

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360348

研究課題名(和文) 固固反応の促進による低品位鉄鉱石の高速還元と低品位炭からの高効率エネルギー生産

研究課題名(英文) Rapid reduction of low grade iron ore and effective energy conversion of low rank coal by enhancing a solid-solid reaction

研究代表者

三浦 孝一 (Miura, Kouichi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・その他

研究者番号：40111942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、我が国のエネルギー消費量の大きな部分を占める製鉄業の高炉プロセスの効率化を目指し、高炉内の反応のうち、極めて速度の遅い鉄鉱石をコークスで直接還元する固固反応を工業的に促進する実現可能な方法を提案したものである。

具体的には、まず、ナノサイズの酸化鉄粒子を用いて、実際に反応界面積を増加することによって固固反応が600℃の低温で進行することを明らかにした。次いで、それを工業的に実現可能な方法として、300℃程度まで加熱すると結晶水が脱離しナノサイズの細孔を形成する低品位鉄鉱石の性質を利用し、形成された細孔に低品位炭やバイオマス由来の熱可塑性炭材を多量に装入する方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：This work aimed at increasing the efficiency of blast furnace operation in steel industry. To do so, a practical method to promote the slowest solid-solid reaction, reduction of iron ore by coke itself, was proposed. First, it was shown that the solid-solid reaction actually proceeds at as low as 600°C by using nano sized Fe₂O₃ particles as a model iron ore. Next, a method to realize the rapid solid-solid reaction in blast furnace was examined. It was found that inserting thermo-plastic carbonaceous materials prepared from low rank coal into nano-sized pores formed in a low grade iron ore by hydration is effective to realize the rapid solid-solid reaction.

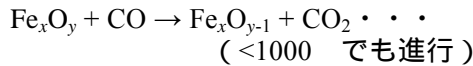
研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学・触媒・資源化学プロセス

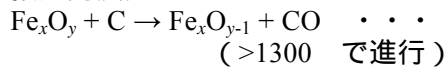
キーワード：固固反応 低品位鉄鉱石 低品位炭 還元反応 ガス化反応

1. 研究開始当初の背景

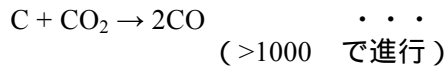
高炉内では次の反応が逐次・並列的に進行して酸化鉄が鉄鉱石に還元される
間接還元反応：



直接還元反応：



コークスのガス化反応：



高炉内に存在する1000 程度の熱保存帯の温度を下げることで高炉の効率は著しく向上すると考えられているが、そのためには、ガス化反応を促進するか、通常1300 程度にならないと進行しない直接還元反応を1000 以下で起こるようにする必要がある。

申請者らは、直接還元反応は固体と固体の反応(固固反応)であるから、固体-固体間の界面積を非常に大きく増大させることができれば、それが1000 以下でも起こる可能性があるかと発想した。

2. 研究の目的

本研究は、我が国のエネルギー消費量の大きな部分を占める製鉄業高炉プロセスの効率化を目指し、同プロセスで起こる反応のうち、極めて速度の遅い鉄鉱石(酸化鉄)をコークス(炭素)で直接還元する固固反応を工業的に実現可能な方法で促進しようとするものである。

3. 研究の方法

上述の固固反応を促進するためには、固体-固体間の反応界面積を増大させる必要がある。まず、ナノサイズの酸化鉄粒子を用いて、実際に反応界面積を増加することによって固固反応が促進されるか否かを検討する。次いで、それを工業的に実現可能な方法として、300 程度まで加熱すると結晶水が脱離しナノサイズの細孔を形成する低品位鉄鉱石の性質を利用し、形成された細孔に低品位炭やバイオマス由来の熱可塑性炭材を多量に装入する方法を提案する。

4. 研究成果

(a) ナノサイズの酸化鉄粒子は低温で炭素で直接還元されるか

直接還元反応は固体と固体の反応(固固反応)であるから、固体-固体間の界面積を非常に大きく増大させることができれば、それが1000 以下でも起こる可能性があるかと発想した。それを実現する方法として、ナノオーダーの酸化鉄粒子を熱可塑性の炭材で被覆することを考えた。実験として粒径20~70 nmの酸化鉄粒子(ナノ粒子と略記)とある種のイオン交換樹脂と混合して(試料量は50mg)不活性ガス中で加熱し

たところ(Nano-Fe₂O₃/Resin)、図1に示すように550 程度から還元が始まり650 で完全に鉄まで還元された。還元開始直前のNano-Fe₂O₃/ResinをTEMで観察したところ、図2に示すようにナノ粒子の周りには数nmの厚みの炭素の層が密着していることが確認されたことと、還元時に生成するガスがほぼCOのみであることから、迅速な還元が直接還元反応の促進によるものであることを明らかにした。最近、還元反応を促進する方法として、100 μmオーダーの鉄鉱石粒子と炭材を混合成形した炭材内装鉱が開発されているが、図1に示すようにその還元(図中Kasai et alと表示)の完結には1100 程度まで加熱する必要があったが、ナノ粒子と熱可塑性炭材を用いることによってさらに450 も還元完結温度を下げることに成功した。

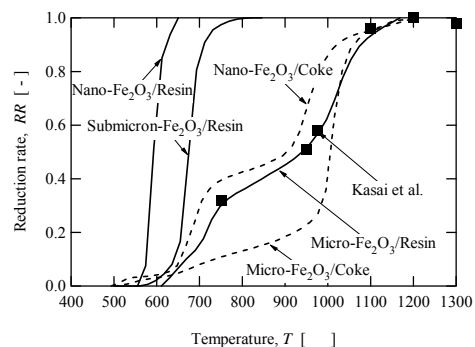


図1 不活性ガス中で各種鉄鉱石炭材混合物を加熱(昇温速度=10 /min)したときの鉄鉱石の還元曲線。Nano-Fe₂O₃/Resin中の酸化鉄は650 で完全に鉄まで還元された

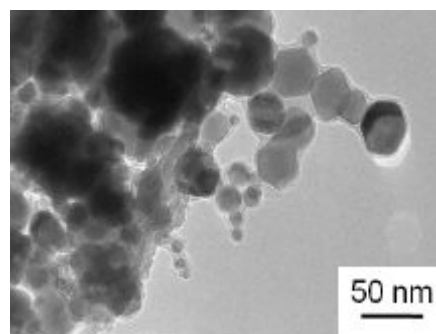
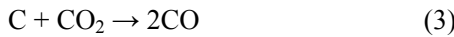
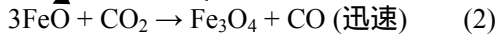
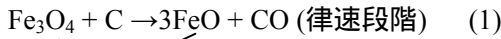


図2 還元開始直前のNano-Fe₂O₃/ResinのTEM像。ナノ酸化鉄粒子が数nmの厚みの炭素の層で覆われているのが確認される

次に、鉄鉱石の還元速度を促進するもう一つの方法である、のガス化反応の促進の可能性を検討するために、上記のNano-Fe₂O₃/Resinを今度は雰囲気ガスだけをCO₂に変えて全く同じ条件で昇温した。その結果、図3に示すようにNano-Fe₂O₃/Resin中の炭材のガス化は鉄鉱石の還元が始まる550 程度から始まり、750 程度でガス化が完結し、通常コークス(図中Metallurgical coke)よりも400 も低い温度でガス化

されることがわかった。なぜガス化速度がこのように大幅に促進されるかをTEMと in-situ XRDで検討したところ、 Fe_3O_4 が炭素によって還元される反応(1)と還元された FeO が CO_2 で酸化される反応(2)がサイクルを形成して炭素のガス化が進むことがわかった。



さらに, in-situ XRD で Fe_3O_4 のみが観察されたことから, 反応(1)が律速段階であることが明らかになった。これは, 図3で Nano- Fe_2O_3 /Resin や 150-300 nm の酸化鉄粒子とイオン交換樹脂の混合物である Submicron- Fe_2O_3 /Resin の直接還元とガス化進行する温度域がほぼ同じであることもこのことを裏付けている。

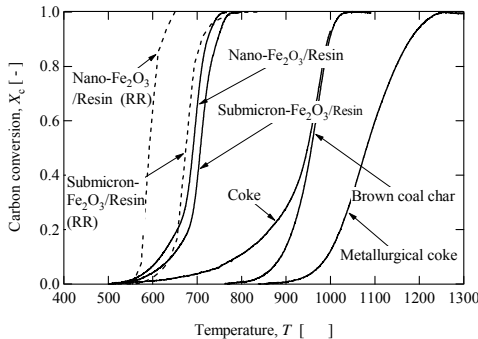


図3 CO_2 中で各種鉄鉱石炭材混合物を加熱(昇温速度=10 /min)したときの鉄鉱石の還元曲線。Nano- Fe_2O_3 /Resin, Submicron- Fe_2O_3 /Resin中の炭素は800°Cまでに完全にガス化された

ところで, 反応(1)は直接還元反応の一つであることから, 直接還元反応とガス化速度が促進される機構が同じであることが明らかになった。以上の結果より, 鉄鉱石と炭材をナノオーダーで緊密に接触させることができれば直接還元速度とガス化反応の大幅な促進が可能であることが明らかになった。

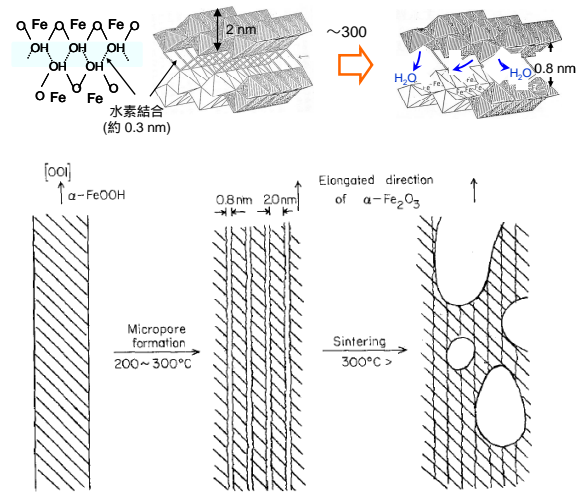
(b)工業的に実現できる方法 - 低品位の鉄鉱石と褐炭改質物からコンポジット(IOC)をつくる -

研究(a)で鉄鉱石と炭材をナノオーダーで緊密に接触させることができれば直接還元やガス化速度を大幅に促進できることを明らかにしたが, それを工業的に実用できる一つの方法として低品位の鉄鉱石と褐炭改質物を利用できることを明らかにした。

$FeO(OH)$ を大量に含む低品位鉄鉱石の

ユニークな特性

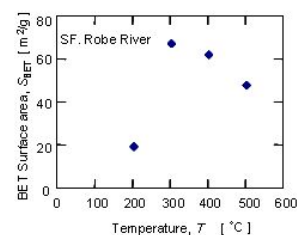
$FeO(OH)$ は図4のような層状構造をもっている。それを250 ~ 300°Cに加熱すると結晶水が脱離し0.8 nmの層状の細孔が形成される。しかし, さらにそれを300°C以上に加熱するとシンタリングが進み細孔は閉塞することが知られている。



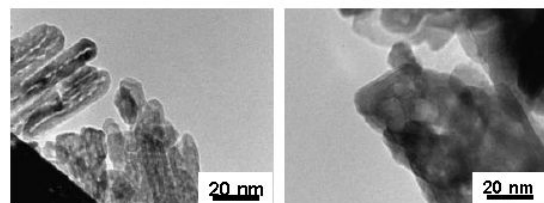
H. Naono and R. Fujiwara:
J. Colloid Int. Sci., **73**(1980), 406.

図4 $\alpha-FeO(OH)$ の構造と加熱に伴う変化

今後鉄源としての利用拡大が課題である低品位の鉄鉱石には $FeO(OH)$ を大量に含むものがある。その一例として豪州産鉄鉱石SF. Robe Riverに注目し, その加熱に伴うBET表面積の測定と細孔形成の様子を観察を行った。その結果, 表面積は300°C程度で最大値約70 m^2/g に達し, その後徐々に減少した。TEMの観察から, 図4に模式的に示したような変化がSF. Robe Riverでも起こることが明らかになった。



(a) BET surface area



(b) $T = 300^\circ C$

(c) $T = 500^\circ C$

図5 低品位鉄鉱石SF. Robe Riverの加熱に伴うBET表面積の変化と細孔の形状の変化

そこで, SF. Robe Riverを加熱して生成

した細孔内に熱可塑性の炭材を挿入することができれば、鉄鉱石と炭材をナノオーダーで緊密に接触させることができるのではと発想するに至った。

褐炭やバイオマスからの熱可塑性炭材の調製法の開発

上記の条件を満足す炭材は、大量で安価に手に入り熱可塑性を持つものでなければならない。それを満たすものとして、褐炭やバイオマス廃棄物などの低品位炭素資源を350 程度で非極性の溶剤中で改質・抽出する方法（溶剤改質法）を提案した。図6は実験室で用いた装置である。褐炭やバイオマスを上部のオートクレーブ中で、350 程度において非極性溶剤中で1時間程度で処理する。その後オートクレーブの下にあるバルブを開くことによって、350 において処理物をろ過分離する。350 で溶剤可溶成分は株の耐圧容器で回収され、残渣（Residue）はオートクレーブ中に残る。350 抽出物はさらに室温で析出する成分（Soluble）と可溶成分（Soluble）に分離される。最終的にSolubleも溶剤を除去して固体として回収する。この処理によって、褐炭やバイオマスをもつ3つの特性の異なる固体成分に分離できる。

図7は種々のバイオマス廃棄物を溶剤改質した時の炭素基準の各成分の収率を示す。セルロース（CEL）とリグニン（LN）は試薬で比較のために用いた。いずれのバイオマス廃棄物からも大量のSolubleを回収できた、特にユーカリ樹（EUCA）からは70%、稲わら（RS）からは56%がSolubleとして回収できた。

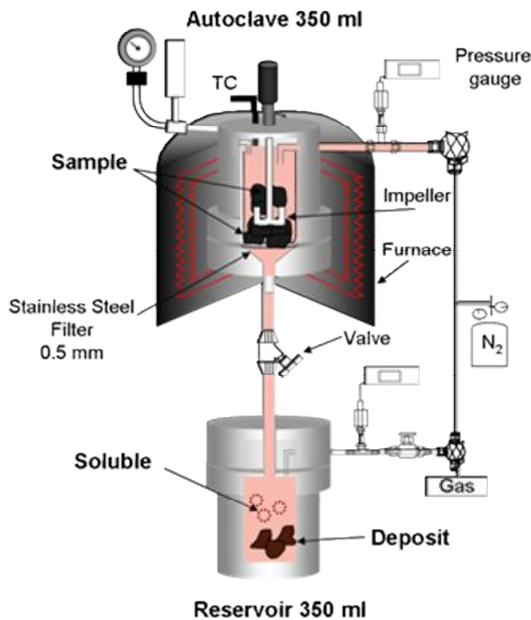


図6 褐炭、バイオマスの溶剤改質に用いた装置

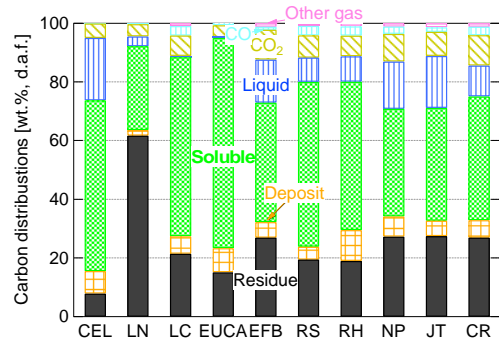


図7 種々のバイオマスを溶剤改質した時の炭素基準の収率 ユーカリ樹(EUCA)からは70%、稲わら(RS)からは56%がSolubleとして回収できる。

Solubleが、原料に依存せず、平均分子量300、炭素含有率82%、90 程度で完全に軟化溶融する、灰分・水分0、という特性を有する高品位の炭材であることを明らかにした。褐炭からも、収率は20~30%であるが、バイオマスを原料とした場合とほぼ同じ特性をもつSolubleを調製できた。Solubleは機能性炭素材の原料、高品質燃料などとして利用できる可能性が示唆された。

SF.Robe Riverと褐炭Solubleで還元速度とガス化速度を促進

以上を総合して、図8に示すように、SF.Robe Riverの加熱で生成した細孔に褐炭から調製した熱可塑性炭材であるSolubleを挿入した炭材内装鉱を調製し、その還元、ガス化挙動を検討した。まず、図8のTEM写真に示すように、SolubleはSF.Robe Riverの加熱で生成した細孔に侵入していることが確認された。

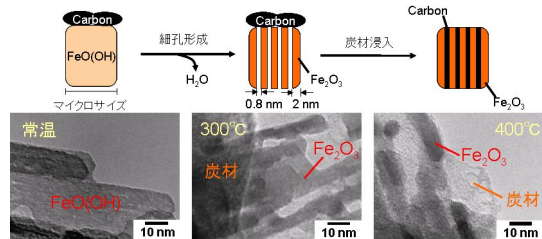


図8 SF.Robe Riverの加熱で生成した細孔に褐炭から調製した熱可塑性炭材であるSolubleを挿入した炭材内装鉱を調製

図9はSF.Robe RiverとSolubleを単純に混合(C/Fe原子比=4.3)した試料を不活性ガス中で10 /minで加熱した時のSF.Robe Riverの還元曲線である。還元は500 程度から始まり。約1000 で完結し、期待通り還元速度が大幅に促進された。さらに、図10はSF.Robe RiverとSolubleを単純に混合した試料、混合後400 で熱間成形した試

料をCO₂中で加熱したときのSolubleに由来する炭素のガス化率の温度上昇に伴う変化を示す。SF. Robe River炭素化物のガス化はコークスよりやや大きい程度であったが、SF. Robe Riverと混合すると大きくガス化速度が増加した。SF. Robe Riverの混合割合を増やすにつれて、また熱間成形することによってガス化速度が一層促進された。

以上のように、SF. Robe Riverを加熱して生成した細孔内に熱可塑性の炭材を挿入することがによって、鉄鉱石と炭材をナノオーダーで緊密に接触させることができ、還元速度るガス化速度を大幅に促進できることを確認した。

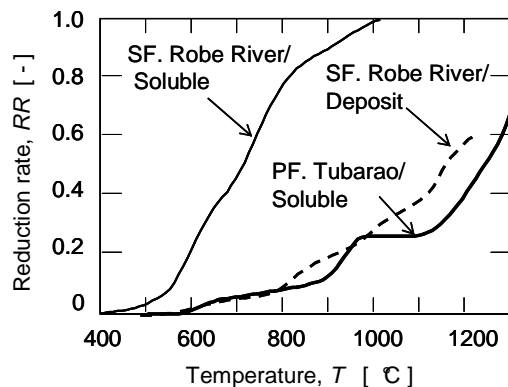


図9 不活性ガス中でSF. Robe RiverとSoluble混合試料(C/Fe原子比=4.3)を加熱(昇温速度=10 /min)したときの鉄鉱石の還元曲線。

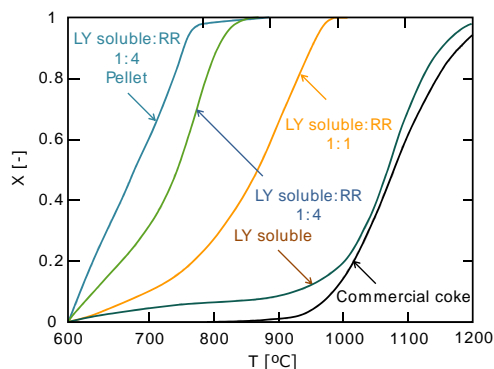


図10 CO₂でSF. Robe RiverとSoluble混合試料(C/Fe原子比=4.3)を加熱(昇温速度=10 /min)したときの炭材のガス化反応率の変化

低品位鉄鉱石に発達するナノ細孔を利用した低品位炭素資源の高効率改質

一方、申請者らは長年にわたって、重質炭素資源の高効率転換プロセスの開発に携わってきたが、最近、原油の減圧蒸留残渣(VR)や天然ピチューメンなどの重質油を高効率にアップグレードする方法として、上記の低品位鉄鉱石に発達するユニークな細孔(ナノ空間)を反応場として利用することを検討している。これは、低品位鉄鉱石の脱水反応によって生じた細孔

内にあらかじめ重質油成分を挿入してから加熱することによって、重質油成分を効果的に鉄鉱石(酸化鉄)表面と接触させ得ることと、制限されたナノ空間内でのバルクでは実現できない高濃度での揮発性成分の反応を期待するものである。具体的には、常圧の不活性ガス中でSF. Robe RiverとVRを単純に混合して、10 K/min程度の速度で420 程度まで昇温するだけである。すると、300 程度でSF. Robe Riverは脱水されて細孔を生成する。その細孔内に溶融状態にあるVRがゆっくりと侵入する。そして、420 程度になると、VRはナノ空間内で酸化鉄表面(Fe₂O₃)と良好に接触しながら分解する。分解で生成した軽質成分のみが細孔内を拡散して生成物として回収でき、残りの重質成分はコークスとなって細孔内に残留する。この方法によって、図11に示すように、通常の熱分解に比べて、Gasoline留分、Kerosene留分の収率をそれぞれ、2.4倍、2.3倍に増加させることに成功した。

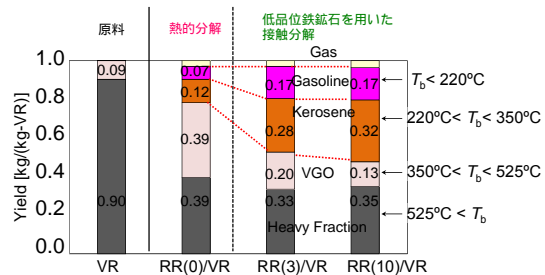


図11 オイルサンドVRをSF. Robe Riverの細孔中での接触分解。通常に熱分解(RR(0)/VR)に比べてオイルサンドVRをSF. Robe Riverを1:3で混合して分解(RR(0)/VR)すると、ガソリン留分、石油留分が大きく増加する。

この方法は、VRを水素を使わずに軽質化する点では非常に優れた方法ではあるが、常識的にはコークを大量に含んだ鉄鉱石が大量に併産されるために石油精製の観点のみからでは成立しない。しかし、コークと鉄鉱石ナノスケールで接触した鉄鉱石(IOC)は上述のように高品位の製鉄原料としての可能性を秘めている。しかし、VRには多量の硫黄が含まれているため、このIOCを製鉄原料として用いるためには硫黄をいずれかの段階で除去する方法の開発が必要であろう。

以上の考察から、低品位の鉄鉱石とVRの420 程度までの加熱共処理が、軽質油と高還元性で高ガス化反応性の鉄鉱石/炭素コンポジットを併産できるプロセスと成り得る可能性が示唆された。さらに、細孔内に挿入するものはVRに限定されず、上で褐炭やバイオマスから調製したSolubleを挿入することも考えられる。それは、Solubleと低品位鉄鉱石を共処理して軽質油と高性能鉄鉱原料を併産するプロセスと

成り得ると考えられる。

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2件)

1. “Enhancement of reduction rate of iron ore by utilizing low grade iron ore and brown coal derived carbonaceous materials”, K. Miura, K. Miyabayashi, M. Kawanari, R. Ashida, *ISIJ International*, **51**, 8, 1234-1239 (2011). (査読あり)

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/isijinternational/>

2. “Enhancement of reduction rate of iron ore by utilizing iron ore/carbon composite consisting of fine iron ore particles and highly thermoplastic carbon material”, M. Kawanari, A. Matsumoto, R. Ashida, K. Miura, *ISIJ International*, **51**, 8, 1227-1233 (2011). (査読あり)

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/isijinternational/>

[学会発表](計5件)

1. “Co-processing of *Resid* and Low-Grade Iron Ore to produce Light Oil and An Iron Ore/Carbon Composite for Iron Making”, Yuki Koeda, Ryuichi Ashida, and Kouichi Miura *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels 2012*, 57 (2)

[図書](計0件)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

三浦 孝一 (MIURA, Kouichi)

京都大学・エネルギー理工学研究所・特任教授

研究者番号: 40111942

(2)研究分担者

蘆田 隆一 (ASHIDA, Ryuichi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 80402965

河瀬元明 (KAWASE, Motoaki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号: 60231271