

硫化鉄の水素による還元平衡

林 昭二・竹腰信綱*・平尾次郎・鵜野達二

金属工学教室
(1974年9月11日受理)

The Equilibrium in the Reduction of Ferrous Sulphide by Hydrogen Gas

Shoji HAYASHI, Nobutsuna TAKEKOSHI, Jiro HIRAO
and Tatsuji UNO

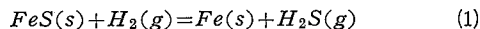
Department of Metallurgical Engineering
(Received September 11, 1974)

The measurement of the equilibrium in the reduction of ferrous sulphide by hydrogen gas at about 700°C~1000°C were undertaken by means of thermobalance and the results obtained were in good agreement with many past researches through flow method or gas circulating method. Accordingly, it is found that this thermobalance method is available in study of the kind of equilibrium in the gas-solid reaction.

In particular this study is worthy, because these consequences give a certain limitation of sulphur transfer between gas phase and iron in blast furnace or direct iron making process.

1 緒言

イオウは固体鉄中では主に FeS という化合物の形で存在しているが、この FeS 自体が脆く、又 $Fe-FeS$ 系¹⁾の共晶温度 988°C で液相が現われる為に鋼の熱間加工性の低下やその他の材料の性質などにも悪影響を与えている事は周知の事実である。その為に製錬作業中での脱硫は重要なものとなっていて、厳密な規格が設けられている。そこで本研究ではまず基礎実験として Fe と S の親和力を得る目的で固体硫化鉄の水素による還元平衡の測定を行ってみた。



$$K = P_{H_2S} / P_{H_2} \quad (2)$$

ここで K は (1) の平衡定数である。そうすると H_2S の解離平衡が既にわかっているので、これと組合せると Fe と S の親和力を得ることができると。

また、高炉内や将来の製鉄法と目されている直接製鉄

法で鉄鉱石をガス還元する場合に原料鉱石中のイオウ以外に、ガス相からもイオウが鉄中に入る可能性があるが、これは重油やコークスの燃焼によってガス相中にイオウが入り、このイオウ成分を含むガスと還元鉄が反応して FeS という形で鉄中に入ってくることを示している。この時、ガス相として H_2S-H_2 混合ガスに限ればガス相中の S が鉄中に入るか入らないかの限界をこの平衡測定結果が与えることになる。そしてこの限界を知ること、高炉内などの S 移行に関する一つの目安になると思われる。もちろん、ガス種として実操業では、 H_2S と H_2 だけではないが、この混合ガス系がかなり大きな役割をはたしていると考えられるからである。^{2) 3)}

また、非鉄製錬の分野でも FeS 成分の熱力学的性質を知ることは意義あることである。

このような理由から本研究では FeS の H_2 による還元平衡の測定を行ったわけであるが、この測定は古くから多く行われてきている。K. Jellinek & J. Zakow-

ski,⁴⁾ E. V. Britzke & A. F. Kapustinsky,⁵⁾ 的場及び鶴野,⁶⁾ 須藤,⁷⁾ 等は FeS 上に H_2 を流動し生成する H_2S 量を測定し H_2 の流速を零に外挿しこの時の H_2S と H_2 の分圧比をもって平衡定数を求め、又、佐野,⁸⁾ Bierner,⁹⁾ C. B. Alcock & F. D. Richardson¹⁰⁾, T. Rosenqvist,¹¹⁾ 等は一定量の H_2 を FeS 上に循環して平衡に到達した後に気相中の H_2S を定量して平衡定数を求めた。いずれの方法も H_2S-H_2 混合気体の熱分離を防止する工夫がなされている訳であり、かなりそれらの結果はよく一致しているが、流動法ではまだ流速の小さい所で、また循環法では高温部と低温部の温度差により熱分離が起る可能性がある。そこで本研究ではこれらの方法とは別の観点で行って見た。つまり常に一定比の混合ガスを試料上へ流動しながら熱天秤によって試料重量変化を調べ、反応の平衡状態を決める方法であ

り、この方法では、常に一定比のガスを相当量流動している為に熱分離の問題等を回避できると思われる。

2 実験方法

2.1 試料

試料は純鉄粉 1g と自作の FeS 粉 1g とをよく混合したものを用いた。 FeS は H_2 還元した鉄粉とイオウ華とを 1 モルずつ混ぜたものを加圧成形後ガラス管に真空封入し、 $400^\circ C$ まで徐熱して作製した。この FeS の $S\%$ は約 32% であったので、試料は 16% の FeS と残りは鉄から成っていることになる。

2.2 装置

装置はガス清浄系、反応系(熱天秤)、ガス分析系、記録系等から成る。

Fig. 1 にガス清浄系の概略経路を示した。まず H_2 ガ

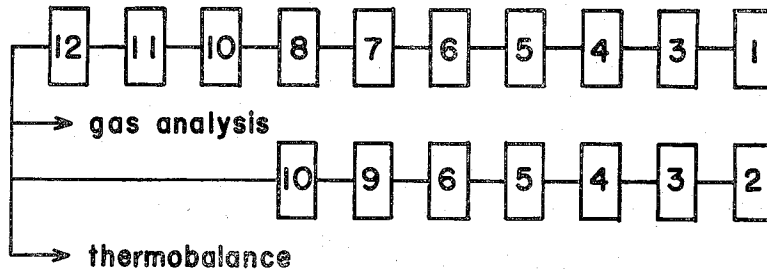


Fig. 1 Gas purifying processes (1. H_2 cylinder 2. Ar cylinder 3. bleeder 4. chromic acid mixture 5. sodalime 6. silicagel 7. Pt asbestos 8. silicagel and phosphorus pentoxide 9. Mg chip 10. flow meter 11. apparatus to generate H_2S 12. mixed gas storage bottle)

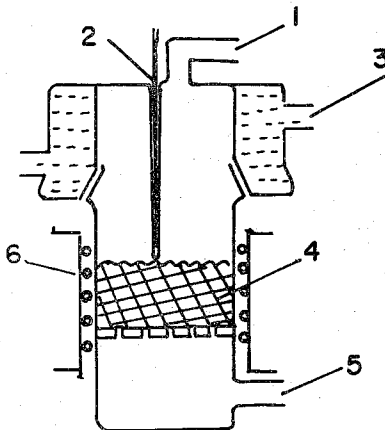


Fig. 2 Apparatus to generate H_2S (1. mixed gas outlet 2. thermocouple 3. cooling water 4. bismuth sulphide 5. H_2 gas inlet 6. electric furnace)

スは市販のポンペを使用し、各経路を経て、脱 CO , CO_2 , O_2 , H_2O し清浄化したものを流量計を通して H_2S 発生装置へと導く。この H_2S 発生装置を Fig. 2 に示した。この装置は中に粉末状の Bi_2S_3 の層があり、加熱温度と H_2 流量を決めることにより一定組成の H_2S-H_2 混合ガスを得ることができるようになっている。又、12 にガス比の長時間安定の為、ガラスウールの入った 1 l の貯蔵びんを置いた。

Ar ガスは市販ポンペを使用し、それぞれの経路を経て脱 CO , CO_2 , O_2 , H_2O を行い、流量計を通して後熱天秤部へ導いた。

反応系は熱天秤等からなりその略図を Fig. 3 に示した。この熱天秤は透明石英製で下部の反応管は径 30mm である。7 の電気炉で試料部を加熱し、温度の測定と制御に 8 の熱電対を用い、石英製バケットに入れられた試料の重量変化は 1 の石英スプリングの偏位を、2 の差動

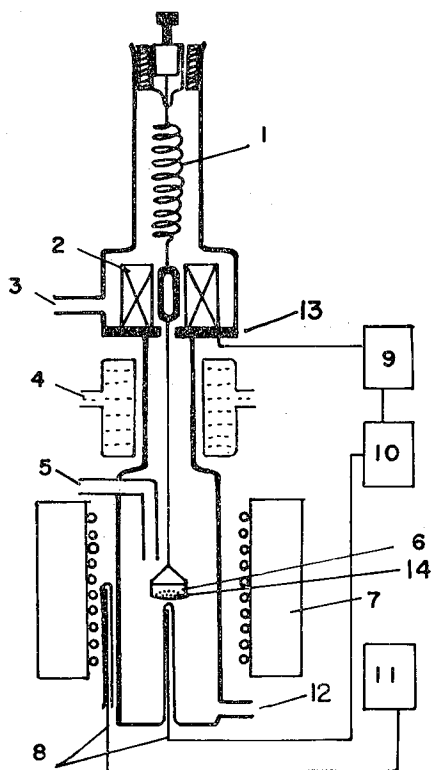


Fig. 3 Thermobalance (1. quartz spring 2. differential transformer 3. Ar gas inlet 4. cooling water 5. mixed gas inlet 6. bucket (silica) 7. electric furnace 8. thermocouple 9. displacement meter 10. recorder 11. temperature controller 12. gas outlet 13. rubber plate 14. sample)

トランスで検出し、9の変位計を通して、10で記録する。又、温度も同時に記録できる。また、混合ガスは5から導入し、コア部の汚染を防ぐいみでArを3から少量流すようになっている。

なお実験中バケツは流動ガス中で加熱されるので、浮力や対流の影響を受け、多少振動するが、しかし、本実験では試料重量変化の大きさの絶対値を求めるのではなく、単に相対的な変化が測定できればよいと考えられるので問題ないとした。

2.3 実験操作

まず試料を反応管にセットしAr気中で適当な温度まで加熱する。同時期に H_2 を100cc毎分、 H_2S 発生装置を通して一定比の H_2S-H_2 混合ガスを得る。この混合ガスを酢酸亜鉛、酢酸カドミウムの酢酸酸性溶液に10分間吸収させヨウ素滴定によって吸収 H_2S 量を定量し P_{H_2S}/P_{H_2} を求める。次に分析された一定比の混合ガスを反応管に導入させ試料の直上から放出させる。これと同時に試料温度をコントローラにより $4^\circ C$ 毎分の速度

で昇温させる。するとこの時のガス比の値に対応した平衡温度を境として、この平衡温度より低温側では(1)の左方に見かけ上反応が進み試料重量は増す。平衡温度より高温側では(1)の右方に反応が進行し試料重量は減る。従って昇温の場合には試料重量は増加から減少を示すが、減量が明確になった所で昇温を止めて混合ガス比の分析を行う。次に今度は逆に降温させて重量が減少から増加に変化したら降温を止め混合ガス分析を行う。この一連の操作で、(2)の関係から一つの平衡定数に対応した一つの平衡温度が得られる。

3 実験結果と考察

3.1 混合ガスについて

本研究では(1)反応の平衡を測定するのであるが、実験方法からみてガス相での混合ガス分圧比の時間に対する安定性が非常に重要なものと考えられるので予備的にその経時変化について調べてみた。これをTable 1に示す。炉温度 $260^\circ C$ の低ガス比側の場合であるがほとんど長時間に渡り一定とみてさしつかえないことがわかった。

Table. 1

time	P_{H_2S}/P_{H_2}
13:00~13:30	0.867×10^{-3}
13:30~14:00	0.899×10^{-3}
14:00~14:30	0.847×10^{-3}
14:30~15:00	0.892×10^{-3}
average	0.876×10^{-3}

Variation of P_{H_2S}/P_{H_2} with time

(Bi_2S_3 furnace temperature $260^\circ C$, Flow rate of H_2 100cc/min)

H_2S は高温において HS 、 S_2 、 S 等のガスに熱解離し混合ガス分圧比を低下させるが、それぞれのガスの解離平衡の結果を使って補正すると、¹²⁾ $900^\circ C$ の場合分圧比の高々0.2%程度低めるだけで、無視し得ることが計算された。

3.2 測定結果

(1)の平衡測定に熱天秤を用いて行った結果を示す。一例として P_{H_2S}/P_{H_2} が 1.193×10^{-3} の混合ガスを試料上へ流動しながら炉の温度を一定速度で上下させた時の試料重量変化の様子をFig. 4に載せた。この図から平衡温度を $752^\circ C$ としたが、この温度は試料重量変化曲線の接線が水平になった時の温度を採った。この時、昇温時の山の頂点と降温時の谷の底との温度はほとんど一致しており、 $4^\circ C$ 毎分程度の加熱冷却速度では(1)の正逆

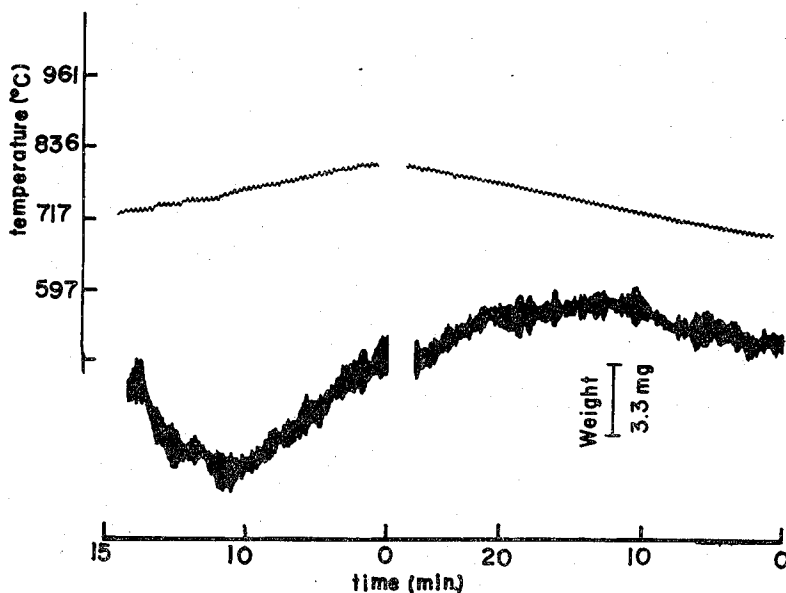


Fig. 4 Variation of weight and temperature with time (mixed gas ratio= 1.193×10^{-3} , equilibrium temperature= 752°C)

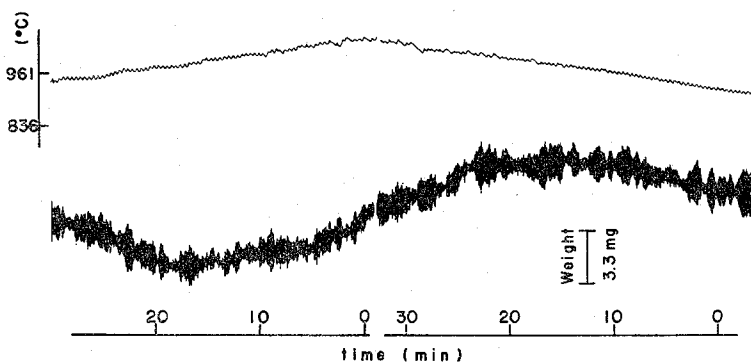


Fig. 5 Variation of weight and temperature with time (mixed gas ratio= 4.558×10^{-3} , equilibrium temperature= 977°C)

反応共、平衡到達に差はみられないといえる。同様に P_{H_2S}/P_{H_2} が 4.558×10^{-3} の場合についての結果を Fig. 5 に示す。この場合にも炉温度の上下により試料重量変化曲線に山と谷が現われており、これから平衡温度は 977°C であった。

以上のような方法で、 P_{H_2S}/P_{H_2} (=平衡定数) と対応する平衡温度の関係を本実験では $0.859 \times 10^{-3} \sim 4.558 \times 10^{-3}$ の範囲で測定した。これを平衡定数の対数と絶対温度の逆数の関係で図示すると Fig. 6 を得、ほぼ直線となり関係式として次式を得た。

$$-\log K = 3420/T - 0.426 \quad (3)$$

$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ の関係から (1) 反応の標準自由エネルギー変化は次のようになる。(cal/mol 単位)

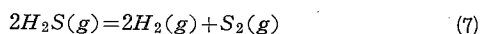
$$\Delta G^{\circ} = 15600 - 1.95T \quad (4)$$

これらの関係式は約 700°C から 977°C 以下で成立する。

3.3 検討

得られた (3) の結果を従来の研究と比較する意味で Fig. 7 に合わせて載せた。ここで、1, 2, 5, 6 番は流動法で、又 4, 7, 10 番は循環法で行ったものである。本研究の 9 番は、4 の佐野⁸⁾ と 6 の須藤⁷⁾ の結果と非常に近い。又、他の測定値ともばらつきはあるがよく一致している。従って本研究の熱天秤法でもこの種の気-固反応平衡測定に使用できることがわかった。

次に (3) を用いて FeS の解離平衡関係について求めてみる。 H_2S の解離平衡に関する標準自由エネルギー変化の値は次式を使用した。¹²⁾



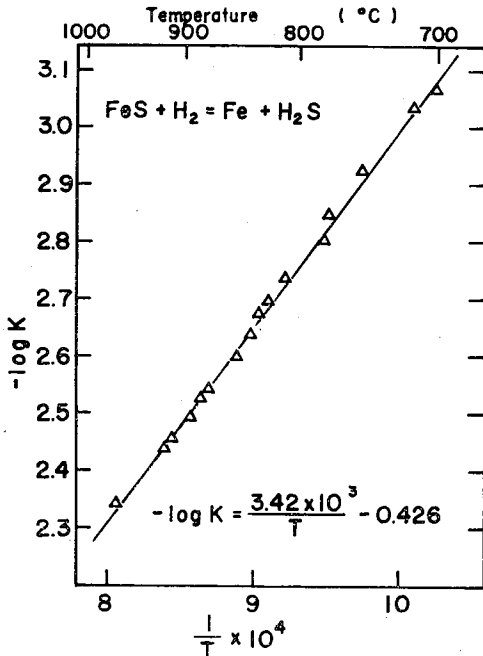


Fig. 6 Relation between log K and temperature

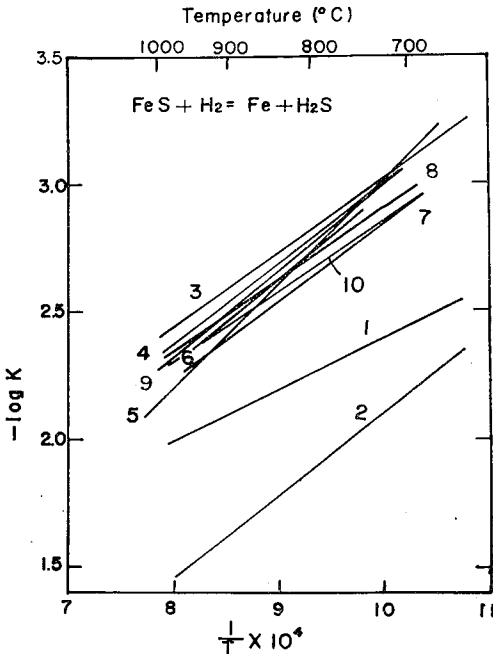
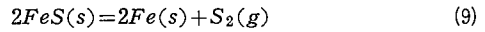


Fig. 7 Relation between log K and temperature (1. K. Jellinek & J. Zakowski 2. E. V. Britzke & A. A. Kapustinski 3. K. K. Kellw 4. K. Sano 5. S. Matoba & T. Uno 6. K. Sudo 7. C. B. Alcock & F. D. Richardson 8. O. Kubaschewski & E. L. Evans 9. this work 10. T. Rosenqvist)

$$\log K_{(7)} = \log(P_{H_2}^2 \cdot P_{S_2} / P_{H_2S}^2) = -9400/T + 5.13 \quad (8)$$

(3) (8) から



$$\log K_{(9)} = \log P_{S_2} = -16200/T + 5.98 \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = 74300 - 27.4T \quad (11)$$

を得た。

例えば $T=1273^\circ K(1000^\circ C)$ では $P_{S_2} \approx 1.8 \times 10^{-7}$ 気圧となり、 P_{S_2} がこれより大の時には FeS 生成方向に反応が進むことになり鉄は加硫される。

緒言で述べたように本研究の平衡測定の結果は鉄鉱石をガス還元する時のガス側の S 成分が還元鉄中へ移行するかないかの限界を示すことになるので、これについて考えてみる。S は原料鉄鉱石中に少量存在だけではなく、コークスや重油中の S が燃焼に伴って還元ガス中に入ってくるわけであり、この還元ガス中の S 成分の分圧の多少により還元鉄中に FeS として移行するかどうかが決まる。本研究結果からガス相を H_2S, H_2 に限れば、 $800^\circ C$ では P_{H_2S}/P_{H_2} が 1.73×10^{-3} 以上なら加硫される可能性があることが理解できるのである。

しかしその速度等については何もわからないのであるが、 P_{H_2S}/P_{H_2} が大きい程、加硫速度が速くなるとは考えられる。又、 1.73×10^{-3} 以下のガス比なら還元鉄は脱硫され得ることを意味する。

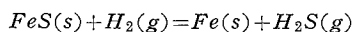
次に本実験に用いた熱天秤法について得られた結果から少し考えてみることにする。測定の原理については、2.3 で述べたが、この方法ではある混合ガス比に対応する平衡温度を決める時に試料重量変化曲線の山の頂点と谷の底を探った。これは (1) 反応での正逆方向の反応速度が相等しくなると加硫と脱硫が同量になるので時間に対する試料重量変化が無くなりこの時点をも (1) の平衡状態と考えたからである。そしてその平衡状態に到る途中変化についてはあまり考えなかった。途中変化については重量変化曲線の全体の形をみればわかる。Fig. 4 では、昇温時の山と降温時の谷の形がかならずしも水平線に対して上下対称の形ではなく降温時の方が急激な重量の減少と増加を伴っている。また昇温降温各々をとっても平衡位置に対して左右対称形ではない。しかし Fig. 5 では Fig. 4 と異なり、昇温降温共、上下左右の対称性がよい。これらの図は代表的なものであるが、その他の測定結果を見ても一概に Fig. 5 のような対称性のよいものばかりではなく Fig. 4 のように対称性の悪いものの方が多かった。そしてこれらの形の混合ガス比依存性等についても明確な特徴などは見いだされていない。従ってこのような重量変化曲線の形はその時々の実験条件、例えば混合ガス比、試料温度、試料表面状態 (表面積、気孔率等) などが関係し、加硫速度や脱硫速度に微

妙に影響するものと思われる。定性的には平衡温度より低温程加硫され、高温程脱硫される傾向にあることはいかがえる。このようなわけで本研究での平衡測定結果からみる限りでは、平衡状態は途中経路等には関係なく、(2)からみても明らかのように、混合ガス比だけに依存して達成されることがわかるのである。このことは Fig. 6 の直線性や Fig. 7 での他の測定値との一致も裏づけとなっている。以上から、本研究に熱天秤を用いて行う実験方法は従来の流動法や循環法と同様、この種の気-固反応平衡測定法として有力なものといえる。

4 結言

硫化鉄の H_2 による還元平衡測定を熱天秤法で、約 700°C から約 1000°C の範囲で行い次の結論を得た。

1 平衡関係として



$$-\log K(=P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}) = 3420/T - 0.426$$

を得、従来の流動法や循環法で行った結果とよく一致した。

2 従ってこの種の気-固反応平衡測定に本熱天秤法は有効な方法といえる。

終りに、本研究に対して有益な御助言を賜った本学佐野幸吉学長、並びに屋代雄三教授に深く感謝の意を表わします。

5 文献

- 1) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958) 704.
- 2) 水上義人・石井邦宜・吉井周雄: 学振54委 1241 (1972).
- 3) 大谷正康・徳田昌則・岡部俠児・樋谷暢男: 学振54委 1220 (1972).
- 4) K. Jellinek, J. Zakowski: Z. anorg. allg. Chemie, 142 (1925) 1.
- 5) E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky: Z. anorg. allg. Chemie, 194 (1930) 323.
- 6) 的場幸雄・鶴野達二: 鉄と鋼 28 (1942) 651.
- 7) K. Sudo: Sci. Rep. RITU, Ser. A, 2 (1950) 312.
- 8) 佐野幸吉: 日本化学会誌, 60 (1939) 579.
- 9) Bierner: Mit. Forsch. Inst. ver. Stahlwerke, 3 (1932) 41.
- 10) C. B. Alcock・F. D. Richardson: Nature, 168 (1951) 661.
- 11) T. Rosenqvist: J. Iron Steel Inst., 175 (1954) 37.
- 12) National Bureau of Standards, Technical Note, 270-3 (1968).