

論 文

UDC 669.094.1 : 546.72-31 : 669.162.12.094

## 水素・水蒸気混合ガスによる酸化鉄微粒子の還元反応\*

中野 義夫\*\*・石田 愈\*\*\*・白井 隆\*\*\*

Reduction of Fine Particle of Iron Oxides by H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Mixture

Yoshio NAKANO, Masaru ISHIDA, and Takashi SHIRAI

## Synopsis:

Small  $\alpha$ -hematite particles with mean diameter of 8.1  $\mu$  were reduced at 900°C in a gas stream of hydrogen and water-vapour. The investigation was focused on the effect of water-vapour on the reduction of wüstite. The appearance of product iron, its growth, and the change of pore shapes were examined with both scanning electron and optical microscopes. The reduction rate was obtained by measuring the weight change of the solid sample due to the reduction.

When the partial pressure of water-vapour was less than 0.32 atm, the reduction rate was first order to the hydrogen partial pressure. Under those conditions, many spots of metallic iron could be observed on the surface of wüstite particle. Then, they covered the whole surface in the early stage of reduction. After that, the reduction proceeded shell-likelly.

However, when the partial pressure of water-vapour was more than 0.32 atm, the reduction was retarded significantly by the water-vapour, especially at low fractional reduction, although the reduction temperature was as high as 900°C. This gave remarkably sigmoid reducing curves. Under those conditions, a part of the outer surface of wüstite particle was not covered with metallic iron, even when the reduction already proceeded into the inner part of wüstite particle. It could be concluded that this kind of partial growth of product iron was one of the important factors to make the reducing curves sigmoid.

(Received June 6, 1973)

## 1. 緒 言

酸化鉄あるいは鉄鉱石の還元に関する研究はこれまでも数多く発表されており、なかでも直径が数 mm 以上のペレットを用いた還元については実験ないし解析<sup>1)~10)</sup>がかなり多い。これに比べて直径が 1 mm 以下の細粒子を対象とした研究<sup>11)~14)9)</sup>は少なく、とくに 10  $\mu$  以下の微粒子についての研究は輸送層還元の例<sup>15)~19)</sup>にわずかに見られるにすぎない。さらに、その際の試料表面、および試料内部の変化についての研究は見あたらない。

本研究では、酸化鉄の還元反応の基礎的な知見を得るために、粒子間隙のガスの拡散抵抗が無視でき、層内での各粒子の還元率が一樣になるような薄い粒子層について酸化鉄微粒子の H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスによる還元反応実験を行ない、ウスタイト (Fe<sub>1-y</sub>O) の還元にあらず水蒸気の影響について検討した。さらに、いろいろな還元段階における試料表面、および試料内部の変化を走査型電子顕微鏡、金属顕微鏡によつて観察し、これらを総合的に検討した結果を報告する。

## 2. 試料および実験装置、実験方法

## 2.1 酸化鉄試料の調製

市販の酸化第二鉄試薬 (小宗化学薬品、純度99.6%) をアルミナルツボに入れ、空気流中にて、200°C/hr の昇温速度で 1300°C まで加熱し、この温度でさらに 1 hr 保持して、焼成後、200°C/hr の速度で常温近くまで冷却する。この試料をボールミルを用いて粉碎して実験試料とした。Photo. 1 はこうして調製した試料の走査型電子顕微鏡写真である。なお X 線回折によりこの試料が  $\alpha$ -ヘマタイト ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であることを確認した。

ピクノメータを用い、白灯油、エタノールで測定したこの  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の密度  $\rho_s$  は 4.8 g/cm<sup>3</sup> であつた。また電子顕微鏡写真から粒子の長短径を約 1000 個測つてその粒径分布を求めた結果を Fig. 1 に、さらに種々の定義による平均径を Table 1 に示した。クリプトン

\* 昭和48年6月6日受付

\*\* 東京工業大学資源化学研究所

\*\*\* 東京工業大学資源化学研究所 工博

Table 1. Mean diameter of  $\alpha$ -hematite particles by various definitions.

Definition		Mean diameter ( $\mu$ )
Number, length mean diameter	$\bar{D}_{pl} = \Sigma f_n D_p / \Sigma f_n$	7.9
Number, surface mean diameter	$\bar{D}_{ps} = \sqrt{\Sigma f_n D_p^2 / \Sigma f_n}$	8.6
Mean diameter calculated from Eq. (1)	$\bar{D}_{ps} = 6 / S_g \rho_s$	8.1

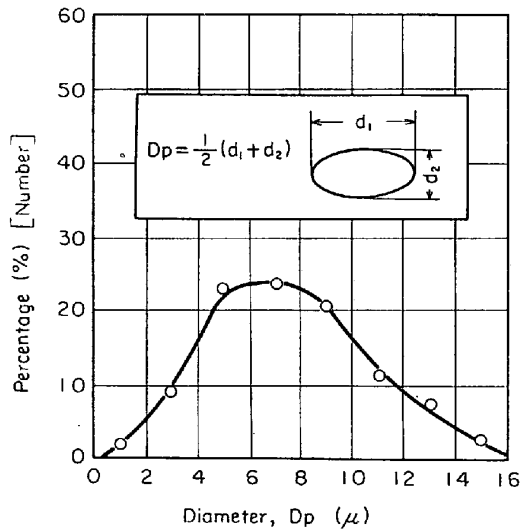
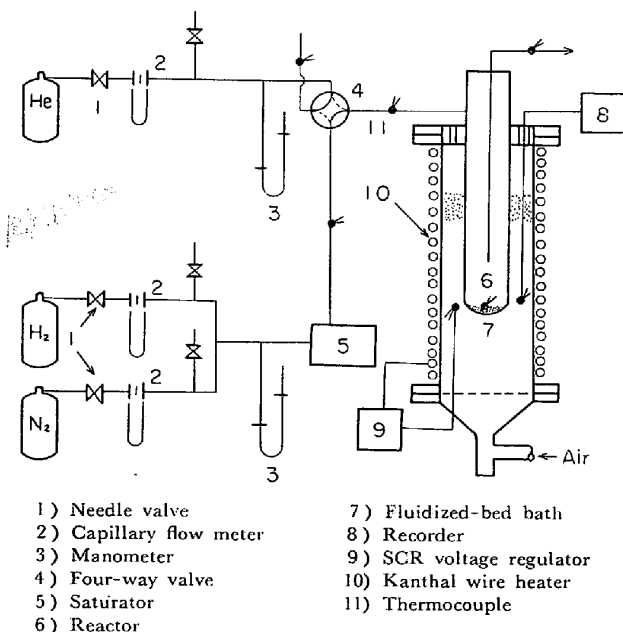


Fig. 1. Size distribution of  $\alpha$ -hematite particles from photograph.

2.2 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。水素ポンペより供給された水素はニードルバルブ(1)、毛管流量計(2)を通り、水蒸気飽和器で加湿され、4方コック(4)を通つて反応管(6)に導入される。水蒸気飽和器の出口より反応管に至る管路、ならびに反応管の出口より大氣中に放散されるまでの管路は、水蒸気の凝縮を防ぐために 100 °C 以上に保温し、管路の途中数個所に設けた熱電対でチェックした。反応管に送るガスは4方コックによつてヘリウムから水素または水素-水蒸気混合ガスへ、あるいは逆に水素または水素-水蒸気混合ガスからヘリウムへと瞬間的に切りかえられる。この切りかえの際に混合ガス中の水蒸気濃度が変動しないように、4方コックから直接大氣中に放散される管路での圧力損失を反応管を通

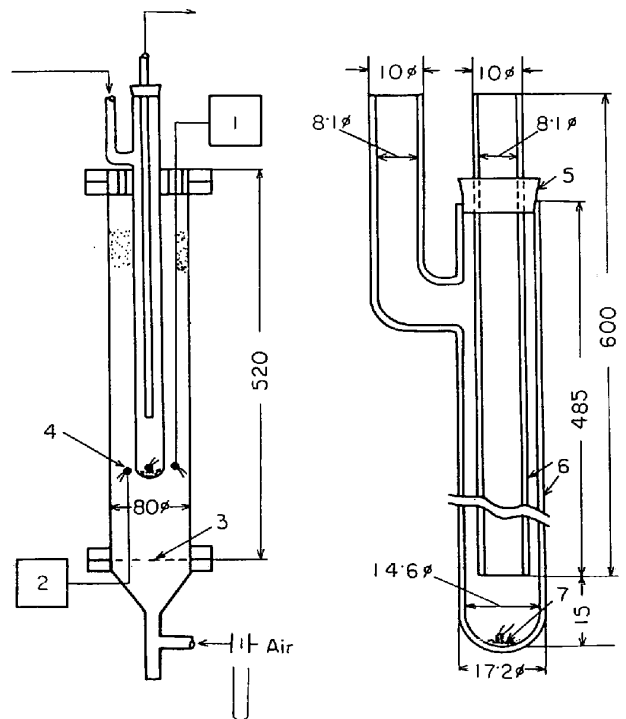


- 1) Needle valve
- 2) Capillary flow meter
- 3) Manometer
- 4) Four-way valve
- 5) Saturator
- 6) Reactor
- 7) Fluidized-bed bath
- 8) Recorder
- 9) SCR voltage regulator
- 10) Kanthal wire heater
- 11) Thermocouple

Fig. 2. Outline of experimental apparatus.

を吸着ガスに使つた BET 法によるこの粒子の比表面積の測定値  $S_g$  から粒子を球状で緻密な均一粒と仮定し、次式で計算した粒子の平均径、 $\bar{D}_{pa}$  は Table 1 の3段目に示したように 8.1  $\mu$  である。

$$S_g \rho_s = \pi \bar{D}_{pa}^2 / (\pi \bar{D}_{pa}^3 / 6) = 6 / \bar{D}_{pa} \dots \dots \dots (1)$$



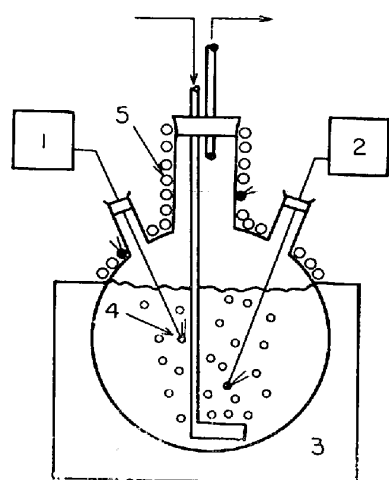
- a) Fluidized-bed bath
- 1) Recorder
- 2) SCR voltage regulator
- 3) Perforated plate
- 4) Thermocouple
- b) Quartz reactor
- 5) Silicon-rubber plug
- 6) Transparent quartz tube
- 7) Sample powder

Fig. 3. Details of fluidized-bed bath and quartz reactor.

つて大気中に放散される管路での圧力損失に等しく調整してある。(6)の反応管は(7)の流動層浴内に浸されている。

Fig. 3 (a), (b)は流動層浴ならびに反応管の詳細図である。Fig. 3 (a)の流動層浴は内径 80 mm, 高さ 520 mm のステンレス製の本体と分散板 (3) からなっている。流動層浴の流動化粒子としては 45~60 メッシュのアルミナ粒子 ( $u_{mf}=2.3$  cm/sec, 常温) を, 流動化ガスとしては空気を用い, 浴内は電気炉によつて所定温度 900°C に加熱保持されている。浴内の測温は 0.3 mm  $\phi$  の白金-白金ロジウム熱電対によつた。Fig. 3 (b) の反応管は透明石英管で, 外管は 500 mm 長, 内径 14.6 mm, 内管は 600 mm 長, 内径 8.1 mm, 外径 10 mm である。前述のごとく調整した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末試料を反応管の外管の底部に 20~25 mg 入れ, この試料の表面と内管下端とを約 15 mm 離しておく。試料のすぐ上には試料の温度を測定するために 0.1 mm  $\phi$  の白金-白金ロジウム熱電対が挿入されている。粉末試料を反応管の底部に薄く入れることにより, 反応管の壁面との接触面積が広くなり, 試料の温度を流動層浴の温度にきわめて近く保持できるようにした。

Fig. 4 は水蒸気飽和器の詳細図である。2 l の容器に蒸留水を 2/3 ぐらい満たし, その底部からガラス製の多孔質板を通して水素ガスを分散させる。水温を一定温度に保つためのマントルヒーター(3)の電圧は SCR 電圧調整器を用いて PID 制御され, 水温の変動は  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内に保持されている。さらに, 容器の上部空間の壁温をこの一定に保持されている水温よりわずかに高く保つことによつて, 水温の飽和水蒸気濃度にきわめて近い混



1) Recorder  
2) SCR voltage regulator  
3) Mantle heater  
4) Thermocouple  
5) Kanthal wire heater

Fig. 4. Details of water-vapour saturator.

合ガスを精度よく得ることができた。なお, 実験を始める前と終つてから 0°C の氷水中に浸した U 字管内に五酸化リン, シリカゲルを充填し, これに吸収された水蒸気を測定して, 水素ガス中の水蒸気濃度を確認した。また数時間, 連続して運転した場合にも水蒸気濃度が変動しないことをあらかじめ確認しておいた。

### 2.3 実験方法

前述のごとく, 調整した  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末試料 20~25 mg を反応管の底部にできるだけ薄層になるように入れ, ヘリウムを流通させながら, この反応管をあらかじめ所定の温度 900°C に保持されている高温流動層浴中に固定する。試料の温度が流動層温度 900°C に達した後, 反応ガス(水素ガスまたは水素-水蒸気混合ガス)に手ばやく切り換えて, 反応を開始させる。所定時間, 反応させた後, 再び切り換えてヘリウムを流しながら反応管を高温流動層浴から取り出す。冷却後, 還元したままの試料を不活性な雰囲気中で反応管からアルミナルツボに入れ替え, これを 900°C, 空気雰囲気中で再酸化し, このときの重量増から還元量を逆算した。

酸化鉄の還元反応は 570°C 以上の高温度域では, ヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)→マグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)→ウスタイト (Fe<sub>1-y</sub>O)→鉄(Fe) と逐次的に変化するので,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を基点とする還元率を総括還元率 (X と表わす) また, Fe<sub>1-y</sub>O を基点とした場合の還元率を部分還元率 (X<sub>WI</sub> と表わす) として, 後の解析に用いた。なお添字 WI は Fe<sub>1-y</sub>O から Fe への反応であることを示している。還元したままの試料の一部をさらにメタノール中に入れ, 空気による再酸化を防いで走査型電子顕微鏡, 金属顕微鏡による観察, 撮影を行なった。

## 3. 実験結果

### 3.1 還元反応速度

#### 3.1.1 粒子層の厚みならびにガス流速の影響

本実験のように酸化鉄粒子層に上部から水素ガスを流して還元を行なう場合, 粒子層の厚みを薄くしていくと, ある厚み以下では粒子層内を拡散するガスの拡散抵抗の影響がほとんど無視できるようになり, 層内の高さ方向の各位置での各粒子の還元率がほぼ一樣になる。

このような実験条件を決めるために純水素 (P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1.0 atm) を用い, 試料の重量をいろいろ変えて, 反応時間と還元率との関係を測定した結果の一例を Fig. 5 に示す。この図において, 試料重量が 20 および 40 mg の場合にはほとんど同じ還元率曲線が得られているのに対し, 80 mg になると還元速度はやや低くなってくる。以上の結果から, 試料の重量は 20 から 25 mg の範囲にし

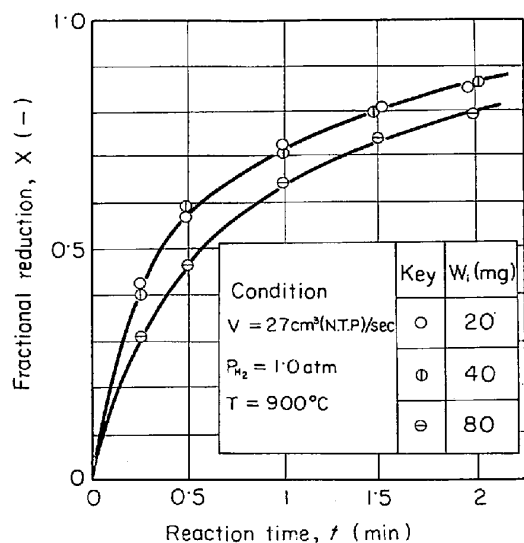


Fig. 5. Effect of sample weight on fractional reduction.

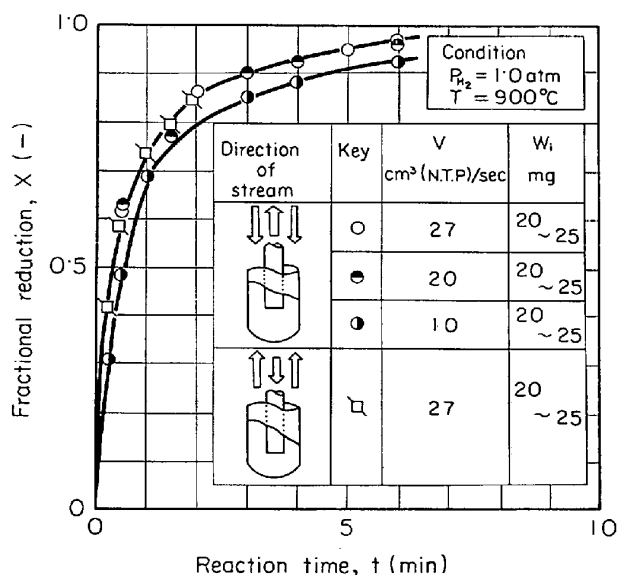


Fig. 6. Effect of gas velocity and direction of gas stream on fractional reduction.

て以下の実験を行なった。このときの粒子層の厚みは 0.7 mm 以下である。

Fig. 6 ではさらに、供給ガス量ならびにガスの流れ方向（反応管の内管から還元ガスを供給する場合、逆に内管と外管の間の環状部から供給する場合）の影響を示してある。図において、流量が 20 cm<sup>3</sup>/sec 以上の範囲ではほとんど同一の結果が得られているので、以後、ガス量は 27 cm<sup>3</sup>/sec にした。また、ガス流の方向の影響についても比較したが、両者の間にはほとんど差はみられなかつた。しかし、内管と外管との間の環状部から還元ガスを供給するほうが、ガス温をより流動層浴の温度に近づけられるので、後者の方法を主として採用した。

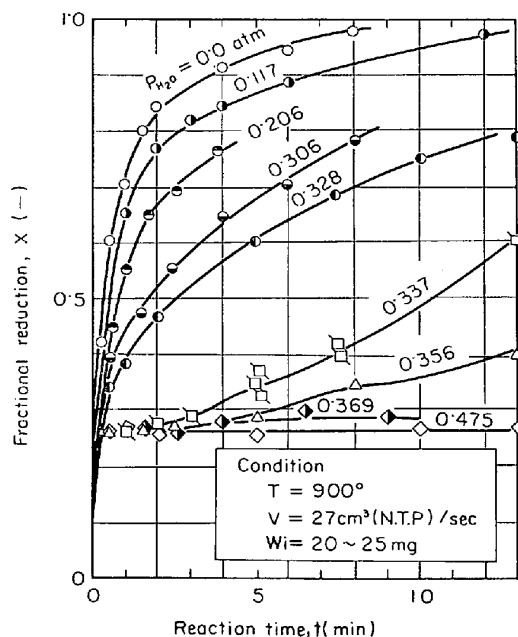


Fig. 7. Effect of the partial pressure of water-vapour on the reduction of hematite in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture at 900°C.

### 3.1.2 水蒸気の影響について

Fig. 7 には、試料の重量を 20 から 25 mg, ガス量を 27 cm<sup>3</sup>/sec として水素あるいは水素-水蒸気混合ガスによる還元実験の結果の一例を示した。反応温度は 900°C である。水蒸気混入割合が多くなるに従つて、一定の還元率に達するまでに長い反応時間を必要とするようになる。またとくに、Fe<sub>1-y</sub>O → Fe の反応過程において、水蒸気分圧 (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) が 0.0 ~ 0.328 atm の範囲のおおのについては従来の高温度域での水素還元に関する研究結果と同様に反応速度は時間と共に減少している。しかし、Fig. 7 ならびに、反応時間を 90 min までとつた Fig. 8 に見るように、水蒸気分圧が平衡圧に近い P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.337 atm あるいは 0.356 atm となると還元率曲線は顕著に S 字型のシグモイド曲線になってきている。

TURKDOGAN ら<sup>20)</sup>は純水素ガスを使つて 300°C ならびに 200°C では鉄の核生成速度が遅くなり還元曲線がシグモイド型になつたと報告している。また、千田ら<sup>21)</sup>も 505°C から 550°C のような低温度域での水素還元で水蒸気モル%が、505°C では 4.4%, 550°C では 3.6% より大きくなると還元率曲線がシグモイド型になることを認めている。しかし、本実験のように 900°C という高温度域での水素還元で、シグモイド型の還元率曲線が得られたという報告はこれまで皆無である。

Fig. 7, Fig. 8 に示す実験曲線を使つて、ウスタイトから金属鉄への反応速度に及ぼす水蒸気分圧の影響につ

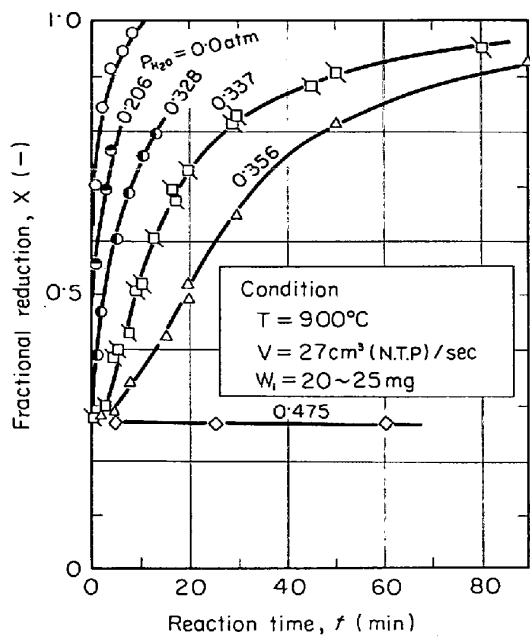


Fig. 8. Effect of the partial pressure of water-vapour on the reduction of hematite in  $H_2-H_2O$  mixture at  $900^\circ C$ .

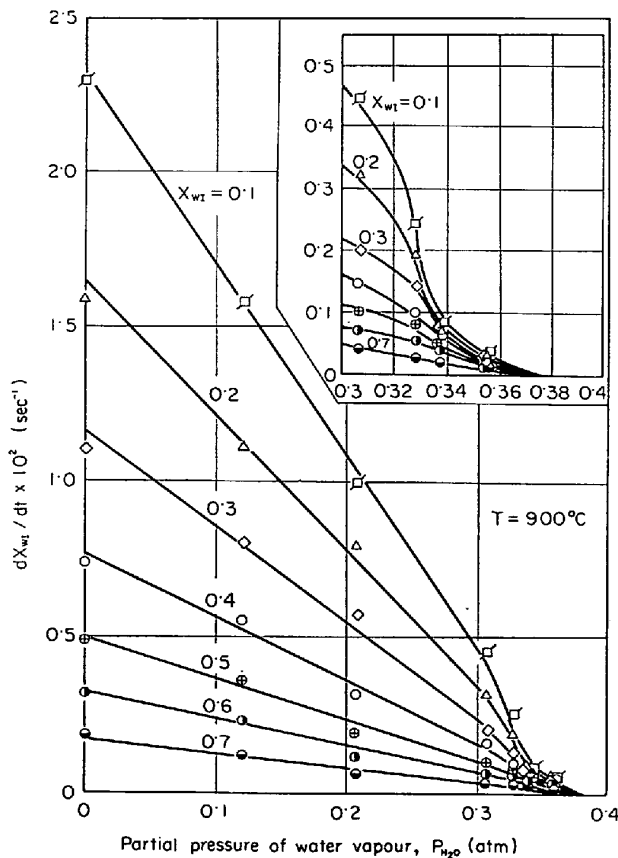


Fig. 9. Effect of partial pressure of water-vapour on the reduction rate of wüstite.

いて検討したのが Fig. 9 である。還元実験は  $\alpha-Fe_2O_3$  から出発しているが、同図では  $Fe_{1-y}O$  の  $y$  の値を 0

ではなく  $0.041$  にとつたウスタイトを基準にした。 $P_{H_2O}=0.3 \text{ atm}$  ぐらいまでの範囲では、おのおのの部分還元率  $X_{wt}$  について反応速度は水蒸気分圧が増すにつれてほぼ直線的に減少している。ここでは従来、低温度域で報告されている水蒸気の阻害作用は認められない。しかし、 $P_{H_2O}=0.3 \text{ atm}$  から平衡圧  $0.375 \text{ atm}$  近くになると、前の傾向とは異つてきて、部分還元率  $X_{wt}$  の小さい範囲ではとくに顕著に還元速度が小さくなっている。

このような現象をさらに検討するために、走査型電子顕微鏡、金属顕微鏡を用い写真撮影、観察を次項のように行なつた。

### 3.2 顕微鏡による還元試料の表面、内部の観察

#### 3.2.1 走査型電子顕微鏡による試料表面の観察

メタノール中に保存して再酸化を防止しておいた各還元率における試料について電子顕微鏡観察を行なつた。総括還元率  $X$  が  $50\%$  を越えると、それ以下の還元率におけるよりも焼結が進んでくるが、最初の充填状態が非常に粗であるために焼結した塊はピンセットで容易にほぐすることができる程度である。この試料を供試台にとりつけ、金蒸着を行ない走査型電子顕微鏡で観察した。

$P_{H_2}=1.0 \text{ atm}$  のもとで総括還元率  $X$  が  $0.42$  となるまで還元した試料の結果を Photo. 2 の a) に、 $0.8$  まで還元した結果を Photo. 2 の b) に示した。Photo. 1 に示したように最初はなめらかでち密であつた原試料  $\alpha-Fe_2O_3$  の表面に、還元反応が進むにつれて、円形に近い形の気孔が生成してくる。還元がさらに進んでも、これらの気孔はやや大きくなる程度である。また、 $Fe$  が生成されるようになると表面には階段状の起伏が顕著になつてくる。

一方、シグモイド型の還元率曲線を顕著に示す例として  $P_{H_2O}=0.337 \text{ atm}$  の場合に、 $X=0.28, 0.45, 0.80$  についての写真をそれぞれ Photo. 3 の a), b), c) に

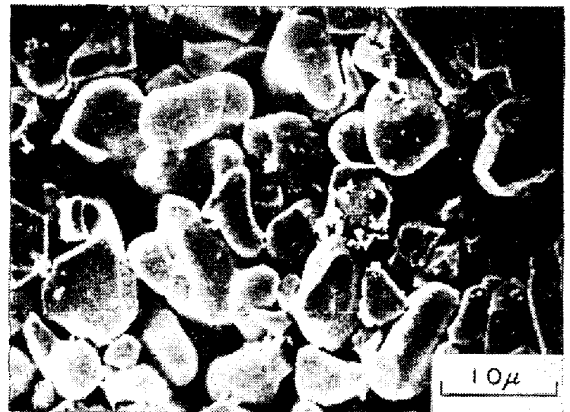


Photo. 1. Scanning electron micrograph of the original sample (fine  $\alpha$ -hematite particles).

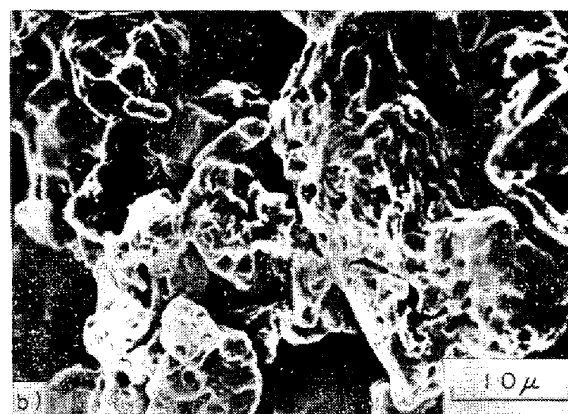
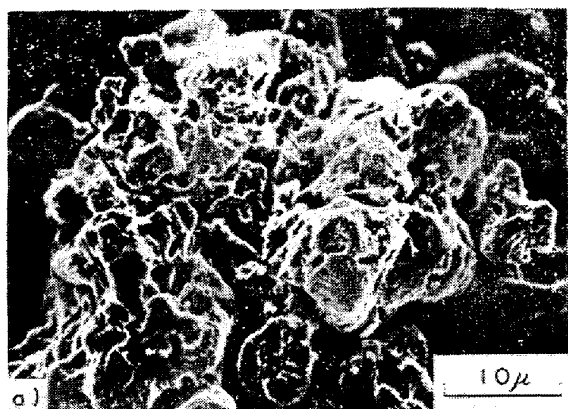
a)  $X=0.42$ b)  $X=0.80$ 

Photo. 2. Surface structure after partial reduction at 900°C in pure hydrogen ( $P_{H_2}=1.0$  atm,  $P_{H_2O}=0$  atm).

示す。  $X=0.28$  では細長い溝状の形をした気孔が大部分ではあるが、  $X=0.45$  になると細長い溝状の気孔はやや膨らみ、また円形に近い気孔も現われてくるようになる。さらに還元が進むにつれて溝状の気孔は次第に円形に近い形へと変化し、  $X=0.80$  になると細長い溝状の気孔は全くなくなり、円形に近い気孔のみが認められる。

つぎに、上に述べた二つの場合の中間として、  $P_{H_2O}=0.328$  atm の場合は、 Fig. 7, Fig. 8 の中のシグモイド型の還元率曲線がまだ顕著に現われていない部分に相当するものであるが、 Photo. 4 の a) の  $X=0.39$  では、細長い溝状の気孔のほかにやや円形に近い気孔が認められる。還元がさらに進み  $X=0.51$  となると、 Photo. 4 の b) に示すように細長い溝状の気孔よりも円形に近い気孔の割合が多くなり、また円形に近い気孔はさらに大きくなっていることが認められる。

さらに、同程度に還元された試料表面の気孔の形状と水蒸気分圧との関係を見ると、  $P_{H_2O}=0.60$  atm,  $X=0.42$  の Photo. 2 の a),  $P_{H_2O}=0.328$  atm,  $X=0.39$  の Photo. 4 の a),  $P_{H_2O}=0.337$  atm,  $X=0.45$  の Photo. 3 の b) に示すように水蒸気分圧が低いほど同程度の還元率でも

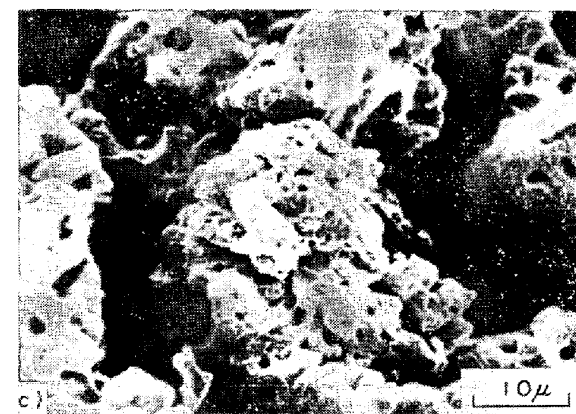
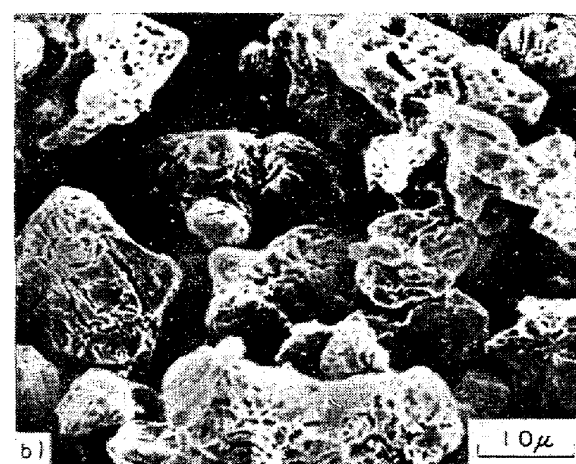
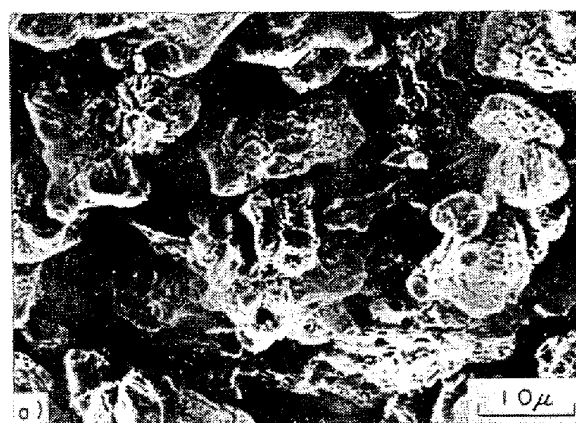
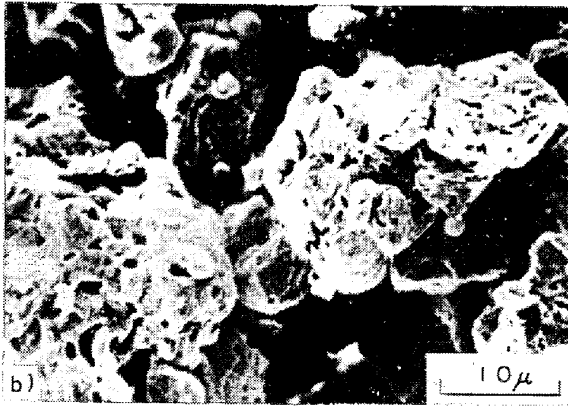
a)  $X=0.38$ b)  $X=0.45$ c)  $X=0.80$ 

Photo. 3. Surface structure after partial reduction at 900°C in  $H_2-H_2O$  mixture ( $P_{H_2}=0.663$  atm,  $P_{H_2O}=0.337$  atm).

気孔は円形に近い形で、高くなるほど細長い溝状の形が多くなっている。

このような溝状の気孔がどの還元反応の段階で生ずるかを調べるために、水蒸気分圧を  $Fe_{1-y}O \rightarrow Fe$  の平衡圧  $0.375$  atm より高とした  $0.76$  atm の場合を Photo. 5 に示す。この水蒸気分圧下では  $Fe_{1-y}O$  から  $Fe$  への反応は進まないがすでに表面には写真に示すように溝状の気孔が生じている。このことから  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow$



a) X = 0.39

b) X = 0.51

Photo. 4. Surface structure after partial reduction at 900°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture (P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.672 atm, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.328 atm).

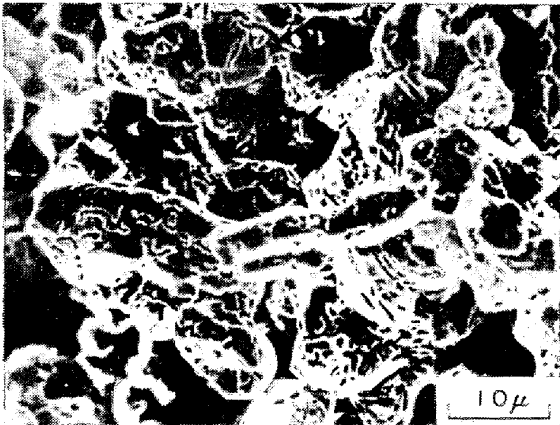
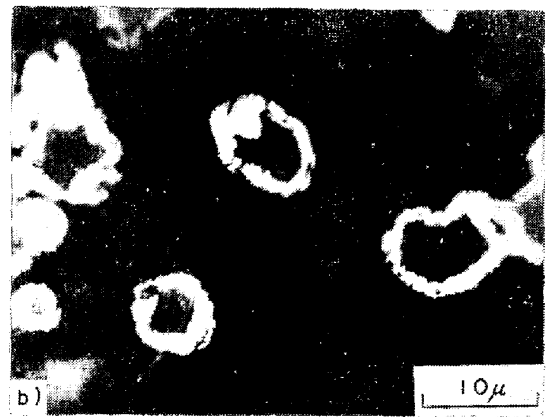
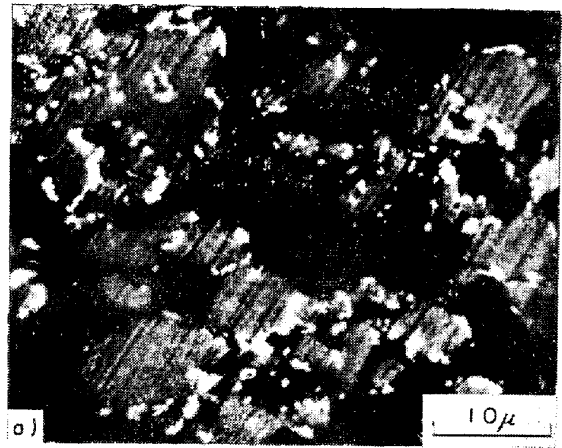


Photo. 5. Wüstite surface structure after partial reduction of  $\alpha$ -hematite at 900°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture (P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.24 atm, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.76 atm).

Fe<sub>1-y</sub>O の反応の途中において、すでにこのような形の気孔が生成したものと考えられる。つぎに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の反応過程で気孔が生成するの否かを調べるために、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> から Fe<sub>1-y</sub>O への反応が進まない水蒸気分圧 0.83 atm. の場合を Photo. 6 に示す。この写真から Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の段階においてもすでに表面に溝状の気



Photo. 6. Magnetite surface structure after partial reduction of  $\alpha$ -hematite at 900°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture (P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.17 atm, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.83 atm).



a) X = 0.35

b) X = 0.73

Photo. 7. Sectional view of samples after partial reduction at 900°C in pure hydrogen (P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1.0 atm, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0 atm).

孔が生成していることが認められる。

### 3.2.2 金属顕微鏡による観察

各粒子内部の断面を観察するために、還元途中の試料を急冷した後、樹脂に埋め込み、研磨して顕微鏡観察を行なった。Photo. 7 の a) は純水素で総括還元率、X =

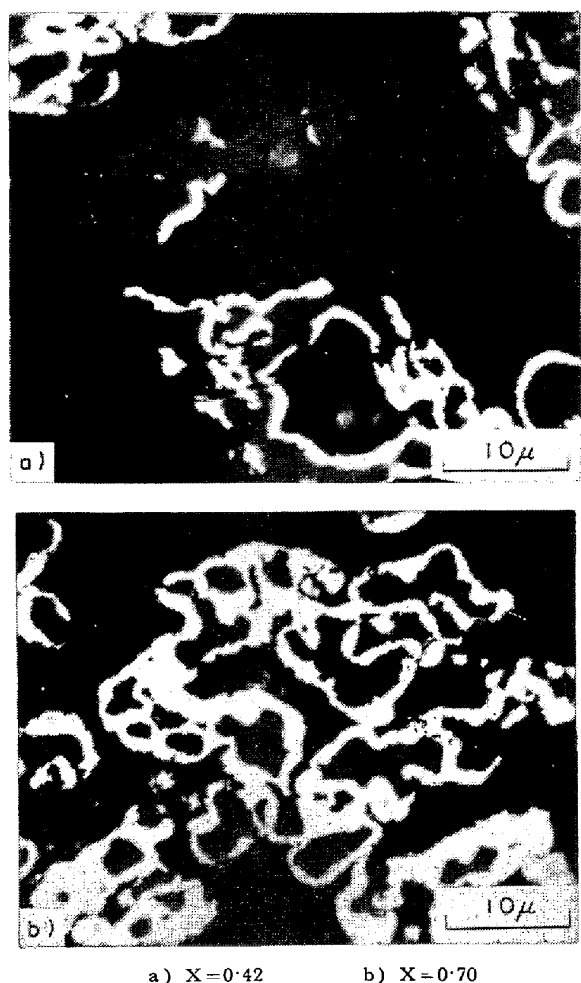


Photo. 8. Sectional view of samples after partial reduction in  $H_2$ - $H_2O$  mixture ( $P_{H_2}=0.633$  atm,  $P_{H_2O}=0.337$  atm).

0.35 まで還元した粒子の写真である。白い金属鉄が黒いウスタイトの周囲に点々と生成している。このことはすでに PLUSCHKELL<sup>22)</sup>、雀部<sup>23)</sup>らによつて報告され、その原因は還元をうけやすい特異点が存在するためであるとされている。Photo. 7 の b) は同じく純水素で  $X=0.73$  まで還元した粒子の写真である。周囲の白い金属鉄と黒いウスタイトとの界面はかなり明確であつて、KOHL ら<sup>24)</sup>が報告しているようなウスタイト相内にも鉄が生成するという現象は認められなかつた。

一方、シグモイド型が顕著に現われる条件の一例、すなわち  $P_{H_2O}=0.337$  atm で還元を行なつたときの粒子の断面写真を Photo. 8 に示す。Photo. 8 の a) は  $X=0.42$  まで還元された場合で、金属鉄がまったく生成されていないウスタイト表面が存在したり、金属鉄がウスタイトの周囲に一部細長く生成していたり、あるいは金属鉄が表面から殻状に生成しないで、部分的に生成したりしている。Photo. 8 の b) は  $X=0.70$  まで還元された

場合で、次第に金属鉄が表面から生成してきてはいるが、生成鉄の厚みは純水素で還元した場合の Photo. 7 の b) に比べると均一ではなく、いまだに還元が全く進んでいないウスタイト表面も一部分認められる。

反応が各粒子の外表面全域から進まず、いくつかの活性点から進行しはじめる例はいろいろな反応で観察されており、それらの場合シグモイド型の反応率-時間曲線が得られている<sup>25)26)</sup>。酸化鉄の還元反応においても、Photo. 8 に見られる部分的な還元の進行が還元率曲線をシグモイド型にするものと推察される。

#### 4. 結 論

平均径  $8.1 \mu$  の酸化鉄微粒子を  $900^\circ C$  で、水素あるいは水素-水蒸気混合ガスによつて還元反応を行なつて、次のような結論が得られた。

1) 従来、 $900^\circ C$  という高温域における還元反応では、生成物である水蒸気の阻害作用は起こらないとされ、さらに低温域での還元において見られるシグモイド型の還元率曲線は全く報告されていない。

しかし、本実験のように水蒸気を平衡 ( $P_{H_2O}=0.375$  atm) 近くの  $P_{H_2O}=0.337$  atm まで増加させたところ、ウスタイトから鉄への反応過程でシグモイド型の還元率曲線がきわめて顕著に認められた。また、水蒸気の阻害作用は還元率が低い範囲においてとくに顕著に現われた。

2) 還元途中の試料表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、低い水蒸気分圧下では試料表面に円形に近い気孔が存在し、高い水蒸気分圧下では、初期には細長い溝状の気孔が存在しているが、還元が進むにつれて円形に近い形の気孔へ変化していくのが認められた。

また、 $Fe_3O_4$  から  $Fe_{1-y}O$  への反応が起こらない  $P_{H_2}=0.17$  atm,  $P_{H_2O}=0.83$  atm の混合ガス中で、 $Fe_3O_4$  まで還元した試料にも溝状の気孔がすでに生成していることが認められた。

3) 還元途中の試料断面の顕微鏡写真からは次のようなことが観察された。

低い水蒸気分圧下では、還元が進むにつれてまず、白い金属鉄が黒いウスタイト粒子の周囲に点々と生成する。さらに還元が進むにつれ、金属鉄の生成はウスタイト粒子の周囲を囲みながら進行し、鉄相とウスタイト相の界面はかなり明りようである。また、その界面は求心的に進行することが認められた。

一方、還元率曲線が顕著にシグモイド型になる高い水蒸気分圧下では、総括還元率が  $0.42$  となつても金属鉄がまったく生成されていないウスタイト表面が存在した



り、金属鉄がウスタイトの周囲に一部細長く生成したり、あるいは金属鉄が表面から殻状に生成しないで部分的に生成したりしていた。さらに還元が進んでも、生成鉄層の厚みは低水蒸気分圧下での場合に比較して均一ではなく、いまだに還元が全く進んでいないウスタイト表面も一部分認められた。この部分的な還元の進行が還元率曲線をシグモイド型にするものと推察される。

終わりに、本研究を遂行するにあたり、貴重な助言を頂いた東京工業大学資源化学研究所の明島高司教授、X線回折をしていただきました東京工業大学の加藤誠執助教授、電子顕微鏡写真撮影に協力を頂いた同大学の木六郎氏に深く感謝の意を表します。

### 記 号

$D_p$  = 電子顕微鏡写真から測つた  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の直径  
[ $\mu$ ]

$\bar{D}_{p1}$  =  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の個数基準、長さ平均径 [ $\mu$ ]

$\bar{D}_{ps}$  =  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の個数基準、面積平均径 [ $\mu$ ]

$\bar{D}_{pa}$  =  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の比表面積から計算した平均径  
[ $\mu$ , cm]

$P_{\text{H}_2}$  = 雰囲気ガス中の水素分圧 [atm]

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  = 雰囲気ガス中の水蒸気分圧 [atm]

$S_g$  = クリプトンを吸着ガスに使つた BET 法による  
 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の比表面積 [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]

$T$  = 反応温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$t$  = 反応時間 [min, sec]

$v$  = 体積ガス流量 [ $\text{cm}^3(\text{N.T.P.})/\text{sec}$ ]

$u_{mf}$  = 最小流動化速度 [cm/sec]

$W_i$  = 反応前の試料の重さ [mg]

$X$  =  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  から Fe の反応段階における還元率  
[-]

$X_{W1}$  =  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  から Fe の反応段階における還元率 [-]

$\rho_s$  =  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒子の密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

### 文 献

- 1) L. BOGDANDY and H. G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 603
- 2) Y. HARA, M. TUCHIYA, and S. KONDO: Tetsu-to-Hagane, 55(1969), p. 1297
- 3) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 2

- 4) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 2
- 5) R. TAKAHASHI, J. YAGI, and Y. OMORI: Tetsu-to-Hagané, 57(1971), p. 1597
- 6) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 163
- 7) B. B. L. SETH and H. U. ROSS: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 180
- 8) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 726
- 9) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 290
- 10) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 337
- 11) T. CHIDA, M. IDE, T. TADAKI, and S. MAEDA: Kagaku Kogaku, 36(1972), p. 896
- 12) N. B. GRAY and J. HENDERSON: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1213
- 13) T. OTAKE, S. TONE, and S. ODA: Kagaku Kogaku, 31(1967), p. 71
- 14) M. SUGATA, T. AIDA, Y. HARA, and S. KONDO: Nihon-Kinzoku-Gakkaishi, 31(1967), p. 574
- 15) I. G. DALLA and N. R. AMUNDSON: Ind. Eng. Chem., 53(1961), p. 22
- 16) W. A. LLOYD and N. R. AMUNDSON: Ind. Eng. Chem., 53(1961), p. 19
- 17) M. OZAWA and M. TANAKA: Tetsu-to-Hagané, 58(1972), p. 821
- 18) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: A. I. Ch. E. J., 8(1962), p. 437
- 19) M. TANAKA and M. OZAWA: Tetsu-to-Hagané, 53(1967), p. 1168
- 20) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Met. Trans., 2(1971), p. 3175
- 21) T. CHIDA, T. TADAKI, and S. MAEDA: Preprints for 37th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, E-114, Nagoya (1972)
- 22) W. PLUSCHKELL and H. YOSHIKOSHI: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 715
- 23) M. SASABE, K. GOTO, and M. SOMENO: Tetsu-to-Hagané, 59(1973), p. 185
- 24) H. K. KOHL and H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 411
- 25) T. CHIDA, T. TADAKI, and S. MAEDA: Kagaku Kogaku, 35(1971), p. 449
- 26) W. E. GARNER: The Chemistry of the Solid State, Butterworth, (1955), p. 184