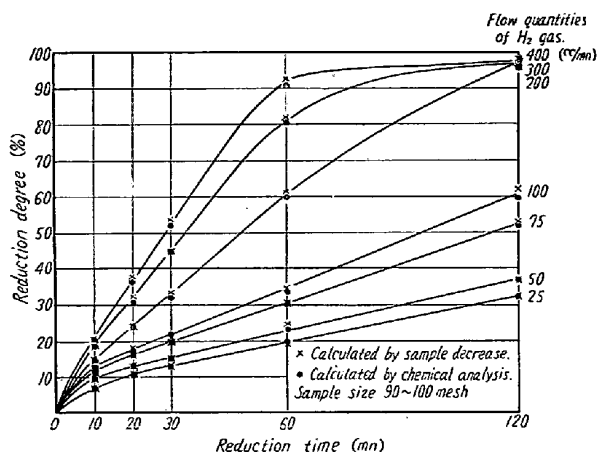


Fig. 2. Reduced in H_2 , at $500^\circ C$.

少から求めた還元率よりもいくぶん低くなる傾向があるが、この傾向は高還元率の場合とくにいちじるしいので注意を要することである。

3. 粉粒と細粒との比較

前報で述べたように高温部の還元では $900^\circ C$ がもつとも粒度の影響が良く現われ、還元率は細粒の方がかなり高く出ている。そうしてその差は $800, 700^\circ C$ と温度が降るにつれて少なくなった。

しかし、低温部の還元では再び粒度の影響が全温度範囲にわたって明瞭に現われて、細粒の方が粉粒よりも被還元性が良いという結果がでている。このことは $400^\circ C$ のような低い温度でもはつきりと現われている。

4. ノレルコによる検討

低温部における還元については再酸化ということと、 $550^\circ C$ の還元試料を分析する時に金属鉄は良いが、その後の FeO (Fe_3O_4 中の) を定量すると、還元率の高い試料 (約 75% 以上) を除いて大部分のものは FeO の値は非常に高くでてくるという問題に達した。

再酸化の問題は種々工夫の結果大体防ぐことができるようになったが、 FeO が高くでることについての理由を解明するため、ノレルコの回折図を求めてみた。

その結果やはり Fe_3O_4 の他に遊離の FeO (wüstite) というようなものは試料中には存在しないことが判った。

そこで、この分析値の結果については目下詳細に検討中である。

IV. 結 言

これで H_2 による還元実験を終ったが、このような還元実験は数多く行なわれていて、その還元率の求め方も 1. 水分の増加量, 2. 試料の重量減少, 3. 化学分析の 3つのうちいずれか1つまたは2つで検討されているが、著者らは3つの方法で検討したため還元実験を行な

う時に還元を妨害する種々の因子を一つ一つ解決して、始めて上述の3つの方法で求めた還元率が良く合致し、再現性のある結果が得られたのである。そこでここにとくに注意すべき事柄を簡単に述べる。

1 N_2, H_2 などのボンベ中には O_2 が入つていてこれが実験結果に誤差範囲以上の影響をおよぼす。

2 N_2, Ar, H_2 などのガスを脱水するために濃 H_2SO_4 中を通すと SO_2 ガスを発生して還元を妨げる。

3 乾燥剤として同一容器 (U字管や乾燥塔) の中にガラスウールを境にして $CaCl_2$ や P_2O_5 を充めると、この両者が反応して Cl_2 を発生してやはり還元を妨害する。

最後に細粒赤鉄鉱を還元した結果について述べる。

1. 還元温度が降るにつれて還元率はいちじるしく低くなり、また同温度のものでも H_2 流量が少ないとやはり還元率はいちじるしく低下する。

2. 粉粒と細粒との被還元性はいずれの温度においても細粒の方が良い。

3. ノレルコによるX線回折図の波高と、化学分析の結果とは定性的に良く一致する。

しかし、 $550^\circ C$ の還元試料の分析値のうち Fe_3O_4 値については良く検討の必要がある。

4. 試料が還元のさいに発生する水分の増加および試料の重量減少、または化学分析などの3つの方法によつて求めた還元率は細粒の場合も良く一致する。

(3) $CO+CO_2+N_2$ 混合ガスによる鉄鉱石の還元

(鉄鉱石の被還元性について—II)

富士製鉄広畑製鉄所

神原健二郎・○藤田 慶喜

Reduction of Iron Ores by $CO+CO_2$
+ N_2 .

(Study on reducibility of iron ores—II)

Kenjiro Kambara and Keiki Fujita.

I. 緒 言

鉄鉱石の高炉内における還元プロセスを解明することは、学問上は無論のこと、高炉操業上からも必要なことであるが、その研究には種々の困難がともなうようである。

筆者らは熔鉱炉シャフト部における温度および、ガス組成の変化に着目して、これを実験室的に再現せしめ、

鉄鉱石の被還元性と各還元段階における鉄鉱石の性状変化を調べてみた。

II. 実験装置および方法

1. 試料

実験試料は Temangan 鉱石(褐鉄鉱), Dungun 鉱石(赤鉄鉱), Larap 鉱石(磁鉄鉱) および sinter を用い被還元性ととも還元状態における膨脹収縮をも調べるために直径(20mm)×高さ(20mm)の円筒形に削つて整形し還元炉内に挿入した。鉄鉱石化学組成を Table 1 に示す。

Temangan 鉱石については肉眼的に赤褐色を呈するものと、黒褐色を呈するものがあり成分的にもかなり異なるので前者を Temangan (A) 後者を Temangan (B) と分けて考察を加えた。

2. 還元温度およびガス組成

鉄鉱石の還元を高炉内部でのガス組成、還元温度に近づけて行ないたいという理由から、還元温度を時間とともに一定勾配(100°C/h)で上昇させ、ガス組成も刻々変化せしめた。200°C までは鉱石を N₂ ガス(流量 300 cc/mn)中で加熱し、その後は N₂=65%(一定)にして

$$\begin{aligned} 200^{\circ}\text{C} \text{ において } \text{CO} &= 23.3\% \quad \text{CO}_2 = 11.7\% \\ 1000^{\circ}\text{C} \text{ において } \text{CO} &= 34.3\% \quad \text{CO}_2 = 0.7\% \end{aligned}$$

となるようにガス組成を変化せしめ、CO+CO₂+N₂混合ガス全量は一定(300 cc/mn)に保つた。

3. 実験装置

混合ガスのうち N₂ ガス, CO₂ ガスはそれぞれボンベより取り出し CO ガスは CO₂ ガスを変成炉にて変成して使用した。

CO ガスおよび CO₂ ガスの流量は flow-meter を操作しつつ刻々変化せしめ、混合ガスは還元炉に入る前後で 10 mn ごとに分析し実験の正確を期した。

膨脹収縮の測定は試料の上下を mullite 板ではさみ、白金電気炉に装入後、石英押棒で押え膨脹収縮測定装置に連結した。

また高炉内で鉱石のうけている平均荷重は 2kg/cm²と仮定し、この荷重のもとで実験を行なった。

III. 実験結果

1. 鉱石の膨脹および収縮

試料に 2kg/cm²の荷重をかけ1000°C まで加熱還元

をした時の鉄鉱石の温度—膨脹収縮率曲線を Fig. 2 に示す。

2. 鉱石の被還元性

鉄鉱石の温度—還元率曲線を Fig. 3 の点線で示す。

還元率は化学分析により M.Fe, Fe^{II}, Fe^{III} 含量を求めこれより算出した。

鉄鉱石によつて被還元性も随分異なるが一般に低温では還元率も小さく、600°C~700°C 付近より漸次増大し還元速度も大になる。Limonite

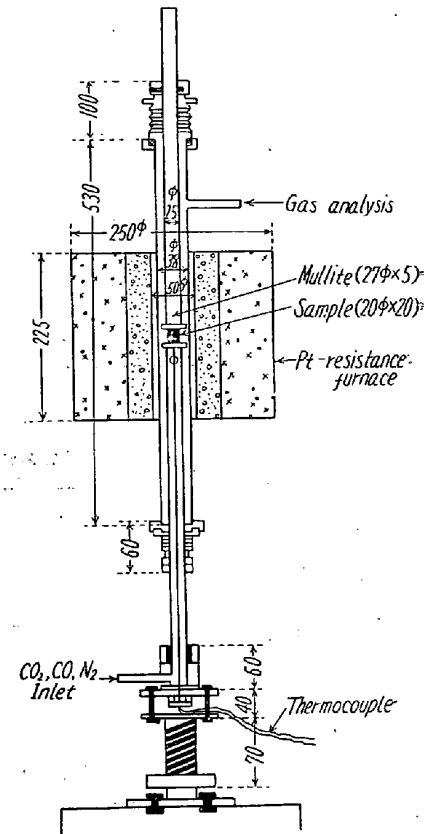


Fig. 1. Experimental apparatus.

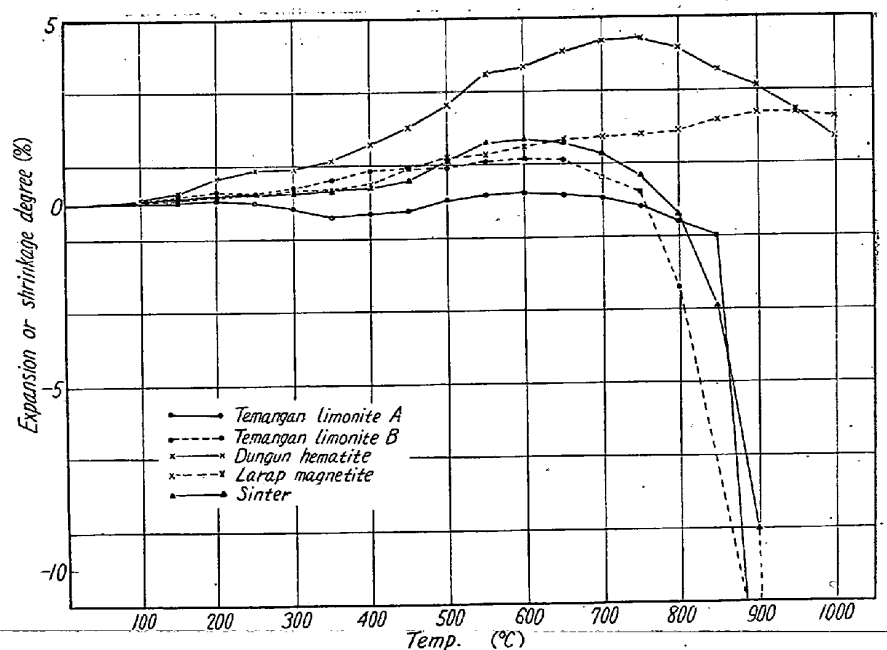


Fig. 2. Temp.-expansion or shrinkage degrees of iron ores.

は被還元性も大きく Temangan (B) の場合 1000°C で 69.65%の還元率を示すのに対し、Larap は 28.69%にしかならない。

つぎに気孔率の被還元性への影響を調べ、Fig. 4 のとき結果を得た。

Table 1. Chemical composition of ores used.

	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	C. W
Temangan A	44.12	tr	63.03	10.88	10.44	0.33	5.70
Temangan B	58.40	tr	83.50	2.12	1.16	0.51	6.04
Dungun	66.53	1.67	93.25	2.08	2.44	0.35	3.11
Larap	51.87	26.56	44.64	15.34	4.58	7.60	0.04
Sinter	62.32	22.55	64.04	6.35	3.27	1.98	0.00

Table 2. Temp.-carbon contents (%) in iron ores.

Ore \ °C	300	400	500	600	700	800	900	1000
Temangan A	0.05	0.06	0.12	0.22	0.17	0.15	0.08	0.05
Temangan B	0.13	0.16	1.27	1.06	0.85	0.21	0.12	0.09
Dungun	0.07	0.09	0.10	0.17	0.11	0.08	0.07	0.06
Larap	0.05	0.06	0.08	0.10	0.09	0.08	0.08	0.07
Sinter	0.07	0.07	0.12	0.32	1.09	0.22	0.20	0.07

Table 3 Alternation of ferrous minerals in reduction process.

	Temp. (°C)	Goethite	Hematite	Magnetite	Wüstite	α-Fe
Temangan A	Before Red	○	○			
	300°C	○	○	○		
	500°C		○	○		
	700°C		○	○		○
	900°C				○	○
Temangan B	Before Red	○	○			
	300°C	○	○	○		
	500°C		○	○		
	700°C		○	○		○
	900°C				○	○
Dungun	Before Red	○	○	○		
	300°C		○	○		
	500°C		○	○		
	700°C		○	○		
	900°C			○	○	○
Larap	Before Red		○	○		
	300°C		○	○		
	500°C		○	○		
	700°C		○	○		
	900°C			○	○	○
Sinter	Before Red		○	○		
	300°C		○	○		
	500°C		○	○		
	700°C		○	○		
	900°C			○	○	○

3. 還元過程における析出炭素量の変化

$\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ ガス中における CO ガスはその解離に必要な温度濃度が得られると、鉄鉱石の還元によって生じた金属鉄、酸化鉄の触媒作用によって $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ なる炭素析出反応が起る。

本実験においても各種鉄鉱石の温度-析出炭素量との関係を調べてみた。

4. 還元過程における鉱物組成の変化

鉄鉱石を還元する場合、その中の鉄系鉱物は還元プロセスに応じて低次酸化物に変って行くことが考えられるが、本実験では、各還元段階の試料の X 線回折を試みて Table 3 のごとき結果を得た。

Temangan 鉱石のごとき被還元性大なる鉱石は低次酸化物になりやすいが、Larap 鉱石のごとき難還元性のものは高温においても高次酸化物の形で存在するこ

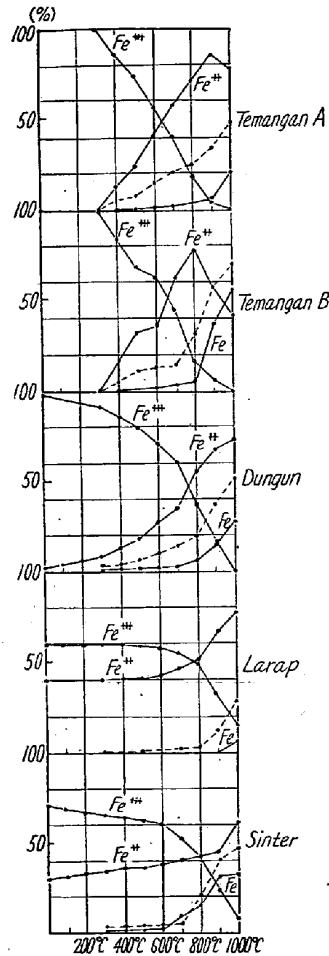


Fig. 3 Temp.-reduction curves of iron ores.

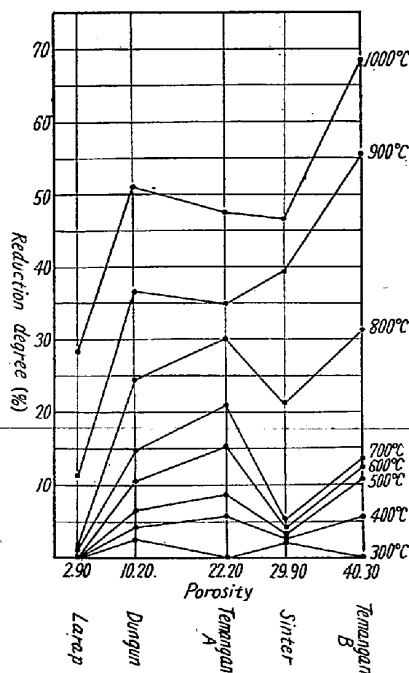


Fig. 4. Effect of porosity in ore reduction.

とが分る。

IV. 結 語

1. 鉱石の膨脹収縮は鉱石種によつて大きく異なり、 200°C 付近からその差が顕著になる。
2. 1000°C における被還元性の大小はつぎのごとし。
 - (i) Temangan limonite B (ii) Dungun hematite- (iii) Temangan limonite A (iv) Sinter (v) Larap magnetite
3. 鉱石の気孔率の大小は被還元性の大小と大略一致した。
4. 析出炭素量は鉱石によつても異なるが 600°C 前後で最大となり高温になるにつれて漸次減少する。
5. 各還元段階における鉱物組成の変化が X 線回折によつて確認できた。

(4) 鉄明礬石から製鉄原料をうる方法

(鉄明礬石処理法に関する研究—I)

熊本大学工学部

工博 松塚 清人・○白根 義則

Studies on Jarosite as Iron Resource.

(Studies on the treatments of jarosite—I)

Kiyoto Matsuzuka and Yoshinori Shirane.

I. 緒 言

我国の火山地方には鉱泉から沈澱した褐鉄鉱の鉱床が多く、戦後はカリ、燐および砒素などの潜在資源としても興味が持たれてきた。群馬、諏訪、阿蘇地方の褐鉄鉱には鉄明礬石を随伴し、これを鉄原料とする場合にはカリおよび硫黄が有害であるが、もしこの経済的除去ができれば鉄品位高く優秀な鉄資源となりうる。

一般に鉄明礬石は $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ で表わされる成分を有し、加熱すれば $400\sim 500^\circ\text{C}$ でまず結晶水を放出して構造が壊れ、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で酸性硫酸根を失なつて硫酸カリ (K_2SO_4) と赤鉄鉱 (Fe_2O_3) の混合物に分解する。したがつて約 900°C にて焙焼すればカリ成分のほぼ 100% を溶出しうる事が知られている^{1)~4)}。

本研究はこれらの鉄明礬石の熱的特性を利用し、まず石灰を添加してペレットを作り、焙焼によつて酸性硫酸根と反応せしめた後これを水または炭酸アンモニア溶液に投じてカリおよび硫黄分を溶出せしめ、残渣に自溶性鉄ペレットをうるとともに、一方抽出液からカリおよび硫安を回収せんとするものである。