

# 還元鉄鉱石の H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスによる炭化速度

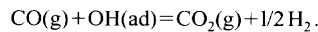
澤井 敏\*・井口 義章\*<sup>2</sup>・林 昭二\*<sup>2</sup>

Carbidization Rate of Reduced Iron Ore in H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> Gas Mixture

Satoshi SAWAI, Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

**Synopsis** : The carbidization rate of iron ore was thermogravimetrically measured and analyzed in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub> gas mixtures from 873K to 1073K, after it was completely reduced in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S gas mixture. Both gases contained sulfur low enough not to form sulfide. The fractional carbidization,  $f_{\theta}$  [—], is defined as the mass gain relative to the mass of carbon converting iron to cementite completely,  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C. It grew along a parabolic curve without such a nucleation period as the carbidization CO-CO<sub>2</sub> system. Then, it grew linearly forming percarbide,  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> after  $f_{\theta}=0.5$ . The authors considered that the nucleation resistance of cementite and percarbide was reduced by higher carbon supersaturation than that in CO-CO<sub>2</sub> system.

It assumed that the carbidization rate was controlled by carburization of metal with CO and the reaction interface decreased linearly with the amount of metal. Thus, the curve was analyzed using the equation of first order reaction:  $-\ln(1-f_{\theta})=Rt$ , where the carbidization rate,  $R$  [s<sup>-1</sup>] is constant with time. The maximum rate was obtained at about 20 vol% H<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-CO system. This fact agreed with Turkdogan and his co-workers' previous work for carbon deposition. As the results, the author showed the adsorbed OH catalyzed carbidization in the following reaction:

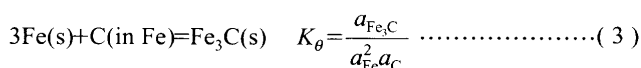
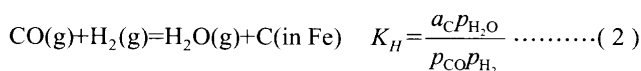
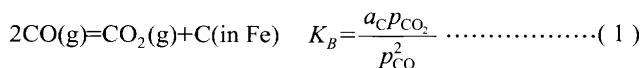


Sulfur suppressed the reaction with OH(ad) more strongly than O(ad).

**Key words**: carbidization; carburization; percarbide; carbon deposit; two-step reaction method; adsorbed sulfur; thermogravimetry; CO; H<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>; first-order reaction; adsorbed hydroxide ion.

## 1. 緒言

炭化鉄の製造は、現在、天然ガスによる実用プロセスが稼働し始めたものの、まだ、立ち上げ段階である<sup>1)</sup>。CH<sub>4</sub>系の反応ではCOやH<sub>2</sub>ガスなどが反応ガスとして生成するので、CO-H<sub>2</sub>系の反応は重要である<sup>2)</sup>。COベースの炭化ガスは天然ガスや石炭にCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oを作用させて作られるのでH<sub>2</sub>を含んでいる。H<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>OはCOガスに関する反応の触媒となることが知られている<sup>3-9)</sup>。炭化反応は下記の2つの浸炭反応(1)、(2)と炭化鉄析出反応(3)の3つで表される。



Turkdoganら<sup>3,4)</sup>は873~1073Kで還元鉄鉱石粒子を触媒

としてCO-H<sub>2</sub>混合ガス中で炭素を析出させる実験を行い、排ガス中のCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oを重量分析した。その結果、析出速度は低H<sub>2</sub>濃度で極大をとり、温度が上がるにつれて極大となるH<sub>2</sub>濃度が高くなること、CO<sub>2</sub>の発生が促進されることを示した。Fruehan<sup>5,6)</sup>、Grabkeら<sup>7)</sup>、KaspersmaとShay<sup>8)</sup>など、多くの研究者がH<sub>2</sub>-COガスによる $\gamma$ -Feの浸炭や炭素析出の速度を扱っている。たいていは高H<sub>2</sub>濃度で、(2)式の正反応の駆動力 $p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}$ (最大: 50vol% H<sub>2</sub>-CO)などの2次式と吸着項を組合わせて解析しているが、Turkdoganらの結果<sup>4)</sup>を表現することはできない。

筆者ら<sup>10,11)</sup>は硫黄を吸着させた還元鉄を炭化することにより、炭化鉄を安定に生成できることを示した。そして、比較的単純なCO-CO<sub>2</sub>系による、還元や遊離炭素の析出の影響のない炭化速度を熱天秤により測定し、炭化速度式を得ることができた<sup>11)</sup>。そこで、本研究では、2段式炭化鉄生成法をCO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S系に適用し、その炭化速度を熱天秤で測定、解析することにより、炭化速度に対するH<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Sの影響を盛込んだ炭化速度の定式化を試みた。また、速度解析に基づいて炭素析出や過炭化鉄の生成についても議論した。

平成10年9月2日受付 平成10年10月12日受理 (Received on Sep. 2, 1998; Accepted on Oct. 12, 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)

\*<sup>2</sup> 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology)

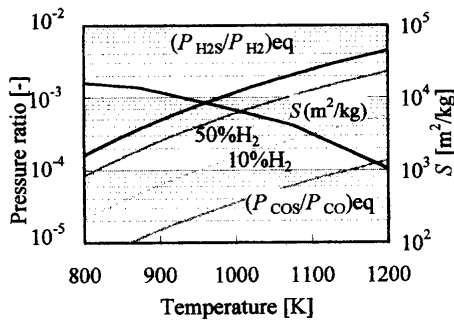


Fig. 1. Pressure ratio,  $(p_{H_2S}+p_{CO_2})/(p_{H_2}+p_{CO})$  of sulfur bearing H<sub>2</sub>-CO gas mixtures, CO, 10% H<sub>2</sub>, 50% H<sub>2</sub>-CO and H<sub>2</sub> at the Fe/FeS equilibrium<sup>21)</sup> and pore surface area of iron reduced from hematite ore in H<sub>2</sub> gas<sup>29)</sup>.

## 2. 実験方法

### 2.1 熱天秤による炭化速度の測定

前報<sup>11)</sup>と同じ装置で同じ赤鉄鉱石を使用した。50 mgの鉄鉱石を直径13 mmの石英ファイバーフィルター上に分散させ、内径20 mmの反応管につるし、熱天秤で質量変化を測定した。N<sub>2</sub>ガスで昇温後、873, 973, 1073Kの常圧でH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sガス8.3×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/sにより完了するまで還元した。還元時間はそれぞれ5.4, 10.8, 12.6 ksとした。反応管内をN<sub>2</sub>で置換後、同温度でH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO混合ガスまたは20vol%H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub>混合ガス2.5×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/sにより炭化し、N<sub>2</sub>ガス中で急冷した。Fe/FeS平衡すなわち $a_s=1$ における分圧比 $p_{H_2S}/p_{H_2}$ および $p_{CO_2}/p_{CO}$  [-]をFig. 1に示す。還元および炭化では $a_s=0.1, 0.5$ に相当するH<sub>2</sub>Sガスを混合した<sup>11,12)</sup>。炭化では特に、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub>-COSの平衡を考え、CO<sub>2</sub>の酸素とH<sub>2</sub>Sの硫黄がそれぞれ、H<sub>2</sub>OとCOSに振分けられると仮定してH<sub>2</sub>Sの量を加減した<sup>11,12)</sup>。800~1100K付近では $a_s=1$ における分圧比 $p_{H_2S}/p_{H_2}$ は $p_{CO_2}/p_{CO}$ の約32倍になっている。たとえば、10 vol%および50 vol%H<sub>2</sub>-CO混合ガスの場合、分圧比 $(p_{CO_2}+p_{H_2S})/(p_{CO}+p_{H_2})$ はFig. 1に示した分圧比 $p_{H_2S}/p_{H_2}$ と $p_{CO_2}/p_{CO}$ の間の曲線のようになる。炭化率 $f_\theta$  [-]は試料中の全鉄量がセメンタイト $\theta$ -Fe<sub>3</sub>Cに変化したときに相当する炭素量を基準として、炭化時の質量増加が全て鉄に結合する炭素(固溶炭素、炭化鉄、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C ( $\theta$ 相)、 $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> ( $\chi$ 相)中の炭素)であると仮定して算出した。炭化後の試料はX線回折およびMössbauer分光分析により生成相の確認を行った。その結果、 $\theta$ 相のほかに、炭素濃度の高い過炭化物の一種、 $\chi$ 相が確認されたので、炭化率は1を超えた。過炭化鉄 $\chi$ -Fe<sub>x</sub>Cは $x=3\sim 2$ の不定比性がある<sup>13)</sup>が、セメンタイト基準の炭化率、 $f_\theta$ はこの不定比で1~1.5、理想組成、 $x=2.5$ で1.2となる。

### 2.2 組織観察

炭化速度の解析に役立てるため、炭化率約0.5で炭化を中断した試料の断面を光学顕微鏡で観察した。ピクリン酸のアルカリ溶液で炭化鉄を褐色に染色エッチングし、金属

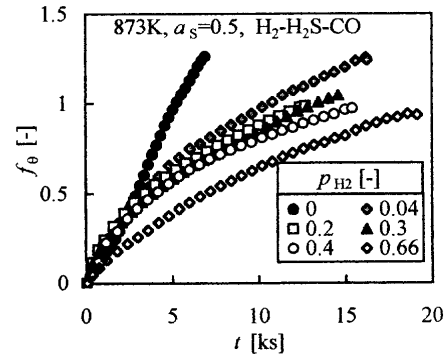


Fig. 2. Carbidization rate of the reduced iron ore in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.5$  at 873K.

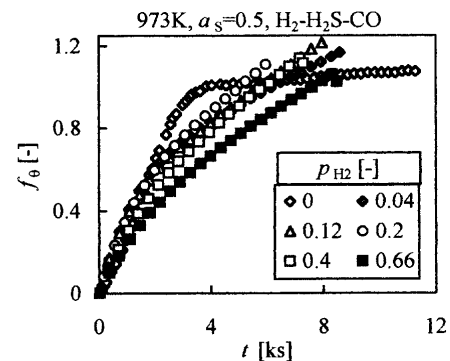


Fig. 3. Carbidization rate of the reduced iron ore in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.5$  at 973K.

鉄と区別できるようにした<sup>14)</sup>。炭化率が約0.5で過炭化鉄が確認されたが、 $\theta$ 相との区別はつかなかった。また、CO-H<sub>2</sub>混合ガスでは炭化速度は試料量に依存しなかった。そこで、200 mgの試料を炭化率約0.5になるまで炭化し、皿に載せたまま埋込んだ、その縦断面を観察し、収支抵抗や粒子間拡散の影響について調べた。

## 3. 実験結果

### 3.1 CO-H<sub>2</sub>による炭化挙動

$a_s=0.5$ , 873, 973Kと $a_s=0.1$ , 1073KにおけるCO-H<sub>2</sub>混合ガスによる炭化の推移をCOガスの場合と比較してFig. 2~4に示す。CO-CO<sub>2</sub>混合ガスによる炭化は概ね3段階に分けることができ、炭化曲線はシグモイド(sigmoid)であった。一方、Fig. 2に示した873Kの場合のようにH<sub>2</sub>-COで炭化した場合は、潜伏期がなく、浸炭段階が不明瞭で、炭化段階では炭化率が上に凸の放物線のような曲線に沿って増加する。これはほかの条件でもほぼ同様であった。そこで、炭化曲線を次の一次反応式で整理(一次反応プロット)した<sup>15)</sup>。

$$-\ln(1-f_\theta)=Rt \dots\dots\dots (4)$$

代表例として973KのFig. 3の一次反応プロットをFig. 5に示す。すべての条件で、 $f_\theta=0.2\sim 0.5$ の範囲で直線にのっ

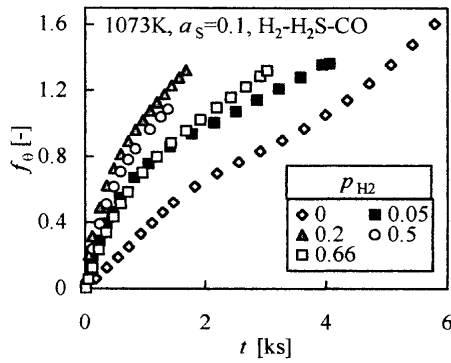


Fig. 4. Carbidization rate of the reduced iron ore in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.1$  at 1073K.

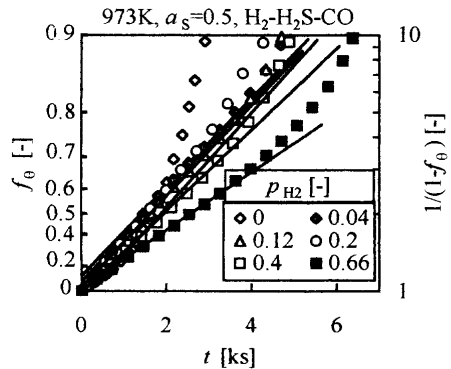


Fig. 5. First order reaction plot of reduced iron ore,  $-\ln(1-f_\theta)$  [—] vs.  $t$  [ks], in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.5$  at 973K.

たので、この部分の傾きを炭化速度  $R$  [ $s^{-1}$ ]とした。炭化率が0.5付近から、X線回折やMössbauer吸光分析によって過炭化鉄、 $\chi$ 相の生成が認められた。Figs. 2~4のように、炭化率0.5から1を超えて、 $f_\theta=1.2\sim 2.6$ まで反応速度はほぼ一定であり、特に $f_\theta>1.5$ ではメタルダスティングと遊離炭素の析出を確認した。過炭化段階に移り、 $\theta$ 相だけでなく、 $\chi$ 相が炭素を消費するようになったと考えられるが、炭化ではCO/COSの平衡に必要な量のH<sub>2</sub>SをH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Sの平衡より余分に添加しているにもかかわらず、遊離炭素も同時に析出していると考えられる。 $a_s=0.1$ , 1073Kの条件ではCO-CO<sub>2</sub>系<sup>11)</sup>と同様に炭化鉄の分解が炭化より速いと考えられ、メタルダスティングによる遊離炭素の析出が認められた。よって、影響の少ない前半部分で解析を行ったが、多少の誤差を含むと考えられる。

つぎに炭化速度に及ぼす水素濃度の影響について述べる。Fig. 3, 5より、973KではH<sub>2</sub>濃度が増すと炭化速度は増大し約0.2で極大値を迎えた後、H<sub>2</sub>濃度が0.04~0.2の範囲よりゆっくり減少した。この傾向は $a_s=0.1$ の方がよりはっきりしており、 $a_s=0.5$ ではH<sub>2</sub>濃度0.1~0.3の範囲で速度はほとんど変わらなかった。873Kおよび $a_s=0.1$ , 1073Kの条件でも同様で、H<sub>2</sub>濃度約0.2で極大値をとり、炭化速度に及ぼすH<sub>2</sub>添加の影響はTurkdoganら<sup>4)</sup>の低H<sub>2</sub>濃度で反応速度が極大をとる傾向とよく似ている。しかし、温度が

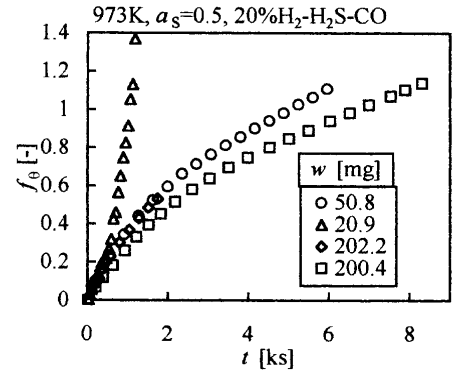


Fig. 6. Effect of the initial sample mass on carbidization curve of reduced iron ore in 20% H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.5$  at 973K.

高くなると高H<sub>2</sub>濃度に極大がずれる傾向と相違した。過炭化段階の反応速度は炭化速度より大きく変化したが、H<sub>2</sub>濃度が高い方が速いなどの傾向は認められない。

温度の影響を比べると、同じ硫黄ポテンシャルおよびH<sub>2</sub>濃度では温度が高い方が速く、CO-CO<sub>2</sub>混合ガスで炭化したとき973Kが最も速い傾向<sup>11)</sup>と異なった。

### 3.2 試料量の影響

CO-CO<sub>2</sub>混合ガスで炭化した場合、 $a_s=0.5$ , 973Kでは炭化速度が試料量の影響を受けた<sup>11)</sup>ので、この条件で最も炭化速度の速い20vol%H<sub>2</sub>-CO混合ガスで試料量を変えて炭化を行った。そのときの炭化の推移をFig. 6に示す。試料量を200mgに増やしても炭化曲線はほとんど変わらなかった。逆に試料量を20mgに減らすと炭化率0.3までは炭化曲線が変化せず、それ以降はメタルダスティングを起こして反応速度が急に加速した。炭化が最も速かった $a_s=0.1$ , 1073Kの条件では140mg以下の試料量で反応曲線にほとんど相違が認められなかった。これは拡散が速いH<sub>2</sub>を添加した場合、どの温度でも粒子間の拡散抵抗が小さく、金属鉄表面の浸炭反応が律速になっているためと考えられる。しかし、反応の後半では、炭化鉄が析出できる体積または析出反応の界面積は反応の進行に伴って、小さくなっていくために、浸炭速度より析出速度が小さくなり、固溶炭素の過飽和度が大きくなると考えられる。試料量が少ない場合はより速く過飽和度が増して遊離炭素の析出が起こったと考えられる。

### 3.3 CO<sub>2</sub>添加の影響

$a_s=0.5$ , 973Kにおける20vol%H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>混合ガスによる炭化の推移をFig. 7に示す。炭化率はH<sub>2</sub>-CO混合ガス同様、放物線的に増加した後、過炭化鉄が生成して直線的に増加した。CO<sub>2</sub>濃度が増加すると反応速度は減少したが、 $2CO(g)+3Fe(\alpha)=Fe_3C(\theta)+CO_2(g)$ の部分平衡(CO:CO<sub>2</sub>=0.5:0.3<sup>12,16)</sup>よりCO<sub>2</sub>濃度が高いところでも炭化や $\chi$ 相の生成が起こった。著者らはH<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oで置換していくと、ある量以上では $\chi$ 相は生成しないことを示した<sup>17)</sup>。固体鉄の炭素活量は固体中の不純物濃度と粒界や表面に偏析した

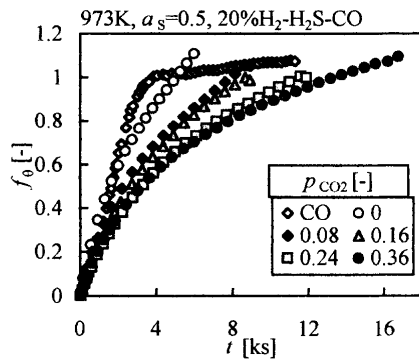


Fig. 7. Effect of CO<sub>2</sub> addition on the carbidization rate of reduced iron ore in 20% H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.5$  at 973K.

り、吸着している原子や分子で決まる。CO<sub>2</sub>よりH<sub>2</sub>Oの吸着の影響ははるかに大きい<sup>17)</sup>ので、CO(g)+H<sub>2</sub>+3Fe( $\alpha$ )=Fe<sub>3</sub>C( $\theta$ )+H<sub>2</sub>O(g)の反応が炭化反応の平衡状態を支配していると考えられる。

#### 4. 考察

##### 4.1 反応機構と炭化組織

$a_s=0.5$ , 20vol% H<sub>2</sub>-COで50%炭化したときの873Kと973Kにおける断面組織をそれぞれFig. 8(a),(b)に示す。COガスの場合<sup>11)</sup>と金属鉄の形や大きさはほとんど変化なく、温度の低い873Kの方が表面積が大きい。COガスの場合<sup>11)</sup>と同様に還元鉄の組織が反映されていると考えられる。

また、炭化鉄の分布はCOガス<sup>11)</sup>と同様に、鉱石の内部にも外表面にもランダムに存在し、非トポケミカルであった。973Kで比べるとH<sub>2</sub>を添加した方ではCOガスの場合<sup>11)</sup>より大きな孤立した炭化鉄が目立った。200mgの試料の断面もCOガスの場合<sup>11)</sup>と同様に粒子間のガス拡散の影響は小さいと考えられ、皿上面または皿外周からの距離の影響より、鉱石粒子間の違いが強く現れたが、緻密鉱石もCOガスの場合に比べて炭化が余分に進行しており、ガス拡散の影響が小さくなった。しかし、CO-CO<sub>2</sub>系の炭化曲線との違いを説明できる大きな違いは分からなかった。

炭化では浸炭反応(1),(2)と炭化鉄の析出反応(3)が逐次的に起こる。断面組織は均一反応に近いので、析出反応(3)は核生成-成長型になっていると考えられる。ここでは、金属鉄気孔表面の浸炭反応(1),(2)が律速し、反応界面が金属鉄量に比例して小さくなるというモデルを適用した。この場合、一次反応を一般化したJohnson-Mehl-Avramiの式(JMA式)、

$$f_\theta = 1 - \exp(-(Rt)^n) \dots \dots \dots (5)$$

が利用でき、気固間反応の駆動力で金属鉄量あたりの表面反応速度  $R$  [s<sup>-1</sup>] が決定される。ここで、 $n$  は Avrami 定数である。COガスによる炭化曲線はシグモイドであったの

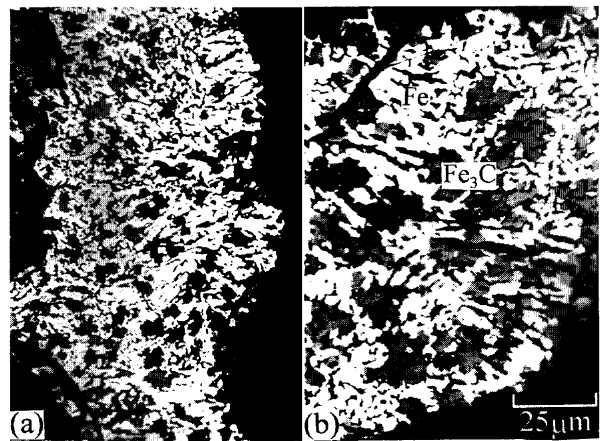


Fig. 8. Cross-section of the carbidized iron ore etched by alkali solution of sodium picrate<sup>24)</sup>, in 20% H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture at  $a_s=0.5$ . (a) 873K,  $f_\theta=0.50$ , (b) 973K,  $f_\theta=0.46$ .

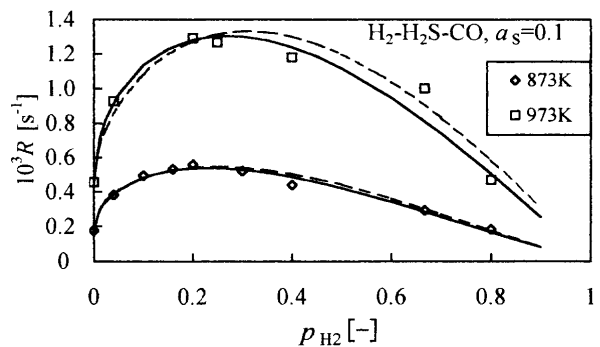


Fig. 9. Effects of relative partial pressure of H<sub>2</sub>,  $p_{H_2}$  [-] and temperature on carbidization rate in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of  $a_s=0.1$ . Solid line: calculated with adsorption term<sup>11)</sup> (3), broken line: calculated without it.

で<sup>11)</sup>、過飽和度が小さくて初期に核生成律速になっており、 $n=2$ で近似できると考えられる<sup>15)</sup>。一方、CO-H<sub>2</sub>で炭化したときは過飽和度は大きく核生成が容易になったと考えられる。この場合はシグモイドにならずに、 $n=1$ 、すなわち、一次反応式(4)で近似できるので、この式を用いて解析した。Avrami定数が $n \geq 2$ の場合、核が出揃った後、反応後期まで直線的に反応率が増加し、一次反応の曲線と交差して短時間で完了する。したがって、COガスで炭化した方が速くなったと考えられる。CO-CO<sub>2</sub>系の炭化ガスには硫黄が含まれていないので、今後、硫黄の添加の有無も含めて考察する必要がある。

##### 4.2 炭化速度に及ぼす水素の影響

CO-H<sub>2</sub>混合ガスによる炭化速度  $R$  [s<sup>-1</sup>] の水素濃度依存性を Fig. 9~11 に示す。COガスによる炭化速度は973~1023Kが最も速かった<sup>11)</sup>。 $a_s=0.1$ の場合、Fig. 9 に示す873Kと973Kの間やFig.11に示す1073Kと比べると、CO-H<sub>2</sub>混合ガスによる炭化速度は同じガス組成、硫黄ポテンシャルでは温度が高いほど速かった。これはFig. 9の  $a_s=0.5$  の条件でも同様であった。同じ温度、ガス組成で

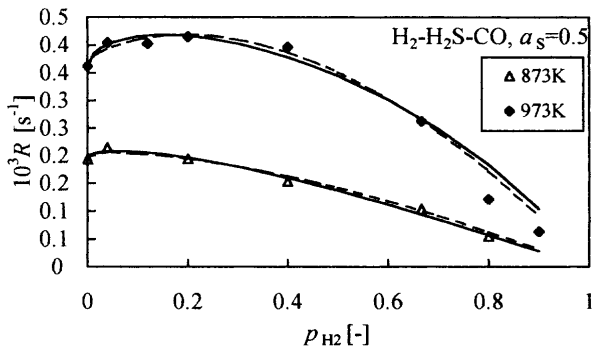


Fig. 10. Variation of carbidization rate with relative partial pressure of H<sub>2</sub>, p<sub>H<sub>2</sub></sub>, [-] in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of a<sub>S</sub>=0.5 at 873 and 973K. Solid line: calculated with adsorption term<sup>11)</sup> (3), broken line: calculated without it.

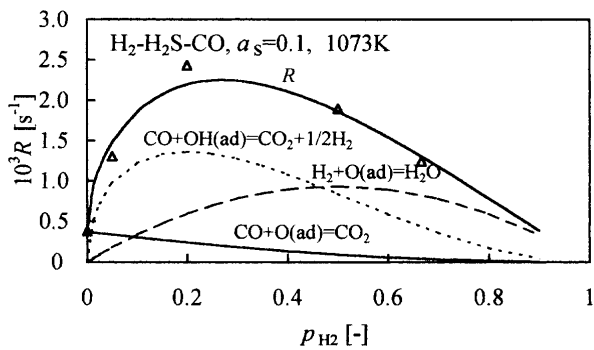
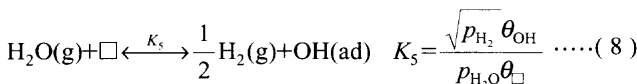
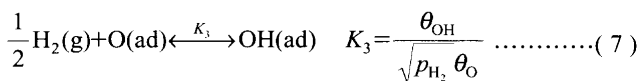
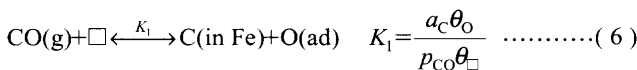


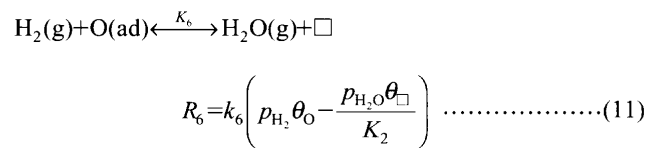
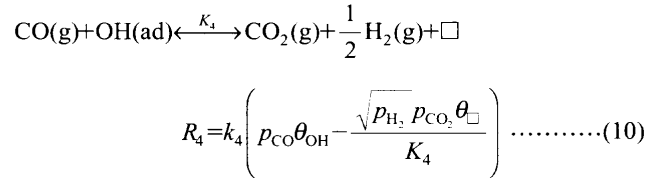
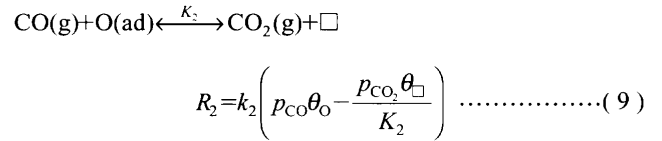
Fig. 11. Variation of the overall and the elementary reaction rates, R, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, and R<sub>6</sub> [s<sup>-1</sup>], of carbidization in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO gas mixture of a<sub>S</sub>=0.1 at 1073K with relative partial pressure of H<sub>2</sub>, p<sub>H<sub>2</sub></sub>, [-].

は a<sub>S</sub>=0.1 に比べて a<sub>S</sub>=0.5 の方が遅く、H<sub>2</sub>S 添加の影響が強く現れた。

Figs. 9, 11 の a<sub>S</sub>=0.1 の条件ではどの温度でも、H<sub>2</sub> 濃度を増やすと約 20 vol% で最大値をとるまで炭化速度が速くなった後、H<sub>2</sub> の増加とともに緩やかに遅くなった。H<sub>2</sub> 濃度の変化に対し非対称で Turkdogan ら<sup>4)</sup> の結果に近かった。平衡論からは、低温では H<sub>2</sub>O が CO<sub>2</sub> にシフトする反応が起こるが<sup>12)</sup>、かなり遅いといわれている。よって、浸炭反応 (2) の駆動力だけ<sup>3-8)</sup> では説明できないので、次のように考えた。吸着反応は CO-CO<sub>2</sub> 系における (6) 式のほかに、鉄触媒による炭素析出ではあまり例がないが、(7), (8) 式の OH の吸着反応を考えた。



律速反応は CO-CO<sub>2</sub> 系における (9) 式のほかに、(10), (11) 式の H<sub>2</sub> ガスによる O と OH の還元・脱着吸着反応を考えた。



CO<sub>2</sub> 生成反応と H<sub>2</sub>O 生成反応はそれぞれ次のように表される。

$$R_{\text{CO}_2} = R_2 + R_4 = \left( k_{\text{CO}} + k_{\text{OH}} \sqrt{p_{\text{H}_2}} \right) \left( p_{\text{CO}}^2 - \frac{a_{\text{C}} p_{\text{CO}_2}}{K_B} \right) \frac{\theta_{\square}}{a_{\text{C}}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = R_6 = k_{\text{H}_2\text{O}} \left( p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}} - \frac{a_{\text{C}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}}} \right) \frac{\theta_{\square}}{a_{\text{C}}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

吸着項と逆反応については次節で考慮するとして、ここでは、θ<sub>□</sub>=a<sub>C</sub>としてパラメータフィッティングを行い、その結果を Figs. 9, 10 では破線で、Fig.11 では実線で示す。炭化速度を反応 (9)~(11) の速度 R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> に分解した曲線を Fig.11 に示したが、浸炭反応 (1) の駆動力を含む反応速度 R<sub>2</sub> は H<sub>2</sub> の増加に対し単調減少、浸炭反応 (2) の駆動力を含む反応速度 R<sub>6</sub> は 50 vol% H<sub>2</sub> に対して対称になっている。ところが、反応 (10) の速度 R<sub>4</sub>=k<sub>OH</sub>p<sub>CO</sub><sup>2</sup>√p<sub>H<sub>2</sub></sub> は約 20 vol% H<sub>2</sub> で最大となる。速度式 R<sub>2</sub> で切片が、速度式 R<sub>4</sub> で形が決まり、ほとんど (10) 式の CO<sub>2</sub> の発生速度、R<sub>CO<sub>2</sub></sub> で本研究および Turkdogan ら<sup>4)</sup> の結果をよく説明することができた。873, 973K でフィッティングに CO ガスによる炭化速度 (直線近似) と、4~66vol%H<sub>2</sub>-CO の範囲のデータを用いたが、80vol%H<sub>2</sub>-CO による反応速度もよく一致した。Conejo と Martins<sup>18)</sup> は理論的にメタネーション反応 C+2H<sub>2</sub>=CH<sub>4</sub> によって炭化が起きないようなガス範囲 (873, 973K では 80vol%H<sub>2</sub>-CO<sup>12,16)</sup> でも、FeO/θ-Fe<sub>3</sub>C 平衡より炭素ポテンシャルの高いところで炭化反応が起こるとしている。この領域は金属鉄の領域であり、鉄の活量は 1 を超える計算になる。80vol%H<sub>2</sub>-CO による反応速度も (12), (13) 式で表現できること、H<sub>2</sub>-CO 系では CO<sub>2</sub> 濃度で平衡が決まらないことを考慮すれば、ガス間の反応は部分平衡になっていて、

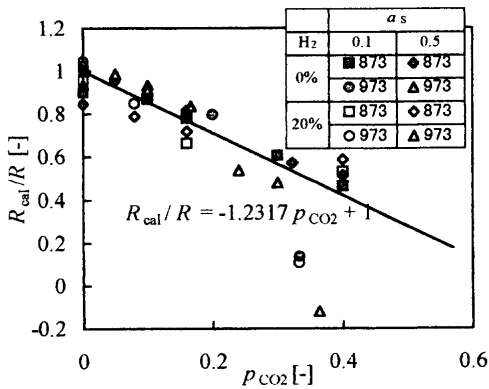


Fig. 12. Variation of the ratio of the carburization rate calculated without adsorption term to the measured rate,  $R_{cal}/R$  [-] in CO-CO<sub>2</sub><sup>11)</sup> and 20% H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub> gas mixture at 873 and 973K with relative partial pressure of CO<sub>2</sub>,  $p_{CO_2}$  [-].

メタネーションや水性ガスシフト反応がほとんど起こらないために炭化が起こったと考えるべきである。また、H<sub>2</sub>-CO系の炭素ポテンシャルは同じ酸素濃度で比べるとH<sub>2</sub>濃度が増えると下がるので、炭化反応は炭化鉄の析出反応(3)でなく金属鉄表面の浸炭反応(1),(2)が律速しており、駆動力は析出反応(3)における金属鉄中の鉄と炭素の化学ポテンシャルの差ではないと考えられる。

4.3 酸素の吸着の影響と硫黄ポテンシャル

CO-CO<sub>2</sub>系ではCOの解離吸着反応(6)を考えた<sup>11)</sup>。本研究ではH<sub>2</sub>Oは添加していないので、反応(8)を無視すると、吸着項を含めた総括反応速度は(14)式となる。

$$R = \frac{(k_{CO} + k_{OH}\sqrt{p_{H_2}}) \left( p_{CO}^2 - \frac{a_C p_{CO_2}}{K_B} \right) - k_{H_2O} p_{H_2} p_{CO}}{a_C + (1 + K_3 \sqrt{p_{H_2}}) K_1 p_{CO}} \dots\dots\dots(14)$$

速度定数×駆動力を実際の反応速度で割れば、吸着項が得られる。しかし、各素反応の真の速度定数は分からないので、真の吸着項は得られない。そこで、873, 973KのCO-CO<sub>2</sub>系<sup>11)</sup>および20vol% H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>系について実測値に対する前節で求めた反応速度の比  $R_{cal}/R$  [-] のCO<sub>2</sub>依存性をFig.12に示す。CO<sub>2</sub>ガスを含まないときの反応速度で正規化されているので、切片は1である。CO-CO<sub>2</sub>系と同様に硫黄ポテンシャルや温度、ガス系の違いによらず、CO<sub>2</sub>濃度が増えても炭化の駆動力の低下以上に遅くならず、傾きがほぼ同じ右下がりの直線になっている。そこで、OHの吸着項の寄与は小さい( $K_3=0$ )として、CO-CO<sub>2</sub>系から求めたCOの解離吸着定数 $K_1$ <sup>11)</sup>を用い、H<sub>2</sub>-CO系とCOガスの全データを対象としてフィッティングを(12)式によって精密化し、Figs. 9, 10に実線で示す。吸着項を考慮しない方の破線と比べて、精密化した曲線はあまり変化がなく、吸着項はH<sub>2</sub>Oの場合<sup>17)</sup>に比べてほとんど無視できることが分かった。

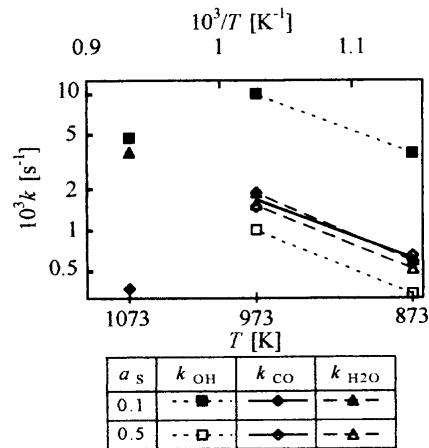


Fig. 13. Arrhenius plots of the elementary reaction rate constants,  $k_{OH}$ ,  $k_{CO}$ , and  $k_{H_2O}$  [s<sup>-1</sup>]. The constants were calculated with adsorption term (3) at 873 and 973K, and without it at 1073K.

Table 1. Elementary reaction rate and the equilibrium constants,  $k_{OH}$ ,  $k_{CO}$ ,  $k_{H_2O}$ ,  $k_2$  [s<sup>-1</sup>], and  $K_1$  [-] in the previous<sup>11)</sup> and this work. The constants in the previous work<sup>11)</sup> were calculated from data at  $a_s = 0.1$  and 0.5.

Constants obtained in this work.				
a <sub>s</sub>		k <sub>OH</sub>	k <sub>CO</sub>	k <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
0.1	A [s <sup>-1</sup> ]	68.5	45.7	3.62
	E [kJ/mol]	71.4	81.6	57.0
0.5	A [s <sup>-1</sup> ]	14.4	2.00	20.1
	E [kJ/mol]	77.4	58.3	76.7
av.	E [kJ/mol]	74.4	70.0	66.8
Constants obtained in the previous work <sup>11)</sup> .				
		k <sub>2</sub>		k <sub>CO</sub>
	A [s <sup>-1</sup> ]	1.1 × 10 <sup>-3</sup>		134
	E [kJ/mol]	5.7		88.0
			K <sub>1</sub>	
	ΔH [kJ/mol]			44.5
	ΔS [J/(mol·K)]			35.4

炭化速度定数  $k_{CO}$ ,  $k_{OH}$ ,  $k_{H_2O}$  [-] のアレニウスプロットをFig.13に示す。 $\gamma$ -Fe領域の1073KはCOの解離吸着定数 $K_1$ が求められていない<sup>11)</sup>ので、吸着項を考慮しない炭化速度定数を示した。各定数はFigs. 9~11で考察したように、すべて高温ほど大きく、Table 1に示すように873, 973K間の活性化エネルギーは55~81 kJ/molでほぼ同じになった。この値は浸炭反応<sup>19-21)</sup>や炭素が $\alpha$ -Fe格子をすり抜けるときの活性化エネルギー<sup>22,23)</sup>に近い。また、873, 973Kで硫黄ポテンシャルが $a_s=0.1$ から0.5に増加すると、速度が最大となる20 vol% H<sub>2</sub>付近の濃度で速度が遅くなり、Fig.10ではCOガスから30vol% H<sub>2</sub>-COの炭化速度変化が平坦になった。このため、 $k_{CO}$ の値はほとんど変化しないものの、 $k_{H_2O} < k_{OH}$ の順に大きく減少し、 $k_{OH}$ の値は $k_{CO}$ の値に近くなった。イオン半径が大きい硫黄イオンはくぼみ位置(hollow site)に吸着して、格子間位置にある酸素の吸着サイトをふさぐが、半分しか占めることができずに<sup>24,25)</sup>“隙間”があるので、浸炭や酸素の還元脱着などの反応は起こると

考えられる。一方、酸素イオンと比べて極性やイオン半径が大きいと考えられる水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  は硫黄イオンと同様にくぼみ位置やステップ (step) に吸着すると考えられ、硫黄によって活性点を奪われるので、OH を経由する反応が強く抑制されたと推定される。873~973K 間の活性化エネルギーは硫黄ポテンシャルにほとんど依存しなかったため硫黄吸着の効果は温度依存性が小さいと考えられる。また、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  の生成速度の比  $R_{\text{H}_2\text{O}}/R_{\text{CO}_2}$  は水性ガスシフト反応の平衡定数  $K_H/K_B$  に等しく、1073K では 1 に近い。 $k_{\text{CO}}$  はこの条件では小さく、無視できるので、 $K_{\text{H}_2\text{O}}$  と  $k_{\text{OH}}$  の値はほぼ等しくなったと考えられる。

## 5. 結論

873~1073K で硫黄ポテンシャルが  $a_S=0.1, 0.5$  の  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$  混合ガスを用いて完全に還元した鉄鉱石を、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S-CO-CO}_2$  混合ガスで炭化し、その速度を天秤で測定解析し、次の結論を得た。

(1)  $\text{H}_2\text{-CO}$  による炭化では還元鉄の気孔表面での浸炭反応が炭化反応を律速し、反応界面積が金属鉄量に比例するとして解析し、反応速度式を提示した。

(2) 炭化率 0.5 以上では過炭化鉄  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  が生成する。

(3) CO の解離による吸着酸素と  $\text{H}_2$  との反応によって生成した OH の還元脱着反応が律速段階であるとして炭化速度の  $\text{H}_2$  濃度依存性が説明できた。

(4) 硫黄は OH の還元脱離反応を著しく阻害する。

(5) 炭化が完了した後、遊離炭素析出が起こりやすい。

最後に実験と解析に協力頂いた中川雅基氏 (現、長田工機 (株)) に感謝します。Mössbauer 吸光分析を快くお引き受け下さり、また、適切な助言を下された名工大の守屋健助教授に感謝します。

## 記号

$a_C$	: 炭素活量 [—]
$a_S$	: Fe/FeS 基準の硫黄活量またはガスの硫黄ポテンシャル [—]
$E$	: 反応の活性化エネルギー [kJ/mol]
$f_\theta$	: 天秤の質量増加から求めた $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 基準の炭化率 [—]
$k_j$	: $j$ 反応の速度定数 [ $\text{s}^{-1}$ ]
$K_j$	: $j$ 反応の平衡定数 [—]
$n$	: Avrami 定数 [—]
$P^\circ$	: 標準大気圧 (=101325 Pa)
$p_j$	: 標準大気圧 $P^\circ$ を基準とする $j$ 成分の相対分圧 [—]。気圧で表した分圧と値は等しい。
$R$	: 金属鉄量あたりの総括炭化速度 [ $\text{s}^{-1}$ ]
$R_j$	: 金属鉄量あたりの表面反応速度 [ $\text{s}^{-1}$ ]
$T$	: 温度 [K]
$t$	: 時間 [s] (または [ks])

$x$	: 過炭化鉄の不定化性 ( $x=\text{Fe}/\text{C}$ ) [—]
$\Delta H$	: 反応のエンタルピー変化 [kJ/mol]
$\Delta S$	: 反応のエントロピー変化 [kJ/(mol·K)]
$\theta$	: 吸着分子の被覆率 (0~1) [—]
添え字	
1	: CO の解離吸着反応 (6)
2	: CO による酸素の脱着反応 (9)
3	: OH の吸着反応 (7)
4	: CO による OH の脱着反応 (10)
5	: OH の吸着反応 (8)
6	: $\text{H}_2$ による酸素の脱着反応 (11)
$B$	: Boudouard 反応 (1)
CO	: CO ガスまたは CO による酸素の脱着 (9) にともなう $\text{CO}_2$ の発生
$\text{CO}_2$	: $\text{CO}_2$ ガス
H	: 浸炭反応 (2)
$\text{H}_2$	: $\text{H}_2$ ガス
$\text{H}_2\text{O}$	: $\text{H}_2\text{O}$ ガス
O	: 吸着酸素
OH	: 吸着 OH または CO による OH の脱着 (10) にともなう $\text{CO}_2$ の発生
S	: 吸着硫黄
□	: 空の吸着サイト
$\theta$	: 炭化鉄析出反応 (3)

## 文 献

- 1) R. Garaway: *Iron Steelmaker*, **23** (1996), 6, 27.
- 2) H. Nakagawa, T. Murayama and Y. Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 251.
- 3) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: *Metall. Mater. Trans.*, **5** (1974), 11.
- 4) E. T. Turkdogan and R. G. Olsson: *Metall. Mater. Trans.*, **5** (1974), 21.
- 5) R. J. Fruehan: *Metall. Mater. Trans.*, **4** (1973), 2123.
- 6) R. J. Fruehan: *Metall. Mater. Trans.*, **4** (1973), 2129.
- 7) S. R. Shatynski and H. J. Grabke: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **49** (1978), 129.
- 8) J. H. Kaspersma and R. H. Shay: *Metall. Trans. B.*, **12B** (1981), 77.
- 9) S. Hayashi and Y. Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 10) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 00.
- 11) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 00.
- 12) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Property of Inorganic Substance*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- 13) 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.
- 14) G. Petzow 著, 内田裕久, 内田崎久訳: 組織学とエッチングマニュアル: 金属・セラミクス・プラスチック, 日刊工業新聞社, 東京, (1997) 128.
- 15) J. Burke 著, 平野賢一, 堀仁訳: 金属相変態速度論入門, 共立出版, 東京, (1976), 160.
- 16) J. Chipman: *Metall. Mater. Trans.*, **3** (1972), 55.
- 17) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 978.
- 18) A. N. Conejo and G. P. Martins: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 967.
- 19) X. Zhang, R. Takahashi, T. Akiyama and J. Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 299.
- 20) X. Ye, H. Numata and S. Haruyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 529.
- 21) H. J. Grabke: *Ann. New York Academy Sci.*, **213** (1973), 110.
- 22) S. Y. Hong and A. B. Anderson: *Phys. Rev. B*, **40** (1989-1), 7508.
- 23) W. Hume-Rothery 著, 平野賢一訳: 鉄鋼物性工学入門—鉄とその合金の構造—, 共立出版, 東京, (1968).
- 24) K. Yoshiwara, M. Kurahashi and K. Arai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **43** (1979), 409.
- 25) H. J. Grabke, W. Paulitche, G. Tauber and H. Viehhaus: *Surf. Sci.*, **63** (1977), 377.