

炭材内装ペレットの加熱によって生成した 直接還元鉄のH₂ガス, H₂-H₂O混合ガスによる脱硫

坂本 晴彦*・井口 義章*²・林 昭二*²

Desulfurization of Direct-reduced Iron Produced by Heating Iron-ore/Carbon Composite Pellet with Hydrogen and Hydrogen/Water-vapor Gas Mixture

Haruhiko SAKAMOTO, Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

Synopsis : The direct-reduced iron produced from iron-ore/coal composite pellet is generally contaminated with sulfur. In this study, iron-ore/coal composite pellet is partially or completely reduced during heating up to given temperatures, 1173 to 1473K, at a constant rate in nitrogen atmosphere. Subsequently, it is treated with H₂-H₂O, H₂, or CO-CO₂ gas mixtures to complete reduction and to perform desulfurization. It is shown that hydrogen treatment is effective to remove the sulfur and water-vapor addition to hydrogen can further enhance the desulfurization kinetically and thermodynamically. The desulfurization rate is very fast and is mainly controlled by chemical reaction on the pore surface of reduced iron. On the other hand, to treat it with a CO-CO₂ gas mixture is almost invalid to desulfurization.

Key words : iron ore ; coal ; char ; composite pellet ; direct reduced iron ; sulfur ; desulfurization ; hydrogen ; water vapor ; reaction rate.

1. 緒言

微粉炭を内装した鉄鉱石コールドボンドペレットをロータリーハース上で加熱することによって、短時間で直接還元鉄を製造するプロセスが開発中である^{1,2)}。石炭内装鉄鉱石ペレットを加熱して直接還元鉄を製造するプロセスは、高炉法と比較して耐環境規制、設備費、原料制約などの点で優れており²⁾、スクラップ代替鉄源の有力な製造プロセスの一つとして注目されている。

石炭を直接使用するこのプロセスでは、石炭からの硫黄の移行・残留によって、還元鉄中の硫黄濃度が高くなる¹⁾。そこで残留硫黄の効率的な除去法の確立が望まれる。本研究では、H₂ガスによって還元鉄からの短時間での脱硫が可能であること、H₂ガスへのH₂Oガスの添加が平衡論的にも速度論的にも脱硫を促進することを示す。その際、炭材内装ペレット内での雰囲気であるCO-CO₂混合ガスによる脱硫も比較のため調べた。また、硫黄は還元鉄生成時の異常体積膨張の主要因であることが知られている^{3,4)}ため、体積膨張についても調べた。

2. 実験方法

鉄鉱石(Samalco鉱)と炭材としてはチャーまたは石炭

(Optimam炭)をそれぞれ47~53μmに篩分けたものを原料として、チャーを内装するときは10mass%、石炭を内装するときは10または20mass%混合した。これらの炭材内装量は揮発分を除いて、炭材中固定炭素のモル数が鉄鉱石中被還元酸素のモル数のおおよそ半分か等しい量である。結合剤としてはポルトランドセメントを6 mass%(外量)(チャー内装試料のみ)またはベントナイトを1 mass%(外量)用いた。Table 1に使用した原料の化学分析値を示す。試料はハンドローリング法で作製した直径9.5~11.0mmのペレットである。ポルトランドセメントを結合剤としたときには、圧潰

Table 1. Chemical compositions of iron ore, coal, char and binders.

Char			elemental analysis					
proximate analysis			C	H	N	S	O	
ash	VM	fixed C						
2.79	6.17	91.04	88.28	0.86	0.33	0.21	7.53	

Iron ore											
T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	K ₂ O	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	Mn	LOI
66.74	1.76	0.35	0.051	0.005	<0.01	-	0.68	0.06	-	-	2.76

Coal				proximate analysis			
elemental analysis				H ₂ O	Ash	VM	TS
C	H	N	O				
72.85	4.54	1.68	10.0	7.7	10.3	32.5	0.56

Portland cement							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
21.2	5.0	2.9	64.7	1.1	2.2	0.2	0.6

Bentonite						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
67.52	12.97	2.94	3.115	2.04	1.14	2.43

平成8年8月28日受付 平成8年11月12日受理 (Received on Aug. 28, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

* 名古屋工業大学大学院生 (現: 不二越(株)) (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, now Fujikoshi Corp.)

* 2 名古屋工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

強度を向上させるために343Kで86.4ks(24h)水蒸気中にて養生した。

実験は熱天秤により行い、棒状SiC発熱体型電気炉で内径23mmの反応管内の試料を所定温度(1073~1473K)までN₂流通下で、0.283K/s(17K/min)の速度で昇温し、金属鉄が安定な100%H₂ガス、80%H₂-20%H₂O混合ガス(以下H₂系混合ガスと記述)、あるいは80%CO-20%CO₂混合ガス(以下CO系混合ガスと記述)で1800sまでの時間処理して、体積膨張率測定と燃焼法による全残留硫黄量の分析を行った。硫黄の分析精度は0.002%で、硫黄濃度の再現性も良好であった。体積膨張率V(%)は加熱前後のペレット半径、r₀、r_eから(1)式によって算出した。

$$V = [(r_e/r_0)^3 - 1] \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

昇温時に起こる反応は炭材から発生したH₂あるいはCOガスによる酸化鉄の還元と、還元生成ガスのH₂OあるいはCO₂ガスによる炭素のガス化である。H₂系あるいはCO系混合ガスによるガス処理時に起こる現象は、未還元酸素が残留しているときはH₂あるいはCOガスによる還元、H₂O、CO₂による残留炭素のガス化と、還元鉄からのH₂あるいはCOガスによる脱硫である。

3. 実験結果と考察

3.1 チャー内装ペレットの残留硫黄濃度と体積膨張

Fig. 1にペレットを各温度で1800s処理した後の残留硫黄濃度を示す。どちらの結合剤を使用したときにも、H₂系混合ガスで処理したものはCO系混合ガスで処理したものより残留硫黄濃度は低かった。また、ベントナイトを用いたペレットはポルトランドセメントを用いたペレットより、ど

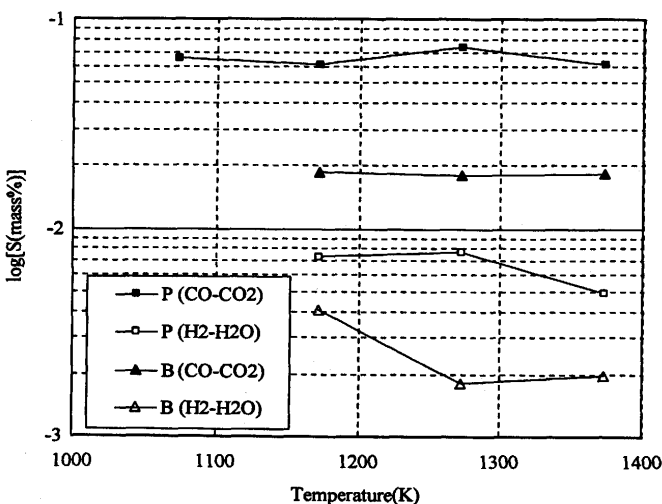


Fig. 1. Effect of temperature on the residual sulfur content of 10mass% char bearing pellet reacted with 80%H₂-20%H₂O or 80%CO-20%CO₂ for 1800s. B: bentonite P: portland cement

ちらの混合ガスで処理したときにも残留硫黄濃度が低かった。Ca-O-S系ポテンシャル状態図³⁾を基に考えると、ポルトランドセメントを結合剤としたとき、含有されるCaOの一部がCaSに硫化されるため、残留硫黄濃度が高くなったと推定される。

Fig. 2にペレットを各温度で1800s処理した後の体積膨張率を示す。ポルトランドセメントを用いたペレットにおいて、CO系混合ガスにより処理したときには、1073K、1173Kでそれぞれ約300%、約500%の異常体積膨張があり、繊維状の金属鉄の生成が観察された。非焼成ペレットのため極端な異常体積膨張が起こったものである。それ以上の温度の上昇につれて体積膨張はしだいに減少した。一方、ポルトランドセメントを用いても、H₂系混合ガスで処理したときには、体積膨張は比較的小さかった。

ベントナイトを用いた試料においては、CO系混合ガスによって1173Kで処理したとき約200%の体積膨張があったが、温度上昇につれて体積膨張は減少した。H₂系混合ガスによって処理したときには、ほとんど体積膨張がなかった。

Table 1よりポルトランドセメントの主成分はCaOであり、ベントナイトの主成分はSiO₂である。上述の500%を超える異常体積膨張は、CaOと硫黄の相乗作用で引き起こされたと推定される⁴⁾。

3.2 石炭内装ペレット

3.2.1 体積膨張

Fig. 3に10%石炭内装ペレットを各温度で1800s処理した後の体積膨張率を示す。CO系混合ガスにより1173Kで処理したとき約100%の体積膨張があったが、1273Kでは体積膨張なし、1373K、1473Kの高温域では逆に体積収縮が見られた。100%H₂ガス、H₂系混合ガスで処理したときには1173K~1473Kの全温度範囲でペレットは収縮した。

Fig. 4に20%石炭内装ペレットを1800s処理した後の体積膨張率を示す。10%石炭内装ペレットと同様に、1173Kで

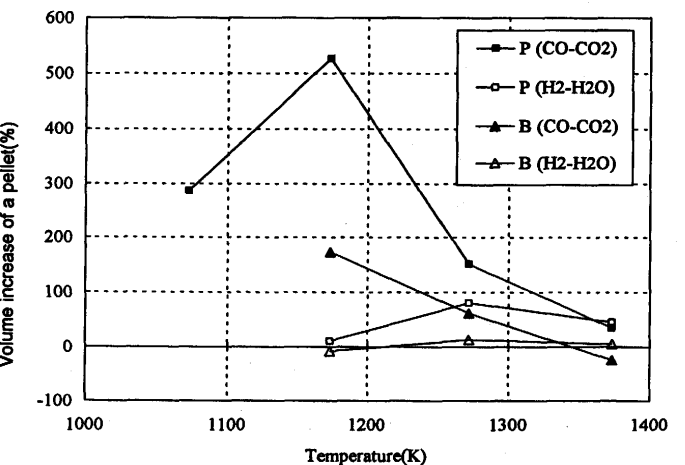


Fig. 2. Effect of temperature on the volume of 10mass% char bearing pellet reacted with 80%H₂-20%H₂O or 80%CO-20%CO₂ for 1800s. B: bentonite P: portland cement

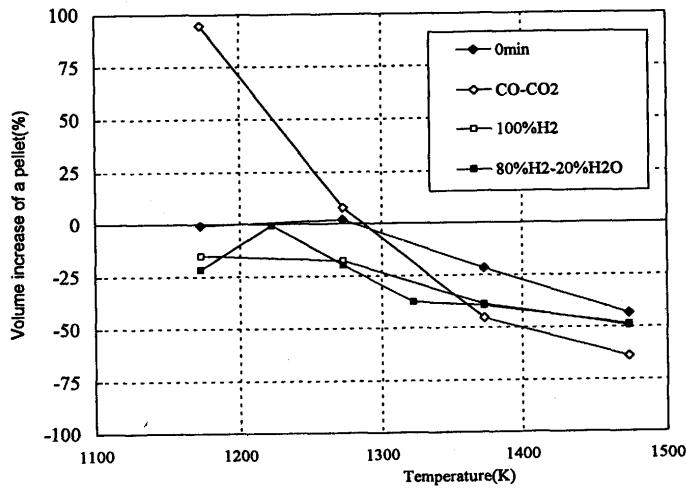


Fig. 3. Effect of temperature on the volume of 10mass% coal bearing pellet reacted with 80% H_2 -20% H_2O , 80% CO -20% CO_2 or pure hydrogen for 1800s.

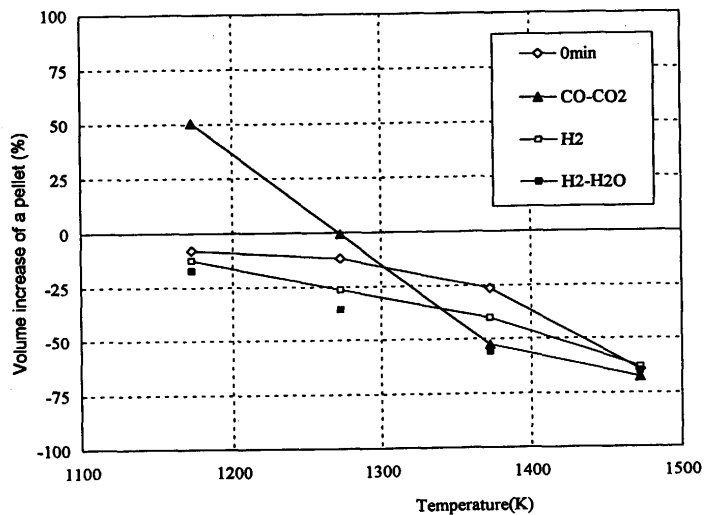


Fig. 4. Effect of temperature on the volume of 20mass% coal bearing pellet reacted with 80% H_2 -20% H_2O , 80% CO -20% CO_2 or pure hydrogen for 1800s.

CO系混合ガス処理したときには体積膨張を示したが、他の温度ではペレットは収縮した。また、100% H_2 ガス、 H_2 系混合ガスで処理したときには全温度範囲で収縮した。

3・2・2 10%石炭内装鉄鉱石ペレットの残留硫黄濃度

Fig. 5 に各処理温度で1800s処理した時の残留硫黄濃度を示す。CO系混合ガスでは、残留硫黄濃度は N_2 流通下でその温度に到達直後の硫黄濃度よりも1273Kを除いて若干低だけである。一方、100% H_2 ガス処理では残留硫黄濃度はかなり低下した。 H_2 系混合ガスが3つの処理ガス中で最も良い脱硫結果を示した。特に1173Kから1323Kで脱硫が良好であった。

Fig. 6 に H_2 系混合ガスで300sと1800s処理したときの残留硫黄濃度の処理温度依存性を示す。1800s保持では全温度域にわたって0.006mass%以下の濃度まで脱硫されたが、300s

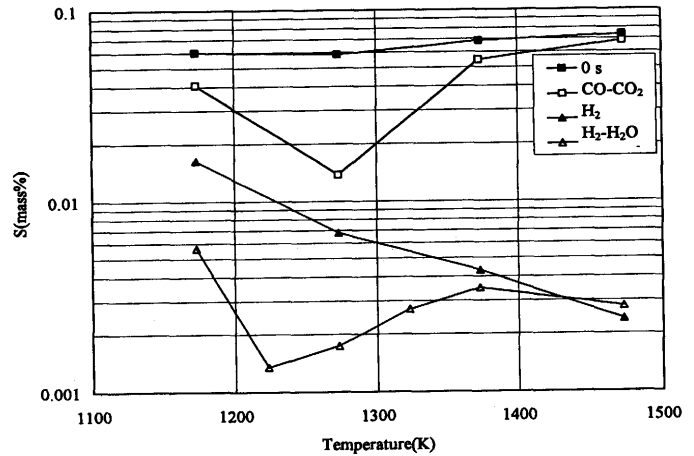


Fig. 5. Effect of temperature on the residual sulfur content of 10mass% coal bearing pellet reacted with 80% H_2 -20% H_2O , 80% CO -20% CO_2 or pure hydrogen for 1800s.

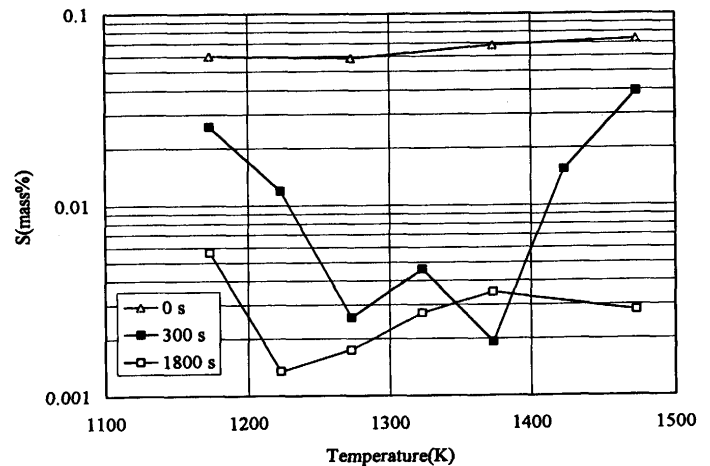


Fig. 6. Effect of temperature on the residual sulfur content of 10mass% coal bearing pellet reacted with 80% H_2 -20% H_2O for 300s and 1800s.

保持では1273Kまでの温度上昇に伴い残留硫黄濃度は急激に減少するものの、それ以上温度が上昇して1423K、1473Kになると残留硫黄濃度が再び急激に増加した。

Fig. 7 にいったん1473Kに600s N_2 ガスで中で保持した後、そのまま1473Kで H_2 系混合ガスで処理したとき、1273Kまで N_2 流通下で降温し、 H_2 系混合ガスで処理したときの残留硫黄濃度の時間変化を示す。最初から1273Kにおいて H_2 系混合ガスで処理したときの残留硫黄濃度もFig. 7 に示した。最初から1273Kで処理したときには、300s処理の段階で0.003mass%以下となり1800s処理とほとんど変わらない残留硫黄濃度にまで低下した。これらの残留硫黄濃度は1473Kで処理したときの残留硫黄濃度より低かった。その脱硫速度は1473Kで処理したとき、1473Kにいったん保持したのちに1273Kで処理したときよりも速かった。

Fig. 8 に100% H_2 で処理したときの硫黄濃度の時間変化を示したが、100% H_2 による脱硫はFig. 7 に示した H_2 系混合ガ

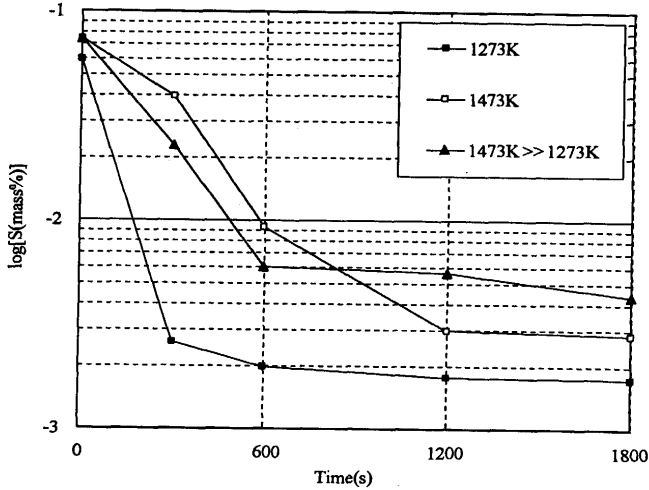


Fig. 7. Residual sulfur content of 10mass% coal bearing pellet during the reaction with 80% H₂-20% H₂O gas mixture at figured temperature.

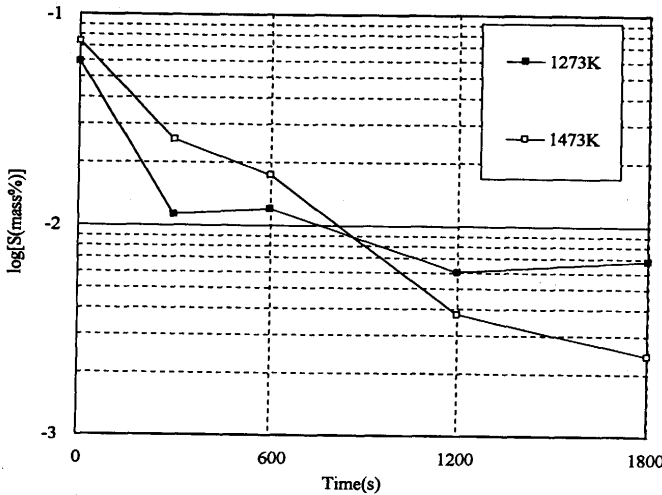


Fig. 8. Residual sulfur content of 10mass% coal bearing pellet during the reaction with pure hydrogen at figured temperature.

スによる脱硫より、脱硫速度、残留硫黄濃度とも劣っていた。また、温度依存性について見ると300s処理の段階では1273Kの方が1473Kより残留硫黄濃度が低いが、1200s以上の処理では残留硫黄濃度は1473Kの方が低く、0.004mass%以下まで低下した。

3・2・3 20%石炭内装鉄鉱石ペレットの残留硫黄濃度

Fig. 9 に各温度で1800s処理したときの残留硫黄濃度を示す。10%石炭内装の場合とはほぼ同様に、H₂系混合ガスで処理したときの残留硫黄濃度が他の処理ガスより低かった。

Fig.10にH₂系混合ガスで300sと1800s処理後の残留硫黄濃度を処理温度に対して示す。10%石炭内装とは異なり、1423K以上でも300s処理の段階で1800s処理と同程度まで残留硫黄濃度が低下した。

つぎに、反応を脱硫反応に限定するために、1473KでN₂流通下で600s保持して内装炭で還元を終了させた後、1173、

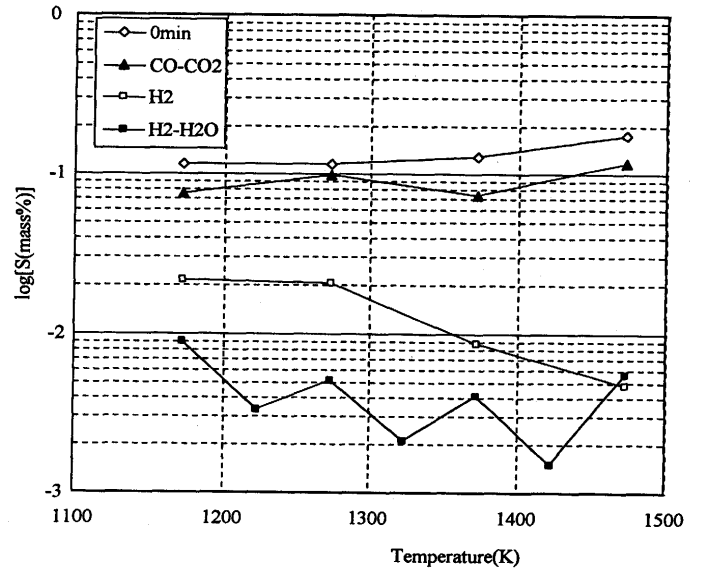


Fig. 9. Effect of temperature on the residual sulfur content of 20mass% coal bearing pellet reacted with pure hydrogen, 80%CO-20% CO₂ or 80%H₂-20%H₂O for 1800s.

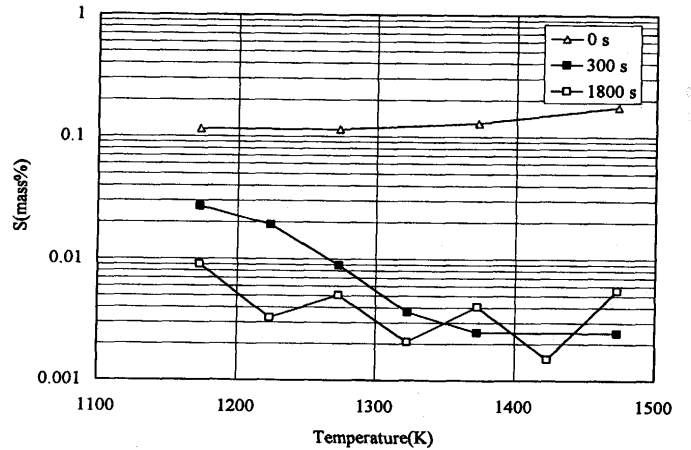


Fig. 10. Effect of temperature on the residual sulfur content of 20mass% coal bearing pellet reacted with 80%H₂-20%H₂O for 300 and 1800s.

1223, 1273KにおいてH₂系混合ガスで処理して、脱硫率の時間変化を調べた(Fig.11)。脱硫率は(2)式を用いて算出した。

$$(\text{脱硫率}) = 1 - (\text{残留硫黄量}) / (\text{反応開始時硫黄量}) \dots\dots (2)$$

180s経過で脱硫率はいずれも80%以上まで到達しており、かなり脱硫反応が速いことが分かる。しかし、その脱硫率の時間曲線は80%以上の高脱硫率で急激に脱硫速度が低下する特徴的な形状をしている。この理由は3・3節で考察する。

3・3 脱硫反応の考察

3・3・1 平衡論的考察

Fig. 5 に示した10mass%石炭内装ペレットの残留硫黄濃度の結果、Fig. 9 に示した20mass%石炭内装ペレットの残留硫黄濃度の結果のいずれについても、100%H₂ガスよりも

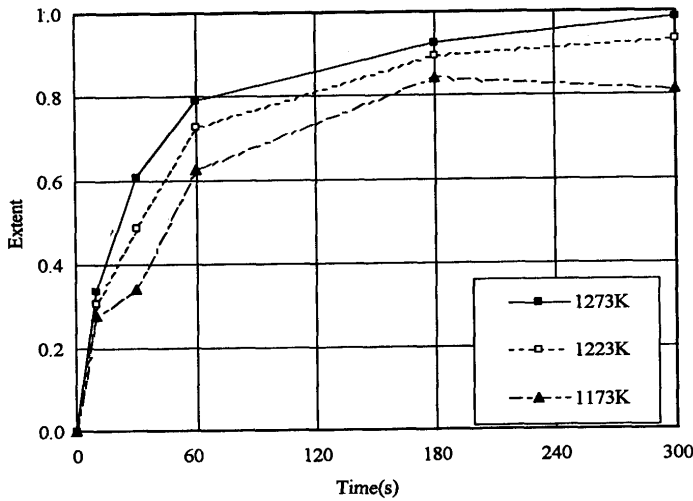


Fig. 11. Desulfurization extent of 20mass% coal bearing pellet which was first completely reduced during the reaction with 80% H_2 -20% H_2O gas mixture at figured temperatures.

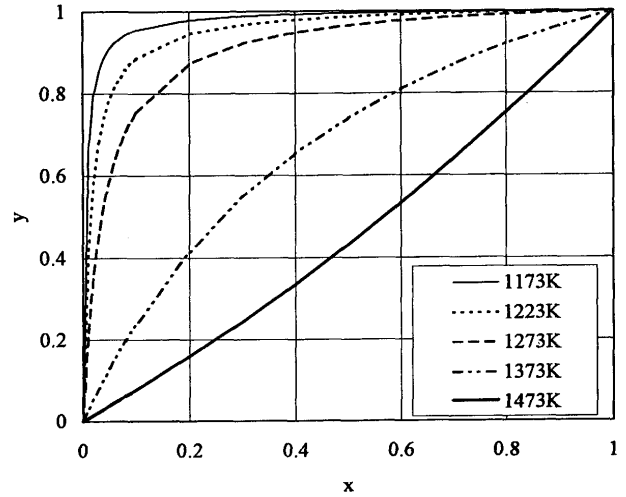
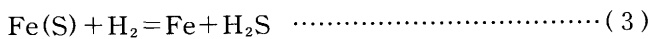


Fig. 12. Value of the variable, y , representing the surface site occupation of sulfur versus value of the variable, x , representing the activity of sulfur.

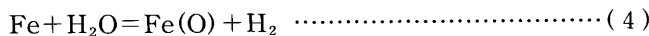
H₂系混合ガスの方が1473Kを除き残留硫黄濃度が低い結果となった。ここでH₂へのH₂O添加の効果について考察する。

まず、チャーあるいは石炭から還元鉄に移行した硫黄の存在状態については、鉄中への硫黄の溶解度が非常に低いこと、鉄中での硫黄の拡散係数が非常に小さいこと、および硫黄が非常に表面活性な元素であることから、大部分の硫黄は鉄の気孔表面にあり、鉄のバルクに溶解した硫黄の全硫黄量に対する割合は非常に小さいとみなして差し支えないであろう。

したがって、還元鉄からの脱硫は表面に吸着した硫黄の除去に置き換えられるので、脱硫について考えられる化学反応式は、100% H_2 ガスでは反応(3)である。



ここで、Fe(S)は還元鉄の気孔表面に吸着した硫黄を示す。 H_2 系混合ガスでは、反応(3)の他に



が起こる。鉄表面では硫黄原子と酸素原子の競合吸着が起こっており、単一成分におけるLangmuir吸着等温式を2成分の混合吸着に適用したMarkham-Benton式^{5,6)}が使用できる。

$$\frac{1}{y} = 1 - K + \frac{K}{x} \quad \dots\dots\dots (5)$$

x は気相中での吸着物質の分率であるが、ここではS、Oの活量の和に対するSの活量比、 $x = a_s / (a_o + a_s)$ である。 y は表面におけるSの分率、すなわちS、Oの表面被覆率の和に対するSの表面被覆率の比、 $y = \theta_s / (\theta_o + \theta_s)$ である。 $K = K_o / K_s$ であり、 $K_s K_o$ はそれぞれS、OのLangmuir型の表面

吸着を考えたときの吸着平衡定数、 $K_s = \theta_s / (\theta_v \cdot a_s)$ 、 $K_o = \theta_o / (\theta_v \cdot a_o)$ である。ここで、 a は活量、 θ は表面被覆率であり、下付き添え字S、O、 v は硫黄、酸素、空のサイトを示す。Grabkeら^{7,8)}の P_{H_2S} / P_{H_2} 、 P_{H_2O} / P_{H_2} を変化させた条件での鉄への N_2 - H_2 、 CH_4 - H_2 混合ガスからの窒素吸収速度、浸炭速度のデータから、筆者らは K_s 、 K_o を(6)、(7)次式のように決定した。

$$K_s = \exp(28560/T - 16.04) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$K_o = \exp(-4279/T + 6.617) \quad \dots\dots\dots (7)$$

x と y の関係をFig.12に示す。適当な酸素ポテンシャル上昇によって、硫黄の吸着割合が減少するのがよく分かる。このように硫黄の表面被覆率が低下して残留硫黄濃度が低下する。

Fig. 7とFig. 8で、1273Kにおいて100% H_2 ガスで処理したときよりも H_2 系混合ガスで処理したとき脱硫反応が速いのも、同様に説明できる。

3.3.2 速度論的考察

Fig. 6 (10mass%石炭内装)において、300s処理を行った場合、高温域において温度上昇とともに残留硫黄濃度が高くなる結果となったが、Fig.10(20mass%石炭内装)では1323K以上の温度でも300sの段階で1800sと同程度まで脱硫が進行した。10%石炭内装ペレットでは、処理温度が1373K、1473Kと高温になると、Fig. 3に見られるように、かなり焼結が進行しているため気孔内拡散抵抗が大きくなったと考えられる。これに対して、20mass%石炭内装ペレットではFig. 4に見られるように、気孔率が大きいため高温での体積収縮によっても拡散抵抗は大幅には増大しないと推定される。

ここで、反応式(3)による脱硫反応過程の律速段階を検討する。Fig. 6に示した10mass%石炭内装ペレットの処理

で300sと1800sでの残留硫黄濃度を詳細に検討して、1273Kまでは300sでの硫黄濃度が温度の上昇とともに急激に低下しているため、この温度域では脱硫は化学反応律速と推定した。同様にFig.10に示した20mass%石炭内装ペレットの処理で、1273Kまでの処理温度の上昇に伴う300sでの残留硫黄濃度の急激な減少についても同様に化学反応律速と推定した。3・2・3で述べたように脱硫率曲線がLangmuirの吸着曲線に似た特異な形状をしているのも、化学反応律速の結論と一致する。

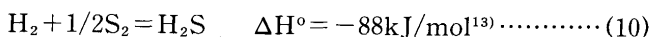
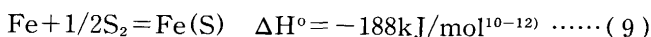
上述の理由により、Fig.10に示した1273K以下の温度での脱硫は化学反応律速と仮定して、その速度を解析する。

まず、直接還元鉄の気孔表面も含めて、単位面積当たりの脱硫速度は一次反応式で表されるとした。すべての還元鉄気孔表面は同じエネルギー状態にあり、硫黄の吸着エネルギーは表面被覆率に依らず一定であるとする、Langmuirタイプの吸着をここでは仮定する。そうすれば表面からの脱着速度は吸着した硫黄に気相中の H_2 分子が衝突する頻度に比例する。いわゆるRideal機構⁹⁾で反応が起きていると考える。そのため、脱硫速度 df/dt は残留硫黄濃度 $(1-f)$ に比例して、速度式は(8)式のように、一次反応と同じとなる。

$$df/dt = k(1-f) \dots\dots\dots (8)$$

Fig.11の脱硫曲線に式(8)を適用し、得られた反応速度定数の温度依存性から活性化エネルギーを求めると103kJ/molとなった。

この見掛けの活性化エネルギー103kJ/molは、還元鉄の気孔表面に吸着した硫黄の H_2 分子による脱硫反応(3)の見掛けの活性化エネルギーであるが³⁾、この反応はつぎの2つの反応



を組合せて、反応(3)=反応(10)-反応(9)であるから、もし脱硫反応が化学反応律速であれば、反応(3)の活性化エネルギーは100kJ/molに等しいはずであり、本研究の103kJ/molと非常によく一致していることから、主な反応抵抗は化学反応であるとの仮定とは矛盾しない。なお、この反応の熱活性化エネルギーは103kJ/molに比べて小さいと仮定した。

3・4 炭材の種類、内装量と残留硫黄量、脱硫率の関係

残留硫黄濃度について、チャー10mass%内装のFig. 1、石炭10mass%内装のFig. 5、石炭20mass%内装のFig. 9に示した結果を比較すると、チャー内装の方が石炭内装より

やや残留硫黄濃度が低い傾向が、また石炭内装量を増すと明確に残留硫黄濃度が高くなる傾向が見受けられる。しかし、最終的な残留硫黄濃度には特に大きな差は見られない。

石炭の乾留時に約半分の硫黄が揮発するが、その硫黄の大部分は、昇温過程で還元鉄が生成される前の低温でガス化され¹⁴⁾、ペレットに捕捉されることなくガス中へ移行するため、石炭とチャーでは特に大きな差は生じないものと推定される。また、還元鉄が生成した後では、同じ硫黄ポテンシャルでも雰囲気中の酸素ポテンシャルが低いほど還元鉄中硫黄濃度は増加すると考えられる。

4. 結言

(1) 鉄鉱石還元時の異常体積膨張は、80%CO-20%CO₂混合ガスによる処理において結合材にポルトランドセメントを用いたときに顕著である。これは硫黄とCaOの相乗効果によるものと考えられる。

(2) 還元鉄の脱硫は、80%H₂-20%H₂O混合ガス流通下で処理したとき最もよく進行する。1273Kの比較的低温でも残留硫黄濃度は実用上十分な程度まで低くなる。また、脱硫は高温ほどよく進行する。それに対して、80%CO-20%CO₂混合ガスで処理しても脱硫はほとんど進まず、脱硫率は最も高いときで40%程度である。

(3) 100%H₂ガスで処理すると、低温では80%H₂-20%H₂O混合ガスに比べて脱硫速度が遅く、残留硫黄濃度は高い。しかし、高温では80%H₂-20%H₂O混合ガスとほとんど同じ脱硫速度、残留硫黄濃度が達成された。

文 献

- 1) J.A.Lepinski and F.N.Griscom: Direct from Midrex, 1990 4th Quarter-1992 4th Quarter.
- 2) 神保 淳, 宮川善行, 藤富昌志, 小林 勲, 松村俊秀, 西村 真: 神戸製鋼技報, **46** (1996) 1, 14.
- 3) 林 昭二, 井口義章: 鉄と鋼, **73** (1987), 1668.
- 4) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, **71** (1985), 1311.
- 5) E.C.Markham and A.F.Benton: J.Am.Chem. Soc., **53** (1931), 497.
- 6) 慶伊富長: 吸着, 共立出版, (1965), 152.
- 7) H.J.Grabke: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), 603.
- 8) H.J.Grabke: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **72** (1976), 533.
- 9) 鞭 巖, 森山 昭: 冶金反応工学, 養賢堂, (1972), 44.
- 10) H.J.Grabke and W.Paulitschke: Proc. R.Soc. London Ser. A, **295** (1980), 128.
- 11) H.Wise and J.Oudar: Material Concepts in Surface Reactivity and Catalysis, Academic Press, (1990), 53.
- 12) H.J.Grabke, E.M.Petersen and S.R.Srinivasan: Surf. Sci., **67** (1977), 501.
- 13) D.D.Wagman *et al.*: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Note 270, Part 1-6 (National Bureau of Standards) (1966-1971).
- 14) Amir Attar: Fuel, **57** (1978), 201.