

論文

固体鉄と平衡した酸硫化鉄液相中成分の活量

林 昭二*・井口 義章*

Activities of Components in Iron Oxysulphide Melt in Equilibrium with Solid Iron

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis:

Equilibrium between H_2 - H_2O - H_2S mixtures and iron oxysulphide melts in coexistence of solid iron was accomplished by means of the gas circulating method. The temperature range of measurements was 1 000 to 1 200°C, and the mole fractions of oxygen and sulphur in the melt were $N_O=0\sim 0.35$ and $N_S=0.18\sim 0.43$, respectively. The oxygen pressure in gas was measured by oxygen galvanic cell using calcia-stabilized zirconia as a solid electrolyte. The sulphur pressure in gas was determined by chemical analysis.

The activities of oxygen and sulphur in the melt showed slightly positive deviation from the fractional concentration of each anion i , $N_i' = N_i / (N_O + N_S)$ modified by a solution model.

The partial molar quantities of species in the solution at 1 100°C were calculated from results of the activities. It was shown that oxygen exothermically dissolves into the solution and has a small inclination of imperfect mixing at $N_O'=0.2$, whereas sulphur plays nearly an ideal behavior in the solution.

The sulphur potential in equilibrium with iron, wustite and the melt was in close agreement with those in earlier works.

Key words: thermodynamical property; iron oxysulphide melts; gas circulating method; activity of oxygen; activity of sulphur; iron saturation.

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から由来するガス状硫黄分の共存下で進行している¹⁾²⁾。従つ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^{3)~5)}。

著者らも硫黄共存下の還元に関する一連の研究^{6)~8)}を行つてきた。その中でウスタイトペレットの H_2 - H_2S 混合ガスによる還元⁷⁾においては次のことを明らかにした。ペレットの気孔率が小さい場合には導入還元ガス中の硫黄分圧が鉄とウスタイトと酸硫化鉄液相の3相平衡のそれ以下の条件でも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する。この液相生成によつて極端に還元が遅くなる。また気孔率が大きい場合には還元鉄のマクロな気孔が硫化物などで閉塞されるか否かが還元進行に大きな影響を与える。

この還元遅滞の理由や酸硫化鉄液相の生成条件などを明らかにするためにはまずその液相中成分の活量や関連する相平衡などの知識が必要であると考えられる。

ところでこの液相に関する研究は以前にいくつかある。すなわち HILTY と CRAFTS⁹⁾ は鉄るつぼ中でこの液相を溶解し、その凝固組織の観察などから Fe-O-S 系状態図を明示した。BOG と ROSENQVIST¹⁰⁾ は H_2 - H_2O - H_2S 混合ガスとアルミナるつぼ中のこの液相との化学反応の平衡から鉄濃度の比較的高い液相中各成分の活量を主に 1 120°C で求めた。DEWING と RICHARDSON¹¹⁾ は N_2 - S_2 - SO_2 混合ガスで、また NAGAMORI と KAMEDA¹²⁾ は CO - CO_2 - SO_2 混合ガスを用いてガス-凝縮相間反応の平衡を測定したが、これら2者は非鉄製錬の分野で重要な FeO-FeS 擬2成分組成よりも鉄濃度の低い領域の測定である。

一方、著者らは酸鉄の還元反応中に生成する酸硫化鉄液相に注目しているので鉄共存下でのこの液相に関する熱力学的数値を知ればよい。しかしこの目的に適する従来の研究はなく、わずかに BOG と ROSENQVIST による 1 120°C の結果が参考になる程度である。

そこで本研究では著者らの還元の研究⁶⁾⁷⁾ と対応する 1 000~1 200°C の温度における鉄飽和の酸硫化鉄液相と

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 4 月 30 日受付 (Received Apr. 30, 1987)

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

ガス間反応の平衡を測定することにした。これによつてこの液相中各成分の活量及びその活量の温度依存性より各部分モル量なども算出した。

2. 測定原理

固体鉄共存下で酸硫化鉄液相中酸素と硫黄成分の活量を測定するに際し、以下の理由から水素系ガスによる気-液間平衡法を用いた。(1)Ar 中でこの液相中の酸素活量を酸素センサーによつて測定できるが、硫黄活量は測定できない。(2)CO 系ガスによれば酸素センサーによつて酸素活量を、ガス分析によつて硫黄活量を測定できるが、H₂ 系ガスよりも液相との反応が遅いことや硫黄成分ガスの分析精度が悪い。(3)H₂ 系ガスを用いると著者らによる還元の研究との対応が容易となる。

ところでこの種の測定にはガス流動法^{10)~12)}とガス循環法¹³⁾がよく利用されるが、鉄飽和の条件であるので後述の相律より閉鎖系である後者の方法を採用した。これは反応の平衡が比較的速く達成できる利点もある。

さて H₂-H₂O-H₂S 混合ガスと酸硫化鉄液相間の化学反応が平衡にあれば次の関係が成り立つ。

$$O(\text{in melt}) + H_2 = H_2O, \quad K_O = P_{H_2O} / P_{H_2} a_O \dots\dots\dots (1)$$

$$S(\text{in melt}) + H_2 = H_2S, \quad K_S = P_{H_2S} / P_{H_2} a_S \dots\dots\dots (2)$$

ここで K_O, K_S: 反応(1), (2)の平衡定数, P_i: i成分ガスの分圧(atm), a_i: 液相中 i成分の活量である。液相中成分の表示や濃度は 5・2 で述べる。それぞれ鉄と熔融ウスタイト, 鉄と熔融硫化鉄共存状態に a_O, a_S の基準をとり、平衡ガス組成より a_O, a_S を求めることができる。両活量の基準は本研究の実測値を用いる。

なお相律によれば本反応系の自由度 F は 3 となる。すなわち成分は H₂, H₂O, H₂S, Fe(s), Fe, O, S で 7, 反応数は(1), (2)式と Fe = Fe(in melt) の 3, 相の数は固体鉄, 液相, 気相の 3 とすると F = 2 + (7 - 3) - 3 = 3 である。従つて例えば温度, 全圧, P_{O₂} あるいは温度, 全圧, 液相中 1 成分の濃度を決めれば系の平衡は決定する。そこで a_O か a_S のどちらかを実測すれば他の活量を GIBBS-DUHEM 式で計算できるが、本研究では両活量とも実測することにした。

高温では H₂, H₂O, H₂S の他に多くの解離ガス成分が存在するが(3・3 参照), そのうちで O₂ や S₂ ガス間には次の反応の平衡が成立している。

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \quad \Delta G^\circ = -57250 + 4.48 T \log T - 2.21 T \pm 300(\text{cal}) \dots\dots\dots (3)^{14)}$$

$$H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S \quad \Delta G^\circ = -20105 + 3.625 T \log T - 0.605 T \pm 350(\text{cal}) \dots\dots\dots (4)^{14)}$$

従つて P_{O₂}, P_{S₂} を測定すれば(1)~(4)式より酸素と硫黄の活量は求められる。

P_{O₂} は(5)式に示す酸素濃淡電池の平衡起電力 E (mV) を測定し、(6)式より算出する¹⁵⁾。

$$Pt, \text{air} | ZrO_2(+CaO) | H_2-H_2O-H_2S, Pt \dots (5) \\ E = 4.9605 \times 10^{-2} T \log (P_{O_2} / 0.209) \dots\dots (6)$$

ここで T は絶対温度(K)である。

なお本測定 P_{O₂} 範囲は PATTERSON¹⁶⁾ によつて示された電解質中酸素イオンの輸率が 0.99 以上の条件内であったので(6)式を用いてよい。

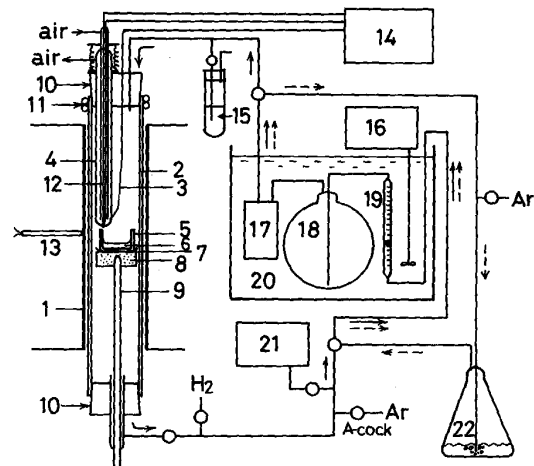
P_{S₂} はガス中 H₂S 濃度を化学分析によつて定量し、3・3 に示す手順によつて算出する。

また液相中酸素の溶解度を求めるため鉄とウスタイトと液相平衡も測定する。

3. 実験装置及び実験方法

3・1 実験装置

Fig. 1 に装置の概略を示す。電気炉は炭化珪素を発熱体とした。反応管は純 Al₂O₃ 製(外径 30, 内径 24, 長さ 600 mm)である。均熱帯(±1°C, 3 cm)内に、市販の 11 mol% CaO 安定化 ZrO₂ 固体電解質から成る保護管(外径 8, 内径 5, 長さ 300 mm)の先端に付着させた多孔質な白金電極部及び純鉄をつば(外径 19, 内



1: Heating element (SiC) 2: Al₂O₃ tube 3: Pt wire 4: Stabilized ZrO₂ tube 5: Iron crucible 6: Specimen 7: Pt dish 8: Al₂O₃ brick 9: Supporting tube (Al₂O₃) 10: Silicone rubber 11: Circulating hot water 12: Pt-Pt 13% Rh couple 13: Pt couple for control 14: Recorder 15: Bleeder 16: Thermostat 17: Pump for gas circulating 18: Gas bottle 19: Gas flow meter 20: Water bath 21: Rotary pump 22: H₂S absorbent, direction of gas flow: solid arrows are via a furnace; broken arrows are via H₂S absorbent

Fig. 1. Arrangement of apparatus.

径 15, 高さ 12 mm, 化学組成は wt% で C:0.003, Si:0.013, Mn:0.006, Al:0.018, P:0.003, S:0.002) を設置した. 電極部は白金ペーストを内と外壁に塗布し, 1100°C, 5 h 空气中焼成した. 保護管内に金による線溶解法で補正した反応温度測定用の Pt-Pt 13%Rh 熱電対を置き, この熱電対の Pt 線を参照極側の導線とし, その先端に約 50 cm³/min の空気を流した. 循環ガス中水蒸気の凝縮防止のため途中のガラス管はニクロム線加熱によつて約 100°C に保った. また所定の温度の恒温槽 (±0.05°C に保持) 内にはガス中 H₂S 定量のためにガス溜め (内容積 670 cm³) など設けた. H₂, Ar は従来の精製系を通し使用した¹⁷⁾.

3.2 実験操作

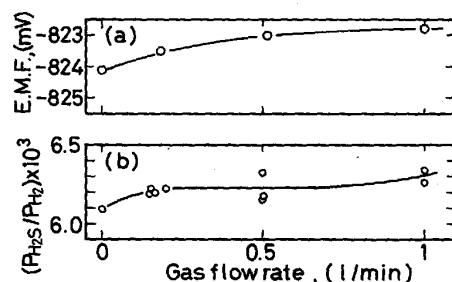
出発試料は水素還元した電解鉄粉, 試薬 Fe₂O₃, 自作の硫化鉄粉 (36.2 wt% S) とした. 鉄と液相平衡には Fe₂O₃ と硫化鉄を適宜混合した. 鉄とウスタイト平衡には鉄と Fe₂O₃ を, 鉄と硫化鉄平衡には鉄と硫化鉄を, また鉄とウスタイトと液相平衡には鉄と Fe₂O₃ と硫化鉄の各粉末をそれぞれモル比で 1:1, 4:1, 及び 4:4:1 に混合した. 全量は 1.5~3 g であつた.

これらの粉末試料を装入した鉄るつぼを炉の均熱帯に設置し, 系内を 150°C, 30 min 排気脱ガス後 H₂ を導入する (後述の 4.2 で示す理由により Ar 中溶解も遂行したが, この場合には Ar を導入する). ポンプでガス循環しつつ炉を昇温する. 目的の反応温度に到達後真温度の確認をする. 炉の温度は PID 制御により ±1°C に保った.

次に鉄と液相平衡について以下述べる. この場合にはヘマタイトの鉄への還元を抑制するために H₂ 導入後あらかじめ系内に蒸留水を注入してウスタイトが安定な雰囲気ですば昇温した. そして目的の反応温度に到達後ガス中の P_{O₂} を目的値に保持するために恒温槽を所定の温度 (51.8~76.5°C) にし系内を水蒸気飽和の状態にする (これによつて自由度のうちの P_{O₂} を規定). この時点より反応開始とし, 電池の起電力 (デジタルボルトメーター (入力抵抗 1 GΩ) にて測定) と温度を記録しつつ所定時間保持し, 十分にガスと液相間反応の平衡を達成させる. 反応の保持時間は後述の Fig. 6 から液相中の酸素が増加する方向にして 6 h 以上とした.

なお平衡状態に達した後電池の両極にその平衡起電力よりも正あるいは逆方向に数百 mV の直流電位をごく短時間印加しそれを断つた時から 2~3 s で元の平衡値に戻つたことより電池の可逆性が確認された.

平衡到達後は A-コックを開いて反応管内を Ar ガスにした後すばやく鉄るつぼを炉外に出し水中急冷する.



(a) E.M.F. in equilibrium with iron and wustite at 1200°C
(b) P_{H_2S}/P_{H_2} in equilibrium with iron and iron sulphide melt at 1028°C

Fig. 2. Effect of gas flow rate on the equilibrium values.

同時にガス循環経路を H₂S 吸収ビン経由にして H₂S 量をよう素滴定法¹⁷⁾によつて決定する.

るつぼは縦に二分し片方の凝固試料表面の酸化皮膜をやすりで除いた後にそれをるつぼから抜き出す. その全量をアルミナ乳鉢で粉碎し化学分析に供した.

試料中の全鉄は重クロム酸カリウム滴定法 (JIS, M 8212-1983), 全硫黄は燃焼容量法 (JIS, M 8122-1981) により定量した. 酸素は残余とした. 両分析値の相対誤差は ±0.5% 以内であつた.

H₂-H₂O, H₂-H₂S 混合ガスを扱う場合には必ず熱拡散が問題となる. 従つて前者のガスでは鉄とウスタイト平衡での電池の起電力を, 後者のガスでは鉄と熔融硫化鉄平衡の P_{H_2S}/P_{H_2} 値を測定し, それらの値に及ぼす循環流量の影響を調べた. Fe-O 系では約 20 min, Fe-S 系では約 3 h 以上保持し十分に定常状態に達したものの結果を Fig. 2 に示す. P_{H_2S}/P_{H_2} 値の定常性から全測定について 300~400 cm³/min を循環ガス流量とした. この範囲で 0.2 mV の起電力変動を伴う.

3.3 平衡硫黄分圧の算出

温度 T でのガス-凝縮相間反応の平衡 P_{O_2} は (6) 式によつて直接求められるが, 平衡 P_{S_2} は化学分析値から次の手順で算出する.

t °C の恒温槽中にある V (cm³) の全容積をもつガス循環系内の定量された全 H₂S 量を $V_{H_2S}^{\circ}$ (cm³(STP)) とする. 測定した P_{O_2} と (3) 式より P_{H_2O}/P_{H_2} が求められるので理想気体を仮定すれば (7)~(9) 式より V_i (i は H₂, H₂O, H₂S) が, (10) 式から P_{S_2} が算出される.

$$V_{H_2S} = V_{H_2S}^{\circ} (273 + t) / 273 P \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$P_{H_2O} / P_{H_2} = V_{H_2O} / V_{H_2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$V = V_{H_2} + V_{H_2O} + V_{H_2S} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$V_{H_2S} / V_{H_2} = P_{H_2S} / P_{H_2} = K_S P_{S_2}^{1/2} \quad \dots\dots (10)$$

ここで P : 大気圧 (atm), V_i : t °C, 大気圧下での i 成分ガスの体積 (cm³), K_S : (4) 反応の平衡定数である.

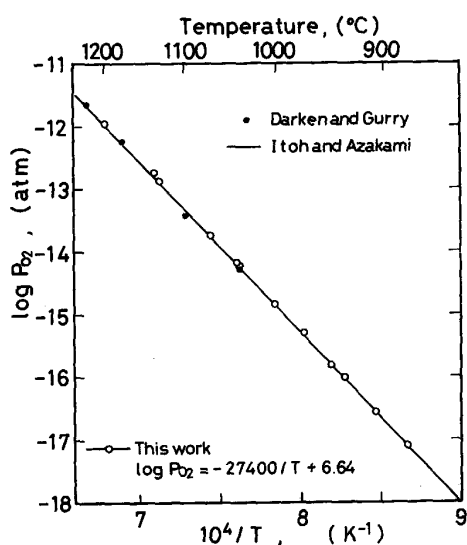


Fig. 3. Temperature dependence of oxygen pressure in H₂-H₂O mixtures in equilibrium with iron and wustite.

本研究で扱う混合ガスの 80°C (恒温槽) と反応温度における熱解離平衡計算¹⁷⁾(11 種の解離ガス成分を考慮している) によれば前者の温度での P_{H_2O}/P_{H_2} , P_{H_2S}/P_{H_2} 値に対する反応温度でのそれらの値の違いはそれぞれ ±0.002%, -0.041 ~ -0.48% であつたので上記の方法で問題ないことがわかる。

4. 実験結果

4.1 Fe-O 系及び Fe-S 系の結果

鉄とウスタイトが平衡する P_{O_2} を電池の起電力から測定した結果を Fig. 3 に示す。本研究の結果は例えばほとんど同様な電池構成により測定した伊藤と阿座上¹⁸⁾の結果やガス平衡法によつて測定した代表としての DARKEN と GURRY¹⁹⁾の結果にもよく一致した。従つて本方法の有効性が確かめられた。

鉄と硫化鉄が平衡する P_{H_2S}/P_{H_2} 値を測定した結果を Fig. 4 に示す。本研究の結果は ROSENQVIST¹³⁾ や TURKDOGAN²⁰⁾のものよりも少し高いが、NAGAMORI²¹⁾(1100°C)よりも低い。1200°Cでは BALE & TOGURI²²⁾の結果に一致した。

Table 1 に各 2 成分系の測定値を示す。これらを酸素と硫黄成分の活量の基準に用いた。

4.2 Fe-O-S 系の結果

鉄飽和の酸化鉄液相と H₂ 系ガス間反応の平衡結果 (SO 系列) を Table 2 に示す。この表には、Ar 中鉄と酸化鉄液相、鉄と熔融硫化鉄平衡 (ASO, AS 系列), H₂ 系ガス中鉄とウスタイトと液相平衡 (SOW 系列)の結果も示した。SOW 系列の液相分析はウスタイト粒

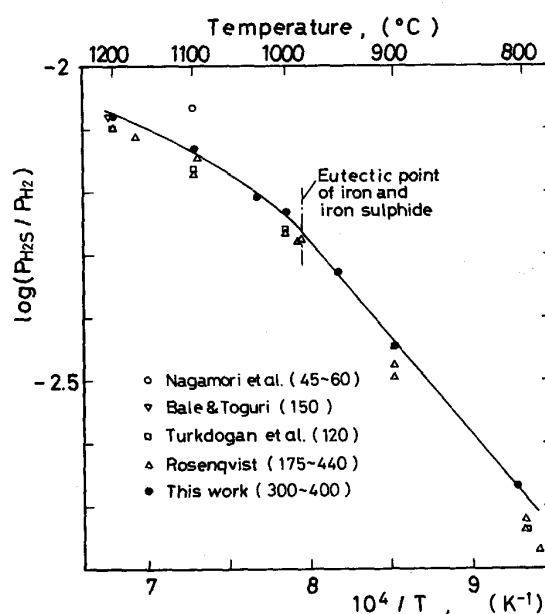


Fig. 4. Temperature dependence of P_{H_2S}/P_{H_2} of H₂-H₂S mixtures in equilibrium with iron and iron sulphide. Parentheses: Flow rate of H₂-H₂S mixture (cm³/min)

Table 1. Experimental results in Fe-O and Fe-S systems.

	Reaction temperature (°C)		
	1000	1100	1200
A	0.678	0.736	0.786
B	5.83×10^{-3}	7.30×10^{-3}	8.35×10^{-3}
C	1.332	1.166	1.034

- A: P_{H_2O}/P_{H_2} in equilibrium with iron and wustite, calculated from the empirical equation and equation (3). Empirical equation, using 13 points of present measurement: $\log P_{O_2} = -27400/T + 6.64$
- B: Measured P_{H_2S}/P_{H_2} in equilibrium with iron and iron sulphide melt
- C: P_{H_2O}/P_{H_2} in equilibrium with iron and supercooled liquid wustite, calculated using the values of A and equation (14)

も混在するため不可能であつた。また SO 系列の液相中成分の組成は以下に示す理由により補正された値である。

すなわち SO 系列の凝固試料中の全鉄と硫黄を定量した結果、全鉄に対して 5 wt% 程度の粒状金属鉄の混入が認められた。凝固試料断面の観察によればこの粒状金属鉄は球状 (約 100 μm) をしており、反応中に既に存在していたと考えられる。一方、試料冷却時に析出する鉄はデンドライト状 (約 10 μm) のものと 2 元、3 元共晶中の微細な鉄である。しかしこれら反応中に存在していたものと試料冷却時に析出したものを分離して定量するのは困難であつた。他方、ASO 系列の場合その凝固試料中には上述したような球状鉄はほとんど認められなかつた。

従つて Ar 中溶解の成分分析値を液相の組成に採用す

Table 2. Experimental results (ASO, AS-series : iron oxysulphide melt, iron sulphide melt saturated with iron in argon, SO-series : iron oxysulphide melt saturated with iron, SOW-series : three phases equilibrium of iron, wustite, and iron oxysulphide melt).

a) 1000°C

Run	Heat time (h)	Melt composition (mole fraction)			Gas composition	
		N_{Fe}	N_O	N_S	$\frac{P_{H_2O}^*}{P_{H_2}}$	$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \times 10^3$
ASO-2	4	0.537	0.076	0.387	—	—
ASO-3	4	0.501	0.185	0.314	—	—
ASO-7	4	0.497	0.200	0.303	—	—
ASO-11	4	0.517	0.144	0.339	—	—
AS-31	5	0.565	0.011	0.424	—	—
SO-8	6	0.540	0.074	0.386	0.381	5.35
SO-12	6	0.536	0.082	0.383	0.402	5.16
SO-18	6	0.526	0.110	0.365	0.467	5.17
SO-26	6	0.491	0.212	0.297	0.563	4.56
SO-31	19	0.518	0.135	0.348	0.473	4.90
SO-32	20	0.510	0.156	0.334	0.478	5.08
SO-43	12	0.558	0.032	0.410	0.153	5.49
SO-49	15	0.485	0.232	0.284	0.595	4.23
SO-72	16	0.554	0.042	0.404	0.243	5.38
SO-73	16	0.515	0.142	0.343	0.478	4.96
SOW-2	6	**0.476	**0.264	**0.260	0.663	4.03
SOW-8	15	**0.476	**0.264	**0.260	0.652	4.27

b) 1100°C

ASO-1	4	0.523	0.159	0.318	—	—
ASO-4	4	0.501	0.218	0.281	—	—
ASO-12	4	0.548	0.084	0.368	—	—
AS-32	5	0.595	0.000	0.405	—	—
SO-3	6	0.568	0.045	0.387	0.234	6.95
SO-6	6	0.543	0.111	0.346	0.423	6.27
SO-9	6	0.546	0.106	0.349	0.416	5.97
SO-10	6	0.511	0.186	0.304	0.519	5.72
SO-14	6	0.564	0.067	0.370	0.384	6.20
SO-15	6	0.511	0.190	0.299	0.534	5.59
SO-27	6	0.519	0.172	0.309	0.526	5.93
SO-33	19	0.531	0.141	0.328	0.455	6.15
SO-34	19	0.509	0.195	0.296	0.534	5.88
SO-40	13	0.513	0.184	0.303	0.485	5.93
SO-41	13	0.543	0.097	0.361	0.344	6.15
SO-42	13	0.566	0.043	0.392	0.196	6.85
SO-50	21	0.491	0.246	0.263	0.569	5.07
SO-51	15	0.497	0.229	0.275	0.569	5.14
SO-54	6	0.485	0.266	0.249	0.587	5.01
SO-56	20	0.524	0.145	0.330	0.463	5.91
SO-75	16	0.561	0.069	0.370	0.261	6.41
SOW-3	6	**0.473	**0.322	**0.205	0.741	4.27
SOW-6	6	**0.473	**0.322	**0.205	0.742	4.27

c) 1200°C

ASO-5	4	0.581	0.056	0.363	—	—
ASO-6	4	0.508	0.220	0.272	—	—
ASO-13	4	0.537	0.150	0.313	—	—
AS-33	5	0.623	0.001	0.377	—	—
SO-5	6	0.566	0.094	0.341	0.351	7.02
SO-7	6	0.543	0.139	0.319	0.464	6.89
SO-20	6	0.502	0.234	0.264	0.565	6.56
SO-22	6	0.479	0.323	0.198	0.671	5.20
SO-28	6	0.480	0.315	0.205	0.664	5.39
SO-37	15	0.477	0.346	0.177	0.679	4.44
SO-38	13	0.497	0.252	0.251	0.541	5.79
SO-39	13	0.495	0.260	0.245	0.572	5.99
SO-44	12	0.596	0.043	0.361	0.262	7.58
SO-45	12	0.589	0.056	0.355	0.307	7.47
SOW-4	6	**0.475	**0.386	**0.139	0.807	3.76
SOW-10	14	**0.475	**0.386	**0.139	0.805	3.84

* : Calculated from E. M. F. and equation (3), ** : Mole fraction extrapolated from measured values. Error range : N_{Fe} ($\pm 1.3\%$), N_O ($\pm 2.3\%$), N_S ($\pm 1.7\%$)

ることとした。この結果を Fig. 5 に黒色の記号として示す。これらは HILTY と CRAFTS⁹⁾ による Ar 中溶解の結果 (右半分が黒色の記号) にもほとんど一致した。

以上より H₂ 系ガスと平衡した液相中成分の wt% 濃

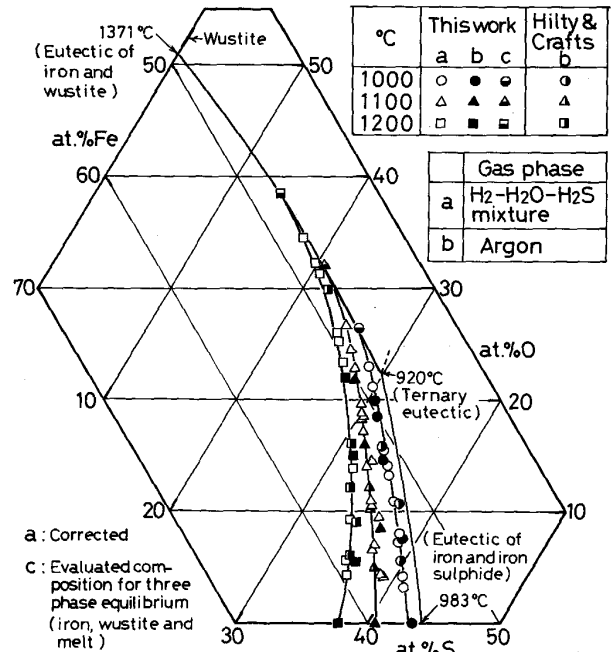


Fig. 5. Composition of iron oxysulphide melts saturated with metallic iron in this work, along with the results by HILTY and CRAFTS⁹⁾.

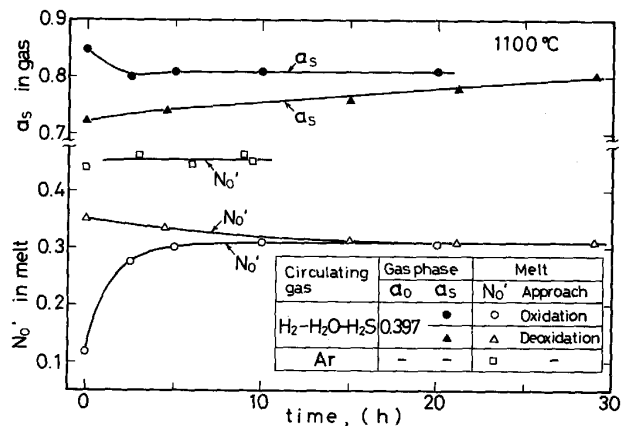


Fig. 6. Approach to equilibrium at 1100°C.

度を本研究と HILTY と CRAFTS による Ar 中溶解での液相線を基にして過剰の金属鉄分を差し引くことにより補正し、その結果を Table 2 に液相中成分 i のモル分率 N_i , Fig. 5 に at. % i として示した (図では白抜き印)。

なお SOW 系列の液相組成は上記の液相線の鉄とウスタイトと平衡する液相線 (Fig. 5) への外挿によつて得た。この場合 Fig. 7~9 (後述) との整合性にも留意した。

また 1100°C でのガスと液相間の平衡到達性を Fig. 6 に示す。系内を一定水蒸気分圧にして気相中の P_{O_2} が一定 ($\pm 0.6\%$) の条件下における液相中 $N_{O'}$ (後述) と気相中の a_S 変化を示した。液相の酸化方向なら 6 h

で、Ar 中では 3 h で平衡に達している。

5. 考 察

5.1 測定誤差の見積り

実測 a_O 値の精度は、 E の ± 0.3 mV、温度の $\pm 1^\circ\text{C}$ 、活量基準に用いた後述の(14)式の誤差 ± 200 cal に対応する ± 2.2 mV を誤差の伝播則に当てはめれば $\pm 7.1\%$ となる²³⁾。しかし後述の Fig. 7~9 に示すように実測の各 a_O 値の a_O^C からの標準偏差 σ_O はこれよりも小さい。

本研究のように電池の起電力が 0.9 V 前後と大きい場合では固体電解質内部の電子伝導による電圧降下とこれに伴う微量酸素の測定極側への漏れが測定に影響すると思われる²⁴⁾。

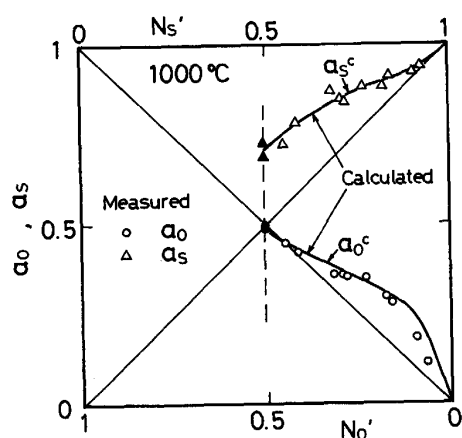
そこで 1140°C で鉄とウスタイトが平衡する $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガス中 P_{O_2} を測定中に、参照極側の空気を測定極側の P_{O_2} よりも少し高い既知の P_{O_2} をもつ CO-CO_2 混合ガスに置き換えた場合の平衡起電力を測定した。その結果、予想起電力よりも 1.3 mV 低下する程度であった。これは $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 混合ガスの緩衝能力²⁵⁾ が大のため少量の酸素の漏れがあつても測定極側の P_{O_2} には影響しないことや、電池の可逆性も良好であつたので電池の内部抵抗も小さかつたためと思われる。

他方、実測 a_S の標準偏差 σ_S も後述の Fig. 7~9 に併示した。

さらに液相中成分の化学分析誤差から求めた各成分のモル分率の誤差範囲を Table 2 の下に併示した。

5.2 液相中の酸素と硫黄の活量

Fig. 5 の液相成分の濃度をみると各温度とも N_O の



a_O^C, a_S^C : Calculated each other
Closed symbol: Saturated with iron and wustite
 σ_i : Standard deviation for measured a_i
 σ_O : 0.031, σ_S : 0.018

Fig. 7. Activities of oxygen and sulphur in iron oxysulphide melts at 1000°C .

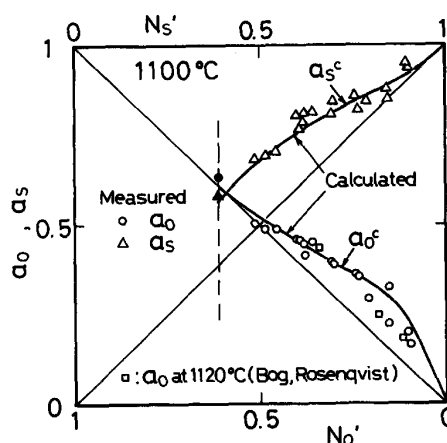
増大に伴い N_S は減少していくが、 N_{Fe} も漸減していく。従つて液相中の酸素と硫黄は $\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$ イオンとして存在するとして電気的中性条件を考慮すれば $N_{\text{Fe}} \geq 0.5$ で $N_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}^{2+}} + N_{\text{Fe}^{3+}}$, $N_{\text{Fe}^{2+}} = N_O + N_S$, そして $N_{\text{Fe}} < 0.5$ では $N_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}^{2+}} + N_{\text{Fe}^{3+}}$, ただしカチオン副格子 (仮想的に) 中の空孔分率 x を $x = 1 - N_{\text{Fe}} / (N_O + N_S)$ とおけば空孔濃度の 2 倍が Fe^{3+} の濃度であるので $N_{\text{Fe}^{2+}} = (1 - 3x)(N_O + N_S)$, $N_{\text{Fe}^{3+}} = 2x(N_O + N_S)$ となる。

しかし 0 価, 2 価, 3 価の各鉄成分の $\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}$ イオンへの割り付けができないので FeO や FeS のような分子の形として酸素や硫黄の成分濃度をとるよりも O や S 原子のまま表示した方が妥当と考えられる。

また $\text{Fe}, \text{O}, \text{S}$ の 3 成分系の GIBBS-DUHEM 式は

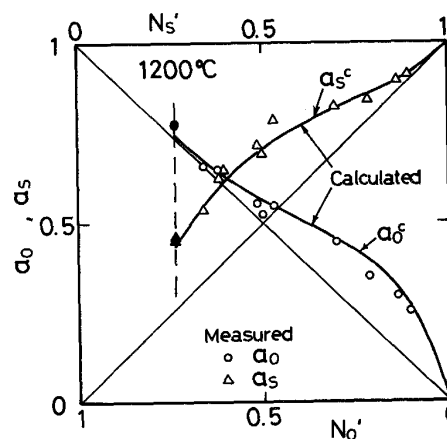
$$N_{\text{Fe}} d \ln a_{\text{Fe}} + N_O d \ln a_O + N_S d \ln a_S = 0 \quad \dots\dots\dots (11)$$

$a_{\text{Fe}} = 1$ の条件下なので



σ_O : 0.029 σ_S : 0.024

Fig. 8. Activities of oxygen and sulphur in iron oxysulphide melts at 1100°C .



σ_O : 0.029 σ_S : 0.026

Fig. 9. Activities of oxygen and sulphur in iron oxysulphide melts at 1200°C .

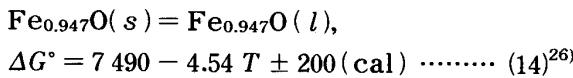
$$N_O d \ln a_O + N_S d \ln a_S = 0 \dots\dots\dots (12)$$

ここで $N_O' = N_O / (N_O + N_S)$, $N_S' = N_S / (N_O + N_S)$ を新しい濃度として導入し, $a_O = \gamma_O' N_O'$, $a_S = \gamma_S' N_S'$ とおけば(12)式は(13)式となる。

$$N_O' d \ln a_O + N_S' d \ln a_S = 0 \dots\dots\dots (13)$$

従つて N_O' と N_S' を酸素と硫黄の成分濃度とし, 対応する実測の a_O と a_S を反応温度別に Fig. 7~9 に示した。これらは共に N_O' , N_S' 濃度基準よりも少し正偏倚を示した。

なお酸素と硫黄の活量の基準は $Fe(s)/FeO(l)$ 平衡における FeO 中の酸素, $Fe(s)/FeS(l)$ 平衡における FeS 中の硫黄とし, 本研究で得た Table 1 の B と C 値を用いた。この C 値については下記の反応を用いている。



次に実測した a_O と GIBBS-DUHEM 式の α 関数を導入した積分式の(15)式から a_S を計算した。これを a_S^C とする。

$$\ln \gamma_S' = -\alpha_O N_S' N_O' - \int_{N_S'=1}^{N_S'=N_S'} \alpha_O dN_S' \dots\dots\dots (15)$$

ここで $\alpha_O = \ln \gamma_O' / N_S'^2$ である。

さらに実測の a_S を用いて同様な方法によつて a_O^C を算出した。これら a_O^C と a_S^C 対濃度曲線が二つの積分式によつて相互に一致し, かつこの両曲線が共に実測の a_O , a_S 曲線に近似できるように計算を繰り返して求めた a_O^C と a_S^C の各曲線を Fig. 7~9 に併示した。

a_O^C は $0 < N_O' < 0.3$ で実測した a_O よりも少し高値をとるが, これ以外では実測の a_O と a_S は共に a_O^C と a_S^C にほぼ一致している。従つて液相中各成分の活量はそれらの曲線の円滑な組成依存性を重視し, a_O^C と a_S^C を採用するのが妥当と考える。

なお Fig. 8 に BOG と ROSENQVIST¹⁰⁾ がガス流動法によつて 1120°C で測定した a_O 値 ($a_{Fe} = 1$ 条件下) を併示した。本研究の実測 a_O とほぼ一致している。しかしこのような $a_{Fe} = 1$ 下でのガス流動法は平衡状態が一義的に定まらないためか気相の P_{S_2} は不明である。

5.3 熱力学的諸量

a_O^C と a_S^C を基にして以下の関係式より熱力学的諸量を 1100°C で算出し, Fig. 10 に示した。

$$\Delta \bar{H}_O = R \{ d \ln a_O^C / d(1/T) \} \dots\dots\dots (16)$$

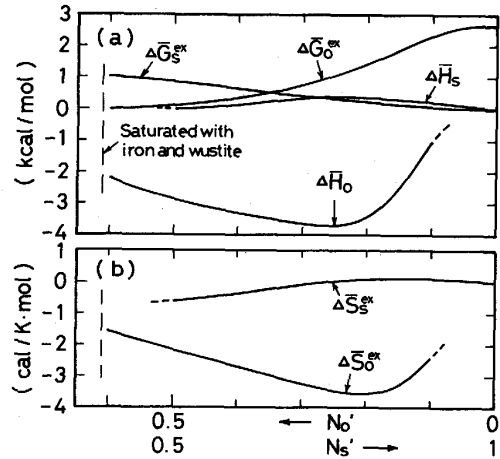
$$\Delta \bar{H}_S = R \{ d \ln a_S^C / d(1/T) \} \dots\dots\dots (17)$$

$$\Delta \bar{G}_O^{ex} = RT \ln(a_O^C / N_O') \dots\dots\dots (18)$$

$$\Delta \bar{G}_S^{ex} = RT \ln(a_S^C / N_S') \dots\dots\dots (19)$$

$$\Delta \bar{S}_O^{ex} = (\Delta \bar{H}_O - \Delta \bar{G}_O^{ex}) / T \dots\dots\dots (20)$$

$$\Delta \bar{S}_S^{ex} = (\Delta \bar{H}_S - \Delta \bar{G}_S^{ex}) / T \dots\dots\dots (21)$$



(a) Partial molar enthalpies and partial molar excess Gibbs energies
(b) Partial molar excess entropies

Fig. 10. Partial molar quantities of iron oxysulphide melts at 1100°C.

Table 3. Gas composition in equilibrium with iron, wustite and iron oxysulphide melt (this work).

Temp. (°C)	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$		$\frac{P_{H_2S} \times 10^3}{P_{H_2}}$	P_{O_2}	P_{S_2}	
	a	b			c	d
1000	0.653	4.12	4	1.22×10^{-15}	9.57×10^{-8}	
1100	0.708	4.15		4.43×10^{-14}	3.50×10^{-7}	4.2×10^{-7} (1120°C) ²⁸⁾
1200	0.768	3.61	3	1.05×10^{-12}	8.02×10^{-7}	9.0×10^{-7} (1250°C) ²⁷⁾

a and b: From the intersection between a_O^C curve and a_S^C curve and the composition of melt saturated with wustite in Fig. 7~9
c: The values obtained from previous experiments by authors⁶⁾⁷⁾
d: Earlier works

ここで $\Delta \bar{H}_i$ は成分 i の部分モルエンタルピー, $\Delta \bar{G}_i^{ex}$ は成分 i の過剰部分モル自由エネルギー, $\Delta \bar{S}_i^{ex}$ は成分 i の過剰部分モルエントロピーである。

図から, 酸素は液相への溶解時に多少発熱を伴い, かつ $N_O' = 0.2$ で $\Delta \bar{S}_O^{ex}$ が最小値をとることからこの濃度付近で少し局在傾向が強まることが知られる。一方, 硫黄は液相への溶解時における熱の出入りはほとんどなく, かつ $\Delta \bar{S}_S^{ex} \approx 0$ よりほとんど理想混合状態をとることが知られる。

5.4 相平衡関係

緒言で述べた著者らによる還元の結果⁶⁾⁷⁾ の解釈には大気圧下での鉄とウスタイトと酸化鉄液相の3相平衡の P_{S_2} を知る必要がある。この値を同時に得られる P_{O_2} と共に Table 3 にまとめた。この表の P_{H_2O}/P_{H_2} と P_{H_2S}/P_{H_2} 値は Fig. 7~9 における a_O^C と a_S^C の各曲線の鉄とウスタイトの飽和点から得た。

この3相平衡の P_{S_2} を KOR と TURKDOGAN²⁷⁾ も得ている。また彼らは BOG と ROSENQVIST¹⁰⁾ の結果よりこの

P_{S_2} を見積もつた²⁸⁾。本研究の P_{S_2} はこれらのものよりも少し低値だが、近似的に一致している。

また表中の c 値は著者らが本研究と異なる方法で以前得たものであるが⁷⁾、 b 値とはほぼ一致している。

なお 1000~1200°C で鉄と液相の 2 相平衡の P_{S_2} は低 P_{O_2} ほど増加するので、著者らによるウスタイトの還元の研究で得られた 1000°C の結果⁶⁾⁷⁾(還元ガス中の P_{O_2} が低いほど液相生成の最低 P_{S_2} が低下した) は相平衡を扱う熱力学の立場からは説明できない。

6. 結 言

鉄飽和の酸硫化鉄液相中成分の活量などを求めるために鉄るつば中のこの液相と H_2 - H_2O - H_2S 混合ガスとの化学反応の平衡が 1000~1200°C の温度範囲でガス循環法によって達成された。なお本系の鉄飽和における測定は本研究が初めてである。以下に結論を示す。

(1) 酸硫化鉄液相は Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} , S^{2-} から構成されていると考えられたので、酸素と硫黄成分の濃度として全アニオンの原子数に対する各アニオンの原子数の割合を採用した。液相中の酸素と硫黄の活量は共にこれらの濃度基準よりも少し正偏倚した。

測定した両活量は α 関数を用いた GIBBS-DUHEM の積分式より得た両活量にも互いによく一致した。

(2) 活量の結果より 1100°C での液相中両成分の部分モル量を算出した。これより酸素は少し発熱を伴って溶解し、かつ不完全混合の傾向をとるが、硫黄はほぼ理想溶液の挙動を示した。

(3) 鉄とウスタイトと液相平衡の硫黄分圧は従来の結果にほぼ一致した。

終わりに本研究遂行において御助言を賜りました名古屋工業大学平尾次郎名誉教授、名古屋大学坂尾弘名誉教授に深謝致します。

文 献

- 1) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 547
- 2) A. W. D. HILLS: Process Engineering of Pyrometallurgy (1974), p. 81 [Inst. Min. Metallug.]

- 3) 桑野禄郎, 奥 隆夫, 小野陽一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1622
- 4) R. TAKAHASHI, Y. OMORI, Y. TAKAHASHI and J. YAGI: Ironmaking Proceedings, **37** (1978), p. 78
- 5) R. NICOLLE, M. SCHNEIDER and F. TEMOIN: Ironmaking Steelmaking, **39** (1980), p. 153
- 6) S. HAYASHI, Y. IGUCHI and J. HIRAO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 143
- 7) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 672
- 8) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1311
- 9) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. AIME, **194** (1952), p. 1307
- 10) S. BOG and T. ROSENQVIST: The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Paper 6B, NPL Symposium No. 9, London (1958)
- 11) E. W. DEWING and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **194** (1960), p. 446
- 12) M. NAGAMORI and M. KAMEDA: Trans. Jpn. Inst. Met., **6** (1965), p. 21
- 13) T. ROSENQVIST: J. Iron Steel Inst., **176** (1954), p. 37
- 14) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochemistry (1969), p. 378 [Pergamon]
- 15) H. SCHMALZRIED: Z. Electrochem., **56** (1962), p. 572
- 16) J. W. PATTERSON: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), p. 1033
- 17) 林 昭二, 鶴野達二: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1728
- 18) 伊藤 聰, 阿座上竹四: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 293
- 19) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., **67** (1945), p. 1398
- 20) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **177** (1955), p. 349
- 21) M. NAGAMORI, T. HATAKEYAMA and M. KAMEDA: Trans. Jpn. Inst. Met., **11** (1970), p. 190
- 22) C. W. BALE and J. M. TOGURI: Can. Met. Quart., **15** (1976), p. 305
- 23) M. IWASE, N. YAMADA, E. ICHISE and H. AKIZUKI: Arch. Eisenhüttenwes., **55** (1984), p. 415
- 24) N. S. CHOUDURY and J. W. PATTERSON: J. Electrochem. Soc., **118** (1971), p. 1398
- 25) N. FUKATSU, I. OSAWA and Z. KOZUKA: Trans. Jpn. Inst. Met., **19** (1978), p. 25
- 26) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 11 [Academic Press]
- 27) G. J. W. KOR and E. T. TURKDOGAN: Metall. Trans., **2** (1971), p. 1571
- 28) E. T. TURKDOGAN and G. J. W. KOR: Metall. Trans., **2** (1971), p. 1561