

(44) $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系化合物の還元性状について

北海道大学工学部 工博 吉井周雄
北海道大学大学院 ○高沢 肇

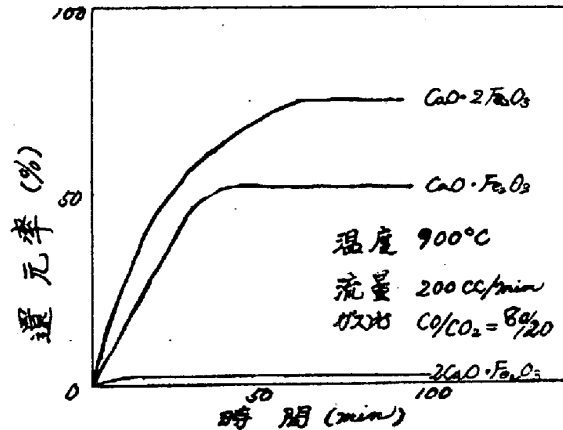
緒言 近年高炉装入物としての白溶性焼結鉱の需要度が増加し、それに含まれる鉍輝成分中の鉄分(主としてカルシウムフェライトの形で存在)の挙動についての研究が盛んに行われているが、その多くは $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系についての物で $\text{CaO}-\text{FeO}$ 系、 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系についての研究は少ない。著者等は $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 間の化合物を合成し還元実験を行ったのでその結果を報告する。

実験方法 まず使用した CaO は市販最純 CaCO_3 を 1100°C で4hr焼成し、 Fe_2O_3 は最純 Fe_2O_3 を 200°C で2hr乾燥し FeO はこの Fe_2O_3 を Ar 気流中で昇温し 900°C で $\text{CO}:\text{CO}_2=60:40$ の混合ガスを 30 cc/min で流し70min還元し更に Ar 中 1100°C で4hr加熱結晶化させた。還元試料の複化合物はこれらを化学量論的に混合し加圧成形後白金ルツボ中に Ar を 300 cc/min 流しながら所定の温度に保持合成した。還元は主として熱天秤を用いて、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスで行なう還元速度、生成物相を調べた。

第1表 還元試料の合成方法

合成物	1	2	3	4
$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	1150°C 10hr	粉砕 再成型	1150°C 10hr	炉冷
$\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	1180°C 10hr	∴	1180°C 24hr	∴
$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	1250°C 10hr	∴	1250°C 10hr	∴
$\text{CaO}(\text{FeO})$	1100°C 5hr	1400°C 2hr	1100°C 10hr	急冷
$\text{FeO}(\text{CaO})$	1100°C 5hr	1400°C 30min	1100°C 10hr	∴
$\text{CaOFeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	1100°C 4hr	1350°C 2hr	1100°C 24hr	∴
$\text{CaO}3\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	1100°C 5hr	1400°C 2hr	1100°C 24hr	∴

第1図 二元系化合物の還元曲線



結果 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の三つの酸化物 $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ はこの順に被還元性は悪くなる例えば $\text{CO}80\%$ を含むガスでは $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ はそれぞれ還元率が75%、50%まで還元されるが $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は全然還元されない。そして還元生成物は $\alpha\text{-Fe}$ と $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ であった。この事より $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の様な段階的な還元プロセスの進行が推測され、この系の還元メカニズムにおいて $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ が重要な位置を占めていると思われる。更に還元力の強いガスを用いると $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{CaO}(\text{FeO})$ を経て CaO と $\alpha\text{-Fe}$ まで還元される。

$\text{CaO}-\text{FeO}$ 系の状態図はSchürmann, 吉井高見等によって研究されているが共に状態図の両端に固溶体領域つまり CaO を固溶した FeO と CaO に固溶された FeO の存在を認めている。著者等はこの二つの固溶体を合成し純粋な FeO とその被還元性を比較したが、その結果この固溶体の方が良好であった。しかし単に CaO と混在させた FeO よりも悪かった。 $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO}\cdot 3\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は類似の還元挙動を示し、総じて 2CaO と化合した酸化鉄の被還元性は良好である事が知られた。