

各種鐵鑛の存在の下に於ける CO の解離作用に就て

(日本鐵鋼協會第 14 回講演大會講演)

澤 村 宏*

ON THE DISSOCIATION OF CO IN CONTACT WITH VARIOUS KINDS OF IRON ORE.

By Hiroshi Sawamura

SYNOPSIS:—In this investigation, the author carried out experiments on 2 important behaviors of CO in contact with various kinds of iron ore more accurately than in the experiments hitherto published; i. e. (1) the dissociation velocity of CO at 450°C, (2) influence of C deposited in iron ore due to the dissociation of CO upon the disintegration of iron ore. For this purpose, 13 kinds of original ore besides 5 agglomerated and 1 roasted ores were adopted as sample. For the measurement of the dissociation velocity of CO, the Honda's thermobalance was utilized. The disintegration of iron ore heated in CO takes place when it expands owing to carbon deposited in it. This expansion was measured by the special dilatometer so called gas-dilatometer originally devised by the author. The definite relation between the experimental results and the porosity and the content of iron having 2 valencies in iron ore was tried to find but in vain. The general idea was, however, recognized that the dissociation velocity of CO is greater in contact with hematite or limonite than in contact with magnetite and also that in CO, hematite or limonite is liable to disintegrate more easily than magnetite.

熔鑛爐操業に於て熔鑛爐瓦斯中に含まれたる CO が主に爐の上部に於て盛んに解離して炭素が沈澱する。これが熔鑛爐操業との關係に就ては從來各方面から研究されて居る。著者も亦此種の問題の研究に着手したのであるが、先づ種々の鐵鑛に CO を接觸せしめた場合に CO が如何なる速度を以て解離するか、又此等鐵鑛の破壊作用に之に接觸せる CO の解離が如何に關係あるかに就て行つた實驗結果を報告しやうと思ふ。

試 料

本實驗に用ひたる鐵鑛試料の主なる成分、比重、氣孔率等は第 1 表の如くである。

CO 解離速度と之と接觸せる鐵鑛種類との關係

CO を低温度に加熱せる酸化鐵に接觸せしむる時は、事實上(純理論的ならざる意)第 2 表に示す反應が起る。

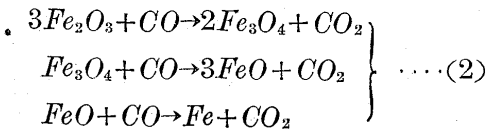
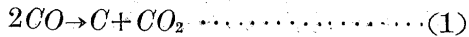
第 1 表 △ □ ×

鑛 石 種 類	成 分 (%)							見 掛 比 重	氣孔率 (%)	CO 解離速度 (tance)	異狀膨脹 開始温度 (°C)	尺度上最大膨脹速度 (cm/10 min)
	全 Fe	Fe ⁺⁺ (Fe ⁺⁺ × 100 / 全 Fe)	Fe ⁺⁺⁺ (Fe ⁺⁺⁺ × 100 / 全 Fe)	Mn	不溶解物 質	焙燒損失 (400°C, /hr.)	焙燒損失 (400°C, /hr.)					
原 鑛	兼 二 浦 ⑤	62.1	1	99	2.57	3.40	-10.67	2.39	39.6	1.78	150	12
	Sri Medan ①	66.3	1	99	0.06	3.16	-0.04	3.58	29.1	2.61	320	5
	南 山 ④	61.8	2	98	tr	10.50	-0.97	4.21	14.1	2.25	360	8
	Whyalla ②	52.4	2	98	2.00	12.50	-0.41	4.77	3.0	2.48	370	8
	Stripa ③	52.0	5	95	0.03	36.00	0.37	4.35	2.7	2.61	420	9
	象 鼻 山 ④	61.4	6	94	0.32	4.75	-1.47	4.09	13.7	2.10	360	9
	Dungun ①	69.0	11	89	0.02	2.10	-0.63	4.61	5.7	1.77	470	1
	柳 浦 ⑥	69.2	16	84	0.09	2.50	0	4.68	4.9	2.61	400	7
	大 凹 山 ④	60.4	18	82	0.12	8.92	-0.40	4.44	4.7	2.61	370	7
	端 川 ⑤	57.6	21	79	1.12	12.09	-1.43	3.70	13.3	1.67	500	10
	釜 石 ①⑥	57.5	31	69	0.03	17.20	0.14	4.53	1.5	0.70	—	—
	釜 石 ②⑥	68.4	32	68	0.01	2.86	0.18	4.69	3.8	0	>700	0
	Tuolluvara ③	67.1	32	68	0.13	5.60	0.15	4.86	0.6	0.11	470	3
ブ 及 リ 燒 ケ 結 ツ ト 鑛	本 溪 湖 (ブ リ ケ ッ ト) ⑦	69.4	7	93	0.14	2.40	0.08	—	—	2.36	>450	6
	瑞 典 (ブ リ ケ ッ ト) ③	57.7	23	77	1.15	13.90	0.13	—	—	1.60	—	—
	釜 石 (燒 結 鑛) ⑥	58.3	25	75	0.15	8.29	0.26	—	—	1.49	—	—
	山 鞍 (燒 結 鑛) ⑦	52.0	25	75	0.04	21.40	0.17	—	—	1.57	—	—
	八 幡 (燒 結 鑛) ⑥	61.3	33	67	0.02	4.63	0.57	—	—	1.33	—	—
	焙 燒 鑛	釜 石 (焙 燒 鑛) ⑥	48.2	32	68	0.27	25.60	0.32	—	—	0.49	—

① Maley 半島産、Sri Medan は通稱(上波) ② 濠洲産、③ 瑞典産、④ 支那産、⑤ 朝鮮産、⑥ 内地産、⑦ 滿洲國産

* 京都帝國大學

第 2 表



Bone 教授¹⁾は特殊實驗裝置を用ひて鐵鑛を 380~650 °C に加熱し、之に CO と N₂ の混合瓦斯を通じ、鐵鑛が還元されるに従ひ通じた CO の幾分が還元に使われ、幾分が解離したかを測定して居るが、其結果によると此の實驗方法による時は、一般に鐵鑛が或る極限迄還元されると(氏は之を“Reduction limit”と呼んで居る)それ以後は通じた CO は最早還元と與らないで解離のみが進行する。

今第2表に示した反應(1)及(2)に伴ふ鐵鑛試料の重量變化を考ふるに、反應(1)に於ては炭素は鐵鑛の内部及表面にのみ沈澱する故に重量増加、反應(2)は重量減少を來すものである。故に鐵鑛を CO 氣流中で例へば 450°C に加熱すると、若し鐵鑛の重量變化が上述の2種反應にのみよつて起り、又 Bone 教授の實驗結果が一般的に正しいと假定すれば、鐵鑛が其“Reduction limit”迄還元された後は鑛石の重量増加の程度によつて CO の解離速度を比較し得る譯である。著者は之が測定の爲に本多式熱天秤を利用する事とした。

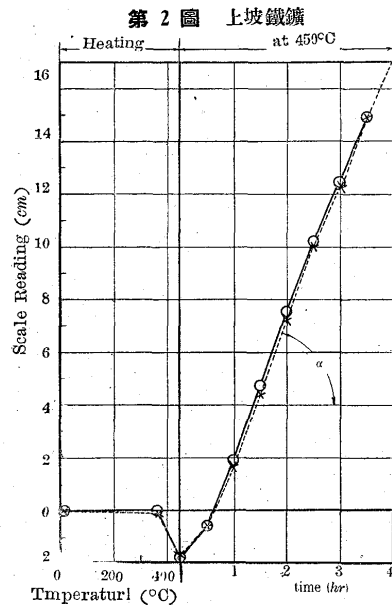
實驗裝置 第1圖に於て A は熱天秤の桿で其一端に Pyrex ガラス棒 B によつて Pyrex ガラス製試料容器 C を吊してある。C は E なる水冷式蓋を有する瓦斯反應管 D 内に裝置される様になつて居る D の上端は E の上部に入れたる水銀及 B に固定せる蓋 F とによつて圖の如く封ぜられて居るが故に、瓦斯を G より反應管内に送り込む時は H より外に出づる事となる。試料の溫度は C の下端に其先端を成るべく接近せしめて置きたる熱電對によつて測定するのである。尙此熱天秤の感度は尺度上の読み 10mm に對し 0.031g の重量に相當する。

第 1 圖
A 熱天秤桿 B 試料吊下棒(Pyrex ガラス)
C 試料容器(向上) D 反應管(向上)
E 水冷式蓋 F カップ G 入口
H 出口

之に用ゆる試料は 28~35 mesh の大きさに揃へ、其化合

水を完全に除去する爲に空氣中に於て 400°C にて2時間加熱したるもので、常に其 1g を採つて試験に供する事とした。試料中の化合水除去に必要な加熱溫度及加熱時間は豫め熱天秤により決定したものである。

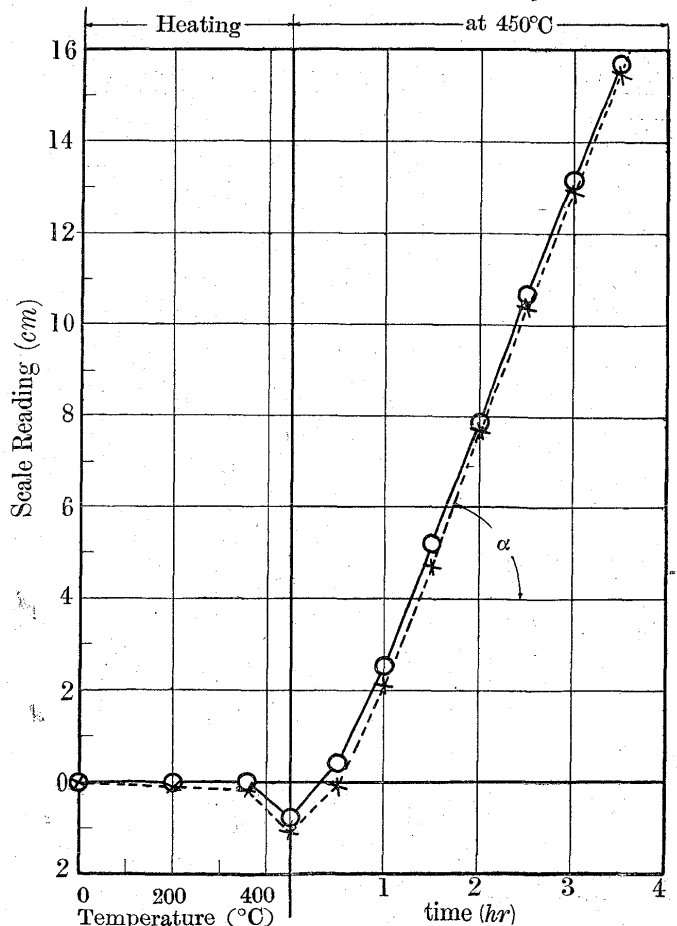
CO は蟻酸及濃硫酸を以て發生せしめ之を純粹にしたるもので、反應管内への送分量は 1l/hr の割合、反應管内瓦



斯壓力は大氣壓と略等しき様調節した。

先づ 450°C 迄 5°C/min の速度を以て試料を加熱し、同溫度を一定に保持した。尺度の読みは 30min 毎に取る事とし、此際に限り第1圖に示す E 上に置きたる水銀を除き F の下端と水銀面との間に僅な間隙を生ぜしめ、天秤の働きを自由にし

第 3 圖 大岡山鐵鑛

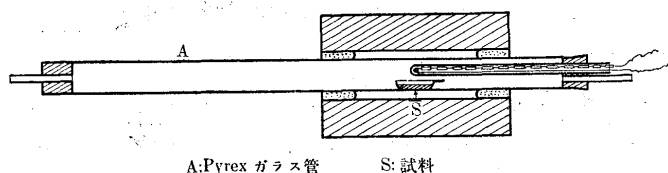


¹⁾ Bone, Reeve and Saunders: Jl. Ir. St. Inst. No. II p. 127.

たCOが此間隙より漏れるので尺度の読みをなるべく早く取る様注意した。

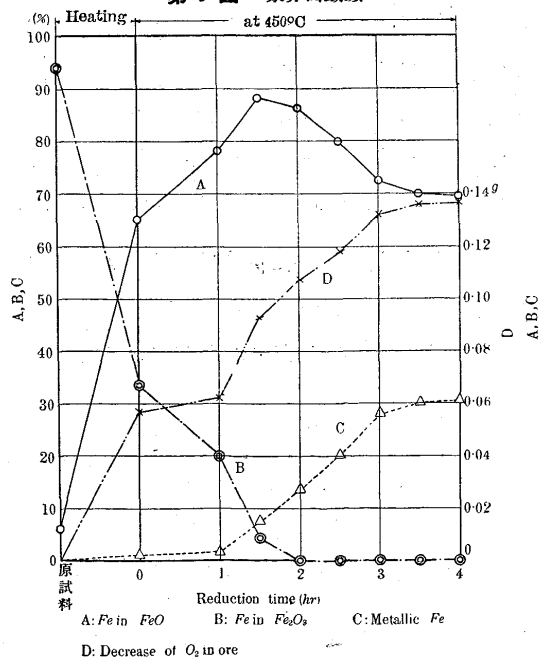
實驗結果 實驗結果の例を示すと第2圖及第3圖に示す如くである。此圖に於て試料が450°C迄加熱される間に起る重量の減少は試料が還元された爲である。450°Cに達してより或る時間経過してからは試料の重量は殆んど直線的に増加して行く。此圖はSri Medan及大凹山鐵礦試料に就て夫々2回同様の實驗を繰返した結果を示して居るが、2回の實驗結果が殆んど一致して居るのが判る。他の鐵石に就ての實驗結果に就ても上と殆んど同様である。只鐵石の種類に應じて450°Cに於ける直線的曲線の傾が種々異なるに過ぎない。此450°Cに於ける試料重量の直線的増加は云ふ迄もなくCOの解離による炭素の沈澱に基因する。然し此處に同時に考慮に入らざるや否やの問題である。これに關しては極めて還元され易いと考へられる試料に就て別に實驗する事とした。試料が還元され易いや否やに就ては第2圖及第3圖に示す實驗結果より試料が450°C迄加熱される間に起る重量減少程度により略見當がつくのである。此實驗は次の如くに行つた。

第4圖

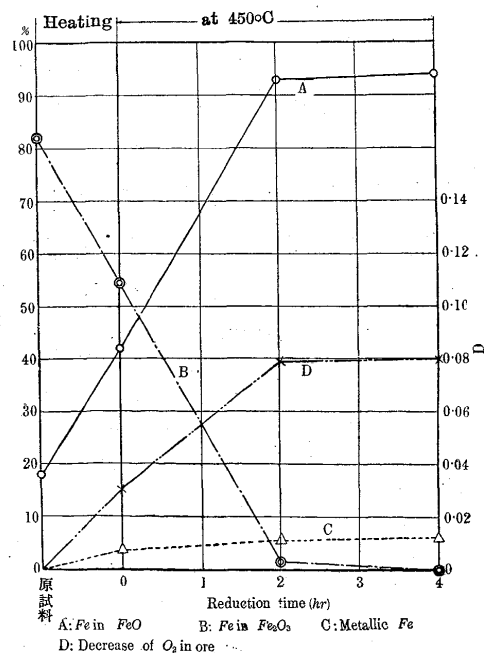


A: Pyrex ガラス管 S: 試料

第5圖 象鼻山鐵礦



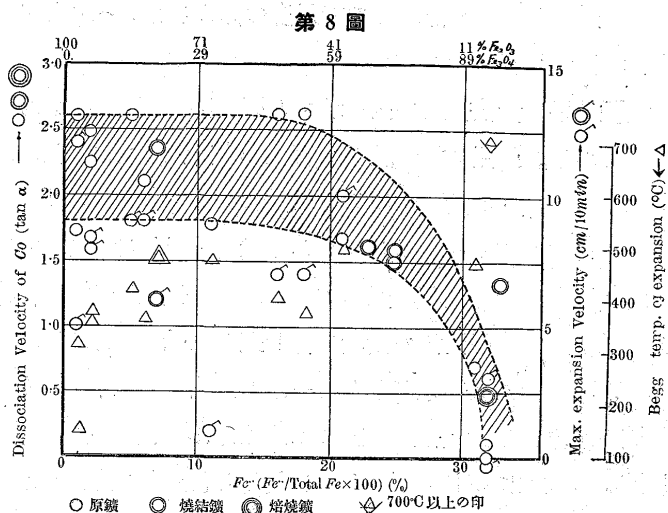
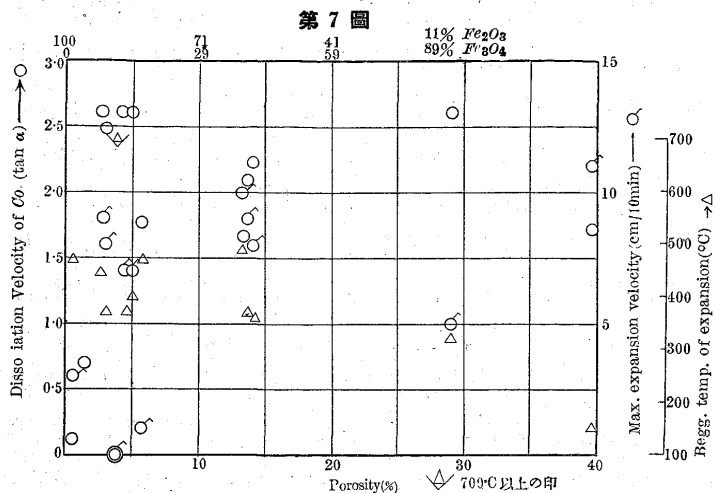
第6圖 大凹山鐵礦



以上の實驗結果による時は試料は其温度が450°Cに達してより約1時間半位迄は盛んに還元されるのであるが其後は餘り還元されない。例へば試料の温度が450°Cに達してより1時間半及4時間との間即ち2時間半の間に起りたる試料の還元による減量は0.043gで熱天秤實驗に於ける尺度の読み約14mmに相等する。比較的還元し易いが前試料に比べると還元し難い試料大凹山鐵礦に就ての實驗結果は第6圖の如く450°C保持時間2時間後は試料の還元による重量の減少極めて僅である。即ち前述のBone教授の實驗結果は本實驗に於ても大體に於て認められるのである。故に第2圖及第3圖に於ける試料重量の直線的増加はCOの解離によつて生じたる炭素の沈澱のみによるものと見做して大なる誤がない。従つて此直線的曲線が横軸となす角度を α とすれば $\tan\alpha$ を以て此實驗條件の下に於けるCOの解離速度と見做してCOが各種鐵石に接觸した場合の解離速度を大略比較する事が出来る。

斯様にして各試料に接觸した場合の $\tan\alpha$ を求めると第1表に示す如くなる。

$\tan\alpha$ には鐵礦の種々の物理的並に化學的性質が影響するものであるが、其内特に大なる關



係を有する様に考へられる鐵鑛の氣孔率との關係を圖示すれば第7圖の如くなる。此結果によれば釜石鐵鑛、Tuolluvara 鐵鑛等に於ては氣孔率及 $\tan \alpha$ が同時に小であるが Whyalla, Stripa, Dungun 大凹山、柳浦等の鐵鑛に就ては氣孔率比較的小なるに拘らず $\tan \alpha$ は大である。即ち氣孔率比較的小なる鑛石を用ふるも $\tan \alpha$ は必ずしも小とはならないのである。

次に各鐵鑛原試料中に含有せられる全鐵分に對する 2 價鐵の割合と $\tan \alpha$ との關係を求むると第 8 圖となる。此結果によると釜石、Tuolluvara 等の FeO を多量含みたる所謂磁鐵鑛に於ては $\tan \alpha$ 極めて小であるが Fe_2O_3 を多量含有せる所謂赤鐵鑛並に褐鐵鑛に於ては何れも $\tan \alpha$ 大である。然し FeO を相當含有する柳浦、大凹山、端川等の鑛石に於ても $\tan \alpha$ は大である。 $\tan \alpha$ と 2 價鐵含有量との間に明確なる關係を見出すのは困難であるが、強いて之を圖示しやうとすれば圖中斜線を以つて現はす廣い範圍を以つてすべきである。

CO の解離が鐵鑛に對する破壊作用

鐵鑛を CO 中で加熱すると前述の如く CO が解離する此際生じたる炭素の一部は鐵鑛の表面に、一部は其内部に沈澱して鐵鑛を破壊するに至る事實は已に知られて居る。著者は此現象を従来より一層明確に知る目的で次の實驗を

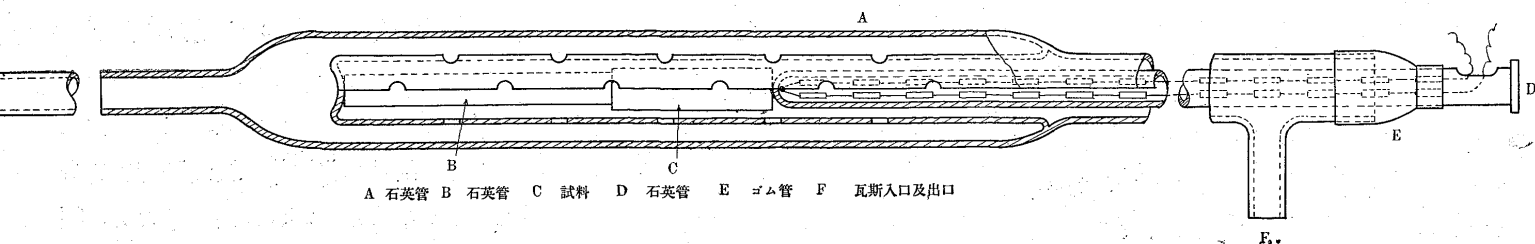
行つた。

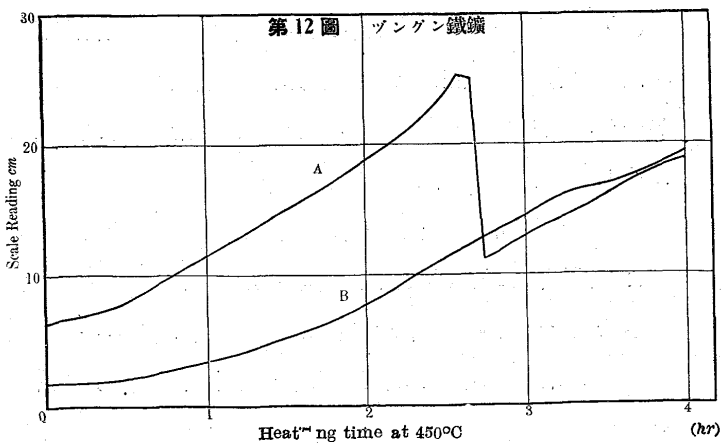
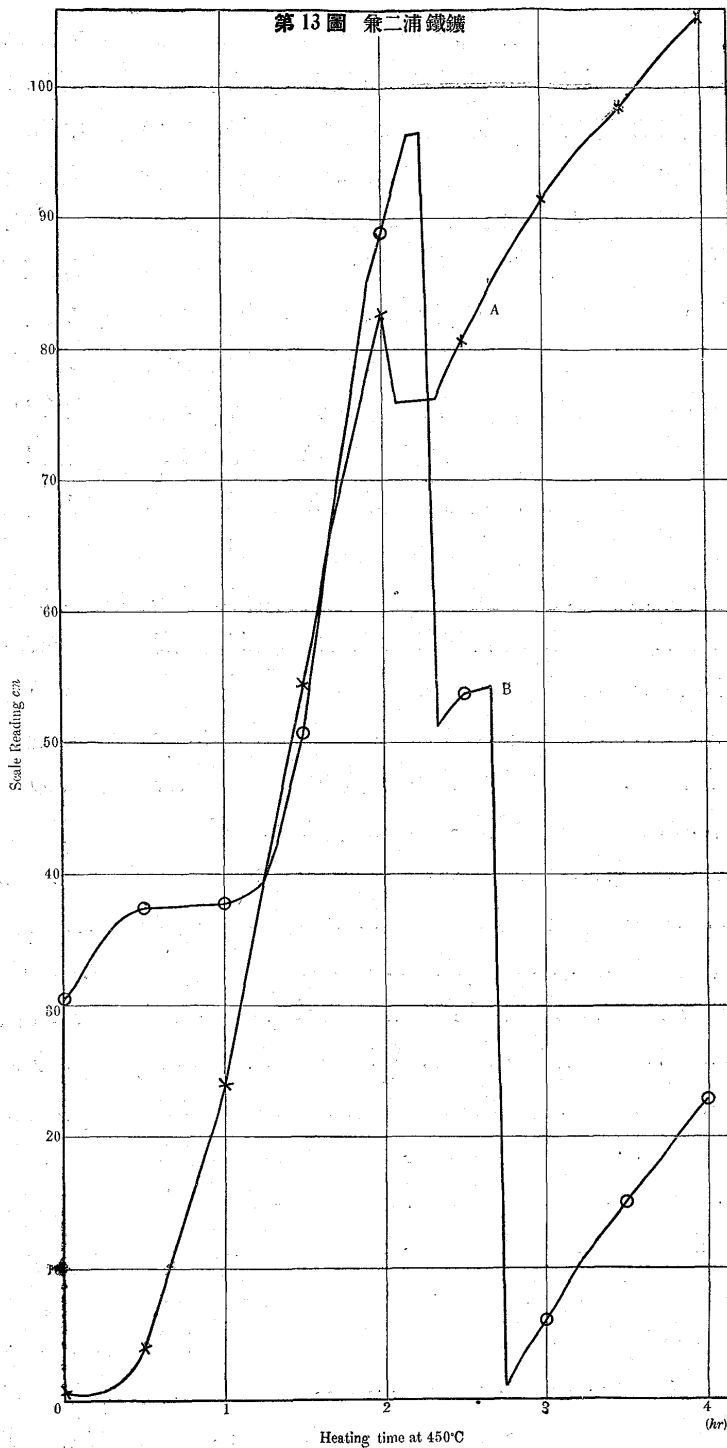
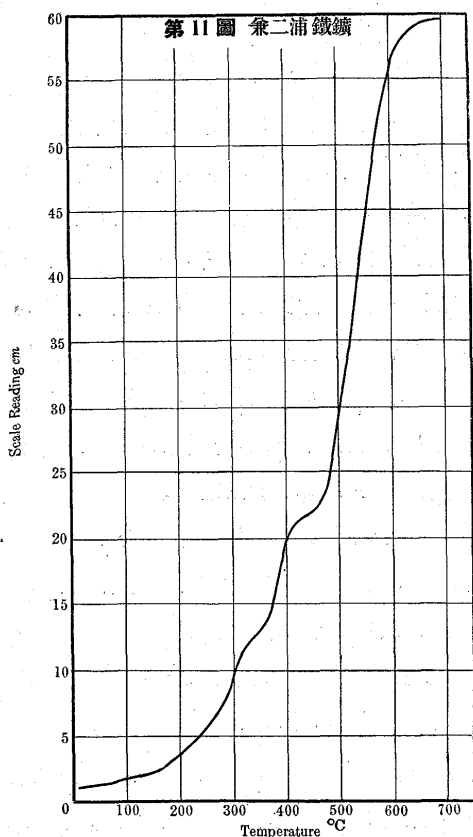
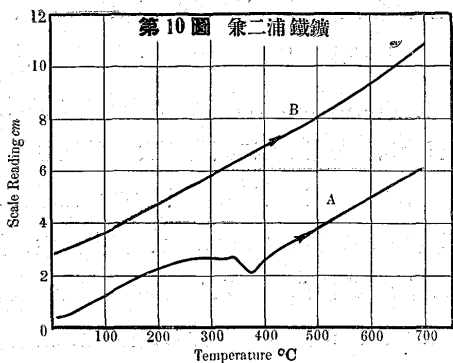
實驗裝置 本實驗に於て第 9 圖に示す著者考案の瓦斯熱膨脹測定器を用ひた。圖に於て A は透明石英管で其先端には圖の如く數個の小孔を有して居る。尙此部分には瓦斯を成る可く均一に小孔に出入せしむる爲圖の如く二重になつて居る。小孔を有する A の先端に試料 C を裝置し之を小石英管 D で押へるのである。試料 C の膨脹は D より鏡に傳はり、鏡の傾を望遠鏡にて測定する様になつて居る A と D とはゴム管 E で連結してあるので瓦斯を F_1 より膨脹器の内に送入すると試料に接觸して F_2 より器外に出づる事になる。

試料は各種鐵鑛より切り取りたる小片を研磨して造りたる直徑 8mm 長さ 30mm の丸棒である。

實驗及其結果 先づ膨脹器内に何等特殊の瓦斯を送入せず、且つ第 9 圖 F_1 及 F_2 を開放せる儘、即ち空氣中に於て試料を $5^\circ C/min$ の速度を以て加熱し之が如何に膨脹するかを測定した。100°C に於て乾燥せる兼二浦鐵鑛試料に就て行つた實驗結果は第 10 圖曲線 A の如くである。此曲線に於て約 200°C に始まり約 380°C に終る收縮は試料中に含有せられる化合水の除去に因る事は熱天秤による實驗結果に對照して明である。曲線 B は曲線 A を得たる實驗に於て試料を 700°C 迄加熱せる後爐中冷却し、之

第 9 圖





を再び加熱し、前と同様の実験を行つた結果である本實驗に用ひたる試料の大きさでは化合物を含まざる赤鐵鑛及磁鐵鑛の試料に就ては常に曲線 B と略同様の結果が得られるのである。SiO₂ の存在の爲 500-600°C に於て多少の變化が認められるものがあるが此變化は極めて小である。

次に膨脹器内に CO を 1l/hr の割合で送入しつゝ試料の溫度を 5°C/min の割合で 700°C 迄上昇せしめ此間に於ける試料の膨脹状態を調べる事とした。此際 CO

を試料に成る可く均一に接觸せしむる目的で膨脹器内に於ける瓦斯の流れの方向を 5 min 毎に變更した。尙本實驗に用ひたる試料は、何れも豫め空氣中で 400°C に於て 2 時間加熱して化合水を除去せるものである。此實驗結果の一例を挙げれば第 11 圖の如くである。即ち兼二浦鐵鑛の如きは約 150°C の低溫度より膨脹し始めるのであるが此膨脹は溫度の上昇と共に益々著しくなる。而も不可逆性のものであつて CO の解離により鐵鑛内に沈澱せる炭素に大に關係ある事は云ふ迄もない。今此種實驗結果により各試料の異狀膨脹開始溫度を求むると第 1 表に示す如くなる。之と鑛石の氣孔率及鑛石中の 2 價鐵含有量との關係を圖示すると夫々第 7 圖及第 8 圖の如くである。此等の間には一定の明確なる關係は認められないのであるが概して氣孔率の大なる鑛石、或は 2 價鐵含有量小なる鑛石の方が低溫度に於て其異狀膨脹が始まる様である。

次に試料の溫度を 450°C に保持する以外は前實驗と全く同一の條件の下に於て實驗を行ひ 450°C に於ける試料の膨脹状態を測定する事とした。實驗結果の例を挙げると第 12 圖及第 13 圖の如くである。第 12 圖は餘り膨脹しない試料、第 13 圖は著しく膨脹する試料の例である。此等の圖で知られる如く、同種鐵鑛試料に就て同様の實驗を別々に行ふと其度毎に得られる實驗結果は著しく異なる。例へば第 12 圖に於て曲線 B は試料が 450°C に於て 4 時間に達する迄一様に膨脹した事を示すが、曲線 A は其中間で急に收縮した事を現はして居る。又第 13 圖に於ては曲線 A は一回の小なる急速收縮、曲線 B は 2 回の大なる急速收縮が起つた事を示して居る。此急速なる試料の收縮は試料の破壊に因るものである。實驗結果は部分的に觀れば不規則ではあるが試料の最大膨脹速度は同種鐵鑛に就ては實驗を幾回繰り返すも餘り變らない事實は第 12 圖及第 13 圖によつて知られる。鐵鑛は極めて脆いので其内に CO の解離によつて沈澱せる炭素の容積が増加すると必ず龜裂が生ずべきで、其結果として膨脹するものである。従つて試料の膨脹速度を以て試料の破壊作用の大小を推定する事が出来ると思ふ。各試料に就て尺度上に於ける最大膨脹速度の 2 回實驗結果の平均値を求むると第 1 表に示す如くである。尙之と鑛石の氣孔率及鑛石中の 2 價鐵含有量との關係を圖示すると夫々第 7 圖及第 8 圖の如くである。此所に於ても亦一定の關係を求める事は困難であるが、矢張り 2 價鐵含有量小なる赤鐵鑛及褐鐵鑛の方が磁鐵鑛より最

大膨脹速度の値大なる傾向が存在する。又氣孔率小なる鑛石と雖も其最大膨脹速度は必ずしも小ではない。尙本實驗中認められたる興味ある現象は $\tan\alpha$ 及最大膨脹速度共に大なる鐵鑛にあつては炭素は鑛石の表面のみならず其内部にも盛んに沈澱して、鐵鑛は主に其内部より破壊される傾向があるが Dungun 鐵鑛は於ける如く $\tan\alpha$ は相當大なるも最大膨脹速度小なる鐵鑛にあつては、炭素は主に鐵鑛の表面に沈澱し、餘り其内部に浸入しない爲鑛石の破壊は主として其表面より内部に向つて進行し、表皮が相續いて剝落して行く。鐵鑛の種類により斯の如き現象の差違を生ずる原因に就ては未だ明でない。

總 括

以上得られたる主なる實驗結果を總括すれば次の如くである。

(1) 熱天秤を利用して各種鐵鑛の存在の下に於ける CO の解離速度を測定した。

(2) CO の解離速度と之に接觸せる鐵鑛の氣孔率及其 2 價鐵含有量との間に一定の關係を見出す事は出来なかつたのであるが概して 2 價鐵含有量大なる磁鐵鑛に接觸した場合が赤鐵鑛及褐鐵鑛に接觸した場合よりも CO の解離速度小である。又 CO が氣孔率小なる鐵鑛に接觸せる場合に於ても其解離速度は必ずしも小ではない。

(3) 瓦斯熱膨脹測定器を用ひ CO 氣流中にて鐵鑛を 700°C 迄加熱し、其熱膨脹を測定した。之によつて鐵鑛が比較的 low 溫度に於て異狀膨脹を始める現象を認めた。此異狀膨脹は鐵鑛内に CO の解離によつて沈澱せる炭素に大なる關係を有するものである。

(4) 瓦斯熱膨脹測定器を用ひ CO 氣流中に於て鐵鑛の溫度を 450°C に保持して其熱膨脹を測定した。而して各種鐵鑛に就き其最大膨脹速度を求め之によつて其破壊作用を推定する事とした。

(5) 異狀膨脹開始溫度及最大膨脹速度と鐵鑛の氣孔率及 2 價鐵含有量との間にも又何等明確なる關係が認められなかつた。但し 2 價鐵含有量小なる赤鐵鑛及褐鐵鑛が磁鐵鑛に比して異狀膨脹は低溫度に於て始まり最大膨脹速度又大である。又氣孔率大なる鑛石の異狀膨脹は氣孔率小なる鑛石より低溫度に於て始まる傾向も認められた。

本研究を遂行するに當り上述の實驗は特に森直次氏の努力に負ふ所が多い記して同氏に對て深謝の意を表す次第である。