



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	環境に配慮した高炭素溶鉄からの脱珪、脱リンおよび脱銅精錬に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	内田, 祐一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第6919号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55605
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yu-ichi_Uchida_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 内田 祐一

学 位 論 文 題 名

環境に配慮した高炭素溶鉄からの脱珪、脱リンおよび脱銅精錬に関する研究
(Study on Environmentally-Friendly Refining of Silicon, Phosphorus and Copper from Molten Iron with High-carbon Content)

本論文は、高炉-転炉鋼の製造において、環境に配慮しつつ効率的に溶鉄中の珪素、リン、銅の除去を行うための基礎的指針を述べたものである。

第1章では、鉄鋼業を取り巻く環境の変化に伴う鉄鋼精錬プロセスの変遷を述べ、溶鉄予備処理操業の必要性を示した。さらに溶鉄段階での珪素、リン、銅の精錬除去のプロセス原理と課題を示し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、溶鉄脱リンスラグの基本系として $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_3$ 元系スラグおよび $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_4$ 元系スラグを取り上げ、その Fe_xO 活量を評価して脱リンスラグの熱力学的性質を基礎的に把握した。溶鉄脱リン操業の行われる 1200～1400 の温度域でスラグは通常は固相と液相が共存していることを勘案し、上記の系のうち固相と液相の共存する組成を研究対象とした。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_3$ 元系においては 2 固相 + 1 固相の 3 つの相が共存する以下のスラグを対象とした; $\text{CaO}+\text{Ca}_3\text{SiO}_5+\text{L}_3$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5+\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\text{L}_3$ 、 $\text{CaSiO}_3+\text{SiO}_2+\text{L}_3$ (ここで L_3 は $[\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}]$ 液相スラグを示す)。さらに $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_4$ 元系において 3 固相 + 1 固相の 4 つの相が共存する下記のスラグを対象とした; $\text{CaO}+\text{Ca}_3\text{SiO}_5+\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_6+\text{L}_4$ (領域 G)、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5+\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_6+\text{L}_4$ (領域 H)、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7+\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{L}_4$ (領域 I)、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7+\text{CaSiO}_3+\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{L}_4$ (領域 J)、 $\text{CaSiO}_3+\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8+\text{L}_4$ (領域 K)(ここで L_4 は $[\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_x\text{O}]$ 液相スラグを示す)。

これらのスラグの平衡酸素分圧をジルコニア固体電解質を用いた電気化学的手法で広範な温度範囲にわたって測定し、 Fe_xO 活量を求めた。上記の 3 成分系の 3 相共存スラグ、および 4 成分系の 4 相共存スラグでは相律に基づき熱力学的自由度は 1 であり、温度ごとの Fe_xO 活量を決定でき、本スラグ系の特徴をつかむことができた。また 4 元系スラグの液相点組成が報告されていないため、領域 G から K のスラグについて今回の研究で明らかにした。領域 G と領域 H における液相点が近い組成を有し、 Fe_xO 濃度が同等であったが、これは両スラグの Fe_xO 活量が近い値を示したことと対応していた。領域 I と領域 J についても同様の傾向が認められた。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_3$ 元系スラグおよび $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}_4$ 元系スラグで得られた結果から、共通の複合酸化物を有するスラグ同士の FeO_x 活量を比較し、 Al_2O_3 を含む 4 元系において Fe_xO 活量が低いことを示した。比較したいずれのスラグにおいても、 Al_2O_3 を含む 4 元系の方が液相点の Fe_xO 濃度が低位であった。本研究結果を踏まえると、 Fe_xO 活量が液相スラグ中の Fe_xO 濃度の変化に強い影響を受けるので、本章での Al_2O_3 のような微量成分の添加に際し、相平衡および液相点組成の変化に注意を払う必要がある。このように本研究によって、脱リンスラグ系におけるスラグ組成と Fe_xO 活量の基礎的な関係を把握でき、スラグ組成設計の熱力学的指針を得ることが出来た。

第3章では、固液共存の多成分系実機溶鉄脱りんスラグを対象とし、 Fe_xO 活量を評価して CaF_2 の及ぼす影響を明らかにした。従来報告にある CaF_2 高含有の均一液相スラグでは、スラグ中の CaF_2 濃度が上昇すると Fe_xO 活量が増加することが示されてきたが、本研究の固液共存スラグでは逆の傾向が認められた。すなわち、 $\text{X}(\text{Fe}_x\text{O})/\text{X}(\text{CaF}_2)$ が大きいほど Fe_xO 活量は大きくなるこ

とが分かった。この傾向を、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系のスラグの相平衡に基づき説明した。すなわち、脱リンスラグのような高 CaO 組成の固液共存スラグでは Fe_xO と CaF_2 は液相に含まれるため、 CaF_2 の添加は液相中の Fe_xO の希釈を招くことになり、液相中の Fe_xO 濃度の低下に伴って Fe_xO 活量の低下が生じることによるものと考えられた。同様に実機多成分系脱リンスラグにおける他の微量成分についても、液相中の Fe_xO の希釈を伴って Fe_xO 活量を低下させる作用があると理解できる。

一方で、本研究で対象とした固液共存の現場脱リンスラグと溶銑の平衡に基づく脱リン解析を行い、 CaF_2 を含まないスラグによっても、上述のように熱力学的には Fe_xO 活量の上昇により、脱リンには不利とならないことを示した。操業技術の改善で固液共存スラグを溶銑と十分に反応させることができれば、 CaF_2 を使用しなくても Fe_xO 活量の高いスラグによって、十分な溶銑脱リン操業が可能になることを明らかにした。このように本研究によって、 CaF_2 不使用での溶銑脱リン処理の熱力学的原理を示すことが出来た。

第4章では、溶銑脱リン精錬の事前処理としての溶銑脱珪法に関して、溶銑流を旋回させて渦流を形成し、脱珪スラグと溶銑の混合を増大させて脱珪反応効率の向上を図った。流体を漏斗形状の容器に導入して旋回流（渦流）を形成させることを考え、水モデル実験で旋回流の形成状況と攪拌作用を基礎的に調査した。水および溶銑の旋回流の形成状況をスワール数によって特徴付け、好適旋回条件を整理することが出来た。5トン規模の溶銑を用いて高炉鑄床の脱珪処理を模した実験を行い、溶銑に旋回を付与することで脱珪量が増大することを確認した。本実験における流通反応系の詳細な解析から、特に脱珪剤の初期反応後に形成される Fe_xO 濃度が 40mass% 以下に低下したスラグが溶銑鍋へ落下した時の脱珪反応において、旋回流の付与により脱珪が顕著に促進されることを明らかにした。脱珪反応は化学反応速度が十分大きく、反応物である溶銑中珪素とスラグ中 (Fe_xO) の物質移動の混合律速となるため、本実験結果は旋回流の付与によりこれらの物質移動が促進されたことを反映するものである。このように本研究によって、鉄鋼製造プロセスにおける攪拌強化による反応促進の新たな手法を提示した。

5章では、市中鉄スクラップの鉄源利用およびそれに伴う省エネルギーを推進するための溶銑からの実用的な脱銅方法として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$ フラックスによる溶銑からの硫化脱銅挙動を基礎的に明らかにした。既往文献での実験室検討でナトリウム源として使用されていた Na_2S は大気中で潮解や酸化を生じるなど不安定であるが、 Na_2CO_3 は工業原料として広く用いられ、安定で安価であることから本研究で取り上げた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$ フラックスを溶銑に添加すると、フラックス投入と同時に速やかにスラグが形成されて脱銅反応が進行した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$ フラックスの添加により、通常の溶銑処理の温度範囲である 1600K 以下で溶銑中銅濃度は、形鋼の許容上限銅含有量の 0.3mass% 程度から現状の銅含有量レベルの 0.2mass% 程度まで低下し、実用的に満足できる脱銅が可能であることを確認した。また、脱銅に及ぼす溶銑成分や温度の影響を明らかにし、実用化への知見を拡充した。さらに $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$ フラックスが溶融して形成されるスラグの熱力学的分配比について考察し、スラグの構造と関連づけて理解を深めた。本研究の結果を踏まえ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$ フラックスによる溶銑脱銅処理の工業化に向けた進展が期待される。

以上、本研究で得られた知見は、今後の我国の鉄鋼業の解決すべき重要な課題への技術的対処指針を与えるものである。本研究で表した CaF_2 を使用しない脱リン操業指針については、現在多くの実機溶銑脱リン操業において利用されている。珪素および銅の精錬除去法については、それぞれ実機規模およびパイロット規模（溶銑3トン）での検討が進められた。本研究で明らかにした珪素、リン、銅の精錬除去を溶銑段階で効果的に進めるための熱力学的および速度論的条件を、操業技術の進歩に合わせて実現していくことで、高効率で、副生物が少なく環境に配慮した精錬操業が確立されるものと期待する。