

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760577

研究課題名（和文）炭素結晶性を制御したバイオマスによる鉄の浸炭・熔融反応高速化技術

研究課題名（英文）High-Efficiency Technology of Iron Carburization using Biomass char by which carbon crystallinity is controlled.

研究代表者

大野 光一郎（OHNO KO-ICHIRO）

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：50432860

研究成果の概要（和文）：本課題では、製鉄プロセスにおける化石燃料使用量削減のために、カーボンニュートラルであり日本国内に潜在的地上資源として多く保有されているバイオマスを製鉄利用する挑戦的技術と、炭材の評価・制御技術を組み合わせ、鉄の浸炭熔融反応の高速・高効率化をすることを目的とした研究を遂行した。その結果、バイオマス炭材は、化石燃料よりも灰分が少なく炭素結晶性が低いため、浸炭反応に有利に働くことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Charcoal use instead of fossil fuel is one of the possible technologies for mitigation of CO₂ emission in the steel industry because charcoal can be considered as “carbon-neutral” material. In this study, the possibility of utilization of charcoal as carbon source for carburization reaction was examined; more specifically effects of carbon crystallinity and ash in charcoal on carbon dissolution into molten iron and iron carburization reaction in iron-charcoal composite were investigated. From these investigations, following results were revealed. Charcoal heat-treated at low temperature, 1273K, has advantage for carbon dissolution reaction into iron bath. Charcoal ash strongly prevents the carburization reaction between iron and carbon.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：省エネプロセス、バイオマス、浸炭、熔融、炭素結晶性

1. 研究開始当初の背景

化石燃料への依存度を減じた低炭素社会への移行が最重要課題と位置づけられた工業界では、特に多くのCO₂を排出している鉄鋼プロセスにおける低炭素化は急務である。

鉄鋼プロセスを低炭素化するための直接的アプローチとしては、炭材使用量の削減が

重要な課題に位置付けられる。ここで、鉄冶金反応における炭材の役割を整理してみると「鉄鉱石の還元」と還元されて生じた「鉄の浸炭熔融」という二つの役割を主に担っている。前者の還元反応に関しては、近年グリーンエネルギーとして注目されている水素を炭材の代替として利用することで、二酸化炭素を排出しない手法が提案されつつある。

しかしながら後者の浸炭溶解現象に関しては、鉄の品質を損なうことなく鉄の融点を低下させることのできる元素は、炭素以外に存在しないのが現状である。すなわち鉄の浸炭溶解過程の低炭素化には、浸炭反応そのものの高速化・高効率化が必要不可欠である。

浸炭反応に関する国内外の研究動向としては、炭材中に含有される炭素以外の成分が浸炭反応に及ぼす影響についての調査が精力的になされてきたが、浸炭反応に直接影響を及ぼす、炭材中炭素成分そのものの性状に注目した報告は少ない。これまでに研究代表者は、炭素の質である炭素結晶構造に注目した、浸炭反応に関する研究を遂行し、炭素結晶構造が未発達な炭材ほど固相鉄に対する浸炭反応に有利であるという傾向を明らかにした。この知見から、一般に炭素結晶性の低い炭材として知られる、バイオマス炭材が浸炭反応において、有効に利用できる可能性が示唆された。製鉄プロセスにおけるバイオマス炭材の利活用は、バイオマスがカーボンニュートラルであるため、製鉄プロセス全体の低炭素化が期待できる有望な技術である。

2. 研究の目的

本課題では、製鉄プロセスにおける化石燃料使用量削減のために、カーボンニュートラルであり日本国内に潜在的地上資源として多く保有されているバイオマスを製鉄利用する挑戦的技術と、炭材の評価・制御技術を組み合わせて、鉄の浸炭・溶解反応の高速化・高効率化を目指した、バイオマス炭材選択の指針を示すことを目的としている。

3. 研究の方法

本課題では、上記目的に到達するために下記3項目について取り組んだ。

(1) バイオマス炭材の実験前処理及び評価

本課題では、研究対象とするバイオマス炭材として木質系バイオマス起因の木炭を使用した。木炭は日本国内のみならず欧州からも入手し、日本産の備長炭、竹炭と欧州産のオーク炭、計3種類を準備した。特に欧州産オークに関しては、樹皮とそれ以外の部分で反応性が異なるとの報告があることから、各部分に分離した後に、実験材料として供した。

試料木炭は全て、Ar流通下の不活性雰囲気中1000℃で30分間の熱処理を行って、十分に揮発成分を取り除いた。1000℃での熱処理後バイオマスチャーは、そのまま実験試料として使用する他に、炭材中灰分の影響を検討するため、塩酸・フッ酸に12時間ずつ浸漬

させて脱灰処理を行った試料も作製した。特に備長炭に関しては、熱処理温度の影響を調査するために、1500℃、2000℃で熱処理を行った試料も作製した。

以上の実験前処理を行った試料木炭は、ラマン分光分析装置を用いて、炭素結晶構造の評価を行った。

(2) 溶解鉄への炭素溶解反応に炭素結晶性が及ぼす影響の調査

研究代表者のこれまでの研究成果から、固体鉄への浸炭反応において、熱処理温度が低く炭素結晶性の低い炭材が有利であるという知見が得られているが、溶鉄への炭素溶解に及ぼす影響に関しては不明であった。そこで本項目では、特に炭素結晶性の違いが溶鉄への浸炭速度に及ぼす影響を調査することを目的に、1000℃、1500℃、2000℃で熱処理をして、炭素結晶性を变化させた備長炭を用いた実験を行った。

図1のように約10mm径の円柱状に加工したものを、表1の条件で溶鉄浴へ浸漬させて、溶鉄の炭素濃度変化速度を測定した。

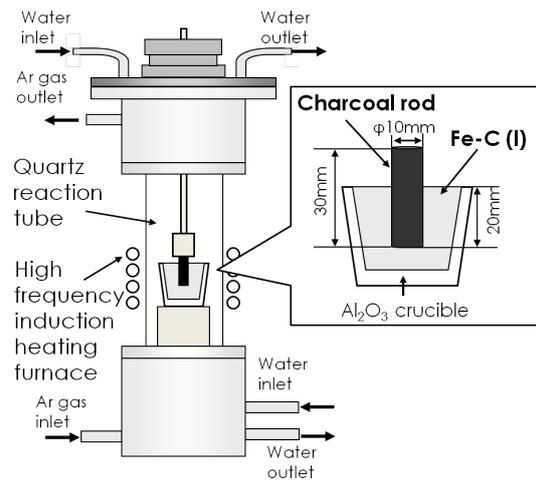


図1. 炭素溶解速度測定の測定装置図外観

表1. 炭素溶解速度測定実験条件

Experimental temperature (K)	Initial carbon content in Fe-C alloy (mass%)
1573	3.7
1623	3.5
1673	3.0

(3) 木炭鉄混合試料の浸炭溶解挙動観察

本項目では、バイオマス炭材による浸炭反応に伴い溶鉄が生成する現象を解析することを目的に、(1)に示すように準備した各試料木炭を粉碎した試料と、電解鉄粉を鉄に対

する炭素配合量が 4mass%に成るように調整した混合圧粉体を作製し、1250℃、1300℃、1350℃における等温加熱実験に供した。Ar 流通下の不活性雰囲気中で所定時間の等温加熱を行った後、試料を液体窒素で急冷し、反応中断試料を作製し、その断面組織観察から浸炭溶解挙動の解析を行った。

また特に備長炭に関しては、図 2 に示すように塩酸・フッ酸による処理時間を変化させ炭材中灰分量を調整した試料を準備して、木炭鉄混合圧粉体試料を作製し、等速昇温加熱条件における鉄融液生成挙動の直接観察を、赤外線イメージ加熱炉を備えたレーザー顕微鏡を用いて行った。

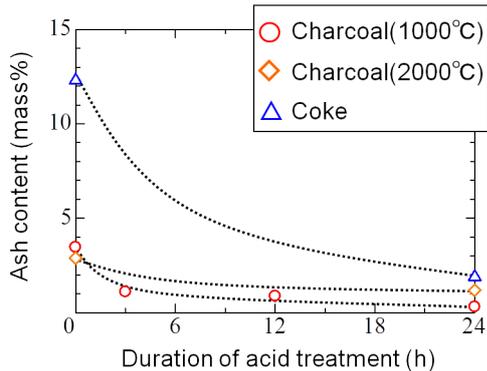


図 2. 酸処理時間と炭材中灰分量の関係

4. 研究成果

(1) バイオマス炭材の実験前処理及び評価

得られたラマンスペクトルの解析には、図 3 に示すようなランダム構造に起因する隠れたピークの強度 I_V と、グラファイト構造に起因するピーク強度 I_G のピーク比 I_V/I_G 値を比較する方法を採用した。

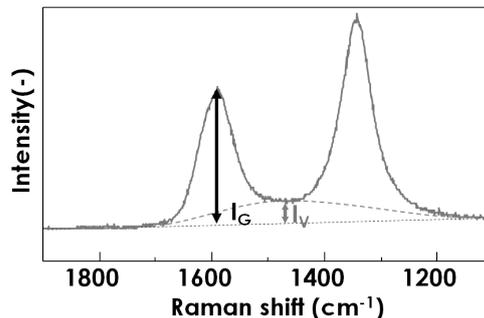


図 3. ラマンスペクトルと I_V/I_G 値

図 4 にバイオマス種ごとのラマンスペクトルを示した。 I_V/I_G 値が大きい炭材ほど、未熟な結晶構造を持つといえる。各炭材の I_V/I_G 値は図中にラマンスペクトルと併記したが、これからバイオマス種ごとの結晶性の差は小さいことがわかった。

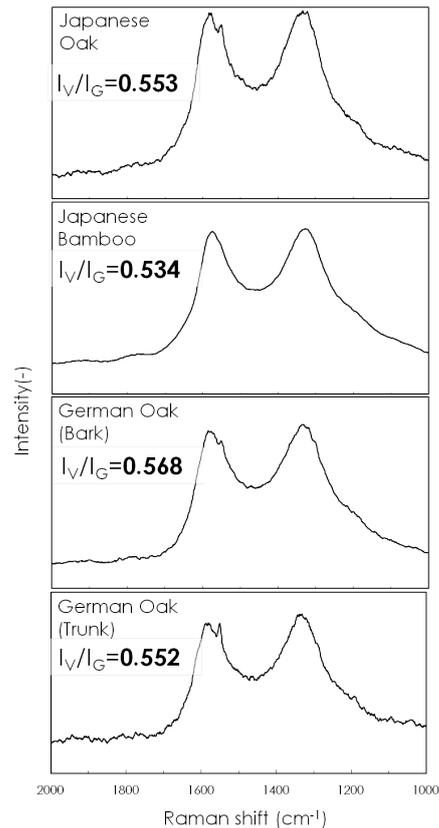


図 4. 各種バイオマス炭材のラマンスペクトルと I_V/I_G 値

備長炭に関しては、熱処理温度を変化させた試料についても I_V/I_G 値を測定した結果、図 5 に示すように熱処理温度が高いものほど I_V/I_G 値が小さくなることがわかった。灰分処理の有無による差はほとんど見られなかった。

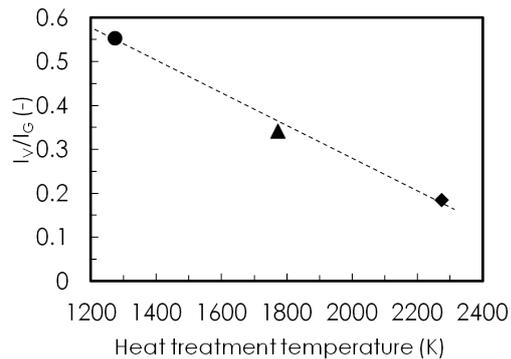


図 5. 備長炭の熱処理温度と I_V/I_G 値の関係

(2) 溶融鉄への炭素溶解反応に炭素結晶性が及ぼす影響の調査

図 6 からより高温で処理した備長炭を用いた実験では、炭素溶解速度・量ともに小さくなるという傾向が明らかとなった。

この結果から、円柱状の備長炭試料が外周

部から均一溶解するという仮定を置いて、下記 Manple の式を用いた見かけ速度の導出を行った。

$$1 - (1 - \alpha)^2 = \frac{\pi r_0^2 k t}{m_0}$$

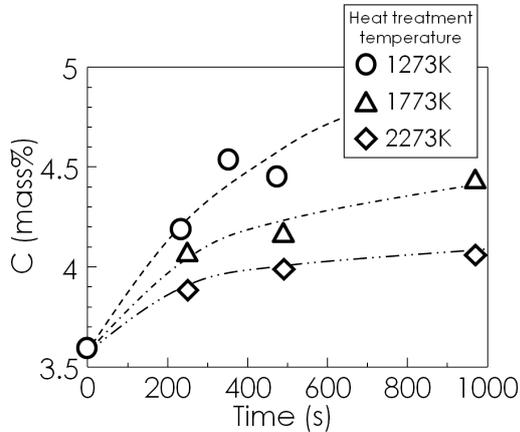


図 6. 炭素溶解速度測定結果

図 7 に各実験条件で算出された見かけの反応速度定数を示した。これらの結果からアレニウスプロットを作成して導出した活性化エネルギーを図 8 に示す。

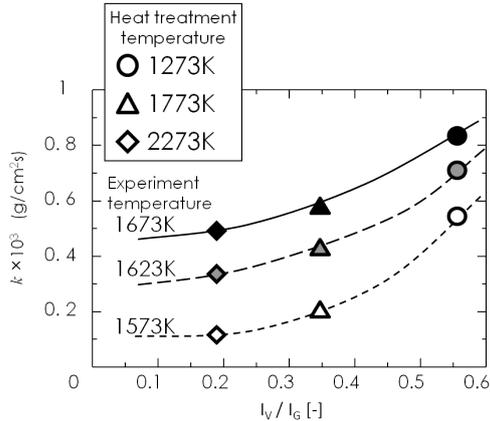


図 7. 見かけの反応速度定数と I_V/I_G 値の関係

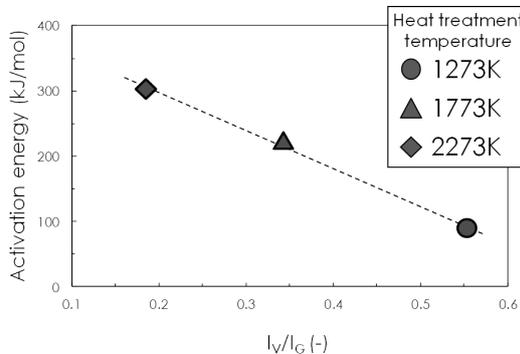


図 8. 炭素溶解反応の活性化エネルギーと I_V/I_G 値の関係

この結果から、熱処理温度が低く炭素結晶

構造中にランダム構造が多く含まれる備長炭ほど、溶解速度が大きいという傾向が示された。

(3) 木炭鉄混合試料の浸炭溶融挙動観察

図 9 に等温加熱実験後試料外観の一例を示した。時間の経過に伴って浸炭溶融が進行し、圧粉体試料が収縮していく様子が観察された。

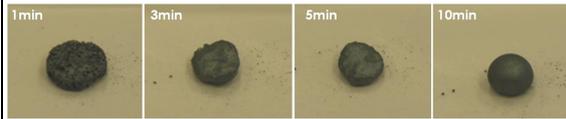


図 9. 等温加熱実験後試料外観の一例

各実験条件における試料直径を測定した結果を図 10 に示した。この結果からは各バイオマス炭材間の差はみ取れなかった。

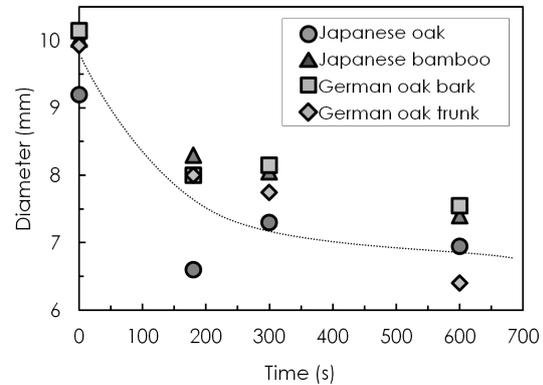


図 10. 各種木炭鉄混合試料の収縮挙動

図 11 には、欧州産オーク樹皮を用いた実験結果を示した。これらは同様の条件で実験を行ったものであるが、明確な差が生じた。これらは、灰分の処理を行った試料と行わなかった試料による差である。



図 11. 欧州産オーク樹皮への灰処理の効果

これらの比較を図と同様に、試料直径の測定結果として整理して比較を行うと、図 12 のように炭材中灰分が浸炭溶融に及ぼす影響は非常に大きいことがわかった。

図 13 には赤外線イメージ加熱炉を備えたレーザー顕微鏡を用いた等速昇温加熱実験から得られた、木炭鉄混合試料の浸炭溶融挙動の直接観察画像の一例を示した。昇温に伴って鉄の融液が生成してくる様子がわかる。

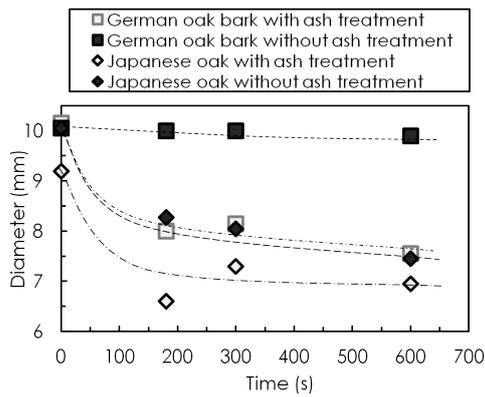


図 12. 浸炭に伴う収縮挙動に及ぼす炭材中灰分の影響

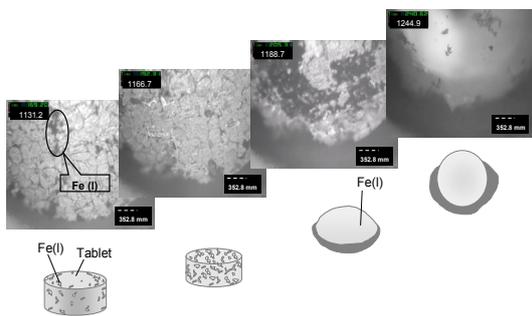


図 13. 木炭鉄混合試料の浸炭溶解挙動の直接観察画像の一例

この鉄融液の生成が開始した温度を、炭材中灰分量を横軸にとって整理した結果を図 14 に示した。この図には比較のため、コークスと黒鉛を用いた実験の結果も併記した。この結果から、すべて種類の試料で炭材中灰分量が少ないものほど溶解開始温度が低下する傾向が示されたが、灰分を含まない黒鉛試料の結果は高い温度を示した。

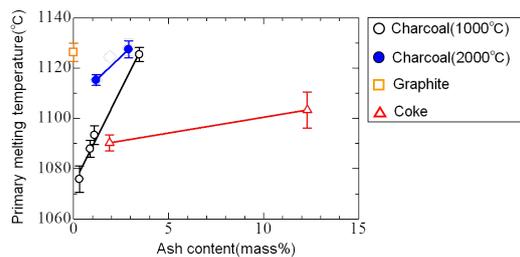


図 14. 浸炭反応に伴う溶解開始温度に及ぼす炭材中灰分量の影響

これは黒鉛の炭素結晶性が非常に高いため (I_V/I_G 値は 0.0797)、浸炭に伴う溶解開始が遅れたものと推察された。

以上本研究から、炭材中灰分が少なく炭素結晶性の低い炭材が浸炭反応に有利であることが明らかになった。

本成果は製鉄利用に適したバイオマス炭

材を選択する際、浸炭反応を効率良く生じさせるためには、炭材中の灰分含有率に注目して選別し、極力高温の熱履歴を避けた事前処理を経たものを使用することが好ましいことを世界に先駆けて明らかにしたものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Ko-ichiro OHNO, Alexander BABICH, Junki MITSUE, Takayuki MAEDA, Dieter SENK, Heinrich Wilhelm GUDENAU and Masakata SHIMIZU, Effects of Charcoal Carbon Crystallinity and Ash Content on Carbon Dissolution in Molten Iron and Carburization Reaction in Iron-Charcoal Composite, ISIJ International, 査読有り, 52(2012), 8月掲載決定 (印刷中)
2. Ko-ichiro OHNO, High-Efficiency Technology of Iron Carburization by using Biomass char in Ironmaking Process, Proceedings of International Workshop on Utilization of Biomass for Mitigation of CO2 emission, 査読無し, (2011), 6_1-6_13
3. 大野光一郎, 清水正賢, 廃棄物の製鉄利用を目指した鉄-水素コプロダクションシステム, 化学工学, 査読有り, 75(2011), 744-746
4. 白石祐規, 三枝純己, 大野光一郎, 前田敬之, 清水正賢, 西岡浩樹, 高炉炉床溶銑流の炭素溶解度変化による耐火物の溶損特性, 材料プロセス, 査読有り, 24(2011), 757
5. 福岡寛之, 大野光一郎, 前田敬之, 西岡浩樹, 清水正賢, 高炉炉床部におけるキッシュグラフアイトの生成と溶解特性, 材料プロセス, 査読有り, 24(2011), 754
6. Alexander Babich, Pruet Kowitwarangkul, Dieter Senk, Heinrich Wilhelm Gudenau, Ko-ichiro Ohno, Masakata Shimizu, Yasuaki Ueki, Use of charcoal, biomass and waste plastics for reducing CO2 emission in ironmaking, Proceedings of 1st International Conference on Energy Efficiency and CO2 Reduction in the Steel Industry, 査読有り, (2011), CD-ROM

[学会発表] (計 5 件)

1. Ko-ichiro Ohno, High-Efficiency Technology of Iron Carburization by

using Biomass char in Ironmaking Process, International Workshop on Utilization of Biomass for Mitigation of CO2 emission, 2011年12月12日, 東北大学 (宮城)

2. 白石祐規, 三枝純己, 大野光一郎, 前田敬之, 清水正賢, 西岡浩樹, 高炉炉床溶銑流の炭素溶解度変化による耐火物の溶損特性, 日本鉄鋼協会 第162回秋季講演大会, 2011年09月20日, 大阪大学 (大阪)
3. 福岡寛之, 大野光一郎, 前田敬之, 西岡浩樹, 清水正賢, 高炉炉床部におけるキッシュグラファイトの生成と溶解特性, 日本鉄鋼協会 第162回秋季講演大会, 2011年09月20日, 大阪大学 (大阪)
4. Alexander BABICH, Pruet KOWITWARANGKUL, Dieter SENK, Heinrich Wilhelm GUDENAU, Ko-ichiro OHNO, Masakata SHIMIZU, Yasuaki UEKI, Use of charcoal, biomass and waste plastics for reducing CO2 emission in ironmaking, 1st International Conference on Energy Efficiency and CO2 Reduction in the Steel Industry, 2011年06月30日, Düsseldorf, Germany
5. 三枝純己ら, 溶鉄中への炭素の溶解速度に及ぼす結晶構造の影響, 日本鉄鋼協会 第160回秋季講演大会, 2010年9月26日, 北海道大学 (北海道)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野光一郎 (KO-ICHIRO OHNO)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 50432860