

特別講演

□第185回春季講演大会学会賞(西山賞)受賞記念
特別講演(2023年3月8日)

鉄鋼製錬スラグの物理化学と利用技術

Physical Chemistry and Utilization Technology of
Ironmaking and Steelmaking Slags

月橋文孝 東京大学
名誉教授
Fumitaka Tsukihashi



*脚注に略歴

1 はじめに

日本鉄鋼協会の学会賞である西山賞をいただきまして心より御礼申し上げます。由緒ある賞であり、また、大学の学科の大先輩のお名前を冠した賞であり大変光栄に思っております。受賞題目は「鉄鋼製錬の物理化学に関する研究」となっていますが、本日は「鉄鋼製錬スラグの物理化学と利用技術」に絞って話をいたします。

学部4年生の時から日本鉄鋼協会の会員となり鉄鋼製錬の研究を続けて参りまして、多くの方にお世話になりました。学部・大学院の学生時代は東京大学の冶金反応工学研究室で指導教官の東京大学教授・相馬胤和先生に鉄鉱石の溶融還元反応をはじめ製鉄反応を中心に指導いただきました。博士課程修了後、教員として鉄冶金学研究室で第40代本学会会長である東京大学教授・佐野信雄先生に製鋼反応について指導いただきました。その間2年間、アメリカのCarnegie Mellon 大学教授のRichard J. Fruehan 先生の研究室にポスドク (Research Associate) として滞在し、製錬反応について指導いただくとともに、日本とは異なる文化を知ることができたことは貴重な財産となっています。

これまでご指導いただいた先生方、一緒に研究を行ってきた松浦宏行准教授をはじめ研究室の職員、学生、研究員の皆様方、学界、産業界などの皆様方にいろいろとお世話になり御礼申し上げます。そして、研究・教育活動の場として日本鉄鋼協会には学生時代から大変お世話になりました。協会職員の皆様には特に厚く御礼申し上げます。

2 スラグとの出会い

これまでに製鉄、製鋼、非鉄製錬反応の物理化学分野で研究を行ってきましたが、その中の共通のキーワードとしてスラグが挙げられます。スラグとの最初の出会いは学部3年の夏休みに参加した溶鉱炉の操業実習です。ご存じの方も多いと思いますが、1955年から1981年まで東京大学生産技術研究所鉄鋼研究室に試験高炉があり、29回の操業が行われました。私が参加したときは館充先生が主宰されていたと思います。

図1は25次操業の試験高炉の断面図で、内径665mm、高さ約3m¹⁾、この高炉を、24時間連続で約2週間連続操業を行いました。「1t高炉」と呼んでいましたが、一日に約4t銑鉄を出しており、全国の冶金・金属関係の大学から約30人の学生が操業実習の作業員として参加し、約10人の3班に分け3直3交代の操業を行いました。試験溶鉱炉は大規模な研究試験設備として、製鉄会社各社、日本鉄鋼協会と協同して通常の大学、企業の研究室ではできない規模で新しい原料、特殊な操業条件などを試して、現象を調査・解析を行い、製鉄分野の多くの貴重な成果を得ました。

はじめて操業に参加したのは学部の3年生でしたので、鉄鋼の作り方の講義を受けておらず、理屈もわからず、ただ原料装入と出銑、出滓、分析作業をしているだけでしたが、自分で高炉に孔を開けて大量の銑鉄、スラグを取り出す作業は感動的で貴重な体験でした。この操業経験からスラグというものを知り、製錬反応の分野に足を入れることになりました。

* 1982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、1982年4月東京大学工学部金属工学科助手、1986年10月講師、1988年1月助教授、1999年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科教授、2020年3月東京大学定年退職、2020年6月東京大学名誉教授。

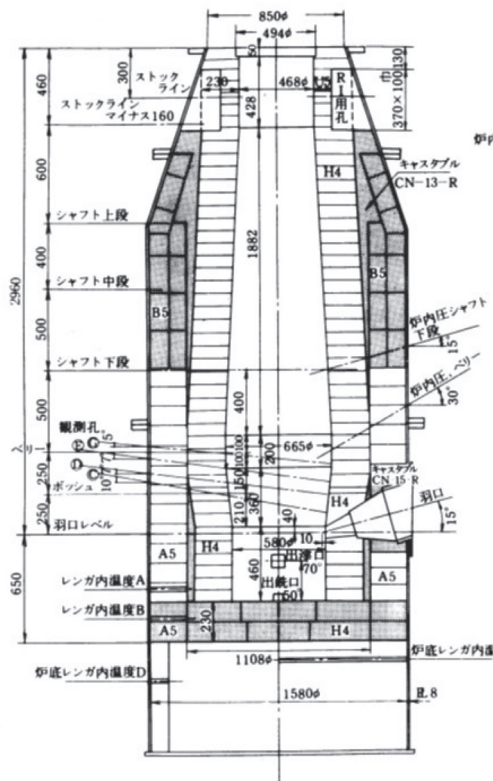


図1 東京大学生産技術研究所、第25次試験高炉（出典：館 充、鉄鋼製錬工学部門における30年、生産研究 vol.34 (1982) No.8 p333、東京大学生産技術研究所）

3 スラグの発生の現状と研究の推移

図2にこの30年間の日本のスラグ発生量の変化を示します²⁾。鉄鋼生産量がほぼ1億トンで変化していないので高炉スラグ、転炉スラグ、電気炉スラグとも発生量もほぼ変わりありません。また、スラグの利用先も、セメント原料、路盤材、建設用材料、再利用などほぼ有効利用されています。日本でのスラグの利用については、1901年に官営八幡製鉄所が操業を開始した後、1913年から高炉セメントの本格製造が始まり、スラグの処理の必要性が認識されていたと思われます。

最近の50年間に日本鉄鋼協会、日本鉄鋼連盟で様々なスラグに関係する研究、調査が行われてきました。表1に、日本鉄鋼協会などで行われてきた調査研究活動を示します。研究会、産発プロジェクト、学術部会でのフォーラムによる研究活動などが連続して定常的に行われていることがわかります。私の見落としてでリストに載っていないスラグ関係の研究会がありましたらご容赦下さい。その内容はスラグ発生量の低減の研究、発生したスラグの有効な利用技術の開発、スラグに含まれる大量の熱エネルギーの有効利用、スラグの新規機能を付加した用途開発、りんなどの含有資源の回収利用などの分野で検討が行われてきており、現在も継続的に新たな研究活動が展開されています。

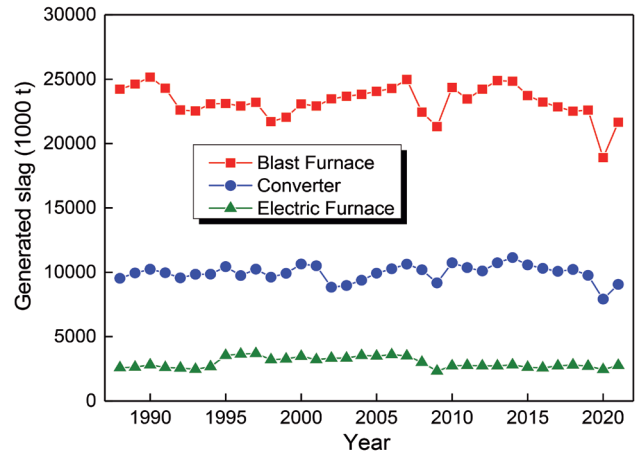


図2 日本のスラグ発生量（Online version in color.）

4 スラグの物理化学に関する研究

これまでに私の研究グループで行ってきたスラグに関する研究について脱りん反応を中心に説明します。

現行の製鉄プロセスでは、スラグは必ず発生する副産物であり、発生量を低減するか、発生したものを有効利用する必要があります。発生量を低減するには、精錬能、精錬効率の向上、石灰の利用効率の増加が必要であり、精錬能を確保しつつ、スラグ発生量を減らすスラグの設計、プロセスの設計が必要になります。また、鉄鉱石と石炭を原料とする現行の製鉄プロセスでは、スラグは必ず発生する副産物ですので、資源としての用途開発やスラグへの新たな機能を付加して利用することが必要になります。

スラグの熱力学では均一相スラグとしての取り扱いが行われてきました。脱りん反応は式 (1) で表され、りんは熔融スラグ中にりん酸イオンとして取り込まれます。スラグへのりんの吸収能力の指標として式 (2) のフォスフェイトキャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ が提唱され³⁾、種々のスラグ系について種々の温度とスラグ組成でのフォスフェイトキャパシティーが測定されてきました。

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

図3にフォスフェイトキャパシティーとスラグの塩基性酸化物濃度の関係を示します⁴⁻¹³⁾。フォスフェイトキャパシティーを用いて、操業条件から脱りん反応について評価することができます。

実際の操業では、均一液相でない固相CaOおよびその化合物固体と液相スラグが共存するフラックスによる精錬が行われており、スラグ中の固相の利用効率の向上が求められてきました。固相－液相共存フラックスを「マルチフェーズフ

表1 スラグに関連した委員会、研究会、フォーラム、プロジェクト

期間	名称	委員長、主査
1977-1982	スラグの有効利用に関する基礎研究部会	松下幸雄（東京大学）
1978	欧米諸国における製鋼スラグの利用に関する実情調査報告	日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会
1993-1997	鉄鋼スラグの基礎と応用研究会	横川敏雄（北海道大学）
1997-1999	製鋼スラグ極少化委員会	山田健三（日本鋼管）
1999-2002	製鋼スラグを栄養源として利用した海洋植物プランクトン増殖による CO ₂ 固定化研究会	日野光元（東北大学）
2000-2003	スラグ利用プレハブ構造物研究会	原茂太（大阪大学）
2003-2004	スラグ顕熱有効利用に関する調査研究会	柏谷悦章（北海道大学）
2004-2008	水熱合成による製鉄プロセス副産物の利材化研究会	田中敏宏（大阪大学）
2005-2009	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	月橋文孝（東京大学）
2006-2009	鉄鋼廃熱利用研究会	秋山友宏（北海道大学）
2008-2011	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	伊藤公久（早稲田大学）
2009-2013	鉄鋼スラグ中フリー-CaO のキャラクタリゼーション技術の標準化研究会	田中龍彦（東京理科大）
2010-現在	環境・エネルギー・社会工学部会（サステナブルシステム部会）鉄鋼スラグ新機能フォーラム	森田一樹（東京大学）、井上亮（秋田大学） 現在：松浦宏行（東京大学）
2010-2013	産発鉄鋼研究展開プロジェクト「海洋環境での製鋼スラグの利用技術開発」	月橋文孝（東京大学）
2012-2015	産発鉄鋼研究展開プロジェクト「製鋼スラグによる東日本大震災で被災した沿岸田園地域の再生」	北村信也（東北大学）
2013-2016	生石灰高速滓化によるスラグフォーメーション研究会	小林能直（東京工業大学）
2016-2019	アルカリ溶出抑制のための製鋼スラグ凝固組織解析研究会	柴田浩幸（東北大学）
2017-2020	スラグ・介在物制御による高纯净度クロム鋼溶製研究会	三木貴博（東北大学）
2017-2019	バイオフィルム被覆によるスラグ新機能創出研究会	平井信充（鈴鹿高専）
2018-2021	スラグ由来の人工リン鉱石研究会	久保裕也（福岡工業大学）
2019-2022	評価・分析・解析部会 化学的または生物学的処理によるスラグの機能変化とその評価・分析フォーラム	高橋利幸（都城工業高専）
2019-2022	多相融体の流動理解のためのスラグみえる化研究会	齊藤敬高（九州大学）
2019-2021	スラグ中リン酸の有効活用研究会	和崎淳（広島大学）
2022-2024	リン濃縮鉄鋼スラグの肥料化研究会	和崎淳（広島大学）
2022-現在	評価・分析・解析部会 スラグ新用途開発のための機能とその関連する材料分析技術の開発フォーラム	高橋利幸（都城工業高専）

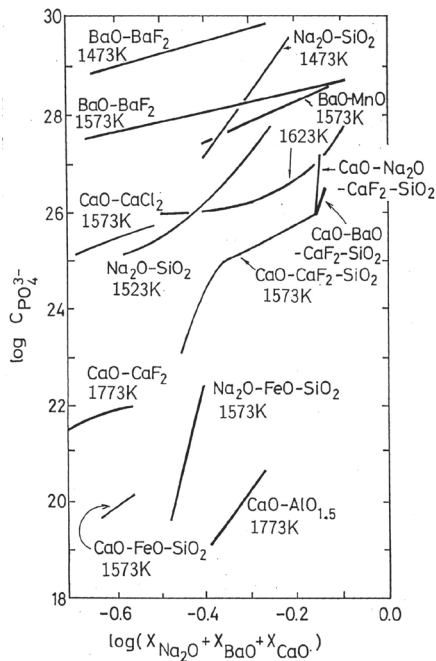


図3 各種スラグのフォスフェイトキャパシティー

ラックス」と名付けて、溶融スラグと共存する固相を有効に利用する精錬反応について検討することになり、日本鉄鋼協

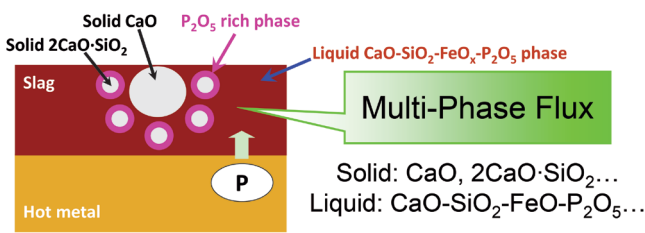


図4 マルチフェーズフラックス精錬の概念図
(Online version in color.)

会で「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」研究会をやらせていただきました^{14,15)}。

実操業では、精錬スラグは固液共存のスラグにより精錬が行われています。溶銑処理温度で $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ が固溶体を形成します。このことを利用して固溶体中へりんを酸化物として取り込み固相CaOを有効に利用しようとする考えです(図4)。

図5に早稲田大学伊藤公久先生によるマルチフェーズスラックス化によるりんの除去の見積もりを示します¹⁵⁾。たとえば鋼中りん濃度を0.1%から0.01%へ下げるとき、りん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、

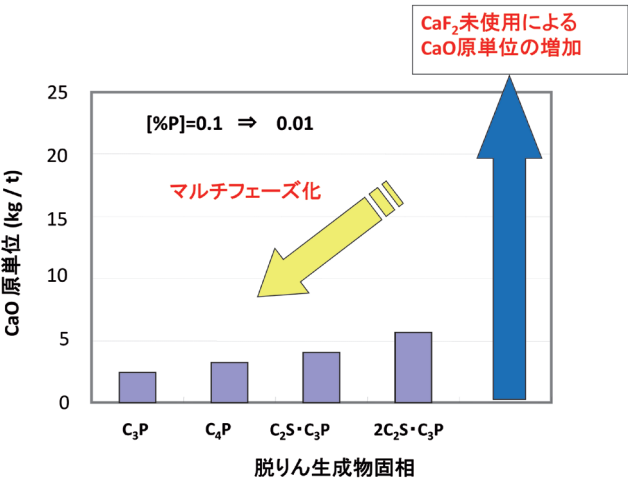


図5 マルチフェーズフラックス精錬によるCaO原単位の変化
(Online version in color.)

CaO原単位を大きく下げることができることを示しています。

研究会では、大学の多数の先生方、企業の技術者の方々にご協力いただき、マルチフェーズフラックスの物理化学、界面現象、物性、構造、利用技術など総合的に研究を行いました。

そのなかで、我々のグループでは、スラグに固体CaOを浸漬しCaOとスラグの界面での反応機構を検討し(図6)¹⁶⁾、さらに、りん酸化合物を含む固溶体の熱力学的性質について明らかにしました¹⁶⁻²⁹⁾。

マルチフェーズフラックス研究会での成果をもとに、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(主査・早稲田大学伊藤公久教授)では、伊藤先生と東北大学の北村先生が中心となって、2CaO・SiO₂固体相への3CaO・P₂O₅の固溶を考慮した精緻な製鋼精錬反応プロセスのシミュレーションモデルソフト³⁰⁾を開発するという産学協同の成果を挙げています。

5 スラグの利用技術に関する研究

鉄鉱石と石炭を原料とする現行の製鉄プロセスではスラグは必ず発生する副産物ですので、資源としてのスラグの用途開発とスラグへの新たな機能付加による利用が必要となります。これまでもスラグはセメント材料、コンクリート骨材、路盤材料、海洋・港湾土工用材料、肥料、土壌の改良材などで用いられてきています。また田園地域の再生材料として、日本鉄鋼協会産発プロジェクトとして東北大学の北村信也先生が「製鋼スラグによる東日本大震災で被災した沿岸田園地域の再生」のプロジェクトで成果を挙げられました³¹⁾。また、最近では資源としてのりんの回収利用について、日本鉄鋼協会の研究会で活発に研究が行われています(表1)。

スラグの利用技術については、産発鉄鋼研究展開プロジェ

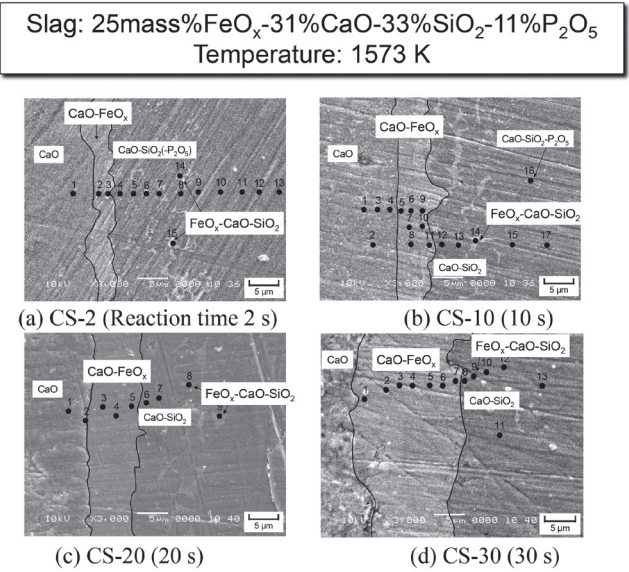


図6 固体CaOとスラグの反応界面の時間変化

クト「海洋環境修復材としての海洋域での製鋼スラグの利用技術開発」でスラグの海洋域での利用について研究を行いました。有機酸の欠乏、鉄イオンの欠乏により磯焼けという海洋域の砂漠化が起こっています。河川により陸地の森林から流入してきた腐植酸と反応して鉄キレート生成して海洋植物への鉄イオンを吸収するという鉄イオンの存在が重要な役割をしているので、イオンの安定供給材としてスラグ、有機酸、浚渫土壌を用いて、鉄鋼スラグの港湾・海洋域における海洋環境修復材としての利用について検討しました。

我々のグループでは製鋼スラグから海水への各種元素の溶出挙動への浸出条件の影響を調べ³²⁻³⁹⁾、海水中への製鋼スラグの溶出挙動への有機酸の影響、浚渫土の影響、スラグ炭酸化の影響、製鋼スラグの連続的な溶出挙動などを明らかにしました。

東北大学・井上亮先生、東京大学農学生命科学・吉村悦郎先生、東京大学・足立芳寛先生と共同研究をさせていただいたのですが、農学生命科学という我々にとっては未知の分野の専門家に加わっていただき、これまで知らなかった別の視点からスラグの反応を検討することができたことは大きな成果と思っています。鉄鋼のみならず広い分野が関連する研究が重要であることを認識することができ、鉄鋼分野だけでなく他分野の人材を知ることの大切さを感じることができました。

6 まとめ

スラグの問題については、必然的に発生する量を減らす方策と、リサイクル利用するには大量に発生するスラグを大量に使用する需要を見いだすことが必要になりますし、今日はお話しできませんでしたが、スラグの利用という意味でスラ

グに含まれる大量の熱エネルギーの有効利用も重要で、世界各地で排熱回収技術の開発が進められています。

さらに最近では脱炭素、カーボンニュートラルを指向したプロセス開発へ対応が求められています。製鉄プロセスは原料依存性の強いプロセスですので、脱炭素プロセスの採用による原料の変化、それに伴うスラグ発生量、成分、処理プロセスの変化に対応して、利用技術を考えていく必要があります。

以上、鉄鋼スラグについて自身の研究を中心に述べてきました。日本鉄鋼協会には若くて優秀な研究者、技術者、先生方が多数いらっしゃいますので、今後、種々の制約に対応しなければならない新時代において、スラグを含めた製錬プロセスの発展を期待しております。

最後になりましたが、もう一度、これまでたいへんお世話になりました皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 館充：生産研究, 34 (1982) 8, 325.
- 2) 鉄鋼スラグ統計年報 (2021年度版), 鉄鋼スラグ協会, (2022年7月), 2.
- 3) C.Wagner : Metall. Trans. B, 6 (1975), 405.
- 4) 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) 5, S960.
- 5) 伊藤公久, 佐野信雄：鉄と鋼, 69 (1983) 15, 1747.
- 6) 伊藤公久, 佐野信雄：鉄と鋼, 69 (1983) 15, 1838.
- 7) S.Tabuchi and N.Sano : Metall. Trans. B, 15 (1984), 351.
- 8) 井上亮, 水渡英昭：鉄と鋼, 71 (1985) 2, 212.
- 9) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄：鉄と鋼, 71 (1985) 6, 693.
- 10) 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) 7, 823.
- 11) 原徹, 月橋文孝, 佐野信雄：鉄と鋼, 76 (1990) 3, 352.
- 12) 月橋文孝, 中村右英, 折本隆, 佐野信雄：鉄と鋼, 76 (1990) 10, 1664.
- 13) 木村久雄, 月橋文孝：鉄と鋼, 83 (1997) 13, 689.
- 14) 鉄と鋼, 95 (2009) 3, 「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
- 15) 「マルチフェーズフラックスを利用した精錬プロセス技術研究会」成果報告書, 日本鉄鋼協会, (2009年3月).
- 16) T.Hanano, S.Fukagai and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 46 (2006) 4, 490.
- 17) S.Fukagai, F.Tsukihashi and T.Hamano : ISIJ Int., 47 (2007) 1, 187.
- 18) 齊藤礼太, 松浦宏行, 中瀬憲治, 楊肖, 月橋文孝：鉄と鋼, 95 (2009) 3, 258.
- 19) 楊肖, 松浦宏行, 月橋文孝：鉄と鋼, 95 (2009) 3, 268.
- 20) X.Yang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 49 (2009) 9, 1298.
- 21) X.Yang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 50 (2010) 5, 702.
- 22) X.Yang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : Mater. Trans., 51 (2010) 6, 1094.
- 23) X.Gao, H.Matsuura, I.Sohn, W.Wang, D.Min and F.Tsukihashi : Metall. Mater. Trans. B, 43 (2012) 4, 694.
- 24) X.Gao, H.Matsuura, I.Sohn, W.Wang, D.Min and F.Tsukihashi : Mater. Trans., 54 (2013) 4, 544.
- 25) X.Gao, H.Matsuura, M.Miyata and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 53 (2013) 8, 1381.
- 26) H.Matsuura, T.Hamano, M.Zhong, X.Gao, M.Zhong and F.Tsukihashi : JOM, 66 (2014) 9, 1572.
- 27) M.Zhong, H.Matsuura and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 55 (2015) 11, 2283.
- 28) M.Zhong, H.Matsuura and F.Tsukihashi : Mater. Trans., 55 (2015) 8, 1192.
- 29) M.Zhong, H.Matsuura and F.Tsukihashi : Metall. Mater. Trans. B, 47 (2016) 3, 1745.
- 30) 北村信也, 伊藤公久, パレバニ フェルシッド, 森正樹：鉄と鋼, 100 (2014) 4, 491.
- 31) 北村信也, 伊藤豊彰：ふえらむ, 20 (2015) 11, 545.
- 32) X.Zhang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 52 (2012) 5, 928.
- 33) X.Zhang, H.Atsumi, H.Matsuura and F.Tsukihashi : ISIJ Int., 4 (2014) 6, 1443.
- 34) X.Zhang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : J. Sustain. Metall., 2 (2015) 1, 134.
- 35) X.Zhang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : J. Sustain. Metall., 2 (2016) 2, 123.
- 36) H.Matsuura, X.Zhang, L.Zang, G.Zhang and F.Tsukihashi : Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 126 (2017), 11.
- 37) Y.Sakurai, X.Yang, Y.Hisaka and F.Tsukihashi : Metall. Mater. Trans., 51 (2020) 8, 1039.
- 38) Y.Lang, H.Matsuura and F.Tsukihashi : J. Sustain. Metall., 4 (2017) 3, 729.
- 39) X.Yang, Y.Sakurai, Y.Hisaka and F.Tsukihashi : Mater. Trans., 62 (2021) 8, 1253.

(2023年3月27日受付)