

son D. L. Guernsey & J. C. Fulton: Trans,
Amer. Soc. Metals **44** (1952) 1215
17) Turkdogan E. T. & L. E. Leake: J. Iron

& Steel Inst. **179** (1955) 39

18) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公司: 学振 19 小委
報告, 昭和 31 年 7 月

熔鉄のガスによる脱硫反応に関する研究 (I)*

(酸素による脱硫速度恒数の測定)

勝 藤 昌 伸**・丹 羽 貴知蔵***

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

(Measurement of Rate Constant of Desulphurization with Oxygen Gas)

Yoshinobu Katsufuji and Kichizo Niwa

Synopsis:

The reaction rate were measured for the desulphurization of molten Fe-C-S alloys with oxygen gas by flow method.

As the rates were proportional to the sulphur content and remained constant at a given sulphur content under the oxygen pressure between 50~500 mmHg, the reaction was found to be of the first order with respect to the sulphur content. From the results that the recarburization reaction occurred during the reaction and the rate of carbon removal was proportional to square root of the oxygen pressure, it was shown that each of these two reactions took place independently in the melt.

The rates of desulphurization were influenced by the content of carbon and that tendency corresponded with the activity of sulphur in the melt.

The specific rate constants were much smaller than the lime slags.

I. 緒 言

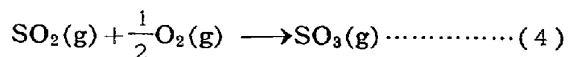
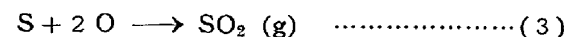
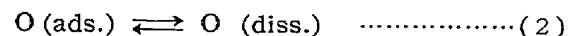
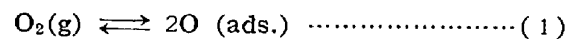
熔鉄の脱硫反応は主として石灰を含むスラッグによつて行われているが、今平炉と高炉の場合を比較してみると、平炉ではスラッグ中の硫黄と熔鉄中の硫黄の分配平衡比は高々 8 であるのに対して、高炉ではその比が 50~100 に増加している。また実験室的には 400 位にまで上げ得るものであることはよく知られた事実である。

このような熔鉄の脱硫力を支配する因子はいかなるものであるかということは、スラッグを用いて種々研究が行われ論議の対象となつている。例えば熔鉄中の硫黄の活動量、スラッグと熔鉄中における酸素のポテンシャルその他脱硫反応は界面反応であるから、界面における熔鉄とスラッグの表面張力、粘性、拡散速度等が有力なる因子になり得るものと考えられる。

本報告では熔鉄中の硫黄の活動量 (相互作用係数) の変化が脱硫反応速度といかなる関係にあるかを検討する

ために、反応系を簡単化して実験を行つた。すなわち脱硫剤として酸素ガスを用いて反応速度恒数を求め、硫黄の活動量の変化との関係を検討した。

酸素による脱硫反応は次式に示す過程を経て起るものと考えられる。すなわち、



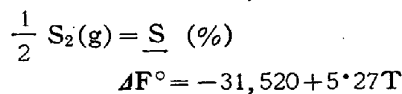
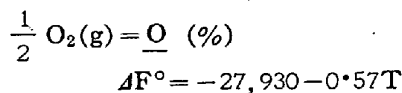
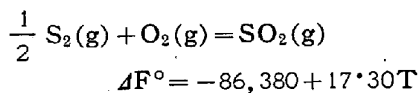
こゝで O(ads.) は熔鉄上に吸着した酸素を、また S および O はそれぞれ熔鉄に溶解する硫黄および酸素を表わす。さきに脱炭反応の場合に示したように¹⁾、気相と熔鉄相間に (1) および (2) 式に示す酸素の分配平衡が

* 昭和31年6月本会北海道支部講演会において発表

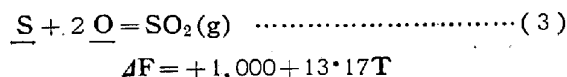
** 北海道大学理学部無機化学教室 理

*** 同 理博

成立しているものとみなしてよい。また (4) 式は (3) 式によつて生成した SO₂ ガスと気相酸素との反応によつて起る副反応である。したがつて (3) 式の反応がこの系の主反応である。(3) 式の反応の平衡の実測値は無いが、すでに知られている下記の諸反応の ΔF° を組合せることによつて (3) 式の生成遊離エネルギーが求まる²⁾。すなわち



上式から



これから (3) 式の平衡恒数を求めると、 $K = 1 \cdot 01 \times 10^{-3} \text{ atm}$ となり、 $\underline{\text{S}}$ を 0.05 および 1.00 とし、 $\underline{\text{O}}$ を 0.02 と置くと、これに対応する SO₂ の平衡圧はそれぞれ $p_{\text{SO}_2} = 1 \cdot 5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ および $3 \cdot 1 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ で高硫黄濃度の範囲でも SO₂ の分圧はいちじるしく小さい。以上のことから脱炭反応の場合に比較して¹⁾、酸素による脱硫反応は起り難く、その速度は小さいことが予想される。

II. 試料

黒鉛坩堝で予め高炭素鉄合金を熔製し、これに所要量の電解鉄および硫化鉄を配合し、高真空中で高周波電気炉で加熱熔融したものを試料とした。試料の炭素濃度は約 0.5~4% C、硫黄濃度は 0.3~2% S の範囲のものである。用いた試料の重量は約 40 g である。

III. 実験装置および実験方法

実験装置：装置の概略を Fig. 1 に示す。(A) は透明石英の反応管、(B) は高周波電気炉である。坩堝は内径 20mm 深さ 100mm の高アルミナ質のもので、この中に試料を入れ、図のごとく装置を連結する。(C) はガス溜でこの中に純酸素と純窒素とを混合して所定の酸素分圧にしたものをさらに KOH, CaCl₂, P₂O₅ を通して精製して使用した。混合ガスは (D) のガス分析装置で、アルカリ性ピロガロール溶液に酸素を吸収せしめて、その酸素分圧を正確に求めて置く。

実験方法：測定にあつては反応管内を十分に真空と

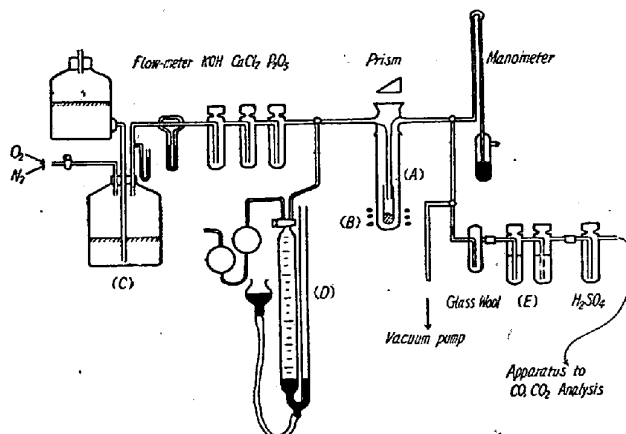


Fig. 1. Apparatus.

なし、窒素気流中で試料を熔解後酸素ガスを導入する。ガスの流速は 100cc/mn 以上で反応速度に影響のないことを確かめたので、150cc/mn に一定にした。反応温度は 1500~1680°C であり、予め補正した光高温計で測温した。反応開始後一定時間 (主として 45 分) 経過したら熱源を断つて試料を急冷し、なお装置内に残存する生成ガスを吸収瓶に完全に捕集する。試料中の炭素は燃焼法で、硫黄は重量法で分析を行った。

生成ガスの分析：CuCl₂ 0.113 g を蒸留水 500cc に溶した水溶液約 20cc を含む 2% H₂O₂ 水 100cc を吸収瓶 (E) に 2 個連結して、生成ガス中の SO₂ を SO₃ に酸化吸収せしめ、これを苛性ソーダ規定液で定量する。SO₃ の生成率を求めるために、SO₃ を SO₂ と分離定量する必要があるときには、別に (E) に蒸留水を入れ、生成ガス中 SO₃ のみを分離吸収せしめて定量した。

脱硫反応と同時に共存する炭素によつて脱炭反応が起るので SO₂ および SO₃ を捕集した残りのガスをさらに H₂SO₄, CaCl₂, P₂O₅ の洗滌瓶を通し、既報の方法¹⁾にしたがつて 400°C に加熱した CuO 触媒で CO を CO₂ に酸化後、これをソーダライム入 U 字管に吸収せしめて脱炭量を求めた。

IV. 実験結果

i) 反応の次数：酸素圧 150 mmHg のガスによる脱硫速度と硫黄濃度および炭素濃度間の関係を Fig. 2, Table 1 および 2 に示す。脱硫速度は前述の方法で得られた SO₂ と SO₃ の全生成量を試料中の硫黄濃度 (重量百分率) に換算したもので与えられている。また図中横軸の硫黄濃度は、その初濃度と反応終了後の後濃度との平均値で示してある。SO₃ の生成率は全脱硫量の約 30% 前後で残余が SO₂ である。図から明らかなように

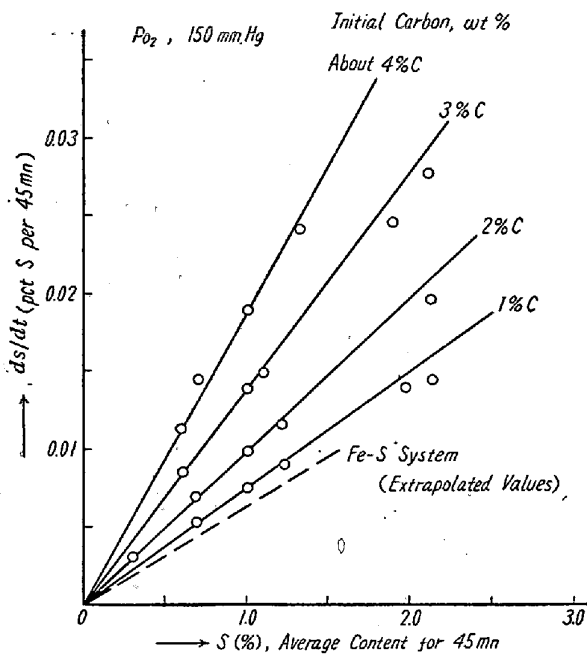


Fig. 2. Rate of desulphurization of Fe-S-C alloys by oxygen gas at 1680°C.

一定の炭素濃度のもとでは、脱硫速度は硫黄濃度に比例して増大する。ただし硫黄濃度が高くなるにつれて、漸次直線関係からやゝ下方に偏倚する傾向にある。

また脱硫速度を反応時間 10mn 毎に測定して、脱硫量の時間的変化から $\log S$ (%) と反応時間との関係を求めるとほぼ直線関係が成立する。

つぎに一定の硫黄濃度における酸素圧と脱硫速度との関係を Fig. 3 に示す。50~500 mmHg の酸素圧範囲では脱硫速度は圧に無関係に一定である。このことから熔鉄中の硫黄に対する酸素の飽和圧が、50 mmHg 以下のかかなり低いところにあることが推定される。

つぎに脱硫反応と同時に起る脱炭反応の速度を測定し熔鉄中の炭素濃度との関係を求めた結果が Fig. 4 である。硫黄の共存によつて脱炭速度はやや減少するが、その傾向はきわめて小さく、0.3~2% S の範囲で 0.1% C / 45mn 以下である。また硫黄共存の場合にも、Fe-C 二元系の場合と同様に脱炭速度は、酸素圧の増大とともに増大し、しかもその速度は酸素圧の平方根に比例する。したがつて脱硫反応と脱炭反応とは互に無関係に独立に進行しているものとみなすことができる。

以上の結果から明らかなように、この脱硫反応は硫黄濃度に対して一次反応である。

ii) 脱硫速度恒数の導出: Fig 2 は硫黄濃度一定のとき、炭素の共存によつて脱硫速度は炭素濃度とともに増加することを示している。したがつて熔鉄中の硫黄の分

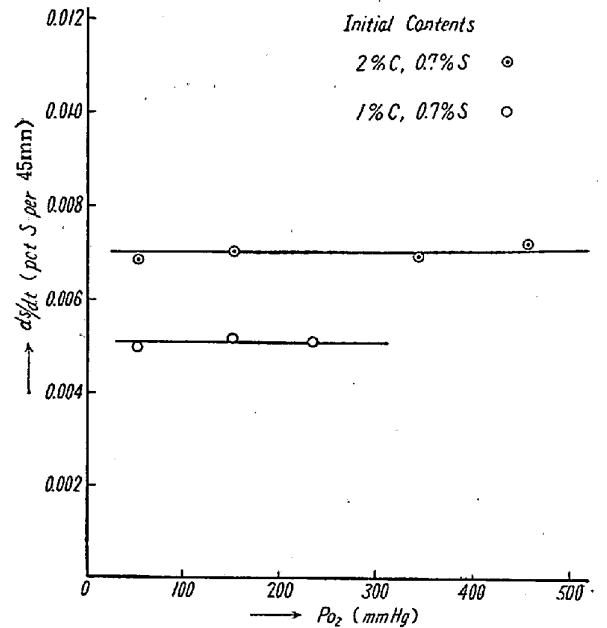


Fig. 3. Relation between rate of desulphurization and oxygen pressure.

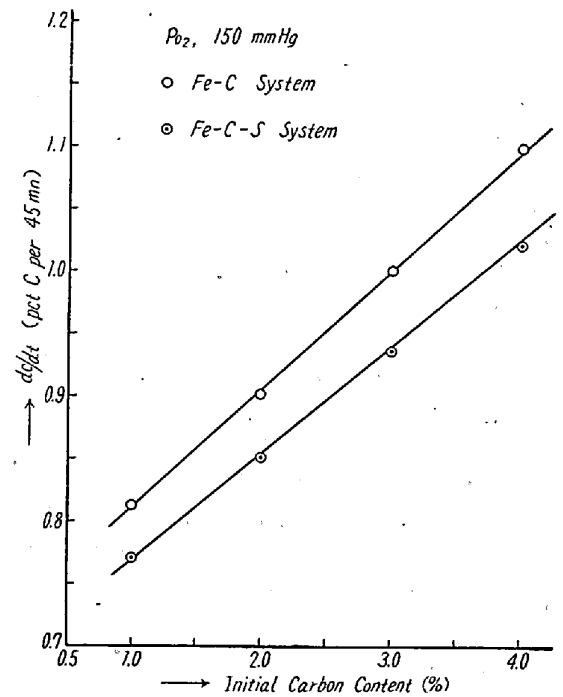


Fig. 4. Effect of sulphur on rate of decarburization by oxygen gas at 1680°C.

析濃度 $[S]$ に f なる係数を掛けて硫黄 $[S]$ の反応に与る有効濃度を表わすことにする。またこの反応は気相と熔鉄相との界面において起る反応であるから、界面積 A (本実験では $3 \cdot 14 \text{ cm}^2$) を考慮し、かつ実験条件から、逆反応を無視すると、脱硫反応の速度式として次式が与えられる。

$$-\frac{d[S]}{dt} = k A f [S] [O]^2 \dots\dots\dots (5)$$

こゝで k はこの反応速度恒数である。

酸素圧 50~500 mmHg の範囲では脱硫速度は酸素圧に無関係であるから $[O]$ は一定となり、また実験条件を一定にすると f は一定となるので

$$K = k f [O]^2 = k_1 f \quad (\text{ただし } k_1 = k[O]^2)$$

と置くと (5) 式はつきのごとくなる。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K A [S]$$

これを解くと (6) 式がえられる。

$$K = \frac{W}{100 A t} \ln \frac{S_0}{S_t} \dots\dots\dots (6)$$

こゝで S_0 は試料 W g 中の硫黄の最初の重量、 S_t は t 時間後の硫黄の重量を表わす。

今硫黄の反応に与る有効濃度を表わす係数 f が第三成分の共存に与つて、つぎの関係式を満足せしめるごとく変化するものと仮定する。すなわち

$$\text{Fe-S 二元系では } f^1 = f_s^S \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{Fe-S-C 三元系では } f^2 = f_s^S \cdot f_s^C \dots\dots\dots (8)$$

(6) 式にしたがつて各炭素濃度における速度恒数 K を算出した結果を Table 1 および 2 に示す。Fe-S 二元系の脱硫速度は実測困難であつたので、Fe-S-C 三元系の実測値の中で Table 1 に示す硫黄濃度 1% S の各炭素濃度における脱硫速度から、これを炭素濃度零に外挿した値を求めて Fe-S 二元系の脱硫速度とし、Fe-S 二元系における K を求めた。今 Fe-S 二元系の速度恒数 K を K_s とし、Fe-S-C 三元系の場合を K_s^C とすると (7) および (8) 式から次式の関係がえられる。

$$\frac{K_s^C}{K_s} = \frac{k f_s^S f_s^C}{k f_s^S} = f_s^C \dots\dots\dots (9)$$

すなわち両者の速度恒数の比から炭素が存在する場合の硫黄の有効濃度を示す係数 f_s^C を求めることができる。

Table 1 および Fig. 5 に各炭素濃度における K_s^C/K_s

の値を示した。炭素濃度は反応過程で脱炭反応によつて逐次減少するので、硫黄の有効濃度もこれに対応するものでなければならないことは前述の結果から明らかである。したがつて Fig. 5 に示す炭素濃度は反応の初濃度と反応の終りの後濃度との平均値をとつて図示したものである。

つぎに Fig. 2 によると炭素濃度一定の場合に、脱硫速度は硫黄濃度の増大とともに漸次直線関係からやや下方に偏倚する傾向が認められる。 K_s^C の値は Table 2 に示すごとく硫黄濃度の増大とともに低下しているが、その傾向は Fig. 6 に示すように硫黄濃度に対してほぼ直線的に減少している。炭素濃度は一定であるから (8) 式の f_s^C は一定とみなすことが出来るので、 K_s^C の変化は f_s^C の変化に対応するものである。

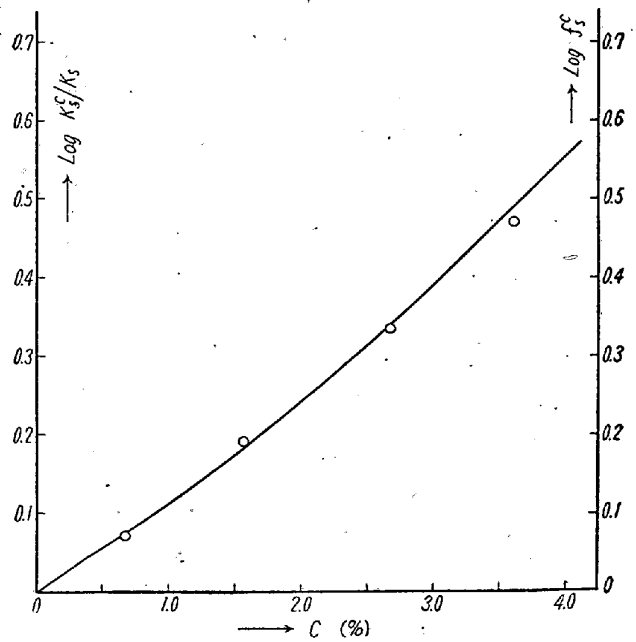


Fig. 5. Effect of carbon on specific rate constant. Solid line represents chipman's data.

Table 1. Values of rate constant of desulphurization at 1.02% sulphur, at 1680°C

Carbon content (wt%)			dS/dt %S/45mn	$K \times 10^4$ (g.mn ⁻¹ .cm ⁻²)	K_s^C/K_s	$\log K_s^C/K_s$
Initial	Final	Average				
4.125	3.104	3.614	0.0190	1.326	2.934	0.467
3.115	2.195	2.655	0.0140	0.978	2.163	0.335
1.996	1.129	1.562	0.0101	0.697	1.541	0.188
1.052	0.332	0.692	0.0076	0.529	1.170	0.068
0			0.0065	0.452	1.0	0

Table 2. Values of rate constant of desulphurization at various sulphur contents at 1680°C

Carbon content (%)			Sulphur content (%) Average	dS/dt %S/45mn	K × 10 ⁴ (g.mn ⁻¹ .cm ⁻²)	K _S ^C /K _{S-0} ^C	log K _S ^C /K _{S-0} ^C
Initial	Final	Average					
3.115	2.195	2.655	1.893	0.0245	0.916	0.880	-0.055
			1.090	0.0150	0.974	0.937	-0.028
			0.608	0.0086	1.002	0.963	-0.016
			0	0	1.040	1.0	0
1.996	1.129	1.562	2.130	0.0195	0.648	0.875	-0.058
			1.211	0.0116	0.678	0.917	-0.038
			0.698	0.0070	0.710	0.959	-0.018
			0	0	0.740	1.0	0
1.052	0.332	0.692	2.133	0.0144	0.478	0.853	-0.069
			1.973	0.0140	0.502	0.897	-0.047
			1.227	0.0090	0.519	0.927	-0.033
			0.699	0.0052	0.526	0.939	-0.027
0	0	0.560	1.0	0			

そこで Fig. 6 の各実測点を結ぶ直線を硫黄濃度零に外挿し、これを硫黄の無限希釈における標準状態にとり K_{S-0}^C と置くと両者の速度恒数の比は $K_S^C/K_{S-0}^C = f_S^S$ となり、硫黄の有効濃度を示す f_S^S なる係数が求まる。えられた結果を Table 2 および Fig. 7 に示す。

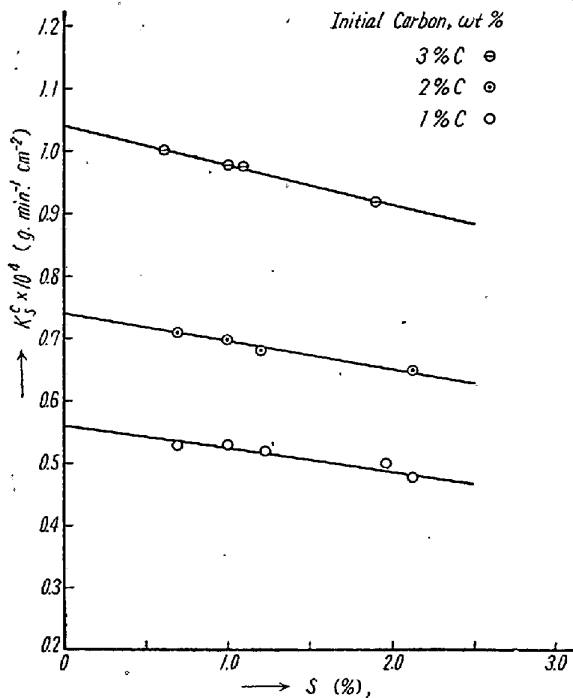


Fig. 6. Values of specific rate constant at various sulphur content.

V. 考 察

i) 速度恒数と相互作用係数: 熔鉄中の硫黄の活動量におよぼす炭素の影響については、J. P. Morris, R. C. Buehl¹³⁾ によつて熔鉄と H₂-H₂S ガス間の平衡恒数

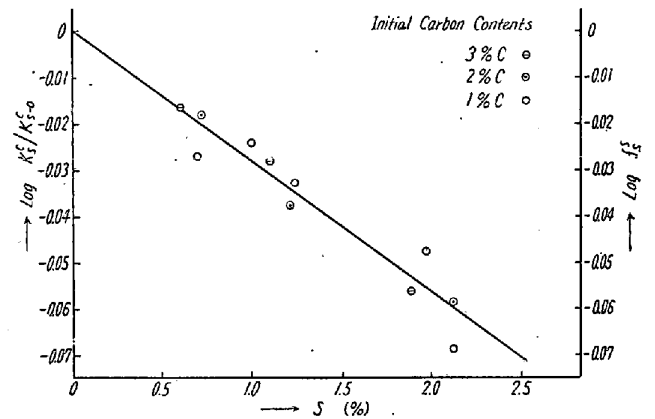


Fig. 7. Effect of sulphur on specific rate constant. Solid line represents Chipman's data.

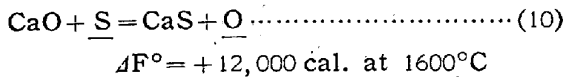
の測定からすでに求められている。また C. W. Sherman, J. Chipman⁴⁾⁵⁾ は熔鉄中に共存する元素間の相互作用係数を考慮し、Morris らの値に修正を加えて (7) および (8) 式の形で活動係数を与えている。

これらの研究結果を引用し、Chipman らによつて与えられた炭素添加による硫黄の相互作用係数 f_S^C の値を Fig. 5 に実線で示した。著者の速度恒数から求めた K_S^C/K_S の値は平衡から求められた相互作用係数 f_S^C にほぼ同一の傾向で対応している。

また一方硫黄濃度ともなう速度恒数の変化から求めた K_S^C/K_{S-0}^C の値は Fig. 7 に実線で示された硫黄の相互作用係数 f_S^S ⁴⁾⁵⁾ にほぼ同一の傾向で対応している。前述と同様の方法で Fig. 6 の各炭素濃度における K_{S-0}^C の比から求めた f_S^C の値は Fig. 5 に得られた値とほぼ一致する。

以上の結果から明らかなように酸素ガスによる脱硫反応では、脱硫速度は熔鉄中の硫黄の活動量に依存し、熔鉄中の硫黄の取れ易さを表わす所謂 “escaping tendency” は全く熔鉄中の硫黄の活動量 (相互係数) に対応している。

ii) CaO スラッグとの比較: CaO による脱硫反応は次式であらわされる⁶⁾。



CaO を含むスラッグ (CaO 47%, SiO₂ 39%, Al₂O₃ 14%) による炭素飽和熔鉄の脱硫速度恒数は G. Derge, W. O. Philbrook, K. M. Goldman⁷⁾ によつてすでに求められている。著者の酸素ガスによる脱硫速度恒数の値は炭素濃度が最高約 4% C であり、しかも Fig. 2 に示すように炭素濃度とともに速度恒数が増大しているのでこれを炭素飽和濃度 (1580°C で 5.35% C) まで外挿してえられた値を比較すると、CaO スラッグでは $K = 0.006 \text{ (g.mn}^{-1}\text{cm}^{-2})$ であるのに対して酸素ガスでは $K = 0.00023 \text{ (g.mn}^{-1}\text{,cm}^{-2})$ であり CaO スラッグの方が速度恒数はいちじるしく大きい。反応速度は主としてその反応の活性化熱に依存するが、本実験では 1500~1680°C 間でこの反応速度の温度変化はほとんど認められなかつたので該反応の活性化熱はいちじるしく小さいものとみなされる。したがつて (3) 式の生成遊離エネルギーを 1600°C で求めると $\Delta F^\circ = +25,667 \text{ cal.}$ となり、(10) 式と比較して生成遊離エネルギーの小さい方が速度恒数は大となつている。

VI. 結 言

熔鉄の酸素ガスによる脱硫速度恒数を測定してつぎの結果をえた。

i) 熔鉄の酸素ガスによる脱硫速度は酸素圧 50~500 mmHg の範囲で圧に無関係に一定であり、熔鉄中の硫黄濃度に対して一次反応である。

ii) 脱硫反応と脱炭反応は同時に生起するが、その反応は互に独立に進行するものである。

iii) 脱硫速度は共存する炭素によつていちじるしく影響を受ける。その傾向は硫黄の活動量変化 (相互作用係数) に対応することが見出された。

iv) 酸素による脱硫速度恒数は CaO スラッグに比しいちじるしく小さい。(昭和 31 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, **40** (1954) 973
 “ “ “ , **41** (1955) 412
 “ “ “ , **41** (1955) 500
- 2) Basic Open Hearth Steelmaking: (1951) 681
- 3) J. P. Morris and R. C. Buhel: Trans. AIME, **188** (1950) 317
- 4) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. AIME, **194** (1952) 597
- 5) C. W. Sherman, H. I. Elvander and J. Chipman: Trans. AIME, **188** (1950) 334
- 6) Basic Open Hearth Steelmaking: (1951) 684
- 7) G. Derge, W. O. Philbrook and K. M. Goldman: Trans, AIME., **188** (1950) 1111

一 書 評

東北地方砂鉄鉱工業振興調査報告書 特殊製鉄協会編 1957

昭和 30 年度より経済企画庁を中心として東北地方の総合開発調査が開始されたがその一部門として東北各県に分布している砂鉄を対象として行われた調査報告である。調査は特殊製鉄協会に設けられた東北地方砂鉄鉱工業振興調査委員会に委託され次の四点について検討された。

(a) 砂鉄埋蔵鉱量の推定 (b) 砂鉄鉱業に関する現状ならびに問題点の分析 (c) 砂鉄利用工業に関する現状ならびに問題点の分析 (d) 東北地方における砂鉄鉱工業振興のための対策の検討。

この報告書は以上の四点について豊富な資料に基づいて詳細に述べ、また (d) の振興対策については具体的方策を検討するため昭和 40 年度における砂鉄鉄の推定需要量を基礎にして各方面からの対策が述べられている。企業化の良き参考書であると共に砂鉄鉱工業の発展の重要性を認識せしめる良書である。(菊地)