

製鉄業におけるふっ素エミッションの低減プロセス開発

Reduction of Total Fluovie Emission from Steelmachins Processes

植 田 滋*・前 田 正 史*・中 村 崇*
Shigeru UEDA, Masafumi MAEDA and Takashi NAKAMURA

1. はじめに

日本国内で工業的に消費されるふっ素のほとんどは輸入されたはたる石を原料としている。ふっ素量に換算して年間約 29 万トンが日本に輸入され、そのうち 10 万トンは製鉄業で使われている。産業別のふっ素の使用は、化学工業、鉄鋼業と続くが、化学工業ではふっ酸もしくはふっ素を含む製品の原料としてはたる石が用いられるのに対して、鉄鋼業では副原料として用いられ、ふっ素のほとんどはエミッション中に含まれ排出される。

ふっ素は地下水汚染の原因になりうるとされ、水質汚濁法に基づく排水規制および、地下水浸透規制の規制対象として検討されている。今後の規制値の見直しによって、ふっ素拡散に対して罰則が盛り込まれることにより、鉄鋼業でのふっ素の使用に大きな環境コストが負荷される。鉄鋼業を初めとしたふっ素を廃棄物として発生する産業では、含ふっ素廃棄物、発生量低減とその再資源化、最終処分形態での無害安定化技術の確立が必要である。確立された技術はふっ素樹脂諸等のふっ素を含む製品の最終処分技術に応用できる。また発展途上国を初めとした諸外国でのふっ素拡散防止政策に先がけ、エミッションの処理コストの削減を果たすことが重要である。

2. 製鉄業におけるふっ素排出量削減策

製鉄業で用いられるふっ素は、不純物を取り除くために用いるカルシウム酸化物の滓化を促し不純物除去の反応性を向上させることを主な目的として用いられる。

最終廃棄物に含まれるふっ素の削減のためには、ふっ素の使用量の減量によるインプット量の削減、およびエミッションからのふっ素の回収によるアウトプット側の処理が提案できる。

具体的な方法として、前者はふっ化物を他の添加物で置

換する方法、カルシウム酸化物等効率的利用による副原料全体の削減が挙げられ、後者はふっ化物の濃縮、分離による回収が挙げられる。

ふっ化物を酸化物等で置換する際には滓化性の向上を考慮して融点の上昇を抑える必要がある。また回収の概念として固相液相の共存、液相間の不混和を利用したふっ化物と酸化物の分離が挙げられる。

これらの方針を示すために必要な情報としてふっ化物酸化物系の相平衡図が必要であるため、製鉄プロセスでの温度域におけるふっ化物酸化物系相平衡図の調査を行った。

3. 酸化物相とハロゲン富化相の分離及び CaF_2 代替化合物の探査

CaF_2 を何らかの酸化物等の添加剤で置換した際、融体の反応性を確保するために融点を低く保つことが望ましい。代替候補となる化合物として Al_2O_3 、 MgO 等の添加が考えられる。

フラックスの基本成分のうち、 CaF_2 - SiO_2 、 CaF_2 - FeO 系はこれまでに二液相共存領域を持つことが報告されている¹⁾が、二液相と固相との平衡など未知な部分が多い。一般に酸化物とハロゲン化物融体では不混和を起こしやすく、固液もしくは二液相として酸化物—ハロゲン化物の相分離を起こしやすい。高温状態で相分離を制御することで、冷却後のスラグからのふっ化物相回収の可能性がある。

本項目では Al_2O_3 - CaF_2 - SiO_2 系、 CaF_2 - MgO - SiO_2 系、 CaF_2 - FeO - SiO_2 系に対して溶銑予備処理温度域での相平衡図の測定を目的とした。

3.1 CaF_2 - SiO_2 系

実験方法

ホットフィラメント法

図 1 にホットフィラメントセルの模式図を示す。フィラメントは $0.5 \text{ mm } \phi$ Pt-6 % Rh/Pt-30 % Rh 熱電対を用い発熱体、測温体を兼ねた。フィラメントに半端整流した交流電流をかけ半端の内に加熱、残りの半端の内に温度測定をし

*東京大学生産技術研究所 人間・社会大部門

た。試料は表面張力により熱電対の接合部に付着させた。密封可能な反応容器内には試料の汚染を防ぐ目的で少量の Ar を導入し雰囲気制御を行った。

SiO₂, CaF₂, Al₂O₃ 若しくは MgO を正確に秤量混合しそのうち約 0.01 g をフィラメント上で予備熔融したのち急冷し試料を作成した。予備実験により実験中の組成の変化が 1 mass % 以下であることを確認した。フィラメントを毎分 30 度程度で昇温した。昇温中の相変化を観察し、二液相が混合する単相液相-二液相共存の境界温度、若しくは液相線温度を測定した。

化学平衡法

電気抵抗炉を用い、所定の組成に秤量混合した SiO₂, CaF₂, Al₂O₃ 若しくは MgO を SiO₂, MgO, 黒鉛のつば等に入れ、1673 K, Ar 雰囲気下で平衡させた。平衡時間は予備実験により 1 時間とし、初期組成が測定終了組成と同じになるまで、測定をくり返し最終組成を求めた。実験後の試料は炉から取り出した直後に Ar 気流下で急冷し固相と融体を分離し融体部分に対して化学分析を行い組成を決定した。

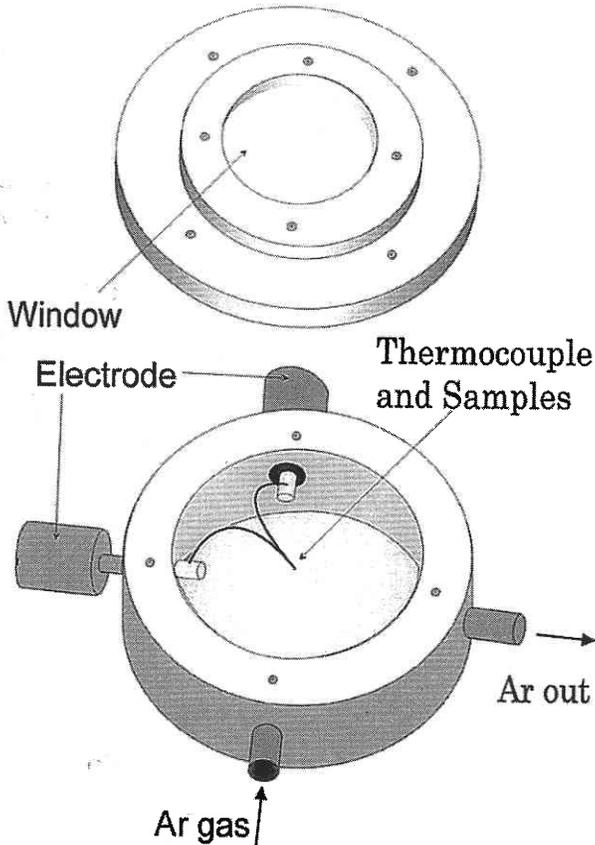


図 1 ホットフィラメントセル模式図

結果及び考察

図 2 に 1673 K における Al₂O₃-CaF₂-SiO₂ 相平衡図を示す。状態図中実線は液相線、網掛けの部分が不混和領域を示す。温度上昇と共に二液相共存領域が狭くなるのが分かる。CaF₂ の二分の一を Al₂O₃ で置換すると、SiO₂ の溶解度がおよそ 40 mass % から SiO₂, 3 Al₂O₃·2 SiO₂ 飽和組成の 55 mass % に上昇する。

図 3 に 1673 K における CaF₂-MgO-SiO₂ 系の相平衡図を示す。二液相共存領域をホットフィラメント法で、液相組成を化学平衡法で測定した。実線が、二液相共存組成、黒丸が液相組成、白丸が二固相飽和の液相を示す。数%の MgO の添加で二液相共存領域は消失する。また MgO による CaF₂ の置換により SiO₂ の溶解度が上昇するのがわかる。

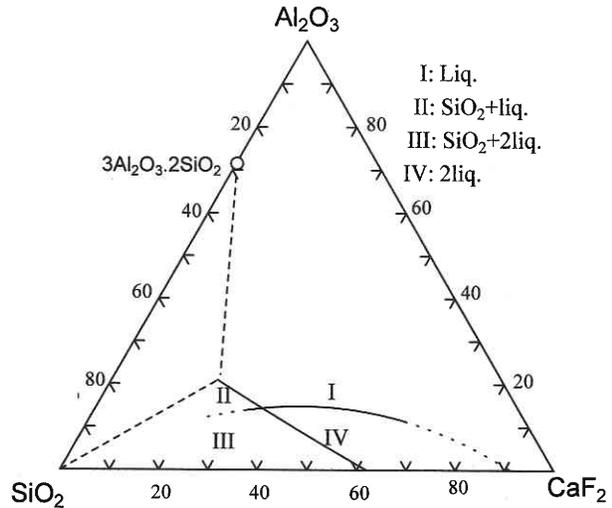


図 2 1673 K における Al₂O₃-CaF₂-SiO₂ 系相平衡図

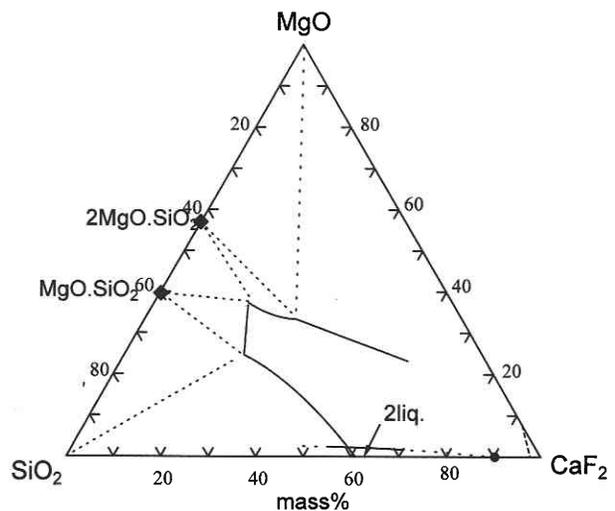


図 3 1673 K における CaF₂-MgO-SiO₂ 系相平衡図

3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系

実験方法

3.1 に述べた化学平衡法により測定を行った。

モリブデンるつば若しくは鉄るつばを用い、それぞれ Ar, CO/CO_2 雰囲気下で試料を平衡させた。FeO・ Al_2O_3 飽和組成では、あらかじめ Al_2O_3 , Fe_2O_3 , 電解鉄を化学量論比に混合し加圧成形の後焼成した酸化物固相と平衡させた。平衡後の試料は急冷凝固し、比重により分離した二液相を各相に分離し、それぞれの相に対して化学分析を行い、組成を決定した。

結果および考察

1723 K と 1673 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系相平衡図を図 4, 5 に示す。

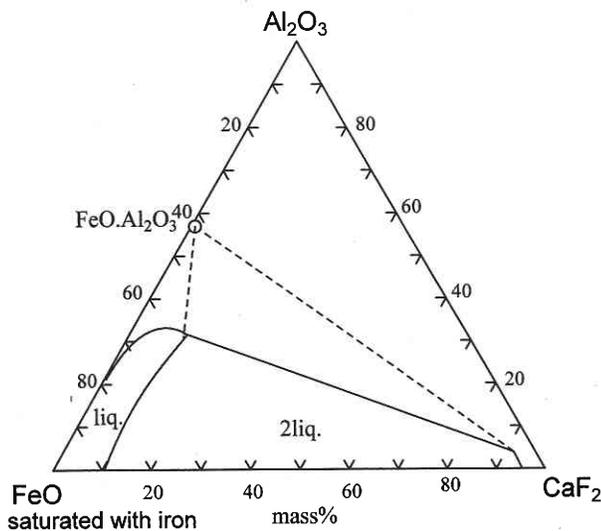


図 4 1723 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系相平衡図

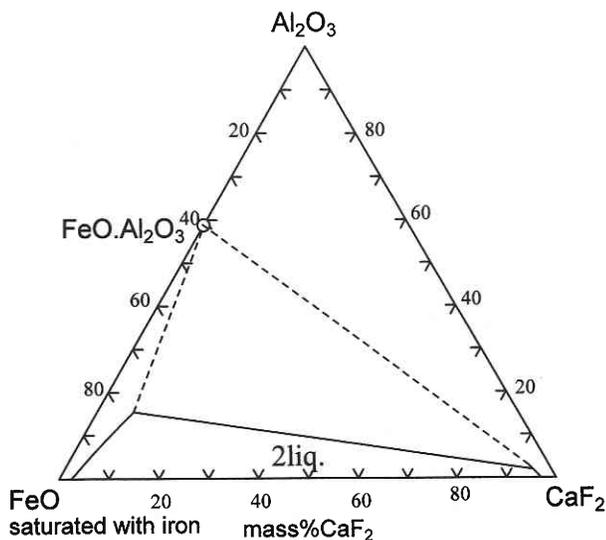


図 5 1673 K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系相平衡図

両相平衡図中、広い範囲で $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び二液相共存領域が存在する。 Al_2O_3 と FeO の置換に伴いほとんど二液相共存領域は縮小しない。高 Al_2O_3 領域では $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 固相が飽和となる。

液相は FeF_2 , CaO 側に分離することから図 4, 5 内では三相共存が広い領域にわたって存在する。

3.3 $\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系融体の調査

CaF_2 使用量減量のために、添加するフラックス量を減らすことで、発生するスラグ量及び使用 CaF_2 総量を低減する事が効果的であると考えられる。脱りんは溶銑予備処理の主目的の一つである。少量のフラックスで脱りんを行う場合脱りんフラックスを高精錬能化するに従いスラグ中にりんを濃縮させる必要がある。高りん濃度融体の熱力学的性質を明らかにすることが必要である。

P_2O_5 を含むふっ化物酸化物系の相平衡図の報告は少なく、 $\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系では $\text{CaF}_2\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 疑二元系²⁾ 上に限られる。スラグ最小化のための指針を得るための情報は十分でない。本項では $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 系に 20% 程度までりん酸が濃縮した際の相平衡図と、りん酸の濃縮したフラックスの脱りん性能を推定する目的で液相線上のりん酸活量を測定した。

実験方法

CaO , $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaF}_2\cdot 9\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ 飽和液相線は化学平衡法で、 CaF_2 飽和液相線はホットフィラメント法により測定した。

化学平衡法を用いた液相線測定では、組成に秤量混合した CaF_2 , CaO , $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, P_2O_5 と平衡酸化物固相とをニッケルるつば内、1623 K, CO/CO_2 雰囲気下で平衡させた。平衡酸化物はあらかじめ、所定の組成に秤量混合した上記の試薬を加圧成形、焼成し作成した。平衡時間は予備実験により 6 時間とした。実験後の試料は炉から取り出した直後に Ar 気流下で急冷し固相と融体を分離し融体部分に対して化学分析を行い組成を決定した。

ホットフィラメント法では $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系と同様に、 CaF_2 の飽和領域の様々な組成に対し液相線温度を測定し、等温液相線を測定した。

P_2O_5 活量測定では、上記の混合試薬と酸化物固相と Ag をるつば内、1623 K で 6 時間で保持し平衡させた。るつばは CO/CO_2 雰囲気下ではニッケルるつばを、 CO 雰囲気下では炭素るつばを用いた。

平衡後の試料は Ar 気流下で急冷し、Ag 中のりん濃度と液相の組成を定量した。

結果および考察

1623 K における $\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系相平衡図を図 6 に示す。黒丸が液相組成を示し、白丸が二固相平衡の液相を示す。

P_2O_5 の少量の添加により CaO の溶解度は上昇する。最

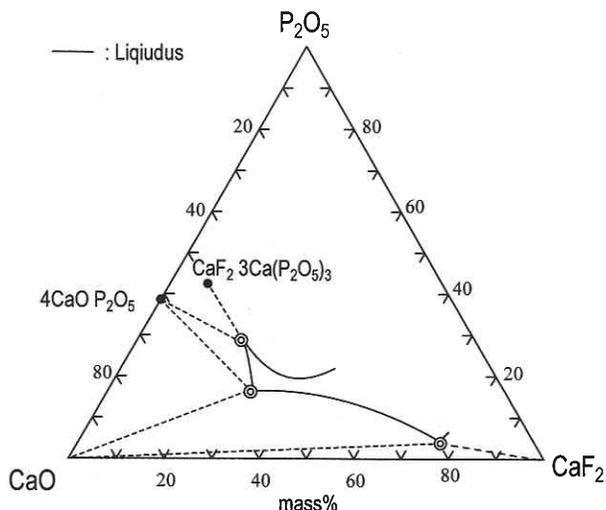


図 6 1623 K における CaF₂-CaO-P₂O₅ 系相平衡図

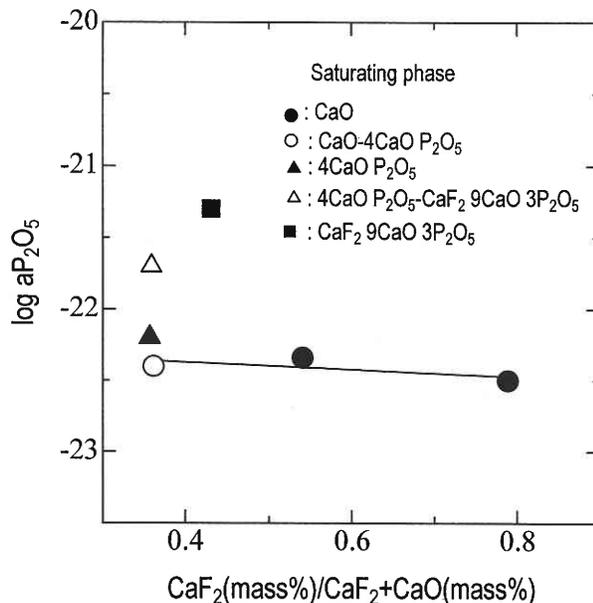


図 7 1623 K における CaF₂-CaO-P₂O₅ 系融体中のりん酸活量

大の CaO の溶解度は CaO-4 CaO · P₂O₅ 飽和液相での 53.7 mass % である。CaO 飽和線とホットフィラメント法で得られた CaF₂ 飽和線の外挿から CaO-CaF₂ 両相飽和液相組成はおよそ 80 mass % CaF₂-16 % CaO-4 % P₂O₅ である。

スラグと Ag 間のりんの分配から以下のようにりん酸活量が導出出来る。

Ag 中へのりんの溶解の自由エネルギー変化は 1, 2 式で表される

$$\frac{1}{2}P_2(g) = P(\text{mass \%})_{\text{inAg}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G = -20,500 + 0.53 T \quad \text{J/mol}^{(3)} \dots\dots\dots (2)$$

$$K = \frac{f_P \cdot [\text{mass\%P}]}{P_{P_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (3)$$

3 式の平衡定数から Ag 中のりん濃度とりん分圧の関係は

$$P_{P_2}^{1/2} = 0.233 \cdot [\%P] \quad \text{at 1623K} \dots\dots\dots (4)$$

である。

酸素分圧は気相条件により規定できる。りん酸の生成反応のエネルギー変化とりん分圧と酸素分圧からりん酸活量 (aP₂O₅) を求めることができる。

1623 K における CaF₂-CaO-P₂O₅ 系融体中のりん酸の活量を図 7 に示す。それぞれの点は図 5 中に示された相の飽和の液相組成を示す。P₂O₅ 濃度の上昇と共に P₂O₅ 活量は上昇するが、CaO 飽和液相線上では活量変化が小さい。

実操業では CaF₂/CaO+CaF₂ は数%程度であり、組成は図 5 中では CaO 飽和の固液共存領域内に相当する。CaO, 4 CaO · P₂O₅, 液相の三相共存領域まで P₂O₅ が濃縮すると活量は急激に増加する。従って効果的に脱りんを出来るスラグ組成は、CaO, 4 CaO · P₂O₅ 両相飽和液相と CaO の共役線上の組成である。

4. 産業廃棄物からのふっ素拡散防止策の検討

製鉄業から発生する産業廃棄物中のふっ素の環境への拡散を減少するための方法として図 8 に示す概念のプロセスの開発が有効であると考えられる。

脱珪処理を終えた溶銑に対して溶銑予備処理が施される。溶銑予備処理では CaO を主体とした高塩基性フラックスを用いてりん、硫黄の除去を行う。その際 CaO の反応性を向上させるための添加剤として CaF₂ を用いる。

- ・ふっ化物含有量の高い溶銑予備処理フラックス中の CaF₂ を他の酸化物等で代替し、フラックス中 CaF₂ の割合の減少をはかる。またフラックスの高精錬能化することで、フラックス量自体の低減をはかる。
- ・溶銑予備処理で生じるふっ化物酸化物スラグを高温プロセスにおける相平衡を利用し分離を行い、ふっ化物濃縮相はフラックス添加剤、資源として再利用する。酸化物濃縮相は、ふっ素難溶化合物析出によるふっ素の固定を行い、再利用する。

溶銑予備処理フラックス内のふっ化物の代替

ふっ化物を他の物質で代替する際、必要な要素として、低融点と低粘性の確保があげられる。ここでは融点の観点

からフラックス添加剤としての CaF_2 の代替について考察する。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$ 系の両系において、 Al_2O_3 , MgO による CaF_2 の置換により、それぞれ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和となるまで SiO_2 の溶解度上昇が観察された。従って、同一 SiO_2 濃度において 50% までの CaF_2 を Al_2O_3 , MgO で置換することにより液相線温度が降下する。融点の確保の面ではこれらの酸化物の添加剤としての使用は有効である。

図 6 は CaF_2 を P_2O_5 で置換すると $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaF}_2 = 0 \sim 0.5$ において CaO の溶解度が上昇することを示している。このように溶銑から除去した不純物成分の積極的濃縮によりフラックスの滓化性向上を計れる可能性がある。

以上より CaO 飽和液相線温度の低下のためには、多種の酸化物添加、不純物の吸収によるフラックスの多元系化が有効である。転炉スラグの CaO 成分を溶銑予備処理で再利用することが可能であるとされている。 CaO , FeO に加え転炉スラグを一部 CaO の代替として用いる。転炉スラグは CaO を高濃度に含有するとともに他の酸化物、不純物成分も含むため、カスケード利用のみならずフラックス添加剤の置換剤としても有効であると考えられる。

フラックス量の最小化

生成スラグの最小化のためには、高精錬能化と CaO の滓化の促進が必要である。

$\text{CaF}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系の相平衡図と P_2O_5 の活量から P_2O_5 活量は CaO 飽和線上では低く保たれたままほとんど変化せず、 $\text{CaO-4CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 両相飽和液相で P_2O_5 の吸収能が最大になることが分かった。従って、 P_2O_5 を吸収した際に $\text{CaO-4CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 両相飽和液相となる CaF_2/CaO 比のフラックスが望ましい。 1623 K において脱りん処理を行う際は $\text{CaF}_2/\text{CaO} = 1 : 2$ 程度に相当する。

ふっ化物酸化物系スラグからのふっ化物分離回収

図 9 は 20 g の 50 mass % CaF_2 -50 mass % FeO を外形 18 mm の Al_2O_3 のつぼ内、 Ar 雰囲気、 1723 K 条件下で 30 分保持後 Ar 気流を用い急冷した試料である。図 3, 4 から試料組成において 1723 K では不混和を起こすことが分かる。

図中、 Al_2O_3 のつぼ内の白色の試料上部に CaF_2 を主とする相、試料下部に黒色の FeO を主とする相に分離した。つぼの溶出により FeO 相には約 2 mass % の Al_2O_3 を含んでいる。冷却に伴う体積収縮により、ふっ化物相と酸化物相の界面、酸化物相の中央に空孔が生成した。

両相の分離は容易で、冷却後の時点で両相が分離していた。またふっ化物相は冷却に伴い相内複数の相を生成するため、加圧により容易に脆性破壊を起こす。 FeO 相は比較的硬く容易に粉化しない。常温での CaF_2 の比重 3.18 g/cm^3 に対し酸化鉄 (Fe_2O_3) は 5.24 g/cm^3 であり、機械的粉碎後の比重選鉱は容易であると考えられる。

一方、 $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系は二元系では広い温度、組成域で不混和を示すが、 Al_2O_3 , MgO を少量添加する事により不混和領域が大きく減少する。このことから実際のスラグのような複雑系では不混和を利用した二相の分離は現実的ではなく、低温において固相析出を利用した分離を検討する必要がある。

$\text{CaF}_2\text{-FeO}$ 系では Al_2O_3 の添加によって大きく二液相共存領域を減少することはない。また二液相の比重が異なるため、迅速にふっ化物相に分離する事がわかった。 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が二液相と共存し、温度の低下により三相共存領域は広がる。図 4, 5 を比較すると Al_2O_3 のある程度含有する二液相では、冷却により主に酸化物側の液相から $\text{FeO} \cdot$

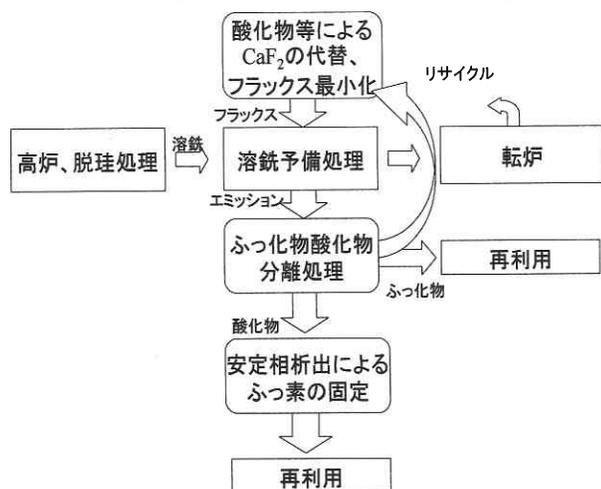


図 8 製鉄業におけるふっ素拡散防止策の概念図

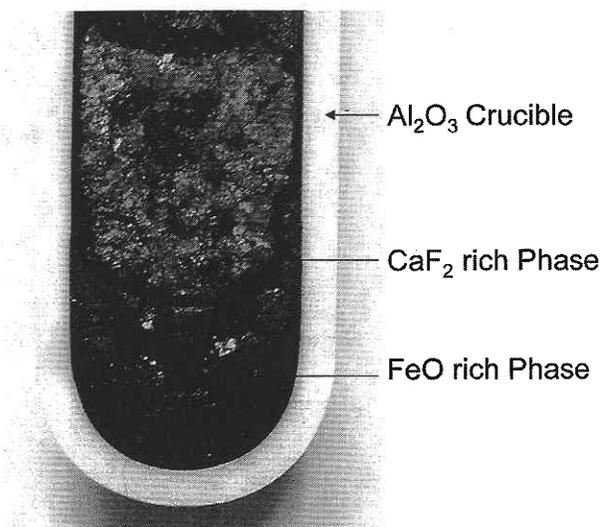


図 9 $\text{CaF}_2\text{-FeO}$ 融体急冷試料の断面

Al_2O_3 が析出するがふっ化物相の組成はほとんど変化しないことが分かる。従って、 CaF_2 - CaO - FeO 系のような単純系に対して、 Al_2O_3 の添加をした上での二液相共存を利用したふっ化物相-酸化物相の分離は有望である。

効率的なふっ素エミッション減量のために

1673 Kからの急冷による Al_2O_3 - CaF_2 - FeO 系からの CaF_2 の分離を考える。(図5)不混和領域内の組成の試料は CaF_2 と FeO 富化相に分離し、 CaF_2 富化相として95 mass %以上の CaF_2 を含む相と、ふっ素濃度4 mass %以下の FeO 富化相に分離することが出来ると考えられる。しかし CaO 等の化合物が含まれるに従い不混和領域が減少するため、実際の廃棄スラグの分離性は低下する。また、不混和による分離では、酸化物からの完全なふっ素の分離は困難である。

一方酸化物での CaF_2 置換による、ふっ素のインプット量の減量は可能である。実際には粘性、精錬能を考慮する必要があるが、融点の観点から Al_2O_3 、 MgO による CaF_2 の代替によりふっ素の使用量を50 mass %程度削減することが出来る。

結 論

本稿の研究より、製鉄業からのふっ素エミッションを低減するために以下の方法が提案できる。

- ・添加剤として用いるふっ化物を Al_2O_3 、 MgO 、りん酸濃度を調整することで代替する。
- ・ CaF_2 - FeO 系の不混和を利用し、エミッションからのふっ素を回収する。

(2001年1月19日受理)

参 考 文 献

- 1) L.H.Hillert: Acta Polytech. Scand., Chemistry Including Metallurgy, Series No. 90, 1970.
- 2) J.Berak and I.Tomczak-Dudyma: Roczn. Chem., vol. 46, 1972, p. 2157.
- 3) A.Tagaya, F. Tsukihashi and N. Sano: Trans. ISS, 1991, p.63.