

鐵 と 鋼 第二十二年 第八號

昭和十二年八月二十五日發行

論 說

粒 鐵 (Luppe) 製 造 の 一 方 法

垣 内 富 士 雄*

EIN NEUES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EISENLUPPEN.

Fujio Kakiuchi.

SYNOPSIS:—Der Verfasser hat sich mit der Untersuchung beschaeftigt, Ersatzmittel fuer Schrotteisen aus dem Aufbereitungskonzentrat des Taikosan Erzes herzustellen und hat ein neues Verfahren erreicht, das aus folgenden drei Arbeitsverschnitten besteht, naemlich

- 1) Reduktion bei 1,100°C
- 2) Thermische Aufbereitung bei 1,300°C
- 3) Mechanische Trennung von Gangart aus Metallkoernchen d. h., fein Luppen bei Raumtemperatur.

Das Konzentrat, Betriebsmaessig gewonnen durch anschliessenden Verarbeitungen von magnetischer Roestung, Zerkleinerung, Magnetscheidung, betrug etwa 57-58% *Fe* und 18-19% *SiO₂*. Es scheint aber unmoeglich dass hoeher Anreicherung von Eisengehalt nur durch oben erwachnte Arbeitsweise durchzufuehrbar ist. Der Verfasser hat daher als einem Weg zur Gangartabscheidung thermische- und anschliessende mechanische Aufbereitungen erwachlt.

Die Untersuchung wurde auf folgende Weise durchgefuehrt. Das Konzentrat, etwa 7% Kokspulver gemischt, das bei thermischer Aufbereitung als Kohlungsmittel dient, wurde in einen Tonerdetiegel beschickt so dass das obige Gemisch im Reduktionsmittel gepackt wurde. Der beschickte Tiegel wurde dann auf die erzielte Temperatur erhitzt um Reduktion und thermische Aufbereitung auszufuehren. Es wurde als Reduktionsmittel Kokspulver verwendet, dem war 20% Kalk beigemischt um den bei hoher Temperatur aus Koks entstehenden Schwefel mitzunehmen.

1) Reduktion;—Im allgemeinen, die Reduktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, dagegen ist es fuer den wie oben erwachten saeurigen Erz ganz anders. Das im Lauf der Reduktion entstehende Eisenoxydul mit Kiesersaeure bildet den Schmelz gemaess den Verhaeltniss der beiden Gemenge und erhitzter Temperatur, falls das saeurige Erz bei zu hoher Temperatur reduziert wird und dieser Schmelz ist nicht allein unreduzierbar sondern auch schaedlich zur Zerfressung von Ofenfutter. Darum muss Man fuer Reduktion solch saeurigem Erz die Temperatur, bei der die Reduktion mit Grosseer Geschwindigkeit verlaeuft ohne Sinterung oder Schmelzung wahlen. Nach verschiedenen Versuchen ist dies bei 1,100°C dem Ziel entspreched festgestellt worden.

2) Thermische Aufbereitung;—Wenn die Beschickung nach vollkommener Reduktion auf hoher Temperatur erhitzt wird, absorbiert das reduzierte Eisenkoernchen das als Kohlungsmittel vorlaeufig gemischte Kohlenstoff und verwandelt sich in eine Legierung aus Eisen und Kohlenstoff. Es tritt dann zwischen der Solidus- und Liquiduslinien des *Fe-C* Systems ein.

Unter die in diesem Zustand halbschmelzende Metallkoernchen, die miteinander in Beruehrung kommen oder in der Naehel sich befindenden Koernchen wird zum groesseren Koernchen zusammen geschweisst, infolge dieser Erscheinung werden die Metall- und Schlacken Koernchen sehr leicht trennbar werden.

Die wie oben erwachten Aufbereitung durch Waermebehandlung nennt der Autor die "Thermischen Aufbereitung" und die sogenannte thermische Aufbereitungstemperatur etwa 1,300°C ist fuer unser Aufbereitungskonzentrat als geeignet festgestellt worden. Die Gemenge von Kokspulver als Kohlungsmittel dem Erz zu mischen ist wenigstens etwa 7%.

3) Mechanische Trennung von Gangart;—In dritten Arbeitsabschnitt, das durch thermische Aufbereitung leicht trennbar gewordene Gemisch aus Metall und Gangart wird bei gewoehnlicher Temperatur vermahlen, Die Metallkoernchen dabei, ohne selbst zerkleinert zu werden, werden von der aeusserlich anhaftenden Schlacke befreit und dann wird die zerkleinerte Schlacke mit Wasser gewaschen und gefrocknet.

Die durch oben erwachten Behandlungen angenommenen Luppen enthalten durchschnittlich ueber 95% *Fe* und weniger als 0.03% *S*. Das Eisenausbringen erreicht etwa 82% als Luppen.

I. 緒言

最近吾が國の製鐵事業の發展に伴ひ 屑鐵の輸入は漸次増加の道程を辿て居る 國內に於て屑鐵に代るべき材料を製造し 以て屑鐵の輸入を減少或は防止せしめることは目下の一重要事項たるを疑はない 茲に於て著者は海綿鐵又は粒鐵を製造し 之を製鋼原料に供せんとする目的を以て 適當なる製造方法を見出すために後述の如き實驗を行つた

屑鐵代用品として製鋼原料に供するには大量生産を必要とするを以て 原料としては多量に容易に得られるものを選びねばならない 著者は大孤山鐵の磁力選精鐵を原料として試驗を実施した

本報告には實驗結果より求め得たる粒鐵製造法の概要と之に到達する迄の經過を述べんとす

II. 地方的條件と爐型 還元劑 燃料の選定

粒鐵の製造に直接參考となるは海綿鐵の製造法である (1837年に初めて海綿鐵が製造) せられて以來 各種の製造法が試驗せられ 夫々地方的條件並に製品の使用目的如何によつて種々の方法が産れた 然れ共工業化せられ或は尠くとも工業化の可能性ある方法は極く少數に過ぎない 著者は之等に関し代表的のものを集録²⁾したことがあるが 今回の粒鐵製造に関し之等を參考にし 地方的條件を加味して實驗方針を建てたのである

從來行はれたる海綿鐵或は粒鐵の製造法中尠く共工業化の可能性ある方法を見るに爐型 燃料及び還元劑の關係は

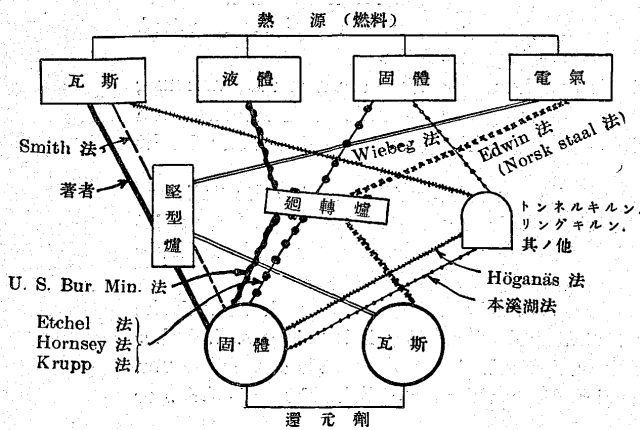
第1圖の如き組合せが行はれて居る 故に先づ第1圖の如き組合の一つを選べば工業化の可能性あることは是等の方法が何れも工業化の可能性あることより容易に察せられる所である 茲に於て鞍山としての地方的條件を考へ 何れの組合せ方を選べば最も良く目的に合致するか 此の點に就て次の考慮を拂た

(a) 先づ鐵鑛に就て考るに 大孤山鐵鑛を選鑛して Fe 70% に近き精鑛と爲すことは工業的設備を以て而も之を經濟的に行はんとしても 其れは無効である 従て之を原料として海綿鐵を作る場合には還元後更に選鑛せねばならないが 普通の機械的或は磁力選鑛のみを以て目的を達することは鑛石の性質上殆んど望みなきことである 之が解決に有效なる一つの方法は後述する所の“熱選鑛法”によつて粒鐵を製造することである

(b) 還元劑として瓦斯を使用するときは Wieberg 法³⁾ Edwin⁴⁾ 法の如く電熱を以て豫め加熱せられたる高溫瓦斯を用ふるか 或は爐を外部より加熱する如き方法を探らねばならない 瓦斯還元において S が鐵中に入るを防止することが簡單であるけれど 粉鑛を原料に供する場合には Wieberg 法の如く堅型爐を使用して瓦斯還元を行ふことは通氣の點より見て不可能である 粉鑛を瓦斯に依り還元を行ふ場合には回轉爐を用ひねばならない Edwin 法はこの方法である 假りに回轉爐により瓦斯還元を行ふとせば 瓦斯の大部分は還元作用に預らずして爐外に吐き出される 従て此の瓦斯を循環使用しなければ不經濟である Wieberg 法 Edwin 法の如く瓦斯溫度を 1,000°C 付近に保ちて之を循環し或は廢瓦斯を再生して再び還元瓦斯として使用するためには特殊の設備を設けなければならない 然れども Wieberg 法 Edwin 法の如く電氣に依り高溫瓦斯を作ることは電力高價なる地方に於ては不經濟である

還元劑としては固體物質例へば骸炭を考へて見るに 還元劑と鑛石が混合する方法 (Krupp 法⁵⁾ Smith 法⁶⁾等) と兩者を混合せざる方法 (Höganäs 法⁷⁾ 本溪湖法) がある 前者は S が製品に入る缺陷あるも 後者を選べば

第1圖 海綿鐵 粒鐵の主な製造法



1) C. E. Williams, E. P. Barrett, B. M. Larsen, U. S. Bur. Min. Bul. 270 (1927) p. 14.

2) 垣内 鞍山鐵鋼會誌 54 號 (昭和 10 年 3 月)

3) Wieberg, Trans. Amer. Electrochem. Soc. Vol. 51 (1927) p. 279; F. Wüst, St. u. E. Jahrg. 47 (1927) S. 932.

4) I. B. Simonsen, St. u. E. 52 Jahrg (1932) S. 457; Iron Age, Vol. 119 (1927), p. 563.

5) F. Johansen, St. u. E. 53. Jahrg. (1934) S. 969.

6) G. B. Waterhouse, Iron Age. Vol. 123, p. 1143

7) St. u. E., 31 Jahrg. (1911), S. 1391, 32 Jahrg (1912), S. 830.

Höganäs 本溪湖の實例に見る如く S に対する心配は無い

上記の事情と製鋼所に於ける原料 燃料 關係より考へるに昭和製鋼所に於ては還元劑として粉骸を使用し 燃料として瓦斯を使用することが最も有利である 爐型の選定に就て云へば 製品に S を入れない爲めには還元劑と鑛石を混合せざること 及び還元及熱選鑛の溫度調節と云ふ二點より骸炭爐式のものゝ適當と考へ 第1圖左端に記入せる如き組合せ方法を選定することとした 他に一層適切な方法があるかも知れないが 先づ工業化を目的とする意味に於て本法が割合に實現性に富むものと考へられる

要するに鐵鑛が珪酸質の粉鑛なること 粉骸炭 瓦斯の多量を得られること 粉骸炭中に約 1% の S を含有すること等鞍山の地方的條件と屑鐵代用品を多量に製造すると云ふ目的を考へ合せた上 前述の爐型 還元劑 燃料を選択採用するに決定した譯である

此の方法を以て粒鐵を製造する爲めの諸條件中實驗室的に決定し得べき事項に就て先づ實驗を開始した

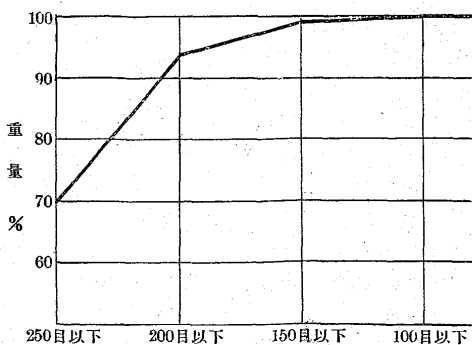
III. 實 驗

1. 原料鐵鑛の性質と粒鐵製造の方針

例へば海綿鐵を製造するためには極めて純度の高き鐵鑛或ひは還元後容易に選鑛により夾雜物を分離し得る鐵鑛を使用せねばならない事は周知の事實である 然るに大孤山鐵鑛は此の何れの條件をも満足しないものである

以前に一度大孤山鑛の磁力選精鑛を原料として海綿鐵の製造試驗⁸⁾が行はれ 68% Fe の精鑛より 90% Fe の海綿鐵が得られた然れ共斯様な高品位の精鑛を得ることは困難なる状態である 現在の選鑛工場 製精鑛は大略 57~58% Fe , 17~18% SiO_2 で 其の粒度は第2圖に示す

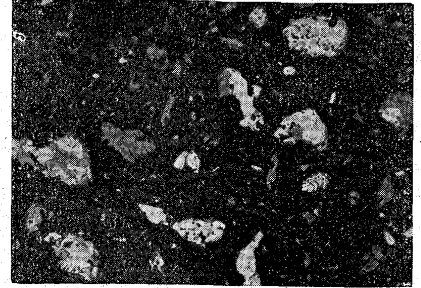
第2圖 精鑛の粒度



如く殆んど全部が150目以下にして而も250目以下が70%以上を占むる状態である 此の程度に粉碎しても尙ほ SiO_2

の分離程度は上記の有様であるから精鑛の品位を上げることは非常に困難で

第3圖 精鑛の酸化鐵と珪酸の混合状態 ×100



ある第3圖は精鑛の100倍の寫真にして白色は酸化鐵 灰白色は SiO_2 である 微粒のものに在りては酸化鐵と珪酸が分離せ

られて居るけれども 稍大なる粒には珪酸の部と酸化鐵の部が結合せるまゝのものが大部分である 此の状態が SiO_2 分離の困難なる原因である

茲に於て著者は前述の如く S を製品中に含有せしめざる様に還元を行ふこと 並に其の後珪酸の分離を特殊なる熱處理に依て行ふことを企てた

斯様に熱處理に依て選鑛する方法を假りに「熱選鑛法」と名付けることゝしよう

大孤山磁力選精鑛に對し著者が實驗の結果より考案せる熱選鑛法は次の如し 即ち鑛石を完全に還元せる後 還元鐵の溫度を上昇せしめ 同時に之に C を吸収せしめ以て $Fe-C$ 系状態圖の固相線と液相線との間の溫度に之を保持し 此の操作に依りて夾雜物の自然分離を行はしめ同時に鐵の微粒を凝集成長せしめる方法である

大孤山鐵鑛の如き 酸化鐵と珪酸の微細混合物を原料として使用する場合にありては 熱選鑛法の適用に依て始めて SiO_2 少き製品を作り得るものと考へ 次の3工程により粒鐵製造を行ふ方針に基きて實驗を行た

- 第1工程...還元工程
- 第2工程...熱選鑛工程
- 第3工程...機械的或は磁力選鑛工程

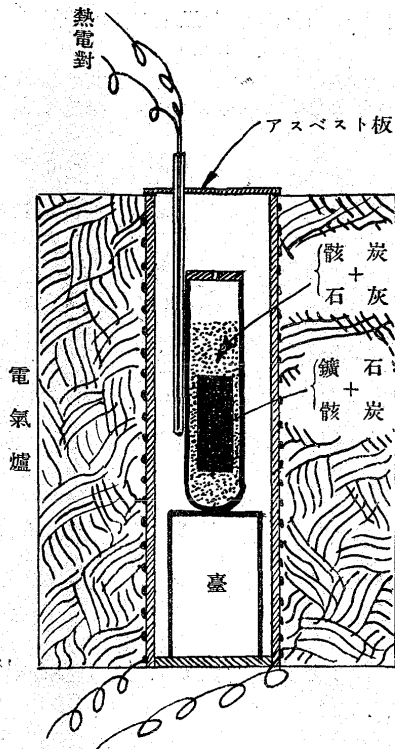
2. 還元條件の決定に關する實驗並に考察

實驗裝置は第4圖の如き極めて簡単なものであるが 實驗の目的は充分に達せられた 坩堝はアルミナ製にして徑 40mm 高さ 140mm 圖示せる如く精鑛を骸炭を以て包む様に坩堝内に充填し 之を電氣爐にて加熱した

此の實驗に使用せし精鑛及び骸炭の成分は第1表の如し 前述の如く鑛石は夾雜物として單に SiO_2 のみを含有して居ると考へて差支無いものである そこで今 Fe_2O_3 (又は Fe_3O_4) と SiO_2 の混合物を還元する場合に就て考へて見よう

⁸⁾ 福井-石橋 鞍山鐵鋼會誌 21 號 (大正 15 年 10 月)

第4圖 還元及び熱選鑛装置



第1表

精鑛 骸炭の成分	
精鑛%	
Fe	58.20
SiO ₂	17.97
Al ₂ O ₃	0.07
CaO	0.11
MgO	0.15
S	0.059
P	0.036
骸炭%	
水分	0.18
灰分	12.39
揮發分	1.13
固定炭素	86.48
S	0.803

第5圖 LMNO

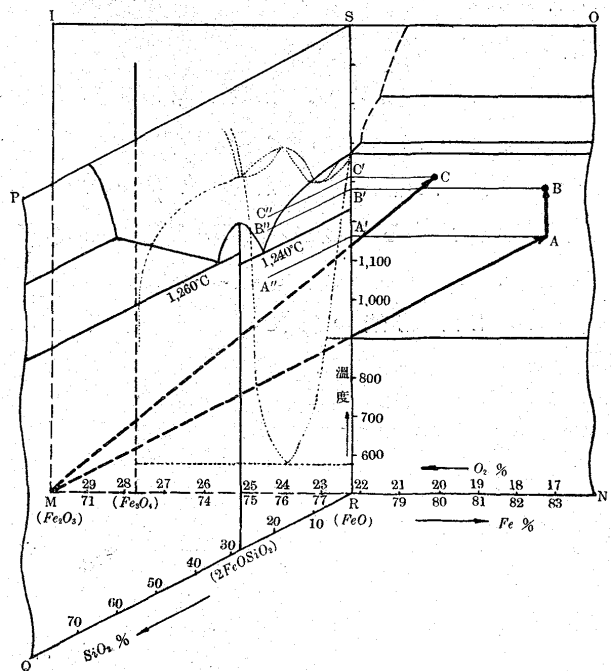
面上には Fe-O₂ 系中⁹⁾の FeO に相當する成分の付近の状態圖を又 PQRS 面上には FeO-SiO₂

系¹⁰⁾の FeO 側を記入した 鑛石を還元するに當り 低温に於ては SiO₂ は何等反應に預らないのであるから 暫く之を考慮外に置くとして 還元反應は LMNO 面上に於て進行するものと考へることが出来る 例へば M 點を基點として考へるに 温度の上昇するに従て 還元は M-A 線に沿ひて進行するとしよう 低温の中は SiO₂ の存在を無視することが出来るけれども 高温になれば 未還元酸化鐵特に FeO と SiO₂ は互に融合し易きため 此の兩者の混合せる原料を處理するに當り 作業上最早や SiO₂ の存在を度外視することが出来なくなる 今温度が A-A' の温度に達し 還元作用が A 點まで進行したとせば 此の時の鑛石の成分は C. Benedicks u. H. Löfquist¹¹⁾ に依れば 鐵 酸素のγ固溶體と FeO の混合物となり又 H. Schenck u. H. Hugler¹²⁾ に依れば鐵・酸素固溶體とウ=スタイトの混合となる譯で 假へ後者に從ふとしても状態圖より考へて實用上鐵と FeO の共存と考へて差支ない 茲に於て FeO-SiO₂ 系の融體構成に就て考へねばならない 而して FeO-SiO₂ 系を考へる時には金屬鐵の存在すること

は無視すれば良い 何となれば FeO-SiO₂系熔融鑛滓と金屬鐵とが融合ふべき性質のものではないからである 云ひ換へれば金屬鐵が FeO-SiO₂ 系鑛滓の熔融點に影響すべきもので無いからである A-A' の温度を FeO-SiO₂ 系上に移して見ると A'-A'' となり 之は FeO-SiO₂ 系の共晶温度より低位に在り FeO と SiO₂ が融合する様なことは無い 然れども A 點に達せる試料を假りに成分を變化することなく 温度を B-B' まで上昇せしめたとすると 此の温度は FeO-SiO₂ 系上に於ては B'-B'' となり 共晶點より高温なる故 SiO₂ と FeO の接觸面に於ては融體物が出來ると考へねばならない FeO と SiO₂ が融體を構成すれば還元瓦斯の通氣が害せられ 又珪酸鹽自體は還元困難なるものであるから 其の後の還元進行が著しく害せられる譯である 又工業的設備に於て爐材を此の融體のために浸蝕せられることを豫想すれば FeO-SiO₂ 系熔融鑛滓の生成は極力之を回避せねばならない 還元が M-C 線に沿ひて進行せる場合も同様に FeO-SiO₂ 系の融體が出來る

斯様に有害なるべき FeO-SiO₂ 系融體物の生成を避けるためには 試驗全部の還元が完結するまで FeO-SiO₂ 系の共晶温度即ち 1,240°C 以下に温度を保持すれば良いことが上の説明に依り明らかである 還元を行ふには勿論斯

第5圖 Fe-O₂ 系及び FeO-SiO₂ 系状態圖



様な高温を要しないのであるが 著者の粒鐵製造法に在りては 還元後續いて熱選鑛を行ふ必要ある故に 一つには還

⁹⁾ H. Schenck u. H. Hugler, Archiv Eisenhüttenw. Bd.5 (1931/32) S. 209/14.

¹⁰⁾ H. Schenck, Phys. Chem. Eisenhüttenproz. Bd. I, S. 183 (1932)

¹¹⁾ C. Benedicks u. Löfquist, Z. VDI, Bd. 71, (1927) S. 1576.

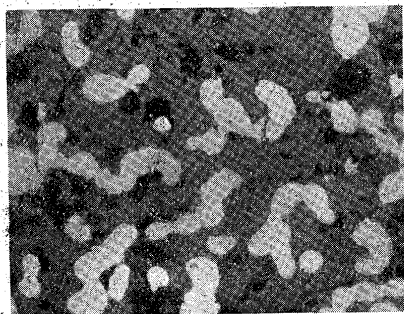
¹²⁾ 前 冊

元の進行を速めること、又一つには熱選鑛への準備の爲めに安全なる範圍に於て出来るだけ高温還元を行ふ方が有利である

以上は理想的の場合で標準を示すに過ぎない大孤山鑛は不純物として殆んど SiO_2 のみを含有せる鑛石なる故此の標準に近きことは想像するに難くなきも 安全のため實驗的に 熔融鑛滓を作らずに還元を行ふに適した温度を測定した 其の結果は次の如し

實驗 1. 精鑛 50 gr を 骸炭 50 gr にて包み $1,000^{\circ}C$ にて 2 時間還元を行ひたる後 温度を $1,300^{\circ}C$ に上げて見た 試料はこのために全部熔融し 骸炭層外に流出せるものは 坩堝を浸蝕し 更に電氣爐の耐火物をも浸蝕して了た

第 6 圖 還元不充分なるもの、熔融 物組織 $\times 100$



($\times 100$)

そこで内部に残した熔融物を分析した所 MFe 36.10% FeO 34.16% SiO_2 23.10% にして還元の完了せざる中に温度が $FeO-SiO_2$ 系の上記成分割合の混合

物の融點より高くなつたことを示して居る FeO と SiO_2 に就て考ふれば SiO_2 約 40% であるから $1,300^{\circ}C$ に熱すれば第 5 圖より見るも熔融することが示されて居る 第 6 圖は分析した部分の寫眞にして白色部は金屬鐵 基地は $FeO-SiO_2$ 系の鑛滓である

實驗 2. 精鑛 30 gr を前と同様に $1,000^{\circ}C$ にて 2 時間還元し 之を $1,150^{\circ}C$ にて 30 分加熱したる後 此の試料を見るに焼結或は熔融せる形跡なく 還元も完全に進行したる模様である 冷却時に多少の酸化を受けた色を呈し居たるも 分析を省略した 實驗 1 により $1,000^{\circ}C$, 2 時間の還元にては FeO が多量存在せることが解て居る 然るに實驗 2 に於て此の試料を $1,150^{\circ}C$ に加熱せしも熔融物を生じなかつた 故に $1,150^{\circ}C$ にては FeO が存在しても SiO_2 と熔融物を作る心配なきことが確められた

實驗 3. 精鑛 50 gr を同様に $1,000^{\circ}C$ にて 2 時間還元したる後 $1,200^{\circ}C$ で 1 時間加熱した 精鑛の骸炭に接觸せる部分は還元せられて金屬化せるも 内部は還元不充分の中に温度の上昇に會ひ 焼結硬化した (第 7 圖参照)

實驗 4. 試料は前實驗と同様とし $1,000^{\circ}C$ で 3 時間還

元し更に温度を上昇して $1,250^{\circ}C$ に之を 1 時間保持した 其の結果は第 7 圖 2 の如く 未還元部は實驗 1 の場合と同様の融體を作り試料の内部に腔洞を生じた 周邊部は充分に還元せられ高温時には金屬状態を保てる部分である 冷却に際して僅かに表面酸化を受けたものである 熔融部は第 6 圖と類似の組織である 此の實驗により還元の未完の中に $1,250^{\circ}C$ に温度を上げることの危険なことが解た

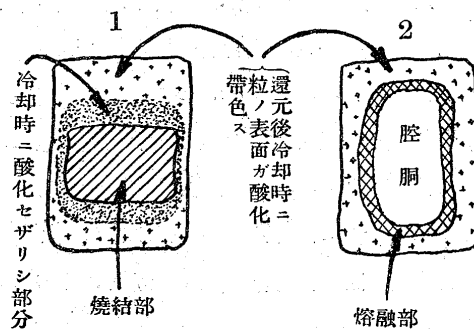
實驗 5. 前實驗と同様にして $1,250^{\circ}C$ の加熱を 2 時間に延長せしも全く同じ結果となり FeO の珪酸鹽となりて熔融せるもの、還元が極めて困難なることが示された譯である

實驗 6. $1,100^{\circ}C$ で 3 時間還元を行ひ $1,250^{\circ}C$ で 2 時間加熱した 此の時は熔融物が出来なかつた つまり $1,100^{\circ}C$ で 3 時間還元すれば試料全體が完全に還元せられた事を意味せるものである 何故ならば還元未だ不充分にして FeO が残存して居たとすれば實驗 4 の如く $1,250^{\circ}C$ で加熱せば熔融物を生ずる筈である

斯様な實驗を猶ほ數回繰反したる結果 前述の推理が正しきことを知ると共に 大孤山磁力選精鑛の還元條件に對し 作業上必要なる事項として次の事實を確むることが出来た

a) $1,000^{\circ}C$ に於て粉骸炭を以て還元するには相當長時間を要するものと判定せねばならない 従て出来るな

第 7 圖 熔融物生成の模様



らばもつと高温で還元する方が有効であり殊に續いて熱選鑛を行ふ如き場合には還元途中に於て生成せらるべき FeO と

SiO_2 が熔融物とならない温度範圍に於てなるべく高温で還元すれば良い

- b) $1,100^{\circ}C$ に於ては本精鑛は還元氣中に於て焼結せず
- c) $1,200^{\circ}C$ に於ては本精鑛は還元氣中に於て焼結す
- d) $1,250^{\circ}C$ に於ては本精鑛は還元氣中に於て熔融す
- e) 以上の結果より $1,100^{\circ}C$ の還元温度が最も適当なりと認められる

3. 主として熱選鑛の諸條件決定に關する實驗 此の

工程の目的は微細なる還元鐵粒の集合成長と之を夾雜物より容易に分離し得る状態に變化せしめることである 實驗の結果は第2表の如し

實驗6と實驗11との間に於て熱選鑛に関する數回の豫備實驗を行た 是等の結果より見るに $1,250^{\circ}\text{C}$ では熱選鑛を行ふことは殆んど不可能である 然れ共鑛石と還元用骸炭との接觸部に於て僅かながら熱選鑛の効果が現れ 鐵の集合成長の微あるを認むることが出來た 此の事實より考へて 鑛石中に豫め炭素物質を混合し置けば熱選鑛が容易に行はるべきことが推定せられる 茲に於て鑛石中に混合すべき C 量の決定 熱選鑛温度の決定等に就いて實驗11~25の試験を行たのである

上述の如く $1,250^{\circ}\text{C}$ に於て熱選鑛が僅かながら行はれる可能性のあることが明瞭となつた故に 假りに熱選鑛温度を $1,300^{\circ}\text{C}$ に定め 先づ實驗11(第2表参照)の成績を得た

實驗13~16に於ては鑛石に對する C の混合量を増加し 或は熱選鑛温度を稍高くし $1,350^{\circ}\text{C}$ とす等 條件を幾分變化して實驗せしも 此の4實驗の結果より見れば C 混合量は鑛石 30gr に付き 3gr と爲す必要なく 又熱選鑛温度も $1,350^{\circ}\text{C}$ まで上げる必要無きことが解た 實驗17に於ては鑛石 30gr に C 2gr を混じ熱選鑛温度を $1,300^{\circ}\text{C}$ となし 良好なる成績を得たるに鑑み 此の條件で適當であることが認められる

上記各實驗を爲す間に還元用骸炭が實驗中に燃焼消費せられる量を測定した 各實驗共多少條件を異にせしも 裝入量 50gr に付平均約 8gr の消費量であつた 故に此の實驗に於ては 50gr の骸炭を裝入する必要なきため 實驗18以下に於ては還元用骸炭を 30gr に減量することとした 而して還元劑の減量によつて何等影響を蒙らないことが解た 斯の如く還元用骸炭は大部分消費せられないで残るのであるから 最初から必要量だけ混入して置けばよいかと云ふに 其れは不可である 還元を行ひ 更に熱選鑛を行ふ間に 還元鐵が CO_2 或は O_2 に酸化されない爲めには充分の骸炭層を作て置かねばならない 故に骸炭の經濟的立場より見れば 一度使用して消費せられずに残たものは 再び之を使用すれば良い事になる 實驗23に於て 古骸炭を使用せる場合に化學的效果に變化があるか否かに就いて試験を行て見たが何等成績の低下を認めなかつた 是は單に1回の試験なるも恐らく數回の使用に耐えることゝ想像

せられる

實驗22に於ては半製品(鐵粒の微細なるものにして篩より下に落ちたものより磁石を以て採取回收せしもの)を鑛石中に混合して實驗せしも 之が核となりて他の微粒鐵を凝集し以て熱選鑛作用を助長する如きことは認められない Krupp 直接法に於ては半製品の返し裝入を行へば是が核となりてルツペ成長の助けとなる事が稱へられて居る¹³⁾ 此の場合の半製品中の鐵粒は 1mm 以下のものであるが 鐵鑛中の酸化鐵粒よりも大きいから上述のことが云へるのである 著者の方法に依る半製品の場合は原鑛と略同程度の粒度なる故に 之が核となりて鐵粒成長を助ける如き原因とはならないのであらう つまり還元を終た時の状態に於ては 鑛石より新たに還元せられたる鐵粒と何等異なる特徴を持つものでないから之と同一視してよい譯である

即ち熱選鑛に關して有效なる性質を有するものでないことが實驗的に略確實となつたのである

4. 熱選鑛に關する説明 著者の行へる熱選鑛法は還元後温度を更に上昇し 豫め混合せる滲炭劑(粉骸炭)を還元鐵に吸収せしめ 鐵粒を凝集成長せしめると同時に SiO_2 をも凝集成長せしめ 鐵粒と SiO_2 の分離を容易ならしめたのである 是が機構に就いては次の如く説明するのが妥當と考へられる

第8圖は M 點を原點とし縦軸に温度を採り 横軸に成分を示せるものにして L-M 線より左側は Fe-O_2 系の Fe 側状態圖を L-M 線より右側に Fe-C 系の状態圖の一部を記入した 今假りに鐵の酸化物のみに就て考へて見よう

第4圖の如く鑛石と滲炭劑(粉骸)の混合物を還元劑を以て包み 之を熱すれば還元劑より發生する CO 瓦斯により還元が進行する 勿論滲炭劑として混合せる粉骸炭も還元と與るべきも其の量極めて少きことは 僅かに加へられた粉骸が熱選鑛後も尙殘存せることによりて明らかである

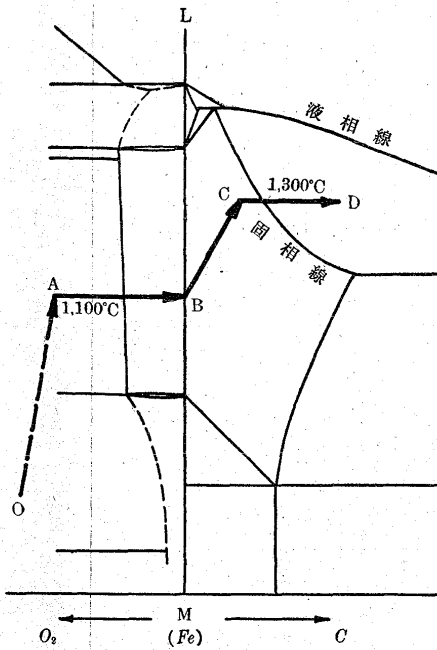
還元温度が漸次上昇して第8圖 A 點に達したとする 此の温度は FeO と SiO_2 とが熔融滓を作らず 安全に還元作業を爲し得る最高温度にして 本實驗に使用せる試料にありては $1,100^{\circ}\text{C}$ に相當する $1,100^{\circ}\text{C}$ に所定時間保持すれば還元は A→B 線に沿ひて進行し B 點即ち酸化鐵が完全に還元せられて 試料全體が金屬鐵 滲炭劑及び夾雜物(主として SiO_2)の混合状態となる

¹³⁾ 前 出

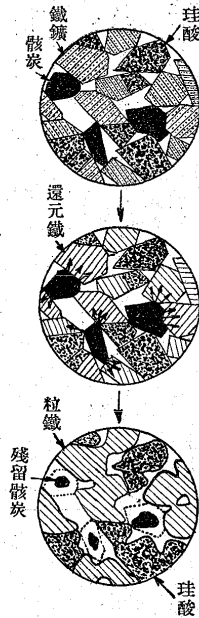
第 2 表

試 験 番 號	裝入物 gr		還元劑 gr		還 元		熱 選 磁		粒 鐵 (製 品)			半 製 品			尾 鐵		備 考			
	鐵 石	粉 骸 (參 炭 用)	粉 骸	石 灰	溫 度 °C	時 間 h	溫 度 °C	時 間 h	T.Fe %	M.Fe %	SiO ₂ %	S %	C %	Feの歩留り %	T.Fe %	Feの歩留り %		Feの損失 %		
11	30	1	50	10	1,100	3	1,300	2	91.20	91.10	5.25	0.010	0.406	59.90	59.20	—	3.42	10.50	7.58	{試料の還元劑に接觸せる部分 厚さ約 1 mm 位熱選磁の起れるを認めこの部分を採取し 65目篩にて篩ひ分け更に手磁石にて磁選す {熱選磁効果 前者より稍々進行せるを認む 後の操作は同上 {No.11, No.12 に於て熱選磁效力のあらはれたるは試料の磁石に接觸せる部分なることが認められた 茲に於て全試料を熱選磁するには炭素混合量を增加せば良きものと考へ 3gr に増量し 目的を達し得た 後の操作は前同様 {熱選磁温度を 1,350°C に上昇せしめ 認め得べき效果なし 後の操作は前同様 同 上 {No.14, No.15 の成績に鑑み熱選磁温度を再び1,300°C に引下げた {炭素量を更に増加せしめ效果なし {Davis 磁選機によりて磁選す
12	"	"	"	"	"	2	"	3	94.13	93.90	4.16	0.029	1.88	61.83	67.91	—	34.00	18.60	4.17	
13	"	3	"	"	"	"	"	"	92.00	89.10	5.62	0.030	1.99	63.63	59.71	—	34.13	17.00	2.24	
14	"	"	"	"	"	"	1,350	2	91.80	91.80	7.52	0.019	2.42	—	69.00	—	—	18.90	—	
15	"	"	"	"	"	"	"	3	87.50	—	11.36	0.016	1.93	58.24	67.30	—	30.36	19.40	2.34	
16	"	4.5	"	"	"	"	"	"	91.10	90.00	9.84	0.022	2.27	50.07	74.00	—	48.01	8.40	1.92	
17	"	2	"	"	"	"	"	"	96.60	—	—	—	—	—	81.60	—	—	—	—	
18	"	"	30	6	"	"	1,300	"	95.40	94.80	3.20	0.016	1.98	60.70	65.50	—	35.85	18.50	3.45	{No.11~16 の成績に鑑み滲炭用炭素量を 2gr と決定す {65目篩と手磁石にて選別す {實驗中に實際消費せられたる磁炭量は測定の結果 8gr 位なる事實を参考とし 磁炭使用量を 30gr に減量す {100目篩手磁石にて選別す {熱選磁時間を延長せるも效果を認め得ず 故に此の時よりて決すべきものであらう {100目篩と Davis 磁選機を使用 熱選磁作用を認めず 原因不明 {鐵石 30gr に No.19 の半製品 5gr を混合 {熱選磁起らず 原因不明
19	"	"	"	"	"	"	"	4	94.32	—	4.40	—	2.06	—	74.80	—	—	28.10	—	
20	50	3.3	"	"	"	3	"	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	30	2	"	"	"	2	"	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
22	"	"	"	"	"	"	"	"	94.20	93.49	6.46	0.013	2.17	72.03	67.80	—	26.16	9.90	1.81	{No.17 の半成品を鐵石中に 5gr 添加 {100目篩と Davis 磁選機使用 {古磁炭(No.22 に使用のもの)を使用し其の適否を試験したるに成績良好し 100目篩にて篩分けす
23	"	"	一度使用済みの古磁炭	"	"	"	"	"	94.10	93.40	3.94	0.016	2.19	71.27	67.00	—	26.85	8.30	1.88	{鐵石に鐵炭 5gr を混し Fe=52% とせり 熱選磁不良 {分析 篩別等を省略
24	25	"	30	6	"	"	"	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
25	30	"	"	"	"	"	"	"	95.20	95.00	3.02	0.013	2.40	63.40	68.60	—	36.60	—	—	{アルカリ 濕式精鐵(Fe 63.10%)を原料とす 成績良好

第8圖 O_2-Fe-C 系と還元熱選鑛兩工程の關係



第9圖 還元熱選鑛進行の狀態



第9圖上は精鑛に粉骸を混合せる場合の狀態にして酸化鐵と珪酸は圖の如く別箇の粒に分れて居るものもあれば又兩者が一粒子を爲して居るものもある この事は第3圖の寫眞によりて確かな事實である 斯様な混合物が第8圖のO-A-B線に沿ひて加熱せられ全部還元が済みB點に達した狀態が即ち第9圖中央に示す狀態である つまり酸化鐵が還元せられて金屬化したのみにて珪酸は元のまゝの狀態を保ち 滲炭劑として加へられたる粉骸も略ぼ原形を保ち少しづつ滲炭して行くこととなる 試料全體がB點に達したる後溫度を上昇すれば滲炭作用がB→C線に沿ひて進行す C點に達してより溫度を一定に保てば滲炭作用はC-D線に沿ひて進行し 試料は $Fe-C$ 系の固相線と液相線の中に入る 即ち試料は融體と固體の混合せる炭素鋼と珪酸の混合物となる譯である C-D 線上にて固相線よ

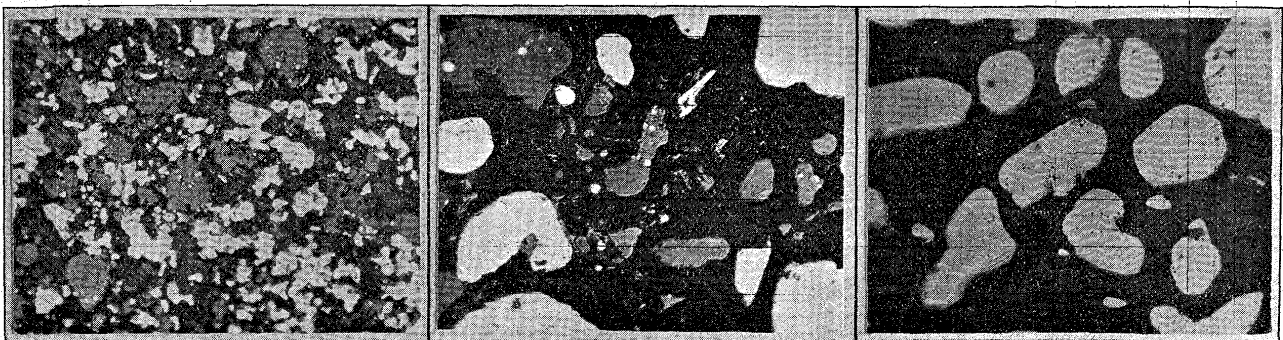
り右に出でたる半熔融鋼は初めより互に接觸せるものは勿論融合して粒子は大となる 又最初僅かに離れて存在せし粒も表面張力による自己變形 或ひは粒子間の間隙への流出等 種々なる粒子間の形狀及び位置的關係の變化によつて互に接觸する機會が作られ成長して行くのである Krupp 直接法に於てはルッペは低炭素なる故 作業溫度 1,300°C 位にては $Fe-C$ 系の固相線下に在り 従て粒子の成長は 爐の回轉運動によりて 粒子接觸の機會を多くすることによつて營まれて居る 著者の熱選鑛法に在りては S の鐵に入るを防止する必要上 最初より回轉爐を用ひざる故に 鐵粒子の接觸融合の機會を多くするためには 粒子の變形による粒子相互の位置的變化を利用して 目的を達したのである 第9圖下は第8圖のD 點に相當する狀態を示したものである 炭素を吸収して半熔融狀態となりし爲め 鑛石の原形を止めず丸味を帯び鐵粒子が互に融合して大きくなり SiO_2 も又融合して大きくなる 斯くして夾雜物として存在せる SiO_2 は機械的に容易に分離し得る狀態となるのである

第10圖は第8圖のB-C線上に在りて鐵粒の成長未だ進行せず形狀に於て僅かに丸味を帯びた程度である 第11圖は熱選鑛が行はれ鐵粒も SiO_2 粒も別箇に融合成長せる狀態にして第10圖より著しく成長せることが解る 第12圖は鐵粒のよく成長發達せる部分の寫眞である 前者は100倍 後者は50倍の寫眞なる故 よく成生せるものが原鑛の何倍位の大きさになるか大體想像することが出来る

熱選鑛の本來の目的は 第3圖の如く鑛石の一粒子中に酸化鐵部と珪酸部がありて 250目に碎鑛しても尙且つ分離困難なるものを 第11, 12圖に示す如く 珪酸を完全に分離することである 其のためには鐵及び珪酸の粒子を夫々成長せしめなければならない 而して後述する如く第三

第10圖 熱選鑛進行の途中 × 100

第11圖 熱選鑛の行はれたるもの(小粒) × 100 第12圖 熱選鑛のよく行はれたもの(大粒) × 50



工程實施に當りては粒子の大なる程良い成績が得られる。

熱選鑛溫度を 1,300°C とさせるは實驗的に求めたる値にして 1,300°C 以下にては熱選鑛が行はれない 又 C 混合量も鑛石 30gr に對し 2gr が最低にして 若し 2gr 以下とせば 1,400°C に熱するも目的を達することが出来ない 熱選鑛溫度を 1,300°C より高くし或は C 量を増すことは差支なきも 是等は共に不純物を鐵中に入れる恐れあり 殊に Si の還元は相當顯著であることが實驗的に分るから 溫度を上げることは避ける方がよい

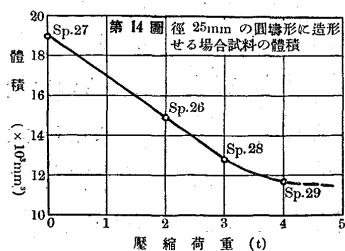
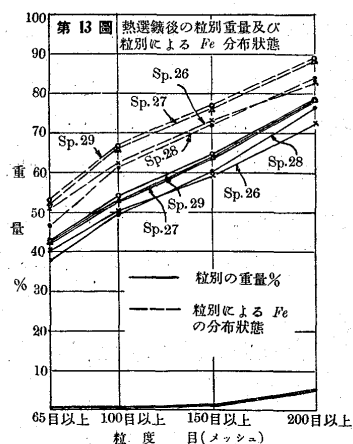
上記により熱選鑛法の工程と 状態圖の關係及び其の間に於ける珪酸分離の狀況が明瞭になった次第である

5. 熱選鑛處理を受けたるものゝ粒度 原料に供せる精鑛の粒度は第 2, 3 圖に示す如くにして 全部が 150 目以下と見做すべきものである 斯様な粒度のものが熱選鑛處理を受けたる後 粒度が成長して どの程度となるかと云ふに第 10~12 圖に依りて其の概略を知ることが出来る

著者は熱選鑛處理を受けたるものに就き 之を數段に分別し 各粒度別に 其の鐵分歩留り率を分析に依りて求めた

第 13 圖の實線は精鑛 30gr に粒炭 2gr の割合に混合して 1,100°C にて 2 時間還元を行ひて酸化鐵を全部金

屬化し 次いで 1,300°C にて 2 時間熱選鑛處理を施せる試料の粒度別による重量の百分率を示し 破線の方は各粒度別の鐵分の全鐵分に對する歩留り百分率を示す Sp. 27 は試料の装入に際して壓搾せざるもの 即ちこれまで記述せし實驗と同じ 装入法を行たものである 第 13 圖の下方に示せる原料の粒度に比して熱選鑛の結果 粒度が如何に成長せるかを數量的に知ることが出来る



今若し 65 目篩にて篩分ければ重量に於て全試料の約 43% 鐵分に於て約 52% が篩上に回収せられることとなり 100 目篩を用ふれば重量に於て約 53% 鐵分に於て約 65% の歩留りとなることが圖示せられて居る譯である

若し鐵粒の大きを一層成長せしめることが出来れば單に篩分操作のみにて大部分の鐵を回収し得る譯である

茲に於て試料を壓縮し置き 還元及び熱選鑛處理を行へば鐵粒が互に接觸して成長すべき機會の多くなるべきことを豫想して 實驗を行て見たが 却て反對の結果に到達し 壓縮が熱選鑛作用に有害なることが分た

次に實驗の結果を述べ壓縮が却て熱選鑛に有害なる理由に就て考察を加へんとす

實驗法は 大孤山精鑛 30gr に粉炭 2gr を混合して壓縮せるブリケットを 粉炭炭に 20% の石灰を混合せる還元劑を以て包み 之を 1,100°C に熱して還元し 更に 1,300°C に於て熱選鑛を行たのである 壓縮荷重は徑 25mm に付き 2t, 3t, 及び 4t を用ひた 此の時のブリケットの容積及び壓縮せざる場合の容積は第 14 圖の如し Sp. 26, 27, 28 は 1,100°C にて 2 時間還元し 1,300°C にて 3 時間熱選鑛處理を行たのであるが Sp. 27 はよく熱選鑛作用が進行し 全試料に其の効果あられたるも Sp. 26, 28 は内部に熱選鑛効果のあらはれない部分を残した 而して壓縮度の高き Sp. 28 の方が残部が多量であつた Sp. 29 は 1,100°C にて 3 時間還元し 1,300°C にて約 5 時間加熱せしめ熱選鑛効果のあらはれない部分が前二者よりも多量となり 5gr 以上を残した 要するに密度の高い程熱選鑛が行はれ難くなることが解た 第 13 圖に記入せる Sp. 26, 28, 29 の粒別重量 % 及び粒別鐵分歩留りは 熱選鑛効果のあらはれた部分のみに就て測定せる結果である これに依りて見るも解る如く 假へ熱選鑛効果のあらはれた部分のみに就て比較しても 壓縮装入をせざる Sp. 27 と何等變る所が無い その上中心に熱選鑛の行はれざる部分が残るのであるから壓縮装入を行ふことは避ける様にしなければならぬ

何故中心部に熱選鑛の行はれない部分が残るか と云ふことを考へて見るに 壓縮装入せるため還元が中心まで完全に進行せざる中に 1,300°C に熱せられ 其のため未還元部が焼結せられて其の部分の熱選鑛が行はれず終たのでは無いかと 最初に想象した そこで 3t 壓縮のブリケットに就て種々の實驗を行た

還元を充分行ふために 2~4 時間 1,100°C で還元を行ひ 1,300°C 及び 1,310°C で 2~4 時間熱選鑛處理を行ひ 又滲炭用粉炭の混合量を 3gr に増加する等種々の實驗を行ひたるも 結局中心部に熱選鑛効果の生じない部分が

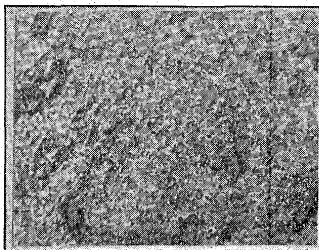
常に出來て 之を無くすることが出來なかつた つまり中心部に熱選鑛の行はれない部分の残るのは還元の不十分に基因するのでは無いことが解た 然らばその原因は何に基くかと云ふに 次の如く推論せば大體の説明がつく様に考へられる

即ち熱選鑛が行はれて 鐵粒子と珪酸粒子とが互に分離し 各々が成長するためには變形及び位置の移動が行はれねばならない 壓縮せられざる場合に於ては割合自由に變形及び位置の移動が行はれ得る故に 粒子の成長も都合よく行はれるに反し 壓縮せられたるブリケット内にては粒子の變形位置の移動が自由に行はれ難くなる 外部に近き部分は内部に比較して多少動き易き状態に在る故 周圍に近き部分のみに熱選鑛の効果があらはれ 内部に行くに従て其の効果があらはれ難くなるのである

第 15 圖はブリケット内部の熱選鑛効果のあらはれない部分にして 第 16 圖は熱選鑛のよく行はれたものゝ寫眞である 第 15 圖に於ては粒の成長が行はれて居ない

第 15 圖

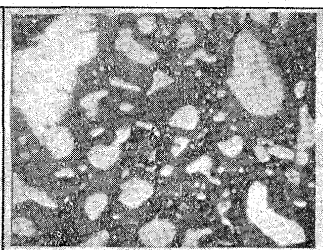
ブリケットの中心部に殘存せし所の熱選鑛効果のあらはれない部分



(×25)

第 16 圖

熱選鑛の充分行はれたるもの (壓縮装入せざるもの)



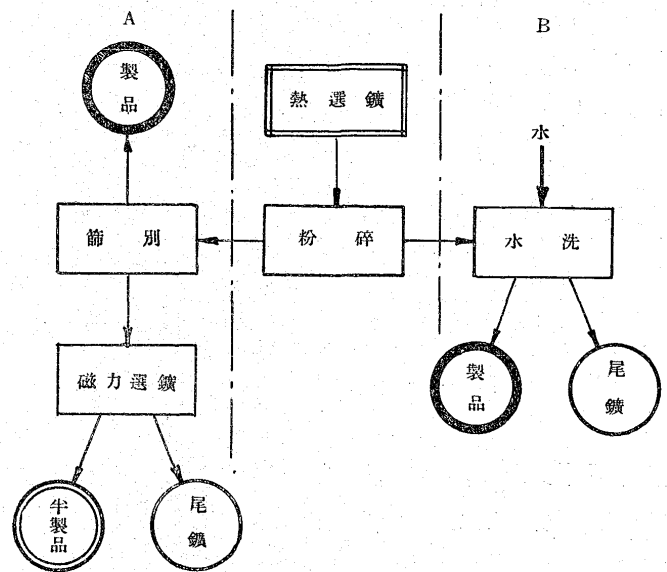
(×25)

6. 熱選鑛後の夾雜物分離に関する實驗 熱選鑛を行ひたる後の状態に於ては鐵粒と珪酸粒とは各別箇の粒子となつて居る 故に熱選鑛後は鐵粒と珪酸粒と滲炭用粉骸の殘渣が 第9圖左端の如く割合に分れ易き状態に於て混合せるに過ぎないけれ共 不規則な形の鐵粒の凹凸部分の間に珪酸或ひは殘留粉骸炭が抱き込まれて居るもの多く 又鐵粒の表面に微細なる夾雜物が附着して居る 著者は是等を機械的及び磁力選鑛に依て鐵粒より分離する方法を採た

鐵粒は柔軟性を有するも 珪酸その他の夾雜物 骸炭は脆き物質なる故 熱選鑛後之を粉碎すれば鐵粒は大體に於て破碎せられること無く 他の脆弱なる物質が凡て粉碎せらるゝことゝなる 故に先づ粉碎操作を行ふことゝした 第 17 圖は夾雜物を分離する工程圖にして 粉碎せる後 A の

工程を採る場合と B の工程を採る場合に就て 鐵分歩留の

第 17 圖 熱選鑛後の夾雜物分離作業



比較試験を行た

工程 A は粉碎物を篩別し 篩上に残りたるものを製品と見做し 篩下に落下せる部分を更に磁選して半製品と尾鑛に分けた 粉碎に際して夾雜物はその脆性に基き粉となる故 篩別すれば夾雜物は全部篩下に落下することゝなり 篩上には粒度大なる鐵が残るのである 篩下に行くものは夾雜物と鐵の微粒の混合物である この微粒の鐵は熱選鑛に際して都合悪く 成長し得べき箇所に位置しなかつたもの及び粉碎時に破壊せられたるものである 此の篩下の物は磁選することによりて鐵分の多い半製品と鐵分の殆んど無い尾鑛に分れ 半製品は再び鑛石と共に製鍊する順序となる

工程 B は粉碎せられたる夾雜物を水洗して除去し製品と尾鑛に分ける方法である

工程 A による試験:—第2表中の實驗 11~25 は此の方法によつたものである 篩として65目を用ひたり 又 100目を用ひたりしたる事及び製鍊法も多少相違せるものに就て試験を行たので比較することは無理かも知れないが大勢を知ることが出来る 此の方法を以てすれば製品として鐵分歩留りは平均約 62% 半製品として 35% で 尾鑛中に入りて損失となるものは約 3% と見れば大なる誤が無いであらう 篩下の部分の磁選はデビス磁選機により叮嚀に作業せるものゝ成績は手磁石による場合より良好である

鐵分の還元率は 98~100% にて 製品の品位は粉碎の叮嚀さの程度に支配せられること大なるも 95% Fe のも

のを得ることは困難では無い 半製品の品位は鐵分 67% 附近のものが多い

製品の S は 0.03% 以下に過ぎず C は約 2% を含有す 然れ共この C の中には單に機械的に混合せるものもある故 分別を丁寧に行へば C 量は今少し下るであらう SiO₂ も同様に低下し得るであらう

工程 B による實驗;—工程 A によりては 前述の如く實驗の不規則に基く誤差があつて正確な討議は出来ないけれども 製品としての鐵分歩留りを更に改善する必要あることは十分に認められる 半製品は 返し製鍊を行はねばならないから其の量は出来るだけ少くした方が有利である 假りに尾鍊中の鐵含有量が増加しても半製品を作らない様な方法を講じて製品歩留りを増した方が有利であらうと考へ 第 17 圖の B 工程に就て試驗を行た 勿論必要ならばこの尾鍊より半製品を回収する様な事になるかも知れないが 今回の試驗に於ては 主として製品としての鐵分歩留りが本法により どれだけ改善せられるかを知るだけの實驗を行た 試驗の結果第 3 表の如し

第 3 表 鐵 分 歩 留 (工程 B)

實驗 番號	裝入物 gr		製 品 重 量 gr	成 分 %				Fe 歩留 り %	備 考
	鐵石	炭炭用		T. Fe	C	Si	S		
500	30	3	15.0	96.00	2.09	3.03	0.247	82.3	取扱中地上に落して多量損失せり 一部分を顯微鏡試料に充當せり
501	"	"	10.60	96.80	1.90	1.43	0.148	—	
502	"	"	14.3	97.20	1.61	1.59	0.132	79.4	
503	"	2	—	96.80	1.95	1.82	0.170	—	
504	"	"	15.0	96.40	1.68	2.15	0.247	82.6	

(還元……1,100°C. 2h 熱選鍊……1,330°C. 2h)

S 量の著しく増加せしは 此の實驗に於て還元用炭中の石灰混含量を 10% に 即ち半減せしことに基因するものと考へられる (石灰 20% とせば S は 0.03% 以下となることが既に實驗 11~25 に依て證明せられた事實である)

歩留りは 80% 以上となり 且つ若し水洗流失物を更に濕式磁力選鍊にかけて半製品を回収せば鐵の歩留りは一層良好となることは疑なき事實であらう

A 工程に於ける製品としての鐵分歩留り平均 62% に對し B 工程によれば 82% の歩留りを得た 即ち 20% の

向上を見 而も製品の品位が 96% 以上となつて居る 故に B 工程は A 工程より著しく優れたる工程であると云ふことが出来る

IV. 總 括

大孤山の珪酸質鐵鑛よりスクラップ代用品を作らんとし熱選鍊法を適用することにより略々目的を達することが出来た

大孤山鑛は珪酸と酸化鐵の粒子が互に極めて微細に緻密に混合し 其の大部分が 250 目以下となる程度に粉碎して之を磁選するも 尙スポンジ鐵の原料に供し得べき精鑛を得ることが出来ない 従來行はれたる選鍊試驗に於ても又スポンジ鐵製造試驗に於ても珪酸の分離が不充分であつた

茲に於て熱選鍊法を考案し 又斯様な高珪酸質鑛の還元に特殊の注意を拂て其の還元法を決定し Fe 95% 以上 Si 2% 以下 C 2% 以下 S 0.03% 以下の成分を有する粒鐵を製造し得るに至た 其の製造法は次の如くにして 粒鐵としての鐵分歩留りは 82% に達した 更に尾鍊を選鍊して此の中より微粒の鐵分を回収して 之を再製鍊すれば歩留りは一層向上するであらふ

製造法は大孤山磁精鑛 30 gr に炭炭劑として粉炭炭 2 gr の割合に混合したるものを 還元用粉炭炭(20% CaO を混合)を以て包み 之を加熱し 1,100°C にて還元を完了し 然る後 1,300°C に熱して C を還元鐵に吸収せしめて 鐵粒及び珪酸粒を成長せしめ 同時に兩者の自然分離を行はしめる 即ちこの操作に依て還元操作と熱選鍊處理が終たこととなる 次に之を冷却して粉碎操作を行へば珪酸其の他の夾雜物はその脆性のために微細化するも鐵粒は粉碎せられない 故に之を水洗せば微碎せる夾雜物は流れ去り 鐵粒が製品として得られる

スクラップ代用品として尙珪酸を低下し得れば更に有利である 今後は珪酸低下に關する實驗並に工業規模の實驗に進む豫定である

擱筆するに當り 始終御懇篤なる御指導を賜りし小柳津研究部長 三田主査の御厚意を謝し 又實驗に従事せる片江 東 工藤 横尾 の四君に感謝の意を表す