

# 流動層での予備還元鉄鉱石とCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスの反応による炭化鉄の生成：還元率の影響

八木田 和寛\*・井口 義章\*<sup>2</sup>・林 昭二\*<sup>2</sup>

Formation of Iron Carbide in Fluidized Bed by the Reactions of Partially Pre-reduced Iron Ore with CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S Mixtures: Influence of the Reduction Degree

Kazuhiro YAGITA, Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

**Synopsis :** In our previous studies of the iron carbide formation, the iron ore particles were completely reduced to metallic iron and then the reduced iron was carburized with CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures. However, the reactivity of the reduced iron seems to definitely influence the rate of the iron carbide formation. Therefore, in this study, at the atmospheric pressure and 873K, iron ore particles of hematite were first reduced to various reduction degrees with 50% N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture and second exposed to CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures with  $a_s=0.5$ . The remained iron oxides are reduced and then the fresh reduced iron ore of somewhat low sulfur contents is immediately carburized. It was experimentally confirmed that the lower the pre-reduction degree, the faster the carburization rate and the easier the formation of Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and free carbon. The recommended condition for the fast and stable carbide formation is to be a low pre-reduction degree and the CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures containing less than 60% CO. From the microscopic observation of cross sections of samples, a new knowledge was obtained that the remained wustite and reduced iron are open to the reaction gas access through the pore of particles.

**Key words:** iron carbide; pre-reduction degree; CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture; fresh reduced iron; sulfur activity; Fe<sub>3</sub>C; Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; free carbon.

## 1. 緒言

炭化鉄は新鉄源としての可能性を秘めているが、熱力学的には準安定相であり分解しやすい。そこで、Hayashiら<sup>1)</sup>は、ポート装入試料ならびに流動層による鉄鉱石からの1段の反応で、CO-H<sub>2</sub>系炭化ガスにH<sub>2</sub>Sを少量添加することで炭化鉄が分解することならびに遊離炭素が生成することを炭化鉄製造時に長時間にわたって抑制することに成功している。また、澤井ら<sup>2)</sup>は、2段階法を提案し、第1段階において低炭素ポテンシャルのH<sub>2</sub>S混合ガスで還元し、第2段階においてH<sub>2</sub>S含有高炭素ポテンシャルガスで炭化することにより、 $\text{FeS(s)} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{S(g)}$ の平衡定数を  $K$  とするとき、 $a_s = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})/K$  により定義される硫黄活量  $a_s$  が1未満のガスにより、安定に炭化鉄が製造できることを示した。

2段階法により熱重量法による速度論的研究が可能となり、Iguchiら<sup>3)</sup>によりCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガス中での還元鉄から炭化鉄の生成速度が定量的に論じられるようになった。さらに、Koudaら<sup>4)</sup>、井口ら<sup>5)</sup>により2段階法で流動層による還元鉄からの炭化鉄生成の速度的研究がなされている。しかし、従来の炭化鉄生成の速度論的研究<sup>3)</sup>では、完全に還元した鉄鉱石を炭化ガスで炭化した。しかし、実際の工業的な炭化鉄製造プロセスでは、予備還元した鉄鉱石を還

元・炭化している。この予備還元率を低く抑えることで予備還元に要する時間の短縮を図るだけでなく、また還元・炭化反応ガスによって還元された直後の還元鉄は活性であり低硫黄濃度であるため、その浸炭・炭化反応を速めることができる可能性がある。その一方で、浸炭・炭化反応が速くなりすぎ、炭化鉄が分解し遊離炭素の発生につながる恐れもある。そのため、安定な炭化鉄生成反応が起こる範囲内で予備還元率を低くすることは炭化鉄生成プロセスの効率化につながり、より効率的な炭化鉄の大量生産が可能になる。そこで本研究では、873K、大気圧において硫黄活量  $a_s=0.5$  のCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスを用いて予備還元率、還元・炭化反応ガスの組成が、残留酸化鉄還元速度、炭化鉄生成速度、セメントイトFe<sub>3</sub>Cと過炭化鉄Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、そして炭化鉄分解による遊離炭素の生成挙動に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実験方法

試料は粒径0.15~0.21mmの赤鉄鉱石を使用した。その化学組成をTable 1に示す。実験装置にはFig. 1に示すような内径23mmの透明石英製の常圧流動層反応装置を用い、試料25gを予備還元し、それに引き続いて還元・炭化した。反応途中に反応ガス雰囲気を破ることなく、鉄製つるべを

平成15年3月25日受付 平成15年6月4日受理 (Received on Mar. 25, 2003; Accepted on June 4, 2003)

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

\*<sup>2</sup> 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

層内に降ろし、約150mgの試料を10minないし15min間隔で採取できるサンプリング機構を備えている。実験は、N<sub>2</sub>雰囲気中で873Kまで昇温し、予備還元は、Fe/FeS平衡基準硫黄活量 $a_S=0.5$ の50%N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスにより所定の時間還元した。予備還元終了後N<sub>2</sub>ガスによる置換の後、 $a_S=0.5$ のCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスにより還元・炭化した。ガス流量はいずれの場合も873Kにおける最小流動化速度 $u_{mf}$  [m/s]の約3倍の2L/minとし、温度は873Kに保ち続けた。

実験中、排ガスは赤外線ガス分析計によってCOとCO<sub>2</sub>、熱伝導率式ガス分析計によりH<sub>2</sub>の濃度変化を連続的に分析した。鉄製つるべにより採取した試料は実験後にX線回折で鉄含有相の組成を、燃焼法で炭素および硫黄量の測定を行なった。また、試料の一部は残しておき、エポキシ樹脂に埋め込み研磨し、その断面をピクリン酸アルカリ溶液で腐食後に顕微鏡観察によって、残留酸化鉄、金属鉄、炭化鉄の組織を調べた。本研究において予備還元率 $F_{PR}$ および還元率 $F_R$ は(1)式のように、炭化率 $f_\theta$ はFe<sub>3</sub>Cまでの炭

化で $f_\theta=1$ となるよう(2)式のように定義した。

$$F_{PR} \text{ or } F_R = 1 - \frac{\text{(反応時間 } t \text{ における酸化鉄中の酸素量 [mol])}}{\text{(鉄鉱石中の被還元酸素量 [mol])}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$f_\theta = \frac{(3x_{Fe_3C} + 1.2 \times 5x_{Fe_3C_2})}{(x_{Fe} + 3x_{Fe_3C} + 5x_{Fe_3C_2} + x_{FeO} + 3x_{Fe_3O_4})} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$x_i$ は試料中の*i*相のモル分率である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Fe<sub>3</sub>Cの生成挙動と予備還元率の関係

予備還元の時間によって予備還元率を変えるために $a_S=0.5$ の50%N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sによる還元のための予備実験を行ない、その結果から予備還元率がおおよそ0.2, 0.4, 0.6, 0.8となるように予備還元の時間をそれぞれ600s, 1500s, 2400s, 3900sと設定した。実際の予備還元率は反応時間0minでの還元率 $F_R$ である。

予備還元率の違いによる還元・炭化反応の挙動への影響を80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスによる反応についてFig. 2, Fig.

Table 1. Chemical composition of the hematite used in this study. (mass%)

Name	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	S	C.W.
SanIshidro	68.2	0.42	0.89	0.43	0.01	0.003	0

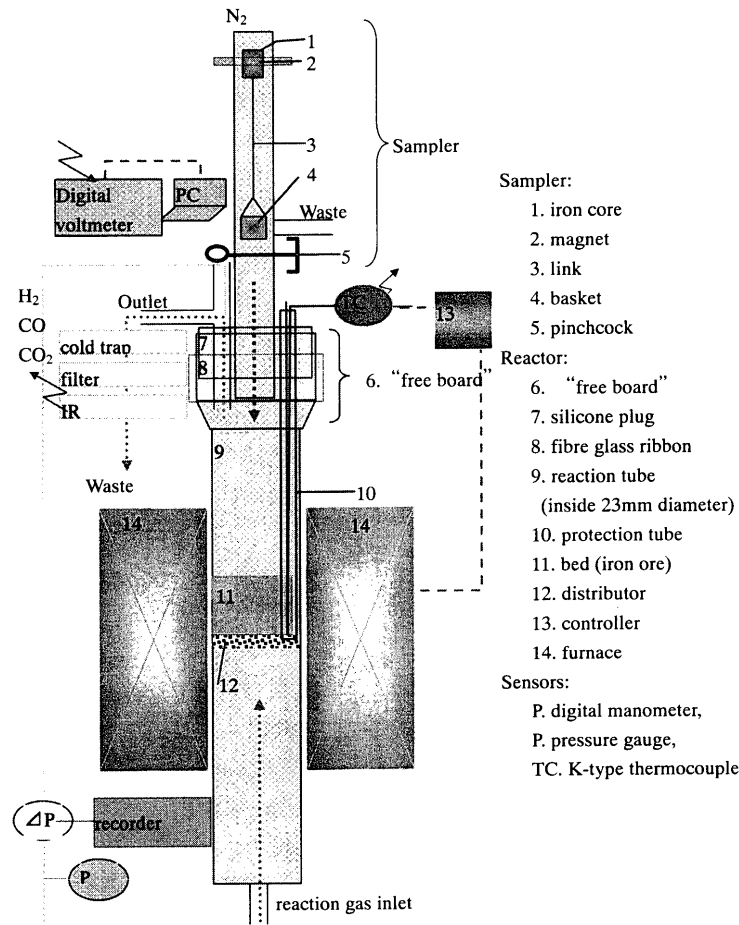


Fig. 1. Schematic diagram of the fluidized bed.

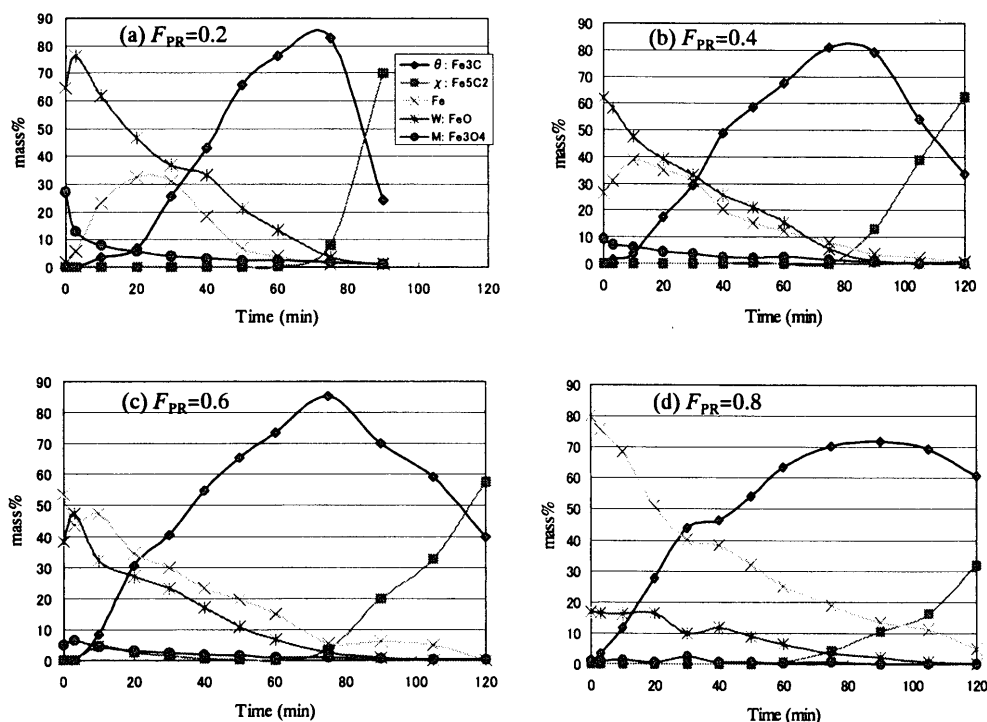


Fig. 2. Variation in the composition of the pre-reduced iron ore particles by the reaction of 80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

3に示す。実験結果の再現性を確認するため同一条件で行った実験との $f_\theta$ での比較をFig. 4に示す。Fe<sub>3</sub>Cの生成量の最大値は、予備還元率80%以外の条件ではいずれもおよそ80%と予備還元率による違いは小さい。しかし、その後のFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>含有量の増加は予備還元率が低いほど急激になり、また $f_\theta$ が1に達するのに要する時間も短くなっている。

予備還元率が低いほど $f_\theta$ が1に達するのが速くなる一方で、反応初期では予備還元率が高いものの $f_\theta$ が低いものそれを上回っていることもある。特に予備還元率が0.2, 0.4の場合、反応開始からそれぞれ約20, 10 minまでは他と比較して極端に $f_\theta$ の傾きが小さい。これは未還元鉄の還元に伴って生じるH<sub>2</sub>Oの影響の可能性もある。未還元鉄は20 min以降も存在しているH<sub>2</sub>Oは発生しているが、H<sub>2</sub>Oが一定濃度以上存在している間はH<sub>2</sub>O=O(ad)+H<sub>2</sub>の反応によりFe表面に吸着した酸素が浸炭反応を阻害し炭化反応が遅れている可能性が考えられる。

次に燃焼法により測定した炭素量とX線回折による鉄含有相の組成とから得られた遊離炭素の生成状況をFig. 5に示す。予備還元率が低いほど遊離炭素の析出は、より急激なものとなる。安定な炭化鉄生成反応を目指すにはFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>の生成は遊離炭素の生成の可能性という点からも避けるべきである。

### 3.2 Fe<sub>3</sub>Cの生成挙動と反応ガス組成の関係

反応ガス組成による還元・炭化反応の挙動の違いを比較するため、3水準の予備還元率0.2, 0.6, 0.8まで予備還元した還元鉄を、60%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, 40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sで還元・炭

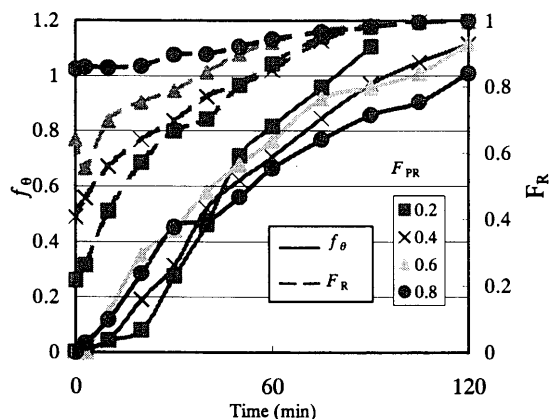


Fig. 3. Variation of  $f_\theta$  and  $F_R$  by the reaction of the pre-reduced iron ore particles with 80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S.

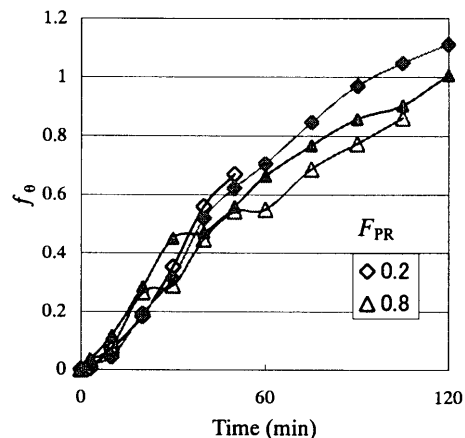


Fig. 4. Variation of  $f_\theta$  by the reaction of the pre-reduced iron ore particles with 80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S.

化した試料のX線回折による組成変化を Fig. 6, Fig. 7に示し、還元率と炭化率の変化を Fig. 8, Fig. 9に示す。CO濃度を下げてガス組成を変えても60%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SではFe<sub>3</sub>C、Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>の生成挙動は80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスによる反応と同様に予備還元率が低いほどf<sub>θ</sub>が1に達するのが速くなる特徴が見られる。しかし、炭素源であるCO濃度を低くすることで浸炭・炭化反応は緩やかになっている。

特に40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sでは予備還元率が0.2でもf<sub>θ</sub>=1付近のf<sub>θ</sub>の傾きは緩やかでFe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>の生成の挙動も穏やかであり、実プロセスでは連続流動層であることを念頭に考えれば、反応時間にある程度の幅を持たせることができ、さらにこの場合は予備還元時間を短くしているので反応時間全体では短縮が計れる。

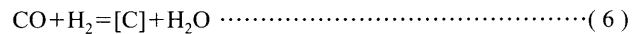
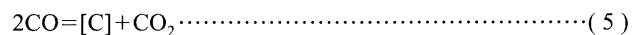
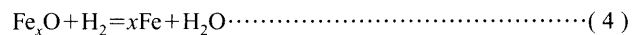
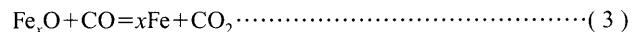
一方で40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, 予備還元率0.8の条件ではf<sub>θ</sub>の上昇の遅れが他と比較して顕著である。予備還元率が0.2,

0.6の二つはf<sub>θ</sub>=0.8付近までは炭素源であるCO濃度が低いにもかかわらずCO濃度の違いによる影響は見られない。炭化鉄生成反応の初期の炭化速度はほとんど予備還元率に依存していて、Fig.10に示すように予備還元率が低いほど反応初期の試料中の硫黄濃度が低いことに加え還元直後の還元鉄の活性が有効に働いていると考えられる。

40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sによる反応では予備還元率が0.2でも比較的安定な反応であるので、0.2よりもさらに予備還元率を下げることで反応活性な点を利用して炭化鉄生成反応をより速くし、そして安定な反応が期待できるガス組成を組合せた実験条件として、40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスを用いて予備還元を行わずに、すなわち完全な一段階反応として反応させたときの試料の組成の経時変化を Fig. 7(d)に示す。予備還元率0.2と比較すると実験終了時の還元率が低いほかは同様の挙動を示した。

### 3.3 反応過程の考察

本研究では、還元反応と浸炭・炭化反応が同時に進行しているので次の4つの反応が考えられる。



この4つの反応が組合わさっていて、さらにH<sub>2</sub>Oが発生していることから水性ガスシフト反応(7)が起きている可能性もある。

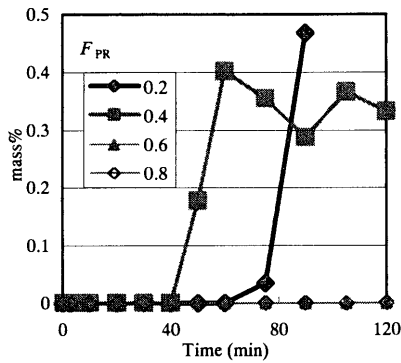


Fig. 5. Variation in the content of free carbon by the reaction of pre-reduced iron ore with 80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

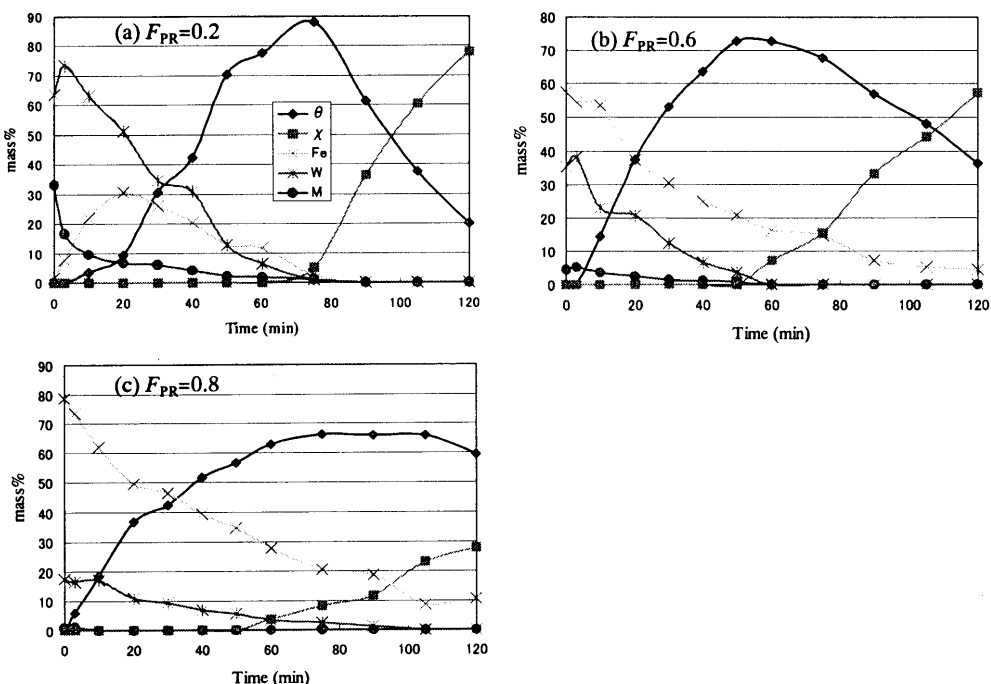


Fig. 6. Variation in the composition of the pre-reduced iron ore particles by the reaction of 60%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

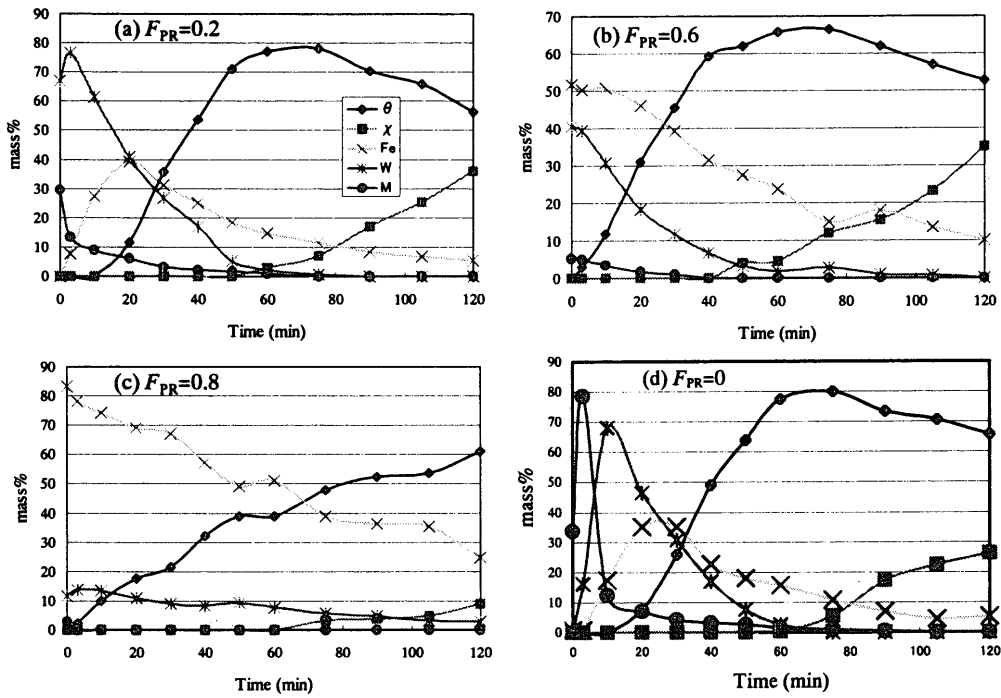


Fig. 7. Variation in the composition of the pre-reduced iron ore particles by the reaction of 40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

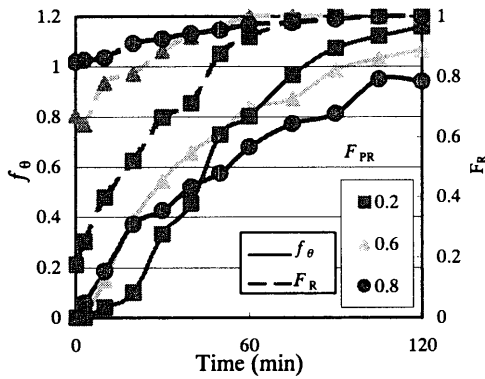


Fig. 8. Variation of  $f_\theta$  and  $F_R$  by the reaction of the pre-reduced iron ore particles with 60%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

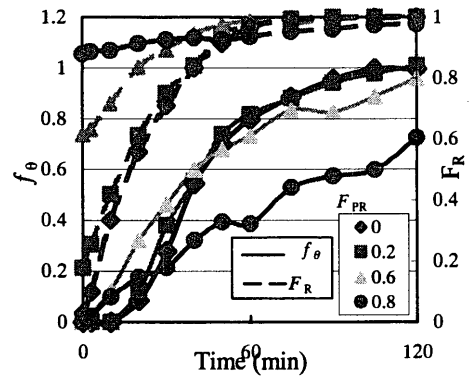


Fig. 9. Variation of  $f_\theta$  and  $F_R$  by the reaction of the pre-reduced iron ore particles with 40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

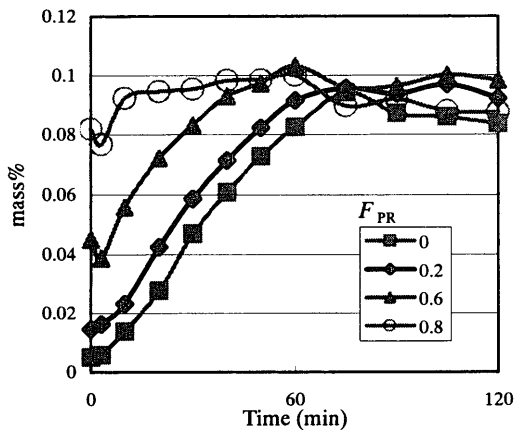
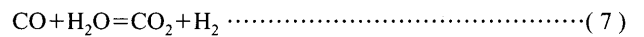
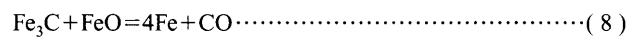


Fig. 10. Variation in the content of sulfur by the reaction of pre-reduced iron ore with 40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.



また、浸炭・炭化反応途中の組織断面の顕微鏡観察によりFe<sub>3</sub>CとFeOが直接接触して存在しているものもあることがわかり次式により



Fe<sub>3</sub>CとFeOが直接反応している可能性も考えられる。

上にあげた以外にも、生成した析出炭素CとH<sub>2</sub>Oの反応や(7)、(8)式で生成したH<sub>2</sub>やCOによる還元反応も考えられるため、実際に起きている反応は非常に複雑であると考えられる。

80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, 予備還元率0.2のときの排ガス中のH<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>の濃度の経時変化をFig.11に示す。CO<sub>2</sub>は反応開始とともに生成するが、徐々に生成しなくなる。急激な

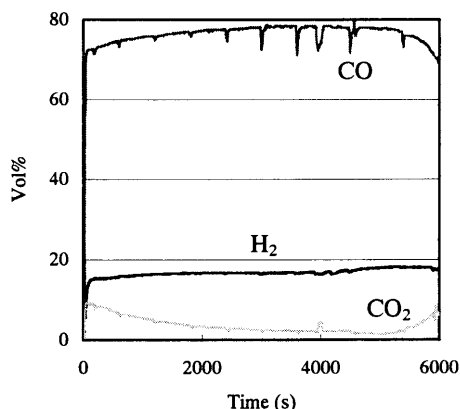


Fig. 11. Variation in the composition of outlet gas from the fluidized bed during the reaction of the sample of  $F_{PR}=0.2$  with 80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture.

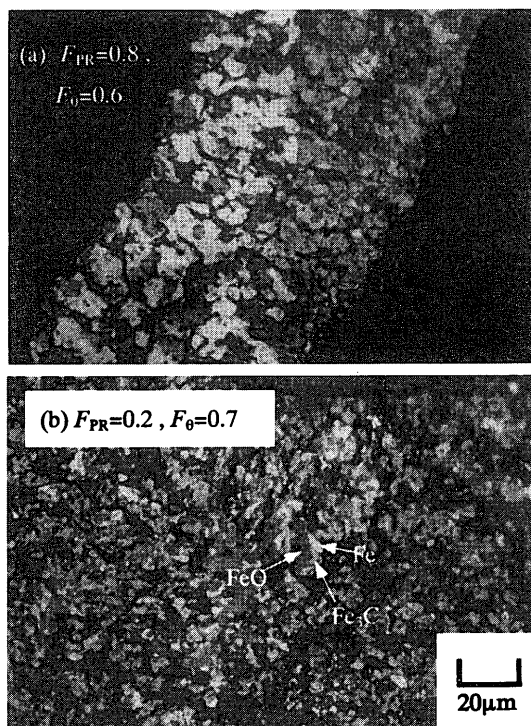


Fig. 12 Microscopic cross sections of the pre-reduced iron ore particle by the reaction of 80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixture for 2400 s.

Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>や遊離炭素の生成が始まると再び生成し始める。

CO<sub>2</sub>生成反応が複数考えられるため、またガス分析では、分析器の前のガス経路で水分が取り除かれており正確なH<sub>2</sub>O濃度が測定できないため、すべてのガス組成を把握できないのでいずれの反応によって生成されたものか、もしくはどの反応が主要な反応かを判断するのは困難である。

しかし、Koudaら<sup>6)</sup>によれば、873KにおいてCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S反応ガスで還元鉄を浸炭・炭化する反応において、安定な炭化鉄生成中は(6)式の反応速度が(5)式の反応の5倍で

あり、部分還元鉄鉱石を炭化する以外はほぼ同一条件である本研究においても浸炭・炭化反応はおもに(6)式の反応によると考えることができる。

一方でFig.11の予備還元率0.2の反応の後期に見られるCO<sub>2</sub>の生成の増加は、(6)式だけでなく遊離炭素の生成時には(5)式の浸炭・炭化反応も起きているためCO<sub>2</sub>生成量が増加するということが考えられる。

未還元酸化鉄残留条件下での浸炭・炭化鉄生成反応の状況を観察するため、80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sの条件における代表的な断面組織をFig.12に示す。断面観察よりFeOが気孔に接して存在しており、このFeOが還元された直後に浸炭・炭化が進み、活性な還元鉄による速い浸炭・炭化反応が起きていると考えられる。

#### 4. 結言

内径23mmの流動層で873Kにおいてヘマタイト鉄鉱石を50%N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで予備還元し、その後Fe/FeS平衡基準の硫黄活量 $a_s=0.5$ の80%、60%、40%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで予備還元率0、0.2、0.4、0.6、0.8の部分還元鉄鉱石を炭化した結果、高効率でFe<sub>3</sub>Cを生成するための知見が以下のように得られた。

(1) 予備還元率を低くすることは浸炭・炭化反応を速める。

(2) 反応初期はガス組成によらず予備還元率によって浸炭・炭化反応の進行が決まる。

(3) 高CO濃度の反応ガスを用いると、予備還元率が低いほどFe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>の生成を促し急激な反応が反応後期まで続き、反応の制御が難しくなる。一方、低CO濃度のガス組成では反応後期に反応は緩やかになり反応の制御は容易になる。そのため予備還元率を低くするためにはCO濃度を低くH<sub>2</sub>濃度を高くした反応ガスを用いる必要がある。

(4) 鉄鉱石中に残留するFeOは気孔に面しており、その気孔に接して存在するFeOが還元されることで活性な状態の還元鉄が生成する。その還元鉄が炭化されるため、速い炭化反応、Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub>の生成、炭素析出につながりやすい。

#### 文 献

- 1) S.Hayashi and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 1053.
- 2) S.Sawai, Y.Iguchi and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 844.
- 3) Y.Iguchi, S.Sawai and K.Ohiwa: *Metall. Mater. Trans.*, **32B** (2001), 1161.
- 4) T.Kouda, Y.Iguchi and S.Hayashi: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S28.
- 5) Y.Iguchi, K.Matsubara and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 396.
- 6) T.Kouda and Y.Iguchi: Proc. Int. Symp. on Greenhouse Gases in the Metallurgical Industries: Policies, Abatement and Treatment, CIM, Montreal, (2001), 169.