

製鉄等高温プロセス内循環物質制御のためのハロゲン、亜鉛、鉛の高温挙動解明

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 葛西栄輝
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 助手 林 直人
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所技術職員 照井敏勝

1. 緒言

一貫製鉄所においては、製鉄から圧延までの種々のプロセスにおいて、ダスト、スラッジ、スラリーなどと呼ばれる粉状（あるいは泥状）の副生物が発生する。これらには、その循環使用や処理の過程で製鉄プロセス操業や環境保全に悪影響を与える物質が含まれる場合がある。特に、亜鉛などの金属や塩素を中心としたハロゲンは、副生物の循環使用や排ガス組成制御などを困難にする元素と位置づけられている。これらは、スクラップや廃プラスチックなどのリサイクル原料の製鉄有効利用が進むほど流入量が増加し、環境排出対策が進むほど系内での滞留割合が増加するため、循環・濃縮の影響が顕在化する傾向にある。例えば、高温における重金属類とハロゲン物質が共存する場合、ダイオキシン類に代表される難分解性有機汚染物質 (POPs)

の生成を促進することが知られており、焼結プロセスでは図1のように、高炉灰や他の副生物の他に自身の排ガス集塵ダストをリサイクル利用することにより、結果的に塩素を循環・濃縮することになる。

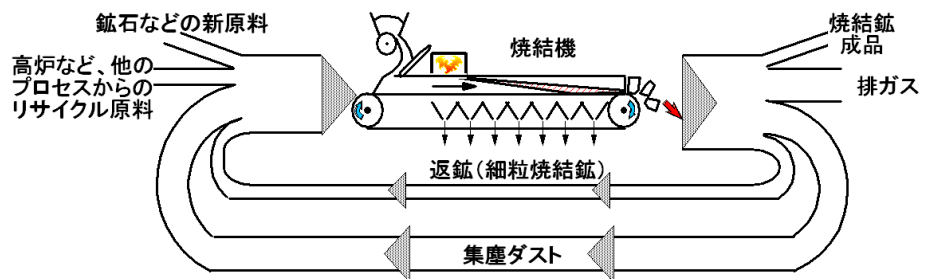


図.1 集塵ダストリサイクル使用による焼結過程の塩素の循環・濃縮
(各帯の太さは、塩素量をイメージしている)

これより、最近の製鉄所ではそれぞれ独自のダスト等の新規専用処理設備を備えるようになってきた。これは、製鉄所内で循環・濃縮する傾向にある半揮発性元素の低濃度化に大きく貢献し、製鉄プロセス内の廃棄物発生量極小化にも貢献している。しかし、一方では所用エネルギー減少や処理時間短縮などの更なる効率化や、製鉄所外起源の新たな処理廃棄物への対応自由度増加や、処理産物の組成制御技術の向上が必要と考えられる。このような技術向上を達成するには、ダスト処理プロセス内での亜鉛や塩素の挙動把握が不可欠である。しかしながら、多成分系組成の製鉄ダスト類からのこれらの元素の揮発（揮散）を定量的に検討するための基礎データは極めて不十分であり、一部、状態図や塩素キャパシティデータの整備が進行しているにすぎない。中でも飽和蒸気圧については、物質の揮発の機動力を規定するために最も重要なデータベースと位置づけられるが、信頼できるものは現在ほとんど皆無である。

本研究では、製鉄ダスト（および関連フラックス添加などを考慮した）組成を模擬した試

料を用いて、種々の温度、雰囲気条件での、亜鉛化合物、塩素化合物の見掛け飽和蒸気圧および揮発速度の測定を行った。特に、飽和蒸気圧の測定には、本研究室で設計・試作した高温 Knudsen-Cell を用いる直接法による装置を使用した。

2. 溶融スラグ中の亜鉛および塩化亜鉛の飽和蒸気圧

設計・試作した高温 Knudsen Cell 法に基づく飽和蒸気圧測定装置および白金製 Knudsen Cell を使用して溶融スラグ中の亜鉛および亜鉛化合物の見掛け飽和蒸気圧を測定した。本装置で用いる Knudsen Cell は縁付の皿型に整形した白金製容器 2 個を合わせて冷間圧着したものである。上部の中央部には小孔（直径 0.07mm, 0.13mm, 0.2mm, 0.3mm の 4 レベル）があり、スラグ試料から揮発した蒸気はその穴を通じて容器外部へと拡散する。容器は白金線で精密天秤（精度 0.01mg）から吊るされており、容器の重量を連続的に測定することが可能である。

2. 1 スラグ+ZnO 系

表 1 各スラグ試料の化学組成 (mass%)

Slag	CaO	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Basicity
F-slag	7.60	51.56	26.25	9.66	4.93	5.94	0.29
S-slag	17.87	17.80	44.19	15.19	4.95	1.30	0.40
C-slag	21.27	13.96	31.91	28.20	4.66	0.55	0.67

FeO 濃度および塩基度 (CaO/SiO₂) の影響を調査するため、表 1 に示す F, C, S の 3 つの組成を持つスラグを調製し、さらに ZnO 試薬を 5~20 mass% 添加したものを試料とした。これらのスラグ組成は、FeO-CaO-SiO₂ 組成において比較的低温で溶融する Olivine 系領域において、1150°C の液相線付近を選択し、さらに実スラグ組成を考慮して全ての組成で Al₂O₃ を 5 mass% 添加したものである。塩化物を添加しない場合の主な蒸気種は金属 Zn であり、これは、FeO による ZnO の還元に起因するものとみなすことができる。

(1) 温度依存性

図 2 に ZnO 添加量が 10 mass% の場合についての温度依存性をまとめる。C および S スラグでは温度上昇と共に Zn の蒸気圧が上昇するが、F スラグではほとんど変化しない。これは、以下の理由によるものと考えている。

本実験では測定値の安定性を確保するために、真空加熱中にほとんど組成変化のない 800°C において、長時間保持を行い、反応管内および重量測定系を安定させたのち、30 min 間で設定保持温度まで昇温し、保持温度に到達直後から 10 min の試料重量減少量を平均化して代表

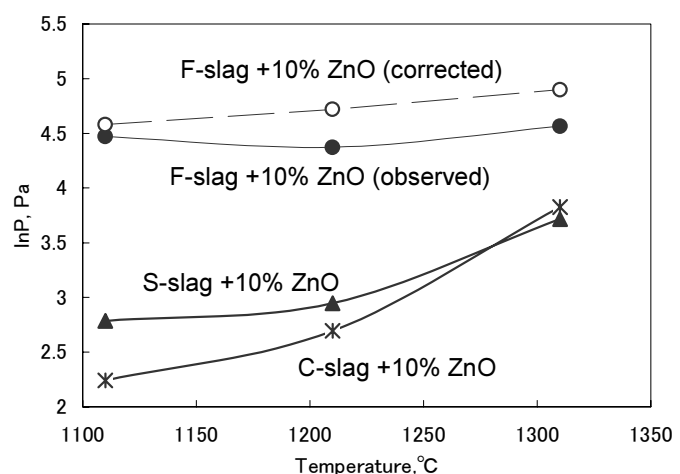


図 2 各スラグ試料の見掛け飽和蒸気圧の温度依存性

値とした。しかしながら、F スラグにおいては昇温期間において重量減少が観察され、Zn が揮発する。このような試料重量減少は、Zn の飽和蒸気圧が比較的小さい C および S スラグでも観察されるが、F スラグと比較するとオーダー的に小さく、無視できると考えられる量である。したがって、F スラグの場合のみ、Zn の事前揮発の影響を考慮する必要がある。Zn の事前揮発を考慮して補正した F スラグにおける Zn の蒸気圧を図 2 に破線で示す。F スラグにおいても温度上昇に伴う蒸気圧の上昇が認められるが、C および S スラグにおいて認められる温度依存性より小さく、FeO 濃度の小さなスラグにおいてより温度上昇の効果が大きいことを示唆する。

(2) スラグ中 ZnO 濃度の影響

図 3 に 1210°C において、それぞれのスラグについて測定された Zn 蒸気圧とスラグ中 ZnO 濃度の関係を示す。全体的には、いずれのスラグでも、ZnO 濃度上昇により Zn の蒸気圧が増加する傾向が認められるが、C および S スラグでは、ZnO が 10 mass% 程度以上で影響が顕著でなくなる。

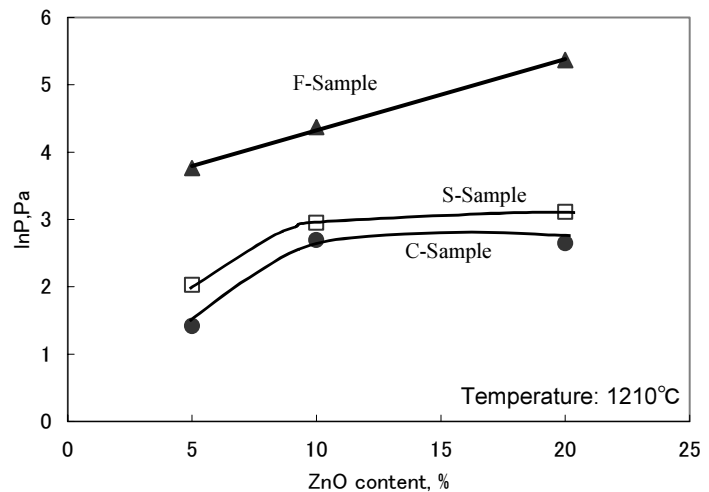


図3 各スラグ試料中のZnO濃度と見かけ飽和蒸気圧の関係

(3) スラグ組成の影響

以下、スラグの塩基度および FeO 濃度の影響を検討する。特に、 Fe^+ および Fe^{2+} の濃度比は ZnO に対する還元能に大きな影響を及ぼすため、保持温度 1210°C、ZnO 10 mass% の条件でさらに測定を継続した。

i) 塩基度の影響

図 4 に FeO 濃度を 54.4 および 39.1 mass% に調製した試料の Zn 蒸気圧の結果を示す。塩基度上昇と共に Zn の蒸気圧は増加するが、塩基度 0.4 程度から影響が小さくなる傾向が認められる。

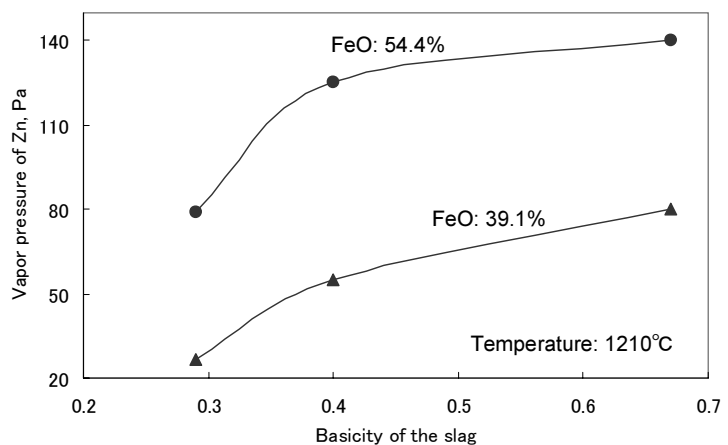


図4 スラグ試料の塩基度と見かけ飽和蒸気圧の関係

ii) FeO 濃度および Fe^+/Fe^{2+} の影響

図 5 に Zn の蒸気圧に対するスラグ中 FeO 濃度の影響をまとめて示す。図中の括弧内の数値は (塩基度, Fe^{2+}/Fe^{3+}) を表す。塩基度が 0.40、0.67 の場合は両者にほぼ直線関係が認められ、相関式は以下のように表される。

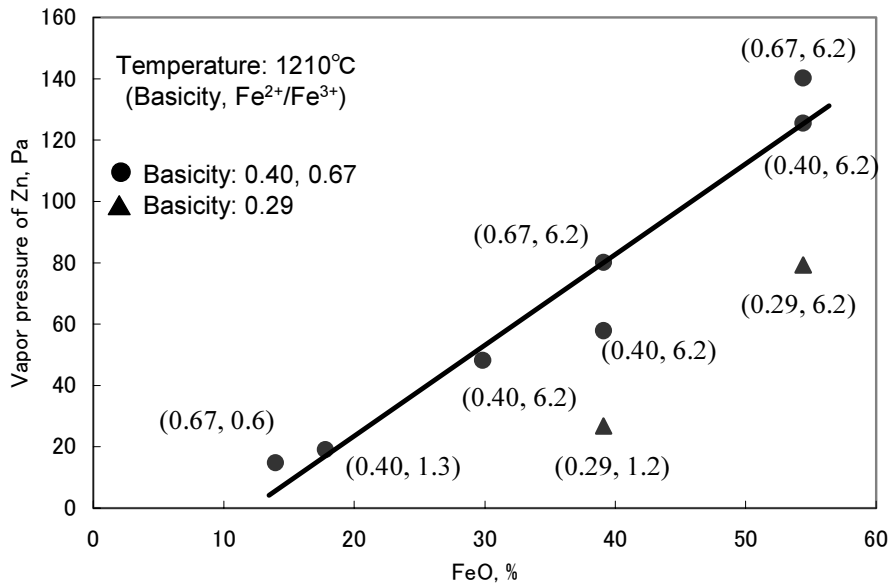


図5 スラグ試料中FeO濃度と見かけ飽和蒸気圧の関係

$$P_{Zn} = 2.96FeO\% - 35.67 \quad R^2 = 0.9427$$

以上のように、Znの蒸気圧に与える影響としては、まず、FeO濃度が主であり、次いで塩基度であり、Fe⁺/Fe²⁺の影響は相対的に小さいと考えられる。

2. 2 スラグ+ZnO+CaCl₂系

塩化物を含むスラグの見かけの飽和蒸気圧を測定するため、上述したF、C、SスラグにZnOおよびCaCl₂各試薬を添加したF'、C'、S'試料を調製した。CaCl₂の添加により、700~800°Cで蒸気圧の大幅な上昇が認められ、本測定系の制限条件を考慮すると、スラグの熔融状態での測定は不可能と判断される。したがって、測定温度は700、740、770°Cの3水準とした。

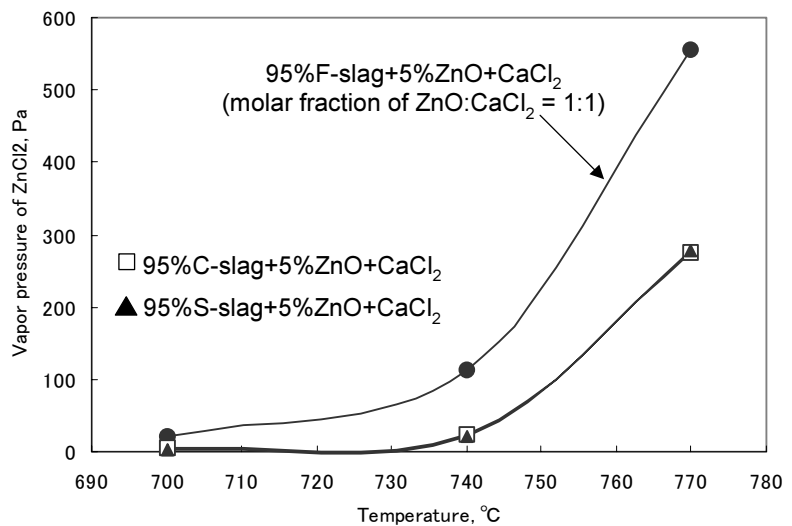


図6 CaCl₂添加スラグの見かけ飽和蒸気圧の温度依存性

また、この場合の主な蒸気種は金属ZnCl₂と考えられる。

図6に蒸気圧の温度依存性を示す。いずれのスラグでも740°C付近から急激な増加を示す。これらのデータのArrheniusプロットは以下のような直線関係を示す。

$$\text{For F sample: } \ln P = -47.17 \times 1000/T + 51.45 \quad R^2 = 0.99$$

$$\text{For C sample: } \ln P = -56.05 \times 1000 / T + 59.04 \quad R^2 = 0.95$$

$$\text{For S sample: } \ln P = -71.53 \times 1000 / T + 74.08 \quad R^2 = 0.99$$

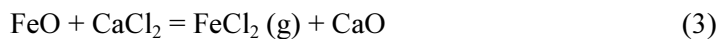
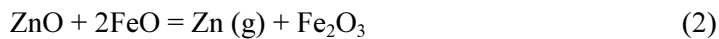
3. 熔融スラグからの亜鉛および塩化亜鉛の揮発挙動

流通型の揮発速度測定装置を使用して、熔融スラグからの亜鉛および塩化亜鉛の揮発に関する実験的検討を行った。試料は F、C、S の各スラグに ZnO、CaCl₂、鉄粉などを添加して調製した。初期試料重量は 3 g 一定とした。

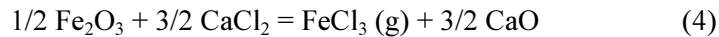
3. 1 スラグ + ZnO + CaCl₂ 系

(1) 生成する蒸気種に関する検討

本系で生成する主な蒸気種は ZnCl₂、Zn、FeCl₂ と考えられ、それらの生成に関する総括反応式は以下のように書くことができる。



FeCl₃ の低温における飽和蒸気圧もかなり高いが、本実験条件を考慮した熱力学的な検討では、ほとんど生成しない結果が得られる。FeCl₃ ガスの生成反応式は以下のように表される。



また、塩素ポテンシャルが極めて大きいなどの限られた条件以外では FeCl₃ の生成は困難である。

(2) 生成蒸気種の温度依存性

F スラグを試料とした場合に得られた初期試料中の Zn、Fe の揮発形態割合の温度依存性を

図 7 に示す。低温では ZnCl₂ としての揮発が優勢であるが、温度が上昇するにつれて Zn としての揮発割合が顕著に増加する。FeCl₂ の割合も温度上昇によって多少増加するが、1280°C 程度でも 10% 程度である。

一方、C、S スラグでは図 8 に示すように、1200°C 以下での主たる蒸気種は ZnCl₂ であり、Zn としての揮発は

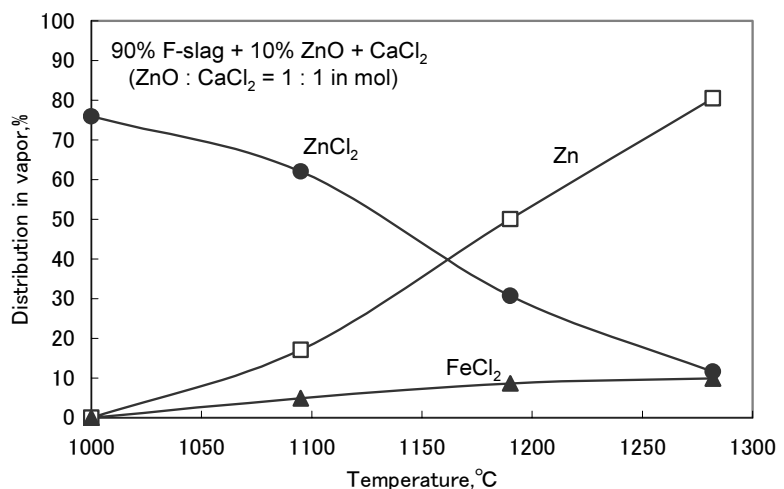


図7 試料中のZn, Feの揮発形態割合の温度依存性

1200°C程度以上に限られる。

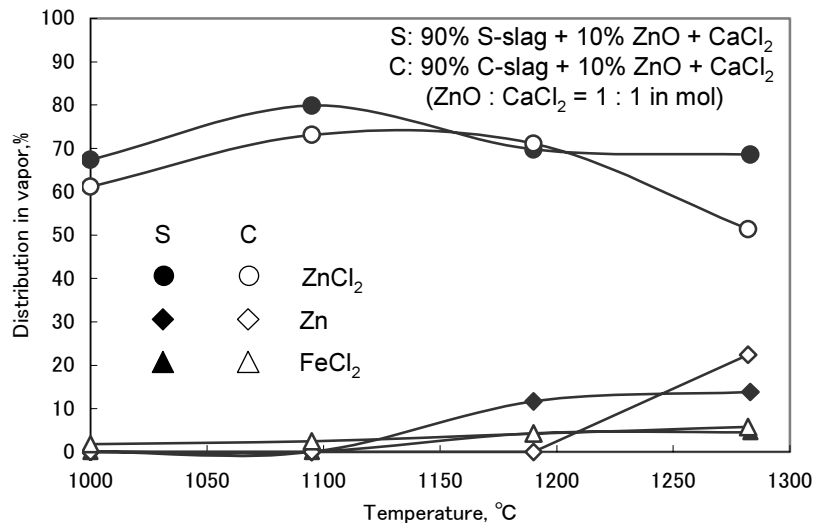


図8 試料中のZn, Feの揮発形態割合の温度依存性(S, Cスラグ)

(3) 高温保持時間の影響

保持温度 1195°Cに到達後からのそれぞれの試料の重量減少量変化を図9に示す。いずれの試料でも高温保持時間が長くなれば揮発量が増加し、その後変化が小さくなる傾向を示す。図10, 11にはFスラグ、CおよびSスラグを使用した場合の揮発形態割合に対する高温保持時間の影響をそれぞれ示す。Fスラグにおける変化が特に顕著であり、高温保持時間の増加と共にZnCl₂による揮発が急激に減少してZnによる揮発が優勢になる。これは、ZnCl₂による揮発(反応(1))に比較して、Znによる揮発(反応(2))が高温で長時間継続することを示唆している。反応(2)による揮発が顕著でないCおよびSスラグではその減少が現れにくいものと

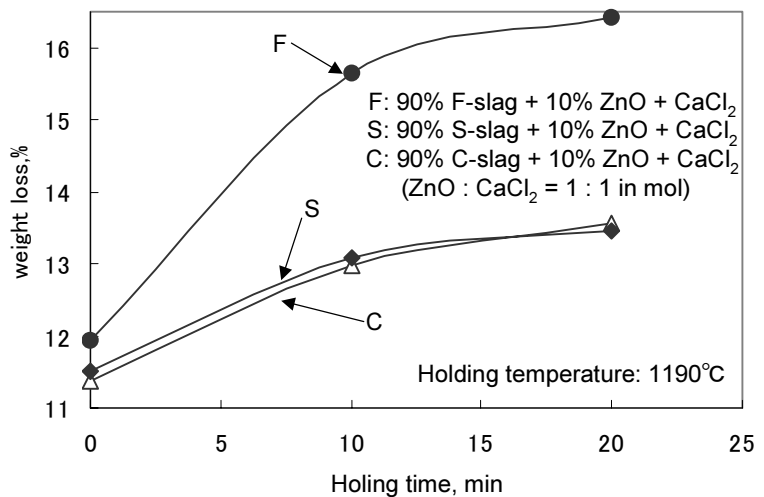


図9 トータル揮発減量に与える高温保持時間の影響

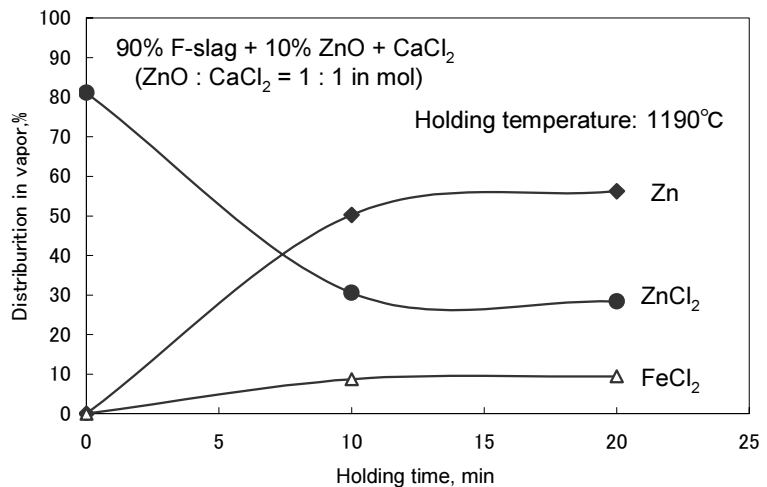


図10 Fスラグ試料中での揮発形態割合に対する高温保持時間の影響

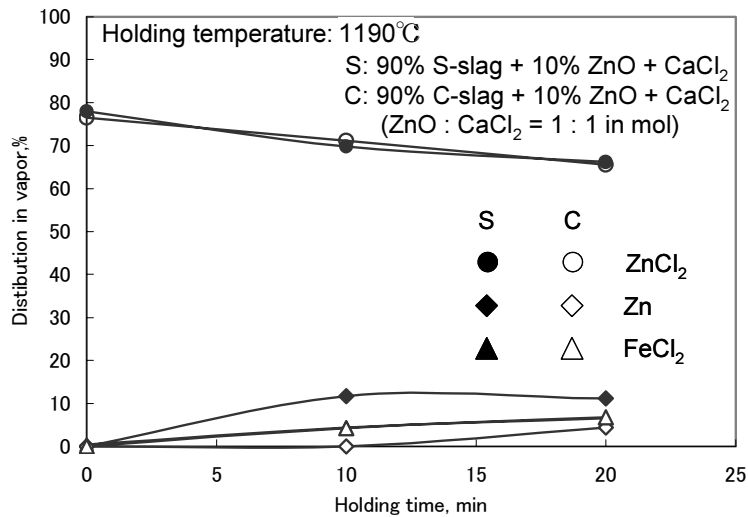


図11 S, Cスラグ試料中での揮発形態割合に対する高温保持時間の影響

考えられる。

(4) ZnO : CaCl₂比の影響

ZnO : CaCl₂ (モル比) を 1:1 からさらに 1:2、1:3 に変化させた検討を行った。

図12に、保持温度 1190°C で保持時間 10 min の間に揮発した亜鉛の揮発率を、ZnO : CaCl₂ が 1:1 の場合に得られた値と共に比較する。全てのスラグにおいて、ZnO : CaCl₂ が 1:1 から 1:2 への変化で亜鉛の揮発率は上昇するが、さらに 1:3 へ変化した場合の影響は顕著ではない。

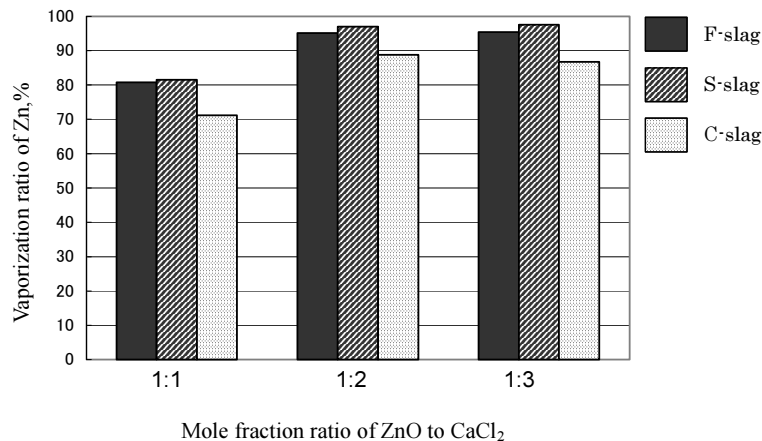


図12 各スラグ試料での亜鉛の揮発率に対するZnOとCaCl₂比の影響

3. 2 スラグ+ZnO+CaCl₂+炭素系

添加する ZnO と CaCl₂ のモル比を 1 : 1 に固定し、炭素源としてはグラファイト粉末試薬を用いた。

図13よりグラファイト粉添加量を増加させると、亜鉛の揮発率は顕著に上昇する。スラグ中 Fe₂O₃ の炭素還元により FeO 濃度が上昇し、これによる ZnO の還元の進行に起因するものと考えられる。図14からは、グラファイト粉を添加すると鉄の揮発量が大きく減少することがわかる。

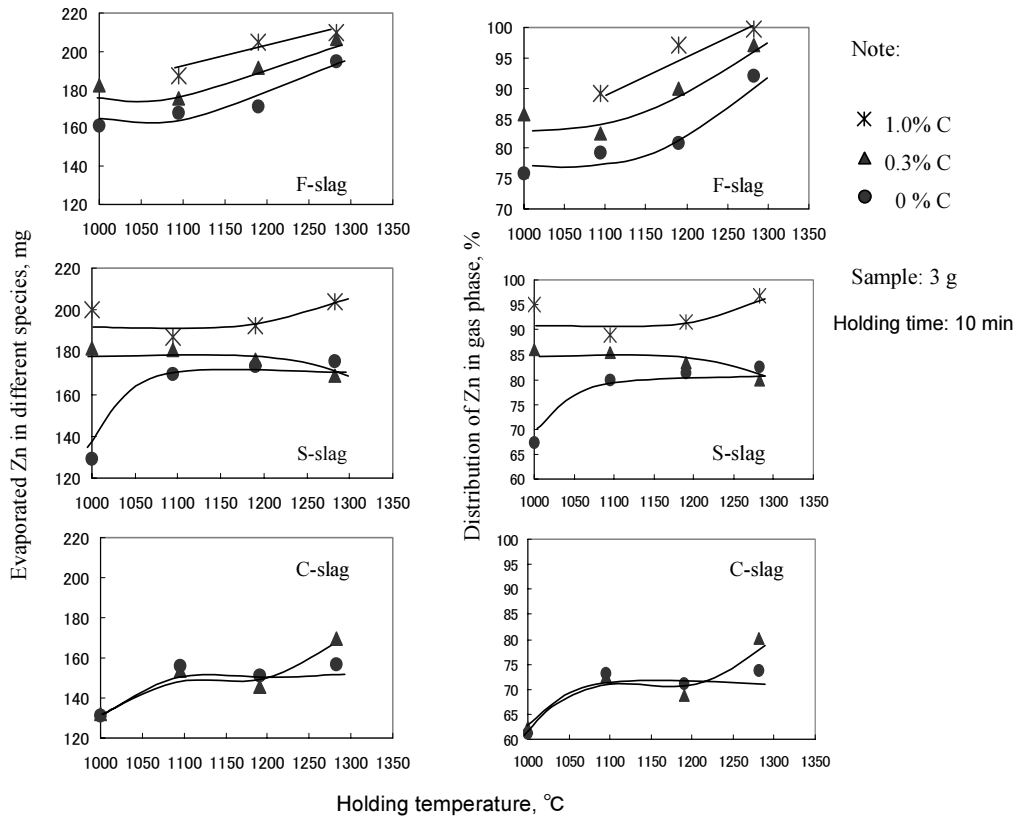


図13 各スラグ試料での亜鉛の揮発量・率に及ぼす保持温度の影響

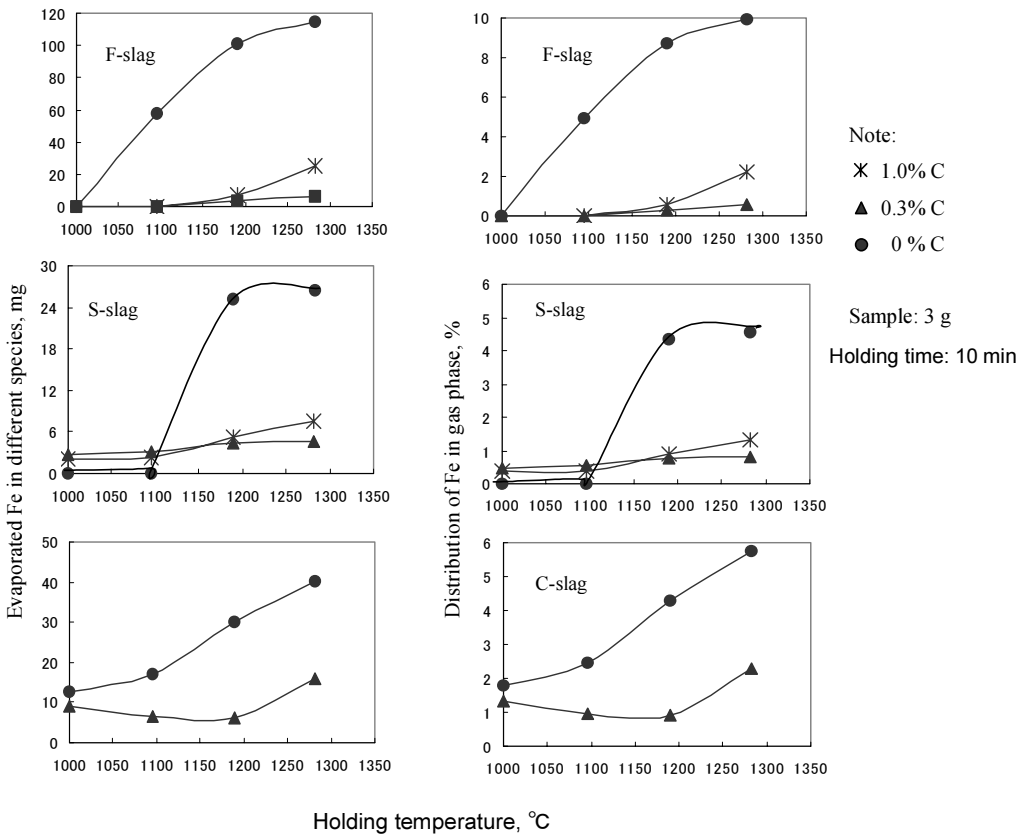


図14 Feの揮発量・率に及ぼす保持温度の影響

4. 今後の課題

以上、製鉄ダスト（および関連フラックス添加などを考慮した）組成を模擬した試料を用いて、種々の温度、雰囲気条件での亜鉛および鉄成分の揮発挙動を、種々の温度、雰囲気条件で検討した。具体的には、設計・試作した高温 Knudsen-Cell を用いる直接法によって、亜鉛化合物の見掛け飽和蒸気圧の測定、およびガス流通下での重量法による揮発速度の測定を行った。

塩素成分の添加は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の低いスラグ、すなわち酸化性のスラグにおいて顕著な影響を示し、低温での亜鉛成分の揮発を促進する。この場合、温度依存性はあまり大きくない。一方、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が高い還元性スラグでは、低温で ZnCl_2 としての揮発が進むものの、 1200°C 程度以上では還元により生成した金属 Zn による揮発が進行する。酸化性スラグに比較して温度が及ぼす影響は大きい。さらに、スラグへの炭素成分の添加は亜鉛の揮発を促進する効果が高く、逆に鉄成分の揮発を抑制する効果を持つ。

製錬ダスト類の高効率リサイクルプロセスの確立のためには、さらに、鉛、カドミウムなどの挙動把握と鉄成分の揮発抑制に関する検討が必要である。