

(108) ウスタイトの一酸化炭素還元におけるガス状イオウの影響

名古屋工業大学 ○林 昭二, 井口義章
平尾次郎

1. 緒言 酸化鉄のCO還元における微量ガス状Sの影響に関する研究はHaasら¹⁾によるものがあるにすぎない。そこで本研究においてまず緻密ウスタイトのS含有CO-CO₂混合ガスによる還元を行い、ガス中の炭素と硫黄活量の影響を現象的に調べた。また著者らによるH₂還元の結果²⁾との比較検討を行った。

2. 実験方法 純鉄板をCO-CO₂混合ガスで酸化して作製した緻密ウスタイト板(Fe_{0.95}O組成, 10×10×1mm)を毎分1LのS含有CO-CO₂混合ガスにより800~1200°Cで等温還元し、重量変化を熱天秤で測定した。ガス状SはCOを恒温の熔融硫黄と赤熱炭素層に通すことにより得た。ガス状Sは熱力学的にほとんどCOS分子とみなせる。S活量は主に硫化鉄が生成しない範囲を変化させた。

3. 実験結果と考察 Sを含まないCO-CO₂混合ガスによるウスタイトの還元によって生成した還元鉄が多孔質なものから緻密なものへと遷移するところのガス組成はJohnら³⁾の結果とはほぼ同じであった。Fig.1はS含有99%CO-1%CO₂混合ガスによる還元の結果である。800, 1000°C還元ではlog(COS/CO)がそれぞれ-7, -4.5で緻密鉄が形成し還元は遅くなる。1100, 1200°Cではlog(COS/CO)が-5~-3程度でPhoto.1(b)のような粗大多孔質鉄を生成し、マクロにトポケミカルな還元形態をとり還元はかなり遅くなる。80%CO-20%CO₂混合ガスによる還元では1100°CにおいてもPhoto.2(a)のようにウスタイト表面を一部緻密な鉄がおおうが、S添加するとPhoto.2(b)のような針状鉄が生成した。これは前報⁴⁾でのSによるふくれ現象に相通ずるものと考えられる。鉄と硫化鉄平衡付近では鉄の酸硫化物融液生成により還元は非常に遅い。Sの作用としては①ガスとウスタイトとの反応速度を少し遅くする、②ウスタイト表面の欠陥部にS吸着し表面エネルギーを低レベルに下げる、③還元鉄表面にS吸着し不活性化するなど考えられる。以上3点は還元ガスの種類にはよらないが、H₂とCOでは還元カに大きな違いがあるので800°CにおいてもみられたH₂へのS添加による多孔質鉄生成現象が、CO還元では1100°C以上になってはじめて粗大化現象として観察されたものと思われる。Sの鉄への湿炭抑制作用と多孔質鉄化作用との互いの関連性を考えて検討する必要がある。

文献 1) Haasら: Stahl u. Eisen, 99(1979), 914, 2) 林ら: Trans. ISIJ, 24(1984), 143, 3) Johnら: Met. Trans., 13B(1982), 117, 4) 林ら: 鉄と鋼, 70(1984), S59

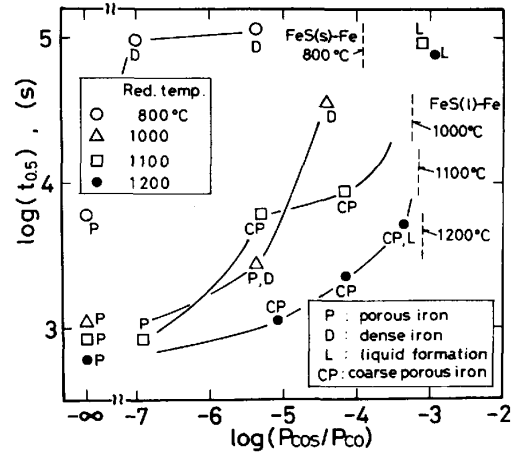


Fig.1 Influence of sulphur in 99%CO-1%CO₂ mixture on the time at half reduction of pure wustite.

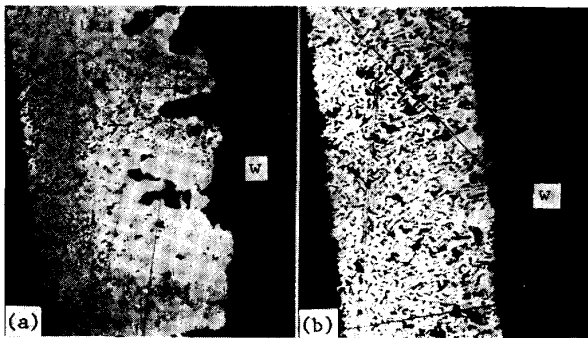


Photo.1 Cross sections of partially reduced wustite at 1200°C. (CO/CO₂=99/1), (a)without sulphur, (b)COS/CO=7x10⁻⁵. (w:wustite) 100μm

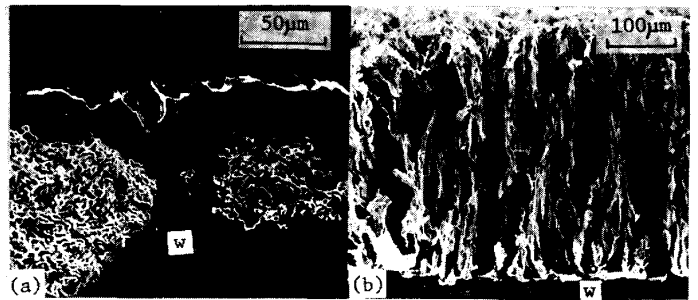


Photo.2 Fracture surface of partially reduced wustite at 1100°C observed under SEM. (CO/CO₂=80/20), (a)without sulphur, (b)COS/CO=2.7x10⁻⁵.