



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化マンガンによる脱硫反応に就て
Author(s)	鵜野, 達二; Uno, Tatsuji
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 174-180
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40510
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_174-180.pdf



酸化マンガンによる脱硫反応に就て

鵜野達二

(April 30, 1952)

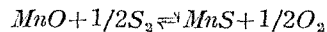
On the Desulphurization Reaction with Manganous Oxide

Tatsuji UNO

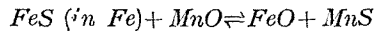
Manganese is considered to be a good desulphurizer during the manufacturing process of iron and steel. Manganese acts with sulphur in molten iron in the state of dissolved manganese or manganous oxide (MnO) in slag, and forms manganous sulphide (MnS).

The author carried out some calculations on the desulphurization reaction with MnO, using the most reliable data.

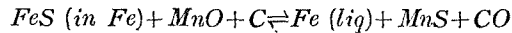
For the following equations which are thought to be fundamental equations of desulphurization reaction with MnO, equation of equilibrium constant were calculated.



$$\log K_1 = \log p_{\text{O}_2}^{1/2} / p_{\text{S}_2}^{1/2} = -7827.4/T + 1.963$$

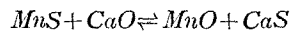


$$\log K_{15} = \log (\text{FeO}) \cdot (\text{MnS}) / (\text{MnO}) \cdot [\text{S}] = -3659.7/T + 1.422$$



$$\log K_{19} = \log p_{\text{CO}} \cdot (\text{MnS}) / [\text{S}] \cdot (\text{MnO}) \cdot [\text{C}] = -8300.8/T + 5.581$$

As the similar reactions with CaO were formerly published by the author, sulphur distribution between Ca and Mn in slag could be calculated as follows.



$$\log K_{28} = \log (\text{CaS}) \cdot (\text{MnO}) / (\text{MnS}) \cdot (\text{CaO}) \\ = 2814.0/T - 1.616$$

or

$$(\text{S})_{\text{Ca}} / (\text{S})_{\text{Mn}} = K_{28} \times 1.152 \times (\text{CaO})_{\text{W}} / (\text{MnO})_{\text{W}}$$

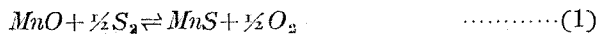
I 緒 言

鉄鋼の製錬に際して脱硫の問題は極めて重要なことであるが実際においては中々複雑な現象であつて定性的には兎も角定量的には未だ明らかにされていないことの方が多し有様である。しかしながら昔から最も効果的な脱硫剤として知られているものは石灰とマンガンであつてこれ等が脱硫に好ましいものであることは確かである。この中マンガンは鉄中に溶解したものと脱硫反応を考える場合と酸化マンガン (MnO) として考えねばならない場合とがある。

還元性の雰囲気中で換言すれば MnO を生成しないような条件下での Mn の脱硫効果については嘗て的場幸雄と著者によつて研究¹⁾ され又その他にも多数の報告があるが MnO を考慮に入れた脱硫反応の研究は少い。けれども製鋼爐のように酸化性の強い場合には鑛滓中にかなり多量の MnO が含まれこれによる脱硫反応を考えねばならないと思う。著者、神原健二郎及び本間悦郎は先に MnS と MnO と CO , CO_2 及び SO_2 よりなるガス相間の平衡を測定した。²⁾ そこでこれらの結果を基として MnO による脱硫反応について若干の計算を行い考察を加えてみたいと思う。

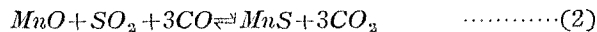
II $MnO + \frac{1}{2} S_2 \rightleftharpoons MnS + \frac{1}{2} O_2$ なる反応に就て

MnO による脱硫反応を求める基礎として



なる反応を考えてみる。

著者神原及び本間によれば



なる反応に對して

$$\log K_2 = \log \frac{p_{CO_2}^3}{p_{CO}^3 \cdot p_{SO_2}} = 18290.7/T - 8.29 \quad \dots\dots\dots(3)$$

なる平衡恒数を與えた。

また



に對しては Schenck³⁾ によると

$$\begin{aligned} \log \frac{p_{SO_2}}{p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}} &= 18215/T - 1.39 \log T \\ &+ 0.61 \times 10^{-3} T - 0.068 \times 10^{-6} T^2 - 0.20 \quad \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

が與えられているがこの式は複雑であるので一應 (2) の反応の測定温度範囲附近即ち $600^\circ C \sim 1200^\circ C$ の狭い温度範囲に限つてみると

$$\log K_4 = \log \frac{p_{SO_2}}{p_{S_2}^{1/2} \cdot p_{O_2}} = 18327.4/T - 3.937 \quad \dots\dots\dots(6)$$

なる式で十分に適用し得る。

また



に對しても同じく Schenck⁴⁾によると

$$\begin{aligned} \log p_{CO}^2 p_{O_2} / p_{CO_2}^2 &= -29500/T + 2.75 \log T \\ &- 1.215 \times 10^{-3} T + 1.35 \times 10^{-7} T^2 + 2.20 \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

であるがこれも 600°C ~ 1200°C で簡単な形に書き改めると

$$\log K_7 = \log p_{CO}^2 \cdot p_{O_2} / p_{CO_2}^2 = -29630.3/T + 9.46 \quad \dots\dots\dots(9)$$

のようになる。

ここで(3), (6), (9)の三式より(1)なる反應の平衡恒數 K_1 ($= p_{O_2}^{1/2} / p_{S_2}^{1/2}$) を計算すると

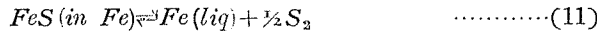
$$\log K_1 = \log p_{O_2}^{1/2} / p_{S_2}^{1/2} = -7827.4/T + 1.963 \quad \dots\dots\dots(10)$$

が導かれる。

III FeS (in Fe) + $MnO \rightleftharpoons MnS + FeO$

なる反應に就て

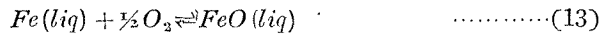
(1) なる反應に對して求めた(10)式がそのまま高溫度まで外挿されるものとして熔融鐵中に溶解している S (習慣的に FeS (in Fe) として表わしておく) と MnO との反應を考える。



は的場幸雄と著者によつて⁵⁾ 次の式が與えられている。即ち

$$\log K_{11} = \log p_{S_2}^{1/2} / [S] = -9174.3/T + 2.705 \quad \dots\dots\dots(12)$$

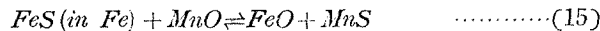
また



に對しては柴田善一と田尻惟一の報告⁶⁾ があり

$$\log K_{13} = \log 1/p_{O_2}^{1/2} = 13342/T - 3.246 \quad \dots\dots\dots(14)$$

を與えている。



に對して(10), (12)及び(14)より平衡恒數 K_{15} を計算すれば

$$\begin{aligned} \log K_{15} &= \log (FeO)(MnS) / (MnO)[S] \\ &= -3659.7/T + 1.422 \quad \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

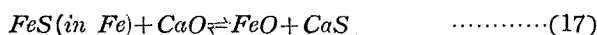
が導かれる。ここで MnS 及び MnO は固體の場合の値を適用していることになるが各々の熔融熱の差が僅少であるとすれば熔融状態にまで延長しても大した差は生じない。

$\log K_{15}$ 及び K_{15} を製鋼溫度範圍で計算してみると次の表の如くなる。

温 度 °C	1400	1500	1600	1700
$\log K_{15}$	-0.765	-0.642	-0.532	-0.433
K_{15}	0.1718	0.2280	0.2938	0.3690

ここで(16)式に示した(FeO), (MnS)及び(MnO)は鑛滓中のモル分率で表わした組成であるが勿論遊離成分のものである。もつとも鹽基性鑛滓中では(FeO)も(MnO)もほとんどすべて遊離状態にあるものと考えてよい。

ところで著者は先に CaO による脱硫反応について報告⁷⁾したがその結果は



$$\begin{aligned} \log K_{17} &= \log (FeO)(CaS)/(FeO)[S] \\ &= -846.7/T - 0.194 \quad \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

であつた。これより $\log K_{17}$ 及び K_{17} を計算してみると次の表が得られる。

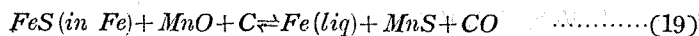
温 度 °C	1400	1500	1600	1700
$\log K_{17}$	-0.700	-0.672	-0.646	-0.623
K_{17}	0.1996	0.2128	0.2259	0.2382

K_{15} と K_{17} とを比較してみると遊離成分のモル数が等しければ MnO と CaO の脱硫力は大差がなく 1470°C 以上では MnO の方が幾分強力な脱硫力を持つていることになる。もつともこの結果は遊離成分のモル分率によるものであるから單に鑛滓の分析結果のみで比較することは困難である。

IV $FeS(in\ Fe) + MnO + C \rightleftharpoons Fe(liq) + MnS + CO$

なる反應に就て

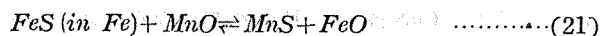
熔融鐵中に相當量の C が溶存している場合には MnO による脱硫反應は次の式で示される。



従つてこの反應の平衡恒數を K_{19} とすれば

$$K_{19} = p_{CO} \cdot (MnS)/[S] \cdot (MnO) \cdot [C] \quad \dots\dots\dots(20)$$

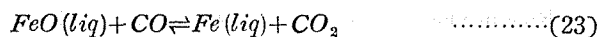
として表わすことができる。



は前節によつて平衡恒數が求められている。

$$\begin{aligned} \log K_{21} &= \log (MnS)(FeO)/(MnO) \cdot [S] \\ &= -3659.7/T + 1.422 \quad \dots\dots\dots(22) \end{aligned}$$

また



なる反應に對しては三本木貢治⁸⁾によつて次の平衡恒數が與えられている。即ち

$$\log K_{23} = \log p_{CO_2} / p_{CO} = 4158.87/T - 3.241 \quad \dots\dots\dots(24)$$

また



なる反應に對しては的場幸雄⁹⁾によつて次の平衡恒數が與えられている。即ち

$$\log K_{25} = \log p_{CO}^2 / p_{CO_2} \cdot [C] = -8800/T + 7.40 \quad \dots\dots\dots(26)$$

そこで(20)によつて示される K_{19} は(22), (24)及び(26)の式より計算によつて求められ次の式で示される。

$$\begin{aligned} \log K_{19} &= \log p_{CO}(MnS) / [S](MnO)[C] \\ &= -8300.8/T + 5.581 \quad \dots\dots\dots(27) \end{aligned}$$

この $\log K_{19}$ 及び K_{19} を計算すると次の表の如くなる。

温 度 °C	1400	1500	1600	1700
$\log K_{19}$	0.619	0.899	1.149	1.374
K_{19}	4.16	7.93	14.1	23.7

(27)式で示される K_{19} を表わす數の中 (MnS) 及び (MnO) はモル分率で $[S]$ 及び $[C]$ は重量百分率である。而して(25)式に對する的場幸雄の測定はC含有量のかなり低い熔融鐵についての測定であるからこれをそのままC含有量のかなり高い範圍にまで適用することはいささか無理であることは否めないが他に適當な測定報告がないので止むを得ない。又 $[S]$ や $[C]$ の代りに S 及び C の活動度を用うるべきであるがここでは一應 S 及び C の理想溶液と考へておく (S に對する的場幸雄と著者の實驗, C に對する的場幸雄の實驗いずれも理想溶液と見做し得る範圍での測定値であるから)そして實際に適用する場合に S 及び C の活動度を考慮すればよい。

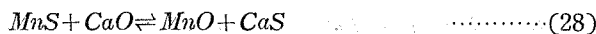
$(MnS)_W$ 及び $(MnO)_W$ をそれぞれ MnS 及び MnO の重量百分率 (ここでは當然遊離成分の) とすれば $MnS=87$ $MnO=71$ であるから

$$(MnS)/(MnO) = 71 (MnS)_W / 87 (MnO)_W$$

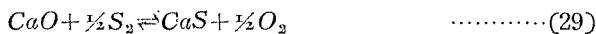
と置くことができる。

V $MnS + CaO \rightleftharpoons CaS + MnO$ なる反應に就て

鑛滓中に存在する S は一般には CaS 或いは MnS の形で存在するものと考えられる。而して鑛滓中においては



なる相互反應による平衡關係が成立しなければならぬ。これを明らかにしてみよう。



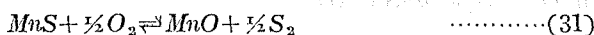
に對しては著者¹⁰⁾ 及び Rosenqvist¹¹⁾ の測定があつて極めてよく一致しているが著者の値によ

れば

$$\log K_{29} = \log p_{O_2}^{1/2} / p_{S_2}^{1/2} = -5014.4/T + 0.347 \quad \dots\dots\dots(30)$$

である。

また



に対しては本報告において求めた如く

$$\log K_{31} = \log p_{S_2}^{1/2} / p_{O_2}^{1/2} = 7827.4/T - 1.963 \quad \dots\dots\dots(32)$$

が判つている。そこで MnS , CaO , MnO 及び CaS をそれぞれモル分率で表わすならば(28)式の反応に対して

$$\begin{aligned} \log K_{28} &= \log (CaS)_w \cdot (MnO) / (MnS)_w \cdot (CaO) \\ &= 2814.0/T - 1.616 \quad \dots\dots\dots(33) \end{aligned}$$

が求められる。 $\log K_{28}$ 及び K_{28} を計算すると次の表が得られる。

温 度 °C	1400	1500	1600	1700
$\log K_{28}$	0.066	-0.029	-0.114	-0.150
K_{28}	1.165	0.935	0.769	0.646

ところで(29)及び(31)はいずれも CaO , CaS 或いは MnO , MnS が固体の場合について行つた実験である。しかし(28)式の左右兩邊の各化合物の熔融熱の和が大差あるとは思われなから近似的に熔融状態の鍍滓に適用できるものとする。

CaS , MnO , CaO , MnS の分子量はそれぞれ72, 71, 56, 87であるからこれらの遊離成分の重量百分率を $(CaS)_w$, $(MnO)_w$, $(CaO)_w$, $(MnS)_w$ で表わせば

$$\begin{aligned} (CaS)_w (MnO)_w / (CaO)_w (MnS)_w &= K_{28} \times 87/71 \times 56/72 \\ &= K_{28} \times 0.953 \quad \dots\dots\dots(34) \end{aligned}$$

となる。また

$$(CaS)_w / (MnS)_w = K_{28} \times 0.953 \times (CaO)_w / (MnO)_w \quad \dots\dots\dots(35)$$

CaS として存在する S の重量百分率を $(S)_{Ca}$ MnS として存在する S の重量百分率を $(S)_{Mn}$ とすると

$$(CaS)_w = 2.25 (S)_{Ca}$$

$$(MnS)_w = 2.72 (S)_{Mn}$$

であるから

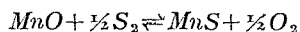
$$\begin{aligned} (S)_{Ca} / (S)_{Mn} &= 2.72/2.25 \times K_{28} \times 0.953 \times (CaO)_w / (MnO)_w \\ &= 1.152 \times K_{28} \times (CaO)_w / (MnO)_w \quad \dots\dots\dots(36) \end{aligned}$$

従つて $(S)_{Ca} / (S)_{Mn}$ は一定温度では $(CaO)_w / (MnO)_w$ に比例し又 K_{28} が高温度ほど小さくなる

から温度が高くなるにつれて MnS として存在する S が増してくることになる。

VI 結 言

MnO による脱硫反應の基礎となる式，即ち



に對して

$$\log K_1 = \log p_{O_2}^{1/2} / p_{S_2}^{1/2} = -7827.4/T + 1.963$$

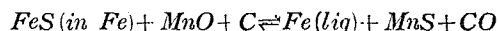
を算出しこれより



なる脱硫反應式に對しては

$$\log K_{15} = \log (FeO)(MnS)/(MnO)(S) = -3659.7/T + 1.422$$

を求めた。又 C の存在する場合に對しては



として

$$\log K_{19} = \log p_{CO}(MnS)/(S)(MnO)(C) = -8300.8/T + 5.581$$

を求めた。ついで鑛滓中の S の CaS と MnS になる割合を求め



を計算して

$$\log K_{28} = \log (CaS)(MnO)/(MnS)(CaO) = 2814.0/T - 1.616$$

を得た。これらの成分を遊離成分の重量百分率に換算して

$$(CaS)_w / (MnS)_w = K_{28} \times 0.953 \times (CaO)_w / (MnO)_w$$

或いは

$$(S)_{Ca} / (S)_{Mn} = K_{28} \times 1.152 \times (CaO)_w / (MnO)_w$$

を求めた。

文 献

- 1) 的場幸雄，鵜野達二：鐵と鋼 30 (1944) 65
- 2) 鵜野達二，神原健二郎，本間悦郎：鐵と鋼 36 (1950) 479
- 3) Schenck, H : Phyk. Chem. Eisenhuttenp. I (1932) 264
- 4) Schenck, H : 同 上 138
- 5) 的場幸雄，鵜野達二：鐵と鋼 28 (1942) 651
- 6) 柴田善一，田尻惟一：鐵と鋼 25 (1939) 194
- 7) 鵜野達二：鐵と鋼 37 (1951) 2-8
- 8) 三本木貢治：鐵と鋼 34 (1948) 4
- 9) 的場幸雄：鐵と鋼 21 (1935) 875
- 10) 鵜野達二：鐵と鋼 37 (1951) 1-14
- 11) Rosenqvist, T : J. Metals 3 (1951) 535