

(5) ウスタイト相内の還元反応における反応経路とみかけの平衡

東京工業大学 ○中野義夫 石田 愈 白井 隆
(資源化学研究所)

1. 緒言ならびに結言 実際の製鉄プロセスでは、鉄鉱石の周囲ならびに内部の還元ガス組成は還元期間中一定に保たれるよりもむしろ連続的に変化していく場合の方が多い。このようなガス組成の変化が各還元反応段階の反応におよぼす影響を調べるために、水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を高いところから連続的に低下させながら Fe_2O_3 微粒子を Fe_3O_4 、次に $Fe_{1-y}O$ 、そして鉄へと一段一段還元する実験を行った。今回は、 $Fe_{1-y}O$ のみが増加していくウスタイト相内の還元反応段階について、水蒸気濃度が $Fe_{1-y}O$ と鉄とが平衡状態にある真の平衡水蒸気濃度以下の雰囲気下に2時間おいても鉄が生成し始めない結果を報告しみかけの平衡の概念を導入する。

2. 実験方法 市販の酸化第二鉄を焼成、粉砕して作った平均径 8.1μ の $\alpha-Fe_2O_3$ 微粒子を酸化鉄試料とした。還元ガスとしての H_2-H_2O 混合ガスは蒸留水中に水素ガスを吹きこみ、水蒸気を水素に飽和させることによって得た。さらに、水温を変化させることにより水蒸気濃度を連続的に変えた。前報¹⁾と同じ装置を用い、60~300 mgの試料の還元を行い、還元率とガス組成の変化を同時に測定した。

3. 実験結果と考察 図1は水蒸気濃度の降下速度が速い場合での還元率と水蒸気分圧比との関係を示している。水蒸気分圧比 H_{1-3} に対応する還元率 I_{1-3} を図2のようにプロットすることにより反応は Darken²⁾の平衡曲線より下方にずれた I_{1-3} を通って進んでいることが分る。また、水蒸気分圧比が H_{1-3} まで低下したとき、この値を一定に保つと還元はさらに平衡曲線の方に進んだ。しかし、2時間後には還元率の増加は認められなくなった。そこで、 J_{1-3} をみかけの平衡値とした。還元率が低い J_1 の場合を除く J_{2-3} の値は真の平衡値と一致しなかった。水蒸気濃度の降下速度が遅い図3の場合には I_{4-8} の反応経路はさらに平衡曲線より下方にずれた。また、同時にみかけの平衡値 J_{4-8} もより低水蒸気濃度側に寄った。とくに、 I_3, I_8 の水蒸気分圧比は平衡水蒸気分圧比より低いにもかかわらず2時間経過しても鉄の生成は見られず、還元はそれぞれ J_3, J_8 まで進むのみであった。

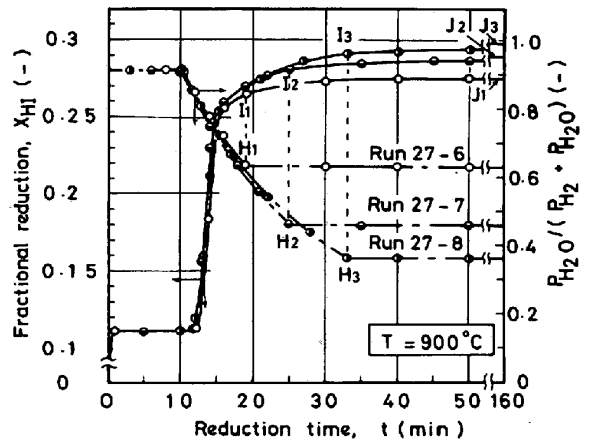


図1. ガス組成の変化と還元率曲線

より低水蒸気濃度側に寄った。とくに、 I_3, I_8 の水蒸気分圧比は平衡水蒸気分圧比より低いにもかかわらず2時間経過しても鉄の生成は見られず、還元はそれぞれ J_3, J_8 まで進むのみであった。

文献 1) 中野ら, 鉄鋼, 62 (1975) p.167 2) L.S. Darken et al., J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) p. 998 3) K.H. Ulrich et al., Archiv. Eisenhüttenw., 36 (1965) p. 611

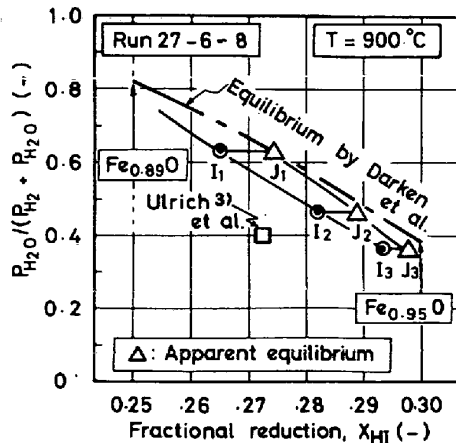


図2. 水蒸気濃度の降下速度が速い場合での反応経路とみかけの平衡

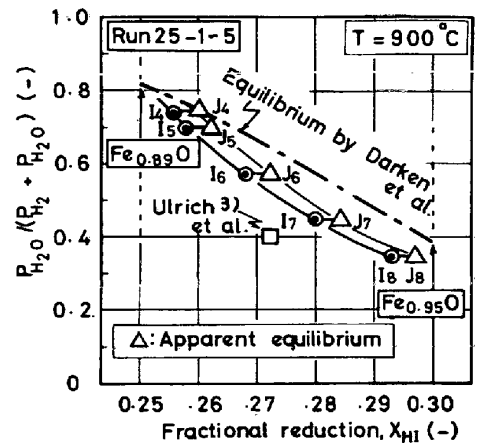


図3. 水蒸気濃度の降下速度が遅い場合での反応経路とみかけの平衡