

(9) 1273~1373 KにおけるカルシウムフェライトのCO-CO₂

混合ガスによる還元平衡の起電力法による直接測定

九大院 ○鄭元燮 九大工 村山 武昭 小野 陽一

1、緒言 カルシウムフェライトは高炉の主原料である焼結鉱の構成鉱物の一つで、自溶性焼結鉱中には30%~40%含まれており、酸化鉄に次いで重要な成分である。高炉内の焼結鉱の還元を考える場合、温度が高いシャフト下部での還元速度が重要であり、高温域での酸化鉄やカルシウムフェライトの平衡関係が必要となる。著者らは前報¹⁾で1273K以下でのカルシウムフェライトの還元平衡ガス組成を測定して報告した。そこで、本報では引き続いて高温でのCO-CO₂混合ガスによるカルシウムフェライトの還元平衡のジルコニア固体電解質を用いた起電力法による直接測定²⁾を行ったので報告する。

2、実験 カルシウムフェライト(CF, C₂F; C:CaO, F:Fe₂O₃)試料は市販のCaCO₃とFe₂O₃の特級試薬粉末を当量比に配合し、大気中で焼成して作成した。起電力法用の試料は熱天秤法の結果をもとにCFあるいはC₂Fを熱天秤で所定の比率のCO-CO₂(あるいはH₂-CO₂)混合ガスで還元して作成し、各相境界線の組成になるように調合し、X線同定で確認した。起電力法のセルは次のように構成して使用した。

Pt/A(O), B(O), C(O)/ZrO₂(Y₂O₃)/CO, CO₂/Pt---(I) Pt/A(O), B(O), C(O)/ZrO₂(Y₂O₃)/air/Pt---(II)

ここで、A(O), B(O), C(O)はたがいに平衡する3種類の酸化物あるいは2種類の酸化物とFeを示す。セルの一例を示すと次のようになる。 Pt/Fe, CaO, C₂F/ZrO₂(Y₂O₃)/CO, CO₂ or air/Pt

セル(I)ではマスフローコントローラでCOとCO₂のガス流量を調節し、ガス組成を変えて起電力を測定し、起電力が零となる組成をその温度での平衡ガス組成とした。なお、実験温度は1273~1373Kとした。また、従来の研究結果と比較するため、CO+1/2O₂=CO₂の反応の標準自由エネルギー変化を求めるために、セル(II)では空気を参照極として種々の温度におけるカルシウムフェライトの酸素ポテンシャルを測定した。

3、結果 実験結果をFig.1に示す。図のように各境界線の平衡ガス組成は前報¹⁾の境界線の延長線上に良く乗っている。Fe-CaO-C₂Fの境界線(K:▲印)とC₂F-W-Feの境界線(L:○印)が約1308Kで重なって一つの線になる傾向がみられ、Schürmannら³⁾の結果とは異なっている(ここで、W:FeO)。CW₃F-CWF-C₂Fの境界線(E)とC₂F-CW₃F-Wの境界線(D)はSchürmannらの結果より低CO側にずれており、この二つ線が重なる温度は1400Kとなり彼らの1333Kより高くなっている。セル(I)、(II)の結果から計算したCO+1/2O₂=CO₂の反応の標準自由エネルギー変化の値はChipman⁴⁾の結果と良く一致した。

文献

- 1)鄭ら：鉄と鋼，73(1987)S21
- 2)鄭ら：日本金属学会秋期大会一般講演概要、第99回(1986)，p.200
- 3)E. Schürmann et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 44(1973), p.637
- 4)J. Chipman: Trans. Amer. Soc. Met., 30(1942), p.817

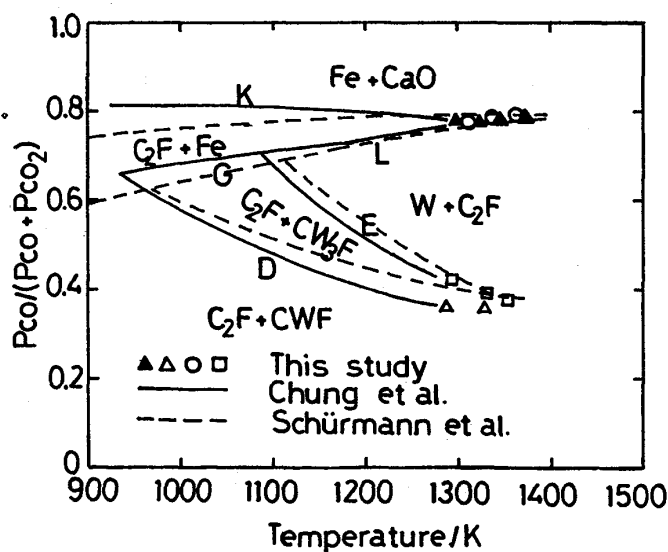


Fig.1. Equilibrium diagram for calcium ferrite reduction by CO-CO₂.