

Title	鋼のガス浸炭炉内ならびにコークス炉ガスからの水素の選択的取り出しに関する基礎的研究
Author(s)	碓井, 建夫; 水越, 朋之; 横山, 雄二郎; 星野, 英光; 石神, 逸男; 小西, 宏和
Citation	年次学術大会講演要旨集, 40: 418-423
Issue Date	2025-11-08
Type	Conference Paper
Text version	publisher
URL	https://hdl.handle.net/10119/20228
Rights	本著作物は研究・イノベーション学会の許可のもとに掲載するものです。This material is posted here with permission of the Japan Society for Research Policy and Innovation Management.
Description	一般講演要旨

1 F O 3

鋼のガス浸炭炉内ならびにコークス炉ガスからの水素の選択的取り出しに関する基礎的研究

- 碓井建夫（大阪大学名誉教授）、水越朋之（西部金属熱処理工業協同組合）、
横山雄二郎、星野英光（大阪産業技術研究所）、
石神逸男（大阪府中小企業団体中央会 中小企業活性化サポートセンター）、
小西宏和（鈴鹿工業高等専門学校）
tateousui@saka@yahoo.co.jp

1. はじめに

鉄鋼業の CN を目指して、水素還元製鉄法の商業的実現に至るまでは、既存の高炉はコークス炉とともに、耐用年数まで用いて、還元材（コークス）の一部を水素で置き換える “橋渡し技術（CO₂ 排出削減）” が求められる。また、鋼のガス浸炭炉においては、炭化水素の大量流入により、浸炭条件を一定に保ち、排ガスは燃焼して、大量の CO₂ を排出しているが、炉内に余剰になる H₂ を選択的に除去できれば、炭化水素の投入量を減らして、省資源・省エネルギー型の浸炭ができる。ここでは、コークス炉ガスならびに浸炭炉内ガスからの水素の選択的取り出しに関する基礎研究を行った結果につき報告する。なお、既存の高炉において、水素投入量を増やした場合に対応する焼結鉍の被還元性の向上も研究開発が進められている [1]。

2. 模擬コークス炉ガスからの水素の選択的取り出し

放電プラズマ焼結法により作製したプロトン導電体 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いて模擬湿潤コークス炉ガスからの水素の選択的取り出しを高温域で行った。

図 1 にプロトン導電体を用いたコークス炉ガスからの水素の選択的取り出しの模式図を示す。

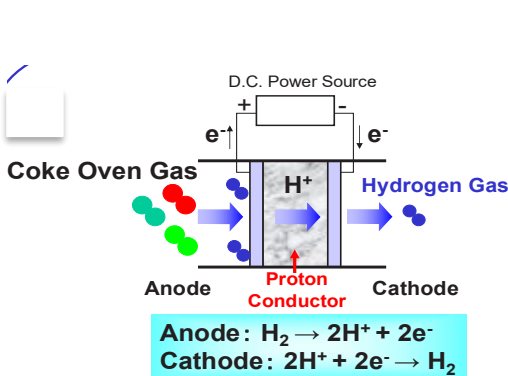


図 1 模式図

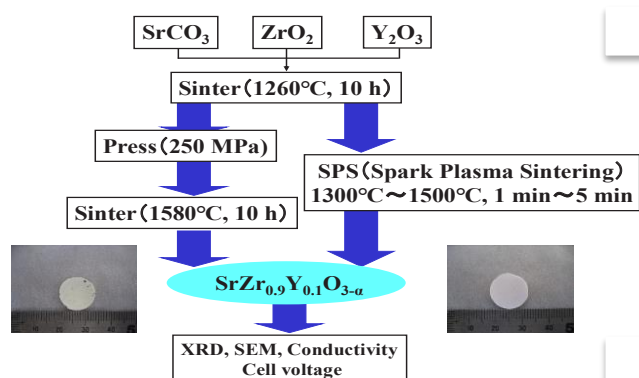
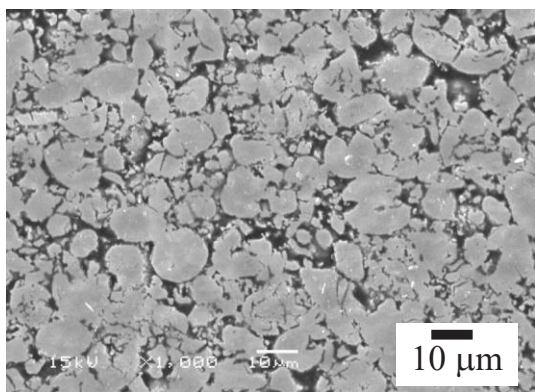


図 2 試料作成のフロー

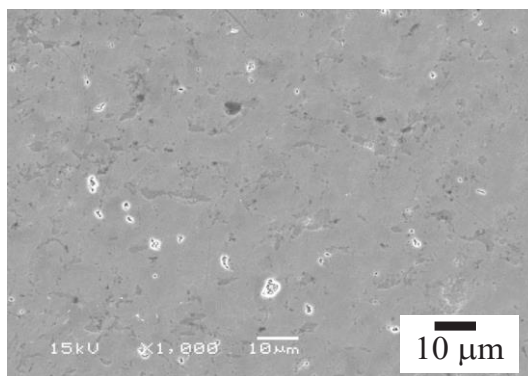
図 2 には、従来法（左）と放電プラズマ焼結法（右）の場合の試料作成のフローと各々の試料断面写真を示す。後者の方が緻密であることが、図 3 の顕微鏡写真から見て取れる。

図 4 にプロトン導電体の通常焼結法と放電プラズマ焼結法の場合の試料断面の相対密度の焼結温度依存性を図示し、表 1 により詳細な諸条件における数値データを示す。

図 5 にプロトン導電率の測定原理図を示す。図 6 には、湿潤水素および乾燥水素条件下でのプロトン導電体の通常焼結法と放電プラズマ焼結法の場合の導電率の温度依存性を比較して示す。



Normal sintering sample



SPS(1400°C, 3 min) sample

図3 プロトン導電体の通常焼結法（左）と放電プラズマ焼結法（右）の場合の試料断面の顕微鏡写真の比較

表1 プロトン導電体の通常焼結法と放電プラズマ焼結法の場合の相対密度の焼結温度・時間依存性

Density and relative density of sample obtained by normal sintering and SPS.

Sintering method	Sintering temperature (K)	Sintering time (h or min)	Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Relative density (%)
Normal sintering	1853	10 h	4.90	90.2
	1573	3 min	5.08	93.8
SPS	1673	1 min	5.17	95.4
		3 min	5.20	95.6
		5 min	5.34	98.5
		3 min	5.29	97.6

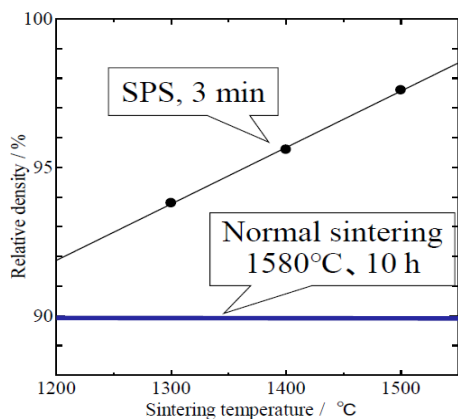


図4 プロトン導電体の通常焼結法と放電プラズマ焼結法の場合の試料断面の相対密度の焼結温度依存性

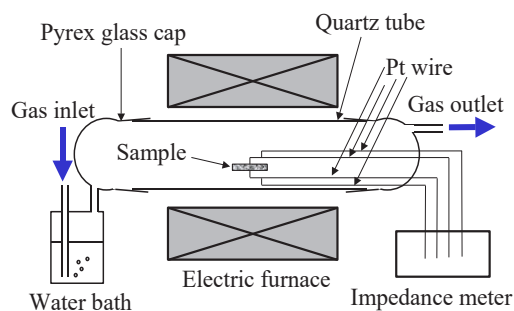


図5 プロトン導電率の測定

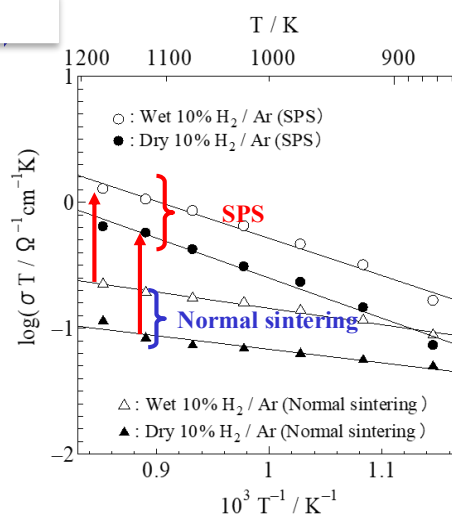


図6 湿潤水素および乾燥水素条件下でのプロトン導電体の通常焼結法と放電プラズマ焼結法の場合の導電率の温度依存性の比較

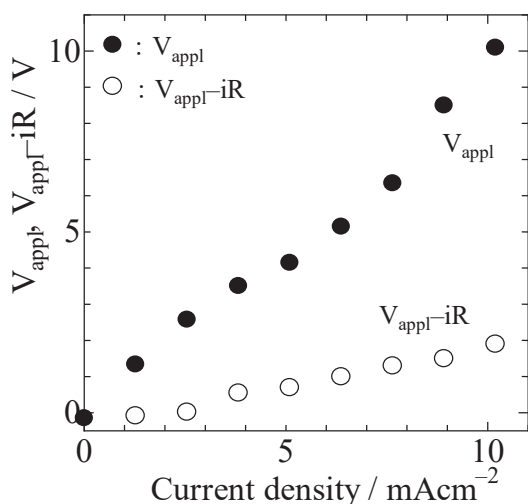


図7 放電プラズマ焼結法 (1673K, 5 min) により作製したプロトン導電体 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いて行った湿潤水素-アルゴン混合ガス (H_2 -50%、 Ar -50%) 雰囲気下での水素分離時の印可電圧 V_{appl} と電極過電圧 $V_{\text{appl}} - iR$ の電流密度に伴う変化

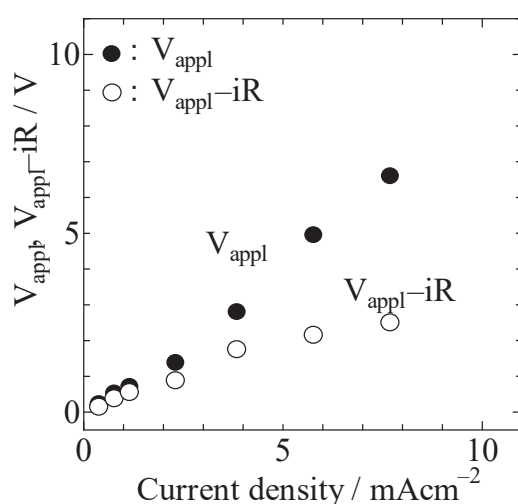


図8 放電プラズマ焼結法 (1673K, 5 min) により作製したプロトン導電体 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いて行った湿潤模擬コークス炉ガス (H_2 -49.6%、 CH_4 -31.6%、 CO -6.76%、 CO_2 -2.93%、 N_2 9.11%) 雰囲気下での水素分離時の印可電圧と電極過電圧の電流密度に伴う変化

図7と図8の比較より、両者で印可電圧はほぼ同程度であるが、電極過電圧については、後者の方が高くなっていることが分かる。このことは、湿潤模擬コークス炉ガスに含まれる CO により白金電極が被毒して劣化したことが原因と考えられる。なお、図7と図8で、水素分圧はほぼ同じにしている。

プロトン導電体 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いた 1273K での湿潤模擬コークス炉ガス (H_2 -49.6%、 CH_4 -31.6%、 CO -6.76%、 CO_2 -2.93%、 N_2 -9.11%) からの水素分離実験において、排出ガスから水素のみが分離され、約 5.8 mA/cm^2 まで電流密度とともに水素分離量が増加することが分かった。

3. ガス浸炭炉における投入炭化水素ガスの極小化

従来より、鋼のガス浸炭においては、炉内浸炭雰囲気を一常に保持するために、過剰に炭化水素ガスが投入されている (図9)。

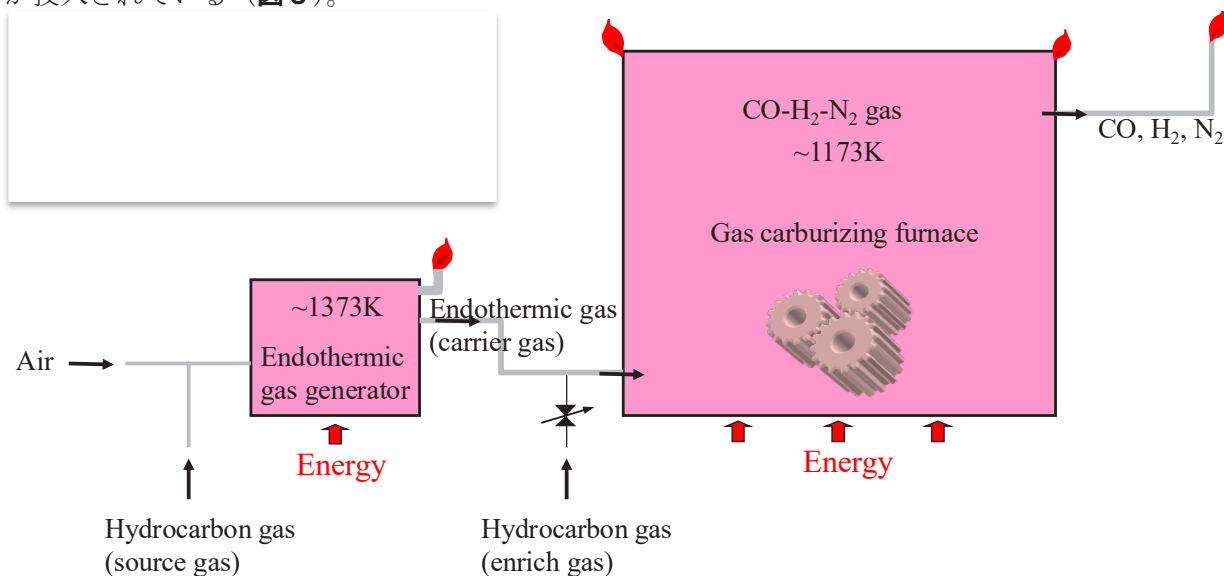


図9 吸熱型変成ガスによる鋼のガス浸炭処理システムの概念図

炭化水素ガス中の炭素が浸炭で消費され、水素が余剰になるが、炉内のガス組成を一定に保って、浸炭条件を安定させるために、従来より、大量の炭化水素ガスを流通させている。浸炭後の排出ガスには、有毒なCOガスを含むため、炉外で燃焼処理しているため、大量のCO₂ガスを生成する。省資源化、地球環境保護のために、炉内で余剰となる水素ガスを選択的に除去することが求められる。

図10に、単純にキャリアガス流量を削減した場合の鋼の浸炭炉内ガス組成の経時変化を示す。同流量が低いと、水素濃度はいつまでも増加する。図11には、浸炭された製品の炭素濃度の鋼表面からのプロフィールを示す。成品の浸炭が、キャリアガス流量を削減したため、不十分になることが分かる。

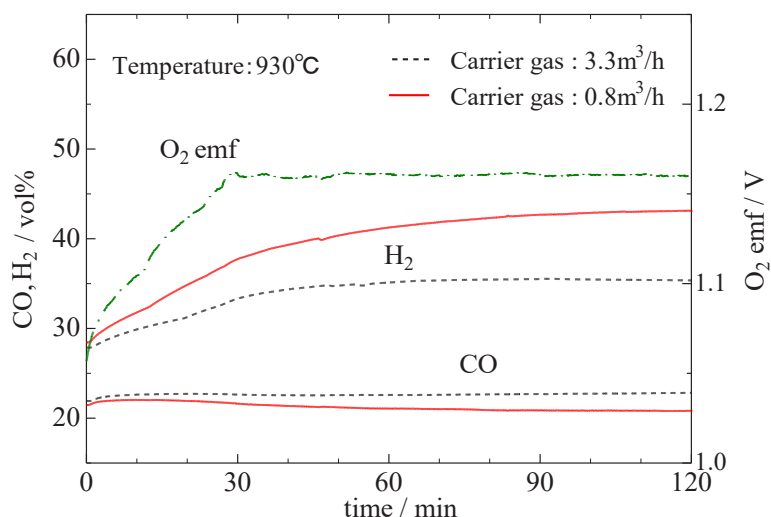


図10 キャリアガス流量を削減した場合の浸炭炉内ガス組成の経時変化

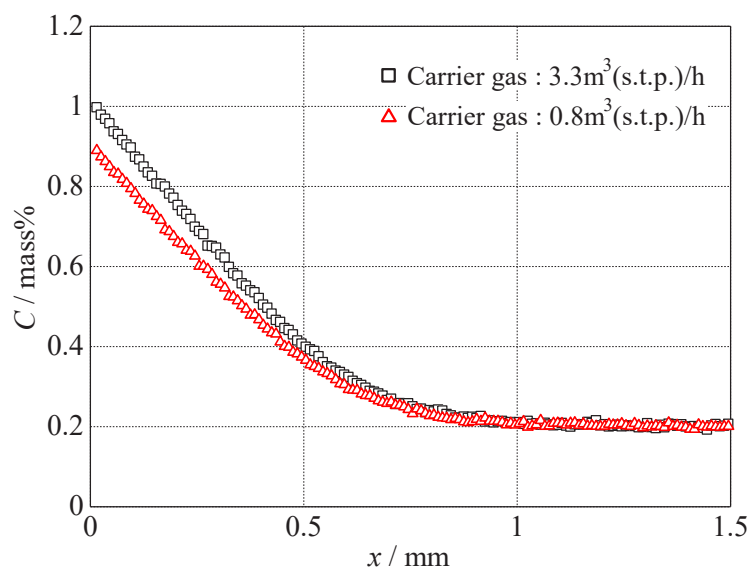


図11 キャリアガス流量を削減した場合の製品の鋼表面からの炭素濃度のプロフィール変化

そこで、水素の選択透過性を有する芳香族ポリイミドをガス分離膜として用いる方法について、芳香族ポリイミド中空糸を用いたガスフィルターモジュール〔宇部興産（株）製 UMS-B2V〕を選定し、有用性につき実験的に検討した。同モジュールを用いた水素の選択的分離法の概念図を図12に示す。

表2に同フィルターモジュールを用いた単体ガス透過率の測定結果を示す。水素の場合、非常に高い透過率が得られた。表3には、同モジュールを用いて、一般的な組成の浸炭処理用キャリアガスを透過させた場合のガス組成の分析結果を示す。水素に対して、非常に高い透過性を示し、単体ガスの透過率から予測した計算値とも、ほぼ対応する結果が得られた。

また、図13には、ポリイミド中空糸ガスフィルターモジュールを用いた場合のキャリアガス流量を

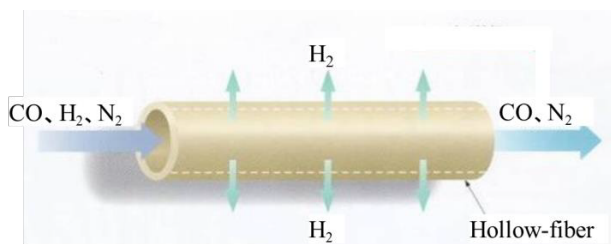


図 12 中空系フィルターモジュールによる水素の選択的分離の模式図

表 2 ポリイミド中空系ガスフィルターモジュールの単体ガス透過率の測定結果

Gas	Permeability ($\text{cm}^3/\text{min}/\text{atm}(\text{s.t.p.})$)	Coefficient of viscosity at 20°C ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	Molecular weight
H ₂	990	0.0088	2.02
CO	33	0.0174	28.01
N ₂	16	0.0176	28.01
CO ₂	740	0.0147	44.01
CH ₄	17	0.0110	16.04

表 3 ポリイミド中空系ガスフィルターモジュールに一般的な組成の浸炭処理用キャリアガスを透過させた場合の透過ガス組成の分析結果 (vol%)

	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂
Source gas	24.13	0.398	32.0	0.497	Bal.
Permeating gas	3.5 (2.38)	0.84 (0.88)	94.5 (94.66)	0.01 (0.03)	Bal.

Values in brackets are calculated from each permeability

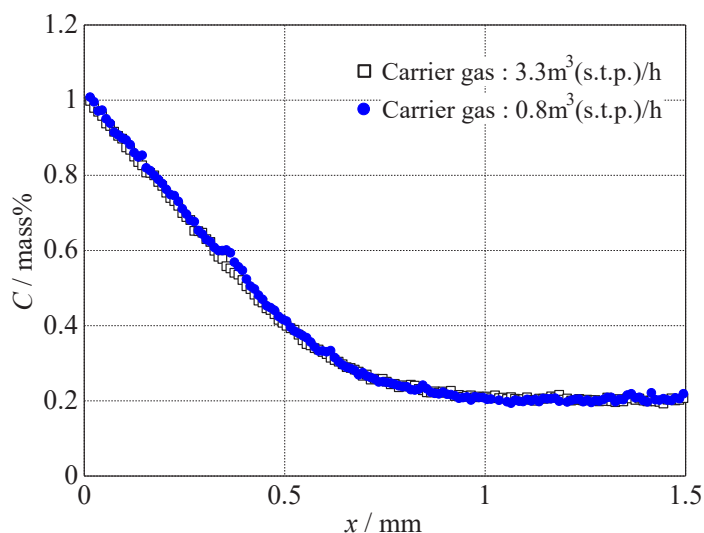


図 13 キャリアガス流量を削減した場合の製品の鋼表面からの炭素濃度のプロファイル変化 (ポリイミド中空系ガスフィルターモジュールを用いた場合)

削減した際の製品の鋼表面からの炭素濃度のプロフィール変化を示すが、ほぼ有効な浸炭が行われたことが分かる。

4. おわりに

鉄鋼業を始め、素材産業では、化石燃料を還元、浸炭などの反応において大量に使用し、地球温暖化の問題から、各反応において、いかに効率よく化石燃料を使うかが問われている。高炉の反応では、石炭中に含まれる水素を、コークス炉ガスから選択的に取り出して、高炉羽口から吹き込む方法で、還元材として活用し、高炉上部から装入されるコークスの比率を下げることに寄与できる（製鉄工程からのCO₂排出削減に繋がる）。鋼のガス浸炭炉では、投入する重炭化水素ガスについて、浸炭に不要な水素成分を炉内から選択的に取り出すことにより、浸炭雰囲気条件を悪化させずに、ガス投入量を減らして、排ガス中のCO濃度を下げ、燃焼処理することによるCO₂排出量の削減に繋がり、かつ、得られる水素の有効活用も期待できることから、資源（化石燃料）の有効利用にも繋がる。

参考文献

- [1] Miyuki Hayashi, et al: Symposium on Production and Characterization of Iron Ore Sinters for Hydrogen Reduction Blast Furnace, **CHAP-ISIJ**, 38(1925)2, pp.312 – 353.
- [2] Yujiro Yokoyama, Tomoyuki Mizukoshi, Itsuo Ishigami and Tateo Usui: Numerical Analysis and Control of Gas Carburizing under Changes in Gas Compositions, **Materials Science Forum**, 522-523(2006), pp.589 - 594.
- [3] Hirokazu KONISHI, Hiroshi NISHIMURA, Tateo USUI and Iwao KATAYAMA: Preparation of Proton Conductor SrZr_{1-x}Y_xO_{3-a} for Pure Hydrogen Separation in High Temperature Range (in Japanese), **Journal of High Temperature Society**, 34(2008)3, pp.123 - 129.
- [4] Tomoyuki Mizukoshi, Yujiro Yokoyama, Hideaki Hoshino, Itsuo Ishigami and Tateo Usui: New Gas Carburizing Method for Minimizing CO₂ Emission by Saving Resources and Selective Removal of H₂ in Furnace (in Japanese), **Journal of High Temperature Society**, 35(2009)1, pp.50 - 54.
- [5] Tomoyuki Mizukoshi, Hideaki Hoshino, Yujiro Yokoyama, Itsuo Ishigami and Tateo Usui: Numerical Analysis on Carbon Concentration Profiles of Gas Carburized Low Alloy Steel under Fluctuating Atmosphere, **NETSU SHORI (Journal of the Japan Society for Heat Treatment)**, 49(2009), Special Issue, pp.319 - 322.
- [6] Yujiro Yokoyama, Tomoyuki Mizukoshi, Itsuo Ishigami and Tateo Usui: Relationship between Vacuum Carburizing Conditions and Surface Carbon Concentration of SNCM815, **NETSU SHORI**, 49(2009), Special Issue, pp. 323 - 326.
- [7] Hirokazu KONISHI, Takuya MATSUMOTO, Tateo USUI and Tomoyuki MIZUKOSHI: Characteristic of Proton Conductor Prepared by Spark Plasma Sintering in the Simulated Coke Oven Gas, **Tetsu-to-Hagane** (in Japanese), 96 (2010)10, pp.629 - 635.
- [8] Tomoyuki Mizukoshi, Yujiro Yokoyama, Hideaki Hoshino, Itsuo Ishigami, Hirokazu Konishi and Tateo Usui: Influence of Alloying Elements on Carburizing Reaction Rate Constant of Low Alloy Steel in CO-CO₂-N₂ Atmosphere, **Proceedings of The International Symposium on Ironmaking for Sustainable Development 2010** (ISISD 2010), (January, 2010, Osaka, Japan), pp.165 - 168, ISIJ (The Iron and Steel Institute of Japan).
- [9] Hideaki Hoshino, Tomoyuki Mizukoshi, Yujiro Yokoyama, Itsuo Ishigami and Tateo Usui: Carburizing Rates of Vacuum Carburization by Acetylene Gas at 1.33 kPa, **Proceedings of The International Symposium on Ironmaking for Sustainable Development 2010** (ISISD 2010), (January, 2010, Osaka, Japan), pp.169 - 172, ISIJ.
- [10] Yujiro Yokoyama, Hideaki Hoshino, Tomoyuki Mizukoshi and Tateo Usui: Relationship between Vacuum Carburizing Conditions and Surface Carbon Concentration of SCM415, **Proceedings of The International Symposium on Ironmaking for Sustainable Development 2010** (ISISD 2010), (January, 2010, Osaka, Japan), pp.173 - 176, ISIJ.
- [11] Tomoyuki Mizukoshi, Itsuo Ishigami, Yujiro Yokoyama and Tateo Usui: For Development of Eco-friendly Carburizing Treatment Method (Part 4) - Saving Energy and Resources in Gas Carburizing Process by Selective Removal of H₂ in Furnace - (in Japanese), **NETSU SHORI**, 54(2014)4, pp.205 - 211.