



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2014I011
研究責任者： 高木康夫、日鉄住金テクノロジー株式会社
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C
利用期間： 2014年 10月～ 2015年 6月

XAFS を用いた鉄鋼原料の反応過程の観察 *In situ* XAFS observation of the reaction of iron oxide

野網健悟¹、根本侑¹、高木康夫¹、君島堅一²、丹羽尉博²、木村正雄²
Kengo Noami¹, Yuu Nemoto¹, Yasuo Takagi¹, Kenichi Kimijima², Yasuhiro Niwa², Masao Kimura²

¹日鉄住金テクノロジー株式会社、²高エネルギー加速器研究機構
¹Nippon Steel & Sumikin Technology Co., Ltd. (NSST)
²High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

アブストラクト：

鉄鋼原料に含まれる各種 Fe 酸化物について、高温・還元ガス中で *in situ* XAFS 測定を行った。その結果、還元ガス種の違いによる反応挙動の差を化学状態（電子状態）の時間変化から捉えた。また、XAFS スペクトルの解析により見かけの反応速度定数及び還元率を見積り、反応挙動の差を半定量的に示した。FeO については、H₂ ガスによる還元の見かけの反応速度定数が CO ガスの約 24 倍となった。また今回の実験条件では、H₂ ガス中では還元反応開始から 10 分以内に還元率 100% 近くに達するのに対し、CO 中では 60 分経過しても還元率 50% に留まることが示された。

Abstract:

Fe-K-edge *in situ* XAFS measurements of various iron oxides were performed by using the temperature and gas flow control system newly installed at PF BL-9C to elucidate reduction processes of the iron oxides to the metal. Some CO gas flow conditions were available at the system and used for the first time in the experiments together with H₂ ones which were often used as a substitution of CO for some previous reports. Among the XAFS data of the various iron oxides taken in this study, those of FeO, a simple Fe(II) valence oxide were used to estimate reaction constants and rates of the oxide to metal Fe.

The results obtained were as follows:

- (1) The reaction constant of the reduction process by CO was much smaller (*ca.* 1/24) than that by H₂.
- (2) While almost all FeO was reduced to Fe metal within 10 minutes by H₂ flow, only 50 % of FeO was reduced to the metal even after elapse of 60 minutes by CO one.

キーワード： XAFS、*in situ*、焼結鉱、Fe 酸化物、還元反応

1. はじめに：

製鉄プロセスの初期段階には高炉を用いた製鉄プロセスがあり、そこでは焼結鉱の還元反応が行われている。焼結鉱とは、鉄鉱石と石灰石、コークスを焼き固めて作られた鉄鋼材料の原料であり、主成分の Fe 酸化物に加え、カルシウムフェライト (Fe-Ca 酸化物) や脈石成分 (Si、Al 等を含む酸化物) を含んだ複数の相から構成されている。高炉内ではこれら複数元素を含む焼結鉱と還元ガス (CO や H₂) が化学反応を起こし、最終的に還元された Fe (銑鉄) が作り出される。

数ある材料測定手法の中でも、XAFS は特定原子周りの構造と化学状態（電子状態）の両面

から解析のアプローチができ、また化学反応中の状態変化をその場観察 (*in situ* 測定) 可能な測定手法のため、反応機構の解明に非常に有効である。

Fe 酸化物の還元反応については、XAFS を用いた先行研究は行われているが、試料還元ガスとして H₂ を用いた *in situ* 測定がなされている [1]。実際の高炉内を流れる還元ガスの成分は場所による分布はあるものの、その大半が CO のため先行研究では実機における反応とは異なるガス種での観察に留まっている。

そこで本課題では、より実機（高炉）に近い高温・CO ガス雰囲気の中で、鉄鋼原料に含ま

れる各種 Fe 酸化物の *in situ* XAFS 測定を行い、試料還元過程における構造変化（価数変化）を観測し、還元ガス種の違いと反応速度との相関を明らかにすることを目的に実験を行った。

2. 実験：

In situ XAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所・放射光施設(PF) BL-9Cで行った。測定は透過法の配置で行い、QXAFSによる計測を行った。XAFS測定は Fe K吸収端(7111.2 eV)で行った。測定試料は粉末で、最適なX線吸収量(μt)となるようにBN(窒化ホウ素)粉末と混合・希釈した後、内径7 mmのサンプル管内に手押しプレス機を用いて充填させ、透過法*in situ* XAFS専用のガスフローセル内にセットした[2]。フローセル内に還元ガスを導入しながら試料を加熱して還元反応させ、*in situ* XAFS測定を行った。

試料温度とガス流量の制御には、BL-9Cに新設されたXAFS用自動ガス・温度制御システムを用いて行った。図1に、システムで使用した試料加熱・ガス流量パターンの一例を示す。試料加熱温度は、高炉内でガスによる還元反応が行われる温度と、フローセルの耐用温度を考慮して900°Cとした。還元ガス流量については、QXAFSを用いて追跡可能な反応速度（数十秒～分のオーダー）になるよう、導入ガス流量比を還元ガス：不活性ガス(He) = 20 sccm : 80 sccmとした。試料の昇温は不活性ガス(He)を導入しながら行い、還元ガスを導入するまで構造変化が起らないようにした。

3. 結果および考察：

本課題の実験では、焼結鉱に含まれる複数種類の Fe 酸化物の *in situ* XAFS 測定を行ったが、本報告書では Fe(II)のみを含む FeO の測定結果について報告する。

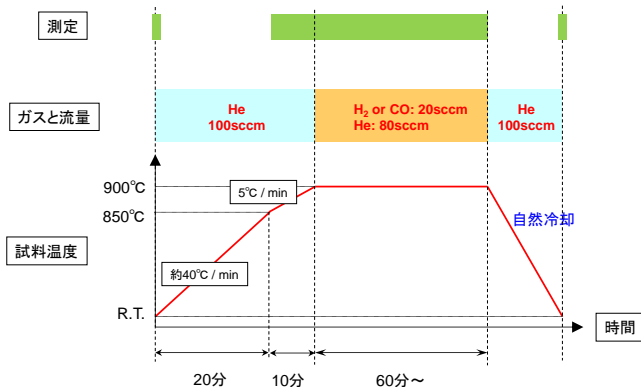


図 1. BL-9C XAFS 用自動ガス・温度制御システムで用いたヒートパターンの一例。

図 2(a), (b)に、FeO についてそれぞれ H₂、CO ガス雰囲気下で還元反応させた際の、Fe K 吸収端 XANES スペクトルの時間変化を示す。それぞれの図には、比較として H₂ ガス雰囲気中 900°Cで測定した金属 Fe 粉末の XANES スペクトルも示してある。図 2(a), (b)共に等吸収点が見られ、反応に関与する化学種が二種類であること、すなわち反応の経路が一つで準安定な反応中間体のないことを示している。H₂ ガスを用いた還元では、試料還元開始から 10 分以内に吸収端が金属 Fe とほぼ重なっている。一方 CO では、還元開始から 60 分経過後もすべての FeO が金属 Fe にまで還元されていない。また、どちらのスペクトルでも、Fe(II)に相当するエネルギー位置にあるホワイトライン(7123 eV)のピーク強度が、試料還元が進むにつれて減少していく様子が観測されている。

図 3(a), (b)に、図 2(a), (b)のスペクトルのホワイトラインピーク強度の時間変化をプロットしたものを示す。H₂ ガスを用いた還元では、ガス導入後 2 分間ピーク強度の変化が停滞した後

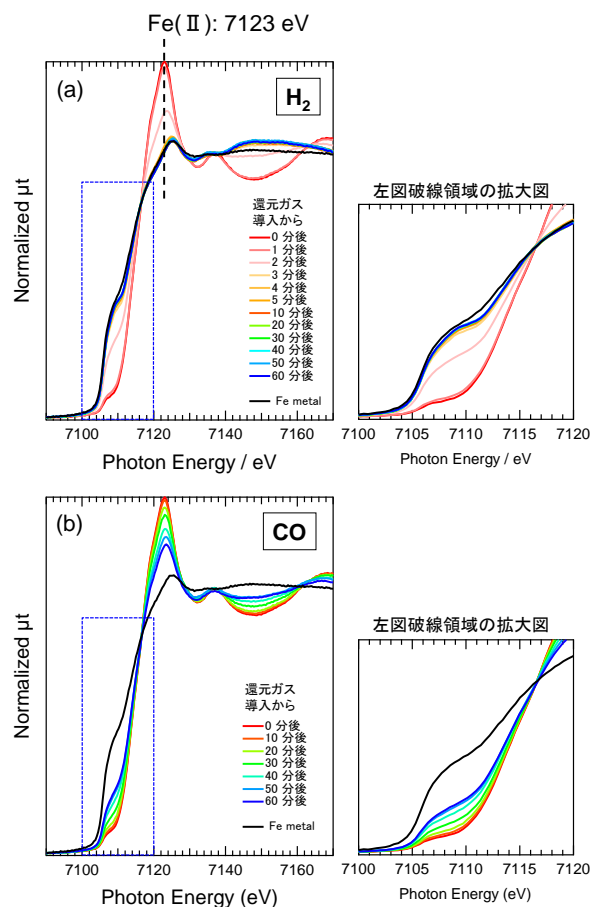


図 2. FeO について(a)H₂ 及び(b)CO ガス中、900°C で還元反応させた際の Fe K 吸収端 XANES スペクトルの時間変化。

に強度の減少が始まり、10分程度でピーク強度の減少が飽和する様子が観察された。一方CO中では反応停滞時間が20分以上見られ、その後強度の指数関数的な減少が始まるが、還元開始から60分経過してもピークの強度変化が進行し続けているように見える。ホワイトライン強度が試料中のFe(II)濃度に比例すると仮定すると、その吸光度が指数関数的に減少していることから、試料中のFe(II)濃度については(疑)一次反応とみなすことができると思われる。そこで、図3(a)、(b)のプロットのうち指数関数的な強度変化を示している部分について、一次反応の式 $y = y_0 + A \exp(-kt)$ でフィッティングを行い、見かけの反応速度定数 k を見積もった。その結果、 H_2 では $k = 0.94 \text{ min}^{-1}$ 、CO は $k = 0.04 \text{ min}^{-1}$ となった。これにより今回の実験条件では、 H_2 を使用した還元は、CO より20倍以上速く反応が進行することが示された。

最後に、図2(a)、(b)のXANESスペクトルについて、始状態と終状態のXANESスペクトルを用いて線形結合フィッティングを行った結果を図4(a)、(b)に示す。始状態には、還元ガス導

入の直前に測定したFeOのスペクトルを、終状態には、 H_2 ガス雰囲気中 900°C で測定した金属Fe粉末のスペクトルを使用した。フィッティングによりスペクトル中の金属Fe割合を算出し、それを試料の還元率とした。その結果、今回の実験条件においては、 H_2 ガス中では還元開始10分程度で還元率100%近くまで達しているのに対し、CO中ではガス導入から60分経過しても還元率は50%程度であることが明らかとなった。

4. まとめ：

各種Fe酸化物について、高温・還元ガス雰囲気中で *in situ* XAFS 測定を行った。その結果、還元ガス種の違いによる反応挙動の差を、XANES スペクトルの時間変化の形で捉えることができた。また、XANES スペクトルの解析によって見かけの反応速度定数や還元率を見積もることで、 H_2 と CO で反応挙動に差があることを半定量的に示すことができた。

今回の実験では、すべての試料で還元ガスを導入した際の分圧・温度を固定して測定を行ったが、実際の高炉内には温度やガス濃度の分布

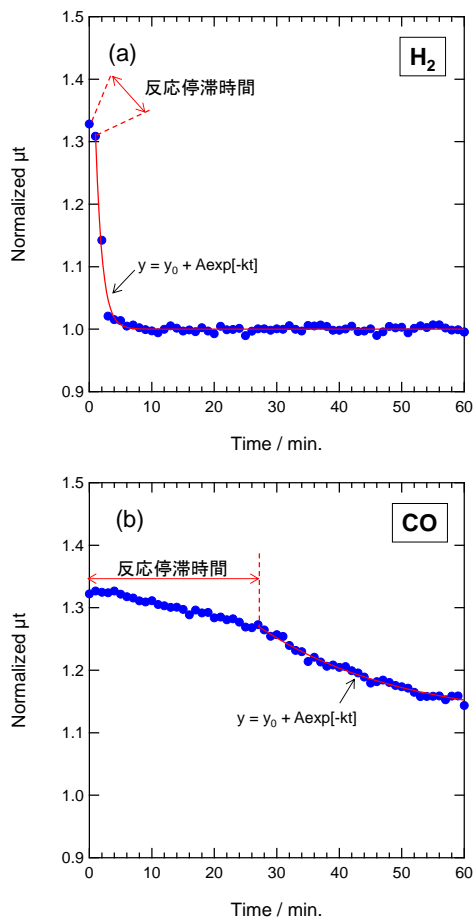


図3. 図2(a)、(b)に示したXANESスペクトルのホワイトラインピーク強度の時間変化プロット。(a) H_2 、(b)COガス中の反応に関するプロット。

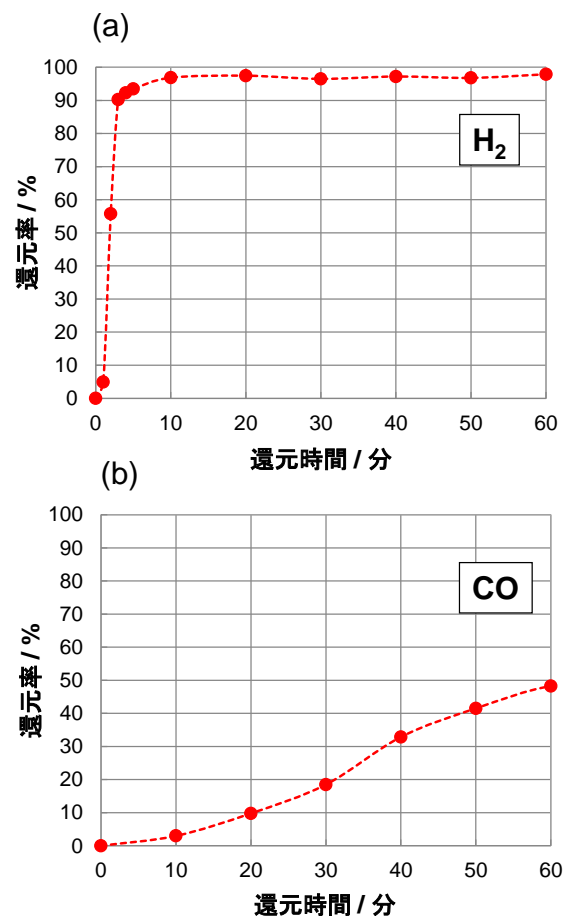


図4. XANES スペクトルの線形結合フィッティングにより算出した試料還元率の時間変化。

が存在している。本課題を通して得られた標準試料の基礎データを元にして実験条件の探索を行い、例えば還元反応の温度依存性を調査するなど、実機の環境を反映した実験につなげていくことができると思われる。また実際の焼結鉍では、Fe 以外に含まれる他成分の化学反応も同時進行で行われる。Ca K 吸収端の測定を行うなど、別の元素の視点から化学反応を追うことも今後必要であると考えられる。

最後に、今回利用したビームライン常設の自動ガス・温度制御システムは、実験者自ら配管・配線作業を行う必要がないため、実験準備・撤収による時間のロスが少なかった。限られたビームタイムの有効利用に非常に効果的であると感じた。今後、このような設備も併用して反応条件を系統的に変化させた実験を行うことで、プロセス最適化につながるデータが蓄積されることが期待される。

謝辞：

本課題を遂行するにあたり、伊藤麻衣研究補助員をはじめ、多くの PF-XAFS グループの方々に実験をサポートしていただきました。この場をお借りして感謝申し上げます。

なお本課題は、文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業の補助をいただき実施いたしました。

参考文献：

- [1] M. Kimura *et al.* Journal of Physics: Conference Series, **430** (2013) 012074.
- [2] M. Kimura *et al.* Journal of Physics: Conference Series, **190** (2009) 012163.

成果発表状況：

なし