

(21) 973~1273 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 ○鄭元雙 九大工 村山武昭 小野陽一

1、緒言 カルシウムフェライトのガス還元平衡関係は高炉内で起こる諸過程を解析する上で重要である。しかし、これに関する研究は少なく、しかも研究者や測定方法によって結果が異なっている。熱天秤法より精度が良い起電力法の結果から平衡CO-CO₂ガス組成を求めるには $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ の反応の標準自由エネルギー変化の値を必要とするが、この値は研究者によってかなり異なっており、どの値を使用するかによって結果が変わってくる。そこで、本研究では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¹⁾を行い、熱天秤法による結果と比較した。

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。得られた試料はX線同定で確認した。起電力法による測定に先立ち、熱天秤法による測定も行った。熱天秤法では、相境界付近で重量変化曲線をみながらCO-CO₂混合ガスの組成を変化させ酸化と還元を繰り返し、相境界のガス組成を求めた。

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。起電力法では次のセルを構成し使用した。

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)はそれぞれ各酸化物あるいはFe, CaOを示す。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973~1273 Kとした。セル(II)では空気を基準極として種々の温度における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起電力法の結果と熱天秤法の結果とが良く一致した。C₂F-CaO-Feの境界線はSchürmann²⁾の結果と比較してみると高温では良く一致しているが、低温では高CO側にずれる。C₂F-Fe-Wの境界線はSchürmann²⁾の結果と良く一致しているが、CW₃F-CWF-C₂Fの境界線は低CO側にずれている(ここで、W:FeO)。セル(I), (II)の結果から計算した $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ の反応の標準自由エネルギー変化の値はChipman³⁾の結果と良く一致した。

文献

1)鄭ら：日本金属学会秋期大会一般講演概要、第99回、(1986), p. 200

2)E. Schürmann et al.: Arch. Eisenhüttenwes., 44(1973), p. 637

3)J. Chipman: Trans. Amer. Soc. Met., 30(1942), p. 817

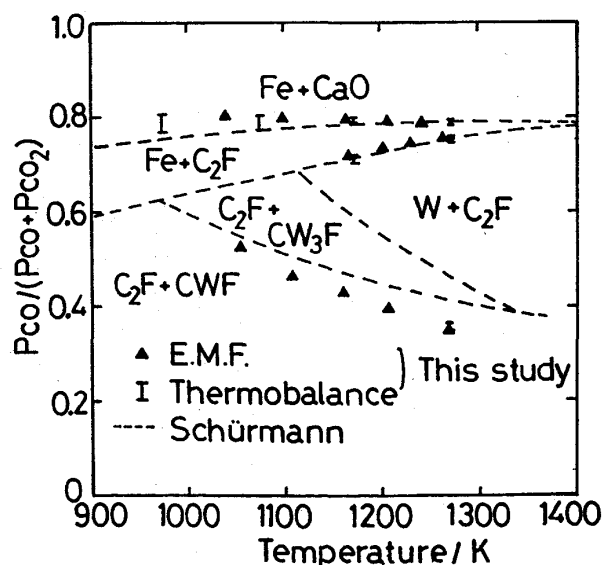


Fig.1 Equilibrium diagram for calcium ferrite reduction by CO-CO₂.