

学位論文題名

環境対応精錬技術とスラグの有効利用技術に関する研究

学位論文内容の要旨

精錬反応の効率向上を目的として、製鋼プロセスの機能分化が進められてきた。転炉の脱りん機能を溶銑処理段階に分化する溶銑脱りんプロセスを導入することにより製鋼プロセス全体でのスラグ発生量が低減され、廃棄物発生量低減の観点から有利となる。反面、低温で反応を進行させるため、石灰系脱りん剤の溶融滓化が遅れ、反応速度の面では不利であるとともに、発生したスラグの有効利用の面で制約が生じる。このため、ホタル石を添加することによって脱りん剤の溶融滓化を促進する方法が採られた。しかし近年の環境規制強化を背景に、ホタル石を使用しない石灰系溶銑脱りん法の研究がなされた。その一つの方法が添加物としてホタル石の代わりに Al_2O_3 を用いる方法である。しかしこの方法では Al_2O_3 による脱りん剤の融点低下効果がホタル石ほど大きくはなく、完全な代替品とはならなかった。

一方、種々の手段によりホタル石の使用を中止できたとしても、フッ素を含有した溶銑脱りんスラグを完全に無くすることが必ずしも経済的に最適ではないことから、フッ素を含有したスラグからの溶出挙動と溶出抑制技術が研究された。しかし実プロセスにおけるスラグ成分の設定に必要なスラグ組成の影響、スラグの冷却速度の影響を考慮したフッ素溶出挙動、フッ素溶出を低減するための溶出フッ素固定化機構とその条件も必ずしも明らかにはなっていない。

一方、環境規制をクリアーして溶銑脱りんスラグの路盤材等への再利用が可能になったとしても、スラグ中に含まれる酸化マンガン、燐酸、酸化鉄は製鉄プロセスの中で有効利用されないままに廃棄されることになり、資源の有効利用の観点からはそれらを回収することが望ましい。このような観点から、脱りんスラグを鉄浴型の還元炉で還元し、スラグからりん、鉄、マンガンを回収するスラグ回生プロセスが提案されている。しかし還元炉における各元素の実際の還元挙動については検討されていない。

以上を鑑み、本研究では、溶銑脱珪プロセス、溶銑脱りんプロセスにおける反応速度を向上する条件について明らかにするとともに、溶銑脱りんプロセスで発生するスラグを回生炉で還元し、りん、マンガンおよび鉄を回収するプロセスでの反応挙動を明らかにした。さらにフッ素を含んだ溶銑脱りんスラグからのフッ素溶出挙動を解明すると共に、フッ素溶出を抑制する条件を明らかにした。

第1章は緒言であり、従来の研究状況を調査し、本研究の意義を明確にした

溶銑脱珪プロセスについては第2章で取り上げ、2t 溶銑実験における脱珪挙動を競合反応モデルを基礎とした反応モデルで解析した。溶銑脱珪処理における各元素の反応挙動をシミュレートするため、酸化剤として従来考慮されていた FeO に加えて Fe_2O_3 および MnO を考慮した競合反応モデルを構築し、反応機構を考察するとともに、効率的な脱珪処理を実現する条件について検討した。強攪拌条件が相対的に脱炭を抑制し、脱珪を優先的に進行されるために好適な条件であることを明らかにした。

溶銑脱りんプロセスについては第3章で取り上げ、脱りん剤の滓化を速め溶銑脱りん処理を効率化することを目的として、 Al_2O_3 を含有した低融点の焼結脱りん剤による溶銑脱りん挙動を調査した。また従来より報告されている競合反応モデルにおいて考慮されているスラグ、メタル中物質移動、反応速度に加え、脱りん剤の滓化速度を新たに考慮した脱りん反応モデルを構築し、溶銑脱りんにおける反応を解析した。 Al_2O_3 含有焼結脱りん剤使用時は、 Al_2O_3 含有による脱りん剤の溶解

促進効果よりもむしろ、事前焼成による脱りん剤の均一化の効果により低融点の複酸化物が形成された結果、滓化が促進され良好な脱りん挙動を示したものと考えられた。

スラグ回生プロセスについては第4章で取り上げ、脱りんスラグを鉄浴型の還元炉で還元するプロセスに着目し、試験転炉を用いてその還元挙動を調査した。溶銑脱りんスラグと還元剤および発熱材としてのコークスを試験転炉に装入して酸素上吹きを実施し、スラグ中の酸化りん、酸化鉄、酸化マンガンの還元を同時に進行させることが可能であった。しかし、りんおよびマンガンは共にインプット量に対して約20%の不明分が存在していた。溶鉄からのりんおよびマンガンの蒸気圧を検討した結果、この不明分は主にスラグ/コークス界面での還元により生成する、りんおよびマンガン濃度の高い粒鉄からの蒸発ロスによるものと推定された。

溶銑脱りんスラグからのフッ素溶出抑制技術の研究については第5章で取り上げ、合成スラグはフッ素を含有した溶銑脱りんスラグを想定した組成の合成スラグの振盪試験により溶出機構を明らかにして、更にその知見をもとに、スラグからの溶出フッ素固定化機構について検討した。溶出機構解明のための研究では、フッ素溶出量を低減するための条件として、スラグ粒径の増加、スラグ中フッ素濃度の低減、スラグ塩基度および Al_2O_3 濃度の上昇が有効であることを明らかにした。溶出フッ素固定化機構についての検討では、カルシウム化合物、特に $\text{C12A7}(\text{12CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3)$ をフッ素含有合成スラグに混合することにより、スラグからの溶出フッ素を固定化することが可能であることを明らかにした。 C12A7 をスラグに混合することにより、100h振盪試験後のフッ素溶出量を 0.8mg/L 以下に制御することが可能であった。

第6章では本研究の成果を総括し、今後の展望を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 井 口 学
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 助 教 授 大 参 達 也

学 位 論 文 題 名

環境対応精錬技術とスラグの有効利用技術に関する研究

精錬反応の効率向上を目的として、製鋼プロセスの機能分化が進められてきた。転炉の脱りん機能を分化する溶銑脱りんプロセスを導入することにより製鋼プロセス全体でのスラグ発生量が低減され、廃棄物発生量低減の観点から有利となる。反面、低温で反応を進行させるため脱りん剤の溶融滓化が遅れ、反応速度の面では不利であるとともに、発生したスラグの有効利用の点で制約が生じる。このため、ホタル石を添加することによって脱りん剤の溶融滓化を促進する方法が採られた。しかし近年の環境規制強化を背景に、ホタル石を使用しない溶銑脱りん法の確立が求められている。

一方、ホタル石の使用を中止できたとしても、フッ素含有溶銑脱りんスラグを完全に無くすることが必ずしも経済的に最適ではないことから、フッ素含有スラグからの溶出挙動と溶出抑制技術が研究された。しかし実プロセスでのスラグ成分設定に必要なスラグ組成の影響、スラグの冷却速度の影響を考慮したフッ素溶出挙動、溶出フッ素固定化機構とその条件も必ずしも明らかにはなっていない。

また、環境規制をクリアーして溶銑脱りんスラグの路盤材等への再利用が可能になったとしても、スラグ中に含まれる酸化マンガン、磷酸、酸化鉄は製鉄プロセスの中で有効利用されないままに廃棄されることになり、資源の有効利用の観点からはそれらを回収することが望ましい。このような観点から、脱りんスラグからりん、鉄、マンガンを還元回収するスラグ回生プロセスが提案されている。しかし還元炉における各元素の実際の還元挙動については検討されていない。

以上を鑑み、本研究では、溶銑脱珪プロセス、溶銑脱りんプロセスにおける反応速度の向上条件とともに、ホタル石を使用しない溶銑脱りん法、溶銑脱りんプロセスで発生するスラグ中りん、マンガンおよび鉄を還元回収するプロセスでの反応挙動を明らかにした。さらにフッ素を含んだ溶銑脱りんスラグからのフッ素溶出を抑制する条件を明らかにした。

第1章は緒言であり、従来の研究状況を調査し、本研究の意義を明確にした。

溶銑脱珪プロセスについては第2章で取り上げ、脱珪反応挙動をシミュレートするため、酸化剤として従来考慮されていたFeOに加えてFe₂O₃およびMnOを考慮した競合反応モデルを構築し、反応機構を考察するとともに、効率的な脱珪処理条件を検討した。強攪拌条件が脱炭を抑制し、脱珪を優先的に進行するために好適な条件であることを明らかにした。

溶銑脱りんプロセスについては第3章で取り上げ、Al₂O₃を含有した低融点の焼結脱りん剤による溶銑脱りん挙動を調査した。また従来の競合反応モデルで考慮されているスラグ、メタル中物質移動、反応速度に加え、脱りん剤の滓化速度を新たに考慮した脱りん反応モデルを構築し、反応を解析した。Al₂O₃含有焼結脱りん剤使用時は、事前焼成により低融点の複酸化物が形成された結果、滓化が促進され良好な脱りん挙動を示したと考えられた。

スラグ回生プロセスについては第4章で取り上げ、脱りんスラグを鉄浴型の還元炉で還元するプロセスでの還元挙動を調査した。溶銑脱りんスラグとコークスを試験転炉に装入して酸素を上吹きし、スラグ中の酸化りん、酸化鉄、酸化マンガンの還元を同時に進行できた。しかし、りんおよびマンガンは共にインプット量に対して約20%の不明分が存在していた。溶鉄からのりんおよびマンガンの蒸気圧を検討した結果、この不明分は主にスラグ/コークス界面での還元により生成する、りんおよびマンガン濃度の高い粒鉄からの蒸発ロスによるものと推定された。

溶銑脱りんスラグからのフッ素溶出抑制技術の研究については第5章で取り上げ、フッ素合成スラグの振盪試験により溶出機構を明らかにして、更にスラグからの溶出フッ素固定化機構について検討した。溶出機構解明の研究では、フッ素溶出量低減条件として、スラグ粒径の増加、スラグ中フッ素濃度の低減、スラグ塩基度および Al_2O_3 濃度の上昇が有効であることを明らかにした。溶出フッ素固定化機構の検討では、C12A7($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)をフッ素含有合成スラグに混合することにより、溶出フッ素を固定化できることを明らかにした。C12A7をスラグに混合することによりフッ素溶出量を 0.8mg/L 以下に制御できた。

第6章では本研究の成果を総括し、今後の展望を述べた。

これを要するに、著者は環境規制に対応しうる精錬プロセスとして、蛍石を使用しない溶銑脱りんプロセスを開発すると共に、発生するスラグを有効利用して環境負荷を低減する方法に関して新たな知見を得たものであり、鉄鋼精錬工学に対する貢献が大である。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。