

# 資源の高度利用・環境保全のためのプロセス研究

Process Engineering Research for Advanced Resource Utilization and Environmental Conservation



教授 村上 太一  
Professor  
Taichi Murakami

当研究室では、鉄鋼をはじめとする波及効果の大きな基幹金属（鉄鋼や非鉄金属）素材を対象に、高温プロセスを用いた製錬のカーボンニュートラル化などに関する研究を推進している（Fig. 1）。例えば、水素製鉄用原料の炉内での劣化メカニズムの解明とその抑制手法の開発、製鉄プロセスの排出ガスを回収・改質し、固体炭素として再利用する新奇炭素循環製鉄法の開発、高炉装入原料の塊成手法である焼結プロセスにおける低炭素操業法の開発や品質改善などを実施している。また、ポーラス金属の製造技術などの材料プロセッシングに関する研究も行っている。

The laboratory has investigated carbon neutralization of smelting processes using high-temperature processes for key metallic materials with large ripple effects (e.g., iron and steel) and nonferrous metals (Fig. 1). For example, our lab seeks to understand the degradation mechanism of raw materials for hydrogen ironmaking and to develop its suppression method, advance the carbon recycling ironmaking process that recovers and reforms exhaust gas to solid carbon, develop low-carbon operation methods, and improve quality in the sintering process, which agglomerate the raw materials for a blast furnace. Our lab also focuses on materials processing, such as production technology for porous metals.

## 新規炭素循環製鉄プロセス (CRIP-D) の開発

鉄鋼業は CO<sub>2</sub> 排出実質ゼロという課題を有している。その一つの解決方法は、鉄鉱石の還元材として水素を利用することにある。しかし、水素製鉄実現にはたくさんの課題がある。さらに、炭素は溶融鉄炭素合金を精錬することで製造される鋼にとって欠かすことができない元素である。CO<sub>2</sub> の分離回収と利用を想定した製鉄プロセスが検討されているが、これらにも様々な課題がある。CO<sub>2</sub> 排出ネットゼロを実現する鋼の需要を満足させるためには、新たな炭素循環製鉄の開発が必要である。

本研究では、排ガスから回収した炭素と鉄鉱石を用いたコンビナートを原料とした Fig.1 に示す新たな炭素循環製鉄プロセス (CRIP-D) を提案している。CRIP-D プロセスでは、製鉄プロセスから排出される CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ガスを回収し、水素を添加して水性ガス逆シフト反応を繊維状多孔質鉄を触媒として進めることにより、CO リッチガスを製造する。脱水した後、同多孔質鉄に固体炭素を析出させることで回収する。回収した固体炭素を還元材および浸炭材として用い、銹鉄を製造する。そこで、CRIP-D のベースと

## Development of a New Carbon Recycling Ironmaking Process Using Deposited Carbon-Iron Ore Composite (CRIP-D)

The iron and steelmaking industry focuses on neutralizing CO<sub>2</sub> emissions. One solution involves using hydrogen as a reducing agent for iron ore. However, there are many technical issues to realize hydrogen ironmaking process. Furthermore, carbon is an essential element as primary steel is produced by refining molten carbon-saturated iron (hot metal). Ironmaking processes applying CO<sub>2</sub> capture and utilization have been suggested while they are limited to the reduction process. To satisfy the demand for primary steel production with net-zero CO<sub>2</sub> emissions, the development of a new carbon recycling ironmaking process capable of producing hot metal is required.

This study proposes a carbon recycling ironmaking process using deposited carbon-iron ore composite (CRIP-D) as shown in Fig. 1. In the CRIP-D process, CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas emitted from the iron- and steelmaking process is recovered, and hydrogen is added to produce CO-rich gas by proceeding with the water gas reverse shift reaction using porous iron whisker as a catalyst. After dehydration, it is recovered by depositing solid carbon on the porous iron. The recovered solid

なるプロセスのうち、ガスからの固体炭素回収および回収炭素による溶銹製造について検討した。

Fig. 2 に繊維状多孔質鉄とペレットの水素還元鉄への CO ガスによる炭素析出量の時間変化を示す。水素還元鉄ペレットよりも繊維状多孔質鉄を用いた方が炭素回収速度は大きい。これは、繊維状多孔質鉄の優位性を示している。

Fig.3 に回収炭素を用いた炭材内装銹 (DCIC) の不活性雰囲気での等速昇温還元挙動を示す。比較のため、石炭を用いた炭材内装銹 (CIC) の結果も示す。CIC では、低温で発生する揮発成分由来の還元性ガスにより還元が進行するが、すぐに停滞し、還元完了には 1300°C までの加熱を要する。一方、DCIC では 700°C から還元が進行し、900°C で還元が終了する。また、CIC は 1300°C まで加熱してもその形状は維持されていたが、DCIC は数 mm の粒状鉄が生成した。このことは、回収した固体炭素を用いると、低温高速製鉄が可能であることを意味している。

## 鉄鉱石焼結銹中の銹物相の被還元性評価

主要な製鉄原料である鉄鉱石焼結銹は、様々な銹物で構成されている。その主要相が SFCA と呼ばれる人工銹物であり、これは多種多様な構造 (SFCA-0 や SFCA-I など) と組成を持つことが知られている。一方で、その被還元性は焼結銹の気孔構造の影響を排除できない結果しか報告されていない。本研究では試薬で合成した SFCA の被還元性の調査を実施した。

Fig.4 に高温 X 線回折を用いた SFCA-0 の CO-CO<sub>2</sub> および CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O による昇温還元に伴う回折ピークの減衰率の変化を示す。600°C 付近から SFCA の還元が進行している。また、H<sub>2</sub> 系ガスが入るとより高速に還元が進行する。Fig.5 に 800°C に到達時点での SFCA の回折ピーク減衰率と SFCA 中の Fe 濃度の関係を示す。同じ Fe 濃度の SFCA-0 と SFCA-I では後者の方が被還元性は高いことがわかる。

carbon is used as reducing and carburizing agents to produce pig iron. In this study, therefore, carbon recovery from the gas and hot metal production using deposited carbon, which are major processes in CRIP-D, were examined.

Fig. 2 shows changes in carbonization degree in the porous iron whisker and hydrogen-reduced iron pellet by CO gas with the reaction time at 600 °C. The carbonization rate using the iron whisker is larger than that using the iron pellet. It indicates that iron whisker has an advantage as a substitute for carbonization.

Fig. 3 shows the reduction behavior of deposited carbon-iron ore composite (DCIC) under inert gas flow. For comparison, the result of a coal-iron ore composite (CIC) is also shown. In the case of CIC, reduction proceeds due to volatile matter generated at a low temperature, but it stagnates and requires heating up to 1,300°C to complete the reduction. In the case of DCIC, on the other hand, reduction starts at 700 °C and ends at 900 °C. In addition, the CIC maintained its shape even when heated to 1,300 °C, but the DCIC produced several millimeters of melted iron. This means that low-temperature and rapid ironmaking is possible using the deposited carbon.

## Evaluation of Reducibility of Mineral Phase in Iron Ore Sinter

Iron ore sinter, which is the main raw material for ironmaking, is composed of various minerals. The major phase is an artificial mineral called SFCA, which is known to have a wide variety of structures and compositions (e.g., SFCA-0 and SFCA-I). On the other hand, it has only been reported that its reducibility cannot be ruled out due to the influence in the pore structure of sinter. In this study, the reducibility of SFCA synthesized using reagents was evaluated.

Fig. 4 shows the change in the residual fraction of the diffraction peak of SFCA-0 under elevating temperature reduction by CO-CO<sub>2</sub> and CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas using high-temperature X-ray diffraction. The reduction of SFCA-0 is progressing from around 600°C. In addition, when H<sub>2</sub> gas is utilized, the reduction rate is larger. Fig. 5 shows the relationship between the diffraction peak decay rate of SFCA at 800°C and the concentration of Fe in SFCA. When Fe concentrations in SFCA-0 and SFCA-I are the same, reducibility of the latter is high.

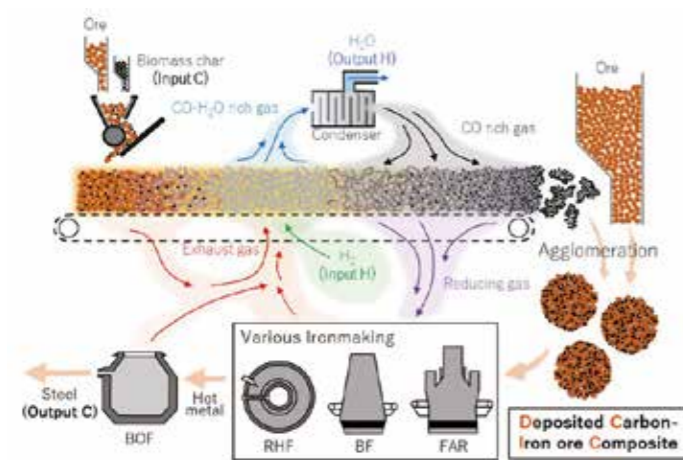


Fig. 1 Conceptual diagram of Carbon Recycling Ironmaking Process using Deposited carbon-iron ore composite (CRIP-D).

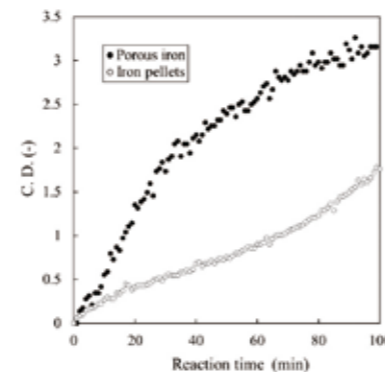


Fig. 2 Changes in carbonized degree with carbon deposition reaction time comparing with the case in iron pellets.

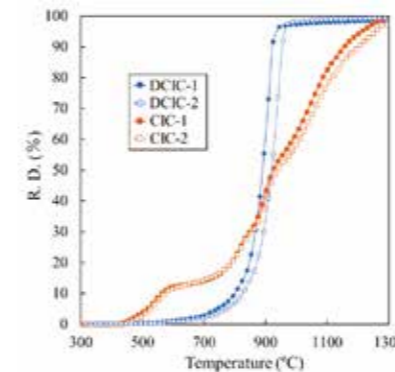


Fig. 3 Changes in reduction degree obtained for deposited carbon-iron oxide composites (DCIC) and fossil fuel derived carbon-iron oxide composites (CIC) with temperature.

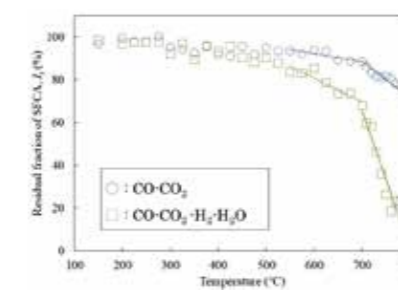


Fig. 4 Change in the intensity ratio of residual SFCA reduced by CO-CO<sub>2</sub> and CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gases with temperature.

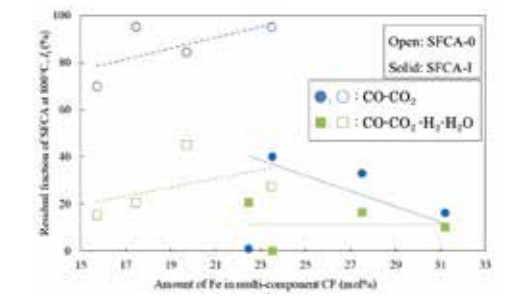


Fig. 5 Effect of amount of Fe in SFCA on the residual fraction of SFCA-0 and SFCA-I reduced by CO-CO<sub>2</sub> and CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gases heated up to 800°C.