

(100)

溶鉄中の硫黄の活量について

大同製鋼株式会社

・吉田 浩二

東北大学工学部 島谷志郎 不破祐

I 緒言

溶鉄中硫黄の物理化学的挙動を明らかにするため、(1)式で示す水素脱硫反応の平衡を測定し、 $S + H_2(gas) = H_2S(gas) \dots\dots (1)$ 本系の測定上困難な問題として、特に H_2-H_2S 混合ガスの熱分離と、硫黄濃度の広い範囲で平衡する混合ガスの H_2S 分圧が低いことである。これらの点に考慮を払い、測定条件について検討改良を行った。

II 実験装置及び方法

H_2, H_2S は十分精製し、流量計により所定の比 P_{H_2S}/P_{H_2} に混合し、加熱してガス導入管を通し、予熱して溶鉄表面にふきつける。この $1000^\circ C$ 以上の予熱で、熱分離を十分防止し得ることを確認した。溶解試料は電解鉄と実験室製の硫化鉄を配合し約 $50g$ をアルミナ坩堝中で真空管式高周波加熱により溶融する。测温には光高温計を用いた。混合ガスの組成を分析後予熱温度が $1300^\circ C$ に達してから加熱を開始し、溶融し、平衡に達するまで $4 \sim 12$ 時間一定温度に保った。測定温度は $1600^\circ, 1665^\circ, 1700^\circ C$ である。硫黄分析試料は溶解終了前石英管と反応管上部より挿入し溶鉄の一部を採取し、水中急冷して得た凝固試料である。

混合ガス分析は実験装置を混合ガスで十分置換し、定常状態に30分間置き、混合ガス中の H_2S を吸収液に吸収させ、これを沃素滴定により定量する。 H_2 は上記の H_2S 吸収後硫酸膜法により測定し室温及び分圧の補正を行った。

硫黄分析はJIS(重量法)により分析した。

III 実験結果及び考察

高温において H_2S が熱分解し、 $S_2(g), S(g)$ が生成するので熱力学的データを P_{H_2S}/P_{H_2} の補正を行った。この反応は必ずしも均一気体反応であり溶鉄内では完全に平衡に達するとはして算出した。各温度における測定結果から P_{H_2S}/P_{H_2} と $[S]$ の間には直線関係からのずれが認められ溶鉄中の硫黄原子間に相互作用が存在するを示す。(1)式の真の平衡定数 $K_1 (= \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot a_S})$ は見掛けの平衡定数 $K_1' (= \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot [S]})$ と $0.96S$ を外挿して得られる。(a_S は無限稀薄溶液を基準とする)。 K_1 の温度依存性は $\log K_1 = -2,680/T - 1,28 \dots\dots (2)$ となり、標準自由エネルギー変化は $\Delta F^\circ = 12,260 + 5,96T \dots\dots (3)$ と行った。この K_1 は従来の測定結果に比し最も低い値が、これは H_2-H_2S 混合ガスの混合法の改良と熱分離を十分防止し得たためと思われる。硫黄の活量係数 f_S は $\log f_S = \log K_1' - \log K_1$ で求められ、 $E_S^{(2)} = 2 \log f_S / [S]$ を用いて、各温度の $E_S^{(2)}$ から次式を求めた。 $E_S^{(2)} = -2,15/T + 0,096 \dots\dots (4)$ 、 $\log f_S = (-2,15/T + 0,096) [S] \dots\dots (5)$ f_S の温度依存性は他の研究結果と符号が異なり、本研究の結果は高温にたると f_S が減少する。一般に高温にたると f_S が理想状態に近づくので合理的である。