

鐵と鋼 第十七年第六號

昭和六年六月二十五日發行

論 説

砂鐵及酸化鑛石の接觸的還元

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

岩瀬慶三

I. 緒言

砂鐵の還元が一つの化學反應である以上は、この反應の接觸剤の探求は當然吾々の着手すべき問題で、已に一昨々年砂鐵の還元實驗開始と同時にこの方面的研究も行はれ、今尙これを續行しつゝある。接觸反應の機構如何に就ては稿を改めてこれを報告することゝし、茲にはアルカリ又はアルカリ土金屬の酸化物又は炭酸鹽を接觸剤とする時の實驗結果の内、固態炭素材又は一酸化炭素のみを還元剤とする場合を報告し、次報に於いて固態炭素材の存在に於いて一酸化炭素、炭酸瓦斯及び窒素瓦斯を反應室に送入せる場合を報告しやう。尙これらの接觸反應は被還元物が砂鐵である場合のみでなく、一般の酸化物を還元する場合にも適用せられる。尙本報告中固態炭素材のみを使用せる實驗は著者の一人福島の擔當せるところであり、一酸化炭素による實驗は同じく齋藤の擔當せるものである。

II. 實驗

固態炭素材による還元實驗の裝置及び方法等は

¹⁾ 第2報に於けると同様であり、一酸化炭素による實驗は第1報に於けると全く同様で、これは熱天秤を使用した。

使用した接觸剤はアルカリ又はアルカリ土金屬の酸化物、水酸化物又は炭酸鹽(何れも Kablbaum 製の最純品)或はこれらの鹽類を含むもので、これらの接觸剤を之等の酸化物と炭素材の混合物によく混合して使用した。

還元率の算出は普通は第2報に於けると同様であるが、接觸剤中には CO 又は CO₂ を發生する(單獨にて、或は炭素材との共存状態に於て加熱せられて)ものがあるから、計算又は空試験によつて補正を施したり、又は第5報に於ける如く、一度還元せる後に、試料中に残存せる酸化鐵中の酸素を 1,100° で驅逐して、逆に還元率を求めたりした。空試験の結果は第1表の如くである。

表中計算値と一致せないものがあるが、その還元率の算出は此實驗値に由つた。

1) 金屬の研究 7(1930). 12 2) 金屬の研究 7 (1930). 4

3) 金屬の研究 7(1930). 317

第1表 接觸剤空試験

加熱温度 1,000°C 油煙(-200眼) 1 gr N_2 100 cc/min、平均的
の下の()内は接觸剤中の酸素の $\frac{1}{3}$ に當る計算gr數

接觸剤	加熱時間 (分)	接觸 剤 gr數	實驗値(gr)		計算値(gr)	
			CO_2	I_2O_5 に依 て酸化せら れたる CO_2	CO	發生する $CO+CO_2$ 中の全 O_2
Li_2CO_3	30	1	0.1719	0.8388	0.533	0.430 { (0.433)
Na_2CO_3	15	"	0.1032	0.9556	0.608	0.422 { (0.432)
	30	"	0.1432	0.9296	0.592	0.442 { (0.302)
K_2CO_3	15	"	0.0940	0.6550	0.417	0.306 { (0.299)
	30	"	0.0320	0.7380	0.470	0.291 { (0.232)
$CaCO_3$	15	"	0.3307	0.2221	0.141	0.326 { (0.321)
	30	"	0.2605	0.3490	0.222	0.316 { (0.320)
$BaCO_3$	0.1					0.015
"	0.4					{ (0.064)
$MgCO_3$	0.1					0.039
"	0.4					{ (0.158)
$SrCO_3$	0.1					0.031
"	0.4					{ (0.125)
後藤寺石灰 石(45~65眼)	50	4.0	1.4132	0.6609	0.421	1.268 { (0.1282)
半成炭 2 gr	30	4.0	1.4523	0.6656	0.424	1.298 { (0.1282)
	15	4.0	1.4218	0.6799	0.433	1.281 { (0.1282)

III. 結果の I、固態炭素材を用いた場合

この場合に於ても固態炭素材の種類を變へたり、還元温度を變へたり、反應室に窒素瓦斯を通じたり、その他種々に實驗條件を變へて、廣く一般の場合の推定に資することとした。主として久慈黑色砂鐵¹⁾ 65~80眼を使用したのであるが、氣仙沼砂鐵その他の酸化物を使用した場合もある。簡単の爲に實驗條件を次の様に分類して述べることとする。

還元温度	試料	窒素量	炭素材	混合状態
実験A 1,000°	久慈砂鐵 5 gr	100cc/min	-200眼, 2gr	三者よく混合
B 950°又は1,000°	同上	0cc/min	同上	同上
C 種々に變更す	同上	同上	同上	同上
D 同上	砂鐵以外	同上	同上	同上
E 實験條件を種々に變更せる場合				

接觸剤の分量は使用せる炭素材に對する%で、炭素材の分量はE以外は被還元試料の40%である。

實驗 A-I 油煙(活性炭素 B)

先づ接觸剤の作用を判り易くする爲に、なるべく灰分が少く、接觸剤ともよく混ざるものとして富士炭素と稱する市販の活性炭素Bを使用した、このものは0.2%の灰分を含むにすぎず、一見油煙と見做しうるのである。

接觸剤としては無水 Na_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 CaO 曹達石灰、

木炭灰等である。

A-I-1. Na_2CO_3 (第1圖 A、第2表)

混合する Na_2CO_3 の分量は油煙 2 gr の 2, 5 及び 20% の 3通りである。第1圖 A の結果が示す如く、還元能力の弱い油煙に Na_2CO_3 を混ぜるとその還元率は著しく増進し、その程度は Na_2CO_3 の分量の多い程著しいが油煙のみに比し 2% Na_2CO_3 の時の能率はその後 Na_2CO_3 を増加した場合よりも大である。 Na_2CO_3 を油煙の 20% 即ち砂鐵の 8% 加へることによつて、還元

が3倍も早められる。

A-I-2. $CaCO_3$, CaO 及曹達石灰 (第1圖 B、第3表) 使用した CaO は封印せるものであつたが、この中の CO_2 及 H_2O の分析は行はなかつ

1) その分析は第2報、金屬の研究 7(1930), 13 にある。

た又曹達石灰に就ても空實驗を行はなかつた、こ

の爲に来る誤差は極く少なく大勢に影響ないものと考へられる。

第1圖 B の結果が示す如く 5% の CuO を加へることによつて還元は著しく促進せられ、20% CaO にては更に可なり進み、その上更に 30% を増して 50% CaO とするもその割には促進の増加が少ない。5% CaO に比し 5% $CuCO_3$ は接觸能更に強く ($CaCO_3$ から發散する CO_2 の分量は前述の如く還元率の算出に際して引いてある) 20% CuO に匹敵し、曹達石灰の 20% は 50% CaO に匹敵してゐる。

A-I-3 アルカリ及アルカリ土金属炭酸鹽の比較

(第2圖 A 第4表) 前記の實驗で同一接觸剤の分量の多少による還元率増大の程度に就ては多少明かとなつたから、次には種々の炭酸鹽類を油煙の 5% 宛混ぜてその接觸能を比較した、實驗の結果は第2圖 A に示す如く、接觸能の順位は最高より K , Na , Li , Sr , Cu , Ba 及 Mg 鹽の順であつて、 $MgCO_3$ に到つては接觸能は至つて微弱である。この結果は前記の如く何れも、油煙の 5% の分量を加へた場合であつて、所謂化學當量的ではないが、當量宛を使用しても順位は略同じであると想像せられる。

砂鐵に對し僅かにその 2% の接觸剤を加へることによつて、その還元が斯様に著しく促進せられ、 K_2CO_3 に於て約 4 倍の増進となつてゐることは興味あることである。

A-I-4 固態炭素材中に含まれる灰分 (第2圖 B 第5表)

第2報に於て木炭の還元能が油煙よりも著しく大なることを述べ、等しく非晶性炭素であり乍ら斯様にその還元能に相違のあることの原因の一つについては見當のついてゐることを述

¹⁾べた。原因の一つとは使用せる木炭中に含まれてゐる灰分の分析表を見れば判る如く、その中の CaO , K_2O の爲である。

木炭灰 CaO $K_2O(K_2CO_3)$ MgO Fe , Al oxides, SiO_2 分析(%) 49.60 19.90(29.20) 0.56 5.03 2.18

木炭中の灰分は松炭に於て 1.56%、楓炭に於て 2.02% で上記の分析表は楓炭に就てである。

本實驗ではこの灰分を油煙の 10 及 30% 使用し、これを木炭のみで還元した場合と比較した。その結果は第2圖 B に示す如く木炭灰 10% を加へることによつて油煙による還元が著しく増進し、30% の場合には木炭を用ひるよりも稍良好である。木炭中の灰分は松炭に於て 1.56%、楓炭に於て 20.2% であつたから、以上の結果は木炭の還元力の大なることがその中にある灰分にのみよるものではないことをも示してゐる。

半成骸炭の灰分は 14.69% であつて、その成分中には餘り接觸剤が含まれてゐないから、殆ど接觸能なく、むしろこれを加へることは有害であることが知られた、第2圖 B の右下の曲線は實驗の結果である。丁度砂利を加へた場合に似てゐる。

實驗 A-II 半成骸炭 以上實驗 A-I に於て還元剤として油煙を用ひたのは已記の理由の外に、なるべく接觸能の比較等を明瞭にする爲であつた。A-I と等しく $1,000^\circ$ に於て油煙よりも還元能の大なる炭素材を用ひてこれに接觸剤を加へれば、接觸剤の機能を發揮する餘地が少ないので、接觸剤の効果は少なく現はれるに相違ない、本實驗では油煙の代りに半成骸炭を用ひてみた、その他の實驗條件は前同様である。半成骸炭は第2報

1) 金屬の研究 7 (1930), 30

2) 金屬の研究 7 (1930), 524

同様可溶性分及び揮發分を除いて使用した。

A-II-1 CaO 及 $CaCO_3$ (第3圖 A 第6表)

實驗の結果は豫想の如く接觸劑の効果は油煙の場合に比し遙かに小である。但しこれは還元率の差を基礎とした見方であつて、嘗て焙燒鑛の還元の際にも論じた如く¹⁾、100% 還元率に要する時間を比較すれば、この場合にも著しい効果が認められる、即半成骸炭のみを用ふる時はこの所要時間は油煙に 20% の CaO を加へたる時と等しく 4 時間以上を要するのであるが、半成骸炭に 20% の CaO 又は $CaCO_3$ を加へればこの時間は 1.5 時間に短縮される。この短縮は工業上注目に値するものである。

5% では $CaCO_3$ の方が CaO よりも僅かに接觸能が大であるが、20% となれば兩者の間に殆ど能力の相違が現はれない。A-I-2 の實驗に比し CaO , $CaCO_3$ の差が小となつてゐるのは、半成骸炭のみの還元力が油煙に比し可なり大であるからである。

A-II-2 各種接觸劑の優劣 (第3圖 B 第7表)

次にはこの 100% 還元率に達する時間の短縮を目標として、各種接觸劑の分量を變え又は 2 種を混合して還元を行つてみた。その結果は第3圖 B に示す如く、20% 木炭灰の時が最大で 1 時間以内で 100% に達する。

尙第3圖 B 中には骸炭 (-200 眼) 2 gr に木炭灰 10% を加へた場合の結果をも示してある、骸炭のみの場合に比し著しい還元率の増進であるが、尙これは半成骸炭のみの場合には及ばない。

實驗 B 配合接觸劑の優劣比較 A-II-2 に於て半成骸炭を還元剤とする場合に 100% 還元率に

達する時間を短縮する目的で、數種の接觸劑に就き、その單獨又は混合の場合を比較したのであつたが、本實驗では接觸混合と單獨との優劣を使用、分量を變へて調べ、進んで最良の結果を示す配合の割合を探求してみた、但し還元剤の種類及び還元溫度によつてこれらの事柄も結論が違つて来るに相違ないが、茲には二、三の實驗結果を報告するに止める。

實驗の溫度は半成骸炭使用の場合は 950° 、黑鉛使用の場合は $1,000^\circ$ である。

B-I-1 半成骸炭、 950° (第4圖 第8表) 實驗
A 同様 65~80 眼の久慈砂鐵にその 40% 半成骸炭 -200 眼を加へ、接觸劑としては 10% CaO , 1.5% Na_2CO_3 , 10% MgO , 1.5% $SrCO_3$ 及び 1%, 2.5% の K_2CO_3 を各單獨に、又は二者を混合して用了。單獨の場合と配合せる場合との接觸能を見るに第4圖に示す如く、 $MgO-CaO$ の組合せ以外は、配合せる場合の還元率が各單獨の場合のそれよりも常に大であることが判る。殊て CaO に對し K 又は Na 鹽を用ひた場合には配合の效果が大である。この結果は一般の接觸劑の例によく一致するものである。

B-I-2 黒鉛 $1,000^\circ$ (第5圖 第9表) 次に黒鉛 -200 眼を炭素材として同様の實驗を行つてみた。黒鉛の還元力は可なり弱いから實驗は $1,000^\circ$ で行つた。その結果は第5圖に示す如く配合剤の接觸能は Na 又は K 鹽と CaO との配合の場合には單獨の場合の中間に、 $Sr-Ca$ 鹽の配合に於ては單獨の場合の何れよりも劣つてゐることが知られた。前實驗と併せ考ふればアルカリ鹽と土アルカリ鹽の配合はよいが、土アルカリ鹽同土の配合は反つて單獨よりも好ましくなる。

1) 金屬の研究 7 (1930)、653

何れにしても黒鉛を用ひる場合は配合の必要がないことが上記の結果で判るが、この結論を一般に押し廣めうるか否かを知り且は最良の接觸剤配合を知る爲に次の實驗に移つた。

B-II-1 配合による優良接觸剤の探求

半成骸炭 950° (第6圖 A~E 第10表)

以上の様に配合の割合及び炭素材の種類によつて或時は配合する方が單獨の場合より優り、或時は劣り或時は中間に來る、これらの關係を知る爲に、還元時間を何れも 30 分間として配合を種々に變へてみた。30 分間に於ける優劣がその後數時間還元をつゞけても矢張り變化せない事は他種の接觸剤を使用せる場合に確め得たのであるが、これは鹽類の種類が違ふから後に於て述べることとし、茲には 30 分間に於ける比較によつて目的を充分に達し得ることを記するにとどめる。

實驗の結果は第6圖 A~E に示す通りである。A 圖は Na_2CO_3 のみを 0~10% 加へた場合(點線曲線)及び 10% CaO (實線の直線)に更に 0~10% の Na_2CO_3 を加へた場合(實線の曲線)の Na_2CO_3 の分量と還元率との關係を示すもので、 Na_2CO_3 のみの場合還元率と分量とは略直線的の關係を有し、10% に於て 77% の還元率に達し 0% の 23% よりも著しい増進である。10% CaO に Na_2CO_3 を加へる場合は Na_2CO_3 の少ない内は各單獨の場合よりも大となつてゐるが、 Na_2CO_3 5.5% 位からは反つて Na_2CO_3 のみの場合よりも僅かながら劣つてゐる。D 圖は同様のことを CaO と K_2CO_3 とに就て行つた實驗の結果でその左半分は A 圖と全く等しく K_2CO_3 0~10% (點線曲線)及び 10% CaO に K_2CO_3 0~10% (實線曲線)を加へた場合の比較圖で、配合接觸

剤の場合に還元率の極大及び極小點が存在し極大點は 10% CaO に 3% K_2CO_3 に當りこの配合の場合は單獨の場合に比し配合の效果が最も著しいが、還元率は 6% 以上の K_2CO_3 のみの場合に及ばない。A 圖に比し 10% CaO 、10% K_2CO_3 が K_2CO_3 のみ 10% の場合よりも還元率が上位に來てゐる點が異つてゐる。D 圖の右半分は 0~10% の CaO (實線曲線)と 10% K_2CO_3 に更に 0~10% CaO を加へた場合(實線曲線)とを示し、10% K_2CO_3 、1% CaO の時に極大點に達し 94% の還元率を示してゐる、一般に 10% K_2CO_3 に CaO を加へることは常に K_2CO_3 のみよりもよい結果を表はしてゐる。

半成骸炭のみの場合 23% の還元率のものが配合接觸剤によつて一躍 94% にも達するのは注目に値する現象である。

C 圖は同様のことを CaO と $SrCO_3$ との配合に就て行つた實驗結果で、圖に明かなる如く特筆すべき結果を與へてゐない、土アルカリ同士であるからである。

B 圖は 5% K_2CO_3 に 0~5% Na_2CO_3 、2.5% Na_2CO_3 に 0~5% K_2CO_3 を加へた場合で何れも單獨の場合よりも優良な結果を示し、A, C, D 圖の如き 10% CaO に更に他のものを配合せる場合よりも優良なる傾向を示してゐる。

E 圖は B 圖と同様のことを CaO を加へて行つたので、 CaO の加つてゐるだけに B 圖の場合よりも多少還元率加大となつてゐることを示し、3 種の配合の優良性を示してゐる。

B-II-2 配合による優良接觸剤の探求、黒鉛 1,000°

(第7圖第11表) 次に黒鉛を還元剤として 1,000° に於て同様の實驗を行つた、第7圖 A は

0~10% の CuO 、0~10% の Na_2CO_3 、10% CuO に 0~10% Na_2CO_3 及び 10% Na_2CO_3 に 0~10% の CuO の場合の 30 分間に於ける還元率と接觸剤の分量との關係を示し、第 6 圖 D とよく似てゐるが配合せる場合の方が Na_2CO_3 單獨の場合よりも劣つてゐる場合が多いことが違つた點である。第 7 圖 B は還元時間を長くした場合であつて、A 圖の各種の配合による還元率の優劣が 30 分以上の時間に於ても變はりのないことを示すものである。黒鉛のみの場合に比し何れも 100% 到達時間が著しく短縮されてゐるのは注目すべき事柄である。

實驗 C 各溫度に於ける接觸効果の比較 (第 8 圖 第 12、13 表) 以上に述べた各種の實驗は油煙及び黒鉛の場合は $1,000^\circ$ 、半成骸炭の場合は 950° であつて、接觸能の比較には便利であつたが、還元溫度と接觸能の關係を知る方便としての結果は一つもない。本實驗では溫度の影響を調べた。第 1 報以來の實驗結果より推論すれば接觸剤の効果は或溫度に於て最大に現はれそれより高溫度でも低溫度でも小さく現はれるものと豫想せられる。第 8 圖は實驗の結果を示し A 圖は砂鐵 28~48 眼、還元剤は半成骸炭—200 眼 40%、接觸剤は 20% CuO である。豫想通り接觸剤の効果は 950° に於て最大となり 900° も之に近く $1,000^\circ$ 、 $1,050^\circ$ と漸減し 800° に於ても著しく効果が小となつてゐる。

B 圖は接觸剤として 10% Na_2CO_3 を加へた場合で砂鐵は 65~80 眼である、この場合には 20% CuO よりもその作用が強力であり砂鐵粒の大さが小であるから 900° に於て効果が最大となつてゐるのである。

因にこれらの圖に於て接觸剤を加へず半成骸炭

のみを以つて還元せる點線曲線は第 3 報の實驗に基くもので平均 90~100 眼のものであるから、もしそれを 28~48 又は 65~80 眼の曲線と比較すれば更に接觸剤の効果はより大に現はれるであらう。

これらの圖から明かなる通り $1,050^\circ$ 、 $1,000^\circ$ の如き高溫度に於て還元する場合にも、100% 所要時間の著しい短縮をみるのであつて、低溫度に於ける還元に於て接觸剤の効果の大なることが知られる。

實驗 D 一般酸化礦石の接觸的還元 (第 9 圖 第 14、15 表) 砂鐵の還元に對する接觸剤の研究としては後述する如く尙多くの事柄に就て實驗したのであるが、その内には久慈砂鐵以外の礦石を試料としたものもあるので、それを述べるに先立つて、茲に一般礦石及酸化物に對し前述の接觸剤が同様の作用を有することの實驗結果をのべる。

接觸作用の機構に就ては前述の如く後報に於て述べるがとにかくこの接觸的還元は砂鐵にのみ限らるべきではない。普通の鐵礦は勿論一般酸化物に就ても同様のことが成立つべきである。本實驗では便宜上種々の酸化金屬をとつてこれに半成骸炭—200 眼を加へ更にその 20% の CuO を加へて還元を行つてみた、その結果は第 14 表に示す如くである。

即第 14 表に見る如く CuO 及 WO_3 以外に對しては接觸作用のあることが知られる、尙表中最下段の二つは還元鐵 2gr をも追加して CuO の接觸能を更に増進せしめた結果である。

尙又第 9 圖 第 15 表は氣仙沼砂鐵の還元に對する CuO の效果である。この砂鐵は難還元性砂鐵であるだけに CuO の效果が大である。普通の鐵

第 14 表 酸化物の接觸的還元

 CaO 0.4 gr 半成骸炭 2 gr N_2 0 cc/min

酸化物	還元	温度	時間	實測値 (gr)				計算値 (gr)			
				CO_2		$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$		CO		還元量(酸素量)	
				+ CaO	- CaO なし	+ CaO	- CaO なし	+ CaO	- CaO なし	+ CaO	- CaO なし
Fe_2O_3 (3gr)	900°	20m	0.2172	0.2280	0.1814	0.1812	0.115	0.115	0.224	0.232	
	"	30m	0.2099	0.1687	0.4419	0.3788	0.281	0.241	0.314	0.261	
	"	40m	0.4180	0.4071	0.6049	0.4085	0.385	0.260	0.524	0.445	
Ni_2O_3 (3gr)	880°	10m	0.7243	0.5720	0.0293	0.0154	0.019	0.010	0.538	0.422	
	1,000°	50m	0.7768	0.7849	0.2283	0.1917	0.145	0.120	0.648	0.639	
	1,100°	20m	0.7453	0.7495	0.3976	0.3181	0.253	0.202	0.687	0.661	
Co_2O_3 (3gr)	850°	10m	0.6506	0.5229	0.1025	0.1436	0.065	0.091	0.510	0.432	
	1,050°	40m	0.8102	0.6983	0.4954	0.4985	0.315	0.317	0.769	0.689	
Ti_2O_3 (3gr)	1,000°	1h	0.0520	0.0615	0.2400	0.1539	0.153	0.123	0.125	0.115	
	1,000°	2h	0.0629	0.0670	0.2720	0.1325	0.173	0.084	0.145	0.097	
Mn_2O_3 (2gr)	1,075°	1h	0.2110	0.2094	0.5678	0.4611	0.370	0.293	0.360	0.320	
Cr_2O_3 (3gr)	1,000°	1h	0.0191	0.0035	0.0870	0.0965	0.055	0.061	0.046	0.038	
	1,100°	1h	0.0334	0.1260	0.4838	0.2410	0.276	0.153	0.223	0.180	
ZnO (2gr)	900°	1h	0.0245	0.0295	0.1127	0.0485	0.072	0.031	0.059	0.040	
	1,000°	10m	0.0555	0.0446	0.3364	0.2318	0.214	0.148	0.162	0.116	
WO_3 (3gr)	950°	1h	0.1610	0.2529	0.5402	0.6854	0.344	0.436	0.316	0.433	
	1,000°	30m	0.1496	0.2947	0.5560	0.7478	0.354	0.476	0.311	0.486	
	1,000°	1h	0.1445	0.3086	0.6080	0.9893	0.390	0.630	0.326	0.584	
CuO (5gr)	700°	15m	0.7101	0.8235	0.0099	0.0180	0.006	0.011	0.520	0.606	
	900°	20m	0.4005	0.8603	1.1889	0.3470	0.757	0.221	0.723	0.720	
Cr_2O_3 (3gr)											
Fe (2gr)	1,000°	1h	0.0206	0.0138	0.2783	0.0647	0.1771	0.0412	0.116	0.033	
Fe なし									0.046	0.038	
Mn_2O_3 (2gr)											
Fe (2gr)	1,000°	1h	0.1848	0.0895	0.8130	0.7135	0.5173	0.4540	0.431	0.324	
Fe なし	1,075°								0.360	0.320	
上坡赤鐵鑛 (14,220 眼)	1,000°	30m	0.7612	0.7287	2.3687	1.6405	1.542	1.044	1.415	1.126	
								(還元率)	102.2	81.4	

鑛石に就ては後に述べる。

実験 E 實驗條件を種々に變化せる場合

E-I 接觸剤の混合の仕方の影響 (第10圖 第16、

17表) 上記の實驗では常に砂鐵と接觸剤及炭素材とを充分によく混合して還元を行つて見たのであるが、本實驗ではその混ぜ方を變へて影響を調べた。その結果は第10圖 Aで、曲線aは CaO を加へざるもの、bは砂鐵及半成骸炭混合物を入れたポート上に約4眼大の CaO 1個をおきたるもので、cは-200眼の CaO を上記の混合物の上層に撒布せるもの、dは兩者を充分に混合せるもので、混合の仕方によつて可なり還元率が相違

してゐることが判る。還元溫度は 1,000°である。

反應開始後 30 分に於ける還元率及 100% 所要時間の短縮に於て著しい效果が見える。¹⁾ 第2報に於ける炭素材の混合の仕方、影響に就ての實驗とこれを對照すると面白い。

第10圖 B は石灰乳の中に -200 眼の半成骸炭を浸して蒸發乾涸し次で脱水して CuO となしたるものを砂鐵に混ぜて見たのであるが、1,000°では殆どその差なく、950°にて多少差が現はれた。即 CaO の混ぜ方をより密接にしたのであるがその效果は顯著ではない、因に CaO の分量は

1) 金屬の研究 7 (1930), 29.

何れの場合も 10% である。砂鐵に石灰乳を浸した場合も同様であつた。

第 10 圖 C は接觸剤として 10% Na_2CO_3 を用ひ 920° に於て還元を行ひその混合の仕方を次のように變へたのである。

(a) Na_2CO_3 を砂鐵及半成骸炭混合物の上層におく、

(b) Na_2CO_3 を前記混合物の下層におく、

(c) Na_2CO_3 を混合物の中間におく、

(d) Na_2CO_3 の溶液に混合物を浸して乾燥する

(e) 普通の如くよく混合する、

即圖に明かなる如く、混合の仕方によつて可なり效果が相違するのであるが、普通のよく混合する仕方以上によきものはない。

次に同様のことを炭素材及び還元溫度を變へて實驗してみたが、第 17 表に示す如く普通の混合法に比し特に勝つてゐる混合法もないことが判つた。

E-II 石灰石の粒の大きさの影響 (第 11 圖 第 18 表) 次には接觸剤の粒の大きさの影響を見る爲に石灰石を使つた、第 1 表に示す如くこの石灰石は空試験によれば 4 gr に就き平均 0.1282 gr の O_2 を發生するからこの値を引いて還元率を算出した。第 11 圖はこの結果を示し粒の大きさによつて可なりの相違があることが判り、65 眼以下に碎くことの必要を感じる、因にこの場合三者はよく混合してゐる。

E-IV 鐵石粒の大きさの影響 (第 12 圖 第 19、20 表) 次には厚板滓を使用しその粒の大きさを變へて見た、半成骸炭は -200 眼で石灰石と共によく混合して加熱した。その結果は第 12 圖 A に示す如く接觸剤の效果は率に於ては厚板滓 48~90 眼

に於て最大に現はれ、次で $14\sim20$ 眼、 -100 眼の順となり 6~8 眼の如き大なるものでは 1.5 時間頃から漸く效果があらはれるに過ぎない。即鐵石も可なり小でないと接觸剤の效果が少ないのである。

第 12 圖 C は釜石磁鐵鐵に就ての同様の實驗結果である。

E-IV 砂鐵の焙燒效果と接觸剤の效果との比較

(第 13 圖 第 21 表) 砂鐵を焙燒すれば生鐵に比して還元し易くなることは第 11 報に述べた通りであるが、斯様に焙燒によつて還元を容易ならしむると、接觸剤を加へて還元を促進せしむると何れが勝つてゐるであらふか、又焙燒せるものに更に接觸剤を加へるの效果如何に就て久慈砂鐵に就て實驗せる結果は第 13 圖及第 21 表に示す通りである。圖の g 曲線は生鐵のみの還元率曲線で、これに 20% の $CaCO_3$ を加へると f 曲線となり著しく還元が速くなり、 $1,000^\circ$ に 1 時間焙燒せる d 曲線に比して遙かに還元が大であるが、 $1,000^\circ$ に 2 時間焙燒せる b 曲線よりは少しく劣つてゐる、即 $1,000^\circ$ 2 時間の如き焙燒は餘り行ひ難いのであるから、焙燒するよりは接觸剤を加へる方がよいこととなる。又焙燒せるものに更に 20% の $CaCO_3$ を加へた場合の曲線 c 及 e は略生鐵に 20% の $CaCO_3$ を加へた f 曲線に一致してゐるが、 $1,000^\circ$ 2 時間焙燒せるものに 20% $CaCO_3$ を加へた a 曲線は更にこれらよりも勝つてゐる、即焙燒せるものに $CaCO_3$ を加へる事は接觸剤の效果を著しく小ならしむるものであるが、その傾向は矢張り還元を多少なりとも早めるものである。

之を要するに接觸剤の存在に於ては焙燒はその

1) 金屬の研究 7 (1930)、653

手間を償ふて餘りある程の利益を齎らさないと云ふことが出来る、但これは砂鐵の如き粉礦に就てである。塊礦の場合には焙燒はその細碎をも齎らすから有效であらぶ。

IV. 結果の II. 一酸化炭素のみを用ひて還元する場合

以上の實驗結果は何れも固態炭素材を還元剤として用ひた場合であつたが、次には熱天秤を用ひ CO を還元剤として砂鐵を還元し、接觸剤の作用を調べて見た。熱天秤による實驗では試量の分量が $0.1\sim0.3$ gr の如き少量であるから、固態炭素材のみを用いた前記の諸實驗に比しデリケートであるから、兩者の比較をなすには多少この點を考慮に入れる必要がある。茲には K_2CO_3 を加へたる一例を擧げるに止める。

K_2CO_3 は一酸化炭素の分解を促進せしむるものであるから、その分離によつて生ずる炭素が天秤の皿の重量を増す、從つて斯様な現象の殆どみとめ難い $1,000^{\circ}$ で毎分 75 cc の CO を通じて還元を行つた、 K_2CO_3 を加へるには砂鐵 10 gr に對し $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ を 0.1, 0.1 及 0.5 gr 加へ更に水 50 cc を加へて溶解し攪拌したる後湯煎上にて蒸發乾涸し、これを 0.2 gr 計りとつて熱天秤により CO にて還元を行つた、斯くすれば各試料は 0.1, 1.0 及 5% の $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ を含むことになり加熱によつてその約半分の重量を失ふことになる、即接觸剤に基づく減量は夫々 0.000, 0.001 及 0.005 gr となり、實驗による砂鐵脱酸量 0.0043~0.047 に對し最大 10% となるからこれを補正することとした、第 14 圖及次表はその結果である。

即著しく還元が促進することが判る。

	アルカリを入れざる試料		アルカリを添加せざる試料		
	焼鑛	生鑛	0.1%	1.0%	5.0%
試料中にある 砂 鐵 (gr)	0.200	0.200	0.2000	0.198	0.190
試料中にある アルカリ(gr)	—	—	0.0002	0.002	0.010
アルカリの 揮發分 (gr)	—	—	0.0000	0.001	0.805
試験減量(gr)	0.047	0.039	0.0430	0.045	0.047
還元による 減 量 (gr)	0.647	0.039	0.0430	0.044	0.042
試 料 中 の 酸 素 (gr)	0.052	0.046	0.0460	0.0460	0.044
還 元 率 %	93.700	85.000	93.4000	95.700	95.7%

V. 總 括

以上各種の實驗にとつてアルカリ又は土アルカリ酸化物又は炭酸鹽が酸化金屬の還元に對し如何に接觸作用を及ぼすかを明かにしたのであるが、實驗の條件が種々多岐に變化してゐる爲に茲にこれを總括して論じて見たい。

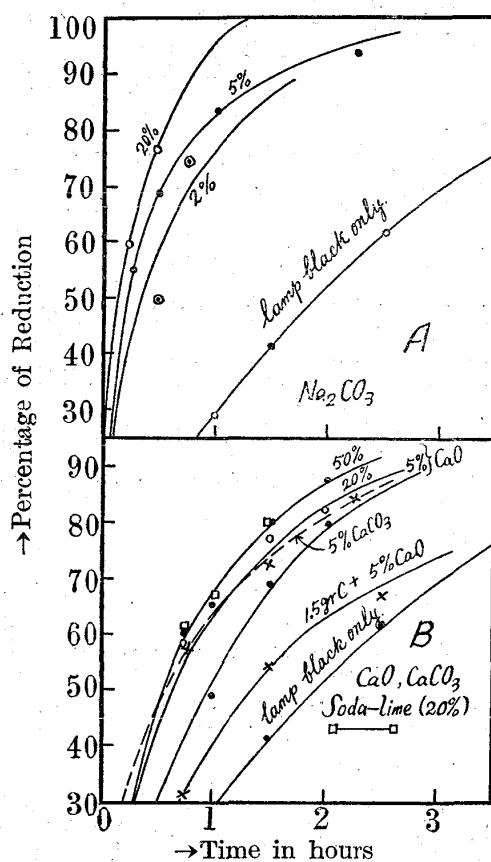
1. 一二の酸化金屬 (WO_3 , CuO) を除けば、一般に酸化金屬を炭素で還元する時にアルカリ又は土アルカリの炭酸鹽又は酸化物を加ふれば、還元が接觸的に促進せられる。
2. 接觸剤が 1 種の時、その效果は略分量に正比例する。
3. 接觸剤が 2 種以上の時には、その效果には配合割合の過當なる時に著しい效果があらはれ、或配合割合の時には反つて單獨の場合より效果が劣る、この場合等は炭素材によつても異なる。一般にアルカリ土金属同土の混合は餘り效果がない、反つて悪い場合が多い。
4. 接觸剤の效果はその粒の小なる程、礦粒の小なる程大である。
5. 接觸剤の效果は溫度に左右せられる。
6. 還元條件の中庸の時に接觸剤の效果が大きく現はれる。
7. 焙燒するよりも接觸剤を加へる方が粉礦に

對しては有效である。

8. 接觸剤の添加によつて 100% 還元率に要する時間が著しく短縮せられる。

第 1 圖

A. Na_2CO_3 の影響
B. CaO , CaCO_3 , 曹達石灰の影響

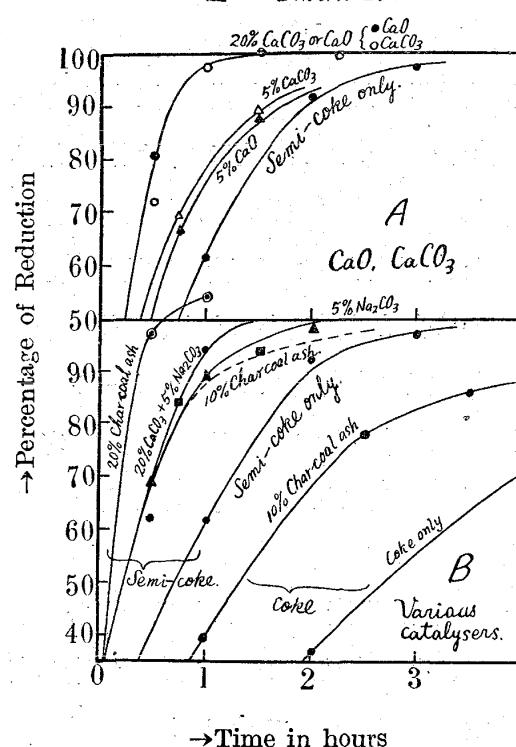


第 2 圖 A. 炭酸塩の比較

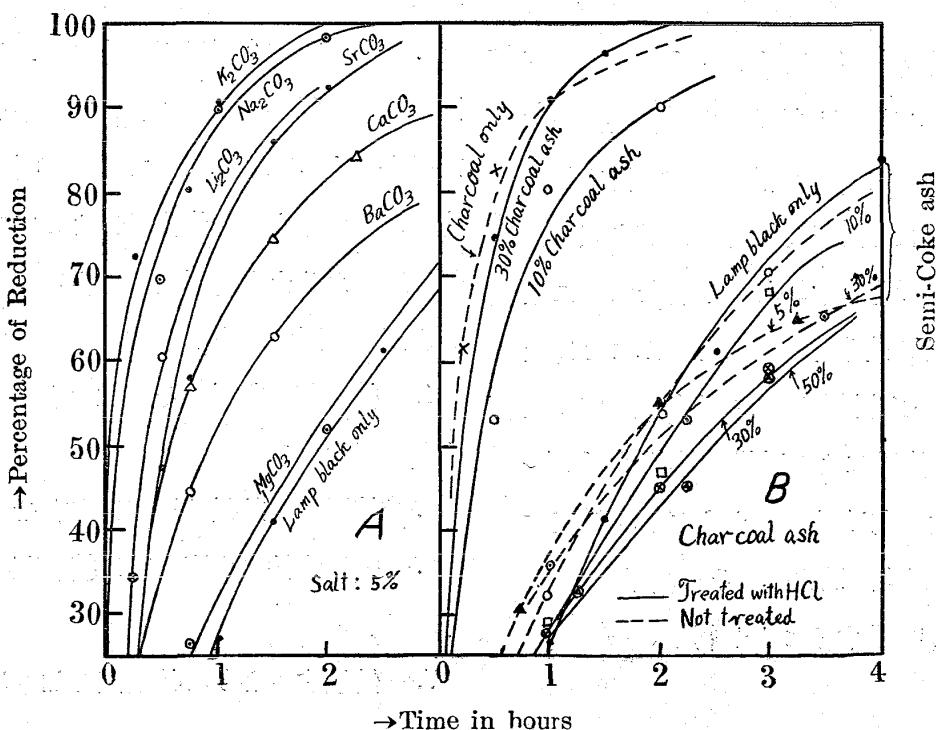
9. CO による還元にも促進作用が認められる
終に臨み著者等は本實驗を指導せられたる本多所長に感謝の意を表す。

第 3 圖

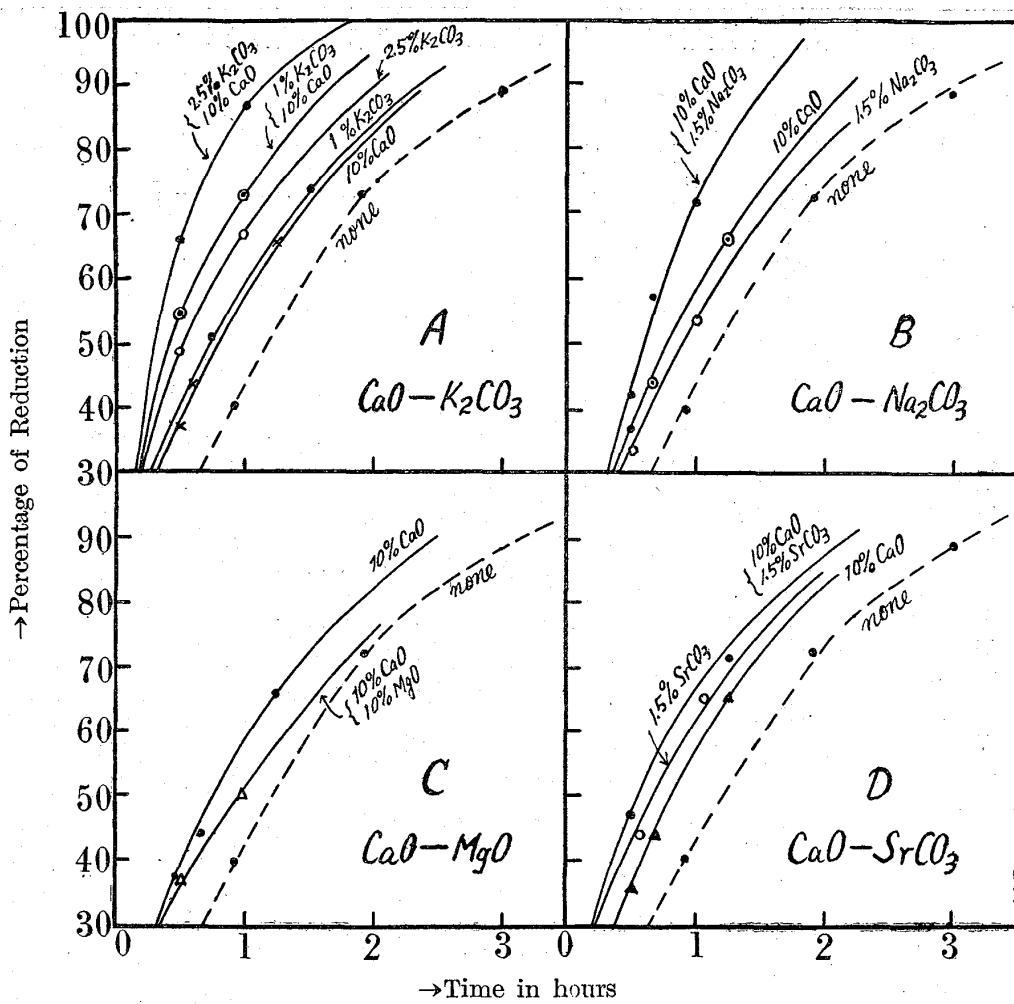
A. CaO , CaCO_3 の影響
B. 種々の接觸剤比較



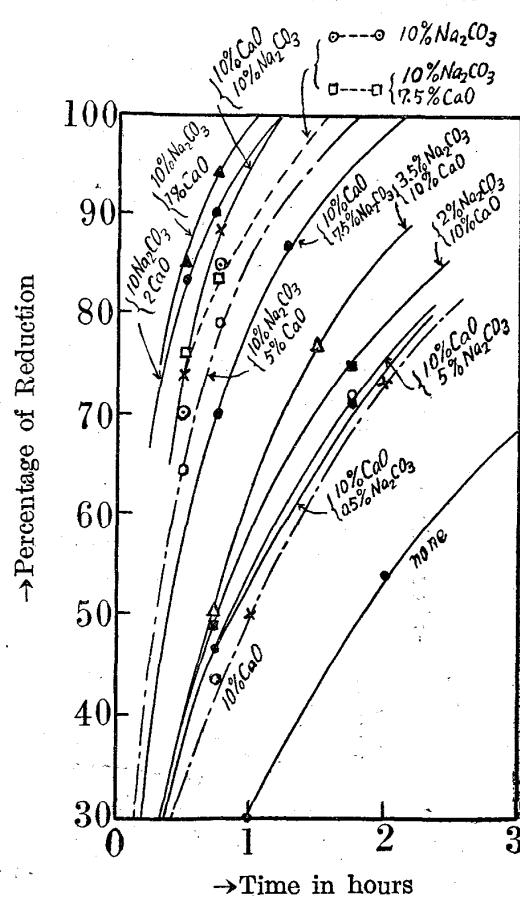
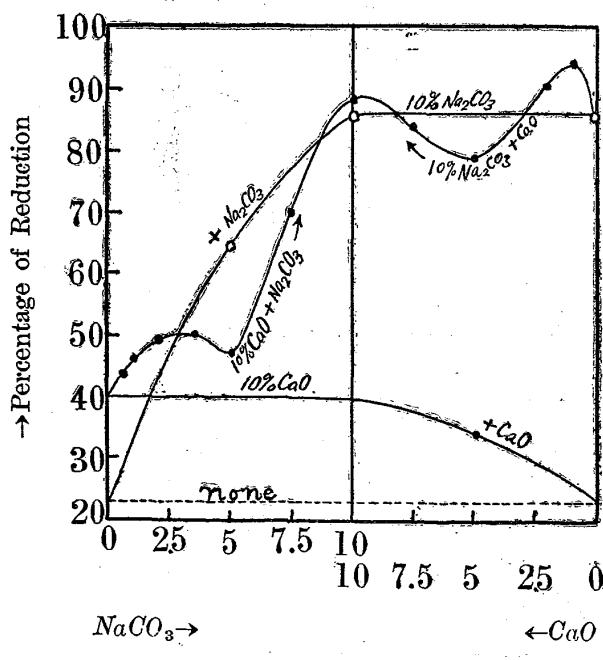
B. 木炭灰、半成駁炭灰の影響

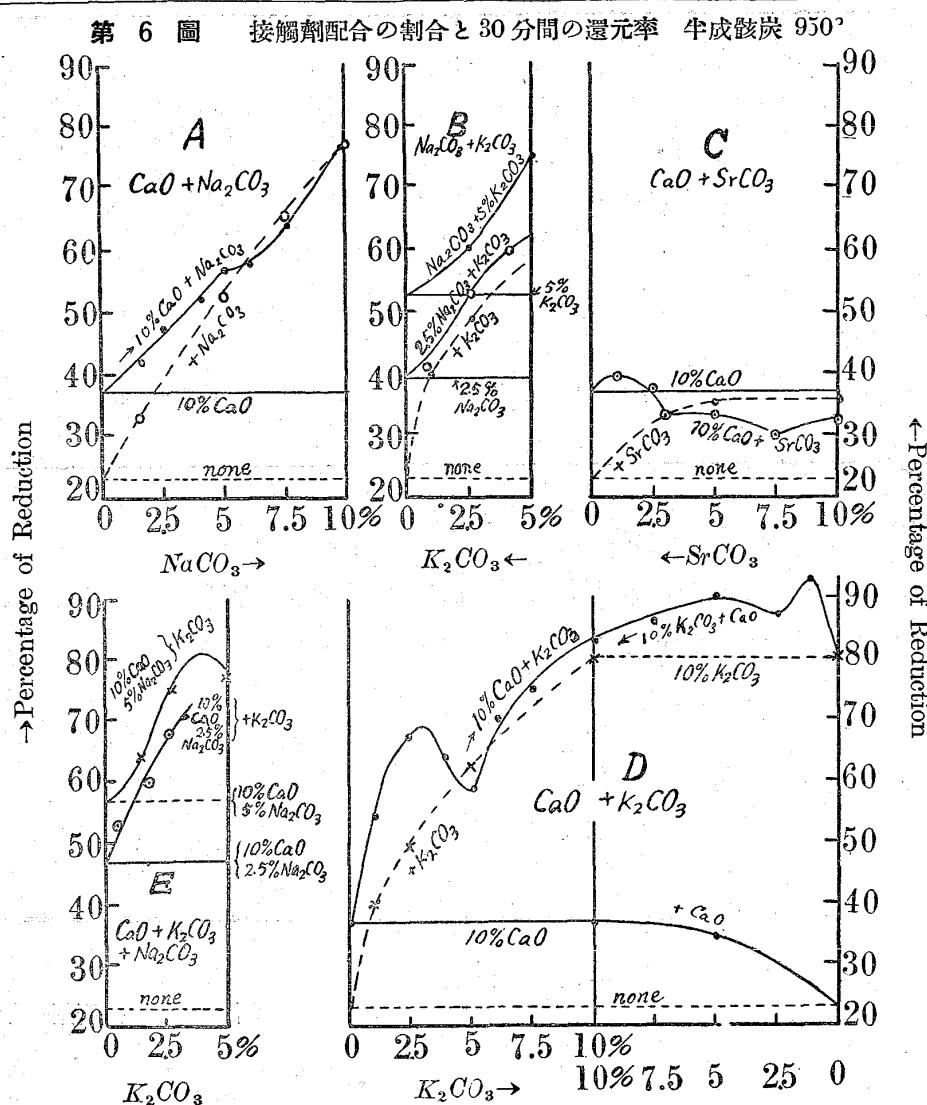


第 4 圖 接觸剤配合の影響、半成穀炭 950°

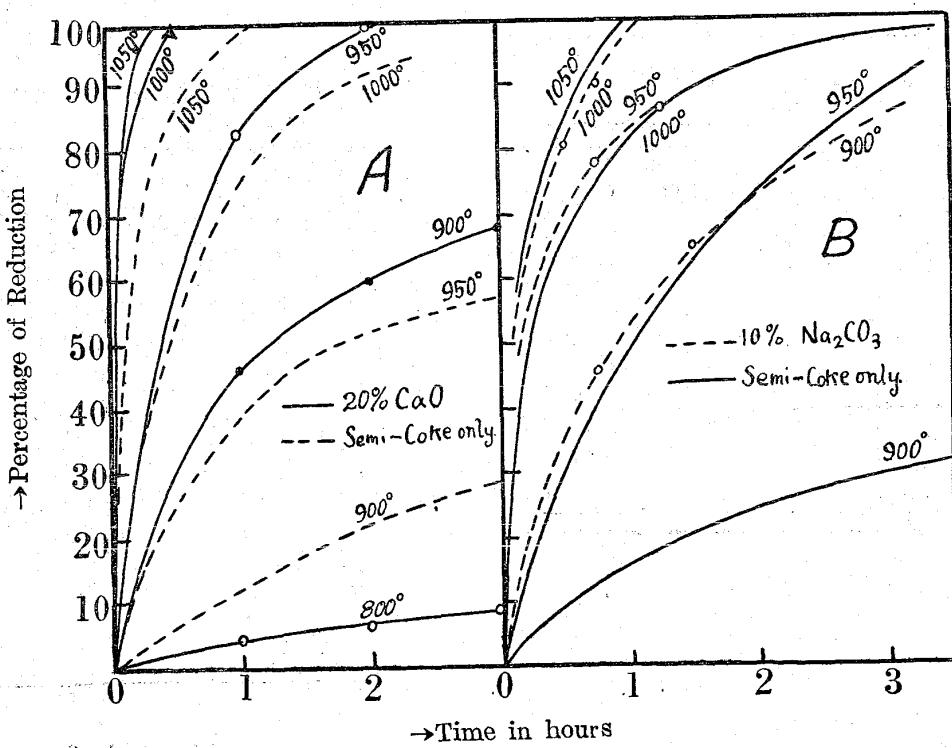


第 7 圖 B 接觸剤配合の影響

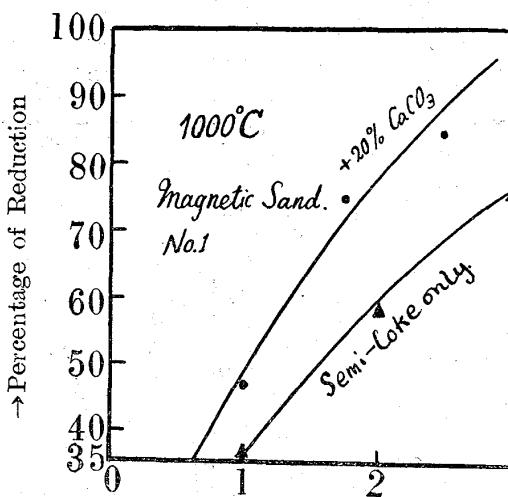
第 7 圖 A
接觸剤配合の割合と 30 分間の還元率
黒鉛 1,000°



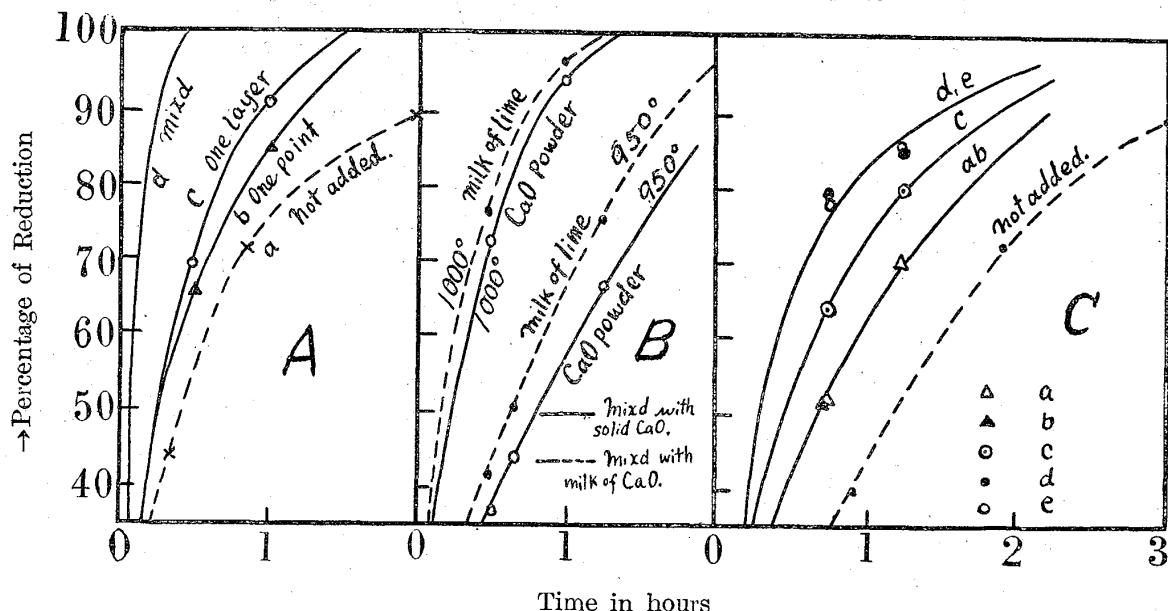
第8圖 接觸効果と温度の関係



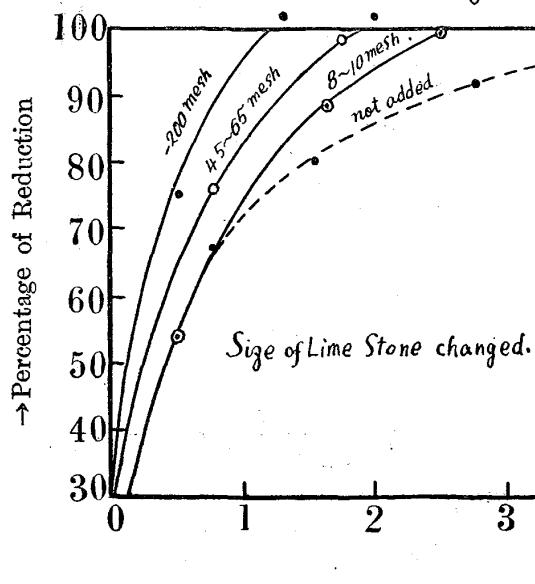
第9圖 難還元性砂鐵の接觸還元



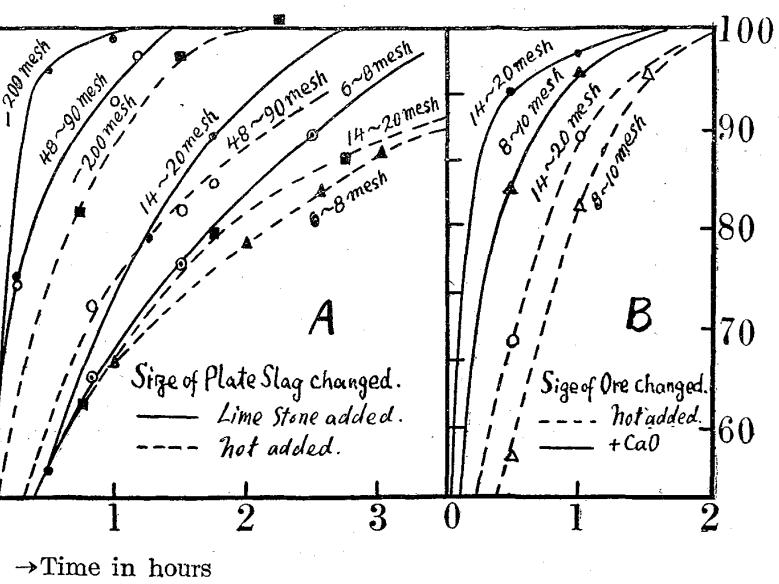
第10圖 接觸剤混合の仕方の影響



第11圖 石灰石粒の大きさの影響

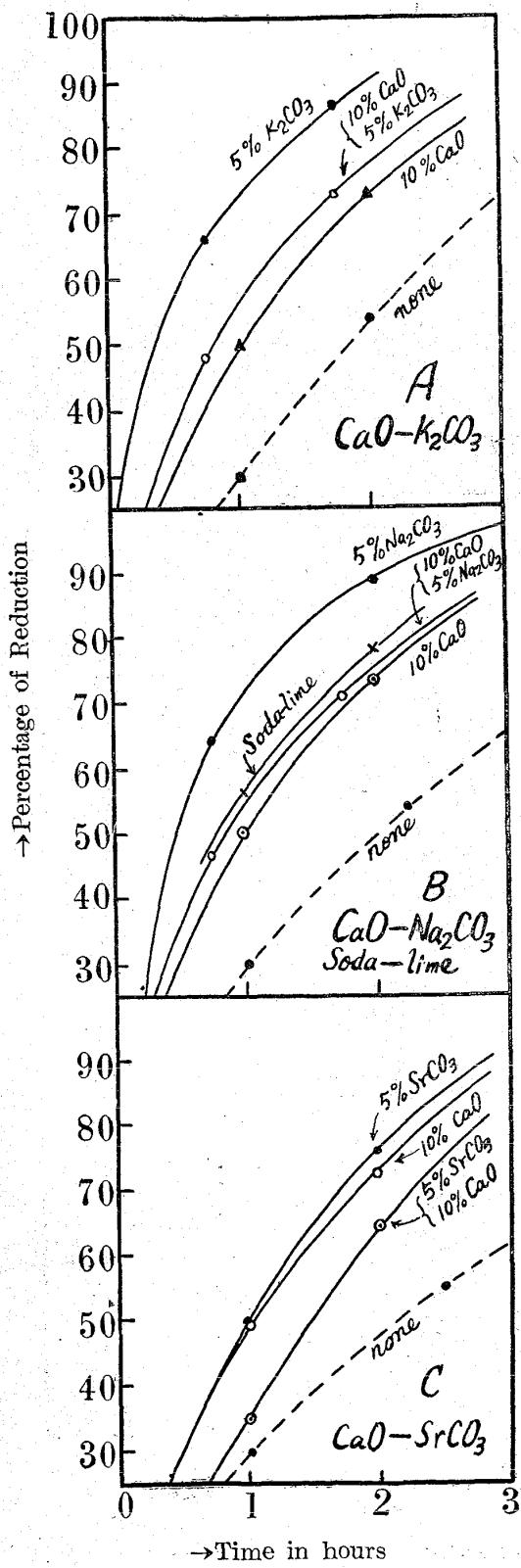


第12圖 鑛石粒大きさの影響



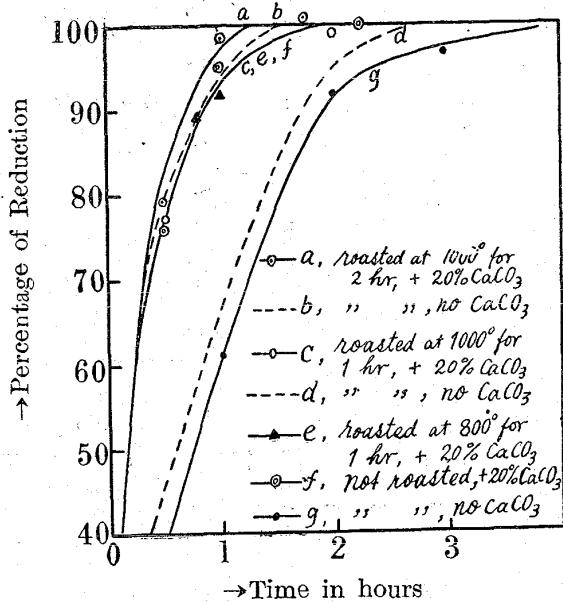
第 5 圖

接觸劑配合の影響、黒鉛 1,000°



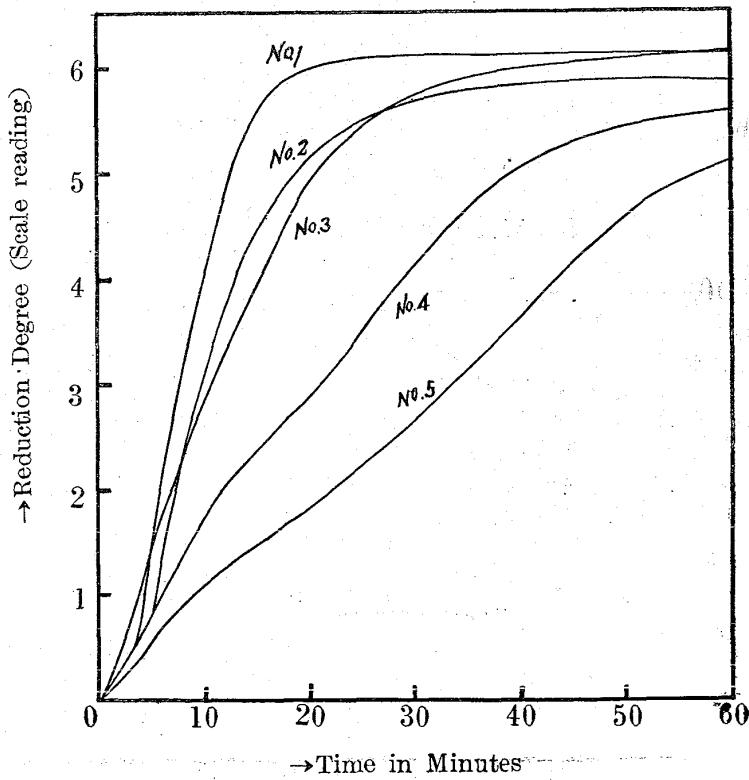
第 13 圖

焙燒と接觸剤の比較



第 14 圖

1:1:3 還元溫度 1,000 瓦斯 75cc/min
 No.1 5% K_2CO_3 + 砂鐵
 No.2 1% " "
 No.3 烧鑄 (1,000°-120°)
 No.4 0.1% K_2CO_3 + 砂鐵
 No.5 生鐵



第 2 表 油煙と Na_2CO_3 (第 1 圖 A)久慈砂鐵 (65~80 眼) 5 gr 油煙 (-200 眼) 1,000°C. N_2 100cc/分

接觸剤の炭素剤に對する分量(%)	還元時間	實驗値(gr)		計算値(gr)			還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 にて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	接觸剤空試験値を引いたる O_2	
2%	30m	0.1913	1.2515	0.797	0.577	0.570	50.0
	45m	0.2066	2.0230	1.288	0.869	0.852	74.7
5%	15m	0.1293	1.7035	1.085	0.670	0.627	55.0
	30m	0.1255	2.1385	1.362	0.825	0.782	68.6
1%	1h	0.1128	2.6315	1.039	0.996	0.953	83.6
	2h 15m	0.1548	2.8612	1.821	1.110	1.067	93.6
20%	15m	0.1220	2.8100	1.642	0.854	0.681	59.7
	30m	0.1356	3.1000	1.973	1.052	0.879	77.1

第 3 表 油煙と CaO , $CaCO_3$ 曹達石灰 (第 1 圖 B)久慈砂鐵 (65~80 眼) 5 gr 油煙 (-200 眼) 2 gr (又は 5 gr). 1,000°C. N_2 100cc/min

炭素剤	接觸剤	還元時間	實驗値(gr)		計算値(gr)			還元率(%)
			CO_2	I_2O_5 によつて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	接觸剤空試験値を引いたる O_2	
2 gr	5% CaO	1h	0.1015	1.3175	0.839	0.553	0.553	48.6
		1h 30m	0.1727	1.8185	1.157	0.787	0.787	69.8
		2h	0.2050	2.0340	1.295	0.889	0.889	79.8
"	20% CaO	50m	0.1405	1.5390	0.980	0.662	0.662	58.1
		1h 30m	0.2313	1.9510	1.242	0.878	0.878	77.1
		2h	0.2225	2.1180	1.348	0.932	0.932	81.8
"	50% CaO	45m	0.1562	1.5689	0.998	0.684	0.684	60.0
		1h	0.2040	1.6280	1.036	0.741	0.741	65.0
		1h 30m	0.2402	1.9878	1.294	0.915	0.915	80.3
"	5% $CaCO_3$	2h	0.1540	2.3005	1.464	0.992	0.992	87.0
		45m	0.2596	1.4605	0.930	0.343	0.654	57.4
		1h 30m	0.2210	1.9932	1.268	0.428	0.824	72.3
1.5 gr	20% 曹達石灰	2h 15m	0.3155	2.1820	1.399	0.495	0.958	84.0
		45m	0.1750	1.5620	0.994	0.696	0.696	61.1
		1h	0.1530	1.7740	1.129	0.757	0.757	66.4
		1h 30m	0.2325	2.0500	1.305	0.915	0.915	80.3
1.5 gr	5% CaO	45m	0.1687	0.8282	0.527	0.351	0.351	30.8
		1h 30m	0.1806	1.3169	0.838	0.612	0.612	53.7
		2h 30m	0.2091	1.6865	1.073	0.765	0.765	67.1

第 4 表 油煙と各種アルカリ、土アルカリ鹽 (第 2 圖 A)

久慈砂鐵 (65~80 眼) 5 gr. 油煙 (-200 眼) 2 gr. 1,000°C. N_2 100cc/分.

接觸剤	還元時間	實驗値(gr)		計算値(gr)			還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 にて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	接觸剤空試験値を引いたる O_2	
5% K_2CO_3	15m	0.3382	1.7515	1.115	0.853	0.823	72.2
	45m	0.2967	2.0790	1.321	0.942	0.912	80.0
	1h	0.3794	2.2468	1.423	1.063	1.033	90.6
5% Li_2CO_3	15m	0.0255	1.3150	0.8369	0.437	0.394	34.6
	30m	0.0545	2.0625	1.313	0.730	0.687	60.3

5% $SrCO_3$	30m	0.1136	1.4294	0.916	0.572	0.541	47.5
	45m	0.1165	1.7527	1.115	0.691	0.660	57.9
	1h30m	0.1324	2.6021	1.618	1.011	0.980	86.0
	2h	0.1355	2.7939	1.819	1.084	1.053	92.4
5% $BaCO_3$	45m	0.1263	1.1911	0.758	0.520	0.505	44.3
	1h30m	0.2036	1.6567	1.054	0.735	0.720	63.2
5% $MgCO_3$	45m	0.1324	0.0826	0.434	0.343	0.304	26.7
	2h	0.2324	1.2620	0.803	0.628	0.589	51.7

第5表 油煙の半成骸炭及び木炭灰の混合（第2圖B）

久慈砂鐵(65~80眼) 5 gr. 油煙(-200眼) 2 gr. 1,000°C. N_2 100cc/分

接觸剤	ash の量	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
			CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
Semi-coke ash HCl にて treat せず	1 gr (50%)	45m	0.1630	0.6389	0.407	0.351	30.8
		2h	0.2805	1.1783	0.750	0.635	55.7
		3h15m	0.3135	1.4229	0.905	0.746	65.5
	0.6 gr (30%)	1h15m	0.1899	0.7418	0.472	0.408	35.8
		2h15m	0.2287	1.2170	0.774	0.607	53.2
		3h30m	0.2600	1.5323	0.975	0.746	65.4
	0.2 gr (10%)	1h	0.1646	0.6775	0.431	0.366	32.1
		2h	0.2316	1.1669	0.743	0.592	51.9
		3h	0.2250	1.7695	1.126	0.807	70.8
	HCl にて treat せしもの	1h15m	0.0986	0.8427	0.536	0.376	33.0
		2h15m	0.2147	0.9913	0.634	0.515	45.2
		3h	0.1598	1.3819	0.859	0.629	55.2
		1h	0.0801	0.7076	0.440	0.309	27.1
		2h	0.2118	1.0606	0.675	0.514	45.1
		3h	0.1823	1.4855	0.945	0.673	59.0
	0.2 gr (10%)	1h	0.1073	0.6978	0.444	0.329	28.9
		2h	0.1712	1.1301	0.719	0.536	47.0
		3h	0.2104	1.7311	1.102	0.782	68.6
Charcoal ash	0.6 gr (30%)	30m	0.2611	1.8257	1.162	0.853	74.8
		1h	0.2300	2.8820	1.520	1.035	90.8
		1h30m	0.2032	2.7293	1.737	1.118	95.8
Charcoal ash	0.2 gr (10%)	30m	0.1835	1.3026	0.829	0.607	53.3
		1h	0.2820	1.9372	1.233	0.911	80.0
		2h	0.3151	2.1985	1.400	1.029	90.3

第6表 半成骸炭と CaO , $CaCO_3$ (第3圖A)久慈砂鐵(65~80眼) 5 gr. 半成骸炭(-200眼) 2 gr. 1,000°C. N_2 100cc/分

接觸剤	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
5% CaO	45m	0.2793	1.5453	0.983	0.765	67.1
	1h30m	0.2476	2.2836	1.453	1.010	88.6
20% CaO	30m	0.2750	1.7790	1.132	0.920	80.7
	1h	0.2367	2.2875	1.456	1.004	88.1
	1h30m	0.2997	2.5601	1.629	1.145	100.3
5% $CaCO_3$	45m	0.3140	1.6375	1.043	0.822	69.3
	1h30m	0.3426	2.0050	1.337	1.013	88.3
20% $CaCO_3$	30m	0.4280	1.7865	1.137	1.143	72.1
	1h	0.4268	2.5751	1.639	1.437	1.116
	1h30m	0.4205	2.6290	1.673	1.454	97.9
						99.4

第 7 表 半成骸炭又は骸炭と種々の配合接觸剤(第3圖B)
久慈砂鐵(65~80眼)炭素剤(-200眼)2gr. 1,000°C. N_2 100cc/分

炭素剤	接觸剤	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
			CO_2	I_2O_5 に依 て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO^2$ 中の全 O_2	
Semi-coke	10% Charcoal ash	{ 15m	0.2415	0.9779	0.622	0.531	46.6
		{ 45m	0.3628	1.7746	1.210	0.956	83.9
		{ 1h30m	0.4370	2.0792	1.323	1.074	94.2
" " "	5% Na_2CO_3	{ 30m	0.2940	1.8245	1.161	0.834	69.4
		{ 1h	0.3734	2.2970	1.462	1.064	89.6
		{ 2h	0.3270	2.6560	1.690	1.161	98.1
" " "	20% $CaCO_3$ + 5% Na_2CO_3 20% $CaCO_3$ + 5% K_2CO_3	{ 30m	0.4216	2.0532	1.307	0.878	61.8
		{ 1h	0.3978	2.8232	1.996	1.144	1.072
		{ 30m	0.4112	1.5930	0.999	0.714	48.8
" " "	20% Charcoal ash	{ 30m	0.3930	2.2664	1.442	1.110	97.4
		{ 1h	0.3143	2.6386	1.679	1.189	104.3
		{ 1h	0.2648	0.7056	0.449	0.449	39.4
Coke	10% Charcoal ash	{ 2h30m	0.4474	1.5621	0.994	0.894	78.4
		{ 3h30m	0.4696	1.7629	1.122	0.989	86.8
		{ 4h30m	0.3968	1.8884	1.202	0.975	85.5

第 8 表 2種の接觸剤混合の影響(第4圖)
久慈砂鐵(65~80眼)5gr. 半成骸炭(-200眼)2gr. 溫度 950°C. N_2 0cc/min

A $CaO + K_2CO_3$

混合接觸剤 の量(%) 及び種類	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依 て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO^2$ 中の全 O_2	
1% K_2CO_3	{ 45m	0.3365	0.9441	0.601	0.588	0.582
	{ 1h30m	0.3964	1.5591	0.992	0.855	0.849
2.5% K_2CO_3	{ 30m	0.2983	0.9781	0.621	0.572	0.557
	{ 1h	0.3688	1.4140	0.900	0.782	0.767
10% $CaO + 1\%$ K_2CO_3	{ 30m	0.3114	1.1102	0.706	0.631	0.625
	{ 1h	0.3705	1.5455	0.983	0.831	0.825
10% $CaO + 2.5\%$ K_2CO_3	{ 30m	0.3714	1.5701	0.872	0.765	0.753
	{ 1h	0.4141	1.9403	1.236	1.007	0.992

B $CaO + Na_2CO_3$

混合接觸剤 の量(%) 及び種類	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依 て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO^2$ 中の全 O_2	
1.5% Na_2CO_3	{ 30m	0.2297	0.6158	0.391	0.391	0.378
	{ 1h	0.3454	1.0442	0.664	0.631	0.618
10% $CaO + 1.5\%$ Na_2CO_3	{ 30m	0.2421	0.8184	0.521	0.489	0.476
	{ 40m	0.3620	1.5664	0.997	0.833	0.820
	{ 1h	0.3528	1.1202	0.713	0.664	0.651

C $CaO + MgO$

混合接觸剤 の量(%) 及び種類	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依 て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO^2$ 中の全 O_2	
10% $CaO + 10\%$ MgO	{ 30m	0.2222	0.7265	0.462	0.426	37.4
	{ 1h	0.2882	1.0096	0.642	0.577	50.6
10% $CaO + 1.5\%$ $LiCO_3$	{ 1h	0.3876	1.4812	0.943	0.821	0.808
						70.9

D $CaO + SrCO_3$

混合接觸剤 の量(%) 及び種類	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依 て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO^2$ 中の全 O_2	
1.5% $SrCO_3$	{ 35m	0.2612	0.8650	0.550	0.504	0.495
	{ 1h05m	0.3690	1.3185	0.839	0.747	0.738
10% $CaO + SrCO_3$ 1.5%	{ 30m	0.2740	0.9579	0.610	0.547	0.538
	{ 1h15m	0.3882	1.4957	0.946	0.822	0.813
						71.3

第 9 表 2種の接觸剤混合の影響(5圖)

久慈砂鐵(65~80眼) 5 gr. 黒鉛(-200眼) 2 gr. 溫度 1,000°C. N_2 0 cc/min

混合接觸剤 の量(%) 及び種類	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
		CO_2	I_2O_5 に依つ て酸化せられ たる CO_2	CO	發生した $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
接觸剤なし	{ 1 ^h 2 ^h	0.2558 0.3958	0.4080 0.8887	0.260 0.566	0.334 0.611	29.3 53.6
A $CaO + K_2CO_3$						
10% CaO	{ 1 ^h 2 ^h	0.3156 0.4008	0.9335 1.5029	0.594 0.956	0.569 0.838	49.9 73.5
5% K_2CO_3	{ 45 ^m 1 ^h 45 ^m	0.4639 0.4626	1.2267 2.2386	0.779 1.424	0.782 1.140	0.752 1.110
10% $CaO + 5\% K_2CO_3$	{ 45 ^m 2 ^h	0.3418 0.4636	0.8923 1.4419	0.568 0.917	0.573 0.861	0.543 0.831
B $CaO + Na_2CO_3$						
5% Na_2CO_3	{ 45 ^m 1 ^h	0.3094 0.3560	1.4979 2.1884	0.953 1.394	0.770 1.055	0.727 1.012
10% $CaO + 5\% Na_2CO_3$	{ 45 ^m 1 ^h 45 ^m	0.3445 0.4020	0.8902 1.5374	0.566 0.978	0.575 0.851	0.532 0.808
15% 遺達石灰	{ 1 ^h 2 ^h	0.3030 0.4730	1.1472 1.5047	0.730 0.958	0.637 0.891	55.9 79.2
C $CaO + SrCO_3$						
5% $SrCO_3$	{ 1 ^h 2 ^h	0.2945 0.4216	1.0723 1.6136	0.682 1.027	0.604 0.894	0.573 0.863
10% $CaO + 5\% SrCO_3$	{ 1 ^h 2 ^h	0.2535 0.3840	0.6645 1.3536	0.423 0.861	0.426 0.771	0.395 0.740

第 10 表 2種以上の接觸剤混合の影響(第6圖)

久慈砂鐵(65~80眼) 5 gr. 半成骸炭(-200眼) 2 gr. 還元溫度 950°C. 還元時間 30min N_2 0 cc/min

接觸剤の 量と種類	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
	CO_2	I_2O_5 に依つ て酸化せられ たる CO_2	CO	發生した $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
A $CaO + Ca_2CO_3$					
$CaO(\%)$	$Na_2CO_3(\%)$				
0	1.5	0.2297	0.6158	0.391	0.378
0	5	0.3072	1.1455	0.729	0.597
0	7.5	0.3110	1.6016	1.019	0.808
0	10	0.3324	1.9688	1.253	0.958
10	1.5	0.2621	0.8184	0.521	0.489
"	2.5	0.2654	1.0128	0.644	0.561
"	4	0.2866	1.1959	0.761	0.643
"	5	0.3141	1.2812	0.815	0.694
"	6	0.2750	1.4241	0.906	0.717
"	7.5	0.3009	1.5856	1.009	0.795
"	10	0.3605	1.9227	1.218	0.961
B $Na_2CO_3 + K_2CO_3$					
$Na_2CO_3(\%)$	$K_2CO_3(\%)$				
2.5	1	0.2775	0.8164	0.520	0.499
"	2.5	0.3008	1.1666	0.742	0.643
"	4	0.3052	1.3802	0.878	0.724
5	2.5	0.3150	1.4020	0.892	0.739
"	5	0.3045	1.9494	1.240	0.930

C $CaO + SrCO_3$								
$CaO(\%)$	$SrCO_3(\%)$	0.2300	0.7195	0.458	0.429	0.398	34.9	
0	5	0.2274	0.8338	0.531	0.468	0.406	35.6	
0	10	0.2328	0.7872	0.501	0.455	0.449	39.4	
10	1	0.2254	0.7650	0.487	0.442	0.426	37.4	
"	2.5	0.2042	0.6662	0.425	0.391	0.372	32.6	
"	3	0.2110	0.7223	0.460	0.416	0.385	33.8	
"	5	0.1819	0.6930	0.441	0.387	0.340	29.8	
"	7.5	0.2068	0.7997	0.509	0.441	0.379	32.4	
D $CaO + K_2CO_3$								
$CaO(\%)$	$K_2CO_3(\%)$	0.2025	0.6886	0.436	0.397		34.8	
5	0	0.2255	0.7048	0.449	0.420		36.8	
10	"	0.2983	0.9781	0.621	0.572	0.557	48.9	
0	2.5	0.3190	1.4279	0.888	0.739	0.709	62.2	
"	5	0.3062	2.0496	1.304	0.968	0.908	79.7	
"	10	0.3114	1.1102	0.706	0.631	0.625	54.8	
10	1	0.3714	1.3701	0.872	0.768	0.753	66.1	
"	4	0.3329	1.4137	0.900	0.756	0.732	64.1	
"	5	0.3357	1.0503	0.796	0.697	0.667	58.5	
"	6	0.3425	1.6012	1.019	0.831	0.795	69.7	
"	7.5	0.3560	1.7701	1.126	0.903	0.858	75.3	
"	10	0.3322	2.1003	1.336	1.006	0.946	83.0	
7.5	"	0.3325	2.1942	1.396	1.040	0.980	86.0	
5	"	0.3358	2.3022	1.465	1.081	1.021	89.6	
2.5	"	0.3026	2.2877	1.456	1.052	0.992	87.0	
1	"	0.2926	2.4538	1.562	1.105	1.045	91.7	
E $CaO + Na_2CO_3 + K_2CO_3$								
$CaO(\%)$	$Na_2CO_3(\%)$	$K_2CO_3(\%)$	0.3142	1.0484	0.667	0.619	0.594	52.1
10	2.5	6.5	0.2874	1.3894	0.858	0.757	0.671	58.9
"	"	1.5	0.3340	1.5649	0.996	0.812	0.775	68.0
"	"	2.5	0.3182	1.4902	0.948	0.773	0.721	63.3
"	5	1.5	0.3552	1.8722	1.191	0.939	0.878	77.0
"	"	3	0.2966	2.0350	1.295	0.956	0.883	77.5
"	"	5						

第 11 表 2種の接觸剤混合の影響(第7圖 A,B)

久慈砂鐵(65~80眼) 5 gr. ($Na_2CO_3 + CaO$)、黒鉛(-200眼) 2 gr. 溫度 1,000°C N_2 0 cc/min

接觸剤の量 及び種類	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)		
		CO_2	I_2O_5 に依 つて酸化さ れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2			
$CaO(\%)$	$Na_2CO_3(\%)$							
5	0	45m	0.2205	0.6526	0.415	0.397	34.0	
0	10	{ 30m 45m	0.3476 0.4158	1.7141 2.0764	1.091 1.321	0.876 1.057	69.3 85.3	
10	0.5	{ 45m 1h45m	0.2774 0.3990	0.8205 1.4704	0.522 0.936	0.500 0.825	43.5 22.0	
10	1	{ 45m 1h30m	0.3116 0.4500	0.8464 1.5259	0.539 0.971	0.535 0.882	46.2 76.7	
10	2	{ 45m 1h30m	0.3171 0.3942	0.9505 1.5959	0.605 1.016	0.577 0.867	49.1 74.6	
10	3.5	{ 45m 1h30m	0.3349 0.4629	0.9992 1.5701	0.636 0.999	0.607 0.908	50.6 77.0	
10	7.5	{ 45m 1h30m	0.4172 0.4194	1.5348 2.0860	0.977 1.328	0.861 1.063	69.8 87.5	
10	10	{ 45m 1h15m	0.3132 0.4093	1.9725 2.1963	1.255 1.396	0.929 1.096	0.843 1.010	74.0 88.6
7.5	10	{ 30m 45m	0.4800 0.3598	1.6592 2.1375	1.056 1.360	0.952 1.039	0.866 0.953	76.0 83.6

5	10	{	30m	0.4292	1.3969	0.889	0.820	0.734	64.4
			45m	0.4700	1.9646	1.123	0.984	0.898	78.8
2	10	{	30m	0.4618	1.9444	1.237	1.035	0.949	83.6
			45m	0.4340	2.2042	1.403	1.118	1.032	90.5
2	10	{	30m	0.4235	2.0500	1.305	1.053	0.967	84.8
			45m	0.4140	2.3638	1.504	1.160	1.074	94.2

第 12 表 溫 度 の 影 響 (CaO) (第 8 圖 A)久慈砂鐵 (28~48 眼) 5 gr. 半成鉄炭 (-200 眼) 2 gr. CaO 0.4 gr. N_2 0 cc/min

溫 度	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
		CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
1,050°	15m	0.2243	2.3820	1.516	1.029	96.3
	30m	0.1832	2.7161	1.728	1.121	104.9
	1h	0.1881	2.7390	1.742	1.133	106.0
1,000°	30m	0.2978	2.3490	1.495	1.066	99.8
	1h	0.2805	2.5600	1.629	1.135	106.2
	1h30m	0.2875	2.5568	1.627	1.139	106.6
950°	1h	0.2691	1.9036	1.211	0.880	82.4
	2h	0.3569	2.2478	1.398	1.059	99.1
	3h	0.3573	2.2976	1.463	1.095	102.5
900°	1h	0.2754	0.7881	0.502	0.487	45.6
	2h	0.2424	1.2649	0.805	0.036	59.5
	3h	0.2960	1.3838	0.881	0.718	67.2
800°	1h	0.0305	0.0766	0.049	0.050	4.7
	2h	0.0390	0.1041	0.066	0.066	6.2
	3h	0.0652	0.1170	0.074	0.088	8.2

第 13 表 溫 度 の 影 韻 (Na_2CO_3) (第 8 圖 B)久慈砂鐵 (65~80 眼) 5 gr. 半成鉄炭 (-200 眼) 2 gr. N_2 0 cc/min. Na_2CO_3 0.2 gr.

還元溫度	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
		CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	發生せる $CO + CO_2$ 中の全 O_2 (a)	
900°	45m	0.2848	1.0985	0.699	0.606	0.520
	1h30m	0.4115	1.4432	0.918	0.824	0.738
950°	45m	0.2846	2.1212	1.350	0.978	0.892
	1h15m	0.3617	2.2146	1.409	1.068	0.982
1,000°	30m	0.3170	2.0866	1.328	1.000	0.914
	45m	0.3348	2.3958	1.525	1.115	1.029

第 15 表

(第 9 圖)

氣仙沼砂鐵 (65~80 眼) 10 gr. 半成鉄炭 4 gr. 溫度 1,000°C. N_2 100cc/min

接觸剤	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
		CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
20% $CaCO_3$	1h	0.1162	1.0275	0.654	0.459	36.4
	2h	0.1385	1.7355	1.104	0.732	58.0
	3h	0.1733	2.2970	1.462	0.961	76.1
	4h	0.3950	2.2355	1.423	0.844	0.588
	2h45m	0.3980	3.2183	2.054	1.203	75.0
	2h30m	0.4225	3.5007	2.228	1.321	1.065
	4h	0.4236	3.4795	2.215	1.317	1.061

第 16 表 CaO の混合の仕方影響 (第10圖 A)

A 久慈砂鐵 (20~48眼) 5 gr. 半成骸炭 (-200眼) 2 gr.

備考	還元温度	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
			CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられた CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
(a) CaO を塊のみ上層におく場合	1,000°C	{ 30m 1h	0.0860 0.3515	1.3524 1.7850	0.361 1.136	0.700 0.905	65.5 84.7
(b) CaO を中間に1層とせる場合	"	{ 30m 1h	0.2929 0.3602	1.4463 1.9387	0.920 1.234	0.737 0.967	69.1 90.5
(c) 混合せる場合	"	{ 30m 1h	0.2978 0.2805	2.3490 2.5600	1.495 1.629	1.071 1.135	100.2 106.2

B 久慈砂鐵 (65~80眼) 5 gr. 半成骸炭 (-200眼) 2 gr. $N_2 O$ cc/min. $CaO = 0.2$ gr.

備考	還元温度	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
			CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられた CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
CaO を其の儘混合した場合	1,000°	{ 30m 1h	0.3163 0.3107	1.6289 2.3097	1.036 1.471	0.822 1.066	72.1 93.5
	950°	{ 30m 40m 1h 15m	0.2255 0.2093 0.3110	0.7048 0.9572 1.4532	0.449 0.609 0.925	0.420 0.500 0.754	36.8 43.9 66.1
	1,000°	{ 30m 1h	0.2652 0.3022	1.8436 2.3980	1.173 1.526	0.863 1.091	75.7 95.7
石灰乳を砂鐵及び炭素材と混合してこれを乾燥した場合	950°	{ 30m 1h 1h 15m	0.2031 0.2257 0.2956	0.8703 1.1155 1.7577	0.554 0.710 1.118	0.464 0.570 0.854	40.7 50.0 75.0

C 久慈砂鐵 (65~80眼) 5 gr. 半成骸炭 (-200眼) 2 gr. 還元温度 950°C. $N_2 O$ cc/min. $Na_2CO_3 = 0.2$ gr.

備考	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられた CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
a) Na_2CO_3 を上層に敷いた場合	{ 45m 1h 15m	0.3855 0.4180	1.1048 1.5840	0.706 1.008	0.684 0.880	0.598 0.794
b) Na_2CO_3 を下層に敷いた場合	45m	0.3693	1.1227	0.714	0.677	0.591
c) Na_2CO_3 を中間層に敷いた場合	{ 45m 1h 15m	0.4023 0.4323	1.4428 1.8767	0.918 1.194	0.818 0.996	0.732 0.910
d) Na_2CO_3 の溶液を砂鐵及び炭素材を乾燥した場合	{ 45m 1h 15m	0.3939 0.3238	1.9235 2.2708	1.224 1.445	0.986 1.061	0.900 0.975
e) Na_2CO_3 を固態の儘混じた場合	{ 45m 1h 15m	0.2846 0.3617	2.1212 2.2146	1.350 1.409	0.978 1.068	0.892 0.982

第 17 表 混合の仕方を變へ、炭素材を變へた場合

久慈砂鐵 (65~80 眼) 5 gr. 炭素 (-200 眼) 2 gr. $N_2 = 0 \text{ cc/min}$ 表中 (a) Na_2CO_3 を固態のまゝ砂鐵及び炭素材と混合す(b) Na_2CO_3 を溶液として砂鐵と混合す(c) Na_2CO_3 溶液として炭素と混合す

還元温度	還元時間	備考	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
			CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO+CO_2$ 中の全 O_2	
A 炭素材 半成骸炭							
$1,000^\circ(Na_2CO_3 = 0.2 \text{ gr})$	30m	(a)	0.3417	2.0866	1.328	1.000	0.914 80.2
		(b)	0.3660	2.0200	1.285	1.000	0.914 80.2
		(c)	0.3182	2.0759	1.321	0.986	0.900 79.0
$1,000^\circ(Na_2CO_3 = 0.08 \text{ gr})$	45m	(a)	0.3348	2.3958	1.525	1.115	1.029 90.3
		(b)	0.4358	2.2806	1.420	1.128	1.042 91.4
		(c)	0.2790	2.5172	1.602	1.118	1.032 90.5
$1,000^\circ(Na_2CO_3 = 0.08 \text{ gr})$	1h	(a)	0.3271	1.7439	1.110	0.872	0.838 73.5
		(c)	0.3385	1.7509	1.114	0.883	0.849 74.5
		(a)	0.3892	2.1141	1.345	1.052	1.018 89.2
$900^\circ(Na_2CO_3 = 0.2 \text{ gr})$	45m	(b)	0.3116	2.2138	1.412	1.034	0.100 87.7
		(a)	0.2848	1.0985	0.699	0.606	0.520 45.6
		(b)	0.3336	1.0081	0.641	0.610	0.524 46.0
$900^\circ(Na_2CO_3 = 0.2 \text{ gr})$	1h30m	(c)	0.2869	1.0394	0.661	0.587	0.501 44.0
		(a)	0.4115	1.4432	0.918	0.824	0.738 64.8
		(b)	0.4652	1.4976	0.953	0.883	0.797 69.9
B 炭素材 = 油煙							
$900^\circ(Na_2CO_3 = 0.1 \text{ gr})$	1h	(a)	0.1720	1.0548	0.671	0.509	0.466 40.9
		(c)	0.1574	1.1328	0.721	0.527	0.483 42.4
$900^\circ(Na_2CO_3 = 0.1 \text{ gr})$	1h45m	(a)	0.3480	1.5376	0.978	0.812	0.769 67.5
		(c)	0.2546	1.6996	1.082	0.803	0.760 66.7
C 炭素材に黒鉛							
$1,000^\circ(Na_2CO_3 = 0.1 \text{ gr})$	30m	(a)	0.2988	0.9882	0.629	0.576	0.533 46.8
		(c)	0.2396	1.0386	0.661	0.552	0.509 44.7
$1,000^\circ(Na_2CO_3 = 0.1 \text{ gr})$	1h	(a)	0.5214	1.6625	1.058	0.983	0.940 82.5
		(c)	0.4702	1.8592	1.174	1.013	0.970 85.1

第 18 表 石灰石の大いさの影響 (第 11 圖)

久慈砂鐵 (20~48 眼) 5 gr. 半成骸炭 (-200 眼) 2 gr. 後藤寺石灰石 0.4 gr. $1,000^\circ C. N_2 0 \text{ cc/min}$

石灰石 (眼)	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
		CO_2	I_2O_5 に依つて酸化せられたる CO_2	CO	發生したる $CO+CO_2$ 中の全 O_2	
8~10	30m	0.4284	1.0970	0.098	0.711	0.582 54.51
	1h40m	0.5169	1.9204	1.222	1.074	0.946 88.54
	2h30m	0.4776	2.3204	1.476	1.191	1.629 99.48
45~65	45m	0.4723	1.6586	1.056	0.946	0.818 76.58
	1h45m	0.5425	2.1628	1.376	1.181	1.053 98.56
	2h45m	0.5480	2.3488	1.495	1.253	1.125 105.20
-200	30m	0.4316	1.7019	1.083	0.933	0.805 75.30
	1h20m	0.4836	2.4146	1.537	1.230	1.102 103.10
	2h	0.4600	2.4566	1.563	1.230	1.101 103.00
	45m	0.3606	1.2727	0.810	0.725	67.86
	1h35m	0.3946	1.8386	1.170	0.856	80.07
	2h45m	0.4445	1.6361	1.041	0.918	85.93

第 19 表

(第 12 圖 A)

厚板滓 5 gr. 半成骸炭 (-200 眼) 2 gr. 後藤寺石灰石 (-200 眼) 4 gr. 1,000°C. N_2 0 cc/min

鑛粒 大きさ (眼)	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率(%)
		CO_2	I_2O_5 に依つ て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
6~8	1 ^h	0.1855	1.1170	0.859	0.626	50.2
	2 ^h	0.2454	1.8344	1.168	0.846	67.8
	2 ^h 35 ^m	0.2975	1.9831	1.262	0.948	76.0
	3 ^h	0.2904	2.2119	1.408	1.016	81.5
	50 ^m	0.3178	1.3502	0.859	0.722	47.7
	1 ^h 30 ^m	0.3212	1.9271	1.226	0.934	64.7
	2 ^h 30 ^m	0.3811	2.4806	1.579	1.180	84.4
14~20	45 ^m	0.2146	1.0977	0.699	0.555	44.6
	1 ^h 45 ^m	0.3180	1.7558	1.117	0.870	69.8
	2 ^h 45 ^m	0.3650	2.0398	1.298	1.007	80.8
	30 ^m	0.2668	0.9814	0.625	0.551	33.9
	1 ^h 15 ^m	0.3119	2.0722	1.319	0.980	68.4
	1 ^h 45 ^m	0.4446	2.3518	1.497	1.179	84.3
	50 ^m	0.3222	1.3590	0.865	0.729	58.5
48~90	1 ^h 30 ^m	0.3688	1.7672	1.125	0.911	73.1
	1 ^h 45 ^m	0.3813	1.8576	1.182	0.953	76.5
	2 ^h 30 ^m	0.4079	2.9760	1.334	1.059	85.0
	15 ^m	0.3116	1.8513	1.178	0.900	61.9
	1 ^h	0.4424	2.5360	1.614	1.243	89.4
	1 ^h 30 ^m	0.5336	2.5861	1.645	1.328	96.3
	45 ^m	0.4153	1.6534	1.052	0.903	72.5
-200	1 ^h 30 ^m	0.4422	2.4121	1.535	1.199	96.2
	2 ^h 15 ^m	0.4714	2.5405	1.616	1.366	101.6
	15 ^m	0.6357	1.3062	0.851	0.937	63.5
	30 ^m	0.8110	1.9588	1.243	1.300	94.1
	1 ^h	0.7506	2.2300	1.420	1.357	98.6

第 20 表 CaO の鑛石の大きさに及ぼす影響 (第 12 圖 B)
釜石(佐比内) 磁鐵礦 5 gr. 半成骸炭 (-200 眼) 2 gr. 1,000°C. N_2 0 cc/min

粒の 大きさ (眼)	CaO	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
			CO_2	I_2O_5 に依つ て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
14~20	0.4 gr	30 ^m	0.3439	2.3528	1.497	1.105	93.8
		45 ^m	0.3504	2.4690	1.571	1.153	97.9
		30 ^m	0.4825	1.2603	0.802	0.809	68.7
		1 ^h	0.4675	1.9484	1.240	1.049	89.0
8~10	0.9 gr	30 ^m	0.2583	2.2452	1.429	1.004	84.0
		1 ^h	0.2861	2.5963	1.652	1.152	96.1
		30 ^m	0.3677	1.1627	0.740	0.690	57.7
		1 ^h	0.4325	1.8380	1.170	0.988	82.2
		1 ^h 30 ^m	0.5337	2.1897	1.393	1.178	96.3

第 21 表 焼焼せるものに接觸剤を加へたる影響 (第 13 圖)
久慈砂鐵 (65~80 眼) 5 gr. 半成骸炭 (-200 眼) 2 gr. $CaCO_3$ 0.4 gr. 1,000°C. N_2 100cc/min.

焙燒 溫度	焙燒 時間	還元時間	實測値(gr)		計算値(gr)		還元率 (%)
			CO_2	I_2O_5 に依つ て酸化せら れたる CO_2	CO	発生したる $CO + CO_2$ 中の全 O_2	
1,000°	2 ^h	30 ^m	0.6185	1.8357	1.168	1.117	0.989
		1 ^h	0.7233	2.2849	1.454	1.361	1.233
		1 ^h 45 ^m	0.6790	2.5235	1.606	1.412	1.284
"	1	30 ^m	0.4625	1.9915	1.267	1.060	0.932
		1 ^h	0.4020	2.5470	1.620	1.218	1.090
		2 ^h	0.5010	2.7185	1.730	1.352	1.224
800°	"	45 ^m	0.5214	2.2035	1.402	1.180	1.052
		1 ^h	0.4524	2.4128	1.536	1.207	1.079
							91.8