

論 說

紫 鑛 より 鋼 屑 代 用 品 の 製 造

(日本鐵鋼協會第 20 回講演大會講演 昭和 13 年 10 月)

藤 井 寬* 谷 口 悟*

REDUCTION OF PURPLE ORE.

Yutaka Fujii and Satoru Taniguchi.

SYNOPSIS;—Iron, silica, sulphur, phosphorus and copper are contained in purple ore roughly 60, 10, 1~2, 0.02 and 0.1~0.25% respectively. It was supposed that if the ore is reasonably reduced, the product may be used in place of steel scraps in steel manufacture.

From this experience it can be said that the manufacture of sponge iron and iron lumps may be carried out industrially or commercially in a rotary kiln, tunnel kiln, reverberatory furnace, Detroit electric furnace, etc., by means of CO and solid carbon at very high temperatures. In these reducing processes, however, the elimination of sulphur is not possible and it is resulted that the product is only used in basic electric furnaces.

實 験 の 目 的

製鋼原料とする目的で鐵鑛其他酸化鐵より海綿鐵又は鐵塊を製造することに關する文獻は極めて多く會誌“鐵と鋼”に載せられたものも夥しい數に上て居る。然しながらラーメン式製鋼法に於て生ずる紫鑛を還元し鋼屑代用品として製鋼原料とすることに關する研究は少い。

本實驗では次の諸事項を講究した。

- 還元には如何なる操作を最も適當とするか。
- 鑛石に熔劑を配合すること並に熔劑を配合して團鑛することの被還元性に及ぼす影響。
- 紫鑛の硫黃分は除去し得るか。
- 結局紫鑛は製鋼原料として何の程度の價值を有するか。

I. 紫 鑛 並 に 還 元 劑

紫 鑛 大阪製鍊株式會社でラーメン製鋼法によつて含銅硫化鐵鑛より銅を製鍊する場合に副産物として産出するものでその量は年額數萬越にも及んで居る。之は從來防錆塗料として少量使用せられ還元鐵として溶液銅の沈澱に供

せられて居る他は主として八幡製鐵所に於て燒結せられ所謂燒結鑛として利用せられて居る。近來セメント製造用回轉爐でバセー法によつて製鐵するに當り硫酸滓と共に原料とせられて居り。その結果は相當有望なものと報告せられて居る。紫鑛の化學成分は原鑛、焙燒、抽出等の如何によつて變動するもので必ずしも一定でない。第1表は其數例に過ぎない。

第 1 表 紫鑛の化學成分

試 料	I%	II%	III%	IV%
t. Fe	59.17	59.2	56.76	57.9
FeO	—	0.37	—	0.39
Fe ₂ O ₃	—	—	—	82.27
SiO ₂	11.22	9.52	9.61	8.11
Al ₂ O ₃	3.46	1.61	3.16	3.08
CaO	0.05	2.01	2.62	3.08
MgO	0.03	0.46	0.60	0.56
MnO	0.04	0.13	0.27	0.08
Cu	0.16	0.12	0.23	0.23
S	0.42	1.00	1.34	1.53
Cl	—	0.10	—	—
Na	0.31	0.06	—	—
Zn	0.03	—	—	—
Ag	0.01	—	—	—
P	—	0.02	0.02	0.01
TiO ₂	—	—	痕跡	—

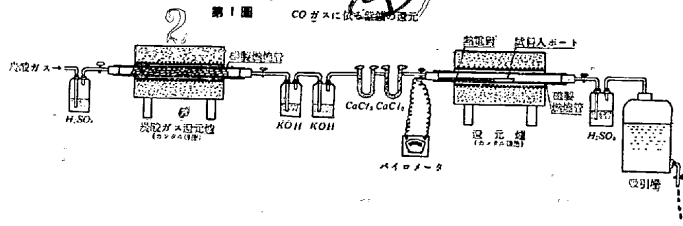
註 I. III ……大阪製鍊株式會社分析

II ……八幡製鐵所分析

IV ……藤井, 谷口

* 大阪帝國大學

57 x 16 = 7, 10 改版



著者の分析 (IV) は試料を乾燥爐に於て 3 時間保持し水分を除去し篩別して 30 目以下のものに就て行た. 又この 30 目以下のものを粒別したるに次の結果を得た.

30~100目 27.5% 100~150目 8.2% 150~200目 13.4%
200目以下 50.9% 計 100.0%

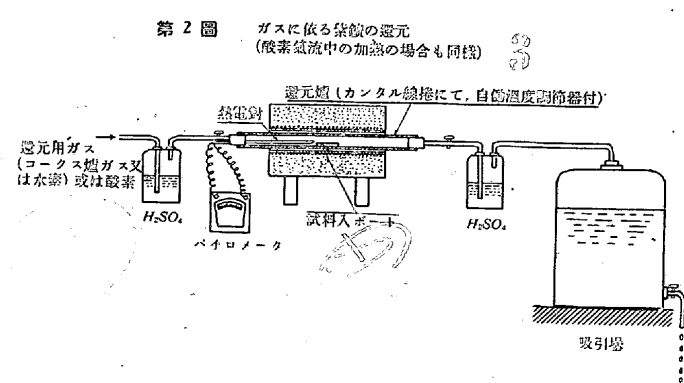
木炭 松炭を破碎し 10 目以下とし還元の目的で使用した.

CO ガス 第 1 圖キップ装置にて石灰石及び稀鹽酸を用ひて CO₂ を發生し白熱 (1,050~1,100°C) した燃燒管の木炭層を通過せしめると大部分を CO に變じ残りの CO₂ は苛性曹達液を潜る間に除去して還元管に導いた.

但し木炭層を通過させ還元して生成せしめた. ガスの純度と木炭層の温度及び木炭層中の炭酸ガスの通過速度との關係は次表の如くである.

木炭層の温度 °C	炭酸ガスの木炭層 中を通過する速度 cc/分	還元して生成せられた ガス中の CO ガス 含有量(容積%)
1,000	50	98.3
"	100	98.1
"	150	97.6
1,050	50	98.4
"	100	99.7
"	150	98.8
1,100	50	99.4
"	100	97.7
"	150	98.1

コークス爐ガス このガスは所謂タウンガスとして實驗室で常用して居るもので次の成分を有し第 2 圖に示す如く還元管に導いた.



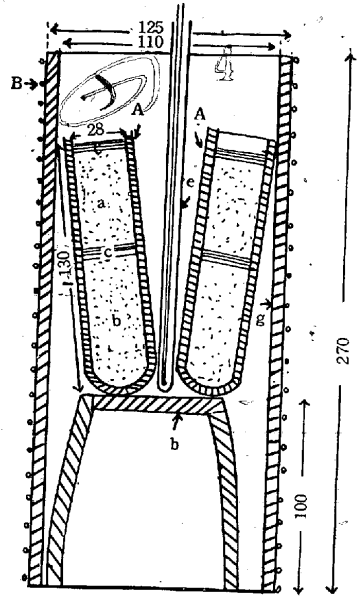
	H ₂	CH ₄	C _m H _n	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	C	計
1)	37	22	3.5	12.5	6.0	0.5	18.5	—	100
2)	26.7	23	4.5	8.9	5.5	—	29.9	1.4	99.9
3)	36~40	21~26	1.7	~5	3.7				

H₂ ガス キップ装置にて粒狀亞鉛に稀鹽酸を注ぎて發生せしめ第 2 圖の如く CaCl₂ 又は濃硫酸を用ひて乾燥し次に還元管に誘導した.

II 還元試験

A. 木炭による場合 前章に述べた紫鑛及び木炭粉を

第 3 圖 木炭による紫鑛の還元
寸法:—mm



- A タンマン管
- B カンタル線
- a 木炭粉
- b 紫鑛と木炭粉との混合物
- c 石棉板
- e 熱電對
- b 黒鉛坩堝
- g カンタル線捲粘土管

夫々 20 及び 6g を克く混和し第 3 圖タンマン管 A の下部に圖の如く裝填し石棉板を蔽ひその上に木炭粉を装入し再び石棉板を蔽ふた. 粘土管 g の中央には熱電對を挿込みその周圍に 4 個のタンマン管 A を圖の如く(内 2 個は圖に示さない) 配置する. その後粘土管に捲きつけたカンタル線 B に通電し A を 1,200 °C迄の任意の温度に高めた.

加熱温度は 600, 700, 800, 850, 900, 950, 1,000, 1,050, 1,100, 1,150°Cにて各温度に保持する時間は 1, 2, 3 並に 5 時間とした. 猶各温度に達する迄の時間は夫々次の如くした. 各温度に保持した後タンマン管は爐外に取り出して冷却した.

第 2 表 木炭に依る紫鑛の還元

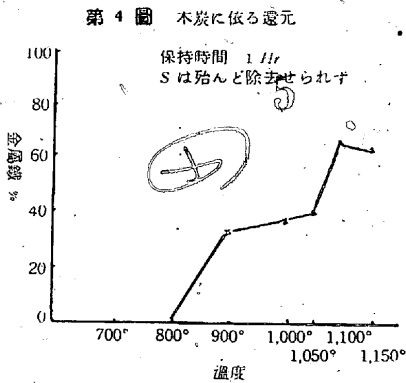
還元温度 °C	保持時間 (hr)	昇温時間 (h m)	SiO ₂ %	m. Fe %	t. Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	S %	還元生成物の状態	還元率 m. Fe / t. Fe × 100
700	1	1.00	7.26	non.	60.82	8.94	77.03	1.274	粉狀	—
"	2	"	6.91	non.	59.05	2.86	81.27	1.270	"	—
800	1	1.20	5.01	non.	61.24	19.98	65.37	1.025	"	—
"	2	"	6.45	non.	62.49	33.76	51.84	0.893	"	—
900	1	1.50	7.90	31.66	71.42	51.15	—	1.286	"	44.32
"	2	"	8.89	20.98	69.31	53.37	9.79	1.392	"	30.26
1,000	1	3.14	11.37	35.89	72.07	46.55	—	1.411	"	49.79
"	2	"	9.49	8.77	65.73	49.53	26.41	1.517	"	13.34
1,050	1	2.30	12.22	39.17	72.21	42.51	—	1.627	"	54.24
"	2	"	9.53	18.58	68.73	53.18	12.60	1.456	"	27.03
1,100	1	2.45	10.68	63.65	77.49	17.81	—	1.538	凝結	82.13
"	2	"	11.49	40.78	73.64	39.68	2.89	1.579	す	55.37
1,150	1	3.20	10.29	62.14	77.39	19.62	—	1.414	"	80.29
"	2	"	9.55	41.30	73.50	41.43	—	1.580	"	56.19

温度°C 600 700 800 850 900 950 1,000 1,050 1,100 1,150
 昇温時間 1.10 1.10 1.20 1.30 1.50 2.10 2.14 2.30 2.45 3.20

斯様な処理をして得たものは瑪瑙乳鉢にて 100 目以下に碎き馬蹄形磁石にて撰別した。鐵分は殆ど皆磁性部に來るのみならずその他も磁性部に來り非磁性部として取扱ふ部分は極めて少い。磁性部の分析結果は第2表及び第4圖に掲げた。

第2表の成績を見ると保持する時間が長くなると高温度の時は金屬鐵の含量が減じ異様の結果を示して居る。之は木炭量が不十分な爲め保持する時間が長くなると一旦還元したものが再び酸化するものが出来るに依ると考へられる。

第4圖は温度を變へて保持する時間を一率に1時間



第4圖 木炭に依る還元

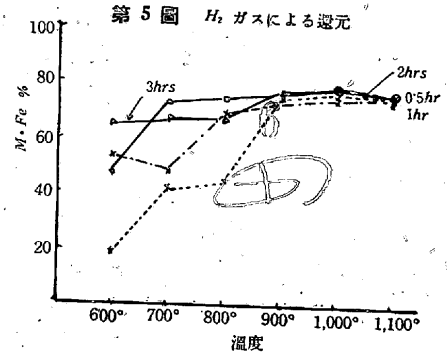
とした場合の結果を示す。

B. H₂ ガスによる場合 H₂ ガスによる還元は第2圖の如き装置により紫鑛 5g を粘土ボートに採出しその2個を圖の如く還元管に装入しカンタル線捲電氣爐によつて加熱した。加熱の開始と同時に H₂ を通じ所定温度 600~1,100°C に 0.5~6 時間保持したのち冷却したが H₂ は爐温が常温に復する迄絶えず通過せしめた。H₂ 通過量は常に 120~150 cc/min とした。

還元成生物は木炭の場合に準じて試験し第3表及び第5圖に掲げた。

但温度上昇及び下降速度は加熱にあつては例ば 1,000 1°C に達せしめるときは 1.5 時間位とし冷却にあつては 1,000°C より常温近くにするに大略 3 時間とした。(以下他のガスを以て試験した場合も同断とす。)

これ等の結果を見ると他のガスに較べて還元力は非常



第5圖 H₂ ガスによる還元

第3表 水素に依る紫鑛の還元

還元温度°C	保持時間hr	還元に依る重量の減少(g)	同左 %	非磁性分 (g)	同左 %	t.Fe %	m.Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	S %	還元率 m.Fe/t.Fe × 100	還元生成物の状態
600	0.5	1.2500	12.56	0.0505	0.58	64.55	18.99	49.85	9.74	8.74	1.781	29.26	粉状
"	1	2.1950	21.95	0.0670	0.86	72.28	54.12	23.37	—	9.65	1.802	74.87	"
"	2	1.9710	19.71	0.0410	0.51	68.58	48.18	26.26	—	9.14	1.944	70.25	"
"	3	2.6070	26.07	0.0750	1.01	75.44	64.45	14.14	—	10.20	2.003	85.43	"
700	0.5	1.9540	19.54	0.0815	1.01	72.09	41.29	37.55	2.32	9.40	1.701	57.27	"
"	1	2.4665	24.67	0.0810	1.07	73.76	49.33	31.43	—	9.82	1.802	66.88	"
"	2	2.7528	27.33	0.1235	1.70	79.69	72.62	9.10	—	9.73	1.781	90.87	"
"	3	2.5670	25.67	0.0300	0.40	75.43	67.01	10.84	—	9.94	1.854	88.84	"
800	0.5	2.1452	21.45	0.0889	1.13	73.92	44.43	37.94	—	9.52	1.705	60.24	"
"	1	2.7210	27.21	0.0747	1.03	78.91	69.23	12.45	—	10.09	1.744	87.73	"
"	2	2.8494	28.49	0.0835	1.17	75.55	74.83	6.93	—	10.15	1.704	99.04	"
"	3	2.6230	26.23	0.0685	0.93	76.18	66.83	12.03	—	9.57	1.834	87.73	"
900	0.5	2.8828	28.83	0.0485	0.68	77.32	74.25	3.95	—	10.36	1.658	96.03	"
"	1	2.8620	28.62	0.0576	0.81	78.10	72.99	6.58	—	10.07	1.573	93.46	"
"	2	2.9000	29.00	0.0485	0.68	79.26	75.19	5.24	—	11.02	1.380	94.87	"
"	3	2.9212	29.21	0.0581	0.82	79.53	75.29	5.46	—	11.12	1.140	94.67	"
1,000	0.5	2.9150	29.15	0.0555	0.78	80.20	76.21	5.13	—	10.60	1.469	95.02	"
"	1	2.9245	29.25	0.0506	0.71	79.46	73.05	8.25	—	10.83	1.388	91.93	"
"	2	3.0305	30.31	0.0447	0.64	80.87	78.10	3.56	—	10.71	1.258	96.57	半凝結
"	3	2.9626	29.63	0.0295	0.42	80.53	77.82	3.49	—	10.90	0.938	96.76	"
1,100	0.5	2.9380	29.38	極微量	—	80.42	77.61	3.62	—	10.97	1.099	96.50	凝結す
"	1	2.8873	28.87	"	—	79.38	77.61	2.28	—	11.05	0.925	97.77	"
"	2	2.9368	29.37	"	—	80.63	78.40	2.87	—	10.98	0.395	97.23	"
"	3	2.8834	28.83	"	—	79.88	78.25	2.09	—	11.24	0.237	97.95	"
1,150	0.5	2.7026	27.03	"	—	80.21	77.41	3.60	—	11.00	0.426	96.50	"
"	1	2.9238	29.24	"	—	79.83	76.05	4.09	—	10.95	1.021	96.01	"
"	2	2.9419	29.42	"	—	80.92	78.23	2.18	—	11.22	0.475	96.67	"
"	3	2.9367	29.37	"	—	80.63	78.40	2.87	—	11.10	0.084	97.23	"

備考: 試料 10g を使用した場合の成績を示す。

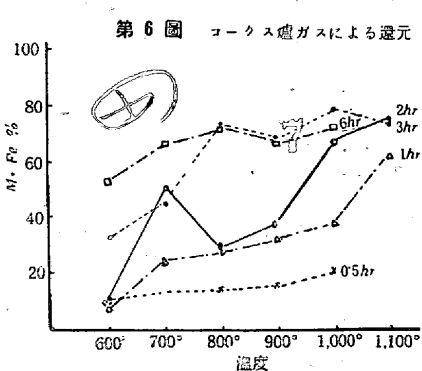
第 4 表 コークス爐ガスに依る紫鐵の還元

還元温度 °C	保持時間 hr	還元に依る 重量の減少 (g)	同左 %	非磁性分 (g)	同左 %	t.Fe %	m.Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	S %	還元率 $\frac{m.Fe}{t.Fe} \times 100$	還元生成物の 状態
600	0.5	1.0172	10.17	0.0388	0.43	65.23	10.56	50.19	22.42	8.49	1.672	16.19	粉 状
"	1	0.7414	7.41	0.0432	0.46	62.43	7.16	38.03	36.55	8.47	1.707	11.47	"
"	2	0.8235	8.24	0.0487	0.53	65.78	9.52	47.31	27.89	8.61	1.716	14.47	"
"	3	1.5190	15.19	0.2254	2.66	70.78	32.92	48.21	0.57	7.43	1.682	46.51	"
"	6	2.1770	21.77	0.1360	1.74	75.28	53.53	26.40	1.77	9.05	1.578	71.11	"
700	0.5	1.0771	10.77	0.0658	0.74	65.75	13.29	49.51	20.02	6.59	1.589	20.21	"
"	1	1.6760	16.76	0.0384	0.46	71.32	25.93	54.40	4.46	9.53	1.678	36.36	"
"	2	2.3773	23.77	0.2033	2.67	75.48	52.24	30.04	—	8.86	1.737	69.21	"
"	3	2.1145	21.15	0.3111	3.95	75.91	45.80	38.75	—	7.66	1.663	60.34	"
"	6	2.5553	25.55	極微量	—	78.99	66.47	16.12	—	8.20	1.728	84.15	"
800	0.5	1.3493	13.49	0.0229	0.27	66.90	13.32	64.20	5.39	9.1	1.520	19.91	"
"	1	1.9665	19.67	0.0240	0.30	70.69	25.72	54.14	4.15	9.28	1.565	36.38	"
"	2	1.7725	17.73	0.2215	2.68	72.21	27.07	55.98	2.33	8.67	1.724	37.49	"
"	3	2.8028	28.03	0.0510	0.71	80.92	72.98	10.22	—	11.10	1.698	90.19	"
"	6	2.7786	27.79	0.1702	2.36	79.54	71.06	10.91	—	9.23	1.483	89.34	"
900	0.5	1.5233	15.23	0.0892	1.06	67.62	14.50	66.15	2.46	9.43	1.589	21.44	"
"	1	2.0024	20.02	0.0496	0.62	72.47	31.18	50.91	2.47	9.92	1.571	43.02	"
"	2	2.1335	21.34	0.2263	2.87	73.21	39.48	43.41	—	9.93	1.595	53.92	"
"	3	2.7440	27.44	0.0540	0.74	79.23	68.81	13.41	—	11.04	1.566	86.84	"
"	6	2.7030	27.03	極微量	—	78.81	66.68	15.61	—	11.10	1.201	84.61	"
1,000	0.5	1.6403	16.40	0.0815	0.97	69.11	19.73	63.55	—	9.33	1.554	28.55	"
"	1	2.2044	22.04	0.1116	1.43	72.42	37.05	45.52	—	9.63	1.541	51.18	半凝結
"	2	2.7165	27.17	0.0735	1.01	78.11	66.94	14.40	—	10.83	1.548	85.70	"
"	3	2.7494	27.49	0.0180	0.25	79.35	78.17	1.52	—	11.32	1.187	98.51	"
"	6	2.8396	28.40	極微量	—	78.82	70.56	10.63	—	11.17	0.348	89.52	"
1,100	0.5	1.7262	17.26	"	—	78.40	66.23	15.66	—	11.12	1.512	84.47	凝 結
"	1	2.9123	29.12	"	—	72.46	61.18	14.50	—	11.00	1.461	84.45	"
"	2	2.7434	27.43	0.0800	1.10	79.46	73.85	7.22	—	9.65	1.266	92.94	"
"	3	2.7519	27.52	極微量	—	79.00	71.78	9.29	—	11.00	0.673	90.86	"

備考: 試料 10g を使用した場合の成績を示す。

に強い。併しこのガス気流中に空気が侵入するときは往々にして爆發することありて著しく其の利用價值を低下する。

C. コークス爐ガスによる場合 第 2 圖の装置を用ひガスの通過割合は約 120~150 cc/min とした。處理溫度、保持時間並に金屬鐵の生成率等は第 4 表及び第 6 圖に掲げ



た尙還元 試料中 1,200°C で處理したものは熔融粒の凝結したる外觀ありて橙黄色を帯び非常に硬い。1,100~1,200°C の場合には試料は

收縮し上層が沈み周圍と粘土ボートとの間に大なる隙間を生ずる。

又 1,000°C 以上の場合にはガスの分解によって生ずる炭素が粘土ボートのガスの來る側に著しく沈澱する。即ち

この沈澱はボート及び其の中に容れた鐵石がガス流に最初に突き當る部分に最も著しく反對側には少い。之で見るとボート、試料等を觸媒として分解が急に起り速に完了する様である。然るに 1,000°C 以下で處理したもものではこの現象を見ない。

茲に注意すべきは一般に還元劑は低溫度に於て活潑に還元作用を行ふことが必要であるが同時に生成物が融着し又は凝結して原料として製鋼爐に裝入する迄に並に裝爐後に容易に再酸化しないことが必要である。その爲め溫度は 1,000°C 以上に高められなければならぬからコークス爐ガスの如く高溫度に於て煤の沈澱が起り還元作用が弱くとは好ましくない。

D. CO ガスによる場合 第 1 圖の装置にて CO₂ ガスを灼熱せる木炭層を通ふして得た CO によつて還元した。但 CO ガスの通過速度は 120~150 cc/min とした。還元作用は溫度が比較的低い間は良く行はれるが高溫度になつてもその割合に活潑に行はれ難い憾がある。このことはコークス爐ガスによる場合に述べたと同じ理由で好ましくな

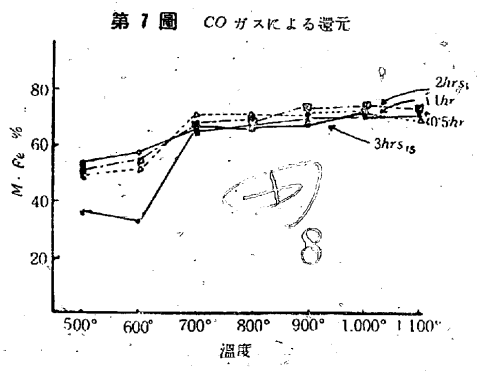
第 5 表 CO ガスに依る紫鑛の還元

還元温度 °C	保持時間 hr	還元に依る重量の減少 (g)	同左 %	非磁性分 (g)	同左 %	t. Fe %	m. Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	S %	還元生成分の状態	還元率 $\frac{m. Fe}{t. Fe} \times 100$
500	0.5	1.6470	16.47	0.0400	0.48	71.75	36.27	38.89	7.51	9.49		粉状	50.55
"	1	1.9640	19.64	0.0364	0.45	72.80	48.85	26.67	4.61	9.53		"	67.10
"	2	1.9724	19.72	0.0622	0.77	72.43	48.05	31.37	—	9.36		"	66.33
"	3	1.8806	18.81	0.0344	0.42	74.12	52.25	28.14	—	9.43		"	70.49
600	0.5	1.5196	15.20	0.0718	0.85	71.39	32.24	42.55	8.69	8.82	1.573	"	45.16
"	1	1.9986	19.99	0.0636	0.79	73.04	53.48	18.60	7.29	8.88	1.642	"	73.22
"	2	1.9108	19.11	0.0316	0.39	71.62	55.34	20.94	—	9.11	1.640	"	77.26
"	3	1.9858	19.86	0.0644	0.80	74.37	54.18	25.97	—	8.74	1.605	"	72.85
700	0.5	2.5414	25.41	0.1412	1.89	77.14	66.50	13.69	—	9.26	1.529	"	86.20
"	1	2.5600	25.60	0.1352	1.82	77.71	69.66	10.36	—	9.59	1.568	"	89.64
"	2	2.3878	23.88	0.1404	1.84	75.70	68.98	8.65	—	8.81	1.587	"	91.12
"	3	2.3806	23.81	0.1064	1.40	75.41	67.12	10.67	—	9.80	1.521	"	89.00
800	0.5	2.6450	26.45	0.0820	1.11	77.97	67.85	13.02	—	9.80	1.749	"	87.02
"	1	2.5578	25.58	0.0856	1.15	78.54	71.41	9.17	—	9.73	1.703	"	90.92
"	2	2.6096	26.10	0.0590	0.80	77.64	67.95	12.47	—	9.86	1.661	"	87.51
"	3	2.5738	25.74	0.1156	1.56	77.71	67.79	12.76	—	10.04	1.828	"	87.23
900	0.5	2.7850	27.35	0.0692	0.95	78.76	71.72	9.06	—	9.85	1.813	"	91.06
"	1	2.6964	26.96	0.0300	0.41	78.26	70.68	9.75	—	10.35	1.797	少しく凝	90.31
"	2	2.7180	27.18	0.0228	0.31	78.20	70.70	9.65	—	11.37	1.763	結す	90.40
"	3	2.7368	27.37	0.0352	0.48	78.65	69.75	11.45	—	10.18	1.774	"	88.68
1,000	0.5	2.7498	27.50	0.0232	0.32	79.12	70.73	10.79	—	10.58	1.675	半凝結す	89.39
"	1	2.7638	27.64	0.0564	0.78	79.34	71.41	10.20	—	10.61	1.843	"	90.00
"	2	2.7258	27.26	0.0418	0.57	79.60	71.97	9.82	—	10.62	1.793	"	90.31
"	3	2.7444	27.44	0.0180	0.25	79.25	71.74	9.66	—	10.73	1.707	凝結す	90.52
1,100	0.5	2.7946	27.95	0.0412	0.57	79.31	72.54	8.71	—	10.75	1.796	凝結す	91.46
"	1	2.8360	28.36	0.0216	0.30	78.35	70.87	9.63	—	10.55	1.594	"	90.45
"	2	2.8056	28.06	0.0444	0.62	79.36	73.46	7.59	—	10.36	1.723	"	92.56
"	3	2.8260	28.26	0.0243	0.34	79.40	71.87	9.69	—	10.74	1.734	"	90.51

備考: 試料 10g にて行ひたる場合の成績である。

い. 但 CO ガスの場合には鑛石には木炭其の他固形炭素を配合すること

よってこの
 欠点を補ひ得
 るものである
總括
 還元作用は水素
 による場合に
 最も活潑に行



はれるがその取扱に伴ふ各種の困難は之を實用に供し難いものとする。コークス爐ガスにも不利な點が少くない。木炭(その他炭素質材料), CO ガスは夫々單獨には理想的還元劑とは言ひ難い。即ち前者は低温度での還元作用弱く後者は高温度での夫が不充分である。

兩者を適當に併用すれば好結果が得られる。即ち比較的低温では CO の還元を利用し高温度に至て固形炭素の力を籍りて還元する様に努むればよい。

この場合最後の温度を 1,300°C 位に上げると還元鐵粒は相融合して銑塊となり C 1% 許を含み同時に生成する鐵滓と分離する。即ち高炭素鐵塊を望むときは温度をこの

程度に高めるがよい。併し低炭素に止めようとするならば 1,200°C 位の温度を適當とする。

III 熔劑添加並に製團の還元作用に及ぼす影響

熔劑が鑛石に接して存在するときは還元作用に對し相當の影響があることに就て岩瀬博士¹⁾に依て研究發表せられた。本實驗に當り豫め熔劑の還元作用に及ぼす影響に就て試験したるに 1,000°C 以下の温度ではその儘のものが最も還元せられ易く熔劑を配合したものは還元せられ難くなつて居る。就中食鹽の如き鹽化物は被還元性を著しく悪くし CaO, SiO₂ 等は夫を稍害する程度である。

鑛石が粉状なるときは取扱の便宜上塊状、即ち團鑛とすることがある。前章に述べた還元作用を團鑛に施して還元率を測定した。

製團 第 6 表に示す如く紫鑛に各種の熔劑を配合して直徑 16mm, 高さ 16mm, 重量約 8g の塊を作る。成形壓力は 114 kg/cm² で加壓時間は 20 秒とした。

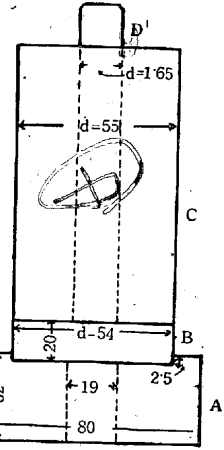
¹⁾ 金屬の研究 VIII (1931) 311

第6表 團鑛配合 (g)

番號	紫鑛	NaOH	CaCl ₂	Ca(OH) ₂	MgO	H ₂ O	ター	木炭
1	100	5	—	—	—	10	—	—
2	"	2	3	—	—	"	—	—
3	"	—	1	5	—	"	—	—
4	"	—	1	10	—	"	—	—
5	"	—	1	15	—	"	—	—
6	"	—	3	5	—	"	—	—
7	"	—	3	10	—	"	—	—
8	"	—	3	15	—	"	—	—
9	"	—	5	10	—	"	—	—
10	"	—	5	15	—	"	—	—
11	"	—	1	5	5	"	—	—
12	"	—	1	7.5	7.5	"	—	—
13	"	—	3	5	5	"	—	—
14	"	—	3	7.5	7.5	"	—	—
15	"	—	5	5	5	"	—	—
16	"	—	5	7.5	7.5	"	—	—
16'	"	—	—	—	—	—	15	—
16''	"	—	—	—	—	—	15	20
17	"	—	9	—	—	10	—	—
18	"	—	6.8	—	2	"	—	—
22	"	—	—	—	—	—	10	—
23	"	—	—	—	—	—	20	—

第8圖は成型型で A,B,C,D の4部分よりなる。中空部を有する臺 A を第9圖成型機の油壓板 P の上に置き其上

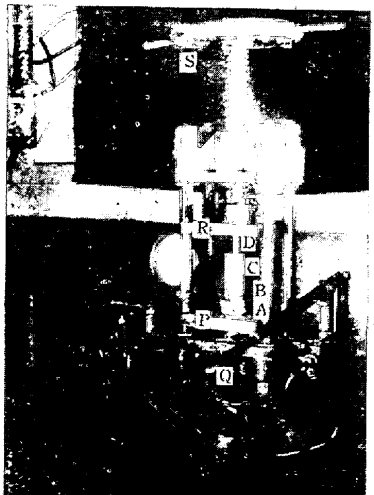
第8圖 成型型(mm)



て底板 B を載せ其上に圓筒 C を載せる。配合物約 8g を秤出し C の中空部に入れ D なる鋼棒を挿込み其の上

油壓板 R を下しハンドル S を動かして軽く壓す。次に油壓板 R のハンドル Q を動かして所定の壓力を加へて製團する。その後油壓を去り P を下げ成型型 A,B,C,D の内 B のみを取り去り再び P を上げると出來た團鑛は A の中空部に落ち P 上に載る。更に P を充分に下げて團鑛を取出す。

團鑛の耐壓試験 團鑛の耐壓力は配合の種類、配合の方法、成形の方法、成形後試験迄空中に放置する日數等によつて一定ならざるが大體第7表の成績を示した。之で見ると 5~10 日位經過すると耐壓強度は一定するものと見



第9圖 成型機

- A 中空臺
- B 底板
- C 圓筒
- D 鋼棒
- P 油壓板
- R 上壓板
- S ハンドル
- Q 油壓機ハンドル

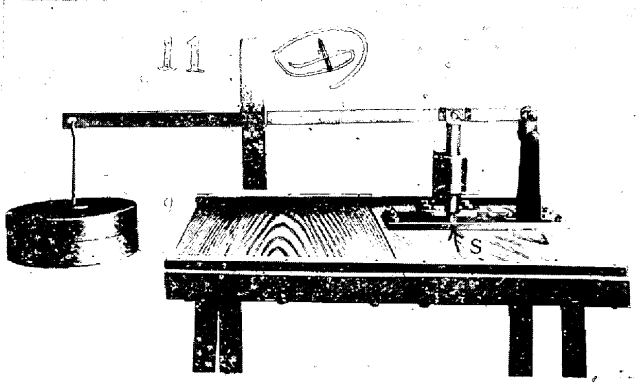
做される。耐壓試験は第10圖の装置で行たが耐壓力 300 kg/cm² 以上の試料には第11圖の試験機を用ひた。

第7表 團鑛の耐壓力

番號	成形後空中に放置した期間				
	2日	5日	10日	15日	30日
1	230	230	190	150	53
2	65	180	190	190	95
3	150	250	250	250	300
4	170	250	260	200	340
5	220	300	310	340	320
6	190	190	200	200	250
7	100	150	180	180	200
8	200	200	200	200	200
9	70	140	140	200	190
10	150	160	150	130	200
11	150	160	380	400	280
12	250	230	360	400	450
13	150	160	210	250	250
14	200	240	270	350	350
15	120	130	150	150	160
16	120	155	180	200	200
16'	—	—	—	—	—
16''	—	—	—	—	—
17	77	86	71	65	60
18	74	88	72	72	64
22	38	40	41	41	47
23	35	38	38	38	42

本表の數字は總て3個の平均値である。

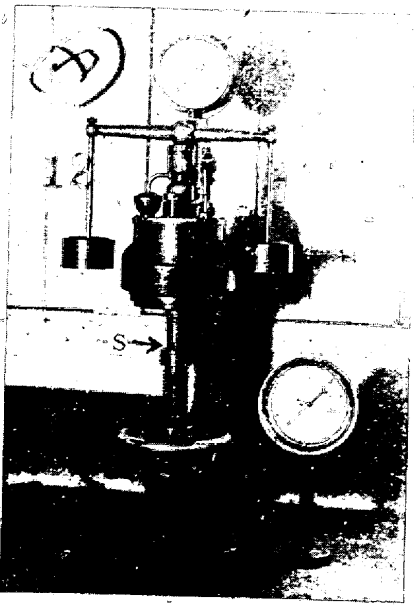
第10圖 耐壓試験機



S 試料

第11圖 耐壓試験機

コークス爐ガスによる團鑛の還元
i 第6表の配合による團鑛の場合還元装置は第2圖のものを用ひ還元管内に團鑛2個を入れて前章と同様の割合にガスを通し還元を起さしめた。就中 1,000°C に達したときこの温度を3時間保持した後ガスを



S 試料

第8表 コークス爐ガスによる團鑛の還元

番號	t.Fe%	m.Fe%	FeO%	SiO ₂ %	S%
1	60.8	1.01	66.28	9.39	1.53
2	62.1	2.19	68.16	9.06	1.47
3	60.8	5.64	71.74	8.98	1.53
4	63.0	11.81	49.68	9.87	1.53
5	65.9	30.98	35.86	8.51	1.65
6	61.0	2.29	76.04	8.74	1.42
7	59.6	5.48	68.50	10.62	1.51
8	59.6	2.87	34.46	10.57	1.37
9	63.1	22.5	49.02	10.25	1.45
10	51.8	15.54	23.49	9.52	1.56
11	60.9	5.10	71.29	11.68	1.37
12	57.6	18.0	33.52	12.19	1.49
13	62.1	40.6	33.53	11.78	1.67
14	68.2	46.2	13.50	7.90	1.55
15	—	37.9	32.86	10.60	1.68
16	66.8	37.1	35.75	11.15	1.53
16'	63.9	22.9	42.36	8.83	1.37
16''	59.6	1.67	73.38	9.07	1.56
r.s.	79.4	78.17	1.60	—	—

註 r.s. は紫鑛の粉狀の儘のもので比較の爲めに掲げた。

通しながら緩冷した結果は第8表の如く紫鑛を粉の儘で試

驗したものに比較すると熔劑又はコークス爐ガスを配合して製團したものは著しく還元し難くなって居る。又硫黄分は還元處理で殆ど除かれぬ。

ii. 第9表の配合による團鑛の場合 第9表に示す配合で製團して第2圖の装置を用ひてコークス爐ガス氣流中で還元すると同表の如き結果となり相當よく還元が行はれた。

H₂ ガスによる團鑛の還元 第10表に示す配合で製團して第2圖の装置を用ひてH₂ ガス氣流中で還元すると同表の如き結果となり相當よく還元が行はれた。

木炭による團鑛の還元 黒鉛坩堝に10目以下の木炭粉を第12圖の如く充填し其の中に第6表の配合による團鑛2個を埋めた。この木炭層の上には石棉板を載せその上には耐火粘土をよく詰め込み更に黒鉛蓋を載せた。この坩堝

第9表 熔劑を混じたる紫鑛の還元 (A コークス爐ガスに依る還元)

番號	配合成分	配合量 part	還元温度 °C	保持時間 h	還元に依る重量の減少 g	同左 %	t.Fe %	m.Fe %	FeO %	S %	還元率 $\frac{m.Fe}{t.Fe} \times 100$
I	紫鑛 木炭 タール	100 20 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	3.3634	33.63	76.10	71.50	5.92	1.269	93.95
					2.2968	22.97	62.79	59.69	3.99	1.015	95.06
					炭素の析出多量	—	53.40	51.66	2.24	0.583	96.74
II	紫鑛 木炭 曹達灰 水	100 20 12 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	3.9040	39.04	77.43	72.77	5.99	1.103	93.98
					3.4317	34.32	71.90	70.70	1.54	1.024	98.33
					3.2756	32.76	71.24	68.71	3.26	0.368	96.45
III	紫鑛 木炭 KOH 水	100 20 12 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	3.4077	34.08	71.43	66.10	6.86	0.785	92.53
					3.3857	33.86	66.46	59.82	8.55	1.082	90.00
					3.3424	33.42	72.14	70.20	2.49	0.556	97.31
IV	紫鑛 木炭 CaCl ₂ 水	100 20 12 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	3.5956	35.96	64.65	56.42	10.59	0.873	87.26
					3.0152	30.15	61.84	59.08	3.55	0.961	95.53
					2.8164	28.16	59.80	58.64	1.49	0.885	93.06

備考: 試料 10g を使用して還元した場合の成績である。

第10表 熔劑を混じたる紫鑛の還元 (B 水素ガスに依る還元)

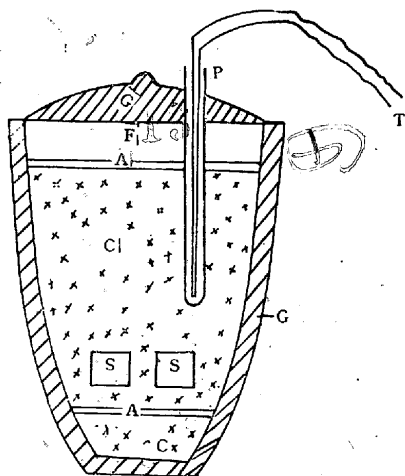
番號	配合成分	配合量 part	還元温度 °C	保持時間 h	還元に依る重量の減少 g	同左 %	t.Fe %	m.Fe %	FeO %	S %	還元率 $\frac{m.Fe}{t.Fe} \times 100$
I	紫鑛 木炭 タール	100 20 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	4.0197	40.20	79.27	76.43	3.65	1.226	96.42
					3.5216	35.22	79.19	79.15	0.05	1.322	99.95
					3.9907	39.91	78.57	78.39	0.23	1.381	99.77
II	紫鑛 木炭 曹達灰 水	100 20 12 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	4.1539	41.54	75.69	68.91	8.72	0.838	91.04
					4.1831	41.83	78.76	78.57	0.24	1.083	99.75
					4.2084	42.08	80.85	80.55	0.39	1.107	99.62
III	紫鑛 木炭 KOH 水	100 20 12 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	4.1810	41.81	75.70	68.41	9.39	0.904	90.36
					4.3133	43.13	78.60	78.59	0.01	0.969	99.99
					4.2970	42.97	79.62	79.33	0.37	0.916	99.63
IV	紫鑛 木炭 CaCl ₂ 水	100 20 12 12	1,000 1,100 1,170	3 " "	4.3163	43.16	70.56	57.88	16.31	0.895	82.02
					4.3148	43.15	74.22	69.76	5.74	1.259	93.99
					4.5059	45.06	77.64	75.23	3.10	1.153	96.89

備考: 試料 10g の場合である。

はガス爐に装入し最高温度 1,180°C に3時間保持したる

第12圖 木炭に依る團鐵の還元

- A. 石棉板
- C. 木炭粉
- S. 圓錐
- F. 耐火粘土
- G. 鉛坩堝又は蓋
- P. 熱電對
- T. モーター



後冷却し還元したものを取出した(第11表参照). 坩堝内の木炭粉は外觀上完全に舊狀を保て居るが坩堝は加熱毎に外側は壁厚の1/3位脱炭し内部も漸次脱炭するに至るを思はしめて居た. それ故新坩堝は1~2回使用した後放棄して他の新坩堝と取換へた.

之によるとコークス爐ガスによって 1,000°C で還元した場合に較べて還元が遙に進んで居るが硫黄分の殆ど全く除去せられて居ない點は同じである.

第11表 木炭による團鐵の還元

番號	t. Fe %	m. Fe %	FeO %	SiO ₂ %	S %
1	75.8	72.4	6.91	10.86	1.53
2	77.4	71.9	4.22	8.96	1.52
3	75.0	66.9	8.32	9.81	1.53
4	72.8	65.2	6.91	11.04	1.50
5	68.6	42.2	31.56	9.97	1.45
6	74.2	65.2	6.52	12.75	1.64
7	76.8	55.1	21.98	9.44	1.45
8	—	29.7	33.40	7.75	1.52
9	69.4	35.5	37.12	9.45	1.52
10	59.0	24.8	40.96	8.61	1.47
11	65.6	27.8	47.36	9.94	1.55
12	64.5	21.6	24.44	11.19	1.62
13	67.0	14.4	11.77	9.78	1.55
14	59.0	31.3	47.36	8.47	1.37
15	66.2	39.7	32.64	9.27	1.54
16	—	31.6	31.48	9.15	1.40
16'	76.7	68.6	6.95	9.72	1.56
16''	67.5	58.1	11.26	8.61	1.58

總括 コークス爐ガスによる還元に於て第6表の如き比較的堅硬な團鐵の場合は製團によつて紫鐵の粉狀の儘に較べて還元が困難となるは免れない. 同じガスでも第6表の如き配合の場合で同表に示す様な高温度長時間で取扱ふ時は相當良く還元せられる.

H₂ ガスによる還元では第10表の配合(第9表の夫に同じ)の團鐵を取扱たがコークス爐ガスによる場合よりも更に良い成績を擧げて居る.

木炭中で高温に加熱するとコークス爐ガスで稍低い温度で加熱した場合より第6表の團鐵は遙に良く還元せられた熔劑が紫鐵の還元には及ぼす影響はその性質、配合割合等

によつて異なる様に見えるが個々の比較検討を行ふには實驗資料が未だ充分でない.

IV. 脱硫試驗

紫鐵には酸化鐵以外に鐵及び鋼材料として一般に好ましからざる銅及び硫黄が相當含まれてゐる. 就中銅の除去は本實驗の範圍外に屬するが硫黄を除き得るか否かは製品が一般製鋼原料として使用し得るか又單に鹽基性電氣爐に於てのみ使用し得るかを決定するものであるから研究して見た. 向山及び竹田兩氏²⁾は紫鐵をCOにて處理し次に酸化焙燒すれば或程度脱硫出來ると報告して居られる.

本實驗にては還元作用を施した場合のみならず酸素氣流中の加熱の場合も試験した.

A 酸素氣流に於ける加熱 第2圖の裝置を使用した. 粘土ボート1個毎に紫鐵5gを容れ同圖の如く之を2個並べて加熱した. 酸素氣流は120~150 cc/minの割合とした加熱温度, 保持時間, 脱硫率等は第12表及び第13圖に

第12表 酸素氣流中の加熱に依る紫鐵硫黄分

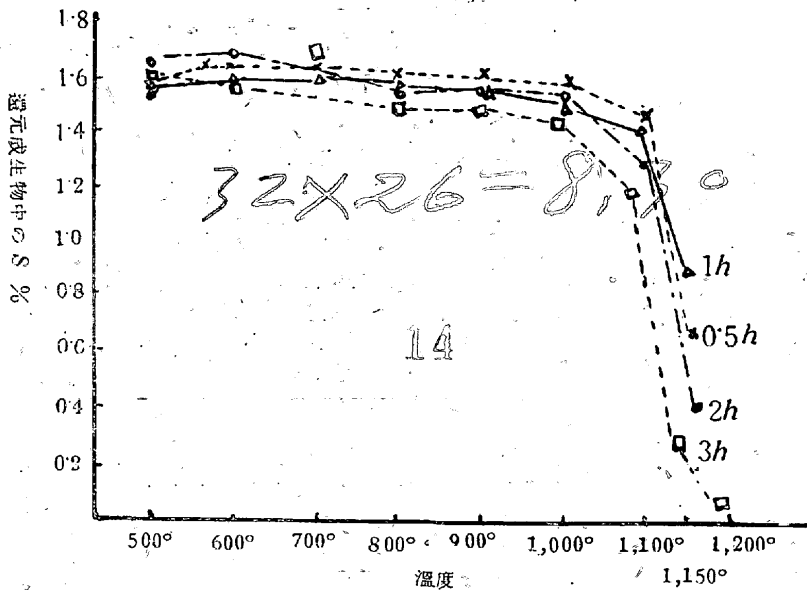
温度 °C	時間 h	重量の減少 g	重量の減少 %	SiO ₂ %	S %	脱硫率 %
500	0.5	0.0618	0.618	8.25	1.634	—
"	1.0	0.0620	0.620	8.04	1.636	—
"	2.0	0.0642	0.642	8.24	1.634	—
"	3.0	0.0659	0.659	8.20	1.646	—
600	0.5	0.0668	0.668	8.09	1.634	—
"	1.0	0.0724	0.724	8.13	1.592	—
"	2.0	0.0738	0.738	8.18	1.623	—
"	3.0	0.0762	0.762	8.36	1.617	—
700	0.5	0.0717	0.717	8.22	1.653	—
"	1.0	0.0829	0.829	8.26	1.605	—
"	2.0	0.0775	0.775	8.18	1.661	—
"	3.0	0.0798	0.798	8.20	1.682	—
800	0.5	0.0786	0.786	8.34	1.634	—
"	1.0	0.0837	0.837	8.03	1.345	—
"	2.0	0.0834	0.834	8.16	1.553	—
"	3.0	0.0906	0.906	8.13	1.550	—
900	0.5	0.0891	0.891	8.16	1.591	—
"	1.0	0.0955	0.955	8.25	1.567	—
"	2.0	0.0856	0.856	8.05	1.575	—
"	3.0	0.1087	1.087	8.22	1.544	—
1,000	0.5	0.0985	0.985	8.25	1.547	—
"	1.0	0.1084	1.084	8.35	1.566	—
"	2.0	0.1282	1.282	8.29	1.524	—
"	3.0	0.1573	1.573	8.35	1.524	—
1,100	0.5	0.1287	1.287	8.34	1.433	6.46
"	1.0	0.1427	1.427	8.15	1.489	2.80
"	2.0	0.1572	1.572	8.45	1.330	13.18
"	3.0	0.1779	1.779	8.34	1.358	11.35
1,150	0.5	0.3671	3.671	8.58	0.645	30.54
"	1.0	0.3128	3.128	8.10	0.943	38.44
"	2.0	0.4063	4.063	8.33	0.413	73.04
"	3.0	0.4011	4.011	8.25	0.397	74.08
1,200	0.5	—	—	—	0.088	94.25
"	1.0	—	—	—	0.027	98.23
"	2.0	—	—	—	0.077	94.97
"	3.0	—	—	—	0.020	98.82

註 加熱前の硫黄分 1.53%

* 100(1.53- 加熱後の S%) 1.53

²⁾ 鐵と鋼 23 (1937) 849

第 13 圖 O₂ Gas 加熱に依る紫鑛の硫黄含量の變化



の中心に向て上部から熱電對を下した。熱電對の周圍で皿の上には試験すべき團鑛を載せた。又熱電對保護管に並べて粘土パイプを挿し込み之によつて外部から酸素を 150cc/min 位の割合で爐内に放出した。爐上部は熱電對酸素輸送パイプを残し石綿板を 2~3 重蔽ひ外氣が自由に侵入することなく内部のガスは新しく流入する酸素の爲め逃げ得る程度とした。

加熱速度は 1,150°C に上げるには 3.5 時間又同温度より冷却するには 400°C 迄で 1.5 時間とした。

之に依て第 14 表に示す如く 650~850°C のときは 5 時間それ以上の温度のときは 2 時間保持したる後冷却した。この處理によつて

示した。之によると脱硫は 1,100°C 迄は極めて少く 1,150°C 以上になって試料が少しく熔融するに至て急に著しくなる。

次に熔劑を加へて造た團鑛が如何に脱硫せられるかに就て試験した。熔劑の配合割合は第 13 表に掲げたが製團は III (前章) の夫に準じた。

第 13 表 團鑛配合 (g)

番號	紫鑛	CaCl ₂	MgCl ₂	Ca(OH) ₂	ZnCl ₂	H ₂ O
I	100	9.00	—	—	—	10
II	"	6.75	1.95	—	—	10
III	"	2.25	1.95	3.0	—	12.5
IV	"	6.75	—	—	2.8	10
V	"	—	—	6.0	—	10

この團鑛を空中に放置したる後カンタル線捲電氣爐に裝入した。爐の内部に内徑 150mm 高さ 300mm の粘土管で其の底に粘土坩堝を逆に据へ其の上に粘土皿を置く。そ

耐壓力は第 4 行の如く Cl₂, S, Zn 含量は第 5, 6, 7 行に示す如くになった。之によると 1,050°C 迄では S の除去は著しくないが 1,150°C 以上の温度では著しく除去せられて居る。特に 1,200°C に至て更に著しく除去せられて居るが試料は半ば熔融し冷却後耐壓力が著しき昂騰を示して居ることから考へると脱硫は熔融し始めるころより著しくなるものと考へられる。

B. 木炭層内の加熱 第 3 圖の裝置によつて還元を行たその結果は第 2 表並に第 4 圖に掲げたが脱硫成績は第 2 及び 15 表及び第 14 圖に掲げた。即ち木炭層中で加熱還元を行ふ際脱硫は殆ど行はれない。

第 15 表 木炭層内の加熱

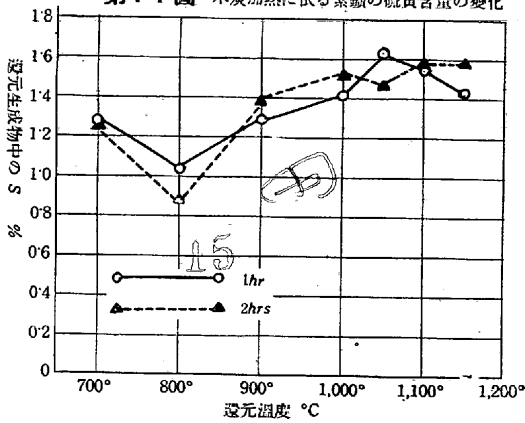
加熱時間 h	温度°C					
	1,100	1,100	1,150	1,150	1,150	1,150
1	1.588	1.579	1.414	1.580	1.646	1.469

第 14 表 酸素氣流中の加熱に依る團鑛硫黄分の減少

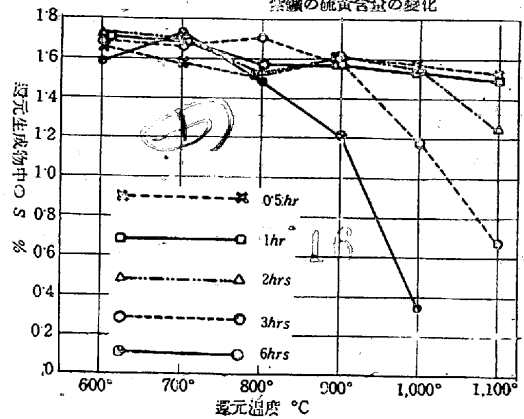
配合番號	加熱		耐壓力 kg/cm ²	分析			Cl ₂ 殘留率 %
	温度°C	時間 h		Cl ₂ %	S %	Zn %	
I	650	5	102.7	1.35	1.57	—	37.5
	750	5	160.7	0.43	1.60	—	11.95
	850	5	240.0	0.21	1.62	—	5.9
	950	2	225.0	0.26	1.66	—	7.3
	1,050	2	245.0	0.15	1.58	—	4.2
	1,150	2	287.0	0.10	0.21	—	2.8
	1,200	2	1,012.0	0.10	0.02	—	2.8
II	650	5	78.7	1.11	1.57	—	—
	750	5	122.7	0.29	1.59	—	—
	850	5	168.7	0.20	1.60	—	—
	950	2	217.5	0.20	1.78	—	—
	1,050	2	202.0	0.10	1.54	—	—
	1,150	2	290.0	0.10	0.11	—	—
	1,200	2	1,237.5	0.10	0.12	—	—
III	650	5	83.7	1.57	1.56	—	—
	750	5	126.7	0.36	1.57	—	—
	850	5	162.7	0.26	1.61	—	—
	950	2	165.0	0.31	1.70	—	—
	1,050	2	215.0	0.17	1.39	—	—
	1,150	2	272.0	0.10	0.13	—	—
	1,200	2	713.0	0.05	0.01	—	—
IV	650	5	83.7	0.89	1.58	0.66	—
	750	5	140.7	0.21	1.61	0.62	—
	850	5	180.0	0.14	1.73	0.67	—
	950	2	175.0	0.10	1.84	0.66	—
	1,050	2	230.0	0.11	1.41	0.75	—
	1,150	2	383.0	0.17	0.22	0.69	—
	1,200	2	1,550.0	0.05	0.09	0.54	—

備考 配合番號 I, II, III, IV は第 10 表の番號 I, II, III, IV に相當す。

第14圖 木炭加熱に依る紫鑛の硫黄含量の變化

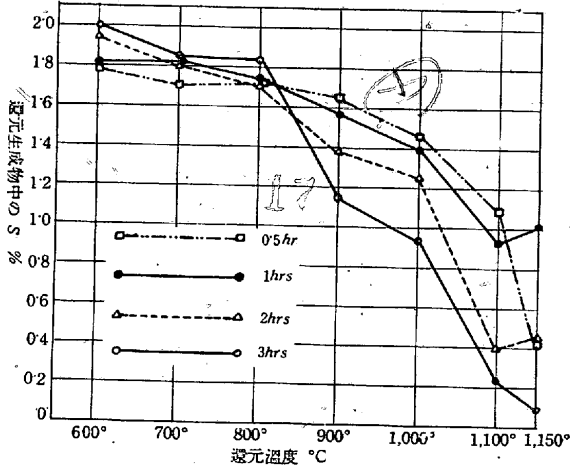


第16圖 コークス爐ガス加熱に依る紫鑛の硫黄含量の變化



C. 水素氣流に於ける加熱 第2圖の装置に於て水素を通じながら加熱するときは第3表及び第5圖に示すが如き還元が行はれるが第3表及び第15圖の如く硫黄分は著しく減少した。

第15圖 H₂ガス加熱に依る紫鑛の硫黄含量の變化



第10表の如く熔劑その他を加へて製團し水素を通じながら加熱するときは同表の如き還元が行はれるが硫黄の除去せられる有様も同表に示して居る。之によると1,000°Cの加熱の時は紫鑛の儘のときと同程度の脱硫であるが1,100, 1,150°Cのときは紫鑛の儘のものよりも著しく脱硫せられ難くなつて居る。その内でもCaCl₂の配合せられた團鑛では1,100, 1,150°Cの加熱では脱硫が非常に不良となつて居る。この原因はCaSが出来てSH₂として逃げ出るを喰ひとめるにあると考へられる。

D 骸炭爐ガス氣流に於ける加熱 第2圖の装置に於てコークス爐ガスを通じながら加熱するときは第4表及第6圖の如き還元が起る。この時第4表及第16圖の如く硫黄分は幾分除かれるがその程度は水素氣流の場合に比すると遙に低い。

次に團鑛となつたとき硫黄の除去の難易が如何に變るか

を試験した。

第6表に掲げた配合は耐壓力大なる良團鑛を作るがその被還元性は紫鑛の儘のものより甚だ悪くて脱硫成績は甚だ不良となつて居る。

第9表の如く熔劑その他を加へて製團しコークス爐ガスを通じながら加熱するときは同表の如き還元が行はれるが硫黄の除去せられる有様も同表に示して居る。之によると1,000°Cの加熱の時は配合物の種類によつて紫鑛の儘のものよりも脱硫し易いものと然らざるものがあるが1,100°C以上では紫鑛の儘のものより脱硫し難い。

更に第13表の如く別の熔劑を加へて團鑛を作りその脱コークス爐ガスに依る紫鑛團鑛の硫黄分の減少

第16表				第17表			
配合 (g)	加熱		S%	配合 (g)	加熱		S%
	温度°C	時間h			温度°C	時間h	
紫鑛 100 CaCl ₂ 9 H ₂ O 10	650	5	1.33	紫鑛 100 CaCl ₂ 6.75 MgCl ₂ 1.95 H ₂ O 10	650	5	1.23
	750	5	1.27		750	5	0.96
	850	5	0.99		850	5	0.78
	950	2	0.77		950	2	0.59
	1,050	2	0.41		1,050	2	0.32
	1,150	2	1.65	1,150	2	0.86	

第18表				第19表			
配合 (g)	加熱		S%	配合 (g)	加熱		S%
	温度°C	時間h			温度°C	時間h	
紫鑛 100 CaCl ₂ 2.25 MgCl ₂ 1.95 Ca(OH) ₂ 3 H ₂ O 12.5	650	5	1.38	紫鑛 100 CaCl ₂ 6.75 ZnCl ₂ 2.8 H ₂ O 10	650	5	0.96
	750	5	1.02		750	5	0.78
	850	3	0.95		850	5	0.73
	950	2	1.04		950	2	0.67
	1,050	2	1.34		1,050	2	0.7
	1,150	2	1.24	1,150	2	0.65	

硫に及ぼす影響を見た。第16乃至20表に掲げる結果が夫である。

各表の結果を第4表及第16圖(何れも紫鑛の儘)と對比すると興味ある事實

が現はれて居る。即ち第16表(配合物CaCl₂)、第17表

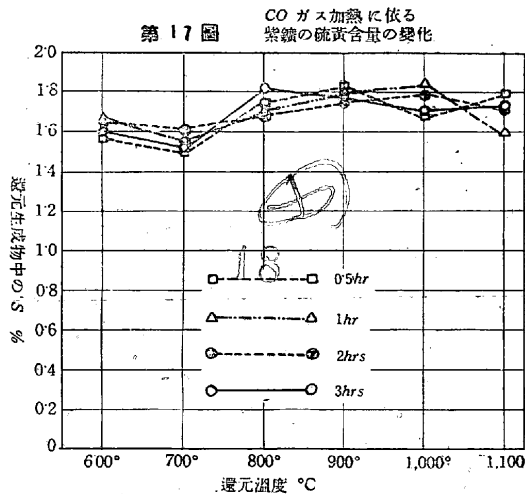
第20表			
配合	加熱		S%
	温度°C	時間h	
紫鑛 100 Ca(OH) ₂ 6 H ₂ O 10	650	5	1.70
	750	5	1.94
	850	5	1.52
	950	2	1.90
	1,050	2	1.40
	1,150	2	1.42

(配合物 $CaCl_2, MgCl_2$), 第19表(配合物 $CaCl_2, ZnCl_2$) は鹽化物配合でこの種の團鑛は空中放置にて團鑛の固化が潮解現象にて妨げられるものである。これ等は還元中脱硫が不完全ながら行はれる。然るに第18表(配合物 $CaCl_2, MgCl_2, Ca(OH)_2$)に於て $Ca(OH)_2$ の如く團鑛の固化を助けるものが入ると脱硫が前の場合に較べて困難となる

第20表(配合物 $Ca(OH)_2$)では $Ca(OH)_2$ のみを配合して居るがこの場合は團鑛は克く固化する様になるが脱硫は殆ど出来なくなる。その原因は CaS の成生すること、團鑛の堅硬となること等に歸す可きものと考へられる。

第16及び17表にて加熱 $1,150^\circ C$ のものは $850\sim 1,050^\circ C$ のものより硫黄分が稍高いのは鹽化物の分解に基き CaS の生成が起たものと想像せられる。

E. CO 氣流中に於ける加熱 第1圖の装置で CO を通しながら加熱すると第5表及び第7圖に示す様に還元が



行はれるが硫黄分は第5表及び第17圖の様になり脱硫は殆ど行はれない。

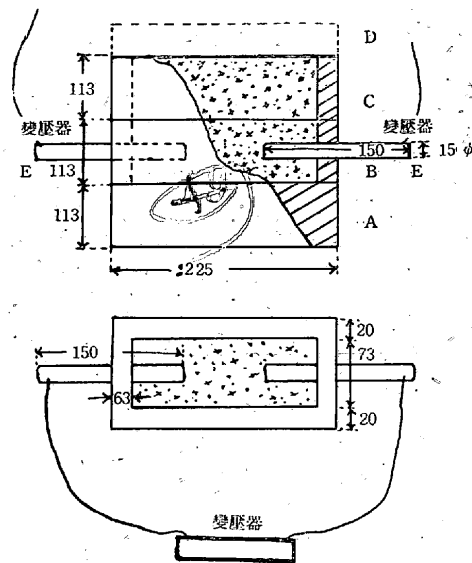
F. 直接通電による還元 第18圖に於ては A, B, C は輕燒煉瓦で容易に削り得るものである。A は其の儘 B, C は中空である。B には E, E なる軟鋼電極が挿し込んである。E, E の外端は 5kW の變壓器に接続し電壓を $40\sim 150$ v 間に自由に調節し得る様になつて居る。先づ圖の如く煉瓦を積み配合 I を B の中に装入する。

配合	紫鑛 (g)	コークス (g)	コールタール (g)
I	100	60	15~20
II	100	60	—

通電後充分温度の上るに至るときは配合 II を装入し C の上縁より更に高く盛り上げる。D なる煉瓦を載せ上より押しつけ點線の位置をとらせる。この間絶えず通電し終に 1~2 時間持續するときは時に A, B の境目より熔銑の流

第18圖 紫鑛配合物に直接通電する装置

寸法:—mm



れ出ることがある。又この流出を見ないこともあるが何れの場合でも電流は $40\sim 100a.p$ を保つ様に努めた。かくする内に電極間に地金が出来て短絡が起り大電流が通る様になるから、通電を止める。爐を破りて内部に

出来た鐵塊を出す。鐵塊は極めて不規則なる形狀を有して居る。これ等の硫黄分を求めた結果は第21表に掲げた。

第21表 鐵塊の硫黄分

試験	試料採取場所	試料符號	S%
B	1 蝦蟇膚の部 (電極の融けたるものと見られぬ部分)	B ₁	1.69
	2 塊状の部	B ₂	0.91
C	I	C _{1a}	0.83
		C _{1b}	0.86
		C _{1c}	0.83
D	2	C _{2a}	1.86
		C _{2b}	0.82
		C _{2c}	0.90
D	1	D ₁	2.29
		D ₂	2.35

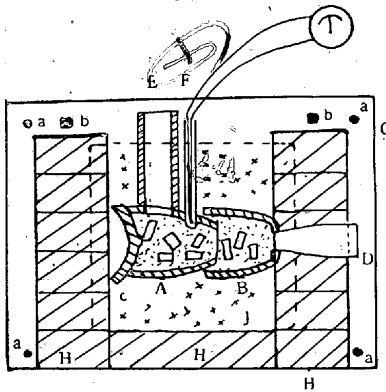
之によると電氣を装入物に直接通ずる方法をとつても脱硫することは困難である。

附 クリプトル爐内の還元

紫鑛 100 に對し木炭粉並にコールタールを夫々 15 並に 20 とし克く混和し夫より約 15g を秤出する。之を金敷の上に立てた内徑 20mm, 長さ 300mm の鐵管に装入する。徑 19mm, 長さ 500mm の鋼棒を上方より鐵管の中に差込み 200mm 位の衝程にて 10 回搗き固める。其の後鋼棒を以て固めた塊を鐵管から押し出す。出来た團鑛は $300^\circ C$ 前後に熱せられる鐵板上に置くと容易に破壊しない状態になる。

クリプトール爐は第 19 圖の如くクリプトール内に黒鉛坩堝 No.6 を 2 個埋め坩堝 A の上方には粘土管 E を建て込めて上方より坩堝内に團鑛、木炭粉を装入する。又圖の如く熱電對 F を挿し込みて温度の測定を行ふ。坩堝 B は A より溢れて轉がり落ちたるものを容れて居る。黒鉛蓋 C は A に装入したるものが左方に轉り出ない様にして居る。D は粘土坩堝で B 坩堝の底に挿し込み内部より團鑛の轉り出るを防いで居る。G は一方の極板で中央外部には冷水套が取付けてあり a, a, a, a なる孔を通る 4 個のポルトで之を反對の極板と綴合はせて居る。b, b に電纜が結んである。H, H, H は耐火煉瓦でクリプトールを容れて居る電流を通じて所定温度に上げ之を一定時間保持して後電流を絶ち小坩堝 D を取り去り鐵棒を挿し込み内部の還元せる團鑛を搔き出す。再び粘土管より新に團鑛及び木炭粉を装入し前と同様な還元處理を繰返す。搔き出されたる還元鐵を見ると 1,200°C の場合は大體原形を保て居り C 0.1% 位に止るが 1,300°C に達すると熔融し鋼の状態となり 2~3 個の團鑛の相接して居たところでは相互の境界が失はれ一塊となつて居る。C 1%, S 1.6~2.0 である。

第 19 圖 クリプトール爐内の還元



~3.0% であつた。

この結果を見ると紫鑛は木炭粉中に加熱還元せられ鐵粒となり遂に鐵塊になつても脱硫せられない。

結 論

A. 還元は H_2 を以てするが最も有效である。この方法の缺點とするところは空氣が侵入したとき爆發性ガスを作ること之がこの方法の工業的價値を著しく殺滅する。 CO は暗赤熱以下では C の遊離が起りて還元作用が充分でない。700°C に上ると著しくその作用が現はれて來るが更にそれ以上に温度が高まってもそれ丈の効果が擧がらない。即ち CO_2 の割合が少し増加しても酸化作用を起す。

この性質が CO の利用に障害となる。コークス爐ガスは還元作用の盛に起る 1,000°C 附近より温度が高まると $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ により C の遊離が著しく活潑となり試料容器等が沈澱炭素にて包まれる不利が起る。木炭による還元は温度の上ると共に活潑になるが故に高温度の處理を有利とする。若し還元によつて海綿鐵とし更に一層高温度に曝すと鐵粒が融合して C 1% 位の銑塊となり製鋼原料として取扱易きものとなる。従て赤熱迄は CO によつて還元し夫以上では固狀炭素の反應を誘導することが必要である。この要領で進むならば熔鑛爐の場合に限らず電氣熔鑛爐、製鐵回轉爐、海綿鐵製造各種冶金爐等その形式の如何を論ぜず規模、設備、操業法の適性によつて程度の差はあつても夫々相當の成功を収むべきものである。

B. 熔劑の被還元性に及ぼす影響に就ては $NaCl$ の如き鹽化物は妨害物であるが CaO, SiO_2 も助長作用を持たない。

製團は被還元性を害する。蓋し質が緻密となる丈でも還元作用の及び難いことは免れないものと見られる。第 6 表の團鑛は何れも取扱中容易に破損しない状態となるからこの點から言ふと何れの配合によるものでも差支ないが被還元性の比較的良好なる $Ca(OH)_2, CaCl_2$ が夫々 5%, 1% の如きを採ぶがよいと思ふ。但し第 9 及び 10 表に掲げるが如く比較的弱い團鑛の場合は高温度、長時間の還元作用で良成績を擧げた。

C. 脱 硫

1) 酸素氣流中に加熱すると 1,100°C 迄は殆ど硫黃の除去が行はれないが 1,150°C になると可成行はれ更に 1,200°C の温度に達して急に活潑となる。

2) 木炭粉中に加熱して見るに 1,150°C に達しても殆ど脱硫が行はれない。又コークスとの配合物に直接通電し局部的に極めて高き温度を起す様な方法をとつても脱硫が出来ない。

3) CO 氣流中の加熱を行ふと 1,100°C でも脱硫が行はれない。

4) コークス爐ガス中では 1,000°C 以上の温度で保持する時間が 2 時間以上になると稍脱硫する様であるが著しくない。

H_2 氣流中では活潑なる脱硫が行はれる。S は SH_2 の形で逃げる。

この兩還元劑以外のとき除硫成績の悪いのは COS, CS_2

で逃がすことの困難なることを示すものと考へられる。又 CaS が出来るると還元ガス中の加熱で S をガス化して逃がすことは困難である。

鹽化物 ($CaCl_2, MgCl_2$) を配合した團鑛をコークス爐ガス中で處理すると $1,050^{\circ}C$ 以下の温度では温度上昇するに連れ段々脱硫成績がよくなる。それ以上の温度となると CaS が出来る爲めか脱硫が出来なくなる。

5) 酸素氣流中の加熱で温度の低い間は S を SO_2 の形で逃がすことは困難であるが $1,150^{\circ}C$ 以上の温度で半熔融状態に達せしめると SO_2 の形で逃がすことが出来る。鹽化物 ($CaCl_2, MgCl_2$) を配合した團鑛であると $1,150^{\circ}C$ 以下では温度上昇するも脱硫は行はれない。それより高温では著しく脱硫するその譯は $CaCl_2$ が分解し CaS が生じて半熔融状態に保たれるから SO_2 が出来之が逃

げ去る爲めであらう。此の點でコークス爐ガスの場合と反對である。即ち次表の様である。

氣 圈	配 合 劑			
	$CaCl_2$		CaO	
酸 素	$<1,050^{\circ}C$	$>1,150^{\circ}C$	$<1,100^{\circ}C$	$>1,150^{\circ}C$
コークス爐ガス	脱硫せず	脱硫する	脱硫せず	脱硫する
	脱硫する	脱硫せず	脱硫せず	脱硫せず

D 以上の結果から考へて紫鑛より造た海綿鐵及び鐵塊は鹽基性電氣爐の原料として鋼屑代用とはなり得るが他の製鋼爐に装入し難いものである。

本實驗に當り堀田好一、林慶藏、工學士楠瀬正英及同岸本茂の諸氏が協力せられた。又大阪製鍊株式會社は紫鑛を寄贈し財團法人谷口工業獎勵會は獎勵金を交付して本實驗を援助せられた、茲に各位に對し深厚なる謝意を表す。

平爐に於ける清淨鋼の製造 (Steel, Sept 11, 1939 P 45) 細粒清淨鋼 (fine-grain Clean Steel) の製造は熔鋼にスラグを混ずる方法が一層發達した爲の佛米ポーランド等に於て容易に出来るやうになつた。此方法は1930-31年に於て佛蘭西ユージン製鋼所の Rene Perrin 氏に依て發明され最初電氣爐で作られた鋼に適用されたものである。最近蒐集せる文献に依れば近年に於ける此の改善は發明者が自己の考案を亞米利加の一大製鋼會社の意見と交換して成されたものであることが判た。

此の亞米利加の製鋼會社はその大平爐に於て Macquaid Ehn 狀鋼を製造することが比較的容易であることを發見した。此の粒狀鋼は大きい物でも中位の物でも顯微鏡で検査した結果は比較的純潔のものであつた。問題は 6-7 又は 6-8 の細粒狀鋼を造らんとしたときに全然違たことであつた。

此の會社は Perrin 氏に對し金屬にスラグを混ずれば此の問題を解決することが出来るか否かを問合せた所 Perrin 氏は次の如く結論を與へた。

若し取鋼の攪鍊中に於てスラグ中のアルミナを還元することに依り鋼の若干の Al を結合せしむることが出来ればよい結果が得られるであらうと。

發明者は斯の如き結果を齎す技術に到達することが出来目下此の方法で清淨な細粒鋼を作て居る。ユージン製鋼所に於ては鋼の機械的性質に對して改善が施されてゐるが就中衝擊價値に關しては縦ば

かりでなく横の方面に於ても同時に改善されて居る。
(日本製鐵參考資料 6-6.)

鋼に永久不錆性を與ふる新合金 (New York Times Oct. 15, 1939) 鋼に永久的不錆性を與ふる新合金がマサチューセツト工業協會の研究に依て達成された。これに關し米國化學財團 (Chemical foundation) は次の如く報じて居る。此の新不錆鋼は如何なる風雨に曝らされても侵蝕されることなく無限の耐蝕性を有し、且つ玉細工に適合する光澤を持て居る。

此の鋼は酸洗に依て生産される。酸洗液中にはチタニウムテトラクロライド (titanium tetrachloride) を含んで居るがこれは暗灰色の金屬 Ti から作られ屢々軍用煙幕や發煙彈に用ひられるものである。鋼が此の混合液に侵される時は光澤を發し無限の耐蝕性を持たやうになる。

此の發見はヘンリー・ウーリック、ジョン・ワルフ、アルベルト・ケイ及ロバート・ウィリアム諸氏の研究に依て達成された。研究事業は新合金のペテントを管理する化學財團の許可の下で成されたものでペテントには次の如く記載して居る。

此鋼は一種特別な光澤を持ち貴金屬の特徴とする閃光を發する。酸洗は鋼の表面から 1" の何百分の一と云ふ程の薄皮を除去することに依り鋼に光澤性を與へ同時に殆ど完全無缺とも云ふべき圓滑面を與へる。(日本製鐵參考資料 6-6.)