

## 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.

## 緒 言

著者等の還元に関する研究は、昭和2年春より、本邦の主要鑛床の試料に就て數次行ひ來つたもので、その結果の詳細は既に商工省へ報告<sup>(1)</sup>せる處である。

砂鐵鑛は既に知られたる如く、チタン元素を必然的に含有し、その量も少くない爲めに、還元も一般の粉鐵鑛と同様に考へる事は困難である。従來報告された研究結果<sup>(2)</sup>より見ても、磁鐵鑛や赤鐵鑛に比して還元が一層容易でない事が明かとされてゐる。著者等は是等の一般鐵鑛との比較的數値を得る目的から、水素及び一酸化炭素瓦斯を用ひて、還元溫度及び時間の影響を主として研究した。

又一方砂鐵の還元處理に先立つて、利用し得る餘熱等に依る酸化焙焼が問題化してくる。砂鐵の酸化は、還元と同様に、主として原料砂鐵鑛の物理的、化學的性質、酸化劑の種類及び其の適用法、酸化の溫度及び時間等に關する函數と考へることが出来る。酸化に依る化學變化は、單に酸化第一鐵が第二鐵に變ずるに過ぎないが、吾人の期待するものは、この酸化焙焼に依つて其の後の還元處理を有利に導かんとする點にある。本邦産砂鐵鑛は20—35%の酸化第一鐵を磁鐵鑛又はチタン鐵鑛の形態中に保有するのが常で、これを酸化するは結局、磁鐵鑛を赤鐵鑛とし、チタン鐵鑛を赤鐵鑛及び金紅石(又は非晶質酸化チタン)の混合物として酸素濃度を高め、容積を膨張し、物理的變化を惹起せしめ、渾然として何等かの影響を還元處理の上に與へしめるのである。

通常磁鐵鑛を豫め酸化焙焼に附すことが、その後の處理に好結果を齎す事實は既に肯定されてゐる現状であるに、單に砂鐵鑛に就ては未だ詳しい研究が發表されてゐない。著者等は昭和2年夏以來、還元實驗と平行に焙焼實驗を行ひ、その結果は前後5回に亘つて商工省へ報告<sup>(3)</sup>せる處で其等の中適切な部分をこゝに報告する次第である。

## 第 I 編 砂 鐵 鑛 の 還 元

### I 實 驗 試 料

實驗に用ひた試料は主として本邦各地産砂鐵鑛のチタン含有量を種々異にするもので、可及的伴隨鑛物を除去し、標準篩で0.1—0.2mm徑のもの、又は100—150メッシュのものに一定した。猶これと比較の爲めに、磁鐵鑛及びチタン鐵鑛の數種を採用した。還元試料に對しては、化學成分と共に鑛物成分を知る必要ある爲めに、豫め顯微鏡的試驗を行つてその組織を明かとした。試料の化學成分は第1表の如くである。

(1) 昭和2年度第2回及び第3回研究報告、昭和3年第3回及び第4回報告、昭和4年第1回及び第4回報告。

(2) 後尾文献参照。

(3) 昭和2年度第2回研究報告、昭和3年第1回及び第2回報告、昭和4年第1回及び第4回報告。

第 1 表

試料 番號	産 地	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu
1	滿州本溪湖(磁鐵鑛)	68.69	29.89	65.00	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	福岡縣絲島郡北崎村	67.24	28.87	63.99	0.78	2.49	1.72	0.28	1.15	0.70	0.110	0.015	—	—
3	島 根 縣	61.15	31.87	51.98	6.27	3.47	3.60	1.04	0.67	0.77	tr	0.014	—	—
4	岩手縣九戸郡久慈五番坑	61.70	31.56	53.15	8.96	0.92	5.56	0.66	tr	2.26	0.04	0.036	—	—
5	青森縣下北郡東通村野牛	46.37	21.78	42.10	9.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	同	60.57	27.52	55.99	11.10	1.92	1.08	0.90	0.50	1.17	0.028	0.008	—	—
7	朝鮮(チタン磁鐵鑛)	52.67	33.72	37.79	13.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	鹿兒島縣熊毛郡北種子村	57.39	39.37	38.31	14.01	2.54	1.39	1.15	1.89	2.87	0.211	0.168	—	—
9	秋田縣山本郡鹿渡村	55.18	28.71	46.97	19.05	0.95	0.57	1.81	0.52	1.52	0.017	0.004	—	—
10	Ekersund, Norway (チタン鐵鑛)	48.64	33.43	32.39	29.28	0.29	—	0.61	—	—	—	—	—	—
11	岐阜縣苗木	38.00	36.06	14.26	37.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	福島縣相馬郡小高町	38.19	32.19	18.79	42.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	岐阜縣苗木	34.33	36.15	8.87	49.93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	朝鮮小延平島(チタン鐵鑛)	33.03	32.14	11.52	43.88	4.49	2.23	tr	0.19	5.43	tr	0.003	0.00	tr

鑛物成分の判定は、化學成分より岩石學的計算法に依るを必要とするが、實驗の目的が酸化鐵の還元のみ在るを以て、酸化鐵及び酸化チタンの結合に依る標準鑛物を算出し、併せてこれが檢鏡結果を記載すれば第2表の如くである。

第 2 表

試料 番號	標準鑛物成分			檢 鏡 結 果	寫眞 番號
	磁鐵鑛	チタン鐵鑛	赤鐵鑛		
1	94.2	0	0	均 質。	—
2	90.8	1.5	1.3	大部分均質。	—
3	77.4	11.9	0	稀に連晶粒を有するも多くは均質。	1
4	77.4	17.0	1.3	52%は連晶粒なるも、少時加熱せば大部分連晶粒となる	2
5	40.6	17.8	14.1	大部分連晶粒。	—
6	56.3	21.1	17.1	同 上。	—
7	54.8	6.2	0	完全なる連晶粒。特に選別せる試料。	3
8	55.7	26.6	0	完全なる固溶體粒。	4
9	36.4	36.0	21.3	約 50%は連晶粒、他は均質。	—
10	22.8	55.7	16.5	赤鐵鑛を連晶するチタン鐵鑛。	—
11	7.4	71.3	9.1	均 質。	—
12	0	68.0	18.8	均 質。	—
13	0	76.3	8.9	均 質。	—
14	0	67.7	11.5	赤鐵鑛を連晶するチタン鐵鑛。	5

砂鐵鑛中に見出される組織は、磁鐵鑛中に連晶するチタン鐵鑛であつて、他は大部分均質な固溶體を爲して居り、是等は低チタン含有量のものでは磁鐵鑛—チタン鐵鑛の2成分系であり、高チタン含有のものでチタン鐵鑛—赤鐵鑛系であることは明かであり、チタン鐵鑛中に見出される累層組織が赤鐵鑛であることは既に報告<sup>(1)</sup>せる處である。

## II 實驗裝置及び方法

試料の重量は 1g とし、還元瓦斯は水素及び一酸化炭素で、溫度及び還元の時間を變化して還元率を比較した。實驗には白金リボン巻の燃焼爐内に、徑 19mm の熔融石英管を裝置し、試料は磁製小舟又は熔融石英小舟に載せて中央部に置いた。還元瓦斯の量は毎時 5 又は 10 l. とし、加熱又は冷却の際は、豫め爐内を清淨せる窒素瓦斯で置換した。一酸化炭素瓦斯は微温せる濃硫酸に蟻酸を滴下して製し、容量 150 l. の瓦斯貯槽に貯め、苛性アルカリ、焦性没食子酸アルカリ、濃硫酸、曹達石灰、五酸

化磷等の清淨塔を通過させて爐内に導いた。水素瓦斯は稀硫酸を亜鉛に作用させて作り、同様な清淨法を施し、窒素瓦斯は亞硝酸曹達及び鹽化アムモニウムの溶液を加熱作用させて得たものを、同様の清淨操作を行ひ、猶赤熱せる銅網を通過させた。

爐の温度の調節には、自動的調節装置を用いた。これは第1圖に示す如く、爐が所要の温度に達した時斷續的に電流の強さを變化させて定温を保たしめるものであつて、適當に斷續回數を定めれば、誤差は1—2%に過ぎない。

温度の測定には北辰電機製の懸垂型高温計と白金—白金ロチウム熱電偶を使用した。瓦斯量の測定には瓦斯貯槽の次に品川製作所製の濕式計量器を置き、その通過速度は、水銀壓力計で一定とした。

還元試験を経た試料は、冷却を俟つて爐内から取り出し、減量を正秤した後、Wilner-Merck法で金屬鐵のみを定量した。砂鐵鑛中の酸化チタンがある程度迄還元されることは明かで、これに依る誤差を免れる爲めに、還元中の瓦斯の分析や、酸化第一鐵の定量も行はなかつた、又重量の減少から酸素除去率の計算も行はなかつた。従つて本報に記載する還元率は、金屬化率の意味であつて、生じた金屬鐵の總量を、全鐵量で除した商へ100を乗じた數字である。

### III 實驗結果

(1) 460°C, 10時間、水素瓦斯に依る還元 試料は10種。0.1—0.2mmのもの1gr.を採り、水

第 3 表

番 號	産 地	試料重量 gr	還元温度 °C	還元後の 重量 gr	金屬鐵量 %	還元率
1	本 溪 湖	1.0001	460	0.7428	68.70	100.00
2	福 岡	1.0000	462	0.7602	47.91	71.25
3	島 根	1.0002	463	0.9306	14.52	23.76
6	青 森	1.0000	463	0.9086	21.25	35.08
7	朝 鮮	1.0002	460	0.9533	14.72	27.95
8	鹿 兒 島	1.0009	463	0.9876	4.35	7.88
9	秋 田	1.0003	461	0.9402	12.04	21.82
12	福 島	1.0002	461	0.9890	2.48	6.49
13	岐 阜	1.0000	463	0.9948	0.17	0.49
14	朝 鮮	1.0022	462	0.9809	4.51	13.65

素瓦斯は毎時6ℓを通じた。實驗結果は第3表の如くでこれを酸化チタンの含有量と比較すれば第2圖の如くである。

即ち磁鐵鑛は100%還元を得らるゝに反し、これに少量の酸化チタン含有、換言すれば少量のチタン鐵鑛の存在は甚だしく

還元率を害する。又チタン鐵鑛はかゝる低温度では全く還元の可能性のない事も明かである。No. 6, 7及び9は磁鐵鑛中にチタン鐵鑛の連晶せる粒子が大部分で、殊にNo. 7は全部この粒子であつて、これ等の試料は他に比して比較的還元率は良好である。全く固溶體の粒子より成るNo. 8は殊に還元率が悪い。一般的に云へば、酸化チタンの増加と共に還元率は激減して、チタン鐵鑛に一致する成分では零に近づく拋物線状を呈する。併し磁鐵鑛—チタン鐵鑛の連晶の明かなものは還元率が一時良好である。是れは加熱に依つて内部的に起生する種々の物理的變化、例へば異つた膨脹や收縮、鑛物分離等が還元瓦斯の浸透を容易ならしめると考へられる。

No. 14 試料は赤鐵鑛中に連晶せるもので、これも同様な理由に依つて還元率が良好であると思はれる。

(2) 900°C, 0.5—4 時間、水素瓦斯に依る還元 試料は6種。0.1—0.2mm のもの 1gr を採り、水素瓦斯は毎時 5l. を通じた。實驗結果は第4表及び第4圖に示す如くである。試料 No. 5 は殊に若干の鹽基性伴隨礦物を包含するものである。この結果から見て、砂鐵礦が 90% 金屬鐵還元率を得べき還元時間は1—3時間に亘り、還元の難易は 900°C に於ては含有チタン量に一定の關係が存在しない。これは實驗(1)の場合とは還元溫度の差異が原因してゐる。

第 4 表

No. 3 島根砂鐵 T.Fe 59.30 %								No. 9 秋田砂鐵 T.Fe 55.18 %									
還元 番號	試料 重量 gr	還元 溫度 °C	還元 時間 hrs	瓦斯 量 l	還元後 の重量 gr	重量の 減少 gr	金屬 鐵量 gr	還元 率	還元 番號	試料 重量 gr	還元 溫度 °C	還元 時間 hrs	瓦斯 量 l	還元後 の重量 gr	重量の 減少 gr	金屬 鐵量 gr	還元 率
107	1.0004	900	0.5	2.70	0.9239	0.0765	0.1900	32.13	109	1.0004	901	0.5	1.83	0.8701	0.1303	0.3181	57.45
117	1.0014	900	1.0	4.75	0.8467	0.1547	0.3917	65.97	119	1.0005	891	1.0	4.83	0.7979	0.2026	0.5267	95.40
127	1.0010	909	1.5	6.94	0.8024	0.1986	0.5113	86.13	130	1.0025	900	1.5	7.70	0.7964	0.2061	0.5302	95.84
138	1.0005	900	2.0	9.36	0.7972	0.2033	0.5117	86.20	139	1.0000	900	2.0	8.85	0.7435	0.2565	0.6343	100.0
148	1.0006	911	2.5	12.83	0.7940	0.2066	0.5295	89.26	No. 11 岐阜砂鐵 T.Fe 38.00 %								
157	1.0000	911	3.0	14.70	0.7915	0.2085	0.5564	93.83	115	1.0003	900	0.5	2.31	0.9553	0.0450	0.0950	24.99
No. 5 青森砂鐵 T.Fe 46.37 %								126	1.0002	911	1.0	4.61	0.9090	0.0912	0.2480	65.27	
111	1.0010	900	0.5	2.30	0.8650	0.1460	0.3278	70.62	136	1.0008	911	1.5	7.71	0.8952	0.1056	0.2822	74.20
122	1.0017	911	1.0	4.85	0.8346	0.1671	0.4376	94.00	155	1.0000	911	2.5	12.72	0.8871	0.1129	0.3166	83.32
132	1.0003	911	1.5	7.28	0.8219	0.1784	0.4217	90.92	No. 12 福島砂鐵 T.Fe 38.19 %								
141	1.0006	900	2.0	9.94	0.8367	0.1639	0.4306	92.80	114	1.0028	900	0.25	1.30	0.9471	0.0557	0.1358	35.46
No. 6 青森砂鐵 T.Fe 60.57 %								113	1.0007	900	0.5	2.51	0.9165	0.0842	0.2571	67.27	
165	1.0004	910	0.5	2.12	0.7926	0.2078	0.4812	79.43	124	1.0004	912	1.0	5.86	0.8812	0.1192	0.3773	98.74
167	1.0018	907	1.0	4.80	0.7852	0.2156	0.5215	85.94	133	1.0000	900	1.5	7.00	0.8686	0.1314	0.3724	97.51
169	1.0000	910	2.5	12.20	0.7655	0.2345	0.5724	94.50	143	1.0025	900	2.0	9.26	0.8653	0.1372	0.3835	100.00

0.5—1 時間の還元では、No. 6 の青森砂鐵が最も良好であつて、それ以後に於ては、福島、秋田、青森、島根、岐阜の順であつて、岐阜産のものは最後迄悪い。實驗(1)に於ける如き内部組織の影響は明かでないが、還元の初期に於て青森砂鐵が還元率の良好なのはこれに原因せるものであらう。

長時間の還元結果は、チタンの含有量と直接的な關係は認められないで却つて含硅酸量との關係が認められる。試料は充分選別を経てゐる爲めに (No. 5 の外) 遊離の硅酸及び硅酸物は認められなく

第 5 表

番號	産地	SiO <sub>2</sub> %	FeSiO <sub>3</sub> %	90%還元 の時間	100%還元 の時間
12	福島	0.46	0.71	0.8	2
9	秋田	0.95	1.47	1.3	2
6	青森	1.92	2.96	1.6	3.7
3	島根	3.47	5.36	2.0	3.5
11	岐阜	3.45	5.33	3.2	4.5

て、酸化鐵と結合せるものとのみ考へられる。

今含硅酸量の順に配列し、90% 又は 100% の還元率を得らる可き還元時間を曲線の上から算出すると第5表の如くな

つて、高溫度に於ては、硅酸が酸化チタン以上の關係を有することが推定される。

(3) 500—1,000°C, 0.5—4 時間、水素瓦斯に依る還元 試料は No. 6、青森縣野牛赤色砂鐵で、0.1—0.2mm の粒子の 1gr を採り、水素瓦斯は毎時 5l. を通じた。實驗結果は第6表の如くで、これを各溫度に就て圖示すれば第4圖の如くである。

一般に 900°C 以下で砂鐵礦を還元すれば試料は全く固結することなく、反應を完了せしめ得るが、1,000°C 以上となると、試料中の一部は燒結を開始する。還元反應は 400°C 附近より明かであり 700

第 6 表

還元 番號	試料 重量 gr	溫度 °C	時間 hrs	還元後 の重量 gr	重量の 減少 gr	金屬鐵 重量 gr	瓦斯 量 l	還元 率 %
183	1'0006	500	1	0'9580	0'0426	0'0862	5'02	14'09
185	1'0002	"	2	0'9525	0'0477	0'1025	9'14	16'76
184	1'0007	"	3	0'9364	0'0634	0'1367	13'66	22'34
186	1'0006	"	4	0'9232	0'0774	0'1749	20'25	28'58
193	1'0004	600	1	0'9183	0'0821	0'1839	5'11	30'06
194	1'0010	"	2	0'9012	0'0998	0'2319	9'88	37'89
196	1'0000	"	3	0'8576	0'1424	0'3466	15'10	56'67
197	1'0000	"	4	0'8346	0'1654	0'3539	19'94	57'89
180	1'0012	700	1	0'9088	0'0924	0'2327	5'10	38'01
181	1'0000	"	2	0'7929	0'2071	0'5342	10'45	87'36
182	1'0007	"	3	0'7895	0'2112	0'5453	13'85	89'25
195	1'0015	"	4	0'7856	0'2159	—	—	—
187	1'0015	800	0'5	0'8419	0'1596	0'3808	2'25	62'19
188	1'0007	"	1	0'7905	0'2102	0'5259	4'76	85'96
198	1'0010	"	2	0'7725	0'2295	0'5767	10'60	94'22
189	1'0000	"	3	0'7727	0'2273	0'5771	15'07	94'37
165	1'0004	910	0'5	—	—	—	2'12	79'43
167	1'0018	907	1	—	—	—	4'80	85'94
169	1'0000	910	2'5	—	—	—	12'21	94'50
190	1'0010	1,000	0'5	0'7745	0'2266	0'5727	2'38	93'47
191	1'0003	"	1	0'7654	0'2349	0'5851	4'95	95'67
192	1'0018	"	2	0'7658	0'2360	0'5907	10'13	96'44

°C 附近から反應は漸く激しく、900°C で1.6時間、1,000°C で 0.4時間附近で 90% の金屬鐵還元率が得られる。第5圖で見ると如く還元率が溫度に依つて受ける影響は、2 時間以上の還元時間の場合に極めて明瞭であつて、700°C 附近で反應は急に減衰する。0.5 及び 1 時間の場合では曲線は凹状であり 700°C 以上で急昇する。上記の曲線から各々の還元時間を求む

れば第7表及び第6圖の如くなり、曲線は對數曲線的であつて、100% 還元の條件は甚だしく他と異つてゐる。又 600°C 以下では 60% 以上の還元率を得る事は困難で、90% の還元率を 2 時間以内に得るには、750°C 以上の溫度を必要とすることがわかる。一般的に云へば、還元は溫度の高い程還元率が早く得られるが、理論上及び操作上よりある制限があつて、最も適當な還元溫度は 950—1,000°C 附近と考へられる。

第 7 表

還元 溫度	所要の還元時間									
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
500	0'7	2'6	4'6	6'4	8'4	—	—	—	—	—
600	0'2	0'5	1'0	1'6	2'4	3'7	—	—	—	—
700	—	0'4	0'7	0'9	1'2	1'4	1'7	2'1	2'9	—
800	—	—	0'2	0'3	0'4	0'5	0'8	1'1	1'6	4'3
900	—	—	—	0'2	0'3	0'35	0'4	0'6	1'6	3'7
1,000	—	—	—	—	—	—	0'25	0'3	0'4	3'2

本實驗結果はこれを還元率—還元溫度及び還元時間を 3 軸とする立體模型として表示すれば第7圖の如くである。

(4) 500—1,000°C、0.5—4 時間、水素瓦斯に依る還元 試料は No. 4 岩手縣久慈五番坑黑砂鐵で、100—150 ヶ シュ (0.147—0.104 mm) のもの 1 gr. を採り、水素瓦斯は毎時 5 l. を通じた。原試料は洪積層砂鐵で、汚灰色の外視を呈し、黑砂及び粘土粉の互層より成る。これを層序に直角に切り取り、砂鐵粒を粉碎せざる様破碎して篩別し、伴隨鑛物を可成的除去したもので、100—150 ヶ シュの原試料中の約 90% の量に相當する。

第 8 表

還元 番號	試料 重量 gr	溫度 °C	時間 hrs	瓦斯 量 l	還元後 の重量 gr	重量の 減少 %	金屬 鐵量 %	還元 率
201	1.0000	500	2	9.95	0.9692	3.08	10.22	16.05
204	1.0070	800	4	20.03	0.7988	20.19	68.01	87.99
207	1.0020	500	4	20.04	0.9520	4.82	12.29	18.96
208	0.9993	500	1	5.20	0.9586	4.07	10.42	16.00
209	0.9997	500	0.5	2.50	0.9624	3.73	7.89	12.31
210	0.9995	700	4	20.00	0.8127	18.68	54.43	76.83
211	1.0002	800	1	5.03	0.8640	13.62	37.33	52.25
212	1.0007	800	0.5	2.50	0.9147	8.60	19.09	28.28
214	1.0004	1,000	4	20.00	0.7816	21.88	72.91	99.58
216	1.0004	900	0.5	2.53	0.8842	11.62	30.63	43.83
217	1.0000	1,000	0.5	2.50	0.8386	16.14	45.24	61.50
220	1.0000	900	1	5.00	0.8190	18.10	55.83	74.11
225	1.0010	700	0.5	2.60	0.9581	4.28	8.36	13.00
227	0.9998	800	2	10.00	0.7977	20.21	66.09	85.62
228	0.9992	900	2	10.00	0.7780	22.12	74.00	93.38
230	0.9998	1,000	2	10.03	0.7718	22.80	75.35	94.27
231	1.0000	700	2	10.00	0.8527	14.73	41.24	56.99
232	1.0000	700	1	5.00	0.9185	8.15	20.33	30.26
233	1.0023	1,000	1	5.00	0.7780	22.38	73.04	91.89
234	1.0000	900	4	20.00	0.7764	22.36	75.15	94.56
236	1.0000	800	2	10.05	0.7852	21.48	57.96	71.33

實驗結果は第8表に示

す如くで、各溫度に於ける還元率—還元溫度の關係は第8圖の如く、低溫度及び高溫度に於ては曲線の性狀を異にし、500°C還元の場合は還元率20%に達しないで曲線は平滑となるのに反し、高溫度ではある時間迄は直線的に還元が進行する。

第9圖に見る如く、還元時間の短期の場合には、何れも曲線は凹狀で、溫度に依る影響は700°C

以上で明かとなるが、還元時間の長期の場合は低溫度より直線的に還元率は上昇し曲線は遂に凸狀を呈するに至る。即ち溫度に依る影響は低溫度に於て極めて明瞭である。是等の曲線の形から見て、砂鐵鑛の還元は略々 400°C 附近から開始されることが想像される。通常の酸化鐵鑛が 600°C 附近で反應速度が大となるに反して、本砂鐵鑛は甚だしく難還元性であつて、700°C に至つて初めて反應速度の大となることも明かである。

第8、第9兩圖から一定の還元率を得らる可き還元溫度—時間の關係を求むれば第10圖の如くなる。曲線は何れも對數曲線的となるは實驗(3)の場合と同様である。本實驗範圍内では100%の還元は得られないが、90%の還元を理想とすれば同圖から所要の時間及び溫度は示表の如くなる。

溫度	時間
1,000°C	1.1hrs
950	1.3
900	1.8
850	2.7
800	4.8

800°C 以下では至難である。又 1,000°C に於ても4時間以上でないといふ100%の還元は得られない。

本實驗結果を實驗(3)と同様に立體的に表示すれば第11圖の如くなつて、前者とその形狀を異にしてゐる點が明瞭である。

久慈砂鐵は青森砂鐵に比して一般に還元は不良である。

(5) 400—1,050°C、2時間、一酸化炭素瓦斯に依る還元。

試料は6種、0.1—0.2mm 徑のもの 1gr. とし一酸化炭素瓦斯は毎時 10% を通じた。

還元結果は第9表に記載する如くで、これを圖示すると第12圖の如くなつた。還元率は溫度と共に上昇するが、500°C 附近では一酸化炭素の分解盛んで、これが爲めに還元は極めて困難なることが

認められる。

低チタン含有量のものには直線的に還元が進行して100%の還元率も困難なく得られるが、一般には次第に還元曲線は平滑となる。

チタン含有量との関係を示せば、第13圖の如くなつて、700°C以下ではチタンの含有量が7%前後(二酸化チタンとして12—15%)では殊に還元率が良好であり高温度になる程この関係が失はれることは既に述べた結果と一致する。

表中還元後の重量の増加せるのは、炭素の沈積に依るものである。

第 9 表

No. 2 福岡砂鐵 T.Fe 67.24 %						No. 8 鹿兒島砂鐵 T.Fe 57.39 %					
還元 番號	還元温度 °C	瓦斯量 l	試料減量 gr	金屬鐵量 gr	還元率 %	還元 番號	還元温度 °C	瓦斯量 l	試料減量 gr	金屬鐵量 gr	還元率 %
1	413	19.97	0.0054	0.0302	4.48	18	513	19.90	0.0010	tr	0.0
2	514	19.98	-1.8396	0.0	0.0	19	611	20.00	0.0010	0.0028	0.49
3	612	20.01	-1.0620	0.0963	14.32	20	713	19.80	-0.0146	0.0220	3.83
4	713	19.99	0.0190	0.1570	23.35	21	812	20.01	0.0240	0.2539	44.24
5	812	20.00	0.1200	0.2268	33.73	22	911	20.03	0.2010	0.5488	95.62
6	911	19.95	0.1800	0.3957	58.85	23	1,008	19.80	0.2128	0.5734	99.91
7	1,011	20.01	0.2380	0.5875	87.38						
8	1,058	19.96	0.2650	0.6720	99.93						
No. 3 島根砂鐵 T.Fe 61.15 %						No. 9 秋田砂鐵 T.Fe 55.18 %					
9	612	20.07	-0.1193	0.0185	3.02	24	613	20.00	-0.3020	0.0036	0.64
10	712	20.02	-0.0220	0.0624	10.21	25	713	19.98	-0.0793	0.0748	13.55
11	813	19.95	0.0619	0.2041	33.37	26	812	20.00	-0.0458	0.2739	49.53
12	911	19.88	0.2000	0.5358	88.89	27	913	20.02	0.1790	0.4464	80.89
13	1,011	20.10	0.2000	0.5535	90.52	28	962	20.00	0.1980	0.5030	91.16
						29	1,008	19.80	0.2050	0.5336	96.71
No. 6 青森砂鐵 T.Fe 60.57 %						No. 10 ノールウェー産チタン鐵鑛 T.Fe 48.64 %					
14	710	19.65	-0.1040	0.1632	26.94	30	611	19.88	0.0318	0.0312	6.41
15	813	19.98	-0.0396	0.4497	74.21	31	711	19.65	0.0890	0.2158	44.32
16	911	20.00	0.1816	0.5423	89.52	32	810	20.04	0.1224	0.2952	60.65
17	1,008	19.65	0.2268	0.5734	94.66	33	910	20.00	0.1631	0.3974	81.65

#### IV 還元機構と還元後の顯微鏡組織

還元反應の進行は、鑛粒の表面から次第に内部に向つて進展するものに違はないが、ある種の砂鐵粒の如く不均質のものに就ては、一概に云へなくて、その進行の速度は相に依つて異なり、還元され易い相は早期に金屬鐵を析出する。一般的に云へば、鑛粒の大きさ、密度、酸化鐵の濃度、結晶質、酸化鐵の存在状態、異種鑛物の包藏、内部組織等の各々が獨立に、又相關聯して還元反應に與るものと考へられ、吾人は是等の中、最も大なる影響を與へるものを知悉するに過ぎない。本實驗に於ては既に述べた如くに、殊に低温度に於て組織的影響が明かであり、高温度に於ては異種鑛物の量が大なる影響を與へてゐる。著者等は還元後の砂鐵粒の顯微鏡組織を調べて、この邊の消息を幾分窺ふ事が出來た。

寫眞 No. 3 は朝鮮産チタン磁鐵鑛(著者等は是れを Ilmeno-Magnetite と稱ぶ)の鹽酸に依る腐蝕面で、白く格子状に残留してゐるのはチタン鐵鑛であり、地の腐蝕された部分は磁鐵鑛である。研磨の方向が八面體結晶面(111)に平行である爲めに、チタン鐵鑛の結晶は 60° で交錯してゐる。これを



460°C で 10 時間、水素瓦斯で還元したものは寫眞 No. 6 に示す如く、磁鐵鑛に相當する部分は完全に金屬鐵に迄還元され、チタン鐵鑛は全く還元されてゐない。即ち結晶内部に於ては連晶するチタン鐵鑛の板狀結晶を透して。還元容易な部分は早期に金屬鐵に迄還元されるのである。實驗 (1) で知る如く、かゝる連晶組織を有するものは、他の低チタン含有量の固溶體の相をなすものより還元率は良好なることを示してゐる。これは内部組織を有するが爲めの影響であることは、チタン鐵鑛中に赤鐵鑛を連晶せる場合と同様に云へると思ふ。

以上の如き還元後の組織は、チタン鐵鑛の還元される温度迄は極めて明瞭であるが、800°C 附近の還元迄は猶判定容易であることは寫眞 No. 7 に見る如くである。

磁鐵鑛粒が還元後粒内に未還元物質を残留してゐないのに比して、砂鐵粒は必然的に未還元物質を包んで、是等は網狀に迷走してゐるが特異である。云ふ迄もなくこの物質は酸化チタンが主であつて無定形時に流紋狀を呈し、機械的方法に依つて除去することは不可能である。寫眞 No. 8 は釜石磁鐵鑛の還元後の組織であり No. 9 は久慈製鐵所産の海綿鐵である。

寫眞 10 及び 11 で見る如く高温度で相當還元されたものには、最早内部組織の影響は現れてゐない。

赤鐵鑛を連晶せるチタン鐵鑛 (試料 No. 10 及び 14 の如き) も同様な結果を示してゐる。殊に連晶せる赤鐵鑛が還元極めて容易なる爲めに、還元後の粒子中には、是の赤鐵鑛に相當する部分に金屬鐵は平行な板として表はれてゐる。(寫眞 No. 12、原試料は寫眞 No. 5) この還元容易な相の存在は、又次の實驗結果に依つても推定される。

試料は上記の No. 14、朝鮮小延平島産のチタン鐵鑛で、鑛物成分は、チタン鐵鑛 67.7%、赤鐵鑛

(第 10 表)

温度	1 時間還元	2 時間還元
300°C	—	0.81
400	—	3.89
500	0.0	0.0
600	0.0	0.0
700	13.62	13.70
800	18.21	27.47
900	19.33	56.20

11.5% である。一酸化炭素瓦斯毎時 3l を通じて 1 時間及び 2 時間後の還元率は第 10 表及び第 14 圖の如くである。

即ち 700°C 附近では兩者の結果が一致して早期に還元さる可き相の存在を暗示してゐる。この相は顯微鏡的に知らるゝ如く連晶せる赤鐵鑛である。

500—600°C に於て還元作用の行はれてゐないのは、一酸化炭素の接觸分解の爲めであらう。

## V 總 括

- (1) 本邦産砂鐵鑛 11 種、磁鐵鑛 1 種及びチタン鐵鑛 2 種に就て、460—1,050°C と 0.5 乃至 4 時間水素又は一酸化炭素瓦斯を用ひて還元實驗を行つた。
- (2) 砂鐵鑛の還元は、400°C 附近から明瞭に開始し、700°C 附近に至つて反應速度大となるが磁鐵鑛に比すれば極めて難還元性である。
- (3) 一般に低温度 (700°C 以下) に於ては、試料中チタンの含有量の増大と共に還元率は遞減する

が、12—15%  $TiO_2$  附近のものは比較的還元容易である。

- (4) 高温度に於ては酸化チタン含有量との関係は明かでなく、逆つて酸化鐵の存在状態如何によつて影響されること大である。
- (5) 還元後の試料を顯微鏡的に檢して、内部組織の影響が低温度で大なることを明かとした。
- (6) チタン鐵鑛は 460°C 以下では還元されない。

## 第二編 酸化焙焼とそれが還元に及ぼす影響

### I 實驗試料

實驗試料は砂鐵鑛 13 種、磁鐵鑛 1 種、チタン鐵鑛 3 種及びチタン磁鐵鑛 1 種都合 18 種を併せて用ひた。是等の分析結果及び算出した標準鑛物は第 11 表記載の如くである。

第 11 表

試料番號	産地	T.Fe	FeO	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	チタン鐵鑛	磁鐵鑛	赤鐵鑛
1	滿洲本溪湖(磁鐵鑛)	68.69	29.89	65.00	tr	—	94.2	—
2	福岡縣絲島郡北崎村	67.24	28.87	63.99	0.78	1.5	90.8	1.3
3	島根縣	61.15	31.87	51.98	6.27	11.9	77.4	—
4	岩手縣九戸郡久慈五番坑	60.45	31.56	51.36	8.96	17.0	75.8	1.0
5	北海道膽振國八雲村	54.33	33.24	40.73	9.23	17.5	52.8	12.9
6	千葉縣君津郡佐貫町	60.76	32.48	50.74	10.16	19.2	73.5	—
7	青森縣下北郡地内	60.57	27.52	55.99	11.10	21.1	56.3	17.1
8	朝鮮(チタン磁鐵鑛)	52.67	33.72	37.79	13.82	26.2	54.8	—
9	鹿兒島縣熊毛郡北種子村	57.39	39.37	28.31	14.01	26.6	55.7	—
10	秋田縣山本郡鹿渡村	55.18	28.71	46.97	19.05	36.4	36.4	21.3
11	Ekersund, Norway, (チタン鐵鑛)	48.64	33.43	32.39	29.28	55.7	22.3	17.7
12	岐阜縣苗木地方	44.40	30.05	30.07	34.44	63.3	—	30.1
13	同	38.00	36.06	14.26	37.49	71.3	7.4	9.4
14	福島縣相馬郡小高町	41.08	31.25	23.96	38.02	66.0	—	24.0
15	朝鮮小延平島(チタン鐵鑛)	33.03	32.14	11.52	43.88	67.7	—	11.5
16	岐阜縣苗木地方	32.30	37.61	5.56	44.10	79.3	2.4	5.6
17	Kragerø, Norway (チタン鐵鑛)	31.00	31.35	9.43	44.90	66.2	—	9.4
18	岐阜縣苗木地方	34.33	36.15	8.87	49.93	76.3	—	8.9

同表で見る如く酸化チタン含有量は 0.8 乃至 50% で低チタン含有量のものは、磁鐵鑛—チタン鐵鑛系、高チタン含有量のものは、チタン鐵鑛—赤鐵鑛系であり中位のものが、磁鐵鑛—チタン鐵鑛—赤鐵鑛の三成分系に屬してゐることがわかる。故に酸化チタン 35% 以上のものに就ては酸化焙焼に依る化學變化は主としてチタン鐵鑛中の FeO の酸化であると言ひ得る。就中 11、15 及び 17 は赤鐵鑛及びチタン鐵鑛の連晶をなすものであり 8 は完全なるチタン鐵鑛及び磁鐵鑛の連晶粒である。

砂鐵鑛中 9 は固溶體(磁鐵鑛はチタン鐵鑛)の相をなすもの、4 乃至 7 及び 10 はチタン鐵鑛及び磁鐵鑛の連晶粒に富むもので、岐阜産砂鐵は何れも均質のものである。是等に就ては一部を既に報告した<sup>(1)</sup>。

### II 實驗方法

酸化實驗には (1) 燃焼爐及び (2) 熱天秤を使用した。前者に於ては試料は何れも 0.1—0.2mm、の

(1) 梅津、前田 本誌 16 (昭和 5, 1930) 297—310

大きさに一定し、その 1g を採用した。爐は白金リボン巻電氣抵抗爐で長さ 325mm。これに徑 19mm、の熔融石英管を置き、試料に磁製又は石英製小舟に載せて中央に置いた。乾燥した酸素瓦斯を毎時約 4l. を通じて 2 時間一定溫度に保つた。酸化溫度は 500、800 及び 1,000°C で爐が所要の溫度に達する迄の加熱及び冷却の際は爐内は何れも清淨乾燥した窒素瓦斯で置換した。酸化後の試料は何れも化學分析に附して酸素の増加量を求めた。

熱天秤の場合は試料は何れも瑪瑙乳鉢で極微の粉末に磨碎して ( $0.7\mu$  以下) その 0.2—0.3gr を天秤の上皿に採つた。爐は自然通風として 0—1,200°C 迄一定の加熱速度に於ける重量の變化を測定した。上皿は石英及び白金製の圓盆で徑 20mm 深さ 4mm である。酸化に依つて加熱中刻々變化する重量に對しては天秤の兩皿下に懸垂した銅鍍金した鐵片がソレノイド内に在る如くし、ソレノイドに電流を通じて天秤が零位を指示する際の電流の強さからその値を求めた。装置は柴田、福島<sup>(1)</sup>兩氏の記載せるものと略同様である。

酸化率の計算は酸素の増加量又は FeO の減少した量等から求め得られるが著者等は便宜上後者を採つた。即ち原試料中に含まれてゐた FeO の總量と酸化後の試料中の FeO の總量との差を、前者を以て除した商へ 100 を乗じた數である。これは勿論酸化率を示すに差し支へのない計算方法である。

燃焼爐に依つて種々の程度に酸化された試料は更に水素瓦斯に依つて還元した。毎回試料は 0.2gr を採り、水素瓦斯は毎時 10l. を通じて 500°C 及び 800°C で 2 時間還元した。装置は還元實驗の場合と同様である。還元後の試料は Wilner-Merck 法で金屬鐵のみを定量した。従つて本報に記載する還元率は金屬鐵に就てのみ還元率である。理論的に云へば酸素除去率を以てすべきであるが、實地製鍊上から言ふても、金屬鐵量のみが評價されるのであるから逆つて便であると考へる。

### III 酸化實驗之部

(1) 燃焼爐に依る實驗結果 500、800 及び 1,000°C で各々 2 時間酸化した結果は第 12 表に示す如くである。一般に酸化率は酸化溫度に比例して上昇するが猶必然的に未酸化分を残留する。第 15 圖に示す如く 500°C では酸化チタン含有量 0—15% のものが酸化率は良好で磁鐵鑛は低い。酸化溫度 800°C の時はこれと大いに趣を異にしチタン含有量大なるもの程酸化率は高い結果を示してゐる。換言すれば、この溫度附近でチタン鐵鑛の酸化が極めて活潑に行はれる爲めであらう。高溫度では何れの試料も大體酸化率は平均するが No. 2 は殊に低い。磁鐵鑛 (No. 1) が No. 2 に比して 20% 以上も酸化率の高いのは、この試料が粉碎されたもので極めて多角狀を呈してゐるのに原因してゐると思はれる。No. 9 の鹿兒島砂鐵は固溶體 (磁鐵鑛とチタン鐵鑛) の相をなせるもので特別に酸化率の良好なのは後述する熱天秤に依る實驗結果でも知り得る如く、加熱中に分相反應の進行する爲め逆つて化學變化を受け易い形態になるのであらう。

(1) 柴田、福島 金屬の研究 4 (昭和 2、1927) 108

第 12 表

試料 番號	試料 重量 gr	酸化後 の重量 gr	溫度 °C	酸素 量 %	酸化後の分析			酸化 率%
					T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	1'0003	1'0014	512	6.0	68.61	28.42	66.53	11.58
2	1'0014	1'0011	513	8.0	67.26	25.65	73.96	11.18
3	1'0000	1'0002	514	8.5	61.14	27.59	56.73	13.43
7	1'0003	0'9960	513	5.5	60.81	22.37	62.07	18.76
9	1'0005	1'0020	502	7.5	57.31	30.44	48.08	22.58
10	1'0038	1'0026	512	6.0	55.25	27.51	48.43	4.32
14	1'0006	0'9993	513	8.0	38.20	31.38	20.73	2.48
15	1'0003	0'9998	510	7.0	33.05	30.03	14.68	6.59
18	1'0001	0'9967	513	5.0	34.44	27.96	18.13	1.36
1	1'0005	1'0089	810	7.0	68.13	19.23	76.05	34.79
2	1'0006	1'0046	812	7.5	67.11	21.14	72.46	26.64
3	1'0003	1'0109	812	7.0	60.51	17.31	67.79	45.15
7	1'0011	1'0070	812	7.0	60.14	15.48	68.79	42.87
9	1'0034	1'0188	812	5.0	56.52	18.26	60.51	52.65
10	1'0010	1'0079	812	7.5	54.89	17.54	58.97	38.48
14	1'0054	1'0241	812	7.0	37.49	10.91	41.48	65.45
15	1'0019	1'0257	812	6.0	32.58	6.60	39.25	79.18
18	1'0022	1'0242	813	7.0	33.78	11.20	35.85	68.32
1	1'0000	1'0227	1,009	6.0	67.13	3.35	92.25	88.52
2	1'0002	1'0168	1,010	5.0	66.22	9.78	83.81	65.57
3	1'0001	1'0165	1,010	5.0	61.15	5.40	81.43	82.83
7	1'0008	1'0297	1,011	6.0	58.18	4.49	78.20	83.21
9	1'0019	1'0198	1,010	7.0	52.98	1.59	73.98	95.93
10	1'0000	0'9883	1,010	5.0	55.27	4.69	73.81	83.69
14	1'0000	1'0308	1,010	7.0	37.06	2.86	49.90	91.11
15	1'0006	1'0169	1,010	5.0	32.50	5.67	40.16	82.07
18	1'0002	1'0330	1,010	6.5	33.24	7.54	39.15	78.39

要之、砂鐵鑛の 90% 以上の酸化率は 1,000°C で於てすら容易に得られないが、磁鐵鑛及びチタン鐵鑛中の FeO は何れも同様に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に迄酸化され得ることがわかつた。

(2) 熱天秤に依る實驗結果

イ、熱天秤の加熱速度を 10°C/分とした場合の實驗結果は第 13 表及び第 16 圖に示す如くである。即ち何れの試料も低溫度より徐々に酸化を開始し 800—900°C で大部分反應は終結して更に高溫度となれば逆つて重量の減少を來すに至る。これは高溫度で磁鐵鑛が可逆的な反應を行ふ爲めであり、勿

論外氣中の酸素の分壓に關係する。

酸化率は何れの試料にあつても略々平均し、酸化チタン含有量との關係は見出されないが、低チタン含有量の砂鐵が (No. 2 の如き) 殊に低いのは、(1) の場合と一致する。最高の酸化率に達する溫度は大體 850°C で、この溫度の高いもの程酸化率は高く、且又 FeO の含有量に比例する。(第 17 圖参照)

第 13 表

試料 番號	原試料		試料 重量 gr	最大 増量 %	最終 増量 %	理論的 増量 %	最高酸 化溫度 °C	最高酸 化率 %	最終酸 化率 %
	FeO	TiO <sub>2</sub>							
1	29.89	Tr	0.2001	2.49	2.45	3.33	795	74.78	73.57
2	28.87	0.78	0.2011	2.23	2.23	3.22	816	69.25	69.25
5	33.24	9.23	0.2004	2.75	2.84	3.70	865	74.32	76.75
6	32.48	10.16	0.2001	2.49	2.34	3.62	794	68.79	67.40
8	33.72	13.82	0.2016	2.74	2.23	3.76	833	72.87	59.38
10	28.71	19.05	0.2000	2.55	3.00	3.20	875	79.69	93.75
12	30.05	34.45	0.2006	2.46	2.64	3.35	846	73.73	78.80
17	31.35	44.90	0.2002	2.95	2.70	3.49	858	84.54	77.36

第 14 表

試料 番號	溫 度							
	500	600	700	800	900	1,000	1,100	1,200
1	40.5	54.2	70.1	75.0	73.1	65.6	54.3	50.9
2	33.9	47.5	61.5	68.0	69.5	64.8	61.5	52.6
5	21.4	40.3	63.2	70.2	74.0	73.0	66.2	60.9
6	33.2	45.2	58.1	66.1	65.1	59.5	52.5	47.2
8	25.6	39.6	66.5	73.8	75.8	73.0	65.0	58.5
10	18.7	28.5	55.2	89.2	75.0	74.0	67.2	62.7
12	16.4	28.4	56.7	67.4	75.6	68.5	59.4	56.7
17	15.6	27.2	42.8	72.7	96.9	80.0	78.6	75.8

各溫度に於ける累計酸化率を求めれば第 4 表及び第 18 圖に示す如く、低溫度に於ては低チタンのもの酸化率大であり、高溫度ではこれに反することは (1) の場合と一致する。

換言すれば磁鐵鑛は低溫度に於

て比較的酸化速度大であり、チタン鐵鑛は高温度に至つて急にその反應が激しくなることが明かな譯である。

ロ、加熱速度を更に 1/3 に低下し 10°C/3 分 とせる場合の實驗結果は第 19 圖に示す如く、磁鐵鑛の酸化は 250°C 附近より略明瞭で、450°C 附近から激しくなり、800—850°C 附近で終息するが、

第 15 表

試料 番 號	温度 C°	酸化率 %	酸化後の分析 ※		
			T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
No. 1	0	0	68.69	29.89	65.00
	300	6.9	68.5	27.5	67.2
	400	11.0	68.4	26.3	67.9
	500	18.6	68.2	23.9	70.0
	600	32.3	67.9	19.8	73.7
	700	50.5	67.5	14.4	78.6
	800	77.7	66.9	6.8	85.5
No. 3	0	0	61.15	31.87	51.98
	300	3.0	60.9	30.8	53.2
	400	8.2	60.8	29.3	54.4
	500	16.5	60.6	26.4	57.1
	600	36.5	60.1	19.0	63.8
	700	63.5	59.7	11.6	70.5
	800	78.2	59.4	7.0	74.8
No. 4	0	0	60.45	31.56	51.36
	300	2.5	60.3	30.7	52.2
	400	6.0	60.2	29.8	53.1
	500	14.2	60.0	27.0	55.6
	600	31.2	59.7	21.3	60.6
	700	51.1	59.3	14.6	69.2
	800	64.5	59.0	11.1	70.1
No. 8	0	0	52.67	33.72	37.79
	300	1.0	52.6	32.9	38.3
	400	7.0	52.5	31.1	40.0
	500	11.0	52.4	29.7	41.2
	600	21.5	52.2	26.1	44.0
	700	48.3	51.7	17.5	53.0
	800	66.9	51.3	10.8	58.6
No. 9	0	0	57.39	39.37	38.31
	300	3.8	57.2	37.7	39.8
	400	9.1	57.1	35.9	41.5
	500	20.5	56.8	31.1	42.6
	600	40.0	56.3	23.2	53.1
	700	57.5	55.9	16.2	60.0
	800	66.2	55.7	13.1	62.4
No. 13	0	0	38.00	36.06	14.26
	300	0	—	—	—
	400	0	—	—	—
	500	5.0	37.9	34.1	16.1
	600	20.2	37.7	28.4	21.5
	700	48.2	37.3	18.4	30.9
	800	60.5	37.1	14.0	35.2
No. 16	0	0	32.30	37.61	5.56
	300	0	—	—	—
	400	0	—	—	—
	500	6.5	32.2	35.1	8.1
	600	17.2	32.0	27.8	15.1
	700	43.1	31.8	21.1	21.4
	800	65.0	31.4	10.1	31.9

※ 計算に依る

チタン鐵鑛は 450°C 附近に至らなくては明瞭とな

らない。それ以上の温度

では磁鐵鑛に比して反應

速度は一層大であつて曲

線は直立して来る。(第 20 圖) 各温度に於ける酸化

率を求めると第 15 表の如くなつて、800°C 迄では

砂鐵鑛は 65% 以上の酸化率を得ることが容易でな

いことがわかる。

No. 1 及び No. 13 の兩試料を夫々磁鐵鑛及びチ

タン鐵鑛の基準的のものと見做し、これ等の各温度

に於ける酸化率の比を求めると左の如くなつて 700

°C 附近で兩鑛物の酸化率は略一致する。(第 20 圖

参照)

第 21 圖及び第 22 圖で見る如く、同一温度で得

らるゝ酸化率は、低温度では含チタン量の増大と共

に減少し、高温度ではこの差が少となる。又 50 %

の酸化率を得べき温度は 600—700°C を要し、800°C

以上となつても含チタン量の高いものは 70% 以上

の酸化率を得ることは困難である。

これ以上の酸化率を得る爲めには、空氣の通過速

度を大とするか又は空氣中の酸素濃度を高めるの外

はない。

No. 4 久慈 5 番坑砂鐵を 600、800 及び 1,000°C

の一定温度に保つて酸化せしめた結果は第 23 圖に

示す如く 5—10 分後で酸化率は略一定に達してこ

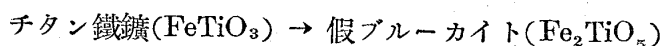
れ以上は如何に長時間保つても酸化は餘り進行し

ない。

既に述べた如くチタン鐵鑛が磁鐵鑛に比して、酸化開始の温度が高いのに係はらず、500°C 以上で

500°C.....	3.70
600°C.....	1.60
700°C.....	1.04
800°C.....	1.12

反應の速度が極めて大であることは明かな事實であつて兩鑛物の相違點は全く酸化第一鐵の結合状態に外ならない。即ち磁鐵鑛が Ferro-ferrite なるに對してチタン鐵鑛は Ferro-titanate である。完全に酸化した結果は 磁鐵鑛 → 赤鐵鑛 チタン鐵鑛 → 赤鐵鑛 + 金紅石 となつて、チタン鐵鑛は赤鐵鑛及び金紅石の混合物となり次式の如き Ferric-titanate の過程を探らない。



本邦産砂鐵鑛の大部分は 磁鐵鑛—チタン鐵鑛 の2成分系に屬するもので、これには連晶と固溶體の2相がある<sup>(1)</sup>。この兩相が酸化反應に又必然的な關係を持つてゐることは次に記す如くである。

	Fe	TiO <sub>2</sub>	チタン 鐵鑛	磁鐵 鑛	比重	寫眞 番號
No. 8	52.67	13.82	26.2	54.8	5.04	13
No. 9	57.39	14.01	26.6	55.7	5.06	14, 15

試料は No. 8 及び No. 9 で前者は完全な連晶であり、後者は固溶體である。

上表の如く化學成分、鑛物成分等は極めて近接してゐるも顯微鏡組織のみを異にするものである。兩試料の酸化率曲線は第 24 圖に示す如く、固溶體粒の酸化は低溫度より開始され、500—700°C の間にあつては、連晶粒に比して極めて酸化率が高く最大 20% の差が存在する。この相違は全く内部組織の影響と考へられる。又一方著者等は No. 9 (即ち固溶體のもの) を少時赤熱に保つことに依つて、粒子内に分相反應を起し、No. 8 と全く同様な連晶組織を現出させることが出来た。(寫眞 No. 14 及び 15) 即ち上記の固溶體粒は赤熱程度に加熱に依つても容易に鑛物分離を惹起するのである。この分相反應が酸化度を高めるのに預つて力あるものと思はれる。

第 25 圖に示したのは、No. 8 及び No. 4 の鑛物成分に大體一致する如く磁鐵鑛及びチタン鐵鑛を配合した試料の酸化結果で、何れも基本試料と相似な曲線が得られた。前述せる如く試料の粉末度は 0.7 $\mu$  以下で顯微鏡的に連晶してゐる。チタン鐵鑛の大きさと大差ない。従つて混合試料の場合に於ても結果の上に大なる變化はない筈である。併し乍ら、固溶體のものとは甚だしい懸隔の嚴存することは前述の通りである。

### (3) 酸化後の試料の色、形及び顯微鏡組織

磁鐵鑛を急激に酸化すれば青色を帯び、低溫度で徐々に酸化すれば褐色を帯びる。チタン鐵鑛を充分に酸化すると、酸化チタンに依る汚黄色を帯びた褐色を呈するが、磁鐵鑛を連晶してゐるものは何れも赤褐色を帯びた。砂鐵鑛はその酸化の程度に依つて紫黑色、青黑色又は紫褐色を呈し、光澤を失ふが、酸化する速度が極めて大なる影響を持つものと思はれる。例へば空氣中で酸化したものに比し、同一溫度で酸素氣中で急激に酸化したもの程、青色は深い様である。微粉の色は何れも赤褐色で、酸化率高く、低チタン含有量のもの程濃厚である。

1,100°C 以上では、砂鐵鑛は微粉なもの程焼結され易い。1,200°C では焼結鑛は相當な強度を有してゐる。

(1) 梅津、前田 前掲 p. 301—303

酸化後の顯微鏡組織に就ては一部を既に報告<sup>(1)</sup>した。即ち磁鐵礦、チタン磁鐵礦、チタン鐵礦等は  
何れも結晶軸に關係して酸化の効果を異にするものである。磁鐵礦では(111)の面に平行に酸化層が  
表はれ、チタン磁鐵礦では又同様な影響のある結果、連晶チタン鐵礦が判然としてくる。チタン鐵礦  
中赤鐵礦を連晶するものは、單にチタンのみ酸化され、又兩礦物の境界面の酸化が激しい爲めに、連  
晶赤鐵礦が明瞭に現れてくる。(寫眞 16、17 及び 18 参照)

#### IV 還元實驗之部

前章に述べた酸化實驗後の試料中 500°、800° 及び 1,000°C で 2 時間酸素氣流中で處理したもの  
を、再び 500° 及び 800°C で 2 時間水素瓦斯で還元して、原礦と酸化礦との還元能率を比較した。  
還元試料は 0.2gr. 瓦斯量は毎時 10<sup>l</sup> で、所要の溫度を得る迄の加熱時及び還元後の冷却時には窒素瓦  
斯を通じた。

實驗結果は第 16 表の如く、これを圖示すれば第 26 乃至 31 圖の如くである。第 16 表で知る如  
く、500°C で還元した場合には、酸化焙焼に依つて砂鐵礦は極めて有利な性質上の變化が招來された  
ことを明かにすることが出来るが、800°C 還元の場合は、各試料何れも還元率は 80% 附近迄上昇す  
る爲めに、その間の比較を行ふことが困難である。故に著者は主として 500°C 還元の場合を論ずる  
こととしたが、水素瓦斯より一層弱い還元劑の場合ならば、以下の推論を直ちに適用することも出来  
ると考へる。

第 16 表

還元 番號	試料番號	分 析			酸化 溫度 °C	試料 重量 gr	還元 溫度 °C	還元後 の重量 gr	重量 の差 gr	瓦斯量 l	還元率 %
		T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
38	No. 1	68.69	29.89	65.00		0.2000	509	0.1505	0.0495	20.74	100.00
1	"	68.61	28.42	66.53	512	0.2008	505	0.1561	0.0447	20.05	98.64
36	"	68.13	19.23	76.05	810	0.2009	505	0.1460	0.0549	20.18	95.71
47	"	67.13	3.35	92.25	1,009	0.2020	508	0.1505	0.0515	19.85	90.81
39	No. 2	67.24	28.87	63.99		0.2008	509	0.1553	0.0455	19.29	94.30
2	"	67.26	25.65	73.96	512	0.2000	505	0.1595	0.0405	20.82	86.96
30	"	67.11	21.14	72.46	812	0.2007	505	0.1495	0.0512	21.81	89.46
48	"	66.22	9.78	83.81	1,010	0.2006	508	0.1534	0.0472	19.90	96.52
40	No. 3	61.15	31.87	51.98		0.2008	509	0.1936	0.0072	16.68	22.17
3	"	61.14	27.59	56.73	513	0.2000	505	0.1940	0.0060	18.52	25.18
22	"	60.51	17.31	67.79	812	0.2000	505	0.1764	0.0236	20.85	57.93
49	"	61.15	5.40	81.43		0.2025	507	0.1723	0.0302	19.89	59.01
43	No. 7	60.57	27.52	55.99	1,010	0.2029	509	0.1955	0.0074	18.69	21.52
6	"	60.81	22.37	62.07	513	0.2002	505	0.1910	0.0092	18.62	33.11
19	"	60.14	15.48	68.79	812	0.2081	511	0.1836	0.0245	22.00	55.42
41	No. 9	57.39	39.37	28.31		0.2000	509	0.1991	0.0009	16.53	6.46
4	"	57.31	30.44	48.08	502	0.2000	505	—	—	20.15	11.04
26	"	56.52	18.26	60.51	812	0.2000	505	0.1781	0.0219	19.94	46.03
50	"	52.98	1.59	73.93	1,010	0.2014	508	0.1806	0.0208	20.25	49.96
42	No. 10	55.18	28.71	46.97		0.2002	505	0.1974	0.0028	19.70	16.96
5	"	55.25	27.51	48.43	512	0.2001	505	0.1945	0.0056	20.54	28.80
28	"	54.89	17.54	58.97	812	0.2003	505	0.1803	0.0200	20.32	44.51
51	"	55.27	4.69	73.81	1,010	0.2003	508	0.1739	0.0264	18.74	53.35
44	No. 14	38.19	31.25	23.96		0.2011	509	0.2000	0.0011	18.51	9.95
7	"	38.20	31.38	20.73	513	0.2001	505	0.2000	0.0001	20.89	3.75

(1) 梅津、前田 前掲 p. 302

還元 番號	試料番號	分 析			酸化 溫度 °C	試料 重量 gr	還元 溫度 °C	還元後 の重量 gr	重量 の差 gr	瓦斯量 l	還元率 %
		T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
23	No. 14	37.49	10.91	41.48	812	0.2015	505	0.2007	0.0008	19.78	5.47
53	"	37.06	2.86	49.90	1,010	0.2004	507	0.1978	0.0026	19.57	9.68
46	No. 15	33.03	32.14	11.52		0.2023	509	0.2005	0.0018	20.16	18.52
9	"	33.05	30.03	14.68	510	0.2011	505	0.1980	0.0039	18.54	21.27
34	"	32.58	6.60	39.25	812	0.2000	505	0.1915	0.0085	19.57	22.59
55	"	32.50	5.67	40.16	1,010	0.2014	507	0.1650	0.0364	19.90	67.05
45	No. 18	34.33	36.15	8.87		0.2000	509	0.1999	0.0001	19.00	1.06
8	"	34.44	27.96	18.13	513	0.2000	505	0.1990	0.0010	20.24	1.53
32	"	33.78	11.20	35.85	813	0.2016	505	0.1937	0.0079	21.00	5.91
54	"	33.24	7.54	39.15	1,010	0.2008	507	0.1932	0.0076	19.50	13.17
72	No. 3	61.15	31.87	51.98		0.2026	801	0.1664	0.0362	18.70	33.36
12	"	61.14	27.59	56.73	513	0.2016	805	0.1667	0.0349	19.05	30.62
25	"	60.51	17.31	67.79	812	0.2004	803	0.1574	0.0430	19.14	33.77
58	"	61.15	5.40	81.43	1,010	0.2001	803	0.1536	0.0465	19.84	90.09
75	No. 7	60.57	27.52	55.99		0.2005	803	0.1593	0.0412	19.79	89.12
15	"	60.81	22.37	62.07	513	0.2012	805	0.1651	0.0361	20.75	80.94
20	"	60.14	15.48	68.79	812	0.2004	810	0.1550	0.0454	18.00	92.99
73	No. 9	57.39	39.37	28.31		0.2000	803	0.1628	0.0372	17.73	97.38
13	"	57.31	30.44	48.08	502	0.2004	805	0.1592	0.0412	21.35	93.61
27	"	56.52	18.26	60.51	812	0.2000	803	0.1563	0.0437	18.40	97.93
59	"	52.98	1.59	73.98	1,010	0.2000	803	0.1538	0.0470	19.90	100.00
74	No. 10	55.18	28.71	46.97		0.2004	803	0.1630	0.0374	20.24	93.40
29	"	54.89	17.54	58.97	812	0.2007	803	0.1609	0.0398	19.20	93.31
60	"	55.27	4.69	73.81	1,010	0.2002	803	0.1557	0.0445	20.80	92.27
76	No. 14	38.19	31.25	23.93		0.2015	803	0.1770	0.0245	19.64	95.44
16	"	38.20	31.38	20.73	513	0.2013	805	0.1839	0.0174	19.74	77.28
24	"	37.49	10.91	41.48	812	0.2005	803	0.1724	0.0281	19.96	100.00
62	"	37.06	2.86	49.90	1,010	0.2026	803	0.1700	0.0326	19.32	98.78
78	No. 15	33.03	32.14	11.52		0.2007	805	0.1790	0.0217	20.86	69.14
18	"	33.05	30.03	14.68	510	0.2003	805	0.1772	0.0231	20.71	97.33
106	"	32.58	6.60	39.25	812	0.2014	805	0.1765	0.0249	19.45	93.77
64	"	32.50	5.67	40.16	1,010	0.2003	803	0.1524	0.0479	19.80	100.00
77	No. 18	34.33	36.15	8.87		0.2001	803	0.1891	0.0182	19.33	71.11
102	"	30.44	27.96	18.13	513	0.1774	805	0.1620	0.0154	21.66	81.04
33	"	33.78	11.20	35.85	813	0.2003	803	0.1755	0.0248	19.71	84.90
63	"	33.24	7.54	39.15	1010	0.2020	803	0.1697	0.0323	19.81	100.00

(1) 酸化チタン含有量との關係

種々の砂鐵鑛を比較的低温で還元すれば、還元率と酸化チタン含有量との關係は、宛も、兩者を軸とする拋物線狀として示し得るが、酸化チタン 12—13% のものがその附近の他のものに比して還元率良好である爲めに曲線は一つの極大を持つものと考へ得ることは既に述べたる處である。本實驗に於ても、原鑛對する還元率と酸化チタン含有量との關係は又これを首肯せしむるものであつて、磁鐵鑛及びチタン鐵鑛の連晶粒に富む青森 (No. 7)、秋田 (No. 10) 等の砂鐵鑛は比較的還元率良好である。又赤鐵鑛を連晶する朝鮮産チタン鐵鑛 (No. 15) も同様な物理的影響の爲めに還元率は比較的高い。

酸化後の試料の還元率は、その酸化溫度に比例して、漸次に上昇し、連晶粒に依る影響を失つて、酸化チタンの含有量に逆比例することゝなるが、高チタン含有量のもの即ちチタン鐵鑛に近いものは、



酸化焙焼に依つても少しも利益の得られないことが明かである。然しこれに赤鐵鑛を連晶するものは (No. 15) 極めて良好である。(第 26 圖参照)

### (2) 酸化率及び酸化温度との關係

一般に酸化率の増大と共に、その後の還元率も増大する。是等の中島根 (No. 3) 青森 (No. 7) 及び秋田 (No. 10) 砂鐵等は酸化率 50% に至る迄は相當急激に還元率を増すが、福島 (No. 14) 及び岐阜 (No. 18) 砂鐵等は良好とならない。鹿兒島 (No. 9) 砂鐵は略々兩者の中間に位する。(第 27 圖)。

酸化温度に就て云へば、その温度 800°C に至るに及んで還元率は急激に上昇するが常である。(第 28 圖) この關係は、800°C 附近でチタン鐵鑛の酸化反應が極めて活潑である爲めに、還元結果の上に大なる影響を與へたものであらう。それ故低チタン含有量の砂鐵即ち少量のチタン鐵鑛粒を含むものは、殊に有利であることが伺はれる。併し均質なチタン鐵鑛例へば岐阜砂鐵 (No. 18) の如きは、利益が少ないか又は全くない。

### (3) FeO 及び Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量との關係

砂鐵原鑛中に含有されてゐる FeO 量は何れも 30% 附近に一定してゐるのに反し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は酸化チタン含有量の増加と共に減少してゐる。500°C で酸化焙焼したものは、是等の含有量の關係は、相對的に原鑛と大差はないが、800° 及び 1,000°C で酸化したものは、FeO の含有量が酸化チタン含有量に逆比例して減少する故、焙焼に依つて増大する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は含チタン量に比例する。

これ等の還元率は又 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加量に比例することとなる。

朝鮮産チタン鐵鑛 (No. 15) は既に述べた様に還元率は甚だ良好であつた、1,000°C で酸化焙焼したものは 800°C のものに比し Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は僅か 1% の増加であるが、その還元率は 40% 以上の増加を示した。(第 29 及び 3 圖)

### (4) 酸化程度等しい場合の還元率

各試料の還元曲線から 0、20、50 及び 80 % 酸化率の際の還元率を算出すれば第 17 表の如くである。即ち同一酸化率の砂鐵鑛では、低チタン含有量のも

第 17 表

試料 番號	原鑛	酸化鑛		
		20%	50%	80%
3	22.17	36	57	60
7	21.52	36	60	—
9	6.46	15	27	29
10	16.96	38	46	53
14	9.95	6	6	6
15	18.52	26	37	54
18	1.06	3	6	13

の程、些少の酸化に依る影響は甚大である。青森 (No. 7)、秋田 (No. 10) 砂鐵に於ては、僅々 20% の酸化に依つて、還元率は原試料に比して倍加するの影響がある。これに反し、福島砂鐵 (No. 14) の如きは全くその利益がない。

朝鮮チタン鐵鑛 (No. 15) は同チタン含有量の砂鐵に比し、酸化焙焼の價値は極めて高いものである。(第 31 圖)

(5) 酸化に依る影響 以上述べたるが如く砂鐵鑛の瓦斯還元は、これを豫め酸化し置くことに依つて、有利に還元率を上昇せしめ得ることは明かである。且酸化されること大なれば大なる程還元

率は上昇する故、何れも 10% の酸化が理想である。磁鐵鑛を酸化して赤鐵鑛とする時は容積の<sup>(1)</sup>5.2% の増加となつて、幾分粗鬆な形態に變ぜられ、チタン鐵鑛は赤鐵鑛と、金紅石の混合體となる。磁鐵鑛—チタン鐵鑛系の各種の砂鐵鑛も、そのチタン含有量に應じて種々な實質上の變化が招來され、是等が互に關聯して還元を容易ならしめるものである。

チタン鐵鑛は 800°C 附近で極めて活潑に酸化すること明かである故、焙焼溫度は最小限度 850°C を採らなくてはならない。本實驗で明かな通り、空氣中では 850°C 以上 1,200°C 附近に至る迄は酸化率は大なる差は生じないし、又 1,100°C 以上では砂鐵鑛の一部は焼結される爲めに、その後の瓦斯還元に不便である。従つて最も適當な焙焼溫度としては 850°C 乃至 1,000°C の間である。

同一酸化程度で最も還元能率を上昇せしめ得る順位は次の如くである。

- |                                      |                    |   |
|--------------------------------------|--------------------|---|
| イ、磁鐵鑛                                | ロ、磁鐵鑛中チタン鐵鑛を連晶するもの | ハ、ロを除く低チタン砂鐵鑛 (0—20% TiO <sub>2</sub> ) |
| ニ、高チタン砂鐵鑛 (20—50% TiO <sub>2</sub> ) |                    | ホ、チタン鐵鑛                                 |

赤鐵鑛を連晶するチタン鐵鑛例へば朝鮮産 (No. 15) の如きは砂鐵中には見出されないが、このものは上記のロの次に位する。

本邦産砂鐵鑛中最もロに富むものは、酸化チタン含有量 10—15% の鹽基性砂鐵で、その主要な鑛床は次の如くである。

青森縣下北郡野牛地方洪積砂鐵 岩手縣九戸郡久慈地方洪積層 秋田縣山本郡地方 千葉縣君津郡海岸沖積層

## V 總 括

砂鐵鑛其の他 18 種の試料に就て、熱天秤又は燃焼爐内で 0—1,200°C の間酸化實驗を行ひ、且 500°、800° 及び 1,000°C で 2 時間、酸素氣流中で酸化焙焼したものを更に 500° 及び 800°C で水素瓦斯で還元し、焙焼を経ない原鑛との還元能率を比較して次の結論を得た。

1. 砂鐵鑛の酸化は 200°C 附近から明かであるが、大部分 850—900°C で反應を終つて、1,200°C に熱しても 80% 以上の酸化は困難である。
2. 磁鐵鑛は 200°C 附近より、チタン鐵鑛は 450°C 附近より明かに酸化が認められるが、比較的高溫度ではチタン鐵鑛の反應速度は磁鐵鑛に比して著しく大である。
3. 比較的高溫度及び低溫度では何れの試料も酸化率に大差はないが 800°C 附近では高チタン含有量のもの、換言すればチタン鐵鑛に富むもの程酸化率比較的大である。
4. 酸化鑛を 500°C で還元する場合、還元能率は、酸化溫度高く酸化率大なるもの程良好である。
5. 同一酸化率のものでは、その後の還元は、磁鐵鑛、チタン磁鐵鑛の順に、略チタン含有量の増加に従つて不良となる。
6. チタン鐵鑛 (FeTiO<sub>3</sub>) 又はこれに近い成分のものは焙焼の價値極めて小である。
7. 酸化焙焼には、酸化溫度は 850°C 以上 1,000°C 附近迄を可とし、可成的酸化率を大とするを

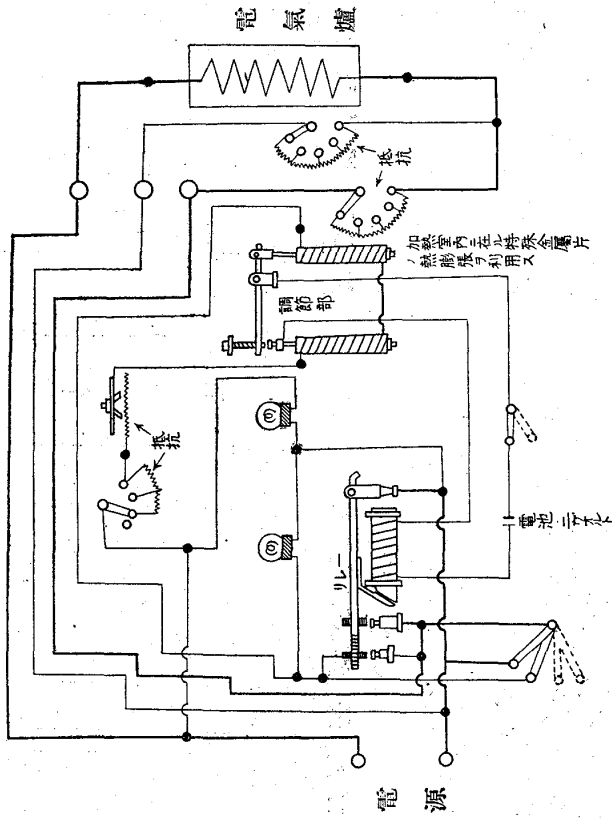
(1) J. W. Gruner, Econ. Geol. 21 (1926) 375

要する。これを有利に適用し得るものは酸化チタン 15% 以下の鹽基性低チタン砂鐵鑛である。終りに臨んで、著者等は斷えず御指導を賜つた俵教授に深く感謝の意を表すると同時に、研究の一部は、當研究室員垣内工學士並に芹澤、逸見兩工學士の御助力に負ふ處大なるを記して厚く御禮を述べる次第である。(昭和5年9月於砂鐵研究室)

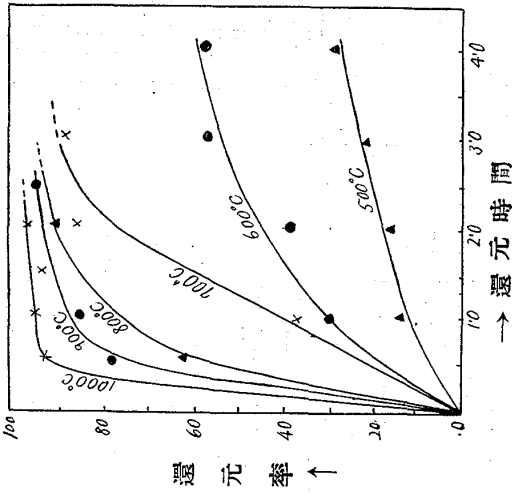
## 參 考 論 文

- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| 1. 大河内正敏 眞島正市 砂鐵の還元と溫度との關係      | 鐵と鋼 5、大正 8、1107—24、11 圖                  |
| 2. 嘉村 平八 鐵鑛の還元就て                | 同 10、大正 13、475—89、11 表 7 圖               |
| 3. 同 鐵鑛の還元に関する研究                | 明專學報 3、大正 13、475—89、17 表 39 圖            |
| 4. 梅津 七藏 砂鐵鑛の研究に就て              | 鐵と鋼 10、大正 13、519—41                      |
| 5. 長谷川熊彦 砂鐵研究                   | 同 12、大正 15、242—6、1 表 4 圖                 |
| 6. 同 砂鐵研究                       | 製鐵所研究報告 6 卷 1 號、<br>大正 15、158—65、2 表 6 圖 |
| 7. 村上敏雄 長谷川熊彦 變質砂鐵磁化焙燒並に磁選別試験   | 同 6 卷 2 號、<br>大正 15、22 頁 7 表 4 圖         |
| 8. 齋藤 雄治 砂鐵の酸化と還元に就きての研究        | 金屬の研究 4、昭和 2、240—50、7 表 7 圖              |
| 9. 田島 六郎 久慈スポンヂ鐵研究實驗報告          | 商工省へ提出 昭和 2、21 頁                         |
| 10. 同                           | 同 昭和 3—2、32 頁                            |
| 11. 同                           | 同 昭和 3—4、54 頁(總括)                        |
| 12. 向井 哲吉 久慈製鐵所に於けるスポンヂ鐵製造の經過概要 | 鐵と鋼 15、昭和 4、359—85<br>1 著者等の研究終了後發表されし論文 |
| 13. 岩瀬慶三 齋藤雄治 砂鐵に関する研究 第一報      | 金屬の研究 7、昭和 5、4—11、6 圖                    |
| 14. 岩瀬慶三 福島政治 箕作新六 同 第二報        | 同 12—35、7 表 20 圖                         |
| 15. 同 同 第三報                     | 同 169—76、3 表 9 圖                         |
| 16. 同 同 第四報                     | 同 269—82、5 表 6 圖                         |
| 17. 同 同 第五報                     | 同 317—28、4 表 6 圖                         |
| 18. 岩瀬慶三 福島政治 小林正美 同 第六報        | 同 385—96、5 表 7 圖                         |

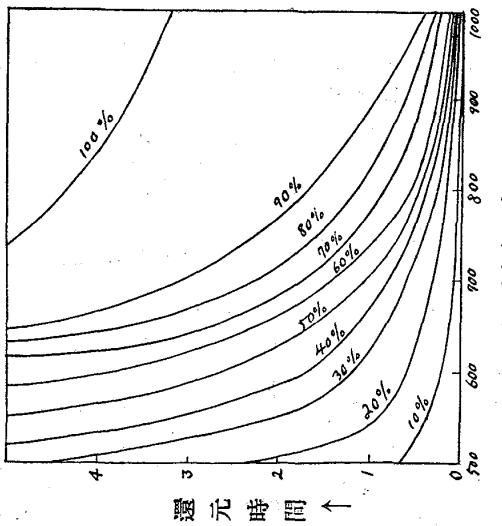
第 1 圖



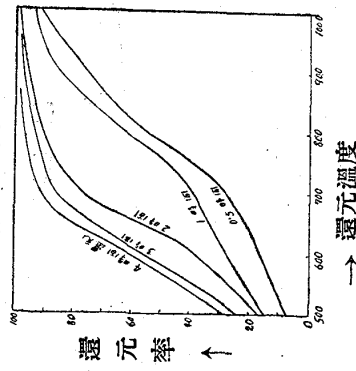
第 4 圖



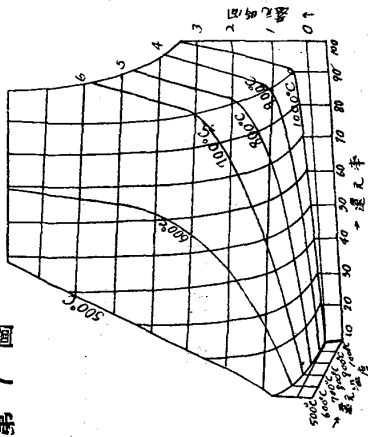
第 6 圖



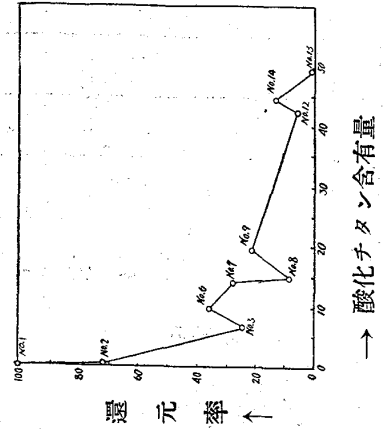
第 5 圖



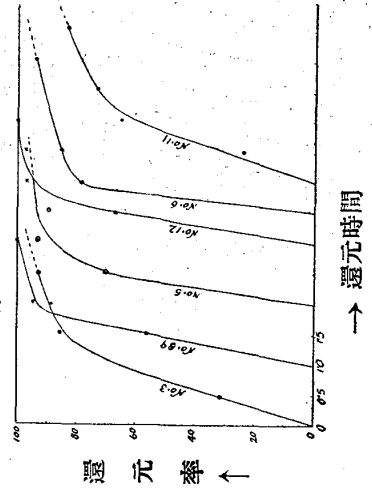
第 7 圖



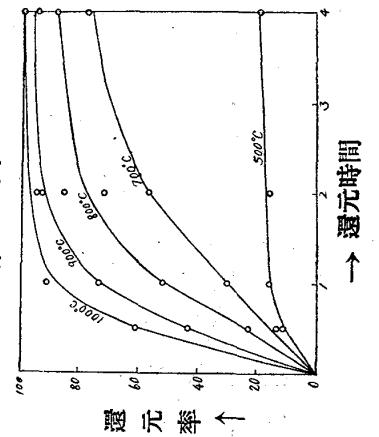
第 2 圖



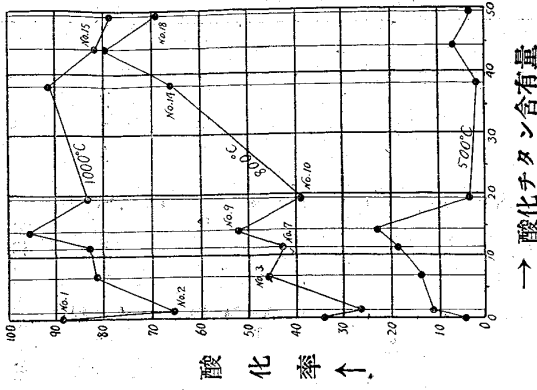
第 3 圖



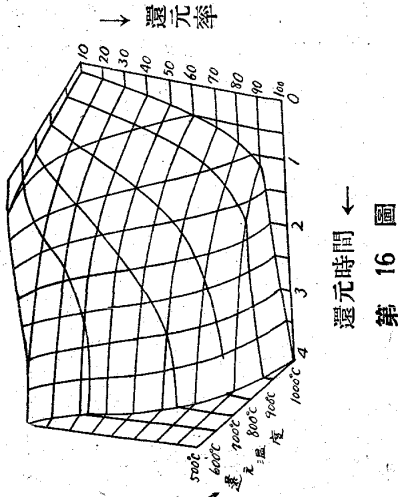
第 8 圖



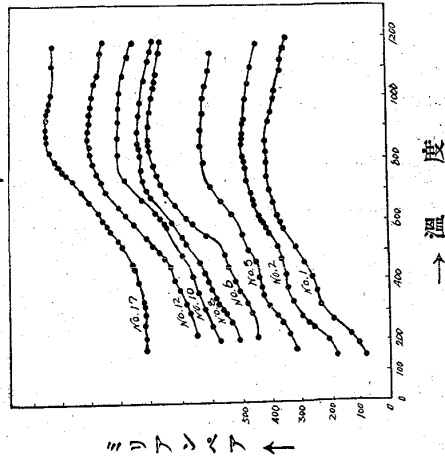
第 15 圖



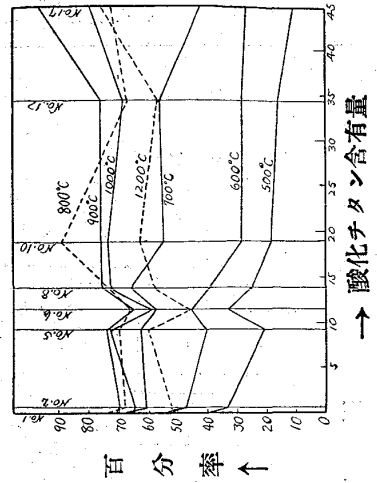
第 11 圖



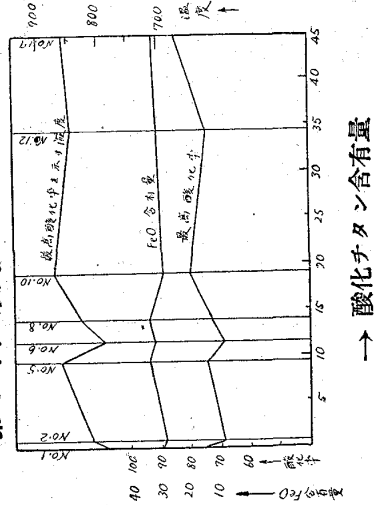
第 16 圖



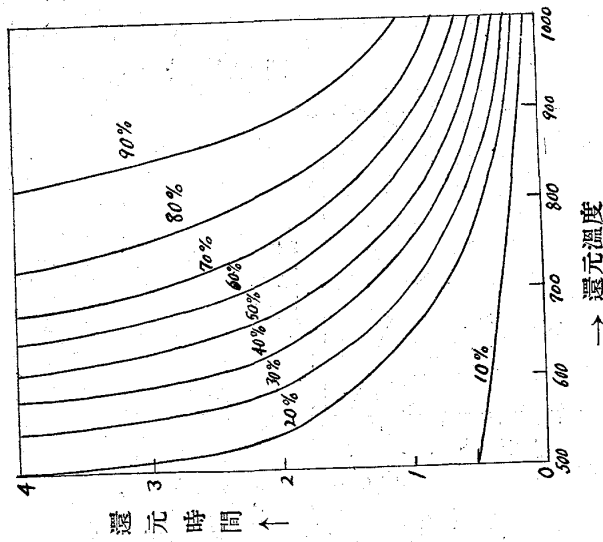
第 18 圖 累計酸化率



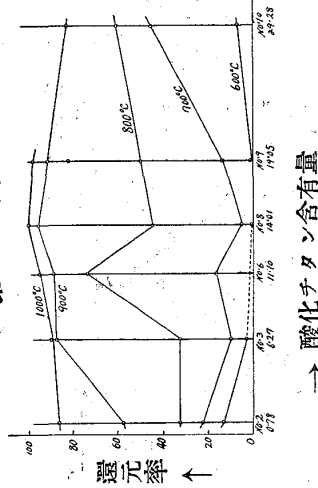
第 17 圖 最高酸化率とその温度



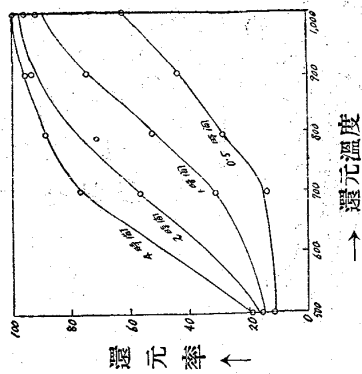
第 10 圖



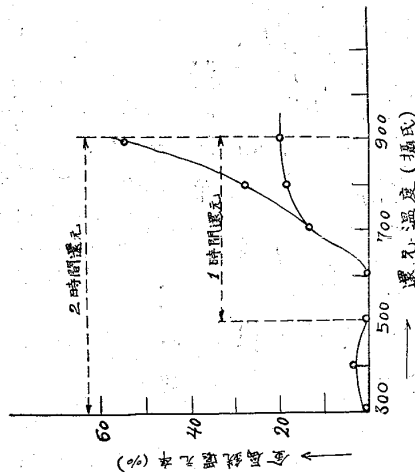
第 13 圖



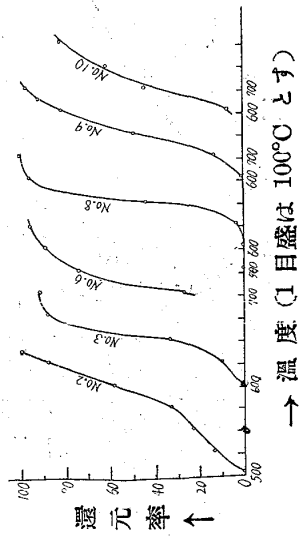
第 9 圖



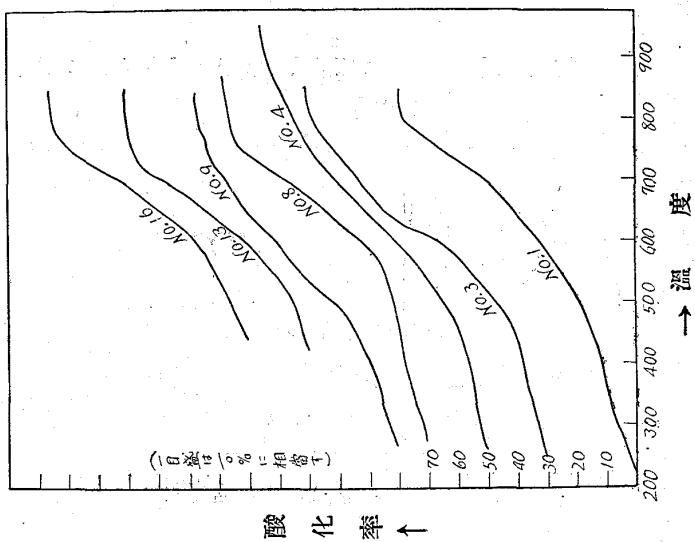
第 14 圖



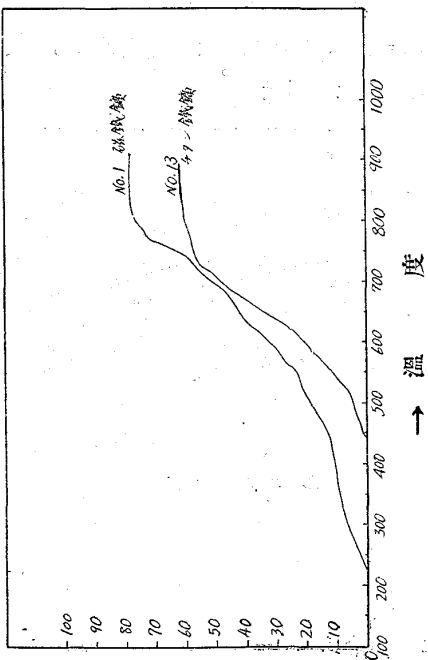
第 21 圖



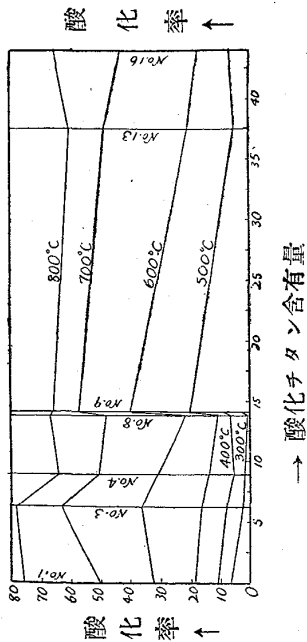
第 19 圖



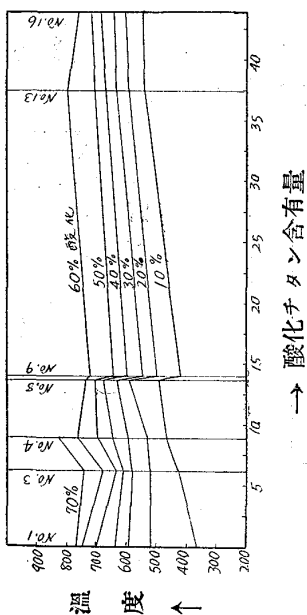
第 20 圖



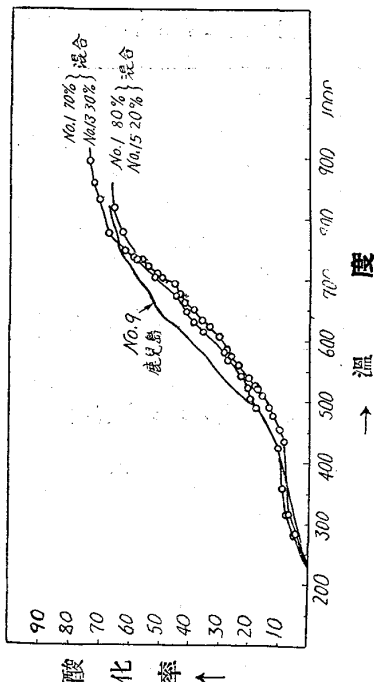
第 21 圖



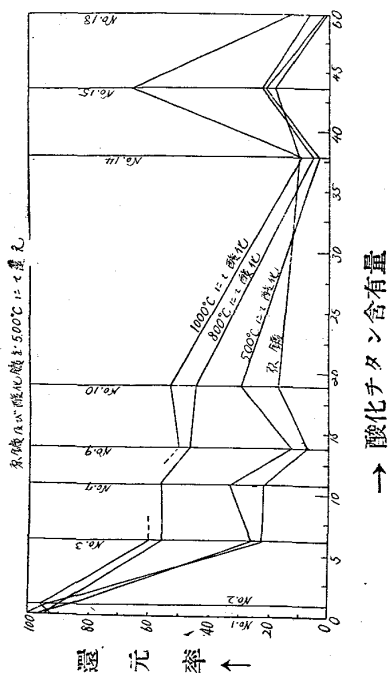
第 22 圖



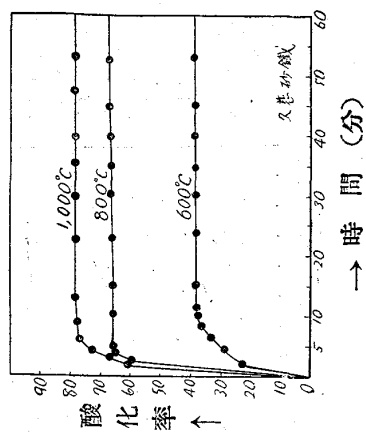
第 25 圖



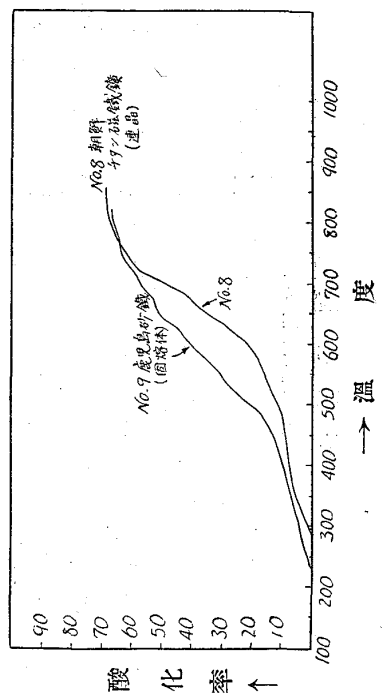
第 26 圖



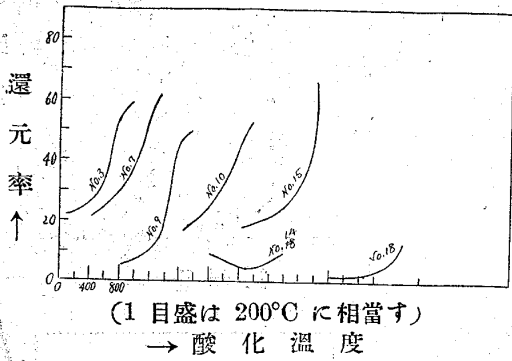
第 23 圖



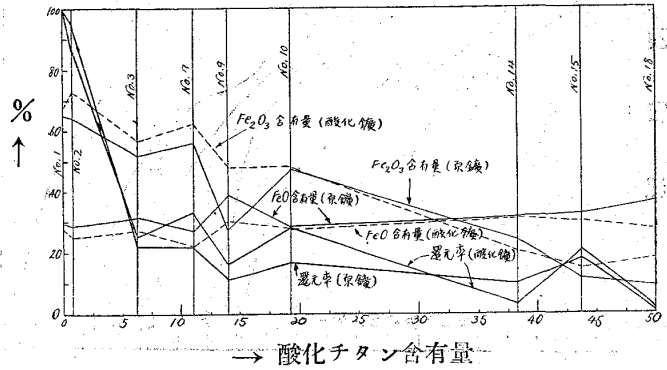
第 24 圖



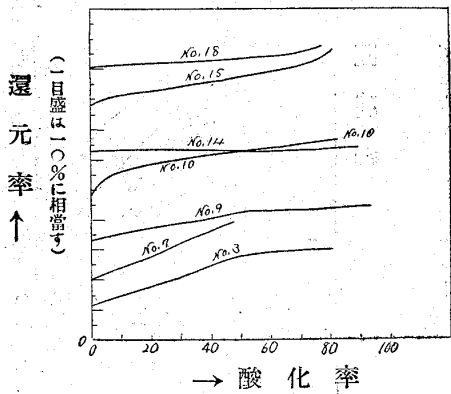
第 28 圖 還元率と酸化温度との關係



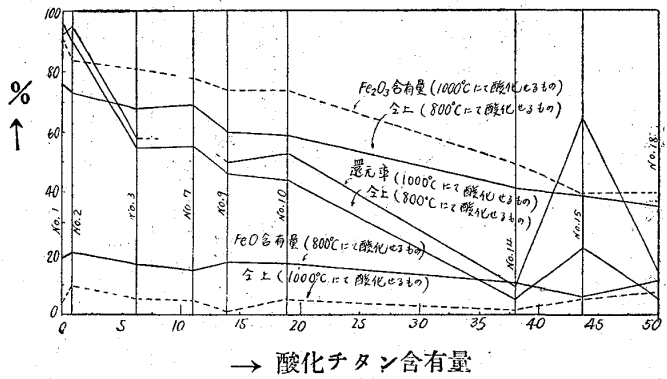
第 29 圖 500°C にて還元 (原鐵及び 500°C にて酸化せる試料)



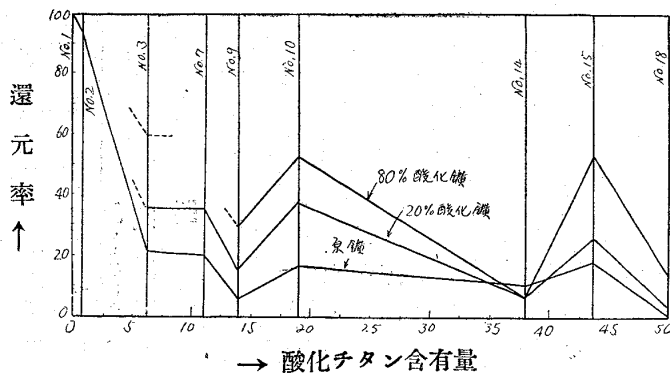
第 27 圖 還元率と酸化率との關係



第 30 圖 800° 及び 1,000°C にて酸化せるものを 500°C にて還元

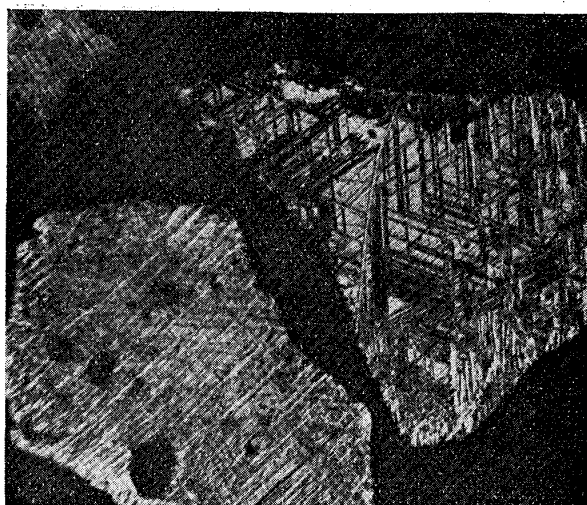


第 31 圖 酸化程度を異にするものを 500°C にて還元

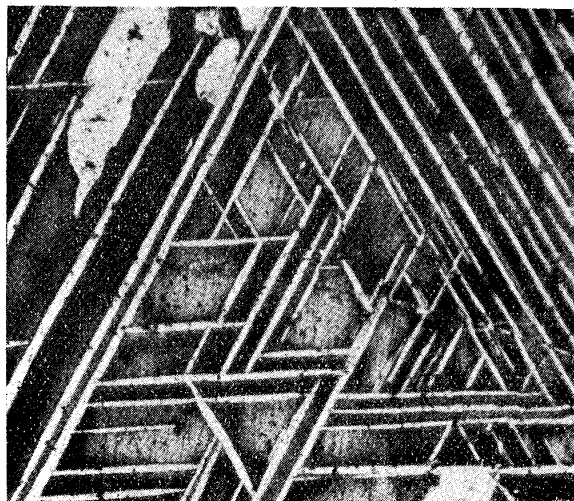




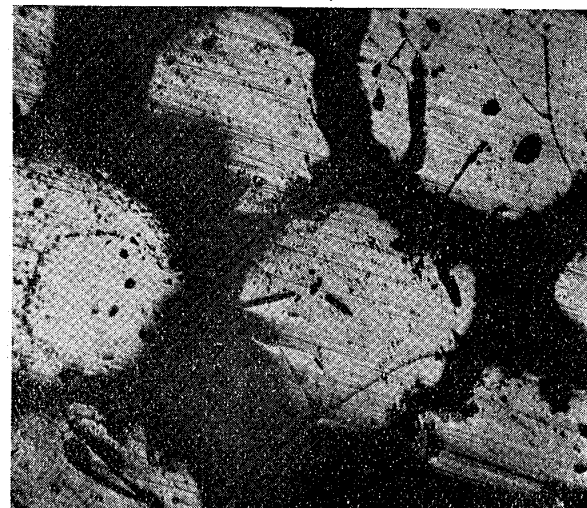
No. 1 島根砂鐵、腐蝕、鹽酸 ×100



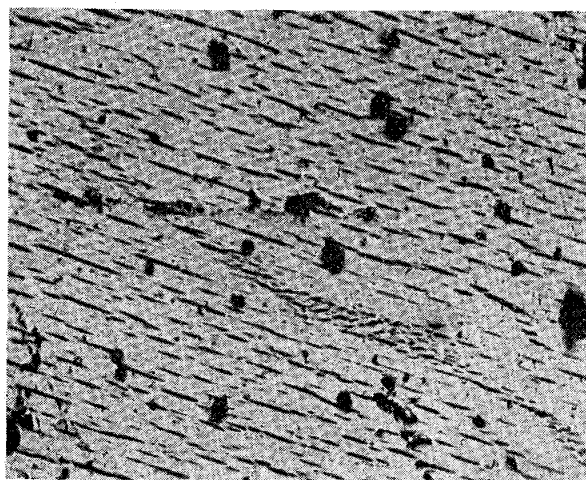
No. 2 久慈砂鐵、腐蝕、鹽酸 ×200



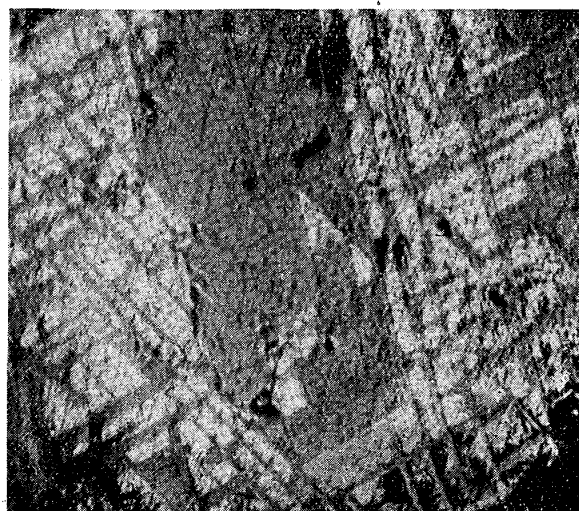
No. 3 朝鮮チタン磁鐵鑛、腐蝕、鹽酸 ×250



No. 4 鹿兒島砂鐵、腐蝕、鹽酸 ×100

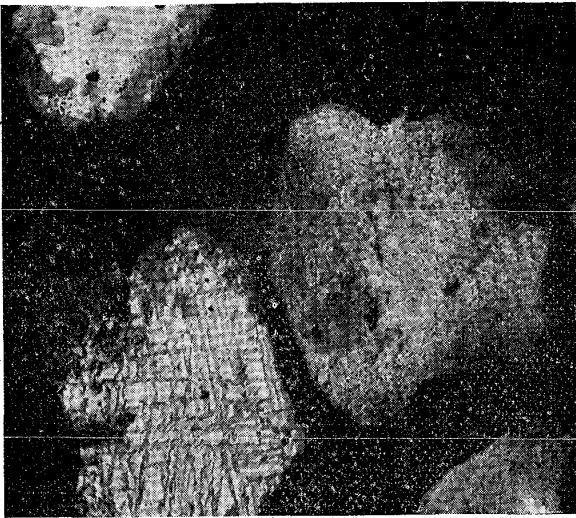


No. 5 朝鮮チタン鐵鑛、腐蝕、鹽酸 ×200

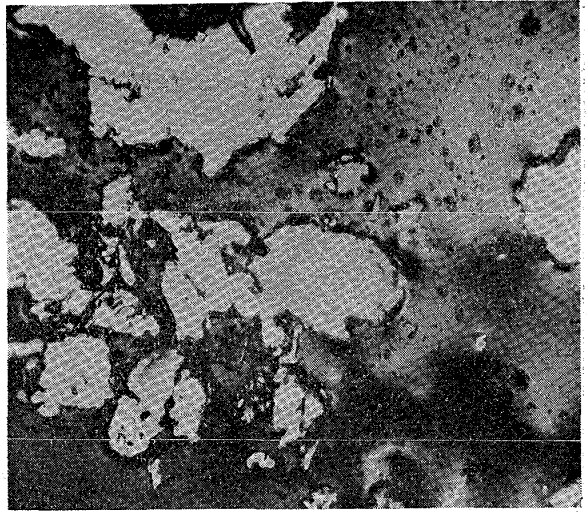


No. 6 No.3 を 460°C, 10 時間水素瓦斯にて還元、×500

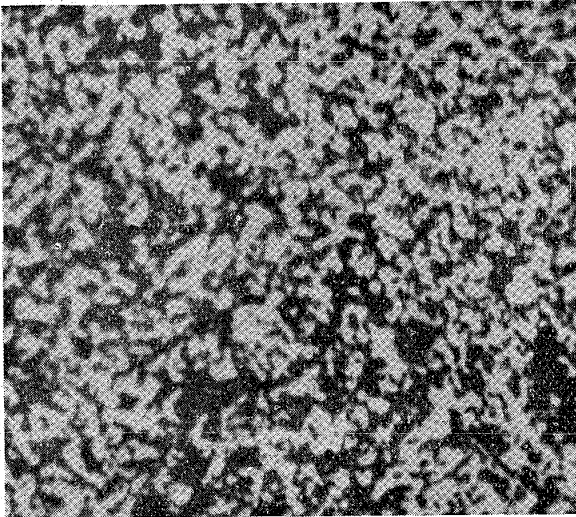




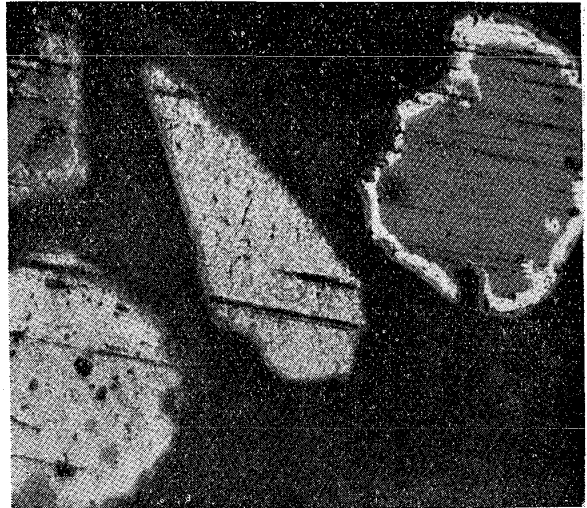
No. 7 久慈砂鐵を 800°C, 4 時間、  
水素瓦斯にて還元 ×200



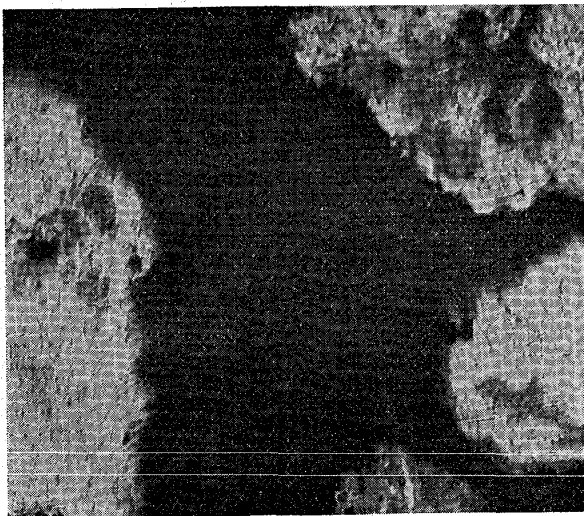
No. 8 釜石磁鐵鑛よりの海綿鐵 ×250



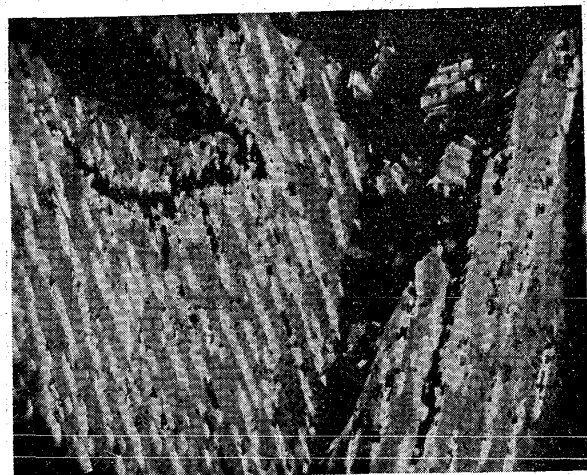
No. 9 久慈海綿鐵中の一粉を擴大す、×1,200



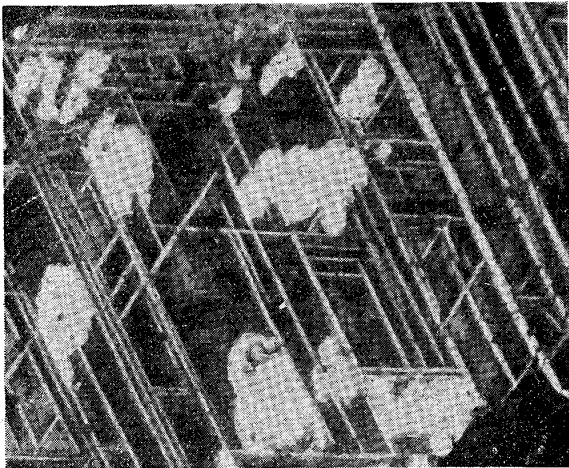
No. 10 久慈砂鐵 900°C, 0.5 時間、水素  
瓦斯にて還元 ×200



No. 11 島根砂鐵 1,000°C, 2 時間、一酸  
化炭素瓦斯にて還元 ×250



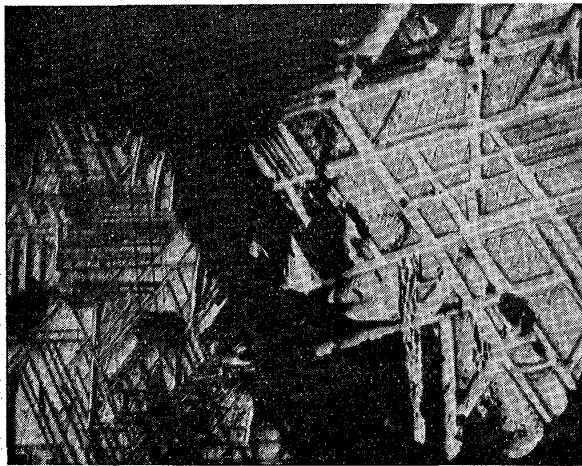
No. 12 朝鮮チタン鐵鑛 900°C 2 時間  
一酸化炭素瓦斯にて還元 ×250



No. 13 朝鮮チタン磁鐵鑛、腐蝕 HCl、 $\times 200$



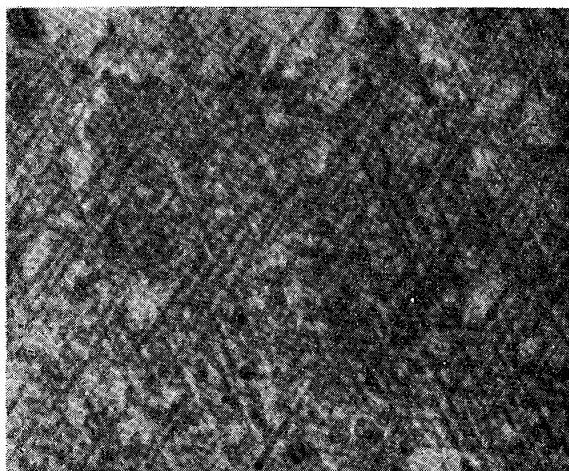
No. 14 鹿兒島砂鐵、腐蝕 HCl、 $\times 200$



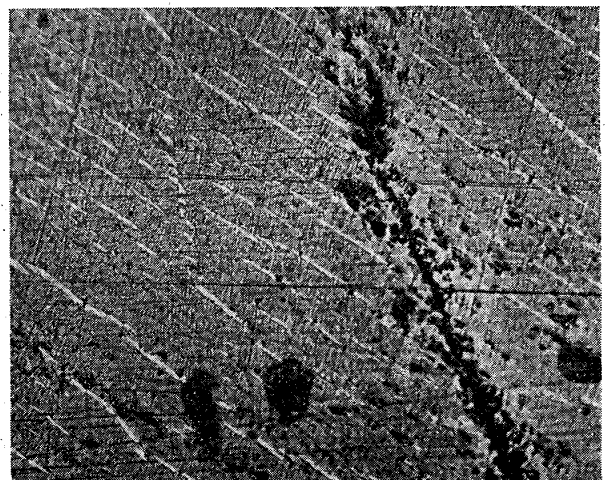
No. 15 No. 14 を 15 分間赤熱に保てるもの、  
腐蝕 HCl、 $\times 250$



No. 16 磁鐵鑛(大串産)を酸素中  
600°C-1 時間酸化  $\times 100$



No. 17 No. 13 を酸素中 600°C-  
1 時間酸化  $\times 500$



No. 18 朝鮮チタン鐵鑛を空氣中にて  
500°C-2 時間酸化  $\times 200$