

鐵鑛石間接還元難易の理由に關する二三の研究

(日本鐵鋼協會 第五回講演大會講演)

大石源治
石部功

ABSTRACT.

THE REDUCING VELOCITIES OF VARIOUS IRON ORES BY CO GAS. By Genji Oishi, Kogakuhakushi, and Isao Ishibe, Kogakusho.

The reducing velocities by CO gas were tested for a kind of limonite ore, 5 kinds of hematite ores, 4 kinds of magnetite ores and a kind of heating furnace cinder. Each ore was equally granulated in about 1m.m. dia. and 1c.c. of the granulated sample was taken in each experiment. 100c.c. of the mixed gas of CO(35%) and N₂(65%) per min. were passed for some hours through the sample which was kept at 800°C. or 1000°C. in an electric resistance furnace. The % of CO₂ in the exhausted gas from the sample was analysed every 10 mins. The amount of CO₂ indicated the amount of the oxygen taken from the iron ore, and thus the reducing velocities of the various ores were calculated.

The reducing velocities of the limonite and hematite ores which contained not much silica, were more rapid than those of the magnetite ores and the heating furnace cinder, the velocity of the last being the slowest.

Also the reducing velocities from Fe₃O₄ to FeO and those from FeO to (Fe. FeO) were compared in each ore and averaged. Averaging the ores which contained over 50% of iron (51 to 70% Fe) it was seen that the reducing velocity (at 1000°C. or 800°C.) from Fe₃O₄ to FeO was about 2.2 times (1.4 to 3.1 times) greater than that from FeO to (Fe. FeO) and the ratio was greater for the siliceous hematite ores compared with the hematite ores which contained not much silica.

Again the degree of the increment of the reducing velocities of the various ores at 1000°C. against that at 800°C. was compared, and it was found that the degree of the increment for the magnetite ores was much greater than that of the hematite ores.

The conditions of easily reducible ore were ascertained from our experiment.

目 次

第1章 緒論

第2章 實驗結果

第1節 實驗の方法

第2節 各種鐵鑛の還元曲線

第3節 各種鐵鑛の還元時間の比較

第4節 還元進行に伴ふ還元速度の遅緩率

第5節 溫度上昇に由る還元速度の増進率

第6節 鐵鑛石の顯微鏡組織

第7節 間接還元難易の理由

第3章 結論

第1章 緒論

熔鑛爐操業に於て酸化鐵を一酸化炭素で還元して炭酸瓦斯を生成する反応を間接還元と云ひ、酸化鐵を炭素で還元する反応又は酸化鐵を一酸化炭素で還元し成生した炭酸瓦斯が炭素で還元せられて一酸化炭素に戻る反応を直接還元と云ふ。間接還元は主として1,000°C以下の溫度で行はれるが直接還元は1,000°C以上でも行はれ爐中の溫度の高くなる程反應速度を増大する。熔鑛爐に於て比較的溫度の低い部分即ち爐胸部に於ては直接還元も多少は行はれるが主として間接還元が行はれて

居る。今此間接還元でどの程度迄鐵鑛が還元されるかと云ふ事は鐵鑛の爐内通過時間其他の爐況に由つて異なるが又鐵鑛の種類に由つて大いに異なる。本研究は鐵鑛間接還元難易の程度及び其難易の基く理由を研究したものである。説明の便宜上「還元點」及び「還元點を進める」と云ふ術語を次ぎの意味にて用ゐる事にした。即ち鐵鑛を其中の酸化鐵中の鐵と酸素とが或一定比に成る迄還元するものとし、此一定比に成る事を或一定還元點に達したと名付け鐵の比率の増大する方向に還元點を移動する事を還元點を進めると稱する事にする。本研究は鐵鑛に一定溫度に於て一定成分の還元瓦斯(窒素と一酸化炭素との混合瓦斯)を毎分一定量通過せしめて該鐵鑛が或一定還元點に達する迄の時間を求め種々の鐵鑛に就いて此時間の相違を比較し其相違の起る理由を研究したものである。

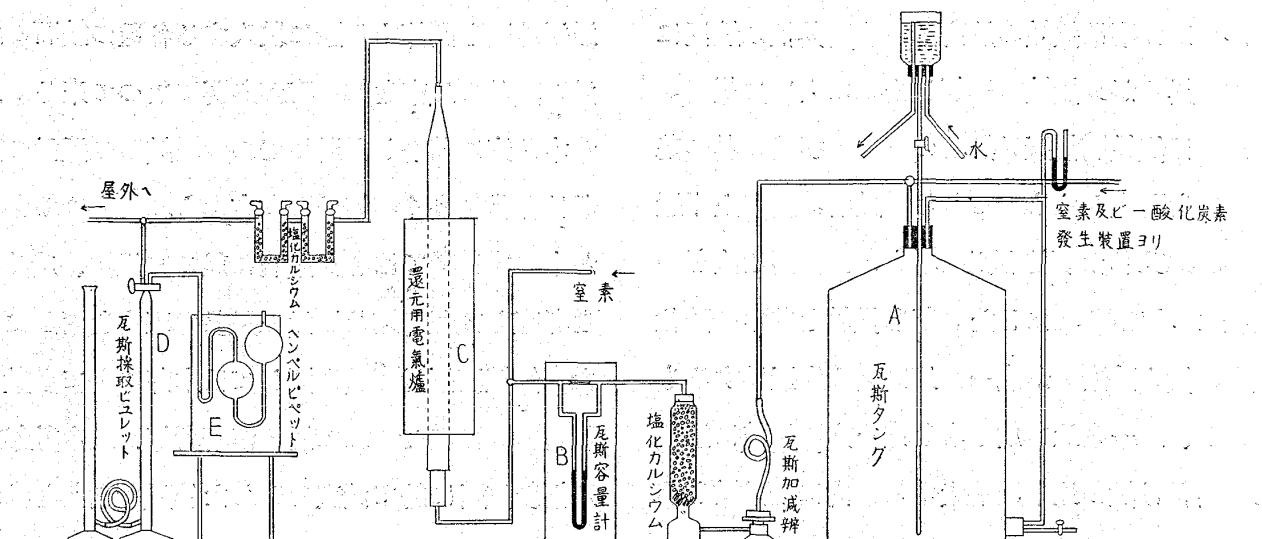
熔鑛爐操業に於ては燃料消費量を少なくする爲に間接還元終了期頃の鐵鑛の還元點を成可進める事は望ましい事であるが製する銑鐵の種類によつては餘りに還元點を進める事が出來ないものもある。例へば銑鐵の珪素を下げたい時は珪素の高い銑鐵を吹く時に比して此還元點を餘り進めずに直接還元に由つて多く還元する様に爐を調節する。即ち裝入物の爐内通過時間を短かくして居る。然し又他方面より觀察するに鐵鑛の爐内通過時間を短かくすると出銑量が増すので從つて出銑量適當の爐の輻射傳導に由る熱の損失を減ずる事になるので、場合に由つては間接還元による還元點を餘り進めない事が却つて燃料消費量を少なくする事もある。熔鑛爐操業に於ては所要の成分の銑鐵を得る事並びに燃料及び出銑量等の經濟上の問題をも考慮して間接還元による適當の還元點を定めね

ばならない。此適度の還元點を定め裝入物の爐内通過時間を調節する際に裝入する各種の鑛石の還元の難易の比率を知る事が必要になつて来る。此が本研究に着手した所以である。鑛石の還元の難易は非常に多くの因子に左右せられるものであるが本研究に於ては各種鑛石に就て其組織、成分等を考查し或程度迄此還元の難易の理由を明かにした。鐵鑛石還元實驗に關しては本邦に於て多數の報告¹⁾が發表せられて居るが著者等は此中數年前八幡製鐵所に於て發表せられた實驗報告²⁾を参考し其實驗装置を改造し種々の鑛石に就て一酸化炭素に由る還元實驗を行つた。尙鐵鑛石間接還元の難易の理由を明かにする爲、鐵鑛石の檢鏡試験を行ひ且或種の試料は酸化焙燒を施し又は珪酸を混合し還元難易の變化を試験した。實驗溫度は 800 °C 及び 1,000 °C を擇んだ。800 °C 以下は一酸化炭素が分解して炭素を生成する恐れがあるので省略した。最後に注意して置く可き點は本實驗は徑約 1 精(14 乃至 20 目篩)の粒碎鐵鑛に就て行つたものであるがら之れを普通熔鑛爐に裝入する徑約 50 乃至 100 精大の鐵鑛に比すれば、後者を 1 精大に碎く迄に起る物理性の變化を無視して居る。例へば徑 1 精以上の氣孔や鍤石等の影響が入つて居ない。従つて本實驗に由て得た各種鐵鑛石還元難易の順序は之れを熔鑛爐に應用すれば多少(大した程度でないかも知れぬが)のくるびを生ずるかも知れない。然し本實驗から出した鐵鑛石還元難易に關する數字や理論には之れを大塊の鐵鑛にも應用し得可きものがあると信ずる。

1) 本文末尾参照

2) 平川、他三氏、八幡製鐵所研究所自發研究第 5 號
(昭和 3 年 5 月)

第1圖 實驗裝置



第2章 實驗結果

第1節 實驗の方法

實驗裝置の大要は第1圖に示す様である。同圖中瓦斯タンクAには豫め一定割合に混合した窒素と一酸化炭素との混合瓦斯を満し置き上方から水を落して一定の壓力を加へ、瓦斯容量計Bによつて毎分一定量の瓦斯を還元爐Cに導入する。爐を通過して出た瓦斯は屋外に導き逸散せしめ、或一定時間毎に排出瓦斯をビュレットDに導き之をヘンペルピペットEによつて分析する。還元に使用した窒素は亞硝酸曹達と鹽化安母尼亞から造り一酸化炭素は磷酸から採つた。之等の瓦斯はビロガロール溶液、赤熱した銅、黃磷及び銅を浸した安母尼亞溶液等にてその中の酸素を除去し硫酸及び鹽化カルシウムで乾燥した。還元瓦斯は一酸化炭素 35%、窒素 65% の混合瓦斯でその混合した割合は熔鑄爐羽口面の瓦斯の成分に略近くしたものである。實驗に使用した爐はニクロム線を卷いた直立した電氣爐で第2圖に示す様に裝置した。實驗試料はグーチ坩堝に入れて還元瓦斯が下から試料の間を通つて上昇する様にした。試料を

グーチ坩堝に入れて爐内に裝入した後爐内を窒素で満し爐を所定の實驗溫度に上げ、¹⁾ 試料の溫度

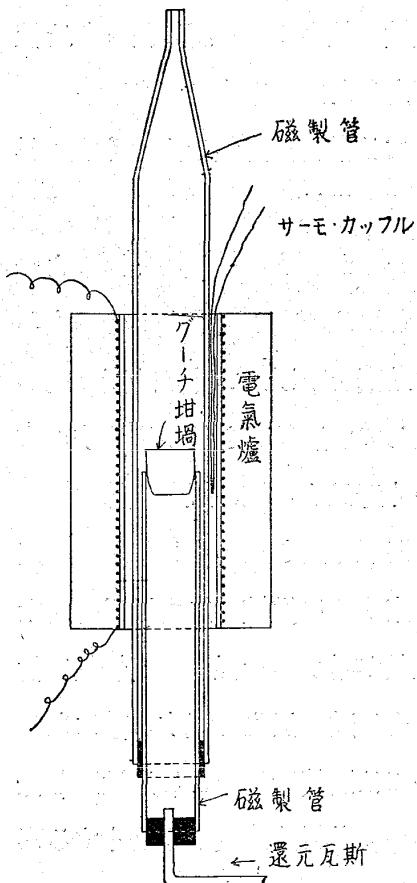
を均一にする爲此溫度に20分間保つた後

還元瓦斯を通じ始め試料通過後の瓦斯を10分毎にビュレットに採取し之をヘンペルピペットで分析し其瓦斯中の炭酸瓦斯を定量した。試料を入れたグーチ坩堝は商標SCPのNo.1で上

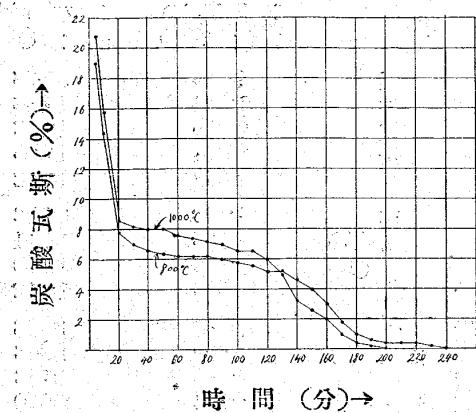
部内徑 18 粪、底部内徑 12 粪、高さ 30 粪、容量

1) 爐の溫度を 800°C 迄上げるに約 40 分、1000°C 迄は約 80 分を要した。

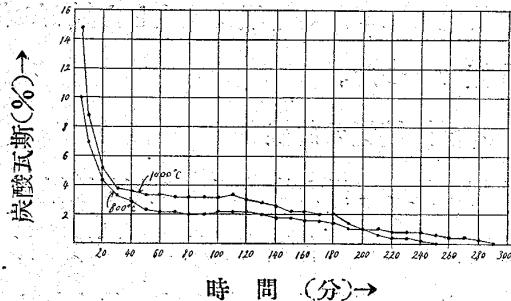
第2圖 還元爐内裝置圖



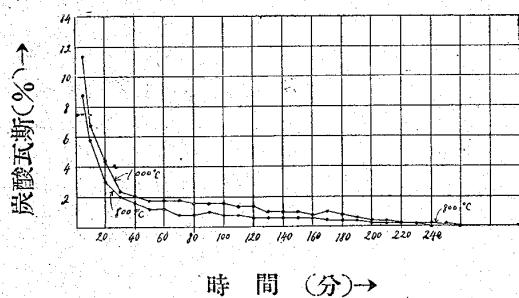
第3圖(C) 仙人赤鐵鑄



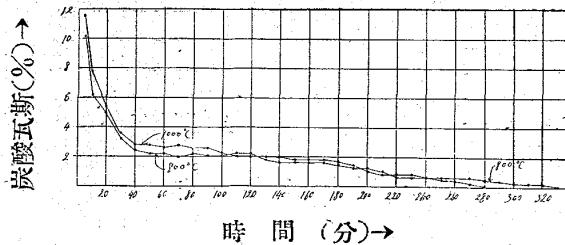
第3圖(D) 桃沖赤鐵鑄



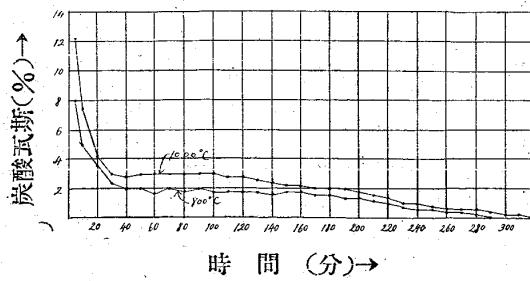
第3圖(E) 鞍山赤鐵鑄



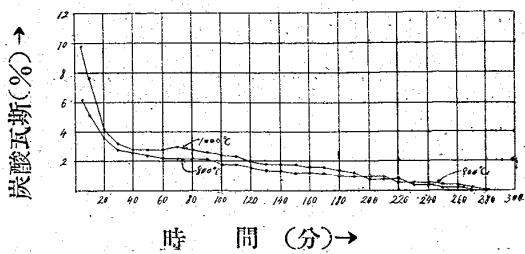
第3圖(F) 安岳赤鐵鑄



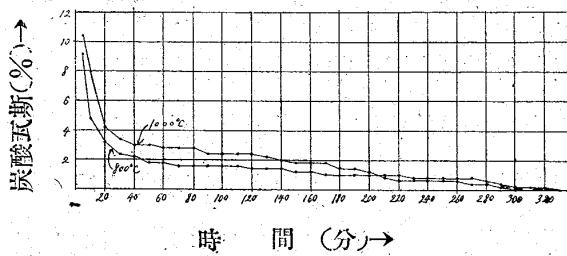
第3圖(G) 新山磁鐵鑄(A)



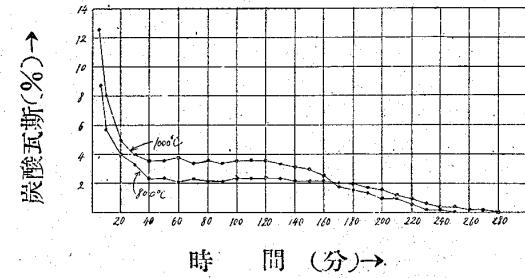
第3圖(H) 新山磁鐵鑄(B)



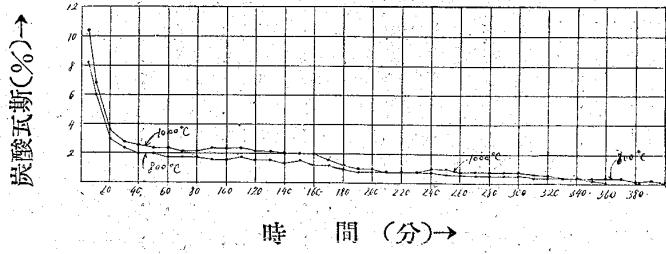
第3圖(I) 鞍山燒結鐵



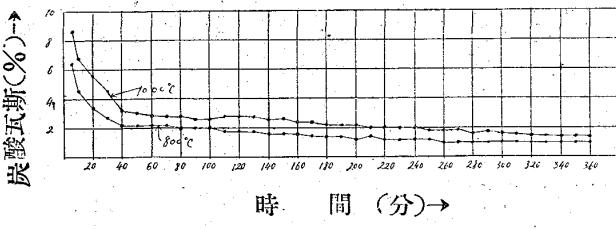
第3圖(J) 佐比內磁鐵鑄



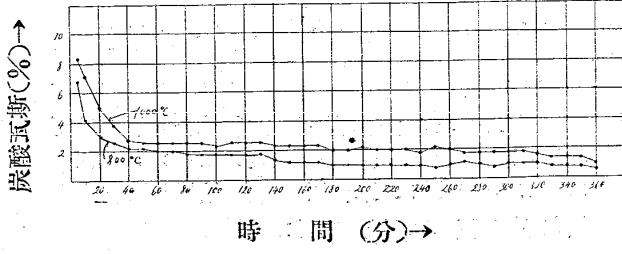
第3圖(K) 金嶺鎮磁鐵鑄

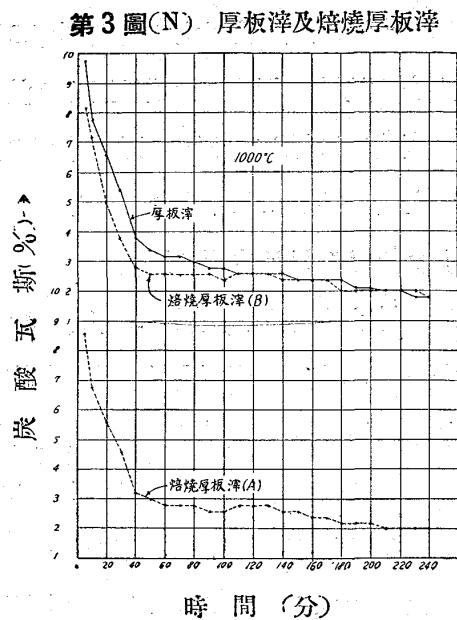


第3圖(L) 焙燒厚板滓(A)



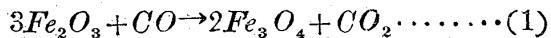
第3圖(M) 厚板滓





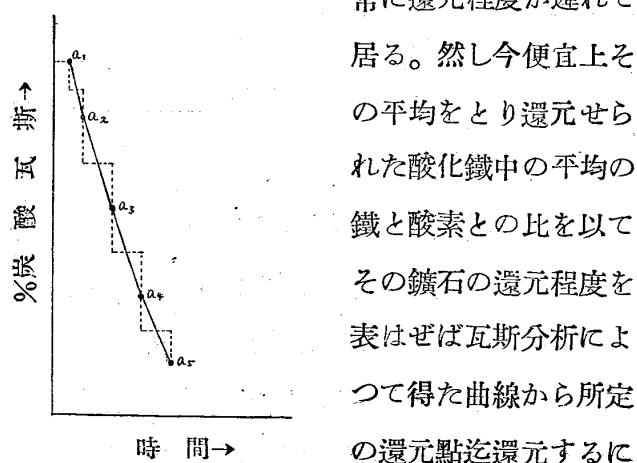
後は 10 分毎に排出瓦斯中の炭酸瓦斯を分析して求めたものである。

還元瓦斯は鐵鑛石中の酸化鐵と作用して



となるから還元瓦斯が鐵鑛石を通過した後の瓦斯中の炭酸瓦斯の量から計算して酸化鐵が還元されてとられた酸素の量を知ることが出来る。瓦斯によつて鐵鑛石を還元してゆくと前記の三反応が同時に起り個々の鑛石粒は其還元進行の途中に於て

第4圖
實驗曲線計算法圖解



は粒の内部は表面より常に還元程度が遅れて居る。然し今便宜上その平均をとり還元せられた酸化鐵中の平均の鐵と酸素との比を以てその鑛石の還元程度を表はせば瓦斯分析によつて得た曲線から所定の還元點迄還元するに

要する時間を算出することが出来る。實驗曲線から炭酸瓦斯の量を算出するには次の如くした。即ち第4圖に於て最初2回の5分毎の測定値を夫々 a_1, a_2 とし、以下10分毎の測定値を a_3, a_4, \dots とし、試料に通ずる瓦斯量を毎分 Q 立方呎とすれば炭酸瓦斯の量は

$$\frac{Q}{100} \times \left\{ 5a_1 + 5\left(\frac{a_1+a_2}{2}\right) + 10\left(\frac{a_2+a_3}{2}\right) + 10\left(\frac{a_3+a_4}{2}\right) + \dots \dots \dots \right\}$$

立方呎

となる。即ち各測定値を連ねる曲線と横軸間の面積が炭酸瓦斯の全量になる。但還元瓦斯を試料に通過し始めた時夫れと同時に排出瓦斯試料を採取することは困難であつたので5分を経て其分析を開始したのであつて炭酸瓦斯量計算には實驗開始後最初の5分間は毎分生成する炭酸瓦斯の%は5分目の測定値 a_1 と常に等しいものと假定した。但實驗當初は爐中は窒素瓦斯を充してあつたので此假定は大して無理でない。¹⁾ 又此の間は僅か5分間の短時間なる爲、其れに由つて起る誤差は大したものでない。尙排出瓦斯中の炭酸瓦斯を加里球に吸收させ實測して其の値が曲線から計算したものと大差ない事を確めた。其結果を第3表に示す。

第3表 瓦斯分析と加里球による炭酸瓦斯定量比較表

時間 (分)	上坡赤鐵鑛 1,000°Cにて實驗			上坡赤鐵鑛 800°Cにて實驗		
	炭酸瓦斯		炭酸瓦斯		炭酸瓦斯	
	瓦斯分析	加里球	瓦斯分析	加里球	瓦斯分析	加里球
30	326	0.6445	0.6450	274	0.5417	0.5422
60	496	0.9805	0.9799	428	0.8461	0.8476
90	654	1.2929	1.2940	592	1.1703	1.1691
120	792	1.5657	1.5632	714	1.4115	1.4100
150	866	1.7120	1.7112	814	1.6092	1.6084
180	882	1.7436	1.7419	838	1.6566	1.6530

1) 理論的には排出瓦斯中の炭酸瓦斯の%は初め高いわけであるが實驗開始前には窒素が爐内に充してあるので最初は還元瓦斯中の一酸化炭素の%は幾分すみられるものと考へられる。

す。實驗によつて得た曲線を見ると鐵鑛により可成り相違があるが大觀すれば最初炭酸瓦斯の%は急激に下降するが實驗開始後 20 分頃より略水平(多少下り勾配)に近づき此狀態を 1 乃至 3 時間位保ち其後稍急激に減少して遂に零に近づいて居る。比較的還元し易い鑛石例へば殷栗褐鐵鑛、上坡、仙人、桃沖の各赤鐵鑛等は比較的還元し難い鑛石例へば安岳赤鐵鑛及び各種の磁鐵鑛に比し最初の炭酸瓦斯の%が高く尙前記水平部の%も高くなつて居る。

次に本實驗の正確度を検する爲試みに上坡赤鐵鑛及び佐比内磁鐵鑛に就き各同一の還元實驗を二度行ひ各實驗曲線から或一定の還元點迄の還元時間を算出して比較した。其結果は次表の如くなる。

		還元時間(分)	原鑛→Fe·FeO	原鑛→Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ →FeO	FeO→Fe·FeO
上赤 鐵	1000°C	I	78	5	19	54
		II	78	5	20	53
坡鑛	800°C	I	95	6	29	60
		II	92	6	27	59
佐磁 比鐵	1000°C	I	136	<1	36	100
		II	140	<1	36	104
内鑛	800°C	I	280	<1	63	217
		II	280	<1	60	220

(注意) 各種鐵鑛還元時間の比較には I の値を記載す。

同表で見る如く各二度の實驗により算出した還元時間は殆ど一致して居るが只上坡 800°C 及び佐比内 1,000°C の實驗に於ては原鑛から Fe·FeO (後述)迄還元するに要する時間に約 3% の差異がある。即ち此場合最大±3% の誤差を認めねばならぬ。故に後節に於て比較する各種鐵鑛の還元時間の長短の順序には此等誤差の範圍に於て多少の前後を來す事があるかも知れないが二三の鑛石を除いては本實驗の結果に示す様な順序になるであらう。

以上同一鑛石に就いて行つた二回の實驗の還元

時間の差異は室温、氣壓及び水の蒸氣壓等の變化によつて生ずる試料を通過する還元瓦斯量の差異、一回の實驗中に行ふ數十回の瓦斯分析の測定誤差及び個人的誤差等に基くものである。

第3節 各種鐵鑛の還元時間の比較

前掲實驗曲線から各種鐵鑛が Fe₃O₄、FeO、Fe·FeO (便宜上 FeO が其 50% だけ Fe 迄還元された状態を Fe·FeO で表はす) 等の各還元點迄還元するに要する時間を算出すれば第 4 表の如くなる。同表は 1,000°C に於て原鑛より Fe·FeO 迄還元するに要する時間の短かいものより順序に記載した。之を圖示すれば第 5 圖の如くなる。此圖で見る如く褐鐵鑛は前記の時間が最も短く次に赤鐵鑛、磁鐵鑛、最後に厚板滓の順序となる。概

して原鑛の酸化度の比較的大なるもの程還元時間が短かくなつてゐる。尤も此圖は各鑛石に就き其 1 立方糸を還元した時間の比較であるがその中に含まれて居る鐵量は各鑛石について皆異

つて居る。鐵鑛の酸化度は鑛石中の Fe₂O₃ 分子と FeO 分子との和を 1 とし之れに對する Fe₂O₃ 分子の百分率を以て表した。即ち次式に由つて計算した。

$$\text{原鑛中の } \frac{\text{原鑛中の } Fe_2O_3\%}{Fe_2O_3 \text{ の分子量}} \times 100 \\ \text{酸化度} = \frac{\text{原鑛中の } Fe_2O_3\%}{Fe_2O_3 \text{ の分子量}} + \frac{\text{原鑛中の } FeO\%}{FeO \text{ の分子量}}$$

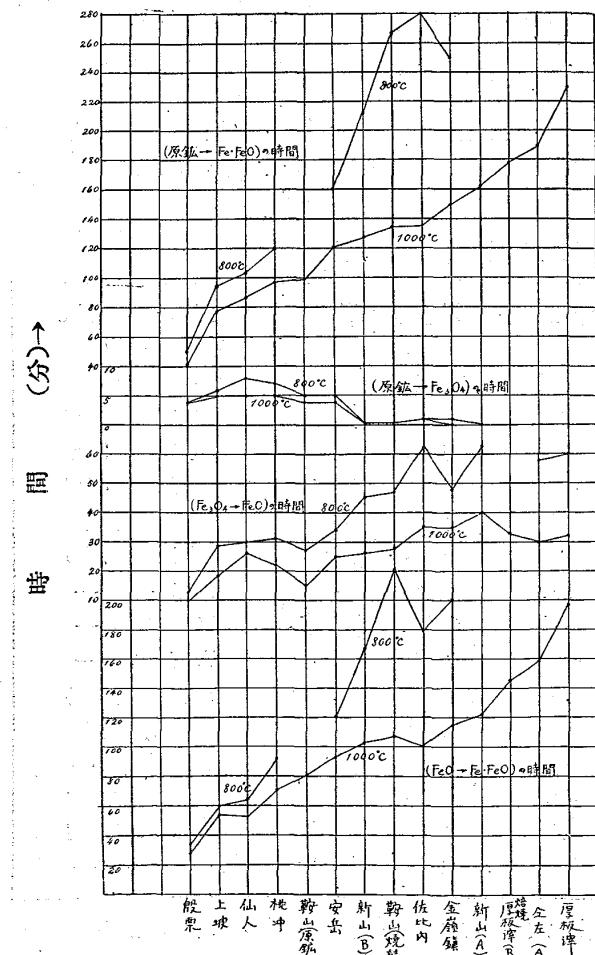
例へば原鑛の酸化度 50% と云へば Fe₂O₃ の分子數と FeO の分子數とが等しい場合で磁鐵鑛 (Fe₃O₄) の謂である。又各鑛石共皆一定の還元點迄に還元するのであるから該還元點迄に還元除去せられる酸素量は各鑛石に就いて差異がある。第

第4表 各種鐵鑛石 1 立方厘を還元する時間(分)

		原礦→ $Fe\cdot FeO$	原礦→ Fe_3O_4	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	$FeO \rightarrow Fe\cdot FeO$
		1,000°C 800°C	1,000°C 800°C	1,000°C 800°C	1,000°C 800°C
殷	栗	42	51	4	10
上	坡	78	95	5	13
仙	人	84	103	5	28
桃	冲	98	120	5	34
鞍	山	100	—	4	54
安	岳	122	160	4	60
新	山(B)	128	212	<1	53
鞍	山(燒結)	135	268	<1	65
佐	比 内	136	280	<1	71
金	嶺 鎮	150	250	<1	82
新	山(A)	162	—	<1	81
	焙燒厚板滓(B)	178	—	—	—
	同 (A)	189	—	—	—
	厚 板 淚	230	—	(32) (60)	198
				(33) (58)	—

備考 厚板滓及び焙燒厚板滓は Fe_3O_4 よりも低い酸化鐵であつたから $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の時間を括弧内に入れて置いた。

第5圖 各種鐵鑛石 1 立方厘を還元する時間比較圖



5表は原礦の酸化度及原礦が還元點 $Fe\cdot FeO$ に還元する迄に除去せらるべき酸素量を示した。同表に由れば使用した鐵鑛石の酸化度は褐鐵鑛及赤鐵鑛は何れも 80 % 以上で磁鐵鑛は 50 乃至 54%、厚板滓は約 25%、焙燒厚板滓は A 種 29%、B 種

第5表 原礦の酸化度及還元點

$Fe\cdot FeO$ 遠に還元除去された酸素量

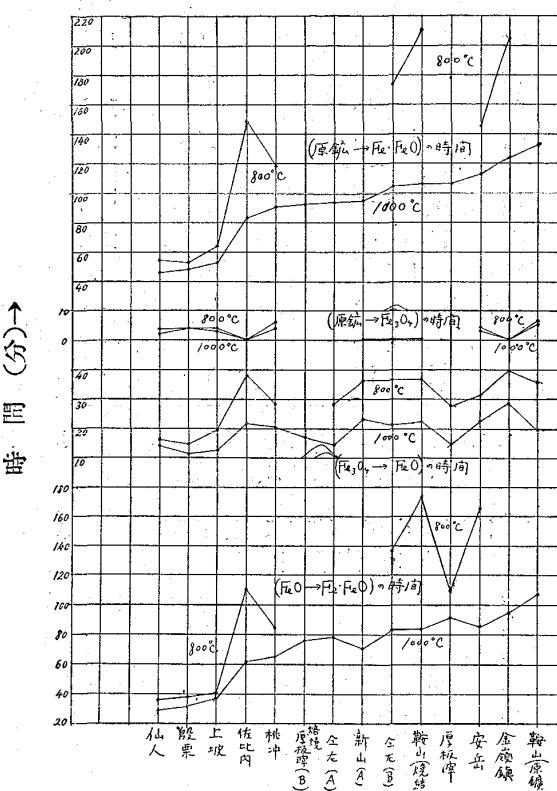
原礦の酸化度 原礦中 Fe_2O_3 %	$\frac{\text{分子量}}{\text{原礦中 } Fe_2O_3 \% + \text{原礦中 } FeO \%} \times 100$		還元點 $Fe\cdot FeO$ 遠に還元除去された酸素重量(瓦) (試料 1 立方厘に付)
	分子量	分子量	
栗	98.8	—	0.249
桃	87.8	—	0.304
冲	96.9	—	0.419
上	81.2	—	0.298
安	93.5	—	0.516
仙	91.7	—	0.211
鞍	50.6	—	0.410
山(A)	50.1	—	0.291
新	51.9	—	0.391
新	54.1	—	0.295
佐	50.6	—	0.304
比	25.2	—	0.430
内	29.0	—	0.419
金	41.3	—	0.437
嶺	—	—	—
鎮	—	—	—
鞍山(燒結)	—	—	—
厚板滓	—	—	—
厚板滓(B)	—	—	—
同 (A)	—	—	—
同 (B)	—	—	—

約41%である。又還元點 $Fe \cdot FeO$ 迄に還元除去せられる酸素量は鐵鑛石 1 立方厘米に就き最大 0.516 瓦(仙人)、最小 0.211 瓦(鞍山原鑛)で比較的還元され易い鑛石(仙人、上坡)は除去される酸素量が多いにも拘らず還元時間は短かい。

次に此等各鐵鑛の還元時間を原鑛 1 立方厘米中に含まる、鐵 1 瓦に就いて 1,000°C に於ける還元時間の短かい順序に示せば第 6 表及び第 6 圖の様である。之に由れば還元時間の長短の順序は第 4 表に示す鑛石 1 立方厘米還元の場合とは必ずしも一致しない。即ち鑛石一定容積還元時間の比較的長い佐比内磁鐵鑛、2 種の焙燒厚板滓及び新山磁鐵鑛(A)等はそれよりも該時間の短かかつた他の二三の鑛石に比し鐵一定重量還元時間に於ては却つて遙かに短かくなつて居る。又第 5 圖及第 6 圖は各 1,000°C に於ける還元時間の短かい順序に配列したものであるが、800°C に於ける順序を見るに必ずしも 1,000°C に於ける順序と一致しない。即ち

第 5 圖に於て金嶺鎮磁鐵鑛の 800°C に於ける還元時間は 1,000°C に於て夫れより還元の早かつた鞍山燒結磁選精鑛及佐比内磁鐵鑛より早くなつて居

第 6 圖 各種鐵鑛石 1 立方厘米中の鐵 1 瓦を還元する時間比較圖



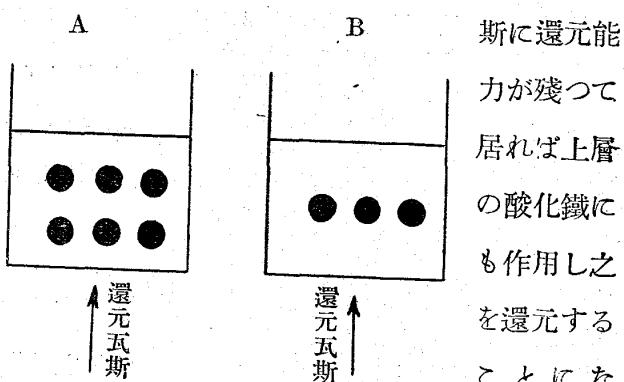
第 6 表 鐵鑛石 1 立方厘米中の鐵 1 瓦を還元する時間

	$Fe \rightarrow Fe \cdot FeO$		$Fe \rightarrow Fe_3O_4$		$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$		$FeO \rightarrow Fe \cdot FeO$	
	1,000°C	800°C	1,000°C	800°C	1,000°C	800°C	1,000°C	800°C
仙人	46.1	56.6	2.7	4.4	14.3	16.5	29.1	35.7
殷栗	48.2	53.9	4.6	4.6	11.5	14.9	32.1	39.0
上坡	53.0	64.5	3.4	4.1	12.9	19.7	36.7	40.7
佐比内	83.7	173.5	<1	<1	21.7	39.0	62.0	134.5
桃沖	90.3	110.4	4.6	6.4	20.3	28.5	65.4	75.5
焙燒厚板滓(B)	92.7	—	—	—	(17.2)	—	75.6	—
同(A)	94.0	—	—	—	(14.9)	(28.9)	79.1	—
新山(A)	94.7	—	<1	<1	23.3	36.8	71.4	—
同(B)	105.0	173.9	<1	<1	21.3	36.9	83.7	137.0
鞍山(燒結)	106.5	211.4	<1	<1	22.1	37.1	84.4	174.3
厚板滓	106.9	—	—	—	(14.9)	(27.9)	92.0	—
安岳	111.4	146.0	3.7	4.6	22.8	31.0	84.9	110.4
金嶺鎮	124.2	206.1	<1	<1	29.0	39.7	95.2	166.4
鞍山	132.8	—	5.3	6.6	19.9	35.9	107.6	—

備考 厚板滓及焙燒厚板滓は Fe_3O_4 より低い酸化鐵であつたから $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の時間を括弧内に入れて置いた。

る。第6圖に於ても佐比内磁鐵鑛の800°Cの時間は1,000°Cに於て夫れより還元の遅かつた桃沖赤鐵鑛よりも遙かに遅くなつて居る。即ち佐比内磁鐵鑛の如く800°Cに於ける還元は比較的遅きも1,000°Cになれば急に早くなるものもある。

前掲各種鐵鑛石還元時間比較表に於て鐵鑛一定容積還元時間長短の順序(第4表)と鐵一定重量還元時間長短の順序(第6表)とが一致しないのは鐵鑛の含鐵量の相違に由るものである。一定容積の鐵鑛を還元する場合に鐵の含有量以外の諸性質が略相等しい鑛石に於ては其中に含まれて居る鐵量が多い程還元時間は長くなる。例へば2種の新山磁鐵鑛を比較するに全鐵量の多いA種の方が全鐵量の少ないB種に比して一定容積還元時間は長い。然しその中に含まれて居る鐵の単位重量に就いて見るとA種の方が短かくなつて居る。即ち次に示す様である。



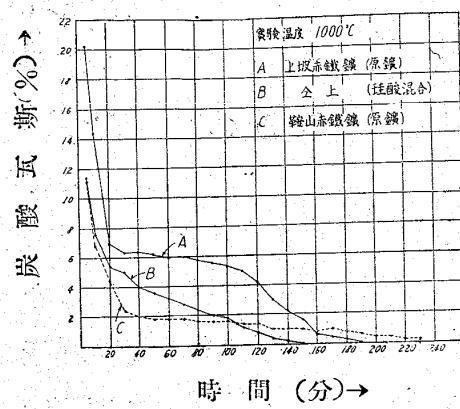
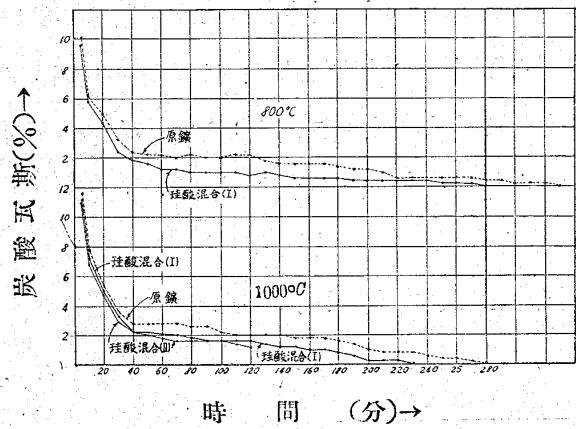
斯に還元能力が残つて居れば上層の酸化鐵にも作用し之を還元することになる。但此際上層の酸化鐵は下層のものに比して還元程度は當然小となる。次にB鑛石に於ては還元瓦斯が酸化鐵粒を通過した後Aの場合よりも還元能力の強い瓦斯が排出されることになる。故に同時間だけ瓦斯を通した場合にはA鑛石はB鑛石に比し還元點の進み方は足りないが酸化鐵から脱取せられる酸素の全重量はA鑛石の方が多くなるのが普通である。然し此には例外も考へ得る即ち富鐵とても酸化鐵が不均一に分布することに由つて之れを通る還元瓦斯が其酸化鐵に均一に接觸せない時は貧鐵にて瓦斯が酸化鐵に均一に接觸する場合に比し却つて單位時間の脱酸量が少い事もあり得る。今上坡赤鐵鑛及び安岳赤鐵鑛に夫々或量の珪藻粒

鐵鑛1立方厘の還元時間(分)								
	原鐵→Fe·FeO		原鐵→Fe ₃ O ₄		Fe ₃ O ₄ →FeO		FeO→Fe·FeO	
1立方厘中の鐵量	1,000°C	800	1,000	800	1,000	800	1,000	800
新山磁鐵鑛(A)	1.711%	162	—	<1	<1	40	63	122
同(B)	1.219%	128	212	<1	<1	26	45	102
鐵鑛1立方厘中の鐵1瓦の還元時間								
	1,000°C	800	1,000	800	1,000	800	1,000	800
新山磁鐵鑛(A)	94.7	—	<1	<1	23.3	36.8	71.4	—
同(B)	105.0	173.9	<1	<1	21.3	36.9	83.7	137.0

此理由を次圖に於いて説明するに今A B 2種の鑛石あり、その組織及び物理的性質等が相等しく只含鐵量のみに差ありとする。而して圖中の黒點を鑛石中に含まれる酸化鐵粒とし今 A B 共に同容積を還元するに當り還元瓦斯が下から通過するとA鑛石に於ては初め瓦斯は下層の酸化鐵粒に作用して之を還元し上層に到る。此時も尙瓦

(鑛石試料と同じ大きさ即ち14乃至20目篩)を混じ含鐵量を鞍山赤鐵鑛と等しくし各その1立方厘を探り之れを原鐵と同方法で還元しその還元時間を各原鐵と比較した結果次表の如くなつた。但安岳赤鐵鑛は原鐵と鞍山赤鐵鑛との中間の品位迄珪酸粒を混じたものに就いても比較して見た。之れ等の實驗曲線は第7圖及び第8圖に示す様である。

第7圖 上坡赤鐵鑄(原鑄)、同珪酸混合鑄及鞍山赤鐵鑄の比較

第8圖 安岳赤鐵鑄
(原鑄と珪酸混合鑄との比較)

次ぎに前掲(第4表)の等容積の鐵鑄を $Fe \cdot FeO$ 迄還元するに要した時間から 1 分間に成生する $Fe \cdot FeO$ 中の鐵の重量を計算し之れを各種礦石に就いて比較して見よう。今各礦石 1 立方呎を $Fe \cdot FeO$ 迄に還元するに要する時間を t 分(第4表参照)とし、同容積中の鐵の含有量を w (第2表参照)とすれば鐵鑄石は毎分 $1/t$ 立方呎を $Fe \cdot FeO$ に還元し得る事になり t の小さい程此容積は大となる。此値の大なる鐵鑄石程之れを熔鑄爐に用ゐて其爐内通過時間を早め得るであらう。而して該礦石が每分成生する $Fe \cdot FeO$ 中の鐵量は w/t である。 $Fe \cdot FeO$ から Fe に成る迄の時間の研究が無いから w/t の値の大小を以て各種鐵鑄の熔鑄爐出銑量に及ぼす影響を類推する事は早計であるが假りに $Fe \cdot FeO$ から Fe に成る迄の時間が礦石により大差ないものとすれば熔鑄爐に於て用ゐる鐵鑄の此 w/t の値の大なるもの程出銑量を増加するものと想像し得られる。今此値を各種礦石に就て計算し $1,000^{\circ}C$ に於て其値の大なるものから順序に配列すれば第7表の様になる。同表中 $1,000^{\circ}C$ と $800^{\circ}C$ では此 w/t の値は多少異なるが假りに $1,000^{\circ}C$ の場合を採れば仙人が此値が最大で、殷栗、上坡がそれに次ぎ、稍段違ひで佐比内、桃沖、新山(A)等之れに次ぎ、金嶺鎮、鞍山(原鑄)が最も少ない。仙人に比し上坡は其約 9/10、佐比内は約

鐵鑄 1 立方呂の還元時間(分) ($1,000^{\circ}C$)

1 立方呂 中の鐵量	原鑄 $\rightarrow Fe \cdot FeO$	原鑄 $\rightarrow Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	$FeO \rightarrow Fe \cdot FeO$
上 坡 原 鑄	1.473 倍	78	5	19
赤鐵鑄(珪酸混合)	0.753"	54	4	18
鞍 山 赤 鐵 鑄	0.753"	100	4	15

鐵鑄 1 立方呂 中の鐵 1 倍の還元時間(分)

上 坡 原 鑄	53.0	3.4	12.9	36.7
赤鐵鑄(珪酸混合)	71.7	5.3	24.4	43.4
鞍 山 赤 鐵 鑄	132.8	5.3	19.9	107.6

鐵鑄 1 立方呂 の還元時間(分)

1 立方呂 の還元 (瓦)	原鑄 $\rightarrow Fe \cdot FeO$	原鑄 $\rightarrow Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	$FeO \rightarrow Fe \cdot FeO$
安岳赤鐵鑄 原鑄	1.095	122	160	4
同 硅酸混合(I)	0.824	93	137	3
同 同 (II)	0.753	88	—	3

鐵鑄 1 立方呂 中の鐵 1 瓦の還元時間(分)

	1,000°C	800	1,000	800	1,000	800	1,000
安岳赤鐵鑄 原鑄	111.4	146.0	3.7	4.6	22.8	31.0	84.9
同 硅酸混合(I)	112.8	161.2	3.6	4.9	19.4	28.0	89.8
同 同 (II)	116.9	—	4.0	—	19.9	—	93.0

第9表 溫度上昇に由る還元速度増進率

	還元速度 ($\frac{T_{800} - T_{1,000}}{T_{1,000}} \times 100$)	原鐵の酸化度 (%)
	原鐵 $\rightarrow Fe \cdot FeO$	$FeO \rightarrow Fe \cdot FeO$
殷上栗	21%	21%
坡	22	11
沖	22	22
仙人	23	30
安岳	31	30
平均	24	23
新山(B)	66	64
金嶺鎮	67	75
鞍山(燒結)	99	106
佐比内	106	117
平均	84	81
		52

1,000°C の還元速度を比較したものである。表中 T_{800} 及び $T_{1,000}$ は夫々 800°C 及び 1,000°C に於ける還元時間を示す。同表に於て見る如く溫度を 800°C から 1,000°C に上昇することによる還元速度の増進率は Fe_2O_3 系鐵鑛即ち褐鐵鑛及赤鐵鑛は Fe_3O_4 系鐵鑛即ち磁鐵鑛に比して著しく小さい。即ち Fe_2O_3 系鐵鑛（酸化度平均約 92%）は此増進率約 20% なるに對し、 Fe_3O_4 系（酸化度平均約 52%）のものは此増進率約 80% である。斯くの如く磁鐵鑛が赤鐵鑛より溫度上昇に由る還元速度増進率が大きいのは低溫度の還元が前者は後者より遅れる事及び前者は後者より還元し難いので還元の途中で酸化鐵粒の表面と中心との酸素の濃度の差が甚だしくなる事に起因する。即ち溫度が上昇すると還元瓦斯の反應速度の増大及び鐵鑛内の酸素の擴散速度が共に大となるので溫度上昇に由る還元速度の增加率が磁鐵鑛は赤鐵鑛より大きくなるのである。斯く 800°C に於て磁鐵鑛の還元速度は赤鐵鑛に比し著しく遅く 1,000°C に於ける還元速度増進率が磁鐵鑛に於て著しい點から見て熔鑛爐操業に於て磁鐵鑛は赤鐵鑛に比し爐床溫度を高くするか若しくは裝入物爐内通過時間を長くせねばならない。通常同品位の鐵鑛ならば磁鐵鑛

の操業は赤鐵鑛の操業に比し燃料消費量多く且出銑量も少ない。

第6節 各種鐵鑛石の顯微鏡組織

實驗に使用した各鐵鑛の顯微鏡組織は大略次の様である（寫眞 No. 1—12 參照）。

上坡赤鐵鑛 顯微鏡的の空洞ある赤鐵鑛から成つてゐるがその空洞は自然的のものか研磨の際に生ぜしものか判別し難い。多角形の鍾石を所々に認める。

仙人赤鐵鑛 輝鐵鑛から成り結晶粒の境界線附近に大なる空洞あれど結晶内には空洞なく研磨面は鏡の様である。

桃沖赤鐵鑛 赤鐵鑛が針狀組織をなし針狀結晶間に鍾石及び空洞が存在する。

殷栗褐鐵鑛 非常に多くの空洞ある褐鐵鑛から成り部分により其多角形の結晶が明瞭に現はれてゐる。所々に鍾石を認める。

安岳赤鐵鑛 赤鐵鑛中に鍾石が緻密に混合して居る。

鞍山赤鐵鑛 鍾石中に赤鐵鑛粒が介在して居る。

新山磁鐵鑛 A、B 兩種共磁鐵鑛の細かい結晶から成り多くの空洞あれど自然的のものか研磨の爲生ぜしものか判別し難い。鍾石は所々に認められる。顯微鏡組織のみにては A、B 兩者を區別し難い。

佐比内磁鐵鑛 新山と略似た組織である。

金嶺鎮磁鐵鑛 新山同様磁鐵鑛の細かい結晶から成り所々に白鐵鑛 (FeS_2) の結晶がある。

鞍山燒結磁選精鑛 磁鐵鑛粒と鍾石とが交錯して存在する。空洞が非常に多い。

厚板滓 酸化鐵の多角形の結晶から成り、部

分により結晶粒境界線に沿ふて珪酸鐵が存在する。

焙燒厚板滓 焙燒の爲結晶境界に空隙を生じ



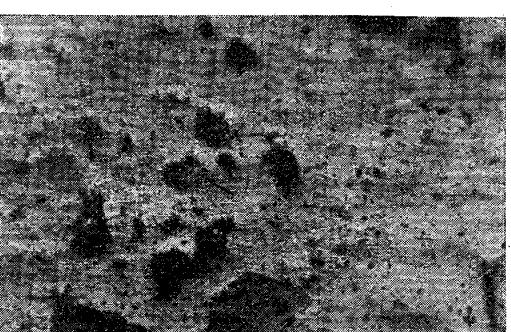
寫真 No. 1 上坡赤鐵礦 $\times 100$
灰白色—赤鐵礦 灰黑色—鏹石 黑色—空洞



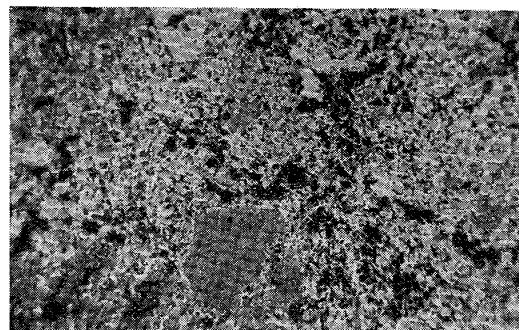
寫真 No. 2 仙人赤鐵礦 $\times 160$
灰白色—輝鐵礦 黑色—空洞



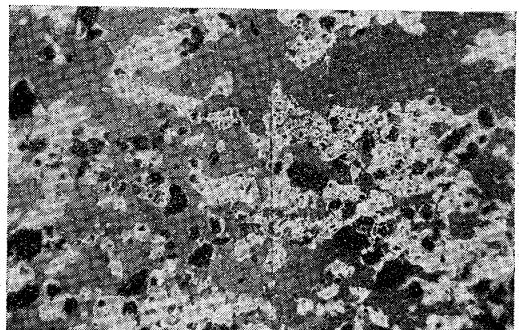
寫真 No. 3 桃沖赤鐵礦 $\times 50$
白色—赤鐵礦 灰黑色—鏹石 黑色—空洞



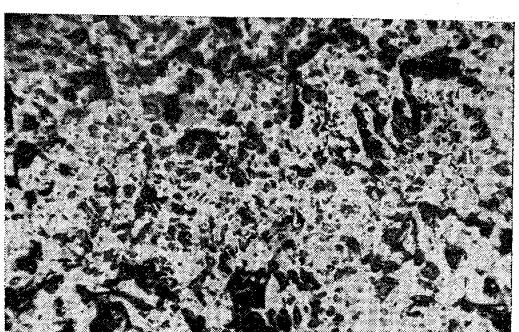
寫真 No. 4 殷栗赤鐵礦 $\times 50$
灰白色—褐鐵礦 灰黑色—鏹石 黑色—空洞



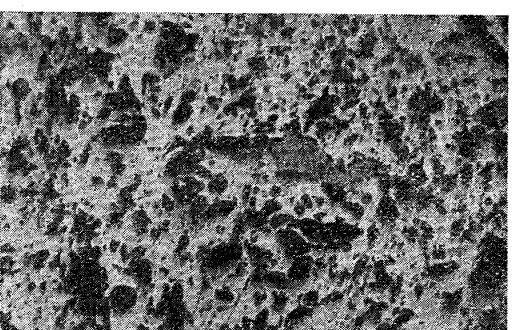
寫真 No. 5 安岳赤鐵礦 $\times 50$
白色—赤鐵礦 灰黑色—鏹石 黑色—空洞



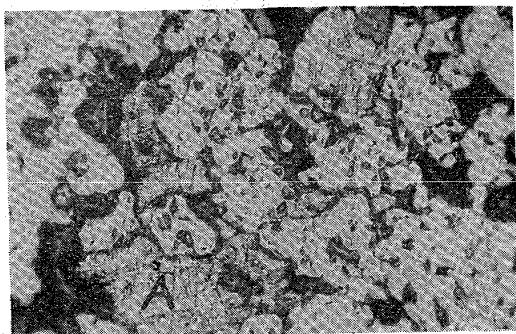
寫真 No. 6 鞍山赤鐵礦(大孤山) $\times 50$
白色—赤鐵礦 灰黑色—鏹石 黑色—空洞



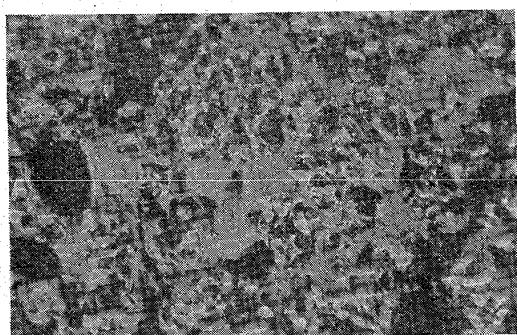
寫真 No. 7 新山磁鐵礦 A) $\times 50$
白色—磁鐵礦 灰色—鏹石 黑色—空洞



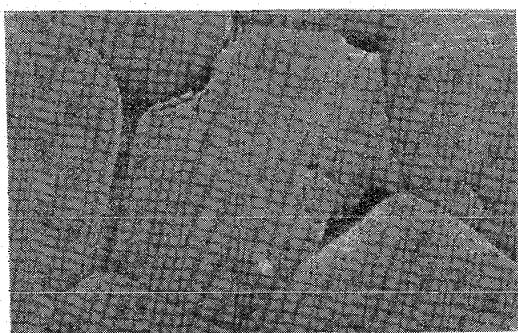
寫真 No. 8 佐比內磁鐵礦 $\times 100$
白色—磁鐵礦 灰色—鏹石 黑色—空洞



寫真 No. 9 金嶺燒磁鐵礦 $\times 50$
白色—磁鐵礦 灰色—鏈石
黑色—空洞 A部—白鐵礦



寫真 No. 10 鞍山燒結磁選精鐵 $\times 100$
白色—磁鐵礦 灰色—鏈石 黑色—空洞



寫真 No. 11 厚板滓 $\times 100$
灰白色—酸化鐵 灰黑色—硅酸鐵(結晶境界)
黑色—空洞



寫真 No. 12 烟燒厚板滓(B) $\times 50$
白色—酸化鐵 黑色—空洞
(燒燒の爲結晶境界に生ぜしもの)

結晶粒に亀裂が入つてゐるものもある。

第7節 間接還元難易の理由

第4表、第6表及び第8表並に各種鐵礦石の顯微鏡組織から鐵礦石還元の難易の基く理由を推論するに、還元を容易にする條件としては

I 還元瓦斯との接觸面の大なる事

(1) 原礦の多孔質なる事 鑛石内に空洞があつたり鑛石内の酸化鐵粒間に間隙が多かつたりして鑛石が多孔質なれば(例へば殷栗)還元瓦斯がよく滲透するから緻密な鑛石に比すれば還元し易い。

(2) 酸化鐵の酸化度大なる事 酸化度が大であると還元除去される酸素が多い爲に還元進行に伴ひ酸化鐵の氣孔性を著しく増すので還元瓦斯がよく滲透する。前例に示す如く赤鐵礦は概して磁鐵礦より還元し易く又酸化度の低い厚板滓を酸化焙燒すれば還元し易くなる(但厚板滓は之れを焙燒すれば寫真 No. 12 に示す如く多少の亀裂を生ずる。即ち酸化鐵の結晶粒界面に間隙を生ずるので之れも焙燒後還元し易くなる一因であらう)。

(3) 結晶水の多い事 結晶水の多い程結晶水脱出後に酸化鐵の氣孔率が大となるから還元は速い。例へば殷栗褐鐵礦が他の多くの赤鐵礦より還元の速い一因は此爲であらう。然し實際の操業に於ては結晶水の分解に熱を吸收するから還元は容易でも燃料經濟の點からは不利であるかも知れない。

(4) 等容積の鐵礦で比較すれば鐵の品位が低い事(単位重量の鐵で比較すれば此反対)。鐵の品位が低ければ還元し易い。例へば新山貧礦は同富礦より等容積の鑛石還元時間が短かい。但此際貧礦に比して熔鑛爐に於て爐内通過時間を早め得ると云ふ事にはなるが熔鑛爐の出銑量を増す事には

ならない。多くの場合富鑛の方が出銑量を増す。即ち含鐵量以外に於て品質の略等しい鐵鑛に就て比較するに富鑛は貧鑛よりも單位重量の鐵の還元は早く行はれる。

(5) 低溫度で成可燒結せぬ事 間接還元の盛んに行はれる 8,00 乃至 1,000°C に於て燒結すれば瓦斯の滲透が悪くなるから還元し難くなる。例へば鞍山(原鑛)又は安岳赤鐵鑛の如きは他の赤鐵鑛に比して還元時間の長いのは珪酸含有量の多い事(後述)と相俟つて此傾向があるかも知れない。

(6) 其他此研究だけでは論證出來ないが次の諸條件が鑛石の熔鑛爐内還元速度を早める原因となると思はれる。

(イ) 酸化鐵粒又は結晶粒の小なる事及び其鑛石内に於ける分布の均一なる事 酸化鐵粒又は其結晶が小なれば還元瓦斯との接觸表面が大になるから還元し易くなる。又酸化鐵の分布が均一なれば還元瓦斯が均一に之れに接觸するから還元が早くなる。

(ロ) 還元中過度に粉末にならぬ事 鑛石が適當の大きさに割れる事は瓦斯との接觸面を大にして還元を速めるが過度に粉末になると瓦斯の通路を不均一にし且煙塵の量を増す。

以上は還元瓦斯との接觸面を大ならしむる條件を分類して示したが實際に於て鐵鑛還元の難易の原因は之等諸條件の輻輳した影響に基く。例へば天然鐵鑛中褐鐵鑛や或種の赤鐵鑛の様に二次的に他の鐵鑛又は含鐵鑛の風化から出來、或は含鐵溶液から造られたものゝ場合には該鐵鑛中に酸化鐵粒が微細に分布し又は同粒間に空所を多く成生する等の事がある。故に此種の褐鐵鑛や赤鐵鑛が緻密な磁鐵鑛より還元し易い理由は前記(1)(2)及び

(6)の(イ)が重なつた影響である。

II 硅酸の含有量の成可少ない事

原鑛中に含まれる硅酸の形にもよるが一般に硅酸の多い鑛石は還元し難い。即原鑛が $xFeO \cdot ySiO_2$ の結合状態にある場合には勿論還元は悪いが原鑛の酸化鐵が鍾石の硅酸と單に緻密に混合して居る場合でも之を高熱で還元するに當り高級酸化鐵が FeO に還元される際後者と硅酸とが作用して硅酸鐵を作る傾向があつて硅酸の含有量の多い程この傾向が大きい様である。但鑛石中に同量の硅酸を含むとしても鍾石の硅酸と酸化鐵との接觸面が少ない鑛石は前記の危険が少ない。例へば硅酸と酸化鐵との間に間隙の多い時又は硅酸粒の粗大なる場合には硅酸による還元速度の遲緩の影響が少ない。第8表に於て鞍山(原鑛)、安岳及び桃沖の各赤鐵鑛は他の赤鐵鑛に比して其還元速度が $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 期に於ては大差ないが $FeO \rightarrow Fe \cdot FeO$ 期に於て非常に遅くなつて居るのは硅酸の含有量の大なる事が主な原因であると考へられる。特に鞍山は之れが著しい。又桃沖と安岳とは兩者共分析上の硅酸の%略等しく且一立方厘米中の鐵分も略等しく(第2表)只酸化鐵の酸化度に於て少しづかたり前者の方が大きいに過ぎないが(酸化度桃沖 88%對安岳 81%) 第4表に由れば原鑛から FeO 迄の還元時間は兩者共大差ないが(1,000°C に於て桃沖 27 分對安岳 29 分) FeO から $Fe \cdot FeO$ に至る時間は安岳が非常に長くなつて居る(1,000°C に於て桃沖 71 分對安岳 93 分)。之れは後者に於て硅酸と酸化鐵との混合状態が緻密なる爲高溫度に於て硅酸鐵を成生し從つて又燒結も早く起つて還元を困難にするのであらう。寫真 No.5 安岳赤鐵鑛の硅酸の含有状態を見るに硅酸と酸化鐵とが非常に

緻密に混合して居る。寫眞 No. 3 桃沖赤鐵礦を見るに酸化鐵が針狀組織になつて居て結晶と結晶との間に多くの空隙がある。

第3章 結論

I 各種細粒鐵礦石に就き其一定容積を一酸化炭素瓦斯 (CO 35%, N_2 65%) に由つて還元し所定の還元點迄還元する時間を比較した(第2章第3節、第4表)。但本實驗は徑約1粍の粒礦に就て行つたのであるが實際熔鑄爐で扱ふ礦石の大さは其數十倍の徑を有するから本實驗の結果を應用するに當り此差を加へねばならない。

II 上記の結果から一定重量の鐵を還元するに要する時間を算出し之れを比較した(第2章第3節、第6表)。

III 鑿石還元に當り $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ 期と $FeO \rightarrow Fe \cdot FeO$ 期との還元速度を比較するに前者は後者より著しく大である事を證明した(第2章第4節、第8表)。

IV $800^{\circ}C$ と $1,000^{\circ}C$ とに於ける還元速度を各種礦石に就て比較し $800^{\circ}C$ 對 $1,000^{\circ}C$ の還元速度増進率が磁鐵礦は赤鐵礦より著しく大なる事を證明した(第2章第5節、第9表)。

V 鐵礦石間接還元の難易の理由を實驗の結果から次の如く推論した。即ち等容積の鐵礦に就て比較するに還元を容易ならしむる條件として

(1) 還元瓦斯との接觸面の大なる事。

(イ) 酸化鐵の酸化度大なる事。

(ロ) 気孔率の大なる事。

(ハ) 結晶水含有量大なる事。

(ニ) 鐵の品位の低い事(等重量の鐵に就て比較すれば此反對である。即ち富礦の方が等重量の鐵の還元は早い)。

(ホ) 低溫で燒結せぬ事。

(2) 硅酸の含有量少なき事(其分布狀態にも關係す)。

本論文を終るに當り實驗試料を御寄贈下さつた八幡製鐵所、釜石製鐵所、鞍山製鐵所、仙人製鐵所に對し深厚の謝意を表し尙實驗試料の分析に御助力下された室谷君に深く感謝する次第である。

鐵礦還元に關する本邦文獻

杉本正邦、他三氏 本邦產鐵礦の焙燒及還元に關する實驗 鐵と鋼(大正7年3月)

大河内、眞島、砂鐵の還元と溫度との關係 鐵と鋼(大正8年10月)

三島徳七 朝鮮利原鐵礦の還元試驗 鐵と鋼(大正9年8月)

小澤重明 一酸化炭酸氣流中に於ける鐵礦石の狀況 鐵と鋼(大正9年11月)

川口正名 一酸化炭素に依る鐵礦の還元に就て 其一 鐵と鋼(大正12年2月) 其二 同上(大正12年4月) 其三 同上(大正13年2月)

嘉村平八 水素による酸化鐵及び鐵礦の還元に就て 鐵と鋼(大正12年10月)

鈴木、三田、淺輪 水素、一酸化炭素及びメタンが赤鐵礦に及ぼす還元作用に就て 燃料協會誌(大正13年4月、大正15年9月、同11月)

嘉村平八 鐵礦の還元に就て 鐵と鋼(大正13年7月)

杉本惣吉 鐵礦の還元作用の反應速度に關する實驗 鐵と鋼(大正15年6月)

平川良彦他三氏 八幡製鐵所熔鑄爐原料 鐵礦石の瓦斯に依る還元試驗報告 八幡製鐵所研究所自發研究第5號(昭和3年5月)

三田正揚 鞍山鐵礦石の還元に就いて 鞍山鐵銅會雜誌(昭和4年3月)

岩瀬、箕作、齊藤、福島、小林 砂鐵に關する研究 金屬の研究 第7卷(昭和5年)