(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119325500 A
(43)申请公布日 2025.01.17

(21)申请号 202380045487.2
(22)申请日 2023.06.02
(30)优先权数据
2022-111434 2022.07.11 JP
PCT/JP2023/005564 2023.02.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/020709 2023.06.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/014177 JA 2024.01.18
(71)申请人 杰富意钢铁株式会社
地址 日本
(72)发明人 山本尚贵 芦塚康佑 宇波繁
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 王洋
(51)Int.Cl.
C09K 5/18(2006.01)
A61F 7/03(2006.01)
B01J 20/02(2006.01)
A23B 2/717(2025.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

氧反应剂用的铁基粉末和氧反应剂

(57)摘要

本发明提供一种具有优异的氧反应性的氧反应剂用铁基粉末。氧反应剂用铁基粉末包含氧与铁的原子数比O/Fe为0.30以下的铁粉和C成分的含量为50质量%以上的碳质粉,上述碳质粉的含量为0.20质量%～30.00质量%。

CN 119325500 A

1.一种氧反应剂用铁基粉末,包含:

氧与铁的原子数比O/Fe为0.30以下的铁粉,以及

C成分的含量为50质量%以上的碳质粉,

所述碳质粉的含量为0.20质量%～30.00质量%。

2.根据权利要求1所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为所述碳质粉,包含煤粉和焦炭粉中的至少一种。

3.根据权利要求1所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为所述碳质粉,包含煤粉和焦炭粉。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为所述碳质粉,包含活性炭粉和炭黑粉中的至少一种。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为所述碳质粉,包含0.12质量%以上的焦炭粉。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为所述碳质粉,包含焦炭粉和炭黑粉。

7.根据权利要求6所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,包含3.50质量%以上的所述焦炭粉和6.20质量%以上的所述炭黑粉。

8.一种氧反应剂,使用了权利要求1～7中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末。

氧反应剂用的铁基粉末和氧反应剂

技术领域

[0001] 本公开涉及氧反应剂用的铁基粉末和氧反应剂。

背景技术

[0002] 作为利用铁基粉末和氧的反应的氧反应剂,已知例如脱氧剂、发热剂的用途。作为脱氧剂,通过与食品和医药品等保存物一起密封在容器内而成为低氧状态,用于抑制保存物的氧化和霉菌等的繁殖等引起的品质劣化。作为发热剂,广泛用作人体等取暖的一次性暖贴。通常,这些氧反应剂为了进一步促进氧反应,在铁基粉末中添加活性炭、氯化钠、二氧化硅粉末、木粉、水和硫磺粉等。

[0003] 另外,在任何用途中铁与氧的反应速度都受到重视,作为用于控制反应速度的手段,一直以来研究了在铁粉中混合铁以外的导电性物质粉。

[0004] 例如,日本特开2003－117385号公报(专利文献1)中公开了一种使用铁粉表面部分被覆有0.3～3.0重量%的导电性石墨、炭黑、石墨和活性炭这样的导电性碳质物质的活性铁粉的脱氧剂。

[0005] 应予说明,专利文献1中公开了从铁粉中游离的所谓的游离碳状态下对脱氧剂的氧吸收特性没有效果,需要对铁粉表面进行部分被覆的操作。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2003-117385号公报

发明内容

[0009] 然而,在专利文献1的公开中没有规定铁粉本身的成分。特别是如果铁粉的表面氧化,则难以形成铁离子,难以放出电子。因此存在如下问题:如果铁粉的表面如通常所见那样发生氧化,则很难发生如专利文献1记载的铁粉为阳极、碳物质为阴极而促进氧化反应这样的现象。

[0010] 鉴于这样的实际情况,本公开的目的在于提供具有优异的氧反应性的氧反应剂用铁基粉末和氧反应剂。

[0011] 如上所述,可以认为上述的石墨粉、煤粉、活性炭粉这样的碳质粉在游离碳状态下对脱氧剂的氧吸收特性没有效果,没有起到氧反应剂的作用。

[0012] 从铁的电位－pH图(普尔贝图)可知,如上所述的碳质粉的标准电极电位高于铁,另外,如果铁氧化,则电位升高。

[0013] 并且,如果铁粉与作为电位高于铁粉的导电性粉末的碳质粉在电解液那样的腐蚀环境下接触,则产生如下的局部电池机制:腐蚀电流从高电位的碳质粉流向低电位的铁粉,进而腐蚀电流经由电解液返回到电位高于铁粉的碳质粉,然后再次流过铁粉。认为如果产生这样的机制,则会促进低电位的铁粉与氧的反应。

[0014] 因此,为了促进铁基粉末与氧的反应,发明人等想到在铁粉中添加难以与氧反应

的游离碳状态的碳质粉进行混合,进行了深入研究。其结果,发现存在呈现优异的氧反应性的铁基粉末的适当的混合比例。

[0015] 本公开基于上述见解,其要旨构成如下。

[0016] 1.一种氧反应剂用铁基粉末,包含:

[0017] 氧与铁的原子数比O/Fe为0.30以下的铁粉,以及

[0018] C成分的含量为50质量%以上的碳质粉,

[0019] 上述碳质粉的含量为0.20质量%~30.00质量%。

[0020] 2.根据上述1所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为上述碳质粉,包含煤粉和焦炭粉中的至少一种。

[0021] 3.根据上述1所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为上述碳质粉,包含煤粉和焦炭粉。

[0022] 4.根据上述1~3中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为上述碳质粉,包含活性炭粉和炭黑粉中的至少一种。

[0023] 5.根据上述1~4中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为上述碳质粉,包含0.12质量%以上的焦炭粉。

[0024] 6.根据上述1~5中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,作为上述碳质粉,包含焦炭粉和炭黑粉。

[0025] 7.根据上述6所述的氧反应剂用铁基粉末,其中,包含3.50质量%以上的上述焦炭粉和6.20质量%以上的上述炭黑粉。

[0026] 8.一种氧反应剂,使用了上述1~7中任一项所述的氧反应剂用铁基粉末。

[0027] 根据本公开可以得到具有优异的氧反应性的氧反应剂用铁基粉末和氧反应剂。

具体实施方式

[0028] 以下,对本公开的实施方式进行说明。应予说明,以下的实施方式是用来说明本公开的例示,本公开不仅限于这些实施方式。

[0029] 作为本公开的氧反应剂用铁基粉末呈现优异的氧反应性的理由,推测如下。即,由于与铁粉相比碳质粉为高电位,在电解液中,如果碳质粉与铁粉接触,则产生腐蚀电流而促进铁粉的氧化反应。另外,本公开的氧反应剂用铁基粉末与氧的反应性优异,因此适合用于本公开的氧反应剂。因此,本公开的氧反应剂能够起到与本公开的氧反应剂用铁基粉末相同的特征和效果。

[0030] 这里,如果铁氧化则电位升高,因此作为氧反应剂的使用前的铁粉尽量不氧化而更容易增大与碳质粉的电位差。其结果,腐蚀电流变大。因此,在本公开中,需要将氧反应剂用铁基粉末的铁粉中的氧与铁的原子数比(以下也称为O/Fe)设为0.30以下。如果是这样的O/Fe的范围,则在电解液中,碳质粉与铁粉的电位差变得足够大,产生有效的(足以促进铁粉的氧化反应)腐蚀电流量。因此,在本公开中,将氧反应剂用铁基粉末的铁粉中的O/Fe设为0.30以下。应予说明,O/Fe的下限没有特别限定,也可为0,在工业上优选为0.15左右。另外,O/Fe的值可以根据后述的方法进行测定。

[0031] 本公开所使用的铁粉可以通过水雾化、气雾化、粉碎法和氧化物还原法来制造。另外,本公开中,向这样的铁粉中添加碳质粉。这样的碳质粉可以是市售品的活性炭粉、焦炭

粉和炭黑粉等。

[0032] 这里,本公开中的“铁基粉末”是指含有50.0质量%以上的Fe的金属粉末。另外,铁基粉末中除了上述金属铁(Fe)外,例如可以进一步含有C、S、O、N、Si、Na、Mg、Ca等任意的元素。应予说明,铁基粉末的金属铁含量可以依据JIS A5011-2“金属铁定量方法”进行测定。

[0033] 氧反应剂用铁基粉末是铁粉与碳质粉的混合粉,并且将该混合粉中的碳质粉的含量设为0.20质量%~30.00质量%的范围。如果氧反应剂用铁基粉末中的碳质粉的含量小于0.20质量%,则腐蚀电流量少而没有促进铁粉的氧反应的效果。另一方面,由于碳质粉本身不易氧化,与氧反应的量比铁粉少,如果氧反应剂用铁基粉末中的碳质粉的含量多于30.00质量%,则铁粉与碳质粉的混合物的氧反应量相比于铁粉单质的氧反应量(例如,60mL/g)变得过低。应予说明,从氧反应性的观点出发,氧反应剂用铁基粉末中的碳质粉的含量优选为0.50质量%以上,另外,碳质粉的含量优选为15.00质量%以下。

[0034] 本公开通过形成满足上述要件的氧反应剂用铁基粉末,能够实现优异的氧反应性。

[0035] 铁粉的粒径只要在操作上没有问题就没有特别限定,中值粒径(根据累积的体积频率的粒径的中央值)D_{50}为1mm以下、可以优选为400μm以下、更优选为200μm以下的粒径。另一方面,从操作方面考虑,下限优选为5μm左右。另外,D_{50}可以根据后述的方法进行测定。

[0036] 本公开的碳质粉为碳质粉中的C成分(碳成分)的含量为50质量%以上的碳质粉。如果碳质粉中的C成分的含量小于50质量%,腐蚀电流量变少而没有促进铁粉的氧反应的效果。碳质粉中的C成分优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上。另一方面,上限没有特别限定,碳质粉中的C成分为100质量%,从经济性的观点出发,优选95质量%左右。

[0037] 另外,碳质粉的粒径只要在操作上没有问题就没有特别限定,中值粒径D_{50}为100μm以下、优选为50μm以下、更优选为30μm以下的粒径为好。另一方面,碳质粉的粒径的下限从操作方面考虑优选5μm左右。

[0038] 铁粉和碳质粉的中值粒径D_{50}的测定方法如下。将作为测定对象的铁粉和碳质粉投入作为溶剂的乙醇中,通过30秒以上的超声波振动使其分散,利用使用激光衍射·散射法的激光衍射式粒度分布测定机,进行粒径的测定、即分别测定铁粉和碳质粉的粒子的体积基准的粒度分布。根据得到的粒度分布计算累积粒度分布,求出相当于全部粒子的体积的总和的50%的粒子的粒径作为中值粒径D_{50}。在本公开中,分别使用该中值粒径D_{50}作为上述铁粉和碳质粉的粒径的代表值。

[0039] [粉末中的O/Fe的计算方法]

[0040] 本公开的粉末中的O/Fe的测定方法优选如下。对作为对象的粉末进行X射线衍射测定,对得到的衍射数据进行Rietveld分析,由此可知粉末中的Fe单质、Fe与O的化合物、其他化合物的含有率。根据含有率的数值求出Fe、O的原子数,因此可以算出O/Fe的值。

[0041] [铁粉的制造]

[0042] 在制造本公开中使用的铁粉时,优选使用向金属熔液喷射水、气体,使其粉化并冷却凝固的水雾化法或气雾化法,以及,在钢材的热轧时将从钢板表面产生的氧化铁(氧化皮)或铁矿石粉还原来制作。进而,可以将制成的粉末通过各种方法进行分级或混合,以调整为本公开的铁粉。应予说明,为了除去氧以成为上述的O/Fe的范围,可以使用焦炭、石墨等碳或氢气在750℃以上的条件下进行脱氧。

[0043] [碳质粉]

[0044] 本公开的碳质粉可以是煤粉、活性炭粉、焦炭粉、炭黑粉等市售品,例如在焦炭粉的情况下,可以如下制造。即,可举出在制造该焦炭粉时,将煤在1000℃以上干馏10小时以上而除去煤中含有的挥发成分、焦油,然后进行粉碎、分级。此外,也可以适当地使用回收粉碎、分级时所产生的粉末而得的粉末。

[0045] [铁基粉末的制造]

[0046] 在制造氧反应剂用铁基粉末时,需要将上述铁粉与碳质粉混合。在氧反应剂用铁基粉末中,铁粉与碳质粉的混合优选为均匀的。因此,优选使用以V型混合机、双锥混合机、锥形混合机等进行混合的装置。应予说明,上述装置及其混合条件使用公知的即可。

[0047] [氧反应剂]

[0048] 在本公开中,可以使用上述氧反应剂用铁基粉末来制成氧反应剂。例如,如果在以下记载的袋中封入上述氧反应剂用铁基粉末,则可以制成本公开的氧反应剂。应予说明,氧反应剂中的除氧反应剂用铁基粉末以外的构成物只要是以往公知的氧反应剂中使用的物质,则可以无特别限制地使用。作为该构成物,例如可以举出无纺布与开孔聚乙烯重叠而成的通气包装材料的袋、纸与开孔聚乙烯重叠而成的通气包装材料的袋等。

[0049] 实施例

[0050] 按照以下步骤来制作供于本实施例的氧反应剂用铁基粉末。将铁矿石粉进行氢还原,制作39种不同O/Fe的铁粉。将该铁粉、与作为煤粉的粉末状的褐煤2种(A、B)、次烟煤、活性炭粉(白鹭PHC—14,大阪气体化学株式会社制)、将煤在1200℃下干馏15小时而制成的焦炭粉碎而制造的焦炭粉以及炭黑粉(REGAL330R,Cabot Corporation制)分别投入V型混合机混合,制作各氧反应剂用铁基粉末。这里,上述褐煤A的C成分的含量为58.7质量%。上述褐煤B的C成分的含量为68.2质量%。上述次烟煤的C成分的含量为75.7质量%。上述活性炭粉的C成分的含量为89.8质量%。上述焦炭粉的C成分的含量为81.7质量%。上述炭黑粉的C成分的含量为98.1质量%。应予说明,铁粉的O/Fe使用X射线衍射装置(株式会社Rigaku制SmartLab)测定并计算Fe单质、Fe与O的化合物、其他化合物的含有率。

[0051] 在本实施例中,氧反应剂用铁基粉末的氧反应率评价如下。将氯化钠的浓度为12质量%的水溶液0.6g添加到1.5g的沸石(新东北化学工业制粒径1.0～2.0mm的沸石1424#)后,将与1.5g的上述氧反应剂用铁基粉末混合得到的物质填充到通气包装材料的袋(长50mm×宽60mm)中,得到各氧反应剂。通气包装材料使用由无纺布与开孔聚乙烯构成的层叠材料。将每一种氧反应剂与3L的空气一起密封在由尼龙/铝箔/聚乙烯构成的层叠材料即气体阻隔性的袋中。将该袋在25℃下静置8小时后,使用气相色谱仪(GLSciences株式会社制GC3210D)测定袋内的氧浓度。根据这样测定的氧浓度与空气中的氧浓度的差异计算氧反应量,计算每1g氧反应剂用铁基粉末的氧反应量。

[0052] 表1分别示出比较例与本公开的实施例的各氧反应剂用铁基粉末的氧反应量的结果。另外,表2示出实施例和比较例中使用的铁粉的中值粒径(D_{50})。表3示出实施例和比较例中使用的碳质粉的中值粒径(D_{50})。在以下的说明中,有时将氧反应剂用铁基粉末简称为铁基粉末。

[0053] [表1]

[0054] 表1

[0055]

试验No.	铁基粉末								评价结果
	铁粉	碳质粉							
	氧与铁的原子数比O/Fe（—）	褐煤A（质量%）	褐煤B（质量%）	次烟煤（质量%）	焦炭粉（质量%）	活性炭粉（质量%）	炭黑粉（质量%）	碳质粉的合计（质量%）	铁基粉末的氧反应量（mL/g）
比较例1	0.02	–	–	–	–	–	–	0.00	58
比较例2	0.32	–	–	–	0.25	–	–	0.25	58
比较例3	0.34	–	–	–	29.82	–	–	29.82	55
比较例4	0.02	–	–	–	0.13	–	–	0.13	53
比较例5	0.28	–	–	–	31.03	–	–	31.03	51
比较例6	0.37	–	–	–	0.09	0.12	–	0.21	52
比较例7	0.35	–	–	–	15.78	12.84	–	28.62	56
比较例8	0.27	–	–	–	0.10	0.07	–	0.17	58
比较例9	0.02	–	–	–	16.77	13.42	–	30.19	51
比较例10	0.32	–	–	–	0.11	–	0.16	0.27	53
比较例11	0.31	–	–	–	11.04	–	17.82	28.86	58
比较例12	0.12	–	–	–	0.12	–	0.03	0.15	55
比较例13	0.30	–	–	–	5.23	–	26.24	31.47	55
比较例14	0.32	–	–	–	0.06	0.12	0.04	0.22	56
比较例15	0.38	–	–	–	5.21	22.67	1.78	29.66	58
比较例16	0.01	–	–	–	0.12	0.03	0.03	0.18	52
比较例17	0.22	–	–	–	7.24	17.35	5.87	30.46	56
实施例1	0.06	0.42	–	–	–	–	–	0.42	60
实施例2	0.06	4.23	–	–	–	–	–	4.23	61
实施例3	0.06	29.82	–	–	–	–	–	29.82	62
实施例4	0.05	–	0.37	–	–	–	–	0.37	61
实施例5	0.05	–	15.85	–	–	–	–	15.85	62
实施例6	0.05	–	28.47	–	–	–	–	28.47	62
实施例7	0.05	–	–	0.47	–	–	–	0.47	62
实施例8	0.05	–	–	10.35	–	–	–	10.35	63
实施例9	0.05	–	–	27.79	–	–	–	27.79	63
实施例10	0.06	–	–	–	28.92	–	–	28.92	67
实施例11	0.06	–	–	–	20.35	–	–	20.35	66
实施例12	0.06	–	–	–	29.56	–	–	29.56	67
实施例13	0.15	–	–	–	0.12	0.42	–	0.54	72
实施例14	0.15	–	–	–	5.00	5.00	–	10.00	74
实施例15	0.15	–	–	–	11.00	18.50	–	29.50	75
实施例16	0.02	–	–	–	6.23	–	8.24	14.47	79
实施例17	0.02	–	–	–	3.52	–	6.24	9.76	77
实施例18	0.02	–	–	–	16.57	–	12.57	29.14	79
实施例19	0.04	–	–	–	0.43	0.52	0.25	1.20	81
实施例20	0.04	–	–	–	16.57	–	11.28	27.85	82

[0056] ※下划线表示本发明的范围外。

[0057] [表2]表2

[0058]

试验No.	铁粉的D_{50}（μm）
比较例1	95
比较例2	83
比较例3	145
比较例4	64
比较例5	77
比较例6	120
比较例7	85
比较例8	75
比较例9	70
比较例10	92
比较例11	80
比较例12	92
比较例13	88
比较例14	103
比较例15	85
比较例16	82
比较例17	152
实施例1	104
实施例2	92
实施例3	95
实施例4	84
实施例5	76
实施例6	69
实施例7	68
实施例8	98
实施例9	102
实施例10	85
实施例11	92
实施例12	85
实施例13	88
实施例14	82
实施例15	74
实施例16	114
实施例17	93
实施例18	90
实施例19	85
实施例20	98

[0059] [表3]

[0060] 表3

[0061]

	碳质粉末的D_{50}(μm)
褐煤A	65
褐煤B	48
次烟煤	52
焦炭粉	32
活性炭粉	18
炭黑粉	10

[0062] 如表1记载可知,铁粉中的氧与铁的原子数比O/Fe为0.30以上且与铁粉的混合粉中的C成分的含量为50质量%以上的碳质粉的含量为0.20质量%～30.0质量%,并且包含煤粉和焦炭粉中的至少一个的实施例1～20的铁基粉末,与比较例1～17的铁基粉末相比,氧反应量高,每1g铁基粉末的氧反应量为60mL/g以上,氧反应量优异。

[0063] 可知其中作为碳质粉,包含焦炭粉的实施例10～20的铁基粉末的每1g铁基粉末的氧反应量均为65mL/g以上,从氧反应量来看,均具有更优异的氧反应性。

[0064] 这些实施例10～20的铁基粉末均含有0.12质量%以上的焦炭粉。可知如果铁基粉末包含0.12质量%以上的焦炭粉,则从氧反应量来看,具有更优异的氧反应性。

[0065] 可知含有焦炭粉和炭黑粉的实施例16～20的铁基粉末均为每1g铁基粉末的氧反应量为77mL/g以上,从氧反应量来看,具有非常优异的氧反应性。

[0066] 对于包含焦炭粉和炭黑粉的实施例16～20的铁基粉末中的进一步包含活性炭粉的实施例19的铁基粉末,尽管碳质粉的含量仅为1.20质量%,也具有每1g铁基粉末的氧反应量为81mL/g这样非常优异的氧反应性。

[0067] 可知在仅含有焦炭粉和炭黑粉作为碳质粉的实施例16～18和20的铁基粉末中,如果含有3.50质量%以上的焦炭粉以及6.20质量%以上的炭黑粉,则具有非常优异的氧反应性。

[0068] 根据比较例5、9、13和17的结果可知,当碳质粉的合计超过30.00质量%时,铁基粉末不具有优异的氧反应性。特别是在铁基粉末包含焦炭粉和炭黑粉作为碳质粉的情况下,如比较例13,17,当碳质粉的合计超过30.00质量%时,铁基粉末不具有优异的氧反应性。因此,需要将碳质粉的合计设为30.00质量%以下。

[0069] 在包含焦炭粉、活性炭粉和炭黑粉作为碳质粉的实施例19的铁基粉末、作为仅包含焦炭粉和炭黑粉作为碳质粉的实施例16～18和20的铁基粉末、仅包含焦炭粉和活性炭粉作为碳质粉的实施例13～15的铁基粉末、仅包含焦炭粉作为碳质粉的实施例10～12和比较例4、5的铁基粉末的比较中,对于铁基粉末包含焦炭粉的情况,进一步可知以下内容。

[0070] 在铁基粉末仅含有焦炭粉的情况下,作为碳质粉的焦炭粉的含量为0.20质量%以上,另外,如果焦炭粉的含量为30.00质量%以下(实施例10～12),则铁基粉末具有优异的反应性。然而,作为碳质粉的焦炭粉的含量小于0.20质量%的情况下(比较例4)、焦炭粉的含量大于30.00质量%的情况下(比较例5),铁基粉末不具有优异的反应性。

[0071] 如上所述,即使铁基粉末仅包含规定量的焦炭粉的情况下,铁基粉末具有优异的反应性,但与仅增减铁基粉末中的焦炭粉相比,除了焦炭粉外,在使活性炭粉、炭黑粉那样的其他碳质粉共存的情况下(实施例13～20),铁基粉末具有更优异的氧反应性。特别是在铁基粉末至少包含焦炭粉和炭黑粉的情况下(实施例16～20),铁基粉末具有非常优异的氧

反应性。

[0072] 应予说明,作为碳质粉的煤粉的含量为0.20质量%～30.00质量%的实施例1～9的铁基粉末,每1g铁基粉末的氧反应量稳定在60mL/g～63mL/g,没有偏差。如果作为碳质粉的煤粉的含量为0.20质量%～30.00质量%,则从氧反应量来看,具有优异的氧反应性,且具有无偏差的稳定的氧反应性。

[0073] 如上所述,能够提供具有优异的氧反应性的氧反应剂用铁基粉末和氧反应剂。

[0074] 产业上的可利用性

[0075] 本公开可以适用于氧反应剂用铁基粉末和氧反应剂。