CH₄-H₂混合ガスによるアイアンカーバイドの製造

中川 大*・村山武昭*・小野陽一*

Production of Iron Carbide in CH₄-H₂ Mixtures

Hiroshi NAKAGAWA, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis : In order to investigate the optimum operating conditions for the Fe₃C production from iron ore particles in CH₄-H₂ mixtures, experiments were carried out in a fixed bed or a fluidized bed in a flow of $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ of CH₄-H₂ mixtures and temperature range from 650 to 950°C.

The present study has revealed the most appropriate conditions that ratio of CH₄ to H₂ is 40/60 and temperature is 750°C. Under these experimental conditions most of the reduced iron was converted into Fe₃C for about 30 minutes. But during reaction, a part of the Fe₃C was decomposed into Fe and C, although Fe₃C formed at 750°C was hard to decompose in comparison with those formed at other temperatures.

During reaction, if unreduced FeO remained in iron ore it may accelerate the decomposition of Fe₃C. Therefore, porous iron ore is better to produce Fe₃C than dense iron ore because of high reducibility of porous iron ore.

Key words : iron carbide ; cementite ; methane ; hydrogen ; reduction.

1. 緒言

Fe₃Cの最初の本格的な製造プロセスは1970年代初頭にF. A. Stephens¹⁾によって確立された。このプロセスは600°C前後の低温で、しかもFe-Fe₃C-FeOの3相平衡に近いガス組成(CH₄-H₂-CO-CO₂-H₂O)での反応であるため、反応時間は8~12時間を要し生産効率は非常に低いのが難点であった。当時はFe₃Cを原料とした製鉄、製鋼技術が不十分であったことと安価なスクラップが多量に存在したため、このプロセスは普及しなかった。しかし最近の経済事情、環境、労働問題等から、多様な地理的、あるいは資本条件と目的に応じた製鉄法の必要性が高まる中で、Fe₃Cは優れた製鉄、製鋼用原料²⁾となる可能性を持っている。Fe₃C粒子の効率的な大量生産が可能になると、溶鉄あるいは有害元素を含まないスクラップの代替品として、スクラップ中の有害元素の希釈用鉄源として利用でき、操業コストの減少と鋼の品質向上に役立つと考えられる。最近になって、より効率的なFe₃Cの製造法についての幾つかの報告がなされている³⁻⁶⁾。Fe₃Cの製造に関しては、他に磁性材料用としての報告⁷⁻⁹⁾があるが、その研究の観点は磁気特性の調査が主であり、Fe₃Cの生成と分解過程を詳細に調査した報告はほとんどなされていない。

そこで本研究では、CH₄-H₂系ガスで鉄鉱石粒子からFe₃Cを製造する際の最適な生成条件を温度、ガス組成比、反応

時間の観点から検討し、更にFe₃Cの生成、分解と試料の性状との関係について調査した。

2. 実験方法

試料は多孔質と緻密質の2種類の鉄鉱石(粒径0.4mm~0.5mm)を使用した。主要な化学組成と気孔量(100μm以下)をTable 1に示す。実験には流動層反応装置及び固定層反応装置を用いた。流動層実験の場合は試料約2gを精秤し、石英フィルターの分散板で仕切られた内径10mmの透明石英管に挿入し、窒素気流中で実験温度(650~950°C)まで昇温した後、所定のガス組成比(CH₄/H₂=20/80~45/55、マスフローコントローラで制御し、ガスクロマトグラフで検定)の反応ガス $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ を流して実験を行った。

反応中の排ガス濃度の経時変化を求めるときは、反応管径を内径20mm、試料採取量を10gに増加して固定層実験を行った。これで、ガスの線流速を落とすと同時に生成ガス量を増やし、ガスクロマトグラフで排ガスの濃度変化を測

Table 1. Chemical composition(mass%) and pore volume(m³/kg) of iron ore.

	T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Pore Volume
porous ore	67.51	0.16	0.60	0.92	5.5×10^{-5}
dense ore	68.00	0.56	1.08	0.57	3.0×10^{-5}

定できるようにした。固定層の層高は約20mmとそれほど高くないので流動層の実験結果と顕著な違いはなかったが、流動層の場合が固定層の場合よりも、個々の粒子内生成物の生成割合のばらつきが少なかった。また、還元の進行、炭素の析出、 Fe_3C の生成、分解時期は流動層の方が早まるが、これらの経時変化の傾向にはほとんど違いがなかった。

補足実験の目的で鉄鉱石粒子以外に以下のような試料も使用した。

1) ペレット (試薬ヘマタイトからハンドロール法で作成、径11mm, 気孔率30%)

2) 緻密なウスタイトディスク¹⁰⁾ (純鉄粉を $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスで酸化した後鉄坩堝で溶解し、炉冷後1mmの厚さで切り出し、再び $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスで酸化調整、径20mm)

3) 純鉄粉 (60mesh)

更に、排ガス中に含まれる CH_4 , H_2 , CO , CO_2 ガスを、並列に2個取り付け付けたガス採取管で交互に採取してガスクロマトグラフで各ガス濃度の経時変化を調べた。生成した Fe_3C と Fe の定量はX線回折法 (誤差 $\pm 5\%$) で、炭素量は燃焼容量法で求めた。また、 Fe_3C の生成状況を観察するために、試料をピクリン酸アルカリ溶液で腐食し顕微鏡観察を行った。

3. 結果と考察

3・1 セメントタイトの生成量とガス組成比の関係

Fe_3C を安価で効率よく製造するためには、できるだけ低い温度と短い反応時間であることが望ましい。本研究では、まず最初に多孔質鉱石を用いた予備実験の結果から、反応温度を比較的低い温度の675°C、反応時間を30分に固定し、 CH_4/H_2 比を変えて流動層実験を行い、 Fe_3C の生成状況を調べた。

ところで、通常 CH_4-H_2 系ガスによる Fe の浸炭は CH_4 が次式

のように熱解離し、 Fe 表面に活性化吸着した C が Fe 格子内を拡散して進行する。 C の固溶量が温度によって決まる αFe あるいは γFe 中の飽和量に達した後も上式の反応が右に進行するほど CH_4 濃度が高ければ Fe_3C が生成し始めると考えられている。

Fig. 1に文献値¹¹⁻¹⁵⁾から引用した熱力学データを基に作図した、温度675°Cにおける $\text{CH}_4-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の平衡状態図を示す。全圧0.1MPaにおける $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}$ の平衡ガス組成比の18% CH_4 , 82% H_2 に近い図中の記号(a)から(f)の範囲で、 CH_4/H_2 比を20/80から45/55まで、 CH_4 濃度を5%ずつ増やして6種類のガス組成で流動層実験を行い、 Fe_3C と C の生成量を比較した。その結果をFig. 2に示す。

CH_4 濃度が平衡ガス組成比に近い $\text{CH}_4/\text{H}_2=20/80$ では、

Fig. 1. Equilibrium diagram for Fe-C-O-H system at 675°C.

Fig. 2. Effects of the ratio of methane to hydrogen on the Fe_3C product.

生成物は Fe のみで、反応時間30分では Fe_3C と炭素は全く生成していない。 CH_4 濃度が25%以上から Fe_3C が生成し、 CH_4 濃度が高くなるにつれて Fe_3C の生成量は増え、 $\text{CH}_4/\text{H}_2=40/60$ 前後の濃度比で還元鉄の大部分は Fe_3C に転換する。 C の析出量は CH_4 濃度と共に増加しており CH_4 濃度が高すぎても過剰の C が析出して不都合になるものと思われる。

3・2 セメントタイトの生成量と温度の関係

前述の最適なガス組成比の確認実験から、675°C付近の温度では CH_4/H_2 比は40/60が適正な組成比であると判断した。次にこのガス組成比で、多孔質鉱石を用いて Fe_3C の生成に及ぼす温度の影響について調べた。温度はそれぞれ650°C, 675°C, 700°C, 750°C, 850°C, 950°Cで、反応時間をそれぞれ10分から120分の間で適宜変えて固定層実験を行った。Fig. 3にその結果を示す。650°Cから950°Cの温度範囲における Fe_3C の生成と分解挙動は、下記の3つの温度域でいくつかの特徴が認められた。

3・2・1 低温度域

650°C (Fig. 3 (a)), 675°C (Fig. 3 (b)), 700°C (Fig. 3 (c))の結果を比較すると、反応初期(20分)では温度が高いほど Fe_3C の生成量は多い。これは、 CH_4 からの浸炭には温度が

Fig. 3. Effects of reaction temperature and reaction time on the Fe₃C product.

高い方がCの析出量が多く有利である¹⁶⁾ことと一致している。反応時間60分前後でFe₃C量を比較するといずれの温度でも、80%前後の量が生成しているが、反応時間が60分を過ぎると生成したFe₃Cの分解が始まる。この低温域でのFe₃Cの分解速度は、温度が低くなるほど速くなる傾向があった。

3・2・2 中間温度域

750°C (Fig. 3 (d)), 850°C (Fig. 3 (e))の温度ではFe₃Cの生成速度は、低温域よりもかなり速く、反応時間20分で80%以上のFe₃Cが生成する。750°Cでは、反応時間80分でもFe₃Cはほとんど分解しないのに対し、850°Cでは反応時間60分を過ぎると急速に分解が始まる。

3・2・3 高温度域

950°C (Fig. 3 (f))では、状態図上ではFe₃Cはγ-Feから生成するはずである。しかし、本実験では10分から60分の間の反応時間内ではFe₃Cは全く認められなかった。この理由は950°C以上の高温になると生成したFe₃Cは極く短時間で分解してしまうためと考えられる。しかし、反応時間を5分と短くしてもFe₃Cの生成が確認できないことから、950°C付近の温度では、例えば生成した還元鉄の活性度が低下する等、機構的にFe₃Cが生成しにくい要因が出現した可能性もある。

Fe₃Cの生成に及ぼす温度の影響についての一連の結果から、現象的には鉄-炭素系状態図上のA₁点付近の750°Cが生成速度も速く、分解も遅く安定で有利であることが分かる。また、A₁点付近の温度を基準として低温側、高温側にずれ

Fig. 4. Comparison of the Fe₃C product at 650 and 850°C between porous iron ore and dense iron ore.

るほど分解が速い傾向が認められた。

CH₄の熱分解による炭素の供給の熱力学的推進力から見れば温度が高い方がよいが、一方、還元鉄の活性度の点から言えば低温の方が活性であり、CH₄からのCをよく固溶すると考えられる。これらの要因のかねあいでA₁点付近の温度が最適温度になったと考えられる。

3・3 試料の性状の影響

多孔質鉱石と緻密質鉱石を用いて、鉄鉱石の性状の影響について調査した。さらに、この調査から得られた結果を補完するために、多孔質Fe₂O₃ペレット、緻密なFeO試料、純鉄粉を用いた実験も行った。

Fig. 4は多孔質鉱石と緻密質鉱石で650°Cと850°Cの時のFe₃Cの生成量を比較した図である。多孔質鉱石は、低温側の650°Cでも15分後には還元が終了しているのに対し、緻密質鉱石は60分経過後も少量のFeOが残っており、被還元性は多孔質鉱石の方が優れている。

Fe₃Cの生成時期は、多孔質鉱石では、650°Cも850°Cの場合も還元が終了した直後の15分後からFe₃Cが生成し始める。一方、緻密質鉱石は、未還元のFeOが残った状態で、650°Cでは10分、850°Cでは5分間でFe₃Cが生成し始めており、Fe₃Cの生成開始時間は予想に反して、被還元性が悪い緻密質の鉱石が早い。

Fe₃Cの生成量について比較すると650°Cでは、多孔質鉱石が反応時間50分で還元鉄の大部分がFe₃Cに転換するのに対し、緻密質鉱石のFe₃C量は、反応時間30分で約60%のピークに達した後、多孔質鉱石よりも急速にFe₃Cの分解が始まり、反応時間60分では10%以下に減少している。850°Cの場合は、緻密質鉱石もFe₃C量は反応時間20分で90%以上に達し、その後分解が始まる。分解速度は650°Cよりも緩やかであるが650°Cの場合と同様、緻密質鉱石の方が分解が速い傾

向を示す。このように緻密質鉱石の方が Fe_3C の分解速度が速いのは、緻密質鉱石は被還元性が悪いので Fe_3C が生成し始めても、未還元FeOが残っているために次式の反応

で Fe_3C が消費される可能性がある。ただし、 Fe_3C とFeOが直接反応するわけではなく、それぞれのCとOの両方あるいは一方が拡散して全体として上記の反応が起こっているものと考えられる。Fig. 4 (c)の650°Cの場合がFig. 4 (d)の850°Cより分解が速いのは、温度が低い分未還元のFeO量が多いため、 Fe_3C の消費量も多いと考えられる。

多孔質鉱石の850°Cでは、30分前後で還元鉄のほとんどが Fe_3C に転換する。その後反応時間60分までは Fe_3C の分解はほとんど起こらず、Cの析出はFeが Fe_3C に転換した後も同じ傾向で増加が続いており、 Fe_3C もFe同様に CH_4 分解の触媒作用があることが分かる。

3・4 Fe_3C の生成と分解過程の考察

CH_4 - H_2 系ガスを使用した今回の実験条件では、 Fe_3C は酸化鉄から直接生成するのではなく、還元で生成したFeと CH_4 の分解で生じたCとの反応で生成する。しかし試料に純鉄粉(60mesh)を使用した同様の実験(試料10g, 温度750°C, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 40/60$, 反応時間1 hr)では析出炭素量はわずか30 mg程度で CH_4 の分解は極僅かしか起こらず Fe_3C は全く生成しなかった。このことは、本実験の温度範囲で CH_4 が分解するためには、比較的低温で生成され、しかも還元直後の活性度の高いFe表面が存在することが条件であることを示している。 CH_4 はこのような活性度の高いFe表面に活性化吸着をし熱解離し、解離直後のこれも活性度の高いCとFeとの反応で Fe_3C が生成すると考えられる。

被還元性のよい多孔質鉱石や Fe_2O_3 ペレットが、緻密質試料に比べて Fe_3C の生成時期が遅れる傾向がある。これは還元反応が生じている間は、還元生成ガスである H_2O 濃度が高くなるため、いわゆるカーボンポテンシャルが低下する¹⁶⁾、あるいは H_2O 濃度が一定量以上存在する間は、 H_2O 分子がFe表面を覆い CH_4 の活性化吸着を阻害する毒作用の効果、または CH_4 の分解で生成したCが、酸化鉄の還元で生成した H_2O との水性ガス反応で消費され Fe_3C が生成しにくくなったためと考えられる。

本研究の CH_4 - H_2 系では排ガス中には CH_4 , H_2 の他に、未還元の酸化鉄が存在する間は H_2O の他に CO , CO_2 が以下の反応で生じる可能性がある。

また、生成したCやCOによる還元反応も考えられ、実際

に生じている反応は非常に複雑であると考えられる。Fig. 5に緻密質鉱石を使用した実験温度650と850°Cのときの排ガス中の CH_4 , H_2 , CO , CO_2 濃度の経時変化を示したが、この図から以下のことが分かる。

1) 反応開始と共に H_2 は還元消費され濃度は急激に低下し CH_4/H_2 比は逆転し、初期の酸化鉄の還元には CH_4 よりも H_2 の寄与が大きい。

2) CO_2 はCOに比べて比較的短時間で生成しなくなるが、COは未還元の酸化鉄が存在する間は生成する。その量は850°Cの場合が650°Cよりも最高時で5倍ほど多く、CO濃度のピークは10分前後で CH_4 の分解時と対応している。

3) CH_4 の分解量は終始高温の850°Cの方が多い。また、 CH_4 の分解量は反応開始後10分前後で最大となっているが、この時期生成し始めた還元鉄が触媒となって(1)式による CH_4 の分解反応が活発に起こっていると考えられる。

CO生成量に着目すると上式からCOが生成する反応は(2)式、(3)式そして(6)式が考えられるが、CO濃度のピークが CH_4 が活発に分解する時期と一致すること、そしてこの時期は比較的多量の H_2O が還元で生成していることを考慮すると(2)式による CH_4 の改質反応、あるいは CH_4 の分解で生じたCと H_2O と(3)式による水性ガス反応が進行していると思われる。一方、 CO_2 が生成する反応は(4)式と(5)式であるが、気体間の反応である(5)式の水性ガスシフト反応よりも(4)式の水性ガス反応が生じやすいと考えられるので、 CO_2 は主に CH_4 の熱分解で生じたCと H_2O による(4)式の水性ガス反応で生じていると推定される。しかし、酸化鉄とCOの反応で生成した CO_2 も含まれている可能性もあり、還元途中の H_2O が生成する時期は上記のどの反応が主要な反応であるか判断するのは困難である。

還元で生じた H_2O あるいは上記の反応で生じた CO_2 は鉄の

Fig. 5. Variation of gas composition in exit gas reacted at 650 and 850°C.

Fig. 6. Comparison of the Fe₃C product between Fe₂O₃ pellet and FeO disk.

表面に吸着し浸炭反応を妨げると同時に、H₂Oは解離したCとも反応し、浸炭を更に遅らせる原因となると考えられる。この機構は、後述の被還元性のよい多孔質ペレットを使用した場合、還元初期に比較的高濃度のH₂O、CO₂が生成しやすい条件となるため炭素の析出、Fe₃Cの生成が他の試料よりも遅れるという実験結果とも一致する。

Fig. 6は多孔質Fe₂O₃ペレットと緻密質FeOディスクを用いて、還元性状とFe₃Cの生成状況との関係を比較した図である。Fe₃Cの生成時期は、鉱石の場合と同様に緻密なFeO試料の方が早い。ペレットは反応時間20分で完全に鉄まで還元される。この期間は還元が急速に進行している段階で、試料内部のH₂O濃度が高いため、この時点での全C濃度はFeO試料と比べて痕跡程度でFe₃Cも全く生成していない。しかし、還元終了後10分間の反応でC濃度は6.5%に増加し、約75%のFe₃Cが生成する。このときFe₃Cに含まれるC量は5.3%に相当し、残りの遊離の炭素量は1.2%に過ぎない。CH₄の分解で生じたCの大部分は比較的短時間でFe₃Cの生成に消費され、しかもその生成速度はかなり速いことを示している。FeO試料に比べてペレットのFe₃Cの生成と分解速度が共に速いのは、試薬のFe₂O₃粉末で作成したペレットが多孔質で構成粒子が微細であるため、反応表面積が大きくなり拡散距離も短くなったためであろう。

Fig. 7に、多孔質鉱石を用いて650°Cで20分間実験したときの試料断面の顕微鏡写真を示す。鉱石中のFe₃Cは円形でしかもほぼ一定の大きさであることから、Fe₃Cは多くの核となる部分から同時多発的に生成し始めていることが分かる。この写真のようにFe₃C核は、鉄鉱石粒子の内部の方に多く存在する例がよく見受けられたが、試料の外側のFe₃Cはすでに分解したものと推測される。これはFe₃CがCを析出して分解するとき比重の違いで体積の膨張を伴うため、周りをFeで囲まれている内部のFe₃Cよりも、外側のFe₃CがCを析出しやすい条件にありその分、分解しやすい¹⁷⁾ためであろう。

これまで見てきたように、Fe₃Cは状態図上で比較的安定と考えられる温度とガス組成でも、反応中容易に分解することが分かった。そこで分解に及ぼすガス組成の影響を見

black: Fe₃C white: Fe
650°C 20min CH₄/H₂=40/60 Fixed bed

Fig. 7. Micrographs of cross section of porous iron ore reacted with CH₄-H₂.

るために多孔質鉄鉱石を出発物質として温度675°C、CH₄/H₂=40/60のガス組成比で40分間反応(90%前後の比較的高純度のFe₃Cが生成する条件)後、引き続きCH₄/H₂比を変えたり、あるいはArガス雰囲気中で同じ時間保持した後のFe₃C量を調べた結果、分解量にはほとんど違いがなかった。

Fe₃Cの分解速度は粒子の大きさ、温度、材料の性質など周りの状況で異なると思われるが、還元鉄中に生成したFe₃Cの分解が比較的速いのは、Fe₃C粒子が小さいことと、炭素が析出しやすい空間が多数確保されているためと考えられる。

4. 結言

CH₄/H₂系ガスを用いて鉄鉱石粒子からFe₃Cを製造する際の最適条件について調査し以下の知見が得られた。

- (1) 反応温度が650°Cから950°Cの間ではCH₄/H₂=40/60付近のガス組成比が最も効率がよい。
- (2) 生成したFe₃Cは反応温度が750°C前後で最も安定である。
- (3) 反応中生成したFe₃Cの分解は、反応温度と時間に関係し、分解をガス雰囲気の調整で抑制することは困難である。
- (4) 被還元性のよい鉱石が有利である。鉱石中の未還元FeOはFe₃Cと反応し分解を促進する。
- (5) 鉱石の還元中に生成するH₂Oは炭素の析出を抑制しFe₃Cの生成を遅らせる。

終わりに臨み、本研究の企画、実験条件の決定などにおいて多大な助言をいただいた新日本製鐵(株)プロセス技術研究所山口一良氏並びに実験に協力していただいた学生平山三十志君(現在、日新製鋼(株))と大学院生松永尚君(現在、三井ハイテック(株))に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) F.A.Stephens, J.P.Hager and F.M.Stephens, Jr.: U.S.Patent

- 5,073, 194, December, (1991)
- 2) G.H.Geiger and F.A.Stephens: Ironmaking Conf. Proc., (1993), 333.
- 3) 中川 大, 村山武昭, 小野陽一, 山口一良: 材料とプロセス, **5** (1992), 1178.
- 4) 中川 大, 村山武昭, 小野陽一, 平山三十志, 山口一良: 材料とプロセス, **7** (1994), 85.
- 5) 中川 大, 村山武昭, 小野陽一, 松永 尚, 山口一良: 材料とプロセス, **8** (1995), 109.
- 6) 林 昭二, 村山和昭, 井口義章: 材料とプロセス, **8** (1995), 110.
- 7) 田島 伸, 平野眞一: 粉体および粉末冶金, **38** (1971), 153.
- 8) 宮川長二, 羽田紘一, 後藤公美, 宮原鉄洲: 日本金属学会誌, **53** (1989), 1168.
- 9) 平野眞一, 田島 伸: 粉体および粉末冶金, **37** (1990), 421.
- 10) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), 1554.
- 11) D.R.Stull and H.Prophet: 熱力学データ表, JANAF Thermochemical Table 2nd ed., 堀越研究所, (1978)
- 12) F.Gronvold and A.Sveen: J.Chem. Thermodyn., **6** (1974), 859.
- 13) F.Gronvold and E.J.Samuelsen: J.Phys. Chem. Solids, **36** (1975), 249.
- 14) J.F.Elliott and M.Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol.1, Addition Wesley, (1960)
- 15) 鄭 元燮, 村山武昭, 小野陽一: 日本金属学会誌, **7** (1987), 659.
- 16) 門間改三, 矢島悦次郎: 新制金属講座新版材料編鉄鋼III, 日本金属学会, (1967), 281.
- 17) 大平吾郎, 谷村 燕: 新制金属講座新版材料編鑄鉄, 日本金属学会, (1963), 26.