ガス滲炭に関する研究（第 1 報）
都市ガスの木炭變成におよぼす促進剤の影響*

河 上 益 夫** 小 室 登**

Masuo Kawakami and Noboru Komuro : Studies on Gas Carburization (I). Effect of Promoters on the Conversion Power of Charcoal for Town Gas. Town gases in Japan, in general, have such a composition (%) as follows : CO 7~12, CH₄ 16~20, C_m H_n 2~3, H₂ 30~36, CO₂ 2~6, H₂O 0.5~2, N₂ 28~31. Of these components, the oxydizing ones, CO₂ and H₂O, are severely obstructive to the carburizing activity of CO, CH₄ or C_m H_n. In order to minimize the obstruction, it has been usual to employ the method of reducing them with charcoal. In our investigation, it was found that the reducing power of charcoal is promoted by adding carbonates of alkaline or alkaline-earth metals, especially BaCO₃. This is also recomme-

** 東京工業大学

* 1951年10月本会神戸大学に発表

ned from the stand point of economics. Applying these results, we succeeded in realizing carburization of gas produced in many kinds of steel works.

(Received September 11, 1953)

I. 緒 言

Fe と C-O-H 系雰囲気での滲炭平衡は常用の滲炭温度において著しく CO, H₂ 側に偏存し⁽¹⁾⁽²⁾, CO₂, H₂O が少量でも存在すれば, 滲炭性成分の滲炭作用は著しく阻害される。換言すれば CO₂, H₂O は脱炭性が頗る強い。従つて一般の燃料用ガスを適当な滲炭性ガスとするにはこれらの脱炭性成分を充分に除去すると共に, ガス組成を適当に調節する変成処理を必要とする。その方法の一つに古くから木炭変成法⁽³⁾が提唱されている。これは白熱状態に保持した木炭層を通過させて CO₂, H₂O を C と反応せしめ, CO, H₂ に還元する方法である。しかし在来の木炭変成法は CO₂, H₂O の還元が比較的緩慢であるため, 相当の接触時間を与えても通常 1000° 以上の高温を要する。そのため熱損失が大きく, とくに変成炉を構成する耐熱材料の消耗が激しいから工業的実施が容易でない。

さて我国においてガス滲炭を実施する際に最も一般に利用することができる都市ガスは CO, CH₄ などの滲炭性成分と CO の滲炭作用を促進する⁽⁴⁾⁽⁵⁾と同時に, CH₄ の熱分解を緩和する H₂ および不活性の H₂ を主成分とし,すでに滲炭性成分が適度に稀釈された状態にあるが CO₂, H₂O および O₂ などの酸化脱炭性成分を相当多量に含有する。本報は都市ガスを木炭変成する際に炭素による CO₂, H₂O の還元促進剤として Na, Ba および Ca の炭酸塩を添加し, 変成ガスの滲炭性およびガス組成におよぼす影響と比較検討したものである。

II. 試料および実験方法

滲炭に供した鋼材試料の化学組成を Table 1 に示す。A は 0.2×12.5×55mm の strip 材, B は 6×8×12mm の

Table 1 Chemical composition of samples (%).

Sample	C	Si	Mn	P	S
A (strip)	0.06	0.04	0.33	0.018	0.025
B (block)	0.09	0.21	0.45	0.017	0.021

brock 材であり, いずれも全面を 04 の紙ヤスリで仕上げた。

(1) J. R. Gier, Ind. End. Chem., **33** (1941), 38.

(2) 内田, 本誌, **16** (1952), 161.

(3) J. A. Dow, U. S. Patent, 2,089,545, (1937).

*** 可燃性成分と反応して容易に CO₂, H₂O に変化する。

(4) A. Bramly, G. Turner, Iron Steel Inst., **17** (1928), 23.

(5) D. S. Laidler, J. Taylor, J. Iron Steel Inst., **165** (1950), 1—23.

Fig. 1 は実験装置の略図である。ガス変成炉は内径 33 mm の石英管を直立し, その中央部に木炭粒, あるいはこれに炭酸塩を混合せる還元剤 100g (長さ約 30cm) を充填した。これを

Fig. 1 Apparatus.

所定温度に保持し, 下端から流速計を介して都市ガスを送り還元剤の吸着水分を駆逐せる後, 都市ガスの流速を通常 400 cc/min (木炭層の通過時間 1 sec) に保つた。かくして得られた変成ガスは内径 22 mm の石英管を挿入せる滲炭炉の一端から導入して, その気流中で前記の鋼材試料を滲炭し処理後は炉端に移して空冷した。また変成ガスの組成は CO₂ の分析精度を高めるように改良したオルザット法により分析した。ただし H₂O は別に P₂O₅ 充填の U 字管で重量増加を測り Vol %, として算出した。使用せる木炭粒は灰分 2.1 %, 見掛比重 0.37 の檜炭でこれを 4~7 mesh に粉細し, あらかじめ 900°, 1 hr 加熱して未分解炭化水素および吸着水分をできるだけ除去した。木炭粒への炭酸塩の混合は少量の水を媒体として充分に攪拌した後, 乾燥しさらに鉄器中に密閉して 800° 1/2 hr 処理して炭酸塩粉末が木炭粒の表面になるべく一様に分散附着するようにつとめた。

III. 都市ガスの組成と変成反應

都市ガスの組成は製造所, 供給日時により多少異なるが発熱量が規定されているから著しい変動は少い。Table 2 は実験に使用した都市ガスの組成範囲で, その発熱量は 3600 kcal/m³ 以上と称するものである。このような都市ガスを木炭変成する際に変成炉内において起る諸反応を反応式を Table 2 Component range of town gas (Vol. %).

CO ₇	5~12.0	H ₂	30.5~36.0	CH ₄	16.5~20.0	C _m H _n	2.5~3.0
CO ₂	2.5~6.0	O ₂	2.55~5.5	H ₂ O	0.5~2.0	N ₂	28.0~31.0

もつて次に示す。まず O₂ は (1), (2) のように可燃性成分と反応して速やかに消失し, 同時に各作用成分の間に (3) の水性ガス反応が行われる。

この結果, 生成せる CO₂, H₂O はまず CH₄ を反応し, 次いで木炭層に至り C と反応して CO, H₂ に還元される。

一方これらの反応と並行して CH_4 および CmHn で表わされる各種の高級炭化水素は、次のように熱分解して炭素を遊離する。

(4)~(8) は Table 3 に示すようにいずれも相当大きな吸熱反応であつて、かつ反応の進行により分子数を増加するから温度が高く、圧力が低いほど右に進み、都市ガスの

Table 3 Equilibrium Constant at 900~1000° and heat of reaction.

Equilibrium constant	900°	1000°	Reaction heat (kcal)
$K_4 = p^2\text{CO} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}$	1865	16960	-59.3
$K_5 = p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$	1400	9895	-49.2
$K_6 = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$	45.1	169.8	-38.4
$K_7 = p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$	33.8	97.1	-28.3
$K_8 = p_{\text{H}_2} / p_{\text{CH}_4}$	41.3	101.9	-20.9

ように反応に関与しない成分 N_2 で稀釈されて、各反応成分の分圧が小さい場合は平衡定数の大きさからみて 900~1000° 以上においては生成系の方に著しく偏倚する。しかしこれらの諸反応は顕著な接触反応であるから、各反応に対して適当な触媒が存在しなければ相当の高温においても反応速度が緩慢であつて容易に平衡に至らない。また(6)、(7) 両反応の速度は炭素自身の反応性によつても左右される。木炭変成における CO_2 、 H_2O の還元は主に(6)、(7) 反応によるものであり、(6) の促進剤としてはアルカリ、またはアルカリ土金属塩、とくにその炭酸塩が有効であることがよく知られているが、(7) の促進剤もこれに準ずるものと考えられる。

IV. 実験結果および考察

1. 変成ガスの滲炭性

一定の滲炭条件における変成ガスの鋼材に対する滲炭量、換言すれば変成ガスの滲炭性を簡単に検する方法として、A の strip 材を 900° 2hr 滲炭し、その重量増加を測定した。このような薄板は炭素の拡散分布が早いために内外均質の含炭量に滲炭するからオーステナイトが飽和するまでは変成ガスと平衡するオーステナイトの含炭量、すなわち平衡炭素濃度が重量増加から求められる。また平衡炭素濃度がオーステナイトの飽和値を越えれば、まず遊離の Fe_3C を生成するが、これは頗る不安定なために容易に分解する過程を経て試料表面に黒鉛を堆積する⁽⁶⁾。従つて滲炭温度における Acm 炭素濃度以上の重量増加は飽和オーステナイトを越えて行われた滲炭の結果、生成せるセメントタイトの分解にもとづく炭素量を表わす。

(6) 藤, 本誌, 10 (1950), 17.

(1) 変成温度と滲炭性の関係におよぼす炭酸塩の影響

まず木炭なし、木炭単独、および木炭に Na_2CO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 をそれぞれ 5% 添加した場合の変成温度と滲炭性の関係を Fig. 2 に示す。図の左軸は重量増加、右軸はこ

Fig. 2 Promoting effect carbonates in the reducing agent on carburizing power of the converted gas.

Sample A, Carburized for 2 hr at 900°.

れに相当する平衡炭素濃度を表わす。変成ガスの滲炭性は木炭が存在しない時は極めて微弱で、変成温度を上昇してもほとんど変化しないが、木炭単独の場合は 900° 辺より徐々に滲炭量を増し約 1070° において平衡炭素濃度が飽和する。木炭に炭酸塩を混合すると Ca, Ba, Na 塩の順にこの温度が低下し、それぞれ 980°, 870° および 850° は以下となる。試料表面は炭素濃度が飽和するまでは光輝状態を呈し、Acm 以上では重量増加に比例して黒鉛が堆積したが煤の生成はほとんどみられなかつた。

(2) 加熱時間の影響

木炭と炭酸塩の混合物を高温で長時間加熱すると、炭酸塩が分解または焼結などを起して促進能を減衰することが予想される。そこで前記炭酸塩の促進寿命を知る目的で、都市ガスを送りながら加熱時間の影響を観察した。その結

Fig. 3 Life of carbonates in the reducing agent, promoting for carburizing power of the converted gas.

Sample A, Carburized for 2 hr at 900°.

果は Fig. 3 に示すように 900° において BaCO_3 は著しく安定であつて 100 hr 経過するも変成ガスの滲炭性はほとんど低下しない。また 1000° の CaCO_3 5% の結果は

省略したが大体これに類似した。これに反し NaCO_3 は 900° において加熱時間と共に急速に滲炭性を減じた。この際、変成ガスの燃焼焓は初め顕著な Na の焰色反応を呈したが、滲炭性の減衰と共に漸次消滅した。かかる現象から推論すれば、木炭中の Na_2CO_3 が次のような反応を起して速やかに揮散するためと考えられる。

減衰後の滲炭性が木炭単独の 900° における滲炭性と一致するのはこの推論を裏書している。以上のような減衰現象は木炭自身の反応性についても認められた。

(3) 流速の影響

以上の実験で BaCO_3 が活性および寿命の点において優れていることが明らかとなった。そこで BaCO_3 を 5% 添加せる場合の各変成温度における流速の影響を木炭単独の場合と比較した。その結果は Fig. 4 に示す。木炭に BaCO_3 を添加すると変成速度が著しく増大するため、一定の流速において滲炭性の等しい変成ガスを得るには、木炭に比べて変成温度が低くてよいことがわかる。

Fig. 4 Effect of flowing velocity of town gas on carburizing power at various converting temperatures. Sample A, Carburized for 2 hr at 900° .

(4) BaCO_3 の添加量および介在状態の影響

Fig. 5 は BaCO_3 の添加量を変化した時の変成温度と滲炭性の関係である。図に明らかなように BaCO_3 の作用は頗る顕著で 5% 以上の添加は余り効果がない。以上は前述のように水を媒体として木炭粒の表面に BaCO_3 粉末が一

Fig. 5 Effect of added amount of barium carbonate in the reducing agent on carburizing power of the converted gas. Sample A, Carburized for 2 hr at 900° .

様に分散附着するように処理した場合の結果であるが、このように処理したものと普通の乾燥状態で単に混合したもの、すなわち BaCO_3 の分散度の比較的一様でないものとの変成ガスの滲炭性におよぼす影響を比較した。Table 4 はその一例である。これから BaCO_3 の添加量が同一であ

Table 4 Effect of mixed state of barium carbonate to charcoal on the carburizing power BaCO_3 added is 5%. Converting temperature is 900° . Sample A, Carburized for 2 hr at 900° .

Mixed state	wt increase (mg/cm ²)
Mixed in the gream state with water medium	1.32
Mixed in the powdered without medium	0.82

つても、木炭粒の表面に一樣に分散している方が効果的であることがわかる。この事実は (6), (7) 両反応が木炭粒表面と BaCO_3 粒子の接触部において活潑に促進されることを暗示し、 BaCO_3 は木炭粒の表面を一樣に被覆するに足る最低量あれば充分なわけである。

2. 変成ガスの組成

変成ガスの滲炭性と組成の関係を明らかにする目的で (A) 木炭なし、(B) 木炭単独、(C) 木炭に BaCO_3 を 5% 添加した場合を選び、ガス組成におよぼす変成温度と流速の影響を比較検討した。Fig. 6 はその分析結果であ

Fig. 6 Effect of converting temperature and flowing velocity on composition of the gas-converted with (A) no charcoal, (B) charcoal only, (C) 5% BaCO_3 mixed in charcoal.

る。各ガス成分は Vol% をもつて縦軸にとり、 CO 、 CH_4 、 H_2 および N_2 は左軸に、また CO_2 、 H_2O は一般にその含有量が少いから右軸に目盛を拡大して表わした。

変成温度の上昇、あるいは流速の減少、すなわち反応時間の経過に伴つて CO_2 、 H_2O の CO 、 H_2 への還元、ならびに CH_4 、 CmHn の C 、 H_2 への分解が進行するから CO_2 、 H_2O および CH_4 は減少し、 CO 、 H_2 は逆に増加する。いずれの場合も CmHn は痕跡を残すのみであり、遊離の O_2 はもちろん残留しない。また反応に関与しない N_2 は変成ガスの容積が増加するため稀釈されて減少する。 H_2O が室温 ($18 \sim 21^\circ$) における飽和値以上に存在すれば過剰の H_2O が凝縮するため分析値は一定となつた。このような場合を除き、 CO_2 が H_2O より常に少ないのは Table 3 に示したように (6) の反応が (7) よりも生成系に偏しており、かつ CO が H_2 よりも少ないため相対的に CO_2 が H_2O よりも C により速やかに還元される結果である。

次に還元剤の異なる各場合を比較すると (A) の木炭なしの場合は (6)、(7) は起らないから CO_2 、 H_2O の還元はもつぱら (4)、(5) によつて行われるわけである。しかしその速度は非常に緩慢であり、(1)～(3) により生成せる CO_2 、 HO_2 はほとんど還元されないため都市ガスよりも却つて増加する。(8) も同様であつて CH_4 の分解は進まない。(4)、(5) 両反応の促進剤としては Ni が有効⁽⁷⁾ であるが、都市ガスのように (4)、(5) が完結するよりも CH_4 が過剰に存在すればこれが同時に (8) の強力な触媒となり遊離炭素を沈着するため (4)、(5) および (8) の接触能を速やかに消失する。しかし (4)、(5) が正確に完結するように適量の空気を混合すれば、このような阻害は起らない。故に CO – H_2 – N_2 系の弱滲炭性の稀釈ガス (carrier gas, diluting gas) をつくり⁽⁷⁾ これに強滲炭性の CH_4 などを適量添加し⁽⁸⁾、間接的に滲炭性ガスを得る際には有効であるが、この場合のように過剰の CH_4 を含有する滲炭性ガスを直接変成する際の触媒としては適当でない。(B) の木炭の場合には (6)、(7) 反応が (4)、(5) より活潑に進み CO_2 、 H_2O は (A) に比較して相当に減少するため変成ガスの滲炭性は増加する。 CH_4 の分解は容積増加による稀釈を考慮すれば余り変りない。しかし変成ガスの滲炭性が充分となるまで CO_2 、 H_2O を還元するには必然的に CH_4 が分解減少するから CO – H_2 – N_2 系に属する滲炭性ガスとなる。木炭に BaCO_3 を添加すると (C) に示すように (6)、(7) が促進され CO_2 、 H_2O は著しく減少するが、 BaCO_3 は同時に CH_4 を分解する作用を有する。しかし CH_4 の分解は相対的に緩慢であるから変成ガスの組成は滲炭性ガスとして最も広く賞用される CO – H_2 – CH_4 – N_2 系となる。この系の滲炭平衡は $\text{CO}/\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ および CH_4/H_2 の相互関係に依存するが、以上の変成ガスの分析結果と前記の滲炭性を対照す

ればわかるように 900° においては前者の影響が顕る大きく $\text{CO}/\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ が僅かに低下すれば CH_4/H_2 が相当に高くとも全体の滲炭性は弱い。しかし前者が充分に高くなれば後者の高いほど滲炭能力は大きい。

3. 重量増加、滲炭深さおよび表面炭素濃度

Fig. 7 は木炭に BaCO_3 を 5% 添加した場合に Brock 試料 B を 900° 、2 hr 処理した時の重量増加、滲炭深さおよび表面炭素濃度におよぼす変成温度と流速の影響を示したものである。各滲炭量は前記の滲炭性と大体同じ傾向を

Fig. 7 Effect of converting temperature and flowing velocity of town gas on carburized amount.

Sample B, Carburized for 2 hr at 900° .

示したが、流速の減少した場合に滲炭に要するガスの絶対量が不足するため各滲炭量の減ずる傾向がみられた。滲炭過程はまず滲炭反応により鉄表面が滲入固溶し、その結果生じた炭素の濃度差に応じてこれが内部に拡散して滲炭層を形成するものである。従つて表面炭素濃度が飽和した後には炭素の拡散に支配されるため各滲炭量は変成条件、換言すればガス組成に無関係に一定となり重量増加および滲炭深さは滲炭中常に表面濃度が Acm (1.15%) に保たれたとして炭素の拡散恒数より計算した値 2.75 mg/cm, 0.62 mm とよく一致した。

4. 変成ガスの容積増加と木炭消費量

変成ガスは主に前記反応の (6)～(8) の進行に伴つて容積増加を来す。また (6)、(7) は木炭を消費し逆に (8)～(10) は炭素を析出する。従つて変成条件により見掛上の木

Fig. 8 Relation between converting temperature and volume increase of converted gas to original town gas, also charcoal loss.

(7) J. R. Gier, Trans. ASM 29 (1941), 670.

(8) Metal Handbook, (1948), 688.

炭消費量が増減する。Fig. 8 は BaCO_3 を 5% 添加した時の変成温度とこれらの関係である。容積増加は変成温度に比例するが、木炭消費量は 900° において最大で、これ以下では (6), (7) が充分に行われないため木炭の消費が少く、これ以上では (6), (7) がほとんど右に進み木炭消費は一定となるが CH_4 の分解による炭素の析出が盛んとなるため木炭消費量は減少する。

V. 総 括

都市ガスを木炭変成する際に木炭に Na, Ba, Ca などの炭酸塩を添加し、変成ガスの滲炭性およびガス組成に

およぼす影響を比較検討した。その結果を総括すると、

(1) 各炭酸塩の活性は Na, Ba, Ca の順に弱くなるが、寿命はこの逆の傾向を示した。結論として木炭粒の表面に 5% 前後の BaCO_3 を一様に分散させたものが最も有効である。

(2) 木炭に BaCO_3 を添加すると著しく変成速度が増大する結果、単独の木炭に比較して変成温度を低くできる。

(3) BaCO_3 は C による CO_2 , H_2O の還元速度を頗る増加し、同時に CH_4 の分解を促進するが、 CH_4 の分解は相対的に緩慢であるため変成ガスの組成は $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ 系となる。