

第9表(其ノ2) モール式平爐各部の溫度

4. 測定結果

摘 要	測定個所	上部空氣蓄熱室	空氣鋼滓室	空氣蓄熱室			瓦斯蓄熱室				排氣瓦斯	排氣煙道	
		A °C	B °C	C °C	D °C	E °C	F °C	G °C	H °C	I °C	J °C	K °C	
熔解及精鍊中	排氣瓦斯通過期	1,350	—	950	640	620	—	—	910	840	330	470	
		1,360	—	955	655	620	—	—	910	840	〃	478	
	空氣及瓦斯 通入期	1,355	—	870	540	430	—	—	890	760	〃	460	
		1,280	—	830	475	365	—	—	900	750	〃	450	
		1,250	—	830	465	320	—	—	890	735	335	460	
		1,230	—	790	415	260	—	—	885	720	〃	470	
	排氣瓦斯通過期	1,240	1,080	805	440	315	1,298	1,226	895	810	〃	460	
		1,280	1,120	905	572	495	1,300	1,230	900	825	〃	450	
		1,320	1,132	915	615	565	1,303	1,234	905	825	〃	460	
		1,340	1,138	940	630	538	1,320	1,260	910	825	〃	465	
		1,350	1,151	945	660	620	1,325	1,249	910	835	〃	470	
	原料裝入中	排氣瓦斯通過期	1,180	—	830	475	385	—	—	900	840	340	476
			1,190	—	902	589	520	—	—	900	829	〃	475
			1,200	1,088	910	620	570	1,148	1,249	908	835	〃	470
			1,210	1,103	935	630	590	1,309	1,262	910	840	〃	475
1,225			—	939	649	610	—	—	912	844	350	480	
1,240			—	964	655	615	—	—	918	850	〃	485	
空氣及瓦斯 通入期		1,230	—	858	555	500	—	—	915	802	〃	480	
		1,295	—	856	510	380	—	—	890	775	〃	470	
		1,205	—	800	430	300	—	—	892	758	〃	475	
		1,190	—	800	425	270	—	—	888	742	〃	480	
			770	400	250	—	—	887	733	〃	485		

砂鐵鑛濕式製鍊に關する基礎的研究

(昭和5年9月25日受付)

向山 幹夫

*Synopsis.* The idea of recovering the iron from the magnetic sand is, generally, realized in the dry system, say, the pig-iron-steel-process or the spongy-iron-steel-process. The magnetic sand consists of a special composition and particular form, that is the TiO<sub>2</sub> content is remarkably high and is distributed throughout the crystal of the magnetic sand. For the purpose of the elimination of the TiO<sub>2</sub>, many a device has been adopted.- A method of magnetic concentration, table concentration, floatation and etc;-they have never succeeded in the elimination of titanite acid mechanically.

The Microscopic research of the crystal structure of the magnetic sand clearly shows the state of the distribution of titanite acid in the ore, to be the mixed crystal or the solid solution of ilmenite in magnetite.

From this point of view, TiO<sub>2</sub> must be separated from iron content by means of the smelting and slagging off, in both cases of the dry system.

Under the advisory of Dr. T. Kawamura, the author have already achieved a process of the treatment of the magnetic sand with electric furnace.

Another way of the elimination of the titanite acid is the wet system, that is the method of dissolving the ore with certain acid to convert it into the solution. From the solution, TiO<sub>2</sub> is separated and the iron is recovered by the electrolytic or other method.

At the ordinary temperature and pressure, the magnetic sand can not be dissolved with

hydrochloric acid or sulphuric acid perfectly and only a small portion of the ore is converted into the solution.

Author has attacked a method for the treatment of the magnetic sand with sulphuric acid in autoclave. The ore can readily be dissolved at certain temperature with concentric acid, and with dilute acid only the iron content is dissolved, the titanous acid remaining sensibly unattacked.

From the experiments, author has determined the reaction velocity of the dissolution in the autoclave for certain concentrations of the acid at the constant temperatures, the Phenomena of the hydrolysis of the titanous acid, and the temperatures of conversion of iron sulphate into the oxide and consequently the spongy iron.

目 次

1. 概 要	(2) 硫酸の濃度と溶解率	(2) チタン水酸化物析出に要する時間の關係
2. 緒 言	(3) 硫酸量と溶解率との關係	ハ 硫酸鐵の焙燒
3. 實 驗	(4) 砂鐵溶解に關する反應速度	= 焙燒酸化鐵鑛の還元
イ 實驗の方法	ロ 水酸化チタンの分離生成	5. 結 論
ロ 試 料	(1) 水酸化チタンの生成	
ハ 砂鐵の溶解及び處理		
4. 實驗の結果		
イ 砂鐵の溶解		
(1) 溶解反應溫度		

1. 概 要

砂鐵鑛の利用は鐵鑛資源に乏しい我國では、刻下の一大問題となつて居る。その適當なる利用は獨り製鐵業に重大なる影響を與ふるのみならず、國民經濟上にも非常に深い關係があり、國策上一日も忽せに出來ないものである。

砂鐵製鍊に關する研究方式としては、從來専ら乾式に依る銑鋼方式とか、海綿鐵鋼方式とかが行はれ、熱を利用して砂鐵鑛を處理し、濕式に依る方法は、僅かに之を見出すに過ぎない。<sup>(1)</sup> whichever way is adopted, sand iron ore is different from other ores, and as an impurity, it contains a large amount of titanium acid, so that its treatment is difficult.

著者等は數年來砂鐵の溶解製鍊に關する研究に従事し、砂鐵鑛より銑鋼方式による電氣製鍊の實地試験を完了し、其の經濟的採算の基數を求め、技術的には、もとより經濟的にも、その條件如何に依つては充分成立せしめ得る域に到達した。

茲に述ぶる所は、之と異り、最近の酸化チタン又は其の誘導體の利用に關する進歩に刺戟されて、砂鐵鑛をば濕式にて處理する事とし、之に依つて實驗を行ひ、直接又は間接に製鐵法を行ふの研究を進めむとする者である。

而して、この方法は砂鐵鑛から鐵分の外にチタン酸化物をも、併せて回収する事を目的としたもので、今後チタン酸、又は其の誘導體の利用される途が拓かれるに従つて、或は却つて乾式よりも興味ある將來を持つべきものかと考へる。

## 2. 緒 言

今日は諸學者の熱心なる研究に依り、砂鐵鑛中に含有される<sup>101</sup>チタン酸化物は、單に機械的に赤鐵鑛の硅酸の如き状態で、含有されるものでなくして、四酸化鐵と極めて緊密に、組織的に結合される事が明かにされた。<sup>(2, 3)</sup>

従つて磁力選鑛とか淘汰盤選鑛等の機械的諸方法では、簡単に鐵とチタン酸化物とを分離する事が出来な<sup>(4, 5)</sup>いわけで、又實驗の結果も之を明かにして居る。

製鐵原料とする目的から見ると、この鐵とチタン化合物との分離は、如何なる方法に依つてか、是非とも行ふ必要がある。それで、乾式法では銑鐵とする時も、海綿鐵とする時も一度熔解して鑛滓化<sup>(4)</sup>しなくてはならない。

則ちチタン酸化物をば、その含有物の多少に不拘、鑛滓中に移行させて、銑鐵又は鋼と分離しなくてはならぬのである。

濕式法をとる場合には、適當なる藥液を以て、砂鐵を處理し、(a) 鐵分を主として溶解せしむるか (b) 或はチタン酸化物を溶解せしむるか (c) 又は其の兩者を同時に溶解せしめて、溶液とするのであるが、鐵は比較的よく溶液化するをもつて (b) の方法には困難が伴ひやすい。それで溶液化せしめたものから、鐵分とチタン酸化物とを分離させて、夫々の目的に供するのである。

而して溶液となり、チタン酸化物と分離した鐵鹽を處理するには (イ) 或は電解法に依つて直接鐵板等を製造するか (ロ) 或は別に之を加工變形して、加熱還元するのである。(イ) の溶液の儘電解する時は、通常<sup>(6, 7)</sup>の鐵の電解製造法と稍趣きを異にし、常に使用する電解液を變更し不溶性電極を採用しなくてはならない。すでに公知の如く砂鐵は鹽酸には常壓下では殆んど犯されない。硫酸にも僅かに一部しか侵されないので、これを陽極とする事は出来ないのである。従つて電解液中に於ける硫酸及び鐵鹽の濃度の變化によつて、この場合は著しい影響をうけるものと考へなければならぬので、この種の電解法を実施するには専ら今後の研究に俟たねばならない。

茲には、鐵を硫酸鹽として析出し、焙焼して、硫酸瓦斯と酸化鐵とに分離する (ロ) に屬する一方法に依つて處理し、生成した酸化鐵は炭素(木炭)に依つて還元して海綿鐵とした。以下之に關する研究試験の大要を記述する。この(ロ)の處理に於て、焙焼に依つて發生した瓦斯は、再び硫酸として回收し得べく、残留する酸化鐵は、その組成上天然産の者に比して、著しく還元しやすい。容易に海綿鐵となし、又は燒結して熔鑛爐原料とする事が出来る。

製鐵方法として、經濟的に成立せしむるためには、濕式處理法では(イ)に依るも(ロ)を採るも、尙今後充分なる研究と實驗とを必要とするものなるも、茲に上記の方式に依る砂鐵鑛製鍊法の實驗結果を記述して、大方の御參考に供する事とした。

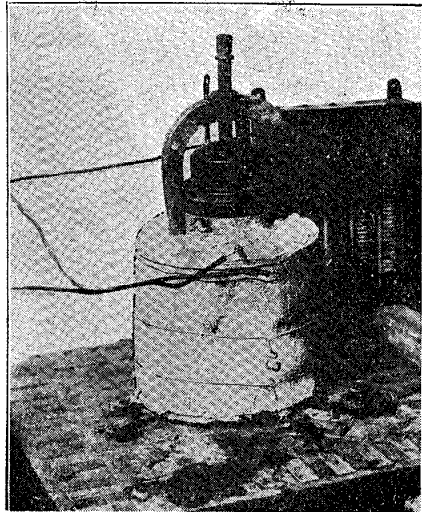
## 3. 實 驗

(イ) 實驗の方法 前記の如く、砂鐵を鑛酸に依つて處理しても、常壓の下では容易に溶けないこ

の耐酸度に就ては長谷川氏の<sup>(5)</sup>發表があるが、硫酸でも餘り多く犯されて居ない。

それで、著者は砂鐵鑛の溶解能率を増進させるためにオートクレーブを採用し、加壓下で加熱し、その進行をはかつた。これは小型のオートクレーブで眞鍮製の容器で、電氣又は瓦斯によつて、其の外部から加熱出来る装置となつて居る。温度は蓋の窪み(中へ深く入り中央に達す)に挿入した水銀寒暖計により、内部の壓力が温度に相應して上昇するものとして實驗した。

第1圖 オートクレーブの圖



温度の調節には電氣加熱式の方が、遙かに都合がよいので、これを主として採用した。第1圖はオートクレーブを示す。

抽出液の分解には恒温槽を使用し、その内部に於て其の溶液を加熱し、稀釋して加水分解を行はしめ。チタンを水酸化物として析出した。チタン酸析出後の殘液は、これを煮詰めて、硫酸鹽とし、更らに焙燒及還元を管式電氣爐を用ゐて行ふた。この装置では種々なる温度を作り、その温度に於て焙燒及び還元に關する狀況を検し、海綿鐵を作つた。

この直接還元<sup>(8, 4)</sup>に就ては、近時その研究頗る多く、外國は元より、我國にても岩瀨博士はじめ種々なる研究があつて、技術的にも經

濟的にも、その可能性を著しからしめて居る。

(ロ) 試料 茲に使用した原鑛は、久慈産黑色眞砂で第1表に示す成分を有し、これを其儘又は磁力選

鑛石	鐵	硅酸	礬土	チタン酸	イルメナイト	四酸化鐵
原鑛	56.10	10.14	0.24	12.90	24.40	65.40
精鑛 1	61.78	2.99	—	10.24	19.40	76.00
〃 2	61.73	2.09	—	10.80	20.44	75.30
〃 3	62.31	2.34	—	10.14	19.22	76.75
〃 4	61.52	2.20	—	10.57	20.02	75.45
〃 5	61.83	2.41	—	10.49	19.90	75.75

鑛を施して使用した。硫酸其他の藥品は市販賣のものを採用した。

(ハ) 砂鐵の溶解及び處理 前述の通り砂鐵は、通常の儘では、硫酸其他の鑛酸に餘り作用されない。殊にイルメナイト (Ilumenite  $FeTiO_3$ ) の如きものは、極めて高い温度に熱する<sup>(9, 10, 11)</sup>か或は硫酸の濃度を著しく高めなければ(ロ)、餘りよく作用しない。然しこの2つの方法は、之を實施するにあつて、容器材料の點で、取扱法の點で、種々なる困難を伴ふ事を免れぬ。

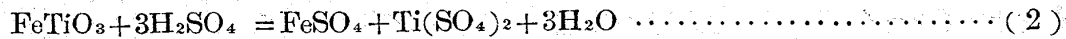
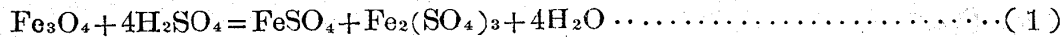
それ故に、著者はオートクレーブを使用して、適當なる濃度の酸(もつとも普通なる硫酸)を使用<sup>(13, 14)</sup>して、餘り高くない温度で砂鐵を處理する事とした。

實驗の結果作業温度が比較的低温である時と、酸の濃度が小さい時には鐵のみ多く侵蝕されて、チタン酸化物は、硅酸と同様に、殆んど酸に作用されない。その儘殘渣として容器内に殘留し、酸の濃度が適當に大きい時に限つて、作用されて硫酸鹽となる。

この生成した鐵及びチタンの硫酸鹽は、之を稀釋し加熱すると、チタン鹽のみが水酸化物となつて加水分解して沈澱する。この場合鐵鹽はチタン鹽に比すれば、殆んど加水分解をしないので、鐵とチ

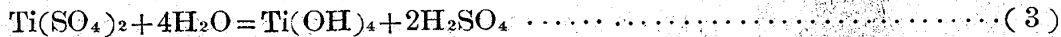
タンとの分離が出来るのである。この硫酸鐵は製鐵原料に、水酸化チタンは顔料其他チタン鹽の原料に供せられる。

今砂鐵を相當濃厚なる硫酸で、處理しその溶解する状態を見るに、酸化鐵及びイルメナイトは夫々これと作用して、次式により

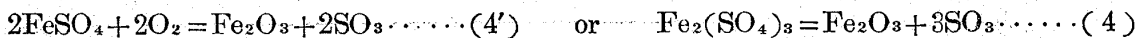


なる反應を起し、溶解が進行する。又稀硫酸を用ゐれば、酸化鐵のみが多く溶解して、チタン酸化物は殆んど犯されない。硫酸が濃淡いづれの場合でも硅酸が不溶性で完全に残渣となる事は言ふ迄もない礬土、石灰及び苦土は、その含量にも關係するが、大體鐵と同様に犯されて溶液となる。

硫酸鹽となつたチタンは、適當に加熱して、稀釋すれば加水分解を行ひ鐵鹽と分離するが、その程度はアルミニウム鹽よりも著しく、容易に鐵鹽と分離する。



この場合三價の硫酸鐵は、加水分解しやすいので、これをなるべく行はせないために、通常鐵鹽を二價に還元して居る。チタン水酸化物の析出後電解液とせず、これを蒸發して煮詰めれば硫酸鐵を主とする硫酸鹽が出来る。これを水と分離して焙燒すれば、次の反應をおこす。



となり砂鐵抽出液の如く、鐵とチタンの硫酸鹽のみなれば、チタン酸の分離後、焙燒法及び其の溫度如何に依つては、殆んど完全に硫酸根を除去して、良好なる酸化鐵が得られ、これは通常の鑛石と同様に適當なる方式で還元して海綿鐵となし、又は燒結して熔鑛爐原料とする事が出来る。

#### 4. 實驗の結果

##### (1) 砂鐵鑛の溶解

(1) 溶解反應溫度 砂鐵鑛をオートクレーブで處理する場合にある適當なる濃度の硫酸を使用し、反應の進行にもつとも都合のよい溫度を求めた。この溫度に於ては勿論これに相當する蒸氣壓がある譯である。

實驗では硫酸の比重 1.84 のもの 60cc を水 102cc の割合で混合したものをを使用した。これは計算上 50% の濃度となつて居る。オートクレーブは豫め所定の溫度に加熱しておいて、装入後これが要求する溫度になるべく速かになるやうにした。その溫度に達して、各1時間宛保持し、直ちに冷却し蒸氣を發散させて取出した。

第2表はこの結果を示すもので、假令オートクレーブを使用しても、加熱溫度が低い間は、なかなかチタンが溶解しない。實驗の結果この反應溫度は、使用する硫酸の濃度にも關係するので、別に 15% の硫酸液を作つて、處理し溫度の影響を検出した。第3表はこれを示す。

第 2 表 50% 硫酸處理に於ける反應溫度表

(50 瓦 の原鑛を 1 時間加熱せるもの)

番 號	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
溫 度 °C	120	140	160	180	190	200	220	100
溶解せる鐵 瓦同%	25.34	25.52	25.53	25.70	26.55	26.59	26.81	22.56
溶解せる TiO <sub>2</sub> 瓦同%	4.47	4.64	4.96	5.18	6.02	6.20	6.32	2.75
	69.45	72.00	77.30	80.50	93.20	96.15	97.75	42.60

第 3 表 15% 硫酸處理に於ける反應溫度

番 號	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
溫 度 °C	120	140	160	180	200	220
溶解せる鐵 瓦同%	5.63	5.63	8.94	9.61	11.92	12.76
溶解せる TiO <sub>2</sub> 瓦同%	0.063	0.108	0.142	0.262	0.334	0.392
	1.94	3.34	4.36	8.05	10.25	12.05

上表の如くで酸の濃度で鐵よりも TiO<sub>2</sub> が著しい影響をうける事を示した。

第 2 圖、第 3 圖はこれを曲線で示したものである。

(2) 硫酸の濃度と溶解率 50%の硫酸を使用した例

によると、180°C 以上になれば、殆んど砂鐵を完全に溶解する事が分る。又これを 15%のものを使用した場合に比較すると、その溶解する状態がかなり變化があつて、使用する硫酸の濃度によつて作用する程度を著しく異にする事を想像させる。

それで一定溫度に於て、硫酸の濃度を種々變化して溶解を進めたがその結果、鐵の溶解度は硫酸が著しく濃厚ならざる限り、溫度に依つても、濃度によつても、左程大きな影響はないが、濃度が 60%以上になれば目立つて溶解する量が變化するのみである。

之に反して、チタン酸は、常に著しい影響をうけるものである事が次の實驗で明瞭になつた。

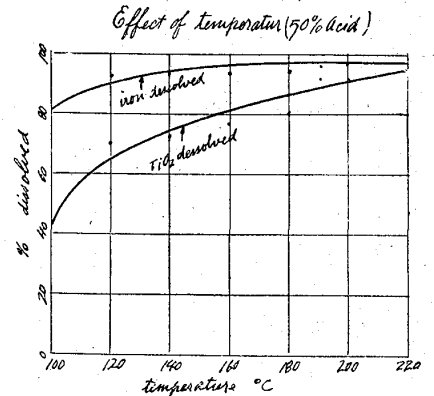
則ち、この場合種々な濃度の硫酸液を作つて、その量を砂鐵に對して(鐵及チタン)計算量だけとり 180°(約 10 氣壓)で各 1 時間宛加熱したのである。

第 4 表 定溫度に於ける濃度の影響表

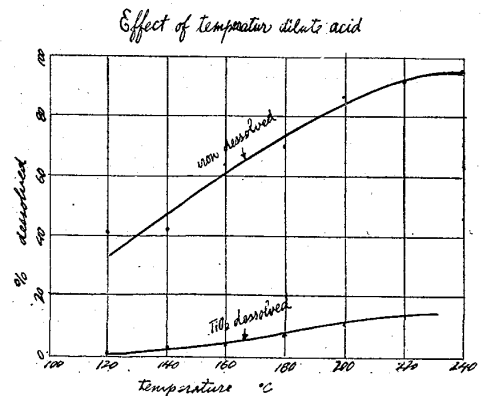
(鑛石 50 瓦、180°C 1 hr.)

番 號	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
硫酸濃度 %	72.20	56.50	46.50	39.30	34.20	30.20	50.00	25.70	84.00	15.00
溶解せる鐵 瓦同%	9.18	20.94	27.20	27.59	23.44	23.36	26.50	22.92	10.60	19.21
溶解せる TiO <sub>2</sub> 瓦同%	1.76	4.12	4.76	4.11	3.08	2.30	5.16	1.66	2.75	0.508
	27.30	63.70	73.35	63.60	48.80	35.60	80.05	25.80	42.30	7.80

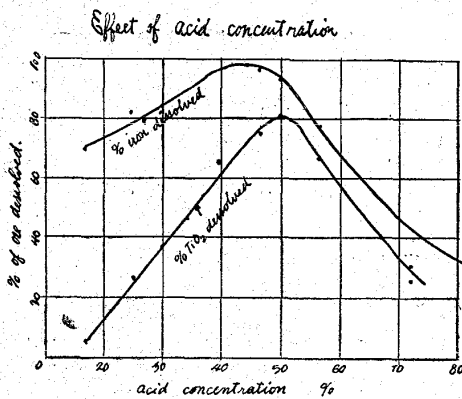
第 2 圖 50% 硫酸による溶解反應溫度



第 3 圖 15% 稀硫酸による溶解反應溫度



第4圖 定溫度に於ける酸の濃度と溶解率圖表



之による時は、この種の砂鐵の溶解には、もつとも適當な濃度が存在し、その濃度が餘り大きいと却つて能率が低下する。

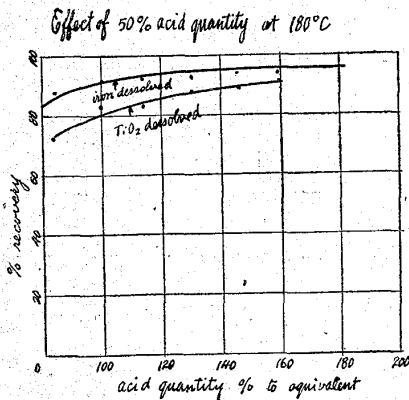
又濃度が過少なものは鐵分のみが溶解し、チタン酸は殆んど作用されない。その狀況は第4圖の如くである。

これは其の使用する硫酸の濃度如何によつて、溶液内の硫酸の解離に差異が生じ従つて水素イオンの數に變化を生ずるものと考へられる。これがために硫酸の濃度による溶解率の變化をひきおこすもので、50%以上の濃度で、假へば60%では硫酸の中へ却つて水が溶解してゐると考へれば、この變化も首肯される。

又同時に溶解帯に於て、砂鐵鑛から生成された硫酸鐵、硫酸チタンの擴散も硫酸の初濃度によつて妨げられる事も考へられるので、これらの事情が相俟つて溶解割合が降下する結果にならう。

(3) 硫酸量と溶解率との關係

第5圖 硫酸量と溶解率との關係



(1)及び(2)に依つて、砂鐵鑛を溶解に必要な加熱溫度及び酸の濃度を決定したので、50%濃度の硫酸を用ゐて、鑛石の一定量に對する添加量を變更し、その影響を検出した。之はその濃度及作用する力の大小に不拘、質量作用の定律に従ふものと、考へられるが、一定濃度で一定溫度では、實驗の結果は、餘り過剰の酸を要しない事を示した。

砂鐵の電氣製鍊によつて得たユーテック鑛滓を水滓とし、これからチタン酸を回收する目的を以つて、この鑛石處理と同様な方法によつて、之が處理を行ふたが、この場合にもこゝに述べ

るところと相似の關係を示し、其取扱法如何に依つては、充分溶解抽出する事が出来る。砂鐵鑛を溶解したものに就ては第5表、第5圖の如くである。

第5表 硫酸量と溶解率との關係

(砂鐵鑛 50 瓦、50% 硫酸 180°C 1 時間)

番 號	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
硫 酸 量 計算量への%	85	115	130	145	160	100
溶 解 せ る 鐵 瓦	25.75	25.90	26.04	26.46	26.57	26.00
溶 解 せ る 鐵 同%	88.00	92.75	93.00	94.70	94.90	92.80
溶 解 せ る TiO <sub>2</sub> 瓦	4.71	5.30	5.53	5.79	5.86	5.23
溶 解 せ る TiO <sub>2</sub> 同%	73.20	83.25	85.75	89.75	91.00	82.20

(4) 砂鐵鑛溶解に關する反應速度

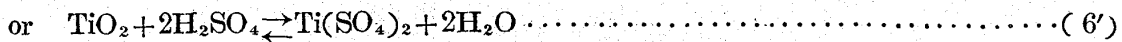
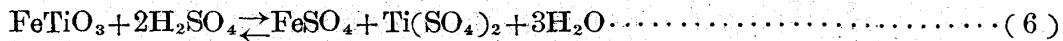
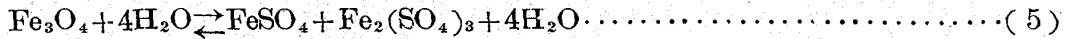
斯くて、オートクレーブを使用し、砂鐵鑛を處理して有效なるべき酸の濃度、量及び加熱溫度が決定した。それで茲には50%濃度の硫酸を計算量だけとつて、180°Cに於て加熱し、溶解に及ぼすべき時間の影響を検出し、以つてこの際に於ける反應恆數を決定



した。

この場合砂鐵鑛はその粒が比較的少さいので、攪拌が充分に行はれるなれば、常に液内一面に擴散し、どこでも一樣に化學變化を受けるものとする事が出来る。

その化學反應は次の2式により



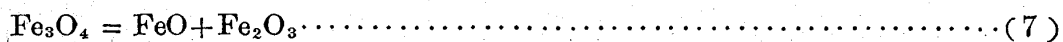
となり、各獨立相で溶解するものとして差支へない。

この際生成する硫酸の溶解度は、充分に大きくして、溶液中に完全に含まれるから、硫酸の濃度變化が、これに對應しておいても、生成物が反應の範圍外（溶液から析出されて硫酸石灰を作る鑛滓處理の如き場合）に出でるものを含む場合の様に蒸氣壓に變化をおこさない。

又水の量が過大でないので、その儘では、加水分解も起らないし二酸化鐵やイルメナイトを逆に生ずる事もない。それでこの反應は左から右方へのみ進行する一方的反應と見做す事が出来る。

又酸化鐵及イルメナイトより成る砂鐵鑛は、溶液中に、その儘の形で入つて居ない。たゞ溶解された鐵及チタン分のみが溶液の中に入つて行く。それで、この反應は、硫酸の濃度の變化又は、これら被溶解物の液内に於ける濃度の變化から、その反應速度が計算出来るが、上記の2反應は相獨立して居る、(5)及(6')から考へると鐵及チタンの濃度を別々に考へて、これから(FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)に關する分とTiO<sub>2</sub>に關する部分とを決定出来る。

次に近時砂鐵は其の組織の上から、<sup>(2,3)</sup>砂鐵はイルメナイトと四酸化鐵との機械的混合ではなく、一種の混晶と考へるのである。第1表の計算はほゞこの價を示す。又砂鐵のみならず磁鐵鑛は2つの成分から成立する。



それで、今これが、硫酸鹽に變化する場合、その一部は第一鐵鹽に殘部は第二鐵鹽となる。それでこの考の下に磁力、選鑛精鑛を處理しこの關係を求めた。第6表はこれを示す。50% 硫酸計算量で、180°C で2時間加熱した。

第6表 溶液内の第一鐵鹽及第二鐵鹽表

番 號		P-1	P-2	P-5	P-6	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-14	平均
溶解せる鐵	第一鐵 (瓦)	1,436	1,284	2,100	1,477	1,594	1,747	5,680	6,134	5,680	5,339	—
	全鐵	3,211	2,865	4,771	3,408	3,522	3,789	13,519	13,746	13,462	12,666	—
	第一鐵/全鐵の比	44.60	44.70	44.20	43.45	45.05	46.30	42.00	44.50	42.30	42.05	43.915
	第一鐵/第二鐵の比	80.05	81.20	78.75	76.65	82.75	85.50	72.50	80.45	73.00	72.85	78.37

則ち、(7)式に依る考に従へば、理論的に二價と三價との鐵の比に平均價で 0.78、同じく二價と全鐵量との比は 0.434 なるを以て、略實驗値はこれに一致することとなり砂鐵が第1表の通り磁鐵鑛及<sup>(2,3)</sup>イルメナイトの混晶がその儘溶液化する事を示し、砂鐵が既知の事項を有する事の間接的證明とな



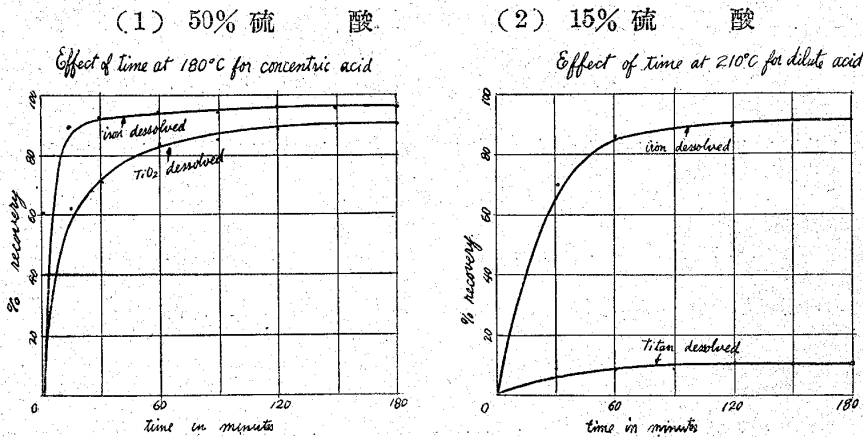
る。常に2種の鐵鹽が一定の比率を以つて溶解が進行するから、その合成の反應速度は、鐵量全體をとつて、計算してもよい。既に述べた通り、鐵は硫酸の濃度に依つて、溶解する割合(全收率)が異なるのである。硫酸濃度がある濃さ以上となれば、チタン酸(イルメナイト)の分解のために一層犯されやすくなり、全體の反應速度が増加するもので、これは又、一定溶液内の硫酸濃度に起因する反應速度の變化を表はす事となる。

第7表、第5圖は稀濃2種の硫酸による加熱時間の影響を検出したものである。

第7表 加熱時間影響表

(1) 鐵石 50 瓦 50% 硫酸 180°C にて加熱							(2) 鐵石 50 瓦、15% 硫酸 210°C にて加熱							
番 號		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	番 號		G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
時 間	分	15	30	60	90	120	150	時 間	分	30	60	90	120	150
溶解せる鐵	瓦	24.73	25.94	26.28	26.72	26.90	26.95	溶解せる鐵	瓦	19.60	23.41	24.16	24.73	25.40
	同%	88.25	92.50	93.80	95.20	95.75	96.00		同%	70.20	84.00	86.30	88.50	90.75
溶解せる	瓦	4.09	4.64	5.28	5.44	5.60	5.78	溶解せる	瓦	0.580	0.592	0.600	0.760	0.824
TiO <sub>2</sub>	同%	62.25	71.00	81.80	84.30	86.80	88.60	TiO <sub>2</sub>	同%	8.88	9.08	9.22	11.62	12.60

第6圖 一定溫度及酸の濃度に於ける加熱時間表圖



之から反應恆數を次の式で計算出来るがこれは、この反應が一次の反應に還元出来るからである。この場合  $x_1, x_2$  は  $t_1, t_2$  に於ける濃度  $a$  は最後に到達する濃度である。

$$K_c = \frac{1}{t_1 - t_2} \log_e \frac{a - x_1}{a - x_2} \dots \dots \dots (8)$$

今(8)式を應用して得た平衡恆數の價は、第8表の如くで、これから硫酸の初濃度の變化による、反應恆數の關係は  $K_{ca} = K_c + f(\text{concentration}) \dots \dots \dots (9)$  で表はされる。これに就ては追つて詳しく説明する機を俟つ事にする。かくてオートクレーブを使用して、砂鐵を硫酸鹽として略完全に溶解し得る事になつた。

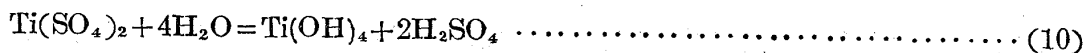
著者は一層この分解を、迅速に進めむがために、裝入中は弗化物の少量を加へて種々なる操作を試み、相當見るべき結果があつたが、之に關する事項は他日述べる事とし、茲には單に砂鐵を硫酸のみで處理する場合に限つた。

第8表 K の 表

(1) K for iron with 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sol at 180°C					(3) K for iron with 15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sol at 210°C				
$t_1 - t_2$	$a$	$x_1$	$x_2$	$K$	$t_1 - t_2$	$a$	$x_1$	$x_2$	$K$
-30	26.95	24.73	25.94	0.02473	-30	12.70	9.826	11.703	0.02104
-30	26.95	26.28	26.72	0.03566	-30	12.70	11.873	12.365	0.03013
-30	26.95	26.72	26.90	0.05984	平均	—	—	—	0.02559
平均	—	—	—	0.03710					
(2) K for TiO <sub>2</sub> with 50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sol at 180°C					(4) K for TiO <sub>2</sub> with 15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sal at 210°C				
$t_1 - t_2$	$a$	$x_1$	$x_2$	$K$	$t_1 - t_2$	$a$	$x_1$	$x_2$	$K$
-30	5.78	4.09	4.64	0.01313	-30	0.412	0.290	0.296	0.00113
-30	5.78	4.64	5.28	0.02748	-30	0.412	0.296	0.300	0.00117
平均	—	—	—	0.02030	平均	—	—	—	0.00115

(ロ) 水酸化チタンの分離

(1) 水酸化チタンの生成 硫酸チタンは濃厚なる酸の存在に於ては、加水分解をおこさないが、溶液が稀釋される場合か、又は酸で中和されると加水分解を行ひ溶液から析出される。これは、その程度によつて鹽基性硫酸鹽となつて沈澱する事もあるが、一般には



なる反應によつて分解されるものと考へられて居る。通常硫酸溶液では、水酸化チタンの析出を盛ならしめるためには 80°C 以上に加熱する事が必要で、實際には煮沸するか又は沸點近く迄熱して、之を行ふた。

チタン酸の加水分解に伴つて、鐵鹽も又多小加水分解するけれども、その量は比較的少ない。殊に二價の鹽類は三價のものよりも安定であるから、何等かの工夫によつて(著者は電解還元によつた)鐵鹽をつねに、二價に保たしむるなれば實際的には、殆んどチタン水酸化物のみが沈澱する。

今砂鐵鑛から製鐵原料として硫酸鹽を作るものとすれば、溶液中のチタン酸は、出來得る限り、之を除去する必要がある。之がためには(イ)に述べたところに従ふて、先づ砂鐵鑛を稀硫酸を以つて處理し、チタン酸の殆んど、全部を殘渣とし、鐵分のみを溶解する。この液は更らに濃縮して、硫酸鹽とするものであるが、この殘渣は又、濃硫酸で處理しチタン鹽に變化させるがよい。

又一度に濃硫酸に依つて鐵とチタンとを硫酸鹽に變更する事も出来る。

いづれの場合に於ても、鐵分とチタンとを簡便に分離するには、加水分解に依らなくてはならない。依て、この加水分解の狀況を検出するために、オートクレーブに依る浸出液を、單に稀釋し、加熱して、チタン鹽を水酸化物に變更した。前記の目的に従ふ場合には、鐵鹽の還元を行ふ必要のある事は、述る迄もないが、之れに就ては他日詳述するの機會あるべく、茲には加水分解其物のみ就て少しく記述する。

砂鐵の處理液 100 cc 中には Fe 7.064 瓦、TiO<sub>2</sub> 0.908 瓦、自由酸 2.0 瓦を含有するものを、加水加熱せるもの(R系)及び Fe 6.264 瓦、TiO<sub>2</sub> 0.712 瓦、自由酸 0.05 瓦のものをとつて、加水加熱せるもの(Q系)に就て次の様な結果となつた。

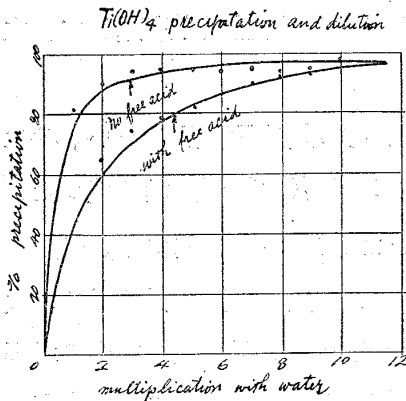
第 9 表 水酸化チタン加水分解表

番 號	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
加 水 量	1	2	4	6	8	10	3	5	7	9	11
沈澱せる鐵	0.026	0.026	0.026	0.036	0.036	0.036	0.050	0.065	0.065	0.008	0.026
Fe/TiO <sub>2</sub>	0.836	0.836	0.836	0.958	0.958	0.958	1.590	2.060	2.060	2.750	0.836
同%	4.50	4.05	3.88	4.48	4.46	4.30	7.45	9.63	9.60	1.175	3.82
沈澱せる TiO <sub>2</sub>	0.5758	0.6426	0.6707	0.6682	0.6735	0.6980	0.6710	0.6756	0.6764	0.6805	0.6809
同%	81.00	90.15	94.25	93.75	94.50	98.10	94.25	94.75	95.25	95.75	95.90
加 熱 温 度	97	96.5	97	96	96	95	96	96	95	96	97
番 號	Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	Q-8	Q-9		
加 水 量	1	2	3	4	5	6	7	8	10		
沈澱せる鐵	0.049	0.049	0.032	0.025	0.047	0.044	0.074	0.025	0.074		
同%	1.385	1.385	0.907	0.708	1.330	1.245	2.085	0.708	2.085		
Fe/TiO <sub>2</sub>	—	8.45	4.67	3.44	6.43	5.19	8.93	2.96	8.61		
同%	—	0.580	0.686	0.715	0.7343	0.8473	0.8291	0.8449	0.8610		
沈澱せる TiO <sub>2</sub>	—	64.75	75.70	78.70	80.80	93.25	91.30	93.00	94.90		
同%	—	97	96	96	95	95	95	95	95		
加 熱 温 度	95	97	96	96	95	96	96	95	97		

之に依れば、浸出液は其儘では、鐵の微量も、チタンの析出を完全にすれば、附隨しておこるのである。第7圖は之を示す。

(2) チタン水酸化物析出に要する時間の關係 これはチタン鹽殊に硫酸チタンの加水分解に關する反應速度を示すものである。これは試験に使用した原液中に含有する、鹽類及び硫酸の量と、溫度とに關係するもので、加水分解の平衡に達する迄は、これらの事項に支配される事が大きい。

第7圖 稀釋度と加水分解



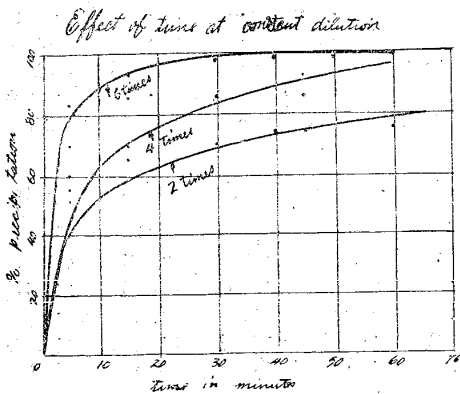
則ち稀釋される溫度と、その溫度とによつて、沈降速度、換言すれば、加水分解の反應速度が著しく異なるのである。

茲では原溶液 100cc 毎に Fe 5.398 瓦、TiO<sub>2</sub> 1.373 瓦を含むものを中和還元し、之を一定溫度 (90°C) で稀釋し、その分解する狀況を檢出した。鐵及びチタン酸は濾液中のものを檢出し之から沈澱量を計算した。第10表第8圖は之を示すものである。この結果によれば、鐵鹽はいづれの場合でも餘り大きな差異が見出されない。

第10表 一定溫度及濃度に於ける時間と加水分解表

番 號	稀釋 倍數	時間 分	殘存せる鐵		殘存せる TiO <sub>2</sub>		沈澱比 %	溫度 °C
			瓦	%	瓦	同%		
S-1	4.0	15	1.341	99.50	0.010	29.05	70.95	97
S-2	4.0	30	1.329	98.50	0.005	14.53	85.47	"
S-3	4.0	45	1.341	99.50	0.006	17.40	82.60	"
S-4	4.0	60	1.335	99.25	tr	—	100.00	"
S-5	4.0	5	1.349	99.85	0.014	40.70	59.30	"
S-6	2.0	5	1.348	99.80	0.015	43.70	56.30	96
S-7	2.0	15	1.349	99.85	0.012	34.90	65.10	"
S-8	2.0	30	1.349	99.85	0.010	29.05	70.95	"
S-9	2.0	45	1.349	99.85	0.009	26.15	73.85	"
S-10	2.0	60	1.349	99.85	0.007	20.30	79.70	"
S-11	6.0	5	1.349	99.85	0.006	17.40	82.60	"
S-12	6.0	15	1.337	99.70	0.002	5.80	94.20	"
S-13	6.0	30	1.337	99.70	tr	—	100.00	"
S-14	6.0	45	1.337	99.70	tr	—	100.00	97
S-15	6.0	60	1.349	99.85	tr	—	100.00	"

第8圖 稀釋量と加熱時間の關係圖

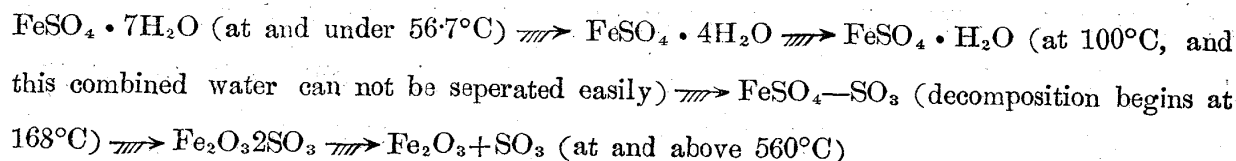


適當に行へばチタン酸のみが、水酸化物として、沈降するものであつて、これは主として、稀釋量、則ち單位容積中に含有せられる硫酸チタン (チタン酸) 及び自由酸の量に關係し、之等の間には一つの平衡が成立する。

(ハ) 硫酸鐵の焙燒 砂鐵鑛の浸出液から、チタン水酸化物を析出するものとせば、この殘液を電解用液とする時も、相當濃縮する必要が生ずるであらう。もし、これを硫酸鹽として回收するなれば、——焙燒に依つて硫酸分を揮發せしめ酸化鐵

鑛に變成する——これを結晶として析出するか又は煮詰めて固狀に變ずる事が必要である。この硫酸鐵から酸化鐵と硫酸分とを熱分解する反應は、可成多量の燃料を必要とするから、經濟的にこの分離を成功させるためには、なを充分なる研究を必要とする。然し基本觀念としての、この方法は有放に成立する。<sup>(15)</sup>

それで硫酸第一鐵の結晶をとつて管式電氣爐で一端を閉鎖し他方に曹達(NaOH) 溶液を連結して、焙焼した結果は次の様になつた。リデール其他によれば、



以上の様に 500—600°C で盛んに分解して、酸化鐵と硫酸瓦斯  $2\text{SO}_3 (= 2\text{SO}_2 + \text{O}_2)$  とを生ずる。實驗によるに常壓下では 700°C を超さないと、完全なる脱硫が行はれない。

砂鐵の處理液は前に述べた通り、硫酸鐵の 2 種の鹽類の混合體で、主として糊狀又は、結晶狀で得られるので、上に記した反應が行はれ得る。

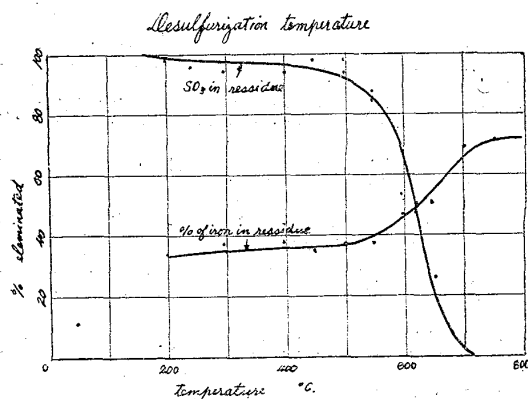
各溫度に於て焙焼した結果は第 11 表、第 12 表及び第 9 圖、第 10 圖の如くである。

第 11 表 脱硫焙焼溫度表

(硫酸第一鐵結晶 5 瓦 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) を焙焼溫度に 1 時間宛保持せしむ)

番 號		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11
殘 渣	瓦	2'850	2'650	2'660	2'750	2'650	2'600	2'100	2'050	1'950	1'420	1'400
	同%	57'00	53'00	52'00	55'00	53'00	52'00	42'00	41'00	39'00	28'40	28'00
殘渣中の $\text{SO}_3$	瓦	1'415	1'374	1'3895	1'4365	1'3532	1'2440	0'781	0'719	0'361	0'005	tr
	同%	98'25	95'60	96'45	99'75	94'00	86'45	54'15	51'30	25'00	0'320	tr
殘渣中の Fe	%	35'05	37'60	38'40	36'30	37'65	38'40	46'50	48'70	49'60	69'25	69'61
焙 焼 溫 度	°C	200	300	400	450	500	550	600	625	650	700	750

第 9 圖 脱硫焙焼溫度圖



則ち 750°C に 1 時間保持すれば、殘存せる酸化鐵鑛中から、完全に硫黃を脱却する事が出来る。第 9 圖はこれを曲線圖で示したものである。

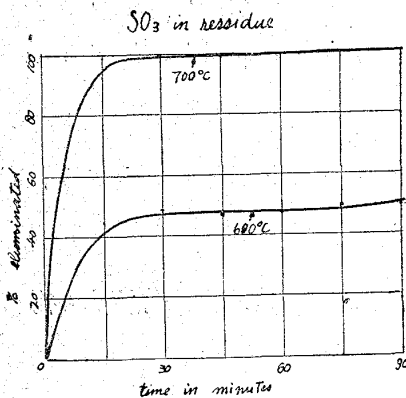
この反應の平衡状態を検するために、前と同様な装置によつて、種々なる溫度で、硫酸鐵結晶粉を焙焼しその加熱時間を變更した。この結果は第 12 表に示す。

則ち、焙焼する溫度に依つては、假令長時間爐内に放置して、同様な操作をつゞけても、容易に脱硫しない事が明かとなり、同時に焙焼溫度が、いかに重要なるかを示すものである。これらの數字から、各溫度に於ける、平衡恆數が容易に算出される。

第 12 表 硫酸鐵焙燒加熱時間表

(1) 600°C の場合							(2) 700°C の場合						
番號	時間 分	残渣中の SO <sub>3</sub>		残渣量		残渣中鐵の%	番號	時間 分	残渣中の SO <sub>3</sub>		残渣量		残渣中鐵の%
		瓦	同%	瓦	同%				瓦	同%	瓦	同%	
R-8	15	0.965	66.90	2.503	50.06	40.00	R-21	15	0.0110	0.950	1.458	29.16	69.00
R-9	30	0.783	54.90	2.406	48.18	41.58	R-22	30	0.0066	0.455	1.447	28.94	69.03
R-10	45	0.783	54.90	2.197	43.94	45.45	R-23	45	0.0044	0.305	1.436	28.72	69.50
R-11	60	0.781	54.85	2.106	42.12	48.75	R-24	60	0.0040	0.274	1.435	28.65	69.70
R-12	75	0.728	50.50	2.056	41.24	99.75	R-25	90	0.0040	0.274	1.434	28.60	69.75
R-13	90	0.726	50.00	1.935	39.06	51.25							

第 10 圖 脫硫加熱時間影響曲線圖



第 10 圖はこれらの曲線を圖示したものである。

この焙燒によつて生ずる硫酸瓦斯 SO<sub>3</sub>(=SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)は、適當に回收繰返して使用する工夫を必要とする事勿論である。

(二) 焙燒酸化鐵の還元 焙燒によつて硫酸根を分離せしめた残渣は、大抵微粉狀の赤鐵礦となるを以て、之れより直接に海綿鐵を作るか、或はこれを適當に燒結して直ちに鑄鐵爐に使用する事が出来る。この脫硫後の處分は通常の粉鐵處理とならば變化なきを以つて、前記のいづれの方法に依つても充分利用する事が出来、

又これに關しては學者の研究がすこぶる多い。

茲では炭素の分布を均一ならしめると共に、硫酸根除去後の熱量を有効に使用せむがために、固定炭素の添加に稍々趣きを異にする方法を考案した。

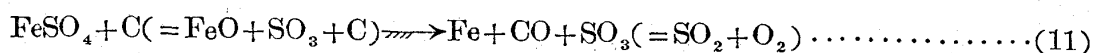
則ち、チタン酸回收後、殘液を濃縮するにあつて、溶液内にある鐵分に相當する(二酸化鐵となるものとして)量の固定炭素を粉末として添加した。而して結晶又は糊狀態とする際によく混合攪拌して、その内部に一様に分布沈着させた。

この糊狀體を脫水後、管式燒成電氣爐に入れて、すでに述べた方式によつて焙燒した。

裝入後、爐の溫度を漸次上昇せしむれば、(ハ)に述べたところに従ふて、先づ脫硫作用が行はれ、次で一層の高溫度に於て、全部が海綿鐵に還元される。

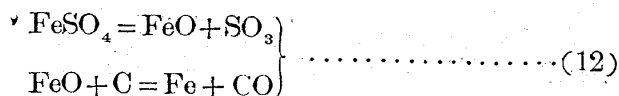
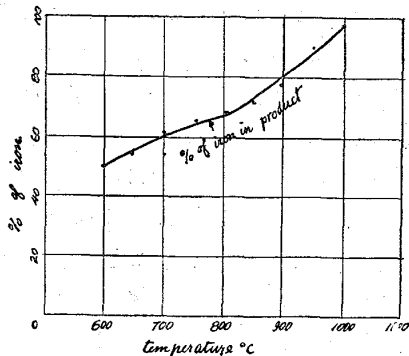
硫酸鐵を炭素末と共に、加熱すれば、分離した酸化硫黃の一部分に還元がおこり、無水硫酸から亞硫酸に變化する惧れがあつたが、實驗の結果この事實は殆んど起らない。これは炭素の燃焼が限られたる僅少量の酸素の存在にあつては、その種類に依つても、多少の差異はあるがまづ 600—650°C 迄は殆んど起らない。800°C 以上になつて著しいものと一般に認められて居る。而して一方硫酸鹽の分解は 700°C 内外ですでに終了し 650—600°C でもつとも旺盛であるから、この二つの化學反應は丁度都合よくすれ合ふて餘り重合 (lap) しない。殊に炭素による鐵礦の還元は 950°—1,050°C を必要とするを以つて益々この硫酸根の還元に失はれる炭素の量は閑却してもよい事なり。硫酸の損失も微量に止まるのである。

従つて、かゝる元狀又は混合物の焙燒還元は



(11)式の如くにして示され得て硫酸及一酸化炭素は、各獨立して發生する、則ち

第11圖 還元鐵製造溫度圖



一般に鐵鑛の還元に於て知られた事象は、この場合にも同様に適用される。

依てこの考へのもとに、硫酸第一鐵の結晶5瓦をとり、これに木炭粉(固定炭素78.4%、灰分1.27%)0.42瓦を加へて、均等に沈着摺り潰したものを、前記の装置で還元したこの試験の結果は第13表第11圖の如くなつた。

第13表 硫酸鐵還元溫度表(各溫度にて1時間保持す)

番 號	Ha-1	Ha-2	Ha-3	Ha-4	Ha-5	Ha-6	Ha-7	Ha-8	Ha-9
製 品 瓦	1.950	1.850	1.600	1.555	1.550	1.399	1.305	1.126	1.023
製 品 回 收 % (重量)	39.00	37.00	32.00	31.10	31.10	27.98	26.10	22.52	20.56
製 品 中 鐵 の 量 %	51.30	54.00	62.50	64.60	64.65	71.50	77.00	89.70	97.25
還 元 溫 度 °C	600	650	700	750	800	850	900	950	1.023

これはすでに發表された諸學者の研究と相一致する結果となり、この方法で容易に海綿鐵が作れる事が明かになつた。

### 5. 結 論

- (1) チタン酸化物に富む砂鐵を硫酸鹽に變ずるに、オートクレーブで、容易に之を行ふ事が出来る。
- (2) 使用する硫酸の濃度は砂鐵鑛の溶解作用に著しい差異を示し、同一溫度にても全然相異なる結果を示す。
- (3) 砂鐵を溶解すれば浸出液中の第一鐵及第二鐵の量は、砂鐵をイルメナイトと四酸化鐵との混晶であると假定した計算と甚だよく一致する。
- (4) 硫酸溶液内の鐵鹽の分布から、砂鐵はチタン及鐵の酸化物の機械的混合でない事が分明した。
- (5) 砂鐵をオートクレーブで溶解する場合の機構及び反應の狀況を明かにした。
- (6) チタンを水酸化物として分離する場合の、稀釋度の關係を明かにした。
- (7) 焙燒による硫酸鹽の硫黄分の變化と、その失はれる狀況及び溫度との關係を明かにした。
- (8) 炭素沈着法によつて海綿鐵原料を作りこれが生成の狀況を明かにした。

附 記 本研究は三菱鑛業研究所内製鐵研究室で之を行ふた常に有力なる御指導とお助言を賜ふた理學博士加藤與五郎氏、工學博士河村「驍氏及び實驗に従事せる堀内義雄氏に、深厚なる謝意を表するものである。

## 参 考 文 獻

1. 岩 瀬 砂鐵の研究 金屬の研究  
昭和5年1, 3月
  2. 井上、梅津 砂鐵鑛の顯微鏡的試験  
鐵と鋼 大正13年8月
  3. 梅津、前田 砂鐵鑛の状態に關する研究  
鐵と鋼 昭和5年2月
  4. 著 者 最新工業電氣化學 260頁
  5. 長谷川 製鐵所研究報告 第6卷 第1號
  6. Editor Making pure iron commercially.  
Iron Age. p. 675, 1,925
  7. S. j. Loyd Alkalische Verfahren Zur Elektro-  
lyteisenherstellung  
St u. Eis. p. 1,380 1,929
  8. 岩 瀬 砂鐵の研究 金屬の研究  
昭和5年4, 6, 7月
  9. R. j. Trail and W. L. Mc ell ard Process for the treatment of  
ilmenite for recovery of  
electrolytic iron and titan  
oxide. Can. report. of Min.  
M. Bureaux No. 688, 1,928
  10. L. F. Barton. U. S. Pat. 1,675; 270
  11. I. G. Farbenind. A. G. Brit. Pat. 296, 273
  12. J. Blumenfeld U. S. Pat 1,504,641 1,921
  13. 著 者 特許公告 2,615 昭和2年
  14. " " 2,616 "
  15. Liddel chemical metallurgical hand book
  16. Edilor studies direct reduction of ore,  
Iron Age. p. 1,635, 1,925
- 以 上

## 砂鐵鑛の還元及び酸化焙焼と其れが

## 還元に及ぼす影響に就て

(東大工學部冶金學教室内砂鐵研究室報告第6號)(昭和5年3月26日提出)

梅 津 七 藏  
前 田 六 郎

ON THE REDUCTION AND OXIDATION OF IRON SANDS AND THE  
EFFECTS PRODUCED BY THE OXIDIZING ROASTING ON THEIR REDUCIBILITIES.  
BY SHICHIZO UMEZU AND ROKURO MAEDA, KOGAKUSHI.

## Abstract.

Reduction tests were carried out on 14 specimens at 460°-1,050°C with hydrogen gas for 0.5-4 hours. Graphic structure of ilmenite in magnetite has an influence to promote the reducibility at the lower temperature, but generally the reduction percentages are retarded in proportion to their titanium contents.

The reduction of ilmenite begins at above 460°C.

No characteristic relations between titanium content and reducibility were found at the higher temperature.

Oxidation tests were carried out on 18 specimens from various localities with a "Thermo-balance" and a combustion furnace in oxygen gas or free air current at 0-1,200°C. The roasted products were then reduced with hydrogen gas at 500° and 800°C.

Oxidizing reaction of magnetite was observed to begin at about 200° in this experiment and that of ilmenite at 450°C. The reaction velocity is comparatively rapid in the latter case.

The reducibilities of iron sands were notably promoted especially in those of lesser titanium contents by the previous roasting; higher in their oxidized percentages higher reductions resulted.

The effective temperature of oxidizing roasting is suggested to be 850°-1,000°C.