

© 1991 ISIJ

論 文

溶融酸化硫化鉄の水素還元における
化学反応速度

林 昭 二*・井 口 義 章*

Chemical Reaction Rate during Reduction of Iron Oxysulfide Melt with
Hydrogen

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis :

Iron oxysulfide melt saturated with iron was reduced in N_2-H_2 mixtures at $1000 \sim 1300^\circ C$ using a thermobalance to obtain both chemical reaction parameters concerning deoxidation and desulfurization of the melt with hydrogen. Gas mixture flow rate of $2 \sim 4$ l/min was employed to lower mass transfer resistance in gas phase. Decrement of overall reaction rate using hydrogen diluted by nitrogen ($P_{H_2} = 0.020 \sim 0.30$ atm) was of advantage to avoid forming of melt and clarify reaction area.

Both the rate parameters were obtained in consideration of mass transfer resistance in gas phase estimated by a dimensionless equation. The parameters of deoxidation depended on temperature, not on oxygen activity in melt of $0.20 \sim 0.55$, and amounted to nearly one tenth less than those extrapolated from the results of liquid wustite by earlier workers, while the influence of sulfur diminished with increasing temperature. The parameters of desulfurization were nearly two orders magnitude lower than those of deoxidation and rised with increasing sulfur activity in melt of $0.64 \sim 0.93$ and temperature.

The deoxidation process of wustite in coexistence of the melt showing extremely reaction retardation is discussed kinematically.

Key words : iron oxysulfide melt ; hydrogen reduction ; deoxidation rate ; desulfurization rate ; chemical reaction parameter ; temperature dependence ; activity dependence ; rate controlling step.

1. 緒 言

実操業での鉄鉱石類のガス還元反応は化石燃料などに由来するガス状硫黄分の共存下で進行している。従って硫黄含有ガスによる鉄鉱石類の還元に関する研究がいくつか行われている^{1)~3)}。

著者らもガス状硫黄の共存下での酸化鉄の還元に関する一連の研究を行ってきた^{4)~11)}。硫化鉄が生成しない硫黄分圧下では多孔質鉄や繊維状鉄が生成し、たとえばペレットの還元異常ふくれなどが起こり、硫化鉄が生成する硫黄分圧域では場合によっては著しい還元遅滞が起こることがわかった。本研究では後者の場合に注目するが、ウスタイト試料(緻密な板状試料⁴⁾)や気孔率の小さいペレット試料⁶⁾の H_2-H_2S 混合ガスによる還元において約 $1000^\circ C$ 以上の温度でかつ導入還元ガスの硫黄分圧が鉄とウスタイトと酸化硫化鉄液相(以下液相)の3相平衡値¹²⁾¹³⁾近傍の条件では生成した還元鉄とウス

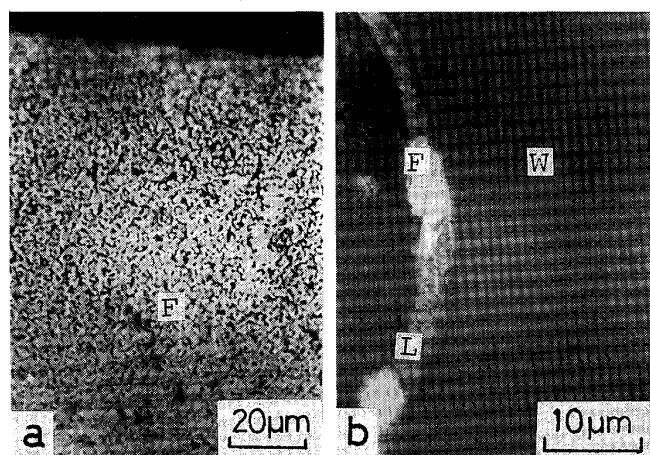
タイト界面にこの液相が少量薄く準安定に生成し(Photo. 1)、これによって H_2S 無添加の場合と比較して2~3桁還元(脱酸)速度が小さくなることがわかった(Fig. 1)。さらに緻密なウスタイト板状試料の $CO-CO_2-COS$ 混合ガス還元の場合⁸⁾にもこの液相生成によって2桁程度の著しい還元遅滞を認めた。

そこで著者らは上記の結果を検討するために既に熱力学的測定として鉄飽和の酸化硫化鉄液相中の成分の活量などを $1000 \sim 1200^\circ C$ の範囲で測定した¹³⁾。本研究では $1000 \sim 1300^\circ C$ において鉄飽和の液相自体の水素ガスによる脱酸と脱硫に関する化学反応速度を測定することにした。さらに得られた結果を用いてこの液相共存下のウスタイト板の H_2-H_2S 混合ガスによる還元速度を検討した。

関連する研究として、萬谷らは溶融ウスタイトの水素や CO ガスによる還元速度を 1400 と $1450^\circ C$ において明らかにした¹⁴⁾¹⁵⁾。一方、この系に硫黄が加わると

平成2年4月本会講演大会にて発表 平成2年8月23日受付 (Received Aug. 23, 1990)

* 名古屋工業大学 工博 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)



No.	P_{H_2S}/P_{H_2}	R	Final time (s)
a	0	0.27	60
b	2.0×10^{-3}	0.06	1030

R: Fractional reduction W: Wustite F: Reduced iron
L: Iron oxysulfide melt

Photo. 1. Photographs in cross section of pure dense wustite plates ($Fe_{1-y}O$, $y = 0.083$) reduced with H_2 - H_2S mixtures at $1000^\circ C$ (Reference 4).

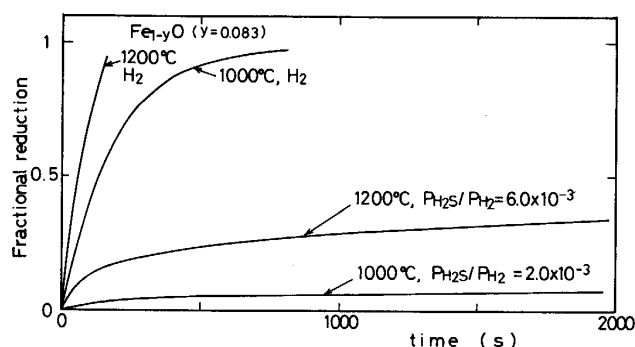
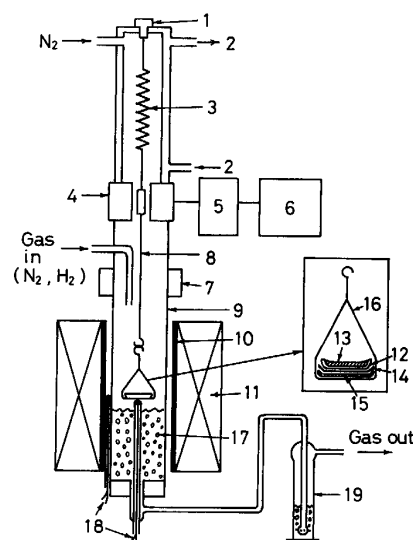


Fig. 1. Reduction curves of pure dense wustite plates with H_2 - H_2S mixtures (Reference 4).

Fe-O-S 系状態図¹⁶⁾より $920^\circ C$ 以上で酸化硫化鉄液相が広い組成範囲で存在する。しかしこの液相のガス還元に関する研究は以下に示す ELLIOTT¹⁷⁾ によるものがあるにすぎない。彼は、各種の溶融還元法¹⁸⁾の反応温度よりも低温の操業を目指し、この酸化硫化鉄液相を浴とする $1300^\circ C$ 程度における固体の粗鉄製造法を提案している。彼はこれに関連して CO ガスによるこの浴の還元速度を既に測定しているが、まだ水素系のガスによる測定はなされていない。従って本研究ではこのような粗鉄製造法における水素による反応速度に関する基礎資料も与える。

2. 実験方法

実験装置は Fig. 2 に示す熱天秤と連結した反応系と



1: Setting position 2: Isothermal water 3: Steel spring 4: Detecting coil 5: Displacement meter 6: Recorder 7: Brass connection 8: Silica wire 9: Reaction tube (Mullite) 10: Heating element (SiC) 11: Brick 12: Iron crucible 13: Melt 14: Pt dish 15: Alumina dish 16: Stainless steel wire 17: Mullite fragment 18: Pt-Pt13%Rh couple 19: H_2S absorbent

Fig. 2. Schematic reaction system.

ガス精製系とから成る。反応管は内径 24 mm のムライト製であり、下部の不要空間を少なくするために同質の小片を充填した。炭化珪素製の発熱体によって試料加熱を行い、反応管の内と外にそれぞれ試料温度用と制御用の Pt-Pt 13% Rh 熱電対を設置した。

試料は自作のウスタイト ($Fe_{0.92}O$) と硫化鉄 (35 wt% S) の各粉末を後述の Fig. 3 に示すような所定割合に混合した。前者は試薬特級 Fe_2O_3 の $1000^\circ C$, 50%CO-50%CO₂ 混合ガスにて 5 h の還元によって、後者は還元した純鉄粉と硫黄末をガラス管に真空封じ後 $400^\circ C$ までの加熱、続いてその温度で 5 日間保持することによって得た。生成物相は X 線回折法にて同定した。

鉄るつぼ (内径 16 mm, 深さ 3 mm) は電解鉄の溶製、圧延により作製した 1 mm 厚さの円盤状純鉄 (化学組成は文献 4 参照) の深絞り加工により得た。

還元性ガスは反応管上部のガラス製ノズル (内径 6 mm, 鉄るつぼ位置より 28 cm 上) より導入した。N₂, H₂ は精製後オリフィス流量計によって所定流量に調整した。

上記混合試料 1.00 g を装入した鉄るつぼを Fig. 2 のように白金製の皿を介してアルミナ製保護皿に入れ、これをステンレス線よりなる籠によって反応管内に吊す。管内の空気を N₂ で十分置換後に昇温を開始する。所定の反応温度に到達後さらに所定時間保持し、液相を鉄るつぼと平衡させる。予備実験より 1000, 1100, 1200,

1300°C でそれぞれ 2.5, 2.0, 1.5, 1.3 h 保持すれば組成、重量とも安定することを確認している。その後所定組成、流量 V (l/min) の N_2 - H_2 混合ガスにて還元する。重量減少を熱天秤で秤り、排ガス中の H_2S を 19 の吸収液に捕集後ヨウ素滴定法にて定量した。なお本研究の測定条件においては排ガス中の硫黄成分ガスはすべて H_2S とみなせる¹³⁾。通常 2 min 還元した後 N_2 中で冷却する。冷却後に鉄るつば外側への液相濡れの形跡が 1200°C 以上の条件で観察された。この濡れの量の測定条件依存性は特に認められなかった。還元後冷却した試料についてこの濡れを含めた反応面積 A (cm²) の範囲を後述の Table 1 に併示したが、3・2 において単位面積当たりの還元速度を求める際にはこれらの面積を用いた。なお濡れない場合の反応面積は 2.42 cm² である。

またガス側の物質移動抵抗を極力少なくするためガス流量の影響も調べ、得られた結果を 3・3 に示す。混合ガス組成に関して導入ガス中の水素分圧 P_{H_2} (atm) が大きい場合には総括反応速度が増大するため試料の飛散やフォーミングの問題がでてくる。そのため N_2 によって H_2 を希釈した影響を調べ、その結果を 3・4 に示す。

液相の初期組成を得るために同寸法の別の反応管内で N_2 中鉄るつばと平衡した液相をるつばごと反応管下部の水冷真ちゅう円盤上に降ろし N_2 気流下で急冷凝固させ、全鉄と全硫黄を化学分析した。残余を酸素として得られた結果を Fig. 3 に示す。

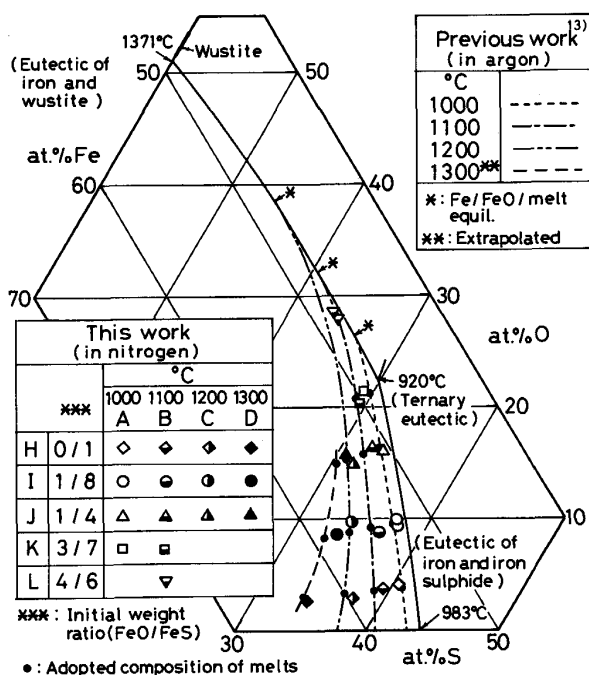


Fig. 3. Composition of iron oxysulfide melts.

3. 実験結果

3・1 液相の初期組成

本研究の結果は Fig. 3 のように著者らの Ar 中鉄るつばと平衡した液相の組成とほぼ全体的に一致した¹³⁾。従って各温度の液相線と各混合比で得た平均組成線との交点をそれぞれの初期組成とした。この初期組成に対応する液相中の酸素と硫黄の活量 a_O , a_S は著者の結果¹³⁾ を用いた。以後例えば記号 BI は 1100°C, ウスタイトと硫化鉄の重量配合比 $FeO/FeS = 1/8$ の測定を示す。

3・2 減量曲線と初期反応速度

水素分圧 $P_{H_2} = 0.30$ atm の N_2 - H_2 混合ガス ($V = 2.0$ l/min) で BH, BJ, BK 組成の液相を還元した結果を Fig. 4 に示す。3 条件とも濡れは認められなかった。ここでは反応面積は 2.42 cm² 一定として単位反応面積当たりの試料減量 ΔW (g/cm²) を求めた。 ΔW の変化割合は約 100 s あたりから小さくなる。これは一つには、1 min 反応後に急冷した試料断面を Photo. 2b に示すが、液相表面より固体鉄が生成していきガスとの反応面積が減少していくためと表面の液相組成変化のためなどが考えられる。5 min 反応した Photo. 2c では表面はほとんど鉄で覆われる。本実験では液相の初期組成に対応する水素による脱酸と脱硫の単位面積当たりの初期反応速度 r_O , r_S (g/cm²・s) を測定するのが目的であるが、前者については ΔW より脱硫量 $(\Delta W)_S$ (g/cm²) を差し引いて還元開始より 30 s の脱酸量を、後者については分析精度を考慮して 1 min の脱硫量を用いた。

3・3 反応速度に及ぼすガス流量の影響

Fig. 5 に脱酸速度に及ぼすガス流量の影響を示す。

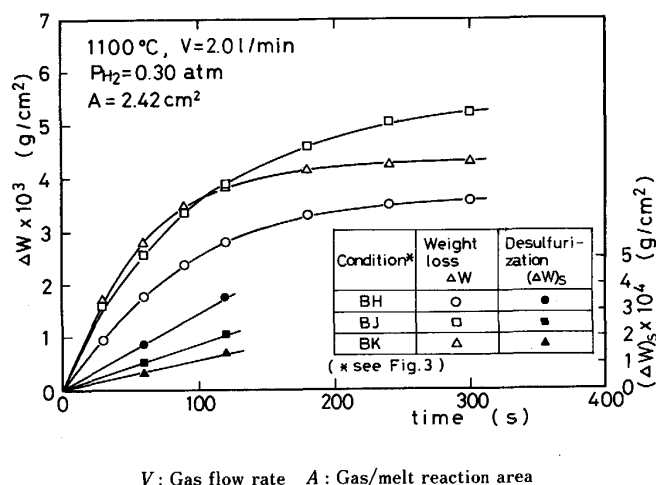
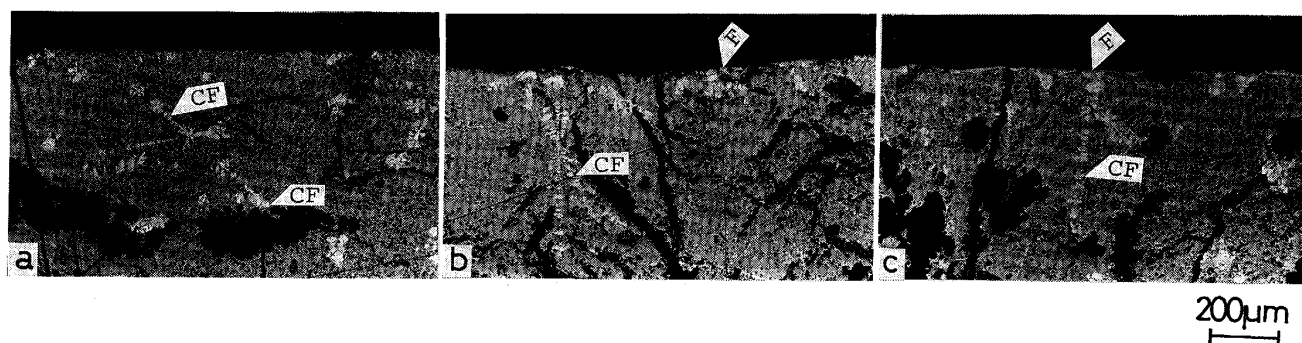


Fig. 4. Weight loss and desulfurization curves of melts in a N_2 - H_2 mixture.



a : Before reduction b : 1 min c : 5 min F : Iron reduced from melt CF : Iron dendrite formed during cooling
Condition : BJ P_{H_2} : 0.30 atm V : 2.0 l/min

Photo. 2. Photographs in cross section after cooling of melts reduced with a N_2 - H_2 mixture at 1100°C.

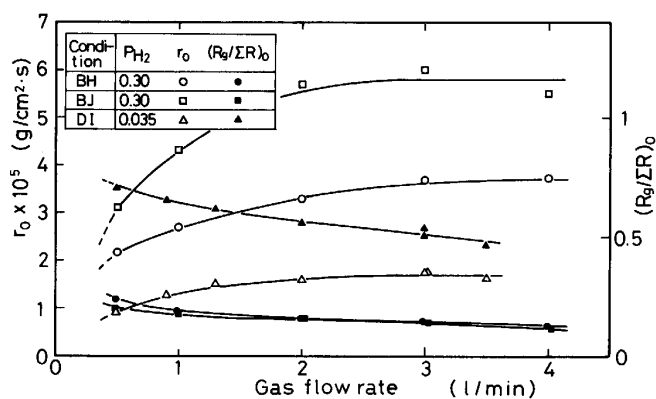


Fig. 5. Gas flow rate dependence of deoxidation rate r_0 and the fractional resistance for external mass transfer $(R_g/\Sigma R)_0$.

BH, BJ 条件では $P_{H_2} = 0.30$ atm で, DI 条件では $P_{H_2} = 0.035$ atm で調べた。ガス流量が約 2.0 l/min 以上で r_0 はほぼ定常となる。

Fig. 6 に同一条件における脱硫速度に及ぼすガス流量の影響を示す。脱酸速度と同様に約 2.0 l/min 以上で r_s はほぼ定常となった。また全反応抵抗に対するガス側抵抗の比に関しては 4・2 で述べるが、これらを脱酸と脱硫反応に対して $(R_g/\Sigma R)_0$, $(R_g/\Sigma R)_s$ によって Fig. 5, 6 中に併示すると 2.0 l/min 以上のガス流量では両反応について BH, BJ 条件では 0.12~0.23 であり小さいが, DI 条件は約 0.5 と比較的高い。しかし 4・3 に示す (9) 式によって化学反応速度定数を求めることができるので以後ガス流量は 2.0~4.0 l/min とした。

3・4 反応速度に及ぼす水素分圧の影響

Fig. 7 に示すように BJ 条件で $P_{H_2} = 0.10 \sim 0.30$ atm, DI 条件で $P_{H_2} = 0.020 \sim 0.050$ atm にて脱酸, 脱硫速度に及ぼす水素分圧の影響 ($V = 2.0$ l/min) を調べた。両反応速度ともに水素分圧にはほぼ比例した。従って,

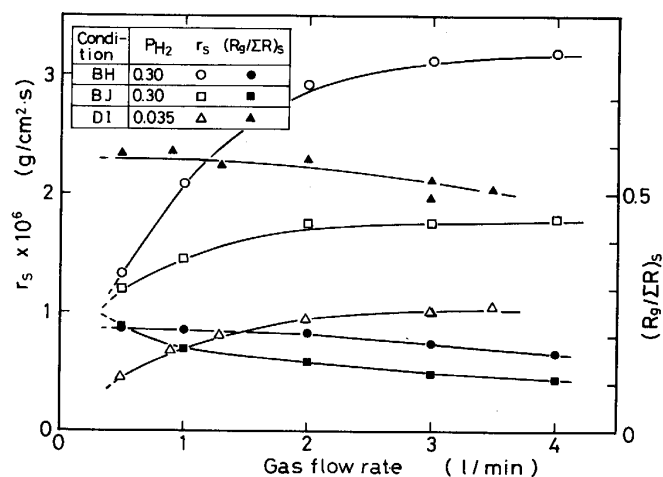


Fig. 6. Gas flow rate dependence of desulfurization rate r_s and the fractional resistance for external mass transfer $(R_g/\Sigma R)_s$.

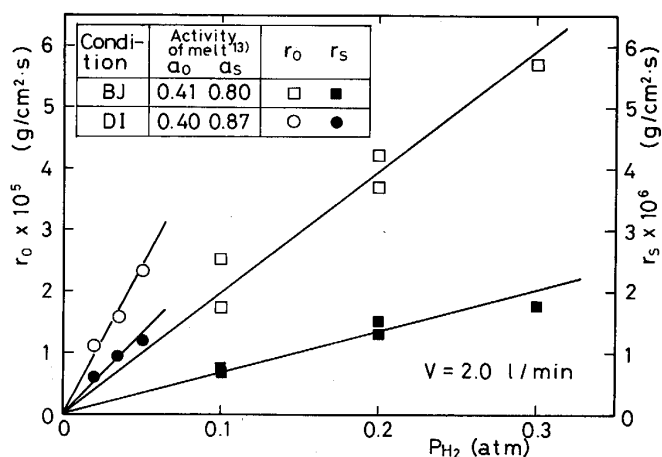


Fig. 7. Hydrogen partial pressure dependence of deoxidation and desulfurization rates.

これらの測定範囲では、後述の (9) 式より理解できるように反応面積 A の経時変化はなかったとすると全反応

Table 1. Condition of reducing gas mixtures and reaction area after reduction A.

Temperature (°C)	P_{H_2} (atm)	Gas flow rate, V (l/min)	A (cm ²)
1 000	0.15 ~ 0.30	2.0	2.42
1 100	0.10 ~ 0.30	2.0~4.0	2.42
1 200	0.050~0.10	2.0~3.0	2.42~4.42
1 300	0.020~0.050	2.0~3.5	2.42~4.22

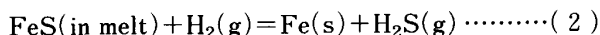
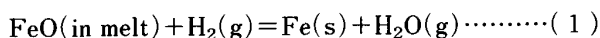
抵抗はほぼ一定となる。これより、反応面積は 2 章で述べた濡れを含めた冷却後のものを用いてよく、さらに液相のフォーミングなどの現象はほとんど起こっていないことが推察される。

上記の結果より化学反応速度定数 (4.4 に記述) の液相組成や温度の影響 (Fig. 8) を得るために Fig. 3 に示した初期配合比で Table 1 に示す混合ガス条件にて還元実験を行った。

4. 考 察

4.1 反応の素過程

熔融酸化硫化鉄の水素ガスとの反応は次の脱酸と脱硫についての化学反応が液相表面において同時に起こると考えられる。



本系のような気液不均一反応系では反応の素過程を脱酸、脱硫反応ともに次のように大別できる。

- 1) ガス側物質移動過程
- 2) 界面化学反応過程
- 3) 液側物質移動過程

最も遅い過程が全体の反応速度を律することになる。本研究では初期反応速度に注目するので 3) の過程の抵抗は無視できると考え、2) の化学反応速度定数を求めることが目的である。従って次節で 1) の抵抗を見積もった。3) については 4.5 で検討する。

4.2 ガス側物質移動抵抗の見積り

GOKARN と DORAISWAMY¹⁹⁾ は円筒形、円板など種々の形状を有する ZnS の酸化実験においてガス境膜内物質移動係数 k_g を以下のようにして見積もった。すなわち、彼らは反応面積 A (cm²) が円形で片側上面の場合の面積相当球直径 d (cm) を (3) 式によって求め、これを Ranz-Marshall 式²⁰⁾の (4) 式に代入して k_g を算出した。本研究では鉄るつば外壁への液相の濡れも含めた全反応面積を A (cm²) とし、同様な方法によって k_g を推算した。

$$A = \pi d^2 \cdots \cdots (3)$$

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \cdots \cdots (4)$$

ここで $Sh = k_g d / D$, $Re = du\rho/\mu$, $Sc = \mu/\rho D$, D はガス拡散係数 (cm²/s), u はガスの線速度 (cm/s), ρ はガス密度 (g/cm³), μ はガスの粘性係数 (g/cm·s) である。

脱酸に関する μ は、微量の H₂S と少量の H₂O を無視して HIRSCHFELDER の式²¹⁾ によって単一成分 N₂, H₂ の粘性を求め、WILKE の式²²⁾ よりバルクガスの粘性係数 $\mu_{N_2-H_2}$ を算出した。ちなみに 1 100°C, $P_{H_2} = 0.30$ atm における Fe/FeO (1) 平衡ガス組成の粘性 $\mu_{N_2-H_2-H_2O}$ は $\mu_{N_2-H_2} = 4.93 \times 10^{-4}$ (g/cm·s) よりも 2.7% 低値にすぎない。脱硫に関する μ も $\mu_{N_2-H_2}$ を用いた。脱酸に関する D は微量の H₂S を無視して 2 成分系の拡散係数 $D_{H_2-H_2O}$, $D_{H_2-N_2}$ を ANDRUSSOW の式²³⁾ より求め、N₂ の影響を考慮した修正拡散係数 $D_{H_2-H_2O}'$ を用いた²⁴⁾。脱硫に関する修正拡散係数 $D_{H_2-H_2S}'$ も少量の H₂O を考慮しないで同様な関係式²⁴⁾ によって算出した。

4.3 で示している収支抵抗を考慮したガス側抵抗 ($1/k_{g,o} + A/V_T$) の全反応抵抗との比を脱酸と脱硫に関して求め、これらを $(R_g/\Sigma R)_O$, $(R_g/\Sigma R)_S$ とし、それぞれ Fig. 5, 6 に既に示した。全反応抵抗は還元駆動力を還元速度で割ることによって得られる。

(4) 式より k_g はガス流量が増すほど大になるので Fig. 5, 6 中のガス側抵抗比はそれに対応して減少することが理解できる。また同図中の DI 条件の抵抗比が他の 2 条件と比べて大なのはより高温のため化学反応抵抗が相対的に小さくなったためである。

4.3 総括反応速度

4.1 で述べたように本研究では 1), 2) の過程を考える。

液相の N₂-H₂ 混合ガスによる脱酸反応について示すと水素基準の化学反応速度 $n_{H_2,C}$ (mol/s) は

$$n_{H_2,C} = A k_{r,O} C_{H_2}^i \{ a_O - (C_{H_2O}^i / C_{H_2}^i) / K_e^O \} \cdots \cdots (5)$$

と表される。

ここで、 $k_{r,O}$ は脱酸についての界面化学反応速度定数 (cm/s), $C_{H_2}^i$, $C_{H_2O}^i$ は界面における H₂, H₂O の濃度 (mol/cm³), a_O は液相中の酸素の活量¹³⁾, K_e^O は Fe/FeO (1) 平衡の P_{H_2O}/P_{H_2} 値¹³⁾ である。

ガス境膜内拡散速度 $n_{H_2,g}$ はガス境膜内物質移動係数 $k_{g,O}$ (cm/s) によって

$$n_{H_2,g} = A k_{g,O} (C_{H_2}^a - C_{H_2}^i) \cdots \cdots (6)$$

ここで $C_{H_2}^a$ は n_{H_2} だけ反応が進んだ場合の試料周辺の平均水素ガス濃度であり、ガス流量 V_T (cm³/s) に

よって

$$n_{H_2} = V_T (C_{H_2}^b - C_{H_2}^a) \quad \dots\dots\dots (7)$$

と表される。ここで $C_{H_2}^b$ はバルクの水素ガス濃度である。

定常状態を考えると

$$n_{H_2, c} = n_{H_2, g} = n_{H_2} (> 0) \quad \dots\dots\dots (8)$$

従って総括速度式は次式となる。

$$n_{H_2} = A (C_{H_2}^b - C_{H_2}^a) / \{ 1/k_{g, O} + A/V_T + K_e^O/k_{r, O} (1 + K_e^O a_O) \} \quad \dots\dots\dots (9)$$

右辺分母の $(1/k_{g, O} + A/V_T)$ が収支抵抗を考慮したガス側抵抗である。 $k_{g, O}$ を(4)式より求め、(9)式の n_{H_2} に $A r_O/M_O$ を入れて $k_{r, O}$ を求める。ここで M_O は酸素の原子量 (g/mol) である。

脱酸と脱硫反応が互いに独立に進行すると考えて同様な取扱いを脱硫についても行い脱硫に関する界面化学反応速度定数 $k_{r, S}$ (cm/s) を求めることができる。

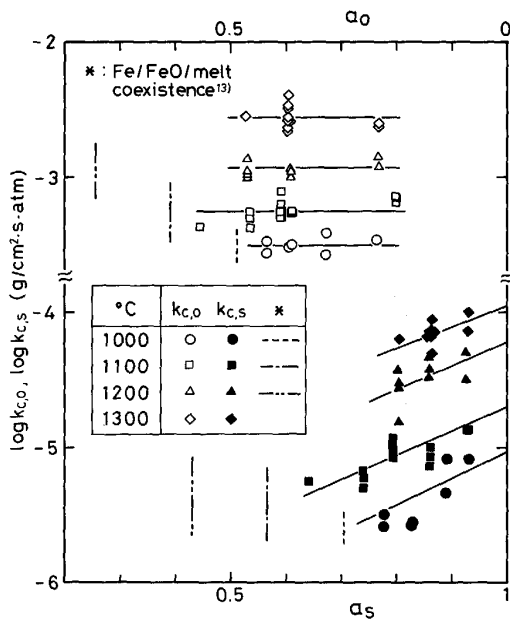
なお $k_{r, O}$ より(10)式を用いて $k_{c, O}$ (g/cm²·s·atm) に単位変換した。

$$k_{c, O} = M_O k_{r, O} / RT \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで R は気体定数で 82.054 (cm³ atm/K·mol), T は反応温度 (K) である。また脱硫に関する界面化学反応速度定数 $k_{c, S}$ (g/cm²·s·atm) を同様にして求めた。

4.4 界面化学反応速度定数

各測定条件で得られた界面化学反応速度定数 $k_{c, O}$,



a_O and a_S : Activities of oxygen and sulfur in melt¹³⁾

Fig. 8. Activity dependence of chemical reaction parameters for deoxidation and desulfurization of melt with hydrogen $k_{c, O}$ and $k_{c, S}$.

$k_{c, S}$ をそれぞれ液相中各活量に対して Fig. 8 に示す。脱酸に関する $k_{c, O}$ の a_O 依存性はほとんど認められない。しかし脱硫に関する $k_{c, S}$ は a_S が増すほど増加した。 $k_{c, O}$ の結果は液相表面での水素と酸素の化学反応による H_2O の生成と生成した H_2O の離脱などの各抵抗が測定した液相の濃度範囲内で不変であることを、他方 $k_{c, S}$ の結果は a_S の減少に伴って水素と硫黄に関するこれらの抵抗や酸素と硫黄間の相互作用が強くなることを示唆しているものと考えられる。

Fig. 9, 10 には平均値としての $k_{c, O}$ と $a_S = 1$ における $k_{c, S}$ の温度依存性をそれぞれ示す。萬谷ら¹⁴⁾ は、鉄と平衡する溶融純粋ウスタイトの水素還元を 1400, 1450°C で遂行し、 $k_{c, O}$ を示した。この結果の 1000°C までの外挿線と比較すると本研究の $k_{c, O}$ は約 1 桁低値である。しかし温度増加に伴い萬谷らの結果に近づく傾向を示した。長坂ら²⁵⁾ は 1400°C で鉄と平衡する溶融純粋ウスタイトの CO 還元に及ぼす硫黄添加の影響について測定したが、液相中硫黄成分のモル分率 $N_{FeS} =$

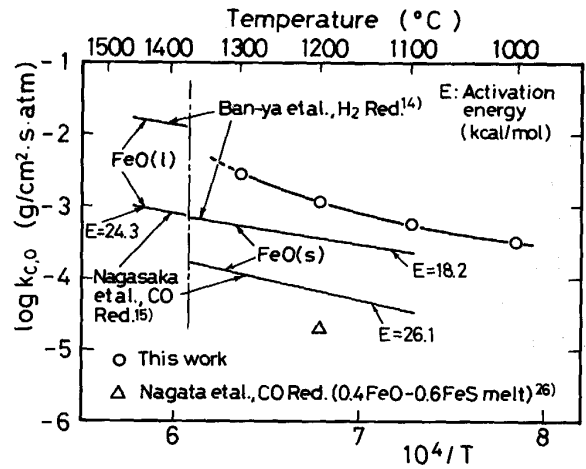


Fig. 9. Temperature dependence of $k_{c, O}$.

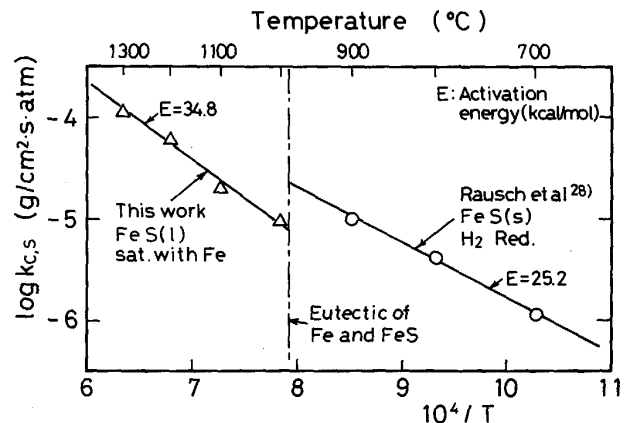


Fig. 10. Temperature dependence of $k_{c, S}$.

Table 2. Experimental results obtained by reduction of wustite plates with H_2 - H_2S mixtures of 2.0 l/min and their analysis to investigate rate controlling process for deoxidation.

Temperature		1 000°C			1 200°C				References
$(P_{H_2S}/P_{H_2}) \times 10^3$ in reducing gas		0	2.0	4.0	0	5.0	7.0	8.0	
Experimental results	Deoxidation rate ^a (g/cm ² ·s)	2.7×10^{-4}	5.6×10^{-7}	1.3×10^{-6}	6.2×10^{-4}	7.9×10^{-6}	1.1×10^{-5}	1.4×10^{-5}	This work
	Sulfurization rate ^a (g/cm ² ·s)	0	2.3×10^{-8}	5.7×10^{-7}	0	2.8×10^{-7}	2.5×10^{-7}	4.1×10^{-6}	
	Final time (s)	820	3 284	1 938	160	746	954	1 016	
	Fractional deoxidation	0.98	0.058	0.075	0.95	0.23	0.32	0.35	
	Sulfur content (wt% S)	0	0.028	0.532	0	0.080	0.095	1.59	
	Thin melt covers wustite surface	No	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes	
Chemical reaction control	$k_{C,O}$ (g/cm ² ·s·atm)	3.2×10^{-4}			1.2×10^{-3}				This work 13)
	a_O^*	0.49			0.75				
	$V_C = k_{C,O} P_{H_2}^b a_O^*$ (g/cm ² ·s)	1.6×10^{-4}			8.9×10^{-4}				
Diffusion control in melt	D_O (cm ² /s)	1.4×10^{-5}			5.6×10^{-5}				29) 13) 30) This work
	C_O^* (g/cm ³)	0.44			0.69				
	l (cm)	0	8.7×10^{-5}	1.3×10^{-3}	0	4.2×10^{-4}	4.8×10^{-4}	8.4×10^{-3}	
	$V_D = D_O C_O^* / l$ (g/cm ² ·s)		6.9×10^{-2}	4.8×10^{-3}		9.2×10^{-2}	8.0×10^{-2}	4.6×10^{-3}	
	b	4.12×10^{-3}			3.6×10^{-3}				
c		1.5×10^{-3}			5×10^{-3}				13) 4) 6)

a : The rates are those at final and initial stages for reduction with and without H_2S a_O^* : Activity of oxygen in melt under equilibrium among iron, wustite, and oxysulfide melt $P_{H_2}^b$: Hydrogen pressure in bulk gas phase (atm) D_O : Diffusivity of oxygen in melt C_O^* : Oxygen content in melt under equilibrium among three condensed phases l : Thickness of melt estimated from sulfur content b : P_{H_2S}/P_{H_2} in equilibrium among three condensed phases c : Minimum P_{H_2S}/P_{H_2} for the formation of melt during reduction of wustite plate with H_2 - H_2S mixtures

0.1 においても約 20% の速度低下しか認められなかったことを報告しており、これは前述の結果と符号している。

永田と ELLIOTT²⁶⁾ は 40 mol%FeO-60 mol%FeS 液相を CO ガスにて熱天秤によって 1 200°C で還元し、 $r_0 = 1.0 \times 10^{-5}$ g/cm²·s を得ている。これより化学反応律速を仮定し $a_O = 0.5$ を用いて $k_{C,O}$ を見積もり Fig. 9 に併示した。この値は長坂らの鉄と平衡する熔融純粋ウスタイトの CO 還元における $k_{C,O}$ 値¹⁵⁾ の 1 200°C への外挿値の 1/15.1 である。この硫黄による減少の程度は同じ温度での水素還元の場合の 1/5.6 よりも大きい。林²⁷⁾ は 1 000~1 200°C で固体ウスタイトの水素や CO 還元にあらず硫黄を生成しない程度のガス状硫黄の影響について研究し、還元速度にあらず硫黄の影響の程度が後者のガスの場合に大きいことを示しており、これは上記の結果と符号する。

RAUSCH ら²⁸⁾ は固体硫化鉄を水素によって還元した。この結果より $k_{C,S}$ を求め Fig. 10 に併示した。本研究の $k_{C,S}$ は彼らの結果の高温への外挿値よりも低値であり、また活性化エネルギーは 34.8 kcal/mol と少し高い。

4.5 従来の研究の検討

林ら⁴⁾ は以前板状ウスタイト $Fe_{1-y}O$ ($y = 0.083$, 形状 $10 \times 10 \times 1$ mm) を熱天秤を用いて 1 000, 1 200°C において鉄とウスタイトと液相の 3 相平衡近傍の P_{H_2S}/P_{H_2} をもつ H_2 - H_2S 混合ガス ($V = 2.0$ l/min) で還元した。その結果、Photo. 1, Fig. 1 に示したような液相生成を伴う還元停滞が観察されたが、この脱酸反応の律

速過程を検討するために本研究において同様な測定をさらに追試した。これらの結果を Table 2 に示す。以前の研究⁴⁾⁶⁾ よりこの液相生成の最小の P_{H_2S}/P_{H_2} は 1 000, 1 200°C でそれぞれ 1.5×10^{-3} , 5×10^{-3} であったが[†], これらよりも少し高いガス比をもつ H_2 - H_2S 混合ガスでウスタイトを還元した。これはウスタイト表面に少量の液相を滴下しない程度に生成させるためである。 H_2S 無添加の場合ではほとんど化学反応速度とみなすことができる初期速度を、 H_2S 添加の場合では還元停滞時の反応速度を採用することにし、試料減量に硫化量を加えて脱酸速度を求めた。脱酸反応の素過程は以下の 1)~5) が考えられる。

- 1) ガス側物質移動過程
- 2) 界面化学反応過程
- 3) 液側物質移動過程
- 4) 液相へのウスタイトの溶解過程
- 5) 硫黄成分の供給過程

まずウスタイト板の水素による脱酸についての収支抵抗を考慮したガス境膜内拡散速度は (9) 式の化学反応抵抗分を除いた速度式によって 1 000, 1 200°C でそれぞれ 1.4×10^{-3} , 1.9×10^{-3} g/cm²·s と計算できるが、これらの値の方が Table 2 に示す H_2 - H_2S 混合ガスによるウスタイトの脱酸速度よりも 2~4 桁大きい。従って 1) は律速過程ではない。

2) については本研究で得た $k_{C,O}$ を用いて化学反応

[†] 1 000°C では 3 凝縮相平衡下の P_{H_2S}/P_{H_2} よりも低値の条件であるので生成した液相はいずれ消失するものである。しかしその速度が遅いため存在している。

律速を仮定してその速度 V_C ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) を(11)式より求めた。ここで a_{O}^* は3凝縮相平衡下の液相中酸素の活量¹³⁾, $P_{\text{H}_2}^b$ はガス本体の水素分圧 (atm) である。

$$V_C = k_{\text{C}, \text{O}} a_{\text{O}}^* P_{\text{H}_2}^b \dots\dots\dots (11)$$

3) の液相内拡散過程が律速する場合には(12)式よりその速度 V_D ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) を求めた。

$$V_D = D_{\text{O}} C_{\text{O}}^* / l \dots\dots\dots (12)$$

ここで D_{O} は液相中酸素の拡散係数 (cm^2/s), C_{O}^* は3凝縮相平衡下の液相中酸素濃度 (g/cm^3) であり, Table 2 に示すように両者とも KAIURA と TOGURI による固体マグネタイトの液相への溶解速度の研究²⁹⁾ と液相の密度の測定結果³⁰⁾ を用いて見積もった。液相の厚み l (cm) は還元後の試料中硫黄濃度より推算した。彼らはここでマグネタイトと液相間の溶解反応は平衡にあり, 液側の物質移動律速として解析している。従って4) の過程は平衡にあるとみなせる。

得られた V_C は液相共存下の脱酸速度よりも 1000°C では $2.1 \sim 2.4$ 桁, 1200°C では $1.8 \sim 2.1$ 桁大きく, V_D は 1000°C で $3.6 \sim 5.0$ 桁, 1200°C で $2.5 \sim 4.1$ 桁大きい。従って5) の過程が残る。これは3) と同様に液相内の酸素と硫黄イオンの相互拡散によって脱酸反応が進行するとしたものであるが, 3) との大きな違いは液相内の酸素濃度勾配が硫化量によって決まることである。脱酸に対する硫化量の割合は 1000°C では $2.0 \sim 22\%$, 1200°C では $1.8 \sim 29\%$ 程度であり, かなりの部分を占めているのがわかる。従って著しい還元遅滞は5) の過程の速度が小さいためと推察される。

5. 結 言

鉄飽和の酸化硫化鉄液相の水素ガスによる脱酸と脱硫に関する化学反応速度を求めるために, その液相が $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスによって $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱天秤を用いて還元された。得られた結果を以下に示す。

(1) ガス流量を $2 \sim 4 \text{ l/min}$ にすることによってガス側の物質移動抵抗を小さくし得た。液相のフォーミング防止と適正な反応面積の把握のためには水素を窒素で希釈する ($P_{\text{H}_2} = 0.020 \sim 0.30 \text{ atm}$) ことによって総括反応速度を低下させることが必要であった。

(2) ガス側物質移動抵抗を考慮して初期脱酸速度と脱硫速度より両反応に関する化学反応速度定数が求められた。前者の速度定数は, 液相中酸素の活量 $0.20 \sim 0.55$ によらず, 温度のみに依存し, 以前測定された溶融ウスタイトに関する速度定数の低温への外挿値の約 $1/10$ であったが, 温度増加に伴い硫黄の影響は減少した。 1200°C での脱酸の速度定数に及ぼす硫黄の影響は水素

還元よりも CO 還元の場合の方が約3倍大きい。脱硫の速度定数は, 脱酸のものよりも約2桁小さかったが, 液相中硫黄の活量 $0.64 \sim 0.93$ の増加と温度の増加に伴い増大した。

(3) 顕著な反応停滞を示す液相共存下のウスタイトの脱酸過程は液相への硫黄成分の供給律速の可能性が高い。

終わりに, 本研究の遂行に一部協力された竹田勉工学士 (現: ジーゼル機器), 加藤幸男工学士 (現: 川本製作所) に感謝致します。

文 献

- 1) 桑野緑郎, 奥 隆夫, 小野陽一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1622
- 2) R. TAKAHASHI, Y. OMORI, Y. TAKAHASHI and J. YAGI: Ironmaking Proc., Chicago, **37** (1978), p. 78
- 3) R. NICOLLE, M. SCHNEIDER and F. TEMOIN: Ironmaking Steelmaking, **39** (1980), p. 153
- 4) S. HAYASHI, Y. IGUCHI and J. HIRAO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 143
- 5) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 383
- 6) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 672
- 7) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1311
- 8) S. HAYASHI, Y. IGUCHI and J. HIRAO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 528
- 9) 林 昭二, 井口義章: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1668
- 10) S. HAYASHI and Y. IGUCHI: ISIJ Int., **29** (1989), p. 596
- 11) S. HAYASHI and Y. IGUCHI: ISIJ Int., **29** (1989), p. 642
- 12) E. T. TURKDOGAN and G. J. W. KOR: Metall. Trans., **2** (1971), p. 1561
- 13) 林 昭二, 井口義章: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 656
- 14) 萬谷志郎, 井口泰孝, 長坂徹也: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1689
- 15) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 204
- 16) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Metall. Soc. AIME, **194** (1952), p. 1307
- 17) J. F. ELLIOTT: Proc. 7 th PTD Conf. (1988), p. 109 [ISS-AIME, Penn.]
- 18) R. B. SMITH and M. J. CORBETT: Ironmaking Steelmaking, **14** (1987), p. 49
- 19) N. A. GOKARN and L. K. DORAISWAMY: Chem. Eng. Sci., **28** (1973), p. 401
- 20) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL, Jr.: Chem. Eng. Prog., **48** (1952), p. 141, p. 173
- 21) 佐藤一雄: 物性定数推算法 (1970), p. 87 [丸善]
- 22) C. R. WILKE: J. Chem. Phys., **18** (1950), p. 517
- 23) L. ANDRUSSOW: Z. Electrochem., **54** (1950), p. 566, **55** (1951), p. 51
- 24) 碓井建夫, 近江宗一: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1888
- 25) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 74
- 26) 永田和宏, J. F. ELLIOTT: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 181
- 27) 林 昭二: 名古屋大学工学博士論文 (1986), p. 202
- 28) H. RAUSCH, A. SAATCI, W. THUMM and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975), p. 623
- 29) G. H. KAIURA and J. M. TOGURI: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 595
- 30) G. H. KAIURA and J. M. TOGURI: Can. Met. Quarterly, **18** (1979), p. 155