

特別講演

□第159回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成22年3月28日)

鉄鋼製錬の物理化学

Physicalchemistry of Iron and Steelmaking

月橋文孝

Fumitaka Tsukihashi

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
教授



*脚注に略歴

1 はじめに

学術功績賞を受賞するにあたり、これまでにお世話になりました先生方、研究室の職員の方々、学生の方々に御礼申し上げます。ご指導を受けた東京大学名誉教授相馬胤和先生、佐野信雄先生、Carnegie Mellon 大学 Richard J. Fruehan 教授には研究について多くのことを教えていただいた。所属研究室名は学生時代の冶金反応工学、職員時代の鉄冶金学、反応プロセス工学、そして現在、非平衡プロセス学とそれぞれの時代とともに研究室名が変遷したが、一貫して鉄鋼製錬の速度論と熱力学の研究に従事してきた。高温での鉄鋼製錬研究では、鉄鋼中の不純物の挙動と溶融酸化物であるスラグを取り扱っており、これまでも種々のスラグについての速度論と熱力学の研究を行ってきた。ここでは、これまで関係してきた速度論と熱力学の研究について紹介する。

鉄鋼製錬プロセスでは鉄鉱石から種々の不純物を効率よく除去し、所定組成の鋼を製造することを目的としている。原料やプロセスの処理中に混入する不純物は、できる限り速やかに、できる限り少なくなるよう除去されなければならない。このプロセスでおこる反応の解析の基礎となるのは熱力学と動力学である。熱力学では、鉄鋼製錬反応を小さな坩堝内での反応でも実操業の反応炉内での反応でも、その規模に関わらず到達可能な状態を予測できる特徴がある。しかし、最終状態までどのような速さで到達するかという時間の因子については予測することができず、動力学すなわち反応速度を知らねばならない。真の化学反応速度は、その反応機構での究極の反応速度を表すものであり、それ以上反応を速く進めることができない速度である。このように熱力学において知ることのできる反応の最終の到達値と、動力学において知る

ことのできる最終到達値へ到達する速度とは新たな製錬プロセスを開発する際に重要な指針となる。実際のプロセスの解析、開発においてこの熱力学と動力学が重要な基礎となることはよく知られている。

不純物の除去という鉄鋼製錬プロセスに熱力学と動力学がどのように関わっているかについて、動力学の応用として、鉄鉱石の溶融還元反応の反応速度の測定、および、同位体交換反応を利用した反応速度の測定例について、熱力学の応用として、脱りん反応を例として述べる。

2 鉄鋼製錬における反応速度の測定

高温プロセッシングにおける反応では、総括反応速度は、反応速度を決める律速過程として反応物内拡散過程、化学反応過程、生成物内拡散過程の三つの過程により支配される。多くの高温プロセッシングでは、反応温度が高くなるほど化学反応速度は大きくなり拡散過程が支配的になる。拡散過程は、反応物・生成物の移動現象を促進することにより影響を小さくすることができる。総括反応速度をどこまで大きくできるかはプロセスの生産性につながる重要な情報であり、鉄鋼製錬反応プロセス、金属製錬反応プロセスの解析では反応速度に関するデータが不可欠である。

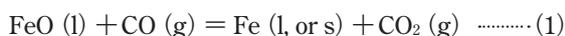
一般に製錬反応は高温でおこるために、反応は物質移動律速になっている場合が多く、多くの速度論的な測定では、物質移動速度もしくは物質移動と化学反応の両者の寄与がある総括反応速度を測定することになり、真の化学反応速度の測定はほとんど行われていない。しかし、プロセスを速度論的に解析するには、反応速度に関するデータが必要であり、化学反応速度を測定することは、プロセスの究極的な反応速度

* 昭和57年3月東京大学大学院工学系研究科金属工学専門課程博士課程(工学博士)を修了し、同年4月東京大学工学部金属工学科助手、61年10月講師、63年1月助教授、平成11年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科教授となった。

を検討するために重要である。

2.1 溶融酸化鉄のCOガス還元速度¹⁾

鉄鉱石の溶融還元プロセスの反応速度はこれまでにいくつか測定されている¹⁻⁶⁾。微粉状の鉄鉱石をCOガス輸送層にのせて還元し、CO還元反応速度を測定した。反応式は(1)式で表される。微粉状の反応物を用いると、ガス側の物質移動係数は(2)式のRanz-Marshall式により評価することができる。鉱石粒子径が非常に小さくなると、物質移動係数は非常に大きくなり、化学反応速度に比較してガス境界中拡散抵抗を無視できるようになる。Fig.1は微小の溶融酸化鉄を1873KでCOガス還元した後の試料の断面写真である¹⁾。溶融酸化鉄と溶融鉄の表面張力の違いから、中心の白い球状部分の還元鉄の周りを溶融酸化鉄が取り囲んだ形となっており、生成物内の拡散抵抗の影響もなく、反応速度を測定することができる。この研究では44μm以下の微小酸化鉄を用いて、ガス側物質移動係数が化学反応速度定数の約150倍となっており、溶融酸化鉄のCOガス還元の化学反応速度定数を測定できることになる。1873Kで(1)式の化学反応速度定数は20cm/sであった。



$$\text{Sh} = 2.0 + 0.6\text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad \text{..... (2)}$$

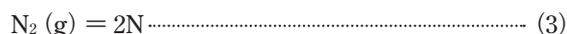
2.2 同位体交換反応による化学反応速度の測定

同位体交換反応は化学反応速度を直接的に測定できる方法であり、鉄鋼製錬プロセスにおける化学反応速度測定は、溶鉄-ガス間反応、スラグ-ガス間反応について主にProfessor Belton, Professor Fruehanおよび佐野信雄教授らの研究グループにより多く行われている⁷⁻³²⁾。

同位体交換反応による溶鉄、スラグとガス間の反応の反応速度定数の測定の特徴は、液相中の物質移動の影響なく反応速度を測定できることである。従来行われている反応速度の測定は、たとえばメタル中気体元素の成分の時間変化を測定

する方法であり、溶解反応が平衡に到達したあとの状態での測定はできず、総括反応速度から物質移動速度の寄与を差し引くことにより反応速度を求めることになる。同位体交換反応では平衡に到達した状態での反応速度を測定することになるので、容易に真の化学反応速度定数を測定することが可能である。

窒素ガス分子の溶鉄への溶解反応は(3)式で表される。溶鉄を一定温度で容器内に保持し、これに窒素ガスを吹き付けて充分時間をおくと、溶鉄は窒素で飽和して、見かけ上は窒素と溶鉄の反応は起きていないように見える。



窒素原子の同位体には質量数が14と15があり、これを¹⁴N、¹⁵Nと表す。この二つの同位体元素からなる窒素ガス分子としては、²⁸N₂、²⁹N₂、³⁰N₂の3種類が存在する。通常の窒素ガスにはこれらの3種類の窒素分子が含まれているが、ここで通常のガスよりも³⁰N₂の濃度の大きいガスを溶鉄に吹き付けることを考える。実際の実験では約1%の³⁰N₂を含む窒素ガスを用いた。

同位体交換反応の概略をFig.2に示す。溶鉄と窒素ガスは平衡状態にあるので、溶鉄表面で溶解する窒素分子数と溶鉄から脱離する窒素分子数は等しく、窒素分子の総数は変化しない。しかし、各質量数を持つ窒素分子²⁸N₂、²⁹N₂、³⁰N₂はそれぞれ(4)、(5)、(6)式の反応に従い溶鉄中で¹⁴N、¹⁵Nとして存在する。溶鉄から脱離するときは逆反応(7)、(8)、(9)式がおこる。初期の³⁰N₂は約1%であるので、脱離反応では(9)式により³⁰N₂が生成する確率は小さく、¹⁴Nと¹⁵Nが反応して²⁹N₂が生成する。反応後の窒素ガス中の同位体分子の割合は、初期のガス組成に比べて²⁹N₂が増加し³⁰N₂は減少する。窒素ガスとしては平衡状態であるが、個々の同位体窒素分子については反応により組成が変化する。溶鉄との反応前のガス中の同位体窒素分子組成と、反応後の同位体組成を質

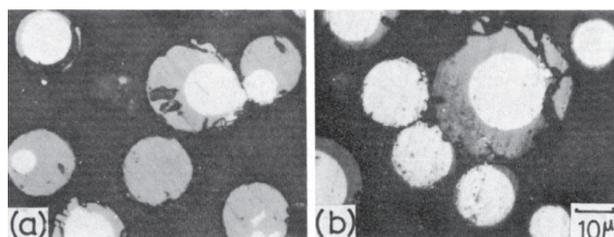


Fig.1 Cross section of reduced wustite particles at 1873K. Reduction degree : (a) 23.9% and (b) 60.8%

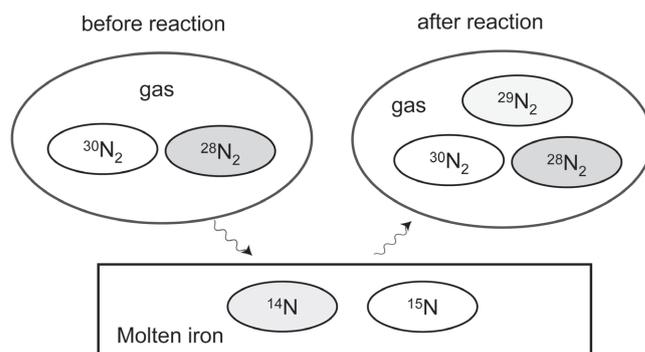
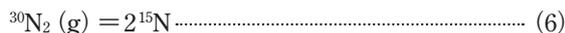
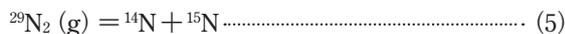
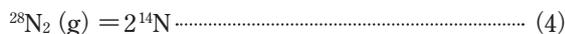


Fig.2 Isotope exchange reaction of nitrogen

量分析計により分析して、化学反応速度を求めることができる。ただし、この場合、質量数の違いによる窒素の反応性には差がないことを仮定している。



$^{30}\text{N}_2$ の減少速度は(10)式で表され、反応速度定数 k は(11)式となる。

$$-\frac{d(n^{30}\text{F})}{dt} = Av(^{30}\text{F} - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}) \dots\dots\dots (10)$$

$$k = -\frac{Q}{ART} \cdot \ln \frac{^{30}\text{F}_t - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}}{^{30}\text{F}_i - ^{30}\text{F}_{\text{eq}}} \dots\dots\dots (11)$$

ここで v mol/cm²・s・atmは溶解速度、 n molはモル数、 A cm²は反応界面積、 R は気体定数、 Q cm³/sは体積流量、 T Kは温度、 $^{30}\text{F}_i$ は反応前のガス分率、 $^{30}\text{F}_t$ は反応後のガス分率、 $^{30}\text{F}_{\text{eq}}$ は最終的な平衡状態に到達したときの同位体分子の分率である。

鉄鋼製錬プロセスにおいて重要である溶鉄中への窒素の溶解速度、およびスラグ表面上でのCO-CO₂ガス間の反応速度について、同位体交換反応を利用して真の化学反応速度を測定した。

Fig.3にはこれまでに報告されている反応速度定数^{33,34)}を比較して1823~1923Kでの反応速度定数の温度依存性として示す¹⁹⁾。窒素の溶解反応は溶鉄表面での解離、吸着反応であるので、その化学反応速度定数は溶鉄表面の状態に依存し、溶鉄中の各種成分の組成により反応速度定数は変化する。Fig.4に1723Kでの炭素飽和溶鉄中のりん濃度の反応速度定数に及ぼす影響を示す¹⁴⁾。りん濃度が増加するに従い反応速度定数は減少し、一定りん濃度以上では速度定数が一定となるResidual rateの現象が見られる。

同位体交換反応を利用した化学反応速度の測定は、物質移動の影響を除いて真の化学反応速度を測定できる特徴があり、適切な反応系を選択することにより、多くの製錬反応速度の測定に応用が可能である。

3 鉄鋼製錬における熱力学と脱りん反応

平衡状態においては各相内の物質の化学ポテンシャルが等しいということから、各相の間の究極の平衡値を求めることができれば、その値は物質の大小に関わらず同一である。脱りん反応で百トン規模の製鋼精錬の究極的な到達りん濃度を、数グラムの実験室規模での脱りん実験から予測することも可能となる。

鉄鋼精錬では鋼から種々の不純物を除去し、決められた組成の鋼を製造することを目的としている。不純物としてりん、硫黄などの製鉄原料に由来する元素、外気から吸収される窒素、水素などの非金属元素、スクラップより混入するト

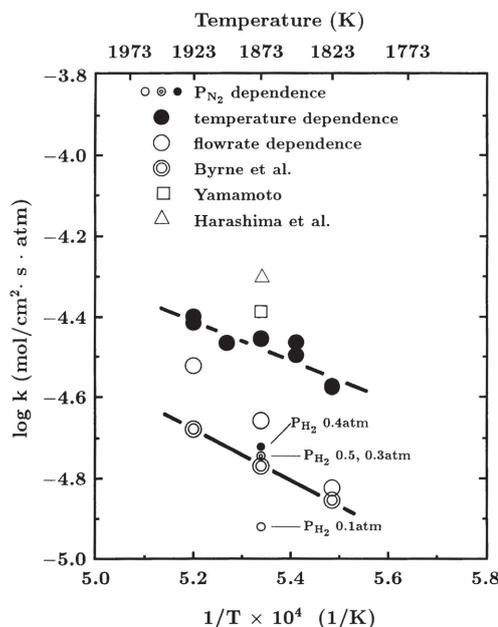


Fig.3 Rate constant of nitrogen dissolution into high purity iron as a function of temperature

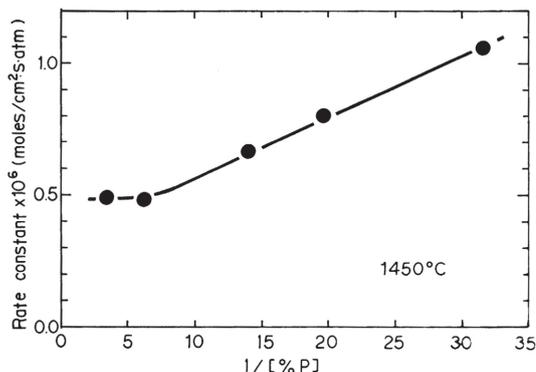


Fig.4 Effect of phosphorus on reaction rate constant of nitrogen dissolution

ランプエレメントなどがある。溶銑、溶鋼と溶融フラックスを反応させ不純物を銑鉄、鋼中からフラックス中に吸収、除去するフラックス処理法は大量で安価な処理が可能のため、実操業において広く利用されている。

溶融フラックスを溶融金属と接触させ、一定温度、一定雰囲気にと、究極的にはフラックス中および金属中に存在する不純物元素の濃度比は平衡分配比となり一定となる。この値を求め精錬能の大きいフラックスを開発するために、鉄鋼製錬の熱力学が適用される。

溶銑・溶鋼からの脱りん反応は、実際の操業温度、雰囲気、酸素分圧では(12)式に従い酸化脱りん反応が進行する。種々のフラックスについて、平衡りん分配比が測定されている。(12)式からわかるように、酸化性雰囲気、塩基性フラックス、低温で脱りん反応はより進む。フラックスの脱りん能の測定は種々の条件下で行われているために、同一条件下で脱りん能を比較するため、フォスフェイトキャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ ³⁵⁾ という尺度が用いられる。これは(13)式で定義され、温度とフラックスの組成に依存する固有の値でその値が大きい程フラックスの脱りん能が大きい。

脱りん反応を(12)式と考え、これまでに測定されたフラックスのフォスフェイトキャパシティーを塩基性酸化物の含有量に対してFig.5に示す³⁶⁻⁴⁴⁾。1473KにおけるBaO系フラックス、Na₂O系フラックスのフォスフェイトキャパシティーは10²⁹と他の系に比べ非常に大きい値となる。脱りん能についてはBaO、Na₂O、K₂O系フラックスはCaO系フラックスに比べて非常に有利である。(Fig.6)⁴⁵⁾

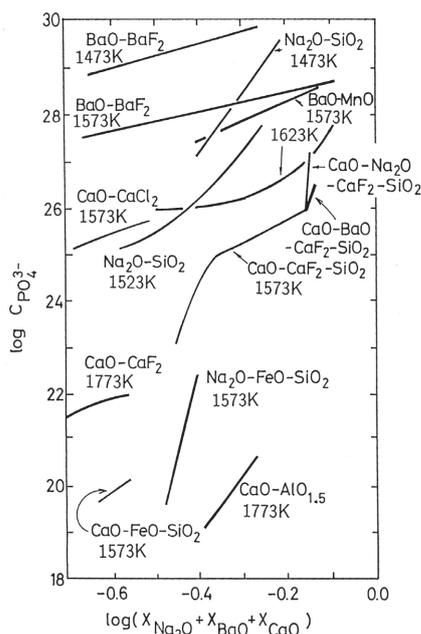
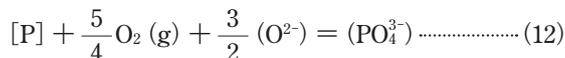


Fig.5 Phosphate capacities of various flux systems

この結果は反応が平衡に到達している場合の究極の値であるが、熱力学的考察により、このように反応の最終結果を予測することができる。



$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\text{mass}\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (13)$$

4 マルチフェーズフラックスによる精錬反応⁴⁶⁾

従来、熱力学の研究では、スラグは均一液相として取り扱われることが多かったが、製鋼精錬反応では均一液相でない固相CaOの共存するスラグによる精錬反応が行われる。フラックスとして添加された石灰を効率よく利用することは、スラグ発生量の削減に直結し、省資源化およびCO₂発生抑制に寄与し製鋼プロセスでの環境負荷の低減につながるため、また、フッ化物を使わない精錬技術の確立が求められるなど、溶融スラグと共存する固相CaOを有効に利用する精錬反応の応用は、日本鉄鋼協会の製鋼技術ロードマップ上で、緊急性の高い重要な課題である。

Fig.7は、たとえば鋼中りん濃度を0.1%から0.01%へ下げる場合のCaO原単位を示す(早稲田大学伊藤公久教授による見積り)⁴⁷⁾。フラックスのマルチフェーズ化によりリン酸カルシウム化合物相へ溶鋼中りんを完全に取り込んだ場合には、CaO原単位を究極的な限界値まで下げることができることになる。

日本鉄鋼協会の研究会として平成17年3月から平成21年2月までの4年間、「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」研究会では、大学、企業から22名の研究者、技術者が集まり、固相-液相共存フラックス、二液相共

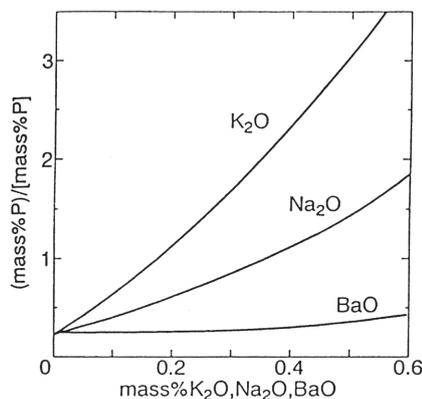


Fig.6 Effect of K₂O, Na₂O and BaO on phosphorus partition ratio between CaO_{satd.}-CaF₂-SiO₂ slag and carbon saturated iron

存フラックスなどの「マルチフェーズフラックス」を高度、高効率に利用した精錬プロセス技術を探索した。

研究会では、マルチフェーズフラックスによる脱りん、脱硫反応機構の明確化、ミクロな観点でのマルチフェーズフラックスの界面現象・界面反応の現象解析 (Fig.8)⁴⁸⁾とプロセスへの適用、マルチフェーズフラックスの熱力学、反応速度・反応機構、マルチフェーズフラックスの粘度、熱伝導度などの物性値の概念の明確化、固体石灰を主成分とする精錬剤の構造と界面現象の関わり、より効率的な反応を可能にする構造、性状・形状制御、マルチフェーズフラックス脱りんスラグからのりんの分離・リサイクルなどの検討を行った。その成果は、「鉄と鋼」(2009, Vol.95, No.3)に、「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」特集号としてまとめられている。

本研究会の研究成果は、生産技術部門における「マルチフェーズ利用による溶銑脱磷プロセスシミュレーション研究会」(座長：伊藤公久教授(早稲田大学))に引き継がれ、よ

り精緻な製鋼精錬反応シミュレーションモデルが作成されつつある。学会部門における研究会の成果を生産技術部門の研究会で応用研究として発展させて、将来、大きな果実となることで、日本鉄鋼協会における産学共同の研究・開発を行うことができたと考えている。

5 おわりに

鉄鋼製錬の物理化学に関して、熱力学と速度論という二つの研究について、不純物の分離、除去という基本的な製錬プロセスを例にとって究極的な到達限界を知る方法について述べてきた。熱力学ではどこまで目標に到達できるか、動力学ではいかに速く目標に到達できるかを予測できるが、いずれか一方だけでは製錬プロセスを開発するための指針を得ることはできない。鉄鋼製錬プロセスの研究開発では、熱力学と速度論のそれぞれの研究方法の特徴を生かした研究に基づいて、両者を総合してプロセス開発を進めることが望まれる。

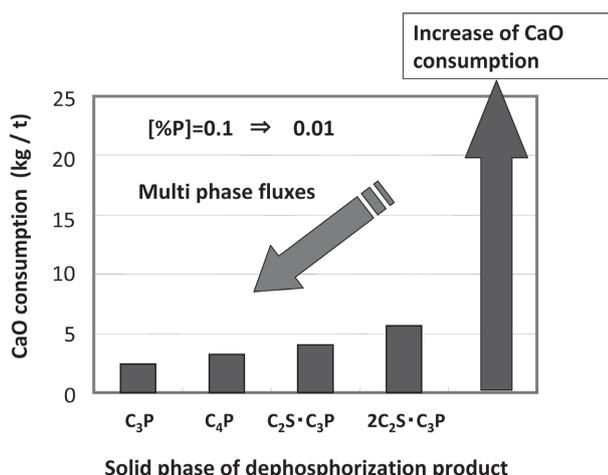


Fig.7 Amount of CaO consumption for dephosphorization by using multi phase fluxes

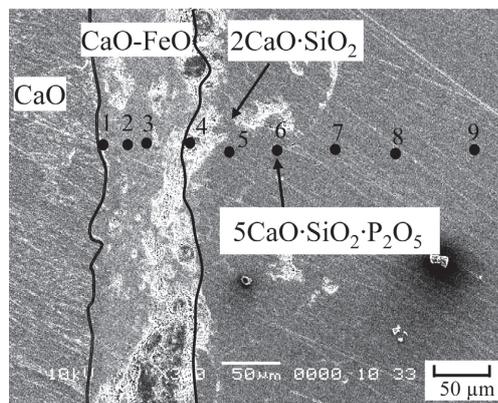


Fig.8 Microscopic image of interface between solid CaO and slag at 1573K

参考文献

- 1) 月橋文孝, 加藤公雄, 大塚研一, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68 (1982), 750.
- 2) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 71 (1985), 204.
- 3) H.A.Fine, D.Meyer, D.Janke, and H-J.Engell: Ironmaking and Steelmaking, 12 (1985), 157.
- 4) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 75 (1989), 74.
- 5) U.B.Pal, T.Debroy and G.Simkovich: Trans. Inst. Min. Metall., 93 (1984), C112.
- 6) K.Matsuzaki, T.Maki, T.Hamano and K.Ito: Metall. Trans. B, 30B (1999), 827.
- 7) A.W.Cramb, W.R.Graham and G.R.Belton: Metall. Trans. B, 9B (1978), 623.
- 8) A.W.Cramb and G.R.Belton: Metall. Trans. B, 12B (1981), 699.
- 9) M.Byrne and G.R.Belton: Metall. Trans. B, 14B (1983), 441.
- 10) Y.Sasaki, S.Hara, D.R.Gaskell and G.R.Belton: Metall. Trans. B, 15B (1984), 563.
- 11) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall. Trans. B, 16B (1985), 551.
- 12) P.C.Glaws and R.J.Fruehan: Metall. Trans. B, 17B (1986), 317.
- 13) S.K.El-Rahaiby, Y.Sasaki, D.R.Gaskell and G.R.Belton:

- Metall. Trans. B, 17B (1986) , 307.
- 14) Fumitaka Tsukihashi and Richard J. Fruehan : Trans. ISIJ, 27 (1987) , 858.
- 15) S.Sun, Y.Sasaki and G.R.Belton : Metall. Trans. B, 19B (1988) , 959.
- 16) A.W.Cramb and G.R.Belton : Metall. Trans. B, 20B (1989) , 755.
- 17) P.C.Glaws and G.R.Belton : Metall. Trans. B, 21B (1990) , 511.
- 18) M. Byrne and G.R.Belton : Metall. Trans. B, 24B (1993) , 241.
- 19) Akio Kobayashi, Fumitaka Tsukihashi and Nobuo Sano : ISIJ Int., 33 (1993) , 1131.
- 20) Hideki Ono, Kazuki Morita and Nobuo Sano : Metall. Materials Trans. B, 26B (1995) , 991.
- 21) Hideki Ono, Hirokazu Fukagawa, Kazuki Morita and Nobuo Sano : Metall. Materials Trans. B, 27B (1996) , 848.
- 22) Mamiko Mori, Kazuki Morita and Nobuo Sano : ISIJ Int., 36 (1996) , 624.
- 23) Hideki Ono, Koichi Iuchi, Kazuki Morita and Nobuo Sano : ISIJ Int., 36 (1996) , 1245.
- 24) Hideki Ono, Kazuki Morita and Nobuo Sano : Metall. Materials Trans. B, 28B (1997) , 633.
- 25) S.Sun and G.R.Belton : Metall. Trans. B, 29B (1998) , 137.
- 26) Koichi Iuchi, Kazuki Morita and Nobuo Sano : Metall. Materials Trans. B, 29B (1998) , 1235.
- 27) Kazuki Morita, Hideki Ono and Nobuo Sano : J.Mass Spectrom. Soc. Jpn., 47 (1999) , 27.
- 28) Hiroyuki Matsuura, Ikutora Ishida and Fumitaka Tsukihashi : ISIJ Int., 44 (2004) , 1494.
- 29) H.Matsuura and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 45 (2005) , 1035.
- 30) Hiroyuki Matsuura, Xiaojun Hu and Fumitaka Tsukihashi : J.Mass Spectrometry Society of Japan, 53 (2005) , 257.
- 31) Xiaojun Hu, Hiroyuki Matsuura and Fumitaka Tsukihashi : ISIJ Int., 46 (2006) , 974.
- 32) Xiaojun Hu, Hiroyuki Matsuura, Fumitaka Tsukihashi and Guozhi Zhou : Acta Metallurgica Sinica, 43 (2007) , 829.
- 33) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 坂倉勝利 : 鉄と鋼, 73 (1987) , 1559.
- 34) 山本研一, 前田正史 : CAMP-ISIJ, 6 (1993) , 1037.
- 35) C.Wagner : Metall. Trans. B, 6B (1975) , 405.
- 36) 寺島清隆, 橋本雅裕, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康 : 鉄と鋼, 68 (1982) , S960.
- 37) 伊藤公久, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 69 (1983) , 1747.
- 38) 伊藤公久, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 69 (1983) , 1838.
- 39) S.Tabuchi and N.Sano : Metall.Trans.B, 15B (1984) , 351.
- 40) 井上亮, 水渡英昭 : 鉄と鋼, 71 (1985) , 212.
- 41) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 71 (1985) , 693.
- 42) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 行延雅也, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 71 (1985) , 823.
- 43) 原徹, 月橋文孝, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 76 (1990) , 352.
- 44) 月橋文孝, 中村右英, 折本隆, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 76 (1990) , 1664.
- 45) 木村久雄, 月橋文孝 : 鉄と鋼, 83 (1997) , 689.
- 46) 鉄と鋼「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」特集号, 95 (2009) 3.
- 47) 私信 : 2009年3月
- 48) Tasuku Hamano, Shinya Fukagai and Fumitaka Tsukihashi : ISIJ Int., 46 (2006) , 490.

(2010年5月31日受付)