研究を応用することができる。

さらに純度の高い金属鉄粉が得られる新製鉄法を想定した鉄粉から板材へ加工する直接圧延に関する研究も進められてきた。これに関連して塩化揮発法による製鉄法に関する基礎研究も行われた。

これ迄永年にわたり唱えられている直接還元法とは鉄鉱石より鉄を得る迄の間に一度も溶体が生じない製鉄法である。すなわち鉄の融点以下の温度(約1300℃以下)で還元が進行するプロセスである。近年まで還元ペレット法、H-Iron法などで種々の直接還元法が開発されつつあるが、コマーシャルプラントは実現されていなかった。しかしEssoは世界で初めての流動層を用いる直接還元FIOR法のプラントがベネツェラにおいて稼働を始めた。これは100万t/年の生産を目標としており、小規模の製鉄所(1000t高炉)に匹敵する産量を持つことになるが、その内容は不明である。

流動層を用いる直接還元法には次のメリットがあるといわれる。①ペレットを用いる方法と異なり造粒の設備は不要で粉碎した鉄鉱石を原料とす

る。②微粉鉱石のため還元がすみやかであり、還元温度を低下できる。③層内温度が一様で、局所的な温度上昇による装置破損を防ぐことができる。しかるに④還元中に微粉鉱石の粘着がおり流動化が困難となる。⑤ガス利用率が低いなどの欠点も指摘されている。

我が国の鉄鉱業界は今後もその生産量を維持し発展させるための新技術を開発するために国に対してこの問題を大型プロジェクトとして取り上げるよう要望した。国はこれを認め、原子力製鉄研究協同組合などにその仕事を分担させ行われつつある。この内容については既に周知のところで

あるが原子炉から得られる熱を利用し、石油より還元ガス ( $H_2 + CO$ ) を得、シャフト炉を用い還元を行うものである。またその還元条件は約850℃、40 atm である。

北開試は10数年にわたり流動層装置の開発に関する研究に従事し、これ迄多くの成果をあげている。この技術をもとに高圧流動装置の開発を目的とし、900℃40 atm を目標として流動還元法に関する研究を進めるに至った。

本報告の研究成果はその基礎となったものであり、この技術と知識に負うところ多大である。

# 第1部 知床産褐鉄鉱の性状と処理に関する研究

## 第1章 褐鉄鉱の性状試験

関口逸馬・鈴木良和・植田芳信  
山口義明・木村年行

### 1・1 試料について

実験に供した試料は北海道知床半島地域に産する褐鉄鉱で、海別鉱山、知床鉱山および宇登呂鉱山の3鉱山より採集した6試料である。

海別鉱山の鉱床は場所によって鉱物の賦存状態が異なるが、大部分は鉄明ばん石(試料番号2)と褐鉄鉱(試料番号1)の互層である。宇登呂鉱山は鉄明ばん石(試料番号4)を中心として、下部に硬い褐鉄鉱(試料番号3)と上部に植物を交代した跡の多い褐鉄鉱層が発達している。また知床鉱山は鉄明ばん石を隋伴せず、層厚な褐鉄鉱が推積土をはさんで上部(試料番号5)と下部(試料番号6)に発達している。

これらの採集試料を用いて以下の諸性状試験を行った結果と考察を述べる。

### 1・2 化学組成

#### 1・2・1 化学成分<sup>1)</sup>

供試料の化学成分は第1-1表の通りである。

表から明らかなように褐鉄鉱で、知床鉱山の全鉄分が他の二鉱山のそれに比らば幾分低いようである。またいずれの褐鉄鉱も硫黄分と水分が比較

第1-1表 化学分析

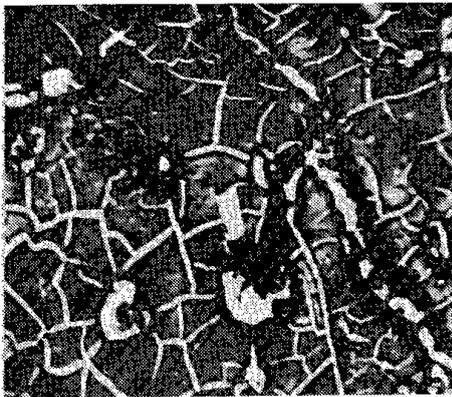
	T.Fe %	SiO <sub>2</sub> %	S %	P %	K %	Na %	Ca %	T.H <sub>2</sub> O %
海別産 褐鉄鉱	51.97	0.55	1.88	1.25	0.60	tr.	0.02	16.45
宇登呂産 褐鉄鉱	53.98	2.17	0.28	0.39	0.02	—	—	19.98
知床産 褐鉄鉱(1)	47.81	2.63	1.27	tr.	—	—	—	18.55
知床産 褐鉄鉱(2)	47.42	2.43	1.09	tr.	—	—	—	19.20
海別産 鉄明ばん石	34.19	0.23	10.80	1.16	3.68	tr.	0.04	14.60
宇登呂産 鉄明ばん石	34.01	1.08	10.91	0.93	3.95	—	0.01	15.32

的多く含まれている。そのほか知床鉱山を除くとカリと燐の存在が認められた。

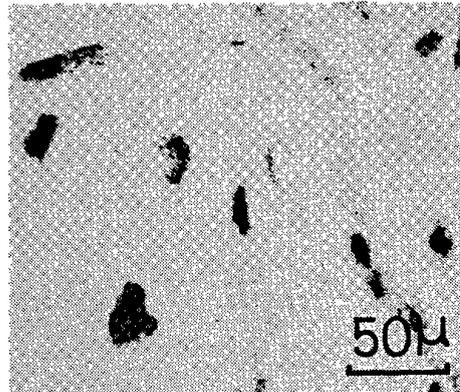
#### 1・2・2 主成分元素の分布

次にこれらの原鉱石中のおもな元素の分布について、XMA分析装置で測定した結果を写真1-1, 1-2, 1-3に示した。

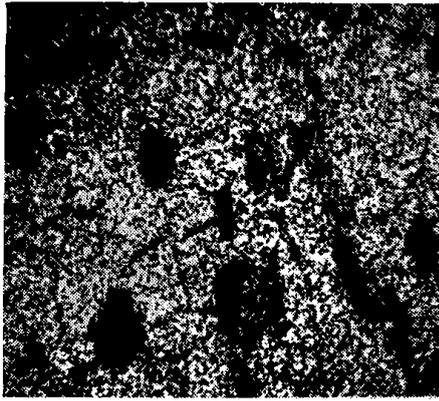
測定条件は加速電圧を20KVとし、試料電流を $2 \times 10^{-7}$ Aとした。試料の研磨はエミリーペーパーで磨いた後、研磨剤(酸化クロム及びアルミナ)による湿式法でおこない、超音波洗滌を施した後、



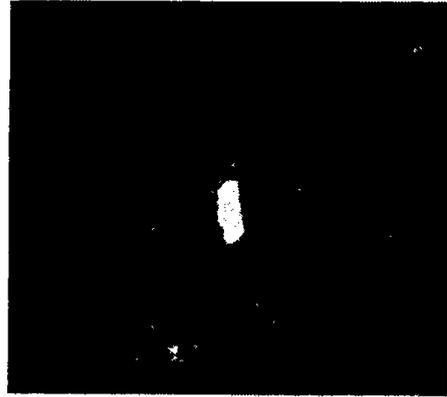
(a) 吸収電流像



(b) Fe K $\alpha$ 像

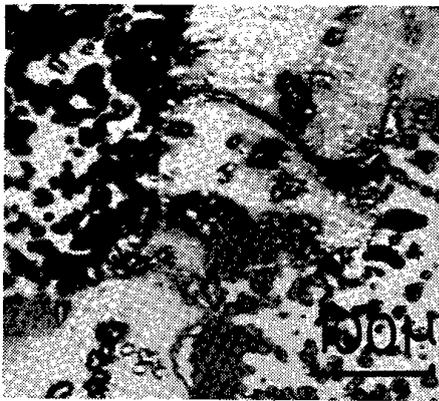


(c) S K $\alpha$  像

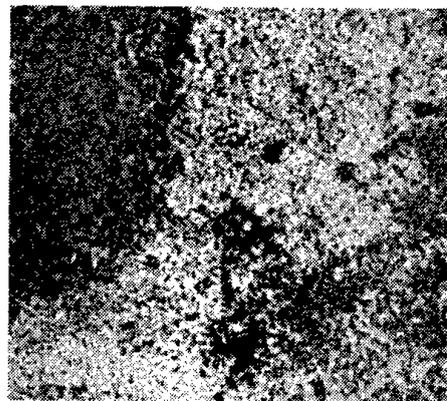


(d) Si K $\alpha$  像

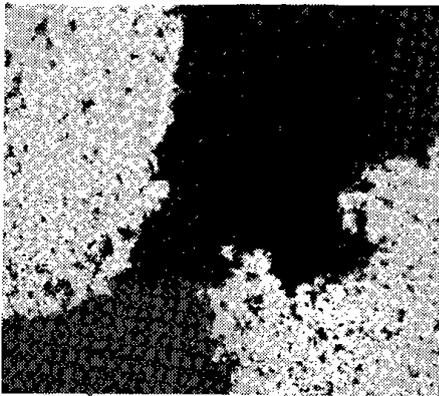
写真 1-1 知床鉱山産褐鉄鉱のXMA分析結果



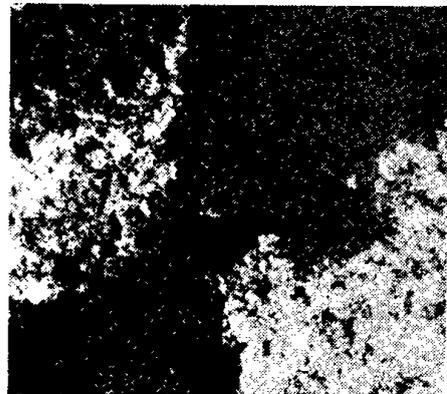
(a) 吸収電流像



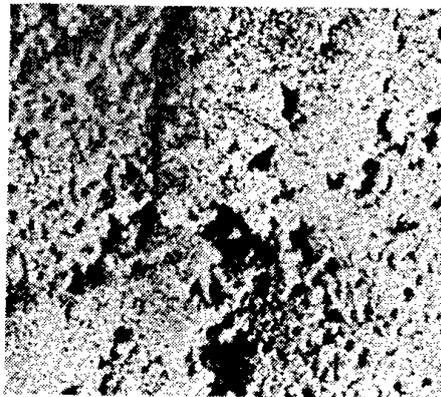
(b) Fe K $\alpha$  像



(c) K K $\alpha$  像



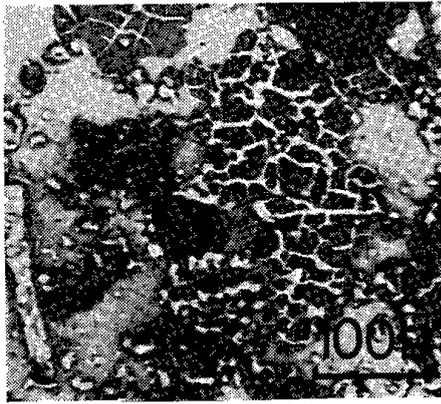
(d) S K $\alpha$  像



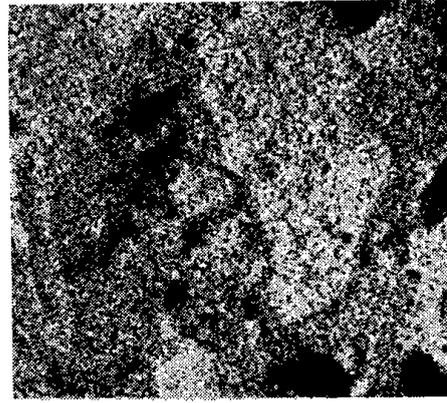
(e) O K $\alpha$  像

写真 1-2 海別鉱山産褐鉄鉱の XMA 分析結果

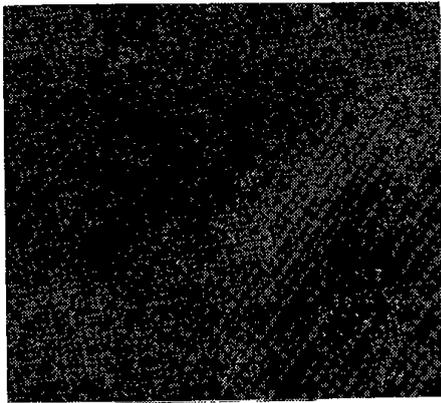
(6)



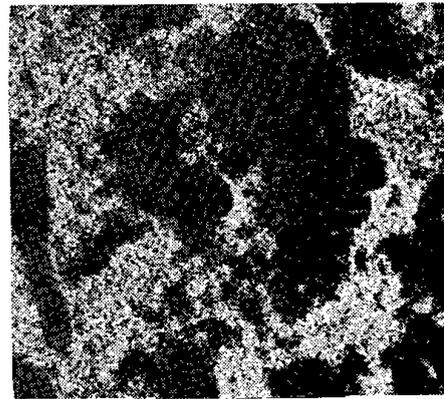
(a) 吸収電流像



(b) Fe K $\alpha$  像



(c) K K $\alpha$  像



(d) S K $\alpha$  像



(e) Si K $\alpha$  像

写真1-3 宇登呂鉱山産褐鉄鉱のXMA分析結果

試料表面を電動性にするためカーボン蒸着させた。写真には吸収電流像及び主な元素のK $\alpha$ 線による像を示す。知床鉱山産褐鉄鉱の場合、鉄、硫黄は一様に分布しており、珪素は部分的に偏在している。一方、燐、カリは認められなかった。海別鉱山産褐鉄鉱は、2種類の鉱物から成っているのが主な元素の濃度差から明らかである。即ち鉄の少ない部分に硫黄とカリが多く認められ、鉄の多い部分には燐が多く分布しているところから、前者の鉄明ばん石の部分と後者の褐鉄鉱の部分から成っていることがわかる。宇登呂鉱山産鉄明ば

ん石にも海別鉱山産と同様、硫黄と、カリのほとんど無い褐鉄鉱の部分と、これらの元素が共存する鉄明ばん石の部分が認められ、さらに珪素の分散が多く認められる。ここで硫黄は鉄の硫酸塩<sup>2)</sup>として、また燐は鉄の燐酸塩として存在しているものと思われる。

### 1・2・3 微量成分元素<sup>1)</sup>

微量元素の存在については発光分光分析によって調べた。この結果を第1-2表に示す。

これによると海別鉱山産褐鉄鉱、鉄明ばん石とも、各種の元素が認められる。宇登呂鉱山産につ

第1-2表 発光分光分析

	Pb	Ti	V	As	Ca	Na	Ba	Mg
海別産 褐鉄鉱	+	+-	++	++	++	+	++	?
字登呂産 褐鉄鉱	-	+	++	-	+-	-	-	?
知床産 褐鉄鉱(1)	-	++	++	-	+	+	-	?
知床産 褐鉄鉱(2)	-	+-	+-	-	-	-	-	?
海別産 鉄明ばん石	++	+	+	++	++	++	++	?
字登呂産 鉄明ばん石	++	++	++	+	++	++	+	?

スペクトル線強度：++強い +弱い +-微弱  
-認められない ?不明瞭

いては鉄明ばん石は海別鉱山産と同様である。褐鉄鉱は Ti, V が認められた。また知床鉱山産は鉱床上部の試料に Ti, V などの元素が認められる。しかし下部試料については認められないか、もしくは僅かであった。

1.3 物理的, 化学的性状

1.3.1 比表面積, 平均粒径, 比重

採集した試料をジョウクラッシャおよびロールクラッシャで粉砕し, -14mesh にふるい分け, その産物について比表面積, 平均粒径と比重測定を行った。前者は島津製恒圧通気式比表面積測定装置によって求めた。装置の略図を第1-1図に示す。

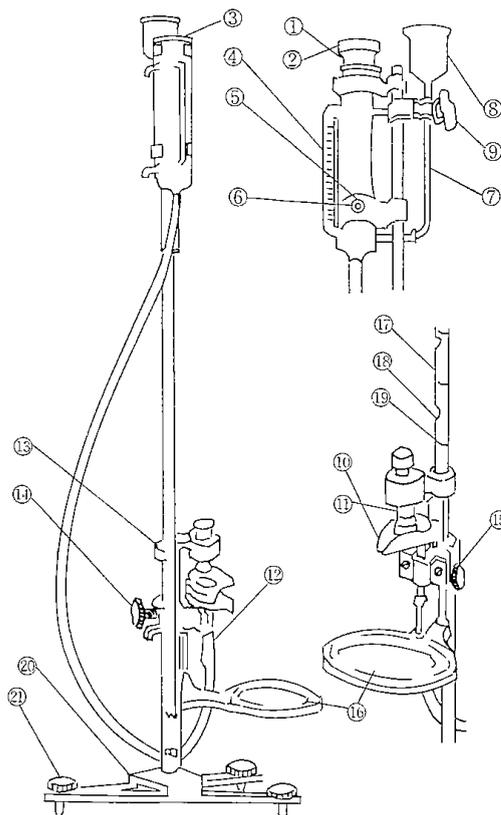
測定原理はつぎのようである。粉体充填層を透過する流体の透過性と粉体比表面積との間に Kozeny - Carman の関係が成り立ち, 次式の関係がある。

$$S_w = \frac{14}{\rho} \sqrt{\frac{\Delta P \cdot A \cdot t}{\eta \cdot L \cdot Q} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}}$$

$$\epsilon = 1 - \frac{w}{\rho \cdot A \cdot L}$$

$S_w$  は試料粉体の比表面積 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ),  $\epsilon$  は試料充填層の空間率,  $\rho$  は試料の比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\eta$  は流体の粘性係数 ( $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$ ),  $L$  は試料の厚さ ( $\text{cm}$ ),  $Q$  は試料層通過空気量 ( $\text{cm}^3$ ),  $\Delta P$  は試料層両端の圧力差 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $A$  は試料層の断面積 ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  は  $Q$  cc の流体の通過するのに要する時間 ( $\text{sec}$ ),  $w$  は試料重量 ( $\text{g}$ ) である。

従って試料層を通過する流量  $Q$  と通過に要する時間  $t$  およびその時の圧力差  $\Delta P$  を測定すると試料粉体の比表面積  $S_w$  を求めることができ, その値から次式によって平均粒子径  $dm$  を求



第1-1図 恒圧通気式比表面積測定装置

- ①試料筒, ②試料筒蓋, ③上部水面管, ④側管目盛, ⑤二重筒標線, ⑥標孔, ⑦給水管, ⑧補水漏斗部, ⑨特殊コック, ⑩下部流出口, ⑪流出口球弁, ⑫連絡ピニール管, ⑬支体, ⑭上下動止めネジ, ⑮ピーカー台止めネジ, ⑯ピーカー台, ⑰柱, ⑱溝, ⑲目盛, ⑳台, ㉑水平調節ネジ。

めることができる。

$$dm = \frac{6}{\rho S_w}$$

また比重はピクノメータ法によって求めた。

これらの方法によって求めた供試料の比表面積, 平均粒径および比重は第1-3表に示した。

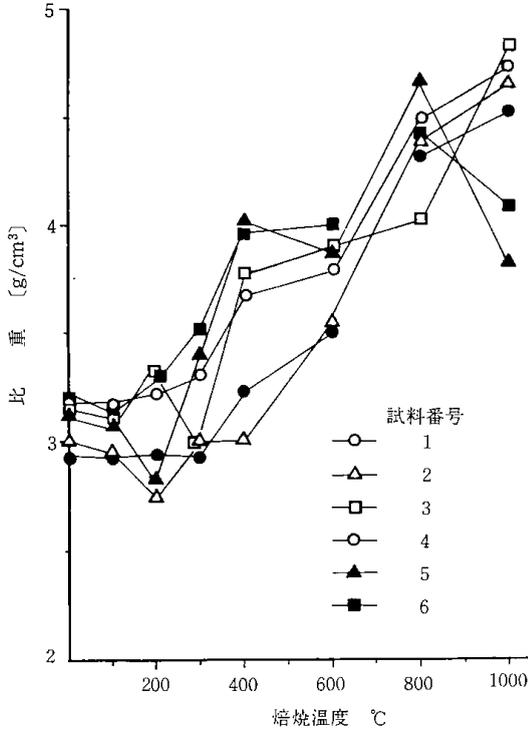
次にこれらの試料を焙焼し, 比表面積と平均粒径の変化を検討した。焙焼産物について前と同様の測定を行った。焙焼方法は室温より温度を上げ,

第1-3表

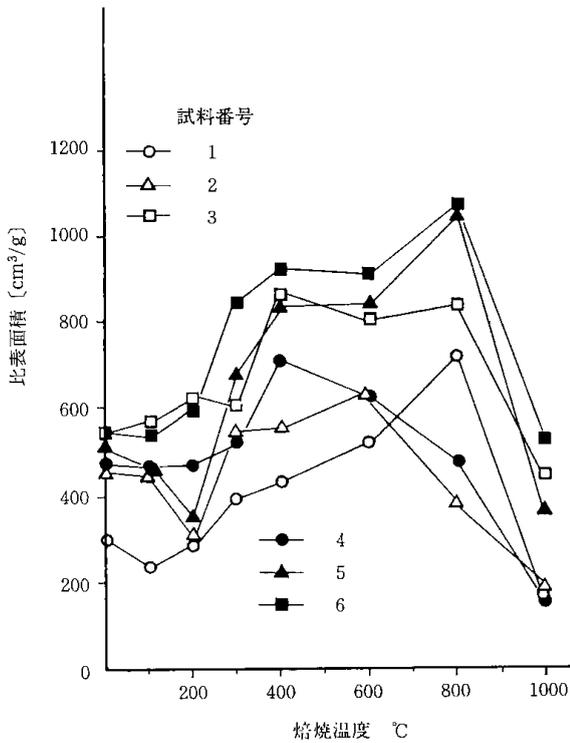
試料番号	比表面積 $\text{cm}^2/\text{g}$	平均粒径 $\mu$	比重 $\text{g}/\text{cm}^3$
1	297.9	63.1	3.192
2	462.9	43.1	3.009
3	539.1	35.1	3.169
4	471.8	43.1	2.950
5	572.8	37.0	3.159
6	543.9	34.6	3.187

所定の温度に達した後、一時間保持した。

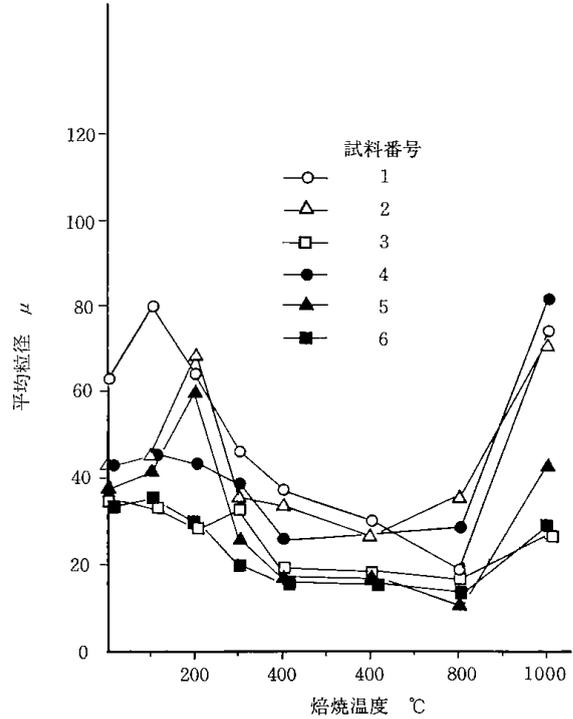
第1-2図に比表面積を、第1-3図に平均粒径を、そして第1-4図に比重測定結果を示した。  
焙焼温度変化に対する比表面積と平均粒径の変



第1-2図 焙焼による比重の変化



第1-3図 焙焼による比表面積の変化



第1-4図 焙焼による平均粒径の変化

化は反対の関係にある。すなわち、焙焼温度が上昇するにつれ比表面積は大きくなり、平均粒径は小さくなる傾向を示した。また800°C以上になると、それらの傾向が逆になるのは各粒子の焼結が起こり、粒子が大きくなるためと考えられる。

また焙焼試料の比重変化は焙焼温度の上昇と共に、大きくなる傾向を示す。それを鉱種別に見ると、鉄明ばん石を含む試料は600°Cまでは褐鉄鉱と比較して、0.2~0.4ほど低いですが、それ以上の温度では鉄明ばん石も分解し、Hematiteが主成分となるので比重も4.5以上になる。

褐鉄鉱は低温でGoethiteを成分とするため、3.2~3.6程度であるが、高温になるにつれ、水分が離脱し、Hematiteに変わって行き、比重は4.5以上になる。

### 1.3.2 ゼータ電位<sup>3)4)5)</sup>

固-液界面で生ずるゼータ電位は一般に懸濁微細粒子の沈降を左右する重要な因子として考えられている。褐鉄鉱は粉碎によって多量の微細粒子が生じ、その濃縮は沈降の固-液分離による方法が最も一般的である。

この場合、沈降粒子の挙動を知る上で、界面動電的特性を調べておく必要がある。褐鉄鉱のゼータ電位は顕微鏡電気泳動法によって求めた。

試料は宇登呂鉱山産鉄明ばん石と褐鉄鉱、およ

び知床鉱山産褐鉄鉱の三種で、これらを微粉碎して供試料とした。

### 1・3・2・1 顕微鏡電気泳動法

表面に荷電している粒子からなる懸濁液に、ある一定の直流電場をかけると、その粒子は反対符号の電極方向へと泳動する。このときの泳動速度、電場の強さ、そしてゼータ電位との間には Helmholtz の式が成立する。

$$\delta = \frac{4\pi\mu v}{DH}$$

$\delta$ : 懸濁粒子のゼータ電位 (e. s. u.)

$\pi$ : 円周率

$\mu$ : 溶媒の粘性係数 (ポイズ)

$v$ : 懸濁粒子の泳動速度 (cm/sec)

$D$ : 溶媒の誘電率

$H$ : 電場の強さ (e. s. u.)

粒子がきわめて小さい場合には、これに対する補正項を必要とするが、筆者らが顕微鏡で測定したものは直径が  $1\sim 2\mu$  である。また粒子表面の電気伝導度は溶媒のそれに比らべ無視できるものとした。上の式をさらに実用単位に書き換えると

$$\delta = \frac{4\pi\mu}{D} \cdot \frac{l}{t} \cdot \frac{A}{i} \cdot \frac{1}{R_s} \cdot 9 \times 10^{10} mV$$

$l$ : 粒子の泳動距離 (cm)

$t$ :  $l$  を泳動するのに要する時間 (sec)

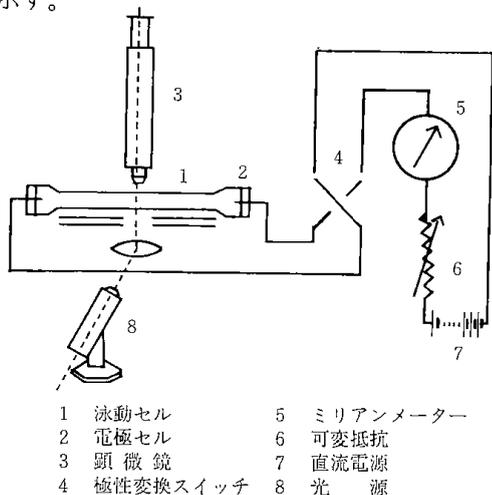
$A$ : 電位勾配に直角方向のセル断面積 ( $cm^2$ )

$i$ : セルを流れる直流電流 (mA)

$R_s$ : 測定懸濁液の比抵抗 (Ohm - cm)

となる。上式よりゼータ電位を求めた。

顕微鏡電気泳動装置の一般構成図を第1-5図に示す。



第1-5図 顕微鏡電気泳動装置構成図

泳動セルは三田村製のブリッグスセルを使用した。電極部は白金電極がかくれるほどに水銀を入れ、 $Hg(NO_3)_2$  150g/l 濃度のものを下部球まで注入し、さらに  $KNO_3$  170g/l 濃度のものを上部まで満してある。

### 1・3・2・2 実験方法

pH 緩衝液は 3~9 までは 0.1 M クエン酸と 0.1 M リン酸二ナトリウムで、pH 10~11 は 0.1 M 炭酸ナトリウムと 0.1 M ホウ酸ナトリウムで作った。

蒸留水の誘電率はヤマト科学製誘電率測定装置 FAM-3A 型を使用した。pH 緩衝液の粘度はウッペローデ粘度計で測定し、第1-4表に示した。

第1-4表 pH 緩衝液の粘度

pH	粘度 (ポイズ)	備考
3.0	0.856	0.1M クエン酸 0.1M リン酸二ナトリウム で作る。
4.0	0.857	
5.0	0.858	
6.0	0.858	
7.0	0.859	
8.0	0.860	0.1M 炭酸ナトリウム 0.1M ホウ酸ナトリウム で作る。
9.0	0.860	
10.0	0.858	
11.0	0.854	

またその比抵抗は東亜電波製 CM-1DB 型電導計によって求めた。pH 緩衝液 200cc をビーカーにとり試料 10mg を加え、これをマグネチックスターラー (500rpm) で 5 分間攪拌した後、pH、液温および比抵抗を測定し、ゼータ電位測定用の試料とした。

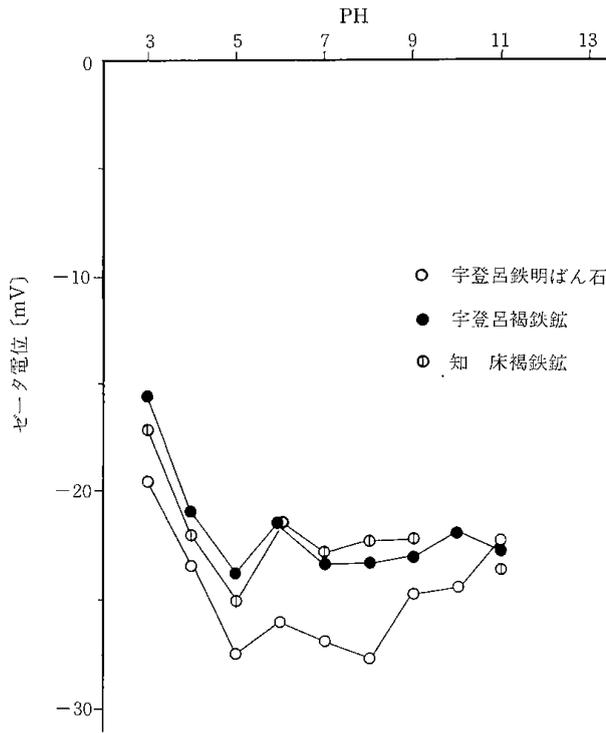
測定する粒子の数はまず 20 個でさらに極性を交換して再び 20 個測定し、これらの平均値を測定値とした。なお測定中は光源などによる温度変化に留意して 2~3 個の粒子を測定した後、セル内に新しい懸濁液を送り込むようにした。また本実験では

$D=79.37$ ,  $A=3.59 \times 10^{-1} cm^2$ ,  $l=5 \times 10^{-3} cm$  である。

### 1・3・2・3 実験結果と考察

以上の実験によって得られた pH とゼータ電位との関係を第1-6図に示した。

図からその傾向を見ると、いずれの試料も全 pH 範囲において  $-15\sim 30mV$  の間にあり、また低 pH および高 pH において  $\delta$  電位は低くなる。そ



第 1 - 6 図 PH によるゼータ電位の変化

して褐鉄鉱は鉄明ばん石に比し、電位は低く、pH 変化に対する電位の変化は少ない。

これらのことから褐鉄鉱・鉄明ばん石はいずれも pH の中性域で粒子の沈降が高あるいは低 pH 域に比べ遅いことが推測される。

### 1・4 鉱物学的性状

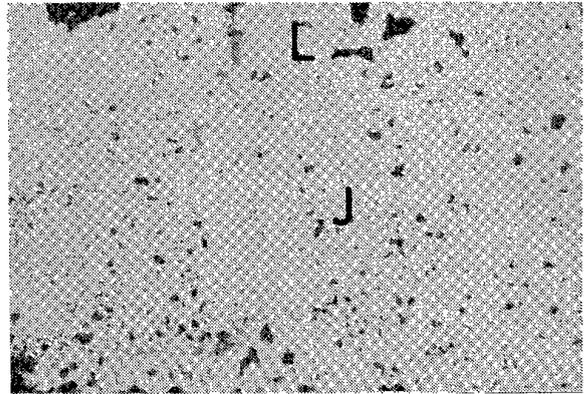
#### 1・4・1 顕微鏡観察

供試料の顕微鏡写真を photo. 1—4~1—9 に示した。観察によると、海別鉱山の試料は鉄明ばん石(J)と針鉄鉱(L)を主な鉱物とする褐鉄鉱がほぼ半々含まれており、それらが複雑な構造を示している。宇登呂鉱山のもは褐鉄鉱(L)と鉄明ばん石(J)がはっきり区別されるが、鉄明ばん石の中に少量の粒状褐鉄鉱が認められた。知床鉱山の試料は全く鉄明ばん石を含まず、褐鉄鉱(L)のみであって、軟質で多孔質な構造を持っている。

以上の試料中には黄鉄鉱、黄銅鉱などの鉱物は認められず、石英・長石などの無色鉱物がわずかに認められた。



(a)

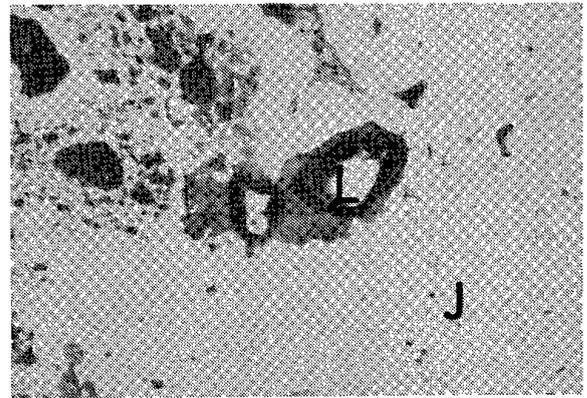


(b)

写真 1 - 4 海別鉱山産褐鉄鉱

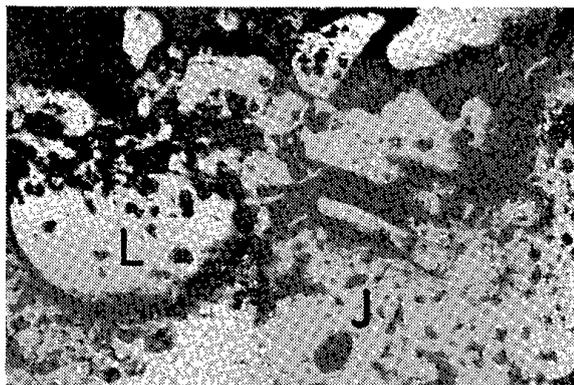


(a)

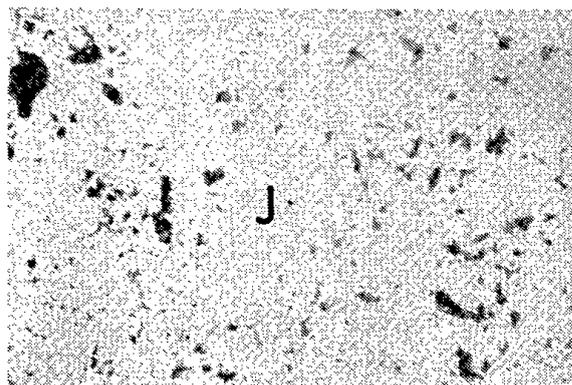


(b)

写真 1 - 5 海別鉱山産鉄明ばん石



(a)



(b)

写真1-6 宇登呂鉱山産鉄明ばん石

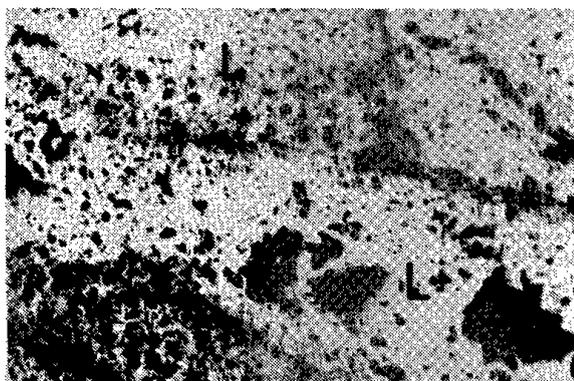


写真1-7 宇登呂鉱山産褐鉄鉱

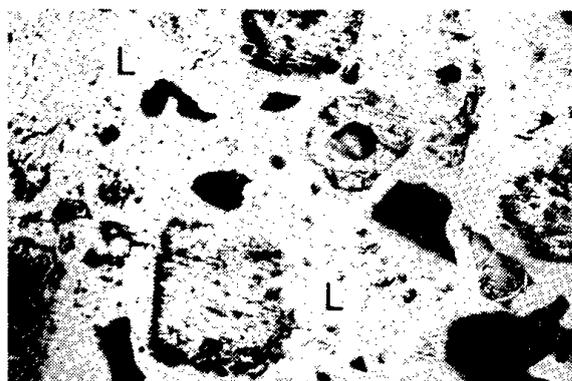


写真1-8 知床鉱山産褐鉄鉱(上部)

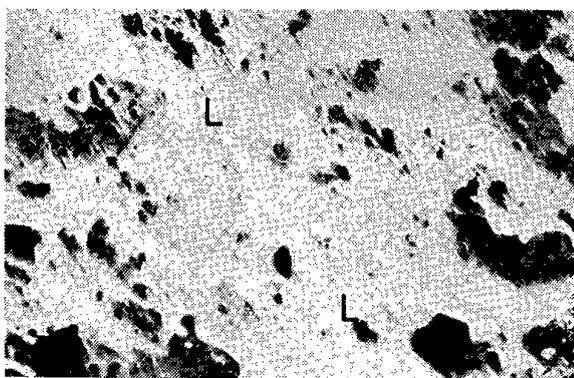
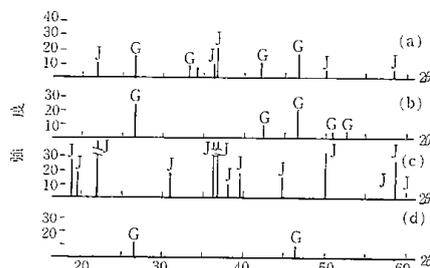


写真1-9 知床鉱山産褐鉄鉱(下部)



第1-7図 X線回折試験

### 1・4・2 X線回折分析<sup>1)</sup>

供試料のX線回折試験結果を第1-7図に示す。

測定条件は管球がFeでK $\alpha$ 線を用いた。FilterはMn, 出力35KV-8mA, slitは1°-1°-0.2m/m, Scanning speed 2°/min, Time const. 1secであった。

この結果によると、海別鉱山産褐鉄鉱は結晶性の悪い針鉄鉱と比較的結晶性の良い鉄明ばん石が認められる。他の鉱物についてははっきりしない。海別鉱山産鉄明ばん石はほとんどが鉄明ばん石で、その他微量鉱物として長石類などが認められるが、はっきりしない。宇登呂鉱山産褐鉄鉱は結晶性が

悪いが、針鉄鉱が認められた。しかし海別鉱山産のものとは異なり鉄明ばん石は認められない。また鉄明ばん石は結晶性が極めて良い。

知床鉱山産褐鉄鉱はいずれも結晶性鉱物として針鉄鉱が認められたが、極めて結晶性が悪く、量的にも少ないようである。

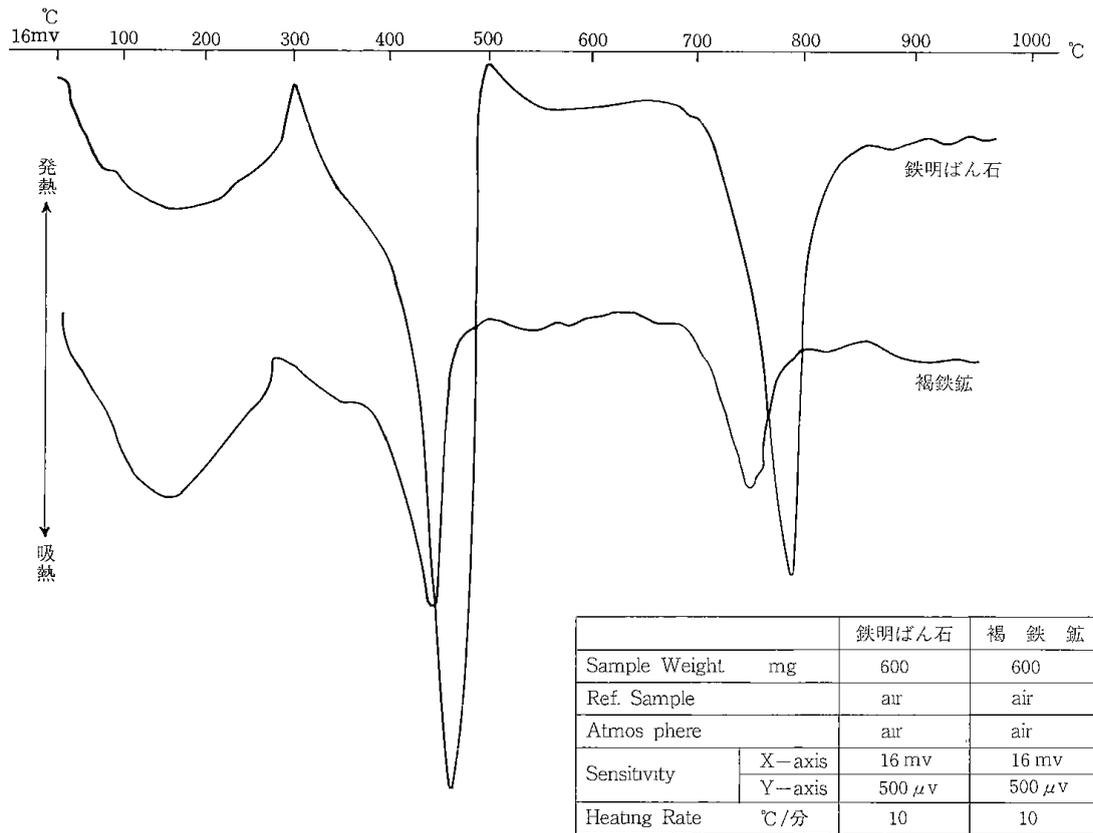
これら試料の硫酸塩鉱物などについての回折線は認め難く、存在してもごく少量であると思われる。

### 1・5 熱的性状

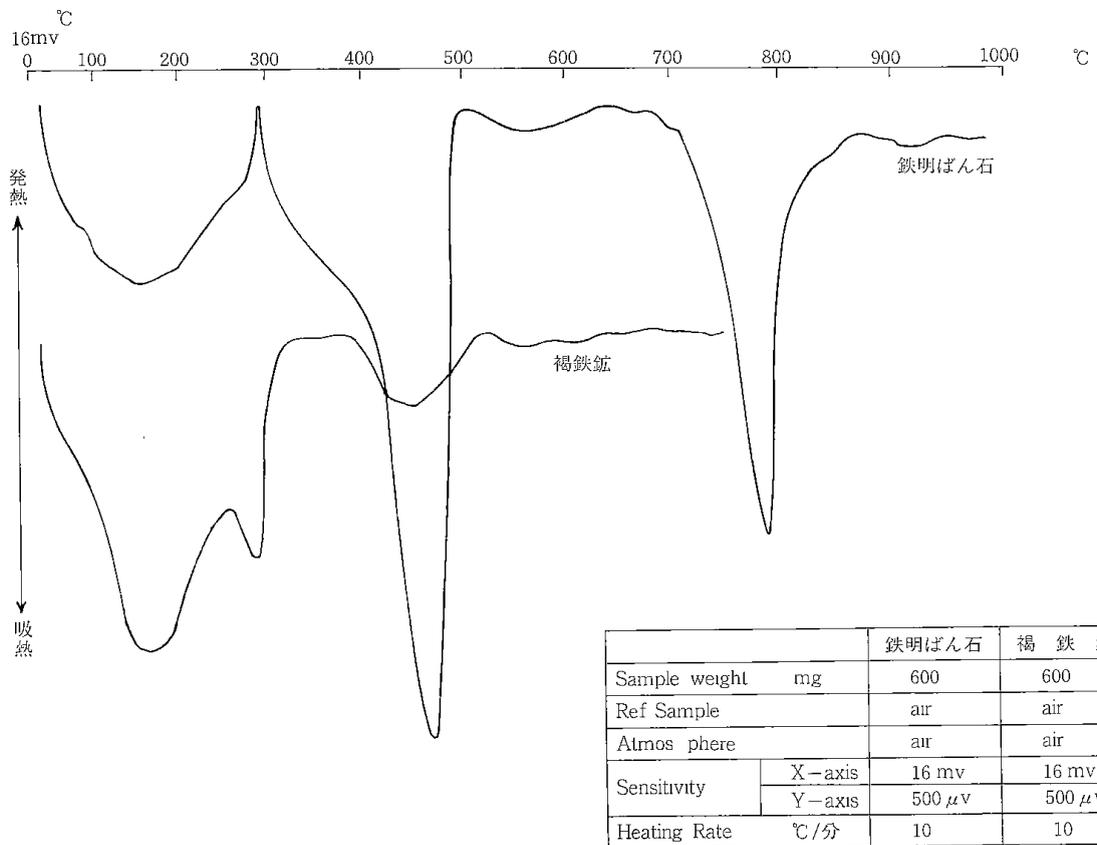
#### 1・5・1 示差熱分析<sup>1)</sup>

微粉碎した供試料の示差熱分析を行い、その結果を第1-8図～第1-10図に示した。

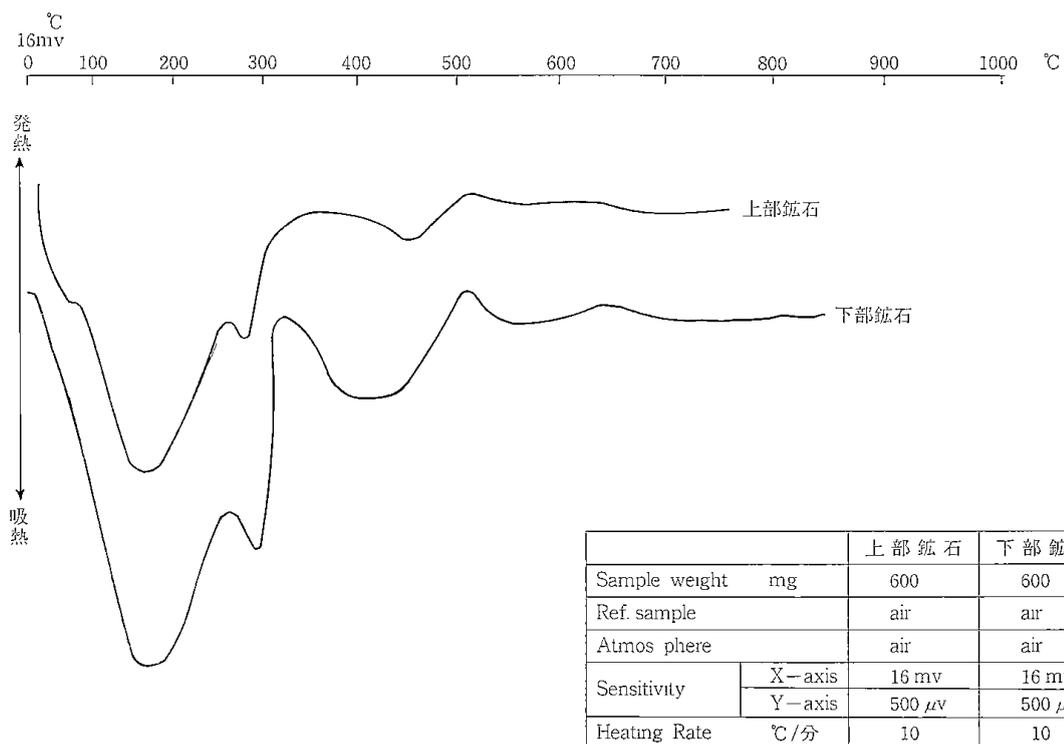
(12)



第 1 - 8 図 海別鉱山産褐鉄鉱の示差熱分析



第 1 - 9 図 宇登呂鉱山産褐鉄鉱の示差熱分析



第 1 - 10 図 知床鉱山産褐鉄鉱の示差分析,

使用機器は島津製示差熱分析装置で、測定条件は試料重量 0.6 g, 空気雰囲気で行い、感度は X 軸で 16 mV, Y 軸で 500  $\mu$ V であり、昇温速度は 10 $^{\circ}$ C/分であった。

図から宇登呂, 知床鉱山産褐鉄鉱は附着水と結晶水の離脱に伴う吸熱ピークと結晶構造の変化に伴う吸熱ピークが認められた。すなわち, 160~170 $^{\circ}$ C 付近におけるピークは附着水の, 280~290 $^{\circ}$ C 付近のピークは結晶水の放出による針鉄鉱のものと考えられる。また 450~460 $^{\circ}$ C 付近における吸熱ピークは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の鉄イオンが移動する時のピークと考えられる。

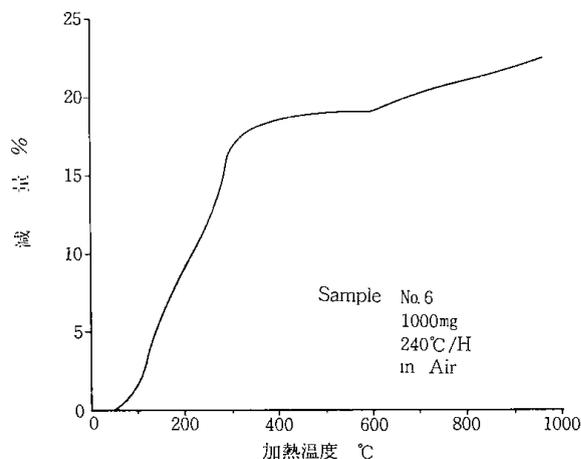
海別と宇登呂鉱山産鉄明ばん石は附着水, 結晶水などの放出と SO<sub>3</sub> の放出による分解反応の吸熱ピークが認められる。すなわち, 170~200 $^{\circ}$ C 付近のピークは附着水であり, 270~280 $^{\circ}$ C 付近における屈曲部分は結晶水の放出によるものと考えられる。しかし結晶水の放出による吸熱ピークは褐鉄鉱のそれに比べはっきりしない。また 460~470 $^{\circ}$ C 付近の吸熱ピークは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の再結晶と SO<sub>3</sub> の放出, 構造水の放出などによる KFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の生成によるものと考えられる。さらに 790 $^{\circ}$ C 付近の吸熱ピークは SO<sub>3</sub> の放出が進み, 前の鉱物か

ら K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応におけるものと考えられる。

海別鉱山産褐鉄鉱については褐鉄鉱と鉄明ばん石が隣接しているため, 曲線は相互の影響により複雑になるが, その両者の吸熱ピークが認められる。

#### 1・5・2 減量曲線

第 1-11 図は熱天秤による減量曲線を示したが, 試料は知床鉱山産下部の褐鉄鉱で, 測定条件

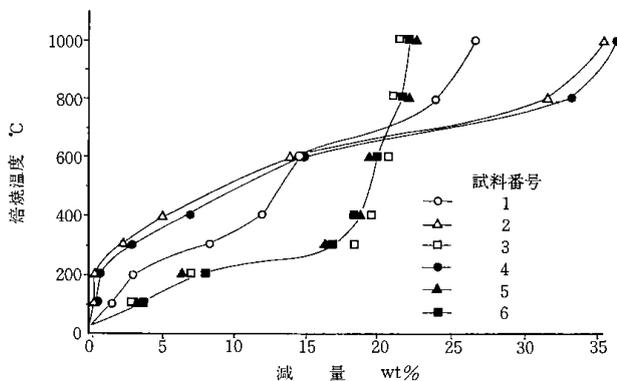


第 1 - 11 図 熱天秤による減量曲線

は試料重量 1 g, 空気雰囲気中で, 昇温速度は毎時 240°Cであった。

また第 1—12 図は各試料 5 g を 100, 200, 400, 600, 800, 1000°C の 6 段階で空気雰囲気中, 各々 30 分焙焼保持した時の減量曲線を示した。

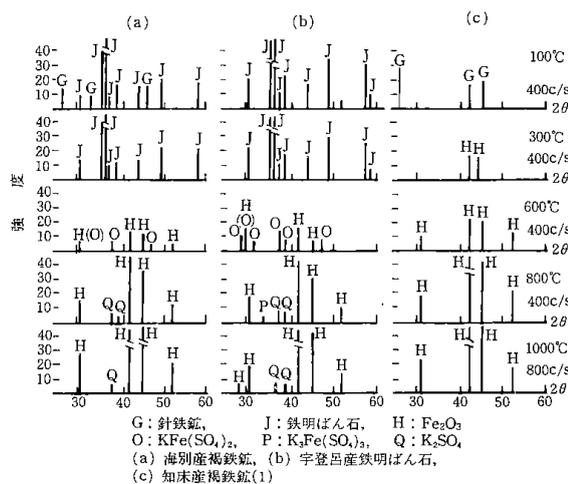
これらの結果から海別鉾山産を除く褐鉄鉱は 300°C の焙焼で 16~19% の, 1000°C で約 22% の減量を示した。また鉄明ばん石は低温時の減量が褐鉄鉱に比較し少なく, 300°C で 2~3% であるが, 温度が高温になるにつれ減量は増加する。600°C 以上になると褐鉄鉱に比較し, 減量は増加する。1000°C で約 35% の減量を示した。海別鉾山産褐鉄鉱は, 鉄明ばん石を随伴しているのので, 曲線は両者の中間に位置した傾向を示した。



第 1—12 図 焙焼による減量曲線

### 1・5・3 焙焼による鉱物組成の変化<sup>1)</sup>

前節で述べた焙焼試料について X 線回折試験を行い, 鉱物組成の変化を調べた。その結果を第 1—13 図に示した。



第 1—13 図 焙焼試料の X 線回折試験

これらの結果を前述の示差熱分析結果と合わせて考えると, 海別鉾山産褐鉄鉱は鉄明ばん石と針鉄鉱が加熱され 100~300°C で鉄明ばん石の結晶性が良くなる。一方針鉄鉱は 100°C 前後で結晶性がわずかに良くなる。しかし 200°C より結晶水が放出し, 分解をはじめ 300°C になって消える。400°C になると鉄明ばん石 ( $K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_2$ ) は分解し, 強度は弱くなるが, 新たに  $Fe_2O_3$  のピークが現われはじめる。600°C において鉄明ばん石のピークは消え  $Fe_2O_3$  と  $KFe(SO_4)_2$  のピークが現われる。800°C になり  $Fe_2O_3$  はさらに結晶性が良くなり, 量的にも多くなる。このとき明確ではないが  $K_3Fe(SO_4)_3$  と  $K_2SO_4$  のピークが認められる。1000°C では大部分が結晶性の良い  $\alpha-Fe_2O_3$  となり, 少量の  $K_2SO_4$  が認められた。

海別鉾山, 宇登呂鉾山産の鉄明ばん石は常温において結晶性が良く, 機械的強度も強い。300°C までは結晶水などの放出のため相対的に鉄明ばん石の量が多くなるが, 400°C になって分解はじめ 600°C では  $Fe_2O_3$  と  $KFe(SO_4)_2$  となる。800°C で  $\alpha-Fe_2O_3$  と  $K_3Fe(SO_4)_3$ ,  $K_2SO_4$  のピークが認められる。さらに 1000°C では  $\alpha-Fe_2O_3$  と  $K_2SO_4$  のピークが残る。

次に宇登呂鉾山と知床鉾山産の褐鉄鉱は鉄明ばん石が随伴しないので回折線は単純である。すなわち, 200°C までは針鉄鉱が比較的強く, 300°C になり結晶水を放出して結晶性の悪い  $Fe_2O_3$  が生成する。800°C までその成長が見られ, 1000°C に至って結晶性の良い  $\alpha-Fe_2O_3$  となる。

### 引用文献

- 1) 山口義明・関口逸馬：日本鉱業会誌, 81, 922, ('65—3), 222~223
- 2) 森永孝三, 他：富士製鉄技報, 12, 2, 昭和 37 年, 103~114
- 3) 関口逸馬・植田芳信・山口義明：北海道工業開発試験所報告, 第 5 号, 昭和 46 年 3 月, 18~25
- 4) 関口逸馬・山口義明・植田芳信：北海道鉾山学会誌, 23, 4, ('67), 14~18
- 5) 丹保憲仁：水道協会誌, 363, Dec., ('64), 22~30

## 第2章 褐鉄鉱石と鉄明ばん石の測色試験

山口 義明・植田 芳信・関口 逸馬

色によって鉱物を選別するという研究は非常に少ないのであるが、いわゆる光学的選別法なるものがある。このような特殊な方法を別としても、選鉱分野においては hand picking, フロスの色など、人が色と品位の関係を記憶して、鉱物の選別を日常定性的に行っている。今後選鉱工場の自動計装化が進むにつれ、色を測定する装置すなわち測色装置が実際の工場に取り入れられ、測色によって品位を決めたり、鉱物の違いを判別したりするようになることが予想される。

知床産褐鉄鉱についても、産地による褐鉄鉱品位の相異や、海別鉱山産褐鉄鉱などのように鉄明ばん石を随伴している場合、迅速に品位を決定する方法があれば便利である。

本章は褐鉄鉱と鉄明ばん石の品位測定に測色計の使用の可能性について検討したものである。また褐鉄鉱と鉄明ばん石を混合した時の測定値について検討した。

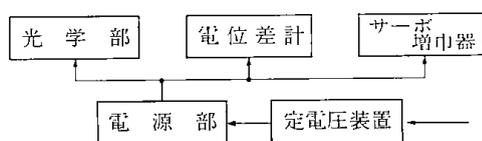
### 2・1 測定装置

本実験で用いた測色法は普通測色計といわれるもので三刺激値が直読できる方法をとっており<sup>3)</sup>、日本電色工業製の自動色差計で行った。

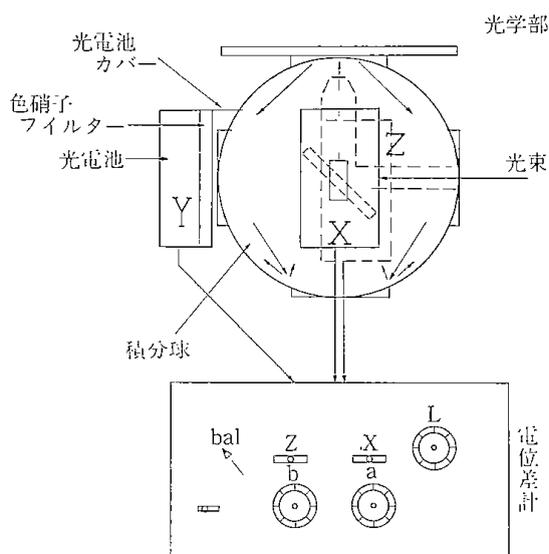
この測色計の略図とブロックダイアグラムを第2-1図と第2-2図に示した。

光学部には光源と補償用電池（光源の明るさの変動を補償する）があり、光学部上部に試料を乗せるようになっている。その下部にはX, Y, Zの三刺激値を測定する各系のフィルターおよび光電池がある。

電位差計部はX, Y, Zの光電池電流を指示す



第2-1図 ブロックダイアグラム



第2-2図 測色計の略図

るところで、サーボモーターの働きでダイヤルが自動的に動き、光電池電流で自動停止するようになっている。

光学部で光源より出た光はレンズ、反射鏡を通り、試料に垂直方向で投射する。試料にあたって反射した光は円錐状をした積分球内で拡散混合され均一化される。積分球には三つのX, Y, Z用におのおの窓があり、おのおのフィルターと光電池がついている。拡散筒内で均一に混合された光はこの三つの窓を通り、光電池により電流に変えられる。

この電流がCIE系のX, Y, Zに相当する。

電源を入れ、装置を十分に安定した後、X, Y, Z既知の標準板を乗せ、調整を行ってから測定する。

試料容器は直径30 m/m、深さ20 m/mの円筒型のガラス容器で、底面は光学的に等質のものである。

### 2・2 試料調整

鉱物の測色は<sup>4)</sup> 鉱物の研磨面を用いるか、粉末

にして用いるかであるが、和田らの報告<sup>6)</sup>では研磨面を用いると鏡面反射の影響があるとしている。また鉱物の多くは不均質であるので粉末にして使用するのがよいと考えた。この場合粉末の反射率は粒度によって影響を受けるが、褐鉄鉱は粒度が粗いと微細粒子に比べ茶褐色が濃いので、実験に供した粒度は-325mesh 100%を用いた。

また褐鉄鉱、鉄明ばん石の混合試料の調整はV型混合機を使用すると良いが、小容量なのでメノウ乳鉢とピロード紙を用い、注意深く混合して作った。

### 2・3 実験と結果

試料を容器に入れ、上からスプーンで軽くおさえ、底面にむらがないようにした。この容器をさらに底面に穴のあいている黒色のプラスチック容器に入れ、光源直上の試料台にのせ、測定した。

測定した褐鉄鉱(知床鉱山産)と鉄明ばん石(海別鉱山産)の三刺激値X, Y, Zを第2-1表に示した。

第2-1表 三刺激値と三色係数

	X	Y	Z	x	y
褐鉄鉱	23.90	20.55	8.50	0.452	0.390
鉄明ばん石	50.05	53.25	38.30	0.355	0.378

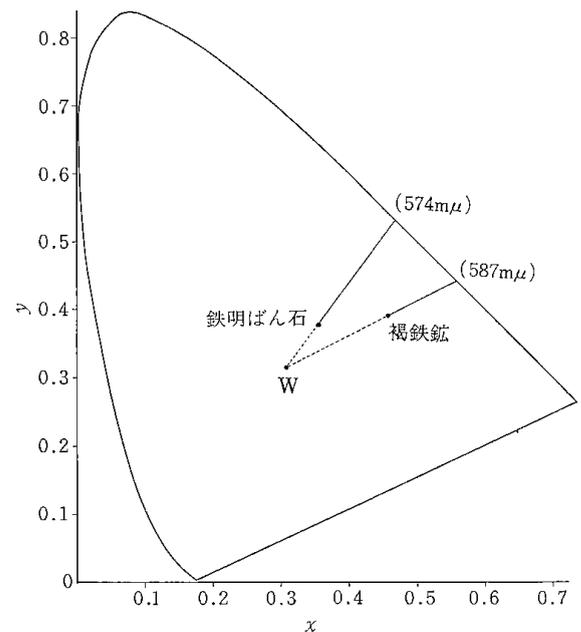
これらの値からCIE系の色度図にプロットするための三色係数x, yは次式で求められる<sup>2)</sup>。

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

上式から三色係数を求めると第2-1表のようになる。

この係数をCIE色度図に図示すると第2-3図になる。

図でWは白色点といわれるもので(x=0.3101, y=0.3163), JISの光源(青空を含む昼光を代表する光)の位置で、これを分光すると赤, 黄, 緑, 青, 紫になる。またこの図から単色表示法により主波長と刺激純度を求めると、主波長は白色点Wと座標点(x, y)を結ぶ延長上の交点で示されるので、波長は褐鉄鉱が587mμ, 鉄明ばん石は574mμであった。刺激純度は白色点Wから試料の色度点までの距離をWから試料の主波長の色度点までの距離で除した割合で表わされ、褐鉄鉱は55.5%, 鉄明ばん石は27.8%であった。



第2-3図 CIE色度図

さらにこの試料を色の三要素あるいは三属性で表示すると<sup>1)</sup>、一般にHV/Cで表わされる。ここでHは色相で、赤味とか青味とかを表わし、Vは明度で色の明るさを、Cは色のあざやかさを表わしている。

褐鉄鉱の場合5YR 6/8であり、鉄明ばん石は10Y 8/4で表示された。

次に褐鉄鉱に鉄明ばん石を混合し、この混合鉱石の測色計による品位測定について検討した。

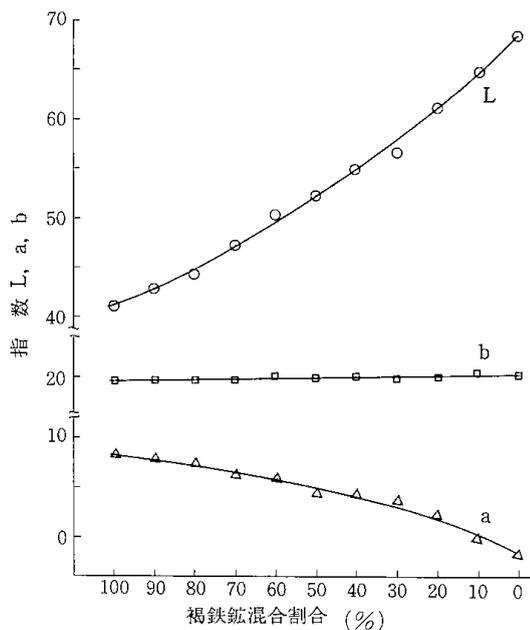
混合割合は褐鉄鉱に鉄明ばん石を10%ずつ混合し、11段階の試料を作った。

測定方法は前述と同様であるが、この場合の色の表示としてUCS表示法を用いた<sup>5)</sup>。これはL, a, b, の指数を求めるもので、Lは明度に相当し、明度指数と呼ばれ、a, bは色相に相当して、クロマチクネス指数と呼ばれる。aは赤か青か、bは黄か緑かの色を直角座標に表わされる。これらL, a, bと三刺激値X, Y, Zとの間には次式の関係がある。

$$\begin{aligned} L &= 100\sqrt{Y} \\ a &= 175(1.02X - Y)/\sqrt{Y} \\ b &= 70(Y - 0.847Z)/\sqrt{Y} \end{aligned}$$

第2-4図と第2-2表にこれら指数と混合鉱石の割合との関連を図示した。

図によるとLの変化が最つとも大きく、次いでa, bの順であった。測定点のバラツキは試料調



第2-4図 UCS表示法によるL,a,b指数

整が完全でないことによるものと考えられる。

さてここで、このような方法によって混合鉱石の品位を推定しようとした時、指数a, bではその変化が小さいので、Lを用いるのが適当と考えられる。

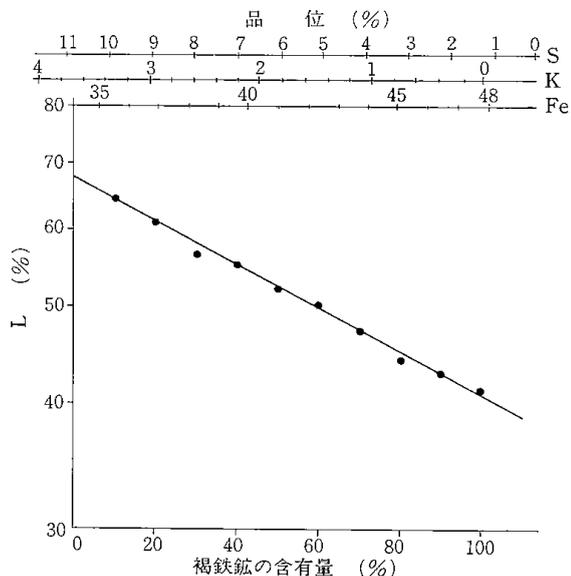
また、Lは混合割合に対して片対数で図示すると、第2-5図のようになり、直線化する事ができる。

褐鉄鉱と鉄明ばん石の品位は第2-3表のおのおの100%の場合に示した値の通りであるから、混合割合のおおのこの元素の品位は計算から第2-3表となる。したがってLと各元素との関係は第2-5図の上辺の横軸に示したスケールとなって示されている。

測定精度については本装置の再現精度がJISで±0.1%と定められているので、計算上各元素に於いて考えたときの精度はFeが±0.05%, Sが±0.046%, Kが±0.005%となるが、試料調整

第2-2表

	L	a	b	Y	X	Z	y	x	z
褐鉄鉱 100%	41.15	8.20	19.70	20.55	23.90	8.50	7.75	8.90	3.50
90	42.90	7.90	19.70						
80	44.25	7.30	19.65						
70	47.30	6.20	19.75						
60	50.30	5.90	20.10						
50	52.25	4.25	19.80						
40	55.10	4.20	20.00						
30	56.40	3.60	19.75						
20	61.00	2.00	19.95						
10	64.40	-0.30	19.30						
鉄明ばん石 100	68.15	-2.00	19.15	53.25	55.05	38.30	19.70	20.70	14.10



第2-5図 指数Lによる検量線

第2-3表

褐鉄鉱	鉄明ばん石	Fe	S	K
100	0	47.8	1.27	0.0
90	10	46.4	2.22	0.37
80	20	45.1	3.18	0.74
70	30	43.7	4.13	1.10
60	40	42.4	5.08	1.47
50	50	41.0	6.04	1.84
40	60	39.6	6.99	2.21
30	70	38.3	7.94	2.58
20	80	36.9	8.89	2.94
10	90	35.6	9.85	3.31
0	100	34.2	10.80	3.68

(褐鉄鉱品位 Fe: 47.8, S: 1.27, K: 0.0)  
(鉄明ばん石品位 Fe: 34.2, S: 10.80, K: 3.68)

による誤差が加わるので、さらに悪くなり、図では直線からの最大偏差が1.5%であるので、この値を最大とすると Fe が±0.76%, S が±0.53%, K が±0.20%となる。

しかし本実験結果から直ちに任意の褐鉄鉱および鉄明ばん石とそれらの随伴鉱物についての品位は決定されない。なぜなら標準鉱物として知床産褐鉄鉱と宇登呂産鉄明ばん石を用いたが、産地によってそれぞれの性状、元素含有量が異なるので、これらの鉱物を用いるのは適当でない。別の標準鉱物を選ぶべきと考える。また本装置を用いる場合試料の調整、とくに粒度と混合に注意する必要がある。

#### 引用文献

- 1) JIS Z 8721: 三属性による色の表示方法
- 2) JIS Z 8701: 二度視野 XYZ 系による色の表示方法
- 3) JIS Z 8722: 二度視野 XYZ 系による物体色の測定方法
- 4) JIS Z 8723: 表面色の比較方法
- 5) JIS Z 8730: 色差表示方法
- 6) 和田正美, 真島宏: 日本鉱業会誌, 72, 820, 昭和31年10月, 565~570

## 第3章 褐鉄鉱の粉碎性と濾過性状

関口逸馬・山口義明・植田芳信

比較的低位の褐鉄鉱資源は焼結鉱の配合原料として処理されるか、あるいはペレットにして高炉用原料とするか、いずれかであるといわれている。

ペレットにする場合に粉碎を行うにあたっては次の点が問題となる。まず第一に鉱石の粉碎性の難易であり粉碎による粒度構成と、粉碎産物の処理を考えた場合における微細粒子の量的割合である。そして第二は知床産褐鉄鉱の場合は随伴する鉄明ばん石と褐鉄鉱の選択性破碎である。第三にはそれら粉碎産物の後処理としてある濃縮と濾過脱水性についてである。

### 3・1 粉碎性について<sup>1)</sup>

#### 3・1・1 粉碎の難易

粉碎の難易を定量的に表わす方法として一般には Work Index で表わされる。しかし F. C. Bond の粉碎理論<sup>2)</sup>によって実験室的に求めるには、ミルの大きさ、型式、実験の条件と方法が定まっており、その実験操作も手数を要するなどの欠点がある。しかし Work Index の既知な標準試料を基準として、自己所有のボールミルを用いて算出できれば便利である。本報告はこの考えによって行われた米沢の報告<sup>3)</sup>にならって行った結果である。この報告によると、Bond の報文で Work Index に関する基本式は次式で示される。

$$W = W_i \left( \frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

W は岩石 1t を、ある大きさに砕くときの仕事で、 $W_i$  は仕事指数 (Work Index)、P は粉碎産物の 80% が通過する  $100\mu$  の粒度、F は同じく 80% 通過する給鉱の粒度である。

この式は一定の実験用ミルで、これがいかなる装置、型式、大きさであっても、ある摩鉱条件のもとでは W が粉碎時間に比例するので、次式が成り立つ。

$$W = KT \dots \dots \dots (2)$$

K は所定摩鉱条件下における用いた実験用ミルについての係数であり、T は粉碎時間である。

前述の二式から K が求められる。

$$K = W_i \left( \frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right) / T \dots \dots \dots (3)$$

$W_i$  既知の試料を所定条件で一定時間粉碎後、K 値を (3) 式から決定する。次に  $W_i$  を求めようとする試料について、所定の粉碎時間、前述の標準試料と全く同一の実験を実施し、先に決定された K の値を用い、(3) 式からその試料の  $W_i$  を算出する。

以上の方法によって知床産、宇登呂産の褐鉄鉱と宇登呂産鉄明ばん石についての  $W_i$  を求めた。標準試料として北海道砂川砂岩を用いた。同試料の  $W_i$  は 10.4 である<sup>4)</sup>。

まず標準試料および求めようとする褐鉄鉱などの試料をジョークラッシュャおよびクラッシングロールで破碎し、-14 mesh の試料 1Kg について行った。

実験条件は円筒型の鉄製ボールミル ( $200\phi \times 250\text{mm}$ 、スチールボール径  $19\text{mm}\phi$ 、ボール重量 4,023g、回転数 74) で、パルプ濃度 50%、10 分間粉碎した後の  $W_i$  を求めた。実験は各試料について 3 回行い、産物の 80% 通過ふるい目を求め、その平均値を用いて計算した。その結果を第 3-1 表に示す。

表で産物粒度 P は Bond の理論から  $100\mu$  であるが、本実験では 80% 通過ふるい目を用いた。したがって正しい  $W_i$  は表の値より大きくなる。しかし実用的には処理される工程に適正な粒度における値で求めるべきと考えたので、 $100\mu$  には拘らなかつた。また参考のため米沢らの結果についても表に示した。

この表から砂川砂岩に比べ試料は  $W_i$  が小さく、粉碎され易いことがわかる。また知床産褐鉄

第3-1表

	砂川砂岩 <sup>4)</sup>	知床産褐鉄鉱	宇登呂産褐鉄鉱	宇登呂産鉄明ばん石	P 鉱 <sup>3)</sup>	Mc Intyre <sup>3)</sup>
摩 鉱 時 間 分	10	10	10	10	11	11
給 鉱 μ	570	622	720	820	950	770
産 物 P μ	321.7	124.3	143.7	222.7	125	98
K	0.144	0.144	0.144	0.144	0.768	0.768
Wi	10.4	2.90	3.12	4.49	14.8	13.0

鉱はWiが最も小さく、鉄明ばん石が最も大きい値を示した。

### 3-1-2 粉碎産物の粒度構成と微粉量

ペレタイジングに必要な粒度は-325mesh80%程度といわれている。一方粉碎物の回収の観点からすれば、とくに微細粒子は回収性が悪く、後処理が問題となるので、微細粒子量は少ない方がよい。

このことから粉碎産物の粒度構成と微粉量を調べるため、知床産褐鉄鉱の磁性ボールミルによる粉碎性について実験した。

供した試料は前節で用いたものと同じである。これらの鉱石をジョークラッシャとクラッシングロールで破碎し、ふるい分けをして、3.5~10meshのものを試料とした。

また使用した磁性ボールミルの寸法および実験条件はミルの型が150φ×160mm、ボール径が23と30mmφのものを各々の25個、重量で1kg用いた。試料500gを濃度50%にして、ミルの回転数を70, 90, 110rpmの3段階とし、粉碎時間は1時間とした。

粉碎した産物をふるい分けし、その粒度構成と微粒-10μの成生量を回転数110rpmの場合について第3-2表に示した。-325mesh成生量では鉄明ばん石が50%、褐鉄鉱が56.5%と67.3%であった。また-10μ成生量では鉄明ばん石が3.4%、褐鉄鉱が6.3と8.1%で、鉄明ばん石に比べ褐鉄鉱が倍以上の成生量である。

ふるい分け産物のロージンラムラー線図にプロットした結果を第3-1~第3-3図に示した。

これらの図で、いずれも115~100meshで直線が折れる。直線が折れる粒度以上の大きい粗粒を除き<sup>a)</sup>、細かい部分についての粒度特性について考察した。

この結果からn, d'および80%通過粒度( $X_{R=20}$ )を求めた。また $(dR/dX)_{X=d'}$ を計算し、その結果を第3-3表に示した。 $(dR/dX)_{X=d'}$ はロージンラムラーの式を微分し、 $x=d'$ の値である。すなわち、

$$R = 100e^{-(X/d')^n}$$

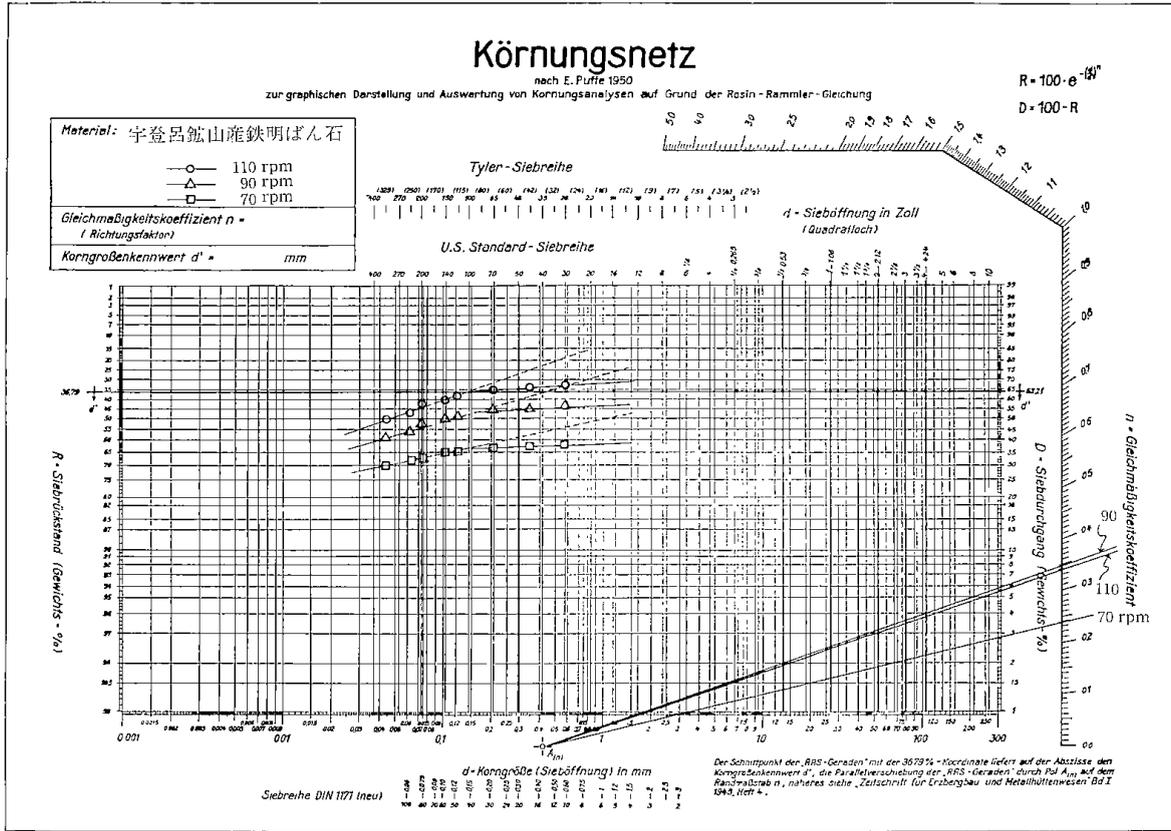
$$(dR/dX)_{X=d'} = -100/d'^n$$

第3-2表 粉碎産物のふるい分け試験

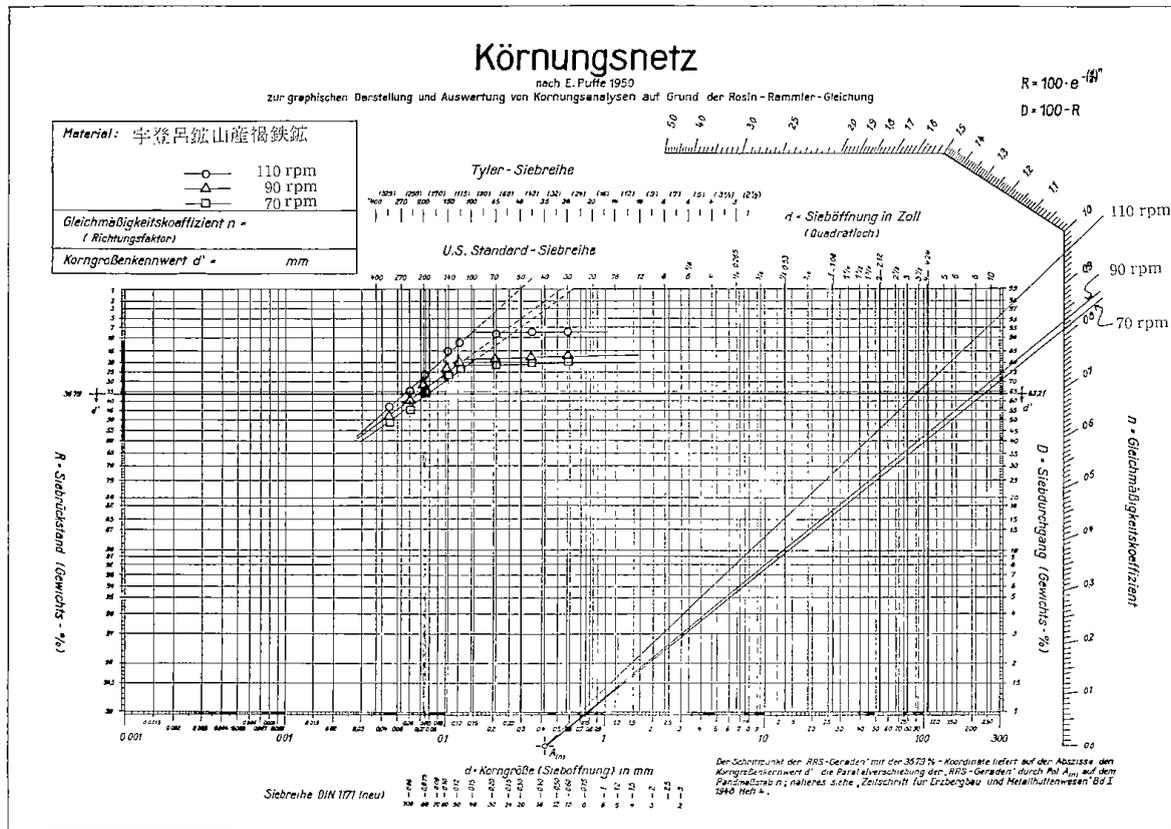
(%)

粒度 mesh	宇登呂産鉄明ばん石		宇登呂産褐鉄鉱		知床産褐鉄鉱	
	重 量	積 算 重 量	重 量	積 算 重 量	重 量	積 算 重 量
+ 28	32.33	32.33	8.32	8.32	1.02	1.02
28~42	0.77	33.10	0.21	8.53	0.02	1.04
42~65	1.09	34.19	0.41	8.94	0.08	1.12
65~115	3.31	37.50	3.39	12.33	1.68	2.80
115~150	1.49	38.99	3.29	15.62	2.43	5.23
150~200	3.73	42.72	10.81	26.43	9.53	14.76
200~250	3.79	46.51	9.58	36.01	8.46	23.22
250~325	3.49	50.00	7.46	43.47	9.53	32.75
- 325	50.00	100.00	56.53	100.00	67.25	100.00
- 325 mesh 産物中の-10μの成生量						
	3.39%		8.10%		6.34%	

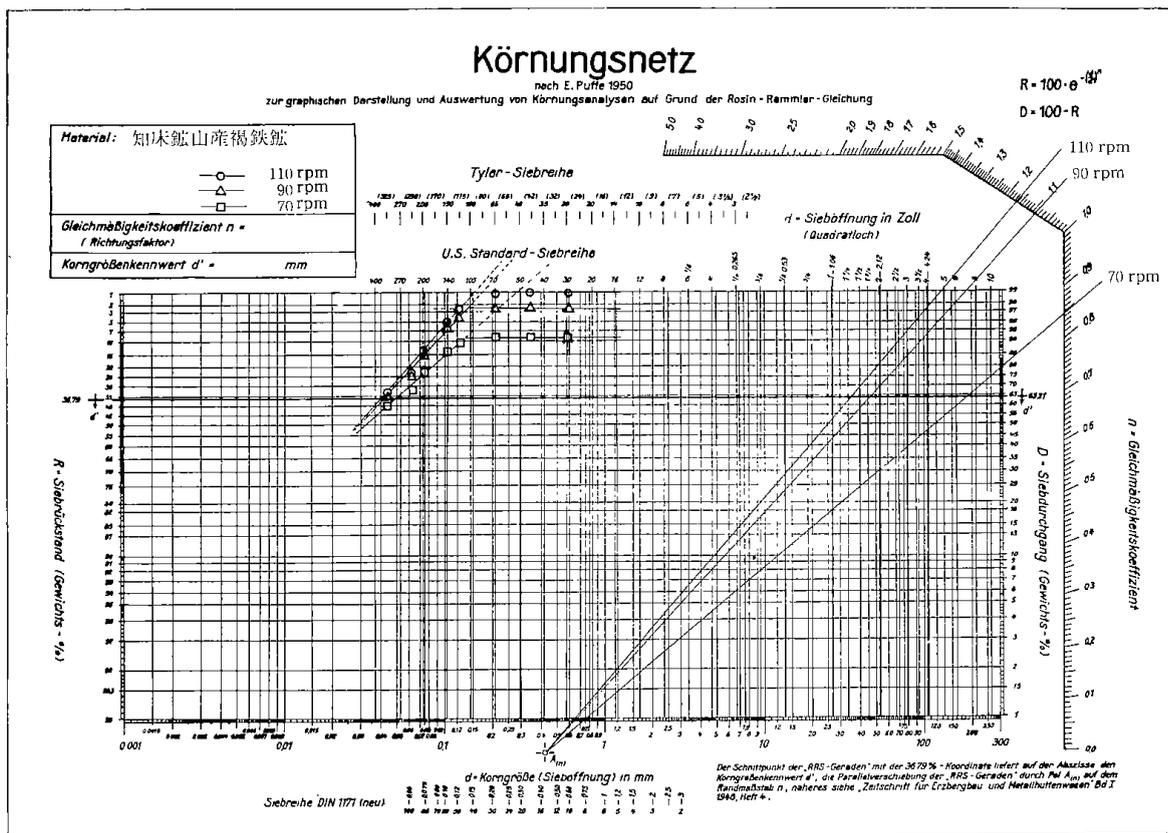
a) ペレタイジングに必要な粒度構成から考え、粗い粒度のものは再粉碎に回されるので、この場合細かい方の粒子に注目した方がよいと考える。



第3-1図 宇登呂鉱山産鉄明ばん石の粉碎産物粒度構成



第3-2図 宇登呂鉱山産褐鉄鉱の粉碎産物粒度構成



第3-3図 知床鉱山産褐鉄鉱の粉碎産物粒度構成

第3-3表

rpm	宇登呂産鉄明ばん石				宇登呂産褐鉄鉱				知床産褐鉄鉱			
	n	d' %	X <sub>R=20</sub> %	$-\left(\frac{dR}{dX}\right)_{X=d'}$	n	d' %	X <sub>R=20</sub> %	$-\left(\frac{dR}{dX}\right)_{X=d'}$	n	d' %	X <sub>R=20</sub> %	$-\left(\frac{dR}{dX}\right)_{X=d'}$
70	0.240	1.470	33.5	$6.007 \times 10^{-3}$	0.820	0.076	0.135	$3.970 \times 10^{-1}$	0.849	0.049	0.076	$6.375 \times 10^{-1}$
90	0.351	0.36	1.45	$3.587 \times 10^{-2}$	0.837	0.067	0.120	$4.596 \times 10^{-1}$	1.095	0.042	0.063	$9.592 \times 10^{-1}$
110	0.342	0.137	0.54	$9.185 \times 10^{-2}$	0.968	0.056	0.092	$6.362 \times 10^{-1}$	1.165	0.041	0.060	1.045

※印は線図を延長して求めた値

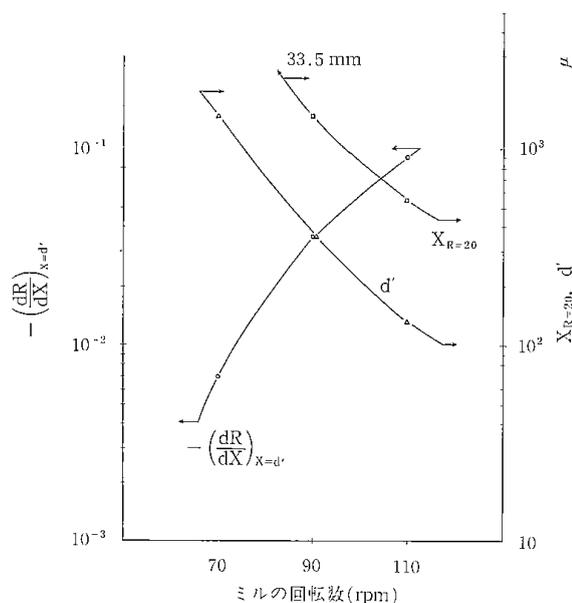
n は粒度分布指数であり、d'は粒度特性値で、粉碎網上産物の重量36.79%線上と線図の交点における粒子の大きさである。(dR/dX)<sub>X=d'</sub>の値は積算重量で示した粒度分布曲線のx=d'の粒径における接線の勾配を示している。

この値とd'の値から分布曲線の形状を推定することができる。

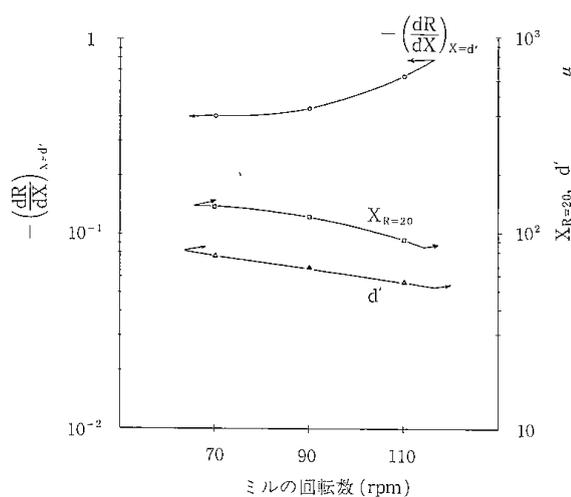
また表には従来から用いられている粉碎産物の80%通過粒度を網上産物重量%で、X<sub>R=20</sub>と表わし示した。

第3-4～第3-6図はd', X<sub>R=20</sub>, (dR/dX)<sub>X=d'</sub>の値をミルの回転数に対してプロットした結果である。

前節のWork Indexで述べたと同様の結果が粉碎の難易について述べられるが、知床鉱山産および宇登呂産の褐鉄鉱では(dR/dX)<sub>X=d'</sub>, X<sub>R=20</sub>, d'のいずれも傾向が似ている。またミルの回転数に対する変化は少ない。これに対し宇登呂産鉄明ばん石は褐鉄鉱と比較して、粉碎特性の相異が大きく、ミル回転数に対する特性値の変化は



第3-4図 宇登呂鉱山産鉄明ばん石の粉砕特性



第3-5図 宇登呂鉱山産褐鉄鉱の粉砕特性

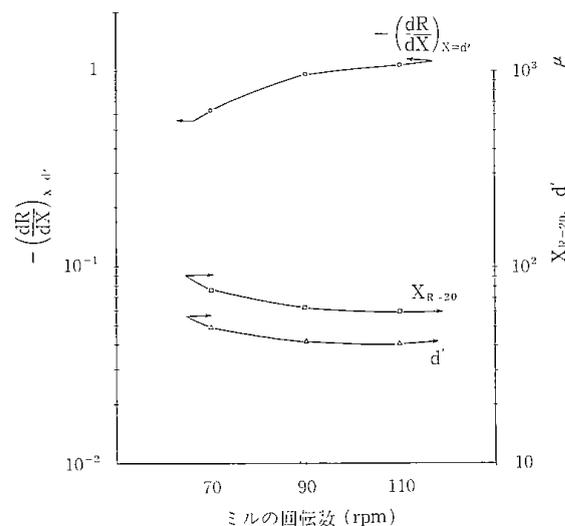
大きい<sup>b)</sup>。

これらの実験結果は褐鉄鉱と鉄明ばん石の選択破砕の可能性を示していると考えられる。

ついで同試料を用いて褐鉄鉱中に随伴する鉄明ばん石の褐鉄鉱に与える粉砕性の影響について考察した。

### 3・1・3 混合鉱石の粉砕と選択破砕

宇登呂鉱山産の褐鉄鉱と鉄明ばん石を所定量混合し、磁性ボールミルを用いて、粉砕時間と混



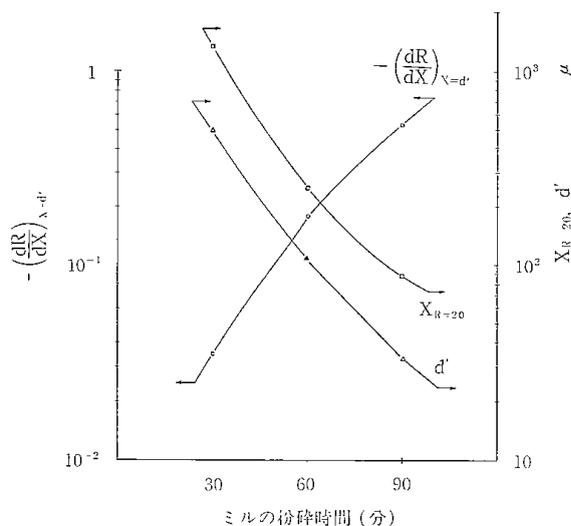
第3-6図 知床鉱山産褐鉄鉱の粉砕特性

合割合を変えて、前と同様の試験と考察をした。

まず褐鉄鉱を7、鉄明ばん石を3の割合で混合し、ミルの回転数を90rpmにして、粉砕時間を30分、60分、90分の3段階とし、粉砕した。

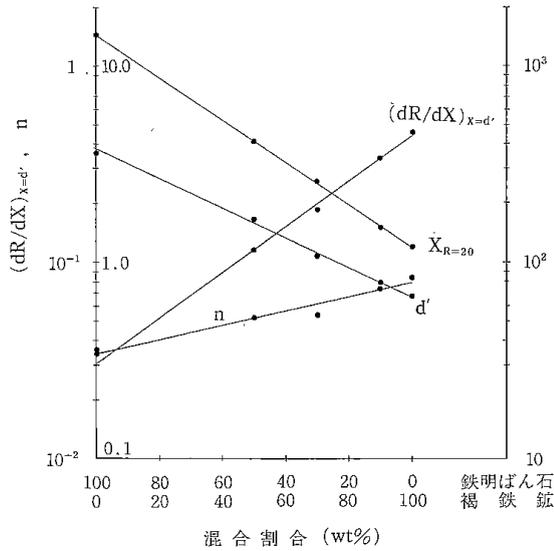
粉砕産物の粒度特性値と分布指数などは第3-7図に示した通りである。

これらの図によると粉砕時間の経過と共に急速に粉砕され、細粒子の布存量が増加することがわかる。また60分時での値は前述の第3-3表等と比較して、それぞれの鉱石の値の中間に位置していることがわかる。



第3-7図 混合鉱石の粉砕時間による粉砕特性

b) 但し \* 印の  $(dR/dX)_{X=d'}$  値は図から推定値で求めた。



第3-8図 混合鉱石の粉砕特性

また混合割合をかえた場合の粉砕では、褐鉄鉱と鉄明ばん石の割合を5:5, 7:3, 9:1とし試験した。粉砕条件は粉砕時間を1時間, ミル回転数を90 rpm とした。

その結果, それぞれの場合における特性値とその変化を, 第3-8図に示した。なお参考のため, それぞれの鉱石が100%の場合についての値も併記した。

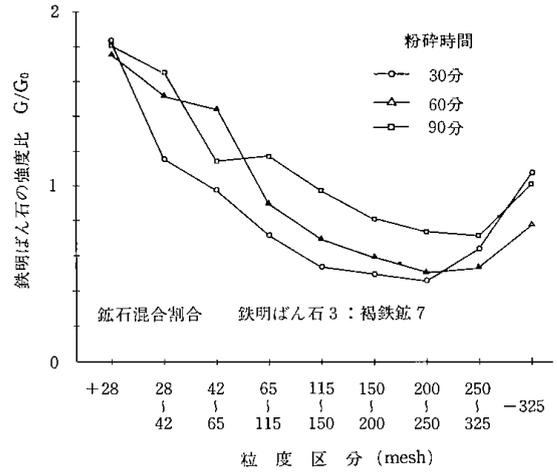
図から特性値は混合割合に対し片対数表示をした時, ほぼ直線となり, 指数関数的な変化を示すものと考えられる。

これら混合試料の粉砕産物の鉱物組成について, 各粒度区分における鉄明ばん石<sup>c)</sup>の存在量をX線回折試験により定量的な考察を行った。

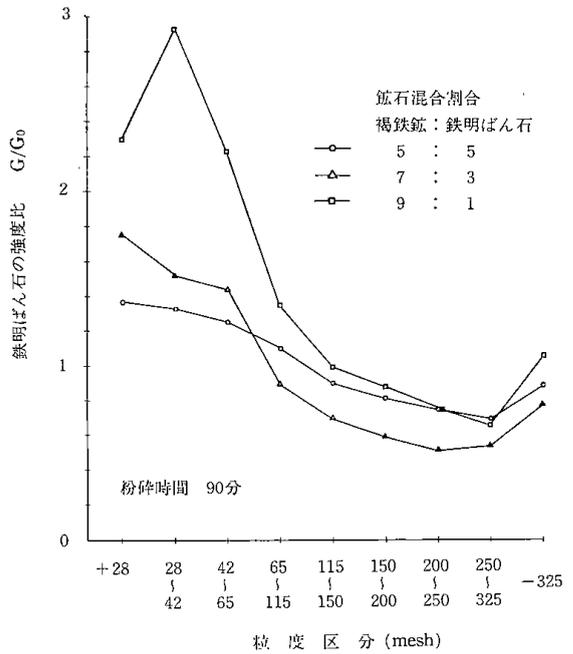
X線回折測定条件は出力が30 kv-8 mA, Fe管球のk $\alpha$ 線を使用し, Full scaleが800 cps, Time-constantが2sec, FilterがMn, slitが1°-1°-0.2 m/m, Scanning speedが1°/minである。定量に用いた回折角2 $\theta$ は最も強度の強いピークで, 36.6°である。定量性は強度によって調べたが, 粉砕する前の試料の強度(G<sub>0</sub>)に対する粉砕した後の各粒度について強度(G)の比で表わした。

その結果, 粉砕時間による粒度別の鉄明ばん石の強度比を第3-9図に示した。

鉄明ばん石はほぼ115meshを界にして, それよ



第3-9図 粉砕時間による粒度別鉄明ばん石の強度比



第3-10図 混合割合による粒度別鉄明ばん石の強度比

り粗粒中では粉砕前の試料中に存在した鉄明ばん石の量より多く存し, それより細粒中で少なく, 相対的に褐鉄鉱が多く存在していることがわかる。

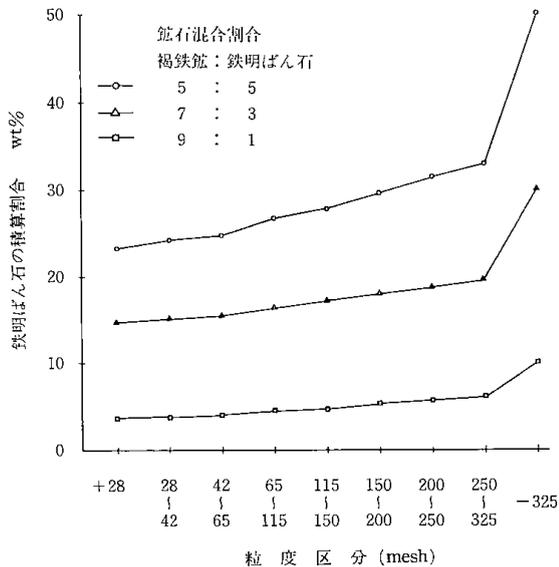
また, 混合割合を変えた場合の粒度別鉄明ばん石の強度比を第3-10図に示した。

つぎに粉砕前の混合割合, 強度の比(G/G<sub>0</sub>), 各粒度区分の重量から計算によって各粒度区分で占める鉄明ばん石の量が概算され, 従って差から褐鉄鉱の占める量が計算される。

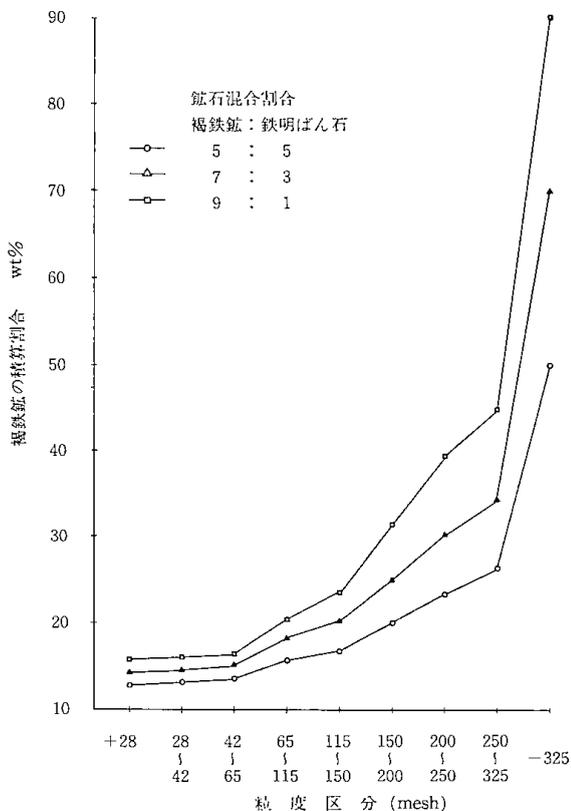
c) 回折線で, 結晶性がよく, ピークが鮮明であることから鉄明ばん石を採用した。

その結果を積算重量で表わすと第3-11図および第3-12図となる。

さらにこの結果から各試料について、両鉱石の-325 mesh までの積算値を100%として各粒度について換算し、再びロージンラムラ線図にプ



第3-11図 各粒度区分に占める鉄明ばん石の積算割合



第3-12図 各粒度区分に占める褐鉄鉱の積算割合

第3-4表 混合鉱石の粉碎結果

混合割合		褐：鉄	褐：鉄	褐：鉄	褐：鉄	褐：鉄*
		0：100	50：50	70：30	90：10	100：0
褐鉄鉱	n	—	0.59	0.63	0.74	0.83
	d'/%	—	0.092	0.075	0.07	0.067
鉄明ばん石	n	0.35	0.45	0.38	0.48	—
	d'/%	0.36	0.35	0.50	0.19	—

※褐は褐鉄鉱を、鉄は鉄明ばん石を表わす。

ロットして、特性値を求めた。その結果を第3-4表に示した。

褐鉄鉱は鉄明ばん石の混合割合が少ないほど粉碎され易いことがわかる。また鉄明ばん石に注目すると、混合比が30%で最っとも粉碎され難い。選択破碎の観点からすれば鉄明ばん石について30%の混合比の時が最も効果が顕著に表われている。

### 3・1・4 まとめ

知床産褐鉄鉱の粉碎性を知る目的で褐鉄鉱と鉄明ばん石について粉碎の難易、粒度構成、選択性破碎などについて検討した。その結果、

- 1) 用いた鉱種は知床産褐鉄鉱と宇登呂産の褐鉄鉱およびそれに随伴する鉄明ばん石である。これら試料のWiはそれぞれ2.90, 3.12, 4.49であった。粉碎の難易は宇登呂産の鉄明ばん石、褐鉄鉱、そして知床産褐鉄鉱の順である。またこれらの鉱石は標準試料として用いた砂川砂岩などと比較し、極めて粉碎され易いことがわかった。
- 2) 粉碎産物の粒度構成については磁性ボールミルによって試験したが、ミルの回転数の増加とともに粉碎が進む。しかしその程度は褐鉄鉱に比べ鉄明ばん石のほうが顕著であった。このことは褐鉄鉱と鉄明ばん石が共存している場合、その粉碎において選択破碎の可能性を示しているものと考えられる。また成生する微粉量については-325mesh量あるいは-10μでみたとき、共に褐鉄鉱が鉄明ばん石に比べ多く、-10μ生成量では倍以上で、6~8%であった。
- 3) 褐鉄鉱と鉄明ばん石の粉碎特性に差異が認められたことから、両者混合鉱石の選択破碎についてミルの回転数を一定とし、粉碎時間および混合割合を変えて試験した。

粉碎時間はその経過と共に粉碎が進行する。また粉碎特性値はそれぞれの鉱石の値の中間となった。混合割合については褐鉄鉱含有量の増加とともに粉碎は進む。しかし特性値でみた

き、褐鉄鉱のみの場合よりは小さく、鉄明ばん石のみの場合よりは大きい値である。これらの個々の鉱石についての粉碎の程度を調べたが、粒度別にみた場合、鉄明ばん石は粗粒に、褐鉄鉱は細粒に多く分布していることがわかった。またそれを、それぞれの鉱石量に換算して粉碎特性値をみたとき、褐鉄鉱が7、鉄明ばん石が3の割合である場合にもっとも選択粉碎が行われていることがわかった。

3・2 濾過性について<sup>1)6)</sup>

湿式粉碎によって粉碎された褐鉄鉱はシクナ等によって濃縮され、その排泥は一般に後処理として脱水過程を経なければならない。

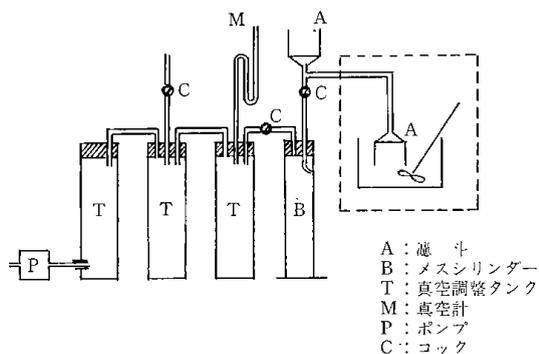
この場合に用うべき脱水機や濾布の選定にあたって処理物の濾過特性を明らかにしておく必要がある。このための濾過方式、濾布の種類、濾過時間と濃度等について検討した。

3・2・1 試料、濾過装置、濾布および実験方法

実験に供した試料は知床鉱山産褐鉄鉱で、粒度分布は第3-5表に示した。-325 mesh 量は約72%

第3-5表 粒度割合

粒度区分	重量%	積算重量%
+150 Mesh	2.5	100.0
150~200	7.7	97.5
200~250	5.7	89.8
250~325	12.6	84.1
325 Mesh~35 μ	17.1	71.5
35 μ~30	3.8	54.4
30~25	2.9	50.6
25~20	11.9	47.7
20~15	16.2	35.8
15~10	11.9	19.6
-10	7.7	7.7
計	100.0	



第3-13図 濾過装置

で、ロージンラムラ線図の  $n$  と  $d'$  の値は 1.40 および 0.04 である。

第3-13図に濾過装置を示した。実験は初め図の点線に囲まれた(A')の、従来のリーフテストで使用される装置によったが、濾過開始後、短時間で目結りが起り、ケーキが形成されなかったため、以後の実験は濾斗を正置した方法(A)で行った。

使用した濾布は3種類で、中尾フィルター工業製ナイロン#9B(透気度 22.5 cm/sec)、パイレン#202(透気度 37cm/sec)とナイロンとビニロン混紡#280(透気度 28.2cm/sec)である。

実験方法は1回の実験に要する懸濁液量が110 ccであり、濃度は30、40、50 wt%とし、それぞれ3回行い、得られた結果を平均した。

まず真空ポンプを作動させ、装置の真空度を400mmHgにした。懸濁液を濾斗に注ぎ終ると同時にコックC<sub>1</sub>を開いて濾過を開始した。真空度を一定になるように維持し30秒ごとに濾過量を測定した。そして濾液が出なくなった時点で終了した。

濾過終了後、ケーキの厚さと水分、濾液中の固形物量(全固形物量に対する重量割合)を測定した。なお濾液中の固形物の最大粒径は顕微鏡観察により、おおよそ15μ以下であった。

ついで固形物の沈降が濾過に与える影響について知る目的で、懸濁液を一定時間濾斗内に放置(3、6、9分)した後、濾過を開始した。この時の実験条件は懸濁濃度を40wt%とし、濾布はパイレン#202を使用した。

3・2・2 実験結果

第3-6表に濾過結果を示した。

定圧濾過のRuthの基礎方程式はつぎのように示される<sup>5)</sup>。

第3-6表 濾過結果

	濃度%	ケーキの厚さmm	ケーキの水分%	濾液中の固形物量%
パイレン # 202	30	11	25.0	0.4
	40	15	22.2	0.2
	50	20	20.8	0.1
ナイロン・テビロン混紡 # 280	30	11	27.3	0.3
	40	15	21.4	0.1
	50	20	21.2	0.1
ナイロン # 9 B	30	11	25.9	0.4
	40	15	22.0	0.2
	50	20	20.4	0.1

$$(V+C)^2 = K \left( \theta + \frac{C^2}{K} \right)$$

Vは濾液量で、Cは濾材の抵抗に相当する仮想濾液量であり、Kは濾過定数、 $\theta$ は濾過時間である。  
この式を変形して、

$$\theta/V = 1/K \cdot V + 2C/K$$

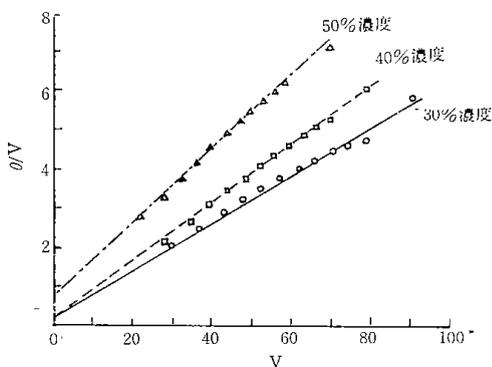
となり、これから $\theta/V$ をVに対してプロットすると直線が得られ、この直線の傾斜と切片から濾過定数K、Cおよび $\theta_c (=C^2/K)$ を求めることができる。

またケーキの平均比抵抗 $r_{fv}$ は次式で求められる。

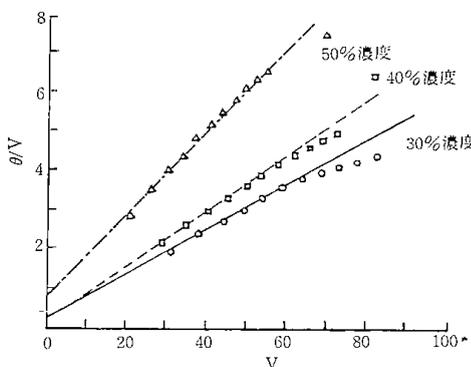
$$r_{fv} = \frac{A \cdot \theta \cdot \Delta P \cdot g}{V \cdot \eta \cdot L}$$

Aは濾過面積(直径が60mm)、 $\theta$ は濾過時間、 $\Delta p$ は濾過圧(400mmHg)、gは重力加速度、Vは $\theta$ までの濾液量、 $\eta$ は濾液の粘度、Lは $\theta$ でのケーキ厚である。

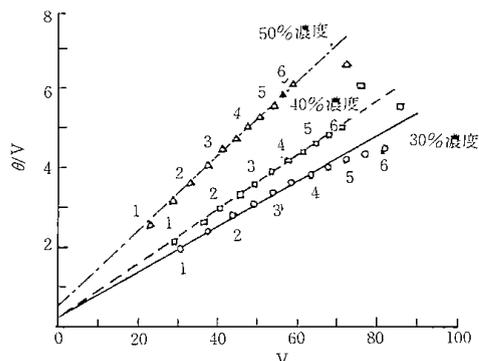
これらの解析を実験結果について行った。第3-14図、第3-15図、第3-16図に $\theta/V$ とVの関係を示した。この結果から濾過定数とケーキの平均比抵抗値を第3-7表に示した。



第3-14図  $\theta/V$ とV (ナイロン#202)



第3-15図  $\theta/V$ とV (ナイロン・テビロン混紡#280)



第3-16図  $\theta/V$ とV (ナイロン#9B)

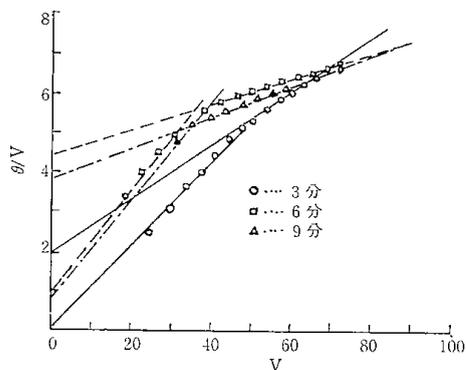
第3-7表 K, C,  $\theta_c$ ,  $r_{fv}$

	濃度 %	K cm <sup>6</sup> /sec	C cm <sup>3</sup>	$\theta_c$ sec	$r_{fv}$ 1/cm <sup>2</sup>
パイレン # 202	30	16.7	3.3	0.7	1.67×10 <sup>10</sup>
	40	13.5	1.0	0.8	1.31
	50	10.8	4.2	1.6	1.08
ナイロン・テビロン混紡 # 280	30	17.7	2.2	0.3	1.49
	40	14.3	1.1	0.7	1.20
	50	9.4	3.9	1.6	1.18
ナイロン # 9B	30	17.7	2.2	0.3	1.54
	40	14.7	1.6	0.2	1.17
	50	10.3	2.5	0.6	1.10

つぎに一定時間懸濁液を放置した後、濾過する粗粒の固形物をあらかじめ沈降させ、プレコート層を形成させた場合の濾過について行ったが、その結果は第3-8表にケーキの水分、固形物量などを示し、第3-17図に $\theta/V$ とVの関係を図示

第3-8表 ケーキの厚さ、ケーキの水分、固型物量

	ケーキの厚さ mm	ケーキの水分 %	濾液中の固型物量 %
放置時間	3	25.8	2.2
min	6	22.5	0.2
	9	23.9	0.3



第3-17図  $\theta/V$ とV (パイレン#202)

した。

この図によると、いずれの放置時間についても濾過開始後、3~5分を経過したところで直線は折れ、二本の直線で示された。

第3-9表に濾過定数を示したが、おのおの二本の直線について求めた値を並記した。

第3-9表  $K, C, \theta_c$

		$K$ cm <sup>6</sup> /sec	$C$ cm <sup>3</sup>	$\theta_c$ sec
放置時間 min	3	9.5 14.9	2.4 14.4	0.7 13.8
	6	7.7 31.3	3.9 68.6	2.0 155.0
	9	8.2 25.7	3.7 49.3	1.7 94.7

### 3・2・3 濾過ケーキ厚さ方向の粒度構成

前節で述べたように粗い粒子の沈降によってプレコート層を形成し、それが濾過能率を飛躍的に向上させ得たこと、またそのような状態の中でも懸濁濃度が高くなると濾過性が悪くなるという事実を説明しようとした場合、濾過しようとする懸濁液中の粒子挙動が重要な要因になっているものと考えらる。

すなわち減圧下における懸濁粒子の挙動であり、これを現象的に述べると、第1に懸濁液中の干渉沈降であり、第2に減圧下で行い、かつ濾液は粒子の沈降方向に移動するので、水と粒子が共に移動し、かつ分級作用が行われる。ということである。

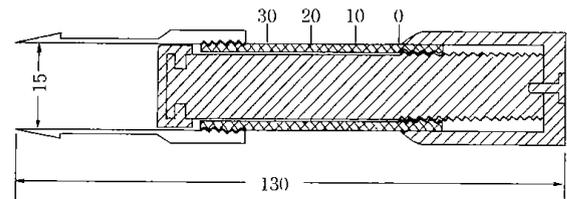
しかし、これらの現象を定量的に説明することは、極めて困難なことであり、また直接、実験的に測定する方法もない。

本実験はこの事を間接的に行ったもので、減圧濾過によって得られたケーキの厚さ方向の粒度構成を測定し、このことから、これらの現象を理解しようとしたものである。

実験の試料は前節で述べたと同様であるが、褐鉄鉱の懸濁濃度は30, 40, 50 wt%とし、濾布はパイレン#202を用いた。また真空圧は400mm Hgとし、濾過時間は10分とした。

得られたケーキの厚さは30wt%で10mm, 40%で15mm, 50%で19mmであった。

このケーキを輪切にして粒度測定用試料としたが、これを同じ厚さに切る必要があることから、第3-18図に示した試料採取器を試作して行った。これは全体の構造がマイクロメーターに似せ



第3-18図 試料採取器 (mm)

て作り、メーターを一回転すると、内径15mmφのシリンダ中のピストンが1mm前進するようになっている。

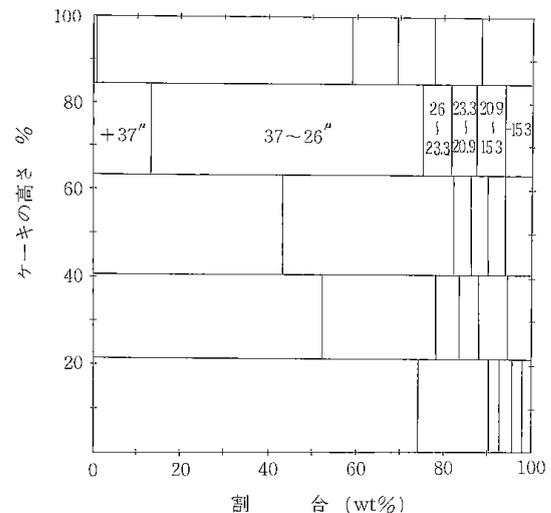
このシリンダをケーキに押し込み、試料を入れる。

実験では2mmごとに切り、直径15mm, 厚さ2mmの円筒状の粒度測定用の試料が得られる。

ついで得られた試料(約500mg)を水で解き、全体を100ccにする。これを高さ20cm, 直径1.5cmの沈降管に注ぎ、さらに25°Cの恒温水槽に入れ、1時間放置した。そして液を十分攪拌し、再び恒温水槽中に静置する。

静置後、2分ごとに液を20cc(距離にして20mm)づつピペットで採取した。採取時間を考慮に入れて、沈降管の沈降距離からストークス径を計算すると、沈降距離20mmで15.3μ以下, 40mmで15.3~20.9μ, 60mmで20.9~23.3μ, 80mmで23.3~26.0μ, 80mm以上で26.0~37μとなる。そして+37μについては400meshのふるいで取った。

おのおのの粒度区分のものの重量割合を求めた結果を第3-19図, 第3-20図, 第3-21図にそれぞれ懸濁濃度ごとに図示し、粒度割合をクリストファーダイアグラム式に示した。各濃度によって



第3-19図 ケーキ高さ方向の粒度分布 (懸濁濃度30 wt%の場合)

第3-10表 供試料褐鉄鉱の粒度分布

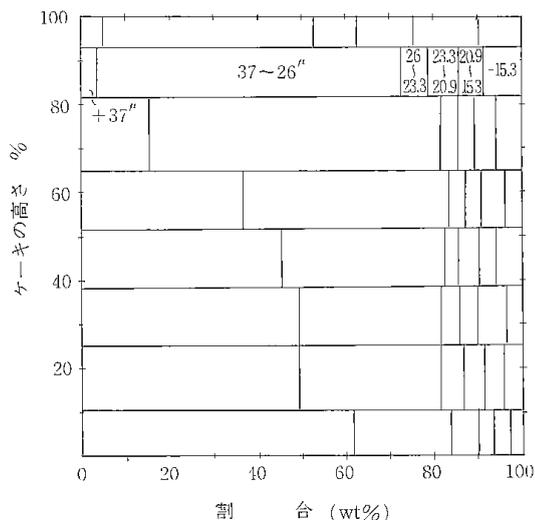
粒度区分	重量割合	積算重量割合
+37 $\mu$	36.3	36.3
37~26	42.9	79.2
26~23.3	5.0	84.2
23.3~20.9	4.9	89.1
20.9~15.3	5.6	94.7
-15.3	5.3	100.0

なお用いた試料の粒度分布は第3-10表の通りであった。

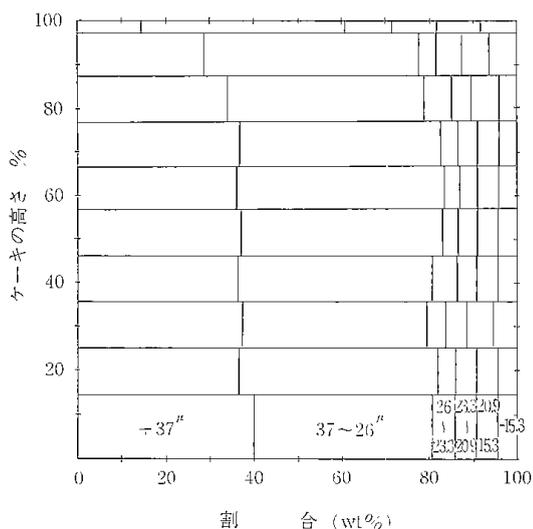
3・2・4 ま と め

知床鉱山産褐鉄鉱の濾過性を検討するため、濾過方式、濾布の種類、懸濁濃度の影響について検討した。その結果

- 1) 濾過はケーキの形成と濾過能率を考えたとき、水平濾過方式が適している。これは比較的粗い粒子が沈降し、プレコート層を形成するためと考えられる。
- 2) 本試料は他の鉱物に比べ、特に濾過困難なものとは考えられない。たとえば浮選原炭(-325mesh 約10%,  $K=5$ ,  $C=2.5$ ,  $\theta_c=1.25$ ,  $rfv=2.24 \times 10^{10}$ )にほぼ比適し、選炭廃水中の固形物(-325mesh 約90%,  $K=1.56$ ,  $C=1.35$ ,  $\theta_c=1.0$ ,  $rfv=4.32 \times 10^{12}$ )などに比較すると濾過性が良い。
- 3) 濾布の種類による相異は顕著でなかったが、ケーキの水分や濾液中の固形物量から見ると、ナイロン、テビロン混紡 #280が良い。また濾過定数などから考えると透気度の小さい濾布ほど良い傾向を示した。
- 4) 懸濁濃度については30, 40, 50wt%で比較した場合、ケーキの水分、濾液中の固形物量、ケーキの平均比抵抗などから考えると濃度が高いほど濾過が良く、濾過定数から考えると濃度は低い方がよいようである。これらのことから懸濁濃度としては40wt%程度が最適と考えられる。
- 5) 一定時間放置後濾過を行う試験では $\theta/V$ と $V$ との関係図で直線が折れることが示された。一般的にいて圧縮性の助剤のプレコート層で濾過を行った場合 $\theta/V$ と $V$ の線図は上方凸型の曲線が得られることから、本実験の場合も同様の解釈ができ、粗粒子が濾過助剤の働きをしているものと考えられる。またこの方法は放置



第3-20図 ケーキ高さ方向の粒度分布 (懸濁濃度40wt%の場合)



第3-21図 ケーキ高さ方向の粒度分布 (懸濁濃度50wt%の場合)

試料の数が異なるが、おのおのできたケーキ厚を100%に換算して表わした。この場合、縦軸の0は濾布面を、100はケーキの表面を意味している。

図からケーキの厚さ方向で見ると、懸濁濃度30, 40wt%の場合はケーキの上層ほど粗い粒子は少なくなり、細かい粒子の占める割合が増加する。逆に下層になるにつれて粗い粒子の占める割合が増加する傾向が認められる。また50wt%ではその傾向は顕著でなく、ケーキの厚さ方向に対する粒度構成の相異はほぼ一様であることが示されている。

せずに濾過を行った場合のほうが濾過が良い。また放置時間は6分が最っとも良い結果であった。これは必要以上に長時間放置した時、微粒子がケーキ上に沈積し、濾過を悪くするためと考えられる。

- 6) 前述の事柄を解析するため、負圧状態における粒子挙動について検討したが、その定量的取扱いが困難なため、形成したケーキの厚さ方向の粒度構成から挙動を推測した。その結果、懸濁濃度が低いほどケーキ層で濾布面に近いところに粗粒子量が多く、表面近くなるほど細粒子量が多くなる傾向が認められた。しかし、濃度が50wt%になるとその傾向がなくなり、ケーキ層内は一様な粒度構成であることが認められた。

このことは粒子相互間の干渉沈降によるもので、比較的濃度が低い懸濁液では粗粒子は相互干渉しながらも、他より早く沈降し、濾布面に到達できる。しかし高濃度になるにつれ、相互干渉が強くなり、もはや上述のような個々の粒子の自由度がなくなり、分級が行われなくなるためと考えられる。したがって個々の粒子は懸濁液中に一様に浮遊する状態となり、この状態で濾過が進むものとする。懸濁濃度50wt%

(約24.0vol%)の場合がこの例に入る。しかしこの場合、濾過能率は悪くなるということであるが、ケーキの脱水率および濾液中の固形物質量などの観点からすれば良く、このことだけからは、かならずしも高濃度懸濁液が良いという結果にならない。

一方真空圧は濾液の吸引を行い、濾液の進行方向から粒子の沈降に対し正に働く。またそれが分級作用にも影響すると考えられる。しかしその影響は懸濁濃度のそれに比べ、それほど大きくないと考えている。さらに負圧が粒子の沈降に与える影響について検討する必要がある。

#### 引用文献

- 1) 山口義明, 関口逸馬, 植田芳信: 北海道鉱山学会誌, 23, 1, 昭和42年2月, 17~22
- 2) Bond, F. C.: Canadian Min. and Met. Bull., July, ('54), 466
- 3) 米沢利明: 日本鉱業会誌, 80, 913, ('64-7), 606
- 4) 石原透: 日本鉱業会誌, 80, 916, ('64-9), 924~958
- 5) 佐藤敬夫: 濾過, 新化学工学講座 V -4, 日刊工業新聞社。
- 6) 関口逸馬, 植田芳信, 山口義明: 北海道工業開発試験所報告, 第5号, 昭和46年3月

## 第4章 褐鉄鉱の加圧成形

鈴木良和

褐鉄鉱の原鉱石を焙焼することにより脱水，脱硫は可能であるが，原鉱石の見掛密度は低く(1.7g/cm<sup>3</sup>)脱水されるとさらに気孔が増えて焙焼後の強度が低下し高炉用原料として適さない。従って前述の知床3鉱山産の鉄鉱石のうち高炉用原料として好ましくない成分であるカリを含まない知床鉱山産の褐鉄鉱を選び，加圧成形を目的とし成形条件と成形体の物性について調べた。ここでは原鉱石を適当に粉碎した粉鉱石をそのまま圧縮成形した場合と，鉱石の鉄品位を上げる目的で還元剤を混合して圧縮成形した場合について述べる。

### 4・1 成形条件

使用した試料の粒度は，知床鉱山産の原鉱石を粉碎し+80meshと-80mesh～+325meshに篩い分けした第4-1表に示すような粒度分布を有するもの及び-325meshの3種類である。

第4-1表 知床鉱山産褐鉄鉱の粉碎後の粒度分布(80～325mesh)

粒度(mesh)	wt %
80～100	1.2
100～150	20.8
150～200	24.4
200～250	17.0
250～325	36.6

#### 4・1・1 粉碎鉱の成形

a, 圧縮成形;各粒度の粉鉱石約10gを室温中で成形用金型を用いて2.4～4.9t/cm<sup>2</sup>の成形圧力でそれぞれ成形し直径28mm,高さ約7mmの成形体に仕上げた。

b, 加熱成形;鉱石の脱水と同時に適当な強度をもたせることを目的とし，粉鉱石を金型で加圧(3.3t/cm<sup>2</sup>)すると同時に所定の温度で加熱(100℃～220℃)しながら成形した。

c, 水分添加成形;粉鉱石に少量の水を添加(1.5～8wt%)することにより，必要とされる成形圧力を低く(0.2～3.3t/cm<sup>2</sup>)し，室温で成形体を作

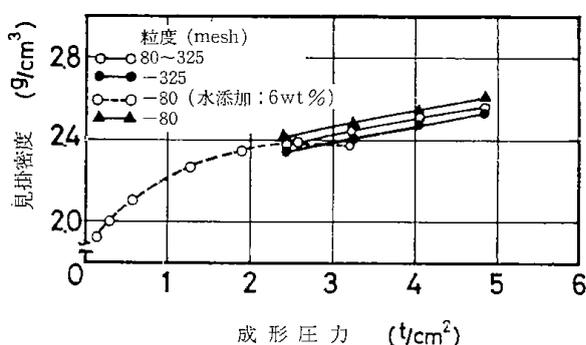
製した。

#### 4・1・2 還元剤混合成形

粉鉱石に還元剤として木炭(80～325mesh)およびコーライト(80～325mesh)を混合(約10wt%)し，水を約7wt%添加して3.3t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成形し，同時に室温及び140℃～200℃で加熱しながら成形した。

#### 4・2 成形体の見掛密度

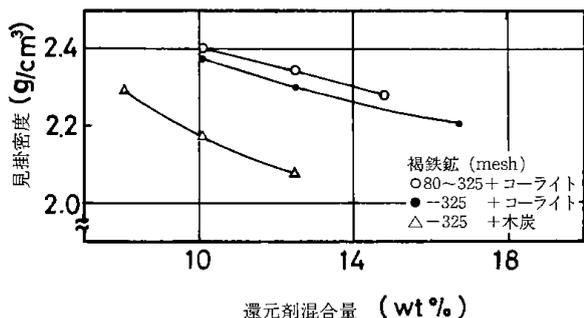
成形圧力による成形体の密度変化は第4-1図に示すとおりである。見掛密度の測定は比重法とデメンション法でおこなった。図から圧力の増加とともに見掛密度は増えており，又粉碎した鉱石の粒度の大きな方が密度は高い。



第4-1図 成形圧力による成形体の密度変化

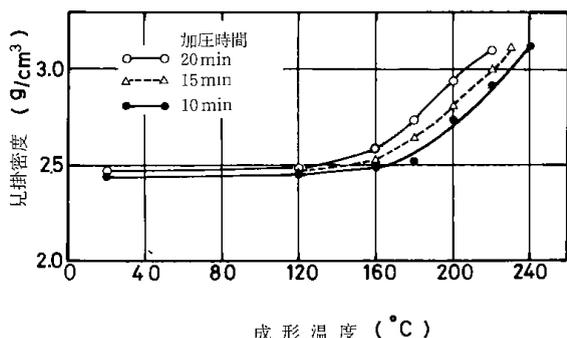
さらに水を添加(6wt%)して成形した場合には成形圧力が非常に低いので0.15 t/cm<sup>2</sup>から成形が可能であるが，約2.4 t/cm<sup>2</sup>以上の圧力で密度がほぼ一定になっておりこれ以上の緻密化は期待できない。成形圧力が低い領域では添加した水が粉鉱石の表面で表面張力により粒子間の結合を良好にしていると考えられるが，一定以上の圧力では添加した水分が緻密化を阻害しているものと思われる。

次に還元剤として石炭を乾留して造ったコーライト及び木炭を混合した場合の混合量による密度変化について第4-2図に示す。図は混合量を増すほど密度は減少する傾向を示し，またコーライトを



第4-2図 還元剤の混合量による成形体の密度変化

混合したものの方が密度の高いことを示している。第4-3図には成形時の加熱温度と時間による緻密化の効果を示している。これは試料の粒度が-325meshの場合であるが、この結果から加压時間が長いほど、密度の上がる加熱温度は低く、約160℃以上からこの差が顕著である。



第4-3図 成形温度と加压時間による成形体密度の変化

### 4・3 成形体の組織

各々の成形条件による緻密化の進行状態について光学顕微鏡観察をおこなった。写真4-1は原鉱石、写真4-2は粉碎鉱の室温における成形体、写真4-3は加熱(180℃)成形した成形体である。原鉱

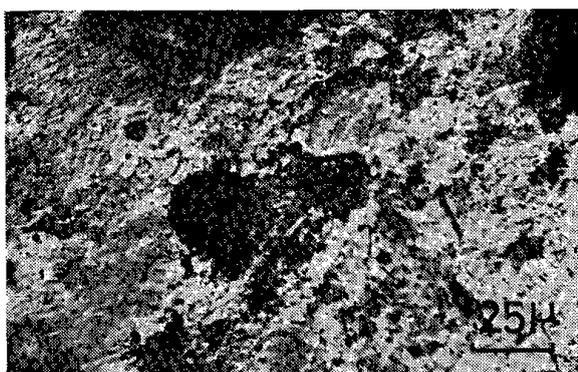


写真4-1 知床鉱山産褐鉄鉱の原鉱石



写真4-2 粉碎した褐鉄鉱(80~325mesh)を室温成形したもの



写真4-3 上記褐鉄鉱を加熱成形(180℃)したもの

写真4 原鉱石および圧縮成形体の断面組織写真

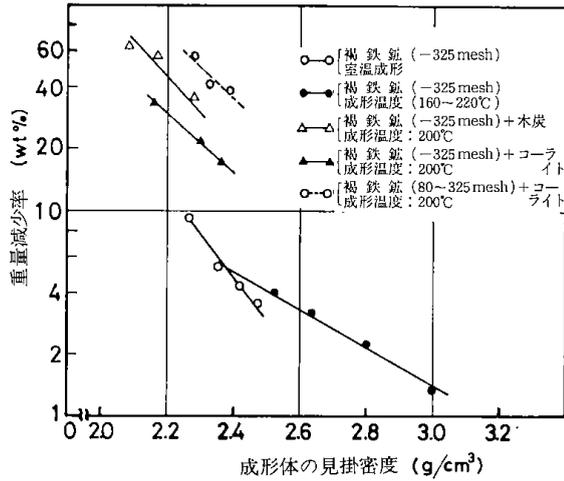
石では大小の気孔が観察され研摩面に光沢は見られないが、室温及び熱間で圧縮成形した場合は粒子がしま状に変形しており、白っぽく光沢が認められる。これは緻密化が高度に進んだ状態を示している。

### 4・4 成形体の強度

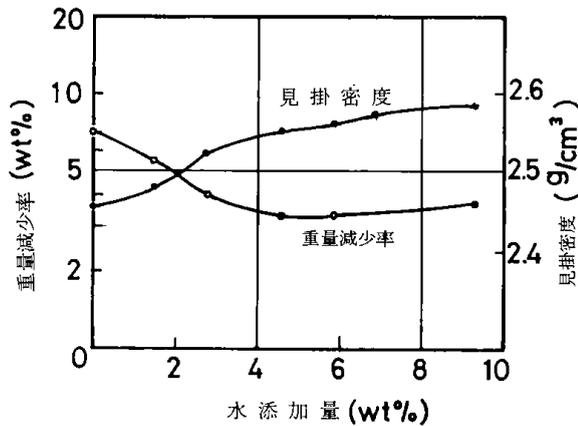
各々の成形体について機械的性質を調べるため、ラトラ試験(MRIFの試験法)および抗折力試験をおこなった。

#### 4・4・1 ラトラ試験

円筒状金鋼を張った容器(綱目:1.5mm)の回転数を1000回とし、回転後の成形体の重量減少率から成形性の程度を調べ、これらの結果について第4-4図に示す。粉碎鉱のみの成形体に比べ還元剤を加えた場合は加熱成形にもかかわらず木炭、コーライトの順で減少率の大きいことから、木炭を混合した場合の成形体の摩耗強度は極めて悪いことがわかる。なお粉碎鉱のみの場合、加熱成形において成形温度の上昇に伴い成形体の見掛け密



第4-4図 褐鉄鉱成形体の密度のちがいによるラトラ試験結果

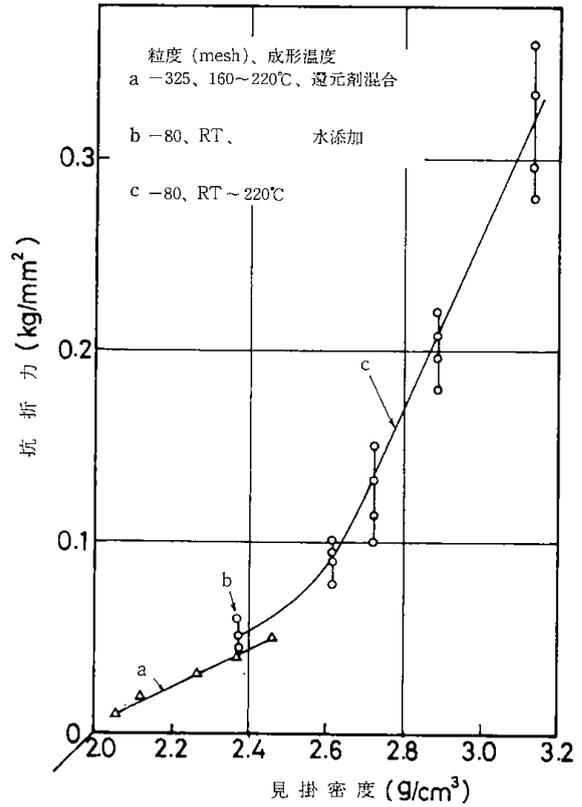


第4-5図 成形体の水添加量による密度変化とラトラ試験結果

度は高くなり、これに従い減少率が小さくなっており、成形体の摩耗強度は非常に良好である。さらに添加水による緻密化の効果を調べた結果を第4-5図に示す。水の添加量が約7%以上で密度はほぼ一定になっており、摩耗強度も約5%で良好なのがわかる。

#### 4・4・2 抗折力試験

装置はオートグラフ型万能試験機を用い、試験片は円盤状(28mm $\phi$ ×7mm)のまま両端(20mm)を支えその中央に応力を与えて割れが入る時の応力を測定した。これらの結果は第4-6図に示すとおりである。成形条件が違っていても、見掛け密度の変化による抗折力への影響は一定のばらつきの範囲で一本の曲線であらわすことができる。即ち還元剤の混合及び水分の添加により密度の低いものは抗折力も小さく、また加熱成形で緻



第4-6図 各種成形体の密度による抗折力試験結果

密なものほど抗折力は大きい。

#### 4・5 まとめ

以上の結果をまとめると次のとおりである。

- 1), 圧縮成形法により、特に加熱成形したものは緻密な成形体となり強度がすぐれている。
- 2), 還元剤としてコーライト、木炭等を混入した褐鉄鉱の成形体は緻密になり難く、従って強度も弱い。
- 3), 粉鉱石に少量の水分を添加することにより、低い成形圧力で適当な強度を有する成形体が得られる。

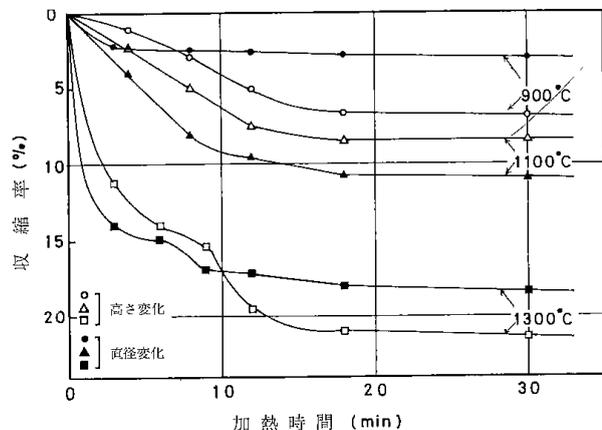
# 第5章 褐鉄鉱成形体の焙焼

鈴木良和・佐山惣吾

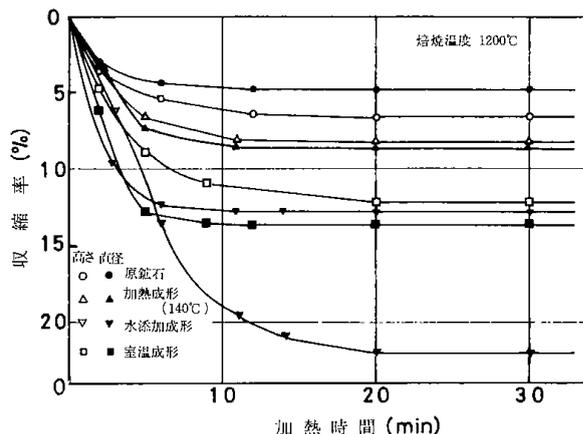
前章で得られた褐鉄鉱成形体の鉄品位をできるだけ上げるために、主に脱水と脱硫を目的として焙焼処理<sup>1)</sup>をおこなった。焙焼法として空気中でおこなう酸化焙焼と、還元雰囲気でおこなう還元焙焼があり、ここでは雰囲気の影響の他に還元剤の混合により成形体の還元に伴う組成の変化についてもXMA分析結果から考察を加えた。

## 5・1 成形体の加熱による変形

水6wt%添加し、3.3 t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した成形体を空気中900°C、1100°C、1300°Cで加熱しながらこれらの直径と高さの変化を望遠レンズ付カメラで連続的に記録し、その結果を第5-1図に示す。いずれも収縮は約20分ではほぼ終了し、焙焼温度の高いほど収縮率が大きい。同じように原鉱石を切り出したもの、粉碎鉱の室温成形、水6%添加成形、140°Cの加熱成形による各々の成形体について1200°Cで焙焼したときの直径と高さの変化による結果を第5-2図に示す。この結果、直径の収縮は約10分間で高さ変化は約20分ではほぼ終了している。原鉱石は他のものに比べ収縮率は低い。これは原鉱石中の結晶水が分解して脱水されたあとが空隙として残るため、収縮が少ないものと思われる。また140°C加熱によるものがそ



第5-1図 水添加成形体の焙焼による収縮速度

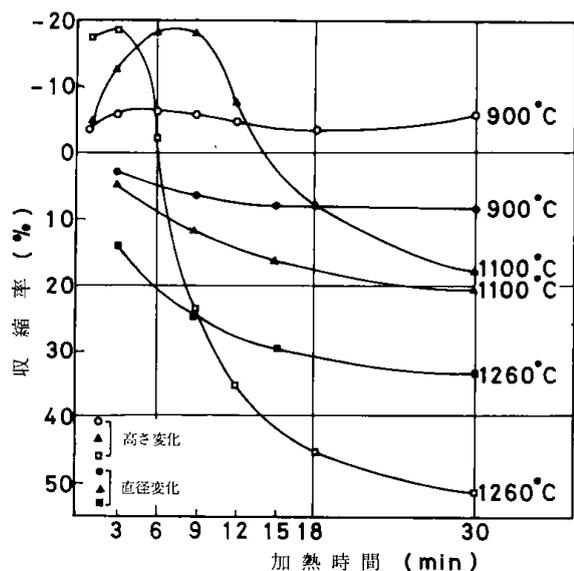


第5-2図 原鉱石と各種成形体の焙焼による収縮速度

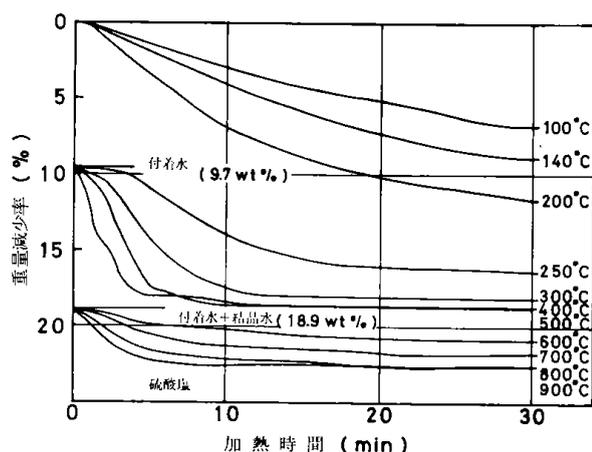
れにつづいているが、加熱成形では付着水による水分が少ないため成形による密度が高く、従ってそれだけ収縮が少ないものと思われる。次に還元剤として木炭を混合した場合の成形体について、アルゴン気流中900°C、1100°C、1260°Cの各温度で焙焼した結果を第5-3図に示す。処理温度の上昇にともない収縮率は大きく30分でほとんど収縮を終了するが、特に高さ方向の収縮について注目すると、所定の温度で加熱したものが約10分間に約20%の膨張現象がみられ、また温度が高いほど早くあらわれる。いずれの場合も焙焼過程で成形体から放出される水分およびガス成分(SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)の量と圧力の影響であり、高温において成形体に割れが生じるのは、その後の高炉用原料として操業中の強度を考えた場合、好ましくないとと思われる。

## 5・2 焙焼による重量変化

熱天秤を用い、堅型管状炉の中に成形体をつるして空気中において所定温度で加熱しながら、その重量変化を測定することにより、脱水及び脱硫による重量減少が観察される。これらの結果を第5-4図に示す。水分6%添加して成形した成形体を



第5-3図 還元剤混合成形体の焙焼による収縮速度



第5-4図 焙焼温度による重量減少

100℃, 140℃, 200℃で、また200℃まで一度加熱してから250℃, 300℃, 400℃, 500℃で、さらに500℃まで一度加熱してから600℃, 700℃, 800℃, 900℃の各温度で加熱しながら、これらの重量減少率の経時変化をあらわしている。これは前章の示差熱ピークの温度及び報告されている資料<sup>2-3)</sup>から、第1段階の減少は付着水によるもの、第2段階は結晶水によるもの、第3段階では硫酸分の放出によるものであることがわかる。

### 5.3 脱 硫

#### 5.3.1 雰囲気の影響

焙焼雰囲気の違いによる脱硫効果について調べた結果は第5-1表に示すとおりである。酸化雰囲気として空気中と酸素中、中性雰囲気として窒素

第5-1表 脱硫効果に対する焙焼雰囲気の影響

Temp. Condition	(°C)	400	600	800	900	1000	1200
Air	雰囲気	1.35	0.76	0.04	-	0.002	0
N <sub>2</sub>	"	0.84	0.09	0.02	0.015	0.014	0.007
O <sub>2</sub>	"	1.30	1.27	-	-	-	-
Ar	"	0.74	0.06	-	-	-	-
CO	"	0.86	1.16	-	-	-	-

(単位: wt%)

中とアルゴン中、また還元雰囲気としてCO中でそれぞれ所定の温度で20分加熱した。400℃では酸化雰囲気ではほとんど脱硫されていないが、中性雰囲気及び還元雰囲気ではわずかに脱硫されている。600℃では酸化雰囲気に比べ中性雰囲気での脱硫は著しい。これは酸素分圧の低いほど脱硫効果のあることを示している。さらに温度が高くなるに従い酸化雰囲気及び中性雰囲気において脱硫は進むが還元雰囲気では還元が進行するのに対し、硫黄分はほとんど残るため相対的に硫黄含有量は高くあらわれたものと思われる。褐鉄鉱において硫黄分はほとんど硫酸塩として存在<sup>1)</sup>しているため、400℃前後で分解しSO<sub>x</sub>ガスが発生すると考えられるが、このとき酸素分圧による影響を受けるものと思われる。又鉄鉱石が還元されてFeがあらわれると高温においてはFeがSO<sub>x</sub>と反応して硫化物になり、この後の脱硫が困難になると思われる。従って還元焙焼の場合は、硫化物が生成しない比較的低温で脱硫効果をあげてから高温にして還元工程に入るべきであろう。

#### 5.3.2 還元剤混合による影響

還元剤として粉砕した木炭を粉砕鉱に10wt%混合して成形した物について、アルゴンガス雰囲気中で焙焼し、成形体内部に残留した成分についてXMA分析をおこない諸元素の分布状態を写真5に示す。さらに写真5-1の黒線で囲われた部分を線分析し、その結果を第5-5図に示す。写真から成形体断面で還元された鉄の粒子と、これらの粒界に残留成分としてSi, C, S, Oが観察され、これら成分の分布状態がわかる。またX線回折でFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が認められ、Siは粒界に鉄化合物として

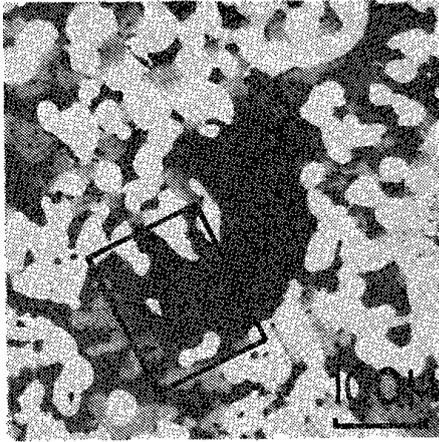


写真5-1 光学顕微鏡写真

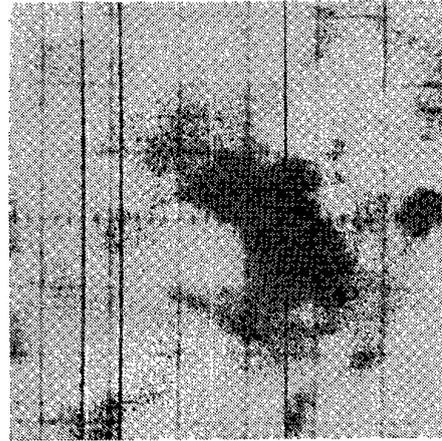


写真5-2 Fe K $\alpha$ 像

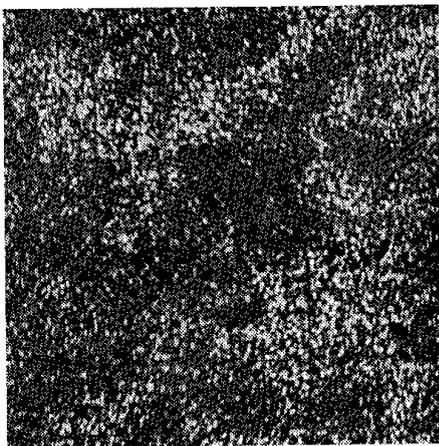


写真5-3 O K $\alpha$ 像

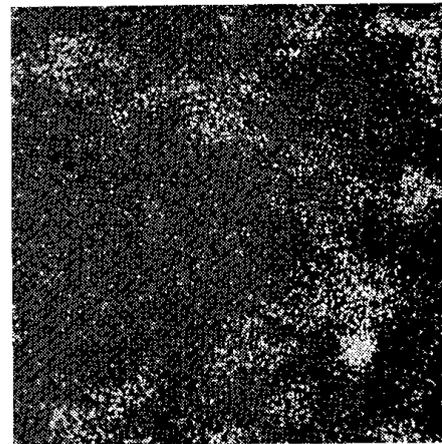


写真5-4 Si K $\alpha$ 像

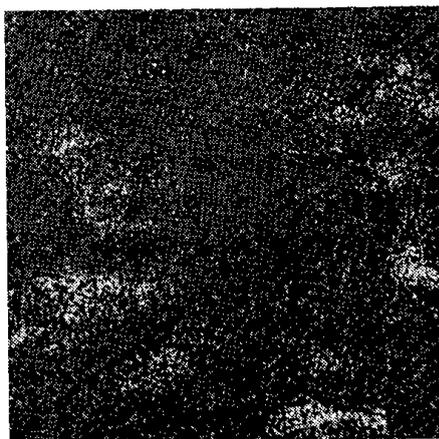


写真5-5 S K $\alpha$ 像

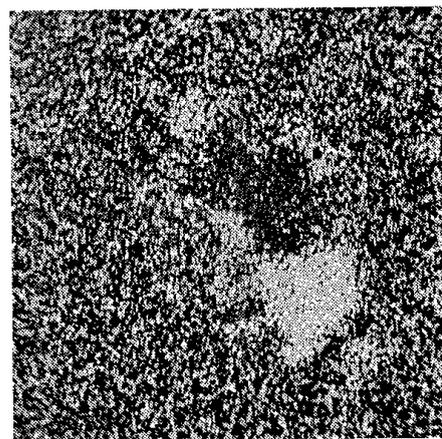
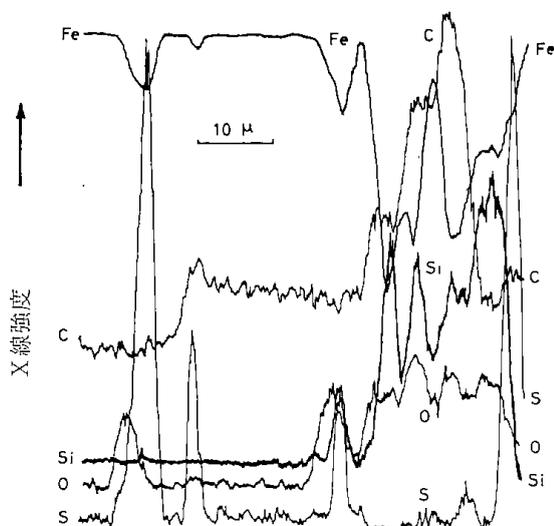
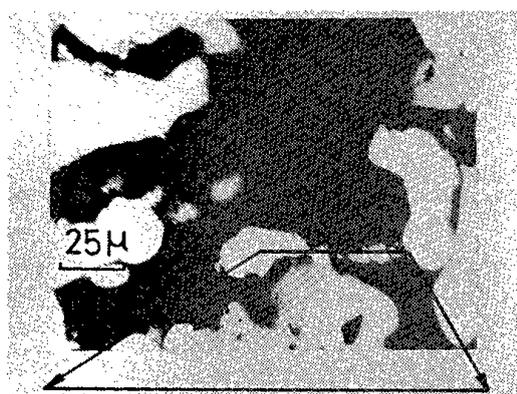


写真5-6 C K $\alpha$ 像

写真5 還元剤混合成形体の焙焼後のXMA分析結果



第5-5図 写真5-1のXMAによる線分析結果

存在していることが認められた。

5・4 焙焼した成形体の強度

成形条件と焙焼温度の違いによる成形体の強度について圧縮破壊試験をおこない、破壊寸前の強度について第5-2表に示す。この結果室温成形、

第5-2表 各種成形体の焙焼後における圧縮強度試験結果

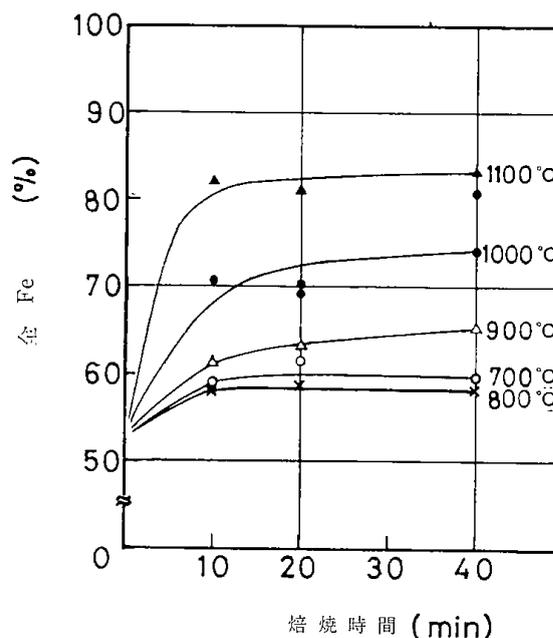
成形条件 (3.3 t/cm <sup>2</sup> )	焙焼温度 (°C)	圧縮強度 (kg/mm)
水添加成形 (6 wt%)	900	3.36
	1000	4.78
	1100	14.91
	1200	11.31
室温成形	1000	2.73
	1100	5.22
	1200	16.40
加熱成形 (140°C)	1000	6.09
	1100	24.70
	1200	31.25
	1300	19.95

水添加成形のものに比べ、加熱したものはそれぞれの焙焼温度で2倍の強度を示している。また水添加成形、加熱成形したものでは焙焼温度1100°Cで強度が急激に増加しているが、1200°C以上で減少しているのが認められる。これは所定温度の炉内に成形体を装入しているため急激に加熱されるので、焙焼温度が高温になるほど成形体の収縮速度が速くなるため成形体の外側と内側の収縮が不均一となり、微細な割れが入り焙焼後の強度が低下するものと思われる。さらに水添加成形したものについて、成形圧力の違いによる焙焼後の圧縮強度について第5-3表に示す。焙焼温度は1200°Cであるが、成形圧力0.7 t/cm<sup>2</sup>までのものは圧縮強度は良くないが圧力増加により強くなる。

なお2.6 t/cm<sup>2</sup>以上の圧力では圧力による強度への効果はほとんどみられない。

第5-3表 水添加成形体の成形圧力による焙焼後の圧縮強度試験結果

成形圧力 t/cm <sup>2</sup>	圧縮強度 kg/mm <sup>2</sup>
0.163	1.09
0.326	1.53
0.651	2.82
1.303	6.93
1.195	9.29
2.60	11.19
3.25	11.30



第5-6図 還元剤混合成形体の焙焼による還元速度

### 5・5 還元剤混合成形体の還元

粉碎した木炭を粉碎鉱に 10wt% 混合した成形体のアルゴンガス中での焙焼による還元率の変化について第5-6図に示す。焙焼温度は700℃, 900℃, 1100℃の各温度で保持し, 所定の時間後の Fe の全量の分析値から還元率を求めたものであるが, 温度が高くなるに従い還元速度が速く還元率が高い。またいずれも保持時間約 10 分で各温度での還元が終了している。さらに鉄品位を考えた場合脈石成分である  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の化合物が約 20%そのまま成形体に残留するが, 全 Fe が 80% 以上になれば, 鉄品位の高い高炉用原料として充分利用できよう。

### 5・6 ま と め

これらの結果をまとめると次のとおりである。

- 1), 加熱成形した緻密な成形体は焙焼後の強度もすぐれている。
- 2), 知床鉱山産褐鉄鉱には付着水, 結晶水の他硫黄分が多く含まれているが, これは 500℃ ~ 1100℃での酸化焙焼によりほとんど離脱される。
- 3), 還元剤としてコーライト, 木炭等を混入した褐鉄鉱の成形体は焙焼温度が比較的低い 400℃付近で脱硫効果はみられるが, 高温になるほど脱硫しなくなる。さらに 1100℃, 1260℃での焙焼の初期の膨張とその後の収縮は著しく, 還元反応を伴って鉄品位は80%以上となる。

### 引用文献

- 1), 森永, 林: 富士製鉄技報, 11, (2)(1962), 103~104
- 2), 中島, 佐藤: 北海道鉱山学会誌, 22(1)(1966), 7~12
- 3), 佐山, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 53(11)(1967), 1157~1160

## 第6章 褐鉄鉱ペレットの熱間強度\*

佐山惣吾・鈴木良和・佐藤享司

褐鉄鉱は一般に含水した酸化鉄鉱を呼称し、しばしば粘土鉱物、ジャロサイト、リン酸塩鉱物などを含んでいる。褐鉄鉱は加熱するとまず付着水を放出し約200℃まではほぼ針鉄鉱  $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$  として存在するが、さらに温度が高くなると急激に結晶水を放出し  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる。また約500℃以上の高温でジャロサイト、リン酸塩鉱物などが組成変化を起こし、硫黄の酸化物などのガスを放出する<sup>1)</sup>。著者らは北海道知床鉱山産の褐鉄鉱を試料に選び、造粒した適性強度を有するグリーンペレットが、加熱操作中に強度を維持できる操業条件、ならびにそのためのペレットの予備処理について検討するため、主に圧縮成形で造粒したグリーンペレットの脱水と、これを大気中で焼成したペレットの熱間強度について調べたので報告する。

### 6・1 試料とグリーンペレットの成形

供試鉱石の化学分析値を第6-1表に示す。

18.95%の水分のうち、5.63%は105℃において8hrで放出されるのでこれを付着水、残りを結晶水と考えると、鉱石は大略  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  なる化学組成で示される。また鉱石はほとんどジャロサイトを含んでおらず、1.17%の硫黄は化学分析、赤外分光分析の結果硫化物ではなく大部分硫酸塩鉱物として存在することを確認した。

鉱石はボールミルを用いて乾式で粉砕した。粉砕後の粒度分布を第6-2表に示す。

微粉鉱石にさらに6~7%の水分を添加して湿潤させ、その約7gを金型を用いて直径18mm、高さ10~12mmに圧縮成型した。成型圧力はペレット1個につき全圧0.8~3.0tとした。第6-3表に、成形圧力を変化させて成形後室温において2日間放置し、添加水のほとんどを除いたグリーン

第6-1表 Chemical composition of ore (%)

T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	S	P	Ca	K	T.H <sub>2</sub> O
52.0	0.64	2.43	1.17	tr	tr	tr	18.95

第6-2表 Size distribution of crushed ore.

mesh	80 ~100	100 ~150	150 ~200	200 ~250	250 ~325	—325
%	0.78	13.21	15.49	10.83	23.24	36.45

第6-3表 Physical properties of green pellet.

Pressure	t/pellet	0.8	1.0	1.5	3.0
Bulk density	g/cc	2.03	2.05	2.15	2.25
Porosity	%	26.3	25.7	22.6	19.3
Strength	kg/pellet	7.0	8.0	9.5	12.0

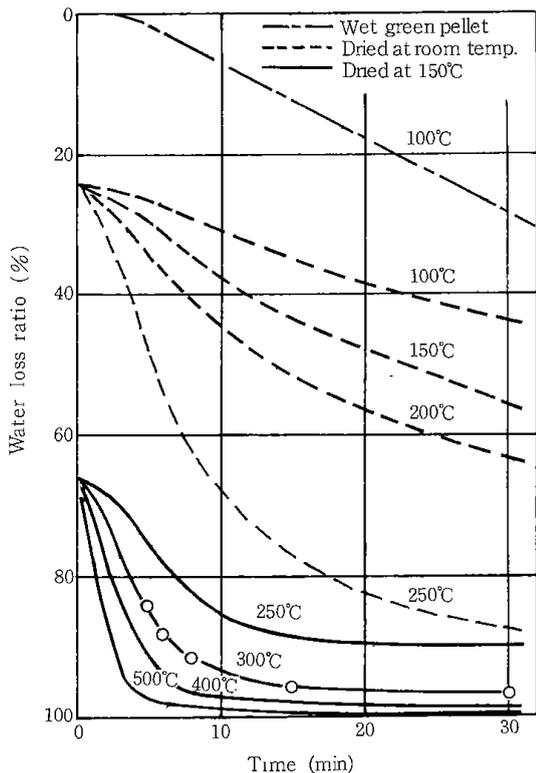
ペレットの見掛け密度、空隙率および圧壊強度を示す。

なお以後の試験に用いたグリーンペレットは、断らない限り全圧1.5tで圧縮成形したものである。また圧壊強度はペレットの直径方向で測定を行った。

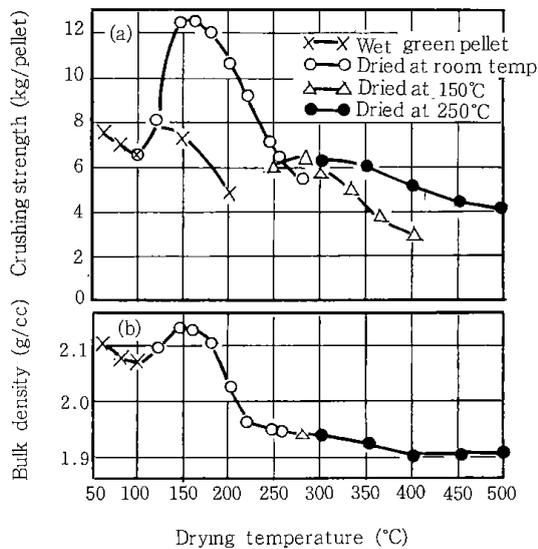
### 6・2 グリーンペレットの脱水

成形直後の湿潤したペレットの圧壊強度は約3kgである。これを急激に加熱すると多量の水分が一時に放出されるため、ペレット内に細かい亀裂が生じ焼成ペレットの強度をいちじるしく低下させるので、予め脱水を行う必要がある。第6-1図に、成形直後の約25%の水分を含むグリーンペレットの、室温において2日間放置して添加水の大部分を除いた場合、およびこれを150℃において2hr脱水してペレットをほぼ  $\text{FeO}(\text{OH})$  なる化学組成にした場合の各温度における時間と脱水率の関係を示す。なおこれらの測定には熱天秤を用

\*鉄と鋼第53年(1967)第11号に一部掲載



第6-1図 Dehydration curves.



第6-2図 Relation between drying temperature and crushing strength, bulk density

い、大気中で実験を行ったものである。

第6-2図(a)(b)に各温度で脱水したグリーンペレットの圧壊強度および見掛け密度を示す。第6-2図(a)中×印は成形直後のペレットを各温度で2hr脱水した場合、○印は室温において2日間放置して添加水の大部分を除いたペレットを100°C以上の各温度で2hr脱水した場合、△印は、○印の場合

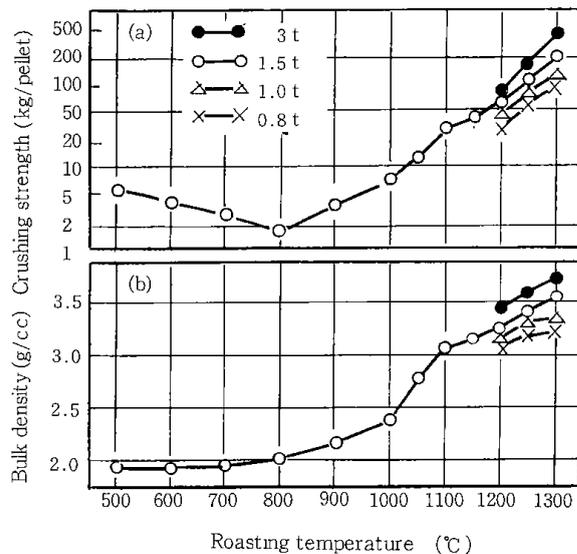
に150°Cで脱水したペレットをさらに250°C以上の各温度で1hr脱水したときの、●印は、同じく○印の場合に250°Cで脱水したペレットをさらに300°C以上の各温度で1hr脱水したときの圧壊強度をそれぞれ示したものである。これらの結果より、グリーンペレットを脱水する場合、100°C前後で添加水および付着水の一部を除き、つぎに250°C前後で付着水および結晶水の一部を除き、さらに300°C以上で脱水を完全に行うことが好ましいと予測できる。なお以後脱水ペレットとは、室温において2日以上放置した後150°Cで2hr脱水し、さらにこれを300°Cで1hr脱水したものを称する。なおこの場合の脱水率は約97%である。

第6-2図(b)に示す各温度における見掛け密度の変化は脱水ペレットの強度の変化と傾向がほぼ一致しており、脱水段階におけるペレットの強度はその見掛け密度に強く支配されていると考えられる。

6-3 焼成ペレットの強度

280~300°Cに保持したマッフル炉中で保温された脱水ペレットを、300°Cに保持した電気管状炉にそう入後昇温し、所定の温度で30 min間保持した後炉内において放冷したペレットの圧壊強度および見掛け密度を測定した。昇温速度は1000°Cまでは約20°C/min, 1000°C以上では約10°C/minとし、管状炉の一端を開放し大気中で焼成を行った。また成形圧力を変化させた場合についても比較し、それらの結果を第6-3図(a)(b)に示した。

この結果によると強度は800°Cで最小約1.5kg



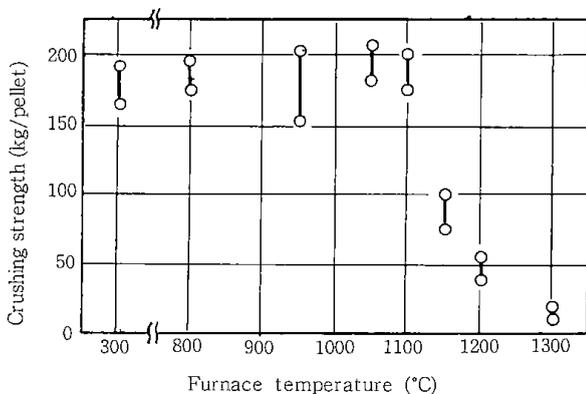
第6-3図 Relation between roasting temperature and crushing strength, bulk density.

となり、続いて高温で強度は増大し、1250°C以上で焼成がなされることがわかる。見掛け密度は500°Cから徐々に高くなり、800°C以上で急激に高くなる。強度が800°C付近で極小を示すことはヘマタイト粒子の結晶性形態、比表面積および硫酸塩鉱物の熱分解などの影響があるものと考えられる。

#### 6・4 急速焼成試験

知床鉱山産褐鉄鉱をグリーンボールに造粒し、それを焼成する過程の熱間強度についての報告がある<sup>2)</sup>。その結果によると第6-3図(a)に示した結果と同様に熱間においても700~900°Cでペレットの強度は低下する。このため褐鉄鉱ペレットはシャフト炉のようにゆるやかな昇温により焼成を行うと粉化を招くおそれが十分あり、トラベリンググレートのように急速な昇温により焼成を行う必要があると考えられる。

急速焼成について検討するため、280~300°Cに保温した脱水ペレットを800°C以上に保持した管状炉にそう入後、1300°Cまで昇温し30min間保持した後、炉内において放冷した場合の強度について測定した。この結果を第6-4図に示した。これ



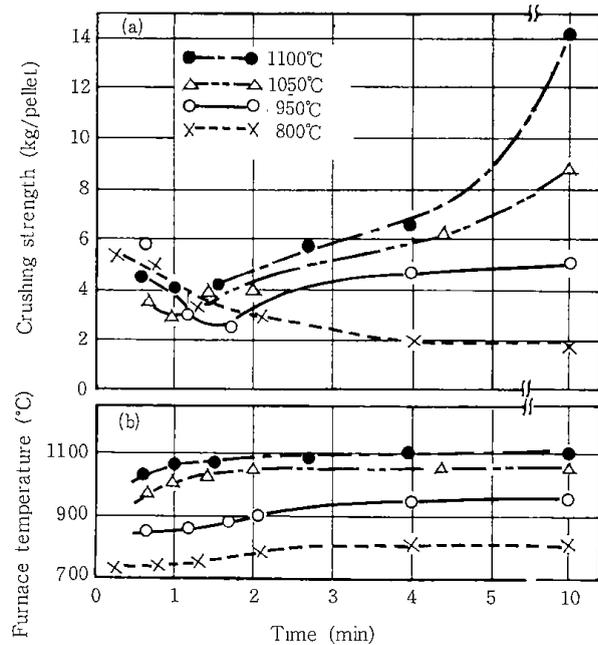
第6-4図 Influence of furnace temperature on fast heating

によると、脱水ペレットは1100°Cに保持した管状炉にそう入しても熱ショック、ガスの放出などのため強度の低下をもたらされることなく、その後昇温し1300°Cで焼成を行う場合と300°Cよりゆるやかに昇温し1300°Cで焼成を行う場合を比較すると、両者はほぼ同様な強度を示すことが明らかになった。しかし1150°C以上に保持した管状炉にそう入した場合には強度が低下するので、脱水ペレットを急速加熱する場合の温度の上限は約1100°Cと考えられる。なお第6-4図の各温度の2

点は焼成ペレット5個の強度の最大最小を示す。

#### 6・5 熱間強度試験

脱水ペレットを800~1100°Cの電気炉にそう入し、時間とともに変化する熱間強度を測定した。この結果を第6-5図(a)に示す。ペレットの加熱は内径30mm、高さ150mmの電気環状炉で行い、高さ150mmの電気環状炉で行い、ペレットをそう入すると炉内温度が低下するので強度測定時の炉内温度を第6-5図(b)に示した。



第6-5図 Change of crushing strength during roasting at various temperature.

この結果によると、脱水ペレットを1050~1100°Cに加熱した電気炉にそう入すると強度は1min以内にやや低下するが、その後ペレットは粘着性を有するようになり時間とともに強度は増大する。したがって脱水ペレットは1050~1100°Cに急速加熱することにより強度を低下させることなく焼成可能であると考えられる。なお1100°Cより1300°Cまで昇温させる過程の熱間強度については今後測定を行う予定である。

#### 6・6 脱水ペレットの残留水分の影響

急速加熱する際の脱水ペレット中の残留水分が焼成ペレットの強度におよぼす影響について検討した。第6-1図○印に示したように300°Cにおける脱水時間を変え、脱水率を84~97%に変化させ比較した。それらの脱水ペレットを1100°Cの電気炉にそう入後1300°Cまで昇温し、30min間保持したのち炉内において放冷した場合の強度を測定した。この結果を第6-4表に示す。

第6-4表 Crushing strength of various water content.

Dehydration	%	97	96	92	88	84
Strength	kg/pellet	200	190	100	85	50

この結果 300°C より 1100°C に急速加熱する場合、脱水ペレットの脱水率を 96% 以上、すなわち残留水分を約 1.3% 以内にとどめる必要があることがわかる。

#### 6・7 ま と め

以上の結果を総括すると、圧縮成形法による褐鉄鉱ペレットの焼成にあたっては 350°C 以下でゆ

るやかにグリーンペレットの脱水を行い残留水分を 1.3% 以下にとどめ、ただちに 1050~1100°C に加熱した炉中にそう入したのち、1300°C 以上に昇温して焼成を完了させることが一つのプロセスとして考えられる。

最後に本研究を進めるにあたり御指導いただいた北大冶金工学科吉井教授に謝意を表す。

#### 引 用 文 献

- 1), 中島, 佐藤: 北海道鉱山学会誌, 22 (1966) 1, P. 7
- 2), 鎌田: 鉄と鋼, 52 (1966) 11, P. 5

## 第7章 ペレット製造における焼成雰囲気の影響\*

佐山 悠吾・植田 芳信

### The Effect of Firing Atmosphere on Pelletizing

*Sougo SAYAMA and Yoshinobu UEDA*

#### Synopsis:

The influence of firing atmosphere on physical properties of fired iron ore pellets was investigated in a bench scale.

Pellets were made from one of six kinds of natural iron ores or three kinds of artificial iron ores.

pure nitrogen, pure oxygen, mixture of nitrogen and oxygen in various rate, and others, were used as the firing atmosphere.

The results obtained are as follows;

(1) The crushing strength of limonite pellet became weak as the oxygen content in firing atmosphere was higher. The crushing strength of magnetite pellet was low when fired in the atmosphere containing 6~10% oxygen, and that of hematite pellet was almost independent of firing atmosphere.

(2) Physical properties of pellets fired in atmosphere of steam, carbon dioxide or nitrogen were mostly the same.

(3) Higher oxygen content in the firing atmosphere tends to give higher porosity for all the pellets tested.

(4) When  $\text{CaCO}_3$  was added to the ore, the bonding mechanism was seemed to be complicated.

(5) The results show that the crushing strength and chemical composition of pellets are influenced by the firing atmosphere. This indicates that an adequate knowledge of the effect of firing atmosphere for each iron ore is necessary in order to improve the pellet quality.

ペレットの焼成試験は従来より大気中で行われている場合が多いが、実操業においては燃焼ガス中で焼成が行われるので、ペレットの諸性質におよぼす焼成雰囲気の影響について検討する必要があると考える。これまでは空気および中性雰囲気中で焼成したマグネタイトペレットの性質について論じた Cooke らの報告<sup>1)</sup>があるほかに、焼成雰囲気について検討した例は少ないようである。

ペレットの結合機構はヘマタイト結合とスラグ結合に大別されているが、燃焼ガスの酸化性が弱い場合にはマグネタイト結合がなされることも報告されている<sup>2)</sup>。そのほかペレット焼成時に次の

ような点に雰囲気が影響をおよぼすと思われる。

- (1) 結合水を多量に含む鉱石の脱水
- (2) 硫黄を含む鉱石の脱硫
- (3) 雰囲気の酸化性と磁鉄鉱ペレットの酸化
- (4) 加熱中における脈石および添加剤の挙動
- (5) 鉱石表面の活性
- (6) 鉱石の熱割れ

本研究は天然鉱石 6 種類、人工鉱物 3 種類の合計 9 種類を用い、諸種雰囲気中で焼成を行い、ペレット製造における焼成雰囲気の影響について基礎的な知見を得ることを目的として行った。

\* 鉄と鋼第 56 年 (1970) 第 2 号に掲載

第7-1表 Chemical composition of ores (wt%).

Name of tested ores	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	C. W.
India	65.76	0.18	2.70	1.45	0.11	0.04	—	1.28
Brazil	67.37	0.22	1.61	1.06	0.16	0.03	—	0.77
Santafe	64.84	8.92	3.60	0.77	0.79	0.50	0.07	1.39
Zeballos	63.49	22.70	4.95	1.50	2.96	1.09	0.05	0.43
Marcona	63.62	15.85	4.81	0.61	0.95	1.49	1.20	1.08
Shiretoko	52.40	0.64	3.02	2.12	—	—	1.27	19.44
Indea(II)	67.38	0.13	2.07	1.11	0.10	0.04	—	1.25
Zeballos(II)	66.14	23.20	2.35	0.87	1.03	0.60	—	0.40

## 7-1 実験試料および実験方法

## 7-1-1 供試鉱石

実験に供した6種類の鉱石の化学分析値を第7-1表に示した。また脈石を手選で取り除いて粉碎した高品位のインド赤鉄鉱、ゼバロス磁鉄鉱も実験に用いたのでそれらの分析値も(II)として示した。

## 7-1-2 人工鉱物調製法

## (1) 人工赤鉄鉱

電解鉄粉を空気中において1200°Cで2hr焙焼した。放冷後X線回折によりFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを確認した。

## (2) 人工磁鉄鉱

人工赤鉄鉱を空気中において1500°Cで2hr焙焼し急冷した。X線回折の結果Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のほかにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線がわずかであるが認められた。

## (3) 人工針鉄鉱

硫酸第一鉄より調製した<sup>3)</sup>。確認は赤外分光分析により行った。(第4図参照)

## 7-1-3 生ペレットの造粒

生ペレットは微粉試料に6~7%の添加水を加えて湿潤させ、金型を用い円柱状に圧縮成形した。第7-2表に微粉試料の粒度(-400 meshの重量百分率)、生ペレットの直径、重量、成形圧力を示した。なお生ペレットの高さは各種鉱石とも約10mmである。

## 7-1-4 焼成法

ペレットの予燃、脱水はマッフル炉を2°C/minで昇温し450°Cで1hr保持することによって行った。予熱したペレットを700°Cに加熱した電気管状炉(燃焼管加熱部28mmφ×200mm)に装入後、雰囲気ガスを導しながら昇温し、所定の温度で30min保持し焼成を行った。昇温に要する時間は、1200°Cまで約15min、1300°Cまで約25minである。なお、温度は燃焼管の外壁の温度を熱電対で測定した。

## 7-1-5 焼成雰囲気

雰囲気として用いたガスは、空気、水蒸気、炭酸ガス、窒素、酸素、そして酸素をそれぞれ3%、6%、12%、25%を含む窒素・酸素混合ガス、<sup>†</sup>および炭化水素を過剰空気20%で完全燃焼させた場合を想定した混合ガス(C. G. (H<sub>2</sub>O 10.7%, CO<sub>2</sub> 10.7%, N<sub>2</sub> 75.1%, O<sub>2</sub> 3.5%))の合計10種類である。ガス流量はいずれも160ml/minと一定にした。

## 7-1-6 圧潰強度測定

圧潰強度はペレットの直径方向に速度1mm/minで加圧し、圧潰したときの強度を測り、6個のペレットの平均をとって求めた。

## 7-1-7 比重測定

ペレットの見掛け比重はペレットの重量と体積から求めた。真比重はペレットを-325 meshに粉碎し、ピクノメーターを用いて測定した。閉鎖気孔を含むペレットの比重は、ペレットを粉碎し、9

第7-2表 Conditions of pelletizing.

Name of tasted ores	-400 mesh of powdered ore (t%w)	Weight of green pellets (g)	Diameter of green pellets (mm)	Compacting pressure (kg/cm <sup>2</sup> )
India	78.0	5.0	14.1	580
Brazil	94.0	5.0	14.1	580
Santafe	73.8	5.0	14.1	580
Zeballos	91.4	5.0	14.1	580
Marcona	52.6	5.5	14.1	580
Shiretoko *	30.1	7.0	18.1	580
Hematite (art.)*	74.8	5.0	14.1	580
Magnetite (art.)*	78.2	5.0	14.1	580
Goethite (art.)*	100.0	2.5	14.1	580
India (II)*	† 81.5	5.0	14.1	580
Zeballos (II)*	‡ 85.2	5.0	14.1	580

\* Some of these ores were mixed with several additives.

~12meshの粒度範囲のものをピクノメーターに入れ、ベルジャー中で減圧して開孔中の空気と比重液を置換したあと測定した。なおこの場合、小型のピクノメーターを用いたためペレットのままでは測定できず、したがって9~12meshのものを試料とした。

#### 7・1・8 加熱減量測定

理学電機熱天秤装置を用いた。試量料は1g、昇温速度は4°C/minである。

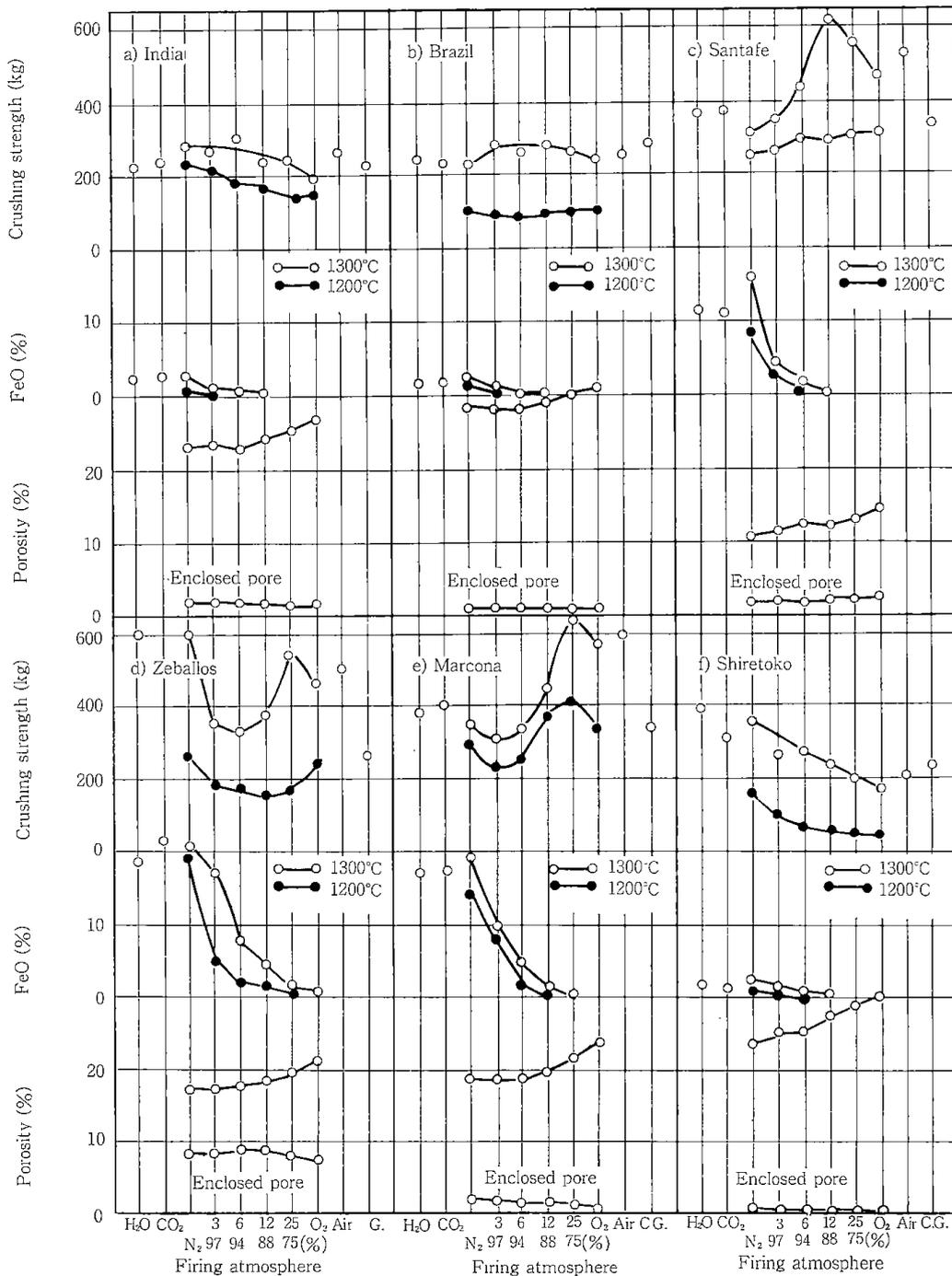
#### 7・1・9 脱硫率測定

試料1gを電気管状炉で加熱し、硫黄を亜硫酸ガスなどとして過酸化水素水の吸収液に捕収し、苛性ソーダ液で滴定し脱硫量を求めた。

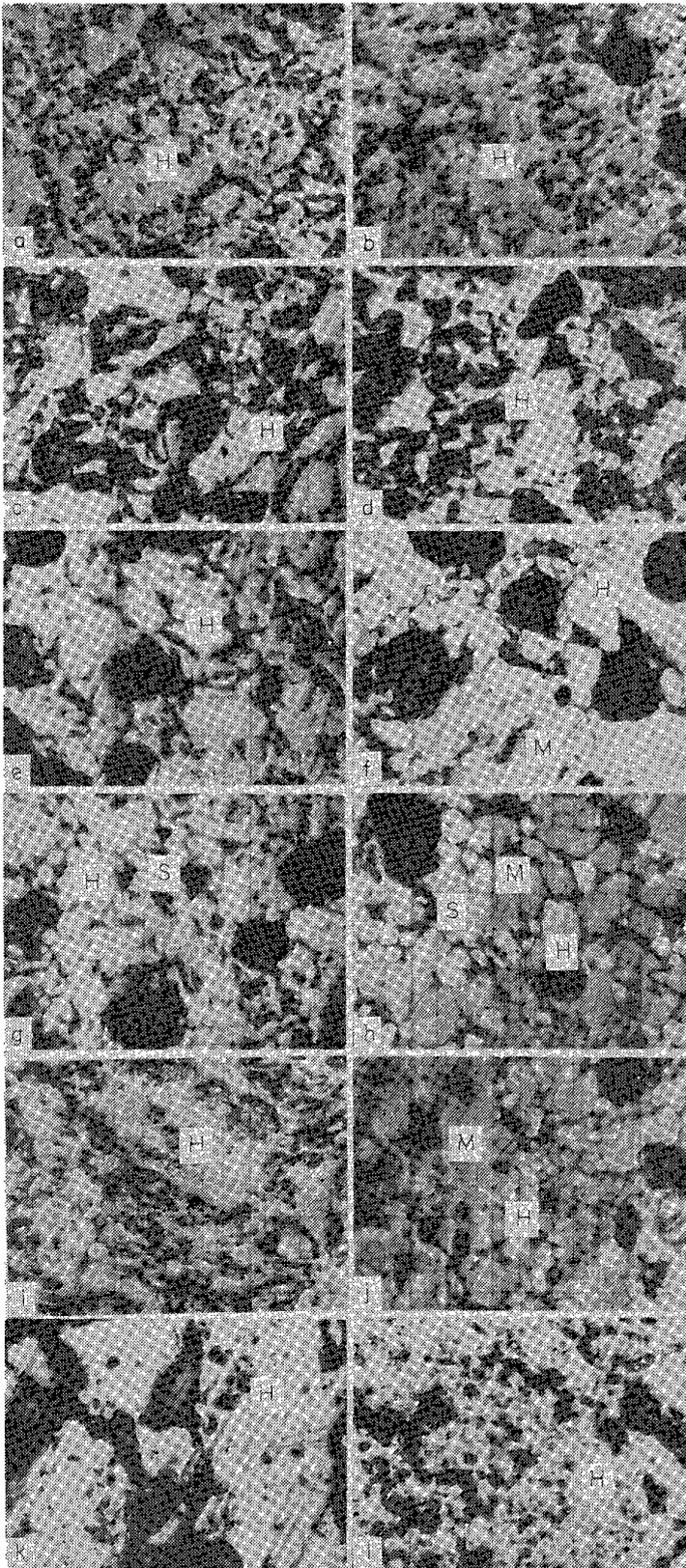
### 7・2 実験および考察

#### 7・2・1 焼成ペレットの強度

第7-1図に1200°C、1300°Cで焼成したペレットの圧潰強度、FeOの分析値および1300°Cで焼成した場合の全気孔率と閉気孔率を示した。また第7-1図に焼成ペレットの顕微鏡組織を示したが、それらの結果に若干の考察を加え列記する



第7-1図 Physical properties of fired pellets.



H) Hematite M) Magnetite S) Silicate glass  
 (a) India, O<sub>2</sub> (b) India, N<sub>2</sub> (c) Brazil, Air (d) Brazil, N<sub>2</sub>  
 (e) Santafe, O<sub>2</sub> 12% (f) Santafe, N<sub>2</sub> (g) Zeballos, O<sub>2</sub> 12% shell  
 (h) Zeballos, O<sub>2</sub> 12% core (i) Marcona, O<sub>2</sub> 6% shell (j) Marcona,  
 O<sub>2</sub> 6% core (k) Shiretoko, O<sub>2</sub> (l) Shiretoko, N<sub>2</sub>

Photo. 7-1 Microstructure of pellets fired at 1300°C.

×400 (4/5)

と次のとおりである。なおいずれの焼成ペレットも、大きな亀裂の発生および変形は見られなかった。

#### (1) インド赤鉄鉱

ヘマタイト結合をなし、ペレットの強度は雰囲気により大差はみられない。窒素、水蒸気、炭酸ガス雰囲気で焼成した場合、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が熱解離して再結晶したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が点在している。

#### (2) ブラジル赤鉄鉱

インド赤鉄鉱と同様に雰囲気により強度に大差はみられない。窒素と空気雰囲気を比較すると、両方とも粒形を大きく変えることなくヘマタイト結合がなされている。

#### (3) サンタフェ磁鉄鉱

この鉱石は赤鉄鉱と磁鉄鉱がほぼ半々に混ざっている。雰囲気の酸素濃度が增大するにしたがいペレットの強度は増大し、酸素12%で強度は極大点を示す。磁鉄鉱ペレットを焼成する場合、ペレット内部に未酸化の部分を残すとペレットの強度が低下することはよく知られている<sup>1)</sup>。FeO分析値をみると、酸素12%の雰囲気において1300°Cで焼成したペレットは酸化がほぼ完全になされ、未酸化の核を残していないことがわかる。これより酸素濃度の高い雰囲気では強度は低下するが、これは空隙率が増加するためと思われる。窒素雰囲気では焼成したものはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の両方の組織がみられる。

#### (4) ゼバルロス磁鉄鉱

マルコナ磁鉄鉱とともに焼成ペレットの気孔率は低く、特にこの鉱石は閉気孔率が高い。このためガスの流通が困難であり、酸素25%の雰囲気でもFeOが約2%分析される。強度は酸素3~12%の範囲で最も低下するが、これは写真を見てわかるように、ペレットの中心部は未酸化でスラグ結合をなし、周辺部はヘマタイト結合をなす2重構造をとるためと考えられる。磁鉄鉱ペレットを焼成する場合、強度を上げるため比較的低温で磁鉄鉱の酸化を行った後、さらに昇温し焼成を

行う方法、すなわち予備酸化方<sup>4)</sup>が提唱されている。この方法により酸素12%の雰囲気の場合、900°Cで2hr保持し酸化を進行させた後、1300°Cまで昇温し焼成したところ強度は約500kg以上に上昇した。窒素、水蒸気、炭酸ガス雰囲気で焼成した場合は $Fe_3O_4$ 粒子がスラグを介して結合しており、2重構造をなさず強度は高い。

#### (5) マルコナ磁鉄鉱

ペレット強度はゼバロス磁鉄鉱の場合とほぼ同様な傾向を示しているが、組織をみるとスラグ分の少ない点異なる。酸素濃度の低い雰囲気で焼成したペレットは2重構造をなしている。

#### (6) 知床褐鉄鉱

窒素、水蒸気、炭酸ガス雰囲気で焼成したものは強度は高い。酸素濃度が高くなるにしたがい強度は低下し、気孔率はこれと逆相関に増大しており、このことが強度に影響を与えていると考えられる。窒素雰囲気の場合は組織は網目状に伸びているが、酸素雰囲気の場合は粒子がほぼ原形を保ち焼結は弱い。知床褐鉄鉱の組成は結晶性の悪い $\alpha \cdot FeO \cdot OH$ が主であるが、これを加熱すると脱水が起こり、その後 $Fe_2O_3$ が結晶する。この過程で結晶は活性を帯びるといわれ、赤鉄鉱に褐鉄鉱を混合してペレット焼成を行うと強度が増加することも報告されている<sup>5)</sup>。褐鉄鉱単味のペレット焼成を行う場合、雰囲気の酸素濃度により結晶の表面状態が異なり、 $Fe_2O_3$ の拡散速度に相異があると考えられるが詳細は未検討である。

以上の結果をみると、水蒸気、炭酸ガス雰囲気で焼成したペレットの性質は窒素中で焼成した場合と類似しており、それらのガスはほぼ中性として扱ってもよいと考えられるが、それぞれの雰囲気の効果の相異は不明である。また6種類の鉱石の試料に共通している点は、雰囲気の酸素濃度が高くなるにしたがい気孔率が増大する傾向があること、および焼成温度が高いほどFeO分析値が高いことである。窒素雰囲気の場合、 $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 1/2O_2$ の反応は高温ほど進むため、1300°CのほうがFeOは高い。酸性雰囲気の場合は、高温で焼成するほど組織は緻密になり酸素がペレット内部まで拡散することが困難になるため、1300°CのほうがFeOは高くなると考えられる。また雰囲気ガスの流量によりペレットの酸化速度は異なってくると考えられるが、その点について検討は行わなかった。なお見掛け比重に関しては次節で検討した。

第7-3表 Apparent specific gravity of pellets fired in various atmospheres.

Name of tested ores	$N_2 \rightarrow O_2$	$N_2$	$O_2 \rightarrow N_2$	$O_2$
India	3.75	3.73	3.70	3.59
Zeballos	4.03	3.95	3.93	3.69
Shiretoko	3.73	3.72	3.70	3.45
Hematite(art)	4.07	4.03	4.02	3.98
Magnetite(art)	4.23	4.17	4.16	4.14
Goethite(art)	4.83	4.83	4.80	4.80

### 7・2・2 焼成ペレットの見掛け比重

第7-1図に示した気孔率測定の結果によれば、いずれの鉱石の場合も雰囲気の酸素濃度が高いほど焼成ペレットの気孔は高くなり、したがって見掛け比重は低下している。インド赤鉄鉱、ゼバロ人工針鉄鉱を試料とし、酸素雰囲気および窒素雰囲気で焼成した場合の見掛け比重および圧潰強度測定の結果を第7-2図に示した。この結果によると、褐鉄鉱ペレットは800°Cですでに雰囲気の違いによって密度の差は大きく現れ、1300°Cまでその傾向は続き、窒素雰囲気焼成した密度のほうが酸素雰囲気より極めて大である。赤鉄鉱ペレットの密度は約1100°C以上で窒素雰囲気のほうが大きくなる。磁鉄鉱ペレットの場合は以上と異なり、約1200°Cまでは酸素雰囲気のほうがマグネタイトの酸化が起こるため密度は高いが、1300°Cでは窒素雰囲気のほうがペレットの収縮が急激に進み酸素雰囲気の場合よりも密度は大きくなる。

1300°Cではいずれの鉱石も窒素雰囲気で焼成したものが密度が大きくなり、最高温度に保持されているときの焼成雰囲気が焼結の進行——密度の増大に顕著な影響を与えるものと考えられる。これを確かめるため1300°Cで焼成時間20min経過後雰囲気を切り換え、さらに20min加熱を行ったペレットの密度を測定した。この結果を第7-3表に示した。また酸素および窒素雰囲気で40min焼成したペレットの密度をも比較のため記載した。

この結果によれば、窒素→窒素雰囲気の場合はいずれの鉱石のペレットも酸素雰囲気の場合より体積は収縮し、密度は窒素雰囲気の場合とほぼ同程度まで増大する。窒素→酸素雰囲気の場合は、体積は窒素雰囲気の場合と大差なく、ペレット中の低級酸化鉄が酸素のため酸化し密度はさらに上昇する。また窒素雰囲気の場合は酸素が解離し

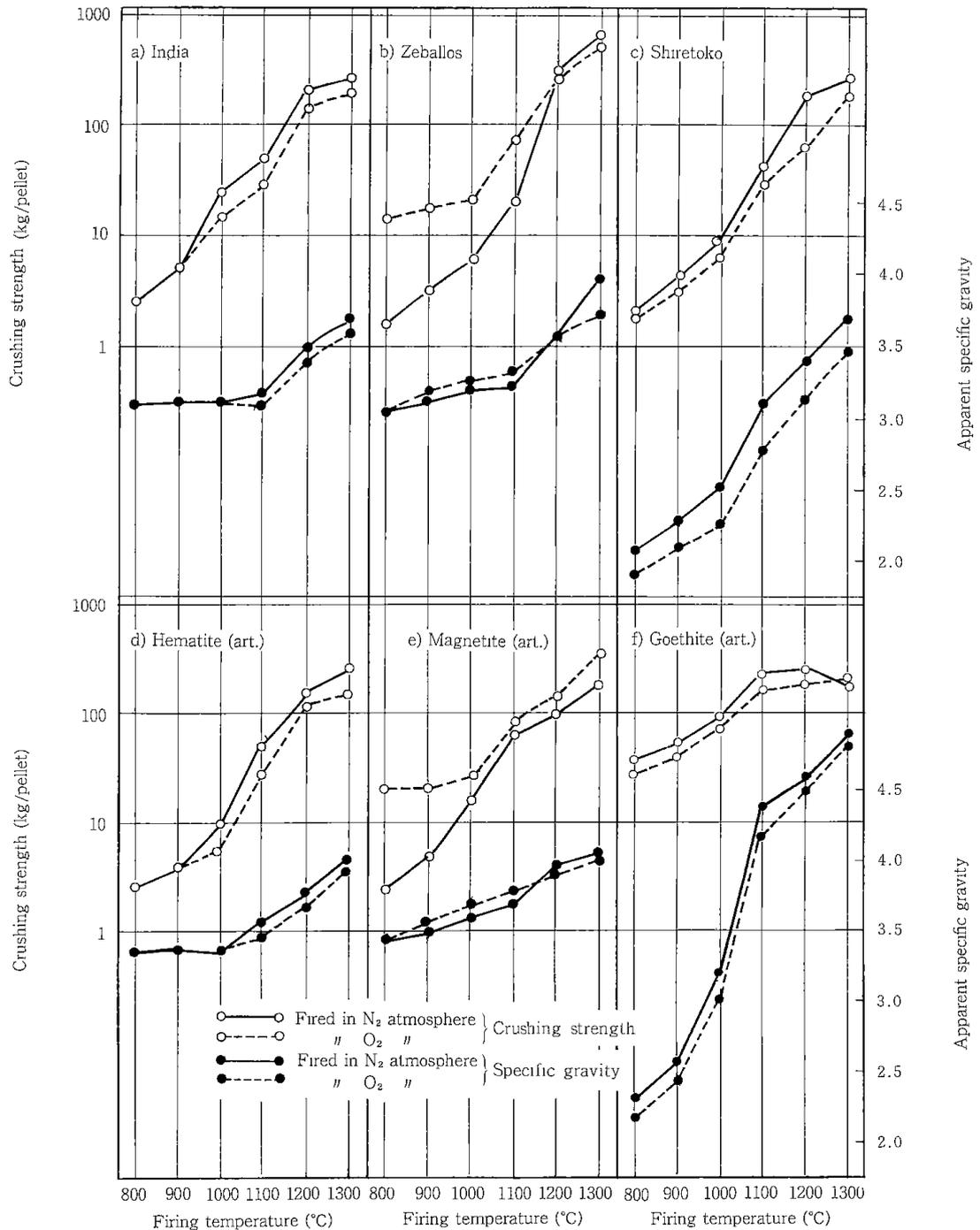
レットの重量はわずかながら減少するが、ペレットの収縮はそれを上まわって顕著で、密度は酸素雰囲気の場合より大きい。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部が熱分解することは前に述べたが、焼結を進めるため、第一段階として中性雰囲気中で焼成し  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を結晶させたのち、第二段階として雰囲気を変え酸化を行うという方法はすでに報告<sup>6)</sup>がなされている。天然鉱石と人工鉱物ペレットとの見掛け比重および圧潰強度を比較すると、鉱物種類によりほぼ一致した傾向がみられるが、人工鉱物のほうが焼成

雰囲気による密度の差は小さい点が異なっている。この相異は鉱石中の脈石などの不純物が影響を及ぼしていることを示すと考えられる。

1300°C で焼成した人工鉱物ペレットの組織を観察した結果は次のとおりである。なお組織はいずれの場合も拡散結合型であるので写真は省略した。

(1) 酸素雰囲気で焼成したものはヘマタイト結合をなしている。

(2) 人工磁鉄鉱を窒素雰囲気で焼成したものはマグネタイト結合をなしている。



第7-2図 Crushed strength and apparent specific gravity of fired pellets.

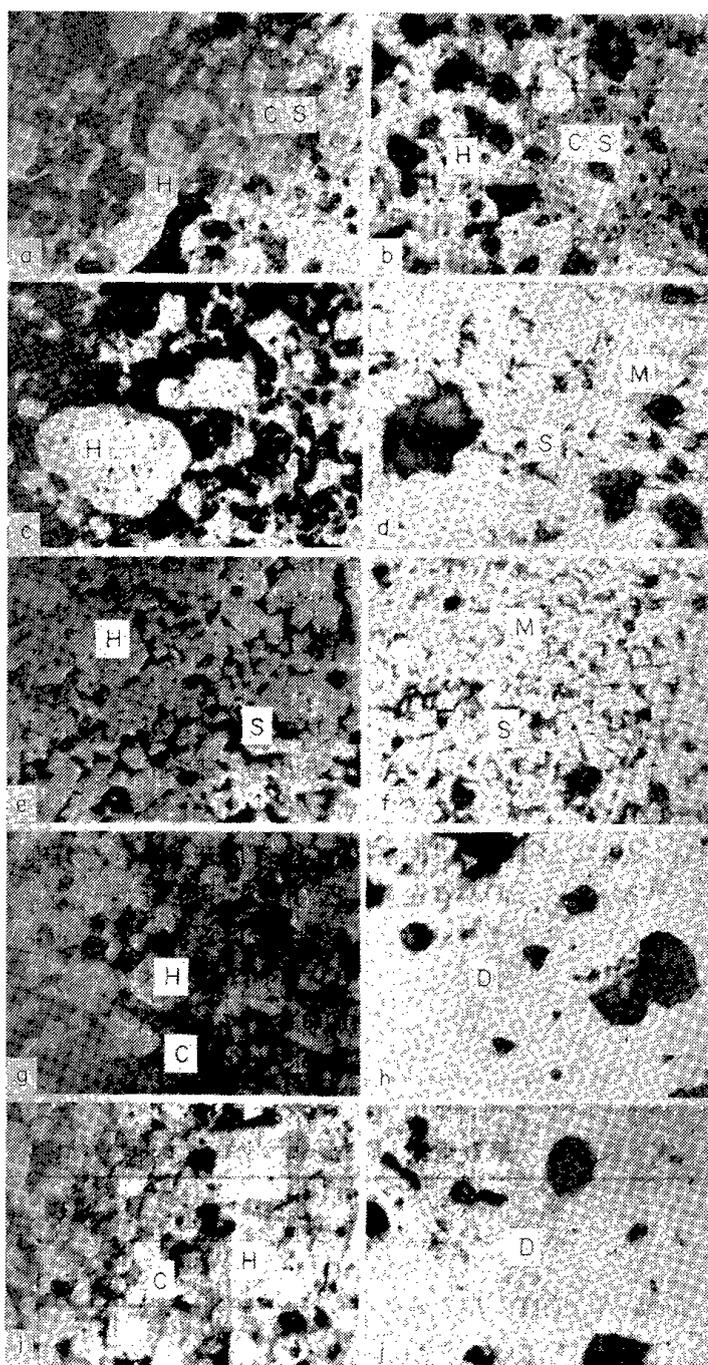
(3) 人工赤鉄鉱，人工針鉄鉱を窒素雰囲気中で焼成したものはヘマタイト結合をなしている。この場合FeOの分析値は2%程度であり，マグネタイトが生成しているが，拡散結合した粒子のネックの部分にマグネタイトは見られず，マグネタイトは不規則に点在している。したがってこの場合の焼結機構もヘマタイトの拡散結合が主体と思われる。

以上のように窒素雰囲気は焼成ペレットの密度を上昇させる傾向があることが明らかであるが，同様な結果がアルミナの焼結を行う場合にも認められることが報告されている<sup>7)</sup>。すなわち中性雰囲気中で焼結すると酸素が離脱し低級酸化物を生成し，酸素イオンの濃度が変化することが焼結を進める要因の一つとあげられているが，その機構については不明な点が多い。酸化鉄ペレットの場合，焼成雰囲気中の酸素濃度が低いときには高温において $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が熱分解し $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成するが，その際に微粒子の表面の結晶構造が変化するため粒子間の結合に相異が生ずると考えられる。また天然鉄鉱の場合は脈石類が存在するため，その機構はさらに複雑であろう。

つぎに800~1300°Cで焼成したペレットの強度と見掛け比重の関係について述べる。第7-2図に焼成ペレットの室温における圧潰試験の結果も示してあるが，それらについて検討すると次のとおりである。

インド赤鉄鉱，知床褐鉄鉱，人工赤鉄鉱，人工針鉄鉱は窒素雰囲気の方が強度が高く，これは見掛け密度の傾向と一致している。なお人工針鉄鉱の場合1300°Cで強度が低下しているが，これは人工針鉄鉱は焼成中に収縮率が高く(1300°Cで約50%)，したがってペレット内に歪みが生じたためではないかと考えられる。

ゼバロス磁鉄鉱は高温でスラグ結合をなすが，1100°C以下では磁鉄鉱の酸化のため酸素雰囲気の方が密度も強度も高い。1200°C以上では窒素雰囲気の方がペレット収縮が進むため強度も高くなる。



H) Hematite M) Magnetite C) Calcium ferrite  
D) Calciferous magnetite S) Silicate glass  
(a) India, O<sub>2</sub> (b) India, N<sub>2</sub> (c) Zeballos, O<sub>2</sub> (d) Zeballos, N<sub>2</sub>  
(e) Siretoko, O<sub>2</sub> (f) Shiretoko N<sub>2</sub> (g) Art·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> (h) Art·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> (i) Art·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> (j) Art·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>

Photo. 7-2 Microstructure of fired pellets with 10% of CaCO<sub>3</sub> addition. ×400(4/5)

人工磁鉄鉱の場合は1100°C以下はゼバロス磁鉄鉱と同様な傾向を示すが，1200°C以上では窒素雰囲気の場合は密度が高いが強度はそれに従わず低い。

磁鉄鉱ペレットを空气中，窒素中で焼成したときのペレット強度についてCookeらの報告<sup>1)</sup>があ

第7-4表 Apparent specific gravity and porosity of pellets with 10% of CaCO<sub>3</sub> addition.

Atmosphere	O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	
	Specific gravity	Porosity	Specific gravity	Porosity
India (II)	3.92	20.3	3.84	21.0
Zeballos (II)	3.11	35.0	3.98	17.6
Shiretoko	4.58	5.2	4.34	10.9
Hematite (art.)	4.21*	15.6	4.46	9.1
Magnetite (art.)	4.78	3.5	4.20	14.2

\* Low density due to swelling

るが、この場合は天然鉱石を試料としており、約1100°C以上で窒素雰囲気の方が強度は高く、ゼバロス磁鉄鉱の場合とほぼ同様な結果を示している。しかし著者らの人工磁鉄鉱を用いた実験では窒素雰囲気で焼成したマグネタイト結合をなした場合の方が強度は低い結果が得られた。

### 7・2・3 石灰石添加の影響

自溶性ペレットは被還元性および耐荷重軟性が向上するなどの利点を有するといわれ、一部の工場で製造が行われている。塩基度を0~2として焼成したペレットの基礎的性質について国井らの報告<sup>8)</sup>があり、CaOが存在すると、FeOの発生量は焼成雰囲気酸素分圧により影響を受けることが述べられている。石灰添加ペレットは酸性ペレットと比較し、スラグ相の増加およびカルシウムフェライトが生成する点が異なることが知られているが、その焼結機構については十分検討がな

されていないようである。筆者らは炭酸カルシウム(特級試薬)10%を5種類の鉱石にそれぞれ添加したペレットについてまず酸素および窒素雰囲気焼成した場合に、雰囲気効果の効果がペレットの組織にどのように現われるかを検討した。1300°Cで焼成したペレットの見掛け比重を第7-4表に、組織のEPMA分析結果を第7-5表に顕微鏡組織をphoto. 7-2に示した。

石灰添加ペレットの見掛け比重は石灰を添加しない場合と異なり、鉱石の種類によっては酸素雰囲気焼成のほうが窒素雰囲気の場合よりも高密度になっている。また人工赤鉄鉱の場合には酸素雰囲気焼成を行ったものは半溶融状態でふくれ上がっている。この実験では鉱物の反射率測定、微小硬度測定、X線回折、腐食試験を行っていないため、組織鉱物の同定は不完全であるが、顕微鏡観察およびEPMA分析結果からペレットの組織について検討した結果を次に述べる。

#### (1) インド赤鉄鉱

酸素雰囲気で焼成した場合ヘマタイトのほかに灰色の部分が見られるが、これはカルシウムフェライトとけい酸質の混晶と思われる。窒素の場合白色部にCaOが分析されるので、ヘマタイトのほかにカルシウムフェライトが生成していると思われる。灰色部の分析値は酸素の場合と類似しており、焼結機構はほぼ同様であると考えられ、したがって見掛け比重も大差はみられない。

第7-5表 EPMA analysis of pellets with 10% of CaCO<sub>3</sub> addition (wt%).

	Firing atmosphere	Area analysed	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Remarks
India (II)	O <sub>2</sub>	White Gray	— 5	— 17	— —	100 79	
	N <sub>2</sub>	White Gray	— 5	4 15	— —	97 80	
Zeballos (II)	O <sub>2</sub>	White Gray	— 10	— 14	— 1	100 78	
	N <sub>2</sub>	White Gray	— 10	3 26	— 1	98 70	Mostly white area
Shiretoko	O <sub>2</sub>	White Gray	— 50	— 31	— —	100 18	
	N <sub>2</sub>	White Gray	— 45	— 34	— —	100 20	
Hematite (art.)	O <sub>2</sub>	White Gray	— —	— 16	— —	100 88	
	N <sub>2</sub>	White	— —	6 —	— —	95	No gray area
Magnetite (art.)	O <sub>2</sub>	White Gray	— —	— 16	— —	100 89	
	N <sub>2</sub>	White	— —	6 —	— —	96	No gray area

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was not detected

## (2) ゼバロス磁鉄鉱

酸素雰囲気の場合融液は発生するが、酸化が進み生成するヘマタイトとの濡れ性が悪いいためか、 $\text{CaCO}_3$ の分解で発生する $\text{CO}_2$ の抜け穴を埋められず、この焼成条件では焼結が進まなかったと思われる。窒素の場合、低温から融液が発生し液相焼結がなされている。白色部はマグネタイトのほかにカルシウムフェライトあるいはカルシフェラスマグネタイトが存在すると思われる。

## (3) 知床褐鉄鉱

酸素雰囲気中で焼成したものは、ヘマタイトのまわりをスラグ相が埋めている。窒素中で焼成したものは、白色部の色調はいく分暗くマグネタイトであることがわかる。スラグ相の組成はほぼ同様であり、マグネタイトが生成するときにガスが発生し気孔率が高くなるため、窒素焼成の方が低密度になったと思われる。マグネタイトが生成する理由は明らかでないが $\text{CaO}$ が存在すると脱硫の機構が異ってくるのが一つの原因として考えられるが、Sの影響については検討しなかった。

## (4) 人工赤鉄鉱

酸素雰囲気中で焼成した場合、比較的低温でカルシウムフェライトが多量に生成し、ヘマタイト粒子は液相焼結がなされる。ヘマタイトと $\text{CaO}$ の反応性がよいため液相が急速に発生し、半熔融状態になる。窒素の場合は組織をみると液相が発生した様子うかがわれず、固相反応が進行しカルシウムフェラマグネタイトが生成したと思われる。雰囲気は窒素と酸素で焼結機構が全く異なっているのは、ヘマタイト粒子の表面状態が雰囲気により変化し、石灰との反応性が違ってくるものと考えられる。

## (5) 人工磁鉄鉱

酸素雰囲気では人工赤鉄鉱の場合と同様液相焼結がなされる。マグネタイトはヘマタイトに酸化されてから、 $\text{CaO}$ との反応が続いて起こるので、液相の発生が遅れるため、人工赤鉄鉱の場合のように半融状態にならなかったと考えられる。窒素

の場合は固相反応によりカルシフェラスマグネタイトが生成しているが、液相焼結がされる酸素雰囲気のほうがペレットの密度は高い。

7・2・2において焼成雰囲気は人工鉱物より天然鉱物の焼結を行う場合に、より大きな影響を与える傾向があることを述べたが、鉄鉱石中の脈石の種類により焼結機構も異なっていると思われる。脈石の種類は多くそのすべてについて検討することは困難であるが、ここでは $\text{CaO}$ を比較的多く含む脈石を選び、その影響について実験を行った。脈石はゼバロス磁鉄鉱中に混入していたヘデンベルグ輝石を主とするスカルン鉱物を用い、それを粉碎し、インド鉱石に12%混合し造粒した。1300°Cで焼成した場合は、酸素、窒素のいずれの雰囲気でもスラグ結合をなしており、第7-6表にスラグ相のEPMA分析結果と、スカルン鉱物の化学分析値を示した。

スラグ相の分析値を比較すると、窒素中で焼成した場合に $\text{MgO}$ が低く、 $\text{Fe}$ 分が増加していることがわかる。陽起石を脈石とするマルコナ鉱石ペレットのスラグ結合について佐々木らの報告があり<sup>9)</sup>、この場合は脈石中の $\text{MgO}$ の影響について論じている。すなわち $\text{MgO}$ が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の熱解離を促進し $\text{Fe}^{++}$ が増加し、それが脈石と反応して液相焼結が進行すると述べている。スカルン鉱物を混入した場合も窒素雰囲気で焼成すると $\text{MgO}$ は酸化鉄側に移り、生成した低級酸化鉄は脈石と反応してスラグ相が増加すると思われる。酸素雰囲気の場合は $\text{MgO}$ は酸化鉄側には移らないようであり、雰囲気の酸素分圧が異なると酸化鉄—スラグ間の成分分配も変化することが考えられる。ペレットの見掛け比重は脈石を添加しないインド鉱石の場合とは異なり、酸素雰囲気3.99、窒素雰囲気3.72で酸素のほうが高くなっており、ペレット中の脈石の種類および混入量によっては酸素雰囲気で焼成したほうが高密度になる場合もある。なお酸素と窒素雰囲気でスラグ組成は異なっているが、それとペレットの密度との関連については不

第7-6表 Chemical composition of slag and shaln (wt%).

	Atmosphere	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Slag of India pellet	$\text{O}_2$	45	27	4.3	5.5	*	16.4
	$\text{N}_2$	44	26	2.8	5.0		21.6
Shaln		45.42	24.70	4.40	4.66	16.63	2.60

\* Analysed as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

明である。これまで述べた推論の裏付けは必ずしも十分とは思われず、さらに研究を要する問題が残されている。

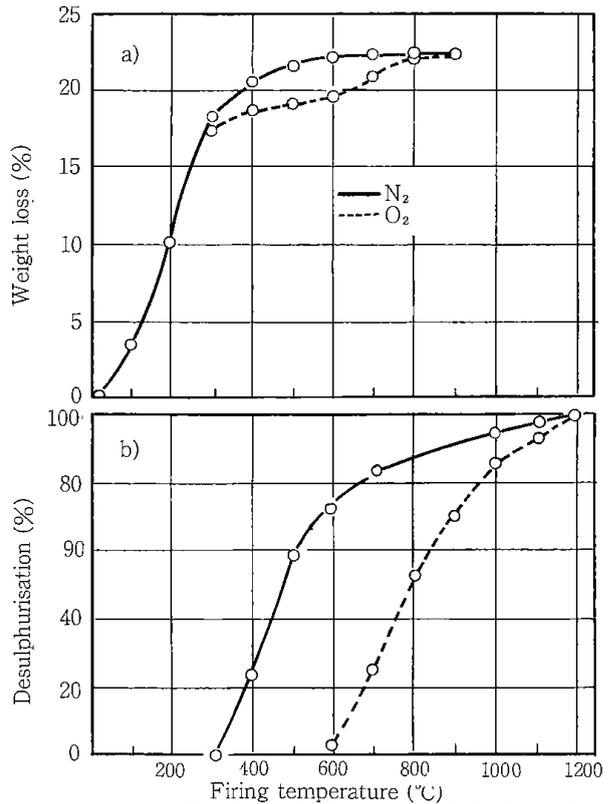
#### 7・2・4 褐鉄鉱の加熱減量

褐鉄鉱は約20%の水分を含み、また硫黄分を含む場合が多く、赤鉄鉱、磁鉄鉱と比較して焼成過程における組成変化は複雑である。熱天秤を用い空気および窒素雰囲気中で加熱した場合に得た知床褐鉄鉱の減量曲線を第7-3図aに示した。これによると、約300°Cまではいずれの雰囲気でもほぼ同程度に減量する。それより高温になると窒素雰囲気の場合は減量が続き、約500°Cになってゆるやかに、その後約900°Cでまた両曲線はほぼ一致してくる。褐鉄鉱の場合、900°Cより低温の減量は主として化合水の脱離と硫黄化合物の分解により起こると考えられるが、それらについて観察した結果を述べる。

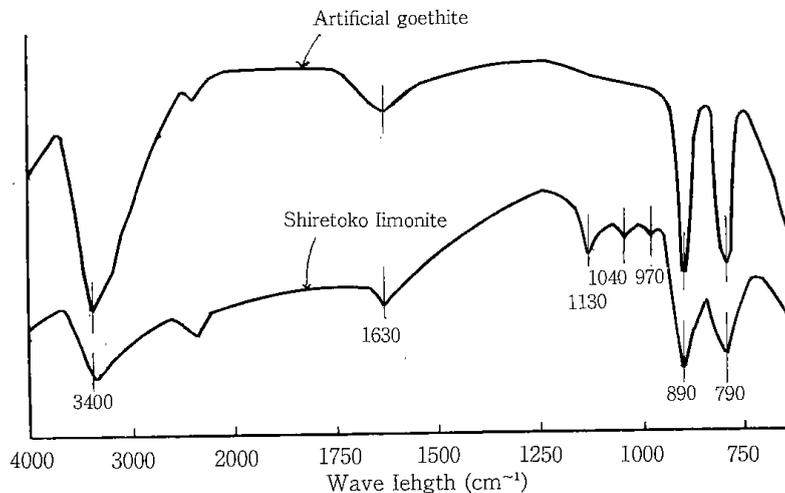
第7-4図に人工針鉄鉱および知床褐鉄鉱の赤外線吸収スペクトルを示した。このうち3400 cm<sup>-1</sup>, 1630cm<sup>-1</sup>は吸着水, 890cm<sup>-1</sup>, 790cm<sup>-1</sup>はα-FeOOHの特性吸収線である。知床褐鉄鉱にみられる1130cm<sup>-1</sup>, 1040cm<sup>-1</sup>, 970cm<sup>-1</sup>の吸収線は、 $\begin{matrix} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{S} & \\ & / & \diagdown \\ \text{O} & & \text{O} \end{matrix}$ の結合型のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>によるものであり<sup>10)</sup>, 褐鉄鉱中の硫黄の大部分は硫酸塩として存在すると考えられる。

前報<sup>11)</sup>において褐鉄鉱ペレットの500°Cまでの脱水について検討したが、これの結果によると300°Cで30min加熱すると約90%, 400°C以上ではほぼ100%の脱水がなされる。第7-3図bに各温度で20min保持したときの脱硫率を示したが、

これによると300°Cまではいずれの雰囲気でも脱硫されず、したがって第7-3図aに示した300°C以下の減量は脱水によるものであり、脱水の速度は酸化性、中性の雰囲気中で大きな相異がないといえる。第7-3図a, bの結果から、空気雰囲気中の減量は約500°Cまでは脱水により、600~1000°Cでは脱硫によるものと考えられる。窒素雰囲気の場合、脱硫は約300°C以上で始まり、700°Cで約90%進み、窒素雰囲気の方が脱硫が行われやす



第7-3図 Desulphurisation and weight loss of Limonite during heating.



第7-4図 Infrared spectra of artificial goethite and shiretoko limonite.

いことがわかる。この理由は、硫酸塩の分解は酸素の反応を伴うため、酸素分圧の低い場合に反応が進行しやすいことにあると考えられる。しかし脱硫はいずれの場合も 1200°C でほぼ完了する。

### 7.3 ま と め

(1) 大気中において 450°C で予熱した 6 種の天然鉱石のペレットを 700°C に加熱した管状炉に直ちに装入したのち昇温して焼成を行ったが、いずれの鉱石の焼成ペレットも亀裂の発生はみられず、1300°C で焼成を行ったものは約 200kg/pellet 以上の圧潰強度を示した。

赤鉄鉱ペレットは焼成雰囲気により強度は大きく変化しない。

磁鉄鉱ペレットの場合は、雰囲気酸化性がペレットの強度に大きな影響をおよぼし、焼成雰囲気の酸素濃度が 3~12% の範囲でペレットは二重構造をなして強度は低下する傾向がある。

褐鉄鉱ペレットは酸素濃度の低い雰囲気中で焼成すると強度の高いものが得られる。

(2) 水蒸気、炭酸ガス、窒素中で焼成したペレットの組織、強度は類似している。

また燃焼ガス雰囲気中で焼成したペレットの組織、強度は、酸素を 3~6% 含む窒素との混合ガス中で焼成を行った場合と類似した結果を示しており、焼成雰囲気中の水蒸気、炭酸ガスはおおむね窒素と同様に中性とみて差支えなく、雰囲気中の酸性分圧がペレットの性質に特に大きな影響をおよぼすと考えられる。

(3) 焼成温度が高いほどペレットの FeO 分析値が高いこと、および雰囲気の酸素濃度が高い場合に焼成ペレットの気孔率が高くなる傾向は、全供試鉱石に共通している。

(4) 天然鉱石 3 種類、人工鉱物 3 種類を試料とし、酸素雰囲気、窒素雰囲気中で焼成したペレットの見掛け比重、圧潰強度を測定したが、焼成温度が高くなるに従い見掛け比重および強度は上昇する傾向がある。

赤鉄鉱、褐鉄鉱は酸素雰囲気より窒素雰囲気中で焼成したほうが見掛け比重、強度は高い。

磁鉄鉱の場合は、約 1100°C 以下では酸素雰囲気のほうが見掛け比重、強度は高い。約 1200°C 以上になると見掛け比重は窒素雰囲気の方が高くなるが、強度は天然鉱物、人工鉱物で異なった傾向を示す。これはスラグ成分の影響と考えられる。

(5) 鉄鉱石に炭酸カルシウムを添加した場合、

酸素雰囲気中で焼成した方が高密度になるペレットもあり、鉄鉱石の種類により焼結機構が異なり、ペレットの性質に焼成雰囲気はさまざまな影響を与えることが明らかである。石灰添加ペレットの焼成条件の詳細については今後も検討を続けたい。

(6) 褐鉄鉱の脱水は約 300°C でほぼ完全に行われ、雰囲気による差は小さい。

知床褐鉄鉱の硫黄分のほとんどは硫酸塩として存在し、窒素気流中で加熱した場合には約 300°C から脱硫がなされるが、酸素気流中の場合は約 600°C から脱硫がなされ、脱流に関しては窒素気流中の方が有効である。

(7) ペレットの強度、組成には焼成雰囲気が影響をおよぼすので、ペレットの品位を高めるためには鉱石の性質、予熱温度、酸化速度などともに燃焼ガスの組成について十分に考慮する必要がある。

終りに、本研究を行うにあたり、終始ご指導を賜った北海道大学冶金工学科吉井周雄教授に深く感謝いたします。また鉱物の同定に有益なご助言をいただいた北海道大学鉱山工学科牛沢信人助教授および八幡製鉄(株)東京研究所佐々木稔、中沢孝夫の両氏に厚く感謝いたします。

### 引用文献

- 1) S. R. B. Cooke and T. E. Ban: Trans. AIME, mining branch (1952), p. 1053
- 2) S. R. B. Cooke and R. E. Brandt: Trans. AIME, mining branch (1954), p. 411
- 3) 日本化学会編, 実験化学講座, 9 (1958), p. 339
- 4) 佐々木, 中沢, 伊藤, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1561
- 5) 鴻巣, 中塚, 下飯坂: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, p. 321
- 6) T. K. Goldstick: Agglomeration, AIME, (1962) p.1067
- 7) Hijikata and Miyake: 粉体および粉末冶金, 7 (1960) 1, p. 9
- 8) 国井, 西田, 小泉, 中川: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 266
- 9) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1553
- 10) Nakamoto: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley, N. Y. p. 165
- 11) 佐山, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 11, p. 1157

## 第8章 褐鉄鉱の熱分解について\*

佐藤享司・中島 朗

### The Decomposition of Limonite Ore.

Akira NAKAJIMA and Kyoji SATO

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

The thermal decomposition of limonite containing Shiretoko ores was examined as a function of temperature, time, and the specific surface. The rate of decomposition varied appreciably with the temperature up to 300°C. The specific surface increased to the maximum value about 300°C, after that decreased with rising temperature. The results were confirmed by X-ray diffraction study, when limonite was heated in the air, goethite was transformed into hematite under 300°C which grewed continuously up to 600°C.

Kinetics of dehydration of limonite particles were investigated at the temperature range of 200° to 450°C. The dehydration of limonite consists of 2 steps: 1st step, the apparent activation energy was 10 kcal/mol below 300°C, and in the 2nd step, 1.9 kcal/mol at higher temp. (<300°C), which the gaseous diffusion was rate determining.

Hydrogen reductions of the particles, prepared heating limonite at the temperature range of 200° to 900°C, were studied at 400°C by means of thermobalance. The reduction grades were found to be approximately proportional to the specific surfaces preheated.

最近知床半島の埋蔵量数百万tと称せられる褐鉄鉱資源が注目をひいている。このような大規模な未開発褐鉄鉱床の存在している地域はわが国ではもはや見られないものであってその開発は鉄源の需要に寄与するものと考えられる<sup>1)</sup>。

しかし褐鉄鉱は一定の結合水を含むため知床半島に賦存するものもかなり高品位とはいわれているが磁鉄鉱赤鉄鉱にくらべ鉄分は低い、そのうえ製鉄原料として好ましくない不純物もあり、これを鉄源として利用するについては多くの解決すべき問題点がある<sup>2)</sup>。

鉄鉱石を還元するためには結合水を含んだ鉱石例えば褐鉄鉱は、しばしばその結合水を放散させることにより品位上昇を図るなどの予備処理を必要とする。

本報では褐鉄鉱を含む鉱石について熱分解過程における重量減少、表面積、結晶構造などの変化

を調査し、また脱水反応の機構について速度論的に若干の考察を行い、最後に熱分解の前処理を経た褐鉄鉱を水素還元した表面積と還元率の関係を検討した。

#### 8・1 熱分解による表面積の変化

##### 8・1・1 試料および実験方法

##### 8・1・1・1 試料

試料鉱物として知床鉱山第2鉱床下部から採取した褐鉄鉱を使用した。これは各種の葉片、蘇苔類を交代したやや軟質の褐鉄鉱であり、第8—1表に示す化学変化成分を有していた。

試料の結晶粒の大きさはX線回折図よりScherrerの式<sup>3)</sup>により算出したところ約150Åであった。

第8—1表 試料の化学分析値 %

T・Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	K	S*	T・H <sub>2</sub> O
.52.0	0.64	2.43	Tr	1.17	18.95

\* 硫黄の分析は JIS 燃焼法

\* 北海道鉱山学会誌 第22巻第1号

試料の粒度を8~14メッシュ(2.4~1.2mm)に調整し、これを真空下105°Cに8時間保ち5.63%の付着水を除いた乾燥試料とし実験に供した。

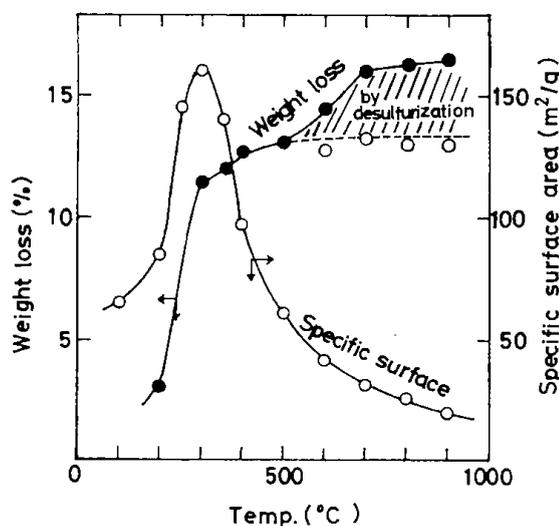
### 8・1・1・2 熱分解と表面積の測定

乾燥試料10gを石英ボートに精秤し、水平に設置した電気炉中にて300cm<sup>3</sup>/minの乾燥空気を通じながら一定時間一定温度を保つようにした。その後試料を取り出し急冷した後に重量減を測定した。分解温度は電子式温度制御装置により±1°Cの精度に保持した。

また熱分解した試料の比表面積は液体窒素温度における窒素吸着によるBET法<sup>4)5)</sup>で測った。

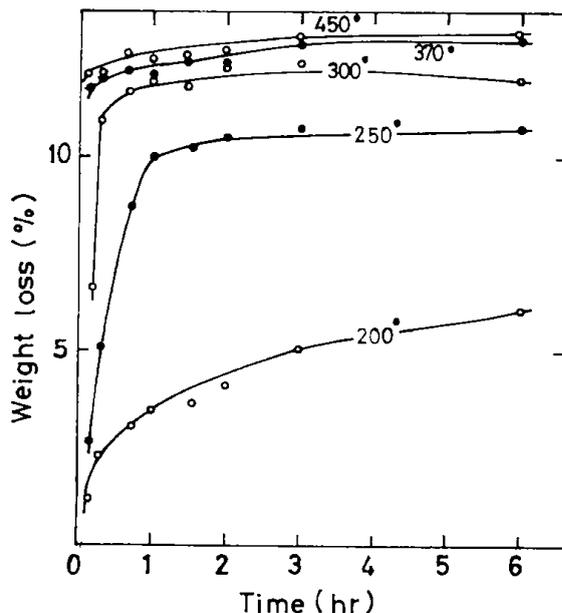
### 8・1・2 実験結果および考察

第8-1図に1時間種々の温度で熱処理した後に得られた試料の重量減少パーセントとその比表面積を示した。600°C以上の高温における減量の中には脱硫による減量があり、化学分析値よりこの減量の値を明らかにし図に示した。700°Cにおいて脱硫による減量は2.6%に達した。脱硫による減量の影響を除いて考慮すると、脱水反応は500°C以上になるとあまり進まないことがわかる。



第8-1図 1時間熱分解後の重量減と比表面積

重量減少がはげしく起きている200~300°Cの温度範囲ではまた表面積が急に増加することが明らかで、比表面積は300°Cで最大値に達する。これは初めの未処理試料の比表面積50m<sup>2</sup>/gの約3倍であり、300~900°Cの温度範囲において比表面積は漸次降下してしまう。また表面積減少の始まる

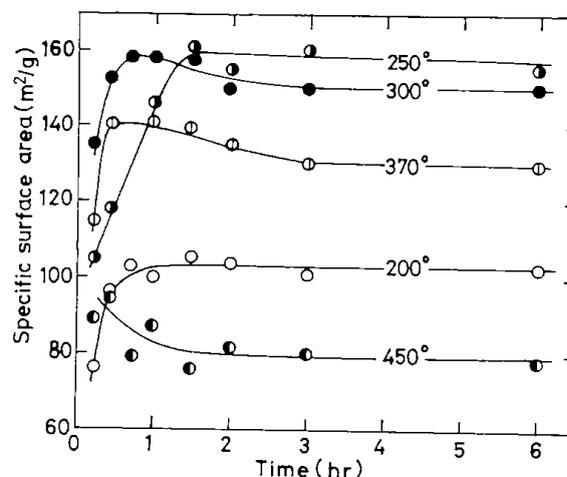


第8-2図 熱分解速度曲線

温度300°Cではすでに約90%の水が出てしまっていることが観測された。

次に第8-2図に熱分解の時間による試料重量減少パーセントの変化を示した。低温度200°Cにおいては加熱時間とともに重量が徐々に減少するが加熱温度の上昇とともにその変化は速かになり、370°C以上では最初の約10分間でほとんど脱水を終る。

第8-2図に示した試料の表面積の時間変化を第8-3図に掲げた。200または250°Cでは初めの1時間半程までは表面積が増加しその後は一定値



第8-3図 種々の分解温度における比表面積の経時変化

を続ける。300および370°Cの分解温度では最初の約1時間までは表面積が増大するがその後はむしろわずかながら減少する傾向がある。450°Cでは短い時間の分解反応の後直ちに表面の減少が始まる。

これらの実験より表面積の変化には2つの作用が影響しているように考えられる。褐鉄鉱格子から水を取除くことにより表面を新しく形成することと、再結晶または焼結による表面の縮少である。

このいずれの作用も温度を上昇させると促進される。

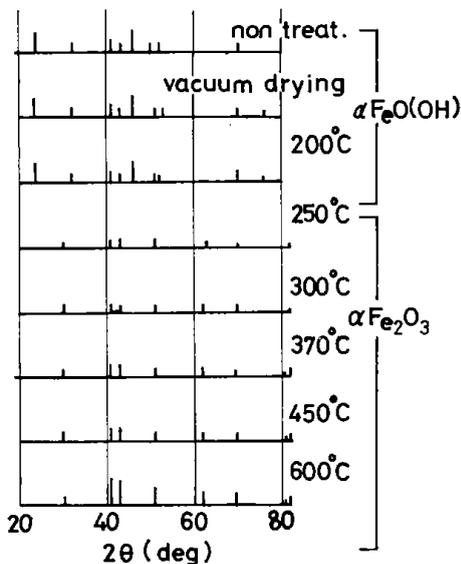
### 8・2 熱分解による構造変化

#### 8・2・1 試料および実験方法

褐鉄鉱の熱分解による構造変化を明らかにするため、未処理試料、真空乾燥試料ならびに種々温度に1時間熱処理した試料(第8-1図の焼成鉱)についてFeK $\alpha$ 線を用いX線回折<sup>6)</sup>を行った。

#### 8・2・2 実験結果および考察

X線回折図は第8-4図に示した。未処理試料の回折図形はきわめて結晶性のよくない針鉄鉱

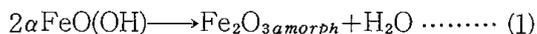


第8-4図 熱分解によるX線回折図の変化

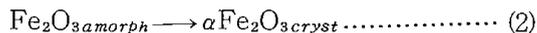
$\alpha$ FeO(OH)であることを示し、褐鉄鉱として存在する今一つの可能な形である鱗鉄鉱 $\gamma$ FeO(OH)の存在<sup>7)</sup>は明らかではなかった。真空乾燥試料もなお $\alpha$ 型を示し、1時間熱処理試料については針鉄鉱の強度は焼成温度が増加するにつれて漸次弱くなった。250°Cにおいては結晶性の悪い赤鉄鉱 $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが現われ針鉄鉱のピークはなくなった。一方 $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の回折線は250°Cを超える

とますます鋭くなり結晶が成長していることを示した。

以上の諸事実から褐鉄鉱の焼成過程について考えると $\alpha$ FeO(OH)は脱水によってまず第一に非晶質の酸化物に分解している。これはX線回折および減量の測定結果から明らかである。



この次に(2)式に示す反応によりますます結晶粒が大きくなる。



これらの反応は相前後してまたは同時に進むと考えられる。1時間の試料焼成において式(1)の反応は約300°Cにおいて終るがまだ生成物Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の再結晶化反応(2)式の速度は小さく、それまでは分解反応の進行とともに表面積が増加するが300°C以上の温度では分解反応の速度も再結晶化の速度も大きくなるため分解反応が急速に完結に近づくとともに再結晶化による表面の縮少が目だってくるものと解釈できる。

### 8・3 熱分解による脱水反応速度

#### 8・3・1 試料および実験方法

脱水反応速度は次の方法により測定した。前述の真空乾燥試料各7gを石英ボートに精秤し200, 225, 250, 350, 400ならびに450°Cの一定温度に保ち、これに乾燥空気を300cm<sup>3</sup>/minの流速で吹きつけ反応により放出された水分を塩化カルシウムに吸収させてその重量増から脱水量の時間変化を求めた。

#### 8・3・2 実験結果および考察

褐鉄鉱の脱水反応速度を1次の分解反応と仮定して<sup>8)</sup>次式により整理した。

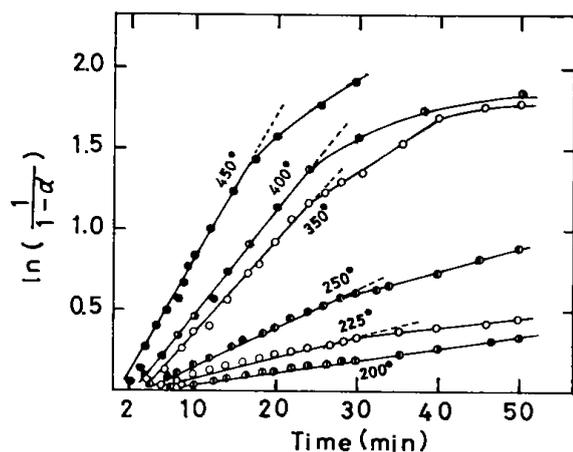
$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt$$

ここに $\alpha$ は全脱水量と任意の時間における脱水量の比であり $k$ は反応速度定数である。結果を第8-5図に示す。200ないし250°Cまでは図示するように近似的に上式があてはまるが350°C以上になると反応量の大きな時間範囲でもはや近似的な意味でもあてはまらないことがわかった。

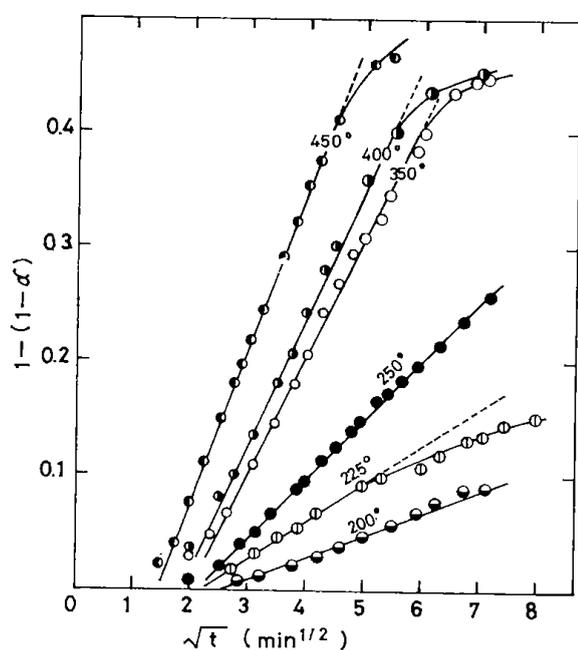
一方拡散律速として導かれたJander氏の式<sup>9)</sup>

$$\{1 - (1-\alpha)^{1/3}\}^2 = kt$$

により脱水速度を整理した結果を第8-6図に示した。この場合200, 225°Cの低温部において若干のズレがあるが第8-5図におけるより広い時間および温度範囲でよい直線性が保たれていることがわかる。

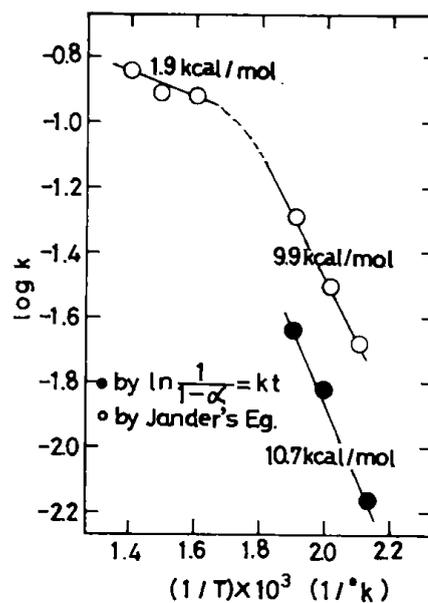


第8-5図 結晶水の脱離速度



第8-6図 結晶水の脱離速度

次に第8-5, 6図の直線の勾配から各温度における速度定数を求めアレニウスプロットしたものが第8-7図である。第8-7図の△印の値は第8-5図の250°C以下でのデータから求めたものである。前述のように高温部分では1次式が必ずしもあてはまらないのでその値は採用しなかった。Jander氏の式で整理した値はすべて○印でプロットした。算出した見掛けの活性化エネルギーの値は1次反応を仮定した場合もJander氏の式によった場合も約300°C以下においてはおよそ10kcalの値を示した。したがって速度論的には活性化エネルギーの大きさから考えて反応律速か、生成物である水の固体内拡散が律速的と考えられるか詳細は不明である。300°C以上においては1.9kcal



第8-7図 アレニウスプロット

と低い値を示しており、高温部においては気相拡散が律速的であることが推定できる。

#### 8.4 熱分解後の水素還元

##### 8.4.1 試料および実験方法

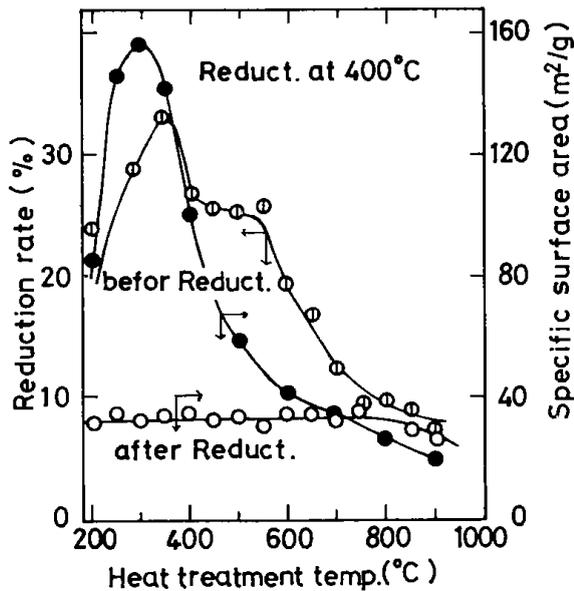
8.1.1.2に述べたと同じ方法で真空乾燥試料を1時間200ないし900°Cの温度範囲で熱分解した後各試料0.5gを採り熱天秤を用いて還元した。

400°C以上の焙焼試料については400°Cの一定温度でアルゴン気流中に保ち附着水を除いた後に水素ガスを100cm<sup>3</sup>/minの流速で流通させ還元を行い30分後の重量減を測り還元率を求めた。一方400°C以下の焙焼試料についてはまずアルゴン気流中で焙焼温度に一定時間保って附着水を除いた後急速に400°Cに昇温すると同時に水素ガスを通じて重量減を測り、また同試料についてブランク・テストにより熱分解のみによる重量減を求めこれら両者の重量差を還元によるものとした。

還元率はヘマタイトが完全に金属鉄に還元されたためにおこる減量を100%として各々の場合につき算出した。なお還元後の試料について比表面積をBET法にて測った。

##### 8.4.2 実験結果および考察

還元率ならびに比表面積の変化を第8-8図に示した。横軸は褐鉄鉱の熱分解温度である。400°C以下の熱分解試料について400°C還元を行うときこの試験方法ではその試料は加熱ならびに還元の複雑な経時変化を受けており、30分後の還元率は厳密にはその前処理試料自体の正確な値を示して



第8—8図 熱処理後の水素還元による還元率と比表面積の変化

いないが傾向を伺うことができる。つまり図示したように還元率はあらかじめ400°Cで焙焼した試料の還元率とは一致せず分解温度の上昇につれ高くなりほぼ350°Cで極大に達した。その後分解温度上昇につれやや低下したが、400ないし550°Cの間は還元率に変化が少なかった。550°C以上において還元率は漸次低下した。

少なくとも還元の初期における還元速度したがって還元率は試料の表面積に比例するものと考えられ、事実大局的に見るとその傾向にあることは第8—8図に示した還元前の比表面積—熱処理温度曲線、第8—1図参照)との比較から伺われるが、還元率および比表面積が極大となる熱処理温度が必ずしも一致しないこと、および前述の400ないし550°Cの還元率の傾向は現在のところ説明し難い。

還元後の各試料の比表面積を同図に示したが大体同一の値32.5m<sup>2</sup>/gであった。ほとんどの温度範囲にわたって表面積は還元前より低下しわずかに700ないし900°Cの高温において変化がなかった。

### 8・5 ま と め

知床鉱山産褐鉄鉱を試料として熱分解による比表面積ならびに重量減の変化、鉱物の構造変化について調べまた脱水反応速度、さらに熱分解後の水素還元について実験を行い検討を加えた。その結果を要約すると、

(1) 褐鉄鉱の熱分解において重量減少がはげし

く起きている200ないし300°Cの温度範囲では表面積が急激に増加する。300°Cで表面積は最大値160m<sup>2</sup>/gに達する。300~900°Cの温度範囲では表面積は漸次小さくなる。

(2) 褐鉄鉱を加熱焙焼しその構造変化をX線回折法により調べた。その結果褐鉄鉱は250ないし300°Cにおいて非晶質の赤鉄鉱に分解し、さらに高温に加熱することにより赤鉄鉱の結晶化が進行した。かくして上記(1)の比表面積の測定を裏づける結果を得た。

(3) 褐鉄鉱の脱水機構について反応速度論的に推定し約300°Cを境として低温側は分解反応あるいは生成物である水の固体内拡散が律速し、一方高温側では気相拡散が律速することを明らかにした。見掛けの活性化エネルギーは低温側において10kcal/mol、高温側において1.9kcal/molの値が得られた。

(4) 熱分解の前処理を受けた褐鉄鉱の水素還元を400°Cで行ったが還元率の変化は還元前の熱分解試料の表面積の変化とほぼ相似た傾向を示した。つまり脱水により表面積の大きい場合の還元率は高く、一方焼結のよく行われた高温部では表面積が小さく還元率も低かった。還元後の試料の表面積は還元前に比しほとんどが低下、200ないし800°Cの間は同一の値32.5m<sup>2</sup>/gであった。

最後にこの研究を行うにあたって御討論を賜った北海道工業開発試験所第2部第2課長佐藤俊夫博士に厚くお礼申し上げる。

### 引 用 文 献

- 1) 北海道開発局官房開発調査課：地下資源開発調査資料 昭和36年
- 2) 森永孝三他：富士製鉄技報 11巻2号 昭和37年 103~114頁
- 3) A・ギニエ：X線結晶学の理論と実際 理学電機図書出版社 昭和35年 386頁
- 4) 管 孝男：化学と工業 3巻12号 昭和25年 387~392頁
- 5) 高木徳二他：触媒 2巻4号 昭和35年 473~484頁
- 6) 向 正夫：日本鉱業会誌 66巻742号 123~128頁, 744号 202~207頁 昭和25年
- 7) 南部松夫：鉱物学雑誌 3巻1号 昭和31年10月 53~76頁
- 8) 岡本 剛他：工業化学雑誌 68巻7号 昭和40年7月 1177頁
- 9) 井本立也編：反応工学計算法, 朝倉書店 207頁

## 第9章 酸化第二鉄の塩化水素ガスによる塩化反応に関する速度論的研究\*

佐藤享司・富田 稔

低品位鉄鉱石処理の一方法としてHClガスによる塩化揮発製錬法があり、Reeve<sup>10)</sup>によって工業化に関する報告がなされている。これは鉱石中の酸化第二鉄をHClガスにより塩化して塩化第二鉄として選択的に気化させ、第二段階で水蒸気と反応させて純度の高い酸化鉄を得る方法である。舟木ら<sup>3)</sup>は高純度の酸化鉄微粉末を得るプロセスとして、塩化鉄ガスを酸素で酸化する方法の工業化に成功している。牧島ら<sup>5)</sup>は塩化鉄ガスを水素で還元して金属鉄粉末を製造する方法を提案している。またポール・メタイゾー<sup>6)</sup>はこれらの反応を塩化水素から塩素を得る方法に利用している。

酸化鉄のHClガスによる反応については、平衡論的な研究がShäfer<sup>11)</sup>により詳細に報告されている。反応速度論的研究はJayaramら<sup>8)</sup>および片桐ら<sup>4)</sup>によって行われているが、いずれも実験結果をMckewanプロットによってのみ整理しているために400°C以下の実験結果の解析に成功していない。

そこで著者らは低品位鉄鉱石から塩化揮発製錬法により高純度な酸化鉄微粉末を製造する研究の一環として酸化第二鉄のHClガスによる反応の速度論的研究を行った。本報告では240~500°Cの温度範囲について熱天秤により実験を行い、新たに導いた速度式で解析した結果を示した。

### 9・1 試料および実験方法

試料には下記のような鉱石焼滓を使用した。

**limonite cinder**：知床産褐鉄鉱を800°Cの空气中で5時間焙焼した。粒径は35~48 mesh, 顕微鏡で測定した平均粒径は0.04cm, 水銀法で測定したみかけ密度は2.56g/cm<sup>3</sup>, 化学分析から求めた鉱物組成はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 93.7%, FeO 0.1%, SiO<sub>2</sub> 6%で、H<sub>2</sub>OやSおよび他の金属の存在は認められなかつ

た。X線回折で酸化鉄が $\alpha$ -hematiteであることを確認した。

**pyrite cinder**：柵原産黄鉄鉱を300°Cの空气中で5時間焙焼し、さらに1,000°Cで酸素気流中5時間焙焼した。粒径は35~48 mesh, 顕微鏡で測定した平均粒径は0.04cm, 水銀法で測定したみかけ密度は2.47g/cm<sup>3</sup>, 化学分析から求めた鉱物組成はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 97.3%で、FeO, SiO<sub>2</sub>およびSの存在は認められなかった。蛍光X線分析により微量のCu, Pb, Mnの存在が認められた。X線回折で酸化鉄が $\alpha$ -hematiteであることを確認した。

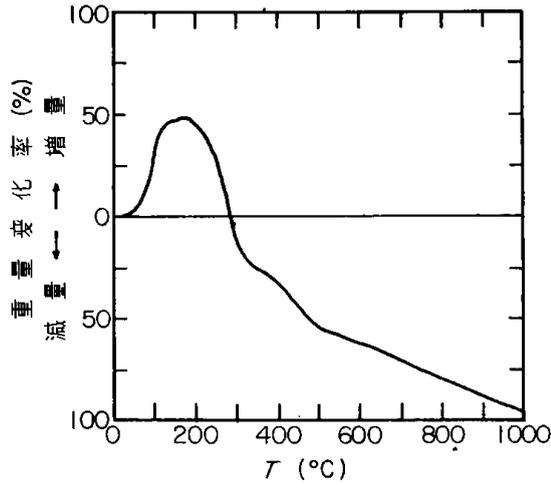
実験に使用した熱天秤は石英スプリング式で石英スプリングの感度はカセットメータの1目盛の重量変化が0.576mgに相当する。試料用バスケットは内径15mm, 高さ2mmの石英管で、低部に細い石英棒を十字に熔着させ、その上に石英ウールを薄く敷いたものである。反応温度はバスケット直下で測定し、この温度が所定温度の $\pm 3^\circ\text{C}$ になるように制御した。

塩化揮発反応の開始温度を求めるため連続昇温による重量変化を測定した結果が第9—1図である。常温から塩化反応が起こり、200°C以上から塩化物の揮発が著しくなることが推定される。

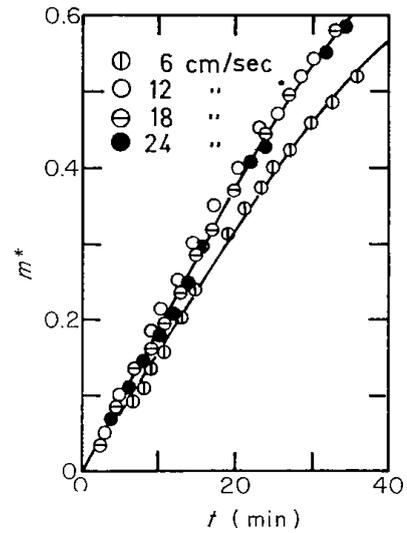
反応速度の測定は次のようにして行なった。試料温度を所定温度に上げ、所定温度に達したらN<sub>2</sub>ガスを流す(N<sub>2</sub>ガス流速は反応ガス流速と同じにしておく)。試料温度が所定温度に充分安定したらN<sub>2</sub>ガスを止め反応ガスを流して反応を行なわせ、以後の試料の重量変化をカセットメータで読み取り反応速度を測定した。反応による試料の減量率  $m^*$  を次のように定義した。

$$m^* = \frac{\text{熱天秤の減量(g)}}{\text{試料の初期重量(g)} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{含有率}} \dots (1)$$

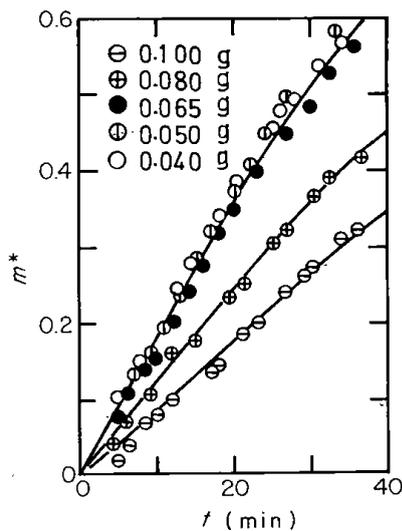
\* 日本鉱業会誌 88 1013 ('72-7)に掲載



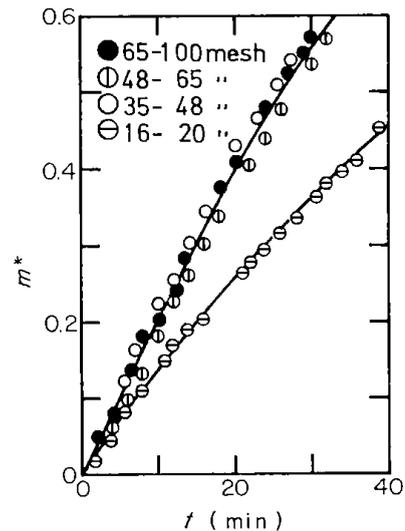
第9-1図 limonite cinder の熱天秤による昇温曲線 (加熱速度=450°C/h, HCl 流速=0.8cm/sec, 粒径=-320mesh)



第9-2図 ガス流速の影響



第9-3図 試料量の影響



第9-4図 粒子径の影響

**ガス流速の影響** 35~48meshの limonite cinder 0.05g を用いて 500°C でガス流速の影響を測定した。HCl ガス 100%では 30cm/sec (20°C, latm の状態に換算した流速。以後流速は同様な表示をする) にしても流速の影響が残った。そこで HCl ガス中に N<sub>2</sub> ガスを混入して HCl 40 vol% 以下にしたところ 12cm/sec で減量率曲線は一定となった。第9-2図は HCl 20 vol% でガス流速を変えた実験結果の一例である。

**試料量の影響** 第9-3図は 35~48mesh の limonite cinder を 500°C, HCl 20 vol%, 流速 18cm/

sec で試料量を変えて実験を行った結果である。0.06g 以下で減量率曲線は同一とみなせる。この量はバスケット内に試料粒子がちょうど一層敷き並べられた状態になる量である。

**粒径の影響** limonite cinder を 500°C, HCl 20 vol%, 流速 18cm/sec, 試料量はバスケット内に試料粒子が一層だけ並ぶ量として試料粒子の径を変化させて実験を行った。その結果を第9-4図に示す。35~48 mesh 以下の粒径範囲で減量率曲線は一定とみなせる。

以上の予備的実験結果からガス境界拡散と堆積

層と粒径の影響のない実験条件として次のように決めた。

反応ガスは HCl 20 vol%, N<sub>2</sub> 80 vol% の混合ガス、ガス流速は 18cm/sec, 試料量は 0.05g, 粒径は 35~48mesh である。

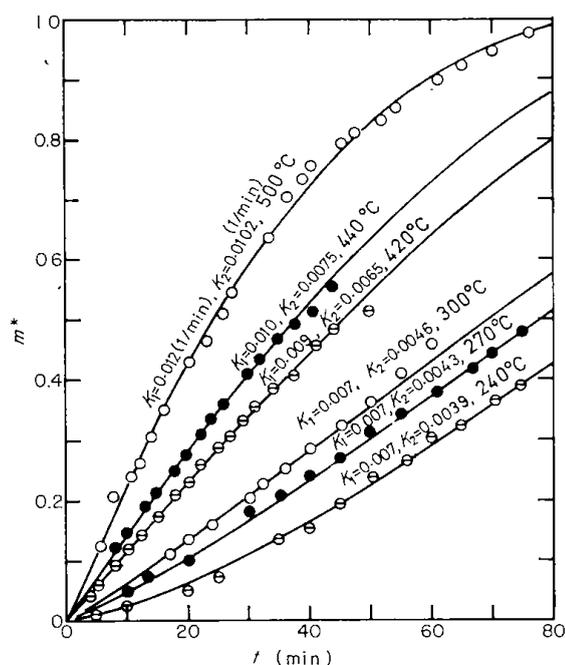
## 9.2 実験結果

上述の実験条件で 240~500°C の一定温度における減量率  $m^*$  の変化を測定した結果を第9-5, 6図に示す(○●⊙印が測定点)。いずれの試料についても高温の場合には上に凸型の曲線となるが、低温の場合には反応の初期においては上に凹型の曲線となることわかる。

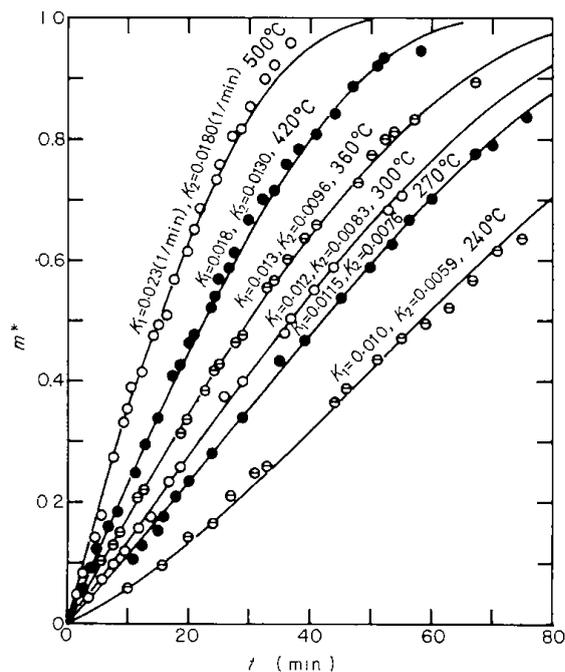
200°C における limonite cinder の反応途中残渣を X 線回折により分析した結果、未反応の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の他に FeCl<sub>3</sub> が確認され、FeOCl もわずかに認められた。

500°C における limonite cinder の反応終了後の残渣を化学分析および X 線回折を行った結果、FeCl<sub>2</sub> の存在が確認され、全残渣鉄中の 60% が第一鉄であることがわかった。反応終了後の残渣重量は pyrite cinder では反応前の重量の約 2% であり、limonite cinder では SiO<sub>2</sub> の 6% を差し引くと約 2% であった。

反応終了後の残渣の平均粒径を顕微鏡で測定したところ、limonite cinder では 0.036 cm であり反



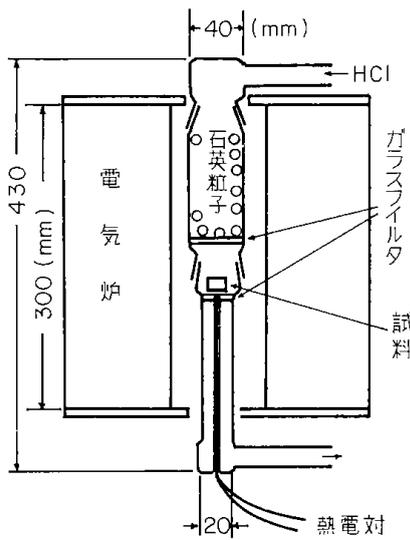
第9-5図 limonite cinder の減量率曲線



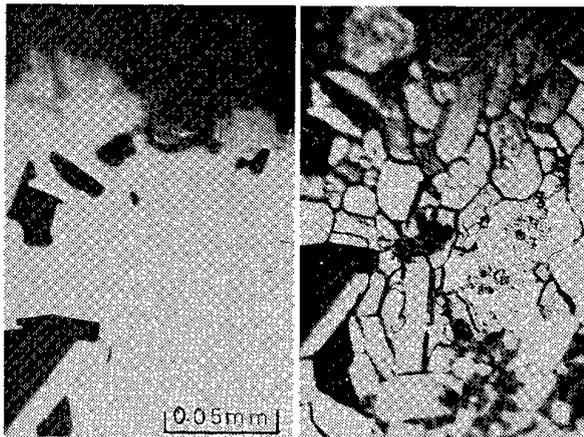
第9-6図 pyrite cinder の減量率曲線

応前に比べて約 10% 縮小していた。pyrite cinder では試料が非常にもろく同様な測定はできなかったが肉眼による観察では反応前後であまり粒径の変化がないようであった。

ブラジル産赤鉄鉱 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.0%, みかけ密度 5.0 g/cm<sup>3</sup>) を用いて、酸化鉄表面の塩化揮発反応による変化を顕微鏡で観察した。赤鉄鉱を 0.8cm 立方角に切り出し、空気中で 500°C, 3 時間熱処理を行ったのちに表面を研磨して試料とした。この試料を第9-7図に示す反応装置により反応温度 350°C, 100% の HCl ガスを 42cm/sec の流速で流して反応させた。所定時間反応させたのちに試料をとり出してその表面の変化を観察した。顕微鏡写真を第9-8図に示す。反応はまず結晶粒界にそって進行し、さらに結晶内部へと反応が進むのがわかる。この観察から、HCl ガスの固体内部への拡散速度はかなり速いことが推測された。 $\alpha$ -hematite の真密度を 5.0~5.1 g/cm<sup>3</sup> (化学便覧) とすれば、limonite cinder と pyrite cinder では空隙率が 0.50~0.52 の大きな値であり、その上に粒子の平均半径が 0.2mm の小さな粒子であることを考えると、limonite cinder と pyrite cinder では反応ガスの粒子内での拡散速度は非常に大きいものと考えられる。さらに第9-8図の c と d では試料の表面に塩化物と推定される緑黄



第9-7図 顕微鏡試料調製のための実験装置



a : 反応前      b : 1分間反応後



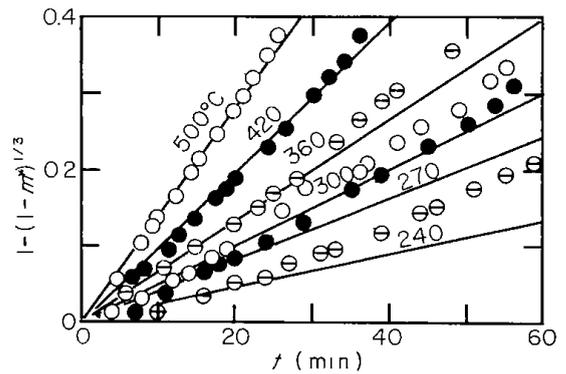
c : (1+3) 分間反応後      d : (1+3+4) 分間反応後

第9-8図 赤鉄鉱表面の HCl ガスによる反応過程の顕微鏡写真

色の物質が付着していた。

### 9・3 考 察

第9-5, 6図の実験結果を矢木ら<sup>7)</sup>のCore modelに基づく速度式により検討すると、実験の高温部分における曲線は反応律速の式 (McKewanプロットの式と同形) に一致した。また、藤重<sup>2)</sup>の導いた非定常における固体内拡散と化学反応速度の総括反応速度式においても反応律速になった場合の式に一致した。しかしこれらの解析法では低温部分の初期における上に凹の現象を説明できない。この現象は Tompkins ら<sup>9)</sup> および橋本<sup>1)</sup>による固体の熱分解における核生成と核成長理論に基づく式によっても説明できなかった。第9-9図は第9-6図のpyrite cinderの実験結果をMcKewanプロットした結果である。500°Cでは直線と一致するが360°C以下の実験結果では各点が直線の上方にずれている。片桐ら<sup>4)</sup>もまた同様な現象を報告している。

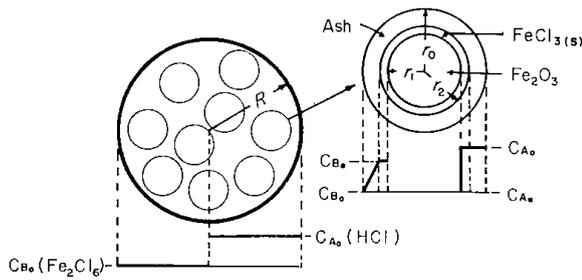


第9-9図 pyrite cinder の減量率曲線(第6図)から計算したMcKewanプロット

#### 9・3・1 反応速度式

実験結果を解析するために次の仮定に基づいて速度式を導いた。

- (1) 初めに固体状の塩化物が生成し、次にガス状の塩化物になる逐次的な反応である。
- (2) 粒子は第9-10図に示すような均一な小球体の集合体であり、空隙内では HCl ガスの拡散速度が非常に大きいので小球体の周りの HCl ガスの濃度は粒子の周囲の濃度と同じである。小球体の反応はCore modelに基づいて進行する。
- (3) 小球体の単位面積当りの塩化物の揮発速度は反応期間中一定である。



第9—10図 酸化第二鉄のHClガスによる塩化反応モデル

(4) 酸化鉄が固体状塩化物に変化しても体積変化は起こらない。

仮定(1)は第9—1図の昇温実験結果から推定することができ、この仮定によって得られる速度式が第9—5, 6図の減量率曲線とよく一致することからも妥当と考えられる。仮定(2)は、500°Cの減量率曲線がCore modelに基づく矢木らの反応律速の式に一致していたこと、粒子径によって影響されない実験条件を選んだこと、および顕微鏡観察結果から妥当と考えられる。仮定(3)と(4)の実験的な裏付けはないが、この仮定を置くことにより数学上の解析がきわめて簡単になる。以上の仮定を置くと小球体の塩化反応速度は次式のように表わされる。

$$-\frac{W_0}{4\pi r_1^2} \cdot \frac{dm_{Fe_2O_3}}{dt} = k_1(C_{A0} - C_{Ae}) \frac{M_{Fe_2O_3}}{6M_{HCl}} \quad (2)$$

小球体の単位面積当りの揮発速度は仮定(3)によって次のように表わされる。

$$\frac{W_0}{4\pi r_2^2} \cdot \frac{dm_{Fe_2Cl_6}}{dt} = k_2(C_{B0} - C_{Be}) \quad (3)$$

また物質収支から次の関係が得られる。

$$1 = m_{Fe_2O_3} + (1/\alpha)(m_{FeCl_3(s)} + m_{Fe_2Cl_6}) \quad (4)$$

ただし、 $\alpha = M_{Fe_2Cl_6}/M_{Fe_2O_3}$

$$初期条件は \quad t=0 のとき、r_1=r_2=r_0 \quad (5)$$

ここで

$$r_1^* = r_1/r_0, \quad r_2^* = r_2/r_0 \quad (6)$$

と置くと

$$\left. \begin{aligned} m_{Fe_2O_3} &= W_{Fe_2O_3}/W_0 = r_1^{*3} \\ m_{FeCl_3(s)} &= W_{FeCl_3(s)}/W_0 \\ &= (r_2^{*3} - r_1^{*3})\rho_{FeCl_3(s)}/\rho_{Fe_2O_3} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ただし、 $0 \leq r_1^* \leq r_2^* \leq 1$

仮定(4)から次の関係が得られる。

$$\rho_{FeCl_3(s)}/\rho_{Fe_2O_3} = M_{Fe_2Cl_6}/M_{Fe_2O_3} = \alpha \quad (8)$$

上記の関係を式(2), (3), (5)に代入すると次のようになる。

$$-\frac{dr_1^*}{dt} = K_1,$$

$$ただし、K_1 = \frac{k_1}{r_0 \rho_{Fe_2O_3}} \cdot C_1,$$

$$C_1 = (C_{A0} - C_{Ae}) \frac{M_{Fe_2O_3}}{6M_{HCl}} \quad (9)$$

$$-\frac{dr_2^*}{dt} = K_2,$$

$$ただし、K_2 = \frac{k_2}{r_0 \rho_{Fe_2O_3}} \cdot C_2,$$

$$C_2 = (C_{B0} - C_{Be}) \frac{M_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2Cl_6}} \quad (10)$$

$$t=0 の時、r_1^* = r_2^* = 1 \quad (11)$$

熱天秤の減量率  $m^*$  は次のように表わせる。

$$m^* = 1 - (m_{Fe_2O_3} + m_{FeCl_3(s)}) \\ = 1 - r_1^{*3} - \alpha(r_2^{*3} - r_1^{*3}) \quad (12)$$

式(9), (10)を式(11)の初期条件のもとに積分し、その結果を式(12)に代入すると次のような解が得られる。

$$m^* = 1 - (1 - K_1 t)^3 - \alpha[(1 - K_2 t)^3 - (1 - K_1 t)^3] \quad (13)$$

$t \geq 1/K_1$  の場合には  $r_1^* = 0$  であるから、式(13)は次のようになる。

$$m^* = 1 - \alpha(1 - K_2 t)^3 \quad (14)$$

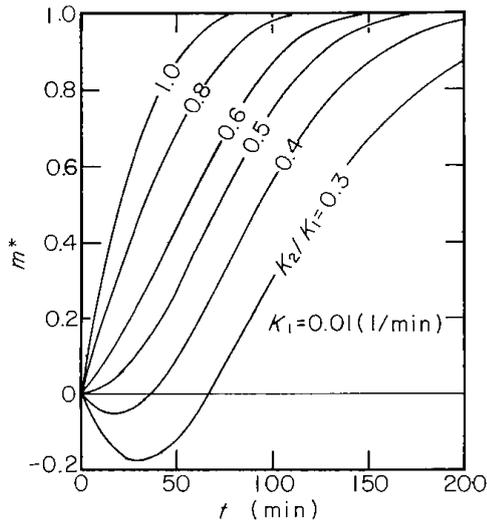
また、 $r_1^* \leq r_2^*$  でなければならないから、式(9), (10)の積分形から式(13), (14)は  $K_1 \geq K_2$  の場合にのみ成立する。 $K_1 \leq K_2$  の場合にはもはや固体状塩化物は存在せず  $m_{FeCl_3(s)} = 0$  となり式(2)のみを積分して次のような解が得られる。

$$m^* = 1 - (1 - K_1 t)^3 \quad (15)$$

この式(15)は矢木らの化学反応律速の式と同形である。第9—11図は式(13), (14)による計算結果の一例である。 $K_2/K_1=1$  の時、曲線は式(15)と一致する。 $K_2/K_1$ が小さくなるほど、Sの字型の傾向が強まり、およそ  $K_2/K_1=0.5$  以下になると重量増加の現象が現われる。

### 9・3・2 実験結果の解析

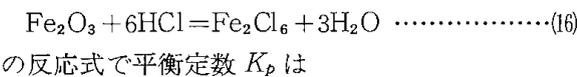
式(13), (14)中の  $K_1$  と  $K_2$  に適当な数値を代入して第9—11図のような曲線群をあらかじめ多数求めておき、この曲線群の中から最も実験結果と一致する曲線を見出すことによって  $K_1$  と  $K_2$  を



第9-11図 式(13), (14)から計算した減量率曲線の一例

求めた。第9-5, 6図の実線で示した曲線がそれぞれの  $K_1$  と  $K_2$  の値を式(13), (14)に代入して得られた曲線である。240~500°Cの全温度領域について実験結果とよく一致している。ここで  $K_2/K_1$  は温度が低くなるほど小さくなり、減量率曲線がS字型の傾向を著しく示すようになる。このように式(13), (14)によって本実験結果をよく説明できることがわかる。

**気体濃度の影響**  $K_1$  と  $K_2$  はともに気体の濃度項を含み、それは温度によって変化するので、ここで得られた  $K_1$  と  $K_2$  を直接アレニウスプロットしても意味はない。Shäfer<sup>11)</sup> によれば、600°C以下では

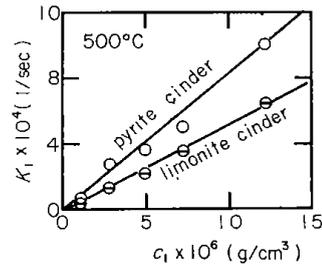


$$\log K_{p\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = -6.09 + \frac{74.40}{T} \text{ 単位(atm, }^\circ\text{K)} \quad \dots\dots\dots(17)$$

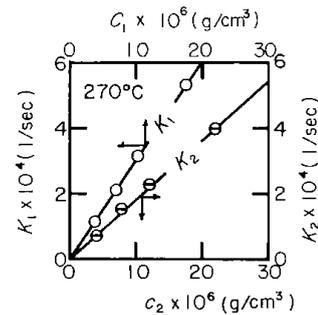
の関係にある。

500°CでHClガスとN<sub>2</sub>ガスの混合割合を変えてHClガスの濃度が10, 20, 30, 40, 60 vol%における実験を行った。その実験結果から式(15)によって、まず  $K_1$  を求め、次に式(17)から500°Cの各濃度における  $C_1$  の値を計算してこの  $K_1$  と  $C_1$  との関係プロットした結果が第9-12図である。両者の間には直線関係がある。

また、270°CでHClガスの濃度が20, 30, 40, 60 vol%における実験を行った。その実験結果が



第9-12図  $K_1$ に対するHCl濃度の影響



第9-13図 limonite cinderの  $K_1$  と  $K_2$  に対するHCl濃度の影響

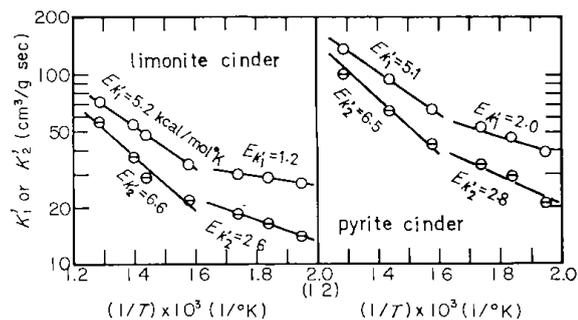
ら式(13), (14) によって  $K_1$  と  $K_2$  を求め、次に式(17)から270°Cの各濃度における  $C_1$  と  $C_2$  の値を計算して  $K_1$  と  $C_1$ ,  $K_2$  と  $C_2$  の関係をプロットした結果が第9-13図である。いずれも両者の間に直線関係が認められる。この結果から式(9), (10)の関係がなりたつことがわかる。

**温度の影響** 式(9), (10)から次の関係が得られる。

$$k_1' = k_1 / r_0 \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = K_1 / C_1 \quad \dots\dots\dots(18)$$

$$k_2' = k_2 / r_0 \rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = K_2 / C_2 \quad \dots\dots\dots(19)$$

式(17)からHCl 20 vol%の時の各温度における  $C_1$  と  $C_2$  を計算する。次に第9-5, 6図から得られた  $K_1$  と  $K_2$  を式(18), (19)に代入して  $k_1'$  と  $k_2'$  の値を算出してアレニウスプロットした結果が第9-14図である。 $k_1'$  と  $k_2'$  の差は低温になるほど大きくなり、低温では固体状塩化鉄の揮発速度の影響がより大きく作用することを示す。 $k_1'$  と  $k_2'$  のいずれも380°C近辺から勾配が小さくなる。この現象は片桐ら<sup>4)</sup>も同様な結果(この場合には  $k_1$  のみで、400~500°Cで7.5 kcal, 400°C以下で2.2kcalの活性化エネルギーの値を得ている)を報告している。この現象は一般の固体-気体反応で認



第9—13図  $k_1'$ ,  $k_2'$  の温度依存性

められる現象（低温では化学反応が律速し勾配が大きく、温度が高くなると拡散過程が律速し勾配が小さくなる。）と反対であるが、この理由は次のように考えられる。

酸化鉄が塩化する場合、低温では固体状塩化物層が厚く HCl ガスの層内拡散が支配的となりその活性化エネルギーは小さいが、温度が高くなる

#### 記号 (Nomenclature)

$C_1 = (C_{A0} - C_{Ae}) (M_{Fe_2O_3} / 6M_{HCl})$	(g/cm <sup>3</sup> )
$C_2 = (C_{Be} - C_{Bo}) M_{Fe_2O_3} / M_{Fe_2Cl_6}$	(g/cm <sup>3</sup> )
$C_{A0}$ = 反応ガス中の HCl ガスの濃度	(g/cm <sup>3</sup> )
$C_{Bo}$ = 反応ガス中の Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ガスの濃度	(g/cm <sup>3</sup> )
$C_{Ae}, C_{Be}$ = HCl, Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ガスの平衡濃度	(g/cm <sup>3</sup> )
$K_p$ = 圧力基準の平衡定数	(-)
$K_1 = k_1 C_1 / r_0 \rho_{Fe_2O_3}, K_2 = k_2 C_2 / r_0 \rho_{Fe_2O_3}$	(min <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )
$k_1' = k_1 / r_0 \rho_{Fe_2O_3}, k_2' = k_2 / r_0 \rho_{Fe_2O_3}$	(cm <sup>3</sup> /g sec)
$k_1$ = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> が固体状塩化鉄に変化する場合の面積基準の反応速度定数	(cm/sec)
$k_2$ = 灰層内を通る Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ガスの物質移動係数	(cm/sec)
$M$ = 分子量	(g/mol)
$m_{Fe_2O_3}, m_{FeCl_6(s)}$ = 式(7) で定義した重量分率	(-)
$m_{Fe_2Cl_6}$ = 揮発した Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ガスの重量分率	(-)

#### 引用文献

- 1) 橋本栄久：日化誌, **82**, 1320, 1456 (1961)
- 2) 藤重晴昭：工化誌, **66**, 891 (1963)
- 3) 舟木好右衛門：日本特許, 昭36-15611, 昭37-13451
- 4) 片桐 望・吉沢昭宣・館 充：日本鉄鋼協会第82回大会講演要旨集, **57**, 37 (1971)
- 5) 牧島玄一郎・稲垣 誠・貝沼一弥：日本特許, 昭42-8776
- 6) ポール・メタイゾー：日本特許, 昭43-3482

と固体状塩化物層は拡散が無視されるくらいに薄くなり ( $K_2/K_1=1$  に近づく), 塩化反応は化学反応速度が律速するようになって, 活性化エネルギーが大きくなるものと考えられる。

#### 9・4 まとめ

酸化鉄の HCl ガスによる塩化揮発速度を熱天秤により測定した。逐次反応の概念を導入して速度式を得て, この速度式によって実験結果を整理し, およそ 360°C 以下の減量率曲線が S の字型になる現象をも含めて実験結果を矛盾なく説明することができた。

**謝辞** 本研究を遂行するにあたり有益な討論と貴重な助言をして頂いた九州大学工学部の加藤康夫教授, ならびに北海道工業開発試験所の吉田雄次博士・石崎紘三氏に深く感謝申上げる。また本研究の初めから親切に御指導頂いた住友金属鉱山株式会社中央研究所の藤重晴昭博士に心から感謝申上げる。

$m^*$ = 式(1) で定義した熱天秤の減量率	(-)
$r_0$ = 反応前の小球体の半径	(cm)
$r_1$ = 小球体の未反応 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の半径	(cm)
$r_2$ = 小球体の固体状塩化鉄層と灰層の界面の半径	(cm)
(第10図参照)	(cm)
$r_1^*, r_2^*$ = 式(6) で定義した無次元半径	(-)
$T$ = 反応温度	(°C, °K)
$t$ = 反応時間	(min, sec)
$W_0$ = 反応前の小球体の Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の重量,	(g)
$W_{FeCl_6(s)}$ = 反応時間 $t$ における小球体の固体状塩化鉄の重量	(g)
$W_{Fe_2O_3}$ = 反応時間 $t$ における小球体の未反応 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の重量	(g)
$\rho_{FeCl_6(s)}$ = 小球体の固体状塩化鉄のみかけ密度	(g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_{Fe_2O_3}$ = 小球体の Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のみかけ密度	(g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha = M_{FeCl_6} / M_{Fe_2O_3}$	(-)

- 7) 矢木 栄・国井大蔵：工化誌, **54**, 1 (1951), **56**, 131, 134 (1953)
- 8) Jayaram, M. S. and K. P. Abraham: Indian J. Technol., **6**, 135 (1968)
- 9) Prout, E. G. and F. C. Tompkins: Trans. Faraday Soc., **40**, 488 (1944)
- 10) Reeve, L: J. Iron Steel Inst., **181**, 26 (1955)
- 11) Schäfer, H: Zeit. Anorg. Chem., **259**, 53 (1949)

## Kinetic Studies on the Chlorination of Ferric Oxide by Gaseous Hydrogen Chloride

by Kyoji SATO and Minoru TOMITA

The reaction between ferric oxides and gaseous hydrogen chloride were investigated thermogravimetrically by means of a quartz glass spring thermal balance. When the reactions were carried out at temperatures below 360°C or thereabouts, the weight loss-time curves showed a sigmoid shape. The experimental curves could not be expressed by conventional rate equations.

On the basis of a concept of consecutive reaction, the following equation was proposed to analyze the curves :

$$m^* = 1 - (1 - K_1 t)^3 - [(1 - K_2 t)^3 - (1 - K_1 t)^3] \frac{M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

where  $m^*$  is the weight loss fraction,  $t$  is the reaction time,  $M$  is the molecular weight,  $K_1$  is the apparent rate constant in the conversion of ferric oxide into solid iron chloride and  $K_2$  is the apparent rate constant in the conversion of solid iron chloride into gaseous ferric chloride.

The values of  $K_1$  and  $K_2$  were obtained from the curves of the above equation and superimposed experimental curves.

It was found that the values of  $K_2/K_1$  decreased with the lowering of the temperature and that the sigmoid shape became more pronounced in the experimental curves.

## 第2部 重液選別用磁鉄鉱の性状に関する研究

### 第1章 重選用磁鉄鉱重液中における重質の 沈降状態の観察法\*

山 口 義 明

#### 1. 緒 言

重液選別に使用せられる重液の安定性は重液を静置した時に出来る清澄部と懸濁部の境界面の位置の移動、沈降速度あるいは重液中のある限定せられた部分の平均比重の変化などによって判断せられていたのであるが、著者は従来行った重液の安定性試験の経験から、重液中における重質粒子の挙動を明らかにすることによって、安定性に対する適切な判断が得られるものと考え、磁鉄鉱重液について、重液中の任意の深さにおける重質粒子の量あるいは濃度を測知する電気的方法について実験を行った。

本文はその装置について説明し、その装置を用いて、磁鉄鉱単味重液、石炭粉あるいは頁岩粉を添加した重液中の重質の沈降状態について報告する。

#### 2. 実験装置

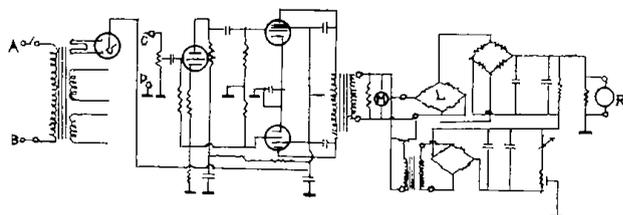
##### 2.1 実験装置の構成

重液中の磁鉄鉱濃度を電気的に測定するには、差動変圧器による方法、発振器の発振電流または

周波数の変化によって測定する方法等が考えられるが、何れにしても装置の感度が充分であり、構造および取扱いが簡単であることが望ましい。これらの点に考慮を払いつつ予備の実験を進めた結果、インダクタンス変換を用いた直読ブリッジ法が適当であるという結論に達した。

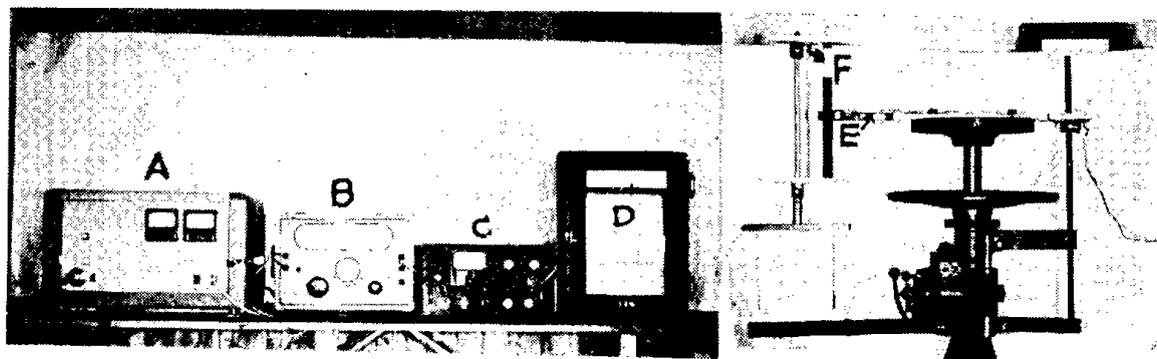
第1図は測定装置の外観、第2図は配線図、第3図はその装置のブロックダイヤグラムである。

発振器の出力は適当に増巾され、予め平衡をとってあるブリッジに加えられる。このブリッジ



第2図 測定装置配線図

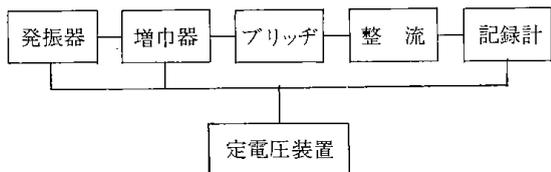
AB: 電源 CD: 発振器出力 M: 電圧計  
L: ブリッジ R: 記録計



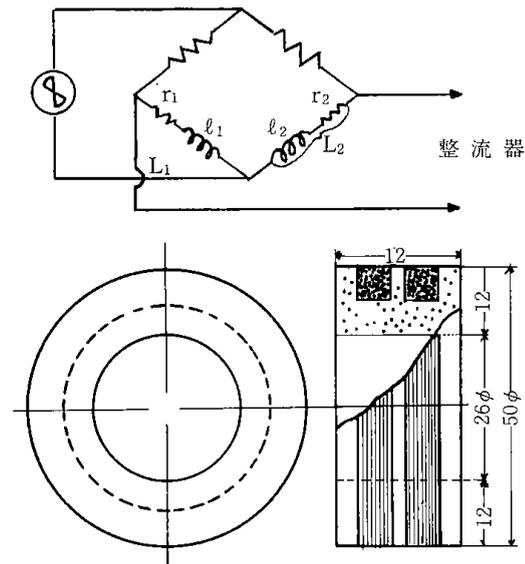
第1図 測定装置

A: 定電圧装置 B: 発振器 C: 増巾器 D: 記録計 E: 測定用コイル F: 試験管

\* 北海道鉱山学会誌第8巻第2号に掲載



第3図 測定装置のブロックダイアグラム



第4図 コイル、ブリッジ構成

を構成する測定用コイル中に試料を挿入することによって得られる不平衡電圧を整流し、記録装置で記録する。第4図はコイルおよびブリッジ構成を示したもので、 $L_2$ は重液試料挿入用コイル(内径26mmのボビンに0.3mmエナメル線約400回) $L_1$ は温度補償用コイルである。この $L_1$ は $L_2$ と同一ボビン上に $L_2$ に近接して無誘導捲としたものである。この装置によるとブリッジの電源電圧の変動の影響は極めて小さく、ブリッジの出力変動を、電源電圧変動の0.1%以下にすることが出来た。また温度の影響は無視出来るほどであった。

2・2 磁鉄鉱重液の比重と記録計の指示電圧

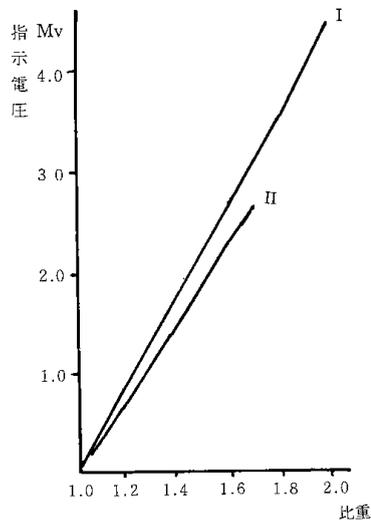
試験管(内径21mm, 外径25mm, 容量100cc, 共栓付)中に作られた重液について、各比重の磁鉄鉱単味重液と指示電圧の関係を調べた。第1表に実験に供した磁鉄鉱のふるい分け分析結果を示した。

定電圧装置、発振器および増巾器の電源を入れ、発振器の周波数1000 $\sim$ , 発振電圧を約5Vにする。ついでブリッジ電圧を4Vに調整した後、記録計の電源を入れ、その零調整を行い、予め用意し

第1表 磁鉄鉱ふるい分け分析

磁鉄鉱 粒度 範囲	磁鉄 鉱 I		磁鉄 鉱 II	
	重量割合	積算重量割合	重量割合	積算重量割合
mesh +100	% 0.04	% 100.00	%	%
100~150	0.95	99.96		
150~200	8.69	99.01	0.65	100.00
200~250	5.31	90.32	4.70	99.35
250~300	16.42	85.01	3.00	94.65
300~325	5.57	68.59	9.66	91.65
325~400	7.13	63.02	6.40	81.99
-400	55.89	55.89	75.59	75.59

平均比重 4.55



第5図 重液比重と指示電圧

- (I) 第1表の磁鉄鉱I (粗粒)
- (II) 第1表の磁鉄鉱II (細粒)

た標準円筒棒(一定量の磁鉄鉱粉を一定量の石膏で固結したもの)をコイル中に挿入し、所定の指示電圧を得るように感度を調整する。

ついでコイル保持装置(第1図参照)によって測定しようとする重液の入った試験管の中央にコイルが位置するように保持し、所定の試験管に重液100ccを入れよく攪拌して重質を水中で一様に分散させた後、これをコイル中に手早く挿入して指示電圧を読む。このようにして、重液比重と記録計の指示電圧の関係を確かめた。その結果は第5図に示した通り、重液比重と指示電圧(mV)は、直線関係であるが、装置の感度が同じであっても、磁鉄鉱の細かい方の指示値がやや小さいことを示

第2表 頁岩粉ふるい分け分析

粒度範囲	重量割合	積算重量割合
ストークス粒径 $\mu$ + 74	5.09 %	100.00 %
74 ~ 64	5.93	94.91
64 ~ 46	10.17	88.92
46 ~ 40	5.08	78.81
40 ~ 30	5.93	73.73
30 ~ 20	7.63	67.80
20 ~ 10	9.32	60.17
- 10	50.85	50.85

備考 平均比重2.27 灰分81.01%  
北炭幌内養老0片4番層より採取

第3表 石炭粉ふるい分け分析

粒度範囲	重量割合	積算重量割合
mesh + 28	2.97 %	100.00 %
28 ~ 35	3.24	97.03
35 ~ 48	41.62	93.79
48 ~ 65	35.14	52.17
65 ~ 100	13.51	17.03
- 100	3.52	3.52

備考 平均比重1.28 灰分10.51%

している。

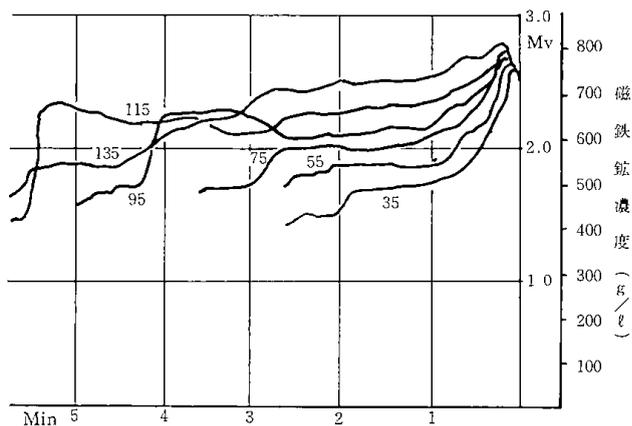
つぎに実験に使用した頁岩粉あるいは石炭粉(第2,第3表参照)を水に懸濁させ(汚染度25%に相当する量),それを試験管中にとり,コイル中に挿入して測定したが,何れの場合も指示値が零であった。

### 3. 磁鉄鉱重液を静置した時の状態変化の観察

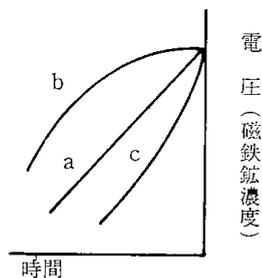
#### 3・1 実験操作および記録曲線

コイル保持装置によって,試験管保持台上面から一定の高さの所にコイルを水平に保持し,電源を入れて装置を作動させた後,重液100ccを入れた試験管を良く攪拌し,直ちにコイル中に挿入し,保持台の上に立てて測定を始める。測定用コイルの位置は,重液上面から測定用コイル(L<sub>2</sub>)の中心までの距離で示され,35,55,75,95,115,135mmの6段階とした。

第6図に記録曲線の一例を示した。記録紙の送り速度は25mm/minである。図中,横軸は時間(分),縦軸は電圧(mV)および換算値の磁鉄鉱濃度を示したものである。この電圧(mV)と磁鉄鉱濃度の関係は第5図(Iの線)から求められたものである。なお曲線に付した数字は液面からコイル



第6図 磁鉄鉱の濃度測定記録例



第7図 記録曲線の型

までの距離(mm)である。

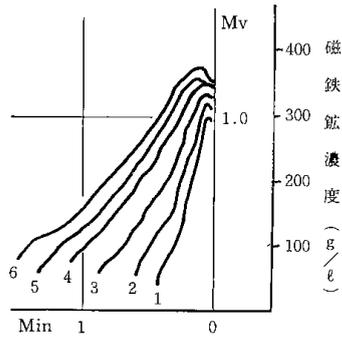
実験で記録された曲線は第7図に示されたおおよそ3つの型に分けられる。即ち①直線, ②凸型曲線, ③凹型曲線である。直線①は磁鉄鉱濃度が時間と共に一定の割合で減少し, 曲線②は時間の経過とともにその減少割合が小さくなり, 曲線③はそれが大きくなることを示している。これら濃度の変化の速度の大小は磁鉄鉱粒子の沈降速度の大小を表わすものである。

また一つの曲線でもこれら3つの型の組合せのものもあれば,非常に不規則に変化するものもある。これらについては,個々の実験について説明する。これら曲線の型から重液中における磁鉄鉱粒子の挙動の様子を知ることができる。

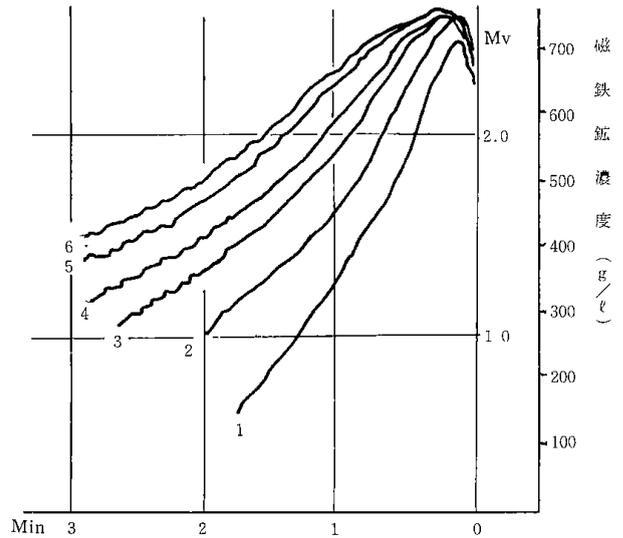
#### 3・2\* 磁鉄鉱単味重液の場合

実験に使用した2種の磁鉄鉱重質の粒度分析結果は第1表の通りであり,-325meshの含有率の大小によって判定すれば,磁鉄鉱重質IはA.C.C.規準のGrade Aとほぼ同じであり,磁鉄鉱重質IIはGrade Bよりやや粗い。

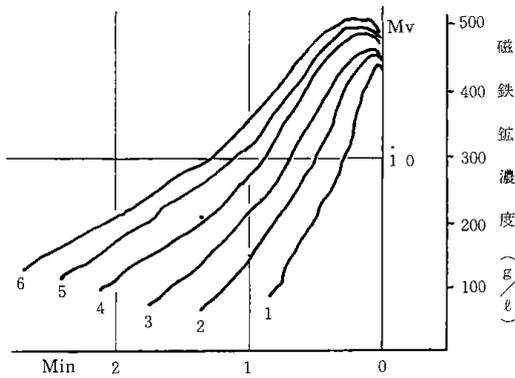
\*本文の3.2項以下に報告されている範囲の実験で記録された曲線は600本余,回数にして120回余りとなるが,誌面の都合でその大部分を割愛した。従って実験結果は総括的に述べられている。



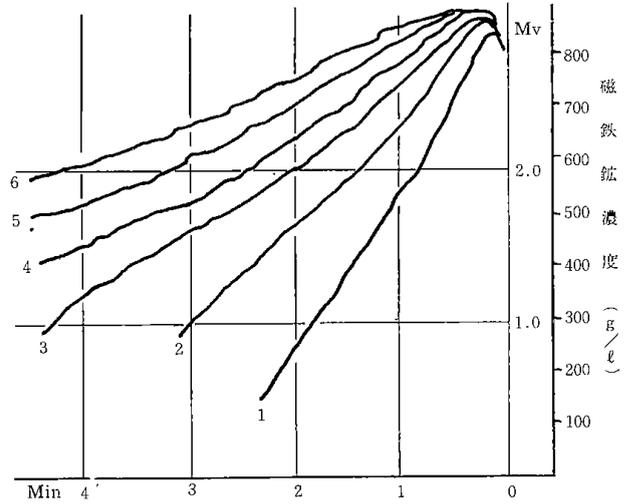
第8図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.3, 測定位置 35~135 mm (図中の 1,2,3,4,5,6 の数字は測定位置を示す。1 は液面から 35, 2 は 55, 3 は 75, 4 は 95, 5 は 115, 6 は 135mm)



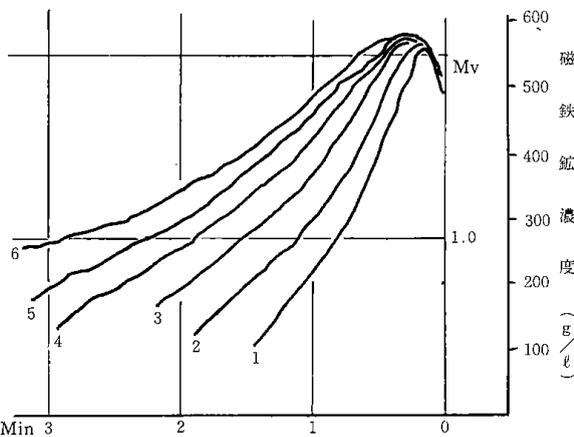
第11図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.6, 測定位置 35~135 mm



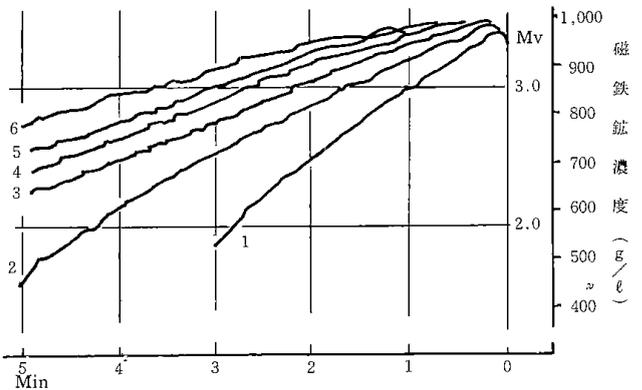
第9図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.4, 測定位置 35~135 mm



第12図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.7, 測定位置 35~135 mm



第10図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.5, 測定位置 35~135 mm

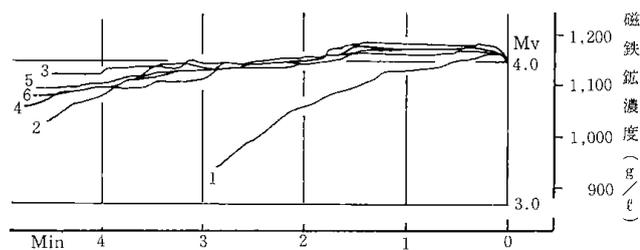


第13図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.8, 測定位置 35~135 mm

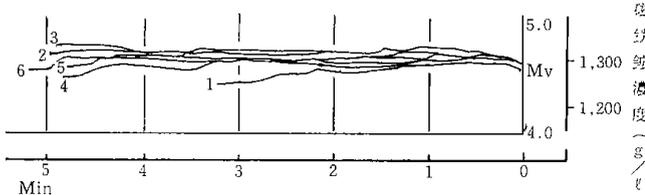
a) 磁鉄鉱重質 I に対する実験結果  
 磁鉄鉱重質 I を用いた重液比重 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 および 2.0 の重液について実験を行った。

第8図から第15図に示された実験結果の記録曲線の中には、非常に細かい階段状の変化があるものがあるが、こうした現象は重液比重の高い方、

あるいは測定位置の低い方で認められる。これは濃度が高くなると沈降が単純でなくなることを示



第14図 磁鉄鉱I, 重液比重 1.9, 測定位置 35~135 mm



第15図 磁鉄鉱I, 重液比重 2.0, 測定位置 35~135 mm

す。また、重液比重 1.7 以下では凹型曲線、1.8 ではほぼ直線、1.9 および 2.0 では凸型曲線であり、比重 1.9 以上の重液では記録曲線が概して水平に近く、比重 1.8 以下の重液に比較して著しく安定していることが認められる。つぎに、記録曲線の傾斜をみると 35 および 55mm の測定位置では重液比重 1.7 以下と重液比重 1.8 および重液比重 1.9 以上の間には、異った傾向が認められるが、深くなるにつれてこのきわだった差異は認められなくなる。

b) 磁鉄鉱重質IIに対する実験結果

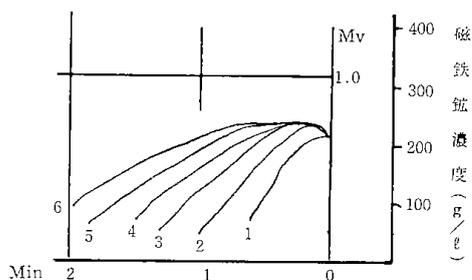
磁鉄鉱重質IIを用い、重液比重 1.2, 1.3, 1.4, 1.5 および 1.6 の重液について実験を行った。第16図から第20図までに示された実験結果の中、重液比重 1.2 から 1.4 までの記録曲線と重液比重 1.5 以上の記録曲線の間には全く異った傾向が認められる。

つぎに前項(a)の実験結果と比較すれば、重質IIの沈降速度は極めて小さいことが判る。

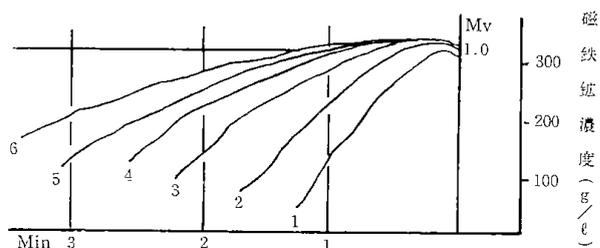
このように安定性の高い重質では、汚染物の混入を極度に警戒しなければならないということはいうまでもない。

3・3 磁鉄鉱に頁岩粉を添加した重液の場合

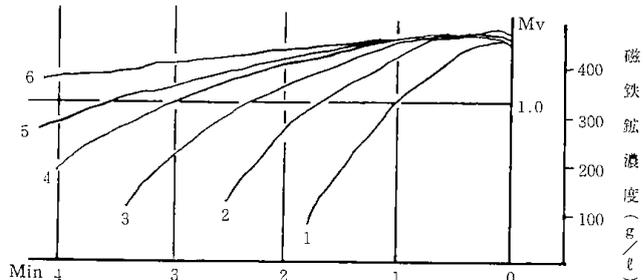
前項で使用した2種の磁鉄鉱重質に、それぞれ頁岩粉を添加したものについて(磁鉄鉱の重量に対して5, 10, 15, 20, 25%)実験を行った。添加した頁岩粉の粒度構成を第2表に示した。このように細かいものを選んだのは、安定剤としての頁岩粉が重質の挙動におよぼす影響を調べるためである。



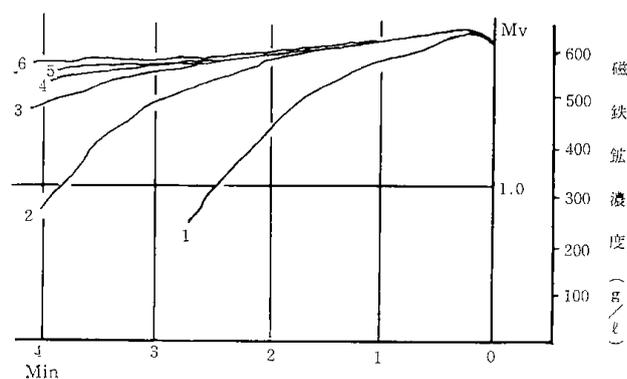
第16図 磁鉄鉱II, 重液比重 1.2, 測定位置 35~135 mm



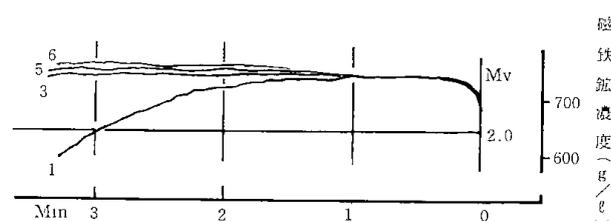
第17図 磁鉄鉱II, 重液比重 1.3, 測定位置 35~135 mm



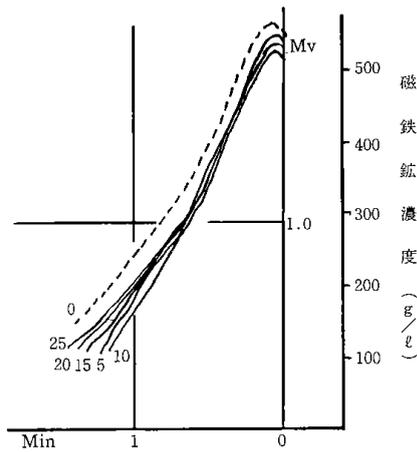
第18図 磁鉄鉱II, 重液比重 1.4, 測定位置 35~135 mm



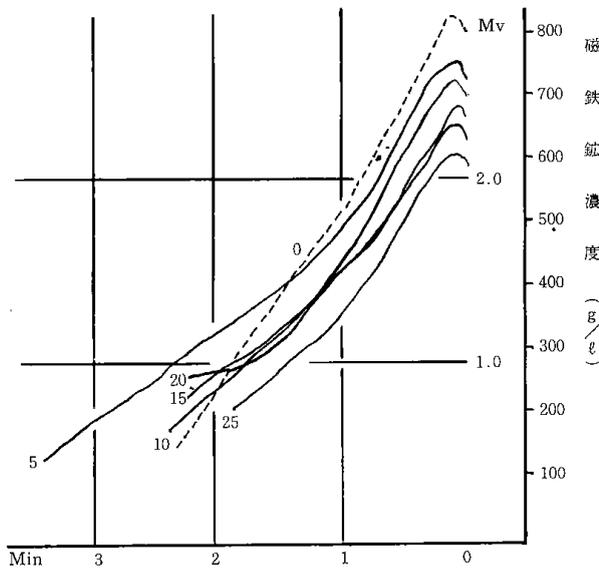
第19図 磁鉄鉱II, 重液比重 1.5, 測定位置 35~135 mm



第20図 磁鉄鉱II, 重液比重 1.6, 測定位置 35~135 mm



第21図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.5, 頁岩粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

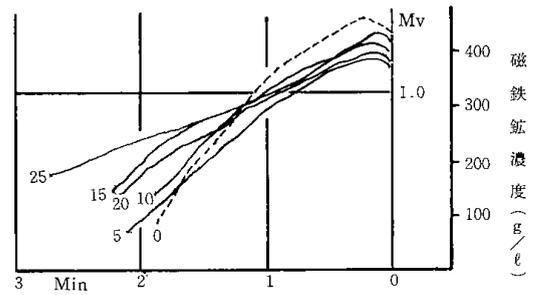


第22図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.7, 頁岩粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

a) 磁鉄鉱重質 I に頁岩粉を添加した重液に対する実験結果 (第 21, 22 図参照)

実験に使用した重液比重は 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 および 1.8 の 5 種である。

重液比重 1.4 および 1.5 に対する記録曲線の形から、比重 1.4 および 1.5 の重液では頁岩粉の添加の影響は殆んど認められない (第 21 図)。重液比重 1.6 では、測定位置の深い所で頁岩粉の添加量が多いとき頁岩粉添加の影響が著しくなる。重液比重 1.7 では 55 mm の深さまでは頁岩粉添加が 5% でも約 1.5 分以後の沈降速度に鈍化が見られるが、深さ 75 mm では上記のようなきわだったことはなくなり、深さ 95 mm 以上では影響は認められない。重液比重 1.8 では 2.5 分またはそれ以後で幾分の影響を認めることが出来るけれど全体



第23図 磁鉄鉱 II, 重液比重 1.4, 頁岩粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

的には頁岩粉添加の影響はないものと認められる。

b) 磁鉄鉱 II に頁岩粉を添加した重液に対する実験結果 (第 23 図参照)

実験に使用した重液比重は 1.4, 1.5 および 1.6 の 3 種である。第 23 図に記録曲線代表的なものを示したが、これら記録曲線から総合すれば、重質 II では頁岩粉の添加が、その沈降におよぼす影響は極めて顕著であることが認められる。

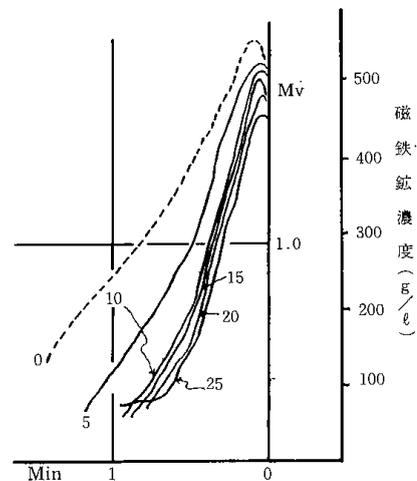
### 3.4 磁鉄鉱重質に石炭粉を添加した重液の場合

前項で使用した磁鉄鉱重質に石炭粉を添加したのものについて (磁鉄鉱の重量に対し 5, 10, 15, 20, 25%) 実験を行った。添加した石炭粉の粒度構成を第 3 表に示した。

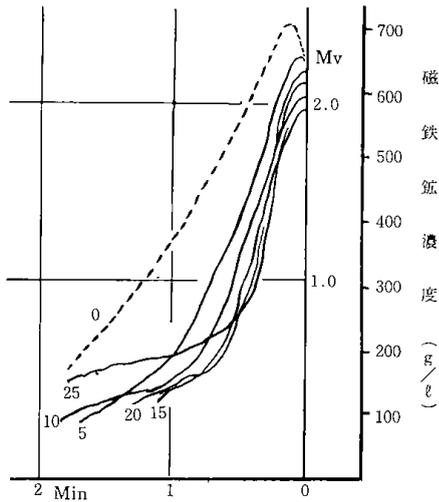
a) 磁鉄鉱重質 I に石炭粉を添加した重液に対する実験結果 (第 24, 25, 26, 27 図参照)

実験に使用した重液比重は 1.4, 1.5, 1.6 および 1.7 の 4 種である。

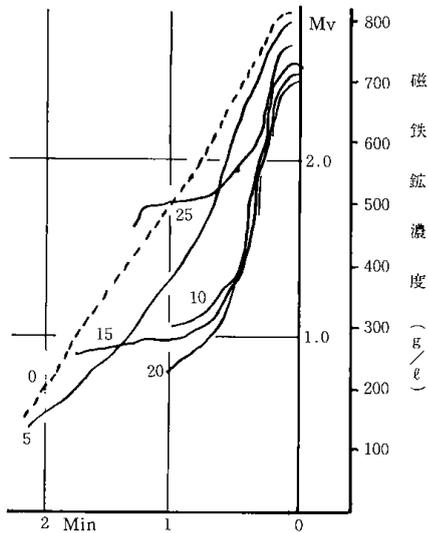
比重 1.4 の重液ではどの測定位置でも殆んど同じ傾向であるが、95 mm までは石炭粉添加によっ



第24図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.5, 石炭粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

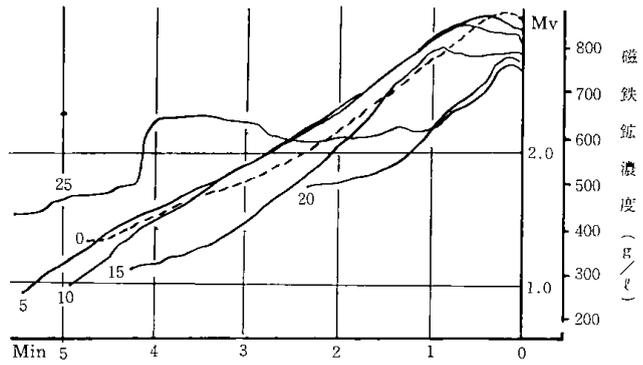


第25図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.6, 石炭粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

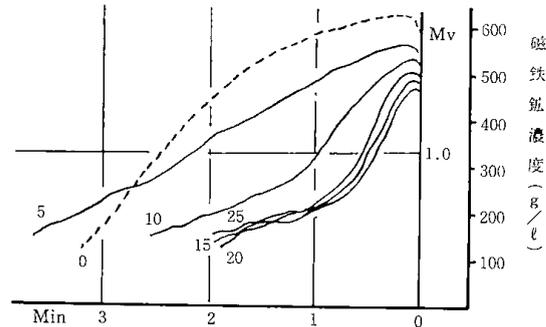


第26図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.7, 石炭粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

て、初期の沈降速度が大きくなることが認められ、その傾向は添加量が多い程著しい。同様なことが比重 1.5 の重液についても認められるが、比重 1.4 に比較すれば影響が強い。重液比重 1.5 で 135 mm の測定位置では初期の 40 秒程の間は重質が停止していることが認められる。比重 1.6 の重液でもほぼ同様であるが、測定位置が 115mm 以上では、初期には重質濃度が高くなり、この点では通過する重質より落ちて来る重質が多いことがあることが認められる。比重 1.7 の重液では同じ現象がより強く現われている。第 27 図から判るように石炭粉 25% では、磁鉄鉱粒子がある位置にしばらく停滞することがあることが認められる。これを棚吊り



第27図 磁鉄鉱 I, 重液比重 1.7, 石炭粉添加割合 0~25%, 測定位置 95mm



第28図 磁鉄鉱 II, 重液比重 1.5, 石炭粉添加割合 0~25%, 測定位置 35mm

現象と呼ぶことにした。

この様に石炭粉を添加した重液の安定性がかなり悪いことが判る。

b) 磁鉄鉱重質 II に石炭粉を添加した重液に対する実験結果 (第 28 図参照)

実験に使用した重液比重は 1.4, 1.5, 1.6 の 3 種である。これら各図を前項の重質 I の場合と比較すれば、本質的には同じであり、その影響が更に顕著であることがわかる。

#### 4. 結 論

著者はインダクタンス変換法を用いた直読ブリッジの原理による磁鉄鉱濃度測定装置を試作し、その装置によって磁鉄鉱重液中の重質の沈降状態の観察を行った。

本装置によると、重液中の磁鉄鉱と頁岩粉、あるいは石炭粉の混入した重液中から磁鉄鉱の挙動を追跡することが出来た。

安定剤としての頁岩粉を添加した重液の実験の結果、低い比重の重液より高い比重の重液の方が、また重質粒度の粗いものより細かいものを使用した重液の方が、それぞれ頁岩粉の影響を大きく受ける。つぎに石炭粉を添加した重液の実験の結果、石炭粉が添加せられた時には、重液中の磁鉄鉱粒

子の沈降が早くなり、重液の安定性に悪い影響をあたえることを明らかにした。

本研究を遂行するにあたって、北海道大学の高桑健教授（現在北海道大学名誉教授）、三浦良一教授、河合利明氏の御指導、選鉱学研究室御一同の御援助、実験には真柳義一、練生川哲一両君の協力、図面の整理には当試験所木村年行君の協力を得ました。ここに記して感謝の意を表する次第であります。

#### 引用文献

- 1) 高桑健：1959年石炭利用技術会議会議録，P. 104.
- 2) 昭和33年秋季北海道鉱山学会講演会.
- 3) 昭和35年春季日本鉱業会講演会.
- 4) 日鉱資料：日鉱誌，Vol. 75, No. 857, 159, (1959).
- 5) 大山章，外：住友機械，第5巻，第17号，P. 26.
- 6) C. W. H. Holmes: Colliery Eng., 368, Sep., (1955).
- 7) 角田貞治：九炭技誌，第8巻，第2号，P. 40；第8巻，第7号，P. 247.
- 8) 検討会記録：選炭，Vol. 7, No. 28, P. 62, (1957).
- 9) 資源技術試験所報告，第34号.
- 10) 金沢一雄，外：水曜会誌，12, 371 (1954).
- 11) 津田茂：水曜会誌，11, 335 (1943).
- 12) 宮脇儲之介：秋田大地下資源研，10, 59 (1953).
- 13) 水渡英二，外：京大化研報，22, 7 (1950).
- 14) 和田正美，外：東北選研彙，第10巻，第2号，121 (1954).
- 15) ゴーダン：選鉱学，P. 237.
- 16) 松野栄治：北鉱誌，6, 1 (1950).
- 17) A. M. Gaudin, M. C. Fuerstenau, S. R. Mitchell: Min. Eng., June, 613, (1959).

#### Obeservation of the Settling Characteristics of Magnetite Sand Heavy Liquid in a Glass Tube by an Electrical Method.

Yoshiaki Yamaguchi

It is sure that the stability of the heavy liquid is one of the most important properies in dense medium separation.

The author, therefore, has studied the settling characteristics and stability of the heavy liquid of magnetite sand.

This paper describes the experimental results obtained from a new electrical apparatus contrived by the author.

The concentration of magnetite in the heavy liquid is determined by reading the unbalanced voltage on the inductance bridge.

By this method, it is possible to measure the concentration of magnetite in a heavy liquid at any given time and position without disterbing the system.

Two sorts of magnetite sand and the mixtures of magnetite sand and fine shale or fine coal were used as the dense medium in this experiments.

## 第2章 重液選別用砂鉄重質の磁気凝集に関する考察\*

佐山 惣吾・山口 義明・伊集院 兼正

### 1 緒 言

砂鉄を重質とする重液の循環系統において洗滌稀釈された重液中の重質は従来磁選機により回収され、再びもとの重液循環系統中に戻される。この場合の回収系統に消磁装置を備えているものと備えていない2通りの方法で現在操業が行われている。

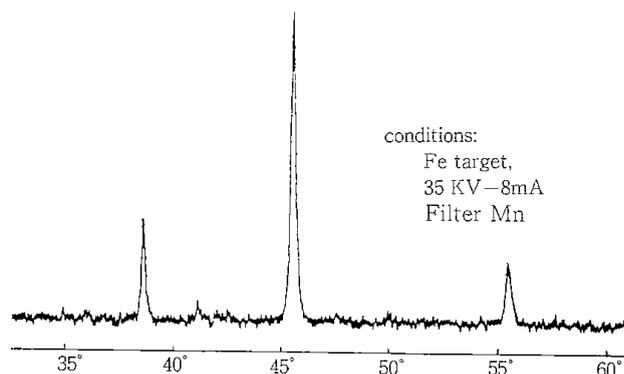
この両者の相違は重液の安定性に与える影響の有無にあるものであろう。即ち磁選機によって回収された砂鉄には残留磁化があり、その結果砂鉄粒子は凝集を起し重液の安定性に影響を与えるものと考えられるからである。

本報告は比重1.4の砂鉄重液についてシリンダーテストを行い二、三の知見を得たのでこれらを取りまとめたものである。

### 2 試料について

緒言において述べたとおり、本実験の目的から残留磁化を有しない試料を用意する必要がある。この目的のため50～商用電流を通す225巻の内径50mm長さ56mmのコイルを試作した<sup>1)</sup>。消磁には試料をキュリー点以上の温度まで加熱する方法、又磁化させたとき以上の交流磁場を試料に与え、その磁場を連続的に零まで減少させる方法等が考えられる。前者の方法によると砂鉄粒子は熱的变化を免れず、後者の場合によるコイルを用いたが満足するものが得られなかった。後者の方法については引続き試験中である。しかし顕微鏡観察によると供試料は磁気的影響をほとんど残していないので、特に消磁は行わず実験に使用した。

北海道内の主要選炭工場において使用されている重質はそのほとんどが北海道噴火湾産砂鉄の磁選精鉱を粉碎したものであり、そのX線回折によるとそれは大部分磁鉄鉱である(第1図参照)。



第1図 重選用砂鉄のX線回折

噴火湾産砂鉄の鉱物組成及び性状については既に報告されているとおり、砂鉄鉱床中には磁鉄鉱の他にチタン鉄鉱及び赤鉄鉱が存在し、それらの鉱物はしばしば共晶或いは固溶体を形成していることが知られている<sup>2)</sup>。

本実験に使用した砂鉄の粒度構成を第1表に示した。

この砂鉄の粒度を-325meshの含有率によって判定すれば、ACC規準のGrade Aよりやや細くGrade Bよりやや粗いものである。なお原鉱中の+65meshにはかなり砂分が多いためこれを取除き、-65 meshの砂鉄をボールミルで乾式粉碎したものである。

第2表に粒度別比重と非磁着物含有割合を示した。

第1表 粒度分布

粒度 mesh	重量割合 %	積算重量割合 %
+ 150	0.16	0.16
150 ~ 200	4.01	4.17
200 ~ 250	13.00	17.17
250 ~ 325	5.78	22.95
- 325	77.05	100.00

\* 北海道鉱山学会誌第19巻第3号に掲載

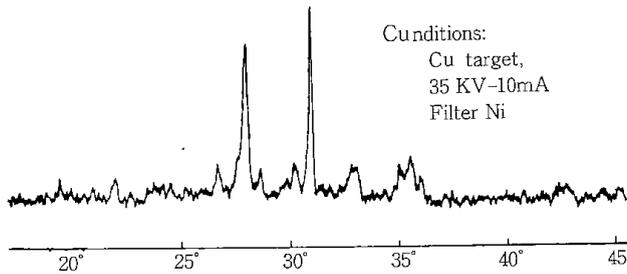
1) 永田研究所集報, 44号, 19P.

2) 北海道含チタン砂鉄の性状, 開発庁, 昭和34年

第2表 比重及び非磁着物含有割合

粒度 mesh	比 重	非 磁 着 物 含有割合 %
150 ~ 200	4.44	14.6
200 ~ 250	4.51	7.9
250 ~ 325	4.77	5.2
- 325	4.75	5.4
全 粒 度	4.73	6.1

非磁着物含有割合の測定は供試料砂鉄について磁束密度500Gで湿式分離したものである。これによると約6%の非磁着物があり、これを粒度別にみると粗いものほど非磁着物が多くなる傾向がある。これらのことは砂鉄中に存在した片刃状の非磁着物が粉碎分離されたものと考えられる。因みに非磁着物の組成についてX線回折により調べたところチタン鉄鉱及びけい酸塩鉱物等の存在が認められた(第2図参照)。非磁着物の比重は約3.5である。



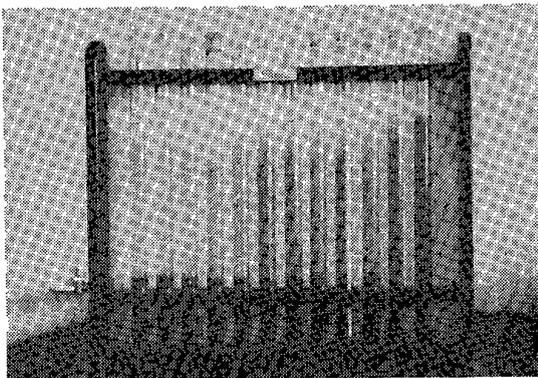
第2図 非磁着物のX線回折

### 3 沈 降 試 験

#### 3.1 重液の調整

シリンダーテストに用いた沈降管は内径約1.3cm、高さ約28cmの共栓付ガラス管である(第3図参照)。

比重1.4の重液30ccを作るに要する砂鉄を用



第3図 シリンダー

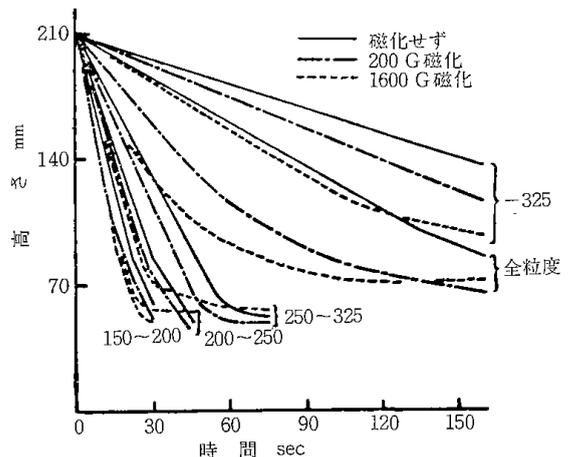
意し、所定の磁場で磁化させ沈降管中に水で一樣に懸濁させた後垂直に静置し、一定時間毎の沈降界面の高さを測定した。

使用した砂鉄の磁化装置は磁束密度200Gまでは自製の電磁石で、400G以上は日本磁力(KK)製の高磁束試験器である。又磁束密度の測定には東芝製ガウスメーターを用いた。

#### 3.2 粒度別試験

シングルサイズと全粒度について沈降界面の高さを測定した結果を第4図に示した。これよりInitial Settling Rateを求めると第3表のとおりである。なおInitial Settling Rateは沈降界面の高さと時間の関係を示した曲線の初期の勾配である。

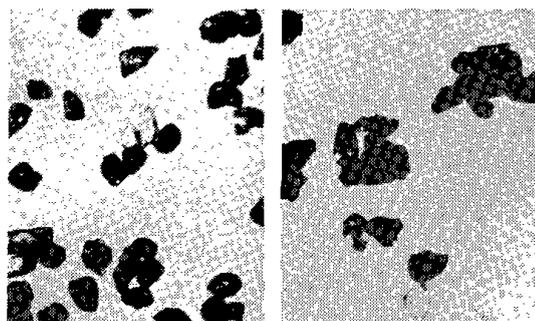
これによると今磁化しない砂鉄のInitial Settling Rateを1とし1600Gで磁化した砂鉄のInitial Settling Rateと比較した場合、150~200meshの粒度で1.29倍、200~250meshで1.56倍、250~325meshで1.85倍、-325meshで2.27倍であり粒度が細くなるにつれてInitial Settling Rateの増加割合が大きくなっている。全粒度について1600Gで磁化したもののInitial Settling Rateは磁化しないものの約4倍にも達している。この結果からある粒度の砂鉄が適当な割合に混合された場合に磁気凝集のSettling Rateに対する影響が最も大きくなると推察される。



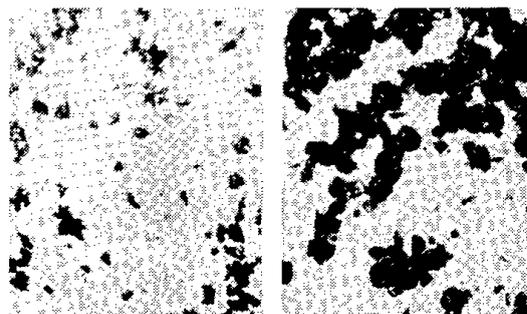
第4図 沈降面界の高さ

第3表 Initial Settling Rate (mm/sec)

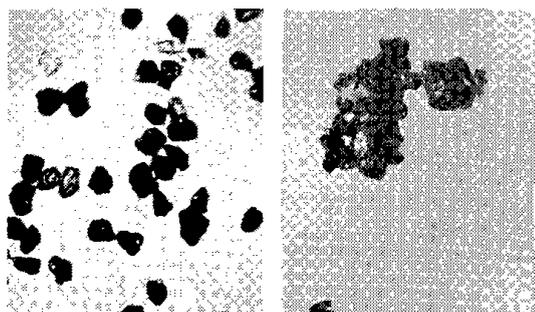
粒度 mesh	磁化せず	200 G磁化	1600 G磁化
150 ~ 200	6.11	7.19	7.90
200 ~ 250	4.60	5.03	7.19
250 ~ 325	2.59	3.24	4.78
-325	0.41	0.61	0.93
全 粒 度	0.85	1.64	3.23



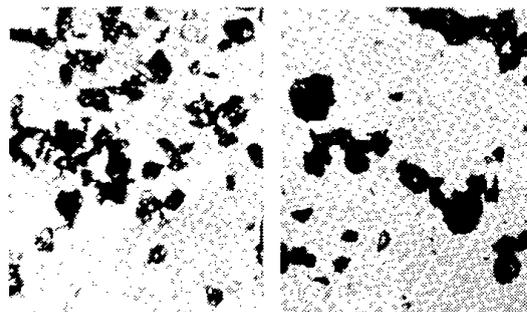
第5図 150~200 mesh



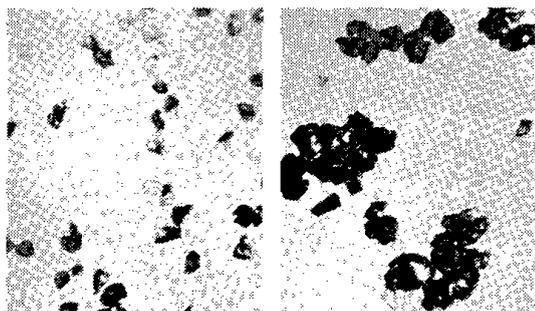
第8図 -325 mesh



第6図 200~250 mesh



第9図 全 粒 度



第7図 250~325 mesh

第4表 沈降容積 (cc)

粒度 mesh	磁 化 せ ず	1600 G磁化
150 ~ 200	7.0	8.0
200 ~ 250	7.0	8.0
250 ~ 325	7.0	8.0
-325	7.8	9.4
全 粒 度	7.4	9.0

第5図~第9図はこれら試料の顕微鏡写真である。顕微鏡による粒子の集合状態の観察は試料をシャーレにとり、少量の水を注ぎ手で軽くシャーレを振動した後行った。これらの写真はその代表的なもの(左磁化しないもの、右磁化したもの)であり、磁気凝集の様子が明らかに観察される。

粒度別の写真から見られるように、粒度の粗いものは比較的鎖状に連り、細くなるにつれて鎖状から房状を呈する。全粒度のものは比較的粗い粒子を中心として細い粒子が集合しているようにみられる。

第4表に24時間後の沈降容積を示す。

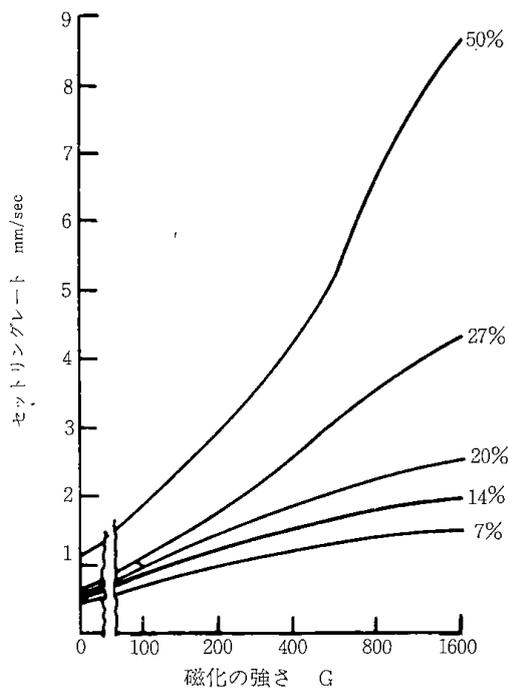
これによると磁化したものは磁化しないものに比していずれも沈降容積が大きくなる。これを粒度別にみると+325 meshの粒子は磁化することにより約14%容積が大きくなる。-325 meshの磁

化しないときの沈降容積は+325 meshに比して大きくなり、又磁化したときの増加割合は約21%となる。又全粒度の増加割合も約22%となる。これらのことは前述の磁気凝集からも推察されることであり、粗い粒子は比較的強く、細い粒子は弱く凝集しているように考えられる。

### 3・3 2種の粒度混合による試験

砂鉄試料の粒度構成はその約80%が-325 meshであり、それ以上の粒度範囲のものの中200~250 meshのものが次に多く全体の約13%を占めている。前項の実験からみて混合粒子の相互の影響を見るため、-325 meshのものの中に200~250 meshを種々割合に混合して試験を行った。第10図にこのInitial Settling Rateを示す。

-325 mesh中に200~250 meshの混合量を増しても磁化しない場合のSettling Rateにはそう大きな変化はみられない。今これらを磁化した場合についてみると混合率が大きくなるほどInitial

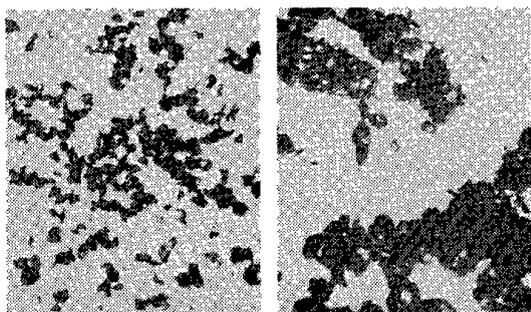


第10図 Initial Settling Rate

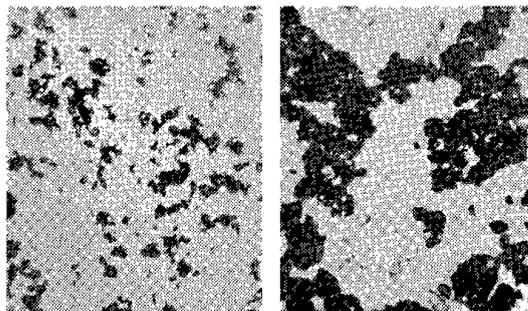
Settling Rate に対する影響が顕著となる。ここで-325mesh中に混合した粗い粒子が凝集体中にどのように存在しているかについて考察してみる。

-325meshに粗い粒子を混合し磁化せずに沈降を行わせた場合、磁気凝集は起らないから粗い粒子は先に沈降を始め後から細い粒子が沈降すると思われるので混合割合を変えても Settling Rate はそう変化しない。しかしこれを磁化させた場合粗い粒子を中核とした重い凝集体が生成し、Settling Rate が急激に増大するものと思われる。

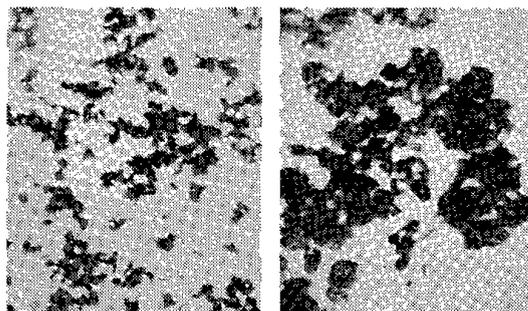
-325meshに 200~250meshを混合し磁化させた場合、混合割合が20%を超えると急に Settling Rate が増大する。この理由は細い粒子は粗い粒子と重い凝集体を生成して、細い粒子単独の軽い凝集体は非常に少くなるためと思われる。



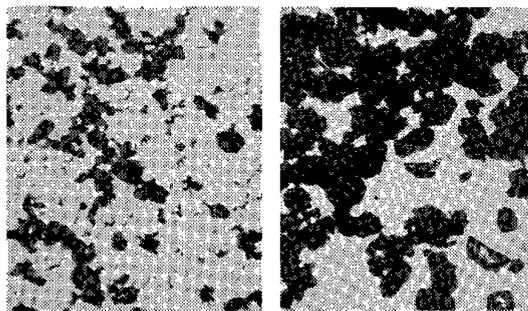
第11図 200~250 mesh 7%  
-325 mesh 93%



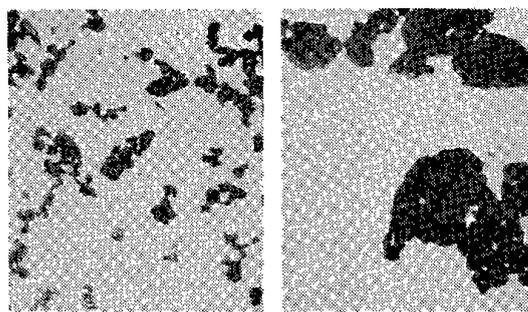
第12図 200~250 mesh 14%  
-325 mesh 86%



第13図 200~250 mesh 20%  
-325 mesh 80%



第14図 200~250 mesh 27%  
-325 mesh 73%



第15図 200~250 mesh 50%  
-325 mesh 50%

第11図~第15図に顕微鏡写真を示した。これらの写真からも見られるように粗い粒子の混合割合が小さい場合磁気凝集した粒子が比較的大きな形状で弱く集合しているのに反し、粗い粒子の混合割合が大きくなると粗い粒子を中心として細い

粒子がその周辺に緻密に集合していることがわかる。

第5表に沈降容積を示す。

これによると磁化しない場合の沈降容積はほとんど同じであるが、磁化した場合混合割合が高いほど沈降容積は小さくなっている。この結果からみても混合割合が高いほど緻密な集合体が生成されるものと考えられる。

次に混合する粒度を変え沈降試験を行った。混合割合を27%にしたときのInitial Settling Rateを第16図に示した。

これより200~250 meshを混合した場合に磁化したことによるSettling Rateに対する影響が非常に顕著であることがわかる。

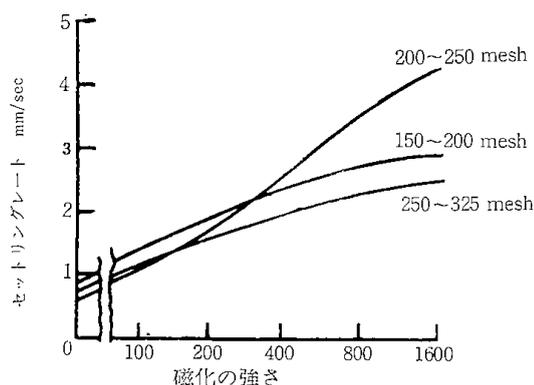
第6表に沈降容積を示す。

ここで-325 meshに150~200 mesh 或いは250~325 meshを混合した場合の集合体の生成の様子を考察してみる。

-325 meshに250~325 meshを混合した場合200~250 meshを混合した場合と比して磁化したときの沈降容積が大である。これより集合体は弱

第5表 沈降容積 (cc)

混合割合 (%)	磁化せず	1600 G磁化
7	7.5	9.2
13	7.5	9.0
20	7.5	8.6
27	7.5	8.5
50	7.2	8.0



第16図 Initial Setting Rate

第6表 沈降容積 (cc)

混合粒度 mesh	磁化せず	1600 G磁化
150 ~ 200	7.5	8.3
200 ~ 250	7.5	8.5
250 ~ 325	7.5	8.7

く軽くなるため Settling Rate は低くなると考えられる。

-325 meshに150~200 meshを混合した場合200~250 meshと比して粒径が大きいため比表面積は小さくなり、それに付着する細かい粒子の量も少くないと思われる。従って細かい粒子単独の弱い集合体が多くなるため Settling Rate が小となると考えられる。又150~200 meshの粒度のものは非磁着物が多いこともこれに影響するものと考えられる。

#### 4 結 言

比重1.4の砂鉄懸濁液について、シリンダーテスト(セットリングレート、沈降容積)及び顕微鏡観察を行い砂鉄粒子の磁気凝集について二、三の知見を得た。その内容については本文において述べたとおりである。しかるに砂鉄懸濁液の磁気凝集の機構、即ち集合体の大きさ、空隙率、粒子間の吸引力等に関しては更に検討の必要がある。又比重を変化させた場合においても同様な考察がなされなければならないと思われる。

#### Magnetic Coagulation of Magnetite Utilizing as a Heavy Medium in Separation.

Kanemasa Ijuin, Yoshiaki Yamaguchi  
and Sogo Sayama

#### Abstract

It is known that magnetite is one of ferromagnetic substance. It is magnetized strongly in the magnetic field, and remains the residual magnetism even after taking out of that field. When utilizing powder magnetite as a heavy medium, magnetic coagulation take place, due primarily to the residual magnetism.

The purpose of the present work was to find the characteristics of magnetic coagulation of the medium.

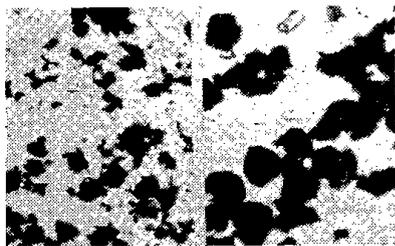
# 第3章 重液選炭用砂鉄重質の磁気凝集について\*

## —特に磁性イルメナイトについて—

佐山 惣吾・山口 義明

### 1. 緒 言

現在重液選炭の重液材として使用されている重質としては殆んどが砂鉄であり、鉱物としては大部分がマグネタイトである。筆者等はこれまで砂鉄の磁気凝集について研究を進め、それらの結果については既に発表したり<sup>1)</sup>。即ちマグネタイトは強磁性体であり、磁化された後、粒子に残留磁化を残すため、粒子は互に引き合っただけで凝集する。第1図はマグネタイトの磁気凝集の様子を示したも



第1図 磁化せず 1000 磁化

のである。マグネタイト325mesh, 200~250meshの粒子を50%:50%混合し、1000ガウスで磁化した後、シャーレにとり水で分散させた後、顕微鏡写真を撮った。凝集体は粗い粒子を中心に細かい粒子が吸引されており、残留磁化が大きい程凝集体は大きくそして緻密であり、そのSettling Rateが大きくなることわかった。

重液の循環回路で、重質は磁選機によって回収され循環し使用しているが、このためマグネタイトは磁選機によって磁化されるため凝集し、選別槽における重液の安定性に影響を与えていると考えられる。

砂鉄鉱床中にはマグネタイトの他に強磁性体の鉱物として磁性イルメナイトがあることが知られている。本報告は磁性イルメナイトに着目しその

磁気凝集についての実験結果である。

### 2. 試 料

本実験に使用した磁性イルメナイトは北海道オホーツク沿岸の沙留産のものであり、磁選精鉱中の約半分を磁性イルメナイトが占める場合もある。そして磁性イルメナイトについては既にいくつかの報告があり、その組成について、イルメナイト中にヘマタイトが固溶したものと考えられている<sup>2)</sup>。

常温においてマグネタイトと磁性イルメナイトを磁選により分離することは困難であるが、マグネタイトのキュリーポイントは約600°C、磁性イルメナイトは約120°Cで熱磁選により分離可能である。本実験では200°Cで熱磁選を行い試料を回収した。第2図、第3図にそれらのX線回折図を示した。比重測定の結果、マグネタイト4.75、磁性イルメナイト4.73であり、両者は殆んど同じである。第1表にそれらのふるい分け試験を示した。原鉱の粒度分布はマグネタイト、磁性イルメナイトとも殆んど同じである。

これらをボールミルで乾式同一条件で粉碎したが、そのフルイ分け結果より同様の粉碎性を有しているものと考えられる。

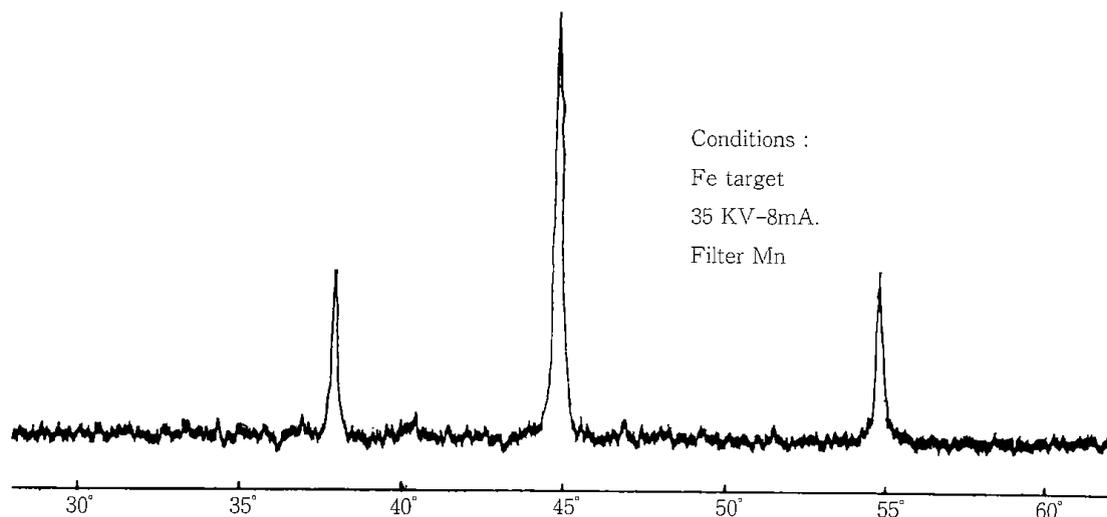
第1表 ふるい分け試験

mesh	Magnetite		Mag-Ilmenite	
	feed	milled	feed	milled
	%	%	%	%
+ 65	19.8		21.6	
65~80	36.2		38.1	
80~100	35.0	0.7	33.4	0.7
100~150	8.7	2.7	6.6	2.7
150~200	0.3	14.7	0.3	13.4
200~250		20.7		18.8
- 250		61.2		64.4

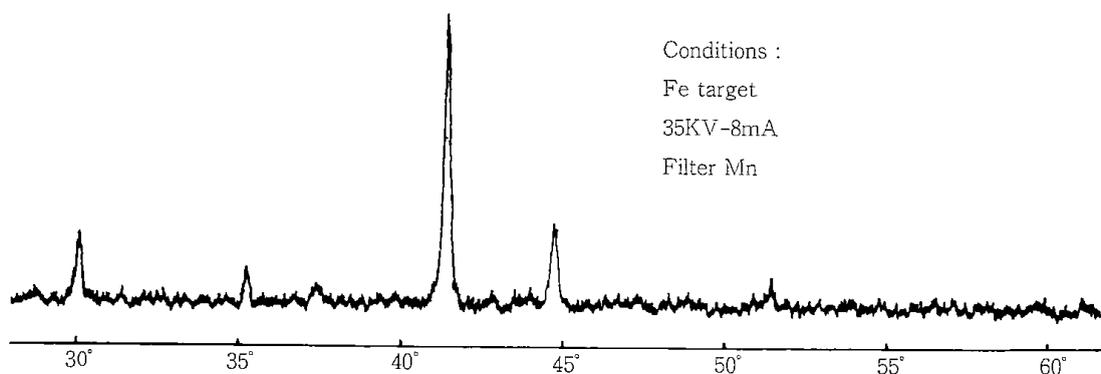
\* 北海道鉱山学会誌第19巻第6号に掲載

1) 北海道鉱山学会誌第19巻第3号

2) 北海道産砂鉄の性状並びに化学組成に関する研究, 北大工学部 研究報告第14号



第2図 マグネタイトのX線回折



第3図 磁性イルメナイトのX線回折

実験前にマグネタイト、磁性イルメナイトとも残留磁化の影響を取り除くため  $N_2$  気流中で加熱 ( $600^\circ C$ ) 消磁を試みた。即ちキュリーポイント迄熱し徐冷させたものである。

### 3. 沈降試験

使用した沈降管は内径約 1.3cm, 高さ約 28cm のガラス管である。比重 1.4 の重液 30cc を作るに必要な砂鉄を用意し磁化した後、懸濁させた。この沈降管を垂直に静置した後一定時間毎の沈降界面の高さを測定しこれより Initial Settling Rate を算出した。第2表に実験試料の混合割合を、第3表に磁化の強さと Initial Settling Rate を示した。磁

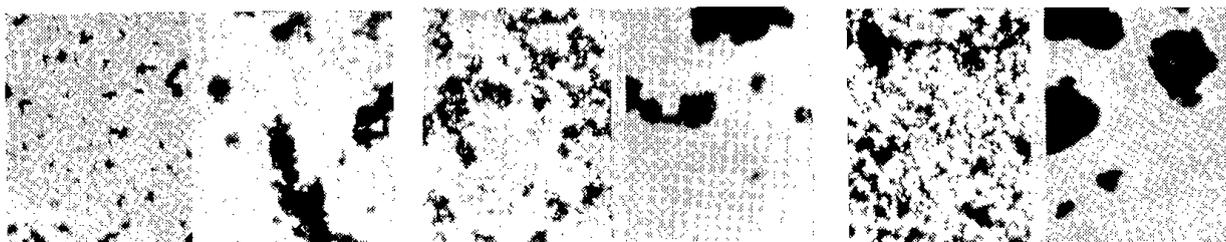
化しない場合の試料でマグネタイトの混合割合が大きくなると Initial Settling Rate が大きくなるが、マグネタイトの消磁が完全に行われずいくらかの残留磁化の影響が現われたものと考えられる。磁化した場合マグネタイトの Initial Settling Rate は磁性イルメナイトに比して 500G 磁化で3倍, 1600G で6.5倍にも達している。即ちマグネタイトの沈降速度が磁化することにより、非常に大きくなる。この相違は凝集体の生成が異なるものと考えられる。第4図～第8図は凝集体の顕微鏡写真を示したものである。写真の左は磁化しないもの、右は磁化したものであり、磁化したことにより粒子の

第2表 試料の混合割合

Sample	Magnetite	Mag-Ilmenite
	%	%
A	0	100
B	10	90
C	30	70
D	50	50
E	100	0

第3表 Initial Settling Rate mm/sec

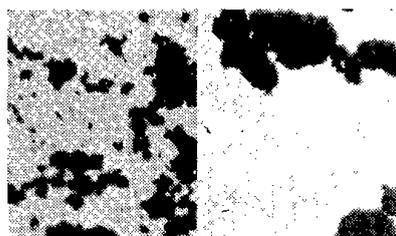
Sample	no	500 G	1600 G
A	0.12	0.24	0.35
B	0.15	0.36	0.84
C	0.20	0.64	1.22
D	0.34	0.70	1.70
E	0.36	0.72	2.35



第4図 マグネタイト 0%  
磁性イルメナイト 100%

第5図 マグネタイト 10%  
磁性イルメナイト 90%

第6図 マグネタイト 30%  
磁性イルメナイト 70%



第7図 マグネタイト 50%  
磁性イルメナイト 50%



第8図 マグネタイト 100%  
磁性イルメナイト 0%

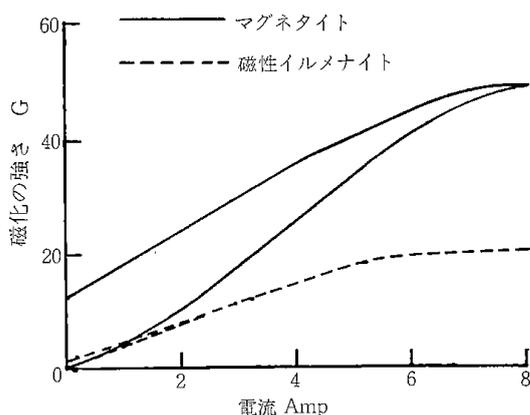
凝集状態が観察される。即ちマグネタイトの混合量が増加すると凝集体が大きくなり、このため Initial Settling Rate が大きくなるものと考えられる。第4表は沈降開始後24時間後の沈降容積を示す。これによるとマグネタイトの混合量が多い程、凝集体の大きい程沈降容積が大きくなっている。これは凝集体の直径が大きくなり、充填密度が低くなり、見かけの容積が大きくなるためと考えられる。

第4表 Sedimentation Volume cc

Sample	no	1600 G
A	6.6	7.0
B	6.6	7.2
C	6.6	7.5
D	6.7	8.1
E	6.8	8.8

4. 磁氣的性質の測定

以上述べたようにマグネタイトと磁性イルメナイトは比重、粒度構成が殆んど同じでありながら沈降性に差が見られることは、両者が磁氣的性質に違いがあるためと考えられる。そこで磁氣的性質を知るために内径13mm、高さ65mmの円筒にコイルを巻き、円筒の内部に試料を充填し、コイルに電流を通した時の粉末棒状試料の一端に現われる磁束密度を測定した。第9図にその磁化曲線を示した。横軸にはコイルに流した電流値で、外部磁場の強さを示し、縦軸に試料の一端に現われる

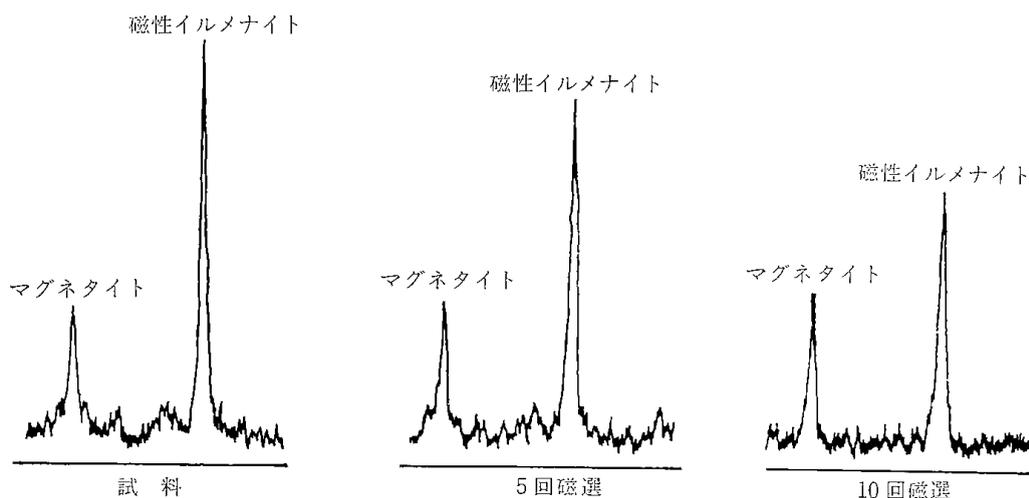


第9図 磁化曲線

磁束をガウスマーターで測定した。これより磁性イルメナイトの透磁率はマグネタイトより低くまた残留磁化は小さく、これに対してマグネタイトの透磁率は高く、残留磁化は大きいことがわかった。この試験は一つの傾向を示す程度のものであろうが、マグネタイトと磁性イルメナイトの磁気凝集の状態の相違は、残留磁化に起因されるものと思われる。

5. 磁選試験

マグネタイトと磁性イルメナイトを50% : 50%に混合した試料について、くりかえし磁選した場合、両者の混合割合がどのように変化するかをX線回折試験のIntensityより量的関係について実験を行った。使用した磁選機はグレンダール型湿式磁選機で磁速密度800Gである。X線回折の



第10図 磁選回数と鉱物回数と鉱物組成の変化

条件はFe-target, 35KV-mAで $2\theta$ がマグネタイト $41.4^\circ(2.74\text{\AA})$ , 磁性イルメナイト $37.9^\circ(2.96\text{\AA})$ の位置に現われるピークで比較した。第10図にこの結果を示す。これによると磁選回数を5, 10回と増すとマグネタイトのピークが大きくなり, 磁性イルメナイトのピークが小さくなる。このことは, 磁選によって磁性イルメナイトが逃げやすいものと推察される。

ある磁極が磁性粒子に作用する吸引力(F)は次の式で示される。即ち

$$F = K \cdot d^3 \cdot H \cdot \frac{dH}{dx}$$

K: 透磁率を含んだ常数

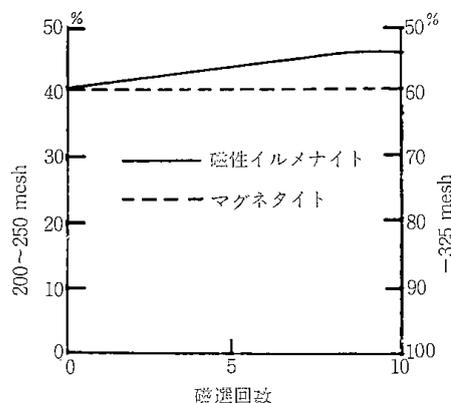
d: 粒子の径

H: 粒子のおかれた位置の磁界の強さ

x: 磁極と粒子の距離

ここでKに関するの前述の磁化曲線よりマグネタイトの透磁率の方が高いことにより吸引力も大きくなり, 従って回収されやすいと考えられる。Fは $d^3$ に比例するので, 粒度が小さくなれば回収率が低下することが示されているが, 残留磁化の影響による粒径を考慮して次の実験を行った。即ちマグネタイト及び磁性イルメナイト夫々について-325meshと200~250meshを60:40%の割合に混合し, 繰返し磁選し, 粒度構成について検討した。第11図にその結果を示した。これによると磁選を繰返した場合, 磁性イルメナイトの細かい粒度のものが逃げることを示し, マグネタイトは磁選しても粒度構成に差が生じない。この場合この両者の相違は, 顕微鏡写真で見られるようにマグネタイトは凝集体を作り易く細かい粒子単独で存在しにくいいため, 微粒部分の回収性に影響を与え

たものと思われる。即ちマグネタイトの場合, 吸引力は粗い粒子に細かい粒子が吸引された凝集体に作用するため, 実験に供した試料の粒度による回収性に差が生じないものと考えられ, 一方磁性イルメナイトの場合, 凝集体を作らないため, 粗い粒子, 細かい粒子が単独に存在し, 粒子による吸引力の差を生じ, 細かい粒子が逃げやすくなったものと考えられる。



第11図 磁選回数と粒度構成の変化

## 6. 結 言

マグネタイトと磁性イルメナイトの磁氣的性質の相違は, マグネタイトの残留磁化の大きいということである。このためマグネタイトの粒子は大きな凝集体をつくり, 重液の沈降性に影響を与えるものと思われるが, 磁選の回収性は向上するものと推察される。

磁性イルメナイトは, 凝集体は小さく重液の沈降性に関して沈降速度は小さいが, 磁選の回収性は低下するであろう。

以上磁気凝集の実験よりいくつかの問題につい

て検討したが、更に精密な実験を行わねばならないと考えている。本研究について伊集院兼正部長の御教示を載き、鈴木良和、木村年行、植田芳信の各位の御協力によって行われた。ここに記して感謝の意を表します。

**Magnetic Coagulation of Magnetic Ilmenite  
Using as a Heavy Medium in Separation**

Sogo Sayama  
Yoshiaki Yamaguchi

**Abstract**

The authors investigated about characteristics of magnetic coagulation using magnetite, recovered by

magnetic separator, and reported the results of the former publication.

In some district of Hokkaido magnetic ilmenite consists in the magnetic portion of iron sand up to 50%.

The paper describes the magnetic the magnetic coagulation of magnetic ilmenite compared with magnetite coagulation. The most difference of magnetic property between them is about the residual magnetism. The residual magnetism of magnetic ilmenite is very weak compares with magnetite obtained by the B-H curve.

And the authors describe the magnetic attractive force worked upon the magnetic substance.

## 第4章 砂鉄の選別における残留磁化に関する考察\*

佐 山 惣 吾

Studies on the Remanent Magnetism of Iron Sand.

by  
Sougo SAYAMA

### Abstract

The density and magnetic properties of magnetic coagulates are different from those of unit particles. The purpose of this paper is to point out the influence of magnetic coagulation on ore dressing. The results of the experiment on magnetic separation and gravity concentration shows that the efficiency of separator declines in case coagulates are formed.

When iron sand is oxydized by slow degrees,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is come out in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystal, and remanent magnetism increases due to strong anysotropy.

### 1. 緒 言

磁鉄鉱は強磁性体でありその磁選精鉱は残留磁化を有する。粉状の磁鉄鉱は残留磁化のため凝集性を顕著に示し、このためふるいわけを行う場合も残留磁化を有するものと消磁したものを比較すると粒度測定結果に相異があると報告されている<sup>1)</sup>。また残留磁化のペレタイジングにおよぼす影響が問題としてとりあげられており、それらをも明らかにするために検討が進められている<sup>2)</sup>。筆者はこれまで砂鉄の磁気凝集について研究を進め、とくに重液選炭用砂鉄重質の磁氣的性質についてすでに発表した<sup>3)4)5)</sup>。これらのほか残留磁化は粉鉄鉱石の選別においても影響を与えることが予測されるので筆者は砂鉄を試料としてパンナーを用いた比重選別および磁選に関して実験を行った。さらに砂鉄の消磁について、また砂鉄鉱物の磁氣的性質についても検討したのでそれらの実験結果をとりまとめて報告する。

### 2. 実験試料および装置

供試原鉱石は北海道室蘭産のものであり、その-45 mesh を実験試料とした。なお以後これを給鉱

鉱石と称することとし、その着磁品位は約10%である。

磁選に用いた電磁石は13 mm  $\phi$  の軟鉄棒にコイルを巻き自作したもので、その磁束密度は日本電磁測器製のガウスメーターを用い測定した。また砂鉄の磁化のために日本磁力製の高磁束試験器を用いた。

消磁の操作は50サイクルの商用電流を通ずる225巻の内径約50mm、長さ56mmの自作のコイルを用いて行った。

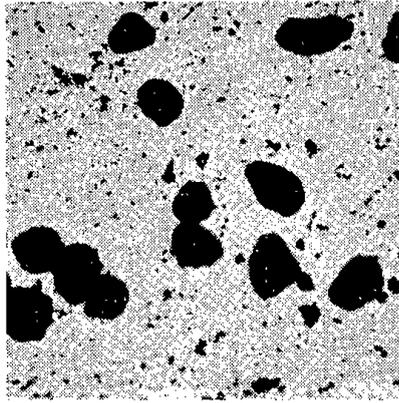
比重選別に用いたパンナーは杉本鉄工所製のスーパーパンナーである。

X線回折の条件はFeターゲット使用、35kV、8mAである。

### 3. 消 磁 試 験

砂鉄の選別試験に先き立ち50サイクルの交流磁界による消磁の効果について検討するため、磁気凝集体が消磁コイルを通過させることにより崩壊するようすを顕微鏡により観察した。まず、300 G (ガウス)で磁選した砂鉄精鉱を500~5000 Gの磁界におき磁化したのち、そのおのおのを中心部

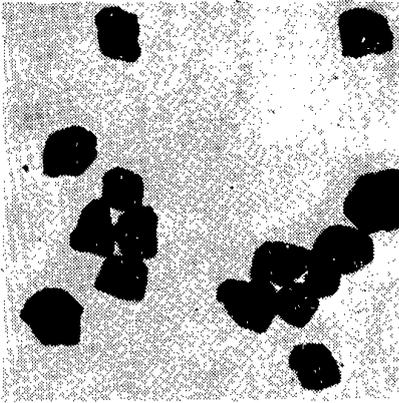
\* 北海道鉱山学会誌第25巻に掲載



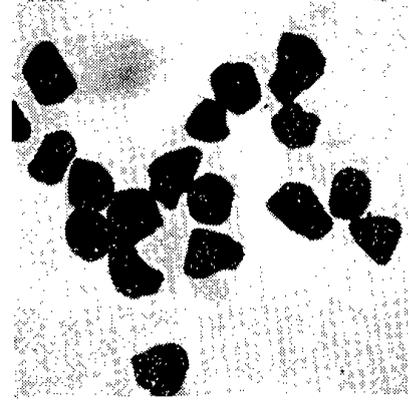
磁化せず



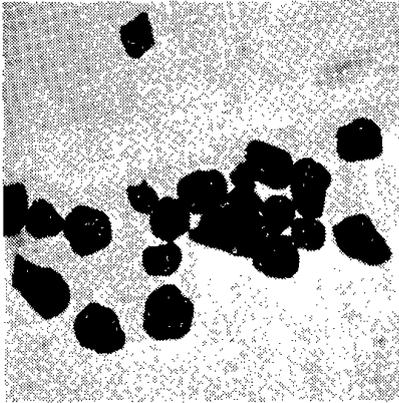
2000 G 磁化  
2400 G 消磁



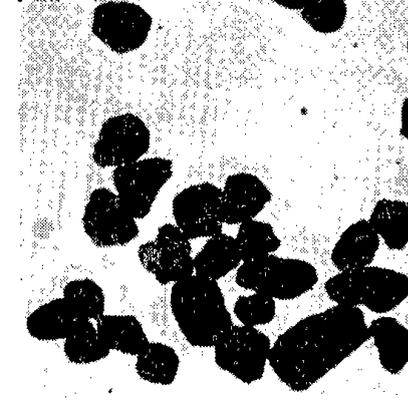
1000 G 磁化  
1600 G 消磁



2000 G 磁化  
1600 G 消磁



1000 G 磁化  
800 G 消磁



2000 G 磁化  
800 G 消磁



1000 G 磁化

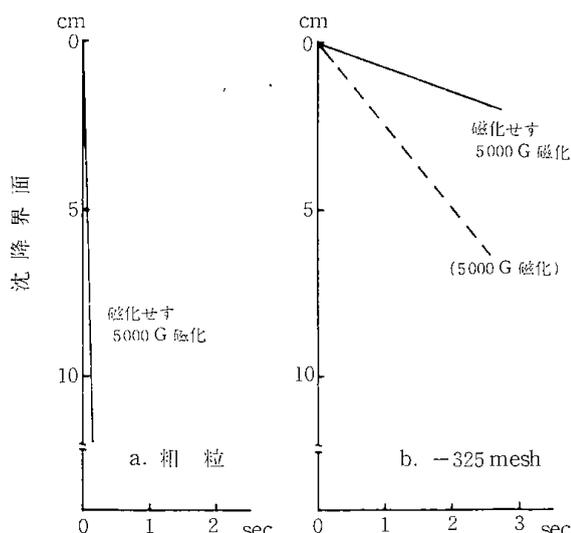


2000 G 磁化

が800~2400 Gである消磁コイルを通過させ消磁の操作を行った。

この結果の例として1000 G および 2000 G で磁化した場合につき写真に示したが、砂鉄の磁化の強さが大きくなるにしたがい凝集体は大きく緻密に成長するようすがうかがわれる。この凝集体に消磁の操作を行うと800 Gの交流磁界でかなり有効に凝集体は細分化し、交流磁界が強くなるにしたがいその効果はいちじるしい。

消磁の効果を定量的に知るためにシリンダーテストを行った。すなわち残留磁化を有する砂鉄粒子は凝集体をなすため沈降速度が大きくなるので、沈降速度を測定することにより残留磁化の大きさを定量することができるはずである。実験に用いたシリンダーは内径1.3cm、高さ21cmのガラス製で、この中に砂鉄を15g 入れ水を加え全量を30ccとし上下に攪拌したのち静置して時間毎に沈降界面の高さを測定した。第1図にその結果



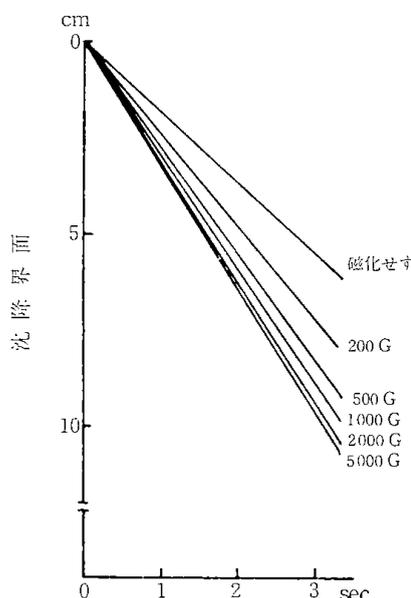
第1図 砂鉄凝集体の沈降速度

を示したが、これによると沈降速度は極めて早く5000 Gで磁化した場合でも磁化しない場合との差は測定できない(図a)。次に沈降速度を遅くするため5000 Gで磁化した砂鉄を-350 meshに粉碎して同様に測定を行ったところ、粉碎中に消磁が行われるために磁化しない場合との差はやはり測定できない(図b)。なお-350 meshに粉碎した砂鉄を5000 Gで磁化した場合の沈降曲線を同図中に点線で示した。

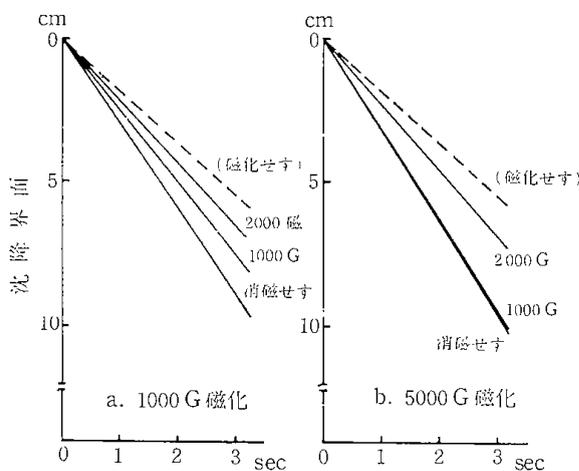
以上の方法では消磁の効果を測定することか困難であることがわかったので、次に残留磁化を測定する砂鉄10gに磁化していない-325 mesh

の砂鉄10gを混合しシリンダーテストを行った。この場合粗粒の砂鉄は微粒子を吸引して凝集体を形成する性質があるため、粗粒の残留磁化の大きさにより-325 meshの粒子の沈降界面は変化する。第2図に0~5000 Gで磁化した場合の沈降曲線を示したが、この方法により残留磁化の大きさを定量化することが可能である。

第3図に1000 G および 5000 G で磁化した砂鉄を1000 G および 2000 G の交流磁界で消磁を行った場合のその効果を沈降曲線で表わした。これによると交流磁界が強いほど消磁がなされるが完全に消磁(点線)が行われるまでに至らない。しかし写真1に示したように凝集が起らない程度まで消磁は行われる。



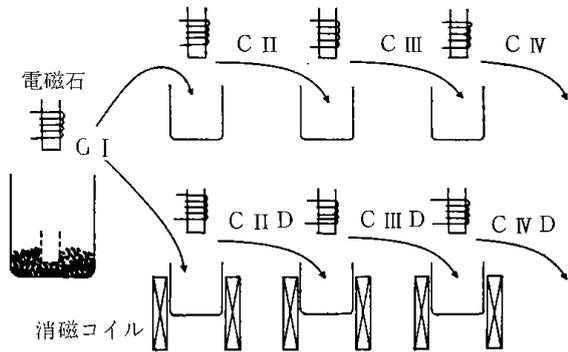
第2図 粗粒に磁化しない微粒を混合した場合の沈降速度



第3図 消磁を行った砂鉄の沈降速度

### 4. 磁選試験

従来の多段式磁選法では2段目以降の磁選機にかかる砂鉄は、前段の磁選機により強く磁化されているため凝集体をなしている。この凝集体中に非磁性物が包含される危険が大きく、したがって砂鉄と非磁性物を分離することは困難となり選別効率は低下すると考えられる。このような非磁性物の抱え込みを防ぐため磁選機の各段階に消磁機を設置し、凝集体を分散させることの効果について検討した。実験方法は次の通りである。(第4図)。

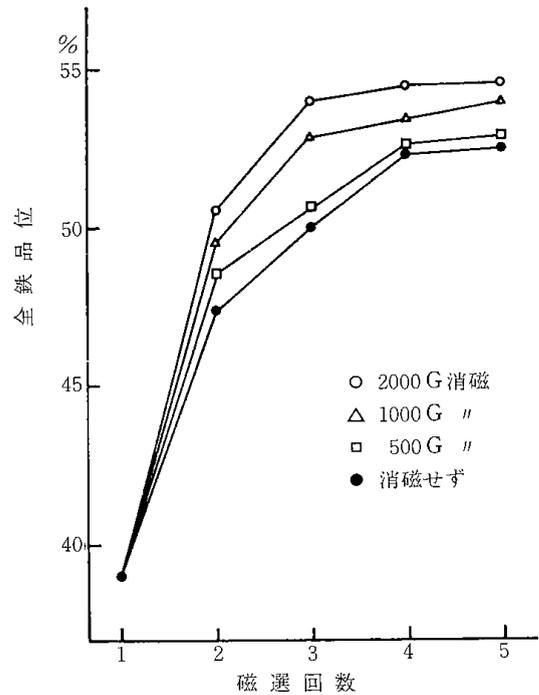


第4図 磁選試験の方法

給鉱鉱石を湿式で1000 Gで磁選し磁選精鉱I (T・Fe 39.0%)を得た。精鉱Iを約0.7 g内径約40mmのガラス製ビーカーにとり砂鉄を一様にビーカー内に分布させ、1000 Gの電磁石を用いて湿気で磁選し精鉱IIを得た。精鉱IIを他のビーカーに移しとりまた磁選し精鉱IIIを得、同様な操作で精鉱IV, 精鉱Vを得た。

これとは別に精鉱Iをビーカーにとり、消磁コイルを通過したのち磁選し精鉱II Dを得、消磁と磁選をくりかえし精鉱III D, IV D, V Dを得た。以上のような磁選の操作の間に消磁を行わない場合と行う場合の精鉱の鉄品位を比較した。磁選のための電磁石は1000 Gと一定したが、消磁のための交流磁界はコイルの中心で500 G, 1000 G, 2000 Gと変化させた。磁選の際のビーカー内におかれた砂鉄粒子と電磁石までの距離を5 mmとした場合の結果を、縦軸に精鉱の全鉄品位をとり横軸には磁選回数をとり第5図に示した。

この結果によると消磁を行わない場合と消磁を行った場合を比較すると、消磁を行った方が精鉱品位は高い。また消磁のための交流磁界が強いほど精鉱品位が高くなるが、これは前節で述べたように交流磁界が強いほど凝集体が細分化さ



第5図 磁選試験結果

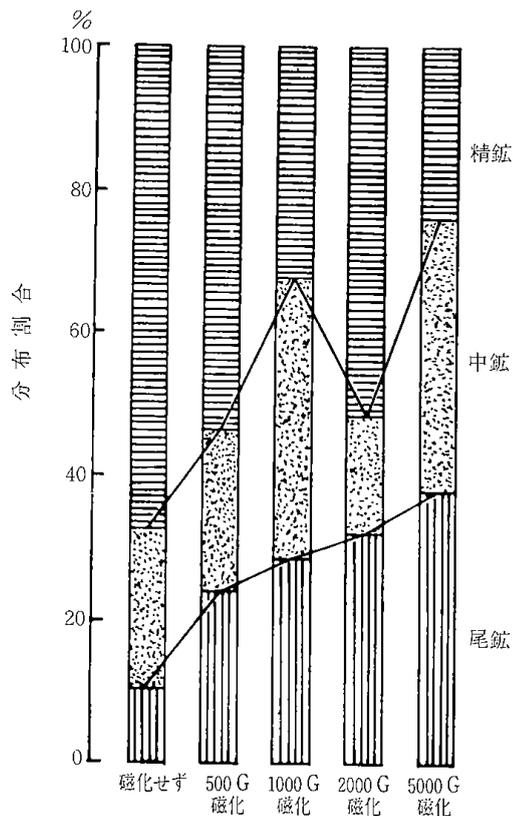
れる効率が大きいためであると考えられる。交流磁界が500 Gの場合は消磁の効果は低いが、交流磁界中におかれた砂鉄粒子を観察すると500 Gでは粒子の振動が弱く起る程度であるが、800 G以上の場合は粒子は激しく運動し磁力の方向に配列されるようすがうかがわれる。砂鉄凝集体を消磁コイル中を通過させることは砂鉄粒子が消磁される効果のあるほかに、凝集体に振動が与えられるため非磁性物との分離が良好になることも効果の上る理由の一つとして考えられる。

### 5. 比重選別試験

砂鉄が凝集体を形成した場合凝集体一つの単位と考えると、砂鉄の単一粒子と比較しその見掛けの密度は異なる。比重選別におよぼす磁気凝集の影響を検討するためにスーパー・パンナーを用い選別試験を行った。パンナーは傾斜5°, 打撃数毎分165~185回、給水量毎分200 ccとし、1.5 gの給鉱鉱石を30分間分離を行い精鉱・中鉱・尾鉱の3産物を得た。鉱石を磁化しないものと、あらかじめ500~5000 Gで磁化したものを用い各産物の着磁品位を比較した結果を第1表に示した。この結果をもとに各産物中に分布する着磁物の割合を第6図に示したが、これによると磁化の強い場合尾鉱中にかなりの磁性物が分離されずに残っていることがわかる。尾鉱中の磁性物は凝集体をなしており非磁性物との分離は非常に困難であ

第1表 比重選別結果

	磁化の強さ	磁化せず	500 G	1000 G	2000 G	5000 G
精鉱	重量%	19	22	11	28	7
	着磁品位%	85	60	76	56	87
中鉱	重量%	22	24	37	22	40
	着磁品位%	24	23	18	22	24
尾鉱	重量%	59	54	52	50	53
	着磁品位%	4	11	14	19	18



第6図 比重選別において各産物中に分布する着磁物

る。なお 2000 G 磁化の場合に中鉱が少ないのは打撃数が変化したためであると思われる。

6. 鉱物に関する検討

パンナーで分離した各産物中の磁性物を観察すると精鉱中の砂鉄は強く磁化しても凝集体を形成しない傾向が認められる。したがって砂鉄には残留磁化の比較的大きなものと小さなものが存在すると考えられるのでその分離を試みた。なお産地別の砂鉄についても比較するため室蘭の他に国縫および豊野産の砂鉄も用いた。分離の方法は次の通りである。

- イ、磁化していない砂鉄を整粒する。室蘭産 65~100 mesh, 国縫および豊野産 100~150 mesh。
- ロ、整粒した砂鉄を 5000 G で磁化する。
- ハ、磁化した砂鉄を室蘭産 65 mesh, 国縫およ

び豊野産 100 mesh で軽く振とうしふるい分けする。

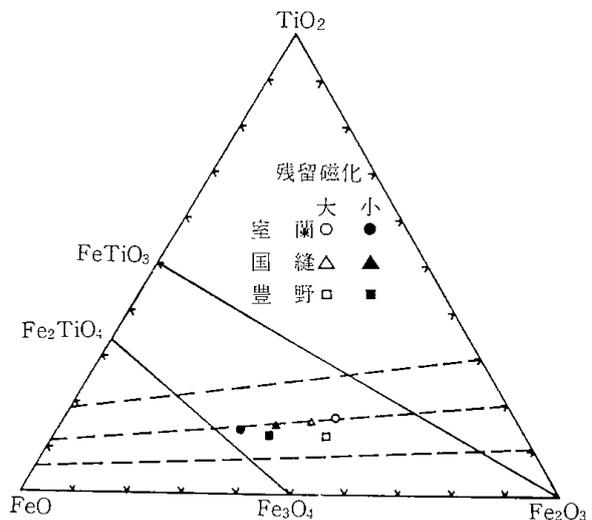
この方法でふるい上に凝集性の粒子を残すことにより、ほぼ半々に凝集性および非凝集性の粒子がリッチなものに分離ができる。

次に分離した砂鉄の比重、条痕および粉碎性をみるために砂鉄 5 g を播砕機を用い 30 分間粉碎した微粉の比表面積などを比較して第2表に示した。

第2表 砂鉄の物理的性質の比較

	残留磁化	比重	条痕	粉碎後の比表面積 m <sup>2</sup> /g
室蘭	大	4.70	黒褐色	1.39
	小	4.68	黒	1.40
国縫	大	4.79	黒褐色	1.50
	小	4.87	黒	1.39
豊野	大	4.83	黒褐色	1.39
	小	4.86	黒	1.40

この結果凝集性および非凝集性の粒子は比重および粉碎性に関して特に相異はみられないが条痕に関しては凝集性の粒子は赤味を帯びる点に特徴がある。第2表の6種の砂鉄の化学分析を行い FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> に関して三角ダイアグラム上にプロットしたのが第7図である。非凝集性の砂



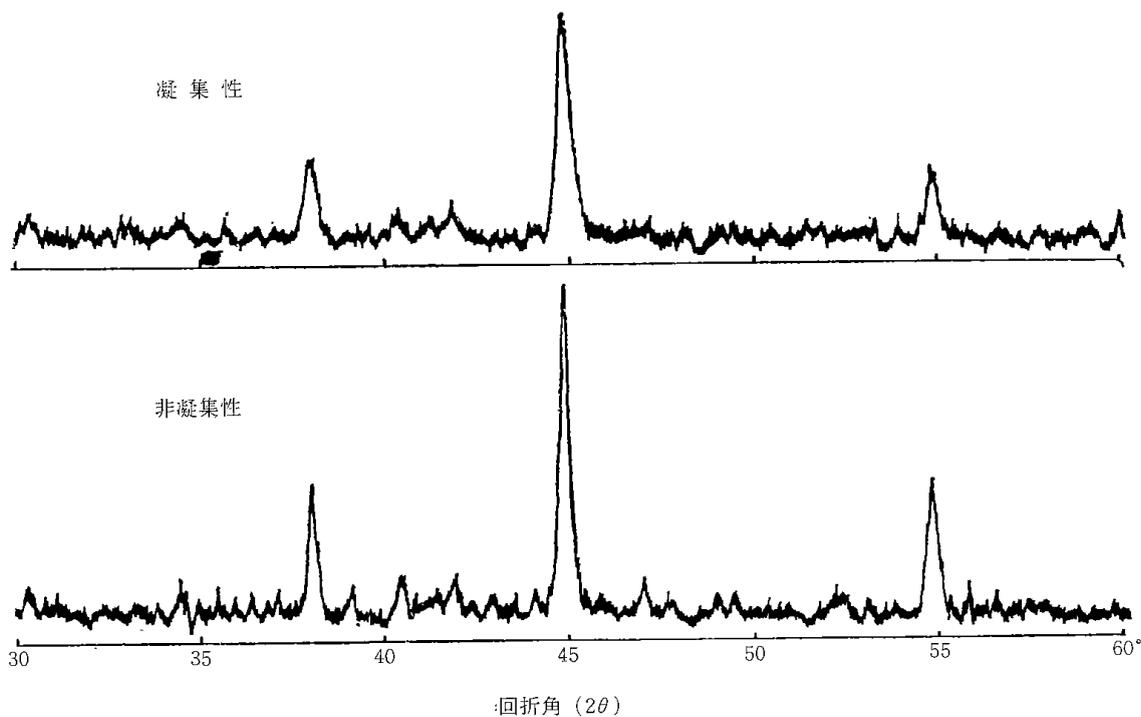
第7図 砂鉄の成分系

鉄は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> で示される固溶線に近い位置にあるが、凝集性の砂鉄は点線で表した酸化線に沿って Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 側につれている。これらの結果より砂鉄は酸化されるにしたがって磁気異方性が増加し、したがって残留磁化にも相異が生じてくるものと考えられる。また凝集性の砂鉄の条痕色が赤味を帯びることより、酸化のために α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成していると思われる。

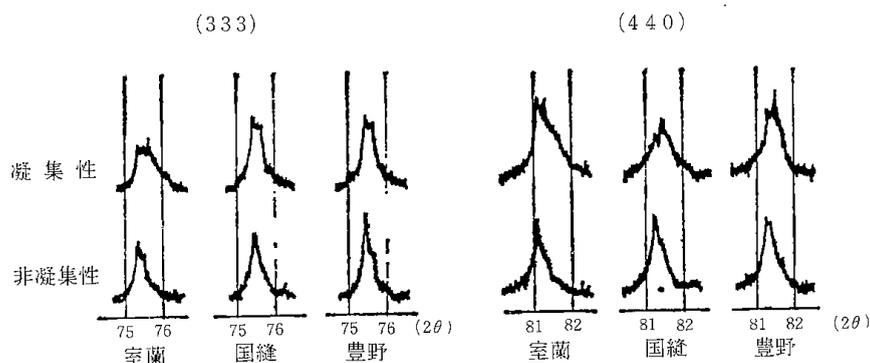
室蘭産砂鉄の凝集性の粒子のX線回折の結果を対比して第8図に示した。これによるといずれも $Fe_3O_4$ 回折線が強く認められるが、非凝集性の粒子の方が結晶性が良いこと、凝集性の粒子の回折角 $2\theta$ の高い場合の回折線の頂部が二つに分れるという相異が明らかになった。砂鉄の組織を顕微鏡で観察すると明白色の $\alpha \cdot Fe_2O_3$ は認められず、褐色味を帯びる $Fe_3O_4$ の他に青色味を帯びる鉱物が存在する。青色味を帯びる鉱物は凝集性を示す粒子の方に多く観察され、また $Fe_3O_4$ 中に格子状に発達するもの、 $Fe_3O_4$ の周辺部に発達するものも認められる。この鉱物は砂鉄中に存在する $\gamma \cdot Fe_2O_3$ と思われるので<sup>6)</sup>、室蘭産砂鉄の他に国縫、豊野産砂鉄についても詳細なX線回折試験を行った。第9図に(333)、(440)の回折線を示

した。この結果凝集性粒子と非凝集性粒子を比較すると、いずれの砂鉄も凝集性の粒子の回折線はハイアングル側に約 $0.2^\circ$ ブローディングしている。石橋らが穂別産山砂鉄中に存在する $Fe_3O_4$ および $\gamma \cdot Fe_2O_3$ の(333)、(440)の格子面間隔を測定した結果によると、 $\gamma \cdot Fe_2O_3$ の回折角は約 $0.2^\circ$   $Fe_3O_4$ よりハイアングル側にづれている。したがって凝集性粒子中には $Fe_3O_4$ が酸化した $\gamma \cdot Fe_2O_3$ が多く存在すると考えられる。また $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma \cdot Fe_2O_3$ は固溶体をなすことが知られているが<sup>8)</sup>、今回の実験ではそれに対する検討は行わなかった。

つぎに $Fe_3O_4$ がある程度酸化することにより残留磁化が大きくなるという性質を確認するため、非凝集性の砂鉄粒子を空気中において $400^\circ C$

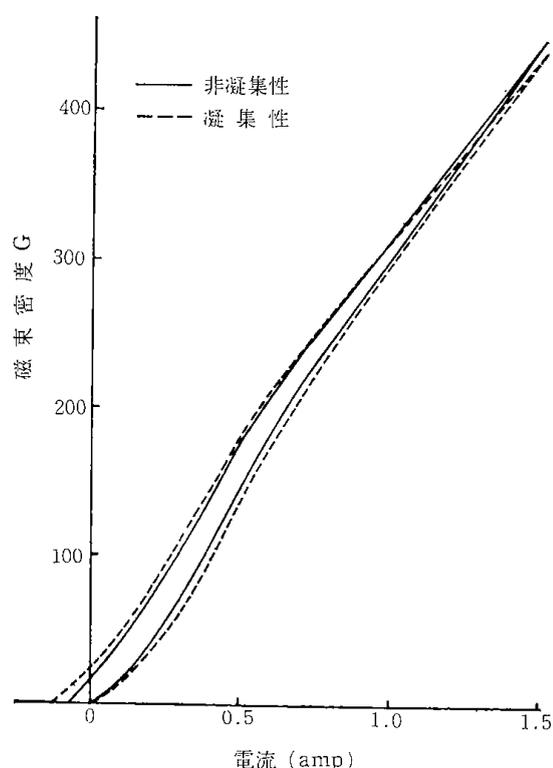


第8図 砂鉄のX線回折



第9図 高角度側のX線回折

で2~3時間加熱したところいちじるしく凝集性を示すようになった。砂鉄の酸化と磁氣的性質との関係についてはさらに検討を加えなければならない問題点が多いと思われるが、その一つとして室蘭産砂鉄の磁化曲線を求め第10図に示した。測定方法は次の通りである。内径10mm、高さ100mmの円筒にコイルを単位cm当り800回巻き、円筒に砂鉄を充填しコイルに直流電流を通した時の試料の一端に現れる磁束密度をガウスマーターを用い測定した。この結果凝集性粒子も非凝集性粒子も透磁率はほぼ等しいが、残留磁化および抗磁力は凝集性粒子の方が大きいという相異が明らか



第10図 磁化曲線

である。しかるに砂鉄の酸化がさらに進み $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成すれば透磁率などの磁氣的性質はまた異って来よう。

## 7. 結 言

砂鉄の残留磁化のため粒子は凝集体を形成し実作業においても若干の影響を与えていると思われる。すなわち砂鉄が凝集体を形成している場合、磁選精鉱中に非磁性物が抱え込まれやすくなり精鉱の鉄品位は低下するこれを防ぐために消磁を行い凝集体を分散させたのち磁選を行うことは一つの方法として効果のあることが認められた。

バンナーを用いた比重分離試験の結果では凝集体をなしている砂鉄精鉱と非磁性物との分離は非常に困難であった。また砂鉄中の磁鉄鉱には残留磁化の強い粒子と弱い粒子があり、比重分離の際にその強い粒子は尾鉱に、弱い粒子は精鉱中に濃縮される。

砂鉄の条痕色、顕微鏡観察、化学分析、X線回折試験の結果より、砂鉄が強い残留磁化を示す原因の一つとして、砂鉄が酸化される過程で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成することが考えられる。

残留磁化が大きく容易に凝集体を形成する鉱物では単一粒子と凝集体との物理的性質は異なってくるため、粒子の凝集機構、その磁氣的性質についてはさらに検討したい。

## 引 用 文 献

- 1) 神戸製鋼中研：学振54委第71回資料、「粒鉄鉱石の粒度測定について」(1967)
- 2) 近藤、松本、桜田：日本鉱業会誌 **83**, 1487, (1967)
- 3) 伊集院、山口、佐山：北海道鉱山学会誌 **19**, 68, (1964).
- 4) 山口、佐山：北海道鉱山学会誌 **19**, 186, (1964).
- 5) 佐山：北海道炭鉱技術会誌 **19**, 214, (1965).
- 6) 竹内、南部、岡田：東北大選鉱精錬報, **9**, (2), 207, (1953).
- 7) 石橋、笹木：北海道鉱山学会誌 **14**, 136, (1959).
- 8) 今岡：粉体および粉末冶金 **13**, (1), 28 (1966).

## 第5章 重選用砂鉄重質の磁氣的性質について\*

佐 山 惣 吾

### 1 緒 言

現在道内の主要選炭工場で重液選炭に使用されている重質中の大部分の鉱物はマグネタイトである。これは強磁性体であるために磁力により回収することができるが、一方その際に磁化されるために残留磁化を有し、粒子は磁極どうしが引きあい凝集する。そのため重質の沈降速度は大になり、重液の安定性に悪影響があると考えられるために、消磁機を設けて操業を行っている工場もある。

重液の安定性と重質の回収性を向上させることは、重液選炭の操業においてとくに大切であるが、そのためには重質の磁氣的性質を明らかにすることが必要である。筆者はこれまで砂鉄の磁気凝集について実験を進めてきたが、これらの結果をもとに、実操業中の重質を試料として実験を行い、磁氣的性質の現場操業上の問題点について検討した。

### 2 重選用砂鉄の性状

砂鉄の粒度は選別比重によって当然異なるが、一般的にいて-325 meshの粒子が約60~80%に微粉碎されたものを使用し、その比重は4.7前後である。純粋なマグネタイトの比重は約5.2であるが、重選用砂鉄にはマグネタイトの他に非磁着物(主にけい酸塩鉱物)が約5~10%混入されているために比重が小さくなっている<sup>1)</sup>。

重質として非磁着物の混入は、その消費量を増すので望ましいことではないが、砂鉄回収の際の抱き込みによりその混入は避けられない。

砂鉄鉱床中の鉱物には、主としてマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の他にヘマタイト  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、イルメナイト  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 、磁性イルメナイト  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{FeTiO}_3)$  等があり、鉱床により、それら鉱物の量的割合はさまざまである。上記の鉱物中磁性イルメナイトはマグネタイトと同様に強磁性体であり、この鉱

物はオホーツク海沿岸の砂鉄鉱床中にはとくに豊富で、磁選精鉱中約半分含まれる場合もある<sup>2)3)</sup>。

マグネタイトと磁性イルメナイトとの比重、粉碎性はほとんど同じであるが、その磁氣的性質には大きな相違がある。すなわち、磁性イルメナイトの透磁率は、マグネタイトより若干低いが、残留磁化はマグネタイトは非常に大きく磁性イルメナイトにはほとんどない<sup>4)</sup>。この磁氣的性質に大きな相違のあるマグネタイトと磁性イルメナイトを使用し、懸濁液の沈降性、磁選の回収性について実験したところ興味ある点が比較できる。

### 3. 沈降試験

前報<sup>1)</sup>のようにマグネタイトは大きな凝集体をつくるが、それが重液の沈降性にどのように影響するかという点について考察を行った。この簡単な方法に、シリンダーテストがあり、沈降管に内径1.3cm、長さ約28cmのガラス管を用い、比重1.4の重液30ccを作って実験を行った。重質に使用したマグネタイトの粒度は第5-1表に示した通りであり、磁性イルメナイトの粒度分布もこれとほとんど同じものである。

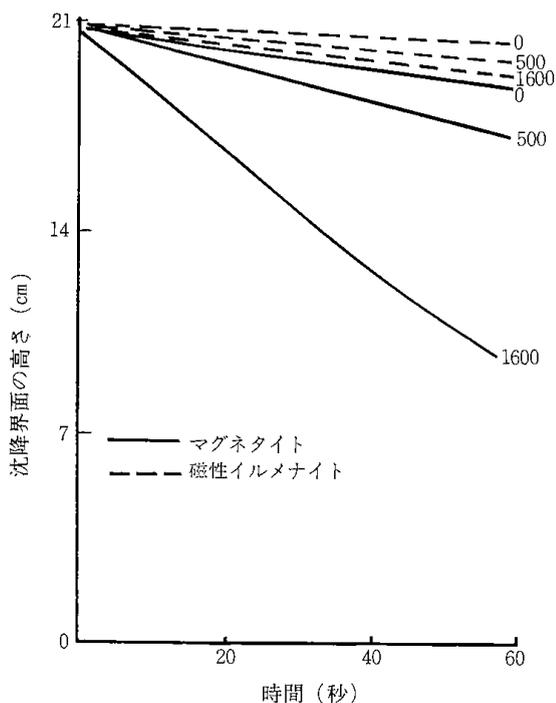
第5-1図に沈降試験の結果を示したが、これより Initial Settling Rate (初期沈降速度 I. S. R) を求めると第5-1表の通りである。なお、I. S. Rとは、沈降界面の高さと時間の関係を示した曲線の初期勾配である。

これによると、磁化した場合のマグネタイトの I. S. R は、磁性イルメナイトに比して500 Gで3倍、1600 Gで6.5倍に達することがわかる。これ

第5-1表 Initial Settling Rate (mm/sec)

Sample	磁化せず	500G磁化	1600G磁化
マグネタイト	0.36	0.72	2.35
磁性イルメナイト	0.12	0.24	0.35

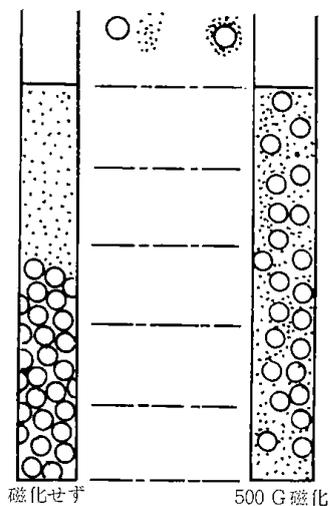
\* 炭磁技術第19巻第7号に掲載



第5-1図 沈 降 曲 線

はマグネタイトの凝集体が大きく、したがって、沈降速度が非常に大きくなることを示し、このように、残留磁化の大きさの沈降性に与える影響は非常に大きい。

つぎに、沈降管中における粒子の分布状態を知るために、懸濁液を沈降管にとり静置し、その沈積物を上下に5等分してその篩分け試験を行った。粒子が凝集体を生成せず単独で存在していると、粒子はそれぞれの沈降速度で沈降するために、粗い粒子程速く沈降し、沈降管の下部に粗い粒子が多く沈降する。しかるに粒子が凝集体として存在する場合には沈積物中の粗い粒子の分布は、沈

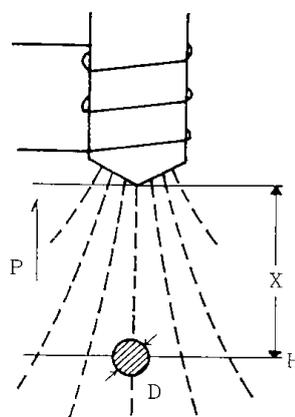


第5-2図 マグネタイト粒子の凝集の様子と沈積物の粒度分布

降管の各部分で大きな変化はみられないという結果がえられた。この様子を模式的に第5-2図に示した。これは粒子が磁化されたため凝集し、粒子が単独で沈降しないためと考えられ、また選別槽中にも、凝集体がほぼ一様に分布していると思われる。この現象は選別槽内の重液の均一性を考えるうえで興味あることである。

#### 4. 重質の回収

つぎに重質の磁気凝集と磁選の関係について考察を行う。ある磁極が、磁性粒子に作用する吸引力(F)は、理論的に次式で表わされる(第5-3図参照)



第5-3図 磁界内におかれた鉱粒に作用する磁力

$$F = K \cdot D^3 \cdot H \frac{dH}{dx}$$

K：帯磁率を含む比例定数

D：粒子の直径

H：粒子のおかれた位置の磁場の強さ

x：粒子の磁極までの距離

この式によると、粒子が微細になるにしたがい吸引力は急激に小さくなるので、粒度の異なる粒子の混合物を磁選する場合において、細かい粒子程回収率が低下するものと考えられる<sup>5)</sup>。

しかし重液循環系統中において、砂鉄粒子は単独ではなく、このような凝集体を形造って挙動していると考えられるので、重質が磁選により回収されるときも、磁極の吸引力は粒子単独ではなく、凝集体に対して働くものと考えられる。したがって、磁気凝集は磁選の機構にも影響を与えると想像できる。

マグネタイトが磁力により回収される場合も、粒子は凝集体の形として回収され、粒度別の回収

性に差がみられないであろうと考えられるので、重質を繰り返し磁選してその粒度分布の変化を測定した。磁選機はグレンダール型、磁束密度800Gである。

マグネタイトの重質を5回、10回循環した磁選精鉱の粒度を測定した結果によると、粗い粒子と細い粒子は同様に回収されており、繰り返し磁選によって粒度分布の変化はみられなかった。

つぎに、磁性イルメナイトを使用し繰返し磁選を行ったが、その結果によると、細い粒子が多く逃げる様子がみられた。これはマグネタイトの磁選と比較して大きな相異であり、磁選機の特別槽の状態をみても、マグネタイトの場合には、粒子はほとんど磁極に吸引されるが磁性イルメナイトの場合には、微細な粒子が選別槽一面に分散し回収されずに流失している様子が観察された。

この相違は前述のように、マグネタイトの場合には、凝集体をつくり細かい粒子単独では存在し難く、磁選機の吸引力は、粗い粒子に細かい粒子が吸引された凝集体に作用するため、回収性に差が生じないものと考えられる。一方磁性イルメナイトの場合には、凝集体を作らないため、粗い粒子と細かい粒子が単独に存在し、吸引力の差が生じ、細かい粒子が逃げ易くなったものと考えられる。以上のように磁気凝集は、磁力による回収性にも大きな影響をゆうしていることが明らかである。

### 5. 実操業における観察

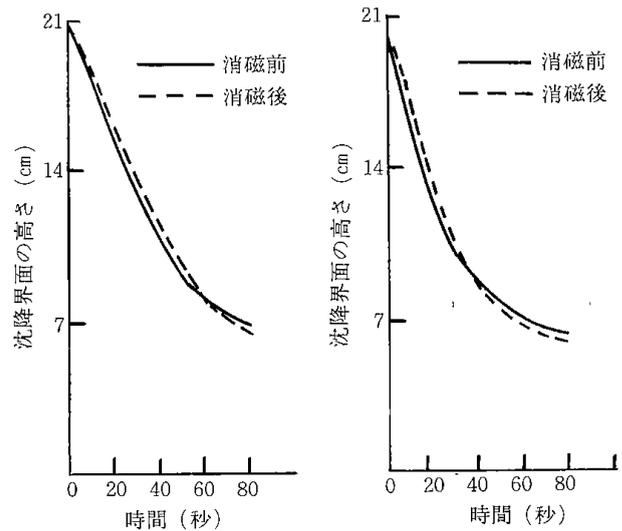
つぎに、これまでの実験結果をもととして、道内の2選炭工場でのサンプリングを行ったので、その概要をのべる。

選炭工場において使用されている砂鉄（マグネタイト）の粒度分布を第5-2表に示す。

これと循環系統中の砂鉄の粒度と比較すると、ほとんど同じであることがわかった。また、磁選機の前における粒度分布も同じであり、テイルに逃げる砂鉄もとくに細かい粒子が逃げ易いとい

第5-2表 粒度分布

粒 度	A工場(%)	B工場(%)
+100	0.4	0.6
100~150	4.0	4.1
150~200	13.8	10.9
200~250	17.5	14.4
250~325	1.5	1.9
-325	62.8	62.8



第5-4図 沈降曲線

う傾向はみられない。使用されている砂鉄の粒度分布は-325 meshに粗い粒子が30~40%混合されたもので、前述のとおり凝集体が生成し、磁選した後も粒度は変化しないものと考えられる。

しかし、粒子の消磁が良好に行われていれば、細かい粒子は単独に存在するのであろうから、磁選の結果は若干変化すると思われる。

つぎに、消磁の影響をみるために、消磁機の前後の重質をとり沈降試験を行った。第5-4図にその沈降曲線を示す。なおこれは、重液中の固形物を乾燥し、+150 meshは石炭分がほとんどであるので除き、-150 meshのもの15gを水に懸濁させ、全体を30ccとして沈降を行わせたものである。

この結果、消磁機の前後の沈降曲線はほとんど同じであり、消磁の効果は非常に小さい。消磁が良好に行われていないため、凝集体は選別槽にも一様に分布し、また循環して磁選機により回収されるであろう。したがって、粗い粒子も細かい粒子も同様に回収され、循環系統中の粒度分布には変化が生じてないと考えられる。

### 6. 消磁について

消磁の方法として、主につぎのものがあげられる。

- (1) 試料をキュリー一点まで加熱した後徐冷する方法
- (2) 対抗磁場を与えて試料の磁化を打消す方法
- (3) 交流磁場中に試料をおき連続的に交流磁場より引きだす方法

(1)の方法は、消磁はほぼ完全に行われるが、マグネタイトが酸化されるおそれがあるため、不活性気体中で行われなければならない。(2)の方法では、対抗磁場が適当でないと逆向きに磁化され易い。(3)の方法は、実操業において用いられている方法であるが、消磁が良好に行われていない原因としてつぎの点が考えられる。

(イ) 消磁機の交流磁界が弱い。

(ロ) 粒子が消磁機の内部で回転する。

(ハ) 粒子が消磁機を通過する速度が適当でない。

(ニ) 消磁機の近くに金属があると交流磁界が弱くなる。

すなわち、(イ)に関しては実操業において使用されている磁選機の磁界は約 1000 G であるが、消磁機の交流磁界は約 500 G である。消磁を行うためには、消磁機の交流磁界の強さが、試料が磁化されたときおかれた磁場の強さより大きくなければならず、消磁機の磁界をさらに大きくする必要がある。(ロ)に関しては消磁機が粒子の磁化を打ち消す方向の磁界を与えるのであるが、粒子が交流磁界にさからわず回転すると消磁の効果はなくなる。すなわち、粒子の回転を押えなければならない。(ハ)に関しては、粒子が消磁機を通過する速度が速すぎると、実際に粒子が連続的に交流磁界より抜きとられたことにはならない。すなわち、もっとゆっくり消磁機を通過させなければならないと思われる。(ニ)については、消磁機を通るパイプが金属製であると、交流磁界がシールドされるため、消磁は良好に行われない。

## 7. 結 言

実操業の実例からも明らかなように、砂鉄粒子

の残留磁化が大きいと磁気凝集を起し、重液の沈降性および磁力による回収性にも影響を与えている。すなわち、マグネタイト粒子は凝集体をつくり、細かい粒子単独では存在しにくくなると考えられる。したがって、磁選において細かい粒子は、粗い粒子と同様に回収されることが観察された。

また一方、磁性イルメナイトの場合は、凝集体は小さく重液の沈降速度は小さく、減磁機を備える必要のない利点があるが、磁選において回収性が低くなる欠点も考えられる。しかし、他の適当な濃密機により回収することも可能であろう。したがって、現在未利用である磁性イルメナイトの重質としての適応性については、さらに検討する余地がある。

消磁に関しては、マグネタイトは完全に消磁を行うことは困難であり、実操業における消磁機を効率よく使用するために、さらに研究する必要がある。

## 引 用 文 献

- 1) 伊集院, 山口, 佐山: 重選用砂鉄重質の磁気凝集に関する考察 北海道鉱山学会誌, 第19巻, 第3号
- 2) 平社: 北海道産砂鉄の性状ならびに化学組成に関する研究 北大工学部研究報告 14号
- 3) 北海道開発庁: 北海道における含チタン砂鉄の性状 34年北海道鉱工業開発試験調査
- 4) 山口, 佐山, : 重選用砂鉄重質の磁気凝集に関する考察(第2報) 北海道鉱山学会誌, 第19巻, 第6号
- 5) 八島: 磁選法における鉱物の磁気測定について浮選, 1963 春季号

---

北海道工業開発試験所報告  
第14号

昭和52年3月30日 印刷  
昭和52年3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区東月寒41-2  
電話 011(851)0151  
印刷人 岸孝  
印刷所 株式会社正文舎印刷所  
札幌市白石区菊水2条1丁目  
電話 011(811)7151-3

---