

論文の内容の要旨

論文題目 ふっ化物酸化物系融体の熱力学

氏名 植田滋

酸化物にふっ化物を添加すると混合物の物性は変化する。そのため高温プロセスで酸化物融体を取り扱う際の添加剤としてふっ化物が多く用いられる。ふっ化物添加による変化として、粘性の低下や、融点の低下があげられる。アニオンを形成するとされる、ふっ素、酸素を含んでいるふっ化物酸化物融体中ではふっ素と酸素は相互置換可能であるため、ふっ化物酸化物融体は酸化物融体、ふっ化物融体と異なった特性を示す。酸素原子とふっ素原子が極めて近い構造を持ちながらイオン化した際の価数が異なることから融体中では大きく異なった働きをするためと考えられるがその詳細は十分明らかにされていない。

年間、30万tふっ化物が日本に輸入され、主に化学工業、鉄鋼業で用いられる。使用されたふっ素は最終的に廃棄物中に含まれ環境中に排出される。ふっ化物排出の規制に応じてふっ素の環境中への拡散を減少させることが必要とされる。特にふっ素を含む産業廃棄物を生成する産業では環境コストの面からふっ素拡散防止技術を確立する事が急務である。融体の生成の自由エネルギー変化を初めとした熱力学的な情報を元にふっ化物の効率的な利用および、他の物質による代替、ふっ素回収プロセスの開発などの方針を示すことが出来ると考えられる。

ふっ化物酸化物融体に関する既存の熱力学的データを効果的に使い、広くふっ化物酸化物融体の性質を知るためには、総括的な熱力学解析法の検討と融体の熱力学的測定のさらなる蓄積が必要である。これらを目的として以下に示すふっ化物酸化物融体に関する相平衡図測定及び、赤外発酵スペクトルの測定を行った。

ふっ化物酸化物融体の相平衡

溶鋼精製プロセスにおける CaF_2 使用量削減のためには、生成したスラグからのふっ化物の回収および、他の化合物による CaF_2 の代替物質が有効である。またフラックスの基本成分のうち、 CaF_2 - SiO_2 、 CaF_2 - FeO 系はこれまでに二液相共存領域を持つことが報告されているが、二液相と固相との平衡など未知な部分が多い。高温状態で相分離を制御することで、冷却後のスラグからのふっ化物相回収の可能性がある。これらの事項を検討するために本項目では Al_2O_3 - CaF_2 - SiO_2 系、 CaF_2 - MgO - SiO_2 系、 CaF_2 - FeO - SiO_2 系、 CaF_2 - CaO - P_2O_5 系に対して溶銑予備処理温度域での相平衡図の測定を行った。

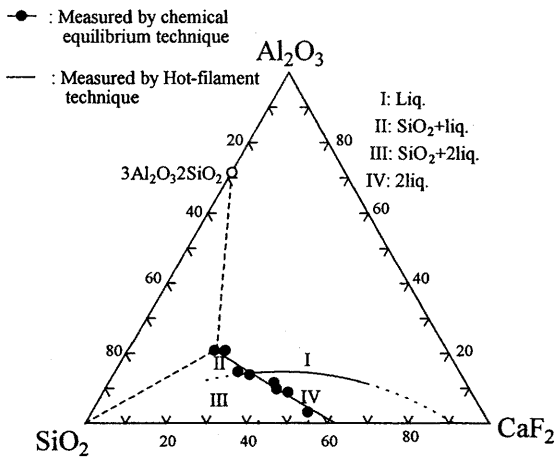


Fig.1 Phase relation of the Al_2O_3 - CaF_2 - SiO_2 system at 1673K

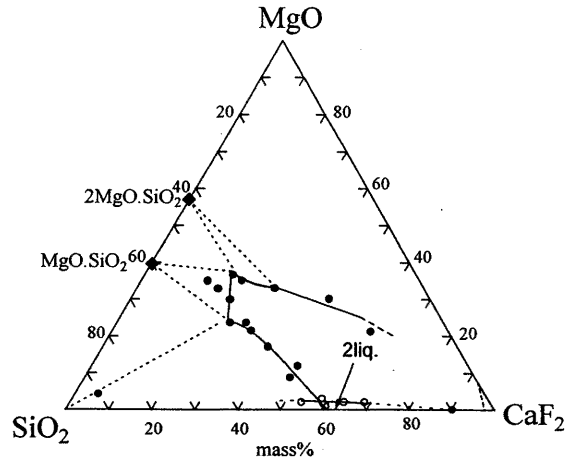


Fig.2 Phase relation of the CaF_2 - MgO - SiO_2 system at 1623K

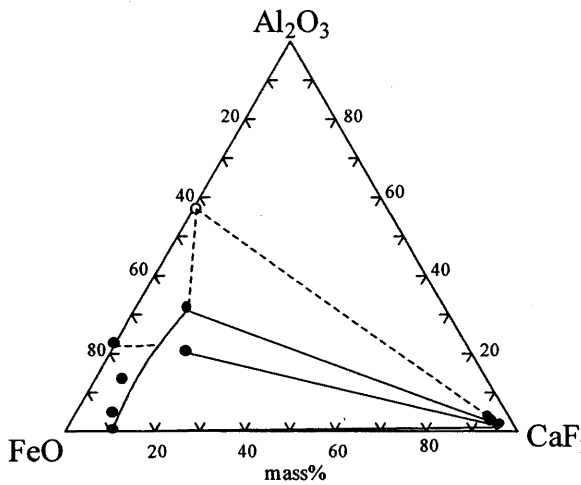


Fig.3 Phase relation for the Al_2O_3 - FeO - CaF_2 system at 1723K

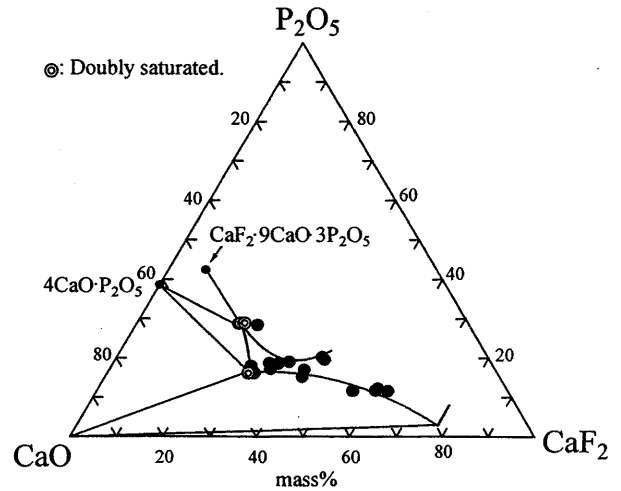


Fig.4 Phase diagram for the Al_2O_3 - FeO - CaF_2 system at 1673K

Al_2O_3 - CaF_2 - SiO_2 系

Fig.1 に 1673K における相平衡図を示す。CaF₂ の二分の一を Al₂O₃ で置換すると、SiO₂ の溶解度がおよそ 40mass% から SiO₂·3Al₂O₃·2SiO₂ 飽和組成の 55mass% に上昇する。低 Al₂O₃ 領域に二液相共存領域が存在し、単相領域との境界線はふっ素と酸素が相互置換可能な関係にあるため SiO₂ の飽和線と交差する。

CaF_2 - MgO - SiO_2 系

Fig.2 に 1673K における CaF_2 - MgO - SiO_2 系の相平衡図を示す。二液相共存領域をホットフィラメント法で、液相組成を化学平衡法で測定した。実線が、二液相共存組成、黒丸が液相組成、白丸が二固相飽和の液相を示す。数% の MgO の添加で二液相共存領域は消失する。また MgO による CaF₂ の置換により SiO₂ の溶解度が上昇するのがわかる。

Al₂O₃-CaF₂-FetO 系

1723K と 1673K における Al₂O₃-CaF₂-FetO 系相平衡図を Fig.9、10 に示す。両相平衡図中、広い範囲で FetO·Al₂O₃ 及び二液相共存領域が存在する。Al₂O₃ と FetO の置換に伴いほとんど二液相共存領域は縮小しない。高 Al₂O₃ 領域では FetO·Al₂O₃ 固相が飽和となる。液相は FeF₂、CaO 側に分離することから Figs.9、10 内では三相共存が広い領域にわたって存在する。

CaF₂-CaO-P₂O₅ 系

1623K における CaF₂-CaO-P₂O₅ 系相平衡図を Fig.11 に示す。黒丸が液相組成、白丸が二固相平衡の液相を示す。P₂O₅ の少量の添加により CaO の溶解度は上昇する。最大の CaO の溶解度は CaO·4CaO·P₂O₅ 飽和液相での 53.7mass% である。CaO 飽和線とホットフィラメント法で得られた CaF₂ 飽和線の外挿から CaO-CaF₂ 両相飽和液相組成はおよそ 80mass%CaF₂-16%CaO-4%P₂O₅ である。

酸化物融体の赤外発光スペクトルにおよぼすふっ化物の影響

高温融体中のシリケート、りん酸等の錯イオンに対して FT-IR とホットフィラメント法を組み合わせて用いることで赤外発光スペクトルが測定できる。シリケート構造、りん酸構造共に、温度、融体成分、組成により変化すると考えられる。酸化物融体に CaF₂ を添加した際にこれらの錯イオンにどのような影響を与えるかを明らかにすることは融体の性質の制御するためには有為な知見になり得る。

またモデル化した融体中のシリケート、りん酸の赤外吸収ピークを密度汎関数法等による数値計算により推算することが出来る。両者を比較することで融体中の錯イオンの状態を推定できる可能性がある。

本研究ではホットフィラメント法と FT-IR を組み合わせることにより CaF₂-CaO-SiO₂ 系及び CaF₂-CaO-P₂O₅ 系に対して熔融状態での赤外発光スペクトルを直接測定することを行い、シリケート構造として存在の可能性がある錯イオン種からの赤外発光を推算したものと比較し、ふっ化物酸化物融体中でのシリケートの存在形態を検討した。

実験結果及び計算結果

CaF₂-CaO-SiO₂ 系

融体からの発光スペクトルは、試料+フィラメントからのスペクトルとフィラメント単体のスペクトルの発光強度比から求めた。Fig.5 に実験より得た 0.49=mass%CaO/CaF₂、1723K において SiO₂ 濃度が 0、9、40、100mass% と変化したときの発光スペクトルを示す。0mass%SiO₂ では発光ピークが確認されず、SiO₂ を含む融体からは赤外発光が観測された。

Fig.6 に 10mass%SiO₂ において CaF₂ 濃度を变化させた発光スペクトルを示す。

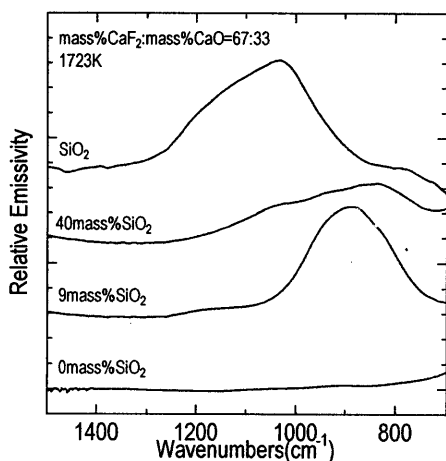


Fig.5 Infrared spectra of CaF₂-CaO-SiO₂ melts at 1723K

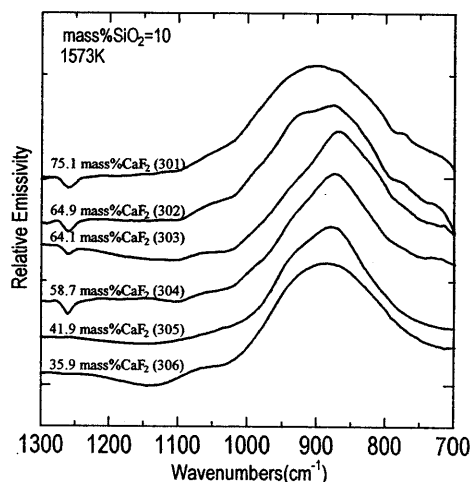


Fig.6 Infrared spectra of CaF₂-CaO-SiO₂ melts at 1573K

Fig.5 中で高濃度 SiO_2 試料で顕著に見られる 1050cm^{-1} 付近のピークに対してはふっ化物濃度の変化による影響がほとんど見られない。ふっ素イオンがシリケートの酸素イオンと置換する際、この組成域では、架橋酸素よりも非架橋酸素との置換が主として起きていることが考えられる。

ふっ化物酸化物融体中において酸化物錯イオンの形態が変化することが考えられる。解析に際しては、錯イオンを含めたモデルによるエネルギー計算は困難であると考えられる。

結言

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$ 系両系において、 Al_2O_3 、 MgO による CaF_2 の置換により SiO_2 の溶解度上昇が観察された。従って酸化物による CaF_2 の代替はある程度の範囲で可能である。またスラグからのふっ化物の分離の為に $\text{CaF}_2\text{-FeO}$ の不混和領域を利用した相分離が有望である。脱りん工程でのスラグ発生の低減を行う際 $\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系の CaO と $\text{CaO}\cdot 4\text{CaO}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 二相飽和組成液相の共役線上の組成が有利である。

ふっ化物酸化物融体の解析には、混合のエンタルピー変化が大きいことから、融体中の擬化学的な反応を考慮したモデルの適応が有効である。モデル計算により測定が行われていない系に対しても不混和領域組成の推算が可能である。

本研究における熱力学データおよび、既存の測定を活用した解析により、製鋼プロセスにおけるふっ素の減量のための

- ・他化合物によるふっ化物の置換
- ・精錬フラックスの高効率化
- ・廃棄スラグ中からのふっ化物の回収

の指針を示すことが出来る。