酸化鐵の還元平衡に關する研究 (第3報)

FeO(l) + CO = Fe(s) + CO₂ 反應の平衡の測定
(鐵鋼協會第32回秋季講演大會講演 昭21,10 於東京)

三 本 木 貢 治 *

A research on the reduction equilibrium of iron oxides. By Koji Sanbongi:

The 3rd report: The equilibrium measurement of the reaction,

In continuation of the previous report, the author measured the equilibrium relation among molten iron oxide, solid iron, and CO/CO₂ mixed gas at the range of 1390°C~1490°C. From this result, the following equation was obtained for the temperature function of Log K,

$$\text{Log } K = \frac{\left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}\right)}{T} - 5.3683$$

In addition, at the range of temperature, measuring the oxygen concentration of the iron oxide which coexist with iron and compared with the hitherto value. At the end, the temperature function of equilibrium constant of the reaction, FeO(l) + H₂ = Fe(s) + H₂O, was calculated and obtained the following equation

$$\text{Log } K = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = \frac{6387}{T} - 4.0714$$

本反應の FeO 共に同體なる 600°C~1100°C の範圍に於ては已に多くの研究があり一致した結果を與へて居る。その後 D. W. Murphy, W. P. Wood & W. E. Jominy⁽¹⁾ は更に高温迄測定し FeO の液相の範圍に及んだ。H. Schenck⁽²⁾ はこの測定結果より本反應の Log K の溫度函數として次式を與へた。

$$\text{Log } K \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \right) = \frac{31300}{4 \cdot 573T} - 4.57 \dots (1)$$

これ等三氏の測定は 1427°C 迄で更に高温部の測定値はなく H. Schenck の測定は實驗の確證を経て居らぬ。FeO の融解點は從來の研究より 1360~1370°C CO₂ を飽和した δ-Fe の解融點は 1517°C と報告されて居る。著者は靜止法に依り本反應の測定を 1360°C~1490°C 迄行つて氏等の結果を研討した。

I. 實驗方法: 第1圖は實驗裝置の概略を示す。試料は純粋な FeO₃ 又は硫酸第一鐵を眞空加熱して製造した FeO を 4~5g を純鐵ルツボに入れ透明石英の反應管に裝入し高周波誘導爐にて一定溫度に加熱し溫度は光高溫計により測定した。

光高溫計は上述 FeO を N₂ 氣流中で溶解し pt-Rh の熱電高溫計と比較して補正した。始め括栓 A を閉ぢ B を開き全裝置を高度眞空とし B を閉ぢ A を開き純 CO ガスを入れ 730~740mm Hg の壓力とす。その

場合の壓力は U 字管壓力計にて測定す。

次に A を閉ぢ試料を一定溫度に加熱し裝置内の CO 瓦斯は、ガラス管内に封入したピストン式瓦斯循環ポンプにて循環せしめる。酸化鐵試料と CO 瓦斯は豫備實驗の結果大體 3h 位で平衡に達する故に 3=4h で高周波爐を切り瓦斯はオルザット分析計に移して平衡瓦斯組成を決定した。

酸化鐵はルツボを削つて取り出し 200 メッシュ以下の粉末とし、磁石で鐵分を分離した後水素還元法に依り C₂ 濃度を昇本法に依り金屬鐵を定量した。

II. 實驗結果 本反應に於て Fe, FeO の活動量共に 1 と考へられる故に平衡恒數は $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ で表される。

測定結果より $K = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$ を求め Log K と $\frac{1}{T}$ を兩軸に取し圖示すれば第2圖の如し。

これより最小自乗法に依り Log K の溫度函數を求めると。

$$\text{Log } K = \frac{7682}{T} - 5.3683 \dots (2)$$

△F° の溫度函數は

$$\Delta F^\circ = 24 \cdot 5798T - 35173 \cdot 57 \dots (3)$$

著者の測定値は H. Schenck⁽²⁾ の計算値よりも CO 濃度大なる結果となる。こゝに便宜上 FeO と記した酸化物は Fe-O 系に於ける O₂ を飽和した δ-Fe と共存する酸化物に相當し Tritton & Hanson⁽³⁾ は O₂ を

* 東北大學助教授 選鑛製鍊研究所

和した δ -Fe の融解点 1570°C に於て酸化鉄の O_2 濃度 21% と報告して居り R. Vogel & Martin⁽⁴⁾ は 1400°C $\text{Fe}(\delta) = \text{Fe}(\delta) + \text{FeO}(\text{l})$ の再融反應にて、 O_2 濃度 22.5% 1380°C の $\text{FeO}(\text{l}) \rightarrow \text{Fe}(\text{r}) + \text{FeO}(\text{s})$ にて O_2 濃度 22.7% 又 Pfeil⁽⁵⁾ はその共晶反應の溫度を 1370°C とし酸化鉄の O_2 濃度を 22.77% と報告して居る。第3圖は著者の水素還元法に依る測定結果を溫度を縦軸に $\text{O}_2\%$ を横軸に取り圖示したもので比較のため従来の測定結果をも示した。第3圖より比較的低溫度に於ては O_2 濃度純 FeO に相當するよりも大きく高温になる程 O_2 濃度は減少する。

■. $\text{FeO}(\text{l}) + \text{H}_2 = \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ 反應の平衡

- (1) D. W. Murphy, W. P. Wood & W. E. Jominy: Tr. Am. Soc. Steel Treating Vol 20 (1932) p218
- (2) H. Schenck: Phy. chem. der Eisenhütten Prozesse Bd I S292
- (3) Tritton & Hanson: J Iron steel Inst. Vol 60 (1924) P90
- (4) R. Vogel & Martin: Archiv. Eisenhütten was Bd 6 (1932/33) S109
- (5) Pfeil: J. Iron & steel Inst. vol 123 (1931) P237
- (6) Neuman & Köhler: Z. Elektrochem. Bd 34 (1928) S218~237

第1圖 實驗裝置

第2圖 Log K と $\frac{1}{T}$ の關係

兩式を組合せて

$$K_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = K_{\text{wg}} \times K_{\text{co}-\text{CO}_2}$$

1400°C 1450°C 1500°C に於て (2 式及び Neuman & Kohler⁽⁶⁾) に依り與へられた水性瓦斯反應の平衡恒數より $K_{\text{co}-\text{CO}_2}$ 及び K_{wg} を算出し $\text{KH}_2-\text{H}_2\text{O}$ を求め最小自乗法に依り $\text{Log KH}_2-\text{H}_2\text{O}$ の溫度函數を求めると。

$$\text{Log KH}_2-\text{H}_2\text{O} = \frac{6387}{T} - 4.0714 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta F^{\circ} = -29244 + 18.6417T \quad \dots\dots\dots (5)$$

本反應の Log K の溫度函數として H. Schenck は次式を與へた。

$$\text{Log K} = + \frac{26600}{4.573T} - 3.63 \quad \dots\dots\dots (6)$$

第4圖は (4) 式及び (6) 式の結果を圖示した。

第3圖 溫度と酸化鉄の酸素濃の關係

第4圖 Log K と $\frac{1}{T}$ の關係