HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	FeSと酸化鐵の反應
Author(s)	鵜野, 達二; 島中, 和俊
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 163-173
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40501
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_163-173.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

FeS と酸化鐵の反應

鵜野達二
島中和俊

(April 25. 1952)

The Studies on the Reactions between FeS and Iron Oxides.

Tatsuji UNO and Kazutoshi SHIMANAKA

Synopsis : The quantitative studies on the reactions occuring in the practical metallurgical furnaces are yet in the primary state.

Though the bad effects of sulphur in iron and steel have been well recognized, there are very few fundametal studies on the desulphurization of iron and steel because of the lack of physico-chemical data.

The authors considered the reactions between FeS and iron oxides to be important in the iron and steel working and carried out some calculations on the equilibrium between FeS and iron oxides by the help of a few trustable data.

The results are as follows :

For the reactions in solid state :

$$FeS+10Fe_2O_3 \rightleftarrows 7Fe_3O_4+SO_2$$

$$log\ K_1 = log\ p_{SO_2} = -10123.8/T+16.80$$

$$FeS+3Fe_3O_4 \rightleftarrows 10FeO+SO_2$$

$$log\ K_2 = log\ p_{SO_2} = -25146.16/T+15.213$$

$$FeS+2FeO \rightleftarrows 3Fe+SO_2$$

$$log\ K_3 = log\ p_{SO_2} = -17790.34/T+6.354$$

For the reaction in molten iron unsaturated with FeO :

$$FeS\ (\text{in}\ Fe)+2FeO\ (\text{in}\ Fe) \rightleftarrows 3Fe\ (\text{liq})+SO_2$$

$$log\ K_{19} = log\ p_{SO_2}/[FeO]^2 \cdot [S] = -5448.6/T-1.12$$

For the reaction in molten iron saturated with FeO :

$$FeS\ (\text{in}\ Fe)+2FeO\ (\text{liq}) \rightleftarrows 3Fe\ (\text{liq})+SO_2$$

$$log\ K_{37} = log\ p_{SO_2}/[S] = -1230.9/T+1.718$$

i 緒　　言

鐵鑛石あるいは鐵鋼は硫黄をFeSの形で含有している。勿論鑛石の場合は初めはFeS_2であろうがこれは容易に解離あるいは還元されてFeSを形成するのである。從つて鑛石の場合はこのFeSがFe_2O_3あるいはFe_3O_4と接觸する筈であり鐵鋼加熱に際してはFe_3O_4あるいはFeOと反應することがあり得る。又熔融鐵中にても鐵中のFeSとFeOとの反應も考え得る。ところで固體反應は擴散速度がそれほど大でないから中々平衡には到達しないと思われる。

FeSと酸化鐵の反應については Schenck[1] も大ざつぱな計算を行つており Diepschlag[2] はFeSとFe_2O_3の反應は550°Cより起り800°Cで完了しFeSとFe_3O_4の反應は900°C より始ると述べている。

けれどもFeSと酸化鐵の間の反應は十分に究明されているとはいえない狀態である。

著者等はこの反應が製鐵，製鋼作業の場合に決して無視することはできないものと考えるが故に，ここにできる限り信賴すべき數値を引用して計算を試みることとした。

ii 固相に於る反應

比較的低溫度ではFeSも酸化鐵も固相である。これ等のものは固相においては別個の相をなして表面的に接觸しているものと考え得る。FeSとFe_2O_3は700°Cにおいて完全に固溶すると Hüttig と Lürmann[3] が述べているが，それでも固體においてはなかなか固溶が進行しないから二相と考えて反應を扱つてもよいと思う。

そこでFeSと酸化鐵の反應として次の三つが考えられることになる。

$$FeS+10Fe_2O_3 \rightleftarrows 7Fe_3O_4+SO_2 \quad \cdots\cdots(1)$$

$$FeS+3Fe_3O_4 \rightleftarrows 10FeO+SO_2 \quad \cdots\cdots(2)$$

$$FeS+2FeO \rightleftarrows 3Fe+SO_2 \quad \cdots\cdots(3)$$

これら各方程式の平衡恒數を計算してみることとし (1) を先ず計算してみる。これは

$$FeS \rightleftarrows Fe+1/2S_2 \quad \cdots\cdots(4)$$

$$1/2S_2+O_2 \rightleftarrows SO_2 \quad \cdots\cdots(5)$$

$$3FeO+H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4+H_2 \quad \cdots\cdots(6)$$

$$Fe+H_2O \rightleftarrows FeO+H_2 \quad \cdots\cdots(7)$$

$$H_2+1/2O_2 \rightleftarrows H_2O \quad \cdots\cdots(8)$$

$$6Fe_2O_3 \rightleftarrows 4Fe_3O_4+O_2 \quad \cdots\cdots(9)$$

の6式より導かれる。(4)は著者の一人[4]により

$$log\ K_4=log\ p_{S_2}^{1/2}=-8458.2/T+3.32 \quad \cdots\cdots(10)$$

(5)は Schenck[5] の式

$$log\ p_{S_2}{}^{1/2}\cdot p_{O_2}/p_{SO_2}=-18215/T+1.39\cdot logT-0.61\cdot10^{-3}T$$
$$+0.068\cdot10^{-6}\cdot T^2+0.20$$

より簡單に計算し直して

$$log\ K_5=logp_{SO_2}/p_{S_2}^{1/2}\cdot p_{O_2}=18327.4/T-3.937\cdots\cdots \quad (11)$$

(6), (7)は Emett と Schultz[6] の結果より

$$leg\ K_6=log\ p_{H_2}/p_{H_2O}=3306.22/T-3.455\cdots\cdots(12)$$
$$log\ K_7=log\ p_{H_2}/p_{H_2O}=854.28/T-0.502\cdots\cdots(13)$$

(8)に對して Schenck[7] は次の式を與えているが

$$2H_2O=2H_2+O_2$$

$$log\ p_{O_2}\cdot p_{H_2}^2/p_{H_2O}^2=-24.900/T+2.335log\ T$$
$$-0.965\cdot10^{-4}T+0.137\cdot10^{-6}T^2$$
$$-0.665\cdot10^{-10}T^3+0.1907\cdot10^{-17}T^5$$
$$-2.17$$

これを 600°C～1200°C で簡單な形に計算しなおすと

$$log\ K_8=log\ p_{H_2O}/p_{H_2}\cdot p_{O_2}{}^{1/2}=12,975.49/T-2.988\cdots\cdots(14)$$

で十分正確である。又(9)に對しては Ralston[8] により

$$log\ K_9=log\ p_{O_2}=-23,550/T+13.38\cdots\cdots(15)$$

がある。よつて(10)～(15)の6式より(1)に對して

$$log\ K_1=log\ p_{SO_2}=-10123.8/T+16.80\cdots\cdots(16)$$

となる。これによる $log\ p_{SO_2}$ は次の如き値となる。

温　度 °C	200	250	300	350
$log\ p_{SO_2}$	−4.60	−2.55	−0.86	0.56

又(2)式に對しては(4)～(8)の5式から導かれるから(10)～(14)を用いて

$$log\ K_2=log\ p_{SO_2}=-25146.16/T+15.213\cdots\cdots(17)$$

が得られこの $log\ p_{SO_2}$ は次の如き値である。

温　度 °C	600	800	1000	1200
$log\ p_{SO_2}$	−13.591	− 8.222	− 4.540	− 1.859

(3)式に對しては(4), (5), (7), (8)の4式より導かれるから(10), (11), (13), (14) の諸數値を用いて

$$log\ K_3 = log\ p_{so_2} = -17790.34/T + 6.354 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(18)$$

が導かれこの $log\ p_{os_2}$ は次のような値である。

温　度 °C	600	800	1000	1200
$log\ p_{so_2}$	−14.024	−10.226	− 7.621	− 5.724

この (16), (17), (18), より p_{so_2} が0.01, 0.1及び1となる温度を求めると次の表のようになり (1) の反應は極めて低溫度で十分に進行することが考えられる。しかしこのような低溫度では反應速度が遲い故に平衡に到達するには長時間を要するであろう。この關係は第1圖に示す。

反應 ＼ p_{so_2}	0.001	0.01	0.1	1
1	238	265.5	296	329.6
2	1108	1191	1277	1380
3	1630	1858	2147	2527

*FeS*の熔融點は1170°C附近であるし，*FeS* と *FeO* の如く共融點を有するものは更に低い溫度で熔融狀態になるが，*FeS* と酸化鐵の混合狀態からして完全に共融することはあまり考えられないから大體1200°Cくらいまでは上の計算に從つた値で適用できるものと思われる。

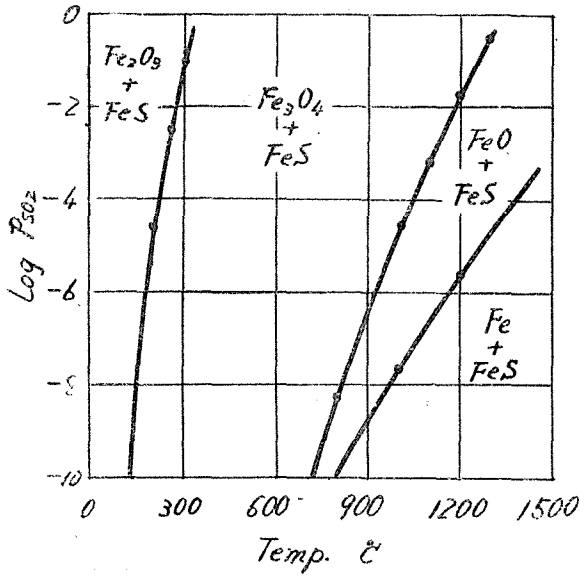

Fig 1

iii　熔融鐵中に於ける反應

熔融鐵中に*FeO*が溶存しているときは次の反應が考えられる。

$$FeS\ (\text{in}\ Fe)+2FeO\ (\text{in}\ Fe)\rightleftarrows 3Fe\ (liq)+SO_2 \quad \cdots\cdots(19)$$

これは次の4式より導くことができる。

$$FeS\ (\text{in}\ Fe)\rightleftarrows Fe\ (liq)+\tfrac{1}{2}S_2 \quad \cdots\cdots(20)$$

$$\tfrac{1}{2}S_2+O_2\rightleftarrows SO_2 \quad \cdots\cdots(21)$$

$$FeO\ (\text{in}\ Fe)+CO\rightleftarrows Fe\ (liq)+CO_2 \quad \cdots\cdots(22)$$

$$CO_2\rightleftarrows CO+\tfrac{1}{2}O_2 \quad \cdots\cdots(23)$$

(20)は著者の一人[9]の測定より

$$log\ K_{20}=log\ p_{S_2}^{1/2}/[S]=-9174.3/T+2.705 \quad \cdots\cdots(24)$$

(21)は Schenck[5]の式より

$$log\ K_{21}=log\ p_{SO_2}/p_{O_2}\cdot p_{S_2}^{1/2}=18115.9/T-3.79 \quad \cdots\cdots(25)$$

(22)は的場[10]の測定によれば

$$log\ K_{22}=log\ p_{CO_2}/p_{CO}[FeO]=7450/T-4.66 \quad \cdots\cdots(26)$$

(23)は Schenck[11]により

$$log\ K_{23}=log\ p_{CO}\cdot p_{O_2}^{1/2}/p_{CO_2}=-14645.1/T+4.642 \quad \cdots\cdots(27)$$

これらの(24)～(27)より計算して

$$log\ K_{19}=log\ p_{SO_2}/[FeO]^2[S]=-5448.6/T-1.12 \quad \cdots\cdots(28)$$

この $log\ K_{19}$ は次のような値をとる。

温　度 °C	1500	1600	1700
$log\ K_{19}$	−4.19	−4.03	−3.88

(28)より

$$log\ p_{SO_2}=log\ K_{19}+log[S]+2log[FeO] \quad \cdots\cdots(29)$$

従つてp_{SO_2}は一定温度では〔*FeO*〕と〔*S*〕の函數である。同時に又p_{SO_2}は〔*S*〕と p_{CO_2}/p_{CO} あるいはp_{H_2O}/p_{H_2}の函數でもある。

従つて(29)中の〔*FeO*〕は p_{CO_2}/p_{CO} あるいは p_{H_2O}/p_{H_2} をもつて表わしても差支えなく p_{CO_2}/p_{CO} を取ればその關係は(22)により定められる。例えば1600°Cで〔*S*〕=0.1%とすると

$$\begin{aligned} log\ p_{SO_2} &= log\ K+2log\ p_{CO_2}/p_{CO}+log[S] \\ &= -2.625-1+2log\ p_{CO_2}/p_{CO} \\ &= -3.625+2\ log\ p_{CO_2}/p_{CO} \end{aligned} \quad \cdots\cdots(30)^{13)}$$

(29)より

$$log\ p_{SO_2} = log\ K_{19} + 2log\ [FeO] + log\ [S]$$
$$= -4.029 - 1 + 2\ log\ [FeO]$$
$$= -5.029 + 2\ log\ [FeO] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(31)$$

しかるに(26)によれば

$$log\ p_{CO_2}/p_{CO} = 7450/T - 4.66 + log[FeO] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(32)$$

ここで $T=1873$ として

$$log\ p_{CO_2}/p_{CO} = -0.68 + log[FeO] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(33)$$

(30)と(31)が等しいとすれば

$$log\ p_{CO_2}/p_{CO} = -0.697 + log[FeO] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(34)$$

となり(33)，(34)にみられるようによく一致した結果が得られている。

なおK_{19}の値は次の表の如くになり〔S〕，〔FeO〕とpso_2の關係を求めることができる。

温　度 ℃	1500	1600	1700
K_{19}	6.46×10^{-5}	9.33×10^{-5}	1.32×10^{-4}

熔融鐵がFeOで飽和しているときには(22)の代りに

$$FeO\ (liq) + CO \rightleftharpoons Fe\ (liq) + CO_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(35)$$

を用いなければならない。

これは三本木[12]によると

$$log\ K_{35} = log\ p_{CO_2}/p_{CO} = 4158.87/T - 3.2407 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(36)$$

であるから(24)，(25)，(27)，(36)より計算して

$$FeS\ (in\ Fe) + 2FeO\ (liq) \rightleftharpoons 3Fe\ (liq) + SO_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(37)$$

に對しては

$$log\ K_{37} = log\ p_{SO_2}/[S] = -12030.9/T + 1.718 \cdots\cdots\cdots\cdots(38)$$

この値は次の如くである。

温　度 ℃	1500	1600	1700
$log\ K_{37}$	−5.067	−4.705	−4.380

FeOの飽和點以上では

$$log\ p_{SO_2} = log\ K_{37} + log[S] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(39)$$

になる。

(29)の關係がFeOの飽和點まで適用し得ると假定すればFeOの飽和點では(29)によるp_{SO_2}と(39)によるp_{SO_2}とは等しくなければならないから次の關係が得られる。

$$log\ K_{37}=log\ K_{19}+2log[FeO] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(40)$$

これより〔*FeO*〕を求めると，これが飽和濃度に相當するわけであつて，その値は次の如くになる。

温　度 ℃	1500	1600	1700
〔FeO〕 *sat*	0.3645	0.4597	0.5624
〔O〕 *sat*	0.162	0.204	0.250

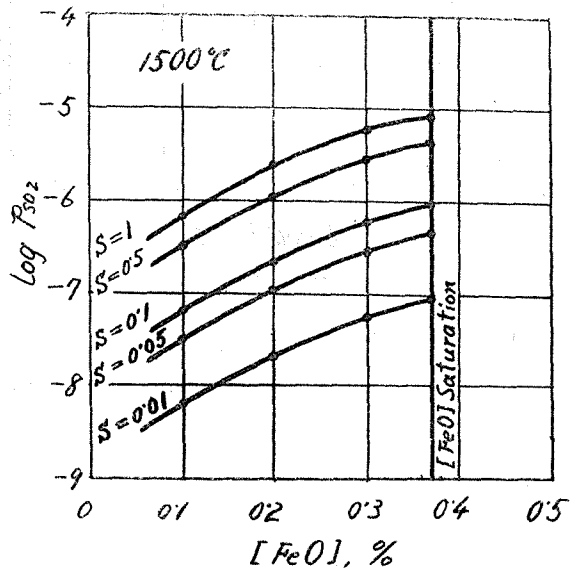

Fig　2

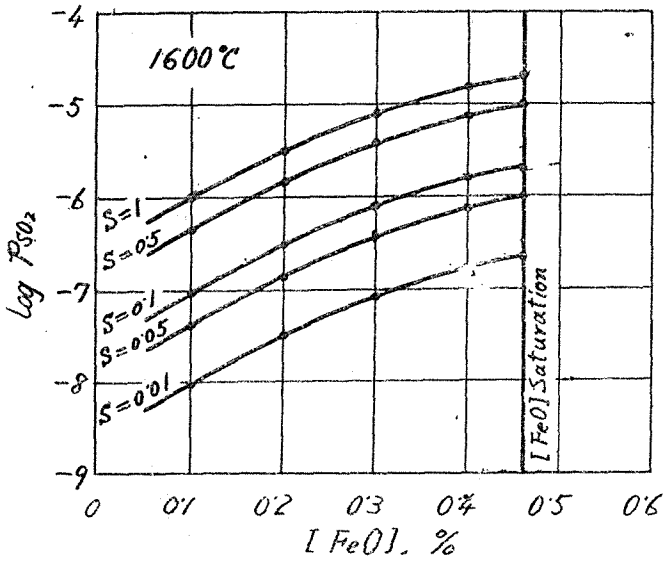

Fig　3

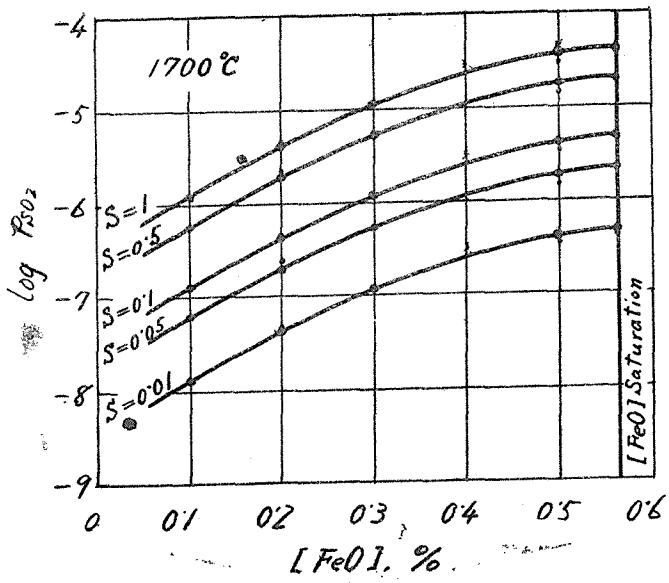

Fig 4

これらの値は Herty[14], Korber と Oelsen[15]及び矢島[16]等の結果に比べれば，かなり小さく CO-CO_2混合ガス氣中で求めた的場[5]の結果に近い。しかしそれでも1700℃ではかなり低くなつている。K_{19}とK_{37}とより〔S〕，〔FeO〕とp_{SO_2}の關係を計算すれば次の表が得られる。

又この關係を第2～第4圖に示す。

溫　度 ℃	〔S〕, %	〔FeO〕, %	〔O〕, %	$\log p_{SO_2}$
1500	1	0.1	0.044	−6.19
		0.2	0.089	−5.64
		0.3	0.133	−5.24
		飽和		−5.07
	0.5	0.1	0.044	−6.49
		0.2	0.089	−5.94
		0.3	0.133	−5.54
		飽和		−5.37
	0.1	0.1	0.044	−7.19
		0.2	0.089	−6.64
		0.3	0.133	−6.24
		飽和		−6.07
	0.05	0.1	0.044	−7.49
		0.2	0.089	−6.94
		0.3	0.133	−6.54
		飽和		−6.37

温　度 ℃	[S], %	[FeO], %	[O], %	$log\ p_{so_2}$
	0.01	0.1	0.044	−8.19
		0.2	0.089	−7.64
		0.3	0.133	−7.24
		飽和		−7.07
1600	1	0.1	0.044	−6.03
		0.2	0.089	−5.48
		0.3	0.133	−5.08
		飽和		−4.71
	0.5	0.1	0.044	−6.33
		0.2	0.089	−5.78
		0.3	0.133	−5.38
		飽和		−5.01
	0.1	0.1	0.044	−7.03
		0.2	0.089	−6.48
		0.3	0.133	−6.08
		飽和		−5.71
	0.05	0.1	0.044	−7.33
		0.2	0.089	−6.78
		0.3	0.133	−6.38
		飽和		−6.01
	0.01	0.1	0.044	−8.03
		0.2	0.089	−7.48
		0.3	0.133	−7.08
		飽和		−6.71
1700	1	0.1	0.044	−5.88
		0.2	0.089	−5.33
		0.3	0.133	−4.98
		0.5	0.222	−4.48
		飽和		−4.38
	0.5	0.1	0.044	−6.18
		0.2	0.089	−5.63
		0.3	0.133	−5.23
		0.5	0.222	−4.78
		飽和		−4.68
	0.1	0.1	0.044	−6.88
		0.2	0.089	−6.33
		0.3	0.133	−5.93

温度 °C	[S], %	[FeO], %	[O], %	$log\ p_{SO_2}$
		0.5	0.222	−5.48
		飽和		−5.38
	0.05	0.1	0.044	−7.18
		0.2	0.089	−6.63
		0.3	0.133	−6.23
		0.5	0.222	−5.78
		飽和		−5.68
	0.01	0.1	0.044	−7.88
		0.2	0.089	−7.33
		0.3	0.133	−6.93
		0.5	0.222	−6.48
		飽和		−6.38

この表よりみて明らかなように熔鐵がFeOで飽和していても通常の〔S〕%に對してのp_{SO_2}は極めて小さいから熔融鐵内でFeSとFeOが反應してSO_2を生ずることは考えるほどのものではない。

iv 結 言

FeSとFe_2O_3，Fe_3O_4，FeO等の酸化鐵とが反應し生成するSO_2の壓力を計算した。これによるとFe_2O_3は容易に反應してSO_2を放出することが判つた。計算によると330°Cで既にp_{SO_2}＝1氣壓になる。Fe_3O_4は1100°C以上でp_{SO_2}がかなり大となつて來る計算では1380°Cでp_{SO_2}が1氣壓になる。從つてFeSがこれらの酸化鐵と密に接觸していれば加熱に際してSO_2を放出するわけである。しかしFeOとはこの程度の溫度ではSO_2の生成を無視し得る。

熔融鐵中でFeSとFeOが反應しSO_2を生成することも考えられるが通常の〔S〕%の場合には熔融鐵がFeOで飽和していても生成するSO_2は極めて微少に過ぎないことが判つた。

文 献

1) Schenck, H : Physik. Chem. Eisenh. I. 273 (1932)
2) Diepschlag. E : Der Hochofen 250 (1932)
3) Hüttig, G. & P. Lürmann : Z. angew. Chem. 39 (1926) 759
4) 的場，鵜野 : 鐵と鋼 28(1942) 651
5) Schenck, H. : Physik. Chem. Eisenh. I. 264 (1932)
6) Emett, P. H & J. E. Schultz : J. Amer Chem. Soc. 55
7) Schenck, H. : Physik. Chem. Eisenh. I. 160 (1932)
8) Ralston, O. C : Bull, U. S. Bur. Mines 296 (1929)
9) 4)參照
10) 的場幸雄 : 鐵と鋼 21 (1935) 875

11) Schenck, H. : Physik. Chem. Eisenh. I. 138 (1932)
12) 三本木貢治 : 鐵と鋼 34 (1948) 4.
13) 鵜野達二 : 日本金屬學會分科會報告(印刷中)による $K=p_{SO_2}p^2_{CO}/p^2_{CO_2}[S]$ の1600°C の値を代入した。
14) Herty, C. H. : Min a Met. Invest. Bull 34 (1927)
15) Körber, F.& W. Oelsen. : St u. E. 52 (1932) 133
16) 矢島忠和 : 鐵と鋼 30 (1944) 81