

(27) 粉状還元鉄の再酸化

名古屋大学工学部

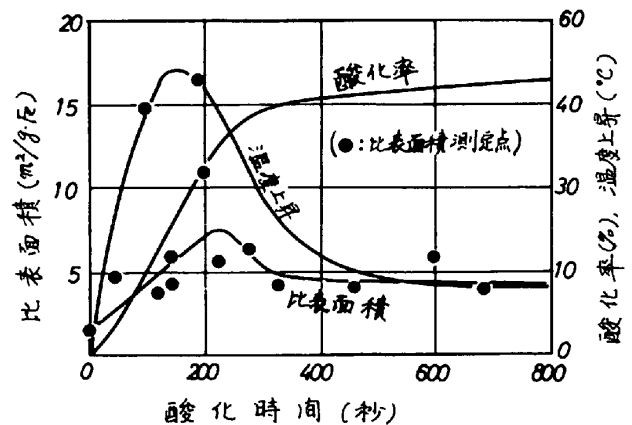
○井上義章 井上道雄

I 緒言 粉状還元鉄を低温度域で再酸化すると、最初非常に速くその後一転して低速度で酸化が進みその酸化率は鉄種と還元温度によって異なるが、かなり高い酸化率に達することを前報において明らかにした。このように最初非常に速く酸化が進むがその後急激に酸化速度が遅くなるのはいかなる原因によるかは研究する目的で、試薬 Fe_2O_3 を使用して再酸化のさいの酸化反応熱による試料の温度変化と比表面積の変化を求め、酸化が進むにつれて粉状還元鉄にどのような変化が現われるかを調べた。

II 実験方法 実験装置としては、試料の重量変化と温度変化を自動記録できる上皿式熱天秤を使用し粉酸化鉄(Fe_2O_3)は直径20mmφ深さ2mmの広くて浅い円筒状白金容器に入れガスとの接触をよくするように注意した。実験方法としては市販の試薬 Fe_2O_3 を600℃で35分間還元した後 H_2 雰囲気のもと400℃に持ち来し、油回転ポンプで真空に引き所定酸素濃度の O_2 - N_2 混合ガスを注入して1気圧に達したならば同じ濃度の O_2 - N_2 混合ガスを1.0 l(N.T.P.)/minの流速で流した。酸化が進むにつれて起こる重量変化と温度変化を自動記録させるとともに、酸化の途中の段階における試料の性状を調べるため所定の時間酸化した後雰囲気を変えて真空に引きそれ以上酸化が進まないようにすると同時に温度を下げ室温まで冷却して部分酸化鉄を得た。これを表面積測定用の試料としてBET装置により N_2 を吸着ガスとして表面積を求めた。

III 実験結果および考察 600℃で還元した鉄を400℃、4.7% O_2 - N_2 混合ガスで酸化するさいの酸化率、温度、比表面積の変化を第1図に示す。この図から酸化率はごく初期の遅れを除けば、酸化時間に対しては1次の関係をもつて増加していることがわかる。この1次の関係は1% O_2 - N_2 混合ガスで酸化する場合にもみられ、しかも酸化に伴う重量増加速度は酸素濃度には比例しているが、試料重量には関係していない。1.0 l(N.T.P.)/minの流速では物質移動係数は約3.8 cm/secである。20% O_2 - N_2 混合ガスで酸化した場合は非常に酸化速度が速く測定することができなかった。これは酸化の初期ではガス境膜中の酸素分子の拡散が律速段階であることを示している。一方酸化の初期における部分酸化還元鉄の比表面積は酸化時間とともに増加している。これは急速な酸化のためクラック、ポア等が生じたり酸化物が剥離するためと考えられ、この結果酸化物のあつさが薄くなり酸素イオンと鉄イオンが酸化物中を拡散する抵抗が小さくなるので、かなりの酸化率に達しても依然として酸素分子の拡散が律速段階となっているのである。

酸化率が時間に対する直線関係からそれる時期においては、比表面積も減少しはじめており、酸化物生成による容積増加のため気孔が閉塞されるか、あるいは埋められ、表面層をなしている酸化物の層があつくなり、鉄イオンと酸素イオンの移動距離が長くなってこれらのイオンの拡散抵抗がガス境膜中の酸素分子の拡散抵抗より大きくなるため、この段階に達すると律速段階がガス境膜中の酸素分子の拡散律速から酸化物中のイオン拡散律速に移ったものである。



第1図 600℃還元鉄を400℃、4.7% O_2 - N_2 混合ガスで酸化するさいの比表面積、酸化率、温度上昇