



特集記事・3

鉄鋼業を取り巻く独創的な発想に基づく
研究・技術開発

マイクロ波加熱製鉄

Pig Ironmaking by Microwave Heating

永田和宏 東京工業大学
名誉教授
Kazuhiro Nagata

1 たたら製鉄の原理を 現代に蘇らせる高速製鉄法

たたら製鉄は、直径約0.1mmの微粉末の砂鉄を原料に木炭の燃焼熱で直接銑鉄を製造する製鉄法で、世界の製鉄4千年の歴史上唯一の方法である。製鉄のエネルギーは木炭やコークスを空気で燃焼して得られる高温ガスである。高炉では通気性を保つためくるみ大の塊の赤鉄鉱石とコークスを用い、銑鉄になるまでの時間は6～8時間かかる。高炉の高さも高く原料には圧壊強度が要求される。一方、微粉末の砂鉄は難還元性の磁鉄鉱であるが、体積に対する比表面積が塊状より約200倍大きいので30分で銑鉄が生成する。たたら製鉄炉は高さ1.2mの箱型炉で、粉鉄鉱石を飛散させず通気性を保つ工夫がなされている。たたら製鉄で製造した銑鉄や鋼はリンや硫黄などの不純物濃度が低く錆び難く鍛接が容易である¹⁾。

これらの方法は、原料の加熱から反応熱、還元反応に必要な炭素全てを炭材に依存しており、現代の溶鉄炉では銑鉄1トン生産するのに約500kgの炭素を必要とする。これは地球温暖化の原因物質の炭酸ガス2.2トンを排出することになる。2050年までに化石燃料由来のCO₂ガス排出量をゼロにすることが求められており、これは製鉄においても例外ではない。

神戸製鋼所は、粉鉄鉱石とコークス粉を混合した炭材内装ペレットをガスバーナーの燃焼によるレンガの輻射熱で加熱し、15分で銑鉄を製造するITmk3を開発した。この方法の特徴は、原料の加熱と酸化鉄の炭素による還元反応熱を輻射熱で与えるので、炭素は鉄鉱石中の酸素を取るマスバランス分だけで必要で炭酸ガス排出を半減できる。すなわち、原料の加熱と還元反応熱を電磁波である輻射で供給している。さらに高温ガスを用いないため通気性を保つ必要が無く、吹き飛ぶこともないので粉原料が使える。

しかし、輻射熱は波長が約1 μ mと短く、鉄鉱石や炭材の表

面しか加熱されず、内部へは熱伝導で熱が伝達されるので、固体の鉄鉱石から固体の鉄が生成する還元反応では非常に効率が悪い。これを10⁵倍波長の長いマイクロ波で加熱すると、マイクロ波は原料粉の内部にまで浸透し、鉄鉱石と炭材自身が90%の効率でマイクロ波を吸収して発熱し15分で銑鉄が生成する。熱効率が非常に高く、装置を小型化できる。さらに、原料を急速に加熱する過程でリンや硫黄が気化するので石灰石やシリカを原料に配合する必要はない。したがって、スラグをほとんど生成せず、スラグを加熱する顕熱は生じない。炭材は粉体であり力学的制約が無いので、カーボン・ニュートラルの紙や森林の間伐材、食品等の植物性廃棄物の炭化が考えられる。

永田は、マイクロ波照射により発生する熱を利用する「炭酸ガス排出半減高速高純度製鉄法」を提案した²⁴⁾。これにより炭素の使用量は鉄鉱石の還元に要するマスバランス分だけとなりCO₂の発生量は半減した。この方法により連続製鉄法とロータリー炉製鉄法を開発し、生産効率は銑鉄日産240kgで40%のマイクロ波電力の利用効率を得た^{5,6)}。

2 マイクロ波加熱製鉄実験

2.1 電子レンジで銑鉄を作る

一般に販売されている電子レンジ（発振器マグネトロン、出力600Wから1kW）で簡単に銑鉄ができる。鉄鉱石の粉にグラファイトやコークス、木炭などの炭材の粉を重量で12%混合する。これをアルミナルツボに入れ、表面に空気による酸化防止のために炭材粉の薄い層で蓋をする。このルツボをポーラスなアルミナボードで囲む（図1）。マイクロ波加熱では原料自体が発熱するため、周囲の温度が低いと輻射熱で冷却され温度が上らない。ポーラスな断熱材で囲み断熱材内面も含めた空間の温度が上るように設計する必要がある。レンジに小さな穴を開けておくと内部の観察ができる。

電子レンジのスイッチを入れ、しばらくすると中が赤くなり、さらに温度が上がって白い光が穴から見える。15分程の設定で「チン」と鳴ってスイッチが切れてから扉を開け出す。レンガの外表面はほとんど温度が上がっていないので素手を取り出せる。レンガの蓋を開けるとルツボ内部は高温で白い強い光が出る。ルツボ鉢でルツボを取出し、冷えるのを待って鉄板や銅板の上に内容物をあける。混合試料10gから直径約15mmの銑鉄球が現れる。この実験は簡単で、子供たちにもできる(図2)。

2.2 炭材内装ペレットを用いたマイクロ波製銑⁷⁾

磁鉄鉱と石炭18重量%を混合した粉末にバインダーとして2%のベントナイト粉末を混入し、水分を加えてペレタイ

ザーで団子にした炭材内装ペレットを実験に供した。ペレタイザーは大きな鋼製の皿を斜めにして回転する装置で、湿らせた粉末を装入すると原料は転がりながら大きくなり団子状になる。ここでは直径約2cm、重さ約10gのペレットを用いた。これをマイクロ波炉に入れ、窒素ガス中で加熱した。

マイクロ波炉は2.45GHz最大出力5kWの可変出力で電場と磁場領域を金属製のプロペラで攪拌して均一にしたマルチモード型である(図3)。アプリケーション(炉体)はステンレス製である。ペレットはアルミナレンガの上に置き、ムライトの多孔質断熱材の箱で覆った。断熱材の箱の上面に小さな穴を開け、そこから放射温度計でペレットの表面温度を測定した。側面にも穴がありペレットの状態変化を観察した。

炉内をN₂ガスに置換し、炭材内装ペレットを加熱すると

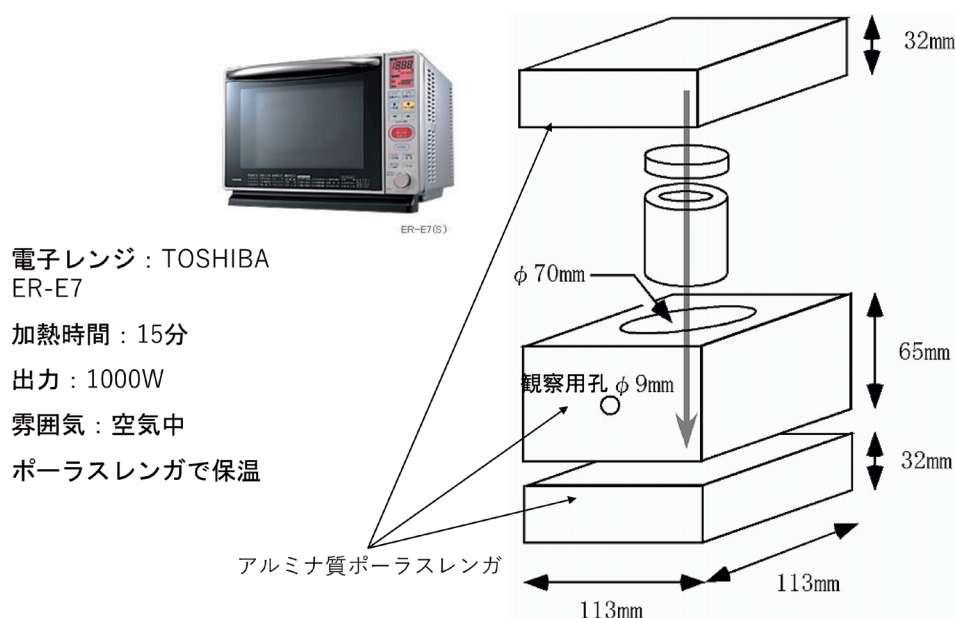


図1 電子レンジ製銑実験装置



銑鉄 5 g

図2 電子レンジで作った銑鉄

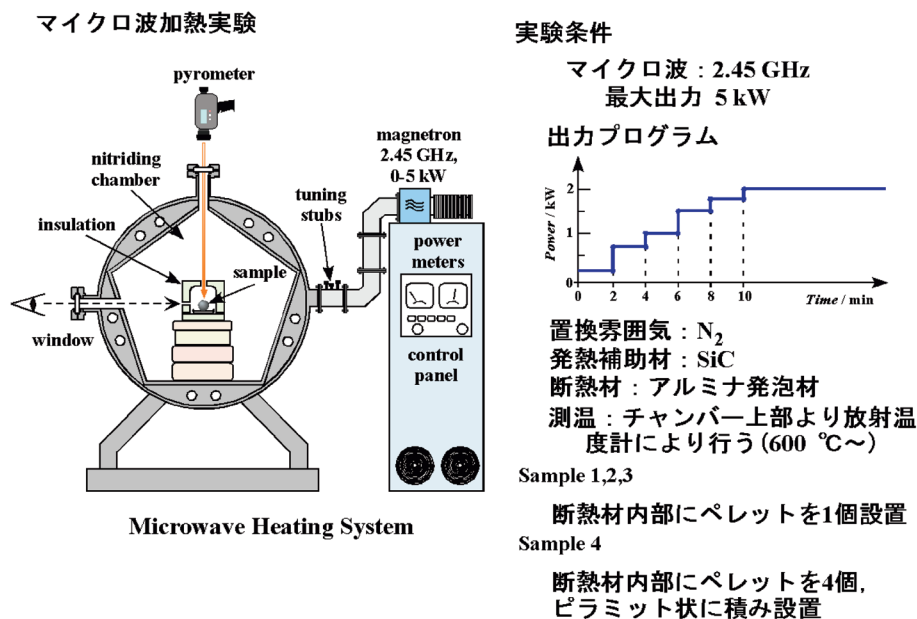


図3 マイクロ波加熱による炭材内装ペレットの加熱

約60秒後に約200℃に達し、揮発性成分や煤が発生してペレットが一旦見えなくなるが直に煤が消え見えるようになる。その後、温度は急速に上昇し1350℃でペレットは視界から突然消え銑鉄になった。銑鉄になるまでの時間は、ペレット1個 (約10g) は2kWの出力で750秒、3kWでは約500秒である (図4)。3kWの出力でペレット4個 (約40g) をピラミッド上に積み加熱すると約2000秒で銑鉄になった。

スラグは銑鉄塊表面にまばらに付着している程度でほとんど生成しない。さらに断面をみると介在物などはない。金属酸化物である脈石と熔融銑鉄は濡れ性が悪いので脈石は銑鉄からはじき出され周りに飛び散っていた。

これらの銑鉄の成分を分析すると、シリコンは0.0371mass%、リンは0.0321mass%、硫黄は0.47mass%、マンガンは0.0082mass%、チタンは0.0045mass%で硫黄を除いていずれも現代の高炉銑と比べて1桁小さい値である。さらに加熱速度を速くすると不純物濃度が小さくなり、逆に炭素濃度は高くなる (図5)。

2.3 マイクロ波集中照射型連続製銑^{2,4)}

マイクロ波加熱製銑炉の加熱効率を上げるためには、マイクロ波を原料に集中照射することである。アプリケーションは直径1mの球状でステンレス製である。これに最大出力2.5kWのマイクロ波発生装置を炉の上下に4台ずつ互いに向き合わないよう配置し、ヘリカルアンテナを用いてマイクロ波を炉容器中心部に照射させた (図6)。

ヘリカルアンテナによるマイクロ波照射は炉中心部の35～45cmの範囲に集中していることを、ループ式アンテナで確認した。

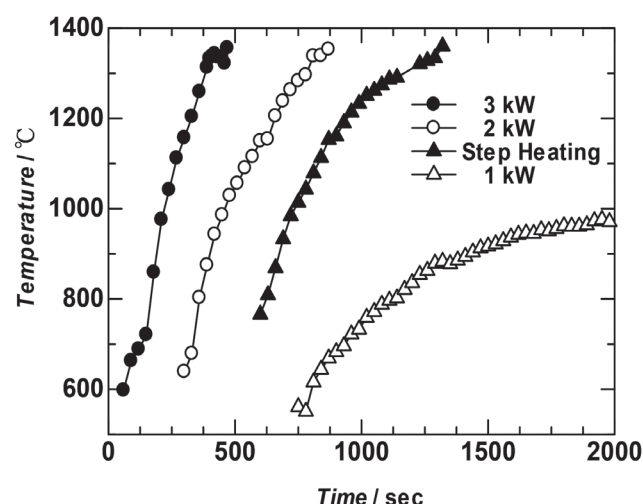


図4 マイクロ波加熱による炭材内装ペレットの温度上昇：1,370℃近傍で銑鉄生成

次に反応容器の耐火物の温度を上げないようにした。一般に耐火物は低温ではマイクロ波を吸収しないが1000℃以上で自己発熱し始め高温になって溶解する。サーマルランナウエーという。反応容器は厚さ20mmのマグネシア板の上に多孔質のムライトボードで壁を作り、内部をマグネシアセメントで内張りした。さらにマグネシア板を複数のシリカ管のスペーサーの上に置き、隙間を開け冷却した。天井はムライトボードで蓋をした (図7)。マイクロ波加熱中これらの耐火物は発熱せず反応容器内だけが高温になった (図8)。生成した銑鉄は炉下部あるいは炉外に設置した黒鉛ルツボに落下させた。

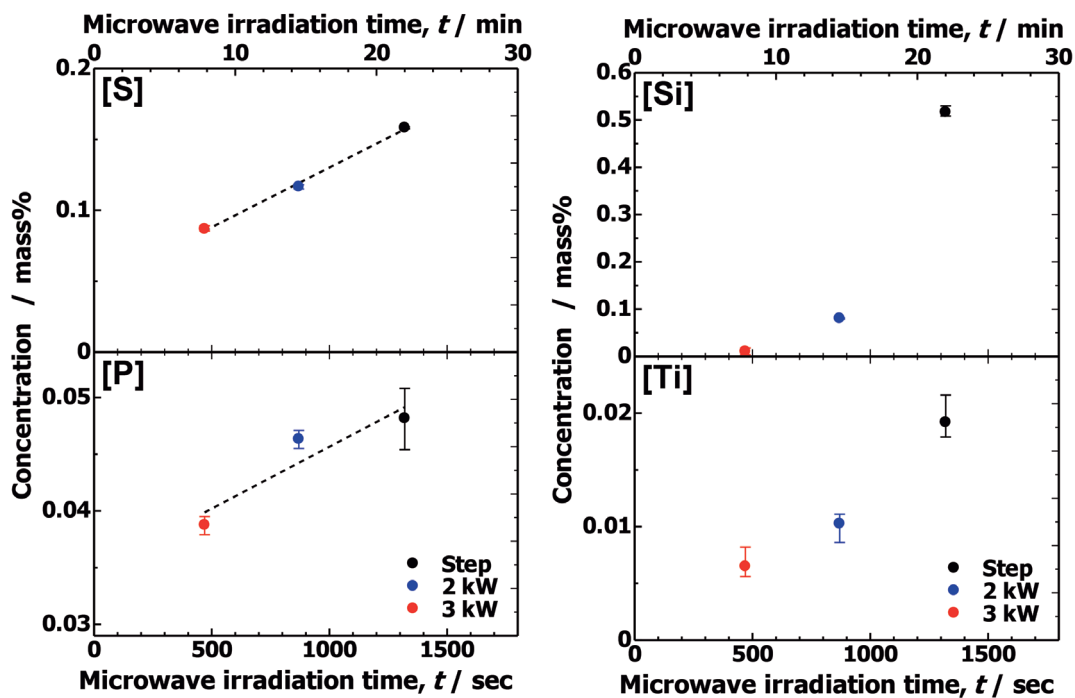


図5 銑鉄中不純物濃度のマイクロ波加熱速度の影響

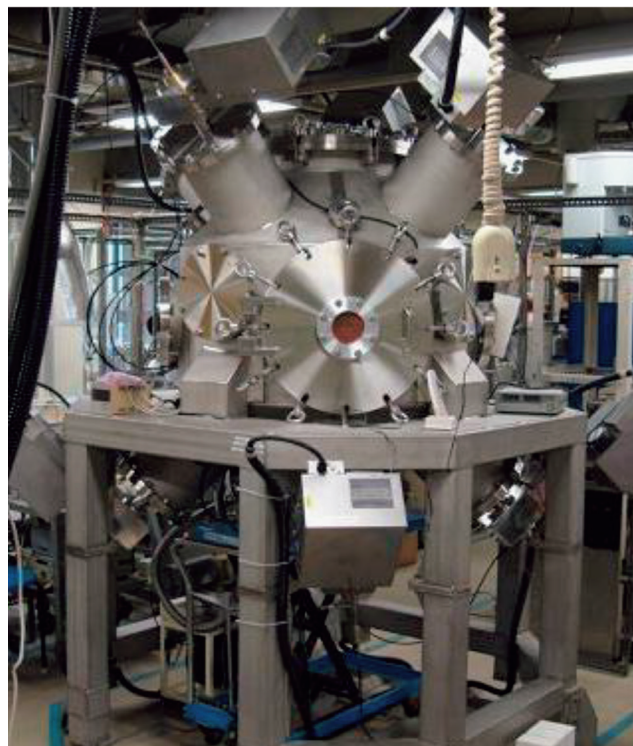


図6 20kW マイクロ波集中照射型連続製鉄炉

内径30mmの水冷管2本を反応炉の上蓋ボードに開けた穴に差込み、一方は原料を連続的に装荷し、他方は生成ガスを排出した。生成ガス中の酸素分圧を酸素センサーで測定し、炉内雰囲気還元性の強さをモニターした。炉内の温度は放

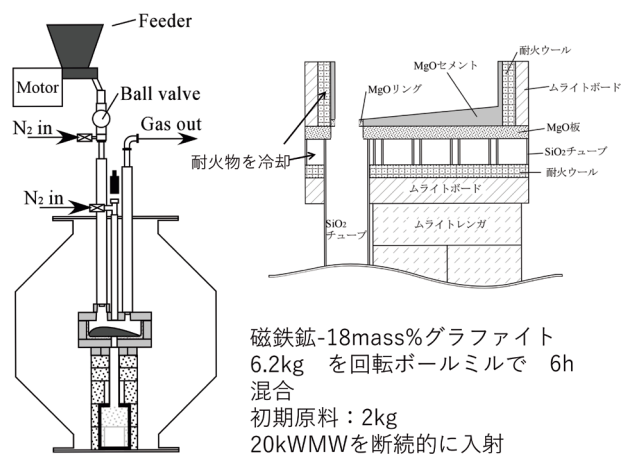


図7 反応炉と原料供給装置

射温度計で測定した。

アプリケーションは真空引き後N₂ガスに置換した。原料にはロメラル鉱石と18重量%グラファイトの混合粉末を最初2kg装荷しておき、これが銑鉄になって流れ落ち始めてから連続的に原料を供給管から装荷した。マイクロ波出力50% (10kW) で加熱すると、25分後に温度が1200℃を超え銑鉄が生成し始め、その後温度がさらに上昇し約1400℃になって銑鉄が流出した。酸素分圧は反応中10⁻¹⁶気圧程度で推移し、還元が起きていることが分かった。興味深いことは、マイクロ波強度が6.37~12.74kW/m²より低い場合は原料の加熱だけが起り、それ以上で銑鉄が生成することである。また、銑

鉄が流出する際、鉄原子の励起状態が基底状態に落ちる際発生する白光が生じる (図8)。

原料中の鉄のほとんど全てが炭素約3.5%を含有する銑鉄として得られ、リンなどの不純物は高炉銑と比べて非常に低くなった (表1)。

マイクロ波発生電力から見たマイクロ波電力の利用効率は工程全体では約10%であるが、最初の耐火物等の加熱分を考慮すると反応に使われた利用効率は20%程度であった。

2.4 日産1トンのマイクロ波製銑炉⁶⁾

反応容器は高さ50cm、内径28cm、外径32cmの金属溶解用マグネシアルツボで、底の中心部に直径約5cmの穴が開けてあり、ここにフィルターとしてマグネシアセメントを詰めた。

炉は外径145cmのステンレス製円筒容器で、底と側面及び蓋の内側にセメントで厚さ約10cmの内張りを作った。その内面にマイクロ波を反射させる厚さ5mmのグラファイト



図8 連続出銑と発光現象

シートを張った (図9)。シートの底の中心に厚さ2cmのムライト質ファイバーボード (耐熱温度1800℃) を敷き、その上に深さ3cmのマグカーボン質の皿を置き、その中心に反応容器を設置した。反応容器はムライト質ファイバーボードで囲み、蓋で押さえて反応容器内と導波管を遮断した。マイクロ波は導波管出口からファイバーボードと反応容器の壁を通して原料に照射された。

マイクロ波は、周波数2.45GHz最大出力30 kWのマイクロ波増幅器 (東芝クライストロンE3739B) 4台で合計120 kW

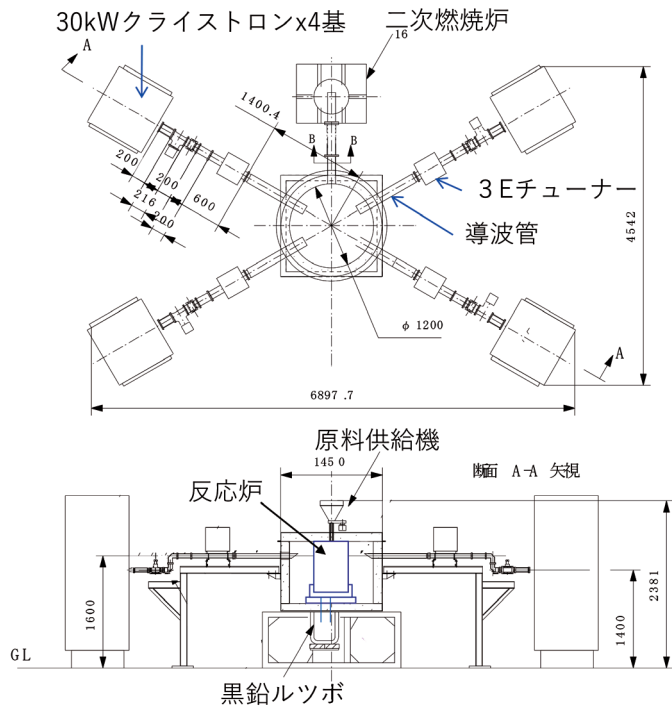


図9 120kW マイクロ波炉

表1 銑鉄とスラグの組成

銑鉄						
組成/mass%	C	S	P	Si		
マイクロ波炉a-4	2.234	0.0912	0.0064	0.1839		
マイクロ波炉a-5	2.847	0.1598	0.0039	0.0843		
高炉A	4.5	0.027 ~ 0.029	0.106 ~ 0.111	0.49 ~ 0.80		
高炉B	4.5	0.038 ~ 0.040	0.107 ~ 0.109	0.48 ~ 0.65		
高炉C	4.5	0.033 ~ 0.043	0.078 ~ 0.081	0.63 ~ 0.72		
スラグ						
組成/mass%	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	MnO
マイクロ波炉a-4	49.7	20.8	13.9	10.7	1.3	0.69
高炉	30 ~ 40	5 ~ 10	10 ~ 20	30~40	< 1	< 2.0

を発生させ、4系統の導波管で伝送して炉内に放射した。自動的にインピーダンスの整合を取るためにPCで制御する3Eチューナーを設置した。また、炉内に生じるマイクロ波の干渉縞は時間的・空間に変動せず、結果としてマイクロ波電力の空間的な強弱による加熱に斑が生じる。これを防止するために4系統の内2系統のドライバー回路に電子制御の位相変調器を挿入した。位相が 180° 変化した時、干渉縞の山と谷が入れ替わる。大型マイクロ波炉では回転する金属翼であるスターラーを設けることは不可能であり、電気的方法で空間的に均一な加熱を得た。

さらに、導波管と3Eチューナーの間に石英のマイクロ波窓を挿入し、石英窓から炉への導波管内には N_2 ガスを50 l/sで流し、炉から入って来るガスとダストを遮断した。原料・反応物の温度は蓋の中心近くに設置したパイレックスガラスの窓を通して赤外線放射温度計で測定した。

最初に反応容器内に粒径 $100\mu m$ のマグネタイト鉱石とグラファイトを重量比89:11で混合した粉末4kg装荷し、炉内を N_2 ガスで置換した後、マイクロ波を照射した。120分間の予熱によって炉床温度は $665^\circ C$ に達し、15分後に強い発光が反応炉内で連続的に発生し始めたのを確認後、蓋の中心に設置した原料供給管から混合粉末を毎分 $0.1\sim 0.33\text{ kg}$ (毎時21 kg) の速度で反応容器内に落とした。反応生成ガスは二次燃焼器で排ガス中の一酸化炭素を完全に燃焼させた後大気中に排出した。

生成した熔融銑鉄はマグカーボン質の皿に溜り (図10)、溢れた銑鉄は反応容器脇に縦に設置した電熱ヒーターで加熱した黒鉛質の流出管から流れ落ちるようにした。

実験では、水蒸気や粉塵の一部が導波管の出口付近まで到達し、導波管の放射端付近に付着、導波管の耐電圧が低下し、各導波管の伝送電力は20 kW程度まで低下した。クライスト

ロン2台を運転し、各管の電力を約20 kW、合計34~42 kWのマイクロ波を入射し続けた。

銑鉄の理論生成速度は 0.72 kg/kW/h であり、34 kWの入力に対し銑鉄の収量は 24.5 kg/h である。炉の外部温度分布から推定した熱放散は約14 kWであり、この熱損失を差し引くと、製鉄に使われたマイクロ波電力は20 kWで理論銑鉄生成速度は 14.4 kg/h である。実験における銑鉄の平均生成速度は 10 kg/h 、 240 kg/day であった。効率は $10/24.5 = 40.4\%$ である。

銑鉄生成速度は70% ($10/14.4$) なのでもう少し多く原料を投入でき、効率には改善の余地がある。また、炉体の表面からの熱放散は大型化により比表面積が減少するので、効率がさらに良くなる。

③ マイクロ波加熱による還元反応機構

マイクロ波照射では原料自身が光速の電磁波を吸収して発熱し加熱するが、高温ガスによる加熱では原料の表面から内部に熱が熱伝導により供給される。高炉ではコークスの燃焼で得られる熱エネルギーから化学反応の仕事を取り出すので、カルノーの法則に制約され熱エネルギーの利用効率は約40%である。一方、マイクロ波は電磁波であり、それを吸収して発生するエネルギーは系に外部から作用する仕事である。したがって、理論的にはジュールの法則で100%熱エネルギーや化学反応エネルギーに転換できる。

マイクロ波が化学反応にどのように作用するかを検討する。最初にマイクロ波照射による酸化鉄の炭素熱還元反応速度が従来の外熱による加熱より早くなることを示したのは、N.Standishら⁸⁾の研究である。

K.Ishizakiらは、 Fe_3O_4 鉄鉱石と炭材から銑鉄を生成する炭素熱還元反応の化学量論組成で配合した炭材内装ペレット (直径20mm、約8g) に、 N_2 ガス雰囲気中で2.45 GHzのマルチモード型マイクロ波を照射した。3kWでは500秒で約 $1350^\circ C$ に達し銑鉄を生成した。昇温速度は $2.7^\circ C/s$ である⁷⁾。マイクロ波強度を段階的に上げて炭材内装ペレットを比較的ゆっくり加熱・昇温するとすると、 $800^\circ C\sim 1000^\circ C$ で Fe_3O_4 からFeOの還元が起こり $1000^\circ C\sim 1250^\circ C$ で鉄が生成した⁹⁾。

さらに、直径約 $1\mu m$ の Fe_3O_4 と $22\mu m$ のカーボン・ブラックの混合粉末約6gに2.45GHzのマルチモード型マイクロ波2.8kWを照射した。反応は3段階に分かれ、最初の約40秒で Fe_3O_4 が発熱して約 $800^\circ C$ に昇温した。カーボン・ブラックは全工程で発熱した。第2段階の約50秒間はこの温度を保ち、その後第3段階で昇温し約300秒で銑鉄を生成した。第1段階の $400^\circ C$ までに Fe_3O_4 がFeOに還元し、 $800^\circ C$ でFeOがFeに還元した¹⁰⁾。最初の段階では CO_2 ガスの発生がCOガス



図10 流出した銑鉄

より多く 560℃～687℃の間でFe₃O₄とカーボン・ブラックからFeOとCO₂ガスを生成する固体間反応であることを示したが、低い温度にもかかわらず質量減少速度が高温における第3段階で起こるFeOからFeへの還元速度より大きい。

還元反応はペレットの表面から内部に向かって局所的に起きており鉄中炭素濃度も0 mass%～2 mass%とばらついていて、原料によるマイクロ波の吸収と減衰が起きている¹¹⁾。

N.Sabelstromら^{12,13)}は、電場と磁場の領域が空間的に交互に現れるシングルモード型のマイクロ波照射で加熱を行い、同時に反応物と生成物の格子面間隔の熱膨張変化から混合物中の各成分の個々の温度を測定し、それぞれ異なることを示した。最初の第1段階では、Fe₃O₄による磁場の吸収が起こり平均温度より約100℃高温になるが、次の第2段階でFeOへの還元が進行するとFe₃O₄の温度は平均温度より低くなる。FeOの温度は放射温度計で測定した試料表面の平均温度を上回るが、平均温度は一時約1000℃で一定になる。第3段階では、FeOと炭素は磁場中で誘導電流により発熱し平均温度は徐々に上昇する。

M.Hayashiら¹⁴⁾は、混合粉末の嵩密度が高くなると平均温度が小さくなることを示した。M. Hottaら^{15,17)}は、炭材と酸化鉄粉末の複素透磁率と複素誘電率の温度と周波数依存性を測定した。透磁率は周波数の増大に対して減少し、キュリー温度585℃で急激に小さくなる。誘電率の周波数依存性は小さいが、その虚部はキュリー温度で急激に増大する。さらに嵩密度が大きくなるとこれらの値は大きくなる。このことは原料の嵩密度が大きくなるとマイクロ波が表面近傍で吸収され、浸透深さが浅くなることを示している。

A.Matsubaraら^{18,19)}は、マルチモード型のマイクロ波照射により、最初の段階の昇温過程でCNガスの励起スペクトルを検出し、さらに第3段階で鉄の励起スペクトルを検出した。マイクロ波照射の初期の段階でFe₃O₄と炭材の固体間還元反応にCNガスが関与している可能性がある。

以上の現象から固体反応物間の接触状態が温度上昇速度と反応速度に大きな影響を与えていると考えられる。

マイクロ波加熱による炭素熱還元反応はFe₂O₃でも起こることをK.Nagataら^{20,21)}は示した。 α -Fe₂O₃は常磁性なので、室温でマイクロ波を照射してもほとんど発熱せず、ガスの対流で冷却される。一方、400℃にまで加熱すると電場による誘電損失で発熱し始め急速に昇温する。

4 マイクロ波による加熱と特殊効果

マイクロ波を照射することにより化学反応速度が格段に速くなる現象あるいは選択的反応が起こる現象は、高温反応や水溶液反応で起こることが報告されている。この現象はマイ

クロ波効果と呼ばれているが、その理由は未だ不明である²²⁾。

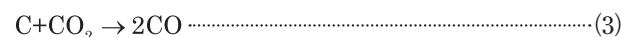
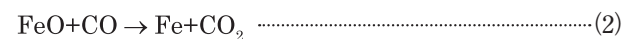
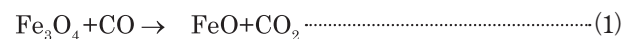
マイクロ波の照射により、磁性体、誘電体、非磁性の金属粉が加熱される。マイクロ波に磁場と電場があり、磁場に対する電子スピンの応答、電場に対する分子電気双極子の回転応答、磁場に起因する誘導電流で生じるジュール損失で加熱される。マイクロ波の吸収で発生する光子エネルギーは2GHzで約 1×10^{-5} eV程度であり、原子の電子励起や化学反応は約10eV以上で起こる。光による化学反応の効率は非常に低いがマイクロ波の効率は高く、マイクロ波の吸収とエネルギーの蓄積過程に光化学とは異なる機構がある。

田中²³⁾はFe₃O₄の発熱機構を次のように述べている。Fe₃O₄の内部エネルギーは交換相互作用エネルギーとゼーマンエネルギーの和である。マイクロ波は磁気モーメントを持つ電子のラーモア歳差運動で吸収されゼーマンエネルギーを生じる。交換相互作用エネルギーはゼーマンエネルギーの約10⁵倍なので、ゼーマンエネルギーは交換相互作用エネルギーとして蓄積される。このエネルギーが熱と反応エネルギーに変換される。交換相互作用エネルギーはキュリー温度585℃で熱エネルギーと等しくなるので磁化は消失する。これは第1段階の状態である。第2、第3段階ではFeOと炭材中の電子が磁場中で誘導電流を生じ、ジュール加熱で温度が上昇する。

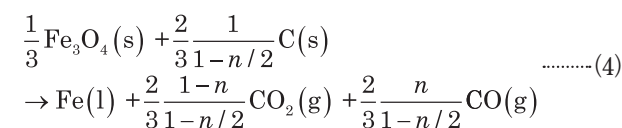
物質を構成する成分はそれぞれ異なった電磁氣的性質を持つので、混合物の原料中では特定の成分にマイクロ波が吸収されて局所的にエネルギーが集積されあるいは局所的に高温になる。その結果、反応速度が非常に大きくなりあるいは選択的な反応が起こる。これをマイクロ波の特殊効果と呼んでいる。

5 マイクロ波加熱の熱力学

Fe₃O₄の炭素熱還元反応は次の3式で表される。



これらの総括反応式は次式になる。



ここで $n = p_{\text{CO}} / (p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2})$ である。

マイクロ波加熱による加熱と化学反応は高炉内の反応に比

非常に速く平衡状態からの偏りは大きい。このような非平衡状態を熱力学的に取り扱うために、I. プリゴジヌ²⁴⁾ はエントロピー生成概念を定義した。系のエントロピー変化 ΔS は、エントロピーの輸送 $\Delta_e S$ とエントロピーの生成 $\Delta_i S$ の和である。

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S \quad \text{.....(5)}$$

$T\Delta_i S = \Delta Q'$ は De Donder が定義した非補償熱である。T は絶対温度である。熱力学第2法則から

$$\Delta_i S \geq 0, \Delta Q' \geq 0 \quad (= : \text{平衡}) \quad \text{.....(6)}$$

である。

マイクロ波加熱によるこれらの反応のギブスエネルギー変化 ΔG の微小変化は

$$d\Delta G = -\Delta S dT + \Delta V dp + d\mathbf{M} - d\Delta Q' \quad \text{.....(7)}$$

与えられる。ここで、 ΔS は反応のエントロピー変化、 p は圧力、 $\mathbf{M}$ は系内の物質がマイクロ波を吸収して発生するエネルギーで正の値である。

$G = H - ST$ なので、

$$d\Delta H = T d\Delta S + \Delta V dp + d\mathbf{M} - d\Delta Q' \quad \text{.....(8)}$$

ここで ΔG 、 ΔH および ΔS は状態量で温度と圧力の関数であるが、 $\mathbf{M}$ は照射方法により異なり、 $\Delta Q'$ は素反応などを経る経路により異なるので時間の関数でもある。

ΔS は温度の関数であるがほとんど一定値を取るので、 $d\Delta S$ は無視できる。圧力を大気圧で一定とすると、式 (7) と式 (8) は次のように書ける。

$$d\Delta G + \Delta S dT - d\mathbf{M} = -d\Delta Q' < 0 \quad \text{.....(9)}$$

$$d\Delta H - d\mathbf{M} = -d\Delta Q' < 0 \quad \text{.....(10)}$$

すなわち、物質がマイクロ波を吸収して発生したエネルギーは、物質の加熱と反応熱および非補償熱に消費される。

Fe_3O_4 と炭素の混合物を 25°C から 1400°C に加熱して式 (4) の反応を起こさせるための反応の標準エンタルピー変化 ΔH^0 は次式で表される²⁵⁾。

$$\Delta H^0 = 471.535 - \frac{491.464(1 - 0.7585n)}{(2 - n)} \quad (\text{kJ/mol}) \quad \text{.....(11)}$$

$n=1$ の場合、 ΔH^0 は 352.8 kJ/mol ($6,369 \text{ kJ/kg-Fe} = 1.77 \text{ kWh/kg-Fe}$) である。ここで炭素の鉄への溶解熱は小さいので無視した。

式 (9) の d を d/dt で置き換え、時間 t で積分する。

$$\Delta G = -T\Delta S + \mathbf{M} - \Delta Q' \quad \text{.....(12)}$$

式 (3) のブードワー反応の平衡からの偏移の大きさを求める。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad \text{.....(13)}$$

2.3 節の実験で排ガス中の酸素分圧から CO と CO_2 の分圧を求め、 $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}}$ と温度との関係を図 11 に示した。平衡曲線からの偏移から $\Delta G = -27.2 \text{ kJ}$ である。高炉など従来の高温ガスによるエネルギー供給方法でも同様な偏移が認められるが、式 (12) の $\mathbf{M}$ はゼロである。

非補償熱 $\Delta Q'$ は反応系内で起こる化学反応の進行、伝熱、拡散および対流で発生し、系外に排出されるエネルギーで、それぞれの流れ J_k とその原因となる力 X_k の積の和で表される。

$$\Delta Q' = \sum_k J_k X_k \quad \text{.....(14)}$$

これらの流れと力の関係は一般に非線形関係であり、流体力学で取り扱うことができる。Tao ら²⁶⁾、須佐ら²⁷⁾ は溶鉄中の酸素と炭素の濃度変化を非線形方程式を用いて解析している。

Fe_3O_4 のマイクロ波加熱による炭素熱還元反応は、30 分程度で 1400°C に昇温し反応して銑鉄が生成するので、熱拡散やガスの拡散、対流による非補償熱は化学反応の進行による非補償熱より小さい。非補償熱は化学反応に関して次のように表される。

$$\Delta Q' = \sum_i A_i v_i \quad \text{.....(15)}$$

ここで A_i は系内で起こる全ての素反応 i に関与する親和力、 v_i は反応速度である。原ら³⁾ は式 (1) ～式 (3) に加え鉄イオンの励起状態の素反応を提案している。

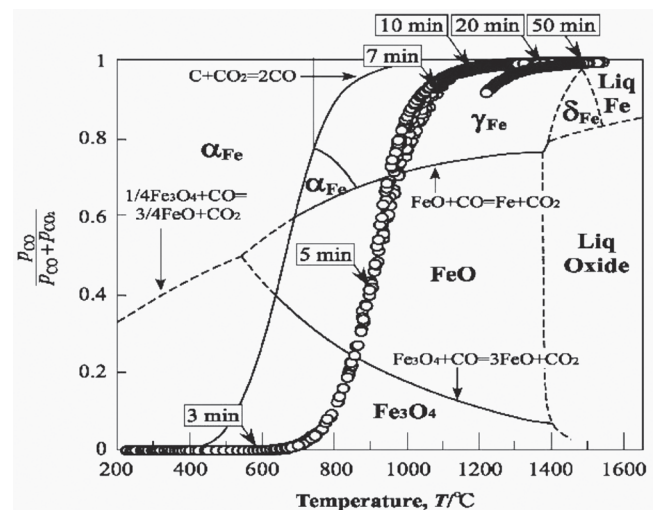
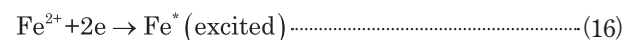


図 11 20kW マイクロ波集中照射炉における製鉄反応とブードワー反応経路



ここで h はプランク定数、 ν は銑鉄生成時に発光する光の波数である。

式 (15) はある反応の $A_i v_i$ の値が負であっても反応系全体の $\Delta Q'$ の値が正であることを示している。これをカップリング効果と呼び、柏谷ら²⁸⁾は式 (2) と式 (3) の間にカップリング効果が起きていることを示した。

式 (9) はマイクロ波が照射され続けると反応が進行し時間発展と共に定常状態になることを示している。I. プリゴジヌは、定常状態が「エントロピー生成最小」の状態であることを示した。エントロピー生成は時間発展に伴い下に凸の状態で減少し最小値に漸減する。彼は、流れと力の変動量 δJ_k と δX_k を用いて「過剰エントロピー生成量」 $\delta_x P$ を定義した。

$$\delta_x P = \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \dots\dots\dots (18)$$

ここで $\int dV$ は系全体に関する体積分である。 $\delta_x P > 0$ の場合、定常状態に漸近し安定であるが、 $\delta_x P < 0$ の場合は不安定になる。流れと力の関係が非線形の場合、変動量は対称性を失い変動量がある閾値を超えると別の定常状態に移る。マイクロ波出力の揺らぎや変動は大きく、式 (17) と式 (18) の素反応を経由する定常状態に遷移する。

6 大型化への課題

炉に照射されるマイクロ波の一部は反射されて戻る。この量は装置の構造により異なり、2.3節で紹介したマイクロ波連続照射型製銑炉では5%程度である。戻ったマイクロ波はアイソレーターで水に吸収させて発振器に戻るのを防止している。残りは原料に吸収される他、炉体の内表面に吸収されて外表面から熱として放散される。マイクロ波連続照射型製銑炉では照射したマイクロ波に対し原料に吸収されたマイクロ波は20%程度である。2.4節の日産1トンのマイクロ波製銑炉では約40%である。

炉内に照射されたマイクロ波は、鉄製の炉の内表面で反射されるが磁場と電場の位相が90°ずれているため定在波が生じて磁場と電場の強弱の領域が交互に生成する。そこで、小型炉では金属プロペラにより機械的にマイクロ波を攪拌し均一化する。大型炉ではこれは困難であり電子制御の位相変調器により位相をずらす方法が良い。

マイクロ波は炉内で反射し、攪拌されて均一な強度になる。このマイクロ波は原料を通過した時に吸収されるので、原料への吸収効率は炉の体積に対する原料の体積の比に依存する。したがって、マイクロ波が上下左右から照射される位置に反応炉を設置すると共に反応炉の体積はマイクロ波炉の

体積に近いほど効率が高くなる。2.45GHzのマイクロ波の波長は約12cmあり、これより径の小さい粉体原料へは深く浸透し吸収されて減衰する。マイクロ波の電磁界強度が強いほど浸透深さが増し、日産1トン炉の場合では強度が1/eに減衰する深さは約10cmである。

マイクロ波製銑炉の設計では、マイクロ波が炉内にどのように分布するかをシミュレーションすることが重要である²⁹⁾。さらに設計上重要なことは、反応炉で発生するダストやタール、水蒸気をマイクロ波発生・伝送回路に入らないようにすることである。これらが伝送回路に付着するとインピーダンスが変化し3Dチューナーで自動制御できなくなる場合がある。

1トンの銑鉄を製造するためには約50kWのマイクロ波を原料に照射する必要がある。マイクロ波を導波管で伝送する方法では30kWが限界である。また、従来のマイクロ波発生装置にはマグネトロン、クライストロンなどがあるが、電力に対するマイクロ波発生効率は50%程度である。近年、GaN半導体による高速スイッチング素子が開発された。これで作られたマイクロ波発生装置の発生効率は80%程度あり、電力の利用効率の向上と発生装置の小型化が可能である。さらに、この固体素子発生装置を複数個並べ位相をずらすことにより任意の方向にマイクロ波を照射することが可能である。フェーズドアレイ方式と呼ばれている。これにより炉内に均一にマイクロ波を照射し、あるいは温度低下領域に集中的に照射し均熱化を図ることもできる (図12)³⁰⁾。

マイクロ波の周波数は2.45GHzより波長の長い915MHzの方がより広い範囲を加熱することができ大型化に有利である³¹⁾。

7 おわりに

マイクロ波加熱による炭素熱還元製銑法は、粉体状の鉄鉱石と炭材にマイクロ波を照射して自己発熱させ加熱と反応エ

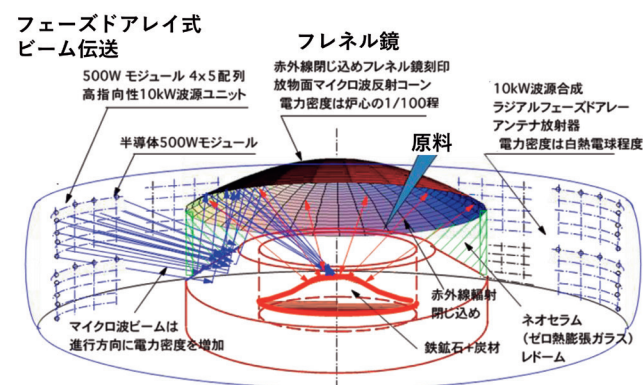


図12 半導体マイクロ波発生装置を用いた製銑炉

エネルギーを供給すると同時に、炭素で鉄鉱石中の化学量論組成の酸素を還元除去する方法である。本報告では Fe_3O_4 鉄鉱石を用いた研究を紹介したが、 Fe_2O_3 鉄鉱石にも適用できる。 Fe_2O_3 鉄鉱石では1トン当たり230kgの炭素を要する。その原料は粉体で強度などの制約はない。したがって、炭素は食品や廃木材などカーボン・ニュートラルの植物性廃棄物の炭化物を用いることができる。さらに、スラグを発生せず気化脱リンするので鉄鉱石の品質の自由度が大きい。今後、電炉でスクラップを用いた製鋼が重要になる場合、銅などの有害不純物の希釈材として不純物の濃度の低い新規鉄が必要になる。スクラップや植物性廃棄物の回収は地域性が強く鉄鋼の生産量も多くない。このような状況を考慮すると、マイクロ波製鉄炉は小型化できるのでミニミルなど少量生産システムに適している。また小型化により設置経費が安いので複数の炉で必要な生産量を得る事ができる。製鉄からの化石燃料による炭酸ガス廃出ゼロを達成するために、マイクロ波加熱製鉄の実用化が期待される。

参考文献

- 1) 永田和宏：たたね製鉄の技術論，アグネ技術センター，(2021)。
- 2) K. Hara, M. Hayashi, M. Sato and K. Nagata: J. Microwave Power & Electromagnetic Energy, 45 (2011) 3, 137.
- 3) K. Hara, M. Hayashi, M. Sato and K. Nagata : ISIJ Int., 52 (2012) 12, 2149.
- 4) K. Nagata, K. Hara and M. Sato : ISIJ Int., 59 (2019) 6, 1033.
- 5) M. Yanagawa, K. Kashimura, M. Hayashi, M. Sato, T. Mitani, N. Shinohara and K. Nagata : Int. J. Materials Engineering and Technology, 9 (2013) 2, 119.
- 6) 永田和宏, 佐藤元泰, 原恭介, 堀田大洋, 北村洋平, 林幸, 檜村京一郎, 三谷友彦, 福島潤：耐火物, 64 (2012) 392.
- 7) K. Ishizaki, K. Nagata and T. Hayashi: ISIJ Int., 46 (2006) 10, 1403.
- 8) N. Standish and W. Huang : ISIJ Int., 31 (1991) 3, 241.
- 9) K. Ishizaki and K. Nagata : ISIJ Int., 47 (2007) 6, 811.
- 10) K. Ishizaki and K. Nagata : ISIJ Int., 48 (2008) 9, 1159.
- 11) K. Ishizaki, K. Nagata and T. Hayashi: ISIJ Int., 47 (2007) 6, 817.
- 12) N. Sabelstroem, M. Hayashi, Y. Yokoyama, T. Watanabe and K. Nagata : Steel Res., 84 (2013) 10, 975.
- 13) N. Sabelstroem, M. Hayashi, T. Watanabe and K. Nagata : J. Appl. Phys., 116 (2014), 164902-1.
- 14) M. Hayashi, Y. Yokoyama and K. Nagata : J. Microwave Power and Electromagnetic Energy, 44 (2010) 4, 198.
- 15) M. Hotta, M. Hayashi and K. Nagata : ISIJ Int., 50 (2010) 10, 1514.
- 16) M. Hotta, M. Hayashi and K. Nagata : ISIJ Int., 51 (2011) 3, 491.
- 17) M. Hotta, M. Hayashi, M. T. Lanagan, D. K. Agrawal and K. Nagata : ISIJ Int., 51 (2011) 11, 1766.
- 18) A. Matsubara, S. Takayama, S. Okajima and M. Sato : J. Microwave Power and Electromagnetic Energy online, 42 (2008) 3, 42-3-12.
- 19) M. Sato, A. Matsubara, S. Takayama, S. Sudo, O. Motojima, K. Nagata, K. Ishizaki, T. Hayashi, D. Agrawal and R. Roy : Proc. Sohn Int. Symp. Adv. Process. Metals and Materials, vol.5, TMS, (2006), 157.
- 20) M. Hayashi, K. Takeda, K. Kashimura, T. Watanabe and K. Nagata : ISIJ Int., 53 (2013) 7, 1125.
- 21) K. Kashimura, N. Sabelstroem, K. Imazeki, K. Takeda, M. Hayashi, T. Mitani, N. Shinohara and K. Nagata : Chem. Engin. Process., 76 (2014), 1.
- 22) 竹内和彦, 和田雄二監修：マイクロ波化学プロセス技術Ⅱ, 第2～4編, シーエムシー出版, (2013)。
- 23) 田中基彦：マイクロ波化学プロセス技術Ⅱ, 第2編, 第3章, シーエムシー出版, (2013), 81.
- 24) プリゴジンス, デフェイ：化学熱力学1, 妹尾学訳, みすず書房, (1977), 35.
- 25) Y. K. Rao : Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes, Cambridge Univ. Press, (1985), 883.
- 26) T. Xiaoje, H. Fukuyama, M. Susa and K. Nagata : ISIJ Int., 39 (1999) 4, 301.
- 27) M. Susa and K. Nagata : Metall. Mater. Trans. B, 26 (1995), 997.
- 28) Y. Kashiwaya, M. Kanbe and K. Ishii : ISIJ Int., 41 (2001) 8, 818.
- 29) K. Kashimura, K. Nagata and M. Sato : Mater. Trans., 51 (2010) 10, 1847.
- 30) 永田和宏, 佐藤元泰：マイクロ波加熱炉, 特許5826534, (2015)。
- 31) K. Kashimura, M. Sato, M. Hotta, D. K. Agrawal, K. Nagata, M. Hayashi, T. Mitani and N. Shinohara : Mater. Sci. Eng. A, 556 (2012), 977.

(2021年8月30日受付)