

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, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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、先ず使用した鉱石は、赤鉄鉱 (hematite)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で三方晶型格子でこれが還元によつて磁鉄鉱 (magnetite)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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  $\alpha$ -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い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, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>2)</sup>、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

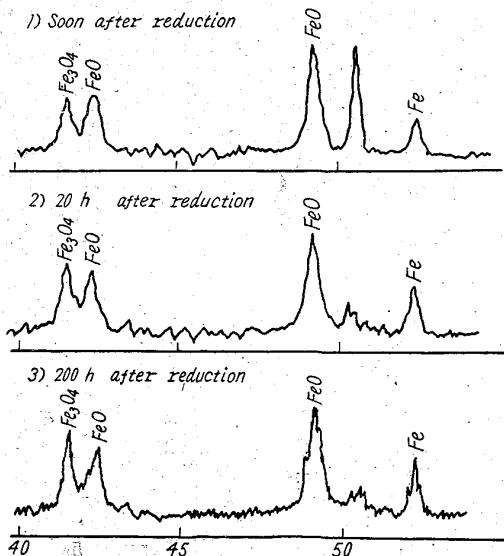


Fig. 3. Results of X-ray analyses in dissociation of wüstite.

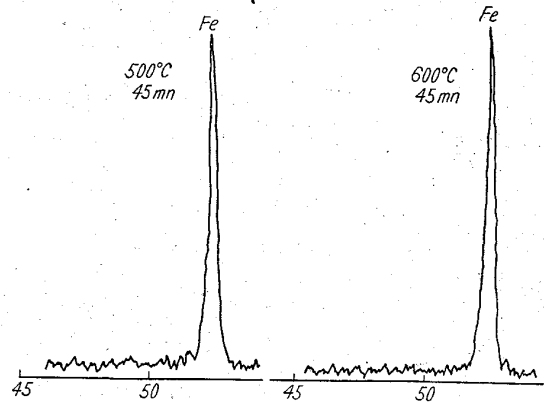


Fig. 4. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 500°C and 600°C.

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 N<sub>2</sub> 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 ( $\alpha$ -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 SiO<sub>2</sub> 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

の反応は大なる吸熱反応故非常に高温を要し、実験にも多くの困難がともなっている。本報は  $\text{SiO}_2$  を含む酸化鉄の、固体炭素のみによる還元状況<sup>1)2)</sup> を正確に把握するため、反応により生成する  $\text{CO}$  を速かな系外へ排除しつつ実験を行なった結果である。

II. 実験装置および方法

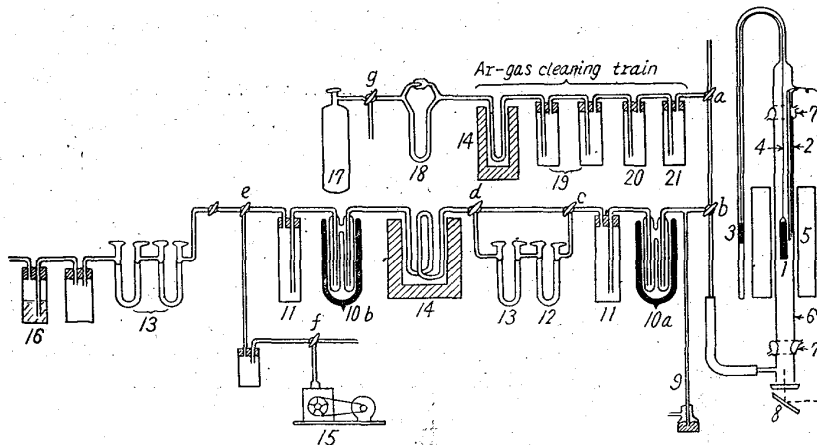
試料は化学的最純の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と石英粉末を良く混合して電弧溶解を行ない、このケーキを砕いて再度溶解し試料の均一化を計った。その化学組成を Table 1 に示した。またこれらの試料は X 線回折と顕微鏡観察より、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  からなっており、実験には破碎して -14~+20 メッシュの粒を用いた。

Table 1. Composition of synthetic iron oxide.

	Metallic iron (%)	$\text{Fe}^{2+}$ (%)	$\text{Fe}^{3+}$ (%)	$\text{Si}^{4+}$ (%)	Total oxygen (%)
A	0.51	32.24	40.61	—	26.69
B	0.49	32.47	32.56	5.39	28.68
C	0.99	28.66	26.62	9.36	30.32

坩堝は灰分の少ない黒鉛棒より作成し (外径 20mm 内径 18mm 長さ 95mm), 下部には数コの針孔を設け実験中炭素粉末の噴出するのを防止した。還元剤は坩堝と同種の鉛を -100 メッシュにし、また木炭を -14~+20 メッシュにして、 $1400^\circ\text{C}$ , 1h, 真空中で下記装置により加熱を行ない、揮発分および吸着ガスを除去した。

装置は Fig. 1 に示した。反応管は緻密なアルミナ管でその上部水冷キャップはカウンターウェイトを有する硝子管を備え、炉内雰囲気を変えずに Mo 線で懸垂した坩堝を上下できるようにした。また測温用 Pt-PtRh 熱電対もこのキャップより導入した。下部水冷キャップはガス吸収系をへて真空ポンプへ続いている。なお加熱炉



- 1. Graphite crucible.
- 2. Pt-Pt Rh (13%) thermocouple.
- 3. Counter weight.
- 4. Molybdenum wire.
- 5. Siliconite furnace.
- 6. Reaction tube (High-alumina).
- 7. Water cooled cap.
- 8. Mirror.
- 9. Hg manometer.
- 10a) Cold trap (Liquid nitrogen).
- 10b) Cold trap (Liquid nitrogen).
- 11. Expansion space.
- 12.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- 13. Soda asbestos.
- 14.  $\text{CuO}$  furnace ( $600^\circ\text{C}$ ).
- 15. Rotary pump.
- 16. Liquid paraffin.
- 17. Ar cylinder.
- 18. Flow meter.
- 19. 30%  $\text{NaOH}$ .
- 20. Silicagel.
- 21.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Fig. 1. Experimental apparatus.

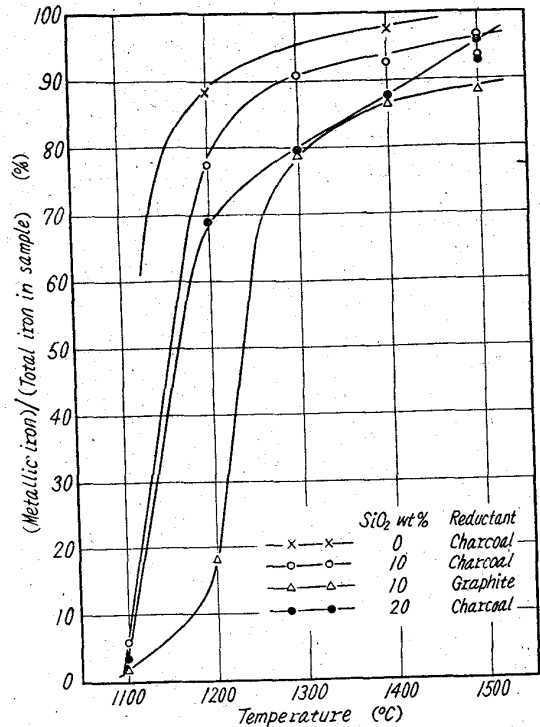


Fig. 2. Reduction degree of iron oxide vs. reduction temperature.

は管状シリコニットを用いた。

実験は試料 1.5g とその還元に要する C 量の約 1.5 倍の C を良く混合して坩堝に入れ下部キャップ附近に懸垂する。装置内を真空にした後昇温し、所定温度に達したら直ちに坩堝を均熱部に引き上げ、1h の反応の後元の位置に速かに下げて冷却した。還元生成ガスはコック (b) を通り真空ポンプ (15) へ行くまでに、 $\text{CO}_2$  はトラップ (10a) に、 $\text{CO}$  はさらに  $\text{CuO}$  炉 (14) ( $600^\circ\text{C}$ ) を通りトラップ (10b) に液体窒素で凝縮される。実験後各トラップの捕集ガスを気化せしめ、清浄な Ar 流によりソーダアスベスト (13) に吸収させて除去された酸素を定量した。還元後の試料は化学分析、X 線回折、顕微鏡観察によりその還元状況を調べた。

III. 実験結果

実験温度は  $1100\sim 1500^\circ\text{C}$  を  $100^\circ\text{C}$  間隔で行ない、Fig. 2 は鉄の還元状態を鉄量に対する金属鉄の割合で示した。 $\text{SiO}_2$  を含む試料 (B)(C) は試料 (A) に比し被還元性がおとり、また試料 (B) では木炭と黒鉛の還元力を比較したが黒鉛の著るしくおとることが確認された。Fig. 3 は珪酸の還元状態を全珪素に対する金属珪素の割合で示した。試料 (C) は (B) より  $\text{SiO}_2$  量が多く、還元率は低い、実験時間内に還元生成した珪素量は (B) より大であった。X 線的には  $1300^\circ\text{C}$  以上の温度では、Si, FeSi, SiC,

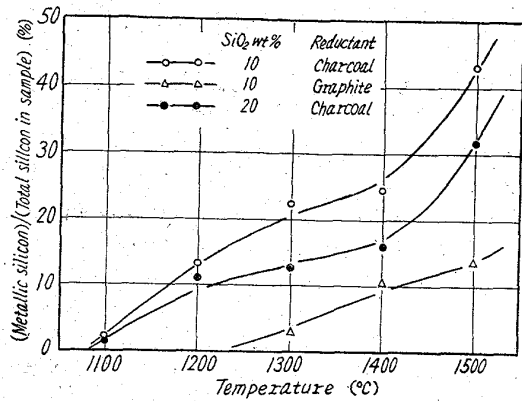
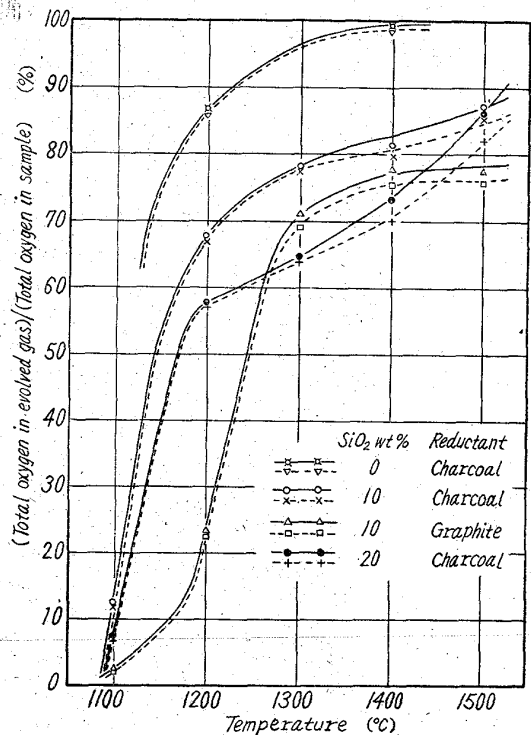


Fig. 3. Reduction degree of silicon vs. reduction temperature.



Dotted line: Calculated from the quantities of CO and CO<sub>2</sub> evolved during the reduction of the sample.  
Solid line: Calculated from the quantities of metallic Si and Fe in the reduced sample.

Fig. 4. Amount of oxygen removed by reduction vs. reduction temperature.

Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, FeO などの回折線は見られず, α-Fe と α-cristobalite の回折線のみが観察された。Fig. 4 は試料中の全酸素量に対し, 還元生成ガスより計算した酸素量の割合を実線で, また化学分析による還元量より計算した酸素量の割合を点線で示した。両者の割合は高温程その差が大である。

#### IV. 考 察

これらの結果から, SiO<sub>2</sub> を含む酸化鉄の被還元性は SiO<sub>2</sub> による阻害されている。1200°C でまだ未還元鉄が残存するのは, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は初期に還元が速かに進むが, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の存在のためにその還元率が低いと考えられる。しかし 1500°C では試料(B)(C)ともに 95% 以上

の還元率を示し Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中の鉄の還元の進行が著しい。1300°C 以上では還元された鉄は C を吸収し, 球状の小粒を形成している。試料(B)(C)ではこの小粒に片状黒鉛が観察されるものもあり, これは Si が鉄の中へ溶け込んだためと考えられる。SiO<sub>2</sub> は 1500°C で約 40% 還元されているが, このような温度で SiO<sub>2</sub> の還元は困難と考えられるゆえ, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を形成している SiO<sub>2</sub> は還元され易いと考えられる。X線的には Si の回折線は観察されぬが, これは金属鉄に対して金属珪素の量が少ないためと考えられる。また 1300°C 以上の温度では, 坩堝の蓋の部分に灰緑色の付着物が見られたことから還元時に SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が生成されたものと考えられ, Fig. 4 において高温程ガス分析値からの還元率と化学分析値からの還元率に大なる差が生じたのはそのためと推測される。

還元剤としての黒鉛は木炭より著しく還元力が低く高温でもあまり変化がない。

#### V. 総 括

- (1) 珪酸を含む酸化鉄の固体炭素による還元において, 1100~1500°C 間で鉄および珪素の挙動を調べた。
- (2) 試料は電弧溶解で SiO<sub>2</sub> 10 および 20% 含む酸化鉄を合成し X 線, 顕微鏡でその状態が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> なることを確認した。
- (3) C のみの還元状態を調べるため, 反応により生成した CO および CO<sub>2</sub> を速かに真空ポンプで系外へ排出した。
- (4) CO および CO<sub>2</sub> は液体窒素でトラップに凝縮し, Ar 流でソーダアスピレートの U 字管に吸収し, 還元酸素量を求めた。
- (5) 鉄の還元は SiO<sub>2</sub> が多い程悪く, これは Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の存在量が大であるためである。また SiO<sub>2</sub> は 1500°C で約 40% の還元率を示し, 鉄への溶け込みが見られる。
- (6) 還元生成ガスからの酸素量と化学分析からの酸素量間の差が高温程大となるのは, SiO 生成のためと考えられる。
- (7) 木炭の還元力は黒鉛より著しく大である。

#### 文 献

- 1) B. BALDWIN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 179 (1955), p. 30~36
- 2) T. & YUN: Trans. Amer. Soc. Metals., 54 (1961) p. 129~142
- 3) E. ZINTL: Z. anorg. allg. Chem., 245 (1940) p. 1~7
- 4) H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961) p. 1021~1028