

アイアンカーバイド(Fe_3C)を使用した鉄と水素の併産システムの開発

井上 英二・駒井 啓一

川崎重工業株式会社
神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

Development of co-production of iron and hydrogen using iron carbide (Fe_3C)

Eiji INOUE and Keiichi KOMAI
Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

1-1, Higashikawasaki-cho 3-chome, Chuo-ku, Kobe

Steel making process consumes a lot of energy and exhausts carbon dioxide. From this point of view, scraps shall be recycled and used more for steel making. In case of using scraps, virgin iron source such as direct reduced iron (DRI) is required to dilute impurity of recycling scraps. Iron carbide (Fe_3C) is one of DRI having characteristics such as non-pyrophoric and carbon carrier. As conventional method, iron carbide is directly charging into electric arc furnace and smelting to produce steel with energy generation by converting carbon into carbon monoxide. This paper presents alternative method of using iron carbide. At around 700 degree C, iron carbide is producing iron (Fe) and syngas (mainly H_2 and CO) reacting with steam. Applying this characteristic to steel making process, iron is charging into electric arc furnace and hydrogen (or electricity) is supplied to users. As a result, energy consumption and CO_2 generation can be reduced by co-production of iron and hydrogen. Base on this concept, reaction test and conceptual design of this process were carried out and the results are introduced on this paper.

Key words: hydrogen, co-production, CO_2 , steel making, scrap, direct reduced iron (DRI)

1. 緒言

わが国の鉄鋼業は、国のエネルギー消費量の約11%を占めるエネルギー多消費型産業である。鉄鋼業は高炉・転炉の一貫製鉄所と電気炉事業所に大別され、高炉・転炉により生産を行っている一貫製鉄所においては、鉄鋼石(Fe_2O_3)を鉄(Fe)に還元するため石炭を還元剤として使用しており、鉄鉱石・石炭の採掘から鋼板を製造するのに必要な全エネルギーは約22.6GJ/ton-steelである。一方、既に還元済みのスクラップを主原料とする電気炉法ではスクラップから鋼板を製造するのに必要な全エネルギーは約7.5GJ/ton-steelと鋼1トン当たりの製造に必要なエネルギーは約1/3で済む。

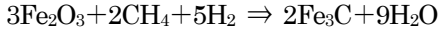
わが国では高度成長時代を経て、リサイクルされるスクラップだけでは鉄の需要量を供給出来なかったことお

よび大量生産には高炉・転炉法が適していることから、約7割が高炉・転炉法の一貫製鉄所で生産されてきた。今後は①省エネルギー(即ち、 CO_2 発生量の低減)の社会的要求、②高炉用の高品位鉄源・石炭源の枯渇、③廃棄物処理場のひっ迫等による資源リサイクルの必要性 に対する有効な対策のひとつとして、スクラップの有効利用が重要課題である。

スクラップをリサイクル利用する場合、ひとつの問題がスクラップに蓄積される不純物であり、高級鋼を生産するためには不純物除去法の開発あるいは不純物希釈鉄源の確保が重要となる。ここでは来るべきスクラップ循環時代に重要な希釈材と考えられる直接還元鉄(Direct Reduced Iron : DRI)の中でアイアンカーバイド(Fe_3C , IC)に注目し、ICを利用した鉄と水素の併産システム(ICコプロダクションシステム)の開発について紹介する。

2. ICコプロダクションシステムの概要

ICは1.0~0.1mm粒径の鉄鉱石 (Fe₂O₃)、天然ガス (CH₄) および天然ガスを改質した水素 (H₂) を原料に、以下の反応で流動層式反応炉 (約600°C、4atm) で製造される。



ICは通常のDRI (Fe) と異なり常温空气中で安定であるため輸送のためにブリケット化 (Hot Briquetted Iron : HBI) する必要が無く、粉状のまま使用するため電気炉で容易に溶解し、かつ C の燃焼による発熱で電気炉の消費電力が削減出来る等の利点がある。

ここで紹介するシステム (ICコプロ法) は従来のように IC を直接電気炉に装入するのではなく、IC の優れた反応特性を利用して鉄と燃料ガスを併産するもので、そのフローを図1に示す。

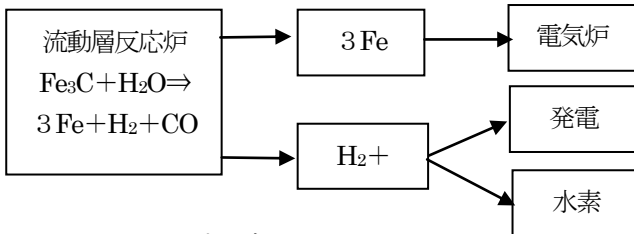


図1 : IC コプロダクションシステム

図1に示す如くICを水蒸気と反応させ (約700°C、1atm)、生成したFeは高温のまま電気炉に投入し、H₂ およびCOを主成分とする生成ガスは発電あるいは水素製造に使用する。製鉄とエネルギー生産というコプロダクションが達成により、従来の個別に生産する方法と比べて省エネルギーを達成する事ができる。

3. 反応試験

ICと水蒸気の反応 (ICコプロ反応) 特性を調べることを目的に、φ50mm試験装置を用いて反応試験を実施した。

3.1 試験装置および方法

φ50 試験装置の概略図を図2に示す。試験装置はガス供給部、外熱式流動層リアクター、生成ガス処理部、IC供給部、生成鉄排出部から成っている。供給ガスは各ガスボンベからマスフローコントローラにて所定量供給される。水蒸気濃度は水ポンプから所定量の水を蒸発器に供給することにより調整した。外熱式流動層リアクターの仕様を表1に示す。

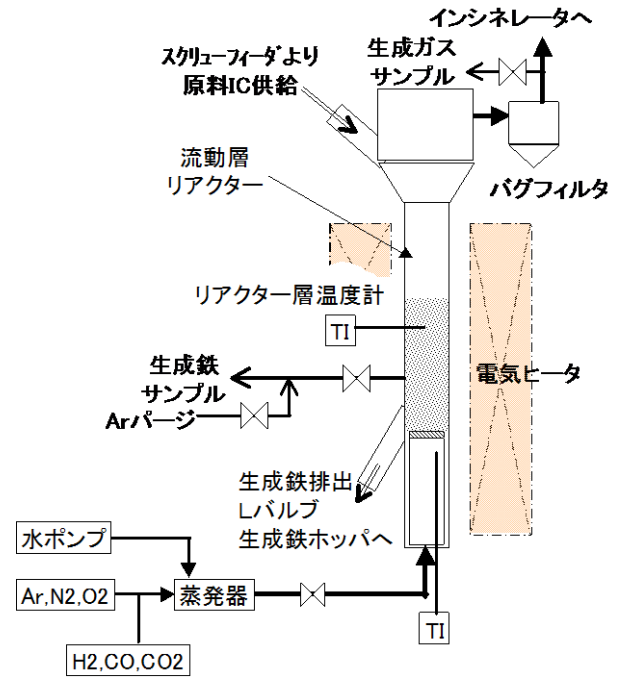


図2 φ50 試験装置の概略図

表1 外熱式流動層リアクターの仕様

リアクター	50A SUS316 製 最高温度: 700°C
寸法	下部: IDφ 49.5 × H2100mm 上部: IDφ 97.1 × H650mm
分散板	焼結金属または多孔板

試験は、先ずリアクターを所定温度に昇温し、所定組成のガスを供給する。次にICを所定量リアクターに供給し、所定時間のバッチ反応試験を実施した後、ICを連続供給・排出し、定常状態となるまで連続試験を実施した。反応圧力はリアクター出口圧がほぼ大気圧(5kPaG以下)で試験した。

生成鉄組成はメスバウア分光法、生成ガス組成はガスクロマトグラフで測定した。また、生成ガス中水分は塩化カルシウムを充填した吸湿管を用いて測定した。

表2に試験に使用したICの物性値を示す。

表2 ICの物性値

IC組成	メスバウア分光分析値					合計
	Fe ₃ C	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	
Fe-atm%	71.2	3.4	0.0	25.4	0.0	100.0
換算値 [wt%]	66.5	3.0	0.0	30.5	0.0	100.0
平均粒径 Dp50 [mm]			0.17			
かさ密度 [g/cm ³]	緩め		2.45			
	固め		2.75			

3.2 試験結果および考察

3.2.1 供給ガス: H₂O-Arの試験

反応の基本特性を把握するために、まず、リアクター入口ガスを H₂O-Ar 混合ガスとして、H₂O 濃度を 30, 10, 90% で試験した。試験条件を表 3 に示す。H₂O 供給量は IC 供給量とのモル比が、ほぼ 1 となるように設定した。また、Ar ガス量を変えて、H₂O 濃度を調整した。

表 3 試験条件(供給ガス: H₂O-Ar)

Run		1	2	3
入口 H ₂ O 濃度[%]		30	10	90
層温度[°C]		600-700	580-630	650-700
供給量	Ar[Nm ³ /h]	0.8	1.2	0.04
	H ₂ O[kg/h]	0.28	0.11	0.28
	原料 IC[kg/h]	3.8~3.9	2.0	3.4
H ₂ O/ICモル比 [-]		1.1	0.8	1.2
ベッド量[kg]		2.7	1.4	2.7
バッチ反応完了時間[h]		0.64	0.88	0.64

バッチ反応完了時間×ベッド量×IC 純度/[179.6×H₂O/18.02]

(1) 生成ガス、生成鉄の経時変化

入口 H₂O 濃度: 30%、層温度: 700°C の試験における、生成ガス、生成鉄の経時変化を図 2 に示す。最初の 1 時間はバッチ試験で、1 時間後から IC を連続供給・排出した。

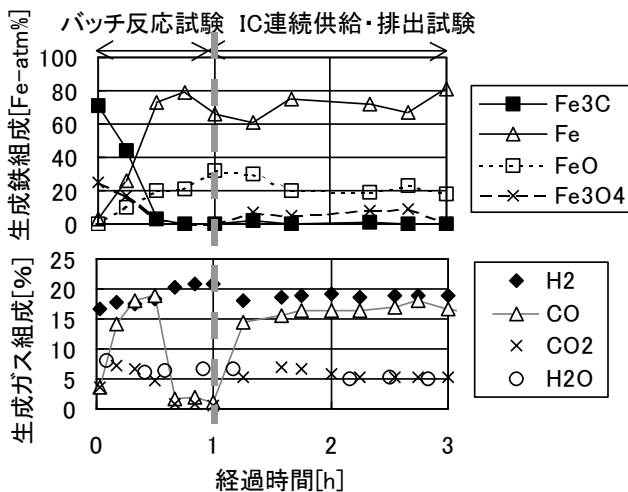


図 3 生成ガス・生成鉄組成の経時変化

バッチ試験での生成鉄組成を見ると、試験開始後、Fe₃C の減少とともに Fe は増加し、30~45 分後に Fe=80 Fe-atm% と最大になっている。一方、生成ガス組成については、30 分後の CO 濃度は 20% であるが、40 分後には 2% に減少している。生成 Fe が最大となる時間と CO 濃度が減少し始める時間は、バッチ反応完了時間: 38 分 (0.64h) とほぼ一致する。H₂ 濃度はバッチ試験全

期間中、20% 前後で推移しており、CO 濃度の減少以降(40 分以後)の H₂ 生成は Fe の水蒸気での酸化によるものと考えられる。

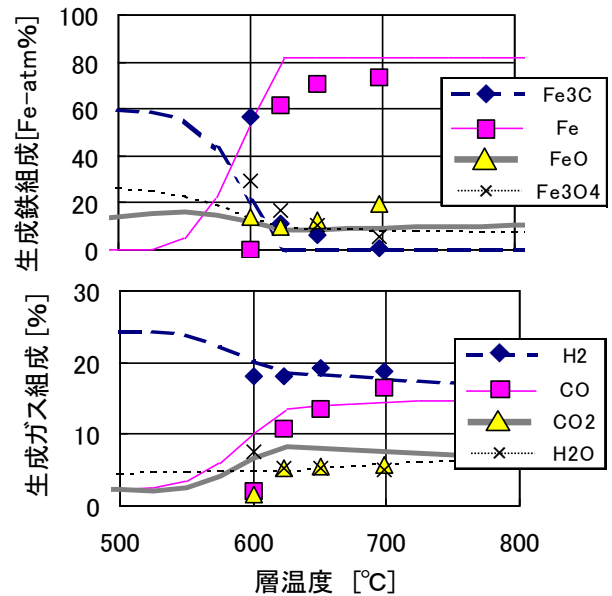
IC の連続供給・排出開始後(1 時間後)、生成ガス組成を見ると CO 濃度は約 17% で、H₂ 濃度は 20% で安定していることがわかる。一方、生成 Fe についても 70 Fe-atm% で安定しており、Fe と燃料ガス(H₂+CO)の連続生成が可能なが確認できた。

(2) 層温度の影響

入口 H₂O 濃度が 30% の連続試験における定常運転状態での温度と生成ガス・生成鉄組成の関係を図 4 に示す。図中のプロット点は実験値、線は化学平衡計算値である。

生成鉄組成で、Fe の実験値と計算値を比較すると、実験値は計算値よりもやや小さいが、625°C 以上で実験値と計算値の傾向は一致している。600°C の実験値は Fe=0 Fe-atm% で、計算値よりもかなり低くなっている。この温度では、反応速度が遅く、平衡組成まで反応が進行しないため考とえられる。

生成ガス組成についても、層温度が 625°C 以上であれば、実験と計算値はほぼ一致している。



H₂O:30%, Ar バランス、プロット点: 実験値、線: 計算値

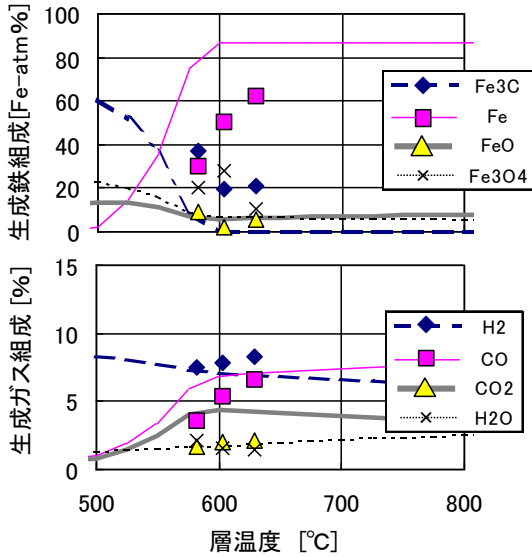
図 4 温度と生成ガス・生成鉄組成の関係

(3) 入口 H₂O 濃度の影響

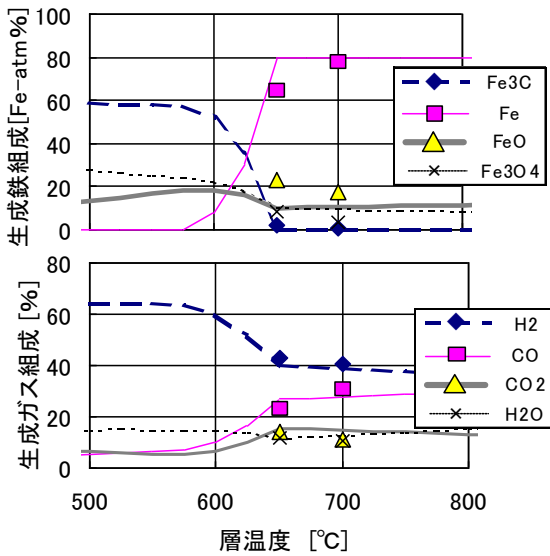
図 5、6 に入口 H₂O 濃度: 10, 90% における温度と生成ガス・生成鉄組成の関係を示す。

図 4~6 で生成鉄の平衡計算値を比較すると、生成 Fe の Fe-atm% が最大となる最低温度は、入口 H₂O 濃度: 10, 30, 90% で、それぞれ 600, 625, 650°C となっており、

平衡計算では H₂O 濃度が小さいほど、低い温度で Fe の生成する割合が高くなることからわかる。これは IC コプロ反応が、気体のモル数が増加する反応で、入口 H₂O 濃度(分圧)が低い方が、反応が進行しやすいためと考えられる。



H₂O:10%, Ar バランス、プロット点:実験値, 線:計算値
図5 温度と生成ガス・生成鉄組成の関係



H₂O:90%, Ar バランス、プロット点:実験値, 線:計算値
図6 温度と生成ガス・生成鉄組成の関係

入口 H₂O 濃度 : 10% における生成鉄中 Fe の実験値と計算値を比較すると、実験値は計算値よりも小さくなっているが、温度が高いほど Fe の割合が高く、生成ガス中の CO 濃度も高くなっており、実験値と計算値の傾向は一致している。

600°C において、入口 H₂O 濃度 : 30% では Fe が生成していないのに対し、H₂O 濃度 : 10% では 50 Fe-atm% 生成しており、入口 H₂O 濃度を下げることにより、生成鉄中の Fe 割合の増加が確認できた。

入口 H₂O 濃度 : 90% の条件では、温度 650°C のとき生成ガス中 CO・生成鉄中 Fe の実験値は、計算値よりやや小さいものの、700°C のときは、計算値とよく一致している事がわかる。

3.2.2 実用機想定試験

IC コプロ反応は吸熱反応であるために、実用機では反応熱を供給する必要があるが、その 1 つの方法として、生成ガスの一部を燃焼させ、反応熱を供給することが考えられる。実用機では入口ガスを H₂O-Air 混合ガスとし、空気中の O₂ で生成ガスを部分燃焼し、さらに、その生成ガスで原料 IC を予熱する流動層型予熱炉を設けるとする。Fe 生産量が 200kg/h を想定した実用機の熱収支を図 7 に示す。反応炉入口ガスを H₂O : 30%, Air : 70% とすれば、反応熱を補償できることがわかった。

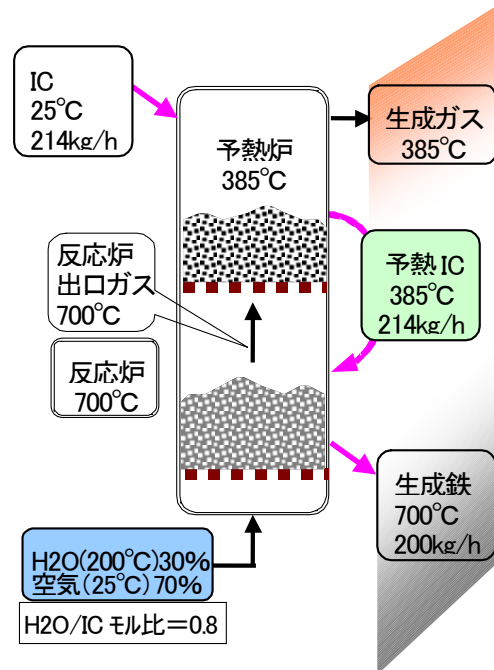


図7 200kg/h-Fe規模実用機の熱収支

図 7 の熱収支を基に生成ガス部分燃焼試験および予熱試験を実施した。

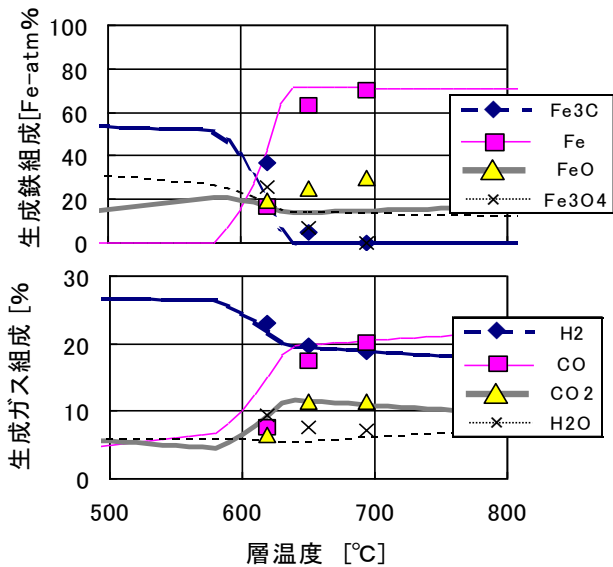
(1) 生成ガス部分燃焼(反応炉)試験

試験条件を表 4 に示す。部分燃焼時での温度の影響も確認するために、層温度 : 620~700°C で試験した。リアクターに空気を供給した時、生成ガスの燃焼により層温度が上昇するため電気ヒータの出力を調整して、層温度が一定となるように調整した。

表4 生成ガス部分燃焼試験条件(供給ガス: H₂O-Air)

Run		A1
入口 H ₂ O 濃度 [%]		30
層温度 [°C]		620~700
供給量	Air [Nm ³ /h]	0.59
	H ₂ O [kg/h]	0.21
	原料 IC [kg/h]	4.0
H ₂ O/ICモル比 [-]		0.8
ベッド量 [kg]		2.7

図8に試験結果を示す。生成ガス中の O₂ 濃度は 0% であり、供給した O₂ は全て燃焼により消費された。生成鉄中の Fe 割合は H₂O-Ar の試験結果と同様、層温度が 700°C であれば、生成 Fe が平衡計算値とほぼ一致し、Fe の連続生成が可能なる事が確認できた。



H₂O:30%, Air:70%、プロット点:実験値、線:計算値
図8 温度と生成ガス・生成鉄組成の関係

(2) 予熱炉試験

φ50 試験装置流動層リアクターに反応炉での生成ガスを模擬したガスを供給し、予熱炉における IC とガスの反応試験を実施した。試験結果を表5示す。

表5 予熱炉試験結果

予熱炉 IC 組成

Fe-atm%	Fe ₃ C	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
入口	71.2	3.4	0.0	25.4	0.0
出口	72.1	0.0	0.0	27.4	0.5

予熱炉ガス組成

%	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	N ₂
入口	19	20	11.5	7	42.5
出口	23.1	12.2	17.3	4.8	42.0

予熱炉温度=385°C

予熱前後の IC 組成はほとんど変化しないことが分かる。一方、予熱炉出口ガスは、入口と比較して H₂, CO₂ 濃度が増加し、CO, H₂O 濃度が減少している。これは、シフト反応により H₂ が生成したためと考えられる。

3. 3 反応試験まとめ

φ50 試験装置を用いて IC と水蒸気の反応試験を実施し、以下のことが確認できた。

- ① Fe と燃料ガス(H₂+CO)の連続生成が可能である。
- ② 層温度 700°C のとき実験値と平衡計算値とよく一致し、Fe₃C のほぼ全量が Fe に転換される。
- ③ 入口ガスの H₂O 分圧が低い方が、より低温で IC コプロ反応が起こる。
- ④ 反応熱を補償するために、入口ガスに空気を混入して、生成ガスの一部を燃焼しても、Fe と燃料ガス(H₂+CO)の連続生成が可能である。

以上のように Fe と燃料ガス(H₂+CO)の物質併産システムが成立する可能性を実験的に確認した。

4. ICコプロシステムの検討

これらの実験データを使用して、「鉄と電力」および「鉄と水素」の併産システムについて検討を実施した。

① 製鉄-発電システム

製鉄-発電システムのフローを図9に示す。

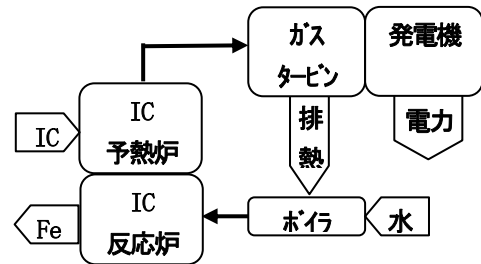


図9 ICコプロ発電システム

② 製鉄-水素製造システム

製鉄-水素製造システムのフローを図10に示す。

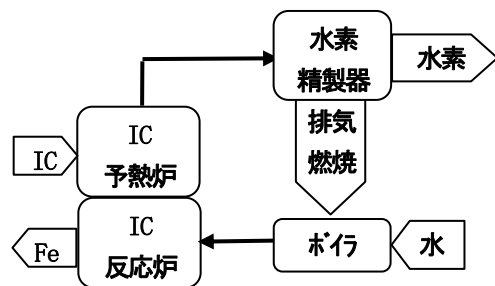


図10 ICコプロ水素製造システム

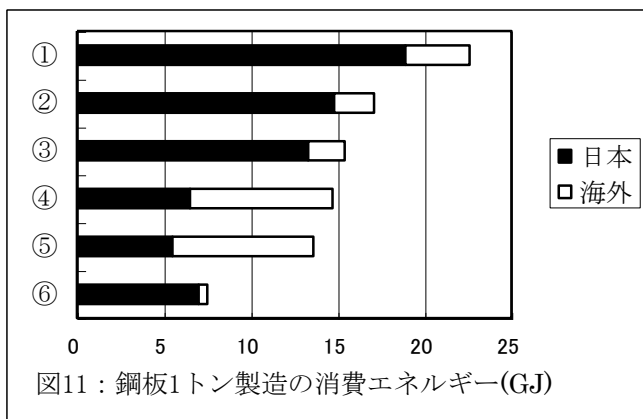
以上の2つの IC コプロシステムにより、需要に合わせ「鉄と電力」または「鉄と水素」の併産のいずれかを選択できる。

反応熱の補償を他の排熱に依存せず、生成ガスの一部を燃焼させるプロセスをまとめると表6の通りである。

表6 IC コプロシステムのまとめ

	発電システム	水素製造システム
インプット	IC: 1.07 ton 水: 107 kg	IC: 1.07 ton 水: 214 kg
アウトプット	Fe: 1 ton(700°C) 電力: 150~200kWh	Fe: 1 ton(700°C) 水素: 135~ Nm ³

ここで、1 トンの 1 次圧延鋼板を製造するのに必要な各種プロセスの消費エネルギーを試算した結果をまとめると、図 11 の通りである。



- ①海外で採掘した鉄鉱石・石炭を輸入し、鉄鉱石を 100%鉄原として国内高炉・転炉で製造
- ②国内高炉で製造した冷銑とスクラップを 50%ずつ鉄原として国内電気炉で製造
- ③国内高炉で製造した溶銑とスクラップを 50%ずつ鉄原として国内電気炉で製造
- ④海外で製造した IC とスクラップを 50%ずつ鉄原として IC コプロ水素システムを適用して国内電気炉で製造
- ⑤海外で製造した IC とスクラップを 50%ずつ鉄原として IC コプロ発電システムを適用して国内電気炉で製造
- ⑥スクラップを 100%鉄原として国内電気炉で製造

注 1 : ④ IC コプロ水素システムは鋼板と水素を製造
注 2 : 電気炉用電力の発電は天然ガスを燃料とすると仮定

5. おわりに

本システムの研究開発は、独立行政法人 新エネルギー・産業

技術総合開発機構 (NEDO) から川崎重工業 (株) および (財) 省エネルギーセンターが委託を受け、平成 13 年度~15 年度の 3 ヶ年で実施中である。

又、本研究開発を効果的に推進するために、当社は東京大学および大阪府立大学に基礎反応の研究を委託している。2年間の研究により IC コプロ反応は理論および実験によって解明を終わり、現在本システムの最適化を実施している。

今後、この技術が製鉄業の省エネ・CO₂削減および新事業参入などに貢献する事が期待される。