

論 文

酸化鉄および粉鉄鉱石の比表面積と水蒸気吸着*

井 口 義 章**・井 上 道 雄***

Specific Surface Areas and Adsorption Volumes of Water Vapor of Ferric Oxides and Powdered Iron-Ores

Yoshiaki IGUCHI and Michio INOUE

Synopsis:

The specific surface areas of various ferric oxides and iron-ores were measured by BET method, using nitrogen and krypton as adsorption gas. The results show that those specific surface areas decrease remarkably with increase of heating temperature, however, they are little dependent on their particle sizes. They also depend on their kinds; for example, limonite has large values, 50~70 m²/g, hematite 2~10 m²/g and magnetite 0.3~1 m²/g.

Furthermore, the adsorption volumes of water vapor on various iron-ores were determined. The adsorption of water vapour on those iron-ores may be regarded as physical adsorption and the adsorption volume of water vapor per unit surface area decreases with increase of specific surface areas.

(Received May 29, 1970)

1. 緒 言

近年わが国においては、鉄鉱石は世界各地から品位の高い良質のものが得られるようになった。このように多銘柄の鉄鉱石を使用して、製鉄作業を安定して行なうためには、各銘柄の特性を把握しておくことが必要である。一般に鉄鉱石の性質は、大別すれば物理的性質と化学的性質の2つに分けて考えることができるが、鉄鉱石の被還元性を考えるうえにおいて、物理的性質の面からみれば、気孔率は最も重要な因子であろう。これは固気反応である溶鉱炉における間接還元反応を考えたときの、ガスと酸化鉄の接触の良否の目安となるからである。このような立場から考えれば、比表面積をとりあげたほうが気孔率よりもいつそう適切であろう。そこで、著者らは種々の鉄鉱石の比表面積を、いくつかある測定法のうちで精度が最もよいとされている、BET法によつて測定し、さらに比表面積に与える粒度、加熱温度などの影響について研究した。それとともに、固気反応の一例である水蒸気吸着現象について、その吸着量および吸着速度と比表面積の関係を種々実験し、考察した。もとより、水蒸気の吸着と酸化鉄の還元を同列に考えることはできないが、銘柄の異なつた鉄鉱石の被還元性に及ぼす物理的・化学的特性を考えるうえで何らかの知見を得ることができると思う。

2. 実験試料

酸化鉄試料としては、市販の試薬特級 Fe₂O₃ (関東化学) と、著者らの研究室において別に製造したものを使用した。後者はつぎの要領で製造した。

i) 市販の試薬特級硫酸第一鉄 (FeSO₄ · 7H₂O) を最初 200°C 前後で脱水して、白色の1水和物となし、これを 700~750°C で焙焼して赤色の粉末とした。得られた粉末を硫酸根のこんせきが認められなくなるまで温水で十分に洗浄し、これを約 130°C で乾燥した。

ii) 市販試薬特級硝酸第二鉄 (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) を i) と同様の条件で脱水、焙焼して、温水で十分に洗浄し、これを約 130°C で乾燥した。

iii) 市販試薬特級 α シュウ酸第一鉄 (α-FeOOH) を 400°, 500° および 700°C で焙焼した。

鉄鉱石としては、褐鉄鉱、赤鉄鉱、磁鉄鉱および硫酸焼鉱を使用した。化学組成を Table 1 に示す。これらの鉄鉱石を小型ジョークラッシャーで粉砕し、篩分け器に 15 min かけ、42~65 mesh のものを使用した。このようにして得たものを 150°C に 1 hr 乾燥して、シリカゲ

* 昭和44年5月東海支部講演会にて発表
昭和45年5月29日 受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博

Table 1. Chemical compositions of iron-ores (%).

	T.Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	S	P	Cu	Mn	C. W.
Laterite	47.15			2.62	6.34						2.37		Ni : 0.67
Catabato	56.55	79.65	1.08	3.64	0.59	0.016			0.420	0.330			12.73
Brazil	66.10	93.36	1.04	2.25	1.47	0.16	0.18	0.12	0.018	0.041	0.002	0.08	1.06
Thailand	55.13	78.41	0.39	13.44	2.40	0.12	0.11	0.12	0.034	0.032	0.002	0.26	3.07
Goa	58.78	82.42	1.58	2.70	4.87	0.06	0.19	0.13	0.037	0.062	0.002	0.40	6.05
Temangan	53.13	75.92	0.14	0.94	0.78	0.24	0.05			0.058			
Eagle Mt.	64.44	84.57	6.82	2.10	0.47	1.13	0.30		1.34	0.040			
Kennedy Lake	65.17	63.39	26.82	2.10	0.78	0.78	2.26	0.09	0.054	0.016	0.003	0.23	0.75
Mozan	60.14	59.60	23.75	13.83	0.72	0.52	0.51	0.08	0.018	0.045	0.003	0.02	0.44
Santa Fé	69.18	67.27	28.47	0.94	0.78								0.30
Pyrite cinder (A) (Nissan Kagaku)	58.34								1.13		0.150	As : 0.046	Zn : 0.525
Pyrite cinder (B) (Nissan Kagaku)	45.67								2.23			As : 1.88	

ルを入れたデシケーター中に保存し、適宜取り出して供試した。

3. 実験方法

3.1 比表面積測定

比表面積はガス吸着法により求め、装置は一般的な BET の装置を使用した。吸着ガスとしては、窒素 (N₂) あるいはクリプトン (Kr) を用いた。前者は、比表面積の大きい試料に対して使用し、定圧法で容積変化から吸着量を求めた。後者は、比表面積の小さい試料に対して使用し、定容法でマクレオド真空計で圧力変化を測定して、吸着量を求めた。いずれの場合も吸着は液体窒素温度で行なった。比表面積測定前の試料の加熱排気処理は 150°C、10⁻⁴mmHg で 1 hr 行なった。

多分子層吸着として、BRUNAUER, EMMETT, TELLER が提出した、いわゆる BET 式²⁾は次式である。

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot x}{(1-x)(1-x+C \cdot x)}$$

E_1 , E_L はそれぞれ、吸着の第一層吸着熱および液化熱、 v , v_m はそれぞれ、吸着質の圧力が P のときの吸着量、単分子層吸着量、 P_0 は吸着質の吸着温度における飽和蒸気圧である。上式を書き直すと

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \cdot x$$

ここに、 $C \approx C^{(E_1-E_L)/RT}$, $x = P/P_0$

となるから、縦軸に $P/\{v(P_0-P)\}$ 、横軸に P/P_0 をとつて、実測点を目盛ると、勾配と切片から v_m が求まり、吸着分子の断面積と v_m との積を求めれば表面積が求められる³⁾⁻⁵⁾。

3.2 水蒸気吸着量測定

水蒸気吸着実験は流通式吸着測定法により行なった。すなわち、600 cc/min の窒素を恒温槽を通して一定分圧の水蒸気を与えた。このようにして調整した水蒸気-窒素混合ガスを反応管を流通させ、水蒸気吸着による重量増加を直視天秤で読み取った。Fig. 1 に反応管部分を、Fig. 2 に水蒸気-窒素混合ガス調製装置を示す。

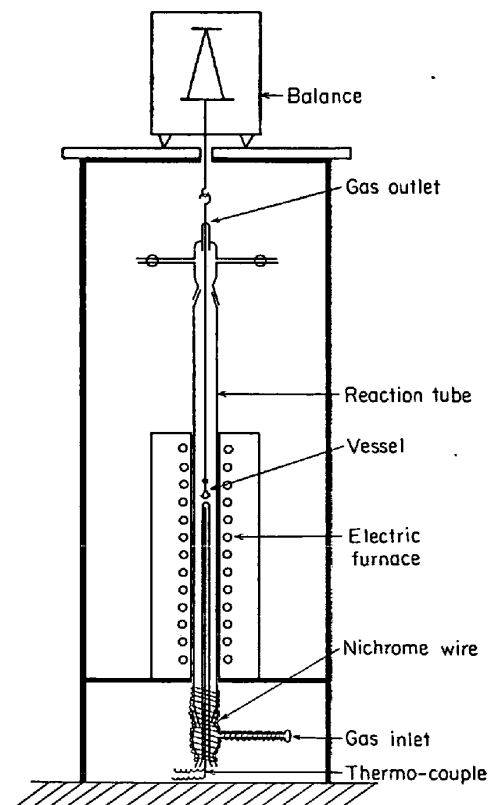


Fig. 1. Furnace assembly for adsorption of water vapor.

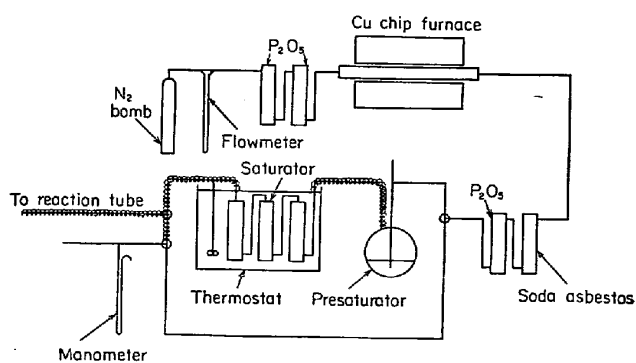


Fig. 2. Schematic diagram of mixing water vapor to N₂ gas.

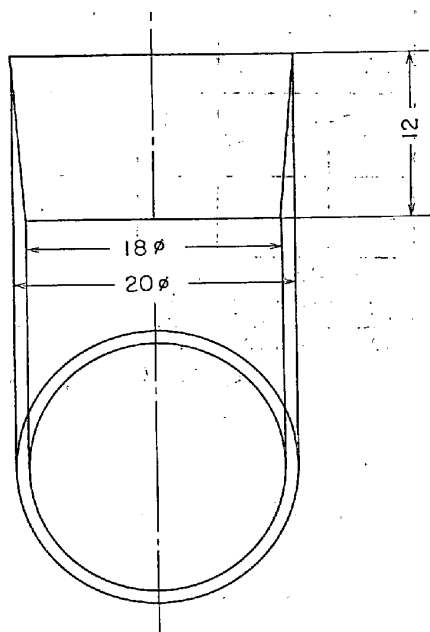


Fig. 3. Vessel

試料は、水蒸気吸着を受ける前に、加熱排気処理を受けなければならない。本研究では BET の装置で 150°C に約 10⁻³mmHg で 1 hr 保持して、吸着した水蒸気を除去し、これを手際よく試料容器に入れて、純粋窒素ガス雰囲気反応管にセットした。その後も乾燥した窒素を流し続け、重量が一定になってから実験を開始した。試料容器は白金製でその形状、大きさは Fig. 3 に示すごとくである。また試料の重量は、比表面積がほぼ同じになるように、1.5~5 g を使用した。

4. 実験結果および考察

4.1 比表面積

窒素あるいはクリプトンを吸着ガスとして液体窒素温度で測定した吸着等温線に BET の多分子層吸着式を適用した結果、0.05 < P/P₀ < 0.35 の範囲で、非常に満足

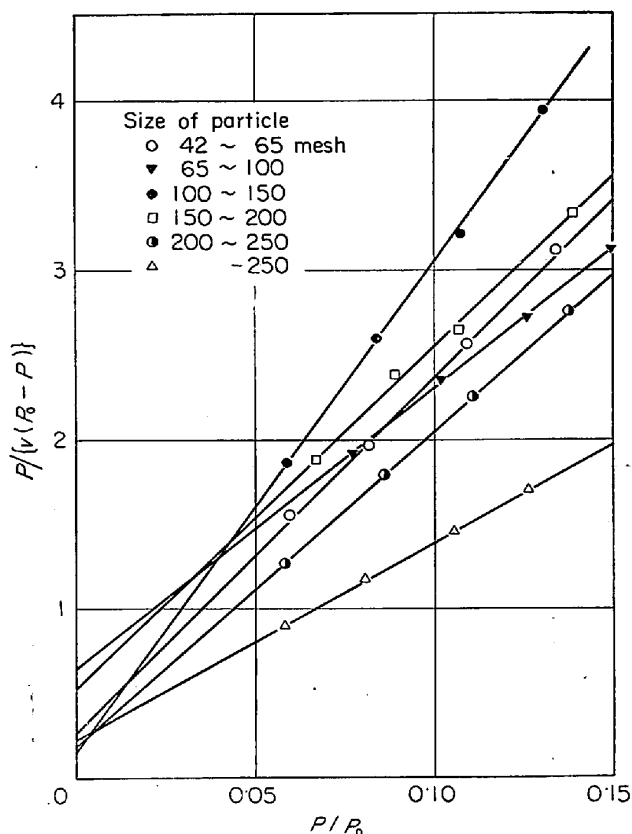


Fig. 4. BET plot of adsorption isotherms for nitrogen at -196°C on Kennedy Lake ore.

すべき適合状態であつた。Fig. 4, 5 に BET プロットの例を示すが、いずれもきわめてよく直線関係が成立し、したがつて、BET の式から単分子層吸着量が求まり、比表面積を計算することができた。このようにして求めた比表面積は、使用する吸着ガスによつて異なることが報告されている⁹⁾ので、ケネディ・レーク鉄鉱石の比表面積を窒素とクリプトンの両方から求めて比較検討した。その結果、窒素を吸着ガスとして求めた比表面積は 0.609 m²/g であり、クリプトンを用いて求めた 0.426, 0.512 m²/g のそれぞれ 1.4, 1.2 倍であつた。従来の研究によれば両者の比は 1.3 倍となつており、本研究で得られた値 1.2 と 1.4 の平均値とよく一致している。そこで、本研究でもクリプトンを用いて求めた値には 1.3 を掛けて比表面積とした。

4.1.1 粉酸化鉄および粉鉄鉱石の比表面積におよぼす粒度の影響

均質で多孔質な物質の比表面積が粒度によつて変化するのは、破断面と内部気孔表面の増減による。破断面によるものは粒子が小さくなるほど比表面積は増加する。内部気孔表面によるものは、閉気孔が破碎によつて開気孔になることによつて、比表面積は増加する。一方、鉄鉱

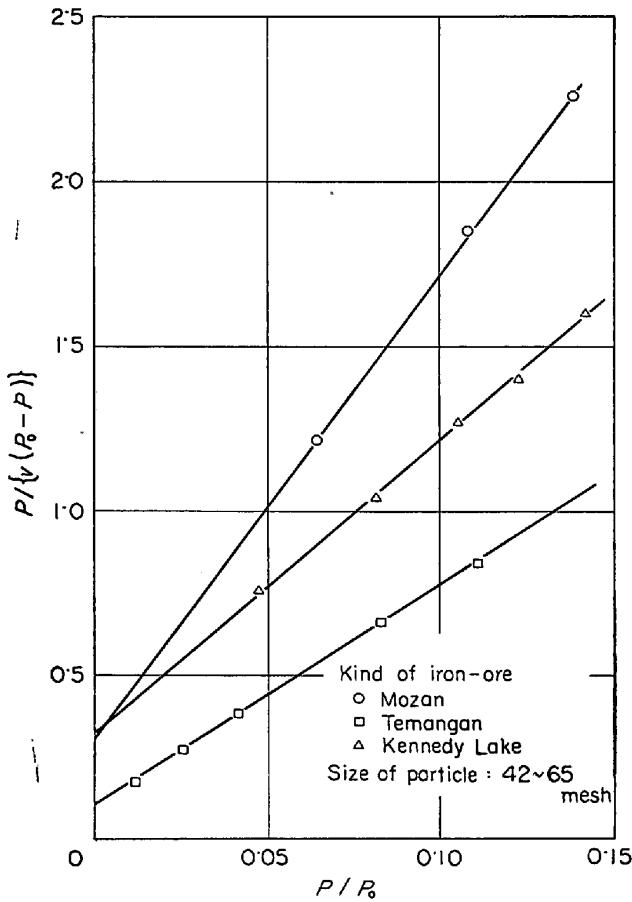


Fig. 5. BET plot of adsorption isotherms for krypton at -196°C on various iron-ores.

石のような不均質な物質では、上述の2つの因子のほかに各構成物質の被破碎性の難易によつて、構成物質の分布が粒度によつて異なる点をも考慮しなければならない。そして、それぞれの構成物質が異なつた比表面積をもっているため、比表面積の粒度依存の原因となる。

粒度を変えたときの市販試薬 Fe_2O_3 の比表面積の測定結果を Fig. 6 a) に示す。比表面積は、粒子が小さくなるのに伴つて、少しではあるが増大している。均質な物質であるから、粒子が細かくなるとともに比表面積が増加する原因は、破断面の生成と閉気孔の破碎による開気孔化が考えられる。破断面の生成による比表面積の増加は、概算すると、100 mesh から 200 mesh に粉碎する際に約 $0.005\text{m}^2/\text{g}$ の増加があるのみで、BET の装置によつて測定することのできる精度よりも小さな値である。したがつて、試薬 Fe_2O_3 の比表面積の粒度依存の原因として、破断面を考慮することができないから、閉気孔の開気孔化が考えられる。

つぎに、主として構成物質による影響を調べるため、 SiO_2 、 Al_2O_3 の含有量の異なる3種類の赤鉄鉱(ブラジ

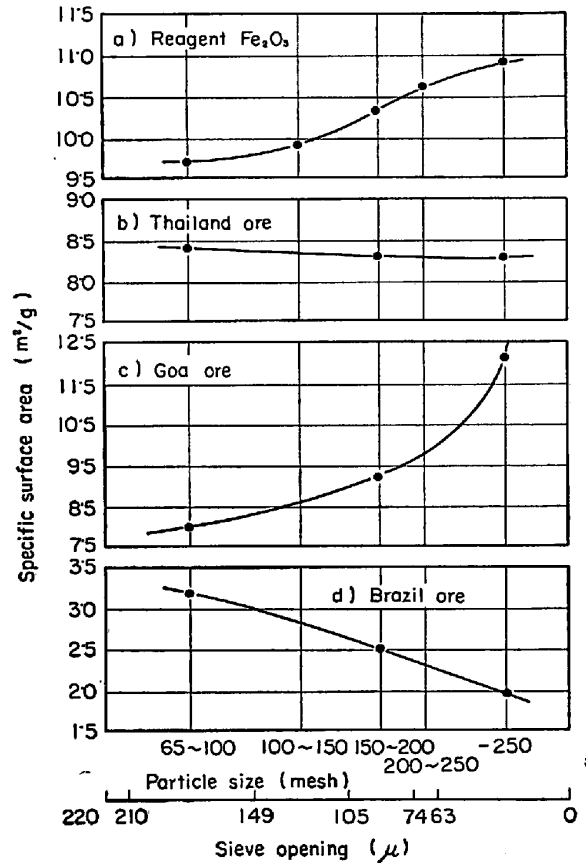


Fig. 6. Effect of particle size on specific surface area.

ル、ゴアおよびタイランド) を選び、65~100, 150~200, -250mesh の3つの粒度範囲の粉体の比表面積を測定した。結果を Fig. 6 b), c), d) に示す。また各粒度範囲の粉体の分析値を Table 2 に示す。鉱石中の不純物成分は単体で存在するのではなく、これが化合物や固溶体をなして存在するから、粒度によつて分析値に違いがあることは、それらの成分を多く含んだ脉石 (gangue) の分布が不均一であると解釈される。

ブラジル赤鉄鉱は粒子が小さくなるほど、比表面積が減少している。これは一般的には考え難い現象であるが、比表面積の値そのものが小さいので、脉石の比表面積の影響が相対的に大きく、Table 2 は粒子が大きいほど SiO_2 、 Al_2O_3 成分の多いことを示しており、脉石の分布の不均一が変則的な粒度依存の原因であると考えられる。ゴア赤鉄鉱ではそれ自身の比表面積が大きく、不純物成分の分布の不均一が小さいため、粒子が小さくなるほど比表面積が大きくなるという一般的な傾向を示している。タイランドでは粒子が大きいほど SiO_2 が多く、粒子が大きくなるほど比表面積が小さくなるという一般的な傾向を相殺して、ほぼ同一の比表面積を示していると考えられる。以上3つの赤鉄鉱の比表面積の粒

Table 2. Chemical compositions of various particle sizes of some iron-ores (%).

Kind of ore	Size of particle(mesh)	T. Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Specific surface area (m ² /g)
Brazil	65~100	60.2	82.1	4.71	7.07	0.99	3.2
	150~200	63.4	86.7	3.63	3.84	0.75	2.5
	-250	66.8	91.5	4.01	1.22	0.50	2.0
Goa	65~100	57.3	78.5	3.04	1.56	3.96	8.0
	150~200	56.5	78.7	1.96	2.08	4.37	9.2
	-250	54.7	77.4	0.74	2.93	5.29	12.1
Thailand	65~100	42.9	60.2	0.97	24.8	3.27	8.4
	150~200	46.4	64.5	1.64	22.5	3.39	8.3
	-250	52.3	73.9	0.89	12.9	6.59	8.3

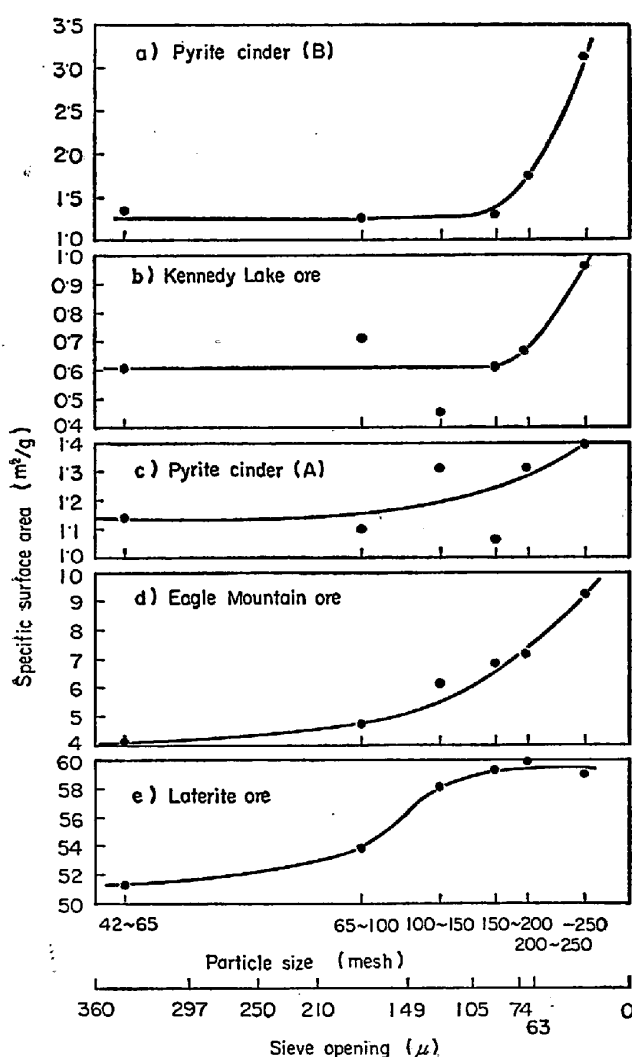


Fig. 7. Effect of particle size on specific surface area.

度依存性から考えて、脉石の比表面積はヘマタイトの比表面積よりも大きいと推測できる。

硫酸滓、ラテライト、イーグル・マウンテンおよびケネディ・レークの比表面積の粒度依存性を Fig. 7 に示す。これらの結果は、粒子が小さくなるほど、比表面積

が大きくなるという一般的傾向を示している。ただし、硫酸焼鉱 (B) は粒子が小さくなると、その比表面積が異常に大きくなり、他の鉄鉱石とは違った点が注目される。

従来の研究にも、鉄鉱石の比表面積を BET 法により測定した報告が若干見受けられる。高橋らの報告⁶⁾では、14mesh 以下の 2, 3 の鉄鉱石を 6~24 min の時間範囲で摩鉱し、摩鉱時間と比表面積の関係を調べた。それによれば、摩鉱しない状態で比表面積が小さい鉄鉱石ほど、摩鉱の影響を強く受けて比表面積が大きくなる。これは内部表面積が全表面積に対して占める割合の小さい試料ほど、粒子の破碎によつて生じた破断面の表面積の増加が全体の表面積に大きな影響を与えることを示している。

4.1.2 粉酸化鉄および粉鉄鉱石の比表面積におよぼす加熱条件の影響

比表面積におよぼす加熱温度の影響を調べるため、試薬 Fe₂O₃ を所定の温度でそれぞれ 1 hr 加熱したのちデシケーター中に保存し、150°C で 1 hr 加熱排気して比表面積を測定した結果を Fig. 8 に示す。加熱温度が高くなるのに伴つて、比表面積は急激に減少している。図には参考のため HEALY ら⁷⁾の測定結果をも示した。彼らは、試薬 Fe₂O₃ を 25°C と 450°C で加熱排気して、窒素を吸着ガスとして比表面積を測定した結果、比表面積が一致したことから、450°C 以下で加熱しても焼結は起こらなかつたと結論している。これに対して著者らの測定結果では、HEALY らと同じ温度範囲でも、試料が焼結を起こして比表面積が減少している。すなわち、同じ試薬 Fe₂O₃ でも製法、処理法が異なるために、結果が一致しないものと思われる。つぎに、コタバト鉄鉱石を窒素気流中で所定の温度で 1 hr 加熱したのち、150°C で加熱排気して比表面積を測定した結果、Fig. 9 に示すように、著者らの使用した試薬 Fe₂O₃ と同様に、比表

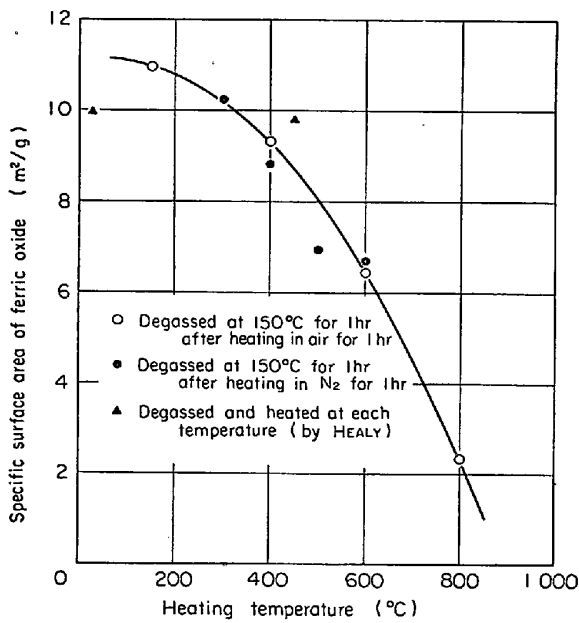


Fig. 8. Effect of heating temperature and heating atmosphere on specific surface area of ferric oxide. Size of particle: -250 mesh.

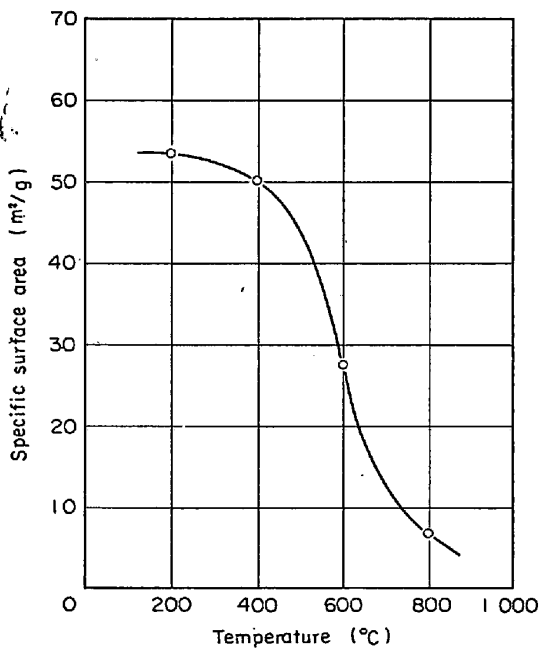


Fig. 9. Effect of heating temperature on specific surface area of Cotabato iron-ore. Size of particle: 42~65 mesh.

面積は加熱温度の上昇とともに、急激に減少することが明らかになった。

加熱雰囲気として空気中と窒素気流中を選び、比表面積におよぼす影響を調べた結果を Fig. 8 にあわせて示した。図から明らかなように、両者は同じ曲線上にのっており、加熱雰囲気の影響は認められない。

加熱時間の影響については、それを長くするほど焼結が進み、比表面積が小さくなることが観察された。これは焼結にみられる一般的な現象である。

4.1.3 種々の鉄鉱石の比表面積

鉄鉱石の物理的性質としては、気孔率、細孔径分布とともに、比表面積も重要な性質である。草川ら¹⁰⁾によれば、酸化鉄については還元速度が比表面積に比例することが報告されている。しかし、鉄鉱石は不均質であるから、その比表面積は酸化鉄の比表面積のみでなく、脈石のそれをも含んだものと考えなければならない。したがって、鉄鉱石の被還元性を考えるときには、必ずしも前述の関係は存在するとは限らない。しかしながら、鉄鉱石のガスとの接触性を考えるときには、比表面積はやはり最も密接な因子と考えなければならない。

そこで、種々の鉄鉱石について、それぞれ 42~65 mesh の粒度範囲で比表面積を測定した結果を Table 3 に総括して示した。表には使用した吸着ガスの種類をも示した。この結果を総括すれば、比表面積はラテライト、コタバトの褐鉄鉱が種々の鉄鉱石の中で最も大きい。これに続いて、ゴア、タイランド、ブラジル、イーグル・マウンテンなどの赤鉄鉱が大きく、さらに硫酸焼鉱が後続する。茂山、ケネディ・レーク、サンタフェなどの磁鉄鉱は最も小さい。すなわち、褐鉄鉱はおよそ 50~70 m²/g、赤鉄鉱は 2~10 m²/g、磁鉄鉱は 0.3~1 m²/g である。従来の研究では比表面積の測定値は少ないが、この値はほぼ KRAINER のもの¹¹⁾と一致している。

4.2 水蒸気吸着

室温で水と反応しない酸化鉄、SiO₂ および Al₂O₃ を主成分とする鉱物への吸着は物理吸着であると考えてよからう。酸化鉄に対する水蒸気吸着は物理吸着と化学吸着の両方が起こっているとの報告もあるが、化学吸着の割合は小さい⁹⁾。アルカリ土類酸化物である CaO、MgO は単体では、化学的に活性なものと活性を失なった状態のものがあるが、室温で水蒸気と化学的に反応するものが多い¹²⁾。しかし、鉄鉱石中の CaO、MgO は単体として存在するのでないから、CaO、MgO を含む鉄鉱石についても物理吸着であると考えてよい。一般的な性質として、物理吸着は気体の凝縮に相当するものであり、吸着温度は低温で凝縮温度を大きくは越えない。また、吸着量は温度が高くなるほど、少なくなる。後述するように、本研究の結果も物理吸着の特性を満足している。

4.2.1 水蒸気吸着量におよぼす水蒸気分圧の影響

市販試薬 Fe₂O₃ の水蒸気吸着曲線の一例を Fig. 10 に示す。水蒸気分圧が 8.7, 13.4, 18.2, 23.5 および 30.9 mmHg のときの、試薬 Fe₂O₃ の吸着等圧線を Fig. 11

Table 3. Specific surface areas and adsorption volumes of several iron-ores.

Kind of ore	Size of particle or heating temperature	Specific surface area (m ² /g)	Kind of adsorption gas	Adsorption volume of water vapor cc(STP)/g
Brazil	42~ 65 mesh	1.98	N ₂	3.34
Thailand	42~ 65 mesh	6.85	N ₂	6.52
Goa	42~ 65 mesh	9.46	N ₂	7.02
Temangan	42~ 65 mesh	2.23×1.3	Kr	6.66
Eagle Mountain	42~ 65 mesh	4.07	N ₂	5.65
	65~100 mesh	4.74	N ₂	6.79
	100~150 mesh	6.13	N ₂	7.09
	150~200 mesh	6.81	N ₂	6.77
	200~250 mesh	7.18	N ₂	6.99
	-250 mesh	9.24	N ₂	9.55
Kennedy Lake	42~ 65 mesh	0.609	N ₂	—
	65~100 mesh	0.702	N ₂	—
	100~150 mesh	0.452	N ₂	—
	150~200 mesh	0.609	N ₂	—
	200~250 mesh	0.662	N ₂	—
	-250 mesh	0.960	N ₂	—
Mozan	42~ 65 mesh	0.777×1.3	Kr	—
Santa Fé	42~ 65 mesh	0.294×1.3	Kr	—
Pyrite cinder(A)	42~ 65 mesh	1.14	N ₂	1.78
	65~100 mesh	1.10	N ₂	1.67
	100~150 mesh	1.31	N ₂	2.08
	150~200 mesh	1.06	N ₂	2.62
	200~250 mesh	1.31	N ₂	2.24
	-250 mesh	1.39	N ₂	2.61
Pyrite cinder(B)	42~ 65 mesh	1.34	N ₂	4.18
	65~100 mesh	1.25	N ₂	2.60
	100~150 mesh	—	—	2.18
	150~200 mesh	1.30	N ₂	4.34
	200~250 mesh	1.73	N ₂	5.23
	-250 mesh	3.11	N ₂	11.0
Laterite	42~ 65 mesh	51.3	N ₂	30.7
	65~100 mesh	53.8	N ₂	32.5
	100~150 mesh	58.0	N ₂	34.6
	150~200 mesh	59.3	N ₂	33.3
	200~250 mesh	59.8	N ₂	32.9
	-250 mesh	59.0	N ₂	31.8
Ferric oxide (FeSO ₄)	—	7.09	N ₂	4.37
Ferric oxide (Fe(NO ₃) ₃)	—	14.28	N ₂	7.58
Catabato	150°C	67.1	N ₂	65.9
	200°C	53.44	N ₂	54.4
	400°C	50.1	N ₂	49.3
	600°C	27.5	N ₂	12.8
	800°C	6.80	N ₂	0.587
Ferric oxide (α-FeOOH)	400°C	84.0	N ₂	48.0
	500°C	67.3	N ₂	36.5
	700°C	20.9	N ₂	8.39
Wustite	—	0.128×1.3	Kr	—
Pellet of ferric oxide	—	0.121×1.3	Kr	—

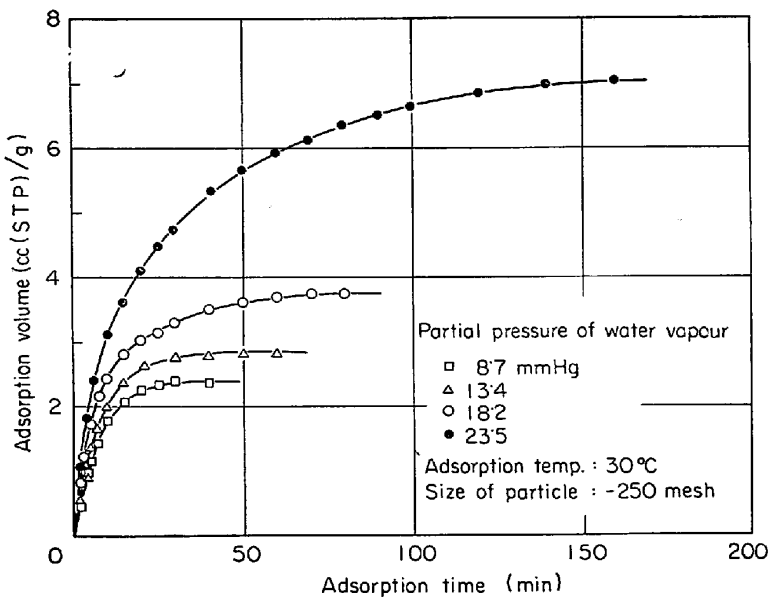


Fig. 10. Adsorption of water vapor on ferric oxide.

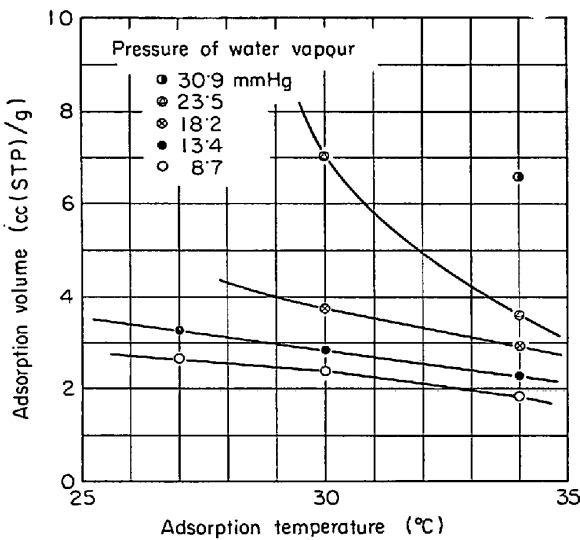


Fig. 11. Adsorption isobars of ferric oxide.

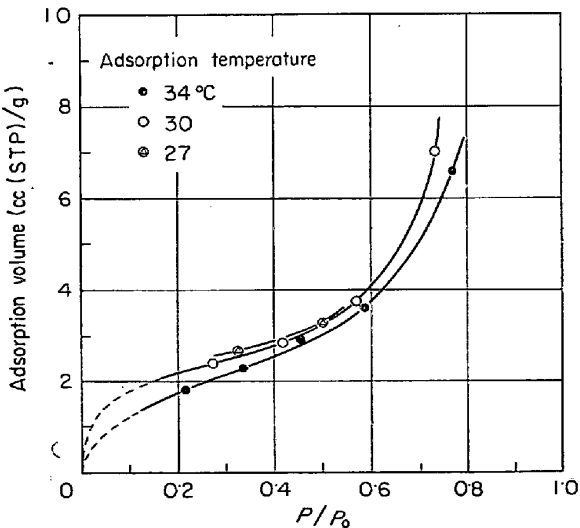


Fig. 12. Adsorption isotherms of ferric oxide.

に示す。吸着量は、水蒸気分圧が増加するに伴って、大きくなる。Fig. 11 の結果から吸着等温線を求めると、Fig. 12 のように、BET 型である。これは著者らが、種々の塩の飽和水溶液を使用してデシケーター法で求めた結果と一致している¹⁸⁾。この吸着等温線を $P/\{v \cdot (P_0 - P)\}$ 対 P/P_0 にプロットし直すと、Fig. 13 のごとく、ほぼ直線関係が成立している。一般に BET 多分子層吸着式は $0.05 < P/P_0 < 0.35$ の範囲にしか適用できないものが多いので、34°C の吸着等温線の低圧側の 2 点に BET 式を適用すると、単分子層吸着量は 1.61 cc (STP)/g である。これより比表面積を求めると $6.15 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、液体窒素温度で窒素を吸着ガスとして求めた比表面積、 $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の 56% である。ただし、 H_2O の HARKINS-JURA の定数としては

$3.83 \text{ m}^2/\text{cc (STP) (25}^\circ\text{C)}$ を用いた。EMMETT ら¹⁹⁾は、ポーラスなガラスの比表面積を種々の吸着ガスを用いて測定し、水蒸気を吸着ガスとして、窒素を吸着ガスとしたときの比表面積の 55% の値を得ており、本研究の結果とよく一致している。

また、吸着量におよぼす温度の影響については、Fig. 12 から明らかなように、吸着温度が上昇するのに伴って、吸着量が減少している。

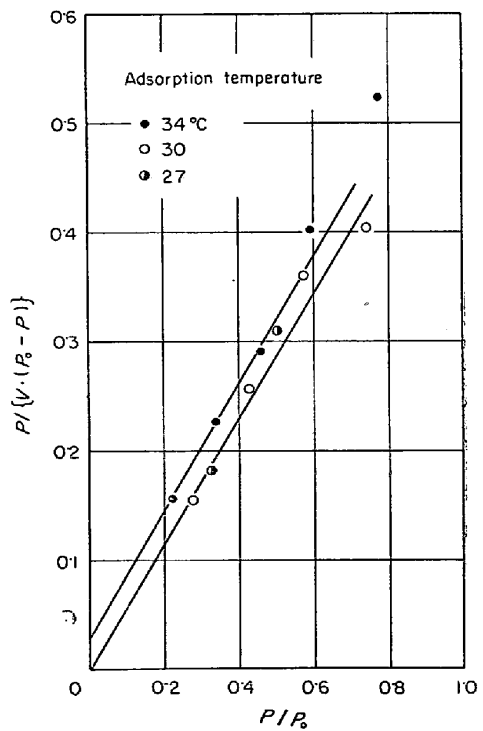


Fig. 13. BET plot of adsorption isotherms of Fig. 12.

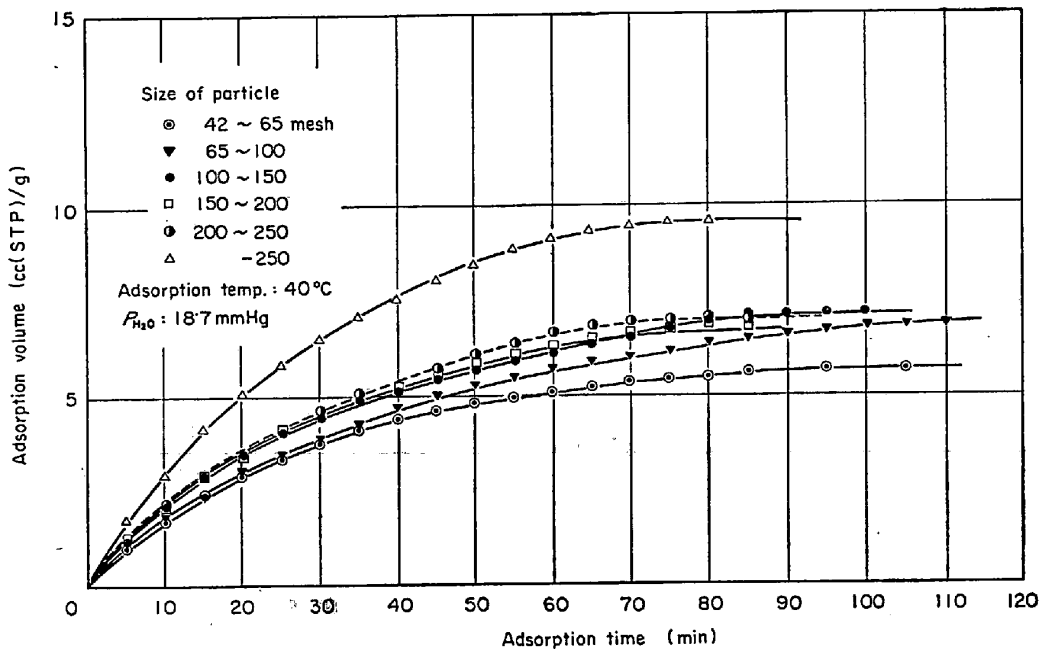


Fig. 14. Adsorption of water vapor on Eagle Mountain ore.

Fig. 12 の吸着等温線の 2.33~2.53cc(STP)/g の範囲に、CLAUSIUS-CLAPEYRON の式

$$q_{iso} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_P$$

を適用して等量微分吸着熱 q_{iso} を求め、 $q_{iso} = q_d + RT$ の関係から、微分吸着熱 q_d を算出してみると、4 kcal/mol から 2 kcal/mol に減少している。この値は物理吸着の微分吸着熱として妥当なものである。

4.2.2 種々の鉄鉱石および酸化鉄の水蒸気吸着量

前述のように、鉄鉱石は酸化鉄のみならず、脈石として種々の酸化物をも含有する。これらの酸化物は単体としては存在しないので、鉄鉱石への水蒸気吸着も物理吸着とみなすことができる。鉄鉱石への水蒸気吸着曲線の一例を Fig. 14 に示す。Fig. 10 の試薬 Fe_2O_3 への水蒸気吸着と同様の吸着経過をたどっている。飽和吸着量に達する時間は、試薬 Fe_2O_3 および鉄鉱石の両方を含めて、吸着量が多いほど長くなっている。

鉄鉱石の種類による水蒸気吸着量の違いを求めるために、一例として、吸着温度 40°C 水蒸気分圧 18.7 mmHg (相対圧: 0.34) の条件で、種々の鉄鉱石および酸化鉄の飽和水蒸気吸着量を求めた。結果をまとめて Table 3 に示した。これより鉄鉱石の種類による違いとしては、褐鉄鉱系のもの吸着量が最も大きく、赤鉄鉱、磁鉄鉱

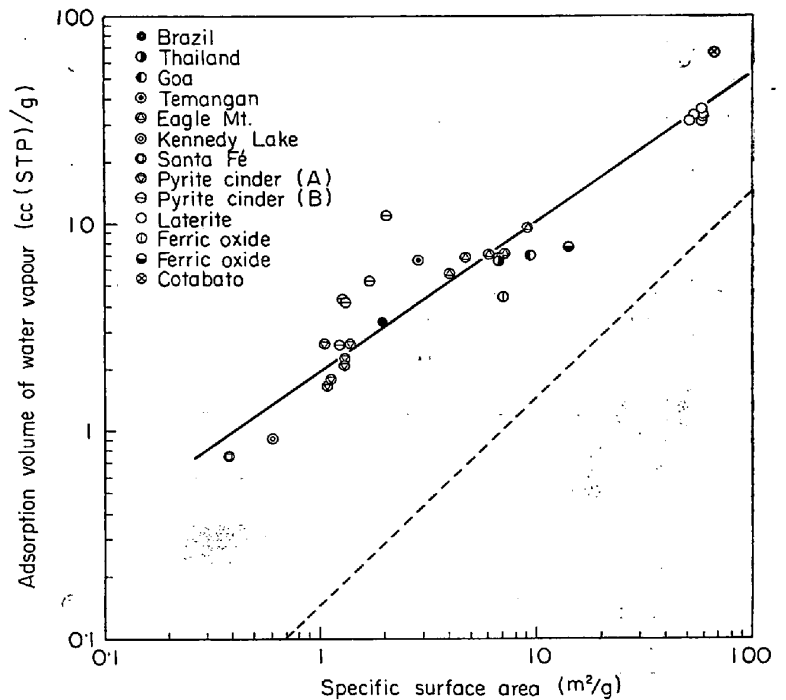


Fig. 15. Relation between adsorption volumes and specific surface areas. Size of particle: 42 ~ 65 mesh (Ferric oxides: -250 mesh)

の順に小さくなっている。鉄鉱石の室温での水蒸気吸着は物理吸着であるから単位面積あたりの吸着量は表面の化学的性質にはあまり依存しない。このように考えれば、水蒸気吸着量は鉄鉱石の比表面積と深いつながりがあることが考えられる。Table 3 の比表面積と飽和水蒸気吸着量の関係を両対数座標でプロットすると、Fig. 15

に示すように、明らかに直線関係が成立する。実験結果は、近似的に図中に実線で示した

$$v = 1.88 \times S_w^{0.73}$$

の関係を満足している。ここで S_w は比表面積 (m^2/g) である。

前述のように、物理吸着では吸着量は吸着媒の化学的性質にあまり依存しない。したがって、室温での水蒸気吸着は鉄鉱石表面に均一に起こっていると考えられる。そこで、窒素あるいはクリプトンを吸着ガスとして測定した、Table 3 の比表面積と、室温での H_2O 分子の断面積から、 H_2O 分子で単分子膜を生成するために必要な量が求められる。このようにして求めた量を Fig. 15 に点線で併記した。ただし、水蒸気を吸着ガスとした比表面積は窒素を吸着ガスとして求めた値の 55% になるとして計算した。比表面積が小さいほど平均吸着分子層数が厚くなり、比表面積の大きいところで 4 分子層、小さいところで 14 分子層程度の値となる。このように、比表面積が大きくなるほど、平均吸着分子層数が小さくなるのは、細孔の大きさが関係していると思われる。すなわち、 H_2O 分子の数倍の半径をもつた微細気孔が多ければ平均吸着分子層数は小さくなる。このことは鉄鉱石に非常に微細な気孔が多いことを示すものとして注目される。

同一試料について、比表面積と水蒸気吸着量の関係を見るため、市販の試薬 Fe_2O_3 およびコタバト鉄鉱石をそれぞれ $300^\circ\sim 700^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\sim 800^\circ\text{C}$ で空气中に 1 hr 加熱した試料の比表面積と水蒸気吸着量の関係を調べ

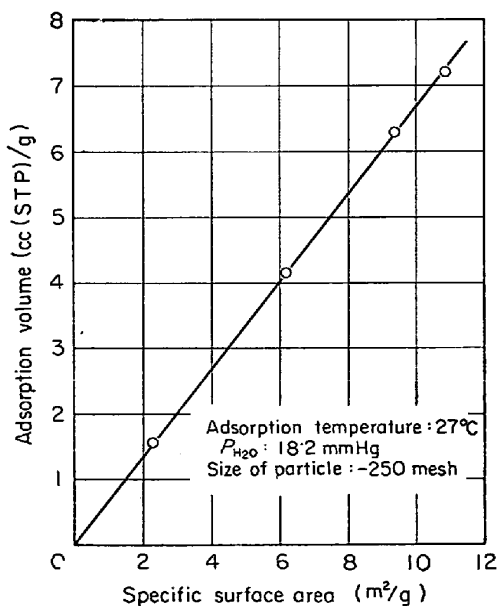


Fig. 16. Relation between adsorption volumes of water vapor and specific surface areas of ferric oxide.

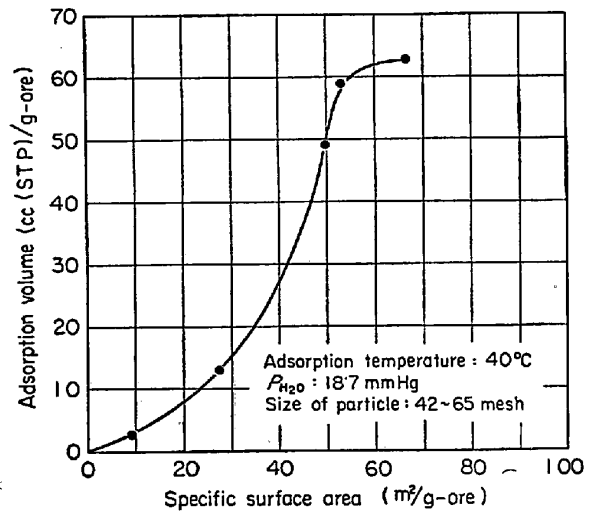


Fig. 17. Relation between adsorption volumes of water vapor and specific surface areas of Cotabato.

た。その結果、Fig. 16, 17 に示すように、比表面積が小さいとき ($12\text{m}^2/\text{g}$ 以下) は、水蒸気吸着量は比表面積に比例して増加するが、それが大きくなると水蒸気吸着量は累進的に増加する。

5. 結 言

鉄鉱石の被還元性を支配する因子の一つとして、気孔率があげられるが、ガスとの接触の良否を考えるとときには、比表面積をとりあげた方がより適切であると考えられるので、2, 3 の製法の異なる酸化鉄と種々の鉄鉱石について比表面積の測定を試みた。また固気反応の一例として、水蒸気吸着について、比表面積と水蒸気吸着量の関係を求め、つぎのような成果を得た。

1) 酸化鉄も鉄鉱石も、比表面積は、加熱温度の影響を強く受け、加熱温度が上昇するのに伴って、急激に減少する。しかし、粒度の影響は一般に小さい。ただし、ある種の硫酸焼鉱は例外的に粒度の影響が大きい。

2) 種々の鉄鉱石の比表面積の大きさを比較すると、褐鉄鉱は最も大きく $50\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 、赤鉄鉱、磁鉄鉱がそれに続き、それぞれ $2\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.3\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ である。

3) 酸化鉄の室温近傍での水蒸気吸着は物理吸着であると考えられ、BET 型の吸着等温線が得られた。

4) 酸化鉄では水蒸気吸着量と比表面積は、ほぼ比例関係にあるが、種々の鉄鉱石についてみれば、水蒸気吸着量と比表面積は必ずしも比例関係になく、比表面積が大きくなるのに伴って、単位面積あたりの水蒸気吸着量は減少する。しかも、単位面積あたりの水蒸気吸着量は

鉄鉱石のほうが多い。

終わりに、本研究を遂行するにあたり協力していただいた近藤幹夫、河村勉および鈴木隆二の諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本化学会編：実験化学講座，9巻，(1958)，p. 338 [丸善]
- 2) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, and E. TELLER : J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938), p. 309
- 3) 慶伊富長：吸着，(1965)，p. 93，[共立出版]
- 4) 日本化学会編：実験化学講座，7巻，(1956)，p. 490 [丸善]
- 5) 触媒学会編：触媒工学講座，4巻，(1964)，p. 50，
[地人書館]
- 6) P. H. EMMETT and M. CINES : J. Chem. Phys., 51 (1947), p. 1248
- 7) B. L. HARRIS and P. H. EMMETT : J. Phys. & Colloid Chem., 51 (1947), p. 981
- 8) 高橋愛和，岩崎 巖，加畑 長：鉄と鋼，49 (1963)，p. 1262
- 9) F. H. HEALY, J. J. CHESSICK, and A. V. FRAIORI : J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 1001
- 10) 草川隆次，川崎正洋：鉄と鋼，55 (1969)，S 49
- 11) H. KRAINER : Techn. Mitt. Krupp., 19 (1961) 3, p. 85
- 12) 吉木文平：鉱物工学，(1959)，p. 229，[技報堂]
- 13) 井上道雄，井口義章，近藤幹夫：学振，54 委一 1137 (1969)