

海綿鐵製造を目的とする磁鐵鑛の還元 (II)

大塊の還元

垣内富士雄*

REDUKTION VON MAGNETIT ZUR HERSTELLUNG DES SCHWAMMEISENS. (II)

Reduktion von Groberz

Fuzio Kakiuti

Zusammenfassung:—Magnetit von etwa 3 kg wurde mit Koksabrieb eingepackt und bei verschiedenen Temperaturen über 1,000°C reduziert, um dadurch interessante Einsicht in Bezug auf den Verlauf der Reduktion des Groberzes zu finden.

Die Reaktion der Formel $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$, die mit grosser Geschwindigkeit von der Oberfläche des Erzes bis in das Innere verläuft, bewirkt so dass ganze Teile des Erzes bald in Wüstit umgewandelt sind. Dagegen kann die Reaktion nach der Formel $FeO + CO = Fe + CO_2$ in den inneren Teil en des Erzes nicht ohne weiteres vor sich gehen, so dass das Erz nach einer bestimmten Reduktionszeit in eine Masse übergeführt ist, deren Oberfläche aus einer metallischen Schicht und deren Inneres aus Wüstit besteht.

Die Maximaldicke der metallischen Schicht kann bei einer Reduktionstemperatur von 1,000°, 1,100°, oder 1,200°C etwa 10 mm nicht überschreiten, obgleich wie lange das Erz bei einer bestimmten Temperatur behandelt wurde. Jedoch kann man die metallische Schicht durch Reduktion bei langsam oder stufenweise steigender Temperaturen noch sehr verstärken, und so auf eine Schichtdicke von über 25 mm kommen.

I. 緒言

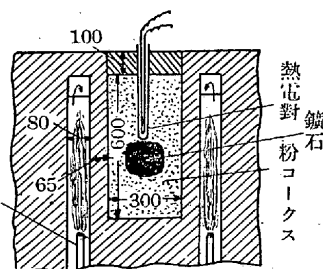
第1報の實驗によつて弓長嶺小塊鑛の還元進行の狀況並にその間に於ける物理的變化の概要を知ることが出来た。

しかし粉鑛とか小塊鑛の還元實驗から得られた數値だけでは大塊鑛を還元する場合の狀態を推知するには尙不充分の感がある。實際工業的に海綿鐵を製造するには、大きい塊鑛を使用する場合のことを考へなければならぬので、これを都合よく還元する條件を知つて置く必要があるのと、今一つは大塊を還元することに依り、粉鑛や小塊の還元實驗では容易に觀察し得ない現象を容易に觀察することが出来る場合もあるので大塊鑛の還元實驗を行つたのである。本實驗では約 3 kg 程度の塊鑛をそのままの大きさで粉コークスによつて還元した。實驗の方法及び實驗結果は次の通りである。

II. 實驗法

第1圖の爐に粉コークスを装入して目的の溫度(例へば 1,000°, 1,100°, 1,200°C) に先づ加熱する。次に表面の粉コークスを爐外に出してから約 3 kg の塊鑛を装入し、そ

の上を粉コークスを以て覆ひ、そのまま加熱を續けた。實驗の溫度例へば 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C に爐溫が達したとき上述の方法で鑛石を装入すると、何れの場合にも爐内溫度は略一樣に 900°C 附近まで下り漸次溫度が上昇して實驗溫度即ち装入直前の溫度に復歸する。この實驗溫度に所定時間だけ保持還元した後還元鑛を爐外に出して放冷した。鑛石装入から装入前の溫度まで復歸するに要する時間は 1,200°C の場合は約 8 h, 1,100°C の場合には約 6 h, 1,000°C の場合には約 4 h であつた。この時間は



第1圖 還元爐

實驗當日のガス供給狀態によつて多少の差があつたが大體上記時間の程度である。實驗溫度に所定時間保持する間にもガス供給狀態の變化によつて ±20°C 位までの溫度差

を生じたこともあるが大體に於て略一定に保つことが出来た。

還元物は放冷後、表面の金屬鐵の部分は鋸にて切り、その内部は硬くて鋸で切斷すること不能なる故鑿を用ひて鋸で兩斷した。この破斷面に就て金屬鐵まで還元せる部分の

* 昭和製鋼所

深さ、強磁性部、弱磁性部の鑛石表面からの深さの測定、試料各部の分析、氣孔率の測定等を行つた。鑛石の還元せるものは表面が金屬鐵まで還元せられ、その内側には弱磁性の層があり、その更に内部が強磁性部になつて居る。弱磁性部は塊のままでは手磁石で引力を感じないが、これを粉碎したものは引きつけられる。還元鑛はこの3層或は何れか1層を缺く2層より成つて居り且弱磁性部は何れの試料にも存在した。即ち第1表に示す3つの場合があつた。

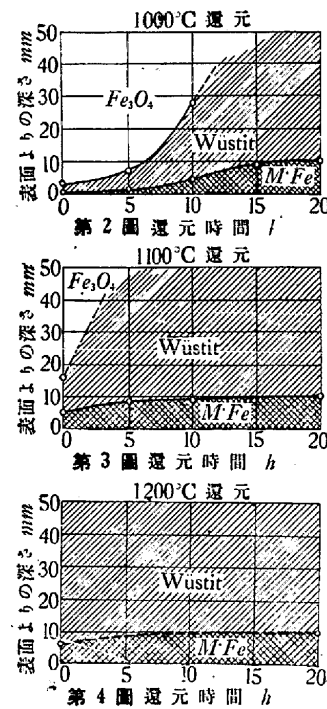
第 1 表

- 分類
- a...弱磁性部+強磁性部
 - b...金屬鐵部+弱磁性部+強磁性部
 - c...金屬鐵部+弱磁性部

之等の各部につき上述の測定を行つたのである。

III. 實 驗 結 果

實驗結果は第2表の通りである。上述の如く爐の温度を實驗温度に上げてから鑛石を装入し爐温が再び元の温度に復歸したとき爐から取り出した試料を還元時間 0h として表及び圖にあらはした。このあらはし方で 1,000°C に於て 0h 還元せるものは肉眼にて測定し得べき程度の金屬鐵層を認めず、弱磁性部は表面より 3mm 程度の深さまで、それより内部は強磁性物質であつた。この弱磁性部は分析の結果明かに Wüstit である。その内部の強磁性部は勿論磁鐵鑛である。1,000°C で 5h 及び 10h 還元せるものは表面に金屬鐵層を夫々 1mm 及び 4mm、その内部に弱磁性部の層があり、更にその内部に強磁性の Fe_3O_4 が残つて



居る。15h, 20h 還元を行つた試料には既に中心部の強磁性部は消失して了つて居る。第2圖は上述の状態を圖示せるものである。

1,100°, 1,200°C で還元せるものも略同様の経過を辿つて居る。第3, 4圖はそれを圖示せるものである。

何れの場合にも還元時間の長くなるに従つて金屬鐵層は表面より深く入つて行くのであるが、約 10mm の厚さに達するとそれ以上深く入らない。還元温度が高ければ約 10mm の深さま

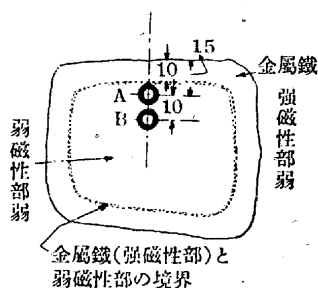
では早く還元が進行するが、それより深くは容易に還元が進まない。しかし Fe_3O_4 から Wüstit までの還元は鑛石の内部まで非常に早く進行し、この程度の大きさの鑛石ではこの反應が平衡に達するやうなことは先づないやうに見える。第2表中の試料番號 1~11 の結果から見ると同一温度で長時間還元を行ふことは金屬鐵層を厚くすると云ふ目的には沿はない。試料 14 は鑛石をコークスと共に常温より爐に装入して温度を上げ 900°C より 1,300°C までの間を約 18h を要して温度上昇を行ひ 1,300°C に達

第 2 表

試料番號	還 元		金屬鐵部の鑛石表面よりの深さ mm	弱 磁 性 部						燒結狀況	強 磁 性 部				分 類 (※)
	温 度 °C	時間 h		鑛石表面よりの深さ mm	成 分 %						成 分 %				
					T.Fe	M.Fe	FeO	Fe_3O_4	$FeO + Fe_2O_3$ 中の O_2		T.Fe	FeO	Fe_2O_3	$FeO + Fe_2O_3$ 中の O_2	
1	1,000	0	0	3	75.66	1.11	67.26	30.40	24.65	燒結せず	—	—	—	—	a
2		5	1	7	75.52	1.11	77.42	19.76	23.80	"/	72.15	28.58	70.68	27.6	b
3		10	4	27	75.45	—	78.84	19.66	23.78	"/	72.03	39.92	60.81	27.5	b
4		15	9	※	74.66	1.34	80.58	14.71	22.70	"/	—	—	—	—	c
5		20	10	※	75.92	1.43	82.66	15.06	23.43	"/	—	—	—	—	c
6	1,100	0	5	15	75.31	1.01	73.41	23.75	24.15	"/	72.02	27.14	72.73	27.9	b
7		5	8	※	76.58	—	77.56	20.45	23.85	"/	—	—	—	—	c
8		10	9	※	74.50	—	73.25	24.52	24.80	"/	—	—	—	—	c
9		20	10	※	75.02	—	63.76	35.78	25.03	稍燒結	—	—	—	—	c
10	1,200	0	5	※	—	—	—	—	—	"/	—	—	—	—	c
11		20	10	※	76.90	—	86.61	13.10	23.25	"/	—	—	—	—	c
12	1,000 1,100	20	25	※	76.81	—	87.04	12.51	23.10	燒結せず	—	—	—	—	c
13	900 → 1,200	30	25	※	76.76	—	85.74	13.93	23.30	"/	—	—	—	—	c
14	900 → 1,300	18	10	※	75.71	—	80.64	16.14	23.52	燒結	—	—	—	—	c

註 ※ 強磁性部が残つてゐないもの (※) 第1表参照

したとき爐から出したものである。この試料は表面から約 10mm の深さまで金属鐵層となり、その内部が全部弱磁性物となつたので、第5圖



第5圖

のやうな位置から分析試料を採つて成分を調べたところ、第3表の如く、a部もb部も $FeO + Fe_2O_3$ 中の O_2 % は 23.75% 及び 23.85% 程度で略同じ値であり、また各部から分析試料を平均に

採つたc試料も略同様の成分である。この点から見ると弱磁性部は鑛石表面からの深さに関係なく大體一定の成分であると見做すことが出来る。a, c 兩試料に金属鐵のあるのは金属鐵層と弱磁性部との境が第6圖のやうになつて居る

第3表 No.14 試料の弱磁性部の成分 (%)

分析箇所	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃ 中の O ₂
a	74.80	3.66	73.11	21.01	23.75
b	74.30	—	72.83	24.72	23.85
c*	75.71	1.33	80.64	16.14	23.52

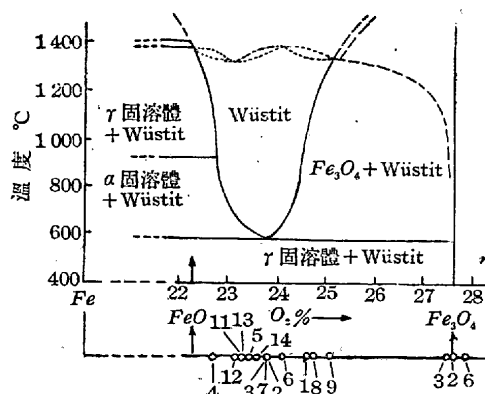
* 弱磁性部の各所から平均に採つた試料

ので試料採取のときに金属鐵が混入したのであらう。第2表及び第2, 3, 4圖に示せる金属鐵或は弱磁性部の深さをあらはしてゐる数字は嚴密な数字ではない。それは同一試料中に於ても深さが各部で多少異り、また實際は第6圖の如くて境界は直線ではないのであるが目測では略直線に見える。この目測で平均らしく思はれる部分を數ヶ所 1mm 刻みの物差で深さを測つて大體の平均値を表及び圖に



第6圖 金属鐵部と弱磁性部の境界 (×15)

示したのである。前述の實驗により弱磁性部分の成分は表面からの深さに殆ど関係なきものと見做し得るのであるが、各試料のこの弱磁性部分の成分を $FeO-O$ 系と並べて記入して見ると第7圖のやうになり、弱磁性物は何れの試料も凡て Wüstite の範圍に在り、強磁性物は凡て Fe_3O_4 に極めて接近して居る。鑛石を還元する場合に表面から内部に向つて成分が漸進的に變化するのではなく、階段的に變化することは甚だ興味ある現象である。



第7圖 弱磁性分の成分と $FeO-O$ 系の關係

Fe_3O_4 から Wüstite までの還元は非常に早く進行して直ちに鑛石の中心まで Wüstite になつて了ふのであるが Wüstite から金属鐵への還元は早く進行せず且 1,000°C で還元の場合にも、1,100°, 1,200°C の還元の場合にも表面から約 10mm の深さまで還元した後は還元作用が殆ど停止状態になることは工業上見逃すことの出来ない點である。また試料 12, 13 の如く階段的加熱或は温度の上昇速度の緩慢化によつて金属鐵層を著しく深くすることの出来ると云ふ事實も工業上極めて重要な要素である。これらの現象に関する説明考察は後述することとするが、要するにこれらの事實は海綿鐵製造の場合に鑛石の大きさを決定し、また爐の加熱方法或は爐の構造を決定するのに直接に役立つところの重要な要素となる。高爐に裝入する場合にも適當な鑛石粒度を決定するのに役立つであらう。

次に金属鐵層の成分を分析すると第4表の通りである。

第4表 金属鐵部の分析結果

試料番號	T.Fe	M.Fe	T.Fe-M.Fe	試料番號	T.Fe	M.Fe	T.Fe-M.Fe
3	81.62	53.50	29.12	9	93.65	78.25	15.40
4	83.05	60.33	22.72	10	96.08	88.00	8.08
5	91.70	67.66	24.04	11	94.64	85.66	8.98
6	83.75	61.50	22.25	12	94.79	86.00	8.79
7	92.94	74.33	18.61	13	96.04	90.66	5.38
8	93.19	76.00	17.19	14	94.68	88.88	5.80

前述の如く本實驗に於ては還元物は還元温度で爐外に取り出して空中に放冷したので還元鐵の表面が再酸化せられた。表中の T.Fe-M.Fe は再酸化を受けた鐵の%を示すのである。この實驗結果から見ると還元温度の高いもの程再酸化を受けること少く、また同一温度で還元せるものとも還元時間の長いもの程再酸化の程度が少くなる傾向が看取出来る。従つて再酸化を防止するには還元温度を高くするか、還元時間を長くすることが有效であると思はれる。しかし前述の如く高温で還元しようとするれば Wüstite の焼結を招來して鑛石の中心まで還元することが困難となり

また同一温度で還元時間を長くすることも還元の進行と云ふ点から見ると効果的ではない。故に徐々に還元温度を上昇して未だ Wüstite が焼結しない温度で還元を進行せしめ、鑛石の中心まで金屬化して置いてから之を高温に加熱するやうな作業を行へば、還元も充分に行はれ且再酸化性の鈔い海綿鐵が得られるであらう。試料 12, 13 の如き還元方法ならば 50mm の大きさの鑛石までは中心まで金屬鐵層となり更に之を 1,300° 位まで加熱すればよいと云ふ譯である。

次に金屬鐵部分及び Wüstite の部分の氣孔率の測定を行ひ第 5 表に示す結果を得た。金屬鐵部に就て云へば小塊の還元實驗の場合と略同様である。Wüstite の部分は還元時間短きものは氣孔率低く、還元時間長きものは氣孔率が高くなつてゐる。長時間加熱せるものは 1,000°, 1,100°, 1,200°C 何れの温度で處理せるものも氣孔率は略 30% 附近の値で 1,300°C まで温度を上昇せるものだけが氣孔率が下つて居る。次に Wüstite の部分の焼結狀況を見るに 1,000°C で還元せるものは何れも焼結せる形跡なく、1,100°C で還元せるものは 10h 以上還元せるものに於て焼結を認めた。10h 還元せるものは稍焼結したと云ふ程度

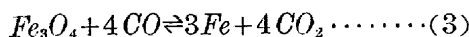
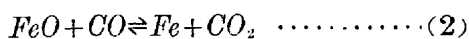
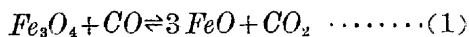
第 5 表 氣孔率 (%)

試料番號	還 元		氣孔率	
	温度 (°C)	時間 (h)	金屬鐵部	Wüstite 部
2	1,000	5	—	27.66
5	"	20	44.23	30.48
7	1,100	5	38.35	27.69
9	"	20	38.75	29.62
11	1,200	20	41.76	29.93
12	1,000 1,100	20 10	40.11	30.19
13	900 → 1,200	30	41.19	32.52
14	900 → 1,300	18	39.55	24.19

であるが 20h 還元せるものは焼結程度が更に進行して居る。1,200°, 1,300°C で還元せるものは何れも焼結した。

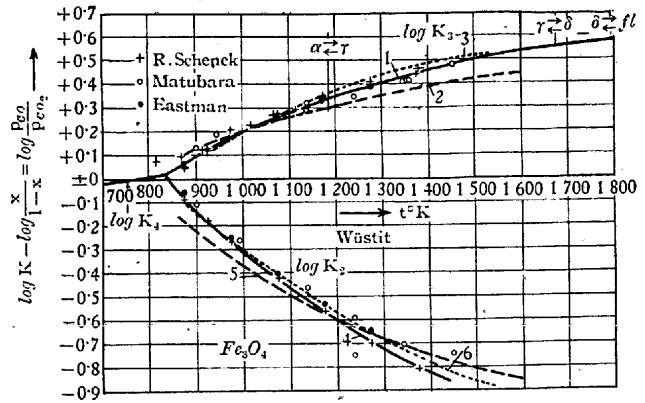
IV. 實驗結果に對する考察

上記の如き還元方法に於ては鑛石は CO ガスによつて還元せられるのであるが、その反應は一般に次の如く考へられ、これらの平衡は第 8 圖¹⁾の通りである。



第 8 圖によつて明かなる如く Wüstite は logk の廣範

¹⁾ H. Schenck, Phys. Chem. Eisenhüttenproz. Bd. I, S. 143



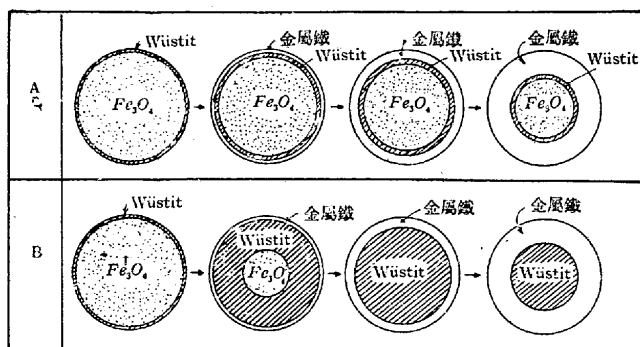
第 8 圖 CO/CO₂ 氣中に於ける Fe-O 系平衡圖

圍に於て存在するものであつて CO₂ の分壓が相當高くとも (1) 式の反應は → の方向に進行することが出来る。實驗の結果 3kg 程度の大きさの磁鐵鑛に於て金屬鐵層の深さが 5mm 以上に達するときには既に鑛石の中心まで Wüstite になつて居るのは CO₂ の分壓が相當高くとも (1) 式が → 方向に進行することが出来るからである。即ち磁鐵鑛を還元する場合には鑛石の内部に於ても CO:CO₂ の割合が (1) 式の平衡に達しないので → 方向の反應が内部まで速かに進行するのであらう。而して Fe₃O₄ が全部 FeO まで速かに還元するのではなくて一部分が FeO となり、之が Fe₃O₄ に固溶して Wüstite の状態で止つて居ることは分析結果から明かである。Wüstite が還元温度から常温まで冷却する間に Wüstite → α 鐵固溶體 + Fe₃O₄ の變化を起すべきであるが、この實驗では高温から空中放冷を行つたので變化が起らなかつたやうである。

次に Wüstite 中の FeO が金屬鐵に還元するには第 8 圖に示せる通り CO₂ の分壓が相當低くなければならない。實驗の結果を見るに第 2, 3, 4 圖の如く Fe₃O₄ から Wüstite までの還元と Wüstite から金屬鐵までの還元を比較すると前者の還元が著しく容易であることが解る。後者の反應は非常に緩慢に進行するのみでなく、同一温度では長時間還元を行つても金屬鐵層の深さが或る深さまで入るとその後は殆ど停止の狀態に達する。即ちこの深さの部分に於ては CO と CO₂ の割合が (2) 式の平衡狀態に近い狀態に達するためであらう。つまりこの部分では CO₂ の分壓が高くなつて (2) 式が進行し難くなるのであらう。また Wüstite が焼結するやうな場合には焼結に基因する還元の困難化と云ふことも考へられる。

磁鐵鑛の大塊をコークス中で還元する場合には第 9 圖 A に示す如く Fe₃O₄ + CO → 3FeO + CO₂ の反應が FeO +

$CO \rightarrow Fe + CO_2$ の反應に僅に先行して鑛石の内部まで連続



第 9 圖 磁鐵礦の還元の進行状況

平行的に進行するものではなくて、B に示す通り $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ の反應が Wüstite が生成せられる還元程度のみで鑛石の内部へ深く進入し、次いで $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ が前者に較べて非常に緩慢な速度で進行する。而して一定の温度では後者の反應は前述の如く鑛石の表面から或る深さまで達すると、その後は殆ど進行しない。その深さの程度は實驗結果によれば $1,000^\circ, 1,100^\circ, 1,200^\circ C$ の還元温度では約 $10mm$ 位である。要するに $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ が完全に進行して Fe_3O_4 が全部 FeO になつてから $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ の反應が起るのではなくて $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ の反應は Wüstite が生成せられる程度即ち O_2 が約 23% 前後 (第 7 圖参照) の状態で止り、この状態が鑛石の中心まで進行するのである。鑛石の大塊を還元せるものは表面が金属鐵となり内部に入るに従つて漸減的に還元度の低いものとなつて居る状態でもなく、また表面の金属鐵層の内側に FeO 或は Wüstite の薄膜があつて更にその内側が Fe_3O_4 となつて居る状態でもない。Wüstite を金属鐵の膜で包んだ状態で丁度饅頭の皮が金属鐵で餡の部分が Wüstite に相當するやうな状態になるのである。而してこの Wüstite を還元するには第 8 圖によつて明かなる如く CO_2 の分壓が相當低くなくてはならないし、また第 7 圖に示す如く Wüstite は熔融點が低いので還元工程中に焼結乃至熔融して還元の進行を阻害する傾向があるから、鑛石の大塊を還元すると金属鐵膜で Wüstite 塊を包んだ状態になると云ふことは特に注意して置く必要がある。以上は鑛石の大塊を還元した場合に到達する状態について説明をしたのであるが、次には各温度に於ける還元進行の状況並に改善方法に就て考察を加へ工業化に必要な結論を考へて見よう。

1,000°C に於ける還元;— 第 2 圖の如く $10h$ にて相當の深さまで Wüstite となつて居るに反し、金属鐵層の深さ

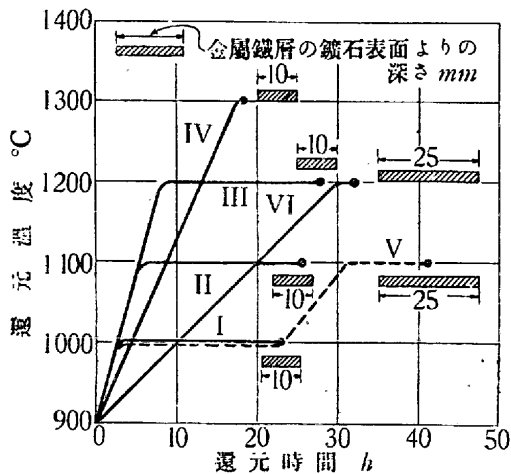
は $10h$ で約 $4mm$, $15h$ で約 $9mm$, $20h$ で約 $10mm$ である。曲線の傾向から見ると金属鐵層の深さが約 $9 \sim 10mm$ に達すると、その後は殆ど還元が進行しないやうである。この深さの所では $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ が尠くとも平衡に近づいて居ると見做される。第 8 圖に就て云へば $\log k$ の値が約 0.4 ($1,000^\circ C + 273^\circ = 1,273^\circ K$) に近い値になつてゐるのであらう。

1,100°C に於ける還元;— 第 3 圖に示せる如く $5h$ 還元せるものでは鑛石塊内には既に Fe_3O_4 の残存を認めず、中心まで Wüstite になつて居る。金属鐵層は $10h$ にて約 $9mm$ の深さに達し $20h$ でも約 $10mm$ 深さまでである。茲に特記すべきことは $5h$ 還元せるものは何等焼結の形跡を認めなかつたに反し、 $10h$ 以上還元せるものは Wüstite 部が焼結し始めたことである。この Wüstite 部の焼結のために $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ が困難となつたのではないかと考へられるのである。 $1,000^\circ C$ ($1,273^\circ K$) に於て表面から $10mm$ 附近の箇所を於て $\log k$ が 0.4 に近づいたと考へたのと同じやうに $1,100^\circ C$ ($1,373^\circ K$) に於ても表面から約 $10mm$ の深さの部分の $\log k$ が 0.43 に近づいたと考へることも可能かも知れないが、丁度 $10mm$ 位の深さまで金属鐵となつた頃に Wüstite が焼結をし始めたのでその後の還元が困難となつて、金属鐵層が深く入れなくなつたのではないかと考へられる。

1,200°C に於ける還元;— $1,200^\circ C$ で $20h$ 還元しても金属鐵の深さはやはり $10mm$ 位である。試料が $1,200^\circ C$ になつたときの状態を見ると第 4 圖に示す通り鑛石の中心部まで Wüstite となり金属鐵層は約 $5mm$ である。Wüstite は既に焼結して居つた。還元温度が前 2 者よりも高いにも拘らず且 $20h$ の後も約 $10mm$ の金属鐵層を認めるに過ぎないのは恐らく Wüstite の焼結に基く還元の困難化に依る結果であらうと思はれる。

1,300°C まで加熱還元せるもの;— 第 10 圖に示せる如く、これも金属鐵層が僅に約 $10mm$ に過ぎない。これも恐らく Wüstite の焼結に基く還元の困難化によつて還元があまり進行しなかつたのであらう。

階段的還元;— 上述の考へ方を綜合して見ると $1,000^\circ C$ の還元では Wüstite の焼結が認められなかつたのであるから金属鐵層の深さが約 $10mm$ で停止したのはこの部分に於て $CO:CO_2$ の割合が平衡に近づいたと見るべきであるが、 $1,100^\circ C$ 以上の温度では焼結のために還元が困難



第10圖 還元方法と金屬鐵層の深さ

ないが、その邊のところは解らない。そこで次のやうな階段的な温度で還元を行ひ之を確めて見ることにした。

第10圖 V に示せる如く、先づ鑛石を $1,000^{\circ}\text{C}$ にて 20h 還元した後、更に温度を上昇して $1,100^{\circ}\text{C}$ で 10h 還元を行ひ金屬鐵層の厚さを約 25mm と爲すことが出来たのである。此の階段的温度で還元を行つた結果金屬鐵層を厚くすることの出来た理由については次の如く考へることが出来る。

第10圖に示す如く、實驗の結果では $1,000^{\circ}\text{C}$ (I)、 $1,100^{\circ}\text{C}$ (II)、 $1,200^{\circ}\text{C}$ (III) で 20h 還元しても金屬鐵層は約 10mm より深く入らない。 $1,000^{\circ}\text{C}$ で還元した場合も $1,100^{\circ}$ 、 $1,200^{\circ}\text{C}$ で還元した場合にも同じ理由即ち表面から約 10mm の所で $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ の反應が夫々の温度に相當する平衡に近づいて還元がそれより深く進行しなかつたのであつて、還元温度の如何に拘らず表面から約 10mm の箇所に於ける $\text{CO}:\text{CO}_2$ の割合が常に平衡に近い状態に保たれるのであると假定すれば $1,000^{\circ}\text{C}$ で 20h 還元して約 10mm だけ金屬鐵層を造つて置き更に之を $1,100^{\circ}\text{C}$ にて長時間還元しても、やはり表面から 10mm の所にて平衡或はこれに近い状態が保たれ、金屬鐵層は 10mm 以上深く入らない筈である。しかるに $1,000^{\circ}\text{C}$ で還元する場合には表面から 10mm の箇所で $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ の平衡乃至これに近い状態が保たれ $1,100^{\circ}\text{C}$ 或は $1,200^{\circ}\text{C}$ ではもつと深い部分で、例へば 15mm 或は 20mm の深さの所で平衡に達するのであると考へると $1,100^{\circ}$ 、 $1,200^{\circ}\text{C}$ で還元せるものは 10mm よりも更に深い所まで金屬鐵層になるべき筈である。しかるに事實は何れの場合にも金屬鐵層が 10mm より深く入つてゐない。斯様に還元の進行を妨げたものは Wüstite の焼結による還元の困難化に歸すべきであらうと推察せられる。この考へ方に立脚すれば $1,000^{\circ}\text{C}$ で 20h 還元すると約 10mm の金屬鐵層が出来、之を更に $1,100^{\circ}\text{C}$ に温度を上げると

になつたのではないかと考へられるのである。或は $1,000^{\circ}\text{C}$ の場合と同様に $\text{CO}:\text{CO}_2$ の平衡

関係による

のかも知れ

10mm の深さの所に於ける $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ の平衡が破れて反應が \rightarrow 方向に進み金屬鐵層が更に深く入る譯である。 $1,100^{\circ}\text{C}$ で 10h 還元すると約 9mm の金屬鐵層(第3圖参照)が出来、その後は焼結のために還元の進行が困難となるものと見て、 $1,000^{\circ}\text{C}$ 、 20h の還元で 10mm と $1,100^{\circ}\text{C}$ 、 10h の還元で 9mm と合せて金屬鐵層が約 19mm になることが豫想せられる。尙 $1,000^{\circ}\text{C}$ から $1,100^{\circ}\text{C}$ まで温度が上昇する間にも還元が同様に進行するから結局 $19 + \alpha\text{mm}$ となる筈である。實驗の結果は金屬鐵層の深さが約 25mm となつた。これ即ち $1,000^{\circ}\text{C}$ に於ける金屬鐵層の深さが約 10mm で停止するのは $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ の平衡により、また $1,100^{\circ}\text{C}$ 以上にてやはり約 10mm の深さにて停止するのは焼結に基因するのであらうと云ふ考へ方の正しいことを示唆せるものである。

温度の緩慢上昇の下に於ける還元;— 上述の諸實驗により金屬鐵層を深くするためには同一温度で長時間保持しても何等效力なく、また Wüstite を焼結せしめてもいけないことが解つた。これと同時に還元温度を上昇すれば金屬鐵層が段々深く入るべきであると云ふ推定も正しいことが實驗的に解つた。従つて Wüstite を焼結せしめない温度及び還元時間の範囲内では還元温度を徐々に上げて行けば $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ の平衡に達する箇所が漸次鑛石の内部へ移行して行くから金屬鐵層が當然深い所まで進行する筈である。第10圖 VI (試料番號 13) は還元温度を徐々に上げることにより金屬鐵層を深く進行せしめたのである。 $1,200^{\circ}\text{C}$ で 20h 還元せる III が金屬鐵層が僅に約 10mm なるに反し、それよりも低い温度で徐々に温度を上げながら還元して $1,200^{\circ}\text{C}$ に達せしめた VI の金屬鐵層が約 25mm の深さまで進行せる事實は上述の推論が正しいことを裏書きするものである。

V. 結 論

塊鑛の還元を行ふ場合には同一温度で長時間還元を行つても金屬鐵は深く入らない。また Wüstite が焼結するやうな高い温度では還元は殆ど進行しない。従つて Wüstite が焼結しない温度で温度を徐々に上げつゝ還元するのが最も有效である。工業的に海綿鐵を造る場合には還元温度の上昇速度に應じて鑛石の大きさを決定すべきで、第10圖 IV のやうな温度の上げ方をする場合に鑛石は 20mm 以下の大きさにしなければならない。同圖の V 或は VI の如き温度の上げ方をするならば鑛石は 50mm の大きさまでよい譯である。鑛石の中心まで金屬鐵になつてからは温度を更に上げて、この海綿鐵を一度高温に熱して置くと再酸化防止に役立つから還元完了後直ちに還元温度から冷却するよりも、一度 $1,300^{\circ}\text{C}$ 位まで加熱してから冷却する方が再酸化防止の點に關して有效である。

終りに研究所長秋田博士の御懇篤な御指導を深謝す。