

論 文

UDC 669.141.17 : 669.046.546

COS-CO 混合ガスによる還元鉄ペレットの
硫化について*

桑 野 祿 郎**・小 野 陽 一***

Sulfurization of Prereduced Sponge Iron Pellets by
COS-CO Gas Mixtures

Rokurō KUWANO and Yōichi ONO

Synopsis:

The rate of reaction of carbonyl sulfide with metallic iron was studied by measuring the rate of sulfurization of sponge iron pellets in COS-CO gas mixtures at temperatures from 800°C to 1000°C. The sponge iron pellets had been produced by hydrogen reduction of hematite pellets.

The results obtained are as follows:

- 1) The product shell layers were proved to be nonstoichiometric ferrous sulfide having the atomic ratio of S/Fe=1.06.
- 2) Negligible amount of carbon was deposited on the pellets in the stream of 5% COS-CO gas mixture.
- 3) The sulfurization reaction was analyzed on the basis of the unreacted-core model and it was found that the reaction was controlled by the following three steps; the gas-film mass transfer, the intraparticle gaseous diffusion, and the chemical reaction at the sulfide-iron interface.
- 4) The chemical reaction rate constant k_r and the effective intraparticle diffusion coefficient D_e are expressed respectively by the following Arrhenius type equations:

$$\log k_r = 3.053 - 13400/2.3 RT$$

$$\log D_e = 4.746 - 30430/2.3 RT$$

It is noteworthy that temperature coefficient of D_e is fairly greater than that of k_r , which results in the predominant contribution of chemical resistance to the over-all resistance even in higher temperatures.

1. 緒 言

高炉或は他の製鉄炉における還元鉄或は造滓成分への硫黄の移行はコークス或は重油などの燃焼により生成した硫黄を含む還元性ガスが関与している部分が大いと考えられ、V. H. NEUHAUS¹⁾の鉄鉱石層の含硫黄還元性ガスによる硫化、H. RAUSCH²⁾の海綿鉄の硫化に関する研究があるがまだ十分とはいえない。

そこで、本研究では含硫黄還元ガスとして COS-CO 混合ガスをもちい、気相と還元鉄ペレット間の硫黄の移行に関する若干の実験を行い検討を加えたのでその結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料としてはカイザー社製ペレットを使用した。このペレットの化学成分は T. Fe 64.60%, FeO 2.27%, SiO₂ 3.90%, Al₂O₃ 0.61%, CaO 0.47%, MgO 2.76%, である。このペレットを 325mesh 以下に粉砕した後、水約 14% を加えてハンドロール法により球形に成型して、110°C で乾燥後 1350°C、空気中で 60 min 間焼成した。

焼成ペレットは重量約 4.5 g、直径約 1.3 cm、気孔率 15.0~16.0% であつた。

実験試料ともちいた還元鉄ペレットは前記の酸化

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 1 月 30 日受付 (Received Jan. 30, 1978)

** 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

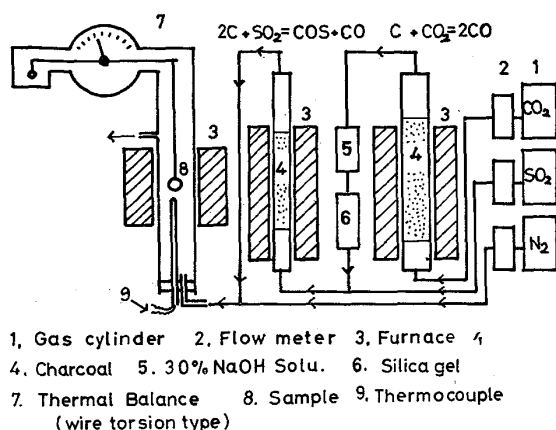


Fig. 1. Experimental apparatus for gaseous sulfuration of sponge iron pellets.

鉄ペレットを 900°C 、 2.0Nl/min の H_2 気流中で 80 min 間還元を行って製作した。なお、還元鉄ペレットは重量約 3.3 g 、直径約 1.3 cm 、気孔率約 61% であった。

2.2 実験装置

実験装置は概略を Fig. 1 に示すようにガス生成部と熱天秤部から構成されている。CO ガスは 1000°C に加熱した赤熱粒状木炭層に CO_2 ガスを通して変成した。この変成 CO ガスと SO_2 ガスを混合後、 1000°C に加熱した赤熱粒状木炭層を通すことにより CO-COS 混合ガスを得た。

還元鉄ペレットの硫化実験には反応管内径 3.4 cm のワイヤー・トーション式熱天秤を使用した。

実験温度の測定および制御は反応管内に吊された試料の下 1 cm の位置にセットした Pt/Pt13%Rh 熱電対を用い自動温度調節器を使つて行つた。反応管内の温度分布はガスの流量により変化するので、あらかじめ実験時のガス流量中での温度分布を測定して、試料中心位置から上下 1 cm 内の温度差は 5°C 以内であることが確められた。これによると試料中心点と測温点との温度差は 5°C で、この点を考慮して温度設定を行つた。

ここで使用した粒状木炭はあらかじめ 150°C で 20 h 乾燥したものを使用した。なお、生成 CO ガス中の H_2 は 0.5% 以下であった。

実験ガス中の COS 濃度は実験期間中 30 min ごとに燃焼中和滴定法によりチェックし、燃焼に先立つて濃苛性カリ溶液に試料ガスを通すことにより、 H_2S や SO_2 をこの溶液に吸収させて COS と分離する NEUHAUS ら¹⁾の方法を用いて、COS と他の硫化ガスを分離したが、この方法を用いた場合と用いなかつた場合における試料ガス中の硫黄濃度に差はみられなかつた。

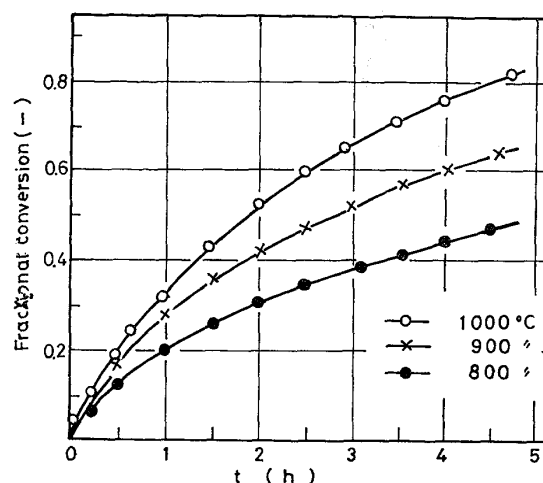


Fig. 2. Pickup of sulfur vs. time of sponge iron pellets. (gas mixture 6% COS-CO, gas flow velocity 2.2 Nl/min)

2.3 実験方法

還元ペレットを熱天秤の反応管内に吊し、反応管内を N_2 で置換し、引続き N_2 気流中で炉温を所定温度に上げた後、6% COS-94% CO 混合ガスを 2.2 Nl/min で送って硫化を行い、その際の重量増加量を熱天秤により測定し転化率を試料がすべて FeS になったとしたときの重量増加量に対する比として算出した。

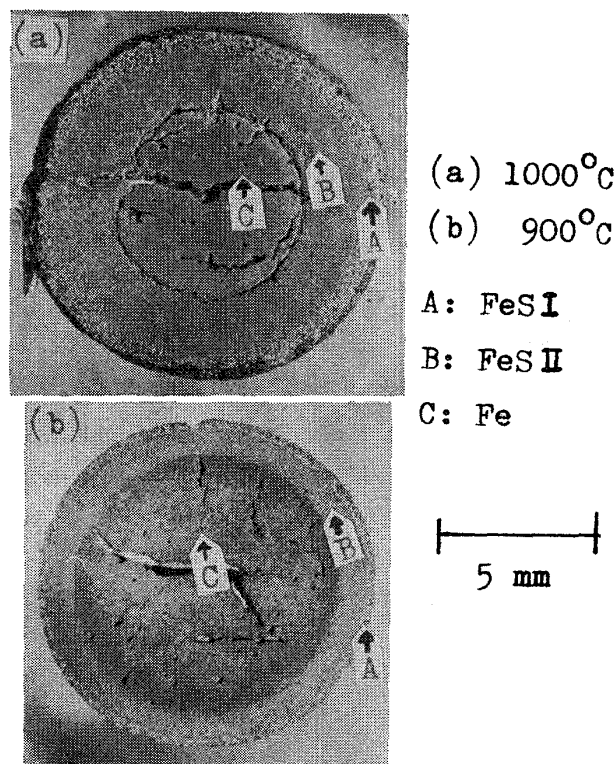


Photo. 1. Cross sections of partially sulfurized sponge iron pellets.

3. 試験結果並びに考察

3.1 転化率

各反応温度における反応時間の経過による転化率の変化の例を Fig. 2 に示した. これは 6% COS-CO 混合ガスの場合であるが, この COS 濃度では実験初期の誘導期或は潜伏期のような初期の硫化の遅れ現象はみられなくて, 反応初期において硫化速度の立上がりは大きい, 時間の経過と共にその増加割合が小さくなっていく. 又, 反応温度が高い程硫化速度は大きくなっているが, 低温では硫化速度は小さい.

3.2 実験後の試料断面観察

硫化反応の進行状況を調べるために実験後の試料断面の観察を行った. Photo. 1 は 900°C および 1000°C で硫化後の断面であるが, いずれの場合においてもマクロ的には反応生成物層は試料表面より内部へ向けトポケミカルに拡がっており, 又, 反応生成物相と末反応相の界面には境界が観察され, 反応界面の拡がった反応帯のよ

うなものは形成されていない. 又, 反応生成物層は写真でみられるように 2 層に分かれており, (以後外部の層を FeS I 層, 内部の層を FeS II 層と呼ぶ) FeS I 層は硬く粗い粒子からなる層で手で強くこすると粒子がばらばらになった. FeS II はやや密で小さな粒子からなる軟らかい, かなり粘い層で金槌で軽くたたくと金属鉄と硫化鉄界面から簡単にはくりできた.

3.3 走査型電顕による破面観察

走査型電顕により 各相の破面観察を行った結果を Photo. 2 に示した. 写真からわかるように粒子の大きさは M. Fe, FeS II, FeS I の順に大きくなり, 還元鉄層は海綿状であるのに比べ硫化鉄層は鉱物質系の粒子状である. 硫化鉄層では FeS I 層は FeS II 層の破面よりもより鉱物質の破面の様相を帯びており, FeS I 層は温度が高く反応時間が長くなれば厚くなっている. また両層の境界の観察から一度生成した硫化鉄粒子が再結晶により大きな粒子に成長している様子がわかる. 硫化鉄層が 2 相に分離して観察されるのはこのためである.

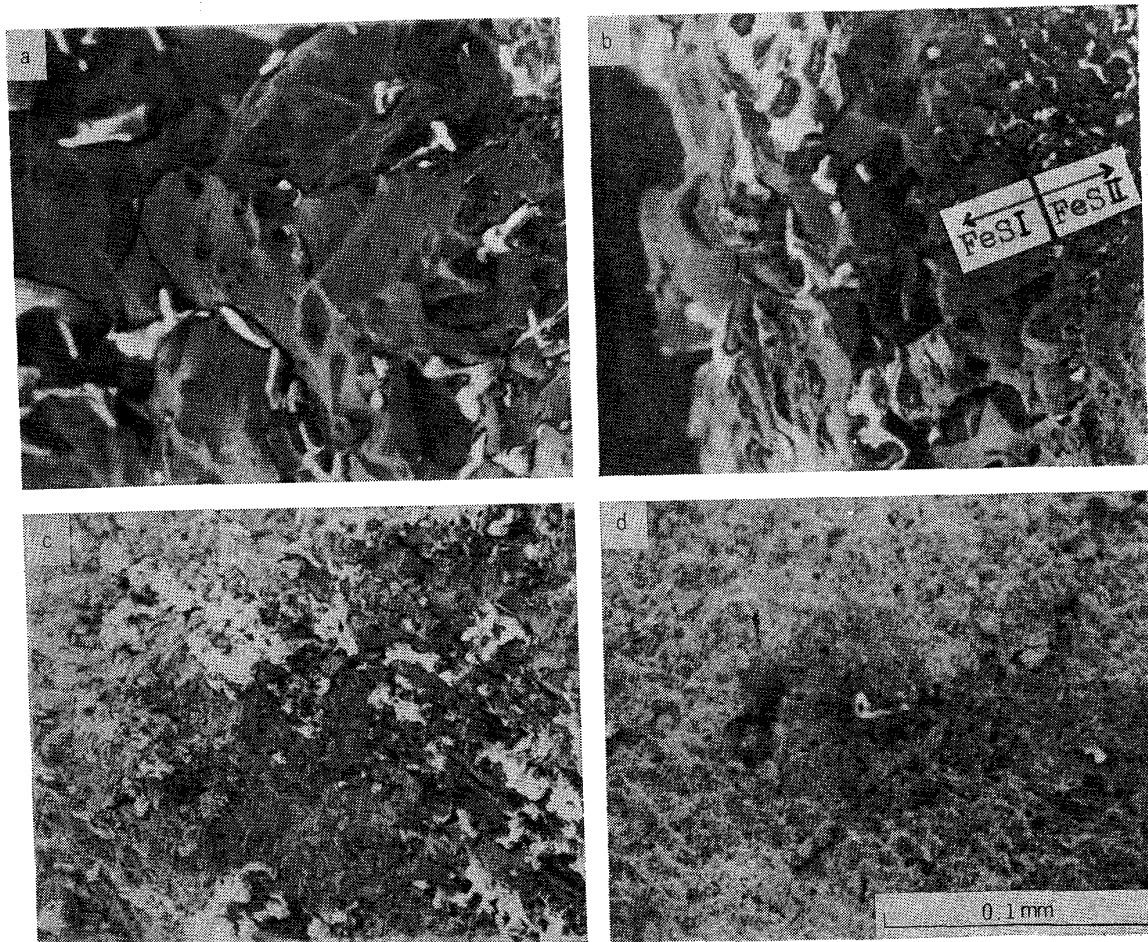


Photo. 2. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of partially sulfurized sponge iron pellet at 1000°C.

- a) FeS I layer b) FeS I-FeS II boundary layers
c) FeS II layer d) sponge iron layer

Table 1. Results of chemical analysis of C, S and Fe in FeS I, FeS II and metallic iron layers.

Temp. (°C)	Time (h)	Layer	Fe (%)	S (%)	N_S/N_{Fe}	Time (h)	Layer	C (%)
1 000	1.5	FeS-I	61.9	37.3	1.06	3.5	FeS	0.012
		FeS-II	54.8	32.8	1.05		M.Fe	0.16
		M.Fe	84.6	0.72	—			
900	2.0	FeS-I	62.3	37.5	1.05	5.0	FeS	0.071
		FeS-II	56.1	33.5	1.06		M.Fe	0.21
		M.Fe	85.0	0.49	—			
800	3.5	FeS-I	61.3	37.4	1.07	5.5	FeS	0.42
		FeS-II	55.5	33.3	1.05		M.Fe	0.86
		M.Fe	82.9	1.83	—			

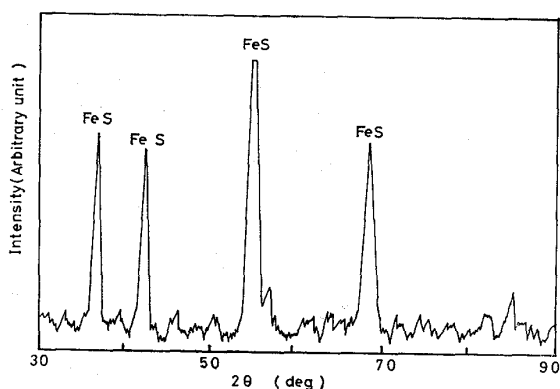


Fig. 3. X-ray diffraction diagram of FeS layer produced by sulfurization of sponge iron by COS-CO mixture at 900°C.

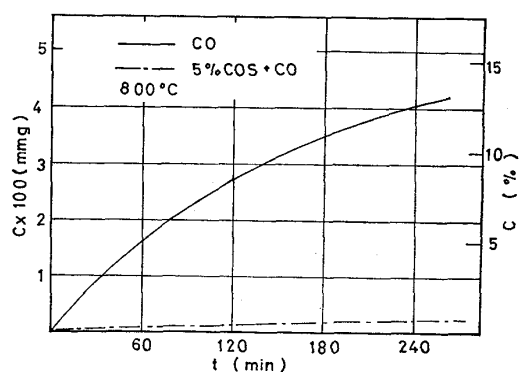


Fig. 4. Comparison of the weight of carbon deposited on sponge iron pellets in pure CO and 5% COS-CO atmospheres at 800°C.

平衡状態³⁾によると, Fe-FeS 系は 988°C に共晶点を有する. 従つて 1 000°C における実験では融液が生成する可能性が考えられるが, 本実験の結果では破面観察において融液が成した跡は認められなかつた. この点については今後の検討を要する.

3.4 硫化鉄層のX線回折結果

Fig. 3 に生成物層のX線回折による同定結果を回折ピ

ークとして示した. 図は 900°C の場合であるが他の温度の結果も同様に FeS の回折ピークのみが現われており Fe-FeS 系状態図³⁾ から本実験の温度範囲で予想されるものと一致した.

3.5 各層の化学分析結果

X線回折結果によると, 生成硫化鉄は FeS であり, FeS は Fe-FeS 状態図³⁾によると固溶体であつて硫黄は 36.0~39.7% (S/Fe の原子比が 1.00~1.14) の濃度範囲を持つている. そこで各層の S 及び Fe の化学分析を行い, その結果を Table 1 に示した. 各層の Fe と S の原子比は 1 : 1.06 であつて原子パーセントで表わすと S は 51% であり, 各層ともに S がやや過剰な固溶体と考えられる. なおこの点に関しては今後脈石成分の硫化と合わせて検討しなければならない.

次に鉄を CO 雰囲気中で加熱した場合に問題になる炭素析出反応について検討してみると, 還元鉄ペレットは 800°C で純粋な CO 気流中に吊した場合 Fig. 4 にみられるように 165 min で 10%, 330 min で約 15% のカーボン析出量がみられたが, COS-CO 混合ガスの場合には図にみられるようにカーボン析出量は 1% 程度の小さな値であつた. 実験後の M. Fe, FeS 各相の C 分析値は Table 1 にも示した. このように硫化ガスの混合によつて炭素析出が阻害されるのは試料表面に生成した硫化鉄層が炭素析出反応の触媒として働かず, むしろ鉄の触媒作用を妨げるためであろう⁴⁾.

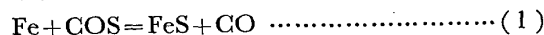
3.6 反応速度の解析

3.6.1 解析式

実験後の断面写真 (Photo. 1) にみられるように硫化鉄層と還元鉄層との間には明りような境界があり, しかも各層の化学分析結果からも明らかなように FeS 層の生長は試料表面から内部へとボケミカルに進行しており一つの界面で反応が起こつていように見える. そこで本実験の結果を一界面未反応核モデルを用いて解析を行

つた。

この場合還元鉄の COS による硫化反応が(1)式によ



うに表現され、一界面未反応核モデルに従って進行するとすれば、この反応過程は酸化鉄の還元などの場合と同様に、ガス境膜内拡散、生成物層内拡散、界面化学反応の3つの過程から成り立っており、これらの3過程を考慮した混合律速の速度式は(2)式のように書くことがで

$$\frac{X_s}{3k_g} + \frac{r_0}{6D_e} \left\{ 1 - 3(1 - X_s)^{2/3} + 2(1 - X_s) \right\} + \frac{K}{k_r(1+K)} \left\{ 1 - (1 - X_s)^{1/3} \right\} = \frac{C_b - C_e}{r_0 \cdot d_0} \cdot t \quad \dots\dots\dots (2)^5)$$

きる。(2)式の X_s を生成物層の相対厚さ F を用いて整理すると(3)式のように書きなおすことができる。

$$\left\{ \frac{t}{F} - \frac{3 - 3F + F^2}{3 \cdot k_g} \cdot \frac{r_0 \cdot d_0}{(C_b - C_e)} \right\} = \frac{r_0^2 \cdot d_0}{6D_e(C_b - C_e)} (3F - 2F^2) + \frac{K \cdot r_0 \cdot d_0}{k_r(1+K)(C_b - C_e)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

本実験の硫化速度が3過程の混合律速とすれば、実験データより左辺の値を求め $3F - 2F^2$ に対してプロットすると直線関係が成立するはずであり、その切片から k_r 、勾配から D_e が計算される⁶⁾。

3.6.2 物性値、定数

(3)式を用いて実験データを解析するには平衡定数、粘性係数、拡散係数などの推算が問題になるので十分に吟味されねばならない。本解析に用いた数値推算法について簡単に述べる。

(1) 平衡定数

(1)式の平衡定数は文献値から次の3式を参考にした。

$$\log K = 2852/T + 1.342 \quad (412 \sim 1173\text{K}) \quad \dots\dots (4a)^7)$$

$$\log K = 2887/T + 1.303 \quad (1173\text{K}) \quad \dots\dots\dots (4b)^7)$$

$$\log K = 3308/T + 0.845 \quad \dots\dots\dots (5)^2)$$

$$\log K = 2648/T + 1.346 \quad \dots\dots\dots (6)^8)$$

(4a)、(4b)式は RICHARDSONら⁷⁾の式で α 、 γ 鉄変態を考慮した式で両式は異なる直線になるが本実験の温度範囲では同一直線とみなしうる。また、(5)式は RAUSCHら²⁾が軟鉄板と COS との平衡より求めたものであり、(6)式は亀田ら⁸⁾により鉄と H_2S との平衡より得られたものである。

実験温度範囲において3式の差は小さく解析上はどの式を使用してもさしつかえないが、本解析には RICH-

ARDSON らの式を使用した。なお FeS は固溶体であつて S の濃度範囲があるがこの点に関する考慮は行わなかつた。

(2) 拡散係数、粘性係数

気相における拡散係数は藤田の式を混合気体の粘性係数は WILKE の式を使用して推算した⁹⁾。なお各成分ガスの粘度は HIRSCHFELDER の式⁹⁾で推算した。

(3) ガス境膜内物質移動係数 k_g は次の RANZ-MARSHALL の式¹⁰⁾を使用して推算した。

$$Sh = \frac{2k_g r_0}{D_{\text{CO-COS}}} = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (7)$$

3.6.3 解析結果

硫化反応がかりに界面化学反応過程によつて律速されると(3)式により F は t に比較して直線的に変化するはずである。そこで、実験結果より F と t の関係を Fig.5

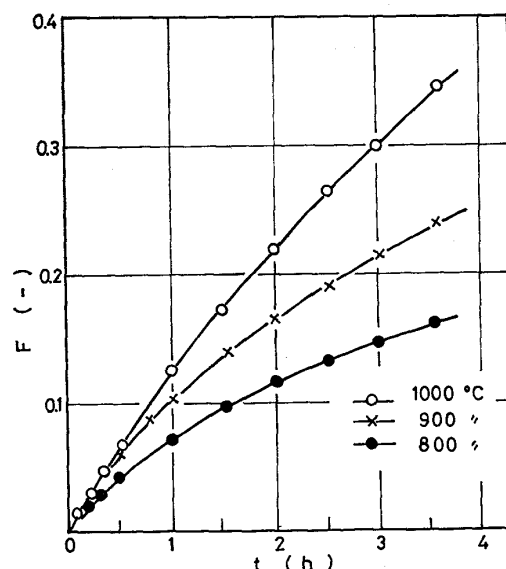


Fig. 5. Plots of chemical reaction control.

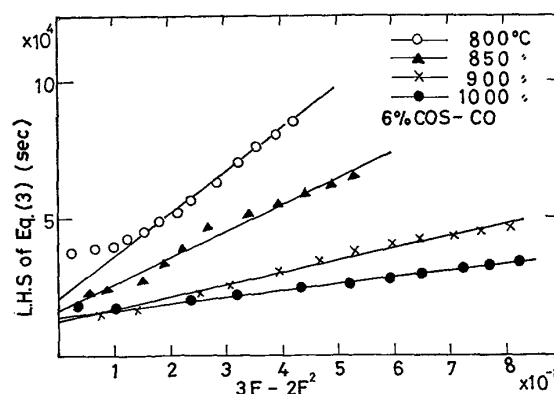


Fig. 6. Graphical analysis of sulfurization rate of sponge iron pellets based on mixed-control kinetics.

に示した。きわめて初期には直線関係が認められるが短時間のうちに直線関係が成立しなくなる。硫化の初期には硫化鉄層は非常に薄くて層内のガス拡散が反応に関与しないが反応の進行と共に生成層内のガス拡散が関与してくるためと思われる。

そこで、この反応が混合律速であると考え、(3)式の左辺を $3F-2F^2$ に対してプロットした。その1例を Fig. 6 に示す。反応初期を除くと全体的に直線関係が成立している。一般に未反応核モデルは気孔率が比較的小さい場合に適用されるとされているが、本実験の場合には試料の還元鉄ペレットは 61% 程度の大きな気孔率をもっているにもかかわらず、Fig. 6 によると十分未反応核モデルが適用できることがわかる。

Fig. 6 の切片から化学反応速度定数 k_r 、勾配から気孔内有効拡散係数 D_e を求め Table 2 に一括して示す。なお表中境界膜内物質移動係数 k_g は(7)式の関係から算出したものである。

k_r のアウレニウムプロットを取ると Fig. 7 に示すようになり、図から k_r は次式のように表示される。

$$\log k_r = 3.053 - 13400/2.3 RT \quad (8)$$

見掛けの活性化エネルギーは 13400 cal/mol で、RA-

Table 2. Rate parameters for sulfurization of sponge iron pellets by COS-CO gas mixtures.

Temperature (°C)	k_r (cm·sec ⁻¹)	D_e (cm ² ·sec ⁻¹)	k_g (cm·sec ⁻¹)
800	2.03	0.040	5.06
850	2.73	0.052	5.47
900	3.58	0.095	5.85
1000	5.10	0.32	6.68

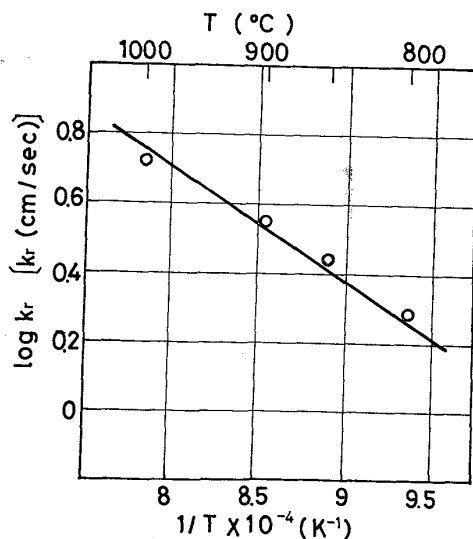


Fig. 7. Temperature dependence of chemical reaction rate constant k_r .

USCHら²⁾が軟鋼板の COS による硫化実験によつて得た活性化エネルギーの数値 10980 cal/mol にくらべて多少大きい。それは RAUSCHらの解析ではガス境界膜内拡散抵抗が反応から分離されていないためと思われる。

次に D_e についても同様なプロットをとると Fig. 8 のように図示され、 D_e は次式のように表示される。

$$\log D_e = 4.746 - 30430/2.3 RT \quad (9)$$

3.6.4 各過程の抵抗比、迷宮度

ガス境界膜内拡散、生成物層内拡散、化学反応の各過程の抵抗比を転化率で表わすと、

$$A_{kg} = 1/k_g \quad (10)$$

$$A_{De} = (r_0/D_e) \{ (1-X_s)^{-1/3} - 1 \} \quad (11)$$

$$A_{kr} = \{ k_r (1 + 1/K) (1 - X_s)^{2/3} \}^{-1} \quad (12)$$

総括抵抗は

$$A_{kt} = A_{kg} + A_{De} + A_{kr} \quad (13)$$

各過程の抵抗比は A_{kg}/A_{kt} , A_{De}/A_{kt} , A_{kr}/A_{kt} で表わされ、その結果を転化率に対してプロットしたのが Fig. 9 で、850°C、および 1000°C の例である。低温側では初期にはガス境界膜抵抗と反応抵抗が大きい反応の進行とともに反応抵抗が急激に小さくなり、逆に生成物層内拡散抵抗の割合が大きくなる。これに反して、高温側では化学反応抵抗の割合が比較的大きく反応が進んでもそれ程小さくならず、生成物層拡散抵抗の増加割合はゆるやかである。なお、ガス境界膜抵抗も全期間を通し

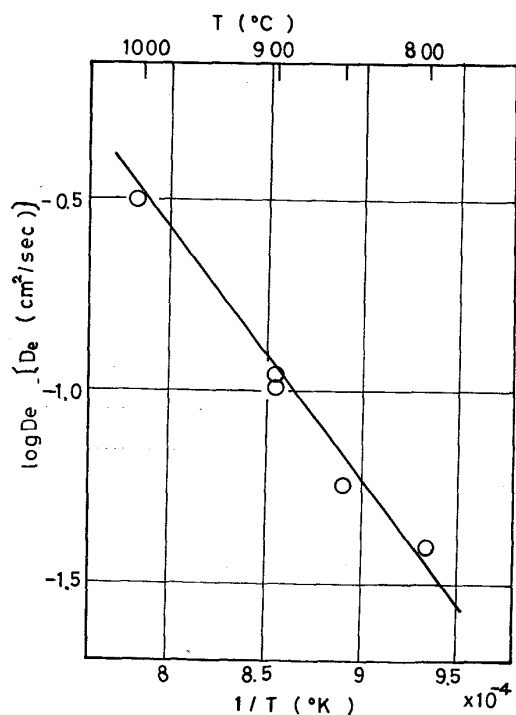


Fig. 8. Temperature dependence of intraparticle diffusion coefficient D_e .

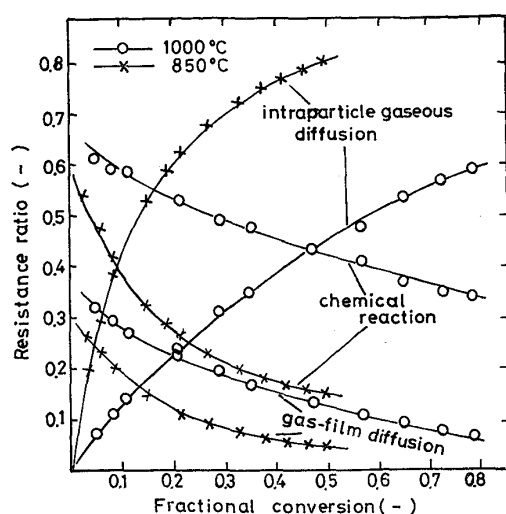


Fig. 9. Resistance for each process of gas-film diffusion, intraparticle diffusion and chemical reaction at 1000°C and 850°C.

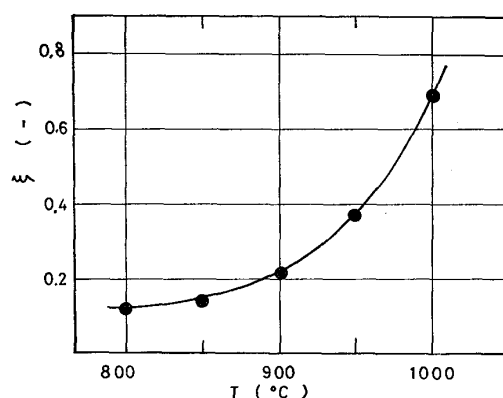


Fig. 10. Relation between labyrinth factor ξ in ferrous sulfide layer and reaction temperature.

て必ずしも無視できない程度であり、特に反応の初期には 30%~40% にもなることがわかる。

還元鉄ペレットの硫化ガスによる硫化反応のような生成物層の細孔内の拡散が関与するような反応では細孔の構造変化が反応速度に影響を与える。この構造の複雑さを示す、すなわちガス拡散の妨害効果を見積る係数に迷宮度 ξ があり次式により定義される。

$$D_e = \varepsilon_P \cdot \xi \cdot D_{\text{CO-CO}} \quad (14)$$

ここで、生成硫化鉄層の気孔率 ε_P は実験温度範囲内で温度によらず 0.23~0.24 とほぼ一定であった。そこで Fig. 8 に示した D_e の測定値と ε_P の平均値を用いて、(14) 式より迷宮度 ξ を求めた。その結果を Fig. 10 に示す。これによると高温側での変化が大きく低温側より著しく高い値となっている。

これらのことから生成硫化鉄層の細孔構造が反応温度により著しく変化して、気孔の単純化が反応温度とともに

に著しく進み、層内のガス拡散が容易になり拡散速度の温度変化も化学反応のそれに匹敵する程度の大きくなり、一般に云われている低温で反応律速、高温で拡散律速になる傾向は本実験の場合に必ずしもあてはまらないものと考えられる。なお、生成硫化鉄層は前述のように 2 層になっており、これは当然ガスの細孔拡散に何らかの影響を及ぼすものと思われるが、本研究ではその点の考慮は行なわなかった。

4. 結 言

還元鉄ペレットと COS との反応により生成するのは本実験の温度範囲では FeS で、化学量論比より S がやや過剰な固溶体であることがわかった。

還元鉄ペレットの気孔率は約 61% で、相当多孔質であるが未反応核モデルが適用できて、これによる硫化反応速度の解析が可能であった。

その結果、気孔内有効ガス拡散係数の温度変化が大きくて、一般にガス固体間の反応について云われる低温で反応律速、高温で拡散律速ということがあてはまらなくて、高温においても化学反応の影響が相当大きいことがわかった。

記 号

- C_b : ガス本体の COS 濃度 (mol/cm³)
- C_e : COS の平衡濃度 (mol/cm³)
- $D_{\text{CO-COS}}$: CO-COS 系の分子拡散係数 (cm²/sec)
- D_e : 生成物層の粒内有効拡散係数 (cm²/sec)
- d_0 : ペレットが全部 FeS になったときの S 濃度 (mol/cm³)
- ε_P : 生成物層の気孔率 (—)
- F : 生成物層の相対厚さ (—)
- k_g : ガス境界膜内物質移動係数 (cm/sec)
- k_r : 界面化学反応速度定数 (cm/sec)
- K : $\text{Fe} + \text{COS} = \text{FeS} + \text{CO}$ の平衡定数 (—)
- R : 気体定数 (cal/°K·mol)
- r_0 : 試料半径 (cm)
- Re_P : ペレットに関するレイノルズ数 $\equiv 2r_0 u \rho / \mu$ (—)
- Sc : シュミット数 $\equiv \mu / \rho \cdot D_{\text{CO-COS}}$ (—)
- Sh : シャーウッド数 $\equiv 2k_g r_0 / D_{\text{CO-COS}}$ (—)
- T : 絶対温度 (°K)
- t : 反応時間 (sec)
- u : ガス流速 (cm/sec)
- X_S : 転化率 (—)
- ρ : ガス密度 (g/cm³)
- μ : ガスの粘性係数 (g/cm·sec)
- A_{ki} : 総括反応抵抗 (sec/cm)
- A_{kg} : ガス境界膜内拡散抵抗 (sec/cm)
- A_{De} : 生成物層内拡散抵抗 (sec/cm)
- A_{kr} : 界面化学反応抵抗 (sec/cm)
- ξ : 迷宮度 (—)

文 献

- 1) *v. H. NEUHAUS, H. J. LANGHAMMER, H. G. GECK, and H. SCHENCK*: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 1
- 2) *H. RAUSCH, A. SAATÇI, W. THUMM, and F. OETERS*: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975), p. 623
- 3) *M. HANSEN*: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 704 [McGraw-Hill]
- 4) *L. v. BOGDANDY and H. J. ENGELL* (森山, 森, 荒木訳) 鉄鉱石の還元: (1975), p.161 [養賢堂]
- 5) 川合保治: 鉄冶金反応速度論, (1973), p. 100
- 6) *T. YAGI and Y. ONO*: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 7) *F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES*: JISI, 17 (1952), p. 165
- 8) 永森 幹, 亀田満雄: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 248
- 9) 佐藤一雄: 物性定数推算法, (1965), p. 77, p. 125 [丸善]
- 10) *W. E. RANZ and M. R. MARSHALL*: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p.141

[日刊工業新聞社]