

水素・水蒸気混合ガスによるヘマタイト微粒子の還元におよぼす予備還元の影響*

中野 義夫**・石田 愈***・白井 隆***

Effect of Pre-reduction on the Reduction of Hematite Powder by H₂-H₂O Mixtures

Yoshio NAKANO, Masaru ISHIDA, and Takashi SHIRAI

Synopsis:

The effect of pre-reduction of sintered hematite powder on the subsequent reduction to iron was investigated. Both the pre-reduction and the subsequent reduction were carried out at 900°C, but the ratio of the partial pressures, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$, in the reducing gas mixtures changed very widely.

When the hematite powder was pre-reduced to magnetite, the rate of the subsequent reduction from magnetite to wustite as well as that from wustite to iron was retarded significantly. And topochemical progress of iron-wustite interface could be observed as in the case of the reduction of original hematite without pre-reduction.

By pre-reducing the hematite powder to wustite, the subsequent reduction proceeded much faster than the reduction of hematite without pre-reduction, especially when the concentration of hydrogen was much higher than that of water vapor. Under such conditions, the reduction from wustite to iron progressed nontopochemically. As the concentration of water vapor became high, however, the reduction began to progress rather topochemically.

By plotting the rate of reduction from wustite to iron against the ratio of hydrogen to water-vapor concentrations, it was found that the equilibrium between wustite and iron shifted apparently to the side of high concentration of hydrogen by such pre-reduction.

1. 緒 言

気体ならびに液体が関与する均一反応では一般にそれらの物質の生成方法によつて物理的、化学的な差異は示さない。ところが固体が関与する不均一反応では、同じ組成のものであつてもそれが生成される条件、履歴などによつて固体の物理的ならびに化学的な性状が著しく異なり、反応速度も異なつてくる。特に、酸化鉄の還元反応はヘマタイト (Fe₂O₃) がマグネタイト (Fe₃O₄)、ウスタイト (Fe_{1-y}O) を経て鉄にまで還元される多段反応であるために、前の反応の反応条件が引続いて起こる後の反応に影響を及ぼすことは当然と考えられる。

これまで酸化鉄ペレットあるいは粒子層の水素還元

に対して計算された結果によると、ほとんどの場合ペレットあるいは粒子層内部の水蒸気濃度は外部よりかなり高くなつてゐることが示されている¹⁾²⁾。その結果、中間生成物であるマグネタイトあるいはウスタイトは高い水蒸気濃度の混合ガス中で生成され、その後、より低い水蒸気濃度のもとで鉄にまで還元されることになる。これまでの研究はあらかじめ調整されたマグネタイトやウスタイトの単結晶ならびに粒子を使うことが多く^{3)~5)}、このような高い水蒸気濃度のもとで生成されたマグネタイトやウスタイトが、それよりも低い水蒸気濃度のもとで引続いて起こる鉄への還元反応にいかなる影響を及ぼすかについての研究は全く見あたらない。

本研究においては、ヘマタイト粒子を高い水蒸気濃度

* 昭和 50 年 6 月 4 日受付 (Received June 4, 1975)

** 東京工業大学資源化学研究所 (Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology)

*** 東京工業大学資源化学研究所 工博 (Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology 2-12-1 Okayama Meguro-ku Tokyo 152)

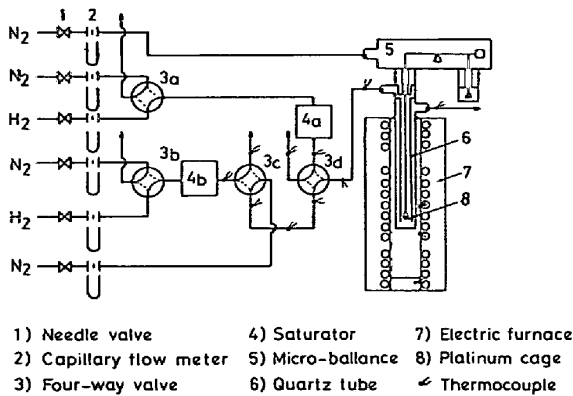


Fig. 1. Outline of experimental apparatus.

の水素-水蒸気混合ガスのもとでマグネタイトあるいはウスタイトの段階まで予備還元し、引続いて、これより水蒸気濃度の低い混合ガスにより鉄まで還元する実験を行なったところ、予備還元が後の鉄への還元反応速度ならびに反応の進行形態に顕著に影響を及ぼすことが判明したのでここに報告する。

2. 酸化鉄粒子の還元実験

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。使用した自動記録型マイクロ熱天秤は島津製 (RMB-50) のものであるが水蒸気ガスを流せるように反応管(6)を二重管とし、また、還元ガスの温度が所定の温度まで十分上がるよう反応管を長くするなどの改良をほどこした。さらに一定温度域をつくるために電気炉を改良した。この反応管(6)は透明石英製で、外管は長さ 460 mm, 内径 24 mm, 内管は長さ 455 mm, 内径 14.5 mm である。80メッシュの白金網で作った直径 4 mm, 深さ 3 mm のカゴ(8)の内側に 1~5 μ の石英ガラス繊維を薄く敷き、この上に後で述べる方法で調製したヘマタイト微粒子をのせ、このカゴを熱天秤より吊してある石英ガラス製の棒(直径 0.04 cm)先端のフックに連結させる。カゴの周囲の温度を測定するために、白金-白金ロジウム熱電対がカゴの下約 5 mm の位置に取りつけられている。本実験はすべて一定温度、900°C で行なった。

還元ガスである水素-水蒸気混合ガスは前報⁶⁾と同様に蒸留水を満してある飽和器(4a, 4b)に水素ガスを通すことによつて得た。飽和器内での水温を一定温度に保つために、その加熱に用いているマントルヒーターの電圧は SCR 電圧調整器を用いて PID 制御されている。混合ガス中での水蒸気モル分率は、この混合ガスをシリカゲルを充填したU字管に通すことにより、一定時間水

蒸気を吸収させ、その重量増加より決定した。この方法によつて測定した水蒸気のモル分率は飽和器内の水温より計算したモル分率とよく一致した。本実験では反応途中で水素-水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を瞬時に切り換えることができるよう、飽和器を2個(4a, 4b)設けた。飽和器(4a)の温度は飽和器(4b)の温度より高く保ちます。Fig. 1 の H₂→3a→4a→3d→反応管の経路によつて、カゴにのせてあるヘマタイト試料を水蒸気濃度の高い水素-水蒸気-窒素混合ガスでマグネタイト(Fe₃O₄)あるいはウスタイトまで 10 min 予備還元を行なった後、4方コック(3d)を切りかえ H₂→3b→4b→3c→3d→反応管の経路を使い、予備還元で生成されたマグネタイトあるいはウスタイトを途中不活性ガスにさらすことなく、引続き鉄にまで還元した。混合ガス中に若干の窒素が含まれているのは水蒸気が天秤部分(Fig. 1の5)に入らないようにするために窒素ガスを全流量の 2.8~4.6%, 天秤室から反応管に送りこんでいることによる。反応管の内管内におけるガス速度は 5.5~11 cm/sec (N.T.P.) とした。

また、いくつかの実験においては、還元途中所定の時間に4方コック(3c)を切り換えて窒素ガスを 3c→3d→反応管の経路に流すことにより反応を止めて、この試料をメタノール中に入れ、再酸化を防いで金属顕微鏡による観察を行なった。

本実験で使用した α -ヘマタイト(α -Fe₂O₃)試料は市販の酸化鉄(Fe₂O₃)粉(和光純薬製)を 1300°C で 1 hr 焼結を行ない、冷却後粉砕したものである。この調製した試料の純度は 99.6%, そして平均径は 8.1 μ であつた。約 30mg の酸化鉄試料を充填した白金カゴを反応管内に吊し、還元反応を行なった。還元による試料の重量変化は連続的に記録計に記録され、この重量変化曲線の傾きより還元速度を計算した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 予備還元がその後の鉄までの反応におよぼす影響

ヘマタイト微粒子試料約 30mg を 900°C で、はじめから水蒸気濃度の低い $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.0152$ の水素-水蒸気-窒素混合ガス ($P_{H_2}=0.940$ atm, $P_{H_2O}=0.0145$ atm, $P_{N_2}=0.046$ atm) で直接鉄にまで還元したときの還元率曲線を Fig. 2 に○印によつて示した。反応開始より 90% の還元率 ($X_{HI}=0.9$) に達するのに約 1.5 min の時間を要している。なお、縦軸の X_{HI} はヘマタイト(Fe₂O₃)から鉄までの総括還元率で、ヘマタイトでは零、マグネタイト(Fe₃O₄)では 0.11 (=1/9)、鉄では 1 の値をとる。非化学量論化合物であるウスタイト

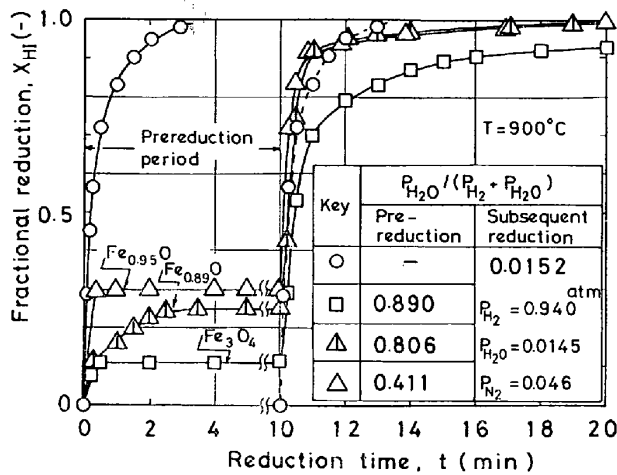


Fig. 2. Effect of pre-reduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$.

($Fe_{1-y}O$) に対する X_{HI} は $900^\circ C$ の温度において約 0.25 から 0.30 まで変わる。

それに対して, Fig. 2 に □印で示すように同じヘマタイト微粒子試料を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.890$ の組成の混合ガス ($P_{H_2} = 0.107$ atm, $P_{H_2O} = 0.865$ atm, $P_{N_2} = 0.028$ atm) で 10 min 間予備還元すると $X_{HI} = 0.11$ (マグネタイト) まで還元が進み, 引続いて水蒸気濃度を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ と低くして鉄まで還元を行なったところ, その還元速度はヘマタイト試料を直接鉄まで還元させた場合に比べて非常に遅くなり $X_{HI} = 0.11$ より $X_{HI} = 0.90$ まで達するのに約 6.5 min もの時間を要している。

また, 同じヘマタイト微粒子試料を $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.806$ の混合ガス ($P_{H_2} = 0.185$ atm, $P_{H_2O} = 0.769$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) で予備還元すると $X_{HI} = 0.25$ まで還元が進んだ. 組成が均一と仮定すると, この還元率は $Fe_{0.89}O$ の組成に対応している. 一方, それより水蒸気濃度の低い $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.411$ の混合ガス ($P_{H_2} = 0.562$ atm, $P_{H_2O} = 0.392$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) で予備還元すると $X_{HI} = 0.30$ まで還元が進み, この還元率は $Fe_{0.95}O$ の組成に対応している. これらマグネタイト-ウスタイトの平衡に近いウスタイトならびにウスタイト-鉄の平衡に近いウスタイトまで予備還元した試料を, 引続いて水蒸気濃度が $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ と低い混合ガスで鉄へ還元したときの速度はむしろ速くなり, Fig. 2 に △ および ▽印で示すようにそれぞれ $X_{HI} = 0.25$ ならびに 0.30 より $X_{HI} = 0.9$ まで達するのに約 0.75 min の時間を要した. ただしこの場合, $X_{HI} = 0.90$ 以上になると還元速度は急激に減少してくる。

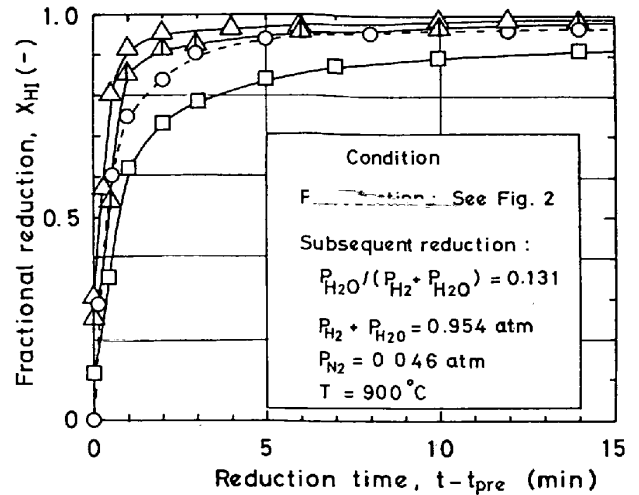


Fig. 3. Effect of pre-reduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.131$.

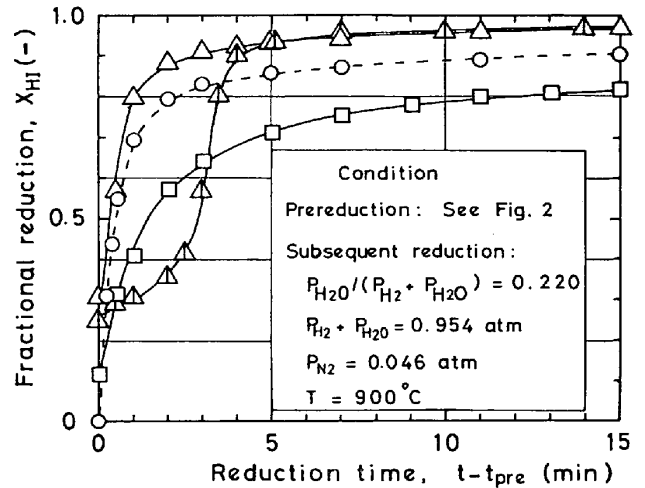


Fig. 4. Effect of pre-reduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.220$.

Fig. 3 は Fig. 2 に示したと同じ 3 種類の条件で 10 min 間予備還元した試料ならびにヘマタイト微粒子試料そのままを $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.131$ の混合ガス ($P_{H_2} = 0.829$ atm, $P_{H_2O} = 0.125$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) で鉄まで還元を行なったときの結果である. ただし, 予備還元中の X_{HI} の変化は Fig. 2 と同じであるため省略し, 予備還元後の時間 ($t - t_{pre}$) に対する X_{HI} の変化のみを示してある. 各々の還元率曲線の傾向は大体 Fig. 2 と同じである。

さらに Fig. 4 に示すように $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.220$ ($P_{H_2} = 0.744$ atm, $P_{H_2O} = 0.210$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) と水蒸気の濃度を高くして鉄にまで還元すると, $X_{HI} = 0.25$ ($Fe_{0.89}O$) まで予備還元されたウスタイトのその後の還元率曲線は顕著なシグモイド型となり, X_{HI}

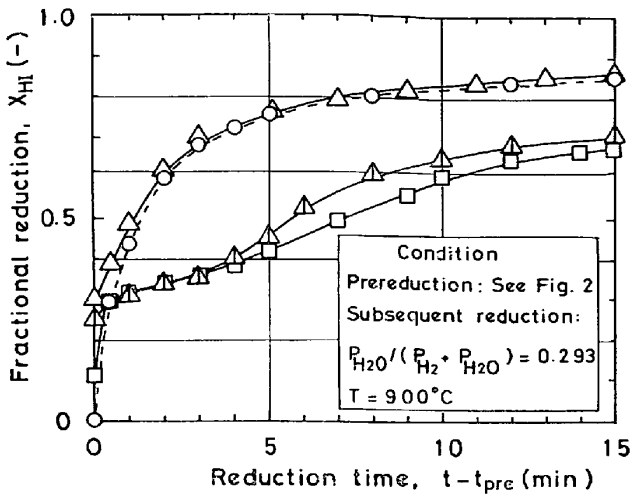


Fig. 5. Effect of pre-reduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$.

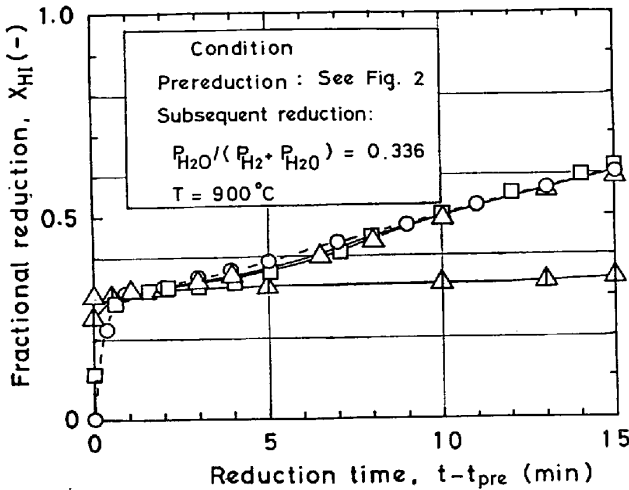


Fig. 6. Effect of pre-reduction to magnetite or wustite on the subsequent reduction to iron, $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$.

=0.4 あたりまでは還元されにくいですが、 $X_{HI} = 0.4$ を過ぎると急速に還元が進んでいる。

Fig. 5 に示すように $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$ ($P_{H_2} = 0.674$ atm, $P_{H_2O} = 0.280$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) とさらに水蒸気濃度を高くして鉄にまで還元すると、 $X_{HI} = 0.11$ (マグネタイト) まで予備還元した試料においても $X_{HI} = 0.24 \sim 0.31$ でいつたん還元速度が遅くなり、 $X_{HI} = 0.25$ ($Fe_{0.89}O$) まで予備還元されたウスタイトの還元率曲線とほぼ同様なシグモイド曲線を描くようになる。一方、予備還元なしに直接鉄まで還元した場合と、 $X_{HI} = 0.30$ ($Fe_{0.95}O$) まで一度予備還元した場合とは、還元率曲線が似ており、両者ともシグモイド型になつていない。

ところが、Fig. 6 に示すようにさらに水蒸気濃度を

$P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$ ($P_{H_2} = 0.633$ atm, $P_{H_2O} = 0.321$ atm, $P_{N_2} = 0.046$ atm) と鉄-ウスタイトの平衡水蒸気濃度近くまで高くして鉄にまで還元すると予備還元なしに鉄まで反応した場合と、 $X_{HI} = 0.30$ ($Fe_{0.95}O$) まで予備還元した場合と、 $X_{HI} = 0.11$ (マグネタイト) まで予備還元した場合の還元率曲線は、約 $X_{HI} = 0.3$ を越えるところの場合もほぼ同じ顕著なシグモイド型の曲線となつている。このような高水蒸気濃度のもとで鉄までの還元が進む場合には、予備還元なしに鉄まで還元しても、マグネタイトまで予備還元しその後鉄にまで還元しても予備還元による著しい差はなくなつていく傾向にある。しかし、 $X_{HI} = 0.25$ ($Fe_{0.89}O$) まで予備還元されたウスタイトがその後鉄に還元される場合にはほかの場合より著しく誘導期間の長い還元率曲線を示している。

3.2 還元速度の還元率に対する変化

Fig. 7 は、予備還元なしに直接鉄まで還元を行なつた場合に対して、Fig. 2 から Fig. 6 の各々の還元率曲線の傾きから計算した還元速度 dX_{HI}/dt と還元率 X_{HI} との関係を示している。還元開始より $X_{HI} = 0.1$ あたりまではほとんど一定の還元速度を示し還元がそれ以上進むと還元速度は減少し始め、その減少の程度は水蒸気分圧

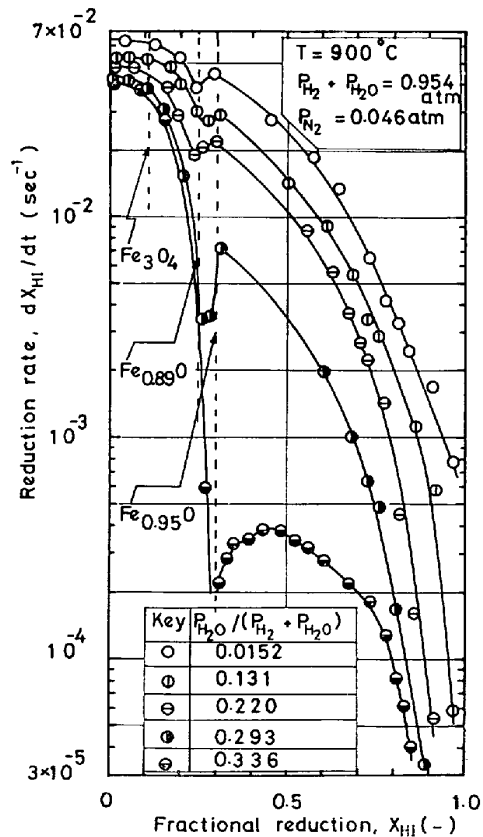


Fig. 7. Reduction rate of hematite powder, when reduced directly to iron in H_2-H_2O mixtures.

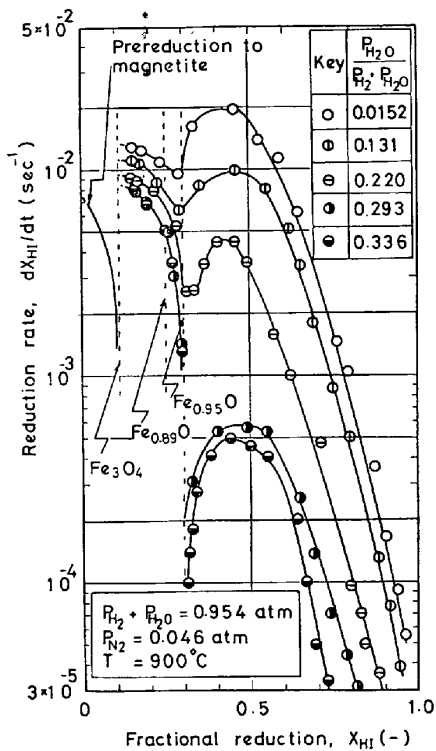


Fig. 8. Reduction rate of pre-reduced magnetite, when reduced subsequently to iron in H_2 - H_2O mixtures.

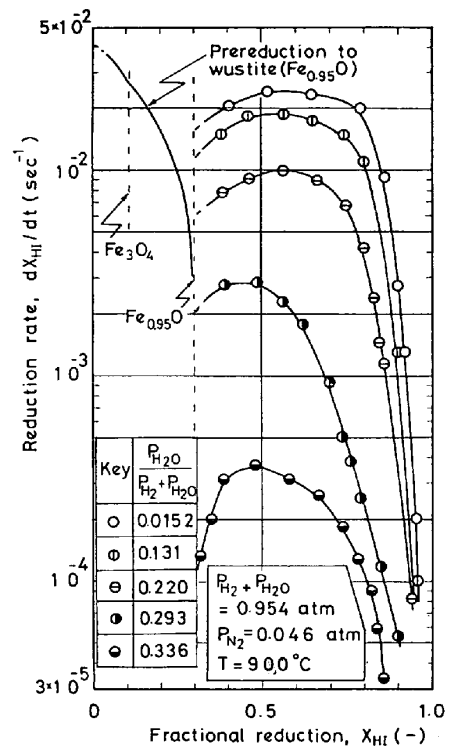


Fig. 10. Reduction rate of pre-reduced wustite, $Fe_{0.95}O$, when reduced subsequently to iron in H_2 - H_2O mixtures.

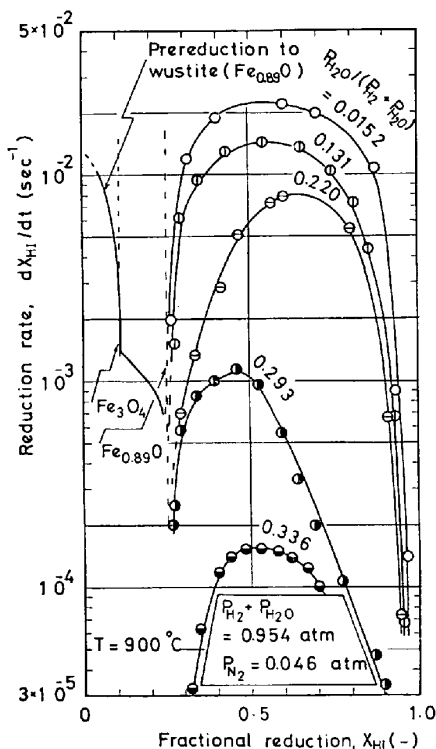


Fig. 9. Reduction rate of pre-reduced wustite, $Fe_{0.89}O$, when reduced subsequently to iron in H_2 - H_2O mixtures.

りて極大値を取り、それ以後は単調に減少する。ただし $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.336$ と鉄-ウスタイトの平衡近くの水蒸気濃度で鉄まで還元した場合のようにウスタイトから鉄に至る還元率曲線がシグモイド型となる場合には反応速度の極大値が $X_{HI}=0.45$ あたりに現われている。

一方、あらかじめ $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.890$ の混合ガスで $X_{HI}=0.11$ (マグネタイト) まで予備還元を行ない、さらに $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.0152\sim 0.336$ の混合ガスで鉄まで還元を行なった場合の反応速度と還元率との関係を Fig. 8 に示す。 $X_{HI}=0.11$ から $X_{HI}=0.3$ あたりまでは、還元が進むにつれて還元速度は減少しているが、 $X_{HI}=0.3$ を越えると再び速度は増大する。そして、 $X_{HI}=0.4$ から 0.5 のあたりで極大値を取り、それ以後は単調に減少している。このようにマグネタイトまで予備還元された試料は水蒸気濃度の低いときでも $X_{HI}=0.3$ から 0.4 あたりまで還元速度が上昇しており、Fig. 7 に示したヘマタイト試料を直接鉄まで還元した場合と異なっている。さらに、各還元率での還元速度は Fig. 7 の直接に鉄まで還元した場合に比較して非常に小さくなっており、予備還元がその後の還元速度に顕著に影響することを示している。

ヘマタイト微粒子試料を $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.806$ の混合ガスで $X_{HI}=0.25$ の $Fe_{0.89}O$ に相当するウスタイ

が増大し、水素分圧が減少するにつれて顕著になっている。その後還元速度は再び大きくなり、 $X_{HI}=0.3$ あた

トまで予備還元を行なった場合の還元速度と、その後 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.0152\sim 0.336$ の混合ガスで鉄まで還元を行なった場合の還元速度とを Fig. 9 に示してある。予備還元後の還元速度は急激に増大し、特に水蒸気濃度が $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.0152\sim 0.220$ と低いときには約 $X_{HI}=0.6$ で極大値を取り、 $X_{HI}=0.85$ あたりを越えるまで還元速度の急な低下は見られず、 $X_{HI}=0.5$ から 0.9 の範囲では Fig. 7 に示した直接に鉄まで還元した場合よりも大きな還元速度を示している。

ヘマタイト微粒子を $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.411$ の混合ガスで $X_{HI}=0.30$ の $Fe_{0.95}O$ に相当するウスタイトまで予備還元を行なった場合の還元速度と引続き $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.0152\sim 0.336$ の混合ガスで鉄まで還元を行なった場合の還元速度とを Fig. 10 に示してある。この場合、直接に鉄にまで還元したときの Fig. 7 とあらかじめ $X_{HI}=0.25$ のウスタイトまで予備還元した試料を還元したときの Fig. 9 との中間の傾向を示している。

3.3 還元速度と平衡ガス組成との関係

ヘマタイトからマグネタイトに至る還元率 $X_{HI}=0.05$ での還元速度と水蒸気分圧 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})$ との関係を示す。水蒸気分圧が増大すると、還元速度はやや下に凸の曲線を描いて減少し、その延長線と横軸との交点 (図中の黒丸印) は DARKEN らの結果⁷⁾より求めたヘマタイトとマグネタイトとが平衡状態となるときにのガス組成 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.98$ に対応している。なお、NABI⁴⁾ らは円柱状に成型した Fe_2O_3 試料を水素-水蒸気混合ガスで還元を行ないヘマタイトとマグネタイトの界面の移動速度は水蒸気分圧が増すとともに直線的に減少することを報告している。

マグネタイトからウスタイトに至る反応に関しては、特に $X_{HI}=0.15$ を例にとり、そのときの還元速度と水蒸気分圧との関係を Fig. 12 に示す。図中○印はヘマタイト試料を各水蒸気濃度の混合ガスで還元した場合で、 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.4$ あたりまでは還元速度は水蒸気分圧が増すとともに直線的に減少しているが、それ以上に水蒸気分圧が高くなると下に凸の曲線を描いている。この曲線の延長線と横軸との交点 (図中の黒丸印) も DARKEN らの結果より求めたマグネタイトとウスタイト ($Fe_{0.388}O$) とが平衡状態となるときにのガス組成 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.82$ ⁷⁾に対応している。一方、□印は $X_{HI}=0.11$ まで 10 min 間予備還元を行ない、引続いて鉄にまで還元した場合で、ヘマタイト試料をそのまま還元した場合に比べて、マグネタイトからウスタイトへ行く段階で還元速度が著しく小さくなっていることがわかる。

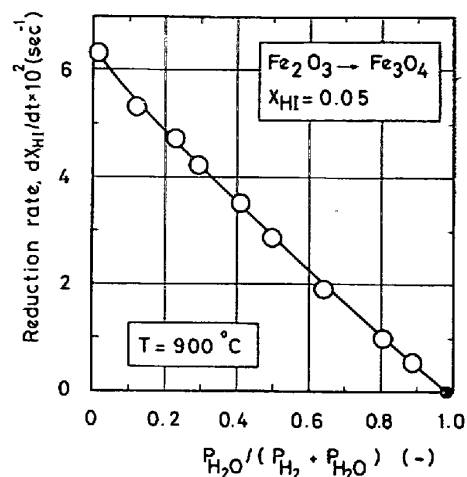


Fig. 11. Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of hematite to magnetite.

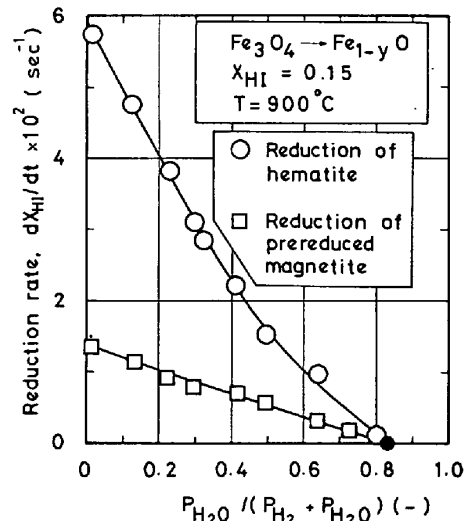


Fig. 12. Effect of partial pressure of water vapor on the reduction of magnetite to wustite.

なお、EDSTRÖM³⁾ は単結晶のヘマタイトとマグネタイトを用いヘマタイトのほうがマグネタイトよりすみやかに鉄に還元されることを報告しているが、本研究結果より、マグネタイトからウスタイトへの反応段階で還元速度がすでに遅くなっていることが判明した。

Fig. 13 はヘマタイト試料を予備還元しないで直接鉄まで還元を行なった場合の還元率 $X_{HI}=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ならびに 0.9 における還元速度と水蒸気分圧との関係を示している。この直接に鉄まで還元する場合についてはすでに前報⁶⁾において報告したとおり、水蒸気濃度の低いところでは還元速度は水蒸気分圧が増すとともに直線的に減少し、その延長線と横軸との交点は平衡ガス組成 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.388$ ⁷⁾に対応して

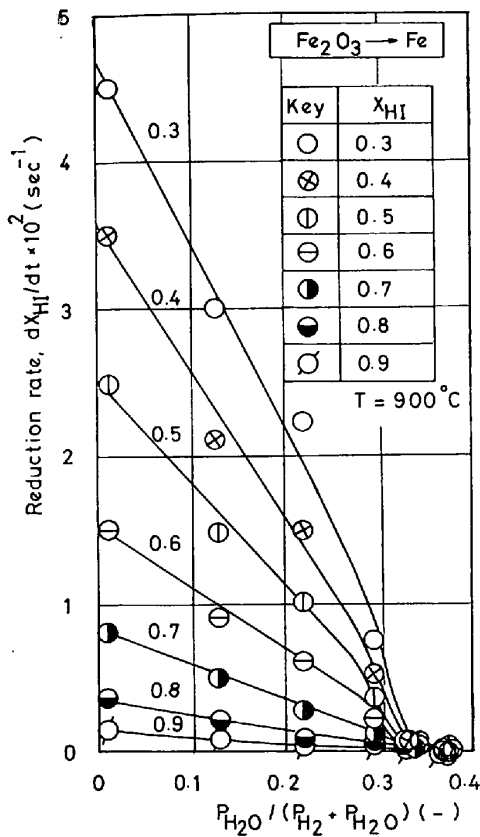


Fig. 13. Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of hematite powder, when reduced directly to iron.

いるが、水蒸気分圧が約0.3を越えると還元速度は急激に低下している。なお、前報で報告した還元速度に比較して、今回の熱天秤によつて測定した還元速度の方が大きな値を示しているが、これは今回使用したヘマタイト試料と前報で使用したヘマタイト試料の製造ロットが異なっているためで、前報に示した石英管の底部に酸化鉄微粒子を薄い層に敷き、水素-水蒸気ガスを上部より吹きつけて還元する方法によつて今回の試料を還元した場合にも、Fig. 13 に示したと同じ還元速度が得られることを確認してある。

一方、 $X_{HI}=0.11$ のマグネタイトまで予備還元を行なった場合には、Fig. 14 に示すように、還元速度が著しく小さく現われているばかりでなく、Fig. 13に見られたような水蒸気分圧が約0.3を越したときに現われた急激な還元速度の低下は見られずあたかも $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O})=0.3$ あたりが平衡組成であるかのような全体的に下に凸の曲線を描いている。

Fig. 15, Fig. 16 にはそれぞれ $X_{HI}=0.25$ のウスタイト ($Fe_{0.89}O$), $X_{HI}=0.30$ のウスタイト ($Fe_{0.95}O$) まで予備還元を行なった場合についての結果を示したが、Fig. 15 の還元速度と水蒸気分圧との関係はマグネタイ

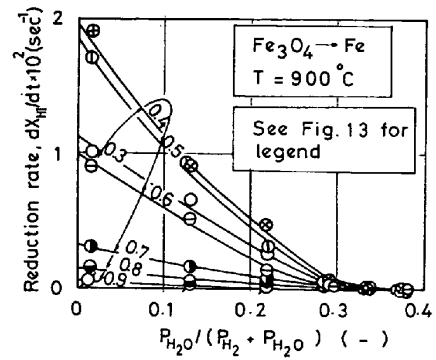


Fig. 14. Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of pre-reduced magnetite, when reduced subsequently to iron.

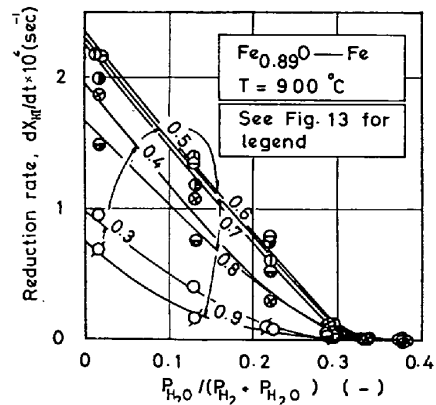


Fig. 15. Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of pre-reduced wustite, $Fe_{0.89}O$, when reduced subsequently to iron.

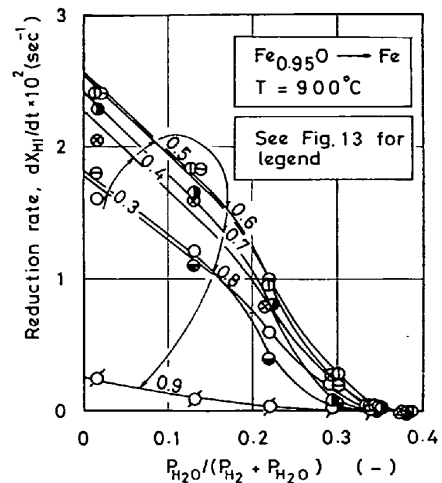


Fig. 16. Effect of partial pressure of water vapor on the reduction rate of pre-reduced wustite, $Fe_{0.95}O$, when reduced subsequently to iron.

トまで予備還元した Fig. 14 と類似しており、一方 Fig. 16 は予備還元しないで直接鉄まで還元した Fig. 13 と類似している。

Fig. 13 から Fig. 16 までを比較すると、マグネタイトまでの予備還元を行なった場合には、マグネタイトからウスタイトの段階と同様に、ウスタイトから鉄への段階でも還元速度は著しく低下していることがわかった。また、Fig. 13 より Fig. 16 の図上で還元速度が零近くなる横軸上での水蒸気濃度の値は予備還元しない場合よりウスタイトまで予備還元した場合の方が小さく現われ、マグネタイトまで予備還元した場合にはさらに小さく現われており、予備還元によつてウスタイト-鉄の平衡が見かけ上水素濃度の高い方に移動していくことがわかった。

3.4 顕微鏡による還元試料内部の観察

Photo. 1-a) は水蒸気の濃度の低い $P_{H_2O}/(P_{H_2} +$

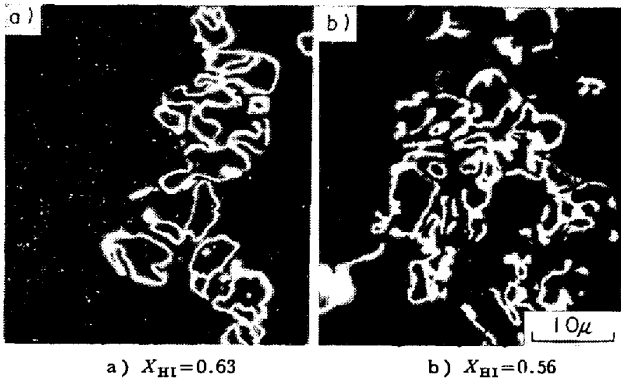


Photo. 1. Sectional views after partial reduction of hematite powder, when reduced directly by the mixture of (a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and of (b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$.

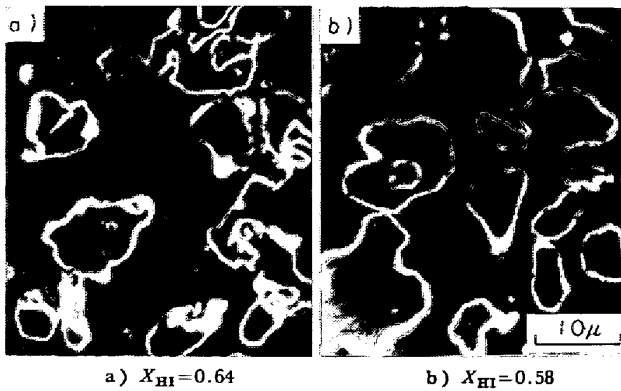


Photo. 2. Sectional views after partial reduction of pre-reduced magnetite, when reduced subsequently by the mixture of (a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and of (b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$.

$P_{H_2O}) = 0.0152$ のもとでヘマタイト微粒子を予備還元しないで直接に鉄まで還元を行なったときの還元率 $X_{HI} = 0.63$ における鉄の生成の状態を示したものである。すでに前報⁶⁾で述べたように白色の金属鉄が黒色のウスタイトの周囲を取り囲み、両者の界面は明確であり、反応は殻状的に進行している。Photo. 1-b) に示した水蒸気濃度が $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$ と高い混合ガスで還元した場合にも、金属鉄とウスタイトの界面は Photo. 1-a) と同様にはつきりとしているが、生成鉄の厚みは不均一であり、還元が全く進んでいない表面も一部分認められた。さらに水蒸気濃度を $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.336$ と増していくと、その傾向がより顕著に現われた。このような不均一な反応の進行がシグモイド型の還元率曲線と対応していることは前報⁶⁾で報告した。

Photo. 2-a) はヘマタイトを $X_{HI} = 0.11$ のマグネタイトまで予備還元し、引続き Photo. 1-a) と同じ $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ の水蒸気分圧で鉄へと還元を行

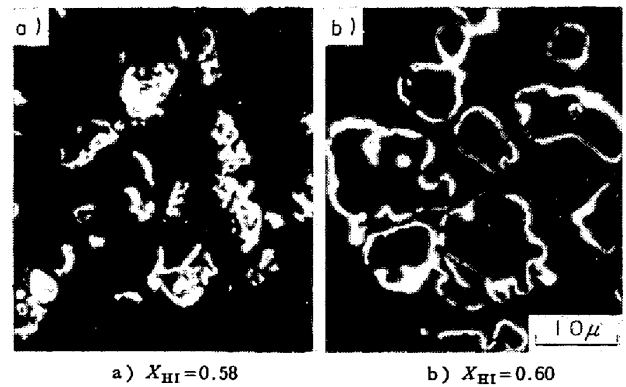


Photo. 3. Sectional views after partial reduction of pre-reduced wustite, $Fe_{0.89}O$, when reduced subsequently by the mixture of (a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and of (b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$.

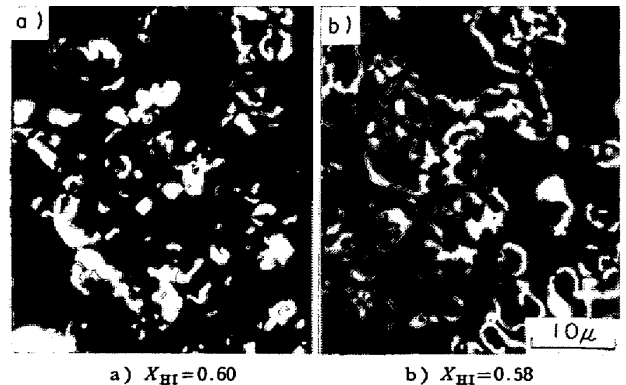


Photo. 4. Sectional views after partial reduction of pre-reduced wustite, $Fe_{0.95}O$, when reduced subsequently by the mixture of (a) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.0152$ and of (b) $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.293$.

なつたときの結果であり, Photo. 2-b) はそれより高い水蒸気分圧 $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.293$ で還元を行なつたときの結果である. Photo. 1-a), b) とほぼ同様な傾向を示しているが, 金属鉄の生成が局部的に進行しているところがやや多く見られる.

$X_{HI}=0.25$ のウスタイト ($Fe_{0.89}O$) 及び $X_{HI}=0.30$ のウスタイト ($Fe_{0.95}O$) まで予備還元を行ない, 引続いて水蒸気濃度の低い $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.0152$ の混合ガスで還元を行なつた場合をそれぞれ Photo. 3-a), Photo. 4-a) に示したが, これらの場合には粒子の表面全体が金属鉄に覆われないうちに局部的な金属鉄の生成が見られる. KOHL⁸⁾, 小野田⁹⁾らは前もつて調整したウスタイト試料の鉄への反応において同様な現象を観察している.

一方, ウスタイトまで予備還元した後, 水蒸気濃度が高い $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.293$ の混合ガスで還元を行なつた場合の Photo. 3-b), Photo. 4-b) を見ると生成鉄の厚みが均一ではなく, いまだに還元が全く進んでいない表面も一部分認められるが, Photo. 3-a), 4-a) に比較するとほぼ白い金属鉄が黒いウスタイトを取り囲むように反応が進行している. このように水蒸気濃度が高くなると鉄の生成のようすがまったく違ってくる. 従来, 水蒸気濃度が高い条件下での研究はみあたらず, 鉄の生成状態のメカニズムを考えるためにもこのような条件下でのさらに詳細な研究が望まれる.

4. 結 論

平均径 8.1μ の焼結ヘマタイト微粒子のマグネタイトあるいはウスタイト ($Fe_{0.89}O$, $Fe_{0.95}O$) までの予備還元が引続いて起こる鉄への還元におよぼす影響について検討を行なつた. 予備還元ならびにその後の還元は $900^\circ C$ の温度で行なつた. しかし, 混合ガス中の水素と水蒸気分圧比は広範囲にわたつてかえた. また, 予備還元後ただちに鉄への還元を行なうことができるようによく実験装置を工夫した.

ヘマタイト微粒子をマグネタイトまで予備還元するとウスタイトから鉄への還元速度のみならずマグネタイトからウスタイトへの還元速度も著しく低下した. そしてウスタイト-鉄の界面は予備還元なしの場合と同様にトポケミカル的に進行した.

ヘマタイト微粒子をウスタイトまで予備還元すると, 予備還元なしの場合に比べてかなり高い還元速度が得られ, その傾向はとくに水素濃度が高い場合に顕著に現われた. また, このような条件下ではウスタイトから鉄への反応はトポケミカル的には進まなかつた. しかし, 水蒸気濃度が高くなると還元速度も予備還元なしの場合と大差なくなり, また反応もむしろトポケミカル的に進行した.

ウスタイトから鉄への還元速度を水素と水蒸気濃度との比に対して各予備還元についてプロットし, それらの図を比較してみると, 予備還元によつてウスタイト-鉄の平衡が見かけ上水素濃度の高い方に移動していくことがわかつた.

文 献

- 1) Y. NAKANO, M. ISHIDA, T. AKEHATA, and T. SHIRAI: Met. Trans., 6B(1975), p. 429
- 2) R. H. TIEN and E. T. TURKDOGAN: Met. Trans., 3(1972), p. 2028
- 3) J. O. EDSTRÖM: JISI, 175(1953), p. 289
- 4) G. NABI and W. K. LU: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 2471
- 5) J. M. QUETS, M. E. WADWORTH, and J. R. LEWIS: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 1186
- 6) 中野, 石田, 白井: 鉄と鋼, 60(1974), p. 20
- 7) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 67(1945), p. 1398, 68(1946), p. 798
- 8) H. K. KOHL and H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 411
- 9) 小野田, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54(1968) 3, S 33