

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630373

研究課題名(和文) 極低温・高速還元を可能にする製鉄原料設計

研究課題名(英文) Design of raw material for fast ironmaking at lower temperature

研究代表者

村上 太一 (Murakami, Taichi)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：80374966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：極低温高速還元による製鉄プロセス実現のため、バイオマスと鉄鉱石を用いた新たな製鉄原料の製造の可能性を検討し、FexOへの予備還元およびバイオマスの炭化の同時達成プロセスの提案と、FexOを用いた新規製鉄原料(炭材内装FexO)の反応性調査を行った。本プロセスを模擬した小型炉を作製し、FexOの製造を試みた。炉内温度を900℃とし、処理時間を最適化することでFexOの製造が可能であった。また、炭材内装FexOは従来原料よりも低温で反応するが、不純物である硫黄の影響が大きいいため、その制御が重要であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：For realization of fast ironmaking at lower temperature, a possibility of new pretreatment process of raw material for ironmaking using biomass and iron ore was discussed, which was the proportion of the process to prepare FexO and biomass char simultaneously and the examination of reactivity of composite using FexO and biomass char. Laboratory scale experimental apparatus which simulated the suggested process was fabricated, and the production of FexO from iron ore was carried out. FexO can be produced to optimize the treatment time at 900°C. This new raw material for ironmaking has higher reactivity than conventional one. However, sulfur in raw material leads to lowering the reactivity. Therefore, the control of sulfur content is very important.

研究分野：製鉄工学

キーワード：製鉄原料 低環境負荷 高速還元 原料劣質化

1. 研究開始当初の背景

CO₂ 排出量の多い鉄鋼業、特に製鉄工程は国内排出量の1割を占めている。この削減達成はCO₂ガス排出削減に多大な寄与をする。製鉄工程は原料予備処理、鉱石の還元および鉄への浸炭と溶融などのプロセスがあり、これらの低温・高速化がCO₂削減には重要である。現主要原料である焼結鉱よりも高い反応性を持つ炭材内装鉱の利用は、高炉熱保存体温度を190℃低温化させること(笠井ら、鉄と鋼,89(2003)1212.)に成功しており、問題解決の可能性を秘めているが、この温度低下による排出削減幅はわずか5%に過ぎない。これは従来型のプロセスの改良による温室効果ガス排出量半減達成はほぼ不可能であり、革新的なプロセスや原料の開発が必要といえる。

宮本ら(鉄と鋼,99(2013)24.)は、焼結鉱、焼成ペレット、鉄鉱石などの高炉装入物に関して、Fe_xOへの予備還元温度がFeへの還元速度に及ぼす影響を検討し、どの原料においても予備還元温度の低下に伴い酸化鉄粒子の焼結が進行せず、比表面積が増大するため、Fe_xOからFeへの還元反応速度が増加すると報告している。そのほかにも従来製鉄原料をベースにしたFe_xOの還元については、多くの研究が報告されている。例えば、炭材内装鉱の原料として微粉のFe₂O₃を混ぜることにより、これが金属鉄まで還元されると生成する金属鉄が炭素のガス化反応の触媒として働くこと(Watanabe et al. ISIJ Int., 50(2010)527.)が報告されている。これは逆にみると金属鉄が生成するまでは触媒作用が働かないことを示している。一方、炭材内装鉱中のFe_xOの還元についてはあまり報告がない。我々は、各種酸化鉄と graphite を用いた炭材内装鉱の昇温還元を行い、各種酸化鉄の熱炭素還元における直接還元反応の寄与を評価した(村上ら、CAMP-ISIJ, 25(2012)286.)。その結果、直接還元はFe₃O₄やFe_xOの還元にはあまり寄与しないが、Fe₂O₃の還元では大きく寄与することを明らかにした。

鉄鉱石の還元により製造したFe_xOを用いた炭材内装鉱の還元挙動を検討することは、高炉やFASTMET等の実プロセスの原料として炭材内装鉱を利用する上で重要な知見を与えると期待できる。特に、Fe_xOによる還元反応の低温化について検討することで、鉄鋼原料としての炭材内装鉱の優位性を裏付けることが可能である。

ヘマタイトをはじめとする3価の鉄を有する酸化物は、マグネタイト→ウスタイト→金属鉄の順に還元反応が進行する。一方、ウスタイト(Fe_xO)を還元すると直接金属Feが生成する。そのため、ヘマタイトではすぐには働かないガス化の触媒作用が、還元反応開始後から期待でき、反応を低温化できる可能性がある。FeOには広い酸素固溶域があり、この範囲での組成移動も還元反応の一部である。この過程において還元時間によりFeOの格子定数が増加すること(稲見ら、鉄と鋼, 81(1995)1037.)が報告されている。しかし、炭材内装鉱でのFeOを出発原料とした還元機

構についてはこれまで詳細な報告はなく、明らかになっていない。しかしながら、FeOは自然界には存在しないため、ヘマタイトやマグネタイトの鉱石などを予備処理することにより製造する必要があるが、ここに化石燃料を用いることはCO₂削減の趣旨に反する。

ところで、木質バイオマスはカーボンニュートラルとして知られ、これの燃焼に起因するCO₂排出は大気中のCO₂の総量には影響を与えない。このバイオマスを有効に使うことができれば、製鉄プロセスからの更なるCO₂排出量削減につながる。そこで、我々が提案した排熱を利用したキルン型バイオマス迅速炭化プロセス(中村ら、CAMP-ISIJ, 27(2014)774.)を利用し、FeOとバイオマスチャーを用いた炭材内装鉱の原料製造プロセス、すなわち、バイオマスの炭化と鉄鉱石の粉碎、炭材との混合、Fe_xOまでの予備還元を同時に実施する予備処理により、超低温・高速還元が可能かつ化石燃料由来CO₂の排出しない還元プロセスを提案する。図1に提案するプロセスの概略図を示す。本プロセスでは、製鉄プロセスから発生する転炉ガスや焼結炉ガスなどの排ガスを、蓄熱体粒子を充填した蓄熱装置内を向流方式で通過させ、所定の温度まで蓄熱を行う。蓄熱した蓄熱体粒子と、炭化させたいバイオマスと予備還元させたい鉄鉱石を所定のフィード量比において回転炭化炉に投入し、直接混合することによって、蓄熱体粒子からの伝導伝熱によりバイオマスを乾燥しつつ、粉碎も同時に行いながら、発生したガスにより鉄鉱石を混合粉碎しながら還元する。炭化・還元後はふるい分けや磁力選別などの簡便な操作で蓄熱体粒子と粉砕物とを分離し、蓄熱体粒子は何度も再利用される。

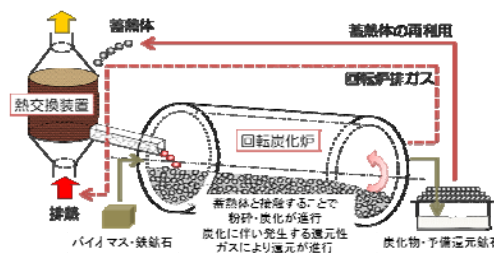


図1 提案プロセスのイメージ

2. 研究の目的

本研究では上記プロセス実現の第1段階として、様々な手法で作製した組成の異なるFe_xOと黒鉛を混合粉碎した原料を用いた炭材内装鉱の還元機構の解明を行った。さらに、上記予備処理プロセスの検証が可能な装置を作製し、新規原料の製造を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、還元法、酸化法、固相反応法、およびキルン型炭化・還元プロセスによりFe_xO試料を調製した。また、Fe_xOは非化学量論組成な化合物であるため、様々な組成を取りうる。そこで還元法、酸化法ではガス組成、固相反応法ではFeとFe₂O₃の混合比を変化させることで組

成を制御した。

還元法では、ヘマタイト顆粒(純度:99.9%、粒度:2~5mm)を CO-CO₂ 雰囲気中で還元し、Fe_xO を調製した。ヘマタイト顆粒(約 12g)をホルダーの中に充填し、反応管内に挿入した。真空ポンプを用いて装置内の空気を十分吸引し、還元ガス(30%CO-70%CO₂、50%CO-50%CO₂)を大気圧で 33.3NmL/s 流通させた。その後、0.29°C/s で 1100°Cまで昇温し、14.4ks 間等温保持した。保持終了後、N₂ ガス流通下で急冷した。本研究では、x=0.900 となるよう調製した。図 2 に Fe-C-O 系平衡図上に記入したガス条件を示す。

酸化法では、鉄板(純度:99.99%、25×100×0.5mm)を 1100 °C に昇温した炉内で 30%CO-70%CO₂ 雰囲気下で 72.0ks間酸化させ、冷却した。組成はx=0.900 となるように調製した。

固相反応法では、鉄粉(純度:99.9%、粒度:-150μm)とヘマタイト粉(純度:99.9%、平均粒度:1μm)を図 2 の青点となる割合で十分混合し、タブレット化した後に N₂ 雰囲気中 1100°C で 14.4 ks 保持させ、反応させた。その後、炉内の室温部にて冷却し、試料を得た。

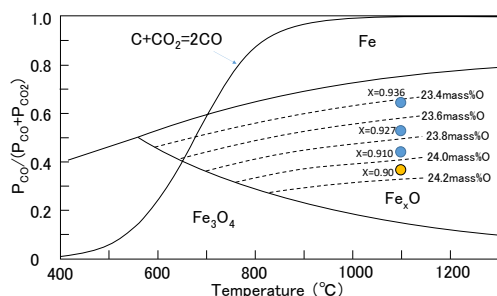


図 2 Fe_xO 作製時の条件

さらに、本研究で提案する予備処理プロセスを模擬したキルン型炭化・還元炉を用いて Fe_xO を準備した。図 3 に用いた装置の模式図を示す。装置は、試料層入部、回転加熱部、冷却部に分かれており、加熱部の反応間はインコネル性でありその他は SUS316 で製作されている。試料層入部は、内径 19.4mm の試料設置管と、外径 9.3mm の試料装入棒で構成されており、手動で任意の速度で試料(例:10mm 角の木材や数 mm の鉍石)を回転加熱部に投入することができる。回転加熱部の長さは 300mm であり、試料出口部には直径 8.4mm の穴を同心円上にあけたフィルターが設置されている。このフィルターは交換可能であり、複数のフィルターを用いた。反応管は 5.0~20.0rpm で回転させることができる。また、厚さ 3mm、高さ 15mm の羽を 2 枚取り付け、蓄熱体とともに試料が回転するようにした。試料が炭化・粉砕されるとメッシュを通り越し、冷却部に到達する。冷却部は、水冷ジャケット等で冷却されており、200°C 以下までの急冷を行うことが可能である。

作製した Fe_xO 試料の X 値を決定するため、格子定数の測定を粉末 X 線回折法により行い、Nelson-Riley 関数 $f(\theta)$ を用いて格子定数 a_0 を求めた。格子定数と酸素濃度(mass%O)の関係式(Levin et al., Trans. Metall. Soc. AIME,

236(1996)516.)から酸素濃度を求め、Fe_xO の X 値を決定した。

用意した Fe_xO と炭材を用いて、還元試験を実施した。炭材として、粒径を 53μm~150μm に調整した graphite を用いた。graphite 中の固定炭素と Fe_xO 由来の酸素のモル比(C/O)が 0.8 となるように秤量した後、遊星ボールミルにて 700rpm、900s の混合粉砕を実施した。15 分間の粉砕と 150s 以上の冷却過程を 1 サイクルとした。本研究では、粉砕回数を 4 回とした。混合粉砕した粉末を圧縮成型(成型圧力:98Mpa, 直径:10mm, 高さ:7±0.5mm)し、還元用の試料とした。

作製したコンポジットをチャンバー内に設置し、Ar-5%N₂ ガス(0.5L/min) 流通下で 1200°C まで試料の等速昇温加熱を行いコンポジットの還元を行った。なお、昇温速度は 10°C/min とした。実験中に排出されるガスはガスクロマトグラフにより CO, CO₂, N₂, O₂ を 90 間隔で測定し、発生した CO, CO₂ ガス量から還元率を算出した。なお、還元率は試料中の鉄がすべて 3 価、すなわち Fe₂O₃ であった時を 0 とした。

4. 研究成果

組成の異なる Fe_xO(X=0.910, X=0.927, X=0.936)を用いたコンポジットの昇温に伴うガス発生速度変化を図 3 に示す。発生ガス量の単位は、試料中の単位 Fe 重量あたりのモル量として示している。本実験で想定されるコンポジットの昇温に伴い検出されるガスは、間接還元反応により生成する CO₂ ガスと、発生した CO₂ ガスにより進行するガス化反応および固体の炭素との直接接触により進行する直接還元反応により発生した CO ガスである。X=0.936 では 750°C 付近から CO ガスが発生し始め、徐々にガス発生速度が増加した後、1000°C でピークを示す。X=0.927 および X=0.910 は 800°C 付近から発生し始め、970°C 付近でピークを示す。また、ピークでのガス発生速

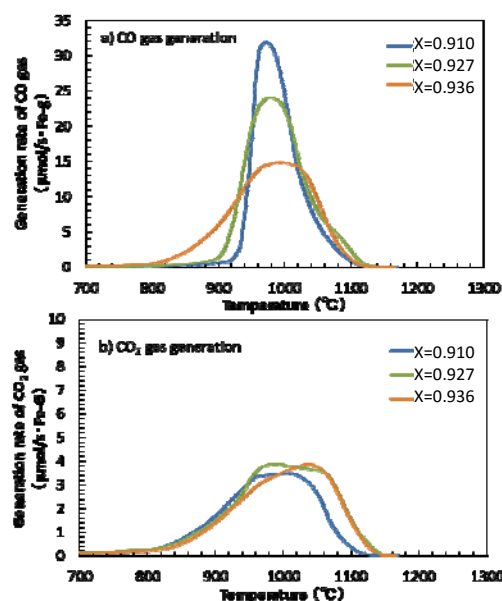


図 3 コンポジットからの CO および CO₂ ガスの発生挙動

度は X 値の低下とともに増加している。一方、CO₂ ガスの発生開始はほぼ同じであり、ピークを示す温度は X 値の低下とともに低温化している。しかし、そのピーク速度はほぼ一定である。言い換えると、ピークを示す温度域までは X 値が異なると排出されるガス組成も異なることを意味し、還元の進行が変わることを示唆している。

図4に各組成のFeOを用いたコンポジットの昇温に伴う還元率の推移を示す。実験前の還元率は、Xの値が大きいものほど1-2%高くなるものの、約30%である。また、還元率の傾きが大きく変化する前後の接線の交点の温度を還元開始温度と定義した。X値の増加に伴い還元の開始は低温化しており、それぞれの還元開始温度は約890°C、910°Cおよび950°Cである。これはX値の上昇に伴う金属Feの低温からの生成により、ガス化触媒作用が活性化するためと考えられる。一方、960°C付近からX=0.910およびX=0.927の還元進行が顕著である。そこで、還元過程におけるFeOの組成変化を確かめるため、実

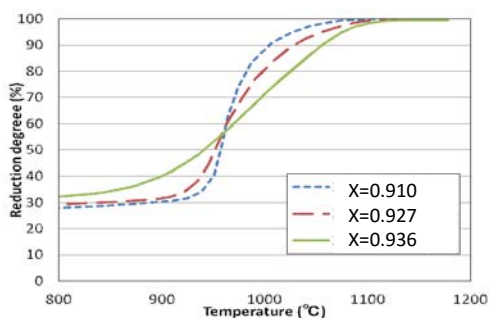


図4 固相反応法により作製したFe_xOを用いたコンポジットの還元率変化

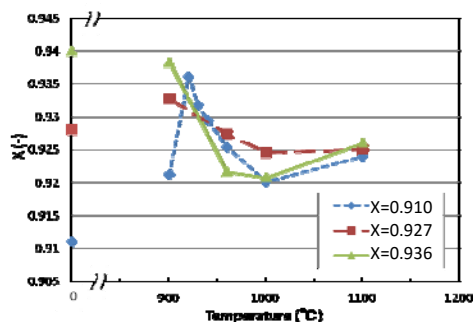


図5 還元に伴うFe_xOのX値の変化

験を中断したコンポジット内部の残留FeOの格子定数を求め、算出したX値の温度変化を図5に示す。X=0.910に着目すると、920°C付近ではコンポジット内部の残留FeOのX値の値が増加しており、その後は一転して減少し、1000°Cで最小値を示したのち、1100°Cで0.925に到達する。X=0.927とX=0.936は900°Cから徐々に減少し、1100°CではX=0.910とほぼ同じ値を示す。すなわち、初期のX値が異なっても、920°C以上では同様のX値すなわち組成変化をする。しかし、各試料の還元挙動は異なっていた。

還元挙動に大きな差が認められるX=0.936とX=0.910において還元機構の検討を行った。X=0.936コンポジットでは、900°Cでコンポジット

の外側から金属Feが生成していた。これはX=0.910に比べFeO表面でFe²⁺が飽和後に鉄が生成するまでの時間が短い(Mengら, 鉄と鋼, 88(2002) 483.)ことと一致する。また、XRDから金属Fe生成が認められた。したがって、温度の上昇に伴い金属Feの生成がトポケミカルに進行していると言える。

一方、X=0.910は異なる組織を示す。900°Cにおいては、コンポジットの外側にごく薄い鉄層が認められ、XRDからも同定されている。しかし、1000°Cにおいては、前者のような外側に生成した鉄層の成長は認められず、コンポジットの断面一様に微細な鉄粒子の生成が観察される。1050°Cでは一様に金属光沢が認められ、コンポジットの還元はほぼ完了していることが示唆される。すなわち、X=0.910では還元反応がコンポジット内部において均一に進行したと考えられる。そこで、試料温度変化を調査した。X=0.936コンポジットの表面温度は一定の速度で上昇していた。一方、X=0.910のコンポジットの表面温度は960°C付近で急激に低下していた。これは、X値が低い場合金属Fe生成までに時間を要するため吸熱を伴うガス化反応が低温では進行せず、960°Cに到達した時点でコンポジット全域において一斉に進行したためと考えられる。

一方で、X値が高いと金属Feは短時間で生成を開始する。また、コンポジットは外から加熱されており、わずかな温度分布が生じる。そのため、コンポジットの外側に金属Feは低温から生成する。結果として、ガス化反応は鉄の触媒効果により低温から進行する。そのため、反応は熱供給律速となり、トポケミカルに進行する。すなわち、金属Fe生成の時期と場所が反応機構を支配する要因となっていると考えられる。

このことから、X=0.936のコンポジットではガス化反応がゆっくりと進行し、コンポジット表面から金属Feが生成したため、還元反応はトポケミカルに進行すると思われる。一方、X-Lowのコンポジットでは960°C付近で一気にガス化反応が進行したためコンポジット全体で均一に還元反応が進行したことが示唆される。したがって、混合粉砕および組成の違いによりガス化反応の進行様式とコンポジットにおける金属Feの生成場所が異なるため、還元機構の違いが生じると考えられる。

図6に各方法で調製したFeOを用いたコンポジットの昇温に伴う還元率推移を示す。ここで、還元開始温度を還元率の傾きが大きく変化する

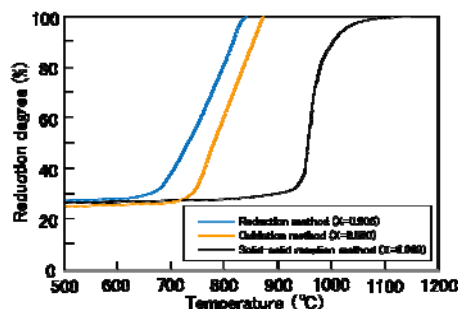


図6 様々な方法で作製したコンポジットの還元率変化

前後の接線の交点の温度と定義した。いずれのコンポジットにおいても、温度上昇と共に還元率は上昇している。しかし、還元開始温度を比較すると、還元法と酸化法が700°C前後であるのに対し、固相反応法では、約940°Cとなる。これは、還元法と酸化法により調製した Fe_xO と固相反応法により調製した Fe_xO の性状に大きな差異があることを示唆している。

酸化鉄の粒度の低下に伴い還元がより低温で進行すること(Murakami et al., ISIJ Int., 51(2011)1226.)が知られている。そのため、各方法で調製した Fe_xO の粒度が還元挙動に影響を与えた可能性がある。各方法で調製した Fe_xO 試料と graphite と混合粉碎した後の試料の粒度分布を測定すると、いずれの試料も混合粉碎により粒度が細かくなっていた。また、混合粉碎後の粒度は、還元法および酸化法と比較して固相反応法で調製した試料は粒度の低下が顕著に認められた。これは、調製方法により Fe_xO 試料の粉碎性に差が生じたことを示唆している。また、最も粒度の細かい固相反応法の還元が高温で進行していることから、本研究では粒度は還元挙動に大きな影響を与えなかったと考えられる。

混合粉碎後の試料のXRDプロファイルから得られた Fe_xO の半価幅(FWHM = Full Width at half maximum)求めたところ、固相反応法の場合と比較して、還元法と酸化法で得られた Fe_xO の半価幅が大きな値を示した。半価幅の増加は、結晶性の低下を反映している。したがって、固相反応法の場合と比較して、還元法と酸化法で調製した Fe_xO はより結晶性が低下していると考えられる。この結晶性の低下が、還元がより低温で進行した一因であると考えられる。

混合粉碎後の試料、特に Fe_xO の結晶性を評価するため、ラマン分光法を行った。得られたピーク形状を図7に示す。ピーク形状は、同一試料を用いても測定する場所によって大きなばらつきがあった。そのため、測定は同一試料の測定箇所を変えて15点行い、平均値をとった。既知データと比較すると、1200~1700 cm^{-1} が炭材由来のピーク、200~700 cm^{-1} が酸化鉄由来のピークをそれぞれ示している。しかし、常温での Fe_xO の測定は困難である(Faria et al., J. Raman Spectrosc, 28(1997)878.)ため、 Fe_xO 特有のピークが特定できない。そこで、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 標準試料と混合粉碎前の Fe_xO 試料の測

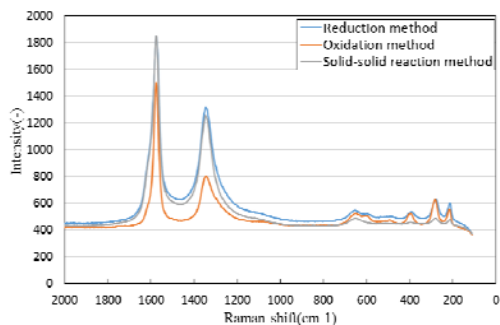


図7 様々な方法で作製した Fe_xO の今後粉碎後のラマンスペクトル

定を行い、試料中の Fe_xO 特有のピークの同定を試みた。しかし、 Fe_xO で認められたピークは、全て Fe_2O_3 および Fe_3O_4 で認められたピークと被っており、 Fe_xO 特有のピークは確認できない。 Fe_xO が常温で非安定物質であるため、測定に使用したレーザーにより酸化され、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 になった可能性がある。以上より、ラマン分光法による常温での Fe_xO の同定は困難であると考えられる。

graphiteの結晶性が還元挙動に及ぼす影響について検討する。graphiteのラマンスペクトルからは1580 cm^{-1} と1360 cm^{-1} にピークがあり、これらはそれぞれGバンド、Dバンドに起因する。Gバンドは通常の黒鉛構造、Dバンドは黒鉛構造に欠陥が導入した際の構造に起因すると考えられている。この二つのピーク間には、ランダム構造に起因するピークが隠れていることが知られている。本研究では、ピーク強度比 I_D/I_G を結晶構造の不完全性を示す指標(Karagiri, Tanso, 183(1998)168.)とした。ここで、 I_D 、 I_G は二つのピークの間には隠れているピークの強度、Gバンドの強度をそれぞれ示している。また、 I_D/I_G 値の低下は炭材の結晶性の低下を意味する。表1に各混合粉碎後試料中のgraphiteの I_D/I_G 値を示す。還元法と固相反応法と比較して、酸化法の I_D/I_G 値は小さい値を示した。よって、他の方法と比較して酸化法ではgraphiteの結晶性が高いと考えられる。結晶性の向上は反応性を低下させると考えられ、還元反応がより高温側へシフトすると考えられる。しかし、graphiteの結晶性が低下していた固相反応法の還元がより高温で進行していることから、今回の実験ではgraphiteの結晶性は還元挙動に大きな影響を与えなかったと考えられる。

これまで記述してきたように、調製方法により Fe_xO の粉碎性が異なる。粉碎性に影響を与える因子として、 Fe_xO 中の不純物が考えられる。そこで、 Fe_xO 中に含まれる不純物の特にC、N、Sを燃焼-赤外線吸収法、融解-赤外線吸収法にて分析を行った。

表2に各調製方法で調製した Fe_xO 中の炭素、窒素、硫黄濃度を示す。固相反応法と比較して、還元法と酸化法で調製した Fe_xO の炭素濃度は高くなっている。還元法と酸化法ではCO-CO₂ガス雰囲気下で Fe_xO を調製しているため、これらのガス中に含まれる炭素が Fe_xO 中に固溶したと考えられる。固溶した炭素は、還元反応に寄与すると考えられるが、最も濃度の高い酸化法でも234ppmであることから、還元に与える影響は小さいと考えられる。また、固溶強化

表1 混合粉碎後の graphite の I_D/I_G

| | Reduction method | Oxidation method | Solid-solid reaction method |
|-----------|------------------|------------------|-----------------------------|
| I_G | 1255 | 1042 | 1281 |
| I_D | 166 | 41 | 148 |
| I_D/I_G | 0.132 | 0.039 | 0.116 |

表2 Fe_xO 中の C, N, S 濃度 (ppm)

| | Reduction method | Oxidation method | Solid-solid reaction method |
|---|------------------|------------------|-----------------------------|
| C | 49 | 234 | 7 |
| N | 44 | 51 | 69 |
| S | 0 | 0 | 753 |

により Fe_xO の粉碎性に影響を与えると考えられる。固溶している元素濃度が高いほど粉碎されにくくなり、 Fe_xO の反応性が低下すると考えられる。しかし、最も炭素濃度の低い固相反応法が最も反応が高温で進行していることから、 Fe_xO 中炭素濃度が還元挙動に及ぼす影響は小さいと考えられる。

窒素濃度は調製方法によらずほぼ同じ値を示しているため、炭素濃度と同様に Fe_xO の還元挙動に及ぼす影響は小さいと推測される。

硫黄に着目すると、固相反応法で調製した Fe_xO のみ検出が認められた。硫黄の固溶源を明らかにするため、固相反応法に用いた Fe_2O_3 粉および Fe 粉中の硫黄濃度を測定したところ、それぞれ 1039ppm、および 43ppm であった。硫黄は両原料中に含まれており、特に Fe_2O_3 粉の硫黄濃度が高いことがわかる。したがって、固相反応法により調製した Fe_xO 中の硫黄は、主に Fe_2O_3 粉に由来するものと考えられる。

酸化鉄の還元には硫黄は悪影響を及ぼすことが知られている。 Fe_xO の硫黄濃度は 753ppm である。したがって、Fe-S 系状態図からは約 1000°C を超えると FeS の融液が生成すると判断できる。その融液が還元性生物である多孔質な Fe 層の気孔を潰す結果、融液が Fe_xO と CO ガスの接触を妨げると考えられる。これにより、約 1000°C 以上での還元速度が低下したと推測できる。

Fe_xO 中の硫黄の影響を検討するため、還元法で用いた低硫黄濃度の Fe_2O_3 顆粒を粉碎し、 Fe_2O_3 粉を作製した。これを用いて固相反応法より Fe_xO を調製し、還元実験を行った。その結果を、図 8 に示す。硫黄が固溶していた試料と比較して、還元温度が大幅に低下している。硫黄は鉄核の生成を妨げること(林ら 鉄と鋼, 71 (1985) 1311.) が知られており、今回の結果は硫黄の影響を反映していると思われる。また、還元法と酸化法と比較すると、固相反応法で調製した硫黄をほとんど含まない Fe_xO の還元挙動は、ほぼ同様の傾向を示している。以上より、 Fe_xO 中の硫黄は、 Fe_xO を用いた炭材内装鉄の還元挙動に大きな影響を与えることがわかった。また、この試料の半価幅を測定したところ、還元法および酸化法で調製した Fe_xO とほぼ同様の値を示した。これは、硫黄の固溶によりボールミルによる Fe_xO の結晶性低下を妨げていることを示唆している。以上より、本実験で行った調製方法の違いでは、還元挙動に大きな影響は与えないと考えられる。

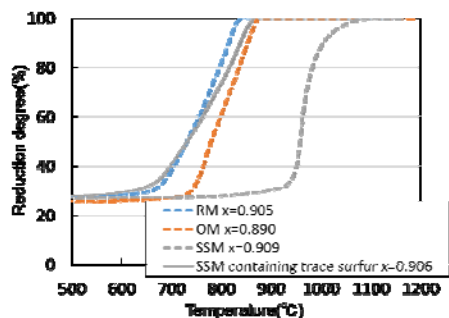


図 8 還元に伴う S 含有有無のコンポジットの還元率変化

図 9 にヒノキ材とゲーサイト鉄石を 800°C に予備加熱したキルンに投入し、10 および 30min 経過後に得られた酸化鉄の XRD を示す。いずれの条件においても、マグネタイトが得られた。すなわち、炭化と同時に還元は進行している。しかし、当初期待していた Fe_xO までの還元は進行しなかった。

炉内の温度分布を測定したところ、キルン出口付近の温度が 500°C を下回っていた。そのため、仮にキルン内で Fe_xO が生成していたとしても、キルン出口付近で分解されてしまうことが判明した。そこで炉内温度を 900°C にあげて実験をしたところ、 Fe_xO の存在が確認された。すなわち、炉内温度分布を調整すれば、本方法で Fe_xO とバイオマスチャーの混合物が得られると考えられる。

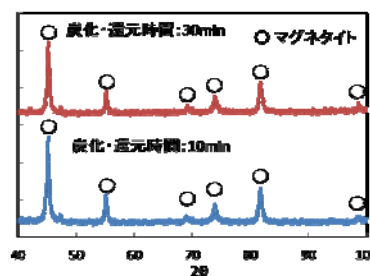


図 9 キルン型炭化・還元炉で作製した Fe_xO とバイオマスチャーの混合物の XRD

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 1 件)

C. Funada, T. Murakami, and E. Kasai, "Reduction Mechanism of Fe_xO -Graphite Composite under Elevating Temperature", ISIJ International, 56(2016)233-238. 査読あり

DOI:

<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJNT-2015-488>

[学会発表] (計 1 件)

村上太一、船田千城、葛西栄輝、「 Fe_xO と Graphite を用いた炭材内装鉄の昇温還元挙動」日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、2015.3.18-20、東京大学、東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 連携研究者

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