

© 1985 ISIJ

ウスタイトの還元速度と還元鉄性状に及ぼす 還元ガス中の酸素と硫黄ポテンシャルの影響

寄 書

林 昭二*・井口 義章*²・平尾 次郎*

Effects of the Oxygen and Sulphur Potentials in Reducing Gas on the Reduction Rate of Wustite and Morphology of Reduced Iron

Shoji HAYASHI, Yoshiaki IGUCHI and Jiro HIRAO

Synopsis :

The reduction of dense wustite plates has been investigated in the temperature range from 600 to 1 200°C by hydrogen containing hydrogen sulphide and water vapor of various contents in such proportions that metallic iron remains stable.

When the wustite reacts with pure hydrogen at the temperatures except 800°C, the reduction rates are the largest in all the conditions and the reduced iron is porous. At 800 and 1 000°C, sulphur in gas of the activity not to form iron sulphide enhances extremely the reduction of wustite due to the conversion into porous iron from the dense iron formed by the addition of H₂O in H₂, and on the contrary sulphur of extremely low activity retards the reduction due to the formation of dense iron even in no addition of H₂O. The enhancement of reduction by sulphur in gas is observed even under the high oxygen potential near the equilibrium between iron and wustite at 1 200°C. However, the reduction proceeds to a negligible extent in the sulphur-bearing gas of the high oxygen potential at 800°C. At 1 000 and 1 200°C, sulphur in hydrogen not to form iron oxysulphide liquid coarsens particles of reduced iron with the lowering of the reduction rates of wustite.

1. 結 言

実操業での酸化鉄のガス還元においてはガス中に必ず少量のSが含まれている。しかし還元に及ぼすガス中Sの影響に関する既往の研究は主に硫化鉄の生成を伴う還元に関するものがあるにすぎない¹⁾²⁾。そこで本研究では硫化鉄が生成しない範囲に注目し、還元ガス中の酸素活量との関係も含めて基礎研究の観点からまず緻密なウスタイトの H₂-H₂O-H₂S 混合ガスによる還元を調べた。

2. 実験方法

緻密板状ウスタイトは純鉄板[†]を 50%CO-50%CO₂ 混合ガス中 1 300°C, 50 h 酸化し、研磨後格子欠陥濃度の調整のために同じガス雰囲気中で 1 200°C, 20 h 焼鈍し、室温に冷却して作製した。組成は Fe_{0.917}O であり大きさは 10×10×1 mm であり、約 2 mm 径の結晶粒から成る多結晶体である。ウスタイトの還元は熱天秤を用いて 600~1 200°C の温度範囲で 2 l/min の混合ガスにより行つた^{†2}。

[†] impurity : 0.004% C, 0.003% Si, 0.01% Mn, 0.002% Al, 0.002% S, 0.002% P.

^{†2} 混合ガスは市販の 0.01% や 2% H₂S 含有 H₂ シリンダとオリフイス流量計により調整し、ガス組成はよう素滴定法により決定した。

3. 実験結果と考察

温度別に代表的な還元率曲線を Fig. 1, 2 に示す。R は還元率を表す。以後還元速度を比較するために 50% 還元に到達する時間 t_{50} を採る。H₂-H₂S 混合ガスによるウスタイトの還元率曲線から得られた t_{50} とガス組成の関係を Fig. 3 に示す。

まず H₂ による還元の場合には 800°C を除く実験温度で還元が速く、Photo. 1 (a) のような多孔質鉄を生成する。次に H₂ への H₂S 添加の影響を 1 000°C の場合について述べる。始めに H₂S を P_{H_2S}/P_{H_2} で 5×

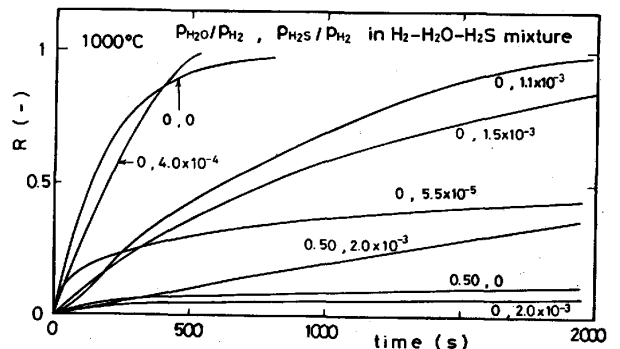


Fig. 1. Reduction curves of wustite plate at 1 000°C.

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 Trans. ISIJ, 24 (1984) 2 に掲載

昭和 59 年 4 月 24 日受付 (Received Apr. 24, 1984)

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

*² 名古屋工業大学 工博 (Nagoya Institute of Technology)

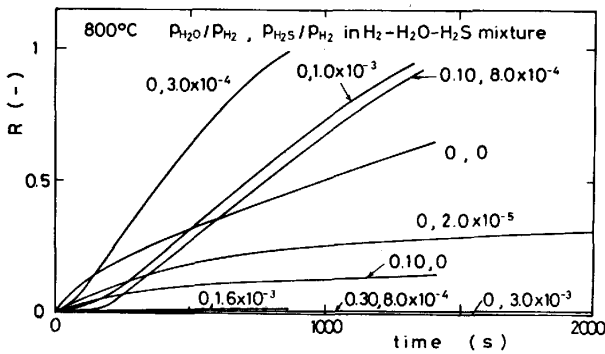


Fig. 2. Reduction curves of wustite plate at 800°C.

$10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ と極微量添加すると還元は急激に遅くなる。これは Photo. 1(b) のようなウスタイトと金属鉄層の界面に緻密な鉄が生成されることによる^{†3}。さらに H_2S を P_{H_2S}/P_{H_2} で 4×10^{-4} 程度添加するとまた Photo. 1(a) に似た還元鉄を生成し還元が速くなるが、還元速度は H_2 還元のものより少し小さい。しかし還元後期の遅滞がない。 H_2S 濃度がさらに高くなるに伴い還元は遅くなり、同時に多孔質鉄の粗大化が進行する (Photo. 1(c))。 P_{H_2S}/P_{H_2} が 2.0×10^{-3} になると^{†4} Photo. 1(d) のように還元初期からウスタイト全表面を鉄の酸硫化物液相^{†5} がおい還元は極端に遅くなる。以上に述べた H_2 還元挙動に及ぼす H_2S 添加の影響は $800^\circ C$ の場合にも当てはまる。ただこの温度では液相生成がないにもかかわらず P_{H_2S}/P_{H_2} が 1.6×10^{-3} で既に極端な還元停滞が起こっている^{†4}。他方、1100, 1200°C においては極微量 S による還元遅滞は観察されなかつたが、微量 S による還元の遅れと還元鉄の粗大化は温度と H_2S 濃度が高いほど大きい。

次に H_2 還元に及ぼす H_2O 添加の影響を調べた。低温ほど少量の H_2O 添加により還元停滞を起こしたが、これは Photo. 1(e) のような緻密鉄^{†6} 形成によつてガスとウスタイトの接触が阻止されたためである。これらウスタイトの H_2 還元速度と還元鉄性状に及ぼす H_2O 添加の影響は、ウスタイト試料のカチオン欠陥濃度を考慮すれば、それぞれ KOHL ら⁶⁾ と JOHN ら⁵⁾ の結果によく一致した。

次に $1000^\circ C$ において Photo. 1(e) に示すような緻密鉄が生成する条件の H_2-H_2O 混合ガスにさらに H_2S を P_{H_2S}/P_{H_2} で 1×10^{-3} 程度添加すると Photo. 1(f) のような多孔質鉄が生成し還元は飛躍的に速くなり、鉄とウスタイト界面も試料表面とほぼ平行になりト

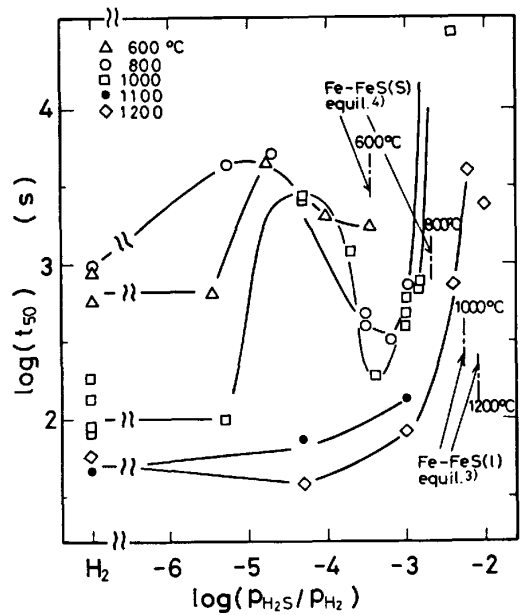


Fig. 3. The relation between the time at half reduction of wustite and P_{H_2S}/P_{H_2} in H_2-H_2S mixture.

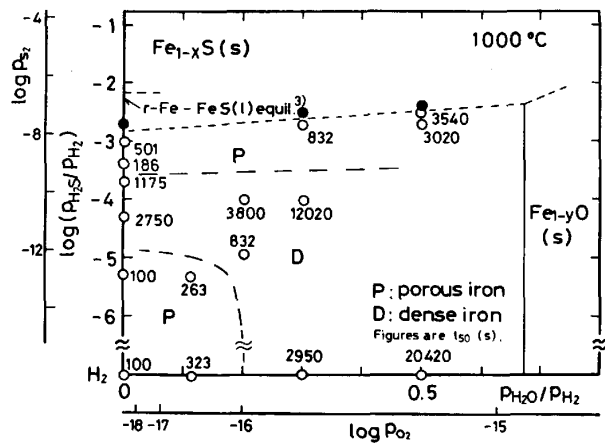


Fig. 4. Effects of the oxygen and sulphur potentials in $H_2-H_2O-H_2S$ mixture on the reduction rate of wustite and morphology of reduced iron at $1000^\circ C$. (●: The formation of iron oxysulphide liquid over wustite surface.)

ポケミカルな反応形態に変わる。このような還元鉄の多孔質化とトポケミカルな反応形態に伴う還元遅滞の解除現象は $800, 1200^\circ C$ の場合にも起こる。しかし $800^\circ C$ では H_2O 濃度が比較的低い場合に限定され、 $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.30$ の高 H_2O 含有 H_2 への微量 H_2S 添加による還元促進現象はなく、逆に還元反応は停止する。一方、 $1000, 1200^\circ C$ では $Fe-FeO$ 平衡に近い高 H_2O 濃度をもつ還元の場合にも S による還元促進現象が観察される (Photo. 1(g), (h))。

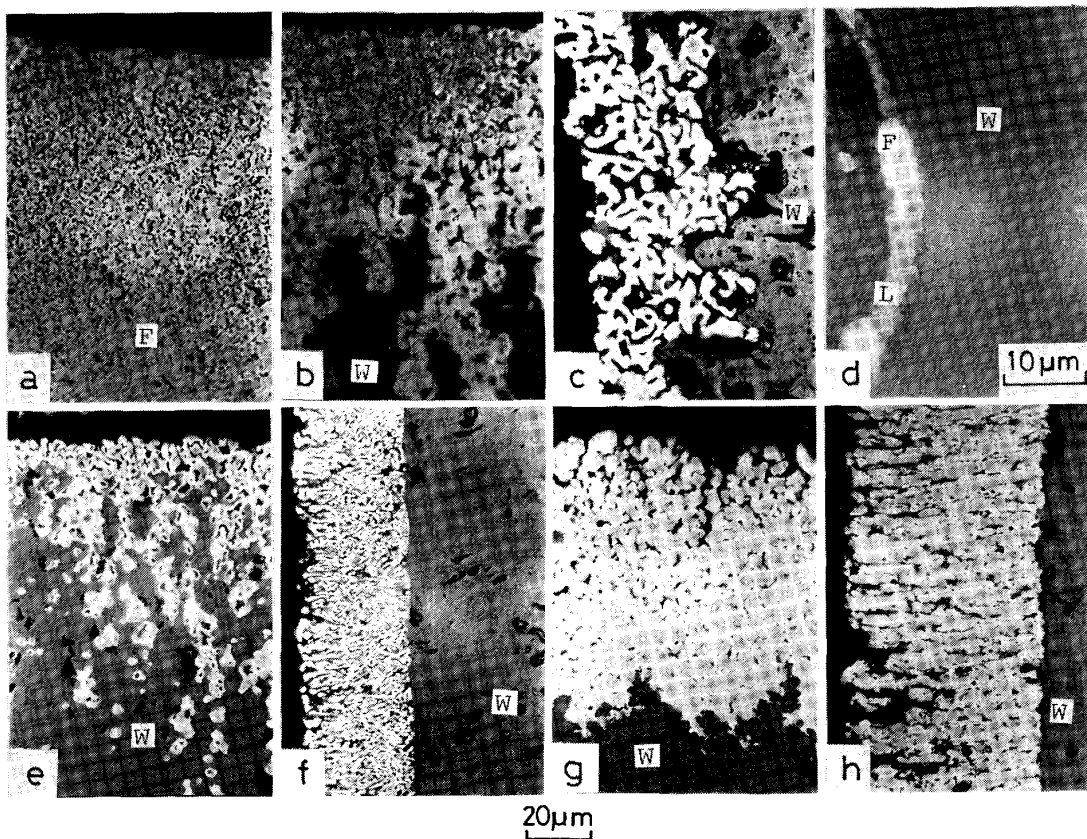
著者らの以前の研究⁷⁾によればペレット状ウスタイトの H_2 による還元においては個々のウスタイト粒表面に

^{†3} この現象がウスタイト試料作製時の冷却の有無には依らないことは確認した。

^{†4} $1000^\circ C$ における $Fe-FeS(l)$ 平衡は $P_{H_2S}/P_{H_2} = 5.5 \times 10^{-3}$ であり³⁾、この値は本研究において確認した。また $800^\circ C$ での $Fe-FeS(s)$ 平衡は $P_{H_2S}/P_{H_2} = 2.1 \times 10^{-3}$ である⁴⁾。

^{†5} EPMA による Fe, O, S の特性 X 線分析により確認した。

^{†6} ここでいう緻密鉄とは JOHN ら⁵⁾ による分類に従えば主に B 型の還元鉄に相当する。



((a)~(f): reduced at 1000°C, (g) and (h): reduced at 1200°C. RO and RS indicate P_{H_2O}/P_{H_2} and P_{H_2S}/P_{H_2} in H_2 - H_2O - H_2S mixture. F: reduced iron, W: wustite, L: iron oxysulphide liquid.)
 (a) RO=RS=0(R=0.27), (b) RO=0, RS= 5.5×10^{-5} (R=0.41), (c) RO=0, RS= 1.0×10^{-3} (R=0.11), (d) RO=0, RS= 2.0×10^{-3} (R=0.06), (e) RO=0.30, RS=0 (R=0.29), (f) RO=0.30, RS= 2.0×10^{-3} (R=0.14), (g) RO=0.60, RS=0 (R=0.44), (h) RO=0.60, RS= 1.0×10^{-3} (R=0.27).

Photo. 1. Cross sections of the partially reduced wustite.

緻密鉄層が生成したが、 H_2 への微量 H_2S 添加により金属鉄が多孔質化し、緻密鉄形成による還元遅滞が除去されることがわかっており、同様の現象と考えられる。

以上の結果を 1000°C 還元の場合についてウスタイトの還元速度と還元鉄性状に及ぼす還元ガス中の酸素と硫黄活量の影響として Fig. 4 にまとめた。

ウスタイトの還元挙動にガス状 S が強い影響を及ぼすことがわかったが、これらの現象の解明には金属鉄やウスタイト表面への酸素や硫黄成分の吸着挙動、それに伴う酸素除去反応や金属鉄の核発生成長などについてさらに検討する必要がある。なお Fig. 4 に示したように鉄の酸硫化物液相が生成するガス中 S 活量の下限が強還元能ガスほど低下する結果に関しても検討が望まれる。

4. 結 言

熱力学的に鉄が安定な範囲内の酸素と硫黄活量を有する H_2 - H_2O - H_2S 混合ガスによる緻密板状ウスタイトの還元を 600~1200°C の温度範囲で遂行した。その結

果、還元ガス中微量 S は還元鉄を多孔質化することによりウスタイトの還元を著しく促進する。さらにガス中の極微量 S は還元鉄を緻密化することによる還元遅滞作用も有する。

文 献

- 1) R. NICOLLE, M. SCHNEIDER and F. TEMOIN: *Ironmaking Steelmaking*, 39 (1980), p. 153
- 2) 桑野 祿郎, 奥 隆夫, 小野陽一: *鉄と鋼*, 66 (1980), p. 1622
- 3) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: *JISI*, 177 (1955), p. 349
- 4) H. RAUSCH, A. SAATCI, W. THUMM and F. OETER: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 46 (1975), p. 623
- 5) D. H. St. JOHN and P. C. HAYES: *Metall. Trans.*, 13B (1982), p. 117
- 6) H. K. KOHL and H. J. ENGELL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 34 (1963), p. 411
- 7) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: *日本金属学会誌*, 48 (1984), p. 383