

- Arch. Eisenhüttenw, 28 (1957) 8, s. 445~459
- 2) BUNGARDT, K: Arch. Eisenhüttenw, 29 (1958) 6, s. 359~364
- 3) 佐藤, 金子: 日本金属学会誌, 19 (1955) 5, p. 336~340
- 4) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 20 (1956) 6, p. 340~344
- 5) 宮内, 田坂: 住友金属, 11 (1959) 1, p. 14~21
- 6) 近藤, 柴木: 日本金属学会誌, 22 (1958) 10, p. 525~528
- 7) 宮内, 田坂: 住友金属, 12 (1960) 1, p. 319~322

プロパンの発熱型雰囲気と鉄の平衡関係*

長崎 久 弥**・小室 登***

On the Equilibrium Relations between Iron and Exothermic Atmospheres Converted from Propane.

Kyuya NAGASAKI and Noboru KOMURO

Synopsis:

Carburizing or oxidizing equilibrium relations between solid iron and exothermic atmospheres of CO-CO₂-H₂-H₂O system which were converted from a mixture of propane and air by partial burning through a catalyzer chamber were studied by thermodynamic calculations and chemical analysis. The results obtained were summarized as follows.

In the converted atmospheres, CO₂ and H₂O contents were increased and CO and H₂ contents were decreased by raising the mixing ratio of air to propane at a constant temperature. After heated with iron, CO and H₂O contents in an atmosphere converted at constant air ratio were increased and CO₂ and H₂ contents were decreased by raising heating temperature so as to approach the equilibrium condition of water-gas reaction. The calculated values of CO/CO₂ ratio in the exothermic atmospheres in equilibrium with iron were approximately in good agreement with the experimental values obtained from analysis of effluent gas from the heating furnace.

The carbon potential of the single phase, either ferrite or austenite, in exothermic atmospheres was decreased by raising the ratio of air to propane and by increasing temperature at a constant air ratio. In general, the carbon potential of iron in exothermic atmospheres was very low.

It was found that oxidation of iron in exothermic atmospheres converted at an air ratio higher than 16-17 (when cooled at 18° after converted at 1000°) was nearly independent of heating temperature in the range between 800°C and 1000°C.

I. 緒 言

メタン、プロパンあるいはブタンのような比較的低級の気体飽和炭化水素に適量の空気を混合して部分燃焼し、その燃焼熱によつて CO-CO₂-H₂-H₂O 系混合ガスに分解変成した発熱型雰囲気は高温の鉄鋼に対し還元性の範囲では脱炭作用がいちじるしい¹⁾。したがつてこの雰囲気は普通低炭素鋼および脱炭防止を要しない高炭素鋼の無酸化加熱をはじめ、白心可鍛鑄鉄の無酸化脱炭²⁾、鉄系粉体の還元および焼結³⁾に適する。また完全燃焼に近い空気比をもつて変成したこの雰囲気は銅の光輝加熱

に利用され⁴⁾、さらに CO₂、H₂O を吸収乾燥により除去した N₂ を主成分とする不活性ガスは鉄鋼の熱処理に広い用途がある。

この報告は一般にもつとも入手と取扱いの容易なプロパンを原料とした発熱型雰囲気の平衡組成および雰囲気中における鉄の酸化あるいは浸炭反応の平衡関係を化学熱力学的に計算して平衡図を作成し、その結果を 2, 3 の実測値と比較検討したものである。

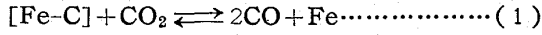
* 昭和34年4月本会講演大会にて一部発表

** 東京工業大学 理博

*** 東京工業大学

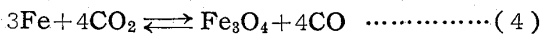
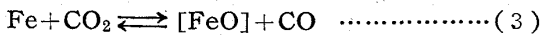
II. Fe-CO-CO₂-H₂-H₂O 系平衡

分子状 N₂ は固体 Fe に対し反応性がないから炭化水素の発熱型変成雰囲気は CO-CO₂-H₂-H₂O 系混合ガスとして取扱うことができる。まずこの系雰囲気と Fe の浸炭および酸化反応の平衡関係⁶⁾を算出した。この平衡は次の諸反応に要約できる。浸炭平衡は



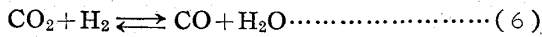
$$Kp_1 = p^2_{CO} / p_{CO_2} a_C = P(CO)^2 / CO_2 a_C \dots\dots (2)$$

[Fe-C] は固溶炭素, Fe は α あるいは γ を指し, a_C は炭素活量である。酸化平衡は



$$Kp_2 = CO / CO_2 \quad Kp_3 = CO / CO_2 \dots\dots\dots (5)$$

[FeO] は Fe-O 系のウスタイトを表わす。しかるに上記諸平衡と同時に次の平衡が成立する。



$$Kp_4 = CO \cdot H_2O / CO_2 \cdot H_2 = CO / CO_2 \cdot H_2O / H_2 \dots\dots\dots (7)$$

さらにこの系気相においては CH₄ の生成する反応を併発するがそれは上記平衡に従属し、また反応速度も非常に緩慢であるからこの場合は考慮の要がない。各平衡の既知 Kp⁶⁾から各固相と平衡する気相組成を計算した結果を Fig. 1 に示す。原点からの放射状直線は(6)平衡が成立する等温線であり、実線はこれを基準せる安定固相の界域を示す。

III. プロパンの発熱型雰囲気中の平衡組成

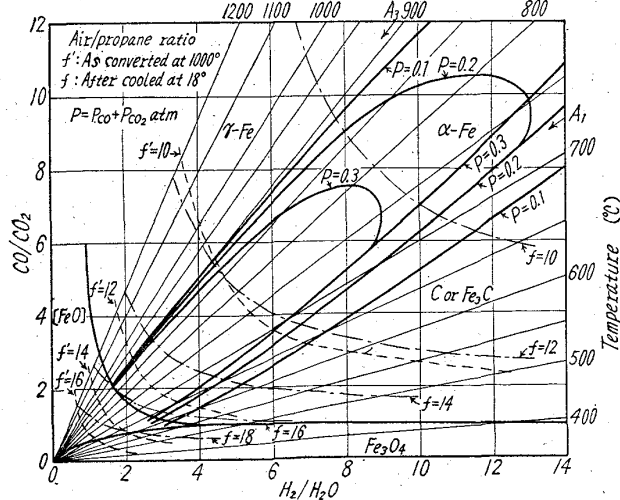
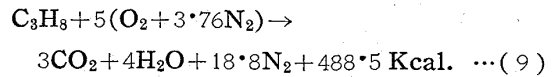
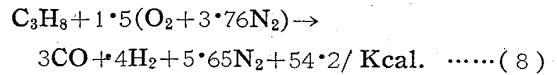


Fig. 1. Equilibrium diagram of Fe-CO-CO₂-H₂-H₂O system and CO/CO₂-H₂/H₂O in exothermic atmosphere converted from air-propane.

つぎにプロパンに種々の割合で空気を混合変成した場合の発熱型雰囲気中の各温度における平衡組成を算出した。

プロパンと空気 [O₂ + (79/21) = 3.76 N₂] はその混合割合により結果的にはつぎのように反応する。



いま C₃H₈ 1 容に対する混合空気容を空気比 f で表わせばこの混合ガスの燃焼範囲の高極限は f = 9.5 に相当し、この空気比以上では着火後燃焼が継続するが、これ以下では着火が不可能であつて外部から反応室を加熱しなければ反応が進行しない。また完全燃焼に相当する f = 23.8 以上では変成ガス中に遊離酸素を伴う。(8) (9) はいずれも発熱反応であるがこのような観点から f = 9.5 ~ 4.76 × 5 = 23.8 を発熱型 (exothermic) または自熱型, f = 4.76 × 1.5 = 7.14 ~ 9.5 を吸熱型 (endothermic) または与熱型と分別するのが適當である。しかし f = 9.5 の境界は燃焼焰の不安定なため実際には 10 ~ 11 である。さて f = 7.14 では(8)反応により CO, H₂ を生成し、安全燃焼の f = 23.8 では(9)反応が起こり、CO₂, H₂O, のみを生成するとすればこの中間空気比における両反応の割合は (23.8 - f) / (23.8 - 7.14) : (f - 7.14) / (23.8 - 7.14) となる。空気比と単位変成ガス当りの発生熱量、反応室の平均温度および C₃H₈ 1 kg からの発生ガス量の関係は Fig. 2 のようになる。C : H の結合比が C₃H₈ = 2.66 に近似する C₄H₁₀ = 2.50 にもこれは大体適用できるので上軸にその空気比を示した。変成雰囲気中の平衡組成はまず任意 f の生成ガスの各分子数から仮にガス組成を求め、各成分間には常に(6)平衡が成立すると考えた。Fig. 3 は 1000°C で変成したまま、および 1000°C で変成後 18°C に急冷水蒸気量約 2% とした後の 1000°C におけるガス組成と空気比の関係、また Fig. 4 は同じく f = 14 における温度とガス組成の関係である。この結果は前掲 Fig. 1 にも併記したが点線 f' は変成のまま、実線 f は 1000°C にて変成後 18°C に冷却した場合の各空気比における温度と平衡する変成雰囲気中の CO/CO₂ と H₂/H₂O の関係である。

この系気相において(6)反応の平衡が成立すれば CO/CO₂ と H₂/H₂O は相互に(7)式に示す簡単な関係を維持するからこの条件が満足されればいずれか一方に他はしたがう。前記の平衡組成の計算結果から明らかに発熱型雰囲気中の水蒸気量は室温の飽和値以上に

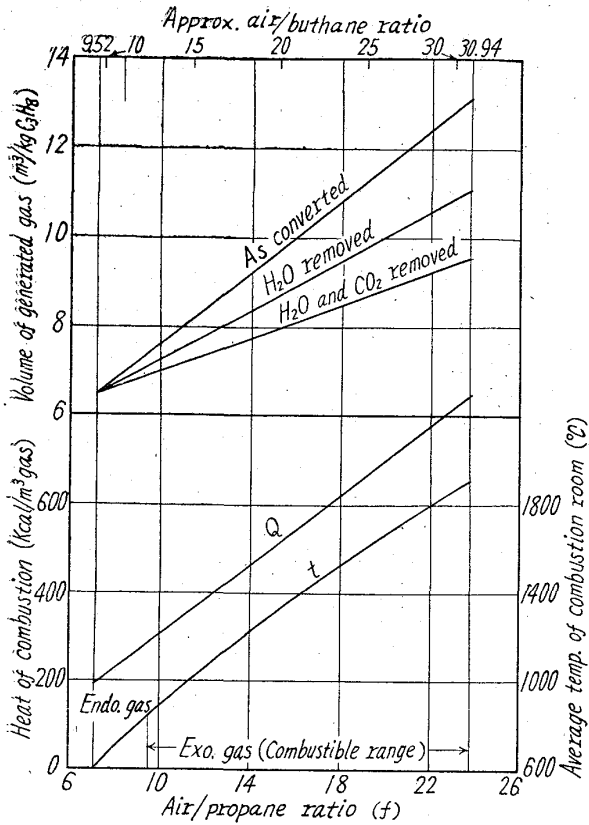


Fig. 2. Relation between mixing ratio of air-propane vs. heat of combustion average temperature of combustion room and volume of generated gas.

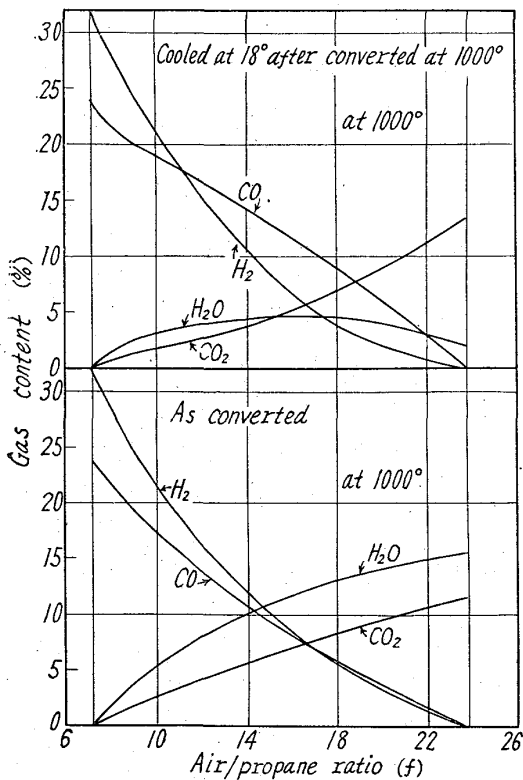


Fig. 3. Equilibrium composition of exothermic atmosphere converted with various ratios of air-propane.

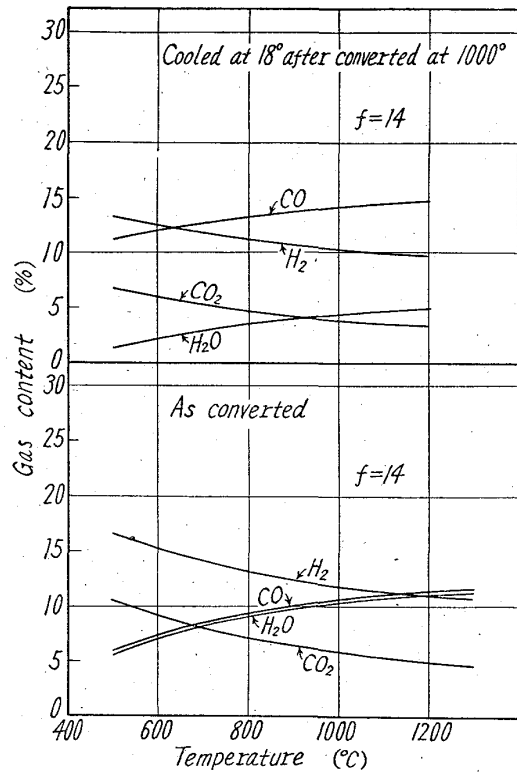


Fig. 4. Equilibrium composition of exothermic atmosphere held at various temperatures.

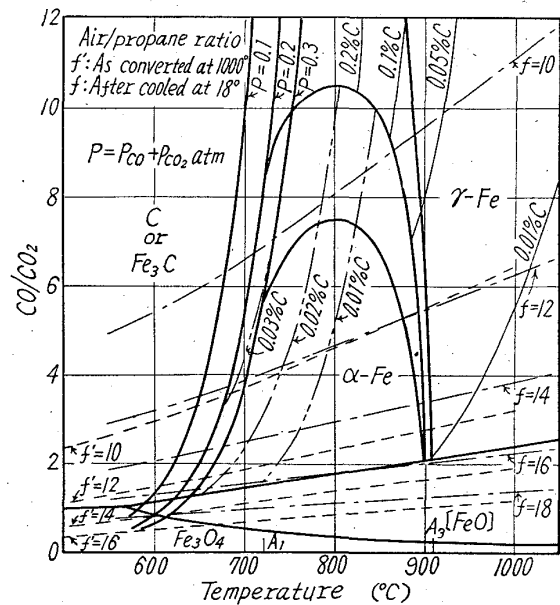


Fig. 5. Equilibrium diagram of Fe-CO-CO₂ system and CO/CO₂ in exothermic atmosphere converted from air-propane.

達し、これが凝縮分離するため高温におけるガス組成を正確に分析できない。しかし(6)反応の平衡移動は触媒がないとき、あるいは温度の低いときには行なわれ難く、平衡時の CO/CO₂ が常温まで保持される場合には CO₂, CO 分析によつて H₂/H₂O を測定することがで

きる。Fig. 5はFeとの諸平衡およびプロパン変成雰囲気中の平衡組成におけるCO/CO₂と温度の関係であり、換言すればCO-CO₂系として表わした結果である。図に併記したフェライトおよびオーステナイトの平衡C濃度はこれらを理想溶液と仮定して $P = p_{CO_2} + p_{CO} = 0.2$ atmの場合について概算した結果である。(1)の浸炭平衡は(2)式に示すように気相圧の影響を受けるがプロパン変成雰囲気中の $p_{CO_2} + p_{CO}$ 圧はFig. 6のように約0.2 atmであり、空気比とともにわずかに減少するがC析出の起こらない範囲では温度に無関係である。水蒸気を一度室温まで冷却して分離すれば $p_{CO_2} + p_{CO}$, p_{N_2} はともに上昇する傾向にある。

IV. 装置と方法

化学熱力学的に求めたこれらの平衡関係を実験的に検討する目的でプロパン変成ガス中のCO₂, CO分析, 平衡C濃度の測定, 酸化還元境界決定を行なった。Fig. 7

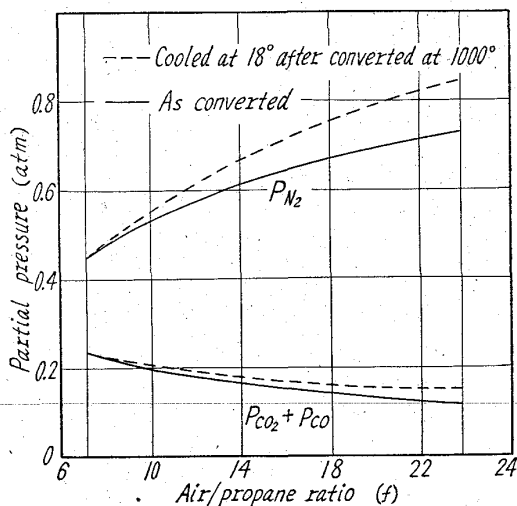


Fig. 6. Relations between mixing ratio of air-propane and partial pressure of CO₂+CO and N₂ in produced atmosphere.

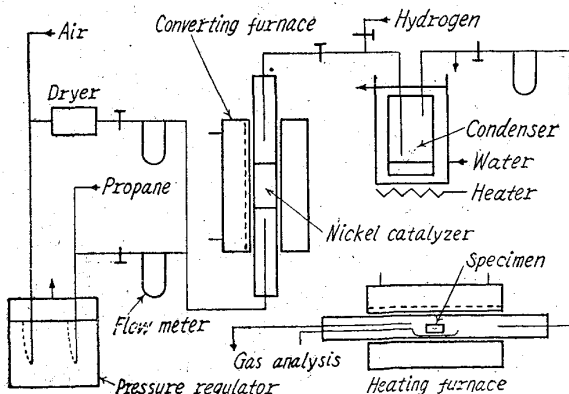


Fig. 7. Experimental equipment.

は実験装置である。変成炉は管状炉の中心に内径30mmの石英管変成筒を垂直に固定し、中央部に5×5mm角の多孔質練瓦粒をNi(NO₃)₂水溶液に浸漬し乾燥後、加熱分解してNi分約5%を担持させた変成触媒を約50g、高さ100mm充填した。この触媒層の直下に先端が位置するように設置したバーナーに純度約98%のC₃H₈を流速50cc/min一定とし、これに各空気比相当の乾燥空気を混合圧送し炉内において燃焼分解させた。この際の変成過程はまず(8)の燃焼反応が起こり、ついでこの結果生成せるCO₂, H₂Oと残余のC₃H₈が反応しこれらをCO, H₂に還元する。この還元反応は燃焼反応に比べていちじるしく緩慢であり変成の律速段階となる。Fe, Ni, Coの還元金属が有効な触媒となるが実用的にはNiがもつとも優れている。とくに比較的空気比が小さく、したがって反応室温度が低く、反応量の多い場合には触媒は効果的に作用する。しかし空気比が完全燃焼に近い高温の場合は反応速度が迅速であり、反応量も少ないのでその効果は薄い。また炭化水素の不飽和度および分子量が大きいほど不安定で熱分解し易く、C析出傾向がいちじるしいのでこの還元反応は円滑に行なわれ難い。前述のように発熱型雰囲気中の空気比は燃焼範囲にあつて、その燃焼温度は混合気の発火点以上に達するから着火後は自己の燃焼熱によつて燃焼室内を空気比に依存する燃焼温度に維持できるわけである。しかし混合気量が少なく発生熱量が燃焼室内を発火点以上に保持するのに不十分であれば完全燃焼に近い空気比を除いて正常着火は困難であり、仮に着火しても燃焼焰が不安定であつて燃焼が継続しない。

実験条件はこのような場合に相当し、また空気比の変化も広い範囲におよぶので変成温度を一定にするため変成筒は外熱して1000°Cに保持した。変成ガスは逆反応を阻止する目的で変成筒上部において急冷し、さらに約18°Cに保持した水蒸気凝縮器において水蒸気約2%に調節後所定流量にて内径30mmの石英管を水平に置いた加熱炉に送った。CO₂, COガス分析はオルザット法で行なった。試料の加熱冷却は5mn前後を要して雰囲気気流中に行ない、まず表面を肉眼的に観察し雰囲気中のFeに対する酸化還元性を判定した後、1回に試料5~10gを採つてC分析を行なった。

V. 試料

試料はTable 1に化学組成を示す厚さ約0.2mmの極軟鋼板を用いた。寸法は巾20mm, 長さ240mm, 重量約10gである。

Table 1. Chemical composition of specimen(%).

| C | Si | Mn | P | S |
|-------|------|------|-------|-------|
| 0.045 | 0.25 | 0.33 | 0.025 | 0.031 |

Table 2. Comparison between calculated and observed contents of CO and CO₂ in exothermic atmospheres after heated with iron at various temperatures and air ratios.

| Temp. °C (<i>f</i> = 14) | | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|
| Calculated | CO ₂ | 6.0 | 5.3 | 4.7 | 4.2 | 3.8 |
| | CO | 12.2 | 12.9 | 13.7 | 14.3 | 14.7 |
| | CO/CO ₂ | 2.0 | 2.4 | 2.9 | 3.4 | 3.9 |
| Observed | CO ₂ | 6.3 | 6.1 | 5.5 | 4.9 | 4.1 |
| | CO | 13.1 | 13.8 | 13.9 | 14.5 | 15.3 |
| | CO/CO ₂ | 2.1 | 2.3 | 2.5 | 3.0 | 3.7 |
| Air ratio (950°C) | | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Calculated | CO ₂ | 1.9 | 2.9 | 4.0 | 5.5 | 7.2 |
| | CO | 19.1 | 16.8 | 14.5 | 11.8 | 9.2 |
| | CO/CO ₂ | 10.3 | 5.8 | 3.6 | 2.1 | 1.3 |
| Observed | CO ₂ | 2.0 | 3.2 | 4.5 | 6.1 | 8.1 |
| | CO | 20.4 | 17.2 | 14.3 | 11.1 | 8.2 |
| | CO/CO ₂ | 10.2 | 5.4 | 3.2 | 1.8 | 1.0 |

VI. 結果と考察

加熱炉均熱部に蛇腹状に析曲げた試料を置き、温度を600~1000°Cに保持して、一端から空気比10~18の変成ガスを流量200cc/mnにて炉中に送り、他端より石英細管を通して急冷採取したガス中のCO₂、COの分析値およびCO/CO₂を計算値と比較した結果をTable 2に示した。

プロパンの発熱型雰囲気はCO₂、CO、H₂、H₂O、N₂および微量のCH₄からなるがこれらガス組成は変成条件、すなわち空気比、加熱温度、時間、触媒物質などにより変化する。しかしほかが同一条件であれば、一定温度においては空気比が高くなると当然C₃H₈の燃焼が進み、CO、H₂が減少し、CO₂、H₂Oは増加する。また一定空気比においては温度が低くなると(6)の水性ガス反応が左に進行し、CO₂、H₂が増加するとともにCO、H₂Oは減少する。その結果、空気比増大ならびに温度の低下にしたがってCO₂は増加し、COは反対に減少する。表においてCO₂、COの分析値は計算値よりも全般に高い。これは室温における飽和値以上の変成ガス中の水蒸気が凝縮分離したためである。これに反し実験範囲内においてCO/CO₂の実測値は計算値と比較的よく

一致している。したがって(6)反応は近似的に平衡に到達しており、水性ガス反応は鉄表面において接触的に促進され、赤熱以上の温度では相当に迅速な速度で進行するものと推測される。前掲Fig. 5の平衡図において*f* = 14の空気比では約650°C以下でCOの分解によるC析出領域となりCを分離すると同時に平衡ガス組成はブドワード平衡に沿って変化し、CO/CO₂は急激に低下するはずであるが上記ガス分析の結果にはこのような傾向はみられない。

また600°C 2h加熱において鉄試料の表面にCの生成は認められなかつた。FeはCO分解に対する顕著な触媒として知られているが、このように雰囲気中に多量のCO₂、H₂Oが共存し、しかも650°C以下の低い温度ではCOの分解速度がいちじるしく緩慢であつて非常に反応が進行し難い結果と推察される。

Fig. 8は空気比*f* = 14の変成ガスおよびこれと比較するため水蒸気を約4%含有させた湿潤水素気流流中において鉄板試料を750°Cおよび950°Cに保持した場合の加熱時間と平均C量の関係である。この結果から850以下では8h、900°C以上では4h加熱保持後C分析を行ない、加熱時間に対してC濃度の変化しない一定C量、すなわち平衡C濃度(carbon potential)を測定した。Fig. 9は800°Cおよび950°Cにおける空気比*f*と平衡C濃度の関係、またFig. 10は空気比*f* = 14における温度と平衡C濃度の関係である。均一フェライトあるいはオーステナイトの平衡する一定温度において空気比を増大するとそれぞれ雰囲気中の平衡C濃度は減少し、800°C、950°Cいずれの温度においても空気比*f* = 17前後以上ではウスタイトの安定領域となり鉄試料の表面は酸化を呈した。計算結果ではこの酸化還元境界空

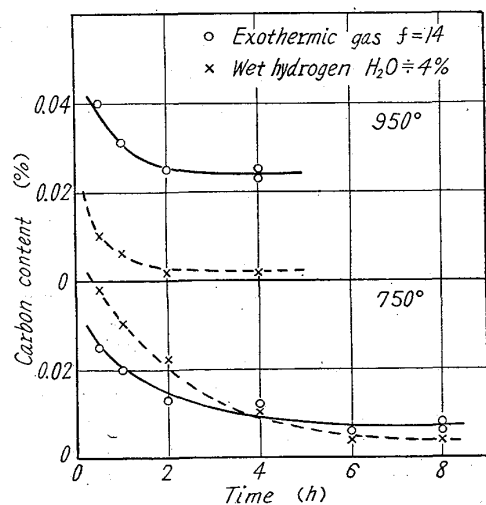


Fig. 8. Relation between holding time and average carbon content in the iron sheet.

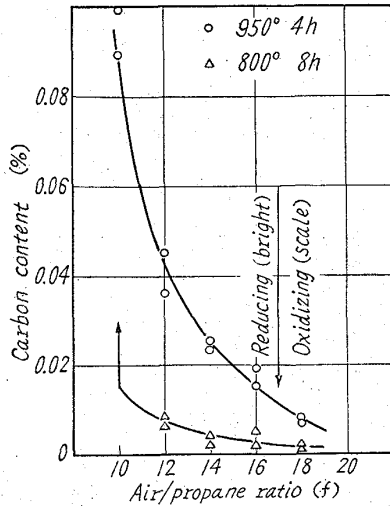


Fig. 9. Relation between mixing ratio of air and propane vs. carbon potential of iron in exothermic atmosphere.

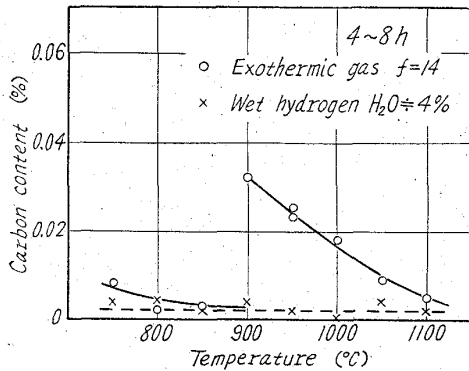


Fig. 10. Relation between temperature vs. carbon potential of iron in exothermic atmosphere and in wet hydrogen.

気比は 700°C ~ 1000°C の範囲において温度に関係なくほぼ 16 である。空気比を $f=14$ 一定とし温度を変化すると平衡C濃度はフェライト領域ではその絶対値がいちじるしく低いので明瞭でないが温度とともに減少の傾向にあり、約 900°C において α, γ 2相共存となつて不連続的にC飽和の α はこれと平衡するC濃度の γ に変化し、オーステナイト領域では明らかに高温となるほどC濃度が低下する。以上の空気比および温度による雰囲気中の平衡C濃度の変化は Fig. 5 の平衡図からある程度定

量的に予測できる。このようにプロパンの発熱型雰囲気は $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ を比較的多量に含有するため還元域における平衡C濃度は頗る低く強脱炭性である。各温度における湿潤水素気流中の平衡C濃度は温度に関係なく非常に低いほぼ一定値を示したが平衡論的にはこの場合の平衡C濃度は零と考えられる。

VII. 結 言

プロパンの部分燃焼により変成した発熱型雰囲気中のガス組成およびこの雰囲気中における Fe の酸化あるいは浸炭反応の平衡関係を化学熱力学的に算出した後、これを実測によつて検討した。その結果はつぎのように要約される。

発熱型雰囲気中のガス組成は空気比増大とともに $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ が増加し、 CO, H_2 は減少する。また一空気比においては加熱温度の上昇とともに $\text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ が増加し、 CO_2, H_2 は減少する。各空気比および温度における変成ガスの CO/CO_2 の計算値と分析値は大體一致し、水性ガス平衡が近似的に成立する。

均一フェライトおよびオーステナイトにおける平衡C濃度は空気比の増加により低下する。またこれは温度の上昇により低下する傾向があり、 α, γ の2相共存において不連続となる。発熱型雰囲気中の平衡C濃度は頗る低い。

700~1000°C において加熱温度に関係なくある一定空気比以上で変成した発熱型雰囲気は Fe に対し酸化性である。
(昭和37年3月寄稿)

文 献

- 1) 足立, 山田: 日本金属学誌, 19 (1955), p. 1
- 2) D. M. DOVEY: Foundry Trade J., 81 (1946), p. 347
- 3) 浅村, 小林: 炉気制御委員会報告, I (1956), p. 167
- 4) 田中, 若林: 炉気制御委員会報告, I (1956), p. 152
- 5) H. SCHENCK: Phys. Chem. der Eisenhüttenprozesse, I (1932), p. 170
- 6) 河上: 金属学大系, VI (1940), p. 117
- 7) 千谷: 燃焼と爆発, (1943), p. 33
- 8) 小中: 水素および水性ガス, (1946), p. 457