

## — 論 說 —

## 鐵 鑛 石 の 被 還 元 性 に 就 て

(昭和 24 年 10 月 本 会 講 演 大 会 に て 講 演)

佐々木 茂 弑\*・安 達 春 雄\*

## ON REDUCIBILITY OF IRON ORES

*Shigeichi Sasaki and Haruo Adachi*

## Synopsis:

Investigation was made on the relative reducibility of several sorts of iron ores, sintered ores and other raw materials for blast furnaces by making experiments on direct reduction and indirect reduction of them respectively by coke and CO gas. Then consideration was given on the degree of the reducing action of coke on iron ore, difference in the quantity of carbon deposit in indirect reduction of ores by CO gas and chemical reaction of CO gas on iron ore.

In case of direct reduction by coke, difference was found in reducibility of several sorts of ores within the temperature range of under about 900°C, while at higher temperature the rapid reducing reaction was recognized similarly in each ore. Reduction by coke began at low temperature both for hematite and limonite, while for magnetite it occurred at somewhat higher temperatures. In case of indirect reduction by CO gas, reducing reaction appeared at a lower temperature in hematite and limonite than in magnetite (at about 600°C). Carbon deposit was the highest in hematite and appeared within almost certain range of temperature, while in limonite it appeared at various temperatures, and in magnetite it was very little due to slight reaction. Changing process in the quantity of CO<sub>2</sub> in waste gas could be comparatively clearly recognized in various sorts of ore and for distinguishing the mineral and chemical properties of non-tested ores this method could be effectively applied. Further investigation in future would require on size and quantity of samples for reduction test and on the influence of the condition of flowing CO gas upon reducibility and especially the carbon deposit.

## 緒 言

熔鉄炉々況を左右し、出鉄量、コークス比、炉頂ガス成分及び同量のみならず銑鉄品質に影響を及ぼすものと考えられる因子は数多いが、その中装入される鉄鉱石類の CO ガス及びコークスによる被還元性の如何が先づ第一義的に採り上げられなければならない最も直接的な一要素であると考えられる。

従来より被還元性に関しては各方面の人々によつて討究されており改めて実験の要もないほどであるが筆者等は銑質を異にする各種類の鉄鉱石類を試料に供し、CO ガスによる間接還元、並びにコークスによる直接還元実験を行い被還元性の差異を比較し、又銑質による炭素析出性状並びに CO ガスの反応性の相異等に関して検討

したので報告する次第である。

## I. 供試料の種類及び化学成分

試料の種類及び化学成分は第 1 表の通りである。酸化銑成分を主にして表示した。各試料の酸化度は同表の如く 59.74~100.00% 範囲にわたつている。間接及び直接還元試験にはそれ等の中から褐鉄、赤鉄及び磁鉄銑質として代表的なものと考えられる各試料を適宜に撰り出して供試した。CO ガス反応性試験のためには表示の試料の大部分を供試した。

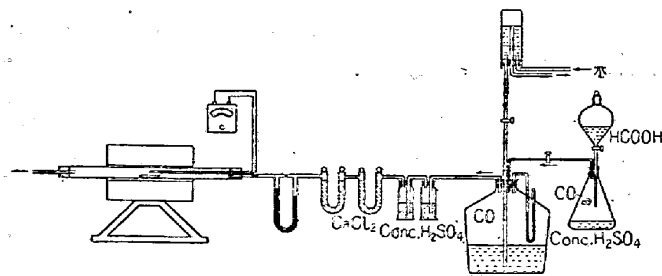
## II. 実験方法

\* 日本鋼管、川崎製鐵所技研

第 1 表 供試鐵鑛石の酸化鐵組成及び酸化度

鑛石名	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	酸化度	備 考	鑛石名	T. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	酸化度	備 考
ニューカ レドニア 諏訪	51.57	tr	73.73	100%	褐 鐵	大 凹 山 夜 四 森 高 の の 釜 倉 石	51.24	6.27	66.30	96.32	//
エン キュー ラン	53.67	—	76.21	100	//	No.1	46.54	8.12	55.84	95.07	//
カツ 原	53.78	—	76.89	100	//	No.2	59.71	20.85	61.78	89.61	//
ゴ オリツ ツグン	52.48	—	75.03	100	//	蛭 田 スウエ ン	66.06	12.82	79.79	94.30	磁 鐵
(A)	49.19	—	70.33	100	赤 鐵	焙 燒 高 の 倉 石	40.01	14.73	40.57	88.12	//
(B)	64.58	tr	92.20	100	//	No.1	66.05	20.95	71.07	86.52	//
田 獨 (RK)	67.95	0.05	96.98	100	//	No.2	69.02	10.44	87.08	93.98	//
(RL)	46.78	0.06	66.21	99.64	//	焙 燒 高 の 倉 石	55.58	3.99	75.04	95.39	//
石 碌 大 冶 ニ	60.81	3.76	82.76	95.80	//	焙 燒 高 の 倉 石	65.41	19.90	72.02	89.03	//
ランバ キャン サマル	66.24	1.62	92.90	99.61	//	No.1	67.29	18.42	75.23	91.65	//
香 港 赤 谷	69.39	15.36	80.48	92.79	//	No.2	28.33	1.76	38.28	98.13	//
	56.51	0.23	80.64	99.87	//	No.3	55.44	18.47	58.74	92.00	//
	61.86	1.80	80.44	99.13	//	燒 結 鐵 Fayalite	50.21	58.65	6.53	59.74	//
	53.76	3.86	76.44	98.02	//	No.1	51.35	59.00	6.27	61.90	//
	60.81	3.76	82.76	98.46	//	No.2	76.30	58.02	44.00	85.45	//
	66.95	6.57	88.51	96.87	//	スケール B <sub>1</sub>	70.40	20.21	76.64	87.63	//
	35.09	4.37	45.31	96.02	//	C <sub>2</sub>	31.21			100	褐 鐵
	61.54	7.55	79.59	96.46	//	大 江 山					

還元実験は第 1 図に概略を示した装置によつた。還元実験条件は第 2 表に示す通りである。還元実験に當つて CO ガス還元の場合に実験条件が還元現象そのものに著しく影響を及ぼすものであることを認めたので、CO ガスを反応管に流送する条件として同表に示す如く 2 方法を採用した。即ち、還元温度に昇熱して後に CO を流送する条件と常温より最高還元温度まで引続き流送を行う条件とである。又同表中 II. (b) の条件による実験で排ガスの CO<sub>2</sub>/CO をガス分析 (Hempel 法) により求め鉄質による CO ガス反応性の差異を主に検討した。試料の粒度は 12 mesh 一定か或はその前後にとり、特に粒度の影響に就ては別個に討究することとして今回の実験では除いた。還元率はすべて化学分析によつて求めた還元実験前後の試料等の Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, M. Fe 変化から算出した。



第 1 圖 還元装置の略圖

第 2 表 還元実験条件

- I. コークス還元実験の場合  
 鑛石試料の粒度……………12mesh  
 一回の実験に供した試料量……………10gr  
 還元劑コークスの粒度……………80mesh  
 // 成分……………灰分=20%, F.C=77.4%.  
 V.M=0.7%  
 コークス添加量……………30% (その中 20% 混合)  
 加熱速度……………100°C/30min  
 最高還元温度に保持時間…90min (その他 10, 20,  
 (反應管内部を外氣と斷つ) 40min)
- II. CO ガス還元実験の場合  
 鑛石試料の粒度…………… 12mesh  
 一回の実験に供した試料量……………10gr  
 CO ガスの純度……………平均 95% CO,  
 (鐵酸及び硫酸使用)  
 加熱速度…………… 100°C/30min  
 反應管内圧力……………1kg/cm<sup>2</sup>  
 CO ガス送入方法  
 (a) 還元温度に昇熱後送入  
 90min 間保持  
 CO 送入速度及び量……………110cc/min,  
 約 10l/90min  
 (b) 常温より最高還元温度に繼續送入  
 CO 送入速度…………… 115cc/min  
 i) 最高還元温度に昇熱後送入中止  
 ii) // に所定時間保持 CO 送入

### III. コークスによる被還元性

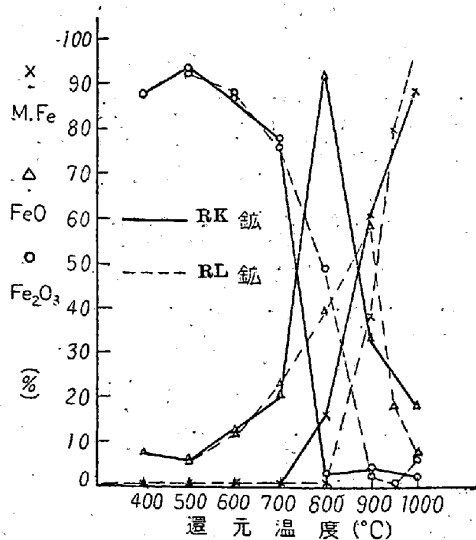
#### (A) 実験結果

コークスによる直接還元実験結果の中、代表的な 2,3 試料の場合のみについての各温度に於ける酸化鉄の還元進行状態、各温度に於ける還元率、並びに赤鉄及び磁鉄両鉄質の場合の還元率と還元保持時間との関係を第2~4 図に示す。

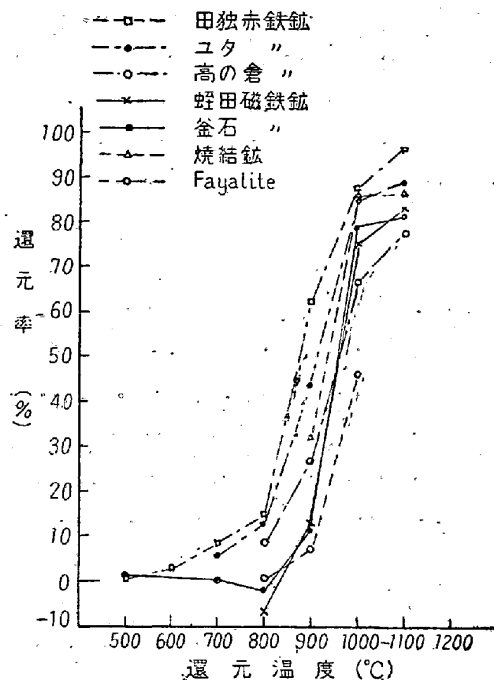
これ等の図から分るように全般的な傾向として次ぎの如く言い得る。即ち、コークスによる被還元性は、鉄質酸化度又は酸化鉄の化合状態等の如何に拘わらず、或る 1, 2 の場合の例外を除き同一傾向を示し、900°C 以上に至り還元は顕著に進行して金属鉄が生成する。800°C 以下に於ける被還元性は鉄質或は酸化度によつて相異し酸化度の高い赤鉄鉄質及び褐鉄鉄質の種類では  $Fe_3O_4$  或は  $FeO$  に至る還元が進行し易く、その程度も大きい。しかし、 $Fe_2O_3$  が  $Fe_3O_4$  か或は  $FeO$  の状態にまで進行するに過ぎない。その推移に多少の相異を認める程度である。一方磁鉄鉄質及び Fayalite の如き第 1 鉄珪酸塩等の種類では 800°C 以下で殆んど還元進行が認められず、却つて前者の場合に僅かながら 700~800°C で酸化と思われる現象が認められた。

#### (B) 考 察

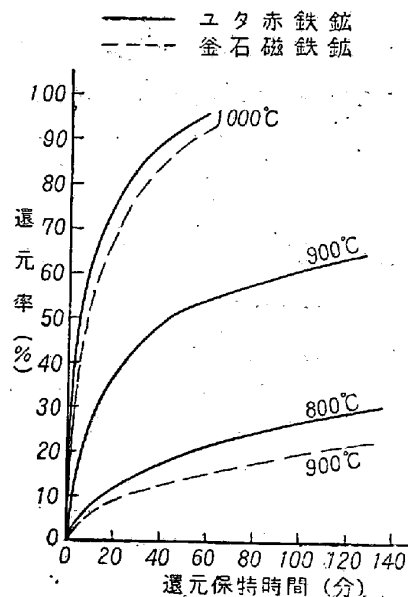
直接還元に於て、酸化鉄或は鉄鉄石が固体炭素により還元を開始する温度、還元反応機構及び炭素剤の還元能力の差異等に関しては有益な諸研究結果が報告されており三本木貢治氏は<sup>1)</sup>“固体炭素による酸化鉄の還元に就て”の表題下にそれ等の多くを紹介され、且諸文献の実験結果<sup>2)~10)</sup>に基いて諸考察を行い、又炭素剤による還



第 2 圖 直接還元に於ける酸化鉄の還元進行状態例 (田獨赤鉄鉄)



第 3 圖 各種試料のコークス直接還元による被還元性



第 4 圖 コークス直接還元に於ける還元率及び還元保持時間の関係

元進行の機構に準じて固体炭素還元反応速度に関する理論式を誘導しているところである。

それ等の諸文献から知ることが出来るように、炭素剤の種類によつて鉄鉄石或は酸化鉄の被還元性に相異があり、同時に鉄鉄石の種類によつても同一炭素剤に対する還元性が異なる。J. Klärting<sup>8)</sup> は、赤鉄鉄は磁鉄鉄に比較して還元され易く、又揮発分の高い順にコークス、樹脂炭、半成コークス、木炭、褐炭と還元力は強いことを報告している。FeO→Fe 還元開始温度は各研究者に

よつて報告されている温度に相異があるが、試料の酸化鉄或は鉄石及び使用炭素剤の種類、還元条件等の相異によるものと思われ、680~950°C の範囲である。その中 680°C の温度は V. Falcke<sup>4)</sup> の報ずるところで、これを例外と見做して除けば開始温度範囲は 820~950°C となる。焙焼菱鉄鉱及び磁鉄鉱を供試料として Stathmograph 装置を用いて 950°C 及び 1050°C に於ける固体炭素による被還元性に関して比較実験した A. E. Dobner 及び Sr. Skramosky<sup>11)</sup> によれば、両者間には明瞭な差異を認め得なかつたことを報じている。

本研究に於て用いた炭素剤は、社製高温乾溜コークスの一種であるが、本実験結果から高温コークス還元力並びに鉄質による被還元性の差異に関して次の諸点を推定できる。

コークスは、赤鉄鉱の如き  $Fe_2O_3$  状態の酸化鉄に対して約 400~500°C より還元力を有するが、 $FeO \rightarrow Fe$  還元は 800~900°C に於て顕著となり、900~1000°C に至り最高となる。一方磁鉄鉱の如く  $Fe_3O_4$  構造の酸化鉄に対しては酸化度の如何に拘らず 800°C まではコークスに吸蔵されるガスによる酸化作用があり、800~900°C に於いて  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$  還元が開始し、900~1000°C に至り  $FeO \rightarrow Fe$  還元が著しく大となり赤鉄鉱質の場合と同一傾向を呈する。酸化鉄の大部分が  $SiO_2$  と化合し  $FeO$  として含む Fayalite の場合には約 800°C 迄還元が殆んど行われずに約 900°C に於て  $FeO \rightarrow Fe$  還元が前二者の場合と同様に進行し、900~1000°C で最も著しくなる。高温コークスによる  $FeO \rightarrow Fe$  還元開始温度は 800~900°C 範囲内にあり諸文献の結果とほぼ合致する。

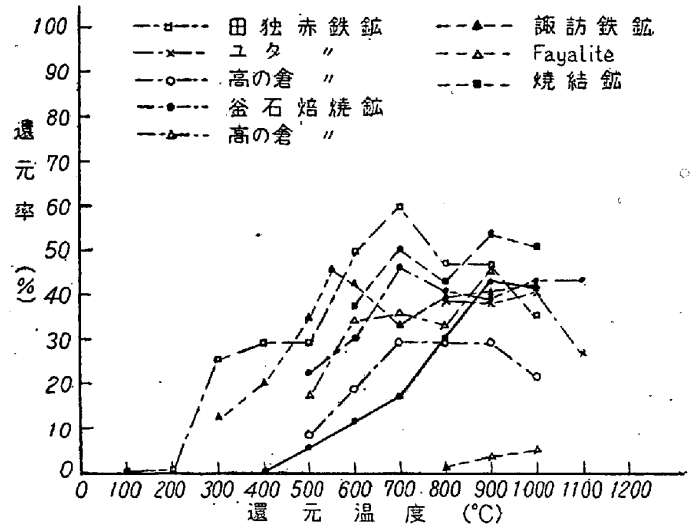
#### IV. CO ガスによる被還元性

##### (A) 実験結果

CO ガスによる間接還元ではコークス還元の場合と異なりそれ以上に複雑な現象を呈する。還元用 CO ガスの反応管内への流送条件によつて還元進行状態に大きな差異が認められ、又鉄質、酸化度等による相異も著しい。

第5図の如く、所定の還元温度に達した後に所定時間だけ CO ガスを反応管内に流送した条件による実験結果では、酸化度の高い赤鉄鉱或は褐鉄鉱質の鉄石は概して 300~600°C の低温度で  $FeO$  への還元が著しく進み、且つ又 M. Fe の生成は大きい傾向を示す。磁鉄鉱質では還元開始はおそく約 400~500°C で始まる。又 Fayalite の場合は 800~1000°C で約 3~7% の還元率であるに過ぎない。これ等の実験では CO ガス流速が 110

c.c./min の割合であり、流送時間が 30'~1'30' で比較的短かつた為に求められた還元率の値は低い。各試料間の相対的な被還元性の全般的傾向を知る上には差支ないものと思ふ。



第5図 各種試料の CO 被還元性

次に、第2表の如き条件で常温より所定温度まで CO ガスを継続して流送し、同温度に達した直後に流送を止め冷却し、或は同温度に所定時間保持し流送して還元実験を行つた結果を記する。

各種試料の場合に、1100°C 及び 700~1000°C の所定温度まで常温より CO 流送実験した結果を第3表に示す。同表中の還元率は還元実験の還元反応のみによる率を示す。還元温度 1100°C の場合、例外的に低い還元率を示す大江山褐鉄及び Fayalite を除いてすべて約 70% から 90% に達している。又 700~900°C の低い温度では、磁鉄鉱質の還元率は小さく赤鉄鉱質に比べて稍難還元性であることが分る。

田独赤鉄鉱の場合に、温度範囲 500~1100°C 間にわたつて実験した結果では第6図の如く 500°C で  $Fe_3O_4$  への還元が完了するが M. Fe の生成は極く僅かであり約 600~700°C に至り M. Fe の相当量が生成し温度と共に漸次に還元率は高まる。しかし又、500°C 及び 600°C に昇熱後に同温度に 1 時間保持し CO を継続流送した条件では還元率は更にずっと高くなり、500°C でさへ M. Fe への進行が大きい。又析出炭素量は同図の如く 500~600°C で夫々約 10% 及び 18% であり、後者の条件の場合に大きい。又同じ田独鉄であり、しかも酸化度を異にする 2 種の試料を供試して同一条件で 200~1100°C 間に於ける CO 還元性及び炭素析出量を実験した。第7図の如く炭素析出性の大きい試料の方が還元性も良い結果を得た。これ等の点から、 $2CO \rightarrow C + CO_2$  反応に

第3表 CO還元條件を異にする各試料の還元率及び析出炭素量

	還 元 條 件				析 出 炭素量	還元率 %	備 考
	温 度	CO流送量	流 送 速 度	CO流送時期			
釜石磁鐵鑛 (原鑛)	500°C	9 l	100 c.c/min	500 °C	0.20%	2.12	試料量=10gr
〃	700	〃	〃	700	0.17	16.43	〃
同上焙燒鑛	800	〃	〃	800	0.10	18.77	〃
〃	900	〃	〃	900	0.15	16.91	〃
高の倉赤鐵鑛 (原鑛)	500	〃	〃	500	3.32	9.19	〃
〃	600	〃	〃	600	0.57	18.24	〃
同上焙燒鑛	500	〃	〃	500	2.31	22.50	〃
〃	900	6	〃	900	2.10	38.57	〃
ユタ赤鐵鑛	800	28.8	115	常 温	11.67	82.52	〃
〃	1100	39.6	〃	〃	3.38	88.29	〃
〃	〃	〃	〃	〃	46.22	72.45	〃 = 5gr
田獨赤鐵鑛	500	18.0	〃	〃	18.20	45.04	〃 = 10gr
〃	600	21.0	〃	〃	19.14	53.74	〃
〃	700	25.2	〃	〃	7.98	53.42	〃
〃	750	27.0	〃	〃	11.40	72.75	〃
〃	1100	39.6	〃	〃	9.00	89.56	〃
〃	〃	〃	〃	〃	2.17	93.71	〃
〃	〃	〃	〃	〃	17.18	87.89	〃 = 5gr
高の倉赤鐵鑛	700	25.2	〃	〃	7.13	33.98	〃 = 10gr
〃	900	32.4	〃	300	3.75	36.93	〃
〃	1000	36.0	〃	〃	1.16	41.99	〃
釜石磁鐵鑛	700	25.2	〃	常 温	0.47	11.49	〃
〃	900	32.4	〃	〃	0.20	79.41	〃
〃	1100	39.6	〃	〃	0.16	90.49	〃
同上焙燒鑛	〃	〃	〃	〃	1.69	79.85	〃
スエーデン磁鐵鑛	1100	39.6	〃	常 温	0.08	82.57	〃
蛭田磁鐵鑛	〃	〃	〃	〃	0.06	〃	〃
加熱爐スケール, B <sub>2</sub>	〃	〃	〃	〃	0.10	76.06	〃
〃 C <sub>2</sub>	〃	〃	〃	〃	0.14	70.28	〃
Fayalite	〃	〃	〃	〃	0.06	-4.48	〃
燒結鑛一 種	〃	〃	〃	〃	4.50	77.68	〃
ゾングン赤鐵鑛, (塊)	〃	〃	〃	〃	5.26	86.76	〃 小塊
〃, (粉)	〃	〃	〃	〃	11.55	87.53	〃 粉
カランバヤンガン赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	14.55	91.32	〃
ランカツプ赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	—	83.12	〃
赤谷赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	3.20	87.00	〃
大凹山赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	13.15	〃	〃
オリツサ赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	11.90	96.00	〃
大冶赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	3.00	〃	〃
夜の森赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	0.28	77.50	〃
利原赤鐵鑛	〃	〃	〃	〃	0.08	93.37	〃 小塊
〃	〃	〃	〃	〃	0.50	95.70	〃 粉
香 港 鑛	〃	〃	〃	〃	0.03	33.91	〃 小塊
〃	〃	〃	〃	〃	0.42	94.10	〃 粉
大江山褐鐵鑛	〃	〃	〃	〃	18.85	37.70	〃

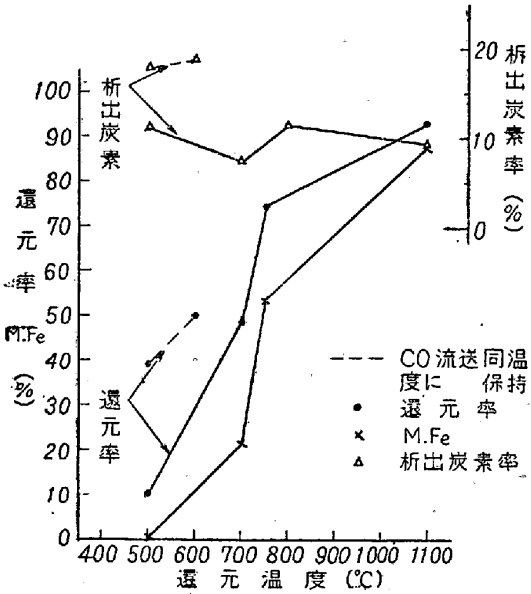
よる炭素析出作用が大であつてもCO-反応量の多い条件では還元率の方も同時に高まり得ると思われる。

(B) 炭素析出作用及び被還元性

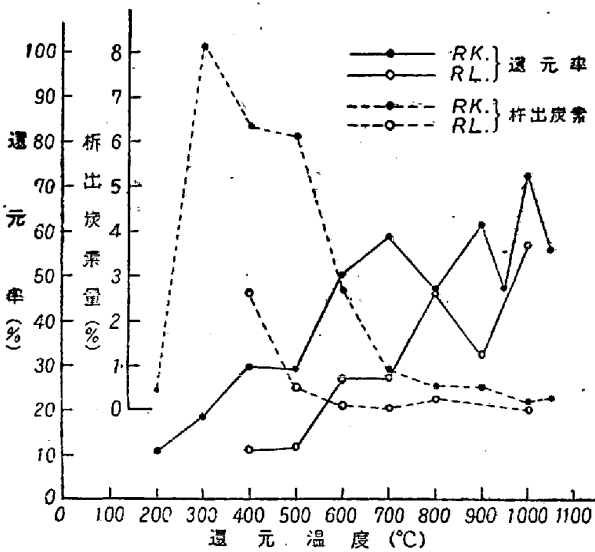
COを種々の鉄鉱石に接触せしめた場合のCOの解離速度、CO解離が鉄鉱石の破壊作用に如何に関係するかの点に就ては沢村宏博士<sup>12)</sup>が夙に報告されており、又この解離現象に関してはその他の人々により報告されているところである。然しながら、CO解離作用がCO還元反応にどの程度に影響を及ぼし、又析出した炭素が還元反応に与かるものであるか否かの点に関して発表された報告を多く見受けない。Bone<sup>13)</sup>がある極限までCOで還

元されるとCOは最早還元にとらなれず解離のみ進行することを報じているに過ぎない。本研究では、この問題を当初から計画し採り上げたものでなく、従つて充分なる検討によるものでないが実験結果から知り得た1, 2の点について述べることにする。

磁鉄質の鉄鉱石は、褐鉄及び赤鉄質鉄鉱石に比較して炭素析出作用の著しくない点に就ては周知の事柄であり本実験結果の場合も第3表の如く、例えば同一実験条件で得られた500°C及び700°Cに於ける釜石磁鉄質及び高の倉赤鉄質両者の析出炭素量を対比することによつて首肯できる。



第6圖 CO 流送昇熱条件による CO 被還元性及び炭素析出性 (田獨赤鐵鑛)  
試料粒度: 12~32 mesh  
CO 流速: 100c.c./min



第7圖 200~1100°C 間に於ける CO 還元性及び炭素析出性 (田獨赤鐵鑛) (圖中右上枠出とあるは析出の誤り)

炭素析出は、約 900°C 以下に於ける  $2CO \rightarrow C + CO_2$  反応によるものであり、鉄質によるのみならず CO の流送及び還元条件によつて当然に析出量に相異があるべきである。第3表の如く流送を常温から昇熱に伴つて行う昇熱流送の方が析出量は遙かに高い。又温度のみならず反応に与かる CO 流送量の多少も析出量を左右する。

それ等の結果の中、特に注目される点は、析出した炭素が昇熱に伴つて直接還元作用を及ぼしている傾向のみとめられること、試料量の多少によつて炭素析出量に著しい相異がみとめられること、試料粒度によつても相異

があること等である。

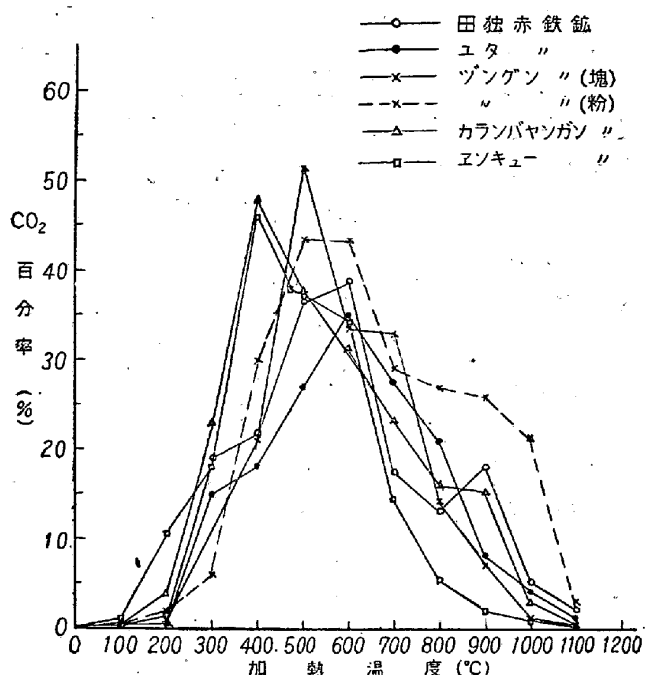
仮に 1000~1100°C 温度条件での炭素析出量を残留析出炭素量と称し、この残留析出炭素量は直接還元消費された析出炭素の残りであるとする、上記温度以下の条件で得られる析出炭素量に比べて低くなければならない。第3表のユタ、田独及び釜石の各鉄石例の如く一般に低い傾向を示す。前項で述べた赤鉄鉱に対するコークスの還元力から考えて、無定形であり活性がより以上に大きいものとみられる析出炭素の一部が 700~1000°C 或は 500~700°C という温度範囲に於て直接還元作用を及ぼすことも想像されないこともない。磁鉄鉱の場合には、コークス還元力は弱く前項に記した如く約 800~900°C 間で還元作用を及ぼし、又炭素の析出作用も左程強くないが、第3表中の釜石鉄の場合の如く高温になるに従つて還元率上昇するのに対して炭素析出量は幾らか低くなつており僅かであるが析出炭素が直接還元消費されているものと思われる。試料の粒度による相異については、今回の実験ではゾングン鉄の場合の塊及び粉状試料の結果のみであり、全般的な判断を下すわけにゆかぬが、CO ガスと接触すべき表面積の大小は因子となり得るから粒度の細かなほど析出量が高くなることはあり得ることである。細かなほど還元性も良くなるものと考えられる。試料の量の多少による著しい差異に関しては明確な説明がつかぬ。試料量に対する CO 流送量の割合が大きいためであるというだけでは簡単に説明がつかないし、又流送及び還元温度条件の同じである結果と比べて還元率は却つて低率であり、甚だ理解に苦しむ現象である。この点に関しては今後の討究に俟たなければならない。

### V. 鐵鑛石に対する CO ガス反應性

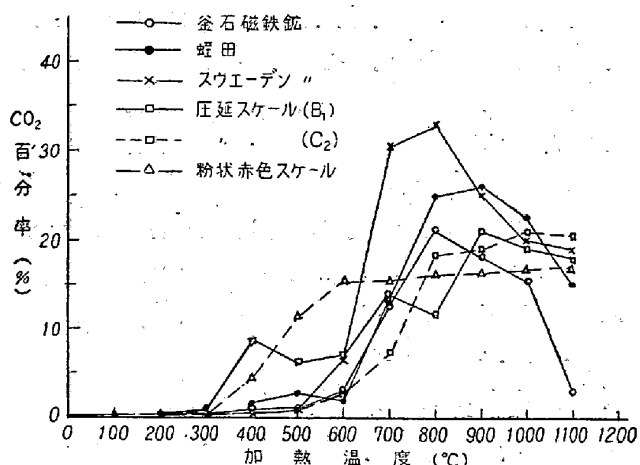
還元実験結果から知られるように、CO ガスの鉄鑛石に対する反応性は鉄質によつて相異なるものと考えられ CO 還元及び炭素析出の両反応如何によつて CO ガス接触後の排ガス中  $CO_2$  量変化には鉄質によつて相当に顕著な差異の存在することが予想される。天然産鉄鑛石を初め焼結鉄その他に就て次の如く実験し、鉄質により比較的に明瞭な傾向が存在することを確かめ得た。

実験方法は、還元実験の場合と同様であり、試料 10gr をとり、所定温度までの昇熱とともに 110c.c./min の割合で CO ガスを継続して反応管に流送し、その際の排ガス中  $CO_2$  をガス分析して温度に対する  $CO_2\%$  を以て CO 反応曲線を求めた。

第 8~10 図の如く、ゾングン、ユタ、田独、カレン

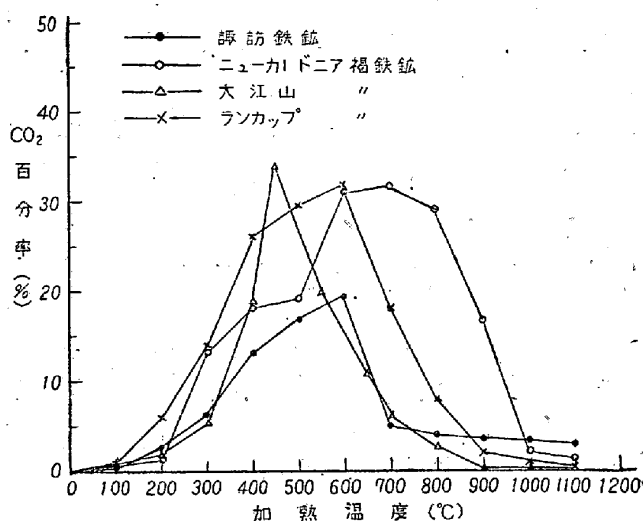


第8圖 CO還元中の排ガスCO<sub>2</sub>の變遷  
(A) 赤鉄鑛質の場合



第9圖 CO還元中の排ガスCO<sub>2</sub>の變遷  
(B) 磁鉄鑛質の場合

バヤンゴン等の赤鉄鉱質の鉱石の場合に約 400~600°C 範囲に CO<sub>2</sub>% の最高が、又釜石、蛭田及びスウェーデン各鉱の磁鉄鉱質の場合で約 700~800°C に夫々最高を認める特徴ある曲線を呈する。鉱石の種類によつて各曲線の形状は同質の場合でも幾らかの相異を示し、又赤鉄鉱質に少量の磁鉄鉱を混じているものと思われる形状を示すものもあるが、大体に於て両鉱質による特徴が明瞭に認められる。褐鉄鉱質の場合は第 10 図の如く一定した形状の曲線を示さない。夫々の種類によつて各様さまざまな反応曲線を示す。酸化鉄の構造的な、或は結晶水の化学状態、含有される特殊元素酸化物等による影響のためであると考えられる。



第10圖 CO還元中の排ガスCO<sub>2</sub>の變遷  
(C) 褐鉄鑛質の場合

釜石磁鉄鉱を酸化焙焼した焙焼鉱3種のCO反応曲線は(紙面の都合上曲線図省略)磁鉄鉱質を未だ残存しているもの、殆んど赤鉄鉱質に変化しているもの等の酸化焙焼程度を明瞭に示した。第8~10図中の鉱石の他に、オリッサ、ゴア、高の倉、赤谷、夜の森、ランカップ、大凹山、大冶、利原、香港等の天然産赤鉄鉱質鉄鉱石、並びに焼結鉄、Fayalite、庄延粉状赤色スケール(TFe=70.11, M·Fe=-, FeO=5.44, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=94.14, SiO<sub>2</sub>=0.21, MnO=0.40)等について同様にCO反応曲線を求めたが、それ等の各曲線(紙面の都合上掲載省略)は代表的な赤鉄或は磁鉄両鉱質の曲線と比べることによつて酸化鉄の酸素化合物状態或は鉱質を識別することが出来る明瞭な傾向を夫々示した。

なお、上記成分の粉状赤色スケールの場合には第9図の如き反応曲線を示し、化学分析上でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主な酸化鉄組成として含んでいるが、赤鉄及び磁鉄両鉱質のいずれにも属する形状の曲線を示さず非常に特異な傾向を有していた。化学分析上のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或はFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の各成分のみでなく酸化鉄の結晶構造的な要素が多分にCO反応性を左右するものであることがこれから想像出来る。釜石磁鉄鉱の場合に、純Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>成分に相当する以上のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を化学分析上で含む試料の場合にもCO反応曲線は磁鉄鉱質の代表的曲線を明瞭に現わし、分析上の成分以上に結晶構造の如何が反応性に主要な影響を及ぼすものであることが推察された。

以上に述べたCO反応曲線は、主に酸化鉄とCOが接触しCO還元反応及び炭素析出反応が起きて現われるものであるが、赤鉄及び磁鉄両鉱質間に次ぎの相異が存在するものと考えられる。即ち、炭素析出作用の殆ん

ど無い磁鉄鉱質の場合の約 600°C 以上に於ける CO<sub>2</sub> 増加は CO 還元反応に主に基き、又赤鉄鉱質の場合の約 300~900°C 間の CO<sub>2</sub> 増加は還元及び析出両反応によることは明白である。いずれの反応が各温度で優位に行われているかという点については本 CO 反応曲線のみから判断できないし、又 CO 反応曲線の山の高さ或は CO<sub>2</sub> %, 化学分析による還元率等から被還元性の良否の判定が可能か否かは、試料の粒度及び量等が微妙に影響を及ぼし、又赤鉄鉱質の場合に種類による析出作用の強弱が著しいために厳密には難しい事柄であることが判明した。しかし磁鉄鉱質の場合には、粒度及び量の影響のために絶対的な判定は難しいが、ある程度の判定は可能である。

### 結 言

熔鉄炉用としての各種銘柄の天然産鉄鉱石及び焼結鉄その他の鉄鉱原料についてヨークスによる直接、CO ガスによる間接の両還元実験を行い被還元性の難易を検討した。又ヨークスの還元力、炭素析出性の鉱質による相異、CO ガスの鉄鉱石に対する反応性等に関して考察した。ヨークスによる直接還元の場合、約 900°C 以下の温度範囲では鉱質による被還元性の差異がみられるがそれ以上の温度ではすべて同様に急速に還元反応が進行する。ヨークスの還元力は赤鉄及び褐鉄両鉱質に対して低温から作用するが磁鉄鉱質に対しては稍高い温度で現われる。CO 間接還元の場合、赤鉄及び褐鉄両鉱質の方が磁鉄鉱質に比べて還元反応は低温から起る。炭素析出性は、赤鉄鉱質で最高でありほぼ一定した温度範囲内で析出反応が現われ、褐鉄鉱質では一定せず、磁鉄鉱質では同反応が極めて微弱で炭素析出量僅少である。各鉱質により比較的明瞭に特徴ある排ガス中 CO<sub>2</sub> 量の変遷を認めることができ、未知鉱質をこれにより容易に判別で

きる。試料の粒度、量及び CO 流送条件等によつて CO 還元性及び炭素析出性が影響を及ぼされるが、これ等の点については更に今後の研究を必要とする。

終りに発表を許可された技術研究所菊池浩介所長に厚く感謝の意を表す。(昭和 28 年 8 月寄稿)

### 参 考 文 献

- 1) 三本木: 電氣製鋼, 昭和 17 年, 第 18 卷, p 239
- 2) C.R. Williams, E.P. Barrett, B.M. Larsen: Bureau of Mines Bull. 1927. No. 270
- 3) G. Charpy & S. Bonnerot: Comptes rendus, 1910. 151, p. 644
- 4) K. Friedlich: St. u. Ei, 31, 1911, S. 2040. V. Falcke: Zeitschrift f. Elektrochemie, 21, 1915, p. 40
- 5) G. Tamman & A. Swaryki: Z. f. anorg. u. allg. Chem. Bd. 170, 1928, p. 62
- 6) H.H. Meyer: Mitt, aus dem K. W. I. f. Eisenforschung, 12, 1930, p. 1
- 7) 岩瀬, 福島: 金属の研究, 7, 1930, p. 13
- 8) J. Klärting: St. u. Eisen, 58, 1938, S. 1143
- 9) W. Baukloh u. R. Durrer: Arch. f. das Eisenhüttenwesen, Bd. 4 1930~1931
- 10) W. Baukloh u. G. Zimmerman: St. u. Eisen, 53, 1933, S. 172  
W. Baukloh u. R. Durrer: Ir & St. Inst. Carnegie Schlorship, Memoirs, 23, 1934, p.1.
- 11) A. E. Dobner & Sr. Skramorsky: J. Ir. & St. Inst. 34, 1936, p. 589
- 12) 澤村: 鐵と鋼, 昭和 11 年, 第 22 年, p. 121
- 13) W. A. Bone, L. Reeve & H. L. Saunders: J. Ir. & St. Inst. Advance Copy, No. IV, 1930, 1~48