

第 2 会 場 (特殊製鉄・焼結)

622.341.1:542.941:539.217.5

(29) 酸化鉄の還元過程における気孔率と気孔分布の変化について

(酸化鉄の還元に関する研究—Ⅲ)

東京大学工学部

No. 64191

○徳田 昌則・工博 松下 幸雄

Measurement of the Change of Porosity and Pore Distribution of Iron Oxides during Reduction with CO Gas.

(Studies on the reduction of iron oxides—Ⅲ)  
Masanori TOKUDA and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 緒 言 PP1626-1627

酸化鉄の還元速度は、酸化鉄と還元ガスとの化学反応の他に、反応に参与する物質の輸送速度（ガス拡散、固相内拡散など）によつても影響される。特に、反応固体中の気孔内ガス拡散の影響は一般に大きく、還元過程を定量的に把握するためには、還元の見掛け係数、気孔内ガス拡散の寄与がいかに変化するかを把握しておかねばならない。このような変化は、反応固体内におけるガスの有効拡散係数  $D_E$  もしくは、気孔の大部分が数  $\mu$  径以上であれば、 $D_E$  とバルクの気体の分子拡散係数  $D$  との比、 $D_E/D = \delta$  (diffusivity) の変化と対応させることができよう。

筆者らはこのような diffusivity が、還元の見掛け係数に伴う気孔率、気孔分布などの変化に対応していかに変化するかを検討する目的で、還元に伴うクラックの生成機構の解明<sup>1)</sup>と並行して、いろいろの還元段階での気孔率、気孔分布の測定を行ない、興味ある結果を得たので、ここに、その1部を報告することとした。

II. 実験方法

実験には、市販の特級ヘマタイト試薬を水で固め、1350°Cで1hr. 焼成した6~10mm  $\phi$  のペレットとズングンおよびゴアの天然ヘマタイトを用いた。ゴア・ヘマタイトは肉眼で明瞭に判定できる多孔質鉱石と緻密な鉱石を選別して用いた。これらの原鉱を、900°Cで、組成を適当に変えた  $CO+CO_2$  混合ガスにより、 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$  および  $FeO \rightarrow Fe$  のいろいろの段階まで還元を行なわしめ、気孔率および気孔分布の測定に供した。

Fig. 1 に水銀—アルゴン・デンストメータを、Fig. 2 に水銀ポロシメータ(東京大学生産技術研究所川添研究所所属)を示す。

Fig. 1a で試料の見掛け比容を、Fig. 1b の装置で真比容を測定し、その差から試料の単位質量当りの全気孔容積を求め、全気孔率を算出する。

測定原理は、1a の場合水銀を、1b の場合 Ar ガスを、あらかじめ排気された容積既知の試料容器に導入し、試料により占められる体積に相当する水銀の重量を測定し、試料の体積を算出する。測定精度は、Fig. 1a の場合  $\pm 0.002cc$ , Fig. 2b の装置の場合  $\pm 0.002 \sim 8cc$  であつた。後者で精度が変動するのは、室内の温度変化の影響を受けるため、Ar のガラス管壁への吸着平衡を待つ時間を要するため避けられなかつた。

Fig. 2 の水銀ポロシメータによる気孔分布の測定原理は、水銀のようにぬれにくい液体を穴に押しこむのは、外からの圧力を必要とし、穴の半径  $r$  (cm) と圧力  $P$  kg/cm<sup>2</sup> とには、

$$Pr = -2\sigma \cos\theta$$

$\sigma$  : 水銀の表面張力 (dyne/cm<sup>2</sup>)

$\theta$  : 水銀と試料との接触角

なる関係のあることを利用するもので、Fig. 2a のごとく上部を狭めた dilatometer に試料数  $g$  をとり、排気後、水銀を適当高さ充填して、加圧による水銀面の変化

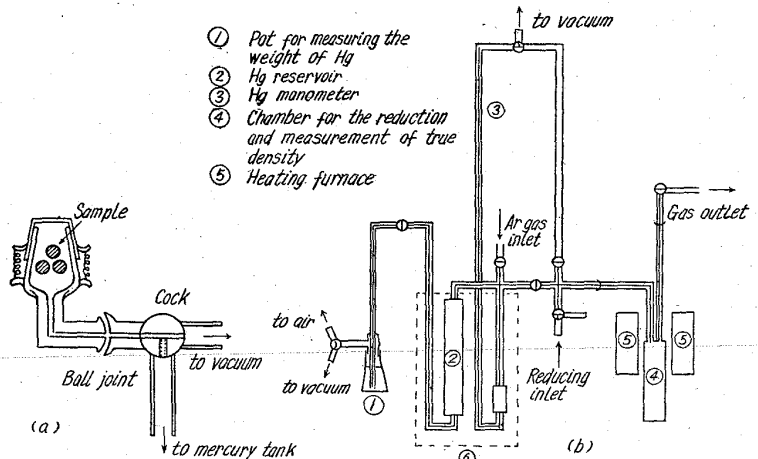


Fig. 1. Apparatus for the measurement of a) apparent density, b) true density.

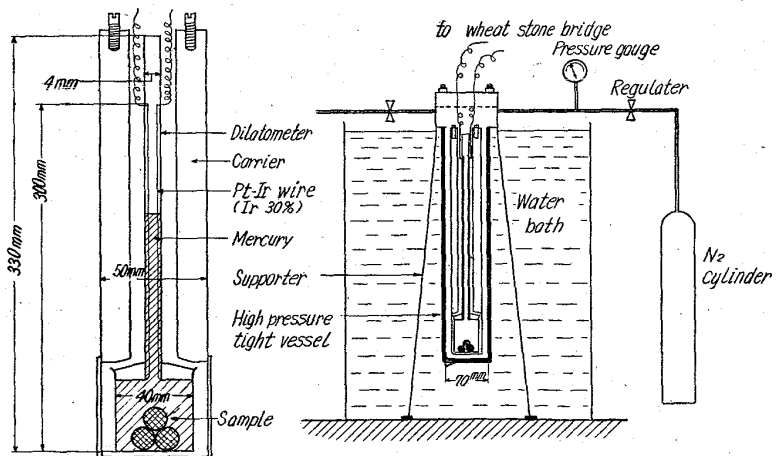


Fig. 2. Mercury Porosimeter

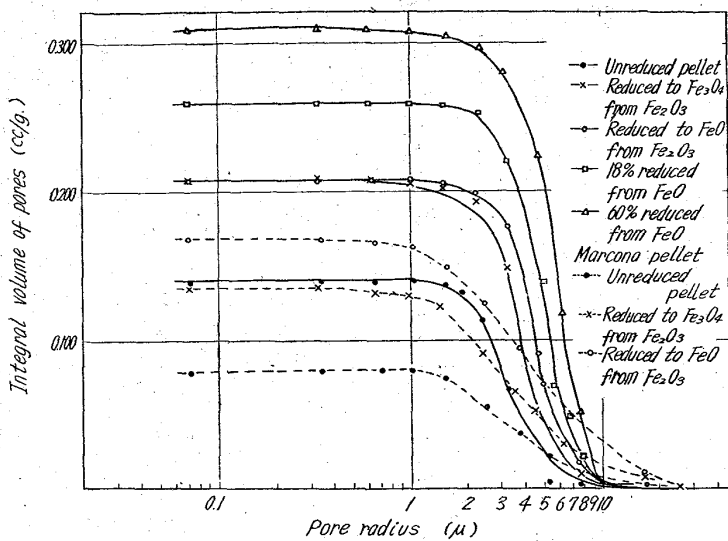


Fig. 3. Change of Specific pore volume of hematite pellets during reduction.

を dilatometer 内管に張つてある Pt-30%Ir 線の抵抗変化として測定し、気孔内に浸入した水銀の体積を累積的に求める。本測定では、上式中の  $\sigma = 480 \text{ dyne/cm}^2$ ,  $\theta = 140^\circ$  の値を各々採用し、 $Pr = 7.5 \times 10^{-4}$  より、 $P$  と  $r$  の関係を求めた。加圧には  $N_2$  ガスポンペを用いた。したがつて、測定可能な範囲は、圧力で  $250 \text{ mmHg}$  から約  $150 \text{ kg/cm}^2$  であり、気孔半径にして、上式より、約  $23 \sim 0.05 \mu$  と計算される。

なお、以上述べた各装置により測定される気孔は、外界と連絡して、かつ、半径約  $23 \mu$  以下の気孔のみである。すなわち、肉眼でも容易に認め得るような大きなクラックや気孔、および固体内に閉じこめられている気孔は含まれていない。

III. 実験結果ならびに考察

Fig. 3 にペレットの、Fig. 4 にズングンおよび 2 種のゴアヘマタイトの、各々、未還元試料およびいろいろの段階にまで還元した試料について、水銀ポロシメータにより求めた気孔半径 ( $\mu$ ) と累積気孔容積 ( $\text{cc/g}$ ) の測定結果を示す。なお、Fig. 3 には、参考として、マルコナペレットの未還元試料および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  までと  $\text{FeO}$  まで還元した試料について求めた結果をも示してある。

Table 1 に、これらの試料について求めた見掛けならびに真比容の測定値、それらから算出した全気孔率、ならびに水銀ポロシメータにより求めた気孔率および還元前後の試料の体積比を一括して示す。

Table 1 によると、還元の前につれて固体の全気孔率は増大するが、その大部分は水銀ポロシメータによる測定が可能な範囲にある径

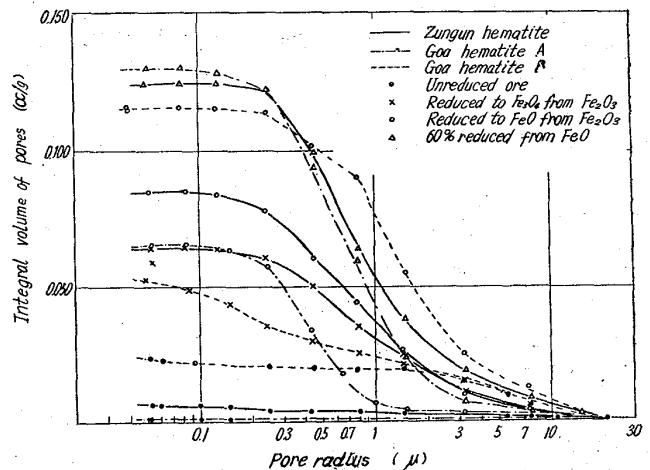


Fig. 4. Change of Specific pore volume of natural hematite ores during reduction.

Table 1. Measured specific volume and calculated porosity of unreduced and reduced samples.

Sample	Apparent specific volume cc/gm	Total pore volume cc/g	Total porosity %	Pore volume measured by Hg-porosimeter	porosity %	Volume change	
Pellet	Unreduced	0.352	0.140	39.6	0.128	36.4	1
	Red. to $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.407	0.220	52.9	0.209	51.3	1.09
	Red. to $\text{FeO}$	0.403	0.214	53.2	0.209	51.9	1.04
	18% red. from $\text{FeO}$	0.447	0.280	60.7	0.261	58.4	1.10
	35% red. from $\text{FeO}$	0.432	0.262	60.8	0.249	57.7	1.03
	60% red. from $\text{FeO}$	0.455	0.320	69.0	0.309	68.0	1.01
Zungun	Unreduced	0.219	0.008	2.7	0.007	2.7	1
	Red. to $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.262	0.080	28.5	0.065	24.8	1.16
	Red. to $\text{FeO}$	0.295	0.100	32.5	0.085	28.8	1.23
	60% red. from $\text{FeO}$	0.318	0.131	41.2	0.125	40.2	1.25
Goa A	Unreduced	0.218	0.002	1.0	0.002	0.9	1
	Red. to $\text{FeO}$	0.224	0.060	23.0	0.066	29.5	0.94
	60% red. from $\text{FeO}$	0.320	0.133	41.5	0.130	41.3	1.27
Goa B	Unreduced	0.221	0.022	10.0	0.022	10.0	1
	Red. to $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.259	0.069	26.5	0.051	19.7	1.13
	Red. to $\text{FeO}$	0.300	0.140	41.0	0.117	37.2	1.25

の気孔の増加に基づいている。今、水銀ポロシメータによる測定可能領域の気孔を一般に気孔と称し、それ以下(約 500Å 以下)の気孔を極微細気孔と呼称することにすれば、この極微細気孔容積の全気孔容積に占める割合はわずかであり、さらに、触媒中のガス拡散速度と気孔率の関係についての実験結果から、触媒中では、ガスの輸送は、もつばら約  $0.2\mu$  (用いたガス分子の平均自由行程に匹敵する)以上の気孔を通してのみ行なわれるという報告<sup>2)</sup>なども考慮して、われわれは、ガスの気孔内拡散を考察する場合には、この極微細気孔の存在は無視する。(しかし、このような気孔の有する比表面積は、固体試料全体の中で非常に大きな割合を占める<sup>3)</sup>ことを考慮すると、この極微細気孔は、試料の表面化学反応速度を考察する場合には重要な因子となる。)

一般に、ガスの気孔内拡散の機構は、気孔半径  $r$  とガス分子の平均自由行程  $\lambda$  との比  $r/\lambda$  の大ききで決定される<sup>4)</sup>。 $r/\lambda > 10$  の場合は、ガス分子はもつばら相互の衝突により拡散するとみなせるが、 $r/\lambda$  が小さくなるにつれ、気孔内壁との衝突による拡散、いわゆる Knudsen flow の寄与が無視できなくなり、 $r/\lambda < 0.1$  では、ガス分子はもつばらこの Knudsen flow により拡散するとされている。よつて、われわれは、気孔の大ききを、Knudsen flow が問題となり得るか否かで分け、便宜的に、問題にならないような領域の気孔をマクロポア、問題となり得る領域の気孔をミクロポアと呼ぶことにする。CO-CO<sub>2</sub> ガスの場合、平均自由行程は 500~900°C で約  $0.1\sim 0.3\mu$  であるので、半径  $1\sim 3\mu$  以上がマクロポア、これ以下の領域の気孔がミクロポアに相当することとなる。

Fig. 3 と Fig. 4 を比較すると、ペレットと天然鉍石とでは、還元に伴う気孔分布の変化が極めて顕著に相違している。

Fig. 3 によれば、試薬ヘマタイトペレットの気孔分布は還元の進行につれ半径の大なる方向へやがずれるが、ほぼ  $2\sim 7\mu$  の範囲にあり、マクロポアのみから構成されている。参考として掲げたマルコナペレットの場合も、範囲が  $1\sim 20\mu$  と拡大するだけで、同様の挙動を示している。試薬ヘマタイト粉の粒度分布は  $0.1\sim 20\mu$  であり、マルコナペレットも、正確な資料はないが、 $1\sim 50\mu$  程度と推定されるので、製品ペレット内の気孔は、ほとんどその原料粉の粒子間隙に基づくものであり、したがつて、Fig. 3 より、還元ペレットの気孔分布もこの原料粉の粒度構成の影響を強く受けていることになる。

このように多孔質な試料では、還元が進行する場合にマクロ的な反応界面もしくは反応帯を設定して、この部分が内部へ進行して行くというモデルでは、還元過程を記述することはできない。Photo. 1a は、一旦、試料全体を FeO まで均一に還元した後、あらためて CO ガスにより、その 18% を Fe へ還元せしめた試料内部の顕微鏡組織である。試料全体にわたつて、金属鉄が写真のように生成分布しており、試料周辺部と中心部とで分布密度に大きな差はない。Photo. 1b は 35% まで還元した試料で、やはり金属鉄への還元は、試料全体にわたつて進行している。

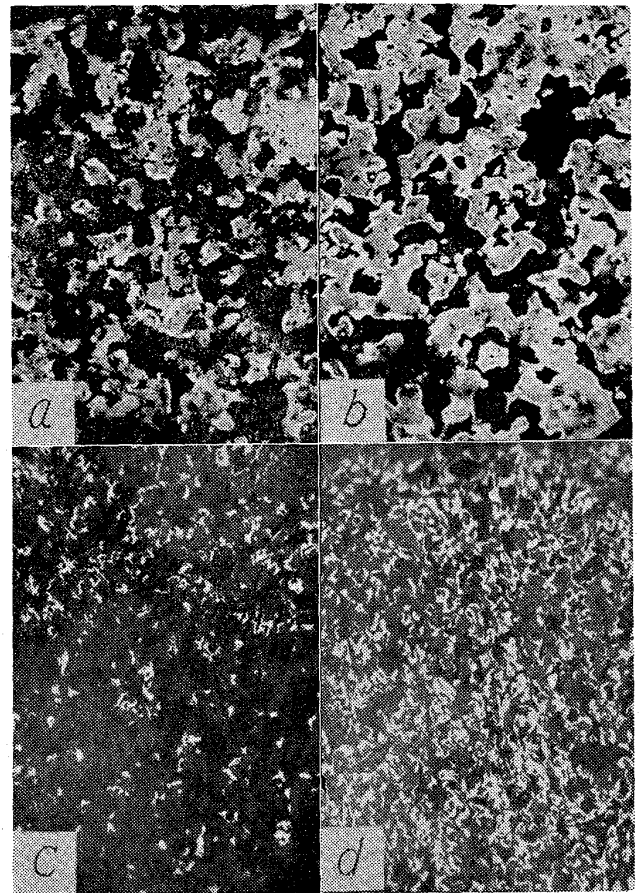


Photo. 1. The metallic Fe distribution in the reduced pellet reduced at 900°C, with CO+CO<sub>2</sub> gas.  $\times 400(1/2)$

Photo. 1c, d は全気孔率 15.5%, 14mm  $\phi$  の試薬ヘマタイトペレットを CO ガスにて 900°C で約 30% 還元した試料の周辺部と中間部(中心部には未還元酸化物が残存)における組織で、反応帯が試片全体に拡大する様子を示している。したがつて、このように多孔質な酸化鉄の還元過程には、試片全体が反応に関与するというモデルを用いるべきで、さらに、その際、マクロな気孔半径の分布はほとんど変化しないことから、diffusivity は気孔率のみに依存することが期待される。

次に Fig. 4 によれば、鉍石の場合、還元によつて気孔分布は原鉍のそれに比し大きく変化し、気孔率も著しく増加するが、FeO までの還元が終れば、それ以後は、気孔分布はあまり変化せず、気孔容積が還元の進行につれ変化するだけである。また、気孔分布は、原鉍石が緻密なほどミクロ側にずれ、拡散に Knudsen flow が関与してくる。したがつて、天然の塊状鉍石では、還元の進行に伴う diffusivity の変化は、一般には複雑であるが、高炉などのように、昇温還元で、しかも接触するガス組成も低い方から高い方へと変化する場合には、鉍石粒は、全体的に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO の過程を経ることが期待されるので、その後の過程の diffusivity は気孔率のみの函数として表わし得よう。

以上、還元過程における気孔内ガス拡散の役割を検討するための1歩として、試薬ペレット、天然鉍石について気孔率、気孔分布の測定結果を報告したが、今後は、

さらにこの測定対象を拡大し、妥当なモデルによる還元過程の定量的な把握に寄与したい所存である。

文 献

- 1) 徳田, 松下: 鉄と鋼. 49 (1964) 10. p. 1344.
- 2) S. MASAMUNE, J. M. SMITH: A. I. Ch. E. J. 8 (1962). 2, p. 217~221.
- 3) L. V. BOGDANDY et al: Archiv. Eisenhüttenw. 34 (1963). 6 p. 401~409.
- 4) D. S. SCOTT: Can. J. Chem. Eng. 40 (1962). 8. p. 173~177.

622, 341, 542, 941  
 (30) 高温における鉄鉱石還元の際の中空鉄殻の形成について

(鉄鉱石の還元に関する研究-I)

東京大学生産技術研究所 No. 64192  
 工博 雀部高雄・○江本房利  
 吉越英之・福永弘一

The Formation of Iron Shell and Hollow-ness during Iron Ore Reduction at High Temperature.

(Studies on Reduction of Iron ores-I)

Dr. Takao SASABE, Fusatoshi EMOTO, Hideyuki YOSHIKOSHI and Koichi FUKUNAGA.

I. 緒 言

鉄鉱石の還元に関する研究はきわめて多いが、1300°C 以上の高温における鉄鉱石の還元機構の研究はきわめて少ない。

従来の研究では、1300°C 以上の還元の動力学的研究を行なっている場合にも、本実験に示されるごとき鉄鉱石またはペレットの還元における中空鉄殻の形成についての研究を行なつたものは見当らない。本実験は、1300°C 以上の高温における鉄鉱石の還元機構を追究する目的でその一環として高温におけるペレットおよび鉄鉱石の還元における中空鉄殻形成の実験を行なつたものである。

II. 実験装置および方法

実験には 20KVA 堅型タンマン炉 (炉内容積 60φ × 270mm) を使用した。供試料は塊状鉄石および生ペレットである。生ペレットは各種鉄石とも破碎して60メッシュ篩下を水で固め、10日間以上乾し使用した。使用ペレットの大きさの範囲は 10~20mm φ (2~10g) である。このペレットを4~5メッシュのコークスとともに黒鉛ルツボ (35φ × 90mm) に入れルツボを予め高温に保持せる炉中に装入する。外気が炉内に著しく流入しないようにして、Fig. 1 に示すいろいろの温度勾配曲線にそつてコークスと一緒にあるペレットを加熱し還元をすすめた。

還元温度の測定は、熱電対を黒鉛ルツボ内の鉄鉱石の近傍に配置して測定した。還元行程は、所定の温度勾配曲線にしたがつて昇温し目標の温度になつたときに、実験を中止して試料を取り出したもの、および所定の温度勾配曲線にしたがつて昇温し目標温度になつたときにその温度で所定時間だけ保持して実験を中止し試料を取り出したものがある。

実験に使用したコークスおよび鉄石の成分は Table 1 に示した。

III. 実験結果および考察

鉄石の還元による中空鉄殻の形成: 本実験においては Fig. 1 中の各温度・時間曲線に沿つて還元を進行させ、その際に生ずる還元現象を調べた。従来の研究ととくに異なる点は、既述のごとく、温度の比較的高いところまで実験を行ない、還元所要時間が比較的短くなつてい

点である。Fig. 1 中の A 曲線に沿つて、ペレットまたは塊鉄石の還元をすすめ1400°C に達した試料を取り出すと、鉄石は還元されて中空の鉄殻が形成されている。Photo. 3a に示すように、丸いペレットを還元すると内部が大きい空腔になつている中空鉄球が得られる。写真は実験終了後のペレットをそれぞれ半分に切断したもので、オワン状を呈しており外殻は鉄皮となり、その内側に脈石がスラグとなつて付着する。

この中空鉄殻形成の現象は鉄石の種類、還元

Table 1. Chemical compositions of iron ores and coke. (%)

		T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	P	S	TiO <sub>2</sub>	FeO	C.W.
Ores	India (M)	65.06	3.20	1.82	0.13	0.09	0.13	0.041	0.005	0.08	1.10	1.42
	Goa	59.32	1.97	6.02	0.05	0.080	0.42	0.045	0.028	0.20	1.19	6.62
	Dungun	63.12	3.19	2.32	0.15	0.15	0.09	0.0028	0.085	0.07	5.14	3.79
	Larap	56.27	8.93	2.95	2.24	1.29	0.13	0.114	0.837	0.20	16.85	2.27
	Africa	65.94	3.13	1.51	0.03	0.08	0.15	0.019	0.006	0.09	0.58	0.53
	Brazil	68.83	0.50	0.67	0.06	0.04	0.04	0.021	0.004	0.06	17.21	2.15
	Temangan	51.61	7.05	3.46	0.06	0.07	2.75	0.040	0.030	0.11		
	Nevada	60.90	5.93	1.55	1.25	1.37	0.05	0.219	0.090	0.09	8.04	2.10
	Tambun	65.81	1.05	2.07	0.32	0.13	0.36	0.0039	0.006	0.08	0.33	1.26
	Paracale	59.96	5.57	4.27	0.09	0.25	0.15	0.037	0.016			3.27
Kamaishi	53.52	10.56	2.83	8.97	0.82	0.16	0.069	0.252	0.12	22.62	0.36	
Coke	Coke			Ash								
	F.C.	S	Ash	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
	89.41	0.59	10.0	7.13	45.8	25.8						