

研究速報

UDC 669.046.464-987 : 546.262.3 : 622.341.1

一酸化炭素加圧下における炭素析出反応について*

佐山 惣吾**・植田 芳信**・横山 慎一**

上 田 成**・石井 忠雄***

Carbon Deposition in the Reduction of Iron Ore by CO under High Pressure

Sogo SAYAMA, Yoshinobu UEDA, Shinichi YOKOYAMA,
Shigeru UEDA, and Tadao ISHII

Synopsis:

An apparatus of the differential thermal analysis under high pressure (approx. 100kg/cm², max. temp. 700°C) was used to investigate carbon deposition in CO atmosphere during the reduction.

Pulverized hematite ore (Swaziland, Brazil), magnetite ore (Mosan) and carbonyl iron powder were used as test samples. The results were as follows.

When initial CO pressure was 20kg/cm², the carbonization of CO took place at around 390°C on hematite and at 430°C on magnetite. When the pressure was increased to 50kg/cm², it was observed that the reaction temperature was lowered by about 40°C. It was also confirmed that metallic iron played as catalizer for the carbonization of CO at around 550°C.

1. 結 言

Bowdward 反応 $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ は圧力の変化を伴うため Le CHATELIER の法則により、圧力を高くすると炭素析出が起りやすい方向に動く。鉄鉱石の加圧下における還元を行なう場合に、還元ガス中に CO が存在すると炭素の析出が起こり、そのため酸化鉄の還元が進行せず、また装置内のガスの流通が固体炭素により阻害されることが起きうる。高圧下における炭素析出反応に関しては SCHENCK ら¹⁾の報告がある。しかしその中では炭素析出反応の開始温度についての測定はなされていない。本報においては、高圧示差熱分析(DTA)装置²⁾を用い加圧 CO ガスの炭素析出反応の反応開始温度について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験に用いた高圧 DTA 装置の概略図を示す。反応室オートクレーブは内径 30 mm, 内容積が 100 cc のハステロイ製で、その最高使用条件は 700°C, 300 kg/cm²である。またこの装置は DTA の他に DPA (示差圧分析)を行なうことも可能である。すなわち圧力変

化を伴う反応の解析が容易となる。

供試料としてスワジランド、ブラジルおよび茂山鉱石を用いた。常圧 CO 気流中における炭素析出反応については報告を行なっている³⁾。すなわち Bowdward 反応における触媒性はスワジランド鉱石は大であり、ブラジルおよび茂山鉱石は小である。

反応室に粉鉄鉱石を、標準室にアルミナ 3 g をそれぞれ入れ、両室に CO 初圧 1~50 kg/cm²(20°C) 充填し、3.3°C/min で昇温し DTA, DPA 曲線を同時に測定した。またカーボニール鉄粉を試料とした場合、試料を全く入れず CO のみを充填した場合についても測定した。反応終了後のガス組成はガスクロマトグラフィーにより測定した。なお反応室中のガスのサンプリングにはオートクレーブの底部におかれたサンプルの直上に達するパイプを用いた。

3. 実験結果および考察

Table 1 に実験結果を示した。また Fig. 2 に DTA, DPA 曲線の 1 例を示した。なおオートクレーブ内のガスは不均一であり、Table 1 に示したガス組成は反応終了時のガス組成を正確に示すものではない。またガス漏

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 1 月 24 日受付 (Received Jan. 24, 1975)

** 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Higashi-tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo 061-01)

*** 北海道大学工学部 (Hokkaido University)

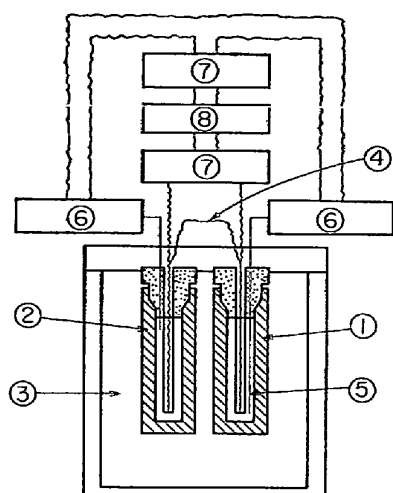


Fig. 1. Outline of the differential thermal analysis apparatus under high pressure.

①Reaction autoclave ②Referential autoclave ③Heater ④Thermo couple ⑤Gas sampling pipe ⑥Pressure transducer ⑦Amplifier ⑧Recorder.

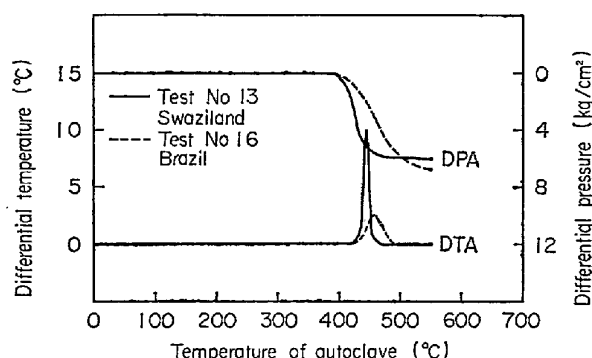


Fig. 2. DTA and DPA curves of carbon deposition reaction under initial CO pressure of 20 kg/cm².

れについても現在の装置ではその確認は困難であり同表に示したものは単純な目安にすぎない。

ヘマタイト鉱石（スワジランド、ブラジル）を試料

とすると CO 初圧が 20 kg/cm² の場合、Table 1 実験番号 13 と 16 および Fig. 2 に示したように約 390°C より炭素析出反応が起きるが、スワジランド鉱石の方が急激に反応が進行するので、この反応に対する触媒としてより活性である。マグネタイト鉱石（茂山）はヘマタイト鉱石と比較し約 40°C 高い温度で反応が開始する（実験番号 14）。

反応の開始温度に対するガス圧力の効果をみるために、茂山鉱石を試料とし CO 初圧 50 kg/cm² で実験を行なったところ、実験番号 14 と 15 を比較してわかるように 20 kg/cm² で 430°C であるが 50 kg/cm² では 40°C も低く約 390°C より反応が開始し圧力の効果が確認できた。つづいて触媒性が大であるスワジランド鉱石を用い、低圧における反応について検討した。CO 初圧 1 kg/cm² で実験を行なったが、DTA, DPA とも反応開始温度を検知することはできなかった。これは本装置の感度が低いと思われる。CO 初圧 3 kg/cm² の場合は反応を検知することが可能であった。その反応開始温度は 465°C であり、この場合も圧力の効果がみられた（実験番号 22）。

カーボニール鉄粉を試料としても炭素析出反応は 550°C で起きた（実験番号 17）。なお、試料を入れずに実験を行なったところ反応は全く起こらず、ハステロイはこの反応に対し、700°C までは触媒作用をしないことがわかる（実験番号 18）。

鉄鉱石を試料とした場合反応終了時の鉱物相はマグネタイトである。鉄粉を試料としても炭素析出反応が起こるので、酸化鉄も金属鉄もこの反応に対し触媒活性を示すことが明らかである。

SCHENCK ら¹⁾は CO ガスを流通させ 1~10 kg/cm² における炭素析出量について実験を行なっている。これによると CO ガスの流量を変化させることにより、圧力に対する炭素析出量の挙動が異なつた傾向を示している。また著者ら⁴⁾は H₂-CO 混合ガスを用いると、H₂ 濃度を増すに従い炭素析出反応が進行しなくなる傾向があることを認めている。これら鉄鉱石の高圧還元反応の詳細（ガスを流通させた場合の高圧 DTA, 平衡ガス組

Table 1. Experimental results of carbon deposition under high pressure using differential thermal analytical apparatus.

Test No	Powder sample	Sample weight (g)	Initial pressure CO (kg/cm ²)	Bigginging of the reaction		Gas pressure after reduction (kg/cm ²)	Gas composition after reaction	
				Temp. (°C)	Pressure (kg/cm ²)		CO (%)	CO ₂ (%)
13	Swaziland hematite	2.8	20	394	39	17	79.8	20.2
16	Brazil hematite	2.8	20	392	38	14	72.6	27.4
14	Mosan magnetite	2.8	20	430	40	15	81.6	18.4
15	Mosan magnetite	2.8	50	393	98	39	87.9	12.1
22	Swaziland hematite	2.8	3	465	6	2.5	62.2	37.8
17	Carbonyl iron	2.0	20	550	40	10	70.9	29.1
18	Non	—	20	—	—	20	100	0

成など)については目下検討中である。

4. 結 言

高圧 DTA を用い CO 加圧下 (初圧 3~50 kg/cm²) における炭素析出反応の開始温度を測定した。その結果はつぎのとおりである。

1) ヘマタイト鉱石 (スワジールランド, ブラジル) を試料とし CO 初圧 20 kg/cm² の場合は約 390°C で反応が開始した。ヘマタイト鉱石であつても銘柄により反応に対する触媒性は異なる。すなわちスワジールランド鉱石はブラジル鉱石と比較し反応が速やかに進行した。マグネタイト鉱石 (茂山) を試料とし CO 初圧 20 kg/cm² の場合はヘマタイト鉱石と比較し約 40°C 高い 430°C より反応が開始した。

2) 反応開始温度に対するガス圧力の影響について検討した。茂山 鉱石を 試料とし CO 初圧 50 kg/cm² と 20 kg/cm² の場合を比較すると初圧 50 kg/cm² の方が約 40°C 低い 393°C より反応が開始した。スワジール

ランド 鉱石を 試料とし CO 初圧 20 kg/cm² と 3 kg/cm² の場合を比較すると 3 kg/cm² の方が反応開始温度は約 75°C 高く 465°C であつた。

3) カーボニル鉄粉を試料とした場合の反応開始温度は鉄鉱石を試料とした場合よりも高く, CO 初圧 20 kg/cm² のときは 550°C であつた。

文 献

- 1) H. SCHENCK, A. MAJDIČ, D. GRAF, and H. BONNER: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 101
- 2) 武谷, 石井, 牧野, 上田: 工化誌, 69 (1966) 9, p. 92
- 3) S. SAYAMA and Y. UEDA: Proceedings of the 1st International Conference on the Compaction and Consolidation of Particulate Matter, (1972), p. 89
- 4) 佐山, 横山, 植田, 上田: 鉄と鋼, 60 (1974) 4, p. 36