

論 文

熔鉄のガスによる脱硫反応に関する研究(III)*

(多元系熔鉄の硫黄の相互作用係数と脱硫速度恒数)

勝 藤 昌 伸**

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION REACTION
OF MOLTEN IRON WITH GAS (III)

(Interaction Coefficients of Sulphur in Molten Iron of Multicomponents
and Specific Rate Constants of Desulphurization)

Yoshinobu Katsufuji

Synopsis:

The reaction rates were measured for desulphurization of the molten Fe-S-X and Fe-S-C-X alloys with hydrogen and oxygen gas, where X represented for the elements added such as C, Si, Al, Ni, Cr, Mn.

As the results, the following was found:

The reaction rate increased by addition of carbon, silicon, aluminum and decreased by that of manganese, and were not influenced by that of nickel and chromium.

The effects of the elements added on the rate corresponded to the activity of sulphur in the melt.

The relation between the specific rate constant K and the activity coefficient of sulphur, f was obtained as follows:

$$K = k_1 f$$

$$f = f_S^{(S)} f_S^{(2)} \dots \dots \dots f_S^{(i)}$$

where $f_S^{(S)}$, $f_S^{(2)}$, etc, were the interaction coefficient of sulphur.

The mechanism of desulphurization by gas was discussed in comparison with slag.

I. 緒 言

前報¹⁾において Fe-S 二元系および Fe-S-C 三元系熔鉄の酸素、水素両ガスによる脱硫速度恒数の測定結果について報告した。Fe-S 二元系に炭素が共存すると、炭素濃度の増加とともに脱硫速度は増大し、しかもその増加の傾向は酸素、水素いずれのガスにおいても炭素の共存による熔鉄中の硫黄の活動量変化に対応することをあきらかにした。

本報告では第三成分としてCのかわりに Si, Al, Ni, Cr, Mn, などの元素をもちいて Fe-S-X (Xは上記の第三成分) 三元系熔鉄の脱硫速度を測定し、さらにFe-S-C 三元系に上記の元素を添加した多元系熔鉄の脱硫速度をもとめて、共存する元素にもとづく硫黄の活動量変化と脱硫速度、ならびに硫黄の相互作用係数と脱硫速度恒数との相関関係が前二報と同様に多元系熔鉄にも適用出来るかどうかを検討し、本実験でえられたガスによる

脱硫反応と熔滓による脱硫反応を比較し、その反応機構に考察をくわえた。

II. 試 料

あらかじめ作製した Fe-S 二元系または Fe-S-C 三元系合金に Si, Al, Ni, Cr, Mn, などの元素の鉄合金の所要量を添加し、これを高真空中で熔製したものを試料とした。Si, Al, Ni, Cr, Mn 等の添加元素の濃度は 0~6%, 硫黄濃度は 0.3~1.5% S であるが、おもに 1% S 前後のもの、Fe-S-C 三元系の炭素濃度は 1, 2% C で主として 1% C に一定としたものを用いた。試料の重量は約 40 g である。

III. 実 験 方 法

脱硫速度の測定はおもに水素ガスを用いて行なつたが

* 昭和 31 年 6 月本会北海道支部講演にて発表

** 北海道大学理学部無機化学教室

酸素ガスについても二、三の測定を行なつた。

実験装置、実験方法は水素、酸素いずれの場合も前報にのべたものとまったく同様である。水素は1気圧の電解水素を、また酸素は150mmHg酸素圧の空気を持ち、それぞれ乾燥、洗滌したものを使用した。ガス流速は150cc/minである。坩堝は高アルミナ質のタンマン管で、その内径は20mm、深さ100mmのものを使用した。試料の熔解には高周波電気炉をもちいた。反応温度は1560°Cで、あらかじめ補正した光高温計で測温した。水素による脱硫速度は生成するH₂Sを酢酸亜鉛、酢酸カドミウムの酢酸酸性溶液に硫化物として沈澱捕集したものを定量してもとめ、酸素の場合には生成するSO₂を過酸化水素水に吸収せしめたものを苛性ソーダ規定液で定量してもとめた。

試料中の硫黄は重量法で、炭素は燃焼法で、Si, Al, Ni, Cr, Mnはそれぞれ常用の方法で分析した。

IV. 実験結果

Fe-S-X三元系熔鉄の水素ガスによる脱硫速度とX成分の濃度および硫黄濃度間の関係をもとめた結果をFig. 1, 2, Table 1に示す。こゝでXはFe-Sに添加したSi, Mn, Crなどの第三成分をあらわす。脱硫速度はH₂Sの生成量を試料中の硫黄濃度S(%)に換算したもので示した。

Fig. 1はFe-S-Si合金のSi濃度を3.3%に一定にし、S濃度と脱硫速度との関係をもとめた結果で、比較のために前報でえられたFe-S-C(3%C)合金、Fe-S二元合金の場合を図示したが、いずれもS濃度に対し略々直線的に脱硫速度は増大している。しかもFe-S-Si合金の脱硫速度はFe-Sよりも大きくFe-S-C合金よりも小さい。

Fig. 2はS濃度を1%Sに一定とした場合の第三成分Xの濃度と脱硫速度との関係をもとめた結果を示す。図中各曲線の縦軸との交点はFe-S二元系のS1%における脱硫速度で、すでに前報で測定した値である。Cの場合と同様に、Siの添加により、その濃度とともに脱硫速度は増大するが、増加の割合はCに比しかなりひくい、これに対して、Crでは脱硫速度にほとんど影響がなく、Mnは逆に脱硫速度を減少せしめる。実測した試料のS濃度が1%Sよりもかなり低いかあるいは高いものは、Fig. 1の関係から、これを1%Sに外挿または内挿して1%Sにおける脱硫速度をもとめて比較した。

次にさきに導出した方法¹⁾で速度恒数Kをもとめた結

果をTable 1に示す。Fe-S系にCを添加した場合に成立した(1)式の関係式を本実験の第三成分Xの場合にも適用すると

$$K = k_1 f \dots\dots\dots (1)$$

(1)式でfは熔鉄中のSの反応に与る有効濃度をあらわす係数とする。添加元素によつて脱硫速度が異なるのでfを(2)および(3)式のごとく置く。すなわち

Fe-S二元系では

$$f^1 = f_S^S \dots\dots\dots (2)$$

Fe-S-X三元系では

$$f^2 = f_S^S \cdot f_X^X \dots\dots\dots (3)$$

今Fe-S二元系、Fe-S-X三元系の速度恒数をそれぞれK_SおよびK_S¹とおくと、(1)(2)(3)式の関係

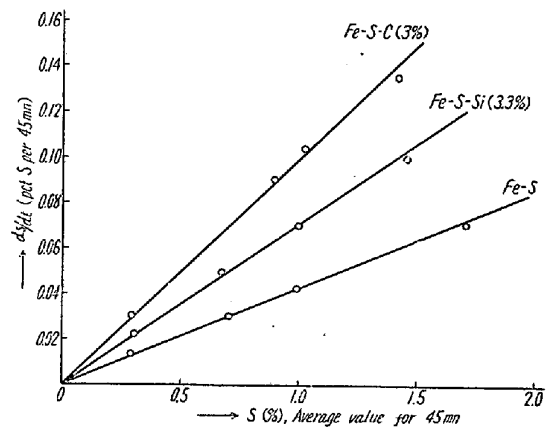


Fig. 1. Relation between the sulphur content and the rate of desulphurization of Fe-S-Si alloys by hydrogen gas, at 1560°C.

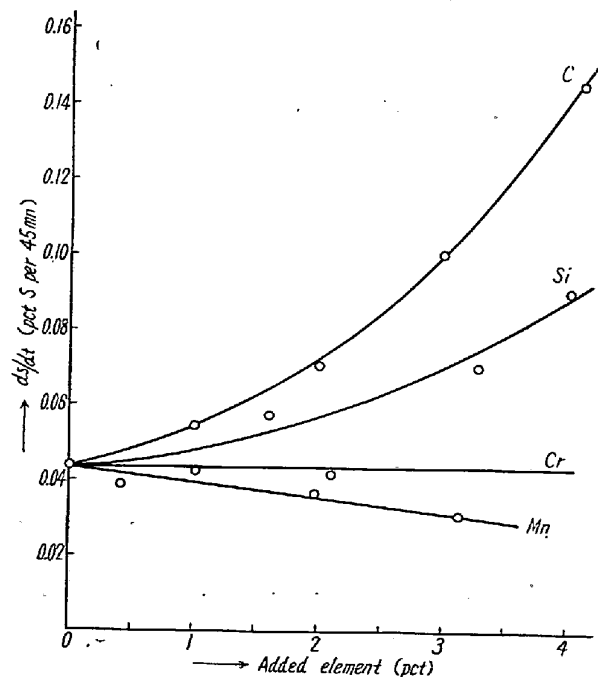


Fig. 2. Rate of desulphurization of Fe-S-X alloys by hydrogen gas at 1560°C.

Table 1. Values of specific rate constant of desulphurization for Fe-S-X and Fe-S-C-X alloys.

Carbon content (wt %)	Added element		Sulphur content (Average wt %)	ds/dt %S/45mn	K × 10 ³ (g mn ⁻¹ cm ⁻²)	log K _S ^X /K _S ^(X-1)
	Elements	wt. %				
0	Si	3.29	0.672	0.050	0.527	0.238
		3.31	0.987	0.071	0.509	0.222
		3.29	1.437	0.101	0.498	0.213
		1.72	0.581	0.033	0.414	0.133
		4.02	0.968	0.089	0.651	0.329
1.0	Si	1.07	1.432	0.095	0.470	0.081
		2.20	0.978	0.076	0.550	0.138
		4.12	0.989	0.105	0.753	0.275
		6.29	0.764	0.128	1.189	0.473
2.0		2.20	0.926	0.095	0.727	0.153
1.0	Al	2.10	0.899	0.067	0.528	0.121
		3.62	0.894	0.081	0.642	0.205
		4.03	0.974	0.092	0.669	0.223
		4.35	0.803	0.086	0.759	0.278
1.0	Mn	0.44	1.023	0.052	0.359	-0.045
		1.98	0.465	0.019	0.289	-0.152
		2.50	0.493	0.023	0.331	-0.094
0	Mn	0.42	1.013	0.039	0.273	-0.048
		1.96	0.456	0.016	0.248	-0.097
		3.27	0.302	0.009	0.211	-0.160
1.0	Ni	1.96	0.955	0.052	0.386	-0.015
		3.88	0.948	0.055	0.410	0.011
0	Cr	1.03	1.310	0.058	0.313	0.012
		2.16	0.897	0.038	0.300	-0.007

から両者の速度恒数の比をとると

$$\frac{K_S^1}{K_S} = \frac{k_1 f_S^S \cdot f_S^X}{k_1 f_S^S} = f_S^X$$

すなわち第三成分のXなる元素が共存するときのSの反応に与る有効濃度をあらわす係数 f_S^X が求まる。添加元素Xの濃度と $\log K_S^1/K_S$ との関係を図4およびTable 1に示した。図中実線はC.W. Sherman, J. Chipman²³⁾が平衡恒数の測定から求めた第三成分Xが共存する場合のSの相互作用係数 $f_S^{(X)}$ である。同図で明らかのように速度恒数の比から求めた f_S^X とSの相互作用係数は、各成分元素で略々同一の傾向で対応している。

次にFe-S-C三元系合金にSi, Al, Ni, Mn等の元素を添加した多成分系熔鉄, Fe-S-C-Xの脱硫速度と成分元素Xの濃度との関係を求めた結果を図3およびTable 1に示した。これはFe-S-C三元系熔鉄のSおよびC濃度をそれぞれ1%に一定としたものにX成分を添加した試料について比較したもので、図中縦軸と各曲線との交点はFe-S-C三元系合金の脱硫速度である。

実測した試料のS濃度が1% Sよりいちじるしく高低のあるものは、これをFe-S-X系の場合と同様に、1% Sに内外挿して図示した。Fig. 3でわかるように、Si, Alは脱硫速度を増大せしめるが、その傾向はSiの方がAlより大きい。これに対してNiはほとんど影響がなくMnは脱硫速度を減少せしめる。しかも脱硫速度の増減の度合はX成分元素の濃度に依存する。(3)式の関係をもFe-S-C-X多元系に拡張すると、(4)式となる。

$$f^3 = f_S^S f_S^C f_S^X \dots \dots \dots (4)$$

したがってFe-S-C三元系の速度恒数Kを K_S^C としFe-S-C-Xの場合を K_S^2 と置くと両者の比から

$$\frac{K_S^2}{K_S^C} = \frac{k_1 f_S^S f_S^C f_S^X}{k_1 f_S^S f_S^C} = f_S^X$$

K_S^C はすでにFe-S-C三元系で求められているので、各成分元素の共存するときの K_S^2 を求め $\log K_S^2/K_S^C$ と成分元素Xの濃度との関係を求めると、Fig. 4に示すごとく、X成分の共存によるSの相互作用係数 $f_S^{(X)}$ にそれぞれよく対応している。

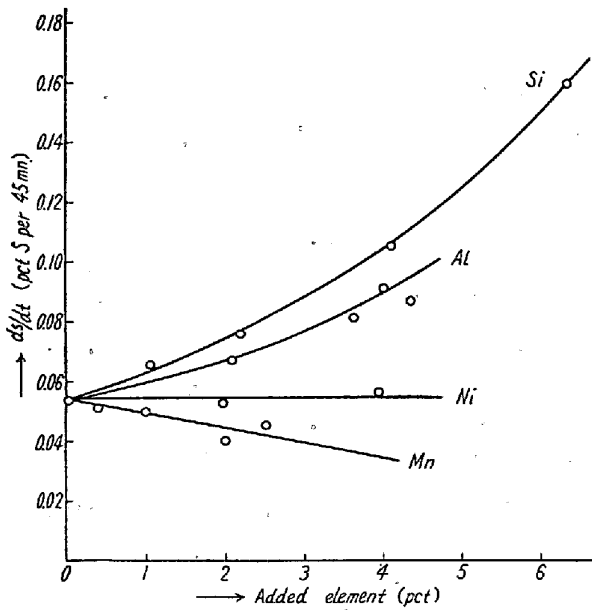


Fig. 3. Rate of desulphurization of Fe-S-C-X alloys by hydrogen gas at 1560°C.

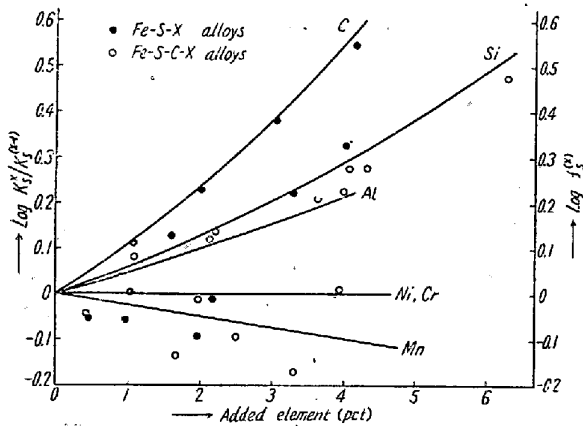


Fig. 4. Effect of elements added on the specific rate constant. Solid line represents Chipman's $f_s^{(i)}$ data.

また Fe-S-C-X 多元系の K_s^2 と Fe-S-X 三元系の K_s^1 の比をとると (3) および (4) 式の関係から、

$$\frac{K_s^2}{K_s^1} = f_s^C$$

となり、この値は 1% C における C の共存による S の相互作用係数 $f_s^{(C)}$ に略々一致する。Fe-S-C-Si 系で S および Si の濃度を一定とし、C 濃度と脱硫速度との関係を求めた結果が Fig. 5 である、上述の方法にしたがつて 2% C における f_s^C および $f_s^{(Si)}$ を求めると、それぞれ相互作用係数 $f_s^{(C)}$ および $f_s^{(Si)}$ に略々一致した値を示す。

Mn 添加の場合には一般に予想されるよりも脱硫速度は低値を示したが、この系では反応中に Mn の蒸発がか

なり認められ、坩堝側壁に附着し、これが反応後調べると、黄褐色を呈している場合が多かったが、これは生成した H_2S と蒸発した Mn とが一部反応を起しているためと見做され、低値を示す原因と考えられた。とくに低値を示したものは図から除外した。

Fe-S-C 合金に Si および Cr を添加して、酸素ガス (150 mmHg 酸素圧) による脱硫速度を 2, 3 測定した結果は、Si 添加によつて脱硫速度は増大し、Cr はほとんど影響がなかった。Si 添加の場合の f_s^{Si} を水素の場合と同様の方法で求めた結果は、水素のときよりもやや高値を示したが、Si 濃度と共に増大する傾向は水素の場合と同様であつた。

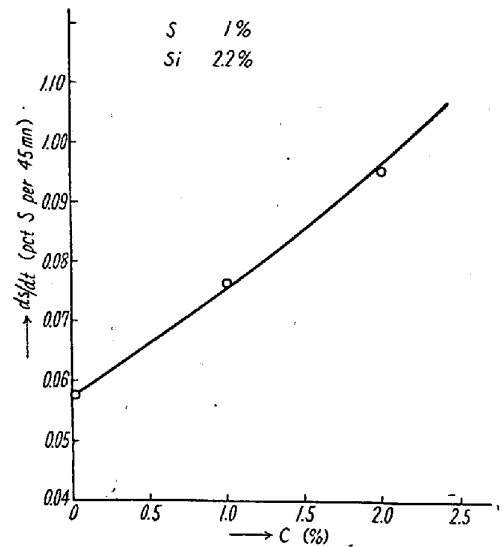


Fig. 5. Effect of carbon on rate of desulphurization of Fe-S-C-Si alloys at 1560°C.

以上の結果から一般に i 成分系においては、本実験のごとき成分元素の濃度範囲では、次の関係式が成立するとみなしてよい。

$$\frac{K_s^i}{K_s^{(i-1)}} = \frac{k_1 f_s^S f_s^2 \dots f_s^i}{k_1 f_s^S f_s^2 \dots f_s^{(i-1)}} = f_s^i$$

ここで f_s^i は i 成分の共存による S の相互作用係数に相当する。

しかして脱硫速度恒数 K は (1) 式であらわされるが、Fig. 4 と比較するために (1) 式を書換えると、

$$\log K = \log k_1 + \log f \dots \dots \dots (5)$$

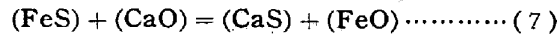
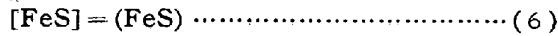
$$\log f = \log f_s^{(S)} + \log f_s^{(2)} + \dots + \log f_s^{(i)}$$

ここで f は i 成分が共存する場合の S の活動係数であり $f_s^{(2)}$, $f_s^{(i)}$ などはそれぞれ i 成分の存在による S の相互作用係数である。(5) 式の k_1 は真の脱硫速度恒数をあらわすもので、共存元素およびその濃度に無関係に

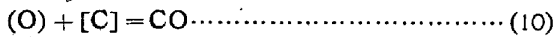
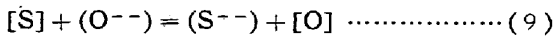
一定で、前報で得られた Fe-S 二元系の脱硫速度恒数の $f_s^{(S)}$ の影響のなくなるところ、すなわち S 濃度を霧に外挿した値である。

V. 考 察

CaO を含む熔滓による C 飽和熔鉄の脱硫反応は Derge, Philbrook, Goldman⁴⁾ によつて研究され、次式の過程で反応が起るものと説明されている。



Al, Mn, Si, C など第三元素の脱硫速度におよぼす影響については Goldman, Derge, Philbrook⁵⁾, Turkdogan, Hancock, Pearson⁶⁾, および川合氏⁷⁾などの研究があるが、いずれも結果は一致し脱硫速度の増大は Al が最大で、以下 $\text{Al} > \text{Mn} > \text{Si} > \text{C}$ の順になつている。これらの第三元素の脱硫速度を増大せしめる原因としては、(6) 式の熔鉄から熔滓への S の拡散移動に Mn, Si が Carrier として役立つこと、Al, Mn, Si, C は (8) 式の (FeO) の還元を促進させることなどがあげられている。また一方 Turkdogan⁶⁾などは脱硫反応を (9) (10) 式で与え、熔鉄中の溶解酸素の脱酸が脱硫速度を支配するものとし、Al, Mn, Si などの脱酸元素が存在すると脱硫速度が増大するものと考えている。



従来の研究結果によると、熔滓による脱硫反応では熔鉄中の S が CaO と反応する際に、先ず熔滓に拡散移動することが必要であり、S の熔滓への移動が律則過程である場合は、熔鉄と熔滓間の界面エネルギー、粘性、拡散速度などを考慮する必要があるし、また (9) (10) 式にしたがうと熔滓と熔鉄の酸素ポテンシャルも脱硫力を支配する因子になりうるものと考えられる。したがつて熔滓による脱硫では S の活動量と脱硫速度との間に、なにか定量的な関係が認められない。

一方著者のおこなつたガスによる脱硫反応では、反応

速度を支配する因子は熔滓による場合に比し割合に簡単なものと考えられる。すなわち本実験結果であきらかなように熔鉄中の S の活動量が脱硫速度を支配する要素になつている。

VI. 結 言

C, Si, Al, Ni, Cr, Mn をふくむ多元系熔鉄の水素、酸素ガスによる脱硫速度恒数を測定し、共存元素の脱硫速度におよぼす影響を検討して次の結果をえた。

(1) C, Si, Al は脱硫速度を増大せしめ、Ni, Cr は影響なく、Mn は脱硫速度を減少せしめる。

(2) 共存元素の脱硫速度におよぼす影響は熔鉄中の硫黄の活動量変化に依存し、速度恒数 K と硫黄の活動係数 f との間には $K = k_1 f$ なる関係が成立し、共存元素による速度恒数の変化は硫黄の相互作用係数の変化に対応する。

(3) ガスによる脱硫反応と熔滓による脱硫反応の機構を比較検討し、その反応機構の相異点について考察を加えた。

終りに臨み御指導御鞭撻いただいた丹羽教授に感謝の意を表す。(昭和 32 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 勝藤：鉄と鋼，43 (1957) No. 8, 802, 796
- 2) C. W. Sherman, H. I. Elvander, and J. Chipman: Trans. A.I.M.E., 188 (1950), 334
- 3) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. A.I.M.E., 194 (1952), 597
- 4) G. Derge, W. O. Philbrook and K. M. Goldman: Trans. A.I.M.E., 188 (1950), 1111
- 5) K. M. Goldman, G. Derge, and W. O. Philbrook: Trans. A.I.M.E., 200 (1954), 534
- 6) E. T. Turkdogan, R. A. Hancock and J. Pearson: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), 338
- 7) 川合：日本金属学会誌，20 (1956), 277