

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20549

研究課題名(和文)カーボンニュートラル製鉄・化学を実現する五元素サイクル

研究課題名(英文)Chemical Cycles of five elements for carbon-neutral production of iron and chemicals

研究代表者

林 潤一郎(Hayashi, Jun-ichiro)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：60218576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は(P1)酸化鉄あるいは廃鉄の塩酸水溶液への溶解(鉄鋼石からの酸素除去、廃鉄の場合水素生成)、(P2)溶解した鉄の空気酸化による塩化鉄(III)の生成と他の金属元素からの分離・回収、(P3)塩化鉄・バイオマス混合物のペレット化、(P4)不活性雰囲気での加熱による塩素の塩酸としての完全脱離・リサイクルと還元鉄・炭素複合体の生成、(P5)同複合体表面におけるメタンの炭素ナノ繊維と水素への分解分離、(P6)還元鉄・炭素複合体と水蒸気の反応による合成ガス・高濃度還元鉄・炭素複合体(回転炉床法等における還元鉄原料)から成る新しい新製鉄法(コプロダクション)を提案し、全てのプロセスの概念を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は従来にない酸化鉄(鉄鉱石)の還元スキームを提案したものであるが、なかでも、塩酸水溶液による酸化鉄Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からの脱酸素、共存する他の遷移金属種との極めてシンプルな分離、親水性かつ多孔性有機物固体であるバイオマスへの高担持、バイオマス熱分解時に生成する還元性活性種による塩素の塩化水素への完全転換と金属鉄への還元シーケンスの実証を通じて塩素と水素が関与する鉄還元のしくみを明らかにしたことは、カーボンニュートラル性が求められている製鉄の次世代技術、さらには、トランプ元素除去の困難さが問題となっている廃鉄のリサイクル技術に貢献できる知見として意義がある。

研究成果の概要(英文)：This study proposed and experimentally proven the concept of a novel ironmaking process with coproduction of syngas, hydrogen and nano-fibrous carbon (NFC), which consists of (1) dissolution of iron ore (or steel waste) into HCl aq., (2) Separation and recovery of iron as high purity FeCl<sub>3</sub>, (3) its mixing with biomass and pelletization, (4) heating of pellet to 800 °C (complete recovery of chlorine as HCl and preparation of metallic-Fe/C composite, (5) methane decomposition to hydrogen NFC over the composite and NFC recovery, and (6) steam gasification of the composite to produce Fe-rich carbon (direct feedstock of ironmaking) and syngas.

研究分野：反応工学、化学工学

キーワード：製鉄 廃鉄 鉄鉱石 溶解 塩化鉄 塩酸 炭素 合成ガス

### 1. 研究開始当初の背景

鉄鋼生産は、電力生産に次いで多量の化石資源由来 CO<sub>2</sub> を排出する産業である。また、鉄鋼のリサイクルに際しては、微量のトランプ元素の存在が長く問題となっていた。これらを解決し、鉄鋼をカーボンニュートラルな形で再生・再利用し続けるため、現在とは異なる概念、プロセス原理に基づく破壊的イノベーションが不可欠である。そこで我々は、五元素(水素、鉄、酸素、炭素、塩素)から成る化学サイクル(HIROC<sup>4</sup> = Hydrogen-IRon-Oxygen-Carbon-Chlorine Chemical Cycles)を提案した。図1にHIROC<sup>4</sup>の概要を示す。廃鉄の鉄への再生(併せてトランプ元素の除去・回収)、バイオマスからの水素ガス(H<sub>2</sub>)と一酸化炭素(CO)への転換、およびメタン(天然ガス)の H<sub>2</sub> と炭素材への転換の同時実現を志向している。

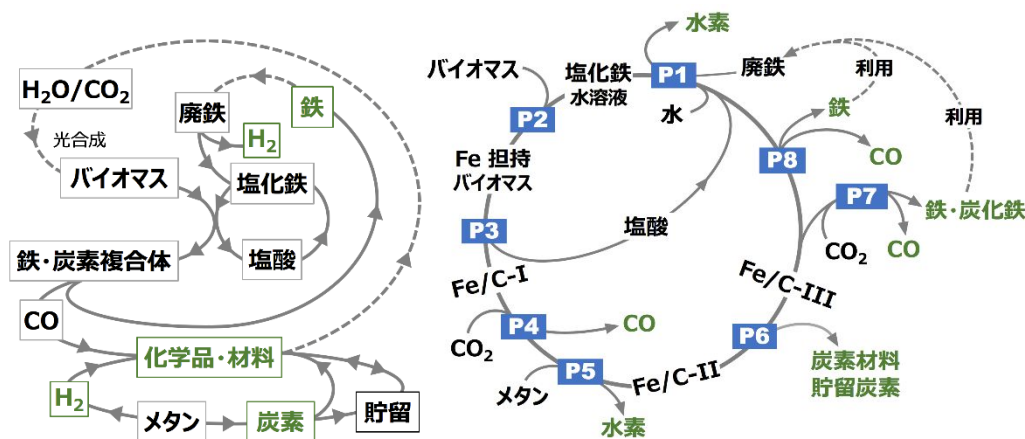


図1 HIROC<sup>4</sup>の概念図:(左)全体の物質フロー (右)構成プロセス

HIROC<sup>4</sup>は、化石資源であるメタンの炭素をすべて固定炭素に転換し、バイオマスの炭素の大半を CO に転換する。CO の一部は熱源として消費されるが、多くはメタン由来の水素と合わせて化学品に転換できる。そのため、HIROC<sup>4</sup>は鉄の再生、化学品製造および電力生産(水素発電)を可能とするカーボンネガティブサイクルとして成立する可能性がある。ただし、サイクルを構成する個々のプロセスが、相互に矛盾を生じない条件で運転できることが大前提であり、その実証には入念な基礎検討が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、HIROC<sup>4</sup> のコンセプトを、ラボスケール実験を基に概念実証することである。特に重要な項目として、以下の五項目の検討結果について本報告書で記載する。I) 塩化鉄水溶液を経由した鉄とトランプ元素の分離 II) 高 Fe 担持バイオマスの作成と鉄/炭素複合体への変換 III) 担持した塩素の塩酸としての完全回収 IV) 鉄/炭素複合体中の鉄を触媒として利用した炭素質の高速ガス化 V) 鉄/炭素複合体中の鉄を触媒として利用したメタン熱分解

### 3. 研究の方法

(1)鉄とトランプ元素の分離検討 FeCl<sub>2</sub> を 0.3 mol/L、CuCl<sub>2</sub> を 0.03 mol/L で調製した水溶液からの鉄と銅の分離を試みた。Fe<sup>3+</sup>が他の金属イオンと比較して溶解度が小さいことを利用し、Fe<sup>2+</sup>の酸化後の pH 調整による鉄の単離を検討した。金属溶液に空気を吹き込むことで酸化を図った。その際、1) AgNO<sub>3</sub> 水溶液添加による Cl 除去、2) 多段階の空気酸化と pH 調整、3) 試料液の希釈、4) 加熱下での pH 調整 の四つの操作が酸化と単離に与える影響を検討した。

(2)鉄担持バイオマスの作成と熱化学的変換 粒径 106 μm 未満に粉砕、次いで真空乾燥したスギおが粉を原料とした。試料中の金属種の影響を調べるため、塩酸で事前洗浄を行った試料も別途調整した。原料と FeCl<sub>2</sub> もしくは FeCl<sub>3</sub> 水溶液のスラリーを常温で 2 h 攪拌したのちに、スラリー中の水を減圧留去することで塩化鉄担持試料を得た。一部の試料については、125 MPa・130°C で熱間成型し、ペレット状に加工した。水平置き固定層反応器もしくは熱質量分析器(TGA)にて、不活性雰囲気下で最大 900°C まで加熱して熱分解を行った。熱分解中に発生する気体は質量分析した。

(3)熱化学的変換時の塩素・鉄の挙動追跡 X 線回折(XRD)および透過型電子顕微鏡法(TEM)などによって試験後の試料を分析した。塩素の残存率は酸素フラスコ燃焼法とイオンクロマトグラフィーにより定量し、鉄の残存率は灰化法もしくは比色法で定量した。

(4)水蒸気ガス化試験 水平置き固定層反応器にて、塩化鉄担持試料を不活性ガス気流中で 900°C まで加熱後 650 - 800 に降温し、温度保持中に含 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> ガス(10/0 - 40 vol%)を供給

する手順で行った。ガス化中に発生する気体は質量分析した。

(5)メタン熱分解試験 熱分解で得た鉄/炭素複合体を TGA 中に 2 - 4 mg 設置し、窒素雰囲気下で反応温度まで昇温し、温度保持中にメタンを 67 mL/min で供給する手順で行った。炭素付着による質量増加を記録した。本報告書においては 900 °C の結果を示す。

#### 4. 研究成果

(1)鉄とトランプ元素の分離検討 空気酸化のみを実施した後 pH を 3 - 4 に増加させた場合、Fe の沈殿物としての回収率は 20 % 未満であった。FeCl<sub>3</sub> を用いて同程度の濃度に調整した溶液では、pH 3 - 4 の範囲で鉄が定量的に沈殿物となることを確認できた。空気酸化のみでは酸化が不十分であることが示唆されたため、酸化阻害の可能性のある Cl<sup>-</sup> の除去、複数回の酸化処理検討、希釈してからの空気酸化を試みたが、いずれも十分な沈殿の回収を達成できなかった。一方、100°C 程度に加熱しながら空気酸化および pH 調整を実施したところ、鉄収率が大幅に向上し、100% の回収率を達成した。pH を 3.3 に調整した際、回収残渣中の鉄に対する銅の割合は 0.57 wt% であり、純度の高い鉄の回収に成功した。

(2)鉄担持バイオマスの熱化学的変換による鉄/炭素複合体の製造 図 2 に、担持・成型・熱分解の段階ごとの試料の外観を示す。塩化鉄の担持量を鉄/バイオマス質量比で 0.33 まで上げてても、担持後の均一性は損なわれなかった。熱間成型により黒色のペレットを調製でき、その引張強度は最大で 20 MPa 程度という高い値を示した。熱分解後試料の XRD 回折は、フェライトもしくはセメントイトと、黒鉛の結晶構造を示しており、鉄/炭素複合体の生成が確認できた。TEM 像からは、主に数十 nm から数百 nm の粒子が確認でき、担持量を上げるほど粗大化する傾向がみられた。

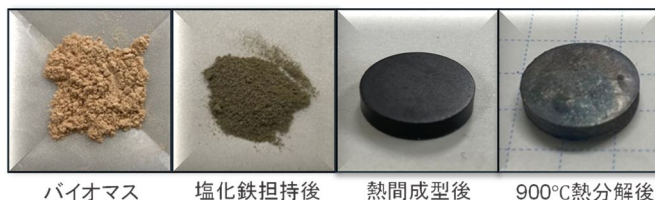


図 2 各段階での試料の外観写真

(3)塩酸としての塩素完全回収法の確立 図 3(左)に、熱分解中の生成ガス質量分析結果および、ガス分析・TGA 分析と文献調査から推定された反応機構を示す。塩素の脱離は、水和水や熱分解水との反応による塩化水素の生成が鍵となり、500 °C 以下の温度帯で生じることが明らかになった。図 3(右)に塩素残存率を示す。バイオマスに対して塩素の担持量が少ないほど相対的な残存率が上がることがわかる。原料の酸洗いを行ってカチオン種 (K<sup>+</sup>および Ca<sup>2+</sup>) を除くと、塩素の残存はほぼ無視小となった。残存カチオン種との塩の形成が、塩素の残存の主要因であるといえる。熱分解により生成するオイル分の塩素の含有率を 2-ブタノンによる抽出・精製後に調べたところ、原料基準の塩素量は 0.59wt% であり、有機塩素としての揮発はほぼ無いことを確認した。

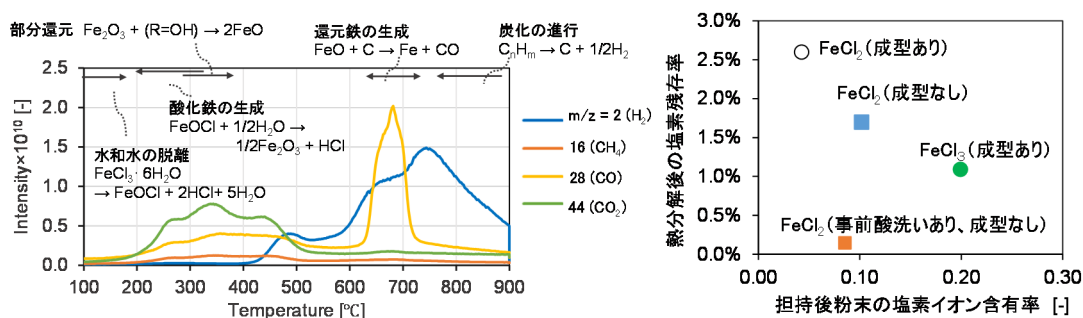


図 3 熱分解時の各種成分の脱離挙動 (左)熱分解中の気体分析結果および推定される反応 (鉄/バイオマス質量比 0.15) (右)種々の試料を 900°C で熱分解した際の塩素の固体への残存率

(4)鉄の還元状態を維持した高速ガス化 図 4 に水蒸気ガス化時の生成ガス分析結果を示す。H<sub>2</sub>O 導入と同時に H<sub>2</sub> と CO の生成が開始し、水性ガス化反応が鉄触媒下で進行した。H<sub>2</sub> の生成はその後 3 h 以上継続したが、CO の生成時間はわずか 155 s であった。ガス化後の鉄は全て Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であったことを踏まえると、CO 生成停止後の H<sub>2</sub> 生成は主として α-Fe の水蒸気酸化に由来すると考えられる。一方、CO<sub>2</sub> の生成は遅速な無触媒ガス化と、水性ガスシフト反応によると考えられる。鉄の酸化抑制と触媒作用維持を狙い、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 混合ガスの供給によって雰囲気還元性を高めたガス化も検討した。ガス化後固体への Fe 残存を確認したが、CO 生成時間は延長されなかった。触媒作用の維持には、鉄の酸化数に加えて、粒子サイズや分散状態の改善が必要であると考えられる。



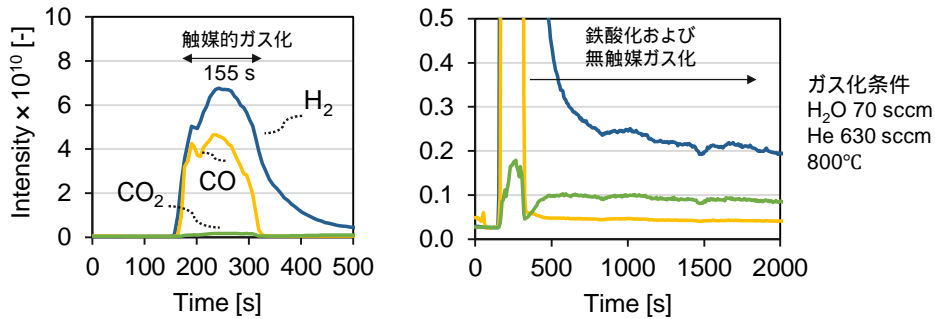
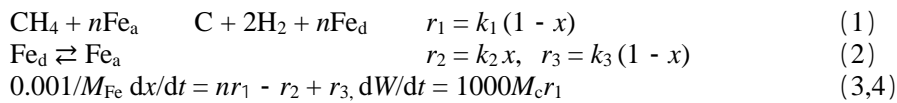


図4 鉄/炭素複合体を水蒸気ガス化した際の気体分析結果 (鉄/バイオマス質量比 0.15)

(5) 鉄/炭素複合体を触媒とするメタンからの水素製造 バイオマス質量比を変化させて鉄/炭素複合体を作製した。鉄/バイオマス質量比 0.275 以上では、複合体中の鉄含有率は約 40 % で一定となった。バイオマス由来の熱分解水が不足し、塩化鉄が揮発したことが原因と考えられる。メタン熱分解結果の一例を、図 5(左)に示す。フィッティングには式(1) - (4)を用いた。式(1)は露出している鉄表面でのメタン分解反応を、式(2)は表面炭素の鉄への固溶による活性表面の生成と、その逆反応を表す。計算には式(3)および(4)を利用した。



$\text{Fe}_a$ : 活性鉄,  $\text{Fe}_d$ : 不活性鉄,  $x$ [-]: 鉄の失活率,  $x_0$ [-]: 反応開始時の  $x$ ,  $r_i$  [mol/(min·mg-Fe)]: 鉄質量あたり反応速度,  $k_i$  [mol/(min·mg-Fe)]: 反応速度定数,  $W$  [mg/mg-Fe]: 鉄質量あたり質量増加,  $M_{\text{Fe}}$  [g/mol]: 鉄モル質量,  $M_c$  [g/mol]: 炭素モル質量

$x_0, k_1, k_2, k_3, n$  を実験結果とフィッティングした結果,  $k_1, k_2, k_3, n$  は鉄/バイオマス質量比に依存せず、ほぼ同様の値であった。平均値として,  $k_1 = 8.22 \times 10^{-6}$  mol/(min·mg-Fe),  $k_2 = 1.47 \times 10^{-8}$  mol/(min·mg-Fe),  $k_3 = 4.53 \times 10^{-11}$  mol/(min·mg-Fe),  $n = 4.53 \times 10^{-2}$  を得た。

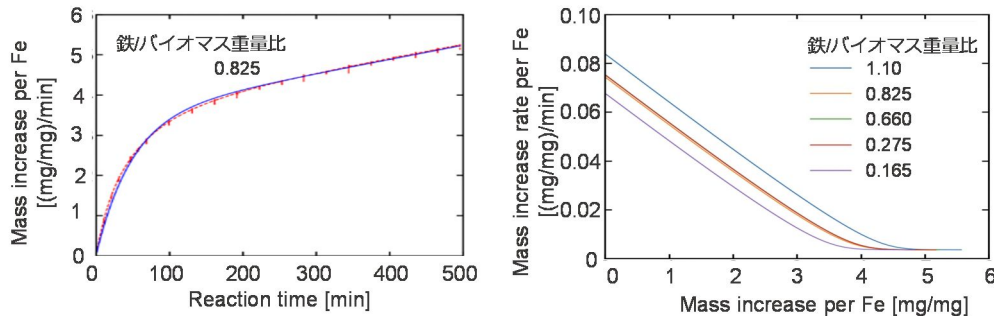


図5 メタン熱分解試験結果 (左) フィッティングとの比較 (右) 試料ごとの反応速度変化

触媒鉄質量あたり質量増加に対する反応速度変化を図 5(右)に示す。初期反応速度は調製時の質量比で異なったが、定常値は質量比に関わらず  $3.75 \times 10^{-3}$  mg/(min·mg-Fe)であった。鉄質量あたり反応速度に大きな差異は見られなかったことから、鉄含有率の向上により触媒質量あたりの水素製造速度の向上が見込まれる。そこで、作製後炭素担持鉄触媒に再度の  $\text{FeCl}_2$  溶液含浸と高温処理を行った。結果、鉄の含有率が 81 % まで向上した鉄/炭素複合体の作製に成功した。メタン熱分解での水素製造量を、触媒 1 kg 当たり反応時間 300 min までの水素製造量と比較した。再含浸前の鉄/バイオマス質量比 0.825(鉄含有率 41 %)の試料では 309 mol であったのに対し、再含浸後(鉄含有率 81 %)では 590 mol となり、鉄含有率を約 2 倍に増加させ、これにより約 2 倍の水素製造速度を達成できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 J.-i. Hayashi A. Wibawa, U.P.M. Ashik, S. Kudo, S. Asano, Y. Dohi, T. Yamamoto, Y. Kimura, X. Gao	4. 巻 62
2. 論文標題 Preparation of Formed Coke from Biomass by Sequence of Torrefaction, Binderless Hot Briquetting and Carbonization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1629-1683
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	浅野 周作 (Asano Shusaku)  (30827522)	九州大学・先導物質化学研究所・助教   (17102)	
研究分担者	村中 陽介 (Muranaka Yousuke)  (40756243)	京都大学・工学研究科・助教   (14301)	
研究分担者	前 一廣 (Kazuhiro Mae)  (70192325)	京都大学・工学研究科・教授   (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

オーストラリア	Murdoc University	Curtin University		
---------	-------------------	-------------------	--	--