

# 高温度に於ける鐵・硫黃・水素間の平衡に就て

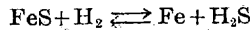
(日本鐵鋼協會第 26 回講演大會講演 昭 16. 10. 東京)

的 場 幸 雄\*・鵜 瀨 達 二\*

## UEBER DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN EISEN, SCHWEFEL UND WASSERSTOFF BEI HOHEN TEMPERATUREN.

Satio Matoba, Kogakuhakusi und Tatusi Unotoro

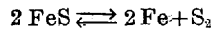
ZUSAMMENFASSUNG:—Teil I. Wir haben die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei 700°, 800°, 856°, 900° und 1000°C nach der kinetischen Methode bestimmt. Sie werden durch die Gleichung  $K = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$  gekennzeichnet. Das Ergebnis wird nach der folgenden Gleichung dargestellt.

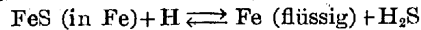
$$\log K = -3,910285/T + 0,887$$

Diese Werten stimmen eindeutig mit der von Sano gefundenen ein. Im Zusammenhang mit der Dissoziationskonstant des Schwefelwasserstoff berechneten wir die Dissoziationsspannung des Eisensulfid.



$$\log 1/P_{\text{S}_2} = 16,9164/T - 6,64$$

Teil II. Gemisch des Wasserstoff und Schwefelwasserstoff von gewisse Zusammensetzung wird über das flüssige Eisen geleitet und nach dem vollkommenen Reagieren wird das Schwefelgehalt des Eisen (nach der Erstarrung) und des Abgase bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wird durch die Gleichung  $K = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \cdot [\text{FeS}]$  gekennzeichnet; des Ergebnis wird wie folgend dargestellt:

$$\log K = -4,427/T - 0,326$$

Nach der oben gegebenen Werte haben wir Rechnung mit der Bildungsreaktion des Eisensulfid in flüssigen Eisen und der Entschwefelungsreaktionen durch Kohlenstoff, Eisenoxydul und Kalk gemacht.

## 第 1 部 硫化鐵の水素による還元平衡

### I. 緒 言

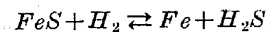
硫黃が鐵鋼中に含まれると種々の障害を來す事は既に知られてゐる事である。例へば鑄鐵に含まれると黒鉛化を妨げ、偏析を起し、且湯の流を悪くする爲に鑄物工業で嫌はれ、又鋼に含まれると赤熱脆性なる現象を呈して加工を困難ならしめるし機械的性質にも害を及ぼすものである。そのやうな悪影響を除く爲に製鍊作業に於ては脱硫を重要視してをり、其に關する研究も極めて多いのであるが脱硫に及ぼす要因が多い爲に多くは概念的な範圍を出ない。之は要するに脱硫に關聯ある反應に對する熱力學的數値の貧困に起因するものと思はれる。

よつて著者等は之等の反應を化學熱力學的に研究して所謂、脱硫反應に理論的な基礎を興へ、以て優良なる鐵鋼の製造に資せんとして本研究を始めたのである。

硫黃は鐵と化合して硫化鐵(FeS)を作り、之が固體鐵に

溶解しない爲に種々の害を及ぼす事は周知の事實である。

從つて先づ、この硫化鐵の特性、就中、硫黃の鐵に對する親和力を知る必要がある。それには硫化鐵を水素によつて還元し、その平衡即ち



を測定するのが好都合である。何故なれば硫化水素の解離平衡が精密に測定せられてゐる故、之と組合せる事が容易だからである。

かゝる目的と理由から硫化鐵の水素による還元平衡は、K. Jellinek 及び J. Zakowski<sup>1)</sup>、E. V. Britzke 及び A. F. Kapustinsky<sup>2)</sup>、L. Bierner<sup>3)</sup>、並に K. Sano<sup>4)</sup> 等によつて發表されてゐるのであるが、その結果には著しい懸隔がある。この中、L. Bierner によれば硫化鐵が高温度に於て却つて安定となるのであるが之は容易に首肯し得ない事が既に K. Sano により指摘されてゐる。K. Jellinek 及び J. Zakowski 並に E. V. Britzke 及び A. F. Kapustinsky の實驗は硫化鐵上に水素を流動せしめ、生成せる硫化水素を測定し水素の流速を變へて實驗し流速 0 に外挿し、この

\* 東北帝國大學

時の硫化水素と水素の比を以て平衡状態の値と見做して平衡恒數とし、K. Sano は一定量の水素を硫化鐵上に循環せしめて平衡に達せしめて後、氣相中の硫化水素を定量して平衡恒數を求めた。何れの方法も混合氣體の熱分離現象を防止せん爲に水素或は水素と硫化水素の混合ガスを流動せしめるのであるが、流速の餘りに小さい時は熱分離の起る虞があり、流動法による二つの實驗が循環法を用いた K. Sano の結果と著しく異なる一つの原因もその爲かと思はれる。又流速の小なる水素の流速を測定するにも充分でない點があるし、その装置等にも改むべき點があると考へ、之等の諸點を改めて流動法によつてこの平衡の測定を行ふ事として本實驗を進めた。

## II. 試料

電解鐵を水素氣流中で高周波爐によつて熔解し之に Kahlbaum 製の硫黃華を加へて硫化鐵を生成せしめ、之を乳鉢でよくすり碎いて粉末として實驗に使用した。試料中の硫黃は 21% であるからこの試料は 57.6%  $FeS$ , 42.4%  $Fe$  より成るものである。

## III. 實驗装置

實驗装置は第1圖に示す。即ち 33% 苛性カリ溶液の電解にて水素を發生せしめる。この電解用直流回路中には精密電流計を入れ電流を正確に測定して水素の發生量を知る事が出来、4 A 以下に於て水素發生量が正確に理論値に一致する事を確めた。この場合、水素の發生量は即ち流量に

なる。

發生した水素は固体苛性カリ、五酸化磷、加熱パラヂウム石綿、鹽化カルシウム、五酸化磷の順に通過せしめて清淨し反應管に導く。

反應管は内徑 30 mm の透明石英管でその一端は内徑が 6 mm の透明石英管として反應終了後のガスが速かに流れ去るやうになつてゐる。この反應管はニクロム抵抗爐によつて加熱し、その内にある試料の溫度を測定する爲に熱電對が試料の直上に來るやうに反應管には細い石英管が封入してある。

試料上を通過したガスは細管を通つて三方活栓を経て吸收瓶に導かれ、2個の吸收瓶は三方活栓によつて隨時切り換へ交互に使用する事が出来る。

## IV. 實驗方法

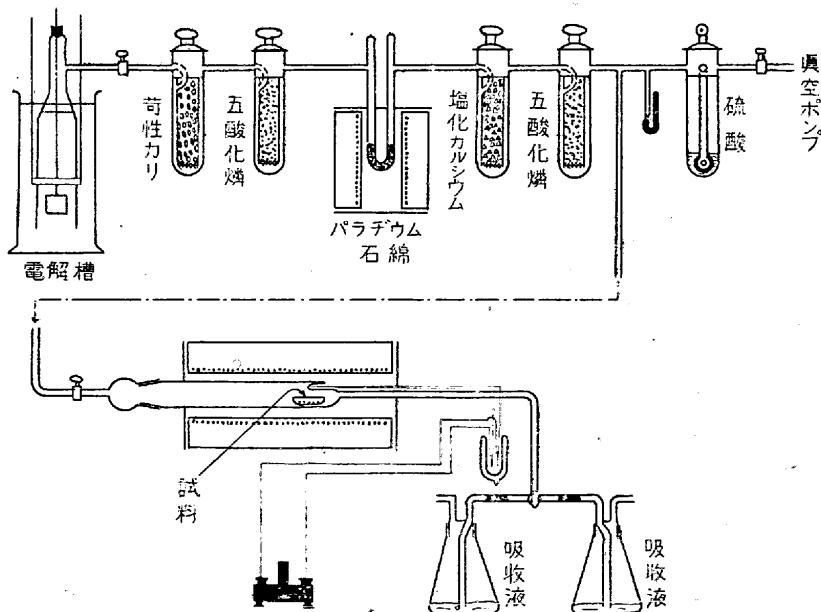
試料は石英製ポートに入れて第1圖に示したやうに反應管の太い部分の末端に入れる。而してこの部分が爐の中央部になるやうにし装置内を真空となし水素を以て置換し、更に水素を通じながら加熱する。この時水素の流量は電流計によつて正確に一定に保つ。水素の流量は電流 1 A の時 6.963 cc/min である。

一定の流速で水素を送りつゝ加熱して測定溫度に到達したら溫度を一定に保ちながら更に 30 mm 位その儘にしてから三方活栓により新しい吸收瓶に切換へる。この中の吸收液は醋酸亞鉛と醋酸カドミウムの醋酸酸性溶液で約 70 cc 入れてある。

一定の時間吸收せしめたら再び活栓によつて他の新しい吸收瓶に切り換へ吸收せしめた瓶は直に沃度滴定によつて吸收硫化水素量を定量する。此の吸收液による時は硫化水素によつて硫化亞鉛と硫化カドミウムが沈澱する爲に反應の進行状況を察知出来る便宜がある。

通常 4~5 ヶの瓶に吸收せしめて、其等の値の平均を採用する事とし、吸收せしむべき時間は實驗溫度と水素流速により硫化物の沈澱が多過ぎたり少な過ぎたりせぬやうに選び 5~30 min である。

電解電流を一定に保つ事により該時間内に發生した水素量が計算出来、又上述の沃度滴定によつて生成せる硫化水素が測定せられる



第1圖 實驗装置

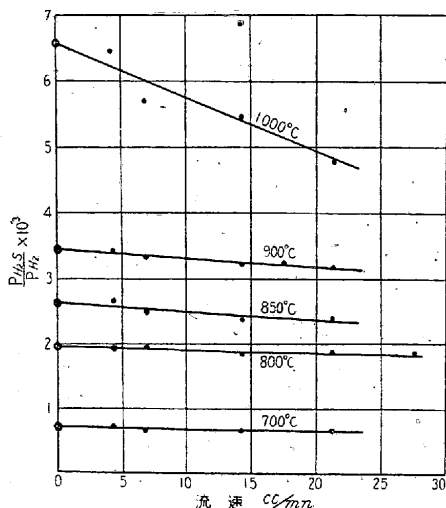
故に硫化水素と水素の比を或る温度，或る流速の下で定められる。よつてこの流速を變化せしめて流速が硫化水素と水素の比に及ぼす影響を知ればこの値を流速 0 cc/mn に外挿して平衡状態に於ける硫化水素と水素の比，即ち平衡恒數を知り得るのである。

流速が小さい程好ましいやうにも考へられるのであるが緒言に於ても述べた如き理由から最小 4.18 cc/mn (0.6 A) に止めた。

### V. 實驗結果

實驗結果を總括すれば次の如くなる。この表に示されてある硫化水素と水素の比は前節で言ふ 4~5 ケの平均を更に 3~4 ケ集めて平均したものであるから，結局 15 ケ内外の測定結果を平均したものになる。

温度°C	流速 cc/mn	硫化水素：水素
700	4.18	0.756 × 10 <sup>-3</sup>
700	6.96	0.688 × 10 <sup>-3</sup>
700	13.92	0.694 × 10 <sup>-3</sup>
700	20.89	0.663 × 10 <sup>-3</sup>
800	4.18	1.993 × 10 <sup>-3</sup>
800	6.96	2.001 × 10 <sup>-3</sup>
800	13.92	1.895 × 10 <sup>-3</sup>
800	20.89	1.885 × 10 <sup>-3</sup>
800	27.85	1.863 × 10 <sup>-3</sup>
856	4.18	2.693 × 10 <sup>-3</sup>
856	6.96	2.464 × 10 <sup>-3</sup>
856	13.92	2.383 × 10 <sup>-3</sup>
856	20.89	2.348 × 10 <sup>-3</sup>
900	4.18	3.387 × 10 <sup>-3</sup>
900	6.96	3.325 × 10 <sup>-3</sup>
900	13.92	3.255 × 10 <sup>-3</sup>
900	17.41	3.226 × 10 <sup>-3</sup>
900	20.89	3.166 × 10 <sup>-3</sup>
1000	4.18	6.612 × 10 <sup>-3</sup>
1000	6.96	5.641 × 10 <sup>-3</sup>
1000	13.92	5.553 × 10 <sup>-3</sup>
1000	20.89	4.805 × 10 <sup>-3</sup>

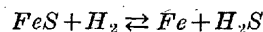


第 1 圖

以上の結果を圖示すれば第 2 圖の如くになり硫化水素と水素の比は各温度に於て流速と直線的關係にある事が判る。最小自乗法によつてこの値を流速 0 cc/mn に外挿すると次に示す値を得る。

温度°C	700	800	856	900	1000
$H_2S/H_2$	$0.749 \times 10^{-3}$	$2.021 \times 10^{-3}$	$2.675 \times 10^{-3}$	$3.426 \times 10^{-3}$	$6.698 \times 10^{-3}$

この硫化水素と水素の比が即ち



なる反應の各温度に於ける平衡恒數

$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} = \frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}}$$

を示すものである。

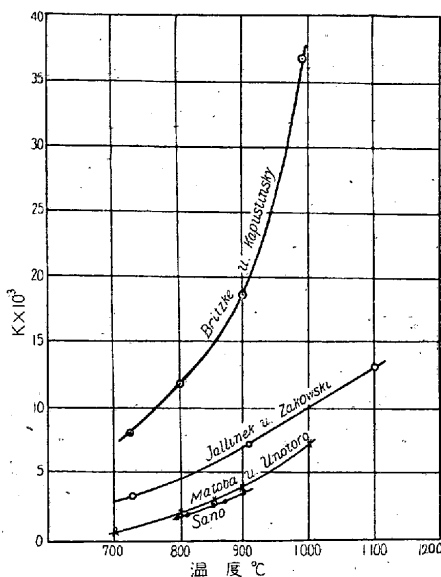
平衡恒數と温度の關係を從來の結果と比較して圖示すれば第 3 圖の如くであり，著者等ノ値は K. Sano の値と極めて近く L. Bierner の値はこの圖の範圍外にある。

次に平衡恒數 K の對數と絶對温度の逆數との關係は次に示すやうになる。

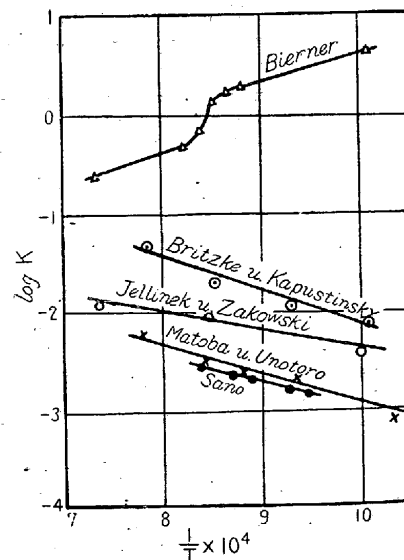
温度°C	700	800	856	900	1000
絶對温度(T)	973	1073	1129	1173	1273
1/T	$10.277 \times 10^{-4}$	$9.320 \times 10^{-4}$	$8.857 \times 10^{-4}$	$8.525 \times 10^{-4}$	$7.855 \times 10^{-4}$
log K	-3.1255	-2.6944	-2.5727	-2.4652	-2.1741

即ち第 4 圖に示すやうに直線關係である。又圖中に從來の結果を比較の爲に入れた。この直線の方程式は最小自乗法によつて求めると次の如くなる。

$$\log K = -\frac{3.910285}{T} + 0.887$$



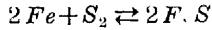
第 2 圖



第 3 圖

## VI. 硫化鉄の生成反応

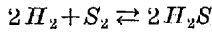
以上得られたる結果によつて硫化鉄の生成反応を考へてみる。



この反応の平衡恒数を  $K'$  とすれば

$$K' = 1/p_{S_2}$$

又、硫化水素の解離平衡に関しては G. Preuner 及び W. Schupp<sup>5)</sup> と M. Randall 及び V. Bichowsky<sup>6)</sup> の研究があつてその測定値はよく一致してゐて、それに対して G. N. Lewis 及び M. Randall<sup>7)</sup> は次の式を提出してゐる。



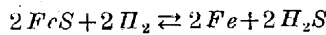
$$D_{H_2S} = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{S_2}}{p_{H_2S}^2}$$

$$\log D_{H_2S} = -8400/T + 0.947 \log T + 0.722 \cdot 10^{-3} T - 1.62 \cdot 10^{-7} T^2 + 0.722$$

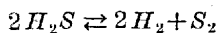
測定値とこの式による計算値とを比較すると次の如くになり M. Randall 及び G. N. Lewis の提出した式は 750°C から 1200°C 迄の間に於て實測によく一致してゐる事が判る。

温度 °C	絶対温度	測定者	$\log D_{H_2S}$ (測定)	$\log D_{H_2S}$ (計算)
750	1023	Preuner Schupp	-4.05	-4.07
830	1103	"	-3.47	-3.41
945	1218	"	-2.61	-2.61
1065	1338	"	-1.93	-1.92
1089	1362	Randall Bichowsky	-1.82	-1.80
1132	1405	Preuner Schupp	-1.58	-1.58
1199	1472	Randall Bichowsky	-1.29	-1.27

よつてこの式を用ひて次の計算を行ふ事とする。

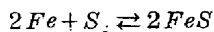


$$K^2 = \frac{p_{H_2S}^2}{p_{H_2}^2}$$



$$D_{H_2S} = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{S_2}}{p_{H_2S}^2}$$

この二反応を組合せて



$$K' = \frac{1}{p_{S_2}} = \frac{1}{K^2 \cdot D_{H_2S}}$$

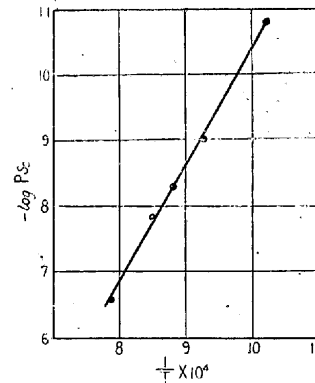
即ち、 $\log K' = -\log p_{S_2} = -2 \log K - \log D_{H_2S}$

$\log K$  に前節に計算せる値を、 $\log D_{H_2S}$  に M. Randall 及

び G. N. Lewis の式による計算値を代入して  $\log K'$  を求めると次のやうになる。

温度 °C	700	800	856	900	1000
絶対温度 (T)	973	1073	1129	1173	1273
$1/T$	$10.277 \times 10^{-4}$	$9.320 \times 10^{-4}$	$8.857 \times 10^{-4}$	$8.525 \times 10^{-4}$	$7.855 \times 10^{-4}$
$\log K$	-3.1255	-2.6944	-2.5727	-2.4652	-2.1741
$\log D_{H_2S}$	-4.532	-3.648	-3.219	-2.915	-2.280
$\log K'$	10.78	9.04	8.36	7.85	6.63

$\log K'$  と絶対温度の逆数との関係は第5圖に示す如くに直線的な関係となり最小自乗法によつて次の式を得る。



第5圖

$$\log K' = \log \frac{1}{p_{S_2}} = \frac{16,916.4}{T} - 6.64$$

硫化鉄生成反応の遊離エネルギーは次の式で表はされ、計算によつて下の値を得る。

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K' = -4.575 T \log K'$$

温度 °C	700	800	856	900	1000
$\Delta F^\circ$	-47,986.90	-44,377.13	-43,180.86	-42,126.89	-38,613.40
$\Delta F^\circ = -77,392.5 + 30.38T$					

## VII. 結 言

硫化鉄の水素による還元平衡を測定しその平衡恒数を定めて次の式を得た。

$$\log K = \log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} = -\frac{3,910.285}{T} + 0.887$$

この結果は K. Sano の値によく一致してをり、従来、不一値の結果が異つた方法で測定せられた値の一致する事により K. Sano 或は著者等の値が信頼され得るものと思ふ。

この平衡を示す硫化水素と水素の割合より前者が多ければ鉄は硫化するし反対に水素が多ければ硫化鉄が還元される。即ち鉄鋼を還元氣中で加熱するやうな場合等は雰囲気中の硫化水素と水素の比を注意せねば表面が硫化する危険がある。特に海綿鐵製造の如き場合は鐵表面が大きいから

ら、表面の硫化が製品の硫黄含量をかなり高める場合もあり得べき事で、使用燃料或は還元剤の選擇に注意を要する。

次にその結果より硫化鐵の生成反應の平衡恒數を計算した。

$$2Fe + S_2 \rightleftharpoons 2FeS$$

$$\log \frac{1}{P_{S_2}} = \frac{16916.4}{T} - 6.64$$

文 獻

1) Jellinek, K. und J. Zakowski; Z. anorg. allg. Chemie

142 (1925) 1

2) Britzke, E. V. und A. F. Kapustinsky; Z. anorg. allg. Chemie 194 (1930) 323

3) Bierner, L.; Mit. Forsch. Inst. ver. Stahlwerke 3 (1932) 41

4) Sano, K.; 日本化學會誌 60 (1939) 579

5) Preuner, G. und W. Schupp; Z. physik. Chemie 68 (1909) 157

6) Randall, M. and V. Bichowsky; J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) 368

7) Lewis, G. N. und M. Randall; Thermodynamik (H. Schenck; Physik. Chemie der Eisenhüttenp., I, 265)

## 第 II 部 熔融鐵中に於ける硫化鐵の水素による還元平衡

### I. 緒 言

鐵鋼中に存在する硫黄が有害である爲に製鍊作業に於て脱硫操作が必要であり、その爲に脱硫に關する熱力學的研究が緊要である事は既に第 I 部に述べた所である。

第 I 部に於て著者等は硫化鐵の水素による還元平衡を測定しそれによつて硫化鐵の性質を知つたのであるが、製鍊作業は一般にはより高い温度で即ち鐵の熔融狀態に於て行はれるものであるから、この比較的低温度に於ける結果では高温度の性質を推察する事は出來てもそのまま無條件に適用する事は出來ないのであつて、その意味に於て熔融鐵中に含まれる硫化鐵の性質を直接に測定する事が望まれるのである。

熔融鐵中に於ける硫化鐵の水素による還元平衡は從來 E. Maurer 及び F. Bischof<sup>1)</sup> 並に J. Chipman 及び T. Li<sup>2)</sup> によつて實驗せられてゐるが兩報告の結果には著しい差異が認められ、J. Chipman 及び T. Li はその原因として E. Maurer 及び F. Bischof の實驗に於てはベリリアルツボを使用してゐるがそのルツボが硫黄を吸収した爲であると考へた。J. Chipman 及び T. Li は熔融鐵上に硫化水素と水素の一定混合のガスを通じて平衡に達せしめたのに對し、E. Maurer 及び F. Bischof の實驗では一定の割合に混合したガスを熔融鐵の上に循環せしめ最後にそのガス組成を分析してゐるからルツボが硫黄を吸収し易いものならばそれが誤差の原因となる事は想像される事ではある。

この平衡は熔融鐵中に於ける硫黄の性質を知る基礎となるべきものであるのに從來の實驗結果が甚しい不一致を示

してゐる爲に再び實驗を行つてその平衡を確める事が重要であると考へこゝに實驗を行つたものである。

### II. 試 料

試料としては電解鐵を用ひ豫め鐵中に加へおく硫黄としては前實驗(第 I 部)に使用せる硫化鐵或は Kahlbaum 製の硫黄華を使用した。

硫化水素を得るには硫化蒼鉛を水素で還元したが、その硫化蒼鉛は金屬蒼鉛を酸で溶解し之に硫化水素を通じて硫化蒼鉛(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)を沈澱せしめ、この沈澱を硫化水素水及び水でよく洗滌し更に二硫化炭素、アルコール及びエーテルで洗滌して使用に供した。

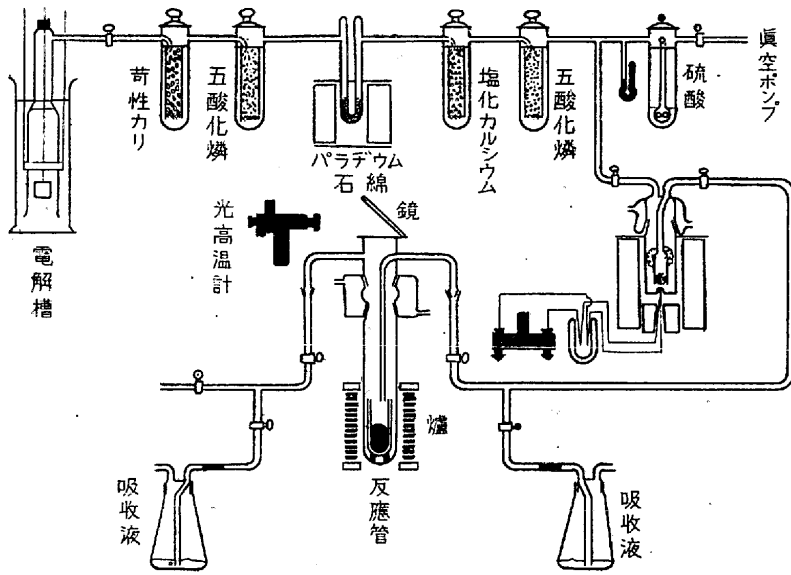
### III. 實 驗 装 置

實驗裝置は第 1 圖に示す。水素の發生及び清淨裝置は第 I 部の場合と同様である。

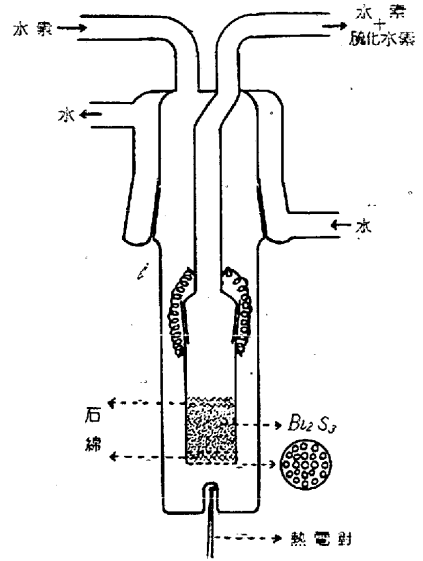
清淨せられた水素は第 2 圖に示すやうな裝置に入り、この中に在る硫化蒼鉛の層を通過し、この際に加熱温度と流速により一定の割合に硫化水素を含んだ混合ガスとなつて反應管に導かれる。

反應管は石英製で高周波爐の線輪中に設置され上部は硝子に摺り合はせる。この中にアルミナ質ルツボを二重にして入れその中に試料を入れて熔融する。硫化水素と水素との混合ガスは石英細管によつて試料の直上から放出される。又この反應管の上部は板硝子で、この上に鏡を置き之によつて内部を觀察し或は光高温計によつて温度を測定する事が出来る。

猶反應管の前後に於ては活栓によつて吸收瓶にガスを導



第1圖 實驗裝置

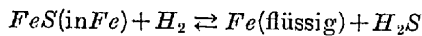


第2圖 硫化水素混合裝置

き得るやうになつてゐて、隨時ガス組成を確める事が出来る。

### IV. 實驗方法

本實驗に於ては熔融鐵中に溶存する硫化鐵の水素による還元平衡、即ち



を測定せんとするものでその平衡恒数は

$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot [FeS]}$$

で示される。

即ち一定温度に於てはガス相の硫化水素と水素とが一定の割合になつてゐるならば熔融鐵中の硫化鐵濃度も亦一定となるべきである。よつて一定割合の硫化水素と水素の混合ガスを一定温度にある熔融鐵上に通じて平衡に達せしむる時は鐵中の硫化鐵濃度は一定となるべきである。

J. Chipman 及び T. Li はポンプを眞空にして之に少量の硫化水素を入れ、その上に水素を充満したものから一定組成の混合ガスを得たけれども硫化水素が水素に對して 1/1,000 前後位の希望組成のガスを作る事は困難であり、その上一度作つたら容易に他の割合の混合ガスとなし得ない憾みがある。

そこで著者等は第2圖に示す如き装置をテックス硝子を用ひて作り、その中に硫化蒼鉛を入れ水素がこの中を通過する如くにしてをいて電氣爐で加熱する事とした。この場合、硫化蒼鉛の水素による還元平衡の平衡恒数  $p_{H_2S}/p_{H_2}$  が 200°~350°C で希望する値を示してくれるし、この程

度の温度なら極めて正しく一定に保つ事も容易で、その上蒼鉛は蒸氣壓が小さいので揮發する事もなく眞に好都合である。

而してこの方法によつて得られるガスが長時間に亙り一定であるか否かと言ふ事は實驗の遂行上重大な問題であるが之は次に一例を示したやうに實驗中は常に一定と見做して差支ない事が確めてある。

温度 °C	流速 cc/mn	時間 h	$p_{H_2S}/p_{H_2}$
250	7	10'30~11'30	0'1856 × 10 <sup>-3</sup>
		11'30~12'30	0'1837 × 10 <sup>-3</sup>
		12'30~13'30	0'1857 × 10 <sup>-3</sup>
		13'30~14'30	0'1846 × 10 <sup>-3</sup>
250°C	7 cc/mn	平均	0'1850 × 10 <sup>-3</sup>
300	21	13'40~13'50	1'091 × 10 <sup>-3</sup>
		13'50~14'00	1'151 × 10 <sup>-3</sup>
		14'00~14'10	1'089 × 10 <sup>-3</sup>
		14'10~14'20	1'023 × 10 <sup>-3</sup>
300°C	21 cc/mn	平均	1'088 × 10 <sup>-3</sup>

更にこの方法で混合ガスを作ると温度と流速の調節に依り任意にガス組成を變へる事も可能なのである。

次に實驗操作に就て述べる。

先づ電解鐵を必要に應じては硫黄或は硫化鐵と共にルツボに入れ全装置内を水素で置換してから水素を送りつゝ硫化蒼鉛を加熱し一定組成の混合ガスを發生せしめ、その組成を反應管に入る前に分析して確める。然る後に高周波爐に通電し鐵を熔融する。熔融中は光高温計によつて温度を測定し一定の温度に保ち、反應管から出るガス(排出ガス)は常に分析して之を反應管に入る前のガス(導入ガス)の分析結果と比較して平衡への方向を察知する。この場合、

導入ガスと排出ガスとの組成が甚しく異なる時は硫化蒼鉛の温度を加減して導入ガスを適当な組成に調節する事も出来る。3~4h 熔解を継続した後電流を切り試料を出来る丈け急速に凝固冷却せしめ、又念の爲に導入ガスを分析する。冷却せる試料は縦に二分しその一は顕微鏡検査用となし他の一は更に縦に二分してその一から分析試料を削る。但一回の熔解量は 20~25 g である。

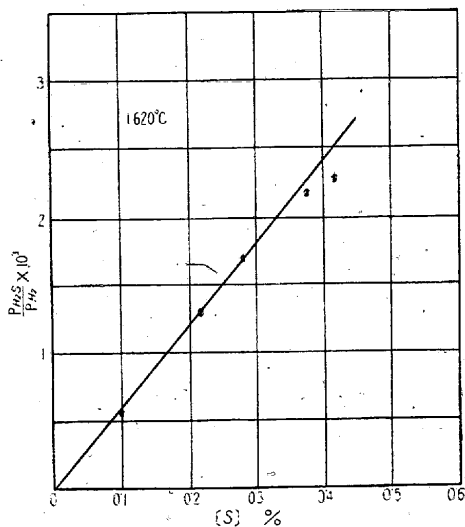
### V. 實驗結果

實驗は 1535°C, 1580°C, 1620°C に於て行ひ、その結果を次に示す。但排出ガスは實驗終了直前のものであり鐵中の硫化鐵濃度の代りに硫黄濃度を%で表した。

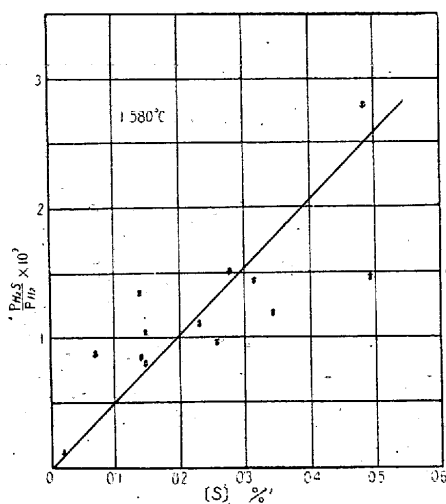
上の結果に於て排出ガス中の硫化水素が導入ガス中の硫化水素に比べて多いのは鐵中に豫め加へた硫黄量が導入ガスの組成に對する平衡状態より多量に存在する場合であり

1535°C

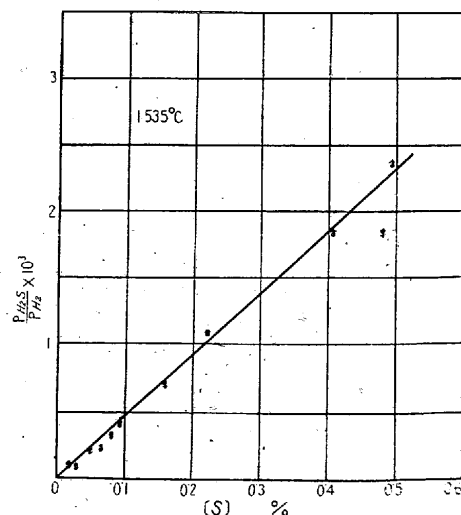
A, 導入ガス $p_{H_2S}/p_{H_2}$	B, 排出ガス $p_{H_2S}/p_{H_2}$	C, 鐵中硫黄量 %	$\frac{B}{C} \times 10^3$	備考
0.10 × 10 <sup>-3</sup>	0.018 × 10 <sup>-3</sup>	0.021	0.857	↓
0.10 × 10 <sup>-3</sup>	0.05 × 10 <sup>-3</sup>	0.027	1.852	↓
0.10 × 10 <sup>-3</sup>	0.08 × 10 <sup>-3</sup>	0.018	4.444	↓
0.10 × 10 <sup>-3</sup>	0.09 × 10 <sup>-3</sup>	0.022	4.091	↓
0.10 × 10 <sup>-3</sup>	0.16 × 10 <sup>-3</sup>	0.064	2.500	↑
0.33 × 10 <sup>-3</sup>		0.016		
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.05 × 10 <sup>-3</sup>	0.041	1.220	↓
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.20 × 10 <sup>-3</sup>	0.071	2.817	↓
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.21 × 10 <sup>-3</sup>	0.053	3.962	↓
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.29 × 10 <sup>-3</sup>	0.085	3.412	↓
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.38 × 10 <sup>-3</sup>	0.091	4.176	↑
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	0.72 × 10 <sup>-3</sup>	0.163	4.417	↓
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.16 × 10 <sup>-3</sup>	0.222	5.226	↑
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.72 × 10 <sup>-3</sup>	0.408	4.216	↑
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	2.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.495	4.707	↑
1.82 × 10 <sup>-3</sup>	1.62 × 10 <sup>-3</sup>	0.483	3.353	↓
5.92 × 10 <sup>-3</sup>	0.085 × 10 <sup>-3</sup>	0.038	2.237	↓



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

1580°C

A, 導入ガス $p_{H_2S}/p_{H_2}$	B, 排出ガス $p_{H_2S}/p_{H_2}$	C, 鐵中硫黄量 %	$\frac{B}{C} \times 10^3$	備考
0.30 × 10 <sup>-3</sup>	1.49 × 10 <sup>-3</sup>	0.333	4.474	↑
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	0.96 × 10 <sup>-3</sup>	0.27	3.556	↑
0.33 × 10 <sup>-3</sup>	1.43 × 10 <sup>-3</sup>	0.497	2.877	↑
0.45 × 10 <sup>-3</sup>	0.12 × 10 <sup>-3</sup>	0.018	6.667	↓
0.75 × 10 <sup>-3</sup>	1.16 × 10 <sup>-3</sup>	0.245	4.735	↑
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.23 × 10 <sup>-3</sup>	0.364	3.379	↑
1.0 × 10 <sup>-3</sup>	2.75 × 10 <sup>-3</sup>	0.742	3.707	↑
1.17 × 10 <sup>-3</sup>	0.86 × 10 <sup>-3</sup>	0.131	6.565	↓
1.30 × 10 <sup>-3</sup>	0.77 × 10 <sup>-3</sup>	0.134	5.747	↓
1.60 × 10 <sup>-3</sup>	1.05 × 10 <sup>-3</sup>	0.135	7.777	↓
1.80 × 10 <sup>-3</sup>	1.35 × 10 <sup>-3</sup>	0.125	10.800	↓
2.56 × 10 <sup>-3</sup>	0.90 × 10 <sup>-3</sup>	0.066	13.7	↓
3.08 × 10 <sup>-3</sup>	1.60 × 10 <sup>-3</sup>	0.259	6.178	↓
3.40 × 10 <sup>-3</sup>	2.85 × 10 <sup>-3</sup>	0.473	6.025	↓

1620°C

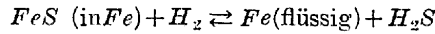
A, 導入ガス $p_{H_2S}/p_{H_2}$	B, 排出ガス $p_{H_2S}/p_{H_2}$	C, 鐵中硫黄量 %	$\frac{B}{C} \times 10^3$	備考
0.37 × 10 <sup>-3</sup>	0.54 × 10 <sup>-3</sup>	0.100	5.400	↓
1.57 × 10 <sup>-3</sup>	1.65 × 10 <sup>-3</sup>	0.277	5.957	↑
1.63 × 10 <sup>-3</sup>	1.31 × 10 <sup>-3</sup>	0.222	5.902	↓
1.92 × 10 <sup>-3</sup>	2.20 × 10 <sup>-3</sup>	0.420	5.238	↑
2.09 × 10 <sup>-3</sup>	2.13 × 10 <sup>-3</sup>	0.375	5.681	↑

硫黄が硫化水素となつてガス中に入るのである。又排出ガス中の硫化水素が導入ガス中の硫化水素に比べて少ないのは鐵中に硫黄が平衡状態より少く、その爲にガス中の硫化水素によつて鐵中に硫黄が入つて行く場合である。

従つて排出ガスは熔融鐵と略平衡にあると考へられるのであるがガスは或る速度で流れてゐる爲に完全な平衡に達せず平衡値よりは導入ガスの組成に近くなつてゐる筈である。故に導入ガスの方が排出ガスよりも硫化水素の多い時は、熔融鐵と平衡にあるべきガスは排出ガスよりも更に硫化水素が少い筈であり、逆の場合も亦同じやうに考へられる。之等の結果を示す第3~第5圖に於ける縦軸のガス組

成は排出ガスの組成を表はし、矢印は上述の意味によつて眞の平衡の存在すべき方向を示すものである。又前記の表の備考欄の矢印も亦、同じ意味を有するものである。然し導入ガスと排出ガスの組成の近いものは殆ど平衡と考へてよく、矢印の意味は軽い。

之等の結果として



の平衡恒数を求めて次の値を得る。

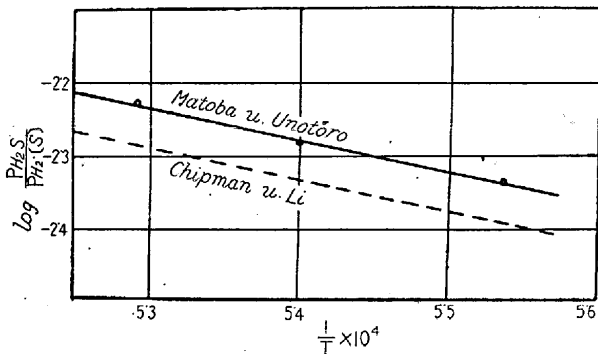
$$K' = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} [S]} = \frac{2.75 p_{H_2S}}{p_{H_2} [FeS]} = 2.75 K$$

1535°C	K' = 4.62 × 10 <sup>-3</sup>	K = 1.68 × 10 <sup>-3</sup>
1580°C	K' = 5.17 × 10 <sup>-3</sup>	K = 1.88 × 10 <sup>-3</sup>
1620°C	K' = 5.96 × 10 <sup>-3</sup>	K = 2.17 × 10 <sup>-3</sup>

次に K' の對數をとり絶對温度の逆數との關係をみる。

温度°C	絶對温度, T	1/T	K'	log K'
1535	1808	5.53 × 10 <sup>-4</sup>	4.62 × 10 <sup>-3</sup>	-2.335
1580	1853	5.40 × 10 <sup>-4</sup>	5.17 × 10 <sup>-3</sup>	-2.286
1620	1893	5.28 × 10 <sup>-4</sup>	5.96 × 10 <sup>-3</sup>	-2.225

log K' と 1/T は第6圖に見るやうに直線的關係を示し、



第 6 圖

之等の値は J. Chipman 及び T. Li の結果と極めて良く一致し次の式にて示す事が出来る。

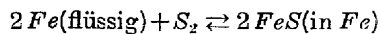
$$\log K' = -\frac{4427}{T} + 0.113$$

或は

$$\log K = -\frac{4427}{T} - 0.326$$

### VI. 熔融鐵中に於ける硫化鐵の生成

熔融状態にある鐵に硫黄が作用して硫化鐵となる反應を考へてみる。但硫黄は氣體として作用する。



この反應の平衡恒数を K<sub>res</sub> で表せば

$$K_{res} = \frac{[FeS]^2}{p_{S_2}}$$

である。こゝで第I部で行つたと同様な計算を行ふが硫化

水素の解離平衡に關する G. N. Lewis 及び M. Randall<sup>4)</sup> の式は 1600°C に於ても適用されるものと假定する。この實測値は M. Randall 及び V. Eichowsky<sup>5)</sup> の 1394°C が最高温度であるが、この温度迄は極めてよく一致してゐるからこの假定は大なる誤差とはならないと考へる。

$$\log D_{H_2S} = \log \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{S_2}}{p_{H_2S}^2} = -\frac{8,400}{T} + 0.947 \log T + 0.722 \cdot 10^{-3} T - 1.62 \cdot 10^{-7} T^2 + 0.722$$

又前節に於て

$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} [FeS]}$$

であるから

$$K_{res} = \frac{1}{K^2 \cdot D_{H_2S}}$$

或は

$$\log K_{res} = -2 \log K - \log D_{H_2S}$$

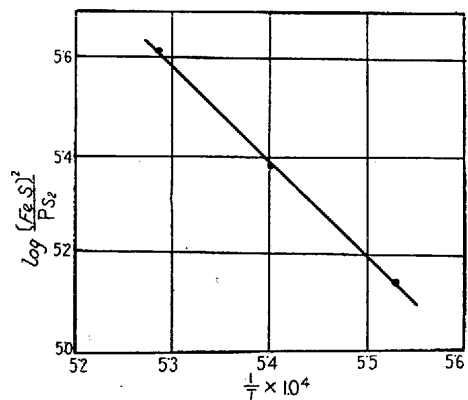
こゝに於て K に實測値を、D<sub>H<sub>2</sub>S</sub> に計算値を代入して log K<sub>res</sub> を求めると下の如くである。

温度°C	絶對温度 T	1/T	K	log K	log D <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	log K <sub>res</sub>
1535	1808	5.53 × 10 <sup>-4</sup>	1.68 × 10 <sup>-3</sup>	-2.774	-0.064	5.612
1580	1853	5.40 × 10 <sup>-4</sup>	1.88 × 10 <sup>-3</sup>	-2.725	0.066	5.384
1620	1893	5.28 × 10 <sup>-4</sup>	2.17 × 10 <sup>-3</sup>	-2.663	0.175	5.151

log K<sub>res</sub> と 1/T の關係は第7圖の如く直線的であつて、その方程式を求めると

$$\log K_{res} = \frac{18,529.6}{T} - 4.63$$

を得る。



第 7 圖

この反應に於ける遊離エネルギーを求むると

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_{res} = -4.575 T \log K_{res}$$

温度 °C	1535	1580	1620
ΔF°	-46 420	-45 490	-44 615

$$\Delta F^\circ = -84 772.9 + 21.18 T$$

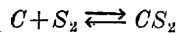
なる値を得る。



### VII. CS<sub>2</sub> としての脱硫

熔融状態にある鐵が炭素によつて飽和してゐる場合、即ち熔鑛爐に於ける湯溜りとか銑鐵を黒鉛ルツボにて熔解するやうな時に炭素によつて脱硫がどの程度に進行するかを計算してみる。

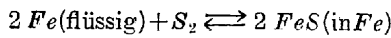
F. Koref<sup>6)</sup> の測定によれば



$$\log D_{CS_2} = \log \frac{p_{S_2}}{p_{CS_2}} = -\frac{2740}{T} + 1.38$$

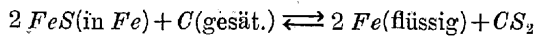
である。

又前節に於ける計算によつて



$$\log K_{FeS} = \log \frac{[FeS]^2}{p_{S_2}} = \frac{18529.6}{T} - 4.63$$

であるから上の二式を組合せて



$$K_{CS} = \frac{p_{CS_2}}{[FeS]^2} = \frac{1}{D_{CS_2} \cdot K_{FeS}}$$

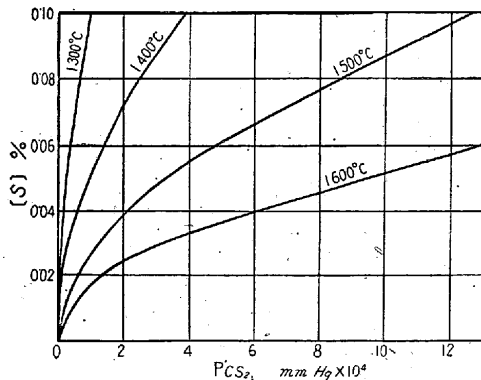
即ち

$$\begin{aligned} \log K_{CS} &= -\log D_{CS_2} - \log K_{FeS} \\ &= -\frac{18529.6}{T} + \frac{2740}{T} + 4.63 - 1.38 \\ &= -\frac{15789.6}{T} + 3.25 \end{aligned}$$

この式によつて各温度に於ける K<sub>CS</sub> の値を計算すれば次の表の如くなる。

温度 °C	1300	1400	1500	1600
log K <sub>CS</sub>	-6.79	-6.19	-5.66	-5.19
K <sub>CS</sub>	1.62 × 10 <sup>-7</sup>	6.46 × 10 <sup>-7</sup>	2.19 × 10 <sup>-6</sup>	6.46 × 10 <sup>-6</sup>

この K<sub>CS</sub> は  $\frac{p_{CS_2}}{[FeS]^2}$  にて p<sub>CS<sub>2</sub></sub> は氣壓を單位とし、分母は鐵中の FeS の百分率であるから、分子を mmHg の單位とし分母を鐵中の S の百分率として換算し之を圖示す



第 9 圖

れば第 8 圖の如くなる。

或は

$$\frac{p'_{CS_2}(\text{mm Hg})}{[S]^2} = 760 \times 2.75^2 \times K_{CS} = k'_{CS}$$

温度 °C	1300	1400	1500	1600
K' <sub>CS</sub>	9.31 × 10 <sup>-4</sup>	3.71 × 10 <sup>-3</sup>	1.26 × 10 <sup>-2</sup>	3.71 × 10 <sup>-2</sup>

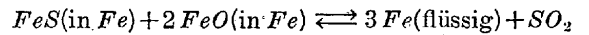
この結果より炭素にて飽和せる熔銑中の硫黄量の温度と壓力に依る變化を見ると次の表の如くである。

温度 °C	1300	1400	1500	1600
壓力 mmHg				
1 × 10 <sup>-2</sup> [S] = 3.27%	1.64%	0.90%	0.52%	
1 × 10 <sup>-3</sup>	1.04%	0.52%	0.26%	0.16%
1 × 10 <sup>-4</sup>	0.33%	0.16%	0.090%	0.052%
1 × 10 <sup>-5</sup>	0.10%	0.052%	0.026%	0.016%
1 × 10 <sup>-6</sup>	0.033%	0.016%	0.009%	0.005%

例へば黒鉛ルツボを用ひて銑鐵を熔解する際、1400°C ならば、もし 1 × 10<sup>-5</sup> mm Hg 程度の眞空にする事が出来れば鐵中の硫黄は 0.05% までにし得る事を意味するのである。

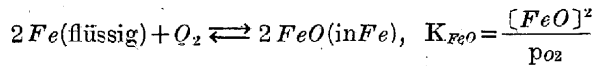
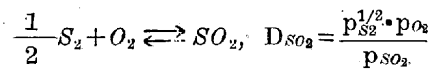
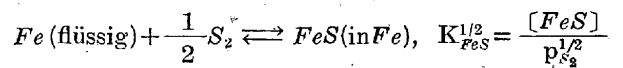
### VIII. SO<sub>2</sub> としての脱硫

製鋼時に於ける酸化期に於ては鋼滓中に遊離の酸化鐵、即ち FeO が存在し従つて鋼浴中にも FeO が存在する。鋼浴中に FeS が存在すれば次の反應が考へられる。



この平衡恒數を K<sub>SO</sub> とすると

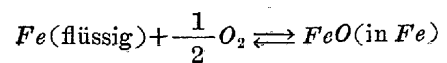
$$K_{SO} = \frac{p_{SO_2}}{[FeS] \cdot [FeO]^2}$$



$$K_{SO} = \frac{1}{K_{FeS}^{1/2} \cdot D_{SO_2} \cdot K_{FeO}}$$

K<sub>FeS</sub> は VI に於て計算せる値を用ひ D<sub>SO<sub>2</sub></sub> は G. N. Lewis 及び M. Randall<sup>7)</sup> の式による値を又 K<sub>FeO</sub> は Z. Shibata 及び I. Tajiri<sup>8)</sup> の報告より計算せる値を探つて K<sub>SO</sub> を求めた。

$$\begin{aligned} \log D_{SO_2} &= -\frac{18215}{T} + 1.39 \log T - 0.61 \cdot 10^{-3} T \\ &\quad + 0.068 \cdot 10^{-6} T^2 + 0.20 \end{aligned}$$



$$\Delta F^\circ = -29\,930 - 2.40 T$$

$$\therefore \log K_{FeO} = \frac{2\Delta F^\circ}{-4.575 T} = 2 \left( \frac{6\,542}{T} + 0.52 \right)$$

温度°C	1/2 log $K_{FeS}$	log $D_{SO_2}$	log $K_{FeO}$	log $K_{SO}$
1400	3.23	-7.05	8.86	-5.04
1500	2.91	-6.44	8.42	-4.89
1600	2.63	-5.90	8.02	-4.75
1700	2.38	-5.41	7.68	-4.65

之より次の式を得る。

$$\log K_{SO} = -\frac{4\,259.7}{T} - 2.49$$

上に得られた結果を用ひて計算を行つてみよう。

1600°C に於ては

$$\log \frac{p_{SO_2}}{[FeS] \cdot [FeO]^2} = -4.75 \quad \text{故に,} \quad \frac{p_{SO_2}}{[FeS] \cdot [FeO]^2} = 1.7 \times 10^{-5}$$

鐵中の硫黄を 0.05%, 酸素を 0.03% とすれば

$$[FeS] = 0.1375, \quad [FeO] = 0.135$$

従つて

$$p_{SO_2} = 4.2 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

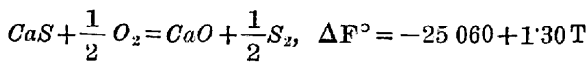
或は

$$p'_{SO_2} \times 3.2 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}$$

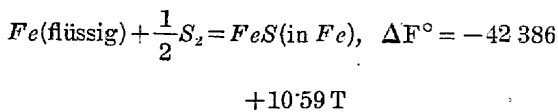
之によつてみれば  $p_{SO_2}$  は普通に硫黄及び酸素を含む時には極めて小さいから脱硫は問題とならない。たゞ實驗室等で鐵を熔解する時、高度真空にするならば、或る程度の脱硫は行はれる可能性があるに止まる。

## IX. 石灰による脱硫

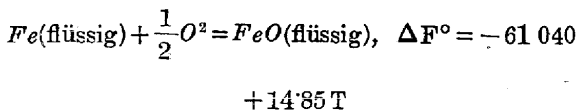
鋼滓による脱硫は普通、石灰 ( $CaO$ ) によつて行ふ。よつて石灰による脱硫を考へてみる事とするが  $CaO$  及び  $CaS$  に関する熱力學的數値は乏しくて十分に信頼し難い。そこで著者等は J. Chipman 及び T. Li<sup>8)</sup> 或は K. Sano<sup>9)</sup> が用ひたと同じ數値を採用する。即ち、



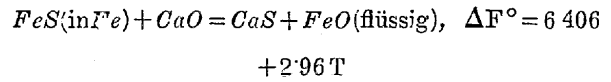
又、著者等の VI に於ける計算により



Z. Shibata 及び I. Tajiri<sup>8)</sup> によれば



この三式を組合せて、



之より

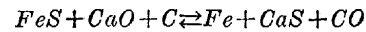
$$\log K_{Ca} = \frac{(CaS) \cdot (FeO)}{(CaO) \cdot [FeS]} = -\frac{1\,400}{T} - 0.65$$

この式から  $K_{Ca}$  を計算すると次の如くなる。

温度 °C	1300	1400	1500	1600	1700
$K_{Ca}$	0.029	0.032	0.036	0.040	0.044

但 ( $CaS$ ), ( $FeO$ ) 及び ( $CaO$ ) はモル分率でその活性係数を表はし, [ $FeS$ ] は重量百分率で表はす。而して  $FeO$  及び  $CaO$  は遊離して存在するものに限らねばならないから普通の分析結果をそのまま適用する事は出来ない。

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ゐる<sup>10)</sup>。著者等はその數値を用ひて上記の脱硫平衡を考へた。但還元期に於ては  $FeO$  は炭素にて還元せられ實際は



なる反應が行はれるのであるから本計算にては酸化期に就てのみに限定した。

計算に際しては鋼滓中の  $SiO_2$  及び  $P_2O_5$  は總て  $CaO$  と結び  $2CaO \cdot SiO_2$  或は  $3CaO \cdot P_2O_5$  となり、残りの  $CaO$  が遊離の状態にあるとし、 $FeO$  は總て遊離状態にあるとし鋼滓中の硫黄は  $CaS$  と考へた。

各成分をモル分率に換算して  $K_{Ca}$  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  $CaO$  が不足するものがある。このやうに  $CaO$  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、かゝる場合は本計算よりは除外した。又上記の假定にて計算して遊離の  $CaO$  が極めて少くなるやうな時はやはり  $CaO \cdot SiO_2$  の如き化合物を作り爲に遊離  $CaO$  は、より大となるべきで  $K_{Ca}$  は上の方法による計算値より小となるべきである。この例は次頁左上に表示する中の A 工場の a や G 工場の 1 等に見られる。

表中、空欄は報告のない個所、或は完全分析がなく計算不能なる場合であり、欄は  $2CaO \cdot SiO_2$  とすれば遊離の  $CaO$  が負値を採る場合である。

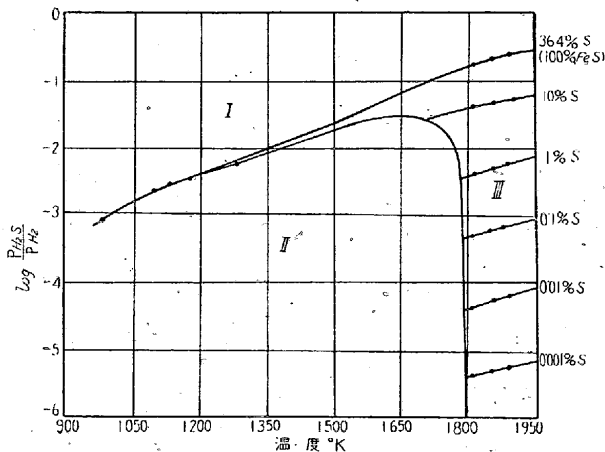
$K_{Ca}$  が極めて小、或は大なる値をとるのは前記假定の不完全なる爲であるが概して 0.02~0.05 の範囲に入る事が判る。特に 0.030~0.045 の範囲に入るものが多いのは 1,600°C に於ける  $K_{Ca}$  の計算値 0.040 が相當に信頼性のある事を示すものと思はれる。

工場記號	K <sub>Ca</sub> (1, 2 はNi-Cr 鋼, a, b は代用鋼)			
	1	2	a	b
A	0.028	0.029	~	0.019
		0.031	0.141	0.052
		0.031	0.055	0.032
B	0.021	0.022	0.029	
	0.036	0.15	0.029	
	0.044	0.044	0.023	
C	0.016	~	0.037	0.018
	~		0.071	0.045
	~		0.076	
D	~			
E	0.008			~
	0.010			0.10
F	0.003			~
	0.009			~
G				0.062
	0.18		0.049	
H	~			0.032
	~			0.099
	~			0.129
I	0.021			0.003
	0.046			0.003
J	0.009		0.020	0.002
	0.028		0.014	
			0.021	
			0.063	
			0.013	

還元期に就て A 工場及び B 工場の 1 に就き計算すれば A 工場にて 0.0047, 0.0076, 0.0059, 0.0083, 0.0119, 0.0067, B 工場にて 0.0078, 0.0021, 0.0015, 0.0042 なる値を示し K<sub>Ca</sub> の計算値より遙に小なる値を示し、即ち脱硫の進行すべき状態に在る事が判るのである。

### X. 鐵・硫黄及び水素間の平衡

第 I 部の結果及び第 II 部の結果から水素及び硫化水素より成るガスと平衡にある鐵及び硫化鐵の關係を圖示すれば第 9 圖の如くなる。圖中 I に於ては  $Fe + H_2S \rightarrow FeS$

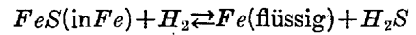


第 9 圖

+H<sub>2</sub> なる反應が起り、II に於ては  $FeS + H_2 \rightarrow Fe + H_2S$  となる。III は熔融鐵中に硫黄の溶けてゐる状態で硫黄濃度によつて平衡にあるガス組成が異なる事を示してゐる。

### XI. 結 言

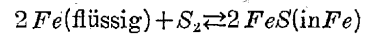
特殊な装置によつて一定割合の硫化水素・水素混合ガスを作り、これを熔融鐵上に通じて平衡に達せしめ鐵中の硫黄を定量する事によつて次の平衡を測定した。



$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot [FeS]}$$

$$\log K = -\frac{-4427}{T} - 0.326$$

之と硫化水素の解離平衡とより



$$K_{FeS} = \frac{[FeS]^2}{p_{S_2}}$$

$$\log K_{FeS} = \frac{18529.6}{T} - 4.63$$

を得た。

之等の結果より炭素、酸化鐵及び石灰による脱硫を計算し石灰による脱硫に就ては實例を比較した。

第 I 部の結果と一緒にして鐵及び硫化鐵と水素及び硫化水素間の平衡關係を 700°C~1620°C の間に於て圖示した。

第 I 部、第 II 部に亘る本實驗は原田豊次、高野廣、吉田英夫の三工學士の熱心なる援助に依る處が多い。記して感謝の意を表する。

### 文 獻

- 1) Maurer, E. und F. Bischof; Archiv f. Eisenh. 7 (1933/34) 655
- 2) Maurer, E. and F. Bischof; J. Iron Steel Inst. 129 (1934) 123
- 3) Chipman, J. and F. Li; Trans. A. S. M. 25 (1937) 435
- 4) Lewis, G. N. und M. Randall; Thermodynamik, (H. Schenck; Physik. Chemie der Eisenhüttenp. 1, 265)
- 5) Randall, M. and V. Bichowsky; J. Amer. Chem. Soc. 40 (1918) 368
- 6) Koref, F.; Z. anorg. allg. Chemie 66 (1910) 91
- 7) Lewis, G. N. und M. Randall; Thermodynamik, (H. Schenck; Physik. Chemie der Eisenhüttenp. I. 264)
- 8) Shibata, Z. und I. Tajiri; 鐵と鋼 25 (1939) 194
- 9) Sano, K.; 日本金屬學會誌 2 (1938) 300
- 10) 日本學術振興會第 19 小委員會報告 X, 特殊鋼材の製造に關する研究(5), (一部未發表)