

加圧下微量H₂S含有H₂-CO混合ガスによる ペレット中炭化鉄の生成速度

林 昭二*・安田 智成*²・井口 義章*

Formation Rate of Iron Carbide in a Pellet under Pressurized
H₂-CO Gas Mixtures Containing Traces of H₂S

Shoji HAYASHI, Tomonari YASUDA and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : Using a thermobalance, an industrial hematite pellet was reacted with pressurized H₂-CO gas mixtures at temperatures of 973~1073K to produce more effectively an iron carbide pellet. H₂S of low pressures unable to form FeS was added to the mixtures not to precipitate soot. Gas pressurization to 5 atm enhanced iron carbidization rates a few times more than those under 1 atm. This carbidization occurred as soon as metallic iron was formed on the outer surface of pellet even when unreduced iron oxides remained inside, finally leading iron percarbide χ (Fe₃C, Monoclinic), not θ (Fe₃C, Orthorhombic) as final products. During a moderate period, 4 phases of θ , Fe, FeO, and Fe₃O₄ existed macro-topochemically in turn from the outer layer. The lower temperature and the more gas pressure, the higher the iron carbidization rates. The minimum sulfur content in carbides was as low as 0.012 mass% S. Carbidization rates of a reduced iron pellet were analysed by an unreacted core model to investigate this process.

Key words: alternative iron source; iron carbide pellet; iron ore pellet; high temperature reaction; reduction and carbidization; pressurized 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¹⁻⁵⁾。炭化鉄の特徴として、(1)炭化鉄中高濃度炭素分（約6 mass% C）の熱利用、(2)鉄屑中有害不純物の希釈剤として有用、(3)再酸化性が小さいため、貯蔵、輸送が容易、(4)溶鋼への溶解性が良好、(5)溶鋼中空素を低減などの諸点が知られている。

著者らは最近小粒子状鉄鉱石の固定層(0.8 g Ore)や流動層反応装置内(20 g Ore)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⁾。さらに、前報⁹⁾で示したように工業用鉄鉱石ペレットの常圧下微量H₂S含有H₂-CO混合ガスとの反応においても同様に高収率で炭化鉄が生成可能であることがわかった。

そこで、本研究では、さらなる炭化鉄の生成速度の向上を目指し、5気圧までの加圧下での炭化鉄ペレットの生成挙動を調査した。反応ガスは前報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。還元、炭化同時反応（1段階法）と還元後に炭

化する2段階法によってペレットの加圧下反応実験を行い、炭化鉄の生成挙動をさらに追及した。反応ガス中のH₂Sと炭化鉄中の残留硫黄との関連についても検討した。

次に、加圧下還元鉄ペレットの炭化反応速度を前報でも使用した未反応核モデル^{10,11)}によって解析した。

2. 実験方法

2.1 試料、実験装置

前報⁹⁾で使用した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 g, 平均気孔率0.28）

実験装置は、5気圧までの加圧下での高温反応実験を可能とする耐熱耐圧鋼製の縦型反応管（内径3 cm, 長さ80 cm）内に設置された内径2.7 cmの石英反応管、反応ガス調製系、電気炉、熱天秤（歪みゲージ式荷重変換器, 最大荷重5 g, 感度0.5 mg）等から成る。電気炉はカンタル線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。反応用混合ガスは、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圧力、組成、流量に調整した。また、熱天

平成11年6月25日受付 平成12年1月15日受理 (Received on June 25, 1999; Accepted on Jan. 15, 2000)

* 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)

秤部には500 (cm³/min)のN₂ガスを流通させ、かつ反応部からの輻射熱遮蔽用の円板を中間部に設けることにより荷重感度の向上を計った。

2.2 ペレットの加圧下反応実験

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、熱天秤下部の石英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加圧下にて所定時間反応させる。その後、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。還元の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}=(0.6~4.2)×10⁻⁴に関して調べた。また、反応ガス中硫黄活量a_S=(P_{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⁶⁾。また、H₂-CO-H₂S混合ガス流量依存性を400~6000 (cm³/min)の範囲で調べた。

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, 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った。遊離炭素中には非晶質炭素を一部含むものもある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。

また、χ相(Fe_xC)の格子定数をWPPD法¹²⁾にて測定した。

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比表面積を測定した。

2.5 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。

χ相(Fe_xC)の存在が多くなるとf_θは1を超えることもある。

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結果を得た。

まず前報⁹⁾に示したが、ペレットを反応温度1073K、全ガス圧1 atm、50%H₂-50%CO混合ガス流量1000 (cm³/min)、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比較のためにFig. 1(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。この時点でペレット表面に金属鉄がかなり生成しているが、炭化はまだ起こっていない。還元の終了間際(反応時間20 min)にな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。100 min (f_θ=0.991)ほどで炭化はほぼ完了する。その後、時間と共にθ濃度が漸減していくが、正味の量は変化していない。(150, 200 minで共にf_θ=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。

一方、全ガス圧が5 atmの場合(P_{H₂S}/P_{H₂}=2.1×10⁻⁴)に得られた各生成物濃度の反応時間変化をFig. 1(b)に示す。5 minでFeOが67 mass%も残留しているがθ相が16 mass%ほど生成している。その後θ相は急激に増加してゆき30 minで90 mass%に達し、これ以降はχ相の生成も始まる。60 minでχ相は96 mass%に達した。(この時点でFree C=0.5, Gangue=3.7 mass%, f_θ=1.21, x=2.48)

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。

さらに、1 atm、H₂S無添加の場合は前報⁹⁾に示したが、72 minでθ炭化鉄は29.6 mass%、遊離炭素は7.5 mass%であった。この遊離炭素はペレット表面付近に生成するため以後の反応を遅滞させた。そしてこのペレットはほぼ崩壊状態であった。従って、H₂S無添加、5 atmの反応実験は本研究では遂行しなかった。

ペレット表面より順次、還元と炭化ポテンシャル勾配に伴いトポケミカル的に各反応が進行したと仮定し、各反応界面(無次元半径)の時間変化をFig. 1(b)の結果について計算し、Fig. 2に示した。ペレット径は不変とし、各反応生成物濃度とそれらのモル体積より計算した。1気圧では還元がほぼ終了してから炭化が開始したが、5気圧では強炭化力のためかなりの酸化鉄の残留状態でもペレット表面より炭化が開始していることが明らかとなった。5~20 min辺りの期間は4相(θ, Fe, W(FeO), M(Fe₃O₄))がペレット内に

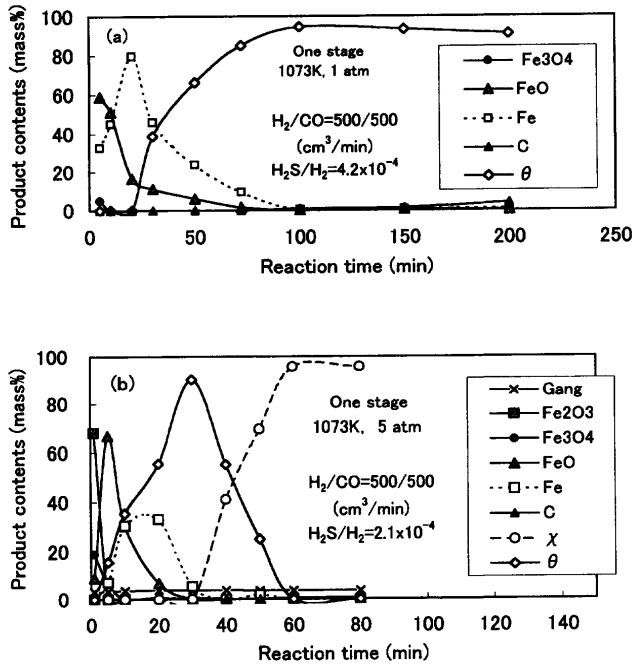


Fig. 1. Variation of product contents with reaction time at 1073K (One stage), (a): 1 atm, (b): 5 atm.

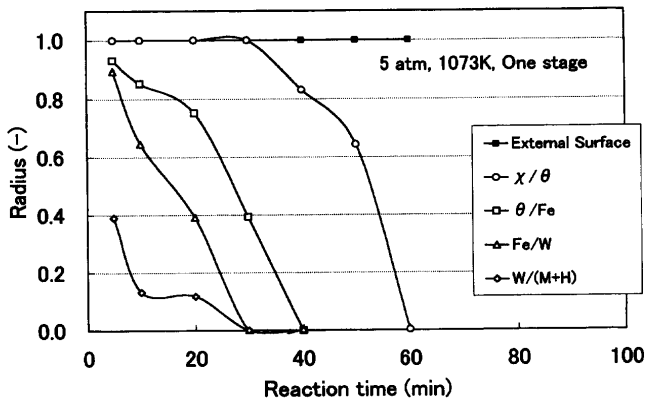


Fig. 2. Variation of calculated radii at product interface with reaction time at 1073K and 5 atm (One stage).

順次共存する。

3.2 還元鉄ペレットの炭化反応

ペレットのH₂-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を炭化した。以下(1)~(7)に炭化に及ぼす諸条件の影響などを示す。

(1) 全反応ガス流量依存性

5気圧下、 $P_{H_2S}/P_{H_2}=2.1 \times 10^{-4}$ 、 $H_2=500$ (cm³/min)で金属鉄まで還元後、COを加えて、 $P_{H_2S}/P_{H_2}=2.1 \times 10^{-4}$ を有する50%H₂-50%CO-H₂S混合ガスで炭化した場合に得られた $f_{\theta}=0.5$ に到達する炭化時間 $t_{0.5}$ の全混合ガス流量依存性をFig. 3に示す。1000 (cm³/min)辺りより $t_{0.5}$ 値への影響が少なくなっている。以後、全混合ガス流量は1000 (cm³/min)とした。

(2) 炭化時間依存性

還元鉄ペレットを5気圧、1073K、50%H₂-50%CO混合ガス流量1000 (cm³/min)、 $P_{H_2S}/P_{H_2}=2.1 \times 10^{-4}$ で所定時間炭化後に得られた各生成物濃度の炭化時間依存性をFig. 4に示す。15 minで $\theta=92$ 、 $\chi=4.2$ mass%であり、30 minで $\theta=32$ 、 $\chi=61$ mass%、 $f_{\theta}=1.13$ 、 $x=2.38$ となった。一方、1気圧の

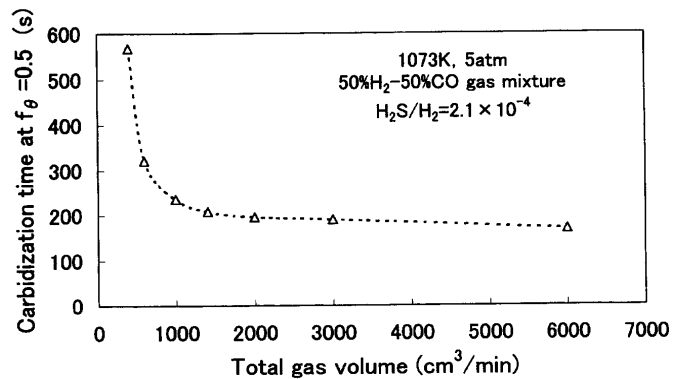


Fig. 3. Total gas volume dependence of carbidization time at $f_{\theta}=0.5$ at 1073K and 5 atm. (Two stage)

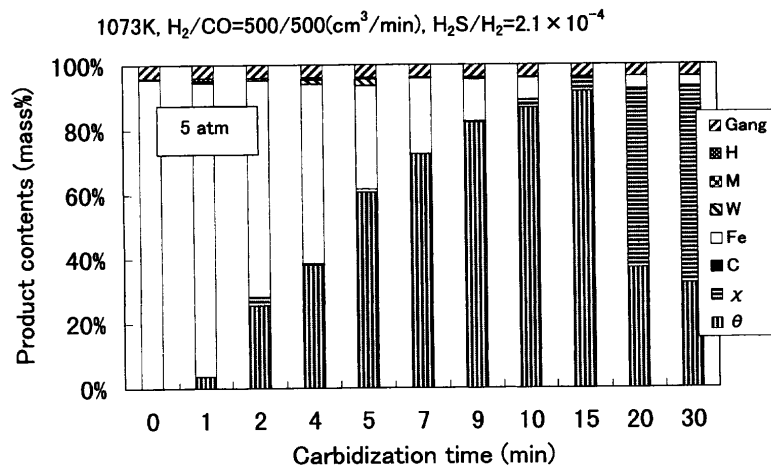


Fig. 4. Variation of product contents with carbidization time at 1073K and 5 atm. (Two stage)

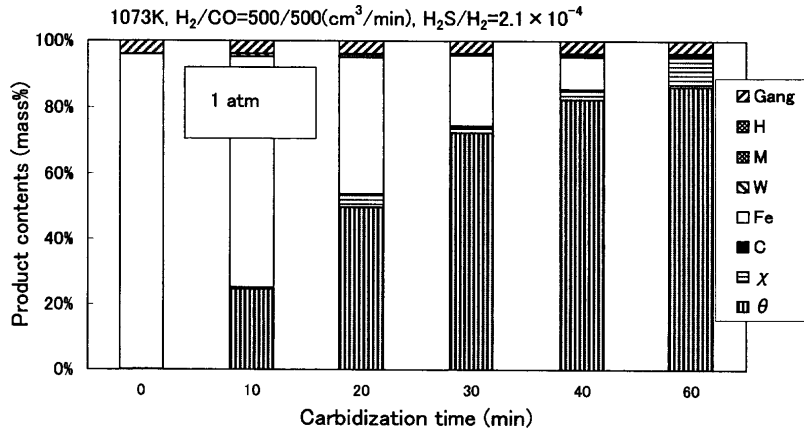


Fig. 5. Variation of product contents with carbidization time at 1073K and 1 atm. (Two stage)

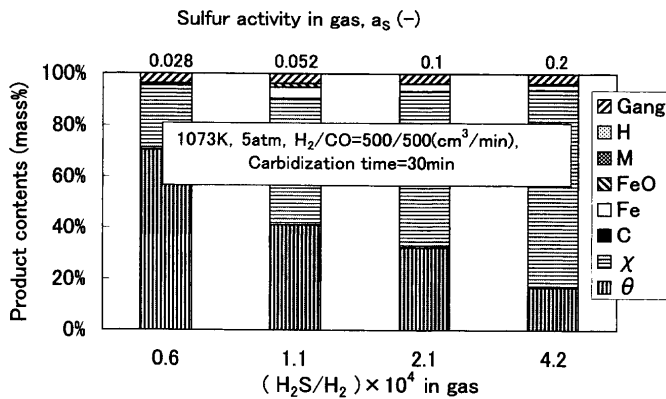


Fig. 6. P_{H_2S}/P_{H_2} or a_S dependence of product contents at 1073K and 5 atm. (Two stage)

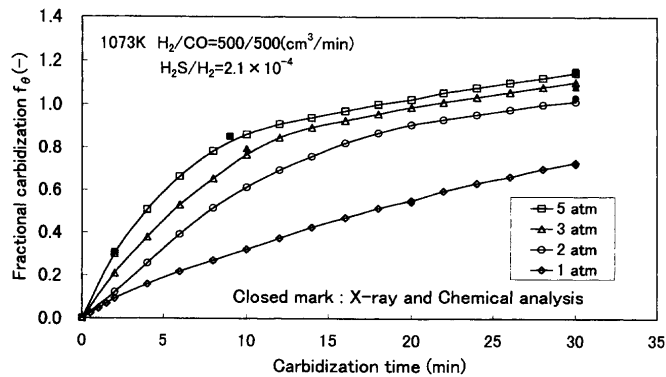


Fig. 7. Influence of total gas pressure and temperature on fractional carbidization with carbidization time at 1073K. (Two stage)

場合を Fig. 5 に示す。60 min でも $\theta=86$, $\chi=9$ mass%, $f_\theta=1.0$ であり, χ 相は少なかった。前報⁹⁾でもこれと同一反応条件における結果が示されたが, この場合には χ 相の生成はほとんど認められなかった。これは工業用ペレット使用のためと考えられる。

(3) 反応ガス中 P_{H_2S}/P_{H_2} 依存性

5 気圧, 1073K, $H_2/CO=500/500$ (cm^3/min) の条件において還元鉄ペレットを 30 min 炭化反応した場合に得られた各生成物濃度の反応ガス中 P_{H_2S}/P_{H_2} 依存性を Fig. 6 に示す。 H_2S 無添加では煤生成が激しいため $P_{H_2S}/P_{H_2}=(0.6\sim 4.2)\times$

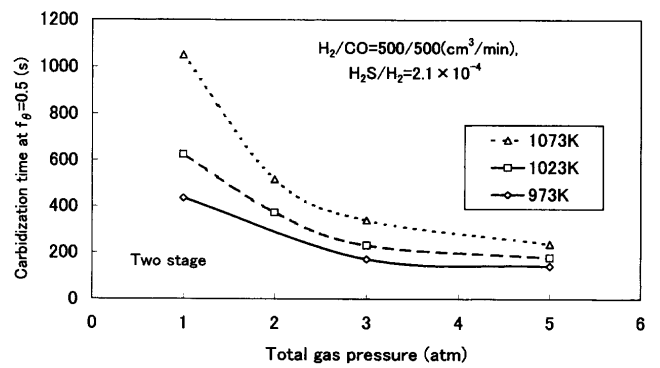


Fig. 8. Influence of total gas pressure and temperature on carbidization time at $f_\theta=0.5$. (Two stage)

10^{-4} について調べた。 H_2S 量の増加に伴い θ 相の他に χ 相の収率が増大することが知られた。

(4) 全反応ガス圧力依存性

全ガス圧力を 1, 2, 3, 5 気圧に変化させ, 1073K, 50% H_2 -50% CO 混合ガス流量 1000 (cm^3/min), $P_{H_2S}/P_{H_2}=2.1\times 10^{-4}$ で還元鉄ペレットを炭化後に得られた炭化率 f_θ の炭化時間変化を Fig. 7 に示す。試料重量より計算した炭化率は X 線回折, 化学分析より得た炭化率 f_θ 値 (黒塗りマーク) に良く一致した。

また, $f_\theta=0.5$ に到達する炭化時間 $t_{0.5}$ の全反応ガス圧力依存性を Fig. 8 に示す。3 気圧以上で加圧の効果は少なくなるが, 1073K では常圧と比べ 5 気圧の加圧によって 4.5 倍も早く炭化が進行した。

(5) 炭化反応温度依存性

Fig. 8 では, 還元鉄ペレットを所定時間炭化後に得られた $f_\theta=0.5$ に到達する炭化時間 $t_{0.5}$ の炭化反応温度依存性も示されている。これより 1073K よりも 973K の低温のほうが 1.7~2.4 倍早く炭化が進行している。

(6) χ 炭化鉄の不定比性と格子定数

本研究において χ 相 Fe_xC の不定比は $x=1.7\sim 2.5$ となった。高圧で長炭化時間の条件ほど x 値は低値を示した。また, 低い x 値ほど χ 相 (Fe_xC 単斜晶) の格子定数 a, c は減少し, b は増加する傾向が認められた。Fig. 9 に 格子定数 a

と x 値関係を示す。 θ 相と χ 相は似た構造をとるが¹³⁾、 χ 相の不定比性に関してはさらに検討を要す。

(7) 反応後ペレットのふくれ

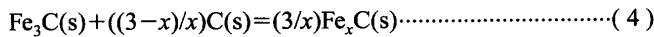
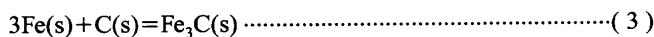
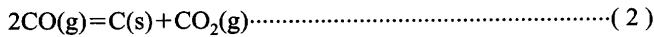
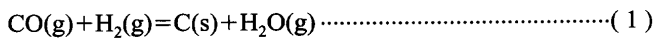
反応前後のペレット径より算出した反応後ペレットのふくれ率は2段階法で0~30%程度であった。

4. 考察

4.1 炭化鉄生成反応に及ぼす各種条件の影響

(1) 硫黄

Fig. 3~5の各生成物濃度の経時変化に見るように、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)~(4)に従って θ や χ 炭化鉄あるいは遊離炭素が生成されると考えられる¹⁴⁾。



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)、(4)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

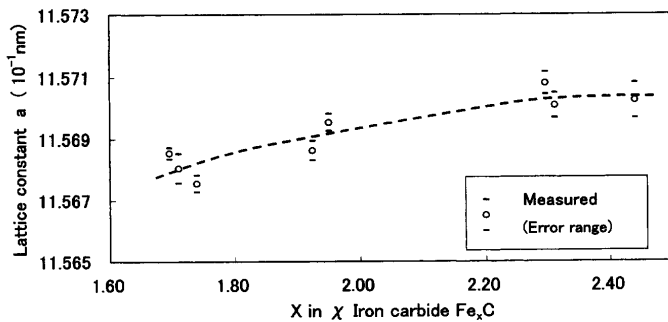


Fig. 9. Variation of lattice constant a with x in χ carbide Fe_xC .

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¹⁵⁾。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 $\text{C}(2 \times 2)$ 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。

次にFig.10に示す温度、ガス条件にて $f_\theta \approx 1$ まで炭化(2段階法)し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、それらを $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 値と共に同図に示す。上記の硫黄吸着構造を基準とした¹⁵⁾。硫黄吸着率は低 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 値では12~25%であったが、 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} = 2.1 \times 10^{-4}$ 以上で89%を超え、硫黄はほぼ飽和吸着の状態であったと推察される。同図中に併示したように40 minの還元終了段階では飽和吸着状態よりもおよそ0.6~2.6倍の硫黄吸着率を示したが、炭化の初期から中期段階でかなりの硫黄が除去されていることがわかった。100%を超えた理由としてペレット内の石灰成分との反応による固定化や金属鉄などの亜粒界中への硫黄浸入などが考えられる。

次に、本研究と同様な微量H₂S含有50%H₂-50%CO混合ガスの鉄鉱石小粒子との2段階法による固定層反応実験¹⁷⁾において得られた炭化中排ガス分析の結果をFig.11に示す。炭化期間では、5気圧とも(2)反応よりも(1)反応の進行が優勢になることがわかった。

(2) 加圧

Le Chatelier-Brownの原理に従うと、反応ガスの加圧によって、炭化反応式(1)、(2)ともガス成分のモル数が減少

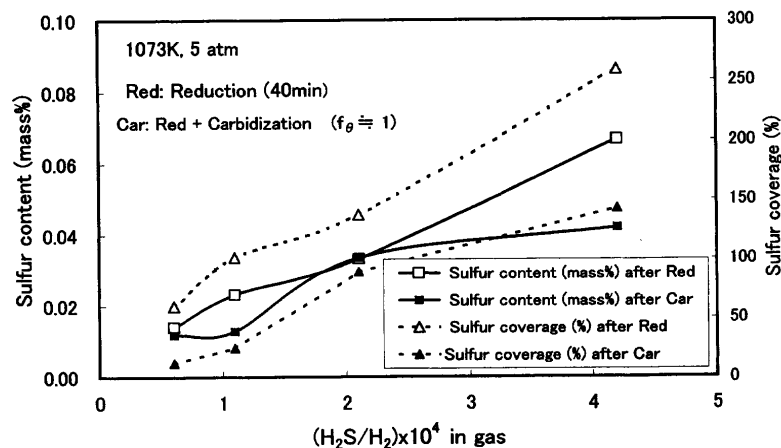


Fig. 10. $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ dependence of sulfur content and sulfur coverage for iron carbide and reduced iron at 1073K and 5 atm. (Two stage)

する方向、すなわち反応(1), (2)とも正方向に反応が進むことが示される。これは両反応とも炭化が促進される方向であり、得られた本研究結果を定性的に説明している。定量的には炭化反応駆動力 ΔC_{CO} を用いて後述の Fig.14 に説明される。

酸化鉄ペレットの H_2 -CO 混合ガスによる還元反応速度に及ぼす加圧の影響に関する既往の研究¹⁸⁾を参照すると、5気圧の加圧においても5~6割程度還元促進するのみである。還元後半には煤析出が起こる。一方、本研究の微量硫黄添加下では煤析出なしで5気圧の加圧までペレットの炭化鉄化の促進が持続し、973K~1073Kで3.1~4.5倍の大きな促進が見られた。(Fig. 8)

(3) 温度

Fig. 8 に示したように低温、高圧ほど炭化反応速度は速い。炭化反応速度の温度、圧力依存性は後述 Fig.14 の炭化反応駆動力のそれらの依存性と全体的によく対応している。

4.2 未反応核モデルによる炭化速度の解析

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 Fig.11 より反応式(1)によって概ね進行しているとしてよい。そこで、反応式(3)と組合わせて主要な炭化鉄 Fe_3C 生成反応式を次式(5)とし、 θ 相生成区間(概ね $f_\theta < 1$)に適用した。

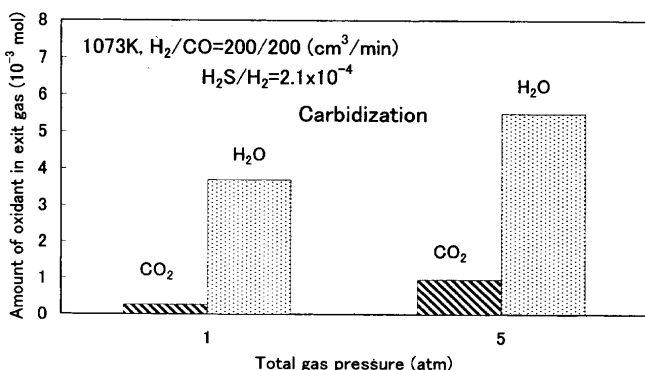
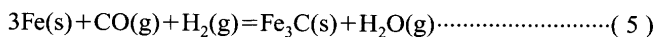


Fig. 11. Amount of oxidant gas in exit gas during carbidization with 1 and 5 atm. (Results obtained in fixed bed reaction tests of iron ore fines. (Two stage))

Table 1. Several parameters for carbidization rates analysis and the parameters D_e and k_c derived from the unreacted core model. (Carbidization: gas volume of 50% H_2 -50%CO gas mixture=1000 (cm^3/min))

Temp. (K)	D_{H_2-CO} (cm^2/s)	μ_m (poise)	ρ (g/cm^3)	P_{CO}^b	P_{CO}^o	$P_{CO_2}^o$	$P_{H_2}^o$	$P_{H_2O}^o$	$P_{CH_4}^o$	$K_{(5)}$	k_f (cm/s)	D_e (cm^2/s)	k_c (cm/s)	δ (-)
1073	1.44	4.13×10^{-4}	8.51×10^{-4}	2.5	1.680	0.444	2.143	0.520	0.212	0.144	1.817	0.175	0.217	0.121
1023	1.32	4.00×10^{-4}	8.93×10^{-4}	2.5	1.280	0.656	1.987	0.775	0.303	0.305	1.673	0.114	0.317	0.086
973	1.21	3.87×10^{-4}	9.39×10^{-4}	2.5	0.877	0.863	1.769	1.075	0.417	0.693	1.689	0.083	0.578	0.069

P_{CO}^b : CO partial pressure in inlet gas relative to atmospheric pressure (-),
 P_i^o : Equilibrium partial pressure of gas species relative to atmospheric pressure (-), $K_{(5)}$: Equilibrium constant of reaction (5) (-),
 Empirical equations for D_e and k_c : $\log k_c = 4465/T - 4.839$, $\log D_e = -3380/T + 2.382$,

そして、反応界面での炭化反応速度が $k_c(1+1/K_{(5)}) (C_{CO}^i - C_{CO}^o)$ 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^{10,11)}は次式で表される。(記号欄参照)

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

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(7), (8)を用いて計算した。

$$k_f = (1/k_g + 4\pi r_0^2/V_T)^{-1} \dots\dots\dots (7)$$

$$k_g = (2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3})D_{H_2-CO}/2r_0 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 V_T はガス流量、 D_{H_2-CO} は2成分ガス拡散係数であり全ガス圧に反比例する。(藤田の式¹⁹⁾で算出) u はガス流速で管横断面平均速度の2倍をとる¹¹⁾。 ρ はガス密度、 μ_m は混合ガスの粘性係数であり、Hirschfelderの式²⁰⁾とWilkeの式²¹⁾より求める。

COの平衡濃度 C_{CO}^o はGoto法(多成分多相系平衡計算プログラム)²²⁾を用いて H_2S は微量なため C-H-O 3成分系として求めた。熱力学データは文献²³⁾を参照した。本解析では析出炭素を炭素活量の基準、すなわち $a_C=1$ とし、炭化鉄の活量も析出炭素の活量と同一であるとした。この仮定は(3)式反応の標準自由エネルギー変化値²⁴⁾が小さいため概ね妥当である。そこで、(5)式反応の標準自由エネルギー変化値 $\Delta G_{(5)}^o$ は(1)式反応のそれと同一と見なせ、次の(9)式²³⁾を用いた。

$$\Delta G_{(5)}^o (\text{cal/mol}) = -30550 + 4.48T \log T + 18.74T \dots\dots\dots (9)$$

5気圧の条件におけるこれらの各計算結果を Table 1 に示す。次に式(6)の左辺を Y とし、 $3f-2f^2$ を X とし、 X に対して Y をプロットしたとき、直線関係が得られ、その直線の勾配と切片の値から、それぞれ D_e と k_c 値が求められた。これらの値を Table 1 に併示した。

Fig.12 に、5気圧にて3水準の温度で得られた還元鉄ペレットの炭化率 f_θ 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

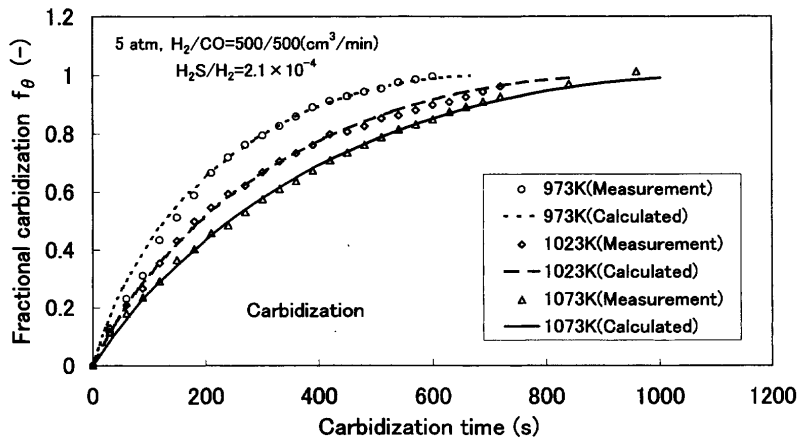


Fig. 12. Comparison of measured with calculated fractional carbidization obtained from an unreacted core model. (Two stage)

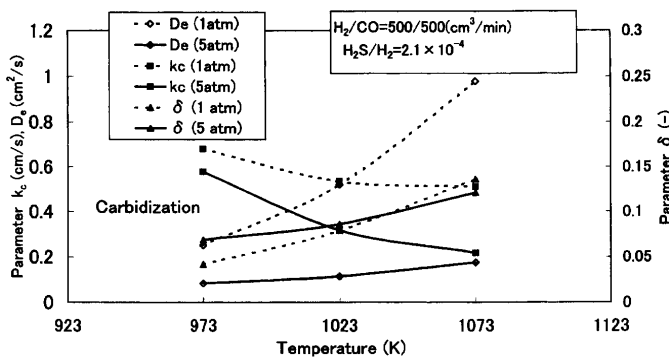


Fig. 13. Temperature dependence of D_e , k_c , and δ values derived from carbidization rate analysis. (Two stage)

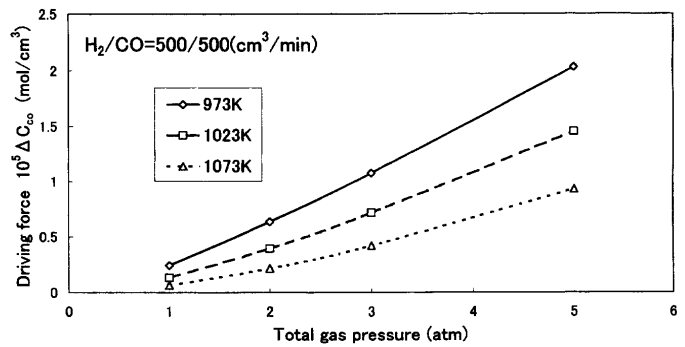


Fig. 14. Variation of calculated carbidization driving force with total gas pressure and temperature.

は全体的によく対応している。

前報⁹⁾の1気圧と本研究の5気圧で得られた D_e と k_c 値、および拡散率 δ 値の温度依存性をFig.13に示す。高温ほど D_e は増加し、 k_c は減少した。1から5気圧の加圧によって D_e は約1/5となり、 k_c は約1/2となった。この D_e の低下は D_{H_2CO} の圧力依存性と対応している。また D_e 値の温度変化に対応して δ 値も高温ほど増大している。 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。1気圧と5気圧で δ 値はほぼ一致している。従って、気孔構造的には差は少なかったといえる。

前報⁹⁾の1気圧における炭化反応の各抵抗比は $f_\theta=0.6$ 、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。一方、本研究の5気圧では各抵抗比は $\Omega_1=0.199$ 、 $\Omega_2=0.409$ 、 $\Omega_3=0.392$ と計算でき、拡散と反応の混合律速の傾向を示した。これは1気圧よりも5気圧のほうが D_e の低下がより大きいため Ω_2 が増大したためである。

また、炭化反応駆動力 ΔC_{CO} の全ガス圧力と反応温度との関係をFig.14に図示した。高圧、低温程 C_{CO} 値が低下するために ΔC_{CO} 値は増大している。1と5気圧での比

Table 2. Comparison of this work with previous works for the carbidization process of their samples by 50%H₂-50%CO gas having traces of sulfur at 1073K.

Reactor	Reaction gas pressure (atm)	Reaction process	Type and weight of sample	Flow rate of reaction gas (NL/min)	Time to reach complete carbidization (min)	Ref.
Small static bed	1	One stage	Iron ore fine, 0.8 gram	0.4	35 - 40	6)
Fluidized bed	1	One stage	Iron ore fine, 20 gram	2.0	40	8)
Thermobalance (Single pellet)	1	One stage	Pellet, 2.5 gram	1.0	80	9)
Thermobalance (Single pellet)	1	Two stage	Pellet, 2.5 gram	1.0	70	9)
Thermobalance (Single pellet)	5	One stage	Pellet, 2.5 gram	1.0	25	This work
Thermobalance (Single pellet)	5	Two stage	Pellet, 2.5 gram	1.0	15	This work

(ΔC_{CO})_{5atm}/(ΔC_{CO})_{1atm}は高温程大きく、Fig. 8の結果と対応している。すなわち、 $f_\theta=0.5$ に到達する炭化時間 $t_{0.5}$ に及ぼす圧力の影響は ΔC_{CO} 値に対応しており、高温程圧力の影響は大きい。炭化速度は ΔC_{CO} に比例すると考えられるが、 D_e 値の低下による炭化鉄層内ガス拡散抵抗の増加要因を加味すると、加圧による炭化速度の増加をおよそ説明できる。

4.3 従来の研究との比較

微量 H_2S 含有 H_2 -CO混合ガスによる炭化鉄合成に関する従来の研究^{6,8,9)}と本研究との比較をTable 2に示す。完全炭化鉄化に要する炭化反応時間をみると文献6, 8の結果は常圧ペレットによる結果⁹⁾の約0.5倍となっている。これらの結果は粉鉱石を使用しているため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5気圧ペレットの場合には1気圧ペレットと比べてさらに0.21~0.31倍となっており、加圧効果は非常に大きい。

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工業用ペレットにも問題なく適用でき、特に、5気圧までの加圧は炭化速度を最大で4.5倍にまで高めることが確認された。

5. 結言

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単一球の50% H_2 -50%CO混合ガスとの高温化学反応による炭化鉄ペレットの合成に及ぼす加圧、微量 H_2S ガス添加、973K~1073Kにて反応温度等の影響を調査し、以下の結言を得た。

(1) 微量 H_2S 存在下では煤生成がなく、加圧は炭化速度を増し、 θ 炭化鉄(Fe_3C , 斜方晶)のみならず χ 過炭化鉄(Fe_xC , 単斜晶)の生成を促す。また、低温ほど炭化は速い。常圧と比べ5気圧の加圧は最大で4.5倍も炭化を促進する。

(2) 還元炭化1段階反応において次なる結果を得た。5気圧の加圧では常圧下よりも強炭化条件のためかなりの残留酸化鉄共存下でもペレット表面より炭化鉄が生成してゆき、反応途中では概略マクロにトポケミカルに4相(θ , Fe, W, M)共存区間を経て最終相 χ 炭化鉄が生成する。常圧下では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進行し、最終相 θ 炭化鉄が生成する。

(3) 常圧、加圧下ともに H_2O 生成を伴う炭化反応式(1)が優勢的に進行することが示唆された。

(4) 本研究条件下で χ 相の不定比 $x=1.7\sim 2.5$ を得、圧力や炭化時間が増すほど低値の傾向を示した。

(5) 加圧下では炭化鉄ペレット中硫黄濃度が約0.01 mass% Sにおいても完全炭化鉄化が維持された。

(6) 2段階法による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 は高温ほど増大した。 D_e は1から5気圧の加圧によって約1/5となった。

本研究の遂行にあたり、ペレット提供に対して(株)神戸製鋼所に感謝致します。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_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(mol/cm ³)
C_{CO}^i	: COガスの反応界面濃度(mol/cm ³)
C_{CO}^e	: COガスの平衡濃度(mol/cm ³)
d_c	: 炭化鉄中の炭素濃度(mol/cm ³)
D_e	: 炭化鉄層内ガス有効拡散係数(cm ² /s)
D_{H_2-CO}	: H_2 -COガスの分子拡散係数(cm ² /s)
f	: $1 - (1 - f_\theta)^{1/3}$ (-)
f_θ	: θ 炭化鉄(Fe_3C)基準の炭化率(-)
$\Delta G_{(5)}^\circ$: (5)式反応の標準自由エネルギー変化値(cal/mol)
$K_{(5)}$: 反応式(5)の平衡定数(-)
k_g	: ガス境膜内物質移動係数(cm/s)
k_f	: 収支抵抗を含めたガス境膜内物質移動係数(cm/s)
k_c	: 炭化反応速度定数(cm/s)
r_0	: ペレット半径(cm)
Re	: Reynolds number(-), $Re = 2r_0 u \rho / \mu_m$
S	: 比表面積(m ² /g)
Sc	: Schmidt number(-), $Sc = \mu_m / \rho D_{H_2-CO}$
T	: 反応温度(K)
t	: 時間(s)
u	: ガス流速(cm/s)
V_T	: T(K)における反応ガス流量(cm ³ /s)
ρ	: ガス密度(g/cm ³)
τ	: 迷宮度(-)
ε	: 気孔率(-)
μ_m	: 混合ガスの粘性係数(poise)
δ	: 拡散率 $\delta = D_e / D_{H_2-CO}$ (-)
ΔC_{CO}	: 炭化反応駆動力, $C_{CO}^b - C_{CO}^e$, (mol/cm ³)
$\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$: 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 Proceedings, ISS, Warrendale*, (1993), 333.
- 3) B.A.Pollock: *Iron Steelmaker*, **20** (1993) July, 25.
- 4) R.Garraway: *Iron Steelmaker*, **23** (1996) June, 27.
- 5) F.K.Iverson: *Iron Steelmaker*, **24** (1997) July, 1.
- 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) S.Hayashi, O.Asai, S.Sawai and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 208.
- 10) T.Yagi and Y.Ono: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (1968), 377.
- 11) S.Omi and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1888.
- 12) H.Toraya: *Powder Diff.*, **9** (1994), 272.
- 13) M.J.Duggin: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968), 1091.
- 14) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Trans.*, **5** (1974), 11.
- 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 and Y.Iguchi: *ICSTI/Ironmaking Conference Proceedings, vol. 57, ISS, Warrendale*, (1998), 883.
- 18) R.Takahashi, S.Kurozu and Y.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 336.
- 19) S.Fujita: *化学機械*, **15** (1951), 234; *化学工学*, **28** (1964), 251.
- 20) J.O.Hirschfelder, R.B.Bird and E.L.Spotz: *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 968.
- 21) C.R.Wilke: *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 517.
- 22) S.Goto, O.Ogawa and R.Shimpo: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **100** (1984), 439.
- 23) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, (1979), 358.
- 24) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 11.