

還元褐鉄鉱のCO-H₂-H₂S混合ガスによる流動層中での炭化挙動：還元温度と炭化温度の影響

井口 義章*・松原 宏治*²・林 昭二*Carbidization Behavior of Reduced Limonite Iron Ore with CO-H₂-H₂S Mixtures in Fluidized Bed: Influence of Reduction Temperature and Carbidity Temperature

Yoshiaki IGUCHI, Koji MATSUBARA and Shoji HAYASHI

Abstract : Iron ore particles of a limonite were completely reduced with H₂ at temperatures from 973 to 1273K in a laboratory scale fluidized bed. Then, at temperatures from 873 to 1073K, mainly at 973K, the reduced iron was exposed to H₂-H₂S mixtures (sulfur activity, $a_s=0.5$ or 0.1) for 3.6 ks and carbided with 80%CO-H₂-H₂S mixtures at the atmospheric pressure. The integrated rate equation for first-order reaction, $-\ln(1-f_\theta)=g(p_i, T)t$; can be fitted very well to the carbidity curves. It is found that the carburization rate per reduced iron unit surface area $g(p_i, T)/a_p^0$ slightly increases with increasing the reduction temperature. The value of $g(p_i, T)/a_p^0$ decreases with increasing the specific surface area of reduced iron, a_p^0 , which increases with decreasing the reduction temperature, and increases with increasing the carbidity temperature. The specific surface area and sulfur content of the reduced iron does not largely change during most period of the carbidity, but both of them start simultaneously to increase just after free carbon deposition starts at the latest stage for the carbidity of reduced iron at 973K. The best temperatures for producing iron carbide are concluded to be 1123-1173K for reducing limonite iron ore and 973K for carbiding the reduced iron.

Key words: iron carbides; carburization; reduced iron; CO-H₂-H₂S mixtures; adsorbed sulfur; sulfur inhibition; reduction temperature; carbidity temperature; specific surface area; fluidized bed; limonite.

1. 緒言

世界最初の炭化鉄商業生産が、世界最大のミニミル鉄鋼企業米国Nucor社によって1994年に始まった¹⁾。しかし、その炭化鉄プラントの操業は1999年始めに停止された。不成功に終わった原因の一つは、流動層における反応ガスのワンパス利用率が低すぎることであろう²⁾。著者ら³⁻⁹⁾は、CO-H₂混合ガスの一般的炭化鉄生成反応ガスにH₂SをFe/FeS平衡基準の硫黄活量が0.1~0.5となる濃度に混合することにより、ガス利用率を3倍以上に増大できることを見出した。硫黄のその顕著な効果は、硫黄が炭化鉄の分解を抑制し、炭素の析出を防止することから生じる。

本研究では、褐鉄鉱から、大気中において安定度の高い炭化鉄を速い速度で製造するために最適な条件を決定することを目的として、還元温度と炭化温度によって還元鉄の炭化挙動がどのように変化するかを調べた。

2. 実験方法

鉄鉱石粒子を還元・炭化するための実験装置は、実際のプロセスと同じ流動層とし、内径23 mmの実験室規模の反

応器を採用した。試料には1273Kでもスティッキングし難いオーストラリア産褐鉄鉱の0.15~0.21 mmの粒子を使用した。鉄鉱石の組成をTable 1に、還元と炭化に使用した流動層反応装置の模式図をFig. 1に示す。制御用熱電対は直径6 mmのアルミナ保護管に入れて、流動層中央部に設置した。重量25 gの鉄鉱石を、最初に973, 1073, 1123, 1173, 1223あるいは1273Kにおいて80%H₂-20%N₂混合ガスにより流動状態で完全に還元した。その後、温度をその還元雰囲気973Kまで降下させた。つぎに、還元鉄をFe/FeS平衡基準の硫黄活量 $a_s=0.5$ あるいは0.1のH₂-H₂S混合ガス(H₂S/H₂比はそれぞれ 4.7×10^{-3} , 9.4×10^{-4})に3.6 ks流動状態でさらすことによって、還元鉄の気孔表面に硫黄を吸着させた。それに引き続いて、還元鉄を973Kで80%CO-H₂-H₂S混合ガスにより流動状態で炭化した。炭化実験終了後N₂による流動状態で室温まで冷却した。還元・冷却、硫黄吸着、炭化のそれぞれの過程での流通ガスはマスフローコントローラーで流量制御した各成分ガスを

Table 1. Chemical composition of a limonite iron ore used in this study.

T.Fe	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C.W
56.74	0.18	2.42	4.46	8.43

平成12年8月31日受付 平成12年11月20日受理 (Received on Aug. 31, 2000; Accepted on Nov. 20, 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)

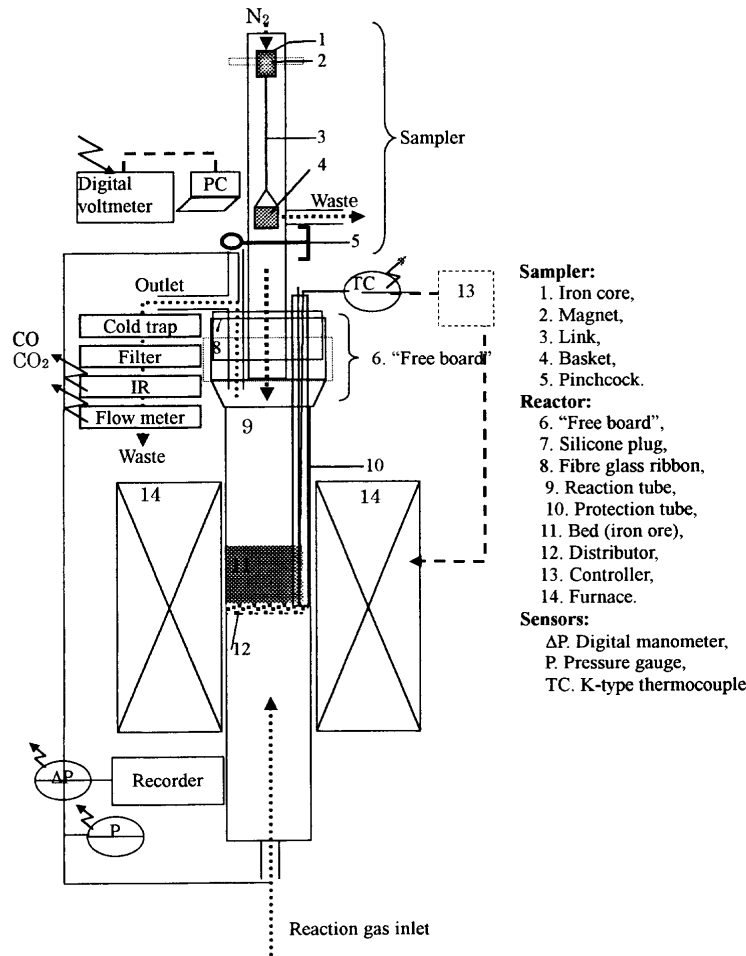


Fig. 1. A schematic diagram of the fluidized bed used in this study.

混合することによって調製した。炭化開始直前と、炭化期間中900sごとに流動層中に外径6mm×高さ8mmの鉄製のつるべを下ろして、約150mgの粒子をサンプリングした。つるべの操作は、Fig. 1に示した流動層上部ガラス管内のつるべを吊り上げている鉄芯をガラス管外部にあるリング状マグネットで操作することによって、反応ガス雰囲気乱すことなく行った。サンプリングした試料が入った鉄製のつるべは、直ちに流動層上部のガラス管中に吊り上げ、仕切バルブを閉じた後N₂気流中で室温まで冷却した。その後、つるべを大気中に取り出し、直ちに試料をアセトン中に投入した。試料は、炭化鉄(Fe₃C, Fe₅C₂)、金属鉄、酸化鉄についてはX線定量分析により、炭素と硫黄含有量については燃焼法による化学分析により分析した。その分析誤差は、X線分析については分析値の約±10%、炭素、硫黄についてはそれぞれ±0.01%、±0.005%である。また本研究では、流動層からの排ガスを赤外線ガス分析計とガスクロマトグラフで分析した。

完全に還元された直後の還元鉄と炭化途中でサンプリングした試料の比表面積を、BET法により窒素ガスを吸着ガスとして測定した。さらに、サンプリングした粒子を樹脂に埋め込み、粒子断面を研磨し、HNO₃+C₂H₅OH溶液で腐

食して、金属顕微鏡で観察した。

炭化の程度を表すために、炭化率 f_{θ} を、試料中Feの全モル数に対するFeと結合したCの全モル数の比をFe₃Cについてのその比(1/3)で規格化して、 $f_{\theta}=3[x_{\text{Fe}_3\text{C}}+2x_{\text{Fe}_5\text{C}_2}]/[3x_{\text{Fe}_3\text{C}}+5x_{\text{Fe}_5\text{C}_2}+x_{\text{Fe}}]$ によって定義した。ここで、 x_i は試料中成分*i*のモル分率であり、定量X線分析から求めた試料組成から計算した。

3. 実験結果

3.1 還元温度の影響

973, 1073, 1123, 1173, 1223, 1273Kで生成した還元鉄粒子の80%CO-20%H₂+H₂S混合ガスによる10.8ksまでの炭化過程における炭化鉄(Fe₃C, Fe₅C₂)、金属鉄、ウスタイト、遊離炭素、脈石についての組成(mass%)変化をFig. 2~7に示す。973~1123Kの低い温度での還元鉄は、未炭化の金属鉄を残すことなく、すべてセメント(Fe₃C)あるいは χ 相炭化鉄(Fe₅C₂)まで炭化される。一方、1173K以上の高い温度での還元鉄は、全量は炭化鉄に転換されず、約5%から約25%の未炭化の金属鉄が残留する。生成炭化鉄の種類については、1173Kと1223Kでの還元鉄は、Fe₃Cのほ

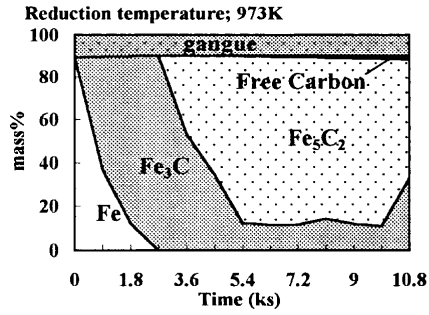


Fig. 2. Variation in the composition during the carbidization at 973K for the reduced iron particles at 973K.

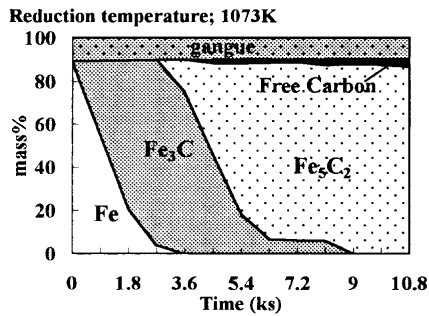


Fig. 3. Variation in the composition during the carbidization at 973K for the reduced iron particles at 1073K.

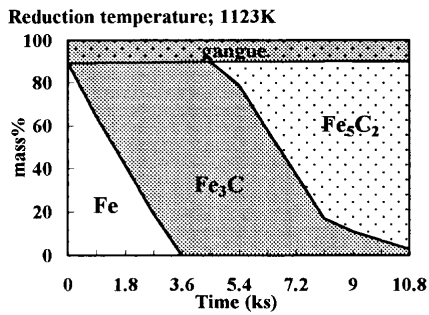


Fig. 4. Variation in the composition during the carbidization at 973K for the reduced iron particles at 1123K.

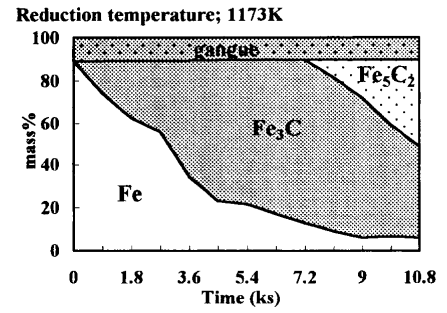


Fig. 5. Variation in the composition during the carbidization at 973K for the reduced iron particles at 1173K.

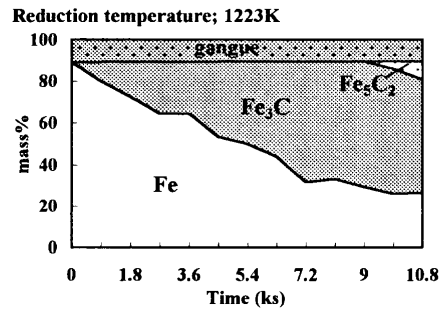


Fig. 6. Variation in the composition during the carbidization at 973K for the reduced iron particles at 1223K.

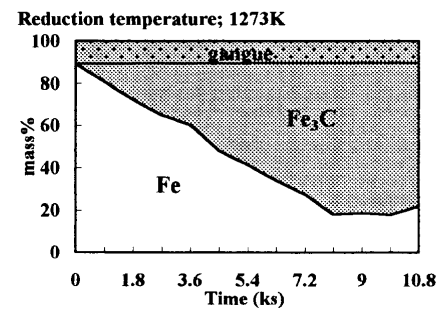


Fig. 7. Variation in the composition during the carbidization at 973K for the reduced iron particles at 1273K.

かに、一部 Fe_5C_2 まで炭化されるが、1273Kでの還元鉄は Fe_3C を超えては炭化されず、 Fe_5C_2 は生成しない。遊離炭素の生成は、炭化反応ガスに H_2S を添加したことによりほとんど抑制できたが、973、1073Kでの還元鉄については炭化時間が長くなると微量ではあるが認められた。しかし、金属鉄が一部未炭化のまま残留する、1173K以上の高い温度での還元鉄では、反応後半においても遊離炭素は生成しなかった。すなわち、還元温度を1173K以上に高くすることによって、炭素析出を防止できる。

Fig. 2~7に示した結果から計算した f_θ と時間の関係をまとめて973Kにおける炭化速度 df_θ/dt に及ぼす還元温度の影響としてFig. 8に示す。炭化速度は還元温度が上昇するにしたがって遅くなる。

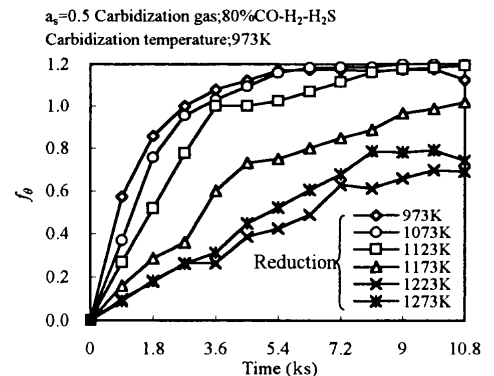


Fig. 8. Carbidization curves at 973K for the reduced iron at temperatures from 973 to 1273K.

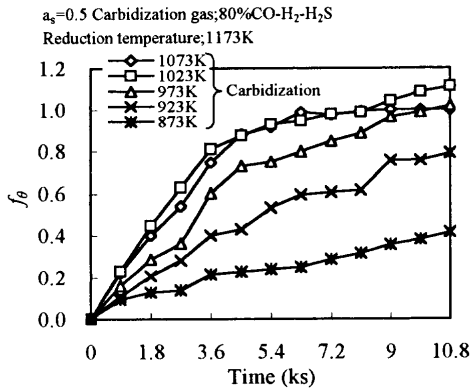


Fig. 9. Carbidization curves at temperatures from 873 to 1073K for the reduced iron at 1173K.

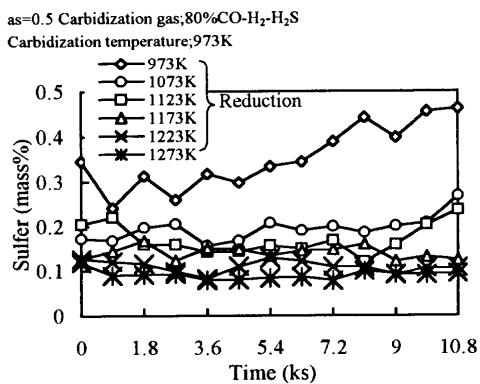


Fig. 10 Variation in the sulfur content during the carbidization at 973K for reduced iron at 973-1273K.

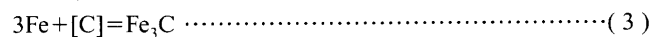
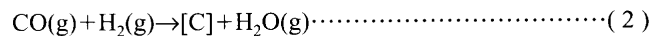
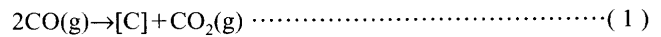
つぎに、1173Kでの還元鉄を873~1173Kで $a_s=0.5$ のH₂-H₂S混合ガスで硫黄を吸着させたのち、同一硫黄活量の80%CO-H₂-H₂S混合ガスで炭化して、炭化温度の影響を調べた。900sごとに採取した試料のX線回折とC, Sの化学分析の結果から計算した $f_θ$ と時間の関係をFig. 9に示す。炭化速度 $df_θ/dt$ は炭化温度が上昇するにしたがって速くなる傾向にあるが、973K以上の温度では大きな変化は見られない。Fig. 9の結果から、973Kが最適な炭化温度であると結論できる。

炭化過程における硫黄含有量の変化を、973Kから1273Kで還元し、973K硫黄吸着と炭化を行った試料についてFig. 10に示す。硫黄含有量はそれぞれの温度で生成された還元鉄について炭化中ほとんど一定である。そのほぼ一定の硫黄含有量は1273Kの0.07 mass%から973Kの0.25 mass%まで還元温度が低下するとともに増加する。一方、前報⁶⁾の赤鉄鉱からの炭化鉄の硫黄含有量は973Kの0.035 mass%から873Kでの0.065 mass%まで温度の低下とともに増加する。上述の結果を含めて大部分の炭化は $a_s=0.5$ の条件で行なったが、973Kでの還元鉄の973Kでの炭化についての一部実験を $a_s=0.1$ で行なった。その結果、炭化速度は $a_s=0.5$ の時の約2倍になり、硫黄含有量は $a_s=0.5$

の時の約2分の1になったが、炭素析出も同時に起こりやすくなった。そのため $a_s=0.5$ 条件を基本条件として実験を行った。

3.2 炭化速度

著者らの前報¹⁰⁾に還元鉄粒子に十分な流量の反応ガスを供給した時の還元鉄の炭化速度は、残留している金属鉄量に比例すること、すなわち $df_θ/dt=k(1-f_θ)$ の一次反応速度式に従うことが報告されている。還元鉄の気孔表面における、反応式(1)と(2)で示される浸炭反応が炭化の総括速度を支配すること、鉄中炭素の拡散と式(3)で示されるセメントイト生成反応は十分に速く反応抵抗にならないこと、還元鉄中未炭化金属鉄の体積に対するその気孔表面積の比が炭化期間中一定に保たれることを仮定すれば、その一次反応速度式は式(4)のように導かれる。



$$df_θ/dt = g(p_i, T)(1-f_θ) \dots\dots\dots (4)$$

式(4)は、炭化速度を固体反応物である還元鉄の未反応率 $(1-f_θ)$ と、H₂Sをも含めた反応ガスの分圧(p_i)と温度(T)の関数である浸炭速度 $g(p_i, T)$ に分離できることを表す。 $g(p_i, T)$ の値は温度、炭化ガスのガス組成、全圧が一定の条件では定数である。式(4)を $t=0$ での $f_θ=0$ から $t=t$ での $f_θ=f_θ$ まで積分して、式(5)を得る。

$$-\ln(1-f_θ) = g(p_i, T)t \dots\dots\dots (5)$$

炭化ガスは流動層を流れて流れるので、上流での反応(1)と(2)の生成ガスの反応ガス中での蓄積は、下流での炭化速度を遅らせる。そのため、実験結果として得られる、流動層中での還元鉄の炭化速度は、ほぼ完全に混合された層内での平均速度である。ここでは、流動層での反応ガスの利用率が比較的低いので流動層中のすべての還元鉄は流動層入口組成の反応ガスと反応すると近似して、一次反応の速度式が近似的に流動層での平均速度に適用できると仮定する。式(5)に基づく $-\ln(1-f_θ)$ 対 t プロットの結果をFig. 11に示す。実験ごとに、実験点を通して一本の直線が合理的に引ける。その直線の勾配から $g(p_i, T)$ の値が得られる。浸炭速度 $g(p_i, T)$ の還元温度による変化をFig. 12に示す。浸炭速度 $g(p_i, T)$ は還元温度の上昇とともに減少する。

3.3 浸炭速度と還元鉄の比表面積の関係

浸炭速度と炭化前還元鉄の比表面積の関係を検討するために、完全に還元された粒子の比表面積 a_p^0 [m²/g]と炭化中にサンプリングした試料の比表面積 a_p [m²/g]を測定した。還元温度をパラメータとして、 a_p^0 (反応時間ゼロでの比表面積としてプロットした)と a_p の炭化時間変化をFig. 13に

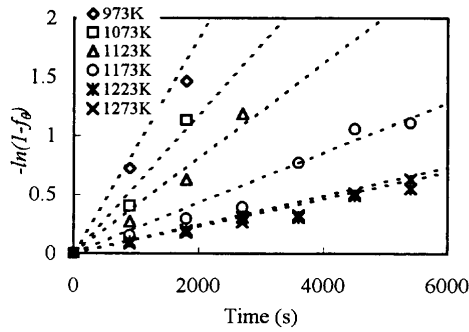


Fig. 11. Analysis of the carburization rate at 973K by the integrated rate equation for first-order reaction, $-\ln(1-f_\theta)=kt$, for reduced iron at temperatures from 973 to 1273K.

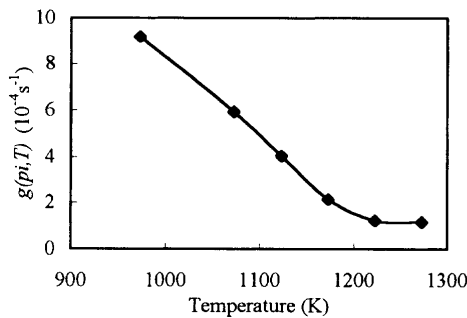


Fig. 12. Variation in the carburization rate at 973K for reduced iron, $g(p_i, T)$, with the reduction temperature.

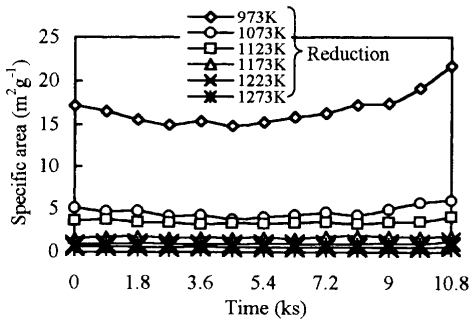


Fig. 13. Variation in the specific surface area during carburization at 973K for reduced iron at temperatures from 973 to 1273K.

示す。金属鉄が炭化鉄に転換されるにもかかわらず、採取試料の比表面積 a_p は炭化中ほとんど炭化される前の還元鉄の比表面積 a_p^0 に等しく、ほぼ一定である。しかし、還元温度が低い 973 K と 1073 K での還元鉄の炭化の後期には、 a_p の値はある反応時間から増加し始め、その後ほぼ一定速度で増加する。Fig.10 に示した還元鉄炭化中の硫黄含有量変化と、Fig.13 に示した比表面積変化を比較すると、比表面積 a_p の変化と硫黄含有量の変化の間には相関性がある。このことは、還元鉄の炭化中硫黄含有量はやや減少する⁶⁾が、その後ほぼ一定に保たれること、さらに遊離炭素の硫黄含有量が還元鉄粒子や炭化鉄粒子のそれよりもはるかに大きいことを意味する。

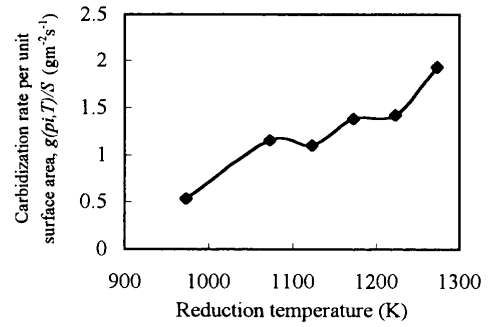


Fig. 14. Variation in the carburization rate per reduced iron unit surface area at 973K, $g(p_i, T)/a_p^0$, with the reduction temperatures.

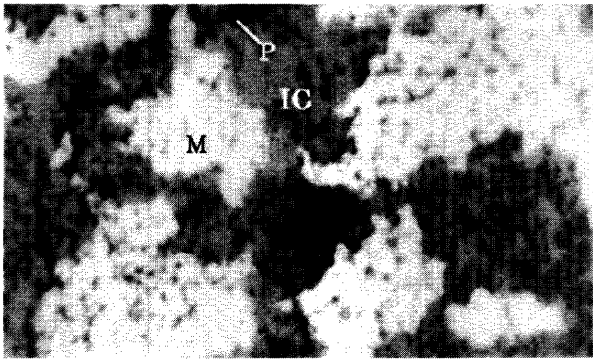
973 K から 1273 K で還元して 973 K で炭化した場合について、 $g(p_i, T)$ の値と a_p^0 の値から計算した浸炭速度と比表面積の比 $g(p_i, T)/a_p^0$ を Fig.14 に示す。還元温度の上昇に伴ってやや増加する傾向が見られる。本来一定値であるべきであるが、以下のような原因で、Fig.14 に示される傾向になったと推定される。

低温ほど $g(p_i, T)/a_p^0$ が小さいが、その理由はつぎのように推察される。褐鉄鉱からの還元鉄の比表面積は赤鉄鉱からのそれよりはるかに大きく、浸炭速度は赤鉄鉱のそれよりかなり速い。そのため、褐鉄鉱からの還元鉄粒子については反応ガスと反応生成ガスの拡散抵抗が無視できないかもしれない。それにもかかわらず、浸炭反応律速として解析したため、 $g(p_i, T)/a_p^0$ の値がやや過小に評価されたためと推定される。還元温度が低いほど、BET法での表面積測定で大きな割合を占める $1 \mu\text{m}$ 以下の微細気孔表面積の割合が大きく、過小評価が顕著であるため、Fig.14 の増加傾向になったとも考えられる。

しかし、3・1節で述べたように、1173K 以上の温度での還元鉄の一部気孔表面にある鉄原子のポテンシャルが低いため、炭化鉄を生成するのに必要な炭素濃度になるほどには浸炭反応が起こらないと推定される。この要因は、実際に浸炭反応が起こる表面積が BET法で測定した a_p よりも小さいことを意味する。また、褐鉄鉱には、酸化鉄、ゲーサイト(goethite) 以外に、脈石酸化物が合計約 6.9 mass% 含有されるため、比表面積にはそれらの表面積も含まれる。そして、還元温度が高くなるほど、脈石酸化物の表面積の割合が相対的に大きくなり、1273K では実際に浸炭反応が起こる鉄の気孔表面積の割合は測定値よりも小さくなる。これらの要因は、Fig.14 に示した 1273K での $g(p_i, T)/a_p^0$ の値をさらに大きくする方向への修正を要求する。ただし、1273K での還元鉄の比表面積 a_p^0 は $1 \text{ [m}^2/\text{g}]$ よりも小さく、BET法での測定精度がよくないことも原因しているかもしれない。

3・4 還元鉄の炭化機構

本研究では、973K から 1273K までの温度で生成された還元鉄粒子を、一定温度の 973K で炭化した。それゆえ、



M: metallic iron IC: iron carbide P: pore

Fig. 15. Microphotograph of a cross section of an iron ore particle reduced at 1273K and carburized at 973K. The white parts are metallic iron, the grey parts are iron carbide and the black parts are pores.

還元温度による炭化挙動の差は、その還元温度で生成された還元鉄の特性の差に起因すると考えられる。この観点から、つぎの知見が本研究で得られた。還元鉄の各粒子について、1173, 1223, 1273Kでの還元鉄のそれぞれ約5, 25, 20%が80%CO-H₂-H₂S混合ガスによって炭化できない。未炭化の還元鉄の割合は還元温度の上昇とともに増加する傾向にある。この未炭化還元鉄の割合は、炭化時間をさらに長くしても変化しないだろう。

1273 Kでの還元鉄の炭化終了後試料の断面写真をFig.15に示す。還元鉄の未炭化領域は粒子の外表面あるいは外部に通じているように見える気孔表面にある。熱力学的には、その未炭化領域はその反応ガスで炭化可能である。それにもかかわらず、その領域は他の領域とは違って炭化されない。関連して、我々は、熔融、圧延、焼鈍過程を通じて製造された市販純鉄板が、熱力学的に炭化可能な条件においても、炭化されないことを確認した。すなわち、高温での還元鉄の未炭化領域の特性は鉄板のそれとほとんど同じである。これに対して、1123K以下での還元鉄の表面原子は、鉄板の原子よりも高いポテンシャル状態にある。おそらく、還元温度が低いほど、還元鉄表面原子の化学ポテンシャルは高い。さらに、鉄原子の化学ポテンシャルは、還元温度、その温度に保持する時間に依存して、Temkinモデル¹⁾の吸着等温線の説明に一般的に使われているように、最大値から最低値までの分布を持つと考えてよい。1123K以下での還元鉄については、未炭化還元鉄が残留しないことから、最低の化学ポテンシャルを持つ還元鉄部分もFe₃Cに炭化できると考えられる。しかし、1173K以上での還元鉄については、還元鉄が未炭化で残留することから、最低の化学ポテンシャルを持つ還元鉄部分はFe₃Cまで炭化できないであろう。還元鉄の触媒効果の観点から考えると、高い化学ポテンシャルを持つ鉄原子は、浸炭反応を準安定なFe₃Cを生成する程度まで進行させられる。

本研究では、さらに、還元鉄のFe₃Cへの炭化が完了する前に、過炭化鉄Fe₅C₂が生成され始めることが分かった。炭化鉄がどこに生成されるかについては、生成された炭化鉄が微細組織であるために、顕微鏡による直接観察ができなかった。しかし、Grabkeら¹²⁾は炭化鉄層の断面の直接観察によってFe₅C₂はFe₃Cの上に生成されることを報告している。Fe₃Cの表面にFe₅C₂が生成されると推定してよかる。Grabkeら¹²⁻¹⁴⁾は鉄板表面での炭化鉄の生成を報告しているが、それは我々の結果と一致しない。その不一致の理由は不明である。

4. 結論

本研究では、褐鉄鉱からの還元鉄の炭化挙動を、還元温度と炭化温度を変化させて、最適条件を調べた。褐鉄鉱の0.15~0.21 mmの粒子を流動層で、H₂-N₂混合ガスにより973~1273 Kで還元し、a_S=0.5あるいは0.1のH₂-H₂S混合ガスにより873~1073Kで3.6ks硫黄吸着、同一温度、同一硫黄活量の80%CO-H₂-H₂S混合ガスにより炭化した。

その結果、つぎの結論を得た。

(1) 還元鉄の80%CO-H₂-H₂S混合ガスでの炭化速度は、還元温度が上昇するにしたがって減少する。しかし、単位面積あたりの浸炭速度は還元温度の上昇とともに増加した。

(2) 1123K以下での還元鉄は未炭化の還元鉄を残すことなく完全に炭化されるのに対して、1173K以上での還元鉄は完全には炭化されず、未炭化の鉄が残留する。それに伴って、 χ 相炭化鉄は還元温度が上昇するとともに生成されにくくなり、1273Kで生成される炭化鉄は θ 相炭化鉄のみとなる。

(3) 遊離炭素生成傾向は還元温度の上昇とともに弱まる。973, 1073Kでの還元鉄を除いて遊離炭素は生成されなかった。

(4) 1123~1173Kが、炭素析出が起こりにくく、金属鉄が残留しない最適な還元温度である。

(5) 1173Kでの還元鉄を873~1073Kの温度で炭化した結果、炭化温度とともに炭化速度は速くなる傾向にあるが、973K以上の温度では大きな変化はなく、973Kが最適な炭化温度である。

最後に、実験の遂行、結果の検討に協力した澤井敏博士(工学)、実験を実施した水野聡学士(工学)(現中部Fuji-tsuソフトエンジニアリング(株))に謝意を表す。

文 献

- 1) R.Garraway: *Iron Steelmaker*, **23** (1996) June, 27.
- 2) K.M.Anderson and J.Scheel: *Iron Steelmaker*, **24** (1997) June, 25.
- 3) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 16.
- 4) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 345.
- 5) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1053.

- 6) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 844.
- 7) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 6.
- 8) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 20.
- 9) S.Hayashi, T.Yasuda and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 285.
- 10) Y.Iguchi, S.Sawai and K.Ohiwa: Proc. Belton Memorial Symp., eds. by J.Herbertson, A.W.Cram, R.J.Dippenaar and R.J.Fruehan, ISS, Warrendale, (2000), 75.
- 11) P.A.Dowben and A.Miller: *Surface Segregation Phenomena*, CRC Press, Boston, (1990), 226.
- 12) A.Schneider, H.Viefhaus, G.Inden, H.J.Grabke and E.M.Müller-Lorenz: *Mater. Corros.*, **49** (1998), 336.
- 13) A.Schneider, G.Inden, H.J.Grabke, Q.Wei, E.Pippel and J.Woltersdorf: *Steel Res.*, **71** (2000), 179.
- 14) H.J.Grabke and E.M.Müller-Lorenz: *Steel Res.*, **49** (1995), 254.