

## 石灰による脱硫に関する一つの實驗

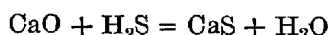
(昭和 23 年 10 月本會講演大會にて講演)

鵜野達二\*

## ONE EXPERIMENT ON THE DESULPHURIZING ACTION LIME

Tatsuji Uno

Synopsis:

Determined the equilibrium constant  $K_1 = P_{H_2O}/P_{H_2S}$  of the reaction

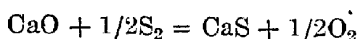
at 1000~1100°C and obtained the following equation

$$\log K_1 = 3,231.83 / T - 0.060$$

Hence, from the above result, obtained the equation

$$\log K_3 = 1/2 \log P_{O_2}/P_{S_2} = -5,014.41/T + 0.347$$

for the reaction



## I. 緒言

鐵及鋼の製鍊に於て脱硫の主體をなすものは過去及び現在を通じて石灰である。マンガンその他脱硫に貢献するものがあつても効果的な脱硫を行はんとする時は石灰質の鑛滓を造ることが先づ第一である。

かゝる故に石灰による脱硫の効果と言ふものについては多數の研究者のみならず實際作業に携つてゐる人々からもいろいろと述べられてゐるのであるがそれ等の結果はどちらかと言ふと定性的なものが多く基礎的な若干の數値の他定量的なものは殆どないと言つてよい。これは石灰或ひは硫化カルシウムはその熔融點が高いために純粹状態にては實驗を行ふことが不可能に近く又造滓剤を用ふればその影響が中々難しい問題となる又耐火物の點からも高石灰質鑛滓による實驗は困難であるからであらう。

そこで著者は比較的高温度に於ける石灰及び硫化カルシウムの特性を測定しこれを高温に外挿し既に知られてゐる硫化鐵の値に組み合はせて石灰による脱硫の數値を計算する考へで一つの實驗を試みたのである。

その實驗は石灰に硫化水素を作用せしめて硫化カルシウムと水蒸氣を生成せしめる實驗であるが硫化水素及び水蒸氣の解離壓は充分によく知られてゐるのでその後の計算を進めるのに都合が好い。

## II. 試料

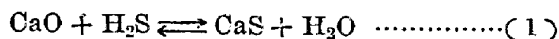
試料として用ひた石灰は沈降性炭酸カルシウムを石英管中に入れ真空中で 1000°C に數時間加熱したものを管から取り出すことなくそのまま實驗に供した。又硫化水素は硫化蒼鉛を水素にて還元せしめそのまま水素との混合状態で用ひた。

## III. 實驗装置

實驗装置は第 1 圖の如くであつて電解により發生した水素を清淨したる後硫化蒼鉛を入れ加熱せる容器を通して硫化水素を混合せしめたる後石灰を入れた石英製の反應管中に導く。反應管の前後よりガス分析用の硫化水素吸収瓶に接続することが出来る。この硫化蒼鉛を用ひて一定せる硫化水素—水素混合ガスを得られることは既に述べた所である。

## IV. 實驗方法

此の實驗では

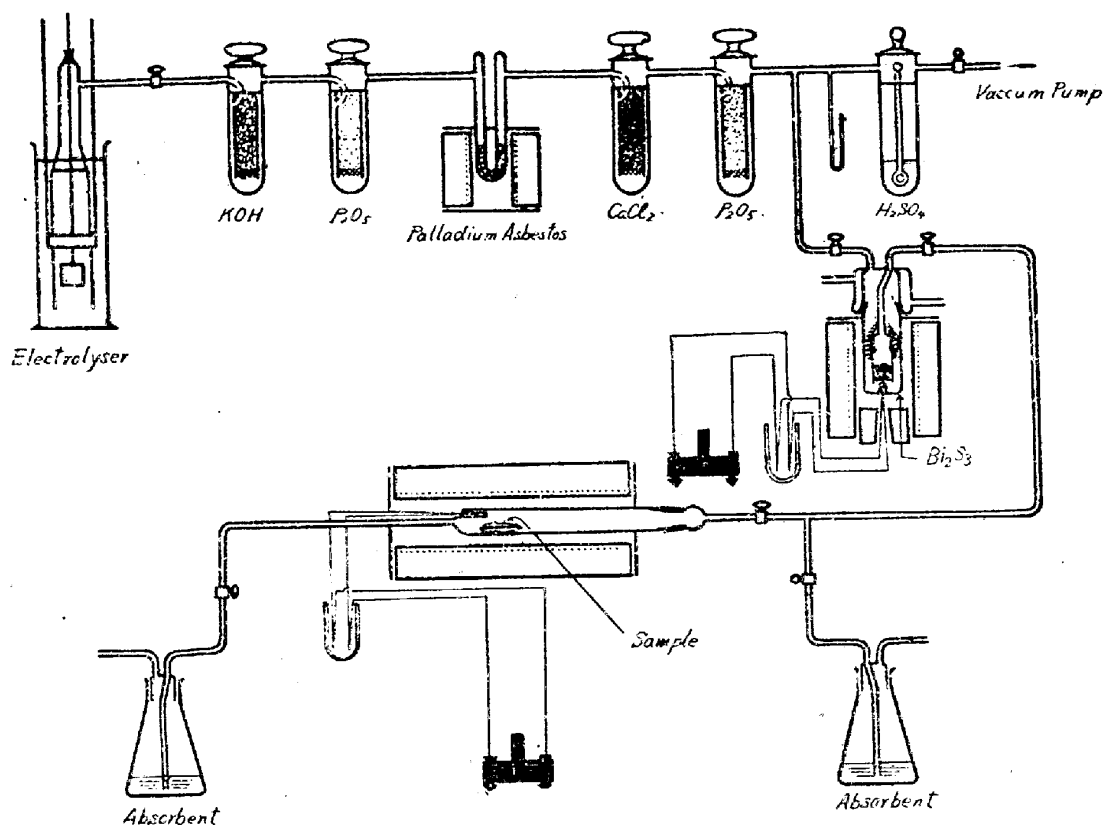


なる反應の平衡恒數 即ち

$$K_1 = P_{H_2O}/P_{H_2S}$$

を測定せんとするものである。従つて CaO の上に H<sub>2</sub>S を通ずれば CaS と H<sub>2</sub>O とが生ずるが H<sub>2</sub>S は全部が反應に與るのではなく一部はそのままでいて一定の P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> なる平衡に達するわけである。その平衡恒

\* 北海道大學工學部



第 1 圖

數の測定に著者は流動法を採用した。従つて送り込む  $H_2S$  の流速を一定に保たなければならない。電解の電流を一定に保てば発生する  $H_2$  量が一定であるから試料の上を通過する  $H_2S$  の速度は電解電流を一定に保つかぎり一定である。硫化蒼鉛の温度を變化せしめると  $H_2S$  生成量に變化があるから單位の時間に試料の上を流れる  $H_2S$  の流量には變化があるがその速度には變化がない。流動法の基準となる流度の單位として單位時間に試料上を通過する  $H_2S$  の量を採るか速度を採るかは検討を要することであろうが本實驗に用ひた程度の  $P_{H_2S}$  が小なるところでは  $H_2S$  の速度が影響するものであることが實驗結果から確かめられたから流動法の流速の基準として電解電流を採つて差し支へない。

もし  $P_{H_2S}$  が大であると反應が速く進み過ぎて  $CaO$  の消耗が速く又  $H_2S$  の分解が起り實驗が困難となるので實驗温度では  $CaO$  及び  $CaS$  に対し還元作用を認められない水素によつて  $H_2S$  を稀釋して  $P_{H_2S}$  を小にし長時間測定が可能なる如くにしたものである。硫化蒼鉛の温度を一定にして電解電流を一定にすれば一定流速の硫化水素・水素混合ガスが流れる。その様にしてをいて反應管に入る前のガスを2回分析して  $P_{H_2S}$  を確め、後一定温度に保てる試料上を流す。2~6 hrs 流してその間

排出ガスを  $H_2S$  吸収瓶に導いてその中の  $H_2S$  を定量する。導入ガス中の  $H_2S$  と排出ガス中の  $H_2S$  との差が  $H_2O$  に變つたものと考えられるからそれによつて反應後の  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  が計算出来る。 $H_2S$  の吸収液は醋酸亞鉛と醋酸カドミウムの醋酸々性溶液でこれからヨード滴定によつて  $H_2S$  を定量した。

ガスの流量を電解電流  $1A_{mp}$ ,  $2A_{mp}$ ,  $3A_{mp}$ ,  $4A_{mp}$  と變化せしめてこの電流値と  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  の關係を求めて電流0に外挿せる場合の  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  がこの温度に於る平衡恒數  $K_1$  である。

實驗は  $900^\circ$   $1000^\circ$   $1050^\circ$   $1100^\circ C$  で試みたが  $900^\circ$  では  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  が大なる爲測定が困難であつたので  $900^\circ$  の實驗は少數試みたのみにて中止し  $1000^\circ$  以上で數回くり返へし實驗を行つた。

## V. 實驗結果

實驗結果をまとめると第1表の如くなる。

第 1 表

温度 $^\circ C$	電解電流 $A_{mp}$	$P_{H_2O}/P_{H_2S}$ 平均値
1000	1	268.0
	2	188.7
	3	150.3
	4	121.0

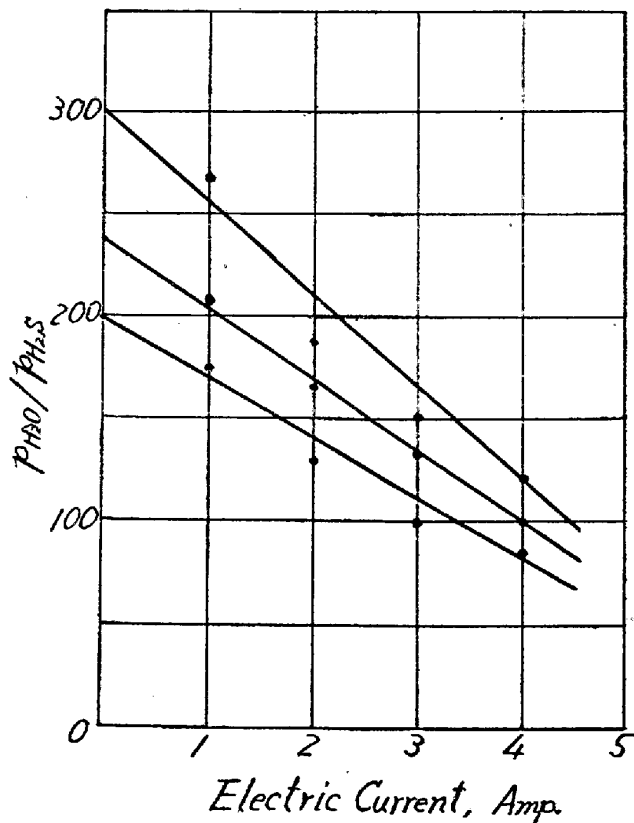
1050	1	208.5
	2	167.3
	3	136.7
	4	102.4
1100	1	174.5
	2	131.1
	3	102.0
	4	84.3

なほ  $H_2S$  の單位時間の流量には關係なく流速に關係することは次の第2表によつても知られる。

第 2 表

温度°C	電解電流 A <sub>mp</sub>	導入ガス 中の $P_{H_2S}$	排出ガス 中の $P_{H_2S}$	$P_{H_2O}/P_{H_2S}$
1000	3	0.1401	0.000948	146.8
		0.07817	0.000531	146.2
		0.05502	0.000397	157.8
4100	1	0.07503	0.000413	180.8
		0.04460	0.000270	164.3
		0.02886	0.000161	178.3

上の結果を圖示すれば第2圖の如くなるから各温度に於る電解電流— $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  の關係を直線とみて電解電流0に外挿しその時の  $P_{H_2O}/P_{H_2S}$  を平衡恒數  $K_1$  とみなせば  $K_1$  は次の第3表の如き値をとる

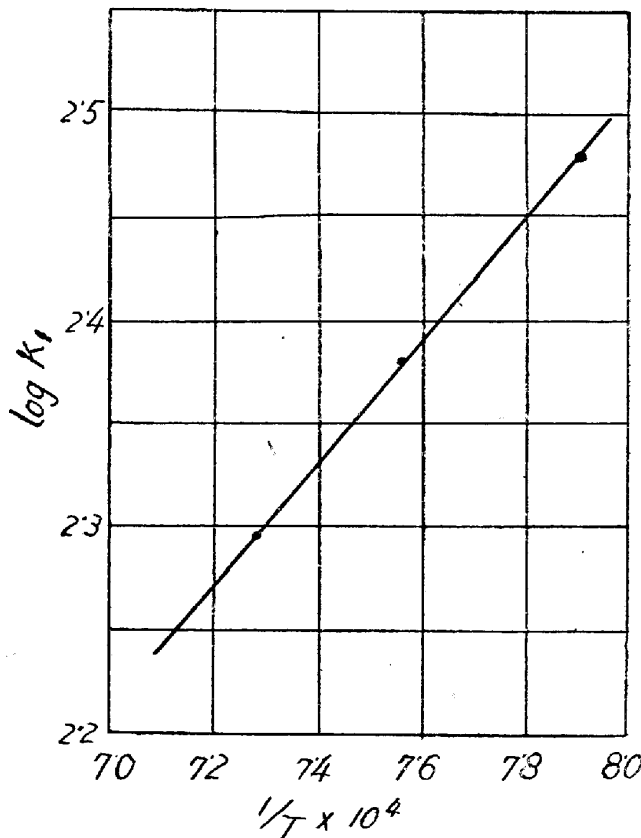


第 2 圖

第 3 表

温度 °C	1000	1050	1100
絶對温度 T	1273	1323	1373
$1/T \times 10^4$	7.8554	7.5585	7.2833
$K_1$	302.8	239.4	197.9
$\log K_1$	2.481	2.379	2.296

$\log K_1$  と  $1/T$  は第3圖の如くになり直線的な關係



第 3 圖

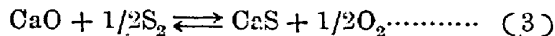
にあるのでこの直線の方程式を求めると

$$\log K_1 = 3,231.83/T - 0.060 \dots \dots \dots (2)$$

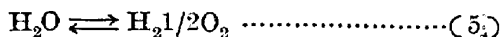
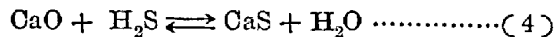
が得られる。なほ第2圖では電解電流を流速を表はす數字として用ひたが流れる  $H_2S$  の量 (cc/mn) を横軸にとると點が散在するので  $P_{H_2S}$  の小なるこの實驗では横軸にガス速度を表はす電解電流をとつて差し支へない。



CaO による脱硫に関する計算に便なるために



なる式を考へる。この式は



の三式より求められる (4) 式は (2) 式により

$$\begin{aligned} \log K_4 &= \log P_{H_2O} / P_{H_2S} \\ &= 3, 231 \cdot 83 / T - 0 \cdot 060 \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

(5) 式は Schenck<sup>2)</sup>の著書によれば複雑なる式が與へられているが 600°~1200° では簡単に

$$\begin{aligned} \log K_5 &= \log P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O} = \\ &= -12, 975 \cdot 49 / T + 2 \cdot 984 \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

にて充分正確であり (6) 式に就いては Lewis と Randall<sup>3)</sup> が

$$\begin{aligned} \log P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot P_{S_2} &= 8, 400 / T - 0, 947 \log T \\ &- 0, 772 \cdot 10^{-3} T + 1, 62 \cdot 10^{-7} T^2 - 0, 772 \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

と與へているが 950°~1300°C では

$$\begin{aligned} \log K_6 &= \log P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2} \\ &= 4, 729 \cdot 29 / T - 2 \cdot 577 \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

にて正確に表はし得る。この (7) (8) (10) の三式より

(3) 式に對して 1000°C 前後では

$$\begin{aligned} \log K_3 &= \log P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2} \\ &= -5, 014 \cdot 41 / T + 0 \cdot 347 \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

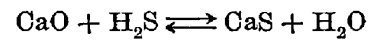
が求められる。或ひはこの式に對して

$$\Delta F^\circ = 22940 \cdot 9 - 1 \cdot 569 T \dots\dots\dots (12)$$

が得られる。

## VII. 結 言

CaO 上に H<sub>2</sub>S を通ずる流動法によつて

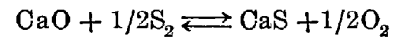


なる反應の平衡を測定しその平衡恒數として

$$\log K_1 = \log P_{H_2O} / P_{H_2S} = 3, 231 \cdot 83 / T - 0 \cdot 060$$

を得た。

これから H<sub>2</sub>O 及び H<sub>2</sub>S の解離平衡と組み合はせて



なる反應に對しては

$$\log K_3 = \log P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2} = -5, 014 \cdot 41 / T + 0 \cdot 347$$

なる關係を導いた。

本實驗を行ふに當り御指導を賜つた東北大學教授工學博士的場幸雄先生に厚く御禮申し上げる。又實驗を熱心に援助された工學士江口謹二君に感謝する。

(昭和 25 年 2 月寄稿)

## 文 献

- 1) 的場幸雄, 鶴野達二: 鐵と鋼 28 (1942) 651
- 2) Schenck, H.: Physik, Chemie Eisenh. 1, 160
- 3) 同上 265

## 鑄型乾燥に於ける變形に就て

西 原 初 馬\*

### ON THE VOLUME CHANGE OF SAND MOULD WITH DRYING

Hatsuma Nisihara

#### Synopsis:

Sand mould expands or contracts when dried by heat. And a part of the expansion or contraction does not retire, but it is retained after cooling. We must have in mind the expansion or contraction to produce accurate castings. The author studied these volume change of sand mould and concluded that the moisture per cent in the sand mould have the important effect.

#### I. 緒 言

大型鑄物或は小型鑄物の製造に當り、鑄型としてしばしば乾燥型が使用せられているがこれは生砂にて鑄型を製作して乾燥によつて、其の生型中の水分を除去し乾燥型としている。此の外鑄物の鑄造による急冷を避ける爲に溫度傾斜を少くする爲鑄型の溫度を上昇せしめて鑄造する。即ち高溫度の鑄型に注湯する。このような場合に往々木型製作に豫期している寸法の鑄物が出來ない場合がある。これは熔湯の性質による事を考へられるが、鑄

型製作上より見ても相當影響せられている事と考へられる。そして此の事は將來鑄物の仕上代を出來るだけ少くする所謂精密鑄物の製作に當つて特に注意すべき事であるのでこゝに加熱により鑄型がどのように其の變形に影響するかにつき二三の實驗によつて述べる事にする。

#### II. 研究方針

鑄物砂を 20φ×50 耗の形に一定の強度に於てつき固

\* 四國機械工業會社