

(4) 1100°C での CaCO<sub>3</sub> 添加焙焼鉄の還元では、添加された CaCO<sub>3</sub> は焙焼中に dicalciumferrite を作るため CaO<sub>3</sub> 添加量の多いものほど還元率の頭打ちがひどくなる。焙焼鉄の還元性は CaCO<sub>3</sub> 添加量にはあまり影響されないが添加の少ないもののほうがよい傾向にある。

546.72-3/1:547.94/1

:546.11

(37) 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—Ⅳ)

大阪府立大学工学部 No. 64199  
 工博 河合正雄・寺峰禎次・山本樺治  
 日本冶金工業 相部 国雄

Reduction of Fine Iron Oxide by Hydrogen.

PP1646~1648

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

Dr. Masao KAWAI, Teiji TERAMINE,  
 Naraharu YAMAMOTO and Kunio AIBE.

I. 緒 言

第3報<sup>1)</sup>で酸化鉄粉の H<sub>2</sub> ガスによる還元は、還元温度 550°~560°C において、その還元速度の温度上昇にともなう増加率の停滞が存在することを報告した。本報においても、また、この点に関しさらに H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを用いて詳細な実験を行ない、停滞の存在を確かめ、さらに部分還元試料の X 線的研究による還元過程中の生成相の観察から、還元機構を検討したので報告する。

II. 実験装置および実験方法

還元装置は第3報で示したものとほぼ同様である。ただ、反応管内に N<sub>2</sub> ガスを導入するために N<sub>2</sub> ガス清浄装置を付加したのと、石英 cage の代わりに 200 mesh のステンレス鋼カゴを用いた点が異なっている。還元用試料は 100~150 mesh の純度 98.7%-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。実験操作はほぼ前報の場合と同様である。還元ガスは 200 cc/min の H<sub>2</sub> ガスおよび H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比をいろいろ変えた 200 cc/min の H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを使用した。

つぎに、X 線回折用の部分還元試料の作成には、150~200 mesh の同種の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を 450°~600°C の温度範囲で H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスで還元し、所定の還元率まで還元した後、真空ポンプで反応管内の H<sub>2</sub> ガスおよび H<sub>2</sub>O ガスを除去する。それから反応管内に N<sub>2</sub> ガスを流して部分還元試料を十分に不活性とし、炉を引き下げて直ちに反応管を冷水および衝風にて急冷した。

III. 実験結果および考察

i) ガスによる還元

H<sub>2</sub> ガス流量 200 cc/min, 還元温度 400°~650°C の温度範囲で還元を行なつて求めた還元率—還元時間の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は前報で示した曲線とかなり異なり還元率約 80% まではほとんど直線関係にあるが、それ以上の高還元率では上に凸の曲線となつて徐々に 100% 還元に近づく。この差異は試料が異なっていること、および石英 Cage の代わりにステンレス鋼カ

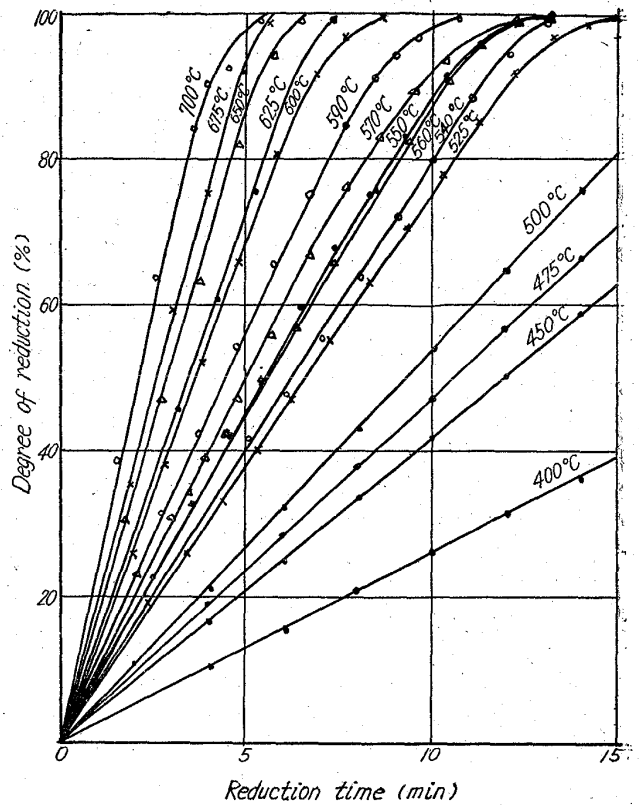


Fig. 1. Relation between the degree of reduction and the reduction time over a range of temperature of 400° to 700°C.

ゴを使用したために H<sub>2</sub> ガスあるいは H<sub>2</sub>O はガスの流通のよくなつたことに起因するものと考えられ、これらの曲線は前報で示した  $1 - (1 - R)^{1/3} = k \cdot t$  の関係を満足しなかつた。しかし、後述するごとく H<sub>2</sub> ガスの分圧を小さくするとその曲線は前報の曲線形に近づく。

Fig. 1 によると、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の純 H<sub>2</sub> ガスによる還元においては、一定の条件下で還元率約 80% までのところは、還元速度が酸素量に無関係に一定であり、したがつて酸化鉄と H<sub>2</sub> ガスの界面化学反応が反応全体を律速するものと考えられる。80% 以上の高還元率では H<sub>2</sub> ガスの還元部を通過して粒子内部の未還元部分への浸透、および生成した H<sub>2</sub>O ガスの外部への脱出の減少のために還元速度がおそくなる。すなわち、この場合の還元速度はガス拡散因子を考慮しなければならないものと考えられる。

つぎに、Fig. 1 の各曲線の直線部分の勾配より求めた還元速度定数と還元温度との関係を図示すると Fig. 2 が得られる。Fig. 2 には H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1 の混合ガスの流量 200 cc/min で還元して得られた結果も併記した。この図から、前報の結果と同様に還元温度 550°~560°C では還元速度の増加率の停滞がみられる。

ii) H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスによる還元

いろいろの混合比の H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを用いて、いろいろの温度で還元を行なつたが Fig. 3 にはその一例として 550°C のものを示した。混合ガスの流量はすべて 200 cc/min であつた。Fig. 3 によると、H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:3 の H<sub>2</sub> ガス分圧までは H<sub>2</sub> ガスのみの場合と同様

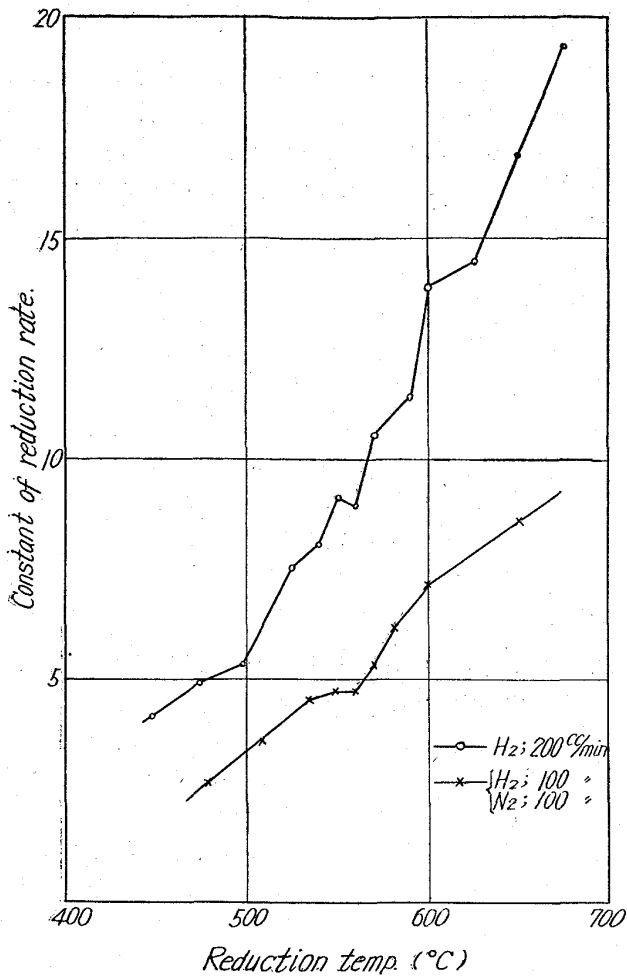


Fig. 2. Relation between the reduction velocity and reduction temperature.

の曲線がみられる。H<sub>2</sub> ガス分圧が低下すると還元率—還元時間関係は、低還元率側においても直線部分が現われず前報で報告したのと同じ曲線形となる。すなわち前述の高還元率側でのガス拡散因子による還元速度のおくれがより明らかに認められる。H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1の混合ガスで得た還元速度定数を各温度に対して作図したのが前述の Fig. 2 の下方のグラフであつて、この場合は還元速度の停滞がより明瞭に現われている。

つぎに、還元速度と H<sub>2</sub> ガスの分圧 P<sub>H<sub>2</sub></sub> の関係を知るために、480°, 550°, 560°, 570°C および 650°C の温度でいろいろの H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合比のガスで還元を行なつた。その結果を Fig. 4 に示す。この図からわかるごとく、還元速度は P<sub>H<sub>2</sub></sub> に比例する。さらに、550°C と 560°C の直線がほとんど一致していることから、この温度付近での温度上昇による還元速度の増加率の停滞が一層明らかである。

iii) X線の研究

N<sub>2</sub> ガス中で急冷した部分還元試料を X 線で、回折角 30°~80° の範囲で回折した。同定結果を Table 1 に示す。

Table 1 によると還元温度 500°C 以上でも wüstite が存在しているが、このことは GULBRANSEN<sup>2)</sup>らの研究と一致し、EDSTRÖNM<sup>2)</sup>らの研究とは異なつた結果を示

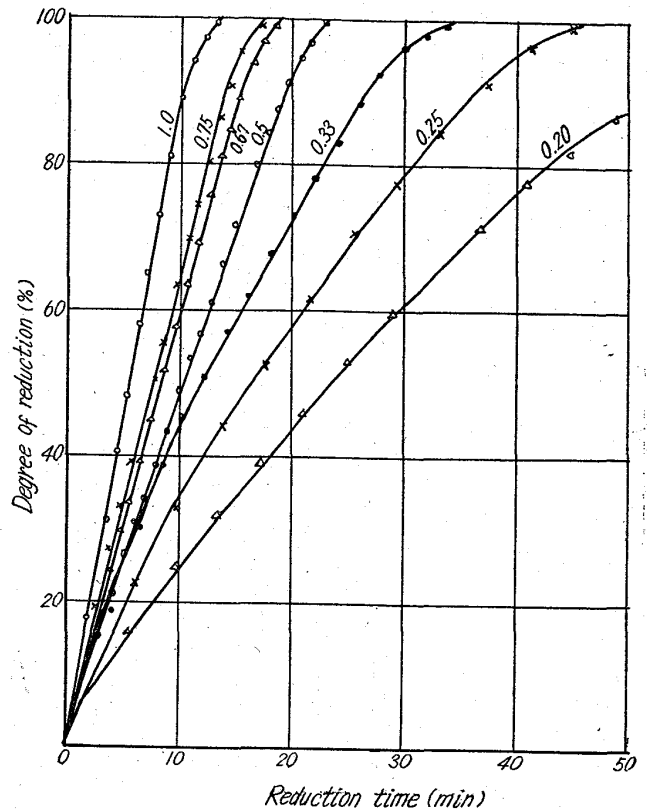


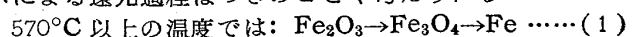
Fig. 3. Relation between the degree of reduction and the partial pressure of H<sub>2</sub> gas at 550°C.

Table 1. Phases which are formed by the reduction with H<sub>2</sub> gas.

Reducing temp. (°C)	Degree of reduction (%)	Identified phases
	0	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
450	50	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe
480	41	"
490	41	"
500	50	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, Fe
520	49	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, Fe
550	50	"
560	49	"
"	100	Fe
570	47	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, Fe
600	65	FeO, Fe

\* 還元過程中に  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の変態が起る。

す。また 570°C 以下の還元温度で生成する Wüstite の X線回折図はその巾が広く、ピークも鈍くなつている。このことから 570°C 以下の温度で生成する Wüstite は格子欠陥を有し活性であることが推定される。(蓼酸鉄の真空加熱による分解によつて生じた FeO は低温では発火性を有し Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe に共析分解することから、上記の推定のごとく 570°C 以下で生成する FeO は活性であることがわかる。) したがつて、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の H<sub>2</sub> ガスによる還元過程はつぎのごとく考えられる。



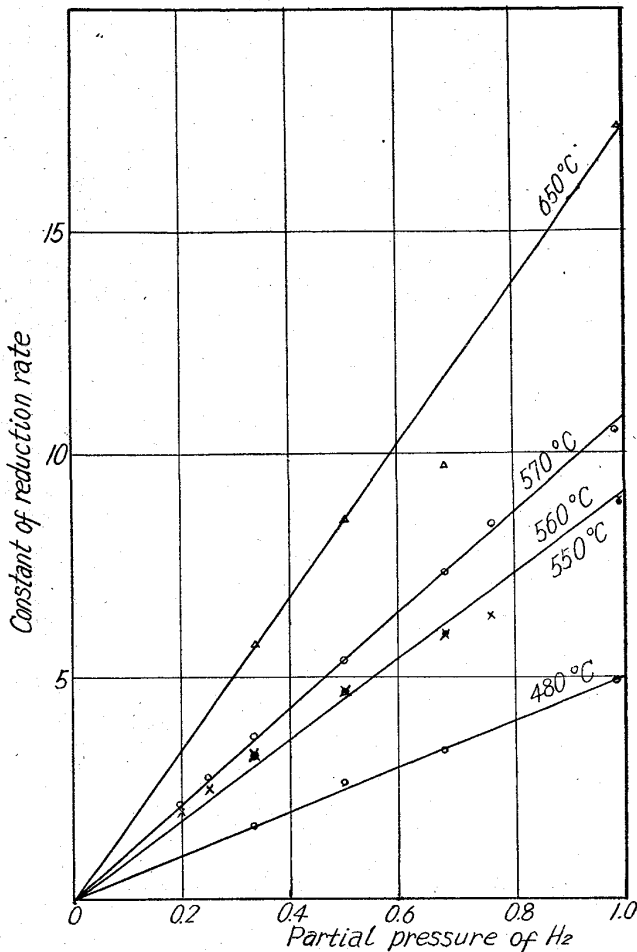
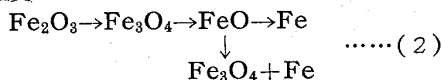
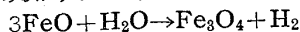


Fig. 4. Relation between the reduction velocity and partial pressure of H<sub>2</sub> gas in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture.

570°C 以下の温度では:



(2)の反応の FeO → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe の共析分解速度は W. A. FISCHER<sup>4)</sup>らも結論しているように、570°C 直下の温度ではそれほど速くないが低温になるにしたがつてその分解速度は増大する。このことは Table 1 の X 線的分析結果からも推定され 500°C 以下では FeO → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Fe がきわめて迅速に、瞬間的に起る。また、550°~560°C の温度では FeO は安定温度に近いためにその存在量はかなり増加し、熱力学的にも Fe について H<sub>2</sub>O との親和力が大きく、したがって



の逆反応、すなわち FeO の H<sub>2</sub>O ガスによる中毒作用が他の温度に比較し、より強くおこるものと考えられる。ゆえに、前述した 550°~560°C の温度での還元速度の停滞は(2)式の FeO の共析分解および H<sub>2</sub>O ガスによる中毒作用に起因するものと考えた。

#### IV. 総括

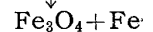
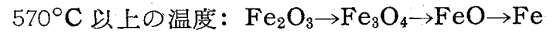
1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の H<sub>2</sub> ガスによる還元は酸化鉄と H<sub>2</sub> ガスの化学反応によつて律速され、高還元率ではガス拡散の因子が入る。

2 本実験の範囲では、還元速度は H<sub>2</sub> ガス分圧に比例する。

3 570°C 以上で安定な Wüstite は還元過程の中では、500°C 以上の温度でも準安定相として明瞭に観察された。

4 還元温度 550°~560°C において、還元速度の温度上昇に伴う増加率の停滞があり、この原因は生成する Wüstite の共析分解および H<sub>2</sub>O ガスの中毒作用と考えられる。

5 還元機構はつきのごとく考えられる。



#### 文 献

- 1) 河合他: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1242
- 2) E. A. GULBRANSEN and J. W. HICKMANN: Jrans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. and Pet. Eng. 171 (1947), p. 306
- 3) T. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 4) W. A. FISCHER und A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958) p. 107

669.181.423 : 546.72 : 669.09438

### (38) 活性な還元鉄粉の不活性化について No. 64200

八幡製鉄, 東京研究所  
 理博 近藤真一・松本龍太郎・○和田 要

### On the Passivation of the Active Iron Powder.

Dr. Shin-ichi KONDO, Ryutarō MATSUMOTO and Kaname WADA.

#### I. 緒 言

低温でガス還元した場合に得られる還元鉄粉はきわめて活性であり、空気中に取り出した時には再酸化発熱してついには発火することもある。この現象についてはいくつかの報告<sup>1),2)</sup>もあるが、実際には大きな問題で、取扱いの安全のためにも、また再酸化による損失を防ぐためにも、有効な不活性化法を見出すことはきわめて重要な課題である。

われわれは窒素中に含まれる少量の酸素により活性鉄粉が不活性化されることを見出した。この不活性化の原理は、蓄熱して昇温しない条件下で活性鉄粉に酸素を接触させ、ごく少量の酸素を吸収させるものである。

本報はこの方法についての基礎実験すなわち、酸素による不活性化の特性、ならびに不活性化の機構に対する検討の結果を報告するものである。

#### II. 実験装置および方法

使用した原鉱石は均質で高純度ヘマタイトのブラジルイタピラ鉱である。鉱石の粒度は 50~100 メッシュを用いた。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径 2.5cm の目皿付石英管で、バッチ式流動層として用いた。この反応管に原鉱石 20g または 30g を装入し、