

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 H<sub>2</sub> 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·SiO<sub>2</sub>-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+SiO<sub>2</sub>, CaS) 混合物に就ても同様であつた。

更に (CaO)<sub>2</sub>·MgO·(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CaS 系に就ては VOG<sup>T</sup> の状態圖に従い, (CaO)<sub>2</sub>·MgO·(SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 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·SiO<sub>2</sub>-CaS 系固溶體の場合と同様であり, H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S 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 BaSO<sub>4</sub> 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

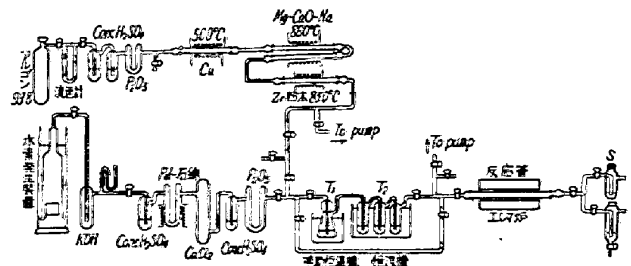
神戸製鋼所研究部 工有川正康  
理○成田貴一

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, H<sub>2</sub>S の解離平衡, Ti+O<sub>2</sub>=TiO<sub>2</sub> 平衡, 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>=2H<sub>2</sub>O 平衡が測定されているから, TiS<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O=TiO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>S 系, 並びに TiS<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>S+TiS 系平衡を測定すれば, 各平衡反應を組合せて, Ti+ $\frac{1}{2}$ S<sub>2</sub>=TiS, Ti+S<sub>2</sub>=TiS<sub>2</sub> 平衡を知る事が出来る。この平衡を更に Fe(l)+ $\frac{1}{2}$ S<sub>2</sub>=FeS(l) 及び, Ti=Ti(l)<sub>in Fe</sub> 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)<sub>in Fe</sub>+FeS(l)=Fe(l)+TiS を検討する事が出来る。以上の方針に基づき流動法により, TiS<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O による平衡並びに TiS<sub>2</sub> の H<sub>2</sub> による還元平衡を測定した。

#### I TiS<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O=TiO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>S 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, H<sub>2</sub> 發生器・恒温槽・及び反應管よりなる。精製し



第 1 圖

たアルゴンを補助恒溫槽  $T_1$ , 恒溫槽  $T_2$  に通じ水蒸氣を飽和させる。測定に際しては、反應管中の水分を完全に除くため  $900^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$  で減壓下で加熱し、更に冷却後ポンプで減壓にし  $10^{-3}\text{mmHg}$  程度を達すれば、 $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$  混合氣流を除々に流して置換し、混合氣體の流速が定常状態に達すれば反應管を加熱する。

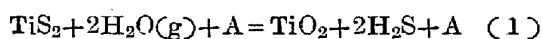
試料は、 $\text{TiCl}_4$  蒸氣と  $\text{H}_2\text{S}$  の混合氣體を加熱したタングステン・フィラメント上に通じて作った  $\text{TiS}_2$  であり、焼結マグネシアボートに入れて石英反應管に挿入する。自働溫度調節器で溫度を調節し乍らエレマ爐で加熱し、溫度の測定には白金-白金ロヂウム熱電對を用いた。

吸収瓶 S には醋酸亜鉛-醋酸カドミウムの醋酸々性溶液が入れてあり、 $\text{H}_2\text{S}$  を吸収せしめ沃度滴定により生成された  $\text{H}_2\text{S}$  を定量する。

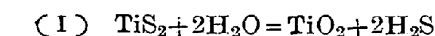
以上の様にして一定溫度で一定の流速下での  $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  を測定し、更に流速を種々變えた場合の  $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  を求めて、一定溫度に於ける流速と  $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  の關係を知り、この關係より混合氣體の流速が  $0\text{cc/min}$  である時、平衡状態にあるものと考え、流速  $0\text{cc/min}$  に外挿して平衡状態に於ける  $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  の比を求めた。

本實驗の性格上重要な事は、恒溫槽に於て、アルゴン氣流が水蒸氣で飽和されたか、どうかと言う事である。 $\text{H}_2\text{O}-\text{A}$  混合氣體  $500\text{cc}$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{P}_2\text{O}_5$  小型吸收管に導き定量した結果によれば、恒溫度  $30^{\circ}\text{C}$  以上の場合には、流速が速くなると水蒸氣の不飽和が認められるが、 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$  の場合は、流速  $\sim 50\text{cc/min}$  程度までは、理論値と一致して、水蒸氣の飽和が達せられている事が判つた。

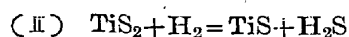
實驗結果は第 1 表の如くであり、(1) 式の平衡恒數  $K_1$  の對數を絶対溫度の逆數についてプロットすると第 2 圖に示したやうな直線となる。この直線から  $\log K_1$  と  $1/T$  の關係を求めると(3)式を得る。



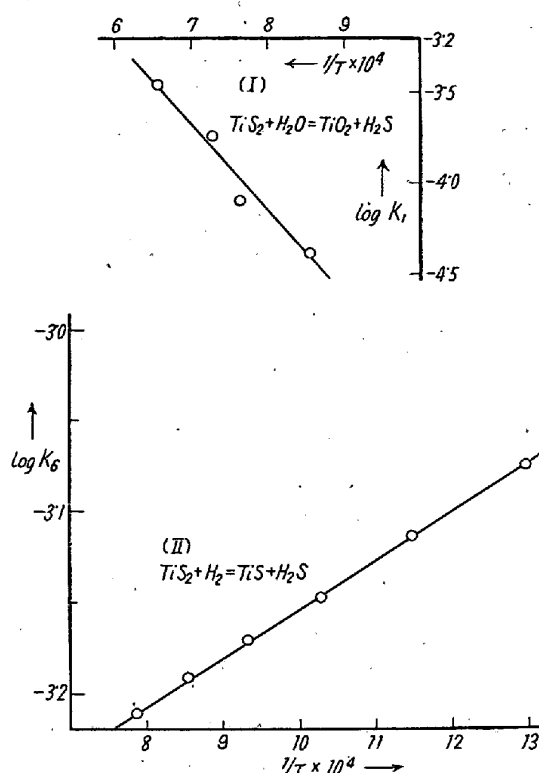
第 1 表



溫度 $^{\circ}\text{C}$	900	1,000	1,100	1,200
$p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ $\log K_1$	$5.702 \times 10^{-3}$ -4.488	$8.984 \times 10^{-3}$ -4.093	$1.324 \times 10^{-2}$ -3.756	$1.851 \times 10^{-2}$ -3.465



溫度 $^{\circ}\text{C}$	500	600	700	800	900	1,000
$p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ $\log K_6$	$8.610 \times 10^{-4}$ -3.065	$7.691 \times 10^{-4}$ -3.114	$7.145 \times 10^{-4}$ -3.146	$6.740 \times 10^{-4}$ -3.171	$6.430 \times 10^{-4}$ -3.191	$6.166 \times 10^{-4}$ -3.210



第 2 圖 (A)

この反應の平衡恒數  $K_1$  は、

$$K_1 = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2\text{O}})^2 \quad (2)$$

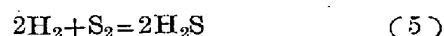
實測値より、

$$\log K_1 = -5.891/T + 0.534 \quad (3)$$

(1) 反應の自由エネルギーの變化は、

$$\Delta F_1 = 26951.3 - 2.440T \quad (4)$$

一方 CHIPMAN によれば、



$$\Delta F_2 = -43,360 + 23.62T \quad (6)$$

$$\log K_2 = 9,480/T - 5.16 \quad (7)$$



$$\Delta F_3 = -217,600 + 41.9T \quad (9)$$

$$\log K_3 = 47,563/T - 9.16 \quad (10)$$

更に,



反應に對しては,

$$\Delta F_4 = -120,360 + 27.86T \quad (12)$$

$$\log K_4 = 26,300/T - 609 \quad (13)$$

であるから (1) (5) (8) (11) 式の反應を組合せて,



なる  $\text{TiS}_2$  の生成反應に關する  $\Delta F_5$ ,  $\log K_5$  を算出すると,

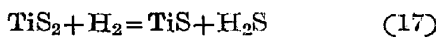
$$\Delta F_5 = -167,551 + 40.10T \quad (15)$$

$$\log K_5 = 36,631/T - 8.76 \quad (16)$$

となる。

## II. $\text{TiS}_2 + \text{H}_2 = \text{TiS} + \text{H}_2\text{S}$ 系平衡

實驗裝置は第1圖に示した通りであり、前述の如く、 $\text{TiCl}_4$  と  $\text{H}_2\text{S}$  を反應せしめて作った  $\text{TiS}_2$  を一定流速の  $\text{H}_2$  を通じながら加熱する。 $\text{H}_2$  の流量は電解電流を調節する事により一定に保つ。その他實驗法は (I) の場合と同様である。實測した  $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$  の値は第1表 (II) に示した通りであり、(17) 式の平衡恒數  $K_6$  の對數と  $1/T$  の間には、第二圖の如き直線關係が成立し、(19) 式で表はす事が出来る。



この反應の平衡恒數  $K_6$  は,

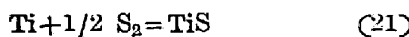
$$K_6 = p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} \quad (18)$$

實驗結果から,

$$\log K_6 = 285.17/T - 3.4/8 \quad (19)$$

$$\Delta F_6 = -12,129 + 15.6/T \quad (20)$$

$\text{Ti} + \text{S}_2 = \text{TiS}_2$  の  $\Delta F_5$ (15) 式及び  $2\text{H}_2 + \text{S}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$  の  $\Delta F_6$ (6) 式を (20) 式と組合せて  $\text{TiS}$  の生成の自由エネルギーの變化  $\Delta F_7$  を求めると (22) 式の如くである。



ルギーの變化  $\Delta F_7$  を求めると (22) 式の如くである。

$$\Delta F_7 = -158,000 + 41.80T \quad (22)$$

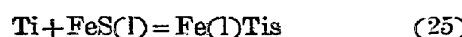
## III. 熔鐵中に於ける Ti-S 系平衡

高温度に於ける  $\text{FeS}$  生成反應並びに  $\text{Ti}$  が熔鐵に熔解する場合の熱力學的數値 (CHIPMAN) を用いると、熔鐵中に於ける  $\text{Ti-S}$  系平衡を知る事が出来る。



$$\Delta F_8 = -34,000 + 10.4T \quad (24)$$

これと (21) 式とから,



に對して,

$$\Delta F_9 = -124,000 + 31.40T \quad (26)$$

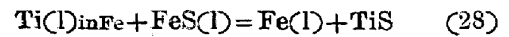
一方



については,

$$\Delta E_{10} = -7,000 - 11.0T \quad (28)$$

であるから (25) (27) を組合せて,

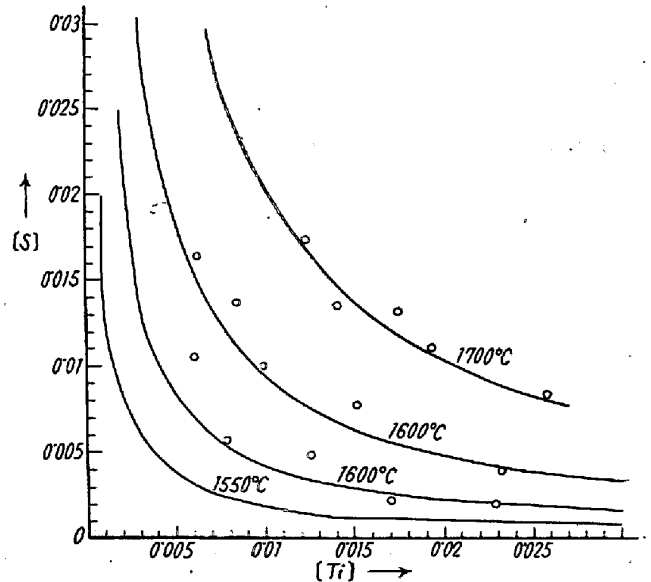


$$\Delta F_{11} = -117,000 + 42.40T \quad (29)$$

なる關係が得られる。(29) 式の平衡恒數  $K_{11}$  は  $1/p[\text{Ti}][\text{FeS}]$  であり且つ  $[\text{FeS}] = [\text{S}]$  と置くと,

$$\log[\text{Ti}][\text{S}] = -25,600/T + 9.27 \quad (30)$$

となり、1500°, 1600°, 1650° 及び 1700°C で  $[\text{Ti}][\text{S}]$  は夫々、1.82, 1.47, 9.33,  $20.42 \times 10^{-5}$  となる。この値より  $[\text{Ti}][\text{S}]$  平衡曲線を畫くと第2圖 (B) のやうになる。點は純鐵\*, スポンジ狀金屬チタニウム並びに硫化



第2圖 (B) 熔鐵中に於ける  $[\text{Ti}][\text{S}]$  平衡

鐵を、アルゴン氣流中でマグネシア坩堝を用いて 1700°, 1650°, 1600°C で熔した結果を併記したものである。熔鐵中にチタニウムを添加すると  $\text{S}$  は  $\text{Ti}$  と結合し硫化チタニウムとなり硫化鐵型の  $[\text{S}]$  が著しく減少する。そして熔鐵中に於ける  $[\text{Ti}][\text{S}]$  平衡は、大體 (30) 式の關係を満足し、チタニウムの硫黄固定作用は極めて強力であると言える。又分析の結果によれば、チタニウム添加により生成された硫化チタニウムは、分析誤差範囲内で  $\text{TiS}$  なる組成を有する事が判つた。

\* 純鐵をマグネシア坩堝中で真空熔融して脱酸並脱窒せるもの。