

70553

## 論 文

## 酸化鉄および鉄鉱石を還元した海綿鉄の再酸化挙動\*

井口 義章\*\*・井上 道雄\*\*\*

## Re-oxidation Behaviors of Sponge-Irons Reduced from Ferric Oxide and Iron-Ores

Yoshiaki IGUCHI and Michio INOUE

## Synopsis:

Some characteristics of sponge-irons reduced from ferric oxide and iron-ores were studied. They were reduced by hydrogen in the temperature range 400 to 800°C and re-oxidized by N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixed gases at 400°C. The results were as follows.

1) In most cases, sponge-irons reduced in the range 600 to 700°C showed maximum re-oxidation degrees.

2) The re-oxidation degree of those sponge-irons was increased with increasing the oxygen concentration of oxidizing atmosphere.

3) When the sponge-irons reduced at 600°C were reheated at 700°C, re-oxidation showed lower values than that reduced at 700°C.

4) The behaviors of the re-oxidation were studied for several kinds of iron-ores. The sponge-irons reduced from limonite ores which have large surface areas, showed high re-oxidation degrees up to 90%.

Those from hematite ores were also re-oxidized up to 40~60%, those from magnetite ores, however, have small surface areas and lower re-oxidation degrees up to 10~20%. Although pyrite cinders have generally small surface areas, those sponge-irons showed high re-oxidation degrees.

5) Re-oxidation degrees of sponge-irons could be considered to be controlled by such factors as specific surface area, lattice strain, pore distribution and temperature rise by the heat of re-oxidation.

The factor of temperature is particularly important for low temperature re-oxidation.

(Received Aug. 25, 1969)

## 1. 緒 言

製鉄法の一つである直接還元法については、古くから多くの研究が行なわれてきたが、最終価格の高いことなどの理由から、現在最も広く行なわれている溶鉱炉による方法と比較して利点が少なく、企業的に直接還元法を採用しているのは、特殊目的のための少数の例があるにすぎない。しかしながら、近年粉鉄鉱石を予備処理して使用することによつて、溶鉱炉の操業成績がいちじるしく改善されていることとも関連して、予備還元ペレットの溶鉱炉への装入も検討されるようになった。また、コークス資源の将来は必ずしも樂觀を許さないものがあり、今後ますます直接還元法の重要性は増大するものと考えねばならない。

従来、海綿鉄粉の活性についてはよく知られており、この点に関する論文も少なくないが、種々の素性の異なった原鉄鉱石から得られた海綿鉄がどのような特性の違いを持っているかは明らかにされていない。もとより、海綿鉄や還元ペレットの活用にあつては、その再酸化

を極力防がねばならないことは言うまでもないが、本研究においては、酸化性雰囲気のもとにおける、原鉄鉱石の種別による再酸化特性を明らかにし、ひいては原鉄鉱石の物理的・化学的特性との関連を把握しようとした。

試料としては、赤鉄鉱・磁鉄鉱・褐鉄鉱・砂鉄・硫酸焼鉱・ラテライトおよび試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した。酸化反応は大きな発熱を伴う反応であるため、海綿鉄の特性が反応時間とともに変化するのみならず、非等温系として取り扱わなければならない。さらに、海綿鉄の性質は反応生成物である酸化鉄が容積膨張を起こすことによつても変化するため、酸化反応を厳密に定量的に解析することは困難である。そこで今回は、定性的な取り扱いを中心として結果を解析する。

海綿鉄のような多孔質な物質の反応について考えると

\* 昭和43年5月本会講演大会にて発表  
昭和44年8月25日受付

\*\* 名古屋大学大学院

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition of ores.

Ore	T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	P	Cu	C.W.
Temangen	53.13	0.14	75.92	3.36	1.06	0.24	0.05	0.022	0.058	—	—
Goa	58.78	1.58	82.42	2.70	4.87	0.06	0.19	0.037	0.062	0.002	6.05
Cotabato	56.55	1.08	79.65	3.64	0.59	0.16	tr.	0.420	0.330	—	12.73
Santa Fe'	69.18	28.47	67.27	0.94	0.78	—	—	—	—	—	0.30
Kennedy Lake	65.17	26.82	63.39	2.10	0.78	0.78	2.26	0.054	0.016	0.003	0.75
Laterite	61.1	0.688	87.3								
Pyrite cinder	54.0	5.0	71.6								
Iron sand	53.6	29.6	43.7								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.0										

き、最も重要であるのはその比表面積であるので、BET法によつて比表面積を測定するとともに、酸化反応においても一つの重要な因子である反応熱による海綿鉄の温度変化を試料容器に接している熱電対によつて、間接的に測定した。

再酸化率としては、すべての鉄が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になつたときを 100% として次式によつて計算した。

再酸化率(%) =

$$\frac{\text{再酸化による増量(g)}}{\text{試料中の全鉄量(g)} \times \frac{3(\text{酸素の原子量})}{2(\text{鉄の原子量})}} \times 100$$

## 2. 実験試料

実験に供した試料は市販の試薬特級 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とコタバト・テマンガン・ゴア・サンタフェ・ケネディレーク・砂鉄・ラテライト・硫酸焼鉄の鉄鉱石で化学組成は Table 1 に示す。これらの鉄鉱石を篩分けて 42~65 Tyler mesh の粉体を実験に使用した。

## 3. 実験装置および実験方法

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に、試料容器を Fig. 2 に、ガス洗浄システムを Fig. 3 に示す。重量測定は反応管上方の直視天秤で行なつた。反応ガスは洗浄システムより反応管下部から入れ、アルミナ粒子によつて予熱したのち反応させた。試料容器は Fig. 2 a の時計皿の形をした直径 20 mm の白金製のものである。反応中の試料の温度を測定する必要があるときには、Fig. 2 b の試料容器を用いて、容器下部に石英管に入つた熱電対を挿入して行なつた。

比表面積の測定は BET 法によつて N<sub>2</sub> および Kr を吸着ガスとして行なつた。比表面積の大きいものについては、N<sub>2</sub> を吸着ガスとして使用したが、その小さいものについては、Kr を吸着ガスとして使用し、吸着ガスの違いによる比表面積の測定値の差を補正するために Kr を吸着ガスとして得られた値には 1.3 を掛けて比表面積の値とした<sup>1)</sup>。

実験方法としては、反応管内を N<sub>2</sub> ガスで十分に置換し、炉温が還元温度に安定したことを確認したのち、試料を入れた容器を白金線下端に取り付け、これを直視天秤にセットした。その後も一定時間 N<sub>2</sub> ガスを流し続け試料中の水分の除去につとめた。結合水を含んだ鉄鉱石も、本研究での最低還元温度である 400°C に 30 min 加熱すれば少なくともその 90% 以上が除かれることを確認し、のちの還元率計算に影響しないことを確かめた。

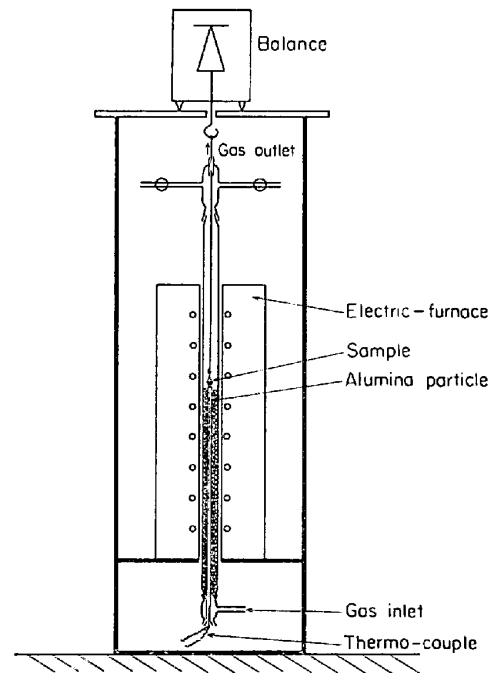


Fig. 1. Experimental apparatus.

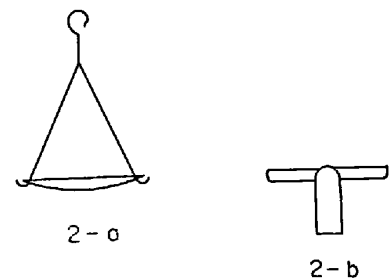


Fig. 2. Vessel.

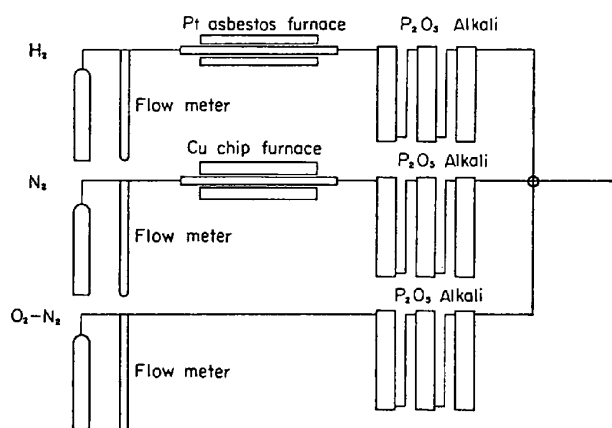


Fig. 3. Flow diagram for gas system.

水分放出による重量変化がなくなったことを確認したのち、 $N_2$  ガスから  $H_2$  ガスに切り換えて還元した。還元がほぼ完全に終了したことを確かめたのち、 $H_2$  ガス雰囲気のまま炉温を再酸化温度にして、温度が安定したならば流通ガスを  $N_2$  ガスに切り換え、ついで一定酸素濃度の  $O_2-N_2$  混合ガスで酸化させた。

海綿鉄を再酸化するにあたっては、海綿鉄をその温度に保持することによつて、その性質が変化しないように本実験における還元温度よりも低い温度でなければならない。元来、還元鉄粉はきわめて活性度が高いが、雰囲気中の微量の酸素によつて、微妙に不活性化されやすいので、この条件を正確にコントロールすることはむずかしい。このために、本実験においても室温に近い低温度で再酸化率を求めようとしても、バラツキが大きくなりがちで、原鉄鉱石の違いによる再酸化率を求めるのは困難である。したがつて、再酸化温度としては、特別の場合を除き、 $400^\circ C$  を選んだ。

また、酸素濃度については、再酸化による温度上昇があまり大きくない範囲で再現性のよい条件が望ましい。このために、以下の実験では特別の場合を除き、約 5% と 8% の  $O_2-N_2$  混合ガスを用いた。

#### 4. 実験結果

還元海綿鉄の再酸化に影響する因子を挙げてみると、酸化反応が粉末試料充填体とガスとの発熱反応であることから、ガス相から試料への酸素分子の輸送と試料からの熱の散逸に関する因子としては、1) 粉末試料充填体の形状と大きさ、2) ガスの流速、3) 酸素濃度、の 3 つがあり、再酸化を受ける試料の性質そのものにも影響する因子としては、4) 還元前の酸化鉄の性状すなわち鉄鉱石の種類、5) 還元温度、6) 還元剤の種類と濃度、7) 還元後の海綿鉄の履歴、を考慮することができると

もに、酸化反応そのものにも影響する因子として、3) 酸素濃度、8) 再酸化温度の 8 つの因子を考慮することができる。

今回の研究では実験条件を整理する意味で、6) の還元剤の種類と濃度としては、 $H_2$  を純粋状態で用い、 $N_2$  などの希釈剤は用いなかつた。7) の還元後の海綿鉄の履歴としては、今回は還元鉄を還元温度よりも高い温度に加熱する影響を調べるにとどめた。しかし、この因子の中には再酸化防止などの興味ある問題が多く含まれている。さらに詳しい研究は今後に譲りたい。今回の研究では 4) の鉄鉱石の種類による影響を中心として、1), 3), 4), 5), 7), 8) の 6 つの因子について種々実験を行ない検討を加えた。以下にそれぞれの因子について順を追つて結果を説明する。

##### 4.1 粉末試料充填体の形状と大きさ

充填体の形状としては、Fig. 2 a に示した容器に粉末試料を入れて実験したので、凸レンズ状に規定される。そして酸化ガスが接触するのは、レンズ状になつた充填体の上面だけからである。熱の散逸は凸レンズ状充填体の上面よりガス中への散逸と、下面よりの試料容器を伝導したのちのガス中への散逸である。

試料充填体の大きさは、試料の重量を増減させることによつて変化させた。試薬  $Fe_2O_3$  を使つて、還元温度  $600^\circ C$ 、再酸化温度  $400^\circ C$ 、酸化ガス 4.9%  $O_2-N_2$  で

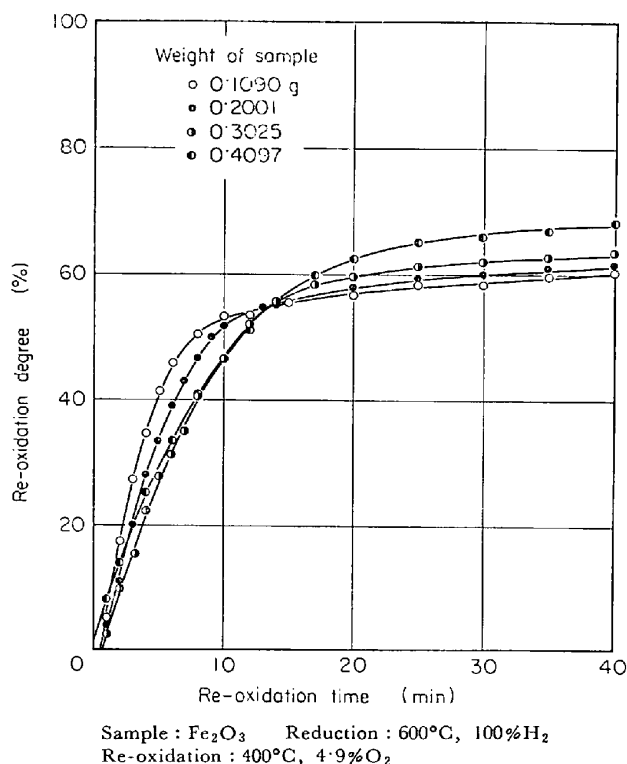


Fig. 4. Effect of weight of sample on the re-oxidation degree.

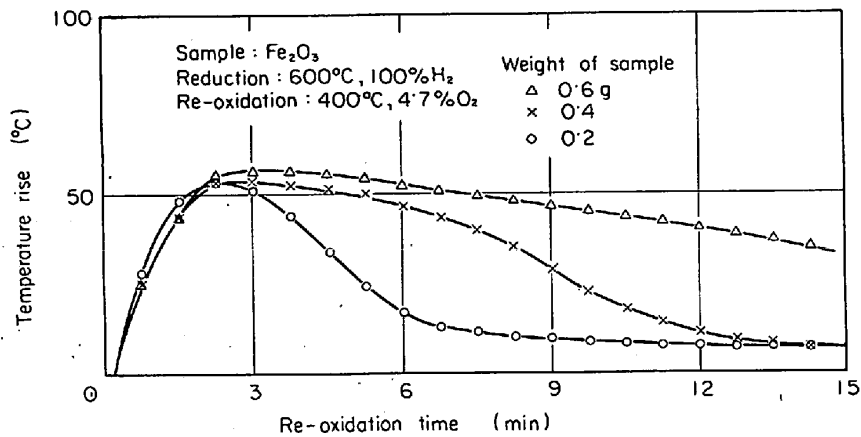


Fig. 5. Temperature rise during re-oxidation of sponge-iron powders of various amounts.

試料重量のみを変化させた結果, Fig. 4 に示すように, 重量が増加するにしたがつて, 再酸化率が上昇することが明らかとなった. その原因としては, 重量の増加につれて試料がより長い時間にわたって酸化発熱による温度上昇の影響を受けて, 高い温度に保持されることが考えられる. Fig. 5 に試料容器に接している熱電対で測定した温度-時間曲線を示す. このように重量増加につれて熱の散逸は悪くなり, 試料内に熱が保持される傾向があり, 再酸化を促進するが, 単位重量当たりのガス接触面積が小さくなるので, ガス相よりの酸素の輸送が悪くなる傾向も生じてくる.

以後の実験では, 試料重量を試薬  $Fe_2O_3$  については約 0.2g, 鉄鉱石については約 0.3g として実験を行なった.

4.2 ガス流速

試薬  $Fe_2O_3$  を  $500^\circ C$  で還元した海綿鉄の再酸化条件として,  $400^\circ C$ ,  $17.2\% O_2-N_2$  で, ガス流量を 0.5, 1.0, 1.5  $NI/min$  の 3 水準で変化させた結果, 流量すなわち試料周囲の流速の影響はこの実験条件のもとでは求められず一定であつた. 以後の実験ではすべて酸化ガスの流量は  $1.0 NI/min$  で行なつた.

4.3 酸素濃度

試薬  $Fe_2O_3$  からの海綿鉄を用いて, 酸素濃度の再酸

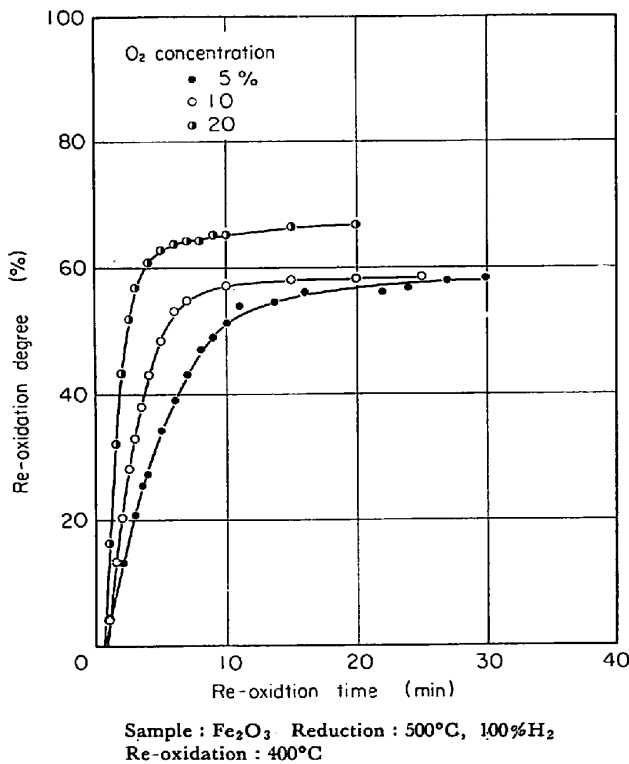


Fig. 6. Effect of oxygen concentration on re-oxidation degree.

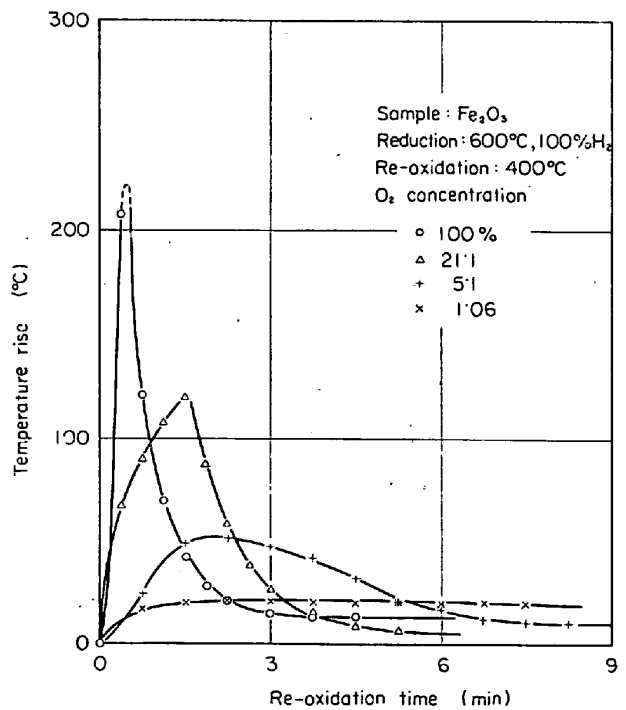


Fig. 7. Temperature rise during the re-oxidation of sponge-iron powders.

Table 2. Effect of oxygen pressure on initial re-oxidation rate (at 400°C) of sponge iron reduced at 600°C.

Oxygen pressure	Initial re-oxidation rate
0.0021 atm	0.52 mg · sec <sup>-1</sup>
0.0106 "	1.9 "
0.0516 "	7.4 "

化におよぼす影響を調べた結果を Fig. 6 に示す。この結果、酸素濃度が増すとともに、再酸化率が上昇することが明らかになった。そして初期再酸化速度はほぼ酸素濃度に比例して速くなる。初期再酸化速度の酸素濃度による影響を調べた結果を Table 2 に示す。また試料容器に接した熱電対で測定した温度上昇-時間曲線を Fig. 7 に示す。酸素濃度が高いほど、温度上昇も大きい。

酸素濃度はガス相中の酸素分子の輸送に関係するのみならず、鉄表面における酸化反応に直接関係するが、ここで述べたような結果となるのは、ガス相中の酸素分子の輸送と酸化反応とのいずれの影響であるかは、考察の章で述べる。

4.4 還元温度

試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 400°C から 800°C までの 100°C おきの温度で還元した海綿鉄を、400°C、8.4% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> で再酸化した結果を Fig. 8 に示す。600°C で還元した海綿鉄は最も高い再酸化率まで酸化し、還元温度が 600°C より低いものも高いものも再酸化率は低下している。より厳密に言えば、最も高い再酸化率まで酸化する還元温度は 500°C と 700°C の間であつて、必ずしも 600°C のときであるとは断定できない。

つぎにいろいろの鉄鉱石を使って、再酸化率におよぼす還元温度の影響を調べた。その結果を Fig. 9~16 に示す。さらに、還元温度と再酸化率との関係を明白にする

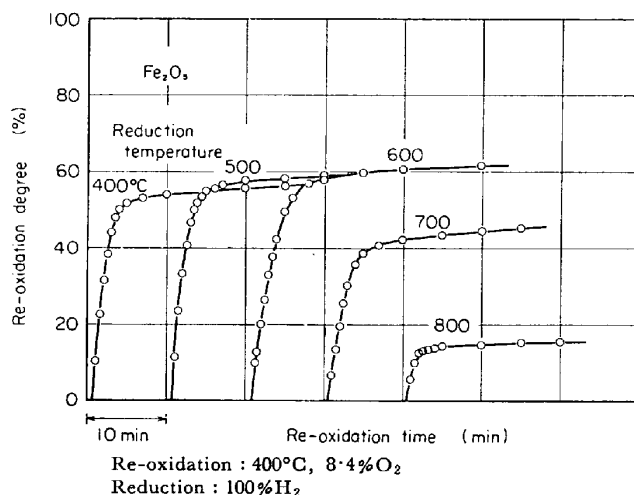


Fig. 8. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

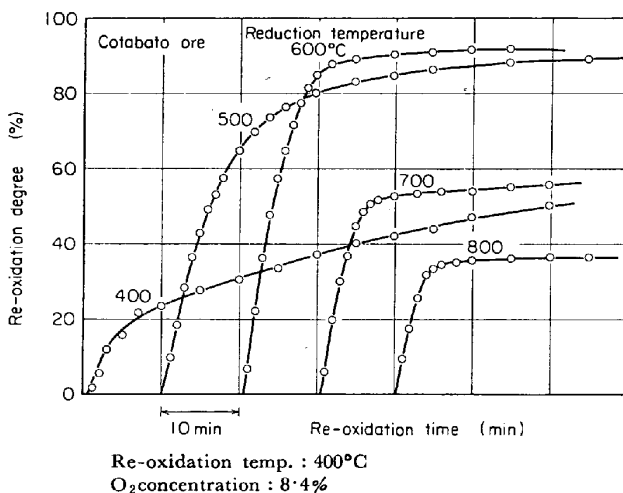


Fig. 9. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

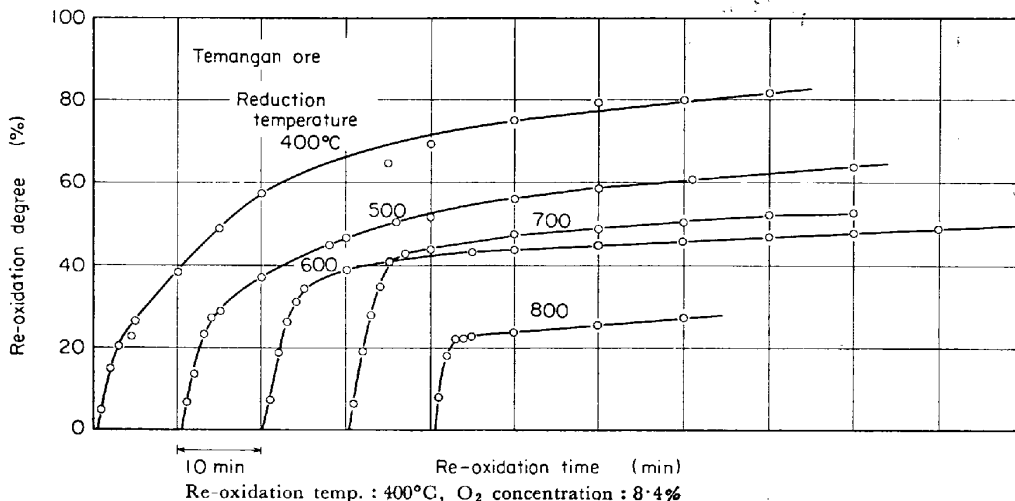


Fig. 10. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

るために、再酸化時間 30 min のときの還元温度と再酸化率の関係を各鉄鉱石について求め、その結果を Fig. 17

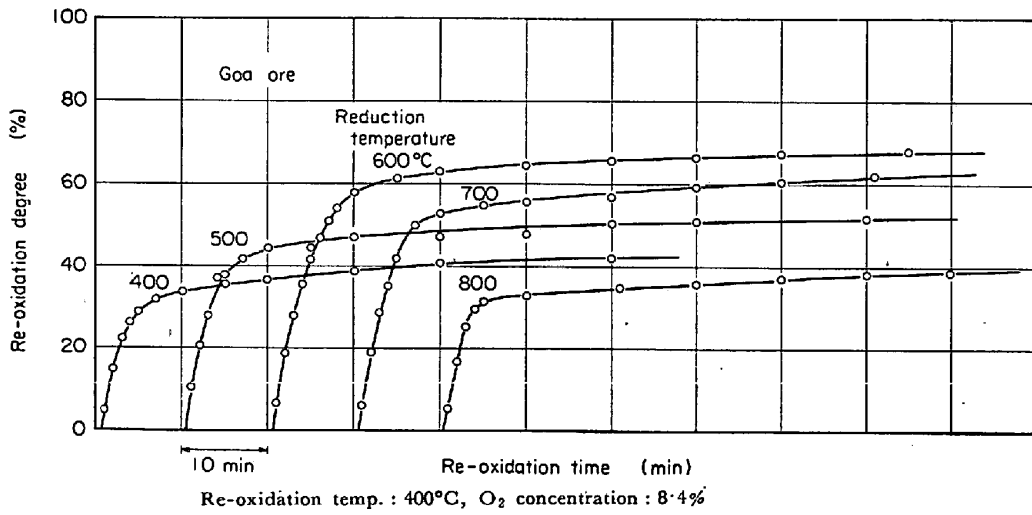


Fig. 11. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

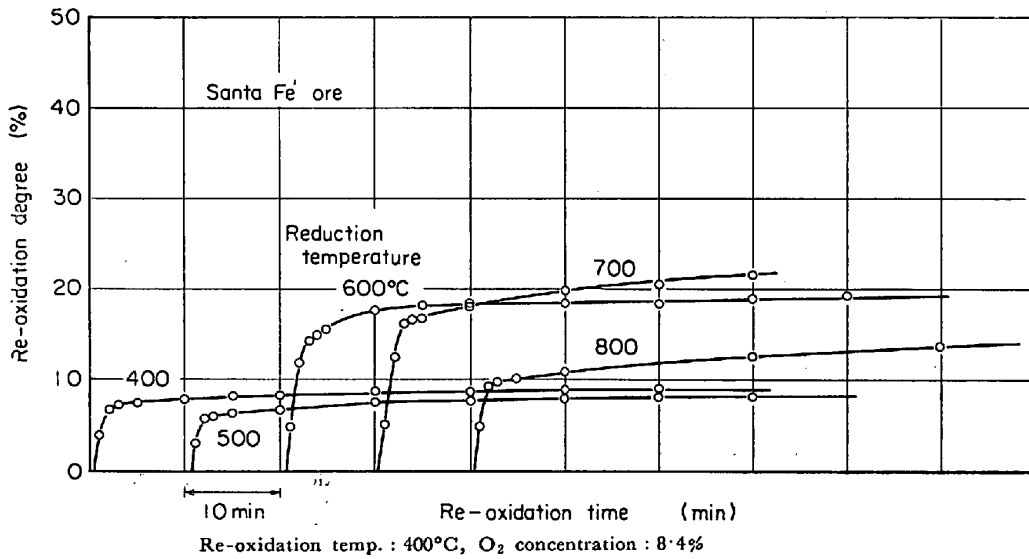


Fig. 12. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

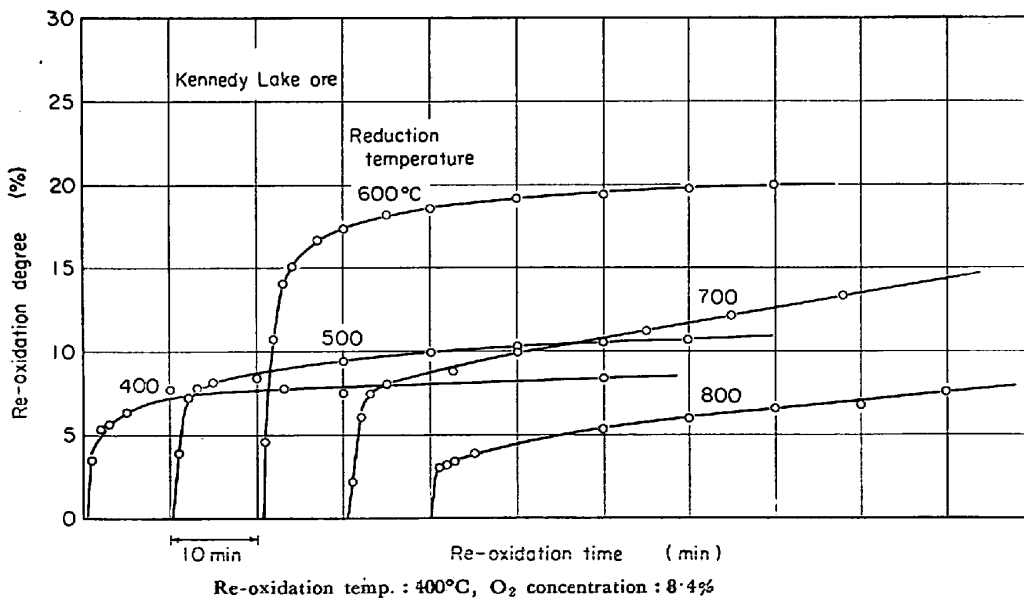


Fig. 13. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

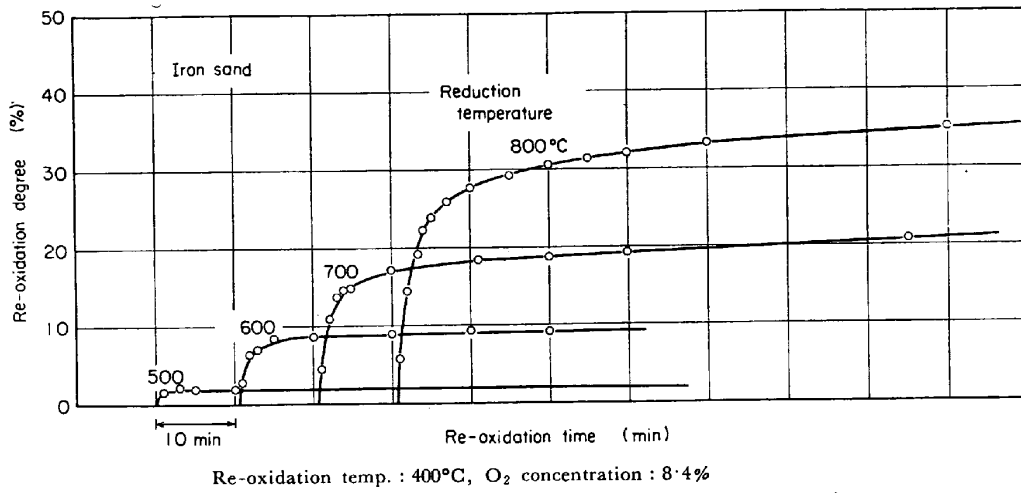


Fig. 14. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

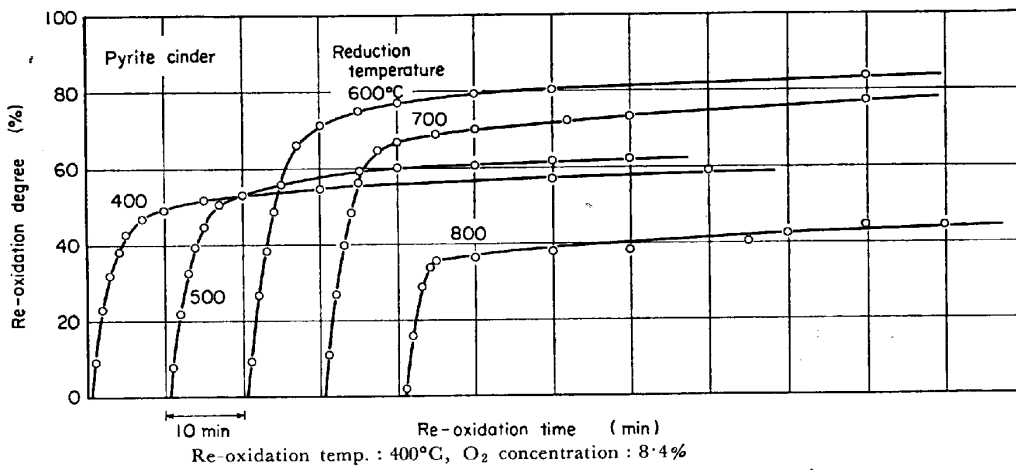


Fig. 15. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

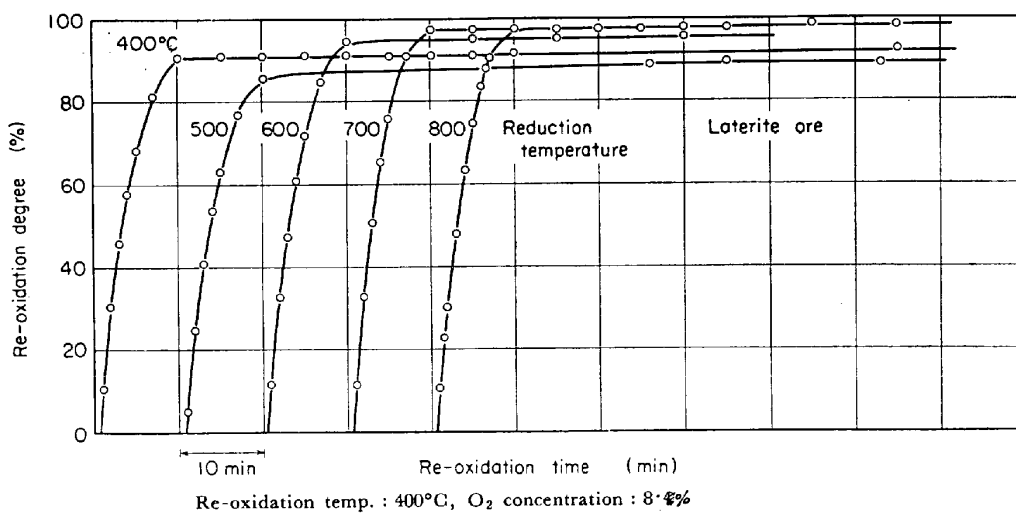


Fig. 16. Re-oxidation curves of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

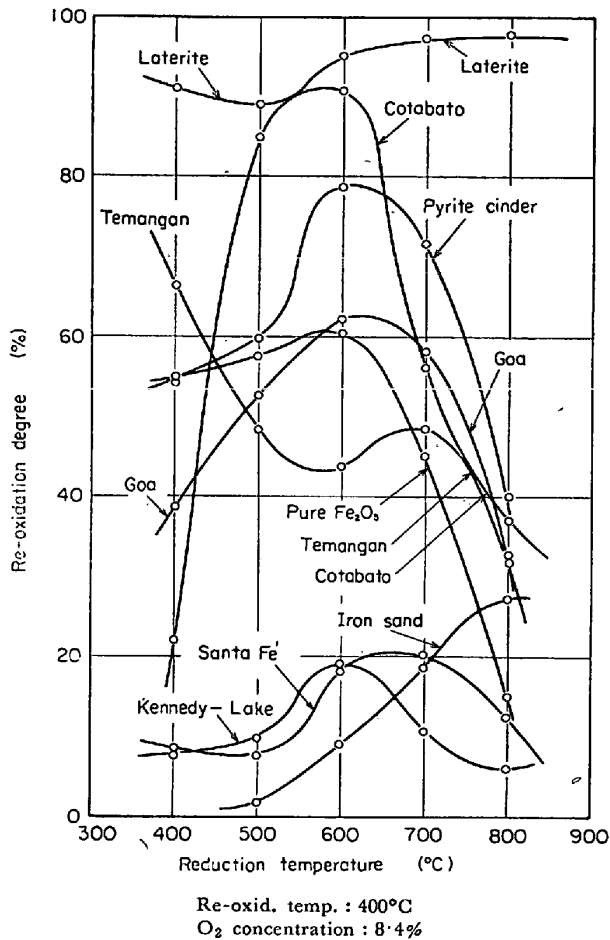


Fig. 17. Effect of reduction temperature on the re-oxidation degree of various iron ores.

に示す。この結果から、少数の鉄鉱石を例外として、試薬  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および鉄鉱石は  $600\sim 700^\circ\text{C}$  で還元された海綿鉄が最も高い再酸化率まで酸化することが明らかになった。ただし、特殊な鉄鉱石であるラテライトおよび砂鉄はやや他の鉄鉱石と異なつて還元温度が  $800^\circ\text{C}$  になつても、その温度で還元された海綿鉄の再酸化率はなお上昇を続けている。またテマンガ鉄鉱石は被還元性がきわめて良好であり、本実験の還元温度範囲では、 $400^\circ\text{C}$  で還元された海綿鉄が最も高い再酸化率まで酸化する。

#### 4.5 再酸化温度

再酸化温度の再酸化率におよぼす影響については、還元終了後還元鉄を還元雰囲気のまま還元温度から再酸化温度に調節して、その温度に 10 min 保持して 8.4%  $\text{O}_2\text{-N}_2$  で再酸化した。したがつて、還元海綿鉄は再酸化を受ける前に再酸化温度に加熱されているので、酸化反応熱によつて試料温度が上昇する場合と異なつていことに注意すべきである。Fig. 18, 19 に、

試薬  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を使用して  $400^\circ\text{C}$  および  $600^\circ\text{C}$  で還元した海綿鉄を  $300^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  までの温度で、4.9%  $\text{O}_2\text{-N}_2$  で再酸化したときの再酸化曲線を示す。Fig. 18, 19 の結果を酸化時間 30 min のときの再酸化率と酸化温度の関係についてみれば、Fig. 20 のようにその関係は明白となる。すなわち、 $400^\circ\text{C}$  および  $600^\circ\text{C}$  で還元された海綿鉄とも、再酸化率はある温度で極大値をとり、再酸化温度がそれより高くても低くても再酸化率は低下する。さらに再酸化温度に関係なく、 $600^\circ\text{C}$  で還元した海綿鉄の方が  $400^\circ\text{C}$  のそれより再酸化率が高い。

#### 4.6 鉄鉱石の種類

Fig. 8~17 の各種鉄鉱石の還元温度と再酸化率の関係から、おおまかな傾向として、磁鉄鉱の再酸化率は低い、赤鉄鉱の再酸化率は高いといえる。コタバト、ラテライトの褐鉄鉱は特に再酸化率が高く、硫酸焼鉄の再酸化率もかなり高いことが明らかになった。

#### 4.7 還元海綿鉄の還元後の履歴

$600^\circ\text{C}$  で還元を終了した海綿鉄を、還元雰囲気のまま

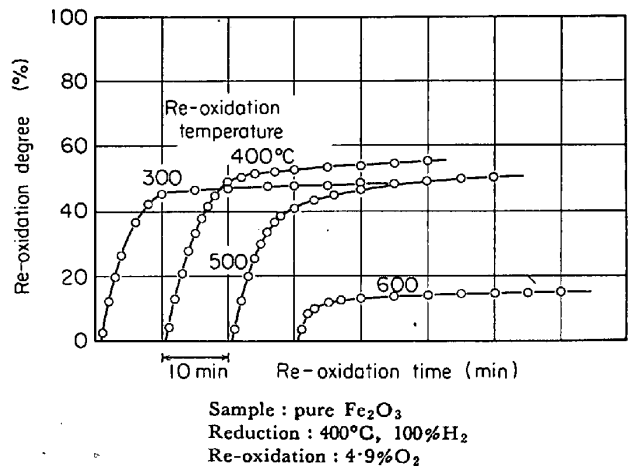


Fig. 18. Re-oxidation curves at various temperature of sponge-iron powders reduced at  $400^\circ\text{C}$ .

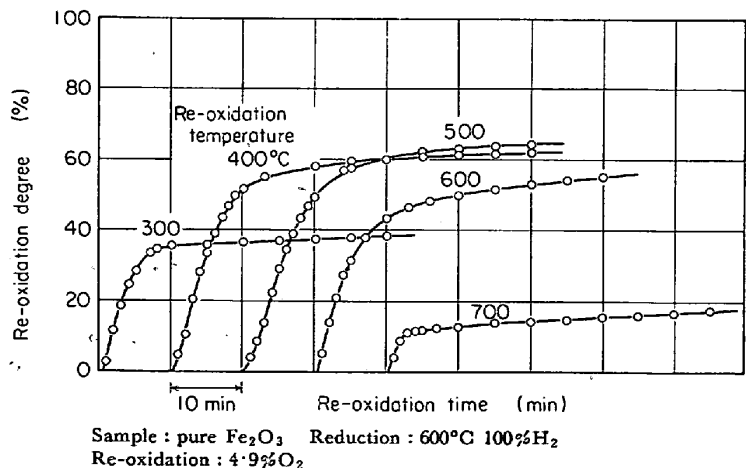
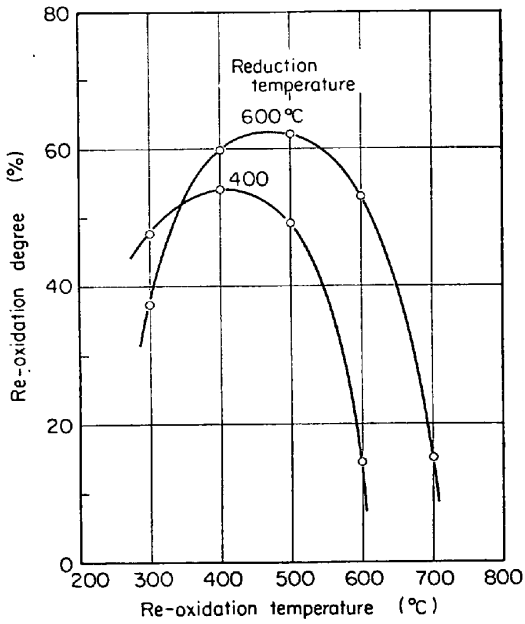


Fig. 19. Re-oxidation curves at various temperatures of sponge-iron powders reduced at  $600^\circ\text{C}$ .





Sample : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Re-oxidation : 4.9% O<sub>2</sub>, 30min

Fig. 20. Effect of re-oxidation temperature on the re-oxidation degree of sponge-iron powders reduced at 400°C and 600°C.

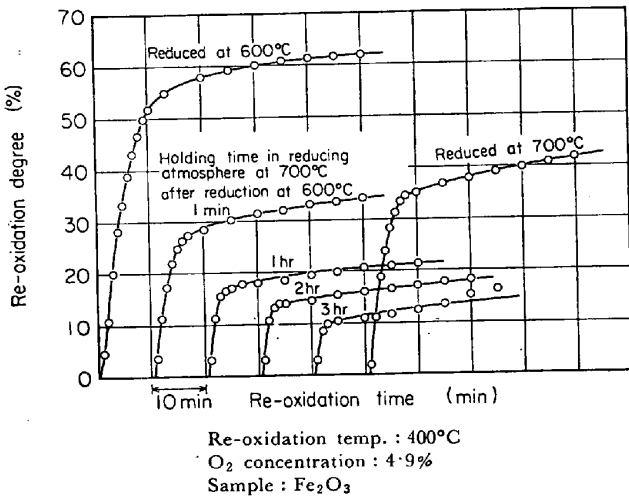


Fig. 21. Effect of heating at 700°C after reduction at 600°C on the re-oxidation degree at 400°C.

で 700°C まで加熱し、3 hr までの種々の時間保持してから、再酸化温度の 400°C まで温度を下げ、N<sub>2</sub> 雰囲気にしたのち、4.9% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> で再酸化した。その結果を Fig. 21 に示す。注目すべきことは 700°C で還元された海綿鉄よりも、600°C で還元し 700°C に加熱した海綿鉄のほうが再酸化率が低いことである。

## 5. 考 察

### 5.1 還元海綿鉄の性質と再酸化率の関係

実験結果の章で述べたように、再酸化に影響する実験

条件としては 8 つの因子が考えられるが、還元海綿鉄の性質について考えれば、1) 比表面積、2) 格子歪み、3) 細孔分布、の 3 つの因子を考えることができる。

還元海綿鉄の性質については松下ら<sup>2)</sup> が報告しているように、低い温度で還元したもののほど比表面積が大きく、格子歪みも大きい。しかしながら、還元初期に生成された海綿鉄が収縮を起こして還元終了時には比表面積が減少することによつて、還元装置の特性が入ってくることも考えられる。そこで、著者らは 42~65 Tyler mesh の試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、500°C で種々の還元率まで還元して、空気に接触させることなく還元海綿鉄の比表面積を測定したところ、Fig. 22 に示すように比表面積は還元率とほぼ直線関係にあり、還元鉄の性質が還元時間と比較できるほどの時間にわたつては変化しないことが明らかになった。これにより、装置の特性が海綿鉄の性質に大きな影響をおよぼすことはないと考えられる。

つぎに、試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 400~800°C で還元してその比表面積を求めると、Fig. 23 に示すように、還元温度が高くなるにつれて比表面積は減少する。ただし 700°C と 800°C で還元した海綿鉄は比表面積を測定するのに Kr を吸着ガスとして使用した。鉄鉱石を還元して得た海綿鉄の比表面積は測定しなかつたが、従来の研究<sup>3)</sup> から、試薬 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合と同様に還元温度が低いほど比表面積が大きいと考えられる。

粉鉄鉱石を用いて近藤ら<sup>4)</sup> が測定した結果によれば、低い温度で還元した海綿鉄ほど半径の小さい気孔が多く、還元温度が高くなるほど半径の大きい気孔が多くなる。

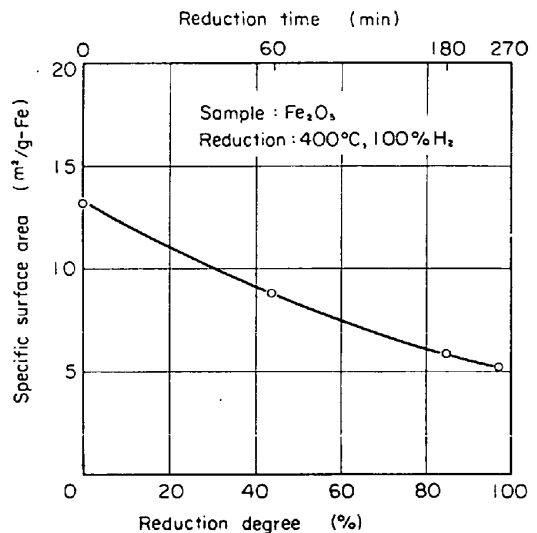


Fig. 22. Decrease of surface area of partially reduced pure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various reduction degrees.

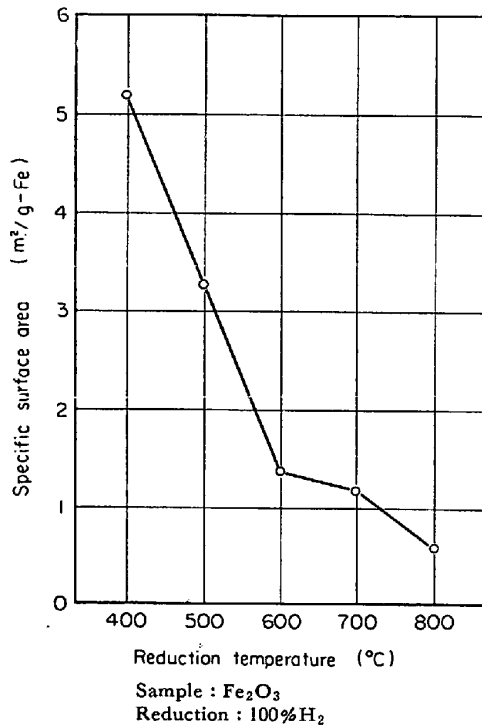
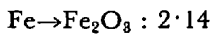
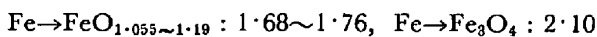


Fig. 23. Specific surface area of sponge-iron powders reduced at various temperatures.

上述のように、海綿鉄の性質すなわち 1) 比表面積、2) 格子歪み、3) 細孔分布が再酸化率を支配する。そこで、これらの性質が再酸化率に対してどのような影響を与えるかについて、つぎに考察する。比表面積については、それが大きいほど再酸化が促進されて再酸化率も大きくなる。格子歪みについては、それが大きければ熱含量が大きく反応が起こりやすく再酸化率も大きくなる。還元海綿鉄について考える場合、比表面積の大きいことと格子歪みの大きいことは随伴して起こるので、両特性を一つにして活性因子として扱う。すなわち還元温度が低いほど還元海綿鉄の活性因子は大きい。細孔分布については、金属鉄が酸化するとその容積は金属鉄を 1 とすれば



のように酸化度が進むにつれて大きくなるので、半径の小さい気孔は閉塞されて、閉塞された気孔の表面は再酸化に対する寄与が小さい。したがって、半径の小さい気孔から大きな気孔になるほど、再酸化率を上昇させる方向に細孔分布は作用する。この因子による効果を厳密に実験によつて示すことは困難であるが、還元海綿鉄を再酸化して初期の急速な酸化を受けたのち、部分酸化した還元海綿鉄の比表面積 (m<sup>2</sup>/g-Fe) を、種々の鉄鉱石について示すと、Fig. 24 のようになる。再酸化前は、上述のように、400°C で還元された海綿鉄の比表面積

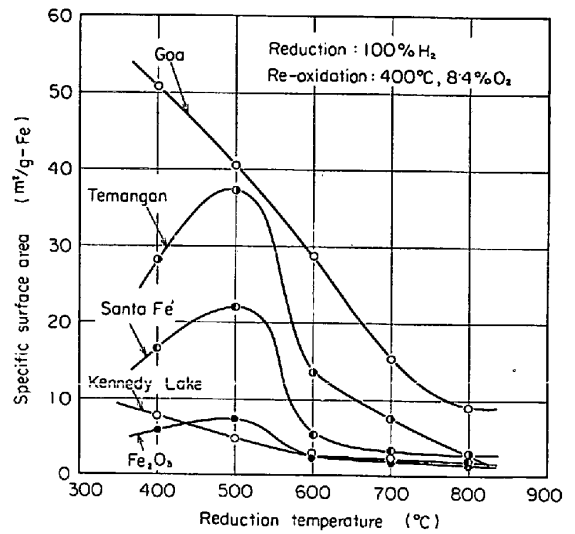


Fig. 24. Specific surface area of oxidized sponge-iron powders reduced at various temperature.

が、500°C で還元されたそれよりも大きかったにもかかわらず、再酸化後は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 2, 3 の鉄鉱石についてみると、500°C で還元された海綿鉄のほうが大きな値を示している。これはとりもなおさず、微細気孔閉塞のためであると考えられる。

## 5.2 種々の実験条件による再酸化率の変化

### 5.2.1 還元温度による再酸化率の変化

前節で述べたように、活性因子は還元温度が低くなるほど、再酸化率を大きくする因子となる。

一方、細孔分布因子は、比較的低温度で還元される限りは温度が高いほうが再酸化率を大きくする因子となる。しかし、還元温度がさらに高くなると、海綿鉄の収縮が起こるために、細孔分布因子は、還元温度が高くなるほど再酸化率を下げる因子ともなる。

以上 2 つの因子が相乗的に作用することによつて、再酸化率が決定されるため、600~700°C で還元された海綿鉄が最も大きな再酸化率を示すものと考えられる。

### 5.2.2 再酸化温度および酸素濃度による再酸化率の変化

いままで考えてきた海綿鉄の性質のほかに、酸化反応そのものに影響する再酸化温度と酸素濃度を、再酸化率を支配する因子として考えなければならない。これらの因子について厳密に論ずるには、酸化機構を解明することが必要である。著者らの研究<sup>10)</sup>によれば、還元海綿鉄の再酸化には金属鉄の初期酸化にあてはまる対数則 (logarithmic law) が適用できる。そして速度定数は、温度とともに Arrhenius の関係によつて変化するが、酸素分圧によつてはあまり影響を受けない。しかしながら、

酸化速度がガス側の拡散過程によつて強く影響される酸化初期では、酸化速度は酸素分圧が大きくなるとともに速くなり、その反応熱で試料の温度も上昇するので、結局酸素分圧が大きくなることは酸化温度の上昇として影響する。したがつて、酸素分圧が高くなることの影響としては、海綿鉄を上昇した温度に加熱する影響と、酸化速度を速くする影響の両方の作用がある。そして酸化速度に対する温度の影響は、Arrhenius の関係によつて指数関数的にその速度が速くなるので、酸素分圧が高くなるほど、再酸化率も大きくなると考えられる。

再酸化温度の再酸化率におよぼす影響については、酸化温度が上昇して酸化速度が速くなることのほかに、酸化前に海綿鉄を再酸化温度に加熱していることを考える必要がある。すなわち、加熱の影響が温度上昇による再酸化の促進よりも強い効果をおよぼし、結果的には再酸化温度が上昇しても、再酸化率は低下するものと考えられる。

一方、酸素分圧については、酸素分圧が高くなれば、酸化熱による試料の温度上昇も大きくなるが、Fig. 7 のように温度上昇速度の速い点と、温度上昇の間にも絶え間なく酸化反応が起こっている点が、酸化温度を高くする場合と異なる点である。すなわち、試料の温度を高くすれば、海綿鉄の性質が変化して、再酸化率を下げる方向に作用するが、海綿鉄の性質の変化速度よりも試料の温度上昇速度の方が速いので、結果として再酸化率が酸素分圧の増大とともに大きくなるものと考えられる。

5.3 種々の鉄鉱石の再酸化率

つぎに、鉄鉱石の種類による影響について検討を加えよう。以上の考察によつて明らかのように、鉄鉱石の種類による影響は還元海綿鉄の性質に主として関係するから、活性因子と細孔分布因子に影響をおよぼすのみであると考えてよからう。この2つの因子は独立して変化するのでなくて、比表面積が大きく活性の大きいものは微細気孔も多い。そこで片方の因子である比表面積と再酸化率の関係を種々の鉄鉱石について考えてみる。再酸化30 min後の再酸化率と原鉄鉱石の比表面積の関係を、還元温度をパラメーターとして Fig. 25 に示す。この結果からみると、2, 3の例外はあるが、原鉄鉱石の比表面積の大きい海綿鉄ほど高い再酸化率まで酸化する傾向がある。再酸化率との関係を考える場合、還元鉄の比表面積との相関性を検討すべきであるが、前述のようにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について考えると、還元鉄の比表面積と再酸化率との間にはあまり相関性がないので、簡単のため原鉄鉱石の比表面積をもつて代用した。また鉄鉱石については酸化鉄以外の酸化物をも考慮すべきであるが、酸化速度

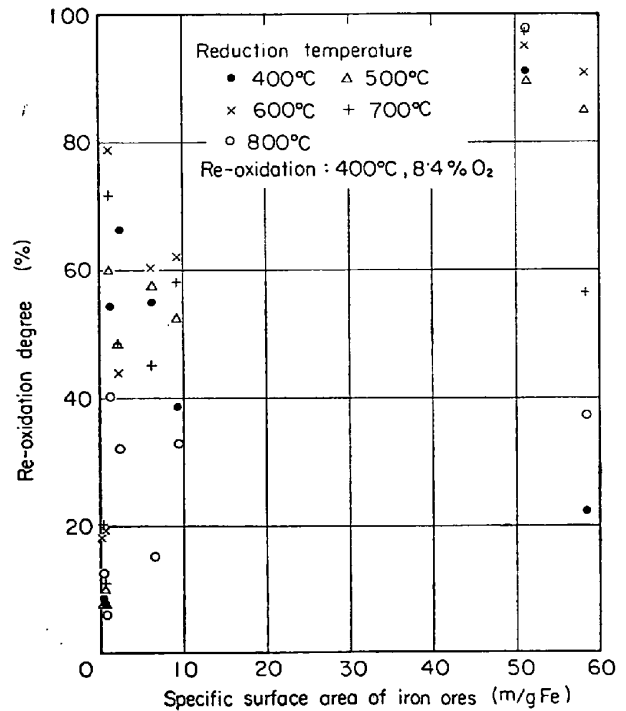


Fig. 25. Correlation between re-oxidation degree and specific surface area of iron ores.

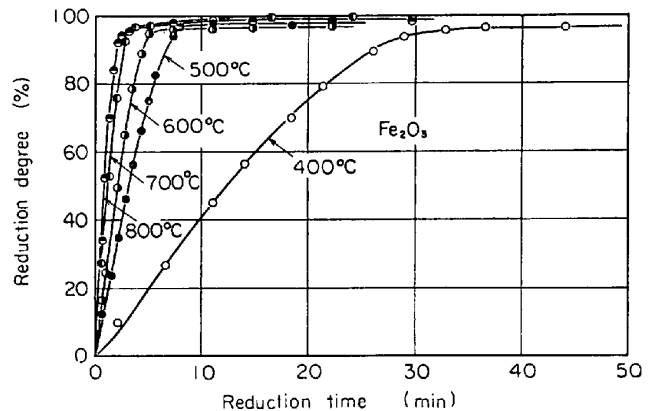


Fig. 26. Reduction curves of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

については脈石酸化物が酸化鉄に固溶している場合の金属イオン価の高いものほど、再酸化速度を速くすることがわかっている<sup>9)</sup>ものの、再酸化率におよぼす影響は明らかでない。

5.4 被還元性と再酸化率

被還元性の難易と再酸化率の関係について考察する。Fig. 8~16 に示した再酸化曲線に対応する還元曲線をFig. 26~34 に示す。再酸化曲線と還元曲線の比較検討から、被還元性の非常に悪い磁鉄鉱系の鉄鉱石では再酸化率が低いことがわかる。被還元性の良好な褐鉄鉱系のコタバト鉄鉱石および赤鉄鉱系の各鉄鉱石は再酸化率が高い。しかし、ラテナイトは赤鉄鉱に比べると被還元性はよくないが、それよりも高い再酸化率を示す。

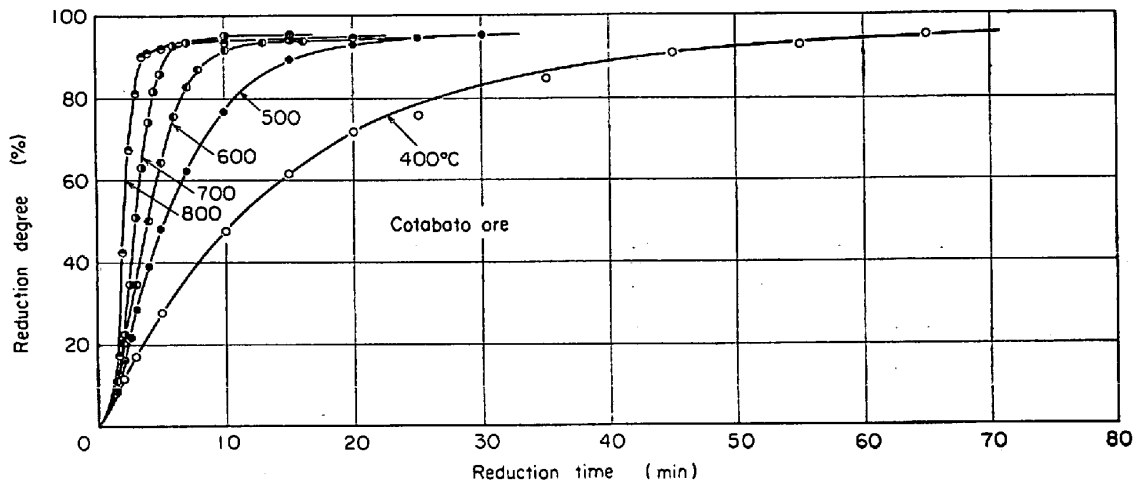


Fig. 27. Reduction curves of Cotabato ore.

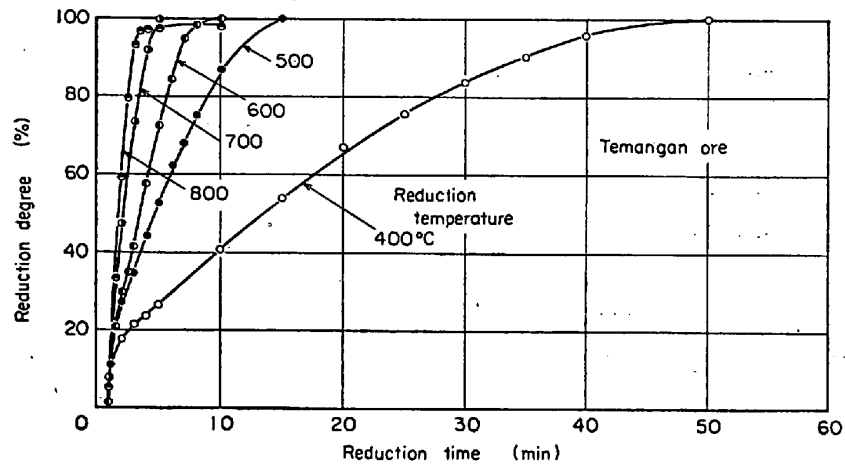


Fig. 28. Reduction curves of Temangan ore.

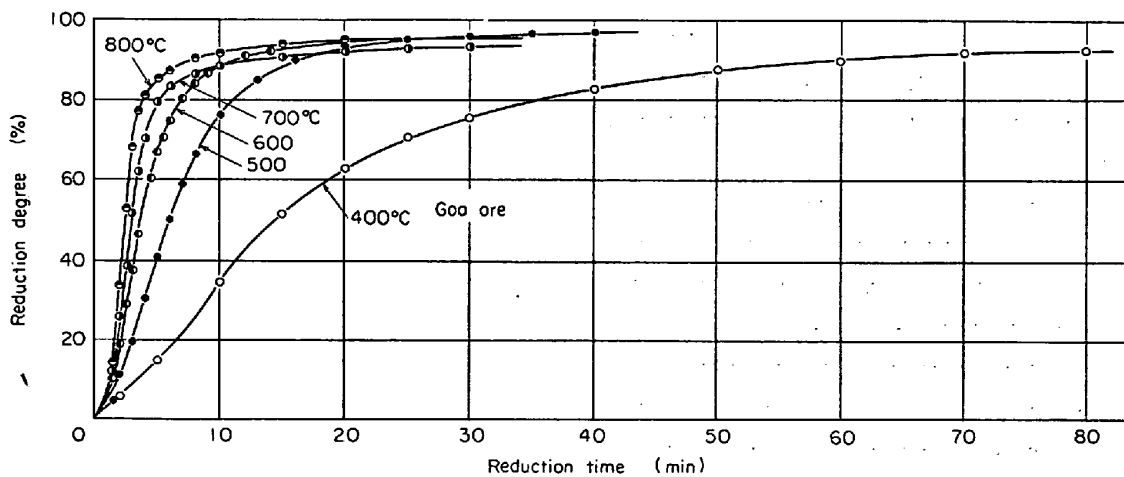


Fig. 29. Reduction curves of Goa ore.

## 6. 結 論

試薬  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および種々の鉄鉱石を  $400\sim 800^\circ\text{C}$  の温度で還元して得た海綿鉄の再酸化特性について研究した。粉状海綿鉄の酸化反応は大きな発熱を伴うため、非

等温系であつて、伝熱の問題をも考慮しなければならず、それによつて海綿鉄自体の性質が変化する。さらに反応生成物である酸化鉄が多孔質な海綿鉄の性質に著るしい変化をおよぼす。このため、粉状海綿鉄の再酸化現象を定量的に解析することはきわめて困難である。そこで今

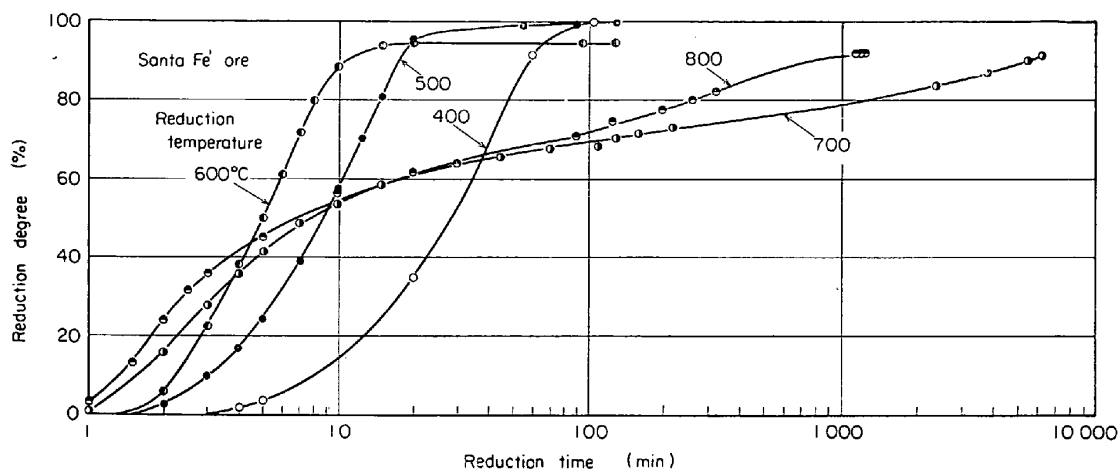


Fig. 30. Reduction curves of Santa Fé ore.

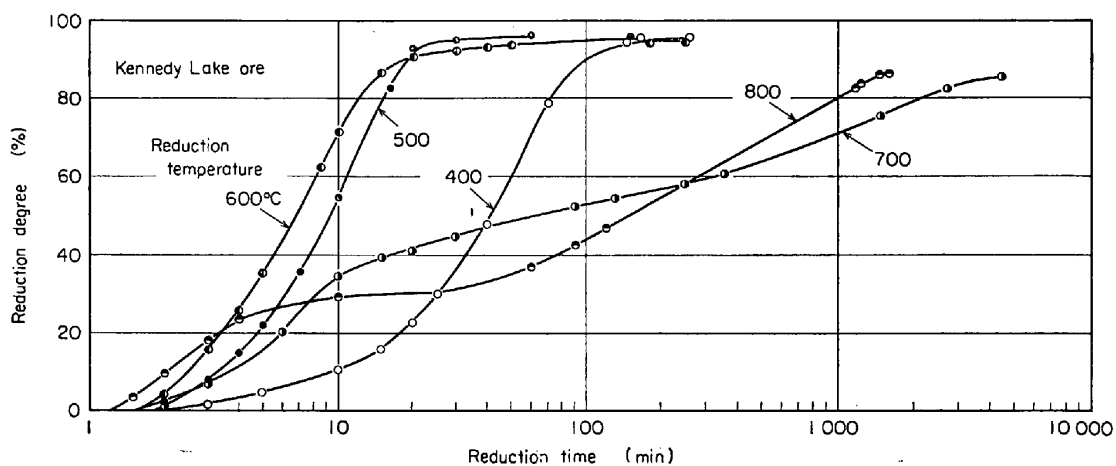


Fig. 31. Reduction curves of Kennedy Lake ore.

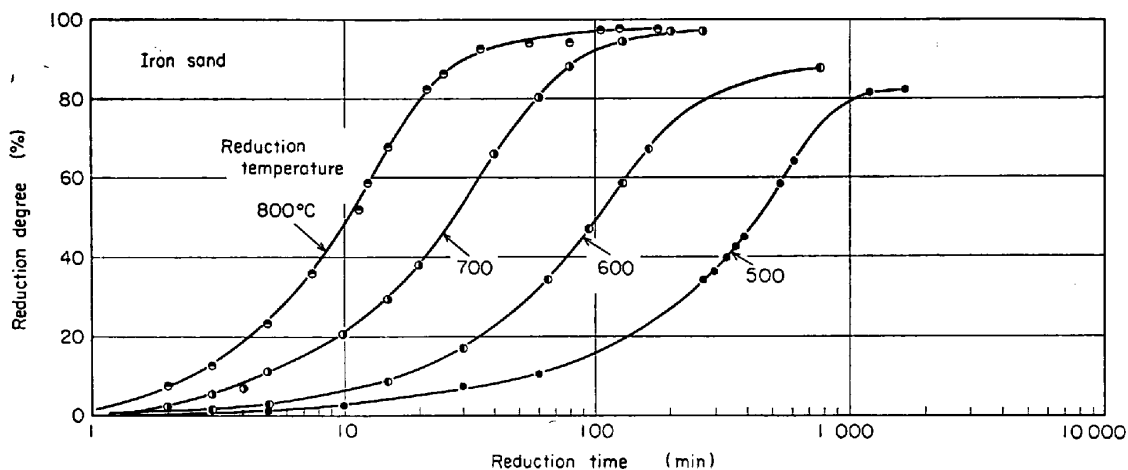


Fig. 32. Reduction curves of iron sand.

回は定性的に解析した結果を報告した。

(1) 本実験に供した種々の鉄鉱石および試薬  $Fe_2O_3$  は、2, 3の例外を除き、600~700°C で還元された場合に、最も高い再酸化率まで酸化する。

(2) 還元海綿鉄は、酸素濃度が大きくなるほど、ま

た充填体の重量の増加するほど、高い再酸化率まで酸化する。

(3) 還元された海綿鉄を還元温度よりも高い温度に加熱すると、その高い加熱温度で還元された海綿鉄よりも低い再酸化率までしか酸化しない。

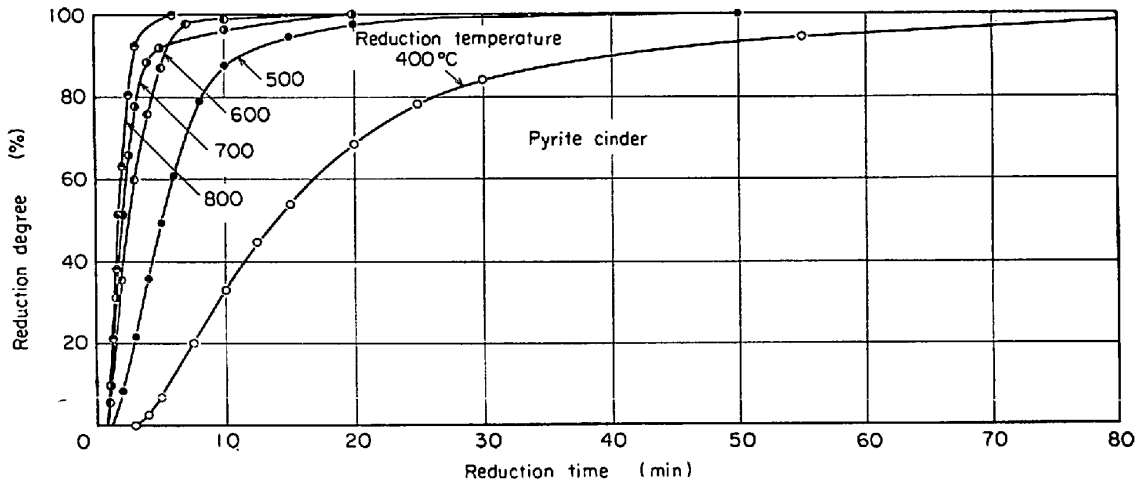


Fig. 33. Reduction curves of Pyrite cinder.

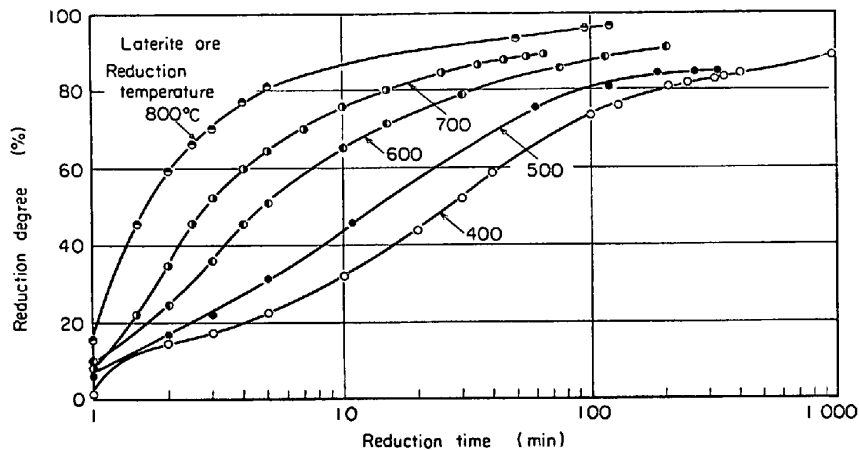


Fig. 34. Reduction curves of Laterite ore.

(4) 種々の鉄鉱石について、そのおのおのからの還元海綿鉄の再酸化特性を調べた結果、褐鉄鉱系の鉄鉱石はその比表面積も大きく、90%程度の高い再酸化率まで酸化する。赤鉄鉱系の鉄鉱石も40~60%程度のかかなり高い再酸化率まで酸化する。磁鉄鉱系の鉄鉱石は比表面積も小さく、10~20%程度の低い再酸化率までしか酸化しない。しかし、硫酸焼鉱は比表面積は小さいが、高い再酸化率まで酸化する。

(5) 再酸化率を支配する因子として、海綿鉄の性質については比表面積と格子歪みからの活性因子、および気孔の大きさの細孔分布を、また酸化反応そのものについては反応熱による温度上昇の温度因子を考慮して、海綿鉄の再酸化現象について定性的に説明することができた。温度因子は伝熱の問題とも関係しており、低い温度

で粉状海綿鉄を酸化するときには、特に重要である。

#### 文 献

- 1) 日本化学会編: 実験化学講座, 7巻(1958)
- 2) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 51(1965), p. 11
- 3) L. von BOGDANDY, H. P. SCHULTZ, B. WÜRZNER, and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 401
- 4) 近藤, 原, 須賀田, 土屋: 鉄と鋼, 53(1967), p. 724
- 5) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of metals and alloys, (1962), p. 10 [Butterworths]
- 6) 井口, 井上: 鉄と鋼, 54(1968), S 404
- 7) J. MEASOR and K. K. AFZULPURKAR: Phil. Mag., 10(107)(1964), p. 817
- 8) 笠岡, 村田: 工業化学雑誌, 64(1961), p. 986