HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ethanol-Assisted Ironmaking using Mild-Dehydrated Goethite Ore [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Kurniawan, Ade
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13637号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74081
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ade_Kurniawan_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　Ade Kurniawan

審査担当者　主　査　教　授　秋山 友宏
副　査　教　授　橋本 直幸
副　査　教　授　渡辺 精一
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

Ethanol-Assisted Ironmaking using Mild-Dehydrated Goethite Ore
(マイルドか焼したゲーサイト鉱石を用いるエタノール製鉄)

近年高品位鉄鉱石 (ヘマタイト) が枯渇してきたため、結晶水を含有する低品位鉄鉱石 (ゲーサイト) を製鉄原料として有効利用する必要がある。 現在、地球温暖化対策として、石炭代替資源が切望されているため、バイオマス由来のエタノール (C_2H_5OH) は、有望なカーボンフリー資源であり、ブラジルを中心に供給量が伸びている。バイオエタノールを利用する化学気相浸透 (CVI) 法は、還元反応の低温化や高速化の可能性があり反応工学的に魅力的である。そこで本研究ではエタノールを用いた製鉄法の可能性を実験および理論の両面から基礎的に検討した。具体的にはエタノールを用いた CVI 法導入による省エネルギーのためのプロセスの強化を目的とした。

2 章では、以前提案の CVI 法を概説した後、そのプロセス強化法を具体的に提案している。従来の CVI 法は 3 つのプロセスから構成される。すなわち、(1) 多孔質ヘマタイトの製造、(2) 石炭タール熱分解による CVI 炭素析出鉱石の製造、(3) その CVI 鉱石の還元である。はじめにプロセス (1) に関して実験的に高速化を検討した。通常ゲーサイト鉱石使用時には、多孔質ヘマタイトの製造時間は大気下で 24 h の時間を要するが、真空プロセスではわずか 1 h に短縮できた。また、プロセス (2) では石炭代替の可能性を具体的に検討した。安価な低品位炭を再生可能物質 (バイオマス) や廃棄プラスチック (ポリエチレン (PE)) と混合し利用する可能性を実験的に調査した。その結果、石炭とバイオマスまたは石炭と PE の混合によりタールの熱分解が促進されるシナジー効果を明らかにした。一方、多くのタールは熱分解により、軽質化し、ガス発生を伴い炭素を析出する。このとき酸化鉄は部分的に還元する。ただし、この方法で得られる析出炭素量は鉄鉱石を完全に還元し鉄にするには不十分な量であった。

3 章はエタノール製鉄法に関し基礎的実験結果を述べている。実験では温度プログラムを使って昇温条件下で穏やかにか焼することでゲーサイトは多孔質ヘマタイトに変化した。次にエタノールを粒子鉱石充填層に滴下供給すると、鉄が生成した。これは、エタノールが瞬時に CO と水素に分解し鉄鉱石を還元したためである。多孔質ヘマタイトは還元され鉄が析出すると、エタノール分解用触媒として挙動する。そのため興味深いことに、溶鉱炉内の還元温度に比べ、本実験ではかなり低温度で酸化鉄の還元に成功した。これは水素還元が高速のためであり、実験ではわずか 750 ℃で 81% の還元率に達した。エタノール供給時間の増加とともに、還元性ガス (H_2-CO) と十分に接触するため高還元率化した。種々の鉄鉱石を使用した実験結果は、本 CVI プロセスの利点を明確に

した。すなわち、結晶水 (CW) 高含有鉱石は低温下の穏やかなか焼によりナノ細孔の多孔質化が促進され、大きな比表面積のため、高速の還元反応特性を示した。マイルドか焼した鉱石はそのナノ細孔構造のため優れた製鉄原料となり、エタノール製鉄に有効であると結論できる。すなわち、提案プロセスでは、以前提案の 3 ステップの 2(炭素析出) と 3(還元) のプロセスを一体化しプロセス強化できる可能性を強くアピールした。

4 章は、エタノール熱分解と酸化鉄の還元反応の速度論を記述している。速度論的研究は、エタノールの熱分解と酸化鉄還元の反応機構を理解するのに不可欠である。具体的には次の 8 つの反応から成立する:　(1) エタノール分解、(2) メタン分解、(3) メタン水蒸気改質、(4) 水性ガスシフト反応、(5)Boudoard 反応、(6) 酸化鉄の炭素直接還元、(7) 酸化鉄の CO 間接還元、(8) 酸化鉄の水素還元。カーブフィッティング法を適用し、反応速度、活性化エネルギー、拡散速度を含む 24 パラメータを評価し、満足する相関結果 (相関係数 R^2>0.90) を得た。得られた拡散関連のパラメータ解析により、気孔内反応は鉄鉱石の気孔表面での炭素析出により律速されることが示唆された。

5 章は提案するエタノール製鉄システムのエクセルギー解析結果である。提案されたエタノール製鉄法に関し、その実現可能性をプロセスシステム工学的に調査している。高エクセルギー物質であるエタノールは代替還元剤として製鉄法に適用可能である。エタノール製鉄法は次の 4 つのプロセスから構成された。(1) ゲーサイトの穏やかなか焼によるヘマタイトの製造、(2) エタノールによるヘマタイトの還元、(3) 溶鉄とスラグの分離、および (4) エタノール回収である。エタノール製鉄は、現行は実施されていないが、未来製鉄法として資源、環境、エネルギー問題を解決するための可能性があることが明らかとなった。今後は実用化のためにエタノール製造法も含めた詳細なシステム的議論が必要であることを示唆した。

これを要するに、著者は新製鉄法に関して反応工学、熱工学、プロセスシステム工学の観点から有意義で、新たな知見を得ている。得られた知見は、製鉄法に関する工学的に有意義な基礎的データである。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。