

鐵

と

鋼

第九年 第二一號

大正十二年二月二十五日發行

一酸化炭素に因る鐵鑛の還元就て (其二)

川口 正名

炭素、酸素、鐵系の平衡に就ての研究は多數あれ共鐵鑛が之等の平衡状態に向つて變化して行く有様の數量的關係に就ての研究は多からず、此の關係は甚だ複雑なるを以て適確なる又熔鑛爐作業に直接應用し得る都合よき結果を得るは困難なり、然れ共此の方面の研究が甚だ重要なるより研究を始めたり、其の第一として熔結せざる温度にて略純粹なる一酸化炭素に因り鐵鑛石粒の還元試験を行へり。

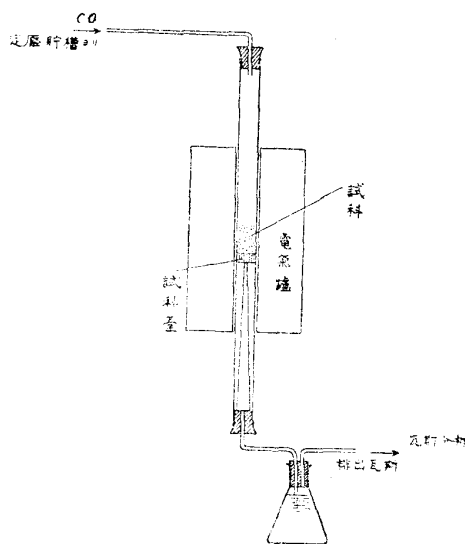
一、實驗裝置及方法

裝置は第一圖の如きものにして管狀電氣爐内に徑約二糎長さ約三〇糎の磁製管を入れ同管内に粘土製の臺を置き鑛石試料を其の上に載せ磁製管の中央部即ち電氣爐の中央部にあらしめ、瓦斯は貯槽より磁製管の上部より入り試料に接觸して後下部より排出せらる。

電氣爐は中央部約七糎間は温度の差五度以内なる温度、成可く一樣のものを用ひ試料を置く、臺は耐火粘土製の上下に通ずる小孔を多數に有し磁製管の内徑と略同一なる徑の圓板状のものにして、磁製管の底よりの磁製棒を以て支へ空位置に在らしむ。一酸化炭素は乾燥せる純炭酸瓦斯を白熱炭素上

を通じて得る瓦斯を洗滌して炭酸及酸素を除去せるものにて純度九九、五%にして窒素主なる不純物なり。試料鑛石粒は篩にて一四四目、二二五目間の物の内成可く一樣なる粒を選び乾燥試料一〇瓦を磁製管内の臺の上に一樣に置き管内を一

第一圖



〇坩に當り、同容の一酸化炭素加熱の爲に膨脹して其の半ば以上は其の儘管外に出づるを以て加熱中作用し得る一酸化炭

酸化炭素にて満して後實驗温度に加熱し同温度を充分保てる時一酸化炭素を定速度にて通じ排出瓦斯は一〇分毎に取りて分析す。磁製管の内容は約一〇〇坩にて鑛石、臺、支柱、及栓の容積約三〇坩なるを以て管内の一酸化炭素容積は約七

素は約三五坩以下なり。瓦斯の速度は磁製管に入る時の速度を置換せられし水量にて計り瓦斯壓力は水柱約一〇糎、瓦斯温度は室内常温なり而して酸化鐵を還元する場合には其の反應により瓦斯容積の増減なきを以て管に入る速度と出づる速度は同一なりとする事を得。

此の方法にて乾燥桃沖赤鐵鑛粒一〇瓦に就て還元温度八〇〇度、瓦斯速度一分間に一八〇坩にて繰返して實驗を行ひし結果次の如し。

各時に於ける炭酸% (排出瓦斯中の)

試験番號	時間	10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分	100分	110分	120分	130分	140分	150分	還元減量第一鐵分	金屬鐵分
一七〇	排出瓦斯中	40.7	30.0	29.0	28.0	25.7	26	25.4	27	10.0	8.6	8.2	8.4	7.4	3.70	5.76	7.93	
一七一	炭酸	40.0	30.0	29.2	28.8	25.8	26	25.0	27	10.0	8.6	8.2	8.4	7.4	3.70	5.76	7.93	
一七二	%	86.0	79.7	78.8	77.4	73.4	74.2	72.5	74	15.5	16.8	15.5	15.5	14.5	7.4	11.5	17.3	

右の如く繰返して多少の差異あれ共試料の物理的狀態の相違、實驗の多少の誤差は免かれず多少の誤差の範圍を見込みて比較する事を得と考へらる。

二、還元試驗

實 驗 一

桃沖赤鐵鑛粒一〇瓦に就て還元温度八〇〇度、瓦斯速度一分間に付き二五坩にて試験せし結果次の如し。

試験番號	時間	10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分	100分	110分	120分	130分	140分	150分
一五	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19
"	排出瓦斯中炭酸%	42	35	33	32	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19

此の結果を炭酸の%と時間とを兩軸として圖示すれば第二圖の如し。

右の結果によれば排出瓦斯中の炭酸瓦斯の%は九七附近、六三附近及び三〇附近にて少時の間略一定の値を保てり、即ち還元中排出瓦斯中の炭酸瓦斯の割合略一定の儘に還元の進む時が三度ありて此の時に於ては明かに或る一つの還元反應が主として起り居るを表はす。

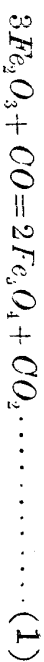
鐵、炭素、酸素系にて八〇〇度に於ける Fe_3O_4 と FeO とが共存する時の平衡狀態に於ける氣相中の炭酸瓦斯の割合は七一・五%、 FeO と Fe とが共存する時の炭酸の割合は三五・五%なり、故に前述の盛に起りつゝある還元反應の内炭酸六三%附近に相當する反應は



にして三〇%附近に相當するものは



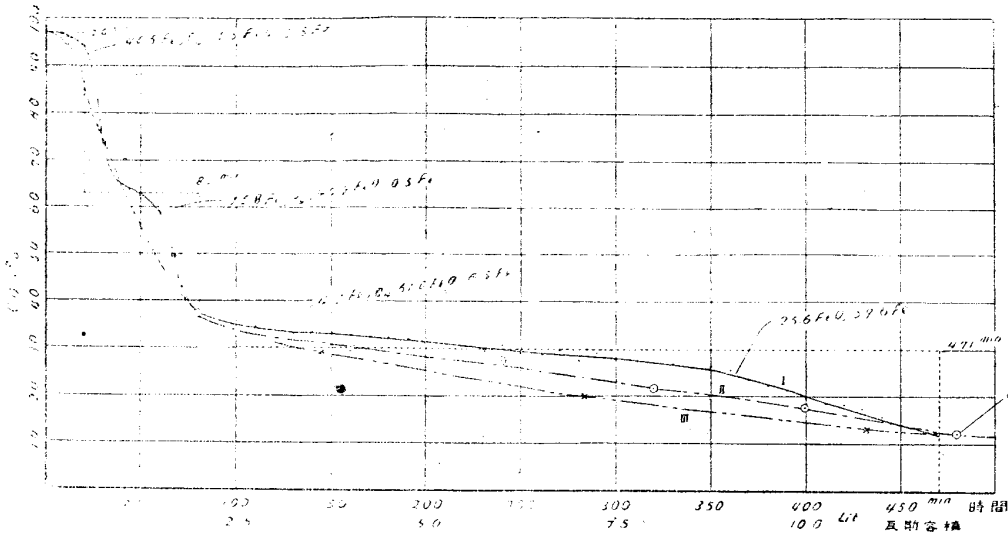
なりと考へられ九七%附近に相當するものは



なりと想像せらる。

尙此の點を明瞭にする爲に排出瓦斯中の炭酸瓦斯の割合が

第二圖



種々なる程度迄還元せしものを分析せし結果次の如し。
 實驗 二

一酸化炭素に因る鐵鑛の還元成就

試験番號	溫度	瓦斯速度 (度一分前瓦斯)	還元時間 (分)	使用瓦斯量 (立)	最終炭酸瓦斯重量 (瓦)	還元鐵重量 (瓦)	全鐵分 (%)	第二鐵分 (%)	第一鐵分 (%)	金屬鐵分 (%)
七四	九〇〇	一〇	二二〇	二二六	二七	六六二	二二二	—	—	九〇八一
一七	八〇〇	一〇〇	六〇	九〇	二七九	七三四	八五二	—	—	二五六〇
八八	九〇〇	五〇	六〇	三〇	八五四	七四一	四七二	六三三	六四九	—
八九	九〇〇	五〇	四〇	二〇	五〇〇	八六一	七三六	七五	六三三	二八一
一五六	八〇〇	三〇	六〇	一五	六〇〇	八九七	六九八	一五七	五三六	〇九一
一五〇	八〇〇	三〇	〇五	九二〇	六三九	六七九	四〇五	二五八	〇四五	—

右の結果は前述の事實を證するものにして第二圖に此の結果を化學式にて記入せるを見れば尙一層明瞭なり。

次に實驗一の結果より排出瓦斯中の炭酸瓦斯の總量を還元により瓦斯の容積に變化なきものとして計算すれば

$$\text{炭酸瓦斯總容積} \quad 25c.c. \times 10.\text{min} \times \frac{200\%}{100} = 3985c.c.$$

之れに相當する還元されし酸素重量

$$\frac{3985c.c.}{2} \times 1.28 = 2550.\text{m. gr.}$$

即ち排出炭酸瓦斯總量は三、九八五瓦にして還元により二、五五瓦の酸素を取れる事となる。

次に同還元鐵鑛の分析結果より還元せられし酸素總量を計算すれば

試料	全鐵分 (%)	第二鐵分 (%)	第一鐵分 (%)	金屬鐵分 (%)	酸化鐵分中 の酸素分 (%)	全重量 (瓦)	酸化鐵分中 の酸素重量 (瓦)
還元鐵石	八九.〇	—	八.七	八二.〇	二七.五	一〇,〇〇〇	二七五八
	—	—	—	—	二七.五	—	—

差引二、五七九瓦の酸素が還元の爲に失はれし事となり前の排出瓦斯よりの計算二、五五〇瓦によく一致す。

之等の結果より此の實驗に於ける鑛石の還元度は此の方法

による炭酸瓦斯成生量に比例すると見る事を得、各時に於ける成生炭酸瓦斯量により其の還元状態を推定する事を得、即第二圖に於て曲線と兩軸間の面積は炭酸成生量に比例するを以て圖上之れを以て還元の状態を推定するを得る事となる。

次に(1)(2)及(3)式の還元反應が一つづつ順次に行はるものとし、(1)反應は九七%、(2)反應は六三%、(3)反應は三〇%の炭酸濃度を常に呈するとして排出瓦斯の炭酸%を第二圖中に表はせば點線となる、而して此の點線と曲線(1)との相違は此等還元反應同時に多少起る事及作用せらるゝ成分の濃度の減少により反應速度の減少により起るものにして實驗二の結果を見るも明かなり。

次に實驗一及第二圖より還元の速さに就て考ふれば一〇瓦の鑛石粒の容積は約五坩にて徑約二糎、高さ約一、六糎の圓柱となり此の鑛石柱中瓦斯の通り得る平均空隙面は約一、六平方糎にて同一瓦斯が鑛石に接觸する時間は僅に六秒にして平衡状態の八〇—九〇%の反應進み相當早き反應と考へらる。

又 Fe_2O_3 より Fe_3O_4 に還元するに要する時間は二〇分にして一、五立の一酸化炭素を要し Fe_3O_4 より FeO に還元するに要する時間は六〇分にて一、五立の一酸化炭素を要し鐵鑛を全く還元するに要する時間及一酸化炭素量の大部分は FeO より Fe に還元するに要する事となり、(1)式の還元最も容易に且つ迅速にして、(2)式還元之れに次ぎ、(3)式還元は鐵鑛還元の主要部となる。

又(1)(2)(3)各還元反應の速さに就きては略一定の値になれる炭酸瓦斯%と其れに相當する反應の平衡状態に於ける炭酸瓦斯%との比は其の反應の速度に比例する大約數にして従つて

種々鑛石に就て同様に實驗を行ひ此の値を求め各鑛石の此の状態に於ける還元速度を比較する事を得る事となる。

三、還元瓦斯速度の影響

桃沖鑛石粒に就て一酸化炭素の速度を變へ八〇〇度にて還元試験を行ひ比較せり、其の結果次の如し。

實驗 三

試験 番号	瓦斯 速度 一分間に於ける%	各時に於ける炭酸%																		
		一分	二分	三分	四分	五分	六分	七分	八分	九分	十分									
一	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
二	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
三	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
四	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
五	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
六	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
七	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
八	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
九	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三
十	一〇〇	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三	三三

右の結果を炭酸の%と使用一酸化炭素瓦斯量を兩軸として第二圖の上に表はせば曲線III II及Iとなる、(1)及(2)式還元の部分に就てはII及III曲線は明瞭ならざれ共、曲線Iに近きものにして唯曲度に急變なきものと考へらる、(3)式還元の部分に就ては初めはI II IIIの順序に並び居れ其後には曲線相交り遂に前と逆の順序に並ぶ之れを瓦斯速度の増加に従ひ瓦斯の鑛石に接觸する時間の減少による當然の結果にして曲線の平坦部の炭酸%も二五坩の瓦斯速度の場合より一〇〇坩の時は約三%、一八〇坩の時は約五%少し。

又瓦斯速度に各時の炭酸瓦斯割合を乗じ各時の一分間に就ての炭酸成生量を計算し炭酸成生量と時間とを兩軸として圖示すれば各瓦斯速度に於ける時間に對する鑛石の還元割合を知る事を得。

四、還元温度の影響

桃沖鑛石粒に就て一酸化炭素瓦斯速度一分間に二五坩にて

種々の温度に於て還元試験を行へり其の結果次の如し。

實驗 四

試驗番號	温度	一分	二	三	四	五	六	七	八	九	十	十一	十二	十三	十四	十五	十六	十七	十八	十九	二十
一六四	700°	91	87	84	81	78	75	72	69	66	63	60	57	54	51	48	45	42	39	36	33
一五	800°	97	94	91	88	85	82	79	76	73	70	67	64	61	58	55	52	49	46	43	40
一六三	900°	90	89	87	85	83	81	79	77	75	73	71	69	67	65	63	61	59	57	55	53
一六五	1000°	94	92	90	88	86	84	82	80	78	76	74	72	70	68	66	64	62	60	58	56

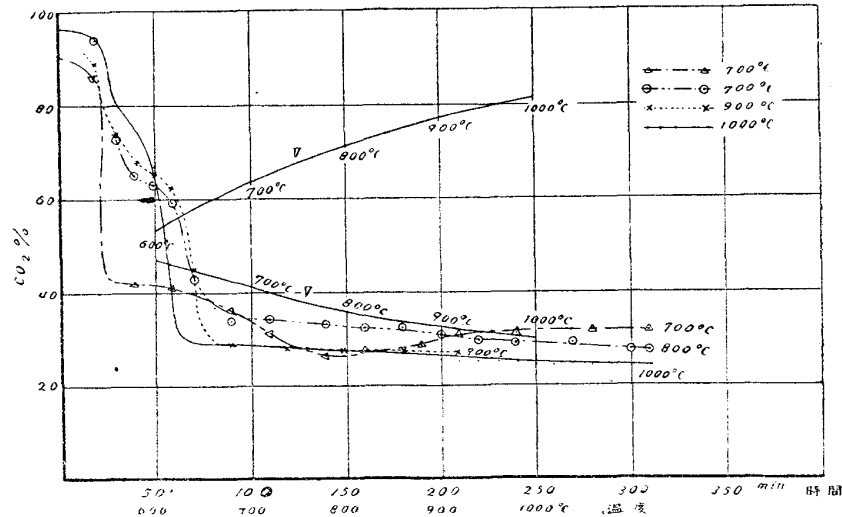
右實驗の還元鑛石分析結果次の如し。

試驗番號	還元温度	還元減量	全鐵分	第二鐵分	第一鐵分	金屬鐵分	素炭
一六四	700°	三、四	七、二四%	〇、三	四、九六	二、〇七	二、〇八
一五	800°	三、六	八、七〇	—	—	—	—
一六三	900°	二、八	七、五九	一、九七	五、六二	三、三〇	〇、七
一六五	1000°	三、三	七、六三	—	—	—	—

右の結果を炭酸瓦斯%と時間を兩軸として圖示すれば第三圖の如し、尙各温度に於ける平衡状態の炭酸瓦斯%を同圖上に炭酸瓦斯%と温度とを兩軸として表はせば曲線Vとなる。此の結果を見れば温度により平衡状態の炭酸瓦斯の濃度及此等反應速度の相違の爲に排出瓦斯中の炭酸瓦斯の%は温度により異り温度高き程曲線中時間の軸に略平行せる部分明瞭となる、今各温度に就て各還元反應に相當する炭酸瓦斯%を表示すれば次の如し。

還元温度	(2) 式還元に相當する炭酸瓦斯%		(3) 式還元に相當する炭酸瓦斯%	
	平衡状態の時	實驗結果	平衡状態の時	實驗結果
700°	64	43	41	27
800°	71	63	35	30
900°	77	71	31	27
1000°	81	76	29	27

第三圖



即ち温度低下するに従ひ還元速度減少する爲め平衡状態の時との差大となり八〇〇度以上に於ては其の差小なれ共之れ以下に於ては急激に其の差大となり還元速度急速に減少するを示す、又(2)式に相當する炭酸瓦斯%は温度と共に増加すれ共、(3)式還元に相當するものは八〇〇度附近にて最大となり鐵鑛の一酸化炭素瓦斯還元の際之れを考へに入れ適當に

還元溫度を調節する事有利なるを示せり。

尙七〇〇度の場合には還元鑛石を分析する時は遊離炭素多量に存する事を知らる之れは一酸化炭素の分解による析出炭素にして第三圖に於て時間二〇〇分目頃より炭酸瓦斯の増加は之れによるものにして炭素析出に關しては題を新にして述ぶる事とす。

此等の曲線の場合にも炭素析出なき限りは曲線と兩軸との間の面積は成生炭酸量に比例し従つて其の還元の度合を表は

實驗 五

各時に於ける炭酸%

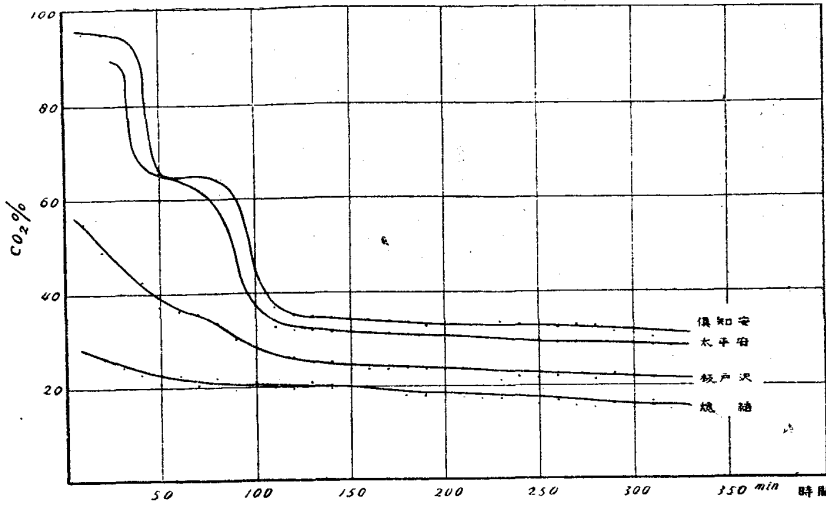
試驗番號	鑛石名	10分	20分	30分	40分	50分	60分	70分	80分	90分	100分	110分	120分	130分	140分	150分	160分	170分	180分	190分	200分
一一五	俱知安	九五	九七	九〇	六五	六四	六五	六四	六五	六四	六五	六四	六五	六四	六五	六四	六五	六四	六五	六四	六五
一一七	利原	八六	八〇	七〇	六四	五八	四八	四六	三三	二六	二八	二七	二七	二七	二七	二七	二七	二七	二七	二七	二七
一一八	太平府	七九	七〇	六九	六五	六五	六四	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三
一一一	价川	八七	九〇	八九	七〇	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三	六三
一一五	桃沖	七七	七四	七三	六五	六三	五九	四九	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七
一一三	折紙	九三	七六	六二	六三	六二	五五	四八	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七	三七
一一四	板戸澤	五五	四四	四三	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇	三〇
一一〇	燒結	二七八	二六〇	二四〇	二三八	二二〇	二三四	二〇三	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇	二一〇

(右分析結果中原鑛全鐵分と還元鑛鐵分と一致せざるは鑛石粒一様ならざる結果なり又折紙鑛石は磁鐵鑛なれ共試料は偶然に赤鐵鑛の成分を呈せるものなり、俱知安及价川鑛石は五〇〇度にて燒き無水となれるものを試料として使用せり)

右の結果を炭酸瓦斯%と時間を兩軸として表はせば第四圖の如し、此試料中板戸澤鑛石は大部分磁鐵鑛にして燒結も成分上磁鐵鑛と同様にして他は皆赤鐵鑛と同成分なり。
大體より見れば鑛石中 Fe_2O_3 を多く含むものは曲線の曲度

に急變なく一般に低し、然れ共主として Fe_2O_3 より成るものは三段の還元反應に相當する平坦なる線明に表はれ居れり。
 (1)式還元就ては赤鐵鑛種の鑛石は初二〇—三〇分間は略均一の炭酸瓦斯%を表はし、其の均一値は鑛石により多少異なれり、然れ共此の部分の實驗には誤差大にして此値より容易に判定するを得ず
 又俱知安鑛石の如き酸化鐵以外に還元可能なる成分を有するものは其の影響も考へに入れざる可からず。次に(2)式還元就ては赤鐵鑛種は六二—六五%にて均一を保てるが板戸澤鑛石にては不明瞭にして五〇—五五%と想像せられ、燒結に於ては此の點を見出し難く此の(2)式還元速度遅き上(3)式還元も起り居る如し。次に

第 四 圖



(3)式還元就ては炭酸瓦斯%の均一値は鑛石種により異り磁鐵鑛種に就ては明瞭ならず、今此の値及此の値と平衡状態に於ける値との比を計算すれば次の如し。

鑛石名	俱知安	桃沖	太平府	利原	价川	折紙	板戸澤	燒結
均一炭酸%	三三	二九	二九	二九	二九	二七	二二	一七
平衡状態との比	〇・九三	〇・八一	〇・八一	〇・八一	〇・八一	〇・七六	〇・六二	〇・四六

即ち俱知安鑛石最も還元早く桃沖、太平府、利原、价川は殆んど同一にして折紙少しく遅く、板戸澤、燒結の磁鐵鑛種は甚だ遅く、燒結は俱知安鑛種の半速度となる。
 此の如く赤鐵鑛種と磁鐵鑛種とは其の還元狀況に甚しき相違あるものにして此の點に就ては尙研究中なるを以て後日述ぶる事とす、又赤鐵鑛種の鑛石は何れも殆んど同様なる還元狀況を呈し鐵分が第二酸化鐵として存し他の酸基との化合物態ならざる場合は硅酸其他の不純物により大なる影響を受けざる如き結果となれり。

(完)