

加圧下微量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 Pressurized H₂-CH₄ Gas Mixtures Containing Traces of H₂S

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

Synopsis : Using a thermobalance, industrial hematite pellets were reacted with pressurized H₂-CH₄ mixtures (1–3 atm) at 800–900°C to produce iron carbide in the pellets. H₂S having 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 (soot) or metallic iron as final products with nearly complete carbide conversion. The higher the temperature and the pressurization, the larger the carburization rates. The tests without H₂S gave lower iron carbide contents with much soot or metallic iron. The addition of oxidant CO₂ or H₂O into gas suppressed iron carbides and soot. 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; pressurized H₂-CH₄ mixture; gaseous sulfur; oxidant gas; 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）を溶銹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すものであるが、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ガスと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¹⁻⁴⁾。高濃度の炭素分（約6 mass% 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⁶⁻¹²⁾。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⁾。

そこで、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関しても研究し、炭化鉄が高収率で合成できることが示された^{10,11)}。

さらに、同様の工業用鉄鉱石ペレットを用いて常圧下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¹²⁾。そこで、本研究では、同様の工業用鉄鉱石ペレットを用いて加圧H₂-CH₄混合ガスによる炭化鉄の合成に及ぼす諸条件（温度、加圧、酸化性ガス、微量H₂S添加など）の影響とその生成挙動に関してさらに検討した。

2. 実験方法

2.1 試料、実験装置

工業用鉄鉱石ペレット¹⁰⁻¹²⁾（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（平均直径1.08 cm, 平均重量2.5 g, 平均気孔率

0.28) を試料とした。

常圧下反応実験装置は、前報¹²⁾に示された熱天秤装置を使用した。加圧下反応実験装置は、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¹¹⁾。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圧力、組成、流量に調整した。また、熱天秤部には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反応させた後、N₂気流中にて試料を冷却する。常圧、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。(酸化性ガスCO₂あるいはH₂Oを添加した混合ガスも使用) 還元の後引き続き炭化を行う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 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 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 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}=0, (0.53\sim 7.8)\times 10^{-4}$ に関して調べた。なお、反応ガス中硫黄活量 $a_{\text{S}}=(P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2})/(P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2})_e$ による表示も併用する。ただし、 $(P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2})_e$ はFe/FeS平衡の $(P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2})$ 値である⁷⁾。また、加圧下H₂-CH₄-H₂S混合ガス流量依存性を0.5~3.0 (NL/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。本研究では 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

た。

2.4 反応後試料の炭素と硫黄濃度の測定

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。

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) 炭化鉄生成率

炭化鉄生成率 f_{θ} は、反応前試料中の全鉄がすべてFe₃C(θ 相)に炭化された場合を基準1とし、X線回折と化学分析の結果より求めた炭化鉄濃度を用いて計算した。また、後述の2段階法では還元鉄ペレットの炭化反応中の試料増量値(炭化鉄中炭素と遊離炭素の和)から f_{θ} 値と同一基準で炭化率(記号 f_c)を算出した。

3. 実験結果

3.1 ペレットの還元、炭化同時反応

H₂-CH₄-H₂S混合ガス(CO₂あるいはH₂O添加)による鉄鉱石ペレットの一段階反応に関して次の(1)~(7)の結果を得た。

(1) X線回折結果と生成物相

本研究では、H₂-CO混合ガスを用いた既報^{10,11)}のような炭化鉄Fe₃C(θ 相)、とFe_xC(χ 相)が共に存在している例はほとんどなく、H₂-CH₄混合ガスを用いた前報¹²⁾のように炭化鉄としてはほとんどFe₃C(θ 相)のみが存在した。

(2) 全ガス流量依存性

800°C, 3気圧下、混合ガス中H₂とCH₄の流量比H₂/CH₄=1/1, $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}=1.05\times 10^{-4}$ ($a_{\text{S}}=0.05$)で所定時間60 min反応後に得られた反応生成物濃度の全混合ガス流量依存性を0.5~3.0 (NL/min)で調べ、Fig. 1に示す。1.0 (NL/min)よりその影響が少なくなっている。以後、全混合ガス流量は1.0 (NL/min)とした。

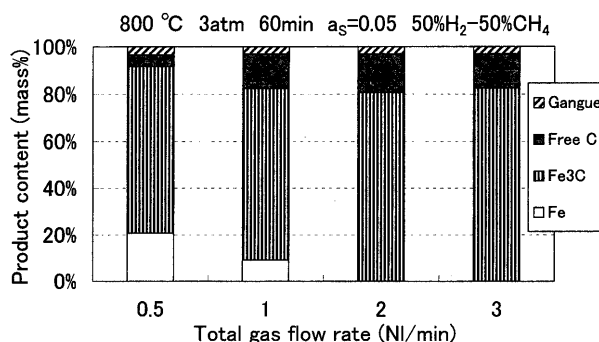


Fig. 1. Total gas flow rate dependence of product contents at 800°C (one stage).

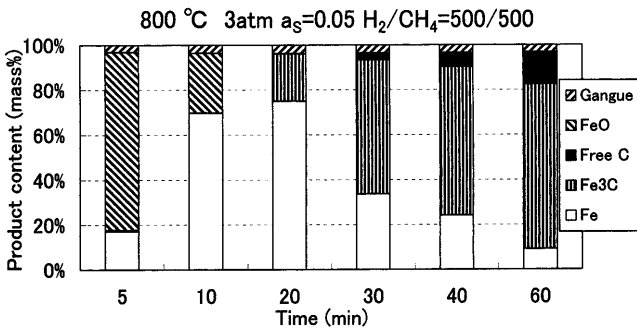


Fig. 2. Reaction time dependence of product contents at 800°C (one stage).

(3) 時間依存性

反応温度 800°C, 3気圧下, 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 (a_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 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 15 分辺り) になってから炭化が始まる。60 min で炭化鉄生成率 f_θ=0.88 に達するが, 遊離炭素濃度は 14 mass% ほどに増加した。

また, 前報のように反応を中断したペレットの断面組織観察によれば, 800~900°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概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。

以後, 反応に対する諸条件の影響調査には, Fig. 2 より炭化がほぼ終了している反応時間 60 min とした。

(4) 反応ガス中硫黄活量依存性

900°C, 1気圧と3気圧下, H₂-CH₄-H₂S 混合ガス中 H₂/CH₄=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ペレットの硫黄濃度に及ぼす反応ガス中硫黄活量 a_s 依存性をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示す。

1気圧下 a_s=0 では θ相=17 mass%, Free C=26 mass% と θ相の生成は少なく遊離炭素が相当多いが, P_{H₂S}/P_{H₂}=(0.97-1.95)×10⁻⁴ (a_s=0.025-0.05) では θ相=70-73 mass%, Free C=2.0-3.8 mass% であり, θ相の生成率は極大値を示し, 同時に遊離炭素は少量である。これ以上 a_s 値が増大すると θ相濃度は減少した。

一方, 3気圧下 a_s=0 では θ相=34.5 mass%, Free C=37 mass% であり, 1気圧と比べると θ相の生成は増し, かつ遊離炭素が相当多いが, P_{H₂S}/P_{H₂}=(0.97-1.95)×10⁻⁴ (a_s=0.025-0.05) では θ相=67-69 mass%, Free C=28-30.8 mass% であり, θ相の生成率 f_θ=1 を示すが, 同時に遊離炭素もまだ相当多い。a_s=0.2 では, f_θ=1, θ相=91 mass%, Free

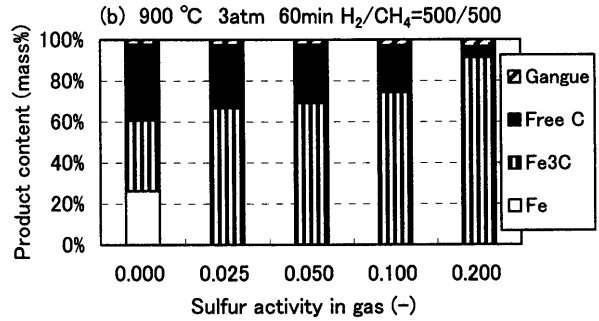
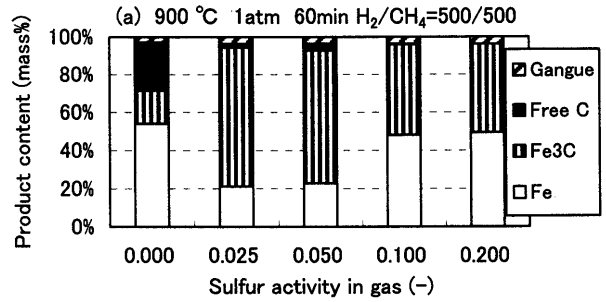


Fig. 3. Sulfur activity dependence of product contents at 900°C (one stage). (a) 1 atm, (b) 3 atm.

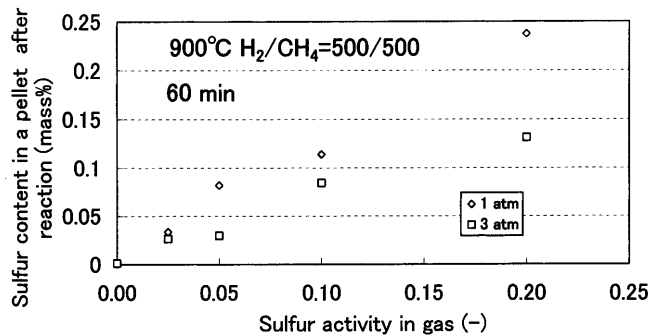


Fig. 4. Sulfur activity dependence of sulfur content in a pellet after reaction at 900°C (one stage).

C=5.3 mass% であり, 遊離炭素がかなり減った。

反応後ペレット中硫黄濃度は 1気圧と3気圧とも, a_s 値の増加に伴い増加した。1気圧の場合のほうが3気圧の場合よりも全体的に高い硫黄濃度を示した。3気圧のほうが炭化力が増すために, 固体表面での硫黄吸着が減少したためと考えられる。

a_s=0.05 では, 硫黄濃度は比較的低濃度であり, 遊離炭素析出も少なく, しかも θ相の生成率は前記のように高値を示した。従って, 反応に及ぼす H₂S 有無に関する比較には a_s=0.05 の条件とした。

(5) 反応温度と加圧依存性

ペレットを H₂/CH₄=500/500 (cm³/min), a_s=0.05 の条件にて 60 min 反応させた場合に得られた各生成物濃度の反応温度, 加圧依存性を Fig. 5 に示す。800°C と 900°C を比較すると高温のほうが全体的に炭化が進行している。また加圧するほど炭化が進行している。これに伴い煤の生成も増大する。

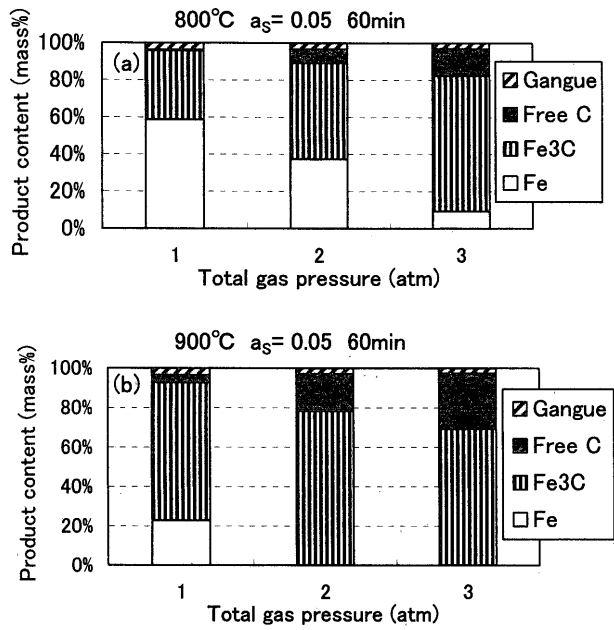


Fig. 5. Total gas pressure dependence of product contents (one stage). (a) 800°C, (b) 900°C.

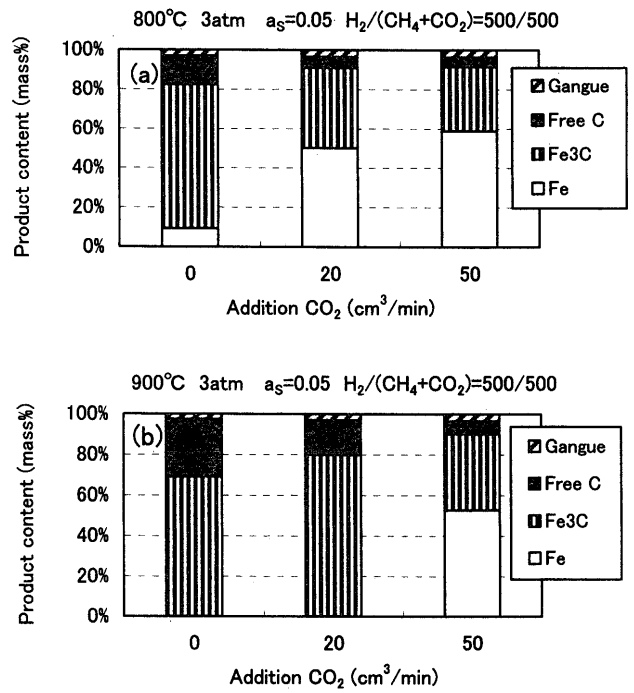


Fig. 7. CO₂ addition dependence of product contents (one stage, 60 min). (a) 800°C, (b) 900°C.

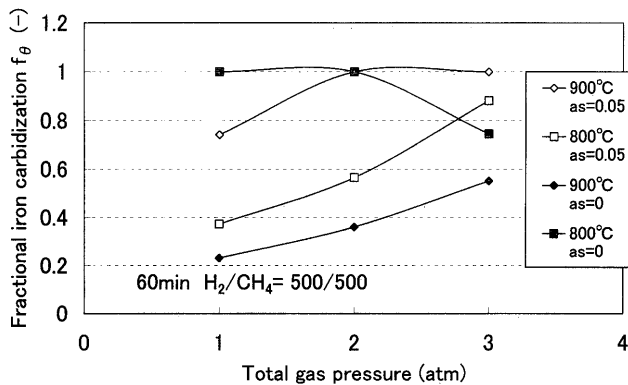


Fig. 6. Total gas pressure and temperature dependence of fractional iron carbidization (one stage).

炭化鉄生成率 f_{θ} の反応温度、加圧依存性を Fig. 6 に示す。800°C では硫黄無しのほうが f_{θ} 値は高い。900°C では逆に硫黄有りのほうが f_{θ} 値は高い。全体的に、800°C で 3 気圧、 $a_s=0$ の条件を除いて、全ガス圧力 P_T (atm) の増加に伴い、 f_{θ} 値は増大した。

硫黄無しで、800°C、3 気圧および 900°C、1~3 気圧で共に f_{θ} 値が比較的低値であった理由は、これらの条件での炭化力が大であり、かつ硫黄無しのためペレット表面部に煤を生成し、内部での炭化鉄化が遅れたためと推察される。

また、硫黄無しで、800°C、1~2 気圧では $f_{\theta}=1$ だが、遊離炭素は 12~18 mass% もあり、炭化鉄品質は良くない。

(6) 酸化性ガス依存性

ペレットを 800°C と 900°C で、3 気圧、 $H_2/CH_4=500/500$ (cm^3/min)、 $a_s=0.05$ の条件にて 60 min 反応させた場合に得られた各生成物濃度に及ぼす酸化性ガス添加の依存性を Fig. 7, 8 に示す。

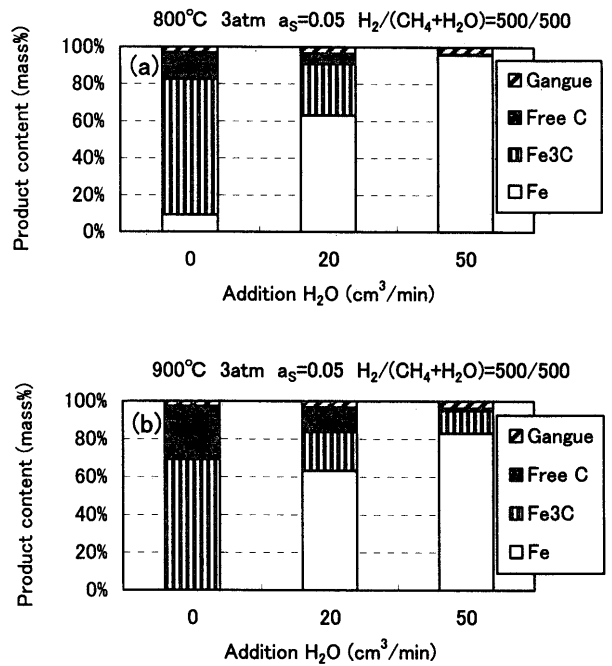


Fig. 8. H₂O addition dependence of product contents (one stage, 60 min). (a) 800°C, (b) 900°C.

800°C と 900°C とともに酸化性ガス CO₂ あるいは H₂O 添加量の増大に伴い炭化（両炭化鉄と遊離炭素の生成）の進行が全体的に遅れる。H₂O 添加のほうが CO₂ 添加よりも炭化の抑制作用が強い傾向を示した。

上記のように H₂O 添加のほうが CO₂ 添加よりも炭化の抑制作用が強い傾向を示したが、Fig. 9 に示す 900°C、1 と 3 気圧、酸化性ガス H₂O 添加量 50 (cm^3/min) で比較すると硫黄無し 1 気圧の条件が高濃度炭化鉄、比較的低濃度煤生成に

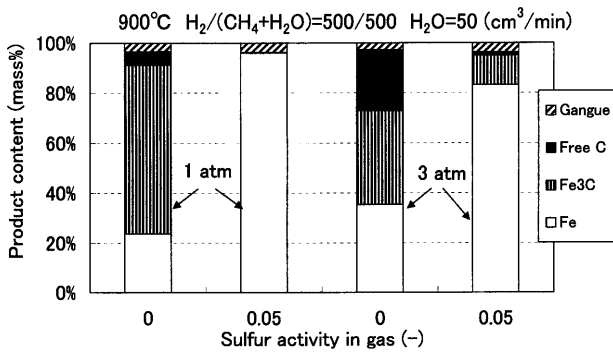


Fig. 9. Total gas pressure and sulfur activity dependence of product contents on gas with H₂O at 900°C (one stage, 60 min).

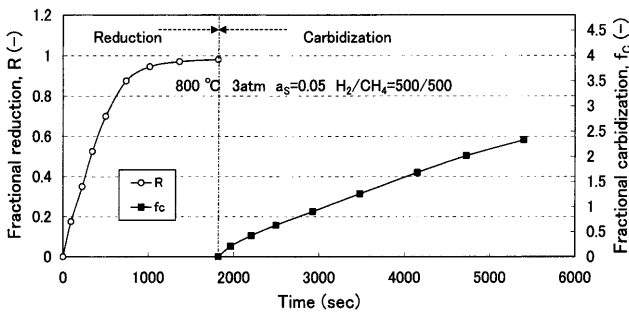


Fig. 10. Variation of fractional reduction and carbidization with reaction time at 800°C for two staged process.

関して良好な条件といえる。H₂Oガス添加は炭化力を弱める作用があるが、同時に硫黄も添加するとさらに炭化力が低下し、炭化鉄、遊離炭素の生成も抑制してしまっている。

(7) ペレットのふくれ

反応後ペレットのふくれ率は9~36%程度であった。ただし、煤生成の多いものでは500%を超えるものもあり、ペレットの崩壊が起こった。

3.2 還元鉄ペレットの炭化反応

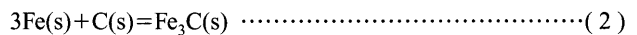
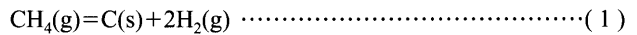
ペレットのH₂-CH₄-H₂S混合ガスによる1段階反応では、得られるペレット重量変化曲線が、還元による重量減と炭化による重量増を同時に含むため2段階法によって還元鉄ペレットの炭化反応速度を求めた。

一例としてペレットを800°C、3気圧、H₂=500 (cm³/min)、a_s=0.05にて金属鉄まで還元後、引き続き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の重量から求めた反応率(還元率R、炭化率f_c)の経時変化をFig.10に示す。重量増から計算した最終炭化率はf_c=2.33であり、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f_c=2.36 (f_θ値と遊離炭素濃度から算出した値)とよく一致した。ここでf_c値が2.36と高かったのは微量硫黄存在下でも遊離炭素濃度が8.05 mass%とかなり高値であったためである。

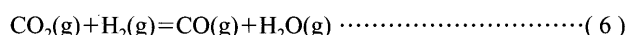
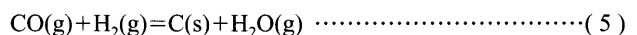
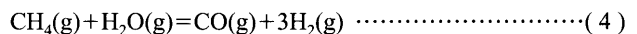
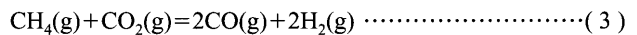
4. 考察

4.1 炭化鉄の生成反応とH₂Sの影響

反応後ペレットの断面組織から、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)に従って遊離炭素あるいは炭化鉄が生成されると考えられる^{8,13)}。



また、H₂-CH₄混合ガスに酸化性ガスを添加した場合にはさらに以下の反応が起こると考えられる。



硫黄無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を介して起こると考えられる。これらがFig. 3, 9における硫黄無し条件での大きな炭素析出結果の一つの説明である。

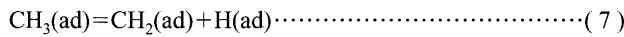
一方、硫黄有りの場合には、活性な鉄表面は硫黄の吸着により不活性化し、安定化される¹⁴⁾。従って、反応(1)の進行による炭素の析出は不活性化した鉄表面では起こりにくい。鉄内部への炭素原子の拡散すなわち浸炭は進行することができる。これは炭素原子の大きさがかなり小さいため硫黄を飽和吸着した鉄表面構造C(2×2)の格子間隙を炭素原子が容易に通過できるためであると推察できる。Grabkeらは最近、CO-H₂-H₂O混合ガス中微量硫黄添加による炭化鉄の安定化に関して報告した¹⁵⁾。この中で彼らはAES(オージェ電子分光分析)によって炭化鉄表面にのみ硫黄成分の存在を確認している。これらが本研究のa_s=0.02~0.20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。

前報¹²⁾において、上記の硫黄吸着構造を基準とし¹⁴⁾、反応ガス中硫黄活量a_s=0.05~0.10を有する混合ガスによる反応後に得られたペレット中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た結果、得られた硫黄吸着率は100%を多少超えた。従って、硫黄はほぼ飽和吸着の状態であったと推察された。

4.2 炭化初期速度

Grabke¹³⁾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 $P_{H_2}^{3/2}$ に比例することを示した。そして、次の(7)式反応が律速過程であるとした。



そこで、逆反応を無視すれば、2段階法にて得られた初期炭化反応速度 V_C (g/cm²s)は(8)式としてよい。

$$V_C = k_C P_{CH_4} / P_{H_2}^{1/2} = k_C (X_{CH_4} / X_{H_2}^{1/2}) P_T^{1/2} \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 k_C ：初期炭化反応速度定数(g/cm²s atm^{0.5})、 X_i ：ガス中*i*のモル分率(-)、 P_T ：全ガス圧(atm)。

一例として、1~3気圧、900°C、 $a_s = 0.05$ 、 $H_2/CH_4 = 500/500, 500/250, 500/125$ (cm³/min)の条件下で2段階法にて得られた V_C 値を求め、 $P_{CH_4}/P_{H_2}^{1/2}$ に対してプロットしてみた。これをFig.11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、0~100sの初期炭化期間より求めた。同図に見るように全ガス圧に依存せず良い直線関係が得られた。この勾配より k_C 値が得られる。

また0.667~3気圧、800°C、900°C、 $a_s = 0.05$ 、 $H_2/CH_4 = 500/500$ (cm³/min)の条件下の場合における V_C 値を全圧の1/2乗に対してFig.12にプロットした。両温度とも直線関係が得られ、その勾配から800°C、900°Cでそれぞれ $k_C = 1.5, 3.9 \times 10^{-5}$ (g/(cm²s atm^{0.5}))を得た。

前報¹²⁾において、常圧下で鉄鉱石ペレットにおいて得られた初期炭化反応速度定数 k_C の温度依存性を示した。本

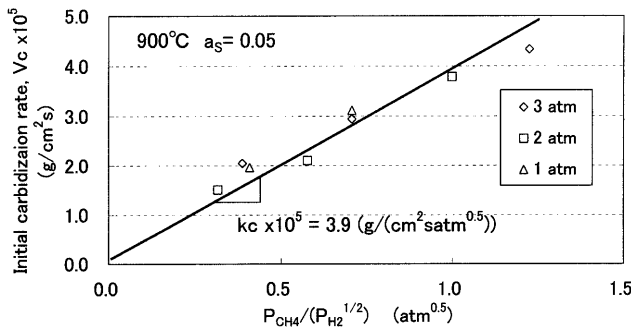


Fig. 11. Relation between initial carbidization rate and $P_{CH_4}/P_{H_2}^{1/2}$ at 900°C (two stage).

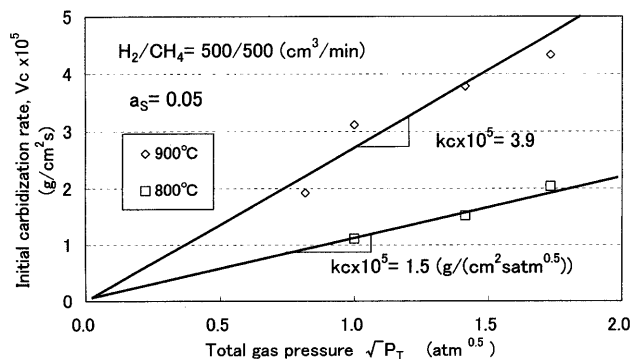


Fig. 12. Relation between initial carbidization rate and total gas pressure $P_T^{1/2}$ (two stage).

研究で得られた上記の k_C 値はこれらにほぼ一致した。高温ほど k_C の値は増大した。また、前報において、硫黄無しの場合の k_C 値は硫黄有りの場合の k_C 値よりも7.1~30.8倍大きかった。また、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 は硫黄有り、無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 値の増加の一因であることを述べた。

以上より本研究の結果は前報と同様にGrabkeが示した反応機構¹³⁾を支持した。これは(7)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表面吸着サイト間の反応であるためと考えられる。

4.3 導入反応ガスの熱解離平衡

Goto法(多成分多相系平衡計算プログラム)¹⁶⁾にてC-H-O系ガスに関して熱解離平衡計算がなされた。解析では黒鉛基準の反応ガス中炭素活量 $a_C(-)$ が $a_C = 1$ におけるガス組成、析出炭素量が算出され、それらの加圧、温度、酸化性ガス添加の影響が検討された。

導入反応ガス50% H_2 -50% CH_4 (4 mol)の場合において熱解離平衡時の析出炭素のモル数を求めた。Fig.13に示す。高温ほど析出炭素は多い。加圧はそれを減少させた。しかし、Fig. 3やFig. 5では加圧は炭化を促進させた。加圧による混合ガス密度の増大による炭化反応の促進と、さらに本研究におけるような鉄存在下の H_2 - CH_4 混合ガスでは前節で示した速度論的な反応機構が優先されるためと推察される。

次に、熱解離平衡時の析出炭素量が最少となる酸化性ガス CO_2 あるいは H_2O 添加量を各温度と圧力条件についてFig.14に示す。導入反応ガスは $H_2/(CH_4 + Oxidant) = 500/500$ (cm³/min)とした。 CO_2 添加では低温、高圧のほうが炭素析出しやすいが、 H_2O 添加では高温、低圧のほうが炭素析出しやすいことが知られた。 CO_2 添加では(3)式反応によって生成した CO と H_2 が(5)式反応によって炭化するの低温が有利であることが一つの理由である。

Fig.14で CO_2 添加と H_2O 添加の影響を比較すると、 H_2O 添加のほうが熱力学的に炭化あるいは炭素析出しにくい。

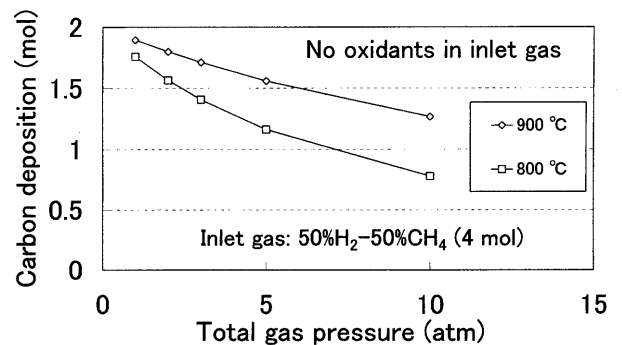


Fig. 13. Relation between carbon deposition and total gas pressure (Goto method).

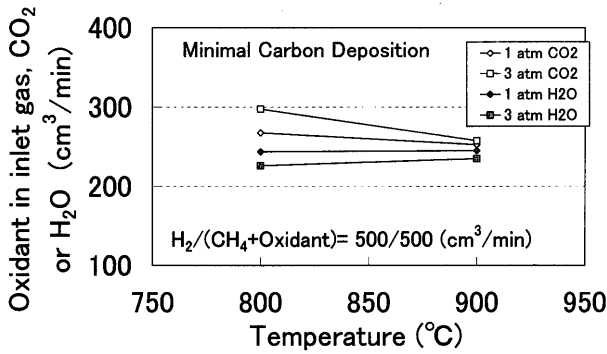


Fig. 14. Influence of oxidant, temperature and total gas pressure on minimal carbon deposition (Goto method).

Table 1. Comparison of V_c values obtained with different gas mixtures. $a_s=0.05-0.10$.

Gas mixture	Temp.(°C)	$V_c \times 10^5(\text{g}/\text{cm}^2\text{sec})$		Ref.
		1 atm	3 atm	
50%H ₂ -50%CO	800	1.9	4.9	10,11)
50%H ₂ -50%CH ₄	900	3.1	4.5	12), This work

このことが Fig. 7, 8の実験結果に対する一つの理由である。

4.4 従来の研究との比較

常圧下微量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著者らによる研究^{10,12)}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反応速度 V_c 値の温度依存性が前報¹²⁾に示された。既報¹⁰⁾の50%H₂-50%CO混合ガスによる V_c 値の温度依存性は前報¹²⁾や本研究による加圧50%H₂-50%CH₄混合ガスによるそれとは逆の結果となった。すなわちCH₄は高温ほど分解しやすいことが示された。

既報¹⁰⁻¹²⁾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、50%H₂-50%CO混合ガスでは800°Cが、50%H₂-50%CH₄混合ガスでは900°Cが推奨される。従って、これらの反応温度および加圧ガス条件で両混合ガスにおいて得られた V_c 値を Table 1に示した。前者のガスのほうが後者のガスよりも加圧の効果が大きく、3気圧では後者の V_c 値よりも約1.1倍大きい V_c 値を与えた。加えて、より低温での反応でよい場合、前者の混合ガスが炭化鉄製造には適することが推察できる。

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、硫黄無しの条件下のため、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。また、彼らは、H₂-CH₄-H₂O混合ガス(650°C)では5%H₂Oが含まれると熱力学的に炭化鉄生成域でも炭化鉄は生成しないことを報告

した¹⁷⁾。

本研究において、加圧下で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混合ガスの場合と異なり高温域で有利になるが^{7,8)}、加圧の効果はH₂-CO混合ガスの場合よりも少し少ないことが確認された。

5. 結言

工業用鉄鉱石ペレット単一球の加圧H₂-CH₄混合ガスとの高温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や酸性ガス添加、800~900°Cにて反応温度等の影響を調査し、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)の生成を促進させ、ほぼ100%の炭化鉄生成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) 900°Cで煤が少ない場合での炭化鉄生成率は、1気圧、3気圧でそれぞれ反応ガス中硫黄活量 $a_s=0.05, 0.2$ 辺りで最大となった。

(4) 酸性ガスH₂O添加はCO₂よりも少し強く炭化を抑制した。

(5) 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初期炭化反応速度 V_c 値の導入混合ガスの加圧と組成依存性は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。

(6) H₂-CH₄混合ガスにおける炭化速度に及ぼす加圧の効果はH₂-CO混合ガスの場合よりも少し少なかった。

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、そして実験に協力した院生富田規之、学部生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(基盤研究B)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 (-)
- 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
- 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)基準の炭化鉄生成率 (-)
- f_c : f_θ 値と同一基準での炭化増量による炭化率 (-)
- k_c : 初期炭化反応速度定数 ($\text{g}/(\text{cm}^2 \text{s atm}^{0.5})$)
- R : 還元率 (-)
- V_c : 初期炭化反応速度 ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{s}$)

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, 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) March.

- 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) S.Hayashi and Y.Iguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 641.
- 13) H.J.Grabke: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2972.
- 14) H.J.Grabke, W.Paulitschke, G.Tauber and H.Viefhaus: *Surf. Sci.*, **63** (1977), 377.
- 15) H.J.Grabke and E.M.M-Lorenz: *Steel Res.*, **66** (1995), 254.
- 16) S.Goto, O.Ogawa and R.Shimpo: *J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.*, **100** (1984), 439.
- 17) H.Nakagawa, T.Murayama, Y.Ono and T.Matsunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 14.