

- Stahl Log. Patentsammlung (1940)
4. H. Illis, Gieps. Ztg, 18 (1921) 438/42;
E. Schreiber, Metalborss 18 (1928) 2777/78,
56 (1936) 1291/93 ; R. Scherer, St. u. Eisen,
59 (1935) 1105.
 5. E. Maurer, H. Korschau' Stahl u. Eisen,
53 (1933), 209/15, 243/51, 271/81,
 6. R. Scherer, Stahl u. Eisen, 59 (1939), 1105
 7. H. Treppschuh, Arch. Eisenhüttenwesen,
13 (1940) 429.
 8. E. Maurer, Stahl u. Eisen, 48 (1928), 225/28
 9. E. Heyn, C. Bauer, Stahl u. Eisen, 31 (1911)
760/65.
 10. G. Sachs, Z. Metallkde. 19 (1927) 352/57.
 11. W. Ruttman, Tech. Mitt. Krupp. 4 (1936),
89/97.
 12. F. Wever, H. Möller, Mitt. K. W. I. Eisenf.,
18 (1936), 27/30, St. u. Eisen, 56 (1936) 736/37
 13. H. Bühler, Mitt. Forsch.-Insf. Ver. Stahlwerke
2 (1930/32) 149/92.
 - 14) F. Wever, H. Möller, Arch. Eisenh, 5 (1931
/32) 215/18 ; 8 (1934/35) 213/18.
 15. S. Saito, Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ, 10
(1921) 305.
 16. M. Asimow, Hardenability of Alloy steels,
A. S. M. (1938), 187.
 17. R. Lorenz, Z. V. D. I. 51 (1907) 743/47.
 18. J. R. Adams, H. L. Watson Iron and Steel
Eng., (1938), 645.

Fayalite の還元平衡に就て

井 上 道 雄*
丸 田 良 平**

ON THE REDUCTION EQUILIBRIUM OF FAYALITE

Michio Inouye & Ryohei Maruta

Synopsis: The reduction equilibriums of fayalite by carbon monoxide and by hydrogen were investigated thermodynamically. The following results were obtained by calculating the free energy in the formation of fayalite and from the experimental data for the reduction equilibrium of ferrous oxide obtained by Eastman;

a) by CO $\Delta F^\circ = 7604 + 6.335T \ln T - 0.00317T^2 + 0.00000025T^3 - 45.031T$

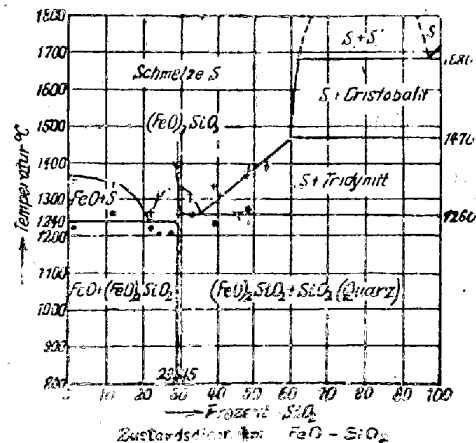
b) by H₂ $\Delta F^\circ = 18138 + 6.735T \ln T - 0.001378T^2 - 59.657T$

Then, it was found that those reactions were endothermic, and the heats of reactions were also calculated between 600°C and 1000°C.

I 緒 言

Fayalite (Fe₂SiO₄) というのは第1圖の状態圖に示す如く FeO と SiO₂ との間に於ける唯一の化合物でその鐵含有量は約 55% である。かかる化合物が粉鐵の燒結に際し或る程度存在すると考へねばならぬのでこれが還元平衡を確認し還元の難易を定量的に表しておく必要がわる。然しながらかかる化合物の還元反應を可逆的に行はせて平衡恒數を測定することは實驗的に困難である。佐野博士¹⁾は嘗て一酸化炭素による Fayalite の還元平衡を熱力學的に計算したがその後關係物質の新しい熱力學的數値が測定されたので、こゝに新に該化合物の一酸化炭素及び水素による還元

平衡を計算し、600°~1000°C に於て還元するには如何なる程度の濃度を有する還元瓦斯が必要であるかを決定し且つ各溫度に於ける還元反應熱を計算した。



第 1 圖

* 名古屋大學工學部金屬工學教室

** 愛知製鋼株式會社

II 熱力學的數値の計算

(a) Fayalite (Fe₂SiO₄) の生成熱及び生成遊離エネルギー

Fayalite の分子熱は Roth u. Bertram²⁾ 及び Esser, Averdieck u. Grass³⁾ の實測値が報告されているが両者は互によく一致している。次に SiO₂ の分子熱に関しては Magnus⁴⁾, White⁵⁾, Roth⁶⁾ 及び Esser, Averdieck u. Grass⁷⁾ の報告があり、これ等の實測値も夫々よく一致していると考へられるから測定温度範囲の最も廣い Esser, Averdieck. u. Grass の値をとることとした。FeO の分子熱は従來高温度に於ける實測値がなかつたが數年前海野博士⁸⁾ の實測値が得られたので、これを用いた。以上の各測定値は之を眞比熱に補正し最小自乗法を用いて温度の一次式で表はせば次の如くなる。

$$\left. \begin{aligned} \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \quad C_p &= 36.00 + 0.0088T \dots \text{Roth} \\ \alpha \text{SiO}_2 \quad C_p &= 8.96 + 0.01033T \dots \text{Esser} \\ \beta \text{SiO}_2 \quad C_p &= 13.41 + 0.00312T \dots \text{Esser} \\ \text{FeO} \quad C_p &= 15.137 + 0.002123T \dots \text{Umino} \end{aligned} \right\} (1)$$

(1) 式を用い Fayalite の生成反應 2 FeO + α SiO₂ = Fe₂SiO₄ に關する分子熱の數化 ΔC_p を求めると

$$\Delta C_p = -3.234 - 0.005776T \dots (2)$$

(2) 式を積分して生成熱の式を求めると

$$\Delta H = \Delta H_0 - 3.234 T - 0.002888T^2 \dots (3)$$

従て生成遊離エネルギーの式は

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 + 3.234T \ln T + 0.002888T^2 + IT \quad (4)$$

Troitzsch⁹⁾ によると 25°C に於ける Fayalite の生成熱は -11100 cal と報告されている。又 Fayalite のエントロピーは K. K. Kelley¹⁰⁾ により測定された値があり 35.4 E. U となつている。α SiO₂ 及 FeO のエントロピーに關しても夫々 9.9 E. U 及 14.2 E. U が得られている。即ちこれ等の値を總括すると次の如くなる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{298} &= -11100 \text{ cal} \quad \text{Troitzsch} \\ S_{298} (\text{Fe}_2\text{SiO}_4) &= 35.4 \text{ E. U} \quad \text{Kelley} \\ S_{298} (\alpha\text{-SiO}_2) &= 9.9 \text{ E. U} \quad \text{Kelley} \\ S_{298} (\text{FeO}) &= 14.2 \text{ E. U} \quad \text{Kelley} \end{aligned} \right\} (5)$$

(5) 式の値を Gibbs-Helmholtz の式に代入して生成遊離エネルギーを求めると

$$\Delta F^0_{298} = -10236 \text{ cal} \dots (6)$$

(5), (6) 式を (3), (4) 式に代入して積分恒數を求めると

$$\Delta H = -9880 - 3.234 T - 0.002888 T^2 \dots (7)$$

$$\Delta F^0 = -9880 + 3.234 T \ln T + 0.002888 T^2 - 20.483 T \dots (8)$$

(7) 及 (8) 式は α-form の SiO₂ と FeO から Fayalite が生成される場合の式であるが實際に還元が行はれるのは比較的高温度で斯の如き温度では β-form の SiO₂ が安定であるから、(7) 及 (8) 式を實際の還元温度で適用する場合には α SiO₂ が β-SiO₂ に變化する爲の變態によるエネルギー變化を補正しなければならぬ。

(1) 式から α SiO₂ → β SiO₂ に關して

$$\Delta C_p = 4.45 - 0.00721 T$$

故に變態熱は

$$\Delta H = \Delta H_0 + 4.45 T - 0.00361 T^2$$

従て遊離エネルギー變化は

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 - 4.45 T \ln T + 0.00361 T^2 + IT$$

尙 Esser 等¹¹⁾ によれば變態點 575°C に於て變態熱は 256 cal となつている。即ち

$$\Delta H_{548} = 256 \quad \Delta F^0_{548} = 0$$

であるから之等を代入すると

$$\Delta H = -922 + 4.45 T - 0.00361 T^2 \dots (9)$$

$$\Delta F^0 = -922 - 4.45 T \ln T + 0.00361 T^2 + 28.033 T \dots (10)$$

(9) 及 (10) 式を (7) 及 (8) 式から夫々差引くと

$$\begin{aligned} 2 \text{FeO} + \beta\text{-SiO}_2 &= \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \\ \Delta H &= -8958 - 7.684 T + 0.000722 T^2 \dots (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= -8958 + 7.684 T \ln T \\ &\quad - 0.000722 T^2 - 48.516 T \dots (12) \end{aligned}$$

(11), (12) 式は β SiO₂ と FeO から Fayalite が生成される場合の式である。(12) 式により 600°, 700°, 800°, 900° 及 1000°C に於ける Fayalite 生成の反應の遊離エネルギー變化を計算すると第 1 表に掲げる如き値が得られる。

第 1 表 Fayalite の生成遊離エネルギー

温度 (°C)	生成遊離エネルギー (cal/mol)
600	- 6428
700	- 5397
800	- 4301
900	- 3149
1000	- 1946

(b) 一酸化炭素及び水素による Fayalite の還元平衡

Eastman¹²⁾ は一酸化炭素による FeO の還元平衡を測定し第 2 表第 2 行の如き値を報告している。この

値を $\Delta F^0 = -RT \ln K_p$ の式に代入して標準遊離エネルギー変化を計算すると第3行の値を得る。尚第4行の値は第2行の平衡恒数から平衡瓦斯中の一酸化炭素濃度を表したものである。

第2表 一酸化炭素による酸化第一鉄の還元平衡

温度 (°C)	平衡恒数 (CO ₂ /CO)	標準遊離エネルギー変化 (cal/mol)	平衡瓦斯中のCO濃度 (%)
600	0.871	420	53.4
700	0.678	750	59.6
800	0.552	1267	64.4
900	0.466	1780	68.3
1000	0.403	2299	71.3

又第2表第2行の Eastman の平衡恒数の値に水性瓦斯反応の平衡恒数を組合せると水素による FeO の還元反応の平衡恒数が得られる。第3表第2行の値はかくして求められた値で第2表と同様にして標準遊離エネルギー変化及び平衡瓦斯中の水素濃度を求めると第3行、第4行の値となる。

第3表 水素による酸化第一鉄の還元平衡

温度 (°C)	平衡恒数 (H ₂ O/H ₂)	標準遊離エネルギー変化 (cal/mol)	平衡瓦斯中の水素濃度 (%)
600	0.297	2106	77.1
700	0.395	1795	71.7
800	0.492	1514	67.0
900	0.594	1218	62.8
1000	0.662	1044	60.2

Fayalite の生成に関する第1表の遊離エネルギーを第2表及び第3表の値から差引くと一酸化炭素及び水素による Fayalite の還元反応に対する標準遊離エネルギー変化が得られる。即ち第4表及第5表の第2行はこれを示す。これ等の値を平衡恒数に換算して平衡状態に於ける CO—CO₂ 混合瓦斯及 H₂—H₂O 混合瓦斯中の CO 及び H₂ の百分率を求めると第3行の如くなる。即ち CO—CO₂ 又は H₂—H₂O の混合瓦斯を以て Fayalite を還元するには少くともこれ等の組成よりも CO 及び H₂ を多量に含有する還元力の強い瓦斯を使用せねばならぬことになる。

第4・5表から分るように温度が高くなるに従い還元力の弱い瓦斯でも還元出来ることになる。即ち Fayalite を還元して鐵を製造するには高い温度を選ぶ方がよいことが分る。又第1表を見ると酸化第一鉄を一酸化炭素で還元するときはこの傾向は逆である。

第4表 一酸化炭素による Fayalite の還元平衡

温度 (°C)	標準遊離エネルギー変化 (cal/mol)	平衡瓦斯中のCO濃度 (%)
600	3454	88.0
700	3450	85.6
800	3418	83.3
900	3355	80.8
1000	3272	78.5

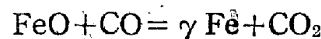
第5表 水素による Fayalite の還元平衡

温度 (°C)	標準遊離エネルギー変化 (cal/mol)	平衡瓦斯中の水素濃度 (%)
600	5320	95.5
700	4494	91.1
800	3665	84.8
900	2793	76.8
1000	2017	68.9

(c) Fayalite の還元反応熱

次に一酸化炭素及び水素による Fayalite の還元反応の反応熱を計算してみよう。

一酸化炭素による酸化第一鉄の還元反応式



の各關係物質の分子熱變化を求めると

$$\text{FeO}: C_p = 15.137 + 1.002123 T \quad \text{Umino}$$

$$\text{CO}: C_p = 6.50 + 0.0010 T \quad \text{Lewis}^{13)}$$

$$\gamma \text{Fe}: C_p = 4.06 + 0.0036 T$$

$$\text{Chipman, Murphy}^{14)}$$

$$\text{CO}_2: C_p = 7.40 + 0.0066 T - 1.5 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{Chipman}^{15)}$$

から

$$\Delta C_p = -10.177 + 0.007077 T - 1.5 \times 10^{-6} T^2 \dots (13)$$

(13) 式を積分して反応熱の式を求めると

$$\Delta H = \Delta H_0 - 10.177 T + 0.003539 T^2 - 0.5 \times 10^{-6} T^3 \dots (14)$$

故に遊離エネルギー変化は

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 + 10.177 T \ln T - 0.003539 T^2 + 0.00000025 T^3 + IT \dots (15)$$

然るに $\Delta F^0 = -RT \ln K_p$ であるから (15) 式は

$$-RT \ln K_p = 10.177 \ln T + 0.003539 T - 0.00000025 T^2 = \frac{\Delta H_0}{T} + I = \Sigma \dots (16)$$

となる。(16) 式に第2表の K_p の値を入れ最小自乗

法により ΔH_0 及び I を求めると

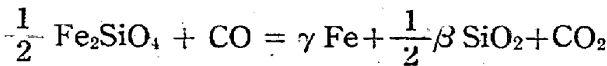
$$\Delta H_0 = 3125 \text{ cal} \quad I = -69.289$$

となる。故に (14), (15) 式は次の如くなる。

$$\Delta H = 3125 - 10.177 T + 0.003539 T^2 - 0.0000005 T^3 \dots (17)$$

$$\Delta F^0 = 3125 + 10.177 T \ln T - 0.003539 T^2 + 0.0000025 T^3 - 69.289 \dots (18)$$

(17), (18) 式を Fayalite の生成反応に對する (11), (12) 式と組合せて Fayalite の CO による還元反應の反應熱及び遊離エネルギーの式を得ることが出来る。



$$\Delta H = 7604 - 6.335 T + 0.00317 T^2 - 0.0000005 T^3 \dots (19)$$

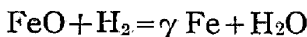
$$\Delta F^0 = 7604 + 6.335 T \ln T - 0.00317 T^2 + 0.0000025 T^3 - 45.031 T \dots (20)$$

(14) 及び (19) 式を用いて各温度に於ける反應熱を計算すると第 6 表の如くなる。

第 6 表 一酸化炭素による酸化第一鐵及び Fayalite の還元反應熱

温度(°C)	$\Delta H_{(\text{FeO})}$ cal/mol	$\Delta H_{(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)}$ cal/mol
600	-3396	8648
700	-3837	8422
800	-4339	8296
900	-4751	8264
1000	-5126	8322

即ち一酸化炭素による還元反應では酸化第一鐵が發熱反應であるに對し Fayalite の場合は吸熱反應であることが分る。次に水素による還元に就ても同様にして反應熱を計算することが出来る。



に就き各分子熱は

$$\text{FeO} : C_p = 15.137 + 0.002123 T \text{ Umino}$$

$$\text{H}_2 : C_p = 6.70 + 0.0007 T \text{ Chipman}^{16)}$$

$$\gamma \text{Fe} : C_p = 4.06 + 0.0036 T \text{ Chipman, Murphy}$$

$$\text{H}_2\text{O} : C_p = 7.20 + 0.0027 T \text{ Chipman}^{17)}$$

であるから分子熱變化は

$$\Delta C_p = -10.577 + 0.003477 T \dots (21)$$

$$\text{故に } \Delta H = \Delta H_0 - 10.577 T + 0.001739 T^2 \dots (22)$$

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 + 10.577 T \ln T - 0.001739 T^2 + IT \dots (23)$$

となるから $\Delta F^0 = -R T \ln K_p$ により

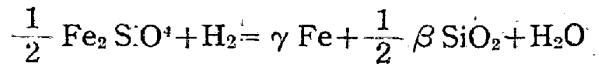
$$-\ln K - 10.577 \ln T + 0.001739 = -\frac{\Delta H_0}{T} + I = \Sigma \dots (24)$$

(24) 式に第 3 表の値を入れて Σ を計算し ΔH_0 及び I を求めると $\Delta H_0 = 13697$ $I = 83.315$ となる。従つて (22), (23) 式は次の (25), (26) 式となる。

$$\Delta H = 13697 - 10.577 T + 0.001739 T^2 \dots (25)$$

$$\Delta F^0 = 13697 + 10.577 T \ln T - 0.001739 T^2 - 83.315 T \dots (26)$$

(25), (26) 式を Fayalite の生成反應と組合せて



$$\Delta H = 18138 - 6.735 T + 0.001578 T^2 \dots (27)$$

$$\Delta F^0 = 18138 + 6.735 T \ln T - 0.001378 T^2 - 59.657 T \dots (28)$$

(25), (27) 式から各温度に於ける反應熱を求めると、第 7 表の如くなる。即ちこの際は何れも吸熱反應であるが吸熱量は Fayalite の方が遙かに大きい。

第 7 表 水素による酸化第一鐵及び Fayalite の還元反應熱

温度(°C)	$\Delta H_{(\text{FeO})}$ (cal/mol)	$\Delta H_{(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)}$ (cal/mol)
600	5750	26618
700	5014	25780
800	4312	24996
900	3645	24268
1000	3011	23594

Ⅱ 總 括

1) Fayalite (Fe_2SiO_4) の生成熱及び生成遊離エネルギー式として次の式を得た。



$$\Delta H = -8958 - 7.684 T + 0.000722 T^2$$

$$\Delta F^0 = -8958 + 7.684 T \ln T - 0.000722 T^2 - 48.516 T$$

これにより各温度に於ける生成遊離エネルギーを計算した。

2) Eastman による $\text{FeO} + \text{CO} = \gamma \text{Fe} + \text{CO}_2$ の平衡恒数の實測値及び水性瓦斯反應の平衡恒数を用い、Fayalite の生成遊離エネルギーと組合せて、Fayalite の一酸化炭素及び水素による還元反應の標準遊離エネルギー變化を計算し、これから Fayalite 還元の難易を定量的に表した。

3) 酸化第一鐵及び Fayalite の一酸化炭素及び水素による還元反應熱を計算し酸化第一鐵の一酸化炭素による還元は發熱反應であるが、他は何れも吸熱反應

なることを確めた又反應熱を表はす式として次の如き式を得た。

一酸化炭素による場合

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{FeO は } \Delta H = 3125 - 10.177T \\ \quad \quad \quad + 0.003539T^2 - 0.0000005T^3 \\ \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \text{ は } \Delta H = 7604 - 6.335T^2 \\ \quad \quad \quad + 0.00317T^2 - 0.00000025T^3 \end{array} \right.$$

水素による場合は

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{FeO は } \Delta H = 13697 - 10.577T + 0.001739T^2 \\ \text{Fe}_2\text{SiO}_4 \text{ は } \Delta H = 18138 - 6.735T + 0.001378T^2 \end{array} \right.$$

終りに本研究を御指導下さつた佐野教授に厚く御禮申上げる次第である。(昭 23、11 月寄稿)

脚 註

- 1) 佐野：金屬の研究 13 (1936) 389.
- 2) W. A. Roth u. Bertram; Zeits. Elektrochem 35 (1929), 297

- 3) H. Fesser, R. Averdieck u. W. Grass; Archiv, Eisenhüttenwes. 6 (1933) 289
- 4) Magnus; Phys. Zeits. 14 (1913), 5
- 5) White; Amer. Journ. Sci, 28 (1909), 381
- 6) W. A. Roth; 前掲
- 7) Esser, Averdieck u. Grass 前掲
- 8) 海野, 製鐵研究報告 22 (1941)
- 9) Troitzsch; Diss. Braunschweig 1936
- 10) K. K. Kelley; J. Amer. Soc. 63 (1941) 2750
- 11) 前掲 (3)
- 12) Eastman. J. Amer. Soc. 24 (1922) 989
- 13) Lewis, Randall; Thermodynamics.
- 14) Chipman. Marphy; Ind. Eng. Chem. 25 1933
- 15) Chipman; Ind. Eng. Chem. 24 1932, 10/3, 16), 17) 前掲 (15)

會員諸賢待望の書特別提供

社 團 日 本 鑛 業 會 編
法 人

鑛 業 便 覽

[採鑛冶金ハンドブック]

内容目次——公式數表及定數・物理化學基礎式及び金屬の性質・鑛物地質及び鑛床・採鑛及試錐・鑛山の開坑及採鑛・炭鑛の開坑及採炭・掘鑛・坑内構造 沈降・運搬・坑内排水・通氣・鑛山變災・鑛山測量・鑛山衛生・石油採鑛及處理・選鑛・選炭金銀製鍊・銅製鍊・鉛製鍊・亞鉛製鍊・錫製鍊・その他の非金屬製鍊・合金・製鐵・製鋼・特殊鋼・金屬加工・材料運搬・試料採取及分析・耐火材料・燃料・動力・鑛夫・鑛業諸規定・鑛業諸統計・鑛業術語・索引

B6判上製 1560頁(函入)上質紙使用・特價 900 円

本書は日本鑛業會が創立五十週年事業として、學界及び業界の諸權威を動員して企畫編纂した鑛業並に冶金に關する總ての知識を纏めた定評ある便覽であります。久しく絶版となつて居りましたが、今回再刊して各方面の要望に應える事となりましたので、本會は會員諸賢の御宜便のため下記により特別提供を致します。御申込みは協會宛代金に送料を添へ至急御願ひ致します。

會員特價 810 円 (送料(留) 65 円)

申込期日 9 月 15 日迄 (協會着金)

東京都千代田區丸ノ内
二ノ一〇仲一四號館一號

社 團
法 人

日 本 鐵 鋼 協 會

(振替貯金口座東京一九三號)