

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760574

研究課題名（和文）固体鉄－熔融酸化物間の不純物元素平衡分配の熱力学

研究課題名（英文） Thermodynamic of equilibrium partition ratio of impurities between solid iron and molten oxide

研究代表者

丸岡 伸洋 (MARUOKA NOBUHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40431473

研究成果の概要（和文）：

高炉炉床は酸素分圧が低すぎ不純物も還元され鉄に混入する。これに対しガス還元は酸素分圧制御可能なため、低不純物含有鉄が得られる可能性がある（直接製鋼）。この場合、炭素飽和でないため温度により固体鉄が得られるが、固体鉄と熔融スラグ間の不純物分配挙動は明確でない。そこで本研究では、①熔融スラグ／固体鉄間平衡 P 分配、②熔融スラグ還元時の生成固体鉄への非平衡 P 分配を検討した。

研究成果の概要（英文）：

In the conventional iron making process, impurities in iron ore such as phosphorous are reduced and existed in iron phase due to excessively low oxygen partial pressure at the hearth of blast furnace. Low impurity iron might be directly obtained by using gas reductant because Oxygen partial pressure can be controlled, i.e. "Direct Steel Making". In this condition, solid iron is obtained due to not carbon saturated condition. In this study, equilibrium distribution of impurities between solid iron and molten oxide was measured experimentally at 1350°C.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：鉄鋼製錬、水素還元、直接製鋼、不純物分配、革新プロセス、フォスフェイトキヤパシティ、熱力学、高温プロセス

1. 研究開始当初の背景

現行高炉による鉄鉱石還元は酸素分圧が低すぎるため不純物も還元され鉄に混入す

る。これに対し H₂ や CO のガス還元は酸素分圧が制御できるため、低不純物含有鉄が得られる可能性がある（直接製鋼）。Factsage

による試算結果によると、各種温度、酸素分圧下における鉄鉱石還元平衡の①未還元の酸化領域、②液相鉄領域、③固相鉄領域、④PおよびMnが還元し液相鉄に混入する領域、⑤PおよびMnが還元し固相鉄に混入する領域、⑥さらにSiが還元する領域に分類できる。現行高炉炉床は炭素飽和のため1570°Cの酸素分圧は 10^{-16} atmに決まり、⑥の領域に位置することから、鉄鉱石中のP、Mnはほぼ全量、Siは一部還元され溶鉄中に存在することが分かる。つまり、従来の炭素還元法では炭素飽和のため酸素ポテンシャルが低すぎ、②または③の領域にはいない。一方、水素還元法では固体還元剤が存在しないため任意の酸素分圧に制御可能で、②または③の領域で還元することで不純物含有量が少ない鉄を製造できる可能性がある。そこで本研究では水素溶融還元製鉄法を提案した。まず鉄鉱石と石灰石を混合溶解し溶融酸化物を生成する。次に水素還元し固体鉄を得る。過去に提案されたDIOSと類似するプロセスだが、還元剤が個体炭素でなく気体水素である点が異なる。炭素が存在しないため鉄は高融点で、温度により固体鉄が得られるが固体鉄-溶融酸化物間の不純物元素分配は明確でない。

2. 研究の目的

現行の炭素を用いた鉄還元法（高炉）は炭素飽和であるため酸素ポテンシャルが低すぎ、PやSiなどの不純物元素までもが還元されている。これに対し水素還元では酸素ポテンシャルを高く制御可能で、不純物含有量の少ない鉄を生成出来る可能性がある。炭素飽和鉄でないためその融点は高く固体鉄が得られるが、固体鉄への不純物元素の分配挙動は明確でない。そこで本研究では溶融酸化物からの固体鉄析出時のP、MnおよびSiの固体鉄-溶融酸化物間平衡分配を測定し、不純物の少ない鉄を得られる酸化物組成、酸素分圧などの条件を調査する。まず固体鉄片-溶融スラグを用いた平衡試験を行い、平衡P分配を測定し、次に溶融スラグ還元時に得られる固体鉄への分配挙動を調査した。

また、鉄中Pの分析手法の検討を行った。従来の鉄中Pの分析手法は、鉄試料を酸溶解・定容後、発色試薬を加え分光光度計で定量分析してきたが、この方法では溶液中リン濃度0.05ppm、鉄中に換算すると50ppm程度が限界である。製品鉄としては十分低濃度であるが、熱力学定数検討のためにはさらに低濃度域Pの分析が必要である。本研究では酸溶解後の鉄試料から鉄を溶媒抽出し、ICP-AESで高感度に分析する手法を検討した。

3. 研究の方法

従来よく研究されてきた溶鋼-スラグ間のP平衡分配は酸化物組成、塩基度(%CaO/%SiO₂、C/Sと表記)、温度、酸素分圧に強く依存することが知られている。本研究では固体鉄-溶融酸化物間P平衡分配におよぼすC/Sおよび酸素分圧の影響を詳細に測定し、熱力学定数を算出する。最終的に既往の研究成果と組み合わせることで、温度、酸素分圧および溶融酸化物組成をパラメータとしたP分配平衡モデルの構築を行う。次に溶融スラグ還元時時のPの分配挙動を調査した。還元生成した固体鉄はスラグ中に分散しているため、その分析方法を検討した。

平衡実験では、固体鉄片(0.1mm厚)をMgOるつぽで溶融したスラグに浸漬し、CO/CO₂混合ガス雰囲気下で20時間保持して平衡させた後、取り出し水中急冷した。固体鉄片を取り出し、表面に付着したスラグをリューターで除去後、酸溶解、MIBKで鉄分離後、超音波ネブライザー仕様のICP-AESで分析した。鉄分離することにより、ICP-AESのピークの重なりが無くなり、また、超音波ネブライザーを使用することで、高感度の分析が可能になった。

非平衡実験では、溶融スラグをCOガスで還元し、得られた固体鉄中のP濃度を分析した。実験に用いたスラグは鉄鉱石の組成をベースとしたFeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅-MgO系で、塩基度(%CaO)/(%SiO₂)を1.0に、(%P₂O₅)を0.1%または1%に調整した。スラグ30gをFe坩堝内Ar雰囲気下1350°Cで30分溶融させた。次に坩堝直上からCOガスを50ml/minで所定時間吹き付け後、坩堝を取り出し、水中急冷した。スラグ中の固体鉄の分布はFeマッピング、固体鉄およびスラグ中各成分濃度はICP-AESとEPMAで評価した。還元で生じた金属鉄はスラグ中に分散しているため、スラグ分を完全に分離する必要がある。まず還元後の試料を粉碎し、磁選して金属鉄とスラグを概ね分離する。次に鉄に付着しているスラグを1wt.%クエン酸水溶液で5分間溶解除去し、残渣を濾過、乾燥させた後、さらにBr-methanolで鉄相のみを溶解し、吸引ろ過後、濾液溶液を加熱して溶媒を揮発除去する。塩酸、硝酸、水で試料を再溶解し、P濃度を超音波ネブライザー搭載ICP-AESで標準添加法を用いてP濃度を分析定量した。

4. 研究成果

現行高炉による鉄鉱石還元は酸素分圧が低すぎるため不純物も還元され鉄に混入する。これに対しH₂やCOのガス還元は酸素分圧が制御できるため、低不純物含有鉄が得られる可能性がある(直接製鋼)。この場合、

炭素飽和でないため温度により固体鉄が得られるが、固体鉄と熔融スラグ間の不純物分配挙動は明確でない。そこで本研究では、①熔融スラグ/固体鉄間平衡 P 分配、②熔融スラグ還元時の生成固体鉄への非平衡 P 分配を検討した。

①の平衡実験装置図を図 1 に示す。鉄鉱石組成ベースのスラグを MgO りつぽに入れ、Ar 雰囲気下 1350 度で 1 時間熔融させる。次に固体鉄箔を熔融スラグに浸漬させ、20 時間接触させることで平衡させ、取り出し水中急冷した。平衡実験雰囲気は CO/CO₂ 混合ガスで PO₂ = -11 ~ -14 乗 atm に制御した。取り出した鉄箔表面のスラグをリユーターで研削除去後、酸溶解、MIBK で鉄を溶媒抽出分離し、揮発濃縮後、超音波ネブライザー仕様 ICP-AES で分析した。その結果を図 2 に示す。高塩基度、高酸素分圧(高%FeO)ほど P 平衡分配(スラグ中/メタル中 P 濃度)は高く、CaO/SiO₂ = 1.0 程度で十分低 P 鉄が得られることが判明した。

また、実験データからフォスフェイトキャパシティを算出した。その結果を図 3 に示す。フォスフェイトキャパシティは光学的塩基度との明らかな相関性があることが明らかになった。既往の熔融鉄-スラグ間測定データ組み合わせ、共通して使用可能な光学的塩基度、温度をパラメータとした相関式を提案した。

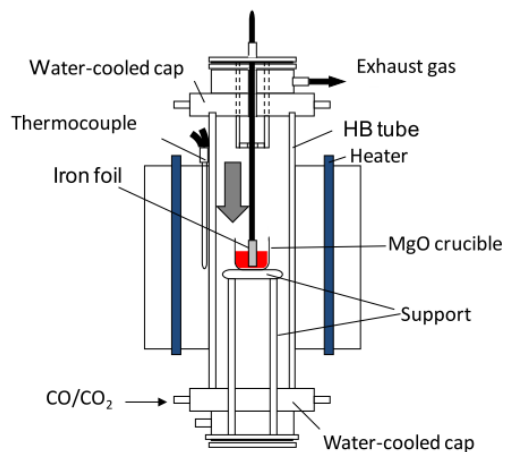


図 1 平衡実験の装置図

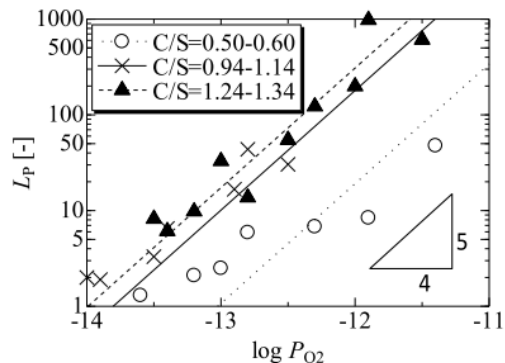


図 2 酸素分圧、塩基度の P 分配比におよぼす影響

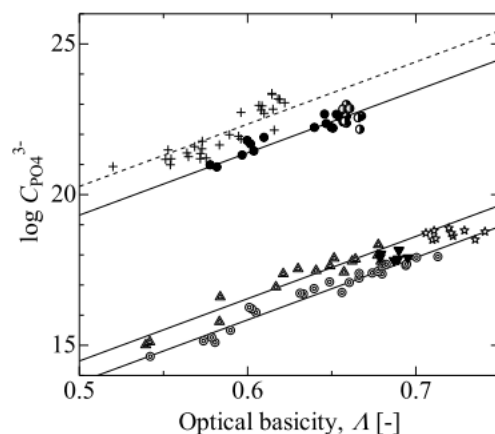


図 3 フォスフェイトキャパシティと光学的塩基度の関係

②の非平衡実験装置図を図 4 に示す。①と同様組成スラグに CO ガスを吹き付けて還元し、生成鉄中を分離・回収、P 濃度を測定した。この鉄はスラグ中に分散しているため、スラグの完全分離が必要である。まず粉碎し金属鉄とスラグを磁選分離する。次に付着スラグを 1wt% のクエン酸水溶液で溶解除去する。さらに臭素メタノールで金属鉄相のみ溶解し、溶媒除去後、酸溶解し超音波ネブライザー仕様の ICP-AES で定量した。その結果を図 5 に示す。P 分配はスラグ中 FeO 濃度と良い相関を示し、FeO 濃度が減少、つまり還元が進行するほど LP が小さくなることが明らかになった。これは①の平衡 P 分配と同傾向だが、値は小さい。これはガス-スラグ界面から還元が進行し、固体鉄の生成によりスラグ中 FeO 濃度が局所的に低下し P を高濃度に含有する鉄が生成したためと推察できる。従って、高純度鉄生成には攪拌が重要であることを示唆した。今後ガス吹き込みなど攪拌の影響を検討予定である。

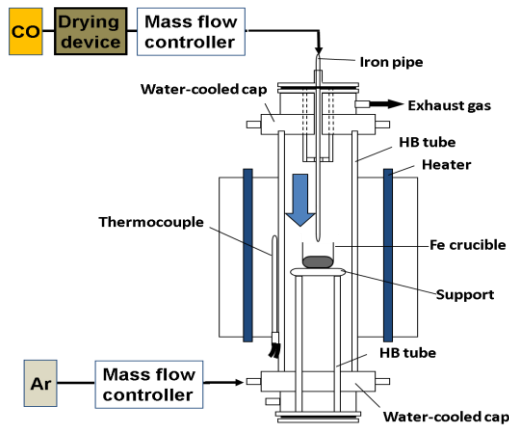


図4 非平衡実験の装置図

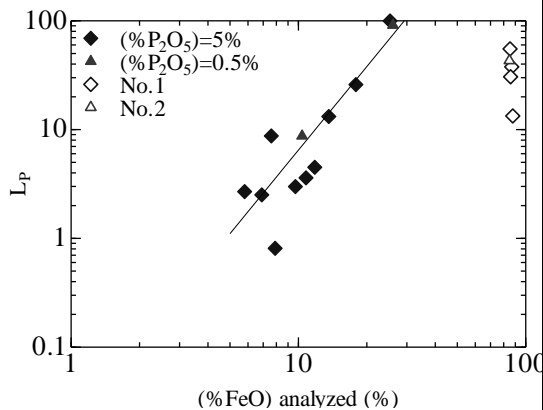


図5 分配比と FeO 濃度の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Nobuhiro Maruoka, Shinpei Ono, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura, Influence of Bottom Bubbling Rate on Formation of Metal Emulsion in Al-Cu alloy and Molten Salt System, ISIJ International、掲載決定 (2013/10)、査読有り
- ② 丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也、小野慎平、1623Kにおけるマグネシオウスタイト飽和 Al₂O₃-CaO-FeO-MgO-SiO₂系スラグと固体鉄間のリン分配、(独)日本学術振興会製鋼第19委員会 反応プロセス研究会、19委-12614、2012、1-10、査読無

[学会発表] (計3件)

- ① 鳴海心太郎、酸化鉄含有溶融酸化物ガス還元時の不純物挙動、日本鉄鋼協会 第164回秋季講演大会、2012年09月17日

～2012年09月19日、愛媛大学

- ② 丸岡伸洋、北村信也、柴田浩幸、小野慎平、水素直接製鋼における固体鉄-溶融スラグ間のリン分配、日本鉄鋼協会第162回秋季講演大会、大阪大学 (2011.9.20-22)、材料とプロセス、24(2011)、p.829
- ③ 丸岡伸洋、固体鉄-溶融スラグ間の平衡リン分配、日本鉄鋼協会第161回春季講演大会、東京(2011.3.25-27)、材料とプロセス、24(2011)、p.136

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸岡 伸洋 (MARUOKA NOBUHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40431473

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者