

平成 27 年度 エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 若手研究員等研究助成 報告書

研究テーマ名：高強度・高反応性製鉄原燃料の新規製造法の開発	研究室名：エネルギー変換システム設計 氏名：望月友貴
-------------------------------	-------------------------------

1. 研究成果の概要

1.1 緒言 製鉄プロセスでのエネルギー消費と CO₂ 排出量の削減のためには、高炉内の熱保存帯の低温化が有効と考えられている。そのため迅速還元可能な製鉄原料の製造が重要である。一方、Fe₂O₃ から Fe₃O₄ への還元時に生じる粉化現象は、高炉内の通気性を損なう原因となるため、低還元粉化性の原料の製造も重要である。そのような製鉄原料の製造法の一つに化学気相浸透 (CVI, Chemical Vapor Infiltration) 法による炭素内装鈹の製造が検討されている^{1,2)}。CVI 法は、褐鉄鈹の加熱時に形成される細孔内に炭素資源由来のガス状タールを含む熱分解ガスを CVI 処理し、炭素物質を析出させる手法であり、得られる酸化鉄/炭素複合体は Fe₃O₄ と C の接触性が良好なため、コークスを用いる従来法と比べ還元が低温で進行することから^{1,2)}、既存の高炉や焼結機の原料の一部代替となりうる可能性がある。しかし、CVI 法では細孔内への炭素充填量は約 5 wt%-dry と低く、その還元反応は FeO までに留まり、強度は元の試料と変わらない点が課題として挙げられる^{1,2)}。そこで本研究では、炭素導入量の増大と酸化鉄-炭素物質間の接触性の更なる向上のため、石炭乾留タールの含浸あるいは気相蒸着法により褐鉄鈹の細孔内に炭素物質が密に充填した複合体を調製し、そのキャラクターゼーションと還元反応性の評価を行うことを主な目的とした。

1.2 実験 試料には、粒子径が 3.0~4.0 mm のインドネシア産の褐鉄鈹 (IL) を使用した。その化学組成は Fe, 43; Si, 3.2; Al, 1.8; Ni, 1.1; Mg, 0.6 wt%-dry であった。炭素源には、実機コークス炉から回収したタール (C, 91; H, 5.3; N, 1.1; S, 0.5 wt%-dry) を用いた。含浸法による複合体の調製では、先ず IL とタールを室温にて重量比 0.1~4.0 で混合し、次に He 中 500 °C で熱処理した。気相蒸着法による複合体の調製には、タールの熱分解部とガス状タールの気相蒸着部から成る石英製反応器を使用した。まず、反応管上部から He とともに、タールとトルエンの混合溶液 (重量比 1:1) を送液ポンプにて 0.4 mL/min で熱分解部の石英ウール上に滴下し、350~700 °C で熱分解した。尚、トルエンはタールの粘性の増加ならびに低分子タール成分のモデルとして使用した。次に、発生したガス状タール含有熱分解ガスを反応管下部に充填した 3.0 g の IL 上に供給し、350~600 °C で 10~240 min 処理した。両手法で得られた試料は、石英製固定床反応器を使用して、He 中 10 °C/min で 1000 °C まで加熱し 30 min 保持し、この過程で生成する CO・CO₂・CH₄ と H₂O を各々マイクロ GC とガスモニターで分析した。還元率は、複合体中の酸化鉄と加熱過程での発生する CO、CO₂、H₂O 生成量の O 含有量から算出した。加熱前後の試料のキャラクターゼーションは元素分析、N₂ 吸着、XRD、TG、SEM-EDS、圧縮試験法 (JIS M 8718) で行なった。

1.3. 結果と考察 入手した IL を He 中で単独加熱すると IL が元々有する 2 nm 前後の細孔径ピークの強度は、350 °C から増加し 500 °C で極大値を示した後、温度の増加に伴い低下し 1000 °C で消失した。IL の表面積 (S_{BET}, 80 m²/g) と細孔容積 (V_{BH}, 0.15 cm³/g) 値は 250 °C 以上から増加し、前者は 350 °C、後者は 500~800 °C で極大値 (130 m²/g, 0.23 cm³/g) を示した後に減少した。また、IL 中の α-FeOOH は加熱により Fe₂O₃ に変化した。

含浸法で調製した試料の細孔径分布に及ぼすタール混合比の影響を調べたところ、混合比 0.1 で 2 nm 前後の細孔径ピークの低下と 2~10 nm の細孔の減少が認められ、後者は混合比 0.5 で大きく低下し、1.0 以上ではいずれも完全に消失した。S_{BET} と V_{BH} 値は混合比の増加に伴い減少し、混合比 1.0 以上で各々 < 1 m²/g と < 0.01 cm³/g となり、この時の鉄の形態は Fe₃O₄ であった。IL とタールを別々に TG 分析に供したところ、それらの重量減少速度は 250 °C 前後にピークを与え、重量減少は 300~500 °C で終了した。従って、複合体調製時に含浸したタールの一部が加熱時に細孔内に移行し保持され、この過程で Fe₂O₃ の還元が生じるものと推測される。

タール熱分解温度を 350~700 °C、気相蒸着温度を 350~600 °C に変化させ、60 min 処理した試料の細孔径分布と S_{BET}、V_{BH} 値を調べたところ、いずれの条件においても処理前の試料中で認められた 2 nm 前後の細孔径ピーク強度は大きく低下もしくは消失した。また、試験したいずれの条件でも S_{BET} と V_{BH} 値は大きく低下したが、それはタール熱分解温度 700 °C、気相蒸着温度 350 °C で最も小さかった。この時の鉄の形態を XRD にて調べた結果、気相蒸着温度 350 °C では熱分解温度に関わらず、その形態は Fe₂O₃ と Fe₃O₄、気相蒸着温度 500 °C では Fe₃O₄ 単一相であり、加熱脱水した IL 中の Fe₂O₃ の還元が認められた。一方、気相蒸着温度を 600 °C にすると熱分解温度 600 °C では Fe₃O₄ のシグナルは大きく低下し、FeO、α-Fe、Fe₃C の生成が観測された。また、熱分解温度 700 °C では α-Fe の強度が大きくなり、Fe₃C の強度が低下するとともに、FeC に帰属するピークが出現した。上記条件下で調製した試料の炭素含有量と圧潰強度を調べた結果、S_{BET} と V_{BH} 値が最も低下したタール熱分解温度 700 °C、気相蒸着温度 350 °C で C 量は 30 wt%-dry、強度は IL の < 0.5 daN から 2.2 daN に増加したのに対して、その他の条件下では各々 10~25 wt%-dry と 0.7~1.5 daN の範囲にあった。この結果は、細孔内に炭素物質を密に充填可能な最適条件はタール熱分解温度 700 °C、気相蒸着温度 350 °C である事を示している。

次に、炭素含有量と圧潰強度に及ぼす含浸法のタール混合比と最適化した気相蒸着条件下での処理時間の影響を調べた結果を図 1 に示す。C 量は、タール混合比 1.0 と気相蒸着処理時間 60 min まで直線的に増加し、混合比 4.0 と処理時間 240 min までに 50 wt%-dry に達した。圧潰強度はタール混合 0.5、処理時間 30 min までほぼ一定であったが、混合比 3.0 と処理時間 240 min までに大きく増加し 10 daN に達した後、ほぼ一定となった。気相蒸着時間に伴う細孔径プロファイルの変化を調べたところ、処理時間 10 min までに試料中の 2 nm 前後の細孔径ピークの強度は大きく低下し、2~50 nm の細孔も減少した。メソ孔は 60 min までにほぼ完全に消失し、この様な細孔性状の変化は含浸法と類似した。そのため、含浸法と気相蒸着法のいずれにおいても、タール由来の炭素物質は熱処理した IL のメソ孔に優先的に析出し、その後メソ孔以上の細孔に炭素物質が充填する過程で強度が発現するものと推測される。C 量と圧潰強度の関係を調べた結果、前者の値が 30 wt%-dry を超えると強度は C

量の増加に伴い直線的に増加し、50 wt%-dry で 10 daN に達した。この値は既存高炉で使用されるコークス (Drum Index, $DI^{50} = 51 \sim 88$) の同粒径の試料の強度 (7~13 daN) に匹敵した。含浸法と気相蒸着法で調製した複合体の粒子内部の炭素分布を SEM-EDS 分析で調べたところ、C は粒子表面に多く存在するものの内部にも均一に存在した。析出した C をアモルファス-C と仮定し、500 もしくは 350 °C で熱処理した IL の細孔容積から算出した充填可能な理論炭素量は 39~43 wt% であり、実測した C 量はこれら値を上回った。このことから、本手法により褐鉄鉱の細孔内にタール由来の炭素物質が完全充填した高強度の炭素内装鉱を製造可能である事が明らかとなった。

含浸法と気相蒸着法で調製した試料の還元反応性を明らかにするため、複合体の He 加熱時の CO、CO₂、H₂O の生成速度を調べた。その結果、いずれの試料においても上記ガス種は 500 °C 前後から生成し、その速度プロファイルは 800 °C 付近にピークを与えた。CO₂ と H₂O の生成は 850~1000 °C でほぼ完了するのに対し、CO は 1000 °C での保持過程でも若干生成し、それらの発生量は CO₂ < H₂O < CO の序列となった。加えて、600 °C 前後では少量の CH₄ も検出された。それ故、複合体中の酸化鉄の還元は主に C との直接反応により起こるが、一部は加熱時に生成する H₂、CH₄、CO との反応に依る可能性がある。複合体中の O 量と加熱時の CO、CO₂、H₂O の生成量から算出した還元挙動を図 2 に示す。いずれの複合体においても還元率は 1000 °C までに >95% に達する一方、500 °C まで単独加熱した IL へのコークス混合試料とダストから調製したコークス由来の C を含むコールドボンドペレット (DP) の還元率は各々 5% と 20% に留まり、本複合体は高反応性を有することが見出された。

次に、加熱時の Fe の化学形態変化を明確にするため、複合体を各温度まで加熱処理した試料の XRD 測定を行った結果、複合体中に元々存在した Fe₂O₃ もしくは Fe₃O₄ は 700 °C までに一部が FeO と炭化鉄となり、CO・CO₂・H₂O 生成速度が極大となる 800 °C では FeO とともに金属鉄と炭化鉄の強い回折シグナルが現れ、900 °C 以上では後者 2 種が支配的な形態となることを見出された。

加熱時の複合体の圧潰強度の変化を調べた結果を 500 °C で脱水処理した DP の結果とともに図 3 に示す。DP では 500 °C から強度低下が認められたのに対して、含浸ならびに気相蒸着法で調製した複合体の強度は 700 °C まで維持され、800~900 °C で減少が観測された。強度低下が認められる 700~800 °C は、ガス状含 O 化合物の脱離が進行し、 α -Fe が支配的となる温度域である。この強度が低下する 800 °C 加熱の試料の細孔性状を調べたところ、2 nm 前後の細孔径ピークの復元が認められ、それは温度の増加に伴い増加した。このことから、強度低下は加熱過程での酸化鉄/炭素物質の接触界面における直接還元による C 消費に基因するのかもしれない。一方、上述した様に 800 °C は金属鉄の生成が顕著となる温度域であるため、本手法で調製した複合体は低温での還元粉化を抑制可能かつ金属鉄生成まで強度を維持可能と言え、これらの結果は、本複合体は既存高炉での製鉄原料の代替原料となりうる可能性を示唆している。

4. まとめ タールの含浸法ならびに気相蒸着法により褐鉄鉱の細孔内にタール由来の炭素物質が完全充填した高強度かつ高反応性の炭素内装鉱を製造できることが明らかとなった。

参考文献 1) Hosokai S et al, *Energy Fuels*, 2012, 26, 7274. 2) Cahyono RB, et al, *Energy Fuels*, 2013, 27, 2687.

2. 研究成果発表リスト (口頭発表・論文等)

① 既発表

② 発表予定 : ACS Publication, *Energy Fuels* 投稿中、Elsevier, *Fuel Processing Technology* 投稿予定

3. 研究結果のプロジェクト研究等への活用・展開予定 : 本成果で得られる炭素含有量が 50wt%-dry 以上の炭素内装鉱は高炉原料のみならずその他の製鉄法の原燃料としても使用可能であり、その製造と使用は低品位の鉄鉱石/炭素資源産出国においてが望ましいと考えられることから、本成果を国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) と独立行政法人国際協力機構 (JICA) の地球規模課題対応国際科学技術協力 (SATREPS) 等の申請に活用する予定である。

4. 特記事項

注 : 全体で 2 ページ以内であれば枠の大きさを変更可。

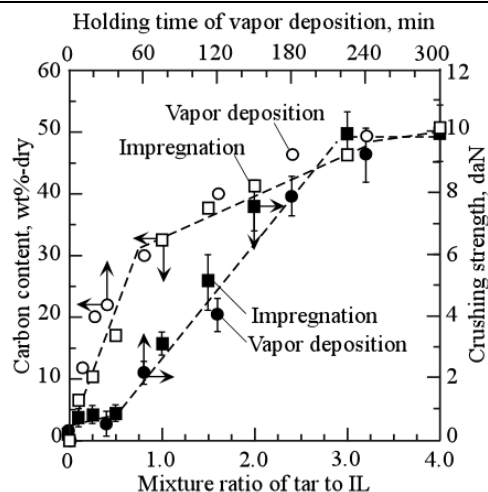


図 1 含浸法と気相蒸着法で調製した複合体の C 含有量と圧潰強度に及ぼすタール混合比と処理時間の影響

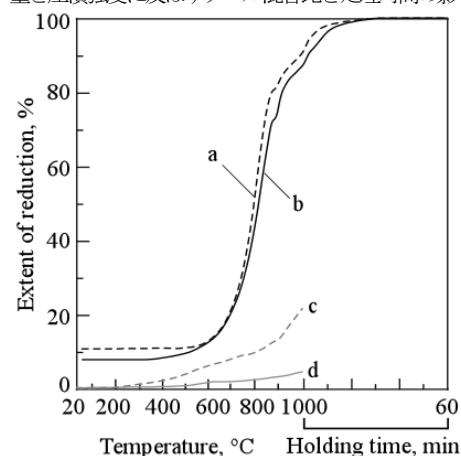


図 2 含浸法 (a) と気相蒸着法 (b) で調製した複合体ならびに脱水 DP (c) と脱水 IL とコークス混合試料 (d) の He 加熱時の還元挙動

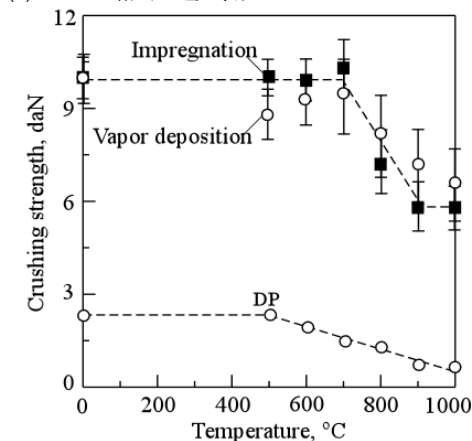


図 3 含浸法、気相蒸着法で調製した複合体ならびに脱水 DP の圧潰強度の温度依存性