

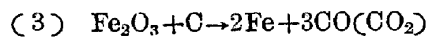
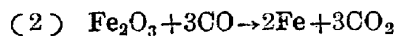
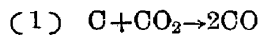
炭素による固体酸化鉄の還元反応に及ぼす触媒の影響

薄 田 寛*・佐 野 幸 吉*

EFFECTS OF SOME CATALYZERS ON REDUCTION VELOCITY
OF SOLID IRON OXIDE BY CARBON

Hiroshi Susukida and Kokichi Sano

Synopsis: When the mixture of iron oxide and carbon is heated, the following three reactions take place.



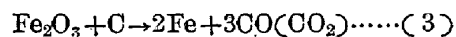
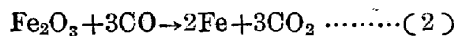
Therefore, it may be easily understood that the one recognized as reduction velocity of solid iron oxide by carbon is equal to the total sum of velocities of above three reactions.

It is a fact of general recognition that the reduction velocity of solid iron oxide by carbon is exceedingly increased by additions of some catalyzers such as the salts of alkali and alkali earth metals. However, it has been unable to decide which one of the three reactions mentioned above is effected by the catalyzers.

Present authors measured the evolution velocities of the reaction gases in various mode of mixing of catalyzers with iron oxide and carbon at constant temperature and obtained the following conclusions; (a) $BaCO_3$ effects to (1) reaction and CaO accelerates (2) or (3) reaction. (b) MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 are negative catalyzers to the reduction of iron oxide by carbon.

I. 緒 言

炭素による固体酸化鉄の還元反応は製鉄や鉄鋼の脱炭の目的に利用される主なる反応の一つであり、アルカリ金属及びアルカリ土金属の鹽類が共存する場合にその反応速度が著しく促進されることは既に一般によく知られて居る事實である。炭素と酸化鉄とを混合して加熱するときおこると考えられる反応は大要次の如くである。

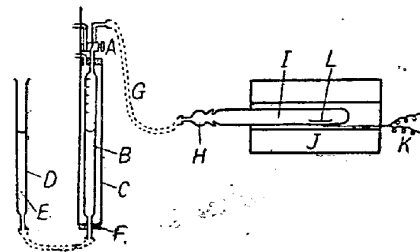


(2) の反応で生成された CO_2 は (1) の反応で CO となり再び還元反応をおこすからこれを間接還元と稱し、これに對して炭素が直接反応する (3) の反応は直接還元と云われて居る。アルカリ金属やアルカリ土金属の鹽類が触媒作用を持つて居ると云うのは全體の還元率を増大する作用があると云うのであつて上述の直接間接の (1) (2) 及び (3) の反応が同時に促進されるものか或はその一方だけが關係するものかは判らないのである。

本研究においてはこの點を明白にし併せて SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO 等についても検討することとした。

II. 實驗装置及び操作

實驗装置の概略を圖示すれば第1圖の如くである。即ち試料を入れたボートを石英管中に収め、所要一定温度に加熱した電氣爐中に入れ、發生するガス容積の増加を刻々にガスビュレットの讀みより知る方法を探つた。ビュレットの容積は 100cc、目盛は 1/5cc のものを



第1圖 實驗装置

* 名古屋大學工學部金屬學科

使用した。室温の變化によるガス容積の變化を可及的に少くする爲に流水マントルを採用し同一グループに屬する實驗は同一温度で實施し得る様温度計を付した。實驗は初めに加熱した電氣爐中に反應管を入れ、可及的に速かに反應管の温度を所要温度に達せしめ、反應管内の空氣の膨脹が終了した時のビューレットの讀みを0とした。反應時間は2時間半とした。之は接觸劑の效果は反應開始後2時間半位で判然と知り得るからである。

III. 試料

A 酸化鐵

使用した酸化鐵の種類は次の如くである。

- 壓延スケール (還元可能酸素 29%)
- 赤鐵礦 (" 27%)
- 磁鐵礦 (" 20%)
- 酸化第二鐵 (" 30%)

電氣爐酸化末期スラッグ

貧鐵礦 (大江山産=ツケル鐵)

磁性砂鐵 (青森)

B 固態炭素

還元劑としては木炭及びガスカーボンに 200mesh 以下としたものを夫々密閉器中で 1000°C に焼成して使用した。

C 接觸劑

接觸劑としては BaCO₃ を 850°C に焼成粉砕して 200mesh 以下としたものを主に使用した。その他 CaO, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO 並に Na₂CO₃ を夫々焼成、200mesh 以下に粉砕して用いた。この中 CaO は大理石及び沈降炭酸石灰を夫々 1000°C に焼成したものである。

試料、還元劑、接觸劑を混合する場合には常に乳鉢でよく混合しそれを磁性ボートに收めた。又三者の配合に當りては下記の如く六種類に分け、C, D, E, F の配合の如く分ける場合は第2圖の例で示せる如く一つのボート中にて互に分離して收めた。

配合表	
A	Scale+C+BaCO ₃ 酸化鐵、炭素劑、接觸劑を混合せる場合
B	Scale+C 酸化鐵と炭素劑を混合せる場合
C	Scale+O/BaCO ₃ 酸化鐵、炭素劑を混合し、接觸劑を分離せる場合
D	Scale+BaCO ₃ +C 酸化鐵、接觸劑を混合し、炭素劑を分離せる場合
E	Scale, C+BaCO ₃ 炭素劑、接觸劑を混合し、酸化鐵を分離せる場合
F	Scale, C 酸化鐵と炭素劑を分離せる場合

空試験配合表	
a	C+BaCO ₃ 炭素劑と接觸劑を混合せる場合
b	C/BaCO ₃ 炭素劑と接觸劑を分離せる場合
c	C 炭素劑のみの場合

第2圖 試料配合法

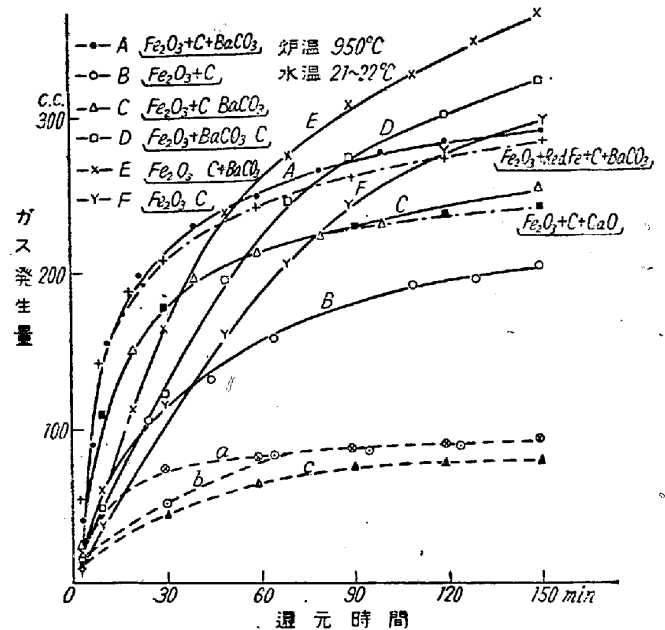
酸化鐵、炭素劑、接觸劑の採取量は次の如く定めた。

酸化鐵	炭素劑 (30%)	接觸劑 (10%)
Fe ₂ O ₃ 0.6654gr	0.1996gr	0.06654gr
Fe ₃ O ₄ 0.7236gr	0.2171gr	0.07236gr

IV. 實驗結果

[A] 各種酸化鐵の木炭による還元に及ぼす BaCO₃ の影響

(1) 赤鐵礦の場合 温度 950°C (第3圖)



第3圖 赤鐵礦の木炭による還元に及ぼす BaCO₃ の影響

圖に於いて E と F との曲線を比較してみると BaCO₃ が (1) の反應を促進することにより還元率を著しく増大することが判る。又 E, F 及び A, B の各比較を考慮すると (3) の直接還元にも多少効果があるものと考えられる。D, F の比較や B, C を考えると (2) の反應にも程度は少いが影響はある。酸化鐵と木炭とからよく混合してある A, B, C と兩者を別々にしてある D, E, F とでは曲線の傾斜を相違しておるがこれは全體の還元速度を支配している反應段階を異にするものと考えられる。いずれにしても酸化鐵、木炭、BaCO₃ を混合するときは初期還元は著しいが間もなく速度は低下して結局酸化鐵と木炭及び BaCO₃ の混合物を分離した場合にはるかに及ばないのである。A の配合にて還元鐵 10% を加えた場合を行つたが、圖示せる如くその影響は殆ど認められず、A 曲線と同様の過程を示した。又 A の配合にて BaCO₃ の代りに CaO を添加した場合を示したが、その効果は BaCO₃ より低い。尙空試験は a, b,

共一時間後には殆ど一致し、木炭のみの場合と大差はない。

(2) 磁鐵鐵の場合 温度 950°C

此の場合は(1)と殆ど同様の結果を生じているが之は 200mesh 以下に粉碎して實驗した爲餘り大差がなかつたと考えられる。

(3) 壓延スケールの場合 温度 950°C

此の場合も(1),(2)と殆んど同様の傾向を示している。E, D, F の A, C, B に対する傾向は前二者の場合より更に著明なる結果が得られた。

(4) 酸化第二鐵の場合 温度 950°C

反應速度の速い場合として實驗室で製造した酸化第二鐵を 800°C にて 2 時間焙焼し木炭により還元した。この場合にもやはり (E, D, F) 群と (A, C, B) 群とは前述の如き傾向がみられるが、各々の差は顯著でない。かくの如く反應速度が大なる場合には $BaCO_3$ の効果は餘り著しくはない。

(5) 壓延スケールの場合 温度 1050°C

此の場合は温度を 100°C 上昇させた爲全般的に反應速度は大で (A, C, B) 群と (E, D, F) 群との傾向は前述の通りであるが、2 時間半の後に於ては A, D, E, F の差は著しくないのが見られる。

(6) 壓延スケールの場合 温度 850°C

温度 850°C に於ては反應速度極めて遅く、A 及び E は殆ど同様の傾向を示し大差ないが、之等と B, C, D, F とは著しい相異を示している。而して B, C, D, F 相互間には餘り差がない。

則ち $BaCO_3$ が $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ の反應に及ぼす影響だけが見られるのである。

[B] 各種酸化鐵のガスカーボンによる還元に及ぼす $BaCO_3$ の影響

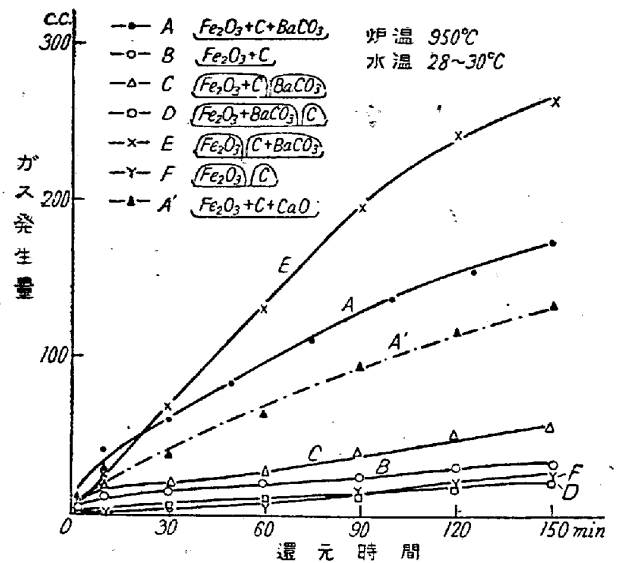
(1) 赤鐵鐵の場合 温度 950°C (第 4 圖)

各種炭素剤の中最も活性度の低いガスカーボンを使用した、此の場合は木炭による場合とかなり状況を異にし、ガス發生量は全般的に著しく減少し、各曲線相互間も又傾向が相異している。即ち、A の場合、木炭による場合の如く初め 30 分間に見られた急激なガスの發生は見られず、ゆるい速度で殆ど直線的に増加し E と大體同様な反應機構が推察せられる。

即ち $BaCO_3$ は $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ を促進することにより還元率を増加するものであり他の併用は極めて弱いものと云はなければならぬ。

(2) 壓延スケールの場合 温度 950°C

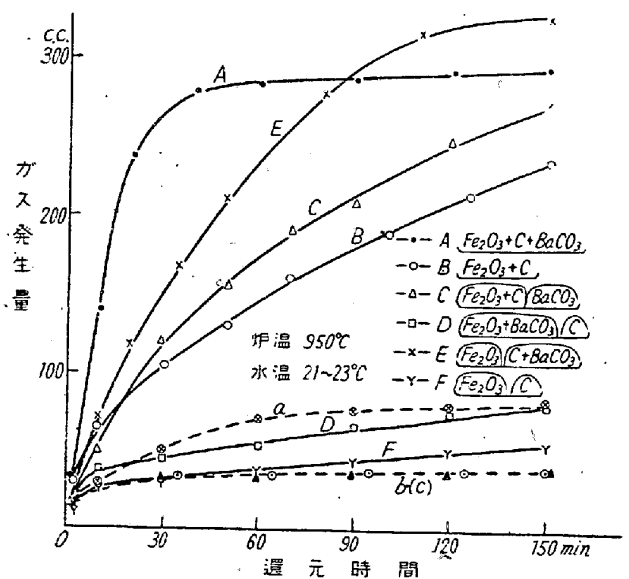
此の場合は(1)の場合と殆ど同様の結果を示してい



第 4 圖 赤鐵鐵のガスカーボンによる還元に及ぼす $BaCO_3$ の影響

る。

(3) 酸化第二鐵の場合 温度 950°C (第 5 圖)



第 5 圖 酸化第二鐵のガスカーボンによる還元に及ぼす $BaCO_3$ の影響

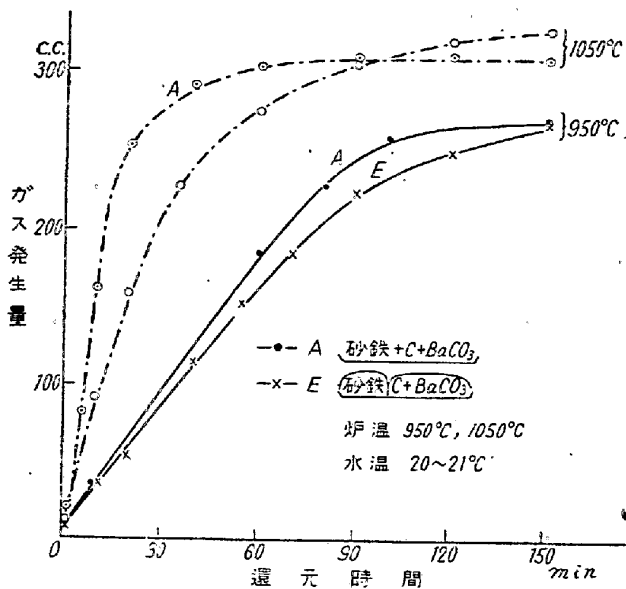
この場合は(1)(2)に比較して反應は甚だ活發である。A の場合、初めの 30 分間に急激にガスを發生し、以後は殆ど發生しないが、やはり $BaCO_3$ の効果が見られる。又 E は途中にて A を上廻る結果となることは木炭の場合の傾向と同様である。C, B は第 2 圖に示した如く A と同様の傾向を示すことなく、略直線的に増加している。之に反して D, F に於てはガス發生量極めて少く、殆ど還元と與らぬように見える。此の事より $BaCO_3$ の効果はやはり $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ の反應に對して顯著なることが分る。

(4) 壓延スケールの場合 温度 1050°C

此の場合 (3) の場合より、全部が稍々上廻っているのみで他は殆ど同様の傾向を示している。

[C] 接觸劑 BaCO₃ を酸化鐵と木炭に混合せる場合 (A) と木炭のみに混合して酸化鐵と分離せる場合 (E) との比較—他種の酸化鐵の場合

(1) 砂鐵の場合 温度 950°C, 1050°C (第6圖)



第6圖 砂鐵の木炭による還元に於ける BaCO₃ の影響

温度 950°C の場合、A と E とは殆ど差なく 2 時間半後には略一致した結果となるが、この反應時間内では E が上廻る結果とはならない。A, E 共に約 1 時間半迄は殆ど直線的に変化している。之に對して温度 1050°C の場合は途中で E が A を上廻る結果に於て大した差は認められない。然しながら温度 100°C の影響はかなり大である。

(2) 貧鐵礦の場合 温度 1050°C

含鐵量の少い貧鐵として大江山産=ツケル鐵を選んだが E が途中で A を上廻る結果となる。

(3) 酸化末期スラッグの場合 温度 950°C

約 20 分にして E が A を上廻る結果となるが、約 1 時間後には兩者共一定値を示してをり、又兩者の差は僅小である。

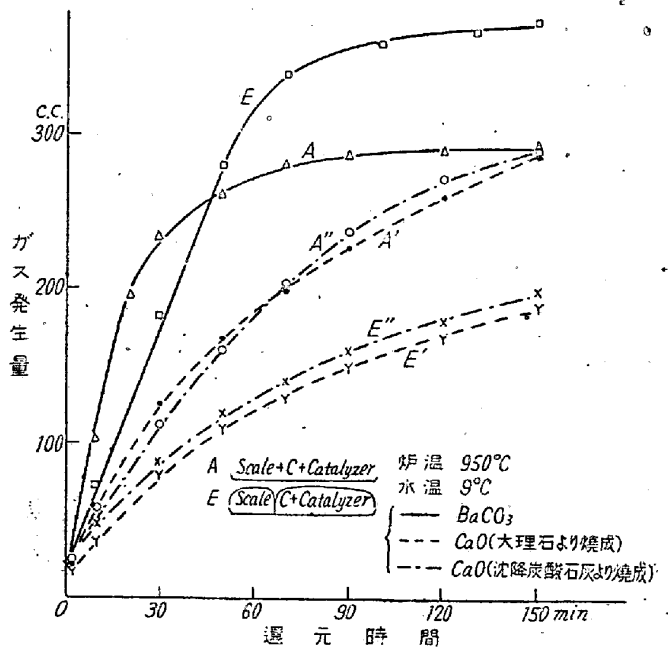
以上種々の酸化鐵を採つて A, E を比較したが、結局何れの場合に於ても A が急激にガスを發生し、以後殆ど横匱い状態になるのに對して、E は初めの速度は遅いが中途にて A を上廻る結果を示すのが見られる。次に酸化鐵と木炭又はガスカーボンに混合せる場合 (B) と分離せる場合 (F) とを比較すると、木炭を使用した場

合、温度 950°C に於ては初め B の方がガス發生量が多いが、途中にて F の方が B より大となる。

然し温度 850°C に於ては B の方が F より若干上廻る結果となる。之に對してガスカーボンを使用した場合は混合せる場合 (B) の方が分離せる場合 (F) より上廻つて居る。これ等の關係を考えあわせると酸化鐵の還元反應が大きくて初期に金屬鐵が急速に生成されると考えられる場合には還元率を上昇せしめるために酸化鐵と炭素と BaCO₃ の三つを混合することは却つて不利があることが判る。

[D] 壓延スケールの木炭による還元に及ぼす CaO, Al₂O₃, SiO₂, Na₂CO₃ の影響

(1) CaO を用いる場合 温度 950°C (第7圖)

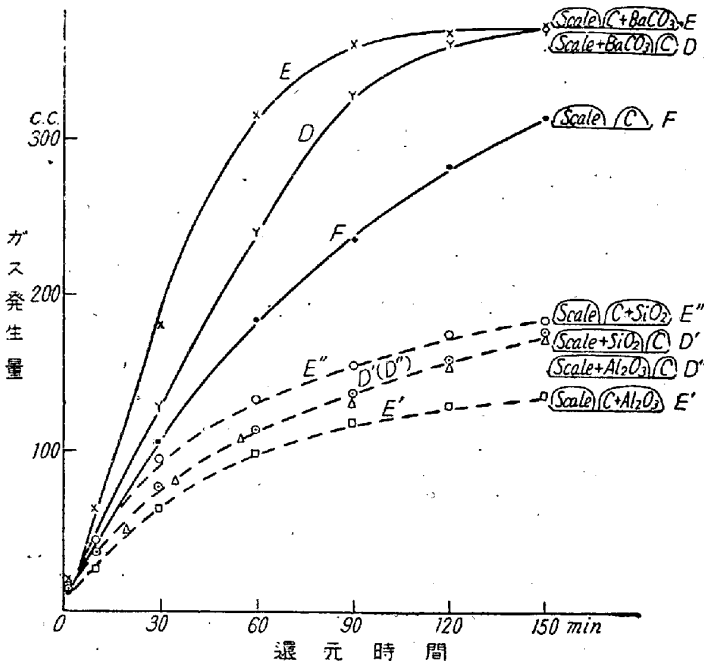


第7圖 壓延スケールの木炭による還元に於ける BaCO₃ と CaO との影響の比較

第7圖に於て點線で示したのは大理石を 1050°C にて燒成せるもの、鎖線で示したものは沈降炭酸石灰を 1050°C にて燒成せるもので、之等を比較検討した。此の場合 A と E とを比較するに CaO を用いた場合は BaCO₃ を用いた場合と異なり、A の方が E よりかなり上廻る結果を示し、又用いた CaO の種類によつては殆んど大差はない。A に於ては CaO の接觸効果が見られるが、E に於ては CaO の効果は表はれず、反つて CaO を加えない場合より低い結果を示している。之より BaCO₃ と CaO との接觸作用が機構的に相異していることが分る。即ち BaCO₃ が C+CO₂→2CO に對して極めて効果的に作用するのに對し、CaO は C+CO₂→2CO に對しては却つて負觸媒として作用し Fe₂O₃+CO→Fe+

CO₂ 又は Fe₂O₃+C→Fe+CO₂ に対して効くものと考えられる。

(2) Al₂O₃, SiO₂ を用いた場合 温度 950°C (第 8 圖)



第 8 圖 歴延スケールの木炭による還元にあつて BaCO₃, Al₂O₃, SiO₂ の影響

BaCO₃ の代わりに Al₂O₃ 及び SiO₂ を入れたる場合は何れの場合も反つて還元率の低下を示した。即ち第 8 圖に示した如く E の配合では SiO₂ が Al₂O₃ より若干上廻り、D の配合では兩者殆ど一致した結果を示したが、之等はすべて何も添加しない B の場合より遙に下廻つてゐる。

(3) Na₂CO₃ を用いた場合 温度 950°C (第 9 圖)

圖示せる如く、その接觸効果は BaCO₃ より更に大であるが、大體同一傾向を示して唐り、BaCO₃ と同様の効果をなすものであることが分る。

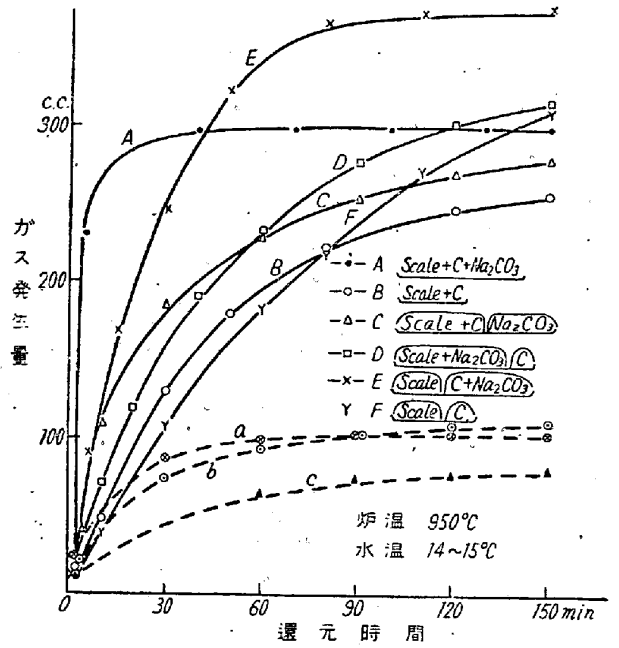
[E] 歴延スケールのガスカーボンによる還元にあつて CaO, TiO₂, MgO の影響 温度 1050°C (第 10 圖)

此の場合 TiO₂, MgO 共に還元率を低下する。即ち何も加えない場合よりも著しく、負に働いているのが見られる。又 CaO は A の場合はその接觸効果著しく BaCO₃ の A の場合より上廻るが之に反し CaO の E の場合はその接觸効果は認められない。CaO の接觸作用に就いては前述同様に解し得る。

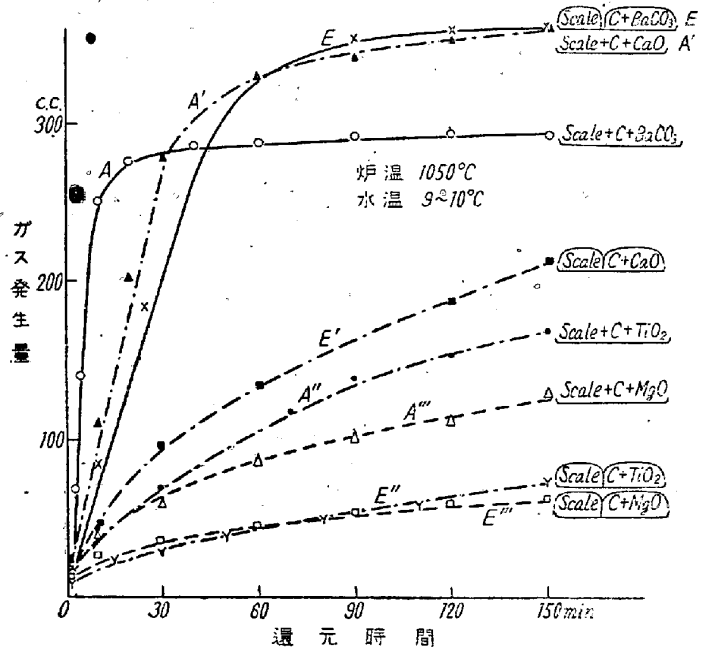
[F] 歴延スケールの炭素剤による還元にあつて BaCO₃ の量の影響

(1) 木炭を使用せる場合 温度 950°C

歴延スケールに対し BaCO₃ 5%, 10%, 20%, 30% を入れて實驗した。第 11 圖(紙面の都合により圖省略)



第 9 圖 歴延スケールの木炭による還元にあつて Na₂CO₃ の影響



第 10 圖 歴延スケールのガスカーボンによる還元にあつて BaCO₃, CaO, TiO₂, MgO の影響

に示した如く BaCO₃ はその量を増すにつれて初めのガス発生率は上昇するが約 1 時間半後には殆ど相互間の相異は認められない。即ち試料の 10% 程度でその接觸効果は充分に表れるものと考えられる。

(2) ガスカーボンを使用せる場合 温度 950°C

此の場合は歴延スケールに対して BaCO₃ 10%, 20%, 30% を入れて實驗した。ガスカーボンの場合も、やはり

BaCO₃ の量を増すにつれ夫々相應せる効果があるが、大差はない。而して各曲線の傾向は殆ど直線的になり木炭の場合と著しく相違している。(第 12 圖省略)

[G] 歴延スケールの木炭による還元に及ぼす木炭の量の影響 温度 950°C

歴延スケールに對し、20%、30%、40%、60% の木炭を夫々加えて實驗した。第 13 圖(省略)に示した如く木炭はその量を増すにつれ、夫々その量に相應せる効果がある。例えば木炭 60% を加えた場合は木炭 20% の場合の約 2 倍のガス發生量を見る。炭素劑の分量は凡そ被還元物に對して 30~40% 程度が適當と考えられるが木炭 30% の場合に BaCO₃ 添加の影響が顯著に表われる。即ち木炭 40% の場合を試みた結果によれば、木炭 30% の場合に比し (A, B, C) 群はガス發生速度が若干大となるが (D, E, F) 群は反つて少く表われ、各配合の差異は餘り大した變化が見られなかつた。

[H] 木炭の作用に對する還元鐵の影響 温度 950°C

第 14 圖(省略)に示した如く還元鐵の影響は殆ど認められないものと考えられる。即ち還元鐵を木炭及び BaCO₃ と種々配合を變えて實驗したが、殆ど各曲線共に一致した結果を示している。尙第 3 圖 A の場合に於て還元鐵 10% を加えて試みた結果によつても鐵分の存在が還元率に好影響を及ぼす結果は得られなかつた。

V. 總 括

固態炭素による酸化鐵の還元に就いての以上の實驗より次の結論を得た。

(1) 酸化鐵の固態炭素による還元に於ては、何れの場

合に於ても BaCO₃ の還元率促進作用が著しく現れた。その主な原因としては主として $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ 反應が BaCO₃ の接觸作用により促進せられ結局還元反應を速めるものと考えられる。

(2) 一般に何れの酸化鐵の還元に於ても酸化鐵、炭素劑及び BaCO₃ の三者全部混合せるものは最初急激にガスが發生するが一定時間後には炭素劑に BaCO₃ を混合したものと酸化鐵とを分離した場合の方がガス發生量即ち還元率が大となる。

(3) CaO の添加は反應速度を促進するが、その効果は BaCO₃ 程著しくはなく、且その接觸作用は BaCO₃ のそれと機構を異にし、CaO の場合は $Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$ 又は $Fe_2O_3 + C \rightarrow Fe + CO(CO_2)$ なる還元反應に對して主に作用するものと考えられる。

(4) Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、MgO の添加は何れも還元率を低下する。

(5) 木炭を使用せる場合、BaCO₃ はその量を増加するにつれ、初のガス發生率は上昇するが 1 時間後には殆んどその差は認められない。即ち試料の 10% 程度で接觸効果は充分に現れるものと考えられる。ガスカーボンを使用せる場合は夫々その量に相應せる効果がある。

(6) 木炭はその量を増すにつれ夫々その量に相應せる効果があるが、その量は被還元物に對して 30% の場合に BaCO₃ 添加の効果が顯著である。

(7) 温度の影響はかなり顯著にして、温度上昇せる毎に夫々相應せる還元率の上昇が見られる。

(8) 還元鐵の存在は還元率に影響を及ぼすことはない。

(昭和 25 年 11 月寄稿)