

□第173回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演 (平成29年3月16日)

鉄鋼スラグの熱力学と有効利用

Thermodynamics of Iron- and Steel- Making Slags, and Their Utilization

森田一樹^{東京大学} 大学院工学系研究科 Kazuki Morita マテリアル工学専攻 教授



*脚注に略歴

し はじめに

この度は、栄えある学術功績賞をいただいたことを心より 感謝申し上げるとともに、「鉄鋼スラグの熱力学と有効利用」 と題して講演させていただいた内容について簡単に纏めさせ ていただきたい。これまで鉄鋼製精錬やシリコン精製など高 温プロセスに関わる基礎研究に携わってきたが、今回はスラ グを題材にした冗長な紙芝居となることを予めご容赦いただ ければ幸いである。

著者の研究は、指導教官 佐野信雄教授 (現 東京大学名誉 教授)ご指導の下で遂行した1982年度の卒業論文「クロム鉱 石の溶融還元に関する研究 | 1) に端を発する。類似テーマで 著者の指導役だった大学院修士課程2年の興梠昌平氏(現新 日鐵住金(株))に迷惑をかけつつ、研究背景もろくに理解し ないまま、溶銑に炭材内装クロム鉱石ペレットを投入して、 ひたすらクロムの還元挙動を追い続けた。未溶解のクロム鉱 石がスラグ中に残留するため鉄鉱石の場合ほど高い歩留ま りが得られない。鉱石中でクロムは主としてFeCr₂O₄の結晶 相で存在するが、鉄が優先的に還元されて脈石成分のMgO、 Al₂O₃とともにスピネル型固溶体であるピクロクロマイト MgCr₂,Al₂O₄を形成し、そのスラグへの溶解反応(溶解度の 低さ) が還元反応を阻害していることが判った²⁾。そこで、 大学院進学後は、クロマイトの溶解度が高いスラグ組成の模 索を念頭に、安直な手法に対する不安を抱きつつ、スラグ組 成を変えて $MgCr_2O_4$ の溶解度を測定した。

2 溶融スラグ中への固体酸化物溶解 度測定による等温断面図の評価

条件を熟慮せず大気中1600℃で実験を始めたところ、CaO + MgCr₂O₄ → L (均一液相)となりスラグの初期組成によっ ては50mass% Cr₂O₃以上もの想定外に高いMgCr₂O₄の溶解 度が得られた。飽和相の特定や実験後の飽和相の分離には 困難もあったが、順調に1600℃でのCaO-MgO-Cr₂O₃ (のち にCrO_xに修正)系等温断面図を作成することができ、"CaO を入れればすべて解決"という面白味のない結論に至った。 (Fig.1³⁾)しかし、大気雰囲気下1600℃で均一液相を呈する 組成のスラグを還元雰囲気下で同温度に加熱しても液相が



Fig.1 Liquidus for the MgO-CaO-CrOx ternary system at 1 600°C in air.

^{*} 昭和63年東京大学大学院博士課程修了後、直ちに同大学工学部助手に就任。平成2~4年米国UCLA留学後、平成5年講師、平成7年助教授に 昇任。平成18年同大学生産技術研究所教授、平成21~24年同附属サステイナブル材料国際研究センター長を経て、平成25年工学系研究科教授、 現在に至る。

全く出現しないことから、塩基度の高い組成のスラグ中のク ロムは、大気雰囲気下では大半が6価として存在し液相線温 度を著しく下げていたという事実が判明した。目的から逸脱 したデータ収集の修士論文から軌道修正すべく、博士課程で は酸素分圧の影響を系統的に調査したところ、塩基度の低い スラグでは酸素分圧の低下により2価のクロムの出現とと もに、MgCr₂O₄の溶解度は大幅に増加することが明らかに なった。(Fig.2⁴⁾) これにより、クロム鉱石の溶融還元におけ るスラグ組成の指針を得ることができた。相平衡測定と同時 に参照金属 (ニッケル) を平衡させ、制御された酸素分圧と ニッケル中クロム濃度からスラグ中での2価および3価のク ロム酸化物の活量係数を求めたが、それらの組成依存性から も、①未溶解クロマイトの抑制にはスラグが酸性組成である こと、②スラグ中へのクロム損失を下げて歩留まりを向上さ せるには高塩基度であること、のある意味当然の逆の指針が 示された。しかし、当時のパイロットスケールでの取り組み では、クロム歩留まりとともに耐火物損耗や操業性の観点か ら、MgO+Al₂O₃濃度を指標として45mass%を越えないよ うにCaOおよびSiO。をともに添加し、スラグ組成を制御す ることが現実解であった5)。



その後、ステンレス溶鋼の脱炭スラグ組成の最適化を目的 として、同様の手法でCaO-SiO₂-CrO_x(-MgO-Al₂O₃)系スラ グの1600°C $P_{O_2} = 6.95 \times 10^{11}$ atmにおける相平衡・クロム酸



Fig.2 Oxygen partial pressure dependence of the solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-SiO₂(-CaO)(-CrOx) melts (2MgO·SiO₂ satd.) at 1600°C.

化物の活量測定を行った。同じクロムと酸素のポテンシャル (同じ溶鋼中クロム濃度と同じ酸素分圧) ではスラグへのクロ ム損失が低減する(高いクロム酸化物の活量係数を持つ)こ とと、操業中のクロム含有複合酸化物の析出抑制という観点 から、適切と考えられる脱炭スラグ組成の提唱を行った^{6,7)}。 酸素分圧は製鋼条件を想定したもので、定番のCO-CO2混合 ガスにより制御を行ったが、本方法では実際の脱炭時の雰囲 気ほど酸素分圧を下げることはできない。実操業ではそもそ も系内の酸素ポテンシャルは不均一であり、仮にスラグーメ タル界面の酸素分圧として捉えた場合、本来は、より低く制 御したいところであるが、平衡測定をC-COとCO-CO2(ある いはH₂H₂O)による制御可能な酸素分圧の間のレベルで行う 手法の進歩は数十年見られていない。平成29年度開始された 「スラグ・介在物制御による高清浄度クロム鋼溶製 | 研究会⁸⁾ では是非挑戦していただきたい。これまでも広く行われてき たように、Arガス等の不活性な雰囲気下で、溶鋼(参照金属) とスラグを共存させ、出たとこ勝負の酸素濃度から酸素分圧 を得ることはできる。制御というポリシーに拘らず、敢えて 自由度を1増やして実験を行うのが現実的かも知れない。

また、著者らのグループでは酸素分圧を制御した雰囲気下 で、化学平衡法により等温断面図や活量曲線を得る方法を相 変わらず基本的な測定方法としており、最近では、希土類元 素を用いた溶鋼の精錬を念頭にCaO-Al₂O₃-Ce₂O₃の相平衡と 各成分の活量の測定を行っている。(Fig.3¹²⁾)

4 スラグ成分の元素を参照物質としたスラグ成分の活量測定

一方、典型的な高炉スラグ系でもある CaO-SiO₂-Al₂O₃ (-MgO) 系については20世紀半ばに状態図や各成分の活量は報告さ れているが、直接測定されている活量はSiCやFeSi-C合金と の平衡下でのCO分圧により測定されたSiO2の活量のみであ り、より卑な金属の酸化物である他成分の活量については化 学平衡法で得るのが困難なため、Gibbs-Duhemの式の積分 により図式的に求められていた¹⁰⁻¹²⁾。例えばSchuhmannの 接線交差法で求める場合には、SiO2の活量曲線の引き方(曲 率の誤差)の影響は無視できず、CaOやAl₂O₃の正確な活量 値には直接測定による確認が必要とされていた。そこで、当 時太陽電池用シリコンの精製プロセスの基礎データとして測 定を行っていたSi中Al、Ca、Mgの熱力学データ^{13,14)}を用い て、溶融スラグを溶融シリコンと平衡させることで各成分の 活量データの評価を1550℃ないし1600℃で行った¹⁵⁾。(例え ば1550℃でのCaO-SiO₂-AlO₁₅系におけるCaOの等活量線図 Fig.4¹⁵⁾)傾向としては過去の報告データと大きく違わない場 合が多かったが、残念ながら、すでに浸透しきっている教科

書的なデータを塗り替えるには至らず、17年経っても引用さ れる機会は少ない。なお、著者らはAl₂O₃の活量として慣例 の*a*_{Al₂O₃ではなく*a*_{AlO15}を用いている。これは、スラグ中では Al₂O₃がAl原子2個O原子3個という分子状のユニットで存 在しているわけではなく、スラグ中での配位数変化やネット ワーク形成もあり得るが、酸化物イオンと結合するカチオン 1個あたりとするのがより普遍的と考え、他の系においても 統一するように心がけている。}

後にスラグ精製による溶融シリコン中B除去を目的とし てスラグ中のボロンの熱力学的性質を評価した際には、ボロ ンの分配比とともに、シリコン中ボロンの活量係数とスラグ 中SiO₂の活量を用いて(1)式の反応に基づくスラグのボロ ン吸収能としてボレーボキャパシティー($C_{BO_3}^{3}$)を(2)式 のように定義し、算出した¹⁶⁾。以下、*K、a、f、p*は、それぞれ、 平衡定数、活量、活量係数、分圧を表す。溶融シリコンとスラ グ中SiO₂の活量により系の酸素分圧が規定され、スラグ組成 が塩基度と酸素分圧ともに影響を与えるため、Fig.5¹⁷⁾に示す ようにスラグーシリコン間のボロンの分配比(L_B)は最小値 を与える結果となった。

$$B(s) + \frac{3}{4}O_{2} + \frac{3}{2}(O^{2}) = (BO_{3}^{3}) \quad \dots \qquad (1)$$



Fig.3 (a) Melt compositions for the activity measurements and iso-activity curves of (b) CaO, (c) AIO_{1.5}, and (d) CeO_{1.5} in the CaO–AIO_{1.5}–CeO_{1.5} melts at 1873 K.



Fig.4 Iso-activity contours for CaO in the CaO-SiO_2-AlO_{1.5} system at 1823 K.



Fig.5 Partition ratio between $CaO-SiO_2$ slag and silicon phase for different slag compositions at 1823 K.



スラグのキャパシティーと言えば、Wagner¹⁸⁾の提唱によ り導入されたサルファイド、フォスフェイト、カーボネート キャパシティーに始まるスラグ中への各種元素の吸収能であ り、温度とスラグ組成で決まる熱力学的性質として、諸条件 下での精錬反応におけるスラグーメタル間の元素分配の評価 には欠かせない。著者らのグループでは、上記ボレートキャ パシティー以外にも、白金族金属である白金、ロジウム、ル テニウムの種々の組成のスラグ中への溶解度測定結果から溶 解反応機構を(3)式、(5)式、(7)式のように特定し、それぞ れキャパシティーを(4)式、(6)式、(8)式のように定義し て求めた¹⁹⁾。これは、自動車触媒等に用いられている白金族 金属を銅や鉄のベースメタル溶媒を用いてリサイクルする際 に溶融スラグへの損失量を低減する指針を得るために行った ものである。

白金:プラチネートキャパシティー

$$Pt(s) + \frac{1}{2}O_2 + (O^{2-}) = (PtO_2^{2-}) \quad \dots \qquad (3)$$

$$C_{\text{PtO}_{2}^{2^{*}}} = \frac{(\text{mass}\% \text{PtO}_{2}^{2^{*}})}{p_{\text{O}_{2}}^{1/2}} = K \cdot \frac{a_{\text{O}^{2^{*}}}}{f_{\text{PtO}_{2}^{*}}} \quad \dots \tag{4}$$

$$Rh(s) + \frac{3}{4}O_2 + \frac{1}{2}(O^{2-}) = (RhO_2^{-})$$
(5)



Fig.6 Relationship between oxygen partial pressure, chlorine partial pressure and concentration of chlorine in the slag at 1673 K.

ルテニウム:ルテネートキャパシティー

$$Ru(s) + \frac{3}{4}O_2 + \frac{1}{2}(O^2) = (RuO_2)$$
(7)

一方、廃棄プラスチック、海水等に含まれる塩素が溶融ス ラグの存在する製精錬過程に入り込んだ際の挙動を予測す る目的で、スラグ中への塩素の溶解度や溶解機構の調査を 行った。塩素ガスの分圧および酸素分圧をC共存下でのHCl-H₂-CO混合ガス、またはHCl-H₂-CO₂混合ガスにより制御を 行い、広範な酸素分圧でスラグ中への塩素の溶解度の測定 を行った^{20,21)}。(Fig.6²¹⁾)これにより、塩素のスラグ中への 溶解反応機構((9)式)を明らかにし、クロライドキャパシ ティーを(10)式のように定義し、種々のスラグ組成で求め た。Fig.7²¹⁾に示すように溶融スラグ共存下での塩素は、スラ グ中にCl-イオンとして存在するかHClガスとして気相に存 在するか、その分配が雰囲気の水蒸気分圧に大きく依存する ことがわかる。

$$\frac{1}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}(O^2) = (Cl^2) + \frac{1}{4}O_2 \qquad (9)$$

$$C_{\rm CF} \equiv \frac{(\text{mass}\% \text{ CI})p_{\rm Cl_2}^{-}}{p_{\rm Cl_2}^{1/2}} = K \cdot \frac{a_{\rm (O^2)}}{f_{\rm (CF)}}$$
(10)

酸化物の相平衡を記述する場合、平衡固相への溶解度(固 溶度)が無視できる場合も多く、事実上固溶組成領域を点と



Fig.7 Effect of pH₂O on the distribution of chlorine estimated for 1t of the slag (C_{cL}=40) equilibrated with 100Nm³ gas phase at 1673 K.

して表し、3元系等温断面図中に敢えて共役線を示さずとも 平衡相を読み取ることが出来る。もちろんその組成を点で 表記した場合、そこに各成分の大きな化学ポテンシャルの ギャップがあることを忘れてはならず、自由度の観点から一 見矛盾したように見えることもあるが、固相線組成を気にし なくて良いという点で使い勝手がよい。

一方、固溶体を無視できる合致溶融型化合物の液相線温度 は組成の微小変化により必ず降下する。純粋物質の場合凝固 点降下として知られている。ところが、固相に対する溶解(固 溶)が容易におきる場合にはこの限りではなく、レンズ型全 率固溶を呈する2元系の低融点成分側に見られるように、液 相線温度は第二成分濃度とともに上昇し、液相の出現する温 度(固相線温度)もまた上昇する。このような系の相平衡、特 に固相側の正確な組成は上記で示してきた化学平衡法では、 固相中の拡散に時間を要し実験後の試料に濃度勾配が存在す るため、液相との界面の平衡固相の組成を明らかにすること は困難である。

CaO-Al₂O₃系耐火物の耐熱性を向上させるためのSrOの有 効性を相平衡の観点から調査するに際し、著者らは共焦点型 レーザー顕微鏡で液相出現温度の変化を追った²²⁾。液相出現 温度を特定することで固相線温度を求めた結果、Fig.8²²⁾に示 すようにSrのCaに対する置換で固相線温度が大きく上昇す ることが明らかになり、SrOのCaOに対する置換が耐熱性を 向上することが示された。試料が小さくレーザー加熱による 急峻な温度勾配もあるため、温度補正などは慎重に行う必要 はあるが、この手法は固溶体のある系の(昇温時の)液相出 現温度、固相消失温度測定による液相線、固相線の特定を行 うには非常に有用であることが示された。



Fig.8 Result of temperature measurement with CSLM for the $Ca_{12}AI_{14}O_{33}$ - $Sr_{12}AI_{14}O_{33}$ pseudo-binary system.

乙 スラグの有効利用

米国留学中に放射性廃棄物焼却飛灰のマイクロ波加熱処理 の研究^{23,24)} 中に、飛灰に添加した酸化鉄(マグネタイト)が 炭素熱還元されているのに気づいた。帰国後、製鋼スラグか らの未利用鉄資源、リン資源の回収の研究を試みた。製鋼ス ラグ自身のマイクロ波加熱挙動や、鉄、リンのスラグからの 回収が可能であることを明らかにした^{25,26)}。トンレベルのス ラグ処理というスケール、コストといった点で、現状のプロ セスに組み込むにはハードルは高いが、少量のバッチ処理や 熱供給が律速するプロセスの急速加熱手段としては有効と考 えられる。また、ダストやスラッジの処理や非鉄金属製錬ス ラグ処理などの高温プロセスはマイクロ波応用技術未踏の領 域と思われる。

一方、日本鉄鋼協会における活動として環境・エネルギー・ 社会工学部会の中に鉄鋼スラグ新機能フォーラムを2010年に 立ち上げ、初代座長を務めさせていただいた。著者自身の研究 の貢献は皆無であったが、スラグ有効活用のニーズとシーズ のマッチングを目的とした企画や、課題探索中心のフォーラ ム活動を3年半行った²⁷⁾。後藤逸男東京農業大学教授(現名 誉教授)の企画による東北地方での現地視察等を通して、スラ グの肥料としての有効性²⁸⁾、除塩効果による震災復興への貢 献も学ぶことが出来たが、輸送・加工コストがスラグを高価 な肥料にしていることや、鉄の副生物というイメージが普及 への足かせとなっていることを認識することができた。引き 続き同フォーラムは秋田大学井上亮教授によりスラグの沿岸 海域利用へもフォーラム活動は展開されている²⁹⁾。

8 おわりに

35年間携わった鉄鋼スラグの熱力学研究に関わる受賞講 演内容を、事務局に多大な御迷惑をおかけしながら纏めさせ ていただいたが、中々旧態依然とした考え方、手法から抜け 出せずに葛藤している自身を認識する貴重な機会になった。 近年、スラグの熱物性や局所構造の勉強も始めたところであ るが、熱力学的性質も含めたスラグに対する俯瞰的理解を深 めるには、まだ適切に表現しきれていない何かがあると感じ ている。予算獲得とアウトプットの評価軸に縛られて萎縮気 味な日々にも、大学人として少しのロマンは持ち続けたい。 自身でもよく口にする"スラグ中の酸素ポテンシャル"の持 つ意味、定常状態におけるその勾配、一般には架橋/非架橋 と区別して示されるスラグ中酸素原子(酸化物イオン)の真 の状態、など、学生時代からの固定観念や疑義を払拭するの が長年の夢である。

一方、鉄鋼スラグが持続可能社会構築へむけて主役である

ことは間違いなく、スラグの無害化にはじまり、熱を含めた 資源化、材料としての高付加価値化に至る技術的、システム 的な課題や可能性は山積している。各種精錬スラグのフッ素 レス化に見られるように、出口側のニーズや制約に伴いスラ グ自体の抜本的な改革もまたあり得る。有効利用のためのス ラグ設計という視点でビッグデータが活用され、製精錬プロ セスにフィードバックのかかる未来社会を睨んで、今後も鉄 鋼スラグの研究を続ける所存である。

謝辞

これまでの研究成果を顧み、学生時代の恩師や多くの関係 研究者のご指導はもとより、三木貴博氏(現東北大学准教 授)、吉川健氏(現東京大学准教授)をはじめ学生として研究 室に在籍された多くの方々に、あらためて深く感謝の意を表 したい。

参考文献

- 1) 森田一樹:東京大学卒業論文(1983)
- 2) S.Kouroki, K.Morita and N.Sano : Proc. International Conference on Recent Advances in Mineral Science and Technology, MINTEK, (1984), 847.
- 3) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74 (1988), 632.
- 4) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74 (1988), 999.
- 5)藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 斉藤力, 石川英毅, 梶岡 博幸:鉄と鋼, 74 (1988), 680.
- 6) K.Morita, M.Mori, M.Guo, T.Ikagawa and N.Sano : Steel Research, 70 (1999), 319.
- K.Morita, K.Tsukiashi, M.Kimura and N.Sano : Steel Research Int., 76 (2005), 281.
- 8) https://www.isij.or.jp/mumymdad6#kopuro10
- 9) D.A.R.Kay and J.Taylor : Trans. Faraday Soc., 56 (1960), 1372.
- 10) D.A.R.Kay and J.Taylor : J. Iron Steel Inst., 201 (1963),67.
- 11) R.H.Rein and J.Chipman : Trans. AIME, 233 (1965), 415.

- R.Kitano, M.Ishii, M.Uo and K.Morita : ISIJ Int., 56 (2016), 1893.
- T.Miki, K.Morita and N.Sano : Metall. Mater. Trans. B, 29B (1998), 1043.
- 14) T.Miki, K.Morita and N.Sano : Mater. Trans., JIM, 40 (1999), 1108.
- 15) K.Kume, K.Morita, T.Miki and N.Sano : ISIJ Int., 40 (2000), 561.
- 16) L.A.V.Teixeira and K.Morita: ISIJ Int., 49 (2009), 783.
- 17) L.A.V.Teixeira, Y.Tokuda, T.Yoko and K.Morita : ISIJ Int., 49 (2009), 777.
- 18) C.Wagner : Metall. Trans. B, 6B (1975), 405.
- K.Morita, C.Wiraseranee, H.Shuto, S.Nakamura, K.Iwasawa, T.H.Okabe and N.Sano : Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C), 123 (2014) 1, 29.
- 20) T.Hirosumi and K.Morita : ISIJ Int., 40 (2000), 943.
- 21) M.Miwa and K.Morita : ISIJ Int., 42 (2002), 1065.
- 22) T.Kuroki, Y.Saito, T.Matsui and K.Morita : Mater. Trans., 50 (2009), 254.
- 23) K.Morita, V.Q.Nguyen, J.D.Mackenzie and R.Nakaoka: Proc.11th Incineration Conf., (1992), 507.
- 24) R.Nakaoka, K.Morita and J.D.Mackenzie : Fusion and Processing of Glass, 3rd Int.Conf.Adv.Fusion and Processing of Glass, Am. Ceram. Soc., (1992), 553.
- 25) K.Morita, M.Guo, Y.Miyazaki and N.Sano : ISIJ Int., 41 (2001), 716.
- 26) K.Morita, M.Guo, N.Oka and N.Sano : J. Mater. Cycles Waste Management, 4 (2002), 93.
- 27) 森田一樹:ふえらむ, 17 (2012), 230.
- 28) 後藤逸男:ふぇらむ, 17 (2012), 554.
- 29) https://www.isij.or.jp/Bukai/Gakujutsu/EcoSha/ forum_sha.htm

(2017年6月13日受付)