

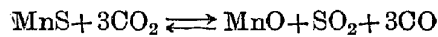
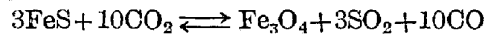
FeS 及び MnS の CO₂ による酸化平衡

(昭和 24 年 4 月本會講演大會にて講演)

鵜野 達二*・神原 健二郎*・本間 悦郎*

THE STUDY ON THE OXIDATION EQUILIBRIUM OF FERROUS
SULPHIDE AND MANGANESE SULPHIDE
BY CARBON DIOXIDE.*Tatsuji Uno, Kenjiro Kanbara and Etsuro Homma.*

Synopsis: We studied the oxidation equilibrium of the reactions



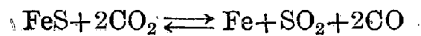
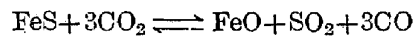
at 690~890°C and 600~1000°C respectively, by following method.

Obtained the following equations for each reaction.

$$\text{Log } K_{\text{FeS}} = \text{Log } p^{10}\text{CO} \cdot p^3\text{SO}_2 / p^{10}\text{CO}_2 = -52,669.7/T + 22.43$$

$$\text{Log } K_{\text{MnS}} = \text{Log } p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2 = -18,290.6/T + 8.28$$

From this result calculated the equilibrium constant of the following reactions



and obtained the following equations

$$\text{Log } K_{\text{FeO}} = \text{Log } p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2 = -18,112.6/T + 8.14$$

$$\text{Log } K_{\text{Fe}} = \text{Log } p^2\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^2\text{CO}_2 = -17,209.8/T + 7.04$$

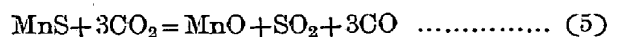
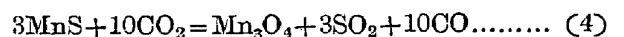
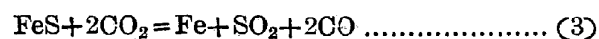
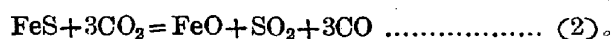
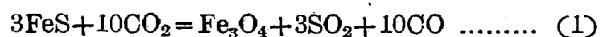
From these results obtained the equilibrium diagram between

 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ and p_{SO_2} over ferrous sulphide.

I 緒 言

鐵鋼製錬に際しての脱硫の重要性は今更述べるまでもないことである。而して又脱硫に関する研究も各方面からなされてゐる處である。然しガスによる脱硫反應を化學熱力學的に考察した研究は少く FeS の H₂ による還元平衡のみが比較的多數の人々^{1)~9)}によつて測定されてゐるに過ぎない。

著者等は FeS 及び MnS を CO₂ によつて酸化せる場合の反應の平衡を測定しこれによつて鐵鑛石、鐵鋼及び鑛滓中の FeS 或ひは MnS が CO₂ によつて脱硫反應をうける限界を考察せんとしたものである。FeS 及び MnS の CO₂ による酸化反應に於ては次の反應式が考へられる。



ところで CO₂ を以て酸化せる場合これ等諸反應の中何れが起るかによつて平衡恒數のとり方が異つてくるが FeS の場合は Fe-O-C 系の平衡關係より生成物は Fe₃O₄ と推定し又實驗による反應生成物が Fe₃O₄ であることを確め、MnS の場合には Mn の酸化物の解離壓よりみて MnO が生成するであらうと考へられたが實驗生成物は明らかに MnO であつたから FeS の場合には (1) の反應が MnS の場合には (5) の反應が起るものと考へて測定を進めた次第である。

II 試 料

FeS は電解鐵を高周波電氣爐によつて熔解しこれに FeS 相當量の 2 倍の硫黃を投入して作製した。而して

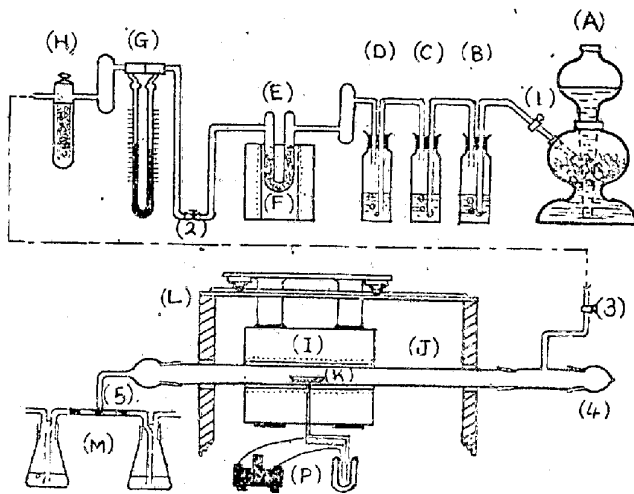
* 北大工學部冶金學教室

この場合は高温であるから多硫化物及び遊離硫黄は存在しないと思はれるが念の爲 600°C で水素還元を行つたが H₂S の発生は殆ど認められなかつたから存在する硫黄は FeS と見て差し支へない。この試料は-180 mesh に碎いて用ひた

MnS は鹽化マンガン水溶液に多硫化アンモンを加へて MnS を沈澱せしめ濾過後硫化水素水にて洗滌したる後乾燥し水素氣流中で加熱し遊離硫黄を除去して試料とした。

III 實驗裝置

實驗裝置は第1圖に示す如くである。



第1圖

IV 實驗方法

試料約 2~3g を磁製ボートに入れ反應管 K に装入したる後、管内の空氣を CO₂ によつて置換し然る後 CO₂ ガスを一定の流速で流しつゝ、爐 F 及び I を加熱する。CO₂ は清淨の目的で醋酸亞鉛、醋酸カドミウムの醋酸性溶液 B、濃硫酸 C、飽和過マンガン酸カリ溶液 D、及び 450°~500°C に加熱せる純銅屑 E 中を通して反應管に導く。流速の大まかな調節はコック (1) で微細な調節はスクルーコック (2) に行つた。測定温度に達したらそのまま約 30mm 保つた後、三方コック (5) により吸收瓶に導く。温度及び流速を嚴密に一定に保ちつゝ 30mm 毎に新しい吸收瓶に切り換へる。一定温度一定流速の下で 2~3h 實驗を行つた。ガスを吸收させた液は後記の要領で分析を行ひ SO₂ を定量し 4~6 個の吸收瓶の平均値を採つた。

かくして單位時間に生成せる SO₂ の量を知り CO は FeS の場合には (1) 式により 10/3 SO₂, MnS の場合は (5) 式により 3SO₂ として計算し CO₂ は流量計に

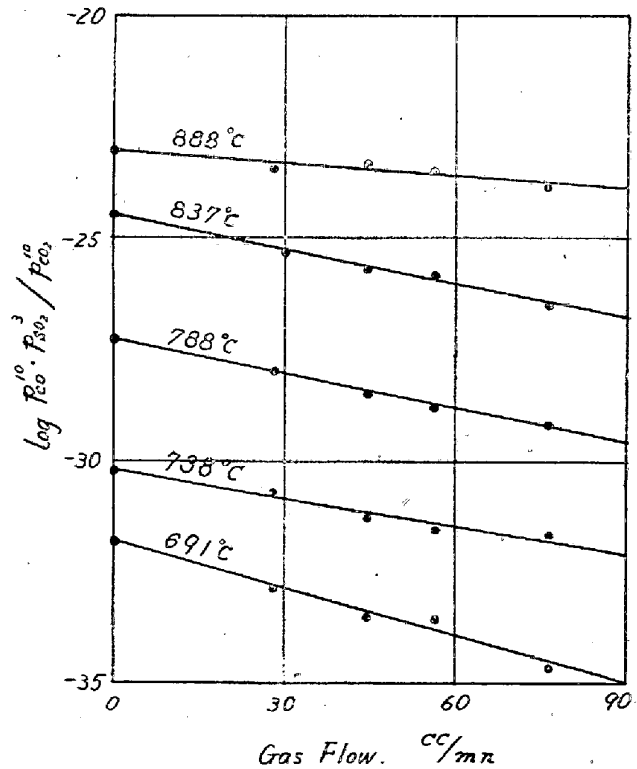
よつて判るからこれより反應により消費せる量を差し引いて求め該温度、該流速に於る p_{SO₂}, p_{CO} 及び p_{CO₂} が算出される。これより FeS に対しては p_{CO}¹⁰ · p_{SO₂}³ / p_{CO₂}¹⁰ を MnS に対しては p³CO · p_{SO₂} / p³CO₂ が計算されるこれらの値が流速を種々變へた場合にどう變るかを調べて見るとこれらの値の對數と流速とが直線的關係にあることが認められた。よつてこれ等の直線の方程式を求めて流速 0 なる場合の p_{CO}¹⁰ · p_{SO₂}³ / p_{CO₂}¹⁰ 及び p³CO · p_{SO₂} / p³CO₂ を定めこれを該温度に於る平衡恒數としたのである。

測定温度は FeS に対しては 690°~888°C, MnS に対しては 600°~1000°C である。

なほ SO₂ の吸收液としてはヨードの沃化カリ溶液を用ひ硫酸バリウム沈澱法にて SO₂ を定量した。

V 實驗結果

i) FeS: 各測定温度、各流速に於ける p_{CO}¹⁰ · p_{SO₂}³ / p_{CO₂}¹⁰ 及びその對數は次の如くであり log p_{CO}¹⁰ · p_{SO₂}³ / p_{CO₂}¹⁰ と流速の關係は第2圖に示す。



第2圖

第1表

温度°C	流速 cc/min	p _{CO} ¹⁰ · p _{SO₂} ³ / p _{CO₂} ¹⁰	log p _{CO} ¹⁰ · p _{SO₂} ³ / p _{CO₂} ¹⁰
888	28.0	3.443 × 10 ⁻²⁴	-24.463
888	44.6	4.285 × 10 ⁻²⁴	-23.348

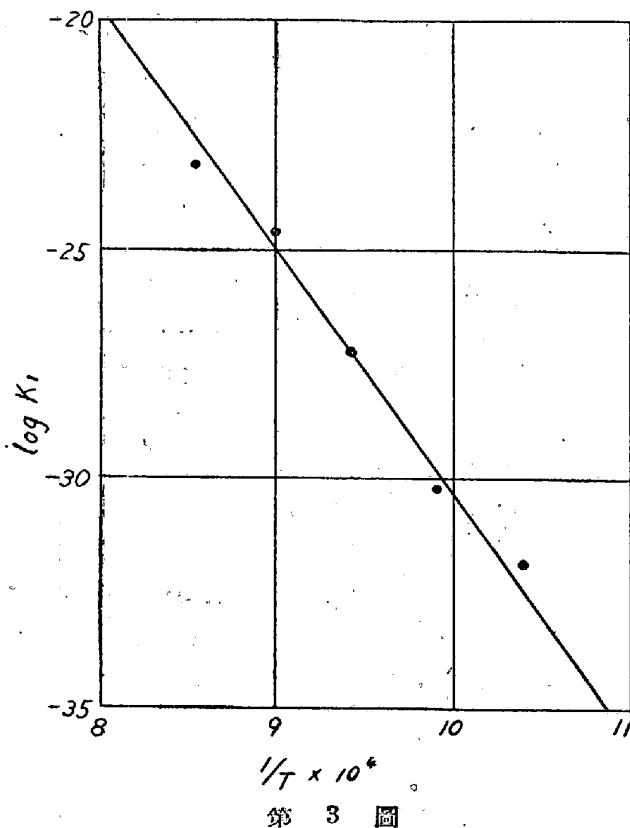
888	56.5	2.988×10^{-24}	-23.537
888	76.5	1.348×10^{-24}	-23.870
837	30.0	5.417×10^{-26}	-25.266
837	44.6	2.414×10^{-26}	-25.617
837	56.5	1.408×10^{-26}	-25.851
837	76.5	3.361×10^{-27}	-26.473
788	28.0	8.585×10^{-29}	-28.044
788	44.6	4.021×10^{-29}	-28.395
788	56.5	1.632×10^{-29}	-28.787
788	76.5	6.178×10^{-30}	-29.209
738	28.0	1.861×10^{-31}	-30.730
738	44.6	5.350×10^{-32}	-31.271
738	56.5	2.675×10^{-32}	-31.572
738	76.5	1.986×10^{-32}	-31.702
691	28.0	1.425×10^{-33}	-32.846
691	44.6	3.341×10^{-34}	-33.476
691	56.5	2.666×10^{-34}	-33.574
691	76.5	2.045×10^{-35}	-34.689

この $\log p^{10}\text{CO} \cdot p^3\text{SO}_2 / p^{10}\text{CO}_2$ と流速とが直線的関係にあることより流速 0 なる場合に外挿しこの時の $\log p^{10}\text{CO} \cdot p^3\text{SO}_2 / p^{10}\text{CO}_2$ より平衡恒数 K_1 が決定されこの値は次の表の如くである。

第 2 表

温度 °C	888	837	788	738	691
K_1	8.019×10^{-24}	3.409×10^{-25}	4.480×10^{-26}	5.115×10^{-31}	1.618×10^{-32}
$\log K_1$	-23.095	-24.467	-27.348	-30.291	-31.790

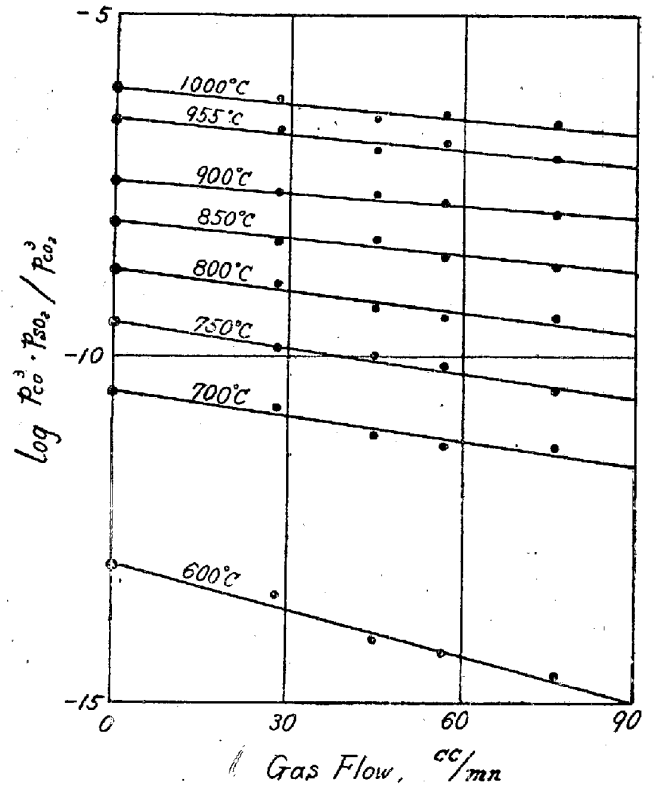
$\log K_1$ と絶対温度の逆数は第 3 圖に示す如く直線関係にあるからその方程式を求め次式を得た。



第 3 圖

$$\log K_1 = -52,669.7/T + 22.438 \quad (6)$$

(ii) MnS : 各測定温度各流速に於る $p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2$ 及びその對數は次の如くであり $\log p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2$ と流速の關係は第 4 圖に示す。



第 4 圖

第 3 表

温度 °C	流速 cc/mn	$p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2$	$\log p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2$
1000	28.0	5.555×10^{-7}	-6.255
1000	44.6	3.421×10^{-7}	-6.465
1000	56.5	3.703×10^{-7}	-6.431
1000	76.5	2.515×10^{-7}	-6.599
955	28.0	1.906×10^{-7}	-6.719
955	44.6	1.067×10^{-7}	-6.971
955	56.5	1.198×10^{-7}	-6.921
955	76.5	7.354×10^{-8}	-7.133
900	28.0	2.673×10^{-6}	-7.583
900	44.6	2.290×10^{-6}	-7.640
900	56.5	1.817×10^{-6}	-7.740
900	76.5	1.327×10^{-6}	-7.877
850	28.0	5.332×10^{-9}	-8.273
850	44.6	5.320×10^{-9}	-8.274
850	56.5	3.303×10^{-9}	-8.481
850	76.5	2.398×10^{-9}	-8.620
800	28.0	1.172×10^{-9}	-8.931
800	44.6	6.107×10^{-10}	-9.214
800	56.5	4.407×10^{-10}	-9.355
800	76.5	3.629×10^{-10}	-9.440
750	28.0	1.304×10^{-10}	-9.884
750	44.6	9.224×10^{-11}	-10.035
750	56.5	7.332×10^{-11}	-10.134
750	76.5	3.704×10^{-11}	-10.435

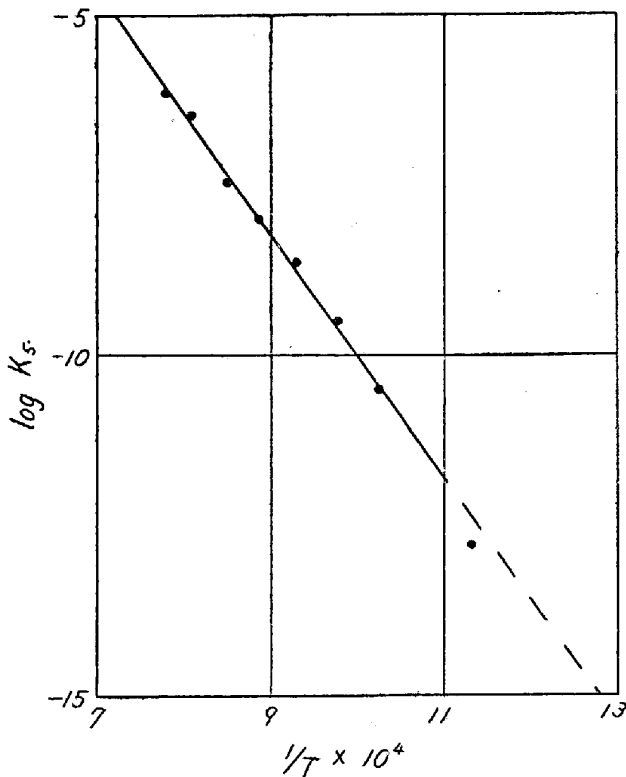
700	28.0	1.668×10^{-11}	-10.777
700	44.6	8.010×10^{-12}	-11.096
700	56.5	6.093×10^{-12}	-11.215
700	76.5	4.545×10^{-12}	-11.342
600	28.0	3.122×10^{-14}	-13.505
600	44.6	8.538×10^{-15}	-14.068
600	56.5	6.611×10^{-15}	-14.179
600	76.5	2.673×10^{-15}	-14.573

この $\log p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2$ と流速とが直線的関係にあることより流速 0 なる場合に外挿しこの時の $\log p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2$ より平衡恒数 K_5 が決定されこの値は次の表の如くである。

第 4 表

温度 °C	K_5	$\log K_5$
1000	7.862×10^{-7}	-6.104
955	2.926×10^{-7}	-6.533
900	4.084×10^{-8}	-7.389
850	9.768×10^{-9}	-8.010
800	1.999×10^{-9}	-8.699
750	2.905×10^{-10}	-9.536
700	2.863×10^{-11}	-10.543
600	1.010×10^{-13}	-12.995

$\log K_5$ と絶対温度の逆数は第 5 図に示す如く直線関係にあるからその方程式を求め次式を得た。



第 5 図

$$\log K_5 = -18,290.68/T + 8.289 \dots\dots\dots(7)$$

但し 600°C の K_5 が幾分ずれてゐるがこれは低温度にて SO₂ の発生少く定量の困難なものである为上記 (7) 式の算出は 700~1,000°C に就いて行つたものであ

る。

VI. FeS の CO₂-CO 混合ガスによる脱硫平衡

$$K_1 = p^{10}\text{CO} \cdot p^3\text{SO}_2 / p^{10}\text{CO}_2$$

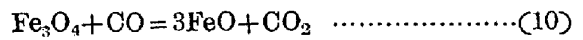
なる関係がある故に

$$\log p\text{SO}_2 = 1/3 \log K_1 - 10/3 \log p\text{CO} / p\text{CO}_2 \dots\dots(8)$$

$\log K_1$ は一定温度では恒数であるから $\log p\text{SO}_2$ は $\log p\text{CO} / p\text{CO}_2$ の函数となる。即ち

$$\log p\text{SO}_2 = 17,556.6/T + 7.479 - 10/3 \log p\text{CO} / p\text{CO}_2 \dots\dots\dots(9)$$

次に



に對する平衡恒数 K_{10} の温度函数式は Schenck¹⁰⁾ によれば下の如くである。

$$\log K_{10} = \log p\text{CO}_2 / p\text{CO} = -1,373/T - 0.3414 \log T + 0.41 \cdot 10^{-5}T + 2.303$$

しかし此の式は面倒であるので 600°C~1,000°C で計算してみると次の式で表はしても十分に正確である。

$$\log K_{10} = -1,668.3/T + 1.991 \dots\dots\dots(11)$$

この式と (6) 式とより (2) 式の反應に對して

$$\log K_2 = \log p^3\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^3\text{CO}_2 = -18,112.6/T + 8.143 \dots\dots\dots(12)$$

なる関係が導かれる。故にこれより

$$\log p\text{SO}_2 = \log K_2 - 3 \log p\text{CO} / p\text{CO}_2 = -18,112.6/T + 8.143 - 3 \log p\text{CO} / p\text{CO}_2 \dots\dots(13)$$

又



に對しても同じく Schenck¹¹⁾ によると

$$\log K_{14} = \log p\text{CO}_2 / p\text{CO} = 381/T = 2.110 \log T + 0.395 \cdot 10^{-5}T + 5.357$$

これも 600°C~1,000°C で簡単な形に直すと

$$\log K_{14} = 902.8/T - 1.101 \dots\dots\dots(15)$$

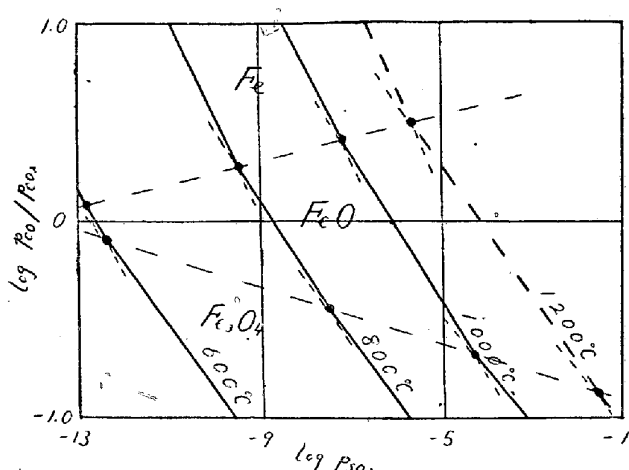
故にこの式と (11) 式とより (3) 式の反應に對しては

$$\log K_3 = \log p^2\text{CO} \cdot p\text{SO}_2 / p^2\text{CO}_2 = -17,209.8/T + 7.042 \dots\dots\dots(16)$$

なる関係が導かれる。故にこれより

$$\log p\text{SO}_2 = \log K_3 - 2 \log p\text{CO} / p\text{CO}_2 = -17,209.8/T + 7.042 - 2 \log p\text{CO} / p\text{CO}_2 \dots\dots(17)$$

こゝに得た (9) (13) (17) の三つの關係より $\log p\text{SO}_2$ と $\log p\text{CO} / p\text{CO}_2$ との關係を圖示すれば第 6 圖の如くなる。圖中太線部分が安定なる平衡關係を示すものである。この平衡關係は FeS と酸化鐵とが共存する場合のもので



第 6 図

あつてこの関係より log pSO₂ が小なれば脱硫されるべきであり逆に大なればガス相の SO₂ より固相に硫黄が戻ることになる。

各温度に於る三つの直線 (9) (13) (17) の交點は次の表の如くである。

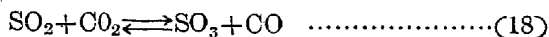
第 5 表

Fe—FeO				
温度 °C	600	800	1000	1200
log pCO/PCO ₂	0.07	0.25	0.88	0.49
log pSO ₂	-12.81	-9.49	-7.23	-5.62
Fe ₃ O ₄ —FeO				
温度 °C	600	800	1000	1200
log pCO/PCO ₂	-0.09	-0.42	-0.66	-0.87
log pSO ₂	-12.33	-7.48	-4.11	-1.48

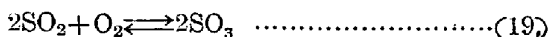
VII. 考 察

本実験に於いて考へなければならぬと思はれるものに SO₃ と COS とがある。

先づ SO₃ に就いて考へれば



これは次の二つの反應式を組合せて考へる。



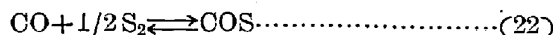
(19), (20) 兩式の平衡恒数を Schenck⁽¹²⁾⁽¹³⁾ の著書に採つて計算すれば (18) 式に對し

$$\begin{aligned} \log K_{18} &= \log p_{SO_3} \cdot p_{CO} / p_{SO_2} \cdot p_{CO_2} \\ &= -9563 \cdot 4 / T + 1 \cdot 986 \log T - 0 \cdot 607 \\ &\quad \times 10^{-3} T + 0 \cdot 675 \times 10^{-7} T^2 - 5 \cdot 657 \quad \dots\dots(21) \end{aligned}$$

この log K の値を計算してみると 600°C では 12-1.250, 1000°C では -7.667 となる。本実験の場合には pCO/pSO₂ = 10/3 であるから 1000°C でもなほ pSO₃/pC

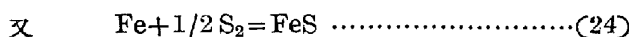
o₂ = 6.5 × 10⁻⁹ に過ぎない。しかるに本実験の場合に於いて 1000°C では pSO₂/pCO₂ は 10⁻² のオーダーであるから pSO₃ は pSO₂ に比し極めて小で全く無視し得るものである。

COS に関しては Lewis と Lacey⁽¹⁴⁾ が低温度の測定により



なる反應の平衡恒数を定めてゐるがこの結果を高温度まで延長し得ると假定し次の値を探る。

$$\begin{aligned} \log K_{22} &= \log p_{COS} / p_{CO} \cdot p^{1/2} S_2 \\ &= 5 \cdot 268 \cdot 44 / T - 5 \cdot 207 \quad \dots\dots(23) \end{aligned}$$



に對しての場・鶴野の測定によれば

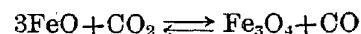
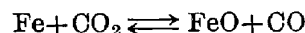
$$\begin{aligned} \log K_{24} &= -1/2 \log p_{S_2} \\ &= 8458 \cdot 2 / T - 3 \cdot 32 \quad \dots\dots(25) \end{aligned}$$

故にこれから

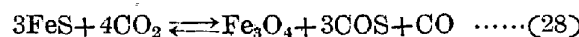


$$\begin{aligned} \log K_{26} &= \log p_{COS} / p_{CO} = \\ &= -3189 \cdot 76 / T - 1 \cdot 887 \quad \dots\dots(27) \end{aligned}$$

が得られる。然るに本実験の場合には生成物は Fe ではなく Fe₃O₄ でなければならぬからこれに



を組合せる。これら二式の平衡恒数は前記の値を用ふ然る時



が導かれこの平衡恒数として次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \log K_{28} &= \log p_{CO} \cdot p^3 COS / p^4 CO_2 \\ &= -10609 \cdot 38 / T - 4 \cdot 349 \quad \dots\dots(29) \end{aligned}$$

この値は次の如くなる。

第 6 表

温度 °C	600	800	1000	1200
log K ₂₈	-16.502	-14.237	-12.683	-11.552

(29) を變形すれば

$$3 \log p_{COS} + \log p_{CO} = \log K_{28} + 4 \log p_{CO_2} \quad \dots\dots(30)$$

然るに純 CO₂ を FeS 上に通じた場合には (28) 式によつて

$$p_{CO} = 1/3 p_{COS} \text{ でなければならぬから (30) 式より}$$

$$4 \log p_{COS} = \log K_{28} + 4 \log p_{CO_2} + 0 \cdot 477$$

こゝで pCO₂ = 1 とすれば

$$4 \log p_{COS} = \log K_{28} + 0 \cdot 477$$

故に pCO₂ = 10 の場合の log pCOS は下の様になる。

又一方 (1) 式で示した反應に對しては

第 7 表

温度 °C	600	800	1000	1200
log p _{cos}	-4.006	-3.440	-3.052	-2.769

3log p_{so₂}+10log p_{co}=logK₁+10log p_{co₂}
 であつてこの場合に同じ考へ方を適用すれば
 $p_{co} = 10/3 p_{so_2}$
 でなければならない。故にこれを用ひて計算すれば
 $13\log p_{so_2} = \log K_1 + 10\log p_{co_2} - 5 \cdot 23$
 こゝでも亦 $p_{co_2} \doteq 1$ とすれば
 $13\log p_{so_2} = \log K_1 - 5 \cdot 23$
 故に $p_{co_2} \doteq 1$ の場合の log p_{so₂} は下の様になる。

第 8 表

温度 °C	600	800	1000	1200
log K ₁	-37.894	-26.644	-18.236	-13.319
log p _{so₂}	-3.317	-2.452	-1.859	-1.427

従つて p_{cos} を p_{so₂} に對し全く無視するわけには行かない。特に低温度ではかなり大きな割合を占める。而して本実験の場合ヨードにより SO₂ を酸化して定量してゐるが COS はヨードによつて酸化されないから分析で求めた SO₂ には誤りがない。又 CO の量の算出には p_{so₂} の 10/3 倍を p_{co} としたが p_{cos} に對しては 1/3 p_{co} を生ずることになる。従つて COS 生成による CO は SO₂ 生成による CO 量の 1/10 である。しかも COS は SO₂ に比べて生成量が少いから p_{co}=10/3 p_{so₂} と假定した計算はそれ程大なる誤差を伴はないと言へる。特に 800 °C 以上では p_{cos}<1/10 p_{so₂} であるから p_{co} の計算の誤差は 1/100 以下である。
 よつて本実験によつて (1) 式の平衡を定めたことは何等差し支へないと言へる。

MnS の場合にも亦 FeS の場合の如く SO₃ の生成が考へられるけれどその場合に於ける計算の如く

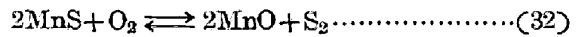


に對して平衡恒数の約数は 1000°C でもなほ
 $\log p_{co} \cdot p_{so_3} / p_{so_2} \cdot p_{co_2} = -7.667$
 である。而してこの場合 p_{co}/p_{so₂}=3 であるから 1000 °C でも $\log p_{so_3} / p_{co_2} = -7.190$ である。
 こゝで p_{co₂} ≐ 1 とすれば log p_{so₃} = -7.190 となる。然るに log K₅ の式より p_{co}=3p_{so₂} を用ひて log p_{so₂} を導くと

log p_{so₂} = -1.818 になる。従つて p_{so₃} は p_{so₂} に比し充分に無視することが出来る。

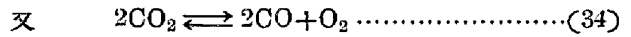
又 COS の生成であるがこの場合 MnS の場合は FeS

の様にその解離壓が正確に判つてゐるから便宜上 Schenck の著書より



$$\log K_{32} = \log P_{S_2} / p_{O_2} = 7740/T \dots \dots \dots (33)$$

を用ふることとする。この値はそれ程正確なものとは思はれないが他に適當な數値もないので敢へて引用する。



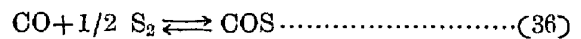
に對して Schenck の著書より

$$\log K_{34} = \log p^2_{CO} \cdot p_{O_2} / p^2_{CO_2} = -29500/T + 2 \cdot 75 \log T - 1 \cdot 215 \cdot 10^{-5} T + 1 \cdot 35 \cdot 10^{-7} T^2 + 2 \cdot 20$$

この式を 600°C ~ 1200°C の値に就いて簡單化すれば
 $\log K_{34} = -29630 \cdot 3/T + 9 \cdot 46 \dots \dots \dots (35)$

として充分に正確である。

又 FeS の場合と同様に



に對しては

$$\log K_{36} = \log p_{cos} / p_{co} \cdot p^{1/2}_{S_2} = 5268 \cdot 4/T - 5 \cdot 207 \dots \dots \dots (37)$$



に對しては上の三式を組合せて

$$\log K_{38} = \log p_{cos} / p_{co_2} = -5676 \cdot 75/T - 0 \cdot 477 \dots \dots \dots (39)$$

(39) 式によつて計算すれば log p_{cos}/p_{co₂} は 600°C で -6.980, 1000°C -4.937 である。従つて p_{co₂} ≐ 1 とすれば log p_{cos} が 600°C で -6.980, 1000°C で -4.937 となる。然るに p_{co₂} ≐ 1 の場合 log p_{so₂} は 600°C で -3.588 1000°C では -1.818 になるから p_{cos} は p_{so₂} に比し全く無視し得ることになる。

これより本実験の如くに SO₂ を定量しそれより CO を算出してこの平衡恒数を定めたことは差支へない。

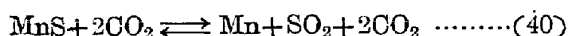
次に反應生成物の問題であるがマンガンの酸化物には MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ 及び MnO がある。これらの解離には Askenasy と Klonowsky¹⁵⁾ Meyer と Rötgers¹⁶⁾ 及び Drucker と Hüttner¹⁷⁾ の測定があり又 Ulich と Siemosen¹⁵⁾ の熱力學的計算があるがそれらを参照すれば著者の実験の場合の p_{co}/p_{co₂} の條件では 500°~1000°C では明らかに MnO が生成せらるべきことが計算される。事實実験によるべきことが計算される。事實実験による反應生成物は美しい綠色を呈してゐて Mn₃O₄ の茶褐色とは明らかに區別し得て MnO と斷定される。

又この場合



により MnO の代りに Mn が生成する範圍があるべき

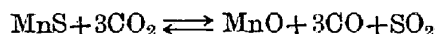
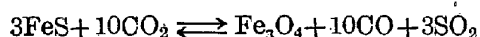
その時は反應式は



の如くであるが (39) 式の平衡恒數 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ は甚だかで實際問題としては殆んど起らない程度である。

VIII. 結 言

FeS 及び MnS の CO₂ による酸化平衡、即ち



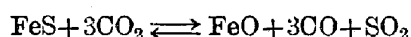
を測定して夫々の平衡恒數の對數として

$$\log K_1 = \log p^{10}_{\text{CO}} \cdot p^3_{\text{SO}_2} / p^{10}_{\text{CO}_2} = -52,669 \cdot 7/T + 22 \cdot 438$$

$$\log K_5 = \log p^3_{\text{CO}} \cdot p_{\text{SO}_2} / p^3_{\text{CO}_2} = -18,290 \cdot 68/T + 8 \cdot 289$$

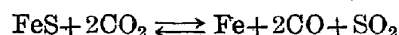
なる結果を得た。

又それより計算によつて



に對しては

$$\log K_2 = \log p^3_{\text{CO}} \cdot p_{\text{SO}_2} / p^3_{\text{CO}_2} = -18,112 \cdot 6/T + 8 \cdot 143$$



に對しては

$$\log K_3 = \log p^2_{\text{CO}} \cdot p_{\text{SO}_2} / p^2_{\text{CO}_2} = -17,209 \cdot 8/T + 7 \cdot 042$$

なる結果を得た。

これより FeS に對して $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ と p_{SO_2} の平衡關係を示す圖を作製した。

本研究遂行に當り文部省科學研究費の援助を受けた。記して謝意を表す。

又東北大學教授工學博士的場幸雄先生より有益なる御助言を賜つたことに對し厚く御禮申し上げる。

工學士山崎治夫、北村大二郎兩君は熱心に實驗を援助された。こゝに謝意を表したい。(昭和 24. 11 月寄稿)

文 献

- 1) Jellinek & Zakowski: Z. anorg. allg. Chemie 142 (1925) 1
- 2) Britzke & Kapustinsky: Z. anorg. allg. Chemie 194 (1930) 323
- 3) Bierner: Mit. Forsch. Inst. ver. Stahlwerke 3 (1932) 41
- 4) 佐野: 日本化學會誌, 60 (1939) 579
- 5) 的場, 鶴瀨: 鐵と鋼, 28 (1942) 651
更に熔融鐵中に於る FeS に関しては
- 6) Maurer & Bischof: Archiv f. Eisenh. 7 (1933/34) 655
- 7) Maurer & Bischof: J. Iron Steel Inst. 129 (1934) 123
- 8) Chipman & Li: Trans. A. S. M. 25 (1937) 435
- 9) 的場, 鶴瀨: 鐵と鋼, 28 (1942) 655
- 10) Schenck: Physik. Chemie Eisenh. I, 143
- 11) 同, 143
- 12) 同, 265
- 13) 同, 138
- 14) Lewis & Lacey: J. Am. Chem. Soc. 37 (1915) 1976
- 15) Askenasy & Klonowsky: Z. Elektrochemie, 16 (1910) 104
- 16) Meyer & Rötgers: Z. anorg. Chemie, 57 (1908) 104
- 17) Drucker & Hüttner: Z. physik. Chemie, 131 (1927) 237
- 18) Ulich & Siemonsen: Archiv. f. Eisenh. 14 (1940) 27

(56 頁より續く)

ス層が不必要に焼け、燃焼層の深さが過大となり、滴下熔銑が適度にチルされ、酸化ロスが増加する。しかしこの方法の代りに供給する衝風を適當に變化させる比例衝風法を用いることによりその缺點を取り除くことが出来る。この方法は供給する空氣量と熔解速度の間の平衡が熔解中に常に一定に保たれる様に送風をそれに應じて變化させる。これは次の段階に行う。即ち先ず第一に一定

衝風下の送風の割合と熔解速度の間の平衡を見出す。次に適當な方程式を選び、時間の種々の間の dc/dt (c は時間 t 中に熔解したチャージ數) の値をそれから計算する。これより dv/dt (v は送風量) 曲線を畫き、これより得た曲線に従つて送風を行う。この方法は空氣の流通を調節する装置を持たなければならぬ。(牧野 昇)