

# 鉄鉱石からの還元鉄のCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスによる炭化鉄生成速度

堀井 一良\*・井口 義章\*<sup>2</sup>・林 昭二\*<sup>3</sup>・守屋 健\*<sup>4</sup>Kinetics of Iron Carbide Formation from Reduced Iron Ore in CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S Mixtures

Kazuyoshi HORII, Yoshiaki IGUCHI, Shoji HAYASHI and Takeshi MORIYA

**Synopsis :** The rate of iron carbide formation by the reaction of completely reduced limonite with CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures of  $a_s=0.5$  was gravimetrically measured. The weight gain by the reaction was evidenced to directly correspond to the carburization, *i.e.* taking in carbon from the gas phase, to form iron carbide by comparing the weight gain with the amount of carbon in iron carbides analyzed by Mössbauer spectroscopy. The rate was measured in the varied total flow rates and varied compositions of the reaction gas, and the varied weight and varied size of iron ore particles. It was concluded that the carburization rate on pore surface of completely reduced iron ore particles controls the iron carbide formation rate. By applying the integrated rate equation for the first order reaction to  $f_\theta$  versus  $t$  curves, the carburization rate was evaluated. The rate of the reduced limonite ore was much faster than the rate of a reduced hematite ore by the factor about 6. From the rate being nearly proportional to  $p_{CO}$  to 80% CO, it was concluded that the main carburization reaction is  $CO+H_2=[C]+H_2O$  and the rate controlling step is the dissociative adsorption of CO molecules. The carburization rate decreased with increasing the reduction temperature but it hardly changed with the carburization temperature because the rate was strongly dependent on the specific surface area of reduced limonite. The dependencies of the rate on the reduction temperature for the carbide formation at 973K and on the carbide formation temperature from the reduced limonite at 1173K were quantitatively discussed.

**Key words:** limonite; reduced iron; carburization; CO-H<sub>2</sub> mixture; H<sub>2</sub>S; iron carbide; weight gain; first order reaction; dissociative adsorption; kinetics.

## 1. 緒言

経済成長期にはさまざまな鉄骨建造物が建てられ、日本国内にはすでに12億トンもの鋼の蓄積があると見積もられており、今後その建造物が寿命を迎えてスクラップ化されるため、市場に排出される老廃スクラップ量はさらに増大するものと考えられる。我が国においては、スクラップによる鋼材生産の経済的基盤が弱いことも加わり、今後とも鉄鉱石からの鉄鋼生産に頼らざるを得ない状況が続く<sup>1)</sup>。こうした状況の中で、鉄鉱石が徐々に劣質化する方向に変化している。

そこで、本研究ではオーストラリア産褐鉄鉱による炭化鉄の生産に注目した。この褐鉄鉱は、ゲーサイト(FeOOH)を主成分としており、その加熱分解によってサブミクロン気孔を多量に含有するヘマタイトに転換される。そのガス還元速度は速いと推定されるため、流動層により比較的低温で還元すれば、高速還元が期待できる。また、不純酸化物として含有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が流動層還元における還元鉄粒子のスティッキングを防止することが報告されている<sup>2)</sup>こと

も好都合である。例えば、内径550mmの循環流動層で、褐鉄鉱の還元実験が850~900°Cでスティッキングすることなく、成品還元率60~90%、空塔速度6~9mで反応ガスの酸化度8~12%の結果が報告されている<sup>3)</sup>。しかし、多量のサブミクロン気孔は、非常に大きな比表面積をもった還元鉄が生成されることを意味しており、還元鉄の耐酸化性が劣ることが予想される。この問題の解決策として、還元を引き続いて、還元鉄をさらに炭化鉄化することが試みられた<sup>4)</sup>。

著者らの流動層による褐鉄鉱から炭化鉄製造の研究<sup>4)</sup>により、以下のことが明らかになった。褐鉄鉱をまず低炭素ポテンシャルの50%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスにより還元し、その還元鉄を炭化温度でFe/FeS平衡を標準状態とする硫黄活量 $a_s=0.5$ のH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスにより硫黄を吸着させ、その後同一硫黄活量のCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで炭化することによって低活性な炭化鉄が製造できる。還元温度が低いほど、還元鉄の比表面積が大きくなり、炭化速度が速くなる。鉄からセメント(Fe<sub>3</sub>C,  $\theta$ 炭化物)への炭化反応が完了しないうちに過炭化鉄(Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>,  $\chi$ 炭化物)の生成が始まり、

平成15年4月21日受付 平成15年6月26日受理 (Received on Apr. 21, 2003; Accepted on June 26, 2003)

\* 名古屋工業大学大学院生 (現: 同和鉱業(株)) (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, now Dowa Mining Co., Ltd.)

\*<sup>2</sup> 名古屋工業大学大学院つくり領域 (TSUKURI College, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555)

\*<sup>3</sup> 名古屋工業大学大学院ながれ領域 (NAGARE College, Nagoya Institute of Technology)

\*<sup>4</sup> 名古屋工業大学大学院しくみ領域 (SHIKUMI College, Nagoya Institute of Technology)

Table 1. Composition of iron ores 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
Limonite A	57.2	0.13	5.68	2.77	0.1	0.024	9.7
Limonite B	61.8	0	2.5	1.7	0.07	0.03	6.7
Hematite A	68.23	0.42	0.89	0.43	0.01	0.003	0
Hematite B	69.13	0.14	0.47	0.76	0.01	0.001	0

C.W: Combined water

やがて遊離炭素の析出が始まる。遊離炭素の析出は、還元温度が低いほど活発である。最適条件は還元温度1173K、炭化温度973Kである。問題点としては、成品炭化鉄の硫黄濃度が0.1%程度まで高くなることである。しかし、その問題点も炭化反応ガスにH<sub>2</sub>Oを混合し、H<sub>2</sub>Sを $a_s=0.3$ まで低くすることで、硫黄濃度を0.05%以下まで下げることができることを幸田ら<sup>5,6)</sup>が明らかにした。

本研究では、褐鉄鉱からの還元鉄の流動層による炭化速度を定量的に扱うため、その還元鉄からの炭化鉄生成速度を熱重量法で測定し、律速段階の決定と速度式の定式化を行うことを目的とした。

## 2. 実験方法

本研究に用いた褐鉄鉱の組成を Table 1 に示す。鉄鉱石を乾燥後、篩目が 45, 75, 150, 210  $\mu\text{m}$  の篩を用いて 900 s 分級した。市販精密電気天秤の反応管部を改造した熱天秤の概略を Fig. 1 に示す。篩分けられた鉄鉱石の 50, 100, 150, 200 mg を秤量して試料とし、白金製のかごとりつけられた直径 13 mm の石英ガラス繊維ろ紙の円板上にのせた。このかごを熱天秤にセットし、内径 24 mm の反応管を取り付けた。反応管内を窒素雰囲気にしたのち、二つ割り縦型電気炉で還元温度まで昇温した。昇温後、H<sub>2</sub> ガスを流して 5.4 ks 鉄鉱石を完全に還元した。未還元酸化鉄の残留があれば、その還元による重量減少が炭化による重量増加測定の誤差となるため、それ以上重量が減少せず断面組織に酸化鉄が観察されない還元時間をあらかじめ調べておくことによって、完全に還元するように特に留意した。還元温度は 973, 1023, 1073, 1123, 1173, 1273K、ガス流量は 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67  $\times 10^{-5}$  Nm<sup>3</sup>/s の各流量で行った。還元後の 1.8 ks 間に、還元ガス雰囲気のまま温度を炭化温度に変更した。それに引き続いて、3.6 ks 間 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスを流して還元鉄気孔表面への硫黄吸着処理を行った。これは遊離炭素の析出を抑制するために必要な処理<sup>4,6)</sup>である。硫黄活量は Fe/FeS 平衡時の分圧比  $(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})_{\text{eq}}$  を基準とした活量で式 (1) により定義した。

$$a_s = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) / (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})_{\text{eq}} \dots \dots \dots (1)$$

硫黄を吸着させたのち、反応管内を N<sub>2</sub> で 0.6 ks 置換し、 $a_s=0.5$  の CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスを還元時と同流量流して 3.6 ks 炭化した。炭化温度は 873, 923, 973, 1023, 1073K、反

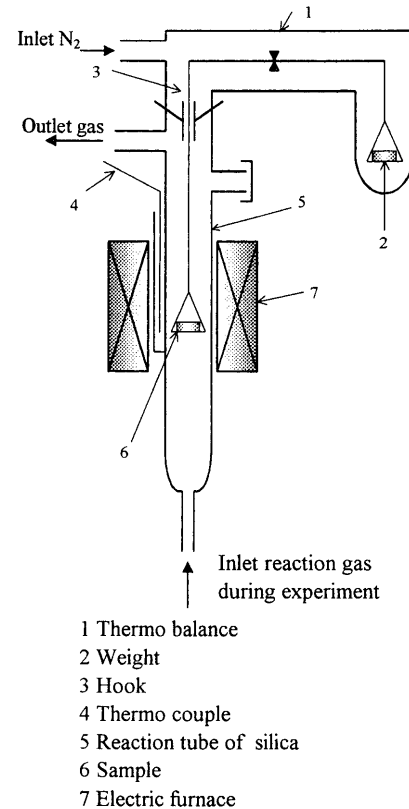


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

応ガス流量は 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67, 2.00  $\times 10^{-5}$  Nm<sup>3</sup>/s の各流量に設定した。炭化終了後、直ちに反応管内を窒素雰囲気に置換し、電気炉の電源を切って炉を開き、扇風機による送風により反応管を冷却した。炭化後の試料は B.E.T. 1 点法により比表面積を測定し、X 線回折、メスbauer 吸光分析、燃焼法による炭素硫黄分析により組成を決定した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 メスbauer 吸光分析による組成と重量増加からの炭化率曲線の比較

本研究では、鉄鉱石を完全に還元した鉄から炭化鉄生成による重量増加により反応の進行度を調べたので、始めに重量増加が炭化鉄の生成によるものであることを確認する必要がある。そこで、重量増加から計算した炭化率  $f_0$  がほぼ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 で炭化反応を中断した試料を、メスbauer 吸光分析と炭素硫黄分析により、遊離炭素も含めて組成を定量した。ここで、鉄含有相の組成からの炭

化率は次式によって計算した。

還元鉄の炭化反応の反応進行度については、重量増加による炭化率  $f_{\theta}$  を (2) 式で、鉄含有相の組成から計算した炭化率  $f_{\theta}^x$  を (3) 式で定義した。

$$f_{\theta} = (\text{重量増加}) / (\text{全鉄量を Fe}_3\text{C に転換するのに必要な炭素量}) \dots\dots\dots (2)$$

$$f_{\theta}^x = [w_{\text{Fe}_3\text{C}}(3M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_3\text{C}}) + 1.2w_{\text{Fe}_5\text{C}_2}(5M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_5\text{C}_2})] / [w_{\text{Fe}} + w_{\text{Fe}_3\text{C}}(3M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_3\text{C}}) + w_{\text{Fe}_5\text{C}_2}(5M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_5\text{C}_2})] \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $w_i$  は成分  $i$  の質量分率 [-],  $M_i$  は成分  $i$  の分子量である。

重量増加から計算した炭化率の時間変化を、組成から計算した炭化率の時間変化と Fig. 2 に比較する。 $f_{\theta}$  が約 0.8 までは両者はほぼ一致する。 $f_{\theta}$  が約 0.8 を超えたころから、重量法による炭化率  $f_{\theta}$  がメスbauer吸光分析から計算した炭化率  $f_{\theta}^x$  よりやや大きくなる傾向が見られるようになる。遊離炭素が析出している可能性も考えられるが、目視では黒色の析出物が見られたり、顕著な体積の増加が見られたり、指の間で播り潰したとき黒色に汚れたりすることはなかった。炭化鉄別の生成状況を見ると、 $f_{\theta}$  が 0.6 までの炭化初期段階で炭化率が大きく増加するのは  $\theta$  相の生成によるものである。 $f_{\theta}$  が 0.6~1.2 でその増加速度は緩やかになり、その後の  $f_{\theta}$  が一定速度で増加する炭化後半は  $\chi$  相の生成による重量増加であることがわかる。炭化鉄としては  $\theta$  相、 $\chi$  相の生成しか検出されなかったため、 $f_{\theta}$  が 1.2 を超える炭化は炭素析出によるものと推定される。

以上の結果から、 $f_{\theta}$  が約 0.8 までの重量増加は炭化鉄の生成によるものであることが証明できた。また、 $f_{\theta}$  が 0.6 までの炭化初期の重量増加は  $\theta$  相の生成による。

### 3.2 真の炭化速度測定のための実験条件の決定

石英ガラス繊維製の紙円板上の還元鉄粒子堆積層の CO-H<sub>2</sub> 混合ガスによる炭化反応において、堆積層内におけるガス拡散抵抗の影響を実験的に調べた。50~200 mg の重量範囲の鉄鉱石粒子を 700°C と 900°C で完全に還元した後、700°C において硫黄吸着後 CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスにより炭化した。反応ガスと生成ガスの拡散抵抗が、炭化速度に及ぼす影響を、炭化率と時間の関係である炭化率曲線に及ぼす影響によって調べた。結果を Fig. 3 に示す。50 mg の炭化率曲線が約 180 s 以降で上方に平行移動しているが、これは反応管内のガス雰囲気窒素ガスから炭化ガスへ切り替えた際に、試料が若干炭化したことからくる実験誤差であると考えられる。したがって、炭化率曲線に大きなずれが生じなかったことから、本研究で用いた褐鉄鉱において試料重量 50~200 mg の範囲では、鉄鉱石粒子の堆積層内におけるガスの拡散抵抗は無視できるとみなした。ただし、本研究で用いた褐鉄鉱はゲーサイトを多く含んでおり、分解して多孔質なヘマタイトになり、還元されて多孔質な還

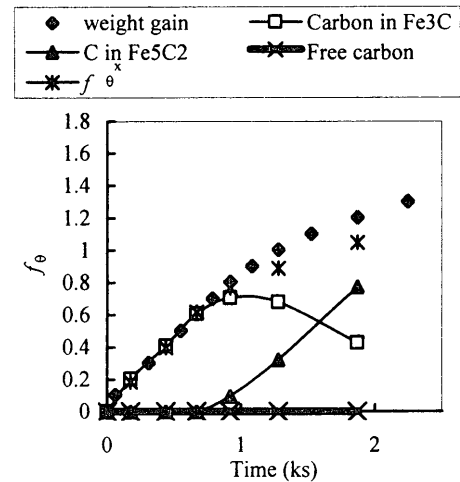


Fig. 2. Typical curves for the weight gain and the variations of carbon contents in Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> and free carbon. Reduction: 1173K, 100% H<sub>2</sub>, carbide formation: 973K, 80%CO-20%(H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S) gas mixture.

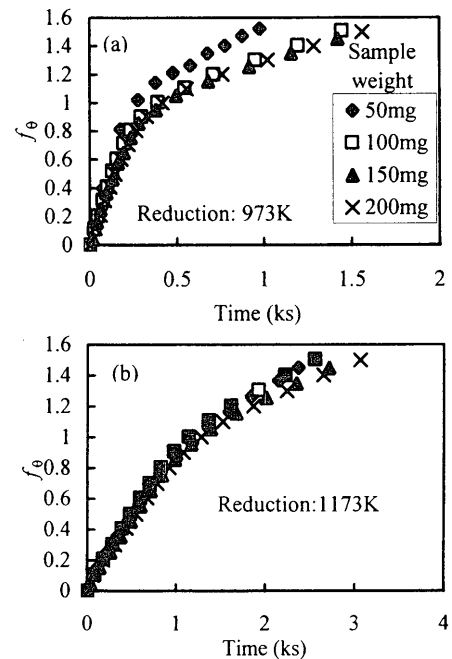


Fig. 3. Influence of the sample weight on the carbide formation rate. Carbide formation: 973K 80%CO-20%(H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S) gas mixture.

元鉄になる。還元鉄の気孔表面が炭化反応の反応面となるため、褐鉄鉱からの還元鉄の炭化速度は非常に速くなり、粒子内拡散抵抗が無視できなくなる可能性がある。そこで試料の粒径を変化させて炭化率曲線に及ぼす影響を調べた。Fig. 4 に示すように、炭化率曲線にほとんど差が見られないことから、本研究で用いた試料の粒径の範囲内では粒内におけるガスの拡散抵抗は無視できると結論した。

つぎに、反応ガスへの生成ガスの混入による駆動力の低下(収支抵抗)、鉄鉱石粒子堆積層表面のガス境膜内拡散抵抗が、炭化速度に及ぼす影響を、同一組成の反応ガスの

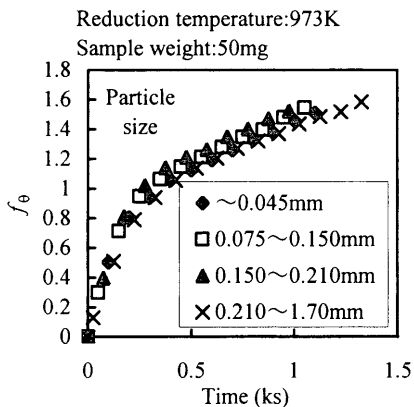


Fig. 4. Influence of the particle size of iron ore on the carbide formation rate. Carbide formation: 973K, 80%CO-20%(H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S) gas mixture.

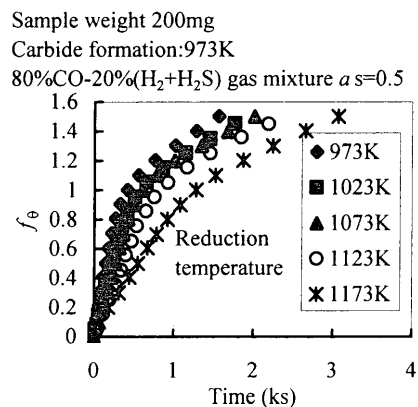


Fig. 6. Influence of the reduction temperature on the carbide formation. Carbide formation: 973K, 80%CO-20%(H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S) gas mixture.

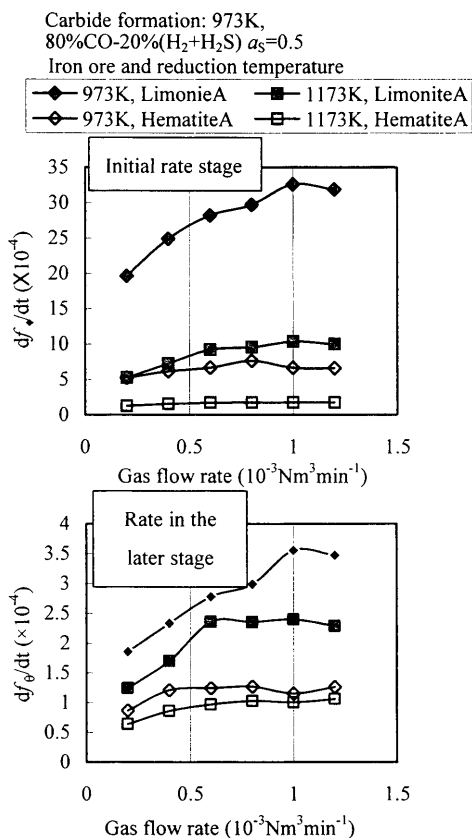


Fig. 5. Influence of the gas flow on the initial and later rate of carbide formation.

総流量を変化させることによって、炭化速度に及ぼす影響を調べた。各炭化率曲線について、炭化率曲線の初期部分に接線を引いて求めた速度と、反応後半の炭化率曲線が直線的に変化する部分の勾配から求めた速度のガス流量による変化を Fig. 5 に示す。また、南米産の赤鉄鉱（赤鉄鉱A）についても同様の実験を行い、Fig. 5 に比較して示す。どちらの鉱石でも低温で還元した試料の炭化速度が反応ガス流量の影響を受けやすいことがわかる。しかし、反応ガス流量が  $16.7 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$  以上のガス流量であれば、炭化速度は反応ガス流量に影響されないことから、収支抵抗、ガ

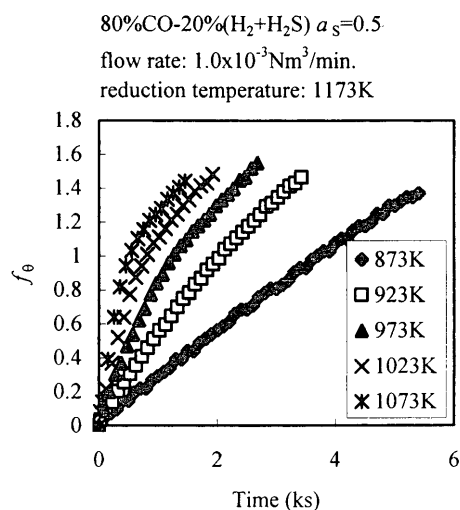


Fig. 7. Influence of the carbide formation temperature on the carbide formation.

ス境膜内拡散抵抗は無視できると判断した。以上の結果を踏まえて、以下の実験は  $16.7 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$  のガス流量で行った。

### 3.3 炭化率曲線に及ぼす還元温度、炭化温度、炭化ガス組成の影響

炭化速度に及ぼす還元温度の影響を調べるため、973~1173Kの温度範囲で生成した還元鉄を973Kで  $a_s=0.5$  の80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで炭化した。Fig. 6に示すように、還元温度が高くなるほど炭化速度が遅くなる。特に還元温度が1123Kと1173Kの間には大きな差が見られる。つぎに還元温度を1173Kと一定にして炭化温度を873~1073Kの温度範囲で変化させ、 $a_s=0.5$ の80%CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで炭化して炭化温度の影響について調べた。Fig. 7に示すように、還元温度よりも低い温度範囲では高温ほど炭化鉄生成速度が速くなることがわかった。

炭化速度に及ぼす反応ガス組成の影響を、973Kでの還元鉄を973Kで組成の異なるCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで炭化して調べ、その結果をFig. 8に示す。炭化速度  $df_θ/dt$  は、

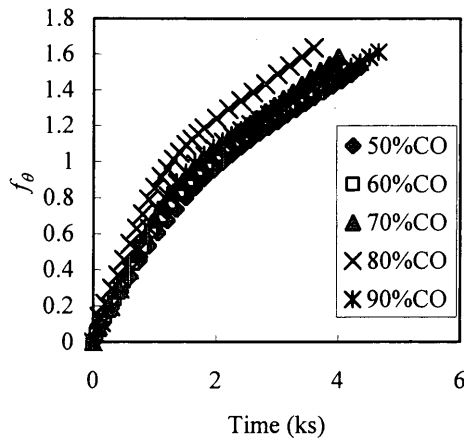


Fig. 8. Influence of the composition of the reaction gas on the carbide formation.

50% COから80% COまでのCO%の増加とともに次第に速くなり、80% COで最大値を示したのち、90% COではかえって遅くなる。

3.4 炭化鉄生成速度の律速段階

褐鉄鉱の炭化速度に影響を及ぼす可能性がある反応抵抗としては、以下のものがあげられる。(a) 反応ガスの収支抵抗、(b) ガス境膜内のガス拡散抵抗、(c) 鉄鉱石粒子堆積層内における拡散抵抗、(d) 還元鉄粒子内の気孔中におけるガス拡散抵抗、(e) 気孔表面における浸炭反応抵抗、(f) 還元鉄中における炭素の拡散抵抗、(g) Fe/Fe<sub>3</sub>C界面におけるθ相生成反応抵抗。これらの反応抵抗の中で、反応ガス流量の影響がないことから(a)、(b)は無視できる。試料重量の影響がないことから(c)は無視できる。鉄鉱石粒子の大きさの影響がないことから(d)は無視できる。褐鉄鉱からの還元鉄を部分炭化した試料の断面組織は非常に微細であり、十分な組織観察はできなかったが、ガス組成により炭化速度が大きく変化することから、(f)、(g)の抵抗は無視できると考えた。以上の結果から、気孔表面での浸炭反応が炭化速度を決定すると結論した。

以上の結果から、試料量50mg、反応ガス流量16.7×10<sup>-6</sup>Nm<sup>3</sup>/s以上の実験条件で、実験条件によって影響されない、気孔表面での浸炭反応によって支配される炭化速度が測定できることがわかった。この条件を満たす実験結果を以下解析した。

4. 炭化速度の解析

4.1 積分一次反応速度式の適用による浸炭速度の決定

著者らのこれまでの研究<sup>7)</sup>で、赤鉄鉱(Hematite A)からの還元鉄の炭化速度は、(4)式に示すように、還元鉄量について一次反応であることが報告されている。

$$df_{\theta}/dt = g(p_i, T)(1-f_{\theta}) \dots\dots\dots(4)$$

ここで、g(p<sub>i</sub>, T)は還元鉄の比表面積、単位面積あたりの

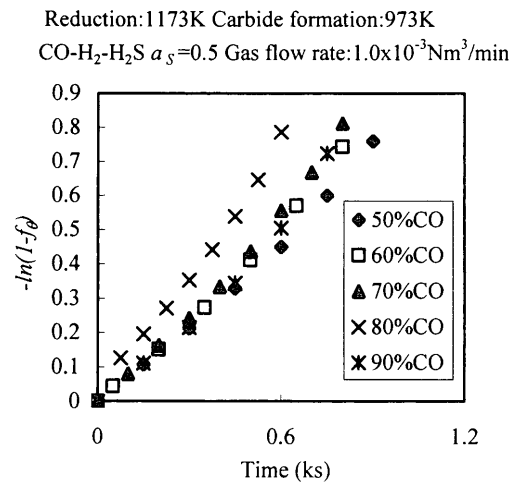


Fig. 9. Rate analysis by the first order reaction rate equation.

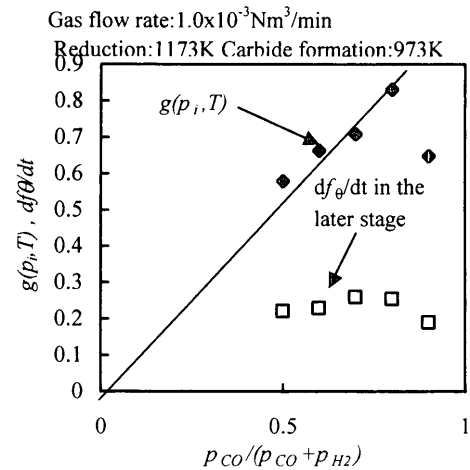


Fig. 10. Relationship between the carburization rate and the rate of the later stage, and p<sub>CO</sub>.

浸炭速度の関数である総括浸炭速度、p<sub>i</sub>は反応ガス成分の分圧である。

上式を積分し、t=0でf<sub>θ</sub>=0の初期条件を適用すると(5)式の積分一次反応速度式が導出される。

$$-\ln(1-f_{\theta}) = g(p_i, T)t \dots\dots\dots(5)$$

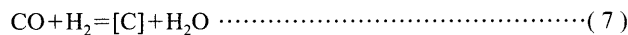
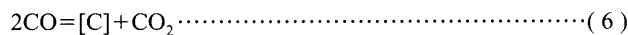
本研究で使用した褐鉄鉱還元鉄からの炭化率曲線に、積分一次反応速度式を適用して速度解析した結果をFig. 9に示す。やや下に凸の曲線になるが、-ln(1-f<sub>θ</sub>)が0.5未満の範囲ではほぼ直線関係にあるとして、その勾配から求めた浸炭速度g(p<sub>i</sub>, T)と、炭化率曲線における炭化後半の直線的な部分の勾配のガス組成による変化をFig.10に示す。浸炭速度g(p<sub>i</sub>, T)は80% COまではCO含有量に比例し、80% COで最大となり、80% COを超えるとCO%の増加にもかかわらず浸炭速度が遅くなる。H<sub>2</sub>%の減少による吸着酸素除去速度の減少が原因と推定される。ここで求められた浸炭速度は、赤鉄鉱還元鉄からの浸炭速度<sup>7)</sup>と比較すると6倍程度速い。褐鉄鉱還元鉄の炭化率曲線に対する積分一次

反応速度式の適用性が赤鉄鉱還元鉄の炭化率曲線に対するその適用性よりも劣る理由については、非常に比表面積の大きい褐鉄鉱還元鉄のサブミクロン気孔表面での浸炭反応のために必要な反応ガスの供給と生成ガスの排出を、そのサブミクロン気孔を通して十分に負担し切れないことに起因すると推定される。その意味で、完全な反応律速でなく、サブミクロン気孔内拡散抵抗が幾分含まれると推定される。

4.2 浸炭速度に及ぼす反応ガス組成、還元温度、炭化温度の影響

炭化速度が浸炭反応律速であり、なおかつFig.10 に示した浸炭速度のガス組成依存性で、浸炭速度  $g(p_r, T)$  が80% COまではCO含有量に比例することから、以下の浸炭反応機構が適用できるものと考えられる。

本研究で使用した、CO-H<sub>2</sub>混合ガス中での浸炭反応としては、反応(6)と反応(7)が考えられるが、反応(7)が主反応と考えられる<sup>8)</sup>。



[C]は鉄中に浸炭した炭素を示す。

本研究で使用した他の鉄鉱石、赤鉄鉱A、褐鉄鉱Aの他に赤鉄鉱B、褐鉄鉱B、からの還元鉄の炭化率曲線にも積分一次反応速度式を適用して、その浸炭速度を比較した。その結果をFig.11に示す。褐鉄鉱Aも赤鉄鉱と同様に一次反応に従う。しかしながら、赤鉄鉱は $\chi$ 相の析出が炭化率  $f_0=0.8$ 付近から始まり、それ以降一次反応に従わなくなるのに対し、褐鉄鉱Limonite AはFig. 2より炭化率が  $f_0=0.5$ を過ぎた付近から $\chi$ 相の生成が始まり、一次反応に従わなくなることがわかった。また褐鉄鉱B鉱石の炭化速度は褐鉄鉱A鉱石の炭化速度より遅く、赤鉄鉱A鉱石の炭化速度より速く、一次反応速度式についても  $f_0=0.63$ 程度までは従うことがわかった。鉄鉱石の組成から褐鉄鉱Aと褐鉄鉱B鉱石にはゲーサイトが含まれており、N<sub>2</sub>雰囲気中で還元温度まで昇温する過程で、ゲーサイトが分解して多孔質なヘマタイトに、さらに多孔質な還元鉄になって炭化速度を速くする。

昇温の際における重量減少と浸炭速度の関係をFig.12に示す。昇温時の分解減量割合が多いほど浸炭速度は速くなる。また973Kで還元し、炭化した褐鉄鉱Aからの炭化鉄の比表面積をTable 2に示す。低温で還元された還元鉄からの炭化鉄は比表面積が大きい。ここで炭化温度973Kにおける浸炭速度と単位比表面積あたりの浸炭速度についてArrheniusプロットした結果をFig.13に示す。還元鉄の比表面積の大きさが反応に大きく寄与していることがわかる。

次に1173Kで還元した鉄を、異なる温度で炭化して生成

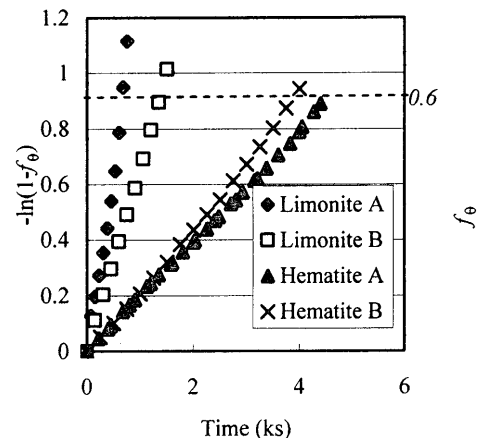


Fig. 11. Adaptability of the integrated rate equation for the first order reaction to the carbide formation curves from the various kinds of iron ores.

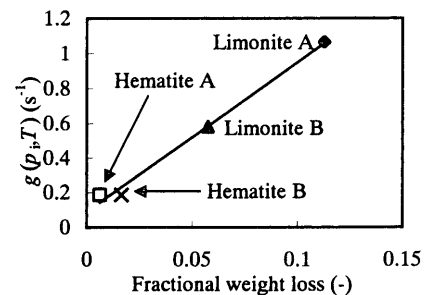


Fig. 12. Correlation between the weight-loss during heating up and the carburization rate.

Table 2. Influence of the reduction temperature on the specific surface area. Carbide formation: 973K.

Reduction temperature (K)	973	1073	1123	1173
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	17.02	4.32	3.45	1.65

した炭化鉄の比表面積  $S$  (m<sup>2</sup>/g) をTable 3に示す。還元温度が一定であれば、炭化時の温度によらず炭化鉄の比表面積はほぼ一定であることがわかった。1173Kでの還元鉄の浸炭速度  $g(p_r, T)$  と  $g(p_r, T)/S$  のArrheniusプロットをFig.14に示す。見掛けの活性化エネルギーは86 kJ/molとなった。

5. 結言

褐鉄鉱を原料として、973~1173KでH<sub>2</sub>により還元し、873~1073Kでまず硫黄活量  $a_S=0.5$ のH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスで硫黄吸着させ、その後同一硫黄活量のCO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガスにより炭化した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 褐鉄鉱からの還元鉄の炭化速度は、赤鉄鉱からのそれより約6倍程度速い。これは主にゲーサイトの分解により、比表面積の大きなヘマタイト、同じく比表面積の大きな還元鉄が生成され、気孔表面における浸炭反応が律速段階になるためであると推察される。

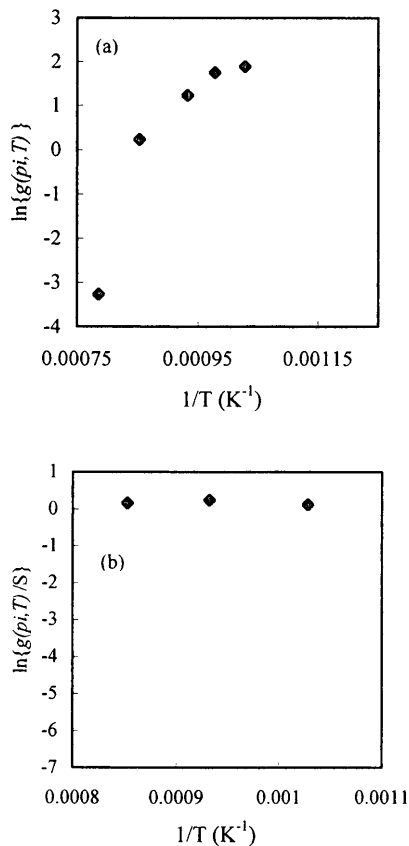


Fig. 13. Dependence of  $g(p_i, T)$  and  $g(p_i, T)/S$  on the reduction temperature. Carbide formation: 973K.

Table 3. Influence of the carbide formation temperature on the specific surface area. Reduction: 1173K.

Carbide formation temperature (K)	873	923	973	1023	1073
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	1.43	1.45	1.65	1.60	1.71

(2) 褐鉄鉱からの還元鉄の炭化速度は非常に速いが、試料粒径依存性、試料重量依存性、反応ガス流量依存性のない条件で炭化速度を測定したこと、また炭化速度が反応ガス組成により大きく変化することから、還元鉄粒子内気孔表面からFe/Fe<sub>3</sub>C界面までの炭素の拡散抵抗、その界面におけるFe<sub>3</sub>C生成反応抵抗は無視でき、還元鉄の気孔表面における浸炭反応が律速段階である結論した。

(3) セメントタイトの生成速度は還元鉄量に比例する。したがって、還元鉄の炭化速度  $df_{\theta}/dt$  は、残留鉄量  $1-f_{\theta}$  と浸炭速度  $g(p_i, T)$  の積としてあらわされる。

(4) 全圧が 0.1 MPa 一定の実験条件において、浸炭速度  $g(p_i, T)$  は反応ガス中 CO% にほぼ比例して速くなり、80%CO-20%H<sub>2</sub> の組成で最も速くなる。それ以上の CO%

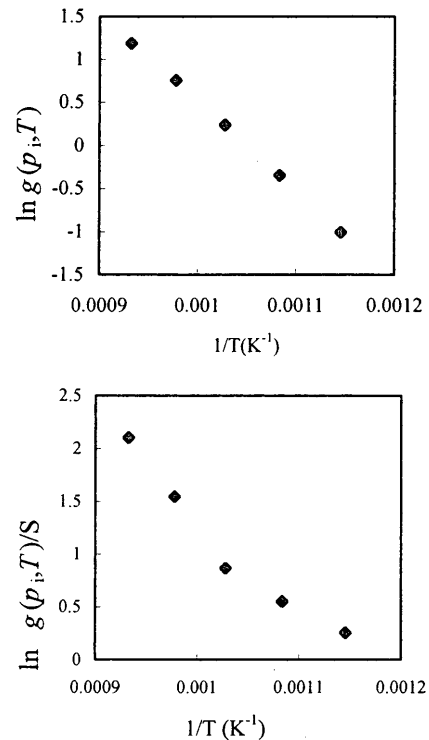


Fig. 14. Dependence of  $g(p_i, T)$  and  $g(p_i, T)/S$  on the temperature for the carbide formation. Reduction: 1173K.

では、CO分圧の増加にもかかわらず、浸炭速度  $g(p_i, T)$  はかえって遅くなる。

(5) 鉄鉱石試料を還元温度まで昇温する間のゲーサイト分解による重量減少量と浸炭速度  $g(p_i, T)$  の間にほぼ比例関係が見られ、結合水の量が多いものほど比表面積が大きくなり、浸炭速度が速くなり、引いては炭化速度が速くなる。

## 文 献

- 1) Y.Adachi: *Tekkohkai*, (2000) No. 5, 3.
- 2) S.Hayashi, S.Sayama and Y.Iguchi: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 722.
- 3) Y.Takamoto, K.Kunitomo, M.Egashira and H.Otsuka: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 403.
- 4) Y.Iguchi, K.Matsubara and S.Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 396.
- 5) T.Kouda and Y.Iguchi: Proc. Int. Symp. on Greenhouse Gases in the Metallurgical Industries: Politics, Abatement and Treatment, ed. by C.A. Pickles, CIM, Montreal, (2001), 169.
- 6) T.Kouda, Y.Iguchi and S.Hayashi: *ISIJ Int.*, **42** (2002), S28.
- 7) Y.Iguchi, S.Sawai and K.Ohiwa: *Metall. Mater. Trans. B*, **32B** (2001), 1161.
- 8) S.R.Shatynski and H.J.Grabke: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **49** (1978), 129.