

(21) 鉄の酸硫化物液相の熱力学

名古屋工業大学 林 昭二, 井口義章

I. 緒言：著者らは以前広範囲のSポテンシャルをもつH₂-H₂S混合ガスによるペレット状や緻密板状のウスタイト試料の還元を研究した。¹⁾³⁾ その結果、ペレットの気孔率が小さい場合には鉄、ウスタイト、鉄の酸硫化物液相の3相平衡のSポテンシャル以下の条件でも還元鉄とウスタイト界面にこの低融点の液相が少量準安定に生成することによって極端に還元が遅くなることなどを明らかにした。本研究ではこの還元遅滞の原因を検討するにあたり、まずこの液相中成分の活量を求めることにした。

II. 実験方法：純鉄ルツボ中Fe-O-S系溶液とH₂-H₂O-H₂S混合ガス間の化学反応の平衡を1000, 1100, 1200°Cで測定した。ガス循環法によってガス-凝縮相間反応の平衡を達成させ、その気相中のP_{O₂} (atm)は次の酸素濃度電池の平衡起電力Eを測定することによって式(2)より算出する。

$$\text{Pt, air} \mid \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) \mid \text{H}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{S, Pt} \quad (1), \quad E(\text{mV}) = 0.049605 T \log(P_{\text{O}_2} / 0.209) \quad (2)$$

また気相中のP_{S₂}は反応系外に設けた恒温(約80°C)のガス溜り中のH₂S量を化学分析することによって得た。液相中各成分濃度はその急冷試料中の全鉄、全S濃度を化学分析することによって求めた。液相中酸素や硫黄成分の活量基準にするためFe/FeO(S)平衡やFe/FeS(l)平衡も測定した。

III. 実験結果と考察：1) Fig.1に示した各条件でそれらの平衡値に及びずガス循環流量の影響を検討した。この結果から全測定とも300~400 cc/minで行った。2) ガス-液相間反応の平衡到達のための保持時間は予備実験から6hとれた。3) 凝固試料中には冷却時に析出するもの以外の金属鉄粒子が認められた。従ってAr中溶解での液相中各成分組成をもとに補正した。その結果をFig.2に示す。4) Fig.2より液相はFe, Fe²⁺, Fe³⁺, O²⁻, S²⁻から構成されていると思われる。またFe, O, S 3成分系のGibbs-Duhem式は $a_{\text{Fe}}=1$ の条件下なので $N_o d \ln a_o + N_s d \ln a_s = 0$ (3), ここで $N'_o = N_o / (N_o + N_s)$, $N'_s = N_s / (N_o + N_s)$

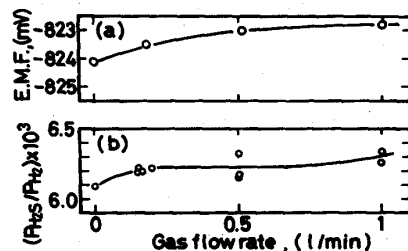


Fig.1 Effect of gas flow rate on the equilibrium values. (a) E.M.F. in equilibrium with iron and wustite at 1200°C. (b) P_{H₂S}/P_{H₂} in equilibrium with iron and iron sulphide at 1028°C.

を酸素と硫黄の濃度とし、 $a_o = \gamma'_o N'_o$, $a_s = \gamma'_s N'_s$ とおけば、式(3)は $N'_o d \ln \gamma'_o + N'_s d \ln \gamma'_s = 0$ (4)となる。1100°Cで実験した a_o , a_s 対 N'_o , N'_s の関係をFig.3に示す。実験の a_o から α 関数、 $\alpha_o = \ln \gamma'_o / N_s^2$ を用いて式(4)の積分を行い、 a_s^c を求めた。同様に a_s^c も求めた。実験 a_s のばらつきが大きいなどの理由から実験 a_o と a_s^c を採用するのが妥当と考えられる。これらの結果から熱力学的諸量を算出した。

文献, 1) 林ら: 金属誌, 48 (1984), 383, 2) 林ら: Trans. ISIJ, 24 (1984), 143, 3) 林ら: 鉄と鋼, 71 (1985), 672, 4) Trans. AIME, 194 (1952), 1307

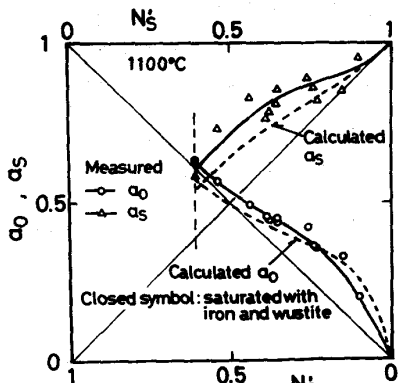


Fig.3 Activities of oxygen and sulphur in Fe-O-S melts.

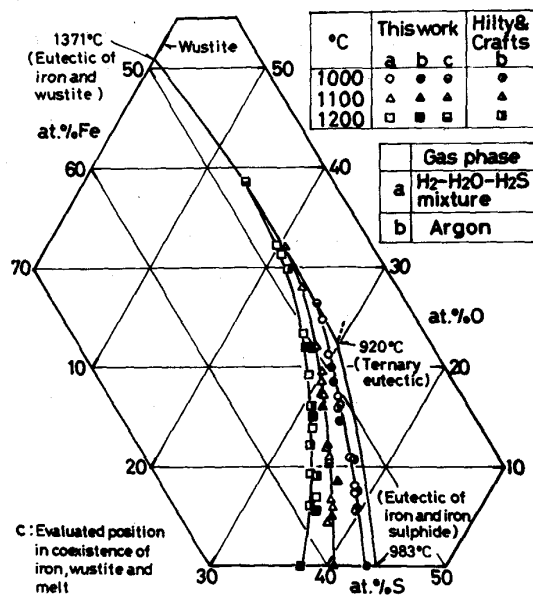


Fig.2 Composition of Fe-O-S melts saturated with iron, along with the results by Hilty and Crafts⁴⁾.