



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Effective Utilization of Goethite-based Nanoporous Ore [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	阿部, 圭佑
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13200号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/69932
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Keisuke_Abe_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 阿部 圭佑

審査担当者 主 査 教 授 秋山 友宏
副 査 教 授 渡辺 精一
副 査 特任教授 鶴飼 重治
副 査 准教授 能村 貴宏
副 査 准教授 柏谷 悦章 (京都大学大学院エネルギー科学研究科)

学位論文題名

Study on Effective Utilization of Goethite-based Nanoporous Ore
(ナノ多孔質ゲーサイト基鉱石の有効利用に関する研究)

製鉄業は近年の原燃料品位低下による資源問題、CO₂ 排出による環境問題、および未利用排熱存在に伴うエネルギー問題を抱えている。劣質資源として、ゲーサイト (FeOOH) で構成される鉱石が高品位鉱石の代替原料として使用されている。ゲーサイト使用には含有結晶水のか焼による脱離が必要だが、か焼のためにエネルギー的には不利である。ただしゲーサイトは低温か焼によりナノ多孔質化し、反応場として有望であるが、十分な検討がされていない。そこで本研究では、このナノ多孔質ゲーサイト鉱石を用いた製鉄業の環境およびエネルギー問題の解決法として、次の調査を実施した。(1) メタンの二酸化炭素改質反応触媒としての Ni 含有ゲーサイト鉱石 (リモナイト鉱石) の利用 (第二章、第三章)、および (2) 炭材内装ゲーサイト鉱石の高速燃焼合成製鉄 (第四章) を提案している。

第一章では、本研究の背景および目的を述べた。

第二章では、メタンの二酸化炭素改質反応触媒としての Ni 含有ゲーサイト鉱石 (リモナイト鉱石) に関して述べた。メタンの二酸化炭素改質反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) は CO₂ 分解および化学的な熱回収法として注目され、水素を製造可能な点で魅力的である。この反応の触媒として Ni 基触媒が一般的に用いられるが、製造プロセスが複雑で高価なことが問題である。そこで本研究では、東南アジアやオセアニアを中心に存在する Ni を含有する安価なリモナイト鉱石に着目し、その触媒性を明らかにした。リモナイト鉱石を含む Ni 含有量の異なるゲーサイト基鉱石の触媒性能の比較を実施した結果、Ni 含有量の大きな鉱石ほど高い触媒性能を示した。また、同程度の Ni 量を含むリモナイト鉱石および担持金属触媒の一般的な製法 (含浸法) による Ni 担持ゲーサイト鉱石の比較では、リモナイト鉱石が高い触媒性能を示した。これは担持 Ni (20 nm 程度) と比較して、リモナイト鉱石中の Ni が均一分散しており高い触媒活性を示したためである。

第三章では、水素還元がリモナイト鉱石の触媒性能におよぼす影響について述べた。リモナイト鉱石は主成分が FeOOH であり、か焼後は化学成分が Fe₂O₃ となり構造が変化する。酸化鉄の還元は水素および一酸化炭素により容易に生じる。そのためリモナイト鉱石はメタンの二酸化炭素改質で発生した還元ガスにより還元される。加えて、鉱石の還元率は温度やガス組成により変化する。そこで本研究では、予備還元や触媒試験中の水素流通により一定温度でリモナイト鉱石の還元率を制御し、還元の触媒性能への影響を調査することを目的とした。リモナイト鉱石の鉄成分が酸化鉄

として存在する場合、触媒試験中に金属 Ni が凝集し、Ni 表面積減少により触媒性能が低下した。一方、酸化鉄が金属 Fe まで還元されていた場合は、Ni は Fe-Ni 合金中に均一に存在し、比表面積を高く保持できるため高い触媒性能を示した。

第四章では、炭材内装ゲーサイト鉱石による燃焼型製鉄法を提案し、理論的および実験的に可能性を検討した。炭材内装鉱石を利用した直接製鉄はコークス不用のため低 CO₂ 排出製鉄法として注目されている。これまでにタール蒸気を利用した化学気相浸透法 (CVI) による炭材内装ゲーサイト鉱石の作製例が多数報告されている。CVI 製炭材内装ゲーサイト鉱石はか焼後のゲーサイト鉱石の細孔を介して鉱石と炭材がナノ近接するため低温・高速で還元される。還元反応は直接還元 ($\text{FeO}_x + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$) であり大きな吸熱反応なため熱補償用の熱源が必要である。炭材内装鉱石中の炭素量を増大させ、一部炭素を燃焼し熱源として使用可能である。さらに炭素燃焼の発熱が支配的になれば、燃焼波が自己伝播して反応が自動的に進行する、いわゆる「燃焼合成」で高速製鉄が実現する。また、燃焼合成は経験的に断熱火災温度が 1800 K を超えると進行すると知られている。そこで本研究では、炭材内装ゲーサイト鉱石の出発酸化鉄組成および内装炭素量を変化させ、各条件における断熱火災温度を計算し、燃焼合成反応の成立条件を明らかにした。一方、CVI 製炭材内装ゲーサイト鉱石は低温で還元可能であり有望であるが、これまでの実験では内装炭素量が低く鉱石の完全還元は不可能であった。そこで本研究では液体系炭素材料にゲーサイトを含浸し熱処理することでこの問題を解決し高炭素量を有する炭材内装ゲーサイト鉱石を作製した。また、酸素雰囲気でのこの鉱石の燃焼合成実験をおこない還元挙動を調査することを目的とした。得られた炭材内装ゲーサイト鉱石は内外部に 24.4mass% の炭素を有しており、外表面には数百 μm の厚さの炭素被膜が生成していた。酸素雰囲気での燃焼合成実験では、外表面の炭素燃焼の発熱により高温化した鉱石内部で還元反応が促進し、わずか 1 分程度の短時間で金属鉄の生成に成功した。この高速還元は、内部にナノ細孔を有する鉱石のみで起こることが明らかになった。

第五章では、本論文の結論を述べた。

以上をまとめると、本研究は製鉄業の資源・環境・エネルギー問題解決のため低温か焼によりナノ多孔質化するゲーサイト鉱石の有効利用法を、材料工学および反応工学の観点から明らかにした。

これを要するに、著者は、劣質鉄鉱石の有効活用法として新知見を得たものであり、製鉄業および反応工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。