

## 炭素循環利用によるゼロカーボン製鉄原理の創成

研究代表者 東北大学大学院環境科学研究科 教授 村上 太一  
共同研究者 東北大学大学院環境科学研究科 院生 東 料太  
共同研究者 東北大学大学院環境科学研究科 助教 丸岡 大佑

### 1. 緒言

高炉製鉄法は還元材として、石炭を原料とするコークスの使用が必須であるため、製鉄所からの CO<sub>2</sub> 排出の実質ゼロを可能にするカーボンニュートラルスチール実現のためには、新たな製鉄プロセスの創成が不可欠である。現在、世界中で水素製鉄の事業化に向けた研究開発が行われている<sup>1-3)</sup>。しかし、MIDREX 法<sup>3)</sup>を始めとする DRI の製造による製鋼プロセスは、鉄鉱石の品位の制約が大きい。これは DRI に含まれる脈石量の増加により EAF におけるスラグ発生量が増加し、金属鉄への熱伝導性が悪化するためである。その改善および酸化精錬による粗鋼の製造には炭素添加が必要であり、加炭材として木炭を利用して電気製鉄炉(Electric Smelting Furnace: ESF)にて DRI を融かして溶銑を製造する試みがなされている<sup>4, 5)</sup>。これにより原理的にはカーボンニュートラルスチールの実現が可能である。しかし、国内バイオマス資源量に対して粗鋼生産量の多い我が国では、その事業化は困難である。木炭の供給能力に課題が残る以上、カーボンニュートラリティを達成するためには CCU を適用させる他にない。

製鉄所内における CCU の適用例として iACRES<sup>6)</sup> やカーボンリサイクル高炉<sup>7)</sup> が挙げられる。iACRES は CO<sub>2</sub> の高温電気分解や水性ガス逆シフト反応により改質した CO の再利用を想定している。一方、カーボンリサイクル高炉ではメタネーション反応により生成した CH<sub>4</sub> として再利用する。いずれも排ガスから回収した CO<sub>2</sub> を改質し、再利用することで炭素循環を達成するものであるが、循環の範囲は還元プロセスまでに留まっている。還元鉄の融解および酸化精錬まで炭素の循環範囲を広げるためには、浸炭材としての炭素を考慮する必要がある。

金属鉄への浸炭は、主に固体炭素による直接接触浸炭とガス浸炭によって進行する。Murakami *et al.*<sup>8)</sup> は、1250°Cにおけるグラファイト片による直接接触浸炭と CO によるガス浸炭に伴う金属鉄板の溶融速度を比較し、直接接触による溶融がガス浸炭によるものと比較して 1,000 倍以上も速く進行することを報告した。これは炭素源と固体鉄の界面に存在する溶融鉄への炭素の物質移動が鉄の溶融を律速するためであり、気体分子の脱着過程を要するガス浸炭は、直接浸炭と比べて溶融鉄への炭素の供給が遅くなる。そのため、炭素循環製鉄において溶銑製造を考慮すると、排ガス中の CO<sub>2</sub> は固体炭素まで改質することが望ましい。しかし、固体炭素まで戻すと微粉状態で回収されることが多く、ハンドリングに問題が生じる。

そこで、化石燃料を必要とせずに粗鋼製造まで炭素循環の範囲を広げた、以下のような

新規製鉄プロセス（Carbon Recycling Ironmaking Process using DCIC: CRIP-D）を提案する（Fig. 1）。製鉄・製鋼プロセスから発生したガス（Gas A）を回収し、再生可能エネルギー由来の電力を用いた電解水素を利用する水性ガス逆シフト反応（Reverse Water Gas Shift reaction: RWGS）により Gas B に改質する。このとき触媒として、木炭粒子と混合した微粉鉱石の熱炭素還元により作製した多孔質鉄を用いる。木炭を用いて調製した炭材内装鉱において、還元反応の進行に伴って繊維状に成長した金属鉄が絡まり合うことにより、95%程度の気孔率を示す多孔質鉄を製造したことが報告されている<sup>9)</sup>。凝縮器を通して Gas B から水分を除去した Gas C により RWGS の触媒として用いた多孔質鉄を基材とする炭素析出反応を連続的に進行させ、気相の炭素を遊離炭素や炭化鉄として回収する。多孔質鉄を RWGS や炭素析出反応の触媒および基材として用いることにより、触媒活性面積の増加による反応率の増加や、気孔に析出炭素を取り込むことによる粉末炭素の取り扱いの簡便化が期待される。金属鉄粉を基材とした炭素析出反応に関して、Nishihira *et al.*<sup>10)</sup> は、純 CO ガスより CO-H<sub>2</sub> 混合ガスを用いた方が多量の炭素が析出することを報告しており、600℃の CO:H<sub>2</sub>=3:1 の混合ガス雰囲気にて、炭素析出反応を 30 min 進行させることにより、金属鉄粉重量のおよそ 8 倍の炭素の回収に成功している。また、澤井ら<sup>11, 12)</sup> は CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた金属鉄の炭化では Fe<sub>3</sub>C が生成する一方で、CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガスを用いた場合は Fe<sub>3</sub>C だけでなく Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> も生成することを報告している。炭化鉄の利用に関して Sato *et al.*<sup>13)</sup> は、金属鉄粉に対して 3 mass%炭素が含まれるように Fe<sub>3</sub>C 粉末もしくはグラファイト粉末と混合し、圧粉成型して作製した金属鉄-炭材タブレットの昇温試験を行い、前者の方が浸炭に伴う溶融速度が大きいことを報告している。また、Murakami *et al.*<sup>14)</sup> はピソライト鉱石粉末と還元材としての石炭粒子および浸炭材としてのグラファイト粒子を混合・圧粉成型した炭材内装鉱の等速昇温試験を行い、炭材の機能を分担させることにより、各々の炭材を単独で用いた場合と比較して還元および浸炭反応が促進されたことを報告している。上記の提案プロセスにおいて回収される遊離炭素および炭化鉄をそれぞれ還元材および浸炭材として用いることにより、高い反応性を示す析出炭材内装鉱（Deposited Carbon-Iron Ore(Oxide)

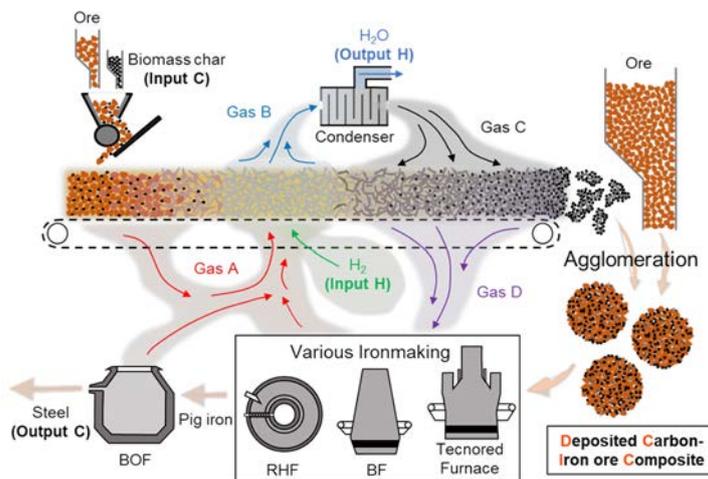


Fig. 1 Conceptual diagram of Carbon Recycling Ironmaking Process using Deposited carbon-iron ore composite: CRIP-D

ことが報告されている<sup>9)</sup>。凝縮器を通して Gas B から水分を除去した Gas C により RWGS の触媒として用いた多孔質鉄を基材とする炭素析出反応を連続的に進行させ、気相の炭素を遊離炭素や炭化鉄として回収する。多孔質鉄を RWGS や炭素析出反応の触媒および基材として用いることにより、触媒活性面積の増加による反応率の増加や、気孔に析出炭素を取り込むことによる粉末炭素の取り扱いの簡便化が期待される。金属鉄粉を基材とした炭素析出反応に関して、Nishihira *et al.*<sup>10)</sup> は、純 CO ガスより CO-H<sub>2</sub> 混合ガスを用いた方が多量の炭素が析出することを報告しており、600℃の CO:H<sub>2</sub>=3:1 の混合ガス雰囲気にて、炭素析出反応を 30 min 進行させることにより、金属鉄粉重量のおよそ 8 倍の炭素の回収に成功している。また、澤井ら<sup>11, 12)</sup> は CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いた金属鉄の炭化では Fe<sub>3</sub>C が生成する一方で、CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガスを用いた場合は Fe<sub>3</sub>C だけでなく Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> も生成することを報告している。炭化鉄の利用に関して Sato *et al.*<sup>13)</sup> は、金属鉄粉に対して 3 mass%炭素が含まれるように Fe<sub>3</sub>C 粉末もしくはグラファイト粉末と混合し、圧粉成型して作製した金属鉄-炭材タブレットの昇温試験を行い、前者の方が浸炭に伴う溶融速度が大きいことを報告している。また、Murakami *et al.*<sup>14)</sup> はピソライト鉱石粉末と還元材としての石炭粒子および浸炭材としてのグラファイト粒子を混合・圧粉成型した炭材内装鉱の等速昇温試験を行い、炭材の機能を分担させることにより、各々の炭材を単独で用いた場合と比較して還元および浸炭反応が促進されたことを報告している。上記の提案プロセスにおいて回収される遊離炭素および炭化鉄をそれぞれ還元材および浸炭材として用いることにより、高い反応性を示す析出炭材内装鉱（Deposited Carbon-Iron Ore(Oxide)

Composite: DCIC) を調製できる可能性がある。DCIC を回転炉床炉やシャフト炉<sup>15)</sup>により溶銑を製造する。また、高炉原料の一部を DCIC に置き換えることにより、現行の一貫製鉄プロセスの設備を活用しつつ CO<sub>2</sub> 排出量を削減することも期待される<sup>16)</sup>。さらに、炭素析出反応後のガス (Gas D) はある程度の CO と H<sub>2</sub> を含むため、還元材や熱源として溶銑製造プロセスに導入する。還元および溶融プロセスや、得られた溶銑の酸化精錬工程で排出されるガスを改質することにより、炭素を循環させる。

本研究では、提案プロセスの実現可能性を検討するために、繊維状多孔質鉄を基材とした炭素析出反応により回収した析出炭素とヘマタイト試薬を混合・圧粉成型して作製した析出炭材内装コンポジットの還元試験を行い、還元挙動および還元鉄への浸炭に伴う溶融挙動を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub> および遊離炭素が析出炭材内装コンポジットの還元・溶融挙動に及ぼす影響

10 g の試薬ヘマタイト (純度 99.9%, 粒径 ca. 1 μm) に対して、木炭粉末 (粒径 53-150 μm, F.C.:95.2mass%, V.M.:3.9mass%, Ash:0.9mass%) を C/O 比が 0.85 となるように混合し、MgO 製のつぼ (内径: 53 mm) に装入した。ここで C/O 比とは、試薬ヘマタイト中酸素 mol 量に対する炭材試料中の固定炭素 mol 量の比率を表す。950°C の N<sub>2</sub> 雰囲気下にてヘマタイトの熱炭素還元を進行させ、多孔質鉄を作製した。この多孔質鉄は繊維状構造である<sup>9)</sup> ため、非常に高い気孔率 (94.6 %) を示す。この多孔質鉄を直径 18 mm の円柱状ブロックに切り出し、直径 10 mm のアルミナボールとともに、通気孔を開けた MgO 製のつぼに装入した。つぼを縦型電気炉の反応管内部の石英管上部に設置した。石英管は電子天秤の上に直立しており、炭素析出過程における重量変化を取得できる。反応管を密閉し、600°C に 15 NL/min の N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub> ガスで昇温後、30min 保持して多孔質鉄中の残留酸化鉄を還元した。その後、N<sub>2</sub> に切り替え 10min 経過後、4 NL/min に変更しガスを CO に変更し、炭化反応を進行させた。炭化ガスを吹き込みはじめた時刻を起点とする試料の重量変化から炭素含有割合 (C/(Fe+C)) を算出した。

炭素含有割合の時間変化を Fig. 2 に示す。100 min の炭素析出反応により、炭素含有率 19.3 mass% の炭化鉄と遊離炭素の混合試料 α を回収した。多孔質鉄は繊維状構造を保ったまま炭化されており、その表面には nm オ

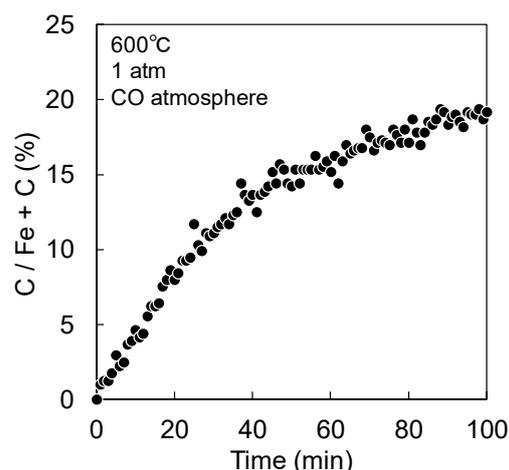


Fig. 2 Changes in carbon content ratio of the porous iron with time

ーダーの遊離炭素の析出が確認された。以降、炭化鉄に結合している炭素を含め、炭素析出反応により回収した炭素を析出炭素と呼称する。また、40 min および 10 min の炭素析出実験を行い、炭素含有割合がそれぞれ 13.5 mass% および 4.94 mass% の混合試料 B および  $\gamma$  を回収した。混合試料の相同定を実施したところ、試料  $\gamma$  における主要なピークは Fe と  $\text{Fe}_3\text{C}$  であった。試料  $\alpha$  および B においては Fe のピークがほぼ消失し、C のピークが確認された。

回収した混合試料を粉砕し、 $-106\ \mu\text{m}$  の篩を用いて篩分した。C/O 比が 1.0 となるように試料  $\alpha$  と試薬ヘマタイトを混合し、円柱状のコンポジット試料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ) を作製した。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  における試薬ヘマタイト中の Fe の mol 量に対する炭素 mol 量 (C/Fe 比) = 0.64 となるように、試料 B および  $\gamma$  をそれぞれ試薬ヘマタイトと混合し、さらに C/O 比を 1.0 に調整するためにカーボンブラック ( $-106\ \mu\text{m}$ , F.C=99.6%) を炭素分として追加した。この混合粉末を圧粉成型し、コンポジット試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  を作製した。比較試料として試薬ヘマタイト、 $-106\ \mu\text{m}$  に粉砕・篩分した多孔質鉄およびカーボンブラックを C/O=1.0 かつ C/Fe=0.64 となるように混合し、圧粉成型した試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  を用意した。以上のコンポジット試料の Fe, O および賦存状態ごとの C のモル比率を Table 1 に示す。

コンポジット試料を電気炉<sup>14)</sup>内に設置し、反応管内の空気を吸引した後、Ar-5%N<sub>2</sub> ガスを流量 0.5 NL/min で流通させ、1300℃まで 10℃/min の速度で昇温した。実験

Table 1 Molar ratio of the composites

	Fe	O	C of $\text{Fe}_3\text{C}$	Free C	Additive C
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	0.44	0.28	0.08	0.20	0.00
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$	0.44	0.28	0.07	0.11	0.10
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$	0.44	0.28	0.05	0.01	0.22
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta$	0.44	0.28	0.00	0.00	0.28

中に試料から発生するガス (N<sub>2</sub>, CO および CO<sub>2</sub>) 濃度をガスクロマトグラフにより 90 s 間隔で測定し、N<sub>2</sub> ガス濃度を基準として各ガスの発生量を計算した。各コンポジットの還元率(R.D.)は、ガスクロマトグラフから得られたガス組成を用いて算出した。

所定温度の到達と共に炉の電源を切って室温まで冷却した。回収した試料を液体窒素中に浸漬して冷却し、低温脆化を利用して塑性変形を極力起こさないように粉砕した。得られた粉末を蒸留水に入れ、水に濡れにくい性質を持つ炭材を水面に浮上させて分離した。さらに、蒸留水を除去した後、エタノール中で超音波洗浄を行い、黒く濁ったエタノールを除去した。エタノールが濁らなくなるまでこの操作を繰り返し、残った粉末を約 105℃ の恒温槽内で十分乾燥し、燃焼-赤外線吸収法による炭素濃度分析に供した。

## 2.2 炭化鉄種の異なる析出炭材内装コンポジットの還元・溶融挙動

前節で用いたものと同じ試薬へマタイトと木炭粉末を C/O 比が 0.75 となるように混合し、MgO 製のつばに設置した高さ 20 mm、内径 26 mm のムライト製リング内に充填した。1000°C の N<sub>2</sub> 雰囲気下にてへマタイトの熱炭素還元を進行させ、多孔質鉄を作製した。この多孔質鉄を厚さが 5 mm になるように切断し、前節と同様の炭素析出実験装置に設置した。このホルダーの底部には直径 3 mm のアルミナボールを充填して厚さ約 10 mm のガス予熱を作製した。アルミナボールを充填したリングと、もう一つの高さ 20 mm のムライト製リングで多孔質鉄試料片を挟み、試料片の側面とリングの隙間を無機接着剤で充填し、試料ホルダーとした。さらに、反応管保護のため無機接着剤の表面をセラミックウールで被覆した。石英製反応管の内部に試料ホルダーを設置したのち、反応管を密閉した。

Ar-10%H<sub>2</sub> 雰囲気における無機接着剤の硬化 (250°C) と予備還元 (800°C) の後、Ar ガスをパージした。そして 800°C の炭素析出反応では CO ガスを、600°C の炭素析出反応では 45%CO-5%CO<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub> 混合ガスをそれぞれ 120 min 流通させた。このとき、試料ホルダーからの析出炭素の脱離は確認されなかった。CO ガスを用いた試料の断面は薄い黒色を呈する均一層(試料 a)であったが、混合ガスを用いた試料の断面は灰色の層(試料 b)と濃い黒色の層(試料 c)の 2 層に分かれていた。それぞれの層から回収した試料 a には Fe<sub>3</sub>C のみが認められ、一方で試料 b と c は両方とも Fe<sub>3</sub>C の他に  $\chi$  炭化鉄(Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)が存在した。また試料 c にはグラファイトも確認され、遊離炭素の生成も示唆される。燃焼-赤外線吸収法による炭素濃度分析により算出した各層の炭素含有率は、試料 a: 14.3%, b: 6.62%, c: 48.5%であった。炭化鉄の分解挙動を調査するために、試料 b の粉末を高温 XRD チャンバー内に設置し、N<sub>2</sub> ガスを 0.2 NL/min の流量で流通させながら 10°C/min の速度で 700°C まで昇温した。X 線の照射は加熱前室温、600°C から 700°C までは 20°C 毎、加熱後室温に行い、 $2\theta=55^{\circ}\sim 58^{\circ}$  の範囲の回折データを取得した。

一方で、炭材内装コンポジットの作製のために、試料 a, b および c を粉砕し、-106  $\mu$ m の篩を用いて篩分した。試料 a の粉末を C/O 比が 1.0 になるよう試薬へマタイトと混合し、前節と同様の圧粉成型法で円柱状のコンポジット試料 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\theta$ ) を作製した。このときの C/Fe 比は 0.52 である。さらに試料 b および c の粉末を C/O=1.0 かつ C/Fe=0.52 となるように試薬へマタイトを混合したコンポジット試料 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\chi$ ) を用意した。各コンポジット試料に対して前節と同様の還元実験を行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Fe<sub>3</sub>C および遊離炭素が析出炭材内装コンポジットの還元・溶融挙動に及ぼす影響

Fig. 3 に還元実験前後の各試料の外観写真を示す。試料成型時のひびは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  のみに確認される。これはカーボンブラックに比べて、析出炭素の一軸圧縮による成型性が高いことを示唆している。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\beta$  および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$  は還元後も円柱状の形状を保っている一方で、還元後の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  の表面には溶融した粒鉄の染み出しが確認される。これは、析出炭

素を用いて調製した炭材内装鉱を鉄源として用いることにより、溶銑を製造できる可能性を示唆する。

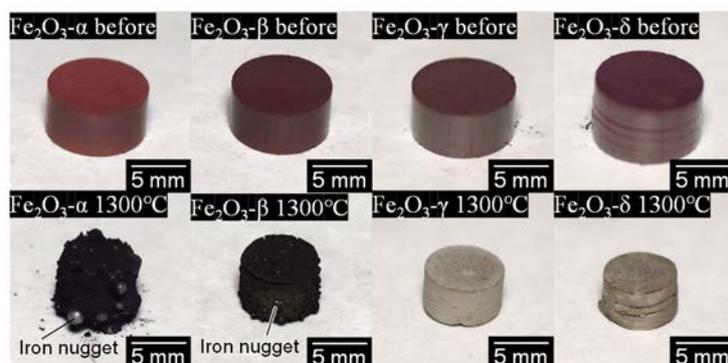


Fig. 3 Composite appearances before and after heated up to 1300°C

Fig. 4 に各試料の還元率曲線を示す。いずれの試料においても 600°C 付近から還元率が上昇し始め、1300°C に到達したときの還元率は 94.2~98.5% を示す。いずれの試料も 920°C 付近で最大の還元速度を示す。また、還元後の各試料の XRD プロファイルは Fe 単相を示しており、試薬ヘマタイトはほぼ全量金属鉄まで還元されたと考えられる。また、昇温後の  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  の XRD プロファイルから  $\text{Fe}_3\text{C}$  のピークが消失していることから、昇温過程で  $\text{Fe}_3\text{C}$  が金属鉄と炭素に分解されたと考えられる。この還元挙動の検討を進めるため、昇温時における各試料の CO ガス比の温度変化を、Fe-C-O 系状態図と共に Fig. 5 に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  の CO ガス比は 700°C 付近から  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  平衡線直上を推移し、温度が 800°C に到達すると、CO ガス比が  $\text{FeO-Fe}$  平衡線直上に急上昇する。この挙動は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  には認められない。これは  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  が  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta$  に比較して、CO ガス利用効率の非常に高い還元挙動を示したことを示唆しており、遊離炭素の粒径は非常に小さく、反応性に富むためと考えられる。

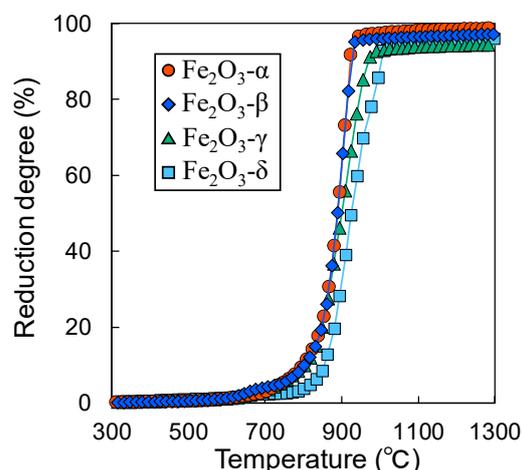


Fig. 4 Changes in reduction degrees for the composites with temperature

Fig. 6 に試料調製時の全炭素量に対する遊離炭素の割合と、1300°C まで昇温した各試料の金属鉄中炭素濃度の関係を示す。図中の点線は、Fe-C 二元系状態図における 1300°C の

固相線濃度を示している。いずれの試料の炭素濃度においても、固相線濃度を上回っている。析出炭素を含まない試料の金属鉄中炭素濃度は1.5%程度であるが、遊離炭素割合の増加に伴って炭素濃度が増加する傾向を示す。一方で、試料調製時の全炭素量に対する  $\text{Fe}_3\text{C}$  中炭素の割合が増加しても、遊離炭素がほとんど含まれない条件では炭素濃度は変化しなかった。これは遊離炭素が浸炭の促進に寄与することを示唆する。

還元鉄の浸炭の進行に伴う溶融挙動を調査するために、1300°Cまで昇温した  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  の断面組織観察を行った。それぞれの全断面組織写真を Fig. 7 に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  の内部には直径 1 mm 弱の粒鉄組織が複数個確認され、長辺 4 mm 程度の肥大した溶融鉄組織も観察される。一方で  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  においては、溶融鉄組織が複数個確認されるものの、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  と比べて小さく、海綿状の微細組織が多い。この 2 つの試料はほぼ同じ還元挙動を示したことから、遊離炭素が還元鉄の溶融を促進することが示唆される。Fig. 7 中の(a), (b)および(c)で示した区画の拡大写真を Fig. 8 に示す。なお(d)は(a)の一区画をさらに拡大した写真である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  に生成する粒鉄には、黒鉛の晶出した組織が確認される。一方で  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  の粒鉄には、黒鉛の晶出は認められない。これらは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  と比較して  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  の浸炭が進行したことを示唆する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  の粒鉄内部には、繊維状鉄と考えられる細長い形状の組織と炭素の共存組織が認められる。これは溶融鉄に取り込まれた試料  $\alpha$  の組織と考えられる。また、黒鉛の晶出した高炭素濃度の金属鉄が、黒鉛晶出組織を持たない低炭素濃度の金属鉄と接触している様子が観察される。この炭素濃度の異なる金属鉄同士の接触による浸炭および溶融機構を、遊離炭素の多寡別に Fig. 9 に示す。溶融前のコンポジット内部で還元反応後も残存する  $\text{Fe}_3\text{C}$  は繊維形状を示しており、その表面には遊離炭素が付着していると考えられる。そしてその周囲には還元された金属鉄粒子が存在する。 $\text{Fe}_3\text{C}$  の融点 (1252°C<sup>17)</sup>) を超えると溶融  $\text{Fe}_3\text{C}$  が還元鉄

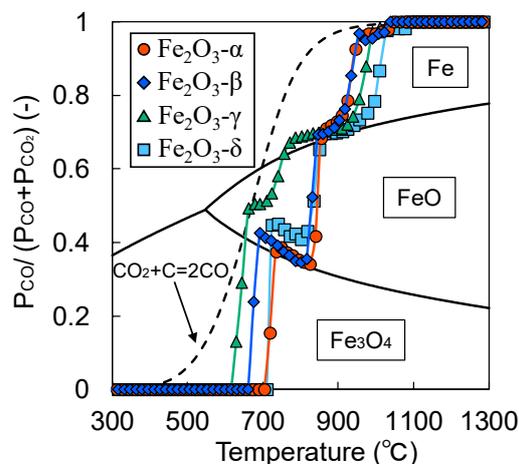


Fig. 5 Changes in CO gas ratio obtained for the samples with temperature

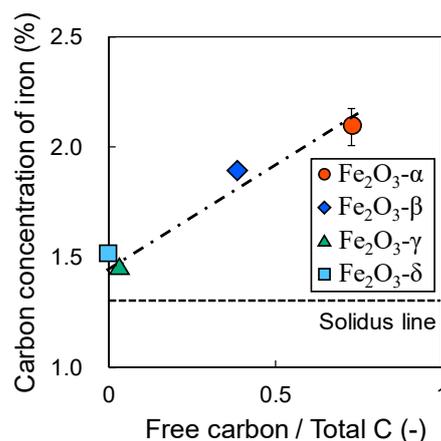


Fig. 6 Relation between initial free carbon ratio and carbon concentration of iron obtained for each sample

らは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  と比較して  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  の浸炭が進行したことを示唆する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  の粒鉄内部には、繊維状鉄と考えられる細長い形状の組織と炭素の共存組織が認められる。これは溶融鉄に取り込まれた試料  $\alpha$  の組織と考えられる。また、黒鉛の晶出した高炭素濃度の金属鉄が、黒鉛晶出組織を持たない低炭素濃度の金属鉄と接触している様子が観察される。この炭素濃度の異なる金属鉄同士の接触による浸炭および溶融機構を、遊離炭素の多寡別に Fig. 9 に示す。溶融前のコンポジット内部で還元反応後も残存する  $\text{Fe}_3\text{C}$  は繊維形状を示しており、その表面には遊離炭素が付着していると考えられる。そしてその周囲には還元された金属鉄粒子が存在する。 $\text{Fe}_3\text{C}$  の融点 (1252°C<sup>17)</sup>) を超えると溶融  $\text{Fe}_3\text{C}$  が還元鉄

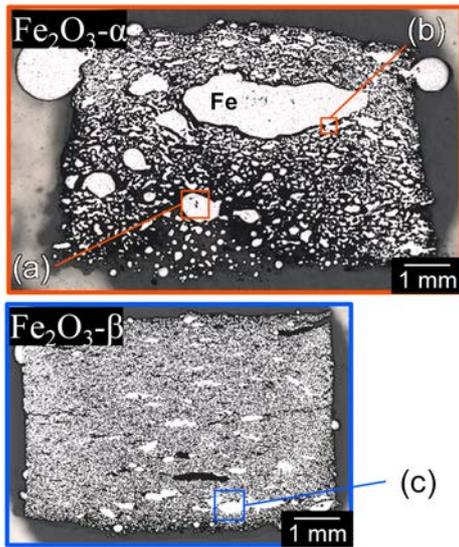


Fig. 7 Cross-sectional macrostructure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$

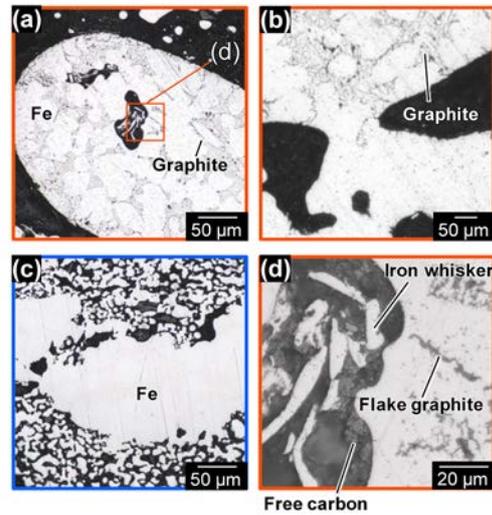


Fig. 8 Cross-sectional microstructure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\beta$

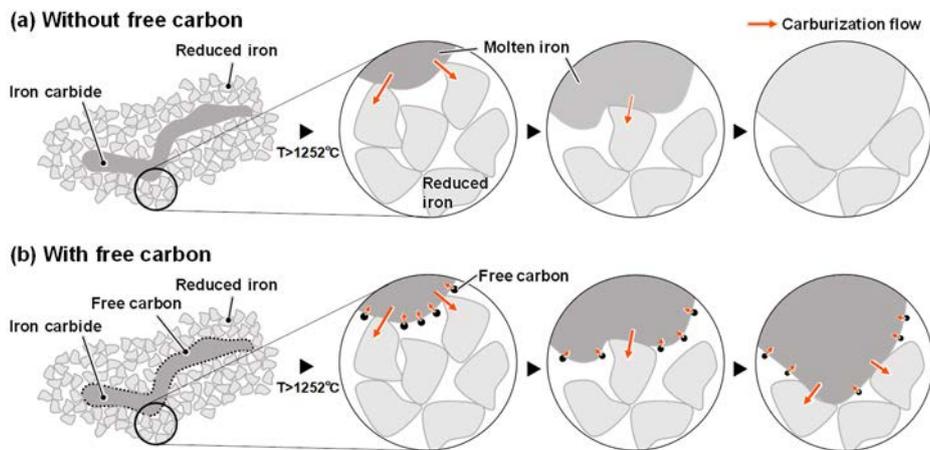


Fig. 9 Schematic diagram of the carburization and melting mechanism of deposited carbon – iron oxide composite (a) without and (b) with free carbon

と接触し、炭素を供与する。これにより融点の下がった還元鉄が溶け、炭素供与源の溶融鉄と合体・肥大化する。このとき、遊離炭素が少ない場合は溶融鉄の肥大化に伴ってその炭素濃度は減少する。そのため、この機構による浸炭反応が続くと溶融鉄と還元鉄間の炭素濃度の勾配が小さくなり、浸炭できず肥大化が止まる。一方で遊離炭素が十分に存在する場合は、 $\text{Fe}_3\text{C}$  に付着していた遊離炭素が溶融鉄に炭素を供与すると考えられる。そのため溶融鉄が肥大化しても高炭素濃度を維持でき、上記機構による浸炭および還元鉄の溶融がさらに進むと考えられる。

### 3.2 炭化鉄種の異なる析出炭材内装コンポジットの還元・溶融挙動

Fig. 10 に試料 b の XRD プロファイルの温度変化を示す。昇温前の室温における XRD プロファイルには  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_5\text{C}_2$  および  $\text{Fe}$  のピークが確認され、 $620^\circ\text{C}$  に昇温するまではいずれのピークも検知できる。しかし、 $\text{Fe}_5\text{C}_2$  のピーク強度は  $620^\circ\text{C}$  から  $640^\circ\text{C}$  にかけて低下し、 $660^\circ\text{C}$  まで昇温すると消失する。一方、 $\text{Fe}_3\text{C}$  のピークは  $700^\circ\text{C}$  までの加熱後も残存する。これは炭素析出反応によって回収した 2 種類の炭化鉄の反応性が異なることを示唆する。なお、昇温に伴って各ピークが低角側にシフトするのは、熱膨張により格子定数が増加するためである<sup>18)</sup>。

Fig. 11 に  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  を含まない炭材内装コンポジット試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  と含む試料  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  それぞれの還元実験後の外観写真を示す。いずれの試料も金属光沢を示す。しかし  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  は成型時の円柱状構造を保持する一方で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  は粒状形状を示し、全体が溶融したと考えられる。これは、炭化鉄の反応性が炭材内装コンポジットの還元および浸炭に伴う溶融挙動に影響を及ぼすことを示す。

各コンポジット試料の還元率曲線を Fig. 12 に示す。いずれの試料も  $600^\circ\text{C}$  付近から還元率が上昇し始め、 $1300^\circ\text{C}$  到達時点ではほぼ全量の酸化鉄が金属鉄まで還元される。しかし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の方がより低温で還元が進行する。この還元率曲線に対して時間微分して還元速度を計算したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  の還元速度は  $920^\circ\text{C}$  付近で最大になり、 $\text{Fe}_5\text{C}_2$  を炭材として含まない前節の結果と一致した。一方で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の還元速度が最大になるのは  $830^\circ\text{C}$  付近であり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  と比べて約  $90^\circ\text{C}$  低温化した。さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の最大還元速度は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  よりおよそ 1.2 倍大きくなった。この還元挙動の違いを調査するために、昇温時における各試料の CO ガス比の温度変化を Fe-C-O 系状態図と共に Fig. 13 に示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  の CO ガス比はブドア平衡 ( $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ ) 線に従って上昇し、 $700^\circ\text{C}$  付近から  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  平衡線直上を推移する。そして  $800^\circ\text{C}$  に到達すると、 $\text{FeO-Fe}$  平衡線直上に急上昇する。一方で  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  の CO ガス比は、 $620^\circ\text{C}$  から  $670^\circ\text{C}$  にかけてブドア平衡線を上回るように上昇し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  平衡線を推移することなく直

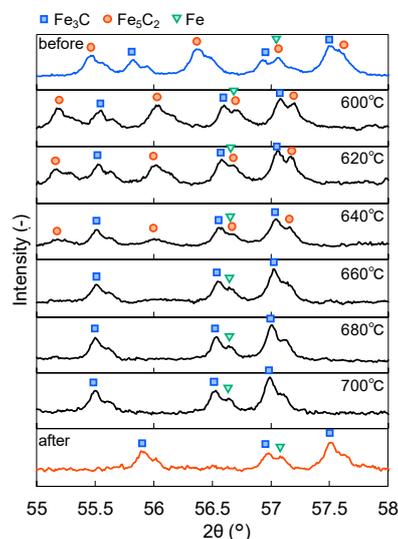


Fig. 10 XRD profiles of sample b obtained in heating up to  $700^\circ\text{C}$  and at room temperature before and after heating



Fig. 11 Appearances of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  before and after heated up to  $1300^\circ\text{C}$

接に  $\text{FeO-Fe}$  平衡線直上を推移する。炭素の高いガス化反応性によって、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  は低温かつ迅速な還元反応を示したと考えられる。そして、 $\text{CO}$  ガス比がブドア平衡線を上回る温度域は、高温 XRD 実験において  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  のピークが消失する温度域と一致する。これは、低温で分解される  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  に含まれる炭素分が容易にガス化するため、炭材内装コンポジットの還元性が向上した可能性を示唆する。

#### 4. 結言

本研究では、製鉄所からの  $\text{CO}_2$  排出量を実質 0 にする炭素循環型高品質鋼製造プロセスの提案として、繊維状多孔質鉄を基材として炭素析出反応を進行させ、回収した析出炭素とヘマタイト試薬を混合・圧粉成型して作製した炭材内装コンポジットの還元挙動および還元鉄への浸炭に伴う溶融挙動を調査し、以下の結論を得た。

- 繊維状多孔質鉄を基材として  $\text{CO}$  ガスを用いた炭素析出反応により、繊維状構造を保ったまま炭化された  $\text{Fe}_3\text{C}$  とその表面に析出した nm オーダーの遊離炭素を回収した。また、炭化ガスとして  $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$  混合ガスを用いると  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  の生成も確認された。
- 赤外線イメージ炉を用いて、 $\text{Fe}_3\text{C}$  と遊離炭素を含む析出炭素を用いて調製した炭材内装コンポジットに対して等速昇温実験を実施し、 $920^\circ\text{C}$  付近における迅速な還元反応の進行と  $1300^\circ\text{C}$  における溶融鉄の生成を確認した。
- 還元反応が完了した析出炭材コンポジットをさらに昇温し、 $\text{Fe}_3\text{C}$  が溶融すると、還元鉄への接触、炭素供給、融合を繰り返し、肥大化すると考えられる。このとき、炭素供給元の溶融鉄と還元鉄の間の炭素濃度勾配が小さくなり炭素の供給が止まると、還元鉄が溶けなくなるため肥大化が停滞する。しかし、 $\text{Fe}_3\text{C}$  表面に付着した遊離炭素が

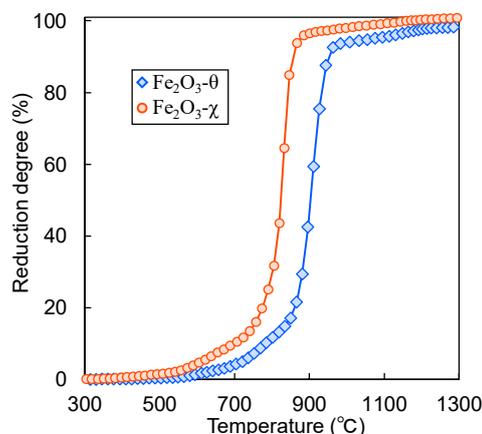


Fig. 12 Changes in reduction degrees obtained for  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  the composites with temperature

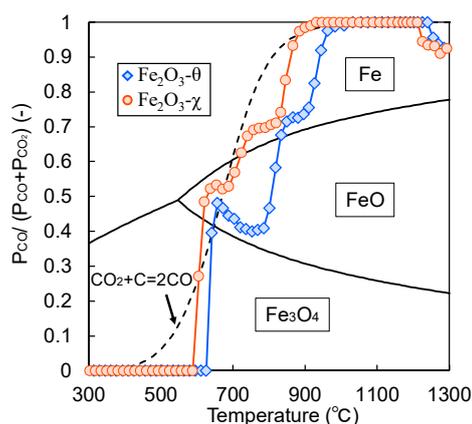


Fig. 13 Changes in  $\text{CO}$  gas ratio obtained for  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\theta$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\chi$  the composites with temperature

溶融鉄に炭素を供給できると肥大化を続けると考えられる。

- $\text{Fe}_3\text{C}$  だけでなく  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  も含む析出炭材内装コンポジットは、還元反応のさらなる低温化と  $1300^\circ\text{C}$ における金属鉄の完全溶融を示した。これは  $\text{Fe}_3\text{C}$  に比べて分解されやすい  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  に含まれる炭素分が、高い反応性を有するためと考えられる。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 財団 2021 年度技術研究助成の支援のもとに実施されました。関係各位に謝意を示します。

## 引用文献

- 1) LKAB, SSAB and Vattenfall: HYBRIT (Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology), <https://www.hybritdevelopment.com>, (accessed 2023-11-24).
- 2) ThyssenKrupp AG, <https://www.thyssenkrupp.com>, (accessed 2023-11-24).
- 3) Midrex Technologies, <https://www.midrex.com>, (accessed 2023-11-24).
- 4) R. Robinson, L. Brabie, M. Pettersson, M. Amovic and R. Ljunggren: *ISIJ Int.*, 62(2022), 2522.
- 5) T. Norgate, N. Haque, M. Somerville and Sharif Jahanshahi: *ISIJ Int.*, 52(2012), 1472.
- 6) Y. Kato: *ISIJ Int.*, 50(2010), 181.
- 7) Y. Kawasaki, T. Nouchi and Y. Kashihara: *JFE TECHNICAL REPORT*, 18(2022), 9.
- 8) T. Murakami and K. Nagata: *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 24(2003), 253.
- 9) T. Murakami, T. Takahashi, S. Fuji, D. Maruoka and E. Kasai: *Material Transactions*, 58(2017), 1742.
- 10) K. Nishihiro, T. Maeda, K. Ohno and K. Kunitomo: *ISIJ Int.*, 59(2019), 634.
- 11) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, 85(1999), 6.
- 12) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, 85(1999), 20.
- 13) K. Sato, T. Noguchi, T. Miki, Y. Sasaki and M. Hino: *ISIJ Int.*, 51(2011), 1269.
- 14) T. Murakami, M. Ohno, K. Suzuki, K. Owaki and E. Kasai: *ISIJ Int.*, 57(2017), 1928.
- 15) A. Hasanbeigi, M. Arens and L. Price: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 33(2014), 645.
- 16) H. Yokoyama, K. Higuchi, T. Ito and A. Oshio: *Tetsu-to-Hagané*, 100(2014), 601.
- 17) H. Ohtani, M. Hasebe and T. Nishizawa: *Trans. ISIJ*, 24(1984), 857.
- 18) H. Stuart and N. Ridley: *J. Iron Steel Inst.*, 204(1966), 711.