



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I853480 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：112108201

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : C21B13/02 (2006.01)

C21B11/02 (2006.01)

C21C1/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/07 日本

2022-034616

(71)申請人：日商杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岩見友司 IWAMI, YUJI (JP)；樋口隆英 HIGUCHI, TAKAHIDE (JP)；村上太一 MURAKAMI, TAICHI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

CN 110184405A

CN 111690786A

CN 111926133A

JP 2007-211296A

JP 2012-036029A

JP 2012-067332A

審查人員：許嘉展

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：7 共 32 頁

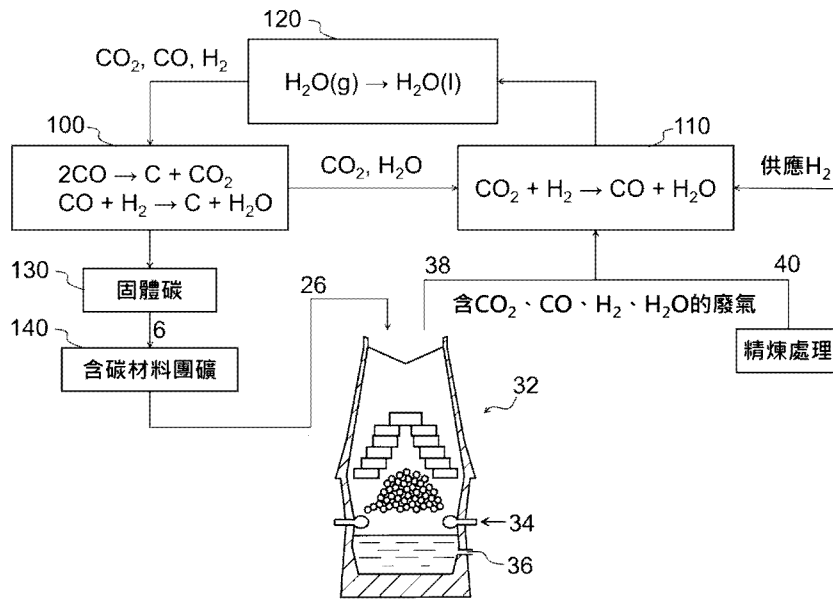
(54)名稱

鐵水的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種鐵水的製造方法，能夠使碳源在製程內循環，並且將所回收的碳源作為含碳材料團礦自豎爐的爐口裝入而製造鐵水。一種鐵水的製造方法，其包括：第一步驟，自含鐵原料及含碳原料製造含碳材料團礦；第二步驟，對所述含碳材料團礦吹送含氧氣體進行還原、熔融，製造鐵水；以及第三步驟，使包含因所述還原而副產的一氧化碳及二氧化碳的含碳氣體接觸多孔質材料而回收碳，在所述第一步驟中，將所述第三步驟中回收的碳用於所述含碳原料的一部分或全部。本發明亦能包括以下步驟代替所述第二步驟：還原步驟，藉由將所述含碳材料團礦加熱至 1160°C ~ 1450°C 使其還原及熔融後進行冷卻，獲得還原鐵；以及熔融步驟，藉由將所述還原鐵熔融而製造鐵水。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

6:含碳原料(固體碳及/或碳化鐵)

26:含碳材料團礦

32:高爐

34:送風氣體

36:鐵水

38:高爐廢氣

40:精煉處理的廢氣

100:碳化設備(碳分離部)

110:氣體重組爐(氣體重組部)

120:水分去除裝置(水分去除部)

130:碳回收部

140:含碳材料團礦製造設備



I853480

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 鐵水的製造方法**【中文】**

本發明提供一種鐵水的製造方法，能夠使碳源在製程內循環，並且將所回收的碳源作為含碳材料團礦自豎爐的爐口裝入而製造鐵水。一種鐵水的製造方法，其包括：第一步驟，自含鐵原料及含碳原料製造含碳材料團礦；第二步驟，對所述含碳材料團礦吹送含氧氣體進行還原、熔融，製造鐵水；以及第三步驟，使包含因所述還原而副產的一氧化碳及二氧化碳的含碳氣體接觸多孔質材料而回收碳，在所述第一步驟中，將所述第三步驟中回收的碳用於所述含碳原料的一部分或全部。本發明亦能包括以下步驟代替所述第二步驟：還原步驟，藉由將所述含碳材料團礦加熱至 1160°C ~ 1450°C 使其還原及熔融後進行冷卻，獲得還原鐵；以及熔融步驟，藉由將所述還原鐵熔融而製造鐵水。

**【指定代表圖】** 圖 1。**【代表圖之符號簡單說明】**

6:含碳原料（固體碳及/或碳化鐵）

26:含碳材料團礦

32:高爐

34:送風氣體

36:鐵水

38:高爐廢氣

40:精煉處理的廢氣

100:碳化設備（碳分離部）

110:氣體重組爐（氣體重組部）

120:水分去除裝置（水分去除部）

130:碳回收部

140:含碳材料團礦製造設備

## 【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 鐵水的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種製鐵行業中的鐵水的製造方法。

【先前技術】

【0002】 對所有產業要求以聯合國可持續發展目標 ( Sustainable Development Goals, SDGs ) 和巴黎協定為首的削減二氧化碳 ( CO<sub>2</sub> ) 排出量。在製造業中，對於 CO<sub>2</sub> 排出量高的製鐵行業，尤其 CO<sub>2</sub> 削減的需求亦高。在該製鐵行業中，煉鐵製程排出六成以上的 CO<sub>2</sub>，在該製程中，用碳源將鐵礦石還原及熔融，從而製造鐵水。作為煉鐵製程中 CO<sub>2</sub> 排出量非常高的主要原因，認為原因在於使用焦炭或煤炭進行該還原及熔融。需要開發一種不將 CO<sub>2</sub> 排出至體系外的鐵水製造製程。

【0003】 正在研究一種以零碳為目標的製鐵製程。

在非專利文獻 1 中，對用於達成鋼鐵中的二氧化碳削減的長期目標的技術展望進行了綜述。例如，介紹一種方法：將還原反應中產生的廢氣中的 CO<sub>2</sub> 分離，並隔離貯存，從而削減向外部的 CO<sub>2</sub> 的排出量 ( 二氧化碳捕獲和封存 ( Carbon dioxide Capture and Storage, CCS ))。而且，已知一種技術：在其他方法中將廢氣中的 CO<sub>2</sub> 分離並進行再利用 ( 二氧化碳捕獲和利用 ( Carbon dioxide Capture and Utilization, CCU ))，在該技術中，使用廢氣中的 CO<sub>2</sub>

合成  $\text{CH}_4$ ，自高爐的風口吹送合成的  $\text{CH}_4$  並再次用於還原反應。

[現有技術文獻]

[非專利文獻]

【0004】 [非專利文獻 1] 有山達郎，用於達成鋼鐵中的二氧化碳削減的長期目標的技術展望，鐵和鋼，Vol.105，2019，No.6，pp.567-586

[非專利文獻 2] 「材料學報 (Materials Transactions)」, Vol.58, No.12 (2017) pp. 1742~1748 「藉由對赤鐵礦與生物質炭的複合物進行碳熱還原來發展多孔鐵製造原理 (Development of Manufacturing Principle of Porous Iron by Carbothermic Reduction of Composite of Hematite and Biomass Char)」

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題] 然而，所述現有技術存在如下問題。即，即便採用 CCS 法有助於削減  $\text{CO}_2$  排出量，但製程自身亦消耗能量，且存在將碳源移動至體系外的問題和貯存能力的問題。而且，存在以下課題：自  $\text{CO}_2$  合成  $\text{CH}_4$  且自高爐的風口吹送該  $\text{CH}_4$  時，需要在風口吹送  $\text{CH}_4$  的管線。

【0006】 本發明是鑑於此種情況而完成，目的在於提供一種鐵水的製造方法，能夠使碳源在製程內循環，並且將所回收的碳源作為含碳材料團礦自豎爐的爐口裝入而製造鐵水。

[解決問題之手段]

【0007】 有利地解決所述課題的本發明的鐵水的製造方法的特

徵在於包括：第一步驟，自含鐵原料及含碳原料製造含碳材料團礦；第二步驟，對所述含碳材料團礦吹送含氧氣體進行還原及熔融，製造鐵水；以及第三步驟，使包含因所述還原而副產的一氧化碳及二氧化碳的含碳氣體接觸多孔質材料而回收碳，在所述第一步驟中，將所述第三步驟中回收的碳用於所述含碳原料的一部分或全部。

【0008】 再者，本發明的鐵水的製造方法中，

(a) 包括以下步驟代替所述第二步驟：還原步驟，藉由將所述含碳材料團礦加熱至  $1160^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$  使其還原及熔融後進行冷卻，獲得還原鐵；以及熔融步驟，藉由將所述還原鐵熔融而製造鐵水；

(b) 在所述第三步驟中，所述含碳氣體更含有包含鐵水的精煉步驟中副產的一氧化碳及二氧化碳的氣體；

(c) 在所述第三步驟中的接觸所述多孔質材料前，對所述含碳氣體供應氫，加熱至  $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$  使所述含碳氣體中所含的二氧化碳成為一氧化碳；

(d) 在所述第三步驟中的所述加熱後且接觸所述多孔質材料前，去除所述含碳氣體中所含的水；

(e) 以滿足下述式(1)(式中， $[\text{H}_2\text{O}]$ 表示重組後的混合氣體中所含的水分濃度(體積%)， $[\text{H}_2]$ 表示重組後的混合氣體中所含的氫濃度(體積%))的方式，去除所述含碳氣體中所含的水分及因所述含碳氣體的重組反應而產生的水分；

(f) 在所述第三步驟中，所述多孔質材料為鐵，所回收的碳的一部分為碳化鐵；

(g) 所述含碳原料的粒徑為  $100 \mu\text{m}$  以下；

(h) 在所述第一步驟中，所述含碳原料更包含生物質；

(i) 所述含鐵原料為鐵礦石，且所述鐵水的製造方法更包括：預處理步驟，在所述第一步驟前，將該鐵礦石以  $300^\circ\text{C}$  以上且  $1000^\circ\text{C}$  以下進行熱處理等，可成為更佳之解決手段。

$$[\text{H}_2\text{O}]/([\text{H}_2\text{O}]+[\text{H}_2]) < 0.1 \quad \dots (1)$$

[發明的效果]

**【0009】** 根據本發明，由於可自豎爐的爐口裝入使用所回收的碳的含碳材料團礦來製造鐵水，因此可不進行豎爐的改造，而使所回收的碳於製程內循環。

**【圖式簡單說明】**

**【0010】**

圖 1 是表示本發明的鐵水的製造方法的一例的示意圖。

圖 2 是表示本發明的第一步驟的含碳材料團礦的製造製程的一例的示意圖。

圖 3 是表示本發明的第二步驟的使用對流還原層的設備的一例的示意圖。

圖 4 的 (a) 是表示本發明的第三步驟的碳化設備的一例的示

意圖，圖 4 的 (b) 是該碳化設備中使用的多孔質材料的放大照片。

圖 5 是表示碳種類對鐵礦石的被還原性的影響的圖。

圖 6 的 (a) 是本發明中使用的所回收的碳的掃描型電子顯微鏡 (SEM) 照片，圖 6 的 (b) 是圖 6 的 (a) 的虛線部的放大照片圖像。

圖 7 是比較例中使用的碳黑的 SEM 照片圖像。

### 【實施方式】

【0011】 以下，基於圖式對本實施方式的鐵水的製造方法進行說明。以下的實施方式例示用以將本發明的技術思想具體化的裝置和方法，並不將該些結構限定於下述。即，本發明的技術思想在申請專利範圍中所記載的技術範圍內，可加以各種變更。

【0012】 圖 1 是表示本實施方式的鐵水的製造方法的一例的示意圖。圖 2 是表示含碳材料團礦的製造製程的一例的示意圖。圖 3 是表示使用對流還原層的設備的一例的示意圖。在本實施方式中，鐵水 36 是將含碳材料團礦 26 中所含的含鐵原料 4 在對流還原層中進行還原而製造。鐵水 36 的製造中，例如較佳為使用豎型豎爐。在以下實施方式中，以使用高爐 32 作為豎型豎爐的示例對本發明的鐵水的製造方法進行說明。再者，迄今為止不存在不使用焦炭地製造鐵水的豎型豎爐。

【0013】 在第一步驟中，將含鐵原料 4 及含碳原料 6 混合，製造含碳材料團礦 26。作為含鐵原料 4，主要為粉碎後的鐵礦石，亦可包含煉鐵廠內產生的粉塵等。在第二步驟中，將所獲得的含碳材料

團礦 26 裝入至高爐 32，向爐內吹送送風氣體 34，進行還原反應而製造鐵水 36。在第三步驟中，回收因第二步驟的還原反應而副產的廢氣 38，使廢氣 38 中所含的一氧化碳接觸多孔質材料而進行固體碳的析出、回收處理。要處理的廢氣 38 較佳為包含因鐵水的精煉處理而副產的廢氣 40。

【0014】 第一步驟中使用的含碳原料 6 的一部分或全部為第三步驟中回收的固體碳。再者，當僅是所回收的固體碳而碳量不足時，可藉由生物質等的碳源補充不足部分，在該情況下，含碳原料 6 中包含生物質等的碳源。進而粒徑較佳為 100  $\mu\text{m}$  以下。當第一步驟中使用的含鐵原料 4 為粉碎後的鐵礦石，且包含大量結晶水時，較佳為在第一步驟前實施熱處理步驟，即在 300°C 以上且 1000°C 以下的範圍內進行熱處理。

【0015】 以下，對各步驟詳細地進行說明。

#### [第一步驟]

第一步驟是將含鐵原料及含碳原料混合，製造含碳材料團礦的步驟。在圖 2 所示的示例中，首先，將貯存於貯存槽 2 的含鐵原料 4 及包含自廢氣 38 中所含的一氧化碳中回收的固體碳的含碳原料 6、和貯存於貯存槽 8 的水泥粉 10 自各自的貯存槽 2、貯存槽 8 中以規定量分割至搬送機 12。含鐵原料 4、含碳原料 6 及水泥粉 10 由搬送機 12 搬送至混煉機 14。所搬送的含鐵原料 4、含碳原料 6 及水泥粉 10 與適量的水 16 一起，在混煉機 14 的內部混合而成為混合粉 20。其後，混合粉 20 由搬送機 22 搬送至造粒機

24，與適量的水 16 一起，在造粒機 24 的內部造粒，成為含碳材料團礦 26。

【0016】 在第一步驟中，當所獲得的含碳材料團礦 26 的碳量未達到目標碳質量比例時，較佳為使含碳原料 6 包含生物質等，設為目標碳質量比例。而且，含碳材料團礦 26 需要避免碳的燃燒、氣體化，因此較佳為冷成形。作為冷成形的的方法，例如可列舉在調配水泥系的固化劑等之後利用造粒機或滾筒混合機進行造粒的方法，或者利用壓塊機器等進行壓縮成形的的方法。而且，為了維持還原後的強度，含碳材料團礦的每 1 粒子的碳質量比例較佳為設為 15 質量%以下。此處，若含碳材料團礦的每 1 粒子的碳質量比例超過 15 質量%，則會導致自動立體測圖儀（1 mm/min）所測定的造粒物的抗壓強度低於臨限值（2.5 MPa），因此欠佳。

#### 【0017】 [第二步驟]

第二步驟是使用對流還原層，將第一步驟中製造的含碳材料團礦 26 中所含的含鐵原料 4 還原及熔融而製造鐵水的製程。在圖 3 所示的示例中，將包含所述含碳材料團礦的製造方法中製造的含碳材料團礦 26 及其他原料 28 的含鐵塊狀原料 30 自高爐 32 的爐口裝入，自下方朝向上方流動還原氣體。如此，可相對於還原氣體將含鐵塊狀原料 30 作為對流移動層使其還原及熔融而製造鐵水 36。向高爐 32 內吹送含氧氣體作為送風氣體 34，進行間接還原及直接還原，所述間接還原是利用因爐內的碳源與氧的反應而生成的一氧化碳氣體來進行，所述直接還原是利用鄰近配置於含鐵原

料 4 的固體碳源來進行。再者，送風氣體 34 可包含氫，在包含氫的情況下利用氫進行含鐵原料 4 的直接還原。當吹送氫時，氫較佳為源自可再生能源。如此，在本實施方式的鐵水的製造方法中，可將使用自廢氣 38 回收的碳的含碳材料團礦自高爐 32 的爐口裝入而製造鐵水，因此可不進行高爐 32 的改造，而直接使用現有的高爐 32。

### 【0018】 [第三步驟]

第三步驟是自因第二步驟的還原反應而副產的廢氣等中析出並回收固體碳的步驟。因還原反應而副產的廢氣 38、或因鐵水的精煉處理而副產的廢氣 40 包含一氧化碳、二氧化碳、氫、水，但在本實施方式的鐵水的製造方法中，廢氣 38、廢氣 40 至少包含一氧化碳、二氧化碳即可。在本實施方式的第三步驟中，如圖 1 所示，利用碳化設備 100、氣體重組爐 110 及水分去除裝置 120 處理該廢氣 38、廢氣 40。除所述以外，亦可使用自汽車、燃氣渦輪機、焚燒爐、火力發電站、工廠排出的廢氣作為廢氣。而且，廢氣中存在的各氣體成分的體積比例可根據作為廢氣原料的燃料的燃燒條件進行調整。例如，在廢氣為高爐氣體時，高爐氣體的體積比例成為一氧化碳氣體 21 體積%~23 體積%、二氧化碳氣體 19 體積%~22 體積%、氫 2 體積%~3 體積%、氮氣 53 體積%~56 體積%，因此較佳。再者，該高爐氣體是投入至高爐的焦炭及重油、粉煤因空氣而部分燃燒，成為以一氧化碳及氫為主成分的還原性氣體，這是將鐵礦石還原而產生的。

**【0019】** < 氣體重組步驟 >

本實施方式中使用的廢氣 38、廢氣 40 包含一氧化碳、二氧化碳、氫、水。廢氣 38、廢氣 40 填充於氣體重組爐 110。其次，向氣體重組爐 110 中添加自氫供應部供應的氫氣，製成混合氣體。其後，將填充有混合氣體的氣體重組爐 110 的體系內加熱至 800℃～1200℃。在所述溫度範圍內，對氣體重組爐的體系內進行加熱時，氣體重組爐的體系內存在的混合氣體中的二氧化碳按照以下化學反應式 (I)，與氫進行水煤氣轉化反應，生成一氧化碳及水。

**【0020】**

**【0021】** 利用二氧化碳及氫進行的水煤氣轉化反應為可逆反應，在其反應溫度超過 500℃ 的區域內，水煤氣轉化反應的化學平衡偏向一氧化碳的生成方向。因此，在本實施方式的鐵水的製造方法中，藉由將氣體重組爐 110 的體系內的溫度設定為 800℃～1200℃，可高效率地將二氧化碳轉換為一氧化碳，生成作為固體碳的原料的一氧化碳。即，在氣體重組步驟中，藉由將氣體重組爐 110 的體系內的溫度設定為 800℃～1200℃，可高效率地重組混合氣體。

**【0022】** 在氣體重組爐 110 的體系內進行的水煤氣轉化反應是混合氣體中所含的二氧化碳、與混合氣體中所含的氫及自氫供應部供應的氫氣中的氫的反應。此處，較佳為以所述混合氣體 (以除氫

氣或惰性氣體以外的氣體組成爲基準)中所含的氫濃度成爲 58 體積%以上的方式,自氫供應部供應氫。若混合氣體中所含的氫濃度爲 58 體積%以上,則在水煤氣轉化反應中,可提高一氧化碳的比率,並且在之後的碳分離步驟中回收固體碳,因此較佳。所述混合氣體中所含的氫濃度爲 58 體積%以上是考慮在 800°C ~ 1200°C 的溫度範圍中的水煤氣轉化反應中,增加一氧化碳氣體的條件而決定的。增加一氧化碳氣體的條件可根據水煤氣轉化反應的溫度與平衡常數的關係決定。再者,混合氣體中的氫濃度的上限可小於 100 體積%,混合氣體中的氫濃度的上限根據二氧化碳濃度決定即可。

【0023】 而且,自設於氣體重組爐 110 的外部的氫供應部供應的氫氣較佳爲使用源自可再生能源的氫氣。藉此,可進一步抑制二氧化碳的排出量,因此較佳。再者,自氫供應部供應的氫氣的供應量可考慮廢氣 38、廢氣 40 中所含的氫的量而設定。

【0024】 <自含碳氣體中去除水分的步驟>

混合氣體的水煤氣轉化反應後的重組氣體被供應至水分去除裝置 120。重組氣體包含因水煤氣轉化反應而產生的水分(水蒸氣)。該重組氣體中所含的水分藉由通過水分去除裝置 120 而去除。水分的去除可藉由將包含水分的重組氣體通入至水分去除裝置 120 所具備的吸附劑填充層的方法、將重組氣體通入至分離膜的方法等進行。重組氣體較佳爲以滿足下述式(1)的關係的方式去除重組氣體中所含的水分。藉由以滿足式(1)的關係的方式自重組氣

體中去除水分，碳回收步驟中的碳回收效率提高。在下述式（1）中， $[H_2O]$ 表示重組氣體中的水分濃度（體積%）， $[H_2]$ 表示重組氣體中的氫濃度（體積%）。

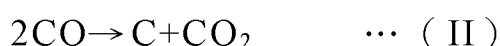
**【0025】**

$$[H_2O]/([H_2O]+[H_2]) < 0.1 \quad \dots (1)$$

**【0026】** 重組氣體中的水分的去除可如上所述，使用吸附劑或分離膜。作為吸附劑，可使用二氧化矽、沸石、氧化鋁等的氧化物、或氯化鈣、硫酸鎂等。作為氣體中的水分分離膜，可列舉碳膜、樹脂膜、無機膜。該些膜具有亞奈米徑的孔。氣體中的水分藉由水分去除裝置 120 以常溫下為液態的水的形式回收。

**【0027】** 去除水分後的除濕氣體成為固體碳的原料。藉由以下化學反應式（II）～化學反應式（III）所表示的利用二分子的一氧化碳的分解進行的二分子分解反應（II）、或者利用一分子的一氧化碳與氫反應進行的一分子分解反應（III），在碳化設備 100 中，自一氧化碳中分離固體碳。

**【0028】**



**【0029】**



【0030】 除濕氣體中所含的一氧化碳較佳為  $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$  為 0.5 以上，更佳為 0.7 以上。藉此，可高效率地自一氧化碳回收固體碳。

【0031】 除濕氣體以規定的供應速度供應至具備多孔質材料的碳化設備 100 的碳分離部。

【0032】 <使含碳氣體接觸多孔質材料，將固體碳分離的步驟>  
自除濕氣體回收碳的方法包括使除濕氣體接觸多孔質材料，將固體碳分離的步驟。除濕氣體與多孔質材料的接觸、以及碳自除濕氣體的分離是在碳化設備 100 的碳分離部的體系內進行。在碳化設備 100 的碳分離部的體系內，如圖 4 的 (a)、圖 4 的 (b) 所例示般，設有填充有多孔質材料 102 的填充層。

【0033】 如圖 1 所示，構成除濕氣體中所含的一氧化碳的碳是在碳化設備 100 的體系內，自一氧化碳氣體中分離。除濕氣體中所含的一氧化碳藉由所述化學反應式 (II) ~ 化學反應式 (III) 所表示的一氧化碳的二分子分解反應 (II)、或一氧化碳的一分子分解反應 (III)，而自一氧化碳中以固體碳的形式分離。自一氧化碳中分離的固體碳吸附於多孔質材料 102 的表面並析出。除濕氣體與多孔質材料 102 接觸，分離碳後的排氣 (off gas) 自碳化設備 100 排出。由於排氣中包含二氧化碳，因此較佳為排氣的一部分或全部

混合於混合氣體中。

【0034】 在使除濕氣體接觸多孔質材料 102 而將固體碳分離的步驟中，除濕氣體與多孔質材料 102 的接觸較佳為在  $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$  以下的環境中進行。若使重組氣體與多孔質材料 102 接觸的溫度為  $500^{\circ}\text{C}$  以上，則促進一氧化碳的分解反應，因此較佳，若為  $800^{\circ}\text{C}$  以下，則可有效地利用因一氧化碳的分解反應而產生的熱能，因此較佳。使重組氣體與多孔質材料 102 接觸的溫度包含直接還原製鐵反應中採用的溫度條件即  $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。再者，關於除濕氣體與多孔質材料的接觸，對碳分離部的體系內所具備的多孔質材料 102 的填充層通入該除濕氣體即可。藉此，進行所述化學反應式所表示的一氧化碳的分解反應。藉由進行一氧化碳的分解反應，構成一氧化碳的固體碳析出至多孔質材料 102 的表面。而且，當使用鐵的多孔質材料時，析出至表面的固體碳的一部分或全部滲碳，生成碳化鐵。

【0035】 在使除濕氣體接觸多孔質材料 102 而將固體碳分離的步驟中，除濕氣體與多孔質材料 102 的接觸較佳為在除濕氣體的壓力為  $1.0 \text{ atm} \sim 10 \text{ atm}$  的環境下進行。若使除濕氣體與多孔質材料 102 接觸的壓力為  $1.0 \text{ atm}$  以上，則成為加壓條件，所述一氧化碳的分解反應的平衡向右移動而促進一氧化碳的分解反應，因此較佳，若為  $10 \text{ atm}$  以下，則就法律約束的觀點而言，可確保碳化設備 100 的碳分離部的安全性，因此較佳。

【0036】 接觸除濕氣體的多孔質材料 102 較佳為藉由阿基米德法

而測定的開孔率為 50%~99%，進而較佳為 80%~95%。若多孔質材料的開孔率為 50%以上，則除濕氣體可通過多孔質材料的細孔（多孔）而促進一氧化碳的分解反應並且吸附分解後的碳，因此較佳。另一方面，若多孔質材料 102 的開孔率為 99%以下，則可利用供應至多孔質材料 102 的除濕氣體保持耐熱衝擊性，因此較佳。多孔質材料 102 所具有的細孔（多孔）的大小較佳為其直徑為 10  $\mu\text{m}$  以上。再者，多孔質材料 102 的開孔率藉由阿基米德法而測定，具體而言，可使用藉由日本工業規格（JIS R2205；1992）中規定的測定方法而測定出的值作為多孔質材料的開孔率。

**【0037】** 接觸除濕氣體的多孔質材料 102 較佳為包含選自鐵、鉑、鎳、鈷、銻及鈮中的至少一種。即，多孔質材料可包含選自鐵、鉑、鎳、鈷、銻及鈮中的一種金屬元素，亦可組合兩種以上金屬元素而構成。進而，多孔質材料亦可為金屬化合物，所述金屬化合物以碳化物、氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽等的形式包含選自鐵、鉑、鎳、鈷、銻及鈮中的一種金屬元素。

**【0038】** 被用作接觸除濕氣體的多孔質材料 102 的該些金屬中，較佳為鐵、鉑、鎳。當使用鉑、鎳作為多孔質材料時，該鉑、鎳作為一氧化碳的分解反應觸媒發揮作用，並且作為觸媒的劣化少，因此較佳。而且，當使用鉑、鎳作為多孔質材料 102 時，因一氧化碳的分解反應而生成的固體碳以石墨單質的形式析出，因此較佳。

**【0039】** 接觸除濕氣體的多孔質材料 102 更佳為鐵。藉由使用鐵作為多孔質材料 102，因一氧化碳的分解反應而生成的碳滲碳至多

孔質材料 102，可獲得將該碳固溶的沃斯田鐵 ( $\gamma$  鐵)，因此較佳。而且，藉由使用鐵作為多孔質材料 102，因一氧化碳的分解反應而生成的碳滲碳至多孔質材料 102，該碳與鐵進行反應，藉此可獲得雪明碳鐵 (碳化鐵 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ))，因此較佳。藉由因一氧化碳的分解反應而生成的碳滲碳至多孔質材料 102 而生成的沃斯田鐵及雪明碳鐵具有與淬火鋼相同程度的硬度，可直接用作製鐵原料。進而，接觸除濕氣體的多孔質材料 102 較佳為選自氧化鐵及還原鐵中的一種或兩種鐵。

**【0040】** 接觸除濕氣體的多孔質材料 102 尤佳為鐵晶鬚。鐵晶鬚是自晶體表面向其外側呈鬚狀生長的晶體。鐵晶鬚是當其晶體的表面附近產生壓縮應力時，為了緩和其應力，新的晶體朝向原來的晶體外側生長而形成。鐵晶鬚具有晶體生長的起點小，連續地持續生長的傾向。因此，鐵晶鬚形成為非常細長的鬚狀單晶，相對於  $1\ \mu\text{m}$  左右的直徑，具有  $1\ \text{mm}$  以上的長度。於採用鐵晶鬚作為接觸除濕氣體的多孔質材料時，因一氧化碳的分解反應而生成的碳滲碳至鐵晶鬚，可獲得包含沃斯田鐵的鐵晶鬚、或包含雪明碳鐵的鐵晶鬚。

**【0041】** 作為接觸除濕氣體的多孔質材料 102 的鐵晶鬚例如可藉由非專利文獻 2 中所記載的鐵晶鬚的製造方法而製造。根據該鐵晶鬚的製造方法，可獲得多孔質材料的開孔率為 90%以上，細孔的直徑為  $10\ \mu\text{m}$  以上的鐵晶鬚。藉由該鐵晶鬚的製造方法而獲得的鐵晶鬚亦具有高的開孔率，因此可適宜地用作碳回收方法中使

用的多孔質材料 102。再者，即便在採用除鐵以外的金屬作為構成接觸除濕氣體的多孔質材料 102 的金屬，同樣地亦可製造多孔質材料 102。

**【0042】** <將吸附於多孔質材料的碳回收的步驟>

吸附於多孔質材料 102 的碳的回收是在碳回收部 130 的體系內進行。此處，所謂將吸附於多孔質材料的碳回收，包括將析出至多孔質材料 102 的表面的固體碳回收、或者將滲碳至多孔質材料內部的碳以與多孔質材料中所含的金屬元素的固溶體或者碳化金屬化合物的形式回收。

**【0043】** 因除濕氣體中所含的一氧化碳的分解反應而分解的碳析出至多孔質材料 102 的表面。而且，因除濕氣體中所含的一氧化碳的分解反應而分解的碳藉由滲碳至多孔質材料 102 的內部，與構成多孔質材料的金屬元素進行反應，而形成碳固溶體或碳化金屬化合物。進而，因除濕氣體中所含的一氧化碳的分解反應而分解的碳析出至碳固溶體或碳化金屬化合物的表面。

**【0044】** 析出至多孔質材料 102 的表面的碳的回收可藉由利用篩網等對包含碳的多孔質材料 102 進行粉粒體的分離操作而進行。而且，如下碳，即在滲碳至多孔質材料 102 的內部後，與構成多孔質材料的金屬元素進行反應，藉此成為碳固溶體或碳化金屬化合物的碳的回收可藉由直接回收該碳固溶體或碳化金屬化合物自身而進行。再者，將所回收的碳用於製鐵原料時，藉由使用鐵作為多孔質材料 102，可不用將所回收的碳與多孔質材料 102 進行分離操

作，而將該些一起用於製鐵原料，因此更佳。

【0045】 如此，在本實施方式的第三步驟中，藉由使除濕氣體中所含的一氧化碳接觸多孔質材料 102，可促進一氧化碳的分解反應，將固體碳分離，將該碳以固體碳、或包含該碳的碳固溶體或者碳化金屬化合物的形式回收。並且，由於可將使用所回收的碳的含碳材料團礦作為原料來製造鐵水，因此可使所回收的碳在製程內循環，藉此可實現對體系外的 CO<sub>2</sub> 排出量的降低。本實施方式中的廢氣 38、廢氣 40、混合氣體、除濕氣體為包含一氧化碳及二氧化碳的含碳氣體的示例。

【0046】 再者，在本實施方式中，示出使用高爐 32 實施第二步驟的示例，但並不限於此。例如，亦可實施還原步驟及熔融步驟來製造鐵水，所述還原步驟是使用旋轉爐床爐代替高爐 32 將含碳材料團礦加熱至 1160°C ~ 1450°C 使其還原及熔融後進行冷卻而獲得還原鐵的步驟，所述熔融步驟是藉由將該還原鐵例如在電爐等中進行熔融而製造鐵水的步驟。即便在使用旋轉爐床爐的情況下，只要為使用所回收的碳的含碳材料團礦，則可直接使用已有的旋轉爐床爐。

【0047】 將本實施方式的碳化設備的一例示於圖 4 的 (a)。如圖 4 的 (a) 所例示般，碳化設備 100 包括：管狀反應塔 101，發生碳自含碳氣體中所含的一氧化碳中分離的反應；供應管 104，用於自反應塔 101 的下部供應含碳氣體；多孔質材料 102 的層，設於反應塔的內部；以及排出氣體管 105，用於將碳分離反應後產生的排

氣排出。另外在圖 4 的 (a) 中，MFC 為質量流量控制器 (mass flow controller)，P.C. 為壓力控制器 (pressure controller)，T.C. 為溫度控制器 (temperature controller)。反應塔 101 內部包括石英管 101a 及樣品支架 101b 而成。作為碳化設備 100 所具備的多孔質材料 102，如圖 4 的 (b) 所示，較佳為使用多個將開孔率為 97.7% 的鐵晶鬚成形為片劑狀而得的材料。多孔質材料 102 設於包含粒狀的氧化鋁球 103 (粒徑 10 mm) 的層上。再者，多孔質材料 102 按照非專利文獻 2 中所記載的鐵晶鬚的製造方法而製造。

#### [實施例]

**【0048】** 調查藉由圖 4 的 (a) 所示的裝置而回收的碳對鐵礦石的被還原性的影響。將所使用的鐵礦石的成分組成示於表 1。表 1 中的 T.Fe 表示全部鐵量。而且，燒失量 (Loss On Ignition, LOI) 為在 1000°C 下加熱 60 min 期間的強熱減量，在鐵礦石的情況下，大部分為結晶水。所回收的碳以雪明碳鐵及固體碳計，為 C: 38.35 質量%，剩餘部分為 Fe。而且，全部碳中，以雪明碳鐵的形式存在的 C 為 18.7 莫耳%，以及以固體碳的形式存在的 C 為 81.3 莫耳%。

#### **【0049】 [表 1]**

	成分組成[質量%]			LOI
	T.Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	質量%
鐵礦石 A	57.16	5.51	2.54	10.13

【0050】 使鐵礦石 A 及所回收的碳的粒徑統一為-105  $\mu\text{m}$ 。所謂-105  $\mu\text{m}$ ，表示篩孔為 105  $\mu\text{m}$  的篩子的篩下。試樣是藉由將鐵礦石 A 及所回收的碳的秤量的粉末在研鉢中以不按壓研棒的方式攪拌 3 分鐘，從而進行混合。混合時可不改變粉末粒徑而製成均勻的混合粉末。試樣是添加氧化鐵中的氧莫耳量的 0.8 倍的碳，進而添加氧化鐵或碳化鐵中的鐵莫耳量的 0.2 倍的碳，進行混合。藉由添加氧化鐵中的氧莫耳量的 0.8 倍的碳，而使用碳作為還原材料，藉由添加氧化鐵或碳化鐵中的鐵莫耳量的 0.2 倍的碳，而獲取對金屬鐵的滲碳的效果，對碳賦予還原材料及滲碳材料兩種作用。

【0051】 將均勻地混合的試樣以 98 MPa 的加壓力衝壓成形 30 s，成形為直徑 10 mm、高度 10 mm 的圓筒形。在以 0.5 NL/min 的流量供應 5 體積%N<sub>2</sub>-Ar 混合氣體的環境中，以 10°C/min 的加熱速度將成形試樣加熱至 1300°C。利用紅外分光光度計對產生的氣體進行氣體分析，計算鐵礦石的還原率。將結果示於圖 5。作為比較例，使用碳黑代替所回收的碳進行相同的試驗，將結果一併記載於圖 5。根據圖 5 而明確，所回收的碳（實線）與碳黑（虛線）相比，提高了鐵礦石 A 的被還原性。

【0052】 其理由不明確，但發明人等認為是含碳物質的粒徑的差。

如圖 6 的 (a)、圖 6 的 (b) 所示，所回收的碳為大致數 nm 左右的纖維狀，與此相對，如圖 7 所示，碳黑為粒徑大致數十  $\mu\text{m}$  左右的粒子。如此，認為自一氧化碳回收的固體碳變得非常小，因此藉由將該碳用於含碳材料團礦，與含鐵原料或氣體的接觸面積變大，藉此，可獲得被還原性高的含碳材料團礦。

#### [產業上的可利用性]

**【0053】** 本發明的鐵水的製造方法除可降低對體系外的  $\text{CO}_2$  排出量的效果以外，還以固體碳的形式回收廢氣中的  $\text{CO}_2$ ，與含鐵原料組合而製成含碳材料團礦，藉此可提高團礦的被還原性，可降低還原所需的碳的原單位，有助於減輕製鐵行業中的環境負荷，對產業上非常有用。

#### 【符號說明】

##### 【0054】

2、8:貯存槽

4:含鐵原料

6:含碳原料（固體碳及/或碳化鐵）

10:水泥粉

12、22:搬送機

14:混煉機

16:水

20:混合粉

24:造粒機

- 26:含碳材料團礦
- 28:其他原料
- 30:含鐵塊狀原料
- 32:高爐
- 34:送風氣體
- 36:鐵水
- 38:高爐廢氣
- 40:精煉處理的廢氣
- 100:碳化設備（碳分離部）
- 101:反應塔
- 101a:石英管
- 101b:樣品支架
- 102:多孔質材料（鐵晶鬚）
- 103:氧化鋁球
- 104:供應管（含碳氣體用）
- 105:排出氣體管
- 110:氣體重組爐（氣體重組部）
- 120:水分去除裝置（水分去除部）
- 130:碳回收部
- 140:含碳材料團礦製造設備

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鐵水的製造方法，包括：

自含鐵原料及含碳原料、或自含鐵原料及包含生物質的含碳原料製造含碳材料團礦的第一步驟；

對所述含碳材料團礦吹送含氧氣體進行還原及熔融，製造鐵水的第二步驟，或包括藉由將所述含碳材料團礦加熱至 1160°C ~ 1450°C 使其還原及熔融後進行冷卻獲得還原鐵的還原步驟、及藉由將所述還原鐵熔融而製造鐵水的熔融步驟的第二步驟；以及

對包含因所述還原而副產的一氧化碳及二氧化碳的含碳氣體供應氫，加熱至 800°C ~ 1200°C 使所述含碳氣體中所含的二氧化碳成為一氧化碳後，接觸多孔質材料而回收碳的第三步驟，

在所述第一步驟中，將所述第三步驟中回收的碳用於所述含碳原料的一部分、生物質以外的剩餘全部、或全部。

【請求項2】 如請求項 1 所述的鐵水的製造方法，其中，在所述第三步驟中，所述含碳氣體更含有包含鐵水的精煉步驟中副產的一氧化碳及二氧化碳的氣體。

【請求項3】 如請求項 1 所述的鐵水的製造方法，其中，當所述含鐵原料為鐵礦石，且包含大量結晶水時，所述鐵水的製造方法更包括：預處理步驟，在所述第一步驟前，將所述鐵礦石以 300°C 以上且 1000°C 以下進行熱處理。

【請求項4】 如請求項 1 所述的鐵水的製造方法，其中，在所述第三步驟中的所述加熱後且接觸所述多孔質材料前，去除所述含

碳氣體中所含的水。

【請求項5】 如請求項 4 所述的鐵水的製造方法，其中，以滿足下述式（1）的方式，去除所述含碳氣體中所含的水分及因所述含碳氣體的重組反應而產生的水分，

$$[\text{H}_2\text{O}]/([\text{H}_2\text{O}]+[\text{H}_2]) < 0.1 \quad \dots (1)$$

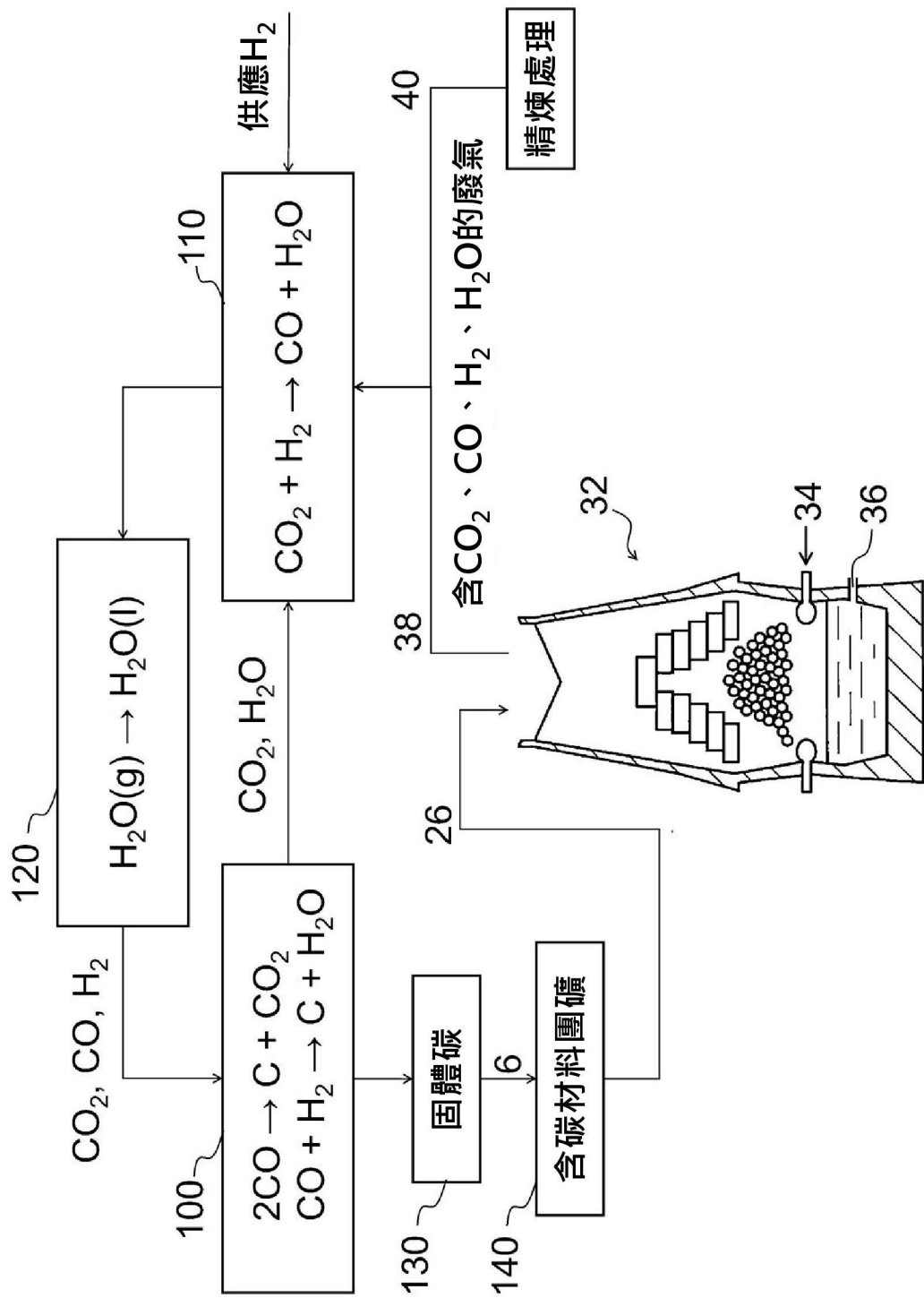
在所述式（1）中， $[\text{H}_2\text{O}]$ 表示重組後的混合氣體中所含的水分濃度（體積%）， $[\text{H}_2]$ 表示重組後的混合氣體中所含的氫濃度（體積%）。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述的鐵水的製造方法，其中，在所述第三步驟中，所述多孔質材料為鐵，所回收的碳的一部分為碳化鐵。

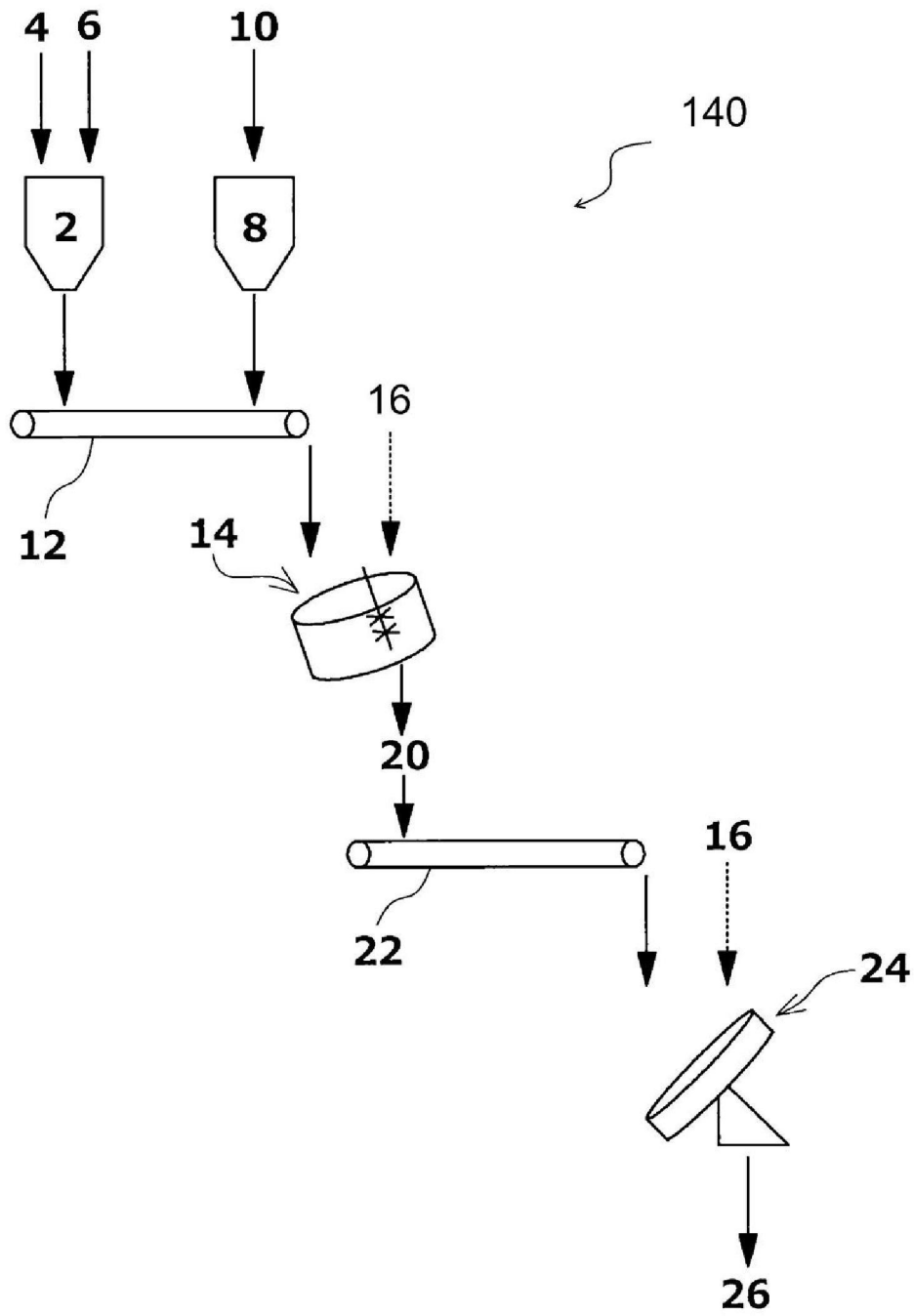
【請求項7】 如請求項 1 至 5 中任一項所述的鐵水的製造方法，其中，所述含碳原料的粒徑為 100  $\mu\text{m}$  以下。

【請求項8】 如請求項 6 所述的鐵水的製造方法，其中，所述含碳原料的粒徑為 100  $\mu\text{m}$  以下。

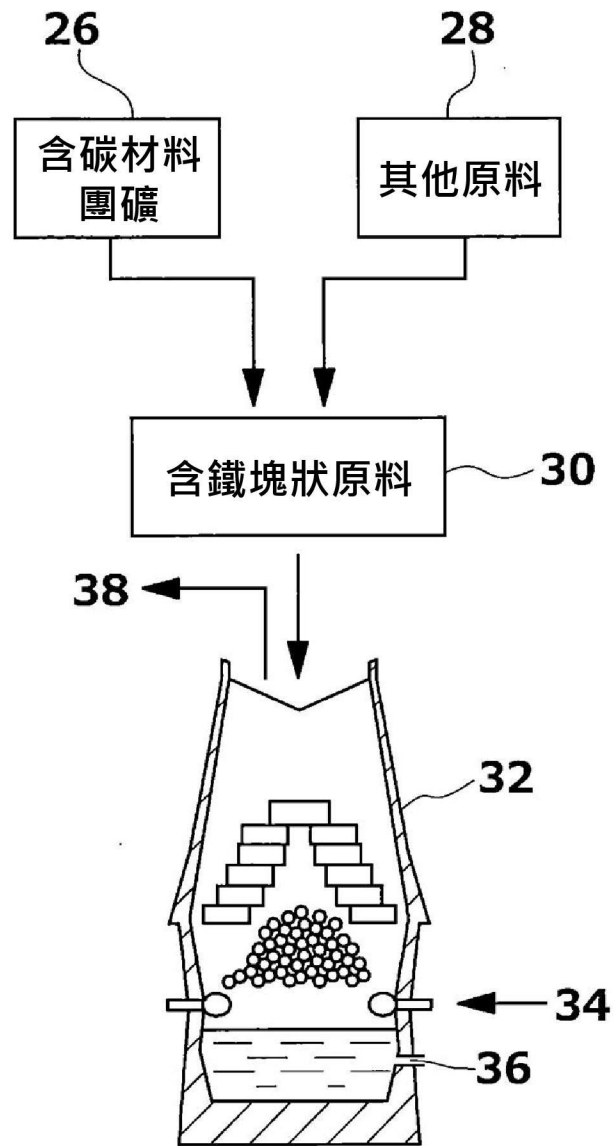
【發明圖式】



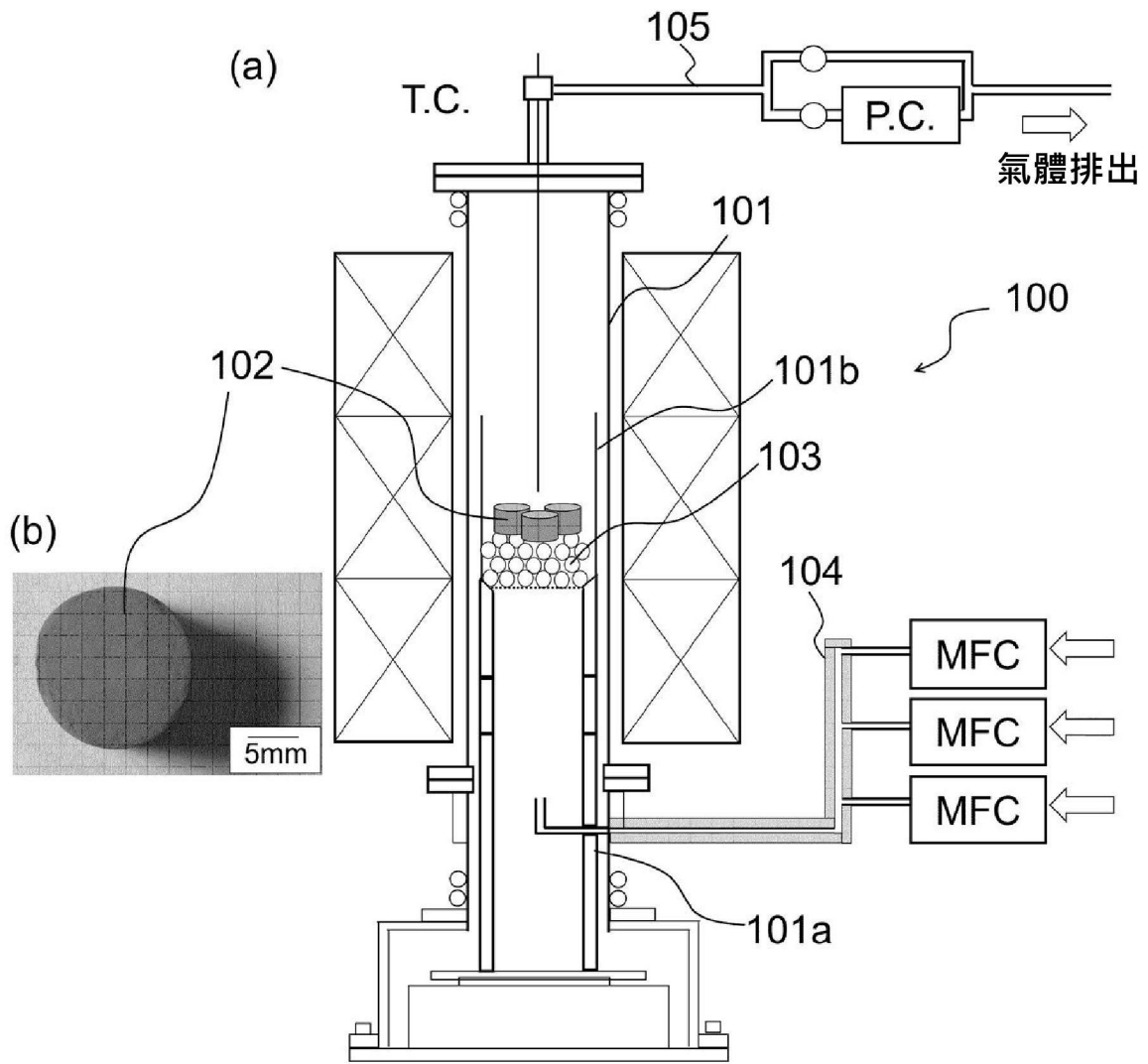
【圖1】



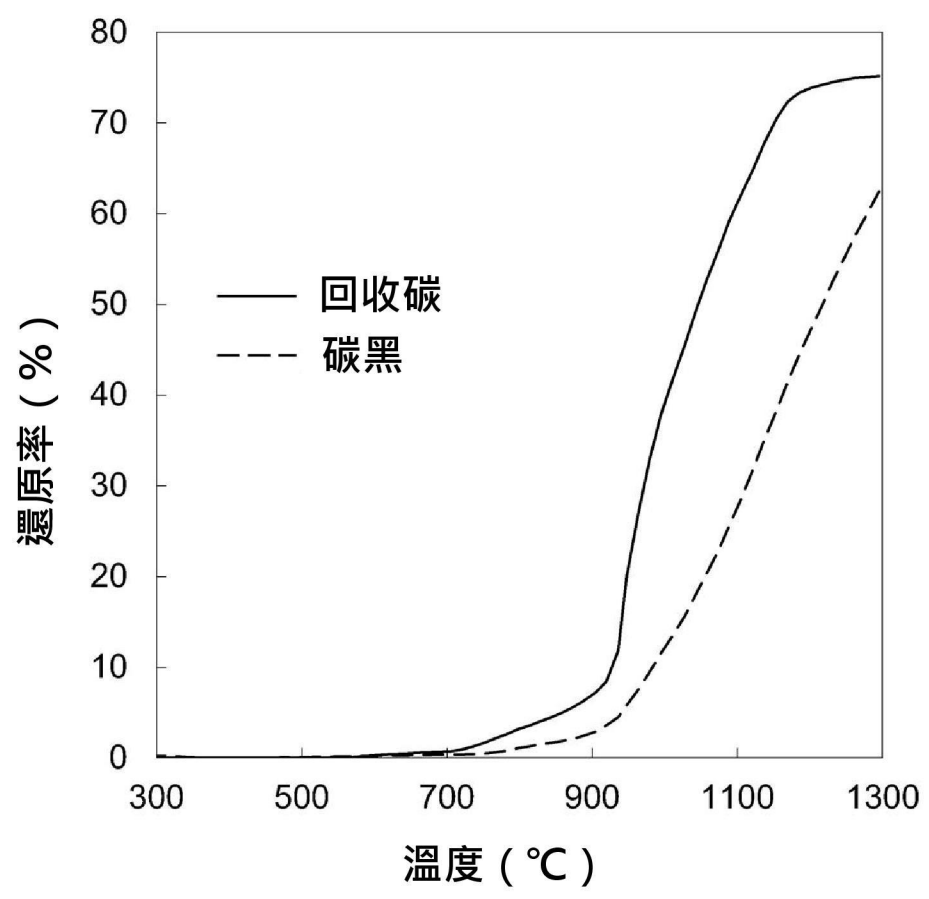
【圖2】



【圖3】

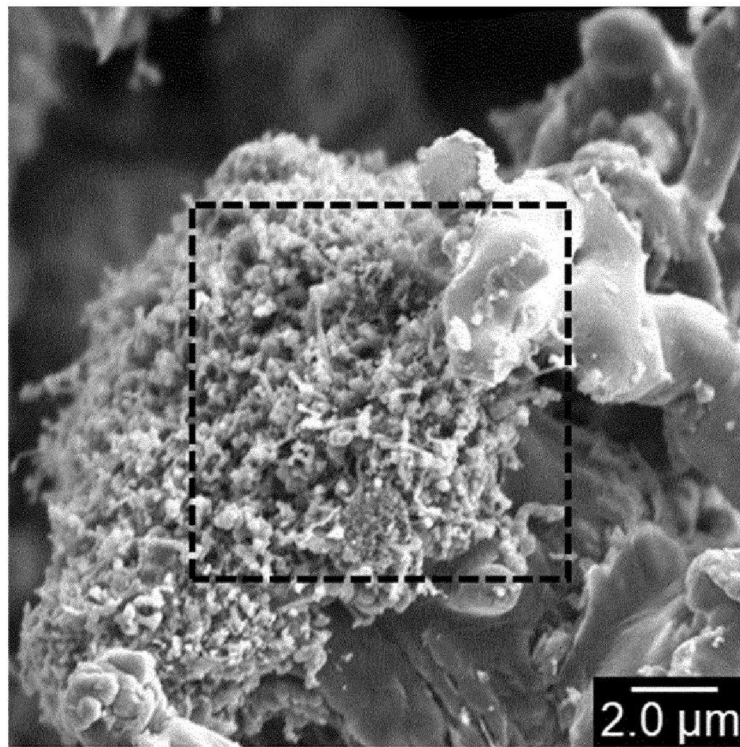


【圖4】

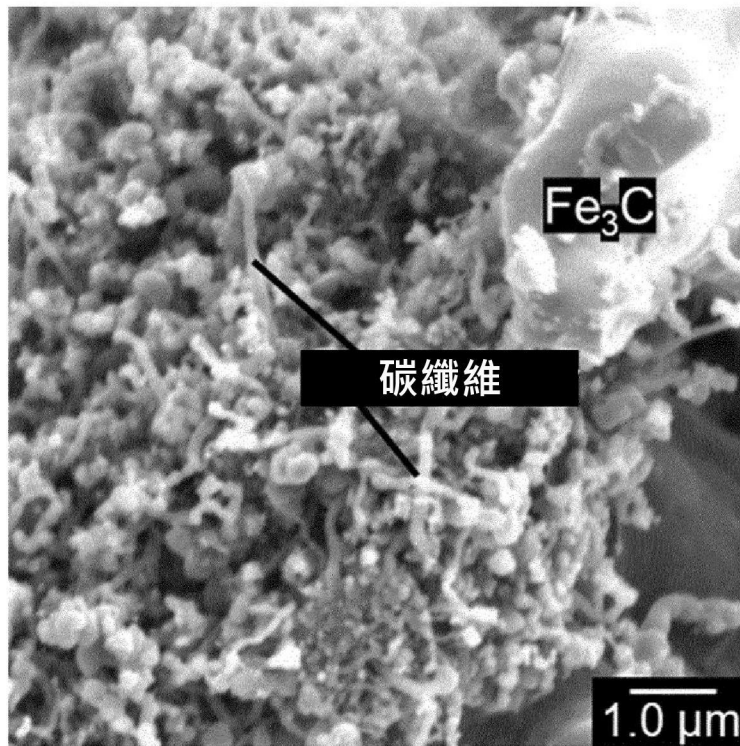


【圖5】

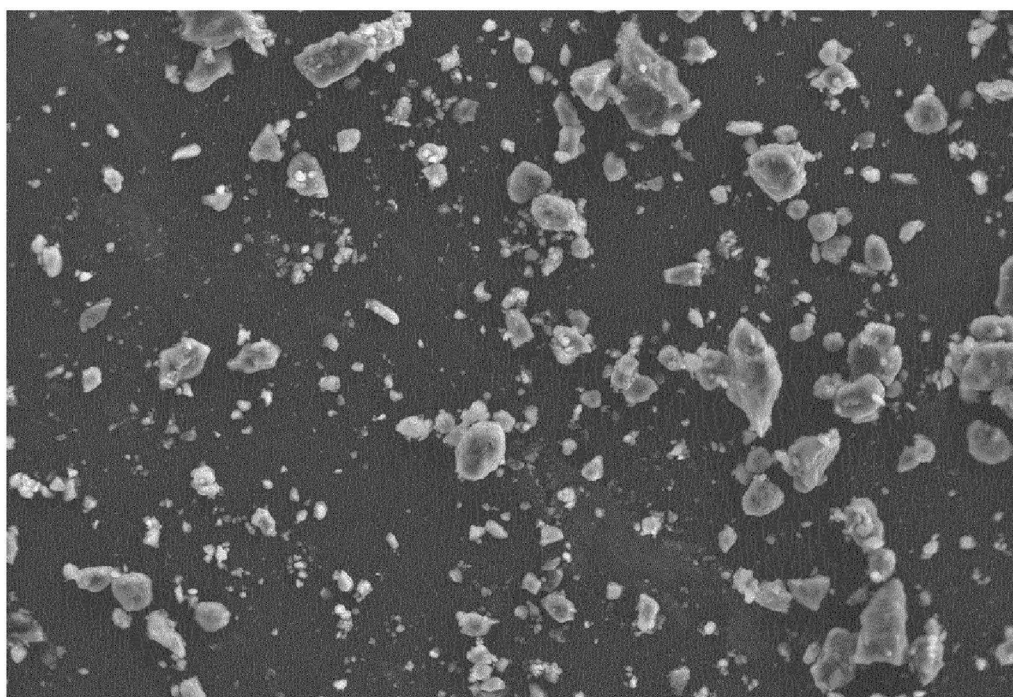
(a)



(b)



【圖6】



100μm

【圖7】