

高度資源利用・環境保全のための プロセス研究

Process Engineering Research for Advanced Resource Utilization
and Environmental Conservation



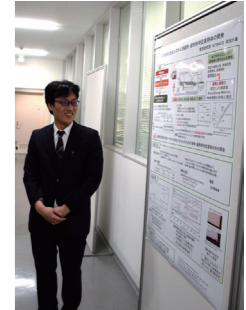
教授 葛西 栄輝
Professor
Eiki Kasai



准教授 村上 太一
Associate Professor
Taichi Murakami



助教 丸岡 大佑
Assistant Professor
Daisuke Maruoka



Base materials industry are now facing several difficult issues, e.g., increasing demand to reduce CO₂ emissions, and property-degradations and price-fluctuations of the mineral and fuel resources. Our research group is mainly carrying out the studies to search for new process principles for base metal/material productions aiming at efficient utilization of lower grade mineral and energy resources also considering utilization of low-grade energies and recovery of waste energies. A number of unique ideas have been so far tried to apply such as high temperature and pressure conditions, and optimum process combinations. In addition, we are studying innovative researches, such as the production process of a new porous and fibrous metals, and development of unique self-healing ceramics applicable to extreme conditions.

研究概要

本研究分野では、資源・エネルギーの社会的および環境的インパクトが大きい基幹素材の製造・リサイクルプロセスに関して、その高効率化と低環境負荷化を同時達成するための新しい技術原理を探索する研究を行っている。特に高温反応が関与するプロセスの効率化と環境負荷低減に関するテーマに主眼を置き、波及効果の大きい製鉄プロセスの原料自由度の拡大や燃料のグリーン化、廃熱利用など、基礎から実機を想定した研究まで幅広くテーマを設定している。加えて、繊維状金属の形態制御に関する研究や極限環境で利用可能な自己治癒セラミックス材料の開発を行っている。

温室効果ガス排出量削減に資する 周期的製鉄プロセスにおける原料研究

我が国の鉄鋼産業は国内エネルギー使用量のおよそ15%を占めるため、CO₂ 排出量削減が求められている。さらに、良質鉄鉱石資源の枯渇や原燃料価格の高騰にも対応しなければならない。製鉄プロセスにおける重要な反応である酸化鉄還元反応や炭材ガス化反応の低温化、および還元された鉄への浸炭・溶融の高速化による問題解決を実現する具体的な方法として、高い反応性を有することが知られている鉱石-炭材コンポジット(炭材内装鉱)の使用が注目されている。しかし、これは高炉装入に耐える強度を有するためにセメント添加等の対応が必要であり、コスト増加および高炉スラグ成分設計における制約などの課題がある。そこで我々の研究グループでは、コークス核粒

子に微粉鉄鉱石を造粒し、短時間焼成した炭材核ペレット (CCP) に着目した。Fig.2 に CCP の X 線 CT 画像を示す。Fig.2 の赤色で示されている領域がコークス核粒子であり、黄色の部分はペレット内の空隙に相当する。この CCP は直径約 4mm のコークス粒子を有する直径約 15mm の球形酸化鉄ペレットであることがわかる。

本年は、CCP の還元挙動について、コークス粒子のない通常のペレットとの比較検討を行った。900-1100°C の保持温度で CO-CO₂ ガス中の還元実験を行ったところ、いずれの保持温度においても CCP が通常のペレットより高い還元率を示すことを明らかにした。これは、中心部のコークス粒子が被還元物でないこと、CO₂ ガスがペレット内の気孔を通じてコークス粒子表面まで到達するとコークスのガス化反応により還元ガスである CO ガスが発生することが理由として考えられる。

水素利用製鉄に適した 製鉄塊成原料製造原理の創成

高炉では鉄鉱石から粗鉄(銑鉄)を製造するため、石炭を乾留して製造されるコークスを主な還元材および熱源として用いており、そのため大量の CO₂ ガスが発生する。還元材を部分的に水素で代替することができれば生成ガスは H₂O となり、その分 CO₂ 排出量が削減できる。水素は石炭乾留時に副次的に生成されるため、原料を一貫して製鉄所内で利用することができ、安全面、輸送面からも有効である。一方で、CO による還元は発熱反応であるが、水素の場合吸熱となるため、水素濃度増加による高炉内シャフト部の低温化が懸念される。そのため、

低温でも高い被還元性を有する原料(塊成鉱)の製造が望まれる。本研究では、各種塊成鉱の被還元性を水素濃度の異なる高炉ガス条件において調査し、高水素濃度下で還元性状の良い塊成鉱が具備すべき鉱物相や気孔構造などの特性を調査している。得られた結果を用いて、高い被還元性を有する塊成鉱製造指針を提案するだけでなく、提案方法により試験製造した塊成鉱の被還元性の評価を行う。本年は、様々なガス組成・圧力に制御可能な還元装置を用い、数多くの焼結鉱について還元実験を行い、高水素条件および高雰囲気圧力条件における還元促進を達成するために有効な鉱物相を明らかにした。

多孔質鉄材料の比表面積、 細孔分布等に対する作製条件の影響

多孔質金属は軽量、高比表面積、高制振性などの特徴を有しているため、衝撃吸収材や電極材料などへ応用されている。鉄鋼系材料は原料が安価であり、鉄鋼系構造材料との接合性に優れる点から、多孔質金属素材としての潜在能力は高い。しかし、発泡剤のコスト高や複雑な製造プロセスを要する為に、高気孔率な多孔質鉄材料の安価な製造プロセスは開発されていない。そこで本研究グループでは、特定条件下での還元過程で認められる鉄鉱石ペレット等の異常膨張時に形成される繊維状金属鉄組織に着目し、酸化鉄の還元により高い気孔率を持つ金属鉄材料を作製した。本年は試料充填密度、還元温度や還元時間等の条件が、繊維状金属鉄組織や得られた多孔質体の比表面積、細孔分布等の性状に及ぼす影響について調査した。

Fig.3 に試料充填密度の異なる試料の還元後組織写真を示す。両試料とも直径約 1.5 μm の繊維状金属鉄の生成が確認できる。一方で繊維状金属鉄の長さや太さが異なり、繊維状鉄同士が集合、結合したような組織が観察された。この差は、還元前の試料充填密度の違いによる粒子間距離の差が、還元反応速度、生成した金属鉄の焼結速度等に影響を与えた結果であると考えられる。

極限環境における セラミック複合材料の自己治癒挙動

構造用セラミックスの強度信頼性を大幅に向上できる自己治癒セラミックスが開発され、ジェットエンジン用タービン翼部材への応用が検討されている。自己治癒セラミックスは、マトリックスに分散している非酸化物微粒子の酸化に伴い、き裂が消滅することにより、自発的に機械的強度が回復する機能を有する。自己治癒後、き裂の発生などにより強度が再度低下しても、非酸化物微粒子が存在すれば自己治癒は繰り返し発現するが、実際の環境では溶融塩による非酸化物微粒子及びマトリックスの高温腐食が起こりうる。そのため高温腐食環境にある自己治癒挙動について詳細に調査する必要がある。本年は Ni/Al₂O₃ セラミックスの自己治癒挙動における Na₂SO₄ 溶融塩の影響について検討した。

Fig.4 (a) に熱処理前、(b) に 1000°C、48h、溶融塩中熱処理後試料のき裂部の走査型電子顕微鏡像を示す。Fig.4 (b) の矢印部が示すように、き裂は熱処理後に消滅している。したがって、Na₂SO₄ 溶融塩が存在する高温腐食環境においても、Ni/Al₂O₃ の自己治癒効果は機能することが明らかになった。

特筆すべき業績

Several research papers and conference proceedings, e.g., [C. Funada *et al.*, *ISIJ Int.* 56 (2016) 233-238] and [D. Maruoka *et al.*, *Tetsu-to-Hagane*, 102 (2016), 70-75] have been published. *ISIJ International* and *Tetsu-to-Hagane* are a top-journal in the research field of iron and steel, especially ironmaking process. Further, the students of the laboratory have presented over ten papers in oral and poster sessions of conferences, e.g., the meetings of the Iron and Steel Institute of Japan (Tokyo) and the Japan Institute of Metals (Osaka). On the other hand, we have organized annual workshop on the resources and processes for ironmaking and more than 30 researchers and engineers attended it held on 25-26th Jan. 2016. The laboratory also forward collaborative researches, such as the national project of "COURSE 50" and individual projects with several steel and relating companies.

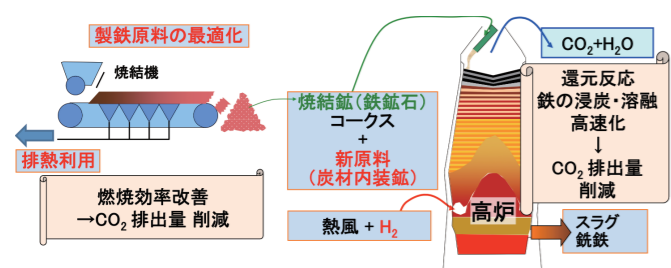


Fig.1 Methods of reducing CO₂ emission from ironmaking process.

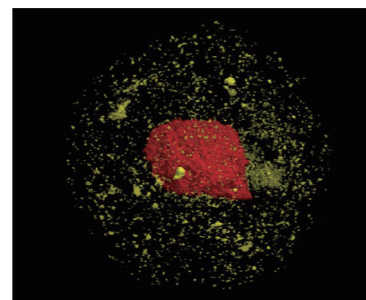


Fig.2 3D image of CCP obtained by the X-ray CT.

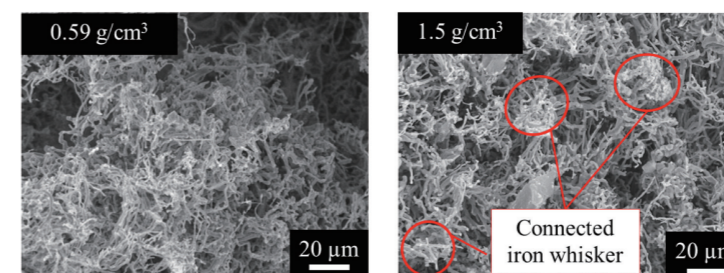


Fig.3 SEM images of iron whisker held at 900°C for 1h. Bulk density are 0.59 and 1.5 g/cm³ respectively.

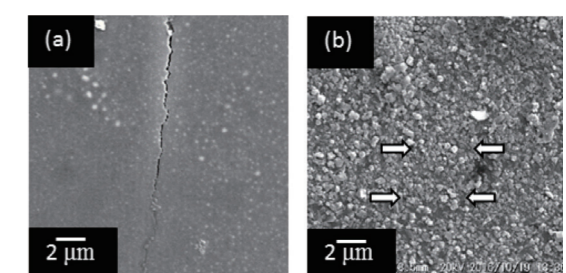


Fig.4 SEM images of samples (a) before and (b) after heat treatment with Na₂SO₄ molten salt at 1000°C for 48h in air