

# 熔鉄のガスによる脱硫反応に関する研究 (II)\*

(水素による脱硫速度恒数の測定)

勝 藤 昌 伸\*\*

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

(Measurement of Rate Constant of Desulphurization with Hydrogen Gas)

Yoshinobu Katsufuji

### Synopsis:

The reaction rates were measured for the desulphurization of molten Fe-S and Fe-S-C alloys with hydrogen gas by flow method. The following results were found.

As the rates were proportional to the sulphur content and its logarithm linearly changed to reaction time, the reaction was found to be of the first order with respect to sulphur.

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

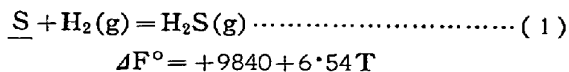
The rate constant was much larger than that of oxygen gas and smaller than that of the lime slag.

### I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>では熔鉄の酸素ガスによる脱硫速度恒数を測定した結果について報告したが、脱硫速度は酸素圧に無関係に硫黄濃度に対して一次反応であること、また炭素の共存によつて脱硫速度は増大するが、その傾向は熔鉄中の硫黄の活動量に対応することが明らかにされた。

こゝでは反応ガスとして水素を用い、熔鉄の水素ガスによる脱硫速度恒数を測定して、共存する炭素および硫黄の濃度変化にともなう脱硫速度恒数の値から熔鉄中の硫黄の活動量（相互作用係数）との関係を求め、これをさきにえられた酸素ガスによる脱硫反応の場合と比較検討した結果について報告する。

水素による脱硫反応は(1)式で与えられるが、この反応の生成遊離エネルギーは J. Chipman<sup>2)</sup>らによつて熔鉄と  $H_2-H_2S$  ガス間の平衡恒数の測定結果から次式のごとく与えられている。すなわち



上式の  $\Delta F^\circ$  からこの反応の  $1600^\circ C$  における平衡恒数を求めると  $K = 2.6 \times 10^{-3} \text{ atm.}$  となり、熔鉄中の硫黄の濃度  $[S]$  を  $0.05\%$  および  $1.0\%$  とし、水素圧  $P_{H_2}$  を 1 気圧にとると、これに対応する  $H_2S$  の平衡圧はそれぞれ  $P_{H_2S} = 0.1$  および  $2.0 \text{ mmHg}$  となり、いづれも水素の分圧に比して  $H_2S$  の分圧はきわめて低い。したがつて水素による脱硫速度は酸素の場合と同様に可

なり小さいものと予想される。

### II. 試 料

用いた試料は前報と同様の方法で熔製したもので、その炭素濃度は  $0.5 \sim 4\% C$ 、硫黄濃度は  $0.3 \sim 2\% S$  の範囲のものである。また Fe-S 二元合金は別に電解鉄に所要量の硫化鉄を配合して高真空中で加熱熔融したものを試料とした。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：装置の概略は前報に述べたものと同様のものである。反応ガスとして電解水素を用い、これを KOH,  $H_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $450^\circ C$  に加熱した還元銅,  $CaCl_2$ ,  $P_2O_5$  を通して精製したものを反応管に導き 1 気圧として熔鉄と反応せしめた。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 である。

酸素の場合には脱硫反応と同時に脱炭反応も起り、しかも脱炭速度は脱硫速度に比していちじるしく大きく、反応前後における炭素濃度の变化を考慮する必要があつたので、脱炭量を測定する装置を附したが、水素の場合には炭素濃度は反応時間内でほとんど変化なく一定とみなしてよい。したがつて本実験では(1)式の脱硫反応のみに注目して実験を行った。

\* 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

実験方法: 測定にあつては反応管内を十分に真空とし試料を熔解後水素ガスを導入する. ガスの流速は 100 cc/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 に一定とした. 反応管中で生成したガスは  $H_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $P_2O_5$  を通して洗滌後, 吸収瓶に導く, 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. 反応温度は 1500~1620°C であり, 予め補正した光高温計で測温した. 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: 酢酸亜鉛, 酢酸カドミウムの酢酸酸性溶液 100cc を吸収瓶2箇に入れ, 生成ガスの  $H_2S$  を硫化物として沈澱捕集したものを沃素滴定, チオ硫酸滴定を行つて定量した.

#### IV. 実験結果

i) 反応の次数について: 酸素ガスによる脱硫反応の場合に硫黄濃度および炭素濃度が一定のときには酸素圧 50~500 mmHg 範囲で圧に無関係に脱硫速度が一定であることを示した. したがつて水素ガスの場合にも熔鉄中の硫黄に対する水素ガスの飽和圧はいちじろしく小さいものとみなしてよいので, 本実験ではすべて1気圧の水素ガスで測定を行った. 熔鉄中の硫黄濃度および炭素濃度と脱硫速度との関係を Fig. 1 に示す. 脱硫速度は前述の方法で得られた  $H_2S$  の生成量を試料中の硫黄濃度 (wt%) に換算したもので示した. 横軸の硫黄濃度は, その初濃度と反応後の試料中の硫黄濃度の平均値をとつて図示してある. 図から明らかなよりに一定の炭素濃度のもとでは, 硫黄濃度の増大とともにやや直線関係から下方に偏倚する傾向にあるが, 脱硫速度は硫黄濃度に対してほぼ比例関係にある.

つぎに一定の炭素および硫黄濃度の試料で反応時間を 10, 20, 30, 45分にとつて脱硫速度を測定した結果から試料中の硫黄濃度  $S(\%)$  と反応時間との関係を求めると, Fig. 2 に示すごとく  $\log S(\%)$  と反応時間の間に直線関係が成立する. 以上の結果から水素による脱硫反応は硫黄濃度に対して一次反応とみなすことができる.

ii) 脱硫速度恒数について: Fig. 1 によると脱硫速度は炭素の共存によつて, 炭素濃度の増大とともに逐次増加することを示している. これを酸素ガスの場合と比較してみると, 熔鉄の濃度が 1% C, 1% S のときに, 酸素ガスによる脱硫速度は約  $0.008\%S/45mn$  であるのに対して水素ガスでは約  $0.054\%S/45mn$  であり, 酸素による脱硫速度は水素に比較してかなり小さいが, 炭素の

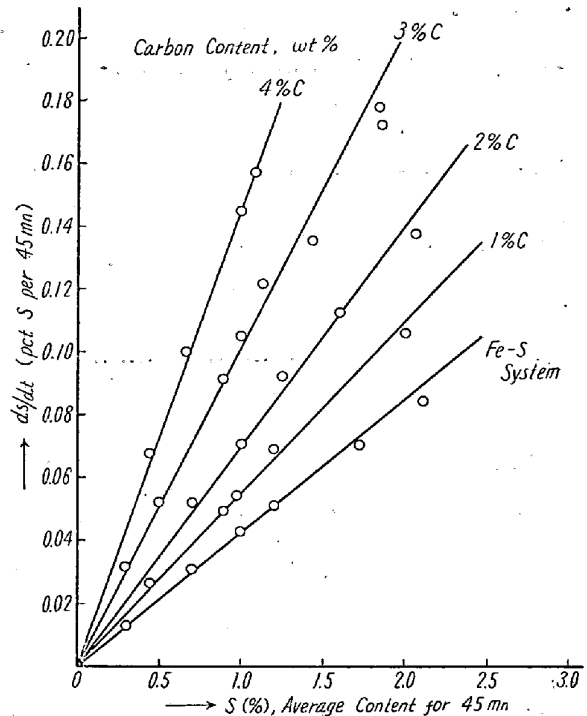


Fig. 1. Rate of desulphurization of Fe-S-C alloys by hydrogen gas. at 1560°C.

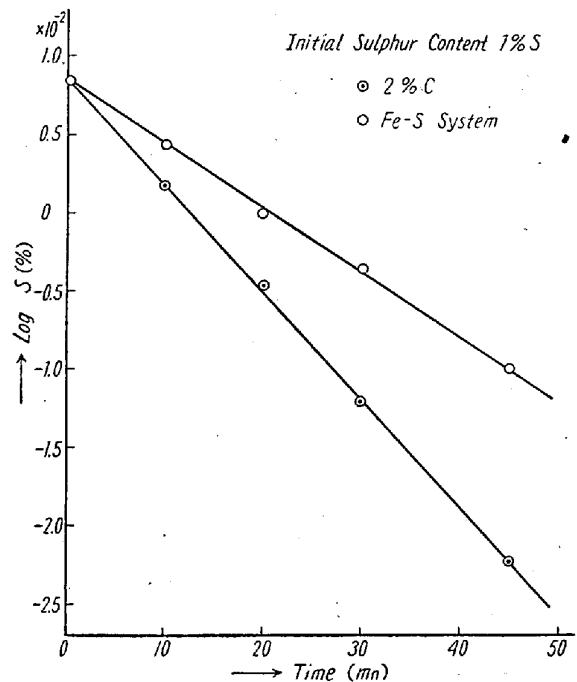


Fig. 2. Relation between sulphur content and treating time.

濃度変化にともなう脱硫速度の増加は両ガスとも同様の傾向にある. したがつて酸素ガスの場合に行つたのと同様の方法で硫黄の反応に与る有効濃度を表わす係数  $f$  を考慮し, かつさきにえられた結果から (1) 式の反応が硫黄に対して一次反応であるとする, 脱硫速度式として

次式が導かれる。

$$-\frac{d[S]}{dt} = KA[S] \dots \dots \dots (2)$$

こゝで

$$K = k_1 f \dots \dots \dots (3)$$

(2) 式の A は熔鉄と気相の接する界面積で 3.14cm<sup>2</sup>,

(3) 式の k<sub>1</sub> は速度恒数を含む恒数である。

(2) 式から速度恒数 K を求めると

$$K = \frac{W}{100At} \ln \frac{S_0}{S_t} \dots \dots \dots (4)$$

上式で S<sub>0</sub> は試料 W g 中の最初の硫黄の重量, S<sub>t</sub> は反応時間 t 時間後の硫黄の重量を表わす。Fig. 1 に示す脱硫速度の測定結果から (4) 式にしたがつて種々の

硫黄および炭素濃度における速度恒数 K を算出した結果の一例を Table 1 および Table 2 に示す。

今酸素ガスの場合に成立した次式の関係式が、水素においても適用されるものと仮定する。すなわち

Fe-S 二元系では

$$f^1 = f_s^S \dots \dots \dots (5)$$

Fe-S-C 三元系では

$$f^2 = f_s^S \cdot f_s^C \dots \dots \dots (6)$$

Table 1 に炭素濃度 0, 1, 2, 3, 4% C, 硫黄濃度 1% S における脱硫速度恒数を示してあるが、こゝで Fe-S 二元系, Fe-S-C 三元系の速度恒数 K をそれぞれ K<sub>s</sub> および K<sub>s</sub><sup>C</sup> と置くと、(3) (5) (6) 式の関係から K<sub>s</sub><sup>C</sup> と

Table 1. Values of rate constant of desulphurization at 1% sulphur.

| Carbon content (wt%) | Sulphur content (Average wt%) | dS/dt %S/45mn | K × 10 <sup>3</sup> (g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ) | K <sub>s</sub> <sup>C</sup> /K <sub>s</sub> | log K <sub>s</sub> <sup>C</sup> /K <sub>s</sub> |
|----------------------|-------------------------------|---------------|---|---|---|
| 4.12                 | 0.993                         | 0.145         | 1.036   | 3.397                                       | 0.531   |
| 3.03                 | 1.028                         | 0.105         | 0.724   | 2.374                                       | 0.375   |
| 2.02                 | 1.001                         | 0.071         | 0.503   | 1.649                                       | 0.217   |
| 1.05                 | 0.969                         | 0.054         | 0.394   | 1.292                                       | 0.111   |
| 0                    | 0.999                         | 0.043         | 0.305   | 1.0   | 0   |

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

| Carbon content (wt%) | Sulphur content (Average wt%) | dS/dt %S/45mn | K × 10 <sup>3</sup> (g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ) | K <sub>s</sub> <sup>C</sup> /K <sub>s</sub> <sup>C</sup> <sub>0</sub> | log K <sub>s</sub> <sup>C</sup> /K <sub>s</sub> <sup>C</sup> <sub>0</sub> |
|----------------------|-------------------------------|---------------|---|---|---|
| 4.12                 | 1.081                         | 0.158         | 1.037   | 0.934   | -0.030  |
|                      | 0.992                         | 0.145         | 1.036   | 0.925   | -0.034  |
|                      | 0.665                         | 0.100         | 1.066   | 0.952   | -0.021  |
|                      | 0.443                         | 0.068         | 1.089   | 0.972   | -0.012  |
|                      | 0                             |               | 1.110   | 1.0   | 0   |
| 3.03                 | 1.862                         | 0.172         | 0.654   | 0.838   | -0.077  |
|                      | 1.837                         | 0.178         | 0.686   | 0.891   | -0.050  |
|                      | 0.878                         | 0.092         | 0.743   | 0.965   | -0.016  |
|                      | 0.297                         | 0.032         | 0.763   | 0.978   | -0.010  |
|                      | 0                             |               | 0.770   | 1.0   | 0   |
| 2.02                 | 2.074                         | 0.138         | 0.471   | 0.856   | -0.068  |
|                      | 1.596                         | 0.113         | 0.501   | 0.911   | -0.041  |
|                      | 1.245                         | 0.092         | 0.523   | 0.951   | -0.022  |
|                      | 0.704                         | 0.052         | 0.523   | 0.951   | -0.022  |
|                      | 0                             |               | 0.550   | 1.0   | 0   |
| 1.05                 | 2.013                         | 0.106         | 0.373   | 0.848   | -0.072  |
|                      | 1.205                         | 0.069         | 0.406   | 0.923   | -0.035  |
|                      | 0.887                         | 0.050         | 0.399   | 0.907   | -0.042  |
|                      | 0.444                         | 0.027         | 0.431   | 0.979   | -0.009  |
|                      | 0                             |               | 0.440   | 1.0   | 0   |
| 0                    | 2.101                         | 0.084         | 0.283   | 0.884   | -0.054  |
|                      | 1.717                         | 0.070         | 0.288   | 0.900   | -0.046  |
|                      | 0.711                         | 0.031         | 0.308   | 0.963   | -0.016  |
|                      | 0.298                         | 0.013         | 0.309   | 0.966   | -0.015  |
|                      | 0                             |               | 0.320   | 1.0   | 0   |

$K_s$  の比は次式のごとく表わされる。

$$\frac{K_s^C}{K_s} = \frac{k_1 f_s^C f_s^C}{k_1 f_s^S} = f_s^C \dots\dots\dots (7)$$

すなわち両者の速度恒数の比から炭素が共存する場合の硫黄の反応に与る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. 3 に各炭素濃度における  $K_s^C/K_s$  の値を示した。

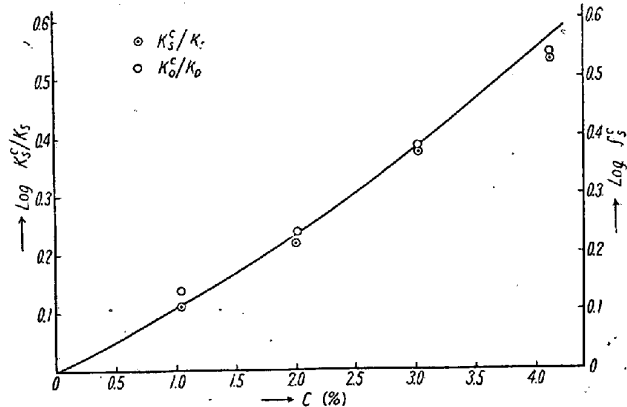


Fig. 3. Effect of carbon on specific rate constant. Solid line represents Chipman's  $f_s^C$  data.

つぎに Fig. 1 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が、各硫黄濃度における  $K_s$  および  $K_s^C$  の値は Table 2 ならびに Fig. 4 に示すごとく硫黄の濃度に対してほぼ直線的に減少している。Fe-S 二元系では (5) 式により、また Fe-S-C 三元系では炭素濃度一定であるから (6) 式の  $f_s^C$  を一定とみなすことができるので、 $K_s$  および  $K_s^C$  の硫黄濃度ともなう減少は  $f_s^S$  の変化に対応するものとみなすことができる。そこで Fig. 4 の各実測点を結ぶ直線を硫黄の濃度、零に外挿し、これを硫黄濃度の無限希釈における標準状態にとつて、Fe-S 二元系、Fe-S-C 三元系の場合をそれぞれ  $K_0$  および  $K_0^C$  と置くと、(5) および (6) 式の関係から次式が導かれる。

$$\frac{K_s}{K_0} = f_s^S, \quad \frac{K_s^C}{K_0^C} = f_s^S \dots\dots\dots (8)$$

すなわち硫黄の濃度変化ともなう硫黄の反応に与る有効濃度を表わす  $f_s^S$  なる係数が求まる。Table 2 および Fig. 5 にこの関係を示した。

またこゝに外挿してえられた  $K_0^C$  と  $K_0$  の比をとつて

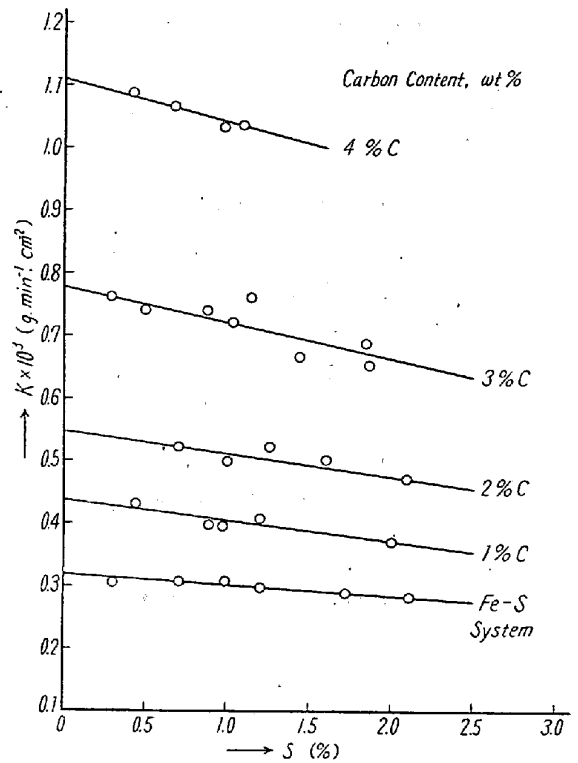


Fig. 4. Values of specific rate constant at various sulphur content.

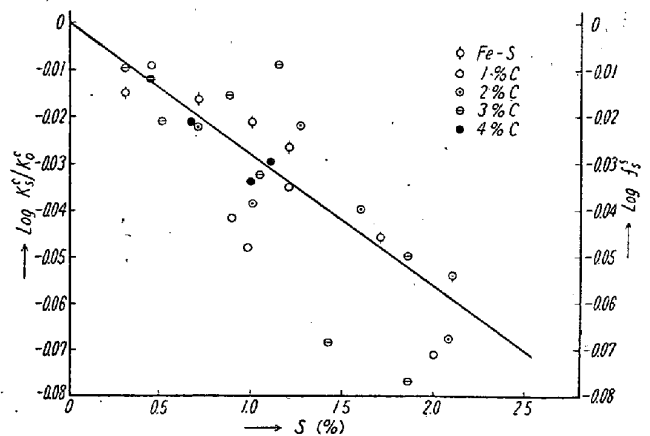


Fig. 5. Effect of sulphur on specific rate constant. solid line represents Chipman's  $f_s^S$  data.

(7) 式と同様の方法で  $f_s^C$  を求めた結果は Fig. 3 に示すように 1% S における  $K_s^C/K_s$  から求められた実測値とほぼ一致する。

以上は 1560°C における測定結果であるが、反応速度におよぼす温度の影響をみるために、反応温度 1500°C ~ 1620°C 間における脱硫速度を測定した結果、この温度範囲では脱硫速度の温度変化はほとんど認められなかつた。

## V. 考 察

水素による脱硫速度恒数の測定結果から求めた  $K_s^C/K_o^C$  と、これを硫黄濃度、零に外挿してえられた  $K_s^C/K_o^C$  の値は、C. W. Sherman, J. Chipman<sup>23)</sup>によつて与えられた炭素共存の場合の硫黄の相互作用係数  $f_s^C$  に各炭素濃度ではほぼ同一の傾向で対応している。この関係を Fig. 3 に示した。図中実線は Chipman らが平衡恒数の測定から求めた  $f_s^C$  の値である。

また、一方硫黄の濃度変化にともなう速度恒数の変化から求めた  $K_s/K_o$  および  $K_s^C/K_o^C$  の値は Fig. 5 に実線で示された硫黄の相互作用係数  $f_s^S$  にほぼ同一の傾向で対応している。

前述のごとく水素による脱硫速度は酸素の場合に比較してかなり大きく、したがつて脱硫速度恒数も Table 3 に示したように、兩者異つた値をとつているが、速度恒数の比から求めた硫黄の反応に与る有効濃度を表わす係数は、酸素ガスについては前報に述べたごとく、また水素ガスについては Fig. 3 および Fig. 5 に示すごとく兩者いづれも同一であり、しかも熔鉄中の硫黄の相互作用係数に全く対応している。すなわち水素ガスによる脱硫反応では酸素ガスの場合と同様に、その脱硫速度は熔鉄中の硫黄の活動量(相互作用係数)に依存し、かつこれに対応するものである。

つぎに水素および酸素ガスによる脱硫速度恒数を CaO を含むスラッグの場合と比較すると Table 3 のごとくである。CaO スラッグによる脱硫速度恒数は G. Derge<sup>4)</sup> らによつて、1580°C における炭素飽和熔鉄で求められたものであるが、著者の実測値は炭素濃度が最高約 4% C であり、しかも Fig. 1 に示すごとく 0% から 4% C へと炭素濃度の増大とともにいちじるしく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と比較した。水素による脱硫速度恒数は酸素に比較してかなり大きい CaO の場合の速度恒数に比し小さい。

前報で述べた酸素の場合と同様に、脱硫速度の温度変

化は水素の場合にもほとんど認められず、したがつて Table 3 によると反応の遊離エネルギー変化の小さいもの程速度恒数は大きくなつている。

Table 3. Rate constant of desulphurization by CaO slag, hydrogen and oxygen gas at 5.35% carbon.

| Component      | $K \times 10^3$<br>(g.mn <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ) | $\Delta F^\circ$ (cal)<br>at 1600°C |
|----------------|--|-------------------------------------|
| CaO*           | 6.0  | +12,000                             |
| H <sub>2</sub> | 1.7  | +22,089                             |
| O <sub>2</sub> | 0.2  | +25,667                             |

\*. Composition of slag, CaO 47%, SiO<sub>2</sub> 39%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14%.

## VI. 結 言

熔鉄の水素ガスによる脱硫速度恒数を測定し、これをさきに報告した酸素ガスの場合と比較してつぎの結果をえた。

i) 熔鉄の水素ガスによる脱硫反応は、熔鉄中の硫黄濃度に対して一次反応である。

ii) 脱硫速度は硫黄濃度および共存する炭素の濃度によつていちじるしく影響を受ける。その傾向は酸素の場合と同様に硫黄の活動量変化に対応することが見出された。

iii) 水素による脱硫速度恒数は酸素に比較して可なり大きく、CaO スラッグより小さい。

終りに臨み御指導御鞭撻頂いた丹羽教授に感謝の意を表す。(昭和 32 年 1 月寄稿)

## 文 献

- 1) 勝藤, 丹羽: 鉄と鋼, 投稿中
- 2) C. W. Sherman, H. I. Elvander, and J. Chipman: Trans. AIME, 188 (1950) 334
- 3) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. AIME, 194 (1952) 597
- 4) G. Derge, W. O. Philbrook, and K. M. Goldman: Trans. AIME., 188 (1950) 1111