

論文の内容の要旨

論文題目 鉄鋼精錬における固液共存フラックス中りん酸化合物の生成反応

氏名 濱野 翼

鉄鋼の製錬プロセスにおいて、鋼の物理的な性質を低下させる有害な元素である「りん」を除去する「脱りんプロセス」では、酸化物融体であるスラグを用いて溶鉄中のりんを酸化し、スラグに移行して除去する酸化精錬が一般的である。実プロセスでは脱りんは主に、高炉からの出銑後に行われる溶銑処理と、転炉における精錬で行われている。脱りん反応は酸化発熱反応であるため、反応を低温で行い、反応時の酸素分圧が高いことが、反応の進行に重要である。スラグの精錬能はその組成に大きく依存するが、酸性酸化物である P_2O_5 はスラグが塩基性なほど活量が小さく、スラグ中で安定に存在することが知られており、工業的には安価で且つ安定供給が可能な塩基性酸化物として CaO を添加したスラグが多く利用されている。従って、効果的な脱りん反応のためには、スラグは CaO 濃度ができる限り高く、飽和濃度まで溶解していることが反応効率の観点から重要であるが、 CaO は融点が 2843 K と高いため、従来、スラグ中に完全に溶解するための溶剤として CaF_2 が大量に添加されてきた。しかし、近年、 CaF_2 を含有したスラグから溶出するフッ素が人体、環境へ及ぼす影響が懸念され、その使用を停止する必要性が出てきた。 CaO がスラグ中に溶解しないと、使用する CaO の原単位が上昇してコスト面で大きな損失となる上に、精錬能の低いスラグでの処理を強いられるためにスラグの使用量が増え、排出スラグ中の未滓 CaO の水和現象によりスラグが膨張するため、製鋼スラグを路盤材などの利材として使用できず、その処理をめぐって重大な環境問題が発生する可能性がある。従って、溶け残りの固体 CaO を可能な限り低減し、 CaO の利用効率、反応効率を高めて脱りんを行うために、 CaO の滓化を促す

CaF₂の代替溶剤の開発が急務であるが、有力なフラックスの開発に至っていないのが現状である。

一方で、既往の研究から P₂O₅ は CaO と 1473 から 1673 K において、3CaO·P₂O₅ あるいは 4CaO·P₂O₅ のような安定な化合物を形成することが知られている。そのため、実プロセスにおいて、スラグ中の固体 CaO を積極的に利用して固相中にりんを濃縮することができれば CaF₂等の溶剤を用いず、固液共存フラックスのまま有効な脱りんを行うことができる。

ここで、スラグ-鉄間の熱力学的なりんの分配を議論する場合、均一液相のスラグについては多くの組成に対して平衡分配比が測定されており、それらの研究結果から実用的なプロセスでの脱りんの限界を知ることができるが、固液共存フラックスに関しては CaO 飽和、2CaO·SiO₂ 飽和スラグの平衡りん分配比の測定など、いくつかの有用なデータはあるものの、固相 CaO の滓化剤を含むフラックスが脱りん反応に及ぼす影響を明らかにした研究例は少ない。また、固体 CaO はスラグとの反応によりりん酸カルシウムを形成することが知られているが、スラグ中に SiO₂ が存在する場合は 2CaO·SiO₂ のようなカルシウムシリケートと化合物や固溶体を形成してりんを濃縮することがわかっている。しかし、脱りん生成物の CaO-SiO₂-P₂O₅ 系の具体的な化学組成や形成メカニズムは十分には解明されていない。

そこで、本研究では、CaF₂を用いない脱りんプロセスに必要となる CaO 滓化を促進するフラックスの探索と、そのフラックスが熱力学的に脱りん反応に及ぼす影響の評価を行った。また、スラグの固相中に高い割合でりんを濃縮するために必要となる CaO とスラグの反応を解析し、りん濃縮相の形成メカニズムを検討した。これらにより、CaO を滓化して脱りん反応効率を上げ、製鋼スラグの発生量を低減することと、低温の溶銑脱りんで固体 CaO を積極的に利用して固相中に高い割合でりんを濃縮することの2つを目的として、CaF₂を用いない固液共存フラックスによる脱りんプロセス開発のための基礎研究を行った。

第1章では、鉄鋼製錬における脱りん反応について説明し、本研究が対象としている CaO 系の酸化鉄含有スラグと溶鉄、固体鉄間の平衡りん分配比について既往の測定結果を示し、スラグ組成と温度が脱りん反応に及ぼす影響を示した。また、固体 CaO とスラグの反応に関する既往の研究結果と、りんを高濃度で含む固相である CaO-SiO₂-P₂O₅ 相の状態図、および既往の熱力学的研究を示した。これより、既往の研究では CaO のスラグへの溶解を促進するフラックスについて系統的な研究がなされておらず、フラックスが CaO の溶解速度に及ぼす影響、熱力学的に脱りん反応に及ぼす影響について調査することの必要性について述べた。また、固体 CaO とスラグの反応メカニズムが、既往の研究では不明の点が多いことを示し、固液共存フラックスによる脱りん反応を検討する上で、りんを濃縮する 2CaO·SiO₂ 相の形成機構を知ることの必要性につ

いて述べた。

第2章では、1523 ~ 1673 Kにおいて固体 CaO の $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグへの CaO の溶解速度を測定し、CaO の溶解は液側物質移動により律速されること、スラグ中 FeO_x 濃度が高く、 $(\text{mol}\%\text{CaO})/(\text{mol}\%\text{SiO}_2)$ 比が低いほど CaO のスラグへの溶解速度が大きいことを示した。また、 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 三元系スラグに第四成分として CaF_2 , CaCl_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 を添加した場合、CaO の溶解速度は、 $\text{CaF}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ の順で大きいことを示し、それぞれのフラックスを組成一定の $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 三元系スラグに 10 mol% ずつ添加した場合、添加しない場合に比べて CaO の溶解速度が CaF_2 では 7.5 倍、 CaCl_2 では 5.9 倍、 B_2O_3 では 3.3 倍、 Al_2O_3 では 2.5 倍増加することを明らかにした。

第3章では、第2章で CaO の滓化効果が示された B_2O_3 が、熱力学的に平衡りん分配比にどのような影響を及ぼすのか明らかにするために、1873 K において MgO 飽和 $\text{FeO}_x\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグと溶鉄間のりんの平衡分配比を測定し、スラグ中の SiO_2 を B_2O_3 で置換してもりん分配比は変化しないこと、MgO, CaO 二固相飽和の条件では $\text{FeO}_x\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグを用いた場合のフォスフェイトキャパシティーが最大 $10^{19.06}$ と、高い脱りん能を示し、スラグに CaO の滓化剤として B_2O_3 を 10 mass% 程度まで加えても良好な脱りんが可能であることを明らかにした。

第4章では、固体 CaO とスラグの反応により生成する反応相を明らかにすることを目的に、1573 K において、固体 CaO と $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグを固体鉄るつぼを用いてスラグ組成、実験時間を変化させて反応させ、CaO-スラグ界面を SEM/EDS 分析した。その結果、固体 CaO とスラグの反応界面には CaO-FeO 層、CaO- $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 相と CaO-FeO 相の混合層が観察され、CaO-FeO 層は反応時間の経過に伴い層の厚さが増大すること、初期スラグの $(\text{mol}\%\text{CaO})/(\text{mol}\%\text{SiO}_2)$ 比が小さいほど層の厚さが増大することを示した。また、りんの濃縮相である CaO- $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 相が、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の整数比で表される化合物であり、それらは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 : 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が 1 : 1 や 2 : 1 の $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (silicocarnotite, シリコカーノタイト)、 $7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (nagelschmidite, ナーゲルシュミットタイト) であることを明らかにした。

第5章では、溶鉄脱りんプロセスにおける固体 CaO とスラグの反応により、生成する反応層の形成機構を明らかにするために、1573 K で系の酸素分圧を制御して固体 CaO を $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグに時間を変化させて浸漬し、反応層を SEM/EDS により分析した。その結果、固体 CaO とスラグの反応界面には固体 CaO 層から順に、CaO-FeO 層、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相と FeO-CaO- SiO_2 相の混合層が生成し、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相には P_2O_5 を濃縮する相が部分的に観察され、

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相を囲むように FeO 濃度が高い FeO-CaO-SiO₂相が生成することを明らかにした。また反応相の形成メカニズムを各相の成分活量により明らかにし、CaO とスラグ間の反応層は、(1) 固体 CaO をスラグに浸漬した瞬間に CaO が溶出して CaO 濃度の高い液相領域ができる (2)そこで $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相が生成するために共存液相の組成が高 FeO 濃度に変化する (3)固体 CaO 側とバルクスラグ側に Fe²⁺が拡散し、固体 CaO 側に CaO-FeO 層を形成する というメカニズムによるものであることを示した。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章の結果から、固体 CaO を含む固液共存フラックスを用いた溶銑脱りんプロセスを熱力学的、反応論的に考察し、最適な条件について検討した。

第 7 章では、総括を記した。

以上をまとめると、本論文では、スラグ中に固体 CaO を含む固液共存状態のフラックスを溶銑脱りんプロセスに用いる場合の脱りん反応を熱力学的、反応論的に考察し、最適な条件を示した。