

70573

論 文

磁鉄鉱の鉱物学的性質が焼成ペレットの
還元性におよぼす影響*

原田種臣**・坂本 登***・黒沢信一***

Influence of the Mineralogical Property of Magnetite
on the Reducibility of Indurated Pellet

Taneomi HARADA, Noboru SAKAMOTO, and Shinichi KUROSAWA

Synopsis:

The purpose of this paper is to point out the influence of the mineralogical properties of magnetite on the reducibility of indurated pellets.

Magnetite ores of various sources were used for experiment. Conditions for preparing pellets and testing their reducibility have been kept constant.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) Fe (II)/Fe (III) ratio of natural magnetite deviates from the theoretical value of 0.50 to some extent.
- 2) The relation between Fe (II)/Fe (III) ratio and magnetization intensity of natural magnetite is similar to that of artificial one.
- 3) A positive correlation exists between Fe (II)/Fe (III) ratio of magnetite and the reducibility of indurated pellets.
- 4) A negative correlation exists between (Fe) II /Fe (III) ratio of magnetite and its oxidation rate.
- 5) The result of 3) may be caused by the difference of Fe/O ratio in ferric oxide which in turn depends on the difference in Fe(II)/Fe(III) ratio of magnetite.

(Received Oct. 7, 1969)

1. 緒 言

製鉄用焼成ペレットの品質が、a)ペレットの原料となる鉄鉱物の種類、b)脈石鉱物の種類と含有量、c)原料粉の粒度構成、d)造粒条件および e) 焼成条件に支配されることは広く知られている。したがって同一種類の鉄鉱物を原料としたペレットの品質を吟味するに際しては、上記のうちb)~e)の4要因に主眼をおき検討を行なうのが習わしになっている。ところで天然に産する鉱物は、たとえがいに同一の鉱物種に属するものであっても生成時の条件やその後の外的影響に違いがあれば、化学組成・結晶の内部構造・物理的性質・化学的質などになんらかの差異のある状態が出てくるのが現代の鉱物学における主要な問題の一つになっている。このことつまり鉱物結晶が不規則性(不完全性)をもつという問題は、鉱物を原料とするペレットの品質、とくに前記b)~e)の諸要因がそれぞれ変動しないような条件下で製

造されたペレットの品質に対してなんらかの影響をおよぼす可能性があると考えられる。この点を明らかにする目的で筆者らは磁鉄鉱を対象として、各試料の鉱物学的性質の間にどのような差異があるかを調査したのち、この差異が焼成ペレットの品質におよぼす影響について検討を行なってきた。そのためペレットの作成に際しては、原料の粒度構成・造粒条件・焼成条件をすべて所定条件に統一した。しかし各原料中の脈石鉱物の質と量を統一するのは至難であるため、この要因を消去することはできなかつた。

以上の結果、原料中の脈石鉱物に影響を受けやすい焼成ペレットの圧潰強度については明確な結論が得られなかつたが、焼成ペレットの還元性は原料磁鉄鉱の鉱物学的性質に影響されることがわかつた。そこで本報では後

* 昭和43年4月、44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年10月7日受付

** 早稲田大学理工学部 工博

*** 早稲田大学 大学院

Table 1. Standard properties of magnetite.

Chemical composition		Fe ₃ O ₄ (FeO 31.03 %, Fe ₂ O ₃ 68.97%)
Crystal structure	System	Isometric
	Space group	O _h ⁷ (S.), Fd3m(H. M. Simpler form)
	Number of molecules in unit cell	8
	Lattice constant	8.3963 Å
Cleavage	None. Parting on {111} especially good.	
Fracture	Subconchoidal to uneven	
Hardness	6	
Specific gravity	5.2	
Luster	Metallic	
Optical property	Isometric	
Color	Black	
Streak	Black	
Magnetic property	Ferrimagnetic. Number of Bohr magneton per mol : 4.07 μB	
Electrical property	Semi-conductor. There is a minimum in resistivity at about 100°C.	
Melting point	1591°C	

者の内容に重点をおいてまとめ、各位のご参考に供することとした。

2. 磁鉄鉱の鉱物学的性質に関する従来の研究

2.1 磁鉄鉱の標準的性質^{1)~5)}

磁鉄鉱の鉱物学的性質のうち主要なものを列挙すると Table 1 のようになる。表に示された性質は、標準書に記載された事項または理想結晶に近いものを試料としていた文献値を整理したものである。したがってここに示された性質は、磁鉄鉱の標準的性質とみなすことができよう。

2.2 磁鉄鉱の 2, 3 の鉱物学的性質のかたより

結晶の不規則性に関連して磁鉄鉱のうちにはどのような鉱物学的性質の差異のあるものがあるかということについては、まだ全貌が明らかにされていない。しかし過去の研究結果から以下のことが指摘できる。

2.2.1 化学組成

磁鉄鉱 1 分子には Fe(II) が 1 個、Fe(III) が 2 個、O が 4 個含まれる。したがって磁鉄鉱の理想結晶の化学組成において Fe(II)/Fe(III) は 0.50 となる。ところがこの値は実在の結晶を対象とした場合一定不変とはいえない。たとえば日本産磁鉄鉱に関する SHIBUYA の報文⁶⁾には、同氏および他の研究者らによる磁鉄鉱 20 試料の化学分析値が掲げられているが、それから Fe(II)/Fe(III) を求めてみると、Table 2 に示すように 0.50 からはずれるものが数多くみられる。Table 2 の A 欄は分析値 S に結合する Fe(II) と Fe(III) を差し引いてから求めた値で

Table 2. Fe(II)/Fe(III) ratio of magnetites from various localities.

Locality	A	B
Ogushi village, Nagasaki Pref.	0.46	0.45
Kayaki village, Nagasaki Pref.	0.49	0.49
Kayaki village, Nagasaki Pref.	0.45	0.45
Kayaki village, Nagasaki Pref.	0.50	0.49
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.47	0.47
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.50	0.50
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.54	0.55
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.56	0.56
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.53	0.54
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.51	0.53
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.53	0.53
Kamaishi Mine, Iwate Pref.	0.45	0.45
Chichibu Mine, Saitama Pref.	0.41	0.42
Chichibu Mine, Saitama Pref.	0.48	0.49
Sannotake, Fukuoka Pref.	0.49	0.49
Shingu Mine, Ehime Pref.	0.49	0.56
Yanahara Mine, Okayama Pref.	0.62	0.64
Katsuraoka Mine, Hokkaido	0.53	0.55
Nukabira Mine, Hokkaido	0.52	0.51
Nukabira Mine, Hokkaido	0.51	0.50

The values as listed in column A were calculated after subtracting of Fe(I) and Fe(II) combined with S from the values of iron content.

The values as listed in column B were calculated after correction in column A, assuming that Fe(I) is partly substituted by Mg and Mn, and Fe(II) is partly substituted by Ti and Al.

あり*、B 欄は S に結合する Fe を差し引いてからさらに、Mg と Mn は Fe(II) を、Ti と Al は Fe(III) を置換していると仮定して、Fe(II) または Fe(III) をそれぞれに見合う量だけ加えてから Fe(II)/Fe(III) を求めた値である**。

Table 2 において、A 欄と B 欄との差は 4 試料を除き

* S に結合する Fe は Fe₇S₈ の形で存在するとみなした。Fe₇S₈ における Fe(I) : Fe(II) は 5 : 2。FeS₂ も若干存在すると思われるが、S の分析値が比較的低く、結果にひびかないので無視した。Cu に結合する Fe も、Cu の量が 0.0X% ないしそれ以下のオーダーなので無視した。

** 磁鉄鉱において、Fe(I) の一部は Mn, Ni, Mg, Zn に、Fe(II) の一部は Al, Cr, Ti に置換される場合があるのでこの補正を試みた。ただし Ni, Zn, Cr の分析値は無視できる程度の量であった。

0.01 以下である。4 試料すなわち Shingu, Yanahara, Katsuraoka および A 欄の値が 0.51 の Kamaishi は、Fe と置換すると仮定した成分を他試料よりも多く含むため A, B 間にこのような差が出たが、いずれも B 欄のほうが理想値より遠のいている。したがってここでは A 欄の値を論議の材料にしたほうが無難であると思われる。A 欄の値を検討してみると、Fe(II)/Fe(III) は 0.41~0.62 の範囲で変動しており、この変動の幅はかなり大きいといわねばならない。なお表から、同一鉱山産の磁鉄鉱においても Fe(II)/Fe(III) に差が認められる。これは、同一鉱山であっても鉱床内の位置の違いにより、磁鉄鉱の生成条件に差異のあることを示していると解釈される。

2.2.2 格子定数

Table 1 に掲げた 8.3963\AA という値は、ASTM カードの中で信頼度の高いデータとしてマークされているものであり、BASTA⁷⁾ により提出された値である。BASTA 以前の研究であるが、MASON⁸⁾ は磁鉄鉱の格子定数の値は $8.36\text{\AA}\sim 8.42\text{\AA}$ の範囲で変動していることを示した。BASTA 以後、SHIBUYA⁹⁾ の 32 試料の測定値には、 $8.377\text{\AA}\sim 8.395\text{\AA}$ の範囲の変動が示されている。ただしこのうち 8.390\AA 以下の値を示すものは 5 試料にすぎない。これら 5 試料は、Fe を置換すると考えるほどの量の他元素を含まないので、結晶の構造上に若干の欠損があると SHIBUYA は推定している。また他元素の置換による磁鉄鉱の格子定数の変化については、Mn および Ti により格子定数は増大し、Mg, Co, Ni, Al, Cr によりそれは減少することが知られている。なお人工磁鉄鉱の格子定数については、 8.394\AA という値が報告されている⁹⁾¹⁰⁾。

2.2.3 磁性

磁鉄鉱の磁性の変化については、化学組成との関連において以下のことが知られている。SOSMAN と HOSTETTER¹¹⁾ によれば、a) Fe_3O_4 と Fe_2O_3 とが固溶している人工試料では、FeO の増大とともに帯磁率が増大する。b) Fe_3O_4 と Fe_2O_3 とが固溶している天然試料の性質は、上記人工試料と同様である。c) Fe_3O_4 と Fe_2O_3 が別々の結晶相として混在する天然試料の帯磁率は、固溶の場合に比べて低い。d) 人工試料中に FeO の含有率が磁鉄鉱の理想式 Fe_3O_4 よりも高いものが 1 試料あつたが、その帯磁率は Fe_3O_4 に比べて低い。SNOEK¹²⁾ は人工試料により FeO- Fe_2O_3 系の分子磁気能率の変化を調べ、FeO と Fe_2O_3 の分子比が 1:1 すなわち磁鉄鉱の理想式に一致する場合に分子磁気能率は最大となり、それより FeO が増大しても減少しても分子磁気能率はほぼ直

線的に減少することを見出した。この傾向は前記 SOSMAN らの結果と基本的に変わらないが、SNOEK の場合磁鉄鉱の理想式より FeO が多い試料には FeO の、FeO が少ない試料には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の X 線回折線が Fe_3O_4 の回折線以外にそれぞれ検出されている。MAXWELL ら¹³⁾ も Fe(II)/Fe(III) が 0.352~1.276 の範囲で人工試料の飽和磁気量を測定し、Fe(II)/Fe(III) が 0.50 において飽和磁気量は最大値となるという上記と類似の結果を得た。この場合は Fe_3O_4 以外の X 線回折線として、Fe(II)/Fe(III) が 0.50 以上の領域では FeO の回折線が検出され、0.50 以下では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のそれが検出されていない。HAYASE と HARADA¹⁴⁾ は Fe(II)/Fe(III) が 0.41~0.62 の天然産 4 試料の帯磁率を測定し、Fe(II)/Fe(III) が 0.50 に近いものほど帯磁率が高いこと、そしてどの試料の場合も磁鉄鉱以外の酸化鉄鉱物の X 線回折線が検出されなかつたことを報告した。

3. 試料の鉱物学的性質の検討

3.1 試料

一般に磁鉄鉱の湿式磁選精鉱はペレットの原料として適した粒度と品位を備えているので、これを研究対象とすることは実用上の意義がある。そこで本研究ではわが国の 7 個所の選鉱工場から産出する湿式磁選精鉱を対象とした。各工場から送付された精鉱を、緒言でふれた目的に合致させるため、研究室において 270~400mesh に整粒後、交流磁選機で 2 回精選処理を施してから供試料とした。以下の試料 No 1~7 がこれに該当する。なお試料入手当時、磁鉄鉱の湿式磁選精鉱を産出する選鉱工場はわが国に 12 工場存在した。予備実験の段階で、これら全工場の精鉱を上記の条件で試料調製のち焼成ペレットを作成し、その見かけ気孔率を測定した。そして結果の解釈を容易にするためその値が一定範囲 ($35\pm 2\%$) にはいる 7 銘柄を本実験の試料として選んだ。以上のほか、塊鉱から調製した 3 試料も一部の実験に供した。試料 No 8~10 がこれに該当する。

3.2 化学分析

各試料の化学分析値および試料中の磁鉄鉱の正味の Fe%, Fe(II)/Fe(III) を Table 3 に示す。

(1) 試料中の磁鉄鉱正味の Fe(II)% と Fe(III)% は、S に結合する Fe と SiO_2 に結合する Fe を分析値 Fe から差し引いて求めた。S に結合する Fe は、反射顕微鏡下で磁硫鉄鉱 (Fe_7S_8) と黄鉄鉱 (FeS_2) の量比を測定して求め、 SiO_2 に結合する Fe は、透過顕微鏡下で石英 (SiO_2)、アンドラダイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) および輝石 ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$) の量比を測定して求めた。

Table 3. Chemical analyses of samples and modified value as magnetite.

Sample No	Chemical analyses (%)							Modified value as magnetite*		
	Fe(II)	Fe(III)	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe(II) %	Fe(III) %	Fe(II)/Fe(III)
1	25.91	41.89	2.87	0.82	0.19	0.54	2.00	22.68	40.53	0.56
2	23.54	46.76	0.39	0.56	0.24	0.44	0.98	23.01	46.45	0.50
3	23.67	45.43	0.80	0.92	0.33	0.65	0.15	22.83	45.07	0.51
4	23.76	41.84	1.13	0.20	0.57	1.16	5.82	22.54	41.25	0.55
5	25.45	38.45	3.62	1.64	0.19	0.56	4.00	21.18	36.20	0.59
6	25.43	44.07	1.29	0.78	0.09	0.33	1.40	23.89	43.12	0.55
7	25.29	38.71	1.93	0.20	1.19	0.34	5.48	23.00	37.51	0.61
8	23.04	48.84	0.20	0.52	0.17	0.48	0.35	22.82	48.75	0.47
9	23.41	48.52	0.16	0.44	0.22	0.25	0.43	23.24	48.45	0.48
10	20.43	46.36	1.10	0.70	1.00	2.02	2.13	19.23	45.88	0.42

* The values were calculated by subtracting of Fe(II) and Fe(III) combined with S and SiO₂ from the values of iron content.

なおX線粉末回折像の形状から、試料中の磁鉄鉱は単斜型のものが比較的多いと認められたので Fe₇S₈ の化学式を採用した。またアンドラナイトおよび輝石の同定には、酸不溶解残渣に対するX線回折を併用した。

(2) 以後に示す分光分析、X線回折、顕微鏡観察の諸結果からみて、試料中の磁鉄鉱の Fe 量の決定には、上記以外の要素を考慮しなくてもさしつかえないと判断した。

(3) Table 3 に示されるように、各試料を構成する磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) は、0.42~0.61 の範囲にあることがわかる。この幅はTable 2 のA欄に示した幅よりもわずかに狭い。

3.3 分光分析

JACO 回折格子型分光計による各試料の分光分析結果はつぎの範囲の値を示した。Ti 0.01~0.20%, V<0.09%, Mn 0.02~0.21%, Ni<0.004%, Cu<0.10%, Zn<0.02%, Sn<0.02% (試料 No 6 のみ 0.34%), Pb<0.004%。

3.4 磁気測定

粉末用磁力計¹⁵⁾により、外部磁場 300 Oe の条件で各試料の比帯磁率 (χ) を測定した。測定値は Table 3 を参照して磁鉄鉱正味の χ に補正した。この値と Fe(II)/Fe(III) との関係を示すと Fig. 1 のようである。なお χ の測定誤差は $\pm 0.1 \times 10^{-2}$ CGSemu である。Fig. 1 から、試料を構成する磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) と χ とは定まった関係をもつことがわかる。この関係は、“磁鉄鉱の磁性の強さは理想式と同一の化学組成のときに最大となり、それより Fe(II) が増加しても減少しても、その増減量とともに磁性の強さは減少する” という 2.2.3 で述べた結果と等しい傾向と解釈される。ただし Fig. 1 の結果は、Fe(II)/Fe(III) が 0.50 以上の領域に関して、天然試料に対する従来の研究よりも明確なデータを提示

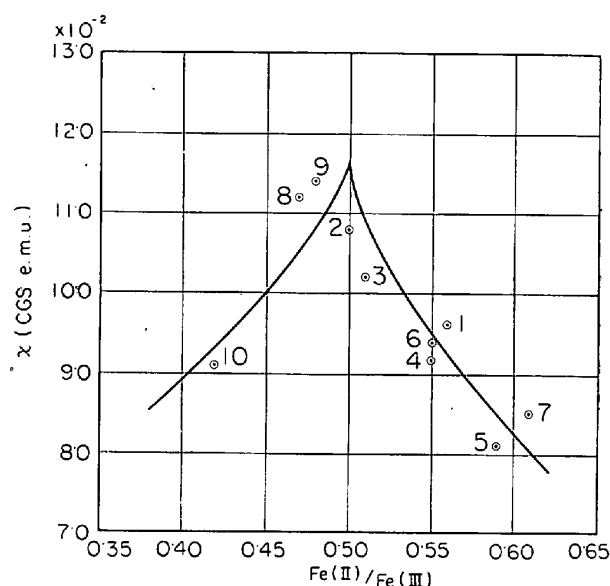


Fig. 1. Relation between Fe(II)/Fe(III) ratio and specific susceptibility (χ) of magnetite.

している。

3.5 X線回折

理学電機製 X線ディフラクトメーターを用い、Fe 対陰極により以下の測定を行なった。

3.5.1 酸化鉄鉱物の同定

記録紙のフルスケールが 200 counts/sec の条件で、 2θ $20^\circ \sim 90^\circ$ 間の X線粉末回折線を記録し、回折線の同定を行なったが、全試料を通じ酸化鉄鉱物として磁鉄鉱以外の鉱物の回折線は認められなかつた。このことと顕微鏡観察の結果から、各試料を構成する酸化鉄は磁鉄鉱単一の相からなると判定された。

3.5.2 磁鉄鉱の格子定数の測定

試料の相違により磁鉄鉱の格子定数に差異がみられるかどうかを検討した。各試料に内部標準として高純度シリコンを混入してから、ゴニオメーター送り速度 $1/4^\circ/$

min の条件で (553) の回折像を求め、これの格子面間隔から格子定数を算出した。その値は $8.3945\text{\AA} \sim 8.3973\text{\AA}$ 、標準偏差 0.0006\AA となり、試料間にわずかな差が認められた。そして格子定数と Fe(II)/Fe(III) との間に相関性があると見受けられた。しかし試料間の格子定数の差があまりに小さいので、これと他の鉱物学的性質との関係についての詳しい吟味は今後の課題としたい。

3.6 顕微鏡観察

各試料を合成樹脂でコマ状にかためてから研磨し、反射顕微鏡下で観察した結果、磁鉄鉱以外の酸化鉄鉱物の存在は認められなかった。磁鉄鉱粒子の組織と外形に関しては、一部の試料に若干の特徴がみられた。すなわち No 1 と No 4 には割れ目をもつ粒子が、No 6 には短ざく形の粒子が多く存在した。顕微鏡観察として以上のほかに 3.2 で述べた観察を行なった。

4. 焼成ペレットの作成および還元実験

4.1 焼成ペレットの作成

前述の試料 No 1~7 を原料として、以下の条件で造粒→乾燥→焼成を行なった。また焼成ペレットの気孔率の測定と組織の観察をあわせて行なった。なお、以下に記すペレタイジング条件は、従来の知見^{16)~19)}を参考にして、脈石成分 (+ベントナイト) の滓化やペレットの亀裂など、鉄酸化物の性質が成品ペレットの品質に反映することを阻害する要因を最小限にとどめる目標で定めたものである。

4.1.1 造粒と乾燥

各試料 150 g にベントナイト 1% を添加してよく攪拌後、適量の水分を混ぜてから、その一部をガラス製ドラム (直径 200 mm, 円筒部分の長さ 100 mm のコニカルミル型ドラム) に装入し、5~10 min で種ペレットを作る。これを取りだし、その中から直径約 5 mm の種ペレットを 30 個ほど選んで再びドラムにいれ、以後原料を徐々に加えて粒を成長させ 25~30 min で直径 12~13 mm のペレットにする。この際のドラムの回転数は 48~50rpm である。作成した生ペレットは、110°C に保持された電気乾燥器内で 1hr 乾燥した。

4.1.2 焼成

乾燥ペレットをマッフル炉に装入し、昇温速度 390°C/hr, 焼成温度 1150°C, 保持時間 1 hr の条件で焼成後、100°C 以下になるまで炉内で徐冷した。

4.1.3 焼成ペレットの気孔率

比重天秤を用いて測定した 7 種の焼成ペレットの見かけ気孔率は $35 \pm 2\%$ の範囲にはいる。測定誤差は $\pm 0.5\%$ である。

4.1.4 焼成ペレットの組織

(1) 7 種の焼成ペレットの化学分析結果は、Fe(II) が $0.06 \sim 0.18\%$ 、S が $0.008 \sim 0.034\%$ であつた。したがつてこれら焼成ペレット中に未酸化の磁鉄鉱と硫化鉄鉱物が存在するとしても、その量は無視してさしつかえない程度と解釈される。

(2) 3.5.1 と同一条件で各ペレットの X 線回折を行なった結果、酸化鉄として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外の回折線は認められなかつた。

(3) 各ペレットの赤道面を研磨のち、反射顕微鏡下で観察したところ、酸化鉄粒子の結合はヘマタイト結合が主体となつていることが認められた。しかし酸化鉄粒子間のブリッジの成長の度合は、ペレットの種類によりかなり異なつていた。この差異は、a) 原料中の脈石鉱物の種類と量、b) 原料磁鉄鉱の鉱物学的性質、の両者に原因すると観察された。とくに前者の影響がより支配的であると観察された。

なお 7 種の焼成ペレットの圧潰強度を測定した結果、原料中の石英%と輝石%の和と圧潰強度との間に負の相関性が認められた。原料磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) と圧潰強度との相関性は明らかでなかつた。しかし後述するように、Fe(II)/Fe(III) と酸化性との間には相関性が存在する。これらのことは、酸化鉄粒子間のブリッジの形成に関する上記の観察と密接に関連すると解釈される。

4.2 還元実験

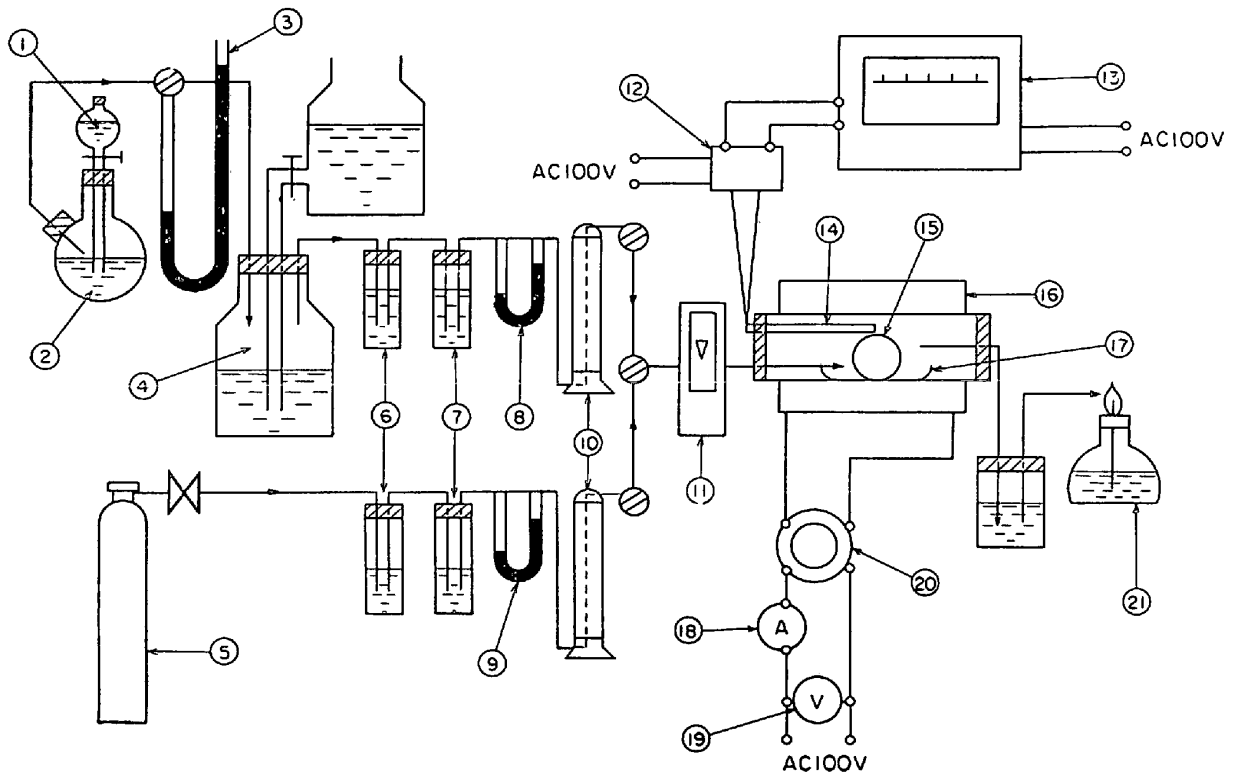
4.2.1 実験装置および方法

Fig. 2 に示した装置を用い、前述の焼成ペレットに対する還元実験を行なった。実験方法は以下のである。すなわち、ペレット 1 個を石英ボートに入れ還元反応用石英管の中央部に挿入後、石英管を電気管状炉の中心部に位置させる。反応管内を N_2 ガスで置換後、 N_2 ガスを流しながら管内の温度を 900°C まで上昇させる。900°C に到達後は CO ガス 30%、 N_2 ガス 70% の混合ガスを管内に送り、ペレットの還元を開始させる。混合ガスの流量は 700cc/min, 還元時間は 2hr である。2hr 後再び管内のガスを N_2 に切替え、炉を開いて反応管を急冷する。管内の温度が 50°C 以下に冷却後還元産物を取り出す。実験はペレット 1 種につき 3 回ずつ行なった。なお還元試料の還元率の算出は、JIS M 8713—1966 の式に準拠した。

4.2.2 実験結果および考察

実験結果および考察の要点を列記すれば以下のである。

(1) 還元率の測定値は、ペレットの種類により 41~61% の範囲で差異のあることが認められた。なお測定誤



① HCOOH ② Conc. H₂SO₄ ③ Manometer ④ CO gas holder ⑤ N₂ bomb ⑥ Alkaline pyrogallol ⑦ Potassium hydroxide ⑧ Flowmeter for CO gas ⑨ Flowmeter for N₂ gas ⑩ Silica gel ⑪ Flowmeter for mixed gas ⑫ Automatic cold junction compensator ⑬ Temperature recorder ⑭ Thermocouple ⑮ Pellet ⑯ Electric furnace ⑰ Silica boat ⑱ Ammeter ⑲ Voltmeter ⑳ Transformer ㉑ Alcohol lamp

Fig. 2. Schematic diagram of reduction apparatus.

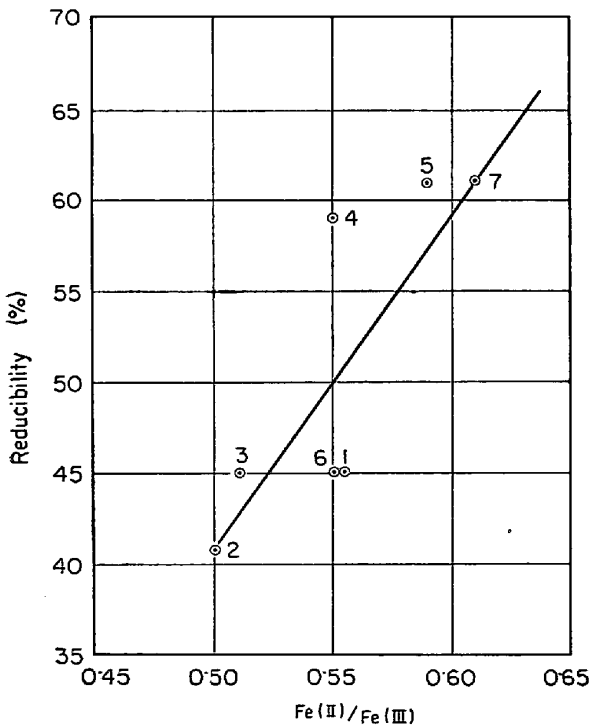


Fig. 3. Relation between Fe(II)/Fe(III) ratio of magnetite and reducibility of indurated pellets.

差は ± 3% である。

(2) 焼成ペレットの還元率が原料磁鉄鉱の鉱物学的性質と関連をもつか否かを検討するため、磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) とペレットの還元率との関係を求めると、Fig. 3 に示すように両者の間に正の相関のあることが明りように認められる、このことから、Fe(II)/Fe(III) が 0.50 以上の組成において、磁鉄鉱の磁性の強さとペレットの還元率との間に負の相関のあることも容易に類推できる。したがって焼成ペレットの還元性は、原料磁鉄鉱の鉱物学的性質の影響を強く受けているのではないかと推察される。

(3) 各ペレットの還元率の差は、上記(2)にもとづくものであつてペレットの亀裂などの影響によるものではないことを確かめるため、反射顕微鏡下で還元産物の組織の観察を行なつた。その結果どのペレットも還元は比較的均一に進んでおり、亀裂の生じた部分の還元が他よりも優先的に進んでいるような現象は認められなかつた。

(4) 各還元産物の X 線回折を 3.5.1 と同一の条件で行なつた結果、鉄系統の物質の回折線としては金属鉄とグスタイトの回折線のみが検出された。

(5) 各還元産物を構成する鉄系統物質中の金属鉄粒子の個数百分率を顕微鏡により測定し、ペレットの還元率

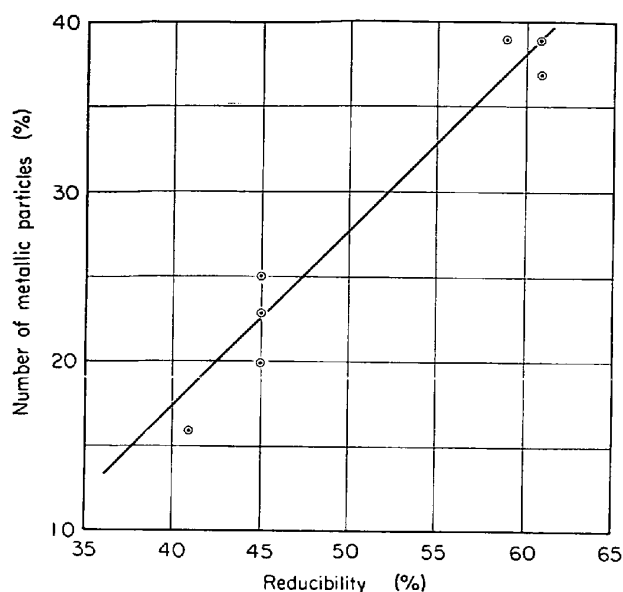


Fig. 4. Relation between reducibility and number of metallic particles observed microscopically.

と顕微鏡組織との関連性を調べた結果、Fig. 4 に示すように両者の間に程度の強い正相関が認められた。なお個数百分率の計算の過程で、金属鉄とヴスタイトの複合粒

子についてはそれらの構成比を計算に加味した。

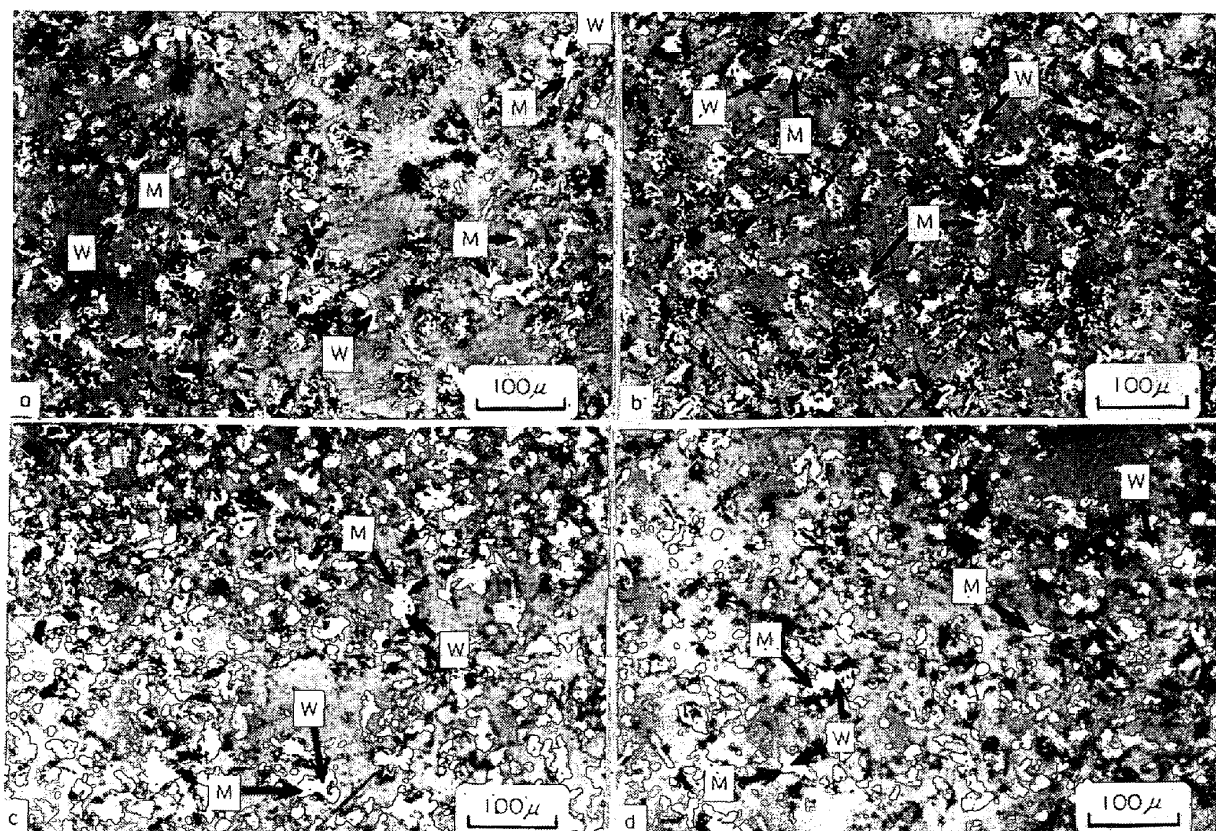
(6) 還元産物の顕微鏡組織の1例を Photo. 1 に示す。a および b は還元率が最も低かったペレット (No 2) の外周部と中心部の組織、c および d は還元率が最も高かったペレット (No 7) の同様の組織である。

(7) 各ペレットの還元時の膨張は、体積膨張率で 15~62% の範囲の値を示した。還元率が高いペレットの膨張率は概して高かったが、両者の間に強い相関性はなかった。

5. 補足実験—原料磁鉄鉱の酸化性の測定

5.1 実験目的

前述の実験で、焼成ペレットの還元性はペレットの原料となる磁鉄鉱の鉱物学的性質の影響を強く受けると推察された。これはつまるところ原料磁鉄鉱が相違することにより、なんらかの形で性質の異なるヘマタイトが焼成されることを意味すると解釈される。磁鉄鉱から α - Fe_2O_3 への変化は磁鉄鉱の酸化現象にもとづくものであるから、性質の異なるヘマタイトの生成は、原料磁鉄鉱の酸化性の差に由来する可能性が高い。そして各磁鉄鉱の酸化性に差があるとすれば、これと $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ と



M : Metallic iron W : Wustite

a. Outer shell of reduced pellet No 2, b. Inner core of reduced pellet No 2 (Reducibility=41%)
 c. Outer shell of reduced pellet No 7, d. Inner core of reduced pellet No 7 (Reducibility=61%)

Photo. 1. Microstructure of reduced pellets.

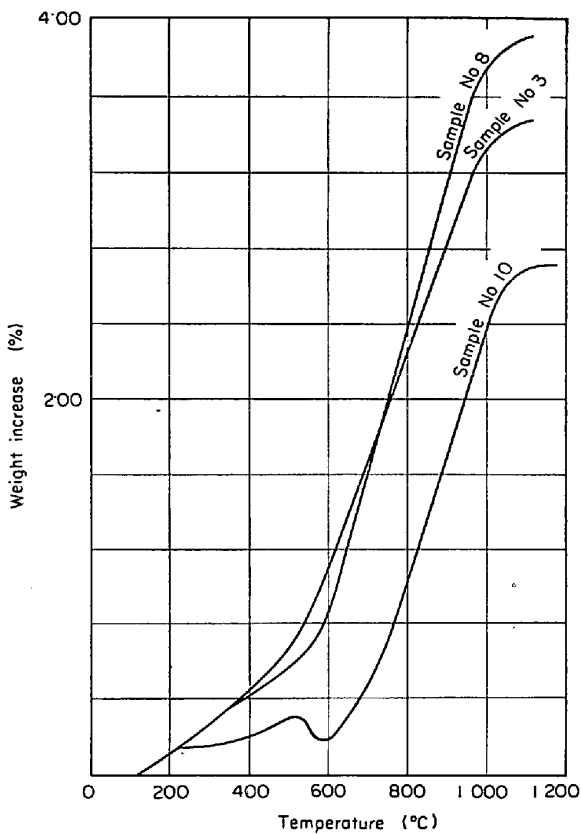


Fig. 5. Examples of weight-temperature curve of magnetite. (In air)

の間には相関性がなければならない。以上のことを確かめる目的で、原料磁鉄鉱の酸化速度の測定を行なった。

5.2 実験装置および方法

実験装置として石英スプリング式熱天秤を用い、連続昇温加熱法により各試料の重量-温度曲線を求め、その曲線から酸化速度を算出した。実験条件は下記のようにある。

- 加熱速度.....5°C / min
- 測定温度範囲.....常温~1150°C
- 試料粒度.....270~400 mesh
- 試料採取量.....200mg
- 雰囲気.....空气中
- 空気流速.....300cc/ min
- 測定誤差.....±0.08 重量%

5.3 実験結果および考察

実験結果および考察の要点を列記すれば以下のようである。

(1) 重量-温度曲線の1例を Fig. 5 に示す。LEPP²⁰⁾ は急速酸化の条件における磁鉄鉱の反応過程を示差熱分析法により検討し、

a) $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\gamma-Fe_2O_3$ (約200°C から開始し 375

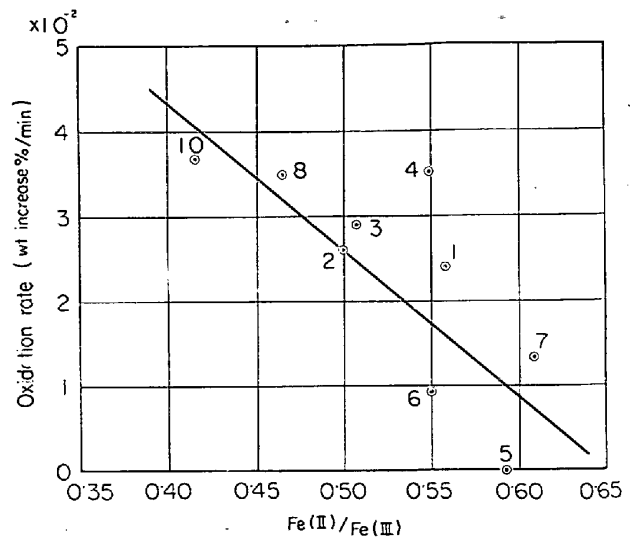


Fig. 6. Relation between Fe(II)/Fe(III) ratio and oxidation rate of magnetite.

~400°C で頂点に達する.)

b) $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ (約 375°C から開始し 525~550°C で終了する.)

c) $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\alpha-Fe_2O_3$ (550~575°C から開始する.)

と述べているが、この考えは Fig. 5 にも適用できると思われる。

(2) Fig. 5 の一部 (試料 No 10 の曲線) および他の測定結果から、試料中の磁硫鉄鉱と黄鉄鉱の加熱による重量変化が、300°C から 800°C の間で磁鉄鉱の増量曲線の形状に影響を与えるのが認められた。しかし各曲線の 800°C ~950°C 間はこれら他鉱物の影響を受けず、しかも直線性がよく保たれていた。そこでこの間の線の傾きから磁鉄鉱の酸化速度を算出した。上記(1)にしたがえばこの間の酸化反応は $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\alpha-Fe_2O_3$ に該当する。

(3) 実験の結果各磁鉄鉱の酸化速度にはかなりの差があることがわかった。また Fig. 6 に示されるように、磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) と酸化速度との間に負の相関のあることも認められた。したがって 5.1 に記載した事項は実験的に確かめられたといえる。

6. 結 言

磁鉄鉱の鉱物学的性質がそれを原料とした焼成ペレットの還元性におよぼす影響を検討する目的で、産状の異なる磁鉄鉱数試料を対象に 2, 3 の鉱物学的性質を測定のうち、これらを原料として、それぞれ同一条件のもとで焼成ペレットを作成し、さらにペレットの還元率の測定を行なった結果、原料磁鉄鉱の鉱物学的性質と焼成ペ

レットの還元性との間には密接な関連のあることが判明した。これにより、焼成ペレットの還元性を支配する要因として、従来知られている原料の粒度構成・造粒条件・焼成条件のほかに、原料の鉱物学的性質について考慮する必要のあることが明らかとなった。

本研究の成果を要約すればつぎのようである。

(1) 天然産磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) は 0.50 を中心にある範囲で変動する。

(2) 天然産磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) と磁性の強さの関係は、入土の FeO-Fe₂O₃ 系と同様な傾向を示す。

(3) 原料磁鉄鉱の Fe(II)/Fe(III) と焼成ペレットの還元率とは正の相関性を示す。したがって磁鉄鉱の磁性の強さとペレットの還元率の間にも相関性があるといえる。

(4) このように原料磁鉄鉱の鉱物学的性質と焼成ペレットの還元率とが相関性をもつ直接の原因は、“磁鉄鉱は Fe(II)/Fe(III) の変化にともない酸化性も変化するため、Fe(II)/Fe(III) の異なる磁鉄鉱を焼成した場合、酸化度その他なにかの形で性質の異なつたヘマタイトが生成する”ことにあると考えられる。

上記(4)のヘマタイトの性質の違いがどのような物理・化学的尺度で表現できるか、また磁鉄鉱そのものの還元性に差異があるかどうかについては目下追求中である。これにより、筆者らは本報の成果をさらに深く裏づける実験的証拠を得るよう努めたい。

謝辞 本研究を遂行するにあたり有益なご助言ないしご便宜を賜つた早稲田大学大学院原田静夫講師、同学理工学部鹿島次郎・草川隆次・今井直哉の各教授、実験試料を提供下された赤金・釜石・久根・吉岡・山室・別子の各鉱業所、実験に協力された元学生新井正明・大関彰一郎・金森進・渡辺光捷・伊藤正美・助野琢也・中島忠嗣の各位に対し深甚なる謝意を表す。また本研究の費用の一部は早稲田大学理工学研究所昭和 42・43 年度部会研究費によつたことを付記する。

文 献

- 1) たとえば須藤俊男：鉱物学本論，(1963)，p. 565 [朝倉書店]
- 2) C. PALACHE, H. BERMAN, and C. FRONDEL: Dana's System of Mineralogy, (1955), p. 834 [John Wiley and Sons]
- 3) ASTM: X-ray Powder Data File, 11-614

- 4) T. NAGATA: Rock-Magnetism, (1956), p. 225 [Maruzen]
- 5) C. A. DOMENICALI: Phys. Rev., 78 (1950) 4, p. 458~467
- 6) G. SHIBUYA: Sci. Rep. Yamaguchi Univ., 12 (1961), p. 87~192
- 7) E. Z. BASTA: Min. Mag., 31 (1957), p. 431~442
- 8) B. MASON: Geol. För. Förh. Stockholm, 65 (1943), p. 97~180
- 9) N. C. TOMBS and H. P. ROOKSBY: Acta Cryst., 4 (1951) 5, p. 474~475
- 10) S. C. ABRAHAMS and B. A. CALHOUN: Acta Cryst., 6 (1953) 1, p. 105~106
- 11) R. B. SOSMAN and J. C. HQSTETTER: Trans. AIME, 58 (1917), p. 409~433
- 12) J. L. SNOEK: Physica, 3 (1936) 6, p. 463~483
- 13) L. R. MAXWELL, J. S. SMART, and S. BRUNAUER: J. Chem. Phys., 19 (1951) 3, p. 303~309
- 14) K. HAYASE and T. HARADA: Mem. Sci. & Eng. Waseda Univ., (1952) 16, p. 36~42
- 15) 原田種臣：物理選鉱(鉱山読本第 27 集)，(1968)，p. 212 [技術書院]
- 16) 森永，池野，岩崎：鉄と鋼，50 (1964) 5, p. 743~752
- 17) 佐々木，中沢，近藤：鉄と鋼，53 (1967)，14, p. 1553~1560
- 18) 佐々木，中沢，伊藤，近藤：鉄と鋼，53 (1967) 14, p. 1561~1568
- 19) 藤井，田村，田口，国井，西田：鉄と鋼，54 (1968) 12, p. 1241~1259
- 20) H. LEPP: Amer. Mineralogist, 42 (1957), p. 679~681

討 論

【質問】 酸化速度と格子面間隔の関係を示されたが、ガス側の条件がはいつてこないか。

【回答】 たとえば ZETTERSTROM の研究¹⁾によると、空気の流入速度およびガスの酸素含有量の差によつて酸化速度は変化し、またガスの酸素含有量は空気の流入速度よりも酸化速度により大きな影響をおよぼすことが示されているが、今回の実験においては雰囲気は空気中とし、空気の流入速度を一定 (300cc/min) に保ち、その際の各磁鉄鉱の酸化速度を比較した。

(講演会当日酸化速度と格子面間隔の関係を示したが、今回の論文では、酸化速度との相関性を吟味するための磁鉄鉱の鉱物学的性質は Fe(II)/Fe(III) で代表させた。)

- 1) J. D. ZETTERSTROM: U. S. Bur. Mines. Report of Investigations 4728, p. 1~8