

論 文

UDC 622.341.1 : 542.941 : 539.215.3 : 669.046.46

粉 鉱 石 の 還 元 に 関 す る 研 究*

大 蔵 明 光**

Study on the Reduction of Iron Oxide Powder

Akimitsu OKURA

Synopsis:

This study is related to the solid-gas reaction. The focus is placed on the relationship between specific surface area and the deposition of carbon in CO, CO₂ gas atmosphere, and the mechanism of sintering process of reduction powders is also studied.

The results are as follows.

- 1) Change of specific surface area of reduced powders is dependent on the reduction temperature.
- 2) The rate of deposition of carbon on the powder reduced at low temperature (500°C, 600°C) is larger than that reduced at high temperature (800°C, 900°C).
- 3) The correlation between the weight of deposited carbon and the specific surface area is found.
- 4) The sintering of reduced powder proceeds through fiber material of 2~5 μ in length.

(Received March 8, 1973)

1. 緒 言

鉄鉱石の還元速度に関する研究はペレット、塊鉄、粉鉄と非常に多く、いまだ明らかでない諸点を含みながらも次第に真の反応機構が明らかにされ事実に近い速度式も提出されている。また走査電顕などの発達とともにそれらを利用し、反応面、あるいは反応後の生成物の状態をミクロ的に観察し¹⁾²⁾、新しい現象も報告されている。

この研究は固気相間反応の素過程を把握し、より正確に反応の現象を理解し、その機構を明らかにすることを目的とし、反応進行過程における諸現象を調査した。反応にともなう空孔率、密度などに関する調査は多く試みられ速度論的取扱いの場合考慮されている。しかし反応進行過程における表面積の変化に関する研究は数少ない。そこで水素による反応過程での表面積の変化とCO、CO₂共存下での表面積の変化と炭素析出との関係、また水素雰囲気下における還元粉の焼結現象を調査し、新しい知見を得たので報告する。

2. 還元過程における比表面積の変化

還元鉄の表面積におよぼす加熱温度、および雰囲気の影響について井上氏ほかにより指摘されているごとく、加熱温度の上昇にともない表面積は急激に低下するが、雰囲気にはあまり影響されないとされている³⁾⁴⁾。

粉鉄の還元の場合ではないが、ペレットの還元について次のような指摘もある。還元時の体積収縮比の結果によると、600°C以下の低温域では収縮はないが、800°C~900°Cになると収縮が増大し、体積比で0.75位になる。しかし再び1000°C以上になると収縮は少なくなる⁵⁾。このように還元鉄は温度によつて表面積、体積が変化することがわかる。

2.1 実験試料

実験に使用した試料は輸入塊鉄石で、T.Fe : 63.50%, FeO : 0.9%, SiO₂ : 4.08%, Al₂O₃ : 2.46%の化学組成を有するものを粉碎し、篩分けをおこない40~60mesh、60~100 meshの粒度分布をもつものである。これらの鉄石は粉碎時に表面に100 mesh以下の微粉を付着しているのを水洗によりこの微粉を除去し、100°Cの恒温槽中で加熱乾燥し、デシケーター中に保存し適宜取り出し実験に使用した。

2.2 実験装置および方法

比表面積の測定にはBETの装置を使用した。吸着ガスとしてはN₂を使った。表面積の算出にはBETの式を用い、還元鉄g当りで表示した。

* 昭和45年9月、昭和46年4月本会講演大会にて発表

昭和48年3月8日受付

** 東京大学生産技術研究所 工博

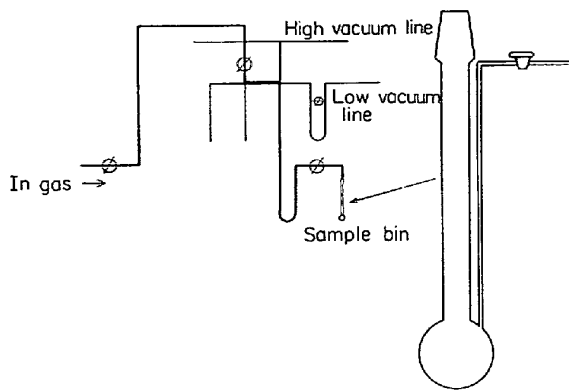


Fig. 1. Schematic sketch of the surface area measurement apparatus.

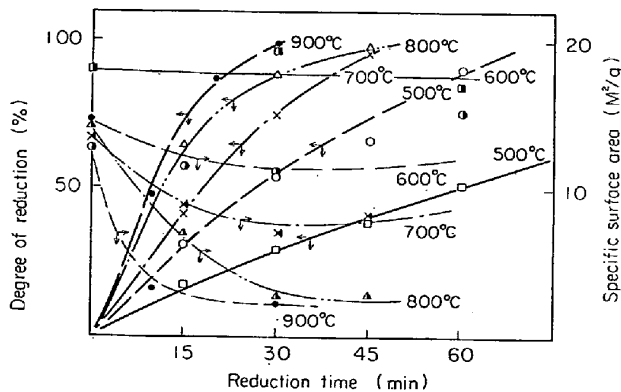


Fig. 2. Relation between degree of reduction and specific surface area of 40~60 mesh iron ore.

反応容器と吸着容器とは同一のもので、既存の BET 装置の試料瓶の部分 Fig. 1 のごとく試作改良し、反応および表面積の測定を同一容器で行なった。

実験に用いた試料は 1.5 g で還元ガスは H_2 , 400cc/min である。測定にあたり、秤量試料を容器に装入し、200°C で加熱脱ガスし、未反応時の表面積を測定する。そして吸着ガスを吸引除去した後に還元をおこなう。一定時間反応を行なわせ、再び表面積を測定する。還元率の測定には、生成 H_2O を試料瓶出口に設定したシリカゲルに吸着せしめ、そのつどりはずし重量を測定した。この測定値より還元率を算出するわけである。

500°C, 600°C, 700°C については還元時間を 15 min 間隔で、800°C, 900°C については 10 min 間隔で測定した。この場合各測定時には N_2 ガスを送り完全に生成水分をシリカゲルに吸着せしめて後に表面積を測定する方法を用いた。

2.3 実験結果

Fig. 2 に 40~60 mesh の鉱石を各温度において還元し、時間と還元率、またそれぞれの還元時における比表面積の測定結果を示した。この結果からわかることは、

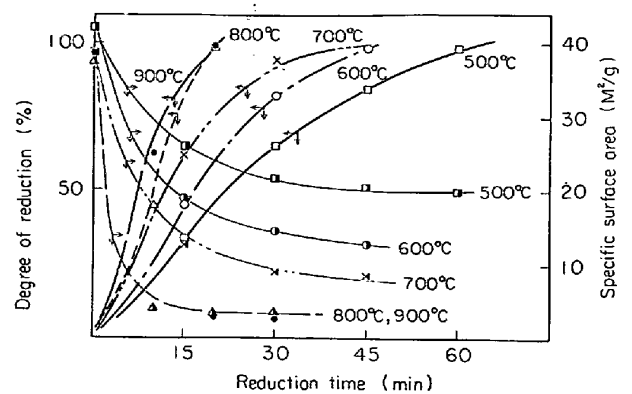


Fig. 3. Relation between degree of reduction and specific surface area of 60~100 mesh iron ore.

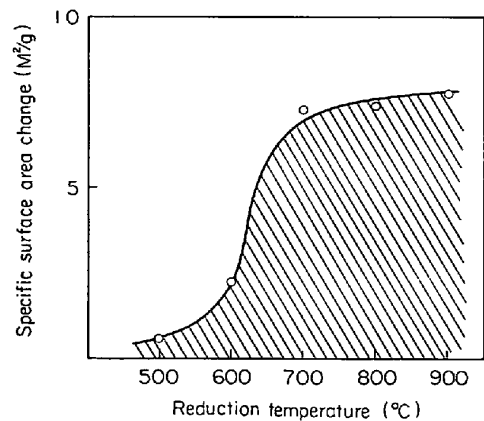


Fig. 4. Change of specific surface area with reduction.

比較的低温域 500°C, 600°C, 700°C の範囲においては、還元の進行によってあまり急激な変化を示さないが 800°C~900°C の温度範囲においては急激な変化を示している。

Fig. 3 は 60~100mesh の粉鉱を使用した場合の結果で、40mesh~60mesh に比較し、各温度 600°C, 700°C 800°C の範囲においてさらに急激な変化を示していることがわかる。

60~100mesh の鉱石を各温度で加熱処理後比表面積を測定し、同鉱石の各温度における還元後の比表面積を測定し、その各温度における差を整理し図示したものが Fig. 4 である。斜線で示した部分が還元によって変化した比表面積を表わしている。還元の結果 600°C~700°C の範囲ではそれ以下の温度のときに比し大きな変化を示すが、さらに温度を上げて変化量は 700°C の場合とほとんど同じであった。

2.4 考察

ペレットの還元過程における空孔率に関する文献⁶⁾などによると還元温度を一定にし、その反応時の空孔径の

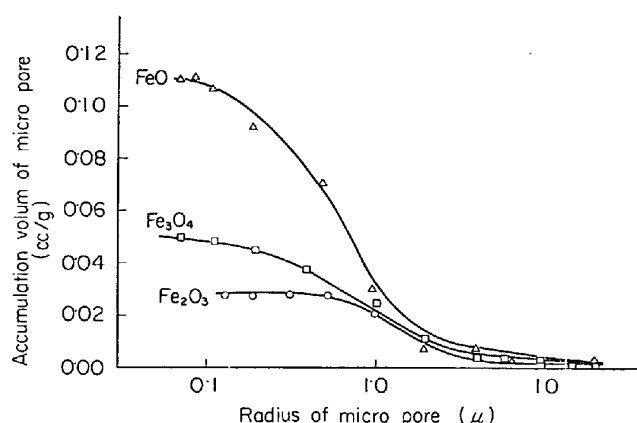


Fig. 5. The distribution of micro pore at each components.

変化を調査し、総空孔率と空孔径の関係を調査し、なお表面積についても測定をおこなっている。この場合還元率 30% 以上になると 2 μ 以下の空孔径が急激に増加しまた還元温度の上昇と共に細孔径になる傾向が指摘されている。なお表面積については反応温度が高くなるに従い低下することも指摘されている。筆者も Fe₂O₃ 試薬を 3 t/cm² で加圧成形した 10 mm φ のペレットを焼成後 CO, CO₂ の混合ガスで Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO の各段階まで反応せしめ細孔量と細孔半径の関係を調査し、その結果を Fig. 5 に示し参考にした。Fe₂O₃→Fe₃O₄ 段階では急激な変化をともしないが、FeO 段階では急激な変化を示している。

粉鉄の還元の場合は高還元率になるにしたがい、表面積が減少している。40~60 mesh の粉鉄では 500°C、還元時間 60 min で約 50% 程度の還元率を示すが比表面積は初期の約 18 m²/還元鉄 g からわずかに減少するのみでそれほど大きな変化はみとめられない。600°C においても同様の傾向を示しているが、むしろ還元温度の上昇による影響が現われている。700°C、800°C と還元温度が上るにつれて比表面積の低下が顕著になる傾向を示している。900°C になると反応時間 15 min で急激な表面積の変化は終わり、後はほぼ平衡状態が続く、そこで各温度でほぼ表面積が平衡に達する反応率をみると、600°C、700°C では還元率約 60% 近傍で平衡に達していることがわかる。また 800°C、900°C になると還元率で 80% 近くで平衡に達し以後あまり変化がみとめられない。60~100 mesh の鉄石分布をもつものは 40~60 mesh に比較し比表面積の変化が急激でしかも還元率と一定の関係があり還元率約 80% までは時間の経過と共に比表面積も低下し、以後あまり変化を示さずほぼ一定値が続くことを示している。これらの現象は以下のような過程によつて起こるものと考えた。当然のことながら

鉄鉄石が反応を開始するとともに高次の酸化物から低次の酸化物へと移っていくが、500°C での反応は Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe の段階を経過して Fe になる。したがつて結晶構造的には、三方晶型格子→スピネル型格子→体心立方格子となる。最初のスピネル型への変化ではあまり体積変化はともなわないが、体心立方格子になると体積変化をともしなう。このような場合には当然収縮をともしなう。すなわち原子間距離 Fe₃O₄ のそれ (8.38 Å) の約 1/3 の αFe (2.861 Å) となる。十分な熱振動さえ与えれば結晶構造的には原子間の距離からみて収縮安定した結晶になるはずであるが、ここでは 500°C のため再配列に必要なエネルギーが不足し、空孔、欠陥が存在したままであるためほとんど表面積に変化を生じないことが推定できる。しかし 600°C 以上の還元温度になると Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe の過程を経るので反応の最終段階としては FeO (4.28 Å) と αFe (2.861 Å) の間の反応が律速することになる。この場合には Fe₃O₄→FeO 段階で約 1/2 の格子間距離の差があり熱振動の影響を無視するならば当然表面積も増加するはずであるが、不安定格子が熱振動(温度上昇による)の影響を受けて鉄原子の拡散が進行し、収縮が考えられる。したがつて表面積も低下するといえる。前述のごとく一定還元率になると表面積もほぼ平衡値になる傾向についても、未反応部分の低次の酸化物と鉄が共存する場合その温度範囲において表面にできた鉄原子は安定の方向に拡散が進行し、以後は未反応部分の反応の進行に左右される。

3. 還元鉄の炭素析出について

鉄鉄石を CO+H₂, CO あるいは固体炭素と CO₂ 存在下で還元する場合、もちろんそのガス組成によつてもことなるが、炭素の析出をともしなうことは周知の事実で、金属鉄の触媒作用、Fe₃C の分解によるとするもの、あるいは低酸化鉄の触媒によるとするものなど種々の研究、検討があり、炭素析出速度も論議されている^{6)~7)}。

とくに粉鉄の還元処理装置として有効であるところの流動層反応容器で反応せしめると 850°C 近傍において焼結現象をおこし、流動不能となる。その結果流動層反応器としての性能を十分利用することができない。そこで炭素析出によつて粒子間の結合を阻止できれば高温域での流動層還元も可能となる。そこで還元鉄の表面積と炭素析出の関係を調査した。

3.1 実験装置および方法

還元および炭素の析出の調査には石英スプリングによる熱天秤を使用した。還元試料は前記鉄石と同一で、鉄石使用量は 1.5 g、水素量 400 cc/min、炭素析出のため

に CO を使用し、その量は各実験ごとに同量の 300cc/min である。なお、比表面積の測定は BET 法によつたが、あらかじめ BET 装置中で還元した試料と熱天秤によつて還元した試料を対比し、また同一銘柄の鉱石であることから、BET 装置中で示した還元率に相当する時点で熱天秤での反応を中止し、N₂ ガスで置換し CO に切換え炭素析出をおこなう方法である。

還元は 500°C から 900°C の温度範囲で水素によりおこない、100% 近傍まで還元したもの(すなわち酸化鉄がきわめて少ない状態のもの)、また 50% 近傍まで還元したもの (Fe₃O₄, FeO, Fe の三成分が共存する状態) の二種で、炭素の析出反応温度は最も旺盛に炭素析出をする 500°C を設定し、前述の条件で還元した試料をそれぞれの状態から N₂ ガス中で冷却し、設定温度 500°C に達して約 5 min 保持し、変化が認められなくなつた時点で CO ガスに切換え炭素析出をおこなわせた。切換後の炭素析出量の測定はそのまま熱天秤により算出できる。

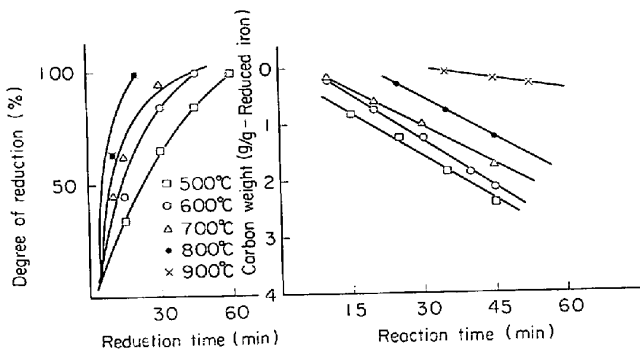


Fig. 6. Relation between degree of reduction % and the weight of deposition carbon at 500°C.

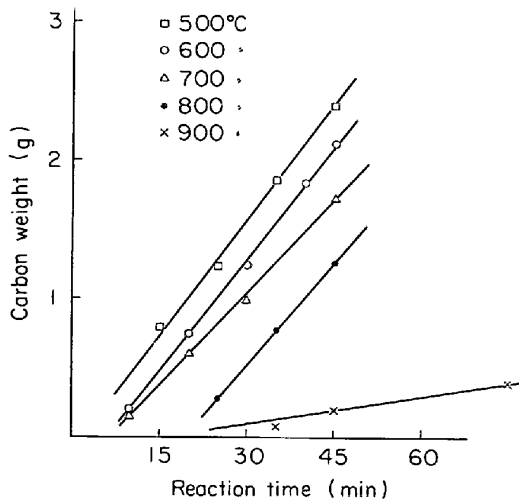


Fig. 7. Relation between reaction time and the weight of deposit carbon after 100% reduced at each temp.

3.2 実験結果

Fig. 6 は各温度でほぼ 100% まで還元した後に 500°C まで N₂ で冷却または保持した後 CO ガスにより炭素析出をおこなわしめた結果である。

Fig. 7 は Fig. 6 の析出炭素量 (g/還元鉄 g) と反応時間の関係を書き直したもので、明らかに低温域で還元した海綿鉄粉ほど炭素の析出能が強いことがわかる。そこで析出炭素と比表面積の関係を調べてみると、きわめて良好な比例関係が成立した。その結果を Fig. 8 に示した。

つぎに 50% 近傍の反応率をもつところの試料、すなわち Fe₃O₄, FeO, Fe 共存状態における炭素析出量を調査した。その結果を Fig. 9 に示した。この場合は各温度においてほぼ還元率 50% になるよう調整したが、各温度で若干の反応率の差がある。このような試料を用いて炭素析出を起こさせて測定したもので、還元試料はそれぞれ組成がことなる。例えば 500°C で還元した試料では化学分析によると、M・Fe : 32%, Fe²⁺ : 54.1%, Fe³⁺ : 13.9% となり、700°C においては、M・Fe : 34.0,

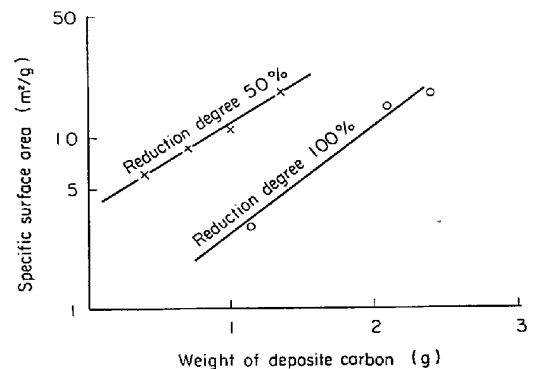


Fig. 8. Relation between specific surface area and the weight of deposit carbon.

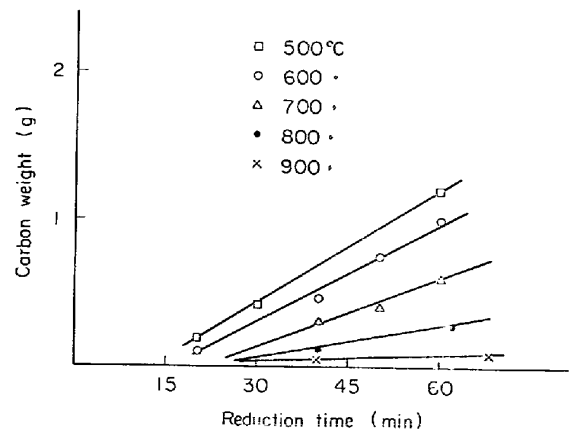


Fig. 9. Relation between reaction time and the weight of deposit carbon after 50% reduced at each temp.

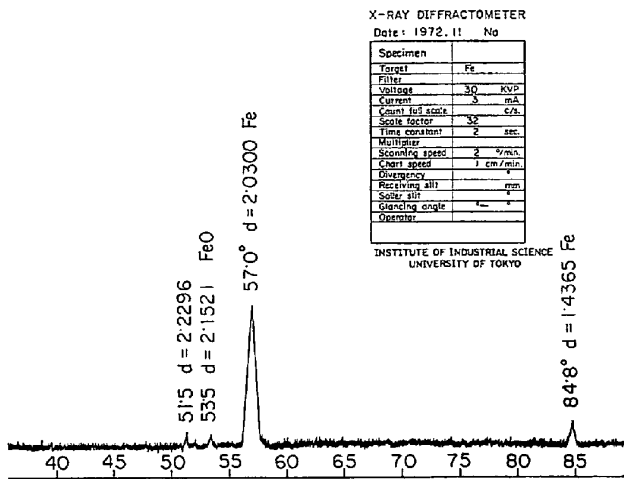


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of reduced iron.

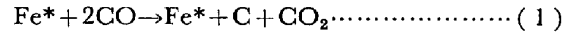
Fe²⁺ : 57.5, Fe³⁺ : 8.5 と、温度によつてことなつた組成分布を示している。したがつて還元鉄媒触の作用が炭素析出を律速すると考えるならば、量的には還元温度の高い範囲において多くの炭素析出が観測されなければならないはずであるが、結果は全く逆となつている。

3.3 考察

Fig. 7 の各温度において還元した還元率 100% 近傍の試料について炭素の析出結果をみると炭素析出量は反応時間に対して一定の関係があり、しかも炭素析出反応は比表面積に対して深い関係があることから、これらについて検討をくわえた。

炭素析出反応機構については炭化鉄 (Fe_xC) が触媒となると考えている報文が多い⁷⁾。しかし筆者は生成海綿鉄を X 線により解析した結果、Fig. 10 に示すように、Fe_xC の形態が発見されず、Fe は単独で存在し、したがつて C は遊離炭素として存在することが明らかとなつ

た。そこで考えられることは、Fe は単に触媒としての役割のみで Fe_xC を媒介としないといえる。したがつて考えられる反応は、



で活性な Fe* の活性点が炭素析出を律速すると考えることができる。この活性点は還元温度に左右されることは Fig. 4 によつても明らかである。還元鉄が触媒のみで Fe_xC のような反応をともしないとなれば、Fe 表面の活性について検討する必要がある。たとえば多くの触媒反応をともしなう物質の場合、表面の活性点が問題となり、それは表面積に比例するといわれている。そこで一般に論ぜられるところの

$$(dV/dt) \cdot t = ae^{bv} \dots \dots \dots (2)$$

V : 反応率, t : 反応時間, \bar{n} : 活性点の数, v : 反応生成量, b, a : 恒数

この(2)式において温度一定、ガス流量一定であるから反応率 $dV/dt = \text{const.}$ で、活性点の劣化がきわめて遅いと仮定するならば、

$$\bar{n} = ae^{bv} \dots \dots \dots (3)$$

さらに $\bar{n} = (S)$ (S) : 表面積と仮定すれば

$$S = ae^{bv} \dots \dots \dots (4)$$

ここで v は反応生成量であるから C_{dep.} = C_d で表わし、また試料表面積を S で表わせば、

$$S = ae^{b \cdot C_d} \dots \dots \dots (5)$$

となる。この関係を用いて図示したものが Fig. 8 である。ほぼ直線関係にあることがわかる。

同様の考え方を還元率 50% の試料に適用すると Fig. 8 に示した 100% の還元率のものと同様のほぼ直線的表示となつた。この場合は内部に高次の酸化物を含有して

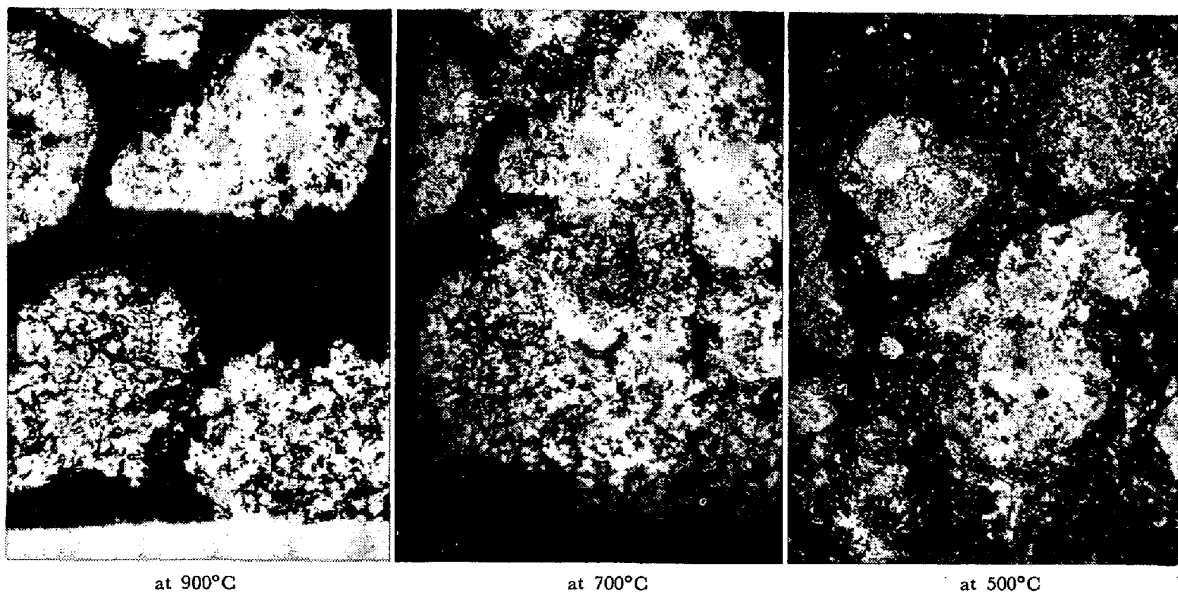


Photo. 1. Structure of deposition carbon on the reduced powder at each temperature.

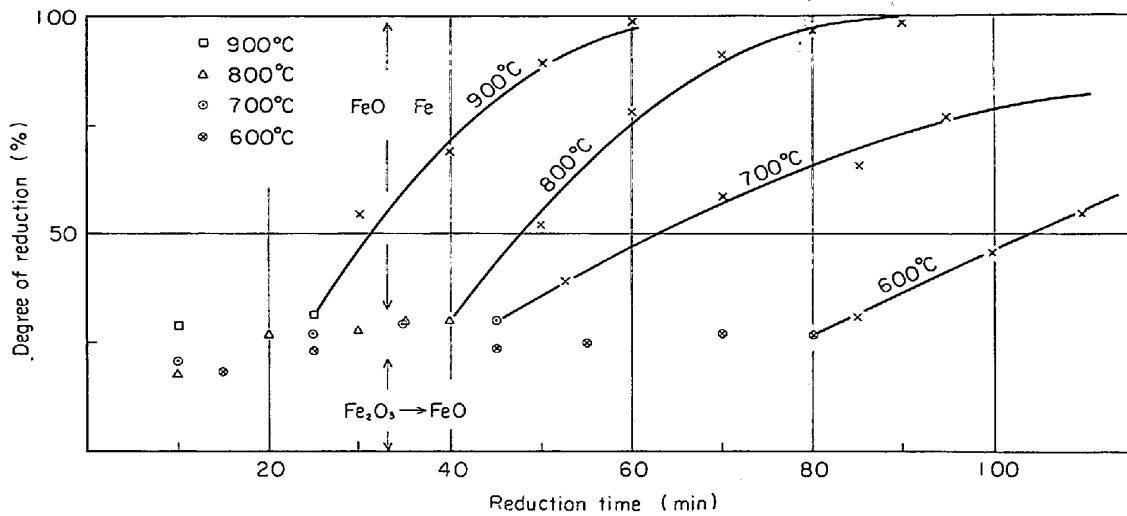


Fig. 11. Relation between reduction time and degree of reduction by CO gas.
(It was reduced from Fe_2O_3 to FeO by the mixed gas of $\text{CO}/\text{CO}_2=50/50$ and then from FeO to Fe by CO gas only.)

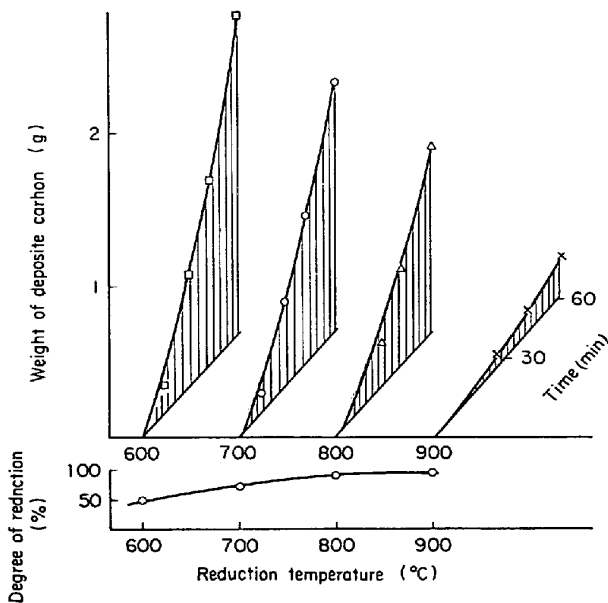


Fig. 12. The diagram on the weight of deposit carbon, reaction time and the finished reaction at each temperature.

いるにもかかわらずほぼ直線的表示にあることは、反応が表面から進行し、表面に生成した海綿状鉄のみが触媒として炭素析出に寄与したと考えられる。なおこの場合でも 100% 還元の場合と同様に低温度による還元で比表面積の大きな試料ほど炭素析出量が多いことも明らかとなった。

Photo. 1 は 100% 還元の試料を用いて炭素析出をおこなった結果で、還元温度によって明らかな差がみとめられる。

900°C 還元のものとは海綿状網目中に点々と炭素が観察されるのみであるが、700°C から 500°C になると海綿状網目が完全に炭素で埋まり金属光沢を有する箇所がほとんど観察されないほど析出していることがわかる。

4. 還元鉄粉の表面観察

上述のごとく粉鉱石の還元過程において種々の現象をとまなうところから粉鉱石の表面を観察するの必要があり、走査電顕により観察し、粒子間の結合が還元反応過程で生成する繊維物質に起因することが明らかとなったと共に、比表面積の低下、炭素析出と最も関係のある活性点とうについてミクロ的に明らかとなった。

4.1 実験装置および方法

試料は前述同様の鉱石で、熱天秤に使用した粒径は 40~60mesh のもので、流動層還元には 40~100merh の粒度範囲をそれぞれ均一に秤量し用いた。

熱天秤による場合はとくに反応過程の最終段階での粒子間の結合を調査するには、1 段階の反応過程で取り扱うことが評価しやすいと考え、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$ まで $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$ の容積比で反応せしめ、重量変化をとまなわなくなった時点(計算値との一致を確認)を開始点とした。以後 CO のみで還元反応を続け、還元反応による重量変化が炭素析出によつて明確でなくなった時点を炭素析出の測定開始点とした。もちろんこの場合は還元反応の進行と炭素析出とが並行している期間があるので、還元によつて除去される酸素量と、生成鉄によつて析出する炭素量との差が生じた結果、測定値として検出される。したがって測定開始後の潜伏期間がこれに相当

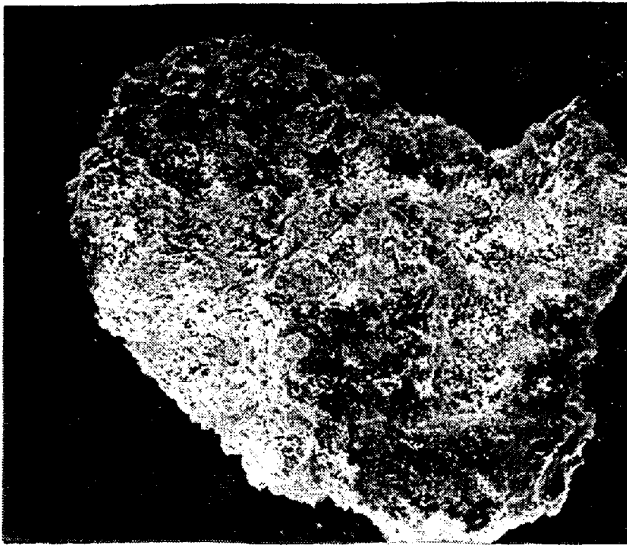


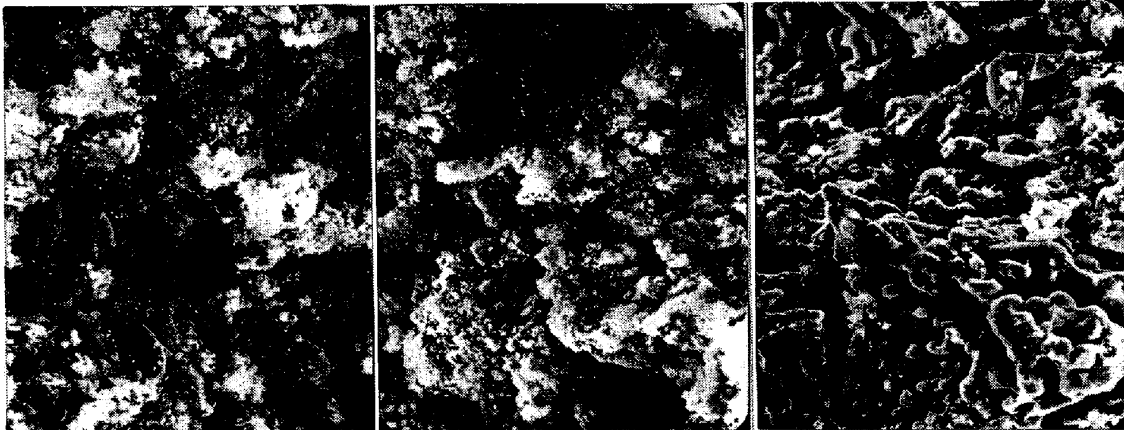
Photo. 2. SEM structure of reduced powder surface. $\times 200$

する。

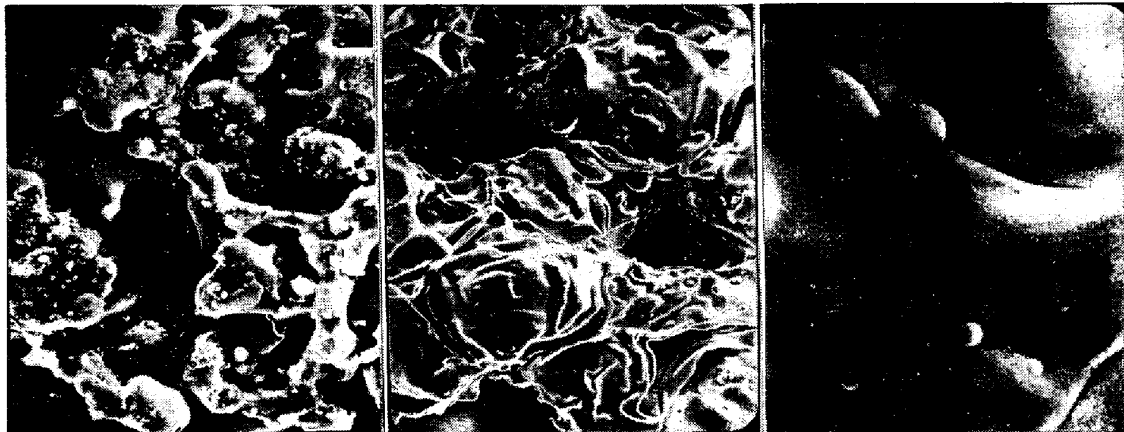
流動層の場合も熱天秤の反応時間を参考に $\text{CO}_2/\text{CO} = 50/50$ の容積比で流動し、 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の反応は CO のみで実施した。流動層の場合も当然炭素の析出をともなうが、流速が速いため、表面に堆積するのはわずかであったが、粒子間結合との関係に重点をおき観察した。

4.2 実験結果と考察

Fig. 11 に $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ までの還元と時間の関係を示した。900°C, 800°C, 700°C においては 25~35 min 位を要して FeO に達するが 600°C になると 70~80 min を要し、きわめて緩慢である。このようにして生成した FeO を CO に切換え、反応を続行すると $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の反応が進行し、温度によつて差違はあるが炭素析出をともなう。この炭素析出の状態と粒子間の結合とは密接な関係がある。Fig. 12 に析出炭素量と時間、温度の関係を示した。この結果からわかることは低温域で反応した



(a) SEM structure of reduced powder surface with fixed bed reduction by CO gas at 700°C. $\times 2000$
 (b) SEM structure of reduced powder surface with fluidized bed reduction by H_2 gas at 700°C. $\times 2000$
 (c) SEM structure of reduced powder surface with fixed bed reduction by CO gas at 800°C. $\times 2000$



(d) SEM structure of reduced powder surface with fluidized bed reduction by H_2 gas at 800°C. $\times 2000$
 (e) SEM structure of reduced powder surface with fluidized bed reduction by H_2 gas at 1190°C. $\times 500$
 (f) SEM structure of reduced powder surface with fluidized bed reduction by H_2 gas at 1190°C. $\times 2000$

Photo. 3. SEM structure of reduced powder.

還元試料ほど短時間に多くの炭素を析出する。900°C の場合は 60 min の反応時間を要してわずか 0.15 g/還元鉄 (g) 程度であり、600°C の析出量に比較して約 1/10 程度である。とくに興味あることは、600°C で、還元率 55% から急激に炭素の析出を起こし、約 45 min で 2 g/還元鉄 (g) 以上を生成する。

高温になるにつれて、還元率はもちろん高い値を示すが、炭素析出も高い還元率のところから始まる。たとえば 700°C では還元率 82% 前後から、また 800°C, 900°C になると 98% 近傍からそれぞれ炭素の析出をともなう。

しかしこの場合は高温になるほど炭素の析出量は少なくなる。これはもちろん被反応体の表面状態に左右されるもので比表面積の場合と同様のことがいえる。

つぎに走査電顕により観察した結果について検討を加えてみる。

Photo. 2 は還元粉の外観で倍率は 200 倍である。次の Photo. 3-a は 700°C の温度において $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ まで反応せしめ、後に CO のみに切換えて反応を続行し、反応率 83% の試料を 2000 倍で観察したものである。ところどころ繊維物質の発達したものが見られる。またそれらの先端に炭素の析出が観察される。

Photo. 3-b は CO_2/CO で $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ まで反応せしめた後に、 H_2 に切換えて流動還元をおこなった後の試料を 2000 倍で観察したものである。CO によつて反応したものより細かくそして表面の凹凸がはげしいことがわかる。この段階では粒子間の結合はまだ進まず、それぞれの粒子が独立している。

Photo. 3-c は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ まで CO_2/CO により反応せしめ、後に 800°C の温度で CO のみで反応した試料を 2000 倍で観察した。表面に繊維状物質の発達が見られる。700°C に比較しより発達していることがわかる。析出炭素も観察されるが比較的少ない。

Photo. 3-d は同様の手法で流動層装置で反応せしめた試料の表面であるが、 $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ までを H_2 で還元し、2000 倍で観察した。700°C に比較し繊維物質が丸みをおびている。

Photo. 3-e は同様の手法で 1190°C の結果で 500 倍で観察したものである。それぞれの粒子間結合が進行し粒子の境界が明らかでなくなっている。

Photo. 3-f, 3-e を 2000 倍に拡大して観察すると粒体表面とはまったくことなつた状態が観察された。

5. 結 論

1. 還元過程の比表面積の変化は温度に対する依存性が強い。

2. 炭素の析出は低温域で還元したものほど析出速度が速い。

3. 炭素析出量と比表面積との間には一定の関係がある。

4. 粉鉱石 40~100mesh を還元した場合 850°C を上限として粒子間結合が生じる。この場合の結合の原因は 2~5 μ 程度の繊維物質によることが観察された。

文 献

- 1) 永野, ほか: 日本学術振興会資料 (54委) (1961) 11
- 2) 佐々木, ほか: " (1961) 5
- 3) 井上, ほか: " (1961) 7
- 4) 大蔵, ほか: 鉄と鋼, 51 (1965) 1, p. 11
- 5) 近藤, ほか: " , 56 (1970) 11, p. 34
- 6) BOGDANDY, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 401
- 7) 谷口, ほか: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 162
- 8) P. L. WALKER, et al. J. Phys. Chem. 63 (1959) 2, p. 123
- 9) P. L. WALKER, et al.: J. Phys. Chem. 63 (1959) 2, p. 163

討 論

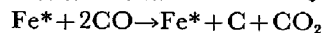
【質問】 東大工 相馬胤和

- (1) 還元時間 (Fig. 1) は何を表わすか。
- (2) Carbon deposit による酸化の酸素はどこからくるか。
- (3) 表面積と Carbon deposit 量は比例するとあるが、100% と 50% 還元が同一線上にのらないことから或る条件においての事ということではないか。

【回答】

(1) ここでの還元時間は dR/dt で表わされる所の時間をしめし、比表面積に対してもそのつど測定しているので同一時間で表わした。

(2) Carbon deposit の機構を次のように考えているので酸素の挙動については考えていない。すなわち



と考える。

(3) 炭素析出量が反応率 100% 近いものと、50% 近傍のものと同一直線上にのらない理由としては、100% の反応率の試料については問題がないとして、50% のものについて述べると、高次の酸化物がまだ鉱石内部に存在するので表面に到達した CO は還元反応を進行させ、その生成 CO_2 濃度が平衡論的に高く、活性な鉄が存在しても触媒反応は進行しない。したがつてこの CO/CO_2 の割合が炭素析出量を律速するといえる。このように考えれば鉄-酸素-炭素系の平衡図でわかるごとく、 $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ 線上、ブードアール平衡線の交錯線以上の CO/CO_2 を有する場合には 100% と同一線上にのることが考えられる。