

- 10) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch, 18 (1936), p. 109
- 11) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 10
- 12) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 185
- 13) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON and J. F. BEISLOR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min.; Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1258
- 14) K. SCHWERDTFEGER and H. Jr. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 533
- 15) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 202 (1964), p. 113
- 16) D. SCHROEDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1492
- 17) 大谷: Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ., A7(1955), p. 487

669.12-154: 5246.22: 541.124

(100) 溶鉄中の硫黄の活量について

大同製鋼 吉田浩二
 東北大学工学部

工博 萬谷 志郎・工博○不破 祐
 Activity of Sulphur in Liquid Iron

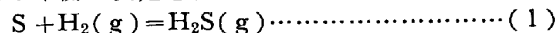
Koji YOSHIDA, Dr. Shiro BAN-YA
 and Dr. Tasuku FUWA

1. 結 言

鉄鋼中の硫黄は鉄鋼材料の機械的性質や加工性に著しく有害な影響を与えるので、製鉄製鋼過程に溶鉄中の硫黄を除去することは重要なことである。したがって早くから実際現場操業においては広範囲にわたり、また実験室的にも多くの研究^{1)~15)}が行なわれてきた。

溶鉄中の硫黄の物理化学的挙動を明らかにすることは

脱硫に関してもつとも重要なことであり、その第一手段として次の(1)式で示される溶鉄中硫黄と H₂-H₂S 混合ガスとの平衡が測定されてきた。



(1) 式の平衡定数 K_1 は $K_1 = P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot a_S$
 見かけの平衡定数 K'_1 は $K'_1 = P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot [\% S]$
 ここに溶鉄中硫黄の活量 a_S は硫黄の無限稀釈溶液を基準にとり、硫黄濃度は重量百分率で示す。硫黄の活量係数を f_S とすれば $a_S = f_S \cdot [\% S]$ となる。

(1) 式の反応の平衡関係は古くより多くの研究者^{1)~13)15)}によりくり返し測定されてきたが、その結果は必ずしも十分に一致していない。これは測定上困難な問題として、H₂-H₂S 混合ガスが熱分離を起こすこと、および溶鉄中硫黄濃度の低い範囲で平衡する混合ガス中の H₂S 分圧が低く、たとえば 1600°C、1% S の溶鉄には $P_{H_2S} / P_{H_2} = 2 \times 10^{-3}$ 程度で、このような混合ガスを長時間にわたり一定比に保持することが比較的困難なことなどがあげられる。

本研究はこれらの点につき考慮を払い、微量流量計を用いてガス混合比を調整し、熱分離を防止する測定条件について検討し、1600~1700°C において溶鉄中硫黄濃度約 5% 以下の範囲につき(1)式の平衡を測定して溶鉄中硫黄の活量を求めたものである。

2. 実験装置および方法

実験装置はガス精製系列と溶解系列よりなり、その概略を Fig. 1 に、反応管を Fig. 2 に示す。

実験に用いた H₂, H₂S および Ar は市販のボンベを使用し、それぞれ精製系列を通し十分精製を行ない流量計により所定の混合ガス比とし、ガス混合器を経てガス導入管から溶鉄表面にできるだけ近い位置より送入する。H₂S と H₂ の混合は毛細管流量計により、H₂ は常に 200cc/min の割合で流し、これに微量流量計によって常に一定量 (0.05~2.0cc/min) の H₂S を添加混入せしめる。流量計前後の圧力関係を同一条件にすれば、 P_{H_2S} / P_{H_2} の混合比を 2.5×10^{-4} まで調整することがで

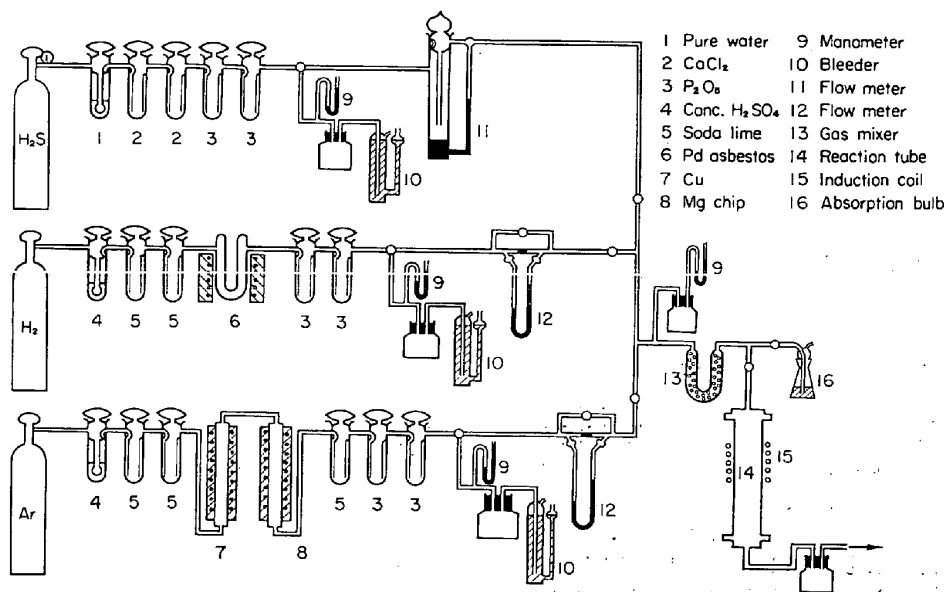


Fig. 1. Experimental apparatus.

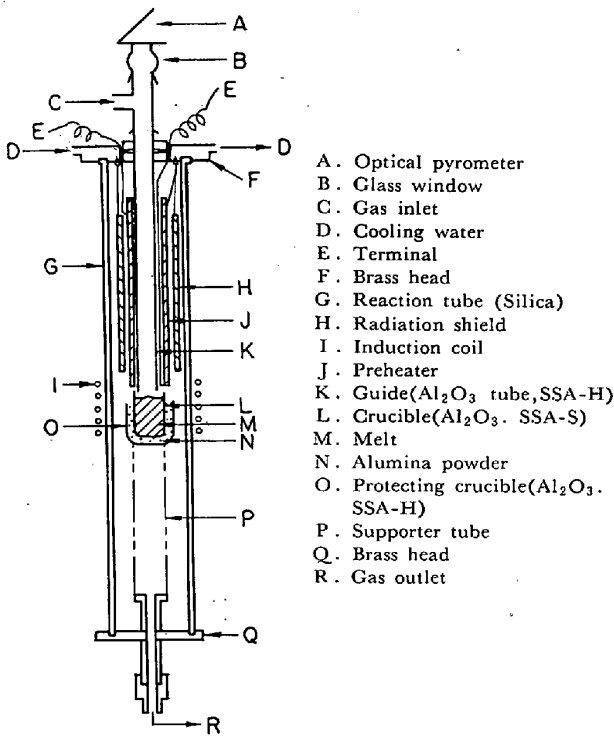


Fig. 2. Reaction chamber.

きた。混合ガスの予熱は、モリブデン線に電流を通じ加熱した予熱管（アルミナ管，CP質）によりガス導入管（アルミナ管，SSA-H）を所定の温度に加熱した。反応管は不透明石英製（内径 43 mm，外径 52 mm，高さ 500 mm）である。

溶解試料は電解鉄と実験室で作製した硫化鉄（約23% S）とを所定の量に配合し、およそ 50 g を使用した。溶解用坩堝は市販のアルミナ坩堝（SSA-S）を用いた。試料を入れた坩堝はさらに保護坩堝（アルミナ製，SSA-H）に入れ、その間にアルミナ粒を入れ溶解用坩堝を設置する。

試料の溶解は真空管式高周波誘導加熱により行ない、測温には電解鉄と Fe-C 合金（4.23% C）の融点によつて補正した光高温計を用いた。測温誤差は ±5°C 以内である。

混合ガスの反応管内での予熱温度は試料溶解の場合と同一条件のもとにガス導入管内壁の温度を Pt-PtRh 熱電対により測定した。

後述のようにあらかじめガス分析により H₂-H₂S 混合比を確認し、反応管内ガス予熱管を加熱し予熱温度が 1300°C に達した後に溶解を開始する。溶落後、下部キャップを操作して坩堝を支持管により持ち上げガス導入管と溶鉄面の間隔をできるだけ接近させ 3 mm 以内とする。ついで平衡に達するまで溶鉄を一定温度に 4~12hr 保持した。分析試料は溶解終了前に反応管上部より石英管（内径 3 mm）を挿入し、溶鉄の一部を吸引採取して水中急冷し、この凝固試料を硫黄分析試料とした。平衡測定温度は 1600°C，1665°C，1700°C である。

ガス分析：流量計により調整した一定比の混合ガスを反応管に通じ十分置換し、定常状態に 30 min 間保ち、後混合ガスを一定時間 H₂S 吸収液を入れた吸収瓶を通

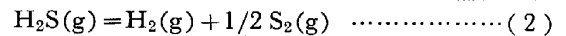
して H₂S を吸収させ、沃素滴定により H₂S を定量する。H₂S 吸収液には酢酸亜鉛，酢酸カドミウムの酢酸性溶液を用いた。H₂の流量は上記のように H₂S 吸収後の H₂を石鹼膜法により測定し室温および気圧の補正を行ない混合比を確認した。ガス混合比は ±2% の誤差以内に調整でき、溶解実験の前後のガス分析値は分析誤差以内で一致した。

硫黄分析：吸上試料の硫黄分析は JIS 法（重量法）により行ない分析誤差は ±2% 以内であつた。

3. 実験結果

緒言において述べたように、まず熱分離の影響をさけるか否かを検討するため、予熱したガス導入管を通じて H₂-H₂S 混合ガスを溶鉄表面近くに送入する場合と、H₂-H₂S 混合ガスに Ar を添加した場合とについて検討した。いずれの場合も混合比を一定 (P_{H₂S}/P_{H₂} = 1.69 × 10⁻³) に保ち H₂-H₂S 混合ガス流量を約 200cc/min とし、溶解温度 1600°C におけるみかけの平衡定数 K₁ を測定した (Fig. 3)。H₂-H₂S 混合ガスの予熱は常温（予熱しない）から 1550°C までの温度範囲にわたり、Ar 添加の場合は予熱温度を 1300°C とし Ar を 100~800 cc/min 添加した。この結果、Fig. 3 に示すように混合ガスを 1000°C 以上に予熱すると K₁ は一定値を示し、また K₁ は Ar 添加量を変えてもなら影響が見られず Ar を加えないで 1000°C 以上に予熱した場合と同じ K₁ の一定値が得られた。以上の結果から 1000°C 以上に混合ガスを予熱するのみで熱分離による影響を十分除去しうることが明らかになった。したがつて本溶解実験にはすべて H₂-H₂S 混合ガスは 1300°C 以上に予熱した。

H₂S は高温において熱分離し、S₂(g), S(g), HS(g) などが生成するものと考えられるが、HS(g) の生成反応については十分なデータがないので、S₂(g) と S(g) について次の熱力学的データ¹⁰⁾にもとづいて補正した。



$$K_2 = P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2} / P_{H_2S}$$

$$\Delta G_2^0 = 21,680 - 11.8/T$$

$$\log K_2 = -4,740/T + 2.58$$

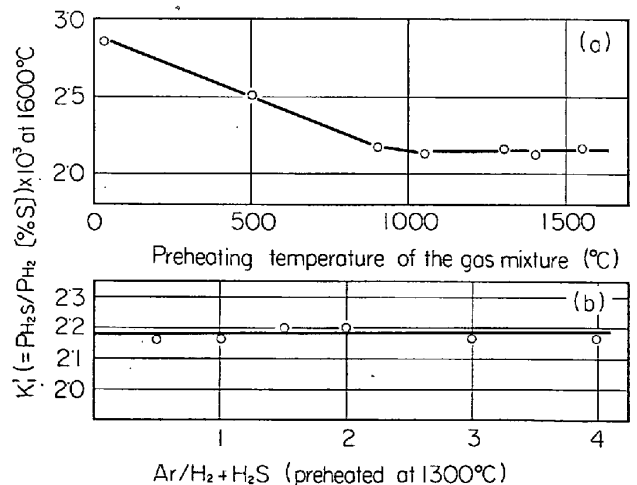
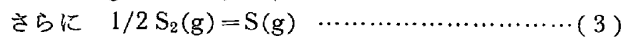


Fig. 3. Effect of preheating temperature of inlet gas and effect of addition of argon to inlet gas on K₁.

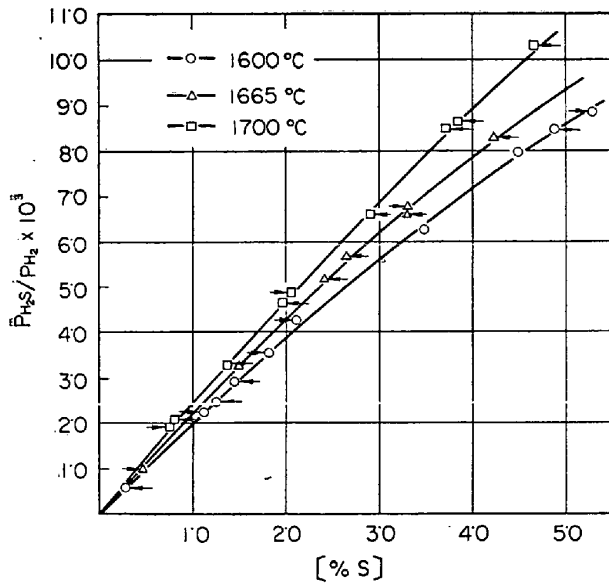


Fig. 4. Equilibrium relation between P_{H_2S}/P_{H_2} and [%S].

$$K_3 = P_S / S_{S_2}^{1/2}$$

$$\Delta G_3^\circ = 43,250 - 9.60T$$

$$\log K_3 = -9450/T + 3.19$$

この補正はいずれも均一気体反応であるので混合ガスが溶鉄表面に接する際には完全に平衡に達しているものとして算出した。

1600°C, 1665°C, 1700°C において溶鉄中の硫黄が 0~5% の濃度範囲で行なつた測定結果, P_{H_2S}/P_{H_2} と [%S] との関係を Fig. 4 に示した。図中矢印は反応の進行方向を示したもので、各測定は十分平衡に達して

いるものと認められる。

4. 考 察

Fig. 4 において混合ガス分圧比と溶鉄中硫黄濃度の間には直線関係からの偏位が認められ、溶鉄中の硫黄原子間に相互作用が存在することを示している。(1)式の反応において K_1 と K_1' の間に $K_1 = K_1'/f_s$ の関係が成立する。いま $\log K_1'$ と [%S] との関係を示すと Fig. 5 のごとくなる。

$\log K_1'$ は [%S] の増加とともに減少する。無限希釈溶液においては $K_1' = K_1$ であるから $\log K_1'$ を 0% S に外挿すると各温度における $\log K_1$ の値を求めることができる。

これらの $\log K_1$ の値を絶対温度の逆数に対して図示すると Fig. 6 になる。比較のため従来の研究^{1)~4)6) 11)12)15)}結果をも図示した。本研究の結果は最も低い値を示しているが、混合ガスの予熱の不十分な場合の $\log K_1$ はすべて高値を示し、これは H_2-H_2S 混合法の改良とその混合ガスの熱分離による影響を除去し得たためと考えられる。

以上の測定結果から平衡定数と温度との関係は次式で表わされる。

$$\log K_1 = -2,600/T - 1.29$$

したがつてこの場合の標準自由エネルギー変化は

$$\Delta G_1^\circ = 11,900 + 5.90T$$

さらに(1)式と(2)式より

$$1/2 S_2(g) = S \dots\dots\dots (4)$$

したがつて $\Delta G_4^\circ = 33,580 + 5.91T$ となる。

溶鉄中の硫黄の活量係数は $\log f_s = \log K_1' - \log K_1$

Fig. 5 に $\log f_s$ と [%S] との関係が併記されている。

相互作用助係数 $e_s^{(S)}$ は $e_s^{(S)} = \partial \log f_s / \partial [\%S]$

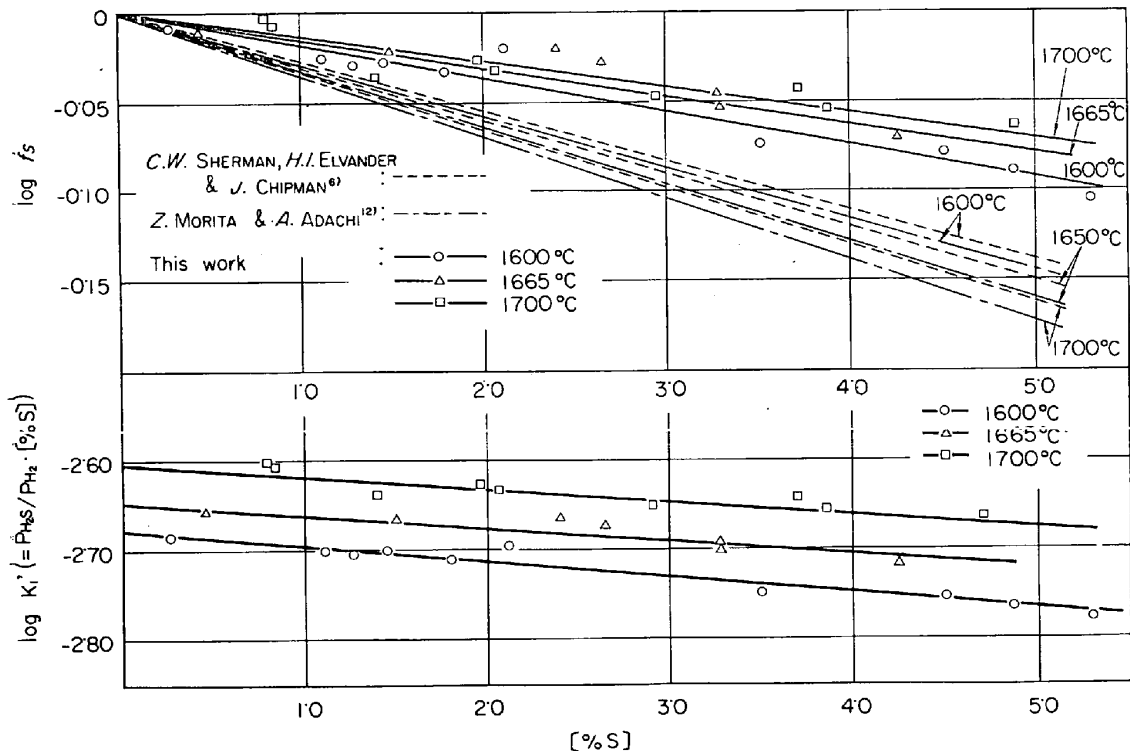


Fig. 5. Effect of sulphur on $\log K_1'$ and $\log f_s$.

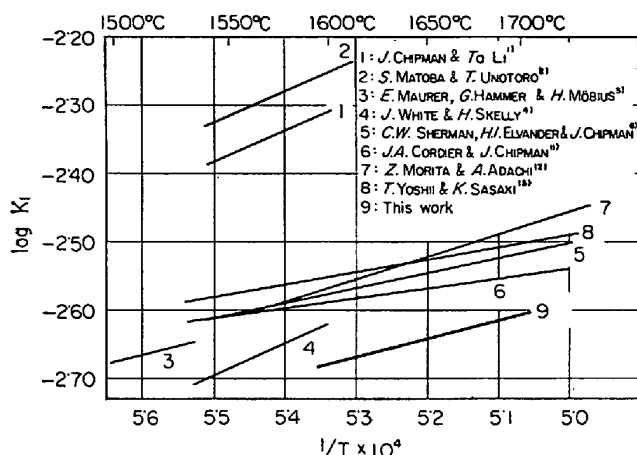


Fig. 6. Temperature dependence on $\log K_1$.

したがって $\log f_S = e_S^{(S)} \cdot [\% S]$

Fig. 5における各直線の傾きから各温度における $e_S^{(S)}$ の値を求め、温度との関係を示すと次式のようなになる。

$$e_S^{(S)} = -212/T + 0.095$$

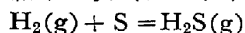
$$\log f_S = (-212/T + 0.095) [\% S]$$

以上の結果は他の研究者の f_S の値⁶⁾¹²⁾¹⁵⁾と異なるのみならず f_S の温度依存性は符号が逆になっている。すなわち本研究では高温になるにしたがい相互作用係数は減少する。これは一般に高温になるにしたがい理想状態に近づき相互作用は減少するのが合理的と考える。

5. 結 言

H_2-H_2S 混合ガスと溶鉄中硫黄の平衡測定にあたり問題となる熱分離効果および微量 H_2S 混合法について予備実験を行ない、測定条件を検討し、測定温度 $1600^\circ \sim 1700^\circ C$ において溶鉄中 $0 \sim 5\%$ の硫黄濃度範囲にわたり H_2-H_2S 混合ガスと溶鉄中硫黄間の化学平衡を測定した。

その結果は次式により示される。



$$\log K_1 = -2,600/T - 1.29$$

$$\Delta G_1^\circ = 11,900 + 5.90T$$

平衡定数は従来の結果に比し最も低い値を得たが、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えた実験条件のためと思われる。

溶鉄中の硫黄の活量係数 f_S は硫黄濃度の増加とともに減少する。 f_S と温度および硫黄濃度との関係は

$$\log f_S = (-212/T + 0.095) [\% S]$$

にて表わされる。

文 献

- 1) J. CHIPMAN and Ta LI: Trans. Amer. Soc. Metals, 25 (1937), p. 435
- 2) 的場, 鶴野(旧鶴瀨),: 鉄と鋼, 28 (1942), p.651
- 3) E. MAURER, G. HAMMERU and H. MÖBIUS: Arch. Eisenhüttenw., 16 (1942), p. 159
- 4) J. WHITE and H. SKELLY: J. Iron & Steel Inst, 155 (1947), p. 201
- 5) J. P. MORRIS and A. J. WILLIAMS: Trans. Amer. Soc. Metals, 41 (1949), p. 1425
- 6) C. W. SHERMAN, H. I. ELVANDER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc Amer. Inst. Min., Met.

& Pet. Eng., 188 (1950), p. 334

- 7) J. P. MORRIS and R. C. BUEHL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 317
- 8) T. ROSENGUIST and E. M. COX: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 1389
- 9) C. W. SHERMAN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 194 (1952), p. 597
- 10) J. P. MORRIS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 194 (1952), p. 939
- 11) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN: J. Metals, 7 (1955), p. 905
- 12) 森田, 足立: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637
- 13) 森田, 足立: 鉄と鋼, 47 (1960), p. 16
- 14) 川合, 大谷, 日曹製鋼技報, 2(1962), p. 64
- 15) 吉井, 佐々木: 学振19委-8131 (1966)
- 16) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, (1960)
- 17) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952)

一 討 論

[質問] 阪大工 森田善一郎

1. 本研究は従来の研究方法(実験方法)を検討され、改良された方法で行なわれたものであるので、その点から考えるならば従来の諸研究結果に比してより信頼性は高いのではないか。

しかし測定された $e_S^{(S)}$ の温度依存性が従来の諸結果と逆の傾向を示し、これは高温になるほど硫黄原子間の相互作用が減少することが想像されることから一見当然のように考えられますが、従来の多くの諸研究結果がこれと逆になっていることを考えると、この点に関してはさらに検討を加える必要があるのではないか。

2. f_S を求めるために Fe- H_2/H_2S 系ではなくて、他の系 (Fe-硫黄化合物系) を利用できないか。

[回答]

1. 一般に高温になるにしたがい理想状態に近づくと、すなわち相互作用が減少するということがいわれているが、Fe-X 2元系の $e_X^{(X)}$ の温度変化について検討が必要であると考えます。

2. 他の系を用いた場合 (Fe-硫黄化合物系) は測定上困難な問題があり、Fe- H_2/H_2S 系が最適であると考えます。