

水素還元により製造せる鐵の性質に就て

(日本鐵鋼協會第五回講演大會講演)

嘉 村 平 八

ON THE PROPERTIES OF IRON MADE BY THE PROCESS OF
HYDROGEN REDUCTION BY HEIHACHI KAMURA, M. S.

ABSTRACT:— Some years ago, the author has published on the fundamental investigation of the reduction of iron ores by hydrogen, on the Meiji Senmon Gakko Gahuho and the Journal of Iron and Steel Institute. In this investigation he made the experiment of reduction by hydrogen on the different kinds of ore, from 2,000 to 5,000 grams to investigate the properties of melted iron produced from the reduced iron. He determined proper temperature and time of the reduction in nearly industrial scale using the iron sands from Sanin and Kuji, and the iron ores from Taihei, Johole, Tochu, Ansan and the mill scales. The sponge iron after reduction was made as brickets under the pressure, 2 tons per square inch. From 1 kg. to 1.5 kg. of the brickets is melted in an electric resistance furnace made by carbon-tube and cast as ingot. The phenomena of the melting was observed, and the degree of the reduction of phosphorus and sulphur was estimated, also, the impurities in the iron was analysed.

The ingot iron obtained by the melting was forged after heating and compared the physical properties of the iron produced by different kind of ores.

Generally, it is known, in the blast furnace working, that nearly all the phosphorous in the charge is reduced and goes into the pig iron and it is impossible to remove the phosphorous into the slag. But, in this case, all the phosphorous is not reduced on account of the low temperature of reduction and the unreduced phosphorous which exist as its oxide is removed in the slag during the melting. It is recognized that the degree of reduction changes by the temperature of reduction. To confirm this phenomena, the high phosphorous iron ores, Taihei and Johole is reduced in different temperatures between 600°C and 1,100°C and investigated the phosphorous content in the iron and slag obtained by the melting of the sponge iron to observe the influence of the temperature on the reduction of phosphorous.

目 次

- I. 緒 言
- II. 還元鐵の製造
 - 1. 試料鐵石
 - 2. 還 元
 - 3. 熔 解
- III. 熔鐵の性質
 - 1. 熔鐵の化學的成分
 - 2. 熔鐵の機械的性質
- IV. 磷の還元にあらず温度の影響
- V. 總 括

I. 緒 言

酸化鐵若しくは酸化鐵礦が低温度に於て水素に依て容易に金屬状態に還元せらるゝ事は古くから知られて居る事實にして著者は其の適當なる還元

温度並に還元速度に關する基礎的研究を行ひ其の結果は Journal of Iron and Steel Institute⁽¹⁾ に發表して居る。

本研究では水素還元法で製造した鐵の化學的並に機械的性質に關する研究を行はんが爲め稍大なる實驗装置で 2,000-5,000 瓦の鐵礦を水素瓦斯で還元し還元鐵の熔解に依て得たる熔解鐵を鍛鍊し適當なる形となし採取試料に就て化學分析を行ひ更に鍛鍊した材料から試験片を製造し抗張力の試験並に衝擊試験を行ひ電氣抵抗を測定して各種原礦から製造した鐵の性質を比較した。熔鐵中の含有磷並に熔解の際生成した礦滓中に含有する磷の

量からして原鑛中の燐の一部が鑛滓中に除去さるゝ事が判明したので燐の含有の比較的多い上波、大平鐵鑛を 600°-1,100°C の間に於ける色々の温度で還元を行ひ鐵及び燐の還元度合を研究した。

II. 還元鐵の製造

1. 試料鑛石 第一表に示せるが如き數種の鐵鑛を 1/2 吋以下に粉碎し鞍山磁選精鑛、砂鐵又はスケールに於ては粉碎する事なく 1 回約 2,000—5,000 瓦を取り還元作業を行へり。表中スケールは東京製綱工場に於て線材より鐵索用針に牽伸の際生ぜるものにして原料線材は主として瑞典産のものにして燐及硫黄の含有少し。

2. 還元作業 前記の原料鑛石を圓筒形の鐵製レトルトに装入し還元用水素はポンプ中に壓縮せる電解水素を使用し、還元温度は 900°—1,100°C とした。前に行つた二酸化鐵又は鐵鑛の還元に對する基礎的實驗では(2)必要なる水素瓦斯の容量を通ずる時は 800°C に於ては 1 時間にて足る事を述べたるも本實驗に於ては試料の大きさ大なると多量の鑛石を使用した爲め還元作用緩慢にして 900°C 以上の温度を使用せざれば還元に長時間を要した。尙鑛石の種類に依て還元の難易著しく異なり質堅緻なる砂鐵、磁鐵鑛は最も困難にして赤鐵鑛

に於ても質堅緻なる種類のもの程還元が困難であつて各鑛石の還元の難易は其の物理的性質比重に比例し砂鐵の如き其の質極めて堅緻なるものに於ては 1,100°C 以上の温度に非ざれば充分なる還元状態に達せしめる事が出来ない、還元に必要な時間は通過瓦斯の容量に依て異なるも 2,000-5,000 瓦の鑛石で 4-6 時間位で還元を終る事が出来た、還元に依て還元鐵中に於ける全鐵並に金屬鐵の含有量を示せば次の通りである。

第2表 還元鐵の分析

種類	Total Fe	Metallic Fe	TiO ₂	P	S
鳥上砂鐵	88.49	87.79	3.07	0.270	0.021
久慈No.1	67.67	63.50	—	—	—
No.2	73.56	72.87	16.38	—	—
日野砂鐵No.1	83.89	78.62	—	—	—
No.2	86.68	83.20	—	—	—
No.3	89.40	90.90	—	—	—
上波	93.40	93.02	—	—	—
鞍山	82.85	79.90	—	0.039	0.009
桃沖	82.40	80.90	—	—	—
スケール	99.21	97.80	—	0.015	0.009

砂鐵中イルメナイト FeO, TiO₂ の形で存在する FeO は 1,100°C 以下の温度では還元せられない、本來ならば FeO は 1,000°C 以下の温度で金屬状態に容易に還元せられなければならない、然るに其の還元が困難なるは FeO が TiO₂ と化合物の状態にあり其の解離に要する熱量が非常に

第1表 原鑛分析

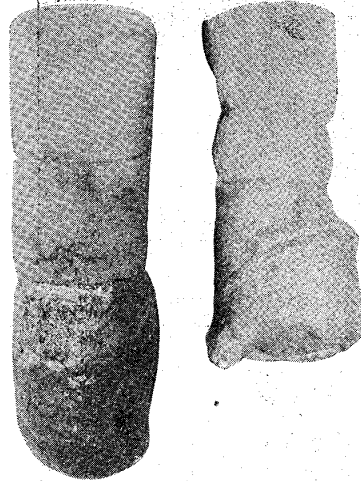
鑛種	Ig loss	Total Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CuO
鳥上砂鐵		66.50	29.35	62.30	2.24	1.98	—	1.49	0.280	2.36	0.474	0.047	
日野砂鐵No.1		63.74	24.19	64.25	4.38	1.89	0.440	0.35	0.620	3.26	0.298	0.043	tr
No.2	0.23	65.70	29.45	61.20	4.00	2.55	0.856	tr	0.847	—	0.206	0.040	tr
No.3	0.54	66.75	29.83	61.80	3.64	1.56	0.930	tr	0.471	1.74	0.083	0.040	tr
久慈砂鐵No.1	2.96	33.17	12.86	33.10	23.66	4.92	1.430	2.20	2.290	15.33	0.279	0.063	0.004
No.2		57.60	41.89	35.70	0.96	3.63	1.120	1.06	1.980	12.79	0.160	0.058	0.840
鞍山、磁選粉	1.80	63.71	23.75	64.68	10.51	0.84	0.140	tr	0.380	—	0.094	0.017	tr
上波		66.76	—	95.45	0.84	1.37	0.120	tr	0.450	—	0.325	0.073	tr
桃沖		59.81	—	85.52	12.05	0.80	0.130	tr	0.520	—	0.034	0.047	0.009
大平	0.92	61.70	—	88.14	4.54	1.32	tr	2.36	—	—	2.580	0.138	—
			Fe	C	Mn	Si	P	S					
スケール A			74.15	0.03	0.30	0.21	0.010	0.008					
スケール B			73.35	0.014	0.53	0.19	0.020	0.018					

大きい爲めである、同様に $(FeO)_x(SiO_2)_y$ なる硅酸鐵の状態で存在する鐵の酸化物も還元困難である、要するに他の酸化物と化合物を形成せる酸化鐵は遊離の状態で存する酸化鐵の如く低温で還元を行ふ事は不可能である。

3. 熔解 前記の還元鐵は金屬鐵の含有量なるが故に極めて展性に富み、壓力を加ふれば團結容易なるが故に、鋼製型中に入れ1平方吋に對し約2噸の壓力を加へ壓搾して團塊となし熔解を行ふのに都合の良い様にした。團塊にした還元鐵はタマン式耐火粘土製の坩堝中に入れ、炭素管を使用した電氣抵抗爐に於て熔解を行ふ時は還元鐵中に存在する鐵以外の不純物は鑛滓として熔解し鐵から分離する事が出来る、此の熔解の際に於ける熔融現象の機構を考察すると、還元されない鐵は主として FeO の状態で存在し、此の FeO は熔解溫度が極めて低い約 $1,370^{\circ}C$ ⁽³⁾ にて熔融し始める、且つ此の FeO は還元鐵又は坩堝中に存在する硅酸と結合する時は、其の熔融點は一層低下し SiO_2 が4%位になれば $1,075^{\circ}C$ ⁽⁴⁾ に低下する、又 Hoffman 氏に依れば $FeO \cdot SiO_2$ の生成溫度は $1,110^{\circ}C$ ⁽⁵⁾ になつて居る、又京都大學山田教授の研究に依れば⁽⁶⁾ $FeO \cdot SiO_2$ の熔融溫度は $1,150^{\circ}C$ 附近になつて居る、即ち是等の研究の結果を綜合すれば極めて低溫度で FeO が silicate を作り熔融し始むる事が判る。故に未還元の鐵が FeO の形で還元鐵の中に多量に存在すると、極めて低溫度で未だ鐵が熔けない内に坩堝が浸蝕せられ熔解作業が満足に行かぬ、坩堝の損傷なく熔解を完全に行ふ爲めには鑛滓中の FeO を30%以下にする事が必要である、熔解作業に於て溫度の上昇と共に先づ熔解點の低き FeO は SiO_2 と結合し熔

融し始め鐵と分離し更に高溫度に至れば、生成せる鑛滓の鐵中に殘存せるものは、鐵の融縮に依り漸次半熔態の粘糊狀をなせる鐵の外部へ絞り出さ

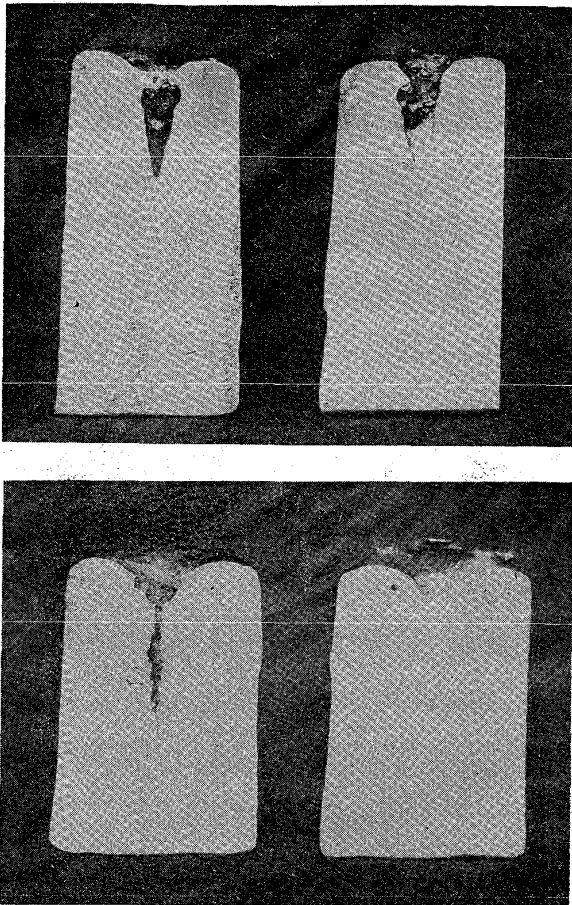
第 1 圖



る。第1圖は壓縮せる還元鐵が熔融の途中にあるものを急冷凝固せしめるもので、熔融の進行状態を窺知する事が出来る、熔鐵極めて不純物少く純鐵に近き成分を有するが故に

熔解點極めて高く $1,500^{\circ}C$ 以上に於て熔融し始め先づ其の表面張力に依り微細なる粒狀となり、是等の熔融金屬粒子は漸次凝集して鑛滓と分離し比重の差に依り坩堝の底部に沈下す、生成鑛滓が硅酸に富み其の流動性悪しき時は冷却後の鑛滓中に銀白色をなせる微粒な鐵の粒子が多量に殘存せるを見る事が出来る、本法に依り製造せる鐵は普通の鐵又は鋼の如く炭素を含有せざる爲め熔解を行ふ際に炭素と熔融物中に存在する酸化物との間に反應が起り瓦斯を發生する事がない爲めに熔解が極めて鎮靜状態で行はるゝ。熔鐵は鑄型に注ぎ込み鐵塊とする時は全く氣泡がない極めて健全な鐵塊が得らる、第2圖は日野砂鐵、No. 3 及び上波鐵鑛より製造した還元鐵を熔解して得た鐵塊を縦の方向に切斷して其の斷面を示したもので上部に凝固の際に收縮の爲めに生ぜる pipe が存在せるのみで pipe 内には鑛滓が認められ一切氣泡を有せざる健全なる鐵塊である。

第 2 圖



III. 熔鐵の性質

1. 熔鐵の化學的成分 製造せる熔鐵の成分は原料鑛石の種類に依て異なり著者の實驗に依て得たる各種鑛石より得たる熔鐵中に於ける含有成分を示せば次の様である。

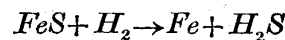
第 3 表 熔鐵の分析

熔鐵 番號	原鑛 種類	C	Si	Mn	P	S	Cu
1	鞍山	0.02	0.023	0.003	0.053	0.003	—
2	桃沖	—	0.037	0.006	0.019	0.005	0.005
3	鳥上	0.005	0.047	0.059	0.177	0.012	—
4	上波	0.004	0.016	0.001	0.130	0.007	0.004
5	スケール	0.005	0.007	0.075	0.015	0.005	0.027
6	日野砂鐵 1 號	0.020	0.013	0.007	0.210	0.004	0.001
7	日野砂鐵 2 號	0.030	0.015	0.006	0.120	0.002	—
8	日野砂鐵 3 號	0.040	0.037	0.017	0.026	0.005	—

以上の分析結果に依て明かなるが如く熔鐵中には炭素の含有極めて少ない、製造法よりして炭素

の含有なきが至當なるも分析では最高 0.02% 位の炭素が含まれて居るが是は熔解の際に坩堝壁より炭素の浸透せる結果なるや否や一層炭素の精密なる分析を必要とする。

又他の不純物の含有も少なく殆ど電解鐵に近い成分のものである、殊に鐵鑛中に磷、硫黄の含有少きものを原料とするときは鐵中の含有不純物の合計が 0.1% 以下のものを製造する事は困難でない、殊に鑛石中に含有せらるゝ磷は還元温度が低い爲めに全部還元せられず一部は酸化物の儘で還元鐵中にあるが故に是を熔解する時は鑛滓中に除かれ還元された磷のみが熔鐵中に入る、又硫黄の熔鐵に入る量は原鑛中に於ける硫黄の含有量に比して極めて少ない是は鐵鑛中に含まるゝ硫黄の大部分は FeS_2 の形で存在し一部硫酸鹽として存在するものがあるが FeS_2 は $700^{\circ}C$ に熱すれば解離して $FeS_2 \rightarrow FeS + S$ の形になる事は既に知られて居る⁽⁷⁾ 所で FeS の状態で存在する硫黄を分離して除く事が非常に困難であるが水素の氣流中に於ては FeS に H_2 が作用して次の反應が起るものと考へらる。



此の事實は排氣瓦斯中に金屬鐵を入れるれば硫化鐵が生成する事及び排氣瓦斯中の水蒸氣が凝結して生ずる水分中に多量の硫化水素が存在する事に依て知る事が出来る。

各種鑛石を約 $1,000^{\circ}C$ に於て水素に依て還元して得たる熔鐵中の磷、硫黄を分析して原鑛中に含有する磷、硫黄の量とを比較して次の表に示せるが以上の現象が明かに現はれて居る。

第 4 表の結果に依れば原鑛中の含有磷が還元せられて熔鐵中に入るのは 55% から 81% 位の間

第4表 熔鐵中の磷及び硫黄

桃沖鐵鑛			鞍山精鑛			Fe P S		
59.81			0.015			0.019		
熔鐵中			還元率			熔鐵中		
P S			P S			P S		
0.019	0.010	75.9	31.5	0.053	0.003	82.4	28.0	
0.016	0.009	64.0	28.4	0.050	0.004	77.6	37.3	
0.014	0.010	56.0	31.5	0.056	0.008	87.0	74.7	
0.014	0.012	56.0	37.8	0.045	0.006	69.9	56.1	
0.022	0.008	88.0	25.2	0.054	0.003	83.8	28.0	

大平鐵鑛			上波鐵鑛			Fe P S		
61.70			1.125			0.055		
熔鐵中			還元率			熔鐵中		
P S			P S			P S		
1.575	0.028	84.2	31.4	0.122	0.008	56.3	18.4	
1.290	0.022	69.2	24.7	0.130	0.007	60.0	16.2	
1.460	0.024	78.0	26.9	0.117	0.007	55.6	16.2	
				0.138	0.012	63.8	27.6	

鳥上砂鐵			スケール			Fe P S		
66.50			0.207			0.019		
熔鐵中			還元率			熔鐵中		
P S			P S			P S		
0.177	0.012	56.8	42.1	0.014	0.007	52.0	28.6	
0.169	0.010	54.3	35.1	0.015	0.005	55.8	20.4	
0.177	0.021	56.8	73.6	0.016	0.004	59.4	44.9	
0.178	0.009	57.2	31.6	0.016	0.011	59.4	44.9	
				0.018	0.010	66.9	40.7	

日野砂鐵 No. 1			日野砂鐵 No. 2			日野砂鐵 No. 3			Fe P S		
63.74			0.130			0.018			66.50		
熔鐵中			還元率			熔鐵中			熔鐵中		
P S			P S			P S			P S		
0.170	0.007	83.4	4.8	0.111	0.004	81.0	16.7	0.037	0.006	68.3	24.5
0.145	0.006	71.1	21.3	0.097	0.008	70.8	33.3	0.029	0.009	53.6	38.3
0.140	0.006	68.6	21.3	0.099	0.007	72.8	29.2	0.026	0.005	48.1	20.4
0.160	0.004	78.4	14.2					0.045	0.006	83.2	24.5

である。還元度合の不同があるのは還元温度の相違の爲めであつて、割合に還元が容易である鑛石即ち温度が低くて還元が出来る上波赤鐵鑛又はスケール等では還元されて熔鐵中に入るのは55%-

60%に過ぎない。硫黄の熔鐵中に入る量は原鑛中に含まるゝ硫黄の20%-40%であつて一部は前に述べた反應に依て H_2S として瓦斯中に入り一部は鑛滓中に排除せらるゝ、磷又は硫黄の一部が鑛滓中に除かるゝのは次に示せる鑛滓中の磷、硫黄の分析に依て明かである。

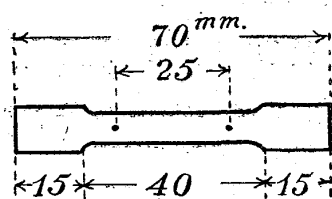
第5表 鑛滓分析

種類	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	S
鞍山	12.32	—	—	—	0.034	—
桃沖	15.86	54.82	—	—	0.018	0.080
上波	20.56	40.36	—	—	0.920	0.037
大平	24.45	32.77	23.28	—	1.338	0.026
日野砂鐵 No.3	15.10	29.86	—	6.04	0.027	0.023

2. 熔鐵の機械的性質

熔解して得た鐵塊は炭素の入らざる様加熱し鍛錬を行ひ丸棒となし次の第3圖に示せが如き試験

第3圖 抗張力試験片



片を製作し 900°C

にて30分間焼戻し

アムスラー5噸試験

機に依り牽引試験を

行つた。

各種熔鐵に對する牽引試験の結果は次の様である。

機械的試験の結果に依り本法に依て製造せる鐵の物理的性質に就て見るに、彈性限並に抗張力に於ては從來市場に存在する瑞典産木炭鐵、アムコ鐵又は電解鐵等の炭素の含有が非常に低いものと大差な

く伸張率に於て少しく優り時に断面收縮率の著しく大きい事が判る、是は其の機械的性質が粘性に富める證據になる。第6表で上波、鳥上砂鐵、日野砂鐵 No.1, No.2 等の試験片で著しく彈性限界

第 6 表

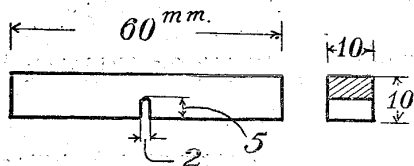
番號	熔 鐵 種 類	熔 鐵 分 析						彈性限界 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸張率 %	斷 面 收 縮 率 %
		C	Si	Mn	P	S	Cu				
1	鞍 山	0.014	0.014	0.029	0.056	0.008	14.85	27.60	48.0	81.7	
2	桃 沖	0.020	0.016	0.016	0.022	0.008	8.02	24.20	52.4	81.5	
3	スケール	0.027	0.009	0.054	0.018	0.010	0.002	15.71	26.81	46.9	85.0
4	日野砂鐵 No. 3	0.027	0.030	0.040	0.036	0.005	0.002	15.17	26.15	49.3	82.2
5	電 解 鐵	0.022	0.009	0.043	0.036	0.007	0.002	15.75	30.60	44.6	75.3
6	瑞 典 木 炭 鐵	0.055	0.041	0.050	0.044	0.003	0.002	15.10	27.40	46.2	74.3
7	armco Iron	0.002	0.008	0.070	0.013	0.017	0.105	8.63	24.84	52.6	75.1
8	"E" steel	0.090	0.033	0.203	0.004	0.027		20.40	32.20	45.0	74.1
9	上 波	0.007	0.013	0.001	0.113	0.007		18.97	36.80	40.0	76.8
10	鳥上砂鐵	0.007	0.047	0.059	0.177	0.011		19.30	37.40	45.0	81.9
11	日野砂鐵 No. 1	0.020	0.047	0.066	0.209	0.006		20.90	38.60	35.0	75.4
12	久慈砂鐵	0.027	0.051	0.054	0.335	0.005	0.005	27.60	42.10	30.0	81.1

のを用いた。電気抵抗の測定は径 7 mm の棒を 950°C で 1 時間焼戻したものに就て 0.0002ohm の標準抵抗を使用し示差測定法に依て測定した。又熔鐵を鍛鍊し 900°C で焼戻した試験片に就て硬度試験を行つたが不純物の含有量も少ない桃沖熔鐵が最も低く何れもブリネル硬度 70 前後にしてアルムコ鐵の硬度と

並に抗張力が增加せるは原鑛中の磷の含有が多く、従て熔鐵中に於ける磷の含有が高い爲めで、從來知られて居る様に磷の含有に比例して強さ並に硬度を増し殆ど炭素と同様な影響を來し其の斷面收縮率には餘り影響を及ぼさない。

次に是等の熔鐵に對し衝擊試験並に電気抵抗の試験を行つた、衝擊試験はシャーパー、の 30 kg

第 4 圖 衝擊試験片



衝擊試験機を用ひ第 4 圖に示す様な試験片に就て行ひ試験片は何れも 950°C で 1 時間焼戻したも

第 7 表 衝擊試験及び電気抵抗

番號	熔 鐵 種 類	熔 鐵 分 析					衝擊試験 kgm/cm ²	電気抵抗 ohm (15°C)	ブリ ネ ル 硬 度
		C	Si	Mn	P	S			
1	桃 沖	0.022	0.016	0.016	0.022	0.008	14.63	10.86 ^{-10°}	68
2	日野砂鐵 No. 3	0.020	0.030	0.040	0.036	0.007	26.84	11.97	70
3	鞍 山	0.020	0.023	0.054	0.054	0.003	20.33	—	73
4	スケール	0.027	0.080	0.146	0.018	0.010	22.73	—	71.5
5	Armco Iron	0.020	0.008	0.070	0.013	0.017	17.67	11.52	69
6	瑞 典 木 炭 鐵	0.055	0.041	0.050	0.044	0.003	3.07	14.63	128
7	"E" 鋼	0.090	0.033	0.203	0.004	0.027	17.60	14.38	96

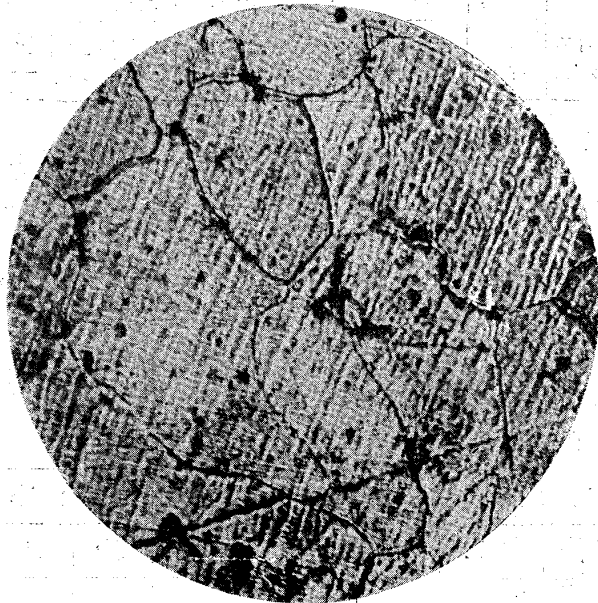
略ぼ等しい。

衝擊試験結果は何れも試験片數 3 個の平均である。衝擊抗力は桃沖原鑛より製造せる熔鐵を除くの外何れも製鐵所電気爐製極軟鋼 "E" 及びアルムコ鐵に比し大きい、本研究に使用せし瑞典木炭鐵の衝擊抗力は極めて低い、之は含有磷が高い爲めで一般に含有磷が高くなれば衝擊抗力は著しく減少するが試験に供せし 4 種の熔鐵中日野砂鐵 No. 3 から製造した磷の含有割合高い鐵が衝擊抗力最も大にして桃沖鑛石から製造した磷の低い鐵が著しく結果が悪い而して衝擊試験の結果は原料に供した鑛石の種類に依て非常な差があり砂鐵か

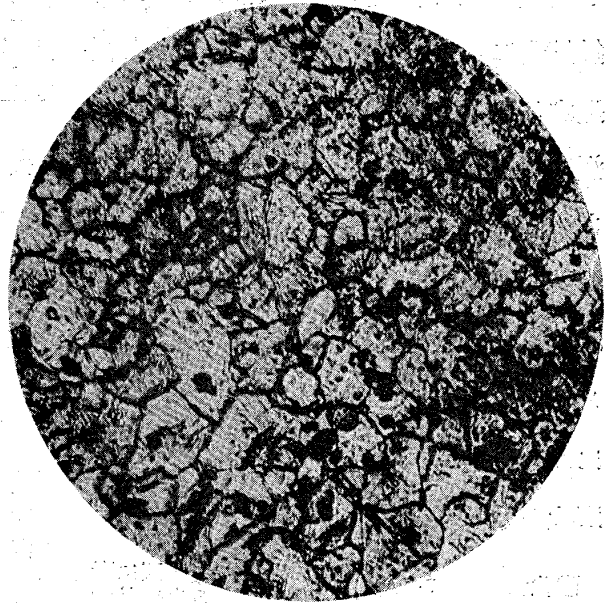
ら製造したものが著しく結果が良いのは分析上に現はれない成分の影響又は外に研究すべき原因があるのではないかと考へらる。次に示す第 5 圖顯微鏡寫眞は日野砂鐵 No.3 及びスケールより製鍊せる熔鐵の組織である。何れも 300 倍に擴大せるものなり。

第 5 圖

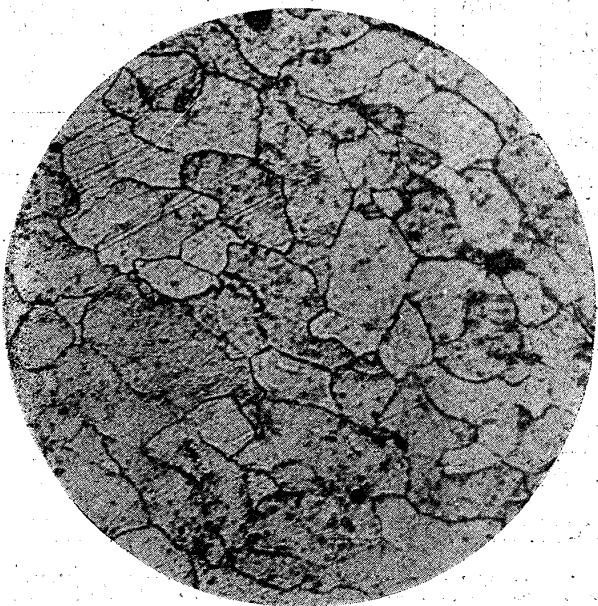
日野砂鐵 No. 3 鑄込みたる儘



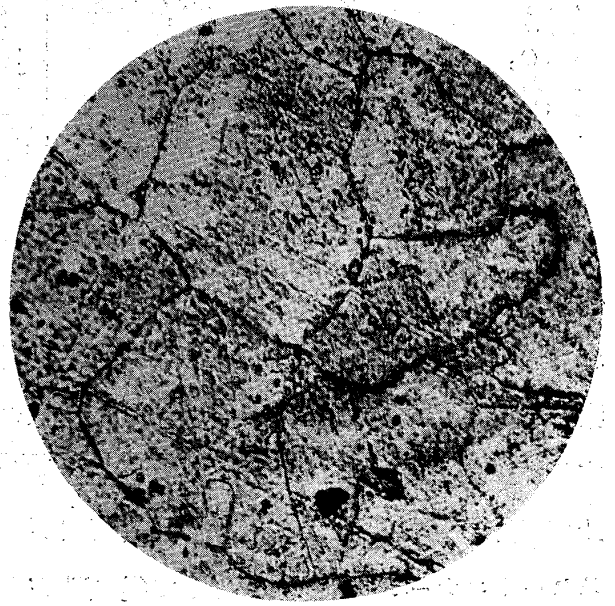
同 鍛鍊せるもの



スケール 鍛鍊せるもの



同 鍛鍊後焼戻せるもの



IV. 磷の還元にあつた温度の影響

凡そ金屬酸化物を還元する場合に酸素と親和力の大きい金屬程其の酸化物から金屬状態に還元する事困難にして、換言すれば還元作業に高温度を要する而して一般に元素の酸素に対する親和力の強弱、即ち其の酸化物に於ける酸素の分離壓の大小又は酸化物の生成熱量の比較に依て其の還元の難易を知る事が出来る、金屬酸化物の酸素の分離

壓は Jüptner⁽⁸⁾の計算に依るものはあるが實驗的に測定した正確なる價は貴金屬其の他低温度で分離壓の高い 2、3 の金屬を除くの外未だ明かでないが金屬酸化物の生成熱の方は大部分は即ち知られて居る。チタニウム、珪素、滿俺、クロミウム等の如き金屬は鐵よりも酸素に対する親和力が大きい、従て是等の酸化物の還元は鐵の酸化物よりも困難にして例へば鎔鑛爐操業に於て熔解層

鑛石成分

種類	化合水	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	P	S	Cu
上波	—	66.76	0.84	1.37	0.12	tr	0.45	0.142	0.029	tr
大平	0.92	61.70	4.54	1.32	tr.	2.36	—	1.125	0.055	—

に於ける温度が高ければ珪素の還元増加し鉄鐵中の珪素の含有が増加する、又熔鑛爐内に於て滿俺鐵又はクローム鐵を製造する爲めには鑛鑛爐の熔解層に於ける温度を極めて高くするを要する事は周知の事實であつてクロミウム又は珪素等の含有高き合金鐵は電氣爐に於けるが如き高熱を使用するに非ざれば製造不可能である。次に鑛鑛操業に於て存在する主要元素の酸素に對す親和力を示す事になる、是等の酸化物の生成熱量を示せば次の如し。

酸化物	1 瓦分子に對する生成熱量	酸素 1 瓦に對する生成熱量
TiO ₂	218,400Cal.	6,825Cal.
SiO ₂	196,000	6,125
MnO	90,900	5,631
Cr ₂ O ₃	243,900	5,081
P ₂ O ₅	365,300	4,566
FeO	65,700	4,106
Fe ₃ O ₄	270,800	4,231

鑛鑛爐作業に於て装入物の中に含まる

、磷は殆ど全部が還元せられて鉄鐵中に入り製鉄作業中に磷を除く事は全く不可能であると考へられて居る。然るに上に示せる酸化物の單位量の酸素に對する生成熱に於て P₂O₅ は鐵の酸素に對する親和力よりも大きい事が知られる、著者は以上の事實に基き此の二つの酸化物の還元を要するヒートエネルギーが異なるからして從て還元温度が異なる事を推定して此の二つの酸化物の還元温度の差に依る還元度合の變化を研究する爲め次の如き實驗を行つた。

鐵鑛中で比較的磷の含有多し大平並に上波鑛石を 600°—1,100°C の間に於て水素に依る還元を行ひ還元を依て得た還元鐵を前に述べた電氣爐中で熔解した鐵及び鑛滓の中の磷分を檢出した。

以上 2 種の鐵鑛を 600—1,100°C の間で約 3 時間て約 4 時間還元を行ふ時は放出瓦斯中の水蒸氣は漸次微量となり次の表に示す様な結果が得られた。

第 8 表 鐵及磷の還元に及ぼす温度の影響

大平鐵鑛

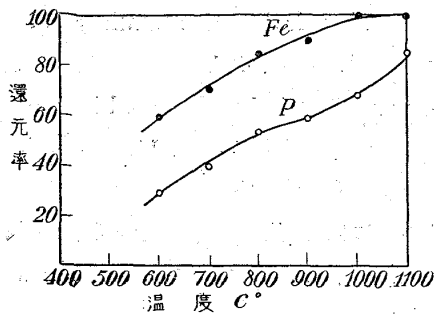
還元温度	還元鐵の分析%			熔鐵中の P%	鑛滓中の P%	還元率	
	Metallic Fe	Total Fe	P			Fe	P
600	45.2	75.9	1.385	0.870	1.793	59.6	28.9
700	55.4	78.6	1.415	1.000	1.930	70.5	39.1
800	64.9	80.8	1.475	1.210	1.965	84.3*	53.4
900	68.1	82.2	1.500	1.290	1.933	89.8*	58.5
1,000	71.9	84.7	1.547	1.460	1.770	99.6*	67.8
1,100	82.0	84.9	1.550	1.660	1.338	100.1*	84.4

鐵の還元率中*印を附せるは還元の際に於ける重量減より計算せり。

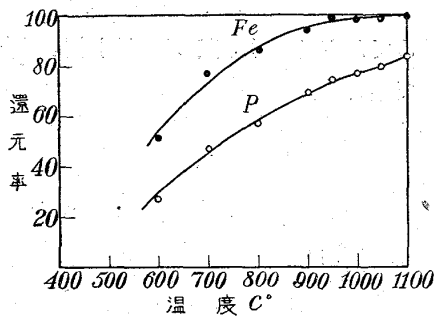
表中鑛滓の中の磷は還元鐵熔解に依て得た熔鐵の重量を還元鐵の重量から減じた生成鑛滓の量として計算した、實際の場合では坩堝壁の浸蝕に依て生成する鑛滓の量は此の計算よりも増加する。又鐵の還元率は分析に依て得た還元鐵中の全鑛並に金屬鐵の含有量から計算したものであるが熔解して得た熔鐵の重量と還元鐵中の金屬鐵の重量を比較すると大差なく熔解の際に生ずる鐵の酸化する量は極めて少ない事を認めた、磷の還元率は熔鐵中の含有磷と原鑛中に於ける磷分より計算せるものであつて第 5 圖は原鑛中に含まる、鐵及磷の還元率と温度との關係を示したものである勿論本圖に於ける還元率は反應が平衡點に達せるものに非ずして約 4 時間の還元時間で得た結果であつて實際的に近いものである。

本實驗で大平鐵鑛と上波鐵鑛に於ける實驗の結

第6圖 鐵及磷の還元率と
温度との關係
太平鐵鑛



上波鐵鑛



に完全に還元せらる事は幾多の實驗に依て明かであるが今磷の還元度合を見るに 900°C では大平鐵鑛で 58.5%、上波鐵鑛で 69.7% 又 1,000°C に於ては夫々 67.8% 並に 76.7% を示し 1,100°C に至れば著しく磷の還元度を増加し約 84% に及んで居る、第6圖は以上の2種の鑛石に對する還元温度と鐵及磷の還元度合を曲線にて示せり。故に此の實驗の結果では鐵鑛を水素で還元する場合に還元温度を 950°C 以下に保てば磷の還元率は約 70% にして約 30% の還元せられざる鐵は熔解作業で鑛滓中に除く事が出来る、而し此の結果は前に述べた各種鑛石を使用して製造した熔鐵中に於ける磷の還元率と略一致して居る事が知らるゝ。

V. 結論

1. 本研究に於て各種鑛石に就て水素瓦斯に依る還元試験を行つた結果は鑛石の種類に依て著しく還元の難易があり鑛石の質緻密なる程還元困難に

果は全く一致するに非ざるも略類似の傾向を示し鐵及び磷の還元率は各温度に於て一定の差異がある事が認めらるゝ。一般に 900°-1,000°C の温度に於て鐵鑛中の酸化鐵は短時間に於て殆ど金屬状態

して上波、大平の鑛石では 900°-950°C で3時間—4 時間で殆ど完全なる還元率に達し砂鐵が最も還元困難にして熔解に支障なき還元鐵を得るには還元温度 1,100°C 以上を必要とし久慈砂鐵では 1,150°C を必要とする、

2. 還元鐵中の鐵分の 95% 以上が金屬状態であれば熔解に支障を來さない。熔解中には熔解物の中に普通の鐵又は鋼の熔解に於けるが如く還元作用を起す炭素が含まれない爲め瓦斯を發生するが如き化學反應を起さず熔解の進行極めて靜かにして全く氣泡を有せざる健全なる鐵塊が得らるゝ。

3. 水素還元法に依る時は原料鑛石中の磷 0.03% 硫黄 0.07% 以下のものを使用する時は熔鐵中の磷 0.02% 硫黄 0.02% 以下のものを製造する事が容易にして鑛石中に磷、硫黄、滿俺等の含有少きものを使用すれば熔鐵中の不純物の合計 0.1% 以下で純鐵に近い鐵を造る事は困難でない。

4. 本法に依て製造せる鐵の機械的性質は不純物の含有量の如何に依て異なるも不純物の少きものでは弾性限、抗張力に於ては電解鐵、アムコ鐵、不純物少き瑞典産木炭鐵と大差なきも伸張率に於て少しく優り特に断面收縮率が著しく大きい。衝擊試験の結果は極軟鋼、アムコ鐵等に比し衝擊抗力が大きい、磷の含有が増せば弾性限、抗張力を増し伸張率が減ずる事は炭素の影響に似て居るが磷が高くなれば衝擊抗力は著し減少する、又衝擊抗力は不純物の含有少くとも原鑛の種類に依て著しき差があるが其の原因に就ては尙詳細なる研究を必要とする、ブリネル硬度は不純物の少きもので 70 位である。

5. 著者の推定せるが如く磷の酸化物は鐵の酸化物よりも還元が困難であり同一温度に於て磷の還

元度合は鐵の還元度合よりも低い割合に燐の含有の高い大平、上波の2種の鑛石に就て 600-1100°C の間で還元試験を行つた結果は此の事實が認められた。600°C に於て鐵の還元率が 50-60% なるに燐の還元率は 30% 以下、又 900°C に於て鐵の還元率約 90-95% なるに燐の還元率は 60-70% に過ぎない。

參考文獻

- (1)、(2) H. Kamura, Journal of Iron and Steel Institute
- (3)、F. S. Tritton and D. Hanson, Journal of Iron and Steel Institute, 1924, No. 2, p. 105.
- (4)、Keil and Damman, Stahl u. Eisen, 1925, p.

890

- (5)、Hofman, General Metallurgy, p. 454.
- (6)、山田賀一、鐵と鋼 Vol. 12, p. 48.
- (7)、H. Kamura, Chemical and Metallurgical Eng., 1921, Vol. 24, p. 437.
- (8)、B. H. Jüptner, Electrochemical and Metallurgical Industry, Vol. 5, No. 11.

質疑應答

某氏。沼鐵鑛の還元には6%位酸化鐵が入つて來るが、是を除くには何度位温熱したらいいのでありますか。
 嘉村君。熔解に際しては正確に溫度を測定しなかつたから判りませぬが大體 1,600 度位がいいと思ひます。
 某氏。還元鐵の熔解は何時間位かかりますか。
 嘉村君。熔解し始めてから 10 分乃至 15 分間すれば鑛滓と熔鐵が別れて來ます。

我國に於ける鐵銻鑛爐鑛滓の利用

黒田 泰造

日本に於ける鐵銻鑛爐鑛滓生成數量(1925—1926年)

工場名/年度	1925	1926	1927	1928	1929	工場名/年度	1925	1926	1927	1928	1929
淺野造船所	ナシ	ナシ	16,700 ^t	41,200 ^t	46,900 ^t	本溪湖煤鐵公司	35,100 ^t	35,580 ^t	35,350 ^t	44,120 ^t	53,410 ^t
鞍山製鐵所	100,000 ^t	130,000 ^t	190,000	180,000	190,000	東洋製鐵社	62,140	61,223	112,467	96,725	81,421
釜石鑛業所	28,966	38,535	47,995	50,400	64,980	八幡製鐵所	253,500	347,800	394,100	453,200	523,600
兼二浦製鐵所	77,345	89,728	98,383	114,045	119,860	合計	598,951	753,666	945,095	1,047,590	1,148,771
日本製鋼所	38,900	50,800	50,100	67,900	68,600						

(備考)

1928 年度に於ける主要國に於ける鑛滓生成數量(銑鐵の 70% 平均として)

國名	銑鐵	鑛滓	國名	銑鐵	鑛滓
U. S. A.	38,766,000 ^t	26,136,000 ^t	Saar District	1,936,000	1,355,000
Germany	11,804,000	8,263,000	Checko	1,569,000	1,098,000
France	9,981,000	6,987,000	Japan	1,508,000	1,055,600
Great Britain	6,717,000	4,702,000	Canada	1,054,000	738,000
Belgium	3,885,000	2,720,000	British India	1,000,000	700,000
Russia	3,364,000	2,355,000	Others	5,346,000	3,742,000
Luxemburg	2,770,000	1,939,000	Total	88,760,000	62,090,000