

(36) 固体炭素還元過程に於ける酸素分圧の変化
(酸化鉄の還元速度に関する研究—Ⅱ)

東京大学工学部冶金学科

○ 森下 勝

佐野信雄 松下幸雄

実験の目的及び方法

酸化鉄のまわりの酸素分圧が、還元過程でどの様な低下を示すかということは還元機構の解析にあたって、興味ある問題である。本実験では、前報に続き、酸化鉄粉末充填層中の酸素分圧の低下のまようも、市販の固体電解質 ZrO_2-CaO を用いた酸素濃度電池（標準極は $Ni+NiO$ ）により連続測定した。還元剤としては、微粉末炭素及び、炭素塊を用いた。電池の構造をいろいろ変え（Fig. 1 参照）又昇温に用いた Ar の脱酸の条件を変えてその影響を調べた。又充填層中及び雰囲気中の場所による違いも実測した。

実験結果及び考察

実験は現在進行中であり、結論を出す段階ではないが、一応観測された事実を列挙すると次の様になる。Ar の脱酸 ($MgO \sim 500^\circ C$, $TiO_2 \sim 800^\circ C$, 脱酸せず) による違いは認められない。電池の構造 (Fig. 1) により、酸素分圧の低下速度が、かなり異なり、(Fig. 2) ガスの拡散速度が、変わるこがうかがえる。雰囲気中の酸素分圧は、ブードワー平衡酸素分圧よりずっと高く、これは還元進行に伴い低下する。充填層中の場所による酸素分圧の違いは顕著ではないが、炭素に近き方が低い。これは X 線解析によっても裏付けられた。雰囲気中の酸素分圧にも、かなり勾配があるようである。還元初期の酸素源としては、炭素に吸着していると思われる酸素、及び酸化鉄の解離によるものが考えられるが、はつきりしない。Ar 中の酸素は関係なさそうである。いずれの場合も、 $Fe_3O_4-Fe_2O_3$ の平衡で一時止り、 Fe_2O_3-Fe の平衡に落ちつく。これは還元初期では、充填層中のガス拡散が相対的に早く、酸化物表面が、還元性雰囲気にならされており、これが、 Fe_2O_3 の還元段階では、逆転する為であろうと思われる。

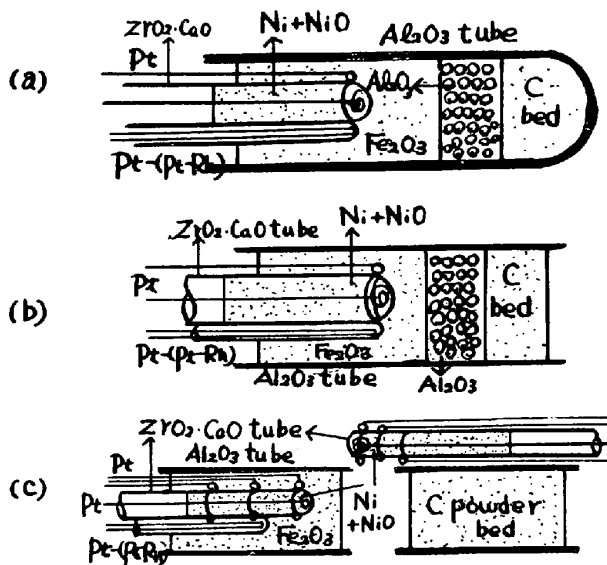


Fig. 1 Construction of the cell

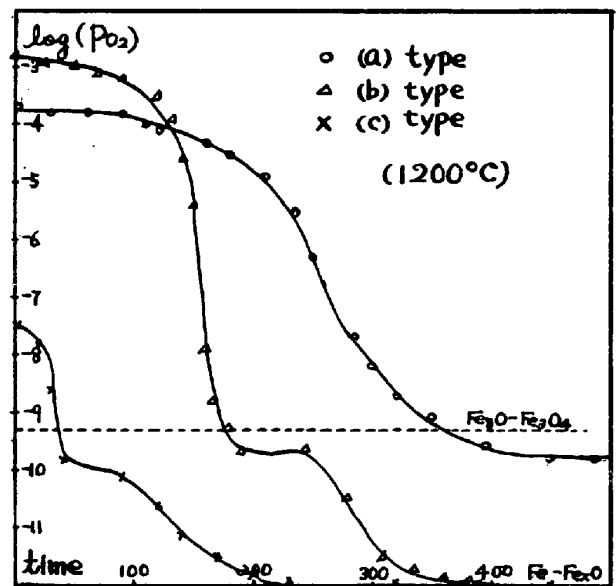


Fig. 2 (Change of $\log(P_{O_2})$ with time (min.)