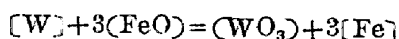


$$\log K_W \pm = 19450/T - 8.2610 \dots\dots\dots(10)$$

IV. 結 言

坩堝回轉式タンマン爐を試作し $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.75, 2.00, 2.50$ なる三種類の鋼滓下に於るタングステンの酸化還元反應を検討し其の反應式として



なる式を適用し、之に對する平衡恒數 $K_W = (\text{WO}_3)/([\text{W}](\text{FeO})^3)$ と溫度との關係式として

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.75$ の場合

$$\log K_W = 14615/T - 10.734$$

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.00$ の場合

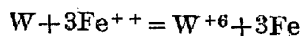
$$\log K_W = 14615/T - 10.209$$

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.50$ の場合

$$\log K_W = 14615/T - 9.518$$

なる關係を得た。

更にイオン説を適用してイオン反應式として次式を考え



上式に對する平衡恒數 $K_W \pm = (\text{W}^{+6})/(\text{Fe}^{++})^3[\% \text{W}]$ と溫度との關係式として

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.75$ の場合

$$\log K_W = 19450/T - 9.7010$$

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.00$ の場合

$$\log K_W \pm = 19450/T - 9.0749$$

$\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2.50$ の場合

$$\log K_W \pm = 19450/T - 8.2610$$

なる關係を得た。

(100) 鋼滓中 S の分別定量による脱硫機構の検討に就て (I)

神戸製鋼所 研究部 工 有 川 正 康

" 理 〇 成 田 貴 一

" 宮 本 醇

脱硫反應に於ける S の舉動に就ては既に多くの報告がある。然し更に掘下げて硫黄の舉動を知る爲には鋼浴—鋼滓間の硫黄の分配のみならず鋼滓中に存在する硫黄の Fe, Mn, Ca 等の金屬元素との結合割合が問題となる。鹽基性平爐滓は極めて複雑な系であるが、斯る複雑な鋼滓中に於て、S が如何なる状態で存在して居るかと言ふ事は殆んど知る由もないが、金屬元素と硫化物或はそれに近い結合状態にあるものと考える事は或る程度妥當である。されば差當り Fe-S, Mn-S, Ca-S として夫々金屬原子と結合している硫黄の量を知る事が實際操業の脱

硫機構の解明上甚だ重要な意義を有する興味ある問題である。

この觀點より筆者達は H_2 還元により CaS 型, MnS 型, FeS 型の夫々の硫黄を或る程度分別的に定量する事が出来るのではないかと考え二三の検討を行つた。以上その結果を簡単に報告する。

鋼滓を構成して居る硫化物は高温の下に生成されたものであり、従つて實驗室的に水溶液より沈澱させて作つた硫化物或は低温で作つた硫化物とはその性質上著しい差が存在するものと考えられる。換言すれば非常に熱的に安定化されて居り、化學的に極めて抵抗性が強いと考えられる。従つて筆者達は高温に於て處理された硫化物を作り、その H_2 に對する還元の様子を調べた

Fe-S: 分析用最純硫酸第一鐵アンモニウムを再結晶し、その水溶液に H_2S を通じて FeS を沈澱させ、速かに濾過し、飽和 H_2S 水で數回洗滌を繰返した後 H_2S 氣流中で $30 \sim 50^\circ\text{C}$ の溫度で乾燥し、最後に H_2S 雰囲気中で $1,200^\circ\text{C}$ に 4 時間灼熱した。この様にして得られた硫化鐵は S を 36.49% 含んで居る。

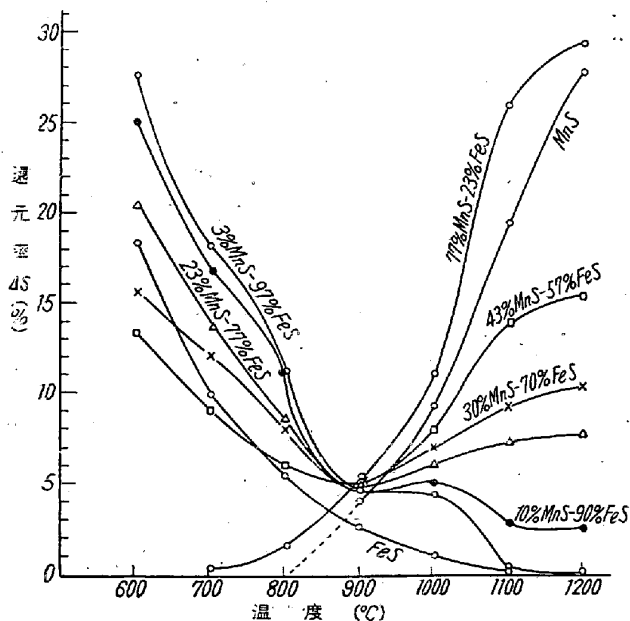
Mn-S: 分析用最純砒酸マンガンを同様に處理した。この硫化物は 36.80% の S を含み MnS に相當して居る。

Ca-S: 沈降性炭酸カルシウムを加熱分解して作つた CaO に稍々過剰の昇華硫黄を加へ十分混合し、燒結マグネシアボートに入れ H_2S 氣流中で $1,000^\circ, 1,200^\circ\text{C}$ に各々 2 時間加熱して硫化させた。後 500°C 以下で 1 時間水素氣流中で加熱したものは 41.09% の S を含み CaS なる組成を有しているものと思われる。

FeS-MnS 系固溶體: 柴田博士の FeS-MnS 系状態圖を参照して α -固溶體を作る爲、下記の如くして作つた FeS 97%, MnS 3% を十分混和し、トリアボートに入れ石英管に挿入、 H_2S 雰囲気中でエレマ爐を用いて加熱熔融せしめた後、可及的速かに石英管を冷却した。更に FeS, MnS を適當に混合し、同様にして $(\alpha + \beta)$ と β 固溶體を作つた。

H_2 還元實驗: 以上の如くにして作つた FeS, MnS 並びに兩者の固溶體粉末 (150~200 MESH) を 0.1g 秤量し、燒結マグネシアボートに入れ、石英管中で $70 \pm 5 \text{cc}/\text{min}$ の流速で H_2 還元した。加熱はエレマ爐で行い、溫度は Pt-Pt. Rh 熱電對で測定し自働溫度調節器で溫度の調節を行つた。還元生成物である H_2S は醋酸亞鉛—醋酸カドミウムの醋酸々性溶液に吸収せしめ、沃度滴定により定量し還元速度を求めた。實驗の結果によると、單體 FeS は比較的還元され易く、例えば 800°C 4,

5 時間では夫々 97.6%, 99.0% 還元され、900°C 4, 5 時間では 99, 3, 99, 8% 還元され 800°C 以上では 5 時間還元すれば殆んど還元されるに至るが、一方 MnS は 900°C から徐々に還元が始まり、1, 100, 1, 200°C で 5 時間還元しても 40.0, 67.9% が還元されるに過ぎず、800°C 以下では殆んど認め得る遅度では還元が進行しない。FeS-MnS 固溶體の場合は單體 FeS の場合よりも還元速度は遅くなり、固溶體中の MnS が 3, 10, 23, 30, 43, 77% と多くなるに従つて還元速度は遅くなって来る。之等固溶體の H₂ 還元温度一時間曲線より速度恒数を求め、その對數と絶對温度との關係を求めてみたが、還元反應の變移點と考えられる屈曲點が明瞭には認められなかつた。従つて H₂ 還元によつては固溶體中の FeS 型と MnS 型の S を理論的に分別定量する温度を正確に決定する事は困難であつた。然しながら、之等固溶體の 4 時間 H₂ 還元した場合の値をプロットすると第 1 圖の如く、横軸に還元温度をとり縦軸に還元抽出

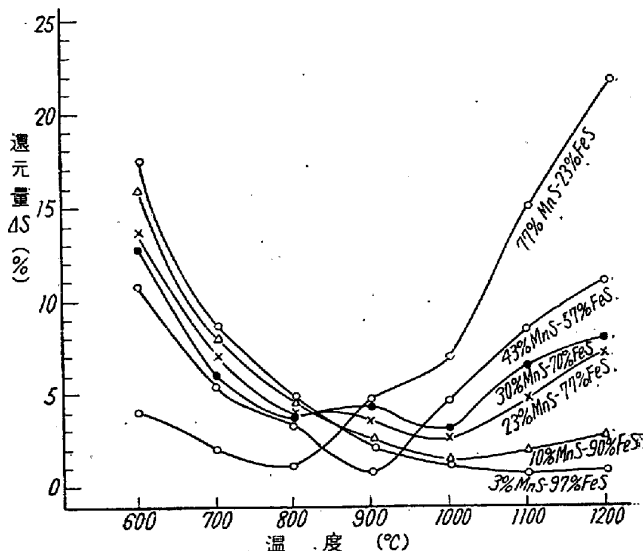


第 1 圖 FeS-MnS 並びに FeS-MnS 系固溶體の還元(4 時間)

された硫黄量の差をとつたものである。この圖から例えば 900°C 4 時間 H₂ 還元をする事により、先づ FeS が殆んど還元されるが MnS は還元され難く、實驗結果を平均して同圖に示す如く硫黄量の 4~5 の誤差内で FeS と MnS 型の S を分別定量する事が出来ると考えられる。更に MnS は 1, 200°C で 10 時間還元すると、90.4% 還元が進行する。一方 CaS は 500~1, 200°C の温度範囲では還元速度は極めて遅く認め得る程度還元されない。従つて CaS 型の S は FeS-MnS 型を H₂ を還元法により定量した後の試料を化學分析により定量する

事により求められる。

次に、前記 MnS-FeS 系固溶體と同じ割合になる様に FeS 粉及び MnS 粉を單に機械的に十分混和した混合物に就いて實馬した結果を示すと第 2 圖の如くなり、第 1 圖と極めてよく似た結果が得られた。

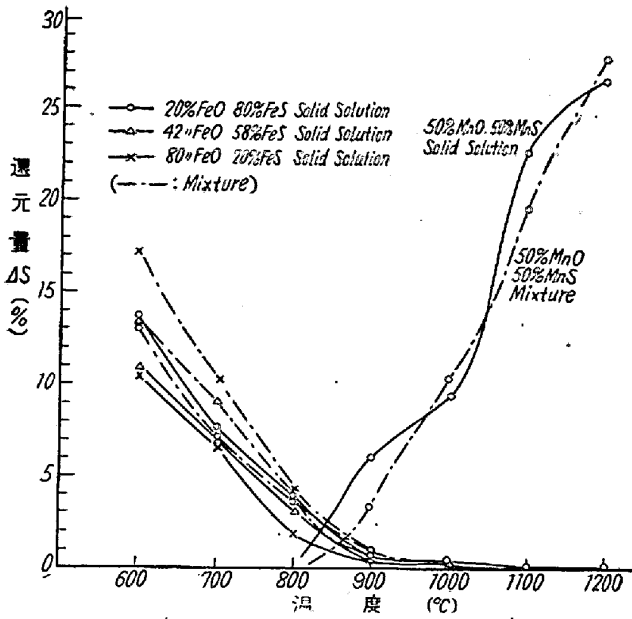


第 2 圖 FeS, MnS 混合物の還元(4 時間)

次に、FeO-FeS 系固溶體に就いては OBERHOFFER の状態圖に従い FeO, FeS の混合物を純鐵坩堝内に入れ、アルゴン氣流中でタンマン爐を用いて熔融して作った。MnO-MnS 系固溶體は ANDREW, MADDOCKS, FOWLER の状態圖を参照し MnO, MnS の混合粉末をジルコニアボートに入れ、同じくアルゴン氣流中でエレマ爐で加熱して作った。

FeO-FeS 系固溶體の還元速度は大體の傾向として比較的低温(500~800°C)では單體の FeS の還元速度より僅かに速くなる様である。例えば FeS は 500, 600, 700, 800°C では 5 時間で 72.4, 88.7, 95.6, 99.1% であるが、20% FeO-80% FeS 固溶體では、80.7, 91.8, 97.1, 99.5% であり、42% FeO-58% FeS では 84.2, 93.5, 98.0, 99.4% である。然し 900°C 以上では殆んど還元速度は FeS の場合と同様になる。第 3 圖は FeO-FeS 系固溶體に就て第 1 圖と同様に 4 時間の實驗値を示したものである(實線)。次に固溶體と同じ混合になる様に FeO 粉と FeS 粉を混ぜた (FeO+FeS) 混合物の還元模様も同圖に併記した(點線)。

次に MnO-MnS 系固溶體に就ても同様の現象が認められ、50% MnS-50% MnO 固溶體は MnS よりも還元され易い傾向にある。例えば MnS では 1, 100, 1, 200°C で 5 時間還元すると 40.0, 67.9% であり、10 時間還元すると 63.2, 90.4% であるが、固溶體では 5 時間で



第 3 圖 FeO-FeS 系, MnO-MnS 系固溶體並びに混合物の還元 (4 時間)

47.5, 76.2% で 10 時間では 71.4, 95.5% であつた。

第 3 圖は MnO-MnS 系固溶體及び (MnO+MnS) 混合物の H₂ 還元による硫黄の抽出される模様を示したものであり, MnS の場合と殆ど同一の傾向が見られる。

次に CaO·SiO₂-CaS 系固溶體は GLASER の状態圖を参照してアルゴン雰囲気中で純鐵坩堝を用いて熔融せしめて作った。之は 500~1,200°C の温度範囲, 1~10 時間の還元時間範囲では認められる程度で還元は起らなかつた。又同じ割合の (CaO+SiO₂, CaS) 混合物に就ても同様であつた。

更に (CaO)₂·MgO·(SiO₂)₂-CaS 系に就ては VOG^T の状態圖に従い, (CaO)₂·MgO·(SiO₂)₂ 人工滓 98% と CaS 2% の混合物をアルゴン気流中で純鐵坩堝を用いて熔融して作ったが, CaS 並びに CaO·SiO₂-CaS 系固溶體の場合と同様であり, H₂ によつては還元は殆んど認められる速度では進行しない。

以上の實驗結果より脱硫機構の考察に當つては該法は十分實用可能と思われる。即ち 150~200 メツシエの粉碎試料を 70±5cc/min の H₂ 気流中で 900°C 4 時間還元する事により S 量の 5% 内外の誤差で先づ FeS 型の S が還元され H₂S となり定量される。次いで 1,200°C で還元する事により MnS 型の S が抽出定量される。さればその後の試料中には主として CaS 型の S のみが残る事となり, これは化學分析により BaSO₄ として重量法により定量するか或は全硫黄量 (FeS, MnS, CaS 型硫黄の和) より計算する事が出来る。

この分別分析法を適用する事により鹽基性平爐に於け

る脱硫機構を検討した數例を示す。

(101) 熔鐵中に於ける Ti-S 系平衡に就て

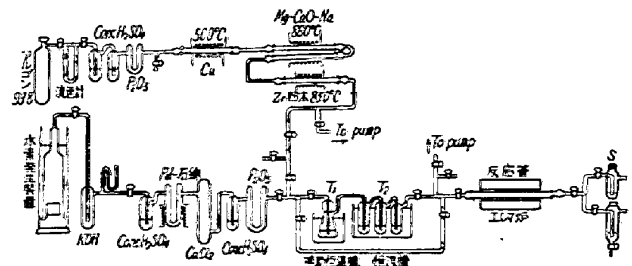
神戸製鋼所研究部 工有川正康
理○成田貴一

硫黄が鐵鋼中に含まれると, 硫黄は鐵と化合し硫化鐵となり凝固に際して析出し固體鐵に溶解しないため種々の害を及ぼす。例えば鋼に含有される時は赤熱脆性なる現象を呈し加工を困難ならしめる。従つてかゝる悪影響を及ぼす硫黄を除くために製鍊過程に於ては脱硫なる操作は極めて重要なものである。脱硫に關しては, 従來マンガ、石灰等につき多くの研究があるが, 最近, 脱硫劑としてチタニウムが注目されるに至つた。しかしチタニウムの關與する脱硫反應に對しては未だ熱力學的に検討されていない現状であるので, 筆者達は一應, Ti-S 系の平衡を熱力學的に検討すると共に, チタニウムによる熔鐵の脱硫について二三の熔解を行つたので, その結果をかたんに報告する。

チタニウムの脱硫作用を検討するには, 先づ Ti の S に對する親和力を知る必要がある。それには, H₂S の解離平衡, Ti+O₂=TiO₂ 平衡, 2H₂+O₂=2H₂O 平衡が測定されているから, TiS₂+2H₂O=TiO₂+2H₂S 系, 並びに TiS₂+H₂=H₂S+TiS 系平衡を測定すれば, 各平衡反應を組合せて, Ti+ $\frac{1}{2}$ S₂=TiS, Ti+S₂=TiS₂ 平衡を知る事が出来る。この平衡を更に Fe(l)+ $\frac{1}{2}$ S₂=FeS(l) 及び, Ti=Ti(l)_{in Fe} 平衡と組合せて高温度に於ける鐵-硫黄-チタニウム間の平衡即ち, Ti(l)_{in Fe}+FeS(l)=Fe(l)+TiS を検討する事が出来る。以上の方針に基き流動法により, TiS₂ と H₂O による平衡並びに TiS₂ の H₂ による還元平衡を測定した。

I TiS₂+2H₂O=TiO₂+2H₂S 系平衡

實驗裝置は第 1 圖に示した如く, アルゴンの精製装置と, H₂ 發生器・恒温槽・及び反應管よりなる。精製し



第 1 圖