

(58) 還元ガス中微量Sのウスタイト還元促進作用およびCaOの還元促進作用との相互関係

名古屋工業大学 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎

1. 緒言 硫黄を含むガスによる酸化鉄の還元において生成金属鉄が硫化される場合には還元が停滞する。一方、鉄の硫化がおこらない程度の硫黄ポテンシャルをもったH₂-H₂S混合ガスによる純粋ウスタイトの還元をおこなったところ著しく還元が促進されることが認められた。そこで同じく微量でも促進効果をもつCaOを添加したウスタイトのH₂還元におよぼすH₂S添加の影響についても調べ、CaOとH₂Sの還元促進作用の関連性について報告する。

2. 実験方法 特級Fe₂O₃末から作製したウスタイト(Fe_{0.924}O)にmol%で0~2.37のCaOを添加したプレットを50%CO-50%CO₂中1000°C 25h焼成したものを試料とした。還元は自記熱天秤を用い、600~1000°C、P_{H₂S}/P_{H₂}: 5×10⁻⁵~1×10⁻²のH₂-H₂S混合ガス(2.0 l/min)によっておこなった。

3. 実験結果と考察 還元の代表例をFig.1~3に示す。Fig.1ではH₂S添加による還元促進効果が大きい。Fig.2,3とCaO濃度が増すにつれその効果は薄れる。これはCaOによって既に還元がかなり促進されているためである。800°CでのFe-FeS平衡のP_{H₂S}/P_{H₂}は2.1×10⁻³(ref.2)であるが、この値より上のガス比ではFig.1のように還元が停滞する。これはプレット表面にできた緻密FeS層によるガス拡散抵抗の増大が考えられる。純粋ウスタイトプレットをH₂還元するとウスタイト粒の表面は緻密鉄でおおわれ以後の還元は遅い。しかしH₂S添加すると生成鉄核の表面にすばやくSが吸着するので鉄核同志の焼結が抑制され、常に3相共存界面が維持でき、還元の遅滞がない。Photo1は純鉄板を酸化した緻密ウスタイト板の部分還元試料の断面であるが、H₂S添加すると多孔質金属鉄を生成する。一方CaO添加が還元を促進する作用機構については諸説があるが、プレット断面の組織をみる限りでは、CaO, H₂Sの単独あるいは同時添加いずれの場合にもマクロにトポケミカルに還元が進行しており、現象的には両者共ほぼ同様な効果をもつ。しかしそれらの作用機構は異なるものと思われる。

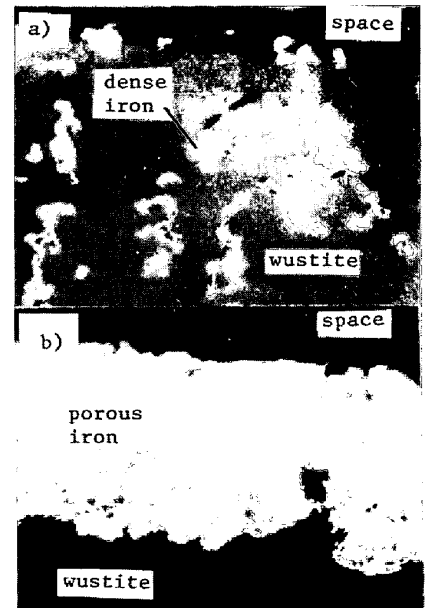


Photo.1 Reduction of dense pure wustite at 800°C. a) H₂ Red., b) H₂-H₂S Red., gas ratio: 1×10⁻³

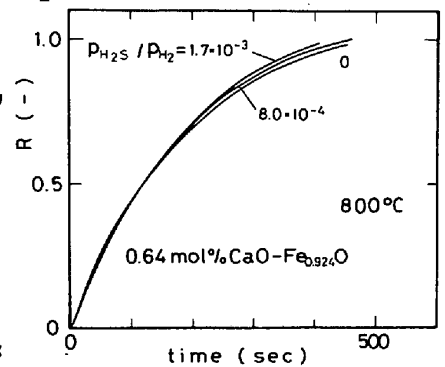


Fig.3 Reduction curves.

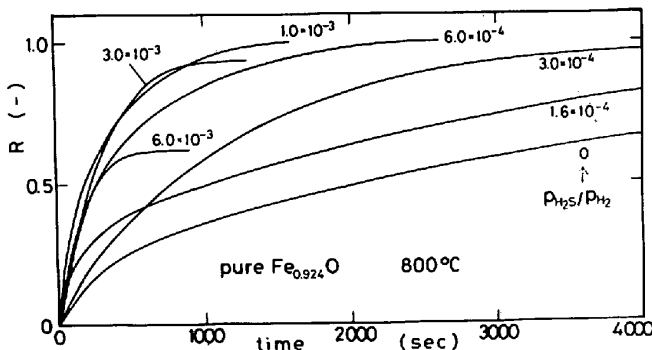


Fig.1 Reduction curves.

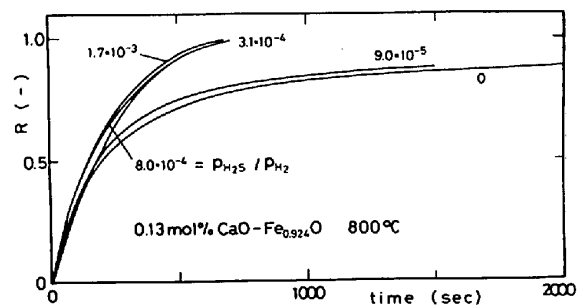


Fig.2 Reduction curves.