

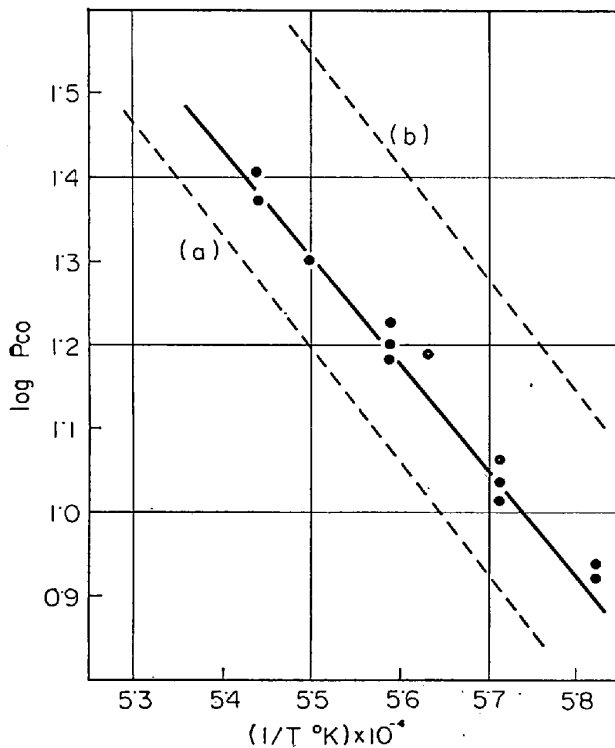
622.381.1:669.094.1
:539.217.1

Fig. 4. Relationship $\log P_{CO}$ against $1/T$ °K for reaction $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$.

次のようになる。

$$\Delta G = 115,080 - 75 \cdot 25T \quad P_{CO} = 21 \cdot 2 \text{ atm (1550}^\circ\text{C)}$$

求められた値について、平衡圧によつて活量を求める場合、標準となるべき値であり、また本実験では(1)式反応の右向きの反応のみについて得られた結果であるので今後さらに詳しく検討を加えていく必要があると考えられる。

5. 結 言

高炉内での TiO_2 と C との反応は $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$ で示されるので、この反応の平衡圧を直接測定する実験を行なった。

実験結果を示すと次のとおりである。

$$\Delta G = 115,080 - 75 \cdot 25T$$

$$P_{CO} = 8 \cdot 42 \text{ atm (1450}^\circ\text{C)}, 21 \cdot 2 \text{ atm (1550}^\circ\text{C)}$$

文 献

- 1) Standard Free Energies of Formation of Compounds at Steelmaking Temperatures (By ELLIOTT, GLEISER, RAMAKRISHNA)
- 2) Metallurgical Thermodynamics (By O. KUBASCHEWSKI)

(23) 水素還元した鉄鉱石の細孔分布

八幡製鉄東京研究所

理博 近藤 真一・原 行明

○須賀田正泰・土屋 勝

Pore-Size Distribution in Reduced Iron Ore with Hydrogen

Dr. Sin-ichi KONDO, Yukiaki HARA

Masayasu SUGATA and Masaru TUTIYA

1. 結 言

鉄鉱石の還元反応機構を解明する場合に、還元された鉄鉱石の見かけ密度、比表面積、細孔分布など物性の測定値が参考になるが、ここに水素還元した粉鉱石とペレットについての細孔分布を水銀圧入法により測定した結果を報告する。このような試みはすでに、高温度域(600~870°C)での水素還元について BOGDANDY, et al¹⁾が、また一酸化炭素による 900°C での還元について徳田、松下²⁾が行なっているが、本研究では水素還元で還元温度域を 450~1200°C に広げ、また前二者が相当半径の測定範囲が 0.1 μ 以上であるのを、水銀への加圧力を高め (1000 kg-G/cm²) 0.01 μ まで測定した。

2. 実 験

測定に使用した還元鉄鉱石は、粉鉱石については60~80 Tyler mesh に粉砕篩分したヘマタイト系のブラジル鉄鉱石とマグネタイト系のスエーデン鉄鉱石、約 2.5 g を内径 3.4 cm の石英管固定層反応器により種々の温度で水素還元したもの(ガス流量 20 Nl/min)、ペレットについては 200 Tyler mesh 以下に粉砕したブラジル鉄鉱石から水造粒(皿型ペレタイザー使用)して、1300°C で 1hr 焼成したペレットを 550°C で水素-水混合ガスによりマグネタイトまで予備還元したもの1個を種々の温度下で熱天秤により水素還元したものである(ガス流量 2 Nl/min)。一部予備還元しないヘマタイトペレットを直接水素還元したものについても測定した。還元前のペレットの気孔率は約 21% で、予備還元したマグネタイトペレットでは約 28% であつた。なお上の焼成条件では気孔はすべて開気孔であつた。

測定装置と方法は通常の水銀ポロシメーター²⁾と同じであるので詳細説明は省略するが、デイトメーターには長さ 130 mm、内径 2 mm φ の毛細管に 0.05 mm φ の Pt-Ir 線を張つて使用した。水銀の圧入には 100 kg-G/cm² 以下では N₂ ボンベのガス圧を利用し、100~1000 kg-G/cm² では手動の油圧ポンプによつた。相当細孔半径の算出も文献²⁾に準じ、次式で σ 、 θ に常温下の値として、それぞれ 480 dyne/cm²、140° を代入した $r = 7.5 \times P^{-1}$ によつた。 r [μ], P [kg/cm²] 単位。

$$r = -2 \sigma \cos \theta \cdot P^{-1}$$

r : 相当細孔半径 σ : 水銀の表面張力

θ : 水銀と試料の接触角 P : 印加圧力

ただし試料への最初の水銀の注入を真空吸引後、常圧下に戻すことによつて行なつたので、上の関係から 7.5 μ 以上の細孔は測定していない。したがつて細孔の測定範囲は 0.01 μ から 7.5 μ である。

3. 測定結果と考察

Fig. 1 と Fig. 2 にブラジル鉄鉱石とスエーデン鉄鉱石の選

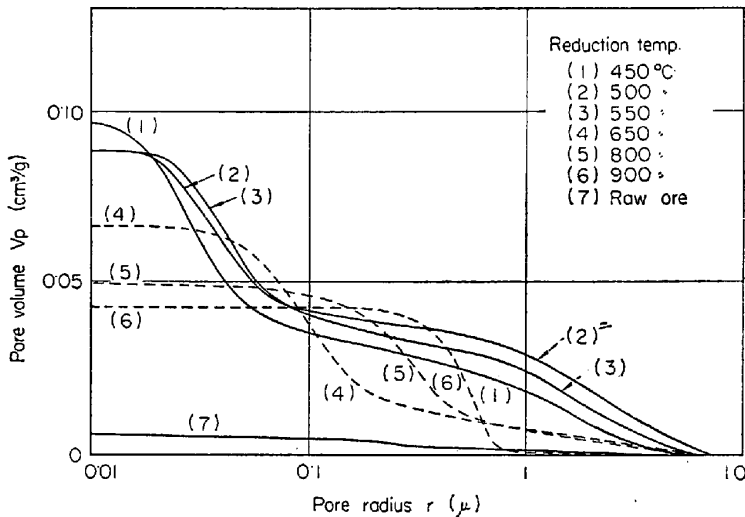


Fig. 1. Specific pore volume of reduced hematite ores, powdered Brazillian ore -60~+80 Tyler mesh.

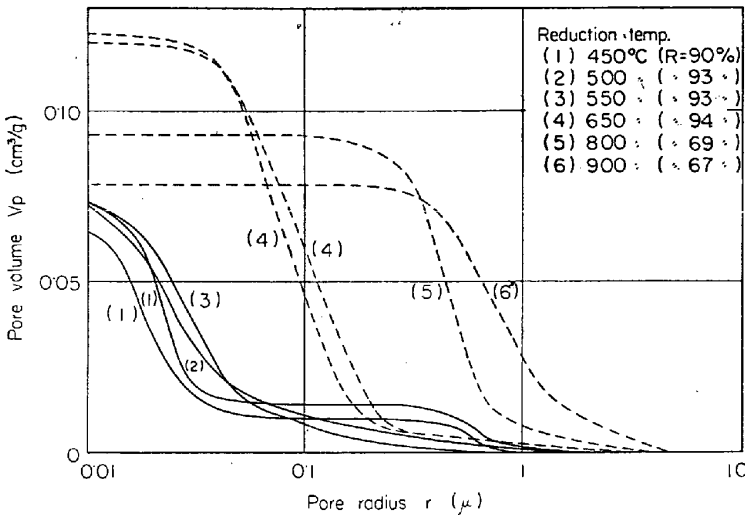


Fig. 2. Specific pore volume of reduced magnetite ores, powdered Swedish ore -60~+80 Tyler mesh.

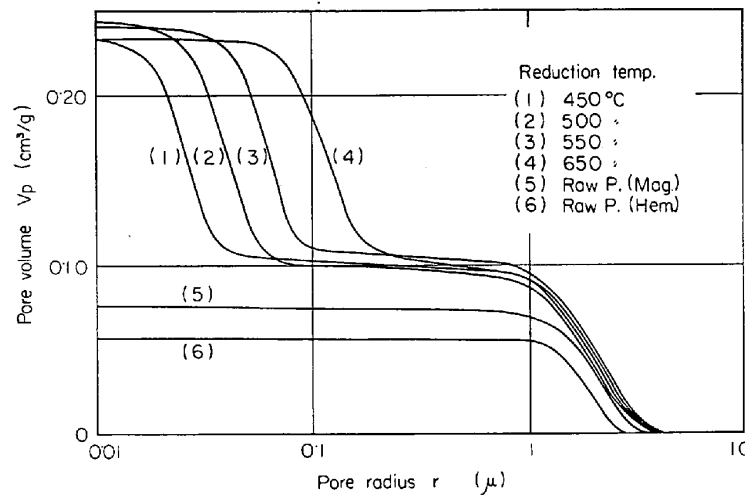


Fig. 3. Specific pore volume of reduced magnetite pellets at lower temperatures.

元温度による累積細孔容積 V_p cm^3/g の変化を示した。これから還元温度が低温域 (600°C 以下) と高温域 (600°C 以上) では還元により生成する細孔の分布が異なることがわかる。低温域還元では細孔半径が $0.01\sim 0.1\mu$ の間に分布のピークがあり、さらにブラジル鉱石では 1μ 前後のところにもピークがみられる。これに対して高温域還元では $0.1\sim 1\mu$ の間にピークができています。ブラジル鉱石では未還元の鉱石でもわずかに細孔を有しているがこれはブラジル鉱石が 50μ 程度の結晶粒の集合であることによるものであろう。

純 Fe_2O_3 が完全に Fe に還元されて、粒径に収縮がないとすると細孔容積は $0.144\text{cm}^3/\text{g}$ である。Fig. 1, 2 で V_p の最終値 ($r=0.01\mu$ での値) をみると、低温域還元では $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ 位で理論値に近くなっているが、高温域還元ではその半分位の少ない値になっている。これから高温還元では鉱石粒径が還元により収縮していると推定される。収縮は還元前後の写真観察や、見かけ密度の測定によっても確認されるが、収縮の程度には到達還元率と還元時間とが関係するようで、ブラジル粉鉱石を $800\sim 900^\circ\text{C}$ で純 H_2 で 30 min 間還元した場合、還元率は 95% 以上で、体積比にして 0.70 位に収縮する。

Fig. 3, 4 に予備還元したマグネタイトペレットを低温域および高温域で水素還元したものの還元温度による累積細孔容積を、原料ペレットのそれと比較して示した。これから低温域還元では 1μ 以上の細孔もわずかに増加しているが、主として $0.01\sim 1\mu$ の間の細孔が生成しているといえる。そしてマグネタイトペレットではこの種の細孔が測定されないことから 0.1μ 以下の細孔は粉鉱石の場合も含めて、マグネタイトが鉄に還元される段階で生成するものであるといえる。さらにその細孔の大きさは還元温度が低いほど小さく、 450°C 還元では、細孔半径は 0.03μ 位である。

ペレットの高温域還元では 0.1μ 以下の細孔の生成は認められず、大体 $0.1\sim 10\mu$ にわたっている。しかし 950°C 以上の還元では原料ペレットの持つ細孔以上に大きな細孔が形成していることが認められる。ペレットの場合も還元前後の見かけ密度の測定から収縮の有無が確認できるが、高温還元における細孔容積の低下は粒径の収縮によるものといえる。 1000°C 以上では測定していない 7.5μ 以上の細孔も存在するようであるが、収縮は $800, 900^\circ\text{C}$ で顕著で体積比にして $0.75\sim 0.80$ 位に収縮している。この収縮も還元時間と到達還元率が関係する。Fig. 5 は予備還元しないマグネタイトペレットを還元した場合の測定値であるが、Fig. 3, 4 と比較してほとんど同じ分布になっているといえるが、 800°C で還元時間を変えたものでは V_p

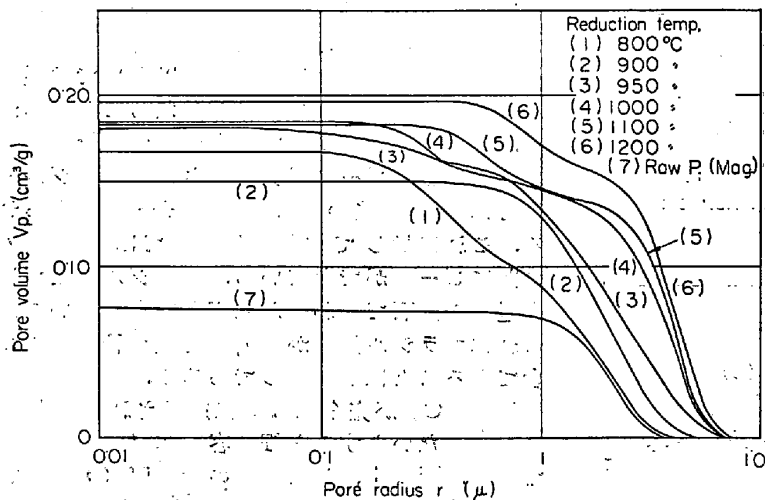


Fig. 4. Specific pore volume of reduced magnetite pellets at higher temperatures.

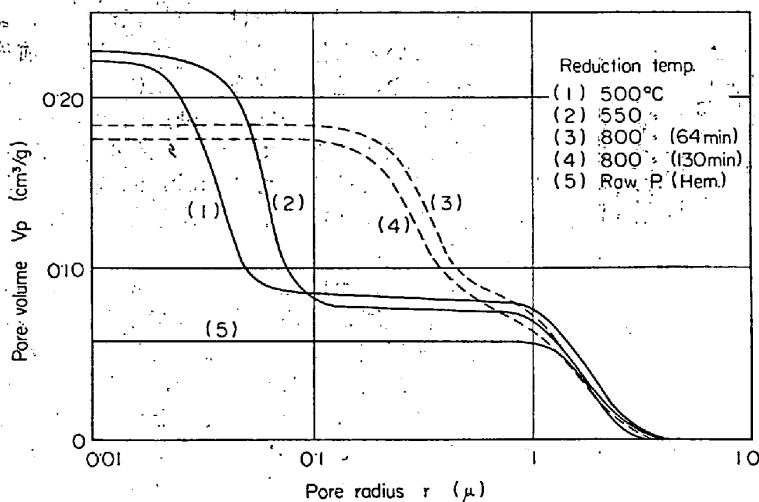


Fig. 5. Specific pore volume of reduced hematite pellets.

に差が現われている。

総括的に還元ペレットの細孔分布は粉鉱石を還元したときの分布に原料ペレットの持つ分布が重なった形になっているとみることができる。還元率による細孔分布の変化は特に示さなかつたが、いずれの場合も低還元率のもの分布は高還元率のもの分布に相似的になっている。還元機構との関連をみると、低温度域の水素還元では粉鉱の場合、界面化学反応律速³⁾といわれているが、低温還元でできる $0.01 \sim 0.1 \mu$ の間の細孔は分子拡散と Knudsen 拡散の重畳する範囲であり、この点から粒内のガス拡散の抵抗が問題になる可能性がある。しかし速度解析で拡散抵抗を考慮すべきかどうかは化学反応速度との相対値で決まるから、試算してみると 50mesh 以下の小粒子では拡散抵抗は問題にならないといえよう。ペレットのように粒形が大きくなると当然拡散抵抗を考慮すべきであるが、本実験で使ったような多孔質ペレットでは原料に 1μ 以上の細孔分布があるから、拡散過程は分子拡散域として扱うことができる。高温度域での還元は現象が複雑で、種々の還元機構が考えられているが細孔の大きさからは粒内のガス拡散過程は分子拡散域に

あるとしてよいといえよう。

4. 結 言

粉鉱石ならびにペレットを水素還元したものの細孔分布を水銀圧入法により測定した。その結果次のことがわかった。

(1) 粉鉱石を低温度域 (600°C 以下) で還元した場合に生成する細孔の分布には相当半径で $0.01 \sim 0.1 \mu$ にピークがあり、ブラジル鉱石では 1μ 前後にもう一つのピークがある。前者はマグネタイトが鉄に還元される段階でできるもので、還元温度が低いほど細孔半径は小さくなる。

(2) 粉鉱石の高温度域還元 (600°C 以上) では細孔分布 $0.1 \sim 1 \mu$ の間にピークがある。粒径が収縮するために細孔容積は低温還元の $1/2$ 位になることがある。この収縮には還元時間と還元率が関係する。

(3) ペレットを水素還元したときの細孔分布は総括的に粉鉱石を還元したときの細孔分布に原料ペレットの持つ分布が重なった形になっているといえる。しかし 1000°C 以上の高温還元では原料ペレットの持つ細孔より大きな細孔も生成する。

(4) ペレットも高温度域の還元では粒径が収縮する。特に $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で収縮が大きく、この場合も還元時間と還元率が関係する。

(5) 還元機構と関連して、低還元率のもの細孔分布は高還元率のもの分布に相似的である。低温度域還元では粒内のガス拡散過程は分子拡散と Knudsen 拡散の重畳する範囲にあり、高温度域還元では分子拡散域にあるといえる。しかし個々の還元機構において拡散抵抗を考慮すべきかどうかは粒径および化学反応速度との相対値において検討されなければならない。

文 献

- 1) L. BOGDANDY, et al: Archiv Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 401
- 2) 徳田, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1626
- 3) 中村, 他: 金属学会発表 (1964, 秋), 概要集, p. 65
- 4) 近藤, 他: 金属学会発表 (1965, 秋), 概要集, p. 81