

## 論 文

UDC 669.162.282 : 622.341.12-492.2 : 546.11-13 : 546.212-13

水素・水蒸気混合ガス中の水蒸気濃度を連続的に  
低下させたときの酸化鉄微粒子の還元反応\*

中野 義夫\*\*・石田 愈\*\*\*・白井 隆\*\*\*

Reduction of Iron-oxide Powders with Continuous Decrease  
in Water-vapor Concentration in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Mixtures

Yoshio NAKANO, Masaru ISHIDA, and Takashi SHIRAI

## Synopsis:

By gradual decrease in the partial pressure of water-vapor in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures at 900°C, the powders of sintered hematite were reduced step by step, i.e., first magnetite then to wustite and finally to iron. The variations of both the gas composition and fractional reduction were measured simultaneously.

Except in the wustite range, the reduction rates obtained under such continuous changes of gas composition were found to be nearly equal to those obtained by the reduction of the pre-reduced magnetite under constant gas concentrations.

When the partial pressure of water-vapor at the start of the reduction was low, the reduction rates under continuous changes of gas composition were nearly equal to those obtained by reducing the pre-reduced wustite or the original hematite sample under constant concentration.

In the wustite range, however, the reduction rates under continuous changes of gas composition became extremely low, especially when the change in partial pressure of water-vapor in the reducing gas became slow. It was found that iron was not produced, when the ratio of partial pressure,  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O})$ , was decreased very slowly and then kept even for two hours at 0.343 which was far less than the equilibrium ratio, 0.388.

## 1. 結 言

前報<sup>1)</sup>ではヘマタイト微粒子を一定水蒸気分圧比の水素・水蒸気混合ガスでマグネタイトあるいはウスタイトまで予備還元を行なった後、引き続き、より低い水蒸気分圧比へとガス組成をステップ状に変えて鉄にまで還元する実験について報告し、予備還元による酸化鉄微粒子の履歴が後段の還元反応速度ならびに反応進行形態に著しく影響していることを明らかにした。

実際の製鉄プロセスでは、鉱石を取り巻く還元ガス組成が還元期間中一定に保たれていたりステップ状に変化していくよりも、むしろ還元が進むにつれて連続的に変化していく場合の方が多い。さらに酸化鉄微粒子の集合体であるペレットの還元注目してみると、ペレットの周囲のガス組成が一定に保たれていても、ペレットを構

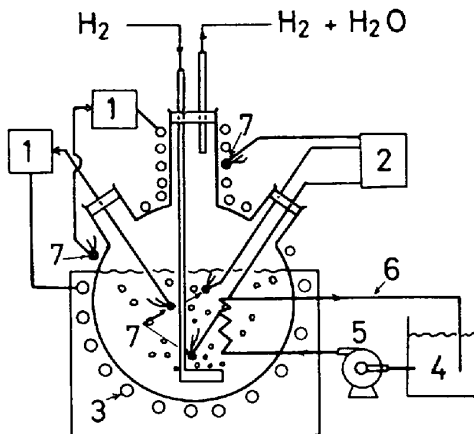
成している微粒子を取り巻く還元ガスの組成は反応の進行とともに連続的に変化していく<sup>2)~4)</sup>。これまでの鉄鉱石の還元に関する研究は一定ガス組成のもとで行われており、ガス組成の連続的な変化が還元反応の各反応段階におよぼす影響についての研究は見当らない。

本研究では、還元温度を 900°C に選び、水素・水蒸気混合ガス（ただし、体積基準で 2.8~3.8% の窒素が混入している。）中の水蒸気分圧比  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O})$  を高いところから種々の速度で連続的に降下させて還元を行なった。ガス組成ならびに酸化鉄微粒子の還元率の変化を連続的に測定し、ヘマタイトからマグネタイト、ウスタイト、鉄へと進む各反応段階の還元速度におよぼす水蒸気分圧比の降下速度の影響を調べた。さらに、前報<sup>1)</sup>で報告したガス組成をステップ状に変化させた場合の結果と比較・検討した。

\* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 10 月 12 日受付 (Received Oct. 12, 1976)

\*\* 東京工業大学資源化学研究所 (現 静岡大学工学部化学工学科) (Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro Tokyo 152)

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



- 1) SCR voltage regulator with program control
- 2) Recorder
- 3) Kanthal-wire heater
- 4) Water with ice
- 5) Pump
- 6) Cooling tube
- 7) Thermocouple

Fig. 1. Details of water-vapor saturator.

## 2. 実験試料, 実験装置ならびに実験方法

本実験で用いた平均径  $8.1\mu$  の焼結  $\alpha$ -ヘマタイト試料は前報<sup>1)</sup>で使用したものと同様である。実験装置は自動記録型熱天秤(島津製, RMB-50)と透明な石英製の二重反応管からなり, 前報<sup>1)</sup>で詳細に説明した。

Fig. 1に2lフラスコ製の水蒸気飽和器を示す。還元ガスとしての  $H_2-H_2O$  混合ガスはこの水蒸気飽和器内に水素を吹きこみ, 水蒸気を水素ガスに飽和させることによつて得た。本実験では飽和器内での水温を急激に下げられるように, 飽和器内に冷却用の管(6)を設け, 管内に冷水を流せるように工夫してある。また, 飽和器加熱用のマントルヒーターにプログラム制御付SCR電圧調整器を接続し, 水温を種々の速度で連続的に変えられるようにしてある。水温の変化は銅・コンスタンタン熱電対(7)によつて検出され, 記録計(2)に記録される。

水温に対応する飽和水蒸気濃度の  $H_2-H_2O$  混合ガスを精度よく得るために, 飽和器の上部空間の壁温を水温よりわずかに高く保ち, 水温の変化速度と同じ速度でこの壁温を変化させている。混合ガス中の水蒸気濃度が水温に対応する飽和水蒸気濃度に十分追従していることは水温の低下を途中で止めた直後の  $H_2-H_2O$  混合ガスをU字管内に導き, U字管内に充てんしてあるシリカゲルに水蒸気を吸収させて確かめた。

反応管内に送られる混合ガスの流量は水蒸気濃度の低下とともに減少していくので, 水素の流量を段階的に増し, 全ガス量が  $8\sim 11\text{ cm}^3/\text{sec}$  (N.T.P) の範囲に入るように調節した。なお, 重量変化を測定する天秤室に水

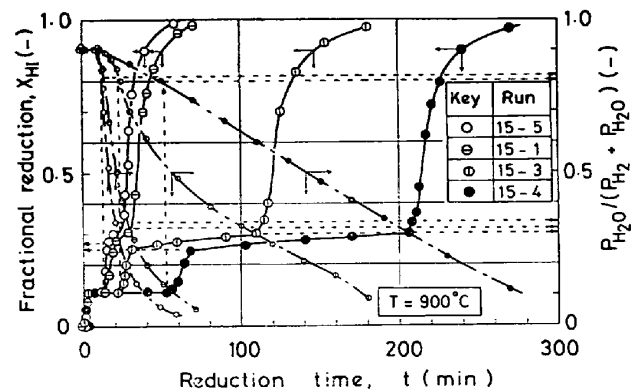


Fig. 2. Variations of the fractional reduction, when the water-vapor concentrations were decreased from  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$  at various speeds.

蒸気が入らないように, 少量の窒素を天秤室から反応管内に送りこんでいるため, 混合ガス中には体積基準で2.8~3.8%の窒素が含まれている。酸化鉄試料の重量はそれぞれの実験に応じて  $30\sim 300\text{ mg}$  の範囲で変え, 還元はすべて  $900^\circ\text{C}$  の温度で行なつた。

## 3. ガス組成の連続的な変化と還元過程

### 3.1 高水蒸気分圧比から開始したときの還元過程

#### 3.1.1 水蒸気分圧比の降下速度の影響

水蒸気分圧比を  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$  に 10 min 間保つて  $Fe_3O_4$  まで還元し, 引続いて Fig. 2 に示すように水蒸気分圧比(右側縦軸)を種々の速度で連続的に降下させて還元を進めた。図中の左側縦軸の  $X_{HI}$  は  $Fe_2O_3$  を 0, 鉄を 1 にとつた還元率を示してある。還元開始時の水蒸気分圧比 0.91 は  $Fe_3O_4$  とウスタイト ( $Fe_{1-y}O$ ) との平衡水蒸気分圧比 0.82<sup>2)</sup>より高いため, この水蒸気分圧比に 10 min 間保つと還元は  $Fe_3O_4$  に対応する  $X_{HI} = 0.11$  まで進み,  $Fe_2O_3$  から  $Fe_3O_4$  までの反応が終了したとみなせる。その後, 水蒸気分圧比の低下とともに還元は順次一段一段進んでいく。

まず,  $X_{HI} = 0.11$  の  $Fe_3O_4$  から  $Fe_{1-y}O$  へ向う反応は, 水蒸気分圧比の降下速度には関係なく, 水蒸気分圧比がほぼ 0.82 以下になると起こり, この値は DARKEN らの結果<sup>5)</sup>より求めた  $Fe_3O_4$  と  $Fe_{1-y}O$  との平衡水蒸気分圧比と一致した。ところが, その後に, 還元速度が急激に低下するときの還元率は水蒸気分圧比の降下速度によつて異なり, 降下速度がもつと速い Fig. 2 中の Run 15-5 の場合には  $X_{HI} = 0.27$  と高い値をとり, 降下速度が遅い Fig. 2 中の Run 15-4 の場合には  $X_{HI} = 0.25$  となつた。後者の  $X_{HI} = 0.25$  に対応する  $Fe_{1-y}O$  の組成は, 各粒子内で反応が均一に進んでいるとすれば

Fe<sub>0.89</sub>Oとなり、この組成は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe<sub>1-y</sub>O とが平衡状態にあるときのウスタイト組成 Fe<sub>0.888</sub>O<sup>5)</sup>とほぼ一致した。

X<sub>HI</sub>=0.25 ないし 0.27 から 0.30 までの反応段階では還元はゆつくり進み、降下速度が遅くなるに従つてこの反応段階を通過するに要する反応時間は長くなっている。この X<sub>HI</sub>=0.30 に対応する Fe<sub>1-y</sub>O の組成は、各粒子内で反応が均一に進んでいるとすれば Fe<sub>0.95</sub>O となり、Fe<sub>1-y</sub>O と鉄とが平衡にあるときのウスタイト組成 Fe<sub>0.945</sub>Oとほぼ一致した。なお、X<sub>HI</sub>=0.30 に達したときの水蒸気分圧比は、降下速度がもつとも速い Run 15-5 の場合にはおよそ 0.34, Run 15-1 では 0.32, 降下速度の遅い Run 15-3 と 4 では 0.30 となつた。これらの値は Fe<sub>1-y</sub>O と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388<sup>5)</sup> よりはるかに低水蒸気濃度側に移動している。

X<sub>HI</sub>=0.3 から 1.0 の反応段階では、還元率が X<sub>HI</sub>=0.30 を越えるといずれの場合にも還元速度は再び大きくなり、水蒸気分圧比の低下とともに還元は X<sub>HI</sub>=1.0 近くまで進んでいく。なお、前報<sup>7)</sup>で報告したようにとくに高水蒸気分圧比一定ガス組成のもとで還元した場合には、高還元率になると還元速度が急激に遅くなり、その後は還元がほとんど進まなくなる。このような現象は水蒸気分圧比を次第に低下させることによつて避けられるといえる。

前報<sup>7)</sup>では、種々の条件下で還元ガスをステップ状に変化させて還元を進め、前段階での還元条件が各反応段階の還元速度におよぼす影響について報告した。そこで水蒸気分圧比をステップ状に変化させた場合の還元速度と連続的に変化させた場合の還元速度とを各反応段階について比較してみる。

3.1.2 ガス組成の連続的变化とステップ状変化

Fig. 2 に示した還元率曲線より各還元率における還元速度 dX<sub>HI</sub>/dt を計算し、Fig. 3 に実線で示した。

まず、X<sub>HI</sub>=0.11 の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から X<sub>HI</sub>=0.25 ないし 0.27 の反応段階については、還元率 X<sub>HI</sub>=0.15 を例にとり還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 4 に四種類の花角印で示した。Fig. 4 中の一点鎖線は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料を P<sub>H2O</sub>/(P<sub>H2</sub>+P<sub>H2O</sub>)=0.89 のもとで Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> まで予備還元し、引続き水蒸気分圧比をステップ状に低下させて Fe<sub>1-y</sub>O へと還元を進めたときの X<sub>HI</sub>=0.15 における還元速度と水蒸気分圧比との関係を示している<sup>7)</sup>。四角印は水蒸気分圧比の降下速度に関係なくほぼ一点鎖線近くに現われており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> まで予備還元しておく、その後ガス組成を連続的にあるいはステップ状に変化させても還元速度と水蒸気分圧比との関係はほとんど変わ

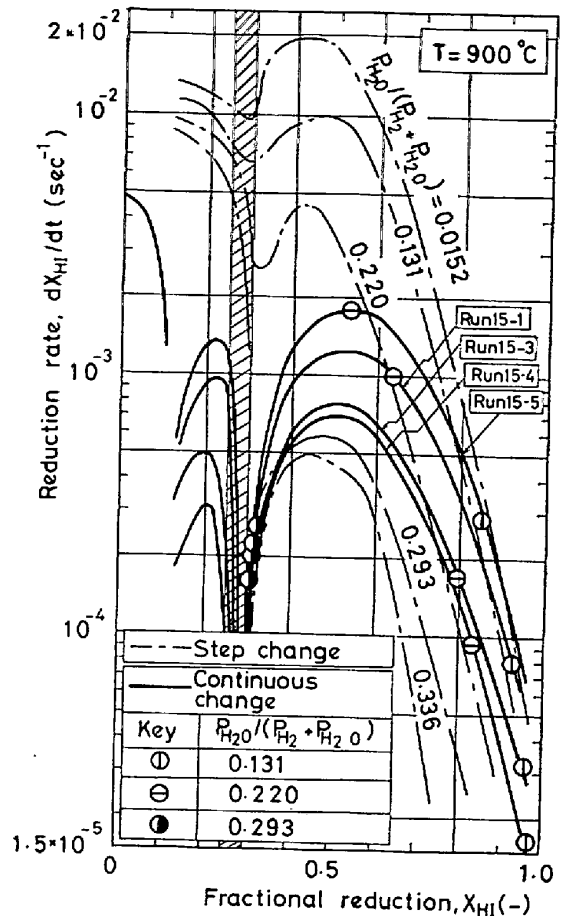


Fig. 3. Variation of the reduction rates of pre-reduced magnetite, when the water-vapor concentration was decreased by various rates from P<sub>H2O</sub>/(P<sub>H2</sub>+P<sub>H2O</sub>)=0.91. Dash-dotted lines show the reduction rates of the pre-reduced magnetite under constant water-vapor concentrations.

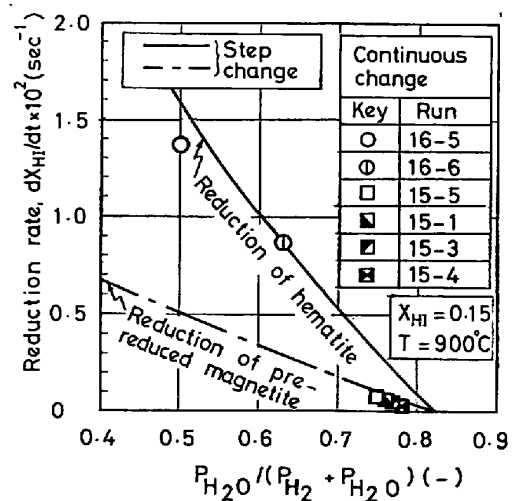


Fig. 4. Comparison of the reduction rates from magnetite to wustite under constant gas compositions and under continuous decreases of water-vapor concentrations.

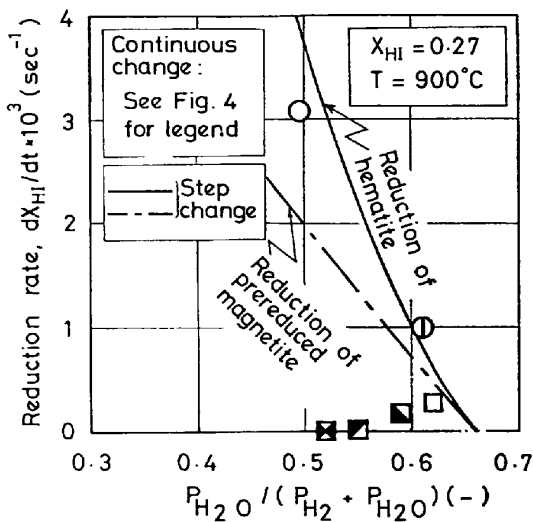


Fig. 5. Comparison of the reduction rates within the wustite field under constant gas compositions and under continuous decreases of watervapor concentrations.

らなかつた。

Fig. 2 からみるように  $X_{HI}=0.25$  ないし  $0.27$  から  $0.30$  では還元速度が急激に遅くなる。本論文ではこの領域を便宜的にウスタイト相域と呼ぶことにする。この領域では主に  $Fe_{1-y}O$  の  $y$  が変化していくが、 $Fe_3O_4$  も共存している可能性がある。このウスタイト相域については、還元率  $X_{HI}=0.27$  を例にとり、還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 5 に Fig. 4 と同じ四角印で示した。一方、Fig. 5 中の一点鎖線は Fig. 4 中の一点鎖線と同様に  $Fe_2O_3$  試料を  $Fe_3O_4$  まで予備還元し、引き続き水蒸気分圧比をステップ状に低下させて還元を行なった実験結果を示している。なお、この一点鎖線は前報の結果にさらに Appendix に示した詳細な実験結果を加えて求めた。

水蒸気分圧比の低下速度が速い Run 15-5 の還元速度は、Fig. 5 に示すように一点鎖線で示した速度にほぼ近い値を示している。ところが、低下速度が次第に遅くなると還元速度は一点鎖線で示した速度よりもはるかに小さな値となつた。このように、還元率で  $0.25$  から  $0.30$  までと幅が狭いために従来ほとんど無視されていたウスタイト相域 (Fig. 3 中の斜線をほどこした領域) の反応は還元条件の影響を顕著に受けることが分つた。この領域の反応の特徴については後により詳細に検討する。

次に  $X_{HI}=0.30$  から  $1.0$  の反応段階について比較するために、ガス組成を連続的に変化させた場合の結果を示している Fig. 3 中の実線上に、水蒸気分圧比が  $0.293$ ,  $0.220$ ,  $0.131$  の時点での還元率と還元速度との関係をそれぞれ  $\bullet$ ,  $\ominus$  ならびに  $\odot$  印で表わした。一方、Fig. 3

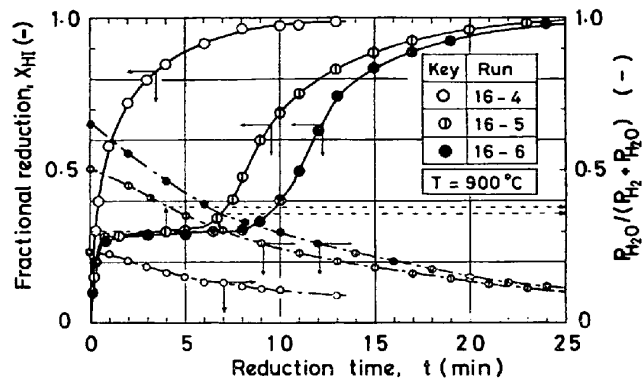


Fig. 6. Variations of the fractional reduction, when the water-vapor concentrations were decreased from  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O})=0.233$ ,  $0.505$  or  $0.653$ .

中の一点鎖線は予備還元した  $Fe_3O_4$  を引続き一定水蒸気分圧比  $0.0152$ ,  $0.131$ ,  $0.220$ ,  $0.293$ ,  $0.336$  のもとで還元を進めたときの結果である。 $\bullet$ ,  $\ominus$  ならびに  $\odot$  印とも水蒸気分圧比の低下速度に関係なく各一点鎖線の近くに現われた。したがって、 $Fe_3O_4$  まで予備還元しておく、その後ガス組成を連続的にあるいはステップ状に変化させても、還元速度と水蒸気分圧比との関係はほとんど変わらない。

### 3.2 初期水蒸気分圧比の影響

#### 3.2.1 中間域の水蒸気分圧比から開始した場合

Fig. 6 の Run 16-5, Run 16-6 に示したように、 $900^\circ C$  において  $Fe_3O_4$  と  $Fe_{1-y}O$  とが平衡状態にある水蒸気分圧比  $0.82$  より低い  $0.505$ ,  $0.653$  から水蒸気分圧比を低下させた場合には、 $X_{HI}=0.28$  から  $0.30$  の還元段階で還元速度はいつたん遅くなる。還元率が  $X_{HI}=0.30$  に達したときの水蒸気分圧比はそれぞれ  $0.38$ ,  $0.36$  となり、これらの値は 3.1.1 で述べた高水蒸気分圧比から下げ始めたときの値 ( $0.3\sim 0.34$ ) よりも大きく、 $Fe_{1-y}O$  と鉄との平衡水蒸気分圧比  $0.388$  に近い値を示した。還元率が  $X_{HI}=0.3$  を越えると還元速度は増大し、高還元率での速度の低下はみられず水蒸気分圧比の低下とともに  $X_{HI}=1.0$  近くまで進んで行く。

これら二つの還元率曲線より各還元率における還元速度を計算し、Fig. 7 に実線で示した。また、これらの場合の  $X_{HI}=0.15$  における還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 4 に二種類の丸印で示した。Fig. 4 中の実線は一定水蒸気分圧比のもとで  $Fe_2O_3$  試料を  $Fe_{1-y}O$  へと還元を進めた前報の実験結果である。これらの丸印は実線で示した速度にほぼ一致した。そこで、Table 1 に示すように、水蒸気分圧比を高水蒸気分圧比から低下させた場合を Case I とし、中間域から低下させた場

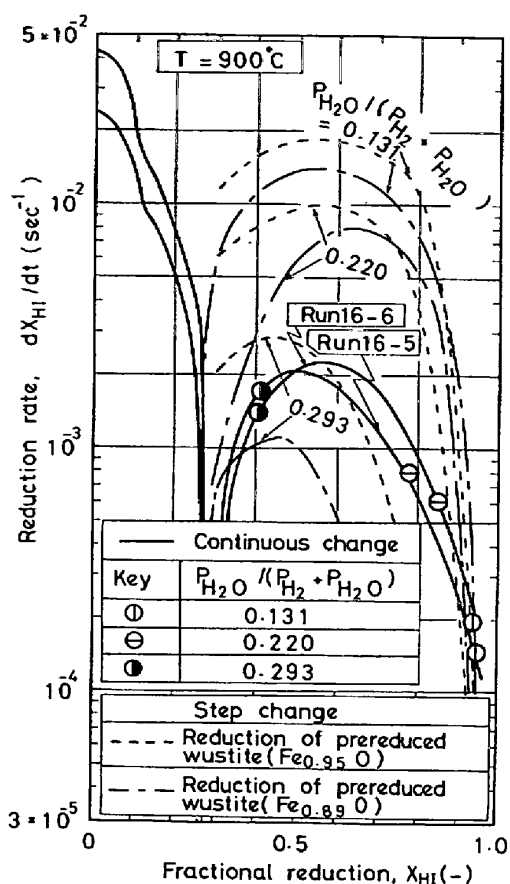


Fig. 7. Variation of the reduction rate, when the water-vapor concentration was decreased from  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.505$  and  $0.653$ , respectively. Broken and dash-dotted lines show the reduction rates of the pre-reduced wustites under constant water-vapor concentrations.

Table 1. Relationship between reduction rate and progress of reduction.

Case	Progress of reduction	Reduction rate		
		M→W	W	W→I
I	H→M→W→I	Slow	Slow*	Slow
II	H → W→I (M)	Fast	Fast	Medium
III	H → I (M) (W)			Fast

\* The reduction rate is affected significantly by the rate of the change in gas composition.

Note: H-Hematite; M-Magnetite; W-wustite; I-Iron. The concentration of water vapor in  $H_2-H_2O$  mixtures was decreased gradually from  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$  for Case I, 0.505 or 0.653 for Case II, and 0.233 for Case III.

合を Case II とすると, Case II の還元速度は Case I の還元速度に比べて高い値をとっており, Table 1 の M

→W欄のようにまとめられる.

さらに,  $X_{HI} = 0.27$  における還元速度と水蒸気分圧比との関係を Fig. 5 に Fig. 4 と同じ二種類の丸印で示した. 図中の実線は一定水蒸気分圧比のもとで  $Fe_2O_3$  試料を  $Fe_{1-y}O$  へと還元を進めたときの結果である. これらの丸印は実線で示した速度にほぼ一致し, この場合にも, Table 1 の W欄に示すように, Case II の還元速度は Case I の速度に比べて高い値をとるとまとめられる.

次に,  $X_{HI} = 0.30$  から 1.0 の反応段階について比較するために, ガス組成を連続的に変化させた場合の結果を示している Fig. 7 の実線上に水蒸気分圧比が 0.293, 0.220, 0.131 の時点での還元率と還元速度との関係をそれぞれ●, ⊖ならびに⊙印で示した. Fig. 7 中の点線と一点鎖線は  $Fe_2O_3$  試料をそれぞれ  $Fe_{0.95}O$  あるいは  $Fe_{0.89}O$  まで予備還元し, 引続き一定水蒸気分圧比のもとで鉄へと還元を進めたときの結果<sup>1)</sup>を示している. ●, ⊖ならびに⊙印はこれらの点線あるいは一点鎖線の近くに現われ, この Case II の還元速度は Fig. 3 に示した Case I の速度に比べて高い値を示している. この結果は Table 1 の W→I 欄のようにまとめられる.

### 3.2.2 低水蒸気分圧比から開始した場合

Fig. 6 の Run 16-4 に示したように,  $900^\circ C$  において  $Fe_{1-y}O$  と鉄とが平衡状態にある水蒸気分圧比 0.388 より低い 0.233 から水蒸気分圧比を低下させた場合には, あたかも単一反応であるかのような還元率曲線が得られた. この場合にも, 高還元率での還元速度の低下はみられず, 水蒸気分圧比の低下とともに  $X_{HI} = 1.0$  近くまで還元は進む.

この還元率曲線より各還元率における還元速度  $dX_{HI}/dt$  を計算し Fig. 8 に実線で示し, とくに水蒸気分圧比が 0.220, 0.131 の時点での還元率と還元速度との関係をそれぞれ⊖ならびに⊙印で示した. 一方, Fig. 8 中の一点鎖線は一定水蒸気分圧比のもとで  $Fe_2O_3$  試料を直接鉄へと還元を進めたときの結果<sup>1)</sup>である. 還元開始時の水蒸気分圧比が 0.233 であることから, ガス組成を連続的に変化させた場合の還元速度は全領域にわたって一点鎖線で示した速度にほぼ一致しているといえた.

水蒸気分圧比を 0.233 から連続的に低下させた場合を Case II として Table 1 にまとめると次のようになる. まず,  $X_{HI} = 0.15$  で代表される M→W の領域では, Case II の還元速度は一定水蒸気分圧比のもとで  $Fe_2O_3$  試料を  $Fe_{1-y}O$  あるいは鉄へと還元を進めた Fig. 4 の実線の延長線\*上にくる. そこで, Table 1 の M→W 欄に示してあるように, この領域では Case II と Case I

\* 前報<sup>1)</sup>にはこの部分の値も図示してある.

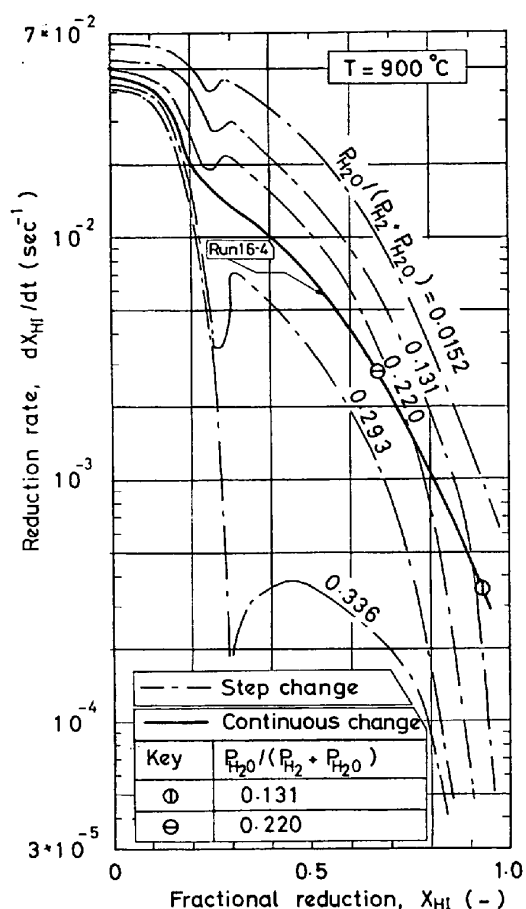


Fig. 8. Variation of the reduction rate, when the water-vapor concentration was decreased from  $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.233$ . Dash-dotted lines show the reduction rates under constant water-vapor concentrations.

とも Fig. 4 の実線で示した速度関係式を適用でき、両者を区別しなくてよい。

$X_{HI} = 0.27$  で代表されるウスタイト領域でも、Case III の速度は一定水蒸気分圧比のもとで  $Fe_2O_3$  試料を  $Fe_{1-y}O$  あるいは鉄へと還元を進めた Fig. 5 の実線の延長線にくる。そこで、Table 1 の W 欄に示してあるように

Case III と Case II とは同じ速度関係式が適用でき、両者を区別しなくてよい。

W→I の段階では、Case III の還元速度は一定水蒸気分圧比のもとで  $Fe_2O_3$  試料を予備還元することなく鉄へと還元を進めた場合の速度と一致した。この還元速度は、Fig. 3 に示した Case I や Fig. 7 に示した Case II の速度より、とくに  $X_{HI} = 0.3 \sim 0.6$  の範囲で大きくなっていることから Table 1 の W→I 欄に示すようにこの Case III の速度がもつとも速いといえよう。

### 3.3 ガス組成の連続的な変化と鉄の生成形態

Photo. 1 の a) は Run 15-5 (Fig. 2) と同じ条件で還元率  $X_{HI} = 0.58$  まで還元を進めた試料の断面写真である。試料断面には気孔はほとんど見られず、原試料の形は反応によつて変化していなかつた。黒色の  $Fe_{1-y}O$  の周囲を白色の金属鉄がほぼ同じ厚みで取り囲みながら進行している。前報<sup>1)</sup> で報告した写真と比較すると、還元速度と同様に鉄の生成形態に関しても、 $Fe_2O_3$  を  $Fe_3O_4$  まで予備還元し、その後一定水蒸気分圧比のもとで鉄への還元を行なつたときの形態と類似した結果が得られた。

Photo. 1 の b) は Run 16-6 (Fig. 6) と同じ条件で  $X_{HI} = 0.60$  まで還元を進めた結果である。試料断面は気孔の発生によつてやや細分化され、金属鉄は黒色の  $Fe_{1-y}O$  の周囲を取り囲みながら生成している。このような鉄の生成形態は前報<sup>1)</sup> で報告した  $Fe_2O_3$  を  $Fe_{1-y}O$  まで予備還元し、その後一定水蒸気分圧比 0.293 と高いところで還元を進めたときの形態とほぼ同じであつた。なお、 $Fe_2O_3$  を  $Fe_{1-y}O$  まで予備還元しても、その後水蒸気分圧比を 0.0152 のように低くして還元を行なつた場合には、 $Fe_{1-y}O$  の表面全体が金属鉄で覆われないうちに局所的な金属鉄の生成が  $Fe_{1-y}O$  内部に向つて生成することは前報<sup>1)</sup> で示した。水蒸気分圧比を連続的に低下させたときに、反応が Photo. 1 の b) に示すよ

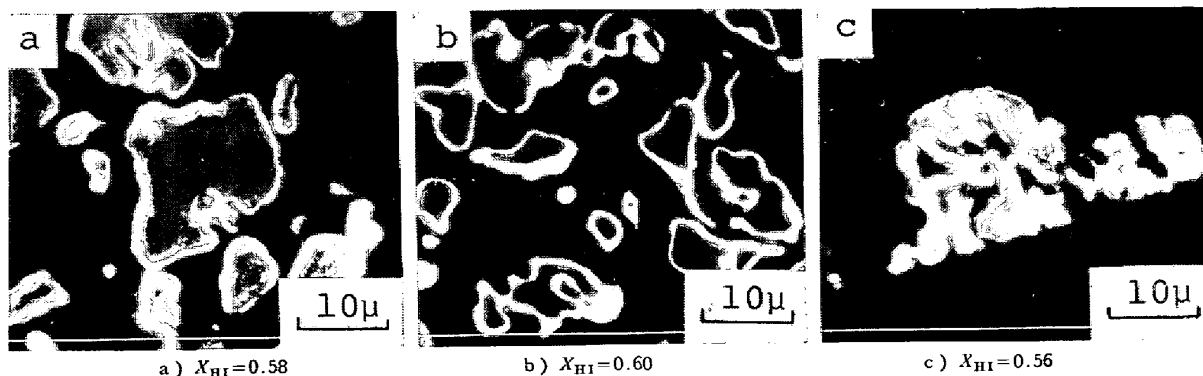


Photo. 1. Sectional views of partially reduced sample, when the water-vapor concentration were decreased from  $P_{H_2O} / (P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$  (a), 0.653 (b), and 0.233 (c).

うに殻状的に進むのは鉄が生成し始める時の水蒸気分圧比が高いためであろう。

Photo. 1のc)はRun 16-4 (Fig. 6)と同じ条件で $X_{HI}=0.56$ まで還元を進めた結果である。初め一つの粒子であったものが気孔の発生によって細分化され、細分化の程度はPhoto. 1のb)の場合に比べて増大している。金属鉄はこの細分化された黒色の $Fe_{1-y}O$ の周囲を取り囲むように生成している。このような鉄の生成形態は前報<sup>6)</sup>で報告した $Fe_2O_3$ を一定水蒸気分圧比のもとで還元を進めたときの形態とほぼ同じであった。

#### 4. ウスタイト相域における還元反応の特性

3.1節では、水蒸気分圧比を0.91から低下させた場合に、 $X_{HI}=0.25$ から0.30の領域での還元速度は一定水蒸気分圧比のもとで測定した速度より小さくなること

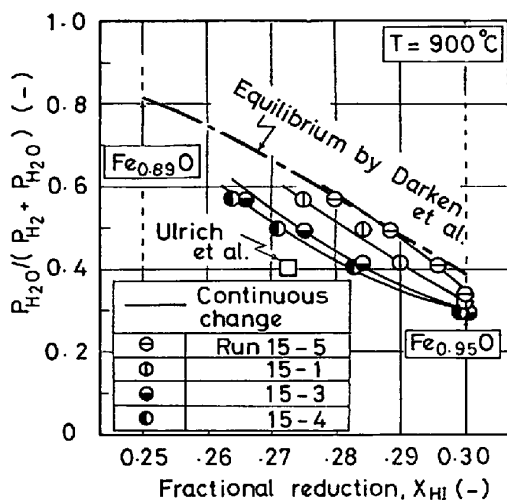


Fig. 9. Comparison between the actual reaction paths and the equilibrium relation during the reduction within wustite field.

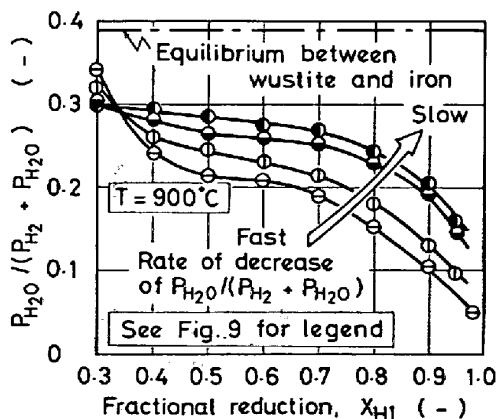


Fig. 10. Comparison between the actual reaction paths and the equilibrium relation during reduction of wustite to iron.

を明らかにした。とくに、水蒸気分圧比の降下速度が遅くなるほど、この還元速度の低下がますます顕著に現われた。Fig. 2の結果より還元率と水蒸気分圧比との関係をFig. 9のようにプロットしたところ、降下速度がもつとも速いRun 15-5の場合には反応は平衡曲線に近いところを通って進み、降下速度の遅いRun 15-4の場合には反応は平衡曲線よりはるかに下方にずれたところを通って進んでいることが判明した。なお、ULRICH/ENGELL<sup>6)</sup>が $Fe_3O_4$ の $Fe_{1-y}O$ への還元において測定した試料表面でのウスタイト組成とガス組成との関係もFig. 9に四角印で示したように、平衡からかなりずれたところに現われている。

通常の反応では、ガス組成の変化を遅くして時間をかけて反応させるほど反応は平衡曲線に近いところを通って進む。Fig. 10にはこのような場合の一例として、 $X_{HI}=0.30$ から1.0の段階すなわち鉄への還元反応を取り上げ、Fig. 2より水蒸気分圧比と還元率との関係を読みとり、この関係におよぼす水蒸気分圧比の降下速度の影響を示した。Fig. 9とFig. 10とを比較すると、Fig. 9の $X_{HI}=0.25$ から0.30の反応段階での結果はFig. 10の $X_{HI}=0.30$ から1.0の反応段階での結果とはまったく逆の傾向を示している。

しかし、ガス組成を連続的に変化させた場合の実験精度は一定ガス組成のもとでの実験精度に比べておとる。そこで、水蒸気分圧比を連続的に低下させ、途中ガス組成をそのまま一定に保つてさらに還元を続ける実験を行ない、 $X_{HI}=0.25$ から0.30の領域での反応特性を検討した。

#### 4.1 水蒸気分圧比の降下速度とみかけの平衡

水蒸気分圧比をFig. 2のRun 15-1とほぼ同じ程度のかかなり速い降下速度で低下させ、途中で低下を止めこの状態でさらに還元を進めたときの水蒸気分圧比と還元速度との関係をFig. 11に示した。水蒸気分圧比が0.631 ( $H_1$ )まで低下したときには還元は $X_{HI}=0.265$  ( $I_1$ )まで進んだ。それ以後、水蒸気分圧比を0.631と一定に保つと還元はさらに進み、その後25 min経過した時点での還元率は $X_{HI}=0.275$  ( $J_1$ )となった。しかし、その後2 h間還元を続けても重量変化は認められず $X_{HI}=0.275$ のままであった。

水蒸気分圧比が0.463 ( $H_2$ )あるいは0.363 ( $H_3$ )まで低下したときにこの水蒸気分圧比をそのまま一定に保つと、還元はそれぞれ $X_{HI}=0.282$  ( $I_2$ )から0.289 ( $J_2$ )、 $X_{HI}=0.293$  ( $I_3$ )から0.297 ( $J_3$ )まで進み、2 h後には重量変化がほとんど認められなくなった。

これらの実験で得た水蒸気分圧比と還元率との関係を

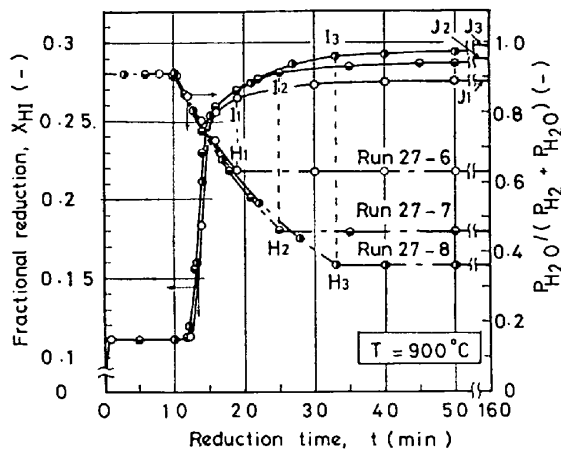


Fig. 11. An example of variations of the fractional reduction, when the water-vapor concentration was reduced continuously to various levels and thereafter kept constant at these levels.

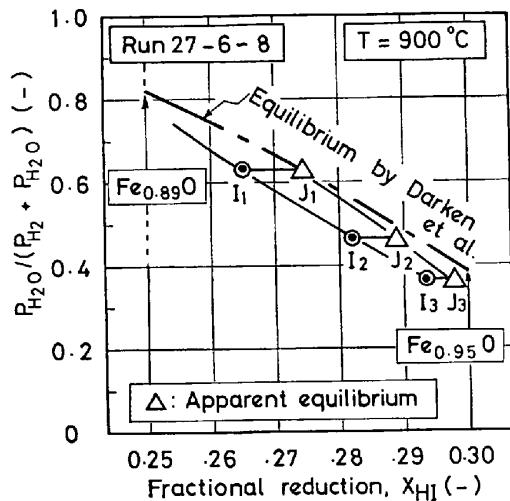


Fig. 12. Comparison between the apparent equilibrium and the true equilibrium, when the water-vapor concentration was decreased gradually from  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ .

Fig. 12 に示した。◎印で示した  $I_1, I_2, I_3$  を結ぶ線がこの還元条件のもとでの反応経路である。一方、Fig. 12 に△印で示した  $J_1, J_2, J_3$  はそれぞれ一定水蒸気分圧比のもとで還元をさらに 2 h 続けた後の還元率に対応している。 $I_1$  は  $J_1$  まで進み、 $J_1$  は一点鎖線で示した平衡値と一致した。ところが、 $I_2, I_3$  はそれぞれ  $J_2, J_3$  まで進んで平衡値には達しなかつた。なお、Appendix に示したように、同じ  $Fe_2O_3$  微粒子を  $Fe_3O_4$  まで予備還元し、引続きガス組成をステップ状に変えて  $Fe_{1-y}O$  まで還元した場合には 5 min 以内に周囲のガス組成と平衡な  $Fe_{1-y}O$  が得られた。ところが、水蒸気分圧比を連続的に低下させ、途中で低下を止めて、この一定水蒸

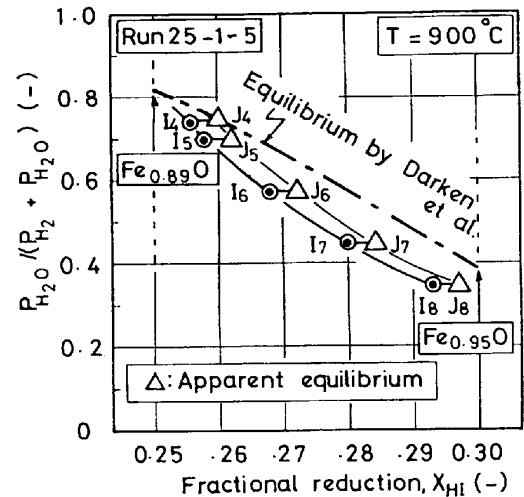


Fig. 13. Comparison between the apparent equilibrium and the true equilibrium, when the water-vapor concentration was decreased very slowly from  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O}) = 0.91$ .

気分圧比のもとで還元を続けた場合には 2 h 経過しても周囲のガス組成と平衡なウスタイト組成を得ることはできなかった。水蒸気分圧比の降下速度が Fig. 2 の Run 15-3 のように遅い場合についても Fig. 11 の場合と同様な実験を行ない、水蒸気分圧比と還元率との関係を Fig. 13 に示した。図中の◎印で示した  $I_4 \sim I_8$  は水蒸気分圧比の低下を止めた時点での還元率に対応している。一方、Fig. 13 に△印で示した  $J_4 \sim J_8$  は各一定水蒸気分圧比のもとで還元をさらに 2 h 続け、もはや重量変化が認められなくなつた後の還元率に対応している。 $J_4$  の点は一点鎖線で示した平衡値とほぼ一致している。 $J_5 \sim J_8$  の点は平衡値にまで達せず、水蒸気分圧比の降下速度の速い Fig. 12 の場合に比べてさらに低水蒸気濃度側にずれている。とくに、 $Fe_{1-y}O$  と鉄との平衡水蒸気分圧比 0.388 より低い 0.343 に保つた場合には鉄まで還元が進みうる条件にもかかわらず還元は  $I_8$  から  $J_8$  まで進むのみであつた。なお、同じ  $Fe_2O_3$  試料を始めから 0.343 の水蒸気分圧比より高い 0.356 の一定ガス組成で還元した場合には、還元開始後 5.5 min で鉄が生成してくることは分かっている<sup>1)</sup>。

還元が  $J_5 \sim J_8$  の点でみかけ上ほとんど進まなくなつてしまう現象は工業的にはきわめて重要であり、今後このメカニズムの解明が待たれるところである。本報ではこのメカニズムについてはさしあたり問題にしないで、Fig. 12 の  $J_1 \sim J_3$  ならびに Fig. 13 の  $J_4 \sim J_8$  を便宜上みかけの平衡値と呼ぶことにして、次節では、このみかけの平衡値を用いて求めた速度定数について考察する。

#### 4.2 水蒸気分圧比の降下速度と速度定数

Appendix では、 $Fe_2O_3$  微粒子を  $P_{H_2O}/(P_{H_2} + P_{H_2O})$



=0.91 の H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスで Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> まで予備還元し, その後ガス組成をステップ状にかえて種々の組成の Fe<sub>1-y</sub>O へと還元したときの還元速度と水蒸気分圧比との関係を求め, X<sub>HI</sub>=0.25 から 0.30 の反応段階でのガス組成の影響を示す速度式として次式を得た.

$$dX_{HI}/dt = k_V(x_{H_2} - x_{H_2,e}) \dots\dots\dots (1)$$

$$k_V = 1.05 \times 10^{-2} (\text{sec}^{-1}) \dots\dots\dots (2)$$

ガス組成を連続的に変えた場合には, Eq(1) の x<sub>H<sub>2</sub>,e</sub> のところに前節で求めたみかけの平衡値を入れた速度式を採用し, ガス組成の変化を考慮して Eq.(1) を積分すると, Fig. 12 ならびに Fig. 13 に示した実際の反応経路にほぼ一致した反応経路を得ることができた. ただし, このときに用いた速度定数 k<sub>V</sub> の値は次のとおりである.

$$k_V = 6.0 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1}) \text{ (Fig. 12 の場合)}$$

$$k_V = 2.5 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1}) \text{ (Fig. 13 の場合)}$$

これら速度定数の値は Appendix で示したガス組成をステップ状にかえた場合に得られた k<sub>V</sub>=1.05×10<sup>-2</sup>sec<sup>-1</sup> に比べて, 降下速度の速い Fig. 12 の場合には 1/18, 遅い Fig. 13 の場合には 1/42 と小さくなっている.

以上の結果より, 水蒸気分圧比を高いところから連続的に低下させたときに見られたウスタイト相域の還元速度の低下には, みかけの平衡が高水素濃度側にずれることと同時に, 反応速度定数が小さくなることも寄与しているといえた.

### 5. 結 論

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス中の水蒸気分圧比を高いところから種々の速度で連続的に低下させて, 還元を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から還元率で X<sub>HI</sub>=0.11 の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> まで, 次に X<sub>HI</sub>=0.25 まで, さらに X<sub>HI</sub>=0.25 から 0.30 へ, そして鉄 (X<sub>HI</sub>=1) まで一段一段進める実験を行ない, 次の結論を得た.

1) 混合ガス中の水蒸気分圧比を連続的に低下させていくと, 高還元率になつても還元速度の低下はみられず還元は X<sub>HI</sub>=1 近くまで進んでいく.

2) 水蒸気分圧比を連続的に低下させたとき, ウスタイト相域を除いた他の反応段階の還元速度は水蒸気分圧比をステップ状にかえた場合の速度とほぼ一致した.

3) ウスタイト相域に対応する X<sub>HI</sub>=0.25 から 0.30 の段階での還元速度は水蒸気分圧比の降下速度が遅くなると, きわめて小さくなつた. その結果, 水蒸気分圧比を非常にゆつくりと下げていき, Fe<sub>1-y</sub>O と鉄との平衡値 0.388 より低い 0.343 に達しても鉄が生成されず, その上, 水蒸気分圧比を 0.343 にそのまま保ちさらに還

元を 2 h 続けても鉄が生成されない結果が得られた.

4) 一方, 低水蒸気分圧比から開始した場合の還元速度はウスタイトまで予備還元した試料あるいはヘマタイト試料を一定ガス組成のもとで鉄へと還元したときの速度にほぼ一致した.

### Appendix ガス組成をステップ状に変えマグネタイトをウスタイトへと還元したときのウスタイト相域での還元速度

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス中 (2.8% の窒素を含む) の水蒸気分圧比を 0.91 に保ち, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子を 10 min 間 (t<sub>pre</sub>=10 min) 予備還元し, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> まで還元を進めた. その後, 引続いて鉄が生成しない範囲の一定ガス組成にステップ状に切りかえ, 種々の組成の Fe<sub>1-y</sub>O へと還元した. そのときの還元率曲線を Fig. A1 に示す.

水蒸気分圧比を切りかえた後の P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/(P<sub>H<sub>2</sub></sub>+P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) 値

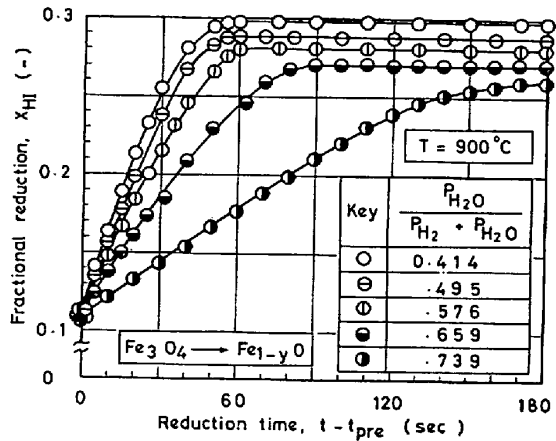


Fig. A1. Reduction of the pre-reduced magnetite to various wustites under constant concentration of water-vapor in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures.

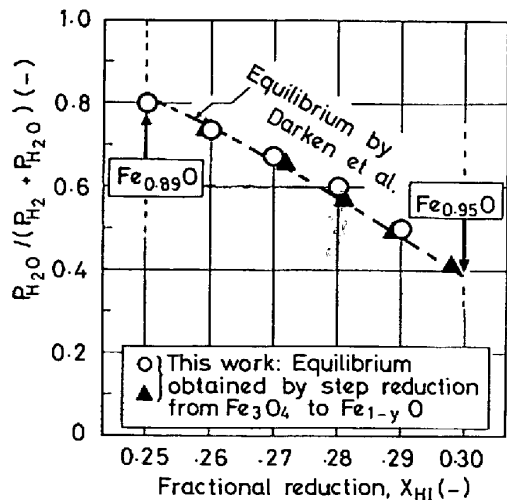


Fig. A2. Equilibrium relation between gas composition and fractional reduction in the wustite field for the reduction of pre-reduced magnetite under constant concentration of water-vapor.

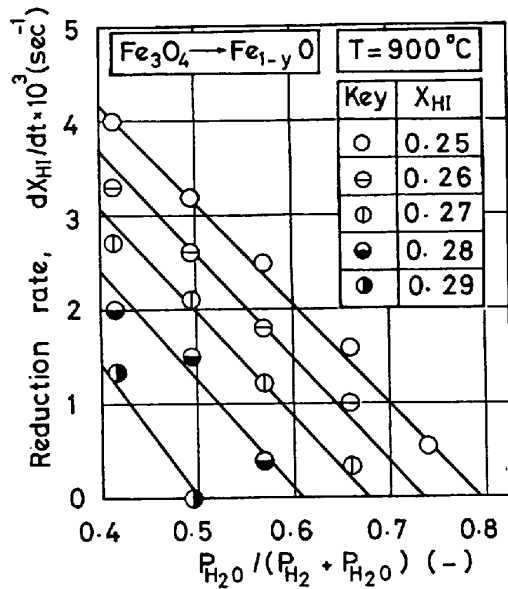


Fig. A3. Effect of the partial pressure of water-vapor on the reduction rate of the pre-reduced magnetite to various wustites under constant concentration of water-vapor.

が 0.414 から 0.739 と高くなるに従って、最終還元率はそれぞれ 0.298, 0.289, 0.281, 0.272, 0.260 と低下していった。この最終還元率とその時の水蒸気分圧比との関係は Fig. A2 に ▲印で示すように、一定鎖線で示したウスタイト相の平衡曲線<sup>5)</sup> にきわめて近い値を示した。

Fig. A3 には Fig. A1 の還元率曲線から求めた還元速度と水蒸気分圧比との関係を示した。混合ガス中の水蒸気分圧比が増すにつれて、還元速度はほぼ直線的に減少し、これらの直線の傾きは皆ほぼ等しくなった。これらの直線の延長線と横軸との交点より還元速度が零にな

るときの還元率と水蒸気分圧比との関係は Fig. A2 に丸印で示したように平衡曲線と一致した。この Fig. A2 の結果と Fig. A3 の結果より、一定ガス組成のもとで Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を Fe<sub>1-y</sub>O まで還元させると 5 min 以内に周囲のガス組成とほぼ平衡な Fe<sub>1-y</sub>O が得られることが分かる。なお、この条件下での還元速度の方が本文中での還元速度よりも大きくなる傾向は Fe<sub>1-y</sub>O 相域での還元において、還元前後の y の変化が大きいほどこの相域での還元速度が増大する LANDLER らの実験結果<sup>7)</sup> の傾向と類似している。同時に、この条件下では Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・Fe<sub>1-y</sub>O 共存の影響も含まれると考えられる。

Fig. A3 より、X<sub>HI</sub>=0.25 から 0.30 における還元速度式は混合ガス中の水素のモル分率を x<sub>H2</sub> で表わすと、次のように表わせた。

$$dX_{HI}/dt = k_V(x_{H_2} - x_{H_2,e}) \dots\dots\dots (A1)$$

$$\text{速度定数} : k_V = 1.05 \times 10^{-2} [\text{sec}^{-1}]$$

ここで、x<sub>H2,e</sub> は Fe<sub>1-y</sub>O と平衡状態にある水素の平衡モル分率である。

文 献

- 1) Y. NAKANO, M. ISHIDA, and T. SHIRAI: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 167
- 2) Y. NAKANO, M. ISHIDA, T. AKEHATA, and T. SHIRAI: Met. Trans., 6B(1975), p. 429
- 3) K. KASHIDA, K. GOTO, and M. SOMENO: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 82
- 4) R. H. TIEN, and E. T. TURKDOGAN: Met. Trans., 3(1972), p. 2028
- 5) L. S. DARKEN, and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 67(1945), p. 1398; 68(1946), p. 798
- 6) K. H. ULRICH, L. BOHNENKAMP, and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 36(1965), p. 611
- 7) P. F. J. LANDLER and K. L. KOMAREK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 138