

# 鐵 と 鋼 第二十二年 第四號

昭和十一年四月二十五日發行

## 論 說

### 酸化鐵の水素瓦斯還元及び酸化に就て

後 藤 有 一 \*

ON THE REDUCTION OF FERRIC-OXIDE BY HYDROGEN AND OXIDATION OF METALLIC IRON REDUCED FROM FERRIC-OXIDE.

By Yuuichi Gotoh.

**SYNOPSIS:**—This problem has always studied by several authors, but it is not yet determined whether the reaction  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  or the reaction  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$  takes place.

In this paper, the changes in weight after reduction and oxidation of the ferric oxide and Anshan hematite are measured by the precision spring thermal balance with an electromagnet applied and the relations between the reactions involving the reduction and the oxidation, and the temperature are determined. In addition, the reducing and oxidizing reactions are discussed by the X ray analysis of the samples reduced and oxidized to different degrees.

From the experimental results, it may be inferred that the reduction takes place in the two stages  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ : and the ferrous oxide has no relation to the reduction. When the reduction of ferric oxide is carried out at constant temperature, the first stage of reduction is carried out very rapidly; and then the second stage of reduction proceeds gradually in a straight line. In the case of reduction at the gas velocity of 70cc per minute, the reaction of  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  begins at 250°C and completely at 300°C. On the further reduction, the sample is partly reduced to metallic iron, which is not separated, but exist as a solid solution with  $Fe_3O_4$  up to the percentage reduction of 21%. The metallic iron is saturated at about 21% and separated as a free metal. Then the reaction  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  takes place very rapidly, until the sample is reduced completely to the metallic iron at 480°C.

In the case of oxidation of the metallic iron reduced from ferric oxide, the reaction is the reverse of the reducing reaction: i. e.,  $Fe \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ . The reaction  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  proceeds very rapidly at 80~250°C. Then the oxidation  $Fe_3O_4 \rightarrow$  magnetic  $Fe_2O_3$  commences to take place at about 300°C. and the magnetic hematite is altered to non-magnetic at about 500°C. Then the ferric oxide with rhombohedral structure is obtained at 850°C.

When the reduction of ferric oxide and Anshan hematite are carried out at the constant gas velocity of 120cc per minute, the relations between the percentage reduction and the time of reduction at various temperatures are obtained. At a constant temperature, varying gas velocity, the relation between the percentage reduction and the time of reduction is obtained.

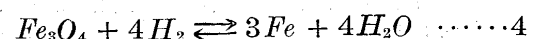
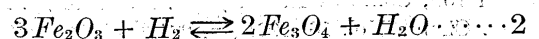
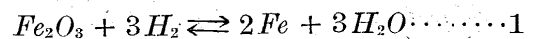
In the reduction of the ferric oxide, the relation between the velocity of gas, the velocity of reduction and the reducing temperature is determined.

#### 目 次

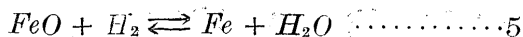
- I. 緒言、II. 實驗試料、III. 實驗装置及び實驗方法、IV. 實驗結果、1. 熱天秤に依る第二酸化鐵の水素瓦斯還元、2. 熱天秤に依る還元試料酸化、3. 還元瓦斯通過量と還元速度の關係、4. 還元溫度と還元速度の關係、5. X 線的研究、V. 實驗結果の考察、1. 酸化鐵水素瓦斯還元溫度及び酸化溫度、2. 酸化鐵水素瓦斯還元及び酸化進行狀態、3. 酸化鐵水素瓦斯還元に於ける瓦斯通過量、還元溫度、還元速度の關係、VI. 總括

#### I. 緒 言

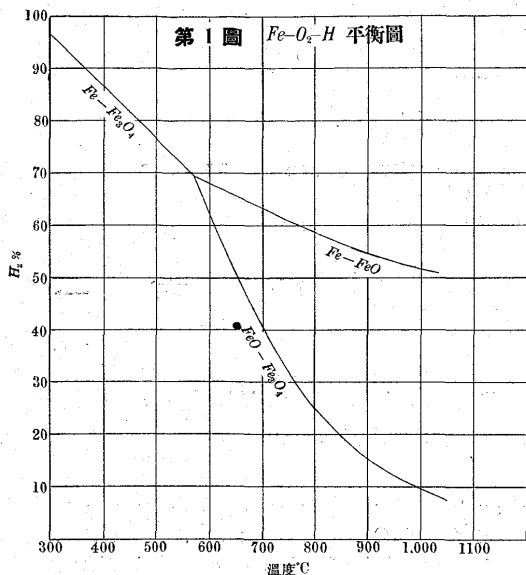
酸化鐵及び水素間に於ける化學平衡は既に諸家に依り研究され次式により與へられて居る。



\* 昭和製鋼所研究所



これら諸反應間の平衡恒數も既に諸家に依り研究されて居る、Eastman, R. M. Evans<sup>1)</sup> は諸説を總括して第1圖の如き  $Fe-O-H$  平衡状態圖を與へて居る。圖に於て



$Fe-FeO$ ,  $Fe-Fe_3O_4$  曲線は  $570^\circ C$  にて交り、この點にて  $Fe$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  の三相が平衡に達する事を示して居る、この點以上にては  $Fe+H_2O \rightleftharpoons FeO+H_2$  及び  $3FeO+H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4+H_2$  の二平衡存在し  $570^\circ C$  以下にては  $Fe-Fe_3O_4$  の間に唯一つの平衡が存在するのみである。

G. Chaudron<sup>2)</sup> は高温にて生じた  $FeO$  は  $570^\circ C$  以下にては  $4FeO=Fe+Fe_3O_4$  に従ひ分解すると述べて居る、従つて常温に於ては  $Fe$  と  $Fe_3O_4$  のみが平衡にあづかるものと考へられる。

還元反應により成生する酸化物に關しては諸説があるが Deville は最初固相は  $Fe_4O_5$  であると考へ G. Preuner<sup>3)</sup> は  $Fe$  と  $Fe_3O_4$  の混合物であると云ひ O. Sacker は  $Fe$  と  $FeO$  の間の酸化物であると述べて居る。E. Schreiner 及び F. B. Grimmes<sup>4)</sup> の兩氏が  $Fe+H_2O \rightleftharpoons FeO+H_2$  なる反應式の高温に於ける平衡恒數を求めて他の諸家と異つた値を得た。この値は熱力學上の平衡恒數の値より大なる値を示して居る。これは  $Fe$  と  $FeO$  の間に

固溶體を成生する爲である。

以上は平衡状態に於ける還元反應なる故酸化鐵を  $H_2$  瓦斯氣流中にて還元する場合の還元進行状態は前式とは趣を異にするべきである。この問題に關しては嘉村氏<sup>1)</sup> は瓦斯通過速度毎分  $35cc$  の場合各温度に於ける還元速度を測定し  $600^\circ C$  にて還元速度の急變化を認め之は  $570^\circ C$  以下にては  $Fe_3O_4+4H_2=3Fe+4H_2O$  なる變化起るが  $570^\circ C$  以上にては  $FeO$  安定になり  $Fe_3O_4+H_2=3FeO+H_2O$ ;  $FeO+H_2=Fe+H_2O$  の二段の變化起る爲であると述べて居る。又三田氏<sup>2)</sup> は瓦斯速度を種々に變化して實驗した結果 Chaudron は  $570^\circ C$  以下にては  $FeO$  は不安定で存在せずと云つて居るが然らざる様に思はれる。従つて還元反應は Deville の述べし如く  $Fe_3O_4+4H_2=3Fe+4H_2O$  の反應式では無く矢張り  $Fe_3O_4+H_2=3FeO+H_2O$ ,  $FeO+H_2=Fe+H_2O$  と云ふ二段の反應となつて居るのであらうと述べて居る、山本氏<sup>3)</sup> は熱天秤にて還元度を測定し還元を途中で止めて X 線寫眞を撮り  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$  の變化により  $Fe$  迄還元する事を述べて居る。

著者は電磁石を應用せるスプリング式熱天秤を用ひて、 $Fe_2O_3$  を  $Fe$  迄還元せし場合又は還元により得たる金屬鐵を酸化する場合の還元減量及び酸化増量を測定し還元及び酸化と温度の關係を求め且還元酸化の途中の試料を作り其の X 線寫眞を撮り還元酸化進行状態を明にした。又瓦斯通過量を一定にして各温度に於ける還元率と還元時間の關係曲線を求め各温度を通じて  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の如く還元進行する事を確めた。尙還元速度、瓦斯通過量、還元温度間の關係を圖示し三者の關係を明にした。

## II. 實驗試料

天然鐵石には多少種々の不純物を混在し酸化還元の際して多少影響するものと考へられるを以て、この影響を除く爲最初人工製純第二酸化鐵に就て行ひ次に鞍山赤鐵礦に就て行つた。兩者共  $100$  メッシュ以下の粉末を使用した。

人工製  $Fe_2O_3$ :— メルク製硝酸鐵溶液に  $7\%$  アムモニア液を注ぎ水酸化鐵の沈澱を作り、次に之を濾過し温湯にて數回洗滌してリトマス紙によりアルカリ性反應を認めざるに至つて止め、最初  $80^\circ C$  にて  $24$  時間乾燥し次に

1) Eastman, Jour. Chem. Soc., Vol. 44 (1922), p. 975.  
Vol. 46 (1924), p. 888.

2) Chaudron, Comptes Rendus, Vol. 159 (1914), p. 273  
Ann. Chem., Vol. 16 (1921), p. 221

3) Preuner, Zeit. Physik. Chem., Vol. 47 (1904), p. 385

4) Schreiner and Grimmes, Zeit. Anorg. Chem., Vol. 110 (1920), p. 311

1) 嘉村平八 Jour. Iron and Steel Inst., Vol. 112 (1925), p. 279.

2) 三田正揚 鞍山鐵鋼會誌 31 號 (1929) p. 1067.

3) 山本信公 鐵と鋼 19 年 (1933) p. 115.

120°C にて 24 時間乾燥し最後に 350°C にて 20 時間焼きて完全に水酸化鐵を酸化鐵に變じて作つた。其の成分は次の如きものである。

Fe 69.06%      Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 98.73%

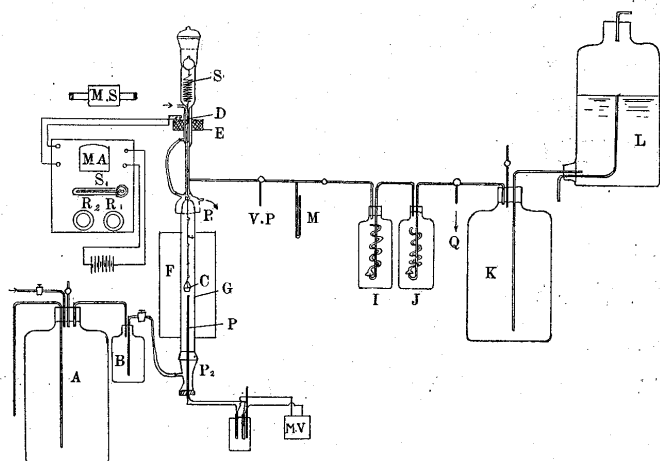
西鞍山赤鐵礦：— 西鞍山赤鐵礦を 500°C にて脱水して用ひた。平均分析は次の如くである。

Fe    FeO    SiO<sub>2</sub>    Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>    Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 其他  
67.60   0.81   2.42   2.61   93.89   1.08

### III. 實驗装置及び實驗方法

本實驗に使用せし實驗装置は第 2 圖に示す如くにして其の主要部分は電磁石を應用せる熱天秤と瓦斯通過装置とより成る。

第 2 圖 實驗装置



- |                                          |                    |                   |
|------------------------------------------|--------------------|-------------------|
| A aspirator                              | S Silica Spring    | M.S. 顯微鏡          |
| B.J 洗滌壺(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | C 試驗皿              | M.A. milli-ampere |
| I Pyrogallol                             | F 爐                | V.P. 眞空ポンプ        |
| G 反應管                                    | P Pyrometer        | M 水銀壓力計           |
| D Magnet                                 | MV Milli voltmeter | Q キップの裝置          |
| E Solenoid                               | K 瓦斯タンク            |                   |

精密熱天秤は圖に示す如く熔融石英スプリング S の下端に白金線を以て順次鐵心 D 及び白金試料皿 C を吊しスプリング及び鐵心は硝子製圓筒中に又試料皿は反應管中に收めて外界と孤立せる系を構成して居る。従つて任意の氣體中又は眞空中にて物質の重量の變化を精密に測定する事が出来る。

E はソレノイドにて上記圓筒の此の部分は二重壁の流水冷筒をなしソレノイドを冷却する様にしてある。反應シカ管は内徑 22mm、長さ 40cm にて兩端はすり合せ P<sub>1</sub>P<sub>2</sub> にて上部は熱天秤に下部は瓦斯出口に連結して居る。上部摺り合せは水冷し摺り合せ軸の軟化を防ぐ様に出来て居り 800°C の高温にて 0.01mm の眞空に保つ事が出来る。

反應管は電氣爐 F にて加熱され管内の温度は下部 P<sub>2</sub> よりアルメル、クロメル熱電對を挿入して測定する。電氣爐 F はニクロム線を巻き長さ 21cm 中央 5cm は常溫より 800°C 迄の間に於て一定に保たれる様に出来て居る。爐内温度はオートトランスフォーマーにて調整され±3°C の範圍に一定に保たれる。試料は試料皿 C に入れて白金線にて吊してある、白金線は針金自身の歪力を除く爲めに短き線にて鎖状に連結してある。

試料の重量の増減は試料の重量變化に伴ふスプリングの伸縮による鐵心の移動に對して常に鐵心を零位に定座せしむる様にソレノイドの電磁力即ちソレノイドの電流を調節して求められる、即ち其の際加減せる電流の値より豫め作製せる檢定表第 1 表により重量の値を求むる事が出来る。

この場合鐵心の零位は水平式讀取顯微鏡 M. S の測微尺上にて觀測する。スプリング S はシリカ製にて最高荷重 2.5g、延伸率 33mg である。ソレノイド電流は抵抗 S, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> にて自由に變化する事が出来る、重量の變化とソレノイド電流の關係は次の如くにして求められる。ソレノイドが鐵心に及ぼす電磁力は兩者の關係位置によつて異り一般にソレノイドの中心に鐵心の端がある時最大にて其の時或る一定の重量の變化に對する電流は最小である。故にソレノイド電流と荷重との關係値は各々特定位置にて求める事が必要である。本實驗に於ては一定の重量變化に對して最小の電流値を示すべきソレノイドの位置を選定した。重量變化とソレノイド電流の關係は試料皿に 0.3g の分銅をのせ 0.01g 宛減じて其の都度鐵心が零位を示す様にソレノイド電流を加減して其の時のソレノイド電流を讀みて求められる。以上の如くにして第 1 表の如き結果を得た。

第 1 表

重量減量 g	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11
ソレノイド電流 mil.ampere	21.0	44.0	64.7	85.0	105.0	124.5	145.0	165.2	185.6	205.6	224.1

スプリング式熱天秤は鐵の臺にて支えられて居る爲温度の上昇により多少零位を變化する故この補正を行ふ必要がある。本裝置に就き温度補正を行ひ第 2 表の如き結果を得たり。

第 2 表

温度°C	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
補正(→)g	0	0.0002	0.0002	0.0002	0.0005	0.0007	0.0007	0.0010	0.0010	0.0012

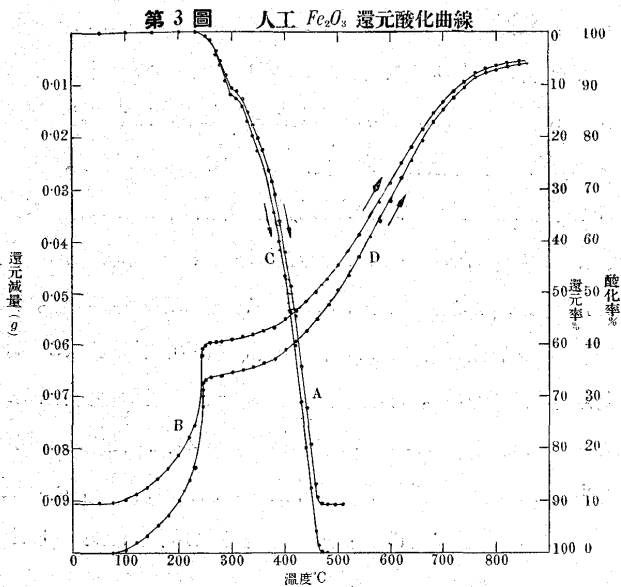
$H_2$  瓦斯はキップ装置にて作り瓦斯溜 K に貯藏し洗滌槽 I を通して  $H_2SO_4$  にて水分を吸収させ次に J を通じて Pyrogaroll にて酸素を除き反應管へ導入される。實驗の最初に於て先づ Megvac 眞空ポンプ V.P にて反應管中を眞空にして  $H_2$  とおきかへる。アスピレーター A にて瓦斯通過量を調節し且タンクに目盛して瓦斯通過量を測定する様にしてある。

瓦斯溜の前に L なるタンクを置き常に水位を一定にして瓦斯の壓力を一定にする様にしてある。反應管内の壓力は壓力計 M にて讀む事を得。

### IV. 實驗結果

#### 1) 熱天秤に依る第二酸化鐵の水素瓦斯還元。

a) 人工  $Fe_2O_3$  の場合 人工  $Fe_2O_3$  約 0.3030g を



第3圖 人工  $Fe_2O_3$  還元酸化曲線

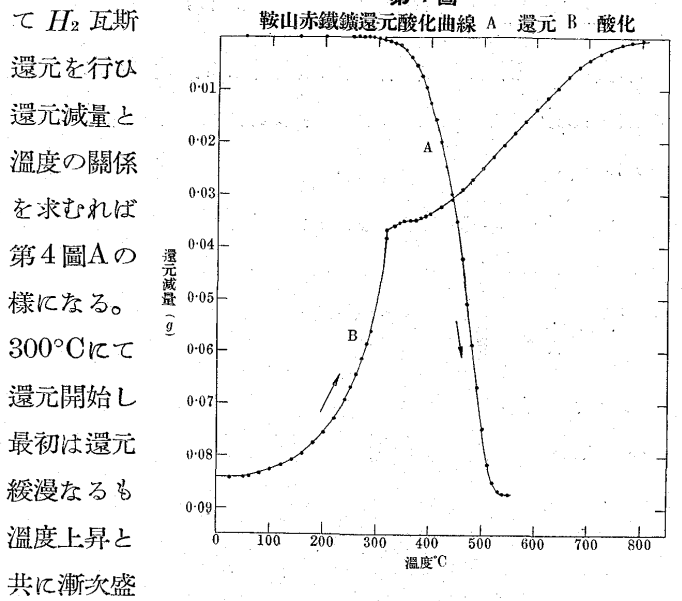
試料皿 C に入れて P より  $H_2$  瓦斯を毎分 70cc の割合にて流して還元し温度上昇に伴ふ、還元減量を  $10^\circ C$  毎に測定すれば第3圖 A の様になる。温度は毎分  $2^\circ C$  の割合にて上昇する。240°C 迄は重量の變化無く 250°C より減少し始め 260°C より殆んど直線的に急激に減少し 300°C にて減量急に減り曲點を示し 320°C より再び急激に重量減少し始め 370°C の減量 0.0270g 迄は殆んど直線的に前と同様の割合にて重量減少を示して居る。それ以後は急激に減少して 480°C にて還元減量 0.0906g を示し以後温度を上昇するも一定となる。

1g の  $Fe_2O_3$  を完全に  $Fe$  に還元する時の還元減量を理論的に計算すれば 0.3g となる故この場合の試料 0.3020g が完全に  $Fe$  に還元する時の還元減量 0.0906g である。

實際實驗の場合には還元減量 0.0906g にて一定となり前の計算値と同値にてこの場合完全に  $Fe$  迄還元された事を示して居る。

即ち此の場合  $250^\circ C$  にて還元始り  $3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$  なる反應進行し  $300^\circ C$  附近にて全部  $Fe_3O_4$  となり以後還元急に進行して  $480^\circ C$  にて全部金屬鐵迄還元される。

(b) 鞍山赤鐵鑛の場合 鞍山赤鐵鑛 0.3016g を取り前述の方法にて  $H_2$  瓦斯



第4圖 鞍山赤鐵鑛還元酸化曲線 A 還元 B 酸化

還元を行ひ還元減量と温度の關係を求むれば第4圖Aの様になる。300°C にて還元開始し最初は還元緩漫なるも温度上昇と共に漸次盛になり 450°C 附近より急に減少して 530°C にて還元減量 0.0872g となり全部金屬鐵に還元される。

以上二つの場合を見るに第二酸化鐵を  $H_2$  瓦斯氣流中にて還元する時は人工  $Fe_2O_3$  は  $250^\circ C$  にて還元始り  $480^\circ C$  にて全く金屬鐵に還元されるが赤鐵鑛は還元開始温度も金屬鐵に還元される温度も共に  $50^\circ C$  高くなつて居る。

人工  $Fe_2O_3$  を還元する場合にて還元減量 0.0106g 即酸素減量 11.8% ( $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の變化に於ける酸素減量は 11%) の所にて曲點を示し一時還元停頓の状態を示して居るが赤鐵鑛の場合は明なる曲點を示さず漸次還元進行して居る。

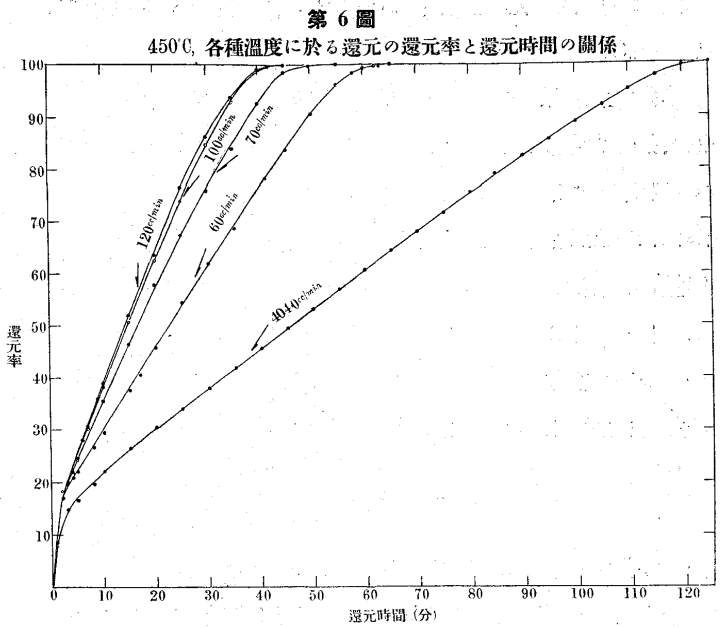
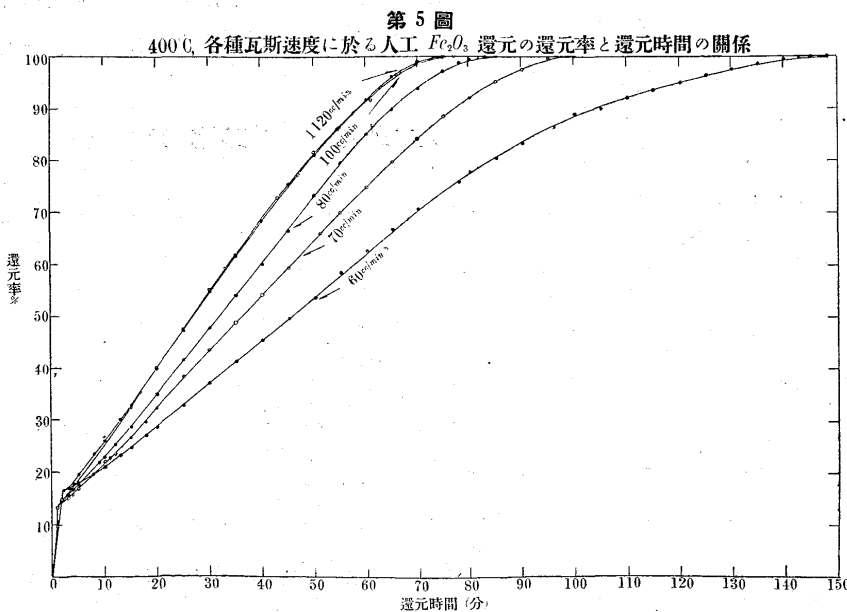
2. 熱天秤に依る還元試料酸化 水素瓦斯氣流中にて金屬鐵迄還元せる試料を水素瓦斯中にて酸化せざる様注意して冷却し熱天秤にて酸化増量なき事を確め次に空氣と置き換へ温度上昇しながら空氣氣流中にて酸化して酸化増量と温度の關係を求むれば第3圖 4 B の様になる。第3圖 B は人工  $Fe_2O_3$  の場合にて第4圖 B は鞍山赤鐵鑛の場合である。人工  $Fe_2O_3$  を還元せる試料の場合には  $70^\circ C$  より

酸化始り漸次酸化増量急激になり 230°C 迄は殆んど酸化増量なく 300°C 以上にて再び酸化始り以後直線的に酸化増量し 850°C にて酸化増量 0.0860g となりそれ以後温度上昇するも一定となる。この際の酸化増量は  $Fe \rightarrow Fe_2O_3$  の變化の際の理論的酸化増量 0.0906g とは一致せず酸化試料中に多少  $Fe$  或は一定低級酸化物を残留する事を示して居る。然して酸化試料は無磁性にて X 線寫眞にても  $Fe_2O_3$  以外の反射線現はれず残留せる  $Fe$  或は安定低級酸化物 (主に  $Fe_3O_4$  と考へられる) は  $Fe_2O_3$  に固溶するものと考へられる。

鞍山赤鐵礦還元試料の場合の酸化對温度曲線も大體人工  $Fe_2O_3$  還元試料酸化の場合と同様の傾向を有し 50°C より酸化開始し 800°C にて酸化完了して居る。即ち人工  $Fe_2O_3$  還元試料の場合より酸化容易である。

人工、天然何れの場合も  $Fe \rightarrow Fe_2O_3$  迄酸化進行する途中に酸化の停止する温度範囲がある。即ち人工  $Fe_2O_3$  還元試料の場合には 230~300°C, 酸化増量 0.0314g 酸化率 34% ( $FeO$  は 66.6%,  $Fe_3O_4$  は 88.8%) の點にて赤鐵礦の場合には 290~370°C, 酸化増量 0.0522g 酸化率 60% の點にて酸化停止状態を示し、この點迄の酸化は容易なるもこの點以上の酸化は困難である。

3. 還元瓦斯通過量と還元速度の關係 人工  $Fe_2O_3$  約 0.3g を試料皿に入れ熱天秤のスプリング S に吊し燃焼管内にて夫々 400°C, 450°C, 500°C, 600°C に加熱し眞空にして約 30 秒間にて水素と置き換へて瓦斯通過量を夫々毎分 40, 60, 70, 80, 100, 120 cc として還元率と時間



の關係を求むれば第 5~6 圖の様になる。還元率は

$$\frac{\text{還元減量}}{Fe_2O_3 \text{ を } Fe \text{ 迄還元する場合の計算還元減量}} \times 100$$

を以て表はした。試料は 100 ムッシュ以下の粉末にして試料皿内に約 2mm の薄層をなして居る故一様に還元進行するものと考へられる。第 5 圖は 400°C の場合、第 6 圖は 450°C の場合である。圖にて明かなる如く還元率 15% 附近迄は瓦斯通過量の影響殆んど無く還元は急に進行し還元曲線は殆んど一致して居るが、それ以後は還元曲線急に緩かになり殆んど直線的にして瓦斯通過量増加するに従つて其の傾斜急になり、瓦斯通過量毎分 100 cc 以上の場合には還元曲線殆んど一致して居る。還元温度 400°C の場合

には 15% 附近にて還元曲線に曲點を示し、450°C の場合には 16%~17% 附近にて還元曲線の傾斜に急變を示して居る。これは後に詳述する如くこの附近にて  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の反應完全に完了し一部分  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の變化進行するも  $Fe$  は  $Fe_3O_4$  に固溶する爲である。即ち還元率約 15% 以前に於ては  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の變化起りこれ以後にては  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應進行するものと考へ得べく、還元曲線の最初の急變化は  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の還元反應が 400°C, 450°C にて速かに進行する事を示し、次の直線的變化は  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の還元反應が徐々に進行する事を示して居る。還元曲線より明かなる如く  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  な

る還元反應は殆んど瓦斯通過量に影響なく速かに進行するも  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$

なる還元反應は瓦斯通過量増加するに従つて速かになり瓦斯通過量ある値以上にては一定になつて居る前述の如く還元率約16% 迄は瓦斯通過量の如何に拘らず還元速度

は殆んど一定と見做し得べく、それ以後還元は大體直線的に進行して居る故金屬鐵迄還元するに要する時間にて  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の還元速度を表はす事が出来る。従つて各温度に於ける瓦斯通過量と  $Fe_2O_3$  を  $Fe$  迄還元

するに要する時間の關係を求むれば第3表及び第7圖の

第3表 金屬鐵迄還元するに要する時間と瓦斯速度の關係

瓦斯速度 cc/min	還元時間(分)			
	400°C	450°C	500°C	600°C
40	—	125	45	15
60	148	65	—	10
70	100	55	—	—
80	85	—	30	8
100	77	45	30	8
120	75	45	30	8

様になり之れにより  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の還元速度と瓦斯通過量の關係を明にする事が出来る。

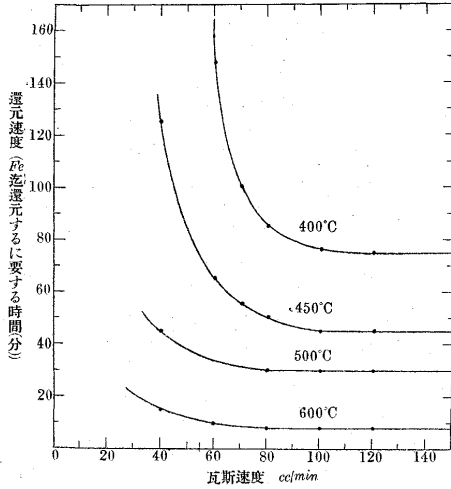
圖より明かなる如く何れの温度にてても  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の還元速度は瓦斯通過量減少するに従つて對數曲線的に減少して居る。(圖は還元速度を還元時間にて表はしてあるから逆に考へるべきである) 還元温度に依り異なるもある瓦斯通過量以上にては還元速度は一定になり、それより減少するに従つて還元速度減少しある。瓦斯通過量以下にては金屬鐵迄還元する事は出来なくなる。即ち 400°C, 450°C, 500°C 及び 600°C の場合には瓦斯通過量夫々毎

分 110cc, 100cc, 80cc, 80cc 以上にては還元速度一定となり、毎分 55cc, 35cc, 20cc, 10cc 以下にては  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる反應は進行しない。

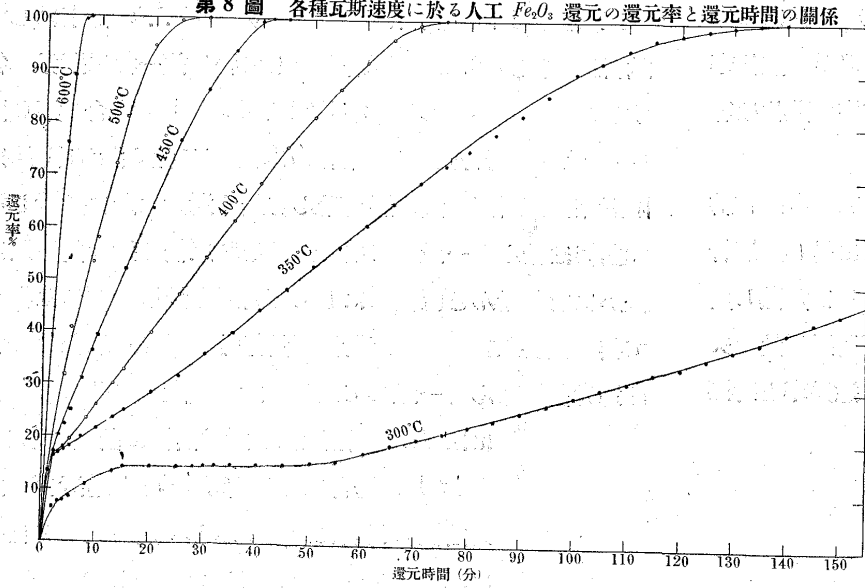
4. 還元温度と還元速度の關係 瓦斯通過量を毎分 120cc として前と同様の方法にて温度を夫々 300°C, 350°C, 400°C 500°C 及び 600°C に一定に保ち5分毎に還元減量を測り還元率と還元時間の關係を求むれば第8~9圖の様になる。第8圖は人工  $Fe_2O_3$  第9圖は鞍山赤鐵礦の場合である。

人工  $Fe_2O_3$  の  $H_2$  瓦斯還元の場合には 16

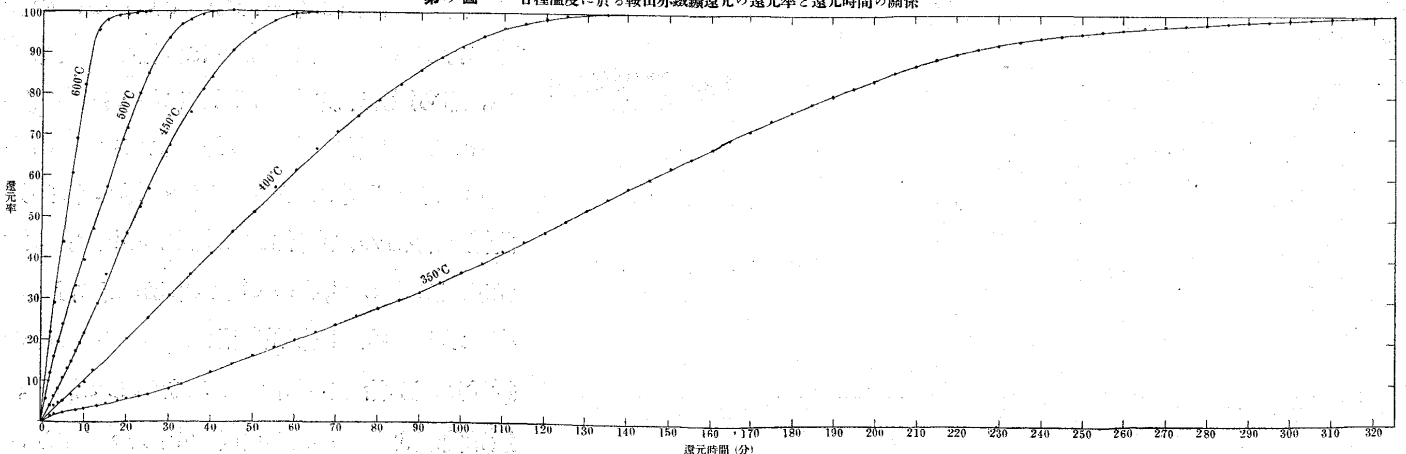
第7圖 各種温度に於る還元速度と瓦斯速度の關係



第8圖 各種瓦斯速度に於る人工  $Fe_2O_3$  還元の還元率と還元時間の關係



第9圖 各種温度に於る鞍山赤鐵礦還元の還元率と還元時間の關係



%附近迄は還元急に進行しそれ以後は少し還元速度遅く直線的に進行して遂に金屬鐵になる。これに反し鞍山赤鐵礦の場合は最初より殆んど直線的に還元進行して途中にて著しき還元速度の變化認められず。人工  $Fe_2O_3$  を  $350^\circ C$ ,  $400^\circ C$  にて還元する場合には夫々 16% 及び 16.5% にて還元曲線に曲點がある。  $300^\circ C$  にて還元する場合は最初還元急に進行するも還元度 14.5% にて殆んど  $O_2$  減量なくなり約 36 分後再び還元始り以後直線的に還元進行して居る。この點に關する詳細なる説明は後節に譲る。

前述の如くこの曲點以前にては  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の反應行はれ何れの場合にも非常に速かにて約 3 分にて終了して居る。この曲點を過ぎて後始めて  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる反應進行し殆んど直線的に進行して居る。従つて前節と同様に  $Fe_2O_3$  より金屬鐵迄還元するに要する時間により  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應速度を表はす事が出来る。又赤鐵礦の場合には直線的に  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應進行する故に還元時間により  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の反應速度を表はす事が出来る。人工  $Fe_2O_3$  及び天然赤鐵礦を夫々  $Fe$  迄還元するに要する時間と温度の關係を求むれば第 4 表及び第 10 圖の様になる。圖より明かなる如く鞍山赤鐵礦の還元

第 4 表 金屬鐵迄還元するに要する時間と還元温度の關係

還元温度 $^\circ C$	350	400	450	500	600
還元時間(分)					
人工 $Fe_2O_3$	140	75	45	30	8
鞍山赤鐵礦	320	135	70	45	25

速度は人工  $Fe_2O_3$  の場合より  $50^\circ C$  後れて居るが兩者共同様の傾向を示し還元時間は温度の上昇と共に對數曲線に従つて減少して居る。即ち人工、天然赤鐵礦を水素瓦斯還元の場合夫々

$Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  及び  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の反應速度は温度の上昇と共に對數曲線に従つて増加する。

5. X 線的研究 酸化鐵の還元酸化の途中に於ける酸化鐵の結晶構造の變化を知る爲めに第 3 圖の酸化還元曲線の途中に於ける試料に就き X 線的研究を行つた。試料は第

1 圖の装置に依り人工  $Fe_2O_3$  約 0.3g を採り前と同様に水素瓦斯氣流中にて還元して還元の途中にて中止し  $N_2$  瓦斯にておき換へて冷却する。酸化試料は一度金屬鐵迄還元して再び酸化して酸化異なる試料を作つた。還元酸化何れの場合も冷却後の試料の目方の増減なきを確め冷却の際試料は變化せざるものとした。還元酸化して作つた X 線試料は第 5,6 表の如し。

第 5 表

試料番號	試料重量g	還元率%	試料番號	試料重量g	還元率%
27	0.3027	4.85	17	0.3012	33.8
12	0.3000	11.8	20	0.3001	54.4
13	0.3002	13.3	16	0.3014	60.0
11	0.3018	13.9	21	0.3013	69.8
18	0.3026	21.7	22	0.3000	82.7
19	0.3004	22.5	15	0.3000	100.0
14	0.3013	31.8			

第 6 表

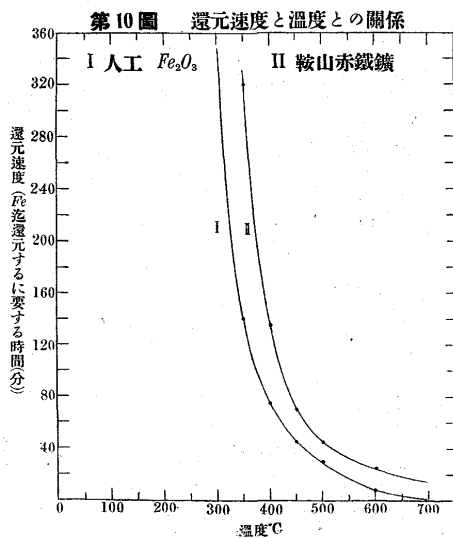
試料番號	試料重量g	金屬鐵迄還元後の重量g	酸化増量g	酸化率%
30	0.3000	0.2100	0.0086	9.6
23	0.3000	0.2100	0.0279	31.0
25	0.2985	0.2090	0.0306	34.2
24	0.3000	0.2100	0.0458	51.0
28	0.3000	0.2100	0.0620	69.0
26	0.3020	0.2114	0.0852	94.0

備考 表中還元率 =  $\frac{\text{還元減量} \times 100}{Fe_2O_3 \text{ を金屬鐵迄還元する際の計算還元減量}}$   
 $Fe_3O_4$  は還元率 11.1%,  $FeO$  は還元率 33.3% に相當して居る。

酸化率 =  $\frac{\text{酸化増量} \times 100}{Fe \text{ を } Fe_2O_3 \text{ 迄酸化する際の計算酸化増量}}$   
 $FeO$  は酸化率 66.6%,  $Fe_3O_4$  は酸化率 88.8% に相當す。

X 線寫眞装置 X 線はハッディンク、ジークバーン型金屬管球を用ひて發生し使用電壓は 5,000v である。Camera No. 5, 6, 10, 11 の内徑は夫々 55.27, 55.17, 55.50, 及び 55.40mm である。試料は酸化を防ぐ爲に眞空コック用グリースにて細き硝子棒の表面に奇麗に張り直徑約 0.6mm の棒状として Camera の中心に護謨粘土にて取付けた。slit と試料の位置の調節を得たる後鐵の特性 X 線を與へて寫眞を撮つた。

還元酸化中に各種酸化鐵の發生し消失する状態、上述の如くにして露出した X 線寫眞は PL. I, PL. II の如し PL. I 第 1~8 圖及び PL. II 第 7 圖は夫々磁鐵礦 ( $Fe_3O_4$  面心立方體)、金屬鐵 (體心立方體)、及び  $Fe_2O_3$  (斜方晶系) の X 線粉末寫眞である。PL. I は還元せる場合、PL. II は金屬鐵迄還元せる試料を酸化せる場合である。X 線寫眞の各反射線の線間距離を測定しこれより  $\sin\theta$  を計算して各種酸化鐵の反射線を夫々  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ ,  $Fe$  の反射面による反射線に分類し反射線の強さを示せば第 7 表



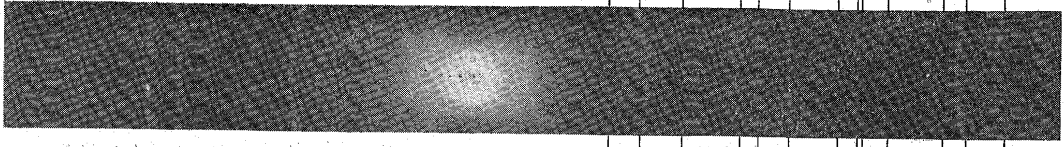


PI.  $Fe_2O_3$  還元。

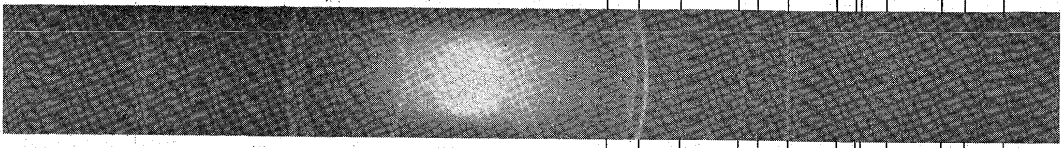
$Fe_3O_4$

(022)  
(113)  
(004)  
(224)  
(115, 333)  
(044)  
(026)  
(335)  
(226)  
(444)  
(246)  
(137, 355)  
(008)

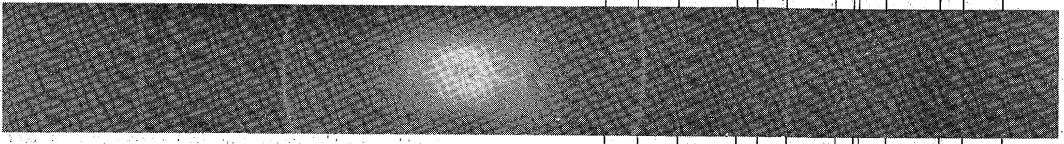
第 1 圖  $Fe_3O_4$



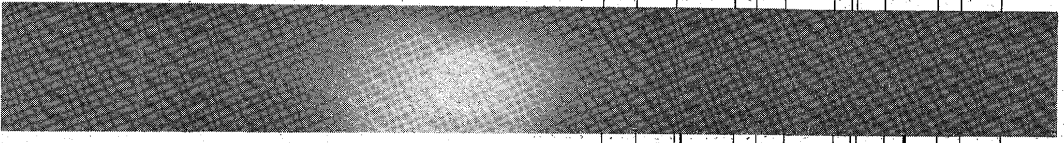
第 2 圖 485%



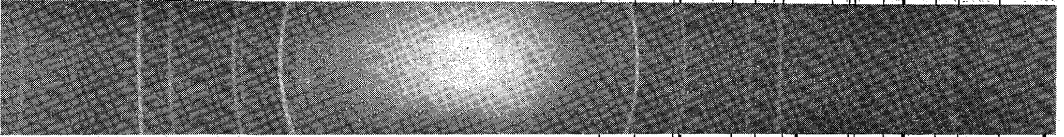
第 3 圖 11.8%



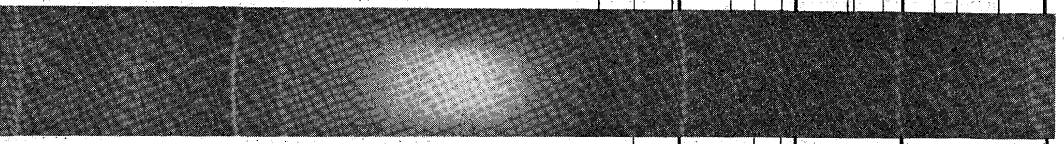
第 4 圖 22.5%



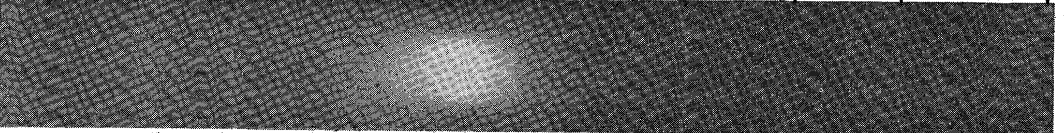
第 5 圖 31.8%



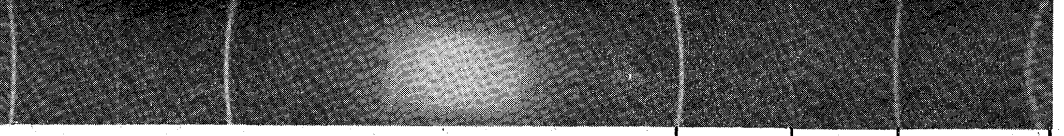
第 6 圖 60.0%



第 7 圖 82.7%



第 8 圖 100%



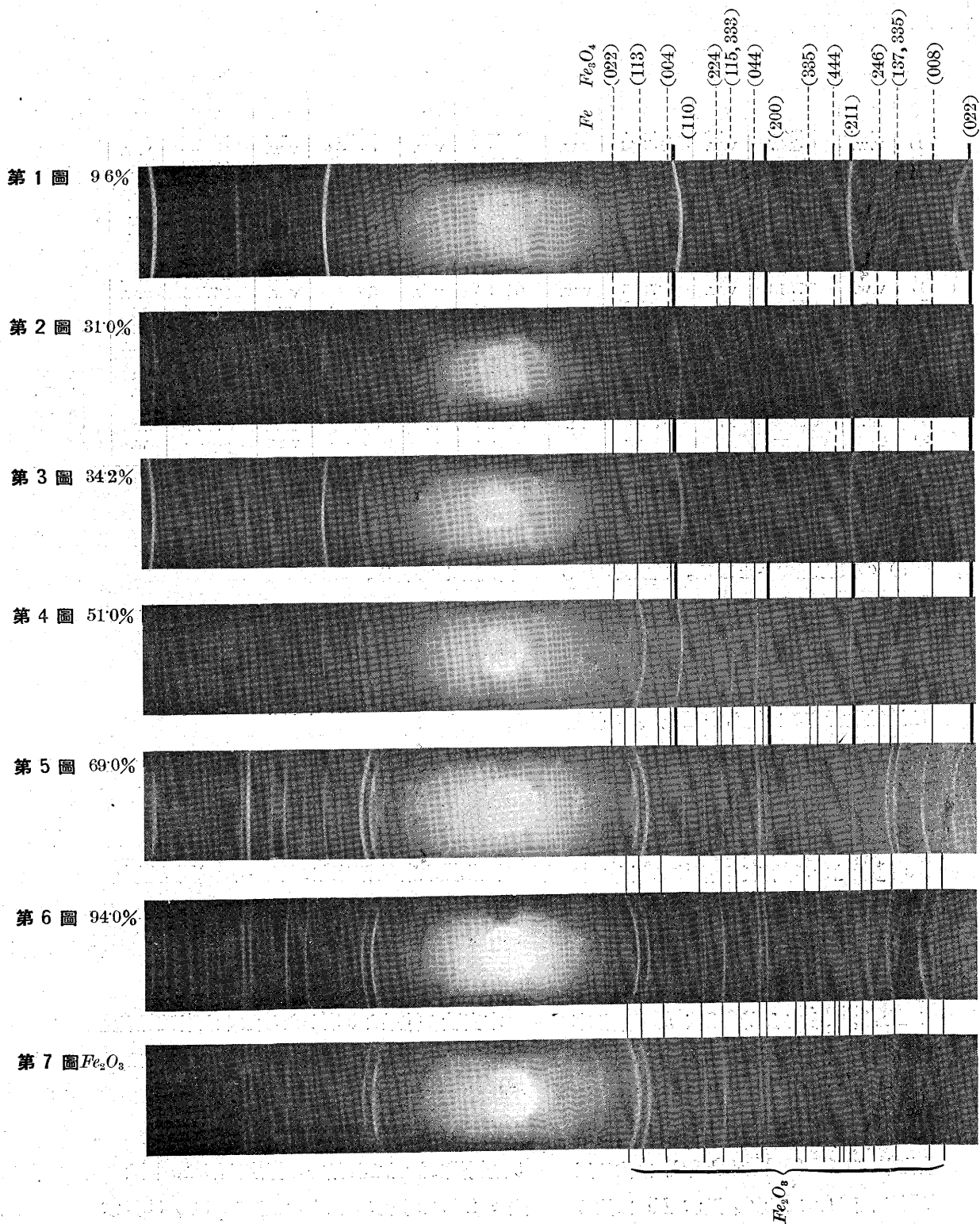
$Fe$

$Fe$

(110) (200) (211) (022)



PL. II  $Fe_2O_3$  還元試料酸他



の如し。

PL. I 及び第7表より明なる如く還元進むに従つて  $Fe_3O_4$  の反射線現はれ還元率 11.8% にて  $Fe_2O_3$  の反射面による反射線は完全に消失し  $Fe_3O_4$  の反射線のみとなり第1圖 ( $Fe_3O_4$ ) と同様になる。還元率 21.7% 迄は  $Fe_3O_4$

の反射面による反射線のみにて他の反射線を見ないが還元率 22.5% の時初めて  $Fe$  の反射線が微すかに現れ 31.8% 迄還元すれば  $Fe$  の反射面による反射線全部現れ以後還元進行するにつれ反射線強くなる。還元率 60% 迄は  $Fe_3O_4$  の反射面による反射線は全部残存して居るが以後還元進行

第 7 表 各種還元試

Phase	h k l	還元率 %											
		磁鐵礦		11.8		13.9		21.7		22.5		31.8	
		I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	(022)	m.	0.3290	m.	0.3294	m.	0.3291	m.	0.3327	m.	0.3311	m.	0.3291
"	(113)	v.st.	0.3836	v.st.	0.3867	v.st.	0.3846	v.st.	0.3896	v.st.	0.3886	v.st.	0.3857
"	(222)	v.w.	0.4007	v.w.	0.4042	v.w.	—	v.w.	0.4042	v.w.	—	v.w.	0.4008
"	(004)	m.	0.4620	m.	0.4664	m.	0.4633	m.	0.4693	m.	0.4673	m.	0.4640
<i>Fe</i>	(110)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	(224)	w.	0.5664	w.	0.5704	w.	0.5679	w.	0.5734	w.	0.5715	m.	0.4796
"	(115)	st.	0.6007	st.	0.6056	st.	0.6020	st.	0.6070	st.	0.6068	w.	0.5676
"	(044)	v.st.	0.6544	v.st.	0.6585	v.st.	0.6563	v.st.	0.6601	v.st.	0.6594	st.	0.6022
<i>Fe</i>	(200)	—	—	—	—	—	—	—	—	v.w.	—	v.w.	0.6780
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	(026)	v.w.	0.7313	v.w.	0.7355	v.w.	0.7334	v.w.	0.7365	v.w.	0.7366	v.w.	0.7325
"	(335)	w.	0.7583	w.	0.7615	w.	0.7596	w.	0.7619	w.	0.7614	w.	0.7605
"	(226)	v.w.	0.7660	v.w.	0.7708	v.w.	—	v.w.	—	v.w.	—	v.w.	0.7670
"	(444)	v.w.	0.8021	v.w.	0.8048	v.w.	0.8032	v.w.	0.8054	v.w.	0.8048	v.w.	0.8021
<i>Fe</i>	(211)	—	—	—	—	—	—	—	—	w.	0.8317	m.	0.8304
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	(246)	w.	0.8638	w.	0.8684	w.	0.8672	w.	0.8687	w.	0.8688	w.	0.8658
"	(137)	st.	0.8878	st.	0.8907	st.	0.8899	st.	0.8908	st.	0.8909	st.	0.8885
"	(008)	m.	0.9241	m.	0.9255	m.	0.9258	s.	0.9262	m.	0.9271	m.	0.9257
<i>Fe</i>	(022)	—	—	—	—	—	—	—	—	v.w.	—	w.	0.9578

\* 磁鐵礦は本溪湖磁鐵礦を 1,000°C にて 1 時間真空加熱せしものを用ゆ。

するにつれ弱い線は漸次消失し還元率 82.7% の時は (113) (115), (044), (137) の反射線のみとなる。還元率 100% の時は初めて全部 *Fe* の反射線のみとなる。即ち人工 *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* を還元する時は初 *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* ← *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* の變化起りて *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* となり漸次 *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* 消失し 11.8% にて完全に *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* となり 21.5% 迄は還元進行するに拘らず *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* の結晶構造を示し他の酸化物現れず、還元率 22.5% の時初めて *Fe* が現はれる。*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* は消失し難く 82.7% 迄還元するも尙僅かに残存して居る。

次に *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* を *Fe* 迄還元せる試料を酸化する場合には X 線寫眞 PL. II より明かなる如く酸化率 96% の時は未だ *Fe* の反射線強く現はれかすかに *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* の (113) (115) (044) に依る反射線が現はれて居るのみであるが酸化進行するに従つて *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* に依る反射線強くなり酸化率 34.2% にては *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* による反射線が殆んど全部現れて居る。更に酸化進行するも *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* に依る反射線以外の線現はれず酸化率 51% の時初めて *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* に依る反射線がかすかに現はれ、酸化率 69% の時には *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* に依る反射線が全部現はれて居る。而して *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* 及び *Fe* に依る反射線は 69% 酸化するも尙相當強く残存して居る。即ち *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* を *Fe* 迄還元せる試料を酸化する場合には最初 *Fe* → *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* なる酸化反應進行して *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* を生じ、酸化進行するに従つて漸次 *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* を増加するが 34% 迄は他の酸化物を見ず、酸化率 51% にて初めて *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* を生じ以後漸次 *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* を増加し酸化率 94% にて全部 *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* とな

る。而して *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* 及び *Fe* は酸化率 69% に於ても尙相當残存して居る。

還元酸化何れの場合も *FeO* に依る反射線現はれず *FeO* は存在しない事を示して居る。

### V. 實驗結果の考察

以上の實驗結果を基として水素瓦斯還元及び酸化に於ける諸現象を考察すれば次の如くなる。

#### 1. 酸化鐵水素瓦斯還元溫度及び還元試料酸化溫度。

酸化鐵水素瓦斯還元に於ける還元開始溫度は其の酸化鐵の性質及び還元される條件に依り異り文献に依りて一致せざるも極めて緩慢なる速度にては 200°C に於て還元作用行はれるものと云ひ得。

本實驗の結果より明かなる如く水素瓦斯氣流中にて酸化鐵を還元する場合には人工 *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* に於ては 240°C 天然赤鐵礦にては 300°C にて *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* → *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* 反應開始し夫々 300°C 及び 350°C にて盛に *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* に變ずる。*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* より金屬鐵に還元され始むる溫度は第 10 圖より推定すれば夫々 280°C 及び 330°C である。300°C 及び 350°C 以上にては容易に金屬鐵迄還元される。*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* にて還元を止むるには第 8 圖より明かなる如く 300°C にて瓦斯速度毎分 120cc の時約 20 分還元するか又溫度高き時は瓦斯速度に依り多少異なるが大體 5 分位還元すればよい。

金屬鐵迄還元せる試料を酸化する場合の酸化開始溫度は還元程度により異なるも充分に金屬鐵迄還元せる場合には

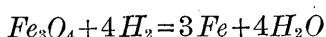
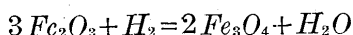
料 X 線 研 究 結 果

還 元 率 %											
38.7		54.4		60		69.8		82.7		100	
I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ	I	sinθ
w.	0.3303	w.	0.3303	w.	0.3294	w.	0.3311	v.w.	0.3303		—
st.	0.3867	st.	0.3859	st.	0.3857	m.	0.3878	w.	0.3867		—
	0.4034		—		—		—		—		—
w.	0.4661	w.	0.4657	w.	0.4645	v.w.	0.4676		—		—
m.	0.4824	st.	0.4815	v.st.	0.4796	v.st.	0.4828	v.st.	0.4815	v.st.	0.4820
v.w.	0.5697	v.w.	0.5666	v.w.	0.5676	v.w.	0.5720		—		—
m.	0.6044	m.	0.6019	m.	0.6013	m.	0.6064	v.w.	0.6048		—
st.	0.6574	st.	0.6554	st.	0.6553	m.	0.6585	w.	0.6581		—
v.w.	0.6776	m.	0.6803	m.	0.6786	m.	0.6845	m.	0.6804	m.	0.6812
v.w.	0.7345	v.w.	—	v.w.	0.7337		—		—		—
v.w.	0.7600	v.w.	0.7600	v.w.	0.7588	v.w.	0.7620	v.w.	—		—
v.w.	—		—		—		—		—		—
v.w.	0.8041	v.w.	—	v.w.	0.8032	v.w.	—		—		—
m.	0.8303	st.	0.8314	v.st.	0.8303	v.st.	0.8330	v.st.	0.8311	v.st.	0.8314
v.w.	0.8672	v.w.	—	v.w.	0.8667	v.w.	—		—		—
m.	0.8894	m.	0.8890	m.	0.8893	m.	0.8913	v.w.	0.8904		—
m.	0.9252	w.	0.9252	w.	0.9253	v.w.	0.9270		—		—
w.	0.9560	m.	0.9582	st.	0.9578	st.	0.9589	v.st.	0.9579	v.st.	0.9583

80°C にて  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  の酸化反應始り 200°C 附近にて盛に進行する。 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  の反應は非常に困難にて 300°C 附近にて始めて起る。

2. 酸化鐵水素瓦斯還元及び還元試料酸化進行状態

第二酸化鐵を水素瓦斯にて金屬鐵迄還元する場合には著者の實驗結果によれば



の如く反應進行し  $FeO$  相の存在を認めぬ。之れ Chaudron 氏の主張せし如く  $FeO$  は不安定の爲め存在し難き爲であらう。此の關係は還元及酸化曲線及び X 線寫眞による異種研究により明かである。

還元及酸化に於ける進行状態を明かにする爲に前掲せる還元及び酸化に依る重量變化と温度の關係第 3 圖 A, B を還元率及酸化率と温度の關係曲線に書き改むれば第 3 圖 D, E の様になる。最初 240°C にて還元始り 260°C 附近より盛に進行し還元率 11.8%, 300°C にて曲點を示し以後急に還元進行し還元率 22% 350°C 附近にて再び曲點を示して居る。

還元曲線の各點に於ける試料に就き行へる X 線研究結果に依れば前述の如く還元進行するに従ひ  $Fe_3O_4$  を生じ還元率 11.8% にて遂に  $Fe_2O_3$  を殆んど消失し  $Fe_3O_4$  のみとなり更に還元進行するも 21.5% 迄は  $Fe$  の反射線現れず 22% にて始めて  $Fe$  の反射線現れる。還元率 80% 迄は  $Fe_3O_4$  を存在して居る。この X 線研究結果と

還元曲線とは良く一致して居る。即ち 11.8% に於ける曲點は全部  $Fe_3O_4$  に還元される點にて還元率 22% 附近の曲點は金屬鐵の析出を示して居る。還元率 22% 以後は還元曲線急傾斜をなし  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる反應が速かに進行する事を示して居る。300°C 還元率 11.8% にて全部  $Fe_3O_4$  に成り更に還元進行するも外の酸化物による反射線を見ざるは還元生成物が  $Fe_3O_4$  に固溶する爲であると考へられる。此の際成生する固溶體は  $Fe_3O_4-Fe$  なるか  $Fe_3O_4-FeO$  ならざる可からず。而して  $FeO$  は全實驗に於て現はれざる點より見れば  $Fe_3O_4-Fe$  の固溶體を成すものと考ふべきである。 $Fe_3O_4-Fe$  の固溶體に於ける固溶體限は上述の實驗のみにて決定する事は困難なるも大體還元率 21% 迄は固溶さるものと考へ得。この問題に關しては目下精密法にて研究中である、理論的に  $Fe_3O_4$  迄還元される場合の還元減量は 11% にして還元率 21% の時は  $5Fe_3O_4 \cdot 2Fe$  にて表はされる。

種々の瓦斯速度、還元温度に於て人工  $Fe_2O_3$  を還元する場合の還元率と還元時間の關係を見るに第 5, 6, 8 圖に示せる如く何れの場合も 15% 附近に曲點を示して居る。この曲點以前にては  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  なる還元反應進行しこの曲點以後にては  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應進行する。15% 附近にて曲點を示すはこの附近に全部  $Fe_3O_4$  となり更に還元進行するも 21% 迄は  $Fe$  を固溶する爲  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の還元反應進行し難く且還元反應  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  と  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  との反應速度異なる爲と考へられる。

還元速度と温度の関係は第 10 圖の如くにして温度上昇と共に對數曲線に従つて増加して居る。これは  $FeO$  存在せず各温度に於て  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる反應進行する爲である

以上の實驗結果より推理すれば酸化鐵を水素瓦斯還元する場合には  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の如く二段に反應進行するものと見るべきにて人工  $Fe_2O_3$  の場合には第一段反應は  $250^\circ C$  にて始り  $300^\circ C$  附近にて全部  $Fe_3O_4$  になり更に  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應進行し始め一部分  $Fe$  を生ずるも 21% 迄は  $Fe_3O_4$  に固溶され遊離  $Fe$  は存せず 21% 附近にて過飽和の状態となり遂に  $Fe$  を析出し以後は  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應急激に進行して  $430^\circ C$  にて全部金屬鐵になる。

$Fe$  迄還元せる試料を酸化する際の酸化率對温度曲線第 3 圖 D 及び X 線的研究結果より酸化進行状態を推理すれば次の様になる。

$80^\circ C$  附近にて酸化始り  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$  なる反應進行し次第に盛になり  $240^\circ C$  にて急激に酸化増量を示し酸化率 34% となる。この點にて一時酸化停止状態を示し以後温度上昇するも酸化増量を示さず。即ちこの點にて  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  の反應進行して  $Fe_3O_4$  となり更に一部  $Fe$  を固溶するに至る。

X 線寫眞にて  $Fe$  に依る反射線現るるが故に  $Fe$  の一部固溶し一部は遊離して残存するものと考へられる。酸化率 34% の時は  $Fe_3O_4 \cdot 5Fe$  に相當す可きも實際は  $5Fe_3O_4 \cdot 2Fe$  に相當する  $Fe$  量だけ固溶し他は遊離の状態にて存在し約 53%  $Fe$  が残存して居る事になる。この際發熱するは  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  の反應熱に依るのである。更に温度上昇酸化を續行するも残存せる  $Fe$  は酸化し難く且  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  の反應進行し難き爲  $360^\circ C$  迄は酸化増量殆んど無く  $360^\circ C$  より再び酸化始り  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  及び  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  なる反應進行し急に酸化増量を示して居る。

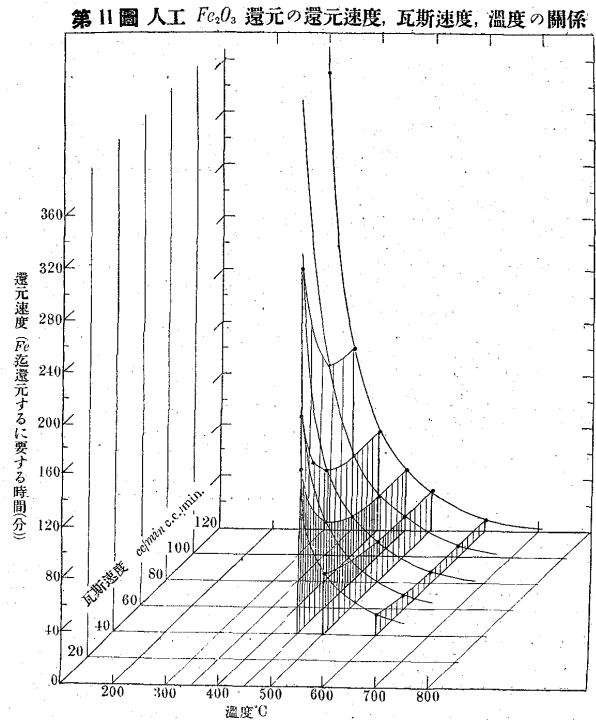
酸化の際  $300^\circ C$  附近にて  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  の反應進行するもこの  $Fe_2O_3$  は磁性第二酸化鐵にて  $Fe_3O_4$  と同一結晶構造を有して居る爲 X 線にては區別されない。磁性第二酸化鐵は約  $500^\circ C$  にて非磁性第二酸化鐵となり斜方晶系となる。酸化率 51% 迄は  $Fe_2O_3$  の反射線を見ざるは  $Fe_3O_4 \rightarrow$  磁性  $Fe_2O_3$  の反應起る爲にして 51% の時かすかに  $Fe_2O_3$  の反射線を見るはこの温度にて磁性  $Fe_2O_3 \rightarrow$  非磁性  $Fe_2O_3$  の變化ある爲である。

即ち  $Fe_2O_3$  を  $Fe$  迄還元せる試料を酸化する場合には

大體還元の場合の逆の反應行はれ  $80 \sim 250^\circ C$  にて盛に  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  なる反應進行し次に  $300^\circ C$  附近より  $Fe_3O_4 \rightarrow$  磁性  $Fe_2O_3$  の酸化反應始り  $500^\circ C$  にて非磁性  $Fe_2O_3$  となり  $800^\circ C$  にて全部斜方晶系  $Fe_2O_3$  となる。最初  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  なる反應は容易に進行し酸化され易き部分は全部  $Fe_3O_4$  となり残存せる  $Fe$  の  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  なる酸化反應及び  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$  なる反應は困難である。

3. 酸化鐵水素瓦斯還元に於ける瓦斯通過量、還元温度還元速度の関係。

一般に還元速度は瓦斯通過量及び還元温度に左右される水素瓦斯氣流中にて還元する場合還元速度の測定は困難なるを以て金屬鐵迄還元するに要する時間を以て還元速度を表はす事とした。x, y, z 三軸に夫々還元時間、瓦斯通過量、還元温度をとりて實驗結果を圖示すれば第 11 圖の様になり、これにより三者間の関係を明かにする事が出来る



第 11 圖は人工  $Fe_2O_3$  の場合に於て圖にて明かな如く瓦斯通過量一定なる時は温度上昇するに連れ還元時間は對數曲線に従つて減少して居る。即還元速度は瓦斯通過量の如何に拘らず温度と共に増加し或る温度以上にては一定になり、温度下降するに従つて遅くなり或る温度 (瓦斯通過量毎分 40, 60, 80, 100, 120 cc の時には夫々  $400, 380, 330, 280^\circ C$ ) 以下にては  $Fe$  迄還元出来なくなる。還元温度を一定に保つ場合還元速度は瓦斯速度増加するに従つて速かになり或瓦斯速度 (300, 400, 450, 500 及び  $600^\circ C$

の時毎分 120, 100, 80 及び 60 cc) 以上にては一定となる。而して瓦斯速度減少するに従つて還元速度減少し或る瓦斯速度(300, 350, 400°C の時毎分 80, 80 及び 60 cc) 以下にては Fe 迄還元するを得ず。

瓦斯通過量速き時は還元に依り生じた水蒸氣はたえず取り去られ試料の周囲は常に新しい  $H_2$  にて満されるが瓦斯通過量少き時は水蒸氣の一部分残り試料の周囲は  $H_2$  と水蒸氣の混合氣體にて包まれる事となる。従つて瓦斯通過量多き時は第 1 圖の平衡圖の 100%  $H_2$  の場合と考へ得可く速かに  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應進行するも瓦斯通過量少き時は試料の周囲の氣相の  $H_2/H_2+H_2O$  の比が實際には 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C の時夫々 96, 91.5, 86.5, 81.5 及び 76.5% より小なるものと考へ得べく還元は  $Fe_3O_4$  にて平衡状態となりこれ以上進行せず Fe 迄還元する事は不可能になる。

## VI. 總 括

以上述べし事柄を總括すれば次の如くなる。

1) 酸化増量及び還元減量の測定にはスプリング式精密熱天秤を用ひた。

2) 本實驗にては還元及び酸化瓦斯として夫々水素及び空氣を用ひた。還元温度は 600°C 迄の場合に就き實驗した。

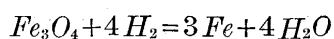
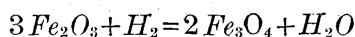
3) 瓦斯通過量毎分 70 cc として第二酸化鐵を還元し還元減量と温度の關係を求むれば第 3 圖 A, 第 4 圖 A の如し。

第 3 圖 A, 第 4 圖 A は夫々人工  $Fe_2O_3$  及び鞍山赤鐵礦の場合である。

4)  $Fe_2O_3$  を Fe 迄還元せる試料を酸化する場合の酸化増量と温度の關係を求むれば第 3 圖 B, 第 4 圖 B の如し。第 3 圖 B は人工  $Fe_2O_3$ , 第 4 圖 B は鞍山赤鐵礦の場合である。

5) 還元酸化の途中の試料を作り X 線寫眞を撮り還元酸化進行状態を明かにした。

6) 第二酸化鐵を水素にて還元する場合には



の如く還元進行する、即ち人工  $Fe_2O_3$  の場合には 240°C にて還元始り  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  の反應進行し 300°C 附近

にて全部  $Fe_3O_4$  となり更に  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應進行し始め一部分 Fe になるも還元率 21% 迄は  $Fe_3O_4$  に固溶され遊離 Fe は存在せず 21% 附近にて過飽和の状態となり Fe を析出し以後は  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の反應急激に進行して 480°C にて全部 Fe になる。

7)  $Fe_2O_3$  を Fe 迄還元せる試料を酸化する場合には大體還元の場合の逆の反應進行し 80°~250°C にて盛に  $Fe \rightarrow Fe_3O_4$  の反應進行し酸化率 34% に達し以後 360°C 迄は殆んど酸化せず次に再び酸化始り  $Fe_3O_4 \rightarrow$  磁性  $Fe_2O_3$  の酸化反應進行し 500°C 附近にて非磁性  $Fe_2O_3$  となり 800°C にて全部斜方晶系の  $Fe_2O_3$  となる。

8) 還元酸化の何れの場合にも  $FeO$  は表はれない。

9) 瓦斯通過毎分 120 cc として種々の還元温度に於ける還元率と時間の關係を求むれば第 8 圖第 9 圖の様になる

10)  $Fe_2O_3$  を Fe 迄還元するに要する時間と温度の關係を求むれば第 10 圖の如くなり還元温度上昇するに従つて還元時間は對數曲線的に減少して居る。

11) 何れの温度にても鞍山赤鐵礦の場合には人工  $Fe_2O_3$  の場合より 50°C 還元が遅れて居る。

12) 人工  $Fe_2O_3$  を一定温度にて瓦斯通過量を種々變化して還元する場合の還元率と時間の關係を求むれば第 5~6 圖の様になる。即  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  なる反應は瓦斯通過量に殆んど無關係に速かに進行するも  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる反應は瓦斯通過量に依りて異り殆んど直線に進行して居る。

13) 人工  $Fe_2O_3$  を Fe 迄還元するに要する時間即ち  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の還元速度と瓦斯通過量の關係を圖示すれば第 7 圖の如くなり瓦斯通過量増加するに従ひ對數曲線的に還元速度を増加して居る。即ちある瓦斯通過量以上にては還元速度一定になり。或る瓦斯通過量以下にては  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  の還元進行し難き事を示して居る。

14) 人工  $Fe_2O_3$  を Fe 迄還元するに要する時間 ( $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  なる還元反應の反應速度を表はす) と瓦斯通過量と還元温度の關係を圖示すれば第 11 圖の如くなり、これにより三者間の關係を明かにするを得た。

本實驗は旅順工科大学冶金學教室にてなしたるものにして絶えず御懇篤なる御指導を賜りたる長谷川熊彦先生に厚く御禮申上ぐると共に X 線研究に對し御指導を賜りたる大日方一司博士に感謝致します。