

Fig. 5. Carbon content of samples.

がどの程度生成し、また FeO, Fe₃O₄ がどの程度残るかに注目し、X線解析、化学分析をおこない検討を加えた。また顕微鏡による組織解析も併せておこなった。炉内の試料採取位置と還元率との関係を Fig. 4 にしめしたが、X線解析からは、No. 1 の試料では Fe₃O₄ が極めて強く、No. 2 の試料において Fe₃O₄, FeO の両者が強く、若干 M·Fe の存在するのが解析された。漸次還元が進行し、ボッシュ上部約 10cm の箇所での No. 7 試料では Fe₃O₄ の存在は認められず、FeO の若干と M·Fe のみとなることがわかった。化学分析による、T·Fe の変化、M·Fe·Fe²⁺ の変化からみて、ボッシュ上部に鉱石が到達するまでに、Fe²⁺ が若干残るのみでほとんどが還元される傾向がうかがえる。採取試料の外観は、No. 1~No. 4 試料までは、ほとんど外形に変化がないが、No. 5 から鉱石と鉱石とが互いに融着し、No. 7 にみられる現象は、雀部高雄教授が指摘しているごとく、融着した粒子自身が鈴状の金属鉄を形成し、その内部に形成された金属鉄が滴下する過程がよく観察された No. 8 の試料では、粒鉄ができ、鈴状の殻のみがコークス、CaO と存在した。なおシャフトにそつての試料について浸炭状況、また粒鉄内の Si の成分変化もあわせて検討した、C については、Fig. 5 にしめすごとくボッシュレベルで 3% 前後の値をしめしそれ以後は湯溜りでの吸炭と考えられる。これらからみて還元鉄の浸炭は No. 6 にみられるごとく 1400°C 近傍の温度では極めてかんまんであり固体での浸炭は約 0.5% 位であることがわかった。炉内温度が 0.5% 炭素での融点、すなわち、1500°C 前後に到った領域から粒状の溶鉄ができ、その溶鉄球がコークスの間を滴下しつつ急激に吸炭がおこなわれる。著者らの炉では、出滓、出鉄に酸素を使用するので No. 8 以下の炭素が減少している。Si の変化については、No. 7 以下では漸次増加し、鉄中では約

0.45% 含有されていた。

4. 考 察

炉が非常に小型であり操作が困難であつたが、一応初期の炉内での還元状況を把握することができたので操作結果をまとめると、

- 1) シャフト部分での鉱石の還元過程においては Fe₃O₄, FeO, Fe の各成分が長い範囲にわたつて共存する。
- 2) 粒鉄が生成する過程では、鉱石は空洞の外皮と粒状の鉄とに分離する。
- 3) 鉄鉄の浸炭は固体のままではわずかであり、粒状の溶鉄になつてから急激に進行する。
- 4) シリコンは、溶鉄ができてから鉄中に入ると考えられる。

以上、炉内における結果をまとめたものであるが、今後は、鉱石の降下速度と反応速度とうを考慮した実験を行なう予定である。

文 献

- 1) 中村信夫：日立評論，40 (1958) 12, p. 1508

(23) 炭素析出におよぼす添加酸化物の影響

名古屋工業大学

○平尾次郎

Effect of Various Oxide in Iron Oxide on the Carbon Deposition.

Jirō HIRAO.

1. 緒 言

鉄鉱石を CO を主成分とするガスで低温還元を行なう場合にみられる炭素析出現象については、すでに数多くの文献がある。著者は先に^{1)~4)} CO-H₂ 混合ガスによる試薬三酸化鉄の還元およびそれに伴う炭素析出についての研究を、ガス分析法、熱天秤法、X線解析法などの実験手段によつて行なつてきた。従来、金属鉄、鉄の氧化物、諸金属、金属炭化物などの析出作用についての触媒的効果の研究報告はみられるが、酸化鉄中に含有される酸化物の個々の析出におよぼす影響についての報告は少ないように思われるので、基礎的な実験資料を得る目的で、前研究に引き続いて、純粋な酸化鉄に Al₂O₃, CaO, TiO₂, SnO₂, PbO などの酸化物を添加して作製した焼成酸化鉄を試料として、混合ガスによる還元と析出の実験を試みたので、その結果について報告する。

2. 試 料

試薬特級 Fe₂O₃ の 100~200 メッシュの粉末に、試薬特級ないし一級の純度の酸化物の同じく 100~200 メッシュの粉末を添加した。酸化物は Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, CuO, MgO, MnO₂, TiO₂, ZnO₂, SnO₂, PbO を使用した。添加量を 5% (重量) とし、よく混合しさらに約 10% の純水を加えて再び混合して、約 5 g を 2t/cm² の圧力の下に円筒型に成型し 24hr 放置して後に、各塊が十分に空気に触れ得るようにして 1100°C に 30min 間加熱して焼成物を得た。焼結塊は砕いてその 10~20 メッシュの大きさの粒子を試料とした。このような試料

は粉体として十分な均一性が望まれるので、加圧、加熱、冷却にさいしては特に時間と温度に注意を払って作製した。必要に応じて、水素のみによる還元重量減少一時間の曲線、あるいは顕微鏡下に検査して、特異なものは除いて実験に供した。以上の5%含有の試料をAとする。次に添加物の SnO_2 については、60, 20, 3, 1, 0.5, 0.3, 0.1, 0.05, 重量%を含む酸化鉄試料を作製した。これを試料Bとする。

3. 装置および方法

実験装置：熱天秤（大島-福田式）を使用し、置換用のAr、還元用の CO 、 H_2 の諸ガスは何れも清浄系を通し、脱水は P_2O_5 による程度とし、試料をいれる器は銅網で製作した籠状のものを用了。その底面積は約 1.32cm^2 である。石英製の反応管はほぼ長さ40cmでその断面積は 4.52cm^2 で上方に還元ガスの導入口を、下方に生成ガスのとり出し口を設けて下向きガス流の方式を採用した。

実験方法：試料を反応管内の懸吊銅網籠に、いずれの実験においても50mgを秤量して均一にならべていれて後、管内をArガスで置換し、引続いてArガスを通じながら加熱して所定の温度に達せしめて、Arガスを H_2 10cc/minと CO 90cc/minの混合ガスに切りかえて、1min毎に熱天秤の読みとつた。この場合、試料の重量変化量を縦軸に、経過時間を横軸にとつて得られるグラフは、脱酸反応、諸化学反応、還元物質の揮発などによる試料の変化量を示すが、主として還元と析出反応に応じて、初期は重量の減少が、ある時間の経過後は重量の増加がみられる。増量のカーブがそのまま析出カーブとならないことはもちろんであるけれども、炭素の析出量にはほぼ相応して増加曲線を描き、各試料にほぼ固有の傾きは試料中に添加した酸化物のその状態における析出におよぼす影響を示すとして考えられる。実験は試料別に次の3通りを行なった。

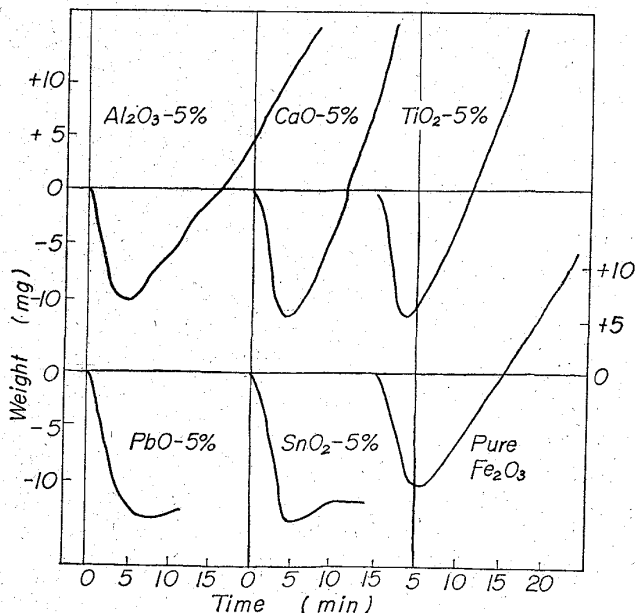


Fig. 1. Change of weight-time curve from reading of thermo balance when the specimen contains various oxide individual is reduced at temp. 800°C.

- a: 5%含有のA試料については還元温度を600°Cおよび800°Cとした。
- b: 添加率をいろいろに変えた SnO_2 含有のB試料については還元温度を600°C, 650°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°Cとした。
- c: 5%含有の PbO 試料については還元温度を400°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°Cとした。

またbの実験のうちで、 SnO_2 20%の600°Cあるいは800°Cの実験の場合に、還元および析出の進行途中における試料の化学組成の変化の状態を知るために、熱天秤測定値より得られるグラフ上の減量曲線と増量曲線のうちの適当な若干の点の位置に相当する時間経過の後に、還元ガスをArガスに切りかえて急速に試料の冷却を行ない、X線解析用、顕微鏡写真撮影用の試料を作製した。

4. 結果の概要

方法aで得られた還元-析出曲線のうちの増量曲線はほぼ直線となつた。試料のおかれた雰囲気と同一の状態と仮定すると、これらの直線の傾きと純粋な Fe_2O_3 を同一条件で反応せしめて得られる傾きとを比較することにより、析出の難易性いいかえればA試料中の各酸化物の析出にたいする影響を推定できる。方法aの結果の一部をFig. 1に示す。各酸化物はほぼ次のように5分類することができると思われる。

- | | |
|-----------------|---|
| (1) 析出しない | PbO |
| (2) 析出を妨げる | SnO_2 |
| (3) 析出をやや妨げる | CuO |
| (4) 析出にほとんど影響ない | $\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ |
| (5) 析出をやや促進する | $\text{CaO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{MgO}, \text{NiO}$ |

(1), (2)のように著しい影響をおよぼした PbO_2 と SnO_2 とについて行なつた実験方法cとbの結果の一部

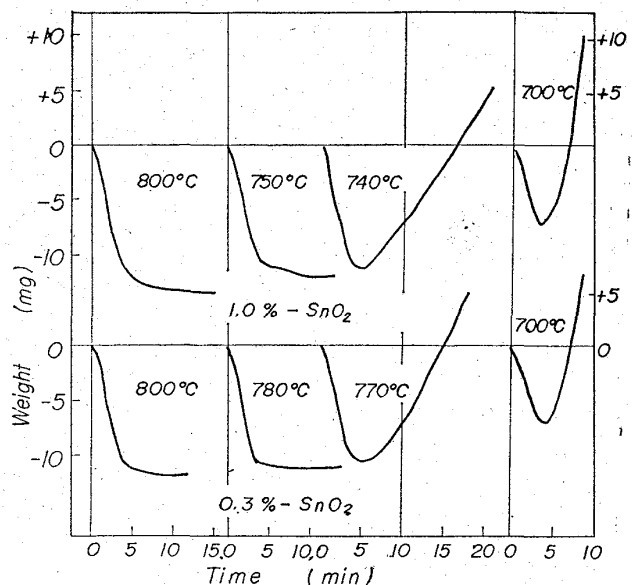


Fig. 2. Change of weight-time curve from reading of thermo balance when specimen contains 1.0% or 0.3% of SnO_2 is reduced at temp. 700°C~800°C.

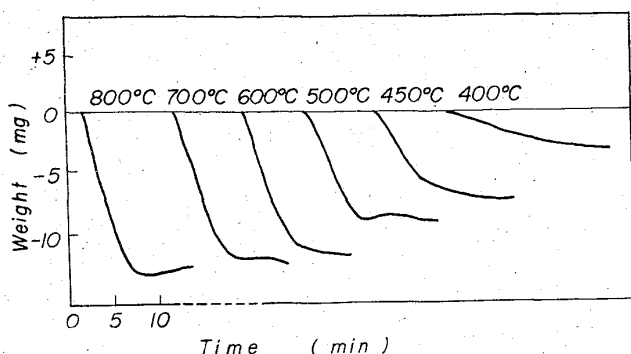


Fig. 3. Change of weight-time curve from reading of thermo balance when specimen contains 5% PbO reduced at temp. 400°~800°C.

を, Fig. 2 と Fig. 3 に示す. b 実験の結果から SnO₂ の含有率と反応温度との間には次のような関連のあることが知られる.

減量曲線いかえると主として還元の後増量曲線いかえると主として析出がある場合と, 析出反応が妨げられてほとんど増量曲線が得られない——析出が続いて起こっていない場合とがあるが, この境界の反応温度と SnO₂ の含有率との関係は下記のようなものである.

含有率(%)	60	20	5	3	1
境界温度(°C)	650	660~700	670~700	680~720	740~750
含有率(%)	0.5	0.3	0.1	0.05	
境界温度(°C)	770	770~780	840	870	

SnO₂ の含有率が低くなる程, 境界温度は順次高くなる傾向がみられる. また 0.05% の微量添加の場合でも, 純粋な Fe₂O₃ の還元析出曲線とは異なり, 添加の影響がみられることは他の酸化物と著しく異なつた挙動を示すものと思われる. a, b, c の結果, 顕微鏡による観察および X 線解析などを考慮すると, 酸化物の種類によつて析出にたいして異常性を示す 1 つの解釈として, 酸化物の生成自由エネルギーの相異および還元生成物質の溶融点の高低の相互影響が考えられる. SnO₂ は低温では酸化鉄より還元され難いから, まず最初に酸化鉄が還元されて金属鉄の少量でも生成されると, それが触媒的作用をなして炭素の析出を起し始める. ある時間の後に Sn₂O の還元生成物が試料中に生成されても, すでに起こりつつある析出の進行を妨げることはしない. また, NiO, CuO などは酸化鉄より先に還元されてもそれらの還元生成物は融点が高いために還元および析出反応を妨げない. 含有率の高い SnO₂ の試料について, 比較的高温では酸化鉄より還元されやすいと考えられ, その還元生成物が酸化鉄の還元を妨げるように作用して析出を起さないのであろう. しかし異種酸化物を含む複合粉体ないし焼結体の還元および炭素析出反応のような機構は試料の均一性が大きな要素とも考えられるので, 境界温度的な漸移性は現象としてみとめられるものとした.

5. 結 言

酸化物を添加した Fe₂O₃ 焼結試料の還元実験の結果次のことが知られた.

- 1) SnO₂, PbO は炭素析出を妨げるが, Al₂O₃, CaO,

MgO, MnO₂, TiO₂, ZnO, Cr₂O₃, NiO は大きな影響をおよぼさない.

- 2) PbO は著しく析出を阻止するが SnO₂ は添加率と還元温度によつて析出抑制の程度が異なる. そして, 0.1% 程度でも抑制の効果がある.

- 3) 酸化物の種類によつて析出に対する影響が異なるのは, 各酸化物の生成エネルギーの相異と還元生成物質の融点の高低に関連があると考えられる.

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
- 4) 平尾次郎: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1634

(24) ガス循環装置による炭素析出反応の研究

九州大学工学部

工博 八木貞之助・小野 陽一

川崎製鉄

○森 忠 洲

Studies on the Reaction of Carbon Deposition in a Gas-Circulating System.

Dr. Teinosuke YAGI, Yōichi Ono and Tadakuni MORI.

1. 緒 言

鉄鉱石の CO による還元の際に比較的低温において還元鉄を触媒とする CO の分解反応が起こり, この反応で析出した炭素は, 著者らりが先に報告したように, その後の高温部における鉄鉱石の還元著しい影響をおよぼす. この炭素析出反応については従来多くの基礎的研究が報告されているが, 今後特に鉄鉱石の還元反応との関係に注目しながらさらに速度論的に詳細に研究されねばならない.

そこで著者らは閉じた系において反応ガスを鉄石層を通して循環させながら鉄鉱石の還元反応と炭素析出反応の経過を同時に観測できる装置を作製して実験した. この方法によると従来一般に用いられている流通反応系による方法にくらべて少量の反応ガスで大きな流速を得ることができ, 設備ならびに操作面において実験室的研究としては有利であるが, 一方反応の経過にともなつて反応ガスの組成が連続的に変化し, これが反応の進行と複雑にからみあつて結果の解析にやや困難を感じる. 実験結果の解析はまだ終っていないが, 実験の過程において見いだされた 2, 3 の興味ある事実について報告したい.

2. 実験方法

2.1 装置

装置の概略を Fig. 1 に示す. 反応ガスを常に 1 気圧に保ちながら循環させ反応にともなう系の容積変化とガスの組成の変化を測定する. Fig. 1 において(9)は両端に水冷真空キャップをはめた高アルミナ製反応管 (42 mm φ × 600 mm) で, その中央均熱帯に不透明石英製の有孔 (2 mm φ, 21 個) 坩堝 (40 φ × 25) を置きその底