

669, 141, 17, 54, 124
 (43) 還元海綿鉄粉の活性について

東京大学工学部

○大蔵 明光・工博 松下 幸雄

Activated Behavior of Reduced Sponge Iron Powders.

Akimitsu OKURA and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 緒 言

直接還元法の研究が近年さかんに行なわれているが、粉状鉄鉱石を水素または一酸化炭素などによつて還元を行なう場合、還元温度が 500°C および 600°C 還元時間 15mn 以上、還元率で表わすと約 60% 以上の還元鉄粉は非常に活性であつて、空气中に放置すると空气中の酸素と反応して発熱しその熱によつてさらに酸化が促進され、Fe₃O₄ あるいは Fe₂O₃ になる。これらの現象についてはすでにいくつかの文献で報告されている¹⁾²⁾が、その酸化されやすい原因については報告されていない。特に加圧下の還元鉄粉は酸化の現象が常圧のものより強い。そこでこれらの原因をつぎのごとき立場で解析した。

- (1) 不安定な wüstite の分解によるもの。
- (2) 還元によつて生成された金属鉄の格子欠陥によるもの。

以上の点が推測されるが、これらの原因について若干の実験をこころみ、その結果を報告する。

II. 実試装置および方法

実験試料は Table 1 に示した組成のもので粒度は 28 ~ 100 mesh の範囲に節分けしたものを各粒度ごとに等量ずつ秤量して流動層に装入した。還元ガスは 99.6% の純度をもつ市販 H₂ ガスをそのまま使用した。

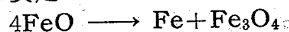
Table 1. Chemical composition of iron ores.

Ore	Chemical analyses (%)				
	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Hematite	64.98	3.35	2.74	0.06	0.08

実験装置は既報 (鉄と鋼, 48 (1962) 9, 1039) の流動還元装置を使用して還元を行ない、採取した試料は窒素封入瓶中にパラフィン封を行ない大気中の酸素を完全に断つて保存した。

III. 実験結果および考察

緒言に述べた Wüstite については、Fe-O 系平衡状態図からも明らかのように 570°C 以下の温度においては極めて不安定である。すなわち、



にしたがつて分解する。この反応の熱力学的自由エネルギーは 500°C で $\Delta F = -786 \text{ cal}$, 400°C で $\Delta F = -1940 \text{ cal}$, 300°C で $\Delta F = -3870 \text{ cal}$, 常温 (25°C) では $\Delta F = -6940 \text{ cal}$ と 570°C 以下の温度では常に負の値をとる。そして FeO 1 モルが常温で分解すれば約 2.5 kcal の発熱をすることが知られている。平衡状態図では存在しない FeO も、還元の場合 570°C 以下の低温でも方向性結晶化の原則にしたがつて存在する。一旦生成した Wüstite は容易に常温にもち来たされそして、格子の

物理的釣合から、鉄と magnetite の中間層としての状態で安定化しているのであるが、これは、あくまでも準安定の状態、なんらかのきっかけで分解することが上の熱力学的数値からも予想されるのである。そこで、

- (1) 流動還元による還元鉄への過程で、還元時間とともにどのように wüstite が生成されていくか。
- (2) 生成された wüstite はどのような安定度を常

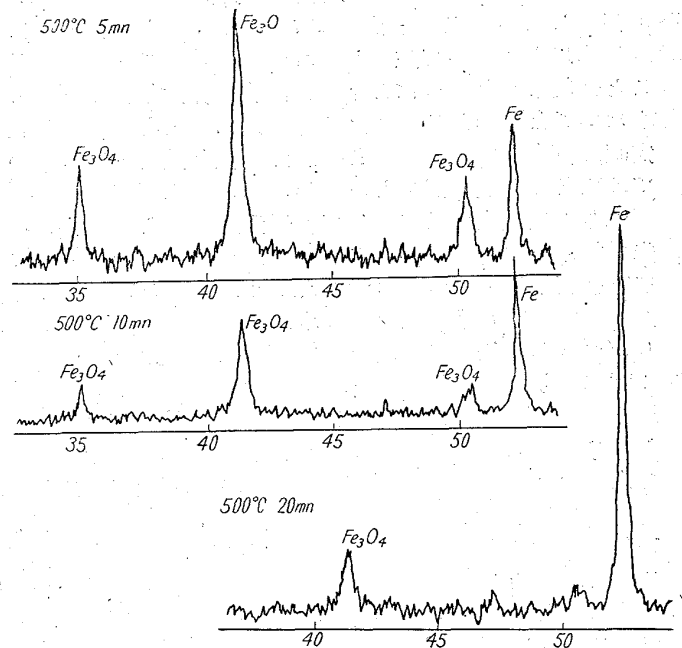


Fig. 1. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 500°C.

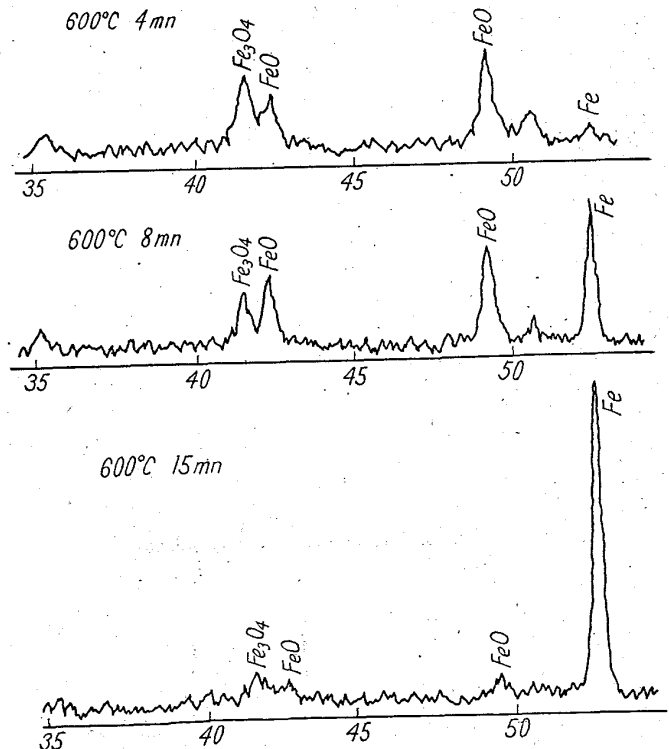


Fig. 2. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 600°C.

温において示すのか。

以上の二点について 500°C, 600°C 還元の活性な試料について X 線装置を用いて調べた結果を Fig. 1, 2 に示す。この X 線結果からは, FeO (wüstite line) はほとんどみられず唯, Fe₃O₄ から還元されて行く過程がわかる。600°C においては 8 mn までは wüstite が明確に存在するが, 15mn 分ではすでに痕跡程度となり実際に酸化反応を示す 20mn 以上の還元試料では wüstite は存在しない。この結果からみて FeO が還元過程で 600°C 以上において生成しそれが常温にもち来たされることは明らかとなつたとともに酸化(発火性)の原因でもないことがわかる。生成 wüstite の常温における安定度は Fig. 3 に示すごとく還元直後と数百 h 後においてはほとんど変化がみとめられない。

つぎに生成金属鉄に関しては還元過度から考えると、先ず使用した鉄石は、赤鉄鉱 (hematite) α -Fe₂O₃ で三方晶型格子でこれが還元によつて磁鉄鉱 (magnetite) γ -Fe₂O₃ の立方晶型格子スピネル型の欠ける格子に変態し、つぎに磁鉄鉱 (magnetite) Fe₃O₄ の完全なスピネル型になり (500°C 以下の場合 wüstite を経ないで Fe になる) wüstite から金属鉄 α -Fe 体心立方格子となる。この過程において 500°C~600°C の還元温度で水素により強制的に結合酸素を除去する還元方法では陽イオン(この場合酸素)が動き、Schottky 型の格子欠陥の多い金属鉄の格子ができてることが予想される。これらの欠陥の多い格子はなんらかのエネルギーを与へることにより Fe の拡散が行なわれ安定な金属鉄ができる。このようなエネルギーを供給しないで常温にもち来たした場合は極めて欠陥の多い金属鉄ができる。ここに酸素が到着すれば当然酸素が欠陥を埋める。その際生ずる熱によつて酸化反応が促進加速されると考えることができる。たとえば Fe 1 モルが常温で当量の酸素と反応して、FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ になる時の反応熱は凡て発熱でそれぞれ、64.6, 88.9, 97.6 cal である²⁾、以上のことから wüstite の分解による熱よりも金属鉄の格子欠陥によるものが原因であると考えてさしつかえが

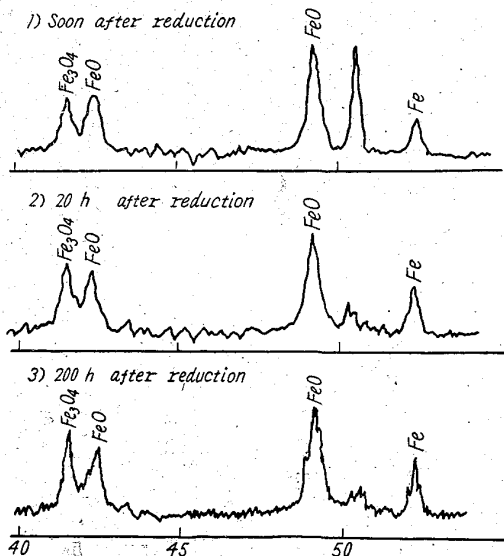


Fig. 3. Results of X-ray analyses in dissociation of wüstite.

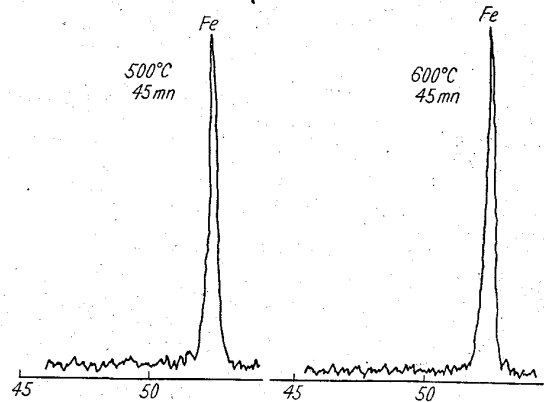


Fig. 4. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 500°C and 600°C.

ない。そこで固体中の Fe の拡散を考えると鉄の拡散係数は絶対温度の二乗に比例するから温度因子の効果が特に大きい。Fig. 4 に示すような活性な試料を再度流動層中で 650°C, 680°C, 700°C, 720°C N₂ 気流中で加熱し大気中に放出しその状態を観察した。680°C 以下では再加熱をしても発火性を示し、680°C では空气中放出後 1 mn で発火を示した。700°C 以上のものは空气中に放出しても全く発火しない。この加熱時間は 10mn でも 60mn でも結果は同じである。また流動層法でなく熱天秤を使用した静止層の場合もほぼ同様な結果を示した。これによつて格子欠陥のある金属鉄 (α -Fe) が完全な体心立方格子になる温度の下限が明らかとなつた。

III. 結 言

- (1) 発火性 (活性) の原因は還元過程の過渡的生成物である wüstite の分解によるものではない。
- (2) 還元によつて生成された海绵鉄が完全な体心立方晶型格子とならず、格子の欠けた処がある。これがその大きな原因ではなかろうかと考えられる。また非常に活性な海绵鉄を 680°C 以上に再加熱する事により、発火性を防止することができる。これは鉄の拡散によつて欠陥の除かれた格子型を作つたものと考えられる。

文 献

- 1) A. SEORTECCI and A. PALAZZI: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 195 (1960), p. 267
- 2) 栢内富士雄: スポンジ鉄概要 (1960)
- 3). 4) 相山良一著: 構造無機化学 I, II (1952)
- 5) 新化学工学講座: (1959)

546.72-31-542,941
(44) 珪酸を含む酸化鉄の固体炭素による還元について

北海道大学工学部 63044
工博 吉井 周雄・○谷村 亨

On the Reduction of Silica-Containing Iron Oxide by Solid Carbon.

Dr. Chikao YOSHII and Toru TANIMURA.

I. 緒 言 570~572

鉄鉱石中にて、一般に SiO₂ は難還元性であり高炉ではポツシュのような高温部で還元が行なわれている。こ