石灰による脱硫反應

(昭和23年10月本會講演大會にて講演)

鵜野達二*

DESULPHURIZING ACTION OF LIME

Tatsuji Uno

Using the results of the previous report, calculated the eqiuilibrium constant of the reaction

$$CaO+Fes\ (in\ Fe)=CaS+FeO\ (liq)$$

and obtained the equation

$$\log (CaS)(FeO)/(CaO)[S]=-846\cdot7/T-0\cdot194$$

Here, ( ) indicates the mol fraction of each free component in the slag and [ ] the weight % in iron. The, calculated the equilibrium constant of the reaction

$$CaO+FeS\ (in\ Fe)+C\ (in\ Fe)=CaS+Fe\ (liq)+CO$$

and obtained the equation

$$\log K_{12}=\log P_{CO}(CaS)/(CaO)[S][C]=-5,487\cdot8/T+4\cdot057$$

I. 緒言

前報に於て著者は CaO による脱硫に關する一つの實驗を試みた．この實驗は 1000°C～1100°C で行つたものであるから實際の製錬溫度に比べればかなり低溫であるし又實驗の溫度範圍も狹いから製錬溫度附近まで外挿することは多少の誤差を伴ふ虞があるが CaO 或ひは CaS に關し他に適當な數値も乏しい故にこゝにその結果を用ひて CaO による脱硫に關して計算を試みんとするものである．

II. FeS (inFe)+CaO⇄FeO+CaS に就て

熔鐵中に存在する FeS に鑛滓中の CaO が反應して CaS を形成し FeO が出來る反應は還元性雰圍氣に保たれていない製鋼爐に於て考へられる．

$$FeS(inFe)+CaO \rightleftarrows FeO+CaS \quad \cdots\cdots(1)$$

ところで前報に於て

$$CaO+1/2\,S_2 \rightleftarrows CaS+1/2\,O_2 \quad \cdots\cdots(2)$$

を計算して

$$\log K_2=\log P_{O_2}^{1/2}/P_{S_2}^{1/2}=-5014\cdot41/T+0\cdot347 \quad \cdots\cdots(3)$$

を求めた．又

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

は著者[4]の求めたところにより

$$\log K_4=\log P_{S_2}^{1/2}[S]=-9174\cdot3/T+2\cdot705 \quad \cdots\cdots(5)$$

である更に

$$Fe\,(liq)+1/2\,O_2 \rightleftarrows FeO\,(liq) \quad \cdots\cdots(6)$$

に對して紫田及び田尻は[1]

$$\Delta F^\circ=-61040+14\cdot85T \quad \cdots\cdots(7)$$

を與へてゐるからこれより

$$\log K_6=-\log P_{O_2}^{1/2}=13342/T-3\cdot246 \quad \cdots\cdots(8)$$

(3)(5)(8) より (1) に對して

$$\log K_1=\log(FeO)(CaS)/(CaO)[S]=-846\cdot7/T-0\cdot194 \quad \cdots\cdots(9)$$

が得られる．この場合 (FeO),(CaS),(CaO) は鑛滓中の遊離の狀態にある FeO, CaS, CaO のモル分率でなければならない．又 [S] は鐵中の S の重量百分率である．[S] の代りに [FeS] を用ふるときは K_1 を 2·75 で割つた値になる．これ等を各溫度に就いて求めてみると次の第1表が得られる．

第 1 表

溫度 °C	1400	1500	1600	1700
$\log K_6$	−0·700	−0·672	−0·646	−0·623
K_6	0·1996	0·2128	0·2259	0·2382
$K_6/2\cdot75$	0·0726	0·0774	0·0821	0.0866

此の場合 CaO CaS は固體である場合の値を用ひているが各の熔融熱の差が僅少であるとすれば互に消し合ひ無視することが出來る．而してこの鑛滓成分は上述の樣に何れも遊離しているものでなければならないから普通

* 北海道大學工學部

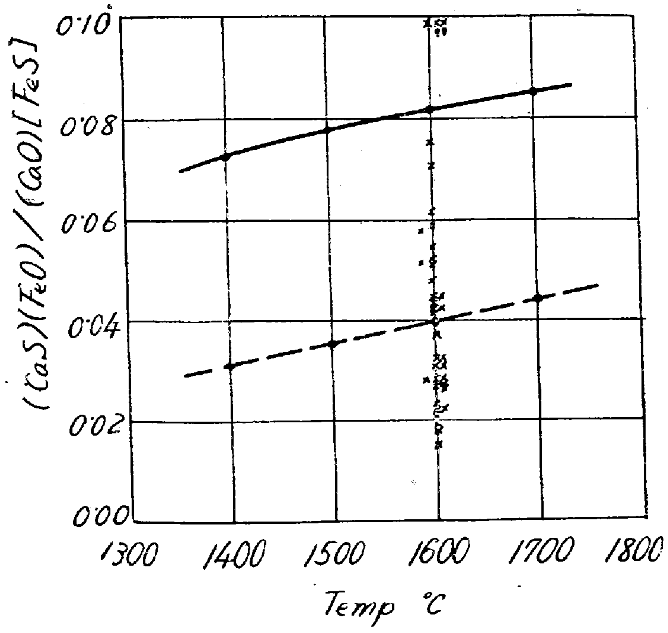
の分析結果からのまゝ適用することは出來ない．

日本學術振興會第 19 小委員會に於て鹽基性電氣爐による特殊鋼熔製作業に關する詳細な調査がなされている.[2)3)] 著者はそれによる數値を用ひて上記の脱硫平衡を考へた．但し還元期に於ては

$$FeS + CaO + C \rightleftharpoons Fe + CaS + CO \quad \cdots\cdots(10)$$

なる反應が行はれる筈であるからこゝでは酸化期に就てのみに限定した．計算に際して鑛滓中の SiO_2 及び P_2O_5 は總て CaO と結び $2CaO{\cdot}SiO_2$ 或ひは $3CaO{\cdot}P_2O_5$ となり殘りの CaO が遊離の狀態にあると FeO は總て遊離狀態にあるとし鑛滓中の S は CaS として存在するものとした．SiO_2 と CaO の結合狀態で $CaO{\cdot}SiO_2$ も考へられるが CaO の甚だ高い鹽基性電氣製鋼の場合は $2CaO{\cdot}SiO_2$ と考へる方が妥當であると信ずる．

各成分の成析値よりモル分率に換算し遊離の CaO を求め K_6 を計算したが SiO_2 が比較的多く CaO の比較的少いものは $2CaO{\cdot}SiO_2$ とするには CaO が不足することがある．この様に CaO が比較的少い時は $CaO{\cdot}SiO_2$ となるものがあると考へられるのであるがこの様に CaO の不足する場合は本計算より除外した．又上記の假定にて計算して遊離の CaO が極めて少くなる様な時はやはり一部が $CaO{\cdot}SiO_2$ なる化合物を作り爲に遊離 CaO は $2CaO{\cdot}SiO_2$ とした場合より大となるべきで K_6 は上の方法による計算値より小となるべきであらう．K_6 と溫度との關係を第 1 圖に示し圖中に上述の極めて



第 1 圖

簡單な假定に基く計算であるが實際作業中の (CaS)·(FeO/(CaO)·[S] の値を入れてみると大體に於て K_6の値より少しく低いところに來る．製鋼の際 S は鑛滓中には，はじめは殆ど無く製錬中に熔鋼相から鑛滓相に移るものであるから K_6 は脱硫の限界を示すものと考へれば實際作業による數値がこれよりやゝ下に出てくることの納得が出來よう．なほ圖中の破線は曾て著者[4)]が

$$CaS + 1/2\,O_2 \rightleftharpoons CaO + 1/2\,S_2 \quad \cdots\cdots(11)$$

なる反應に對して生成熱とエントロピーとを集めて ΔF° を計算しそれによつて上と同じ様な計算を行つて求めたる K_6 であつて (11) に對して著者の實測を基として計算すれば實線で示した樣に高い値となる．

III. FeS (inFe) + CaO + C ⇌ Fe (liq) + CaS + CO に就て

石灰による脱硫の中で特に重要なのは熔鑛爐々床或ひは鹽基性電氣爐還元期に於ける如く C の存在する場合であつてその反應は

$$FeS(inFe) + CaO + C \rightleftharpoons Fe\,(liq) + CaS + CO \quad \cdots\cdots(12)$$

で表される．從つてその平衡恒數 K_{12} は

$$K_{12} = P_{CO}{\cdot}(CaS)/[S]{\cdot}(CaO{\cdot}[C] \quad \cdots\cdots(13)$$

で表すことが出來る．ところで

$$FeS(inFe) + CaO \rightleftharpoons CaS + FeO\,(liq) \quad \cdots(14)$$

は前記せる如く

$$\log K_{14} = \log (FeO){\cdot}(CaS)/(CaO)[S] = -846{\cdot}7/T - 0{\cdot}194 \quad \cdots\cdots(15)$$

である．又

$$FeO\,(liq) + CO \rightleftharpoons Fe\,(liq) + CO_2 \quad \cdots\cdots(16)$$

は三本木[5)]によつて

$$\log K_{16} \log P_{CO_2}/P_{CO} = 4{\cdot}158{\cdot}87/T - 3{\cdot}241 \quad \cdots(17)$$

又

$$C(inFe) + CO_2 \rightleftharpoons 2CO \quad \cdots\cdots(18)$$

は的場[6)]によつて

$$\log K_{16} = \log P^2_{CO}/P_{CO_2}\,[C] = -8.800/T + 7{\cdot}40 \quad \cdots\cdots(19)$$

よつて (15) (17) (19) より

$$\log K_{12} = \log P_{CO}(CaS)/[S]{\cdot}(CaO)[C] = -5{,}487{\cdot}8/T + 4{\cdot}057 \quad \cdots\cdots(20)$$

が得られる．これによる $\log K_{12}$, K_{12} は次の第 2 表の如くになる．

第 2 表

溫度 °C	1400	1500	1600	1700
$\log K_{12}$	0·777	0·962	1·127	1·276
K_{12}	5·98	9·16	13·4	18·9

K_{12} を表はす數字の中 (CaS) 及び (CaO) はモル分率で [S] 及び [C] は重量百分率である (CaS)w, (CaO)w を重量百分率とすれば

CaS=72 CaO=56 なる故に

(CaS)/(CaO)=7/9·(CaS)w/(CaO)w ……(21)

爐床内では未還元酸化物が直接還元を受けていて COを發生しているから丁度製鋼の際の沸騰現象に相當して Pco≒1 と見做すことが出來る. 從つて爐床内溫度を 1500°C とすれば

(CaS)w/[S]·(CaO)w[C]=9/7×9·16

或ひは (CaS)w/[S]=11·78·[C]·(CaO)w …(22)

然るに (CaS)w=2·25(SCa)w である

∴ (Sca)w/[S]=(11·78/2·25)·[C]·(CaO)w

=5·23·[C] (CaO)w ……………………(23)

(23) で (Sca)w は CaS として存在する鑛滓中の S の重量%であり (CaO)w は遊離の CaO の重量百分率である.

なほ (19) 式は [C] の極めて低い 0·1% 以下で求めた式であるから [C] の飽和に近いところまでこのまゝ適用出來るとは思はれない. [C] の活量係數は [C] の濃度と共に著しく小となることは既に澤村[7] の計算がある. この計算は [C]=1·5 までゞあるがこれから圖上で外挿すれば [C]=4·0 附近では活量係數は極めて小となるものと豫想されるが假にこの値を α とし[8] [C]=4·0 %とすると (23) より

(SCa)w/[S] = 20·9α (CaO)w………………(24)

熔鑛爐鑛滓中で CaO は CaO·SiO_2 となり全部の SiO_2 と化合し殘りが遊離の CaO とすれば

(CaO)w=(ΣCaO)w−0·933(SiO_2)w ………(25)

∴ (SCa)w/[S]=20·9α

[(ΣCaO)w−0·933(SiO_2)w]……………(26)

K_{12} は高溫度程大であるから (Sca)w/[S] は高溫度程, CaO 大なる程 SiO_2 小なる程, 或ひは [C] 大なる程そして C の活量係數の大なる程大となることになる.

IV. 結　言

FeS (inFe) + CaO ⇄ FeO +CaS

なる反應を計算して

log(CaS)(FeO)/[S](CaO)=−846·7/T−0·194

を求めこれが製鋼作業の酸化期の脱硫に關係あることを認め, 次いで

FeS(inFe)+CaO+C⇄Fe(liq)+CaS+CO

なる反應を計算して

log(CaS)Pco/[S](CaO][C]≒−5487.8/T+4·057

を求めこれより鑛滓中の S の中 CaS として存在するものと [S] の比即ち (Sca)w/[S] を導く式を作製した. これによつて (Sca)w/[S] は高溫度で CaO 大で SiO_2 小なる程大となることを明かにした.

本研究に當り恩師東北大學教授的場幸雄先生の御指導を仰いだ。記して厚く御禮申し上げる.

又研究費の一部は文部省科學研究費によるものであることを附記する. (昭和 25 年2月寄稿)

文　獻

1) 柴田善一, 田尻惟一: 鐵と鋼 **25** (1939) 194
2) 日本學術振興會第19小委員會報告 X
3) 學振 19 委 1717, 試驗熔解記錄 (小平勇提出)
4) 的場幸雄, 鵜野達二: 鐵と鋼 **28** (1942) 651
5) 三本木貢治: 鐵と鋼 **34** (1948) 4
6) 的場幸雄: 鐵と鋼 **21** (1935) 875
7) 澤村宏: 學振 19 委 1860
8) 單に圖上で曲線の形から外挿すると [C]=4·0 附近では α≒0·1 位になる.