

超高速還元を目指して作成した酸化鉄超微粒子へのカーボン被膜生成メカニズムの解明

研究代表者 九州大学大学院工学研究院 助教授 西岡浩樹

1. 緒言

製鉄プロセスで消費されるエネルギーを低減するためには、還元反応の高速化と工程省略を同時に達成する必要がある。従来の高炉法では塊状の焼結鉱を挿入原料としているため、塊状化の工程が必要となる。もし微粉鉱石を製鉄原料としてそのまま使用できれば、塊状化プロセスの省略が可能となる。加えて、塊状化に伴い表面と反応界面との距離が大きくなり、還元速度は伝熱および拡散に支配される。一方、微粉鉱石は比表面積が大きく、微粒であるため熱や物質移動の抵抗が小さく、拡散や伝熱には支配されない。

微粉鉱石に関する研究として過去に H_2 ガスによる酸化鉄微粒子の飛翔還元が試みられている¹⁾が、微粉鉱石の表面に炭材を被覆することにより還元は更に高速に進行すると考えられる。しかしながら、微粒子を炭材で効率良く被覆するのは容易なことではない。 $100\%CH_4$ ガスを微粉鉱石とともに $1573K$ に保持された反応管内に吹き込み、その後回収された試料(還元された微粉鉱石)の断面写真をFig.1に示すが、試料は球状化しており、金属鉄の表面に炭素の被膜が形成されていた。還元速度も H_2 還元より速く、 CH_4 ガスを炭素被覆源・還元ガスとして利用することの有用性が確認された。

この高速還元の実用化例としてFig.2に示すようなプロセスが考えられるが、プロセスの最適化を目指す上で鉱石の還元機構を理解する必要がある。特に、炭素被覆の効果を明らかにするために、 H_2 還元と比較した際の優位性や炭素の析出・被覆・物質移動速度を知ることは重要な課題である。これらに関して、 CH_4 還元と H_2 還元の比較を行い、重要な知見が得られたので報告する。

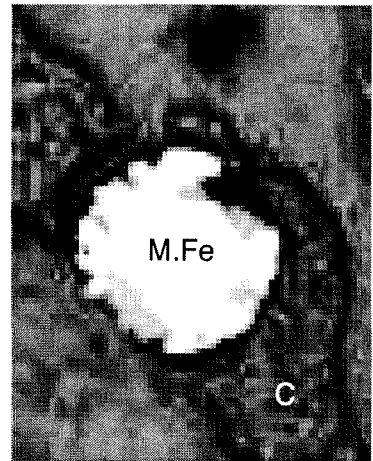


Fig.1. Cross section of a particle after reduction by $100\% CH_4$.

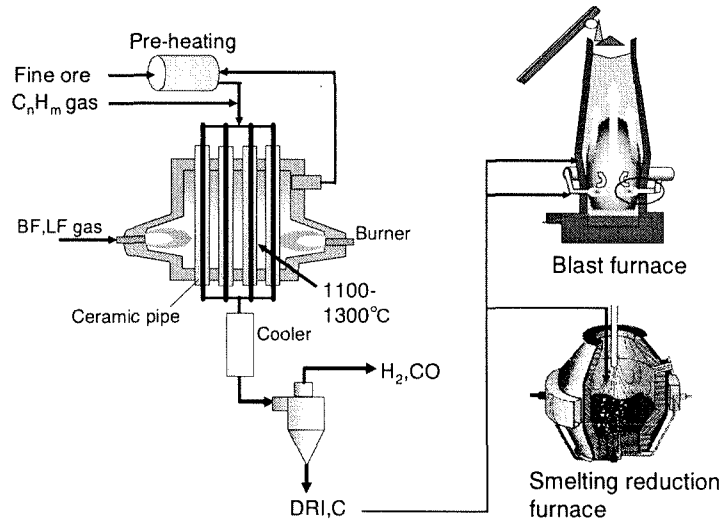


Fig.2. New ironmaking process for rapid reduction.

2. CH_4 の分解と浸炭挙動

還元の進行に伴い金属鉄が微粒子表面に出現する。この金属鉄を触媒として CH_4 の分解が進行し、微粒子表面に炭素が析出し被膜を形成、これが還元に寄与すると予想された。そこで、 CH_4 ガスの分解による鉄板表面への炭素の析出挙動・鉄層内部への浸炭挙動について調査を行った。

2.1 実験装置および実験方法

実験に使用した装置図をFig.3に示す。試料は $20mm \times 30mm$ 、厚さ $0.3mm$ の純鉄板を使用し、白金線を用いて石英製反応管内の所定位置に保持した。白金線を装置上部に設置された歪みゲージに接続した。 N_2 気流中にて炉を所定の温度に昇温した後 H_2-CH_4 に切り替え、試料の重量変化を連続的に測定した。

実験は 1273K, 1373K, 1473K で行い、ガス組成は H_2 -10% CH_4 とした。実験後の試料は、表面の炭素を研磨によって除去後、燃焼法による炭素分析に供し、鉄板炭素量を決定した。また反応中断試料を作成・EPMA 分析を行い、試料内部の炭素濃度の経時変化を測定した。

2.2 結果および考察

各実験温度における H_2 -10% CH_4 気流中での試料の重量変化曲線を Fig.4 に示すが、重量変化曲線は大きな温度依存性を示した。Fig.4 中の○印は、試料表面の炭素を除去した後、試料を炭素分析に供した結果である。○印が重量変化曲線とほぼ一致していることから、析出した炭素は直ちに試料中へ浸炭していることが確認された。すなわち、 H_2 -10% CH_4 雰囲気下では、試料中への浸炭速度は非常に速く、被膜が形成される前に析出炭素は金属鉄中へ浸炭し、直接反応に寄与すると考えられる。

一例として 1473K における鉄中の炭素濃度分布曲線を Fig.5 に示す。この炭素濃度分布曲線から炭素の拡散係数 D_c を求めたところ、 $2.65 \times 10^{-10} m^2/s$ であった。

3. CH_4 を用いた酸化鉄微粒子の還元

鉄板を用いた浸炭実験では鉄表面への炭素の被覆は確認されなかったが、炭素は析出すると即座に鉄板中に浸炭し、還元反応への寄与は、当初の予想以上であると考えられる。そこで CH_4 による飛翔還元を行い、浸炭した析出炭素の還元速度への寄与を調査した。

3.1 実験装置および実験方法

実験に使用した鉱石の化学組成を Table 1 に示す。一定の粒度を得るために $32 \sim 45 \mu m$ の粒度範囲に粉碎・分級し、これを試料とした。

Fig.6 に実験装置の概略図を示す。縦型のシリコニット電気抵抗炉を使用し、内径 50mm、外径 60mm、長さ 1m のアルミナ反応管の上端にガス導入口と粒子供給器を設置した。反応管の下端には冷却帯、ガス排出口および試料回収器を設置した。

実験装置を所定の温度に保持した後、ガス流通下において反応管軸方向温度分布を測定した。その結果、温度分布に及ぼすガス流量依存性は小さいことが確認された。実験温度 $\pm 15K$ (長さ 170mm) の範囲を反応帯とした。

所定の実験温度に到達後、反応管上部の粒子供給器に試料を装入し、反応管内と粒子供給器内を窒素ガスで置換した。所定流量の還元ガスを反応管内に約 30min

Table 1. Chemical composition of iron ore(mass%).

| T.Fe | FeO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
|-------|------|------|------------------|--------------------------------|------|
| 68.60 | 0.28 | 0.05 | 0.58 | 0.60 | 0.03 |

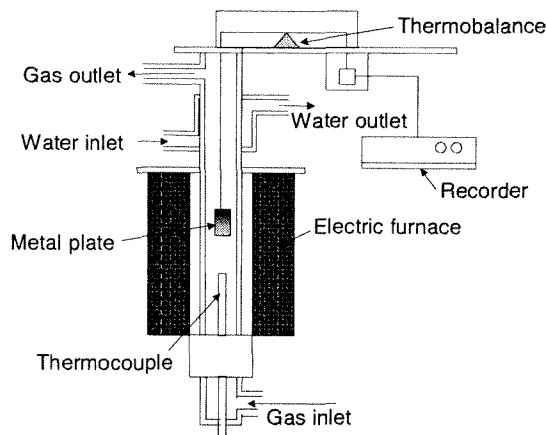


Fig.3. Schematic view of experimental apparatus for carburization.

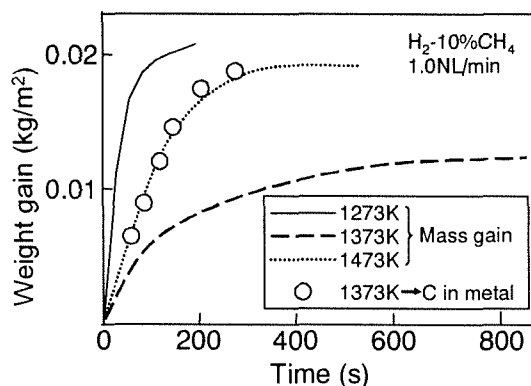


Fig.4. Time evolution of weight gain of samples.

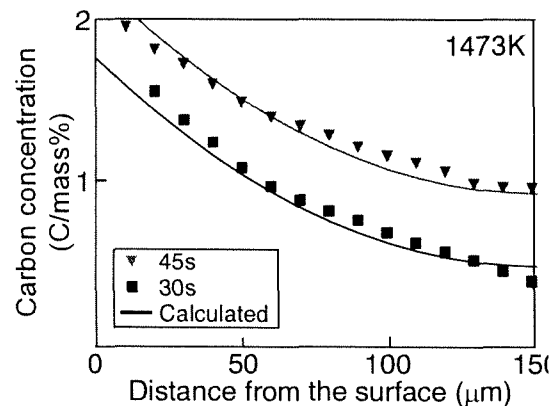


Fig.5. Carbon distribution of samples.

流し、反応管内を完全に還元ガスで置換した。その後、粒子供給器を作動させ、試料を反応管上端より落下させた。還元ガスに随伴された鉱石微粉体は反応帯を通過中に還元され、反応管下部に設置した試料回収器にて回収された。

実験温度、還元ガス雰囲気および反応時間の影響を調査した。実験温度は 1373, 1473, 1573K の 3 水準に設定した。100%CH₄ ガスを使用した場合、還元が 100%進行し、反応時間の影響を確認することが困難であるため、反応ガスとして 11%CH₄-89%N₂, 20%H₂-80%N₂ を用いた。11%CH₄-89%N₂ は、1mol の CH₄ ガスが完全に分解して 2mol の H₂ ガスを生成した場合、H₂ ガスの分圧が 20%H₂-80%N₂ と等しくなる組成である。混合ガスの全流量を 1.5~9.0NL/min の範囲で変化させることにより、還元時間の調節を行った。また、ガス-試料間伝熱、生成ガスによる駆動力低下の影響を避けるため、H₂ ガス供給速度比 0.25g/NL 以下の速度で試料を供給した。

回収した試料の全鉄、金属鉄、二価鉄の分析を行い、還元率を求めた。全鉄の量は、試料を熱した塩酸に溶解し、硝酸を加えて酸化の後、EDTA により滴定し決定した。金属鉄および二価鉄の量は、JIS M8713(1993) 化学分析方法によった。

3.2 結果と考察

1573K において還元実験を行った試料の断面写真を Fig.7 に示す。H₂ 還元(a)と CH₄ 還元(b)を比較すると、いずれの場合においても、試料表面から内部に向かって反応がトポケミカルに進行していることが確認された。また還元終了後の試料に関して、H₂ 還元(b)では原鉱の形状を維持していたのに対し、CH₄ 還元(d) では球状化していた。鉱石への浸炭が金属鉄の融点を低下させ、その結果、試料が溶融したと推察される。Fig.8 に還元率曲線を示すが、1373K では H₂ 還元が CH₄ 還元比べて速く、1473K, 1573K では CH₄ 還元が H₂ 還元比べて速い結果となった。

これまで行われてきた CH₄ 還元実験では H₂ 還元の速度が CH₄ 還元の速度よりも速いため、CH₄ の分解によって生じた H₂ のみが反応に寄与すると報告されてきた^{2,3)}。しかし本研究では、水素分圧が同一であるにもかかわらず、高温域において CH₄ 還元が H₂ 還元より速くなることから、CH₄ から析出した炭素が還元反応に何らかの寄与をしていたと考えられる。そこで、試料表面に吸着した CH₄ 分子の分解反応 (H₂ ガスの生成と炭素析出) を考慮し、還元反応に関して Fig.9 に示すような次の 4 つの還元機構を考えた。①は試料表面で析出した炭素による還元、②は H₂ による還元、③は①によって生成された CO による還元、④は生成鉄中に浸炭した炭素による還元である。

まず、"①試料表面で析出した炭素による還元" については、鉱石中の酸化鉄と接触できたときのみ起こり、Fig.3(c)に示したように反応がトポケミカルに進行し、生成される金属鉄が非常に緻密であることから、析出炭素と酸化鉄との反応は試料表面に酸化鉄が存在する反応初期に限られると推察される。このため、①の還元全体に及ぼす寄与は小さいと考えられる。

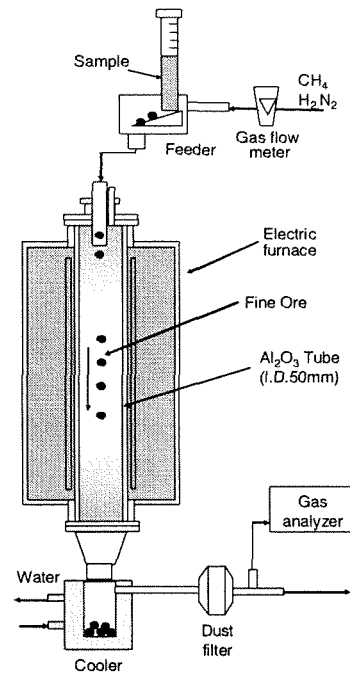


Fig.6. Schematic diagram of experimental apparatus for in-flight reduction.

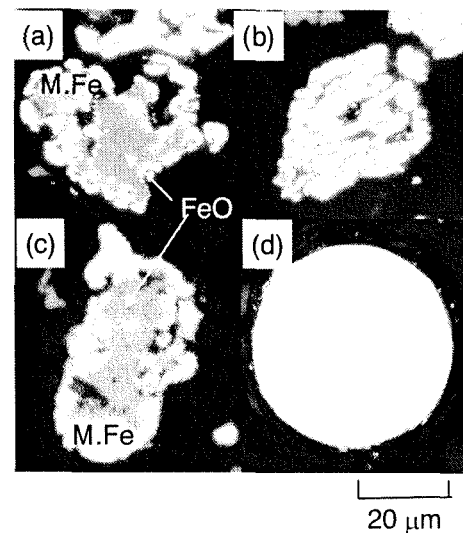


Fig.7. Cross section of particles after experiment at 1573K.
(a), (b) : H₂ gas (c), (d) : CH₄ gas

次に、“②H₂による還元”については、還元ガスの供給律速とならない条件で実験を行っているため、H₂還元により生じたH₂Oの改質反応(H₂O+C=H₂+CO)が還元を促進させたとは考え難い。

さらに、“③試料表面で析出した炭素によって生成されたCOによる還元”については、CO還元はH₂還元比べ還元速度が非常に遅いという従来の研究結果からCO還元の寄与は小さいと判断される。

そこで、“④生成鉄中に浸炭した炭素による還元”の還元機構について考察した。Fig.9に示すように、反応開始時には粒子表面においてH₂、CO、析出炭素による還元が進行する。金属鉄が生成すると生成鉄を触媒として鉄表面でCH₄が高速に分解し、析出炭素による鉄中への浸炭が一気に生じるものと推測される。また、還元の進行とともに生成鉄の凝集によるメタリックシェルが形成され、内部に向かってトポケミカルに成長することから、メタリックシェル中の炭素の拡散が未反応核の還元”に寄与しているものと考えられる。1573Kで還元したメタリックシェル中の炭素濃度のEPMA分析結果をFig.10に示す。反応帯滞留時間が0.42秒という非常に短時間であるにもかかわらず、金属鉄相中に約1~2mass%の炭素の存在が確認され、浸炭反応が高速に生じていることが伺える。この分析結果に基づき、生成鉄中に浸炭した炭素による還元反応について検討を行った。

炭素による還元の律速段階は、(A)生成鉄中の炭素の拡散、(B)生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元反応の二つが考えられ、(A)または(B)のいずれかが律速過程であるとして解析した。解析には、Fig.7(b)に示したように、反応がトポケミカルに進行することから未反応核モデルを用いた。

(A) 生成鉄中の炭素の拡散

炭素と酸化鉄の反応は(1)式で与えられるとすると、この反応の平衡定数は、本研究で設定した温度範囲では $156\sim 861\times 10^5(\text{Pa})$ と非常に大きいことから、COガスの発生による駆動力の低下は無視できる。まず、(A)の金属鉄中の炭素の拡散を律速過程と考えると、生成鉄中の炭素濃度分布が拡散の駆動力になる。したがって、拡散律速の場合の反応速度式は(2)式で与えられる。ここで、メタリックシェルの表層部炭素濃度を C_c^0 、反応界面での濃度 C_c^i を0と仮定すると、境界条件 $t_p=0$ で $r_i=r_0$ 、 $t_p=t_p$ で $r_i=r_i$ として、(2)式を(3)式を用いて解くことにより(4)式を得る。

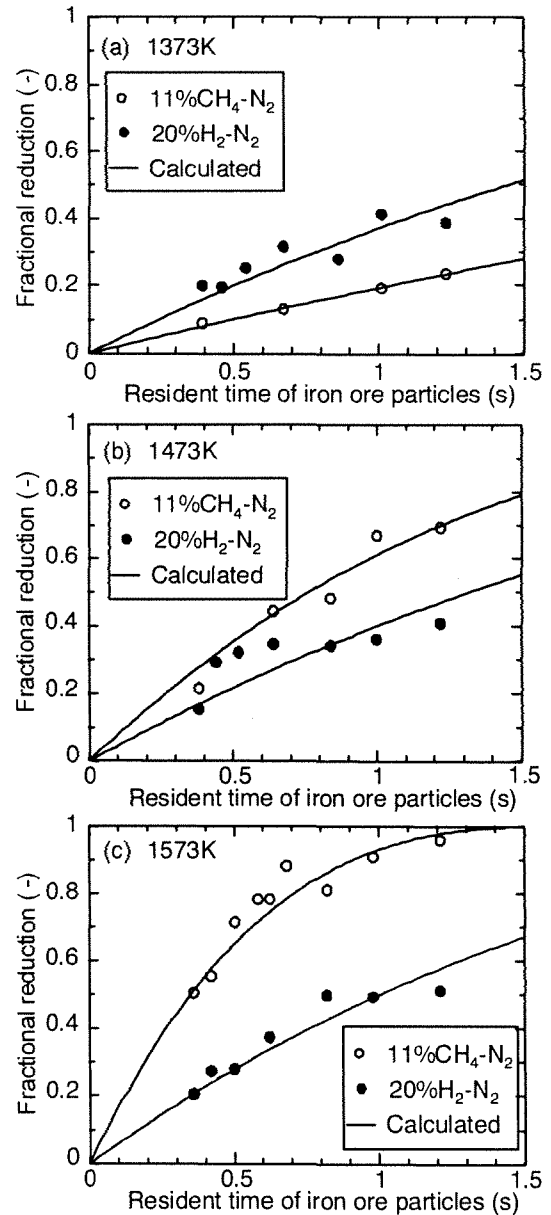


Fig.8. Relationship between resident time of iron ore particles and fractional reduction.

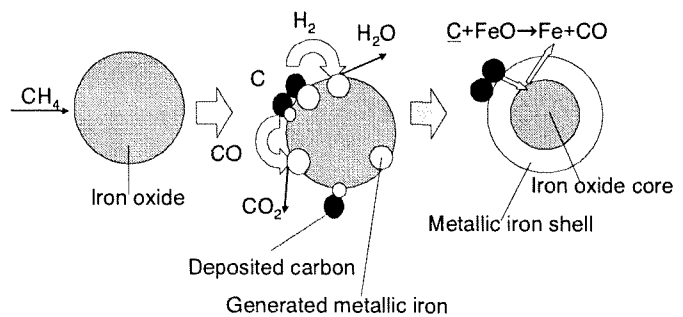
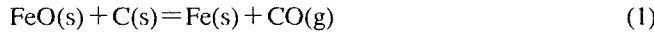


Fig.9. Reduction mechanism by CH₄ gas.



$$n_D = D_C \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} (C_C^0 - C_C^i) \quad (2)$$

$$f = 1 - \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^3, \quad n_D = -\frac{d}{dt_p} \left(\frac{4}{3}\pi r_i^3 d_o\right) \quad (3)$$

$$3\left\{1 - (1-f)^{\frac{1}{3}}\right\}^2 - 2\left\{1 - (1-f)^{\frac{1}{3}}\right\}^3 = \frac{3\rho_{\text{Fe}} D_C C_C^0}{50M_C r_0^2 d_o} t_p \quad (4)$$

D_C については永田ら²⁾による(5)式を用い、実験で得られた還元率 f に対する C_C^0 を求めた。

$$D_C = 2.0 \times 10^{-6} \exp(-112.0 \times 10^3 / RT) \quad (5)$$

(5)式から得られた C_C^0 を mass% の単位 C_0 に変換し、メタリックシェル中の炭素濃度分布を計算した。メタリックシェル中に任意の半径 r の球面をとると、その面を反応界面に向けて通過する炭素の移動速度は、(6)式で表される。

$$n_D = 4\pi r^2 D_C \frac{dC_C}{dr} \quad (6)$$

擬定常状態においては、 n_D は半径 r に無関係に一定とみなすことができるため、境界条件 $r = r_0$ で $C_C = C_C^0$ 、 $r = r$ で $C_C = C_C$ として、(6)式を解くと、

$$C_C = C_C^0 - \frac{n_D}{4\pi D_C} \frac{r_0 - r}{r_0 r} \quad (7)$$

(7)式を(3)式を用いて変形すると、(8)式が得られる。

$$C_C = \frac{r_0(r - r_i)}{r(r_0 - r_i)} C_C^0 \quad (8)$$

例えば、1573K で還元時間が0.42秒の場合、計算で得られた C_0 の値は0.8mass%である。この結果と(8)式を用いて計算された炭素濃度分布をEPMA分析結果と比較したものがFig.10の実線である。炭素濃度分布の計算結果はEPMA分析結果に比べ、非常に小さい値を示している。このことから、炭素の拡散は律速過程ではないものと考えられる。

(B) 生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元反応

そこで、(B)の生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元反応を律速過程として解析を行った。この場合、反応速度式は(9)式で表される。

$$n_{\text{cc}} = k_{\text{cc}} 4\pi r_i^2 \left(C_C^i - \frac{C_{\text{CO}}^i}{K} \right) \quad (9)$$

ここで、炭素の拡散が還元反応に比べ速いため、生成鉄シェルの表層部炭素濃度は反応界面での濃度と等しく、両者を炭素飽和濃度 C_{sat} と仮定した。また、先に述べたように、平衡定数 K が非常に大きい値をとることから、境界条件 $t_p = 0$ で $r_i = r_0$ 、 $t_p = t_p$ で $r_i = r_i$ および(10)式を用いて(9)式を解くと、(11)

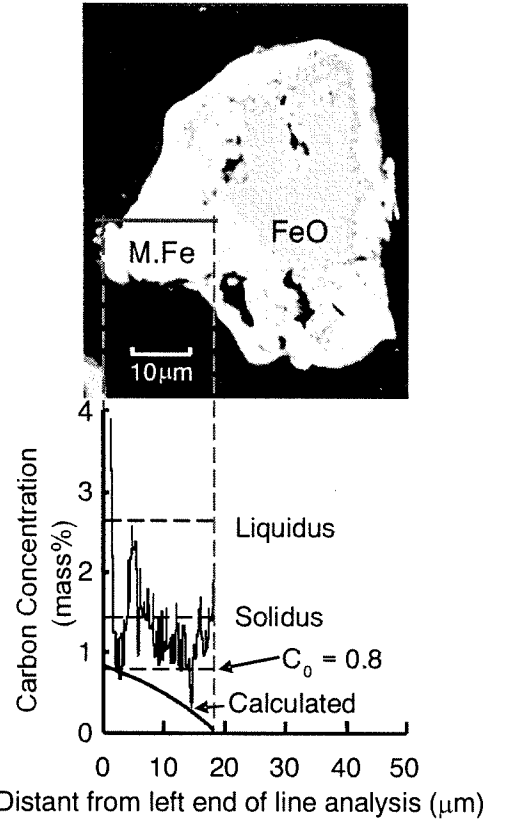


Fig.10. Carbon distribution profile in a sample analyzed by EPMA.

式を得る。

$$f = 1 - \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^3, \quad n_{CC} = -\frac{d}{dt_p} \left(\frac{4}{3} \pi r_i^3 d_o\right) \quad (10)$$

$$1 - (1-f)^{1/3} = \frac{k_{CC} C_{sat}}{r_0 d_o} t_p \quad (11)$$

各温度条件における t_p と $1 - (1-f)^{1/3}$ の関係から直線の傾きをとることにより炭素による化学反応速度定数 k_{CC} を求めた。各温度条件における t_p と $1 - (1-f)^{1/3}$ の関係を Fig.11 に示す。いずれの実験温度条件においても良好な直線関係が得られ、金属鉄層中の炭素による還元反応が律速過程にあると判断される。この直線の傾きより炭素による化学反応速度定数 k_{CC} を求めた。さらに、(12) 式を用いて k_{CC} (m/s) を k_{rC} (mol-oxygen/m²s) に単位変換した。

$$k_{rC} = k_{CC} C_{sat} \quad (12)$$

得られた k_{rC} のアレニウスプロットを Fig.12 に示す。同様に、未反応核モデルの化学反応律速を仮定した場合の H₂ 還元反応の反応速度定数 k_{rH_2} のアレニウスプロットを Fig.12 中に示す。図中の直線関係より、 k_{rC} および k_{rH_2} の温度依存式は(13)、(14)式のように得られた。

$$k_{rC} = 2.74 \times 10^6 \exp(-192.5 \times 10^3 / RT) \quad (13)$$

$$k_{rH_2} = 4.12 \exp(-32.4 \times 10^3 / RT) \quad (14)$$

(13)式より、生成鉄・酸化鉄界面での炭素による還元の活性化エネルギーは 192.5 (kJ/mol) となり、H₂ 還元における活性化エネルギーの約 5 倍となった。(11)、(12)、(13) 式を用いて推算した CH₄ 還元の還元率曲線を Fig.8 中に実線で示しているが、実測値と計算値には良い一致が見られた。

4. 結言

- (1) 11%CH₄-89%N₂ 雰囲気下では、いずれの実験温度においても粒子表面への炭素被膜の生成は確認されなかった。しかし、粒子表面に析出した炭素は直ちに生成鉄中に浸炭、還元反応に寄与し反応速度の向上をもたらすなど、当初予想を上回る結果を得た。CH₄ による還元速度は低温では H₂ 還元より小さな値を示したが、1473K 以上では H₂ 還元より高速になり、1573K では H₂ 還元の約 2.5 倍となった。
- (2) CH₄ 還元では金属鉄中に約 1-2mass%の炭素が含まれることから、CH₄ の分解によって生じた炭素が金属鉄中に浸炭し、高速反応に寄与したものと推察された。試料中の炭素濃度は、炭素の拡散を律速と仮定した解析値より大きな値を示したことから、生成鉄・酸化鉄界面での反応が律速段階となっていると考えられる。
- (3) 微粉鉱石を CH₄ ガスとともに輸送還元するプロセスを構築することにより、還元反応の高速化と工程省略を同時に達成することが可能である。

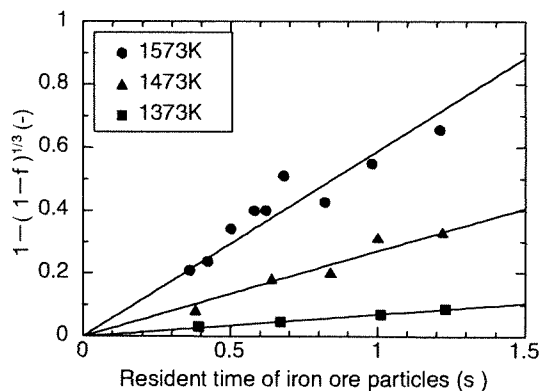


Fig.11. Relationship between $1 - (1-f)^{1/3}$ and resident time of iron ore particles.

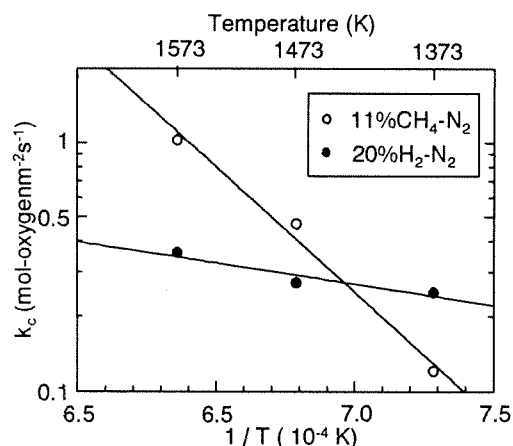


Fig.12. Arrhenius plot of chemical reaction

記号

- C_0 : 生成鉄表面における炭素の濃度 (mass%)
 C_C^0 : 生成鉄表面における炭素の濃度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
 C_C^i : 反応界面における炭素の濃度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
 C_{CO}^i : 反応界面における CO の濃度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
 C_{sat} : 金属鉄中の炭素の飽和濃度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
 d_0 : 被還元酸素量 ($\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{m}^{-3}$)
 D_C : 炭素の拡散係数 ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
 f : 還元率 (-)
 k_{rH_2} : H_2 還元 of 化学反応速度定数 ($\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
 k_{cC} : 金属鉄中に浸炭した炭素による還元 of 化学反応速度定数 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 k_{cCO} : 金属鉄中に浸炭した炭素による還元 of 化学反応速度定数 ($\text{mol}\cdot\text{oxygen}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
 K : 平衡定数 (Pa)
 M_C : 炭素の分子量 ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 n_{cC} : 金属鉄中に浸炭した炭素による還元 of 化学反応速度 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
 n_D : 炭素の拡散速度 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
 r : 粒子中心からの距離 (m)
 r_0 : 粒子半径 (m)
 r_i : 未反応核半径 (m)
 R : 気体定数 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 t_p : 粒子滞留時間 (s)
 T : 温度 (K)
 ρ_{Fe} : Fe の密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

文献

- 1) S.Hayashi and Y.Iguchi: ISIJ Int., 34(1994), 555.
- 2) M.Kawakami, S.Takehara, K.Takahashi, T.Kuba : Reduction of Ferric Oxide Pellets with Methane and Hydrogen, proc. 1st Intl. Cong. Sci. & Tech. Ironmaking, 1994, 116-121.
- 3) D.Ghosh, A.K.Roy, A.Ghosh : Reduction of Ferric Oxide Pellets with Methane, Trans.ISIJ, 26, 1986, 186-193
- 4) T.Murakami, H.Fukuyama and K.Nagata : ISIJ International, 41(2001),416.