

鐵 と 鋼 第十五年 第三號

昭和四年三月廿五日發行

論 說

鎔鑛爐に於ける珪素の還元に対する實驗

(昭和3年11月日本鐵鋼協會第4回講演大會講演)

田 中 清 治

LABORATORY EXPERIMENTS ON THE REDUCTION OF SILICON IN THE BLAST FURNACE

by Seiji. Tanaka. *Kogakushi*

The author carried out experiments on the reduction of Silicon out of silica in iron ores. The ore, crushed into small pieces, was reduced with Carbon monoxide and the reduced iron was carburised at high temperatures upto 1350°C. The pig iron, thus produced was analysed. The results of the experiments were as follows

1. The Silicon content of the pig iron produced from the self-fluxing ore was very much small compared with that of the pig iron from the quartziferous iron ore.
2. The pig iron from the self-fluxing ore had much finergraphide structure than that of the quartziferous ore.
3. The reduction of silicon scarcely occurred in Carbon monoxide gas, but was accelerated as the gas was diluted with Nitrogen. Too much diluted Carbon monoxide gas, however, delayed the carburization of the reduced iron and the long time was required for the production of pig iron and reduction of silicon.
4. The author carried out also the experiments on the reduction of silicon with electric iron as Hans Meyer's (Mitt. Kaiser-Wilh. Inst. Bd 9 Ueber die Reduktion von MnO, SiO₂ und P₂O₅ im Hoch ofen)

The electric iron was covered with the mixture of silica and charcoal powder and heated in the electric furnace in the atmosphere of Nitrogen and in the mixture of 62% Nitrogen and 33% Carbon monoxide gases, during 1 hour at the temperature of 1,260°C

The Silicon content of the iron, which heated in Nitrogen was 19% and the other contained only 0.46% Silicon Dr. Wäst has quoted in his paper "Eine neue Theorie des Hochofen Verfahren" the results of the Hans Meyer's for confirmation of his theory. The Meyer's experiments, however, has been carried out in Nitrogen and Hydrogen, accordingly it is wrong to apply the results to the blast furnace reaction.

内 容 目 次

第 1 節 緒 言。

第 2 節 實 驗。

實 驗 第 1。

實 驗 第 2。

實 驗 第 3。

第 3 節 硅素の還元反應。

第 4 節 結 論。

第 1 節 緒 言

最近 Wüst 氏は銻鑛爐に関する新理論を發表した。¹⁾ 其大要を述べれば從來銻鐵中の硅素滿俺燐等は熔解せる銻鐵の雨が銻鑛爐羽口附近の高温度の部分を通過して爐床に達する間に炭素に依つて熔滓中より還元されるものと考へられた。然るに氏の新説に依れば此等の元素は羽口面上可なり上部に於て鑛石中の挾雜鑛石から一酸化炭素の分解に依つて生づる炭素の爲めに還元され而も此等の元素は固體の鐵中にセメンテーションに依つて吸收される。而して羽口面附近の高温度部に於て熔解し羽口直前の酸化圈内を滴下する間に鐵は酸化され同時に此等の元素も又酸化される。爐床中の鑛滓は酸化鐵に富むを以て此鑛滓よりは此等の元素は還元されない却つて此酸化鐵は銻鐵に製鍊作用を及ぼす。氏は又自説の實驗的證明として Hans Meyer ²⁾ 氏の實驗結果を引用して硅素、滿俺、燐等は $1,100^{\circ}\text{C}$ 以下の低温度に於ても固體炭素にて可なり鐵中に還元吸收されることを主張し銻鑛爐に於て羽口面上可なり上部に於て已に銻鐵は出來あがり羽口附近に於て單に熔解するのみであると云つて居る。

Meyer 氏の實驗の大要を述べれば氏は小なる電解鐵の試験片を硅酸と木炭の混合物中に包み之を電氣爐中にて水素瓦斯、窒素瓦斯及び一酸化炭素瓦斯等の氣流中に加熱し硅素の還元を實驗した其結果に依れば $1,170^{\circ}\text{C}$ に 5 時間水素瓦斯中に加熱したる後電解鐵の表面 1 mm の部分を削りて分析したるに硅素 1.32% であつた、次に試験片と混合物との接觸面を大にする目的にて細い針金を使用し炭素はアセチレン瓦斯の分解に依つて生じた微細なものを使用し、窒素瓦斯中にて前と同様 $1,170^{\circ}\text{C}$ に 5 時間加熱した。硅素は 2.55% で前試験の 2 倍も還元した、尙一酸化炭素瓦斯中にて實驗したが此結果は前試験結果に比し比較にならぬ程還元しなかつた。

氏は此等の事實に對して單に接觸面の大小に就てのみ考へ瓦斯の影響に就ては何等考へて居らない。

著者は鐵鑛石を使用して硅素の還元の實驗を爲し又周圍の瓦斯が此還元反應に及ぼす影響を見る爲めに窒素瓦斯並に銻鑛爐瓦斯（一酸化炭素 40% 及び窒素 60% の混合瓦斯）中にて實驗した。

第 2 節 實 驗

實驗第 1。 實驗に使用した鑛石は新山鐵鑛及び桃沖鐵鑛の 2 種で其化學分析は第 1 表に示す如くである。

新山鐵鑛はなるべく挾雜鑛石の含有大なる部分を選び少しく暗綠色を呈する部分を態と採つた、此鑛石は分析表に示す如く硅酸分は甚だ多量であり且石灰、苦土等は多量であつて所謂 Self-fluxing

Ore に近いものである。桃沖鐵鑛は此に反して硅酸以外のものは甚だ少ない。

第 1 表

	全 鐵 (%)	硅 酸 (%)	礬 土 (%)	石 灰 (%)	苦 土 (%)	一酸化 滿 俺
新山鐵鑛	43.5	20.2	1.35	8.50	5.21	0.065
桃沖鐵鑛	63.0	6.71	0.86	0.29	0.31	0.200

以上2つの代表的鐵鑛を取り先づ 2 乃至 4 mm 大に碎き一酸化炭素瓦斯にて充分還元して所謂還元鐵を作る。此を約 4 gr を木炭製の小なるボートに取り

り之を約 2 mm 大の木炭粒にて覆ひ電氣爐中にて一酸化炭素を通しつゝ高温度に上げ鉄鐵を作り之を分析して硅素の還元量を定めた。實驗装置は極めて簡単なもので第 1 圖に示す如きものである。電氣爐はカーボランダムを加熱體とするもので 1,400°C の高温度を容易に得ることが出来る反應管は内徑 20 mm 長さ 530 mm のものである。瓦斯は炭酸瓦斯、酸素及び水分等を除去して 1 時間約 2 立の割合にて反應管中に通ずる。

實驗の條件及び其結果は第 2 表に示す。

第 2 表

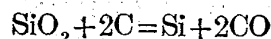
實 驗 番 號	鉄鐵の硅素分 (%)		實 験 の 狀 件
	新 山	桃 沖	
No. 1	0.04 乃至 0.06	0.15 乃至 0.21	CO 瓦斯中にて 1,350°C 迄漸次温度を上げ此温度に 4 分保持して後冷却す
No. 2	同 上	同 上	CO 瓦斯中にて 1,200°C に 2 時間保持し後 1,350°C 迄温度を上げ此温度に 4 分保持して後冷却す
No. 3	—	0.27	CO 瓦斯中にて 1,100°C に 20 分保持し N ₂ 瓦斯に切り換へ漸次温度を上げ 1,350°C に 4 分保持して後冷却す
No. 4	—	0.57 0.41	CO 瓦斯中にて 1,100°C に 20 分保持し N ₂ 瓦斯に切り換へ更に同温度に 5 分保持したる後温度を上げ 1,350°C に 4 分保持して冷却す
No. 5	0.21	1.18 1.08	CO 瓦斯中にて 1,100°C に 20 分保持し N ₂ 瓦斯に切り換へ更に同温度に 30 分保持して後温度を上げ 1,350°C に 4 分保持して後冷却す
No. 6	0.50	—	CO 瓦斯中にて 1,150°C に 20 分保持し N ₂ 瓦斯に切り換へ更に同温度に 30 分保持して後温度を上げ 1,400°C に 4 分保持して後冷却す
No. 7	—	0.37	CO 40% N ₂ 瓦斯 60% の混合瓦斯中にて實驗す。

實驗 No. 7 は鉛鑛爐瓦斯に近い瓦斯中に爲された實驗であるが此場合は炭素の吸収おそく中々鉄鐵が出来なかつた。長時間を要して漸く鉄鐵を得たが炭素分は 3.7% 硅素分は 0.37% であつた。第 2 圖は上表の實驗に於ける加熱温度及其速度を大體圖示したものである。横軸には時間、縦軸には温度を取り。實線は一酸化炭素瓦斯、點線部は窒素瓦斯中の加熱を示す。

以上の實驗結果から次の結論を得た。

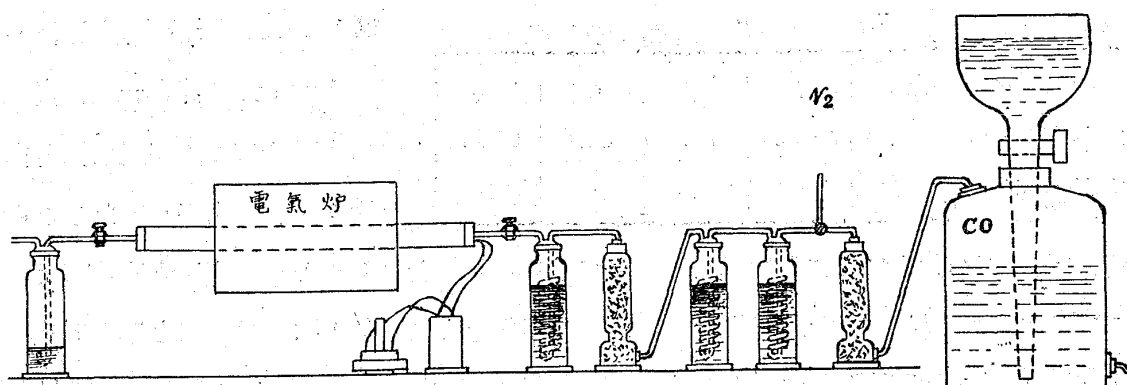
- (1) 鉄鐵中の硅素は比較的低温度にて一酸化炭素及其含有瓦斯中にて鑛石中の挾雜鑛石より還元される。
- (2) 一酸化炭素瓦斯中では 1,400°C 迄の實驗に於ては硅素は還元し難い。
- (3) 一酸化炭素中に窒素を次第に増

加する時は漸次硅素の還元が盛んになる。此事實は此反應式より直に了解出来ることである。

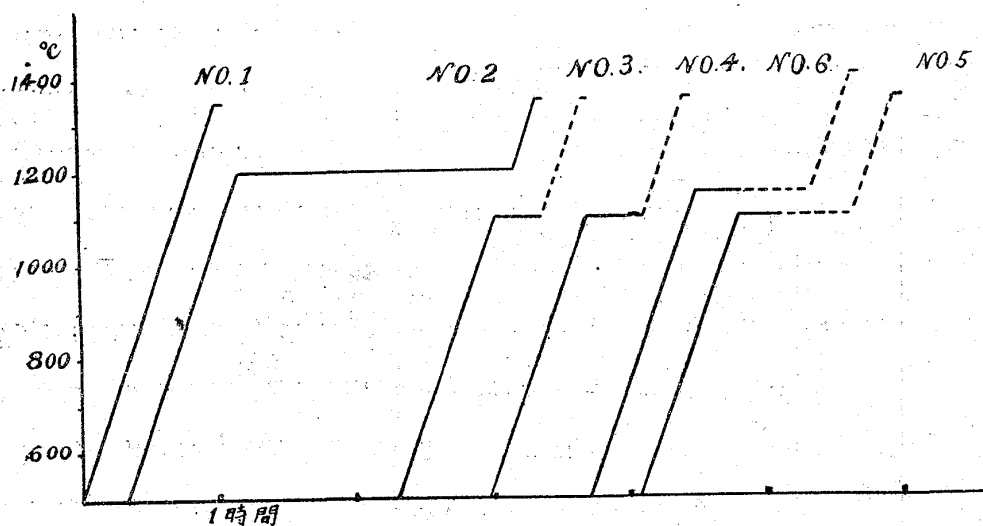


窒素瓦斯を加へて一酸化炭素瓦斯の分壓を減少する程硅素の還元は容易になる筈である此事に就ては

第 1 圖



第 2 圖



後節に就て記載する。

(4) 桃冲鐵鑛は硅素の還元量は大であるが新山鐵鑛は其硅酸含有量は 20% 以上なるに關せず其還元量は甚だ少ない此は該鑛石中の硅酸は石灰、苦土等と化合して存在する爲めである一般に斯様な硅酸鹽は其生成熱は硅酸のそれより大にして還元し難いものである。之に就て尙後節に於て述べる。

Ivar Bohm 氏は³⁾ 銻鑛爐に於て Self-fluxing Ore よりの鉄鐵は硅素分少なく硅酸に富む鑛石よりの鉄鐵は硅素分は大である事を實驗した。此に對して氏は Self-fluxing Ore に於ては鐵と鑛滓との分離容易にして其接觸時間短く。硅酸質鑛石に於ては鑛滓の分離困難にして其接觸時間長き爲めなりと説明して居る。

(5) 新山鑛石より得たる鉄鐵は桃冲鐵鑛より得たるものに比し黑鉛組織は細く且彎曲して居る。
(寫真圖参照)

寫眞第1圖は新山鐵鑛よりの鉄鐵にして實驗 No. 6 にて得たるもので炭素 4.3% 硅素 0.50% のものである黒鉛は細く彎曲して居る。寫眞第2圖は桃沖鐵鑛より得たる鉄鐵で實驗 No. 4 にて得たるもので炭素 4.0%、硅素 0.41% のものである黒鉛は太く發達して居る之は寫眞第1圖に示す新山鉄鐵と殆んど同一成分であるが新山鉄鐵の方は黒鉛組織は遙かに細く且彎曲して居る。寫眞第3圖は桃沖鉄鐵にして實驗 No. 5 にて得たるものである炭素 4.2%、硅素 1.08% のものである黒鉛は長く太く發の達して居る。寫眞第4圖は桃沖鉄鐵にして實驗 No. 1 より得たるもので炭素 3.7%、硅素 0.15% のものである。寫眞第5圖は新山鉄鐵で實驗 No. 2 より得たるもので炭素 3.6%、硅素 0.06% のものである。寫眞第6圖は桃沖鐵鑛を還元し鑛滓が未だ分離せざるものの寫眞圖である。鑛滓は地鐵中に微細に介在して居るを示す。

實驗第2。實驗第1に於て一酸化炭素瓦斯を窒素瓦斯にて次第に稀釋して行つたが其稀釋度は如何なるものか分析して見た。實驗 No. 6 に於て窒素に切り換へて後 30 分後には尙一酸化炭素瓦斯は 60% も混在し其後急に減少して 1,350°C に達した時は 20% 以下であつた。次に前と同様な實驗に於て一酸化炭素瓦斯を 1,100°C にて 20 分通した後全く窒素瓦斯のみを通して見た。處が鉄鐵は出來ず依つて之を更に一酸化炭素瓦斯中に加熱して鉄鐵を作り分析したるに硅素は殆んど還元しなかつた。

此實驗結果より還元鐵と木炭塊との表面接觸にては炭素は容易に吸收されないことが解る。従つて又硅素も還元されない。此炭素は一酸化炭素より來たことが明かである。此は一般に認められた事實である Ivar Bohm 氏は硅素の還元は鉄鐵中の炭化物に依るものとして居る。次に桃沖鐵鑛の還元鐵に木炭を附加して窒素瓦斯中に熱して見た。即ち還元鐵を碎き瑪瑙の乳鉢にて木炭粉をよく磨りて混合し之を前實驗と同様に木炭のポートに取りて實驗した。實驗結果及加熱温度は第3表の通りである。

此實驗結果に依れば還元鐵に附加する木炭量を増す程硅素が還元する、然し之を餘り多量に加ふる時は鉄鐵粒の集合が妨げられて極めて微細な鉄鐵粒を得るか又は全く得ることが出來ない。従つて木炭は制限される。寫眞第7圖は炭素 5% を附加して 1,350°C 迄加熱して得た鉄鐵量である。全く白鉄鐵にして硅素 0.75% である。

第 3 表

實驗番	還元鐵に對する炭素量(%)	鉄鐵中の硅素(%)	加熱温度及び時間 (窒素瓦斯中にて)	
No. 1	3.0	0.28	1,200°C—20分 1,350°C—10分	1,300°C—20分 1,400°C—5分
No. 2	4.6	1.73	同	上
No. 3	7.0	2.40	同	上
No. 4	9.0	1.96	1,200°C—20分 1,350°C—5分	1,300°C—10分
No. 5	7.0	1.40	1,250°C—90分	

實驗第3。前實驗では炭素を過剰に加ふることが出來ない故に本實驗に於ては電解鐵を使用し之を過剰の木炭粉末と硅酸又は鎔鑛爐鑛滓の混合物にて包み、之を前述の電氣爐中にて窒素瓦斯及び窒素 62% 一酸化炭素 38% の混合瓦斯中にて加熱し硅素の還元を試験した。電解鐵は

理化學研究所製のもので 1 mm 大に碎き約 1 gr を取つた。鑛滓は本溪湖鎔鑛爐鑛滓にして其成分は次の如し。

實驗の狀體及結果は第4表に示す如くである。

硅酸	27.25	一酸化	0.96
礬土	16.44	硫黄	2.50
石灰	47.36	酸化チタン	0.10
苦土	5.15		

表中窒素 62% 一酸化炭素 38% の混合瓦斯は Lennings⁵⁾ に従へば、鑛鑪羽口附近の瓦斯の成分に近いものである。實驗 No. 1 及び No. 2 とを比較すれば還元した硅素量は附加した硅酸の量に比例することが解る。即ち接觸面積に比例することが解る、實驗 No. 1 と No. 3 とを比較すれば No. 3 の方は約 4 倍以上も硅素が還元して居る。即ち窒素瓦斯中では、鑛鑪瓦斯中よりも遙かに還元が進行するを示す。此瓦斯の影響は低温になる程著しくなるべきに依り前述の Meyer 氏の實驗溫度 1,170°C の如き低温に於ては一層此影響は甚だしいものと想像される。従つて、Meyer 氏の實驗の結果を以て鑛鑪内の反應を説明する事が出来ない。

第 4 表

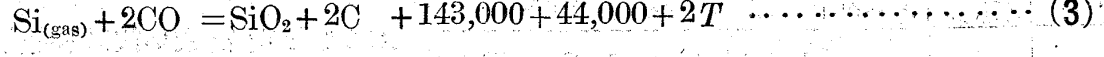
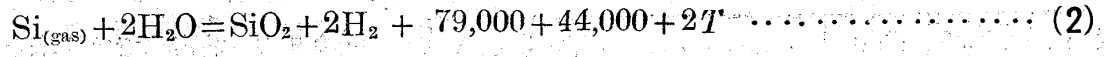
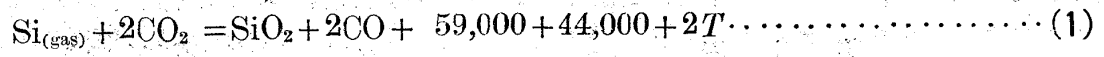
實驗番號	電解鐵量(瓦)	木炭量(瓦)	硅酸量(瓦)	加熱溫度及び時間	瓦斯	銑鐵中の硅素(%)
No. 1	0.60	0.20	0.06	1260°C に 1時間	窒素62% 一酸化炭素38%	0.46
No. 2	1.00	0.20	0.02	"	"	0.16
No. 3	0.60	0.20	0.06	"	窒素	1.90
No. 4	0.60	0.20	0.20	"	"	0.12

るべきに依り前述の Meyer 氏の實驗溫度 1,170°C の如き低温に於ては一層此影響は甚だしいものと想像される。従つて、Meyer 氏の實驗の結果を以て鑛鑪内の反應を説明する事が出来ない。

此點に於て Wüst 氏の考は誤つて居ると言はねばならぬ。鑛鑪内に於ては硅素は同氏の云ふ如く 1,100°C の低温に於てそう容易に還元するものではないことが解る。實驗 No. 4 に於て鑛滓の混合量は其含有硅酸分より計算して多量に附加した。此實驗結果に依れば鑛滓は甚だ還元困難なることが解る。新山鐵鑛は硅素の還元の困難なる理も之に依つて説明することが出来る。

第 3 節 硅素の還元反應式

硅素は一酸化炭素、水素及び固體炭素等に依つて高温に於て還元される、その反應式は Wartenberg 氏に依れば次に示す如くである。



以上の各式は硅素分子は 1 原子よりなる場合の反應式である。この外に 2 原子 3 原子又それ以上のものも考へられる。硅素は瓦斯状態なる故に各反應熱の外に 1 瓦分子の蒸發熱 44,000 カロリー及び其蒸發の際の膨脹の仕事 $RT (=2T)$ を附加するを要す。

以上の各反應式より Wartenberg 氏がネルンスト氏の近似式を使用して各溫度に於ける硅素瓦斯の分壓を計算した。

$$(1) \text{ 式の反應に對し}(p_{\text{CO}}=1 \text{ 氣壓}) \quad \log \frac{p_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} = 3 \log p_{\text{Si}} = \frac{-100,000 + 2T}{4.57T} + 1.75 \log T + 2.4 \dots \dots \dots (4)$$

(2) 式の反應に對し ($p_{H_2} = 1$ 氣壓) $\log \frac{p_{Si} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} = 3 \log p_{Si} = \frac{-124,000 + 2T}{4.57T} + 1.75 \log T + 7.0 \dots \dots \dots (5)$

(3) 式の反應に對し $\log p_{Si} p_{CO_2} = 3 \log p_{Si} = \frac{-187,000 + 2T}{4.57T} + 3 \times 1.75 \log T + 10 \dots (6)$

以上の各式の最後の數字の項は各瓦斯の化學恒數の代數的和である。(6) 式は硅素の炭素に依る還元反應の場合で瓦斯の分壓と絶對溫度 T との關係を示す式である。此式の右側は溫度がきまれば一定の數値である。即ち硅素の分壓と一酸化炭素の分壓の二乗の積は恒溫にては一定である。従つて此反應は一酸化炭素の分壓に大に關係する事が明かである即ち其分壓の小なる程還元が進行する。

上二の各式より計算せる硅素の分壓は第5表及び第6表に示す。

第 5 表						第 6 表					
						硅素分子の原子數					
						1			4		
T	π_{Si}	$p_{Si}(CO)$	$p_{Si}(H_2)$	$p_{Si}(C)$		T	K	$p_{Si}(C)$	K	$p_{Si}(C)$	
1. 1,590	3.0×10^{-3}	6.4×10^{-3}	2.5×10^{-2}	$1.8 \left(\frac{T}{1,600} \right)$		1,200	2.5×10^{-9}	1.3×10^{-3}	4.0×10^{-33}	2.0×10^{-4}	
2. 1,590	1.5×10^{-3}	8.7×10^{-4}	5.0×10^{-3}	—		1,400	5.0×10^{-4}	8.0×10^{-2}	3.2×10^{-17}	2.5×10^{-2}	
3. 1,590	1.0×10^{-3}	3.7×10^{-4}	2.0×10^{-3}	—		1,600	6.4	1.8	5.0×10^{-4}	0.43	
4. 1,590	7.3×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.6×10^{-4}	$0.43 \left(\frac{T}{1,600} \right)$							

上表中 π_{Si} は固體硅素上の硅素瓦斯の分壓を示し $p_{Si}(CO)$ $p_{Si}(H_2)$ 及び $p_{Si}(C)$ 等は夫々(1)(2)(3)式の反應に於ける硅素瓦斯の分壓を示す。 K は平衡恒數である、第5表より明かなる如く炭素は最も還元力強く水素は之に次ぎ一酸化炭素は最も弱いことが解る。又 π_{Si} は何れの反應の硅素分壓よりも小である。従つて硅素が還元されるとそれが固體の硅素に凝縮する勿論此は硅素の蒸發溫度以下に於てのことである此蒸發溫度は明かならざれど 1,450°C 附近の如し。

鎔鑛爐内にて 1,400°C 以下で還元された硅素瓦斯は固體の硅素に凝縮することを想像し得る又鎔鑛爐内の瓦斯の速度は可なり速いものであるが此の速度も此還元反應を促進することを想像し得る。又硅素瓦斯は爐内瓦斯に伴はれて爐の上部に運ばれ還元鐵に吸收さるゝ可能性あることも想像し得る又上表に見る如く硅素は比較的低温に於て還元するもので Kinney 氏に依れば鎔鑛爐に於て羽口上可なり上部に於て還元鐵が硅素を吸收する又 Cramer 氏に依れば Steingut の鎔鑛爐に於て 1,000 乃至 1,300°C の低温部に硅酸の沈積を認めた。

第 4 節 結 論

- (1) 鉄鐵中の硅素は鑛石中の硅酸より炭素に依つて還元される、此炭素は一酸化炭素瓦斯より來るものである。木炭塊と還元鐵塊の表面接觸に依つては 1,400°C に於ても容易に炭素が吸收されない。
- (2) 硅素は瓦斯體にてセメンテーションに依り固體鐵中に入る。
- (3) 新山鐵鑛の如き Self-fluxing Ore は硅酸質鑛石より硅素の還元困難である此理由は前者は鑛滓の分離容易にして還元鐵との接觸時間短かき事も一理なるべきも鑛滓は硅酸より遙かに還元困難なる事が主なる理由と考へられる。

- (4) 新山鐵鑛は硅素を還元せしむるに他の鑛石より高温度を要する。
- (5) 新山鉄鐵は桃沖鉄鐵より黒鉛は細く且彎曲する傾向あり。
- (6) 炭素に依る硅素の還元反應は一酸化炭素瓦斯の分壓に逆比例する。窒素瓦斯中には最も還元し一酸化炭素瓦斯中には還元困難なり。鎔鑛爐瓦斯中には其中間である。此一酸化炭素瓦斯の影響は低温になる程著しくなる、従つて Meyer 氏の實驗に於て 1,170°C の低温にて窒素及び水素瓦斯中では硅素が可なり還元したが若し鎔鑛爐瓦斯中にて爲せば恐らく其 1/10 以下の還元程度と思はれる。従つて Wüst 氏が Meyer 氏の實驗結果をそのまま鎔鑛爐反應に引用したのは誤りである。

終りに臨み御指導下された俵教授に對し厚く感謝の意を表す。又實驗に助力された森田一男君に對し厚く感謝する。

昭和 4 年 2 月 28 日

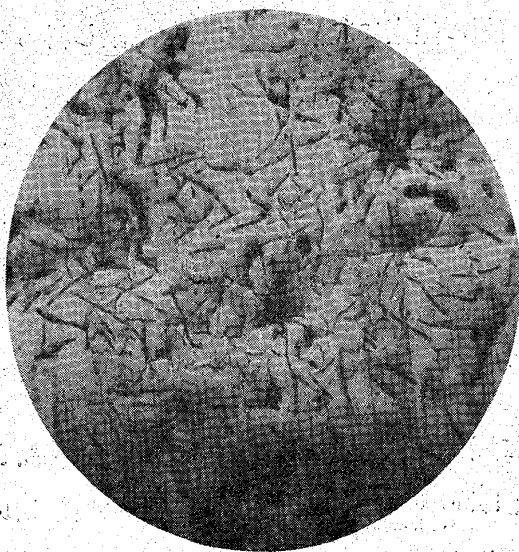
- 1) St. u. E 48 (1928) S 505/6; St. u. E. 13 sep. 1928; Iron and Steel Inst. 1927.
- 2) Mitt. Kais. Wilh. Inst. Bd. 9.
- 3) Iron and Steel Inst. 1927 p 83/4.
- 4) 同上

- 5) Marz. 1928 Archiv. Eisen hutten wesen.
- 6) Zeit. Anorg. Chem.
- 7) U. S. B. M. Tech. Paper No. 397. 1926.
- 8) Zeit Angew. Chem. 1892.

(終り)

寫眞第 1 圖 ×100

新山鉄鐵 炭素 4.3% 硅素 0.5%



寫眞第 2 圖 ×100

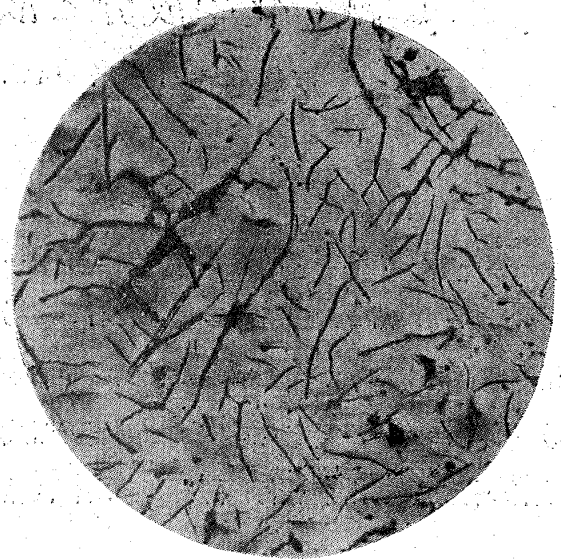
桃沖鉄鐵 炭素 4.0% 硅素 0.41%



寫眞第3圖 桃沖銑鐵 ×100
炭素 4.2% 硅素 1.08%



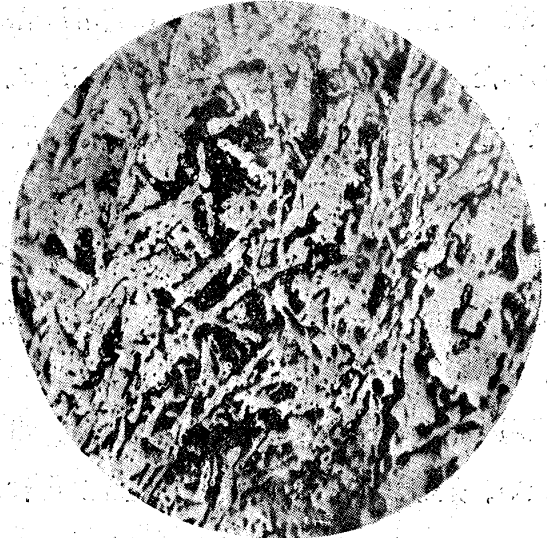
寫眞第4圖 桃沖銑鐵 ×100
炭素 3.7% 硅素 0.15%



寫眞第5圖 新山銑鐵 ×100
炭素 3.6% 硅素 0.06%



寫眞第6圖 ×100
桃沖還元鐵



寫眞第7圖 桃沖銑鐵 ×100
硅素 0.75%

