

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20246111

研究課題名（和文） 温室効果ガス排出量半減を達成する極限製鉄プロセス原理の創生

研究課題名（英文） Construction of new principle of ironmaking process enabled to decrease by half in CO<sub>2</sub> emissions

研究代表者

葛西 栄輝（KASAI EIKI）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50134044

研究成果の概要（和文）：

日本全体の温室効果ガス排出量の約14%を占める鉄鋼産業からの排出量削減を可能にし、将来予測される主要鉄鉱石や還元材資源の急激な性状変化を積極的に利用する新規な製鉄プロセス原理の創生を目的とし、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）の昇温下での還元試験を実施し、その挙動のデータベースを作成し、原料粒子の最適構造設計およびCO<sub>2</sub>発生量を大幅削減可能な新規製鉄プロセス原理の提案を行った。

研究成果の概要（英文）：

The reduction of carbon dioxide emissions has been urgently required to cope with the global warming. Iron and steel industry occupies approximately 14% of the anthropogenic greenhouse gas emissions of Japan. Drastic change of the properties is expected on the natural resources of ironmaking process, *i.e.*, iron ore and coal. Therefore, it is important to positively utilize such change. The objective of the present study is to search for a new principle of ironmaking process, which can significantly reduce carbon dioxide emission. A series of the reduction experiments was carried out using composite materials of iron ore and carbonaceous materials under 80 atm at the elevated temperature. The database of the reduction behavior was prepared. Further, the optimum structure of the composite and new process principle was proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,100,000	3,930,000	17,030,000
2009年度	19,600,000	5,880,000	25,480,000
2010年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	36,700,000	11,010,000	47,710,000

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：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、還元材資源、複合原料粒子

## 1. 研究開始当初の背景

2007年開催のハイリゲンダム・サミットでは日本、カナダ、EUを中心とした「2050年までの温室効果ガス排出量半減」への検討が

合意され、これを実現するための具体的な革新技術やシステムの開発が各分野において急務となっている。

製鉄は、莫大なエネルギーを取り扱うプロ

セスであるため、従来より総合的な省エネルギー技術開発が進められてきており、日本の製鉄技術は世界トップのエネルギー効率を持つ。しかしながら、製鉄プロセスから排出される温室効果ガスの割合は、我が国の総排出量の約14%と依然として高い。これは従来型のアプローチだけでは上述した「2050年まで温室効果ガス排出量の半減」の達成は不可能であることを示しており、プロセス原理の刷新や低コストでの排ガス中CO<sub>2</sub>固定化(CCS)等を含む技術革新が不可欠となる。

最近の中国など新興国の急激な発展に伴う鉄鋼生産量の著しい増加は、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、優良資源枯渇を顕著にし、鉄鋼資源の性質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鉱石輸入量が激減し、結晶水や不純物(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)を多く含む粉鉱石の使用割合が急増している。主要鉱物で言えば、hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) から goethite (FeOOH) への変化である。

通常劣質鉱石に分類される goethite 鉱石の脱結晶水反応で生成するナノスケール気孔を利用した高速還元や還元ガス改質促進効果などは、従来プロセスを大きく変革する可能性を持つ

## 2. 研究の目的

1) 将来的に重要な鉄鉱石資源の性状変化の特徴を調査し、さらに「還元材-鉄鉱石」複合(コンポジット)試料の還元挙動を詳細に把握した。還元実験は、不活性雰囲気、固液共存域を含む広範囲な温度条件(600~1300°C)で行った。

2) これまで特に情報の少ない1~10 MPaの高圧~超高圧条件においても精度良いデータ取得を試みた。

3) 温室効果ガス発生量半減を可能とする新規製鉄プロセス原理を検討した。ここでは、水素、天然ガスなどの還元ガスやバイオマスなどの固体還元材利用、酸素利用や CCS (Carbon Capture & Storage) の適用など、できる限り広範囲な選択肢からのシステム提案を目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 大気圧下における還元試験

粒度を調整した表1に示すヘマタイト、マラマンバ、ピソライト系鉱石5種類、試薬の Hematite (純度 99.99%、平均粒径: 0.5 μm)、非微粘結炭(揮発分 36%、固定炭素 55%)と Graphite (平均粒径 20 μm)をコンポジット試料の原料とした。鉱石については鉱石性状評価として、比表面積の測定を行った。鉱石と炭材を所定比で混合後、成型圧 98 MPa で直径 10 mm、高さ 10 mm のタブレットを作製した。その際、石炭中固定炭素と鉱石中の

酸化鉄由来酸素比(C/O)を0.8から1.0で変化させた。Ar-5%N<sub>2</sub>ガスを500 mL/minで流通した図1に示す装置内の石英反応管に試料を設置し、赤外線加熱炉で1300°Cまで0.33°C/sで等速昇温を行った。温度は試料から1mm上方で熱電対により測定した。試料から発生するCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の組成を分析し、これらの酸素量から還元率を、炭素量から炭素のガス化率を計算した。また、加熱を中断した試料の断面組織の観察を行った。

### (2) 高圧下の還元試験

表1 使用した鉄鉱石の化学組成

	T-Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
	(mass%)			
H1	68.0	1.3	0.7	0.5
M1	63.8	2.7	1.8	4.2
M2	59.9	3.7	2.7	7.8
P1	59.4	5.0	1.2	8.7
P2	57.2	5.5	2.5	10.1

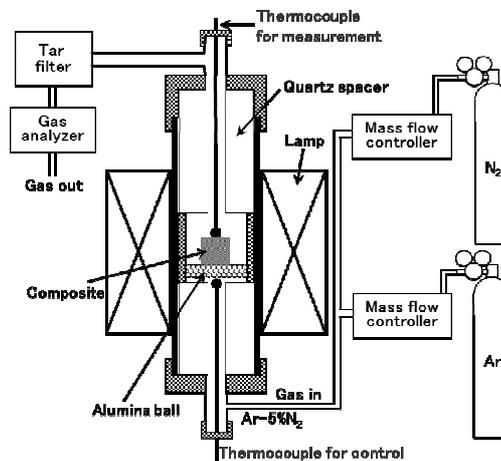


図1 大気圧でのコンポジット還元試験装置

図2に高圧還元装置の概略を示す。電気炉本体はステンレス製水冷圧力容器内に設置される。熱電対を接触させたホルダー皿にコンポジット試料をセットした後、圧力容器下部ごと所定位置に上昇し、固定する。ガス流速は高圧マスフローコントローラー(MFC)にて制御する。流量は0.1~20.0 NL/minであり、制御レンジの異なる2台のMFCを適宜選択して使用する。圧力はチャンバー出口のプレッシャーコントローラー(PC)を使用する。圧力範囲が0.1~10.0 MPaと広いいため、これもレンジの異なる2種類のPCにより制御する。試料温度は最大10°C/minで昇温可能である。

粒度44-100 μmに調整したTable 1示すH1鉱石、試薬のHematite、graphiteおよび450°Cで乾留した木炭(粒径53-150 μm)をC/O=0.8(in mol)になるように秤量・混合し、直径18 mm、高さ10 mmのタブレットに成型した。N<sub>2</sub>ガス0.5 NL/minで流通下、所定温度まで10°C/minで等速昇温還元した後、重量測定および化学組成分析に供した。

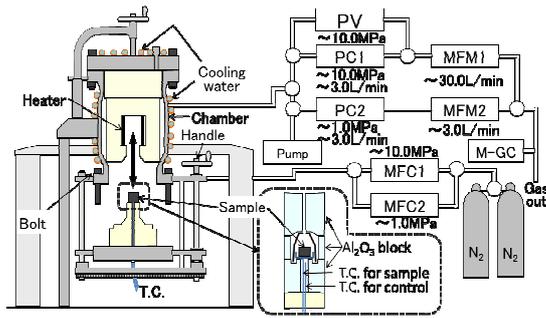


図2 高圧還元装置図

(PC:プレッシャーコントローラー, MFC:マスフローコントローラー, MFM:マスフローメーター, PV:圧力弁, M-GC:小型ガスクロマトグラフ)

#### 4. 研究成果

##### (1) 鉄鉱石の比表面積

図3に400 °Cおよび800 °Cで所定時間熱処理をした鉄鉱石の比表面積と含有結晶水量の関係を示す。結晶水量の増大と共に比表面積は増加している。LOI が結晶水量と等しいと仮定し、T-Fe の比から計算すると、鉱石P2はほぼ全ての鉄がFeOOHとなっている。また、800 °Cでの比表面積は400 °Cよりも低い。これは熱処理温度が高くなることにより、形成した気孔の凝集粗大化が起こり、数倍の大きさの気孔となったためと考えられる。

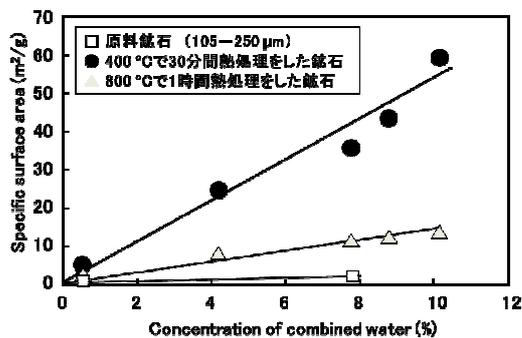


図3 鉄鉱石の比表面積と含有結晶水量の関係

##### (2) 大気圧における還元挙動

##### ① 鉄鉱石の種類が還元に関与する影響

図4に各鉱石+石炭試料から発生するガス中のCO+H<sub>2</sub>分圧とCO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O分圧の比(ガス比)および還元率の温度変化をFe-O系平衡図上に示す。400 °C付近から全ての試料で石炭から発生したCH<sub>4</sub>ガスのクラッキングによりH<sub>2</sub>が生成し、ガス比が増加する。昇温に伴い還元反応が進行し、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oガスが発生するため、僅かにガス比が低下するが、極小値を示す温度はピソライト系、マラマンバ系、ヘマタイト系の順に高くなる。その後、昇温と共にガス比は増加する。これは石炭からのH<sub>2</sub>の発生量が増大したためである。さらに、800 °CからH1+石炭コンポジット試料(以降H1試料)では昇温に伴い還元ガス比が減少す

るが、MやP試料では増加し、およそ900 °Cで金属鉄が安定なガス比にまで到達する。また、H1試料よりも高結晶水鉱石であるM2やP1を使用した試料の方が還元進行速度は大きい。高結晶水鉱石の方が低温での還元が有利であることを示唆している。さらに、920 °Cで中断したH1試料断面では観察されなかった金属鉄相が、M2およびP1試料断面には数μmの粒子状で観察された。1000 °C以上のガス比の変化には鉱石種による違いはみられず、温度上昇と共に徐々に増大している。しかし、還元の進行はH1試料の方が顕著であり、1200 °Cに到達すると還元率はM2やP1試料よりもH1試料の方が高くなった。一方、揮発分を含まず、かつガス化速度の小さいGraphiteを用いると、最も高温からガス比の上昇開始が認められる。

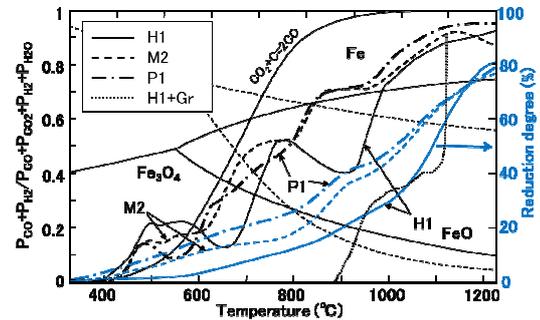


図4 コンポジットから発生するガス中のCO+H<sub>2</sub>とCO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O分圧比および還元率の温度変化

低温での還元進行には酸化鉄の表面積の関与が大きいと考えられる。また、400 °Cで脱水した鉱石の比表面積は結晶水含有量の増大と共に大きくなる。そこで、図5に金属Fe生成の目安となる還元率30%および還元後期にあたる80%に到達する温度と鉱石中の結晶水量の関係を示す。金属Feの生成する温度は鉱石中に含有する結晶水量の増大と共に低下している。このことから、高結晶水鉱石試料は結晶水離脱による多孔質化に

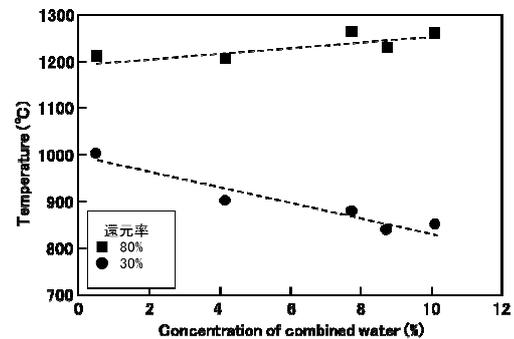


図5 所定還元率に到達する温度と鉱石中に含有結晶水量の関係

より比表面積が増大することで、還元反応が進行する実効表面積が増大したため、低温での還元速度が大きくなったといえる。

## ② 鉄鉱石の粒径が還元を与える影響

図6に各鉱石およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試薬の平均粒径と所定還元率に到達する温度の関係を示す。鉱石粒径の低下と共に金属Feが生成を開始する温度が低下している。しかし、その粒度依存性がヘマタイト系と高結晶水鉱石で異なり、後者の方がその依存性は小さく、平均粒径が200 μmの鉱石ではH1と比較してM2やP1はおよそ80 °C低温で同還元率に到達するが、数 μmとなるとその違いはほとんど認められない。これは、高結晶水鉱石では結晶水離脱後に形成するナノ気孔のため、粒径が大きい場合でも還元反応の有効面積が大きく、粒径の影響が小さくなったと考えられる。また、ヘマタイト系鉱石と試薬Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の挙動は一致している。一方、還元率80%に到達する温度は、鉱石粒径がおよそ20 μm以下ではあまり変化が認められず、鉱石種による影響はあまり顕著でない。平均粒径が3 μmのM2鉱石を使用した試料の1100 °Cでの中絶試料の組織観察から、10~20 μmの金属Fe粒子が観察された。このことは金属Feの生成量が多くなる還元後期では、生成したFe粒子が凝集粗大化し、微細化の効果がなくなったことを示している。それ以上の粒径の増加では到達温度が上昇し、到達温度は結晶水量の多い鉱石の方が上昇する傾向を示す。

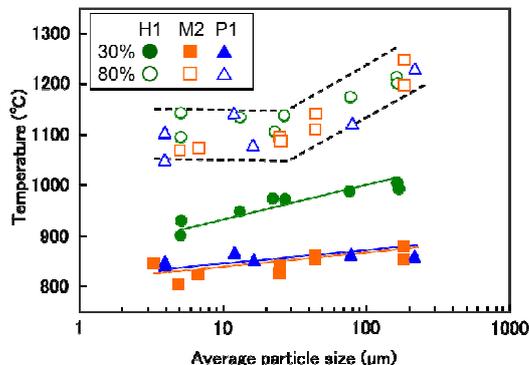


図6 各鉱石の平均粒径と所定還元率に到達する温度の関係

## (3) コンポジットの還元の圧力依存性

### ① H1-Graphite コンポジットの還元

雰囲気圧力を変化させたコンポジットの昇温還元実験前後の重量変化率を図7に示す。ここで、縦軸はコンポジット中の炭素と酸化鉄由来の酸素が全て除去される理論上の最大重量減少率41%を100%にリスケールしたものである。どの圧力においても、950 °Cまでは顕著な重量減少は認められない。1150 °Cでは、ほぼすべての圧力範囲において理論減少率に近い値を示し、還元およびガス化反応がほぼ終了しているため、圧力依存性は認められない。一方、1050 °Cでは、顕著な圧力依存性が認められ、圧力の増加と共に重量

減少率も増加しており、0.3 から 8.0 MPa への圧力増加により重量減少率が 19%から 87%へと増加している。このことは、高压化による反応高速化がなされていることを示しており、これは世界で初めて得られた知見である。

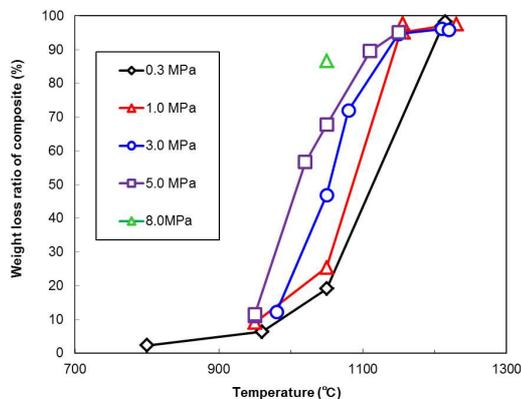


図7 各雰囲気圧力におけるコンポジットの昇温還元実験前後の重量変化率

図8は各圧力で1050 °Cまで還元を行った後の実験試料の断面組織である。図中で白く見える相は金属鉄、グレーの相はFeOであり、細長い針状の相はGraphiteである。一方、濃いグレーの母相の様にみえる組織は樹脂である。各条件とも、還元は酸化鉄粒子全体で進行しているとともに、粒子によりその進行が異なっている。これは(2)で記述した石炭を用いたHematite 鉱石のコンポジットの還元組織と類似していた。また、圧力が増加するとともに、還元が促進し金属鉄生成量が増加している。一方で、残留したGraphite量は減少している。これらは、重量減少率の結果と一致している。

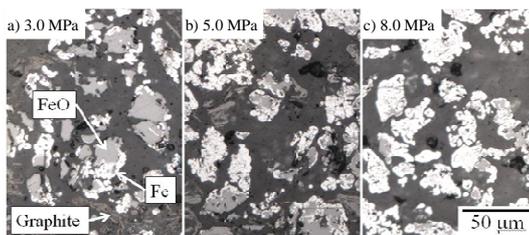


図8 各圧力で1050 °Cでの還元後試料断面組織

酸化鉄としてH1およびHematite 試薬を用いた場合のコンポジットの1050 °Cにおける重量減少率の圧力依存性を図9に示す。H1 試料では、圧力の増大に伴い重量減少率が増加する。一方、Hematite 試薬の場合、H1 よりもおよそ10%高い値を示し、3.0 MPaまではH1 と同様に圧力上昇に伴って増加するにもかかわらず、それ以上での加圧では重量減少率が停滞する現象が認められる。

Hematite 試薬の1次粒子径は0.5 μmであるが、混合時の凝集によって数10 μm程度の2次粒子を作った。しかし、実験後の粒子は

100 μm を超える大粒子であった。しかも非常に緻密な粒子であるため、還元過程の焼結現象によって生成したものと考えられる。それらの大粒子の表面には、シェル状に薄く金属鉄相が生成していた。また、粒子内には2種類の相がおおよそ同心円状に認められ、これらは内部から外側へ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO 相であると推測される。これは、還元反応がトポケミカル(同心円状)に進行することを意味し、還元ガスの固相拡散が還元反応全体を律速している状態を示唆する。なお、このような焼結現象が顕著になる前の低温の段階では、酸化鉄の比表面積は極めて大きいため、圧力増加による還元促進効果が確認できる。温度が上昇し、FeO、さらに金属 Fe が生成すると焼結現象が顕著に起こるため、還元停滞に至り、3.0 から 5.0 MPa への圧力増加において還元反応の促進が認められなかったものと推測される。

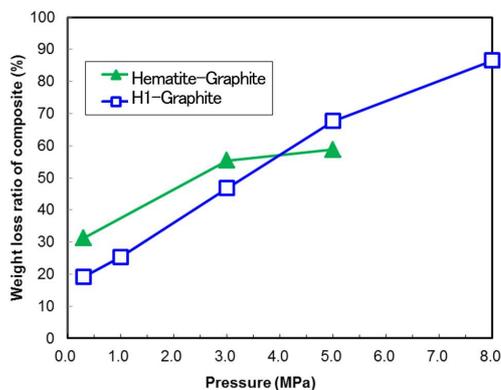


図9 1050 °CにおけるH1-GraphiteおよびHematite-Graphiteコンポジットの重量変化の圧力依存性

以上、高圧化によるコンポジット還元への促進は認められた。そのメカニズムの詳細の検討や定量的評価は今後の課題である。

## ② Hematite-木炭コンポジットの還元

図10にHematite試薬と木炭のコンポジット試料の重量変化を、炭材にGraphiteを用いた場合と比較して示す。なお、使用した木炭の揮発成分(工業分析値)は32%であり、重量減少率には揮発成分のガス化による重量減少も含まれる。全揮発成分がガス化した場合の重量減少は全体の12.7%に相当する。本実験条件における最小圧力条件0.3 MPaでは、Graphiteから木炭に変更すると、重量減少率は約150 °C低温化する。本研究で使用した木炭は450 °Cで熱処理をしているため、同温度を超えると木炭中に含有している揮発成分のガス化が開始し、炭化水素系のガスが発生する。800 °C付近では、固定炭素のガス化が開始するため、さらにガス化速度が増加する。このような挙動をGraphiteの場合と比較すると反応がかなり低温にシフトしたといえる。木炭の使用はガス化反応の低温化

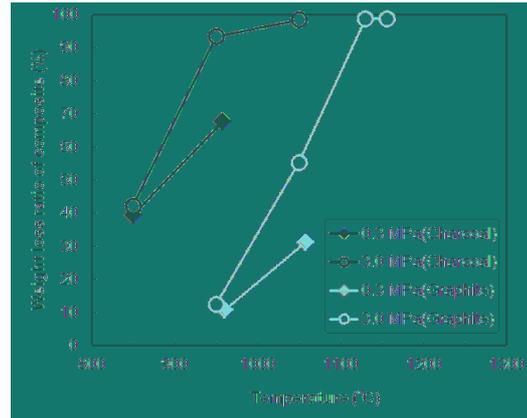


図10 Hematite-木炭およびHematite-Graphiteコンポジットの重量変化

を促し、間接還元 ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ ) を促進するものと考えられる。

一方、950 °Cにおいて、木炭を用いたコンポジット試料の重量減少率は圧力の増加により増大する。これはGraphiteの場合と同様の高圧化の効果と考えることができる。しかし、850 °Cまではその効果は顕著には認められない。低温で発生する還元ガスは揮発成分に由来するものが多く、生成した炭化水素系ガスによる還元反応が効率的に進行しないことを示唆する。今後、揮発成分の発生挙動に対する圧力依存性など詳細な検討が必要である。

## (4) 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。

鉄鉱石の還元材には、図4や9から、低温から還元性ガスを排出する石炭やガス化反応が進行する木炭などが適しているといえる。さらに図5から、鉄鉱石は比表面積の大きい高結晶水鉱石が適しており、図6および9からその粒径はある程度小さい方が良いが、その効果はヘマタイト系鉄石と比較すると高結晶水鉱石では小さく、数 μm まで低下させるとかえって反応が停滞することが分かった。そのため、粒径を20 μm程度にした高結晶水鉱石が最も被還元性の高い酸化鉄原料といえる。これらの炭材および鉄石を原料としたコンポジットが反応性に優れた塊成物といえる。

図10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大気圧での鉄鉱石種類の依存性を考慮すると、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 CO<sub>2</sub> 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 10 件)

1. T. Murakami and E. Kasai, Utilization of Ores with High Combined Water Content for Ore-Carbon Composite and Iron Coke, ISIJ International, 査読有, 51, (2011), 1220-1226
2. T. Murakami and E. Kasai, Reduction Mechanism of Iron Oxide-Carbon Composite with Polyethylene at Lower Temperature, ISIJ International, 査読有, 51, (2011), 9-13.
3. T. Murakami, T. Nishimura and E. Kasai, Lowering Reduction Temperature of Iron Ore and Carbon Composite by Using Ores with High Combined Water content, ISIJ International, 査読有, 49, (2009), 1686-1693.

[学会発表] (計 11 件)

1. 葛西栄輝、津田直寛、村上太一、高圧下における炭材内装鉱の熱炭素還元、日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会、2011 年 3 月 27 日、東京
2. 村上太一、西村健、葛西栄輝、炭材内装コンポジットの還元低温化に及ぼす鉱石性状の影響、日本鉄鋼協会第 160 回秋期講演大会、2010 年 9 月 26 日、札幌

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

葛西 栄輝 (KASAI EIKI)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：50134044

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

村上 太一 (MURAKAMI TAICHI)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号：80374966

林 直人 (HAYASHI NAOHITO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：90396531