

## 論 文

UDC 669.046.546.2 : 669.788 : 541.127

## 水素による溶鉄の脱硫速度\*

日野 光兀\*\*・萬谷 志郎\*\*\*・不破 祐\*\*\*

## Rate of Desulphurization from Liquid Iron and Iron Alloys with Hydrogen

Mitsutaka HINO, Shiro BAN-YA, and Tasuku FUWA

## Synopsis:

A study has been made of the rate of sulphur removal from liquid iron and iron alloys, containing carbon, silicon, phosphorus, vanadium, and oxygen respectively, by hydrogen as a reaction gas at 1 600 °C. The results obtained are as follows:

1. The effects of alloying elements on the rate of desulphurization depend on the effect of the activity of sulphur in the liquid iron.
2. The reaction of sulphur removal is of the second-order, and it is considered that the chemical reaction on the surface of liquid iron is the rate-determining step. The rate of the reaction,  $H_2(\text{gas}) + \underline{S}$  (in liquid iron) =  $H_2S$  (gas), is expressed by the following equation:

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} a_s$$

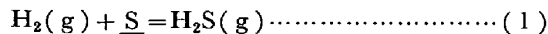
where,  $A$  and  $V$  are the surface area and the volume of liquid iron.

3. The apparent activation energy of the sulphur removal is 11.0 Kcal/mol.
4. The surface active element decreases the rate of desulphurization markedly. A mechanism of sulphur removal from liquid iron is proposed to describe the rate of reaction quantitatively, taking into consideration of the effect of the adsorption of the surface active element.

## 1. 緒 言

溶鉄の脱硫反応は主としてスラグ-メタル間で行なわれるが、本研究は高温における気-液反応の基礎研究として、水素による溶鉄の脱硫速度について研究したものである。

水素による溶鉄の脱硫反応は次式によつて示される。



本系の脱硫速度については勝藤<sup>1)</sup>らを始め既に2, 3の研究<sup>2)-5)</sup>により研究報告が提出されている。これらによると高温では化学反応は速く、ガス-メタル界面では化学平衡が成立し、脱硫速度は界面付近における物質移動により律速されるとしている。しかしDARKEN, TURKDOGAN<sup>6)</sup>による高温の気-固、気-液反応についての従来に関する集録において、界面化学反応過程が律速段階になる論文がかなりあることを紹介している。本研究はこれらの点を検討するために行なつたものである。

反応速度測定法としては、従来多く行なわれている溶鉄試料採取法によらず、反応により生成した硫化水素量を連続的に測定し、単位時間における反応量を決定する方法によつた。また脱硫速度におよぼす反応ガス流量、反応温度、溶鉄の攪拌、反応ガス分圧および合金元素の影響などについて測定した。合金元素としては溶鉄中硫黄の活量を増大する元素として炭素、珪素、燐、また減少せしめる元素としてバナジウム、さらに表面活性元素として酸素について行なつた。

これらの測定結果をもととして本系における反応機構について2, 3の検討を行なつた。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

実験装置はガス精製装置、反応管および生成硫化水素定量装置よりなる。

アルゴンおよび水素は市販のボンベガスを使用しそれ

\* 昭和 48 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 50 年 5 月 26 日 受付 (Received May 26, 1975)

\*\* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba Aramaki Sendai 980)

\*\*\* 東北大学工学部 工博 (Tohoku University)

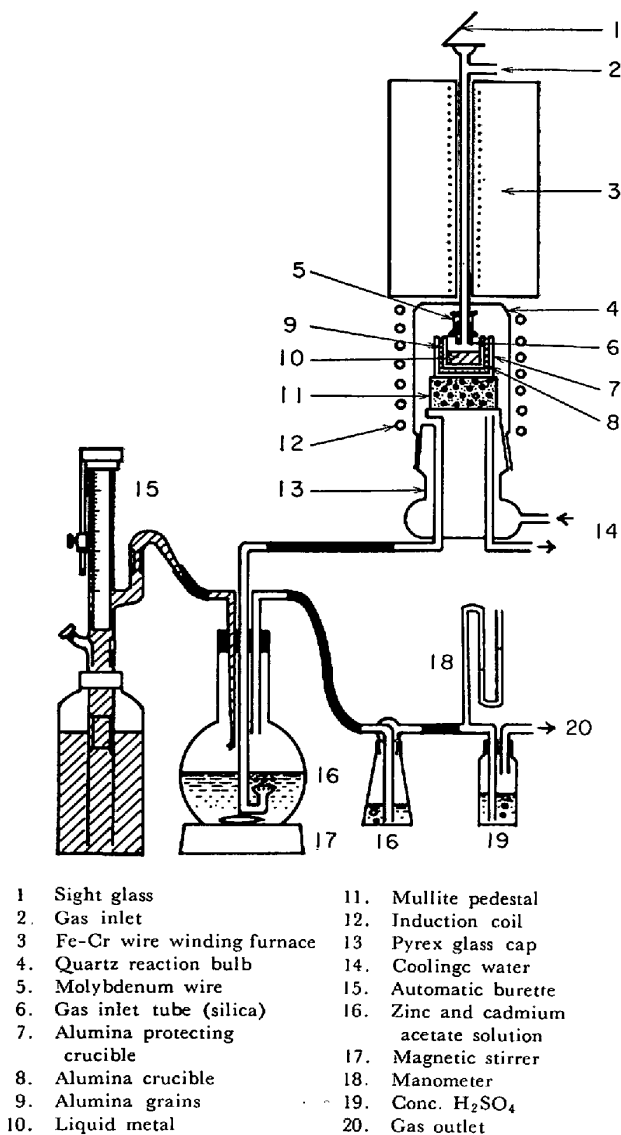


Fig. 1. Experimental apparatus.

それぞれ十分に精製し、毛細管流量計で流量を調整して反応管に送る。

反応管および生成硫化水素定量装置の概要をFig. 1に示す。反応管は内径 40 mm の透明石英製で、本測定では生成硫化水素量を測定して反応量を決定するので、反応管上部を細く絞り反応管内容積ができるだけ小さくなるよう設計した。試料を装入した状態での内容量は室温で 53 ml である。試料の加熱溶解には 10kVA の真空管式高周波誘導炉を使用した。また送入水素による溶鉄表面温度の低下を避けるため、反応管上部に鉄-クロム線電氣抵抗炉を設置し、反応ガスを 900°C に予熱した。溶鉄表面上のガス導入管先端には交換可能な内径 10 mm の不透明石英管を取り付け、その最下端と溶鉄表面との距離が一定 (15 mm) になるようにした。温度測定は水素気流中で純鉄の融点により補正した光高温計を使用した。

生成硫化水素定量装置は 1 l の丸型フラスコの硫化水素吸収瓶、および濃度既知の沃素溶液を大量に入れた貯蔵瓶と高速自動分注器よりなる。硫化水素吸収液には酢酸カドミウム-酢酸亜鉛溶液 (2% 酢酸カドミウム, 6% 酢酸亜鉛, 5% 酢酸酸性水溶液) 400 ml を用い、さらに指示薬として澱粉溶液少量を添加する。

## 2.2 使用材料

使用した坩堝は外径 25 mm, 内径 21 mm, 高さ 27 mm の市販のアルミナ製坩堝 (99.5%  $Al_2O_3$ ) であり、これを内径 25 mm, 高さ 28 mm のアルミナ製保護坩堝 (99%  $Al_2O_3$ ) に入れ、その間をアルミナ粒で充填し、反応管内に設置する。

溶解試料は市販の電解鉄と日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会の共通試料 Fe-4.33% C, Fe-31.04% Si, Fe-11.6% P, Fe-15% V の母合金を希望の合金組成に配合し、水素気流中で他の高周波炉で溶解して、溶鉄中の酸素を 40 ppm 以下に除去する。その後溶解雰囲気アルゴン気流に切り替え、実験室にて作成した FeS (35% S) を希望硫黄濃度になるように添加して、さらに 30 min 溶解したのち急冷凝固したものより切り出したものである。一回の測定には約 20 g ( $\pm 1.5$  g) の溶解試料を使用した。

## 2.3 実験方法

上述の試料 20 g を Fig. 1 に示すように反応管内に設置し、まずアルゴン気流中で加熱溶解する。測定に当っては分注器により一定量の沃素溶液を硫化水素吸収瓶に入れマグネティックスターラーで十分攪拌する。試料の温度が測定温度に十分安定してから、アルゴンを水素に切り替え、反応管からの廃ガスを硫化水素吸収瓶に導き、測定を開始する。脱硫反応により生成した硫化水素により硫化水素吸収瓶中の沃素が全部消費されれば沃素-澱粉反応による紫色が消失するので、再び分注器で一定量の沃素溶液を添加する。このようにその添加時間と添加量を正確に記録すれば、水素による脱硫速度を連続的に測定することができる。一回の測定時間は 6 hr 程度である。測定終了後は水素を再びアルゴンに切り替え、直ちに高周波誘導炉の電源を切り試料を急冷する。

この場合硫化水素吸収液に吸収された硫黄と沃素の反応は十分速く本系における反応速度を十分追従できること、および硫化水素吸収瓶は 1 個で廃ガス中硫化水素を完全に吸収しうることを予備実験で確認した。

## 3. 実験結果

### 3.1 脱硫反応の反応次数

以上の方法により水素による溶鉄の脱硫速度を測定し

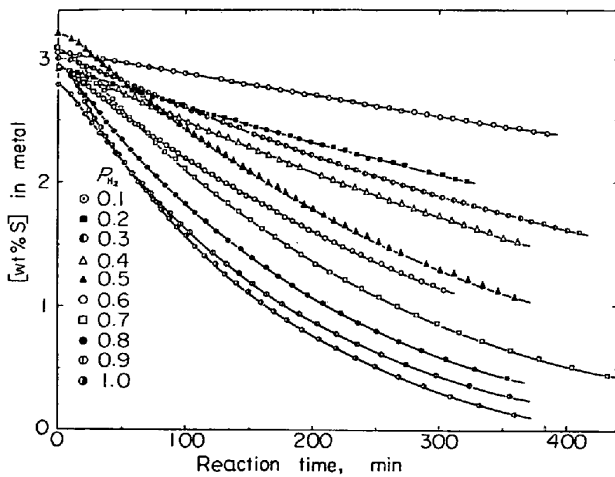


Fig. 2. Desulphurization curves in Fe-S alloys under various partial pressure of hydrogen,  $V_{H_2} + V_{Ar} = 1500 \text{ ml/min}$ , at  $1600^\circ\text{C}$ .

た結果の一例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は  $1600^\circ\text{C}$ 、全圧  $1 \text{ atm}$ 、ガス流量  $1500 \text{ ml/min}$  で送入ガス中水素分圧を変えた場合の、溶鉄中硫黄濃度と反応時間の関係を示す。反応開始直後  $10\sim 15 \text{ min}$  間不安定な測定結果が認められるが、その後は硫黄濃度の低下と共に脱硫速度が次第に低下している。また水素分圧の高いほど脱硫速度は大きい。反応開始直後の不安定な測定結果は、アルゴンより水素に切り替えた直後、測定温度、反応ガス流量、および反応管内のガス置換など測定条件を直ちに調整できないために起るものと考えられる。したがってこれ以後の定常状態になった部分の結果を考察する。

本系のようにガス-メタルよりなる不均一反応では、その反応過程を次の5つの素過程に分けて考えることができる。

- (a) ガス相内における水素、硫化水素の移動。
- (b) ガス-メタル界面ガス側境界層中における水素、硫化水素の移動
- (c) ガス-メタル界面での総括化学反応(吸着、解離、界面化学反応および脱着過程を含む)。
- (d) ガス-メタル界面溶鉄側境界層中における硫黄の移動。
- (e) メタル相内における硫黄の移動(高周波炉の攪拌作用や溶鉄中の硫黄の拡散などによる)。

以上の5つの素過程のうち最も遅い素過程が律速段階となる。ところで本研究のように少量の鉄を高周波炉で溶解している状態では、溶鉄は完全攪拌で濃度均一な溶体と考えられ、(e)の過程は律速段階となりえないと考えられる。素過程(a)と(b)は反応ガスの流量によつて

影響され、流量の低い条件下ではこれらの過程が律速段階となる場合がある。しかし本研究は次項で詳述するが、脱硫速度が反応ガス流量に影響されない実験条件下で行なつたので、(c)または(d)のいずれかの過程が律速段階であるかが重要な問題となる。今、溶解温度および水素分圧が一定の条件で十分量の反応ガスを流し、(1)式の逆反応を考える必要がないような条件下では、(c)または(d)のいずれの過程が律速段階であっても脱硫速度は次の一次反応式で示される。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} K_1' [\%S] \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $[\%S]$  : 時間  $t$  (min)における溶鉄中硫黄濃度 [wt%]  
 $t$  : 脱硫時間 [min]  
 $A$  : ガス-溶鉄界面積 [ $\text{cm}^2$ ]  
 $V$  : 溶鉄の体積 [ $\text{cm}^3$ ]  
 $K_1'$  : 見掛けの脱硫速度定数 [cm/min]

Fig. 2 におけるおのおのの曲線は水素分圧一定であるので、(2)式に従つて脱硫速度  $-\frac{d[\%S]}{dt}$  と硫黄濃度の関係を図示すれば Fig. 3 のようになる。Fig. 3 の結果は測定誤差の範囲で良く直線関係を示し、(2)式の関係を満足している。すなわち水素による脱硫反応は水素

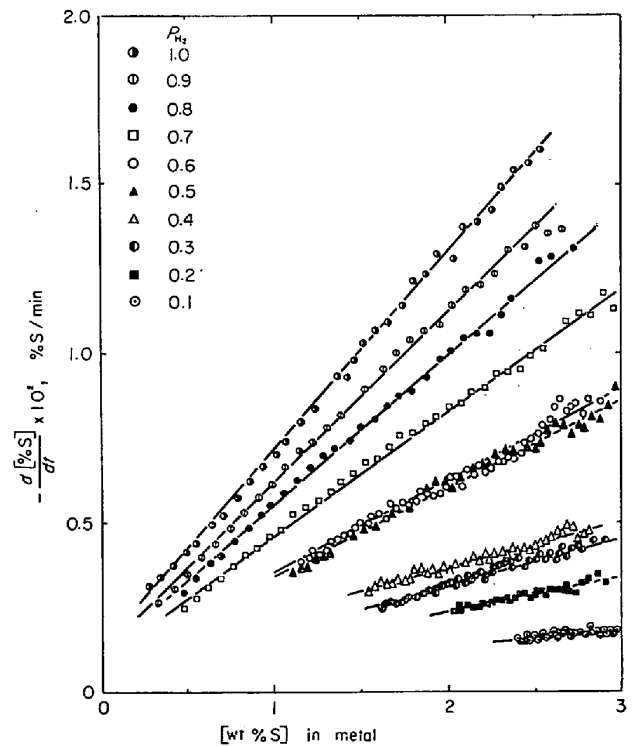


Fig. 3. Effect of partial pressure of hydrogen on the rate of desulphurization,  $V_{H_2} + V_{Ar} = 1500 \text{ ml/min}$  at  $1600^\circ\text{C}$ .

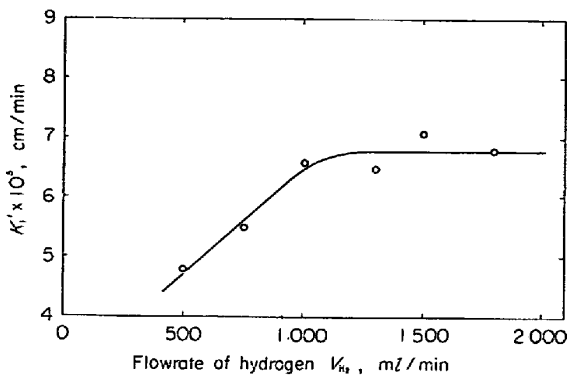


Fig. 4. Effect of flowrate of hydrogen on the apparent rate constant of desulphurization in Fe-S alloys,  $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$  at  $1600^\circ\text{C}$ .

分圧一定のもとでは硫黄濃度に比例することがわかる。同様の結果は勝藤<sup>1)</sup>, 伊藤と佐野<sup>2)</sup>, PETERS, MASSONとWHITEWAY<sup>3)</sup>, および WHITEWAY<sup>5)</sup>らによつても示されている。本系のように1分子の水素と1原子の硫黄より1分子の硫化水素を生成する反応では, 反応次数のみから(c)または(d)の素過程を分けて考えることができない点に問題がある。

3.2 反応ガス流量の影響

脱硫反応の測定条件を検討するため測定に先立ち反応ガス流量の影響について測定した。測定は  $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$  にて水素流量  $500 \sim 1800 \text{ ml/min}$  の範囲で行なつた。得られた結果を既述の理由から一次反応として処理した見掛けの速度定数  $K_1'$  と水素流量の関係を Fig. 4 に示す。これより水素流量  $1200 \text{ ml/min}$  以上では見掛けの速度定数  $K_1'$  は  $6.8 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$  と一定値を示している。本研究では水素流量を  $1500 \text{ ml/min}$  として以後の測定を行なつた。このような測定条件下では既述の(a)および(b)の過程は律速段階とはなりえない。

3.3 溶鉄の攪拌による影響

脱硫速度におよぼす溶鉄の攪拌による影響を検討することは, 前述の(c)および(d)のいずれの過程が律速段階であるかを検討する有力な手掛りの一つである。高周波炉による溶解では溶鉄の攪拌状況を任意に変え, また攪拌状況を定量的に表示することは極めて困難であるが, 溶解坩堝と誘導コイルの間に金属製の円筒を装入することにより溶鉄の攪拌状況をかなり変化させることができる<sup>7)</sup>。したがつて本研究においても  $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$  のもとで厚さ  $0.15 \text{ mm}$ , 高さ  $30 \text{ mm}$  のモリブデン製円筒を坩堝と保護坩堝の間に設置して測定を行なつた。モリブデン製円筒を使用しない場合  $1600^\circ\text{C}$  に保持するため  $6.1 \text{ kVA}$  の電力を必要とするのに対し, モリブデン製円筒を使用した場合には  $4.1 \text{ kVA}$  の電力で

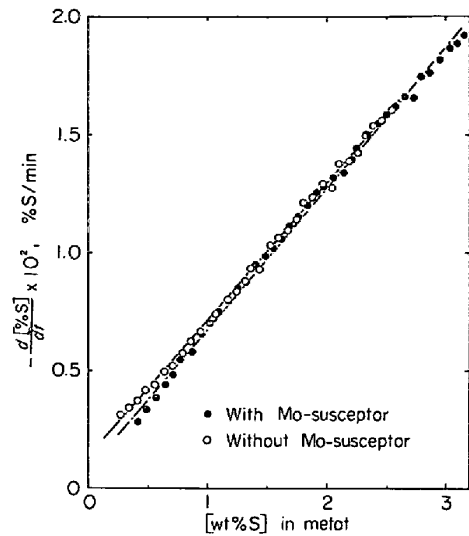


Fig. 5. Effect of stirring on the rate of desulphurization in Fe-S alloys  $V_{H_2} = 1500 \text{ ml/min}$ ,  $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$  at  $1600^\circ\text{C}$ .

十分で, 必要電力が著しく異なることにより, 溶鉄の攪拌状況は著しく相違すると考えられるが, 測定した結果は Fig. 5 に示すように見掛けの速度定数は  $K_1' = 6.4 \sim 6.8 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$  で実験誤差の範囲でよく一致し, 両者の間にはほとんど相違は見出せなかつた。これより本研究の条件範囲では脱硫速度は溶鉄の攪拌によりあまり影響を受けないことが明らかになり, このことは前述の素過程(c)のガス-メタル界面における化学反応が律速段階であることを支持しているものと考えられる。

3.4 反応ガス中の水素分圧の影響

水素-アルゴン混合ガスを使用して脱硫速度におよぼす水素分圧の影響を検討した。測定は  $1600^\circ\text{C}$ , 全圧  $1 \text{ atm}$  のもとで  $P_{H_2} = 0.1 \sim 1$  の範囲で行なつた。その測定結果を Fig. 2 に示す。脱硫速度は水素分圧の増加とともに増大している。また1次反応として(2)式より計算した脱硫速度と硫黄濃度の関係を示せば Fig. 3 のようによい直線関係が認められる。この勾配より求めた見掛けの速度定数  $K_1'$  と水素分圧の関係を示せば Fig. 6 のようになる。すなわち脱硫速度は水素分圧に比例して増大することがわかり, 水素分圧と溶鉄中硫黄濃度を考慮した全体として反応速度は(3)式で示される。

$$-\frac{d[\% \text{ S}]}{dt} = \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} [\% \text{ S}] \dots\dots\dots (3)$$

3.5 反応温度の影響

反応速度におよぼす温度の影響を求めることは, 反応機構を推定するうえでも重要であるので, 本研究においても  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ , 温度  $1450^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$  の範囲で測定を行なつた。得られた見掛けの速度定数  $K_2'$  の対数と

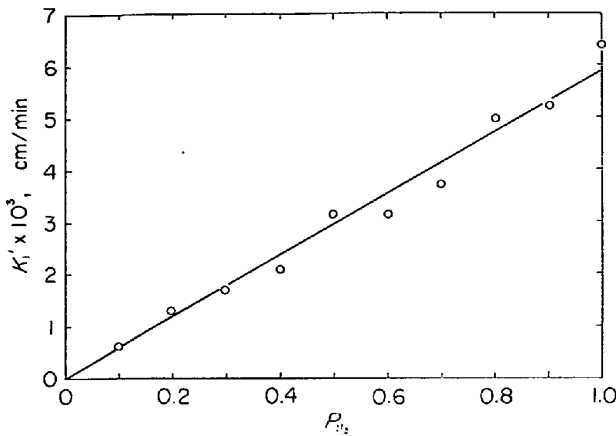


Fig. 6. Effect of the partial pressure of hydrogen on the apparent rate constant of desulphurization in Fe-S alloys,  $V_{H_2} + V_{Ar} = 1500$  ml/min at  $1600^\circ\text{C}$ .

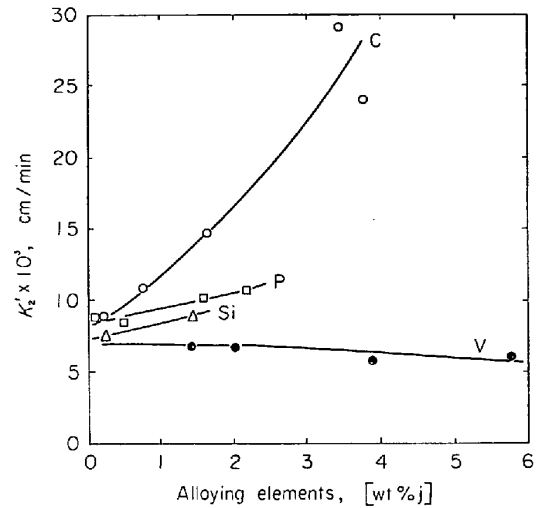


Fig. 8. Effect of alloying elements on the apparent rate constant of desulphurization in iron alloys,  $p_{H_2} = 1\text{atm}$  at  $1600^\circ\text{C}$ .

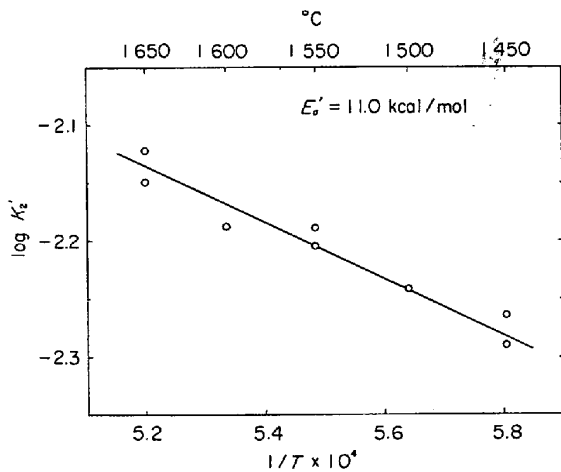


Fig. 7. Effect of temperature on the apparent rate constant of desulphurization in Fe-S alloys,  $p_{H_2} = 1\text{atm}$ .

$1/T$  の関係を示せば Fig. 7 のようになり、ほぼ直線関係があり次式で示される。

$$\log K_2' = -\frac{11000}{4.575T} - 0.884 \dots \dots \dots (4)$$

これより見掛けの活性化エネルギーとして  $11.0$  kcal/mol が得られた。

### 3.6 合金元素-炭素, 珪素, 燐およびバナジウム添加の影響

脱硫速度におよぼす合金元素の影響として、溶鉄中硫黄の活量を増大せしめる炭素, 珪素, 燐, また逆にそれを減少せしめるバナジウムについて測定を行なった。測定は  $1600^\circ\text{C}$ , 水素1気圧で炭素 4.0%, 珪素 1.5%, 燐 2.2%, およびバナジウム 5.8% の濃度まで行なった。得られた結果について見掛けの速度定数  $K_2'$  と合金濃度の関係を示せば Fig. 8 のようになる。この図より

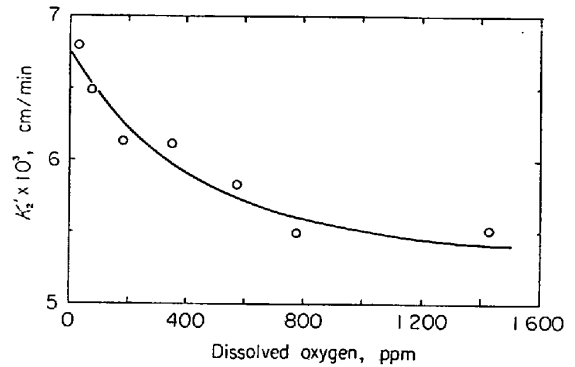


Fig. 9. Effect of oxygen on the apparent rate constant of desulphurization in Fe-S-O alloys at  $1600^\circ\text{C}$ .

溶鉄中の硫黄の活量を増大せしめる元素炭素, 珪素, 燐は脱硫を促進し, 活量を低下せしめるバナジウムは脱硫速度を小さくすることがわかる。なお Fe-C-S 系は状態図<sup>8)</sup>によれば二液相分離の範囲があるが, 本研究は二液相分離以下の組成範囲で行なった。

### 3.7 表面活性元素-酸素添加の影響

ガス-メタル間の反応のような不均一反応では微量の表面活性元素の添加により反応速度が著しく小さくなる場合のあることが報告されており<sup>9)~12)</sup>, 本研究においても表面活性元素として酸素添加の影響を検討した。測定は溶鉄中の酸素濃度を一定に保つため, 精製水素を水蒸気過飽和器および一定温度に保持した水蒸気飽和器に導いて得た一定混合比の水素-水蒸気混合ガスを反応ガスとして送り,  $1600^\circ\text{C}$ で行なった。硫黄濃度の高い Fe-S-O 合金の酸素定量は種々の困難があるので, 溶鉄中の酸素濃度は  $\text{O (in liquid iron)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Table 1. Change of the chemical composition of alloying element after melting.

Fe-C-S alloy				Fe-Si-S alloy			
Heat No.	Time min	Carbon content, wt%		Heat No.	Time min	Silicon content, wt%	
		Initial	Final			Initial	Final
C 1	291.9	0.44	0.00	Si 1	302.2	0.52	0.00
C 2	277.3	1.32	0.23	Si 2	104.6	1.62	1.30
C 3	191.9	2.57	0.70				
C 4	198.0	3.98	2.93				
C 5	130.6	4.01	3.53				

の平衡に関する学振の推奨値<sup>13)</sup>より計算した値を用い酸素定量は行なわなかつた。このようにして得られた見掛けの速度定数  $K_2'$  と酸素濃度の関係を Fig. 9 に示す。すなわち見掛けの速度定数  $K_2'$  の値は微量の酸素により著しく低下し、800ppm 以上ではほぼ一定値に達している。このような表面活性元素の影響は前述の合金元素とは異なり微量で大きい影響を持つており、後述するように溶鉄表面に正吸着するため、反応界面を減少せしめるため有効に働くと考えられる。

4. 考 察

4.1 副次反応に関する検討

測定前後における合金元素の濃度の変化について検討を試みると、燐およびバナジウムは溶解前後における濃度変化はほとんど見られず、硫黄濃度の低下に伴い、合金濃度が溶解後いくぶん増加する傾向がある。これに対し Fe-C-S 系および Fe-Si-S 系では、Table 1 に示すように溶解後合金濃度が低下している。

本研究において生成する可能性のあるガス状の硫化物と水素化物について、その標準生成自由エネルギーの値を計算して<sup>14)-19)</sup>、各化合物の平衡分圧を Fig. 10 に示した。Fig. 10 の結果より、 $H_2S$  の平衡分圧に比べて分圧が高く、問題になりそうなものは  $CH_4$  と  $SiS$  のみである。したがって Fe-C-S 系では炭素は  $CH_4$  の形で脱炭され、Fe-Si-S 系では  $SiS$  として脱珪されると考えられる。

Table 1 における珪素濃度の低下がすべて  $SiS$  の生成によるものとすれば、一回の測定において全脱硫量中の約 14% が  $SiS$  の形で脱硫されたことになり、Fe-Si-S 系における測定にはほかの系に比較してこの程度の誤差が含まれていると考える。

4.2 律速段階に関する検討

本研究においては既述のように律速段階は溶鉄側境界層内の物質移動か、または界面化学反応のいずれかであると考えられる。

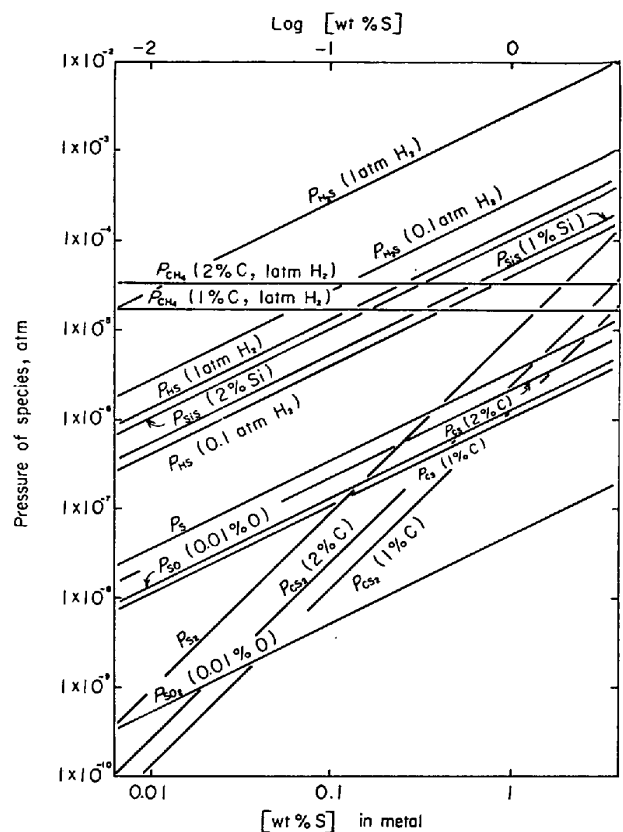


Fig. 10. Equilibrium vapor pressures of sulphur-bearing and other gases over liquid iron at 1600°C.

一方、勝藤<sup>1)</sup>、伊藤ら<sup>2)</sup>、WHITEWAY ら<sup>3)-5)</sup>の研究は脱硫速度が反応ガス流量により変化する測定条件下で行なわれているので、ガス側物質移動速度は無視できない。

本系における脱硫速度が溶鉄側境界層における物質移動律速であると仮定すれば、境膜説および MACHLIN の滲透説<sup>20)</sup>から  $K_2'$  は次式のように示される。

境膜説  $K_2' = D / \delta$  ..... (5)

滲透説  $K_2' = 2\sqrt{D \Delta t} / \pi$  ..... (6)

ここで、 $D$  : 溶鉄内硫黄の拡散係数 [ $cm^2 / min$ ]

$\delta$  : 境膜厚さ [ $cm$ ]

$\Delta t$  : 界面における流れ素片の滞留時間 [ $min$ ]

$\pi$  : 円周率

溶鉄内の硫黄の拡散の活性化エネルギーについては従来の研究<sup>21)~23)</sup>ではかなり幅のある値が報告されているが、川合の測定では 8.6 kcal<sup>21)</sup>が得られている。高周波溶解では溶解温度により  $\delta$  や  $\Delta t$  の値も変化する恐れがあるが、極めてあらい近似をすれば、溶鉄側境界層内の物質移動律速では(5)式、(6)式より脱硫反応の活性化エネルギーは 8.6~4.3 kcal と予想される。本研究の結果 11 kcal は、これよりいくぶん高い値ではあるが、かけ離れて大きい値ではなく、活性化エネルギーの結果のみからは律速段階を推測することは困難であった。

しかし溶鉄側境界層内拡散律速の場合は溶鉄の攪拌状態を変化させると  $\delta$  や  $\Delta t$  の値が変わり、(5)式、(6)式に示すように、これによつて脱硫速度は変化する。本実験結果ではモリブデン製円筒を使用した場合でも脱硫速度に相違は認められなかつた。また脱硫速度が水素分圧に比例すること、炭素、珪素、燐、バナジウム添加の影響が著しく明りょうに表われ、後述するように、これを溶鉄中硫黄の活量におよぼす合金元素の影響により説明できること、さらに酸素が表面活性元素として著しい影響を示すことなどにより、律速段階はガス-溶鉄界面での化学反応であろうと推論でき、以下化学反応律速として測定結果をまとめる。

4.3 合金元素の影響に関する考察

以上の結果より水素による溶鉄の脱硫はガス-メタル界面における化学反応が律速であると推論され、脱硫速度は溶鉄中の硫黄濃度に、かつガス相中の水素分圧に比例し、既述の(3)式によつて示されることがわかつた。しかし溶鉄中の硫黄濃度は HENRY の法則より正に偏倚するので、広い濃度範囲にわたつて測定した場合、(3)式の関係は厳密にはあてはまらない恐れがある。また溶鉄中の硫黄は HALDEN と KINGERY<sup>24)</sup>、KOZAKEVITCH と URBAIN<sup>25)</sup>、DYSON<sup>26)</sup>により指摘されているように、表面活性元素の一つであるから、硫黄について広い濃度範囲で測定すれば、脱硫速度は特異な変化を示す可能性があると考えられるので、本装置で可能な限り広い硫黄濃度範囲について測定を行なつてみた。

測定は 1600°C,  $P_{H_2}=1$  atm で硫黄濃度 4.95~1.36%, 2.92~0.91%, 0.96~0.07% の3区間に分けて行なつた。その結果は Fig. 11 に示すように、濃度範囲の狭い各測定区間では大略直線関係が認められる。しかし全体について見るといくぶん下方に偏倚しており、硫黄濃度が高くなるほど、見掛けの速度定数はいくぶん低下し、酸素の影響に見られるような大きい変化は見出されない。

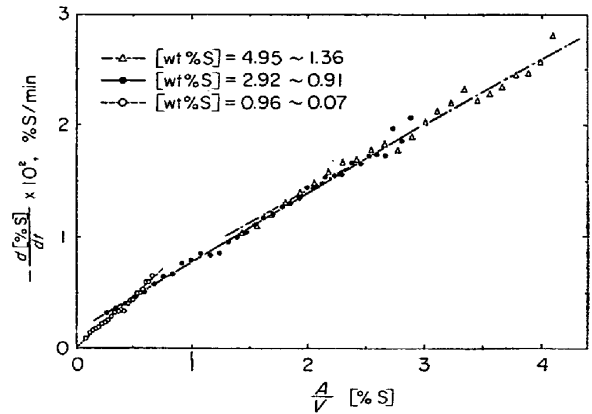


Fig. 11. Effect of sulphur on the rate of desulphurization,  $P_{H_2}=1$ atm at 1600°C.

広い濃度範囲にわたつて考える場合には、作用量として活量を採るべきであるから、(3)式は次の(7)式のようなになる。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} a_S \dots\dots\dots (7)$$

$$= \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} f_S^{\%S} [\%S]$$

ここで、 $a_S$  : 溶鉄中硫黄の活量

$f_S^{\%S}$  : Fe-S 2 元系における溶鉄中硫黄の活量係数

$A, V, P_{H_2}$  一定として(7)式を積分すれば次式をえる。

$$I_t = - \int_{[\%S]_0}^{[\%S]} \frac{d[\%S]}{f_S^{\%S} [\%S]} = \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} t \dots\dots (8)$$

ここで、 $[\%S]$  : 時間  $t$  における硫黄濃度 [wt%]

$[\%S]_0$  : 測定開始時における硫黄濃度 [wt%]

$I_t$  :  $-\int_{[\%S]_0}^{[\%S]} \frac{d[\%S]}{f_S^{\%S} [\%S]}$  の図式積分値

$P_{H_2}=1$  atm のもとで Fig. 11 の結果につき(8)式の左辺  $I_t$  の値を図式積分により求め、 $I_t$  と  $\frac{A}{V} t$  の関係

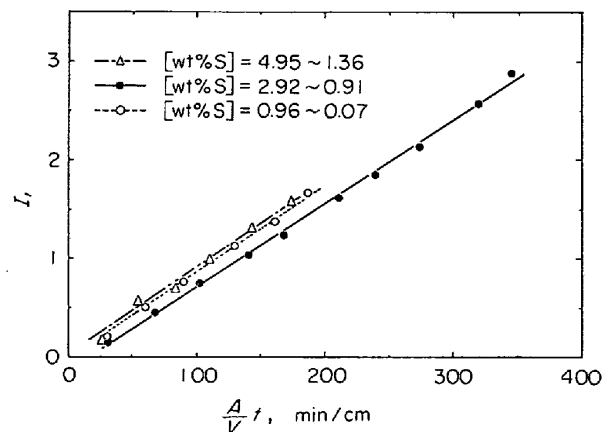


Fig. 12. Relation between  $I_t$  and  $A/V t$  in Fe-S alloys,  $p_{H_2}=1$ atm at 1600°C.

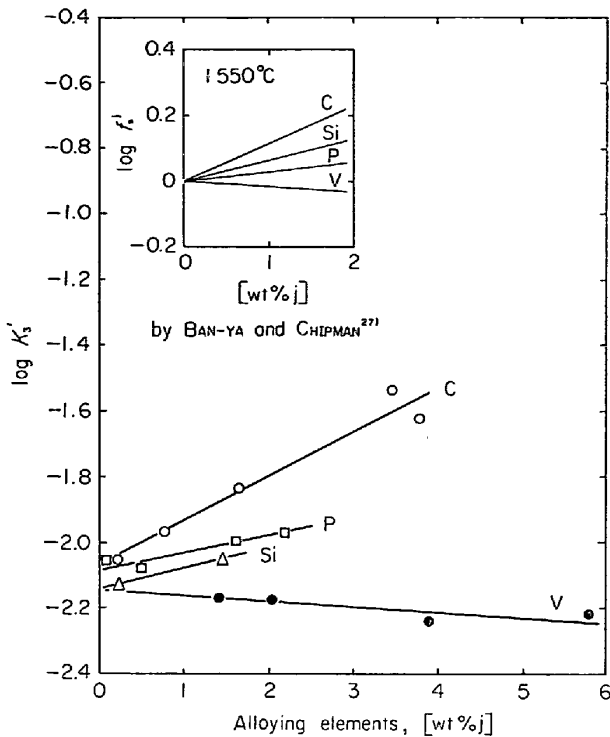


Fig. 13. Effect of alloying elements on the apparent rate constant of desulphurization in iron alloys,  $p_{H_2}=1\text{atm}$  at  $1600^\circ\text{C}$ .

を图示すれば、Fig. 12 のようになる。測定開始時における条件を同一にできないので、原点は通らないが、各測定値は完全に平行な直線で示される。すなわち作用量として活量を用いた(7)式の関係は、広い濃度範囲で満足されている。

同様の考え方は Fe-S-j 3 元系にも適用できる。溶鉄中の硫黄の活量におよぼす j 元素の影響を  $f_s^j$  とすれば、Fe-S-j 3 元系における硫黄の活量係数  $f_s$  は、 $f_s = f_s^S \cdot f_s^j$  であるから(7)式は次のようになる。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} f_s^S f_s^j [\%S] \dots\dots (9)$$

$f_s^j$  の値は合金濃度が決まれば一定の値を示し、硫黄濃度の関数ではないから(9)式を積分すると(10)式のようなになる。

$$I_t = - \int_{[\%S]_0}^{[\%S]} \frac{d[\%S]}{f_s^S [\%S]} \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} f_s^j t \dots (10)$$

(8)式と(10)式の比較より、Fe-S-j 3 元系の見掛けの速度定数を  $K_3'$  とすれば

$$I_t = - \int_{[\%S]_0}^{[\%S]} \frac{d[\%S]}{f_s^S [\%S]} = \frac{A}{V} K_3' P_{H_2} t \dots\dots (11)$$

ここで、 $K_3' = K_2' f_s^j$

また  $K_3'$  と  $K_2'$  の間には次の関係がある。

$$\log K_3' = \log K_2' + \log f_s^j$$

$$= \log K_2' + e_s^j [\%j] \dots\dots (12)$$

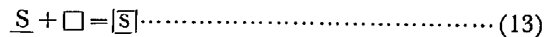
(11)式にしたがって計算した  $\log K_3'$  と合金濃度との関係を示せば Fig. 13 のようになる。同図中には BAN-YA と CHIPMAN<sup>27)</sup>により求められた  $\log f_s^j$  の値を比較のために示したが、両者の比較より(12)式の関係がよく成立していることがわかる。

4.4 表面活性元素の影響に関する検討

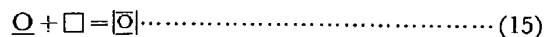
溶鉄中の酸素は表面活性元素でガス-メタル界面に正に吸着されることは ESCHE と PETER<sup>28)</sup>、HALDEN と KINGERY<sup>24)</sup>、KOZAKEVITCH と URBAIN<sup>25)</sup>らの表面張力の測定より示されている。最近萬谷、篠原、戸崎、不破<sup>12)</sup>らはガス-メタル不均一反応に吸着現象を応用して、反応速度を解析する方法を提案しているが、本系についても同様の方法が適用できる。

Fe-S-O 系合金の場合について考えると、ガス-メタル界面における化学反応が律速段階であるとして、界面反応をさらに素過程に分けると、吸着、界面拡散、界面反応、脱着を含むいくつかの素過程に分けられるが、今ここでは次の2段階に分けて考える。

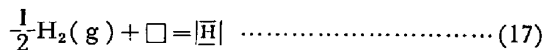
A) 溶鉄中の硫黄、酸素およびガス相中の水素がガス-メタル界面に吸着される。この反応は十分速く常に平衡状態が保たれているとする。



$$K_S = \frac{\theta_S}{(1-\theta_O-\theta_S-\theta_H)a_S} \dots\dots (14)$$



$$K_O = \frac{\theta_O}{(1-\theta_O-\theta_S-\theta_H)a_O} \dots\dots (16)$$



$$K_H = \frac{\theta_H}{(1-\theta_O-\theta_S-\theta_H)P_{H_2}^{1/2}} \dots\dots (18)$$

ここに、 $\square$ ：界面におけるあいている吸着席

$\boxed{S}$ ,  $\boxed{O}$ ,  $\boxed{H}$ ：界面におけるそれぞれ吸着硫黄、吸着酸素、吸着水素

$a_S$ ,  $a_O$ ,  $P_{H_2}$ ：溶鉄中の硫黄、酸素の活量ならびにガス相中の水素分圧

$\theta_S$ ,  $\theta_O$ ,  $\theta_H$ ：硫黄、酸素ならびに水素の吸着率

$K_S$ ,  $K_O$ ,  $K_H$ ：硫黄、酸素ならびに水素の吸着平衡定数

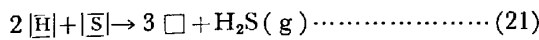
ゆえに、

$$\theta_S = \frac{K_S a_S}{1 + K_O a_O + K_S a_S + K_H P_{H_2}^{1/2}} \dots\dots (19)$$

$$\theta_H = \frac{K_H P_{H_2}^{1/2}}{1 + K_O a_O + K_S a_S + K_H P_{H_2}^{1/2}} \dots\dots (20)$$



B) 界面に吸着した硫黄と水素は化学反応により硫化水素分子を生成し、生成直後に脱着する。今この化学反応が遅く律速段階であるとして、逆反応を無視すれば、



$$-\frac{dn_S}{dt} = AK_2 \theta_H^2 \theta_S$$

$$= AK_2 \frac{K_S K_H^2 P_{H_2} a_S}{(1 + K_O a_O + K_S a_S + K_H P_{H_2}^{1/2})^3} \dots\dots\dots (22)$$

ここで、 $n_S$  : 硫黄のモル数

水素は表面活性元素としての性質が弱いことより

$K_H P_{H_2}^{1/2} \ll 1$ , また脱硫速度が硫黄の活量に比例することより  $K_S a_S \ll 1$  とすれば、

$$-\frac{dn_S}{dt} = AK_2 \frac{K_S K_H^2}{(1 + K_O a_O)^3} P_{H_2} a_S \dots\dots\dots (23)$$

またモル数と重量百分率の間には次の関係があるから、

$$-\frac{dn_S}{dt} = \frac{V\rho}{3206} \left\{ \frac{d[\%S]}{dt} \right\} \dots\dots\dots (24)$$

ここで、 $\rho$  : 溶鉄の密度

(23)式と(24)式より

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} \frac{3206}{\rho} K_2 K_S K_H^2 \left( \frac{1}{1 + K_O a_O} \right)^3 \times P_{H_2} f_S [\%S] \dots\dots\dots (25)$$

(7)式と(25)式より

$$K_2' = \frac{3206}{\rho} K_2 K_S K_H^2 \left( \frac{1}{1 + K_O a_O} \right)^3 \dots\dots\dots (26)$$

(26)式の両辺の逆数の立方根を取れば

$$\frac{1}{\sqrt[3]{K_2'}} = \frac{1}{\sqrt[3]{W}} + \frac{K_O}{\sqrt[3]{W}} a_O \dots\dots\dots (27)$$

ここで、 $W = \frac{3206}{\rho} K_2 K_S K_H^2$

酸素濃度の低い範囲は  $a_O = [\%O]$  とすることができるから、以上の仮定が正しければ測定値  $1/\sqrt[3]{K_2'}$  と  $[\%O]$  は直線関係になるはずである。この結果を Fig. 14 に示す。すなわち Fig. 9 中曲線がほぼ水平になっている右端の点を除けばよい直線関係が見出され、これより次式が得られる。

$$K_2' = 0.0067 \left( \frac{1}{1 + 0.91[\%O]} \right)^3 \dots\dots\dots (28)$$

なお以上の考察において  $K_S a_S \ll 1$  としたが、HALDEN と KINGERY<sup>24)</sup>らの溶鉄の表面張力の測定によれば、硫黄もまた強い表面活性元素であるといわれている。しかし実験事実は硫黄の作用量として活量を取れば脱硫速度は硫黄濃度に単純に比例し、酸素の場合とは著しく異なる。最近の報告<sup>29)</sup>によれば、硫黄の吸着力は酸素のそのの 1/5 以下であるとしているが、これのみでは十分な証明にはならず、さらに今後の検討が必要である。

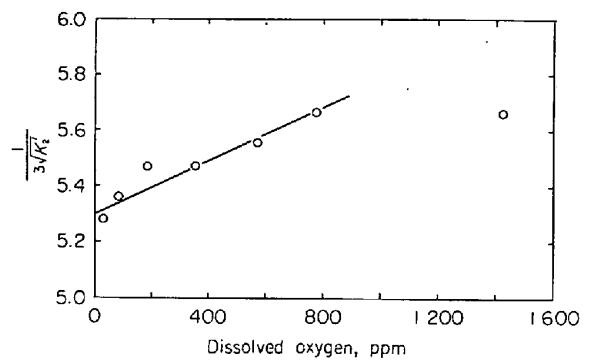


Fig. 14. Relation between  $\frac{1}{\sqrt[3]{K_2'}}$  and the concentration of oxygen in Fe-S-O alloys at 1600°C.

### 5. 結 言

水素による溶鉄の脱硫速度を測定し、次の結果を得た。

(1) 反応ガスとして水素流量が約 1 200~1 800 ml/min の範囲では、見掛けの脱硫速度定数は一定値を示す。

(2) このような実験条件下では、溶鉄中の炭素、珪素、燐およびバナジウムは、溶鉄中硫黄の活量におよぼすこれらの合金元素の影響  $f_S$  の大きさだけ、脱硫速度を変化させる。

(3) 水素による脱硫速度は溶鉄中の硫黄の活量、ならびにガス相中の水素分圧に比例し、二次反応であり、その速度式は次式で示される。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} K_2' P_{H_2} a_S$$

(4) 脱硫反応の見掛けの活性化エネルギーは 11.0 kcal/mol である。

(5) 脱硫速度は溶鉄表面に吸着した硫黄と水素とが反応し、硫化水素分子として脱着する過程が律速段階であると考えられる。

(6) 表面活性元素酸素は溶鉄表面において吸着平衡に達していると仮定することにより、その影響を定量的に表わすことができる。

終わりにあたり本研究の遂行に東北大学学生時代御協力下さいました高砂鉄工曾村倫久学士、神戸製鋼所小川恒司学士に深く感謝します。

### 文 献

- 1) 勝藤冒伸: 鉄と鋼, 43(1957), p. 802
- 2) 伊藤公允, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 1205
- 3) R. J. W. PETERS, C. R. MASSON, and S. G. WHITEWAY: Trans. Faraday Soc., 61(1965), p. 1745

- 4) S. G. WHITEWAY: *Can. Met. Quart.*, 10(1971), p. 185
- 5) J. CAMERON and S. G. WHITEWAY: *Can. Met. Quart.*, 12(1973), p. 289
- 6) L. S. DARKEN and E. T. TURKDOGAN: *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures*, ed. by G. R. BELTON and W. L. WORRELL, (1970), p. 25 [Plenum Press]
- 7) W. M. BOORSTEIN and R. D. PEHLKE: *Trans. TMS-AIME*, 245(1969), p. 1843
- 8) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: *JISI*, 179(1955), p. 155
- 9) 鈴木鼎, 森一美, 伊藤洋平: *鉄と鋼*, 55(1969), p. 877
- 10) 姉崎正治, 清水高治, 盛利貞: *鉄と鋼*, 57(1971), p. 1109
- 11) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: *鉄と鋼*, 57(1971), p. 2207
- 12) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: *鉄と鋼*, 60(1974), p. 1443
- 13) 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本学術振興会第19委5423 (昭和 34 年 4 月), *日本金属学会誌*, 23(1959), p. 667, p. 674, *Trans. JIM*, (1960), p. 38
- 14) *Physical Chemistry of Steelmaking Committee, Iron and Steel Division, AIME: Electric Furnace Steelmaking Vol. II*, ed. C. E. SIMS, (1967)
- 15) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 242(1968), p. 942
- 16) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking*, (1963), [Addison-Wesley Publishing Co. INC.]
- 17) K. K. KELLEY: *Contributions to Data on Theoretical Metallurgy XIII-Bureau of Mines Bulletin 584*, (1960), [U. S. Government Printing Office]
- 18) D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY, and R. H. SCHUMM: *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties-NBS Technical Note 270-3*, (1968), [U. S. Government Printing Office]
- 19) E. T. TURKDOGAN, L. E. LEAKE, and C. R. MASSON: *Acta Met.*, 4(1956), p. 396
- 20) E. S. MACHLIN: *Trans. AIME*, 218(1960), p. 314
- 21) 川合保治: *日本金属学会誌*, 20(1956), p. 514
- 22) A. MAJDIC, D. GRAF, and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 40(1969), p. 627
- 23) R. L. McCARRON and G. R. BELTON: *Trans. AIME*, 245(1969), p. 1161
- 24) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: *J. Phys. Chem.*, 59(1955), p. 557
- 25) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: *Rev. Mét.*, 58(1961), p. 517
- 26) B. F. DYSON: *Trans. AIME*, 227(1963), p. 1098
- 27) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, 245(1969), p. 133
- 28) W. vor dem ESCHÉ and O. PETER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 27(1956), p. 355
- 29) 不破祐, 萬谷志郎: 日本学術振興会第 19 委 9036 (昭和 45 年 1 月)