

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



Group Photo

本研究分野では、資源・エネルギーの有効利用や地球環境の保全において、社会的インパクトが大きい基幹素材の製造やリサイクルプロセスの効率化と低環境負荷を同時達成可能な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製鉄プロセス (Fig.1) の原料自由度拡大や環境負荷物質の排出削減、廃熱の有効利用など、波及効果の大きいプロセスを主な対象として、基礎から実機レベルまでの幅広い研究テーマを設定している。加えて、繊維状および多孔質金属の形態制御や極限環境で利用可能な自己治癒セラミックス材料開発などの研究も行っている。

We carried out studies searching for innovative technological principles leading to simultaneous achievements of higher efficiency and lower environmental load in the processes of manufacturing and recycling base materials, which have a significant impact on our society. This included a wide range of studies from fundamental to practical levels on the processes that have large ripple effects, such as increases in raw material flexibility and decreases in the environmental pollutant emissions of the ironmaking process (Fig.1). Further, we also performed research on the morphology control of fibrous and/or porous metals and self-healing ceramics, which can be used in extreme environments.

製鉄プロセスからの CO₂ 排出削減のための 2次資源の高度利用技術

高炉製鉄の主要鉄源は焼結鉱と呼ばれる人工鉱石であり、粉状の鉄鉱石と石灰石をコークスの燃焼熱によって塊成化することにより得られる。国内生産量は約1億トンであり、焼結工程からのCO₂排出量は日本全体の約2%を占める。これを低減するため、ヘマタイト鉱石をミルスケール、製鉄ダストなど鉄の低級酸化物を含む2次原料に代替し、それらの酸化熱を有効利用するための技術原理を検討している。例えばミルスケールは金属鉄やFeOを含有しており、その酸化熱は無視できない。しかし、コークスと異なり鉄の低級酸化物は酸化反応後も残留するため、プロセスの生産性や成品の品質に大きな影響を与える。よって、これらの物質の酸化挙動を定量的に把握し、最適な使用方法を探索している。本年度は、雰囲気ガスの酸素分圧がこれらの酸化挙動に与える影響について検討した。

スラッジ試料をN₂-O₂系ガス中、1200°Cで酸化すると、P_{O₂} = 0.21 atmの方がP_{O₂} = 10⁻³ atmよりも重量増加速度が大きい (Fig. 2)。ただし、いずれも完全酸化状態 (図中点線) には至っていない。断面

Advanced Technology for Effective Utilization of Secondary Resources toward the Reduction of CO₂ Emissions from the Ironmaking Process

The main iron source for blast furnace ironmaking is an artificial ore called "sinter". It is produced through the process of sintering fine iron ores and limestone utilizing combustion heat from coke. Domestic annual production of sinter is about 100 million tons, and the CO₂ emissions from the process occupies about 2% of the total emissions in Japan. To reduce this emission, hematite ores as major iron sources is tried to partially replaced by the secondary resources containing lower oxides of iron, such as magnetite ores, mill-scale, and dusts formed in the steel industry, which have potential to give off heat during oxidation. For example, mill-scale contains metallic iron and FeO, and their oxidation heats are not negligible. Unlike coke, however, they remain even after the reaction, and this affects the productivity and properties of the sinter product. Therefore, we searched for a proper way to use secondary resources through a quantitative analysis of their oxidation behavior. This year, the effect of the oxygen potential of atmospheric gas on their oxidation behavior was examined. In the case of the oxidation of sludge sample in N₂-O₂ gas at 1200°C, the mass increasing rate under P_{O₂} = 0.21 atm was larger than that under P_{O₂} =

観察 (Fig. 3) より、一部試料の溶融がFeOの活量低下や酸素拡散の抑制を引き起こしたものと考えられる。これらの結果を考慮し、低炭素焼結実現のための原料配合・造粒設計についての研究を継続している。

優れた高温耐酸化性を有する鉄基潜熱蓄熱材料の開発

化石燃料由来のCO₂排出量削減のため、鉄鋼一貫製鉄所などの大規模工場から排出される未利用排熱を利用した新規バイオマス炭化改質プロセスを提案し、要素技術について検討を行っている。

排熱は金属球蓄熱体との熱交換により回収し、バイオマスと共に金属球を回転炉に装入することにより、炭化と粉碎が同時に進行する。蓄熱体としては、蓄熱容量、強度および耐熱性などから、磁気変態点での潜熱利用が期待できるFe-Mn-C系合金が有望であるが、耐酸化性は十分とは言えない。Al添加はこの合金系の耐酸化性向上に有効であるが、合金組成の変化は潜熱量の減少をもたらす可能性がある。そこで、AlCl₃ガスを使用した合金表面へのAl拡散浸透 (アルミナライジング) 処理の適用を検討している。

Fe-Mn-C合金試料を98mass%Al₂O₃-1%NH₃Cl-2%Al混合粉末とともにアルミナるつぼ内に密封し、不活性雰囲気中、900°Cで3hのアルミナライジング処理を行った。得られた試料の高温耐酸化性を1000°Cの大気条件で測定したところ、Fig. 4に示すように、処理なしの試料と比較して極めて良好な結果が得られた。試料断面観察 (Fig. 5) では、200 μm程度厚さの緻密なAl₂O₃層が生成しており、これが酸素の拡散を抑制したものと考えられる。しかし、内部合金にも無視できない濃度のAlの固溶が確認された。アルミナライジング処理しない試料と比較すると、本試料の蓄熱量の減少が認められるため (Fig. 6)、Alの固溶を最小限に抑える必要がある。現在、アルミナライジング処理条件の最適化を進め、蓄熱性と耐高温酸化性の両立を目指した合金系の開発を継続している。

10⁻³ atm (Fig.2). Neither case reached a completely oxidized state, however. A cross-sectional view of the sample (Fig.3) suggests that partial melt formation led to a decrease in the activity of FeO and suppression of oxygen diffusion. Considering the above results, further studies are being carried out on the blending and granule design of raw materials to develop a low-carbon sintering technology.

Development of Iron-based Heat Storage Materials with Excellent Oxidation Resistance Properties

In order to reduce CO₂ emissions originating from fossil fuels, an innovative process of carbonization/reformation of biomass utilizing waste heat discharged by large-scale factories has been proposed, and its elemental technologies are being examined.

Waste heat is recovered by heat exchange with metallic heat storage material (HSM) balls. They are charged into a rotary furnace with biomass, and then simultaneous carbonization and pulverization of the biomass proceeds. Fe-Mn-C is an alloy system that is promising as for use as an HSM because of its strength and heat storage properties, as utilization of the latent heat of magnetic transformation can be expected. Since its oxidation resistance is not sufficient, the effect of the addition of Al to the surface of the alloy was examined. This year, an aluminizing method using AlCl₃ gas was attempted.

Fe-Mn-C alloy samples were charged with a powder mixture of 98mass%Al₂O₃-1%NH₃Cl-2%Al into a sealed alumina crucible, and an aluminizing treatment was performed in inert atmosphere at 900°C for 3 h. The oxidation resistance of the sample in air at 1000°C had excellent results compared to that of an untreated one, as shown in Fig.4. A cross-sectional view of the sample (Fig.5) shows the formation of a dense Al₂O₃ layer 200 μm thick that suppresses the diffusion of oxygen. However, a non-negligible concentration of Al was also found in the bulk alloy, and it led to a certain decrease in the heat storage amount (Fig.6). At present, we are continuing further optimization of aluminizing condition with the aim of improving both the heat storage and oxidation resistance properties of the HSM alloy.

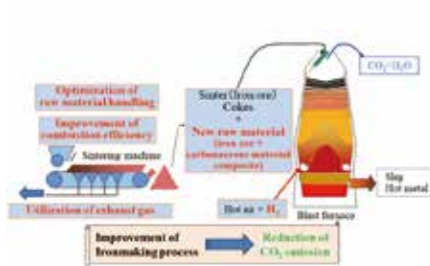


Fig.1 Methods of reducing CO₂ emission from ironmaking process

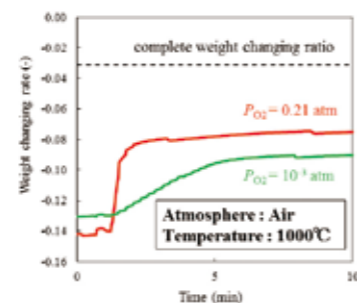


Fig.2 Weight changing rate of sludge holding at 1200°C

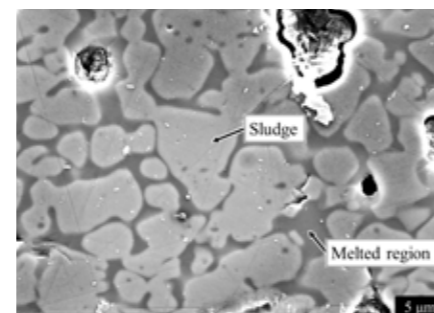


Fig.3 Microstructure of sludge sample heated at 1200°C under P_{O₂} = 0.21 atm.

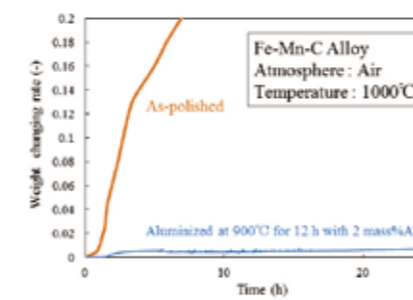


Fig.4 TG profiles of as-received and aluminized samples in air.

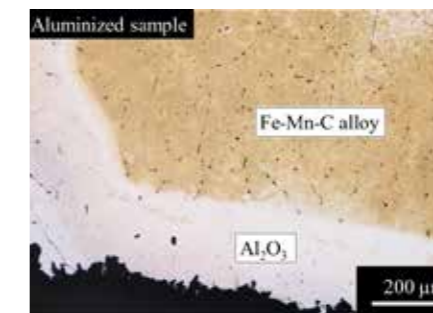


Fig.5 Optical micrograph of aluminized sample after oxidation at 1000°C for 50 h in air

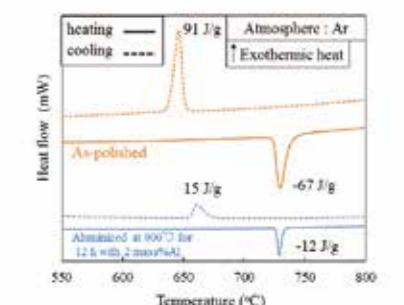


Fig.6 DSC profile of aluminized sample after oxidation at 1000°C for 50 h in air.