

IV. 結 言

砂鉄に還元鉄粉を加えて水で混和し加圧成型して団鉄を製造する際の二三の条件について実験した結果、団鉄製造時の湿度ならびに温度が重要な因子であることがわかった。還元鉄添加量はわずか 4~5% で十分な強度が得られる。また砂鉄の一部を粉鉄鉱石でおきかえることによつて成型時の操作が非常に容易になる。希薄な食塩水で混和すると著るしく強度が増大することがわかった。なお今後の課題として還元鉄の代りに半還元粉鉄鉱を使用すること、団鉄の高温における、特に還元時の強度などについて研究を進める所存である。

文 献

- 1) 長谷川熊彦:「砂鉄」(1963.5.15.)

(9) 砂鉄の酸化および還元過程について

(砂鉄中の Ti 分離に関する研究—II)

秋田大学, 鉱山学部 佐藤良蔵・○田口 昇

On the Process of Oxidation or Reduction of Iron Sand.

(Study on the separation of Titan in iron sand—II)

Ryozo SATO and Noboru TAGUCHI.

I. 緒 言

前報で、東北地方産出の砂鉄について、酸化あるいは還元処理を行ない、磁選による Ti 分離試験を行なった結果、予想された実用範囲までの分離が困難なことを報告した。この原因の追究において、供試砂鉄の性状を知ることが重要なので、本試験には主要構成物たる酸化鉄と TiO₂ について、酸化、還元処理過程でのそれぞれの挙動の追究を取り上げた。

II. 実験方法

まず供試砂鉄について、化学組成、顕微鏡試験および X 線回析試験によつて、その鉱物的構成状態を調査し、ついで酸化および還元試験を行なつて、温度や酸化、還元率と組織との関係、あるいは組織と X 線回析試験結果との関係を求めた。また基礎資料作製のため、合成イルメナイトを人工的に作り、その酸化、還元過程についても同様な方法で試験し、それらの結果を比較検討して各酸化物の挙動を追究し、処理鉱石の Ti 分離に関する考察を行なった。

供試砂鉄および人工イルメナイトの化学組成を Table 1 に示す。各粒度による Fe, TiO₂ 含有率の変化はほ

とどなく、試験には高率の分布を示す 65~100 mesh のものを供した。酸化、還元試料は空気中および H₂ 気流中で、所定温度、所定時間に保持処理して作製し、顕微鏡組織は試料をリゴラックに封入し、エメリー紙、油砥石およびバフ研磨で仕上げ後、濃 HCl で腐食し、顕鏡した。X 線回析は島津製 X 線装置を使用し、試料を 200 mesh 以下に粉碎し、粉末法によつた。

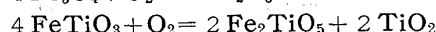
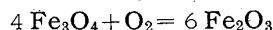
III. 実験結果および考察

1. 人工イルメナイト

試料の線回析の結果、ほとんどが FeTiO₃ で、ごく少量の Fe₂TiO₅ が認められる程度で、他の構成物は全く検出されなかつた。化学成分の点からも極めて高純度の FeTiO₃ であることが確認され、感磁性も 0 で、実験目的から、試料として満足すべきものといえる。

1) 酸化過程

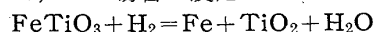
測定結果からは、FeTiO₃ の酸化は 550°C 付近から認められ、X 線回析によつて Fe₂TiO₅ の生成が確認できた。700°C で酸化率が 50% 程度のものには Fe₂TiO₅ のほかに、TiO₂ が現われている。さらに酸化率が上昇するとともに FeTiO₃ は低下し、反面 Fe₂TiO₅, TiO₂ は増加して行く。一方感磁性は 50% くらいの酸化率でピークを示し、それ以上の酸化の進行によつて急激な減少を示している (Fig. 1 参照)。これらの結果から、FeTiO₃ の酸化処理によつて生成する化合物は、高酸化率の下では Fe₂O₃, Fe₂TiO₅ および TiO₂ となり、



の反応経過で解説している平社など²⁾の報告と一致した。

2) 還元過程

FeTiO₃ の還元生成物としては金属鉄および TiO₂ が認められ、還元の前にもなつて、これらの生成物も増加している。その他の構成物は検出されていない。したがつて、この場合の反応は



と考えることができる。

2. 砂鉄精鉱

i) 原鉄の組織と X 線回析結果

組織の一例を Photo. 1 に示す。濃 HCl で腐食すると、完全に腐食された均質組織を示すもの(磁鉄鉱粒)、ほとんど腐食されないもの(高チタン鉄粒)および磁鉄鉱に格子状あるいは緻密な不規則交叉状の組織を示すもの(チタン共生鉄粒)の 3 種類に分類され、中にはこれらが片刃状を呈するものも認められる。

この X 線回析結果を Fig. 2 に示したが、ほとんど Fe₃O₄ のみが認められ、高チタン鉄粒にもとづく Fe

Table 1. Chemical Analyses of synthesized illumenite and iron sand.

%	T. Fe	M. Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	TiO ₂
Synthesized Illumenite	36.46 ~37.00	0.28 ~0.58	36.15 ~36.43	—	52.43 ~52.50
Iron Sand	60.13 ~60.73	—	24.27	35.86 ~36.46	10.00 ~10.37

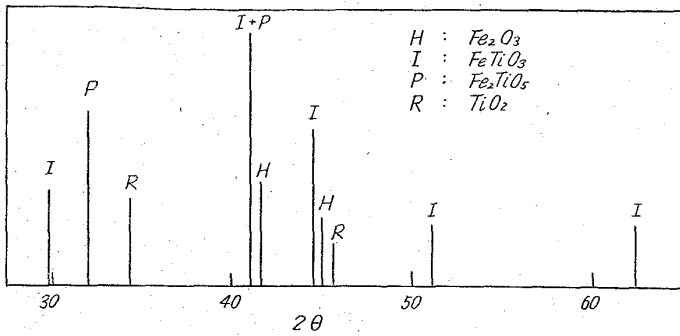


Fig. 1. X-ray diffraction of oxidized product obtained by heating synthesized illumenite in air at 700°C, Fe target, 30 kV, 9 mA, 2°/min.

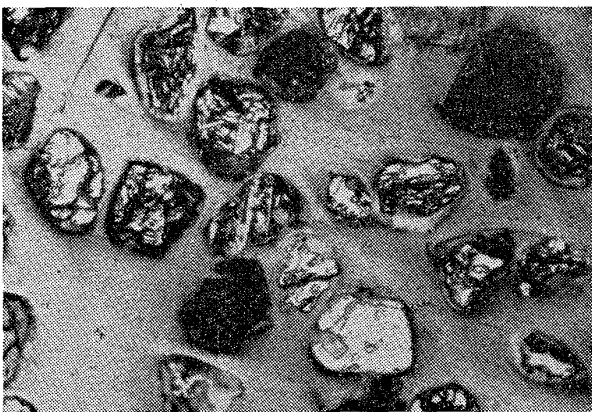


Photo. 1. Microscopic structure of iron sand concentrate, conc. HCl etch, ×84 (4/5).

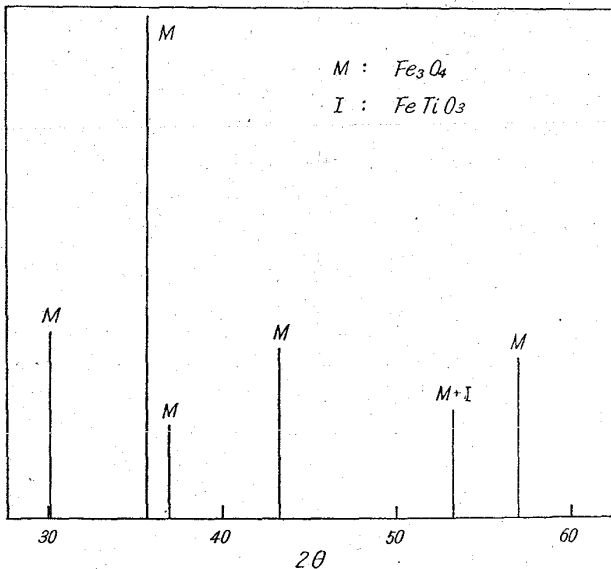


Fig. 2. X-ray diffraction of iron sand concentrate, Cu target, 35 kV, 15 mA 2°/min.

TiO₃ の確認は困難であつた。そこで、顕鏡試料における各鉱粒数からその分布を求めると、その率はわずかに 4% に過ぎず、Fe₃O₄-FeTiO₃ の結晶常数の接近も加つて、確認が困難なものと思われる。なお Fig. 2 で示

されるチタン共生鉱粒の組織から、酸化鉄分と高チタン分の組合せは極めて微細かつ緻密な状態にあり、粉碎による両者の分離は実用上ほとんど不可能といえる。

以上、供試砂鉄原鉱についての化学成分、組織および X 線回析結果を組合せると、含チタン磁鉄鉱とも考え得るものであり、Fe₃O₄-FeTiO₃ 系を主体とし、Fe₃O₄ 中に FeTiO₃ が固溶して存在するものと考えられる。

ii) 酸化過程

酸化試験結果からは、精鉱の酸化は 600°C 付近から急激に進行し、85% をこえるとその進行度にはぶりを示し、さらに昇温をすれば局部的に粒の焼着が認められ、時間の経過に応じてその割合が増加している。人工イルメナイトと比較すると、酸化開始温度は低下し、その進行度は上昇している。一方感磁性は 500°C 位までは徐々に降下するが、600°C 以上で 50% 以上の酸化率を示すようになると、急激に降下して、85% 以上になると磁性も全く示さない。

酸化試料の組織の一例を Photo. 2 に示す。酸化状態を組織上から見ると、主体の Fe₃O₄ が外周部から内部に発達した白色部 (Fe₂O₃) と、内部の非常に微細な格子状組織とに区別され、後者の状態は加熱温度や時間によつて、かなり明白な変化を示している。

次に X 線回析の結果から、処理温度と酸化生成物との関係を Table 2 に示す。すなわち、温度の上昇に応じ、まず、Fe₃O₄ から Fe₂O₃ が現われ、酸化率の上昇に応じてその量が增大している。さらに 750°C では Fe₂TiO₅ が認められ、Fe₃O₄ の減少に応じてその量の

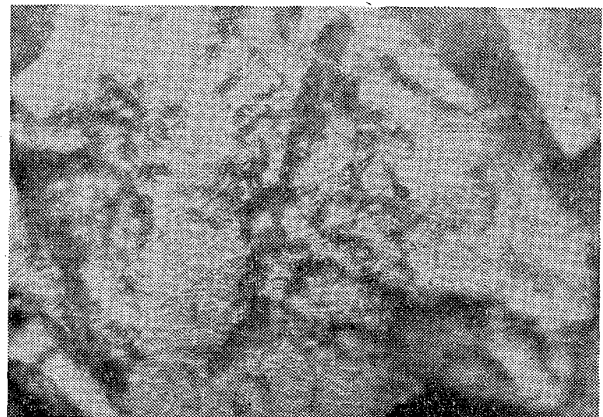


Photo. 2. Microscopic structure of typical oxidized grain obtained by heating iron sand concentrate at 750°C, conc HCl etch, ×720 (4/5)

Table 2. The results of X-ray identification on roasted products obtained by heating iron sand in air.

Temperature °C	Constituents of Product
650	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
750	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ TiO ₅
850	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ TiO ₅

増加が示されている。しかし、人工イルメナイトで認められた TiO_2 は、いずれの処理試料にも認めることができなかつた。

以上の結果から、格子状組織はこの Fe_2TiO_5 の生成に関係づけられ、その微細な組織からすると、生成 Fe_2O_3 - TiO_2 間の溶解度の点も加つて確認困難を考へ得る。また砂鉄の酸化磁選方法は、 FeTiO_3 の 750~800°C における帯磁性を利用することが骨子であるが^{2~4)}、人工イルメナイトとこの点で供試砂鉄は明白な差異を示し、上述の温度範囲で Fe_2TiO_5 への酸化が進行し、實際上 FeTiO_3 の形態保持は至難と考へられ、感磁性にも低下を示している。またその量的関係からも、かかる形での Ti 分離は鉄分回収の率から、十分な実用性が得られない。

iii) 還元過程

H_2 気流中での還元試験の結果から、人工イルメナイトに比較し、低温で開始が認められ、700°C 位から急激な進行を示し、900°C では 100% の還元率を示している。

組織から還元の進行経過を見ると、外周にまず金属鉄層が認められ、層は内部に入るにしたがつて疎になる。低還元率を示す試料では白色部(金属鉄)、灰色部および黒色部に区別され、灰色部と黒色部の分布状態は処理温度でかなりの変化がある。特に灰色部が格子状に発達した部分では、これに沿つた金属鉄の生成が見られ、還元率の増加とともに、格子内部を生成金属鉄が充填して行く組織が示される。さらに還元が進むと、生成金属鉄粒間に融合成長が行なわれ、90% 以上の還元率では、灰、黒色部が金属鉄粒界にのみ認められるに過ぎない。しかも微細で均一な分布状態からは、その粉碎による分離の困難を裏書きしている。

次に、X線回析の結果を Table 3 に示す。600°C では金属鉄のほか FeTiO_3 の生成が認められる。還元進行とともに金属鉄分が増大し、 Fe_3O_4 は消失する。また FeTiO_3 も 90% 以上の還元率では消失し、Fe のみで FeTiO_3 、 FeO などは全く認め得ない。

これらの結果から、 FeTiO_3 が FeO_4 に比較して還元困難なことが示され、組織に見られる還元遅滞を示す灰色部の存在によつて、これを理解することができる。人工イルメナイトに示された FeTiO_3 の金属鉄への還元は、同時に TiO_2 を遊離することは得られず、また FeO も確認することができなかつた。

以上の結果を通じ、砂鉄が磁鉄に FeTiO_3 が固溶した構成成分を主体とするものであつては、酸化、還元処理

によつても、磁選などで鉄分とチタン分とを機械的に分離することの困難なことが、処理過程の挙動から考へてできる。

IV. 総 括

東北地方産出の砂鉄の性状を知り、砂鉄中の Ti 分離に関する資料を得るため、酸化、還元過程における酸化鉄および TiO_2 の挙動を顕微鏡組織、X線回析試験によつて追究し、次のような結果が得られた。

1. 供試砂鉄はチタン分を固溶した磁鉄粒が大部分を占め、高チタン分を緻密に変雑させた組織を示し、単体の高チタン粒が極めて少ない。

2. 酸化試験ではチタン分は Fe_2TiO_5 を生成するが、 TiO_2 は確認できなかつた。また帯磁性と組織から機械的分離の可能性は期待し難いことが示された。

3. 還元過程においては、 FeTiO_3 が出現し、還元進行により再び消失するのが認められ、 FeO 、 TiO_2 の生成が示されなかつた。

4. 人工イルメナイトを作製し、同様の処理を行なつて比較検討した。

文 献

- 1) 金属関係協議会東北支部講演会講演 (1963—9)
- 2) 平社敬之助, 他: 北大工学部研究報告 14—15号 (1956—12)
- 3) 岩瀬慶三: 砂鉄の研究
- 4) 中沢元一, 他: 日本鉱業誌 76 (1960)

(10) 還元キルンの物質・熱収支

(ロータリーキルンによる砂鉄予備還元の研究—VI)

東北電化工業大間々工場 伊与田隆蔵 ○荒川秀雄
Material and Heat Balances on Reducing Kiln.

(Study on the pre-reduction of iron sand with rotary kiln—VI)

Ryūzo IYODA and Hideo ARAKAWA.

I. 緒 言

熱処理炉の解析上物質熱収支が重要であることはいうまでもない。前報^{1~5)}まで主として炉内の現象を物理的あるいは化学的な面から検討して来たので、本報では熱的な解析を行なつた。酸化処理ロータリーキルンの熱収支はセメント業界において詳細に論じられているが^{6,7)}、還元処理キルンについて論じられた例は比較的少ない。⁸⁾ キルンを還元炉として使用した場合、原料に還元炭材が加えられ、その一部が炉内で直接燃焼するので、酸化処理のキルンとはいろいろ異なつた面があり、合理的な操業を行なうには炉内の熱移動の状態も把握されていなければならない。本報では炉の入出口において収支を取る従来法と同時に、炉内原料に対する熱移動の検討を行なつた。

II 物質収支

炉の熱収支を行なう場合、物質収支が前提となる。一般に収支の基礎となる測定値は比較的長期間の平均値が

Table 3. The results of X-ray identification on reduced products obtained by heating iron sand in H_2 -gas.

Temperature °C	Deg. of Reduction %	Constituents of Product
600	36.59	α -Fe, Fe_3O_4 , FeTiO_3
700	47.72	α -Fe, Fe_3O_4 , FeTiO_3
800	96.40	α -Fe,
900	99.20	α -Fe,