

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.775 : 669.181.4

酸化鉄ペレットの還元にあつたガス状硫化物の影響*

桑野 禄郎**・奥 隆 夫***・小野 陽一****

Effects of Gaseous Sulfide on the Reduction of Iron Oxide Pellets

Rokurō KUWANO, Takao OKU, and Yōichi ONO

Synopsis:

Effects of addition of 5% of gaseous sulfide on the rate of reduction of iron oxide pellets were studied in the temperature range of 800°C to 1 000°C with the following results;

(1) The reduction rate was greatly decreased with the addition of COS and H₂S respectively to CO and H₂.

(2) Analysis of the reduction rate based on the unreacted-core model and observation of the fractured surface of partially reduced pellets by using a scanning electron microscope and an electron probe micro-analyser demonstrated that the formation of dense FeS shells offered great resistance to the intraparticle diffusion of reducing gas toward the oxide core, thus greatly retarding the reduction of pellets, and that the partial penetration of the sulfide gas into the oxide core was also responsible to the decrease of reduction rate.

Although the sulfide content of reducing gas in the present work is much higher than that of blast furnace shaft gas, the present results will be helpful for better understanding of the behavior of sulfur in the blast furnace shaft.

1. 緒 言

高炉内の硫黄の挙動に関して、近年、スラグ-メタル反応だけでなく、炉内ガス中に含まれるガス状硫化物と高炉装入物との間の硫黄の移行に関心が持たれ、NEUHAUSらを始めとしてかなり多くの研究が行われている。^{1)~16)}特に、最近、ガス状硫化物はアルカリとともに融着帯の形成に関与していることが明らかになり、一層の注目を集めている^{8)~13)}。

著者らも、高炉における硫黄の挙動に関する研究の一環として、先に還元鉄ペレットのガス状硫化物からの硫黄吸収速度に関する実験結果を報告した^{14)~15)}。それに引き続いて、本研究では、酸化鉄ペレットの還元速度にあつた還元ガスに含まれるガス状硫化物の影響について若干の実験を行い検討を加えたので、その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料としてはカイザー・ペレットを使用した。その化

学組成は T. Fe 64.60%, FeO 2.27%, SiO₂ 3.94%, Al₂O₃ 0.16%, CaO 0.47%, MgO 2.76% である。このペレットを一たん 325 mesh 以下に粉碎した後、水約 14% を加えてハンドロール法によつて球形に成型して、乾燥空気中で 1 300°C 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±1% であつた。

2.2 反応ガス

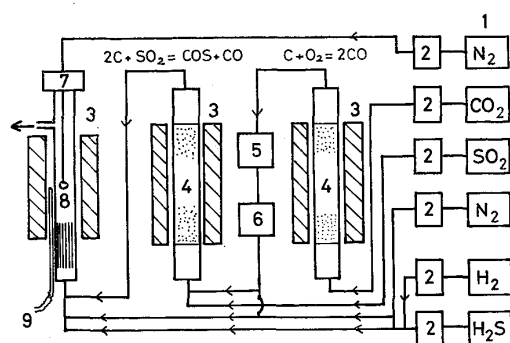
高炉内で生成するガス状硫化物としては H₂S, COS, CS₂, S₂, CS, SO, SO₂ などが考えられるが、水上⁵⁾らおよび高橋ら¹³⁾の推算によると、本実験の温度範囲(800~1000°C)では、その 94.8~94.9% が H₂S, 4.6~4.8% が COS で、他は無視できるくらい少ない。そこで、本実験ではガス状硫化物として H₂S と COS を選び、還元と硫化の同時反応のガスとしては H₂-5% H₂S および CO-5% COS を使用した。なお、本実験における H₂S および COS の濃度は高炉内の条件(上記推算によると $P_{H_2S} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ atm}$, $P_{COS} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ atm}$)にくらべると著しく大きい、本実験の結果は一つの基礎的な情報としての意義はあるものと思われる。

* 昭和54年10月本会講演大会にて発表 昭和55年1月21日受付 (Received Jan. 21, 1980)

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

*** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University)

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



1. Gas Cylinder 2. Flow meter 3. Furnace
4. Charcoal 5. Soda lime 6. Silica gel
7. Thermal balance 8. Sample 9. Thermo-couple
(Strain gauge type)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2.3 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。CO 還元の場合には、CO₂ ガスを 1000°C に加熱した木炭層を通して CO ガスに変成したものを使用した。CO-COS による還元・硫化同時反応の場合には、上記の変成ガスに SO₂ を混合して 1000°C の木炭層を通し、SO₂ を COS に変成することにより、所定の混合比の CO-COS 混合ガスを得てこれを使用した。H₂ 還元および H₂-H₂S による同時反応の場合にはそれぞれボンベ詰めの市販ガスを使用した。

実験には、ストレンゲージを利用して自作した反応管内径 3.4 cm の自動記録熱天秤を使用し、反応に伴う試料の重量変化を測定した。なお、反応管内の温度分布はガス流量によつて変化するので、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、均熱帯の温度が 5°C 以内で一定に保持されるように温度設定を行った。

2.4 実験操作

酸化鉄ペレット 1 個を白金線で熱天秤につるし、N₂ ガス中で所定温度まで昇温した後、反応ガスに切り替えて反応を行わせ、試料の重量変化を測定した。還元の場合には、純粋な CO あるいは H₂ ガスを使用し、重量減少量より還元率を算出した。還元・硫化同時反応の場合には、試料の重量変化としては、還元による重量減と硫化による重量増が合成されて表れるので、一定時間で反応を中止して試料を取り出し、試料中の硫黄を燃焼容量法で分析して硫黄の吸収率を求め、さらにこれと重量変化より還元率を算出した。

実験温度は 800°, 900°, 1000°C でガス流量はいずれの場合も 2.2 Nl/min とした。

3. 実験結果並びに考察

3.1 反応率曲線

Fig. 2 は酸化鉄ペレットの CO 還元による重量減少率 f_R と CO-COS による還元・硫化同時反応による重量減少率 f_{RS} の経時変化の例を示したものである。同時反応においては、試料の重量はほとんど変化しないか、あるいは増加の傾向を示しており、還元反応と同時に硫化反応が進行していることが分かる。

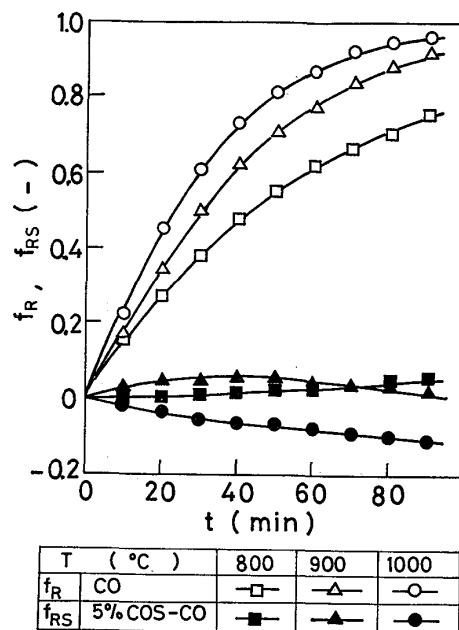


Fig. 2. Fractional weight loss curves during the reduction and the simultaneous reduction and sulfidation reaction.

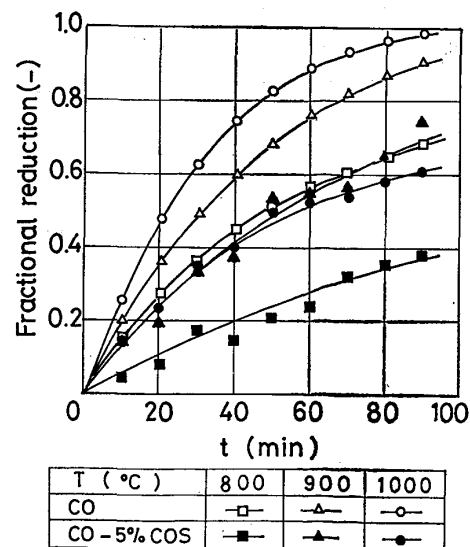


Fig. 3. Fractional reduction curves for CO reduction and 0.95 CO-0.05 COS simultaneous reaction of iron oxide pellets.

そこで、前述の方法で還元と硫化を分離して求めた還元率の経時変化を Fig. 3 に黒塗り印で示す。図中の白抜き印は純 CO による還元率曲線である。これによると、各温度で CO 還元に対して同時反応においては還元が遅くなっている。また、同時反応では、1000°C の方が 900°C よりも還元が幾分遅くなっていることが注目される。

Fig. 4 は H_2-H_2S による同時反応における還元率の経時変化 (黒塗り印) を H_2 還元におけるそれ (白抜き印) と比較して示したものであるが、この場合も同時反応の方が還元が遅れており、特に低温ほど遅れが著しい。

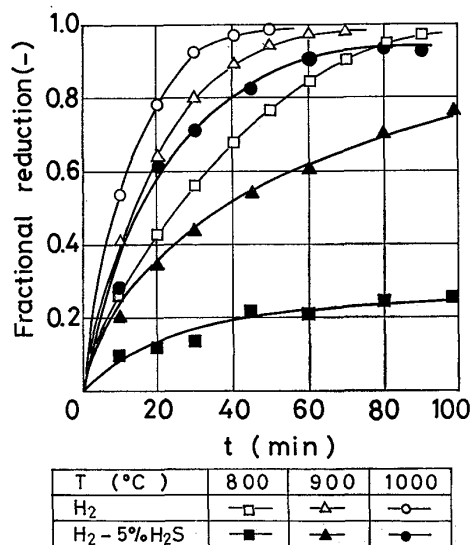


Fig. 4. Fractional reduction curves for H_2 reduction and $0.95 H_2-0.05 H_2S$ simultaneous reaction of iron oxide pellets.

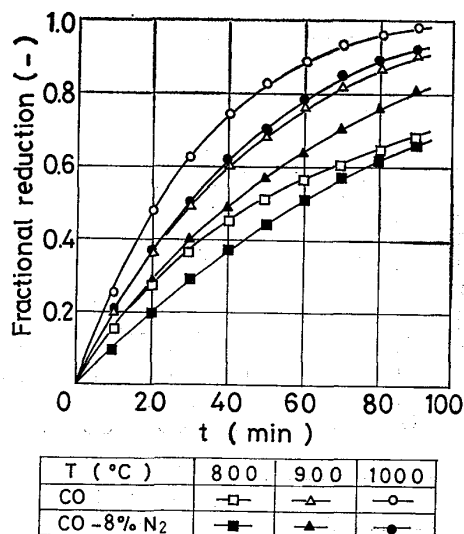


Fig. 5. Comparison of fractional reduction for CO reduction with fractional reduction for CO- N_2 reduction under reduced CO partial pressure.

同時反応の場合、実験結果から還元率と同時に試料硫黄吸収率も求まる。その結果、詳細は省略するが、既報¹⁴⁾¹⁵⁾の還元鉄ペレットの場合と同様に、反応温度の上昇に伴って硫黄の吸収速度も増加する。

さて、還元ガスにガス状硫化物を混合した場合に還元速度が低下する原因の一つとして、そのことによる還元ガスの分圧の低下、したがって還元反応の推進力の低下が考えられる。この点を検討するために、不活性ガスである N_2 を還元ガスに混合して還元ガスの分圧を同時反応の場合と同程度にして還元実験を行った。その結果より Fig. 5 に CO-8% N_2 による還元率曲線 (黒塗り印) を純 CO による還元率曲線 (白抜き印) とともに示した。また、Fig. 6 には CO-8% N_2 による還元率曲線 (白抜き印) と CO-5% COS による還元率曲線 (黒塗り印) を比較して示した。これらの図を比較すれば分かるように、ガス状硫化物の混合による還元速度の低下は還元ガスの分圧低下によるものよりはるかに大きく、還元ガスの分圧低下も還元速度の低下の原因の一つではあるが、その影響は比較的小さいことが分かる。 H_2 , H_2-N_2 , H_2-H_2S による還元においても同様な結果が得られた。

3.2 未反応核モデルによる解析

Photo. 1 は同時反応を途中で止めてその断面を観察したものである。すなわち、(a)は CO-COS による同時反応を各温度で 60 min 間行わせた後の断面で、外側から FeS, M. Fe, FeO 層が観察され、800°C では中心部に未還元 Fe $_2O_3$ が残っているのがみられる。

(b)は H_2-H_2S による同時反応を 30 min 間行わせた

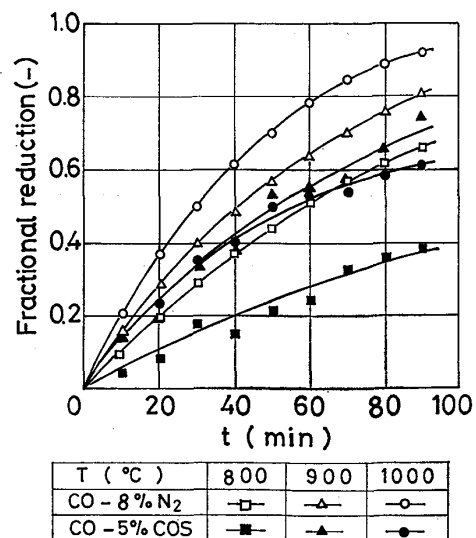


Fig. 6. Comparison of fractional reduction for $0.95 CO-0.05 COS$ simultaneous reaction with fractional reduction for CO- N_2 reduction under reduced CO partial pressure.

断面である、この場合も CO-COS の場合と同様な断面状況が観察される。同時反応における還元と硫化は、これらの写真でみるかぎり、別々の界面で、いずれもトポケミカルに進行している。

そこで、同時反応においては、還元と硫化が別々の界面において互いに独立に起るものと仮定して、それぞれの還元反応に次に述べる一界面未反応核モデルに基づく、混合律速の解法¹⁶⁾を適用して還元反応の見掛けの反応速度定数 k_r および粒内拡散係数 D_o を求めた。

解析法 還元反応が一界面未反応核モデルに従って進行するものとすれば、この反応過程は、ガス境膜内拡散、生成層内拡散、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次のように書くことができる。

$$\dot{n} = -4\pi r_i^2 d_o \frac{dr_i}{dt} = \frac{4\pi r_{O_2}(C_{Ab} - C_{Ae})}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{D_o} \cdot \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i} + \frac{1}{k_r(1 + 1/K)} \cdot \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2} \dots (1)$$

(1)式を積分して、時間 t と、相対厚さ f との関係に整理すると、次式のように書ける。

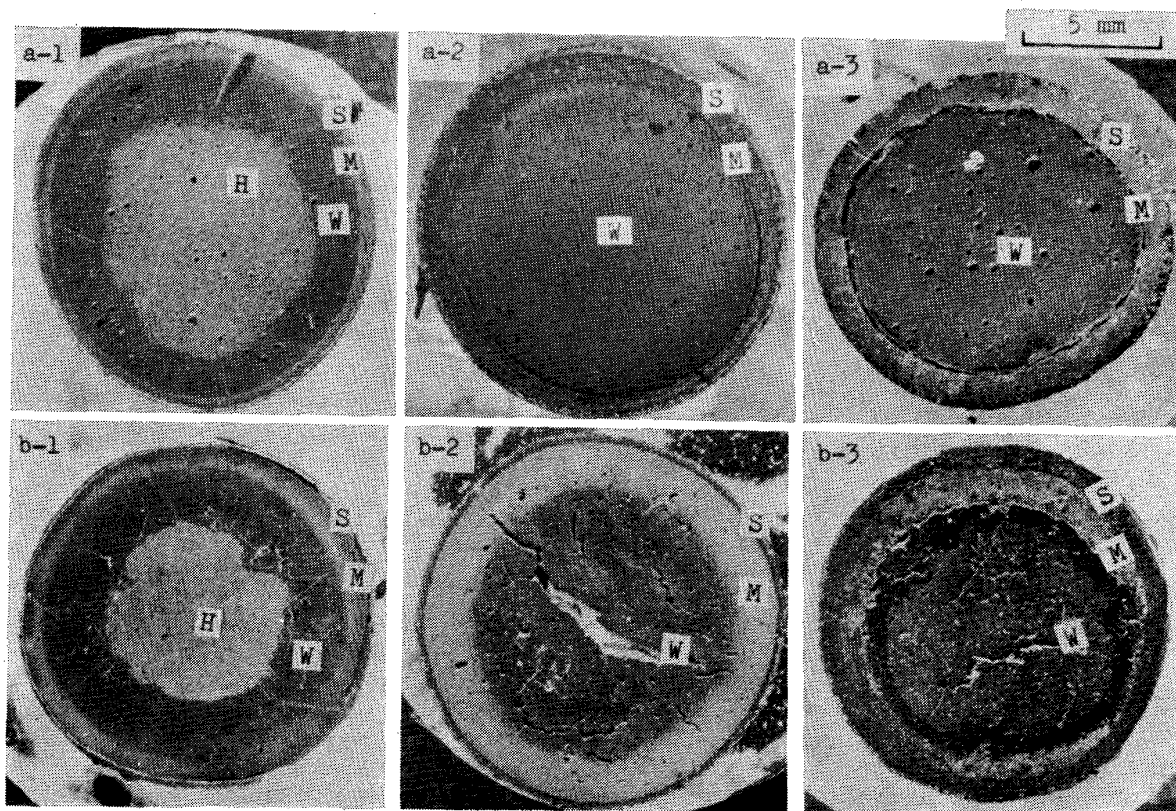
$$\frac{C_{Ab} - C_{Ae}}{r_o d_o} \cdot \frac{t}{f} - \frac{1}{k_g} \cdot \frac{(3 - 3f + f^2)}{3} = \frac{r_o}{6D_o} (3f - 2f^2) + \frac{1}{k_r(1 + 1/K)} \dots (2)$$

ただし、 $f = (r_o - r_i)/r_o = 1 - (1 - F)^{1/3}$

ここで、 k_g は RANZ らの式¹⁷⁾より推算した。

ここで還元速度が3過程の混合律速とすれば実験データより(2)式の左辺の値を求め、 $3f - 2f^2$ 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_o が得られる。その結果より、Fig. 7に同時反応における還元の速度パラメータを純粋ガスによる還元の速度パラメータとともにアレニウス・プロットの形で図示した。純粋ガスによる還元と同時反応における還元を比較すると、 k_r 、 D_o ともに同時反応の場合の方が小さい。

速度定数 k_r については、同時反応の場合は純粋ガスの場合の $1/1.1 \sim 1/2.3$ で両者の差は比較的小さく、温度依存性もあまり大きな違いはない(活性化エネルギー: $13 \sim 19$ kcal/mol)。



a: CO-CO (60min), b: H₂S-H₂ (30 min), 1: 800 °C, 2: 900 °C, 3: 1000 °C

S: FeS, M: Metallic Fe, W: Wüstite, H: Hematite

Photo. 1. Cross sections of partially reduced and sulfurized pellets.

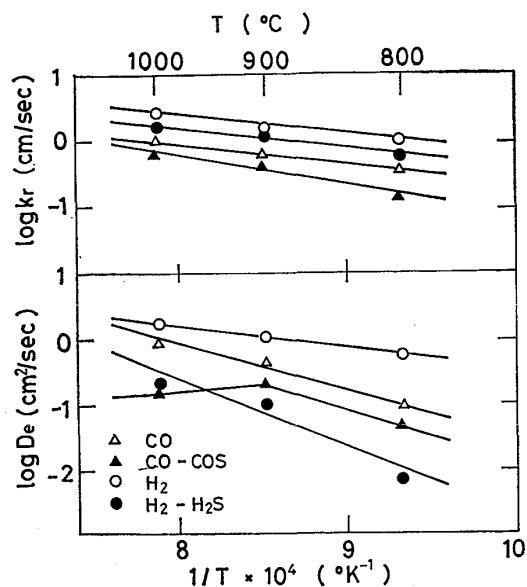
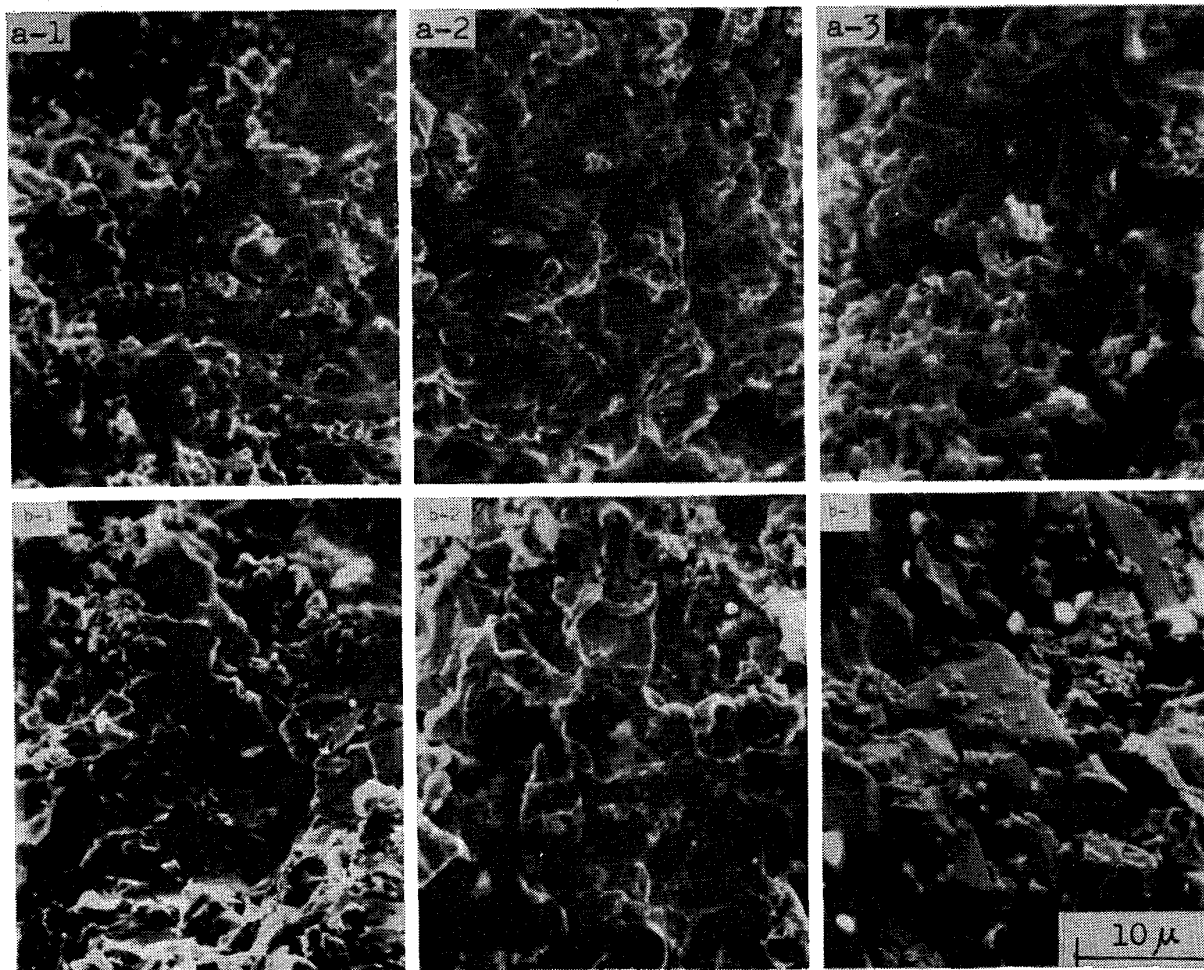


Fig. 7. Temperature dependence of the reduction rate parameters; K_r and D_e .

一方、粒内拡散係数 D_e についてみると、CO-COS 系は $1/2 \sim 1/6$ であるが、 H_2-H_2S 系は図にみるように特に差が大きく、しかも 1000°C で $1/5$, 900°C で $1/8$, 800°C で $1/60$ と温度の低下にともなつてその差が急激に大きくなっている (見掛けの活性化エネルギー: H_2 還元 13 kcal/mol , H_2-H_2S 還元 47 kcal/mol)。Fig. 4 で低温ほど還元の遅れが大きくなっているのは、このような D_e の温度依存性の違いによるものと思われる。また、Fig. 7 によると、CO-COSによる還元では、 D_e は 1000°C の方が 900°C におけるよりも小さく、これが、Fig. 3 に示した同時反応における 1000°C の還元の遅れの原因と考えられる。

つぎに、(1)式の右辺の分母は左から、ガス境膜抵抗、粒内拡散抵抗、界面化学反応抵抗を表しており、それぞれを次のようにおくと、



a: metallic Fe, b: FeS, 1: 800°C , 2: 900°C , 1000 $^\circ\text{C}$.

Photo. 2. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of metallic Fe layers after the reduction with CO and FeS layers after the simultaneous reaction with $0.95 \text{ CO}-0.05 \text{ COS}$.

$$R_g = \frac{1}{k_g}, \quad R_D = \frac{1}{D_e} \cdot \frac{r_o(r_o - r_i)}{r_i},$$

$$R_c = \frac{1}{k_r(1 + 1/K)} \cdot \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2$$

総括抵抗 R_t は

$$R_t = R_g + R_D + R_c \dots \dots \dots (3)$$

で表すことができ、各過程の抵抗は総括抵抗に対する各過程の抵抗の割合よりえられる。本実験の結果より 900 °C における抵抗比を計算してみると、Fig. 8 のようになり、ガス状硫化物の添加により粒内拡散抵抗の寄与が著しく大きくなることがわかる。

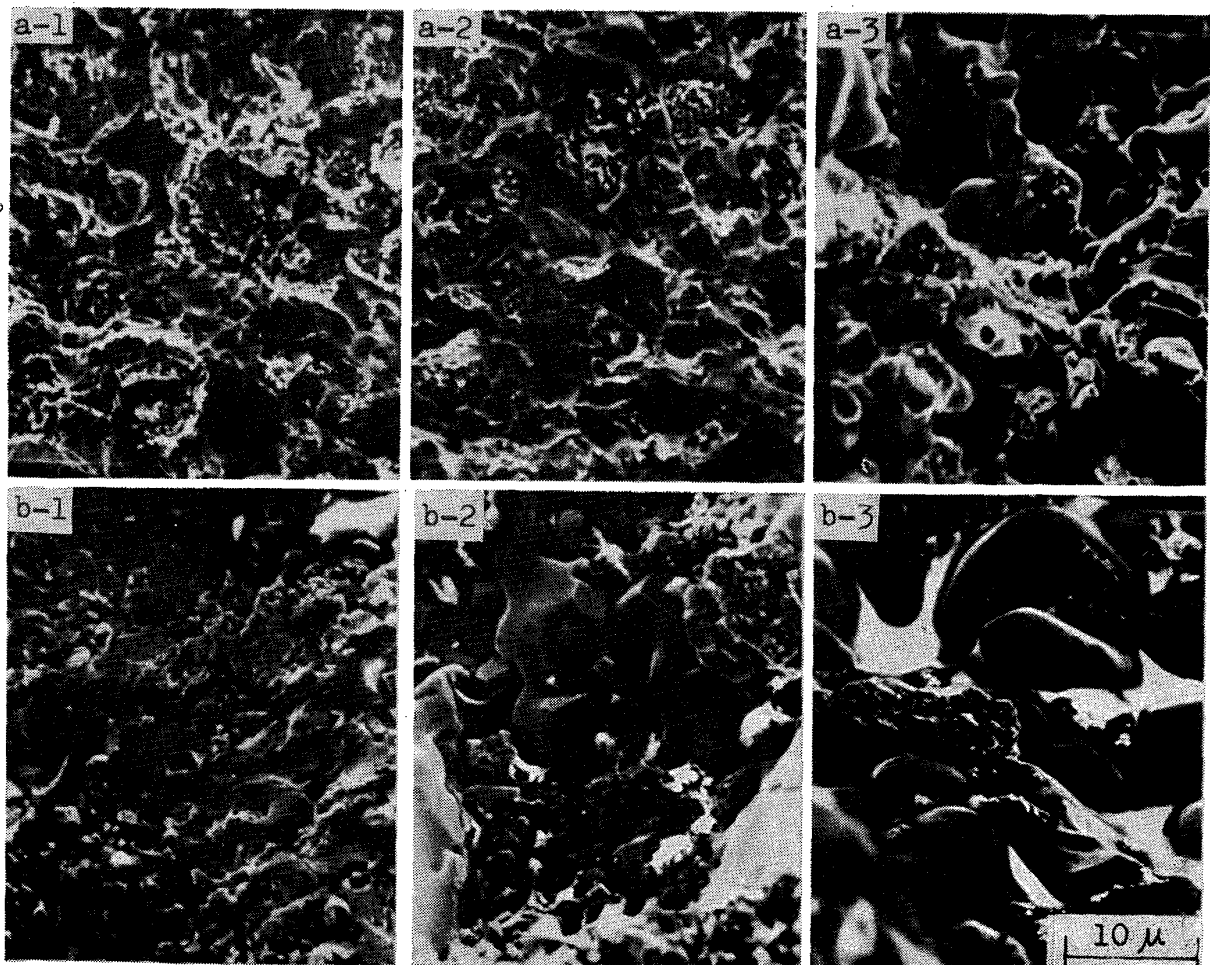
なお、同時反応のデータの解析により還元反応だけでなく硫化反応の速度パラメータも得られたが、その結果については別報で述べる。

3.3 組織観察

Photo. 2 に CO 還元の場合の還元鉄層と CO-COS による同時反応の場合の硫化鉄層の走査電顕像を、

Photo. 3 に H_2 還元における還元鉄層と H_2-H_2S による同時反応における硫化鉄層を示す。これらの写真から分かるように、還元鉄層は非常に多孔質で多数のマクロ・ポアが存在するが硫化鉄層は緻密でマクロ・ポアは少ない。さらに詳しく調べると、硫化鉄層は2層になつており、Photo. 4 に示すように、試料の外表面より内部に向けてミクロ・ポアを持たない緻密で大きな硫化鉄の粒子が成長している。これは前報¹⁴⁾¹⁵⁾で述べたように、還元鉄の硫化によつて生成した硫化鉄 (FeS II) が再結晶してできたもの (FeS I) と考えられる。このように同時反応においては、還元鉄層の外側に緻密な硫化鉄層が生成するため、還元ガスおよび生成ガスの拡散が妨げられ、粒内拡散係数が小さくなることが還元の遅れの最も大きな原因と考えられる。

もつとも同時反応の場合、ガスは FeS I, FeS II, および M. Fe の3つの層を通つて拡散することになるので、反応解析で求めた D_e は実際にはいろいろな因子



a: metallic Fe, b: FeS, 1: 800 °C, 2: 900 °C, 3: 1000 °C

Photo. 3. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of metallic Fe layers after the reduction with H_2 and FeS layers after the simultaneous reaction with 0.95 H_2 -0.05 H_2S .

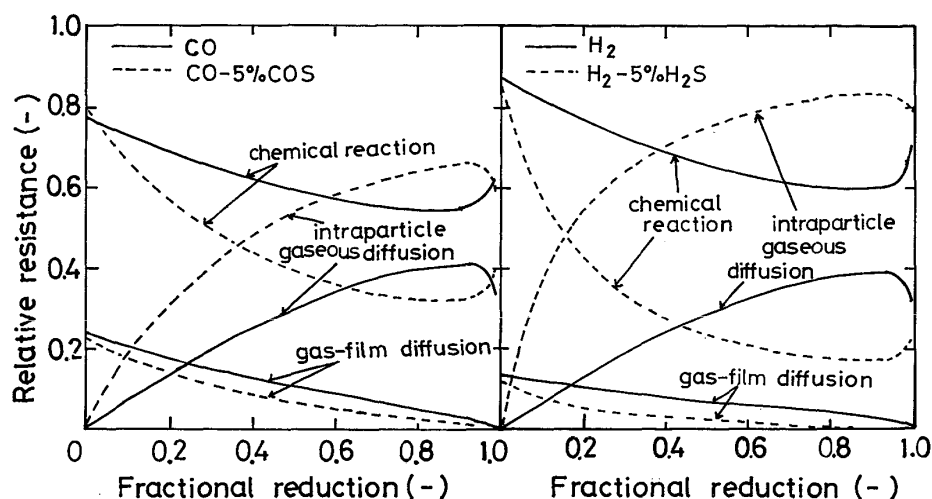


Fig. 8. Contributions of resistances to the overall resistance at 900°C.

の効果を総合したものと考えられるが、それについての定量的な検討は現状では困難である。

つぎに、CO-COS 同時反応における還元で、1000°C の D_0 が 900°C のそれよりも小さい原因として融液の生成が考えられる。Fe-FeS 系の共晶温度は 988°C、FeO-FeS 系のそれは 940°C、Fe-FeS-FeO 系では 915°C であるので、1000°C の実験では一部融液が生成して気孔を閉そくした可能性が十分考えられる。しかし、実験後の試料断面の観察からは融液の生成は確認されなかった。この点についてはさらに実験的検討が必要である。

また、還元速度定数 k_r も前述のように、同時反応の方が幾分小さくなっているが、その理由として、 H_2S や COS が Fe/FeS 界面で硫化反応によつて消費されてしまわずにその一部が試料の内部まで侵入してきて還元反応に影響を与えたことが考えられる。Photo. 5 に CO-COS 同時反応における FeO 層の EPMA による特性X線像を示したが、FeO 層にも硫黄が認められ、組成像と SK_{α} 線像を比較すると、FeO 微粒子表面付近に特に硫黄分布が多くみられ、未還元層の細孔構造に変化を与えたものと考えられる。Photo. 6 は CO 還元と CO-COS 還元によつて生成した FeO 層の走査電顕像であるが、同時反応の場合の FeO 層の方が丸味を帯びており、還元反応に関与する細孔表面積が小さいことを示している。このような還元の間生成物層の組織に対するガス状硫化物の影響は興味ある今後の研究課題である。

4. 結 言

酸化鉄ペレットの CO あるいは H_2 による還元速度に対する 5% COS あるいは H_2S の添加の影響を調べ

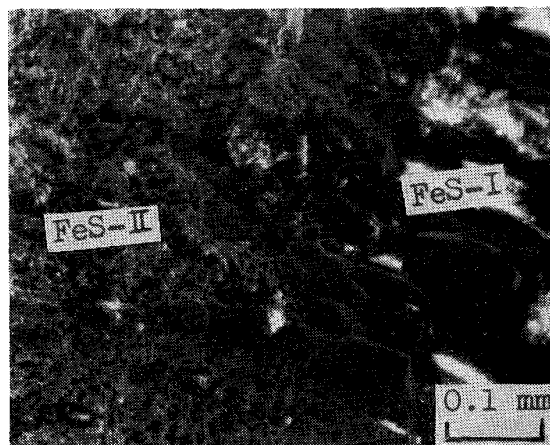


Photo. 4. Scanning electron micrograph of fracture surface of FeS layer after the simultaneous reaction at 800°C,

た。その結果、COS あるいは H_2S の添加によつて還元速度は著しく遅くなることがわかった。その場合、ペレットの表面に生成した緻密な FeS 層が還元ガスの拡散を妨げることが還元の遅れの最も大きな原因として考えられるが、その外に反応物層に侵入した微量の硫黄が、たとえば反応物層の細孔構造に影響を与え、そのことによつて還元速度を遅くすることも考えられる。

なお、本研究で用いた還元ガス中の硫黄含有量は実際高炉内ガスのそれに比べて著しく大きいが本研究の結果は、高炉における硫黄の挙動の理解を深めるための一助となるものと思われる。

記 号

C_{Ab} : ガス本体の還元ガス濃度	(mol/cm ³)
C_{Ae} : 還元ガスの平衡濃度	(mol/cm ³)
D_0 : 生成物層の粒内有効拡散係数	(cm ² /s)
d_0 : ペレットの被還元酸素濃度	(g-atm/cm ³)
F : 還元率	(—)

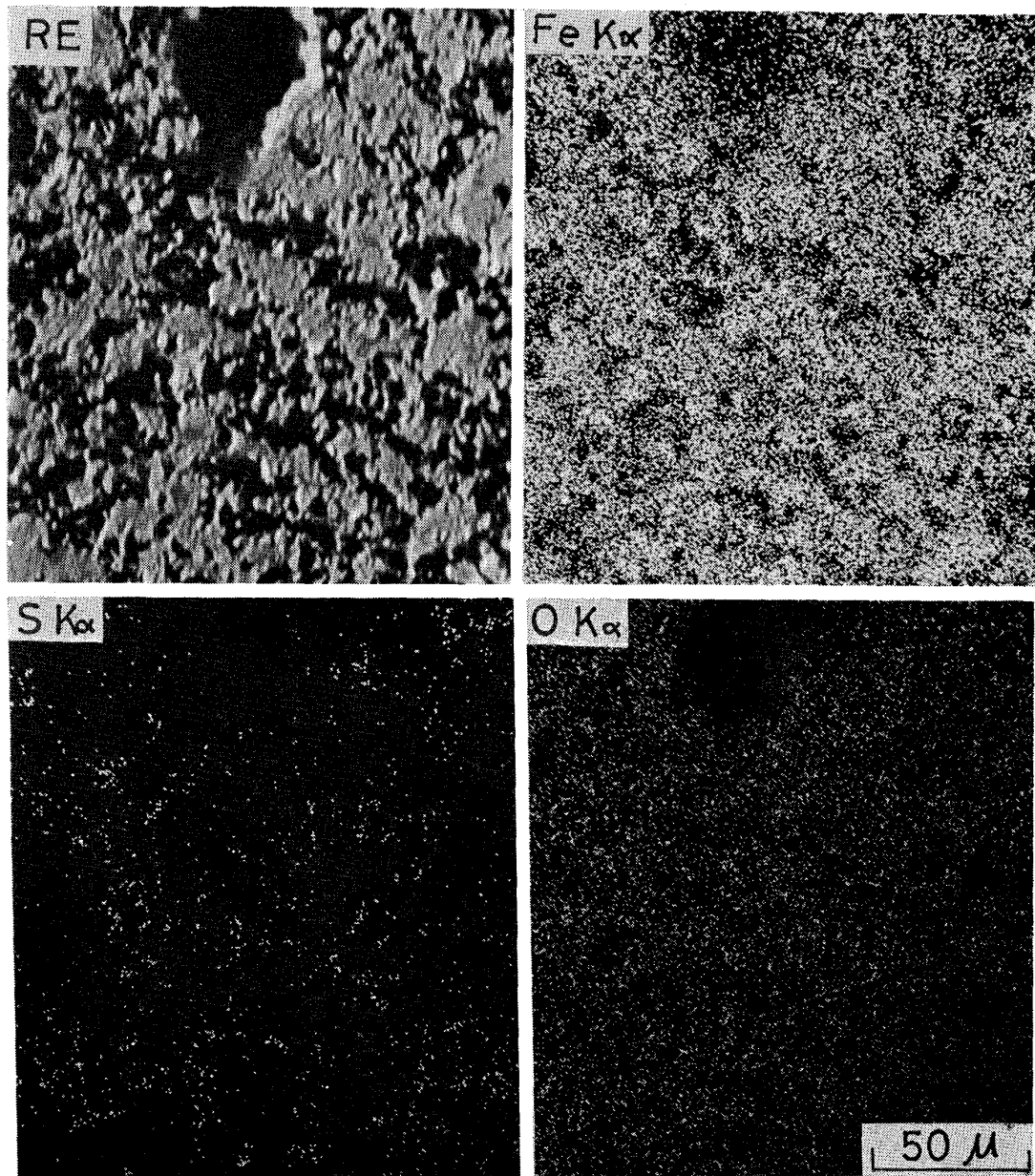
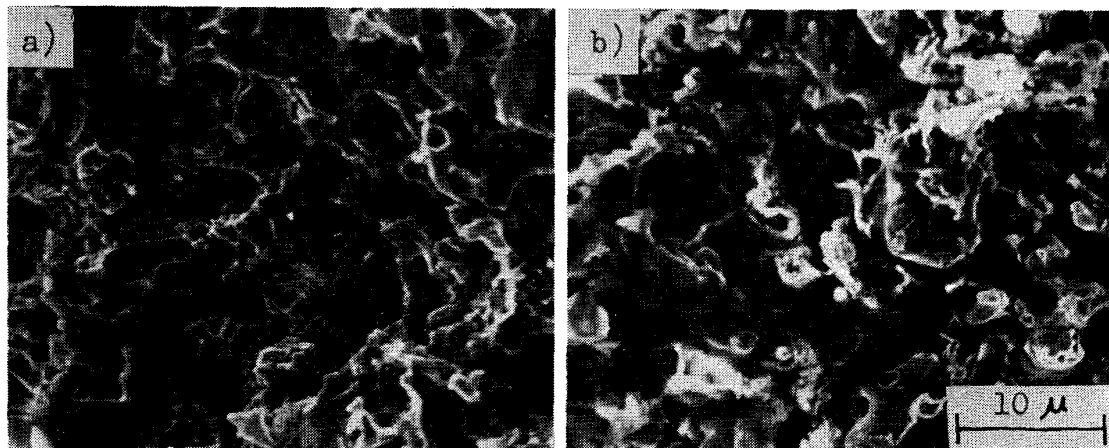


Photo. 5. Characteristic X-ray scanning images (by EPMA) of FeO layer after the simultaneous reaction at 900°C.



a): reduction, b): simultaneous reaction, temperature 900 °C.

Photo. 6. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of FeO layers after the reduction and the simultaneous reaction.

f : 生成物層の相対厚さ	(—)
K : 平衡定数	(—)
k_g : ガス境膜内物質移動係数	(cm/s)
K_r : 見掛けの界面化学反応速度定数	(cm/s)
$\dot{n}$: 総括反応速度	(mol/s)
r_o : 試料半径	(cm)
r_i : 未反応核半径	(cm)
t : 反応時間	(s)
R_t : 総括抵抗	(s)
R_g : ガス境膜抵抗	(s/cm)
R_D : 生成層内物質移動抵抗	(s/cm)
R_C : 化学反応抵抗	(s/cm)

文 献

- 1) V. H. NEUHAUS, H. J. LANGHAMMER, H. G. GECK, and H. SCHENCK: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 1578
- 2) V. H. NEUHAUS, H. J. LANGHAMMER, H. G. GECK, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 1
- 3) W. L. WORRELL and E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 242 (1968), p. 1673
- 4) 吉井周雄, 水上義人: 鉄と鋼, 57(1971), S 371
- 5) 水上義人, 石井邦宜, 吉井周雄: 学振54委資料, 54委1241, (1972)
- 6) 植木弘満, 石井邦宜, 吉井周雄: 鉄と鋼, 59 (1973), A 89
- 7) 槌谷暢男, 大谷正康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 59 (1973), p.33
- 8) A. W. D. HILLS: "Process Engineering of Pyrometallurgy", Inst. Min. Metall., (1974), p. 81
- 9) 吉井周雄, 石井邦宜, 佐藤修治, 小西孝義: 鉄と鋼, 61(1975), S.388
- 10) 吉井周雄: 第33・34回西山記念技術講座「製鉄技術の最近の諸問題」(日本鉄鋼協会編)(1975), p.172
- 11) H. RAUSCH, A. SAATCI, W. THUMM, and F. OETERS: Stahl u. Eisen, 95 (1975), p. 1266
- 12) H. RAUSCH, A. SAATCI, W. THUMM and OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 623
- 13) 高橋礼二郎, 大森康男, 高橋愛和: 鉄と鋼, 52 (1976), A 99
- 14) 桑野祿郎, 小野陽一: 九大工学集報, 51(1978), p. 701
- 15) 桑野祿郎, 小野陽一: 鉄と鋼, 64(1978), p.2101
- 16) 永田和宏, P. BOLSAITIS: 鉄と鋼, 65(1979), S 7
学振54委資料, 54委-1498 (1979)
- 17) T. YAGI and Y. ONO: ISIJ, 8 (1968), p. 377
- 18) W. E. RANZ and M. R. MARSHALL: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141