

微量H₂S含有H₂-CO混合ガスによる ペレット状炭化鉄の生成挙動

林 昭二*・浅井 伯紀*²・澤井 敏*²・井口 義章*

Formation Behavior of Iron Carbide Pellet with H₂-CO Gas Mixture Including Small Amounts of H₂S Gas

Shoji HAYASHI, Osamichi ASAI, Satoshi SAWAI and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : Using a thermobalance, a hematite pellet was reacted with H₂-CO mixtures at 973~1073K to produce an iron carbide pellet. H₂S of low pressures unable to form FeS was added to the mixtures. First, reduction of iron oxides proceeded and then carburization of metallic iron occurred. Small amounts of H₂S in gas led to iron carbides (Fe₃C, Orthorhombic) with complete conversion rather than free carbon or metallic iron as final products. In later stage of carburization, higher iron carbide (Fe_{2.5}C, Monoclinic) appeared partially in lower temperatures. The conditions of higher temperature and low sulfur pressure provided high quality iron carbides having nearly less than 0.03 mass% S. The tests without H₂S provided lower iron carbide contents with much free carbon or metallic iron. Carburization rates of a reduced iron pellet were analysed by an unreacted core model to investigate this process. The carburization proceeded more rapidly in lower temperatures.

Key words: alternative iron source; iron carbide pellet; iron ore pellet; high temperature reaction; reduction and carburization; H₂-CO gas mixture; gaseous sulfur; reaction rate; reaction model.

1. 緒言

炭化鉄は、最近、電気炉製鋼用高級スクラップ（鉄屑）代替の新鉄源として注目されている¹⁻⁴。炭化鉄を利用した場合の特徴として次のことが挙げられる。

(1) 炭化鉄中の高濃度の炭素分（約6mass% C）が製鋼段階における熱源として役立つ。

(2) 炭化鉄は銅などの有害不純物（トランプエレメント）を含まないため、鉄屑中不純物希釈剤として有用である。

(3) 通常のスポンジ鉄と異なり再酸化性が小さいため、貯蔵、輸送が容易である。従って耐候化処理も不要である。

(4) 融点が低く（共晶温度：1420K）、溶鋼に対する溶解速度が大きい。

(5) 溶鋼中の窒素が低減可能のためミニミルにおいても高級鋼製造への途が開かれ得る。

中川ら⁵はH₂-CH₄混合ガスを用いて鉄鉱石から炭化鉄を生成している。ガス組成を適切に制御すれば比較的短時間（30分）で炭化鉄が生成し得ることを示しているが、鉄鉱石銘柄に依存し、生成割合もそれほど高くなく、同時に煤（析出した遊離炭素による）もかなり生成する。長時間の反応では生成炭化鉄の一部は分解する。

著者らは最近小粒子状鉄鉱石の固定層や流動層反応装置内においてH₂-COやH₂-CH₄混合ガスに微量のH₂Sを添加することによって、煤の生成が抑制され、同時に100%近

い収率で炭化鉄が安定的に823~1273Kの広い温度範囲にて最短で約40分の反応によって生成され得ることを見出した⁶⁻⁸。

本研究においては、炭化鉄の利用をより拡大するために実験試料として工業用鉄鉱石ペレットを用いた。反応ガスは上記と同様に石炭や天然ガスの改質によって得られる主要ガス成分のH₂-CO混合ガスを用いた。本研究では、炭化鉄のより詳細な生成挙動を追及すると共に、実際の利用面で重要な炭化鉄ペレットの圧潰強度も調査した。さらに、反応ガス中のH₂Sは鉄鋼に対して有害な硫黄成分として残留するので、炭化鉄が高収率で生成できる最少の硫黄濃度が得られる条件を確定することにした。

また、還元鉄ペレットの炭化反応速度解析に初めて未反応核モデル^{9,10}の適用を試みた。

2. 実験方法

2.1 試料、実験装置

工業用鉄鉱石ペレット（化学組成：T.Fe=67.96, M.Fe=0.18, FeO=1.05, SiO₂=1.05, Al₂O₃=0.64, CaO=1.11, P=0.045, S=0.009 mass%）をグラインダーにて球状に成形したものを試料とした（平均直径1.08 cm, 平均重量2.5×10⁻³ kg, 平均気孔率0.28）。

実験装置は、反応ガス調製系、縦型磁製反応管（内径2.5 cm, 長さ60 cm）、電気炉、熱天秤等から成る。電気炉

平成10年7月6日受付 平成10年11月12日受理 (Received on July 6, 1998; Accepted on Nov. 12, 1998)

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

*² 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

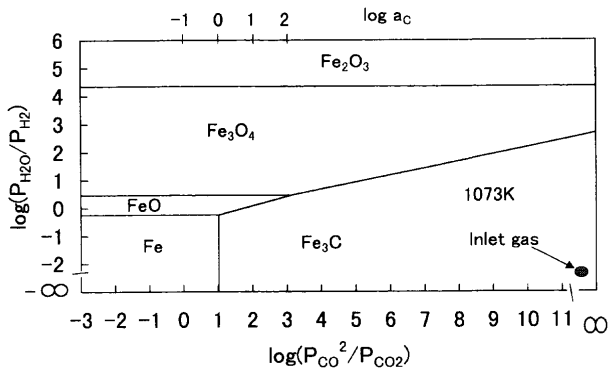


Fig. 1. Equilibrium phase diagram for Fe-O-C-H system at 1073K.

はSiC発熱体によって加熱され、反応管内の熱電対により所定の反応温度に自動制御される。反应用混合ガスは、各種市販ガスによって供給され、脱湿剤通過後にオリフィス差圧流量計や、ガス流量自動制御器によって所定の組成、流量に調整した。

2.2 ペレットの反応実験

まず、重量、直径既知のペレット試料を白金製のかごに乗せ、熱天秤下部の反応管内の均熱帯にセットする。N₂気流中にて試料を加熱し、所定の反応温度に到達後、所定の反応ガスに切り換えて所定時間常圧下にて反応させた後、N₂気流中にて試料を冷却する。室温にて試料を取り出し、その直径と重量を測定する。この一連の反応中の試料重量を連続測定した。

1段階での還元、炭化同時反応では、H₂-CO-H₂S混合ガスを反応ガスに用いた。還元後に引続いて炭化を行う2段階反応では、H₂-H₂S混合ガスでまず金属鉄まで還元し、続いて同一温度にて還元時と同じP_{H₂S}/P_{H₂}を有するH₂-CO-H₂S混合ガスにて炭化した。混合ガス中のH₂S添加量をP_{H₂S}/P_{H₂}=0, 0.3~4.2×10⁻⁴に関して調べた。また、反応ガス中硫黄活量 $a_s=(P_{H_2S}/P_{H_2})/(P_{H_2S}/P_{H_2})_e$ による表示も併用する。ただし、(P_{H₂S}/P_{H₂})_eはFe/FeS平衡の(P_{H₂S}/P_{H₂})値である⁶⁾。また、H₂-CO-H₂S混合ガス流量依存性を250~2000 (1.67×10⁻⁸ m³ (STP)/s)の範囲で調べた。Fig. 1に文献より^{11,12)} 作図したFe-C-O-H系状態図中に本ガス条件を示した。

2.3 X線回折による反応生成物濃度の定量

反応後試料を2分割し、その片側を生成物濃度定量のために粉末X線回折(Coターゲット)に供した。各生成相の独立回折ピーク(後述のFig. 2)の強度、標準試料を用いて作成した補正式、全炭素と遊離炭素の化学分析値から生成物濃度等(Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Metallic iron (Fe), Fe₃C, Fe₅C₄, Free carbon (C), Gangue (mass%), x value in Fe₃C)を算出した。ただし、Fe₃Cはθ炭化鉄(斜方晶)、Fe₅C₄はχ炭化鉄(単斜晶)であり、反応前後における試料中の全鉄と脈石の濃度比は不変とし、また硫黄などの微量成分は計算においては無視して算出した。補正式は各独立ピークの相

対的な強度の比が、濃度の比に比例することを利用して定量を行う直接比較法による。遊離炭素中には非晶質炭素をかなり含むものもあったため炭素の独立ピークを用いずに遊離炭素の化学分析値を用いた。

2.4 反応後試料の各種の測定

反応後試料中炭素と硫黄濃度を酸素燃焼式赤外線同時分析装置を用いて決定した。遊離炭素濃度は硝酸溶解法(JIS G-1211-1981)を併用して決定した。

代表的な反応後ペレットの圧潰強度と比表面積を測定した。

2.5 反応率

(1) 還元率

還元率Rは、反応前試料中の被還元酸素量に対する実際に還元された酸素量の重量分率で表す。

(2) 炭化率

炭化率 f_θ は、反応前試料中の全鉄が全て100%θ相に炭化された場合を基準とした。反応中の試料重量値を使用する場合と、X線回折と化学分析の結果より求めた生成物濃度を用いる場合の両方法で計算した。重量による計算法においては遊離炭素析出無しと仮定した。

3. 実験結果

3.1 鉄鉱石ペレットの還元、炭化同時反応

H₂-CO-H₂S混合ガスによる一段階反応に関して次の(1)~(6)の結果を得た。

(1) X線回折結果と生成物相

反応後試料のX線回折線の一例をFig. 2に示す。図中には定量用に使用した各生成物の独立ピークが矢印で示されており、炭化鉄Fe₃C(θ相)とFe₅C₄(χ相)が共に存在している例を示す。化学分析値を併用して得られたこの試料の各生成物濃度を図説明文中に示した。この図に示す反応ガス中H₂S存在下においては遊離炭素は0.14 mass%と低値であった。また、本研究の全条件内においては不定比 $x \approx 2.5$ であった。χ相は1073Kにおいては存在せず、1023Kと973Kの長時間反応において20 mass%程度認められた。

(2) 時間依存性

ペレットを反応温度1073K、混合ガス中H₂とCOの流量比H₂/CO=500/500 (1.67×10⁻⁸ m³ (STP)/s), P_{H₂S}/P_{H₂}=4.2×10⁻⁴で所定時間部分反応後の各生成物濃度の時間変化をFig. 3(a)に示す。初期の数分間において還元が急速に進行し、5 minでヘマタイトは消失しており、マグネタイトも少し存在するが酸化鉄はほとんどウスタイトとして存在している。この時点ですでに金属鉄がペレット表面にかなり生成しているが、炭化はまだ始まっていない。反応生成ガスH₂O, CO₂により炭化反応が阻害されていることが示唆される。そのため還元の終了間際(反応時間20分)にな

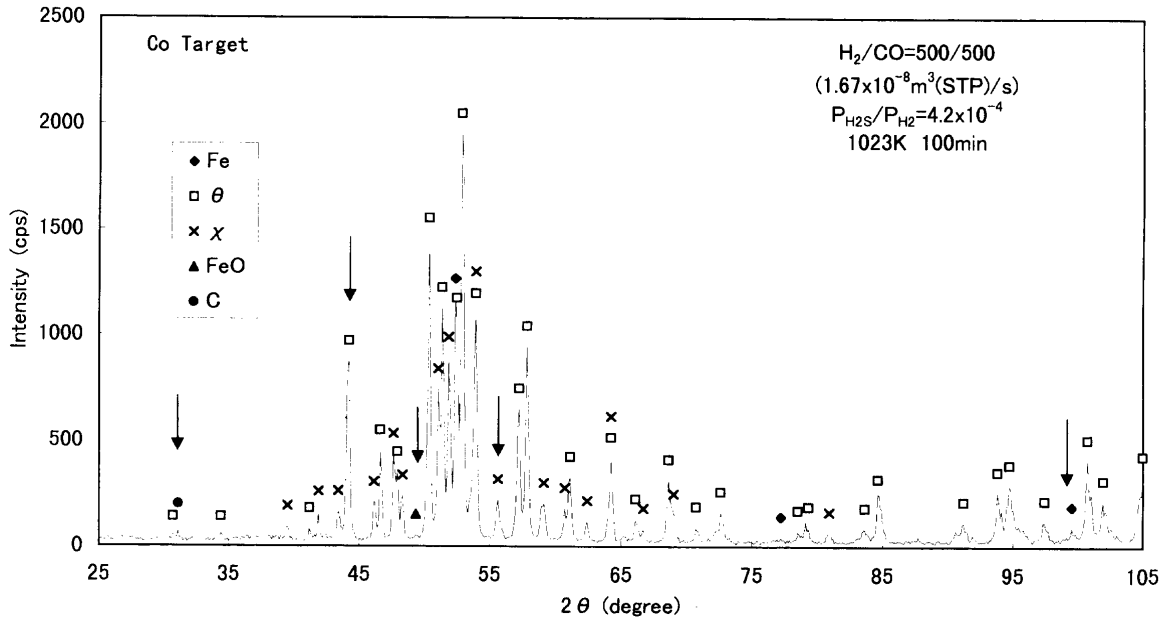


Fig. 2. An example of diffraction pattern detected for the condition shown in the figure. (Product contents: Metallic iron; 3.3, Fe₃C; 68.3, Fe_{2.5}C; 24.0, FeO; 0.45, C; 0.14, Gangue; 3.75 mass%, Arrows: independent peaks for existing phases.)

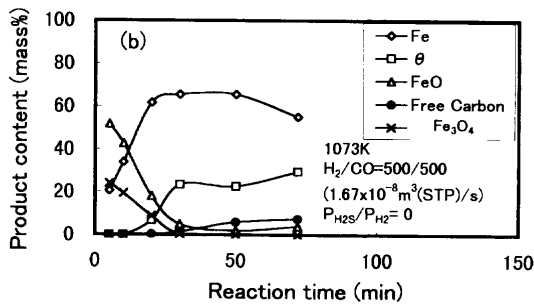
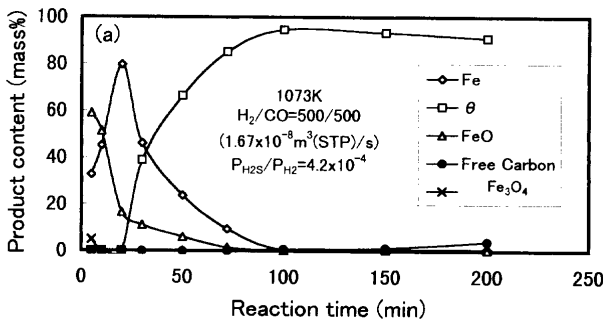


Fig. 3. Variation of product contents with reaction time at 1073K, (a): with H₂S, (b): without H₂S.

ってから炭化が始まる。以後、炭化は急速に進行するが、残留ウスタイトの還元は遅い。還元鉄の炭化によって反応ガスが消費されるため、残留ウスタイトへの還元ガスの拡散量が少なくなるためと考えられる。100 min ($f_{\theta}=0.991$) ほどで炭化はほぼ完了する。その後、時間と共に θ 濃度が減少していくが、正味の量は変化していない (150, 200 min で共に $f_{\theta}=0.985$)。100 min 以降の遊離炭素量の増加が θ 濃度減少の原因である。

また、反応途中のペレットの断面組織観察によれば、973~1073Kの反応温度において炭化鉄層の形成はペレッ



Fig. 4. Some etched cross section for a partially carburized pellet, showing outer iron carbide layer is formed topochemically. (Fig. 3(a), 50 min, $f_{\theta}=0.684$)

ト表面より概ねマクロにトポケミカル的に進行していることがわかった。代表例を Fig. 4 に示す。

一方、H₂S無添加の場合を Fig. 3(b) に示す。20 min 辺りから θ 炭化鉄が生成し始めるが、その濃度は 25 mass% 程度に増加後は頭打ちになる。30 min 辺りから遊離炭素が増加し始め、72 min で 7.5 mass% になった。この遊離炭素はペレット表面に生成し、以後の反応を阻害しているようであった。また、72 min 反応後ペレットはほぼ崩壊状態であった。

以後、反応に対する諸条件の影響調査には、反応時間 72 min とした。得られた大部分の炭化率が 0.8~0.9 程度であるので結果の比較には都合がよいためである。

(3) 反応ガス流量依存性

1073K, 50%H₂-50%CO 混合ガス, $P_{H_2S}/P_{H_2}=2.1 \times 10^{-4}$ で 72 min 反応させた場合に得られた各生成物濃度の反応ガス流量依存性を Fig. 5 に示す。全ガス流量が 800

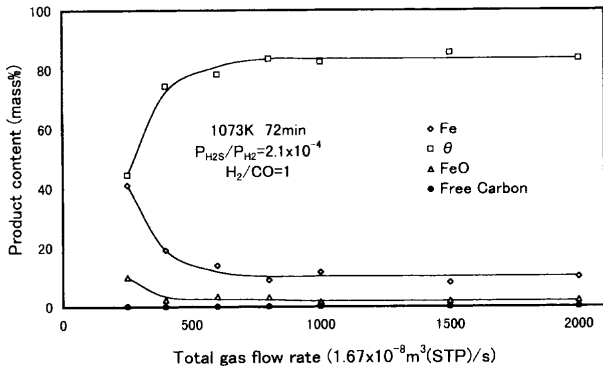


Fig. 5. Total gas flow rate dependence of product contents at 1073K.

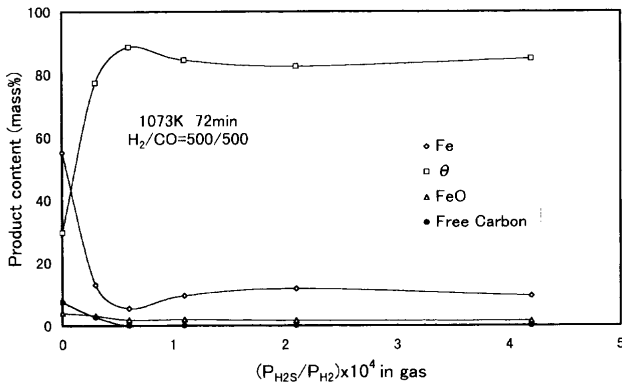


Fig. 6. P_{H_2S}/P_{H_2} dependence of product contents at 1073K.

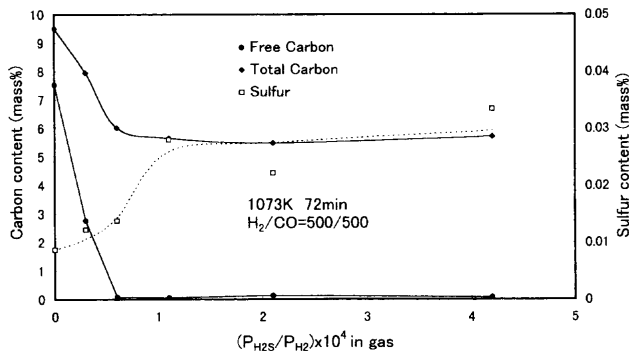


Fig. 7. P_{H_2S}/P_{H_2} dependence of carbon and sulfur contents in product at 1073K.

($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ (STP)/s}$) 以上であれば、各生成物濃度に変化はない。また、それ以下でも流量 400 ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ (STP)/s}$) までは顕著な影響は見られない。従って、炭化反応に関する反応ガスの全流量は 1000 ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ (STP)/s}$) で十分であることが知られた。

(4) 反応ガス中 P_{H_2S}/P_{H_2} 依存性

1073K, $H_2/CO=500/500$ ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ (STP)/s}$) の条件において 72 min 反応させた場合に得られた各生成物濃度、炭素、硫黄濃度の反応ガス中 P_{H_2S}/P_{H_2} 依存性を Fig. 6, 7 に示す。 H_2S を加えると劇的に θ 相の収率が增大することが知られる。ただし、この収率は極大値を示し、それ以上 H_2S 濃度が增大してもほとんど変化しない。

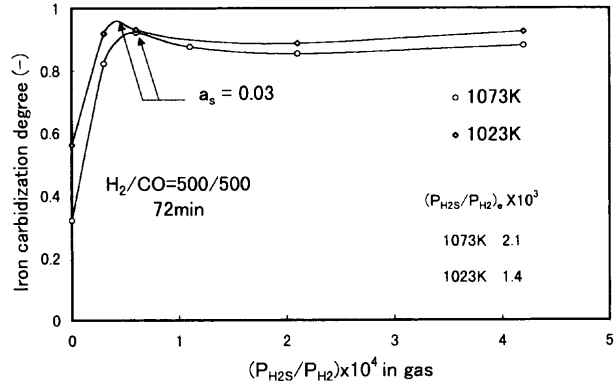


Fig. 8. P_{H_2S}/P_{H_2} dependence of iron carbidization degree at 1023 and 1073K.

Fig. 7 に示すように $P_{H_2S}/P_{H_2}=0.5 \times 10^{-4}$ 以上において遊離炭素析出がほぼ完全に抑制されている。また、生成物中硫黄濃度は H_2S の増加に伴い増加し、 $P_{H_2S}/P_{H_2}=1.0 \times 10^{-4}$ 以上で約 0.03 mass% S の定常値に達しているようである。従って、反応に及ぼす H_2S 有無の比較には $P_{H_2S}/P_{H_2}=(2.1 \text{ or } 4.2) \times 10^{-4}$ とした。Table 1 で後述するが、この条件では 973~1073K の温度において硫黄が炭化鉄上に飽和吸着状態にあることが示されたためである。

Fig. 8 に 1073K, 1023K における炭化率の反応ガス中 P_{H_2S}/P_{H_2} 依存性を示す。両温度において炭化率が極大値を示す P_{H_2S}/P_{H_2} 値が少し異なっている。しかし、硫黄活量は共に $a_s=0.03$ と同値であった。

上述の結果は反応時間 72 min の場合である。最終的に到達する炭化率や生成物中硫黄濃度に及ぼす H_2S 濃度の影響をみた。1073K, $H_2/CO=500/500$ ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ (STP)/s}$) で、 $P_{H_2S}/P_{H_2}=0.6 \times 10^{-4}$ と 4.2×10^{-4} の 2 条件で 150 min 反応させた。炭化率は共に $f_\theta=0.99$ であった。また、前記 P_{H_2S}/P_{H_2} 値に対応して硫黄濃度 0.012, 0.051 mass% S であったので、72 min の時点でほぼ硫黄はガスとの吸着平衡に達していたことが窺えた。

(5) 反応温度依存性

$H_2/CO=500/500$ ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ (STP)/s}$) にて 72 min 反応の場合の各生成物濃度と炭素、硫黄濃度に及ぼす反応温度依存性を Fig. 9, 10 に示す。Fig. 9 は H_2S 無添加, Fig. 10 は H_2S 添加の場合である。いずれの場合でも、低温の方が θ 相の生成濃度が高い。また、Fig. 9(b) を見ると低温ほど析出炭素が多い。一つには炭素析出反応、炭化反応の駆動力が、低温ほど大きいと思われる。Fig. 10(b) より、ペレットの硫黄濃度は低温ほど高くなっている。

(6) 圧潰強度

H_2 -CO 混合ガスにて 973~1073K で得られた炭化鉄ペレットの圧潰強度に及ぼす炭化率の影響を Fig. 11 に示す。 H_2S 添加の場合には炭化率が $f_\theta=0.3$ までは炭化率の増加に伴い圧潰強度は減少するが、 $f_\theta=0.3$ 以上ではほぼ 300 N/pellet の圧潰強度を持ち、実用に耐える強度である。

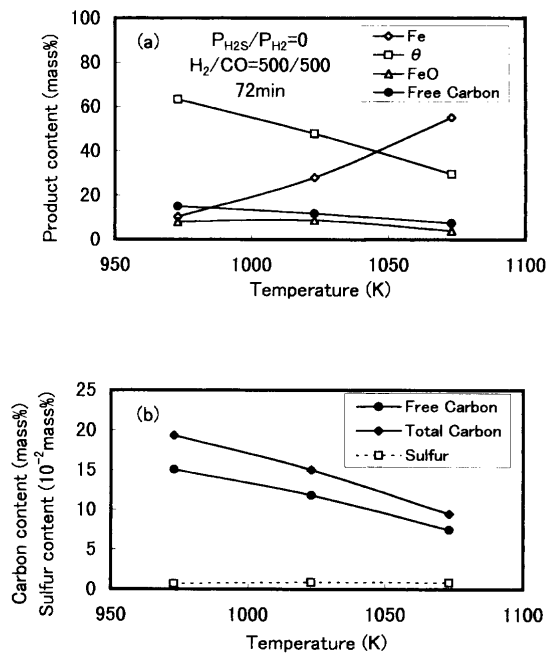


Fig. 9. Temperature dependence of product contents (a) and carbon and sulfur contents in product (b) under the conditions without H_2S .

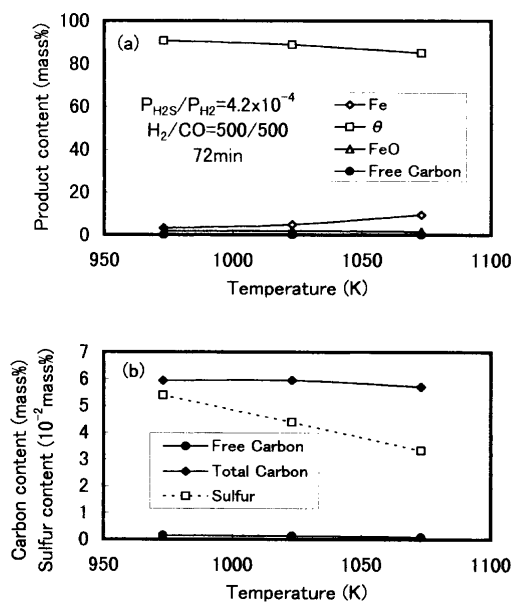


Fig. 10. Temperature dependence of product contents (a) and carbon and sulfur contents in product (b) under the conditions with H_2S .

一方、 H_2S 無添加の場合の圧潰強度は H_2S 添加の場合よりも多少低値を示した。そして炭化反応中の煤生成が激しくなるとペレットの崩壊が起こった。

反応後ペレットのふくれ率は1, 2段階法でそれぞれ10~20%, 1~5%程度であった。

3.2 還元鉄ペレットの炭化反応

ペレットの H_2 -CO混合ガスによる1段階反応では、得られるペレット重量変化曲線が、還元による重量減と炭化による重量増を同時に含むため、炭化速度の解析に供する

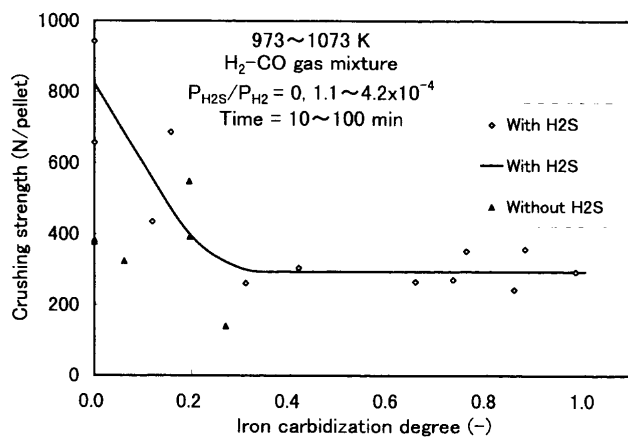


Fig. 11. Variation of crushing strength of a pellet with iron carbidization degree.

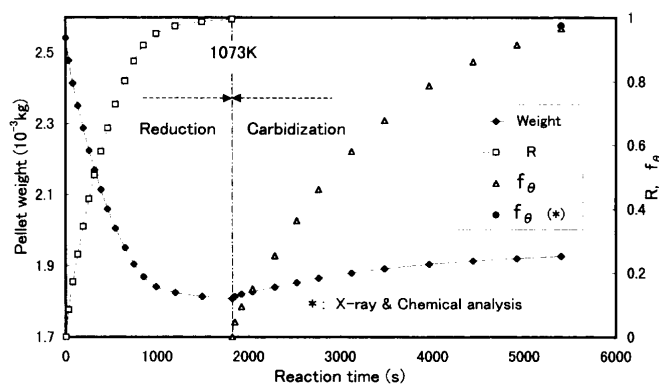


Fig. 12. Variation of weight and fractional reduction and carbidization with reaction time for the two staged process at 1073K. (along with a final f_θ value obtained from both X-ray and chemical analysis)

ことができない。従って、2段階法によって還元鉄ペレットの炭化率曲線を求めた。

$P_{H_2S}/P_{H_2} = 2.1 \times 10^{-4}$, $H_2 = 500$ ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ (STP)/s)で金属鉄まで還元後、 $CO = 500$ ($1.67 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ (STP)/s)を加えて、 H_2 -CO- H_2S 混合ガスで炭化した場合のペレット重量の時間変化と、その重量から求めた反応率(還元率 R , 炭化率 f_θ)をFig.12に示す。同図では、重量から計算した最終炭化率 f_θ は反応後ペレットのX線回折と化学分析結果から得られた炭化率とよい一致を示している。

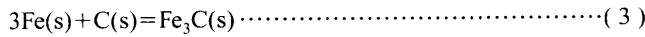
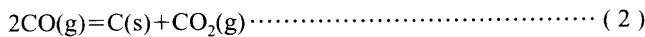
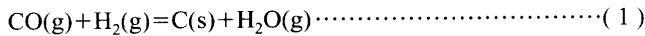
また、1073Kでは60min炭化においても χ 相は存在していなかったが、1023, 973Kの60min炭化では χ 相がそれぞれ12, 43 mass%生成していた。

4. 考察

4.1 炭化鉄の生成反応と H_2S の影響

Fig. 3(a)の各生成物濃度の経時変化やFig. 4の断面組織に見るように、還元によって生成した金属鉄の表面より炭化が開始していることが窺える。そして、鉄表面において反応式(1)~(3)に従って炭化鉄あるいは遊離炭素が生成

されると考えられる¹³⁾。



硫黄なしの場合には活性な鉄表面において反応(1)や(2)が進行し、炭素が析出するが、一部の炭素は(3)反応によって炭化鉄となる。この生成した炭化鉄の一部は炭素と鉄に分解するものもある。炭素の析出は主に活性な鉄表面においてのみ生起することができると考えられる。

一方、硫黄ありの場合には、活性な鉄表面は硫黄の吸着により不活性化し、安定化される¹⁴⁾。従って、反応(1)や(2)の進行による炭素の析出は不活性化した鉄表面では起こりにくい、鉄内部への炭素原子の拡散すなわち浸炭は進行することができる。これは炭素原子の大きさがかなり小さいため硫黄を飽和吸着した鉄表面構造 C(2×2)の格子間隙を炭素原子が容易に通過できるためと推察される。Grabke らは最近、微量硫黄添加による炭化鉄の安定化に関して本研究と同様な結果を報告した¹⁵⁾。この中で彼らは炭化鉄表面にのみ硫黄成分の存在を確認している。

後述の Fig.14 に示す温度、ガス条件にて60分間炭化(2段階法)によって得られた炭化鉄の比表面積と硫黄濃度を用いて炭化鉄表面における硫黄吸着率を求め Table 1 に示す。上記の硫黄吸着構造を基準とした¹⁴⁾。各温度とも得られた硫黄吸着率は100%を超えた。従って、硫黄は飽和吸着の状態であったと推察される。100%を超えた理由の一つとしてペレット内の石灰成分が反応中に硫黄分を取り込んだことが考えられる。

上述した硫黄の飽和吸着と Fig. 7 の結果より、Fig. 8 での炭化率極大の原因は、この H₂S 添加の条件では硫黄が未飽和吸着の状態であり、鉄表面における浸炭速度がより大きかったためと推察できる。

次に、本研究と同様な 50% H₂-50% CO 混合ガスの鉄鉱石小粒子との固定層反応実験⁶⁾において得られた反応中排ガス分析の結果を Fig.13 に示す。還元期間では H₂S の有無に依らず CO ガスよりも H₂ ガスによる還元が数倍優勢に進行していたことが知られる。一方、炭化期間では H₂S 添加の場合には(2)反応よりも(1)反応の進行が優勢になること

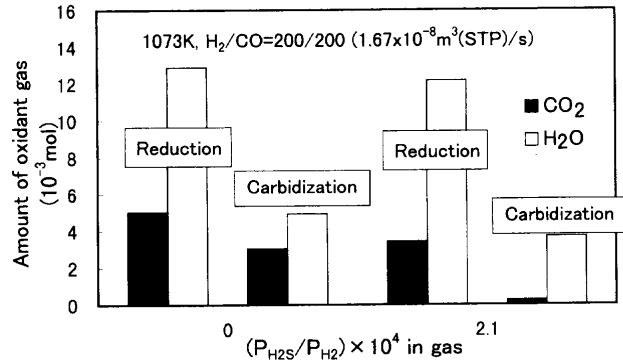


Fig. 13. Amount of oxidant gas in off gas during reduction and carbidization with or without H₂S in reaction gas. (Results obtained in fixed bed reaction tests of iron ore fines. (one staged process))

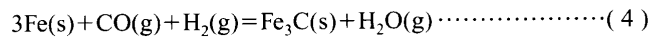
がわかった。

4.2 未反応核モデルによる反応速度の解析

(1) 炭化反応

Fig. 4 に示したように本研究の測定範囲において、硫黄存在下においては炭化はマクロにほぼポケミカルに進行していたので、一界面未反応核モデルを適用して速度解析を行った。

ガス相からの炭素析出反応は前節 4.1 より反応式(1)によるものだけでよいことが知られた。そこで、反応式(3)と組み合わせて主要な炭化鉄生成反応式は次の(4)反応としてよい。



そして、反応界面での炭化反応速度が $k_c (1 + 1/K_{(4)}) (C_{\text{CO}}^i - C_{\text{CO}}^e)$ の線型式で表されると仮定すると、このモデルの混合律速式^{9,10)}は次式で表される。(記号欄参照)

$$\frac{C_{\text{CO}}^b - C_{\text{CO}}^e}{r_0 d_c} = \frac{t}{f} + \frac{1}{k_f} + \frac{3 - 3f + f^2}{3} = \frac{r_0}{6D_e} (3f - 2f^2) + \frac{1}{k_c (1 + 1/K_{(4)})} \dots\dots\dots (5)$$

また、このモデルに必要なパラメーターは以下のように求めた。まず収支抵抗を含めたガス境膜内物質移動係数 k_f は次式(6)、(7)を用いて計算した。

$$k_f = (1/k_g + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1} \dots\dots\dots (6)$$

$$k_g = (2 + 0.6\text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/3})D_{\text{H}_2\text{-CO}}/2r_0 \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 V_T はガス流量、 $D_{\text{H}_2\text{-CO}}$ は2成分ガス拡散係数であり藤田の式を使用、 u はガス流速で管横断面平均速度の2倍をとる¹⁰⁾。 ρ はガス密度、 μ_m は混合ガスの粘性係数であり、Hirschfelderの式とWilkeの式より求める。

COの平衡濃度 C_{CO}^e はGoto法(多成分多相系平衡計算プログラム)¹⁶⁾で求めた。この方法で求めた各ガス成分の平

Table 1. Sulfur adsorption degree on iron carbide relative to the saturated adsorption state.¹⁴⁾ (The two staged process as shown in Fig.14)

Temp. (K)	Specific surface area S(m ² /g)	Sulfur content in product (mass%)	Sulfur adsorption degree (%)
1073	0.693	0.0341	151.5
1023	1.092	0.0570	160.7
973	1.821	0.0733	123.9

Table 2. Several parameters for carbidization rate analysis and the parameters D_e and k_c derived from the unreacted core model along with the parameters D_e' and k_c' derived from reduction rates by the same model. (The two staged process as shown in Fig. 14)

Temp. (K)	Carbidization process										Reduction process				
	D_{H_2-CO} ($10^{-4}m^2/s$)	μ_m ($10^{-1}Pa \cdot s$)	ρ ($10^3 kg/m^3$)	x_{CO}^b	x_{CO}^o	$x_{H_2}^o$	$x_{CO_2}^o$	$x_{H_2O}^o$	$K_{(4)}$	k_f ($10^{-2}m/s$)	D_e ($10^{-4}m^2/s$)	k_c ($10^{-2}m/s$)	D_e' ($10^{-4}m^2/s$)	k_c' ($10^{-2}m/s$)	δ'
1073	7.20	4.13E-04	1.70E-04	0.500	0.444	0.484	0.031	0.031	0.144	9.39	0.979	0.511	0.943	14.58	0.102
1023	6.60	4.01E-04	1.79E-04	0.500	0.389	0.476	0.061	0.056	0.305	8.85	0.520	0.534	0.713	12.95	0.084
973	6.02	3.87E-04	1.88E-04	0.500	0.307	0.461	0.106	0.098	0.693	8.41	0.250	0.679	0.595	5.34	0.077

x_i^o : Equilibrium mole fraction of gas species i calculated from Goto method (-),

$K_{(4)}$: Equilibrium constant of reaction (4),

Empirical equations for D_e and k_c : $\log k_c = 1301/T - 1.518$, $\log D_e = -6195/T + 5.767$,

Empirical equations for D_e' and k_c' : $\log k_c' = -4606/T + 5.511$, $\log D_e' = -2078/T + 1.902$,

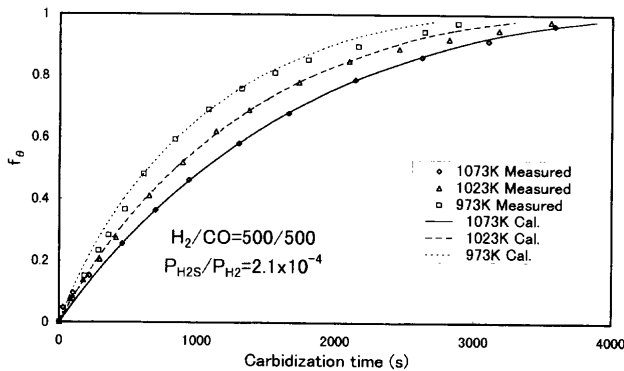


Fig. 14. Comparison of measured with results calculated from an unreacted core model. (Carbidization process of a reduced iron pellet in the two staged process)

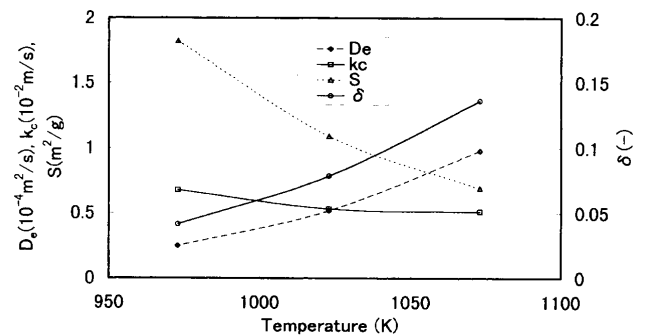


Fig. 15 Temperature dependence of D_e , k_c , and δ values derived from carbidization rate analysis and measured specific surface areas S in the two staged process.

平衡濃度を用いて反応式(4)の平衡定数 $K_{(4)}$ を計算した。本研究では析出炭素を炭素活量の基準とし、炭化鉄の状態も同一活量にあるとした。計算結果はTable 2に示される。

式(5)の左辺を Y とし、 $3f-2f^2$ を X として、 X に対して Y をプロットしたとき、直線関係が得られるならばその直線の勾配と切片の値から、それぞれ D_e と k_c 値が求まる。

Fig.14に、3水準の温度で得られた還元鉄ペレットの炭化率 f_0 の重量法による測定値と未反応核モデルを適用して計算より得られた炭化率曲線を図示した。両者は全体的によく対応している。

Fig.15に、 D_e と k_c 値、及び拡散率 δ 値の温度依存性を示す。高温ほど D_e は増加し、 k_c は減少した。この D_e 値の温度変化に対応して δ 値は高温ほど増大することを示している。 δ は気孔率 ε と迷宮度 τ の積で表され、 ε はこの温度範囲ではほとんど変化しないため、高温ほど τ 値が大きくなると言える。これは換言すれば気孔構造がより単純化することを意味する。このことは同図中の測定された炭化鉄の比表面積 S (m^2/g)の温度依存性の結果とも対応する。

Table 2の下部に示す k_c 値に関する実験式より炭化反応の活性化エネルギー： $-24.9 kJ/mol$ を得た。これは(4)反応の正方向反応が発熱 ($\Delta H^o = -124.2 kJ/mol$) であるので正負の符号は対応している。

(2) 還元反応

Fig.14に示された2段階法における炭化の前段階の還元

過程においても同様に一界面未反応核モデルを適用して還元速度を解析した。解析はウスタイトから金属鉄段階とした。得られた各速度定数等をTable 2に併示した。還元過程より得られた δ 値はFig.15に示す炭化過程での δ 値の変化に大差はなく、気孔構造的に差はなかったことが知られる。Table 2の下部に示す k_c' 値に関する実験式より還元反応の活性化エネルギー： $88.2 kJ/mol$ を得た。これは従来の結果(林ら¹⁷⁾： 101.2 、高橋ら¹⁸⁾： $85.8 kJ/mol$)とほぼ一致した。

また、2段階法と1段階法における還元過程は $R=0.5$ の到達時間で比べるとそれぞれ318, 371 secとなり、 H_2-H_2S 混合ガスによる前者が当然還元の進行が早かった。両方法による結果の差異はさらなる検討を要す。

4.3 従来の研究との比較

微量 H_2S 含有還元、浸炭性ガスによる炭化鉄合成に関する従来の研究⁶⁻⁸⁾と本研究との比較をTable 3に示す。完全炭化鉄化に要する炭化反応時間をみると既報の結果は本研究による結果の約1/2となっている。既報では粉鉱石を使用しているので生成物層内ガス拡散抵抗が少ないためと考えられる。本研究のペレットの場合の炭化反応の各抵抗比は $f_0=0.6$ 、1073 Kにおいて $\Omega_1=0.14$ 、 $\Omega_2=0.26$ 、 $\Omega_3=0.60$ であり、反応律速の傾向を示した。また、Table 3下部に併示したように完全炭化鉄化時間は2段階法の方が10 minほど短かった。1段階法は残留酸化鉄の影響が残るためと考えら

Table 3. Comparison of this work with previous works for the carbidization process of samples by reaction gas having traces of sulfur.

Temp. (K)	Reactor	Reaction gas	Type and weight of sample	Flow rate of reaction gas (Nl/min)	Time needed to reach complete carbidization (min)	Ref.
1073	Small static bed	50%H ₂ -50%CO	Iron ore fine, 0.8 gram	0.40	35-40	6)
1173	Small static bed	50%H ₂ -50%CH ₄	Iron ore fine, 0.8 gram	0.40	40	7)
1073	Fluidized bed	50%H ₂ -50%CO	Iron ore fine, 20 gram	2.00	40	8)
1073	Thermobalance (Single pellet)	50%H ₂ -50%CO	Pellet, 2.5 gram	1.00	80	This work
1073	Thermobalance (Single pellet)	50%H ₂ -50%CO *	Pellet, 2.5 gram	1.00	70	This work

*: Two staged process.

れる (Fig. 3 (a))。

本研究において、微量硫黄を含有する反応ガスによる炭化鉄の合成法は各種の鉄鉱石や工業用ペレットに問題なく適用できることが確認された。

5. 結言

本研究では、新鉄源としてのペレット状炭化鉄の将来的な利用の観点より、その第一段階として工業用鉄鉱石ペレット単一球の50%H₂-50%CO混合ガスとの常圧下の高温化学反応による炭化鉄ペレットの合成に及ぼす微量な H₂S ガス添加や反応温度等の影響を調査した。そして、速度論的考察を加えて以下のような結言を得た。

(1) 混合ガスへの微量な H₂S 添加は、煤の析出を抑制し、炭化鉄 (Fe₃C, 斜方晶) の生成を飛躍的に促進させ、ほぼ100%の炭化鉄収率を可能にすることが確認された。炭化反応速度は、1023, 1073Kの温度では反応ガス中硫黄活量 $a_s=0.03$ で最大となった。

(2) 酸化鉄の還元反応がほぼ終了してから還元鉄の炭化反応が概略マクロにトポケミカルに進行した。H₂S 存在下では炭化反応式 (1) が優勢的に進行することが窺えた。1023, 973Kにおいては炭化の後期に過炭化鉄 (Fe_{2.5}C, 単斜晶) の生成が認められた。

(3) 炭化鉄ペレット中硫黄濃度は0.03 mass%以下に抑制することが可能であった。

(4) 炭化鉄ペレットは実用上差し支えない強度300 N/pelletを持つことがわかった。

(5) 2段階法によって得られた還元鉄ペレットの炭化反応速度を、未反応核モデルで解析した。得られた炭化反応速度定数 k_c と有効拡散係数 D_e は高温ほど、それぞれ低下し、増大した。拡散率 δ の温度変化は炭化鉄の比表面積の温度変化と対応した。

炭化反応は還元反応と異なり、低温ほど早く進行した。

本研究の遂行にあたり、ペレット提供に対して (株) 神

戸製鋼所に、そして一部の実験に協力した学部生徳力慎一君に感謝いたします。また、本研究は、文部省科学研究補助金の援助を得た。記して謝意を表す。

記号

- a_c : 黒鉛基準の反応ガス中炭素活量 (-),
 a_s : 反応ガス中硫黄活量 (-), $a_s=(P_{H_2S}/P_{H_2})/(P_{H_2S}/P_{H_2})_e$, $(P_{H_2S}/P_{H_2})_e$ は Fe/FeS 平衡の (P_{H_2S}/P_{H_2}) 値,
 C_{CO}^b : CO ガスのバルク濃度 (10^3 kmol/m³),
 C_{CO}^i : CO ガスの反応界面濃度 (10^3 kmol/m³),
 C_{CO}^e : CO ガスの平衡濃度 (10^3 kmol/m³),
 d_c : 炭化鉄中の炭素濃度 (10^3 kmol/m³),
 D_e : 炭化鉄層内ガス有効拡散係数 (10^{-4} m²/s),
 D_e' : 還元鉄層内ガス有効拡散係数 (10^{-4} m²/s),
 D_{H_2-CO} : H₂-CO ガスの分子拡散係数 (10^{-4} m²/s),
 f : $1-(1-f_\theta)^{1/3}$ (-),
 f_θ : θ 炭化鉄 (Fe₃C) 基準の炭化率 (-),
 ΔH° : 反応における標準エンタルピー変化 (kJ/mol),
 $K_{(4)}$: 反応式 (4) の平衡定数 (-),
 k_g : ガス境膜内物質移動係数 (10^{-2} m/s),
 k_g' : 収支抵抗を含めたガス境膜内物質移動係数 (10^{-2} m/s),
 k_c : 炭化反応速度定数 (10^{-2} m/s),
 k_c' : 還元反応速度定数 (10^{-2} m/s),
 r_0 : ペレット半径 (10^{-2} m),
 R : 還元率 (-),
 Re : Reynolds number (-), $Re=2r_0u\rho/\mu_m$,
 S : 比表面積 (m²/g),
 Sc : Schmidt number (-), $Sc=\mu_m/\rho_{H_2-CO}$,
 t : 時間 (s),
 u : ガス流速 (10^{-2} m/s),
 V_T : T (K) における反応ガス流量 (10^{-6} m³/s),
 ρ : ガス密度 (10^3 kg/m³),
 τ : 迷宮度 (-),
 ε : 気孔率 (-),
 μ_m : 混合ガスの粘性係数 (10^{-1} Pa·s),
 δ : 拡散率 $\delta=D_e/D$ (-),
 δ' : 還元過程の拡散率 (-),
 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$: 収支抵抗を含めたガス境膜内物質移動、炭化鉄層内ガス拡散、炭化反応の各比抵抗 (-).

文献

- 1) F.M.Stephens Jr: *Steel Times Int.*, **13** (1989), 18.
- 2) G.H.Geiger and F.A.Stephens: *Ironmaking Conference Proc.*, ISS, Warrendale, (1993), 333.
- 3) B.A.Pollock: *Iron Steelmaker*, **20** (1993) July, 25.
- 4) R.Garraway: *Iron Steelmaker*, **23** (1996) June, 27.
- 5) H.Nakagawa, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 261.
- 6) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 7) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 8) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1053.
- 9) T.Yagi and Y.Ono: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (1968), 377.
- 10) M.Omi and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1888.
- 11) O.Kubaschewski, E.LL.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, (1969), 378.
- 12) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5.
- 13) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Trans.*, **5** (1974), 11.
- 14) H.J.Grabke, W.Paulitschke, G.Tauber and H.Viefhaus: *Surf. Sci.*, **63** (1977), 377.
- 15) H.J.Grabke and E.M. M-Lorenz: *Steel Res.*, **66** (1995), 254.
- 16) S.Goto, O.Ogawa and R.Shinpo: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **100** (1984), 439.
- 17) S.Hayashi, Y.Iguchi and J.Hirao: *J. Jpn. Inst. Met.*, **48** (1984), 383.
- 18) R.Takahashi, J. Yagi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1597.