

論 說

鐵 鑛 の 磁 化 焙 燒 に 關 する 研 究 (第 1 報)

(日本鐵鋼協會第 22 回講演大會講演 昭和 14 年 4 月)

後 藤 有 一*

ON THE MAGNETIC ROASTING OF IRON ORES.

Yuwichi Gotoh.

SYNOPSIS:—Although it is ideal to obtain a magnetically uniform product when hematite is reduced to magnetite by roasting, practically always over reduction is accompanied and this causes a low recovery of iron as magnetic concentrate. The auther studied reducing conditions on ores from Taikozan, Ohtoen, Higashi Anzan, and Nishi Anzan mines using coke oven gas and clearly demonstrated a way to obtain a magnetically uniform product and pointed out the followings;

1. The ores from above mentioned mines changes to Fe_3O_4 and completely magnetized by reducing with coke oven gas (CO_2 3.6, O_2 1.5, C_nH_{2n} 2.2, CO 9.3, H_2 42.4, CH_4 22.4 1 for 30 minutes at $600^\circ C$. However, if this operation is continued longer they are easily over reduced.

2. When Fe_2O_3 is reduced with coke oven gas $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ takes place and the last stage is rather difficult, and therefore, it is apt to result considerable amount of FeO which is non-magnetic.

3. Thermo-balance experiment on oxidation of over reduced ore shows $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ commences at $150^\circ C$ and proceeds easily but $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ is rather difficult even at higher temperature. By oxidation at $200\sim 400^\circ C$ the over reduced ore becomes a uniform magnetic product and consequently it gives a high recovery of iron by magnetic concentration.

4. Although this is a laboratory result, the auther believes that if the ore is reduced with coke oven gas at $600\sim 700^\circ C$ and quenched in air at about $400^\circ C$ magnetically uniform product is obtained.

目 次

I 緒 言 II 實驗裝置及方法 III 試 料
IV 各種鑛石の還元磁化
(1) 大孤山鐵鑛 (2) 櫻桃園及東鞍山貧鐵鑛
V 過還元と磁性の關係 VI 過還元試料酸化増磁性
現象 VII 過還元試料酸化進行狀態 VIII 過
還元試料酸化溫度及時間と磁性の關係 IX 鑛種別
過還元試料酸化と磁選別の關係 X 小型焙燒爐試
驗に就て XI 磁化焙燒に對する一考察
XII 總 括

I 緒 言

貧鐵鑛處理に際して磁力を應用して選別する方法は便利な方法である。而して鐵鑛が磁性を有する場合は鑛粒の大きさに應じて適當に粉碎後直に磁選し得るが鐵鑛が非磁性の場合にはこれを磁化することが必要である。この鑛石の磁化處理が適當でなければ磁選による鐵分回收率が低下し經

濟上不利益となりこの方法による貧鑛處理が不可能になる即ち貧赤鐵鑛を磁選處理する場合には鐵鑛の均一磁化は最も重要な事柄である。次に鐵の酸化物と磁性の關係に就て見るに第 1 表の如く強磁性を有するものは Fe_3O_4 と

第 1 表 鐵の酸化物の磁性

	結 晶 構 造	磁 性	μ 1)	天然鑛物
1. FeO	NaCl 型立方體 面心立方體格子 $a=4.29 \text{ \AA}$	弱磁性	2.43	無
2. Fe_2O_3	αFe_2O_3 , Al_2O_3 型菱面體 斜方六面體格子 $a=5.42 \text{ \AA}$ 軸角 $55^\circ 17'$	非磁性	1.00	赤鐵鑛
	γFe_2O_3 面心立方體格子 スピネル型面心立方體格子 $a=8.37 \text{ \AA}$	強磁性	3.4	無
3. Fe_3O_4	スピネル型面心立方體格子 $a=8.37 \text{ \AA}$	強磁性	6.27	磁鐵鑛

γFe_2O_3 の 2 つである。この γFe_2O_3 は磁鐵鑛と同様の結晶構造を有する強磁性の赤鐵鑛で水酸化鐵を加熱脱水する場合又は人工磁鐵鑛を低温酸化する場合に得られるものである。即ち磁鐵鑛より Fe_2O_3 に變る場合の中間體にして化學成分は Fe_2O_3 なるも結晶構造は未だ元の儘の立方晶

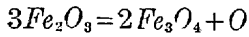
* 昭和製鋼所研究所

1) 後藤有一 鐵と鋼 第 19 年 第 10 號

型を保ち強磁性を示すものである。この $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ は高温にて加熱する場合にある温度（成因により異なるも大體 330~550°C²⁾）にて菱面體の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ となり磁性を失ふものである。

鐵鑛を磁化する場合の目的 酸化物は Fe_3O_4 及 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の2つであつて、磁化方法としては次の5方法が考へられる

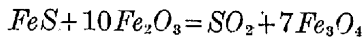
(1) Fe_2O_3 を高温加熱して分解する方法³⁾



この反應は空氣中にて 1,385°C で進行する。

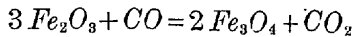
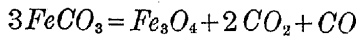
(2) 硫化鐵鑛と共に 800°C にて焙焼する方法

この方法は次の反應によるものである。



(3) 炭酸鐵鑛を空氣を遮斷して加熱する方法⁴⁾

この方法は炭酸鐵鑛或は礬土鐵鑛と赤鐵鑛の混合物 ($\text{FeCO}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$) を空氣を遮斷して焙焼し炭酸鐵鑛の熱解離により發生するガスに依て赤鐵鑛を還元する方法にして次の反應によるものである



(4) 水酸化鐵を脱水して $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ を得る方法

(5) 酸化鐵を適當量の CO , H_2 及 CH_4 等を含む還元ガスにて還元して Fe_3O_4 とする方法

(1) は高温を要する爲に實際には問題にならず (2) (3)

(4) の方法は特殊鑛石に對して利用され得る方法にして一般に赤鐵鑛を磁化する場合には (5) の方法が現在普通に行はれて居る。而して此場合赤鐵鑛に富む鑛石を磁化焙焼するに當り大塊小塊を一様に還元する事が出来れば好都合であるが實際問題としては表面は過還元され勝にて弱磁性乃至非磁性低級酸化物を生じ、均一磁化する事困難である著者はこれを防止し均一磁化せしむる方法に關し實驗結果の一端を報告し大方諸賢の御叱正を仰がんとするものである

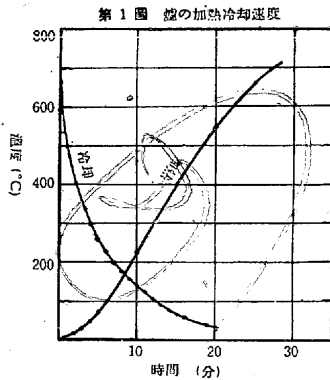
II 實驗装置及方法

還元は内徑 34mm 長さ 700mm の磁製管内にて行ひ還元ガスはガス貯槽に貯へ H_2SO_4 にて脱水後一定速度にて流入する様にした。還元ガスは炭炭ガスを用ひその成分は時により多少差異あるも大體次の様であつた。

CO_2	O_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4	N_2
3.6	1.5	2.2	9.3	42.4	22.4	18.6

本装置に於けるガス通過量とガス速度の關係を見るにガス通過量毎分 50, 100 及 150cc の場合のガス速度は夫々毎分 5.5, 11.0, 16.5cm となる。然るに實際還元爐内に於けるガス速度は還元ガス量を適當り 45m³ とし生産量を1日 300t とすれば還元帶中央部(面積 9.13m²) にて毎分約 1m となり本實驗のガス速度より遙に大である。

爐内温度分布は中央 10cm 間は $\pm 2^\circ\text{C}$ の變化あるのみ



にて先づ一定と見做して差支へなかつた。温度は萬能變壓器にて調節し目的温度にて殆んど一定に保ち得た。還元及還元試料酸化實驗は次の方法にて行ひ還元試料の磁選別は -120メツシュに粉碎して試料 10g を採取し

デービス磁選管にて行た。先づ 1" 大の鑛石を 1 回に 1~2 個磁製管内に装入し手早くガスと置換へ第 1 圖に示す加熱速度にて目的の温度に達せしめたる後ガス速度を目的の値に調整して 30 分間一定温度にて還元し還元後は手早く磁製管を爐外に抜き出して急冷した。

冷却速度は大體第 1 圖の様である。還元後所定温度より酸化する場合は爐内にて目的の温度に達せしめたる後毎分約 100cc の割合にて空氣を流入して行た。

III 試料

大孤山鐵鑛を大別すれば第 2 表の如く大體 5 種類に分類し得べくその中 No. 5 を除き他は磁鐵鑛 50% 以上存在

第 2 表 大孤山鐵鑛の分類表⁵⁾

(1) 灰黑色縞目明かにして 1cm 位の層をなし層間褐色を呈するもの	金鐵分	磁鐵鑛百分率	鐵分回收率
(2) 青黑色縞目細く緻密にして磁性強きもの	37.08	54.3	80.5
(3) 縞目細く或は不明瞭にして割れ口に赤褐色の斑點あり、磁性可なり強きもの	37.28	75.7	94.8
(4) 青灰色緻密にして板狀に割易く磁性強きもの、時に層間淡褐色を呈し縞狀をなす事あり。	38.78	57.6	85.8
(5) 赤褐色緻密にして非常に堅く磁し少なきもの、中には非常に脆弱にして多角形に割れ易きものあり。	34.34	97.3	95.5
	38.22	19.8	29.7

²⁾ 長谷川、後藤、鐵と鋼 第 19 年 第 8 號

³⁾ Ruer. R. u. Nakamoto M.: Rec. d. Trav. Chem. d. Pays-Bas, 42 (1923), 675.

⁴⁾ W. Luyken u. L. Kraeber.: Mitt. Kais-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 1933, Lfg. 12, S. 149

⁵⁾ 後藤有一 鞍山鐵鑛會雜誌 第 51 號

し磁性に富み原鑛の儘にて磁選別可能なるも No.5 は磁鐵鑛 10~30% にすぎず赤鐵鑛に富み原鑛の儘にては鐵分回收率 30~40% にて磁選別不能にして是非還元磁化を必要とする鑛石である。

本實驗にては大孤山鐵鑛 5 種の内青灰色磁鐵鑛 (No. 4) を除き他の鐵鑛及櫻桃園, 東鞍山鐵鑛に就て行た。試料の化學分析は第 3 表の如くである。

第 3 表 試料の化學成分

鑛種	番號	Fe	FeO	FeO/Fe	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	磁鐵鑛 %	
大孤山鐵鑛	(1) NO. 6	38.40	8.75	22.8	44.65	25.76	28.19	52.2	
	(2) " 2	33.50	10.40	31.0	51.54	13.56	33.52	71.2	
	(3) " 8	40.20	10.25	25.5	42.58	23.42	32.93	58.5	
	(4) " 7	34.20	14.85	43.4	51.10	0.29	46.96	99.4	
	(5) {	" 4	38.40	3.14	8.2	44.31	44.44	10.12	18.6
		" 5	41.20	2.55	6.2	40.57	50.41	8.22	14.0
		" 11	39.00	2.88	7.4	43.52	46.16	9.26	16.7
	" 23	39.00	2.31	5.8	42.02	48.93	7.44	13.2	
櫻桃園鐵鑛		35.25	1.30	3.7	50.74	43.61	4.19	8.76	
東鞍山鐵鑛		39.70	1.16	2.9	42.72	52.87	3.74	6.61	

何れも珪酸質緻密なる貧鐵鑛にして SiO₂ 以外の不純物は 1% 内外である。反射顯微鏡にて檢するに大孤山鐵鑛 (1)(2)(3) は何れも第 2 圖の如く鑛粒微細にして鐵鑛粒と珪石とは細く混在し赤鐵鑛は磁鐵鑛粒中に線狀に發達して居る。(5) に屬するものは第 3 圖の如く赤鐵鑛は磁鐵鑛の外側を包み且内部へ線狀に進入し僅かに中心に磁鐵鑛を残すのみである。櫻桃園, 東鞍山鐵鑛は第 4, 5 圖の如く殆んど赤鐵鑛より成り鑛粒は微細にして珪石と細く混在して居る。

IV 各種鐵鑛石の還元磁化

(1) 大孤山鐵鑛 鑛種別に還元温度と還元率及磁選別結果との關係を求むれば第 6 圖の様になる。圖はガス速度

第 2 圖 大孤山磁鐵鑛(1)(2)

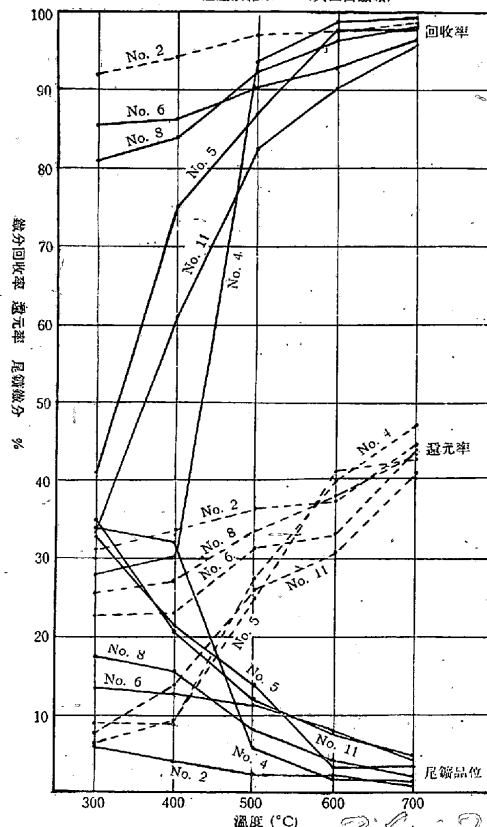
(3) に屬するもの

第 3 圖 大孤山赤鐵鑛(5)

に屬するもの

50 cc/分として前述の方法にて求めたものである。圖中還元率は便宜上 FeO/Fe 比を百分率にて表はす事とした。この比が 42.8% のときは全部 Fe₃O₄ になる事を示し 42.8% 以上のときは過還元と云ふ事とした。先づ各温度に於ける

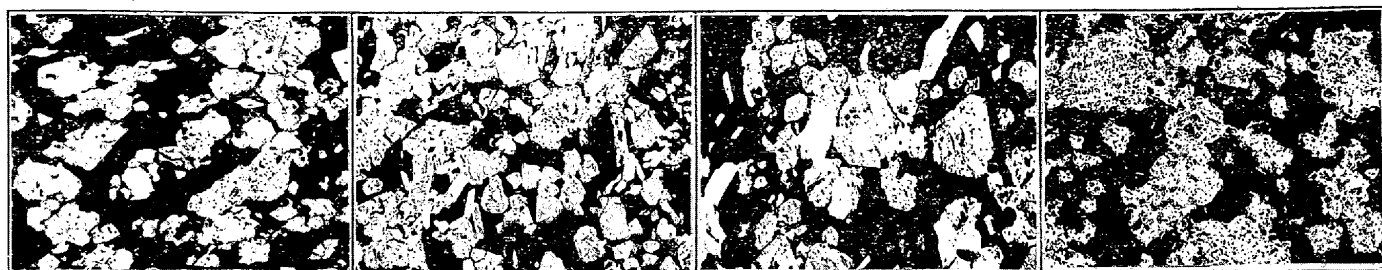
第 6 圖 各温度に於ける磁選別還元磁化状況及び磁選別結果 (大孤山鐵鑛)



還元状況を見るに第 6 圖の還元率曲線より明かなる如く比較的磁性に富む試料 No. 2, 6 及 8 の場合は何れも 400°C にては僅かに還元するに過ぎざるも 500°C にては急に還元進行し還元率 31~36% となり以後温度上昇するに従て急激に還元進み 600°C にて還元率 40% 内外となり殆んど全部磁鐵鑛となりたる事を示し 700°C にては No. 5 及 11 は未だ過還元に至らざるも No. 4 は稍過還元する様になる。即ち磁鐵鑛に富む鑛石は 500°C 30 分の還元

第 4 圖 櫻桃園赤鐵鑛

第 5 圖 東鞍山赤鐵鑛



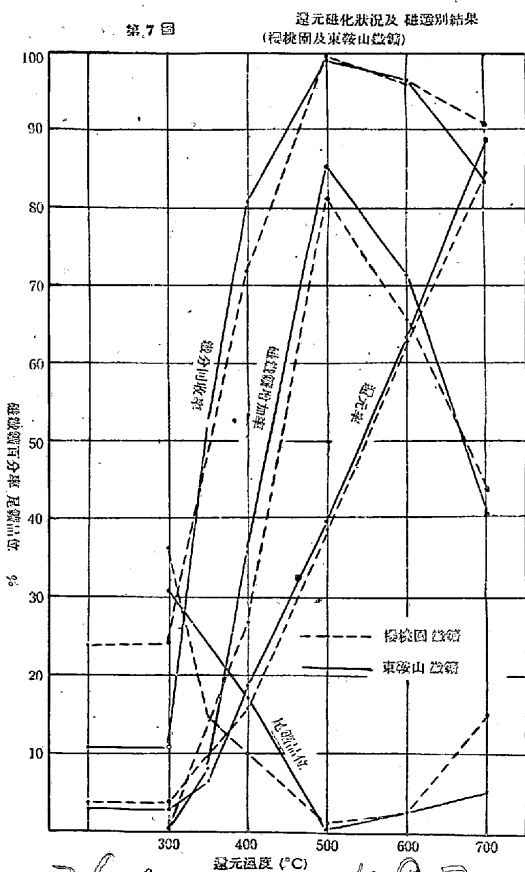
(×100 を寸法にて 65/100 に縮寫)

56x77 = 616

にて略々磁選に必要な還元率 33% となるも赤鐵鑛に富む鑛石は 500°C にては還元率 25% 内外に過ぎず 600°C にて還元率初めてこの程度となる。

次に各温度にて還元せる試料の磁選別結果を見るに第 6 圖の如く何れも 500°C 迄は鐵分回収率 90% 以上尾鑛鐵分 10% 以下となりそれ以後温度上昇するも著しき變化を示さない。この點は上述還元率と還元温度との關係に符合して居る。即ち上述の如く磁化の目的を達するためには赤鐵鑛に富む鑛石は 600°C にて 30 分以上還元するを要するも磁鐵鑛に富む鑛石は 500°C にて 30 分の還元にて充分である。而して何れの場合もこれ以上高温にて還元すれば過還元するに至るものである。

(2) 櫻桃園及東鞍山貧鐵鑛 櫻桃園及東鞍山鑛鋼につき還元温度と還元率及磁選別結果との關係を求めれば第 7



36 x 27 = 792

圖の如くなる。圖はガス通過量毎分 100cc として前述の方法に依て求めたものである。圖中磁鐵鑛百分率は試料中の Fe 及 FeO より試料中の酸化鐵組成 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 又は FeO を算出し Fe₃O₄ の全酸化鐵に對する百分率を以て表はしたものである。これらの鑛石は何れも殆んど赤鐵鑛よりなり第 7 圖還元率及磁鐵鑛增加率曲線より明かなる如く還元極めて容易にして 350°C より還元始り 400°C にて

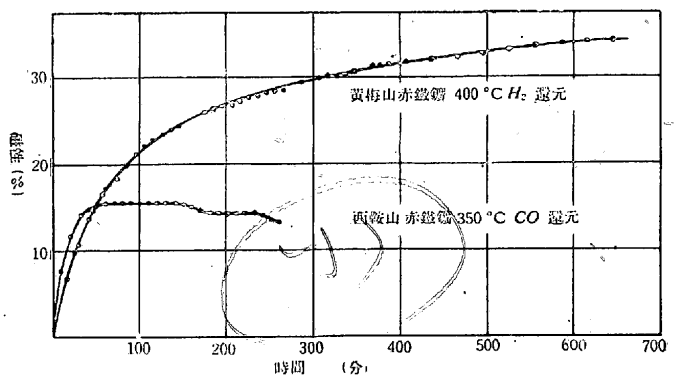
盛に還元進行し 500°C にて全部磁鐵鑛となりそれ以上温度上昇すれば過還元に進み磁鐵鑛百分率を減少するに至るものである。

次に磁選別結果を見るに第 7 圖の如く何れも鐵分回収率は 500°C にて 95% となり、それ以後温度上昇するに従て幾分低下し尾鑛鐵分が高くなって居る。即ち櫻桃園及東鞍山鐵鑛は大孤山鐵鑛に比して還元容易にして 500°C 30 分の還元にて磁化の目的を達し得るものである。上述の如く鞍山鑛區の鐵鑛は何れもコークスガスに依り 500~600 °C にて殆んど完全に磁化され 600°C 以上にては部分的に過還元に進み後述の如き過還元後低温酸化による均一磁化方法が簡単に實施し得る事を示すものである。

V 過還元と磁性の關係

還元と磁性の關係を見るに水素及 CO ガスの場合には夫々第 8 圖の様になる。圖は 60~80 メツシュ試料をシリカ管に装入し還元しながら彈動電流計法により磁性を測定

第 8 圖 H₂ 及 CO による還元と磁性の關係



せるものである。圖より明かなる如く水素ガスの場合には 400°C にて 10 時間還元するも磁性を減少せざるも CO ガス還元の場合には還元進行するに従て最初磁性を増加し次に階段的に磁性の減少を示して居る。兩者の還元試料の化學分析結果を見るに何れも過還元せるを示し前者は比較的 FeO 少なく金屬鐵に富むる後者は金屬鐵少なく大部分 FeO よりなつて居る。即ち水素ガス還元の場合には還元は Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe の如く進行し容易に金屬鐵を生じ磁性を減少せざるも CO ガス還元の場合には Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe の如く進行し上記の還元温度にては Fe₃O₄ → FeO の還元は容易に進行するも FeO → Fe の還元困難にして還元の進行に従て磁性を減少するものと考へらる次にコークス爐ガスにより大孤山鐵鑛を 600~700°C

*) 長谷川、後藤 鐵と鋼 第 19 年 第 8 號

にて過還元しガス中にて急冷せる試料の化學分析及磁選別試験を行へば第4表の如くにして何れも金屬鐵僅少にて過還元されて FeO を生ぜるを見る。即ちコークス爐ガスの場合は CO ガスの場合と同様に還元は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$

第4表 過還元試料化學分析及磁選別試験結果

試験 番號	全鐵	金屬鐵	FeO	還元率 FeO/ Fe%	磁選別結果				尾鑛中計算組成	
					精鑛 鐵分	尾鑛 鐵分	尾鑛 FeO	鐵分 回收率	Fe	FeO
1	40.20	0.73	26.70	66.41	53.68	22.28	20.54	74.95	4.58	20.54
2	41.80	0.80	31.46	75.26	61.50	27.00	24.08	61.34	8.28	24.08
3	40.42	0.30	27.66	68.43	90.90	14.60	13.38	85.44	4.24	13.38
6	39.08	—	20.71	53.00	53.30	16.32	15.82	81.82	4.03	15.82
18	38.76	0.40	31.39	80.99	63.20	15.40	15.70	79.20	3.21	15.70
19	42.00	0.60	39.11	93.12	65.00	24.20	23.57	66.60	5.88	23.57
27	42.40	—	44.38	104.20	64.70	35.80	36.98	37.47	7.06	36.98
33	40.40	—	27.13	67.15	59.00	22.60	22.34	74.00	5.24	22.34
37	35.85	0.20	26.58	74.14	54.68	20.20	20.03	69.50	4.64	20.03
40	36.90	0.25	31.46	85.3	54.60	24.80	25.55	58.10	4.95	25.55
42	40.65	0.20	28.31	69.7	60.80	17.50	18.07	80.30	2.46	18.17
47	38.30	—	43.58	113.7	69.50	35.50	37.00	21.20	6.74	37.00
51	41.30	—	38.47	93.0	59.90	34.00	35.20	43.70	6.65	35.20
52	43.40	—	38.60	88.9	60.60	35.30	35.73	44.50	7.64	35.73
53	40.00	—	45.86	114.7	60.60	39.80	44.70	31.50	5.07	44.70

$FeO \rightarrow Fe$ の如く進行し上記の還元温度にては $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の還元容易に進行するも $FeO \rightarrow Fe$ の還元困難なる事を示して居る。これはコークス爐ガスの成分は H_2 35~40%, CO 5~6%, CH_4 20~24% にて $500^\circ C$ 以下にては CH_4 は分解せず、殆んど還元にあすからず水素ガス

の場合と同様と考へられるも高温度にては CO ガスと水素ガスの混合ガスと見做し得るからである。

次に還元と磁選別の關係を求むれば第9圖の如くである圖中還元率は FeO/Fe の百分率を以て表はしたるもの

にしてこの値が 42.8% のときは全部 Fe_3O_4 よりなる事を示しこれ以上のときは過還元を意味することとした。鐵分回收率は第9圖の如く還元率増加するに従て漸次増加し還元度 43% 附近にて最大となり以後還元率増加するに従て著しく減少して居る。尾鑛鐵分は鐵分回收率と全く逆の傾向を示して居る。この場合鐵分回收率は還元試料中の磁性を有する部分の割合と考へられるからこれを以て磁性の強さと見做して差支へない。従て還元試料の磁性の強さと還元度の關係は第9圖と同様にて最初 FeO 増すに従て磁性を増加するも FeO 31%附近、即ち全部 Fe_3O_4 の點にて最大とな

り以後 FeO を増すに従て磁性を減少するものと思考さる。

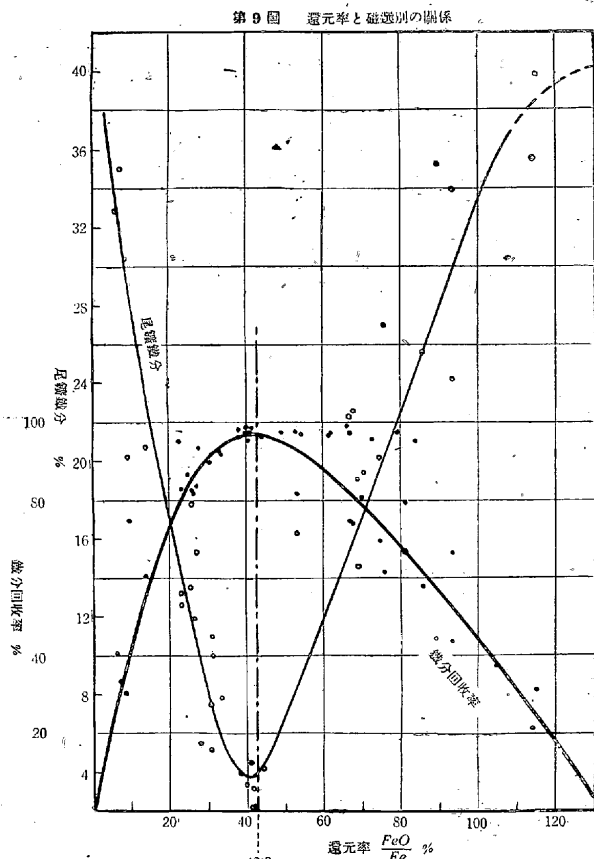
今尾鑛中鐵分を Fe と FeO に分けて考へれば第4表の如く何れも FeO に富み僅かに Fe を残すのみである。この Fe は尾鑛の磁性微弱なる點より見て單獨に或は Fe_3O_4 として存在するものと考へられず FeO と固溶して存在するものとするのが至當であらう。この $FeO \rightarrow Fe$ の固溶體は非磁性又は磁性微弱なるものと思考される。この點に關して目下詳細研究中である。即ち過還元するに従て尾鑛鐵分高く鐵分回收率を減じ磁選別結果不良となるは過還元により磁性微弱又は非磁性なる $FeO \rightarrow Fe$ 固溶體又は各種の低級酸化物を生ずる爲であらう。

VI 過還元試料増磁性現象

鐵鑛石を過還元し $200 \sim 400^\circ C$ にて空氣を流入して酸化しながら前後の磁性を測定すれば第5表の様になる。

第5表 過還元試料酸化と磁性の關係

番號	要項	Fe	FeO/ Fe	mFe	Fe ₃ O ₄	FeO	磁性
1	西鞍山, 赤鐵鑛 400°C 200分 H_2 還元	76.68	50.7	2.23	81.34	13.62	27.9
	同上	71.68	40.3	2.22	92.79	—	34.3
	同上 300°C 2時間酸化	71.68	35.0	1.06	80.85	17.92	22.0
2	東鞍山, 赤鐵鑛 700°C 6時間還元	36.10	111.0	1.01	8.69	37.07	3.0
	同上 400°C 2時間酸化	37.60	52.9	0.62	44.64	6.02	27.8
3	櫻桃園, 鐵鑛 600°C 7時間還元	67.50	110.5	0.70	18.23	68.94	0
	同上 400°C 2時間酸化	67.30	47.9	0.30	86.91	5.30	5.70

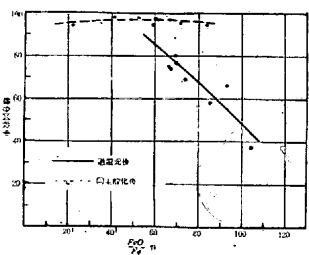


42.8
Fe₃O₄ 過還元
36 x 24 = 864

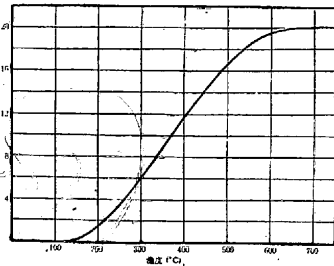
磁性の測定は彈動電流計法によりこの際の鏡の振れによつて表はした。(1)は水素ガス還元の場合にて僅かに過還元せる場合、(2)はコークス爐ガス還元の場合にて著しく過還元し殆んど非磁性になりたる場合である。何れの場合も 200~400°C の酸化により著しき磁性の増加を認めて居る。これは化學分析結果より明かなる如く非磁性乃至弱磁性低級酸化物が低温酸化により Fe_3O_4 に或は磁性 Fe_2O_3 に變化するためである。

次に各種の程度にコークス爐ガスにて過還元せる試料を酸化せる場合の酸化と磁選別の關係を見るに第 10 圖の如く還元率の如何にかゝらず酸化により常に過還元試料に比し著しく鐵分回收率を増加し 95% 以上となつてゐる。

第 10 圖 過還元試料酸化と磁選別との關係



第 11 圖 過還元試料酸化曲線



この場合酸化試料の成分を見るに FeO 含有量 9.3% にて Fe_2O_3 を含む場合あるも大部分は FeO を Fe_3O_4 以上に含み未だ所謂過還元の状態にあることを示して居る。然るに何れも上述の如く鐵分回收率良好なる點より見て低級酸化物は極めて僅かの酸化により磁選し得る程度に磁化されるものと考へられるのである。即ち上述せる酸化試料の化學分析及磁選別結果並に後述熱天秤による酸化進行状態を基礎として過還元試料酸化増磁性現象を推理するにこれは酸化により非磁性低級酸化物→磁性低級酸化物→ Fe_3O_4 →強磁性 γFe_2O_3 の變化進行し各種の強磁性酸化物を生ずる爲と考へられるのである。而して γFe_2O_3 は 330~550°C にて αFe_2O_3 となり磁性を失ふも實際問題として過還元試料は後述酸化曲線の如く 400°C 以下にては $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の變化は急に進行するも $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ の變化は緩慢なるを以て過還元試料は 400°C 以下の酸化により常に著しく磁性を増加するものである。この際生ずる低級磁性酸化物は $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ の固溶體又は更に FeO 側による Fe_3O_4 と FeO の中間體と考へらるゝものであるが未だ詳細は不明であつて目下研究中である。

VII 過還元試料酸化進行状態

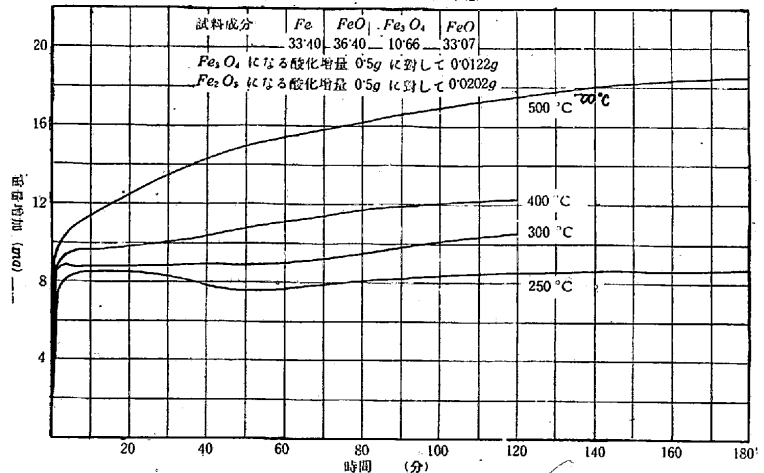
過還元試料を酸化する場合の酸化温度と重量變化の關係を求めれば第 11 圖の如し。圖は次の如き過還元試料 0.5g を使用してスプリング式熱天秤により、空氣通過量毎分

試料成分	Fe	FeO	FeO/Fe	Fe_3O_4	FeO
	33.40	36.40	108.7	10.66	33.07

100cc 加熱速度毎分 2 秒の割合にて温度を上昇しながら重量變化を測定して求めたものである。第 11 圖より明かなる如く 150°C にて酸化開始しそれ以後温度の上昇と共に殆んど直線的に酸化進行し 700°C にて殆んど全部 Fe_2O_3 となつてゐる。

次に同様試料を上述の如くスプリング式熱天秤にて酸化し各温度に於ける酸化進行状態を求めれば第 12 圖の様になる。圖より明かなる如く何れの場合も最初急に酸化進行し 1~2 分間に重量増加量 0.008~0.011g に達するも以後は重量増加極めて緩漫にして 400°C 2 時間酸化するも増量 0.0123g に過ぎない。而してこの場合の増加量 0.0123g は試料 0.5g が全部 Fe_3O_4 に酸化する場合の重量増加 0.0122g と同様なるを以てこの場合には殆んど全部

第 12 圖 各温度に於ける酸化進行状態



3.0 x 2.0 = 6.0
 Fe_3O_4 になりたるものと考へる事が出来る。即ちこの場合 $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の酸化は困難にて 400°C 以下にてはこの變化極めて緩漫にして起り難きものと思考さる 500°C の場合には最初 $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の酸化急に進行し次に漸次 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ の變化起り約 3 時間にて大部分 Fe_2O_3 に變る。即ち過還元試料を酸化する場合には $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の酸化は極めて容易に進行するも $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ の酸化は困難にして 400°C 以下にてはこの變化極めて緩漫にて起り難きも 500°C になれば徐々にこの變化進行するものである。

VIII 過還元試料酸化温度及時間 と磁性の関係

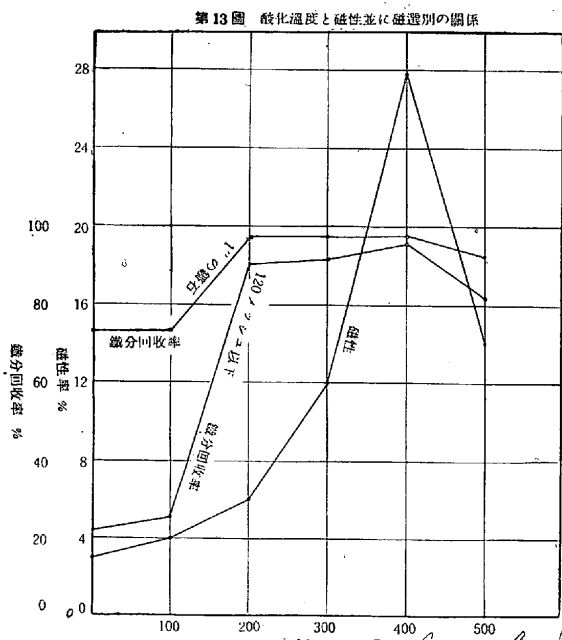
過還元試料酸化時間と磁選別の関係を求めれば第6表の様になる。

第6表 酸化時間と磁選別の関係

酸化温度	時間(分)	精鑛鐵分	鑛量回收率	鐵分回收率
300°C	2	56.40	59.5	97.3
300	60	56.90	59.0	97.3
300	120	55.20	61.0	97.6
300	180	56.00	60.2	97.7
300	240	57.10	59.0	97.7

第6表は大孤山鑛石過還元粉末試料(120メツシュ以下成分 Fe 34.5, FeO 37.53 磁性なきもの)をスプリング式熱天秤にて所要時間酸化せる後ハンド・マグネットにて磁選別して求めたものにして表中鐵分回收率は磁性部分の百分率を示し定性的に磁性の強弱を示して居る。第6表の如く 300°C にて2分間の酸化にて鐵分回收率 97% となりこれ以上酸化するも鐵分回收率は殆んど變化せず。即ち最初 1~2 分間の酸化にて磁性を回復する事を示し上述せる熱天秤による酸化曲線と符合して居る。

次に過還元試料を酸化する場合の酸化温度と磁性並に磁選別の関係を求めれば第13圖の様である。第13圖曲線



A は東鞍山赤鐵鑛 700°C 6時間コークスガス還元試料を120メツシュ以下に粉碎し各温度にて約2時間空氣流中にて酸化せる試料につき酸化温度と磁性及鐵分回收率の関係を求めたものにして B は大孤山 No.9 鑛石 1" 大のものを 700°C にて2時間コークスガス還元後各温度に

て1時間酸化せる試料につき酸化温度と鐵分回收率の関係を求めたものである。この場合磁性は彈動電流計法に依りて測定し、その鏡の振れにて表はしたるものにして、鐵分回收率はデービス磁選機にて磁選別を行ひて求めたものである。圖より明かなる如く何れの場合も鐵分回收率は 100°C の酸化にては未だ殆んど増加を示さざるも 200°C 以上酸化の場合には著しく増加し 90% 以上となつて居る。磁性は酸化温度 200°C 以上上昇するに従つて著しく増加し 400°C にて最高となり 500°C の場合は稍低下を示してゐる、即ち 200~400°C にて酸化すれば磁選に依る鐵分回收率が 90% 以上となり何れの場合にも酸化に依り均一磁化せる事を示してゐる。

次に過還元試料を各温度にて1時間酸化せる場合(第13圖Bと同様試料)の酸化温度と成分の関係を求めれば第7表の如くである。

第7表 酸化温度と成分の関係

酸化温度 °C	Fe	FeO	金屬鐵	Fe_2O_3	Fe_3O_4	磁性*	鐵分回收率**
過還元の儘	36.10	39.77	1.01	8.69	37.07	3.2	25.6
100	35.90	39.89	1.11	7.86	37.45	4.0	25.6
200	36.00	37.55	0.91	12.25	33.75	6.0	90.6
300	36.00	31.84	0.81	21.66	25.11	11.4	91.2
400	37.60	19.88	0.62	44.64	6.02	27.4	95.7
500	36.50	7.15	0.40	23.04	27.78	13.6	81.7

備考 * 磁性は彈動電流計の鏡の振れにて表したるものなり。

** 鐵分回收率はデービス磁選機による結果を示す。

過還元試料の酸化状態を見るに第7表の如く 200~400°C にては僅かに酸化を示すのみにて 400°C にて酸化せる試料にも未だ FeO を過剰に含有し 500°C 酸化の場合に初めて一部分 Fe_2O_3 を生ずるに至るものである。

即ち過還元試料の酸化及磁選状態を見るに過還元試料は未だ FeO を残す程度の僅かの酸化に依り磁選し得る程度に均一磁化される事を示してゐる。

上述各實驗より明かなる如く過還元試料は 200~400°C に於ける短時間の酸化により磁選し得る程度に磁性を回復して均一磁化されての温度にて長時間酸化するも磁性を變化しない 500°C の酸化と云へども酸化曲線より明かなる如く未だ $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ の酸化反應の進行盛ならざるを以て實際問題として 1" 大の鑛石をこの温度にし 30 分内外酸化する程度ならば 500°C にても減磁性のおそれなきものと思考される。

IX 鑛種別過還元試料の酸化と 磁選別の関係

第 8 表 過還元試料と過還元後酸化試料との磁選別比較

鑛種	試料 番號	要 項	Fe	FeO	金屬鐵	還元率 FeO/ Fe %	精鑛 Fe	尾 鑛		鐵 分 回收率
								Fe	FeO	
5	11	700°C 100cc 60分還元 同上 300°C 酸化	40.20	26.70	0.73	66.41	53.68	22.28	20.54	74.95
			39.64	20.78	1.40	52.4	57.68	3.40	1.29	97.78
	23	700°C 150cc 60分還元 同上 300°C 酸化	42.00	39.11	0.60	93.12	65.00	24.20	23.57	66.60
			36.40	24.44	0.85	67.14	63.20	2.00	1.29	97.25
1	6	700°C 100cc 60分還元 同上 300°C 酸化	35.85	26.58	0.20	74.14	54.68	20.20	20.03	69.50
			37.80	18.62	0.15	49.30	48.20	5.10	1.98	97.50
	6	700°C 100cc 90分還元 同上 300°C 酸化	36.90	31.46	0.25	85.30	54.60	24.80	25.55	58.10
			38.70	28.06	—	72.40	51.60	7.30	3.83	95.80
3	8	700°C 100cc 60分還元 同上 300°C 酸化	40.65	28.31	0.20	69.70	60.80	17.50	18.07	80.30
			41.30	25.43	—	61.57	59.68	3.20	1.66	97.40
4	7	700°C 100cc 60分還元 同上 300°C 酸化	32.60	32.68	—	100.20	59.20	8.00	7.69	87.00
			35.30	29.59	—	83.80	57.00	4.40	2.71	94.80

上述の如き過還元試料の酸化による均一磁化現象は如何なる鑛石にも適用し得るや否やにつきて検討すれば次の様になる。大孤山鑛石を鑛種別に上述方法によりコークスガスにて過還元せる試料及同上300°C酸化試料につき化学分析及磁選別試験を行へば第8表の様になる。表中 No.7 は全部磁鐵鑛なるもの No.6 及 8 は 50~60% 磁鐵鑛を含むもの No.11 及 23 は約 20% 内外磁鐵鑛を含むのみにて赤鐵鑛に富む鑛石である。何れの場合も過還元試料は尾鑛鐵分 20% 以上鐵分回收率 60~80% に過ぎざるも過還元後1時間低温酸化せるものは尾鑛鐵分 3~7% 鐵分回收率 95% 以上となり磁選別結果極めて良好となつて居る。即ち鑛種の如何を問はず過還元によりて生じたる低級酸化物は低温酸化により磁性を回復し均一磁化の目的を達成し得るものである。

X 小型焙燒爐試験に就て

上述各實驗によりて過還元により弱磁性乃至非磁性となりたる試料を 200~400°C にて酸化すれば常に磁性を増加することが實驗室的に明かとされた。次にこれを連続的磁化焙燒作業に應用し得るや否やにつき小型焙燒爐にて試験すれば第9表の様になる。試験に使用せし小型焙燒爐は高さ 1m 内徑 10cm の圓筒形電氣加熱式のものである。還元ガス量は毎分 8~10l とし爐底より 30cm の所に 1.2" 鐵管 3 本を備へてこれより爐内に流入する様にし排氣ガスはガス流入口より 35cm 上方よりアスピレーターにて排出

する様にした。中央部 30cm は還元帯にて 600~700°C の範圍にて温度分布を殆んど一様に保つ様にした。鑛石は爐の上部より 5 分毎に 0.5kg 宛装入し下部より 2 分毎に 0.2kg 宛排出する様にした。排出せる鑛石の温度は 400~500°C にて鑛石表面は直に酸化した。試験結果は第9表の如く前述卓上試験と大差なく何れも鐵分回收率 95% 以上となり極めて良成績を示した。即ち連続的に焙燒する場合にても過還元後 500°C 以下にて酸化することにより均一磁化し得るものと考へられる。

第 9 表 小型焙燒爐試験結果

使用ガス	CO ₂	O ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
%	3.6	1.5	2.2	9.3	42.4	22.4

番號	時間	爐内温度 °C	分析結果			磁選別結果		
			Fe	FeO	FeO/ Fe	精鑛 鐵分	尾鑛 鐵分	鐵分 回收率
3	A.M. 7	600	33.20	16.90	50.9	52.80	3.83	97.4
"	9	600	35.95	17.06	47.5	55.40	3.42	96.4
"	10	600	36.60	17.00	46.5	56.80	2.70	97.2
5	P.M. 2.10	560	32.60	14.04	43.1	52.70	3.90	96.4
"	3.00	600	33.80	17.03	50.4	55.80	3.60	96.5
"	3.30	650	33.00	15.60	47.3	54.40	3.80	95.3

XI 磁化焙燒に對する一考察

赤鐵鑛の磁化焙燒に際してはこれを均一磁化することが必要であるが實際問題として表面は過還元をまぬかれず。従て上述の如く一部分は弱磁性乃至非磁性低級酸化物を生ずるのである。これは還元ガス中に適當量の水蒸氣を混することによつて防止することを得れどもかくすれば還元温度を高める事が必要となりこの爲に實際には稍もすれば部分的に過還元され勝である。當所選鑛工場の實例に就て見るに第9表の如く還元度 38~46% の試料は鐵分回收率 90% 以上となる筈なるに鐵分回收率 80~86% に過ぎずこれ等試料は明かに一部分過還元に進みたるものと考へられるものである。

即ち實際問題として一様に還元する事は極めて困難にして多少の過還元は免れざるものである。

第10表 實作業還元鑛データ磁選別結果

要 項 試料 番號	Fe	FeO	FeO/ Fe	精鑛 鐵分	尾鑛 鐵分	尾鑛 FeO	鑛量 回收率	鐵分 回收率
4	36.80	16.33	44.4	61.2	8.70	4.68	51.95	86.2
11	37.60	14.42	38.4	60.0	13.20	4.36	50.67	80.9
17	37.80	14.51	38.4	64.2	8.64	2.93	50.17	85.2
66	38.00	16.96	44.6	65.4	12.80	9.95	47.50	81.7
120	37.40	16.28	43.5	65.6	9.40	5.20	49.25	86.4
121	37.00	17.31	46.8	67.0	10.80	6.01	45.85	83.0
122	36.40	16.15	44.4	64.8	9.65	5.59	47.18	84.0

この過還元による非磁性低級酸化物の混入は上述の如き過還元後酸化増磁性現象を利用すれば防止し得るものである。即ち下部水封を廢し水蒸氣の混入を防止すれば鑛石は容易に 600~700°C にて過還元されるを以てこれを 200~400°C にて酸化すれば表面過還元されたる非磁性部分は酸化されて磁性を回復し均一磁化の目的を達成し得る。斯くする事により水蒸氣の加熱分解に浪費されたる熱量を節約し得て經濟上よりも特策である。而も鑛石を 500°C 以下より爐外に排出するのみにて實施し得るを以て下部鑛石排出方法簡單となり均一磁化方法として良方法と考へられる。

XII 總 括

以上の結果を纏めると次の様になる。

1. コークスガス還元の場合大孤山鑛石の内磁鐵鑛に富むものは 500°C 30 分、赤鐵鑛は 600°C 30 分、櫻桃園及東西鞍山鐵鑛は 500°C 30 分にて磁化の目的を達し得る。而して何れの場合もこれ以上の温度にて還元すれば容易に過還元されるものである。

2. コークス爐ガス還元の場合には $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ の如く進み部分的に FeO 類次の非磁性乃至弱磁性低級酸化物を生じ勝にて磁選別による鐵分回收率を低

下するに至る。還元と磁性の關係は第9圖の如くにして FeO 31% 附近にて磁性最も強く過還元すれば漸次磁性の減少を示してゐる。

3. 過還元試料の酸化進行状態を見るに第 11, 12 圖の如くにして 150°C にて酸化始り $FeO \rightarrow Fe_3O_4$ の酸化は容易に進行するも $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ の酸化は 400°C 以下にては極めて緩漫にて起り難い。

4. 過還元により非磁性乃至弱磁性となりたる低級酸化物を 200~400°C にて酸化すれば第 13 圖の如く磁性を回復して強磁性となる。これは酸化により非磁性低級酸化物 \rightarrow 磁性低級酸化物 $\rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$ 強磁性 γFe_2O_3 の如く變化する爲である。磁性は酸化温度の上昇に従て増加し 400°C にて最大となり 500°C になれば稍低下するに至る。酸化試料の磁選別を行ふに 200~400°C にて酸化せるものは何れも鐵分回收率 90% 以上となり良成績を示してゐる。

5. 過還元試料を 300°C にて酸化し酸化時間と磁選別の難易の關係を求むれば第5表の如くにして僅かに2分間の酸化にて磁選別し得る程度に磁性を回復し更に長時間酸化するも磁選効果は同様である。

6. 過還元酸化増磁性現象を各種の鑛石に適用する第8表の如く何れも好成績を示す。

7. 電氣加熱式小型焙焼爐にて連続試験を行へば第9表の如く好成績を示してゐる。即ち 700°C にて 30 分以上コークスガス還元後 500°C 迄爐中冷却し 500°C より空中へ排出することにより均一磁化の目的を達する事が出来る。

擧筆に當り本研究に際したへず御指導御鞭撻を賜りたる小柳津、佐藤前所長並に當社囑託恩師長谷川博士に對して深く感謝の意を表するものである。