

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360331

研究課題名(和文) 超高压還元反応に基づく温室効果ガス排出極小化製鉄プロセス

研究課題名(英文) Ironmaking process with minimal greenhouse gas emissions under ultra-high pressure reduction

研究代表者

葛西 栄輝 (Kasai, Eiki)

東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：50134044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：製鉄プロセスから排出されるCO₂量を大幅削減し、良質鉄鉱石の枯渇やバイオマスや褐炭等への還元材のシフト等による資源性状の急激な変化を積極的に利用できる製鉄プロセス原理の創成を目的とし、80気圧までの超高压下における複合原料粒子(鉄鉱石と還元材との混合物)の還元挙動を調査すると共に、数値シミュレーションによりその機構を検討し、原料粒子の設計とプロセス原理の提案を行った。

研究成果の概要(英文)：In ironmaking process, drastic reduction of carbon dioxide emissions has been urgently required and the positive utilization of lower-grade of raw materials will be next mission since due to the depletion of high-grade resources. The objective of the present study is to search for a new principle of ironmaking process, which can resolve these problems. Ultra-high pressure reduction process under 80 atm using the composite materials of iron ore and carbonaceous materials was focused on. Effect of ore and carbonaceous material property on the reduction behavior was evaluated. Mathematical simulation based on unreacted-cored model was carried out. Further, the optimum structure of the composite and new process principle was proposed.

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：二酸化炭素排出削減 超高压製錬 省エネプロセス 極限環境・環境調和型プロセス 酸化鉄還元反応
高結晶水鉱石

1. 研究開始当初の背景

日本は京都議定書(1997年採択)を批准しており、産業・民生ベースの温室効果ガスの2008~2012年の平均排出量を1990年基準で6%以上削減することが義務付けられていた。京都メカニズムの適用や2008年後半からの世界同時不況により、この目標はほぼ達成できる見込みであったが、2007年のハイリゲダム・サミットでの「2050年までの温室効果ガス排出量半減」策検討への合意、2009年9月に国連で「2020年までに温室効果ガス排出量を1990年比で25%削減」することをアナウンスした「鳩山イニシアチブ」等、今後の更なる目標が具体化しつつあり、これらを実現するための実効ある革新技术やシステム開発が各分野において急務であった。製鉄プロセスは、莫大なエネルギーを取り扱うプロセスであることから、従来より産学共同研究を含む総合的な省エネルギー技術開発が推進されてきており、我が国の製鉄技術は現在世界トップのエネルギー効率を持つ。一方、これは従来型アプローチだけでは、温室効果ガス排出量の「2020年までに25%削減」や「2050年までの半減」達成は不可能であることを示唆しており、技術原理の刷新や低コストでの排ガス中CO₂固定化(CCS)等を含む技術革新が不可欠である。

EUでは、製鉄プロセスからのCO₂排出量を50%削減する技術開発を目指し、ULCOS(Ultra Low CO₂ Steelmaking)プロジェクトが産学官一体で進められており、原子力製鉄、電解製鉄など広範囲な検討を行った上、実現可能性の高い方法を選択して第2フェーズの検討を開始している。日本でも、高炉内のH₂還元割合の増加、排ガスからのCO₂分離・回収を新技術の柱に位置づけたNEDOの「環境調和型製鉄プロセス技術開発」プロジェクト(COURSE50)が2008年にスタートした。

最近の新興国発展に伴う鉄鋼生産量の著しい増加(中国では、直近10年間で日本の5倍以上の生産量に急増)は、製鉄プロセスからの温室効果ガス排出量削減の重要性を象徴的に表すと共に、優良資源枯渇への懸念を顕著にし、将来の鉄鉱石資源性状を根本的に変化させつつある。例えば、鉄品位が高い南米産鉄鉱石輸入量が激減し、結晶水や不純物(SiO₂, Al₂O₃等)を多く含む粉鉄石の使用割合が急増している。主要鉄物で言えば、hematite(Fe₂O₃)から結晶水を含有するgoethite(FeOOH)への変化である。このような劣質鉄石の使用量増加は高炉内の反応を不安定化するため、原料事前処理プロセスの重要性が指摘され、研究代表者を主査とする産学共同研究会(日本鉄鋼協会:2009~2013年)による高度塊成化予備処理技術に関する検討が続けられている。

本研究は、我々がこれまで行ってきた鉄鉱石の予備処理や高速還元技術に関する一連の研究成果に基づいて発想したものであり、例えば、劣質鉄石に分類される goethite 鉄

石の脱結晶水反応過程で生成するナノスケール気孔を利用した還元ガス改質促進、劣質鉄石やバイオマス燃料から比較的低温で揮発するタール等重質炭化水素を還元材として極限まで有効利用できる超高压高速還元は、従来の製鉄プロセスの概念を大きく変革する可能性を持つ。

2. 研究の目的

鉄鋼製造プロセスからの温室効果ガス排出量は日本の約14%(産業部門中約35%)、世界全体でも約9%を占め、中でも鉄石から金属鉄を作る製鉄工程の排出割合が大きい。「2050年までの温室効果ガス排出量半減」達成には、製鉄工程からの大幅な排出削減技術の開発が不可欠である。本研究では、近い将来に予測される優良鉄鉱石の枯渇、バイオマスや褐炭等への還元材のシフトによる資源性状の急激な変化を積極的に利用できる合理的で新規な製鉄プロセス原理として、炭材と鉄鉱石の複合原料(コンポジット)粒子の超高压還元を提案し、以下の項目を検討する。

- (1) 排ガスCO₂の回収を容易にする超高压(~100気圧)条件での、主要鉄鉱石と還元材のコンポジット原料の還元挙動の詳細把握
- (2) 超高压条件での炭材-酸化鉄コンポジットの還元反応速度の定量解析
- (3) 数値シミュレーションによる妥当性検証とCO₂排出量極小化を狙う新プロセス提案

3. 研究の方法

(1) 炭材中揮発成分の熱分解挙動

Graphite および2種類の木炭を所定粒度(53~150µm)に粉碎、調製し、N₂およびCO₂雰囲気中で等速昇温(10°C/min)下の重量変化をTG-DTAにて測定した。なお、木炭BAを800°Cで1時間乾留することで準備した(BA800)。表に2種類の木炭の工業分析値を示す。また、Al₂O₃試薬粉末と後に記述する固定炭素と酸化鉄由来炭素の比(C/O)をFe₂O₃相当の体積換算で木炭と混合し、直径10mmのコンポジットを作製した。これをN₂ガス流通下0.1~3.0MPaにおいて10°C/minの等速昇温加熱し、発生するガスの分析を実施した。

表1 用いた炭材の工業分析値(mass%)

	F.C.	V.M.	Ash
graphite	98.0	-	2.0
BA	65.3	32.0	2.8
BA800	85.3	8.4	6.3

(2) 各種雰囲気圧力における炭材-酸化鉄コンポジットの還元反応速度の定量解析

粒度を調整したブラジル産ヘマタイト(M)およびいわゆる劣質鉄石に分類される2種類のオーストラリア産鉄石(PとR)を(1)で用いた炭材とC/O=0.8で混合し、コンポジットに成形した。なお、鉄石の組成は表2に示す。試料を耐圧10.0MPaで設計した高压還元装

置に設置し、昇温速度 10°C/min で等速昇温加熱をし、発生するガスの分析を行った。また、実験前後の重量を測定し、重量変化率を算出した。

表 2 用いた鉄鉱石の化学組成

	T-Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	LOI
M ore	68.0	1.3	0.7	0.5
P ore	57.4	6.2	3.4	5.3
R ore	57.2	5.5	2.5	10.1

(3) 数値シミュレーションによる妥当性の検証と新プロセス提案

著者らのこれまでの報告(Zhou et al. *ISIJ Int.*, 52(2012), 1778)により、graphite とヘマタイト鉱石を用いた炭材内装鉱の等速昇温還元において、雰囲気圧力の増加は還元温度の顕著な低温化をもたらす。この機構に関しては、還元ガスの分圧上昇や試料内の伝熱促進、発生ガスの拡散阻害など様々な要因が考えられる。そこで、高圧下における炭材内装鉱の反応機構を解明する第一歩として、既存の炭材内装鉱の還元モデルを広い圧力範囲への拡張を試み、実験結果と比較した。

基本となるモデルは Ueda et al. (*ISIJ Int.* 49(2009), 827) の提案した、未反応核モデルを基本としたものとした。このモデルでは、炭材内装鉱が鉄鉱石相、炭材相、空隙より構成され、鉱石と炭材の反応は空隙のガス相を介して進行し、ガス化反応で生成したガスは、外部へ流出、また、炭材内装鉱内の圧力、温度およびガス組成は均一であり、外部との圧力差は存在しないと、鉱石の還元反応は化学反応律速とする。以上の仮定の下、ヘマタイト - マグネタイト、マグネタイト - ウスタイト、ウスタイト - 金属鉄の反応速度を考慮した鉱石の還元率、炭材ガス化率、ガス相の物質収支に関するそれぞれの微分方程式を連立し、時間積分することで、各反応率、ガス組成等を導出した。このモデルに用いる炭材のガス化反応速度式には、Blackwood et al. (*Aust. J. Chem.* 13(1960), 194.) による 40 atm までの実験で求められた式をもとに、炭材種等の補正をした下記の式を用いた。

$$K_C = f_C \cdot \frac{k_1 P_{CO_2} + k_4 P_{CO_2}^2}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \quad [1/h] \quad (1)$$

炭材のガス化反応において、生成した鉄が触媒作用を示すことが知られている。孟ら(鉄と鋼、88 (2002) 479.) は graphite のガス化反応が 14.3 倍になったと報告しており、本研究ではこの値を採用した。ガス化反応速度は反応率 R-C を用いて、次式で表される。

$$\frac{dR_C}{dt} \propto (1 - R_C)^{2/3} \quad [1/h] \quad (2)$$

(1)式に(2)式を乗じると、炭材のガス化率の変化量は次式のように表現できる。

$$\frac{dR_C}{dt} = f_C \cdot \frac{k_1 P_{CO_2} + k_4 P_{CO_2}^2}{1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \cdot (1 - R_C)^{2/3}$$

$$[1/h] \quad (3)$$

鉱石の還元速度は、鉱石粒子が微小であることから、粒子内の拡散抵抗を無視し、化学反応律速を仮定すると(4)式となる。

$$v_{ore} = \frac{\pi d_{ore}^2}{R \cdot T} \cdot (P_{CO} - P_{CO}^*) \cdot (1 - R_{ore})^{2/3} \cdot k_{ore} \cdot \left(1 + \frac{1}{K_{ore}}\right)$$

$$[mol/h] \quad (4)$$

v_{ore} は鉱石粒子の反応速度、 d_{ore} は鉱石粒子の直径、 k_{ore} は鉱石の反応速度定数、 K_{ore} は還元の平衡定数を表す。このとき、 R_{ore} 、 k_{ore} 、 K_{ore} はヘマタイト - マグネタイト、マグネタイト - ウスタイト、ウスタイト - 鉄の各反応段階において、個々の値を持つ。

また、一粒子あたりのモル数を考慮すると、鉱石の還元速度は還元率 R_{ore} を用いて次式で表すことができる。

$$\frac{dR_{ore}}{dt} = \frac{6M_{FeO_{1.5}}}{\pi \cdot d_{ore}^3 \cdot \rho_{FeO_{1.5}}} \cdot v_{ore} \quad [1/h] \quad (5)$$

ここで、 ρ_{ore} は鉱石の密度を表す。粉鉱石の還元速度 dR_{ore}/dt は Ueda et al. と同じ値を用いた。

コンポジット内の CO および CO₂ の濃度は、以下の気体の状態方程式を時間により微分して、モル分率 X の変化についてまとめると

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{RT}{P^0 V^0 \cdot V_{VA}} - \frac{X}{V^0 \cdot V_{VA}} \cdot \frac{dV}{dt} \quad [1/h] \quad (6)$$

となる。ここで、 n はモル数、 P^0 は全圧、 V^0 はコンポジットの体積、 V_{VA} は初期の空隙体積比率を表す。

コンポジット内の CO および CO₂ の濃度は、以下の気体の状態方程式から次式のように表現される。

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = n_C \frac{dR_C}{dt} (2 - X_{CO}) - n_O \frac{dR_{ore}}{dt} \quad [mol/h] \quad (7)$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = n_C \frac{dR_C}{dt} (-1 - X_{CO_2}) + n_O \frac{dR_{ore}}{dt} \quad [mol/h] \quad (8)$$

ここで、 R_{ore} は各還元段階の還元率、 R_{H-M} 、 R_{M-W} 、 R_{W-Fe} を用いて、

$$R_{ore} = \frac{1}{9} R_{H-M} + \frac{2}{9} R_{M-W} + \frac{6}{9} R_{W-Fe} \quad [1/h] \quad (9)$$

と表される。一方、ガス相の体積変化は次式で表される。

$$\frac{dV}{dt} = V^0 \cdot V_{gra} \cdot \frac{dR_C}{dt} \quad [m^3/h] \quad (10)$$

ここで、 V_{gra} は初期の炭材の体積比率を表し、定数であるため、ガス相の体積変化は炭材のガス化率のみの関数となる。(1)式と(2)式を(6)式に代入することで、コンポジット中のCOおよびCO₂ガスのモル分率をそれぞれ算出できる。

4. 研究成果

(1) 炭材中揮発成分の熱分解挙動

図1に各種炭材のN₂およびCO₂ガス流通下における昇温時の重量変化速度を示す。両ガスとも、BAおよびBA800には100°C下にピークがあるが、これは炭材表面の付着した自由水に起因する。また、BAには300~700°Cの間にブロードなピークが認められる。これはガス種に寄らず認められるため、揮発成分の分解によるものと言える。CO₂ガス流通下で900°C付近に認められるピークは木炭自身の反応性に由来するものであり、1100°Cに認められるgraphiteよりも高い反応性を持つことを示している。

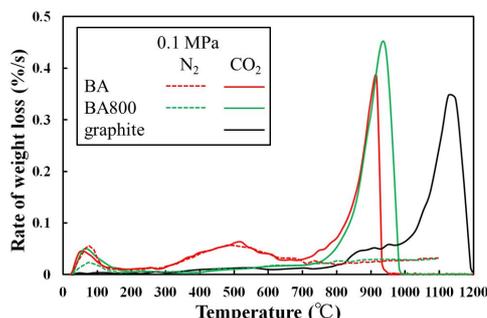


図1 graphite、BAおよびBA800のN₂およびCO₂雰囲気下における重量変化速度

図2にAl₂O₃-BAコンポジットのN₂ガス流通下の昇温に伴うガス発生速度の変化を示す。なお、雰囲気圧力は0.1および1.0 MPaとした。全ガスとも発生開始が高压ほど高温側にシフトしている。雰囲気圧力の増加に伴い、低温での揮発成分のガス化が抑制されていることを示している。

(2) 各種雰囲気圧力における炭材 - 酸化鉄コンポジットの還元反応速度の定量解析

図3に各圧力における3種類のコンポジットの重量変化率を示す。重量変化率は酸化鉄由来酸素と炭材中のAsh分以外がすべてガスとなった場合で規格化してある。また、各種の線はガス組成から、プロットは重量変化の測定値から計算した結果である。図1に示したCO₂雰囲気での重量変化が低温で開始する炭材ほど低温からコンポジットの重量変化が開始している。700°C以下ではどの試料においても雰囲気圧力の影響は認められない。一方、M-BAコンポジットでは700°C以上で、M-BA800コンポジットでは900°C以上で圧力の依存性が認められる。すなわち、圧力の増加とともに重量減少率は大きくなっている。この重量減少には、酸化鉄の還元反応と炭材のガス化反応(含揮発成分のガス化)の両方が含まれており、還元促進効果はこの図からは判断できない。そこで、図4にガス組成変

化から計算した還元率の変化を示す。3.0 MPaでは、M-BAコンポジットは400°Cから既に還元が開始しており、その後も圧力が高い場合の方が還元率も高い。特に800°C付近での還元率上昇の差が大きく、その影響を受けて、還元完了(還元率90%に到達する)温度もおよそ100°C低い。BA800でも類似の傾向が認められるが、揮発成分の少ないBA800の方が圧力の影響は小さい。

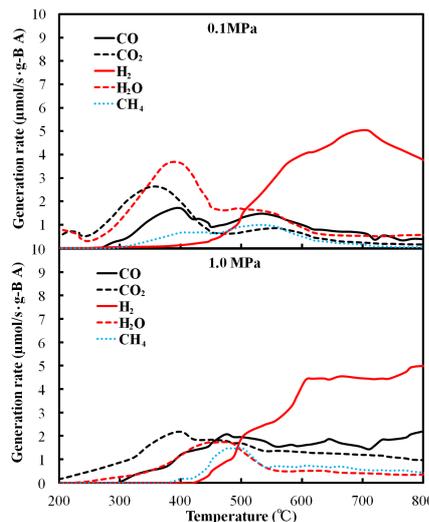


図2 Al₂O₃-BAコンポジットの昇温に伴うガス発生速度変化(0.1と1.0 MPa)

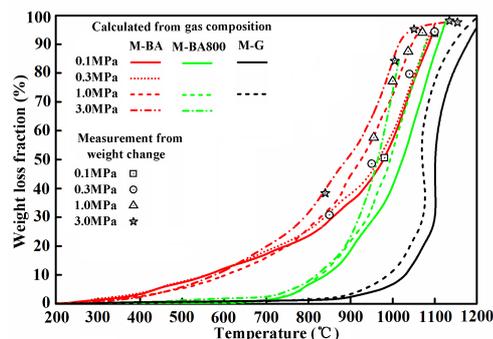


図3 M-BA、M-BA800およびM-graphiteコンポジットの昇温に伴う重量変化

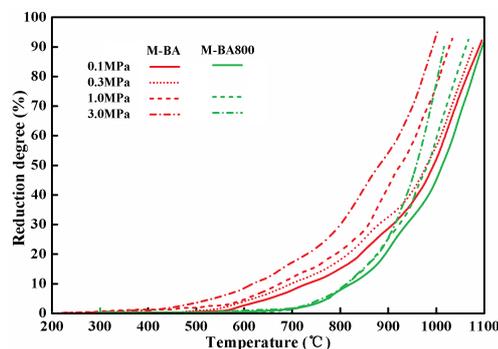


図4 M-BAおよびM-BA800コンポジットの昇温に伴う還元率変化

この時の還元挙動を把握するために、図5に排ガス中のCO/(CO+CO₂)分圧比(COガス比)

の変化を Fe-C-O 系状態図上に示す。0.1 MPa ではおよそ 900°C で、1.0 MPa では 880°C で Fe/FeO 平衡線を CO ガス比が超える。圧力の増加とともに温度が低下している。しかし、3.0 MPa になるとその温度が 950°C に上昇している。この条件では、CO ガス比が C のガス化反応 ($C+CO_2=2CO$) の平衡にほぼ一致している。これは高圧下によりガス化の平衡が左にずれたため、CO ガス分圧が上昇しなくなることを示している。しかし、実際には還元は進行し、より低温化が認められた。そこで、図 6 に排ガス中の $H_2/(H_2+H_2O)$ 分圧比 (H_2 ガス比) の変化を示す。 H_2 ガス比は圧力の増加とともに高くなっており、Fe/FeO 平衡線を超える温度は圧力の増加とともに低くなっている。このことから、揮発成分由来の H_2 が高圧下の還元促進材となっていると言える。

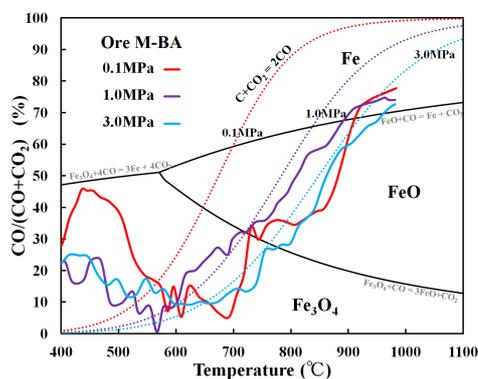


図 5 M-BA コンポジットの昇温に伴う CO/(CO+CO₂) ガス組成変化

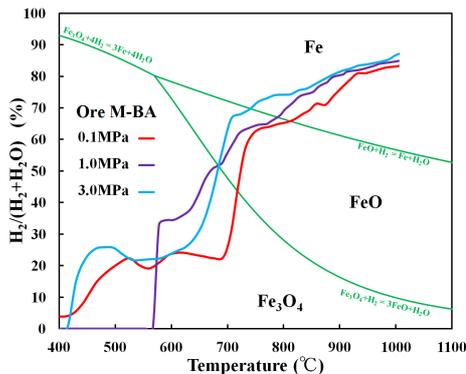


図 6 M-BA コンポジットの昇温に伴う $H_2/(H_2+H_2O)$ ガス組成変化

図 7 に 3 種類の鉄鉱石と BA のコンポジットの昇温に伴う還元率変化を示す。なお、雰囲気圧力は、0.1 および 1.0 MPa とした。0.1 MPa では、1000°C 以下で R や P 鉱石を用いると M 鉱石よりも還元が進行している。しかし、高温側ではその差がほとんど認められない。一方、1.0 MPa では、R-BA コンポジットは 600 以上において M-BA コンポジットよりも高い還元率を示す。P や R 鉱石は FeO(OH) を主成分として有しており、その脱結晶水後に多孔質になることが知られている。すなわち、反応面積の増加により、高い反応性を示したと考えられる。

図 8 に各コンポジットの還元率が 30% および 70% に到達するときの温度と雰囲気圧力

の関係を示す。30% は金属鉄が生成を開始する還元率に相当し、70% は還元反応後期の代表的な還元率として選択した。どのコンポジットも圧力の上昇に伴って金属鉄生成開始温度は低温化し、還元後期に至るまで促進効果は継続している。また、M 鉱石よりも P、R の方が、反応高速化が図れることも分かる。

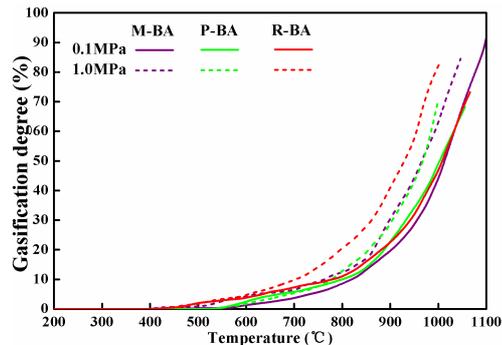


図 7 M-BA、P-BA、R-BA コンポジットの昇温に伴う還元率変化 (0.1 および 1.0 MPa)

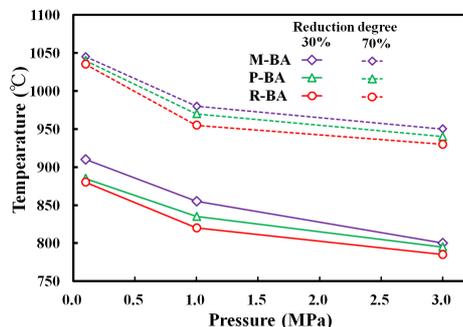


図 8 M-BA、P-BA、R-BA コンポジットの還元率 30% および 70% に到達するときの温度と雰囲気圧力の関係

(3) 数値シミュレーションによる妥当性の検証

図 9 および 10 に 3.0 MPa までおよそ 3.0 MPa 以上の Graphite コンポジットの重量減少率の実験値と計算値を示す。実験値は Zhou et al. の値を用いた。0.1 MPa の計算値は実験値と一致するように補正係数 f_c を導入してフィッティングを行った。そのため、金属 Fe が生成する反応の後半においても実験値と計算値の変化の挙動は一致している。この補正係数を他の圧力条件の計算に適用した。3.0 MPa までは測定値と実験値はよく一致している。しかし、5.0 および 8.0 MPa では 1020 と 1050°C において計算値は実験値よりも高温側にずれている。

本研究で使用した高圧還元炉内には上下方向に温度分布が存在し、Zhou et al. の実験では試料下部の温度が最も低い位置で試料温度を定義している。そのため実際のコンポジット内の平均温度は、測定値以上の温度となる。一方、試料断面の観察をみると 5.0 MPa と 8.0 MPa では明らかにトポケミカル状に反応しており、吸熱反応であるガス化反応

による試料内の温度分布の発生が認められる。すなわち内部の温度が低くなる。このときコンポジット内の平均温度は伝熱が十分に速い場合と比較して低温となる。つまり、実験値の温度のプロット位置はこれら2つの要因が合わさって決定される。高压化に従い炉内の上下方向の温度分布が増大する装置特性を考慮すると、本計算値により高压化による Graphite コンポジットの熱炭素還元促進の理由の一部が説明できると考えられる。

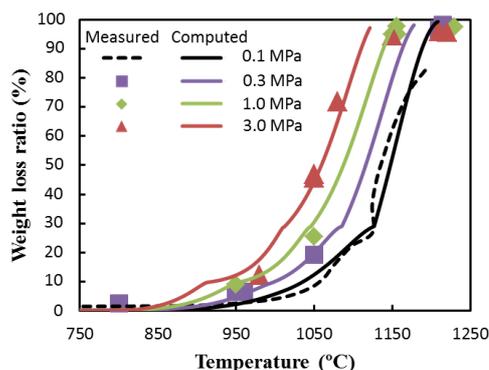


図9 M-graphite コンポジットの昇温に伴う重量変化の実験値と計算値の比較 (0.1~3.0 MPa)

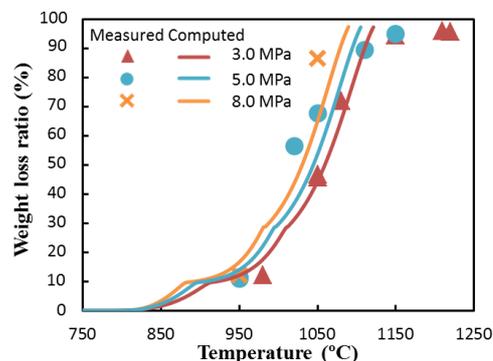


図10 M-graphite コンポジットの昇温に伴う重量変化の実験値と計算値の比較 (3.0~5.0 MPa)

(4) 新プロセスの検討

以上の結果を総合して、還元材 - 鉄鉱石コンポジット還元をベースとし、資源的自由度が高い新規製鉄原料およびそのプロセス原理を検討する。

C系還元材による反応はそのガス化反応の圧力依存性のために、低温化には限界があることが分かった。一方で、H₂系還元材は圧力増加とともに反応を促進させる可能性を有している。このことから、還元材には H₂系ガスを発生させる揮発成分を含有するものが適していると言える。

図8から、木炭を使ったコンポジットでは3.0 MPaにおいて800°Cで既に金属Feが生成する程度まで還元が進行している。Graphiteを使用したコンポジットの還元挙動や劣質原料の被還元性の高さを考慮すると、7.0 MPa、800°C程度で還元プロセスが進行可能と考えられる。特に、充填層還元炉を採用し、かつ

CCS 技術の適用が容易な窒素レスプロセスにすることができれば、排出 CO₂を極小化した製鉄プロセス実現の可能性が開ける。

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 4件)

1. T. Murakami, T. Nishimura, N. Tsuda and E. Kasai, "Quantitative Analysis on Contribution of Direct Reduction of Iron Oxide in Carbon Composite" ISIJ International, vol.53, 2013, 1763-1769. 査読有, 10.2355/isijinternational.53.1763
2. Q. Zhou, T. Murakami and E. Kasai, "Gasification and Reduction Behavior of Iron Ore-Carbon Composite under High Pressure" ISIJ International, vol.52, 2012, 1777-1783. 査読有, 10.2355/isijinternational.52.1778
3. T. Murakami and E. Kasai, "Utilization of Ores with High Combined Water Content for Ore-Carbon Composite and Iron Coke", ISIJ International, vol.51, 2011, 1220-1226. 査読有, 10.2355/isijinternational.51.1220

[学会発表](計 10件)

1. T. Murakami, Y. Takyu and E. Kasai, "Reaction Mechanism of Iron Ore - Carbon Composite at Elevating Temperature" Proceedings of ISIJ-VDEh-Jernkontret Joint Symposium, 2013.4.15, Osaka, Japan.
2. 長島弘幸, 周琦, 村上太一, 葛西栄輝, "高压化による炭材内装鉄の還元促進メカニズムの解明", 日本鉄鋼協会第165回春期講演大会, 2013.3.27, 東京
3. Q. Zhou, 村上太一, 葛西栄輝, "Reaction behavior of iron oxide-biomass char composite under high pressure", 日本鉄鋼協会第164回秋期講演大会, 2012.9.17, 松山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

葛西 栄輝 (KASAI EIKI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 50134044

(3) 連携研究者

村上 太一 (MURAKAMI TAICHI)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号: 80374966