

鉄 鉱 石 流 動 還 元 の 機 構

原 善 四 郎

鉄鉱石粉鉱の水素流動還元で、還元速度を支配する過程は、(1) 気体拡散、(2) 固相内鉄原子拡散、(3) 水素-酸化物界面反応のいずれであろうか。実験結果からは (3) が支配的と考えられる。

は し が き

直接製鉄法の 1 種に、粉鉱石を下方から吹き上げる高温還元性気体によって流動状態としつつ還元するいわゆる流動層法がある。

この方法は、1) 他の直接製鉄法では扱いにくい粉鉱石を直接使用できる。2) 粉鉱粒子と還元性気体との接触が良く、流動層内の伝熱も良いため、還元反応速度が早く、したがって小規模設備で効率よく鉄を生産できる。などのことが期待され、各国で競って研究が進み、すでに H-iron 法、Nu-iron 法、Esso-Little 法その他が表われ¹⁾、わが国でも資源技術研究所、同和鉱業、富国石油ガスなどで研究が行なわれている。

筆者もこの方法は粉鉱石から鉄粉を直接に製造できる可能性があることに着目し、若干の実験を行なったが、ここでは流動還元の場合の還元速度を測定して、それによって還元機構について考察した点を紹介する。

1. 鉄鉱石の気体還元剤による還元機構

これについて Edström²⁾ は、つぎのように想定している。

560°C (wüstite 共析温度) 以上における magnetite 結晶の還元反応は、(1) 結晶周囲を囲む気体境界層内の還元気体と生成気体の向流拡散、(2) 結晶内気孔を通ずる還元気体の内方拡散と生成気体の外方拡散、(3) 金属 Fe-wüstite 界面における wüstite-気体反応による Fe の生成、(4) wüstite 層を貫く Fe 原子の内方拡散、(5) wüstite-magnetite 界面における Fe 原子の内方拡散による wüstite 層の生長、などの基本過程からなる。560°C 以下では wüstite が安定に存在しないから、還元気体は直接に magnetite と反応する。hematite 結晶では以上の過程のほかに、(6) magnetite 層を貫く Fe 原子の拡散、(7) hematite-magnetite 界面における hematite→magmetite 格子変態が加わる。

つまり、気体拡散、Fe 原子の固体内拡散、固-気界面における脱酸反応、の三者が複合して生じ、これらの中で最も遅い過程が反応速度を規定するとしている。

これらの過程が現実に生ずることは顕微鏡による観察や wüstite 層の生長についての実験³⁾ から確められているが、これらの過程のいずれが律速段階であるかについては議論が多い。

たとえば、Edström は wüstite 層内の Fe 原子の固相拡散が律速過程であるとしているが、Bogdandy ら⁴⁾ は wüstite の厚さが、拡散速度および界面反応速度の双方から規定されることから、鉱粒内気孔を通ずる気体拡散と界面反応の二つが律速過程であるとし、高温では拡散が、低温では界面反応が律速過程であると述べている。

このような気孔内気体拡散と界面反応が伴って生ずる球形酸化物粒子の気体による還元反応について、Stalshane はつぎのような反応速度式を提案している⁵⁾。

$$t = \{r_0/k[1 - (1-R)^{1/3}] + r_0^2/2D(1-R)^{2/3} - r_0^2/3DR\}s/\Delta p \dots \dots \dots (1)$$

ここに

t = 反応時間、 R = 還元率、 k = 界面反応速度係数
 D = 気孔中の気体の拡散恒数、 s = 鉱石密度
 Δp = 鉱粒外部の還元気体分圧と平衡分圧との差

Shenck その他⁶⁾は、Kiruna 鉱石 (封度 10~20 mm) の CO/CO₂=50/50 の混合ガスによる 850°C における magnetite→wüstite 反応においてこの式が実験結果と一致することを見出している。

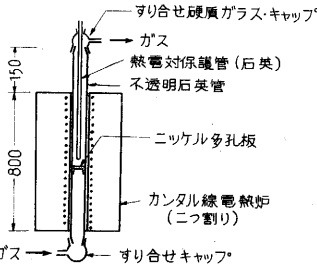
拡散速度に比して反応速度が遅い場合は、(1) 式から $s = r_0/k[1 - (1-R)^{1/3}]s/\Delta p \dots \dots \dots (2)$ が導かれるが、この関係が hematite ペレットの H₂-N₂ 混合ガスによる還元で成立することを McKewan⁷⁾ が確認している。

(1)、(2) 式は反応が鉱粒の周囲から一様に進行することと、反応の進行に伴って鉱粒内の気孔が変化しないことを仮定しているが、現実の反応では還元中に亀裂が生成したり、生成層が収縮したりして、気孔の状況は変化する場合もある。

そこで、粉鉱の流動還元において、還元率は時間的にどのように変化するか、その変化がこれらの式とどのように関連し、還元反応の機構をどのように説明することができるか、これが筆者の問題とした点である。

2. 実験の方法

(a) 実験装置 還元塔は第1図に示したように、内径 35 mm×高さ 1,000 mm の不透明石英管の中央部に Ni 多孔板を Ni 網で包んで固定したもので、これを立て型自動温度調節式電熱炉で囲んで加熱する。試料はキャップを外して装入する。還元気体は塔下方の



第1図

キャップから流入し、上方キャップから流出する。この装置は還元実験終了後、炉を開き還元塔に空気および水ゼットを吹きつけることによって、炉内試料を任意フン囲気中で急速に室温まで冷却できる。

還元装置全体の系統は第2図に示したとおり。

水分捕収装置としてはコンデンサ付きビューレットおよびモレキュラーシープ吸湿管を用い、コンデンサで凝縮した水の容積をビューレットで読み、吸湿管の吸湿量を重量増加を測定して求めた。この場合、吸湿管を配管系から取り外すことなく、刻々の重量増加を測定できるようにつぎのように工夫した。すなわち、吸湿管の出入口を可撓性ゴム管とし、吸湿管を上皿天秤の一方の腕に吊し、その吊線の途中にとりつけた鉄心をソレノイドで囲み、天秤がつねに平衡を保つようにソレノイドに直流電流を流して、その電流値から重量増加を求めた。

(b) 実験の順序と還元率の算出 秤量試料を装入した塔内の空気を N₂ で置換したのち加熱を開始し、所定温度に達したとき N₂ を還元気体に切り換える。この

とき以後生成する水分をコンデンサおよび吸湿管で捕収し、ビューレットおよび電流計で刻々読み取る。水分捕収量が飽和値に達したのち還元塔を急冷し、ガス導入管を取りつけたまま炉から外し、N₂ ないし還元気体を流したまま試料気体流出口から三角フラスコに移して保存し、秤量、分析などを行なう。

還元中の任意時刻 *t* の還元率 *R* は次式で与えられる。

$$R = \frac{16.00 \text{ ex}}{18.02 \text{ ab}} \quad e = \frac{18.02[a(1-c) - a']}{16.00 x'}$$

ここで

- a* = 還元前鉍石試料重量
- a'* = 還元後鉍石試料重量
- b* = 還元前鉍石の酸素含有率
- c* = 還元前鉍石の結合水含有量
- e* = 水分捕収効率
- x* = 時刻 *t* における水分捕収量
- x'* = 還元終了後の水分総捕収量

(c) 実験試料および条件

試料鉍石は magnetite 系として千葉県産砂鉄、hematite 系としてインド産鉍石の破碎粉を用いた。いずれも篩分けして -100+150 メッシュに揃え、インド粉鉍は還元前に 800°C, 1 hr の通気加熱を行なった。

化学成分その他はつぎのとおり。

	全鉄	FeO	気孔率(%)	比重
千葉県産砂鉄	60.04	29.64	2.2	4.72
インド産鉍石	65.07	0.65	10.3	4.18

試料装入量は 100 g, 還元気体は水素を用い、流量は砂鉄のとき 6 l/min, インド鉍石のとき 5.5 l/min とした。いずれもあらかじめ流量試験によって流動状態になることを確認した。

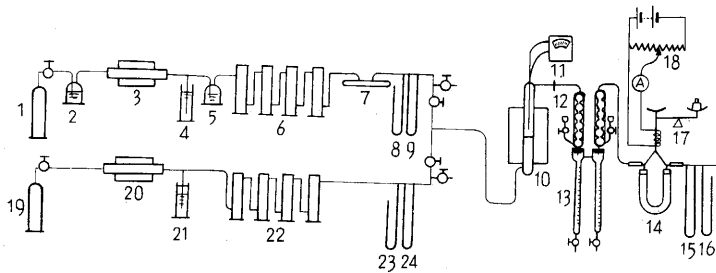
還元温度は 400°~900°C の範囲で 50°C おきに選んだ。

3 実験結果

砂鉄についての実験結果を第3図に、インド粉鉍のそれを第4図に示した。

この結果をみると還元率の時間的変化の様子に大きな差があり、前者はなだらかな曲線を示すのに反して、後者は還元率 60~70% までほとんど直線的に上昇し、その後急激に還元速度が低下している。

これらの結果を上記 (1), (2) 式によって検討してみると、砂鉄の 600°C 以上のデータについては式 (1) が成立し、600°C 以下でもある時間以降については (1) 式が成立するようである。すなわち、第5図は砂鉄についての *t*-*R* の関係を $t \sim 1 - (1-R)^{1/3}$ の関係に書き

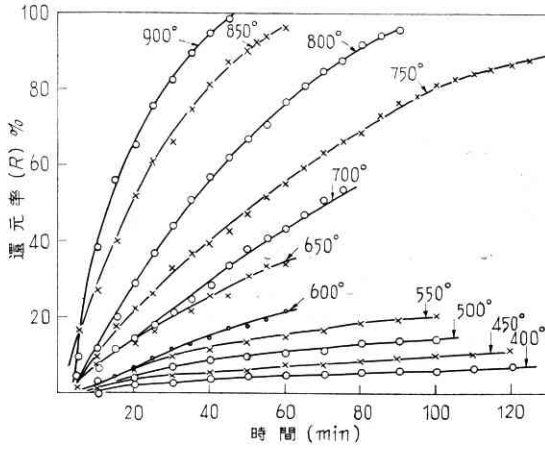


- 1 水素容器 2 濃硫酸 3 銅接触炉 4 圧力調整器
- 5 濃硫酸 6 シリカゲル吸湿塔 7 5 酸化リン吸湿管
- 8 水素圧力計 9 水素流量計 10 還元塔 11 湿度計
- 12 コンデンサ 13 ビューレット 14 モレキュラーシープ吸湿管
- 15 流出ガス流量計 16 流出ガス圧力計
- 17 上皿天秤 18 可変抵抗 19 窒素容器
- 20 マグネシウム脱酸炉 21 圧力調整器 22 シリカゲル吸湿塔
- 23 窒素圧力計 24 窒素流量計 25 電流計

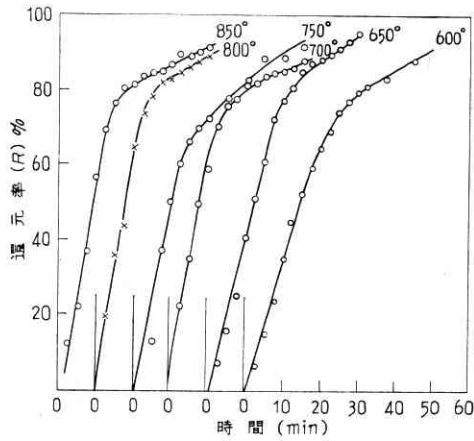
第2図

直して示したものであるが、600~900°C については直線関係がみとめられ、400~600°C のデータも、30~40 分のところに折点のある直線関係がみとめられる。

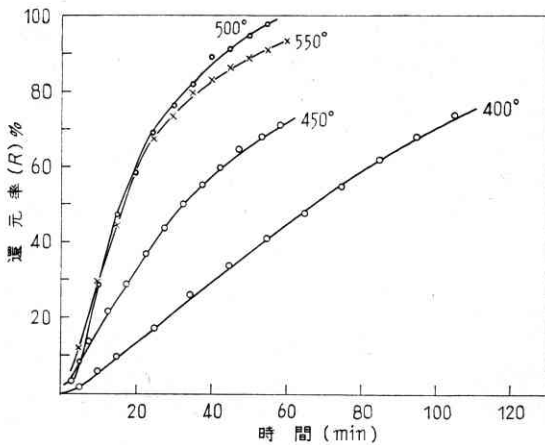
このことから砂鉄については、McKewan の実験と等しく、反応が磁粒周囲から殻状に進行し、反応速度が気-固界面反応によって支配されると見てよいものと考え



第 3 図



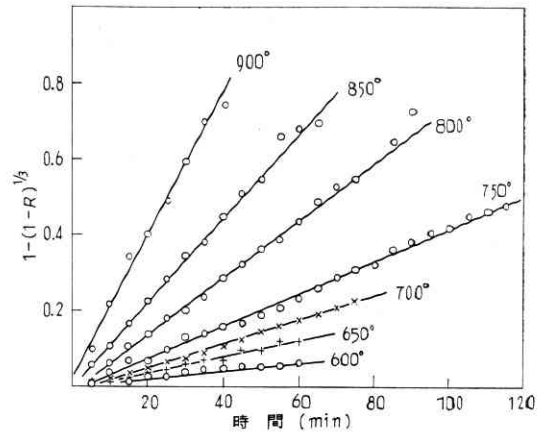
第 4 図 (a)



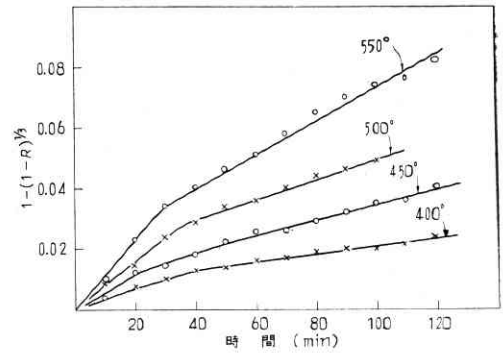
第 4 図 (b)

られる。反応過程にある磁粒断面を顕微鏡で観察すると、第 6 図に示すように殻状組織が明らかにみとめられる。

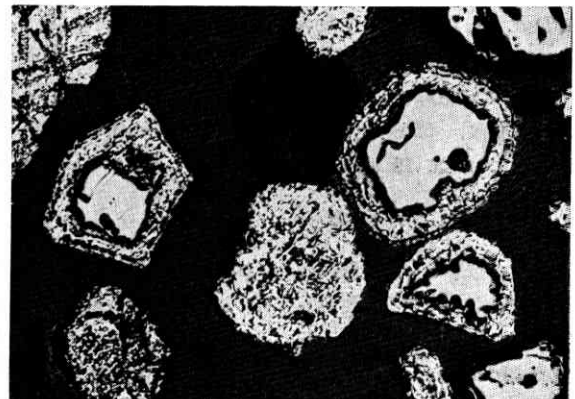
第 5 図の直線の傾斜は反応速度係数の意味をもつことになるから、各温度についてその値 km を求めて、その対数を $1/T$ (T は絶対温度) に対してプロットしたのが第 7 図である。各点を結ぶと直線が得られ、アレニウスの関係が成立していることがわかる。この直線の



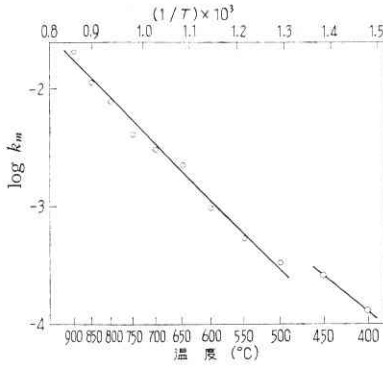
第 5 図 (a)



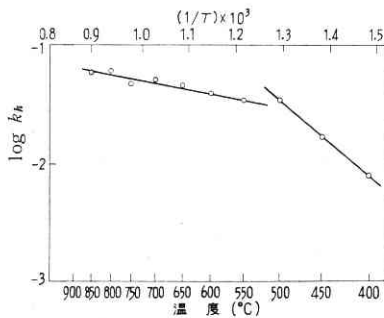
第 5 図 (b)



第 6 図 還元率 40% まで還元した砂鉄粒子断面
倍率 96×2, 還元温度 800°C,
水素流量 6 l/min.



第 7 図



第 8 図

傾斜から活性化エネルギーを求めてみると、500~900°Cにおいて 18.9 kcal/mol である。

インド粉鉱の場合は、(1)、(2) 式はいずれも満足しない。むしろ、反応の初期（還元率 60~70% まで）には、

$$t = R/k_h \quad (k_h \text{ は常数}) \quad (3)$$

という簡単な関係がみとめられる。

還元反応の機構からどのような過程が律速段階となつて、このような関係が導かれるかを明らかにしないかぎり、この関係から求められる反応速度係数 k_h の意義を解釈することはできないわけであるが、かりに $\log k_h$ を $1/T$ に対してプロットしてみると、温度 500~55°C において折点を有する 2 組の直線関係がみとめられる（第 8 図）。この直線の傾斜から求めた見かけの活性化エネルギーの値は、550~850°C において 3.5 kcal/mol、400~550°C において 15.8 kcal/mol である。

4 考 察

以上の結果から、砂鉄については固-気界面反応が律速段階となつていと断定してよい。その界面反応の内容について考えると、上記の砂鉄の活性化エネルギーの値は、McKewan が hematite 系ペレットの実験で求めた 400~550°C における 14.9 kcal/mol、600~1050°C における 15.3 kcal/mol という値と近似している。

Edström の hematite および magnetite 単結晶の気体

還元の実験によって、hematite からは多孔質構造の wüstite が生じ、magnetite からは緻密構造の wüstite が生ずることが知られている。このことからすると magnetite である砂鉄においても厚い緻密な wüstite が生じて、560°C 以上高温範囲と低温範囲では界面反応の機構が異なり、したがって、活性化エネルギーの値にも差があらわれてしかるべきだということになる。しかし実際に砂鉄の場合の顕微鏡組織を見ると、そのように緻密な wüstite 層はみとめられず、magnetite がただちに多孔質層に接している。

Quets ら⁸⁾は McKewan の実験における hematite 還元活性化エネルギーが高温範囲と低温範囲で差のないことの理由として、上記 Edström の観察を引用し、hematite 還元で生ずる wüstite 層が多孔質なため、高温範囲でも magnetite 気体の界面反応が生ずることを挙げている。この実験の砂鉄の場合も、なんらかの原因で厚い wüstite 層は生成せず、magnetite 気体の界面反応が支配的であったと考えるべきであろう。

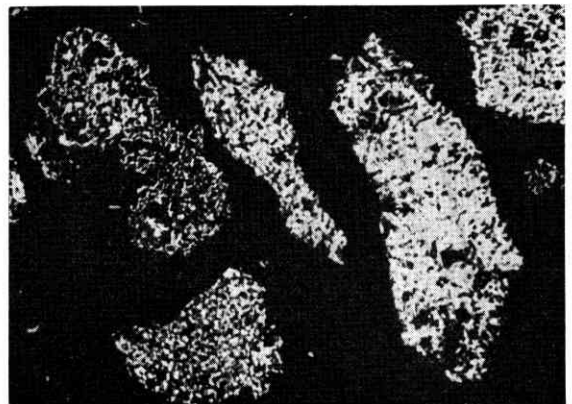
つぎにインド鉱石の場合について考察する。

還元率が時間に対して直線的に上昇するという関係は Ezz⁹⁾ が粉鉱の浮遊還元において認め、Quets⁸⁾ らが人工 magnetite の板状試料を用いた還元実験で確認している。

板状試料の場合は、拡散が界面反応に比して迅速なときは (3) 式が成立するものと考えてよい。したがって Quets らの結果は、人工 magnetite の板状試料の気体還元では、気体拡散層が薄いため、界面反応がもつぱら律速段階となったものと解釈できる。

板のような単一試料でなく、鉱粒が集合している場合も、鉱粒堆積層の下方だけから還元性気体が入り、各粒子が短時間に反応を完了し、しかもそれに比べて気体拡散速度がいちじるしく早い場合は、上記の場合と同様に (1) 式が成立する⁶⁾。

筆者の実験は、Ezz と同様に、鉱粒層が静止している



第 9 図 還元率 40% まで還元したインド鉱粒子
倍率 96×2, 還元条件は第 6 図と同じ

のではなく、流動状態にある。この場合に、反応が鉍粒層の1側だけから進行すると考えることには無理があり、上述の機構をそのままあてはめることはできない。

むしろ、水素による酸化鉄の還元が吸熱反応であることから、伝熱過程を考慮することによって、(1)式を考察する必要があるとも考えられる。しかし、ここでは一応、鉍粒堆積層の下方から反応が進行し、拡散頂を無視できる場合としてインド粉鉍の流動還元を取り扱ってみる。鉍粒の反応が迅速で、反応が殻状に進行するものではないことは、顕微鏡組織(第9図)から確認できる。すると(1)式 k_h は界面反応速度係数を意味することになる。

Quets らは上記の実験で、界面反応の活性化エネルギーの値として、590°C 以上で 14.7 kcal/mol, 590°C 以下で 3.2 kcal/mol という値を得、590°C 以上を wüstite 気体、590°C 以下を magnetite 気体の界面反応と想定している。筆者がインド粉鉍について得た値もこれらの値とそれぞれ近似している。

さきに記したように magnetite の気体還元では緻密な wüstite 層が生成することから、Quets らが 590°C 以上の界面反応を wüstite 気体の界面反応と想定したことは妥当と考えられるが、多孔質 wüstite が生成すると考えられる筆者の hematite 粉鉍において 550°C 以上の活性化エネルギーが Quets らの magnetite の場合と同様に低いことはどのように解釈すべきであろうか。ひとつの考え方として、インド粉鉍に生ずる wüstite が多孔質であっても、鉍粒中の hematite 結晶そのものが微粒であるため(第9図参照)、wüstite 存在の影響が反応速度に表われて、wüstite 気体の界面反応が支配的になったと見ることができよう。

一方、Quets らの見解とまったく相反して、Bogdandy ら¹⁾は、hematite ペレットの気体還元で高温における活性化エネルギー低下の現象をみとめ、その原因を高温で

は還元反応が気体拡散によって支配されると論じている。現象的には筆者の結果もこれと一致しているが、筆者の実験のように粉鉍石の場合には、むしろ界面反応一内容としては wüstite 気体の界面反応一が還元速度を支配するものと見ることが合理的であろう。しかしこの点については、上記のように熱伝達なども考慮した検討がさらに必要なことはいうまでもない。

5 結 論

流動層を用いた直接製鉄法の基礎的問題として、粉鉍石の流動還元における還元速度について実験を行ない、その結果から還元反応の機構を検討した。

砂鉄を水素で流動還元する場合は、magnetite-気体の界面反応が還元速度を規定するものと考えられる。インド粉鉍の場合は、なお検討を要する点が多いが、強いて結論を求めれば、wüstite 気体の界面反応が還元速度を規定するものと考えられ、その場合の活性化エネルギーは magnetite 気体反応のそれよりも低い。

(1963年9月2日受理)

文 献

- 1) 鉄鋼便覧〔新版〕, 日本鉄鋼協会編 518 (1962)
- 2) J. O. Edström; J. Iron & Steel Inst., **175** 289 (1953)
- 3) J. O. Edström, G. Bitsianes; Trans. AIME, **203** 760 (1955)
- 4) L. Bogdandy, H. G. Ricke; Arch. Eisenhüttenwes. **603** 29 (1958)
- 5) Der Chemie-Ingenieur, B. III, Erster Teil 308 (1937)
- 6) H. Shenck, H-P. Schulz; Arch. Eisenhüttenwes. **31** 691 (1960)
- 7) W. M. McKewan; Trans. AIME, **218** 2 (1960)
- 8) J. M. Quets, M. E. Wadsworth, J. R. Lewis; Trans. AIME **218** 545 (1960)
- 9) S. Y. M. Ezz, R. Wild; J. Iron & Steel Inst. Feb. 211 (1960)



大量熱湯の
利用はないか

先般常磐炭田地方を訪ねた。石炭は石油におされ、人も知る斜陽産業といわれているが、地下資源の生きた利用はもちろん、副産物の利用にも真剣に取り組まねばならぬ。現に 55~65°C の熱湯が 1 分間に 90 ton も出ている。いや汲み出している。この大部分の 80% はむなしく河川に放出している。にわとり・豚の飼育とか、植物の成長には、すでに役立たせているようだが、なにか工業的な利用の道はないだろうか。水をあたためて使う工業にはすべて利用できるわけだが、アスファルト乳剤の製造などにもすぐ利用できる。これではまだ量的にあまるので、粉炭の前処理に、この熱湯を使い、新しい加工はできないかとも考えている。(野崎教授・第4部)