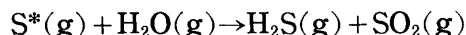


# 硫黄蒸気と水蒸気との反応について

小野 健二\* 高橋 正弘\*

## 1. 緒 言

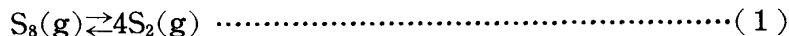
硫黄の蒸溜製錬法は、鑛石を硫黄の沸點以上 450 ~ 600°C に加熱して遊離硫黄を蒸溜し取出すものである。この様な操作の途中、氣相中に水蒸氣が存在する場合には、



の反応によつて硫黄が消費されることを考えなければならない。硫黄鑛石中に存在する水分が遊離の状態に含まれるもののみであれば、加熱の途中 100°C 附近の温度で蒸發し去り、450° 以上では水分は氣相中に僅かな量しか存在しないであろうと考えられるが、水分が結晶水の如き形で含まれる場合には、その放出は可成り高温において行われることも考えられるので、氣相中に存在する水蒸氣の量は無視され得ず、従つて水蒸氣との反応による硫黄の損失が問題となつて来る。然るに、この問題を取扱つた報告は今日迄未だ見出されない。依つて著者等は從來知られている熱力學的數値を基礎としてこの問題の究明を試みた。

## 2. 硫黄—水系混合蒸氣の組成

2. 1 硫黄蒸氣の組成 硫黄蒸氣が  $S_2(g)$ ,  $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  間の平衡より成る混合蒸氣であることは G. Preuner 及び W. Schupp<sup>1)</sup> の蒸氣密度の測定以來知られている事柄である。これら各種の分子形態間の平衡は次の如く表わされ、



(1), (2) 及び (3) 式の平衡恒數は次式で與えられる。

$$K_1 = p^4_{S_2} / p_{S_8} \dots\dots\dots(4)$$

$$K_2 = p^3_{S_2} / p_{S_6} \dots\dots\dots(5)$$

$$K_3 = p^4_{S_6} / p^3_{S_8} \dots\dots\dots(6)$$

K.K. Kelley<sup>2)</sup> によれば、(1), (2) 及び (3) の反應の  $\Delta G^\circ$  は

$$\Delta G_1^\circ = 95,200 - 6.0T \ln T - 68.28T$$

$$\Delta G_2^\circ = 64,090 - 4.0T \ln T - 44.26T$$

$$\Delta G_3^\circ = 29,250 - 2.0T \ln T - 27.81T$$

である。この値を  $\log K$  に換算すると、

$$\log K_1 = -20,813/T + 3.02 \log T + 14.928 \dots\dots\dots(7)$$

$$\log K_2 = -14,012/T + 2.01 \log T + 9.676 \dots\dots\dots(8)$$

$$\log K_3 = -6,395/T + 1.006 \log T + 6.080 \dots\dots\dots(9)$$

が得られる。

$S_2(g)$ ,  $S_6(g)$ ,  $S_8(g)$  間の平衡にある硫黄の混合蒸氣  $S^*(g)$  の壓を  $p_{S^*}$  とすれば、 $p_{S^*}$  は

$$p_{S^*} = p_{S_2} + p_{S_6} + p_{S_8} \dots\dots\dots(10)$$

で表わされる。

\* 東北大學選鑛製錬研究所

1) Preuner, G. and W. Schupp: Z. Physik. Chem. 68 (1909), 125.

2) Kelley, K.K.: U.S. Bur. Mines Bull. 406 (1937).

今、各温度において  $p_{S^*}$  が種々の値をとる場合、それに伴つて變化する  $p_{S_2}$ ,  $p_{S_6}$  及び  $p_{S_8}$  の値を求めるため、

$$(4) \text{ より } p_{S_2} = K_1^{1/4} \cdot p^{1/4} S_8 \dots\dots\dots(11)$$

$$(6) \text{ より } p_{S_6} = K_3^{1/4} \cdot p^{3/4} S_8 \dots\dots\dots(12)$$

を得て、これらを (10) 式に代入することにより

$$p_{S^*} = K_1^{1/4} \cdot p^{1/4} S_8 + K_3^{1/4} \cdot p^{3/4} S_8 + p_{S_8} \dots\dots\dots(13)$$

が得られる。同様にして、

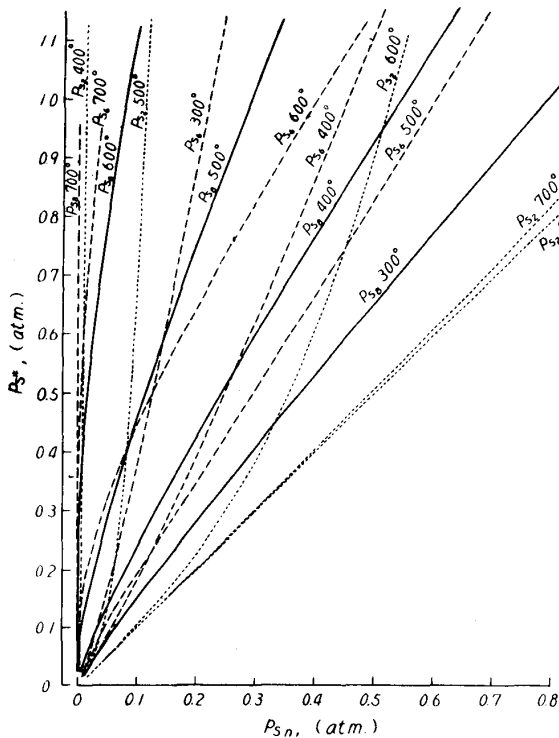
$$p_{S^*} = p_{S_2} + p^3 S_2 / K_2 + p^4 S_2 / K_1 \dots\dots\dots(14)$$

こゝにおいて (7), (8) 及び (9) より各温度における  $K_1$ ,  $K_2$  及び  $K_3$  を得て (13) 式に代入し、 $p_{S_8}$  に種々の値を與えて  $p_{S^*}$  を計算すれば、各温度における  $p_{S_8}$  と  $p_{S^*}$  の關係を求めることが出来る。又、 $p_{S^*}$  に對應する  $p_{S_2}$  及び  $p_{S_6}$  の値は (11), (12) を用いて (13) の  $p_{S_8}$  の値より求めることが出来る。第1圖は  $p_{S^*}$  の變化に伴う  $S_2(g)$ ,  $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  の各分壓の變化を示したものである。

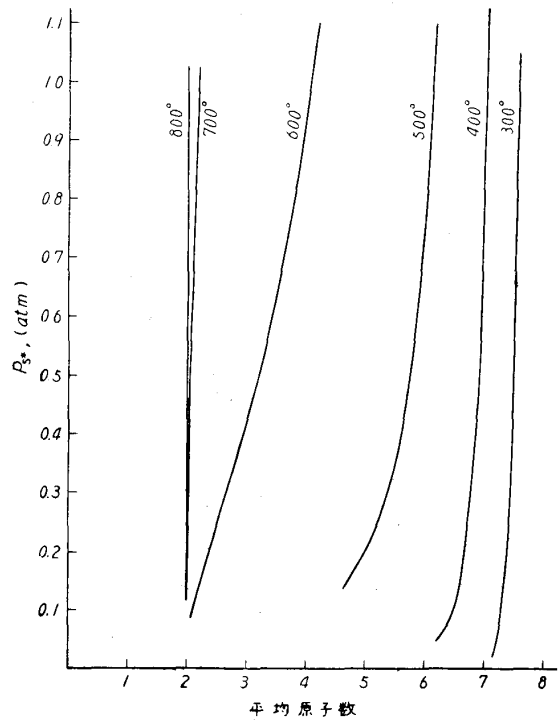
$S_2(g)$ ,  $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  の混合蒸氣において、G. Preuner<sup>1)</sup>, D.R. Stull<sup>3)</sup>, H. Braune<sup>4)</sup> 等と同様に一分子についての平均原子數を  $M$  とすれば、

$$M p_{S^*} = 2 p_{S_2} + 6 p_{S_6} + 8 p_{S_8} \dots\dots\dots(15)$$

なる關係が得られる。第1圖より求められる  $p_{S_2}$ ,  $p_{S_6}$ ,  $p_{S_8}$  及び  $p_{S^*}$  より (15) 式を用いて、各温度において  $p_{S^*}$  が變化した場合それに伴う  $M$  の値を求め、これを第2圖に示す。



第1圖 300°~800°C に於ける  $p_{S^*}$  變化に對應する  $p_{S_2}$ ,  $p_{S_6}$  及び  $p_{S_8}$  の變化



第2圖  $p_{S^*}$  變化に伴う各温度に於ける平均原子數の變化

2. 2 硫黄—水系混合蒸氣の組成 第1表の如き硫黄及び水の含有量を有する鑛石を考え、その中の硫黄及び水が蒸發する際、含有量の割合を變化することなく1氣壓の氣相を構成したと

3) Stull, D.R. : Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 1968.

4) Braune, H., S. Peter and V. Neveling : Z. Naturforsch. 6A (1951), 32.

假定する。今、硫黄蒸気を  $S_1$  と假定すると、水蒸気は白井の分子量測定<sup>5)</sup>の結果より単分子であると考えられるから、気相における  $S_1$  と水のモル分率は第2表の如くなる。然るに實際の硫黄蒸気は混合氣體  $S^*(g)$  であり、平均原子数  $M$  を考慮しなければならない。

第1表 硫黄と水の組成

	No.	1	2	3	4	5
含有量 (wt%)	硫黄	25	25	25	40	60
	水	5	10	15	10	10

第2表 硫黄と水の組成

	No.	1	2	3	4	5
モル分率	$x_{S_1}$	0.74	0.58	0.48	0.69	0.77
	$x_{H_2O}$	0.26	0.42	0.52	0.31	0.23

今、硫黄—水混合蒸気の全圧  $P=1 \text{ atm}$ 、全モル数  $N=1$  とすると、水と混合硫黄のモル数  $n_{H_2O}$ 、 $n_{S^*}$  と  $p_{H_2O}$ 、 $p_{S^*}$  の関係は、

$$p_{S^*} = \frac{n_{S^*}}{N} \cdot P \quad \longrightarrow \quad p_{S^*} = n_{S^*} \dots\dots\dots(16)$$

$$p_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{N} \cdot P \quad \longrightarrow \quad p_{H_2O} = n_{H_2O} \dots\dots\dots(17)$$

となる。又、 $S_2(g)$ 、 $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  のモル数を夫々  $n_{S_2}$ 、 $n_{S_6}$  及び  $n_{S_8}$  とすると、 $p_{S_2}$ 、 $p_{S_6}$  及び  $p_{S_8}$  は

$$p_{S_2} = \frac{n_{S_2}}{n_{S^*}} \cdot p_{S^*} \quad \longrightarrow \quad p_{S_2} = n_{S_2}$$

$$p_{S_6} = \frac{n_{S_6}}{n_{S^*}} \cdot p_{S^*} \quad \longrightarrow \quad p_{S_6} = n_{S_6} \dots\dots\dots(18)$$

$$p_{S_8} = \frac{n_{S_8}}{n_{S^*}} \cdot p_{S^*} \quad \longrightarrow \quad p_{S_8} = n_{S_8}$$

で表わされる。又、全モル数を1とすれば各蒸気のモル数はモル分率に等しいと考えられる。

各温度における  $S^*(g)$  と  $H_2O(g)$  のモル分率を求めるには、第2圖より求められる平均原子数  $M$  の適当な値を用いて、第2表の  $x_{S_1}$  の値を除しその商と第2表の  $x_{H_2O}$  より、モル分率  $x_{S^*}'$  及び  $x_{H_2O}'$  を求める。 $x_{S^*}'$  は  $p_{S^*}$  に等しいと考えてよいから、第2圖で  $x_{S^*}'$  に對應する

第3表 (1) 各温度における気相の組成

		No.	1	2	3	4	5
温 度 (°C)	300	平均原子数	7.43	7.37	7.31	7.40	7.44
		$x_{S^*}$	0.277	0.158	0.112	0.231	0.310
		$x_{S_6}$	0.078	0.050	0.038	0.068	0.085
		$x_{S_8}$	0.199	0.108	0.074	0.163	0.225
		$x_{H_2O}$	0.723	0.842	0.888	0.769	0.690
	400	平均原子数	6.76	6.62	6.58	6.72	6.79
		$x_{S^*}$	0.296	0.173	0.123	0.249	0.330
		$x_{S_2}$	0.008	0.007	0.006	0.008	0.008
		$x_{S_6}$	0.157	0.098	0.072	0.135	0.173
		$x_{S_8}$	0.131	0.068	0.045	0.106	0.149
		$x_{H_2O}$	0.704	0.827	0.877	0.751	0.670
	500	平均原子数	5.49	5.06	4.78	5.35	5.55
$x_{S^*}$		0.341	0.214	0.162	0.294	0.376	
$x_{S_2}$		0.078	0.066	0.058	0.074	0.081	
$x_{S_6}$		0.197	0.116	0.083	0.167	0.219	
$x_{S_8}$		0.066	0.032	0.021	0.053	0.076	
$x_{H_2O}$		0.659	0.786	0.838	0.706	0.624	

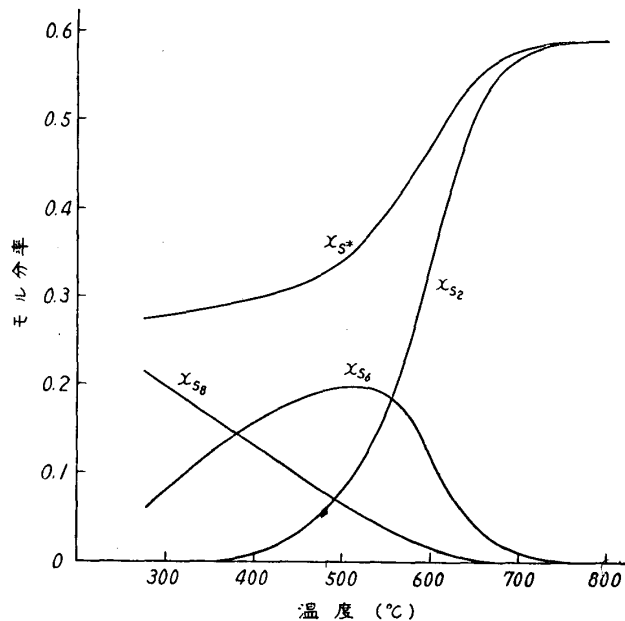
$M'$  の値を求めて、この  $M'$  の値で  $x_{S_1}$  を除してそれより  $x_{S^*}''$  を求める。この操作を反覆して  $M$  及び  $x_{S^*}$  の一定になる値を見出し、その  $M$  及び  $x_{S^*}$  の値を各温度におけるものとして採用

5) 白井俊明：日化，44 (1923)，887.

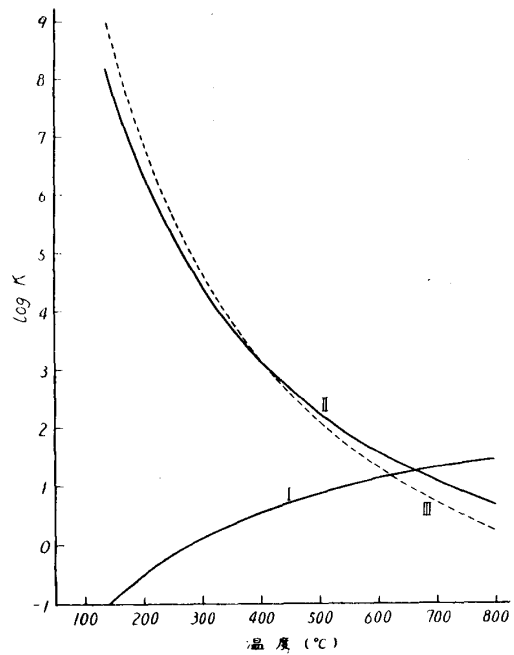
する。  $x_{S^*}$  が定まれば、  $x_{S_2}$ ,  $x_{S_6}$  及び  $x_{S_8}$  は第1圖より求めることが出来る。第3表は各温度における平均原子数  $M$ ,  $S^*(g)$  のモル分率  $x_{S^*}$ ,  $S_2(g)$ ,  $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  のモル分率  $x_{S_2}$ ,  $x_{S_6}$  及び  $x_{S_8}$ , 水蒸氣のモル分率  $x_{H_2O}$  を一括して挙げたものである。第3圖は第2表中の1なる組成を有する硫黄-水系混合蒸氣における  $x_{S^*}$ ,  $x_{S_2}$ ,  $x_{S_6}$  及び  $x_{S_8}$  の温度に伴う変化を示したものである。

第3表(2) 各温度における氣相の組成

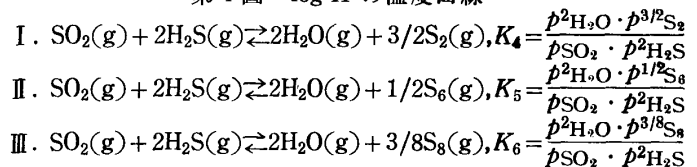
		No.	1	2	3	4	5
温度 (°C)	600	平均原子数	3.16	2.76	2.56	3.03	3.24
		$x_{S^*}$	0.474	0.333	0.265	0.423	0.508
		$x_{S_2}$	0.345	0.272	0.229	0.320	0.360
		$x_{S_6}$	0.114	0.055	0.033	0.092	0.130
		$x_{S_8}$	0.015	0.006	0.003	0.011	0.018
	$x_{H_2O}$	0.526	0.667	0.735	0.577	0.492	
	700	平均原子数	2.07	2.04	2.02	2.05	2.08
		$x_{S^*}$	0.579	0.404	0.314	0.521	0.617
		$x_{S_2}$	0.570	0.401	0.313	0.514	0.605
		$x_{S_6}$	0.009	0.003	0.001	0.007	0.012
	800	平均原子数	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		$x_{S_2}$	0.587	0.408	0.316	0.527	0.626
		$x_{H_2O}$	0.413	0.592	0.684	0.473	0.374



第3圖  $x_{S_1}=0.74$ ,  $x_{H_2O}=0.26$  なる組成を有する硫黄-水系混合蒸氣の温度變化に伴うモル分率の變化

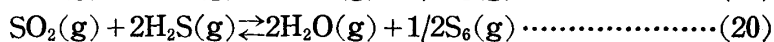
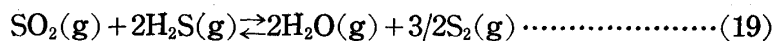


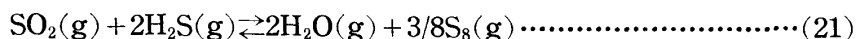
第4圖  $\log K$  の温度曲線



### 3. 氣相における硫黄と水の反應

$S_2(g)$ ,  $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  が夫々單獨に水と反應する場合には





の平衡が考えられる。(19)~(21)の平衡恒数は夫々次式で與えられる。

$$K_4 = p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^{3/2}_{\text{S}_2} / p_{\text{SO}_2} \cdot p^2_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots(22)$$

$$K_5 = p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^{1/2}_{\text{S}_6} / p_{\text{SO}_2} \cdot p^2_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots(23)$$

$$K_6 = p^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p^{3/8}_{\text{S}_8} / p_{\text{SO}_2} \cdot p^2_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots(24)$$

$K_4$ ,  $K_5$  及び  $K_6$  の温度関係式として T.F. Doumani<sup>6)</sup> 等は次の値を擧げている。

$$\log K_4 = -1,503/T + 1.38 \log T - 6.13 \times 10^{-4}T + 6.78 \times 10^{-8}T - 0.74 \dots\dots(25)$$

$$\log K_5 = 6,070/T + 2.70 \log T + 7.67 \times 10^{-4}T + 6.78 \times 10^{-8}T - 14.04 \dots\dots(26)$$

$$\log K_6 = 6,880/T + 2.69 \log T + 7.66 \times 10^{-4}T + 6.78 \times 10^{-8}T - 15.2 \dots\dots(27)$$

第4圖は(25)~(27)式より得られる温度と  $\log K$  の関係を示す曲線である。

硫黄-水系混合蒸気の組成は2.2において知ることが出来た。今、 $\text{S}^*(\text{g})$  の中で  $\text{S}_6(\text{g})$  と  $\text{S}_8(\text{g})$  は反應に關與せず  $\text{S}_2(\text{g})$  のみが(19)の反應に従うと考える。この場合平衡時における各ガスのモル數を夫々  $n_{\text{SO}_2}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{S}_2}$ ,  $n_{\text{S}_6}$ ,  $n_{\text{S}_8}$  とし、全モル數を  $N$ , 全壓を  $P$  とすれば

$$p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{N} \cdot P, p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{N} \cdot P, p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{N} \cdot P, p_{\text{S}_2} = \frac{n_{\text{S}_2}}{N} \cdot P \dots(28)$$

の形で各分壓を書き表すことが出来る。この値を(22)式に代入すれば  $K_4$  は

$$K_4 = \left( \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{N} \cdot P \right)^2 \cdot \left( \frac{n_{\text{S}_2}}{N} \cdot P \right)^{3/2} / \left( \frac{n_{\text{SO}_2}}{N} \cdot P \right) \cdot \left( \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{N} \cdot P \right)^2 \\ = n^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n^{3/2}_{\text{S}_2} \cdot P^{1/2} \cdot N^{-1/2} / n_{\text{SO}_2} \cdot n^2_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots(29)$$

で表わされる。同様に

$$K_5 = n^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n^{1/2}_{\text{S}_6} \cdot P^{-1/2} \cdot N^{1/2} / n_{\text{SO}_2} \cdot n^2_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots(30)$$

$$K_6 = n^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n^{3/8}_{\text{S}_8} \cdot P^{-5/8} \cdot N^{5/8} / n_{\text{SO}_2} \cdot n^2_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots(31)$$

$a$  モルの  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  と  $b_1$  モルの  $\text{S}_2(\text{g})$  が反應した場合を考えると、平衡時における系のガス

第4表 温度と各組成に對應する硫黄の反應量

$y_1$						
	No.	1	2	3	4	5
温度 (°C)	400	0.0052	0.0046	0.0040	0.0052	0.0052
	500	0.0356	0.0330	0.0303	0.0350	0.0360
	600	0.0700	0.0711	0.0680	0.0714	0.0685
	700	0.0687	0.0736	0.0707	0.0715	0.0659
	800	0.0631	0.0680	0.0648	0.0663	0.0604
$y_2$						
	No.	1	2	3	4	5
温度 (°C)	300	0.0104	0.0108	0.0106	0.0107	0.0103
	400	0.0301	0.0308	0.0303	0.0307	0.0296
	500	0.0562	0.0578	0.0564	0.0574	0.0551
	600	0.0667	0.0660	0.0559	0.0680	0.0651
	700	0.0180	0.0060	0.0020	0.0140	0.0240
$y_3$						
	No.	1	2	3	4	5
温度 (°C)	300	0.0112	0.0115	0.0103	0.0114	0.0110
	400	0.0314	0.0322	0.0316	0.0320	0.0310
	500	0.0538	0.0524	0.0468	0.0542	0.0529
	600	0.0393	0.0158	0.0078	0.0291	0.0474

6) Doumani, T.F., R.F. Deery and W.E. Bradley: Ind. Eng. Chem. 36 (1944), 329.

組成は  $n_{SO_2}=y_1$  とすると,  $n_{H_2S}=2y_1$ ,  $n_{H_2O}=(a-2y_1)$ ,  $n_{S_2}=(b_1-3/2y_1)$  で表わされる. 従つて (29) 式は

$$K_4=(a-2y_1)^2 \cdot (b_1-3/2y_1)^{3/2} \cdot (a+b_1-1/2y_1+n_{S_6}+n_{S_8})^{-1/2} \cdot P^{1/2}/4y_1^3 \quad (32)$$

同様に

$$K_5=(a-2y_2)^2 \cdot (b_2-1/2y_2)^{1/2} \cdot (a+b_2+1/2y_2+n_{S_2}+n_{S_8})^{1/2} \cdot P^{-1/2}/4y_2^3 \quad \dots\dots(33)$$

$$K_6=(a-2y_3)^2 \cdot (b_3-3/8y_3)^{3/8} \cdot (a+b_3+5/8y_3+n_{S_2}+n_{S_8})^{5/8} \cdot P^{-5/8}/4y_3^3 \quad \dots\dots(34)$$

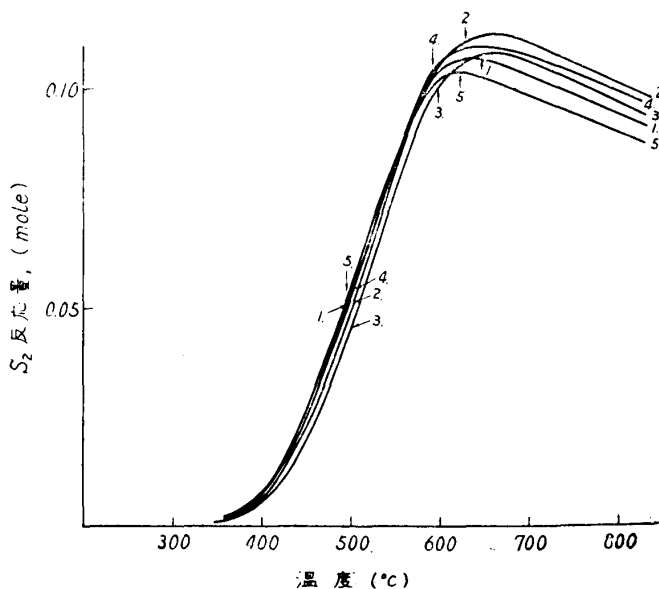
こゝにおいて反応前の全モル数を 1 とすると, (32) において  $a, b_1, n_{S_6}$  及び  $n_{S_8}$  は夫々反応前のモル分率と考えてよいから, 第3表における  $x_{H_2O}, x_{S_2}, x_{S_6}$  及び  $x_{S_8}$  の値を夫々用いて (32) により  $K_4$  と  $y_1$  の関係を示す曲線を求めて,  $y_1$  に対する  $\log K_4$  の値を圖示し, (25) より求められる各温度の  $\log K_4$  との交点よりその温度における  $y_1$  の値を求める.  $y_2, y_3$  も同様の方法で求める. 第4表は各温度における  $y_1, y_2$  及び  $y_3$  の値を記載した.

(19) ~ (21) の反応によつて消費される  $S_2(g), S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  の値は夫々  $3/2y_1, 1/2y_2, 3/8y_3$  で與えられる. 第5圖は  $S_2(g), S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  の反応量の温度による變化を示す. 圖中の 1, 2, ..., 5 の記號は夫々第2表の 1, 2, ..., 5 に相當する組成を有する混合蒸氣についての曲線であることを示す. (以下同様)

第5圖においてモル數にて與えられた  $S_2(g), S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  の反應量を  $S_1$  の値に換算して, 總計したものを  $S^*(g)$  の反應量とし, その温度變化を第6圖に示した. 反應前の  $S^*(g)$  を  $S_1$  に換算せるモル數  $M \times x_{S^*}$  と温度との關係を第7圖に示す. 第6圖より求められる  $S^*(g)$  の反應量を  $M \times x_{S^*}$  にて除し 100倍すれば硫黄反應率を重量百分率にて表すことが出来る. 第8圖は硫黄反應率を温度との關係において示したものである.

#### 4. 考 察

第5圖(1)に示した  $S_2(g)$  の反應量は  $400^\circ$  から  $600^\circ$  の間で急に上昇し,  $600^\circ \sim 700^\circ$  の間で最大値を経てから暫次減少する傾向を示している. これは第3圖に見る如く,  $S_2(g)$  のモル分率は温度上昇に伴い増加する傾向があり, この影響が  $400^\circ \sim 600^\circ$  の間における  $S_2(g)$  の反應量の増加となつて表われる. 然るに  $K_4$  の値は第4圖の如く温度上昇につれて大きくなり, (19) の反應は温度上昇と共に硫黄生成の方向に傾るために  $S_2(g)$  の反應量は小さくなる傾向を有する.  $650^\circ$  近傍よりは  $x_{S_2}$  の増加よりも  $K_4$  の變化の影響の方が強く表れるために  $S_2(g)$  の反應量が減少して行くものと思われる.  $S_6(g)$  について考えると,  $x_{S_6}$  は  $515^\circ$  附近で最も高い値をとりそれより左右に離れるに従つて小さくなつて行く. 一方  $K_5$  の値は温度上昇につれて小さくなり (20) の反應は硫黄の消費する方向に片寄る傾向を示す. 従つて第5圖(2)に見られる



第5圖(1) 温度と  $S_2$  反應量の關係

$S_6(g)$  の反應量は兩者の影響を受けて  $550^\circ$  附近迄は増加し, それ以上の温度では  $K_5$  の變化は小さく,  $x_{S_6}$  が急激に減少するため, この影響に支配されて反應量が減少するものと考えられる. 又,  $S_8(g)$  については,  $x_{S_8}$  は温度上昇に伴つて減少し,  $K_6$  の値は温度上昇と共に小さくなる.

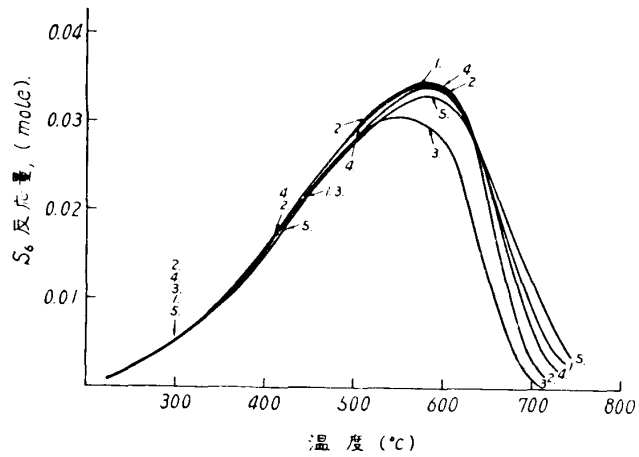
第5圖(3)における  $S_8$  反応量は  $K_6$  の變化の影響によつて  $500^\circ$  近傍迄増加するがそれ以上では  $K_6$  の變化が小さくなり、 $x_{S_8}$  が非常に小さくなるので、 $x_{S_8}$  の減少による影響が支配的となつて反応量の低下を來す結果となる。

$S_2(g)$ 、 $S_6(g)$  及び  $S_8(g)$  の反応量を總計した第6圖、反応量と  $M \times x_{S_8}$  より反応率を求めて圖示せる第8圖において  $550^\circ \sim 600^\circ$  の間に最大値が見られる。この温度は丁度  $S_2$ 、 $S_6$  の反応量の最も大きな所と一致している。又最大値の右側において反応率が左側に比し高い所にも落着いているのは、 $S_2(g)$  の反応量が  $650^\circ$  以上において未だ可成りの量があるためである。

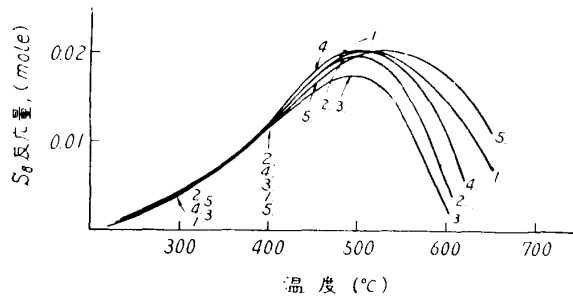
第8圖を見ると、以上の外に硫黄に対する水の割合が小さい程反応率は低く、大きい程反応率は高いということが知られる。硫黄に作用する水の量が少なければ硫黄の反応量が少なく、従つて反応率が低下するのは當然である。

上記の事柄より、蒸溜製鍊法における操業の際に、水分の影響による硫黄の實收率の低下を防ぐためには、 $550^\circ \sim 600^\circ$  附近の硫黄反応率の大きい範圍を避ければよいことが知られるが、實操業では釜内温度は正常な蒸溜作業においては  $500^\circ$  前後或いはそれ以上に上るのが普通であり、又蒸發速度即ち單位操業當りの効率を考えた場合にも、經驗的に上記の温度が採用されるものであれば、鑛石の乾燥が注意を拂うべき點となつて來る。

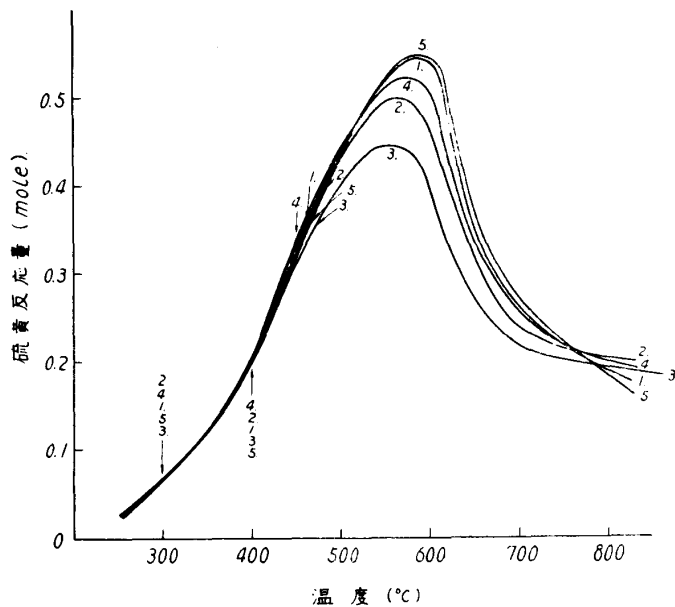
次に、この計算に當り氣相を構成する各種の蒸氣のモル分率を求めるために、原鑛石中の硫黄と水がその含有量における比率を變えることなくそのまゝの割合で氣相を構成すると假定している。然し、燒取法製鍊の過程を考えると、温度が硫黄の沸點以上迄上昇する以前において相當量の水の蒸發は既に行われているものと考えられ、その水分は新たに蒸發して來る硫黄蒸氣のために、沈澱罐の方に送り出されるであらうから、釜内における水分はこゝに用いた値よりも實際は低くなつていゝと思われる。又こ



第5圖(2) 温度と  $S_6$  反応量の關係

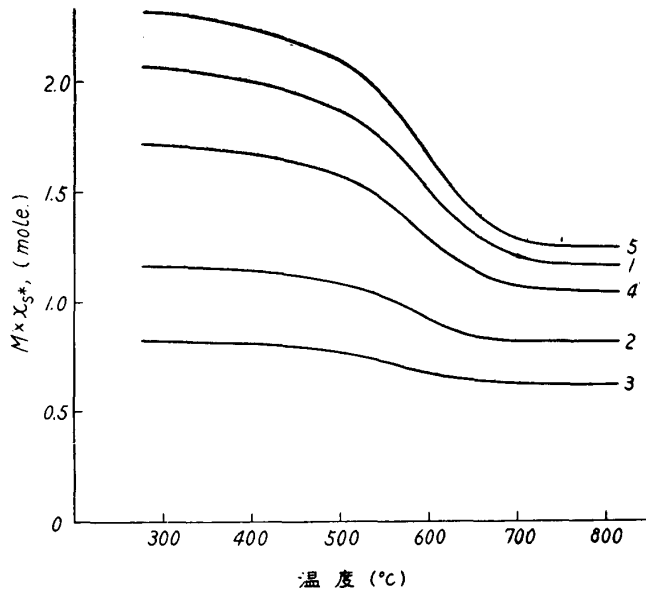


第5圖(3) 温度と  $S_8$  反応量の關係

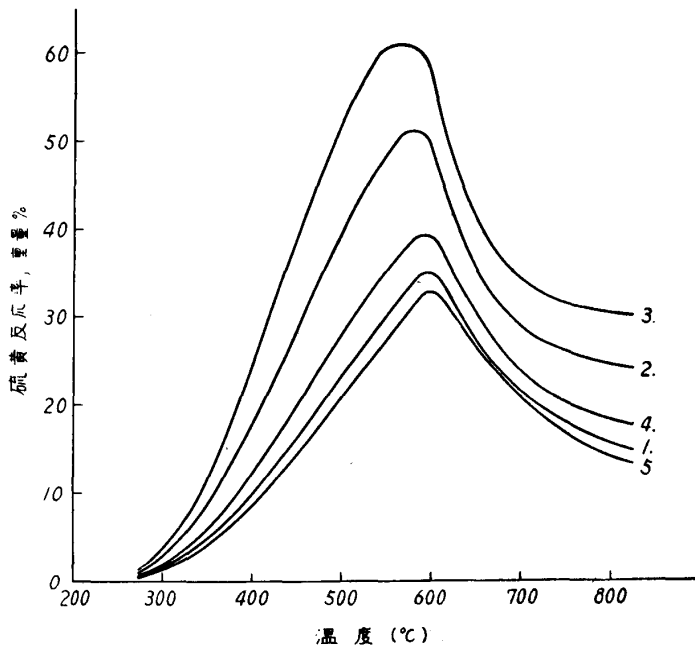


第6圖  $S_1$  に換算せる硫黄反応量と温度の關係

で求めた反応量は各温度における平衡系の値であるが、沈澱罐に導かれる途中の冷却過程の如く温度分布の均一ではない容器内を移動している反応系については、同一温度の所に滞留している時間は短く充分平衡に達しているものとは考えられない。従つて前記個所においては硫黄反応率は算出せる値より實際は低くなつて



第7圖 温度と  $M \times x_{S^*}$  の關係



第8圖 温度と硫黄反應率の關係

ているであろう。次に沈澱罐においては、温度は230°~250°では一定に保たれ、硫黄蒸氣は常に凝縮を行つている。従つてこの部分における硫黄の分壓はその温度における飽和蒸氣壓で、W.A. West 等<sup>7)</sup>によれば、液體硫黄の飽和蒸氣壓  $P_{S^*}$ は、120°~325°では

$$\log P_{S^*} = 14.7 - 0.0062238T - 5,405.1/T \dots\dots (35)$$

325°~550°では

$$\log P_{S^*} = 7.43287 - 3,268.2/T \dots\dots (36)$$

で與えられる。これによると硫黄の飽和蒸氣壓は、230°では0.007氣壓、250°では0.016氣壓となる。この外に1氣壓の氣相を構成するためには先に蒸發して釜より送り出された水蒸氣、 $SO_2$ 、 $H_2S$ 、残留する空氣が存在すると考えてよい。然し、230°~250°では硫黄蒸氣中に $S_2(g)$ は存在せず、 $S_6(g)$ 及び $S_8(g)$ と水蒸氣との反應を考えると、 $K_5$ 、 $K_6$ は共に $10^5$ 以上の大きな値であり、これらの反應による硫黄の損失は全硫黄量に比して小さいものとなる。又、この部分では高温で生成した $SO_2$ 及び $H_2S$ も温度が低下しているため逆反應によつて再び $H_2O(g)$ と $S^*(g)$ になることが考えられる。華藏では更に低温であるからこの傾向は一層大となるであろう。

以上の如く種々の假定を設けて計算を行つたが、その結果からも氣相における硫黄と水の反應の傾向は充分察知することが出来るが、實操業における蒸溜温度と鑛石中の水分とが硫黄の收率に及ぼす影響については資料に乏しいので今後の検討に俟ちたい。

7) West, W.A. and A.W.C. Menzies: J. Phys. Chem. 33 (1929), 1880.