

マルチフェーズフラックスによる 溶銑脱りん反応の物理化学

松浦 宏行*

1. はじめに

この度は第20回日本金属学会奨励賞を頂戴致しました事、大変光栄に存じます。本紙面を借りまして、恩師である東京大学月橋文孝教授をはじめ、これまで御指導・御鞭撻を賜りました関係各位に厚く御礼申し上げます。

今回、最近の研究内容を紹介する機会を頂戴しましたので、著者が取り組んでいる環境調和型鉄鋼製精錬プロセスの開発の一端について紹介致します。

2. 鉄鋼製錬における溶銑脱りんプロセスの重要性

鋼中りん濃度の低減は鉄鋼製錬における重要課題の一つであり、近年では溶銑脱りんプロセスの開発が積極的に進められてきた。脱りん反応はスラグがより塩基性で、より酸化性雰囲気、またより低温で進行する。そのため塩基性、安定供給可能、かつ安価なCaO系フラックスが脱りんプロセスに使用されてきた。酸化剤として気体酸素や酸化鉄が用いられるため、脱りんスラグの基本組成はCaO-FeO-P₂O₅-SiO₂系となるが、溶銑予備処理は1573 K付近の比較的低温で行われるために、CaOのスラグへの溶解度は大きくなく、実際のスラグは均一な液相ではなく、固体CaOと液相スラグが共存するマルチフェーズフラックスとなっている操業が行われている。固体CaOがスラグ中に残存する状態で脱りん反応に有効に寄与しなければCaOの脱りん効率が低下するため、現状では多量のCaOを使用しており、スラグ発生量増加の一因となっている。従来、未溶解CaOを減らすために溶媒剤としてCaF₂が添加されていたが、使用後のスラグ

からフッ素が溶出して環境汚染を引き起こし、生態系に悪影響を及ぼす懸念があるため、環境調和型プロセス構築の観点からCaF₂の使用は厳しく制限されている。近年はCaF₂の添加を制限しつつ、さらに製鋼スラグ排出量を削減する必要がある。

以前より、凝固後の製鋼スラグ中でP₂O₅は2CaO·SiO₂相に濃化していることが多く報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。伊藤ら⁽³⁾および広沢ら⁽⁴⁾は溶銑処理温度において2CaO·SiO₂とCaO-FeO-P₂O₅-SiO₂スラグ間のりんの平衡分配を測定した。Inoueら⁽²⁾は2CaO·SiO₂飽和スラグから2CaO·SiO₂粒子へのP₂O₅の物質移動は速く、均一なCaO-P₂O₅-SiO₂固相が5 s以内に形成することを報告している。2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅擬二元系状態図⁽⁵⁾によると1573 K付近では広い固溶体領域があり、また、化合物を形成する。したがって、熔融スラグ中のP₂O₅を2CaO·SiO₂相に濃縮することができれば、固体CaOを含むマルチフェーズフラックスによる効果的な溶銑脱りんプロセスが可能となる。

熔融スラグと共存する固相CaOの溶解機構、またP₂O₅の固相への濃縮機構を検討するため、本研究では(1)固体CaOとCaO-FeO-P₂O₅-SiO₂系熔融スラグの反応機構、(2)固体CaOと熔融スラグ界面におけるP₂O₅含有相の生成機構、(3)固体2CaO·SiO₂と熔融スラグ界面におけるP₂O₅の濃縮機構、の3点に着目して研究を行った。

3. CaO-FeO-P₂O₅-SiO₂系熔融スラグと固体CaO間の溶解反応・固相形成反応機構

本研究では熔融スラグに固体CaOを浸漬してその界面を調査した⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。浸漬実験に用いた固体CaO試料は緻密質の

* 東京大学講師；大学院新領域創成科学研究科(〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5)

Physical Chemistry of Hot Metal Dephosphorization Reaction by Multi-Phase Flux; Hiroyuki Matsuura(Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa)

Keywords; *steelmaking, hot metal pretreatment, dephosphorization reaction, phosphorus, multi phase flux, solid liquid interface, solid solution, reaction kinetics, thermodynamics, phase diagram*

2011年8月1日受理

高純度 CaO りつばから切り出したものであり、あらかじめ反応面を十分に研磨して平滑面を得た。

所定組成になるように各酸化物を秤量・混合したスラグ試料約 10 g をアルミナるつぼに入れ、所定温度に昇温した反応管内に挿入し 3600 s 保持した。その後、ムライト管に接着した固体試料をるつぼ直上まで挿入し、120 s 保持して熱平衡到達後スラグ内に固体試料のみを浸漬した。所定の反応時間経過後、スラグの付着した固体試料をすばやく炉外に引き抜いて取り出し、Ar ガス吹付、もしくは液体窒素内に浸漬して急冷した。その後、固体試料-スラグ界面の断面を SEM/EDS で反応界面を観察、分析した。

固体 CaO と 31 mass % CaO-25 mass % FeO-11 mass % P₂O₅-33 mass % SiO₂ 系熔融スラグをアルミナるつぼを用いて 1573 K で 2~2400 s 反応させた。図 1 に一部試料の固体 CaO-スラグ界面の SEM 像を示す。いずれの反応時間においても、反応相は固体 CaO 相のとなりには CaO-FeO 相、そのとなりには CaO-SiO₂ または CaO-SiO₂-P₂O₅ 相と CaO-FeO-SiO₂ 相との混合相が観察された。CaO-FeO 相では、5 mass % 以下の SiO₂ を含み、CaO/FeO 比がほぼ 1 の組成が多く観察された。

CaO-FeO 相のとなりには P₂O₅ を 1~10 mass % 含む 2CaO·SiO₂ 相や、P₂O₅ を 15~25 mass % の高濃度で含む CaO-SiO₂-P₂O₅ 相が観察された。これらの CaO-SiO₂-P₂O₅ 相はシリコカーノタイト 5CaO·SiO₂·P₂O₅ またはナーゲルシュミッタイト 7CaO·2SiO₂·P₂O₅ の組成に近く、それらの P₂O₅ 濃度はバルクスラグの P₂O₅ 濃度よりも大きい。

図 2 に反応時間 30 s までの EDS による組成分析結果を CaO-FeO-(P₂O₅ + SiO₂) 擬三元系状態図に示す。図中には 1573 K で金属鉄共存下 CaO-FeO-SiO₂ 三元系の液相線⁽⁹⁾ を併せて示す。固体 CaO 相、CaO-FeO 相、2CaO·SiO₂ 相、高 FeO 濃度の CaO-FeO-SiO₂ 相、2CaO·SiO₂ 飽和相とその他に分類される。2CaO·SiO₂ 相の傍に観測された CaO-FeO-SiO₂ 相の組成は、2CaO·SiO₂ 飽和の固液共存領域にある。また、2CaO·SiO₂ 相の傍に存在する FeO 高濃度の CaO-FeO-SiO₂ 相は 2CaO·SiO₂ 飽和の液相線組成である。これより、CaO のスラグへの溶解により、固体 CaO の周囲のスラグ中の CaO 濃度が増大し、スラグが 2CaO·SiO₂ 飽和組成に変化すると考えられる。2CaO·SiO₂ 相が生成すると、スラグ中の CaO、SiO₂ 濃度が低下し、液相の FeO 濃度がさらに増加するため、液相組成は液相線に沿って高 FeO 濃度組成に変化する。

CaO-FeO 相、2CaO·SiO₂ 飽和相、バルクスラグ相の各反応相における FeO と CaO の活量を報告値⁽¹⁰⁾ およびモデルによる推算式⁽¹¹⁾ を用いて見積もったところ、2CaO·SiO₂ 飽和スラグの FeO の活量は、CaO-FeO 相とバルクスラグの各相における値よりも大きい。そのため、Fe²⁺ は 2CaO·SiO₂ 飽和相から CaO-FeO 相とバルクスラグの両方に拡散すると考えられる。また、CaO-FeO 相の CaO の活量は、2CaO·SiO₂ 飽和の CaO-FeO-SiO₂ 相とバルクスラグのそれぞれの相の CaO 活量に比べ非常に大きいため、固体 CaO からバル

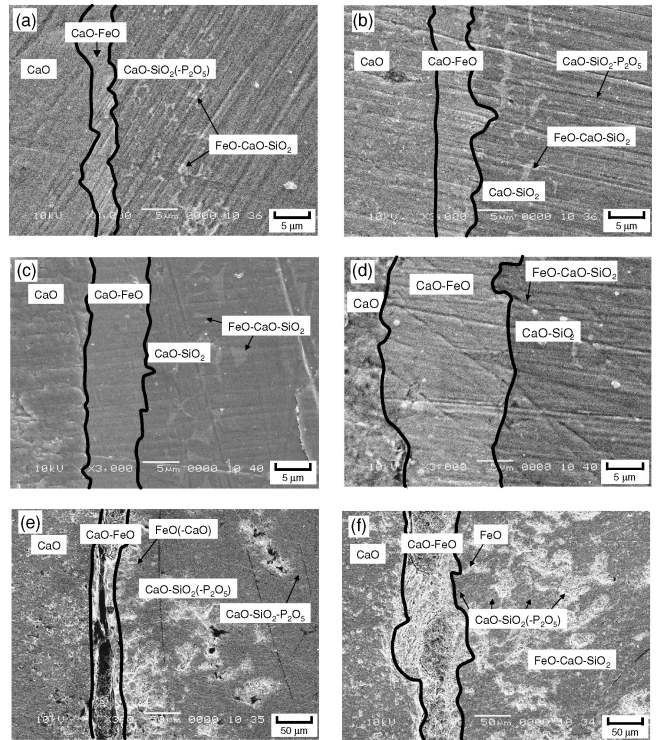


図 1 1573 K における固体 CaO と 31 mass % CaO-25 mass % FeO-11 mass % P₂O₅-33 mass % SiO₂ 系熔融スラグとの反応界面、反応時間：(a) 2 s, (b) 10 s, (c) 20 s, (d) 30 s, (e) 300 s, (f) 600 s.

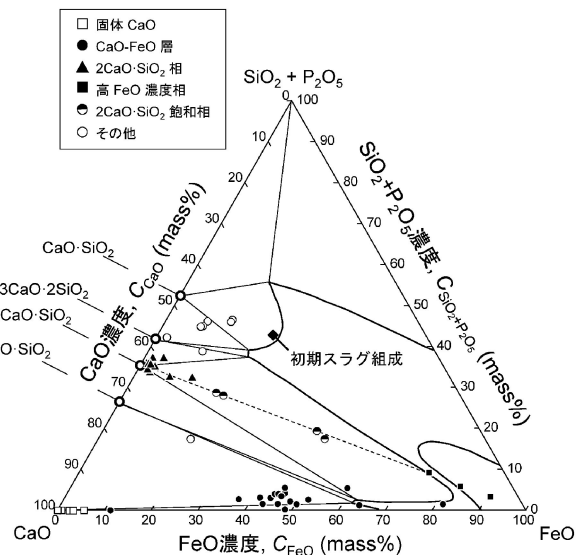


図 2 反応界面での各相の組成。

クスラグ側に CaO-FeO 相を通して Ca²⁺ の拡散が起こると考えられる。これより、CaO-FeO 相は Fe²⁺ がスラグ側から固体 CaO 側に拡散することにより生成し、CaO-FeO 相と 2CaO·SiO₂ 飽和相間の FeO の活量勾配により Fe²⁺ が連続的に拡散して成長する機構が推測される。ここで、もし CaO-FeO 相が固体 CaO のとなり形成されても、固体 CaO からバルクスラグに CaO の活量勾配があるため、Ca²⁺

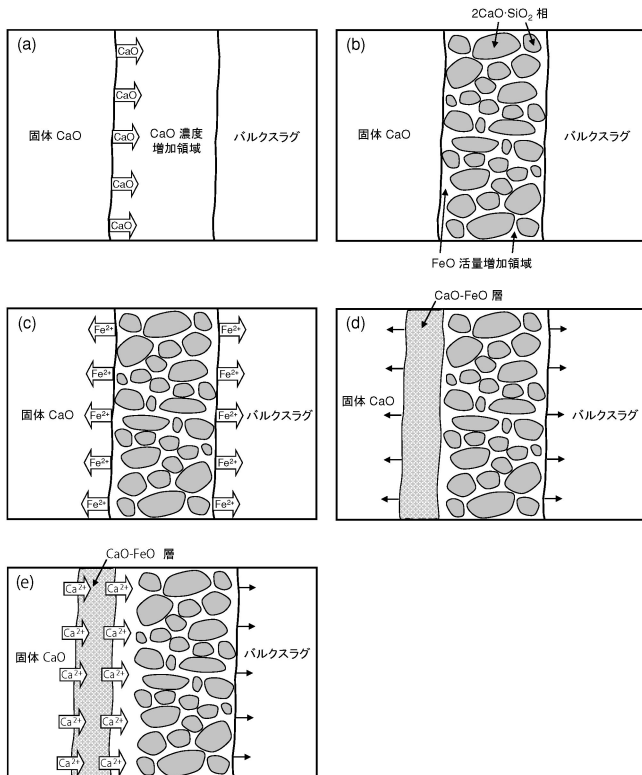


図3 固体CaOとCaO-FeO-P₂O₅-SiO₂系溶融スラグとの反応機構。

の拡散は連続的に起こり、CaOの溶解が進行して、CaO-FeO相、2CaO·SiO₂飽和相のそれぞれが成長するものと考えられる。

以上より推測される、固体CaOとCaO-FeO-P₂O₅-SiO₂系溶融スラグの1573Kにおける反応機構を図3に示す。

- (1) 固体CaOがスラグに溶解し、CaOの近傍にCaO濃度増加領域ができる、
- (2) 液相中に2CaO·SiO₂相が生成し、CaOとSiO₂の濃度が低下するためFeOの活量が増大する、
- (3) FeOの活量勾配に従い、2CaO·SiO₂飽和相から固体CaO側、バルクスラグ側の両方にFe²⁺が拡散する、
- (4) 固体CaO側に拡散したFe²⁺がCaOと反応してCaO-FeO相を形成する、
- (5) 固体CaOからCaO-FeO相を通してバルクスラグにCa²⁺が連続的に拡散する。

4. CaO-FeO-P₂O₅-SiO₂系溶融スラグと固体2CaO·SiO₂界面におけるP₂O₅濃縮機構

P₂O₅の2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅固溶体としての濃縮挙動をさらに調査するため、1673Kにおいて2CaO·SiO₂-スラグ界面でのP₂O₅挙動を調査した⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾。固体2CaO·SiO₂と38mass%CaO-20mass%FeO-10mass%P₂O₅-32mass%SiO₂溶融スラグを1673Kで1~60s間反応させた。実験に使用した2CaO·SiO₂試料が多孔質であったため、いずれの

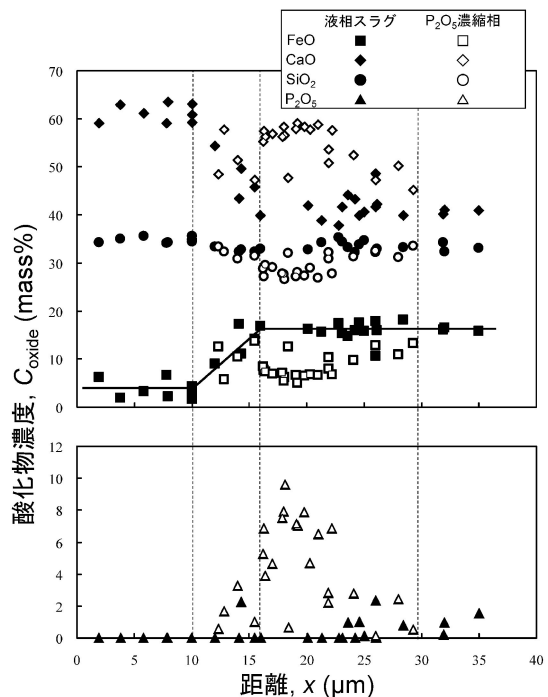


図4 1673Kにおける固体2CaO·SiO₂と38mass%CaO-20mass%FeO-10mass%P₂O₅-32mass%SiO₂溶融スラグとの反応界面での各相の組成。

実験においても反応界面が明瞭に観察されず、スラグが固体試料内部に向かって浸透していた。

固液共存領域において観察された相の一部は周囲の領域に比べてP₂O₅をより高濃度で含んでおり、P₂O₅の濃縮が観察された。

反応界面における2CaO·SiO₂溶解挙動、液相スラグの浸透挙動、およびP₂O₅濃縮相の生成挙動を検討するため、各点での各酸化物の反応時間ごとの組成をEDSで分析した。一例として60s反応後の固液界面での測定結果を図4に示す。横軸の基準は固体2CaO·SiO₂相内の任意の点である。いずれの反応時間においても、CaO濃度は2CaO·SiO₂からバルクスラグに向かって減少、一方でFeO濃度は増加し、SiO₂濃度は位置によらずほぼ一定であった。さらに、CaOとFeO濃度に勾配が見られる付近ではP₂O₅濃度が大きく、その両端では濃度が相対的に小さいことからこの部分でP₂O₅が濃縮していると考えられた。P₂O₅濃縮相は2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅固相である。

各酸化物の濃度において、その変化が最も明瞭であったFeO濃度の分布を直線近似して図に表し、その傾向が変化する位置を破線で示した。さらに、FeO濃度一定の領域で高濃度P₂O₅含有相が観察される範囲を破線で示した。図中の左側の領域はFeO濃度が低いことから2CaO·SiO₂相、その右側のFeO濃度の増加する領域は液相スラグが浸透している2CaO·SiO₂相であると考えられる。したがって、この液相スラグ浸透相の右端付近に固体2CaO·SiO₂と液相スラグの境界が位置する。高濃度P₂O₅含有相は固相-液相境界近傍に多く観察された。P₂O₅含有相は約5~20μmの領域

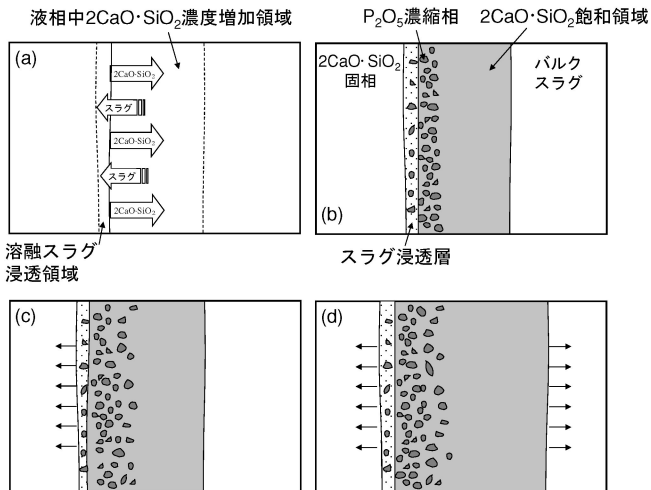


図5 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系溶融スラグ界面での P_2O_5 濃縮反応機構.

に渡って観察され、反応時間が経過するにつれてその存在領域は広がった.

固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ はスラグ中に溶解するため、固体-液体界面は徐々に固体側に移動する. しかし、スラグと $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ との反応により生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相はスラグ中に安定に存在するために、図4に示すように固液界面近傍で液相側に分布し、その存在領域は時間経過によって広がっていくと考えられる.

以上の測定結果より、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系溶融スラグ界面での P_2O_5 の濃縮機構を図5に示す.

- (1) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ スラグの接触により、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ のスラグへの溶解とスラグの $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 内への浸透が同時に生じる、
- (2) 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 近傍の液相スラグは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で飽和し、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -液相スラグ界面近傍で固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とスラグに含まれる P_2O_5 から $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相を形成する、
- (3) 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の溶解によって、固液界面は移動するが、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相はスラグ中で安定に存在し、固体-液体界面近傍に存在する、
- (4) 液相スラグ側の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和領域は時間経過によって広がり、 P_2O_5 含有相も固液界面近傍に広く存在する.

5. おわりに

鉄鋼は日本で年間約1億トン製造される金属材料であり、その製錬プロセスは大きな環境負荷を伴うため、より高

効率の製精錬プロセスの開発に注力する必要がある. マルチフェーズフラックス製錬はスラグ発生量低減、石灰石利用効率向上の観点から今後有望な製錬プロセスであり今後もより実用的なプロセスとなるように開発を続ける必要がある.

本研究は著者が東京大学助教として在籍時に、東京大学月橋教授が主査を務められた日本鉄鋼協会「マルチフェーズフラックスを利用した新精錬プロセス技術研究会」において、月橋教授の研究活動の一部を担当し、得られた成果である. 研究会委員諸氏にはこのような独創的な研究に従事する機会を設けて頂き、また研究遂行に当たり数々の貴重な助言を頂戴した. また、本研究は実験に従事した学生諸子の努力無しには成し得なかった. ここに心より深く御礼申し上げます.

文 献

- (1) 水渡英昭, 林田由美子, 高橋愛和: 鉄と鋼, **63**(1977), 1252-1259.
- (2) R. Inoue and H. Suito: ISIJ Int., **46**(2006), 174-179.
- (3) 伊藤公久, 柳沢正和, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68**(1982), 342-344.
- (4) 広沢周平, 森一広, 長坂徹也: CAMP-ISIJ, **17**(2004), 868.
- (5) W. Fix, H. Heymann and R. Heinke: J. Am. Ceram. Soc., **52**(1969), 346-347.
- (6) 濱野翼, 深貝晋也, 月橋文孝: 鉄と鋼, **92**(2006), 649-654.
- (7) T. Hamano, S. Fukagai and F. Tsukihashi: ISIJ Int., **46**(2006), 490-495.
- (8) 齊藤礼太, 松浦宏行, 中瀬憲治, 楊肖, 月橋文孝: 鉄と鋼, **95**(2009), 258-267.
- (9) E. F. Osborn and A. Muan: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, the American Ceramic Society and the Edward Orton Jr., (1960), Columbus, Plate 7.
- (10) 武田要一, 矢沢彬: 日本鉱業会誌, **96**(1980), 901-905.
- (11) S. Ban-ya: ISIJ Int., **33**(1993), 2-11.
- (12) S. Fukagai, T. Hamano and F. Tsukihashi: ISIJ Int., **47**(2007), 187-189.
- (13) 楊肖, 松浦宏行, 月橋文孝: 鉄と鋼, **95**(2009), 268-274.
- (14) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: ISIJ Int., **49**(2009), 1298-1307.
- (15) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: ISIJ Int., **50**(2010), 702-711.
- (16) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi: Mater. Trans., **51**(2010), 1094-1101.



松浦宏行

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2006年3月 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻博士後期課程修了
 2006年4月 Visiting Research Associate, Carnegie Mellon University
 2007年7月 東京大学大学院新領域創成科学研究科助教
 2010年8月 現職
 専門分野: 鉄鋼製精錬プロセス, 高温マテリアルプロセス
 ◎鉄鋼製造プロセス高効率化, エネルギー有効利用, 鉄鋼材料高機能化のための精錬プロセス設計, 副産物の有効利用方法の開拓などを進めている.
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★