

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

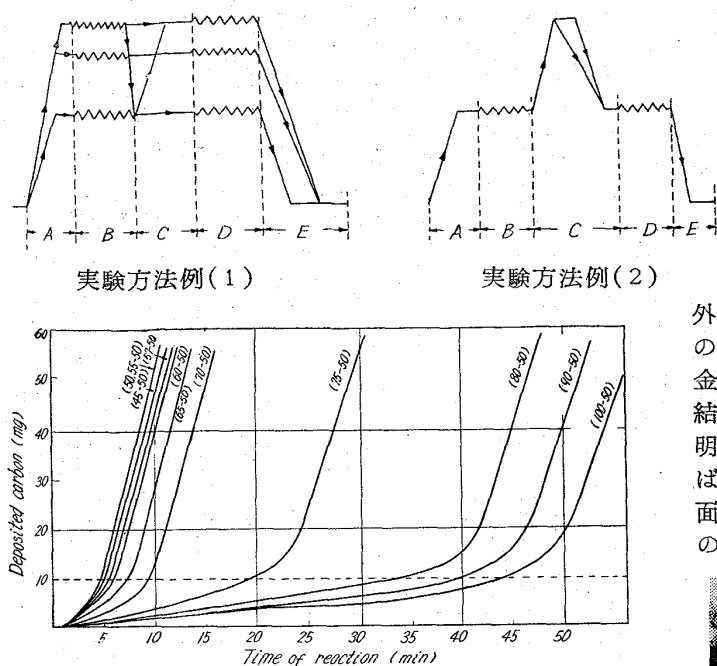


Fig. 1. The relationship between carbon deposition at 500°C and reducing temperature of specimen at various temp.

で、10mg の炭素を析出した点および一定時間の析出反応を行なった点において試料をとり出し、X線解析および検鏡用に供した。

IV. 実験結果および考察

Fig. 1 は実験方法 (1) の結果の一部をまとめて、炭素析出量と時間との関係を示したものである。初期の析出速度は高温還元試料が低温還元試料に較べて、著しく低く、明らかな差異が見られるが、ある時間の遅れをもって、析出速度がほぼ同一になることがわかり、またこの時間の遅れは試料の還元処理の温度に依存している。Fig. 2 は実験方法 (2) の結果を示すもので、Fig. 1 に表れる析出速度の増加方向の変化性はみられず、なだらかな曲線をもつて増加する。Fig. 1 および Fig. 2 におけるこの相異点を調べる目的で実験方法 (4) に述べたように 10mg 析出点における各試料について検鏡およびX線解析を試みた。結果の一部を Photo. 1 および Fig. 4 に示す。低温還元の試料の表面は微細な割目が

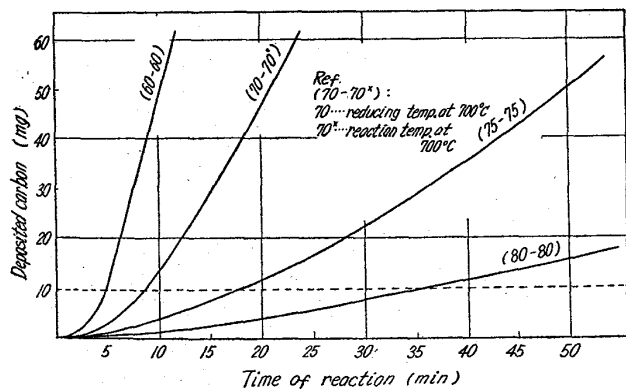


Fig. 2. The relationship between carbon deposition and various temp.

数多く、炭素析出反応は、表面およびそれらの割れ目に沿って激しく起り、5-5 試料では表面上にすでに著しい遊離状態の炭素がかなりの厚さで生成していることが見られまた割れ目に沿つてもかなり多く沈積状態に生成していることが見られる。しかし 5-5 試料におけるそれより、早い点における析出状態はいろいろの困難のため観察できなかった。十分に析出の進んだ点における試料の状態は金属鉄は析出のため全く崩れかき起して、外観上は炭素粉末のように微粉化されていた。X線解析の結果からは 5-5 試料については 10mg の点において金属鉄の存在は明らかでないことを示した。しかし検鏡結果からはなお微細化されてはいるが、金属鉄の存在は明瞭であつた。次に高温還元試料の場合について、例えば(70-70)、(80-80)の析出状況は、外観上黒色で、表面に炭素の沈積はみられず、崩壊に対する抵抗性が強いのであるが、(75-50)の場合は還元温度の影響からは、

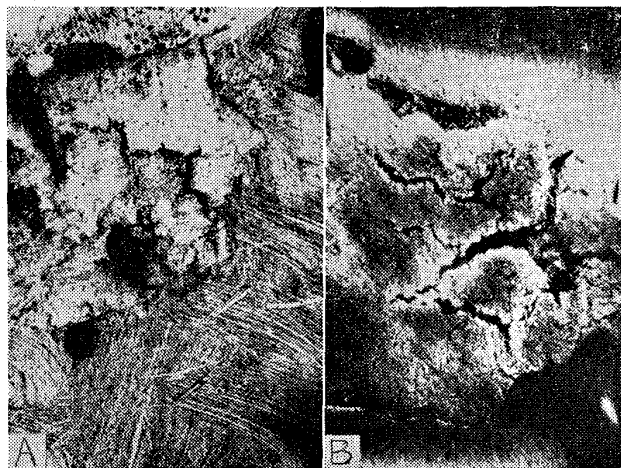


Photo. 1. Microstructure of deposited carbon at 500°C with CO-H₂ gas mixture. ×50 (2/5)
(Specimen A previously reduced at 750° C, B at 500°C)

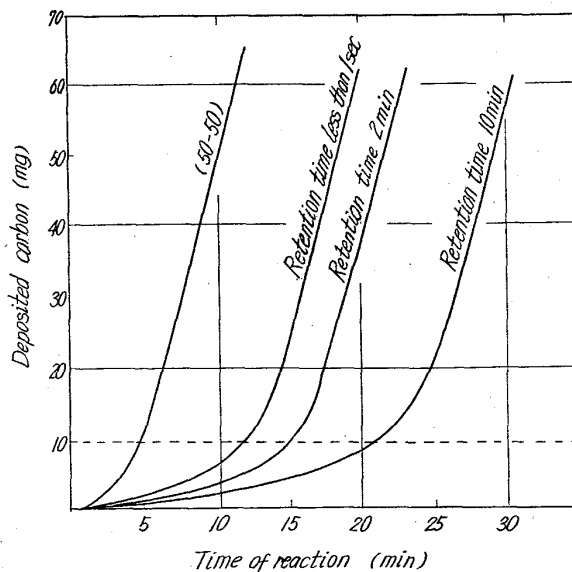
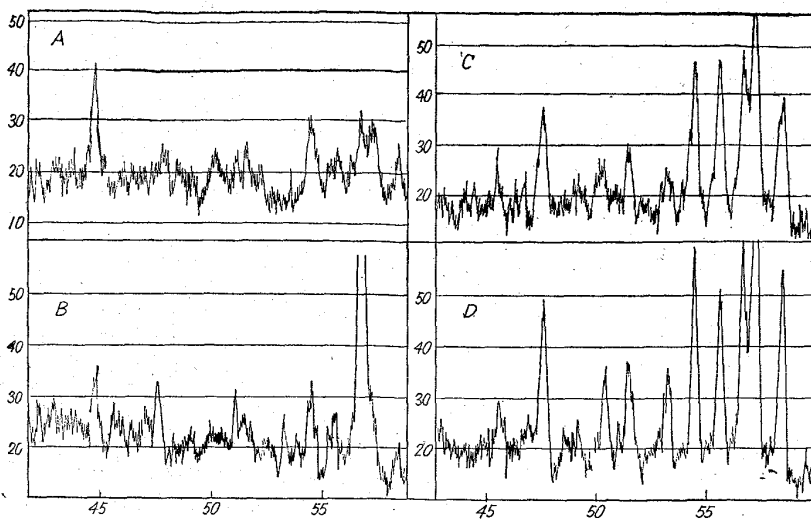


Fig. 3. The Effect of retention time of specimen in Ar gas, at 750°C.



A and B specimen notatin 50-50
 C and D " " 75-50
 B, D: Reaction time 7 min
 A, C: " " 18 min.

Fig. 4. X-ray diffraction of specimens reacted by carbon deposition.

試料表面上の割目はかなり少ないのであるが、10mg 炭素量の点では、かなり明瞭な割れ目の発達と炭素の沈積が見られ、表面上にもかなりの析出炭素の存在が認められる。割目の拡大ないしは、析出速度に混合ガス中の H_2 が大きく寄与していることは先に報告した通りで、単に CO ガスのみによる場合は、(70-70)におけるより低い析出速度であることから、明らかである。ここで少しく前後するが(70-70)における 10mg 炭素量の点の検鏡結果は、(50-50)の場合と、同一炭素量を貯えているにかかわらず、表面に層状の解離炭素は認められないので、むしろ試料の内部にはほぼ均一に分布したかのように黒色部分が認められ、X線解析結果では $Fe-C$ の多数の明瞭な存在が示されている。ただしこのことについては化学分析を併用してさらに精しくX線解析の必要があると考える。結局析出速度の増加点では割れ目のある程度の拡大ないし崩壊による試料中の金属鉄成分と反応ガスの相との接触が容易になり、図に示される飽和の速度が得られる。

Fig. 3 は実験方法(3)の結果を示すもので、中性雰囲気中でも高温の保持時間の影響が析出速度に比例的に表れることを示す。10mg 点における検鏡およびX線解析図は紙面の都合で略した。傾向は実験(1)(2)と同様の解釈をすることにより説明できるようである。

V. 結 言

この実験に使用した試料についての炭素の析出状態は低温還元と高温還元とのそれぞれの処理を受けて生成した金属鉄の触媒的作用にはかなりの差異が認められる。

析出の初期において、すでに前者では表面に分離した炭素が生成するが、後者においては極めて少なく、同一重量の炭素を含むものと考えられる。異なつた析出曲線上にある試料の顕微鏡的観察およびX線解析の結果からは明らかに差異が認められる。析出を促進する H_2 の影響は顕微鏡観察結果程度でその機構が推定できたが、金属鉄の析出との関係を原子構造から解釈する実験資料は

得られなかつた。

文 献

- 1) 平尾次郎: 鉄と鋼, 47 (1962), p. 1335.
- 2) 平尾次郎: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 373.
- 3) 平尾次郎: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1347.

672.341.1:542.941

(33) 回転層における鉄鉱石の還元について

茨城大学工学部

○相馬 胤和

The Reduction of Iron Ore in Rotary Bed.

PP 1636-1637

Tanekazu Sōma.

I. 結 言

前報¹⁾²⁾³⁾において鉄鉱石固定層の CO 還元については、鉱石量に対し比較的ガス流量の少ない範囲でガスの接触時間をパラメーターにとり、各接触時間におけるガス利用率曲線の性質より鉄石の還元速度について考察した。

ところが最近開発されつつある直接製鉄法ではクルップレン法⁴⁾などに回転炉が実用面においてかなり使用されてきたが、その還元は主として固体炭素による直接還元で、ガス還元は副次的に使用されているにすぎない。また鉄石の回転炉による還元試験⁵⁾も発達しつつあり、回転炉におけるガス還元の機構を解明するため、反応管を回転させ、鉄石の回転層のガスによる還元についての実験を行ない、固定層との還元機構の相違について研究した。

II. 装置および方法

装置および方法は回転炉の部分のをぞき前報²⁾とほとんど同様である。炉の前後に乾式流量計を置き、その流量およびガス分析値より還元率および炭素析出量を計算した。回転炉は Fig. 1 のごとく横型の割型環状炉中に内径42mm 長さ 1,000mm の 18-8 ステンレス鋼管を滑車上に水平に支持し、減速器を通しモーターによつて回転した。炉の前後は傾斜した油シールガラス器にゴム管(フレキシブルチューブとして利用)にて連絡し、回転してもガスが洩らないようにした。炭素析出の多いときは炉内圧が上昇するので回転炉前では油の代りに水銀シールを行なつた。

ステンレス管の両端はゴム栓で閉め、ゴム栓よりステ