

## 様式 C-19

# 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 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2012

課題番号：21310061

研究課題名（和文） 水素高度利用によるグリーンエネルギー製鉄の研究

研究課題名（英文）

Study on the Green Energy Ironmaking by utilization of hydrogen

研究代表者

柏谷悦章（KASHIWAYA YOSHIAKI）

京都大学・大学院エネルギー科学研究・准教授

研究者番号：10169435

研究成果の概要（和文）：

鉄鋼業における水素の有効利用は、日本全体の CO<sub>2</sub> 削減問題に大きく寄与する。そこで本研究では、現行高炉における積極的な水素導入に加え、コークスを使用しない完全水素高炉を目指した場合の可能性を調査することが主目的である。

シミュレーションモデルを開発し、炉内に水素を導入した場合の、影響を解析した。本シミュレーションモデルにより約 40% までの水素を炉内に吹き込むことが可能であることが分かった。

また、熱力学的考察によって、水素還元で得られる金属鉄は介在物が少なく純粋な鉄に近いことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The utilization of Green Hydrogen in the ironmaking and steelmaking process is to contribute to the reduction of CO<sub>2</sub> emission in Japan. In this study, the main purposes are to clarify the possibilities for two cases, the first case is the use of hydrogen in the present blast furnace processes, and the second case is the future hydrogen furnace without coke.

The mathematical model of the blast furnace was developed for clarifying the effect of hydrogen. Using this simulation model, it was found that the limit of hydrogen injection into blast furnace was about 40%. The hydrogen gas system can inject a larger amount of gas which is important factor for increasing the productivity.

The metallic iron obtained by hydrogen reduction is close to a pure iron with low inclusions, which is predicted by thermodynamic analysis. The experiment was performed to clarify the result of thermodynamics. It was confirmed that high purity iron was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー、水素製鉄、CO2削減

1. 研究開始当初の背景

今後、鉄鋼業におけるグリーンエネルギー（水素）の利用は、最重要課題となり、原料調達も含めた製造方法の幅広い調査が必要となると考えられる。

鉄鋼業のCO<sub>2</sub>排出量は、1990年で1億9480万トンであったが、近年の生産量増加によって、全国の排出量の約16%にも達している。このように鉄鋼という一種類の材料だけで、大量のエネルギーを消費していることは如何に鉄鋼が社会の中で重要な役割を果たしているかを示しており、日本で鉄鋼が生産されなくなると自動車産業だけでなく、ほとんどの産業とそこで働く人々に影響することは明らかである。

一方、見方を変えると鉄鋼におけるCO<sub>2</sub>削減効果はそのまま日本全体に波及するため、効果的な方策を立てやすい分野ともいえる。

2. 研究の目的

これまでの多くの水素還元主体のプロセス（MIDREXなど）は、ほとんどがシャフト炉による還元→電気炉での溶解と2段のプロセスを主体としており効率やハンドリングの面で多くの欠点を有するため高炉法に変わるプロセスとなれなかった。やはり、一つの反応容器内で、還元から溶解までを可能にするプロセスが必要である。

現在の高炉は、レースウェーでの炭素燃焼による反応熱(C+1/2O<sub>2</sub>=CO, ΔH°=-114kJ)で高温を得、鉄鉱石を還元溶解している。この炭素燃焼に比較して、酸素-水素燃焼は約二倍の反応熱(H<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>O, ΔH°=-248kJ)であり、溶解能力は格段に向上するはずである。しかし、現在の高炉に多量に水素を吹き込んでも上部で吸熱反応(C+H<sub>2</sub>O=CO+H<sub>2</sub>, ΔH°=132kJ)が多量に生じ温度低下を招いてしまう。従

って、水素製鉄炉では、炉下部で炭素が存在してはならないことが重要な点である。

したがって水素製鉄炉(HF)は、もはや高炉(BF)よは呼べない。これまでの常識から抜け出さなければ実現出来ない、革新的なグリーンエネルギー製鉄と言える。

また、「直接製鉄」を超えて、「直接製鋼」への移行となり、超高純度鉄を1つのプロセス(1つの反応容器)で作るという理想の製鉄システムと言える。

現在の粗鋼生産量1億1千万トンの内約70%が高炉法で生産されている。これを全て水素還元で置き換えると、441億Nm<sup>3</sup>-H<sub>2</sub>が必要となり、8650万ton-CO<sub>2</sub>の削減効果を得られ、これは現在鉄鋼業が排出しているCO<sub>2</sub>の45%に相当し、日本全体の7.2%という大きな効果を得ることが出来る。当然のことながら、如何にグリーン水素を得るかという問題も重要になってくる。申請者は、現在鉄鋼協会で研究会を立ち上げ活動しており、Biomass、原子力エネルギーおよび種々の廃熱を利用した水素製造システムも研究中である。

3. 研究の方法

上述のように、本研究内容は以下の三つの項目からなっている。

理論的アプローチ：

(1) 動的数学モデル:水素-酸素燃焼を考慮した2次元数式シミュレータの開発とそれによる水素の影響の解析

実験的アプローチ：

(2) 水素雰囲気下における還元・溶解実験によって得られた鉄中不純物の分析(C, P, Mn, Si, S)によって、直接製鋼の成否を検証

(3) 未来の水素製鉄のイメージ構築とその利

点の考察

#### 4. 研究成果

##### 4-1 水素-酸素燃焼を考慮した2次元数式シミュレータの開発とそれによる水素の影響の解析

羽口への水素吹き込みが高炉操業に及ぼす影響を検討するため、多相流体力学、反応速度論および移動現象論に基づく高炉操業シミュレータを用いた。本シミュレータは、気体、装入物、溶銑、溶滓および粉体に関する連続の式および運動量、熱、化学物質の収支式からなる連立偏微分方程式群から構成されている。すべての収支式は、異相間の相互作用、即ち物質、熱および運動量の交換を考慮している。これらの方程式群の解は、出銑量、還元材比やガス利用率といった高炉の総括的な操業パラメータばかりでなく、温度、速度、圧力、各種化学物質の濃度や反応速度などの炉内分布を算出することができる。本シミュレータで使用する水性ガス反応およびソリューションロス反応の反応速度パラメータには水素燃焼による高温化に対応可能なパラメータを用いた。

##### 4-1-2 解析条件

解析の基準としたオールコークス操業の条件の概要を Table 4-1-1 に示す。基準条件における衝風の流量、温度および酸素富化率は、それぞれ 7897 Nm<sup>3</sup>/min、1200°C および 2.5% であり、出銑量およびコークス比はそれぞれ 10400 t/d および 499 kg/thm である。

Table 4-1-1 Major operating conditions for standard case.

Inner volume	4359 m <sup>3</sup>
Productivity	10400 t/d
RAR (CR)	499 kg/thm
Blast volume	7897 Nm <sup>3</sup> /min
Blast temp.	1200 °C
O <sub>2</sub> enrichment	2.5 %

##### 4-1-3 結果

Figure 4-1-1 に水素吹き込み量による炉内温度分布の変化を示す。シャフト領域の温度レベルは水素吹き込み量の増加に伴って低下しており、特に 200 から 600°C の等温線の下方への移動が顕著である。

その一方で本解析では 1200 から 1400°C の温度領域で定義される融着帯の高さには大きな変化は見られなかった。その結果として、水素吹き込み量の増加と共に融着帯直上の温度勾配の急峻化が生じている。このような温度変化に伴って Fig. 4-1-2 に示すように炉頂

ガス温度が低下し、出銑量は増加する傾向が見られた。

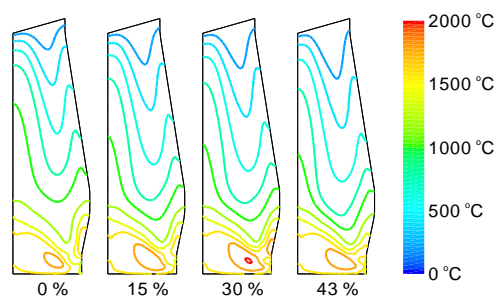


Fig. 4-1-2 Variation of temperature distribution with hydrogen injection ratio.

##### 4-1-4 まとめ

本研究では羽口への水素吹き込み操業下の高炉操業状況を速度論的数学モデルにより検討した。その結果、羽口への水素多量吹き込みが有効であることを示した。

##### 4-2 水素雰囲気下における還元・溶解実験によって得られた鉄中不純物の分析

##### 4-2-1 実験条件

本研究では、二種類の試料が用いられた。一つは焼結鉱で、実際の高炉操業で用いられていたものである。もう一つは、MBR (Minerações Brasileiras Reunidas) 鉱石である。焼結鉱と MBR 鉱石の化学組成を Table 4-2-1 に示した。

Table 4-2-1 Chemical composition of iron ore.

	T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	S	P
Sinter	60.57	8.68	76.82	8.42	4.92	1.76	0.99	0.22	<0.01	0.06
MBR	67.66	0.08	96.66	0.28	1.36	0.62	0.06	0.13	0.004	0.03

Table 4-2-2 は、用いられた試料の質量と実験後に得られた金属ボタンの質量を示している。記号'-H'と'-C'は、それぞれ水素還元とCO還元を示している。水素還元におけるメタルの収率は、95%から97.6%であり、CO還元に対しては、97.7%から99.9%であった。

Table 4-2-2 Weight of samples and metal obtained.

##### 4-2-2 得られた金属鉄の分析

得られた金属鉄の化学組成を Figure 4-2-1

Sample Name	Weight of sample (g)	Metal obtained (g)	[%C] <sub>Fe</sub>	Yield of metal
Sinter-H	61.63	35.45	0.004	95.0%
MBR-H	42.93	28.39	0.002	97.7%
Sinter-C	61.16	38.10	5.15	97.6%
MBR-C	48.67	34.52	4.68	99.9%

および 4-2-3 に比較した。Fig. 4-2-2 では、C, Si, Mn, P, Al および O の含有量を比較している。

それぞれの列は、個々の元素に対応しており、barの左側の一対は、sinter-HとMBR-Hに対応する。また、右側のbarの一対は、sinter-CとMBR-Cに対応する。

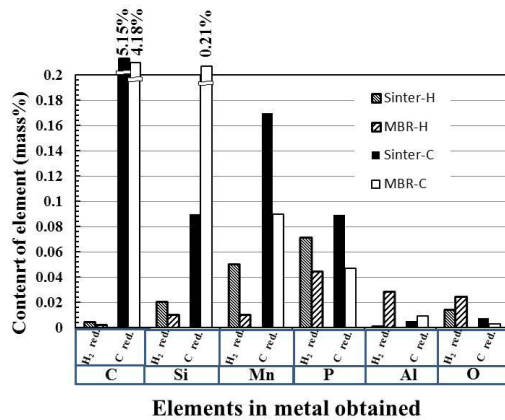


Fig.4-2-1 Content of impurity in the obtained iron (C, Si, Mn, P, Al and O).

Sinter-HとMBR-Hの炭素濃度は、それぞれ40ppmと20ppmである。これらの炭素は、グラファイトサセプターから来たものと思われる。もし、炭素材料の存在しない加熱系を用いることが出来たら、炭素濃度は、分析限界以下であったものと考えられる。現実には、鋼の製造のためには、純鉄中に合金元素の添加とともに炭素の添加も必要であるので、水素還元で得られた鉄中の炭素含有量はそれほど問題にはならない。

Sinter-HとMBR-Hのシリコン(Si)含有量は、炭素還元と比較して顕著に低い。それは、上述の熱力学的考察と非常に良い一致を示している。Sinter-HとMBR-Hのマンガン(Mn)含有量もまた、低い値であり、炭素還元と比較して3分の1から10分の1であるので、熱力学的な考察と一致している。

一方、sinter-HとMBR-Hのリン(P)の含有量は、炭素還元とほとんど同じレベルである。本実験では、スラグは用いられておらず、還元されたメタルとアルミナルツボの間での平衡がなり立っているものと思われる。加えて、残留しているFeOのある程度は、ルツボと反応すると思われる。詳細な熱力学的な考察は、後の節で行なった。

#### 4-2-3 まとめ

二種類の鉄鉱石が、水素および炭素雰囲気下で還元されそのまま溶解された。水素雰囲気下で得られた金属鉄は、非常に純度が高い。メタル中の不純物(Si, Mn, P, S)は1/2~1/10程度になった。

### 4-3 未来の水素製鉄炉のイメージ

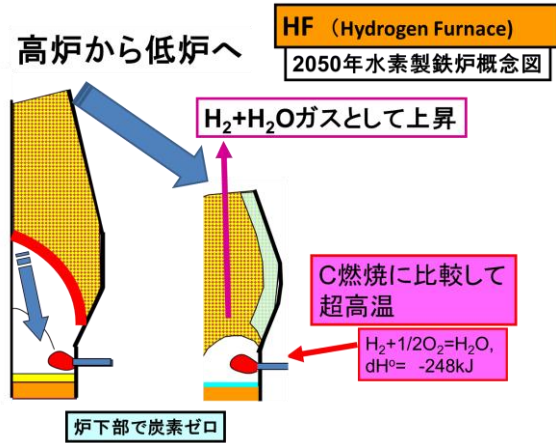
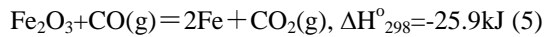
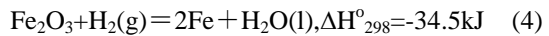
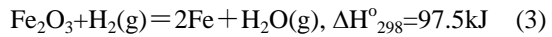


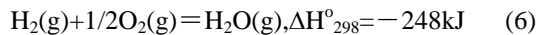
Fig.4-3-1 Illustration of image of hydrogen furnace.

水素製鉄炉のイメージをFigure 4-3-1に示した。水素を用いる製鉄の最も大きな利点は、そのままCO<sub>2</sub>削減に寄与することである。



式(3)と式(5)のCO還元を比較すると、水素還元は、CO還元と比較してかなりの吸熱で、熱的にマイナスの要因が大きいと言える。しかし、式(4)からも分かるように、反応生成物のH<sub>2</sub>Oガスを液体のH<sub>2</sub>Oに戻し、その潜熱を旨く利用出来ればトータルでは、CO還元よりも、熱的にプラスになることが分かる。しかし、これは炉内で行うことは出来ず、炉外における熱交換が効率よくできた場合に限られる。

#### (a) 酸素-水素燃焼による溶解プロセス



上述のように、炭素の燃焼熱(式(2))は、-114kJであるのが、式(6)の酸素-水素燃焼の熱量は、約2倍以上である。一般的に現在のレースウェー内の理論燃焼温度は、2200°C前後であるが、酸素-水素燃焼は3500°C以上と考えられる(反応ガスが、25°Cの場合の断熱燃焼温度は4620°C)。もちろん、このような高温は取り扱いが難しいが、うまく利用出来れば装入物の高速溶解が可能であり、生産性を飛躍的に上げることが出来る可能性がある。装入物の高速溶解によって、生産性を飛躍的に上げることが出来れば、同じ生産性を仮定した場合、炉容積は小さく出来、低炉化できるものと考えられる(Fig.4-3-4)。低炉化が可能になると、装入物の強度もそれほど高いものは必要とされないため、低価格の原料を使用しやすいというメリットも生じる。

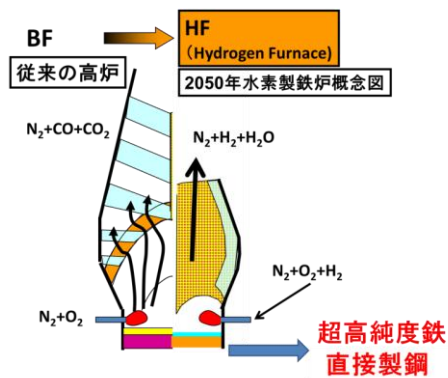


Fig.4-3-4 Comparison of HF (Hydrogen Furnace) with conventional BF.

## 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 20 件)

- (1) Y. Kashiwaya: Preface to the Special Issue on “Green Energy Ironmaking and Steelmaking – Production of Green Energy and Its Use in Ironmaking and Steelmaking–”, ISIJ International, Vol.52, 2012, No.8, accepted
- (2) Y. Kashiwaya, M. Watanabe: Kinetic analysis of the decomposition reaction of CH<sub>4</sub> injecting into molten slag., ISIJ International, Vol.52, 2012, No.8, accepted
- (3) Y. Kashiwaya, M. Watanabe: Nano-structure of Carbons deposited from CH<sub>4</sub> blowing to and injecting into molten slag., ISIJ International, Vol.52, 2012, No.8, accepted
- (4) Y. Kashiwaya, H. Hasegawa: Thermodynamics of impurities in pure iron obtained by hydrogen reduction., ISIJ International, Vol.52, 2012, No.8, accepted
- (5) H. Nogami, Y. Kashiwaya, D. Yamada: Simulation of Blast Furnace Operation with Intensive Hydrogen Injection, ISIJ International, Vol.52, 2012, No.8, accepted
- (6) S. Hosokai, Y. Kashiwaya, K. Matsui, N. Okinaka, T. Akiyama: Ironmaking With Ammonia at Low Temperature, Environmental Science & Technology, 2011, 45 (2), pp 821-826
- (7) Y. Kashiwaya, T. Nakamitsu, H. Kinoshita, S. Miura, Binding energy of carbon implanted into hematite and in situ observation of reaction behavior during heating up experiment., ISIJ International, Vol.51, 2011, No.8, pp.1204-1212
- (8) Y. Kashiwaya, R. Suzuki and K. Ishii: Effect of oxides and carbonate on the reaction of hematite and graphite mixture obtained by the mechanical milling., ISIJ International, Vol.51, 2011, No.8, pp1213-1219
- (9) Y. Kashiwaya, Y. Kusada, R. Suzuki : Atmosphere controlled hot thermocouple method and crystallization, phenomenon of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eutectic slag., ISIJ International, Vol.51, 2011, No.12, pp1966-1972
- (10) Y. Kashiwaya, Y. Kusada, R. Suzuki: Effect of sulfur on the TTT diagram of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag at eutectic composition ., ISIJ International, Vol.51, 2011, No.12, pp1973-1980.
- (11) Y. Yamamoto, Y. Kashiwaya, S. Miura, M. Nishimura, K. Kato, S. Nomura, M. Kubota, K. Kunitomo and M. Naito:Reaction behavior of coke with iron oxide catalyst., Tetsu-to-Hagané, vol. 96, 2010, No.5, pp.288-296
- (12) Y. Yamamoto, Y. Kashiwaya, S. Miura, M. Nishimura, K. Kato, S. Nomura, M. Kubota, K. Kunitomo and M. Naito:In situ observation and reaction mechanism of iron oxide catalyst added to coke., Tetsu-to-Hagané, vol. 96, 2010, No.5, pp.297-304
- (13) M. Hasegawa, Y. Kashiwaya and M. Iwase: Formation Free Energies of Solid Solution between Tri-Calcium Phosphate and Di-Calcium Silicate, Steel research int. 81, 2010, No. 2, pp.100-104
- (14) H. Ozawa, H. Hasegawa, Y. Kashiwaya, M. Iwase:Activities of FexO in CaO-(Na<sub>2</sub>O)0.1875(K<sub>2</sub>O)0.0625(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)0.25(SiO<sub>2</sub>)0.5-FexO Pseudo-Ternary Slags, Steel research International, vol.81, 2010, No.1, pp.25-30
- (15) Y. Kashiwaya, M. Hasegawa, H. Niitani, T. Kakinuma and M. Iwase: Interaction parameter eOC for carbon-saturated liquid iron between 1623K and 1723 K, Steel research International, vol.81, 2010, No.5, pp.333-336
- (16) T. Nakajima, M. Hasegawa, Y. Kashiwaya, M. Myochin and M. Iwase: Thermodynamic properties of KCl-CeCl<sub>3</sub> binary system, High Temperature Materials and Processes, vol.28, 2009, No.4, pp.197-202

- (17) Y. Kashiwaya, Y. In-nami and T. Akiyama: Development of a rotary cylinder atomizing method of slag for the production of amorphous slag particles., ISIJ International, Vol.50, 2010, No 9, pp.1245-1251
- (18) Y. Kashiwaya, Y. In-nami and T. Akiyama: Mechanism of the formation of slag particles by the rotary cylinder atomization., ISIJ International, Vol.50, 2010, No 9, pp.1252-1258
- (19) Y. Kashiwaya, T. Akiyama and Y. In-nami: Latent heat of amorphous slags and the utilization as a high temperature PCM, ISIJ International, Vol.50, 2010, No 9, pp.1259-1264
- (20) Y. Kashiwaya and T. Akiyama: Nanocrack formation in hematite through the dehydration of goethite and the carbon infiltration from biotar., J. Nanomaterials, vol.2010, Article ID 235609, 12 pages

[学会発表] (計 8件)

- (1) 柏谷悦章: 水素還元により生成した高純度鉄の評価, 日本鉄鋼協会 春季講演大会シンポジウム, グリーンエネルギー製鉄研究会最終報告「グリーンエネルギーの製造と製鉄への有効利用」2012年3月
- (2) 細貝 聡, 沖中憲之, 秋山友宏, 柏谷悦章: アンモニアによる鉄鉱石還元プロセスの設計とシステム解析日本鉄鋼協会春季講演大会シンポジウム, グリーンエネルギー製鉄研究会最終報告「グリーンエネルギーの製造と製鉄への有効利用」2012年3月
- (3) 細貝聡・松井耕祐・沖中憲之・秋山友宏, 柏谷悦章: アンモニアによる鉄鉱石還元プロセスの設計とシステム解析 CAMP-ISIJ vol.161, 138
- (4) 松井耕祐・秋山友宏・林潤一郎・柏谷悦章・細貝聡・秦裕一: 乾燥ゲーサイト鉱石へのタール蒸気の炭素析出(バイオマス製鉄の可能性調査), CAMP-ISIJ vol.157, 335
- (5) 杉山喬・齋藤通生・上杉浩之, 秋山友宏・柏谷悦章: 木質系バイオマスによる低品位鉱石の還元技術(バイオマス製鉄の可能性調査), CAMP-ISIJ vol.157, 336
- (6) 杉山喬・齋藤通生・上杉浩之, 秋山友宏・柏谷悦章: ゲーサイトによるバイオコーク鉄源の製造(バイオマス製鉄の可能性調査),

- (7) 柏谷悦章・山田大祐, 埜上洋: 水素吹込みのための四流体高炉シミュレーションモデル, CAMP-ISIJ vol.157, 339
- (8) 柏谷悦章・山田大祐, 埜上洋: 四流体高炉シミュレーションモデルを用いた水素吹込み操業の解析, CAMP-ISIJ vol.157, 340

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柏谷 悦章 (KASHIWAYA YOSHIAKI)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・准教授  
研究者番号: 10169435

### (2) 研究分担者

木下 博嗣 (KINOSHITA HIROSI)  
北海道大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40177895

埜上 洋 (NOGAMI HIROSI)  
一関工業専門学校・准教授,  
現在, 室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50241584

秋山 友宏 (AKIYAMA TOMOHIRO)  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50175808