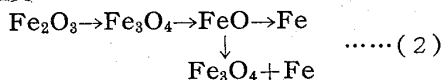
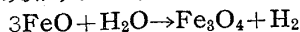


Fig. 4. Relation between the reduction velocity and partial pressure of H<sub>2</sub> gas in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture.

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

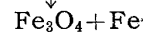
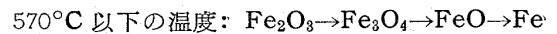
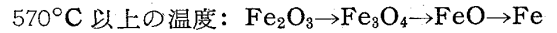
1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の H<sub>2</sub> ガスによる還元は酸化鉄と H<sub>2</sub> ガスの化学反応によつて律速され、高還元率ではガス拡散の因子が入る。

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

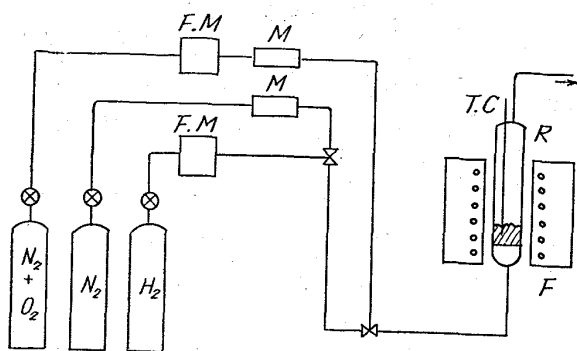
低温でガス還元した場合に得られる還元鉄粉はきわめて活性であり、空気中に取り出した時には再酸化発熱してついには発火することもある。この現象についてはいくつかの報告<sup>1),2)</sup>もあるが、実際には大きな問題で、取扱いの安全のためにも、また再酸化による損失を防ぐためにも、有効な不活性化法を見出すことはきわめて重要な課題である。

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、



F: Eurnace  
M: Molecular Sieve  
R: Reactor  
FM: Flow Meter

Fig. 1. Experimental apparatus.

550°C で十分水素還元を行ない(このとき還元率は 97±1%), 引続き水素雰囲気です定の温度(少数の試みを除き室温)まで冷却後, 窒素-酸素の混合ガスにより不活性化処理を行なった. 混合ガスの酸素濃度は 0.00019, 0.00108, 0.0028, 0.156, 1.33, 6.1, 10.3, 21% のものを用い, 流量を 1 l/min より 5 l/min まで変化させた.

次に窒素-酸素混合ガスによる不活性化時に消費される酸素量を正確につかみ, さらに進んでこの時の不活性化機構を検討するため, 粉体の表面積測定に用いられる BET の装置を用いた実験を行なった. すなわち BET 装置の試料瓶に活性な還元鉄粉を仕込み, 所定温度で少量ずつ酸素を導入して酸素の平衡圧と吸収酸素量を測定し, 酸素吸収曲線を求めた.

### III. 実験結果および考察

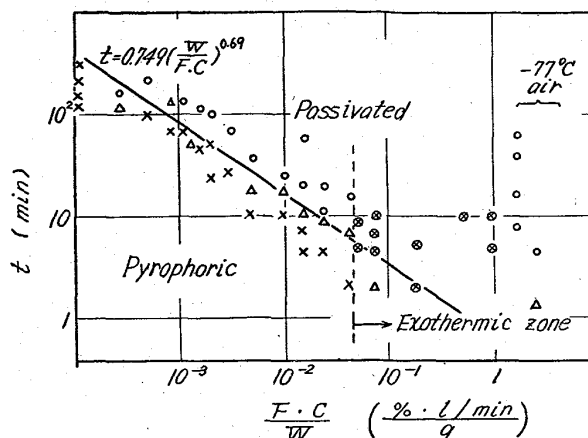
#### (1) 不活性化に必要な酸素濃度および時間の関係

イタビラ鉱を還元して前記の混合ガスを流した場合, 酸素濃度が 0.00019, 0.00108% のごとく低濃度の際には不活性化されず, 0.0028% では 120 分で空気中に取り出した時はやや発熱するが一応不活性化され, 180 分を行えば取出し後発熱しないで完全に不活性化されている. 酸素濃度が 1.33% 以上では不活性化処理中に一度温度が上昇し極大値を示すようになり, 取出し鉄粉の還元率の低下も大きくなる. そして 21% (空気) ではこの温度の極大値は 500°C を越え, 全鉄分も 80~85% まで低下してしまう. しかし酸素濃度が高くても不活性化処理中に昇温しないよう十分な冷却を施した場合には, 還元率の低下をほとんどおさえて不活性化が可能である. たとえば酸素濃度 21% (空気) を用い, ドライアイス-アルコールで反応管の周囲を冷却した場合には, 還元率の低下がほとんどなくて不活性化できた.

室温における不活性化実験の結果を  $\log t$  [ $t$  = 不活性化処理時間 (min)] と  $\log (F \cdot C) / W$  [ $F$  = ガスの流速 (l/min),  $C$  = 酸素濃度 (%),  $W$  = 装入鉱石量 (g)] とにより整理した結果を Fig. 2 に示す. この図から不活性化されるものとされないものが, ほぼ一本の直線によつて分けられることがわかる. その境界線は

$$t = 0.749 \left( \frac{W}{F \cdot C} \right)^{0.69}$$

であつた. すなわち  $t > 0.749 (W/F \cdot C)^{0.69}$  の範囲では



○: No change observed when the sample was taken out into atmosphere  
×: Pyrophoric  
△: Not pyrophoric, but exothermic  
⊗: Exothermic during passivation treatment and not pyrophoric

Fig. 2. Relation between  $t$  and  $(F \cdot C) / W$ .

不活性化が可能であることになる.

イタビラ鉱以外の鉱石——ゴア, アドリアニタス, マルコナ, インド鉱石——についても窒素-酸素混合ガスで不活性化されるかを偵察的に調べた結果, ゴアとアドリアニタス鉱では不活性化しにくく褐鉄鉱系でやや困難であることがわかつた.

#### (2) 還元鉄粉が変色酸化する時の温度

活性鉄粉を空気中に山積みにして自然に再酸化させると一部から変色酸化した領域が広がっていく. その変色境界の温度を測定すると約 160°C である. また上述の室温不活性化を行なった還元鉄粉をいろいろの温度で空気中で流動させ, 取り出した鉄粉の変色の有無と全鉄分の分析値を測定すると, 変色酸化が起る臨界温度は 130~160°C である. 両方の実験から温度が 130~160°C になると変色酸化が行なわれると見られる.

#### (3) 酸素消費量および酸素による不活性化機構

不活性化された還元鉄粉で還元率の低下は通常の化学分析ではほとんど誤差範囲を出ず, どの程度酸素を吸収したか明確なことはいえない. そこで BET 装置を用いて求めた酸素消費量と, 酸素による不活性化の機構について以下に述べる.

活性鉄粉の酸素吸収曲線の一例を Fig. 3 に示す. ごく少量ずつ酸素を導入した場合, 吸収曲線はすべてこの形になる. すなわち数 mmHg の酸素平衡圧で酸素の吸収量は急激に上昇し, ある値の平衡圧 (これを臨界酸素圧と呼ぶ) で吸収量は飽和値に達し, それ以上酸素圧を上げて吸収量は増さない. この状態のものは不活性化されており, 酸素を飽和吸収量の 1/2 程度吸収させたところで取り出したものはやや発熱するが変色せず, 1/4 程度のところで取り出したものは, 取出し後発熱し変色酸化された. これらの点から飽和吸収量が不活性化に必要な十分な酸素量であるといえる. また臨界酸素圧は十分不活性化するのに必要な混合ガス中の酸素分圧の下限を示しており, 数多くの実験値よりイタビラ鉱を 550°C で水素還元して得た活性鉄粉に対してはこの値は  $0.003 \pm 0.002\%$  の酸素を含むものに対応する. 飽和吸収

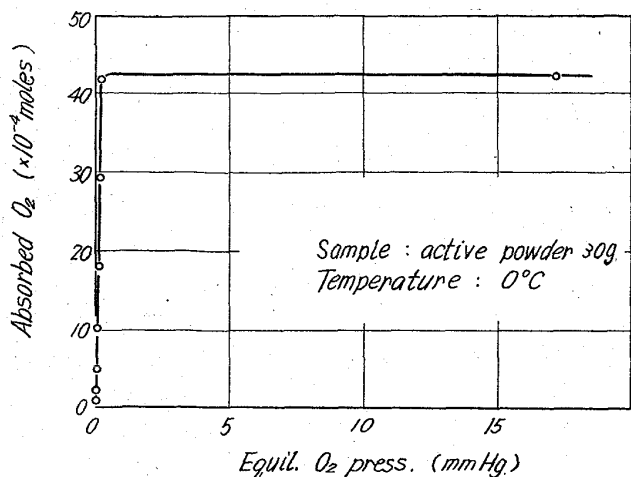


Fig. 3. Oxygen absorption curve.

酸素量と温度との関係を Fig. 4 に示した。温度上昇と共に飽和酸素吸収量は増大し、恐らく先に述べた変色酸化の始まる温度 (130~160°C) では急激に増加するものと思われる。Fig. 4 の 30~60°C での酸素吸収値からその際の還元率の低下を求めると 1.1~1.3% となる。

なお上記の実験で酸素を吸収させ不活化したものを約 4 時間  $10^{-4}$  mmHg の真空度で脱ガスした後、再び酸素を導入し大気中の酸素分圧以上に酸素圧を上げて何れも等吸収は示さない。しかし排気期間中 400°C に保つたものは冷却後空気中に取り出すと変色酸化し再び活性なものに戻っている。そこで酸素吸収、400°C 排気、冷却、酸素吸収の工程をくりかえし 4 回行なったところ、その酸素吸収量の総和は化学分析によつて求めた鉄粉の還元率の低下とほぼよい一致を示した。以上の事実から吸収された酸素は室温排気処理では離脱せず、また高温排気処理を行なった場合にも離脱することはないが、このときはむしろ内部へ拡散していったと見るべきである。

この実験で使用した鉄粉につき、窒素を用いて通常の BET 法で測定した比表面積は  $2.93 \text{ m}^2/\text{g}$  であつた。

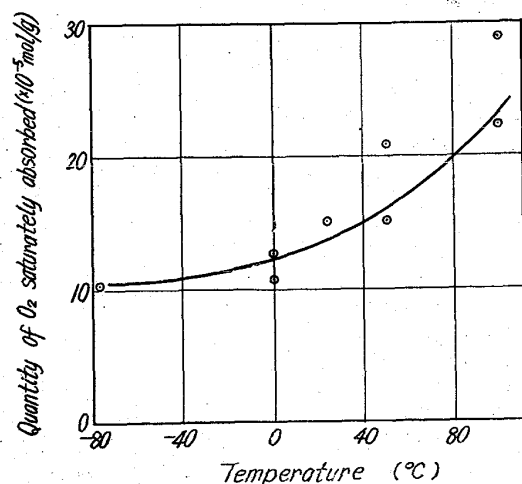


Fig. 4. Relation between absorption temperature and quantity of oxygen absorbed to saturation.

一方上述の飽和酸素吸収量から計算してみると  $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$  となり、酸素は表面に単に吸着されたものではないという結論が得られる。

以上のいろいろの実験結果から、窒素-酸素混合ガスによる不活性化の機構として次のように推論される。すなわち不活性化に際し吸収された酸素は鉄粉表面に単に吸着されるのではなく、鉄の中へある深さだけ侵入していると考えられる。Fig. 4 に示された飽和酸素吸収量の温度変化はとりもなおさずこの深さの温度変化をあらわしており、温度が高くなると酸素の侵入深さが大きくなると考えられる。そもそも低温還元鉄粉の活性の原因も還元時に生じた鉄格子のみだれによると考えられる<sup>3)</sup>が、不活性化時に吸収された酸素は鉄の格子中に均一に侵入するとは考えられず、おそらく鉄の格子のみだれた所に捕えられていると考えるのが妥当であろう。吸収酸素量が、飽和値に達するとそれ以後は酸素圧を上げてても一定の厚みの層が防壁となり、さらに深部に存在する酸素を捕え得る場所へ酸素が侵入することを防止する。このようにして表層部に捕えられた酸素は真空処理を行なつても離れることはないが、400°C に温度を上げると鉄のより深部へ移行すると考えれば前記の実験結果も説明しうる。また活性鉄粉が空気中に入れたときには、酸素分圧が高いため空気中の酸素がまず鉄の表層部の酸素を捕えうる場所にごく短時間に侵入して結合し、その時の反応熱により温度が上るため酸素がさらに深部まで侵入し得るようになる。さらに鉄粉の温度が上昇するので、常温付近ではもともと酸素を捕えることのできなかつた所でも酸素と結合し得るようになり、ますます温度が上昇する。このような連鎖反応により活性鉄粉が変色酸化する(燃える)ものと考えられる。本来常温では酸素を捕えることのできなかつた所が活性化されて酸素と結合し得るようになる温度は、さきに述べた鉄粉の変色酸化開始温度 (130~160°C) に対応するものと思われる。

#### IV. 結 言

- 1 不活性化されるものとされないものが  $\log t$  対  $\log W/F \cdot C$  のグラフで直線により分けられる。
- 2 イタビラ鉱以外の鉱石については赤鉄鉱は不活性化されやすく、褐鉄鉱系は不活性化されにくい。
- 3 還元鉄粉が変色酸化される時の温度は 130~160°C である。
- 4 不活性化による酸素吸収量は 30~60°C で  $14 \sim 17 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  であり、この時の還元率の低下は 1.1~1.3% 程度である。
- 5 不活性化の機構は活性な還元鉄粉の一定の厚みの表層部における酸素を捕えやすい場所(おそらく格子欠陥による)に酸素が捕えられ、この厚さの殻が防壁となつてそれ以上の酸素の侵入を防ぐことであると考えられる。

#### 文 献

- 1) A. SCORTECCI and A. PALAZZI: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 195 (1960), p. 267
- 2) 垣内富士雄: スポンジ鉄概要 (1960)
- 3) 大蔵明光, 松下幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 369