

# ガス状タールの気相蒸着による低品位鉄鉱石からの炭素内装鉱の製造

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

准教授 坪内直人

## 1. 緒言

製鉄プロセスでのエネルギー消費と CO<sub>2</sub> 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、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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) 法による炭素内装鉱の製造が検討されている<sup>1,2)</sup>。CVI 法は、褐鉄鉱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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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<sup>1,2)</sup>、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である<sup>1,2)</sup>。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、石炭乾留タールの気相蒸着法により褐鉄鉱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を明らかにすることを主な目的とした。尚、気相蒸着法で調製した複合体との比較のために、含浸法で調製した複合体の特性評価も行なった。既往の報告に従えば、褐鉄鉱と軟化熔融炭素質物質の混合物を加熱することで完全還元可能な炭素内装鉱を製造可能である<sup>3,4)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 試料

試料には、粒子径が 3.0~4.0 mm のインドネシア産の褐鉄鉱 (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。

### 2. 2. 炭素内装鉱の調製

2. 2. 1. 含浸法：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、次いで He 中 500°C で熱処理した。

2. 2. 2. 気相蒸着法：気相蒸着法による複合体の調製には、図 1 に示す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 3.0g の IL 上に供給し、350~600°C で 10~240min 処理した。

### 2. 3. 還元反応性とキャラクタリゼーション

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 まで加熱後 30min 保持し、この過程で生成する CO・CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O 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発生する CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 生成量の O 量から算出した。加熱前後の試料のキャラクタリゼーションは元素分析、N<sub>2</sub> 吸着、XRD、TG、ラマン分光、SEM-EDS、圧縮試験法 (JIS M 8718) で行なった。

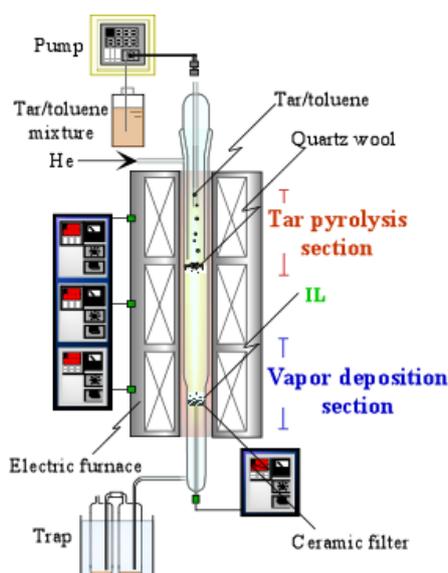


図 1 蒸着実験装置の概略

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 褐鉄鉱の細孔性状の変化

表 1 に入手した IL を He 中で単独加熱した時の表面積、細孔容積、鉄形態の温度変化のまとめを示す。入手した IL が元々有する 2nm 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 ( $S_{BET}$ , 75m<sup>2</sup>/g) と細孔容積 ( $V_{BJH}$ , 0.15cm<sup>3</sup>/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 (140m<sup>2</sup>/g, 0.23cm<sup>3</sup>/g) を示した後に減少した。また、IL 中の  $\alpha$ -FeOOH は加熱により Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化した。

表 1 He 中で褐鉄鉱を加熱した時の表面積、細孔容積、鉄形態の温度変化

	Temperature, °C										
	IL	200	300	350	400	500	600	700	800	900	1000
$S_{BET}, m^2/g^a$	75	80	135	140	130	115	90	70	45	35	20
$V_{BJH}, cm^3/g^b$	0.15	0.15	0.18	0.20	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22	0.18	0.13
Fe form <sup>c</sup>	FeOOH			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							

<sup>a</sup> Calculated by , <sup>b</sup> Calculated by , <sup>c</sup> Determined by XRD.

### 3. 2. 含浸法で調製した炭素内装鉱の細孔性状の変化

図 2 に、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結果を示す。混合比 0.1 で 2nm 前後の細孔径ピークの低下と 2~10nm 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  $V_{BJH}$  値は混合比の増加に伴い減少し、混合比 1.0 以上で各々  $<1m^2/g$  と  $<0.01cm^3/g$  となり、この時の鉄の形態は  $Fe_3O_4$  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  $Fe_2O_3$  の還元が生じるものと推測される。

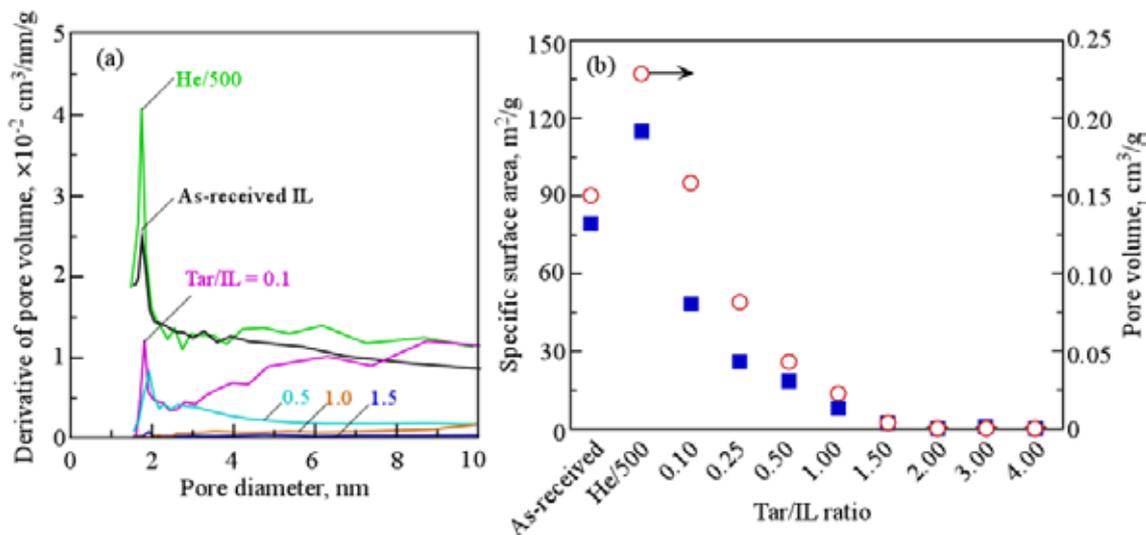


図 2 含浸法で調製した試料の細孔径分布 (a) と表面積、細孔容積 (b) の変化に及ぼすタール混合比の影響 Reprinted with permission from Ref.[5]. Copyright 2016, American Chemical Society.

### 3. 3. 気相蒸着法で調製した炭素内装鉱の細孔性状と鉄形態の変化

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、60min 処理した試料の細孔径分布と  $S_{BET}$ 、 $V_{BJH}$  値を調べるところ、いずれの条件においても処理前

の試料中で認められた 2nm 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  $S_{\text{BET}}$  と  $V_{\text{BJH}}$  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 にて調べた結果を図 3 に示す。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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、気相蒸着温度 500°C では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単一相であり、加熱脱水した IL 中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のシグナルは大きく低下し、 $\text{FeO}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$  の生成が観測された。また、熱分解温度 700°C では  $\alpha\text{-Fe}$  の強度が大きくなり、 $\text{Fe}_3\text{C}$  の強度が低下するとともに、 $\text{FeC}$  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を図 4 に示す。 $S_{\text{BET}}$  と  $V_{\text{BJH}}$  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 30wt%-dry、強度は IL の < 0.5daN から 2.2daN に増加したのに対して、その他の条件下では各々 10~25wt%-dry と 0.7~1.5daN 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。

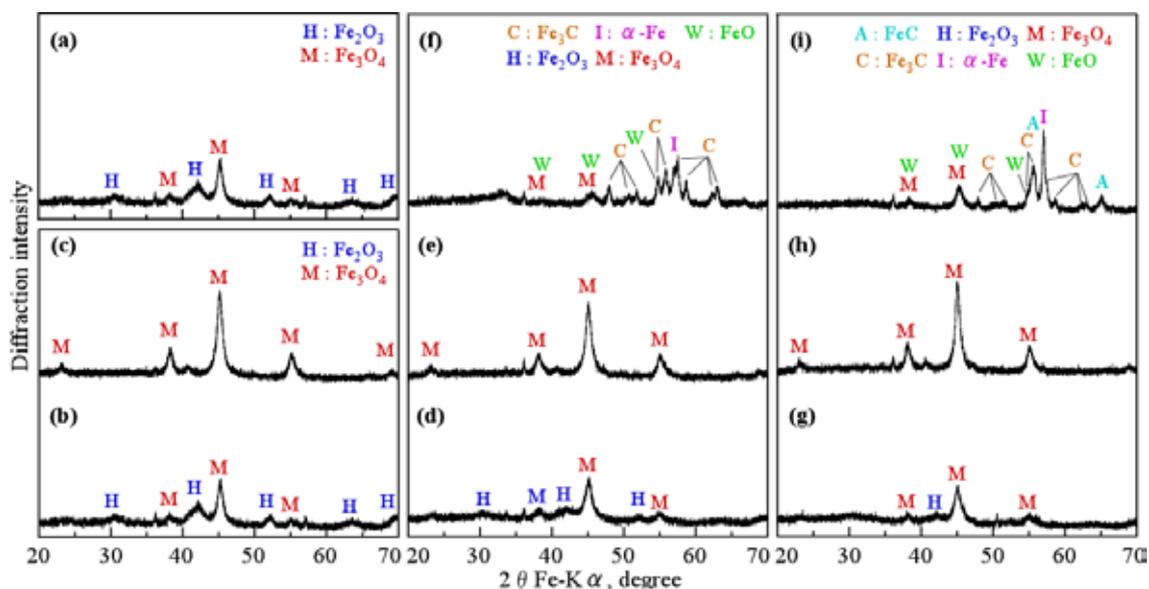


図 3 タール熱分解温度を 350~700°C、気相蒸着温度を 350~600°C に変化させ、60 min 処理した試料の XRD プロファイル: タール熱分解温度-蒸着温度 (a) 350-350, (b) 500-350, (c) 500-500, (d) 600-350, (e) 600-500, (f) 600-600, (g) 700-350, (h) 700-500, (i) 700-600. Reprinted with permission from Ref.[5]. Copyright 2016, American Chemical Society.

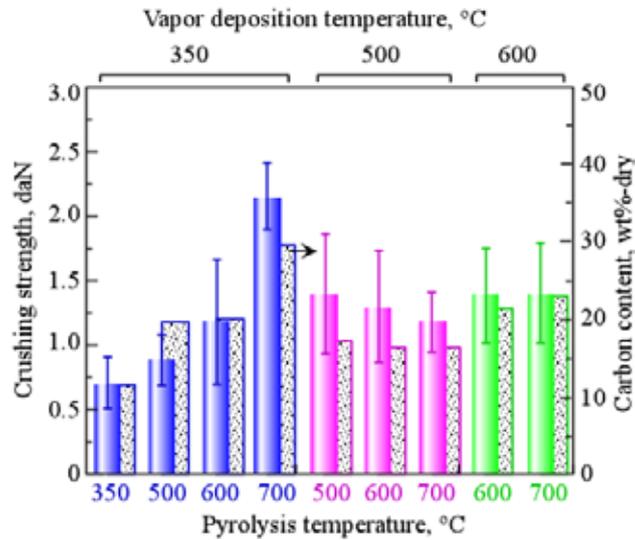


図4 図3に対応する調製した複合体の圧潰強度と炭素含有量

### 3. 4. 炭素含有量と圧潰強度の変化

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5に示す。C量は、タール混合比1.0と気相蒸着処理時間60minまで直線的に増加し、混合比4.0と処理時間240minまでに50wt%-dryに達した。圧潰強度はタール混合0.5、処理時間30minまではほぼ一定であったが、混合比3.0と処理時間240minまでに大きく増加し10daNに達した後、ほぼ一定となった。

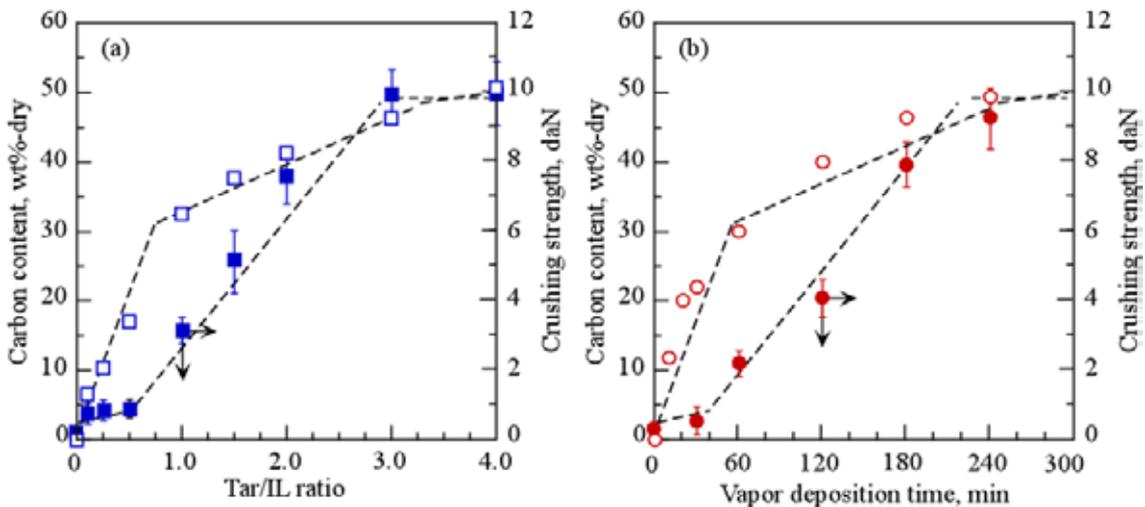


図5 炭素量と圧潰強度に及ぼす含浸法のタール混合比 (a) と蒸着時間 (b) の影響

図6は、図5に対応する圧潰強度と炭素含有量の関係を調べた結果である。C量と圧潰強度の関係を調べた結果、前者の値が30wt%-dryを超えると強度はC量の増加に伴い

直線的に増加し、50wt%-dry で 10daN に達した。この値は既存高炉で使用されるコークス (Drum Index,  $DI^{150}_6 = 51 \sim 88$ ) の同粒径の試料の強度 (7~13daN) に匹敵した。

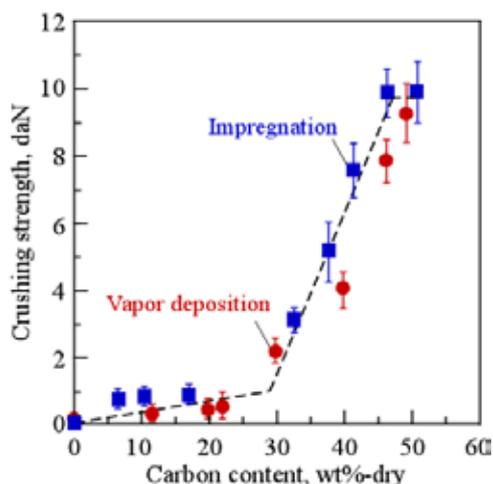


図6 図 5 に対応する圧潰強度と炭素含有量の関係 Reprinted with permission from Ref.[5]. Copyright 2016, American Chemical Society.

図 7 は気相蒸着時間に伴う細孔径プロファイルの変化を示す。処理時間 10min までに試料中の 2nm 前後の細孔径ピークの強度は大きく低下し、2~50nm の細孔も減少した (図 7a)。メソ孔は 60min 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 (図 2)。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。

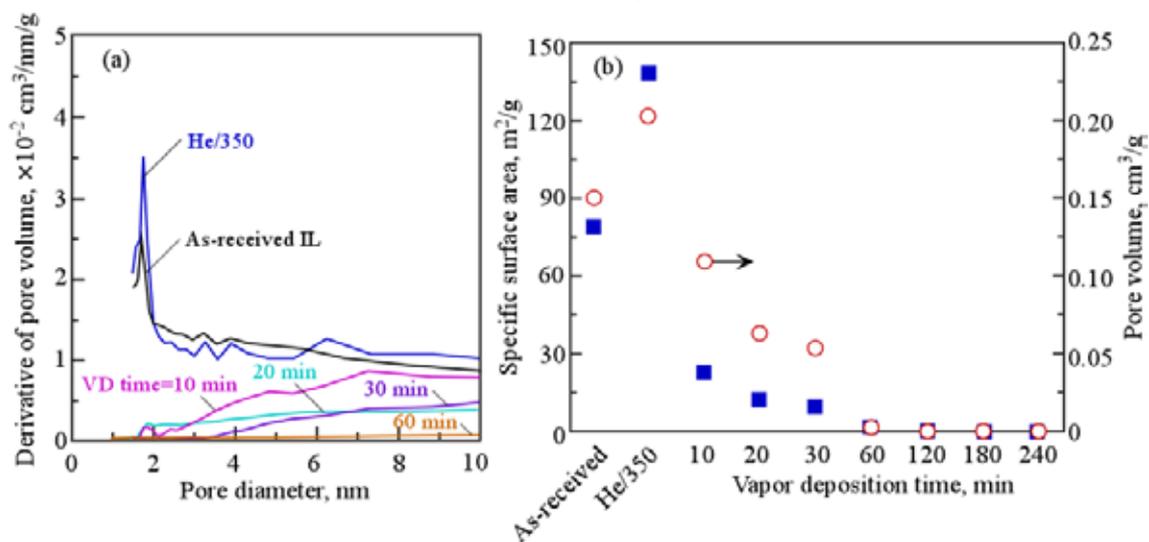


図 7 蒸着法で調製した試料の細孔径分布 (a) と表面積、細孔容積 (b) の変化に及ぼす蒸着時間の影響 Reprinted with permission from Ref.[5]. Copyright 2016, American Chemical Society.

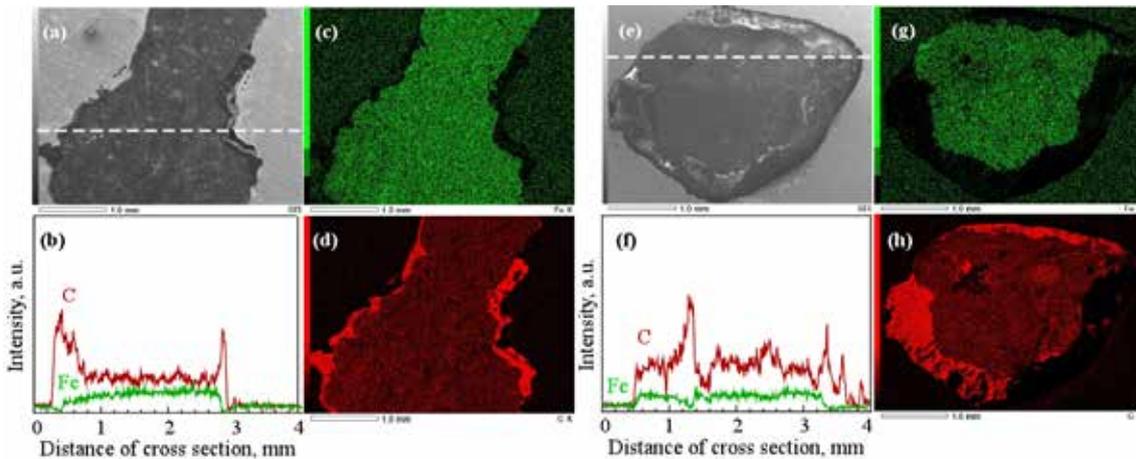


図 8 含浸法 (a-d) と蒸着法 (e-h) で調製した試料断面の SEM-EDS 分析結果: (a,e) SEM 画像、(b, f) (a,e) 中の破線に該当する線分析、(c, g) Fe、(d, h) C の面分析 Reprinted with permission from Ref.[5]. Copyright 2016, American Chemical Society.

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 分析で調べた結果を図 8 に示す。含浸法、蒸着法で調製したいずれの試料においても 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。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。

### 3. 5. 調製した複合体の加熱時の還元反応性と強度変化

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、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O の生成速度を調べた結果を図 9 に示す。

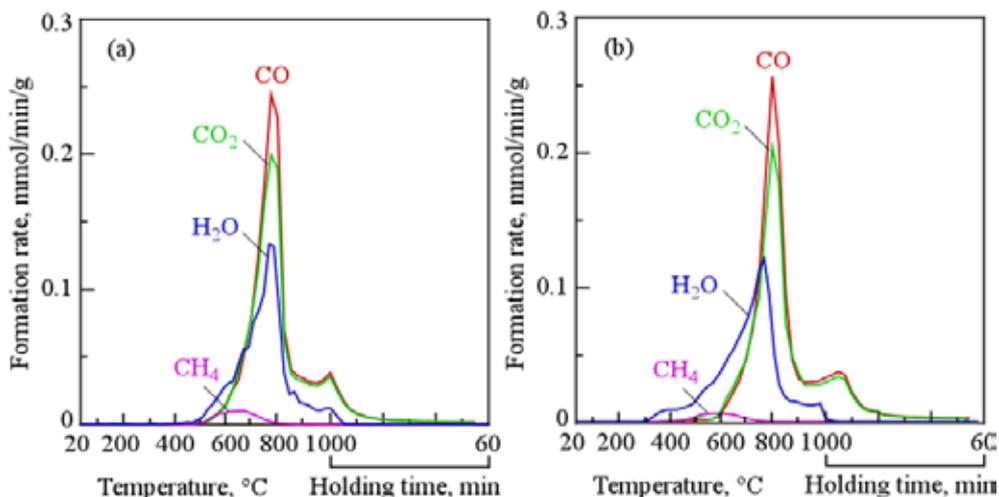


図 9 含浸法と気相蒸着法で調製した試料の加熱過程における CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub> の生成速度 (a) 含浸試料、(b) 蒸着試料

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。CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O 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 CO ≒ H<sub>2</sub>O < CO<sub>2</sub> の序列となった。加えて、600°C 前後では少量の CH<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO との反応に依る可能性がある。

図 10 は図 9 に示した複合体中の O 量と加熱時の CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O の生成量から算出した還元挙動を示す。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。

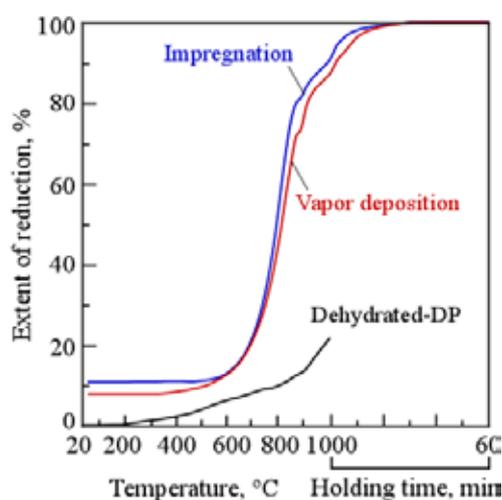


図 10 図 9 に対応する調製した複合体の還元挙動

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 測定を行った結果を図 11 に示す。複合体中に元々存在した Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> もしくは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は 700°C までに一部が FeO と炭化鉄となり、CO・CO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O 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。このような金属 Fe の出現温度 (700°C) はコールドボンドペレット (900°C) と比較して、200°C 程度低温化しており、本複合体はいずれも高還元性を有することが見出された。

加熱時の複合体の圧潰強度の変化を調べた結果を図 12 に示す。500°C で脱水処理した DP では 500°C 以上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

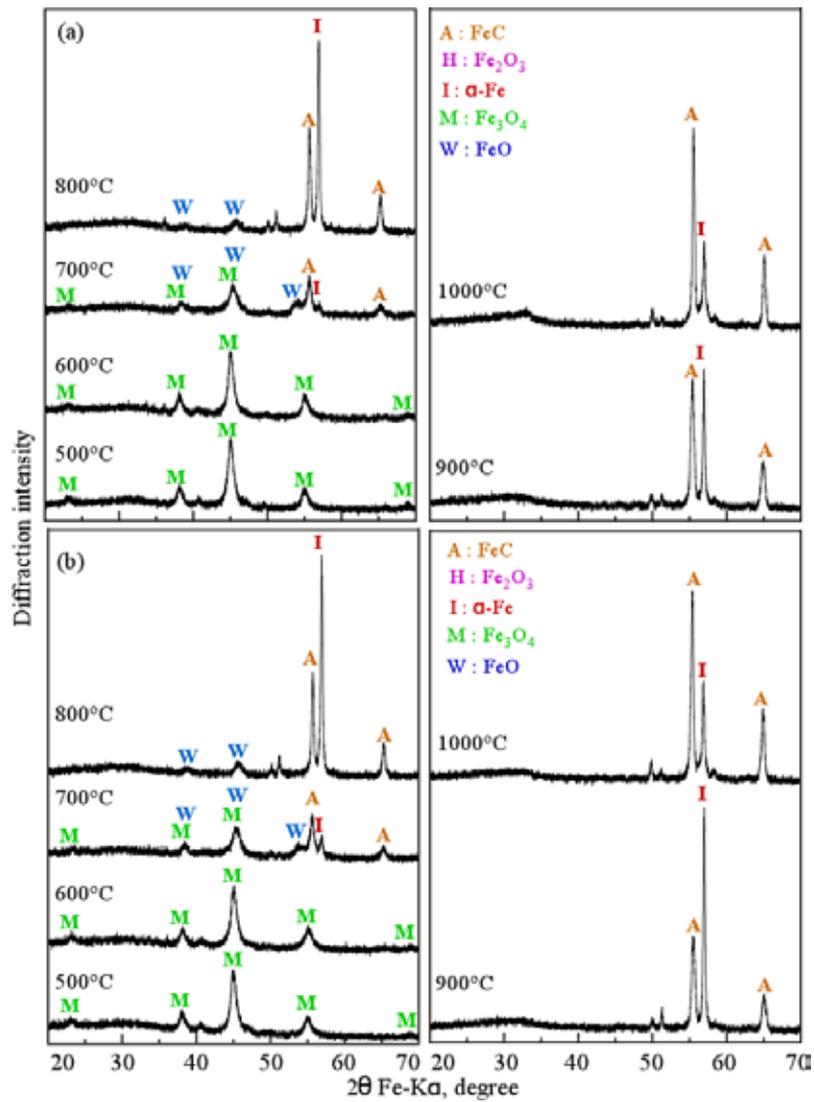


図 11 調製した複合体の加熱時の XRD パターンの変化: (a) 含浸試料、(b) 蒸着試料

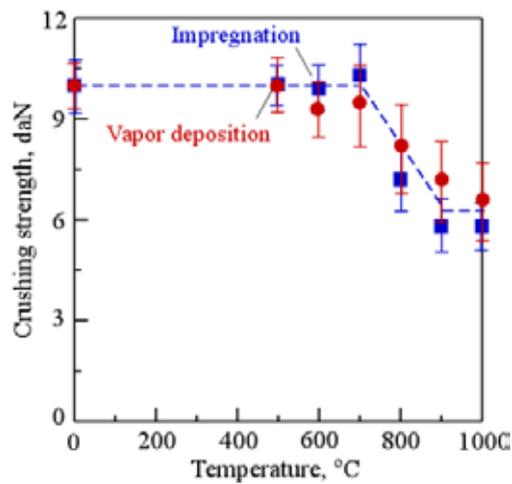


図 12 調製した複合体の加熱時の圧潰強度の変化

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、2nm 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。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成に依った。

#### 参考文献

- 1) Hosokai S, et al., *Energy Fuels*, **2012**, 26, 7274.
- 2) Cahyono RB, et al., *Energy Fuels*, **2013**, 27, 2687.
- 3) K. Miura, et al., *ISIJ Int.*, **2011**, 51, 1234.
- 4) M. Kawanari et al., *ISIJ Int.*, **2011**, 51, 1227.
- 5) Mochizuki Y, et al, *Energy Fuels*, **2016**, 30, 6233.