



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



# FeS と酸化鉄の反応

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

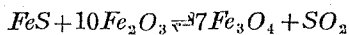
Synopsis : The quantitative studies on the reactions occurring in the practical metallurgical furnaces are yet in the primary state.

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

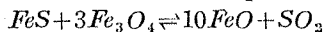
The authors considered the reactions between FeS and iron oxides to be important in the iron and steel working and carried out some calculations on the equilibrium between FeS and iron oxides by the help of a few trustable data.

The results are as follows :

For the reactions in solid state :



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

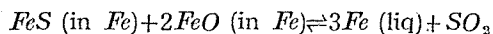


$$\log K_2 = \log p_{SO_2} = -25146.16/T + 15.213$$



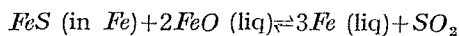
$$\log K_3 = \log p_{SO_2} = -17790.34/T + 6.354$$

For the reaction in molten iron unsaturated with FeO :



$$\log K_{1.9} = \log p_{SO_2} / [FeO]^2 \cdot [S] = -5448.6/T - 1.12$$

For the reaction in molten iron saturated with FeO :



$$\log K_{3.7} = \log p_{SO_2} / [S] = -1230.9/T + 1.718$$

## 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。従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<sup>1)</sup> も大ざつばな計算を行つており Diepschlag<sup>2)</sup> は  $FeS$  と  $Fe_2O_3$  の反應は  $550^\circ C$  より起り  $800^\circ C$  で完了し  $FeS$  と  $Fe_3O_4$  の反應は  $900^\circ C$  より始ると述べている。

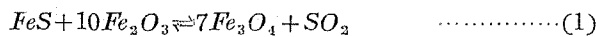
けれども  $FeS$  と酸化鐵の間の反應は十分に究明されているとはいえない状態である。

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するが故に, ここにできる限り信頼すべき數値を引用して計算を試みることにした。

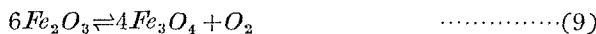
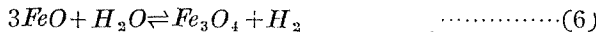
## ii 固相に於る反應

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  $700^\circ C$  において完全に固溶すると Hüttig と Lürmann<sup>3)</sup> 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へ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。



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



の 6 式より導かれる。(4) は著者の一人<sup>4)</sup> により

$$\log K_4 = \log p_{s_2}^{1/2} = -8458.2/T + 3.32 \quad \dots\dots\dots(10)$$

(5) は Schenck<sup>5)</sup> の式

$$\log p_{S_2} \cdot \frac{1}{2} \cdot p_{O_2} / p_{SO_2} = -18215/T + 1.39 \cdot \log T - 0.61 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.068 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 0.20$$

より簡単に計算し直して

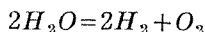
$$\log K_5 = \log p_{SO_2} / p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2} = 18327.4/T - 3.937 \dots \dots (11)$$

(6), (7)は Emmett と Schultz<sup>6)</sup> の結果より

$$\log K_6 = \log p_{H_2} / p_{H_2O} = 3306.22/T - 3.455 \dots \dots (12)$$

$$\log K_7 = \log p_{H_2} / p_{H_2O} = 854.28/T - 0.502 \dots \dots (13)$$

(8)に對して Schenck<sup>7)</sup> は次の式を與えているが



$$\begin{aligned} \log p_{O_2} \cdot p_{H_2}^2 / p_{H_2O}^2 &= -24.900/T + 2.335 \log T \\ &\quad - 0.965 \cdot 10^{-4} T + 0.137 \cdot 10^{-6} T^2 \\ &\quad - 0.665 \cdot 10^{-10} T^3 + 0.1907 \cdot 10^{-17} T^{15} \\ &\quad - 2.17 \end{aligned}$$

これを 600°C~1200°C で簡単な形に計算しなおすと

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

で十分正確である。又(9)に對しては Ralston<sup>8)</sup> により

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

がある。よつて(10)~(15)の6式より(1)に對して

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

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

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

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

$$\log K_3 = \log p_{SO_2} = -17790.34/T + 6.354 \dots\dots\dots(18)$$

が導かれこの  $\log p_{SO_2}$  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)の反応は極めて低温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温度では反応速度が遅い故に平衡に到達するには長時間を要するであろう。この関係は第1圖に示す。

$P_{SO_2}$	0.001	0.01	0.1	1
反応				
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温度で熔融状態になるが、 $FeS$ と酸化鐵の混合状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従つた値で適用できるものと思われる。

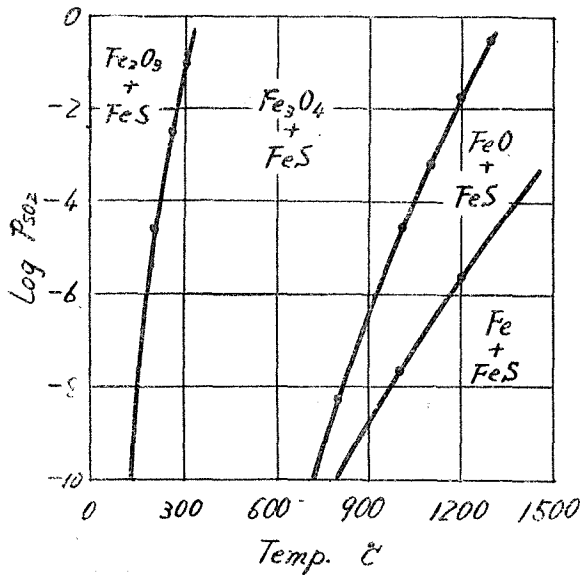
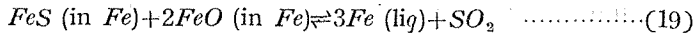


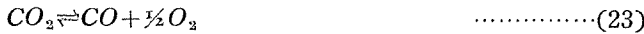
Fig 1

iii 熔融鉄中に於ける反応

熔融鉄中にFeOが溶存しているときは次の反応が考えられる。



これは次の4式より導くことができる。



(20)は著者の一人<sup>9)</sup>の測定より

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

(21)は Schenck<sup>9)</sup>の式より

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

(22)は的場<sup>10)</sup>の測定によれば

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

(23)は Schenck<sup>11)</sup>により

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

これらの(24)~(27)より計算して

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

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

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

従つて  $p_{SO_2}$  は一定温度では  $[FeO]$  と  $[S]$  の函数である。同時に又  $p_{SO_2}$  は  $[S]$  と  $p_{CO_2}/p_{CO}$  あるいは  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  の函数でもある。

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

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

(29)より

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

しかるに(26)によれば

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

ここで  $T=1873$  として

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

(30)と(31)が等しいとすれば

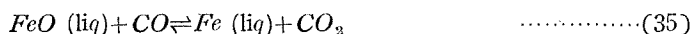
$$\log p_{CO_2}/p_{CO} = -0.697 + \log [FeO] \quad \dots\dots\dots(34)$$

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 $[S]$ ,  $[FeO]$ に $p_{SO_2}$ の関係を求めることができる。

温 度 °C	1500	1600	1700
$K_{19}$	$6.46 \times 10^{-6}$	$9.33 \times 10^{-6}$	$1.32 \times 10^{-4}$

熔融鐵が $FeO$ で飽和しているときには(22)の代りに

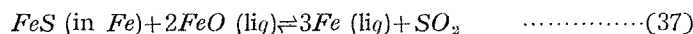


を用いなければならない。

これは三本木<sup>12)</sup>によると

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

であるから(24), (25), (27), (36)より計算して



に對しては

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

この値は次の如くである。

温 度 °C	1500	1600	1700
$\log K_{37}$	-5.067	-4.705	-4.360

$FeO$ の飽和點以上では

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

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ぬから次の關係が得られる。

$$\log K_{37} = \log K_{19} + 2\log[\text{FeO}] \quad \dots\dots\dots(40)$$

これより $[\text{FeO}]$ を求めると、これが飽和濃度に相当するわけであつて、その値は次の如くなる。

温度 °C	1500	1600	1700
$[\text{FeO}]_{\text{sat}}$	0.3645	0.4597	0.5624
$[\text{O}]_{\text{sat}}$	0.162	0.204	0.250

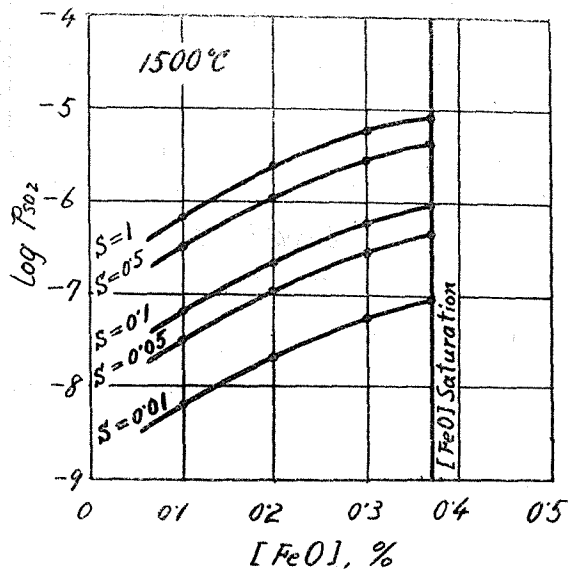


Fig 2

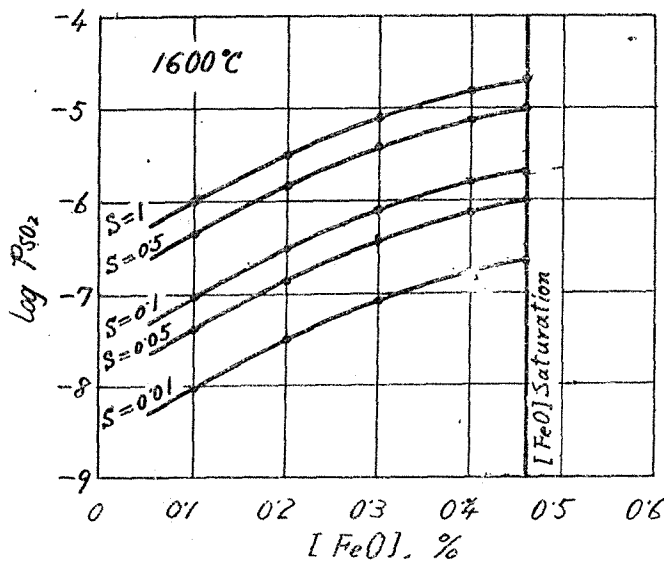


Fig 3

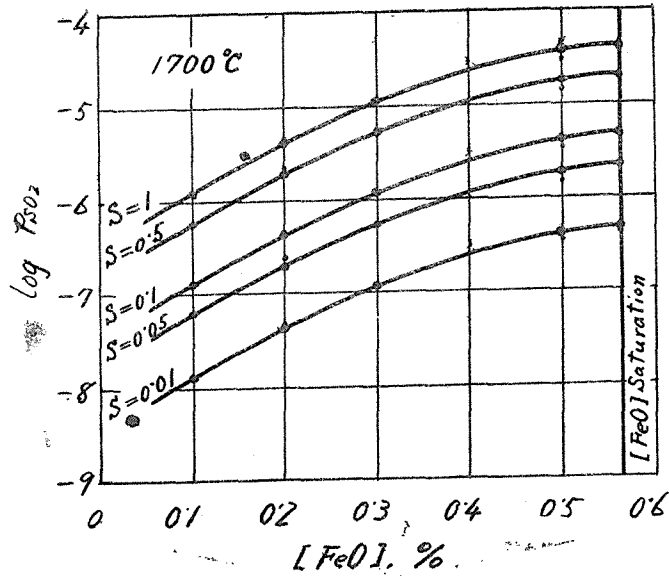


Fig 4

これらの値は Herty<sup>14)</sup>, Korber と Oelsen<sup>15)</sup>及び矢島<sup>16)</sup>等の結果に比べれば, かなり小さく  $CO-CO_2$ 混合ガス気中で求めた場合<sup>6)</sup>の結果に近い。しかしそれでも  $1700^\circ C$  ではかなり低くなっている。 $K_{19}$ と $K_{37}$ とより $[S]$ ,  $[FeO]$ と $p_{SO_2}$ の関係を計算すれば次の表が得られる。

又この関係を第2～第4圖に示す。

温度 $^\circ C$	$[S]$ , %	$[FeO]$ , %	$[O]$ , %	$\log p_{SO_2}$
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

溫度 °C	[S], %	[FeO], %	[O], %	$\log P_{SO_2}$
1500	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
1600	0.5	0.1	0.044	-6.33
		0.2	0.089	-5.78
		0.3	0.133	-5.38
		飽和		-5.01
1600	0.1	0.1	0.044	-7.03
		0.2	0.089	-6.48
		0.3	0.133	-6.08
		飽和		-5.71
1600	0.05	0.1	0.044	-7.33
		0.2	0.089	-6.78
		0.3	0.133	-6.38
		飽和		-6.01
1600	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
1700	0.5	飽和		-4.38
		0.1	0.044	-6.18
		0.2	0.089	-5.63
		0.3	0.133	-5.23
1700	0.1	0.5	0.222	-4.78
		飽和		-4.68
		0.1	0.044	-6.88
		0.2	0.089	-6.33
1700	0.1	0.3	0.133	-5.93
		飽和		

温度 °C	[S], %	[FeO], %	[O], %	$\log p_{SO_2}$
1000	100.0	0.5	0.222	-5.48
1100	100.0	飽和		-5.38
1200	0.05	0.1	0.044	-7.18
1300		0.2	0.089	-6.63
1400	100.0	0.3	0.133	-6.23
1500	100.0	0.5	0.222	-5.78
1600	100.0	飽和		-5.68
1700	0.01	0.1	0.044	-7.88
1800	100.0	0.2	0.089	-7.33
1900	100.0	0.3	0.133	-6.93
2000	100.0	0.5	0.222	-6.48
2100		飽和		-6.38

この表よりみて明らかなるように熔鐵が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。従つて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とはこの程度の温度では $SO_2$ 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 $SO_2$ は極めて微量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, 鶴野 : 鐵と鋼 28(1942) 651
- 5) Schenck, H. : Physik. Chem. Eisenh. I. 264 (1932)
- 6) Emmett, 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) 鶴野達二 : 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