

546.72-31:542.941  
 (20) 水素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—Ⅲ)

大阪府立大学工学部 62200  
 工博 河合正雄・工博 木村 弘・○寺峰禎次  
 金属材料研究所 片瀬 嘉郎  
 Reduction of Fine Iron Oxide by  
 Hydrogen.

1242~1244  
 (On the manufacture of iron powder from iron  
 oxide by gas reduction at low temperature—Ⅲ)  
 Dr. Masao KAWAI, Dr. Hiroshi KIMURA,  
 Teiji TERAMINE and Yoshiro KATASE.

I. 緒 言

酸化鉄粉の低温ガス還元について、第2報<sup>1)</sup>では H<sub>2</sub> ガス、NH<sub>3</sub>-cracking ガスおよび C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-cracking ガスによる還元で、温度による還元速度の変化ならびに還元機構について報告したが、本報では H<sub>2</sub> ガス還元について、さらに詳細な実験を行なったので、H<sub>2</sub> ガスによる酸化鉄粉の還元速度および還元機構について報告する。

II. 実験装置および実験方法

還元装置は第1報<sup>2)</sup>と同様の熱天秤と反応管内を真空とする真空ポンプおよび H<sub>2</sub> ガス清浄装置からなっている。

試料は市販の試薬一級 hematite を 100~150メッシュに篩分けし、これを 110°C に数時間乾燥して用いた。実験操作は試料を反応管内に吊した後反応管内を真空とし、あらかじめ還元温度より約 50°C 高く加熱した上下可動式加熱炉を引き上げて試料を加熱し、試料の温度が所定の還元温度に保たれてから反応管内に H<sub>2</sub> ガスを流入し、反応管内の圧力が常圧となると直ちに一定流量の H<sub>2</sub> ガスを流して還元を行なった。

H<sub>2</sub> ガスの流量は 100cc/mn, 200cc/mn および 300cc/mn とし、いづれの流量についても還元温度は 400~550°C の間は 25°C 間隔で、550~600°C 間は 10°C 間隔とし、600~700°C の間は再び 25°C 間隔で実験を行なった。

III. 実験結果および考察

前述のごとく H<sub>2</sub> ガス流量は 100cc/mn, 200cc/mn および 300cc/mn とし、還元温度範囲は 400~700°C で温度間隔を 10°C あるいは 25°C として実験したが、その中 H<sub>2</sub> ガス流量を 300cc/mn, 還元温度 425°C, 500°C, 600°C および 700°C の場合の還元率と還元時間の関係曲線の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から判るように一定温度では、還元速度は還元の初期に早く還元率と還元時間の間にはほぼ直線関係があるが、還元の進むにつれて曲線の曲率は次第に鈍化しながら 100% 還元に漸近してゆく。また還元温度の上昇につれて還元速度も増加することは前報その他従来の研究結果と同様である。

最初の球状酸化鉄粉の半径を  $r_0$ 、密度を  $d_0$  とし、還元時間を  $t$ 、還元速度定数を  $k$  とすると、前報で述べたごとくそれらの間には次の関係がある。

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

R: 還元率

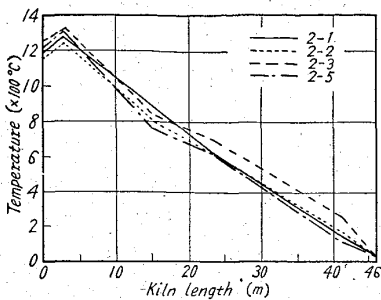


Fig. 3. Distribution of temperature of raw material in the rotary kiln.

度分布である。原料温度により、乾燥帯、予熱帯、還元帯の3区分をするが、本例の場合その境界地点は41 m および 16 m 附近と思われる。しかしながら上に述べた原料中の偏析が強く起っている場合は、キルンからの熱伝達が原料

に対し撰択的となり、キルン断面における部分加熱が発生する。第1報で触れたようにこのような温度不均一は温度記録に現われない。実際に採取試料の水分は投入後相当遠い距離まで検出されている。このような部分加熱は還元帯初期まで持続されることがあるが、還元帯に入ると反応生成ガスの逸出で原料が沸騰状態となり、炉壁のコーティングも攪拌を促すので偏析による部分加熱は少なくなる。排出口付近では原料層自由面がバーナー輝焰、炉壁より強い輻射を受け、海綿鉄粒子の軟化溶着を起す。測定の結果この過熱は 100~300°C に達した。炉内の伝熱は低温部で伝導、高温部で輻射が支配的であるが、両者が等しくなる地点は熱伝導の式より推定すると 25 m (投入側より 45%) 附近の地点である。

V. 結 言

砂鉄還元ロータリーキルンの解析項目の中、原料の移動と温度分布について、実測を基に検討を行ない次の事項を指摘した。

- (1) 原料が比重、粒度の異なる混合系である時、キルン内の移動は帯状、縞状の偏析によつて乱される。一般に粒径の大なるもの程移動速度は大きい。
- (2) 偏析のため原料層への伝熱が偏り、層内に部分加熱を生ずる。
- (3) この現象は以後の検討項目に総て影響を持つので重要で、砂鉄還元では還元剤粒度の管理が必要である。

文 献

- (1) SULLIVAN & alli.: U.S. Bur. Mines. Tech. Paper, (1927), p. 384.
- (2) BAYARD, Chem. & Met. Eng., 52, (1945) 3, p. 100.
- (3) J. H. PERRY, Chemical Engineers' Handbook, (1950) p. 1612.
- (4) H. GYGI, 3rd International Symp. on the Chem. of Cement, (1952).
- (5) I. WARNER, Rock Prod., 56 (1953) 5, p. 72; 56 (1953) 8, p. 128.

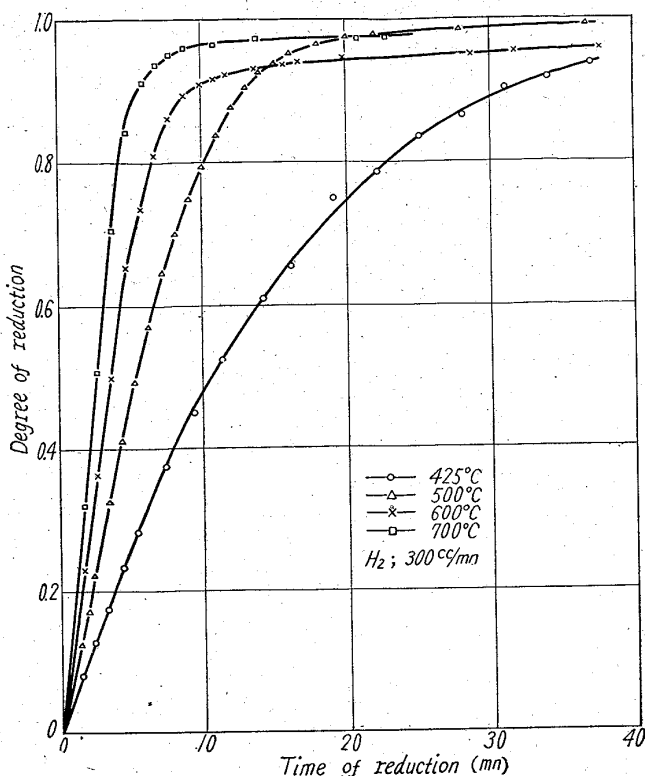


Fig. 1. Relation between reduction time and degree of reduction.

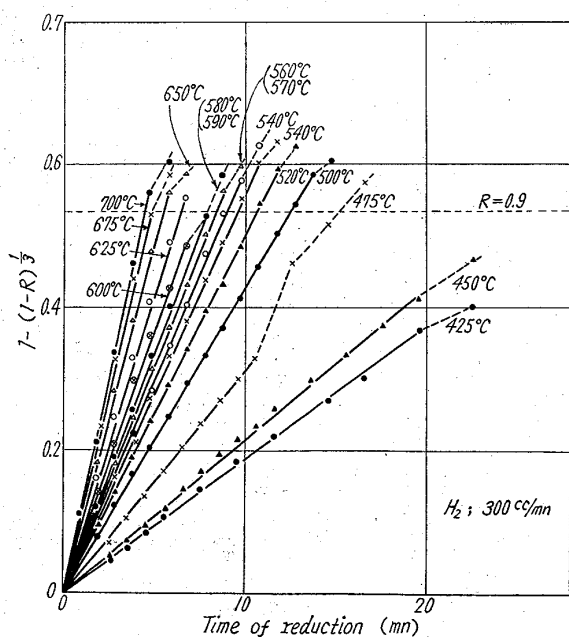


Fig. 2. Relation between reduction time and  $1 - (1 - R)^{1/3}$ .

球状酸化鉄粉の  $H_2$  ガス還元において、酸化鉄—金属鉄界面における  $H_2$  ガスと酸化鉄との化学反応が還元反応の律速段階であるとする、(1)式により  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  と  $t$  は直線関係をなし、この直線の勾配は還元速度定数  $k(g/cm^2, mn)$  を示す筈である。今  $H_2$  ガス流量  $300cc/mn$  ( $100cc/mn$ ,  $200cc/mn$  の場合は省略) の場合の  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  と  $t$  との関係とを求めると Fig. 2 のこ

とくなる。Fig. 2 から判るように、還元温度  $500^\circ C$  以上においては  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  の値が約  $0.53$  ( $R=0.9$ ) までは  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  と  $t$  との間には直線関係がある。しかるに、約  $450^\circ C$  までの低温還元においては直線関係は低還元率側において崩れ、この点より還元速度の減少がみられる。前述のごとく  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  と  $t$  との間に直線関係が成立している還元前期では、酸化鉄粉の還元は酸化鉄—金属鉄の界面における  $H_2$  ガスと酸化鉄の化学反応全体を律速している。しかしながら、後期の高還元率側においては  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  と  $t$  との間には、もはや直線関係が成立しておらず還元の律速段階は界面の化学反応ではない。

$H_2$  ガスによる酸化鉄の還元機構を考えると、還元が進行して酸化鉄がある程度の厚さの金属鉄で包まれた形となつたとき、 $H_2$  ガスの金属鉄層通過時間は比較的速いが、生じた  $H_2O$  ガスの金属鉄層の脱出にはある程度の抵抗のあることが考えられる。したがつて、ある程度の還元進行後には  $H_2O$  の拡散速度が律速条件中に入ってくる。これが後期の高還元率側での還元速度減少の原因である。また、この  $H_2O$  ガスの拡散速度は低温である程小さいから、この影響が低温ほど早く入つてきて約  $450^\circ C$  以下の低温還元においてはより低還元率側で直線関係がなくなり、還元速度が減少するのである。

次に  $H_2$  ガス流量  $100cc/mn$ ,  $200cc/mn$  および  $300cc/mn$  の各々の場合の  $\{1 - (1 - R)^{1/3}\}$  と  $t$  との関係を表す直線から各温度についての直線の勾配を算出し、還元速度の温度による変化を図示すると Fig. 3 のごとくなる。Fig. 3 から判るように、還元速度は  $400 \sim 550^\circ C$  の温度範囲では温度の上昇とともに徐々に増大し、 $550 \sim 600^\circ C$  ではあまり増大せず (このことは前報では速度が却つて低下する現象がみられた)、 $600^\circ C$  以上では再び増大している。この現象は  $H_2$  ガス流量  $100cc/mn$  のとき、特に顕著に現われている。また  $600^\circ C$  以上の wüstite の安定温度での還元速度は  $550^\circ C$  以下の温度での速度よりも可成り大きい。(このことは, EDSTRÖM<sup>3)</sup>, BITSIANES<sup>4)</sup> および HENDERSON<sup>5)</sup> が報告している Wüstite 生成温度  $570^\circ C$  から約  $800^\circ C$  の温度範囲におい

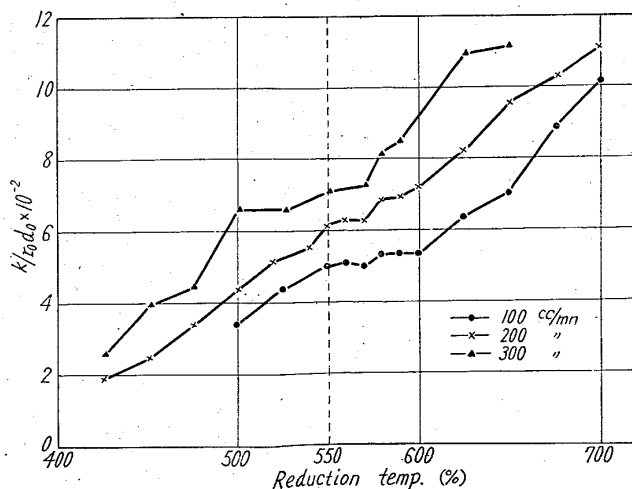


Fig. 3. Relation between reduction temperature and rate of reduction per unit time per unit area.

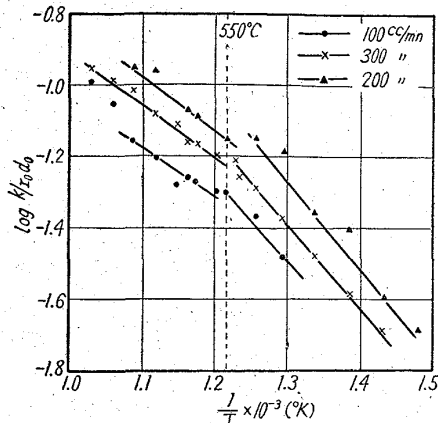
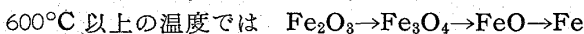
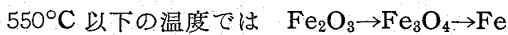


Fig. 4. Relation between the reciprocal of absolute temperature and logarithm of  $k/r_0d_0$ .

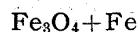
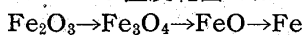
て還元速度がいちじるしく減少すると云うことと全く異なつた結果を示している.)

以上のことから還元反応の過程は



であり

550~600°C の温度範囲では



のごとく生成した wüstite が不安定のため一部は鉄に、一部は分解して  $Fe_3O_4$  と  $Fe$  になり、このために wüstite の不安定な温度範囲では還元速度の温度上昇による増加の停滞が起るものと考えられる。

Arrhenius の反応速度定数と絶対温度との関係式

$$\ln k/dT = \Delta H_a/RT^2 \dots\dots\dots (2)$$

によると速度定数の対数と絶対温度の逆数との間には直線関係があり、この直線の勾配から活性化エネルギーが得られるので、いま  $k/r_0d_0$  の対数と絶対温度の逆数との関係図を求めると、Fig. 4 のごとく  $H_2$  ガスの流量のいかんにかかわらずほぼ勾配の等しい直線が得られる。これらの直線の勾配の平均値から活性化エネルギーを算出すると、550°C 以下の温度では 11,200 cal/mol, 550°C 以上の温度では 6,780 cal/mol の値が求められる。

文 献

- 1) 河合, 他: 鉄と鋼, 47 (1961), p1336
- 2) " : " 46 (1960), p1130
- 3) J. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 4) G. BITSIANES, T. L. JOSEPH: J. Metals, 7 (1955), p. 639
- 5) J. HENDERSON: Physical Chemistry of Process Metallurgy, (1959), Part I, p. 671

622,341,2:542,941  
(21) Mn 鉱石の性状および還元に関する研究 6220/

金属材料技術研究所 理博 柳橋 哲夫  
東邦電化研究室 1244~1246

浅田一雄・○新谷光二・一戸俊一・花田弘紀  
Studies on Properties and Reduction of Manganese Ores.

Tetsuo YAGIHASHI, Kazuo ASADA,  
Koji ATARASHIYA, Shun-ichi ICHINOHE  
and Hiroki HANADA

I. 緒 言

高炭素フェロマンガンの製造にあつて、使用する原料マンガンの性状がその操業成績にいちじるしい影響をあたえることがわかつている。そこで著者らは各種マンガンの鉱物組成の決定を行ない、且つ CO および CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる還元実験を行なつて、製煉炉内反応の解析や生産性の向上に資する目的で本研究を行なつた。

II. 実験装置および方法

a) 鉱物組成の決定

X線回折による同定を行なつたが、この方法だけでは結晶度の問題が大きく影響し万能といえないので示差熱分析と熱天秤による相変態の観察をあわせて行なつた。X線回折には North American Phillips 社の Norelco X線回折計を使用、35kV, 7mA で励起させた Fe K線をフィルターなしで用いた。示差熱分析計は島津製の自記型のもので、白金カプセル中に試料を入れ、標準試料として  $\alpha-Al_2O_3$  の粉末を用いた。

b) CO および CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる還元

応用理化製 ORK型自動記録熱天秤に CO, CO<sub>2</sub> ガス発生装置を組み合わせて使用した。Photo. 1 にこの装置を示す。

CO<sub>2</sub> ガスは市販のボムベ入りのものを用い、CO ガスはこの CO<sub>2</sub> ガスを加熱されている黒鉛粒層を通して発生させた。鉱石試料を石英製試料皿に秤取し、熱天秤中にセットする。CO および CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを 50 ml/mn の流速で流しつつ、炉温を 300°C/h で上昇させ、試料の重量変化から反応の模様を解析した。

c) 供試マンガンの鉱石

実験に用いたマンガンの鉱石は Table 1 に示す 15 種でいづれも 200 mesh 以下に微粉砕し、異物の混入は極力さけるようにした。なお、標準試料として国産化学製 MnO<sub>2</sub> 特級試薬を用いた。

III. 鉱物組成の決定

マンガンの鉱物は非常に多種類の存在が知られており、その産出鉱床の性質(年代や成因)によつて違つてゐる<sup>1)</sup>。また実際用いられるマンガンの鉱石としては複雑な混合相を呈することが多い。高炭素フェロマンガンの原料鉱物としては酸化マンガンの鉱、含水マンガンの鉱、炭酸マンガンの鉱、ケイ酸マンガンの鉱などが重要なものである。なかでも重要な二酸化マンガンの鉱には  $\alpha-MnO_2$  (cryptomelane),  $\beta-MnO_2$  (pyrolusite),  $\gamma-MnO_2$  (ramsdellite),  $\delta-MnO_2$  (birnessite) などがあり、 $\alpha$  相,  $\beta$  相を除くと一般に結晶性が悪く、また  $\alpha$  相,  $\beta$  相,  $\delta$  相は