



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高温プロセス研究の醍醐味

Fun of High Temperature Process Research

松浦宏行

Hiroyuki Matsuura

東京大学

大学院工学系研究科

マテリアル工学専攻 准教授

1 はじめに

筆者は卒業論文研究での研究室配属からこれまで一貫して「高温プロセス」の研究に従事してきた。高温プロセス研究を目指すこととなった大きなきっかけは、学部3年生のときに参加した学園祭での学科公開展示の一つであった「たたら製鉄実演」の経験であり、そのときの曖昧であるが、はっきりとした感動を今も覚えて、せっかくなので何かの縁があって指導する学生にその感動を少しでも伝えられたいと思いつけている。2016年10月に現在の所属に異動した際に、研究室の看板を決めることとなり、「高温プロセス物理化学研究室」とした。やや長い名前が今一つ、と思いつつも研究内容を正直に表すので愛着がある。

ここでは、筆者がこれまで参画させて頂いた研究の一端を概説しつつ、これからの研究の進め方を自分なりに見つめなおしたいと思う。

2 マルチフェーズフラックスによる脱りん反応の物理化学

溶銑を用いた製鋼プロセスにおいては、以前から硫黄やりんといった不純物除去が高品質の鉄鋼を生産するための要として多くの諸先輩方により研究されてきた。近年、特に原料中のりん濃度の増加が大きな問題となりつつあり、一方、より環境負荷を低減するプロセス開発の観点から、高効率の脱りんプロセスの開発が指向されてきた。そのような中、2005年度から2008年度までの4年間に「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研究会」が設置され、主査を務めた東京大学月橋文孝教授の研究室の助教として研究に参画する機会を頂戴した。それまで鉄鋼精錬プロセスの研究をほとんど遂行したことが無かった身として、研究活動を通じて実に多くのことを勉強し、多くのことを経験させていた

だいた。

二相以上が存在するフラックスは固体-液体系や液体-液体系などが考えられるが、筆者らの研究テーマではCaO固相とCaO-FeO_x-SiO₂-P₂O₅系液相が共存するフラックスにおけるP₂O₅含有固相の形成反応機構の解明を目標とした¹⁻⁵⁾。CaO-FeO_x-SiO₂系液相スラグにCaOが溶解すると、状態図に従ってCaO固相の周囲に2CaO·SiO₂固相が生成し、さらに液相にP₂O₅が含まれると2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅系固溶体となる。従来のフラックス脱りん能の評価ではこの固相の寄与が考慮されず、全体を均一なフラックスとして取り扱われていた。このP₂O₅含有固相を脱りん反応により積極的に活用するということが本研究のモチベーションである。

固体CaOや固体2CaO·SiO₂をCaO-FeO_x-SiO₂-P₂O₅系液相に浸漬し、その反応界面の微視的構造や組成をSEM-EDSで分析した。さらに、得られた結果をこれまでに知られている熱力学や輸送現象に関するデータをもとに解析し、実験条件の影響を定量した。一例としてFig.1に1673 Kで25 mass % FeO-35.6 % CaO-29.4 % SiO₂-10 % P₂O₅液相スラグにCaO固体を2~10 s浸漬した際に観察された2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅系固溶体のP₂O₅濃度とCaO-スラグ界面からの距離の関係を示す¹⁾。わずか10 sの浸漬時間であるにも関わらず、100 μm以上界面から離れた場所でも15 mass %ものP₂O₅を含有する固溶体が観察されており、反応特性に優れたCaOフラックスを用いることによりP₂O₅を固相に効率的に固定できる可能性があることが見い出された。

研究会が終了した後も、マルチフェーズフラックスを用いた脱りんプロセス開発の可能性を定量化するために、2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅系固溶体とCaO-FeO_x-SiO₂-P₂O₅系液相の相平衡関係の解明⁶⁻⁸⁾、2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅系固溶体の熱力学⁹⁻¹¹⁾など、様々な研究を進めており、より効率的な脱りんプロセス開発の礎として有用な知見を得ることを目指している。

3 電気炉ダストの高度リサイクル技術開発

実は、筆者の博士論文は「金属酸化物の選択的塩化揮発反応の物理化学」という題目であり、一見すると鉄鋼精錬プロセスとは何の脈絡もない。本研究は電気炉ダスト中に含まれる亜鉛や鉛を効率的に分離・回収するための新規プロセス開発を念頭に置いており、研究の内容¹²⁻¹⁵⁾は鉄鋼精錬プロセスからは程遠かった。2006年3月に学位が授与されて以降、この研究テーマからはしばらく遠ざかっており、自身の中でも「非鉄精錬を勉強する素晴らしい研究テーマだった」と思っていた。しかしながら、2014年に某ベンチャー企業より、本研究内容を基とする、電気炉ダストからの高純度金属亜鉛製造プロセスが特許化されていることを伺い、さらにプロセスを実用化するための共同研究の申し出があり、以降、本テーマに再び取り組む機会を得た。

電気炉ダストの主成分は酸化鉄、酸化亜鉛、酸化鉛であり、スクラップ由来の亜鉛が含まれる。近年では、スクラップ中の亜鉛めっき鋼板の割合が増えていることから、ダスト中亜鉛濃度も増加している。ダストからの亜鉛回収プロセスとしてウェルツキルン法が世界的に普及しているが、本法は亜鉛回収効率が低い、回収物である粗酸化亜鉛中に様々な不純物元素が含まれる、還元材である炭材を大量に使う、などの問題が指摘されてきた。本研究では以上のような問題点を克服することを目指し、Fig.2¹⁵⁾に示す熱力学に基づいて反応系内を酸化性雰囲気中に維持することで亜鉛や鉛のみの選択的塩化を検討した。本プロセスはFig.2で示されるように熱力学的には可能であり、さらに塩化亜鉛や塩化鉛の沸点が低い

ため、1000℃を下回るような比較的低温での塩化物揮発回収が期待される。

筆者は酸化物試薬を混合して作製した模擬ダストを用いて塩化・揮発反応速度やその反応機構を研究した。Fig.3にFe₂O₃-36.87 mass% ZnFe₂O₄-12.45 % ZnO-4.31 % PbO (20 mass% T.Zn, 4 mass% Pb相当) 組成の模擬ダストを用いて塩化実験を行った際の、Zn・Pb除去率、およびFe塩化揮発

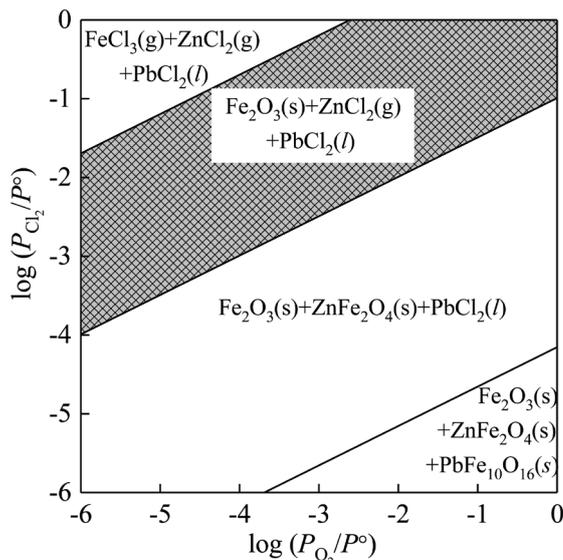


Fig.2 Chemical potential diagram of the Fe-Zn-Pb-O-Cl system at 1073 K. P_{Cl_2} and P_{O_2} are partial pressures of chlorine and oxygen, respectively. P° is the atmospheric pressure of 101325 Pa. Mole ratios are $X_{Zn}/(X_{Fe}+X_{Zn}+X_{Pb}) = 0.252$ and $X_{Pb}/(X_{Fe}+X_{Zn}+X_{Pb}) = 0.0159$ ¹⁵⁾.

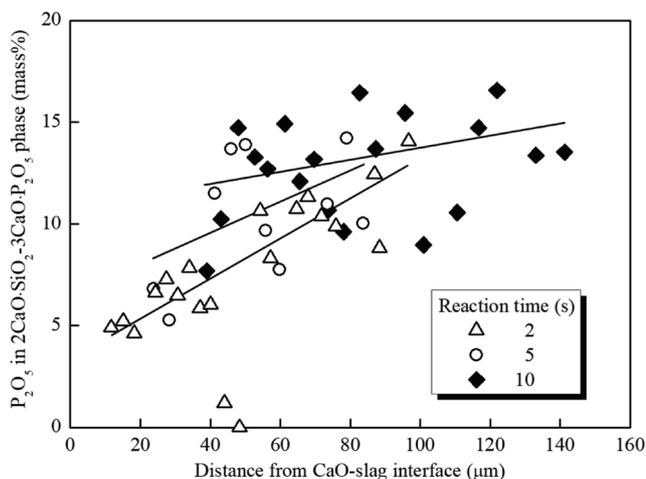


Fig.1 Relationship between P_2O_5 content in $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ phase and the distance from CaO-slag interface to $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ phase after the reaction between solid CaO and molten 25 mass% FeO-35.6 % CaO-29.4 % SiO₂-10 % P₂O₅ slag at 1673 K¹⁾.

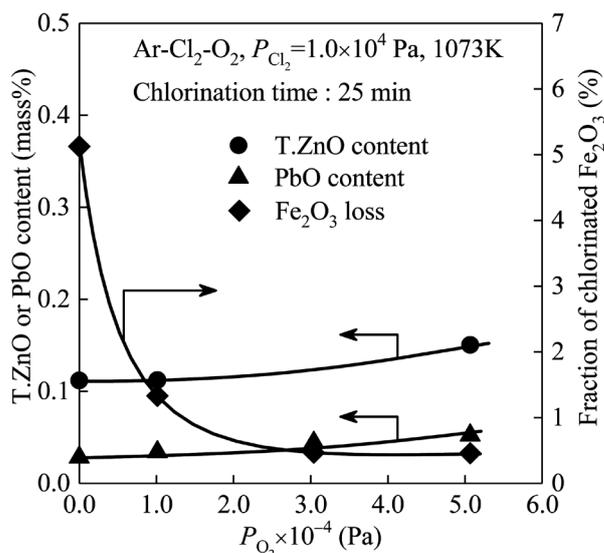


Fig.3 Effect of oxygen partial pressure on the final contents of total ZnO and PbO in chlorinated residue and Fe₂O₃ loss for 25 minutes of chlorination for Fe₂O₃-ZnFe₂O₄-ZnO-PbO chlorination with Ar-Cl₂-O₂ gas of $P_{Cl_2} = 1.0 \times 10^4$ Pa at 1073 K¹⁵⁾.

損失率に及ぼす雰囲気酸素分圧の影響を示す¹⁵⁾。一定の塩素分圧下で酸素分圧を増加させると、亜鉛や鉛の塩化揮発効率はほとんど変化せず、一方、鉄の塩化揮発率が大きく減少した。このことから、高効率の選択的塩化揮発が可能であることが示された。

最近では実ダストを用いた塩化揮発実験を実施し、模擬ダストと同様に効率的な分離が可能であることが明らかになった。今後は、選択的塩化揮発によって回収される粗塩化亜鉛の精製プロセスの研究により一層注力し、鉄鋼生産に欠かすことのできない亜鉛の資源確保に貢献可能な本プロセスを実現したい。

4 製鋼スラグを用いた海洋環境修復材の創製

鉄鋼製精錬プロセス、特に製鋼プロセスから発生する製鋼スラグのリサイクルは安定した鉄鋼生産を続けるうえで極めて重要である。従来、製鋼スラグはコンクリート材料・路盤材など、主として天然石材の代替材料として利用されてきた。しかし、日本社会が成熟するにつれて、公共事業や建設事業が必ずしも製鋼スラグの大きな活用手段とはならなくなってきた。日本では年間1000万トンを超える製鋼スラグが発生し、これは見方を変えると日本に存在する貴重な資源である。そのような背景を基に、2010年10月から2013年9月までの3年間に産発プロジェクト展開鉄鋼研究「海洋環境での製鋼スラグの利用技術開発」が行われ、筆者は委員として参画する機会を頂戴した。

製鋼スラグの特徴として、鉄分(酸化鉄および金属鉄)の含有量が高いことが挙げられる。金属鉄は可能な限りスラグ処理プロセスにおいて回収されるが、大部分の鉄分は製鋼スラグに含まれることになる。この比較的高濃度の鉄分を活用した製鋼スラグ活用手段の一つとして、海洋環境における製鋼スラグの海洋環境修復材料が開発されている。これは海水中において植物プランクトンや海藻類の生育に必須の微量元素のひとつである溶存態鉄の不足を背景としている。従来、陸上から供給された有機物の代謝生成物である有機酸によって錯イオンとなった鉄が河川を通じて、海洋まで供給されてきたと考えられている。しかし、近年は森林等の減少によって河川から沿岸海洋域に供給される溶存態鉄が減少しており、これが日本沿岸域で問題となっているいわゆる磯焼けの原因のひとつとされている。この問題を解決する一手段として、沿岸環境での施肥があり、鉄分供給手段として製鋼スラグの設置が有力であると考えられている。しかし、製鋼スラグからの溶出反応機構、有機物や土壌の共存が溶出反応に及ぼす影響、鉄を含む様々な元素の溶出挙動等については、不

明な点が多いのが現状である。本研究では、有機酸のキレート能力を学術的に検討するため、製鋼スラグの有機酸含有海水への溶出挙動やスラグ-浚渫土混合材料の溶出挙動を調査した¹⁶⁻¹⁹⁾。

模擬スラグや実製鋼スラグを用いて有機酸の一種であるグルコン酸を含む人工海水への溶出挙動を調べた結果をFig.4¹⁷⁾に示す。有機酸を含有しない海水中でスラグを10日間振盪した場合、Fe濃度は高々数十 $\mu\text{g/L}$ であるのに対し、有機酸を添加するとその濃度は有機酸濃度に応じて大幅に増加した。実海域において、製鋼スラグは腐植物質や浚渫土と混合して利用されており、このことが有機酸の供給と溶出したFeのキレート化に寄与し、磯焼け海域の植生回復に繋がっていると考えられる。

現在、2017年度より活動している生物表面修飾による製鋼スラグの機能発現を目指す「バイオフィーム被覆によるスラグ新機能創出研究会」において、委員として参加させていただき、海水や淡水における製鋼スラグからの各種元素の溶出反応に及ぼすバイオフィームの効果について研究を進めている。

製鋼スラグと生態環境の関係を明らかにするためには生態系のメタボリズムや有機化学、生化学の知識がある程度不可欠であるため、理解が追いつくように学ばなければならない事項が多いが、一つずつ理解が進むにつれて相応の達成感と感動が得られるのは何物にも代え難い。製鋼スラグが安定供給可能な優れた国産資源であることを念頭に置きつつ、高機能性材料として更に活躍の場が広がるよう研究を続ける。

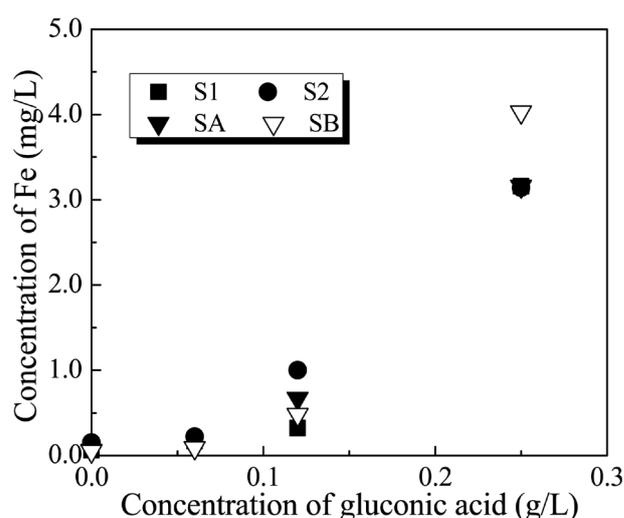


Fig.4 Relationship between average concentration of soluble Fe and initial gluconic acid concentration after 10 days shaking experiments. S1 and S2 slags are synthesized slags containing 15 mass% FeO. SA and SB slags are practical slags ; 18 mass% T.Fe and CaO/SiO₂ = 1.15 (in weight) for SA, while 30 and 3.63 for SB, respectively¹⁷⁾.

5 まとめ

これまで、実に様々な研究テーマに取り組ませて頂く機会を頂戴した。その一部を以上のようにまとめてみると、「高温プロセス研究の醍醐味」と題しながら、高温から室温まで幅広い研究内容であり、筆者自身改めて驚いた。しかしながら、筆者の研究テーマの中心はやはり鉄鋼精錬プロセスであるということ、さらには、鉄鋼精錬プロセスそのものの研究のみでは鉄鋼生産プロセスは成立しないということを表しているものと思う。そのような観点から今後の研究展開を考えると、常に高温プロセス研究の中心となる熱力学・輸送現象論・反応速度論・化学反応工学を学び続けるとともに、これまで以上に食欲に広範な分野を積極的に勉強する熱意と努力が重要であると再認識した次第である。

これまでの多くの研究機会を与えていただいた皆様に篤く御礼申し上げますとともに、これからも相変わらずの叱咤激励を頂戴できれば幸いです。

参考文献

- 1) 齊藤礼太, 松浦宏行, 中瀬憲治, 楊肖, 月橋文孝: 鉄と鋼, 95 (2009), 258.
- 2) 楊肖, 松浦宏行, 月橋文孝: 鉄と鋼, 95 (2009), 268.
- 3) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 49 (2009), 1298.
- 4) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 50 (2010), 702.
- 5) X. Yang, H. Matsuura and F. Tsukihashi : Mater. Trans., 51 (2010), 1094.
- 6) X. Gao, H. Matsuura, I. Sohn, W. Wang, D. Min and F. Tsukihashi : Metall. Mater. Trans. B, 43B (2012), 694.
- 7) X. Gao, H. Matsuura, I. Sohn, W. Wang, D. Min and F. Tsukihashi : Mater. Trans., 54 (2013), 544.
- 8) X. Gao, H. Matsuura, M. Miyata and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 53 (2013), 1381.
- 9) M. Zhong, H. Matsuura and F. Tsukihashi : Mater. Trans., 56 (2015), 1192.
- 10) M. Zhong, H. Matsuura and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 55 (2015), 2283.
- 11) M. Zhong, H. Matsuura and F. Tsukihashi : Metall. Mater. Trans. B, 47B (2016), 1745.
- 12) H. Matsuura and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 45 (2005), 1804.
- 13) H. Matsuura and F. Tsukihashi : Metall. Mater. Trans. B, 37B (2006), 413.
- 14) H. Matsuura, T. Hamano and F. Tsukihashi : Mater. Trans., 47 (2006), 2524.
- 15) H. Matsuura, T. Hamano and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 46 (2006), 1113.
- 16) X. Zhang, H. Matsuura and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 52 (2012), 928.
- 17) X. Zhang, H. Atsumi, H. Matsuura and F. Tsukihashi : ISIJ Int., 54 (2014), 1443.
- 18) X. Zhang, H. Matsuura and F. Tsukihashi : J. Sustain. Metall., 1 (2015), 134.
- 19) X. Zhang, H. Matsuura and F. Tsukihashi : J. Sustain. Metall., 2 (2016), 123.

(2018年3月7日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東北大学 多元物質科学研究所 教授

北村 信也

松 浦先生に対する「先輩研究者からのコメント」を依頼された時、何故に私なのかという点だけでなく、何故に松浦先生なのかという点を疑問に感じました。それは、このコラムは今後の活躍が期待される若手の研究者を紹介するものであり、松浦先生は、すでに我々の分野で大活躍されている一流の研究者だからです。

初めて松浦先生とお会いしたのは10年以上も前で、先生がカーネギーメロン大学に留学されていた時です。ちょうど、インディアナポリスであったAISTechに参加した帰りに厚かましくも押しかけ、空港までの送迎、大学の案内だけでなく、メジャーリーグの観戦にまでお付き合いいただきました。その頃、企業から大学に移ったばかりの小職に対して、「企業で本当に問題になっている課題は何か」とか、「介入物というのはどの程度まで無くせば良いのか」とか、素朴な疑問を次々に投げかけられ、その真剣さに、若干、面食らった覚えがあります。また、大学で育った経験のない小職にとっては、学位を取得後に海外留学して研鑽を積んでいる姿が眩しく映りました。

その後は、松浦先生の業績にも書かれているように、マルチフェーズフラックスを利用した溶銑脱りんや、固相内反応による介入物の組成変化等の研究会で一緒にさせていただき、現在でも、高纯净度クロム鋼の研究会で議論させていただいております。また、製鋼スラグの利

用に関しては、松浦先生は海洋利用、我々は水田土壌への利用と、対象は異なりますがスラグからの水溶液への元素溶出という視点では共通した課題で研究も行いました。このように、松浦先生は、すでに、日本鉄鋼協会においては、製鋼や精錬に関連した研究会に無くてはならない存在になっております。

しかし、松浦先生の専門分野である「製鋼」は製鉄プロセスにおける「扇のかなめ」として、その重要性は変わっていませんが、2000年を過ぎた頃から新機軸と言えるような大きな開発成果が出なくなっています。また、松浦先生の世代や、さらに若い世代を見ると、国内の大学には、もう、この分野の専門家と呼べる研究者がほとんどいなくなり、俗に言われる「絶滅危惧種」となりつつあります。そんな中で、精錬フォーラム等では、松浦先生らを中心に次の研究課題を掘り起こす活動を始めています。小職も何度か議論に参加しましたが、なかなか議論が進まずに、もがき苦しんでいる姿を見ています。「製鋼」は「かなめ」であるとともに「つなぎ」であるため、原料や溶銑の品位か、材料からの要求かが変わらない限り大きな変革は起こりません。そういう意味では、今は雌伏の時かもしれません。目先の成果に捕らわれてこの分野を見捨てる事無く、今までどおり精進していただき、この分野を支える第一人者として今後とも活躍される事を期待しております。

JFEスチール(株)スチール研究所 製鋼研究部長

菊池 直樹

鉄 鋼精錬分野におけるリーダー格として活躍中である松浦先生の躍動「高温プロセス研究の醍醐味」を読み、コメントを書かせていただきました。

松浦先生とは2006年にアメリカのカーネギーメロン大で一緒にしてからのお付き合いです。当時、私はSridhar Seetharaman先生の元で企業からの訪問研究員として研究をしていました。松浦先生は、私が着任した1か月後に東大の博士課程を終了され、Fruehan先生、Seetharaman先生の元でポスドクとして赴任されました。当時はテクニシャンも不在で、実験装置の準備、試験材の調整、実験等、全て自分でこなしていました。先生は休止中であった真空溶解炉の復旧に取り組んでいました。アメリカでは溶解炉メーカーのエンジニアの対応も悪く、マニュアルを見ながら油まみれになって修理していた先生の姿が印象に残っています。先生は修理した真空溶解炉を用いて、精力的に介入物の研究をされ、東大に戻られてから鉄鋼協会の若手研究者の賞を受賞されました。当時の私も介入物の研究をしており、先生と日々議論させていただいた事は大変有意義であり、良い経験でした。

先生とは企業、大学での研究についてもよく議論しま

した。今思えば恥ずかしい話ですが、大学の研究に対して、課題解決のための原理確認や、現象・メカニズム解明のための観察、可視化といった基礎研究に期待していると話をしました。北米の大学では、企業からの研究費が主な資金源として研究活動を運営しています。2人の共通のアドバイザーであるSeetharaman先生も企業とのコンソーシウム活動をしなが、企業から研究費を得ていましたが、工業的な価値だけでなく、学術的にも価値の高い基礎研究を行っていたのが印象的でした。今回、先生の書かれた躍動にある先生のご研究にも同じ印象を受けました。鉄鋼業における溶銑予備処理の効率化、ダスト・スラグの有効利用といった課題に対し、学術的にも価値が高い基礎研究をされています。

私の研究分野である製鋼は高温プロセスであり、十分理解されていない現象がまだまだ多く残されています。今後とも研究に没頭したアメリカ時代のように、自由闊達に議論し、製鋼分野の研究を産学連携により発展させて行ければと思います。また今後を切り拓く若い研究者にも、海外の経験や産学交流が出来る機会を与られればと思っています。松浦先生のますますのご活躍に期待しております。