

a) Fe₂O₃ pellet at 1100°C in H₂, 5 min. 80% reduced.
 b) A same reduced pellet after heating at 1400°C in Ar gas 5 min.
 c) A same reduced pellet after heating at 1400°C in Ar gas 15 min..

Photo. 4. The formed shell of heating pellet.

形成された中空鉄殻で、Photo. 3-b, 3-c, 3-d, はその中空鉄殻を形成するにいたる途中の温度で取り出した試料である。亀裂がしだいに発達し、ついに中央に一つの大きな空腔を形成するにいたっている。

鉄殻の焼結が進行して還元鉄の中央部に一つの大きな空腔を生ずることを確認する目的でさらに次の実験を行なった。Fe₂O₃ ペレットを 1100°C の H₂ 気流中で 15 分間還元し還元率が約 80% に達した試料は、Photo. 4-a のごとく内部に小さなわずかな亀裂が認められるのみである。これを 1400°C で Ar ガス気流中に 5 分間放置して取り出すと Photo. 4-b のごとくなり、15 分間放置すると Photo. 4-c に示すように鉄の焼結は進行し、ペレットの中央に一つの大きな空腔の生ずることを確認した。

高温還元ペレットの中空鉄殻形成の成因は、還元鉄が外表より焼結して鉄皮となり、焼結が中央部に向つて発達するにつれて中心部の空腔がしだいに大きく発達し、ついにペレットの中央に、大きな一つの空腔を生じ、全体として一つの中空鉄殻を形成するものと考えられる。脈石を含む鉄鉱石の場合には、空孔中に脈石が押し出され大きな空孔が中央に形成される際に脈石は中心部に向かつて押し出され、ペレットの中央にある一つの大きな空腔の周囲に集まるものと考えられる。

鉄-酸素 2 元状態図によれば、鉄鉱石の還元がすすみ、Fe と Wüstite の共存する範囲では、1371°C 以上の温度で γ 鉄あるいは δ 鉄と融液が共存する。固体のみが存在する場合に較べて融液が共存する温度域では空腔形成の際の物質移動が容易になると考えられる。

IV. 結 言

1500°C 以上に達するまでの比較的高温における鉄鉱石の還元について研究し、とくに次の点を明らかにした。

- i) 高温においては、塊鉄鉱石およびペレットは、ともに還元が急速に進行する。
- ii) 鉄鉱石またはペレットを高温急速還元する際に、還元進行の温度・時間曲線が適当であれば、中空鉄殻を形成し、脈石類が中央空腔の内側に集まる。形成される鉄殻は、倍率 200 倍では、鋼塊のように隙間のない鉄塊を形成している。
- iii) 本実験範囲内の各種の鉄鉱石および薬局方 Fe₂O₃

は、すべて中空鉄殻を形成した。

iv) 本実験範囲内の各種の大きさ、形状のペレットおよび鉄石はすべて中空鉄殻を形成した。

v) 還元温度が 1500°C 以上に達すると鉄とスラグは溶融して完全に分離し、中空でない鉄塊が得られる。

vi) 本実験の事実によれば、中空鉄殻の成因は外部から還元した鉄が焼結によつて小空孔を生じ、外部の鉄の焼結が進行するにしたがつて、この小空孔が縮小し、消失するにつれて、中央の空腔が発達し、ついに大きな一つの空腔を形成し、中空鉄殻が形成されるものと考えられる。

なお、1300°C 以上の高温における還元機構の研究が必要なことを東京大学名誉教授 田中清治博士が指摘され、本研究はその指摘にしたがつて行なわれたものである。

622.341/1; 542.941/1; 546.262.3-3/

(31) 一酸化炭素による鉄鉱石の低温度域還元

No. 64193

八幡製鉄, 東京研究所

理博 近藤真一・松本龍太郎

○田口 勇・桜井英夫

Reduction of Iron Ores by Carbon Monoxide at Lower Temperatures.

Dr. Shin-ichi KONDO, Ryutaro MATSUMOTO,
Isamu TAGUCHI and Hideo SAKURAI.

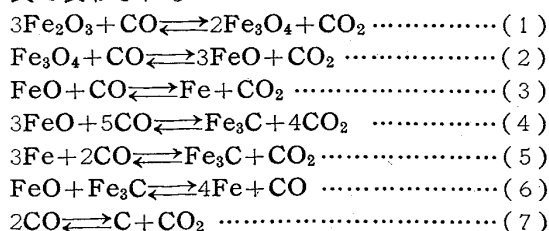
I. 緒 言 7P/631-1634

一酸化炭素による鉄鉱石還元の研究は数多いがその多くが高炉内反応の解析を目的としているので高温領域に限られている。そこでわれわれは一酸化炭素による低温度域還元を目的とし、同温度域における鉄鉱石と一酸化炭素の反応の基礎実験を行なった。最近、低温度域に主眼を置いた研究^{1), 2)}が発表されたがまだ還元反応と炭素析出反応とを定量的に分離して取り扱っているとはいえない。以上からわれわれは小型のバッチ式流動層反応管を用い、新たに炭素析出反応による体積減少を利用して両反応を分離し、測定する方法と装置を考案した。低温度域、すなわち 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700°C の各温度について両反応を分離して測定したところ、多くの知見を得たので報告する。なお、得た結果を基にしていわゆる二段階組合わせ還元方式に関して若干の考察を行なった。

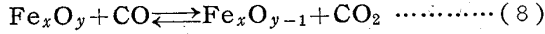
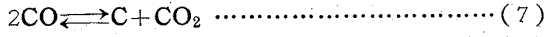
II. 実験経過

1) 実験方法と装置

低温度域における一酸化炭素と鉄鉱石の反応はつぎの 7 つの式で表わされる。



(1)~(3)式は還元反応, (7)式は炭素析出反応, (4)~(6)式はセメンタイトの加わる反応であり, 低温度域ではすべて起りうる. しかし(4)~(6)の反応を見かけ上, 還元反応と炭素析出反応との組合わせと考えると前記の7つの式をつぎの2つの式にまとめることができる.



(8)式では反応に伴う体積変化がないが(7)式では体積変化がある. したがって還元反応と炭素析出反応とに消費された一酸化炭素量[それぞれ(CO)_R(mol), (CO)_D(mol)と略称する]はつぎの2つの式で表わすことができる.

$$(\text{CO})_R = 2(\text{CO}_2)_T - (\text{CO})_T \dots\dots\dots (9)$$

$$(\text{CO})_D = 2(\text{CO})_T - 2(\text{CO}_2)_T \dots\dots\dots (10)$$

[ここで(CO)_Tは反応によつて消費された全一酸化炭素量, (CO₂)_Tは生成した全炭酸ガス量]したがって(CO)_Rと(CO)_Dを求めるには(CO)_Tと(CO₂)_Tを測定すればよい. なお1gの鉄鉱石を完全還元するに必要な一酸化炭素量(計算値)を(CO)_{RT}(mol)とすれば還元率(R.R.)は(CO)_Rからつぎの(11)式で求めることができる.

$$R.R. = (\text{CO})_R / m(\text{CO})_{RT} \dots\dots\dots (11)$$

[m: 鉱石重量(g)]

(CO)_Tと(CO₂)_Tの測定方法および実験装置のあらまはつぎの通りである. すなわち, 装置は全系を閉循環回路とし, 反応管は石英製バッチ式流動層反応管(内径: 23mm, 全長: 422mm, 目皿: フィルターNo. 1)を用い, 反応後のガスがホルダーに戻る途中にソーダライムとモレキュラーシーブの吸収管をつけ, 炭酸ガスを捕集する. 吸収管の重量増加より(CO₂)_Tを求め, ホルダー内のガス減量より(CO)_Tを求める.

2) 実験結果および考察

鉄鉱石としてはブラジル(粒度: 65~100メッシュ, T. Fe: 69.17%)とヴェネズエラ(粒度: 65~100シッシ, T. Fe: 61.84%)を使用し, 水分, 炭酸塩など, 体積変化の原因となるものは前処理により除いた. また一酸化炭素はギ酸を硫酸で分解し, ソーダライムで精製したものを使用した. 純度は99.3%以上, 共存する他の成分は水素, 窒素, 炭酸ガスである.

反応温度を350, 400, 450, 500, 550, 600, 700°Cとし, (CO)_T, (CO)_D, (CO)_Rの温度変化を前述の方法および装置で測定した結果をFig. 1, 2, 3に示す. Fig. 1に示すように一酸化炭素による鉄鉱石の還元は水素などによる還元と著しく異なる. Fig. 2, 3はFig. 1の(CO)_Tを(CO)_D, (CO)_Rに分離した結果で一酸化炭素による還元の異常さはFig. 2の炭素析出反応に起因すると考えることができる. Fig. 2に示すように炭素析出反応は350~400°Cからはじまり, 500~600°Cで極大の反応量を示し, それ以上では少なくなる. この反応は反応開始後約10分間を経てから起り, その反応量は経過時間に対してはほぼ直線的であることが特色である.

一方, Fig. 3に示した還元反応は350°C以下よりすではじまり, 初期反応速度は温度の上昇とともに大と

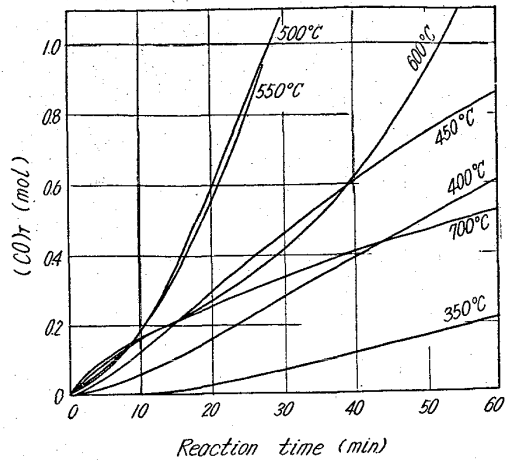


Fig. 1. Temperature dependence of (CO)_T, total carbon monoxide consumed. sample: Brazil, sample size: 65~100 mesh, sample weight: 30 g, CO flow rate: 0.0833 mol/min.

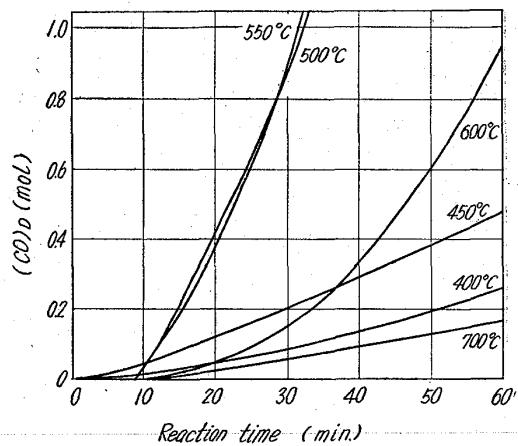


Fig. 2. Temperature dependence of (CO)_D, carbon monoxide consumed for carbon deposition reaction.

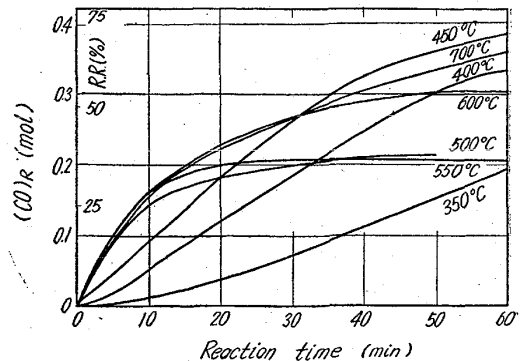


Fig. 3. Temperature dependence of (CO)_R, carbon monoxide consumed for reduction.

なる. しかし, 炭素析出反応がはげしい500~550°Cでは一定時間後に還元反応は頭打ちになる. 600°C以上では還元鉄の表面融着などが原因となり, 反応の進行がお

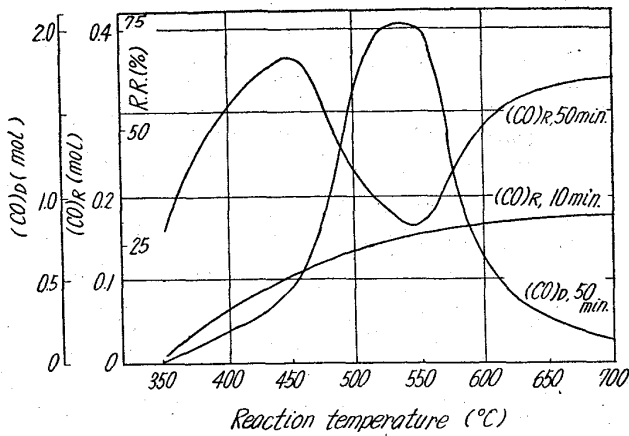


Fig. 4. Temperature dependence and relationship between $(CO)_D$ and $(CO)_R$.

そくなる。なお水素の還元速度と比較（詳細は省略）した結果、一酸化炭素の還元速度は非常におそいことがわかった。

以上の $(CO)_D$, $(CO)_R$ の温度変化は Fig. 4 によつてさらに明らかである。すなわち、Fig. 4 には反応開始後 50 分の $(CO)_D$ と反応開始後 10 分、50 分の $(CO)_R$ の温度変化を示した。Fig. 4 より、反応開始後 50 分の $(CO)_R$ が極小値を示す $500 \sim 550^\circ C$ では反応開始後 50 分の $(CO)_D$ は極大値を示し、炭素析出反応によつて生成した炭酸ガスが還元反応推進力を減少させ、反応を阻害していることが判明した。

炭素析出反応に対して生成した金属鉄が触媒となることは知られている³⁾。事実、アルミナ粉、銅製金網を使用した場合は炭素は析出しない。また同じ鉄でも電解鉄ではそれほど著しくないが低温度域で水素還元した金属鉄を使用すると極めて反応がはげしい。還元によつて生成した金属鉄が触媒となるとすれば金属鉄量により反応量が異なるはずで、経過時間に対して Fig. 2 のようにほぼ直線性を示すはずがない。生成した金属鉄がセメントタイトになつたり、表面融着などにより不活性化されていく過程と金属鉄生成過程とが平衡の関係を近似的に保つと考えればある程度説明できるが詳細は不明である。

取り出し鉄の分析結果を参考として Table 1 に示す。表中の M. Fe は昇乘法によつて求めた。昇乘法はセメントタイトを含む還元鉄については検討されていない。また還元率は $M. Fe/T. Fe$ として求めたがこの求め方によれば原鉄石と還元鉄の両方に二価の鉄が存在しないと仮定としない真値にならない。なお全炭素率 (T.C.) については炭素量が多すぎ、試料採取時の偏析が問題であ

Table 1. Chemical analyses of reduced ores.

Temp. (°C)	T. Fe (%)	M. Fe (%)	R.R (M.Fe/T.Fe, %)	T. C (%)
400	80.3	50.2	62.5	6.5
450	75.1	52.5	99.9	12.1
500	55.6	17.4	31.3	29.6
550	48.5	7.7	15.9	35.6
600	65.4	22.9	33.5	20.4
700	85.0	55.5	61.8	4.1

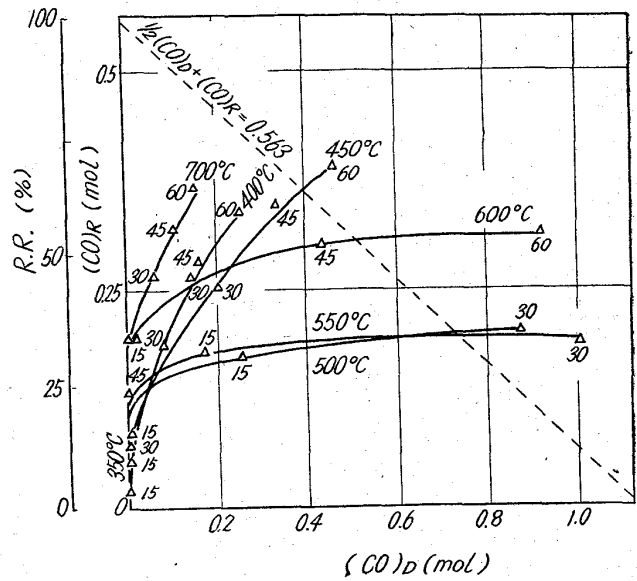


Fig. 5. Relationship between $(CO)_D$ and $(CO)_R$ figures: reaction time (min)

る。

以上で得られた $(CO)_D$, $(CO)_R$ をもとにしていわゆる二段階組合せ還元方式について若干の考察を試みた。二段階組合せ還元方式とは既存の一酸化炭素を主体とする還元法、すなわち Phönix Rheinrohr 法¹⁾、Stelling 法²⁾に採用されている方式で半還元鉄を取り出し後、高温度域 ($900^\circ C$ 以上) で加熱し、残余の酸化鉄と半還元鉄中に析出している炭素とを反応させて完全還元を行なう。この第二段階 (高温度域完全還元) の反応を完全に行なうには第一段階 (低温度域半還元) の $(CO)_D$, $(CO)_R$ 間にはつぎの (12) 式が成立していなければならない。

$$1/2(CO)_D + (CO)_R > m(CO)_{RT} \dots\dots\dots (12)$$

〔使用したブラジル鉄鉱石では $(CO)_{RT} = 0.01877 \text{ mol}$ 〕 Fig. 2, 3 の実験結果から $(CO)_D$ と $(CO)_R$ の関係を図示すると Fig. 5 がえられる。(12) の条件を満たすに要する反応時間の点からみれば Phönix Rheinrohr 法の採用している $530^\circ C$ 付近が最も短い。また $400 \sim 450^\circ C$ 付近と $600 \sim 700^\circ C$ 付近では大差がない。第一段階の反応時間が短かくても還元の主体が第二段階で行なわれるのは反応が著しい吸熱反応なので実用上、有利とは言

Table 2. Reduction by two-step system.

Iron ore	Temp. (°C) (1st step)	R. R. (%) (1st step)	R. R. (%) (2nd step)
Brazil	450	76.6	99.3
Venezuela	530	42.5	97.4
Venezuela	600	43.4	94.4
Venezuela	700	70.7	97.8

[1st step reaction] sample size: 65~100 mesh, sample weight: 30 g, reaction time: 60 min., CO flow rate: 0.0833 mol/min.

[2nd step reaction] reaction temp.: $900^\circ C$, reaction time: 30 min., Ar flow rate: 0.008 mol/min.

えない。第一段階の反応温度を 450, 530, 600, 700°C とし、各鉄鉱石の 30g を 60 分間、一酸化炭素流量 0.0833 mol/min で還元した結果を Table 2 に総括して示した。第二段階の実験条件は反応温度 900°C, 反応時間 30 分, アルゴン流量 0.008 mol/min である。以上から第一段階の反応温度を 450°C 付近とした場合も良好な還元率が得られることがわかった。

III. 結 言

一酸化炭素による鉄鉱石の低温度域還元を目的とし、同温度域の反応を反応後のガスの体積変化を利用する新しい測定方法で、還元反応と炭素析出反応に分離して連続測定した。結果のあらましはつぎの通りである。

1. 一酸化炭素による還元速度はおそく、また取り出し鉱中の含炭素量も高すぎるので低温度域還元は有利でない。還元反応は炭素析出反応により著しく阻害される。
2. 併発反応として炭素析出反応が起り、500~550°C が最もはげしく、反応量は還元反応に比して多い。生成する金属鉄が触媒となり、反応開始後約 10 分経てからはじまり、のちほぼ一定の反応量となる。
3. 炭素を含む半還元取り出し鉱を 900°C 以上に加熱すると残余の酸化鉄と炭素は短時間で反応し、高還元率が得られる。この二段階還元方式の第一段階としては 400~450°C を用いることも考えられる。

文 献

- 1) E. WICKE: Stahl u. Eisen, 79 (1959) No. 3 p. 129.
- 2) O. STELLING: Jernkont. Ann., 141 (1957) p. 237.
- 3) J. TAYLOR: J. Iron & Steel Inst., 184 (1956) No. 9 p. 1

622,341.1:542,941:546.26

(32) 還元鉄による炭素析出の研究 (CO と H₂ の混合ガスによる酸化鉄の還元—IV) 名古屋工業大学 ○平尾次郎

Studies on the Carbon Deposition of
Metallic Iron Reduced. No. 64/94
(Reduction of iron oxide by the mixed gas of
CO and H₂—IV) pp. 1634~1636

Jiro HIRAO.

I. 緒 言

CO ガスおよび H₂ を少量含有する CO ガスによる酸化鉄還元時、あるいは石油工業における炭素製造時に問題となる炭素析出現象の論文については、従来数多く発表されている。著者は先^{1),2)}に純粋な酸化鉄を CO と H₂ の混合ガスで還元し、還元率および炭素析出との関係、酸化鉄より還元した金属鉄に、CO と H₂ の混合ガスを作用させた場合に、炭素析出におよぼす金属鉄生成温度の影響について発表し、ひきついで熱天秤による炭素析出速度曲線から、ほぼ同様の影響があることを報告した。今回は前回³⁾と同様の装置を使用して、十分に析出反応が進行し得る条件の下において、比較的早期に

生成される遊離炭素の性質、状態について、および析出による試料の変化の過程について、金属鉄生成温度がいかなる影響を与えるかの問題を、熱天秤による測定、X線解析、検鏡の結果より検討し、単純な条件の下における炭素析出について、その機構を知ることができたので、ここに報告する。

II. 試料および装置

試料は前回と同様であるので略記する。純粋な試薬 Fe₂O₃ の粉末を加圧成型して、1100°C × 60 分の空気中焼成処理後粉砕して 12~18 メッシュとした粒状物より特異形状のものをとり除いて使用した。試料の秤量は 50 mg とした。

装置も前回と同様で、反応管中に試料を保つための容器としては、石英るつぼの代わりに銅網製の吊籠を使用して、反応ガスと試料との相互の接解流通をなるべく容易にした。なお使用した Ar ガスの脱酸素には Mg のチップを使用し、たびたびとりかえるよう十分注意した。

III. 実験方法

実験の方法は概ね次の通りである。

試料に対して 1 次的に 100cc/min の H₂ を通じ、熱天秤の指示値によつて、100% 還元されたことを確かめるまで、所定の温度に試料を保持し、2 次的に Ar ガス気流をもつて、残存する H₂ および生成 H₂O を十分駆逐して後に、所定の温度に炉温を持ち来した。この 2 次的操作の時間は、実験の目的により、一定となした場合と、特に保持温度の影響を調べるために、一定割合で変化させた場合とがある。次に試料はそのまま、反応管中に置いたまま、炉温を所定の温度に持ち来し、3 次的に析出反応を行なわせる目的で、CO と H₂ の混合ガス (CO 90cc/min + H₂ 10cc/min) を送り熱天秤の指示によつて炭素の析出量を適当時間にわたつて測定した。試料は A ガスにきりかえて十分冷却後とり出して、多くの場合できるだけ速かに埋込用樹脂におさめるようにして Ar ガスを充たした恒温器中に保存して X 線解析実験および光学顕微鏡観察用に供した。

これらの操作の 2 つの例を図示すれば F 下のようなである。A は Ar ガスを、B は H₂ ガスを、C および E は Ar ガスを、そして D は混合ガスを通気する期間を示し、縦軸は温度を示す。

個々の実験方法は次のようにした。

方法(1) 大略は方法例図(1)に示すようで、還元温度を 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 900°C, 1000°C とし、析出温度は 500°C 一定とした。以下(50—50), (80—50)のように略記する。

方法(2) 例図(1)に示すようで還元温度および析出温度を同一にした。実験温度は 600°C, 700°C, 750°C, 800°C で以下(70—70), (75—75)のように略記する。

方法(3) 例図(2)のようで還元温度を 500°C 一定として、次に A 気流中において、750°C に瞬間、2 分間、5 分間、10 分間をそれぞれ保持した後、500°C ににおいて混合ガスを通気した。

方法(4) 方法の(1), (2), (3)について、炭素析出状態の途中における試料の変化状態を検討する目的