

微量 H₂S 含有 H₂-CH₄ 混合ガスによるペレット中炭化鉄の生成挙動

林 昭二*・井口 義章*

Formation Behavior of Iron Carbide in a Pellet with H₂-CH₄ Gas Mixtures Containing Traces of H₂S

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : Using a thermobalance, industrial hematite pellets were reacted with H₂-CH₄ mixtures at 800~950°C to produce iron carbide in the pellets. H₂S of low pressures unable to form FeS was added to the mixtures. First, reduction of iron oxides proceeded and meanwhile carburization of metallic iron took place. The addition of traces of H₂S into gas promoted iron carbides (Fe₃C, Orthorhombic) rather than free carbon or metallic iron as final products with nearly complete carbide conversion. The higher the temperature, the larger the carburization rates. The sulfur index in gas around $i_s=0.05$ provided high yields of iron carbides with low sulfur content of less than 0.05 mass% S. The tests without H₂S gave lower iron carbide contents with much free carbon (soot) or metallic iron. Initial carburization rates of a reduced iron pellet coincided with a reaction rate model proposed earlier by Grabke.

Key words: alternative iron source; iron carbide pellet; iron ore pellet; high temperature reaction; reduction and carburization; H₂-CH₄ mixture; gaseous sulfur; carburization rate; reaction rate model.

1. 緒言

近年、地球規模の資源、エネルギー、環境等の諸問題が顕在化してきており、鉄鋼産業においてもその最適な将来像へ向けての探索と変革が求められてきている。このような状況において、StephensやGeiger^{1,2)}は炭化鉄（主にFe₃Cの形）を溶鉄に替わる基盤鉄源とした新連続製鋼プロセス構築の可能性を提案した。このプロセスは高炉、転炉一貫製鉄プロセスの代替と見なしうるものであるが、これとは別に、炭化鉄を電気炉製鋼用スクラップ（鉄屑）中有害不純物の希釈を目的とする代替鉄源として利用する可能性にも興味を持たれている¹⁻⁴⁾。

炭化鉄は実際には鉄鉱石を高温反応させて製造する。この炭化鉄を製鋼段階に利用する場合には以下の有利性が期待できることが知られている¹⁻⁴⁾。高濃度の炭素分（約6mass% C）の熱源利用、再酸化性が小さいため貯蔵や輸送が容易、溶鋼への溶解性が良好、溶鋼中窒素の低減など。

1994年には、最初の炭化鉄の工業生産が米国Nucor社によるアイアンカーバイド法によってなされた⁴⁾。しかし初期目標に到達しない状況で現在閉鎖の状態となっている⁵⁾。これは基礎的知見が不十分であったことに一つの原因があったと推測される。

このような状況において最近炭化鉄合成に関してかなりの研究がなされた⁶⁻¹¹⁾。すなわち、著者らは小粒子状鉄鉱

石の実験室規模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、煤生成の抑制と同時に100%近い収率で炭化鉄が550~1000°Cの広い温度範囲にて安定的に合成され得ることを見出した⁷⁻⁹⁾。

また、炭化鉄の利用範囲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使用し、上記と同様に微量H₂S含有H₂-CO混合ガスによる炭化鉄ペレットの合成についても研究し、炭化鉄が高収率で合成できることが示された^{10,11)}。

本研究では、同様の工業用鉄鉱石ペレットを用いてH₂-CH₄混合ガスに微量のH₂Sを添加することによって、比較的高温にて同様に高収率で炭化鉄ペレットが合成できることが知られた。そこで、試薬酸化鉄ペレットによる炭化鉄の合成に関する研究も加えて、より詳細にH₂-CH₄混合ガスによる炭化鉄の生成挙動を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料、実験装置

工業用鉄鉱石ペレット^{10,11)}（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（Ore pelletと称す、平均直径1.08 cm, 平均重量2.5 g, 平均気孔率0.28）および1200°Cで所定時間大気中焼成

した試薬ヘマトイトペレット(Reagent pelletと称す, 平均直径0.95 cm, 平均重量1.42 g, 平均気孔率0.40)を試料とした。試薬ヘマトイトの化学組成はT.Fe=69.94, Cl=0.003, SO₄=0.001, Cu=0.005, Zn=0.01 (mass%)である。

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¹⁰⁾。電気炉は炭化ケイ素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, 脱湿剤通過後にガス流量自動制御器によって所定の組成, 流量に調整される。

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設置する。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熱天秤にて連続測定した。

1段階での還元, 炭化同時反応では, H₂-CH₄-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-CH₄-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。なお, 反応ガス中硫黄指標*i_S*=(P_{H₂S}/P_{H₂})/(P_{H₂S}/P_{H₂})_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⁷⁾。また, H₂-CH₄-H₂S混合ガス中CH₄流量依存性を125~500 (cm³/min)の範囲で調べた。

Fig. 1に文献^{12,13)}より作図したFe-C-H-O系平衡状態図中に本反応ガス条件範囲を示した。これらは炭化鉄が安定相であることを示す。ここで, 導入する反応ガス中H₂Oは無添加のため縦軸値は十分に小さい。

2.3 X線回折による反応生成物濃度の定量

反応後試料を反応管内ガス流れ方向に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(Cuターゲット)に供した。各生成相の独立回折ピークの強度, 標準試料を用いて作成した補正式, 全炭素の化学分析値から生成物濃度等(Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Metallic iron (Fe), Fe₃C, Fe_xC, Free carbon (C), Gangue (mass%), x value in Fe_xC)を算出した。ただし, Fe₃Cはθ炭化鉄(斜方晶), Fe_xC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を不変とし, 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。各相の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する直接比較法によって補正式を作成した。本研究で, χ炭化鉄はほとんど出現しなかったため, Fe_xC中x値をx=2.5とし, 化学分析によって得た全炭素濃度を用いて遊離炭素濃度を算出し

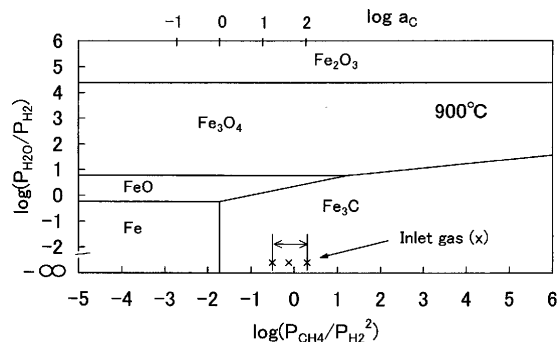


Fig. 1. Equilibrium phase diagram for Fe-C-H-O system at 900°C.

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。

代表的な反応後ペレットの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すべて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-CH₄-H₂S混合ガスによる鉄鉱石ペレットの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

本研究では, 前報^{10,11)}のような炭化鉄Fe₃C(θ相), Fe_xC(χ相)が共に存在している例はほとんどなく, 炭化鉄としてはほとんどFe₃C(θ相)のみが存在した。

(2) 時間依存性

ペレットを反応温度800°C, 混合ガス中H₂とCH₄の流量比H₂/CH₄=500/500 (cm³/min), P_{H₂S}/P_{H₂}=1.05×10⁻⁴ (*i_S*=0.05)で所定時間部分反応後の各生成物濃度の経時変化をFig. 2(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。還元の終了間際(反応時間10分)になってから炭化が始まる。40 min (*f_θ*=0.837)ほどで炭化はほぼ停滞する。その後, 時間と共に遊離炭素濃度が漸増していくが, *f_θ*値の増減はなかった。

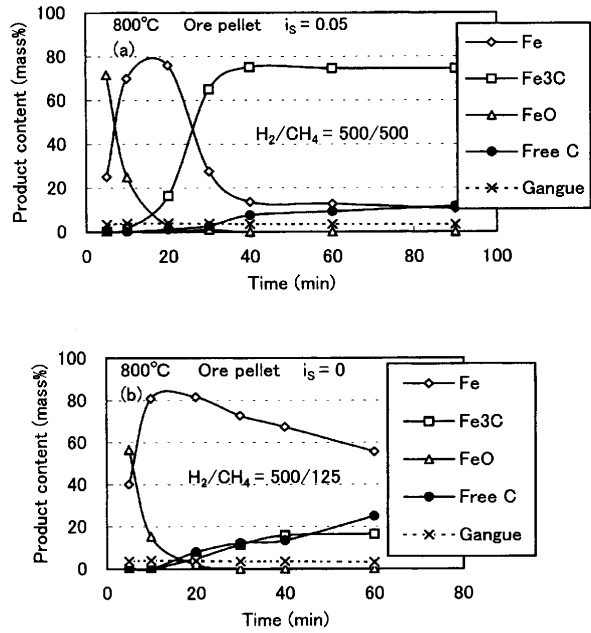


Fig. 2. Variation of product contents with reaction time at 800°C for ore pellets. (One stage) (a): with H₂S, (b): without H₂S.

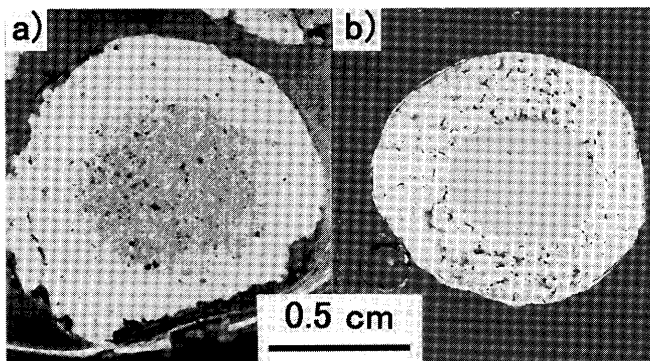


Fig. 3. Some etched cross sections for partially reacted pellets, showing outer iron carbide layer is formed topochemically. (One stage: $H_2/CH_4=500/500$ (cm³/min), $i_s=0.05$, 30 min) (a): Ore pellet, 800°C, $f_\theta=0.68$, (b): Reagent pellet, 950°C, $f_\theta=0.69$

また、反応を中断したペレットの断面組織観察によれば、800~950°Cの反応温度において炭化鉄層の形成はペレット表面よりおおむねマクロにトポケミカル的に進行していることが知られた。代表例をFig. 3(a)に示す。

一方、H₂S無添加の場合をFig. 2(b)に示す。10 min 辺りからθ炭化鉄が生成し始めるが、その濃度は17 mass%程度に増加後は頭打ちになる。同時に10 min 辺りから遊離炭素が増加し始め、60 min で26 mass%にもなった。この遊離炭素はペレット表面部に生成し、60 min 反応後の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、Fig. 2(a)より炭化が終了している反応時間60 minとした。

(3) 反応ガス中硫黄指標 i_s 依存性

ペレットを900°C、H₂-CH₄-H₂S混合ガス中 $H_2/CH_4=$

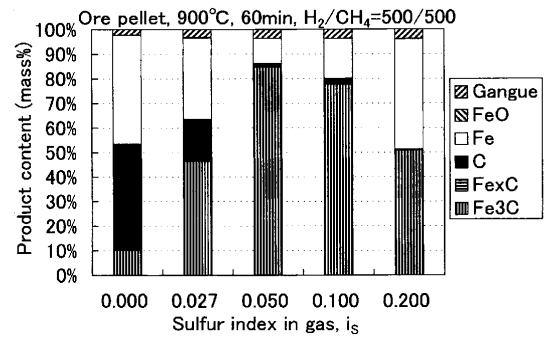


Fig. 4. Sulfur index dependence of product contents at 900°C for ore pellets. (One stage)

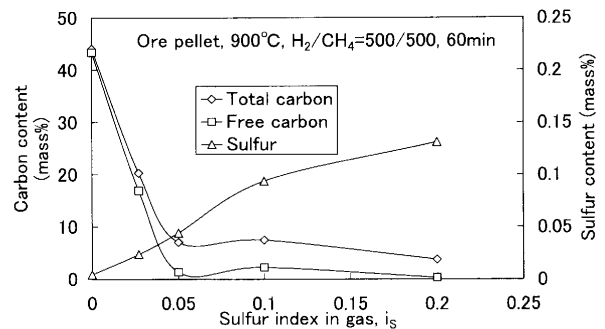


Fig. 5. Sulfur index dependence of carbon and sulfur contents in product at 900°C for ore pellets. (One stage)

500/500 (cm³/min)の条件において60 min 反応させた場合に得られた各生成物濃度と炭素、硫黄濃度に及ぼす反応ガス中硫黄指標 i_s 依存性をそれぞれFig. 4とFig. 5に示す。 $i_s=0$ ではθ相=10 mass%、Free C=43 mass%とθ相の生成は少なく遊離炭素が相当多いが、 $P_{H_2S}/P_{H_2}=1.95 \times 10^{-4}$ ($i_s=0.05$)ではθ相=85 mass%、Free C=1.4 mass%であり、θ相の生成率は極大値を示し、同時に遊離炭素はわずかである。これ以上 i_s 値が増大するとθ相濃度が減少した。

Fig. 5に示すように $i_s=0.05$ 以上において遊離炭素析出がかなり抑制されている。他方、生成物中硫黄濃度は i_s 値の増加に伴い増加した。 $i_s=0.05$ では約0.04 mass% Sと比較的低濃度であり、遊離炭素析出も少なく、しかもθ相の収率は前記のように極大値を示した。したがって、反応に及ぼすH₂S有無に関する比較には $i_s=0.05$ の条件とした。

(4) 反応ガス中CH₄流量依存性

ペレットを800~950°C、H₂-CH₄-H₂S混合ガス、 $i_s=0.05$ で60 min 反応させた場合に得られた炭化率の反応ガス中CH₄流量依存性(水素ガス流量500 (cm³/min))をFig. 6に示す。900°CにおいてはCH₄流量依存性が少なく高い炭化率を示した。

(5) 反応温度依存性

ペレットを $H_2/CH_4=500/500$ (cm³/min)、 $i_s=0.05$ の条件にて60 min 反応させた場合に得られた各炭化率に及ぼす反応温度依存性をFig. 7に示す。800, 900°Cでは炭化率は0.8以

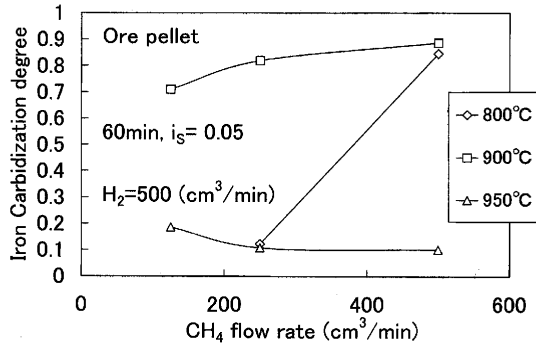


Fig. 6. CH₄ gas flow rate and temperature dependence of iron carbidization degree for ore pellets. (One stage)

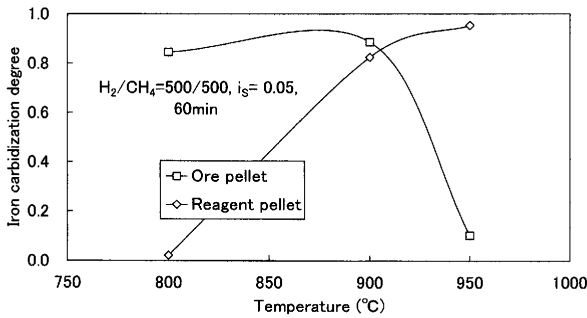


Fig. 7. Temperature dependence of iron carbidization degree for ore pellets and reagent pellets. (One stage)

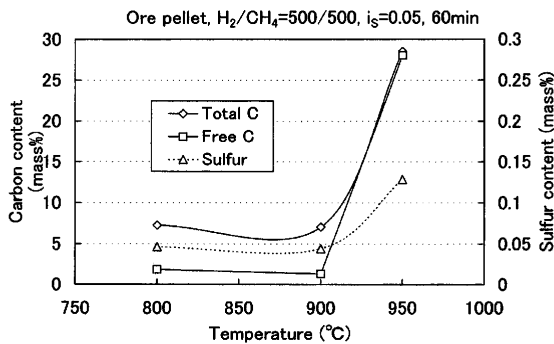


Fig. 8. Temperature dependence of carbon and sulfur contents in product for ore pellets. (One stage)

上であるが、950°Cでは0.1程度に低下した。950°Cでは煤生成が激しかった。一方、比較として試薬ペレットでは900、950°Cで高い炭化率を示した。Fig. 8にFig. 7の条件にて反応後の炭素、硫黄濃度に及ぼす反応温度依存性を示す。800、900°Cでは硫黄濃度は0.05 mass%以下に抑制され、同時にほとんど煤生成はなく前記のように高い炭化率を示した。950°Cでは煤と硫黄の両濃度が増大した。

(6) ペレットのふくれ

反応後ペレットのふくれ率は鉱石ペレット、試薬ペレットでそれぞれ9~30%、-40~1%、程度であった。ただし、煤の多いものでは100%を超えるものもあり、ペレットの崩壊が起こった。

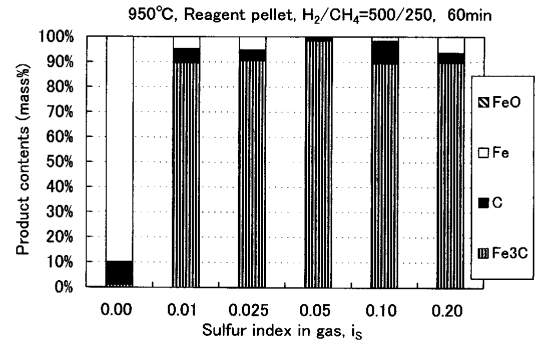


Fig. 9. Sulfur index dependence of product contents at 950°C for reagent pellets. (One stage)

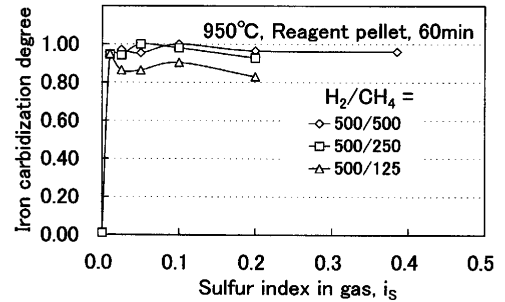


Fig. 10. Sulfur index and CH₄ gas flow rate dependence of iron carbidization degree at 950°C for reagent pellets. (One stage)

3.2 試薬ペレットの還元、炭化同時反応

試薬ペレットの一段階反応に関して次の(1)~(3)の結果を得た。

(1) 反応ガス中硫黄指標 *i*_S 依存性

ペレットを950°C、H₂/CH₄ = 500/250 (cm³/min)の条件において60 min反応させた場合に得られた各生成物濃度の反応ガス中硫黄指標 *i*_S 依存性をFig. 9に示す。*i*_S = 0.01以上においてθ相が約90 mass%以上となった。遊離炭素は*i*_S = 0.05において最も少なくFree C = 1.6 mass%であった。*i*_S = 0ではFree C = 9.2 mass%であり、θ相の生成はほとんどなく、他は金属鉄のみであった。また、反応後炭素、硫黄濃度に及ぼす硫黄指標 *i*_S 依存性はFig. 5と同様な変化を示した。すなわち、*i*_S = 0.05での遊離炭素の極小、*i*_S = 0.1での遊離炭素の増大結果はOre pelletのFig. 4, 5でも示された。しかし、試薬ペレットのH₂/CH₄ = 500/125 (cm³/min)の条件では見られなかった。

また、反応途中のペレットの断面組織観察によれば、Fig. 3(a)と同様に800~950°Cの反応温度において炭化鉄層の形成はペレット表面よりおおむ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. 3(b)に示す。

(2) 反応ガス中CH₄流量依存性

ペレットを950°CにおいてH₂-CH₄-H₂S混合ガスで60 min反応させた場合に得られた炭化率の反応ガス中 *i*_S 値とCH₄流量依存性(水素ガス流量500 (cm³/min))をFig. 10

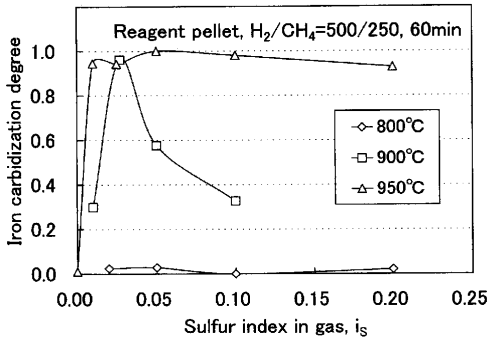


Fig. 11. Sulfur index and temperature dependence of iron carbidization degree for reagent pellets. (One stage)

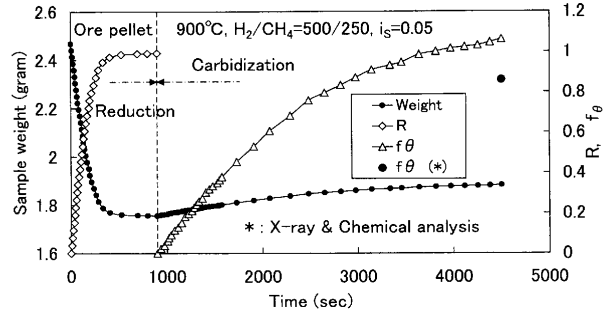


Fig. 13. Variation of weight and fractional reduction and carbidization with reaction time at 900°C for two staged process of ore pellet.

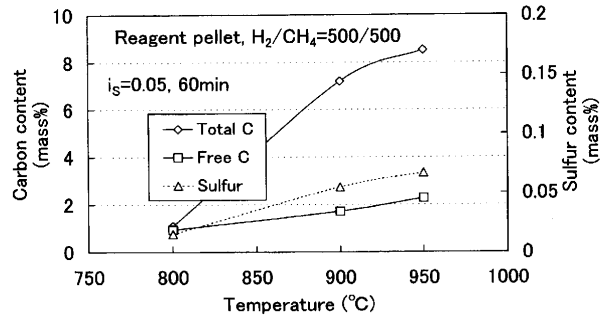


Fig. 12. Temperature dependence of carbon and sulfur contents in product for reagent pellets. (One stage)

に示す。CH₄流量が125~500 (cm³/min)においては炭化率への影響は少ない。*i_s*=0では炭化率はほとんど0であった。

(3) 反応温度依存性

ペレットのH₂/CH₄=500/250 (cm³/min)で60 min反応の場合に得られた炭化率に及ぼす*i_s*値と反応温度依存性をFig.11に示す。高温ほど炭化率が向上している。900°Cでは*i_s*=0.025が有利であった。Fig.12にはペレットのH₂/CH₄=500/500 (cm³/min), *i_s*=0.05, 60 min反応の場合に得られた炭素、硫黄濃度に及ぼす反応温度依存性を示す。900, 950°Cでは硫黄濃度が0.055~0.066 mass% Sと多少高めであるが、比較的遊離炭素が少なく高い炭化率を示した。

3.3 還元鉄ペレットの炭化反応

ペレットのH₂-CH₄-H₂S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2段階法によって還元鉄ペレットの炭化反応速度を求めた。

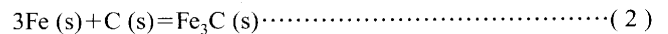
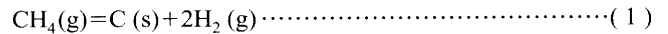
一例として鉄鉱石ペレットをH₂=500 (cm³/min), *i_s*=0.05にて金属鉄まで還元後、引き続いてCH₄=500 (cm³/min)を加えて、H₂-CH₄-H₂S混合ガスで炭化した場合のペレット重量の経時変化と、その重量から求めた反応率(還元率*R*, 炭化率*f_θ*)をFig.13に示す。重量から計算した最終炭化率*f_θ*は反応後ペレットのX線回折と化学分析結果から得られた炭化率よりもかなり高いことを示している。これは微量

硫黄存在下でも遊離炭素量が1.5 mass%と多少高かったためである。

4. 考察

4.1 炭化鉄の生成反応とH₂Sの影響

Fig. 2の各生成物濃度の経時変化やFig. 3の断面組織から示されるように、還元によって生成した金属鉄の表面より炭化がマクロに概略トポケミカルに進行していることが知られた。そこで、金属鉄表面において反応式(1), (2)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^{8,14)}。



硫黄なしの場合には活性な鉄表面において反応(1)が進行し、炭素が析出するが、一部の炭素は(2)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可能であると考えられる。これらがFig. 2, 4, 5, 9, 15(後述)における硫黄なし条件での大きな炭素析出結果の一つの説明である。

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¹⁵⁾。したがって、反応(1)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は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であると推察できる。Grabkeらは最近、CO-H₂-H₂O混合ガス中微量硫黄添加による炭化鉄の安定化に関して報告した¹⁶⁾。この中で彼らはAESによって炭化鉄表面にのみ硫黄成分の存在を確認している。これらが本研究の*i_s*=0.01~0.05辺りの条件において得られた炭化鉄の安定生成に対する説明である。

Table 1に示す試料、温度、ガス条件(*i_s*=0.05)にて60分間還元炭化(1段階法)あるいは還元後炭化(2段階法)

Table 1. Sulfur adsorption degree on iron carbide relative to the saturated adsorption state. (900°C, H₂/CH₄=500/500, i_S=0.05, 60 min carburization)

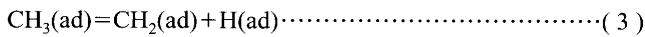
Pellet	Reaction stage	Specific surface area S(m ² /g)	Sulfur content in product (mass%)	Sulfur adsorption degree (%)
Ore	One	1.15	0.044	119
Reagent	Two	2.15	0.087	124

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、同表に示した。上記の硫黄吸着構造を基準とした¹⁵⁾。両条件とも得られた硫黄吸着率は100%を多少超えた。したがって、硫黄はほぼ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との反応による硫黄吸収や結晶粒界への硫黄浸入などが考えられる。

さらに Fig. 4, 5, 9 に示した高硫黄指標 i_S=0.1 での遊離炭素析出の増大の理由はさらに検討を要す。一つには Fe-O-S 系の融液が表面に生成し内部への浸炭が一部阻害された可能性も示唆される¹⁷⁾。

4.2 炭化初期速度

Grabke¹⁴⁾は γ-Fe の H₂-CH₄ 混合ガスによる浸炭速度に関して研究し、正方向の浸炭反応速度は P_{CH₄}/P_{H₂}^{1/2} に比例し、逆方向の脱炭反応速度は P_{H₂}^{3/2} に比例することを示した。そして、次の(3)式反応が律速過程であるとした。}



一例として、試薬ペレット、900°C, i_S=0.05, H₂/CH₄=500/500, 500/250, 500/125 (cm³/min) の条件下で2段階法にて得られた初期炭化速度 V_C (g/cm²s) を求め P_{CH₄}/P_{H₂}^{1/2} に対してプロットしてみた。これを Fig.14 に示す。V_C 値は反応前ペレットの単位幾何学的外表面積あたりの速度であり、0~100 sec の初期炭化期間より求めた。同図に見るように良い直線関係が得られた。この勾配より初期炭化速度定数 k_C (g/cm²s) が得られる。他の温度、試料の条件においても同様に良い直線関係が得られた。また硫黄なしの場合における V_C 値を Fig.14 と同様にプロットし、直線関係を仮定し、勾配より各 k_C 値を得た。}

Fig.15 に初期炭化速度定数 k_C の温度依存性を示した。高温ほど k_C の値は増大した。鉄鉱石ペレットのほうが試薬ペレットよりも高い k_C 値を示した。硫黄なしの場合の k_C 値は硫黄ありの場合の k_C 値よりも 5.1~30.8 倍大きかった。この図より求めた鉄鉱石ペレットにおける炭化反応の見かけの活性化エネルギー E は硫黄あり、なしの条件でそれぞれ 195, 45 kJ/mol であった。活性な固体鉄表面への硫黄吸着によるその触媒作用の低下が E 値の増加の一因と考える。

なお、Fig.14 で得られた V_C 値を反応ガスの炭素活量 a_C に対してプロットすると高い a_C 値では直線関係より偏倚した。a_C 値は反応式(1)の標準自由エネルギー変化値¹²⁾よ

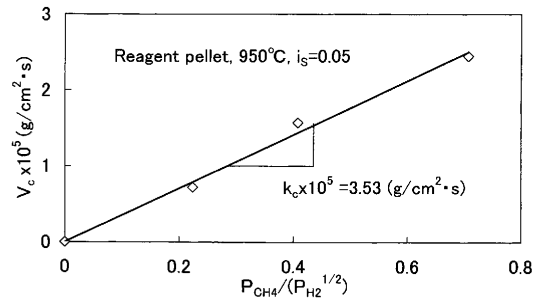


Fig. 14. Relation between initial carburization rate and P_{CH₄}/P_{H₂}^{1/2} at 950°C for reagent pellets. (Two stage)}

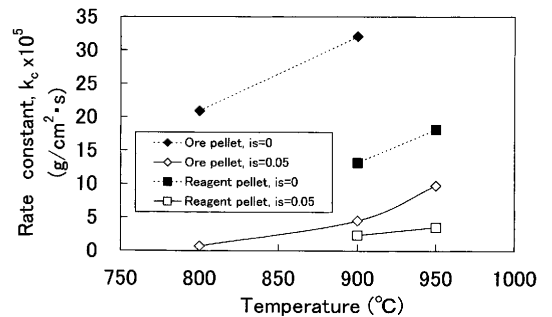


Fig. 15. Temperature dependence of initial carburization rate constants obtained for two staged process.

り算出した。以上より本研究の結果は Grabke が示した反応機構¹⁴⁾の支持を示唆した。これは同時に(3)式反応が固体鉄表面への炭素や硫黄原子の吸着に本質的に影響されない反応であることを暗示している。

また、Fig.15 に示された両ペレット試料における k_C 値の大きな違いは、ペレット内の脈石の有無、ペレットの気孔率や気孔構造の差などに一部起因されるものと考えられる。

本研究では、前報^{10,11)}でも示した未反応核モデルによって炭化反応速度の解析を試みたが、同モデルには適用できなかった。これは炭化鉄化と同時に反応後期に比較的多い遊離炭素が析出し、試料重量値に加算されたことが影響したものと考えられる。したがって、本研究では2段階法で得た初期炭化速度に関してのみ速度解析した。

4.3 従来の研究との比較

微量 H₂S 含有反応ガスによるペレット状炭化鉄合成に関する従来の研究と本研究とを比較するために鉄鉱石ペレットの2段階法にて得られた初期炭化速度 V_C 値の温度依存性を Fig.16 に示す。既報¹⁰⁾の 50%H₂-50%CO 混合ガスによる V_C 値の温度依存性は本研究による 50%H₂-50%CH₄ 混合ガスによるそれとは逆の結果となっている。すなわち CH₄ は高温ほど分解しやすいことが示される。既報と本研究を概観すると硫黄濃度が比較的低く高収率にて炭化鉄の安定生成が可能な温度条件としては、前者のガスでは 800°C が、後者のガスでは 900°C が推奨される。これらの条件で両者

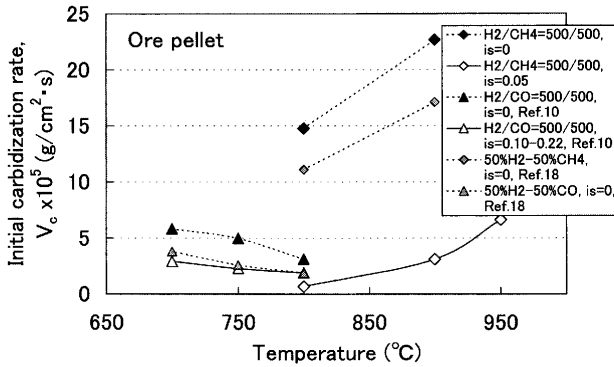


Fig. 16. Temperature dependence of initial carburization rates obtained for two staged process, including comparison with previous researches.^{10,18)}

の V_c 値をFig.16より読み取ると後者の V_c 値は前者の V_c 値よりも約1.65倍大きい。他方、硫黄なしの場合では、硫黄ありの場合と比べて、 V_c 値はH₂-CH₄混合ガスでは7.3~22倍、H₂-CO混合ガスでは1.7~2.2倍ほど増大した。

GudenauらはItabiraペレットを用いて硫黄なしの条件にて上述した両混合ガスによる初期炭化速度を測定している¹⁸⁾。彼らの得た V_c 値をFig.16に併示した。本研究のものよりも多少低値であったが、それらは全体的に本研究の結果に良く符合していた。

Hutchingsら¹⁹⁾は流動層にて鉄鉱石をH₂-CH₄混合ガスによって還元炭化し、反応後試料内全炭素の約1/3は炭化鉄であるとした。この結果は鉄鉱石内の微量硫黄成分の炭化鉄安定化への影響の観点からの検討も要するだろう。

中川ら⁶⁾も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。しかし、硫黄なしの条件下のため、炭化鉄収率が鉄鉱石銘柄や酸化鉄試料の種類にもかなり依存し、生成割合もそれほど高いものではなかった。反応後期には同時に遊離炭素もかなり生成し、また生成炭化鉄の一部は分解し遊離炭素と金属鉄が生成した。

本研究において、微量硫黄を含有するH₂-CH₄混合ガスによる炭化鉄の合成法は、H₂-CO混合ガスの場合よりも高温域で有利になること^{7,8)}、そして試薬ヘマタイトペレットや工業用鉄鉱石ペレットにも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、工業用鉄鉱石ペレットや試薬ペレット単一球のH₂-CH₄混合ガスとの高温常圧下での還元炭化反応によるペレット状炭化鉄の合成に及ぼす微量H₂Sガス添加や800~950°Cにて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。

(2) 酸化鉄の還元反応がほぼ終了後に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。

(3) 炭化鉄収率は、工業用鉄鉱石ペレットでは800, 900°Cの温度で、試薬ペレットでは900, 950°Cの温度でそれぞれ高値を示した。両ペレットにおける炭化鉄収率の温度依存性の違いは脈石や性状の差異に一部起因することが示唆された。また、この収率は、反応ガス中硫黄指標 $i_s=0.05$ 辺りで最大となった。炭化鉄ペレット中硫黄濃度は0.05 mass%以下に抑制することが可能であった。

(4) 2段階法によって得られた微量H₂S存在下での還元鉄ペレットの炭化反応速度は未反応核モデルには適用できなかった。得られた初期炭化速度 V_c 値の導入混合ガス組成依存性はGrabkeによる以前の研究結果に符号した。これら V_c 値は高温ほど増大した。前報のH₂-CO混合ガスの場合は炭化反応は逆に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、そして実験に協力した学部生柴田英貴、益田佳明両君に感謝します。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 (-),
- i_s : 反応ガス中硫黄指標 (-), $i_s=(P_{H_2S}/P_{H_2})/(P_{H_2S}/P_{H_2})_e, (P_{H_2S}/P_{H_2})_e$ は Fe/FeS平衡の $(P_{H_2S}/P_{H_2})_e$ 値,
- E : 炭化反応の見かけの活性化エネルギー (kJ/mol),
- f_θ : θ 炭化鉄(Fe₃C)基準の炭化率 (-),
- k_c : 初期炭化速度定数 (g/cm²s),
- R : 還元率 (-),
- S : 比表面積 (m²/g),
- V_c : 初期炭化速度 (g/cm²s),

文献

- 1) F.M.Stephens, Jr.: *Steel Times Int.*, **13** (1989), 18.
- 2) G.H.Geiger and F.A.Stephens: *Ironmaking Conf. Proc.*, ISS, Warrendale, PA, (1993), 333.
- 3) B.A.Pollock: *Iron Steelmaker*, **20** (1993) July, 25.
- 4) R.Garraway: *Iron Steelmaker*, **23** (1996) June, 27.
- 5) New Steel: <http://www.newsteel.com/>, (1999) Mar.
- 6) H.Nakagawa, T.Murayama and Y.Ono: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 261.
- 7) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 8) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 9) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1053.
- 10) S.Hayashi, O.Asai, S.Sawai and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 208.
- 11) S.Hayashi, T.Yasuda and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 285.
- 12) O.Kubaschewski, E.LL.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, (1969), 378.
- 13) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5.
- 14) H.J.Grabke: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2972.
- 15) H.J.Grabke, W.Paulitschke, G.Tauber and H.Viefhaus: *Surf. Sci.*, **63** (1977), 377.
- 16) H.J.Grabke and E.M. M-Lorenz: *Steel Res.*, **66** (1995), 254.
- 17) S.Hayashi, Y.Iguchi and J.Hirao: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 281.
- 18) H.W.Gudenau, A.R.Janikow and F.Takahashi: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **51** (1980), 493.
- 19) K.M.Hutchings, R.J.Hawkins and J.D.Smith: *Ironmaking Steelmaking*, **15** (1988), 121.