

© 1986 ISIJ

 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  反応媒体を用いた還元・酸化反応  
サイクルの特性

論 文

中野 義夫\*・岩本 慎二\*<sup>2</sup>・前田 隆司\*<sup>2</sup>石田 愈\*<sup>3</sup>・明畠 高司\*<sup>4</sup>Characteristics of Reduction and Oxidization Cyclic Process  
by Use of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  MediumYoshio NAKANO, Shinji IWAMOTO, Takashi MAEDA,  
Masaru ISHIDA and Takashi AKEHATA

## Synopsis :

The reduction of metallic oxides with the reducing gas and recyclic use of the metallic oxides were investigated as an elemental study of looping combustion process newly developed for efficient utilization of thermal energy (i.e., the three stages of combustion: steam-reforming of fuel at low temperature, reduction of metallic oxides at low temperature by the reformed product, and oxidization of metal or partially reduced metallic oxides at high temperature).

$\alpha$ hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) was chosen as a metallic oxide. The reduction and oxidization rates were measured at various temperatures. Hydrogen-water vapor mixtures and air were used in the reduction and oxidization processes, respectively.

In the case of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  cycle, the oxidization rate remarkably decreased with the number of reduction and oxidization repetitions at 1 173K, while the reduction rate was unchanged.

In the case of  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  cycle, both reduction and oxidization rates were unchanged under repetitions of reduction at low temperature (973K) and oxidization at high temperature (1 253K) as well as at the same temperature as that for  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  cycle (1 173K).

It was found that  $\alpha$ hematite has a bright prospect as a reaction medium at reduction and oxidization stages in the looping combustion process.

## 1. 緒 言

蓄熱媒体あるいは反応媒体として金属水素化物、金属酸化物を用いる研究が近年注目されている。金属水素化物は、水素の貯蔵・輸送・熱-化学エネルギー変換材料として注目を浴び、1970年以後今日に至るまでに数多くの研究が報告されている<sup>1)</sup>。金属酸化物は水蒸気との反応によつて水素を製造する、いわゆる、スチームアイアン法の開発<sup>2)</sup>によつて脚光を浴び、その後、水素生成収率の高い金属酸化物の探索が進められている<sup>3)</sup>。

筆者らは<sup>4)</sup>、化学反応を有機的に結合した複合ループ燃焼システムを新しく提案している。このシステムは、

①化石燃料の低温スチームリフォーミング(吸熱反応)

②1の反応によつて生成された還元ガス(主たる生成ガスである  $\text{H}_2$  の他に  $\text{CH}_4$  を含む。)による金属酸化物の低温度 (<973 K)における還元反応(吸熱反応)

③還元された金属あるいは金属酸化物の高温度 ( $\geq 1 273$  K)における酸化反応(発熱反応)より構成されている。全系のエクセルギー・エネルギー解析より、本システムは化石燃料を直接燃焼する従来のシステムに比べて、エネルギーの有効利用度が高いことを明らかにしている。

本研究では、②と③の過程で重要となる反応媒体の探索ならびにその速度論の研究を行つている。熱力学的な面から還元・酸化反応サイクルが可能な反応媒体として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>2)3)</sup>、 $\text{NiO}$ <sup>5)</sup>、 $\text{CuO}$ <sup>5)</sup>、 $\text{CdO}$ <sup>5)</sup>等が提案されてい

昭和 59 年 2 月文部省科学研究 (エネルギー特別研究) 発表会にて発表

昭和 60 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1985)

\* 静岡大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku Hamamatsu 432)

\*<sup>2</sup> 静岡大学工学部 (Faculty of Engineering, Shizuoka University)

\*<sup>3</sup> 東京工業大学資源化学研究所 工博 (Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology)

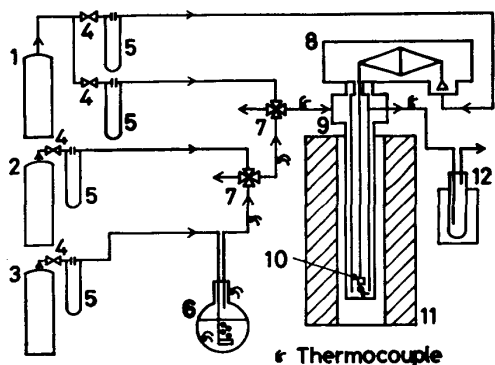
\*<sup>4</sup> 東京工業大学総合理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering at Nagatsuda, Tokyo Institute of Technology)

る。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反応媒体は吸熱量および発熱量共に大であり、本システムにおけるエネルギーレベルからも安定な物質である。しかしながら、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を反応媒体として取り扱い、その特性に関する研究報告例は見当たらない。筆者らは、反応媒体として酸化第二鉄 (ヘマタイト: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を取り上げ、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (マグネタイト) ⇌ Fe<sub>1-y</sub>O (ウスタイト) ⇌ Fe の反応過程の特性を還元・酸化の両面より検討した。その結果、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe<sub>1-y</sub>O 反応サイクルが低温度還元・高温度酸化反応に対して適切であることが確認されたので報告する。

## 2. 酸化鉄粒子の還元・酸化反応サイクル 実験

反応媒体として (i) αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ii) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (iii) αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni は燃料のリフォーミングによつて生成する CH<sub>4</sub> を H<sub>2</sub>, C (または CO) に分解する触媒効果を有するといわれている<sup>6)</sup>。ここでは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ni の添加が還元・酸化反応サイクルにどのような影響を及ぼすかに注目している。

試料 (i)~(iii) の調整条件は次のとおりである。(i) αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、市販の酸化第二鉄粉 (小宗化学薬品) を分析用高純度アルミナをつぼに入れて空気気流中にて 200 K/h の昇温速度で 1573 K まで加熱し、この温度でさらに 1 h 保持し焼成を行い、冷却後、平均径 7 μm の粒子に粉碎した。(ii) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (和光純薬製) を市販の酸化第二鉄粉中に 5 wt% 加え十分に混合した後、(i) と同様な処理条件で試料を調整した。(iii) Ni の添加は、硝酸塩の 1 wt% (金属基準) 水溶液中に (i) の方法で調整した αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を室温下で 25 h 浸し、続いて蒸発乾固・乾燥 (383 K, 25 h) し、その後、空気気流中で 200 K/h の昇温速度で 573 K まで昇温し、この温度でさらに 1 h 保持することによつて Ni



1 N<sub>2</sub> cylinder, 2 Air cylinder, 3 H<sub>2</sub> cylinder, 4 Control valve for flow rate, 5 Orifice flow meter, 6 Saturator, 7 Four-way valve, 8 Micro-balance, 9 Reaction tube, 10 Sample, 11 Electric furnace, 12 Ice trap

Fig. 1. Outline of experimental apparatus.

を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した<sup>6)</sup>。

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。スチームリフォーミングによつて得られる還元ガスのうち水素ガスの割合が 70% 以上と高いため<sup>7)</sup>、本実験では還元ガスとして H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスを用いている。H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスは蒸留水を満してある飽和器 (6) に水素ガスを通すことによつて得た。H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス中の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ほぼ一致することを、前報<sup>8)</sup>の方法によつて確認している。

反応管は透明石英製の二重管式で、外管の内径 30 mmφ、長さ 477 mm、内管は内径 20 mmφ、長さ 500 mm と長くして還元ガスの温度が所定の温度まで十分上がるように工夫している。白金網製 (80 メッシュ) のかごの内側に 1~5 μm の石英ガラスウールを薄く敷き、試料を約 30 mg 充填する。このかごを白金線 (0.1 mmφ) に連結し、自動記録型マイクロ天秤 (島津製 RMB-50) より反応管内に吊す。設定温度において、還元および酸化実験を行った。両実験期間中以外は、不活性ガス (脱酸素した窒素ガス) を反応管内に流している。実験に伴う試料の重量変化は連続的に記録計に記録され、その重量変化曲線の傾きより還元および酸化反応速度を計算した。なお、温度測定のために白金-白金ロジウム熱電対をかごの下約 3 mm の位置に設置している。還元・酸化に伴う試料表面の状態の観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。本実験の温度範囲は還元温度 973~1173 K、酸化温度 1073~1253 K とした。反応管の外管と内管の環状部に送り込む還元ガス流量は 320~650 N cm<sup>3</sup>/min、空気流量は 190~240 N cm<sup>3</sup>/min とした。なお、還元ガス、水蒸気ガスが天秤室に入らないようにす

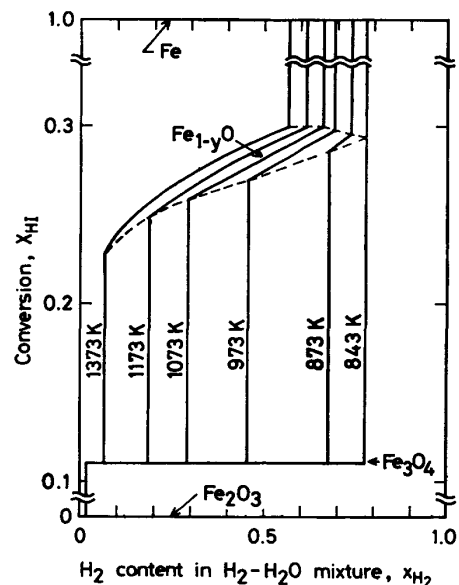


Fig. 2. Equilibrium relation of Fe-O-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

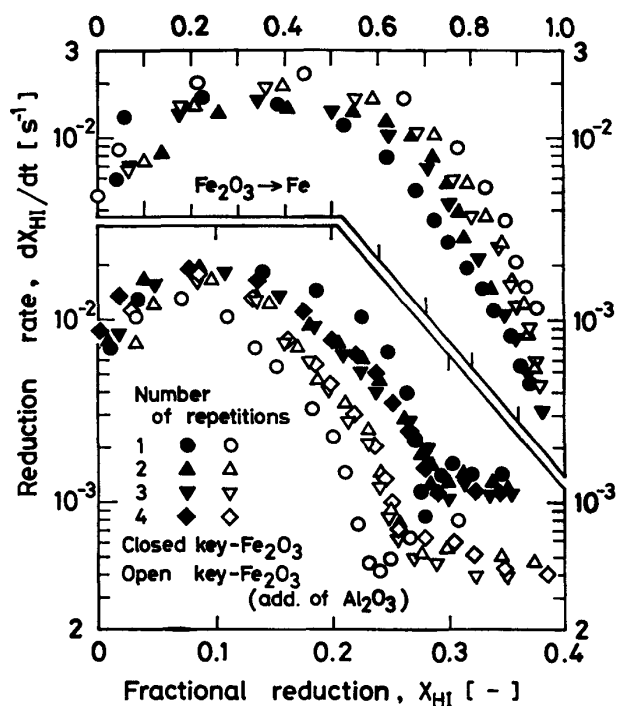


Fig. 3. Reduction rates of hematite to iron when  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  cycle was repeated by hydrogen and air at 1173K.

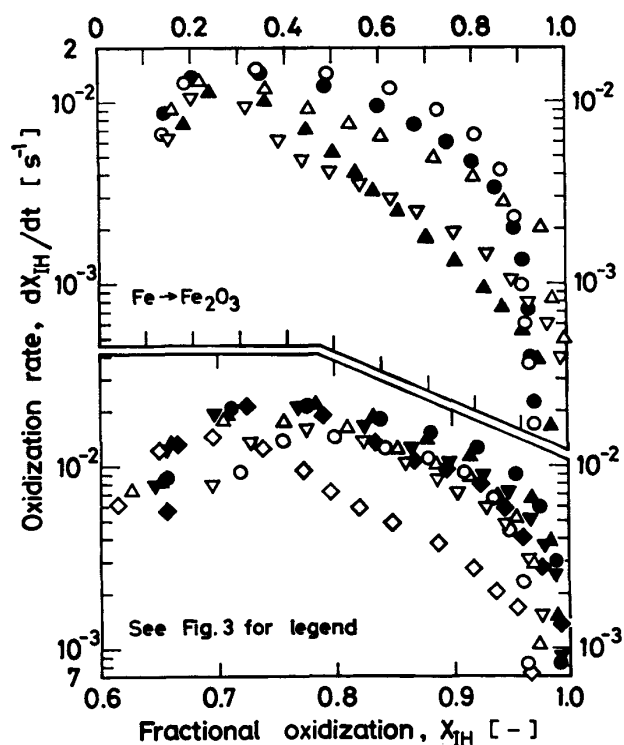


Fig. 4. Oxidation rates of reduced iron to hematite when  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  cycle was repeated by hydrogen and air at 1173K.

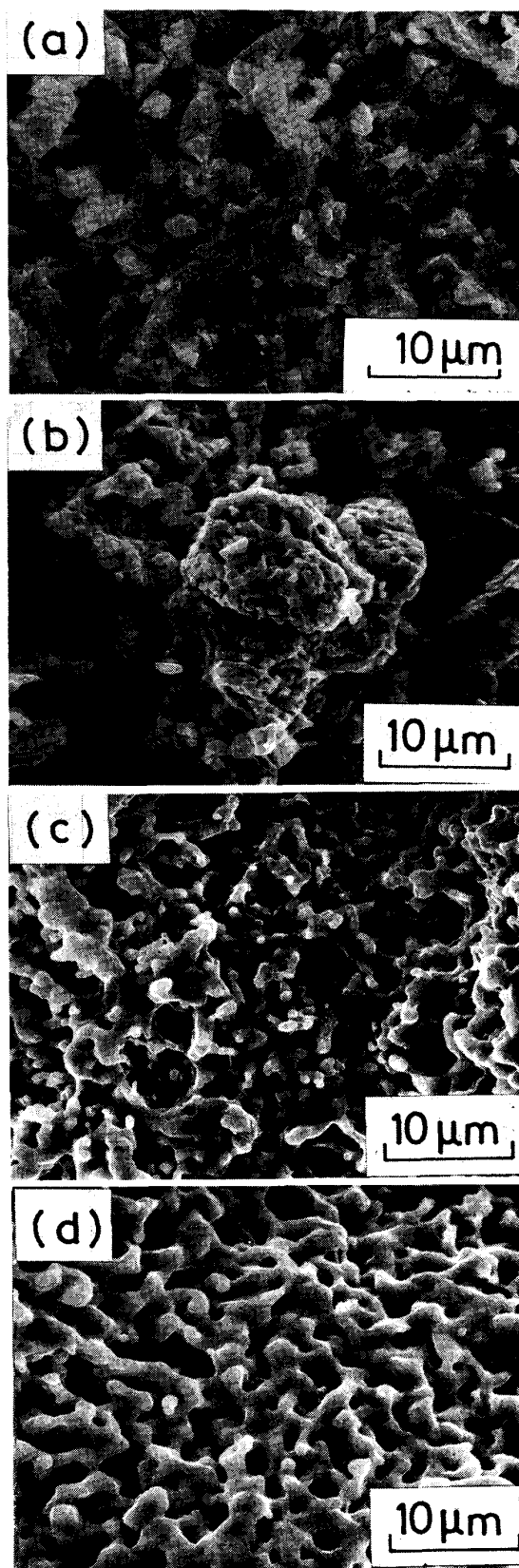


Photo. 1. Surface structure of (a)  $\alpha$ hematite particles, and surface structures of reduced iron ((b) 1st- (c) 2nd- and (d) 3rd repetitions) after reduction of hematite in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  cycle.

るため  $\text{N}_2$  ガス (全流量の 5~10%) を天秤室から反応管内に送り込んでいる。

### 3. 実験結果ならびに考察

Fig. 2 は DARKEN ら<sup>9)10)</sup>の文献値を基に作成した Fe-O-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の平衡図である. この平衡図より, 各温度における反応経路と水素分率  $x_{H_2}$  との関係が分かる. Fig. 2 に示す酸化鉄の逐次反応を利用して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe ならびに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe<sub>1-y</sub>O 反応サイクルの実験を行った.

(i) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe 反応サイクル: Fig. 3 と 4 に反応温度 1173 K における還元・酸化反応速度と転化率との関係を示している. ここで, 還元の場合の転化率  $X_{HI}$  は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe の転化率をそれぞれ  $X_{HI}=0, 1$  と定義している. 一方, 酸化の場合の転化率  $X_{IH}$  は Fe と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の転化率をそれぞれ  $X_{IH}=0, 1$  と定義している. Fig. 2 には中間生成物である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>1-y</sub>O の転化率を各温度に対して示している. 転化率が 0.9 以上と高い場合の繰返し実験 (H<sub>2</sub> 還元, 空気酸化) では,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料とも還元速度の低下は見られなかつた (Fig. 3). しかしながら, 還元・酸化を繰り返すと, 酸化速度は著しく低下した (Fig. 4). 転化率  $X_{HI}$  が 0.35~0.4 (鉄が生成) と低い場合の繰返し実験 ( $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.295$  の H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス還元, 空気酸化) では,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元および酸化速度の低下はほとんど認められなかつた (Fig. 3 と 4). 一方, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の場合には, 還元速度はほとんど変化しないが, 酸化速度は繰返し回数が増大に伴って低下する傾向が認められた (Fig. 3 と 4). このような酸化速度の低下の要因を調べるために走査型電子顕微鏡による粒子表面状態の観察を行った.

Photo. 1 は粒子表面状態の写真である. (a)は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料である. (b), (c), (d) は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元・酸化を繰り返したときの還元時 ( $X_{HI}>0.9$ ) における写真である. 1 回の還元の場合には, 個々の粒子の形状は保たれ, 粒子の表面に細かい細孔が観察される. ところが, この試料を酸化して再び還元した 2 回および 3 回還元の場合には, 個々の粒子の形はほとんど観察されず全体が網目状を呈した. Fig. 4 に示した酸化速度の低下はこのような粒子の形状形態の変化に対応しており, 還元試料の構造が網目状をとると還元試料の酸化速度は非常に遅くなると考えられる.

Photo. 2 の (b'), (c'), (d') は前に示した Fe まで還元された試料を空气中で酸化したときの粒子表面の状態を示している. 網目状の形態を示した還元試料を酸化すると, 網目構造は失われ個々の粒子の集合体となつている. 繰返し還元・酸化において, 還元時の構造は著しく

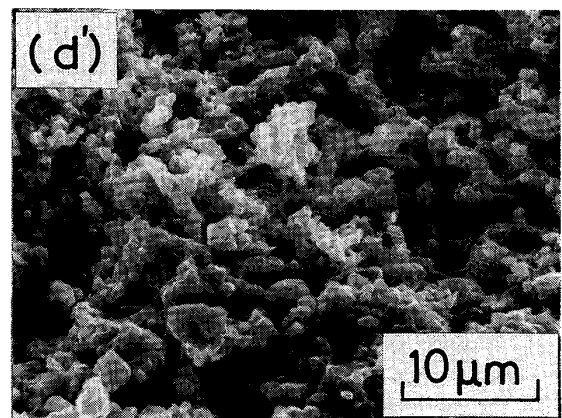
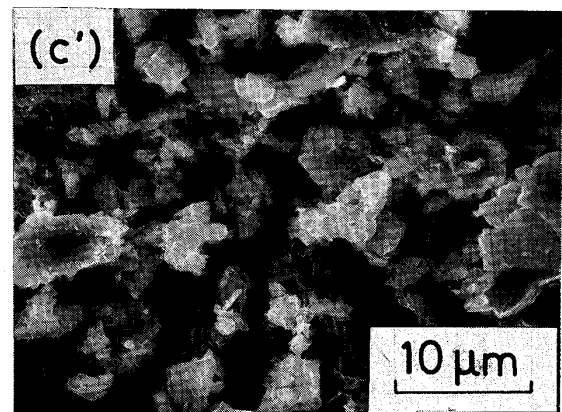
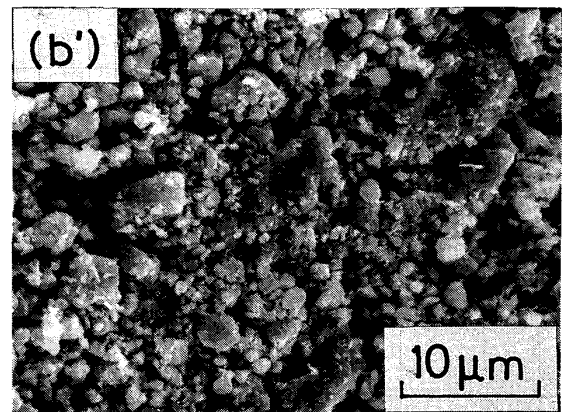


Photo. 2. Surface structures of hematite ((b') 1st- (c') 2nd- and (d') 3rd repetitions) after oxidation of reduced iron in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe cycle.

変化するが, 酸化時の構造はほとんど変化しないことが分かつた. この結果は, 還元・酸化の繰返しによつて, 酸化試料の還元速度がほとんど影響されずほぼ同じ値を示したことに対応している.

(ii) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ Fe<sub>1-y</sub>O 反応サイクル: Fig. 5 と 6 に反応温度 1173 K における還元・酸化速度と転化率との関係を示している. Fig. 5 において, 図中の斜線は Fe<sub>1-y</sub>O 領域に相当する転化率の範囲である.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の場合には, 水蒸気分圧比  $P_{H_2O}/(P_{H_2}+P_{H_2O})=0.388$  で還元を行つている. この水蒸気分圧比のもとで

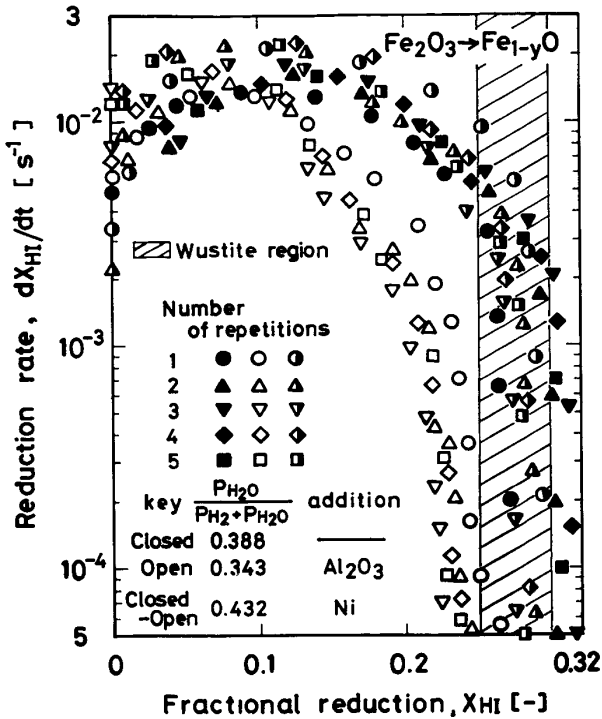


Fig. 5. Reduction rates of hematite to wustite when  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  cycle was repeated by hydrogen-water vapor mixtures and air at 1173K.

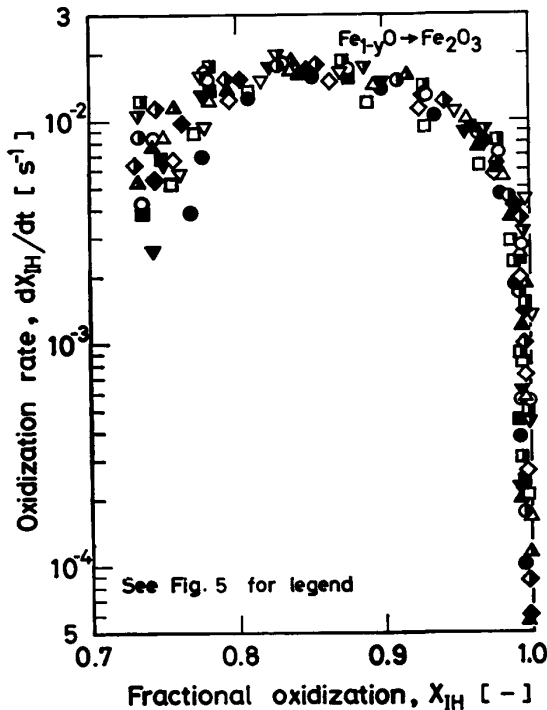


Fig. 6. Oxidation rates of reduced wustite to hematite when  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  cycle was repeated by hydrogen-water vapor mixtures and air at 1173K.

は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  は  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  ( $X_{HI}=0.3$  に対応) まで還元される。5回の還元・酸化の繰返しでは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  反応

サイクルで観察された還元速度の低下は見られなかった。Ni を含浸担持した  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}$  試料の場合には、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料の場合とほぼ同程度の還元速度が得られた。ところが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  試料の場合には、水蒸気分圧比を 0.343 と低下させて Fe への反応が進行する条件に設定したにもかかわらず、還元速度は他の試料の還元速度に比べて相対的に遅くなった。とくに、転化率  $X_{HI}=0.23$  付近から還元速度は急激に低下した。従つて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  相内の還元速度を著しく低下させる効果を有すると考えられる。本実験では、転化率 0.28 程度で還元を停止している。繰返し還元・酸化においては還元速度の低下は認められなかった。つぎに、Fig. 6 より、酸化速度は 3 種類の試料とも幅広い転化率にわたつて高い値を示し、繰返しによる速度の低下は起こらなかった。Photo. 3 は、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料を例にとり、還元試料 ( $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ ) の粒子表面 (b, c) ならびに酸化試料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の粒子表面 (b', c') の状態を示している。b と b' はそれぞれ繰返し還元・酸化の 1 回目の結果である。c と c' はそれぞれ 3 回目の結果である。各粒子の形状形態の変化はほとんど認められなかった。このことは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応サイクルでは繰返し還元・酸化において反応速度が変わらない結果 (Fig. 5 と 6) に対応している。

3 種類の試料について、反応温度 1173 K を例にとり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  (鉄が少し生成する転化率  $X_{HI}=0.3\sim 0.4$  の範囲も含める) 反応サイクルについて検討した結果、還元・酸化を繰り返す反応媒体として  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  が有望であること、ならびに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応サイクルが速度面からも適切であることが確認できた。従つて、以下に述べる低温度還元・高温度酸化の実験は  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  試料のみについて行つた。

(iii) 低温度還元・高温度酸化反応： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応の低温度還元 (還元温度 973~1163 K) 及び高温度酸化 (酸化温度 1173 K) 実験の結果を Fig. 7 に反応速度と転化率の関係で示している。図中の各温度における  $P_{\text{H}_2\text{O}}/(P_{\text{H}_2}+P_{\text{H}_2\text{O}})$  の値はウスタイト-鉄平衡ガス組成に非常に近い値である。このような条件を選んだ理由は、水蒸気改質反応によつて生成する  $\text{CH}_4$  を生成鉄の触媒作用<sup>6)</sup>を利用して  $\text{H}_2$  と C に分解する点にある。還元反応過程では、反応速度は還元温度の低下と共に減少している。前報<sup>6)</sup>で示した反応速度式  $dX_{HI}/dt = (k_V)_R (x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}_2e}) P$  を用いて活性化エネルギーを算出した。ここで、見かけの速度定数  $(k_V)_R$  は反応温度のみならず転化率の関数で表される。活性化エネルギーは転化率の増大と共にほぼ直線的に増大し、転化率  $X_{HI}=0\sim 0.2$

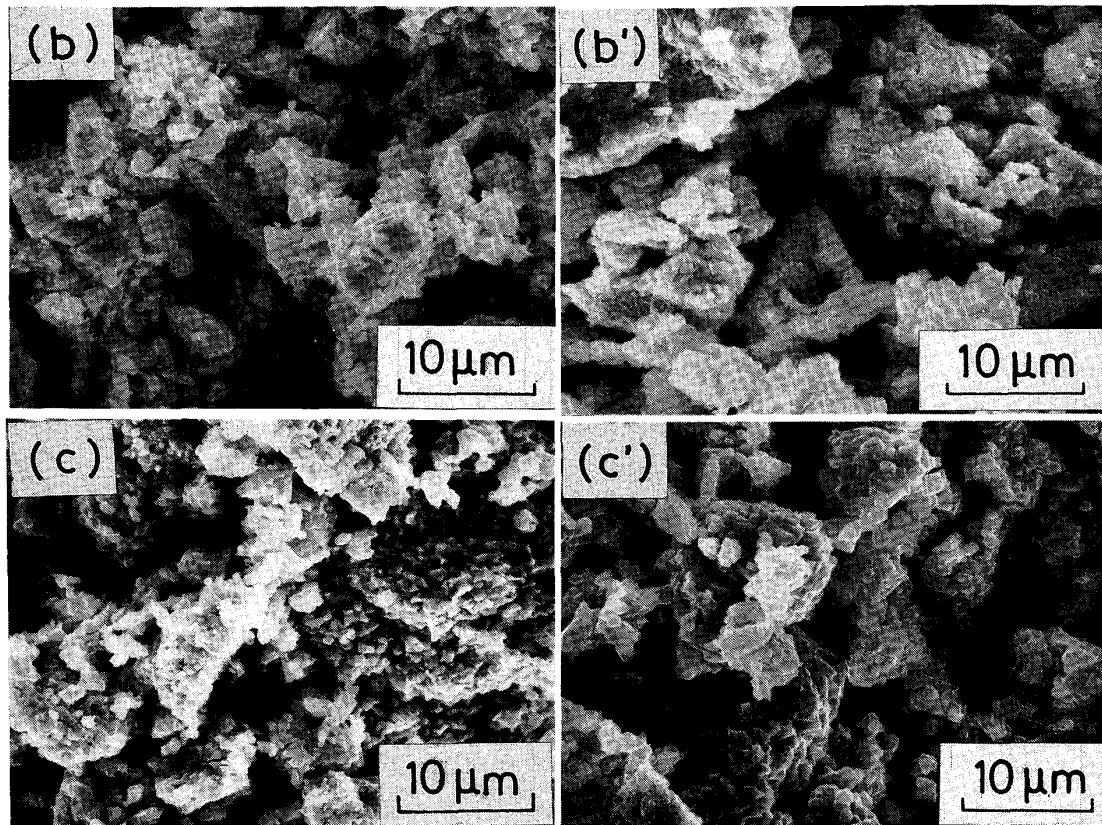


Photo. 3. Surface structures of wustite ((b) 1st- and (c) 3rd repetitions) and hematite ((b') 1st- and (c') 3rd repetitions) after repetitions of reduction and oxidization in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  cycle.

の範囲で  $34 \sim 50 \text{ kJ/mol}$  となつた。この値は、たとえば、McKEWAN<sup>11)</sup>, YAGI & ONO<sup>12)</sup>, SPITZER<sup>13)</sup> によつて得られた活性化エネルギーにほぼ一致している。酸化過程では、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  を還元温度の異なる条件下で生成したにもかかわらず、高温下における酸化速度はほぼ同程度の値を示した。このことは、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  の酸化速度は  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  の還元温度 (生成温度) に依存しないことを示している。Fig. 8 は  $973 \text{ K}$  と低い温度で  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  まで還元を進めた試料を、 $1073, 1173, 1253 \text{ K}$  と高い温度で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  へと酸化を進めた場合の転化率対時間の関係を示している。酸化反応温度が低い場合には、この曲線はシグモイド型となつている。この原因としては、核生成に伴う潜伏期の影響<sup>14)</sup>、気体の置換時に生ずる希釈効果<sup>15)</sup>等が考えられる。この曲線の傾きより求まる反応速度は、反応温度が高くなつても若干大きくなる程度である。従つて、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  の反応速度の温度依存性は逆の反応 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_{1-y}\text{O}$ ) の温度依存性に比べてかなり小さいことが分かつた。

(iv)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応サイクルの低温還元・高温酸化の繰返しと反応速度: 還元温度  $973 \text{ K}$ , 水蒸

気分圧比  $P_{\text{H}_2\text{O}}/(P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.319$  の  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  混合ガスで  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  まで還元し、その後、 $1253 \text{ K}$  の温度で空気による酸化を行つた。この還元・酸化反応の繰返しが両反応速度にどのように影響を及ぼすかについて検討した。Fig. 9 は転化率を時間に対してプロットしている。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  が転化率  $X_{HI} = 0.2$  まで還元されるのに約  $2 \text{ min}$ 、最終の  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  まで還元されるのに約  $6 \text{ min}$  を要した。一方、 $1253 \text{ K}$  における  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  の酸化速度は非常に速く、 $1 \text{ min}$  以内にほぼ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  まで酸化された。Fig. 10 は、Fig. 9 の転化率対時間曲線の傾きより求めた反応速度を転化率に対してプロットしている。還元・酸化の繰返しによる両反応速度の低下は見られなかつた。

以上の結果より、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  は低温還元・高温酸化の反応媒体としても有望であること、および、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応サイクルが還元・酸化の繰返し操作に適切であると言える。今後、この反応サイクルを複合ループ燃焼法に適用するためには、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  反応媒体の低温還元・高温酸化の繰返し時における固体構造の安定性、耐久性について実用面からの検討が必要となる。

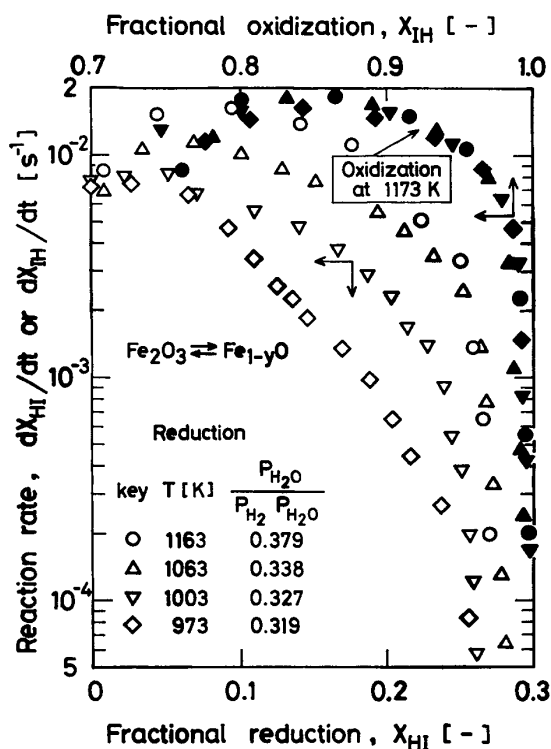


Fig. 7. Reduction rates of hematite to wustite by hydrogen-water vapor mixtures in the range of 973K to 1163K and oxidation rates of wustite to hematite by air at 1173K; the wustite samples were reduced from hematite at 973-1163K.

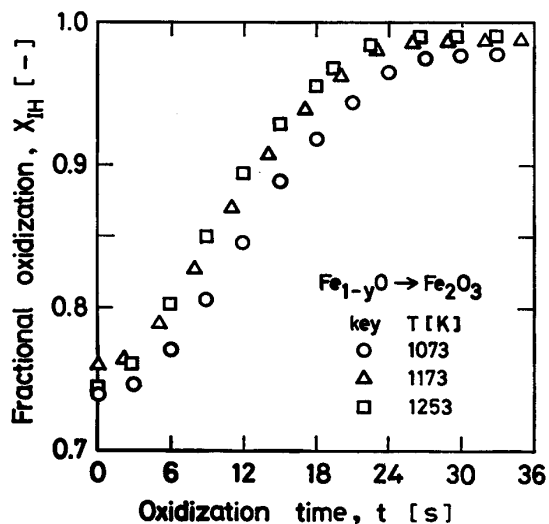


Fig. 8. Temperature dependency of oxidation rates of wustite to hematite.

#### 4. 結 言

複合ループ燃焼法<sup>4)</sup>の要素研究として、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}$  反応媒体の還元・酸化反応特性を速度論の面から検討し、つぎの結論を得た。

1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}$  反応サイクル (i) 反応速度に関する結果：還元率が 0.9 以上と高い場合には、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  お

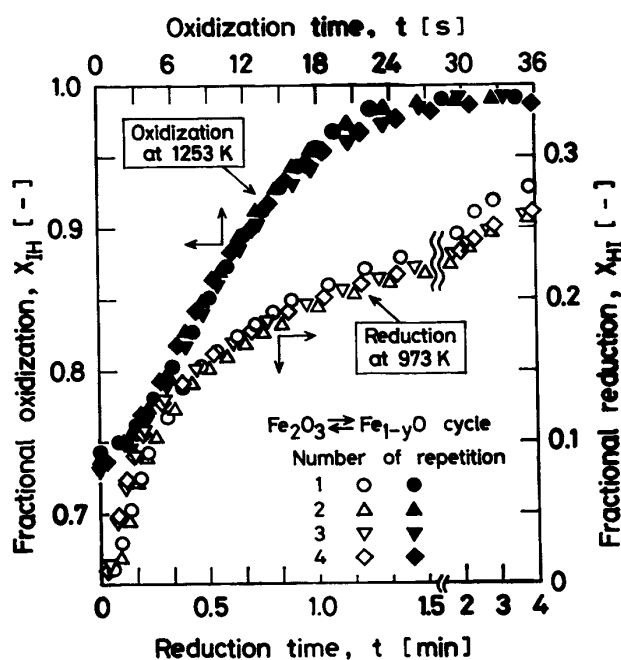


Fig. 9. Repetitions of reduction at 973K and oxidation at 1253K in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  cycle.

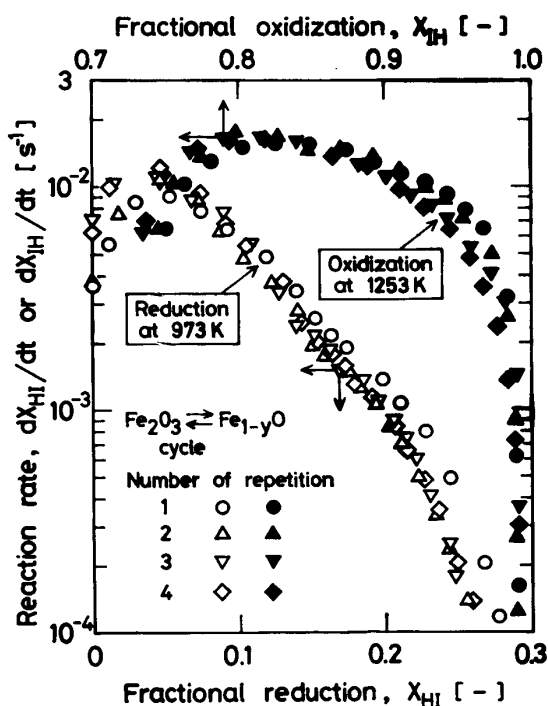


Fig. 10. Effects of repetitions of reduction at 973 K and oxidation at 1253K on both reaction rates in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  cycle.

よび  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  の還元速度の低下は認められなかつた。しかし、酸化速度は著しく低下した。還元率が 0.3~0.4 と低い場合には、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元・酸化反応速度の低下は認められなかつた。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  は還元・酸化の繰返し回数の増大に伴って酸化速度のみが低下する傾

向が認められた。(ii) 試料表面の観察結果:還元率が0.9以上と高い場合には,還元鉄の形状はネットワーク構造を示した。一方,酸化試料の形状は変わらなかった。還元率が0.3~0.4と低い場合には,還元および酸化試料の形状形態は変化しないことが分かった。

2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応サイクル  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Ni の還元・酸化反応速度 (1173 K の反応温度) は還元・酸化の繰返しによつてほとんど影響されなかつた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加は  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  相内の還元速度を著しく低下させた。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 1173 K より低い温度 (973~1163 K) で還元し,生成した  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  の 1173 K における酸化速度は還元速度に関係なくほぼ同じ値となつた。低温度還元 (973 K)・高温度酸化 (1253 K) の繰返しにおいても両反応速度の低下はほとんど認められなかつた。

3)  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を反応媒体とする  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{1-y}\text{O}$  反応サイクルは複合ループ燃焼法の還元・酸化反応サイクルとして有望であることが確認できた。

本研究は文部省科学研究費 (エネルギー特別研究「無機工業プロセスにおける省エネルギー技術」課題番号 59040009) の援助を受けた。付記して謝意を表す。

## 文 献

- 1) 小野修一郎: MOL (1977), p. 35
- 2) P. B. TARMAN: Proc. Synth. Pipeline Gas Symp., 8 (1976), p. 129
- 3) 大塚 潔: 化学工学, 46 (1982), p. 723
- 4) 明島高司, 石田 愈, 中野義夫: 化学プロセスにおけるエネルギーの有効利用に関する研究報告書, 文部省科学研究費 (エネルギー特別研究) (1985), p. 41
- 5) H. J. RICHTER and K. F. KNOCH: ACS Symposium Series 235, ed. by R. A. GAGGIOLI (1983)
- 6) 笠岡成光, 阪田祐作, 名本哲二: 化学工学論文集, 8 (1982), p. 168
- 7) 前田隆司, 常重保則, 中野義夫, 石田 愈, 明島高司: 昭和 59 年度触媒研究発表会講演予稿集 (1984 年 10 月), p. 214
- 8) 中野義夫, 石田 愈, 白井 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 167
- 9) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 67 (1945), p. 1398
- 10) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 11) W. M. MCKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 2
- 12) T. YAGI and Y. ONO: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 13) R. H. SPITZER, F. S. MANNING and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 726
- 14) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1899
- 15) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 77