

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.

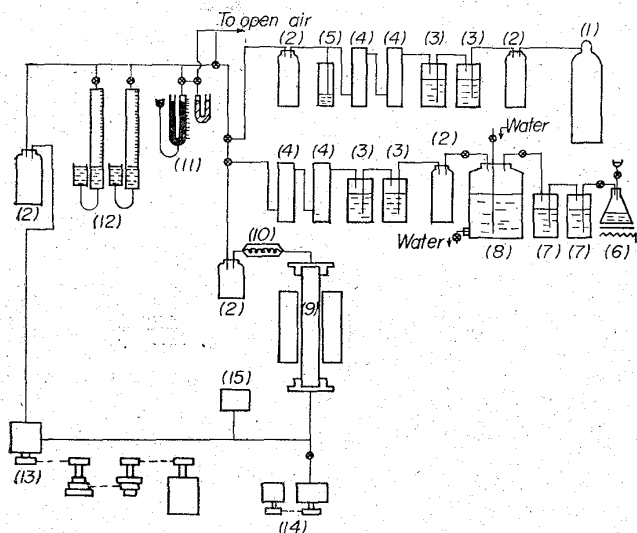
そこで著者らは閉じた系において反応ガスを鉱石層を通して循環させながら鉄鉱石の還元反応と炭素析出反応の経過を同時に観測できる装置を作製して実験した. この方法によると従来一般に用いられている流通反応系による方法にくらべて少量の反応ガスで大きな流速を得ることができ, 設備ならびに操作面において実験室的研究としては有利であるが, 一方反応の経過にともなつて反応ガスの組成が連続的に変化し, これが反応の進行と複雑にからみあつて結果の解析にやや困難を感じる. 実験結果の解析はまだ終っていないが, 実験の過程において見いだされた 2, 3 の興味ある事実について報告したい.

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

に石英綿を敷いて鉍石試料を入れる。坩堝の下には短い石英管をつめて坩堝を支えると同時にガスを予熱する。(11)はガス分析装置で系から 20 ml の CO-CO₂ 混合ガスを採取したガス中の CO₂% を 33% KOH 溶液に吸収させ、ガスの容積減量から CO₂% を求める。(12)は系の容積変化を測定する装置で硫酸によって弱酸性にした 26% 食塩水を使用し、水準瓶にて系内を 1 気圧に保ちながら系の容積変化を測定する。(13)はプロフ



- (1) N₂ tank (2) Empty bottle
- (3) Alkali pyrogallol (4) Silica gel
- (5) Hg trap
- (6) CO gas generator (H₂SO₄+HCOOH)
- (7) KOH solution (8) CO gas holder
- (9) Reaction tube (10) Water cooler
- (11) Orsat CO₂ analyser
- (12) Measuring apparatus of volume change of system
- (13) Blower for circulating reaction gas
- (14) Rotary vacuum pump (15) Vacuum gauge

Fig. 1. Experimental apparatus.

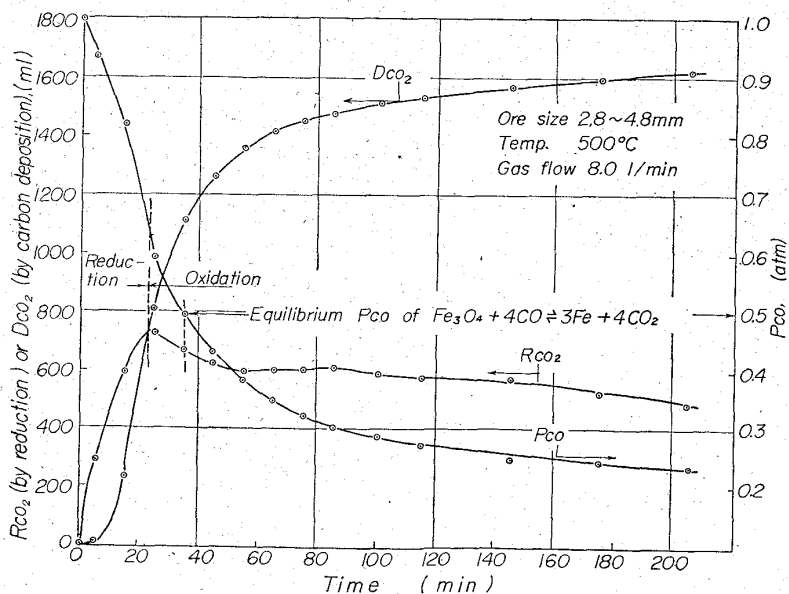


Fig. 2. Reaction processes in a system in which CO-CO₂ gas is circulating through iron ores.

ーで系内のガスを反応管の下から上へと循環させる。変速装置により流速を3段階(11.3, 8.0, 5.0 l/min)にかえることができる。CO は硫酸に蟻酸を滴下してつくり、N₂ は市販ボンベ入りを使用し、それぞれ図に示した洗浄系を通す。なお系の内容積は4,666~4,687 ml である。

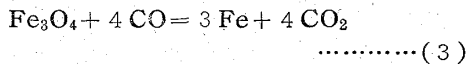
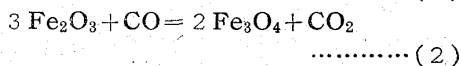
3.2 方法

アフリカ赤鉄鉍 10 g を坩堝の中になるべく均一に入れ反応管内均熱部に水平に装入する。反応管の上部を真空キャップで十分に密閉し、次に真空ポンプで系内の空気を除く(約 0.5 mm Hg)。それから洗浄した N₂ を系内に導入して中性雰囲気にし、炉の温度を 5°C/min の割合であげ目的の温度に達したら自動温度調節計を使用してその温度に約 30 min 保持する。次にブローを回転し系内のガスを循環させながらさらに 30 min 間保持する。炉温が一定になったら、ブローを止めて真空ポンプによってできるだけ短時間で系内の N₂ を排除する。次に洗浄した CO を速やかに導入しブローを回転させて反応を開始させる。系内のガスは内容積変化測定器と連通している水準瓶で常に 1 気圧に保ちながら、1 min 毎に容積変化を測定し、また系内のガス組成を一定時間毎に分析する。測定が終つたら真空ポンプで系内の反応生成ガスを除き、反応管のキャップをはずして試料をとりだす。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 反応の進行状況

Fig. 2 に 500°C での実験結果の一例を示す。これは粒度 2.8~4.8 mm の鉄鉍石 10 g を用い、流量 8.0 l/min で実験したもので、鉍石の還元によって生成した CO₂ 量、炭素析出反応によって生成した CO₂ 量ならびに系内の CO の分圧を反応時間に対して図示したものである。この温度では次の3つの反応が考えられるが、(1)の炭素析出、



反応は触媒としての還元鉄が存在しないと実際上ほとんど進行しない。したがって反応開始後約 5 min 間は金属鉄の生成が不十分なため炭素析出速度は極めて小さい。この間鉄鉍石は Fe₃O₄ をえて一部 Fe へと還元が進行し、約 23 min 過ぎたところで還元率は極大を示す。一方炭素析出反応はだんだん速くなって反応開始後 18~20 min で最大になり、以後徐々に遅くなる。一方系内のガス組成は鉄鉍石の還元反応と炭素析出反応により生成した CO₂ が急激に増加し、約 35 min で(3)式反応の平衡値 P_{CO} = 0.50 に達す。ところで約 23 min で還元率が極大を示すという事実はそれ以後は還元鉄が再酸化されることを意味するが、極大値での系内ガス組成は P_{CO} = 0.6 で平衡論的には金属鉄の安定な領域にある。一方

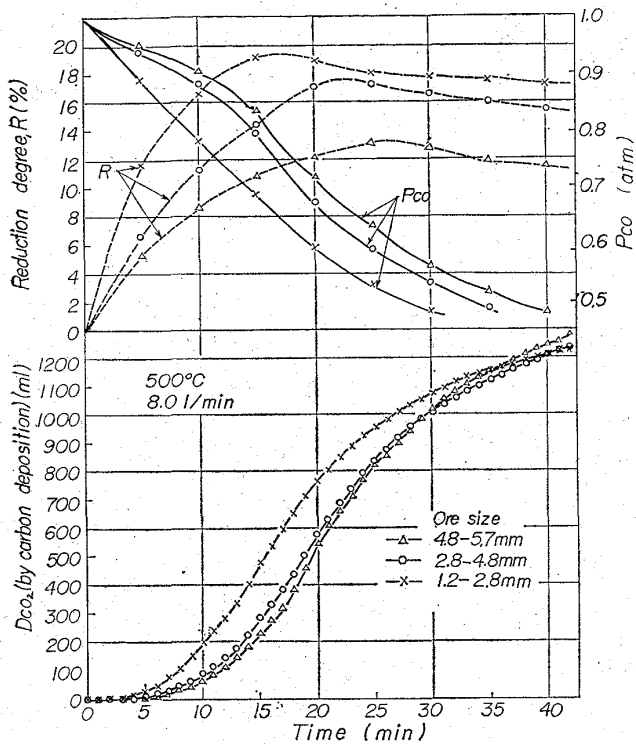


Fig. 3. Effect of the size of iron ore on the processes of reduction and carbon deposition.

Wüstite の鉄への還元平衡曲線を 500°C に外挿するとやはり $P_{\text{CO}}=0.6$ となり、この両者の一致はこの組成で準安定相としての Wüstite が一部生成されることを暗示するものとして興味ある事実である。さて P_{CO} が 0.5 以下になると Fe_3O_4 の安定領域に入り鉄鉱石表面の還元鉄は急速に再酸化を受け触媒の量が減少するため炭素析出速度は急激に低下する。それにもかかわらず CO 分圧がかなり低くなつてもまだ析出反応が起こっているのは次の理由による。顕微鏡観察によると鉄鉱石の還元にともなつて多少亀裂が発生するが、再酸化の開始とともにそれに付随する膨張のために新たな亀裂が発生し鉄鉱石内部に金属鉄の新しい表面が現われ、そこで CO の分解が起こるものと思われる。また約 55min から 85min の間で R_{CO_2} の値が変化していないが、これは亀裂が内部の未還元 Fe_2O_3 の核に達して Fe_2O_3 の Fe_3O_4 へのガス還元が起こり、これによつて生成される CO_2 量と金属鉄の酸化に消費される CO_2 量とがバランスするためと思われる。 Fe_2O_3 が Fe_3O_4 にまで還元されてしまうと残つた金属鉄がすべて Fe_3O_4 になるまで ($R_{\text{CO}_2}=455\text{ml}$, 還元率 10.8%) 酸化が続く。一方炭素析出反応は金属鉄が存在するかぎり徐々に進行し、金属鉄がなくなるとこの反応の平衡値 $P_{\text{CO}}=0.06$ に達してなくても停止する。

3.2 鉄鉱石の粒度の影響

Fig. 3 は他の条件を一定にして鉄鉱石の粒度のみを変えて行なつた実験の結果である。粒度が小さいほど鉄鉱石の表面積が大きく還元がすみやかに進行し、そのため炭素析出反応の開始が早くなりその速度も大きくなる。一方還元、析出両反応とも速いために系内のガス組成は P_{CO}

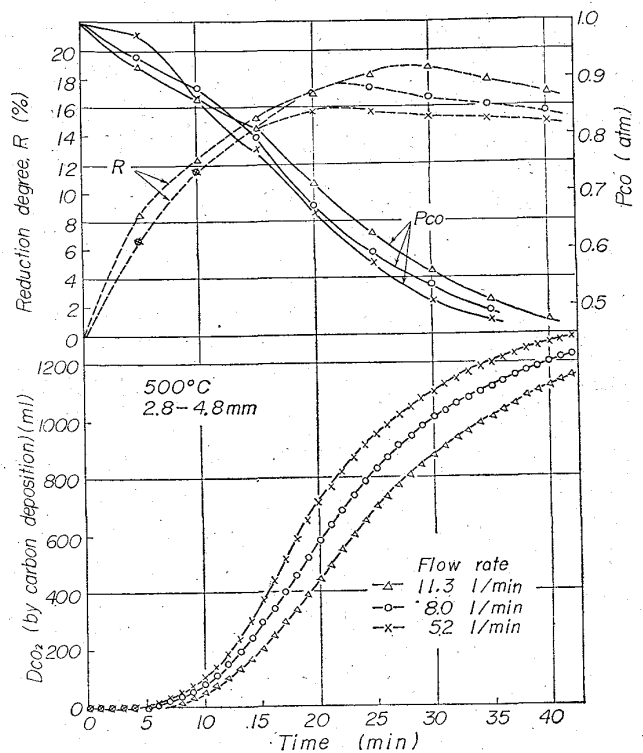


Fig. 4. Effect of gas circulating rate on the processes of reduction and carbon deposition.

がより急速に減少し、そのため還元率の極大値すなわち金属鉄の再酸化がより早く始まり、また析出反応の速度が落ちるのも早くなり約 40min 経過後は析出量の順序が全く逆になつてしまつている。

3.3 送風速度の影響

Fig. 4 は送風速度の影響を調べた実験の結果である。これによると還元反応に対する影響はあまり大きくないが流速が大きい方が幾分速くなつている。一方炭素析出反応の方は逆に流速が大きくなるとその反応速度が小さくなつている。一方系内ガスの P_{CO} の減少は最初は流速が大きいほど急激であるが、約 15min 後には順序が逆になつて流速が小さいほど P_{CO} の減少が急激で、そのため金属鉄の再酸化も早く始まつている。これは反応の初期には P_{CO} が還元によつて生成される CO_2 によつて支配され、約 15min すぎると炭素析出反応によつて生成される CO_2 に支配されるためである。流速が大きくなるほど炭素析出反応が遅くなることは SCHENCK-MASCHLANKA²⁾ が水素還元鉄を触媒として行なつた流通系における実験の結果でも認められている。この原因は明らかでないが、金属鉄表面における CO の吸着率と流速との間に何らかの関係があるのではないかと思われる。いずれにしても溶鉄炉内における炭素析出反応について研究するためにはこの事実を十分に考慮に入れなければならないことがわかる。

4. 結 言

一定温度に保たれた鉄鉱石を通して $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス (最初は CO) を循環させ、その組成と体積の変化を連続的に追跡する装置を作製し、これを用いて幾つかの異なつた条件のもとで行なつた実験結果について、鉄鉱

石の還元および再酸化反応，炭素析出反応ならびに両反応による系内ガス組成の変化の3者間の関係について調べいくつかの興味ある事実を明らかにした。この種の実験も注意深く解析すれば従来の流通系における実験に勝るとも劣らぬ多くの有益な情報が得られるものと思われるが，詳細な解析結果については追って報告したい。

文 献

- 1) 八木, 小野, 末安: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.673
- 2) H. SCHENCK and W. MARCHLANKA: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 5, p. 271