

を吸収して熔融するような状態で還元が速かに生じているので、炭素を飽和近くまで含む熔融鉄の多いほど珪酸粒と鉄との接触する機会が多くなるので珪素に対し鉄の多い試料ほど、珪酸の還元率が良くなると考えられる。

V. 総括

(1) 酸化鉄或は金属鉄と共存する珪酸の固体炭素による還元を鉄対珪素の種々のモル比について 150°C 1h 行ない珪酸の還元状態を調べた。

(2) 試料は電弧熔解で珪酸および酸化第二鉄から合成したもの、それを更に水素ガスで 950°C 10h 還元したもの、および珪酸粒と金属鉄粉を単に機械的に混合したものについて行なつた。

(3) 珪酸の還元は共存する鉄の状態により異なり、酸化鉄との共存よりも金属鉄との共存の方が還元率が大きい。しかし電弧熔解から合成した試料の珪酸の方が単に機械的に混合した珪酸より還元率が大きい。

(4) 珪酸の還元は共存する鉄量が増大するにつれてその還元率が大きい。

(5) 鉄の共存下では珪酸は炭素により還元される時、鉄を媒体とした即ち鉄に吸収された炭素により還元される反応が著しい。

(6) 還元された珪素は鉄中に溶け込み、そのため鉄粒の組織は片状黒鉛の析出が観察される。

文 献

1) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 370~372

543, 227, 546, 26, 546, 723  
- 31, 542, 941

(46) 熱天秤による炭素析出の研究

(COとH<sub>2</sub>の混合ガスによる酸化鉄の還元-III)

名古屋工業大学 ○平尾次郎

Studies on the Carbon Deposition by Thermo-Balance. 63236

(Reduction of iron oxide by the gas mixed of CO and H<sub>2</sub>-III) 1347~1348

Jiro HIRAO.

I. 緒言

CO による酸化鉄還元に附ずいておこる炭素析出については、多くの報告がなされている。著者は先<sup>1)2)</sup>に CO に H<sub>2</sub> を混合した場合、および予め種々の段階に還元した試料に CO を作用させた場合の析出炭素量の変化について検討し、炭素析出の触媒作用を左右すると思われる金属鉄の性状は、還元温度によつてかなりの相違を示すことを知つた。本報においては、これまでの実験で測定がやや困難であつた析出量の連続測定を目的として、熱天秤により、予め種々の温度で100%に還元した酸化鉄の試料に、CO、および H<sub>2</sub> を混合した CO を供給した場合の炭素の析出量についての実験をこころみたので、その結果の概要を報告する。

II. 実験概要

(i) 試料: 試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に 10% の水分を添加し加圧成型乾燥したものを、1100°C に 1h 加熱後破砕して、ほぼ 2~3 耗径の粒状試料を作り、分

析によつて100% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを確かめた。なお還元曲線をとる特異性のないことを認めた。

(ii) 装置: 装置の概略を Fig. 1 に示す。熱天秤は大島一福田式のものを使用した。試料を入れる容器として、通常の石英るつばおよび全体を 20 メッシュ銅網で作つた円筒状同型の容器を使用した。不活性ガスによる空気および反応生成ガスの駆逐を容易にするために、反応管の上方および下方に側管をつけて、何れからでもガスの出入を可能にした。反応管内径 28mm, るつば外径 15mm, 同内径 14mm, 同高さ 12mm である。使用ガスの精製には十分注意し、CO は蟻酸-硫酸法により清浄装置を経て、一旦貯蔵瓶に貯え、使用時に更に清浄系を通した。Aは常に新しい Mg チップを使用して酸素除去につとめた。

(iii) 方法: 実験は試料を装置内の定位置るつばに装入後、Aで空気を置換し所定温度に達せしめ、H<sub>2</sub>を100 cc/mn の流量にて供給しながら、試料の重量減少を測定し、試料が 100% 還元に相当する重量に達して後に、Aにきりかえて、生成水蒸気を駆逐するために、200cc/mn の流量にて約 30mn 間通気し、次に CO にきりかえて、試料の重量増加量を熱天秤の読みをもつて記録し、炭素の析出量とした。適当時間の後にAにきりかえ、炉の加熱を止め、反応管を加熱炉の外にあるごとくして、急速に冷却し、室温に達して後約 20mn 間放置して、試料をとり出し分析に供した。なお必要に応じて重量増加時の途中にて試料をとりだし、析出炭素量を直接分析して熱天秤の読みの記録と照合して重量増加量と炭素析出量とが一致するか否かを検した。

III. 実験結果および考察

(i) 試料重量を 500mg とし、石英容器を用いて、析出反応温度は 500°C 一定として CO-100cc/mn の条件での炭素の析出量の増加は、試料の還元温度をそれぞれ 450°C, 500°C 550°C とした場合は、始めの 5~6mn 間はかなり大きいが、その後は極めて小さく 20mn 後の析出量は約 30mg であつた。試料の還元温度をそれぞれ 600°C, 700°C, 800°C とした場合は始めから極めてゆるやかな曲線を描くようで、700°C では 60mn 後の析出量はわずかに 10mg であつた。何れの場合も、100%還元の状態の試料であるが、処理温度の影響は、明ら

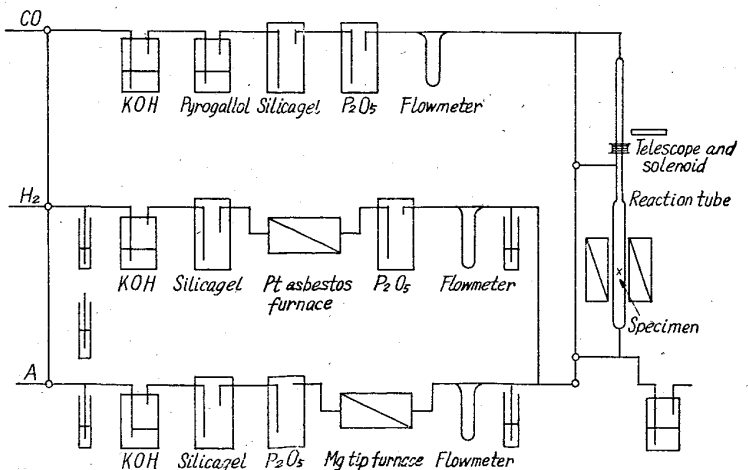


Fig. 1. Experimental apparatus.

かにあらわれている。低温還元の場合、析出速度に2つの段階が見られ、始めに大きな析出速度を示すのは、金属鉄の性状が著しく活性であるためと考えられる。

(ii) 上の影響を更に著しくするために、CO 90cc, H<sub>2</sub> 10ccの混合ガスを用いて、試料重量を 500mg, 100mg, 50mgとして、還元温度を 500°Cとし、析出反応温度は常に 500°Cの条件として、実験を行なった。H<sub>2</sub>の混合の影響は著しく 20mn 後において、60~80mgの析出量であった。そして 100mg, 50mg の場合は、概ね一様の増加量を示して、500mg の場合と異なつた析出の現象を示した。

(iii) 上記の (i), (ii) についての場合、は容器の影響によつて供給されるガスと試料との接触が容器内での生成ガスのために制限をうけると考えられるので、この実験においては、石英るつぼをかえて、側方および底面にガス流通を許すように銅網を使用して、試料重量を50mgとし、還元温度 450°C, 500°C, 550°C, 575°C, 700°Cとし、H<sub>2</sub>のみで 100% まで還元し、析出反応温度は何れの場合も 500°Cで、毎分 H<sub>2</sub> 10cc, CO 90ccの混合ガスを供給した。結果を Fig. 2 に示す。析出初期の速度はやや複雑と見られ、測定技術上の誤差も含まれると考えられるが、概して2次曲線的増加率を示すが低温の還元を受けた場合は 5mn 後、570°C の場合は 10mn 後、700°C の場合は 33mn 後のあたりから、直線的の増加割合を示している。50mg の析出に要する時間は、低温の場合は 7~8mn, 570°C の場合は 13mn, 700°C の場合は 36mn であつて、析出現象に著しい差異のあることを示す。析出初期の差について 450°C~550°C と 600°C 附近、700°C の差については明らかであるが低温

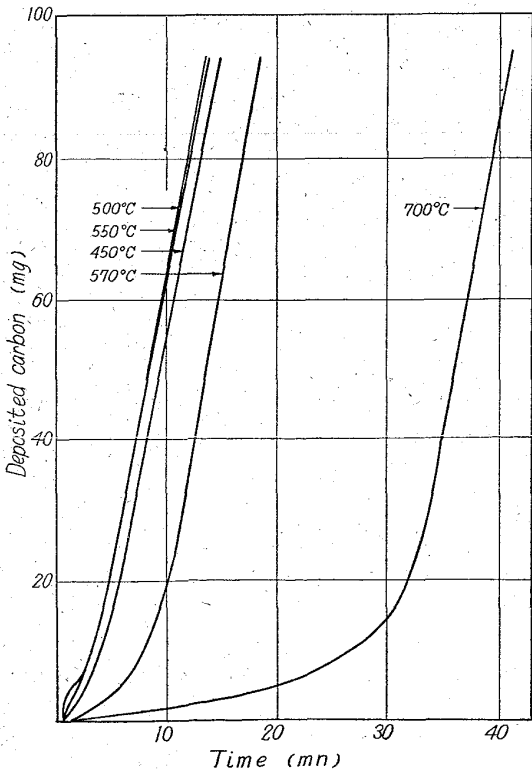


Fig. 2. Effect reducing temp. on carbon deposition.

域における 50°C 程度の温度差の影響を詳細に観測することはできなかった。

(iv) 次に H<sub>2</sub> の混合の影響を知るために、試料重量 50mg, 還元温度 500°C 100% 還元後、CO 90cc, H<sub>2</sub> 10cc, CO 90cc, H<sub>2</sub> 50cc; CO 90cc, H<sub>2</sub> 100cc の組成のガスを供給して析出増加量を測定した。結果を Fig. 3 に示した。この場合も析出の極めて初期においては、複雑であるが、3~5mn 後より、ほぼなめらかな増加曲線を描き約 10mn 後より、直線に近い形を示した。混合の影響は H<sub>2</sub> 10% の場合に顕著で、CO のみの場合は図に示さなかつたが極めて少量で増加率は他と比較して著しい差異がある。

(v) (i)~(iv) の実験における還元後の生成水蒸気の駆逐の時間を 30mn としたが、この条件では 90mn とし A を 200cc/mn 500°C に保持した試料に供給したが結果について著しい差異は見られなかつた。

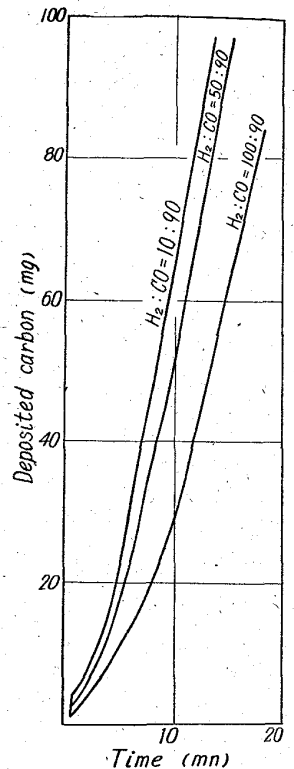


Fig. 3. Effect of gas mixtures on carbon deposition.

IV. 結 言

本報においては熱天秤を用いて予め 100% に還元した酸化鉄試料について CO あるいは CO と H<sub>2</sub> の混合ガスを作用した際の炭素析出現象を観測した結果次のことが判明した。

1. 熱天秤に通常使用する石英るつぼの場合は、供給、反応生成ガスとも流通を妨げられるから、網状容器の方が好ましいと考える。
2. 還元温度の影響は明らかで、析出の初期にそれらの温度に相応した現象を示した。
3. 混合水素の影響は著しく、この場合も初期析出状態に最も大きな影響をおよぼすことがわかつた。

文 献

- 1) 平尾次郎: 鉄と鋼, 47 (1962), p. 1335
- 2) " : " , 49 (1963), p. 373