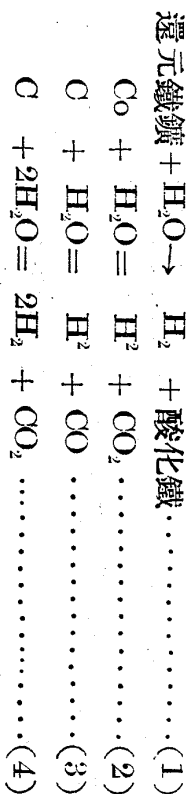


一酸化炭素に因る鐵鑛の還元(其三) 水蒸氣の存在する場合に就て

川口 正名

前報文に熔鑛爐に沼鐵鑛を多量に装入する時は其の装入量に殆んど比例して高爐瓦斯中の水素濃度増加する事を述べた。此の水素の素は装入水分にして爐内の低温度の部分にて水蒸氣、一酸化炭素、炭素及鐵鑛の化學作用により生ずる者ならざる可からず而して此の水素成生反應は多量の熱を吸収すべく又化學的に直接或は間接に多量の炭素を消費すべきを以て沼鐵鑛製鍊上考慮すべきものなり。

前記の物質より水素を成生し得る反應は次の如し。



(2)(3)及(4)反應は水性瓦斯反應にして從來數多の研究あり然れ共之れ等反應は一般に高温度にて盛なるものにして六〇〇度以下の温度にては極徐々に起るのみならず成生瓦斯は主として水素及炭酸瓦斯にして(3)なる反應は骸炭使用の場合には起り(4)(Gwosdy. zeit. f. Aug. Chem. 1918, I, 137; Halslam & Ind. & Eng. Chem. 1923, 115)又著者は五〇〇度にて骸炭粒に多量の水蒸氣を作用せしめしに微量の水素を得たるに過ぎざりき従つて高爐に於ては(3)及(4)反應は考慮する程起り得ざる

ものなり。

次に(2)の反應に就てはハーバー氏(Haber. zeit. f. phys. Chem. [68]731, 1909)は平衡恒數を實測せり其の結果次の如し。

温度	二二七度	三三七度	四〇〇度	五〇〇度	六〇〇度
恒數	〇、〇〇六	〇、〇三	〇、〇五	〇、一六	〇、三一

即ち低温度にては殆んど全部水素及炭酸瓦斯成生となり得るものなり而して此の反應は低温度にて甚だ遅きものなれ共種々の金屬及其の酸化物は觸媒として作用し特製酸化鐵により水蒸氣より工業的に水素製造を試みられし事あり Armst-rong & Hilditch(pro. Roy. Soc. 1920[97]265)は酸化鐵及金屬銅の觸媒作用を研究せり同氏は九五%一酸化炭素瓦斯及四〇%一酸化瓦斯四七%水素混合瓦斯に就て此の瓦斯一容に二、五容の水蒸氣を混じ觸媒酸化鐵上を通じて實驗を行ひ次の如き結果を得たり。

温度	九五%瓦斯の場合の 成生瓦斯(乾燥)			四%瓦斯の場合の 成生瓦斯(乾燥)		
	%CO ₂	%H ₂	CO割合	%CO ₂	%H ₂	CO割合
二五〇度	九、六	一四、〇	一五、三	五、六	四六、七	六、五
三〇〇	二七、六	二六、二	四六、八	一五、四	四八、三	三四、三
三五〇	四五、六	四五、八	九一、七	二七、〇	五五、四	七四、八
四〇〇	四七、〇	四七、〇	九五、二	三〇、七	五三、一	八二、一

右表の如く二五〇度にて已に(2)反應は起り四〇〇度にて殆んど平衡状態の成分に達せり而して此の觸媒反應の機作を一酸化炭素により酸化鐵が還元せられ此の還元物が水蒸氣と作用し水素を成生し酸化鐵を再生するにせり即ち(1)反應を中間に經るものなり。著者は沼鐵鑛及赤鐵鑛に就て實驗を行ひ裝入水分が高爐内に於て水素成生を起す事を明かにせんと試みたり。

實驗

試驗裝置及方法は一體第一報と同様に於て一酸化炭素は蟻酸と硫酸より一酸化炭素炭酸瓦斯混合物は稀酸と硫酸とより得炭酸瓦斯尙多量のもの之れに特に炭酸瓦斯を添加せり又之れ等瓦斯は六〇度の恒溫槽中に入れたる水蒸氣飽和瓶中を通し二〇%水蒸氣の濕瓦斯とし之れを實驗溫度に保てる鑛石中を通し排出瓦斯を時々分析せり。

實驗 一、

試料、俱知安沼鐵鑛粒大氣乾燥一〇瓦を四〇〇度にて脱水せしもの。

瓦斯速度、乾燥瓦斯一分間に一〇〇c.c

瓦斯成分 CO₂ 2.2% CO 74.8% N₂ 3.0% H₂O 20.0%

反應溫度 四〇〇度

時	乾燥排出瓦斯					濕排出瓦斯に換算					成生炭酸瓦斯	
	CO ₂	CO	其他	CO ₂	CO	N ₂	H ₂	H ₂ O	全量	還元によるもの		水素成生によるもの
五分	二四、八	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
一分	二四、六	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
三分	二四、五	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
四分	二四、六	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
五分	二四、五	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
六分	二四、六	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
七分	二四、五	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
八分	二四、六	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
九分	二四、五	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
十分	二四、六	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

前表の如く沼鐵鑛は水素成生反應の觸媒作用甚だ大にして水素成生量は鐵鑛の還元と共に起り還元度の進むに従ひ大となり六〇分目には已に平衡状態の瓦斯成分に達す。此の六〇分間に於ける鐵鑛の還元は僅少にして還元により生ぜし炭酸瓦斯量約〇、六〇立にして〇、四三瓦の酸素に當れり。實驗後鑛石粒は外見光澤ある黒色を呈し大氣中にては直ちに酸化する事は沼鐵鑛の低溫還元物と同様に於て分析を行ふ事困難なり。

實驗 二、

試料 桃沖赤鐵鑛粒大氣乾燥物一〇瓦

瓦斯速度 乾燥瓦斯一分間に一〇〇c.c

瓦斯成分 CO₂ 0.0% CO 77% N₂ 3.0% H₂O 20.0%

反應溫度 四〇〇度

時	乾燥排出瓦斯					濕排出瓦斯に換算					成生炭酸瓦斯
	CO ₂	CO	其他	CO ₂	CO	N ₂	H ₂	H ₂ O	還元によるもの	水素成生によるもの	
五分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
一分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
三分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
四分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
五分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
六分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
七分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
八分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
九分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
十分	二四、二	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

前表の如く此の場合と實驗一と殆んど同様なる結果を呈し

實驗後の鐵鑛は光澤ある黒色にして大氣中にては沼鐵鑛と異り極徐々に酸化せらる又赤鐵鑛の低溫還元の場合に起る炭素析出は此の場合殆んどなく分析の結果次の如し。

全鐵分	第一鐵分	金屬鐵分	炭素
六四、三二	二九、四五	〇	極微

實驗 三、反應溫度を變へたる場合

前記二種の試料に就き種々の溫度にて同様に實驗を行ひ成生水素及其れによる炭酸瓦斯を測定せし結果次の如し。

鑛石種	溫度	炭酸%	水素%	炭酸%	水素%
沼鐵鑛	二九五度	三二〇度	三三五度	三七五度	四〇〇度
赤鐵鑛	五、九	一四、一	一七、四	二〇、五	二〇、〇
	七、四	一七、〇	二〇、四	二〇、〇	
	四、七	四、七	七、〇	一八、五	二〇、四
		六、八	一八、九	二〇、四	

右表中低溫度に於ける水素成生少きものは其の分析誤差大にして炭酸瓦斯の方正確なり。

右表の如く沼鐵鑛は赤鐵鑛より低き溫度にて水素成生反應を起さしめ得三〇〇度に於て已に多量の水素成生を表はせり。

實驗 四、使用瓦斯成分を變へたる場合

試料 桃沖赤鐵鑛粒大氣乾燥物一〇瓦
瓦斯速度 乾燥瓦斯一分間に一〇〇 c.c

反應溫度 四〇〇度

使用瓦斯成分

成生瓦斯成分

1	100.0	CO ₂	0	CO ₂	0	CO	0	N ₂	0	H ₂	0	ΔCO ₂	11.5
2	100.0	CO	100.0	CO ₂	0	CO	0	N ₂	0	H ₂	0	ΔCO ₂	11.5

一酸化炭素に因る鐵鑛の還元

3 四四、五 三三、一 二四、〇 一、四 四、〇 三、六 二、四 七、二 二、八 九、五 八、三
4 四、四 三九、二 二四、〇 一、六 五、四 二、八 二、四 六、二 一、三 八 七、三 七、三
前表の如く使用瓦斯中に炭酸瓦斯を多量含有する時は水素成生害せらるゝも尙可なりの水素成生せられ此の場合の成生水素%はAを使用瓦斯中の一酸化炭素%とすれば

$$20 \times \frac{A}{80}$$

にて大約表はされ換言すれば成生水素%は使用原瓦斯中の一酸化炭素の%に比例する事となる。

結論

以上の實驗結果によれば水蒸氣の存在に於て一酸化炭素にて鐵鑛の低溫還元を行ふ時は鐵鑛の還元と共に水蒸氣分解して水素及炭酸瓦斯を生ず鐵鑛の還元は初期 Fe₂O₃ に相當する迄は迅速に起り此の間水素成生は僅少なれ其の後は水素成生漸次盛になり之れによる炭酸瓦斯の濃さ大となるに従ひ鐵鑛の還元は減少し極徐々に起るか或は殆んど起らざるに到り又實驗四の(4)の如く炭酸瓦斯と一酸化炭素の比一、六六の如き Fe₂O₃ を還元し難き炭酸瓦斯含有一酸化炭素瓦斯を用ふる場合も水素成生は起る。又赤鐵鑛の低溫還元の場合四〇〇度に於ては還元と共に炭素析出盛なるに水蒸氣の存在する時は此の炭素析出反應は著しく害せられ水蒸氣の量及其の分解する程度大なるに従ひ析出僅少となり或は起らざるに到る實驗二及四の實驗後の鐵鑛を鹽酸にて溶解する際極微量の炭素殘留せり。

次に觸媒作用に就ては鑛石の種類により其の作用程度相違し沼鐵鑛は赤鐵鑛より強き觸媒として作用し沼鐵鑛は三二〇

60
度にて已に相當の水素生成を起さしむるに赤鐵鑛は三五〇度
に非ざれば同様の作用を呈せず。次に用ふる瓦斯中の炭酸瓦
斯の影響は同一水蒸氣濃度同一鑛石種同一温度の場合炭酸瓦
斯の濃度大なる程反應速度小にして成生水素量減少し成生濕
瓦斯中の水素%は使用濕瓦斯中の一酸化炭素%に大約比例し
二〇%水蒸氣八〇%一酸化炭素の場合の水素%は二〇%なる
を以てA%の一酸化炭素瓦斯を使用する時は成生濕瓦斯中の
水素%は

$$20 \times \frac{A}{80}$$

にて表はさる。而して高爐瓦斯は高爐排出の際に於ても炭
酸瓦斯と一酸化炭素の比は約〇・三七にして實驗四の結果よ
り見るも高爐瓦斯を用ひて同様に實驗を行ふ時水素生成反應
あるは明なり。

次に以上の結果より高爐上部に於ける高爐瓦斯の變化に就
て考察すれば前述の如く赤鐵鑛のみ使用の時の高爐瓦斯中
の全水素（水分中のものを除き）量は衝風中の水分中の水素
及骸炭中の水素量の和に大約當るに沼鐵鑛使用の場合之れ
より餘程多くの水素を高爐瓦斯中に含有す。此の餘分の水素
は沼鐵鑛中の水分が爐の上部に於て分解して生ずるものにし
て赤鐵鑛の場合の装入水分と沼鐵鑛の場合の装入水分は著
しき相違あるものにして其の量に就ては沼鐵鑛の場合に銑鐵
一噸に付き〇・五噸の餘分の水分装入せられ赤鐵鑛の場合
の約四倍量の水分入る事となり又其の質に就ては沼鐵鑛中の
水分中化合水分は一〇〇度にて初めて發散し始め二〇〇度に
て尙其の約四分の一は殘留し三〇〇度以上にて漸く全く無水

物とする事を得又沼鐵鑛塊は内部も一樣に含水し之れを外部
より熱する時は内部の水分は容易に發散せず此の鑛石塊を高
爐内にて加熱されたる高爐瓦斯のみにて加熱蒸發する時は全
装入水分を發散せしむるには少くとも五八〇度以上の高爐瓦
斯を用ひざる可からず従つて高爐内にては沼鐵鑛塊中の水分
は長く殘留し其の多量の水分は三〇〇度以上の還元されたる
鑛石表面を通して塊外に出で同温度或はそれ以上の温度の高
爐瓦斯と接觸す故に沼鐵鑛の場合には多量の水分が分解せら
れて高爐瓦斯中の水素甚しく増加し赤鐵鑛の場合には此の如
き水分なく水素生成起らざる事となる。

普通褐鐵鑛の場合と沼鐵鑛に近き結果を得る事と想像せら
るれ其實例を得ず此處には略せり又磁鐵鑛は此の觸媒作用最
も少きものと想像せらる。

尙此處には附記するを略せども沼鐵鑛中の水分は高爐上部
に於て多量の水分の蒸發分解等を起し燃料の消費其他製鍊上
多大の影響を與ふるものにして沼鐵鑛使用の場合是非考慮す
べきものなり。(終)