

還元と炭化を分離した2段階法による 低硫黄ポテンシャル下でのCOガスおよび CO-H₂混合ガスによる炭化鉄の生成

澤井 敏*・井口 義章*²・林 昭二*²

Iron Carbide Formation with CO Gas and CO-H₂ Gas Mixture under Low Sulfur Potential Using the Two-step Process of Metallization and Carbidization

Satoshi SAWAI, Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

Synopsis : Iron carbide is a good alternative of iron resource, but it tends to be decomposed into iron and carbon. In the previous works, iron oxide was reduced and converted to carbide in one step. The authors showed that carbon deposition was suppressed by adding slight sulfur to the reaction gas, and that the reduced iron was carbidized completely. At the temperature lower than 930K or with CO and a small amount of H₂ gas mixture, the sulfur potential in gas had to be high enough to form sulfide. However, the sulfur content of product was relatively high.

Thus, two-step process was introduced in this work; Iron ore was reduced to metal and it adsorbed sulfur at 873K and 973K with hydrogen gas mixture containing smaller amount of H₂S than sulfide is formed. Then, it was carbidized with CO gas or 10 vol% H₂-H₂S-CO gas mixture at the same temperature. Sulfur was saturated on the pore surface of reduced iron in the reduction step. It stabilized carbide and prevented carbon deposition with carbidization gas mixtures containing little amount of sulfur. The conversion to carbide reached about 80% before 8 ks. The sulfur content of product was less than 0.05 mass%, which is low enough for steelmaking. The catastrophic carbon deposition and pulverization of iron ore, i.e. 'metal dusting', happened in H₂-CO gas mixture after 16 ks, although carbon deposition would be controlled up to the complete conversion to carbide.

Using the two-step process, the authors will measure the rate of carbide formation by a thermobalance without the disturbance of reduction and carbon deposition.

Key words: iron carbide formation; two-step process; CO gas; CO-H₂-H₂S gas mixture; adsorbed sulfur; carbon deposition; metal dusting.

1. 緒言

炭化鉄はブリケット化は難しいが、炭素を含み、耐酸化処理の必要がなく、粉体のまま電炉などに吹き込んで使用できるので、近年、品薄感が強まっている高級スクラップなどに代わるクリーンな鉄源として注目されている。Stelling¹⁾は1950年頃、鉄鉱石の流動層還元におけるスティッキングを防ぐ方法として炭化鉄の製造法を開発した。Stelling法は予熱を兼ねた硫化鉄鉱石および磁鉄鉱石の酸化炉と予備還元炉を含む3段式の流動層から構成され、最終工程でスティッキングを防ぐためにFeOからFe₃Cを生成させる。しかし、全工程で約6時間を必要とし、炭化鉄の分解を防ぐために水素を含まないCO-CO₂混合ガスを用い、コークスでガスを賦活するなど制限が多く、あまり注目されなかった。Stephensら²⁻⁵⁾は1973年に天然ガスを用いて流動層で粉鉄鉱石を還元し同時に炭化するIron carbide法を開発した。しかし、不純物である遊離炭素の析出防止のために、反応生成ガスであるCO₂, H₂Oを含むFe/Fe₃C/酸

化鉄平衡に近いガス組成で行うので反応時間は10数時間であり、ガス利用率や生産率が還元鉄製造に比べて悪い。滞留時間を稼ぐために層高を低くしてバブルを設ける⁴⁾など、装置を複雑にしている。1994年に商業プラントが建設されたが、現在までのところ所期の金属化率と生産率を達成していない⁵⁾。中川ら⁶⁾は高炭素ポテンシャルであるCH₄-H₂混合ガスにより1023Kで短時間で炭化鉄が分解せずに生成できることを示したが、遊離炭素析出の制御はできていない。

ここでは、従来の原料の酸化鉄をそのまままたは予備還元された低級酸化鉄を単一反応器で還元炭化し、炭化鉄を得る方法を便宜上1段階炭化鉄製造法と呼び、上記のStelling法およびIron carbide法などを含める。著者らは硫化鉄が生成しないごく微量のH₂Sを添加したCO-H₂系のガスで還元と炭化を同時に行う1段階法で、973K以上の高い温度⁷⁾や、0.5 MPaまでの加圧下⁸⁾で、炭化鉄を安定化して遊離炭素の析出を抑えることができ、炭化ポテンシャルの高いガスを用いてガス利用率や生産率を向上できること

平成10年5月11日受付 平成10年8月31日受理 (Received on May 11, 1998; Accepted on Aug. 31, 1998)

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

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

を見出した。しかし、約930K以下の条件では遊離炭素の析出を防ぐのにガス中の硫黄ポテンシャルをFeSが生成する程度に高める必要があり、成品の残留硫黄濃度が增大することが明らかになった⁷⁾。低温で硫黄ポテンシャルを高めなければならない理由を筆者らは次のように推論した。低温やCO分率の高い条件では、Fe/FeS平衡におけるガス中の硫黄濃度は低下する。逆に、温度が下がると還元鉄の比表面積は指数関数的に増大することが知られている⁹⁾。そのため、硫黄が還元鉄に十分に供給できず、炭化鉄の分解と炭素析出を抑制する硫黄の作用が十分に発揮されなかった。

最近、著者ら¹⁰⁾は炭材内装ペレットの脱硫がH₂-H₂O混合ガスでは非常に速いのにに対し、CO-CO₂混合ガスでは1173Kでもほとんど起こらないことを見出した。この結果から、COの脱硫は遅いので、十分に硫黄を表面に吸着させた還元鉄を使用すれば、硫黄を含まないか、ごく微量の硫黄を含むCOガスによって、遊離炭素の析出を抑えて安定に炭化できるのではないかと考えた。そこで、1000K以下で硫化鉄が生成しないごく微量のH₂Sを添加したH₂ガスにより還元を完了した還元鉄を、硫黄を含まないCOまたはごく低濃度のH₂Sを添加したCO-H₂ガスで炭化する2段階法で、硫黄濃度の低い炭化鉄を得ることを目的として研究した。炭化鉄の生成と遊離炭素の析出に及ぼす吸着硫黄の影響や生成物中の残留硫黄の濃度について調べた。

2. 実験方法

2.1 鉄鉱石

鉄鉱石は粒径0.15~0.21 mmのゲータイトを含む多孔質の赤鉄鉱石を用いた。化学組成をTable 1に示す。脈石は非常に少なく、ごく微量の石英を含んでいる。硫黄濃度も低いので、鉱石中の脈石や硫黄が実験に与える影響は少ないと考えられる。

2.2 実験方法

Fig. 1に実験装置の概略を示す。粉鉄鉱石約0.8 gを磁製ボートに装入し、内径22 mmの一端を封じた透明石英製反応管にセットする。N₂ガスを流し、あらかじめ所定の温度873, 973Kに熟した横型炉に反応管を挿入する。その後、H₂-H₂Sガスを3.3×10⁻⁶ m³/s流し還元を完了した。還元時間は還元が十分に完了する時間として、それぞれ、5.4, 3.6 ksとした。反応管内をN₂で置換後、同温度でCOあるいはCOと10vol%H₂-H₂Sとの混合ガス3.3×10⁻⁶ m³/sにより所定の時間炭化し、N₂ガス中で急冷した。ガスの硫黄ポテンシャルは同じ組成で平衡状態のH₂-CO-H₂S-COS混合ガスを考え、このガスと平衡する仮想的な金属鉄のFe/FeS平衡を基準とする硫黄活量 a_s で示した¹¹⁾。還元およびH₂を含むガスによる炭化では硫黄活量 $a_s=0.1$ および0.5に相当する量のH₂Sガスを添加した。

Table 1. Chemical composition of iron ore. (mass%)

T.Fe	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CW
68.08	0.44	0.56	0.80	0.003	1.43

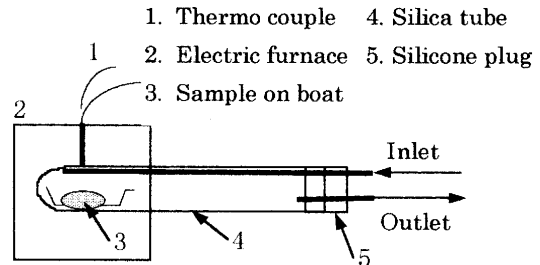


Fig. 1. Reaction apparatus.

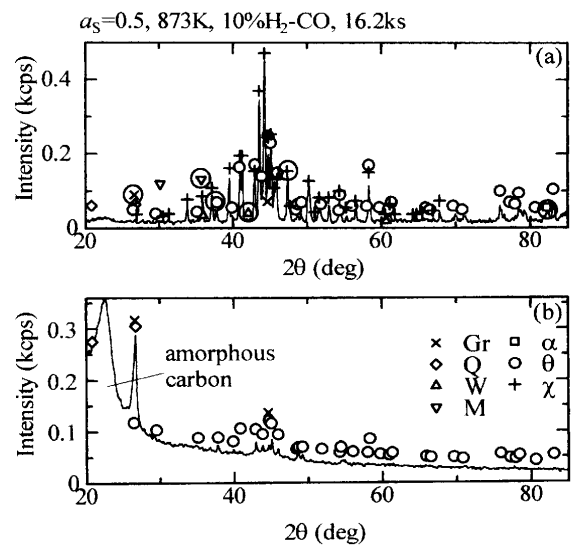


Fig. 2. XRD patterns of the sample after metal dusting; (a) the metallic part after removed the carbonaceous deposit, (b) the carbonaceous deposit. Circled plots indicate peaks listed in Table 2. The initials denote phases of following products. M: Magnetite, W: Wustite, α : α -Fe, θ : θ -Fe₃C, χ : χ -Fe₅C₂, Q: Quartz, Gr.: Graphite.

Table 2. Relative intensity, $\alpha_i=(I_i/I_\theta)/(w_i/w_\theta)$ (—) for peaks of phases.

Phase	Graphite C	α -Fe	θ -Fe ₃ C	χ -Fe ₅ C ₂	FeO	Fe ₃ O ₄
<i>i</i>	Gr	α	θ	χ	W	M
JCPDS No.	25-284	6-696	35-772	36-1248	6-615	19-629
Face index	002	101	121 210	221	200	311
<i>d</i> (10 ⁻¹ nm)	3.35	1.17	2.38	1.92	2.15	2.53
2 θ (°)	Co	31	99.8	44.2	55.5	49.1
	Cu	26.6	82.4	37.8	47.3	42
α_i	27.44	1.973	1	0.6244	4.514	5.7322

炭化後の試料はX線回折(XRD)により生成相を確認し、Fig. 2のXRDパターン中に丸で囲んで示した各相の独立なピークの高さからTable 2に示した θ -Fe₃Cのピーク高さを基準とする相対強度 α_i を用いて内部比較法で鉄を含む相を定量した。炭化鉄は θ -Fe₃Cおよび χ -Fe₅C₂の2種類を確認した。 χ -Fe₅C₂の組成はFe/C=2~3の間で不定比性がある¹²⁾

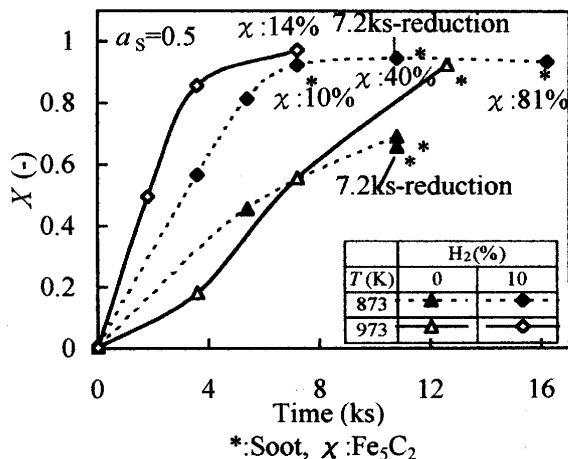


Fig. 3. Carbide formation curve of reduced iron ore with CO-H₂ gas mixture at $a_s=0.5$. The asterisks indicate the specimen on which soot deposited. The percents indicate conversion of χ -Fe₅C₂ when it was formed.

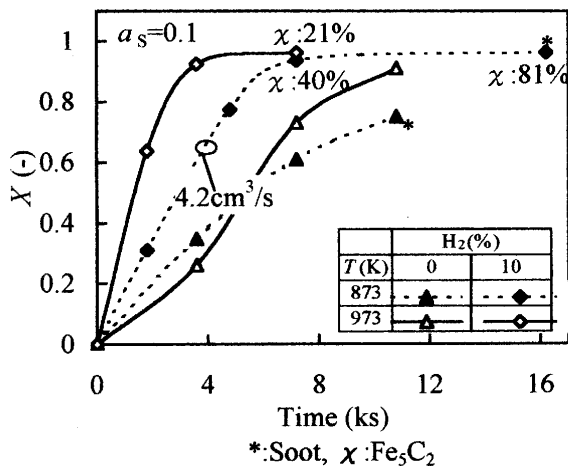


Fig. 4. Carbide formation curve of reduced iron ore with CO-H₂ gas mixture at $a_s=0.1$.

といわれているので、炭化の進行度を、鉄の全質量に対する θ -Fe₃C, χ -Fe₅C₂ 中の鉄の質量の比率、すなわち、転換率 $X(-) = (\text{Fe in Fe}_x\text{C}) / \text{T.Fe}$ で表示した。試料に残留する硫黄濃度は燃焼-水酸化ナトリウム滴定容量法(誤差: $0.5 \times 10^{-2}\%$)で定量した。

3. 実験結果

3.1 炭化に及ぼす温度とガス濃度の影響

Fig. 3, 4に転換率 $X(-)$ の時間変化を示す。COガスで炭化した場合、973Kでは約10.8ksで80%以上炭化鉄に転換した。873Kでは973Kに比べて反応中期の速度が遅く、また、後半が遅滞して反応時間12ks程度では80%を超えることはなかった。一方、10%H₂-CO混合ガスでは873, 973K共に5ks程度で80%近く炭化鉄に転換した。10% H₂の添加による炭化の促進効果は温度上昇による効果と比べて非常に大きかった。Fig. 4に示すように硫黄活量 $a_s=0.1$

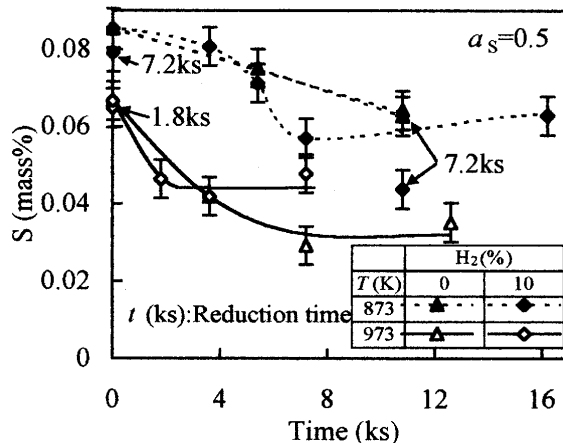


Fig. 5. Sulfur content during reaction of reduced iron ore with CO-H₂ gas mixture at $a_s=0.5$. The error bars indicate the analytical uncertainties.

の条件では $a_s=0.5$ のときと同様の結果が得られたが、 $a_s=0.1$ の方が炭化速度がやや速かった。しかし、硫黄活量の減少による促進効果は $a_s=0.5$ と 0.1 の間で温度や水素添加の効果に比べてあまり小さくなく、特に、COガスで炭化した場合は非常に小さかった。H₂ガス添加による注目すべき効果として、炭化時間が3.6ks以上になると過炭化鉄の一種 χ -Fe₅C₂ が生成した⁷⁾。COガスで炭化した場合は過炭化鉄の生成は認められなかった。

最後に、炭化の際に最も問題となるのが、遊離炭素の析出とそれに伴うメタルダスティング (metal dusting) であるが、Fig. 3, 4に遊離炭素の発生を星印で示す。いずれの温度、硫黄活量でも H₂を10%添加した場合、炭化時間が14ksを超えると、急激な炭素析出に伴うメタルダスティング(粉化)により試料の両端が異常に膨張した。メタルダスティングは試料の中心部では起こらず、また、ガスの上流側だけでなく、下流側でも起こった。そこで、 $a_s=0.5$, 873Kで炭化してメタルダスティングを起こした試料を、まだ、粉化していない金属光沢のある“金属”と炭化鉄の混合物と、析出炭素に分離した。Fig. 2は(a)“金属”部分と(b)析出炭素のXRDパターンである。Fig. 2-bの析出炭素は黒鉛のピークと、結晶化度の小さい黒鉛に近い非晶質炭素と推定されるハローピークが強く現れている。また、 χ -Fe₅C₂のピークは金属の部分に比べて低い。しかし、Fig. 2-aの“金属”の部分には炭素のピークは認められないので、ボートの両端に近い均熱帯からはみ出した部分が優先的にメタルダスティングを起こしたと思われる。炭化時間が7.2ks付近で直径1mm程度の球形になった羽毛状の煤が発生したが、特に問題にはならない量であった。反応時間を極端に長く設定しない限り急激な炭素析出は起こらなかったため、炭素析出を制御して十分に高い炭化率が得られると考えられる。

3.2 炭化反応中の硫黄の残留量

Fig. 5に $a_s=0.5$ における炭化の進行に伴う硫黄濃度の変

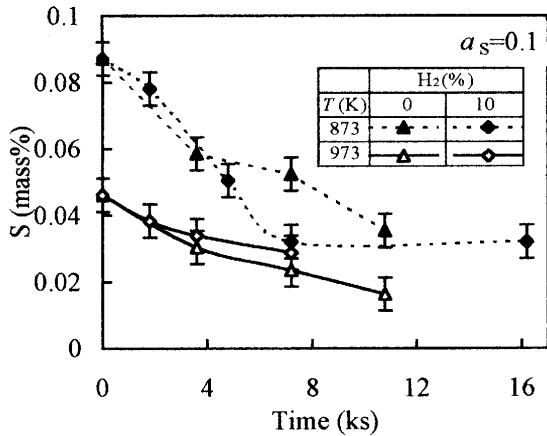


Fig. 6. Sulfur content during reaction of reduced iron ore with CO-H₂ gas mixture at $a_s=0.1$.

化を示す。還元直後の硫黄濃度は873, 973Kでそれぞれ、0.08, 0.06 mass%であり、還元鉄の比表面積が大きい873Kの方が硫黄の濃度が高く、炭化が進んでも873Kの方が高かった。炭化すると硫黄濃度は約0.02 mass%減少し、約60%炭化物になるとほぼ一定となった。10vol% H₂-CO混合ガスで炭化した場合、H₂S/H₂比を還元時よりCOSの分だけ少し大きく設定したにも拘わらず、H₂Sを添加していないCOガスで炭化した場合とほぼ同じ速度で硫黄は減少した。COガスで炭化した場合、最終的な硫黄濃度はH₂-COで炭化した場合に比べて973Kでは若干少なかったが、873Kでも、時間を長くすれば、同様に低くなると思われる。873, 973Kで、H₂-CO混合ガスで炭化したとき炭化時間を長くすると、遊離炭素の析出が起こった。このとき、硫黄濃度は析出が起こる前より減少することはなかった。

Fig. 6に示すように硫黄活量 $a_s=0.1$ の条件では $a_s=0.5$ のときとほぼ同様にどちらのガス組成でも、最初は同じ速度で硫黄濃度が減少した後、転換率60%程度で速度が緩やかになった。しかし、この段階で非常に緩やかに減少しており、また、最終的な硫黄濃度は $a_s=0.5$ のときと比べて低かった。973Kでは還元直後から硫黄濃度が0.04 mass%でFig. 5に示した硫黄濃度より低かったため、完全に飽和吸着の状態ではなかったと推定される。

すべての条件において、約80%炭化鉄に転換したときの硫黄濃度は0.06 mass%以下で、鉄源として使用するのに差し支えない程度に低い。

4. 考察

4.1 1段階法と2段階法における硫黄の吸着速度の比較

井口ら¹³⁾はH₂による還元ペレットおよび、鉄鉱石の硫黄の収着速度を熱天秤で測定し、1073K以下の低温ではガス中の硫黄濃度が100 ppmのオーダーであるのにも拘わらず、ほとんど表面拡散で進行するので硫黄の吸着は非常に

Table 3. Adsorption enthalpy changes of S and O.^{11,21,22)}

	ΔH (kJ/mol)		ΔH (kJ/mol)
H ₂ S=H ₂ +0.5S ₂	89.7	H ₂ O=H ₂ +0.5O ₂	247
0.5S ₂ =S(ad)	-188	0.5O ₂ =O(ad)	-293
H ₂ S+□=H ₂ +S(ad)	-98.3	H ₂ O+□=H ₂ +O(ad)	-45.8

速く、硫黄活量 $a_s=0.5$ では873Kで1.8 ks程度、973Kで100 s以内で試料内部まで飽和に達することを示した。また、H₂ガスにより還元した直後の還元鉄の表面には還元時に酸化鉄から供給された酸素(反応機構からOHも考えられる)が飽和吸着しており、H₂ガスにH₂Sガスを添加すると酸素のほとんどすべてが硫黄に置換されると推定している。O, C, Sは α -Feの(100)面のくぼみ位置(hollow site)に偏析し¹⁴⁻²²⁾、他の面でもそれに準じた位置に偏析するといわれている。吉原らは、O, C (85 kJ/mol)¹⁴⁾に比べてSはFeと共有結合によって強く結合し¹⁵⁾、 α -Fe(100)上に安定な2次元化合物Fe₂S (再配列構造, $c(2 \times 2)$)を作り、その生成自由エネルギーは-229 kJ/mol¹⁶⁾としている。Table 3に示すようにO₂²¹⁾, S₂²²⁾の吸着熱から求めた973KでのH₂SによるSの吸着熱は負で、H₂OによるOの吸着熱に比べて絶対値が大きく²²⁾、平衡論的にも、酸素より硫黄の吸着が安定であることが分かる。しかし、清浄面を真空中で加熱すると、まず、拡散の速いC, Oが偏析し、やがて、拡散が遅いが熱力学的に安定なSが全面を覆うようになる¹⁶⁻²⁰⁾と述べていて、これは、井口らの実験結果を支持している。また、Swisher²³⁾は1683KでH₂-H₂S混合ガスにより硫黄を δ 鉄に収着(浸硫)させるとき、H₂Oが存在すると吸着酸素の影響で表面の硫黄濃度が下がり、収着速度が遅くなるが、最終的な飽和濃度は一致する実験結果を得ている。吉原ら¹⁹⁾は吸着硫黄の作用によって、炭化鉄が安定化され、遊離炭素の析出が抑えられると推定している。

還元と炭化を同時に行う従来の1段階法では、還元が炭化より5~10倍以上速いので、炭化鉄ができる前に金属鉄が生成し、やがて、この金属鉄は炭化鉄となる。酸素が常に供給される酸化鉄/金属鉄界面付近は酸素が多く、還元が完了している外表面では硫黄が多く吸着している、速度論的共吸着状態となって、この状況は還元完了まで続くと思定される。COガスが多いときおよび900K以下のFeSを生成しない条件では、ガス中の硫黄濃度は数ppmのオーダーとなるので、硫黄より還元による酸素の方が多く還元鉄表面に供給されて、酸素の占める面積が大きいと推定される。また、この条件は炭化の駆動力は大きく、酸化鉄が安定な領域でも炭化か炭素析出が起こりうる温度であるので、炭化鉄の分解を十分に防ぐことができなかつたと推定される。

Fig. 5に示したように、873Kで還元時間を5.4 ksから7.2 ksに増やした実験では、硫黄濃度が減ったが、973Kで還元時間を3.6 ksから1.8 ksに減らした実験では硫黄濃度

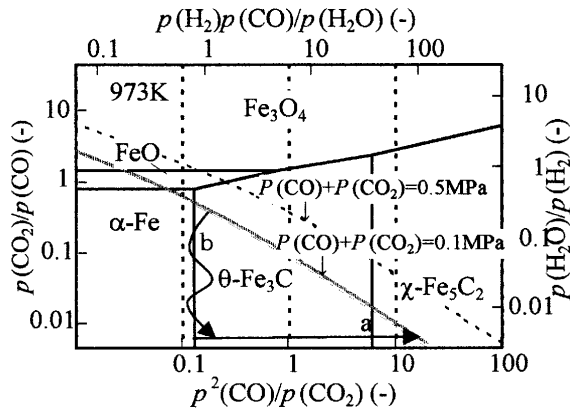


Fig. 7. Potential diagram of the C-H-O-Fe system at 973K^{11,24)}. Two arrows represent the reaction path with rate-limitations, (a) pore diffusion and (b) chemical reaction.

にあまり変化がなかった。これは、還元と炭化を分離した2段階法である本実験条件では、還元が完了したときに硫黄の吸着が飽和していることを示唆している。還元が完了し、酸素の供給が止まって硫黄は鉄表面を完全に覆っているので、炭素析出や炭化鉄の分解が抑えられたと考えられる。セメントイトが成長するときの硫黄濃度は0.03 mass%以上で、炭素析出を防ぐのに必要な硫黄濃度は使用した鉱石においてこの程度で十分であると考えられる。

CO-H₂混合ガスで炭化しているときにH₂Sを添加しているにも拘わらず硫黄の脱着が起こっている。井口ら¹⁰⁾はCO-CO₂混合ガスによる還元鉄からの硫黄の脱着はほとんどないとしているが、COガスで炭化したときも還元鉄が炭化鉄に転換するのに伴って硫黄の脱着が起こっている。60%程度炭化鉄に転換されると硫黄の脱着はほとんど止まる。よって、硫黄の脱着は、還元鉄と炭化鉄との間の吸着特性の差から生じるものと推定される。

4.2 硫黄の吸着と炭化反応に及ぼす影響

Fig. 7に973KにおけるC-O-Fe系のポテンシャルダイアグラムを示す^{11,24)}。横軸を黒鉛基準の炭素活量 a_c 、縦軸を酸素ポテンシャルにとり、それぞれ、 $p(\text{CO}_2)/p(\text{CO})$ 、 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ と $p^2(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{CO})p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ に換算して表示した。図中の縦軸に平行な3本の点線はそれぞれ、金属鉄中の炭素活量 a_c で1, 10, 100と計算される線である。炭素活量が1の線より右の範囲では凝縮相内の炭素は過飽和となり、平衡論的には金属鉄と黒鉛(遊離炭素)が安定相となる。 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ と $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ は準安定であるが、構造が金属鉄に非常に近い²⁵⁾炭化鉄が先に析出するといわれている。さらに、硫黄を還元ガスや炭化ガスに添加した場合は、炭化鉄や金属鉄の表面および粒界に硫黄が偏析して表面エネルギーを下げ、炭化鉄の核生成を促す¹⁶⁻²⁰⁾と推定される。CO-CO₂で炭化した場合、炭化鉄の生成が少し遅れて、炭化曲線がシグモイドになった。これは反応の初期に核生成が律速したためで、金属鉄の炭素の過飽和度が小さく反応

経路はbのようになって、 α/θ の共存状態のまま進行すると推測される²⁶⁾。一方、CO-H₂混合ガスでは過飽和度が比較的高いので反応経路はaとなり、 $\chi/\theta/\alpha$ 共存状態になると推測される²⁶⁾。 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ と $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ を区別する方法がないのでそれぞれの分布は確認できない。もし、固体内の拡散が遅ければ、炭化が完了する前に鉱石の表面が $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ で覆われ、 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ が“過炭化”されて表面から $\chi/\theta/\alpha$ というように炭素量の多い炭化鉄から金属鉄に遷移するような構造が形成されると推測される²⁶⁾。図中に $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=0.1, 0.5 \text{ MPa}$ におけるCO-H₂-CO₂-H₂O混合ガスのポテンシャルをそれぞれ実線と点線で示した。CO系とCO-H₂系を比べると、同じ $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}$ なら同じポテンシャル曲線で表すことができるので、ガスの炭素ポテンシャルは差が大きいと考えられる。一般に気相は平衡状態になりやすく、金属鉄の炭素活量は表面反応で生成した表面および粒界の偏析原子や固溶原子に依存しているので、気相の平衡関係とは直接関係ないと推定される。CO-CO₂ガスの場合、表面の酸素活量がH₂-CO混合ガスほど低下しないため、炭化完了後も表面の炭素活量が $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ が生成するところまでなかなか上がらず、 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ で炭化反応が停止するであろう。このあたりは、今後、熱重量分析などにより、より定量的に議論する必要がある。

遊離炭素の析出は $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ^{27,28)}、 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ と $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ の双晶²⁵⁾、鉄—黒鉛層間化合物²⁹⁾への炭素の溶解析出反応の結果、いいかえれば、過剰に炭化されて不安定になった炭化物が分解する結果、繊維状炭素が生成するといわれている。

硫黄が存在しない場合は表面を覆っている $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ は“過炭化”されようとするが、炭化鉄は安定でないので分解し、原子様の鉄を含む繊維状炭素を生成して激しく粉化すると考えられる。CO-H₂-H₂S混合ガスでは過炭化鉄は吸着硫黄により $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ と同様に安定化されているが、その生成エネルギーは $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ に比べて大きいので、時間がたてば $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ と遊離炭素に分解する。ボートの両端に近いところではわずかに均熱帯から外れており、温度の低下に伴って、Boudouard反応の平衡CO₂濃度および、Fe/FeS平衡におけるガス中の硫黄濃度が下がる、すなわち、炭素と硫黄のポテンシャルは共に上昇していると推定される。炭化が進むと酸素(CO₂, H₂O)の供給が減って、均熱帯から外れた部分のような、硫黄の炭化鉄を安定化させる効果を炭素ポテンシャルが上回る部分を基点にメタルダスティングが起こると考えられる。遊離炭素の析出が表面で始めるとその内側では炭化反応が阻害されるといわれている。より高炭化率まで炭化するには、拡散抵抗に比べて化学反応の抵抗が大きく、均一反応により近い条件の方がよいと考えられる。安藤ら³⁰⁾は鉄—硫黄合金を用いて炭素析出の速度を調べる実験を行い、粒界偏析したFeS₂がCO-H₂混合ガスによって脱硫され、多孔質の金属鉄ができる。そして、脱硫が完了すると直ちに、硫黄を添加していないときと変わらない

速度で、粒界にできた多孔質鉄を触媒として短い繊維状炭素が析出するとしている。この研究を考慮すれば、硫黄濃度が低い硫黄活量の小さい条件で、メタルダスティングを起こしやすくなる傾向になると考えられる。

硫黄源として硫黄濃度の高い鉱石や、硫黄を含む石炭などの使用を考えると、硫黄は硫化鉄などの形態で偏在している。硫黄濃度が高過ぎる場合、炭化鉄の生成は妨げられるので、炭化鉄を安定化するのに必要な硫黄濃度を還元鉄表面に均一に分散させる必要がある。このような原料を炭化反応器に直接投入するのではなく、予熱や還元反応器に装入して、硫黄濃度の分散を図った方がよいと考えられる。ただし、かなり緻密な鉱石の場合(鏡鉄鉱石や磁鉄鉱石)、鉱石の奥深くに残留する可能性もあり、そのような場合には成品に残留し、あまり望ましくないであろう。

5. 結論

873~973Kで硫黄を吸着した還元鉄鉱石を炭化し、次の結論を得た。

(1) H₂Sをごく少量添加したH₂ガスで還元することにより、還元完了までに還元鉄に硫黄が飽和吸着し、還元鉄や炭化鉄に吸着した硫黄の作用で炭化鉄の分解を抑え、遊離炭素の析出を防ぐことができる。

(2) 還元鉄をCOまたはH₂-H₂S-CO混合ガスで炭化した後も吸着した硫黄は半分以上残留しているが、その量は実用に差し支えない程度に低い。

(3) H₂-H₂S-CO混合ガスで炭化すると過炭化鉄が生成し、炭化完了後も炭化ガスを作用させれば炭化鉄は一部分解して遊離炭素を析出する。

(4) CO-CO₂混合ガスで炭化するとθ-Fe₃Cのみで過炭化鉄は生成しないが、遊離炭素の析出が微量で抑えられる。よって、973K付近でCO-CO₂混合ガスを用いて炭化する方がより安定に炭化鉄を製造できる方法として優れている。

以上より、この2段階法による炭化鉄の生成実験によれば、硫黄を吸着させた還元鉄を炭化することにより、還元反応や遊離炭素の析出の影響を受けない炭化速度が、重量法などにより測定し解析できることが示唆される。

記号

d (nm)	: 面間隔
a_c (—)	: 炭素活量(黒鉛基準)
a_s (—)	: 硫黄活量(Fe/FeS平衡基準)
X	: 炭化鉄への転換率($X=(\text{Fe in Fe}_x\text{C})/T\text{Fe}$ (—))
ΔG° (kJ/mol)	: Gibbsの標準自由エネルギー

ΔH° (kJ/mol)	: 標準エンタルピー
I_i (s ⁻¹)	: i 相のX線回折強度
$P(i)$ (MPa)	: ガス i の分圧
P° (MPa)	: 標準大気圧(0.101325 MPa)
$p(i)$ (—)	: ガス i の分圧を標準大気圧で割った相対分圧($p_i = P_i/P^\circ$)
T (K)	: 反応温度
w_i (—)	: i 相の質量分率
α_i (—)	: i 相の強度因子($\alpha_i = (I_i/I_\theta)/(w_i/w_\theta)$)
θ (°)	: 回折角

添え字および略号

Gr.	: C, グラファイト
M	: Fe ₃ O ₄ , マグネタイト
W	: FeO, ウスタイト
α	: α -Fe, 金属鉄
χ	: χ -Fe ₅ C ₂ , 過炭化鉄, iron percarbide
θ	: θ -Fe ₃ C, セメントタイト
Q	: α -SiO ₂ , 石英, Quartz

文 献

- O.Stelling: J. Met., **10** (1958), 290.
- G.O.Geiger and F.A.Stephens: Ironmaking Conf. Proc., ISS, Dalas, **52** (1993), 333.
- F.M.Stephens, Jr.: アメリカ特許, Re. 32247, (1986).
- F.M.Stephens, Jr., John Hager and F.A.Stephens: アメリカ特許, US 5 118 479, (1992).
- R.Garaway: Iron Steelmaker, **23** (1996), 6, 27.
- 中川 大, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **82** (1996), 251.
- S.Hayashi and Y.Iguchi: ISIJ Int. **37** (1997), 16.
- 林 昭二, 井口義章: 材料とプロセス, **9** (1996), 668.
- E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: Metall. Mater. Trans., **3** (1972), 1561.
- 坂本晴彦, 井口義章, 林 昭二: 鉄と鋼, **83** (1997), 175.
- Thermochemical property of inorganic substance, 2nd ed., ed. by O. Knacke, O.Kubaschewski and K.Hesselmann, Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- 桶谷繁雄: 電子線回折による金属炭化物の研究, アグネ, 東京, (1971), 141.
- 伊藤幸夫, 井口義章, 林 昭二: 材料とプロセス, **11** (1998) 93.
- H.J.Grabke, W.Paulitche, G.Tauber and H.Viefhaus: Surf. Sci., **63** (1977), 377.
- 吉武道子, 吉原一紘: 表面科学, **11** (1990), 310.
- 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **44** (1980), 100.
- 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43** (1979), 409.
- 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43** (1979), 414.
- 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **44** (1980), 549.
- 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **45** (1981), 283.
- H.J.Grabke: Ann. New York Academy of Sci., (1973), 110.
- H.J.Grabke, E.M.Petersen and S.R.Srinivasan: Surf. Sci., **67** (1977), 501.
- J.H.Swisher: Trans. of the met. soc. of A.I.M.E., **239** (1967), 110.
- J. Chipman: Metall. Mater. Trans., **3** (1972), 55.
- M.Audier, P.Bowen and W.Jones: J. Cryst. Growth, **64** (1983), 291.
- 横川晴美: までりあ, **35** (1996), 1250
- E.Pippel, J.Woltersdorf, H.J.Grabke and Silke Strauß: Steel Res., **66** (1995), 217.
- H.J.Grabke and E.M.Müller-Lorenz: Steel Res., **66** (1995), 254.
- 柏谷悦章, 石井邦直: 日本金属学会誌, **52** (1988), 1103.
- 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **53** (1989), 789.