

(45) 酸化鉄還元温度の CO 分解におよぼす影響

(CO と H<sub>2</sub> の混合ガスによる酸化鉄の還元—Ⅱ)

北海道大学工学部 工博 吉井周雄  
名古屋工業大学 ○平尾次郎

Effect of Iron Reduced at Various Temperatures on Decomposition of CO.

(Reduction of iron oxide by the mixed gas of CO and H<sub>2</sub>—Ⅰ)

Dr. Chikao YOSHII and Jiro HIRAO.

I. 緒言

CO による酸化鉄の還元の際におこる炭素析出に関してはいろいろの問題がある。著者らは前に CO に H<sub>2</sub> を混合して還元を行なった結果について報告した (47 (1961) 10, p. 1335) 少量の H<sub>2</sub> の混合によつて炭素析出量が増加するのは、触媒作用を行なうと考えられる金属鉄の生成が促進され、なお、低い温度で H<sub>2</sub> によつて還元された金属鉄の存在が、有効な触媒作用を行なうものであると推定した。本研究では金属鉄の生成条件と析出炭素量との関係をさらに知るために、試料酸化鉄に種々の異なつた還元処理をなした後、それぞれの処理試料に対して、一定温度、一定量の CO を作用したとき、析出する炭素量の測定をこころみた。ここにその概要を報告する。

II. 実験概要

実験に用いた装置は前報と同様に、試料容器をほぼその中央に保持する壺型反応管とそれを加熱する上下に移動可能な炉を用い、使用する CO, H<sub>2</sub>, A の各ガスの清浄装置には充分注意した。試料の作製、還元によつて生成するガスの捕集定量、還元試料の化学分析、および析出炭素の測定などの方法についても前報同様に行なつた。操作は 2 段になる還元を行なつた。粒径 2~3mm の酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) よりなる 500mg の試料を、まづ、300~800°C までの各温度にて、100 cc/mn の H<sub>2</sub> のみにて、それぞれ 10, 20, 30mn の第 1 段還元を行なつて、アルゴン雰囲気として、試料を反応管よりとり出すことなく、そのまま、前回の実験で、最も CO の分解のはげしかった 500°C に、炉温を持ち来し、一定時間その温度に保持した後、A ガスの通気をとめて、CO で 100 cc/mn, 30mn 通気して、第 2 段の還元を行なつた後、再びアルゴン雰囲気として室温にいたるまで冷却した。上の実験中、還元により生成せる H<sub>2</sub>O、還元ならびに CO の分解によつて生成せる CO<sub>2</sub> を計量した。反応管より取り出した還元試料は直に化学分析を行なつた。

III. 実験結果

Fig. 1 は 300°C および 400~800°C の間を各 50°C 毎の温度をとり、いずれの場合も 100 cc/mn の流量の H<sub>2</sub> で 30mn の第 1 段還元を行ない、引き続き 500°C の一定温度の下で CO に第 2 段還元を行なつた結果について、還元率ならびに析出炭素量と第 1 段還元温度との関係を示したものである。還元率は第 1 段階の H<sub>2</sub> のみ

による還元支配されて温度とともに高くなり、金属鉄の量も増加している (図省略) けれども、析出炭素の量は、それらと異なつて、比較的低温度の 300~500°C で H<sub>2</sub> の第 1 段還元を行なつた試料が、第 2 段の CO の処理で多くの析出炭素量を示している。そして、比較的高温度の 700~800°C で第 1 段処理を行なつた試料では、還元率、生成金属鉄量が高い値にかかはらず、前者と同様の CO 処理で、析出炭素量は極めて少ない。

Fig. 2 は第 1 段の H<sub>2</sub> のみの還元で 400, 500, 600, 700, 800°C の各温度にて時間を 10, 20, 30mn と変化させて、第 2 段還元は所定のごとく行なつて得た結果について、炭素析出量との関係を示したものである。Fig. 3 は同様の方法を行なつた際の金属鉄の生成量を示したものである。Fig. 2 について低温度側では第 1 段の処理時間の影響が炭素の析出量におよんでいるが、高温側ではその影響は見られない。析出量はいずれの時間も低温側で高く、高温側では低い値を示している。500°C と 600°C においては水素の処理時間と析出炭素量との関係がやや不明瞭であつて、この関係については目下なお実験を続行中である。

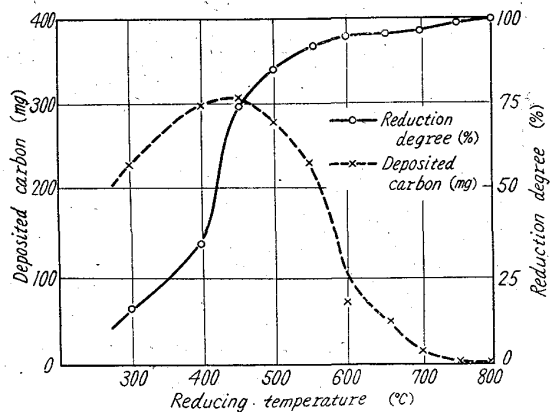


Fig. 1. Quantity of deposited carbon at 500°C and reduction degree vs. temperature of reduction of iron oxide by H<sub>2</sub>.

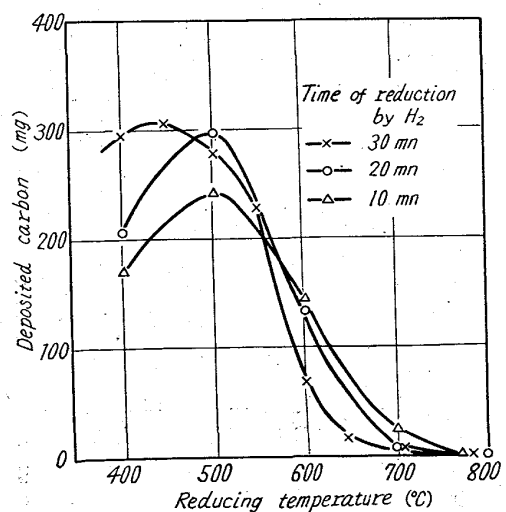


Fig. 2. Effect of temperature and time of reduction by H<sub>2</sub> on deposition of carbon.

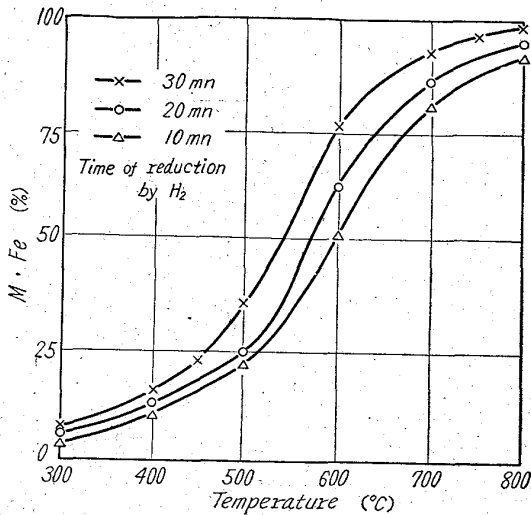


Fig. 3. Effect of temperature and time of reduction by  $H_2$  on occurrence of metallic iron.

上述のことより、CO が分解し易い  $500^\circ C$  の温度で触媒作用をなすものと考えられる金属鉄としては、 $500^\circ C$  以下の低い温度の還元で生成されるものが、比較的高温での還元でできるものより有効であり、還元温度が低い場合について、還元時間の多少は析出する炭素の量に影響をおよぼしているとみられ、時間の経過によって生成するところの金属鉄の性状の変化が量的にまた質的にあらわれ、 $400^\circ C$ 、 $500^\circ C$  および  $600^\circ C$  の各温度におけるごと、異なつた関係を炭素析出量の上におよぼすものと考えられるが、なお詳しい実験を必要とする。

低い温度で還元される金属鉄は格子欠陥の多いものが生成される。また結晶も細く、空气中にとり出すと直ちに燃焼する現象を示すように、化学的に甚だ活性な性状のもので、このような金属鉄が CO の分解に有効な触媒作用をなすものと考えられる。

#### IV. 要 約

結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 予め  $300\sim 800^\circ C$  の各温度で  $30mn H_2$  で還元した酸化鉄を  $500^\circ C$  で CO で還元させて、炭素の析出状態をしらべた。  $450^\circ C$  で還元したものが最も高い析出炭素量を示した。

(2)  $H_2$  で還元する時間を 10, 20,  $30mn$  としたところ、 $500^\circ C$  以下では析出量は  $500^\circ C$  以上の場合に比較して高い結果を示す。還元時間の増加と析出炭素量との関係は、比較的高温側では小さいと見られるが、低温側ではかなり大きい。

(3) CO の分解に触媒としてあずかる金属鉄は低い温度で還元される化学的に活性とみなされる性状のものが有効であり炭素析出を促進することを知つた。

622, 341, 1, 2542, 941  
(46) 鉄鉱石還元の際の炭素析出速度について

(鉱石層の還元実験—II)

九州工業大学

○相馬胤和

Speed of Carbon Deposition in Ore Reduction.

(Reduction test of ore bed—I)

Tanekazu Sōma.

I. 緒 言

374~376

前報<sup>1)</sup>において、鉱石層の  $900^\circ C$  における CO ガスによる還元速度について述べたが、還元温度を下げると、炭素析出が盛んに起り、還元速度の決定が困難になる。

炭素析出速度については児玉の報告<sup>2)</sup>があるほか、比較数が少ない。著者は先づボートによる還元実験(サイズ  $1\sim 2.5 mm$ ,  $5g$ , CO  $300 cc/mn$ )で炭素析出の実験を行ない、炭素析出量が  $500^\circ C$  で最大となり、析出速度は約  $10mn$  以後は時間的に一定に析出することなどを確かめた。本実験では、鉱石を層状にして鉱石とガスと接触を保証し、炭素析出速度と炭素析出によるガス透過度の減少のための圧力上昇が種々の因子で如何なる変化をするかを定量的に決定するため、温度、サイズ、接触時間、ガス流速、加熱速度などを変えて実験した。また析出炭素が還元如何なる影響をおよぼすかを実験した。

#### II. 実験装置および方法

装置は前報<sup>1)</sup>とほぼ同じで、還元炉には内径  $41mm$  の燃焼管を使用し、炭素析出による流量の減少を測定するため、還元炉の前後に2台の乾式積算ガス流量計をおき、還元炉前後のガス流量とガス中の  $CO_2$  を分析し、計算により炭素析出と還元率を計算した。

温度は自動温度調節計で一定とし、使用せる CO ガスは約  $N_2 1\%$ ,  $H_2 1\sim 1.5\%$ ,  $CO_2 0.2\%$  を含んでいる。鉱石は自溶性焼結鉄 (T. Fe  $56.2\%$ , FeO  $11.7\%$ , CaO/SiO<sub>2</sub>  $1.35$ ),  $2.5\sim 5mm$ ,  $50g$  (層厚  $18mm$ ), ガス流量は CO  $1 Ni/mn$ , 温度は  $550^\circ C$  を中心として、各因子を変えて実験した。実験後重量を測定した。またこの位の流速(空調速度  $38mm/s$ )では析出炭素はほとんど飛散しなかつた。

#### III. 結果および考察

##### (1) 温度の影響

自溶性焼結鉄  $2.5\sim 5mm$ ,  $50g$  を CO  $1 Ni/mn$  にて温度を  $950^\circ C\sim 350^\circ C$  まで変えて、炭素析出量の時間的変化を Fig. 1 に示す。

a) 炭素析出はある時間後始まり、ほとんど時間的に一定に析出する。 $500^\circ C$  以下になると析出開始時間はおそくなり、 $350^\circ C$  では  $2h$  たつても析出しなない。

b) 炭素析出速度は温度が低下するほど大となる。

c) 通気抵抗上昇のための圧力の上昇は温度が上るほど、析出量が少なくて上昇し、 $800^\circ C$  においては  $400^\circ C$  における析出量の約  $1/3$  で同一圧力まで上昇する。

d) 各温度における還元は炭素析出により生じた  $CO_2$  により、いちじるしく還元速度を押えられるので、各温度において還元率の上限があるように見える。