

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561012

研究課題名(和文) 再利用不能鉄スクラップの再資源化を目指した多相精錬反応プロセスの構築

研究課題名(英文) Refining process via new phases with the aim of the recycling of waste iron scraps

研究代表者

小野 英樹 (ONO, Hideki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30283716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：老廃鉄スクラップをリサイクルするためには、鉄中トランプエレメント(Cu, Sn)の除去技術確立することが必要である。FeがAg, Caと熱力学的に強い斥力を有し、高温で2液相分離することに着目し、その性質を利用した溶鉄中Cu, Snの除去について検討した。Ag相を媒介相として用い、溶鉄中CuのNa₂S中への除去を試み、Na₂Sの有する高い脱Cu能力ならびに本手法により高い脱Cu効果が得られることを明らかにした。CaをCa-Pb合金として用いることで、高温で溶鉄と2液相分離状態で安定に保持できる条件を調べ、実際にCaが溶鉄中Cu, Snの吸収除去に有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It is necessary to establish a new technology on the removal of tramp elements in iron, such as Cu and Sn, in order to recycle waste iron scraps. The removal of Cu and Sn in iron is tried by the use of liquid immiscibility of iron and silver (or calcium). The copper distribution ratio between the Na₂S flux and silver was measured at 1473 K in order to know the copper capacity of Na₂S flux. The sulfurization removal of copper in iron via silver phase into Na₂S flux has been tried at 1473 K. Silver can keep iron from being sulfurized, which enables to maintain the high copper capacity of the Na₂S flux. For this reason, the copper distribution ratio increases with an increase of sulfur potential. Copper removal proceeds at lower 0.1mass%Cu. The silver phase prevents the sulfur dissolution into the iron, and the sulfur content of iron can be kept lower. Moreover, it is clarified liquid immiscibility of Fe and Ca-Pb alloy and that calcium is effective to absorb Cu and Sn from molten iron.

研究分野：金属生産・リサイクル工学 材料反応制御工学

キーワード：廃棄物再資源化 反応・分離工学 鉄スクラップ トランプエレメント

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼スクラップは将来にわたり増加が見込まれ、高度循環型製鉄における主要資源の1つとして利用拡大が望まれている。しかし一部の老廃スクラップには Cu, Sn に代表される一旦鉄中に溶解すると除去困難なトランプエレメントが含まれており、リサイクルが難しい。そのため、多くのスクラップがリサイクルされずに蓄積するとの予測もある。著者らはこれまでに Ag 相を媒介相として用いた溶鉄中 Cu, Sn の酸化除去について検討し、Cu は約 0.3mass%, Sn は 0.001 mass%以下りに低減することを明らかにした。Cu の除去に関しては、さらに Cu₂O の活量を低下させる B₂O₃ 系フラックスを用いることにより、Fe 中 Cu 濃度を 0.2 mass%以下に低減できることを示した²⁾。一方、脱 Cu に有効な方法として、硫化除去が多く検討されてきている(例えば³⁻⁶⁾。しかしながら、Cu 吸収能の高い Na₂S 系フラックス中に FeS も吸収されるため、硫黄ポテンシャルを上げることができず分配比が小さくなり、十分な脱 Cu 能が得られていないのが現状である。

2. 研究の目的

(1) Fe, 硫化物フラックス間に Ag を配置することにより、溶鉄中 Cu を、Ag を媒介としてフラックス中へ硫化除去する方法を考案し、その可能性について検討を行う。Ag は Fe と不混和なため、Fe の硫化を抑制し、高い Cu 吸収能をもつフラックス中に Cu のみを硫化できる可能性がある。そこで、Na₂S フラックス単独の本来有する高い Cu 吸収能を定量することを第一の目的とした。次に、実際に Ag 相を介した溶鉄中 Cu の硫化除去実験を行い、Cu の除去能・低減限界を明らかにすることを目的とした。

(2) Ca は強い還元力を有し、また Cu, Sn と親和性が高いため、脱 Cu, Sn に有効である可能性がある。しかしながら、Ca は沸点が 1747 K と低く、また高温で活性なため直接の使用が難しい。そのため、Ca の本来有する脱 Cu, Sn 能はこれまで明らかになっていない。本研究では Ca を溶媒金属を用いて希釈し、合金として用いることで安定に保持する方法について考案し、その可能性について検討を行う。また、実際に Ca 合金と溶鉄を高温で直接反応させ、Ca の脱 Cu, Sn 能を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 図 1 に原理図を示す。Fe, Ag 間に Cu が分配する反応は、(1)式で表される。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe-C})} = \underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} \quad (1)$$

Ag 中に分配した Cu は、(2)式によりフラックス中の S により硫化される。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Ag})} + \frac{1}{2}\underline{\text{S}}_{(\text{in flux})} = \text{CuS}_{0.5}(\text{l}) \quad (2)$$

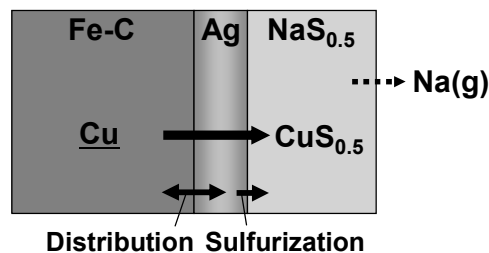


図 1 Ag 相を介した Fe 中 Cu の硫化除去の模式図

(1), (2)式を組み合わせると、Fe 中 Cu の硫化を表す(3)式が得られる。

$$\underline{\text{Cu}}_{(\text{in Fe})} + \frac{1}{2}\underline{\text{S}}_{(\text{in flux})} = \text{CuS}_{0.5}(\text{l}) \quad (3)$$

まず第一に、本手法を用いたときの炭素飽和溶鉄-フラックス間の Cu 分配比を見積もるため、1473 K において Na₂S 系フラックス-Ag 間の Cu 分配比の測定を行った。さらに、この原理に基づいて Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の Na₂S 系フラックス中への硫化除去を行った。

(2) Ca 合金としての Ca 利用に関して、少量の溶媒元素の添加によって Ca 活量を大きく低減できることが求められる。そこで本研究では、Ca と非常に強い親和力を有し、溶鉄への溶解度が小さい元素を探索し、最終的に Pb を用いることを検討した。Ca-Pb 合金中 Ca, Pb の活量を推算するため、熱力学計算を行った。得られた 1823 K における Ca, Pb 活量を図 2 に示す。また、求めた Ca 活量から Ca 蒸気圧を算出した。1823 K における Ca 蒸気圧を図 3 に示す。ここで、{mass%Ca} は Ca-Pb 合金中 Ca 濃度である。以上の熱力学計算により、Ca の活量および蒸気圧は Ca-Pb 合金とすることで、大きく低減できることが示唆された。

上記の結果に基づき、本研究では、実際に Ca-Pb 合金と溶鉄を高温で直接反応させ、2 相分離の様子について直接観察して調べた。

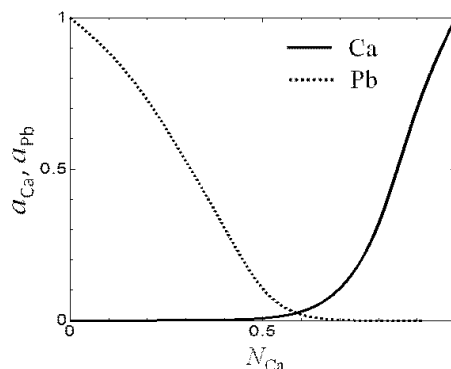


図 2 1823K における Ca-Pb 合金中 Ca, Pb の活量

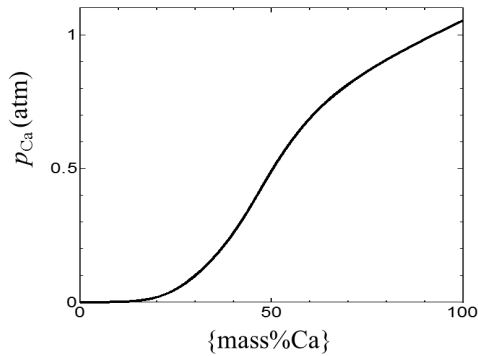


図3 1823KにおけるCa-Pb合金中Caの蒸気圧

また、2相が安定に共存する条件において、平衡するまで十分に長い時間保持することによりCa-Pb合金と溶鉄間のCu, Sn分配比を測定し、Caの脱Cu, Sn能を調べた。

4. 研究成果

硫化物フラックスとして Na_2S を用い、 Na_2S フラックス-Ag間のCu分配比 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ の測定を行った。図4に実験結果を $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{CuS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ 3元系状態図上にプロットした。図中の数字は $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ を表す。この結果より、フラックス中 $\text{AgS}_{0.5}$ 濃度が高くなるほどCu分配比が上昇し系の硫黄ポテンシャルが上昇していることが示唆される。得られた分配比は最大42であった。1473 KにおけるAg-Fe間のCu分配比 $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe})}$ は、以下のように計算される。平衡状態において、Ag, Fe中Cuの活量は等しいので、(1)式に対して(4)式が成り立つ。

$$a_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})} = a_{\text{Cu}(\text{in Ag})} \quad (4)$$

(4)式を無限希薄溶液における活量係数とモル分率の積で表すとAg-Fe間のモル分率表示のCu分配比、 $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe, mol})}$ は(5)式で表される。

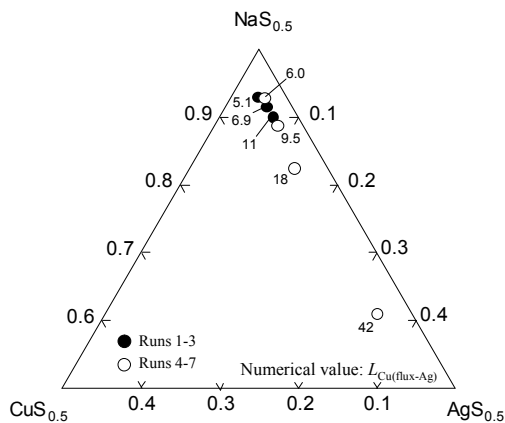


図4 1473Kにおける $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{CuS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ フラックスとAg間のCu分配比

$$L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe, mol})} = \frac{N_{\text{Cu}(\text{in Ag})}}{N_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}} = \frac{\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^{\circ}}{\gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ}} \quad (5)$$

ここで、1523 Kにおける $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Fe-C})}^{\circ} (= 50.2)^{7)}$ を、正則溶液近似を用いて1473 Kに変換した値(=57.3)と、 $\gamma_{\text{Cu}(\text{in Ag})}^{\circ} (= 3.26)^{8)}$ を代入し、質量濃度に換算すると、 $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe})} = 7.86$ が得られる。これら $L_{\text{Cu}(\text{flux-Ag})}$ と $L_{\text{Cu}(\text{Ag-Fe})}$ の積より、フラックス-Fe間のCu分配比 $L_{\text{Cu}(\text{flux-Fe})}$ を求めると約330となり、大きな値が得られた。すなわち本実験の硫化物フラックスはCu吸収能が非常に大きいと考えられる。

Agを介した溶鉄中Cuの $\text{NaS}_{0.5}$ フラックスへの硫化除去を検討した結果、溶鉄中Cu濃度は初期濃度が0.1 mass%から0.06 mass%に低減された。また本実験における溶鉄中S濃度は、概ね0.007~0.02 mass%に抑えられた。フラックス-Fe間のCu分配比は最大51となり、上記の計算値よりは小さくなった。図5にフラックス-Fe間のCu分配比を $1-N_{\text{Na}(\text{Li})\text{S}_{0.5}(\text{in flux})}$ に対してプロットした。またWangらの $\text{NaS}_{0.5}$ -FeS, $\text{LiS}_{0.5}$ -FeSフラックスによる溶鉄からの脱Cu実験結果をあわせて示した^{4,5)}。文献のFe相は本実験と同様に炭素飽和鉄である。図5より、最も大きいCu分配比となったのは本研究の $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ フラックスであり、最大約330であった。 $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ フラックスの値が $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ -FeSフラックスの値より大きくなった。これは、 $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ フラックスが平衡状態のAg-Fe間のCu分配比となっているのに対し、 $\text{NaS}_{0.5}$ - $\text{AgS}_{0.5}$ -FeSフラックスにおけるAg-Fe間のCu分配比がいずれも平衡分配比である7.86よりも小さいためと考えられる。また、Wangらの結果は本実験結果よりも $1-N_{\text{Na}(\text{Li})\text{S}_{0.5}(\text{in flux})}$ の値が大きく、フラックス-Fe間のCu分配比は本実験結果より小さかった。これは、本実験のようにAgを介することでFeのフラックス中への溶解が抑制され、Cu

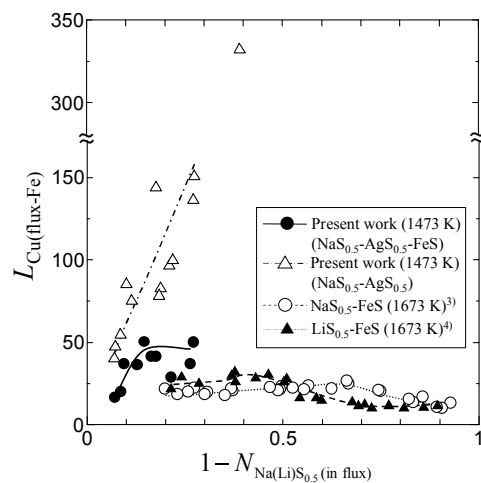


図5 硫化物フラックスとFe間のCu分配比の比較

分配比が向上することを示している。

(2)高温で Ca 相を安定に保持するため、溶媒による Ca 活量の制御について検討し、Ca-Pb 合金として用いることで、高温で溶鉄と 2 液相分離状態で安定に保持できる条件を明らかにした。実際に、Ca 合金と溶鉄を高温で平衡保持し、Ca 合金-溶鉄間の Cu, Sn の分配挙動を調べた。本研究で得られた Cu, Sn 分配比 $L_{Cu}(\text{mass})$, $L_{Sn}(\text{mass})$ と、熱力学計算により得た推算値を図 6 に示す。実測値、熱力学推算値ともに Sn 分配比が Cu 分配比よりも大きくなり、{mass%Ca} の増加による分配比の増加も Sn の方が顕著である。本研究において、実測された $L_{Sn}(\text{mass})$ の最大値は Ca-Pb 合金組成が {mass%Ca}=62 のとき 439 であった。一方、Cu については、ほぼ同じ Ca-Pb 合金組成で $L_{Cu}(\text{mass})$ が 17 であった。この結果より、Ca は Cu, Sn の吸収除去に有効な高い分配比を有し、特に脱 Sn に有効であることがわかった。さらに Fe を Fe-C 合金とすることや温度を低下させることで分配比の向上が可能である。

今後、Ag 相を介した酸化・硫化反応を利用して、これまでに知られていない高温熱力学データの測定ならびに Ca を利用した他のトランプエレメントや主要不純物の除去に展開し、さらに研究を進める予定である。

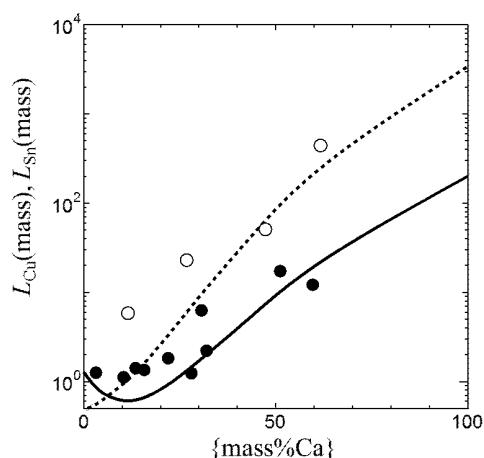


図 6 1823K における Ca-Pb 合金と溶鉄間の Cu, Sn 分配比

<引用文献>

- 1) H. Ono, Y. Tanaka, K. Yamaguchi and T. Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **96**(2010), 641.
- 2) K. Yamaguchi and H. Ono: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 18.
- 3) T. Imai and N. Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 640.
- 4) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 504.
- 5) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 644.
- 6) R. Shimpo, Y. Fukaya, T. Ishikawa and O. Ogawa: *Metall. Mater. Trans. B*,

28B(1997), 1029.

- 7) K. Yamaguchi, H. Ono and T. Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **96**(2010), 531.
- 8) R. Hultgren, P. Desai, D. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metal Park, Ohio (1968), 44.

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 Hideki Ono, Katsuhiko Yamaguchi, and Eiichi Takeuchi : Copper and Silver Capacity of Sodium Sulfide Flux, *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, 査読有、vol.15, 2015, 掲載決定.
- ② Hideki Ono, Minoru Murakami, Jingo Aboshi and Eiichi Takeuchi : Reductive Removal of Solute in Molten Iron by using immiscibility of iron and Ca-alloy, *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, 査読有、vol.14, 2014, Special issue, pp.232-236.

[学会発表] (計 7 件)

- ① 網干甚吾、小野英樹、竹内栄一:溶鉄、Ca-Pb 合金中 Cu, Sn の熱力学、日本鉄鋼協会第 169 回講演大会、2015 年 3 月 20 日、東京大学(東京都目黒区).
- ② Hideki Ono, Katsuhiko Yamaguchi and Eiichi Takeuchi: Copper and Silver Capacity of Sodium Sulfide Flux, 9th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, 2014 年 11 月 2 日、New Delhi(India).
- ③ 小野英樹、山口勝弘、竹内栄一: Ag 相を介した炭素飽和溶鉄中 Cu の硫化除去、製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会第 65 回研究会、日本学術振興会、2014 年 10 月 14 日、東京大学(東京都文京区).
- ④ 小野英樹、山口勝弘、網干甚吾、竹内栄一: 2 液相分離を利用した鉄中循環性元素の除去可能性、環境・エネルギー・社会工学部会 資源循環フォーラムシンポジウム、パイロリサイクル 3、日本鉄鋼協会、2014 年 9 月 26 日、名古屋大学(愛知県名古屋市).
- ⑤ 網干甚吾、小野英樹、竹内栄一:溶鉄、C 合金-溶鉄間の Cu, Sn 分配比、日本鉄鋼協会第 166 回講演大会、2013 年 9 月 19 日、金沢大学(石川県金沢市).

⑥ 小野英樹、山口勝弘、竹内栄一:Ag 相を介した溶鉄中 Cu の硫化除去、日本鉄鋼協会第 165 回講演大会、2013 年 3 月 28 日、東京電機大学(東京都足立区).

⑦ Hideki Ono, Katsuhiro Yamaguchi and Eiichi Takeuchi: Distribution Ratio of Copper between Na₂S Flux and Silver at 1473K, 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2012), 2012 年 10 月 2 日、Dresden (Germany).

6. 研究組織

(1)研究代表者

小野 英樹 (ONO, Hideki)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 3 0 2 8 3 7 1 6