

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K20063

研究課題名（和文）高度循環製鉄に向けた多重相スルーリファイニングの創出

研究課題名（英文）Creation of refining through multiple phases for advanced sustainable iron and steel making

研究代表者

小野 英樹（ONO, HIDEKI）

富山大学・学術研究部都市デザイン学系・教授

研究者番号：30283716

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,600,000円

研究成果の概要（和文）：リサイクル型高度循環製鉄を実現するためには、新たな原理に基づく鉄スクラップ中循環元素の除去方法の確立が必要である。そこで新たに、鉄と不混和な相を連続的に重ねた多重相を用い、その鉄と不混和相に温度と酸素ポテンシャル差を導入することによって循環性元素を選択的に除去する“多重相スルーリファイニング”の原理を考案した。高温電気炉中の温度勾配下において、Fe(l)-Fe(s)-Ag(l)相の3相共存状態を作り、循環性元素Cuの除去を試みた。温度勾配を利用することにより脱Cuが進み、液体Ag, Fe相の温度をそれぞれ1273K, 1473Kとした場合、0.05mass%まで脱Cuが可能となることわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい相を関与させることで生み出される酸素ポテンシャル差を上手に利用して溶鉄中で除去が困難な不純物元素を除去する試みを行った。本手法により、循環性元素Cuを純粋酸化物（Cu₂O）に近い形で回収できることがわかった。そのため、酸化物をCu資源としてリサイクルが可能であり、鉄鋼混合スクラップからのFe, Cu分離リサイクルプロセスの構築が期待される。また、老廃スクラップの許容度が向上することにより、排出スラグならびにエネルギー・炭酸ガス削減効果が期待できる。これらの点から、環境面を考慮した高度循環製鉄プロセスの構築につながるため、環境保全への寄与が大きい。

研究成果の概要（英文）：In order to realize recycle-type advanced sustainable iron and steel making, it is necessary to establish the removal method of various elements in iron and steel scraps on the basis of a novel principle. The element which is difficult to be removed when it is once dissolved in iron, such as copper, is called tramp element. In this work, a principle of “refining through multiple phases” is proposed, which enables to remove such tramp element selectively by introducing the difference of temperature and oxygen potential among molten iron and multiple phases which are immiscible with iron.

In a high temperature electric furnace, which has a temperature gradient, the removal of copper in Fe(l) is tried. It proceeds effectively by the introduction of the temperature gradient, in which Fe(l)-Fe(s)-Ag(l) coexistence state is realized. When the temperatures of Ag and liquid Fe are set 1273K and 1473K, respectively, it is found the copper content can be decreased to 0.05mass%.

研究分野：金属資源環境プロセス学

キーワード：廃棄物再資源化 環境技術 環境材料 二酸化炭素排出削減

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

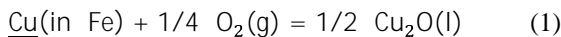
日本国内の鉄スクラップ発生量は年々増大し、年間粗鋼生産量の 1/2 に相当するレベル(約 5,000 万トン)となっている。製造業の根幹を支える鉄鋼業における鉄スクラップのリサイクルの推進は、省資源、省エネルギーの観点からだけでなく、鉄鋼製造における炭酸ガス排出量の大幅削減につながる非常に重要な課題である。しかしながら、老廃鉄スクラップには除去が困難な循環性元素が含まれており、これらの元素が鉄鋼の製造工程ならびに鋼材の特性に悪影響を及ぼす。そのため、循環性元素の除去の必要性が指摘され、これまでに多くの研究がなされてきた¹⁻⁸⁾。しかし、鉄よりも化学的に貴な Cu, Sn のような不純物を除去する物理化学の原理を発見することは困難を極め、現在に至るまで除去の見通しが立っていない。そのため、自動車用鋼板や厚板などの高級鋼製造において、老廃スクラップの原料使用は敬遠され、品質要求が厳しくない鋼の製造へのリサイクルに限定されているのが現状である。その結果、'還元済み'の貴重な鉄資源であるスクラップの輸出量が増大している。今後、さらなる劣質鉄スクラップの増加は確実であり、スクラップを原料として高級鋼製造を可能とする新たな学理を構築することが、今後スクラップの全量リサイクルを可能とする高度循環製鉄プロセスを実現するための鍵となる。そのためには新たな原理に基づく鉄スクラップ中循環性元素の除去方法の確立が必須である。

2. 研究の目的

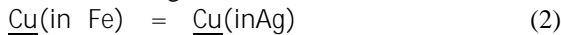
“鉄と不混和な新相を利用して、鉄と新相間に酸素ポテンシャル差を導入することによる循環性元素の選択的除去原理”を考案し、鉄と相互溶解度をもたず 2 液相分離する Ag を用い、循環性元素の Ag 中への分配と Ag 中循環性元素の酸化除去とを連続的に行うことにより、溶鉄中 Cu 濃度を 0.2 ~ 0.4mass%, Sn 濃度を 0.001mass% 以下に低減できることを明らかにした^{5, 6)}。本手法は、鉄中 Sn に対しては非常に有効であり、鉄中からほぼ完全に除去することが可能である。一方、Cu の低減限界値は、電炉鋼の Cu 濃度管理値(許容濃度の上限)と同レベルであり、高度循環製鉄プロセスの構築の要求レベルに対しては不十分である。そこで新たに、溶鉄中 Cu 濃度を 0.1mass% 以下に低減できる除去方法“多重相スルーファイニング”の原理を確立し、溶鉄中循環性元素の除去に関する新たな学理を構築する。

3. 研究の方法

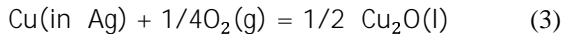
一般に Fe よりも貴な不純物元素を含む Fe に酸素を供給すると、Fe が優先酸化され不純物は除去されない。すなわち Fe よりも Cu は貴な金属であるため、(1)式で表される Fe 中 Cu の酸化除去反応を進めようとする Fe が優先酸化されるため、Fe 中 Cu は除去することができない。



ここで Fe に対して相互溶解度をもたない Ag を用いて、まず Ag 中に Cu を分配させる。



次に、Ag は Cu よりも貴な元素であるため、Ag 相のみに酸素を与えると、Ag 中 Cu が優先的に酸化される。



Ag 相から Cu が除去されると、それに伴って Fe から Cu が Ag 相に移動する。以上の手法により Cu の酸化除去が連続的に進み(2)+(3)式=(1)式の反応の進行が期待できる。この Ag 相スルーファイニング原理の模式図を Fig. 1 に示す。本原理に基づく除去限界を熱力学計算から見積もると、1523 K において脱 Cu 限界は約 0.30mass% と計算される。この値は、電炉鋼の Cu 濃度管理値(許容濃度の上限)と同レベルであり、不十分である。そこで、新たに溶鉄中 Cu 濃度を 0.1mass% 以下に低減できる除去原理を考案する必要がある。そこで Fig. 2 に示すように Fe 相中に温度勾配を設けることにより、反応温度を低温化する。例えば 1420 K(Fe 相)から 1273 K(Ag 相)の温度勾配中においてスルーファイニングを行った場合、1420 K の溶鉄中 Cu が酸化されて 1273 K の Cu₂O(s) が生成する反応が進行することになる。その結果 1420K の溶鉄中 Cu 濃度は、[mass% Cu]_(in Fe-C) ≈ 0.03 となり、0.1mass% 以下への脱 Cu が見込める。本研究では、上述の通り溶鉄中 Cu 濃度を 0.1mass% 以下に低減

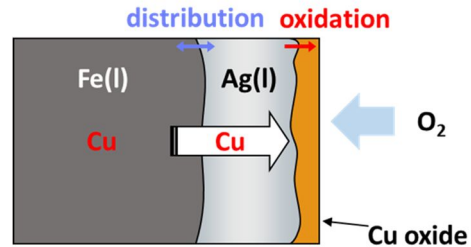


Fig. 1 Ag相スルーファイニング原理の模式図

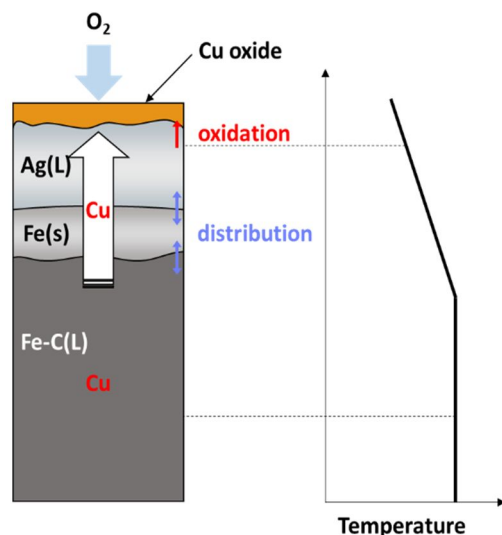


Fig. 2 多重相スルーファイニングの原理の模式図

できる除去原理として、Fe-Ag 相間に温度勾配を設け、Fe(l)- γ Fe(s)-Ag(l)相の 3 相を共存させた状態において Ag 相(Ag 中 Cu)のみを酸化する「多重相スルーリファイニングによる溶鉄中 Cu の除去」を新たに考案する。温度勾配を設けることにより反応温度が低温化し、Fe 中 Cu 濃度を 0.03mass% に低減できることが期待される。さらに Fe(s)を介することにより 媒介相として使用する Ag 量の低減ならびに、原理上の Ag 損失ゼロの実現を見込んでいる。本原理の確立に際し、以下の 2 項目の研究が必要である。

(1) 多重 (Fe(l)- γ Fe(s)-Ag(l)) 相の 3 相共存状態を安定に実現する条件の検討

本研究では、Fig. 2 に示すように Fe-Ag 相間に温度勾配を設け、Fe(l)- γ Fe(s)-Ag(l)相を共存させて脱 Cu を行う。まず、この 3 相共存状態を実現するに際し、最適な条件(各相の温度、相間の温度分布)を実験により決定した。

実験方法

温度勾配を制御可能な電気炉を用いて実験を行った。Fig. 3 に示すようにあらかじめ作製した Fe - Csatd. - Cu 合金をアルミナるつぼに入れ Ar 雰囲気電気炉内で 1873 K まで昇温し、全体を溶融させた。その後るつぼ内で試料下部が Fe(l)相、試料上部が Fe(s)相となるように温度勾配を制御して一定時間保持し Fe(l) - Fe(s) の 2 相共存状態とした。さらに上部から Ag を添加して溶融させ保持した。実験後、試料を取り出し、水中で速やかに冷却した。試料は各相ごとに分離し表面を切削した後、Fe(l) - Fe(s) - Ag(l)の 3 相共存状態を観察し、Ag 相中 Cu, Fe 濃度、Fe 相中 Cu, Ag, C 濃度分析をそれぞれ行った。

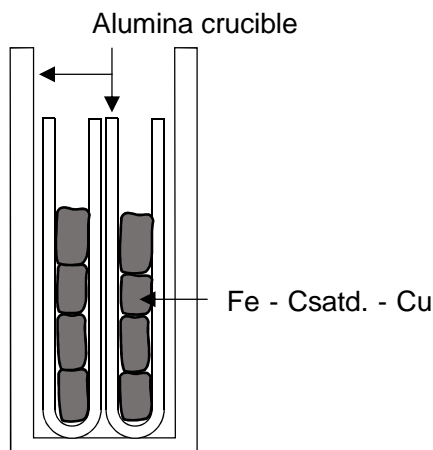


Fig. 3 実験試料配置の概略図。

(2) 多重相スルーリファイニングでの Cu の物質移動に関する検討

Fe(l)- γ Fe(s)-Ag(l)相の 3 相共存状態において、「 γ Fe(s) + Ag(l)相スルーリファイニングでの溶鉄中 Cu の物質移動」に関する実験を行った。実験結果に対して Fe(l)- γ Fe(s)-Ag(l)相間における Cu の移動現象解析を行うことにより、その律速過程を明らかにした。これらを通して、効果的な脱 Cu 法としての本手法の基礎を確立した。

実験方法

Fig. 3 に示すように、あらかじめ作製した Fe - Csatd. - Cu 合金をアルミナるつぼに入れ電気炉内に設置した。その後 Ag を添加し、Ar 雰囲気において(1)で決定した条件で保持し、Fe(l) - Fe(s) - Ag(l)相の 3 相共存状態とした。実験後、試料を取り出し、水中で速やかに冷却した。試料は各相ごとに分離し表面を切削した後、Fe(l) - Fe(s) - Ag(l)の 3 相共存状態を観察し、Ag 相中 Cu, Fe 濃度、Fe 相中 Cu, Ag, C 濃度分析をそれぞれ行った。3 相共存状態で保持する時間を変化させ、各相中の Cu 濃度分布の時間変化について検討した。

4. 研究成果

(1) 多重 (Fe(l)- γ Fe(s)-Ag(l)) 相の 3 相共存状態を安定に実現する条件の検討

まず、Cu 濃度を 2mass% とし、Ag を添加せずに Fe - Csatd. - 2mass% Cu 合金をアルミナるつぼ内で溶解した後温度勾配下に 15 h 保持した。実験後の試料の断面 SEM 画像を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a), (b), (c) はそれぞれ試料内の 1423 K, 1428 K, 1445 K 付近の位置である。SEM-EDS により Cu, C 濃度を分析したところ、1423 K, 1428 K, 1445 K 付近はそれぞれ、 γ Fe(s) - C(s) 共存状態、 γ Fe(s) - Fe-C(l) - C(s) 共存状態、Fe-C(l) - C(s) 共存状態となっており、各温度での Fe-C-Cu 系状態図⁹⁾上での安定相と一致した。よって試料下部が 1445 K 以上、試料上部が 1423 K 以下となるように制御することで上部のみを凝固させ、Fe(l) - Fe(s) の 2 相共存状態を保持できることが分かった。

次に Fe - Csatd. - 2mass% Cu 合金 20 g をアルミナるつぼ内で溶解して Fe(l) - Fe(s) の 2 相共存状態とし、1 h 保持した後 Ag を 5 g 添加し、

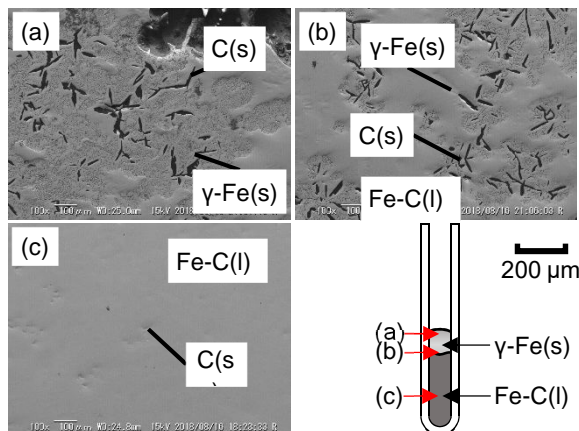


Fig. 4 実験後試料(Ag なし)の断面 SEM 画像 (a) 1423 K, (b) 1428 K, (c) 1445 K.

温度勾配下で 15 h 保持した。実験後の試料の断面 SEM 画像を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a), (b), (c) での温度は Fig. 4 と同様である。Ag を添加しない場合同様 1423 K, 1428 K, 1445 K 付近はそれぞれ、 $\gamma\text{Fe(s)} - \text{C(s)}$ 共存状態、 $\gamma\text{Fe(s)} - \text{Fe-C(l)} - \text{C(s)}$ 共存状態、 $\text{Fe-C(l)} - \text{C(s)}$ 共存状態となっており、さらに Ag(l) を $\gamma\text{Fe(s)}$ の上に安定して存在させることができた。

以上から本方法により温度勾配を制御することで多重 ($\text{Fe(l)}-\gamma\text{Fe(s)}-\text{Ag(l)}$) 相の 3 相共存状態を安定に実現することができた。最適な温度勾配は、 Fe(s) 中は 1423 K、 Fe-C(l) 相中は 1428 K 以上であり、 Ag(l) 相中は Ag の融点(1235 K)以上である。

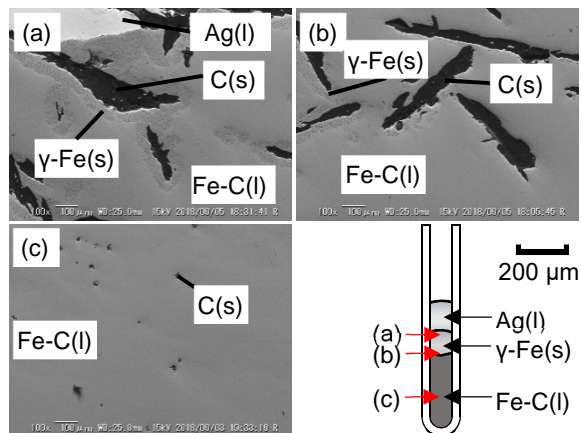


Fig. 5 実験後試料(Ag 添加)の断面 SEM 画像 (a) 1423 K, (b) 1428 K, (c) 1445 K.

(2) “多重相スルーファイニング”における Cu の物質移動に関する検討

(1) で得られた知見に基づいて多重 ($\text{Fe(l)}-\gamma\text{Fe(s)}-\text{Ag(l)}$) 相の 3 相共存状態を安定するように温度勾配を制御した。試料位置付近の温度分布を Fig. 6 に示す。Fe - Csatd. - 2mass%Cu 合金 20 g、Ag を 5 g を炉内に保持したとき、試料下部 0 ~ 1.7 cm は Fe-C(l) 、1.7 ~ 3.0 cm は $\gamma\text{Fe(s)}$ と Fe-C(l) の共存状態、3.0 ~ 3.1 cm は $\gamma\text{Fe(s)}$ 、3.1 ~ 3.5 cm は Ag(l) である。Fe-C(l)、 Ag(l) 相の中付近の温度はそれぞれ 1460 K、1410 K である。Ar 雰囲気電気炉内に試料を配置し、Fig. 6 の温度勾配下で $\text{Fe(l)} - \text{Fe(s)} - \text{Ag(l)}$ 相の 3 相共存状態に保持した。保持する時間は 1、5、15、30 h とし、各相中の Cu 濃度分布の時間変化について検討した。Cu は Fe - Csatd. - 2mass%Cu 合金中にのみ添加しているため、初期濃度は $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{\text{in Fe-C(l)}} = 2 \text{ mass}\%$ 、 $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{\text{in Ag(l)}} = 0 \text{ mass}\%$ である。30 h 保持後、Ag 中 Cu 濃度は $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{\text{in Ag(l)}} = 3 \sim 3.5 \text{ mass}\%$ まで上昇し、 Fe-C(l) 中は $[\text{mass}\% \text{Cu}]_{\text{in Fe-C(l)}} = 1 \text{ mass}\%$ まで低下した。さらに、Cu 濃度の時間変化から、5 h 間経過時点から 30 h 間経過時点まで Fe-C(l) の Cu 濃度は一定の割合で低下し、 Ag(l) へと移動することが分かった。以上から多重相スルー精錬による脱 Cu が可能であることが示された。本原理による脱 Cu 限界は、以下のように求められる。 Ag(l) 相へ $\text{O}_2(\text{g})$ を吹付けると、 Ag(l) 相表面で式(3)の Cu の酸化反応が平衡する。 Ag(l) 相中の Cu 濃度は均一であるから、 Ag(l) 相全体の Cu 濃度が表面での平衡濃度まで低下する。それに応じて $\gamma\text{Fe(s)} - \text{Fe-C(l)}$ 、 $\text{Ag(l)} - \gamma\text{Fe(s)}$ 各相間で Cu の分配が起こり、 Fe-C(l) 相から Ag(l) 相に向かって Cu が移動する。 Ag 相中の温度を 1273 K、 Fe-C(l) 相中の温度を 1473 K とし、熱力学データ^{5, 10, 11)}を用いて計算を行うと Fe-C(l) 相中の Cu 濃度を 0.05 mass% まで低減可能であることがわかった。 Ag 相を介した等温での酸化脱 Cu での低減限界は 0.2 ~ 0.4 mass% (電炉鋼の Cu 濃度管理値(許容濃度の上限)と同程度)であるのに対し、“多重相スルーファイニング”ではさらに 1 桁低減可能であることがわかった。

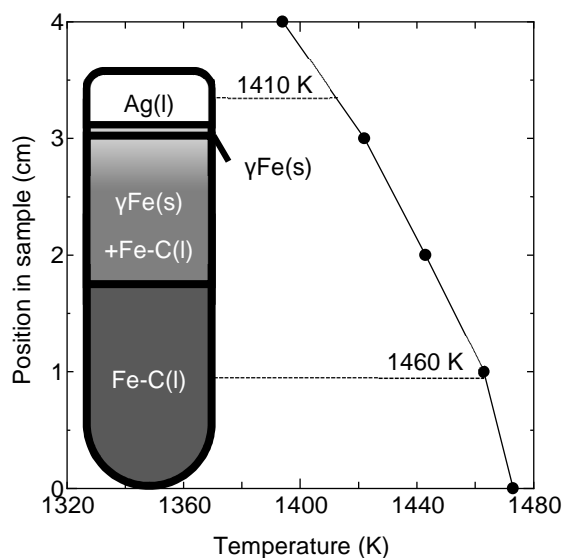


Fig. 6 試料位置の温度分布

<参考文献>

- 1) T. Imai and N. Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), pp. 640-647 .
- 2) C Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), pp. 504-511 .
- 3) C Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), pp. 644-651 .
- 4) H. Ono, K. Taguchi, Y. Seike and T. Usui: *ISIJ Int.*, **43**(2003), pp. 1691-1697.
- 5) K. Yamaguchi, H. Ono and T. Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **96**(2010), pp. 531-535 .
- 6) K. Yamaguchi, H. Ono and T. Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **96**(2010), pp. 641-645 .
- 7) K. Yamaguchi, H. Ono and E. Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **101**(2015), pp. 636-644 .
- 8) H. Ono and J. Aboshi: *ISIJ Int.*, **59**(2019), pp. 703-708.
- 9) K. Parameswaran, K. Metz and A. Morris: *Metal. Trans. A*, **10A**(1979), pp. 1929-1939.
- 10) The Japan Institute of Metals: *Physical Chemistry of Metals*, Maruzen, Tokyo, (1996) , p. 201.
- 11) 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

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 加藤 謙吾, 小野 英樹	4. 巻 18
2. 論文標題 多重相スルー精錬の原理に関する基礎検討	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 実験力学	6. 最初と最後の頁 258-262
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.11395/jjsem.18.258	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hideki Ono
2. 発表標題 Removal of Tramp elements in steel for recycling ferrous scraps
3. 学会等名 13th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤 謙吾, 小野英樹
2. 発表標題 多相スルー精錬の原理に関する基礎検討
3. 学会等名 日本実験力学学会2018年度年次講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kengo Kato, Hiroki Ito and Hideki Ono
2. 発表標題 Distribution of Cu among Multiple Phases under Temperature Gradient
3. 学会等名 14th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤大貴、加藤謙吾、小野英樹
2. 発表標題 多相スルー精錬による脱Cuの基礎検討
3. 学会等名 日本実験力学学会2019年度年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kengo Kato, Hiroki Ito and Hideki Ono
2. 発表標題 Transfer of Cu through Multiple Phases of Iron and Silver
3. 学会等名 14th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考