

平成 26 年度博士学位論文

鉄鉱石焼結プロセスへの鉄系凝結材の  
有効利用に関する研究

指導教員 葛西 栄輝 教授

平成 27 年 3 月 13 日

東北大学大学院 環境科学研究科

物質・材料循環学コース 葛西研究室

藤野 和也

## 目次

### 第 1 章 緒論

1.1. 製鉄プロセスと鉄鉱石焼結プロセスの概要	1
1.1.1. 製鉄プロセスにおける焼結プロセスの役割	1
1.1.2. 焼結プロセス概要	1
1.2. 鉄鉱石焼結プロセスをとりまく環境変化	4
1.2.1. 二酸化炭素排出量削減への期待	4
1.2.2. 鉄鉱石と炭材の性状変化とその焼結プロセスへの影響	5
1.3. 焼結プロセスの反応挙動に関する既往の研究	8
1.3.1. 微分型焼結シミュレータを用いた検討方法	8
1.3.2. 一般的な焼結層の二価鉄濃度に関する研究	9
1.3.3. 焼結プロセスにおける鉄系凝結材使用に関する研究	10
1.3.4. 焼結プロセスへのマグネタイト鉱石使用に関する研究	11
1.4. Fe, Fe <sup>2+</sup> の酸化反応に関する既往の研究	11
1.4.1. 金属鉄、FeO、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の酸化反応	11
1.4.2. 鉄、二価鉄の酸化速度	13
1.4.3. 融液を介した金属鉄、FeO、Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の酸化反応	15
1.5. 本研究の目的	16
参考文献	17

### 第 2 章 低級酸化鉄の酸化速度測定

2.1. 緒言	20
2.2. 実験方法	20
2.2.1. 実験試料	20
2.2.2. 実験方法	20
2.3. 実験結果	20
2.3.1. 断面観察結果	20
2.4. 考察	22
2.4.1. 酸化速度定数の導出	22
2.4.2. 固相を介した鉄系凝結材の酸化反応挙動の予測	28
2.5. 結言	29
参考文献	30

### 第 3 章 金属鉄凝結材のアルミナ球充填層中での反応

3.1. 緒言	31
3.2. 実験方法	31
3.2.1. 実験試料	31
3.2.3. アルミナ球充填層中での反応試験方法	31
3.3. 実験結果	32
3.3.1. 予熱温度の影響	32
3.3.2. 金属鉄粒子の酸化反応に対する粒径の影響	35
3.4. 考察	38
3.4.1. 溶融が反応に与える影響の検討	38
3.4.2. 金属鉄凝結材表面の溶融の可能性の検討	39
3.4.3. 酸素消費速度の実測値と生成物が固相の場合の計算値の比較	40
3.5. 結言	42
参考文献	42

## 第 4 章 モデル疑似粒子充填層内の鉄系凝結材の反応挙動

4.1. 緒言	44
4.2. 実験方法	44
4.2.1. 実験試料	44
4.2.1.1. 凝結材	44
4.2.1.2. 充填粒子	44
4.2.2. 微分型焼結シミュレータを用いた酸化実験方法	45
4.3. 実験結果	45
4.3.1. 金属鉄粒子の酸化反応に対する粒径の影響	45
4.3.2. 炭材と金属鉄同時使用時の酸化挙動	48
4.3.3. ウスタイトを凝結材とした場合の酸化挙動	53
4.4. 考察	54
4.4.1 金属鉄凝結材の酸化反応	54
4.4.2 金属鉄凝結材の圧力損失	56
4.4.3 ウスタイトの酸化挙動と圧力損失挙動	59
4.5. 結言	60
参考文献	60

## 第 5 章 液相生成による鉄系凝結材の酸化反応促進効果

5.1. 緒言	61
5.2. 実験方法	61
5.2.1. 実験試料	61

5.2.2. 微分型焼結シミュレータを用いた酸化実験方法	62
5.3. 実験結果と考察	62
5.3.1. コークス添加による反応促進効果	62
5.3.2. MCP の使用による反応促進効果	63
5.3.3. 金属鉄表面にマグネタイトを含有する付着粉層を設ける効果	65
5.5. 結言	65
参考文献	66

## 第 6 章 二酸化炭素排出量を削減する焼結プロセスの提案

6.1. 緒言	67
6.2. 実験方法	68
6.2.1. 実験試料	68
6.2.1.1. KR スラグ	68
6.2.1.2. マグネタイトペレット	69
6.2.2. 微分型焼結シミュレータを用いた酸化実験方法	69
6.3. 実験結果と考察	70
6.3.1. KR スラグの酸化挙動	70
6.3.2. マグネタイトペレット充填層の酸化挙動	70
6.3.3. マグネタイトペレットとコークス混合時の酸化挙動	71
6.5. 二酸化炭素排出量を削減する焼結プロセスの提案	71
6.6. 結言	72
参考文献	73

## 第 7 章 結論

74

## 謝辞

## 第 1 章 緒論

### 1.1. 製鉄プロセスと鉄鉱石焼結プロセスの概要

#### 1.1.1. 製鉄プロセスにおける焼結プロセスの役割

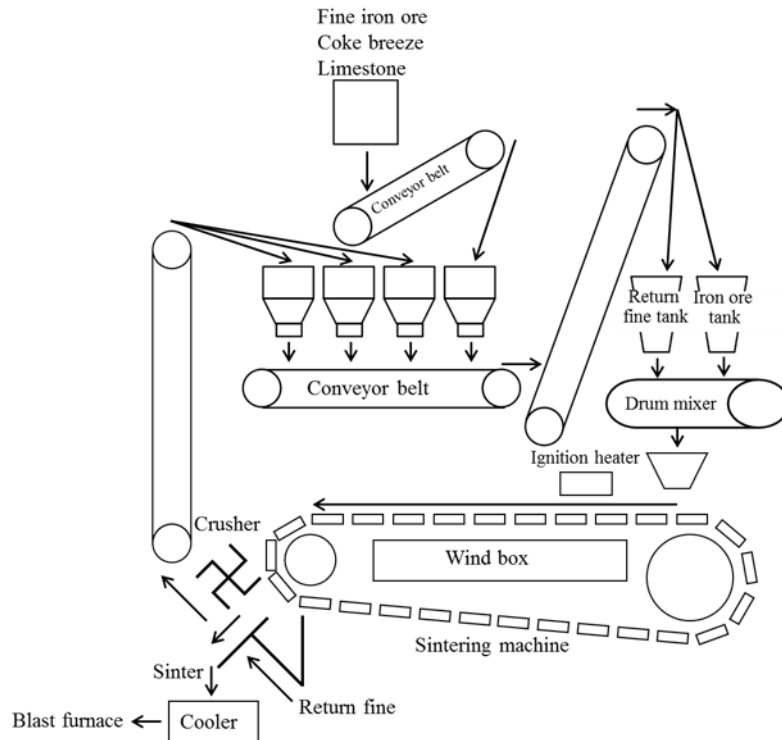
日本の粗鋼生産量は年間約 1 億トンであり、そのうち約 70 %は高炉で生産される銑鉄に由来するものである。現在高炉では主な鉄源として焼結鉱と呼ばれる塊成原料を用いており、1 トンの銑鉄の生産には平均約 1.2 トンの焼結鉱が使用されている<sup>1)</sup>。焼結プロセスは、細粒の鉄鉱石を高炉用に塊成化するプロセスであり、日本では年間約 8000 万トンの焼結鉱が生産されている。焼結鉱の化学的、物理的特性は高炉操業に大きな影響を与え、特にその強度と被還元性が高炉の生産性に与える影響は大きい。

#### 1.1.2. 焼結プロセス概要

焼結プロセスは、数 mm オーダーの粉鉱石を塊成化し、高炉用の鉄源として適した粒度および組成に調整するプロセスであり、主に Fig. 1.1 に示す DL (Dwight Lloyd) 式の焼結機<sup>2)</sup>が使用されている。焼結鉱の粒度は一般的に平均十数 mm であう。また、原料の化学組成は焼結過程の融液生成挙動および製品焼結鉱の還元性状に大きな影響を与える。現在は Table 1.1<sup>3)</sup>に示す組成例からわかるように、塩基性焼結鉱が主流である。

**Table 1.1 Chemical composition of typical sinter<sup>2)</sup>.**

Total Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
55.0	5.16	6.03	11.2	2.01	1.86



**Fig. 1.1 Schematic diagram of DL-type sintering machine<sup>3)</sup>.**

焼結の原料としては主に数 mm 以下の粉鉱石が用いられ、他に焼結プロセスで発生した篩下粉(返鉱)、化学成分調整のための石灰石が使用される。主な熱源(以下、凝結材)は、高炉用コークスの篩下粉である。これらの原料は、水分を添加しながらドラムミキサー内で疑似粒子と呼ばれる顆粒状の状態に造粒される。これにより、焼結層の通気性確保および融液生成挙動制御が行われる。得られた疑似粒子は原料層高方向の粒度偏析を制御しつつ、焼結機のパレット上に 600・800mm 程度の層高に充填される。

原料充填層はパレットと共に着火炉に移動し、ガスバーナーによって原料中のコークスに着火される。パレット下部にあるウインドボックスでは大気が吸引されており、混合したコークス粉の燃焼帯が下層へと移動していく。この際パレットは焼結機終端へ移動を続けるため、Fig.1.2 に示すように焼結機全体では傾斜した燃焼帯が定常状態にあるように見える。

稲角は焼結層を Fig. 1.3 に示すように、下層から湿潤帯(Wet zone)、乾燥仮焼帯(Drying zone)、燃焼溶融帯(Combustion zone)、冷却帯(Cooling zone)の 4 種類の層に分類した<sup>4)</sup>。

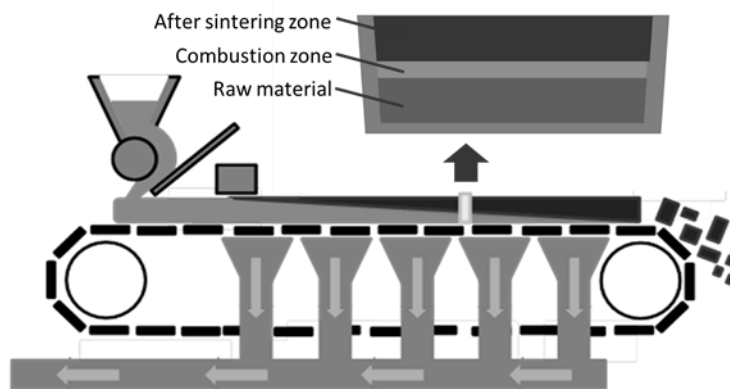


Fig. 1.2 Schematic diagram of sintering machine.

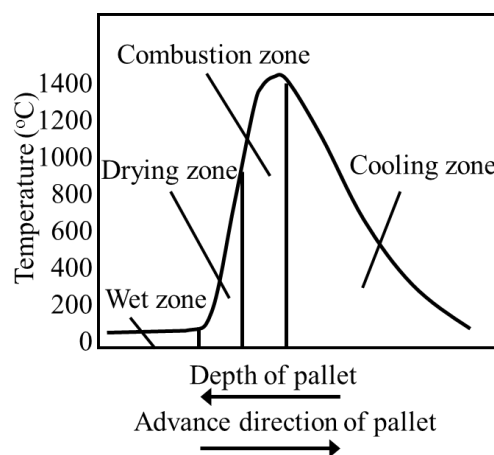


Fig. 1.3 Typical temperature profile and different zones of a sintering bed<sup>4)</sup>.

湿潤帯は原料が水分を保持している区間であり、温度が 60 - 80°C 程度である。そのため、上部から流れてきたガス中の水分が凝集する状態となっている。

乾燥仮焼帯は、水分が蒸発し、層内温度が急上昇している区間であり、鉱石中の結晶水や石灰石の分解反応が進行する。これらはいずれも吸熱反応であり、後者では二酸化炭素が発生する。

燃焼帯はコークス粉が燃焼し、発生した熱により焼結諸反応および一部原料の溶融が進行している箇所であり、層内温度が 1000 から 1300°C 程度まで上昇する。このとき、鉱石中の酸化鉄や脈石成分、コークス中の灰分、主要フラックスである CaO 成分等が反応し、CaO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、FeO - SiO<sub>2</sub> 系、CaO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> 系などの低融点のスラグを形成し、固相と液相の共存状態となる。液相は残留固体粒子間を架橋し、結合させた状態で冷却されることで焼結ケーキが形成される。したがって、燃焼帯の温度履歴は、焼結鉱の品質に大きな影響を与える。

完了帯は焼結反応が完了し大きな塊成体となった焼結ケーキにより構成される部分であり、上部から供給される空気によって徐々に冷却される。

DL 式焼結機は下部から大気を吸引するダウンドラフト式のプロセスであるため、焼結完了帯から燃焼溶融帯にかけて昇温したガス相がコークスの燃焼を終えると、その余熱が気相を通じて次の下層を昇温する。この熱の伝播が継続するため、焼結に必要な熱は非常に少なく済むという特徴を持つ<sup>5)</sup>。また、

焼結プロセスはパレットの進行方向を考慮せず試料層中の層高方向の変化のみに注目することで、基本的に理解することが可能である。

焼結によって完成した焼結ケーキは焼結機の端から排出され、クラッシャーによって粉碎される。粉碎された焼結鉱は篩分けされ、一定の粒径以上のものは高炉用原料として冷却後高炉に送られ、細粒は返鉱として再び焼結原料として使用される。

## 1.2. 鉄鉱石焼結プロセスをとりまく環境変化

### 1.2.1. 二酸化炭素排出量削減への期待

1997年に開催された気候変動枠組条約第3回締約会議(COP3, 日本, 京都, 1997)では、地球温暖化の急速な進行を抑制することを目的として、先進国および市場経済移行国に対する二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出削減を定めた京都議定書を採択した。2008年から始まった京都議定書の第一約束期間では、2012年までに二酸化炭素平均排出量を基準年である1990年の6%減とする目的が掲げられた。この目標は、多くの対策の成果と2009年の金融危機や2011年の東日本大震災による各産業での生産量減少の影響もあり、達成することができた。しかし、前述の震災による昨今の原発事情は、火力発電の増加を招き今後の排出量削減を困難にするものと考えられる。気候変動枠組条約第17回締約会議(COP17, 南アフリカ共和国, Durban, 2011)において、日本は第二約束期間への不参加を表明したが、削減の義務はないものの報告する必要がある。また、日本政府は2009年9月に、温室効果化ガスの排出量を2020年までに1990年基準で25%削減する目標を発表した。これらの事情から、各産業では引き続き二酸化炭素排出削減への取り組みが求められている。

日本では、粗鋼の約80%がコークスを還元材とする高炉を用いて生産されているため、鉄鋼業からの二酸化炭素排出量が全体の約14%を占める。焼結プロセスも熱源として主にコークスの篩下を使用しているため、焼結鉱の作製と共に二酸化炭素を排出する。これによって焼結プロセスから排出される二酸化炭素量は、製鉄工程からの排出の約25%であり、この値は日本全体の二酸化炭素排出量の約3%にあたる<sup>6)</sup>。

日本の臨海製鉄所では、各工程で排出される熱や未燃ガス等を回収し、なるべく他の工程の熱源やエネルギー源として使用するエネルギーリサイクルシステムが構築されているケースが多い<sup>7,8)</sup>。この場合、ある工程で単純に排熱や未燃ガスを削減した場合、他の工程に供給する熱やエネルギーが減少してしまい、外部から新たなエネルギーを導入する必要があると考えられ、必ずしもトータルの二酸化炭素排出量削減に直接つながらない。鉄鉱石焼結プロセスの場合、一部で焼結機やクーラー排ガスの顕熱回収が行われているものの、約1.5 - 3%程度含まれているCOガスの有効利用は行われていない<sup>9)</sup>。そのため、炭材使用量の削減やコークス燃焼効率の改善は、二酸化炭素排出量の削減に直接つながるものと考えられる。

これまで取り組まれてきた焼結プロセス改善の研究は、劣質化する鉄鉱石資源に対応するための新規焼結プロセス法の開発<sup>10・12)</sup>及び排ガス中のNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の削減<sup>13, 14)</sup>を目的としたものが多い。これらの成果は、高強度で被還元性の良い焼結鉱の製造を可能にし、高炉還元材比が低減されることから<sup>15)</sup>、高炉プロセス由来の二酸化炭素排出量の削減につながる。しかし、焼結プロセス自体から排出される二酸化炭素を削減しようとする研究は最近まで行われてこなかった。

しかし、近年焼結プロセスでも低炭素焼結を指向した研究が行われている。その方向性としては、造粒方法や焼結原料充填構造の変更による生産性の改善<sup>16)</sup>、コークスの燃焼性の改善<sup>17, 18)</sup>、コークス以外の



凝結材使用<sup>19-24)</sup>などがあげられる。造粒方法や充填構造の改善に関しては、難焼結性の原料を予備造粒後、充填する技術などがあり、実機焼結機に適用され投入エネルギー量の削減という成果を得ている<sup>16)</sup>。コークスの燃焼性改善では、焼結層内で効率的な燃焼を実現するために、基礎的な検討がなされている<sup>17, 18)</sup>。凝結材の一部代替技術には様々なものがある。一つは、天然ガス等のガス燃料を使用<sup>19)</sup>して焼結層温度履歴を制御するもので、高品質焼結鉱を製造でき、かつ水素系燃料の使用により炭材を削減する技術である。二つめは、予備的な部分還元によって二価鉄を含む原料を調整し、その酸化発熱を有効利用することでコークス使用量を削減する技術である<sup>20, 21)</sup>。この技術では部分還元過程でエネルギーを消費することになるが、現状使用が難しい低カロリーガスの有効利用等により、トータルで二酸化炭素排出量が削減できると予想される。三つめは、バイオマス炭の使用技術である<sup>22-24)</sup>。カーボンニュートラルの考え方にに基づき、バイオマスへの置換割合が多いほど二酸化炭素排出量の削減が可能となり、加えて良好な燃焼特性から生産性の増加も期待される<sup>22)</sup>。しかし、小型焼結試験結果から製品歩留まりおよび強度低下が指摘されている<sup>23)</sup>。

また、これら技術を統合することで更なる二酸化炭素排出量削減の可能性も見出されてきている。しかし、いずれも未だ研究途上の課題が多い。特に金属鉄や低級酸化物含有原料の酸化熱の有効利用技術に関する可能性を明確にするために、これらの鉄系凝結材の挙動に関する基礎技術の検討は極めて重要と考えられる。

#### 1.2.2. 鉄鉱石と炭材の性状変化とその焼結プロセスへの影響

日本で使用される鉄鉱石の種類や特性は年々変化しており、これに対する対応も焼結プロセスの大きな課題の一つである。近年の日本の銑鉄生産に使用される鉱石は、全てが輸入されたものである<sup>25)</sup>。Fig. 1.4 に輸入鉱石への依存度とその国、地域別の内訳の変化を示す。1970 年ごろから、オーストラリア産およびブラジル産の高品位ヘマタイト鉱石が主体として使用されはじめ、現在もその二か所からの輸入鉱石が主体となっている。また、2000 年ごろまでに原料コスト削減策として、難焼結性原料に分類される安価なピソライト使用技術が確立され、ピソライト鉱石は日本の輸入鉱石中の 40%弱となっている<sup>26)</sup>。緻密で塊鉱石が得られ、りん成分が少ない高品位鉱床の枯渇が懸念されており、現在も鉄鉱性状の変化は進行している。今後はりん成分の高い鉱石の使用量を増加させるか、微粉量の多い鉱石を使用していく必要も指摘されている<sup>27)</sup>。

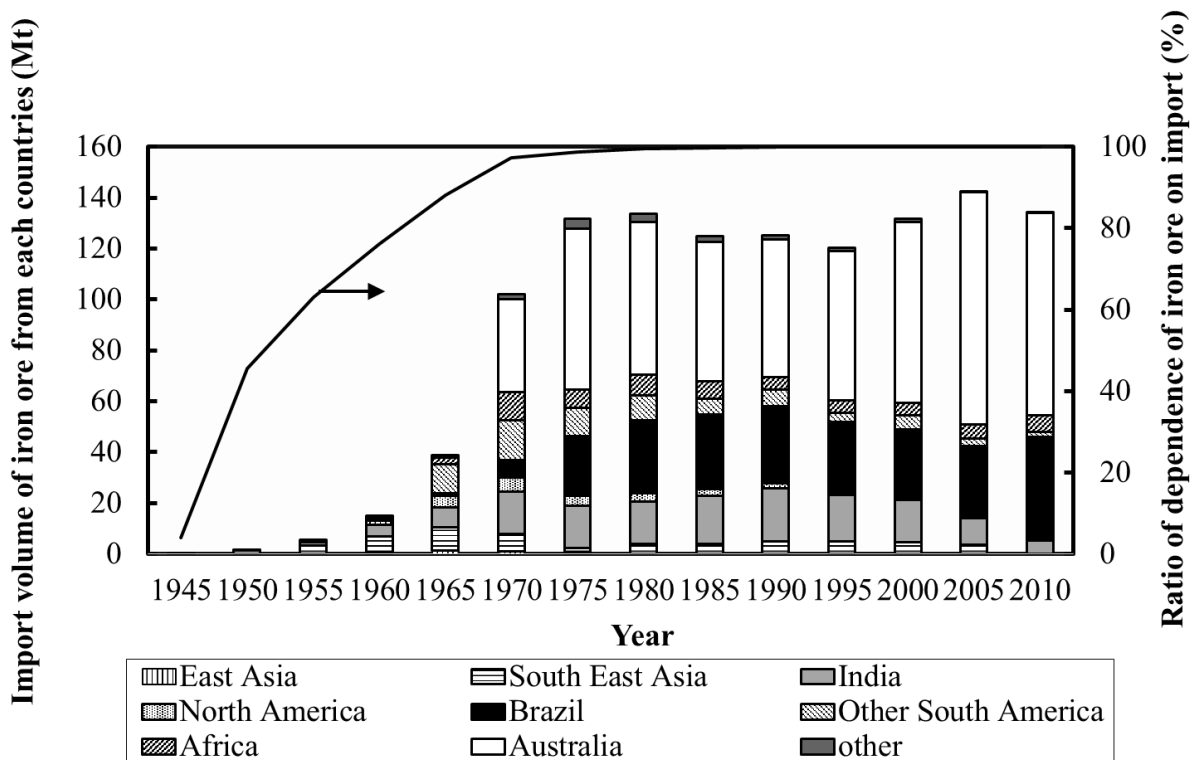


Fig. 1.4 Changes in import mass of iron ore and ratio of imported iron ores<sup>25)</sup>.

2003 年から 2012 年までの鉱石価格推移を Fig. 1.5 に示す<sup>28)</sup>。Nominal price は名目価格であり、Real Iron Ore Price は 2005 年を 100 とした IMF の商品物価指数を考慮した値である。鉱石価格は 2004 年ごろまで安定した価格で推移していたが、2005 年から上昇をはじめ、2009 年から急な上昇を示している。これは、オーストラリアでの豪雨などによる生産量低下も一因であるが、基本的な要因は下記に記述するように別のところにある。Fig. 1.6 の各国の粗鋼生産量の推移は、近年の中国粗鋼生産量の大幅な伸びを示している<sup>29, 30)</sup>。増産に伴い中国は大量の鉱石を輸入しており、国別の輸入鉱石量における中国の割合は 64%と 10 年前の約 3 倍となっている<sup>31)</sup>。鉱石価格の決定方法は、2000 年頃までは日本の意見を取り入れた鉱石品位以外に脈石成分や粒度を考慮したものであった。しかし、メガバイヤーの出現によりそれまで日本の有していた価格決定力機能や資源安定確保機能が低下し、2000 年以降のインド独立系サプライヤーと中国とのスポット市場拡大定着を経て、日本でも 2010 年 3 月から市場連動型短期契約方式に移行した。中国需要に起因する鉱石価格の上昇は、これまで鉄鉱石資源として使用されてこなかった原料が鉱石として使用される可能性を生み出した<sup>32)</sup>。このような流れを受けて、各地で新規鉱山開発が進み、オーストラリアではこれまで日本では主な原料として使用されてこなかったマグネタイト系の鉱石を主体とする鉱山の開発も行われた。しかし、2008 年の世界金融危機の影響を受けてこれら新規鉱山の開発は一次的に停止した。ただし、その後の鉱石価格の再上昇により、再び開発が始まる可能性も指摘できる。

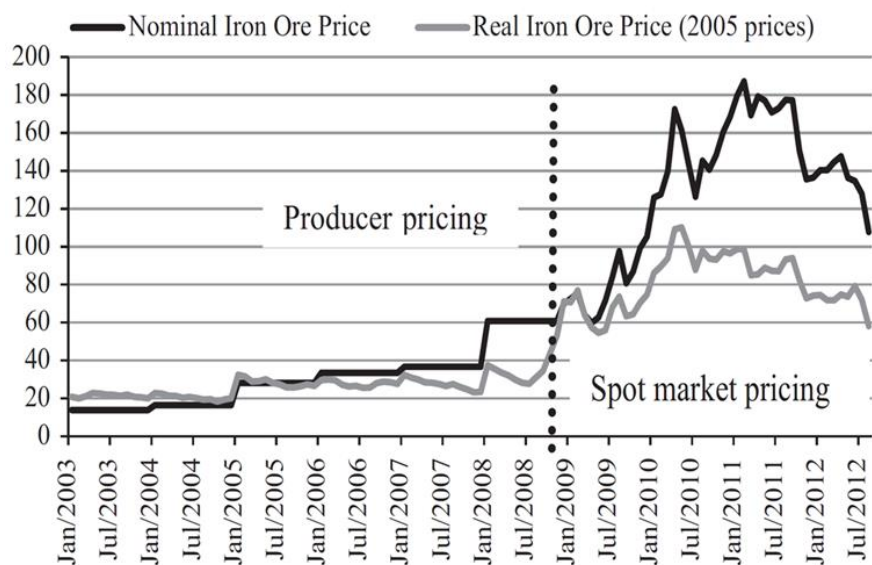


Fig. 1.5 Iron ore price in US\$ between 2003 and 2013<sup>28)</sup>.

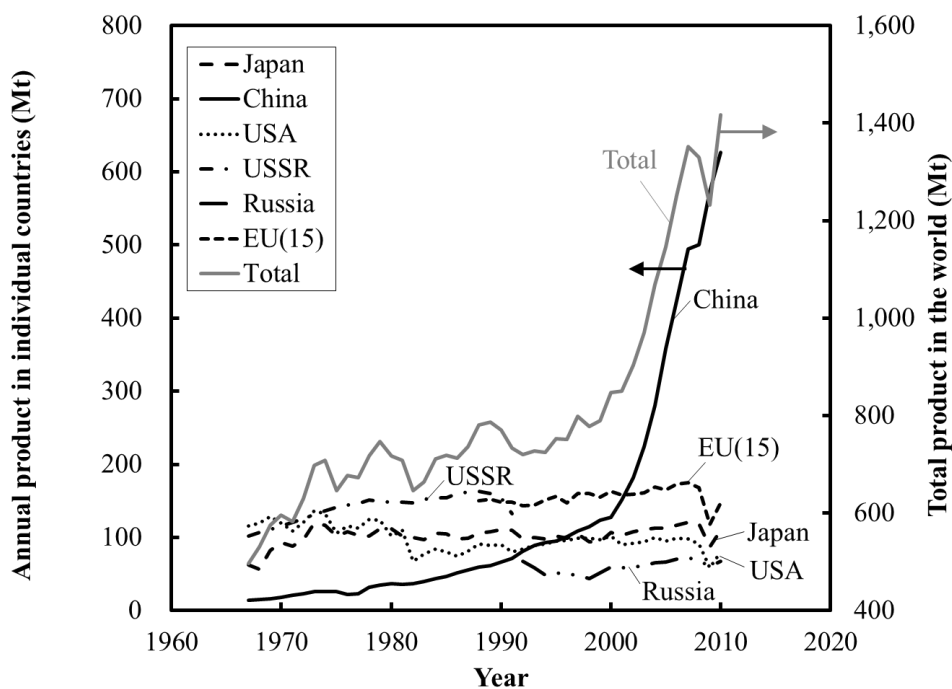


Fig. 1.6 Steel product in individual countries and the product in the world<sup>29, 30)</sup>.

また、日本で使用される石炭は、1960年代までは国内炭が多く使用されてきたが、硫黄分が高いという問題があった。さらに1980年代にかけて輸入炭の価格低下に伴い、国内炭の価格が相対的に高くなり、Fig. 1.7に示すように徐々に消費量が減少した<sup>33)</sup>。その結果、国内の炭鉱が閉山し、現在国内で使用される石炭のほとんどは輸入に依存している。そのため、石炭価格の変動に関しても鉱石と同様に経済的な問題が存在している。Fig. 1.8に1988-2012年までの輸入炭の価格変化を示す<sup>34)</sup>。石炭の価格も鉱石同様近年急激に上昇しており、今後も高い水準を維持すると考えられる。

以上の理由から、今後安価な(劣質な)鉱石の使用と炭材使用量削減を指向する技術開発が進み、マグネタイト系微粉鉱石の使用量が増加する可能性がある。マグネタイト鉱石は二価の鉄を含有するため、焼

結層中の酸化反応を促進し、酸化熱を有効利用できれば、焼結プロセスに必要な炭材を削減できる可能性がある。そこで、焼結原料内における低級酸化鉄の酸化を促進し、酸化熱を有効利用可能なプロセス実現のため、鉄系凝結材使用に関する基礎的な検討が重要となる。

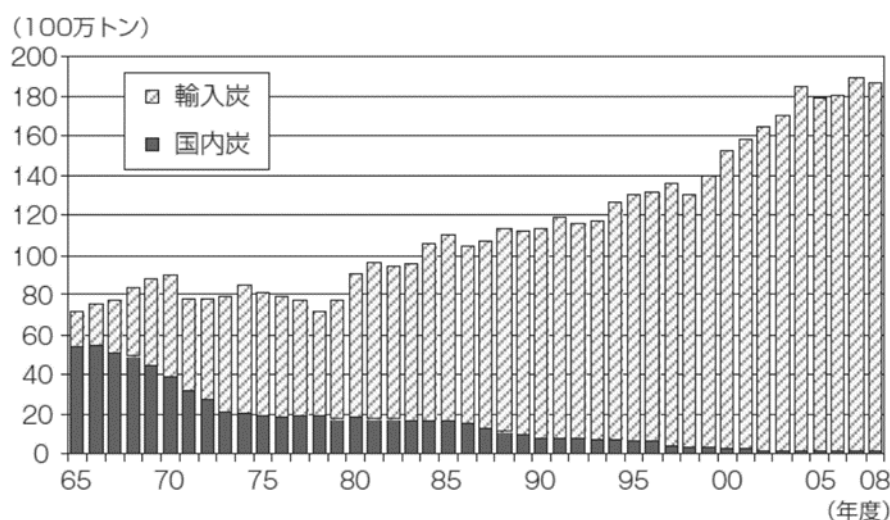


Fig. 1.7 Utilization volume of domestic coal and imported coal<sup>33)</sup>.

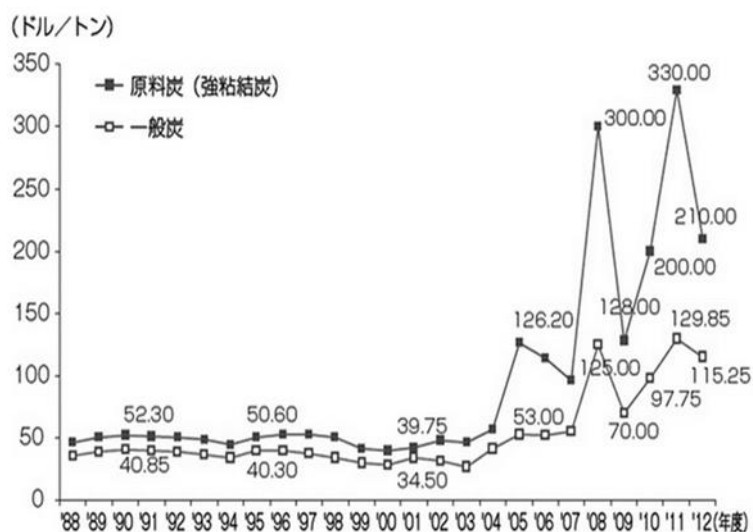


Fig. 1.8 Change in the price of coal from 1989 to 2012<sup>34)</sup>.

### 1.3. 焼結プロセスの反応挙動に関する既往の研究

#### 1.3.1. 微分型焼結シミュレータを用いた検討方法

葛西らは焼結層の通気性変化を検討するため、Fig. 1.9 に示すような微分型焼結シミュレータを開発し、粒子充填層中のコークスの反応観察<sup>35)</sup>や、焼結原料をモデル化したペレットとコークスの充填層の乾燥帯から焼結完了帯にかけての空隙の再配列と試料層中の粒子の凝集などが試料層の圧力損失に及ぼす影響の解析<sup>36)</sup>を行った。

DL 型の焼結機は 2 次元定常プロセスであるが、ペレットと同じ運動をする座標系ではマクロ的に 1 次元定常プロセスとみなせることから、一貫製鉄所の試験室で用いられる小型焼結試験機(焼結鍋と呼ばれ

る)のように、実機の焼結ベッドの一部を縦割りし固定したものでモデル実験を行うことが一般的である。しかし、これにより得られる排ガス温度、組成、流量、圧力損失等のプロセスパラメータは、焼結層内の各反応ゾーンの累積された結果となるため、高温の輸送現象の基礎的な解析に適さない。また、一回の実験で使用する試料の量が多いため、多様な実験を行うのが困難である。そのため、一回に使用する試料の量が少なく、層高方向の影響を小さくするために層高を小さくした微分型シミュレータを採用した<sup>37)</sup>。

また、葛西らは微分型焼結シミュレータを用いた充填層中コークスの反応挙動の解析を行っており、粉層などで被覆されたコークス粒子は、付着粉がない仮定で理論的に導出された燃焼速度に従わないことを明らかにしている。また、焼結層の圧力損失に関して、実測と数値シミュレーションで比較を行っており、融液が過多に生成しない条件範囲では結果がよく一致することから、微分型焼結シミュレータの有効性を報告している。

以上、微分型焼結シミュレータは、充填層中の凝結材の反応率を研究室規模で検討する際に有効な装置と考えられる。そこで、本研究では鉄系凝結材の反応挙動の検討をこの装置の概念を適用して行うこととした。

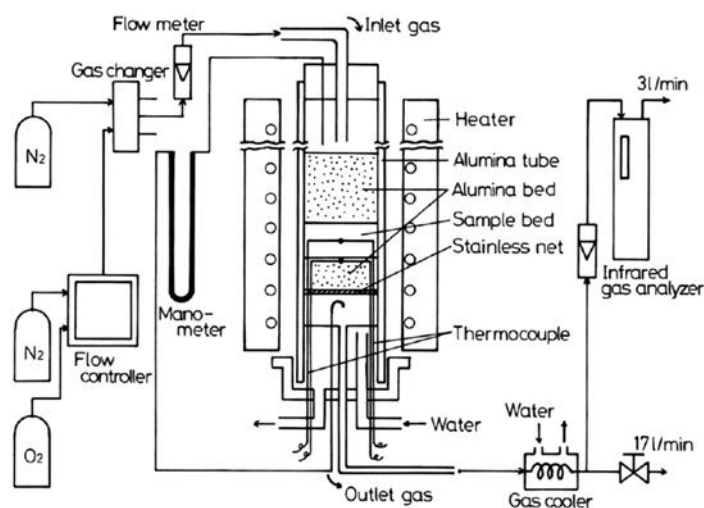


Fig. 1.9 Schematic diagram of sintering simulator<sup>36)</sup>.

### 1.3.2. 一般的な焼結層の二価鉄濃度に関する研究

既往の焼結原料を使用した場合、焼結原料中の鉄分の大部分がヘマタイトもしくはゲーサイトといった三価の鉄の形で存在している。しかし、実機からの試料採取<sup>38)</sup>や焼結鍋試験の結果<sup>39)</sup>は、燃焼帯付近には最大 25mass%程度の、反応完了後の焼結鉱中には約 5・15mass%の FeO が含まれることを示している。これは、焼結工程の熱源として使われている粉コークスの燃焼時に炭材粒子周囲が部分的に還元雰囲気になるためと考えられる。

小島らは<sup>38)</sup>実焼結機を用いて、点火炉を出た直後に直径 180mm の鋼管を充填層に打ち込み、パレットが焼結機の中央付近に来た時点で鋼管ごと焼結鉱を引き抜き放冷して作製した試料の観察を行い、焼結過程の鉱物組織の変化を検討した。X 線回折による鉱物の同定とピーク高さから定量を行い層内の組成を調べ、また高さ方向に 10mm ごとに切断し分析に供した。分析結果から、未燃焼部と燃焼完了部は以下のように組成が変化すると述べられている。層内では最初にゲーサイトの熱分解によるヘマタイトの増加が起き、その後、石灰石が急激に熱分解する。次いでヘマタイトが急激に減少し、マグネタイトが

増加する。冷却過程ではマグネタイトの酸化反応が起こり、ヘマタイト量が再び増加し、マグネタイトは減少する。マグネタイト量の増減挙動は湿式分析によって得られる  $\text{FeO}(\%)$  の変化挙動とほぼ一致する。ただし、充填層中の  $\text{CaO}$  との同化により二価鉄のカルシウム・ウスタイト系融液となり、二価鉄が多いほど融液生成が容易となる。二価鉄は、鉄鉱石の脈石成分に起因するシリケート系融液中にも比較的安定して存在できる。加えて、コークス粒子近傍にある酸化鉄は強い還元雰囲気中に晒される可能性があり、一部にウスタイトの残留も確認されている。

このように一般的な焼結層中にもある程度の濃度で二価鉄は存在する。これらは、冷却中に酸化されるが、一部の二価鉄は完全には酸化されずに残留する。したがって、二価鉄の酸化促進と焼結反応への酸化熱の有効利用のための検討が必要である。

小島らは<sup>38)</sup>コークス量 3、4、5mass% の条件で、マグネタイト鉱石量を変化させた焼結試験を行った。コークス配合量と得られた焼結鉱中の  $\text{FeO}(\%)$  は比例関係にあり、X 線回折の結果からは、ヘマタイト量と  $\text{FeO}(\%)$  との間に強い逆相関関係が認められた。すなわち、コークス配合量増加に伴い、成品焼結鉱中のヘマタイト割合は減少する。原料中のマグネタイト鉱石の増加と成品焼結鉱中のヘマタイト量の関係はコークス配合量によって異なっており、3mass% コークスではマグネタイト鉱石の増加に伴いヘマタイトは減少している。しかし、5mass% コークスではマグネタイト鉱石量に依存せずほぼ一定となっている。

この結果は、コークス燃焼による焼結層内の還元雰囲気形成が鉄系凝結材の酸化反応を妨げている可能性を示す。局所的な酸素ポテンシャルの予測は非常に難しいため、実験的な観点からのこの問題に取り組む必要がある。

### 1.3.3. 焼結プロセスにおける鉄系凝結材使用に関する研究

鉄鉱石焼結工程は、原料種の見地から比較的口の広いプロセスとされ、製鉄所内で発生するリサイクルを含む様々な原料が使用されてきた。その中で、コークス由来の  $\text{SO}_x$  や  $\text{NO}_x$  の排出量削減を目的として原料中に含まれる金属鉄、もしくは二価鉄の酸化熱を熱源として用いることでコークス投入量の削減を目指した鉄系凝結材の使用が行われてきた<sup>40-42)</sup>。圧延工程から排出されるミルスケール<sup>40)</sup>やスチール缶を破碎して作製したスチール缶チップ<sup>41)</sup>を実際に焼結機に投入し、生産性や排ガス組成などの調査が行われた。この結果、どちらの研究においても排ガス中の  $\text{SO}_x$  削減効果とコークス削減効果が認められた。特に焼結原料にミルスケールを 30mass% 添加した場合、コークスレスの操業が可能であった。しかし、焼結鉱の生産率の低下と焼結鉱中の二価鉄の割合の増加が確認された。生産率の低下の原因として焼結時間の大幅な増加が挙げられており、ミルスケール量を増加させた場合、コークスのみを凝結材とした場合よりも焼結完了までの時間が延びていることが確認されている。滝平らは、ミルスケールの酸化はコークスと異なり空隙を生成することなく進行するため、コークス使用時よりも焼結の進行による通気性改善効果が小さいことが原因であると考察している<sup>40)</sup>。二価鉄の割合の増加は、凝結材として使用したミルスケールが完全に酸化していないことを意味している。

鉄系の凝結材を用いながら、その挙動について検討したものに中野らの研究がある<sup>42)</sup>。中野らは焼結中の  $\text{NO}_x$  排出量削減を目的として、Metal Fe を 35.2mass%、FeO を 50.1mass% 含んだ部分還元鉄を凝結材として実機試験を行った。実機試験では製品焼結鉱中の  $\text{FeO}$  割合の上昇は確認されなかったものの、コークス量、排ガス組成、生産性などについてミルスケール、スチール缶チップの場合とほぼ同様の結果を得ている。生産性の悪化理由を検討するために、焼結中の湿潤帯、燃焼帯、冷却帯および焼結完了後の

焼結ケーキの圧力損失を測定し、部分還元鉄添加の通気性への影響を調べている。湿潤帯の圧力損失は部分還元鉄の添加量の増加に依存せず、ほとんど一定の値を示す。しかし、燃焼帯、冷却帯の圧力損失は部分還元鉄添加量の増加と共に増加する。また、焼結ケーキの通気性は試料層中の部分還元鉄の増加と共に下部において顕著な低下がみられた。試料層下部では空隙率が減少しており、この理由として過剰融液の影響を指摘している。

以上の結果は、鉄系凝結材を使用した際にコークスを削減したプロセスの実現の可能性を示すが、焼結層通気性の悪化およびこれに伴う生産性の問題を明らかにした。しかし、その理由や改善方法の解明は十分とは言えず、鉄系凝結材の酸化挙動およびこれを支配する主要プロセスパラメータ等は明らかになっていない。今後、鉄系凝結材の使用量を増加させるためには、これらの詳細な検討が不可欠である。

#### 1.3.4. 焼結プロセスへのマグネタイト鉱石使用に関する研究

従来、マグネタイト系微粉鉱石は高炉用ペレットとしての使用が重視されてきたため、ペレット焼成プロセスにおける酸化反応に関する研究は多いものの、焼結プロセスへの使用に関する検討は<sup>43-46)</sup>限られる。

Button らはマグネタイト鉱石を使用した小型の焼結鍋試験を行いその酸化発熱の影響を確認している<sup>43)</sup>。その中で、マグネタイトはコークスと同様に焼結試料層中で発熱し、ヘマタイト 100%の場合と比較してマグネタイトを 30mass%置換したものは焼結中の最高温度が 60°C 高くなることを確認している。これは、添加するコークスを約 5mass%増加させた場合に等しい効果があると述べている。一方、この時、高温保持時間への影響は顕著ではない。また、コークス添加量を変化させた場合の焼成中および焼成後のマグネタイト量の増加も報告しており、これは小島らの結果の傾向<sup>38)</sup>と一致する。Panigraphy らは焼結鍋を用いて一般的な三価の鉄が主体の鉄鉱石原料の一部を、マグネタイトを 25 - 35 mass%含有する Carol Lake 精鉱で置換する実験を行っている<sup>44)</sup>。25mass%置換のケースでは、焼結層の温度が上昇したため、コークス量削減の可能性を指摘し、同時に通気性改善結果を報告している。ただし、その理由についてはコークス量と塩基度の関係を指摘するに留まり、マグネタイト鉱石置換の影響には触れられていない。

また、Yang らはマグネタイト微粉を白金ボートに入れ、赤外線加熱炉を用いて酸素分圧を常圧から 5mol%O<sub>2</sub> の条件で酸化した際の挙動を調べており、酸化が温度や酸素分圧に依存することを示している<sup>45)</sup>。また、高温になると鉱石中の気孔が減少するため、酸化速度が低下することを指摘している。加えて、脈石成分によって融液が生成した後は、外部にマグネタイトが露出できず、反応が収束することを指摘している。同様な融液生成の影響は、充填層中でマグネタイト鉱石の加熱試験を行った岡崎らの結果でも指摘されている<sup>46)</sup>。

以上、マグネタイト鉱石の使用割合増加によるコークス使用量削減の可能性は大きいものの、マグネタイト鉱石の反応性や焼結層通気性等の詳細な考察は不十分といえる。

#### 1.4. Fe, Fe<sup>2+</sup>の酸化反応に関する既往の研究

##### 1.4.1. 金属鉄、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の酸化反応

一般に、金属鉄および FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の高温での気体による酸化反応は Wagner らが提唱した反応機構にそって進行すると考えられている<sup>47, 48)</sup>。Wagner らは液体硫黄と銀との高温反応において、銀表面に

生成された硫化銀中を  $\text{Ag}^+$  イオンと電子とが拡散移動することにより反応が進行することを結論し、金属の高温酸化反応の過程においても同様に進行し、酸化物中を金属イオンと電子が移送することにより高温酸化が進行すると説明した。また、この際に金属イオンと電子の移動が等しい速度の場合に酸化速度は最も速くなると述べている。

鉄表面に生成する酸化物の成長に関する研究は様々な研究が行われている。それらの結果から、大気雰囲気下、 $\text{FeO}$  が安定して生成する  $570^\circ\text{C}$  以上では、金属鉄表面から金属鉄 $^0$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の順に酸化物層が生成する。各層の界面では酸化反応がほぼ平衡に達しており、酸素分圧は平衡酸素分圧に近い値まで低下する。例えば  $1000^\circ\text{C}$  の場合、Metallic iron/ $\text{FeO}$ 、 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{大気}$  の各界面では酸素分圧は  $9 \times 10^{-15}$ 、 $2 \times 10^{-14}$ 、 $1 \times 10^{-6}$ 、 $0.2 \text{ atm}$  となる。平衡酸素分圧に差が存在するため、各界面での酸化反応は同時に進行すると考えられる。各相での酸化反応は陽イオン空所、電子、酸素イオンの移動によって進行し、以下のようにまとめられる<sup>49, 50)</sup>。

Metallic iron から  $\text{FeO}$  の酸化反応は Davies ら<sup>51)</sup>によって表面に銀の放射性同位元素の薄膜を設ける実験から、表面からの移動が主体でなく界面からの  $\text{Fe}^{2+}$  の供給によって  $\text{FeO}$  層が成長することが明らかとなっている。Metallic iron/ $\text{FeO}$  の界面では次の反応が進行している。



ここで、 $\text{Fe}$  は金属鉄、 $\text{Fe}^{2+}$  は二価の金属鉄イオン、 $\ominus$  は電子である。この反応によって Metallic iron から  $\text{FeO}$  層中へ  $\text{Fe}^{2+}$  と電子が供給される。この反応で金属鉄から供給される  $\text{Fe}$  は、金属鉄の内部から供給され、金属鉄が微粒子や薄膜の場合以外では Metallic iron/ $\text{FeO}$  の界面はほぼ移動しないと考えられる。 $\text{FeO}$  は実際には非化学量論的であり、 $\text{FeO}$  内では金属鉄が不足し  $\text{Fe}^{2+}$  空孔が生じる。空孔を介した移動によって  $\text{Fe}^{2+}$  が正孔を介して電子が  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面に供給される。また、酸素の拡散も全く関与しないことはなく、層の成長の 10%程度に関与するという報告も存在する。

$\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面では、 $\text{FeO}$  を介して移動した  $\text{Fe}^{2+}$  と電子と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が反応し、それは次の式で表される。



ここで、 $\text{Fe}^{2+}$  は二価の金属鉄イオン、 $\ominus$  は電子、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  はマグネタイト、 $\text{FeO}$  はウスタイトである。この反応と共に  $\text{Fe}^{2+}$  は  $\text{Fe}$  イオン空孔(四面体と八面体の位置)を介して、電子は正孔や過剰電子として  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  へ移動する。ここで、この移動は遅いため、その量は少なく  $\text{FeO}$  層の成長が進行するとされる。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  界面での反応は以下の反応が進行するとされる。



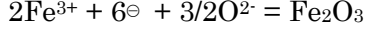
ここで、 $\text{Fe}^{n+}$  は二価または三価の鉄イオン、 $\ominus$  は電子、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  はヘマタイト、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  はマグネタイトである。 $n$  の値は鉄イオンが二価の時 2、三価の時 3 である。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層中を  $\text{O}^{2-}$  イオンが拡散する場合、この界面において次の反応も同時に進行するとされる。



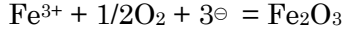
ここで、 $\text{Fe}^{3+}$  は三価の鉄イオン、 $\text{O}^{2-}$  は酸素イオン、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  はヘマタイトである。この反応に対応する電子は  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{大気}$  の界面で酸素をイオン化するために  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層中を介し  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{大気}$  の界面へ移動するとされる。ただし、この反応はあまり進まず、 $\text{O}^{2-}$  は主として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成に使用されるとされる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{大気}$  の界面では、 $\text{Fe}^{3+}$  がイオン空孔を介して電子と共に移動し、次の式によって新しい  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成すると考えられる。





ここで、 $\text{Fe}^{3+}$ は三価の鉄イオン、 $\ominus$ は電子、 $\text{O}^{2-}$ は酸素イオン、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はヘマタイトである。また、この界面では酸素が次式に従い解離すると考えられる。



ここで、 $\text{Fe}^{3+}$ は三価の鉄イオン、 $\text{O}_2$ は酸素、 $\ominus$ は電子、 $\text{O}^{2-}$ は酸素イオンである。

理想的な条件では各相ともに成長を継続し、 $\text{FeO}$ 層、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層の比が約 95: 4: 1 となると指摘されている。ただし、これらの酸化反応は各反応の界面付近で亀裂や孔の生成が発生した場合、 $\text{Fe}^{2+}$ 、電子が供給されないことで成長が抑制される。鉄の空気中での高温酸化の際も、酸化物被膜に気泡が生じその部分の酸化が抑えられることが確認されている。

#### 1.4.2. 金属鉄、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の酸化速度

鉄の酸化反応は生成物中の拡散と、各界面での反応によって進行する。ここで、鉄の酸化反応は酸素による酸化の場合、一般的に生成物中の拡散によって律速される<sup>49)</sup>。例外として、酸素よりも酸化力の小さい  $\text{CO}_2$  によって酸化される場合は表面における化学反応速度に律速されることが報告されている<sup>50)</sup>。本研究では、鉄、または二価鉄の酸化反応を焼結凝結材として使用することを目的としている。焼結層中では  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  ガスが発生するものの、コークス近傍以外では空気中酸素による酸化が支配的と考えられ、鉱石粒子内の酸化生成物中の拡散が律速すると考えられる。

ここで、緻密な生成物層中のイオン、空孔、電子などの拡散によって反応が律速される場合、一般に酸化反応は次の式に従う<sup>50, 51)</sup>。

$$\frac{r^2}{t} = 2k \quad (1.1.a)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k}{r} \quad (1.1.b)$$

ここで、 $r(\text{cm})$ は酸化物被覆の厚さ、 $k(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ は放物線則の反応速度係数、 $t(\text{s})$ は反応時間である。これは、Tanmann らが発見した現象であり、放物線則と呼ばれる。この形に従う酸化反応が生成物中のイオン、空孔、電子などの拡散によって律速されていることを前述のように Wagner が導いている。ここで、Fick の第一法則を変形すると Wagner らが導いた速度定数と同じ形の式が導かれ、化学種  $i$  の拡散によって反応が律速される場合、速度定数は以下の式で与えられる<sup>52)</sup>。

$$k = 2\alpha D_i (C_i^{\text{int}} - C_i^{\text{out}}) \quad (1.2)$$

ここで、 $\alpha(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ は濃度を層厚に変形させるための係数でこの場合は化学種  $i$  の  $\text{mol}$  密度の逆数、 $D_i(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ は  $i$  種の拡散係数、 $C_i^{\text{int}}$ 、 $C_i^{\text{out}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )はそれぞれ金属/生成物層界面と生成物層/気相界面での反応を律速する化学種の濃度であり、計算によっては酸素ポテンシャルを使用する場合もある。この反応速度定数はアレニウス則に従う場合、拡散係数の概算値として使用される。ただし、この見かけの拡散係数には濃度変化の影響も含まれているため、その意味は複雑となる<sup>53)</sup>。

このようなモデルに基づいた鉄の酸化速度の導出は古くから行われている。たとえば三島らは空気、酸素、炭酸ガス中において、800、1000、1200°Cにおいてエメリー紙で表面を研磨したアーコム鋼の酸化実験を最大で120min行い、放物線則に則った形式で酸化速度を導出している<sup>54)</sup>。この際にウスタイト層を内層、マグネタイト層を外層、ヘマタイト層を再外層と定義しているが、後者の二層に関しては非常に薄く、また条件によっては確認できなかったため、内層の酸化速度係数に関してのみを求めている。三島らの結果は内層の厚さに関して、(1.1)式によく従っている。放物線則の反応速度定数は800、1000、1200°Cでそれぞれ $5.7 \times 10^{-5}$ 、 $1.1 \times 10^{-3}$ 、 $3.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ であった。また、反応が進行する際に生成物層が剥離することで反応速度が上昇する現象に関しても触れており、酸化物間の熱膨張率の差がこの剥離の一因ではないかと説明している。この剥離によって新たな界面が露出することで酸化速度は加速されると述べている。

他の研究者も放物線則に従う形で大気中の鉄の酸化速度を求めている<sup>56-58)</sup>。これらの値を三島らの値と共にFig. 1.10に示す。これらの値は近い値をとり、アレニウスプロットから求める活性化エネルギーは53-74kJ/molの間であるため、ある程度の一致を示していると考えられる。そのため、層内の金属鉄からウスタイトを生成する場合の酸化挙動はこれらの値を用いた予想が可能と考えられる。しかし、焼結プロセス中で使用が予測されている鉄系凝結材は金属鉄だけでなく、ウスタイトを含むミルスケールやマグネタイト鉱石なども含まれる。そのため、金属鉄を出発とするウスタイトへの酸化反応速度のデータだけでは、これらの凝結材の反応挙動を見積もることは困難である。

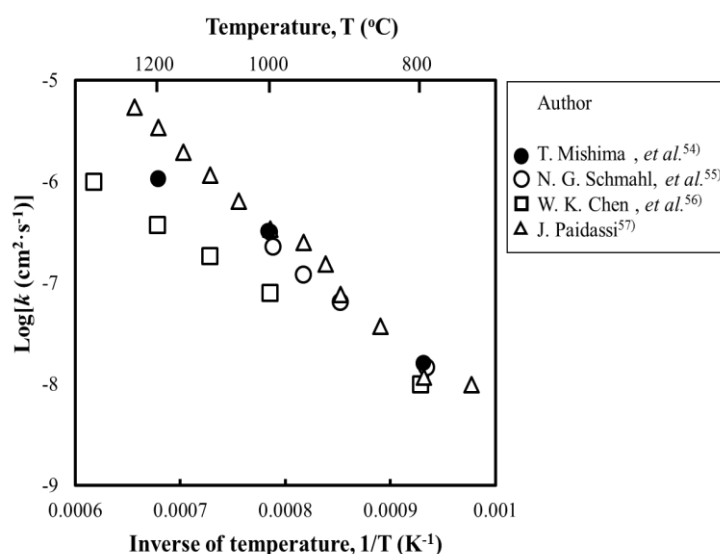
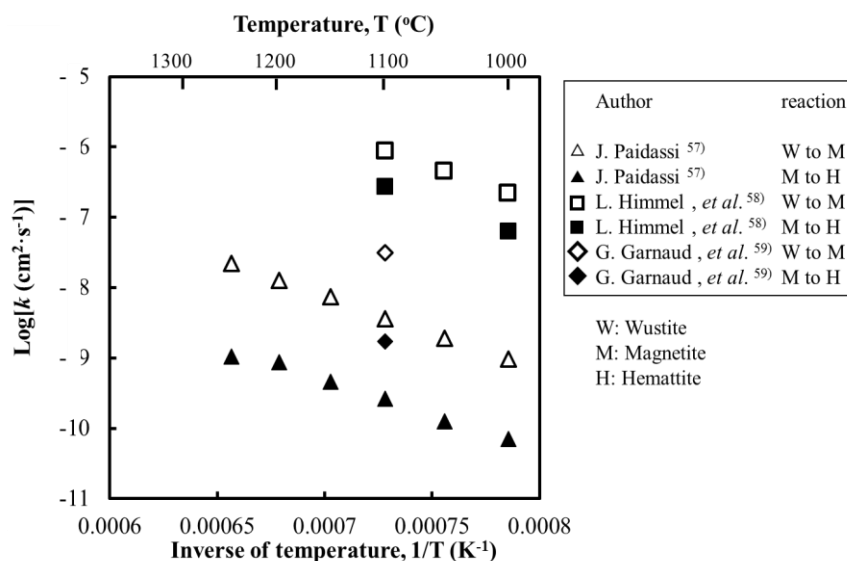


Fig. 1.10 Temperature dependence of oxidation rate constants from iron to wustite in air<sup>54-57)</sup>.

ウスタイトやマグネタイトを反応の出発点とし、マグネタイト、ヘマタイトを生成する場合の大気雰囲気中での酸化反応の検討は少数行われ、放物線則に則って導出されている<sup>58-60)</sup>。J. Paidassi<sup>58)</sup>は鉄からウスタイトを経てマグネタイト、ヘマタイトまでの各層の酸化の測定を行い、各相の成長速度を放物線則でまとめている。また、L. Himmelら<sup>59)</sup>はウスタイト、マグネタイト、ヘマタイト中の鉄の自己拡散係数の測定から放物線則に従う場合の酸化速度係数導いており、Garnaudら<sup>60)</sup>は1100°Cにおけるマグネタイトとヘマタイトの酸化速度を拡散係数から計算している。それらの値をまとめたものをFig. 1.11に示す。各条件でのアレニウスプロットの傾きは近いものの、マグネタイト、ヘマタイトともに値

が大きく異なり、かつ焼結反応が進行する高温でのデータが少ないため、二価鉄を主体とする鉄系凝結材の反応の検討にはデータ量が不十分である。そのため、本研究では、これらの値を放物線則に則るものとして導出し、焼結プロセス中の鉄系凝結材の酸化反応の検討を行う。



**Fig. 1.11 Temperature dependence of oxidation rate constants from wustite to magnetite and from magnetite to hematite in air<sup>57 - 59)</sup>.**

#### 1.4.3. 融液を介した金属鉄、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の酸化反応

焼結層では一部の原料が溶融するため、融液を介した金属鉄、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の酸化が起きると考えられる。焼結過程で生成する融液は二価鉄を含有しており、電気伝導性を有している可能性がある。C. Wagner は固体酸化物、硫化物、ハロゲン化物被膜を通しての金属の腐食速度はイオンの輸率と電子の輸率が等しいときに最大の速度となることを導いているため、二価鉄を含有する液相を介する酸化速度が大きい可能性が指摘できる<sup>61)</sup>。固体金属の高温耐食性は緻密な酸化被膜の生成により、酸素、金属イオン、空孔などの移動が遅くなることで向上するが、これがバナジウム、鉛、アルカリ成分等の影響により溶融する現象(バナジウムアタック、PbO アタック等と呼ばれる)によって酸化が促進される場合がある<sup>60)</sup>。

室井らは鉄表面に鉄酸化物を固溶する V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液が生成したケースにおける反応促進について 700 - 900°C の範囲内、酸素、空気、窒素酸素の混合気体中雰囲気 conditions で検討し<sup>62, 63)</sup>、反応初期では以下のように酸化反応が進行すると報告している。

- 1) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液による金属の酸化
- 2) 生成した酸化物の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液への溶解
- 3) ガス界面における 1) で生成した陽イオンの酸化

3) の反応が進行しない場合でも熱力学的に平衡状態までは 1)、2) が進行するが、酸化速度は極めて小さくなる。また、反応初期においては V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液中の酸化反応関連成分の拡散と 3) の反応が律速すると考えられ、この場合、固相生成物を介した場合の酸化反応よりも酸化速度が大きいことが確認されている。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

融液を介した酸化速度は融液中の Fe イオン濃度の増加と共に上昇し  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  の共晶組成付近で最大値をとり、それ以上では減少する。そのため、酸化速度は融液中の Fe イオン濃度と密接な関係があると述べられている。

板谷らは溶融酸化物に覆われた金属の気相酸化機構を明らかにするために、高炉スラグ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系)よりも低融点で、ネットワークモディファイアとネットワークフォーマの二元系の組み合わせとなる  $\text{NaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_5$  と  $\text{N}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$  融液を介した金属鉄の酸化速度を測定した<sup>6)</sup>。大気雰囲気下、900 - 1200°C で電流を印加しない状態で酸化実験を行い、850 - 950°C にかけて電流を印加しながら酸化実験を行っている。電流を印加しない場合はほとんど酸化が確認できず、印加した場合は Faraday の法則には従わないが酸化が確認された。試料の断面観察から、電流を流さないときは酸化物/金属鉄界面近傍の酸化物中に Fe が確認された。同様に電流を流したものに関しては Fe が酸化物の中間付近から酸化物/金属鉄界面の間に存在し、その濃度は金属鉄界面に近い方が高濃度であった。このことは Fe が酸化物/金属鉄界面において酸化されることを示唆している。ここで、外部から電流を流して陽孔を金属鉄表面に供給した場合に Fe の酸化が進行することは、電流を流さない場合には気相から金属鉄表面への酸素の供給が酸化物/金属鉄界面での Fe の酸化反応よりも遅いことを意味する。すなわち、溶融酸化物中の酸素イオンの拡散が律速すると推察している。

以上、酸化物融液を介した金属鉄、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化反応は、通常、融液中の酸素の拡散によって律速されるものと考えられる。焼結層中で生成する融液は  $\text{FeO}$  系、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  系または  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  系であり、これらの融液を介した酸化挙動の検討は不十分であり、このような反応についてさらなる検討を進めることにより、鉄系凝結材の配合設計や酸化反応制御に応用できるものと期待される。

## 1.5. 本研究の目的

以上、鉄鉱石焼結プロセスにおいて、金属鉄あるいは二価鉄を含む原料を鉄系凝結材として使用することにより、温室効果ガス排出削減等、環境負荷を低減できる可能性があることを示し、これの利用時に重要となる金属鉄の酸化反応に関する従来の知見の概略をまとめた。

従来の焼結試験結果は、鉄系凝結材の使用により、コークス配合量削減が可能であることを示している。しかし、鉄系凝結材の酸化促進に必要な条件、および最終酸化率を支配する主なプロセスパラメータ等の知見については見当たらない。

鉄系凝結材の酸化反応は、金属鉄、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化速度を用いた検討が可能だと考えられる。しかし、これまでの酸化反応に関する研究は固相生成物層を介した場合が主体であることから、焼結時に想定される融液を介した場合に関する知見は不足しており、詳細な検討が必要である。これらの検討を行うことで鉄系凝結材の使用に適した条件の確立が可能となると考えられる。

本研究では最初に  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の固相を介した酸化速度式を導出するために、金属鉄を酸化して作製した  $\text{FeO}$  試料を用いて 1000 - 1300°C の酸化速度定数を決定した。次に、融液を介した場合の鉄系凝結材の酸化反応を把握するため、金属鉄粒子をアルミナ球充填層内で酸化させ、その挙動を検討した。続いて、焼結充填層に近い条件での酸化挙動を検討するために、充填粒子をモデル疑似粒子に変更して金属鉄、 $\text{FeO}$  を凝結材とした酸化実験を行った。また、これらの検討結果に基づき、金属鉄を凝結材とし、融液生成を促進した条件で酸化させることで、鉄系凝結材の酸化に適した条件について検討した。最後に、実際の焼結原料の酸化挙動について検討後、すべての結果を踏まえて鉄系凝結材の焼結プロセスに

適した使用条件を明らかにした。これにより、その酸化反応促進および酸化熱の有効利用を可能にし、焼結プロセスの二酸化炭素排出量削減に資することを目的としている。

#### 参考文献

- 1) 萬谷志郎: 金属化学入門シリーズ 2 鉄鋼製錬, 日本金属学会編, (2000), 18
- 2) J. Umetstu: *Tetu-to-Hagane*, **11**(1925), 393
- 3) T. Shibuya, H. Saito, H. Yanaka, K. Takemoto, K. Yamada and M. Uesugi: *Tetu-to-Hagane*, **68**(1982), s734
- 4) 稲角忠弘: 鋳物工学, 丸善, (1984), 175
- 5) 稲角忠弘: 焼結鋳, 日本鉄鋼協会, (2000), 136
- 6) JFE: Environmental report, (2004), <http://www.jfe-holdings.co.jp/environment/report.html>
- 7) 日本鉄鋼協会 高温プロセス部会 資源エネルギーフォーラム・製鉄フォーラム主催: 「エネルギー革命の鉄鋼へのインパクトと今後の製鉄プロセス」資料, (2014), 111
- 8) 新日鐵住金株式会社: 新日鐵住金 環境・社会報告書 2014, (2014), 16
- 9) M. Oyama, M. Kagawa, A. Nakazono and A. Ishimatsu: *Tetu-to-Hagane*, **59**(1974), s42
- 10) N. Sakamoto, H. Noda, Y. Iwata, H. Saito and T. Miyashita: *Tetsu-to-Hagane*, **73** (1987), 1504
- 11) Y. Hida, J. Okazaki, K. Nakamura, K. Uekawa and N. Kasai: *Tetsu-to-Hagane*, **78** (1992), 1021
- 12) E. Kasai, S. Komarov, K. Nushiro and M. Nakano: *Tetsu-to-Hagane*, **92** (2006), 788
- 13) E. Kasai, T. Sugiyama and Y. Omori: *Tetu-to-Hagane*, **80**(1994), 282
- 14) Y. Hida, M. Sasaki, T. Enokido, Y. Umezu, T. Iida and S. Uno: *Tetu-to-Hagane*, **68**(1982), 400
- 15) K. Higuchi, Y. Takamoto, T. Orimoto, T. Sato, F. Koizumi, K. Shinagawa and H. Furuta: *Shinnittetsu giho*, **384**(2006), 33
- 16) C. Kamijo, M. Hara, Y. Yamaguchi, M. Yoshikawa, J. Kano, M. Matsumura, and T. Kawaguchi: *ISIJ int.*, **53**(2013), 1491
- 17) K. Murakami, K. Sugawara and T. Kawaguchi: *ISIJ int.*, **53**(2013), 1580
- 18) K. Ohno, K. Noda, K. Nishioka, T. Maeda and M. Shimizu: *ISIJ int.*, **53**(2013), 1588
- 19) N. Oyama, Y. Iwami, T. Yamamoto, S. Machida, T. Higuchi, H. Sato, M. Sato, K. Takeda, Y. Watanabe, M. Shimizu and K. Nishioka: *Tetsu-to-Hagane*, **97** (2011), 510.
- 20) H. Yabe and S. Takamoto: *CAMP-ISIJ*, **23**(2010), 935.
- 21) H. Yabe and Y. Takamoto: *ISIJ int.*, **53**(2013), 1625
- 22) T. Kawaguchi and M. Hara: *ISIJ int.*, **53**(2013), 1599
- 23) R. Lovel, K. Vining and M. Dell'Amico: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **116**(2007), 85
- 24) Tze Chean Ooi, Dennis Thompson, David R. Anderson, Ray Fisher, Trevor Fray and Mohammad Zandi: *Combustion and Flame*, **158** (2011), 979
- 25) 田中彰: 戦後日本の資源ビジネス, 名古屋大学出版会, (2012)
- 26) K. Nagano: *Tetsu-to-Hagane*, **90** (2004), 51.
- 27) Y. Hida and N. Nosaka: *Tetsu-to-Hagane*, **78** (1992), 960.
- 28) L. Warell: *Resources Policy*, **41**(2014), 16

- 29) A handbook of world steel statistics 1978, INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, (1978)
- 30) Steel statistic yearbook, world steel ASSOCIATION, (1988, 1998, 2008, 2011)
- 31) 2012 Minerals Yearbook IRON ORE [ADVANCE RELEASE], USGS, (2012)
- 32) 肥田行博、野坂庸二:第 217 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2014), 65
- 33) エネルギー白書 2010, 経済産業省, (2011)
- 34) エネルギー白書 2013: 経済産業省エネルギー資源庁, (2014)
- 35) E. Kasai, H. Taketomi and Y. Omori: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, **40**(1984), 61
- 36) E. Kasai, J. Yagi and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagane*, **70** (1984), 1567
- 37) E. Kasai, J. Yagi and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagane*, **70** (1984), 129
- 38) K. Kojima, K. Nagano, T. Inazumi, T. Kishi and K. Shonada: *Tetsu-to-Hagane*, **56**(1970), 1789
- 39) H. Soma, M. Wajima, Y. Hosotani and K. Tashiro: *Tetsu-to-Hagane*, **68**(1982), 2200
- 40) K. Takidaira, N. Fujii and Y. Konishi: *CAMP-ISIJ*, **8**(1995), 913
- 41) M. Fujimoto, T. Inazumi, Y. Okuno: *CAMP-ISIJ*, **7**(1994), 143
- 42) M. Nakano, T. Yamanaka, N. Hayakawa and M. Nagabuchi: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 16
- 43) R. A. Button and P. -A. Lundh: *Ironmaking and Steelmaking*, **16** (1989), 151
- 44) P. C. Panigrahy, M. A. J. Rigaud and G. S. Hegedus: *Ironmaking and Steelmaking*, **21** (1994), 353
- 45) K. X. Yang and E. Matthews: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 854
- 46) J. Okazaki, Y. Hida and M. Sasaki: *Tetsu-to-Hagane*, **72**(1986), s84
- 47) 斎藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫: JME 材料科学 金属の高温酸化、内田老鶴圃, (1986), 32
- 48) J. M. West 著, 柴田俊夫訳: 腐食と高温酸化, 産業図書, (1983), 154
- 49) K. Fueki: J. Chem. Soc. Japan. *Chem. Industrial Chem.*, **63**(1960), 688
- 50) K. Fueki and S. Kurihara: *Bulletin of the Japan Institute of Metals*, **8**(1961), 20
- 51) M. H. Davies, M. T. Simnad and C. E. Birchnall: *J. Metals*, **3**(1951), 889
- 52) M. Iwase and E. Ichise: *Tetsu-to-Hagane*, **72**(1986), 353
- 53) M. Iwase and E. Ichise: *Tetsu-to-Hagane*, **72**(1986), 720
- 54) M. Onishi, K. Kuwayata, T. Shimozaki and Y. Wakamatsu: *J. Surface finishing*, **41**(1990), 1020
- 55) T. Mishima and M. Sugiyama: *Tetsu-to-Hagane*, **29**(1943), 218
- 56) N. G. Schmahl, H. Baumann and H. Schenck: *Arch. Eisenhüttenwesen*, **29**(1958), 83
- 57) W. K. Chen and N. L. Peterson: *J. Phys. Chem. Solids*, **36**(1975), 36
- 58) J. Paidassi: *Mem. Sci. Rev. Metall*, **54**(1957), 569
- 59) L. Himmell, R. F. Mehl and C. E. Birchenall: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **197**(1953), 827
- 60) G. Garnaud and R. A. Rapp: *Oxidation of Metals*, **11**(1977), 193
- 61) H. Itaya and K. Goto: *Tetsu-to-Hagane*, **59**(1973), 405
- 62) S. Muroi and M. Someno: *Tetsu-to-Hagane*, **58**(1972), 317
- 63) S. Muroi, M. Someno and M. Kobayashi: *Tetsu-to-Hagane*, **58**(1972), 773

## 第2章 低級酸化鉄の酸化速度測定

### 2.1. 緒言

第一章で述べたように、金属鉄を出発とする酸化速度の検討は行われているが<sup>1・6)</sup>、生成物としてウスタイト相のみが考慮される場合が多く、マグネタイト、ヘマタイトの生成層は非常に薄いため十分な検討が行われていない。そのため、鉄系の凝結材を使用する際に、ウスタイトもしくはマグネタイトが主体の場合は既知の酸化速度定数にばらつきがあり<sup>6・8)</sup>、鉄系凝結材の酸化反応予測をするには不十分である。そこで、ウスタイトからマグネタイトと、マグネタイトからヘマタイトへの酸化速度定数を導出し、ウスタイトやマグネタイトの酸化反応挙動を把握することは極めて重要である。

本研究では、固相ウスタイトの酸化速度式の導出を目的とし、1000、1100、1200、1300°Cにおいてウスタイト試料を大気雰囲気中で酸化し、酸化速度を求めた。第一章で触れたように、液相生成を伴う酸化反応は極めて複雑であるため、本章では取り扱わず次章で取り扱うこととする。

### 2.2. 実験方法

#### 2.2.1. 実験試料

酸化鉄試料は厚さ 1.0 mm の金属鉄薄板(Fe: 99.5%)を酸化することで作製した。厚さ 1.0mm の金属鉄板を 25.0×100.0 mm に切り出した薄板 4 枚をホルダにセットし、横型管状炉中で CO: CO<sub>2</sub> = 1: 1 雰囲気下、1100°C で 130 ks 酸化した。その後、生成した酸化物を厚さ方向に等分し、片方の試料を XRD にかけて全体がウスタイトになっていることを確認した。残りの試料は 1μm のダイヤモンドペーストを用いて仕上げ研磨を行うことにより、平滑な表面を確保した。調整したウスタイト試料の厚さは、約 0.85 mm であった。

#### 2.2.2. 実験方法

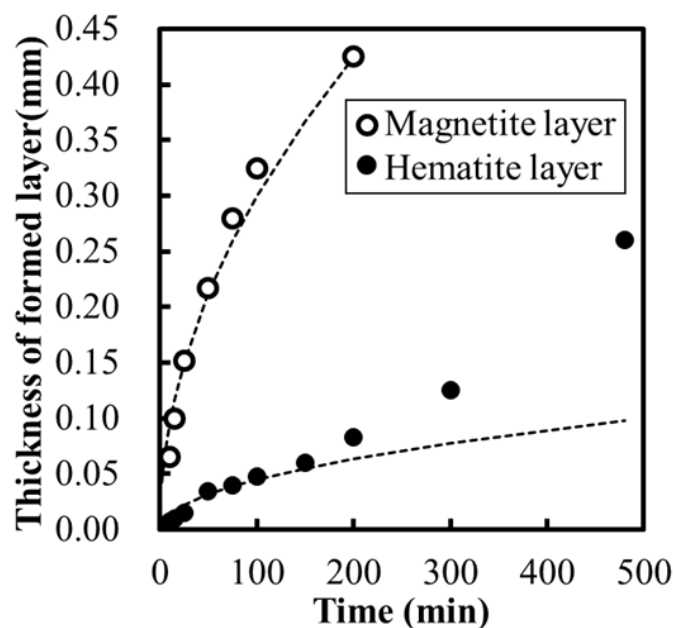
酸化実験は TG-DTA 装置を用いて行った。0.85×4.0×4.0mm に切り出したウスタイト試料を、加工して深さ 1mm 未満にした白金製のセルにのせて熱天秤中に入れ、CO - 50 mol%CO<sub>2</sub> ガス流通下、目的温度まで 40°C/min で予熱を行った。1000、1100、1200、1300°C に到達後、ガスを流量 200 ml/min (線速度: 21cm/min) の N<sub>2</sub> - 21mol%O<sub>2</sub> ガスに切り替え、試料の酸化を開始した。このガス流速以上では酸化反応速度がガス流速に依存せず、ガスの供給律速になっていないことを、予備実験を行い確認している。試料を所定時間酸化させた後、ガスを N<sub>2</sub> ガスに切り替えて急冷した。急冷した試料を樹脂埋め後、断面観察を行い生成物層の厚さを確認することで、各相の生成速度について考察を行った。

### 2.3. 実験結果

#### 2.3.1. 断面観察結果

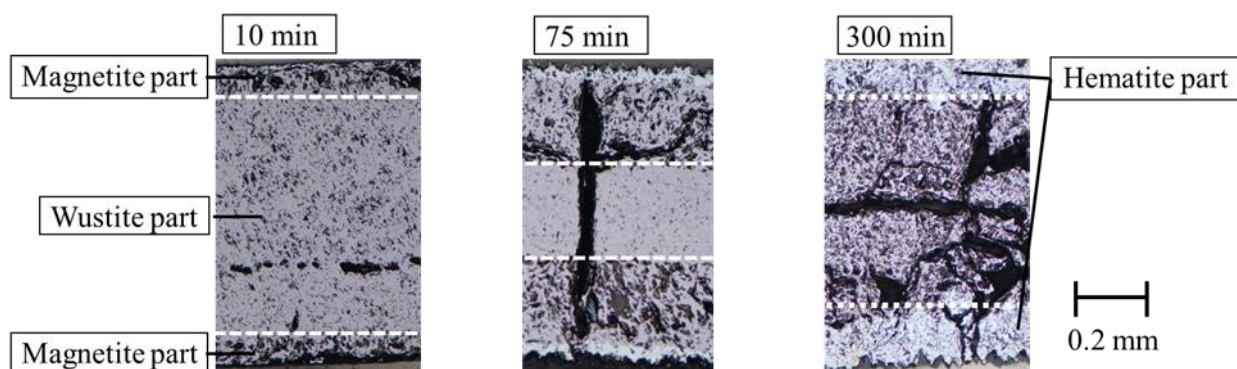
ウスタイト試料の酸化は表面から進行し、マグネタイト、次いでヘマタイトが生成した。そこで、反応後試料の断面観察を行い生成物層の片側厚さ(最大 0.43 mm)を測定することで各段階の反応速度を検討した。1000 °C における試料の酸化に伴う生成物層の厚さの時間変化を Fig. 2.1 に示す。試料の全厚は反応の前後で殆どほとんど変化していなかったため、マグネタイト層の厚さは、ヘマタイト層形成によって減少した影響を考慮するため、マグネタイトとヘマタイト両層の厚さの合算値をパラメータとして使用

した。点線は放物線側に則る範囲でとった近似曲線である。生成するマグネタイト層の厚さは時間の経過とともに増加しており、約 200 min でマグネタイト化が完了している。



**Fig. 2.1 Changes in layer thickness of magnetite formed from wustite and hematite from magnetite at 1000 °C.**

1000 °C での酸化途中で中断した試料の断面写真を Fig. 2.2 に示す。10 および 75 min で中心に確認できる薄い灰色の部分にウスタイト、その外側にある濃い灰色の部分にマグネタイト、75 min や 100 min で外側に認められる白色の部分にヘマタイトである。ウスタイト層は反応の進行とともに薄くなっており、生成物層厚が増加している。マグネタイト層は多孔質であり、かつ大きな割れが認められる。さらに、この割れがヘマタイト層へと続いている部分も確認できる。また、300 min では、その大きな亀裂が試料表面にまで到達している。



**Fig. 2.2 Vertical cross sections of wustite samples oxidized for 10, 75 and 300 min at 1000 °C.**

同様の検討を 1100、1200、1300°C に関しても行った。マグネタイト層とヘマタイト層の層厚変化を Fig. 2.3、2.4 に示す。いずれの条件においても反応開始後 10min 以内では放物線則に従うものの、反応が進む



につれて直線的な変化を示す。これは、1000℃ の時と同様に亀裂が生成したためだと考えられ、試料の断面観察より亀裂発生を確認した。

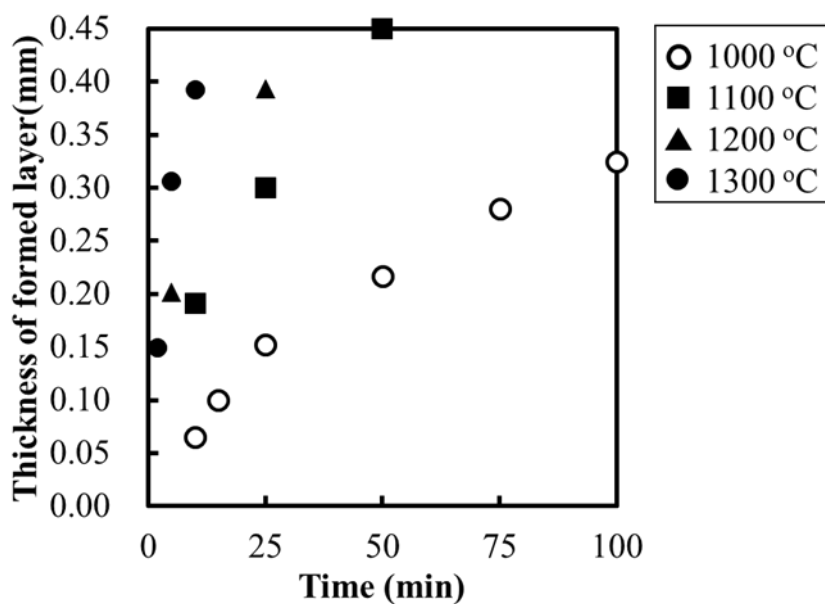


Fig. 2.3 Changes in layer thickness of formed magnetite from wustite with time at 1000, 1100, 1200 and 1300 °C.

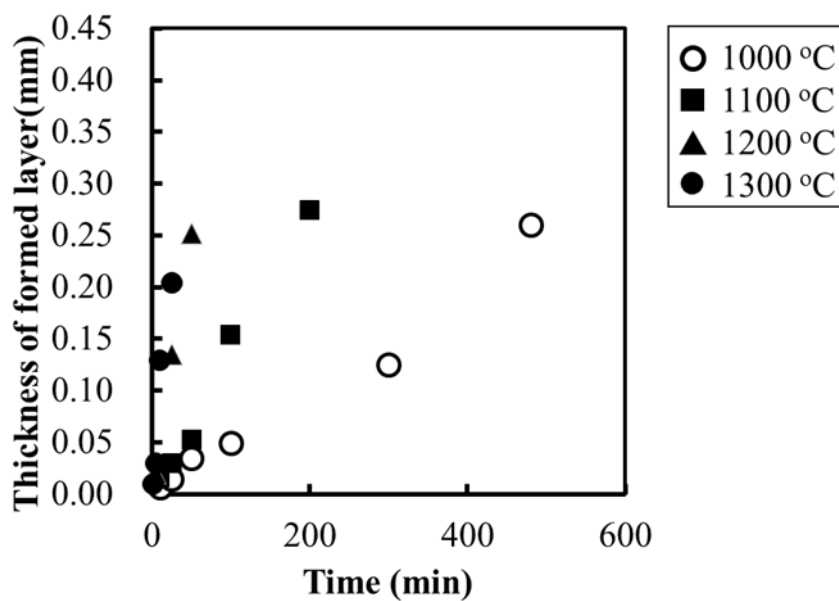


Fig. 2.4 Changes in layer thickness of formed hematite from magnetite with time at 1000, 1100, 1200 and 1300 °C.

## 2.4. 考察

### 2.4.1. 酸化速度定数の導出

マグネタイト層の増加は時間の 1/2 乗に比例、すなわち点線で示す放物線に従うため、第一章で述べたように、緻密な生成物層中の Fe イオンの拡散が律速していると考えられる。ヘマタイト層の増加は、反

応開始後 100 min 程度までは放物線速に従う。しかし、その後放物線則から外れ、反応が加速している。これは反応進行時に生成物相の一部の割れから、酸素が供給されたと考えられる。100 min 以降の反応の加速は、反応が生成物層中の拡散律速から外れたためと考えられる。この結果から、ウスタイトからマグネタイト、ヘマタイトへの酸化は 100 min までは生成物層中の拡散に律速されると考えられる。一般的な焼結プロセス中では、1000°C 以上の状態が維持されるのは数 min 程度<sup>9)</sup>の範囲であるため、放物線則に従う範囲で解析を行うことで焼結中の酸化挙動についての検討を行うことができると考えられる。

第一章で触れたように、この場合の酸化速度係数は、内部に生成物層の密度、反応する際の雰囲気ガス(バルクガス)中の酸素分圧や反応を律速する化学種の濃度、その拡散係数を含んだ値である。反応速度定数がアレニウス則に従う場合は、内部に様々な因子を含んだ見かけの拡散定数として取り扱われる場合がある<sup>10)</sup>。

放物線則が成立する範囲で各温度でのマグネタイト相とヘマタイト相の厚さと時間の 1/2 乗の関係を Fig. 2.5、2.6 に示す。(1.1)式より、これらの傾きは反応速度定数であるとみなせるため、Fig. 2.5、2.6 から反応速度定数を導出し、Fig. 2.7 に第一章で示した既往の研究と共にアレニウスプロットを示す。ウスタイトからマグネタイト、マグネタイトからヘマタイトへの酸化反応速度定数は、いずれも良好な直線関係を示し、アレニウス則に従う関数として取り扱うことが可能と考えられる。得られた反応速度定数の温度依存性を以下に示す。

$$k_{Mag} = 0.43 \cdot \exp(-73300 / R \cdot T) \quad (2.1)$$

$$k_{Hem} = 441 \cdot \exp(-170800 / R \cdot T) \quad (2.2)$$

$k_{Mag}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ 、 $k_{Hem}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ はそれぞれマグネタイト、ヘマタイトの生成反応速度定数、 $R(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ は気体定数、 $T(\text{K})$ は試料温度である。なお、ウスタイトからマグネタイト、マグネタイトからヘマタイトへの反応の活性化エネルギーは、それぞれ  $73.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と  $170.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。この値は一般に反応の活性化エネルギーとして取り扱われるが、本研究では生成物層内の拡散する化学種の濃度や密度も含まれる。

本研究における測定値はマグネタイトの生成は既往 L. Himmel ら<sup>7)</sup>の値に近く、ヘマタイトの生成速度は 1100°C において Garnaud ら<sup>8)</sup>の結果に近い値を示したが、Paidassi<sup>6)</sup>の値とは大きく異なる結果となった。このような結果となった理由は二つ考えられ、一つは層内の欠陥などによる反応の抑制、もう一つが金属鉄層の有無によるウスタイトの反応挙動の違いである。

Himmel らはの酸化速度はマグネタイト試料、ヘマタイト試料と鉄の放射性同位元素を使用して求めた拡散係数から導出した値であり、生成物層中の拡散のみを考慮した計算値である。一方、本実験や Paidassi らの実験はウスタイトまたは純鉄を大気雰囲気下で酸化させ、断面観察による層厚測定から酸化速度を求めた。このため、Himmel らの値と比較した場合に生成物の部分的な剥離や空隙生成によって酸化速度が低くなることはありうると考えられる。本研究のマグネタイトはウスタイト層の表面に生成するため、層内に気孔、亀裂などの欠陥が生成しても界面から  $\text{Fe}^{2+}$ 、電子が供給され、その影響が小さく Himmel らの値と近くなったと考えられる。ヘマタイト層はマグネタイト層の表面にできたため、マグネタイト層内部の欠陥の影響を受け  $\text{Fe}^{2+}$ 、電子が供給されにくい箇所が発生し、Himmel らよりも低い値となったと考えられる。

Paidassi らの実験は金属鉄を大気雰囲気下で酸化させているため、金属鉄とウスタイト層が共存する。

この条件で酸化反応が進行する場合、第一章で述べたように  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面でウスタイトが生成していたと考えられる。一方、本実験では最初に金属鉄をウスタイトまで酸化させたのちに、大気雰囲気下で酸化を行った。この場合、 $\text{Fe}^{2+}$ と電子は金属鉄から供給されないため  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面で  $\text{FeO}$  の生成反応は起きず、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成が起きると予想される。Davis ら<sup>10)</sup>は酸素分圧を制御し、ヘマタイトが生成しない条件で、金属鉄を酸化させて作製したウスタイト試料の酸化実験を行っている。塗布したマーカの挙動から、 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ガス}$  界面において、ともにマグネタイトが成長することを明らかにした。その比は  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面が 80%、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ガス}$  界面が 20%であり、酸素のマグネタイト層を通過する際の  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面での酸化が主体であると述べている。この反応に関しては陽イオン空孔の移動によって起きるとの主張もあり断言できない。しかし、ウスタイト方向へのマグネタイトの成長が主体であることは確かである。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  界面では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成する反応と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が生成する反応の 2 つの反応が起きる可能性が指摘されている。前者は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を介して供給される  $\text{Fe}^{2+}$  イオン、 $\text{Fe}^{3+}$  イオン、電子を消費する反応であり、後者はヘマタイト層を介して  $\text{O}^{2-}$  イオンが供給される場合に起きる反応である。金属鉄が存在する場合、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンと電子が金属鉄から供給されず、 $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  界面での  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成からしか供給されないため、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  界面における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成は遅くなると予想される。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成よりも  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成が速ければ、ヘマタイト層がマグネタイト方向へ成長する。これらの反応において、マグネタイト層はウスタイト層に、ヘマタイト層はマグネタイト層にそれぞれ還元されないため、それぞれの層厚の成長は金属鉄が存在する場合と比較して速くなると考えられる。この考え方に基づくと、Paidassi らの結果との差が説明できると考えられる。

異なる温度で導出されている既往の研究との比較からいずれの結果に関しても近い温度依存性を示している。これらの研究では反応の律速段階を生成物中の拡散としているため、本実験でもこれらと同じく生成物層中の拡散によって律速されると考えられる。以上より、バルクガスが  $P_{\text{O}_2}=0.21$  (atm)、かつ反応が拡散で律速される場合のウスタイトを試料とした場合のウスタイト、マグネタイトの酸化速度と、そのこの温度帯における温度依存性は(2.1)(2.2)式を用いて検討することが出来ると考えられる。

ここで、今回算出した見掛けの拡散係数を基に、放物線則に従う形で各温度でのウスタイト層、マグネタイト層、ヘマタイト層の厚さを以下の(2.3)(2.4)(2.5)式で計算した。

$$H_{\text{Wus}} = H_i - \sqrt{2 \cdot k_{\text{Mag}} \cdot t} \quad (2.3)$$

$$H_{\text{Mag}} = \sqrt{2 \cdot k_{\text{Mag}} \cdot t} - \sqrt{2 \cdot k_{\text{Hem}} \cdot t} \quad (2.4)$$

$$H_{\text{Hem}} = \sqrt{2 \cdot k_{\text{Hem}} \cdot t} \quad (2.5)$$

ここで、 $H_{\text{Wus}}$ 、 $H_{\text{Mag}}$ 、 $H_{\text{Hem}}$ (cm)はウスタイト、マグネタイト、ヘマタイトの厚さ、 $H_i$ (cm)は試料の初期厚さ、 $k_{\text{Mag}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $k_{\text{Hem}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )は(2.1)、(2.2)式で示したマグネタイト、ヘマタイトの反応速度定数、 $t$ (s)は反応時間である。上記で計算した結果を実測値と比較して Fig. 2.8 - 2.11 に示す。実測値と計算値は良好な一致を示しているため、(2.1)、(2.2)式により本実験の酸化挙動を再現可能と考えられる。

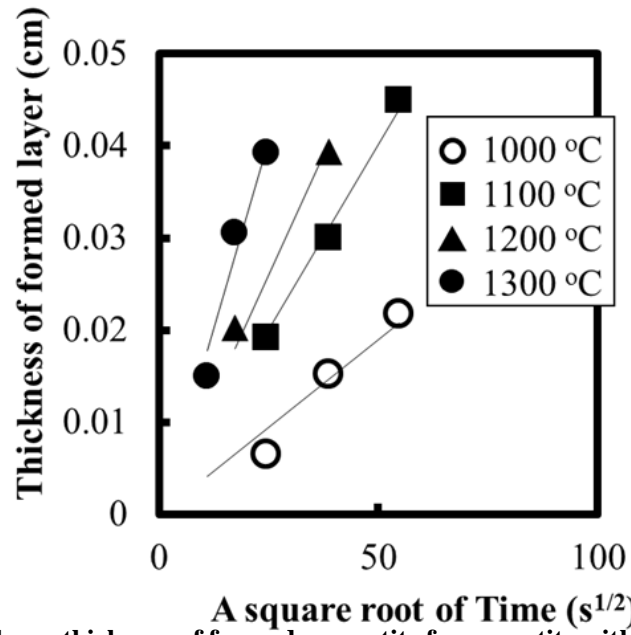


Fig. 2.5 Change in layer thickness of formed magnetite from wustite with a square root of time at 1000, 1100, 1200 and 1300 °C.

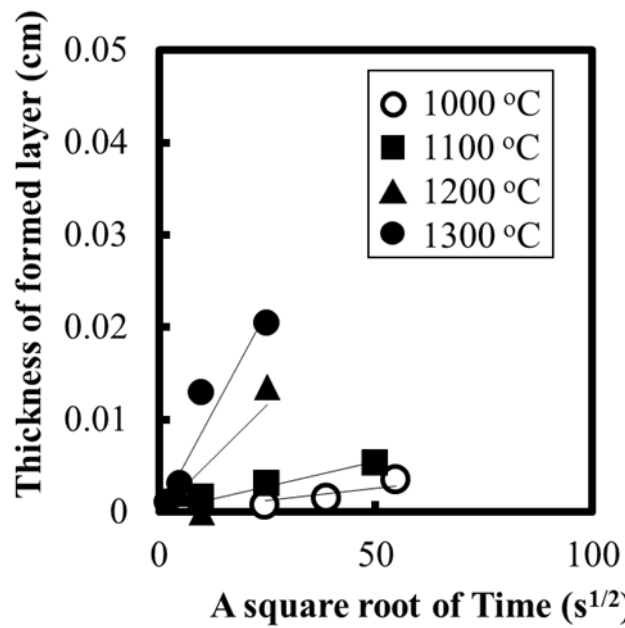


Fig. 2.6 Change in layer thickness of formed hematite from magnetite with a square root of time at 1000, 1100, 1200 and 1300 °C.

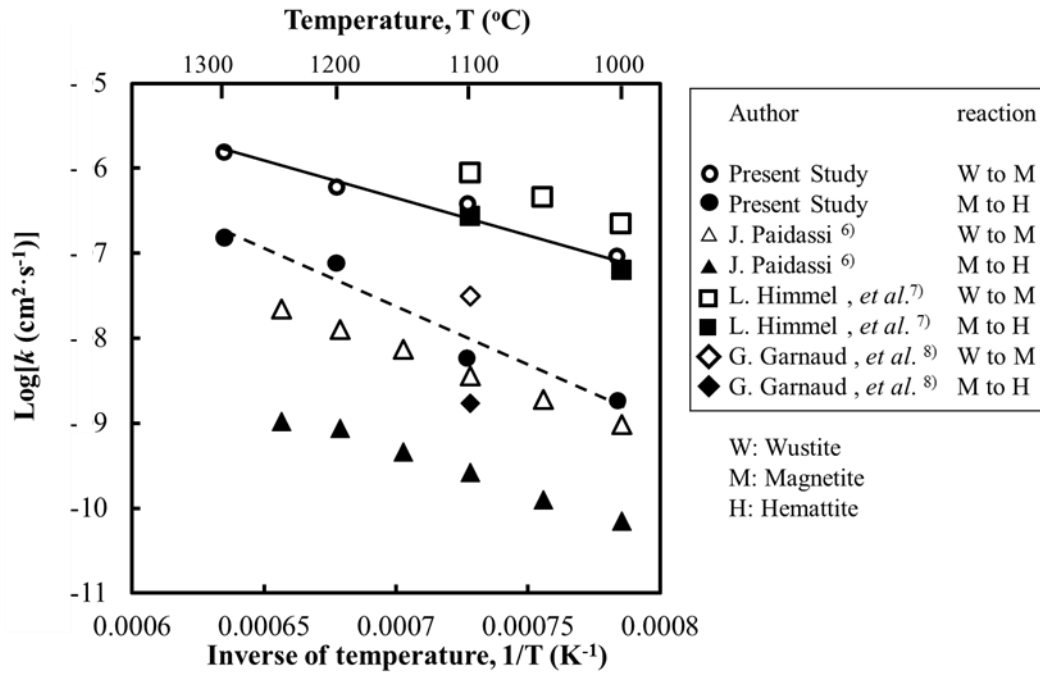


Fig. 2.7 Change in reaction rate constant in iron oxide layer with temperature.

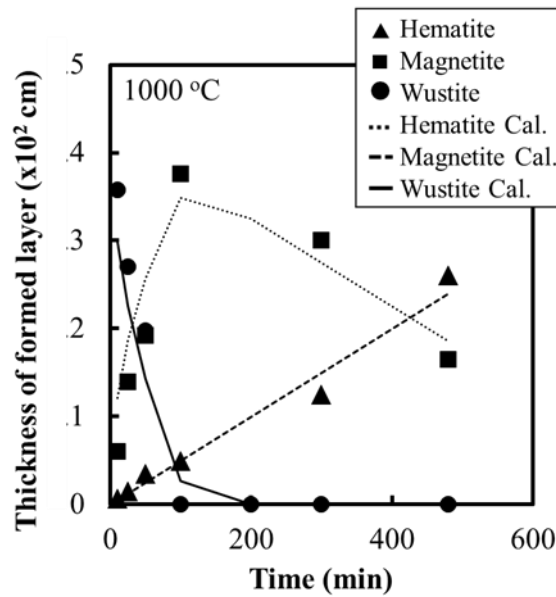


Fig. 2.8 Change in reaction thickness of formed layer of wustite, magnetite and hematite with time at 1000 °C.

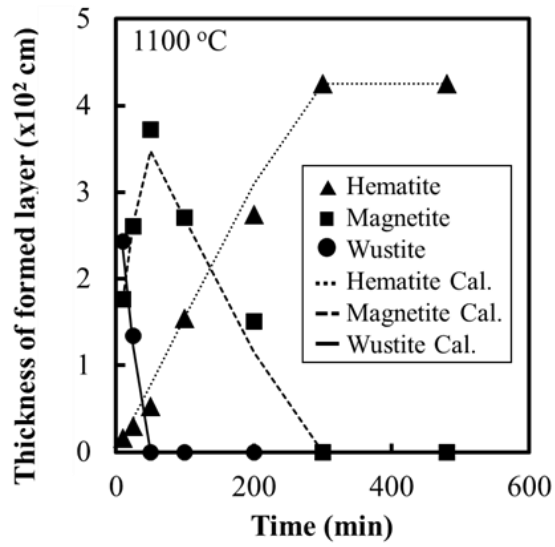


Fig. 2.9 Change in reaction thickness of formed layer of wustite, magnetite and hematite with time at 1100 °C.

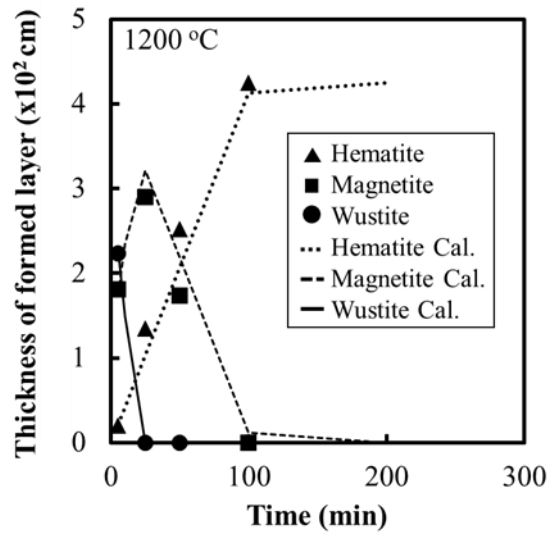
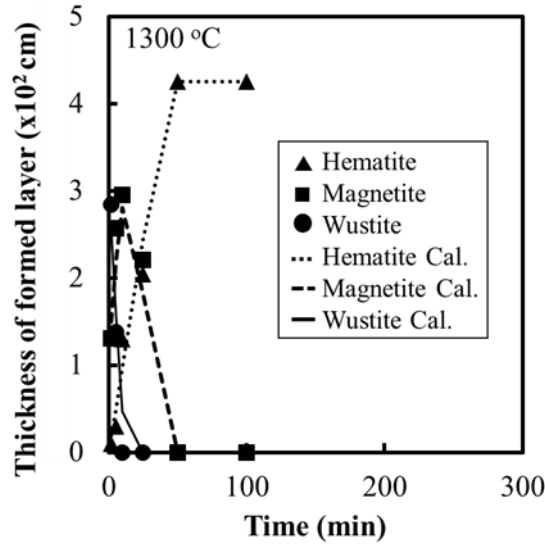


Fig. 2.10 Change in reaction thickness of formed layer of wustite, magnetite and hematite with time at 1200 °C.



**Fig. 2.11 Change in reaction thickness of formed layer of wustite, magnetite and hematite with time at 1300 °C.**

#### 2.4.2. 固相を介した鉄系凝結材の酸化反応挙動の予測

2.4.1.で導出した反応速度定数を用いて、空気組成  $P_{O_2} = 0.21$  (atm)におけるマグネタイト粒子の酸化挙動を検討した。マグネタイト粒子は表面からヘマタイトに変化していくと仮定すると、その変化は(2.6)式で計算できる。粒子の反応率は(2.7)式を用いて計算した。

$$r = \sqrt{2 \cdot k_{Hem} \cdot t} \quad (2.6)$$

$$R = 1 - \left( \frac{r_0 - r}{r_0} \right)^3 \quad (2.7)$$

ここで、 $r(m)$ はマグネタイト部分の粒径、 $k_{Hem}(cm^2 \cdot s^{-1})$ はヘマタイトの生成反応速度係数、 $t(s)$ は反応時間、 $R(-)$ はマグネタイト粒子の反応率、 $r_0(m)$ はマグネタイト粒子の初期粒径である。

粒径 0.05 - 5.00 mm の範囲で、温度 1100、1200、1300 °C において 1 min 間反応させた際の反応率とマグネタイト粒子径の関係の計算結果を Fig. 2.12 に 5min の場合の結果を Fig. 2.13 に示す。反応率は、全ての  $Fe^{2+}$ が  $Fe^{3+}$ に変化した場合を 1 とした。どの温度、反応時間でも、粒径が 1 mm 以上のマグネタイト粒子の反応率は、極めて小さい。粒径が 0.1 mm 以下で 1300 °C の場合、反応率は 1min の反応で 0.5 を超え、5min の反応で 1 に達し、それ以外の条件では反応率は 1 に到達しなかった。これは、高い反応率を得るためには、微粉化と高温における酸化が必要であることを示す。

この結果は、マグネタイトの酸化反応が固体生成物層中の拡散で律速される場合、その酸化熱を利用できる条件が限定されていることを示唆する。ここで、今後増加が予想されるマグネタイト鉱石は微粉のマグネタイト精鉱となる可能性が高い。これは熱源として利用できる可能性が考えられる。

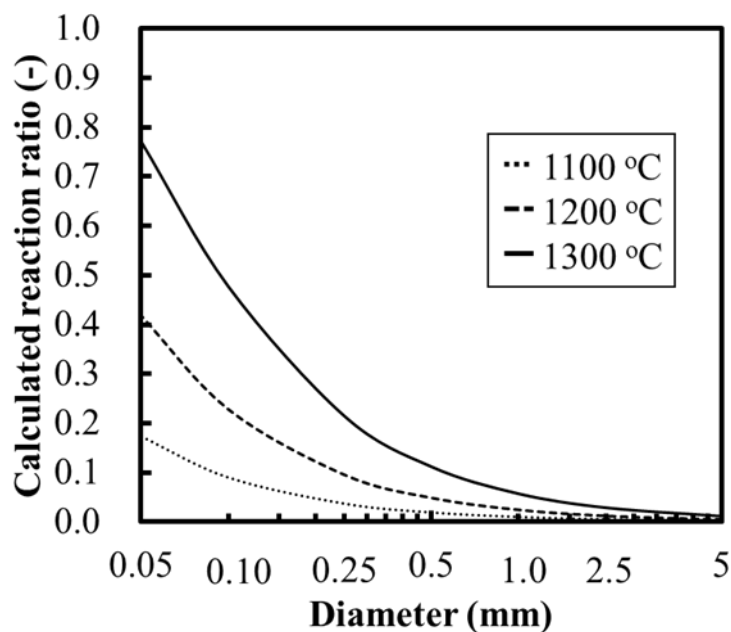


Fig. 2.12 Change in calculated reaction ratio of magnetite particle with diameter reacted for 1 min at 1100, 1200 and 1300 °C.

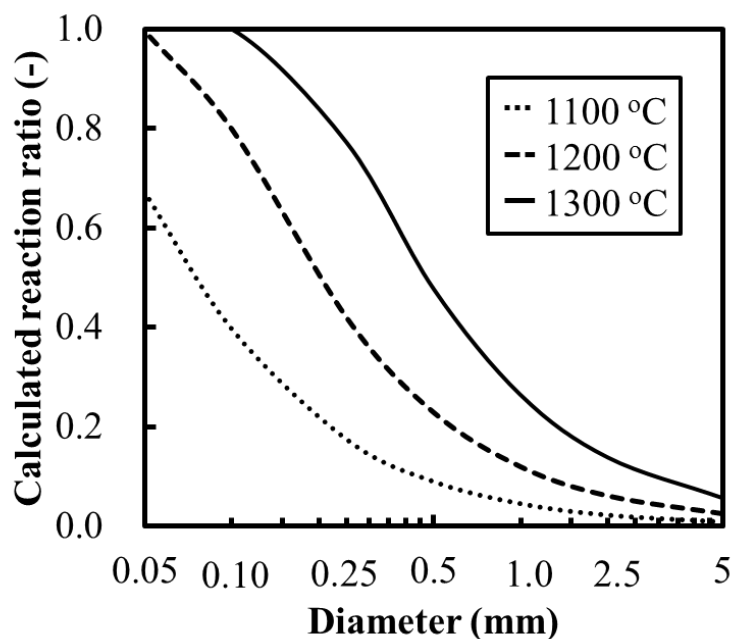


Fig. 2.12 Change in calculated reaction ratio of magnetite particle with diameter reacted for 5 min at 1100, 1200 and 1300 °C.

## 2.5. 結言

ウスタイト試料の酸化実験を、大気雰囲気下、1000、1100、1200、1300°C において行い、以下の結果を得た。

1. ウスタイトの酸化反応速度は、焼結層温度履歴に相当する温度および時間の範囲内では放物線則に従って変化する。これは、反応は生成物層中の物質拡散に律速されることを示す。
2. マグネタイト、ヘマタイトの酸化反応に対する酸化速度定数をそれぞれ以下のように定式化した。



$$k_{Mag} = 0.43 \cdot \exp(-73300 / R \cdot T) \quad (2.1)$$

$$k_{Hem} = 441 \cdot \exp(-170800 / R \cdot T) \quad (2.2)$$

3. 上記酸化速度定数を用いてマグネタイト粒子の反応率を推算し、検討したところ、典型的な焼結層内温度履歴条件において高い酸化反応率を得るためには、100 $\mu$ m 以下の微粒子にする必要があることを確認した。

#### 参考文献

- 1) 斎藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫: JME 材料科学 金属の高温酸化、内田老鶴圃, (1986), 32
- 2) J. M. West 著, 柴田俊夫訳: 腐食と高温酸化, 産業図書, (1983), 154
- 3) T. Mishima and M. Sugiyama: *Tetsu-to-Hagane*, **29**(1943), 218
- 4) N. G. Schmahl, H. Baumann and H. Schenck: *Arch. Eisenhüttenwesen*, **29**(1958), 83
- 5) W. K. Chen and N. L. Peterson: *J. Phys. Chem. Solids*, **36**(1975), 36
- 6) J. Paidassi: *Mem. Sci. Rev. Metall*, **54**(1957), 569
- 7) L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **197**(1953), 827
- 8) G. Garnaud and R. A. Rapp: *Oxidation of Metals*, **11**(1977), 193
- 9) N. Oyama, Y. Iwami, T. Yamamoto, S. Machida, T. Higuchi, H. Sato, M. Sato, K. Takeda, Y. Watanabe, M. Shimizu and K. Nishioka: *Tetsu-to-Hagane*, **97** (2011), 510.
- 10) M. Onishi, K. Kuwayata, T. Shimosaki and Y. Wakamatsu: *J. Surface finishing*, **41**(1990), 1020
- 11) M. H. Davies, M. T. Simnad and C. E. Birchnall: *J. Metals*, **4**(1953), 1250

## 第3章 金属鉄凝結材のアルミナ充填層中での反応

### 3.1. 緒言

前章ではウスタイト粒子の酸化速度定数を導出し、大気雰囲気下の酸化反応は生成物層内の拡散に律速されることを確認した。また、マグネタイト、焼結層内に想定される温度パターンにおいて 0.1mm 以下でなければ十分に酸化しないと明らかにした。一方、実際の焼結層内では、一部の酸化鉄が CaO 等フラックスと共に液相を生成するため、融液中の二価鉄の酸化についての検討が必要である。

鉄系凝結材の熔融により生じる FeO 系の融液は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および Pt 系のるつぼのいずれとも濡れ性が良く、るつぼ内壁全体に広がり表面積が拡大する。このため、融液表面基準の酸化速度の推定が難しくなり、速度定数の導出は困難である。そこで、本研究では、従来焼結試料層中のコークスの燃焼挙動を把握するために用いられた手法<sup>1)</sup>に準じ、アルミナ球充填層内における酸化速度を検討した。凝結材として鉄系凝結材の中では単位重量当たりの発熱量が最も大きい金属鉄を選択した。

### 3.2. 実験方法

#### 3.2.1. 実験試料

粒径 0.5 - 1.0, 1.0 - 2.0 および 2.0 - 3.8 mm の金属鉄粒子(純度: 99.9 mass%)を凝結材試料とした。以降、これらを小粒径(Small size)、中粒径(Medium size)および大粒径(Large size)と記述する。小粒径、中粒径は金属粒子試薬(高純度化学製、純度 99.9%)を、大粒径は金属球試薬(高純度化学製、純度 98%)をそれぞれふるい分けし、所定の粒度に調整した。なお、粒径 0.5 mm 以下の粒子は、試料層から脱落する可能性があるため、本研究の対象範囲としなかった。

#### 3.2.3. アルミナ球充填層中での反応試験方法

Fig. 3.1 に実験装置(以後、焼結シミュレータと呼ぶ)の概略<sup>1)</sup>を示す。内径 35 mm のアルミナ製反応管内に 2 mmφの球形アルミナ球と凝結材粒子の混合物を層高 20 mm となるよう充填し、試料層とした。試料層上方にはガスを予熱するために、下方には溶融試料の滴下を防止するため、それぞれ高さ 50 mm および 20 mm のアルミナ粒子(2 mmφ)充填層を設けた。

まず、凝結材の酸化を防止するために少量の  $\text{N}_2$  ガスを流通させながら加熱し、その後ガス流速を  $4.5 \times 10^{-1} \text{ Nm} \cdot \text{s}^{-1}$  に調整した。層内温度が設定予熱温度で定常となった後、流通ガスを同一流量に制御した  $\text{N}_2 - 21\% \text{O}_2$  混合ガスに切り替えた。実験中は、試料層中心部および試料層と下部アルミナ球層の境界の位置に装入した熱電対により層内温度(それぞれ試料層の中心温度、下部温度と呼ぶ)を、またガス分析計により排出ガス中の  $\text{O}_2$  濃度を連続的に測定した。

小粒径と大粒径は予熱温度 900°C で実験を行い、中粒径の金属鉄粒子は予熱温度を 700、800、900、1000°C とし実験を行った。金属鉄粒子は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  まで酸化するとし、試料層中の凝結材量は発生する熱量が 26 g の ACP にコークスを 1.3 g 混合したときを基準として、同一熱量になるよう調整し、6.1 g とした。

本研究の実験条件を Table 3.1 に示す。Table 中の粒径 1.0 - 2.0mm、予熱温度 900°C の実験条件は粒径を変化させた実験の際の Medium size の実験条件である。

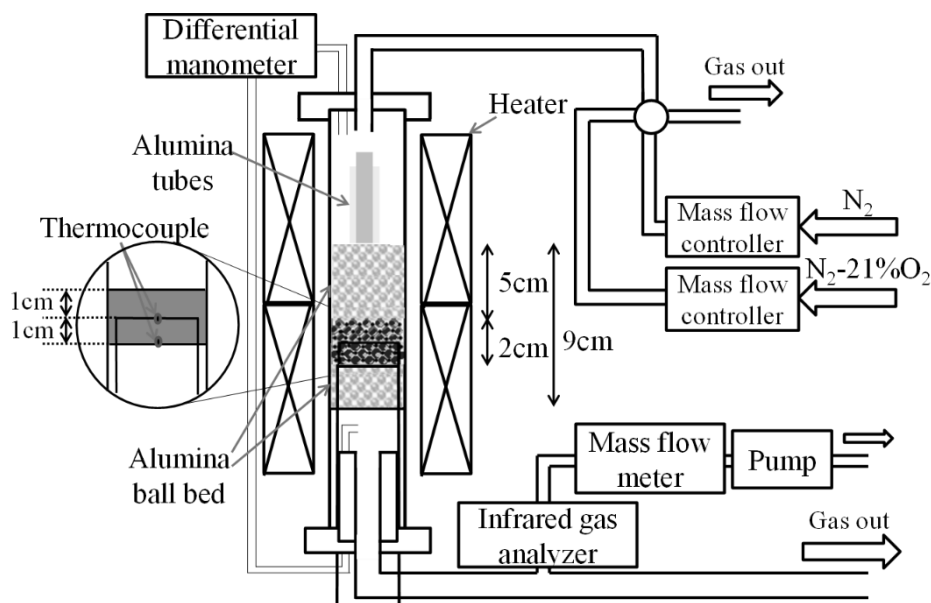


Fig. 3.1 Schematic diagram of the sintering simulator.

Table 3.1 Experimental conditions

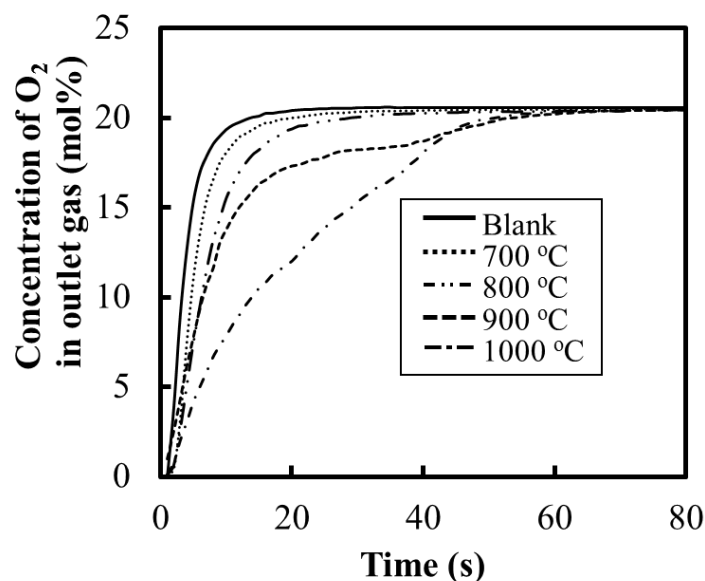
Sample name	Diameter(mm)	Preheating temperature(°C)
700°C	1.0 - 2.0	700
800°C	1.0 - 2.0	800
900°C	1.0 - 2.0	900
1000°C	1.0 - 2.0	1000
Small size	0.5 - 1.0	900
Large size	2.0 - 3.8	900

### 3.3. 実験結果

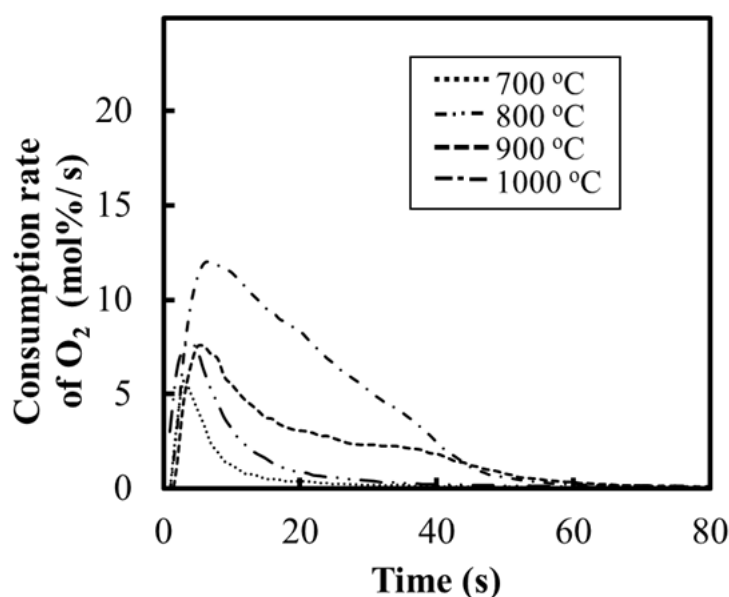
#### 3.3.1. 予熱温度の影響<sup>2)</sup>

粒径 1.0・2.0mm の金属鉄粒子を凝結材とし、予熱温度を変化させた場合の  $N_2 - 21\%O_2$  混合ガスに切り替え後の排ガス中酸素濃度および後述する方法で推算した酸素消費速度の時間変化を Fig. 3.2、3.3 にそれぞれ示す。図中の Blank はアルミナ球のみを充填した際の排ガス中酸素濃度の変化である。金属鉄粒子の酸素消費速度は各時間における Blank と各条件の酸素濃度の差から算出した値である。予熱温度の上昇に伴い、酸素消費速度が増加する。予熱温度 700°C および 800°C では反応開始後それぞれおよそ 20s および 30s で酸素消費速度はほぼ 0 であり、その後の変化もほとんど認められないことから、金属鉄粒子の反応はこの時点でほとんど終了したといえる。予熱温度が 900°C の場合は、反応開始後数秒後までは低予熱温度の場合と同様に、急激な酸素消費速度の増加を示すが、その後一旦、酸素消費速度の変化は小さくなる。しかし、約 40s から再び減少を開始し、60s 付近でほぼ 0 となる。予熱温度 1000°C で

は、酸素消費のピーク値が他の条件よりも高い。



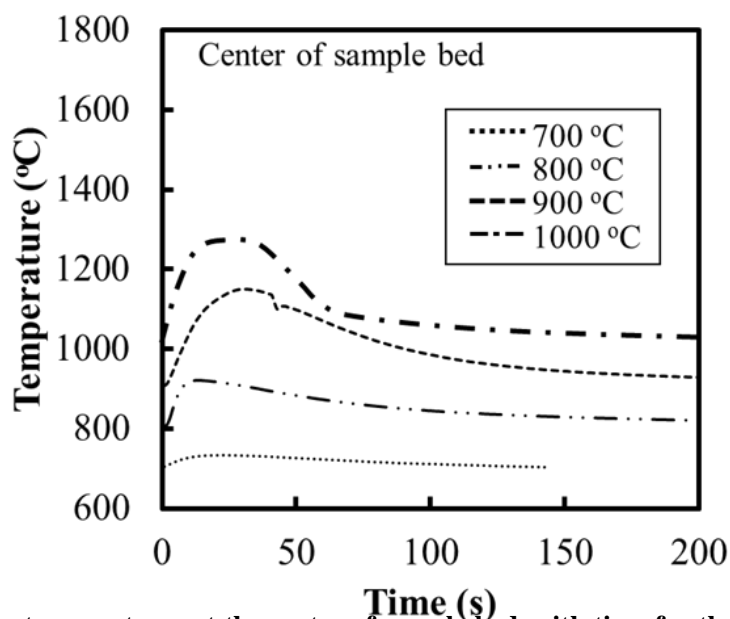
**Fig. 3.2** Changes in concentration of  $O_2$  in outlet gas with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different pre-heating temperatures<sup>2)</sup>.



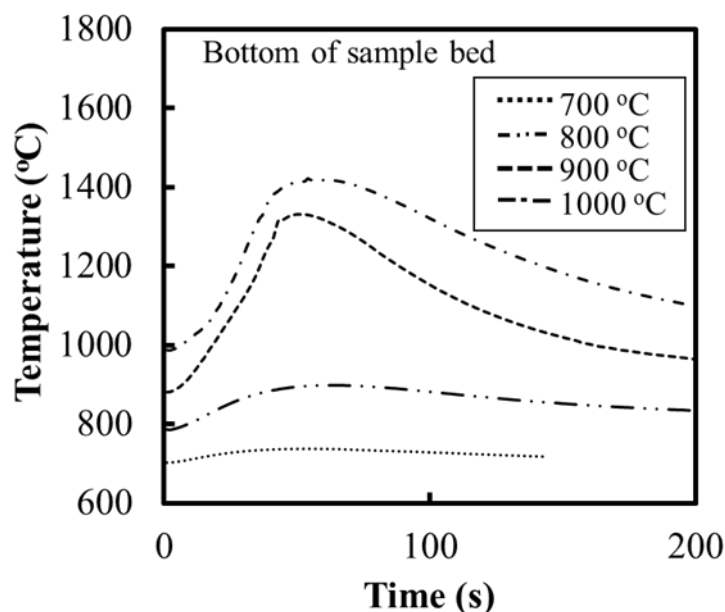
**Fig. 3.3** Changes in consumption rate of  $O_2$  with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different pre-heating temperatures<sup>2)</sup>.

各条件における試料層中心部と下部の温度変化を Fig. 3.4、3.5 にそれぞれ示す。予熱温度が 700°C の場合、試料層中心温度および、下部はおよそ 20°C しか上昇せずほぼ変化しない。いずれの予熱温度においてもピークを示すが、予熱温度の上昇とともに長時間側へシフトする傾向がある。試料層中心温度と下部のピークは予熱温度 800°C の時それぞれ 10s で 920°C と 60 s で 900°C であり、予熱温度 900°C の時それぞれ 30s で 1160°C と 50s で 1330°C であり、予熱温度 1000°C の時それぞれ 30s で 1280°C と 55s で 1410°C となる。試料層下部では中心より昇温速度は小さい。予熱温度 900°C、1000°C の場合、試料層中心温度のピークは約 250°C、下部温度のピークは約 300°C、それぞれ予熱温度よりも高い。こ

これらの差は予熱温度が 700°C, 800°C の場合よりも、明らかに大きい。



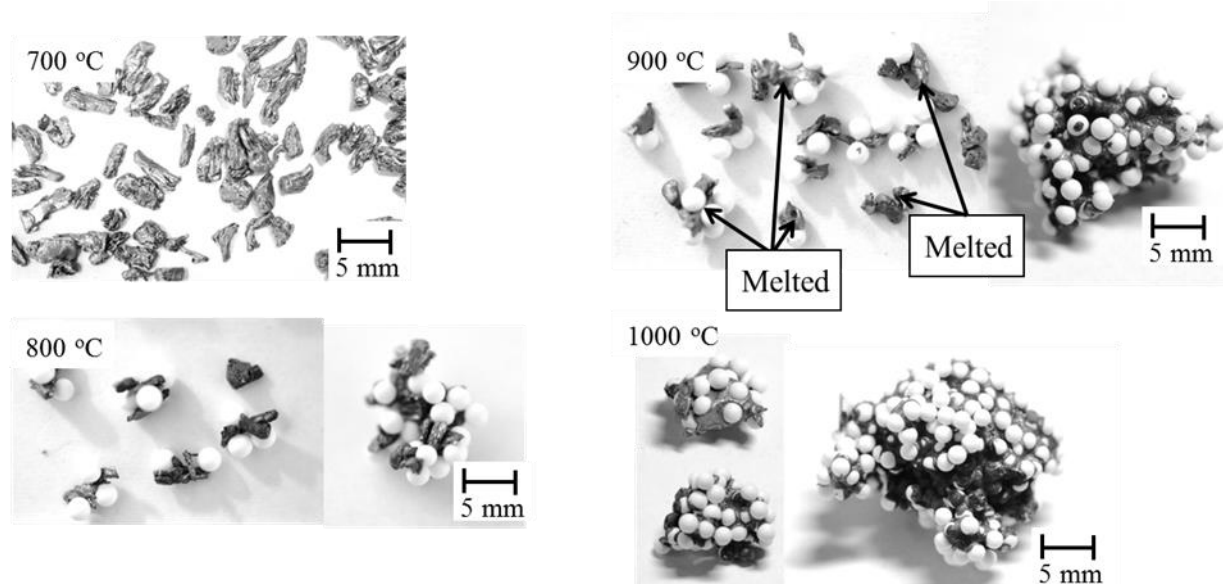
**Fig. 3.4** Changes in temperatures at the center of sample bed with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different pre-heating temperatures<sup>2)</sup>.



**Fig. 3.5** Changes in temperatures at bottom of sample bed with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different pre-heating temperatures<sup>2)</sup>.

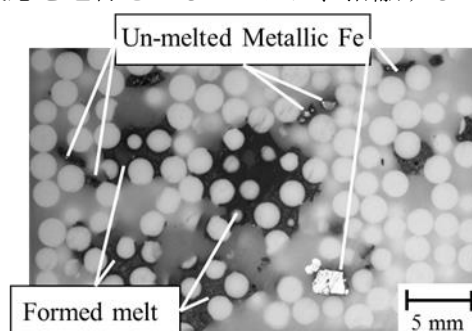
実験後に取り出した凝結材粒子の外観写真を Fig. 3.6 に示す。予熱温度が 700°C の場合、凝結材の形状は変化しておらず、粒子表面が黒色に変色している。予熱温度 800°C では、700°C の場合と同様に凝結材表面の変色が確認され、凝結材粒子同士やアルミナ球と凝結材とで結合し、凝集体が生成している。予熱温度 900°C の場合は 3 種類の形態が存在した。第 1 は図の左側にある粒子群であり、800°C の場合と同様に凝結材やアルミナ球との結合が進行しているが、大きな形状変化は認められない。第 2 は図中に矢印で示した粒子であり、粒子単体で熔融しアルミナ球に付着している。これらは、丸みを帯びた粒子

形状をしているため、形状が変化する量の融液が生成したと判断することが出来る。第 3 は図の右側に示した直径 10 mm を超える粒子であり、多くのアルミナ球と凝結材が集まり凝集体を形成している。すなわち、凝結材の溶融と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子との凝集が進行している。一方、予熱温度が  $1000^\circ\text{C}$  では、低予熱温度の場合と異なり、未凝集の凝結材粒子は確認できず、大きな凝集体を形成している。



**Fig. 3.6 Metallic iron particles used as agglomeration agent after reaction obtained for the cases of different preheating temperatures<sup>2)</sup>.**

予熱温度  $900^\circ\text{C}$  で得られた試料層の断面写真を Fig. 3.7 に示す。試料層中心部に生成した融液(図中央)は凝集し、粗大な粒子を形成している一方、その外側には凝集した粒子は認められない。外側で観察される未溶融の凝結材の外殻層は黒色に変色しているが、その内部は金属光沢を示していることから、これらの粒子の酸化は進んでいないことが分かる。一方、溶融した凝結材中には、金属鉄相が認められない。以上の結果は、金属鉄の酸化反応を進行させるためには、溶融する必要があることを示している。

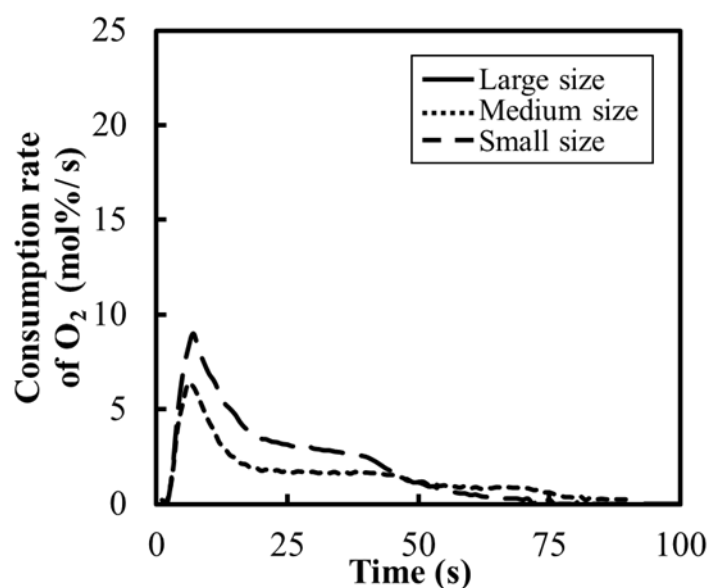


**Fig. 3.7 Vertical cross-section of sample bed after reaction obtained using metallic iron particle with preheating temperature of  $900^\circ\text{C}$ <sup>2)</sup>.**

### 3.3.2. 金属鉄粒子の酸化反応に対する粒径の影響

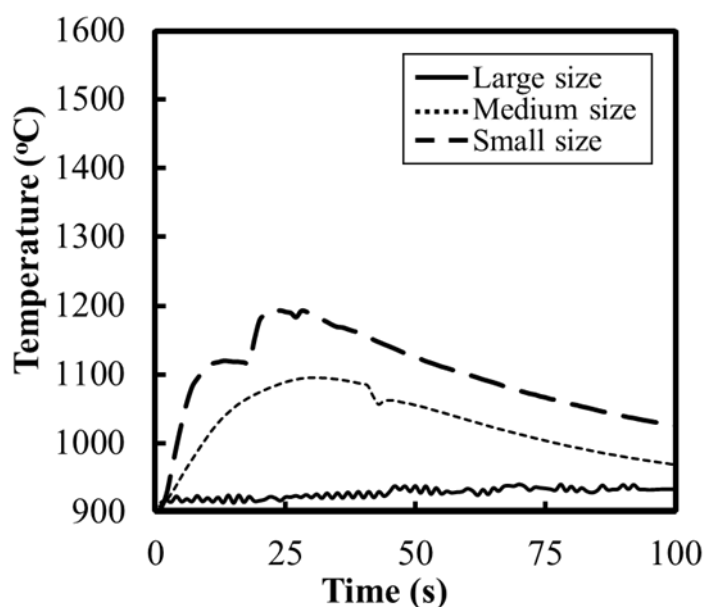
予熱温度  $900^\circ\text{C}$  で金属鉄粒子の粒径を変化させて得られた酸素消費速度の時間変化を Fig. 3.8 に示す。大粒径では、酸素消費が確認されず、酸素消費速度は 0 となった。中粒径、小粒径の場合は、初期に酸素

消費速度が上昇し、10s 程度でピークを示す。ピークの値は小粒径の方が高い。

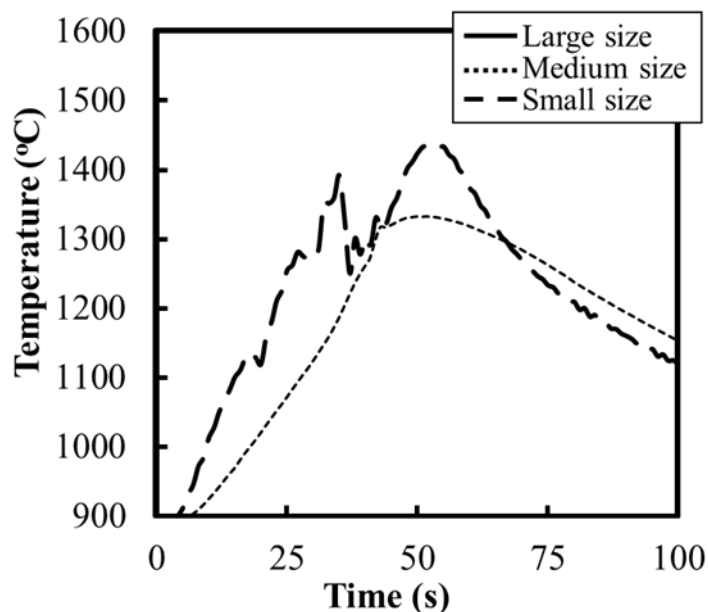


**Fig. 3.8 Changes in consumption rate of O<sub>2</sub> with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different iron particle size.**

予熱温度 900°C で粒径を変化させた実験を行い得られた試料層の中心温度および下部温度変化をそれぞれ Fig. 3.9、3.10 に示す。大粒径の場合は試料層の中心温度、下部温度共にほとんど変化しない。中粒径、小粒径の場合、各温度は上昇しピークを示した後に低下する。温度上昇は中心、下部共に小粒径の方が顕著であり、ピークまでの時間は短い。

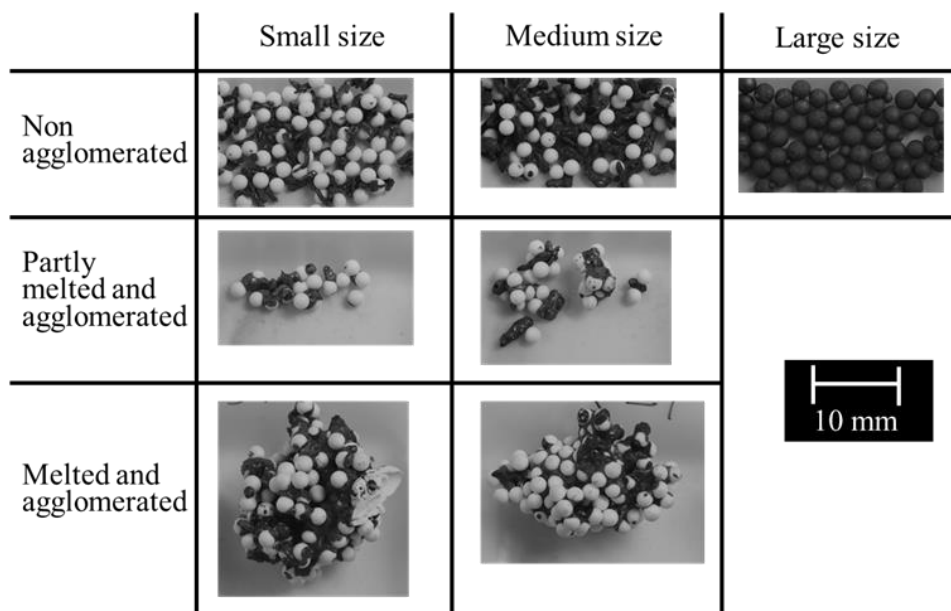


**Fig. 3.9 Changes in temperatures at the center of sample bed with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different iron particle size.**



**Fig. 3.10** Changes temperatures at the bottom of sample bed with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent with different iron particle size.

予熱温度 900°C において各粒径で行った実験後の各試料の外観写真を Fig. 3.11 に示す。小粒径では前述の予熱温度 900°C の場合(粒径 1.0 -2.0mm、中粒径と等しい)と同様に 3 種の形態が確認された。これは、中粒径の場合と同様に熔融を伴う反応が起きていたことを示している。一方で、大粒径のものは、融液生成が確認されず表面の変色のみが確認された。この変化は、中粒径で予熱温度を 700°C にした時と類似している。また、大粒径では酸化反応が進行しないことから、表面は酸化し発熱するが、凝結材温度が融液生成温度まで上昇しなかったと考えられる。そのため、表面の固相酸化物により酸化反応が抑制され、反応が終了したと考えられる。



**Fig. 3.11** Metallic iron particles used as agglomeration agent after reaction obtained for the cases of different diameters.



### 3.4. 考察

#### 3.4.1. 熔融が反応に与える影響の検討

融液生成が確認できなかった予熱温度 700、800°C の場合、酸素消費が顕著に小さく、大量の融液生成が確認された予熱温度 900、1000°C の場合には金属鉄の酸化反応が進行していた。また、予熱温度 900°C で粒径を変更した実験結果から、大粒径では粒径 1.0・2.0mm の場合の予熱温度 700、800°C の結果と同様に、表面のみが酸化し酸素消費や層内の温度上昇が確認できなかった。予熱温度 900°C の小粒径では融液の生成と酸素消費、温度上昇が確認できた。これらの結果は、融液の生成と金属鉄凝結材の酸化反応の継続が密接な関係にあることを示唆している。

予熱温度を変更した場合の凝結材の熔融と酸化反応の関係を検討するために、各温度での中粒径の金属鉄の反応後試料の表面および熔融した場合は融液中に生成したウスタイト、ヘマタイト、マグネタイトの存在比を XRD の内部標準法により求めた。なお、予熱温度 900°C の場合は、未熔融、単体で熔融、および凝集したものの 3 種類について実施した。その結果を Fig. 3.12 に示す。Fig. 3.6 より、反応後試料が形状変化を示さない予熱温度 700°C および予熱温度 800°C の時、主要生成物層は FeO であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は確認されない。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の比率は共に低い、800°C の場合の方が存在比は高い。これは、予熱温度 700°C の場合よりも反応中に高温に到達するため、わずかでも酸化反応が促進されたためと考えられる。予熱温度 900°C で未熔融の凝結材の主要生成物も FeO であるが Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も確認された。単体で熔融したものは、未熔融の場合と比較すると FeO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は減少しており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が増加している。凝集したものは、さらに Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が増加している。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合も高く、より酸化が進行したことを示している。予熱温度が 1000°C の場合は、900°C の凝集したものと比較すると、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が減少し Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が増加している。これは、常圧大気中で凝結材が反応中に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に分解する温度である 1358°C を越えたためと考えられる。以上の結果から、熔融箇所の酸化反応が未熔融部よりも進行しており生成物層の熔融と酸化反応の進行は密接な関係があると言える。

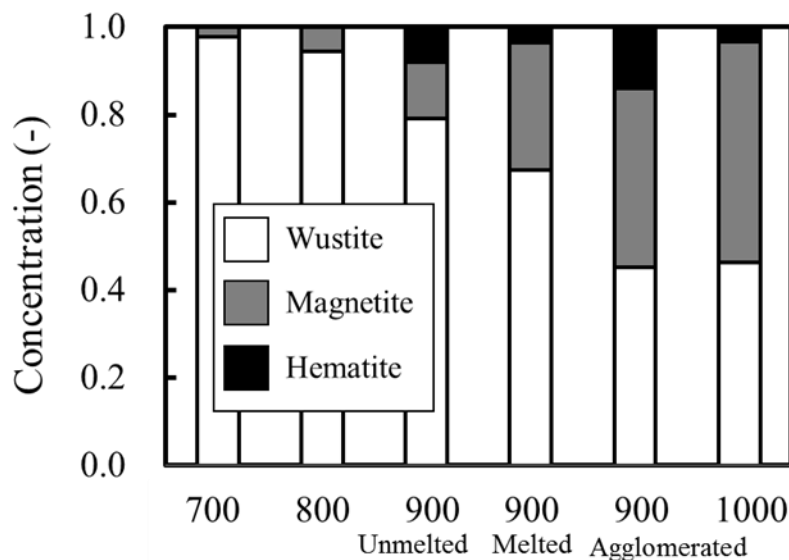


Fig. 3.12 Compositions of oxide layers formed on the metallic iron particles for the cases of different pre-heating temperatures<sup>2)</sup>.

### 3.4.2. 金属鉄凝結材表面の溶融の可能性の検討<sup>2)</sup>

金属鉄を凝結材とした場合に生成する主要相は FeO であった。一方で反応進行には凝結材表面での生成物相の溶融が重要であることも分かったが、FeO の溶融との関係が明確でない。本研究での試料層温度は試料層中に設置した被覆熱電対の温度であり、厳密には近傍に存在する凝結材の温度ではない。そこで、消費された酸素量から、生成物が全て FeO と仮定した場合の反応熱とガス相への抜熱を考慮した凝結材の温度を、以下に示す凝結材の熱収支式を用いて 1s ごとに計算した。

$$\frac{\partial(m_s C_s T_s)}{\partial t} = a_s h_p (T_g - T_s) + R_s \Delta H_{FeO} \quad (3.1)$$

ここで、 $m_s$ は凝結材重量(g)、 $C_s$ は凝結材比熱( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )、 $T_s$ は凝結材温度( $^\circ\text{C}$ )、 $t$ は時間(s)、 $a_s$ は試料層内凝結材表面積( $\text{m}^2$ )、 $h_p$ はガス-凝結材間の熱伝達係数( $\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )、 $T_g$ はガス相温度の測定値( $^\circ\text{C}$ )、 $R_s$ は凝結材の酸素消費速度の測定値( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $\Delta H_{FeO}$ はFeOの生成熱( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )である。また、熱伝達係数 $h_p$ は以下の式から求めた。

$$h_p = \frac{\lambda_g \cdot \left(2 + 0.6 \cdot (u_g \cdot d_s \cdot \rho_g / \nu_g)^{1/2} \cdot (\nu_g \cdot C_g / \lambda_g)^{1/3}\right)}{d_s} \quad (3.2)$$

ここで、 $\lambda_g$ は熱伝導率( $\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )、 $u_g$ はガスの線速度( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $d_s$ は凝結材粒径(m)、 $\rho_g$ はガス密度( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )、 $\nu_g$ はガス粘度( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $C_g$ はガスの比熱( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )である。

計算結果を Fig. 3.13 に示す。図中の横線は FeO と金属鉄の共晶温度である  $1370^\circ\text{C}$  を示している。予熱温度が  $700^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  では、凝結材温度は反応開始と共に上昇し、それぞれ 6s で  $800^\circ\text{C}$ 、8s で  $1240^\circ\text{C}$  に到達したのち急速低下する。これは酸素消費に対応している。 $900^\circ\text{C}$  の場合、凝結材温度は開始後約 10s で Fe - FeO 系の共晶温度である  $1370^\circ\text{C}$  に到達し、同温度付近を推移し、50s から低下する。この結果から、生成した酸化鉄は溶融していたと考えられる。予熱温度が  $1000^\circ\text{C}$  の場合、凝結材温度は開始後約 5s で FeO の融点を超え、14 s で  $1770^\circ\text{C}$  に達する。その後反応終了まで  $1370^\circ\text{C}$  を下回ることはない。すなわち、この条件においても生成物は溶融していたと言える。以上から、予熱温度が  $900^\circ\text{C}$  を超えると酸化生成物が溶融していたと推察される。

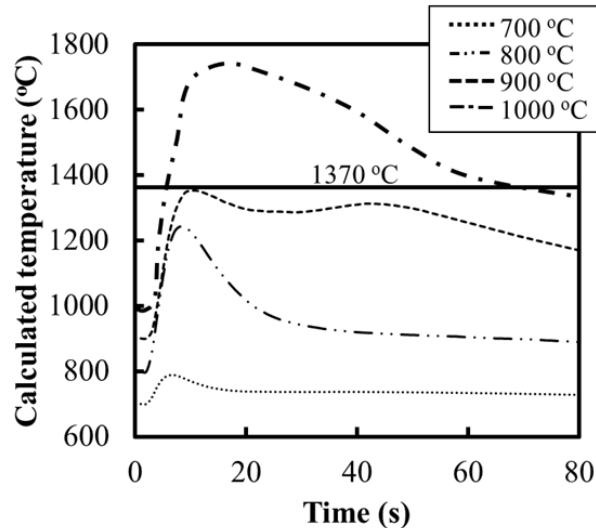


Fig. 3.13 Changes in estimated temperature of metallic iron particles for the cases of different preheating temperatures<sup>2)</sup>.

#### 3.4.3. 酸素消費速度の実測値と生成物が固相の場合の計算値の比較

以上、予熱温度が 900°C の場合、金属鉄凝結材の表面で融液が生成する可能性が示された。ここで、酸素消費速度の実測値と既往の研究と第 2 章の酸化速度式から求めた生成物層が固相のみの場合の酸素消費速度の計算値との比較を行い、液相が生成した場合の酸素消費速度について検討を行った。固相の場合の酸素消費速度の導出は以下の仮定に基づいて行った。

- ・ 金属鉄は球形とする。
- ・ 鉄からウスタイトへの酸化の速度定数は三島らの値から導いた近似値を用い、ウスタイトからマグネタイト、マグネタイトからヘマタイトは第 2 章の酸化速度式を用いた。
- ・ 凝結材の温度は測定された温度ではなく、Fig. 3.12 に示す計算によって求めた値とした。
- ・ 試料層中心から離れていた粒子は反応が進行せず、金属光沢を保持したまま残留しているが、単純化のため均一に反応することとした。

予熱温度 900°C、粒径 1.0 - 2.0mm の結果に関して、排ガス濃度から計算した酸素消費速度の実測値と、仮定に基づいた酸素消費速度の計算値を Fig. 3.14 に示す。反応開始後数秒間の酸素消費速度は計算値の方が高い。これは計算を行う際の酸化速度定数が常に常圧を仮定しているのに対し、実際のバルクガスはガス切り替えのため初期の酸素濃度が低いことによる影響と考えられる。その後、酸素消費速度の実測値は計算値の約 10 倍となり、なだらかに低下する。これは、融液生成による凝集が表面積を低下させ、生成物層の厚みが増加したためと考えられる。酸素消費速度は計算値よりも大幅に大きかったため、液相を介した拡散により反応が促進された可能性が考えられる。

融液を介した酸化反応の形態は、低融点付着物による酸化反応加速を基準に考えると、二種類考えられる。一つは  $V_2O_5$  融液を介した酸化反応のように融液に  $O^{2-}$  と  $Fe^{2+}$  が溶解し、反応はこれらの移動または電子の移動で律速される場合。もう一つは、 $PbO$  融液を介した酸化反応のように  $PbO(l) + Fe = Pb(l) + FeO(l)$  といった融液成分と  $Fe$  の置換によって反応が進行し、置換する元素の相互拡散に律速される場合である<sup>3)</sup>。焼結プロセスで生成すると考えられる融液は  $Fe_2O$  系、 $Fe_2O - CaO$  系、 $Fe_2O - CaO - SiO_2$  系

が挙げられる。ただし、 $\text{Fe}_t\text{O}$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{FeO}$  の和である。本実験の条件ではこれらの構成元素の中で  $\text{Fe}$  の標準自由エネルギーが最も高いため、他の元素との置換による酸化反応の進行は考え難い。よって  $\text{V}_2\text{O}_5$  融液を介した酸化反応のように溶解と融液中の拡散が酸化を律速したと考えられる。この場合、酸化反応は固相生成物の場合と同様に金属/融液の界面では  $\text{O}^{2-}$  が内部へ拡散し、融液/気体の界面では  $\text{Fe}^{2+}$  が内部へ拡散しながら進行する。また、融液中で  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に変化し、電気的な中性が保たれる。これら一連の反応は融液が平衡に到達するまで進行すると考えられる。 $\text{Fe}^{2+}$  を含む酸化物は導電性を有することが知られており、電子の移動は十分に速く反応を律速しないと考えられる<sup>4)</sup>。

$\text{Fe-O}$  系融液中の  $\text{Fe}$  の自己拡散速度は研究者によって大きく異なるが小野<sup>5)</sup>が様々な研究者の求めた値をまとめており、これに基づく  $1500^\circ\text{C}$  付近で  $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  程度である。森らの研究から、 $\text{Fe}_t\text{O}$  融液中の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の相互拡散係数は  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})=0.12$  の場合、次の式に従う<sup>6)</sup>。

$$D_{\text{Fe}} = 6.60 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{44768}{RT}\right)$$

ここで、 $D_{\text{Fe}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  は  $\text{Fe}$  イオンの相互拡散係数、 $R(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  は気体定数、 $T(\text{K})$  は温度である。相互拡散係数は  $1400^\circ\text{C}$  で  $2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  である。また、後藤らの測定によると  $40\text{mass}\%\text{Fe}_2\text{O}_3 - 33\text{mass}\%\text{CaO} - 27\text{mass}\%\text{SiO}_2$  の融液の  $1360 - 1460^\circ\text{C}$  における  $\text{Fe}$  のトレーサ拡散係数は次の式に従う<sup>7)</sup>。

$$D_{\text{Fe}}^{\text{tr}} = 0.20 \times P_{\text{O}_2}^{1/8} \exp\left(-\frac{108784}{RT}\right)$$

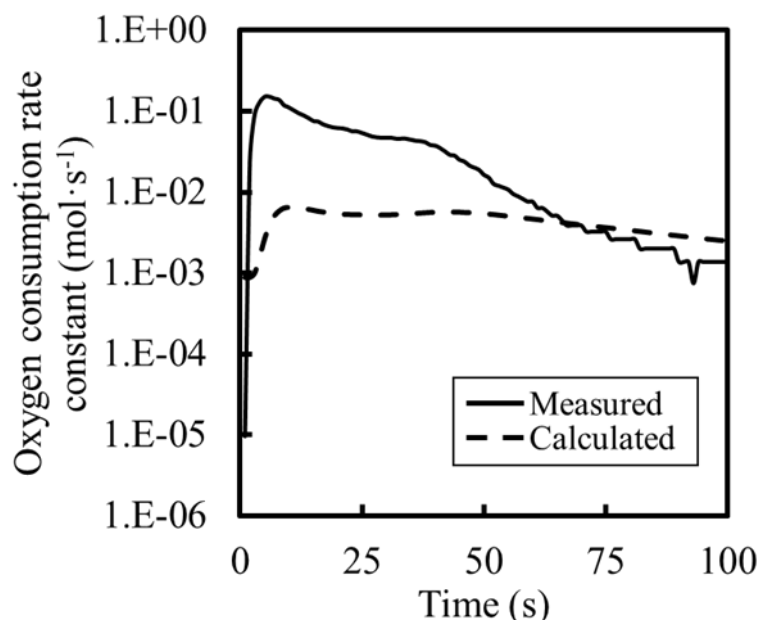
ここで、 $D_{\text{Fe}}^{\text{tr}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  は  $\text{Fe}$  イオンのトレーサ相互拡散係数、 $P_{\text{O}_2}(\text{atm})$  は酸素分圧、 $R(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  は気体定数、 $T(\text{K})$  は温度である。トレーサ拡散係数は  $1400^\circ\text{C}$  で  $6.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  である。また、 $\text{Fe}_t\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  系融液中(ここで、 $\text{Fe}_t\text{O}$  は  $\text{FeO}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の中間物質)の酸素の拡散は雀部らによる溶融スラグ中の酸素イオンの透過に関する研究から、次の式に従うことが知られている<sup>8)</sup>。

$$D_{\text{O}} = D'_{\text{O}} \times 10 \exp\left(-\frac{200000}{RT}\right)$$

ここで、 $D_{\text{O}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  は  $\text{O}^{2-}$  イオンの見かけの拡散係数、 $D'_{\text{O}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  は  $\text{O}^{2-}$  イオンの相互拡散定数、 $R(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  は気体定数、 $T(\text{K})$  は温度である。 $D'_{\text{O}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$  は塩基度、鉄濃度によって変化し、塩基度  $0.5 - 1.5$ 、鉄濃度  $9 - 48 \text{ mass}\%$  の間で  $32 - 182$  の間で変化する。 $\text{Fe}_t\text{O}$  濃度が  $28\%$  の時、塩基度  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5$  で  $\text{O}^{2-}$  イオンの見かけの拡散係数はそれぞれ  $7.2 \times 10^{-5}$ 、 $9.8 \times 10^{-5}$ 、 $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  である。融液中の拡散速度は  $\text{Fe}$  イオン、 $\text{O}^{2-}$  イオンの拡散速度に近い値であり、両者の拡散によって律速され则认为られる。固相の場合の拡散に関しては、Himmel ら<sup>9)</sup>はウスタイト中の鉄の拡散係数が  $983^\circ\text{C}$  で  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  程度、Garnaud ら<sup>10)</sup>は  $1100^\circ\text{C}$  で  $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  と導いている。Garnaud らが拡散係数を導出した際に式をもとに  $1370^\circ\text{C}$  での固相ウスタイト中の  $\text{Fe}$  の拡散係数を求めると  $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  であ

り、マグネタイト中、ヘマタイト中の拡散係数はさらに小さい。液相生成時に拡散係数が大きくなる傾向は融液生成によって酸化反応が促進される結果を支持している。また、液相中の拡散係数の値は固相の場合の 10・100 倍の間であり、今回の結果と矛盾しない。

以上、鉄系凝結材の酸化反応中に融液が生じた場合、反応が促進される可能性が見出された。これは生成物層中の拡散が反応を律速する場合に鉄系凝結材の反応性向上に有効な手法だと考えられる。



**Fig. 3.14 Changes in measured and calculated O<sub>2</sub> consumption rate constant in outlet gas with time for the cases using metallic iron as agglomeration agent preheated to 900°C.**

### 3.5. 結言

金属鉄凝結材を、微分型焼結シミュレータを用いてアルミナ球充填層中で酸化させた結果、以下の知見を得た。

1. 粒径 1.0・2.0mm の金属鉄粒子は予熱温度が 700、800°C の場合、酸化が十分に進行しないまま表面のみが酸化し反応が収束した。一方で、900、1000°C の場合は融液生成が確認され、反応が継続し層内温度を大きく上昇させたことから、熱源として働いたと考えられる。
2. 粒径を変化させた場合、大粒径のものでは予熱温度 700、800°C の場合と同様に表面のみが酸化し、十分な酸化発熱が進行しなかった。しかし、中粒径、小粒径では酸化反応の継続と融液生成が確認され、酸化速度は小粒径の方が大きかった。
3. 融液が生成した場合に、反応の継続が確認され高い反応率を得られた。融液が生成した条件での酸素消費速度は、生成物層が固相の場合に予想される酸化速度よりも大きい。これは液相生成時に反応が継続することの一因と考えられ、融液生成による反応促進によって鉄系凝結材の反応率を向上させることができる可能性が示された。

### 参考文献

- 1) E. Kasai, J. Yagi and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagane*, **70** (1984), 1567

- 2) K. Fujino, T. Murakami and E. Kasai: *Tetu - to - Hagane*, **100** (2014), 160
- 3) D. Someno and K. Goto: *Tetsu-to-Hagane*, **61** (1975), S75
- 4) ゲ.ヴェ.サムソノフ: 酸化物便覧, 有限会社 日ソ通信社, (1970)
- 5) Y. Ono: *Tetsu-to-Hagane*, **63** (1977), 1350
- 6) K. Mori and K. Suzuki: *Tetsu-to-Hagane*, **54** (1968), 1199
- 7) T. Kurahashi, M. Sasabe and K. Goto: *Tetsu-to-Hagane*, **61** (1975), A109
- 8) M. Sasabe and M. Jibiki: *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982), 767
- 9) L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **197**(1953), 827
- 10) G. Garnaud and R. A. Rapp: *Oxitation of Metals*, **11**(1977), 193

## 第4章 モデル疑似粒子充填層内の鉄系凝結材の反応挙動

### 4.1. 緒言

前章ではアルミナ球充填層中での金属鉄粒子の酸化挙動を観察し、酸化過程において液相が生成するケースでは、酸化反応が継続することを確認した。実際の焼結層中には、石灰石と鉄鉱石が存在するためスラグ融液が生成し、鉄系凝結材はスラグ融液と共存、あるいは混合融液状態で酸化される可能性がある。そこで、融液が生成する場合の鉄系凝結材の反応について検討する。

本章では、アルミナ球の周囲に鉄鉱石と石灰石混合粉末を被覆したモデル疑似粒子を使用し、実際の焼結層内反応に模した条件での鉄系凝結材(金属鉄、ウスタイト)、あるいはこれらに加えてコークスを使用した場合の酸化反応挙動および焼結層通気性変化について、実験的に検討した結果を記述する。ウスタイトはミルスケールに含まれる主要な鉄成分であり、本実験では試薬から調整した。

### 4.2. 実験方法

#### 4.2.1. 実験試料

##### 4.2.1.1. 凝結材

金属鉄、ウスタイト、コークスの各粒子を凝結材試料とした。金属鉄粒子は、純度 99.9%の金属鉄試薬を粒径 0.5・1.0、1.0・2.0mm に篩分けしたもの、および純度 98%の鉄片から切り出し、2.0・3.8mm に篩分けしたものを使用した。以後、粒径が小さい順に小粒径(Small size)、中粒径(Medium size)および大粒径(Large size)と呼ぶ。ウスタイト試料は、ヘマタイト顆粒試薬(純度 99.9 mass%、粒径 2.0・5.0 mm)を  $\text{CO}:\text{CO}_2=1:1$  のガス流通下、1000℃ で 144 ks 保持することにより調整した。得られた試料は、まず XRD によってほぼ全体が Wüstite であることを確認し、鉄-酸素比を R. L. Levin らの結果<sup>1)</sup>を参考に、格子間隔から  $\text{FeO}_{1.094}$  と推定した。作製したウスタイトは粒径 1.0・2.4mm に篩分けした。コークスは冶金用コークス(Volatile matter: 87.5 mass%)を篩分けによって粒径 1.0・2.0mm に調製して使用した。

##### 4.2.1.2. 充填粒子

本研究では、焼結原料をモデル化したペレットを実験試料として使用した。これは実際の焼結原料を使用した場合、形状因子や脈石成分などによって反応挙動が複雑になることおよび脈石成分の偏析により充填層の熔融率が一部で過度に高くなることを防ぐためである。以下に使用したモデルペレットの詳細を述べる。

球形アルミナ粒子(2mmφ)を核とし、外側に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  試薬(仙台和光純薬製、純度:99.9%)と  $\text{CaCO}_3$  試薬(仙台和光純薬製、純度:99.9%)を  $\text{CO}_2$  が放出された後、 $\text{CaO}$  が Table 4.1 に示す比率となるよう混合した粉末をディスク型ペレタイザー(60mmφ)により、適宜水分を霧吹きで加えながら造粒した。得られた造粒物を篩分けし、φ 2.38・2.80 mm に調製し、Alumina Cored Pellet(以下 ACP)とした。また、 $\text{CaO}$  の賦存状態の影響を調査するため、 $\text{CaCO}_3$  粉末を大気中 1400℃ で仮焼後、焼結して作製した  $\text{CaO}$  タブレットを粉砕し 1.0-2.0 mmφの  $\text{CaO}$  粒子 Lime Particle (LP)を作製した。

**Table 4.1 Mixing ratios of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$  in the adhering layer of ACP.**

Pellet name	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{CaO}$ (%)
ACP-15	85.4	14.6
ACP-20	79.8	20.2
ACP-25	73.9	26.1
ACP-30	67.7	32.3
ACP-35	61.2	38.8

#### 4.2.2. 微分型焼結シミュレータを用いた酸化実験方法

本章での酸化実験は前章と同様に微分型焼結シミュレータ<sup>2)</sup>を使用し、予熱温度はすべて  $900^\circ\text{C}$  で行った。ACP を使用する実験では、ACP を 26g 充填し、試料層高は 20mm で一定とした。コークスと金属鉄を混合する場合、金属鉄割合の増加が試料層中の鉄量を増加させるため、 $\text{CaO}$  濃度が一定となるよう、ACP の種類を調整した。凝結材試料の量は試料層中にコークスを 5mass% 添加した際の発熱量を基準とし、各凝結材が完全に酸化した際に等しい発熱量となるよう調整した。コークス、金属鉄、ウスタイトは単味で使用する際はそれぞれ 1.3g、6.1g、21g とした。金属鉄とコークスの割合を変更する実験では、完全に反応した際の発熱量が等しくなるよう凝結材の割合を調整した。ウスタイトと ACP26g を混合した場合、ウスタイトの量が他の凝結材と比較して多いため試料層高が 30mm となった。そこで、総発熱量をコークス、金属鉄使用時と等しくするため、この条件で実験を行った後、他の条件と等しい試料層高となる  $\text{CaO}$  粒子(LP)と混合した条件で実験を行った。

実験試料の混合条件を Table 4.2 に示す。

**Table 4.2 Experimental conditions.**

	CaO source	Coke(g)	Metallic Iron (g)	Wustite (g)	Total CaO in sample bed (mass%)	Diameter of agglomeration agent (mm)	Sample bed height (mm)
Coke	ACP-15	1.3	0.0	0.0	15.0	1.0 – 2.0	20
Fe-25	ACP-20	1.0	1.5	0.0	15.0	1.0 – 2.0	20
Fe-50	ACP-25	0.7	3.0	0.0	15.0	1.0 – 2.0	20
Fe-75	ACP-30	0.3	4.6	0.0	15.0	1.0 – 2.0	20
Fe-100	ACP-35	0.0	6.1	0.0	15.0	1.0 – 2.0	20
Small size	ACP-15	0.0	6.1	0.0	5.0	0.5 – 1.0	20
Medium size	ACP-15	0.0	6.1	0.0	5.0	1.0 – 2.0	20
Large size	ACP-15	0.0	6.1	0.0	5.0	2.0 – 3.8	20
W-100	ACP-15	0.0	0.0	21.1	9.5	1.0 – 2.4	30
W-100	ACP-35	0.0	0.0	21.1	4.3	1.0 – 2.4	30
W-100	LP-10	0.0	0.0	21.1	10	1.0 – 2.4	20

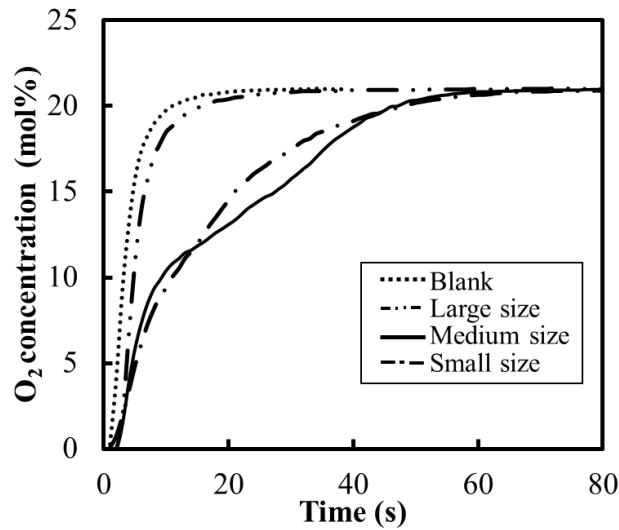
### 4.3. 実験結果

#### 4.3.1. 金属鉄粒子の酸化反応に対する粒径の影響<sup>3)</sup>

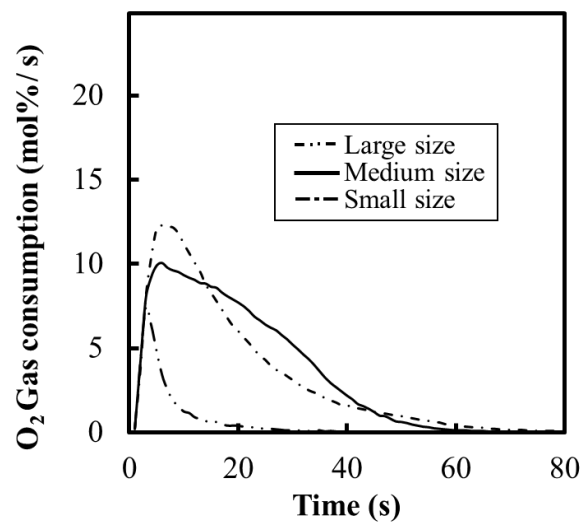
予熱温度  $900^\circ\text{C}$  で金属鉄粒子の粒径を変化させて得られた排ガス中酸素濃度の時間変化を Fig. 4.1 に示し、Blank との差から求めた酸素消費速度を Fig.4.2 に示す。反応開始直後の酸素消費速度は粒径の変化によらず一定ある。大粒径の場合、酸素消費速度は反応開始と共に増加した直後に減少を示す。他の粒径では酸素消費速度は減少せずに増加を続けピーク値をとる。粒径の低下とともに、ピーク値が上昇す



る。中粒径は小粒径と比較してピーク後の酸素消費速度の減少速度が小さい。そのため、濃度変化で認められた小中粒径での酸素消費速度の逆転現象が確認される。



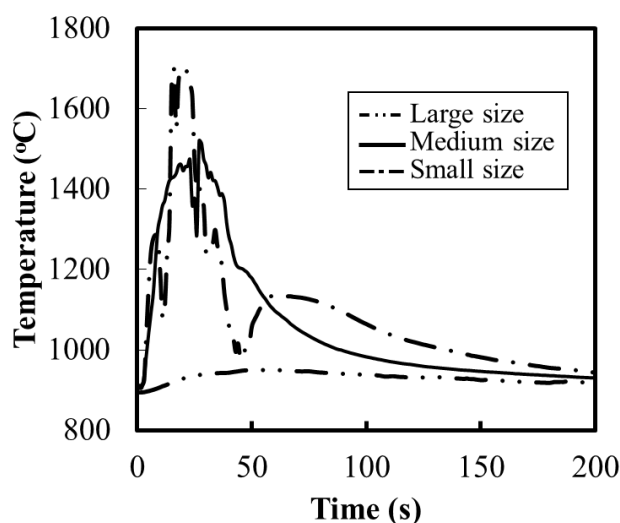
**Fig. 4.1** Changes in  $O_2$  concentration in outlet gas with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>3)</sup>.



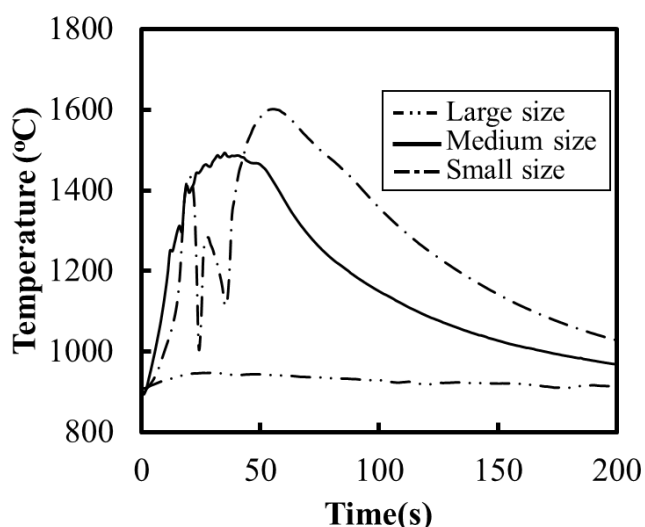
**Fig. 4.2** Changes in  $O_2$  gas consumption rate with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>3)</sup>.

凝結材粒子径を変化させた場合に得られた試料層の中心部と下部境界の温度変化を Fig. 4.3 と Fig. 4.4 に示す。大粒径では、両測定点において温度上昇が  $50^{\circ}C$  しか確認されない。これは、消費した酸素がごく僅かである結果と等しい傾向である。中粒径、小粒径では、反応開始直後に急激な温度上昇が認められる。また、この時の昇温速度は中心部で大きく、下部境界で小さい。これは、反応開始直後に供給される酸素が上層から消費されることを示している。ただし、小粒径では試料層中心と下部境界の両方の温度が、30 から 50 s の間に不連続な変化を示した。これは生成した融液による 2 本の熱電対間での短絡のためと考えられる。したがって、30 s 以降の温度変化は単純に比較できない。この挙動は複数回の実験に

ついて発生したため、本研究では小粒径における温度変化を反応終了まで測定することはできなかった。反応終了まで温度測定ができた中粒径の場合、両測定点の温度は、反応開始後 25 s および 35 s 秒後に最高温度に到達している。その際の温度は両点とも開始温度よりも 600°C 高い、およそ 1500°C である。

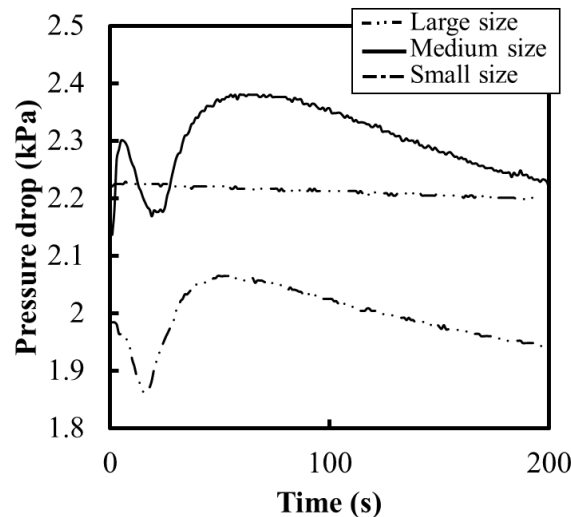


**Fig. 4.3** Changes in temperatures at the center of sample bed with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>3)</sup>.



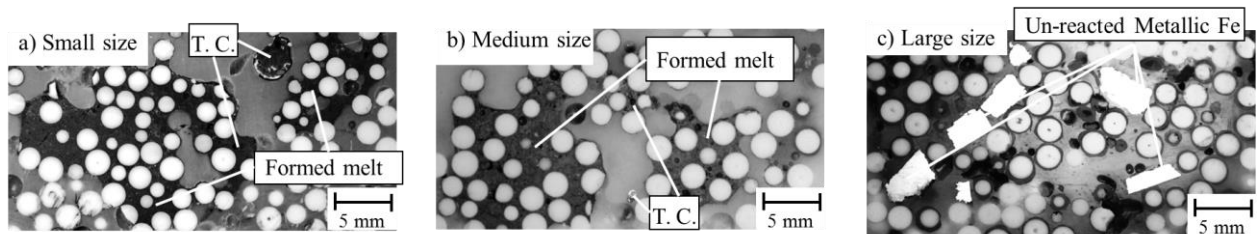
**Fig. 4.4** Changes in temperatures at the bottom of sample bed with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>3)</sup>.

試料層とアルミナ球充填層を合わせた圧力損失の時間変化を Fig. 4.5 に示す。大粒径の場合、圧力損失は温度変化同様ほとんど変化しない。中粒径では、ガスの切り替え後、圧力損失は急激な上昇を示し、10 s 後に最大値に達する。その直後に圧力損失は減少するが再度上昇を始め、60 s 後にピークを迎える。その後、徐々に減少する。小粒径では、圧力損失は中粒径で認められた反応開始直後の上昇が確認されず、すぐに低下する。その後、圧力損失は中粒径と同様に再上昇した後にピークを示す。



**Fig. 4.5 Changes in pressure drop of sample bed with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>3)</sup>.**

反応完了後試料の断面観察写真を Fig. 4.6 に示す。図中のアルミナ核粒子周囲の濃いグレーの相が ACP の外殻層、黒色でアルミナ球や金属鉄の周囲に付着している相が生成した溶融酸化物、白色で四角い相が金属鉄である。小粒径と中粒径では、未溶融の外殻粉層や未反応の金属鉄粒子は確認されない。一方で、融液生成による充填構造の変化が認められる。生成した融液は複数の ACP の核アルミナ球粒子を凝集させ、大きな塊を作っている。また、試料層中心と下部に設置した熱電対の位置から判断すると、凝集体は試料層の下部に移動し、一部は下部アルミナ層に到達している。一方、大粒径では、金属鉄粒子は金属光沢を保ったまま、試料層内に残留している。ACP も核アルミナ球の周囲に付着しており、融液生成による凝集は認められない。

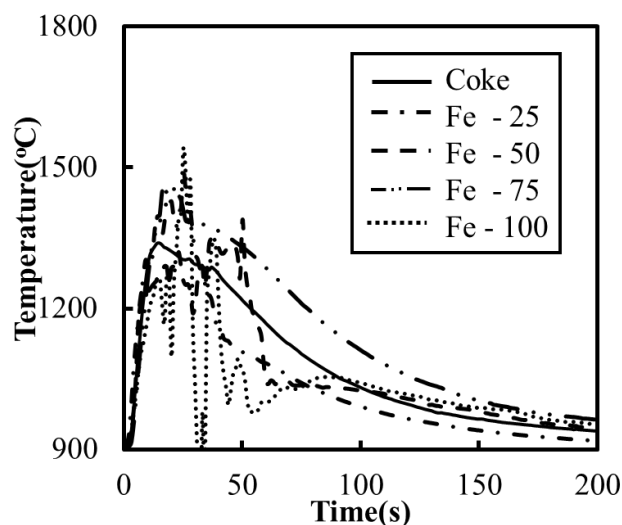


**Fig. 4.6 Vertical cross-section of the sample bed after reaction with different particle size<sup>3)</sup>.**

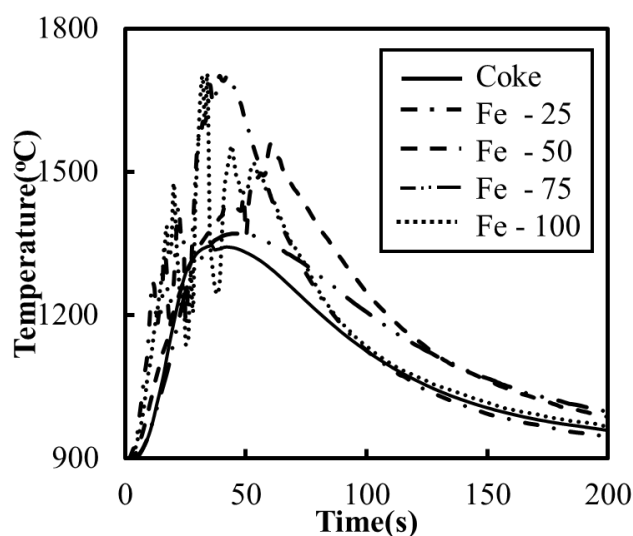
#### 4.3.2. 炭材と金属鉄同時使用時の挙動<sup>4)</sup>

予熱温度 900°C で炭材、金属鉄の割合を変化させ、酸化実験を行った際に得られた温度変化を Fig. 4.7 と Fig. 4.8 に示す。Coke を使用した場合、試料層中心温度は反応開始と共に素早く上昇し 1300°C 程度に到達する。その後、なだらかに低下していく。試料層下部の温度も同様に共に素早く上昇し 1350°C に到達後、なだらかに低下する。ただし、ピーク温度到達までの時間は試料層下部の方が長い。金属鉄を凝結材として使用した場合、Fe - 25、50、100 では反応開始後 10 s から温度は試料層中心と下部で激しい上昇と降下を示し、正確な値が測定できなかった。上部と下部で変化が対応していたため、融液生成による熱電対の短絡が原因と言える。一度、乱れのない温度測定ができた Fe - 75 の試料層中心と下部の温度は Coke とほぼ等しい挙動を

示す。この結果と、他の条件における短絡前後の温度変化から、金属鉄とコークス混合時あるいは金属鉄単味使用時の温度はコークス使用時と近い挙動であったと考えられる。

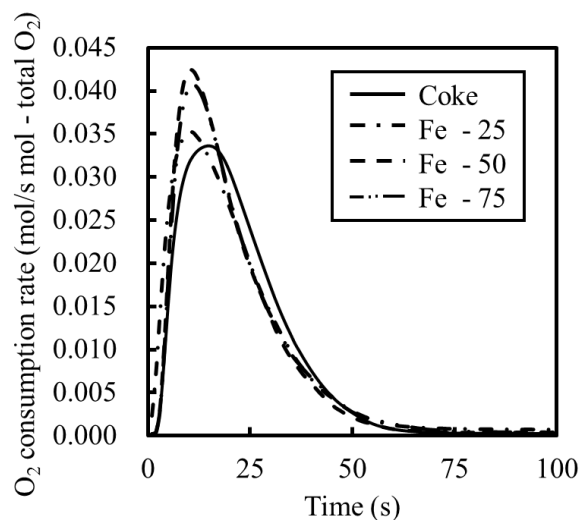


**Fig. 4.7** Changes in temperatures at the center of sample bed with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>4)</sup>.

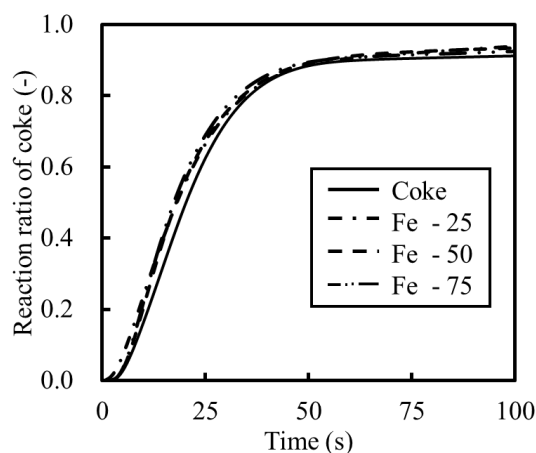


**Fig. 4.8** Changes in temperatures at the bottom of sample bed with time for the cases using metallic iron particle with different particle size<sup>4)</sup>.

同条件で得られたコークスの酸素消費速度を排ガス中の  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  濃度から導出し、完全に酸化した場合に予測される総酸素消費量で割り、凝結材量の差を補正した値を Fig. 4.9 に示す。また、排ガス中の  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  濃度から求めたコークスの反応率を Fig. 4.10 に示す。反応率はコークス中の炭素が完全に酸化した場合を 1 とした。コークスの酸素消費速度は凝結材中の配合率によらず同様の挙動を示した。コークスの配合率が低い場合の酸素消費速度が若干大きい、投入したコークス量が微量となったため、誤差が顕著になるためと考えられる。反応率はいずれの条件においても差がなかった。反応終了後の試料層内に灰分の残留が認められたことから、その内部に残留した炭素が存在したため、反応率が 1 未満であったと考えられる。

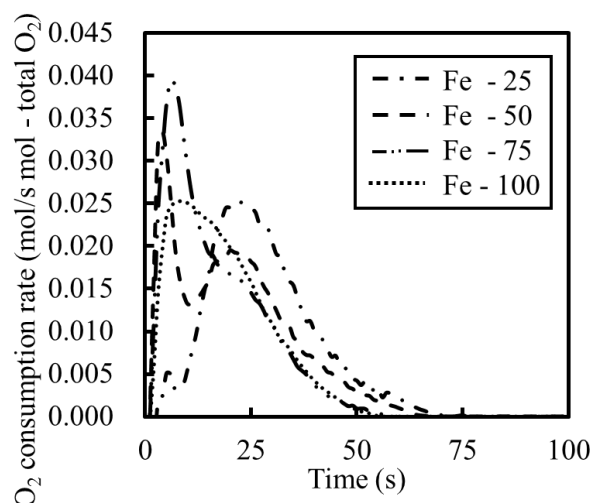


**Fig. 4.9 Changes in O<sub>2</sub> consumption rate of coke used as agglomeration agent with time per total O<sub>2</sub> consumption for the cases of different mixing ratio.**

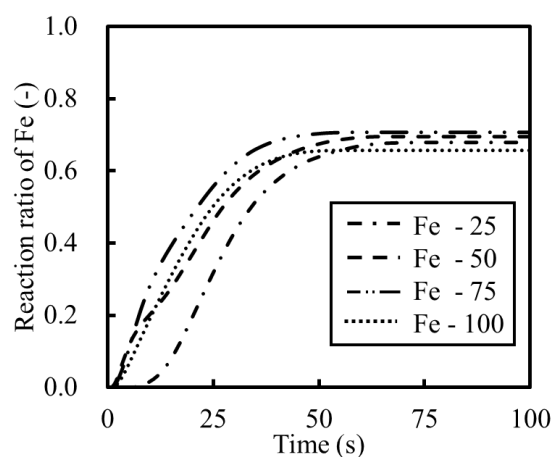


**Fig. 4.10 Changes in reaction ratio of coke used as agglomeration agent with time for the cases of different mixing ratio.**

各条件における金属鉄の酸素消費速度を、Blank と各条件の排ガス組成の差である総酸素消費速度とコークスの酸素消費速度の差から求め、Fig. 4.9 の結果と同様の方法で凝結材量を補正し Fig. 4.11 に示す。また、金属鉄の反応率を求め Fig. 4.12 に示す。金属鉄が完全に酸化した場合に反応率を 1 とした。凝結材中にコークスが存在する場合、金属鉄の酸素消費速度は反応開始直後のピークの他に二個目のピークをとる。二個目のピークの大きさは凝結材中の炭材量の増加と共に大きくなる。特に、Fe - 25 では一つ目のピークでの酸素消費は非常に小さく、二つ目のピークで主に酸化反応が進行すると考えられる。金属鉄の反応率の挙動は、Fe - 50、Fe - 75、Fe - 100 では大きな差が存在していないが、Fe - 25 では反応率の上昇が遅い。Fe - 25 は周囲に炭材が多く存在していたため、その影響が考えられる。

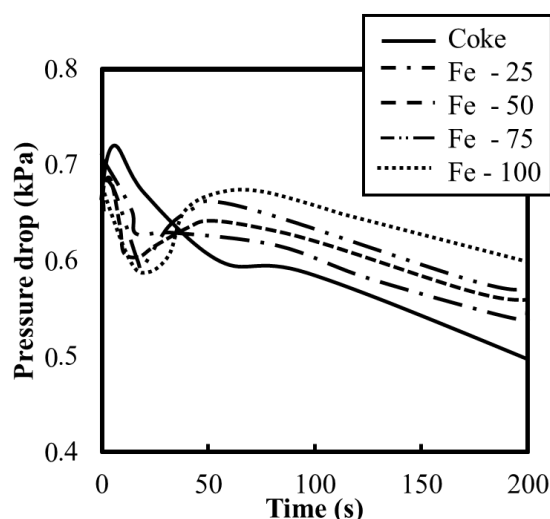


**Fig. 4.11 Changes in O<sub>2</sub> consumption rate of metallic iron particle used as agglomeration agent per total O<sub>2</sub> consumption with time for the cases of different mixing ratio.**



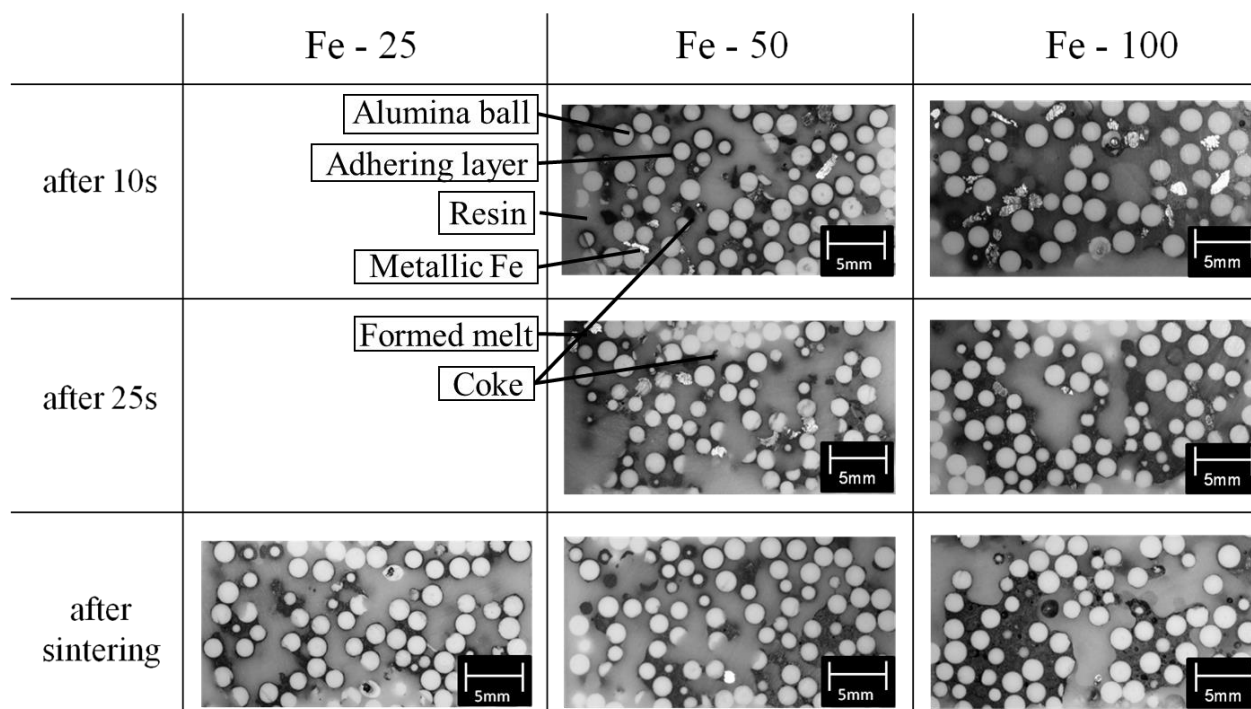
**Fig. 4.12 Changes in reaction ratio of metallic iron particle used as agglomeration agent with time for the cases of different mixing ratio.**

同条件の圧力損失変化を Fig. 4.13 に示す。上部アルミナ充填層の圧力損失は実験中不変な為、実測値を用いて除くことができる。しかし、下部アルミナ層の圧力損失は金属鉄を用いた場合、詳細は後述するが、下部アルミナ層への溶融物の滴下により下部アルミナ層単体の影響を正確に算出できなかった。そのため、圧力損失の値は焼結層と下部アルミナ層の合算値を示す。Coke では、ガスを切り替えてからわずかに圧力損失が増加する。その後、急速に圧力損失が減少し、徐々にその変化が緩やかになる。一方、Fe-100 では、ガスを切り替えてから数秒後に圧力損失が減少を開始する。20 s 後から圧力損失が上昇を始め約 50s 後にピークを迎え、なだらかな減少を示す。Fe-50 では、圧力損失の上昇を示すものの、その上昇幅は Fe-100 と比較して小さく、Fe-100 と Coke の中間の挙動を示した。Fe-25 では、圧力損失は Coke に近い挙動を示した。圧力損失の再上昇は金属鉄を使用した他の条件と比較すると明らかに小さな値となった。Fe-75 で圧力損失は Fe-100 よりも圧力損失の上昇幅は小さいものの Fe-100 に近い挙動を示した。



**Fig. 4.13 Changes in pressure drop of sample bed in the cases using metallic iron particle as agglomeration agent with time for the cases of different mixing ratio<sup>4)</sup>.**

Fe-100, Fe-50 および Fe-25 における反応を開始させてから 10s、25s 後および反応完了後の試料層の断面写真を Fig. 4.14 に示す。図中の白色の球がアルミナ核粒子、その周囲の濃いグレーが外殻層、白色で四角いのが金属鉄、黒く四角いものがコークスである。Fe-100 の 10s 後では、複数の粒子が金属鉄由来の熔融した酸化物相と合体している。そのため、見掛け上単一粒子よりも大きい粒子を多数形成している。また、反応途中の金属鉄粒子が多数観察される。25 s 後では、生成した融液が試料層下部に局所的に集まり、粒子が十数個合体した数個の粗大な粒子を形成していた。上部は残留した少量の融液がアルミナ核粒子をつなげネットワーク構造をとっている。反応完了後は試料層下部においてより粒子と融液が粗大な粒子に凝集しているだけでなく、生成した融液が試料充填層下部のアルミナ充填層に浸漬していた。Fe-50 の 10 s 後ではコークスが反応によって縮小している。また、金属鉄凝結材の外側の酸化も確認された。25s 後では、10 s より凝集が進行しているが Fe-100 の場合のように融液によって隙間が埋まっておらず、空隙が残った状態を維持している。反応完了後では、Fe-100 と比べ空隙が多く残っており 25 s の時と比較して、大きな差が見られず、数個程度が凝集したものしか確認されなかった。Fe-25 では、反応終了後の試料が他の二つの試料よりも空隙が多く、また、凝集によって生成する粒子が小さい。



**Fig. 4.14 Vertical cross-sections of the sample beds of Fe-25, Fe-50 and Fe-100 sintered after 10 and 20 s and after sintering was completed<sup>4)</sup>.**

#### 4.3.3. ウスタイトを凝結材とした場合の酸化挙動<sup>5)</sup>

ウスタイトを凝結材とし予熱温度 900°C で酸化実験を行った。モデル疑似粒子と混合した場合(W - 100 ACP - 15)、(W - 100 ACP - 35)の試料層中心温度、下部温度は上昇したものの、コークス、金属鉄の場合と比較して小さかった。これは、総発熱量を一定としたため、試料層高が他の条件よりも高くなり、発熱密度が小さくなった影響と考えられる。ウスタイトを CaO 粒子と混合した条件(W - 100 LP - 10)では試料層中心温度はモデル疑似粒子と混合した場合と近い挙動を示したが、下部の温度はこの場合よりも上昇した。後述する生成した融液の層下部への移動とともに未反応ウスタイト粒子が試料層下部に移動したことが、試料層中心と下部で他の条件よりも大きな温度差が発生した理由として考えられる。

ウスタイトを凝結材とした場合の反応率はコークスを使用した場合の値と比較して小さかった。ウスタイトを使用した場合の反応率を比較すると CaO 粒子を使用した場合(W - 100 LP - 10)の値がやや高く、モデル疑似粒子と混合した実験では CaO 濃度が高い(W - 100 ACP - 35)の方がやや大きかった。

ウスタイトを凝結材としモデル疑似粒子と混合した実験(W - 100 ACP - 15)、(W - 100 ACP - 35)では、圧力損失は層内温度の変化による開始直後の上昇となだらかな低下が確認された。しかし、コークスや金属鉄を凝結材とした場合のような圧力損失の大幅な減少は確認されなかった。また、CaO 濃度による挙動の違いは、確認されなかった。ウスタイトを CaO 粒子と混合した場合(W - 100 LP - 10)、圧力損失は層内温度と共に上昇した直後に、コークスや金属鉄を用いた場合と同様に圧力損失の大幅な低下が確認された。その後、金属鉄を凝結材とした場合と同様に圧力損失の上昇が確認された。圧力損失はピーク後なだらかに減少した。

ウスタイトとモデル疑似粒子を混合した反応後試料(W - 100 ACP - 15)、(W - 100 ACP - 35)の断面観



察結果から、ウスタイト粒子が粒子の形態を維持しつつ残留しており、疑似粒子の付着粉も粒子の周囲に残留していた。ウスタイトと CaO 粒子を混合した反応後試料(W・100 LP・10)の断面観察から、融液生成と凝集が確認された。生成した融液は金属鉄を凝結材とした場合のように、試料層下部に集まる傾向が確認された。

#### 4.4. 考察

##### 4.4.1 金属鉄凝結材の酸化反応

予熱温度 900°C で粒径を変化させた場合、小粒径、中粒径では金属鉄粒子をアルミナ球充填層内で酸化させた場合と同様に、大部分の金属鉄が酸化し熔融スラグとなっており、酸素消費が継続していた。一方で、大粒径では酸素消費がすぐに終了し、試料層内に光沢をもつ金属鉄粒子が残留していた。これは、表面でのみ酸化反応が進行したためと考えられる。大粒径の反応後凝結材断面の表面近傍を拡大した光学顕微鏡組織を Fig. 4.19 に示す。白い部分は凝結材として使用した金属鉄粒子、薄い灰色の部分は反応によって生成した生成物層、その間に存在する黒い部分は空孔、右上の濃い灰色は樹脂である。凝結材の表面に、厚さ約 50  $\mu\text{m}$  の緻密な生成物層が認められる。この生成物層の厚さには、多少のばらつきがあるものの、試料層内の位置による違いは認められなかった。この生成物層の構成相の XRD プロファイルを Fig. 4.20 に示す。ウスタイトとマグネタイトのピークと、ごく弱いヘマタイトのピークが確認された。また、内部標準法により各相の比率を算出した結果、ウスタイトが 85.7 mass%、マグネタイトが 8.7 mass%、ヘマタイトが 5.6 mass%であった。大粒径の金属鉄粒子表面には主にウスタイトが生成することがわかる。大粒径の凝結材では金属鉄表面に固相のウスタイト層が形成することで、生成物層中の空孔の拡散が律速となり酸化反応が抑制されたと考えられる。その結果、層内の温度上昇が他の粒径と比較して小さく、酸化反応が終了したと考えられる。

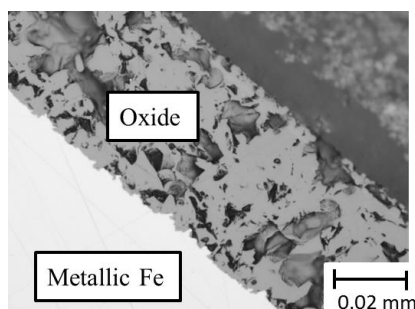
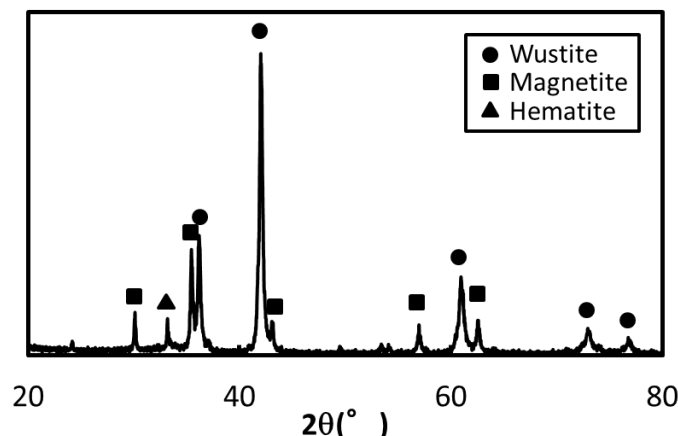
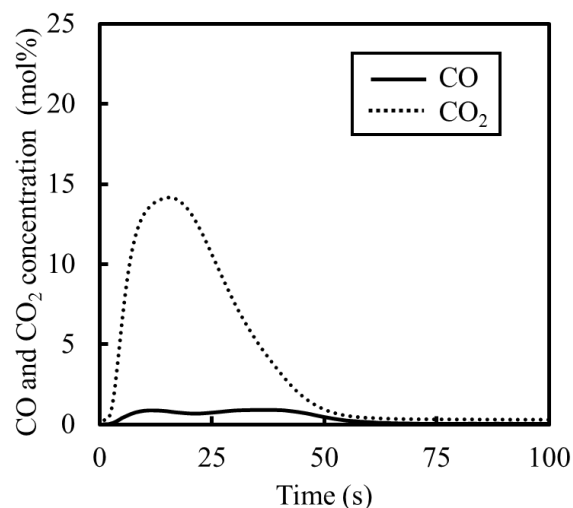


Fig. 4.19 Microstructure at the surface of the metallic iron particles with larger size<sup>3)</sup>.

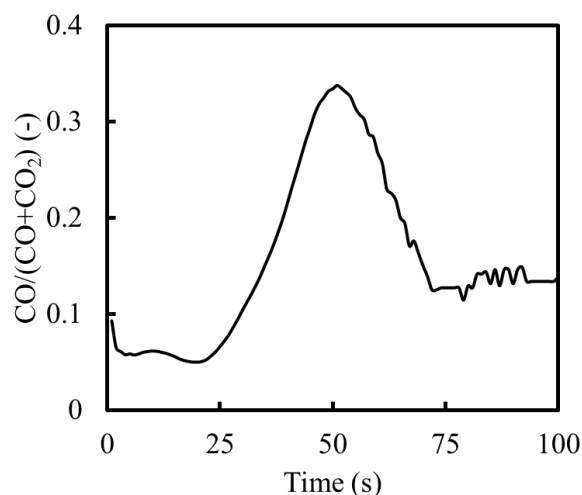


**Fig. 4.20 XRD profile of formed oxide on the surface of the metallic iron particle with larger size<sup>3)</sup>.**

コークスと金属鉄粒子を混合した場合、コークスの燃焼は金属鉄の割合の影響を受けなかった。しかし、金属鉄の場合、コークスの使用によって反応初期の酸素消費速度が小さくなった。金属鉄粒子の酸化反応が反応初期に抑制された理由として、CO ガス生成量の増加による反応の抑制とコークスとの競合反応による局所的な酸素の不足が考えられる。ここで、Fe - 25 における排ガス中の CO、CO<sub>2</sub> 濃度とこの値から求めた CO/(CO+CO<sub>2</sub>) を Fig. 4.21 と Fig. 4.22 にそれぞれ示す。CO/(CO+CO<sub>2</sub>) が最も高い値を示すのは反応開始後 50s 付近である。金属鉄粒子の酸素消費は 50s ごろほぼ終了している。他の混合条件との比較から反応が抑制されたと考えられるのは、反応開始後 10s までである。反応開始後 10s まではコークスが活発に燃焼しており CO<sub>2</sub> ガスが大量に生成している。そのため、凝結材の大部分を占めるコークスが酸素を多く消費したため、金属鉄の消費できる酸素が少なくなり反応が抑制されたと考えられる。



**Fig. 4.21 Change in CO and CO<sub>2</sub> concentration in outlet gas with time in the case of Fe - 25.**



**Fig. 4.22 Change in  $\text{CO} / (\text{CO} + \text{CO}_2)$  with time in the case of Fe - 25.**

金属鉄凝結材は大粒径のものは反応が継続しないため、このままでは単味で凝結材としての使用は困難だと考えられる。また、コークスと同時に使用した場合、金属鉄凝結材の酸化反応は、コークスとの競合反応となった場合に酸化反応が抑制される場合がある。そのため、金属鉄を凝結材として使用するためには、単味で使用する場合は粒径が 2.0mm 以下である必要があり、コークスと同時に使用する場合は周囲のコークス量が凝結材の 25%以下にする必要があると考えられる。

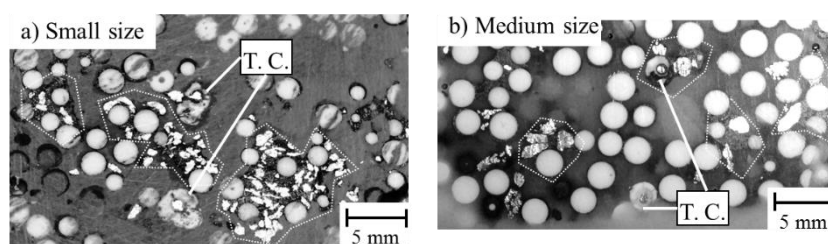
#### 4.4.2 金属鉄凝結材の圧力損失

試料層の圧力損失変化は主に粒子の充填構造の変化と層内温度の変化に依存する。予熱温度 900°C において大粒径で実験を行った場合、圧力損失変化が認められなかった。この条件では試料層温度の変化がほとんど認められず、反応完了後の断面写真から、モデルペレット外殻は一部剥離していたが、熔融やモデルペレット同士の凝集といった構造変化は確認されない。そのため、圧力損失が変化しなかったといえる。

小粒径と中粒径では圧力損失の変化が認められている。開始直後の圧力損失変化は、試料層内温度の上昇による空隙の再配列と熔融に伴う各粒子の凝集が主要な支配因子と考えられる

小中粒径間での反応開始直後の圧力損失変化挙動の違いを明らかにするために、Fig. 4.23 に反応開始後 10 s で中断した試料の縦断面写真を示す。図中の白色球がアルミナ核粒子、その周囲の濃いグレーが外殻層、白色で細長い粒子が金属鉄、黒色でアルミナ球や金属鉄の周囲に付着している物質が生成した熔融酸化物である。小粒径の場合、金属鉄の酸化反応の進行と融液生成が確認できるが、金属光沢をもつ粒子も複数観察されるため、酸化反応は完了していない。また、ほとんどの金属鉄粒子は単体ではなく、図中の点線で囲ったような熔融した酸化物相内に取り込まれた形で存在している。中粒径に関しても、金属鉄粒子の残留が確認され、小粒径と同様に、金属鉄の酸化は完了していない。図中の左下のように凝集している粒子群もあるが、小粒径の場合より小さい。この構造の違いは、金属鉄粒子の表面積に起因すると考えられる。すなわち、小粒径では中粒径よりも表面積が大きく、酸化による局所的な発熱速度が大きい。そのため生成物温度が高くなり、ACP 外殻粉層と金属鉄粒子の表面に生成した酸化物層の熔融が中粒径より速いと考えられる。以上より、小粒径の場合に構造変化に起因する圧力損失の低下が早くに

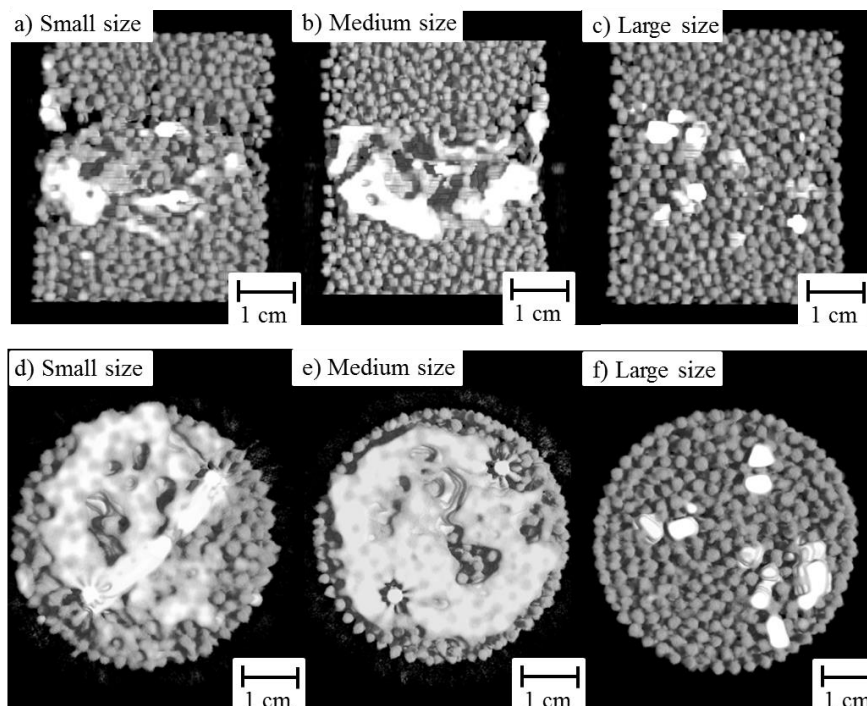
表れたと考えられる。



**Fig. 4.23 Vertical cross-sections of the sample beds quenched at 10 s obtained by using small and medium sizes of metallic iron particles<sup>3)</sup>.**

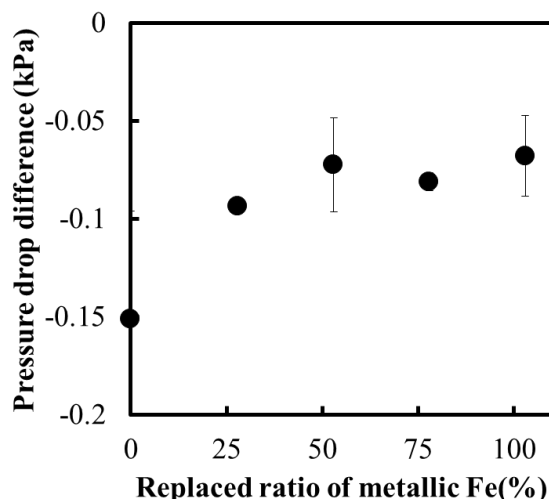
圧力損失の再上昇について検討するために各粒子径の反応後試料層の X 線 CT 像を Fig. 4.24 に示す。図の上段が縦断面、下段が初期の試料層と下部アルミナ球充填層との界面付近の横断面である。試料層中の灰色の球は上下アルミナ球充填層に使用されたアルミナ球もしくはミニペレットであり、白色の部分は凝結材の反応によって熔融した酸化物層や残留した金属鉄、熱電対等である。小・中粒径では Fig. 4.6 においても確認された試料層内での融液生成と構造変化が認められる。凝集した大きな融液の塊が試料層と下部アルミナ充填層の境界まで移動し、反応管の大部分を塞いでいる。その結果、充填層構造を維持されておらず、通気可能な部分が極端に小さい。これが、Fig. 4.5 で認められた圧力損失の再上昇の原因だと考えられる。

また、再上昇のピークを過ぎた後の圧力損失の減少は、凝結材の酸化反応が終わっている点と試料層中心温度が ACP 外殻の固相線温度である 1200°C 以下に、試料層下部の温度が ACP 外殻の液相線温度である 1350°C 付近に到達している点から、構造変化ではなく温度変化の影響が大きいと考えられる。



**Fig. 4.24 Vertical (a, b and c) and horizontal (d, e and f) cross-sections of the sample bed by using small, medium and large sizes of metallic iron particles<sup>3)</sup>.**

金属鉄粒子とコークスを混合して使用した場合、コークスの割合が大きいほどコークス単味に近い挙動を示し、金属鉄の割合が大きいほど金属鉄に近い挙動を示した。反応完了後試料の断面観察結果から、凝結材中の金属鉄の割合が増加するほど生成している融液が増加している。前述のように金属鉄を使用した際の圧力損失の再上昇は生成した融液が試料下部にたまることで発生すると考えられる。そのため、コークスとの混合によって融液が減少した場合、下部にたまり通気を阻害する量が減ることで、圧力損失の再上昇が小さくなったと考えられる。ここで、開始時の圧力損失と反応が完了している反応開始後 200s の圧力損失の差と凝結材中の金属鉄の割合の関係を Fig. 4.25 に示す。金属鉄の割合が 0・50%では金属鉄の増加とともに圧力損失の差が小さくなり、通気性が悪化していることがわかる。金属鉄の割合が 50%を超えると圧力損失の差が一定となる。これは、金属鉄の割合が 50%以上では試料層下部で塊を作り、その構造がほぼ同一であったためと考えられる。金属鉄の割合が 50%よりも少ない場合、通気性は悪化するが、断面観察結果から層内構造は下部で塊を作らず充填構造を維持している。よって、金属鉄の割合が 50%未満の場合の通気性の悪化は、金属鉄がコークスと異なり酸化反応時に空隙が増加しないことによる、通気性改善効果の減少によって発生したと考えられる。



**Fig. 4.22 Effect of the substitution ratio of metallic iron on the pressure difference between the initial value and at 200 s<sup>4</sup>.**

金属鉄を凝結材とし、生成する融液量が多い場合、試料層下部に塊を作り通気性を悪化させた。凝結材中の金属鉄とコークスの割合を変化させた場合、金属量が 0 - 50% の範囲で金属鉄の割合と通気性に相関がみられた。よって、塊を作らず、通気を維持した焼結を行うためには凝結材中の金属鉄の割合は 50% 未満にすべきだと考えられる。また、前述のようにコークス量が 25% 以上の場合、金属鉄の酸化反応が抑制される可能性がある。これらの事情を考えると、凝結材中の金属鉄の割合が 25 - 50% の間に金属鉄の使用に適した条件があると考えられる。

#### 4.4.3 ウスタイトの酸化挙動と圧力損失挙動

ウスタイト、金属鉄の反応率は、コークスと比較して低かった。生成物相の違いが、このような違いが生じさせたと考えられる。コークスが酸化した場合、生成物相は気体であり、それはガス流れと共に拡散する。一方、鉄系の凝結材が酸化した場合、生成物相は固体あるいは液体である。そのため、生成物相は反応の進行と共に厚さを増し、凝結材の周囲を覆う。この場合、酸化反応が進行すると、生成物相中の拡散が反応の律速となることが考えられる。通常、固相および液相中の拡散は気相中の拡散よりも遅く、これは特に固体の場合に顕著である。酸化物で凝結材が覆われると、発熱速度は反応速度の低下により小さくなり、結果的に反応進行が不十分なまま温度が低下し反応が収束する。そのため、鉄系の凝結材の最終的な反応率が小さくなったものと考えられる。

また、ウスタイト使用時に関しても CaO 源の添加方法の違いによって反応率に差が生じた。第 3 章では、生成物層が固相の場合と比較して、生成物層が融液となった場合に酸化速度が上昇する可能性を指摘した。ウスタイトの反応完了後試料の断面写真から、CaO 粒子を使用した場合は層内で溶融が進行しており、下部には粒子の形態を維持したものは確認されない。一方で ACP と混合した場合はウスタイト粒子が粒子の形態のまま残留しており溶融が進行していない。反応途中の形態の差が酸化挙動に影響を与えた可能性が考えられる。

ウスタイトを使用した際の圧力損失の挙動が Fig. 4.18 のように大きく異なっていた理由を、これらの構造の違いから、以下のように考察した。ウスタイトをモデルペレットと混合した場合(W - 100 ACP -

35)、試料層中の粒子が元の形態で残留していたため、熔融や凝集などによる圧力損失減少効果は小さかったと考えられる。そのため、層内温度の上昇によって圧力損失が上昇し、温度低下と共にだらかに低下したと考えられる。一方、CaO 粒子を使用した場合(W・100 LP・10)、試料層内での熔融、凝集と生成融液の下層への偏析が確認された。このような層構造変化は、金属鉄の場合と類似しており、反応直後の圧力損失の上昇は層内温度の上昇によるもの、その後の低下は融液生成による構造変化によるもの、再上昇は下層への融液の移動によるものであると考えられる。また、前述した(W・100 LP・10)における試料層中心での昇温が小さい理由は、この試料層内の偏析による局所的なものであると考えられる。本実験条件のように大量の融液が生成し、それが移動する条件ではこのような現象が起こればと考えられる。

コークスや金属鉄と等しい発熱量のウスタイトを凝結材とし、他の条件と等しい量のモデルペレットと混合した場合、融液生成による凝集や構造変化が確認されなかった。この結果は、ウスタイトが凝結材として十分作用しなかったことを示唆している。一方、ウスタイト粒子を事前に CaO 粒子と混合した場合、融液生成による凝集と構造変化が、コークスや金属鉄を凝結材としてモデルペレットと混合した場合と同様に確認された。このため、ウスタイトを凝結材とする場合、CaO 源の局在化などの CaO 添加方法の工夫によって反応率の向上と熔融、凝集の促進が可能となると考えられる。

#### 4.5. 結言

モデル疑似粒子充填層中の金属鉄、ウスタイト、コークスの酸化実験を予熱温度 900°C で行い、以下の結果を得た。

1. 金属鉄凝結材は大粒径のものは反応が継続しないため、単味での凝結材としての使用は困難だと考えられる。また、コークスと同時に使用した場合、金属鉄使用量が少ない場合にコークスとの競合反応によって初期の酸化反応が抑制される。
2. 金属鉄を凝結材とし、生成する融液量が多い場合、試料層下部に塊を作り通気性を悪化させた。凝結材中の金属鉄とコークスの割合を変化させた場合、金属量が 0・50%の範囲で金属鉄の割合と通気性に相関がみられ、それ以上では下部に塊を作り、一定の値となった。
3. ウスタイトをほかの凝結材と同様に単味で焼結原料に混合した場合、発熱、熔融などにおいて凝結材として十分作用しないと考えられる。しかし、CaO 源の局在化などの CaO 添加方法の工夫によって反応率の向上と熔融、凝集の促進が可能となると考えられる。

#### 参考文献

- 1) R. L. Levin and J. B. Wagner Jr. : *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236** (1966), 516.
- 2) E. Kasai, J. Yagi and Y. Omori: *Tetsu-to-Hagane*, **70** (1984), 1567
- 3) K. Fujino, T. Murakami and E. Kasai: *Tetu - to - Hagane*, **100** (2014), 160
- 4) K. Fujino, T. Murakami and E. Kasai: *ISIJ int.* , **53** (2013), 1617
- 5) K. Fujino, T. Murakami and E. Kasai: *ISIJ int.* ,投稿中

## 第 5 章 液相生成による鉄系凝結材の酸化反応促進効果

### 5.1. 緒言

第 3 章では微分型焼結シミュレータ<sup>1)</sup>を用いて、粒径と予熱温度が金属鉄単味の酸化に与える影響を調査し、融液生成が酸化反応継続に重要であることを明らかにした。この結果から、金属鉄凝結材を使用する場合、融液の積極的な生成による酸化反応の継続と促進が期待できる。そこで、融液生成の促進による鉄系凝結材の酸化反応促進効果を実験的に検討した。

本章では、前章において酸化反応開始直後に酸化が終了した粒径 2.0・3.8mm の金属鉄粒子を粒径 1.0・2.0mm のコークスと同時に反応させることで、酸化物層の熔融を促進した。また、粒径 1.0・2.0mm の金属鉄粒子の周囲に、単味の場合よりも液相線温度が低くなるよう調整した粉末を付着させ、焼結シミュレータ中で反応させた。これらの場合の酸化反応挙動を観察し、融液生成が鉄系凝結材の反応に与える影響について検討する。

### 5.2. 実験方法

#### 5.2.1. 実験試料

コークスを添加し、酸化反応がすぐに終了した凝結材の酸化を促進する実験では、第 4 章で使用した単味で反応の継続しない粒径 2.0・3.8mm(大粒径)の金属鉄粒子と粒径 1.0・2.0mm のコークスを凝結材試料とした。比較のため、粒径 1.0・2.0mm(中粒径)の金属鉄粒子と粒径 1.0・2.0mm のコークスを凝結材試料とした実験も行った。混合比は完全に酸化した場合にコークスと金属鉄の発熱量が 1:1 となるよう調整し、コークス 0.6g、金属鉄 3.1g とした。なお以降、大粒径、中粒径をコークスと混合したものを、それぞれ大粒径混合(Large size mixture)および中粒径混合(Medium size mixture)と記述する。

液相線温度を低下させ、融液生成の促進を試みた凝結材として、金属鉄粒子の表面に付着粉層を設けた疑似粒子(Metal Cored Pellet 以下 MCP)を作製した。付着粉層は CaO 系と CaO・SiO<sub>2</sub>系の二種類を用意し、それぞれ MCP・C(Metal Cored Pellet granulated with CaO powder)と MCP・CS(Metal Cored Pellet granulated with CaO and SiO<sub>2</sub> powders)とした。CaO 系の付着粉層は Ca(OH)<sub>2</sub> 試薬(仙台和光純薬製、純度:99.9%)を使用した。CaO・SiO<sub>2</sub>系の付着粉層は、CaO 系と同様の Ca(OH)<sub>2</sub> 試薬と SiO<sub>2</sub> 試薬(仙台和光純薬製、純度:99.9%)を使用した。Ca(OH)<sub>2</sub> 試薬と SiO<sub>2</sub> 試薬の混合比は Ca(OH)<sub>2</sub> が仮焼後、酸化によって生成するヘマタイト相と同化した際に最も低い液相線温度となるよう、CaO:SiO<sub>2</sub>=60:54 とした。MCP の作成手順を以下に記述する。金属鉄粒子(粒径 1・2 mm)にでんぷんのりを溶かした水溶液を付着させた後、前述の粉末をそれぞれ付着させ造粒した。造粒物から粒径 1mm 以上のものを篩分けし、粉末が正常に付着している粒子を MCP 試料とした。作製した MCP の一部を取り出し、MCP 中の金属鉄の割合を求めた結果、MCP・C、MCP・CS でそれぞれ 65、30 mass%であった。MCP 中の金属鉄が全て Fe<sup>3+</sup>に酸化し、かつ MCP の付着粉と金属鉄が完全に熔融した場合、融液の組成は MCP・C、MCP・CS でそれぞれ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・27 mass%CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・32 mass%CaO・29 mass%SiO<sub>2</sub> となり、液相線温度は 1300、1200°C 付近となる。

付着粉層自体の酸化発熱により、生成物の融液生成と酸化反応を促進した場合の検討のため、付着粉層を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>・CaO 系としたモデルペレット(MCP・Ore)を作製した。付着粉層の組成は仮焼後の CaO の割合が 0、10、25、50、75 mass%となるようにマグネタイトペレットフィード(Total Fe 68.5mass%、



FeO 28.8mass%、SiO<sub>2</sub> 2.7mass%)粉末と Ca(OH)<sub>2</sub> 試薬を調整した。これらの粉末を用い、前述の MCP と同様に造粒した。造粒物から粒径 1mm 以上のものを篩分けし、MCP・Ore とした。また、比較のために金属鉄粒子にヘマタイト試薬(仙台和光純薬製、純度:99.9%)を同様の手順で付着させたペレット(MCP・H)を作製し、反応挙動を比較した。MCP・C の場合と同様に各粒子の付着粉層が完全に熔融、粒子と同化し、MCP 中の金属鉄(Metallic iron)、Fe<sup>2+</sup>が完全に酸化した場合の組成を求め、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaO 系状態図から予想される液相線温度を計算した。その結果、MCP・Ore、10%CaO、25%CaO、50%CaO、75%CaO、MCP・H においてそれぞれ、1597、1550、1500、1470、1210、1597°C である。

### 5.2.2. 微分型焼結シミュレータを用いた酸化実験方法

実験は第 3、4 章で述べた方法と同様に微分型焼結シミュレータを用いて行い、予熱温度は 900°C とした。凝結材試料量は含まれる金属鉄、二価鉄が完全に酸化した際の発熱量をコークス 5mass%添加時と等しくした。また、充填粒子はコークスを添加する実験では、第 4 章と同様に ACP を 26g 用い、ACP は金属鉄粒子の粒径を変更した実験で使用した ACP・15 とした。各 MCP を使用する実験の充填粒子は付着粉層による融液生成の確認のため、融液生成に寄与しない 2mmφのアルミナ球を用いた。試料層へのアルミナ球投入量はいずれの MCP でも試料層高が 20mm で一定となるよう調整した。

コークスと金属鉄の混合実験の実験条件を Table 5.1 に、作製した MCP の特徴と試料層に混合した MCP の量を Table 5.2 に示す。

**Table 5.1 Experimental conditions in the case of mixing experiment.**

	CaO source	Coke(g)	Metallic iron ratio (g)	Diameter of metallic iron (mm)	Diameter of coke (mm)
Large size	ACP - 15	0.0	6.1	2.0 - 3.8	-
Large size mixture	ACP - 15	0.7	3.0	2.0 - 3.8	1.0 - 2.0
Medium size mixture	ACP - 15	0.7	3.0	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0

**Table 5.2 Characteristics of MCP and Experimental conditions.**

Sample name	Composition of adhering layer	Metallic iron ratio (mass%)	Estimated liquidus temperature (°C)	Amount of agglomeration agent(g)
MCP - C	CaO	65	1200	9.3
MCP - CS	CaO - 54%SiO <sub>2</sub>	30	1300	18
MCP - Ore	Magnetite	21	1597	23
MCP - Ore10%CaO	Magnetite - 10%CaO	41	1550	13
MCP - Ore25%CaO	Magnetite - 25%CaO	43	1500	13
MCP - Ore50%CaO	Magnetite - 50%CaO	67	1470	8.8
MCP - Ore75%CaO	Magnetite - 75%CaO	48	1210	12
MCP - H	Hematite	57	1597	11

## 5.3. 実験結果と考察

### 5.3.1. コークス添加による反応促進効果

各凝結材使用時の総酸素消費速度、排ガス中の CO、CO<sub>2</sub> 濃度から算出した炭材の酸素消費速度、およ

び総酸素消費速度と炭材の酸素消費速度の差から求めた金属鉄の酸素消費速度の経時変化の結果から、大粒径の場合は前述のように酸素消費速度が非常に小さく、30 s ほどで反応が終了した。中粒径混合での金属鉄の酸素消費速度は、一度小さくなるものの、0 まで低下することではなく、酸化反応は継続的に進行した。大粒径混合では大粒径と比較し大幅に総酸素消費速度が増加し、中粒径混合と近い挙動となった。また、大粒径混合に含まれる金属鉄の酸素消費速度は、反応開始直後では大粒径よりも低く、一度 0 になったのち、再び増加し反応が継続した。再上昇を開始した際の試料層中心温度は 1319 °C、下部温度は 980 °C であった。

大粒径混合では試料層中心温度が前述した ACP の固相線温度を超えたため試料層内では ACP 由来の融液が生成したと考えられる。その融液が金属鉄表面に生成した固体酸化物層と接触し、この表面層も溶融することで、金属鉄の酸化反応速度が再度向上したと考えられる。すなわち、金属鉄粒子を凝結材として使用する際には、生成する酸化物の溶融が実現できる温度まで昇温させるための熱源の確保が重要であるといえる。

### 5.3.2. MCP の使用による反応促進効果

MCP-C、MCP-CS と比較のために粒径 1.0 - 2.0mm の金属鉄粒子を凝結材とし、アルミナ球充填層中、予熱温度 900°C で酸化させた際に得られる酸素消費速度を完全に酸化した場合の酸素消費量で割った結果、ピーク最大値は MCP - C が最も大きかった。また、MCP - C の酸素消費速度はピーク後急速に減少した。MCP - CS の酸素消費速度は MCP - C と金属鉄粒子の中間のような挙動を示した。ピーク後の酸素消費速度の減少は金属鉄粒子単味と近い挙動を示した。

試料層内の凝結材が完全に酸化した場合の発熱量が等しい条件で、付着粉層により生成物層の液相線温度を低下させたところ、金属鉄の反応率は高くなり液相線温度低下による凝結材の酸化反応促進効果が確認できた。ここで、実験試料で示したように、反応時に予想される液相線温度は MCP - CS の方が低かったことから、液相の生成しやすい MCP - CS の方が高い反応率を得ると思われた。しかし、実際は MCP - C の方が高い反応速度と反応率であったため、この理由を検討した。

MCP - C は反応後試料の観察結果から、内部に金属鉄粒子の残留が確認されなかった。そこで、MCP 中の金属鉄がすべて、酸化、溶融していると仮定し、反応率から  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を 80:20 とした。この値と、付着粉層中の CaO 量をもとに付着粉層が鉄酸化物と完全に同化した場合の液相線温度を CaO - FeO -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系状態図から導出した結果、1350°C であった。同様に MCP - CS に関しても反応率から  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を導出したところ、反応率が 0.67 未満であり、鉄が均一に酸化した場合、 $\text{Fe}^{2+}$  に到達していないこととなる。そこで、金属鉄として残留している部分以外が  $\text{Fe}^{2+}$  まで酸化していたと仮定した。この場合の液相線温度を CaO -  $\text{SiO}_2$  - FeO 系状態図から導いたところ 1220°C であった。これらの温度と測定可能だった範囲での試料層内温度の関係を考えると、MCP - CS の方が先に液相線温度に到達しており、融液が生成していたと考えられるため、液相線温度以外の影響を考える必要がある。

融液を介した酸化反応が、融液中の拡散で律速される場合、融液の拡散係数の違いにより反応速度が変化すると考えられる。特に、CaO はネットワークモディファイアな分子であり、 $\text{SiO}_2$  はネットワークストラクチャな分子であるため、組成によって拡散係数は大きく変化する。雀部ら<sup>2)</sup>は CaO -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系融液を介した場合の酸素の透過度および見かけの拡散係数を計算しており、Fe が 28mass% の際に 1500°C、塩基度 0.5、1.0、1.5 で酸素の見かけの拡散係数はそれぞれ  $1.9 \times 10^{-4}$ 、 $2.4 \times 10^{-4}$ 、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$

1)という値を得ている。第3章で述べたように融液中の拡散は酸素イオンと鉄イオン両者の拡散により進行すると考えられることから、 $\text{SiO}_2$ の添加により拡散係数が小さくなることは、酸素消費速度が低下することを示唆している。

融液の粘性が増加した場合、金属鉄粒子周囲に留まる融液量の増加が予想される。金属鉄表面の融液量増加は、金属鉄表面とガスとの層厚が長くし酸化反応速度を低下させると考えられる。 $\text{CaO}$ はネットワークモディファイアな、 $\text{SiO}_2$ はネットワークフォーマな分子であり一般に $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ の増加はそれぞれ粘性を低下、上昇させる。Kozakevitchらは $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ 系の熔融スラグの粘度を1550、1600°Cで検討し、等しい $\text{Fe}_t\text{O}$ 濃度では $\text{SiO}_2$ 濃度の上昇に伴い粘度が上昇し、等しい $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ では $\text{FeO}$ 濃度の上昇に粘度が低下することを確認している<sup>3)</sup>。ここで、 $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 中の $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ はそれぞれスラグ融液中の $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ の濃度である。本研究の場合に近い範囲である $\text{FeO} - 35\text{mass}\%\text{CaO}$ 融液と $\text{FeO} - 35\text{mass}\%\text{CaO} - 33\text{mass}\%\text{SiO}_2$ 融液の粘度はそれぞれ50Pasと100Pasであり、融液の粘度が上昇すると予測される。融液の粘度に着目した場合、 $\text{SiO}_2$ の添加は粘度を上昇させ、酸化反応を抑制する能性がある。

最後に、熔融スラグ中の平衡酸素分圧は融液の温度と組成に大きく影響を受けることが指摘されている。平衡酸素分圧が大きければ、融液中の $\text{Fe}^{3+}$ が増加し、鉄系凝結材の反応率は上昇する。加えて、酸化反応の駆動力も大きくなるため、酸化速度も大きくなると考えられる。本実験で生成する融液は $\text{Fe}_t\text{O} - \text{CaO}$ 系と $\text{Fe}_t\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ 系の熔融スラグといえる。ここで $\text{Fe}_t\text{O}$ は $\text{FeO}$ と $\text{FeO}_{1.5}$ の中間物である。武田らの研究結果から、 $\text{Fe}_t\text{O} - \text{CaO}$ 系熔融スラグは、高温になると $\text{Fe}^{3+}$ が不安定となり、 $\text{Fe}^{2+}$ が増加する<sup>4)</sup>。この融液中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の平衡は金属鉄と平衡している場合<sup>5)</sup>や空気と平衡している場合<sup>6)</sup>などについて検討が行われている。ここで、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ を酸化鉄融液中の鉄成分の内、 $\text{Fe}^{3+}$ の割合とし、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ をそれぞれ熔融スラグ中の $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ の濃度とする。金属鉄と平衡している場合、空気と平衡している場合で $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は $\text{CaO}$ 濃度により変化し、それぞれ0・0.2付近と0.5・1.0付近の値となる。空気と平衡している場合<sup>6)</sup>、 $\text{Fe}_t\text{O} - \text{CaO}$ 系では $\text{CaO}$ 濃度の増加と共に $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は増加し、融液中の $\text{CaO}$ 濃度が60 mol%(52 mass%)を超えるとほぼ1となる。 $\text{Fe}_t\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ 系熔融スラグの場合、鉄るつぼ内で融液を平衡させた武田らの研究<sup>7)</sup>から、1300 °Cにおいて等しい $\text{Fe}_t\text{O}$ 濃度ならば、金属鉄と平衡している際の $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ が大きい方が高い値となることが明らかである。空気と平衡している場合、Larsonらの白金るつぼを用いた研究<sup>6)</sup>から、1550 °Cの $\text{Fe}_t\text{O}$ 融液は、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は0.75となる。 $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ が2.235、1.306の場合は $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$ の濃度の上昇と共に $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は増加し、増加幅は2.235の際の方が大きい。 $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ が0.540の場合は $(\text{CaO} + \text{SiO}_2)$ の濃度の上昇と共に $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は低下する。MCP・Cを使用した場合、融液中に $\text{SiO}_2$ が存在しないため、融液中の $\text{Fe}^{3+}$ が多い状態で安定となる。一方、MCP・CSは $\text{SiO}_2$ を含んでいるため、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ は小さい状態で安定すると考えられる。ここで、MCP・CとMCP・CSに関して本実験で得られた組成 $\text{Fe}_t\text{O} - 25\text{mass}\%\text{CaO}$ と $\text{Fe}_t\text{O} - 35\text{mass}\%\text{CaO} - 33\text{mass}\%\text{SiO}_2$ それぞれにおいて、融液と金属鉄が平衡状態の場合に予想される $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ を武田ら<sup>7)</sup>の結果に基づき導くと、1300 °Cでそれぞれ0.16と0.09となる。空気と平衡した場合の $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ はLarsonら<sup>6)</sup>の結果に基づくと1550 °Cでそれぞれ0.81と0.75となる。この結果から、金属鉄がスラグと完全に同化し、熔融した場合の反応率の最大値を求めると、それぞれ0.75、0.72、0.96、0.95となる。以上より、付着粉層と金属鉄粒子が完全に熔融、同化した場合、MCPの反応率は1とならないと予想でき、実際に実測値は1に

到達しなかった。また、平衡時に予想される反応率が異なるため、融液を介した酸化反応の駆動力が異なると予想される。第3章で述べたように融液中のFeイオンの移動は反応に大きな影響を与えていると考えられる。反応後の反応率の実測値から求めた融液中の $\text{Fe}^{3+}$ 濃度と計算から求めたその平衡時の値の差を求めると、どちら際の駆動力が大であったか推測が可能である。たとえば1550℃におけるMCP・CとMCP・CSの平衡から計算される $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ と反応率から導かれる $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ の差は、それぞれ0.61(-)と0.75(-)である。MCP・CSの値がMCP・Cより大きいのは反応後の反応率が低いためである。MCP・CとMCP・CSの酸素消費速度は最大で1.4倍ほどMCP・Cの方が大きかった。濃度差の大小と酸素消費速度の大小は対応していないため、駆動力の差は酸素消費速度に大きく影響を与えなかったと考えられる。ただし、到達する反応率が低下するため、 $\text{SiO}_2$ は少ない方がよいと考えられる。

### 5.3.3. 金属鉄表面にマグネタイトを含有する付着粉層を設ける効果

凝結材として各CaO濃度のMCP・Ore、MCP・Hおよび比較のために金属鉄粒子を使用し、アルミナ球充填層中で予熱温度900℃において酸化させ得られる酸素消費速度を完全に酸化した際に予想される総酸素消費量で割った値から、MCP・Hはほとんど酸素消費を示さず、酸素消費速度も非常に小さかった。これはヘマタイト層によって表面の露出した金属鉄と比較して酸素の供給が妨げられたためと考えられる。MCP・Oreの酸素消費速度は金属鉄を使用した場合と似た、なだらかな形となり、酸素消費が金属鉄粒子使用時よりも長時間続いた。MCP・Ore10%CaOは、金属鉄粒子、MCP・Oreと比較すると、鋭いピークを持つ。その酸素消費速度の最大値は金属鉄の場合の最大値とほぼ等しかった。付着粉層内のCaO濃度が25%以上の場合、酸素消費速度のピーク値と反応時間は大幅に上昇した。MCP・Ore25%CaOの場合、MCP・Ore 50%CaO、75%CaOと比較して酸素消費速度のピークを経た後の減少がやや素早かった。MCP・Ore 50%CaO、75%CaOの酸素消費速度はほぼ等しい挙動を示した。付着粉層にマグネタイトとCaOを含んだ条件では基本的に酸素消費が促進された。これは、付着粉層が発熱し、周囲にCaO成分があるため、融液生成が促進されたためと考えられる。

これらの条件での反応完了後の反応率は付着粉内のCaO濃度が50%まではCaO濃度の上昇と共に反応率は上昇した。しかし、それ以上では反応率は一定となった。予想される液相線温度が低下し、融液生成が促進されたが反応率が上昇しなかった理由として、融液量の増加が考えられる。反応完了後の試料観察結果から、MCP・Ore 50%CaO以上では試料層下部に粗大な塊を形成しており、その形状に大きな違いは確認されなかった。また、MCP・Ore 50%CaO以下ではCaO濃度の上昇とともに凝集体は小さくなっており、CaO濃度の上昇に伴い融液量が増加していたと考えられる。融液が生成することで拡散速度が上昇した場合でも、拡散する距離が長くなることで反応速度は低下する。MCP・Ore 50%CaO以上の場合、融液量が過剰となり酸化反応が抑制されたと考えられる。

以上の結果より、鉄系凝結材の酸化の促進に液相線温度の低下が有効であることが確認された。加えて、融液が生成した場合であっても、液相の組成によって酸化速度が変化することも確認できた。そのため、融液生成による酸化の促進は高塩基度となるような条件で行うべきだと考えられる。

## 5.5. 結言

コークスの添加または付着粉層による液相線温度の低下を行った金属鉄粒子を充填層中で酸化させ、以下の知見を得た。

1. 単味では酸化反応が収束する粒径が 2.0mm 以上の金属鉄凝結材であっても、コークスを添加し一度液相を生成させることで鉄系凝結材の酸化反応が継続する。
2. 金属鉄凝結材の付着粉層の設置による液相線温度低下は高い酸化速度と反応率を導くが、融液の組成がこれに大きく影響しており、高い拡散係数を持つと予想される組成の方が高い酸化速度と反応率を得た。
3. 融液の生成は金属鉄凝結材の酸化反応を促進するが融液量の過剰な増加は反応を抑制するため、組成を調整することで高い反応率を得ることが可能になる。

#### 参考文献

- 1) K. Fujino, T. Murakami and E. Kasai: *Tetu - to - Hagane*, **100** (2014), 160
- 2) M. Sasabe and M. Jibiki: *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982), 767
- 3) P. Kozakevitch: *Revue De Metallurgie*, **XLVI**(1949), 505
- 4) Y. Takeda and A. Yazawa: *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, **97**(1981), 1120
- 5) K. L. Fethers and J. Chipman: *Trans. AIME*, **140**(1940), 170
- 6) H. Larson and J. Chipman: *Trans. AIME*, **197**(1953), 1089
- 7) Y. Takeda: *An International Symposium on the Extraction and Application of Zinc and Lead Zinc & Lead '95 at Sendai*, (1995), 766

## 第 6 章 二酸化炭素排出量を削減する焼結プロセスの提案

### 6.1. 緒言

前章まで、金属鉄、ウスタイト試料を凝結材として充填層中での酸化実験を行い、その酸化挙動の特徴と酸化反応促進方法に関する知見を得た。本章ではこれらの知見を活かし、鉄系凝結材の酸化熱を利用した二酸化炭素排出量を削減する焼結プロセスの提案を行う。そのためのケーススタディとして金属鉄および二価鉄を含有するスラグとマグネタイト精鉱から作製したペレットを用いた充填層中での酸化実験を行った。その後、これまでの知見および本章の実験結果に基づいた鉄系凝結材の使用方法についての提案を行う。

第 1 章でも述べたように、焼結プロセスは間口の広いプロセスであり、一貫製鉄所内で発生するリサイクル原料の使用が行われている。脱硫工程から排出されるスラグは、CaO、金属鉄、FeO などを含み一部が焼結プロセスに CaO 源として供給されている。現在、脱硫プロセスは KR 法で行われているため、このスラグは KR スラグと呼ばれている。その量は焼結プロセスに投入される CaO の数 mass% である。KR スラグ内は金属鉄、二価鉄を含有しているため、焼結される際に酸化、発熱すると予想される。焼結プロセス中への転炉滓などの排滓の使用に関してはいくつかの研究例が存在する。使用された排滓には二価の鉄が含まれているものの、これらの研究では焼結を行う際の融液生成挙動に着目し、スラグと石灰石の熔融挙動の違いを比較しており、含有される金属鉄と二価鉄の酸化発熱は注目されていない。一般に、焼結層中での KR スラグは CaO 源と考えられており、含有鉄源の発熱は定性的にしか理解されておらず、効率的な発熱が行われているか不明である。焼結プロセスで使用される KR スラグの反応性の把握は、焼結プロセス中のコークスの削減に有効だと考えられる。そこで、KR スラグの酸化挙動について検討する。

マグネタイト鉱石は、今後使用量が増加する可能性のある資源の一種であることは第 1 章で指摘したとおりである。特に選鉱処理の行われたマグネタイト精鉱の増産が予想されている。その酸化反応は、ペレットとして焼成した場合や粉体そのものの場合については報告があるものの、充填層中での挙動に関する知見は少ない。充填層中での酸化挙動は焼結に使用する際の指標となるため、非常に重要である。そこで、マグネタイト精鉱から作製したペレットのみの充填層中で酸化させ基礎的な挙動について検討する。

今後、マグネタイト精鉱の使用量は徐々に増加すると予測されるが、その量は不明瞭である。焼結プロセスで使用されるコークス量の削減のみを目指すならば、マグネタイト精鉱を単味で使用した焼結プロセスを行うべきである。しかし、現在ほぼ使用されていないマグネタイト系の原料の単独使用が直近に行われるとは考えにくい。そこで、原料鉱石の半分がマグネタイトとなる場合を仮定した検討を行い、マグネタイト中の二価鉄が三価鉄まで酸化する際の発熱分コークス量削減が可能であるとした。ただし、マグネタイトの重量当たりの発熱量はコークスや金属鉄と比較して小さく、コークスを原料に対して 5mass% 添加する場合、マグネタイトの発熱によるコークス削減量は添加するコークスの 18mass% であり多くない。そのため、マグネタイトの周囲には多量のコークスがある状態での酸化反応となる。この場合、第 1 章で述べたように、マグネタイト鉱石の酸化が抑制される可能性がある。そこで、マグネタイト精鉱から作製したペレットをアルミナ球充填層中でコークスと同時に酸化させる場合の挙動について検討する。

最後に、これらの結果も含め、どのような配合方法が焼結プロセスの環境負荷を低減するかについての提案を行う。

## 6.2. 実験方法

### 6.2.1. 実験試料

#### 6.2.1.1. KR スラグ

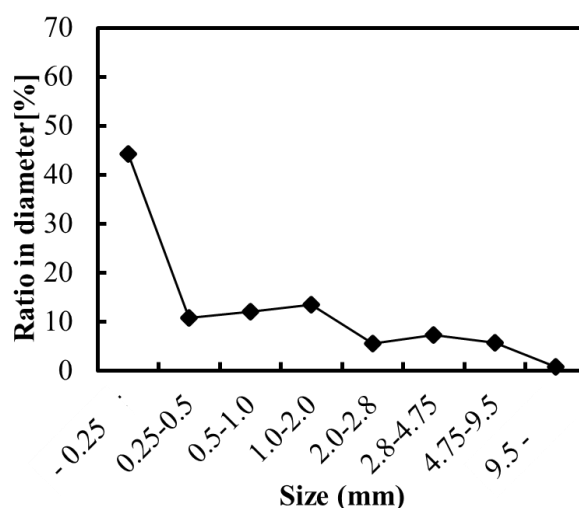
本実験で用いた KR スラグの平均組成、粒度ごとの組成、粒度分布をそれぞれ Table 6.1、Table 6.2、Fig. 6.1 に示す。KR スラグは企業より供された実プロセスで使用されているものの一部を試料とした。KR スラグの平均組成と各粒度での組成は大きく異なり、低い粒度では顕著である。また、粒度分布から、小粒径の割合が多いことがわかる。本研究では、量が比較的多く微分型焼結シミュレータが使用できる範囲内の 0.5 - 1.0、1.0 - 2.0、2.0 - 4.0mm の KR スラグ試料に関して実験を行った。

**Table 6.1 Average composition of KR slag.**

T. Fe (mass%)	M. Fe (mass%)	FeO (mass%)	CaO (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	S (mass%)
29.0	26.3	3.37	33.6	11.3	1.21	0.76

**Table 6.2 compositions of KR slag for diameters.**

Sample name	T. Fe (mass%)	M. Fe (mass%)	FeO (mass%)	CaO (mass%)	SiO <sub>2</sub> (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	MgO (mass%)	F - CaO (mass%)	F - C (mass%)
KR slag 0.5 - 1.0mm	26.9	15.9	0.7	42.1	8.7	1.4	1.4	23.8	1.8
KR slag 1.0 - 2.0mm	34.9	28.4	1.1	35.8	8.4	1.6	1.6	19.0	1.6
KR slag 2.0 - 4.0mm	32.9	28.1	1.3	33.2	9.3	2.3	1.6	19.0	1.3



**Fig. 6.1 Ratio for every particle diameter.**

#### 6.2.1.2. マグネタイトペレット

マグネタイト精鉱は企業より供された Total Fe 68.5mass%、FeO 28.8mass%、SiO<sub>2</sub> 2.7mass%のものを使用した。マグネタイト精鉱は細かい粉末であり、そのままでは粒子充填層を作ることができない

め、ペレットを作製した。マグネタイト精鉱に水分を添加しながら造粒し、篩分けによって粒径 1.0 - 2.0mm のマグネタイト精鉱製ペレット(以下、MP)を持つものを試料とした。また、脈石成分による低融点スラグの生成が酸化反応を阻害する可能性が指摘されているため、マグネタイト精鉱に仮焼後に CaO 濃度が 20mass%となるよう CaCO<sub>3</sub>試薬(仙台和光純薬製、純度: 99.9%)を添加し MP と同様の方法で試料(以下、MP20)を作製した。

#### 6.2.2. 微分型焼結シミュレータを用いた酸化実験方法

実験装置はこれまでの実験同様微分型焼結シミュレータ<sup>1)</sup>を用いて行った。

KR スラグには酸化発熱する金属鉄、二価鉄、炭素が含まれている。これらが完全に酸化した際の発熱量がコークスを試料層中に 5mass%添加し完全に酸化した際と等しい発熱量となるよう、凝結材試料重量を決定した。凝結材は 2.0mmφのアルミナ球と混合して試料層に充填し、試料層高が 20mm となるよう混合する 2.0mmφのアルミナ球の量を調整した。ただし、粒径 0.5 - 1.0mm では、KR スラグに含まれる鉄成分が他の粒径と比較して少ないため単位重量当たりの発熱量が小さく、凝結材重量が他の粒径よりも大きかったため、KR スラグのみを充填した場合でも試料層高は 23mm となった。この場合、単位体積当たりの発熱量は他の条件と比較して小さくなるが、総発熱量を等しくするため、0.5 - 1.0mm に関しては試料層高 23mm で実験を行った。実験は予熱温度 900°C で粒径を変化させた実験を行い、他の実験でも基準としている粒径 1.0 - 2.0mm の試料では予熱温度を 800、900、1000°C とした。KR スラグを使用する実験条件を Table 6.3 に示す。

**Table 6.1 Experimental conditions in the case using KR slag.**

Sample name	Preheating temperature (°C)	Amount of agglomeration agent(g)	Ratio of agglomeration agent in sample bed(vol%)
KR slag 0.5 - 1.0mm	900	21.0	100
KR slag 1.0 - 2.0mm	800	14.1	53
KR slag 1.0 - 2.0mm	900	14.1	53
KR slag 1.0 - 2.0mm	1000	14.1	53
KR slag 2.0 - 4.0mm	900	14.8	65

マグネタイト精鉱ペレット(MP、MP20)のみを用いた実験では、20mm の試料層にペレットを完全に充填して酸化実験を行い、両ペレットの酸化挙動を検討した。MP、MP20 を充填した際の層内の発熱量は、充填したペレットが完全に酸化した時それぞれ 13kJ、10kJ であり、コークス 5mass%添加時(41kJ)と比較して小さくここまで行ってきた実験と異なる条件である。しかし、充填層中のマグネタイト精鉱ペレット(MP、MP20)の基礎的な反応挙動把握のため、この充填層を用いて予熱温度 800、900、1000°C で酸化実験を行った。その後、マグネタイトが原料鉱石の半分を置換したと仮定し、アルミナ球、コークスと混合し層内の発熱量をこれまでの条件と等しくした実験を行った。マグネタイト精鉱ペレットを体積換算で試料層の 50%を占めるように調整し、MP、MP20 をそれぞれ 13g、11g 使用した。これらのペレットの酸化が完全に進行した際の発熱量はそれぞれ 6kJ、5kJ であり、これはコークス 0.2g が完全に酸化した場合の発熱量に相当する。そこで、MP、MP20 をそれぞれコークス 1.1g および、試料層高を 20mm とするために重量を調整した 2.0mmφのアルミナ球と混合し、試料層に充填した。以後それぞれの実験条件を MP 50vol%change と MP20 50vol%change とした。マグネタイト精鉱ペレットを使用し



た各試料層を予熱温度 800、900、1000°C において微分型焼結シミュレータ内で酸化させその挙動を確認した。マグネタイト鉱石を使用した実験条件を Table 6.4 に示す。

**Table 6.4 Experimental conditions in the case using magnetite pellet.**

Sample name	CaO ratio in pellet (mass%)	Amount of magnetite pellet(vol%)	Amount of magnetite pellet(g)	Amount of coke (g)
MP	0	100	25	0
MP20	20	100	20	0
MP 50vol%change	0	50	13	1.1
MP20 50vol%change	20	50	11	1.1

### 6.3. 実験結果と考察

#### 6.3.1. KR スラグの酸化挙動

粒径 1.0・2.0 mm の KR スラグを凝結材として、予熱温度 800、900、1000 °C で酸化させた結果、予熱温度 800 °C の際の酸素消費速度は金属鉄粒子を凝結材とした場合と比較して小さかった。この理由として、KR スラグの構造による影響が考えられる。KR スラグは金属鉄の周囲をスラグ成分が覆った構造をしている。そのため、酸素の供給が金属鉄粒子よりも抑えられ、酸化速度が低かったと考えられる。しかし、予熱温度 900、1000 °C の際の酸素消費速度は金属鉄粒子を使用した場合よりも大きかった。また、反応完了後の反応率も同様の傾向が確認された。予熱温度 800 °C の場合と異なり酸素消費、反応率が大きかった理由として、融液生成の促進が考えられる。KR スラグはその構造から、金属鉄表面に生成する酸化物層が金属鉄表面のスラグ成分と同一、溶融開始温度が金属鉄粒子よりも低くなると考えられる。そのため、予熱および酸化発熱で溶融温度を超えた場合、融液を介した酸化反応となり酸化速度は向上したと考えられる。

予熱温度を 900 °C とし、粒径を 0.5・1.0、1.0・2.0、2.0・4.0 mm に変更した KR スラグを酸化させ、同粒径の金属鉄粒子の酸化反応と比較した結果、粒径が小さいほど酸素消費速度と反応率が大きかった。また、いずれの粒径においても金属鉄粒子よりも KR スラグの方が酸素消費速度、反応率ともに大きかった。これは、前述のように KR スラグが金属鉄と比較して融液を生成しやすいためだと考えられる。

#### 6.3.2. マグネタイトペレット充填層の酸化挙動

マグネタイト精鉱ペレットのみを充填した試料層を予熱温度 800、900、1000 °C で酸化させた際のマグネタイトの酸素消費速度を完全に酸化した場合の酸素消費量で割った結果、MP の酸素消費速度は予熱温度 800 °C のとき最も小さく、反応終了までの時間も短かった。予熱温度 900 °C の場合の酸素消費速度は予熱温度 800 °C の場合よりも大きく、反応終了までの時間が本実験中で最も長かった。予熱温度 1000 °C では、低予熱温度の場合よりも酸素消費速度のピーク値は大きい、終了までの時間は 900 °C の場合よりも短かった。MP20 の場合、予熱温度 800 °C と 1000 °C では、酸素消費が反応開始後約 10s で終了し、予熱温度 900 °C ではやや遅い 17s に終了した。酸素消費速度のピーク値は予熱温度 800 °C と予熱温度 1000 °C でほぼ等しく、予熱温度 900 °C の場合にやや小さかった。

反応完了後の反応率は MP、MP20 とともに予熱温度 900 °C の場合が最も高く、次いで予熱温度 1000 °C の場合が大きかった。予熱温度が 800 °C の場合は層内温度が上昇せず、酸化反応速度が小さかったため、酸化がすぐに終了し反応率が低かったと考えられる。予熱温度が 1000 °C の場合、固相間の同化反応や溶

融による凝集により表面積が減少し酸化速度と反応率が低くなったと考えられる。MP と MP20 の反応率を比較した場合、いずれの場合も MP の反応率が高かった。これは、MP20 は CaO を含んでおり、MP よりも融液が生成しやすかった結果、熔融により表面積が低下したためと考えられる。

### 6.3.3. マグネタイトペレットとコークス混合時の酸化挙動

マグネタイト精鉱ペレットとコークスを同時に使用し、予熱温度 800、900、1000 °C で酸化させた際のコークスとマグネタイトの酸素消費速度をそれぞれの完全に酸化した場合の酸素消費量で割った結果、コークスの酸素消費速度は予熱温度の上昇と共に大きくなっているが MP、MP20 で違いは確認されない。マグネタイトの酸素消費は MP を用いた場合、予熱温度 800°C の場合 25s ほどで終了し、終了までの時間は予熱温度の上昇と共に短くなった。酸素消費速度のピーク値は予熱温度の上昇と共に大きくなった。MP20 の場合、いずれの予熱温度であっても酸素消費は 10s ほどで終了した。また、酸素消費速度のピーク値は予熱温度 800°C と予熱温度 900°C では大きな違いがなく、予熱温度 1000°C でやや大きかった。

反応完了後のマグネタイトの反応率はいずれの予熱温度においてほぼ等しかった。これは、コークス近傍では CO ガスが生成し、還元雰囲気となるためマグネタイトの酸化が抑制されるためと考えられる。温度が高いほど CO 分圧は上昇するため、層内温度が上昇し酸化速度が大きくなったにもかかわらず、反応率に変化が見られなかったと考えられる。

以上の結果から、マグネタイト精鉱ペレットが酸化発熱する際に反応率を下げる要因として、単味で使用した場合は固相間の同化挙動や融液生成による表面積の低下が挙げられる。炭材と同時に使用をした場合、前述の要因に加えて CO ガスによる酸化の抑制が考えられる。すなわち、数 mm サイズの鉄系凝結材を使用する場合に関して、積極的に融液を生成することで酸化反応を促進できるという知見をこれまで得てきた。しかし、マグネタイト精鉱ペレットのように微細な粒子で表面積が大きなもので高い反応率を得るためには熔融を防ぐべきだと考えられる。よって、マグネタイト使用時に高い反応率を得るためには、融液生成を防ぐために CaO 成分などとは分離した造粒を行うべきだと考えられる。また、マグネタイト精鉱は金属鉄と比較して CO ガスによる酸化反応抑制効果が大きく、また温度上昇による固相での同化により酸化が妨げられるため、コークスも分離して造粒するべきだと考えられる。

## 6.5. 二酸化炭素排出量を削減する焼結プロセスの提案

これまで得られた知識から、製鉄原料塊成化プロセスにおいて鉄系凝結材の反応率を上昇させ、環境負荷を低減する方法について提案する。

第 2 章および第 6 章の結果から、マグネタイトの微粉は融液生成を防ぎ、かつ炭材とは可能な限り離して配置するべきと考えられる。この条件を満たすためにマグネタイト微粉はこれらの原料とは混合せずに、ヘマタイト系鉱石などの粗粒表面に造粒することでその反応率を高くすることが可能となると考えられる。

ミルスケールや部分還元原料に含まれるウスタイトは数 mm 程度の粒径と予想される。そのため、第 3 章、第 4 章、第 5 章の結果から生成物層を熔融させることで反応の促進が可能となると考えられる。ただし、ウスタイトは二価の鉄であり、還元雰囲気となった際に反応の停滞が予想されるため、炭材との近接配置は避けるべきである。これらの知見から、ウスタイトを含む粒子は外部に石灰石微粉を付着させ

ることで反応の促進が可能だと考えられる。造粒時に付着させる石灰石の量を調整し、必要最低限にすることで生成する融液の量を減少させ、より高い反応率を得ることが可能となると考えられる。

焼結原料として使用されるスクラップや KR スラグに含まれる金属鉄は数 mm サイズの粒子が主体と予想される。そのため、第 4 章の炭材との同時使用の結果と第 5 章の酸化反応促進の結果から、その反応継続には表面での融液の生成が重要となり、表層に CaO 微粉を付着させることが反応の促進に重要だと考えられる。また、第 4 章の結果から、金属鉄粒子の酸化時に、コークスの割合が 25%未満の条件では、コークスが金属鉄の酸化速度に与える影響は小さかった。そのため、微量のコークスの添加も融液生成の促進に有効と考えられる。よって金属鉄の酸化反応を促進するためには、表面への少量の微粉コークスと石灰石の付着および造粒による熔融促進が有効だと考えられえる。また、KR スラグは予熱温度が十分高ければ反応が進行することから、着火炉にて直接加熱される焼結充填層表層への添加も有効と考えられる。第 4 章の圧力損失への影響から、金属鉄凝結材の大量使用は通気性を低下させるため、全凝結材の 50%未満の使用が望ましいと考えられる。

ここまで述べてきた、各種鉄系凝結材の造粒、配置方法に関して図を用いてまとめたものを Fig. 6.16 に示す。

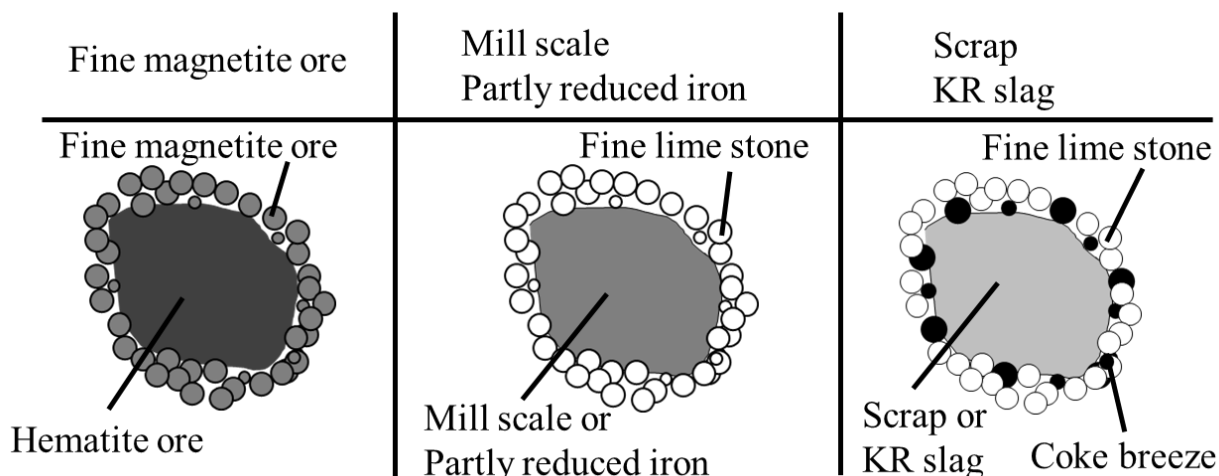


Fig. 6.16 Schematic diagrams of granulated iron bearing agglomeration agents

このような造粒、配置方法を工夫し酸化を促進することで、使用する鉄系凝結材の発熱の有効利用が可能となる。鉄系凝結材の酸化熱が十分に使用できる場合、ヘマタイト鉱石の 50mass%をマグネタイト鉱石に変換しミルスケールや部分還元鉄などの二価鉄原料を 10mass%配合すると、焼結に使用するコークスの 22%の削減が可能となると予測される。第 1 章でも触れたように、焼結プロセスの排ガスは他の工程のエネルギー源として使用されないことから、これは焼結プロセスからの二酸化炭素排出量を 22%削減することにつながる。

## 6.6. 結言

本章までに得られた知見をもとに二酸化炭素排出量を削減する焼結プロセスを提案するために、実際に焼結プロセスに使用される可能性がある原料の例として KR スラグ、マグネタイト鉱の酸化挙動を検

討した。その後、これらの知見をまとめ、環境負荷低減案を提案した。これらをまとめると、以下のようになる。

1. 粒径 1.0・2.0mm の KR スラグをアルミナ球充填層中、予熱温度 800、900、1000°C で反応させた結果、予熱温度 800°C では、金属鉄粒子の場合よりも反応率が低いものの、予熱温度 900°C、1000°C では金属鉄粒子よりも酸素消費速度と反応率が大きかった。また、予熱温度 900°C で粒径を 0.5・1.0、1.0・2.0、2.0・4.0mm に変化させ酸化させたところ、いずれの粒径でも金属鉄粒子よりも高い酸素消費速度と反応率を示した。予熱温度が十分である場合、KR スラグは高い反応性を示すことから、KR スラグは高温が確保できる箇所での使用が望ましいと考えられる。
2. マグネタイト精鉱から作製した粒径 1.0・2.0mm のペレットとこれに CaO を 20mass% 添加したものを充填層中で予熱温度 800、900、1000°C において酸化させた結果、900°C で最も高い反応率を得た。これは 1000°C では固相での同化や熔融が進行し表面積が低下するためと考えられる。
3. マグネタイト精鉱ペレットを体積で 50vol% 充填しコークスと共に反応させた結果、反応率は予熱温度の影響を受けなかった。これはコークスの燃焼時に発生する CO ガスがマグネタイト精鉱ペレットの酸化を抑制したためと考えられる。マグネタイト精鉱ペレット使用時にはコークスと離れた造粒、配置を行うべきである。
4. マグネタイト微粉、ウスタイト含有凝結材、金属鉄含有凝結材についてそれぞれの反応率を向上させ酸化熱を有効利用するために、ヘマタイト粗粒の表面に付着させ造粒する、ウスタイト粒子の表面への CaO 源の付着、金属鉄含有粒子表面への CaO 源と微量のコークスの付着が有効であるとする提案を行った。

#### 参考文献

- 1) E. Kasai, H. Taketomi and Y. Omori: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, **40**(1984), 61.
- 2) 萬谷志郎: 金属化学入門シリーズ 2 鉄鋼製錬, 日本金属学会, (2000), 237

## 第7章 結論

本研究では鉄鉱石焼結鉱製造プロセスからの二酸化炭素排出量削減のため、金属鉄および二価鉄を含有する鉄系凝結材の酸化反応機構を明らかにし、それらの酸化熱の有効利用に不可欠な基礎的情報を得ることを目的とした。

以下に各章において得られた結果を具体的に示す。

第1章では、本研究の背景として、現行の主要な製鉄原料塊成化プロセスである鉄鉱石焼結プロセスの重要性とその基礎について述べ、このプロセスにおける二酸化炭素排出量削減の可能性とその重要性を明らかにした。二酸化炭素排出量削減のための方法として、鉄系凝結材の使用に関する既往の研究の結果と鉄の酸化反応に関する基礎的な研究から、その反応率向上の重要性を指摘し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、大気雰囲気下でのウスタイトからマグネタイト、マグネタイトからヘマタイトへの酸化速度の導出を目的として、1000、1100、1200、1300°Cにおいてウスタイト試料の酸化実験を行った。

その結果、ウスタイトからマグネタイトとマグネタイトからヘマタイトへの酸化は、1000°Cにおいて100min未満では放物線則に従い、他の温度の場合も一定の時間までは放物線則に従った。その範囲において、放物線則の酸化速度定数としてそれぞれ以下の式を得た。

$$k_{Mag} = 0.43 \cdot \exp(-73300 / R \cdot T) \quad (2.1)$$

$$k_{Hem} = 441 \cdot \exp(-170800 / R \cdot T) \quad (2.2)$$

上記の酸化速度定数を用いてマグネタイト粒子の酸化挙動を推算した結果、1300°Cで5min酸化させた場合に、粒径0.1mm以下で反応率が1となる計算結果が得られた。この結果は、マグネタイトの酸化は粒径0.1mm以下の粒子を1300°C近くの高温にすることで、典型的な焼結層内条件においても十分な酸化が進行する可能性を示すものである。

第3章では、融液が生成し、凝結材と共存する条件における金属鉄の酸化反応を解明することを目的として、微分型焼結シミュレータを用いてアルミナ球充填層内の金属鉄粒子の酸化挙動を検討した。

予熱温度700、800、900、1000°Cにおいて、粒径1.0-2.0mmの金属鉄粒子を酸化させた結果、予熱温度700°Cと800°Cでは、酸化反応はすぐに終了し、金属鉄粒子は表面の酸化のみが確認され融液生成はごく一部にのみ確認された。予熱温度900°Cと1000°Cでは酸化反応が長時間継続した。また、生成した酸化物の溶融および粒子同士の凝集が確認された。この結果は、金属鉄凝結材の酸化反応継続には融液の生成が大きな役割を果たしている可能性を示唆する。

粒径2.0mm以上の金属鉄凝結材は予熱温度900°Cでは酸化反応が表面のみで終了し、反応率が低い

のに対し、粒径 2.0mm 以下の粒子は酸化反応が継続し、最終反応率も高かった。

粒径 1.0・2.0mm の金属鉄粒子を予熱温度 900°C において酸化させた場合の実際の酸素消費速度と、酸化速度定数から予測される酸素消費速度の計算値を比較した結果、実際の酸素消費速度は計算値の 10 倍以上であった。この結果から、粒径 1.0・2.0mm の鉄系凝結材の酸化反応は、融液との共存により促進されるものと考えられる。

第 4 章には、実際の焼結プロセス中の金属鉄、二価鉄などの鉄系凝結材の酸化挙動を明らかにするために、微分型焼結シミュレータを用いてモデル疑似粒子充填層中で金属鉄とウスタイトを酸化させた実験結果を記述した。

予熱温度 900°C において粒径が 2.0mm 以上の金属鉄粒子は単味で反応が継続せず、凝結材としての役目を果たさなかった。同一予熱温度において粒径 1.0・2.0mm の金属鉄粒子をコークスとの配合率を変更して酸化実験を行った結果は、発熱量換算で凝結材中の 75%の金属鉄をコークスに置換したケースでは、反応初期にコークスによる酸素消費速度が大きいため、金属鉄の酸化が抑制された。しかし、反応終了後の金属鉄の反応率はコークスの配合率に依存せず、ほぼ等しいという結果が得られた。

金属鉄を凝結材とした場合、過剰な融液が生成し、試料層下部に流動することにより、融液の塊が生じ、焼結層の通気性を著しく悪化させた。この現象はコークスを金属鉄で 50%以上置換した場合に顕著である。金属鉄の配合割合が低い場合に初期の酸化反応が抑制される前述した現象を併せて考えると、金属鉄粒子の望ましい配合割合は 25・50%の間と考えられる。

一方、予熱温度 900°C においてモデル疑似粒子と混合し、粒径 1.0・2.0mm のウスタイト粒子を酸化させた場合、金属鉄の場合のような発熱および溶融、凝集現象が確認できなかった。しかし、CaO 粒子を混合することにより、発熱および溶融現象が促進されることが確認でき、酸化反応率も増加した。すなわち、粒径 1.0・2.0mm 程度のウスタイト粒子を凝結材として使用するためには、高濃度の CaO 源をウスタイト粒子近傍に配置することが必要だと考えられる。

第 5 章は、鉄系凝結材の酸化反応促進を 2 つの方法について検討した結果を記述した。一つは単味では酸化反応が進行しない粒径 2.0mm 以上の金属鉄粒子を、コークスと共に反応させることで粒子外部に生成した酸化物層の溶融を促進する方法、もう一つは、金属鉄粒子表面に付着粉を造粒し、液相線温度を低下させる方法である。

前者において、金属鉄粒子の酸素消費速度は反応開始初期にピークを示した後、一度ほとんど反応しない程度まで低下する。しかし、コークス燃焼反応が終了すると、再び速度が上昇し、酸化反応が継続した。一方、後者において、低液相線温度となるように調整した付着粉層を造粒した金属鉄粒子をアルミナ球充填層中で酸化させた結果、液相線温度の低下による酸素消費速度と反応率の向上が確認された。付着粉造粒による金属鉄粒子の酸化反応促進には液相線温度低下、融液相内拡散速度増加に加えて、平衡  $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$  が大きい融液組成を設計することが必要と考えられる。

第 6 章では、実原料の有効利用法検討に関するケーススタディとして、微分型焼結シミュレータを使用した KR スラグとマグネタイト精鉱の酸化実験で行った結果を記述した後、各種原料の具体的な使用方法の提案を行った。

粒径 1.0・2.0mm の KR スラグをアルミナ球充填層中で予熱温度 800、900、1000℃ で酸化させたところ、予熱温度 800℃ では金属鉄粒子よりも低い酸素消費速度と反応率となった。これは、融液が生成しない場合、KR スラグ中の金属鉄の酸化反応が粒子表面のスラグ層によって抑制されるためと考えられる。また、予熱温度 900、1000℃ では酸素消費速度と反応率は金属鉄粒子よりも高かった。これは、KR スラグでは表面にスラグ成分が存在するため液相線温度が金属鉄粒子のみの場合よりも低く、金属鉄粒子の場合よりも容易に融液が生成し、酸化反応が促進されたためと考えられる。また、予熱温度 900℃ において粒径を 0.5・1.0、1.0・2.0、2.0・4.0mm に変化させ酸化させた結果、いずれの粒径においても金属鉄粒子よりも高い酸素消費速度と反応率を得た。これも同様の理由によるものと考えられる。

マグネタイト精鉱のみ、およびこれに CaO 成分を 20mass% 添加して作製したペレットで構成される各試料層の酸化実験の結果は、融液生成が反応界面積を低下させることにより、マグネタイトの酸化反応率が低下することを示す。また、これらのペレットをコークスと混合して酸化させた実験では、予熱温度を変化させても反応率は変化しないという結果が得られた。これは、反応中のコークス近傍における CO ガス濃度の増加が原因と考えられ、マグネタイト精鉱ペレットの酸化反応は、コークス燃焼時に発生する CO ガスによって抑制されるものと考えられる。

以上の結果と第 2 章から第 5 章までに得られた結果に基づき、各種鉄系凝結材を使用する際の添加方法を以下のように提案した。

- ・ 粒径 100 $\mu$ m 程度以下の微粉のマグネタイト鉱石は、ヘマタイト鉱石などの他の鉄源の表面に造粒して使用する。この場合、コークス、CaO 成分との共存をなるべく避けるように配置する。
- ・ ミルスケールや部分還元原料に含まれる粒径数 mm 程度のウスタイト粒子に対しては、表面に CaO 微粉を付着させて溶融促進を図ると共に、還元反応が進行しないようにコークス粒子と離して配置する。
- ・ スクラップやミルスケール、KR スラグに含まれる粒径数 mm 程度の金属鉄粒子に対しては、酸化により生成した表面層の溶融を促進するため、CaO 微粉や微量の粉コークスを造粒、付着させる。

第 7 章では本研究の総括を行った。

# 謝辞

本研究を遂行するに当たり、ご多忙の中数多くのご指導を賜りました東北大学大学院環境科学研究科 葛西栄輝 教授に心より感謝いたします。至らぬ点が多々あり中、懇切丁寧にご指導頂き研究を着実に進めていくことができました。また、学会や研究会への参加の機会や学術雑誌への論文投稿の機会をを設けていただき、大変貴重な経験を積むことができました。焼結という大変やりがいのある分野への取り組みを通じて研究の進め方や工学的な考え方についてご指導を賜りましたことは、今後の貴重な財産といたします。本当にありがとうございました。

本研究の遂行に当たって数々のご助力を賜りました東北大学大学院環境科学研究科 村上太一 准教授に感謝いたします。実験を行う手法やその際の注意点、実験方法の考案、発表方法や論文の執筆など様々な面で助けて頂き、大変勉強させていただきました。先生のご指導を忘れず、規範としてこれから努力していきたいと思います。本当にありがとうございました。

本論文の作成、審査に関しまして貴重なご助言、ご尽力を賜りました東北大学大学院工学研究科 長坂徹也 教授、東北大学大学院環境科学研究科 加納純也 教授に感謝いたします。先生方の酸化物や造粒に関する適格かつ丁寧なご指摘は本論文を執筆に必要不可欠でした。心より感謝いたします。

研究を進めるに当たり様々な助力を頂いた、東北大学大学院環境科学研究科 丸岡大祐 助教、東北大学大学院環境科学研究科 林直人 助教(現 産業技術総合研究所)、東北大学多元物質科学研究所 秋山克己 技官ら葛西研関係者の方々に感謝いたします。馴染みのない分野に関するご助言や不慣れな装置を使用する際にお手伝いをして頂き、実験を着実に進めることができました。心より感謝いたします。

学部生であった際に製鉄、環境や研究の面白さ、意義について語ってくださった東北大学大学院環境科学研究科 谷口尚司 教授(現 東北大名誉教授)に感謝いたします。先生にこれらの分野についてご指導を賜らなければ現在のように研究をしようと考えなかったと思います。心より感謝いたします。

葛西研究室に所属しておられる皆様、卒業した皆様に感謝いたします。充実した研究生活を最後まで継続することができたのは皆様の支えがあったからでした。特に研究を進めるにあたり共に実験を行い支えてくださった長島弘幸氏、若林直樹氏、氏家史隆氏、俣岡昌嗣郎氏、小野光一郎氏には感謝の念にたえません。

最後に、長い学生生活を許容してくださった両親に深く感謝いたします。

2015 年 1 月  
藤野 和也