

# 熔鐵中の $FeO$ の水素による還元平衡

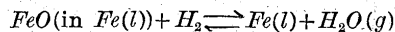
(日本鐵鋼協會第 21 回講演大會講演前刷原稿 昭和 14 年 4 月)

田 尻 惟 一  
柴 田 善 一\*

## REDUCTION-EQUILIBRIUM OF $FeO$ IN LIQUID IRON BY HYDROGEN.

*Ichi Tajiri and Zen-ichi Shibata.*

**SYNOPSIS:**—For the purpose of determining the chemico-thermodynamical values of  $FeO$  at a high temperature, which plays the most important rôle in the chemical reaction of the steelmaking process, a predetermined mixture of steam and hydrogen was passed over the surface of the liquid iron, heated by a high-frequency induction furnace at a temperature between 1,545–1,700°C, to establish the equilibrium:—

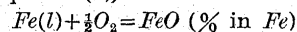


And the equilibrium constant  $K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} FeO\%}$  was measured, where the oxygen content was determined by the hydrogen-reduction method. From the results, the relation between the equilibrium constant and temperature is given as follows:

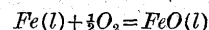
$$\log K = \frac{6612}{T} - 3.55 \dots \dots \dots (1)$$

Using the equation (1), the equilibrium constants, determined at each temperature, are corrected to the values at the same temperature of 1,600°C., which depend only on the temperature and are independent of the amount of  $FeO$  in liquid iron: i.e.,  $FeO$  in this case behaves as an ideal solution.

From the equation(1),



$$\Delta F^\circ = -29930 - 2.40T$$



$$\Delta F^\circ = -61046 + 14.85T$$

are given. And the equilibrium constants of the following reaction,



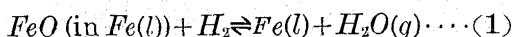
are expressed as follow:

$$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} FeO\%} = \frac{7978}{T} - 4.88$$

From the above, equilibrium constants at several temperatures were calculated in order to compare with the experimental values.

## I 緒 論

製鋼作業に起る化學反應の中で最も重要なものは  $FeO$  を其の成分とする化學反應である。換言すれば高温度に於ける  $FeO$  の化學熱力學的數値を測定する事が製鋼法の物理化學的研究の中で最も緊急を要する事になる。此れがためには  $FeO$  に関する高温度に於ける化學平衡を測定する必要がある。著者等は以上の目的のために 1,545~1,700°C 間に於ける次の化學平衡を選んで測定を行ひ



其の結果から高温度に於ける  $FeO$  に関する重要な化學熱力

學的數値を算出した。何故に(1)の化學平衡を最初に選んだかと云ふと  $H_2O(g)$  の生成の遊離エネルギーは高温度迄可成り正確に知られて居る事と此の平衡は最も簡單で  $CO$  による還元平衡の場合の様な副反應を伴はない利點がある。更に此の平衡は既に Chipmann<sup>1)</sup> が 3 回測定して居るから著者等の測定結果を比較し得るのみならず Chipmann の最初の論文に於ては熔鐵中の  $FeO$  は 0.2% 以上になると温度係数が 1 より次第に減じて來ると報告し其の後の場合幸雄氏<sup>2)</sup> が  $FeO(\text{in } Fe(l)) + CO \rightleftharpoons Fe(l) + CO_2$  の平衡測定結果から略同様な事を結論せられて居るが此れに反して

<sup>1)</sup> J. Chipmann: J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 3131; Trans. Am. Soc. Met. 1936, 313.

\* 北海道帝國大學

Chipman の第二の論文に於ては 1,600°C に於ける測定結果は FeO が飽和點迄熔鐵中では理想溶液の性質を示してゐると云ふ結論を導いて居る。以上の諸點から見て (1) の平衡を確める事は興味ある事である。

## II 装置及び操作

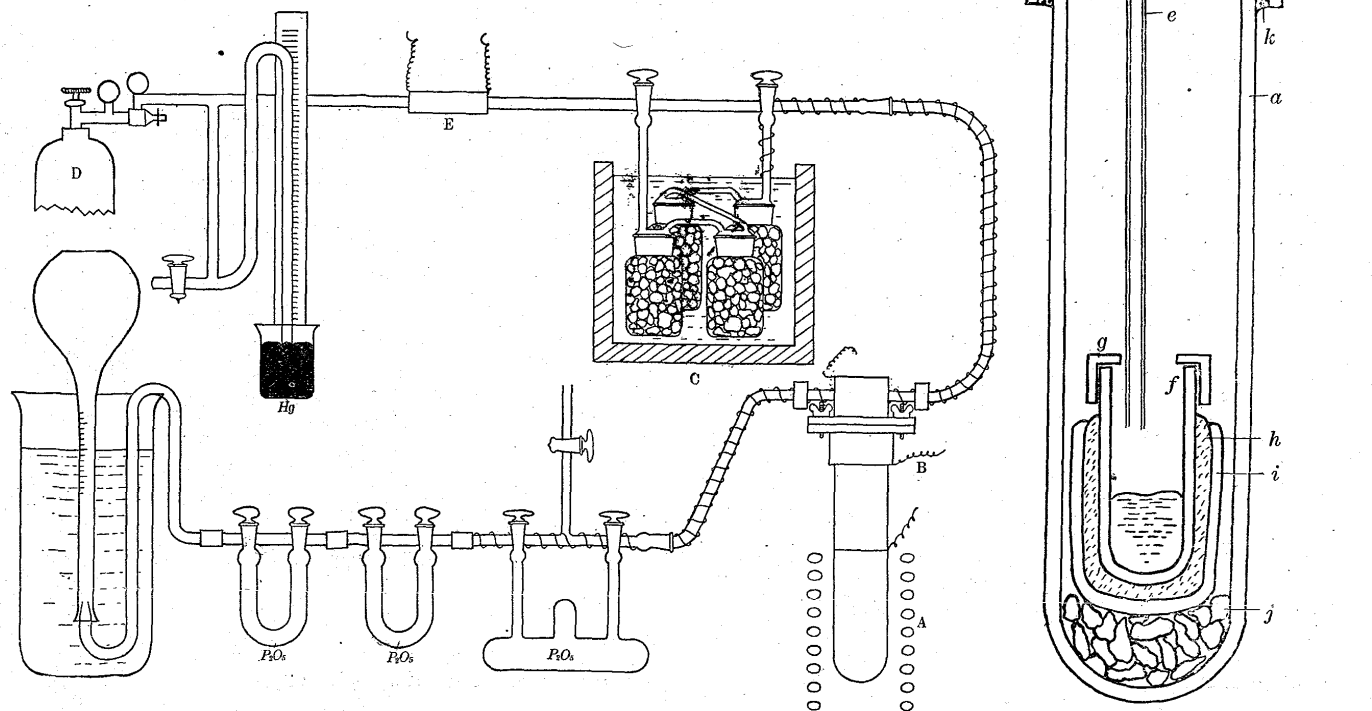
使用した装置の大略は第 1 圖に示した。圖中 A は高周波電氣爐、B は外徑 7 cm 長さ 60 cm の石英管から成て居る反應管であつて其の断面は第 2 圖に詳示してある。即ち第 2 圖に於て a が石英管、b は其のキャップで眞鍮製、a と b は m なるゴム帶、l なるピセイン及び k なる PbO-グリセリンセメント 以て密着してゐる。b' は同じく眞鍮製で b に對する蓋でネヂを以て堅く密閉し得る様になり n にはゴム板があつて充分眞空に耐へ得る様にしてある。b' の兩側から眞鍮製の導入管が 2 本出て居る。其の内一方 a は貫入し其の端は e なる石英管になつて居る。兩側管は c なるジョイントを経て鉛管に連絡してゐる o は硝子の小窓、内部の觀察溫度の測定に役立つ。f はアルミナ坩堝、此れに鐵試料が入り其の保温の目的で h なるアルミナの粉末層を経て i なるアスベストを以て覆うてゐる。g は軟鐵製キャップで此の部分のガスを豫熱する目的をもつて居る。j は磁器破片で不幸にしてアルミナ坩堝の破れた場合熔鐵が直ちに石英管に落ち此れを破壊するのを防ぐ目的をもつてゐる。以上第 1 圖の B なる反應管は其の上半部を全部ニクロム線を

以て加熱し反應管中の水蒸氣の凝縮を防ぐ。勿論其の前後の鉛管及び其れに接続する硝子管等もニクロム線を以て加熱してある。C は恆溫槽で 35~70°C 間の溫度を 1/100°C で保持せしめてある。此の中に 4 個の水蒸氣飽和瓶が入れてあつて其の内 3 個に蒸留水を入れ最後の 1 個は空になつてゐる。水素のポンプ D から來る水素は E の所で加熱したパラディウム石綿上を通し酸素を水として C で水蒸氣の一定量を飽和し、加熱した硝子管及び鉛管を経て反應管に入る。反應管を出たガスは加熱した鉛管次に硝子管を経て必要に應じて分析し得る様になつて居る。分析は水蒸氣を P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 管 2 個で吸収秤量し水素は水と置換により容積より求める。

第 2 圖

- |              |                  |
|--------------|------------------|
| a: 石英管       | i: アスベスト         |
| bb': 眞鍮製キャップ | j: 磁器破片          |
| c: 鉛管とのジョイント | k: PbO-グリセリンセメント |
| d: 眞鍮製導入管    | l: ピセイン          |
| e: 石英管       | m: ゴム帶           |
| f: アルミナ坩堝    | n: ゴム板           |
| g: 軟鐵製キャップ   | o: 硝子小窓          |
| h: アルミナ層     |                  |

第 1 圖

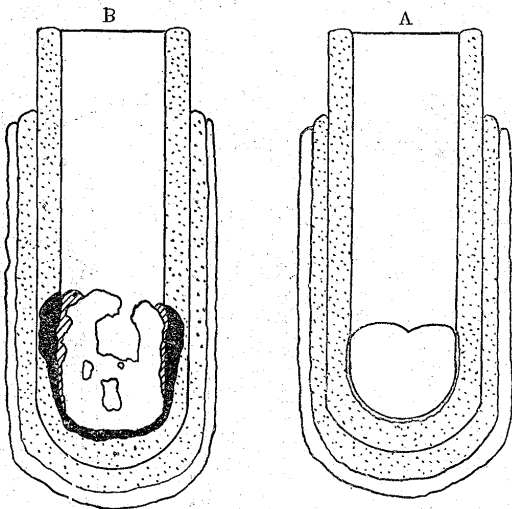


試料は電解鐵の丸棒を適當な大きさに切り其の重量は略 120g である。測定に際しては先づ試料を入れた坩堝及び反應管の内部の水分を完全に除くため試料を豫め 700°C 附近で真空中で加熱し次に乾燥した水素を通しつゝ尙溫度を高め熔融點に近く迄上昇して後冷却す。次に再び乾燥した水素を通しつゝ加熱し最初は光學高溫度計の補正を行ふ目的のため純鐵の融點を測定し次に水蒸氣を飽和した水素を通しつゝ試料を所要の溫度迄加熱し此處に 15~40 分間保ち平衡状態に達せしめた後電流を斷ち急冷せしめる。混合ガスの流速度は 150 cc/min で熱分離效果の心配はない。

### III 實驗結果

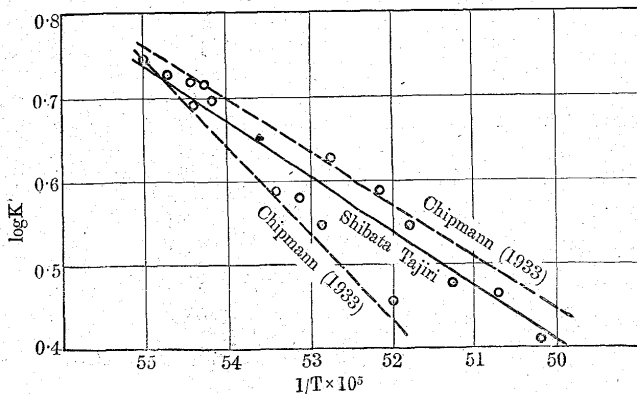
平衡状態より急冷した試料は第 3 圖に示した様になる。圖中 A はサウンドの場合であり、B は荒れた場合の例である、後者は反應溫度高く且つ水蒸氣分壓の大なる場合に時々表はれる。一般には試料は寫眞 1 に示した様な斷

第 3 圖



面になって其の中心に氣泡が大概存在して居る、試料の顯微鏡寫眞は寫眞 2 に示した様で FeO が均一に分布せられて居る。

第 4 圖



試料を適當に切斷して分析試料を採り酸素含有量を定量する。其の分析法は日本學術振興會第 19 小委員會によつて定められた方法に従た。

實驗結果は第 1 表に掲げた。表中第 1 項は平衡に保たしめた溫度第 2 項は混合ガス中の水素に對する水蒸氣の比、第 3 項は試料中の酸素含有量、第 4 項は酸素としての平衡恆數で第 5 項は FeO としての平衡恆數を表はしてゐる。

第 1 表

溫度°C	p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /p <sub>H<sub>2</sub></sub>	酸素%	K' = $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot O(\%)}$	K = $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot FeO(\%)}$
1,545	0.1386	0.0260	5.53	1.23
1,554	0.3477	0.0346	5.28	1.20
1,565	0.1045	0.0210	4.97	1.11
1,565	0.2913	0.0558	5.22	1.16
1,520	0.2912	0.0560	5.20	1.16
1,572	0.2998	0.0601	4.99	1.11
1,600	0.1864	0.0491	3.80	0.85
1,610	0.2169	0.0576	3.76	0.84
1,620	0.1839	0.0511	3.60	0.80
1,625	0.2592	0.0620	4.18	0.93
1,645	0.1957	0.0502	3.90	0.87
1,650	0.1822	0.0639	2.85	0.64
1,650	0.1154	0.0331	3.49	0.78
1,660	0.1617	0.0152	3.57	0.80
1,660	0.0579	0.0193	3.00	0.67
1,700	0.0831	0.0269	3.09	0.69
1,700	0.0701	0.0242	2.89	0.64
1,720	0.1518	0.0590	2.58	0.57

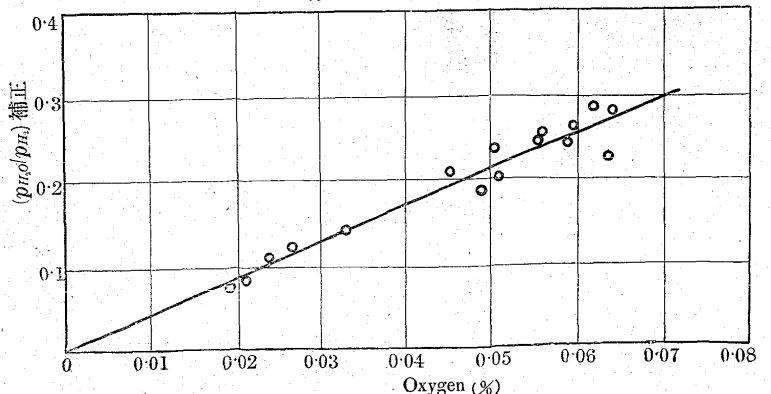
以上の實驗結果を圖示すると第 4 圖の如くなる。此處に縦軸は log K' 横軸に 1/T x 10<sup>5</sup> を表はす、此等の値を用ひ最小自乗法により log K' と 1/T との關係實驗式を求めると

$$\log K' = \frac{6612}{T} - 2.898 \dots \dots \dots (1')$$

$$\text{從て } \log K = \frac{6612}{T} - 3.55 \dots \dots \dots (1)''$$

を得る。第 4 圖中の實線は (1)' の表はす直線である、尙比較のため Chipmann の提出した二つの實驗式の表はす直線を點線で示してある、圖から見る様に著者等の結果は Chipmann の兩實驗式の間に落ちてゐるが更に詳しく云

第 5 圖

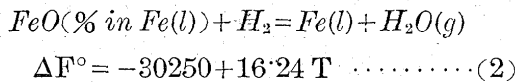


ふと其の最初の實驗結果に比較的近いと云ふ事が出来る。

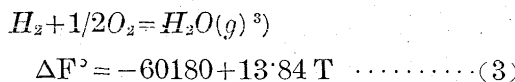
次に著者等の測定範圍に於て平衡恆數が温度のみに關係する事を説明するため、各測定値を 1,600°C の値に換算して見た。即ち (1)' 式を用ひ平衡恆數の温度係數を求めこれを以て各温度の測定値を 1,600°C に於ける平衡恆數に換算し其れより  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  を求め夫々の酸素量に對し圖示する時は第 5 圖の如くなる。勿論著者等の測定範圍は酸素の濃度稀薄の部分ではあるから當然の事ながら理想溶液の性質を示して居る事が明かである。

#### IV 化學熱力學的計算

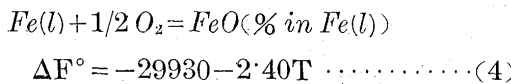
(1)' より



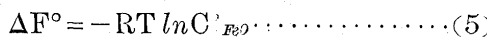
然るに水蒸氣の生成遊離エネルギーに對しては次の近似式(3)にて充分なるが故にこれを用ひ



(2) と (3) より



然るに  $FeO(l) = FeO(\% \text{ in } Fe(l))$

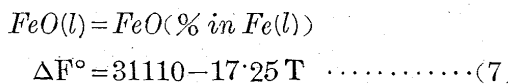


此處に  $C'_{FeO}$  は T に於ける熔鐵に對する FeO の溶解度である。然るに  $C'_{FeO}$  の温度との關係式は Schenck<sup>4)</sup> の提出せる酸素の溶解度の温度に對する關係式

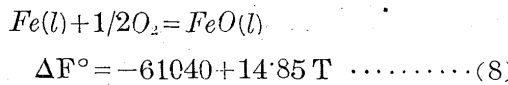
$$\log [O]_{Fe \text{ max}} = \frac{-6800}{T} + 3 \cdot 12$$

より  $\log C'_{FeO} = -\frac{6800}{T} + 3 \cdot 77 \dots\dots\dots(6)$

を得、これを (5) 式に代入すると



因て (4) と (7) を結合すると



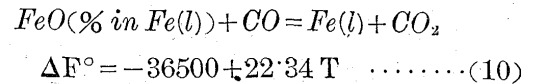
(8) 式は熔融 FeO の生成の遊離エネルギーの式である。

次に著者等の測定値と的場氏の測定値とを比較するため次の様な計算を施して見る。

先づ  $CO + 1/2 O_2 = CO_2$  に對する遊離エネルギーの式は

$$\Delta F^\circ = -66430 + 19 \cdot 94 T \dots\dots\dots(9)$$

なる近似式<sup>5)</sup>を用ひ (9) と (4) とを結合する時は



(10) 式より  $FeO(\text{in } Fe(l)) + CO \rightleftharpoons Fe(l) + CO_2$  に對し

$$\log K = \log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot FeO(\%)} = \frac{7978}{T} - 4 \cdot 88 \dots\dots\dots(11)$$

を得る。(11) 式を用ひ各温度に於ける K を計算して見ると第 2 表の如くなる。比較のための場氏の提出せられた實驗式

$$\log K = \frac{7450}{T} - 4 \cdot 66$$

より計算した値も掲げると次の如くなる

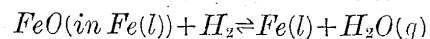
第 2 表

温度 °C	1,560	1,600	1,630	1,650
K (田尻, 柴田)	0.295	0.238	0.204	0.184
的場氏	0.254	0.208	0.180	0.164

的場氏の研究並に本實驗の如き實驗上の困難さに伴ふ誤差の大なるに對して此の如きよき一致を見たるは誠に喜ばしき次第である。

#### V 結 論

著者等は 1,545~1,700°C 迄の温度範圍内で

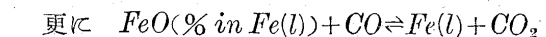


の平衡を測定し其の平衡恆數と温度とに對し次の如き實驗式を與へた。

$$\log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} FeO(\%)} = \frac{6612}{T} - 3 \cdot 55 \dots\dots\dots(1)''$$

各温度の測定値を(1)''により 1,600°C の値に換算し同一温度に於ける平衡恆數と酸素量との關係を求めると前者は後者によつて變化なく一定な事が解た。

(1)'' を用ひ  $FeO(\% \text{ in } Fe(l))$ 、及び  $FeO(l)$  の生成の遊離エネルギーの式を得た。



の平衡恆數と温度との關係式を求め次式を與へた。

$$\log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} FeO(\%)} = \frac{7948}{T} - 4 \cdot 88 \dots\dots\dots(11)$$

此れから各温度に於ける平衡恆數を計算し其の結果と的場氏の實測値と比較し兩者間によき一致を見出した。

本研究に際し甚大なる援助をうけた日本學術振興會第 19 小委員會に感謝し且つ本研究遂行に際し終始御鞭撻を賜た同委員長依國一博士に深厚なる謝意を表す。尙本研究に使用した高周波電氣爐は本學理學部教授茅博士の御好意により同教授の研究室のものを永らく借用したもので此處に同教授に厚く御禮申し上げ度い。

<sup>3)</sup> J. Chipmann: Trans Am. Soc. Met. 22 (1934) 385

<sup>4)</sup> H. Schenck: Eisenhüttenproz. I. S. 132