

Fig. 2. Relation of reduction rate and carbon deposition with composition of mixed gas at 500°C.

したために CO による還元量も増大し、H<sub>2</sub> 20% を含むガスの CO により取り去った酸素量は CO 単味のものより 12 倍以上にもなっている。

BOUDOUARD の平衡より考えると、500°C は炭素析出が激しい温度であるが CO 単味ではそれほど大きく現われていない。しかし H<sub>2</sub> が入ると激しくなる。

600°C の場合は 500°C より還元は良く進み、CO 単味でも多くの金属鉄が生成されていて、析出炭素も多い。そして H<sub>2</sub> と CO の還元力を比較すると、CO は H<sub>2</sub> よりやや弱い。また 600°C にても H<sub>2</sub> 20% 入ったときに還元ならびに析出炭素量は極大となつている。

700°C の場合には還元はいちじるしく進み、いずれのガス組成でも未還元の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は見られない。還元率はほとんど 90% 以上を示している。そして析出炭素量は少なく、如何なるガス組成でも極大が表われない。CO と H<sub>2</sub> の還元力はほとんど同じように見える。すなわち、温度の低いときは CO の還元力は H<sub>2</sub> より劣っているが温度が高くなるにしたがい大となつて、700°C では同じ程度となつている。

2) 還元の時間的变化については 500°C、600°C にて 10、20、30 分を行なつた。還元ガスは炭素の析出の多い H<sub>2</sub> 20%、CO 80% のものを用いた。

その結果は 500°C にて 20 分にて始めて試料中に金属鉄がわずかに認められたが、ほとんど炭素の析出は起つていない。そして 30 分にて金属鉄が見られ炭素も析出している。しかるに 600°C では還元は早く進み、10 分で金属鉄が相当量認められており、炭素の析出も現われ、時間とともに還元ならびに炭素析出も進んでいる。

3) 以上より炭素の析出機構を考えると 500°C では CO の還元力の弱いために 30 分間の還元で金属鉄はわずかに生成しているに過ぎない。しかし H<sub>2</sub> が入ると 30 分

で相当量の金属鉄が生成する。このように低温度で還元して生成した金属鉄は格子欠陥が多いものである。一般に格子欠陥のある金属鉄は触媒作用が強いといわれている。したがつて少量の H<sub>2</sub> の混入によつて早期にできる金属鉄の触媒作用で炭素の析出は速かになる。しかし、H<sub>2</sub> の混合量が増すととも CO の分圧が低くなつて来るので炭素析出量はしだいに減少して来る。

炭素の析出は試料表面に金属鉄の生成と CO 分圧が高くなければならない。

#### IV. 総 括

(1) 500°C では CO は H<sub>2</sub> より還元力は弱い。還元ならびに炭素析出には H<sub>2</sub> の効果が大きい。そして H<sub>2</sub> 20% 含むと析出炭素量は極大となる。

(2) 700°C では H<sub>2</sub> と CO の還元力は同じ程度となつて来る。そして CO の分解による析出炭素量におよぼす H<sub>2</sub> の効果はあまりいちじるしくない。

(3) 500°C では 10 分、20 分、では金属鉄はほとんど現われて来ないので炭素析出は見られない。

(4) H<sub>2</sub> が入ると低温でも (500°C) 炭素析出が促進されるのは H<sub>2</sub> が速かに金属鉄を生成するためと、低温での還元で生成する金属鉄は格子欠陥が多く CO 分解の触媒となつており BOUDOUARD の平衡より CO 分圧の大きいほど炭素析出も大きくなつていようである。

### (40) H<sub>2</sub>, AX および RX-ガスによる酸化鉄粉の還元

(低温ガス還元法による鉄粉の製造—II)

大阪府立大学工学部

工博 河合正雄・木村 弘・寺峰禎次

富士製鉄釜石製鉄所○竹 村 洋 三

#### Reduction of Fine Iron Oxide by Hydrogen AX-and RX-Gas.

(On the manufacture of iron powder from iron oxide by gas reduction at low temperature—II)

Dr. Masao KAWAI, Hiroshi KIMURA,

Teiji TERAMINE and Yōzō TAKEMURA

#### I. 結 言

鉄粉製造の基礎実験として、前に CO、H<sub>2</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> cracking ガスによる酸化鉄粉の還元に関して、還元温度、流量および粒度の影響について報告したが、本報では H<sub>2</sub>, AX および RX-ガスによる還元速度と温度との関係および還元機構について報告する。

II. 実験装置および方法

還元装置は前報と同様の熟天秤を使用し、試料としては市販の純酸化鉄の 100~150 メッシュのものをつぎの要領で還元した。

(a) H<sub>2</sub> ガスによる還元——H<sub>2</sub> ガスを還元剤として 400~650°C の比較的低温における純 hematite→Fe の還元速度と温度の関係および還元機構について実験した。

(b) AX-ガスによる還元——還元 ガスとしての安全性、経済性、見地より NH<sub>3</sub> ガスを Ni 触媒の 900°C に加熱された変成炉で cracking し、2NH<sub>3</sub>→N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub> としたものを還元 ガスとし、NH<sub>3</sub> の流量を 150, 75 および 50cc/mn とした各場合の純 hematite→Fe の還元速度と温度の関係および還元機構ならびに流量のこれらにおよぼす影響について実験した。

(c) RX-ガスによる還元——還元 ガスとして (b) と同様の見地より C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスを Ni 触媒 900°C に加熱された変成炉に 7.5 倍の空気とともに導入して cracking を行ない、CO+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> なる混合 ガスとし、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 流量を 50, 30 および 15cc/mn と変えた場合の純 hematite→Fe の還元速度と温度の関係および還元機構、ならびに流量の影響について実験した。

III. 実験結果および考察

酸化鉄を温度、流量および粒度一定の条件下で還元すると Fig. 1 に示すごとくその条件における還元率(%)と還元時間の関係が求められる。(各温度における還元率—還元時間の相関図・省略)ここにまず還元反応の律速段階と機構について考えてみると、酸化鉄のガスによる還元反応の律速段階としてはつぎの事項が考えられる。

- (a) 還元ガスおよび反応生成物の金属鉄層を通つての拡散
- (b) 酸化鉄中の酸素および金属鉄中の Fe の拡散
- (c) 酸化鉄—金属鉄界面における還元ガスと酸化鉄との化学反応

hematite→Fe の還元の場合、その反応過程における体積変化は、

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	→	Wüstite	→	Fe
100	→	125	→	132	→	127
100	→	125	→		→	125
100	→		→	138	→	126
100	→		→		→	148

であつて、hematite が金属鉄に還元される場合表面に生成される Fe 相はほぼ 20~30% 以上膨張しているの、ある程度 Fe 相は多孔質となり、還元ガスの拡散は

十分容易に起り得るため、(a) は律速段階とは考えられない。また酸化鉄の還元は比較的短時間に終了するので (b) も律速段階とは考えられない。結局 (c) が律速段階であると推定される。そこで界面における化学反応が律速段階であるとし、試料の酸化鉄粉が球状であつて、還元が表面から中心部に向つて進行するものと仮定する。

いま半径 r<sub>0</sub>, 密度 d<sub>0</sub> なる酸化鉄粉が dt 時間に表面から dx のところまで還元され、dW なる金属鉄が生成されたとすると、単位時間当りの還元量は表面積に比例するはずであるから、最初の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面積を A、還元ガスの温度、濃度および圧力に関する常数を K とすると、

$$dW/dt = K \cdot A \dots\dots\dots (1)$$

が成立する。

また還元によつて生成された金属鉄は dW = dx · d<sub>0</sub> · A であるから、これを (1) 式に代入して

$$dx \cdot d_0 = K \cdot dt \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{還元の進行速度 } V = dx/dt = K/d_0 \dots\dots\dots (3)$$

$$\therefore x \cdot d_0 = K \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

つぎに半径 r<sub>0</sub> なる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が表面から x のところまで還元された場合の還元率 R は

$$R = \{4/3\pi r_0^3 d_0 - 4/3\pi (r_0 - x)^3 d_0\} / 4/3\pi r_0^3 d_0$$

$$= 1 - (1 - x/r_0)^3$$

$$\therefore 1 - (1 - R)^{1/3} = x/r_0 \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式に (4) 式の x = K · t / d<sub>0</sub> を代入すると

$$r_0 d_0 \{1 - (1 - R)^{1/3}\} = K \cdot t \dots\dots\dots (6)$$

ゆえに (c) が律速段階であるならば (4) 式に示すごとく、単位時間、単位面積当りの還元量が一定値 K である。(6) 式によると r<sub>0</sub> d<sub>0</sub> {1 - (1 - R)<sup>1/3</sup>} と t は直線関係をなし、この直線の勾配より K が求められる。すなわち実験の結果によると所定温度において測定された還元率 R と還元時間 t から {1 - (1 - R)<sup>1/3</sup>} と t との関係を求めると Fig. 1 の破線で示すごとく直線関係が得られるから還元反応の律速段階は酸化鉄—金属鉄界面における酸化鉄と還元ガスの化学反応速度であり、界面は各温度において各々一定の形の酸化鉄によつて形成され表面から中心部に向つて還元が進行するものと考えられる。

i) H<sub>2</sub> ガスによる還元

H<sub>2</sub> 流量: 200cc/mn, 試料重量: 390 ± 10mg

試料粒度: 100~150 mesh

以上の条件の下に 400~600°C の範囲の各還元温度にて還元した場合の還元温度と単位時間、面積当りの還元量 K との関係を示す Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から判るごとく、K は 570°C までは還元温度

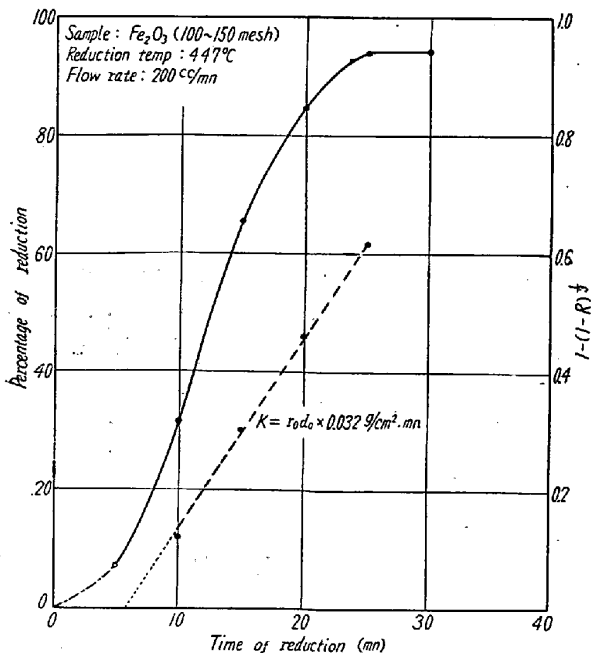


Fig. 1. Relations between reduction time  $t$  and two quantities: percentage of reduction and  $\{1-(1-R)^{1/3}\}$ .

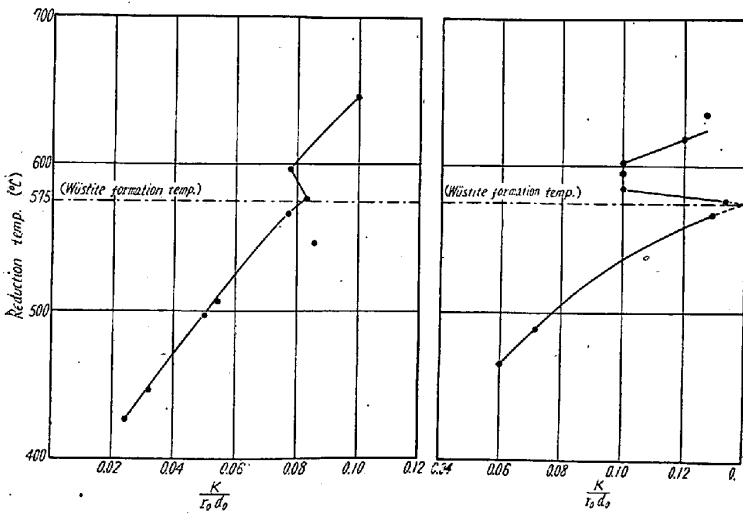


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. Relation between reduction temperature and amount of reduction  $K$  per unit time per unit area. (The  $H_2$  gas was admitted with the rate of flow adjusted to be constant, and then quickly temperature was risen to the desired reducing temperature).

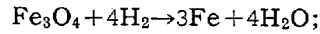
Fig. 3. Relation between reduction temperature and amount of reduction  $K$  per unit time per unit area. (After the desired temperature has been reached, the  $H_2$  gas was admitted with the rate of flow adjusted to be constant).

の上昇とともに一定の割合で増大するが、570~600°Cでは減少を示し、600°C以上でふたたび増大する。

このように  $K$  の減少する温度範囲をさらに正確に調べるために他の条件は前者と同様とし温度上昇期は還元

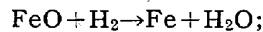
ガスの流れを止め、所定温度に達した後に初めて還元ガスを流した。このときの還元温度と単位時間、面積当りの還元量  $K$  との関係を示す。

Fig. 3のごとく 575~600°C 間で  $K$  は減少を示すが、この現象についてはつぎのごとく考えられる。575°C 以下では  $Fe_3O_4$  が安定で酸化鉄—金属鉄界面は  $Fe_3O_4$  である。しかし 575°C を越えると wüstite が安定となるため界面に wüstite が生成される。しかるに



$$\Delta F = 38,879 + 5.7T \ln T + 0.0111T^2 - 85.63T$$

$$\Delta F_{853^\circ K (580^\circ C)} = 2,229 \text{ cal/mol}$$



$$\Delta F = 7,375 + 7.00T \ln T - 0.0024T^2 - 51.8T$$

$$\Delta F_{853^\circ K (580^\circ C)} = 1,695 \text{ cal/mol}$$

であつて、 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  より  $FeO \rightarrow Fe$  の反応の方が反応しやすいはずである。575°C 直上 575~600°C の温度範囲では界面が ( $Fe_3O_4 + \text{wüstite}$ ) の不安定状態にあるために常数  $K$  はシグザグ状に減少し、600°C を越えた温度では界面が wüstite のみとなつて  $K$  は温度上昇ととも

に一定の割合で増大するものと考えられる。

Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると、後者の方が常に  $K$  の絶対値が大きいのは実験操作の相違による。

ii) AX-ガスによる還元 (省略)

iii) RX-ガスによる還元 (省略)

#### IV. 総 括

(1) Hematite (100~150 mesh) のガス還元の場合の律速段階は酸化鉄—金属鉄界面における水素と酸化鉄との化学反応速度である。

(2) AX-ガス, RX-ガスで還元する場合に還元末期の単位時間、面積当りの還元量  $K$  が上昇する。

(3) 反応界面をうずめている酸化鉄の形は

<575°C :  $Fe_3O_4$

575~600°C :  $Fe_3O_4 + \text{wüstite}$

>600°C : wüstite

(4) AX-ガスによる還元の場合、低温では流量の差が還元速度に大きく影響するが、高温ではあまり影響がない。

(5) RX-ガスによる還元の場合、本実験の流量範囲においては流量の差は還元速度に影響を与えない。