



|                     |                                                                                               |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | 環境に配慮した高炭素溶鉄からの脱珪、脱リンおよび脱銅精錬に関する研究                                                            |
| Author(s)           | 内田, 祐一                                                                                        |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                         |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                        |
| Dissertation Number | 乙第6919号                                                                                       |
| Issue Date          | 2014-03-25                                                                                    |
| DOI                 | <a href="https://doi.org/10.14943/doctoral.r6919">https://doi.org/10.14943/doctoral.r6919</a> |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/55606">https://hdl.handle.net/2115/55606</a>             |
| Type                | doctoral thesis                                                                               |
| File Information    | Yu-ichi_Uchida.pdf                                                                            |



環境に配慮した高炭素溶鉄からの  
脱珪、脱リンおよび脱銅精錬に関する研究

平成26年3月

内 田 祐 一

# 「環境に配慮した高炭素溶鉄からの脱珪、脱リンおよび脱銅精錬に関する研究」

|         |                                                                                                                                                                 |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 章     | 緒言                                                                                                                                                              | 1  |
| 1. 1    | 鉄鋼精錬プロセスの推移                                                                                                                                                     |    |
| 1. 2    | 溶銑からの脱リン                                                                                                                                                        |    |
| 1. 3    | 溶銑からの脱珪                                                                                                                                                         |    |
| 1. 4    | 溶銑からの脱銅                                                                                                                                                         |    |
| 1. 5    | 本論文の構成                                                                                                                                                          |    |
|         | 参考文献                                                                                                                                                            |    |
| 2 章     | [CaO - SiO <sub>2</sub> - Fe <sub>x</sub> O] 3 元系及び [CaO - SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Fe <sub>x</sub> O] 4 元系スラグの Fe <sub>x</sub> O 活量 | 27 |
| 2. 1    | 緒言                                                                                                                                                              |    |
| 2. 2    | 実験方法                                                                                                                                                            |    |
| 2. 2. 1 | 実験原理                                                                                                                                                            |    |
| 2. 2. 2 | 実験装置                                                                                                                                                            |    |
| 2. 2. 3 | 実験用試料の合成                                                                                                                                                        |    |
| 2. 2. 4 | 実験操作                                                                                                                                                            |    |
| 2. 3    | 実験結果                                                                                                                                                            |    |
| 2. 3. 1 | 起電力測定                                                                                                                                                           |    |
| 2. 3. 2 | EPMA 測定                                                                                                                                                         |    |
| 2. 4    | 考察                                                                                                                                                              |    |
| 2. 4. 1 | CaO-SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O 3 元系の平衡酸素分圧および Fe <sub>x</sub> O 活量                                                                                     |    |
| 2. 4. 2 | CaO-SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O 3 元系の CaO および SiO <sub>2</sub> 活量                                                                                       |    |
| 2. 4. 3 | CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>x</sub> O 4 元系の平衡酸素分圧と Fe <sub>x</sub> O 活量                                                       |    |

## 2. 5 結言

### 参考文献

## 3 章 実機多成分系溶銑脱りんスラグの FexO 活量と CaF<sub>2</sub> 不使用での脱リン条件

86

### 3. 1 緒言

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 化学分析

#### 3. 2. 2 X 線回折

#### 3. 2. 3 起電力測定

### 3. 3 実験結果

#### 3. 3. 1 スラグ組成

#### 3. 3. 2 スラグ中の固相

#### 3. 3. 3 FexO 活量

### 3. 4 考察

#### 3. 4. 1 FexO 活量の文献値との比較

#### 3. 4. 2 FexO 活量のスラグ組成依存

#### 3. 4. 3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 活量の算出

#### 3. 4. 4 溶銑脱りに適した条件

### 3. 5 結言

### 参考文献

## 4 章 旋回流を用いた溶銑の効率的脱珪法

121

### 4. 1 緒言

### 4. 2 実験方法

#### 4. 2. 1 水モデル実験

#### 4. 2. 2 溶銑脱珪実験

### 4. 3 実験結果

|         |        |
|---------|--------|
| 4. 3. 1 | 水モデル実験 |
| 4. 3. 2 | 溶銑脱珪実験 |
| 4. 4    | 考察     |
| 4. 4. 1 | 水モデル実験 |
| 4. 4. 2 | 溶銑脱珪実験 |
| 4. 5    | 結言     |
|         | 参考文献   |

|     |                                                      |     |
|-----|------------------------------------------------------|-----|
| 5 章 | $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$ フラックスによる溶銑からの脱銅 | 158 |
|-----|------------------------------------------------------|-----|

|      |         |
|------|---------|
| 5. 1 | 緒言      |
| 5. 2 | 硫化脱銅の原理 |
| 5. 3 | 実験方法    |
| 5. 4 | 実験結果    |
| 5. 5 | 考察      |
| 5. 6 | 結言      |
|      | 参考文献    |

|     |             |     |
|-----|-------------|-----|
| 6 章 | 本研究の実用化への展開 | 192 |
|-----|-------------|-----|

|      |       |
|------|-------|
| 6. 1 | 溶銑脱リン |
| 6. 2 | 溶銑脱珪  |
| 6. 3 | 溶銑脱銅  |

|     |    |     |
|-----|----|-----|
| 7 章 | 結言 | 208 |
|-----|----|-----|

論文リスト

謝辞

## 1 章 緒言

### 1. 1 鉄鋼精錬プロセスの推移

主要な鉄鋼生産国の粗鋼生産量の推移を Figure 1.1 に示す<sup>1)</sup>。日本の粗鋼生産は 1973 年の石油危機を契機として生産量は頭打ちとなり、ほぼ横ばいで推移している。一方で近年は中国をはじめとする新興国の粗鋼生産が急激に増加している。このような市場環境の変化に伴い、我が国の製鋼技術の主要課題は量的拡大から、高品質、省エネルギー、省資源、副生物（スラグ、ダスト）低減といった方向へ大きく流れを変えている。

高品質化は製鋼精錬技術の主たる命題であるが、不純物元素をいかに除去して高純度化するかが課題となる。鉄鋼材料の品質に影響を与える代表的な元素として硫黄、リン、水素、銅が挙げられる<sup>2)</sup>。硫黄は硫化物を生じ、凝固偏析を起こして鋼を脆化させたり、粒界に偏析して粒界割れの原因となる。リンは鋼中で著しく偏析し、融液形成による割れの原因となる。また固溶した P は結晶粒界に偏析して低温域での脆性破壊を助長する。水素については、凝固の際に過飽和となった H が気泡となり、介在物の周りや結晶粒界に集まって割れ目や亀裂を作る。銅は酸化膜の下に濃縮されて融液を生じ、これが結晶粒界に沿って侵入し粒界破壊を起こさせる。

このような不純物を除去する高純度化技術への対応として、従来の転炉集中型の精錬機能を転炉以外の反応装置へ部分的に分散し、効率的な精錬反応を行う方式が進められてきた。すなわち、溶銑予備処理、複合吹錬転炉、二次精錬の各プロセスに機能を分化した分割精錬プロセスが採用されてきた。

Figure 1.1 には、主要な精錬技術の確立時期および環境変化時期を併せて示している。高純化への対応としては、二次精錬である脱ガスの適用に続き、低硫化が行われている。具体的な低硫鋼の需要のきっかけとしては、1960 年代後半の自動溶接を可能とする造船用厚板材やアラスカ、北海等の地域でのラインパイプ用鋼材の開発が挙げられる。その後も、極低温用鋼やサワーガス向けラインパイプ用鋼に代表

される、より一層の極低リン、極低硫化が要求されるようになっている。これらの需要に対処するため溶銑鍋での KR 法や、鍋中バブリング、トーピードカーインジェクション等の溶銑脱硫技術が開発された<sup>3-6)</sup>。

脱リンに関して、1980 年頃までは低リン鋼を製造する場合には、時間とコスト、温度を犠牲にして転炉精錬を二度行うダブルスラグ法等により対応していた。しかしながら、極低リン化のニーズが年々高まり、転炉ではコストや生産能率の観点から対応が困難になった。この問題を解決するために、1980 年代前半から溶銑段階での脱珪、脱リン操業が実用化された<sup>7-29)</sup>。

これら一連の鉄鋼精錬プロセスの推移を模式的に示すと Figure 1.2 のようになる。すなわち溶銑処理法が、鋼材の要求特性の高度化に対応するために、分割精錬による溶銑脱硫、脱リンを効率的に行うために開発された<sup>30,31)</sup>。しかしながら、その後の厳しい経済環境下におけるコスト競争力の向上と環境規制強化に対応し、さらには近年の溶銑率低下や脱ガス処理比率の増加などの流れにおいても高効率精錬を維持するため、溶銑処理を含む精錬工程全体が再構築されている。Figure 1.3 には、現在の我が国の一貫製鉄所で主流となっている製鋼プロセスを模式的に示す。製鉄所によって、溶銑予備処理精錬の脱珪、脱リン、脱硫の各処理をどのような精錬容器でどの順番で行うかは異なるが、国内のすべての高炉一貫製鉄所で溶銑予備処理操業が行われている。

我が国の高炉製鉄業はリン濃度の高い輸入鉄鉱石に頼らざるを得ないため、今や溶銑脱リンは不可欠な技術であり、我が国の独自技術として発展してきた。溶銑脱リン操業の導入により、低リン化以外にも種々の操業上の利点がもたらされる。例えば、転炉の事前工程で脱珪、脱リンを行うため、転炉で使用するスラグ量が大幅に低減する。これにより、生石灰等の媒溶剤の大幅な削減、製鋼歩留の向上、および吹錬精度の向上による溶鋼過酸化の防止などがもたらされる。さらに、転炉工程の機能を脱炭と昇温の 2 つに限定でき、転炉吹錬時間の短縮や生産精度の確保が図られるようになる。これは省エネルギーに貢献する。以上のような利点がもたら

されるため、今日では一般鋼の精錬においても溶銑脱リン処理が広く適用されている。本論文のテーマの一部である溶銑からの脱珪、脱リン技術は、これらの予備処理のもたらす効果をさらに推し進めるためのものである。

Figure 1.4 に現状の主要な溶銑脱リン設備を模式的に示す。溶銑脱リン設備は、容器としてトーピードカー、高炉鍋、転炉を使用するものに大別される。Figure 1.4(a)にはトーピードカーでの脱リン処理の概要を示す。トーピードカーは本来、高炉から転炉へ溶銑を運ぶ搬送容器であるが、ランスを浸漬して酸化鉄および石灰を主成分とする脱リン剤を溶銑中に吹き込み、脱リン処理が行われる。Figure 1.4(b)には高炉鍋での脱リン処理の概要を示す。高炉鍋もトーピードカーと同様に本来は搬送容器であるが、上部から酸素ガスや酸化鉄を供給しつつ、ランスを浸漬して石灰を溶銑中に吹き込み、脱リン処理が行われる。Figure 1.4(c)には転炉での脱リン処理の概要を示す。転炉はトーピードカーや高炉鍋に比べて容器内の空間が大きいいため、大量の酸素ガスを主に供給しつつ、炉上から石灰源を投入して脱リン処理が行われる。いずれの処理においても、供給した酸素源と石灰源によって溶銑上に酸化性スラグを形成し、スラグーメタル間に脱リン反応を生じさせる点に特徴がある。

## 1. 2 溶銑からの脱リン

溶鉄からの脱リン反応は以下で示される<sup>32)</sup>。



$$\Delta G^\circ(1) = -RT \ln \frac{a_{P_2O_5}}{h_P^2 \cdot a_{Fe_xO}^5} \quad (1.2)$$

$$\ln [\%P] = \frac{1}{2} \left( \ln a_{P_2O_5} - 5 \ln a_{Fe_xO} + \frac{\Delta G^\circ(1)}{RT} \right) - \ln f_P \quad (1.3)$$

ここで R は気体定数、 $h_P$  はヘンリー基準の溶鉄中リンの活量、 $f_P$  はヘンリー基準の溶鉄中リンの活量係数である。上式から、脱リン反応を進行させる熱力学的条

件は、この反応が発熱反応であることから低温であること、 $P_2O_5$  活量の低いこと、 $FexO$  活量の高いこと、 $f_P$  の大きいこと、である。例えば  $f_P$  に関しては、溶鉄中の炭素がリンの活量を上げることが知られている<sup>33)</sup>。したがって、溶鋼に対して温度が低く、炭素濃度の高い溶銑段階での脱リンが有利である。

溶銑脱リンの解析に関して、これまで多くの文献でスラグ／メタル界面の酸素分圧が取り上げられてきた。竹内ら<sup>34)</sup>は、溶銑鍋への酸化鉄吹き込み時の溶銑中の酸素分圧を測定し、溶銑浴面近傍の酸素分圧がスラグの  $Fe-FeO$  平衡酸素分圧に近いことを示した。潘ら<sup>35,36)</sup>は、ラボでの溶銑脱リン実験を行い、スラグ／メタル界面の酸素ポテンシャルがスラグ側の酸素ポテンシャルの影響を強く受けることを報告している。金子ら<sup>37)</sup>は、ラボおよび溶銑鍋での脱リン試験を行い、脱リン促進のためのスラグ中  $FexO$  濃度の制御の重要性を述べている。宮本ら<sup>38)</sup>は、ラボでの溶銑脱リン試験結果から、脱リンから復リンへ転じる時点のスラグ／メタル界面平衡を想定した酸素ポテンシャルが、スラグ側とメタル側の酸素ポテンシャルの中間に位置し、スラグ側の酸素ポテンシャルの影響を強く受けることを報告している。

これらの報告は、脱リン反応に及ぼすスラグ側の酸素ポテンシャルの影響を示している。これを決めるのはスラグ中の  $FexO$  活量であるが、 $FexO$  活量は単に  $FexO$  濃度だけでなくスラグ組成に依存することが知られている。これまでに実操業スラグ中の  $FexO$  活量とスラグ組成の関係に関する報告が散見される。例えば Turkdogan ら<sup>39)</sup>は平炉スラグのデータをもとに、1873K における  $(CaO+MgO+MnO)-FexO-(SiO_2+P_2O_5)$  擬 3 元系スラグの  $FexO$  の等活量線図を表している。山田ら<sup>40)</sup>は、平炉と転炉の実操業データから  $\gamma_{FexO}$  と  $(mass\%CaO)/(mass\%SiO_2)$  の関係を報告している。Iwase ら<sup>41)</sup>は高  $CaF_2$  含有の実機溶銑脱リンスラグのデータをもとに、1673K における  $(CaO+MgO+MnO+CaF_2)-FexO-(SiO_2+P_2O_5)$  系スラグに関する  $FexO$  の等活量線図を表している。

しかしながら、Turkdogan らや山田らの報告は溶鋼温度での  $FexO$  活量についてであり、より低温の溶銑脱リンスラグの解析に用いるのには適さない。また Iwase

らの報告も、スラグ成分を擬3元系で取り扱っており系統立てては調べていない。したがって、スラグ組成が  $\text{FexO}$  活量に及ぼす影響を調べるにはより基本的な成分系を対象とすることが必要である。

脱リン生成物の  $\text{P}_2\text{O}_5$  は酸性酸化物であるため、 $\text{P}_2\text{O}_5$  活量を下げるために、脱リン剤として塩基性酸化物である  $\text{CaO}$  が添加される。一方、脱リン処理においては  $\text{P}$  の酸化源として酸素ガスや鉄鉱石などを投入するが、熱力学的にはリンよりも酸化されやすい溶銑成分である珪素が酸化され、 $\text{SiO}_2$  が生成する。したがって、脱リンスラグの基本系は  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FexO}$  3元系である。さらに、実操業スラグに比較的多く含まれる成分として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が挙げられる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は脱リン処理時の副原料、耐火物、高炉スラグからの持ち込みなどによりスラグに混入する。したがって、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FexO}$  4元系も脱リンスラグを特徴付ける成分系である。本論文では、 $\text{FexO}$  活量に及ぼすスラグ組成の基本的な影響を把握するため、これらの脱リンスラグの基本成分系を対象とした。

脱リン反応に使用される  $\text{CaO}$  の融点は  $2800\text{K}$  以上と高いため、脱リン処理の行われる温度で単体では溶融しない。(1)式の反応において、脱リン生成物の  $\text{P}_2\text{O}_5$  が速やかにスラグに移行して  $\text{CaO}$  により安定化されるには、物質移動の観点ではスラグ中に  $\text{CaO}$  を含む液相が多く存在することが必要である。そこで、 $\text{CaO}$  との間で低融点液相を形成する媒溶剤が添加される。そのような媒溶剤として代表的なものが  $\text{CaF}_2$  (ホタル石) である。 $\text{CaF}_2$  はスラグの粘性も低下させ、スラグの流動性を増してスラグ/メタル界面の平衡を促進する作用も知られている。さらに、 $\text{CaF}_2$  は  $\text{P}_2\text{O}_5$  との間に化合物 ( $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]\cdot\text{CaF}_2$ ) を形成し親和性の高いことから、スラグの脱リン能を示すリン分配やフوسفエイトキャパシティーに  $\text{CaF}_2$  の添加が及ぼす効果も報告されている<sup>42-45)</sup>。

ところが近年、製鋼スラグへのホタル石の使用が環境問題の観点から見直しを迫られている。 $\text{CaF}_2$  を含む使用後のスラグは、スラグからのフッ素イオンの溶出による土壌汚染のために、一般には路盤材や埋め立てに使用できない。環境負荷を減

らすには、ホタル石使用の少ない、あるいはホタル石を使用しないスラグで脱リンを行う必要があった。効率的な脱リンを行うためには  $\text{FexO}$  活量の適切な制御が重要であるが、 $\text{CaF}_2$  濃度の変化に伴う  $\text{FexO}$  活量の変化に関する報告は少ない。したがって、 $\text{FexO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響に関する知見が求められていた。本論文では、実操業で使用している多成分系スラグ（以後、実機多成分系脱リンスラグと呼ぶ）における  $\text{FexO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響について、基本成分系との比較による評価を試みる。

### 1. 3 溶銑からの脱珪

高炉で出銑した溶銑には、鉄鉱石中の  $\text{SiO}_2$  が還元された珪素が含まれる。製鋼工程での酸化精錬において、珪素はリンよりも熱力学的に優先酸化される成分であるため、リンを酸化除去するにあたって、珪素を事前に除去するか、同時に除去するかを考慮する必要がある。

脱リンスラグには酸性酸化物である  $\text{P}_2\text{O}_5$  の活量を下げるために  $\text{CaO}$  が添加されるが、溶銑中の珪素の酸化により生じる  $\text{SiO}_2$  も酸性酸化物であるため、両方の酸性酸化物の量に見合うだけの  $\text{CaO}$  を添加する必要がある。すなわち、スラグ中の  $\text{SiO}_2$  量の多いほど、生成するスラグの総量は多くなる。脱リンスラグの量を少なく抑えるには、脱リン処理を行う前の溶銑中の珪素濃度を低くする必要がある。

脱リンスラグの量を少なく抑え、溶銑脱リン処理を効率良く行うための事前処理として、溶銑脱珪処理を行うことが望ましい。溶銑脱珪方式は、Figure 1.3 に示すような高炉出銑中に連続的に脱珪する高炉鑄床脱珪方式と、混銑車や高炉鍋などの溶銑輸送容器内で脱珪剤をインジェクションするバッチ処理方式に大別できる。前者の鑄床脱珪方式は、既存設備の簡単な改造で実施でき、新たな工程を必要としないという利点があり、国内の製鉄所で広く行われている。一般には、溶銑収容容器（高炉鍋やトープードカー）の上方に位置する傾注樋で、脱珪剤としての酸化鉄を溶銑に添加する<sup>46,47)</sup>。酸化鉄による脱珪反応は以下のように表される。



脱珪剤はもともと(%massFexO)=60-80 であるが、傾注樋で溶銑と反応して FexO が消費され、傾注樋から流出するときには(%massFexO)<40 となる。脱珪剤はスラグとなり、溶銑収容容器に流入し、落下流による攪拌でさらに溶銑との反応が促進される。最終的なスラグ中の FexO 濃度は 10%以下である。

溶銑中珪素濃度およびスラグ中 FexO 濃度が低下すると脱珪反応は停滞することが知られている。例えば成田ら<sup>48)</sup>は高周波誘導炉で 1.5～3kg 規模の溶銑脱珪実験を行い、スラグ中 FexO 濃度が 40%以下になると脱珪反応は溶銑中 Si の物質移動とスラグ中 FexO の物質移動の混合律速となることを報告している。他にも溶銑と酸化鉄の間の脱珪反応に関し、低 FexO 濃度域でのスラグ中 FexO の物質移動の重要性について、幾つかの報告がある<sup>49-51)</sup>。したがって、過剰に脱珪剤を投入せずに十分に脱珪を行うには、投入された脱珪剤が反応すべきは当然であるが、初期の反応が進行して FexO 濃度が低下した後において、さらに低 FexO 濃度状態のスラグの反応が重要といえる。

このように、溶銑脱珪反応の促進のためには物質移動の促進が重要と考えられる。物質移動を促進するには一般に攪拌操作が有効である。攪拌操作として通常はガス吹込やインペラ攪拌が行われる。Nakasuga ら<sup>52)</sup>は高炉鑄床の鑄床樋におけるインペラ攪拌による脱珪操業を報告しているが、この操作を高炉鑄床で行うには特別で大きな設備が必要となる。

一方、溶銑流路での操作という高炉鑄床脱珪の特徴を利用して、溶銑に自発的渦流（旋回流）を発生させて混合操作を行う方法が有効と考えられる。すなわち、溶銑流動に作用する慣性力もしくは重力によって自発的に渦流を発生させればよい。流体に旋回を付与するには、吸い込み部を有する漏斗形状に流体を導く方法が最も簡単である。これまでに、旋回流の実験室規模での調査や溶銑脱硫への適用が報告されている<sup>53-55)</sup>が、粘稠で低比重の脱珪スラグを伴う高炉鑄床脱珪への適用はこれ

までに例がない。脱珪剤を添加した後に、傾注樋の出口近傍で旋回を付与してスラグ化した脱珪剤と溶銑をさらに混合することで、脱珪反応の促進が期待される。

本報では、脱珪反応における物質移動の促進を目的に、高炉鑄床の溶銑流動を利用した旋回流の形成による、脱珪剤と溶銑の新しい混合方法を試みる。

#### 1. 4 溶銑からの脱銅

さて、Figure 1.5 に示すように国内の鉄鋼蓄積量や老廃屑量が年々増加している<sup>56)</sup>。また Figure 1.6 に示すように、2000 年近傍から転炉鋼における溶銑配合率が低下し、スクラップ利用が増加している<sup>57)</sup>。これは、粗鋼生産の停滞に伴い高炉の停止が余儀なくされ、需要に応じて使用量の調節のしやすいスクラップが多用されてきたことによる。さらに近年、海外に依存する鉄鋼原料である鉄鉱石、石炭等が、海外資源メジャーの寡占下で急騰している一方で、年間 6 0 0 万トンを超える鉄スクラップが輸出されている。これらの資源に乏しい我が国にとって、鉄スクラップ資源の国外流出についても看過すべきではなく、国内利用の推進が望まれている。

鉄スクラップの利用に際して、最も大きな問題となるのが tramp element の混入である。tramp element とは、通常の熱化学的な鉄鋼精錬操作では除去困難な不純物成分のことを指し、その多くが鉄鋼製品の特性に悪影響を及ぼすことが知られている。特に銅 (Cu) はスクラップから混入する代表的な tramp element であり、モーターコアや導線などからスクラップに容易にまた高頻度で混入するが、前述のように鋼の熱間加工性を著しく低下させる。

鉄スクラップは、鉄鋼製品の製造過程で発生する加工屑と、鉄鋼製品が供用を終えた後に発生する老廃屑とに大別される。鉄スクラップのうち、生産工場のような発生源での管理が比較的容易な加工屑に比して、市中などから回収される老廃屑は発生から回収の過程で不純物の混入が避けられず、分別や機械選別等の事前処理手段を用いてもそれを完全に排除することは出来ない。このため老廃屑は、我が国製鉄業が得意とする高級鋼材の原料としての使用が制約され、現状はその多くが建築用棒鋼等の低級鋼の製造分野に主に利用されているが、このような老廃屑の再利

用法では銅が鋼材中に濃縮することが指摘されている。したがって、鉄スクラップ利用製鉄の推進には、トランプエレメント、中でも銅の除去技術の開発が必須といえる。

銅は電気化学的に鉄より貴であるため、いったん鉄中に取り込まれた銅を鉄鋼精錬操作の基本である酸化精錬で除去することは熱力学的に困難である。80年代後半には鉄鋼スクラップ発生量の急増に伴い、種々の原理で銅を除去することを目的とした研究が活発に行われた。高真空またはプラズマを用いた蒸発除去法<sup>58,59)</sup>、反応性ガス吹き付けによる脱銅法<sup>60,61)</sup>などが提案されたが、いずれも種々の要因から実用化されたものはない。鉄中の銅が優先的に硫化する性質を利用した硫化物系フラックスによる脱銅法は、原理的には比較的単純であり、工業的に可能な方法として注目できる。また、一般にフラックス精錬法は、銅の混入した溶鉄を対象とした大量処理を想定した場合にも比較的設計が容易である。

鉄中に溶解した銅を酸化除去することは熱力学的に困難であるが、硫黄との親和力が強いことを利用して、硫化物系フラックスを用いて脱銅を行う方法が知られている。メタル中の銅の硫化反応は下式で表される。



$$\Delta G^0 = -41980 + 50.1T \quad (\text{J/mol})^{62)} \quad (1.6)$$

$$K_5 = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}}}{f_{\text{Cu}} [\% \text{Cu}] \times f_s^{1/2} [\% \text{S}]^{1/2}} \quad (1.7)$$

$$[\% \text{Cu}] = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}}}{f_{\text{Cu}} \times f_s^{1/2} [\% \text{S}]^{1/2} \times K_5} \quad (1.8)$$

ここで  $K_5$  は(1.5)式の平衡定数、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$ 、 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$  はそれぞれスラグ中  $\text{CuS}_{0.5}$  のラウール基準の活量係数およびモル濃度、 $f_{\text{Cu}}$  および  $f_s$  はそれぞれ溶鉄中の銅および硫

黄のヘンリー基準の活量係数、 $[\%Cu]$ および $[\%S]$ はそれぞれ溶鉄中の銅および硫黄の質量濃度を表す。

(1.5)式の反応が発熱反応であることから、熱力学的には低温ほど有利となる。また(1.5)式の反応を促進させるためには、メタル側条件として、溶鉄中の銅の活量係数の高いこと、溶鉄中の硫黄活量の高いことが挙げられる。溶鉄中の炭素が、銅および硫黄の活量係数を高めることが知られている。溶鉄中の硫黄濃度も高いほど有利であることから、低温条件、高炭素条件、高硫黄条件である転炉以前の溶銑段階での処理が有利となる。高炭素条件および高硫黄条件は、系の酸化を防ぎ還元条件とするためにも有効である。

スラグ側条件については、スラグ中( $CuS_{0.5}$ )の活量の低いほど脱銅反応に有利である。硫化物フラックスによる炭素飽和溶鉄での脱銅精錬の平衡論的研究については、Langenberg らによる初期の研究<sup>63)</sup>に続き、今井ら<sup>62)</sup>および王ら<sup>64,65)</sup>による優れた報告がなされている。これらの報告によれば、FeS を基本とするフラックスにアルカリ硫化物またはアルカリ土類硫化物を添加した場合、アルカリ元素 (Li、Na、K) の硫化物が脱銅反応に好適であり、アルカリ土類 (Ca、Mg) の硫化物は効果が小さいとされている。

Table 1 に各種のナトリウム化合物の特性を示す。工業的な実用性を考えた場合、潮解性を有する化合物は大量にハンドリングする際に支障になる。また、反応時の吸熱の大きい原料や、有害な副生物を生じる原料も工業化の際に問題になる。Table 1.1 中のナトリウム源のうちで、 $Na_2CO_3$  については上記の問題が少ないと考えられ、実際に多量に流通している工業原料でもある。ただし、これまでに  $Na_2S$  や  $Na_2SO_4$  を用いた硫化脱銅についての報告は多数あるが、 $Na_2CO_3$  を出発原料とした硫化脱銅についてはこれまでほとんど報告されていない。

そこで本論文では、ナトリウム源として  $Na_2CO_3$  を出発原料として FeS- $Na_2S$  系スラグを用いた溶銑段階での硫化脱銅法について、工業化に資する知見を獲得することを目的として、実験室規模での脱銅実験を行う。

## 1. 5 本論文の構成

以上のように、高炉－転炉鋼を、環境に配慮しつつ一層の品質向上とコスト低減を推進して鉄鋼業の国際競争力を維持するには、溶鉄中のリンや珪素の除去をさらに効率的に行う必要がある。また、前述のように今後の鉄鋼材料の循環利用に伴って鋼中の銅濃度の上昇が予想されるが、熱化学的にリンや珪素と同時に酸化除去できない。溶鉄中の銅の除去は工業化されていないため、脱銅についても実用性を想定した技術が必要といえる。

大量処理の合理性や熱力学的条件を勘案すると、炭素濃度が高く低温である溶銑段階で、各種成分をスラグを用いて精錬除去することが有利である。リンや銅をスラグ精錬で効率的に除去するために、スラグの精錬能、具体的には、スラグ成分の活量に関する知見をさらに増やすことが急がれている。本論文では上記の視点で、以下の各章に溶銑からの脱リンおよび脱銅精錬について論述する。

上記の溶銑段階での精錬の有利さは熱化学的平衡の観点で与えられる。一方、工業規模での精錬操作を考える上で、反応速度をいかに高めるかも重要な視点である。前節で触れた溶銑からの脱珪処理については、珪素の酸化反応自体は平衡に達しやすいものの、精錬剤に固体の酸素源（酸化鉄）を使用するため、特に反応速度の向上が望まれている。本論文では、工業的精錬において平衡論と両輪である反応速度論についても検討を行った。

2章では、溶銑脱リンスラグの基本的な熱力学的性質を理解するための研究について論述する。溶銑脱りんスラグの基本成分は、溶銑中のPの酸化源である $\text{FexO}$ 、Pの酸化生成物である $\text{P}_2\text{O}_5$ をスラグ中で安定化させる $\text{CaO}$ 、およびPに優先して酸化される溶銑中Siの酸化生成物である $\text{SiO}_2$ である。効率的に脱リンを行うには、スラグ組成を制御して酸化源としてのスラグ中の $\text{FexO}$ 活量を高位に保つ必要がある。そのためには、脱リンスラグの基本系における相平衡および $\text{FexO}$ 活量についての知見が重要である。

FexO 活量の測定法は、化学分析による方法と電気化学的手法とに大別される。化学分析法には、FexO を含むスラグと平衡するメタル中の酸素濃度を化学分析で求め、Fe-O 平衡の自由エネルギーから算出する方法、および一定の酸素分圧の雰囲気中でスラグとメタルを平衡させ、雰囲気酸素分圧での Fe 酸化の自由エネルギーから算出する方法、がある。電気化学的手法としては、固体電解質を介して FexO を含むスラグと標準物質の間の酸素イオン濃度差に起因して生じる起電力を測定して、FexO 活量を得る方法がある。化学分析法は、一般に系の平衡を確保するのに時間がかかったり、高温で蒸発するなど組成変化を伴う試料には適用しにくい。一方の電気化学的方法では、比較的短い時間で活量値を得ることが出来るので、多数の条件で測定を行うのに適している。本研究では、2 章および 3 章で脱リンスラグ系の FexO 活量を広範な組成および温度範囲にわたって評価するので、電気化学的手法による FexO 活量の測定を採用した。

本研究では溶銑脱リンスラグの基本系として、CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO 3 元系スラグを取り上げた。溶銑脱リン操業の行われる 1200～1400℃の温度域は転炉操業温度に比して低温であり、CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO 3 元系には多くの固相が現れる。したがって、脱リンスラグの熱力学的性質を基礎的に理解するためには、このような固相と液相の共存したスラグの相平衡を理解する必要がある。

脱リンスラグ中の FexO 濃度は一般に 30mass%以下である。このような組成範囲に注目すると、上記温度域において固相と液相の共存する多くの 3 相領域が存在する。3 成分系において 3 つの相が共存すると、相律に基づく自由度は 1 である。したがって、温度が決まれば各成分の活量が決まることになる。このため、一定温度でバルク組成が領域内にあれば、各成分の活量は一定であるため、成分活量の測定も比較的容易で、かつ系の特徴をつかむための測定対象としては好適である。そこで、CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO 3 元系に現れる 3 相共存組成を対象に、FexO 活量測定を行う。

さらに、実機多成分系溶銑脱リン操業で使用される多成分スラグの脱リン能を評価するために、基本系である CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系に他の成分が入ったときの影響

を知る必要がある。本章では第4成分として、実機多成分系溶銑脱リンスラグに比較的多く含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を取り上げる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は脱リン処理時の副原料、耐火物、高炉スラグからの持ち込みなどによりスラグに混入する。したがって、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FexO}$  4元系も脱リンスラグを特徴付ける成分系である。

脱リンスラグ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度は一般に 10mass%以下なので、比較的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度の低い領域に注目すると、溶銑脱リン操業の行われる 1200～1400℃の温度域では、 $\text{FexO}$  を含まない  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  3元系に多くの3つの固相からなる領域が現れる。これらのスラグに  $\text{FexO}$  が含まれた  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FexO}$  4元系では液相が生成し、固相と液相の共存する4相固液共存スラグとなる。このようなスラグは、4成分系において4つの相が共存するため、相律に基づく自由度は1である。したがって、上述のように系の特徴をつかむための測定対象としては好適であり、これらのスラグにおいて  $\text{FexO}$  活量測定を行う。

すなわち本研究では、溶銑脱リン操業の温度域を包含する 1350K-1700K において、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FexO}$  3元系に現れる3相共存組成および  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FexO}$  4元系に現れる4相共存組成について、ジルコニア固体電解質を用いた電気化学測定により平衡酸素分圧を測定する。各組成において得られた平衡酸素分圧の温度依存性から、 $\text{FexO}$  活量を温度の関数として求める。さらに、熱力学的な関係式である Gibbs-Duhem の関係に基づいて各組成における  $\text{CaO}$  および  $\text{SiO}_2$  活量を算出し、平衡酸素分圧測定結果の妥当性を検証する。

3章では、実機多成分系溶銑脱リンスラグの  $\text{FexO}$  活量の測定結果と、 $\text{FexO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響について論述する。すなわち、実機溶銑脱リン操業のスラグは、上述の基本成分に加え、他の溶銑成分および副原料や耐火物に由来する多くの成分が含まれる。中でも、スラグの反応性（流動性）を確保するために、低融点化成分として  $\text{CaF}_2$  を添加する場合がある。効率的に脱リンを行うには、スラグ中の  $\text{FexO}$  活量の制御が重要であるが、このような多成分の実機多成分系脱リンスラグにおけるスラグ組成と  $\text{FexO}$  活量の関係に関する情報は充分ではない。

本研究では、実機多成分系溶銑脱リンスラグの熱力学的知見を得るために、溶銑脱リン操業の温度域である 1523K から 1673K において、実機溶銑脱りんスラグの平衡酸素分圧をジルコニア固体電解質を用いた電気化学測定により測定した。得られた平衡酸素分圧から  $\text{FexO}$  活量を求め、スラグ組成との関係を従来データと比較して考察した。得られた結果をもとに、 $\text{CaF}_2$  を添加しない溶銑予備処理脱りんの好適条件を示した。

4 章では、溶銑脱リン精錬の事前処理としての溶銑脱珪法について述べる。溶銑脱リン精錬を効率的に行うために、脱リンスラグに混入する  $\text{SiO}_2$  の量を制御して所望の組成のスラグを形成することが重要である。最も広く行われている高炉鑄床での脱珪処理（鑄床脱珪）では、出銑流に傾注樋で酸化鉄を主成分とする脱珪剤を投入し、傾注樋から受銑容器（トーピード、鍋）への落差を利用して脱珪を行うものである。傾注樋での反応後の脱珪スラグへの攪拌付与により、さらに脱珪反応を促進して脱珪反応効率を向上できる可能性がある。本研究では、脱珪反応効率の向上を図ることを目的に、溶銑流を旋回させて渦流を形成し、 $\text{FexO}$  を含む脱珪スラグと溶銑の混合を増大させる方法を検討する。

本章では、脱珪反応における物質移動の促進を目的に、高炉鑄床の溶銑流動を利用した旋回流の形成による、脱珪剤と溶銑の新しい混合方法を試みる。旋回流の基礎的調査のために漏斗形状部を有する容器で水モデル実験を行う。続いて、溶銑 5 トンを用いたパイロット規模での脱珪実験を行う。本実験では、高炉鑄床での脱珪を模して、脱珪剤投入後に溶銑と脱珪剤が受銑容器に落下するようにし、溶銑に旋回を付与する容器を使用したときの脱珪挙動を調査する。

5 章では、市中鉄スクラップの鉄源利用およびそれに伴う省エネルギーを推進するための実用的な脱銅方法として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスによる溶銑からの脱銅の基礎検討について述べる。

これまでに溶鉄からの硫化脱銅技術については、原理的確認実験は行われたが実用化はされていない。工業的には、溶鉄中に混入した銅を大量に脱銅処理するな

らば、高炉から転炉の間の溶銑段階で処理を行うのが有利であり、また後工程で高硫黄銑の脱硫を行うためにも好都合である。これまでに、溶銑からの硫化脱銅についてナトリウム源として  $\text{Na}_2\text{S}$  を用いた実験室規模での検討についての報告は多数あるが、アルカリ硫化物は反応性に富み、大気中の酸素や湿気と容易に反応するため、工業的規模で取り扱うのが困難である。安定なアルカリ源としては炭酸塩が考えられるが、工業的に安定で入手容易な  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を出発原料とした硫化脱銅についてはほとんど報告されていない。

そこで本研究では、ナトリウム源として  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を出発原料として  $\text{FeS}$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系スラグを用いた溶銑段階での硫化脱銅法について、工業化に資する知見を獲得することを目的として、実験室規模での脱銅実験を行う。硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) および炭酸ナトリウムの混合フラックスを用い、実操業を想定したインペラ攪拌条件下で、溶銑温度域において溶銑からの脱銅実験を実施した。この実験を通じて、ナトリウム源と硫黄源を含有するフラックスと溶銑との反応原理の予想と検証を行い、実用的な脱銅能が得られるか確認実験を行う。さらに、出発原料として  $\text{Na}_2\text{S}$  を使用した既往の文献との脱銅能の差異を調査し、反応原理を勘案して考察を行う。

以上、本研究は、製鋼精錬操作で溶鉄から除去すべき珪素、リン、銅といった成分を、環境に配慮しながら大量かつ合理的に溶銑から除去するための、熱化学的および反応速度論的な視点での最適な処理方法に関する知見を与え、我が国の鉄鋼業の国際競争力の維持に資さんとするものである。

## 参考文献

- 1) 鉄鋼統計要覧、日本鉄鋼連盟 ほか
- 2) 講座・現代の金属学 材料編編集委員会：鉄鋼材料、日本金属学会、仙台、(1985)、9.
- 3) K.Kanbara, S.Nisugi, K.Shiraishi and T.Hatakeyama : *Tetsu-to-Hagane*, 58 (1972), S34.
- 4) K.Narita, A.Tomita, K.Hirooka and Y.Sato : *Tetsu-to-Hagane*, 56 (1970), 1602.
- 5) N.Kurokawa, H.Siroguchi, H.Sugimoto and M.Kataoka : *CAMP-ISIJ*, 4(1991), 1149.
- 6) T.Yamauchi, Y.Kitano, T.Kamiyama, S.Ogura and N.Kikuchi:*CAMP-ISIJ*, 15(2002), 875.
- 7) K.Sasaki, H.Nakajima, H.Okumura, Y.Yamada, H.Goto, M.Sumida and R.Tsujino : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1818.
- 8) I.Tanaka, S.Murakami, N.Sato, T.Inoue, S.Yadomaru, K.Inokuchi and K.Sasaki : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), S958.
- 9) H.Nomura, H.Bada, K.Taoka, S.Yamada, R.Asaho and K.Emoto : *Kawasaki Steel Technical Reports*, 18(1986) , 14.
- 10) T.Soejima, H.Matsui, T.Kimura, M.Kimura, M.Endo and H.Takezoe : *Kobe Steel Engineering Reports*, 36(1986), 14.
- 11) M.Suito, M.kodama, H.Take, S.Hiwasa, M.Yoshida and Y.Ohiwa : *Kawasaki Steel Technical Reports*, 18(1986), 334.
- 12) Y.Takemura, M.Yoshida, K.Tyou, T.Hurusaki and M.Takahashi : *Tetsu-to-Hagane*, 73(1987), S277.
- 13) O.Yamase, J.Hukumi, H.Nakamura, T.Taki, M.Ikeda and K.Yamada : *NKK Technical Review*, 118(1987), 1.
- 14) K.Umezawa, H.Matsunaga, R.Arima, S.Tonomura and I.Furugaki : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1810.
- 15) K.Narita, T.Makino, H.Matsumoto, A.Hikosaka, T.Oonishi and H.Takagi : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1825.

- 16) S.Kitamura, Y.Mizukami, T.Kaneko, T.Yamamoto, R.Sakomura, E.Aida and S.Onoyama : *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 1802.
- 17) Y.Tabata, O.Terada, T.Hasegawa, Y.Kikuchi, Y.Kawai and Y.Muraki : *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 1916.
- 18) S.Tanaka, S.Kohira, A.Watanabe, H.Matsuno, T.Isawa and A.Shirayama : *NKK Technical Review*, 169(2000), 6.
- 19) S.Ohnishi, H.Takagi, T.Ogura, K.Hajika, T.Yabata and Y.Yoshida : *Kobe Steel Engineering Reports*, 36(1985), 9.
- 20) Y.Nabeshima, K.Taoka, S.Yamada, N.Tamura and M.Shimizu : *Kawasaki Steel Technical Reports*, 22(1990), 157.
- 21) T.Matsuo, S.Fukagawa, T.Ikeda and S.Masuda : *Sumitomo Metal Technical Reports*, 42(1990), 96.
- 22) I.Kato, Y.Akabayashi, M.Kojima, Y.Nakamura, K.kojima and S.Onoyma : *CAMP-ISIJ*, 4(1991), 1183.
- 23) Y.Ogawa, M.Yano, S.kitamura and H.Hirata : *Tetsu-to-Hagane*, 87(2001), 21.
- 24) K.Miyamoto, N.Sasaki, M.Matsuo and N.Sano : *CAMP-ISIJ*, 17(2004), 642.
- 25) K.Kume, K.Yonezawa, M.Yoshimi, H.Hondoi and M.kumakura : *CAMP-ISIJ*, 16(2003), 116.
- 26) E.Sakurai, S.Akai, A.Watanabe, A.Shirayama, T.Isawa and H.Matsuno : *CAMP-ISIJ*, 13(2000), 32.
- 27) R.Kawabata, S.Kohira, A.Watanabe, K.Kawashima, T.Isawa, H.Matsuno and Y.Kikuchi : *NKK Technical Review*, 178(2002), 1.
- 28) S.Tanaka, S.Kohira, I.Kikuchi and Y.komatsu : *CAMP-ISIJ*, 9(1995), 863.
- 29) T.Hino, A.Inoue, M.Ikeda and S.Kobayashi : *CAMP-ISIJ*, 11(1998), 769.
- 30) A. Smaillie, *Iron and Steelmaker*, (1982), 43.
- 31) Y. Uchida, M. Iwase, A. McLean, K. Takahashi, Y. Kikuchi and K. Wakimoto ,

- Proceedings of the 2nd Asia Steel International Conference, (2000), 61.
- 32) E.T.Turkdogan and J.Pearson, *JISI*, 173(1953), 398.
- 33) “Thermodynamic Data for Steelmaking”, ed. by M. Hino and K. Itoh, Tohoku University Press, Sendai, (2010).
- 34) S.Takeuchi, M.Ozawa, T.Nozaiki, T.Emi and T.Ohtani : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1771.
- 35) W.Pan, M.Sano, M.Hirasawa and K. Mori : *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 878.
- 36) W.Pan, M.Ohtani, M.Hirasawa, M.Sano and K. Mori : *Tetsu-to-Hagane*, 76(1990), 1488.
- 37) T.Kaneko, T.Matsuzaki and S.Tabuchi : *Tetsu-to-Hagane*, 78(1992), 722.
- 38) K.Miyamoto, K.Naito, I.Kitagawa and M.Matsuo : *Tetsu-to-Hagane*, 95(2009), 199.
- 39) E. T. Turkdogan and J. Pearson, *JISI*, 176 (1954), 59.
- 40) K.Yamada, Y.Kawai and T.Kawawa : *Tetsu-to-Hagane*, 65(1979), S674.
- 41) M. Iwase, N. Yamada, H. Akizuki and E. Ichise : *Arch. Eisenhuttenwes.*, 55 (1984), 471.
- 42) H.Suito and R.Inoue : *Tetsu-to-Hagane*, 68(1982), 1541.
- 43) Y.kawai, H.Nakamura, K.Kawakami, T.Toyoda, A.Ishizaka and T.Ebisawa : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1755.
- 44) M.Muraki, H.Fukushima and N.Sano : *Tetsu-to-Hagane*, 71(1985), 693.
- 45) H.Suito and R.Inoue : *ISIJ Int.*, 35(1995), 258.
- 46) K.Shinohara, H.Akizuki, M.Yamazaki, K.Kaneki, Y.Senoh and H.Matsuo : *Kawasaki Steel Technical Reports*, 19(1987), 162.
- 47) T.Uchiyama, K.Takeda, S.Taguchi, K.Shinohara, H.Kato and T.Matsumoto : *Kawasaki Steel Technical Reports*, 22(1990), 150.
- 48) K.Narita, T.Makino, H.Matsumoto, A.Hikosaka and J.Katsuda : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1722.
- 49) W.Pan, M.Sano, M.Hirasawa and K.Mori : *Tetsu-to-Hagane*, 74(1988), 61.
- 50) K.Iwasaki, K.Yamada, T.Usui, S.Inoue, T.Kitagawa, H.Itoh and R.Nakajima :

- Proceedings of 4th International Conference on Injection Metallurgy, (1986), paper 21.
- 51) E.Shibata, T.Sato and K.Mori : *Tetsu-to-Hagane*, 85(1999), 639.
- 52) T.Nakasuga, S.Kimura, T.Mimura, R.Tadai, K.Ito and R.Ono : *Steel Research Int.*, 80(2009), 530.
- 53) S.Yokoya, S.Takagi, K.Sasaki and M.Iguchi : *Tetsu-to-Hagane*, 90(2004), 301.
- 54) H.Nakazato, T.Tanaka, A.Okamoto, M.Aono, T.Usui, S.Yokoya and S.Hara : *Tetsu-to-Hagane*, 90(2004), 306.
- 55) V.D. Gleisberg, *Giesserei*, 55(1968), 1.
- 56) 鉄源需給基礎情報, 日本鉄源協会 HP, (2011).
- 57) S.Kitamura : *CAMP-ISIJ*, 23(2010), 527.
- 58) T. Matsuo : *Tetsu-to-Hagane*, 75 (1989), 82.
- 59) Y.Hiraga, J.Hirama, T.Okimura and Y.Nakajima : “Fundamental Studies on Separation of Residual Elements from Steel Scraps – Interim Report,” *ISIJ*, (1993) vol-2, 17.
- 60) K.Ono, E.Ichise, R.O.Suzuki and T.Hidani : *Steel Research*, 66 (1995) 9, p372.
- 61) M.Sasabe and T.Sugiura : *Project Report of Research Institute of C.I.T*, (2008), 16.
- 62) T.Imai and N.Sano : *Trans. ISIJ*, 28(1988), 999.
- 63) F.C.Langenberg, R.W.Lindsay and D.P.Robertson : *Blast Furnace and Steel Plant*, 43(1955), 1142.
- 64) C.Wang, T.Nagasaka, M.Hino and S.Ban-ya : *ISIJ Int.*, 31(1991), 1300.
- 65) C.Wang, T.Nagasaka, M.Hino and S.Ban-ya : *ISIJ Int.*, 31(1991), 1309.

Table 1.1 各種ナトリウム源の性質

| ナトリウム源                            | 融点 (°C) | 潮解性        | 1g- $\text{Na}_2\text{S}$ 生成熱量* (kJ/g) | その他                              |
|-----------------------------------|---------|------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{S}$             | 1175    | ○<br>(水和物) | —                                      | 空気中で不安定 (易酸化性)<br>水和物の融点 100°C以下 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$          | 884     |            | 12.7                                   | 汎用工業原料                           |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 48      | ○          |                                        | 市販は水和物                           |
| $\text{NaOH}$                     | 318     | ○          | 3.9                                    | 沸点 1390°C                        |
| $\text{NaCl}$                     | 801     |            | 5.4                                    | 沸点 1413°C<br>塩素化合物の発生が懸念         |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$          | 851     |            | 5.7                                    | 汎用工業原料                           |

\*)ナトリウム源と  $\text{FeS}$  が反応して 1g の  $\text{Na}_2\text{S}$  を生成するときの反応熱量。

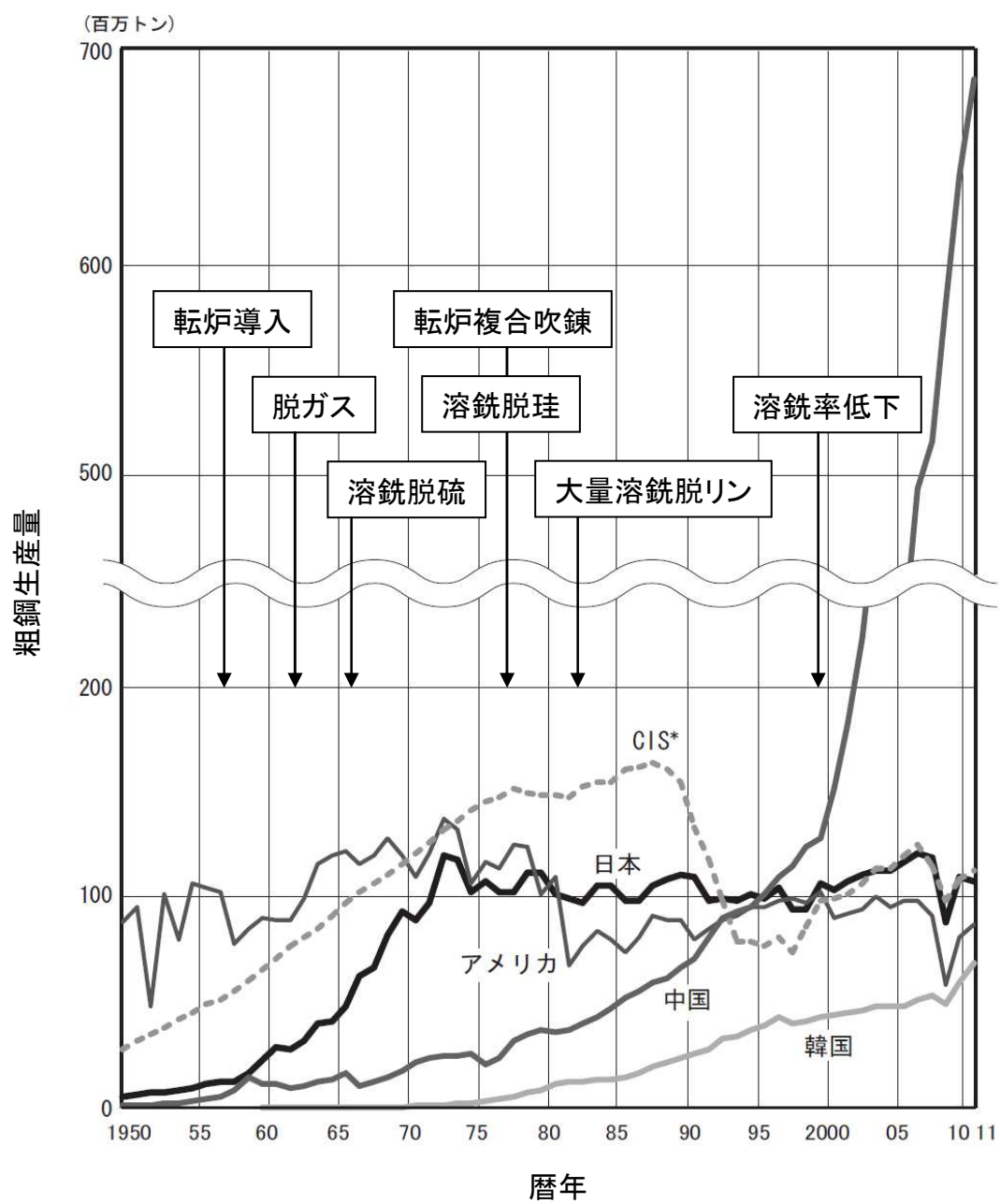


Figure 1.1 主要な鉄鋼生産国の粗鋼生産量の年次推移<sup>1)</sup>

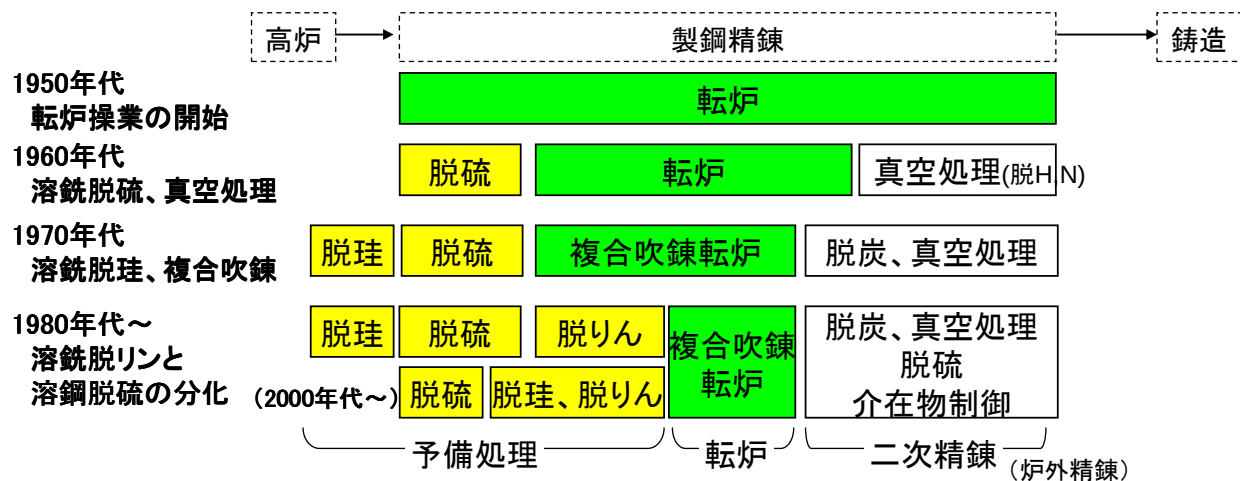


Figure 1.2 鉄鋼精錬プロセスの変化

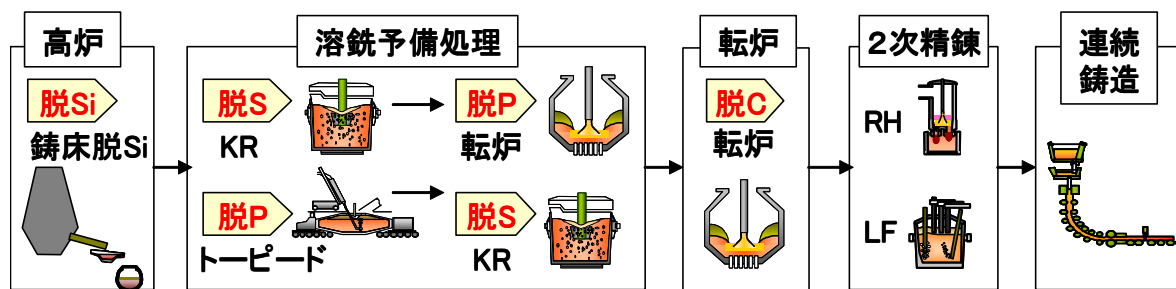


Figure 1.3 一貫製鉄所の製鋼プロセスフロー

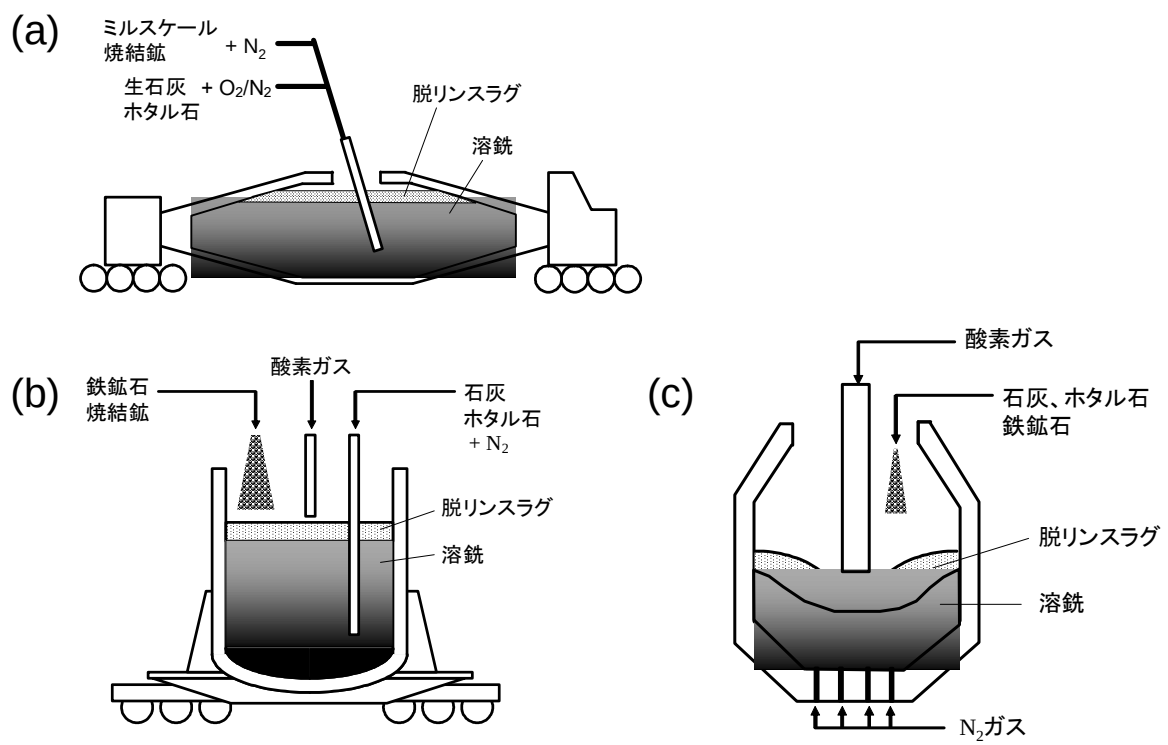


Figure 1.4 溶銑脱リン設備

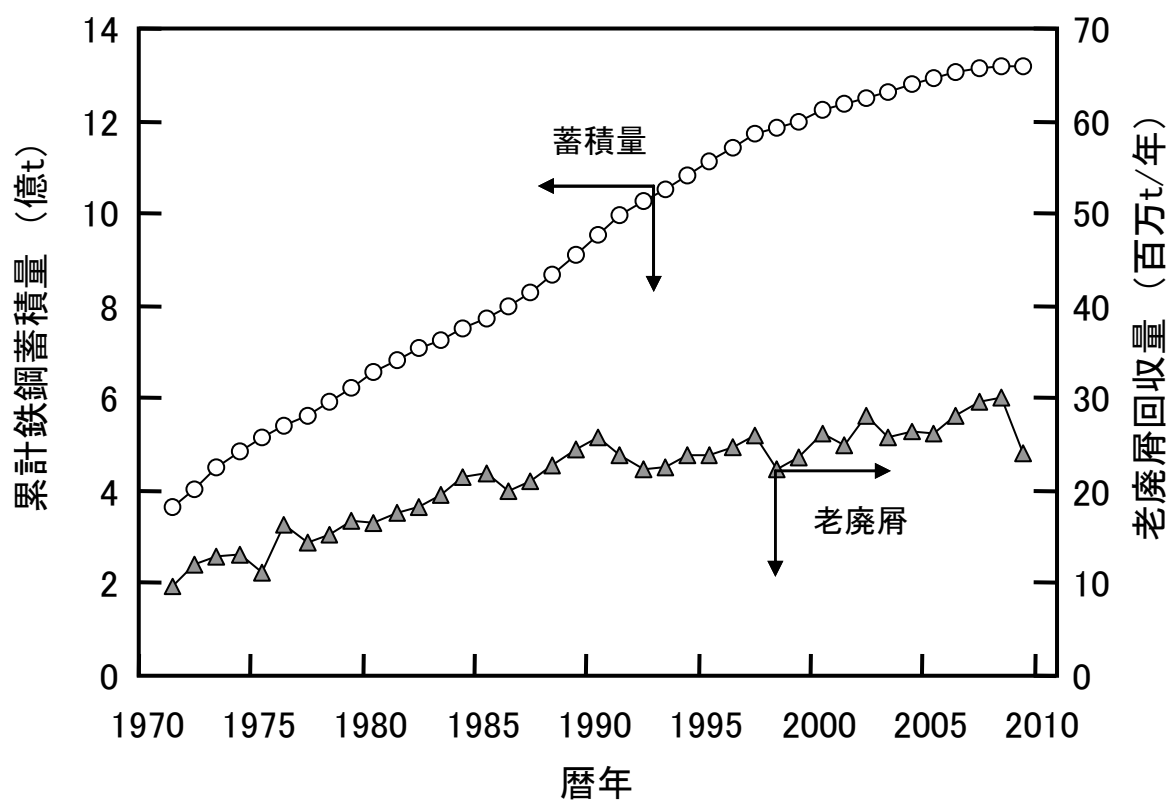


Figure 1.5 国内の鉄鋼蓄積量と老廃屑量<sup>56)</sup>

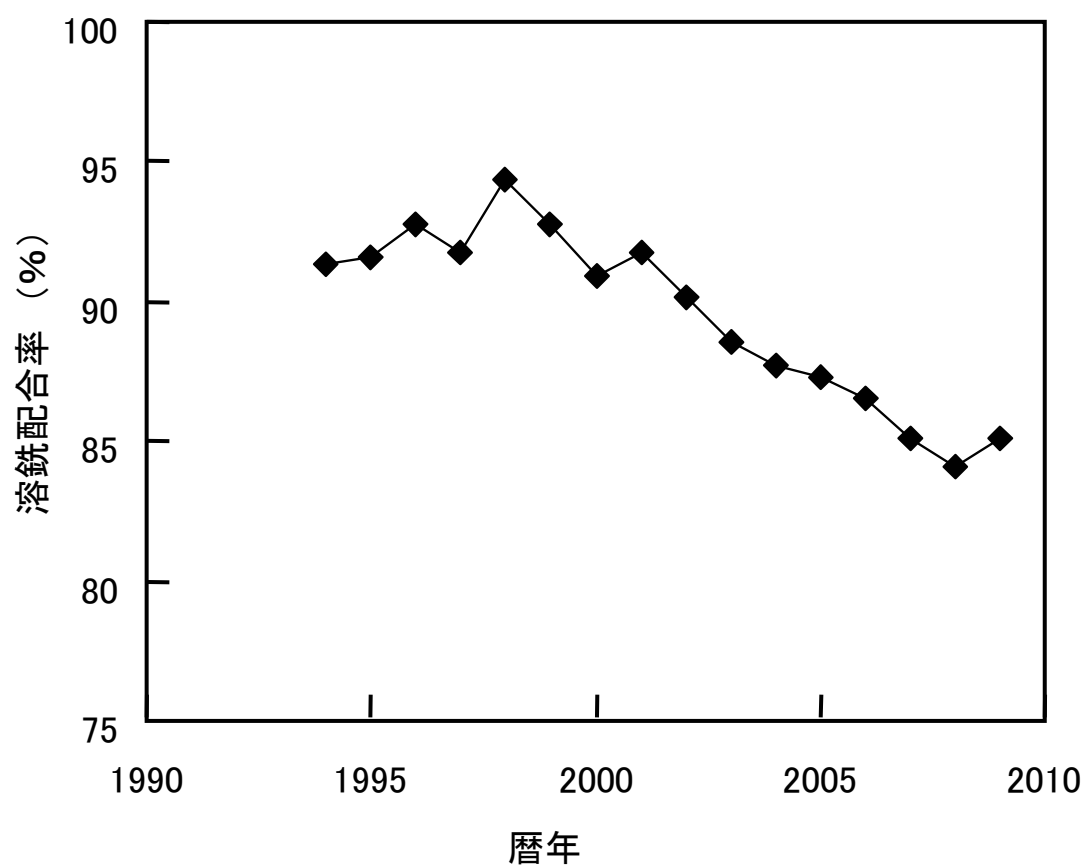


Figure 1.6 転炉鋼の溶銑配合率の推移<sup>57)</sup>

## 第2章

[CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO] 3 元系及び [CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FexO] 4 元系スラグの FexO 活量

### 2. 1 緒言

実機溶銑脱リンスラグは多成分系であるが、最も基本的な構成成分として、造滓剤としての CaO、脱りん酸素源としての FexO、溶銑中の珪素が酸化された SiO<sub>2</sub> の 3 つが挙げられる。すなわち、脱リン生成物の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は酸性酸化物であるため、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 活量を下げるために、脱リン剤として塩基性酸化物である CaO が添加される。一方、脱リン処理においては P の酸化源として酸素ガスや鉄鉱石などを投入するが、熱力学的にはリンよりも酸化されやすい溶銑成分である珪素が酸化され、SiO<sub>2</sub> が生成する。

このように、脱リンスラグの基本系は CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO 3 元系と見なせるが、溶銑脱リン操業の行われる 1200～1400℃の温度域は転炉操業温度に比して低温であり、CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO 3 元系には多くの固相が現れる。したがって、脱リンスラグの熱力学的性質を基礎から理解するためには、このような固相と液相の共存したスラグの相平衡を理解する必要がある。

Figure 2.1(a), 2.1(b) および 2.1(c) に、Osborn ら<sup>1)</sup> による CaO-SiO<sub>2</sub>-FexO 3 元系状態図の 1673 K, 1573K および 1473 K における等温断面をそれぞれ示す。簡単のために、ここでは CaO および Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 近傍の固溶体の存在は省略している。

脱リンスラグ中の FexO 濃度は一般に 30mass%以下である。このような組成範囲に注目すると、1673 K と 1573 K における等温断面には以下の 3 相領域がある。

- CaO + Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> + L3, (領域 A, 三角形 CaO- Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>-a)
- Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> + Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + L3, (領域 B, 三角形 Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>- Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-b)
- Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + L3, (領域 C, 三角形 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>- Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-c)
- Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + CaSiO<sub>3</sub> + L3, (領域 D, 三角形 Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>- CaSiO<sub>3</sub>-d)

・  $\text{CaSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{L3}$ , (領域 E, 三角形  $\text{CaSiO}_3$ - $\text{SiO}_2$ -e)

ここで L3 は 3 元系融体  $\{\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_x\text{O}\}_{\text{melt}}$  である。以後、簡単のために次の表記を使用する :  $\text{C} = \text{CaO}$ ,  $\text{C3S} = \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{C2S} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{C3S2} = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CS} = \text{CaSiO}_3$ ,  $\text{S} = \text{SiO}_2$ 。

1523 K で C3S は  $\text{C} + \text{C2S}$  に分解する<sup>2)</sup>。



したがって、この温度以下で三角形 C-C3S-a と C3S-C2S-b は合体し、Figure. 2.1(c) に示すように  $[\text{C} + \text{C2S} + \text{L3}]$  3 相領域になる。よって新しく領域 F を考える。

・  $\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{L3}$ , (領域 F, 三角形  $\text{CaO}$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -f)

また Figure 2.1(c) に示すように、1473 K では領域 C, D および E に液相 L3 はもはや存在しない。

これらの領域 A から F は、3 成分系において 3 つの相が共存するため、相律に基づく自由度は 1 である。したがって、温度が決まれば各成分の活量が決まることになる。このため、一定温度でバルク組成が領域内にあれば、各成分の活量は一定であるため、成分活量の測定も比較的容易で、かつ系の特徴をつかむための測定対象としては好適である。

本研究に先立ち、Takeuchi ら<sup>3)</sup>は  $\text{C2S} + \text{C3S2} + \text{L3}$  (領域 C) および  $\text{C3S2} + \text{CS} + \text{L3}$  (領域 D) の 2 つの 3 相領域での 1473~1673K における平衡酸素分圧を報告している。これらの領域はスラグ中の  $\text{CaO}$  濃度と  $\text{SiO}_2$  濃度の比で表される塩基度  $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2)$  が 1~2 と低い。溶銑脱リン操業においては、塩基度が 2 を超えるようなスラグが用いられることが多く、Takeuchi らの知見では脱リンスラグの熱力学的知見としては不十分である。

本報では、 $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_x\text{O}$  系スラグにおいて、Takeuchi らが対象とした組成よりもさらに高塩基度組成の熱力学的知見を増やし、脱リンスラグの基本系として系統

的な理解を深めるために、前掲の  $C+C_3S+L_3$  (領域 A)、 $C_3S+C_2S+L_3$  (領域 B)、 $CS+S+L_3$  (領域 E)、 $C+C_2S+L_3$  (領域 F) の 4 つの 3 相領域で平衡酸素分圧を測定し、 $Fe_xO$  活量を見積もる。

本論文の主目的の一つは、実機溶銑脱リン操業で使用される多成分スラグの脱リン能を評価することにある。そのために、脱リンスラグの基本系である  $CaO-SiO_2-Fe_xO$  3 元系の評価を行い、続いてこのスラグ系に他の成分が入ったときの影響を知る必要がある。本章では第 4 成分として、実機多成分系溶銑脱リンスラグに比較的多く含まれる  $Al_2O_3$  を取り上げる。 $Al_2O_3$  は脱リン処理時の副原料、耐火物、高炉スラグからの持ち込みなどによりスラグに混入する。したがって、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$  4 元系も脱リンスラグを特徴付ける成分系である。

溶銑脱リン操業の行われる  $1200\sim 1400^\circ C$  の温度域では、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  3 元系には多くの 3 相共存領域が現れる。Figure 2.2(a) に  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  3 元系状態図<sup>4)</sup> の  $1573K$  における等温断面を示す。脱リンスラグ中の  $Al_2O_3$  濃度は一般に 10mass% 以下なので、比較的  $Al_2O_3$  濃度の低い領域に注目すると、以下の 4 つの特徴的な 3 相共存スラグが存在する。なお、 $Al_2O_3$  を含む複合酸化物について次の表記を使用する： $C_2AS = Ca_2Al_2SiO_7$ ,  $CAS_2 = CaAl_2Si_2O_8$ ,  $C_3A = Ca_3Al_2O_6$ 。

- $CaO + Ca_3SiO_5 + Ca_3Al_2O_6$  (領域 g, 三角形  $C-C_3S-C_3A$ )
- $Ca_3SiO_5 + Ca_2SiO_4 + Ca_3Al_2O_6$  (領域 h, 三角形  $C_3S-C_2S-C_3A$ )
- $Ca_2SiO_4 + Ca_3Si_2O_7 + Ca_2Al_2SiO_7$  (領域 i, 三角形  $C_2S-C_3S_2-C_2AS$ )
- $Ca_3Si_2O_7 + CaSiO_3 + Ca_2Al_2SiO_7$  (領域 j, 三角形  $CS-C_3S_2-C_2AS$ )

$1523K$  以下においては、 $CaO/SiO_2=1$  近傍の液相が消失し、 $CaSiO_3$ 、 $Ca_2Al_2SiO_7$ 、 $CaAl_2Si_2O_8$  を頂点とする新しい三角形領域が出現する。また上述のように、 $1523K$  で  $C_3S$  は  $C + C_2S$  に分解する。したがって、この温度以下で三角形  $C-C_3S-C_3A$  と  $C_3S-C_2S-C_3A$  は合体し、Figure 2.2(b) に示すように  $[C+C_2S+C_3A]$  3 相領域になる。

- $CaSiO_3 + Ca_2Al_2SiO_7 + CaAl_2Si_2O_8$  (領域 k, 三角形  $CS-C_2AS-CAS_2$ )
- $CaO + Ca_2SiO_4 + Ca_3Al_2O_6$  (領域 m, 三角形  $C-C_2S-C_3A$ )

これらのスラグに  $\text{Fe}_x\text{O}$  が含まれた  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$  4 元系では液相が生成し、以下に示すような 4 相固液共存スラグとなる。4 相共存スラグは状態図上では四面体として表されるが、Figure 2.3(a)~(e)にこれらの四面体を示した。

- $\text{C} + \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}_4$  (領域 G、四面体  $\text{C} + \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{g}'$ )
- $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}_4$  (領域 H、四面体  $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{h}'$ )
- $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{L}_4$  (領域 I、四面体  $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{i}'$ )
- $\text{C}_3\text{S}_2 + \text{CS} + \text{C}_2\text{AS} + \text{L}_4$  (領域 J、四面体  $\text{C}_3\text{S}_2 + \text{CS} + \text{C}_2\text{AS} + \text{j}'$ )
- $\text{CS} + \text{C}_2\text{AS} + \text{CAS}_2 + \text{L}_4$  (領域 K、四面体  $\text{CS} + \text{C}_2\text{AS} + \text{CAS}_2 + \text{k}'$ ) ( $T < 1538\text{K}$ )
- $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}_4$  (領域 M、四面体  $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{m}'$ )

ここで  $\text{L}_4$  は 4 元系融体  $\{\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_x\text{O}\}_{\text{melt}}$  である。

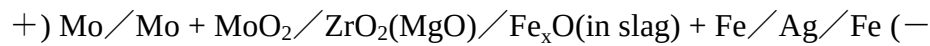
これらの領域 G から M は、4 成分系において 4 つの相が共存するため、相律に基づく熱力学的自由度は 1 である。したがって、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$  3 元系スラグにおける 3 相共存領域と同様に、温度が決まれば各成分の活量が決まることになる。このため、一定温度でバルク組成が領域内にあれば、各成分の活量は一定であり、成分活量の測定も比較的容易である。これまでに、スラグ中の  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量に及ぼす  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響については、Espejo ら<sup>5)</sup>が  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$  3 元系において報告しているのみであるが、この 3 元系は脱リンスラグの基本系としては不適當である。そこで、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$  4 元系の特徴をつかむために、上記の 4 相共存領域における平衡酸素分圧を測定し、 $\text{Fe}_x\text{O}$  活量を見積もった。さらに、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$  3 元系スラグと  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$  4 元系スラグで共通の固相を有する領域の  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量を比較し、脱リンスラグにおける  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量に及ぼす  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響を明らかにする。

## 2. 2 実験方法

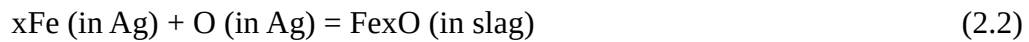
### 2. 2. 1 実験原理

本研究では、酸素センサーを用いた起電力法によりスラグ中の  $\text{Fe}_x\text{O}$  と  $\text{Fe}$  との平衡酸素分圧を測定した。

この酸素センサーは、基準極 ( $\text{Mo}+\text{MoO}_2$ ) の平衡酸素分圧と  $\text{Fe}_x\text{O}$  (in slag) +  $\text{Fe}$  の平衡酸素分圧との差が起電力を与える酸素濃淡電池であり、以下に示すように表すことができる。



この酸素濃淡電池においては、後述するように鉄るつぼ中に  $\text{Fe}_x\text{O}$  含有スラグを収めて、固体純鉄とスラグ中  $\text{Fe}_x\text{O}$  を平衡させる。鉄るつぼ中にスラグとともに銀を収めることで、上記電池のうち、スラグ／銀／固体鉄間の回路を確実に成立させる効果が得られる。すなわち、鉄と銀は互いにわずかにしか溶解せず、また化合物を形成することもない性質を利用すると、液体銀中にわずかに溶解する鉄と酸素によって、以下の反応が成立する。



銀中に溶解した鉄は、鉄るつぼと接しているため活量は 1 である。液体銀はスラグおよび固体電解質との接触が良好であるため、酸素授受に関する系の平衡を早めるのにも役立つ。

この電池の起電力は Nernst の式をもとに以下のように与えられる。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{ref.})^{1/4} + P_e^{1/4}}{P_{\text{O}_2}(\text{slag})^{1/4} + P_e^{1/4}} + E_t \quad (2.3)$$

ここで  $F$  は Faraday 定数、 $R$  は気体定数、 $P_{\text{O}_2}(\text{ref.})$  は基準極である  $\text{Mo} + \text{MoO}_2$  の平衡

酸素分圧、 $P_{O_2}(\text{slag})$ は  $\text{Fe}_x\text{O}(\text{in slag}) + \text{Fe}$  の平衡酸素分圧、 $Pe$  は電解質に固有の電子伝導パラメータで、イオン伝導度と電子伝導度が等しくなる時の酸素分圧、 $Et$  は  $\text{Mo}-\text{Fe}$  間の熱起電力である。

本研究で採用した  $\text{ZrO}_2(9\%\text{mol MgO})$ について、電子伝導パラメータ  $Pe$  は Iwase et al.<sup>6)</sup> により次式で報告されている。

$$\log Pe = 20.4 - 6.45 \times 10^4 / (T/\text{K}) \quad (1273-1873\text{K}) \quad (2.4)$$

起電力測定に際して、生じる起電力が十分な精度をもって測定できることが重要である。具体的には、数百 mV のオーダーで測定できれば、市販の電圧計で精度良く測定でき、有効数字の観点からも好ましい。本研究で対象とする溶銑脱リン操業の温度域である 1523~1673K の温度域において、 $\text{Fe}_x\text{O}$  濃度が 30mass%以下のスラグに対して、このような起電力を生じ得る基準極として、 $\text{Mo}-\text{MoO}_2$  を採用した。

基準極側の平衡酸素分圧  $P_{O_2}(\text{ref.})$  は、Iwase et al.<sup>7)</sup> により報告されている  $\text{MoO}_2$  の標準生成自由エネルギーから以下のように与えられる。



$$\Delta G^\circ (2.5) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -576.1 + 0.1692 (T/\text{K}) \quad (1223-1723\text{K}) \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \ln \{P_{O_2}(\text{ref.})/\text{atm}\} &= \Delta G^\circ (2.5)/(RT) \\ &= 20.35 - 6.929 \times 10^4 / (T/\text{K}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

$\text{Mo}-\text{Fe}$  間の熱起電力  $Et$  は、Iwase et al.<sup>8)</sup> により次式のように報告されている。

$$Et/\text{mV} = -14.69 + 0.0227 (T/\text{K}) \quad (1273-1873\text{K}) \quad (2.8)$$

以上のように、温度が決まれば  $P_{O_2}(\text{ref.})$ 、 $Pe$ 、 $Et$  が求まるので、測定される起電

力  $E$  から  $\text{Fe}_x\text{O}(\text{in slag}) + \text{Fe}$  の平衡酸素分圧  $P_{\text{O}_2}(\text{slag})$  を求めることが出来る。

$\text{Fe}_x\text{O}$  の活量は、固体純鉄と平衡する純粋固体  $\text{Fe}_x\text{O}$  を標準状態とした場合、次式で定義できる。

$$a_{\text{Fe}_x\text{O}} = \{ P_{\text{O}_2}(\text{slag}) / P_{\text{O}_2}^\circ [\text{pure Fe}_x\text{O}(\text{s})] \}^{1/2} \quad (2.9)$$

$P_{\text{O}_2}^\circ [\text{pure Fe}_x\text{O}(\text{s})]$  は、純粋固体  $\text{Fe}_x\text{O}$  と固体純鉄との平衡酸素分圧であり、Iwase et al.<sup>8)</sup> により

$$\log \{ P_{\text{O}_2}^\circ [\text{pure Fe}_x\text{O}(\text{s})] / \text{atm} \} = 6.69 - 2.74 \times 10^4 / (T/\text{K}) \quad (1253-1533\text{K}) \quad (2.10)$$

のように報告されている。(2.9)式と(2.10)式を組み合わせると次式を得る。

$$\log a_{\text{Fe}_x\text{O}} = (1/2) \log P_{\text{O}_2}(\text{slag}) - \{ 3.34 - 1.37 \times 10^4 / (T/\text{K}) \} \quad (2.11)$$

また、 $\text{Fe}_x\text{O}$  の活量は、固体純鉄と平衡する純粋液体  $\text{Fe}_x\text{O}$  を標準状態とすることもでき、その場合は次式で定義できる。

$$a_{\text{Fe}_x\text{O}} = \{ P_{\text{O}_2}(\text{slag}) / P_{\text{O}_2}^\circ [\text{pure Fe}_x\text{O}(\text{l})] \}^{1/2} \quad (2.12)$$

$P_{\text{O}_2}^\circ [\text{pure Fe}_x\text{O}(\text{l})]$  は、純粋液体  $\text{Fe}_x\text{O}$  と固体純鉄との平衡酸素分圧であり、Hoshino et al.<sup>9)</sup> により

$$\log \{ P_{\text{O}_2}^\circ [\text{pure Fe}_x\text{O}(\text{l})] / \text{atm} \} = 4.39 - 2.35 \times 10^4 / (T/\text{K}) \quad (1643-1923\text{K})$$

(2.13)

のように報告されている。(2.12)式と(2.13)式を組み合わせると次式を得る。

$$\log a_{Fe_xO} = (1/2)\log PO_2(\text{slag}) - \{2.19 - 1.18 \times 10^4 / (T/K)\} \quad (2.14)$$

## 2. 2. 2 実験装置

実験装置の略図を Figure 2.4 および Figure 2.5 に示した。装置は加熱反応炉系とガス清浄系等とからなっている。

Figure 2.4 に加熱反応炉系を示す。加熱炉は SiC 抵抗炉で、反応管はムライト製(外径 70mm, 内径 60mm, 長さ 1000mm) のものを用いた。スラグ溶解用の純鉄るつぼ(外径 35mm, 内径 24mm, 高さ 100~120mm、真空溶解純鉄棒(神戸製鋼所製)から旋盤加工により作製)をアルミナ保護るつぼ(外径 50mm, 内径 40mm, 高さ 100mm) に収め、反応管内のアルミナ支持台にのせ、炉内の均熱帯内に位置するように設置した。純鉄るつぼには起電力測定用のリード線として鉄棒(直径 3.0mm, 長さ 1000mm, S33C)を溶接した。ムライト反応管とアルミナ保護るつぼの隙間に、ムライト保護管に収めた Pt-PtRh (Rh13%) 熱電対を挿入した。

反応管の両端は、上部は真鍮製水冷フランジ、下部はシリコンゴム栓でそれぞれ封じた。上部の真鍮製フランジにはガス流出孔、熱電対保護管装入孔、酸素センサー装入孔、起電力測定用リード線装入孔を設けてあり、ガス流出孔以外はシリコンゴム栓を用いて封じた。また、このフランジには必要な時にスラグの添加ができるように直径 30mm の孔をあけ、通常はシリコンゴム栓で封じた。さらに、直径 20mm の覗き窓を設け、炉内を観察できるようにした。実験中は清浄アルゴンガスを反応管下部から上部へ流し、逆流防止用の空フラスコおよびオイルブリーダーを通して大気中に放出するようにした。

ガス清浄系を Figure 2.5 に示した。実験に用いたアルゴンガス(大和溶材製)は、

シリカゲル、過塩素酸マグネシウム、五酸化二燐を順に通して水分を除去した後、さらに約 823K に加熱したマグネシウムリボンにより不純物の酸素を除去して使用した。実験中のアルゴンガスの流量は、約  $200\text{cm}^3/\text{min.}$  に調整した。

### 2. 2. 3 実験用試料の合成

複合酸化物 CS、 $\text{C}_3\text{S}_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、CAS2、C2AS、C3A は、試薬の  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (いずれもナカライテスク製、特級) から調製した。 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は大気中 1273K で 1 時間加熱して完全に水分を除去し、これと  $\text{CaCO}_3$  とを所定のモル比になるように精秤してアルミナ乳鉢で混合した。この混合粉末を内径 20mm の鋼鉄製ダイスに入れ約  $10\text{kg}/\text{cm}^2$  でプレスし、ペレットを成形した。このペレットを恒量化した白金るつぼに入れ、大気中 1673K で 48~120 時間加熱し、所望の複合酸化物を合成した。

### 2. 2. 4 実験操作

#### (1) 起電力測定

起電力測定には、固体電解質として 9mol% の MgO で安定化されたジルコニア (ニッカトー製) を使用した。このジルコニアは一端閉管状 (外径 6mm、内径 4mm、長さ 50mm) で、この中に重量比 4 : 1 の割合で Mo と  $\text{MoO}_2$  の混合粉末を密に充填し、さらに Mo 棒 (直径 3mm 長さ 1000~1200mm) を挿入し、最後に開口部をジルコニアセメント (住友化学製スミセラム 301) で封じた。

純鉄るつぼ内に、純銀 (純度 99.99%) 約 35g、その上に所定の酸化物を混合したスラグ試料を 2~4g 装入し、炉内に設置した。 $[\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}]$  3 元系に関し、本研究で測定対象とした 3 相共存の各スラグ試料の出発組成を、Figure 2.1 の点 1、2 および 5 で示す。例えば、 $[\text{C}_3\text{S}+\text{C}_2\text{S}+\text{L}]$  3 相共存組成の場合、平衡する固相  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$  を  $\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}=1:1$  (重量比) で混合した。他の 3 相共存組成でも同様に固相酸化物の混合比は 1:1 (重量比) とした。 $[\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_x\text{O}]$  4 元系の各スラグ試料の出

発組成を Figure 2.3 の点 6 ～ 10 で示す。この場合も所定の固体酸化物を混合して実験に供した。

昇温中に、アルゴンガス中に含まれる微量の酸素によって純鉄るつぼが酸化され、 $\text{Fe}_x\text{O}$  が溶出して  $\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}$  および  $\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_x\text{O}\}$  の液相スラグが生成するので、当初るつぼ内へ装入した複合酸化物には  $\text{Fe}_x\text{O}$  を加えなかった。

まず、反応管の気密性を確認した後、アルゴンガスを流して十分に雰囲気を置換してから  $2\text{K}/\text{min.}$  で昇温し、測定温度に達した後、2～6 時間保持した。続いて、酸素センサーを炉内へ挿入し、純鉄るつぼより約 200mm 上で 10 分間、さらに炉内の純鉄るつぼ直上で 10 分間保持して予熱した。この後、酸素センサーをスラグと液体銀の両相に接触するまで降下させ、Mo リード線と鉄リード線との間の起電力を、レコーダー（入力抵抗  $2\text{M}\Omega$ ）およびデジタルボルトメーター（入力抵抗  $100\text{M}\Omega$ ）を用いて測定した。安定した起電力値（ $\pm 0.2\text{mV}$ ）が 10 分間得られた後、酸素センサーを再び純鉄るつぼ直上まで引き上げ、1 回の測定を終了した。さらに、測定値の再現性を確認する為、測定値の標準偏差が  $\pm 2.0\text{mV}$  以下になるまで一定温度において 30～120 分間隔で 3～5 回の測定を繰り返した。温度を変化させる場合は、測定温度範囲内（ $1473\text{K}\sim 1673\text{K}$ ）で昇温・降温を繰り返し、系統的誤差を避けるよう努めた。

本研究のジルコニアプローブは  $\text{Fe}_x\text{O}$  含有スラグに対して十分な耐性を有している<sup>10)</sup>が、高温域でのスラグとジルコニアとの副反応の影響を極力避けるため、6-12 時間ごとに交換した。

所定の固相の存在を確実にするため、初期組成の混合酸化物を実験中に添加孔からスチール管を通して適宜添加した。固相の存在は実験中に覗き孔より確認した。なお酸素センサーの交換および混合酸化物添加の際には、炉内への酸素の流入を抑える為、アルゴンガスの流量を増大した。

なお、CS+S+L3 (領域 E) 3 相共存組成での実験では、実験温度は  $1571\text{-}1611\text{K}$  という狭い範囲に制限された。この温度範囲外では、スラグ相が高  $\text{SiO}_2$  組成のため粘性

が高く、スラグ相へのジルコニアプローブの抜き差しが困難であった。

## (2) EPMA 測定

[CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O] 4 元系の 4 相共存組成の液相点組成はこれまでに報告されていないため、本研究で EPMA (Electron Probe Micro Analysis) による組成の同定を行った。液相点組成は 3 点の測定値の平均をとった。

起電力測定時と同様に試料調製を行い、鉄るつぼに収めたスラグ試料を Figure 2.4 と同様の装置で Ar 雰囲気中で加熱した。所定の温度で 48 時間以上平衡させた後、試料を液体窒素中で急冷した。試料を鉄るつぼから取り出し、EPMA 測定に供した。一部の実験では、スラグ試料に Fe<sub>x</sub>O を加えて白金箔で包み、上記と同様に加熱、急冷を行った。

EPMA 測定は、Figure 2.3(a)～(e)に示す[CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O] 4 元系スラグの四面体の領域 G～K にバルク組成を有するスラグの液相点 g'、h'、i'、j'、k' の組成を対象とした。領域 G、H については 1573K、領域 I、J、K については 1523K において試料を保持し、EPMA 測定に供した。

## 2. 3 実験結果

### 2. 3. 1 起電力測定

今回測定を行った[CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O] 3 元系の 3 つの出発組成（点 1，2，5）において測定した温度、起電力  $E_m$  をそれぞれ Table 2.1～2.3 に示した。表中には平衡酸素分圧と、純粋固体 Fe<sub>x</sub>O を標準状態としたときの固体 Fe と共存する Fe<sub>x</sub>O の活量も併せて示した。また得られた起電力と温度の関係を Figure 2.6 に示した。

また、[CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O] 4 元系の 5 つの出発組成（点 6～10）において測定した温度、起電力  $E_m$  をそれぞれ Table 2.4～2.8 に示した。表中には平衡酸素分圧と、純粋固体 Fe<sub>x</sub>O を標準状態としたときの固体 Fe と共存する Fe<sub>x</sub>O の活量も併せ

て示した。また得られた起電力と温度の関係を Figure 2.7 に示した。

## 2. 3. 2 EPMA 測定

領域Gにバルク組成を有するスラグの EPMA 観察像を Figure 2.8 に示す。反射電子像から、濃淡の異なる 3 種類の分散相 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ ) と、その周囲に細く分布する連続相( $\lambda$ )が観察された。この 3 種類の分散相は固相で、連続相が液相と考えられる。それぞれの相の定量分析を行ったところ、 $\alpha$ 相 CaO 固相、 $\beta$ 相は C3S 固相、 $\delta$ 相は C3A 固相と認められた。液相と考えられる $\lambda$ 相については 3箇所について定量分析を行い、その平均組成を求めた。

上記の手順で、Figure 2.3(a)～(e)に示す[CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O] 4 元系スラグの四面体の領域G～Kにバルク組成を有するスラグの液相点 g'、h'、i'、j'、k'に相当する組成を求めた。これらの組成を Table 2.9 に示す。Table 2.9 に示すように、1573K における g'点の組成は h'点の組成に近い。これらのスラグは共通の固相 C3S を有しており、また 1523K 以下では C3S が分解して領域 G と領域 H が合体することを考え合わせると妥当である。

i'点およびj'点は、共通の固相 C3S2 を有しているため組成が似ているが、g'点および h'点に比べて SiO<sub>2</sub> 濃度がかなり増大していることが特徴的である。

## 2. 4 考察

### 2. 4. 1 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の平衡酸素分圧および Fe<sub>x</sub>O 活量

今回測定した CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系スラグの 3 つの出発組成 1、2、5 における平衡酸素分圧と温度の逆数の関係を Figure 2.9 に示した。Figure 2.9 には純粋 Fe<sub>x</sub>O と固体 Fe との平衡酸素分圧も比較の為に示した<sup>8,11)</sup>。さらに Figure 2.9 には、既に報告されている出発組成 3、4 における平衡酸素分圧と温度の逆数の関係も併せて示し

た。これらを見ると、同一温度における平衡酸素分圧は出発組成 5<出発組成 4<出発組成 3<出発組成 2≒出発組成 1 の順に大きくなっている。これは各 3 相共存スラグの塩基度（CaO/SiO<sub>2</sub> の重量比）の大小の順に概ね一致している。

Figure 2.9 で、出発組成 1、2 のスラグにおける平衡酸素分圧は、1523K 付近を境に温度依存性が屈曲するような挙動を示すことがわかる。前述のように、1523 K で C<sub>3</sub>S は C + C<sub>2</sub>S に分解する。したがって、1523K 以上では出発組成 1 のスラグは三角形 C-C<sub>3</sub>S-a、出発組成 2 のスラグは三角形 C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S-b にそれぞれ相当する 3 相共存であるが、1523K 以下では両三角形は合体し、Fig. 1(c)に示すように[C+C<sub>2</sub>S+L3] 3 相領域になる。Figure 2.9 に見られた平衡酸素分圧の温度依存性の屈曲は、このような C<sub>3</sub>S の分解および合成による平衡相の変化を反映していると考えられる。

Figure 2.9 中の直線は最小自乗法を用いて得たものであり、次式で表される。

$$\log\{P_{O_2}(C+C_3S+L3)/\text{atm}\} \text{ (出発組成 1)} = 3.71 - 23200/(T/K) \pm 0.05$$

$$(1526K \sim 1673K) \quad (2.15)$$

$$\log\{P_{O_2}(C_3S+C_2S+L3)/\text{atm}\} \text{ (出発組成 2)} = 3.52 - 22800/(T/K) \pm 0.05$$

$$(1537K \sim 1683K) \quad (2.16)$$

$$\log\{P_{O_2}(C+C_2S+L3)/\text{atm}\} \text{ (出発組成 1)} = 6.76 - 27900/(T/K) \pm 0.02$$

$$(1394K \sim 1519K) \quad (2.17)$$

$$\log\{P_{O_2}(C+C_2S+L3)/\text{atm}\} \text{ (出発組成 2)} = 6.96 - 28200/(T/K) \pm 0.02$$

$$(1357K \sim 1513K) \quad (2.18)$$

これらの回帰直線の相関係数  $r^2$  はそれぞれ 0.974 , 0.983 , 0.999 , 0.999 であり、式中の誤差(±0.05, ±0.05, ±0.02, ±0.02)は、測定した温度において回帰直線から得られる値と測定値との差の絶対値を平均した値である。

Figure 2.9 において、1523K 以下の温度で[C+C<sub>2</sub>S+L3] 3 相領域に相当する 2 本の直線はほぼ重なっている。したがって、2 種類の異なる初期バルク組成のスラグに

おけるデータを、同じ3相領域（領域 F）におけるデータとして取り扱ってよいと考えられる。そこで平衡酸素分圧について、両者のデータから単一の回帰式を求めた。

$$\log\{PO_2(C+C_2S+L_3)/\text{atm}\} = 6.87 - 28100/(T/K) \pm 0.02$$

(1357K～1519K) (2.19)

この回帰直線の相関係数  $r^2$  は 0.999 であり、式中の誤差( $\pm 0.02$ )は、各温度における測定値と回帰直線の差の絶対値を平均したものである。

なお Figure 2.7 で、出発組成 1、2 のスラグにおける直線は 1523K 以上の温度でも近い位置関係にある。これは、Table 2.9 に示されるように領域 A と領域 B の液相組成が非常に接近しているためである。

CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系スラグの 3 相共存領域の平衡酸素分圧に関して、Ogura ら<sup>12)</sup> が 1673K における測定値を報告している。彼らは幾つかの CaO/SiO<sub>2</sub> のスラグについて、FexO 濃度を変化させて FexO 活量を起電力法で測定した。Figure 2.9 には、領域 A および B に相当する 3 相共存組成における Ogura らの平衡酸素分圧を併せて示す。1673K での Ogura らと本研究の結果はよい一致を示している。

出発組成 5 のスラグに関する平衡酸素分圧と温度の関係についても、Figure 2.9 に示すように直線関係が得られ、最小自乗法を用いて次式で表される。

$$\log\{PO_2(CS+S+L)/\text{atm}\} = (-6.39 \pm 1.24) - (9680 \pm 2000)/(T/K)$$

(1571K～1612K) (2.20)

以上で求めた各組成のスラグの平衡酸素分圧から、FexO 活量を見積もった。Takeuchi らの報告した結果と併せて、出発組成 1～5 のスラグにおける FexO 活量と温度の逆数の関係を Figure 2.10 に示した。これらを見ると、同一温度における FexO

活量は、出発組成 5 < 出発組成 4 < 出発組成 3 < 出発組成 2 ≒ 出発組成 1 の順に大きくなっている。これは各 3 相共存スラグの塩基度の大小の順に概ね一致している。

## 2. 4. 2 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の CaO および SiO<sub>2</sub> 活量

本研究で対象とした 3 相共存スラグにおいて得られた Fe<sub>x</sub>O 活量の値をもとに、CaO および SiO<sub>2</sub> 活量を計算し、本研究結果の妥当性を熱力学的に検証する。

Figure 2.1 に示した領域 D (三角形 C3S2-CS-d) の液相点 d と領域 E (三角形 CS-S-e) の液相点 e を結ぶ液相線 d-e を考える。d-e 線上の液体スラグは CS と共存している。つまり、液体スラグ中の CaO、SiO<sub>2</sub> と CS が平衡しており、これらの関係を平衡定数を用いて以下のように書き下せる。

$$\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{CS} \rangle \quad (2.21)$$

$$\log a_{\text{CaO}} + \log a_{\text{SiO}_2} = \log a_{\text{CS}} + \log K \quad (2.22)$$

ここで  $a_{\text{CaO}}$  ,  $a_{\text{SiO}_2}$  ,  $a_{\text{CS}}$  はそれぞれの純粋固体を標準状態とした時の活量である。CS が液相線 d-e 間において純粋状態で平衡していることから  $a_{\text{CS}} = 1$  であるので、(2.22)式の全微分をとると次式を得る。

$$d(\log a_{\text{CaO}})_{\text{de}} + d(\log a_{\text{SiO}_2})_{\text{de}} = 0 \quad (2.23)$$

液相線 d-e 間での CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の Gibbs-Duhem 式は下式で与えられる。

$$\begin{aligned} RT X_{\text{CaO}} d(\log a_{\text{CaO}})_{\text{de}} + RT X_{\text{SiO}_2} d(\log a_{\text{SiO}_2})_{\text{de}} \\ + RT X_{\text{Fe}_x\text{O}} d(\log a_{\text{Fe}_x\text{O}})_{\text{de}} = 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

ここで  $X_i$  は成分  $i$  のモル分率である。(2.23)式と(2.24)式から次式を得る。

$$\begin{aligned} -X_{CaO} d(\log a_{SiO_2})_{de} + RT X_{SiO_2} d(\log a_{SiO_2})_{de} \\ + RT X_{Fe_xO} d(\log a_{Fe_xO})_{de} = 0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

$Fe_xO$  活量  $a_{Fe_xO}$  は、(2.11)式を全微分して平衡酸素分圧の関数で示される。

$$d(\log a_{Fe_xO}) = \frac{1}{2} d(\log P_{O_2}) \quad (2.26)$$

(2.26)式を(2.25)式に代入すると次式を得る。

$$d(\log a_{SiO_2})_{de} = \left( \frac{X_{Fe_xO}}{2X_{CaO} - 2X_{SiO_2}} \right) d(\log P_{O_2})_{de} \quad (2.27)$$

(2.27)式の両辺を  $e$  点から  $d$  点まで積分すると次式のようにになる。

$$\log a_{SiO_2}(D) = \log a_{SiO_2}(E) + \int_e^d \left( \frac{X_{Fe_xO}}{2X_{CaO} - 2X_{SiO_2}} \right) d(\log P_{O_2}) \quad (2.28)$$

ここで  $a_{SiO_2}(D)$  および  $a_{SiO_2}(E)$  はそれぞれ領域  $D$  および  $E$  の  $SiO_2$  活量である。領域  $E$  は  $SiO_2$  飽和領域であるため、 $a_{SiO_2}(E)=1$  である。本研究で得られた領域  $E$  における平衡酸素分圧  $P_{O_2}$  (CS+S+L3)、Takeuchi らの報告した領域  $D$  における平衡酸素分圧  $P_{O_2}$  (C3S2+CS+L3)、および文献に示された液相線  $d-e$  上の組成から、1673K における  $a_{SiO_2}(D)$  を数値積分により求めることができる。同様に、 $a_{SiO_2}(C)$ 、 $a_{SiO_2}(B)$ 、 $a_{SiO_2}(A)$  を以下に示す式に基づいて求めることができる。

$$\log a_{SiO_2}(C) = \log a_{SiO_2}(D) + \int_d^c \left( \frac{X_{Fe_xO}}{(4/3)X_{CaO} - 2X_{SiO_2}} \right) d(\log P_{O_2}) \quad (2.29)$$

$$\log a_{\text{SiO}_2}(B) = \log a_{\text{SiO}_2}(C) + \int_c^b \left( \frac{X_{\text{Fe}_x\text{O}}}{X_{\text{CaO}} - 2X_{\text{SiO}_2}} \right) d(\log P_{\text{O}_2}) \quad (2.30)$$

$$\log a_{\text{SiO}_2}(A) = \log a_{\text{SiO}_2}(B) + \int_b^a \left( \frac{X_{\text{Fe}_x\text{O}}}{(2/3)X_{\text{CaO}} - 2X_{\text{SiO}_2}} \right) d(\log P_{\text{O}_2}) \quad (2.31)$$

さらに、同様の手法で CaO 活量も求めることができる。このように Gibbs-Duhem 式から求めた 1673K における各領域の SiO<sub>2</sub> 活量および CaO 活量を Table 2.10 に示す。

数値積分に関してさらに説明する。Figure 2.11(a) に、(2.28) 式で表される  $X_{\text{Fe}_x\text{O}}/(2X_{\text{CaO}} - 2X_{\text{SiO}_2})$  と  $\log P_{\text{O}_2}$  の関係を示す。e 点は本研究で得られたデータ、および d 点は Takeuchi らの報告したデータを示し、それぞれ黒丸で示している。白丸は、Ogura らの報告した CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系スラグの組成と平衡酸素分圧をもとに、液相線 d-e 上の各点に相当するデータをプロットしたものである。(2.28) 式の積分値は Figure 2.11(a) の斜線部の面積に相当する。図に見られるように、 $X_{\text{Fe}_x\text{O}}/(2X_{\text{CaO}} - 2X_{\text{SiO}_2})$  の値は  $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2}$  が 1 に近づくと正負の無限大に発散する。したがって数値積分はある程度の不確かさを含む。このような不確かさは、Figure 2.11(b) に示すように液相線 b-c に対応する (2.30) 式の積分においても生じる。

一方、液相線 d-e および b-c は、状態図上で Fe<sub>x</sub>O 頂点と  $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2}$  がそれぞれ 1 および 2 の点を結ぶ線を横切っており、上述の積分項の発散を伴う。液相線 a-b および d-e についてはこのような発散は起こらない。

このように算出した Table 2.10 の SiO<sub>2</sub> 活量および CaO 活量を文献値と比較する。Barin により報告されている以下の複合酸化物の標準生成自由エネルギー変化の値<sup>13)</sup> から、SiO<sub>2</sub> 活量および CaO 活量を計算することができる。

領域 D から領域 A の SiO<sub>2</sub> 活量については以下のように求められる。

$$\langle \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = 3\langle \text{CaSiO}_3 \rangle \quad (2.32)$$

$$\Delta G^\circ (2.32) = RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\text{D}) \quad (2.33)$$



$$\Delta G^\circ (2.34) = RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\text{C}) \quad (2.35)$$



$$\Delta G^\circ (2.36) = RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\text{B}) \quad (2.37)$$



$$\Delta G^\circ (2.38) = RT \ln a_{\text{SiO}_2}(\text{A}) \quad (2.39)$$

同様に、領域 E から領域 B の CaO 活量については以下のように求められる。



$$\Delta G^\circ (2.40) = RT \ln a_{\text{CaO}}(\text{E}) \quad (2.41)$$



$$\Delta G^\circ (2.42) = RT \ln a_{\text{CaO}}(\text{D}) \quad (2.43)$$



$$\Delta G^\circ (2.44) = RT \ln a_{\text{CaO}}(\text{C}) \quad (2.45)$$



$$\Delta G^\circ (2.46) = RT \ln a_{\text{CaO}}(\text{B}) \quad (2.47)$$

Figure 2.12 に、本研究および文献値から得られた CaO および SiO<sub>2</sub> 活量を併せて示す。両者の間には多少の差が見られるが、本研究から求めた CaO 活量は CaO 濃度の増加とともに増大しており、SiO<sub>2</sub> 活量も CaO 濃度の増大とともに減少しており、本実験結果は熱力学データとして文献値との矛盾はなく妥当なものであると考えられる。

## 2. 4. 3 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系の平衡酸素分圧と Fe<sub>x</sub>O 活量

今回測定した  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$  4 元系スラグの 5 つの出発組成 6～10 における平衡酸素分圧と温度の逆数の関係を Figure 2.13 に示した。なお、出発組成 6、7 については 1523K 以上のデータを示した。Figure 2.13 には純粋  $\text{Fe}_x\text{O}$  と固体 Fe との平衡酸素分圧も比較の為に示した<sup>8,10)</sup>。

Figure 2.13 を見ると、同一温度における平衡酸素分圧は出発組成 10<出発組成 9<出発組成 8<出発組成 7≒出発組成 6 の順に大きくなっている。これは各 4 相共存スラグの塩基度 ( $\text{CaO/SiO}_2$  の重量比) の大小の順に概ね一致している。

Figure 2.13 中のそれぞれの直線は最小自乗法を用いて得たものであり、次式で表される。

$$\log\{P_{O_2}(\text{C}+\text{C3S}+\text{C3A}+\text{L4})/\text{atm}\} = -5.25 - 10000/(T/\text{K}) \pm 0.04$$

(1532K～1661K) (2.48)

$$\log\{P_{O_2}(\text{C3S}+\text{C2S}+\text{C3A}+\text{L4})/\text{atm}\} = -7.61 - 6300/(T/\text{K}) \pm 0.02$$

(1535K～1656K) (2.49)

$$\log\{P_{O_2}(\text{C2S}+\text{C3S2}+\text{C2AS}+\text{L4})/\text{atm}\} = -4.26 - 12100/(T/\text{K}) \pm 0.02$$

(1427K～1535K) (2.50)

$$\log\{P_{O_2}(\text{C3S2}+\text{CS}+\text{C2AS}+\text{L4})/\text{atm}\} = -5.37 - 10600/(T/\text{K}) \pm 0.03$$

(1411K～1537K) (2.51)

$$\log\{P_{O_2}(\text{CS}+\text{C2AS}+\text{CAS2}+\text{L4})/\text{atm}\} = -5.26 - 11400/(T/\text{K}) \pm 0.05$$

(1374K～1508K) (2.52)

これらの回帰直線の相関係数  $r^2$  はそれぞれ 0.930 , 0.968 , 0.933 , 0.952 , 0.959 であり、式中の誤差( $\pm 0.03, \pm 0.02, \pm 0.05, \pm 0.02, \pm 0.04$ )は、各温度における測定値と回帰直線の差の絶対値を平均したものである。

なお Figure 2.13 で、出発組成 6、7 のスラグにおける平衡酸素分圧は近い値であった。これは、Table 2.9 に示されるように領域 G の液相点  $g'$  と領域 H の液相点  $h'$

が近い組成を有することを反映していると考えられる。出発組成 8、9 のスラグの平衡酸素分圧が近いのも同様の理由によると考えられる。

Figure 2.13 から、出発組成 6、7 のスラグにおける平衡酸素分圧は、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$  3 元系と同様に、1523K 付近を境に温度依存性が屈曲するような挙動を示すことがわかる。したがって上記と同様に、1523K 以上では出発組成 6 のスラグは四面体  $\text{C}+\text{C}_3\text{S}+\text{C}_3\text{A}+\text{g}'$ 、出発組成 7 のスラグは四面体  $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{h}'$  にそれぞれ相当する 4 相共存であるが、1523K 以下では両四面体は合体し、Figure 2.3(e)に示すように新しい四面体  $\text{C}+ \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{m}'$  になる。Figure 2.12 に見られた平衡酸素分圧の温度依存性の屈曲は、 $\text{C}_3\text{S}$  の分解温度に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  自体は無縁であると考えられるので、このような  $\text{C}_3\text{S}$  の分解および合成による平衡相の変化を反映していると考えられる。

Figure 2.13 において、1523K 以下の温度で四面体  $\text{C}+ \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{m}'$  に相当するスラグのデータは接近して位置している。したがって、2 種類の異なる初期バルク組成のスラグにおけるデータを、同じ 4 相領域（領域 M）におけるデータとして取り扱ってよいと考えられる。そこで平衡酸素分圧について、両者のデータから単一の回帰式を求めた。

$$\log \{P_{\text{O}_2} (\text{C}+\text{C}_2\text{S}+\text{C}_3\text{A}+\text{L4})/\text{atm}\} = (4.85 \pm 0.36) - (25500 \pm 500)/(T/\text{K})$$

$$(1425\text{K} \sim 1506\text{K}) \quad (2.53)$$

この回帰直線の相関係数  $r^2$  は 0.999 であり、式中の誤差は  $\pm 0.02$  となった。これは各温度における測定値と回帰直線の差の絶対値を平均したものである。

5 つの出発組成 6～10 における  $\text{Fe}_x\text{O}$  の活量と温度の逆数の関係を Figure 2.14 に示す。出発組成 8、9、10 については、同一温度における  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量は平衡酸素分圧は出発組成  $10 < \text{出発組成 } 9 < \text{出発組成 } 8$  の順に大きくなっている。これは各 4 相共存スラグの塩基度の大小の順と一致している。出発組成 5、6 については、 $\text{C}_3\text{S}$  の分解温度（1523K）以上では、他の組成と同一の温度域で比較できる 1540K（ $1/T=6.5$

$\times 10^4 \text{K}^{-1}$ ) 付近で比較すると、出発組成 9 < 出発組成 8 < 出発組成 7  $\approx$  出発組成 6 の順に大きくなっており、スラグの塩基度の大小の順に概ね一致している。C3S の分解温度以下では、出発組成 6、7 の FexO 活量の回帰線が出発組成 8、9 のそれと交差しており、スラグ組成と FexO 活量の関係は一義的には決まらない。

筆者らの知る限り、本研究で対象とした CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系の 4 相共存スラグの FexO 活量はこれまでに報告されていないため、直接比較できるデータが存在しない。そこで、前掲の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まない CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の 3 相共存スラグの FexO 活量と比較する。

Figure 2.15 に、共通の複合酸化物を有する CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の 3 相共存スラグと、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系の 4 相共存スラグの FexO 活量を比較して示す。具体的には、C+C3S+L3(領域 A)と C+C3S+C3A+L4(四面体 G) ; C3S+ C2S+L3(領域 B)と C3S+C2S+C3A+L4(四面体 H); C2S+C3S2+L3(領域 C)と C2S+C3S2+C2AS+L4(四面体 I); C3S2+CS+L3(領域 D)と C3S2+CS+C2AS+L4 (四面体 J)の 4 組の比較である。

一例として、C+C3S+L3(領域 A)と C+C3S+C3A+L4(四面体 G)の比較を見ると、今回実験の温度範囲において C+C3S+L3(領域 A)の FexO 活量の方が C+C3S+C3A+L4(四面体 G)のそれより大きい。C+C3S+L3(領域 A)と C+C3S+C3A+L4(四面体 G)はともに CaO および C3S を純粋固相として含むため、CaO および SiO<sub>2</sub> 活量は同じである。したがって、FexO 活量の差は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の有無によるといえる。すなわち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在はスラグ中の FexO 活量を低下させた。

他のスラグでの比較でも、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系の 4 相共存スラグの方が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まない CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の 3 相共存スラグよりも FexO 活量が小さくなった。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在は広い範囲の組成にわたりスラグ中の FexO 活量を低下させると考えられる。

Table 2.9 に、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系の 4 相共存スラグと、CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の 3 相共存スラグの液相組成を示す。前者は EPMA 測定により求め、後者は状態図の等温断面から見積もったものである。Figure 2.16 には、共通の固相の飽和す

る領域における各々の液相組成を並べて図示した。脱リンスラグ相当の高塩基度組成において、両者を比較する。4元系の領域  $G(C + C3S + C3A + L)$  と 3元系の領域  $A(C + C3S + L)$  はともに  $CaO$  および  $C3S$  を純粋固相として含む。これらの相の液相点の  $FexO$  のモル濃度は、3元系の液相点  $a$  で 0.64 なのに対し、4元系の液相点  $g'$  では 0.29 とかなり低い。ともに  $C3S$  および  $C2S$  を純粋固相として含む4元系の領域  $H(C3S + C2S + C3A + L)$  と 3元系の領域  $B(C3S + C2S + L)$  で比較しても、3元系の液相点  $b$  で 0.64 なのに対し、4元系の液相点  $h'$  では 0.27 と同様に低位である。このように、 $CaO-SiO_2-Fe_xO$  3元系への  $Al_2O_3$  の添加により、液相スラグ中の  $FexO$  濃度が低下することが、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$  4元系において  $FexO$  活量の低下する原因と考えられる。

このように、脱リン反応に関して、スラグへの  $Al_2O_3$  添加（混入）は  $FexO$  活量の低下を招く可能性があり、脱リン反応に不利に作用するため好ましくない。 $Al_2O_3$  の添加の作用としては、液相中に混入することによる  $FexO$  の希釈や、 $FexO$  との相互作用による液相からの  $FexO$  の排出などが考えられるが、現時点では明らかではない。ただし熱力学的見地からは、脱リン反応の促進にはスラグ中の  $Al_2O_3$  濃度が上昇しないようにすることが望ましい。

Espejo ら<sup>5)</sup>は  $CaO-Al_2O_3-FexO$  3元系における  $(C + C3A + Liquid)$  3相共存スラグの  $FexO$  活量を 1673K において報告している。Figure 2.15 に、共通の複合酸化物を有する  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$  4元系の  $C+C3S+C3A+L4$ (四面体  $G$ ) 4相共存スラグの  $FexO$  活量と比較して示す。Espejo らの報告した  $FexO$  活量は液体  $FexO$  基準であったので、固体  $FexO$  基準に換算した。 $(C + C3A + Liquid)$  3相共存スラグの  $FexO$  活量は、 $(C+C3S+C3A+L4)$  4相共存スラグのそれに比べてわずかに高い。この結果は、先述の  $CaO-SiO_2-Fe_xO$  3元系の3相共存スラグと  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$  4元系の4相共存スラグの比較と同様に、第4成分として  $SiO_2$  が添加されると  $FexO$  活量が低下することを示している。

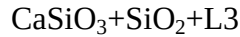
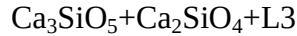
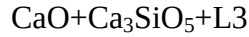
なお、同図において、 $(C + C3A + Liquid)$  3相共存スラグと同様に  $CaO$  飽和である

CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系の C+ C3S+L3(領域 A) 3 相共存スラグとの比較が可能である。両者の比較では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む(C + C3A + Liquid) 3 相共存スラグの FexO 活量は、SiO<sub>2</sub> を含む(C+ C3S+L3) 3 相共存スラグのそれよりも大幅に低位である。この結果からは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は SiO<sub>2</sub> よりも FexO 活量を低下させる作用が大きいことが示唆される。CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系状態図および CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系状態図の 1673K における等温断面では、(C+ C3S+L3) 3 相共存スラグの液相点の  $X_{FexO}$  は 0.61、(C + C3A + Liquid) 3 相共存スラグでのそれは 0.20 であった。このような液相スラグ中の FexO 濃度の差も、両者の FexO 活量の差の一因の可能性がある。

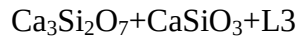
以上のように、脱リンスラグ系に新たに成分を添加する際には、本研究のような熱力学的検討に基づくスラグ設計が必要と言える。

## 2. 5 結言

CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系スラグの 3 つの 3 相共存領域

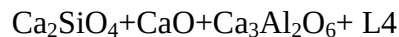
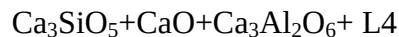
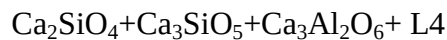
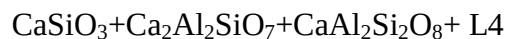
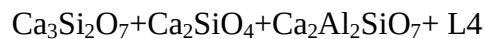
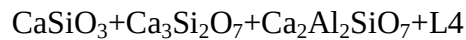


における平衡酸素分圧を測定し、Fe<sub>x</sub>O 活量を求めた。得られた結果を先行文献における下記の 3 相共存領域での結果と比較した。



同一温度における平衡酸素分圧は、各 3 相共存スラグの塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) の大小の順に概ね一致していることが確認された。得られたデータと文献値から、各スラグ中の CaO および SiO<sub>2</sub> 活量を算出し、本研究の測定値が熱力学的に妥当であることを確認した。

さらに、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系スラグの 6 つの 4 相共存領域



における平衡酸素分圧を測定し、Fe<sub>x</sub>O 活量を求めた。得られた結果を上記 3 元系スラグの結果と比較し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在が Fe<sub>x</sub>O 活量を低下させることを示した。

## 参考文献

- 1) E . F. Osborn and A. Muan : “Phase Equilibrium Diagram of Oxide Systems,” plate 7 ,  
published by the American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. , Ceramic  
Foundation , (1960).
- 2) D.M. Roy : *J. Am. Ceram. Soc.*, 41(1958), 293.
- 3) K. Takeuchi, T. Enaka, Y. Kon-no, Y. Hosotani, T. Orimoto and M. Iwase :  
*Steel Research*, 68(1997), 516.
- 4) Phase Equilibrium Diagram Data Base, ver.2 for Windows95, figure 631, Ohio,  
American Ceramic Society.
- 5) V. Espejo and M. Iwase : *Metallurgical Transactions*, 26B(1995), 257.
- 6) M. Iwase , E. Ichise , M. Takeuchi and T. Yamazaki : *Transaction of Japan  
Institute of Metals* , 25(1984) , 43.
- 7) M. Iwase , M. Yasuda and T. Mori : *Electrochimica Acta* , 19(1979) , 261.
- 8) M. Iwase , N. Yamada , E. Ichise and H. Akizuki : *Trans. Iron. Steel Soc.*,  
5(1984) , 53.
- 9) H. Hoshino and M. Iwase : *Metallurgical Transactions* , 27B(1996) , 375.
- 10) M. Iwase, N. Yamada, K. Nishida and E. Ichise : *Trans. Iron. Steel Soc.*,  
4(1984) , 69.
- 11) P. J. Spencer and O. Kubaschewski : *CALPHAD*, 2(1978) , 147.
- 12) T. Ogura, R. Fujiwara, R. Mochizuki, T. Oishi and M. Iwase : *Metallurgical  
Transactions*, 23B(1992) , 459.
- 13) I. Barin : “Thermochemical Data of Pure Substances,” VCH , Weinheim ,  
Germany, (1989).

Table 2.1 Experimental results with initial bulk composition of “1” of figures 1(a) through (c).

| Heat No. | $E/\text{mV}$  | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ | Phase Assemblage |
|----------|----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------|
| 45 - 1   | $79.3 \pm 1.2$ | 1647          | $-10.41 \pm 0.02$                 | $-0.249 \pm 0.008$    | C+C3S+L          |
| 45 - 2   | $71.8 \pm 1.2$ | 1616          | $-10.68 \pm 0.020$                | $-0.226 \pm 0.008$    | C+C3S+L          |
| 45 - 3   | $77.8 \pm 1.5$ | 1632          | $-10.57 \pm 0.02$                 | $-0.252 \pm 0.009$    | C+C3S+L          |
| 45 - 4   | $64.3 \pm 0.9$ | 1585          | $-10.97 \pm 0.01$                 | $-0.203 \pm 0.006$    | C+C3S+L          |
| 45 - 5   | $65.6 \pm 0.4$ | 1602          | $-10.78 \pm 0.01$                 | $-0.199 \pm 0.003$    | C+C3S+L          |
| 45 - 6   | $53.9 \pm 0.4$ | 1556          | $-11.21 \pm 0.01$                 | $-0.159 \pm 0.003$    | C+C3S+L          |
| 45 - 7   | $59.1 \pm 0.7$ | 1572          | $-11.07 \pm 0.01$                 | $-0.181 \pm 0.005$    | C+C3S+L          |
| 45 - 8   | $43.7 \pm 0.4$ | 1499          | $-11.82 \pm 0.01$                 | $-0.136 \pm 0.003$    | C+C2S+L          |
| 45 - 9   | $44.9 \pm 0.5$ | 1513          | $-11.65 \pm 0.01$                 | $-0.134 \pm 0.003$    | C+C2S+L          |
| 45 - 10  | $42.5 \pm 0.7$ | 1468          | $-12.24 \pm 0.01$                 | $-0.153 \pm 0.005$    | C+C2S+L          |
| 45 - 11  | $45.0 \pm 0.2$ | 1484          | $-12.05 \pm 0.00$                 | $-0.157 \pm 0.001$    | C+C2S+L          |
| 45 - 12  | $41.8 \pm 0.3$ | 1438          | $-12.68 \pm 0.00$                 | $-0.175 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 45 - 13  | $42.9 \pm 0.3$ | 1453          | $-12.47 \pm 0.00$                 | $-0.169 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 45 - 14  | $37.8 \pm 0.2$ | 1406          | $-13.11 \pm 0.00$                 | $-0.174 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 45 - 15  | $40.0 \pm 0.0$ | 1420          | $-12.92 \pm 0.00$                 | $-0.176 \pm 0.000$    | C+C2S+L          |
| 45 - 16  | $34.1 \pm 0.1$ | 1373          | $-13.58 \pm 0.00$                 | $-0.176 \pm 0.001$    | C+C2S+L          |
| 45 - 17  | $35.8 \pm 0.1$ | 1389          | $-13.35 \pm 0.00$                 | $-0.174 \pm 0.001$    | C+C2S+L          |
| 45 - 18  | $29.8 \pm 0.1$ | 1341          | $-14.05 \pm 0.00$                 | $-0.173 \pm 0.001$    | C+C2S+L          |
| 45 - 19  | $31.5 \pm 0.3$ | 1357          | $-13.81 \pm 0.00$                 | $-0.171 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 45 - 20  | $48.9 \pm 0.1$ | 1528          | $-11.50 \pm 0.00$                 | $-0.148 \pm 0.001$    | C+C3S+L          |
| 16 - 1   | $54.4 \pm 1.0$ | 1571          | $-11.02 \pm 0.01$                 | $-0.151 \pm 0.007$    | C+C3S+L          |
| 16 - 2   | $63.6 \pm 1.1$ | 1602          | $-10.75 \pm 0.01$                 | $-0.186 \pm 0.007$    | C+C3S+L          |
| 16 - 3   | $63.5 \pm 0.8$ | 1586          | $-10.94 \pm 0.01$                 | $-0.197 \pm 0.005$    | C+C3S+L          |
| 16 - 4   | $67.7 \pm 1.2$ | 1629          | $-10.47 \pm 0.02$                 | $-0.191 \pm 0.008$    | C+C3S+L          |
| 16 - 5   | $65.9 \pm 0.4$ | 1615          | $-10.62 \pm 0.00$                 | $-0.190 \pm 0.002$    | C+C3S+L          |
| 16 - 6   | $82.2 \pm 0.1$ | 1659          | $-10.31 \pm 0.00$                 | $-0.258 \pm 0.001$    | C+C3S+L          |
| 16 - 7   | $72.2 \pm 2.1$ | 1646          | $-10.34 \pm 0.03$                 | $-0.206 \pm 0.013$    | C+C3S+L          |
| 16 - 8   | $83.1 \pm 1.6$ | 1673          | $-10.16 \pm 0.02$                 | $-0.252 \pm 0.010$    | C+C3S+L          |
| 16 - 9   | $55.1 \pm 0.4$ | 1573          | $-11.00 \pm 0.01$                 | $-0.154 \pm 0.003$    | C+C3S+L          |
| 16 - 10  | $46.9 \pm 0.2$ | 1545          | $-11.26 \pm 0.00$                 | $-0.122 \pm 0.001$    | C+C3S+L          |
| 16 - 11  | $47.2 \pm 0.4$ | 1558          | $-11.09 \pm 0.01$                 | $-0.114 \pm 0.003$    | C+C3S+L          |
| 16 - 12  | $42.7 \pm 0.1$ | 1526          | $-11.45 \pm 0.00$                 | $-0.109 \pm 0.001$    | C+C3S+L          |

Table 2.1 Experimental results with initial bulk composition of “a” of figures 1(a) through (c)  
(continued)

| Heat No. | $E/\text{mV}$  | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ | Phase<br>Assemblage |
|----------|----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 17 - 1   | $55.6 \pm 0.2$ | 1558          | $-11.19 \pm 0.00$                 | $-0.168 \pm 0.001$    | C+C3S+L             |
| 17 - 2   | $70.2 \pm 1.1$ | 1589          | $-10.99 \pm 0.01$                 | $-0.238 \pm 0.007$    | C+C3S+L             |
| 17 - 3   | $63.0 \pm 1.6$ | 1575          | $-11.08 \pm 0.02$                 | $-0.203 \pm 0.010$    | C+C3S+L             |
| 17 - 4   | $63.8 \pm 0.3$ | 1604          | $-10.73 \pm 0.00$                 | $-0.186 \pm 0.002$    | C+C3S+L             |
| 17 - 5   | $67.5 \pm 0.9$ | 1618          | $-10.61 \pm 0.01$                 | $-0.198 \pm 0.006$    | C+C3S+L             |
| 17 - 6   | $66.4 \pm 0.6$ | 1591          | $-10.92 \pm 0.01$                 | $-0.212 \pm 0.004$    | C+C3S+L             |
| 17 - 7   | $74.0 \pm 1.6$ | 1637          | $-10.46 \pm 0.02$                 | $-0.224 \pm 0.010$    | C+C3S+L             |
| 17 - 8   | $70.0 \pm 0.3$ | 1648          | $-10.29 \pm 0.00$                 | $-0.191 \pm 0.002$    | C+C3S+L             |

Table 2.2 Experimental results with initial bulk composition of “2” of figures 1(a),(b) and (c).

| Heat No. | $E/\text{mV}$  | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ | Phase Assemblage |
|----------|----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------|
| 43 - 1   | $50.1 \pm 0.3$ | 1507          | $-11.80 \pm 0.00$                 | $-0.173 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 43 - 2   | $45.4 \pm 1.3$ | 1473          | $-12.21 \pm 0.02$                 | $-0.169 \pm 0.009$    | C+C2S+L          |
| 43 - 3   | $48.6 \pm 0.2$ | 1502          | $-11.85 \pm 0.00$                 | $-0.167 \pm 0.001$    | C+C2S+L          |
| 43 - 4   | $45.1 \pm 1.0$ | 1456          | $-12.46 \pm 0.01$                 | $-0.182 \pm 0.007$    | C+C2S+L          |
| 43 - 5   | $46.1 \pm 0.2$ | 1485          | $-12.05 \pm 0.00$                 | $-0.164 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 43 - 6   | $39.1 \pm 0.2$ | 1424          | $-12.84 \pm 0.00$                 | $-0.166 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 43 - 7   | $41.6 \pm 0.2$ | 1439          | $-12.66 \pm 0.00$                 | $-0.172 \pm 0.002$    | C+C2S+L          |
| 43 - 8   | $36.1 \pm 0.9$ | 1394          | $-13.28 \pm 0.01$                 | $-0.172 \pm 0.007$    | C+C2S+L          |
| 43 - 9   | $37.6 \pm 0.4$ | 1409          | $-13.06 \pm 0.01$                 | $-0.170 \pm 0.003$    | C+C2S+L          |
| 43 - 10  | $47.0 \pm 0.9$ | 1519          | $-11.60 \pm 0.01$                 | $-0.143 \pm 0.006$    | C+C2S+L          |
| 43 - 11  | $43.8 \pm 1.2$ | 1503          | $-11.77 \pm 0.02$                 | $-0.134 \pm 0.008$    | C+C2S+L          |
| 43 - 12  | $77.3 \pm 0.5$ | 1653          | $-10.31 \pm 0.01$                 | $-0.232 \pm 0.003$    | C3S+C2S+L        |
| 43 - 13  | $66.7 \pm 0.9$ | 1574          | $-11.14 \pm 0.01$                 | $-0.227 \pm 0.006$    | C3S+C2S+L        |
| 43 - 14  | $72.8 \pm 0.3$ | 1638          | $-10.43 \pm 0.00$                 | $-0.215 \pm 0.002$    | C3S+C2S+L        |
| 43 - 15  | $64.6 \pm 1.3$ | 1611          | $-10.66 \pm 0.02$                 | $-0.185 \pm 0.008$    | C3S+C2S+L        |
| 43 - 16  | $54.9 \pm 0.9$ | 1548          | $-11.32 \pm 0.01$                 | $-0.172 \pm 0.006$    | C3S+C2S+L        |
| 5 - 1    | $53.5 \pm 0.8$ | 1569          | $-11.03 \pm 0.01$                 | $-0.146 \pm 0.005$    | C3S+C2S+L        |
| 5 - 2    | $70.1 \pm 0.7$ | 1616          | $-10.66 \pm 0.01$                 | $-0.216 \pm 0.004$    | C3S+C2S+L        |
| 5 - 3    | $61.4 \pm 1.7$ | 1600          | $-10.75 \pm 0.02$                 | $-0.173 \pm 0.011$    | C3S+C2S+L        |
| 5 - 4    | $77.4 \pm 1.8$ | 1649          | $-10.36 \pm 0.02$                 | $-0.235 \pm 0.012$    | C3S+C2S+L        |
| 5 - 5    | $74.7 \pm 1.6$ | 1634          | $-10.51 \pm 0.02$                 | $-0.231 \pm 0.010$    | C3S+C2S+L        |
| 7 - 1    | $75.3 \pm 1.5$ | 1665          | $-10.15 \pm 0.02$                 | $-0.211 \pm 0.009$    | C3S+C2S+L        |
| 7 - 2    | $82.0 \pm 0.6$ | 1683          | $-10.03 \pm 0.01$                 | $-0.238 \pm 0.004$    | C3S+C2S+L        |
| 7 - 3    | $48.4 \pm 0.2$ | 1585          | $-10.77 \pm 0.00$                 | $-0.102 \pm 0.001$    | C3S+C2S+L        |
| 7 - 4    | $41.9 \pm 0.2$ | 1537          | $-11.29 \pm 0.00$                 | $-0.095 \pm 0.001$    | C3S+C2S+L        |
| 7 - 5    | $45.5 \pm 0.2$ | 1551          | $-11.16 \pm 0.00$                 | $-0.108 \pm 0.001$    | C3S+C2S+L        |

Table 2.3 Experimental results for three-phase assemblages of  $\text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3 + \text{Liquid}$ .

| Heat No. | $E/\text{mV}$   | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ |         | Phase Assemblage |
|----------|-----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|---------|------------------|
| 46 - 1   | $174.1 \pm 1.0$ | 1571          | $-12.56 \pm 0.01$                 | $-0.914 \pm$          | $0.001$ | S + CS + L       |
| 46 - 2   | $188.5 \pm 1.8$ | 1592          | $-12.47 \pm 0.02$                 | $-0.984 \pm$          | $0.002$ | S + CS + L       |
| 46 - 3   | $180.2 \pm 1.3$ | 1582          | $-12.49 \pm 0.02$                 | $-0.940 \pm$          | $0.003$ | S + CS + L       |
| 46 - 4   | $200.6 \pm 0.7$ | 1612          | $-12.36 \pm 0.01$                 | $-1.036 \pm$          | $0.001$ | S + CS + L       |
| 46 - 5   | $198.0 \pm 0.9$ | 1601          | $-12.47 \pm 0.01$                 | $-1.033 \pm$          | $0.001$ | S + CS + L       |
| 46 - 6   | $203.8 \pm 1.8$ | 1611          | $-12.42 \pm 0.02$                 | $-1.061 \pm$          | $0.002$ | S + CS + L       |

Table 2.4 Experimental results for initial bulk composition of point 6.

| Heat No. | $E/\text{mV}$   | $T(\text{K})$ | $\log(P_{O_2}/\text{atm})$ | $\log a_{FeO}$     | Phase Assemblage                      |
|----------|-----------------|---------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 32 - 1   | $193.2 \pm 1.3$ | 1661          | $-11.36 \pm 0.02$          | $-0.797 \pm 0.008$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 32 - 2   | $156.1 \pm 0.9$ | 1616          | $-11.46 \pm 0.01$          | $-0.618 \pm 0.006$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 32 - 12  | $107.9 \pm 0.5$ | 1551          | $-11.70 \pm 0.01$          | $-0.381 \pm 0.004$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 32 - 13  | $102.3 \pm 1.1$ | 1537          | $-11.82 \pm 0.01$          | $-0.360 \pm 0.007$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 32 - 14  | $132.6 \pm 1.6$ | 1582          | $-11.61 \pm 0.02$          | $-0.507 \pm 0.010$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 32 - 15  | $117.1 \pm 0.7$ | 1568          | $-11.60 \pm 0.01$          | $-0.423 \pm 0.005$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 32 - 16  | $140.5 \pm 0.9$ | 1597          | $-11.51 \pm 0.01$          | $-0.541 \pm 0.006$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 34 - 1   | $146.0 \pm 1.1$ | 1602          | $-11.52 \pm 0.01$          | $-0.570 \pm 0.007$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 34 - 4   | $100.0 \pm 1.7$ | 1532          | $-11.86 \pm 0.02$          | $-0.350 \pm 0.011$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 34 - 5   | $112.0 \pm 1.2$ | 1558          | $-11.67 \pm 0.02$          | $-0.401 \pm 0.008$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 34 - 6   | $107.9 \pm 1.1$ | 1544          | $-11.80 \pm 0.01$          | $-0.389 \pm 0.007$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 34 - 7   | $121.9 \pm 1.2$ | 1571          | $-11.61 \pm 0.02$          | $-0.450 \pm 0.008$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 34 - 8   | $132.7 \pm 1.2$ | 1592          | $-11.48 \pm 0.02$          | $-0.497 \pm 0.008$ | C+C <sub>3</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 25 - 1   | $69.0 \pm 0.8$  | 1425          | $-13.01 \pm 0.01$          | $-0.253 \pm 0.006$ | C+C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 25 - 2   | $77.6 \pm 0.7$  | 1455          | $-12.67 \pm 0.01$          | $-0.281 \pm 0.005$ | C+C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 25 - 3   | $73.0 \pm 0.7$  | 1436          | $-12.89 \pm 0.01$          | $-0.269 \pm 0.005$ | C+C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 25 - 4   | $80.6 \pm 0.9$  | 1485          | $-12.26 \pm 0.01$          | $-0.269 \pm 0.006$ | C+C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |
| 25 - 5   | $84.3 \pm 0.8$  | 1503          | $-12.06 \pm 0.01$          | $-0.276 \pm 0.005$ | C+C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> A+L |

Table 2.5 Experimental results for initial bulk composition of point 7.

| Heat No. | $E/\text{mV}$   | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ | Phase Assemblage                                                          |
|----------|-----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 23 - 1   | $194.7 \pm 1.3$ | 1656          | $-11.44 \pm 0.02$                 | $-0.812 \pm 0.010$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 23 - 2   | $165.2 \pm 2.0$ | 1626          | $-11.45 \pm 0.02$                 | $-0.664 \pm 0.012$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 23 - 3   | $179.9 \pm 1.7$ | 1640          | $-11.46 \pm 0.02$                 | $-0.739 \pm 0.011$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 23 - 4   | $141.0 \pm 0.8$ | 1592          | $-11.59 \pm 0.01$                 | $-0.550 \pm 0.005$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 23 - 5   | $151.8 \pm 1.4$ | 1608          | $-11.52 \pm 0.02$                 | $-0.601 \pm 0.009$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 24 - 1   | $134.5 \pm 2.0$ | 1587          | $-11.56 \pm 0.03$                 | $-0.514 \pm 0.013$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 24 - 2   | $120.7 \pm 1.1$ | 1567          | $-11.66 \pm 0.01$                 | $-0.448 \pm 0.007$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 24 - 3   | $126.2 \pm 1.9$ | 1581          | $-11.54 \pm 0.02$                 | $-0.468 \pm 0.012$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 24 - 4   | $94.8 \pm 0.6$  | 1535          | $-11.74 \pm 0.01$                 | $-0.312 \pm 0.004$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 24 - 5   | $104.0 \pm 0.3$ | 1551          | $-11.65 \pm 0.01$                 | $-0.356 \pm 0.003$    | $\text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$ |
| 32 - 4   | $83.2 \pm 0.5$  | 1478          | $-12.40 \pm 0.01$                 | $-0.294 \pm 0.004$    | $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$           |
| 32 - 5   | $85.5 \pm 0.9$  | 1492          | $-12.22 \pm 0.01$                 | $-0.295 \pm 0.006$    | $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$           |
| 32 - 6   | $79.2 \pm 1.9$  | 1464          | $-12.56 \pm 0.03$                 | $-0.282 \pm 0.013$    | $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$           |
| 32 - 8   | $70.4 \pm 0.3$  | 1429          | $-12.96 \pm 0.00$                 | $-0.258 \pm 0.002$    | $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$           |
| 32 - 9   | $74.2 \pm 0.5$  | 1446          | $-12.76 \pm 0.01$                 | $-0.267 \pm 0.004$    | $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$           |
| 32 - 11  | $89.8 \pm 0.2$  | 1506          | $-12.09 \pm 0.00$                 | $-0.309 \pm 0.001$    | $\text{C} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{L}$           |

Table 2.6 Experimental results for initial bulk composition of point 8.

| Heat No. | $E/\text{mV}$   | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ |
|----------|-----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 12 - 1   | $124.0 \pm 1.5$ | 1535          | $-12.13 \pm 0.02$                 | $-0.505 \pm 0.010$    |
| 12 - 2   | $102.9 \pm 1.6$ | 1506          | $-12.26 \pm 0.02$                 | $-0.397 \pm 0.011$    |
| 12 - 3   | $113.6 \pm 0.6$ | 1519          | $-12.22 \pm 0.01$                 | $-0.454 \pm 0.004$    |
| 12 - 4   | $92.5 \pm 0.7$  | 1486          | $-12.41 \pm 0.01$                 | $-0.349 \pm 0.005$    |
| 12 - 5   | $95.8 \pm 0.2$  | 1496          | $-12.31 \pm 0.00$                 | $-0.361 \pm 0.001$    |
| 12 - 6   | $79.2 \pm 0.6$  | 1467          | $-12.51 \pm 0.01$                 | $-0.279 \pm 0.004$    |
| 12 - 7   | $81.3 \pm 1.5$  | 1477          | $-12.39 \pm 0.02$                 | $-0.283 \pm 0.010$    |
| 12 - 8   | $63.4 \pm 0.6$  | 1447          | $-12.59 \pm 0.01$                 | $-0.191 \pm 0.004$    |
| 12 - 9   | $66.0 \pm 0.8$  | 1456          | $-12.49 \pm 0.01$                 | $-0.199 \pm 0.006$    |
| 12 - 10  | $53.8 \pm 0.8$  | 1427          | $-12.76 \pm 0.01$                 | $-0.143 \pm 0.006$    |
| 12 - 11  | $55.8 \pm 0.7$  | 1438          | $-12.62 \pm 0.01$                 | $-0.146 \pm 0.005$    |
| 13 - 1   | $107.7 \pm 1.1$ | 1515          | $-12.20 \pm 0.02$                 | $-0.420 \pm 0.008$    |
| 13 - 2   | $118.1 \pm 0.8$ | 1531          | $-12.11 \pm 0.01$                 | $-0.470 \pm 0.006$    |
| 13 - 3   | $89.7 \pm 1.5$  | 1485          | $-12.39 \pm 0.02$                 | $-0.332 \pm 0.010$    |
| 13 - 4   | $97.3 \pm 0.5$  | 1499          | $-12.28 \pm 0.01$                 | $-0.367 \pm 0.004$    |
| 13 - 5   | $67.4 \pm 0.5$  | 1454          | $-12.55 \pm 0.01$                 | $-0.211 \pm 0.004$    |
| 13 - 6   | $75.5 \pm 0.5$  | 1469          | $-12.43 \pm 0.01$                 | $-0.251 \pm 0.003$    |
| 14 - 1   | $65.6 \pm 0.9$  | 1448          | $-12.60 \pm 0.01$                 | $-0.205 \pm 0.006$    |
| 14 - 2   | $69.5 \pm 1.6$  | 1464          | $-12.42 \pm 0.02$                 | $-0.215 \pm 0.011$    |

Table 2.7 Experimental results for initial bulk composition of point 9.

| Heat No. | $E/\text{mV}$   | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ |
|----------|-----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 10 - 1   | $117.4 \pm 1.8$ | 1517          | $-12.30 \pm 0.02$                 | $-0.481 \pm 0.012$    |
| 10 - 2   | $141.8 \pm 0.8$ | 1537          | $-12.34 \pm 0.01$                 | $-0.620 \pm 0.005$    |
| 10 - 3   | $133.9 \pm 0.5$ | 1527          | $-12.38 \pm 0.01$                 | $-0.580 \pm 0.003$    |
| 10 - 4   | $107.7 \pm 1.1$ | 1496          | $-12.47 \pm 0.02$                 | $-0.441 \pm 0.008$    |
| 10 - 5   | $99.8 \pm 0.4$  | 1487          | $-12.50 \pm 0.01$                 | $-0.398 \pm 0.003$    |
| 10 - 6   | $114.2 \pm 0.2$ | 1505          | $-12.42 \pm 0.00$                 | $-0.474 \pm 0.002$    |
| 10 - 7   | $94.8 \pm 1.2$  | 1480          | $-12.53 \pm 0.02$                 | $-0.372 \pm 0.008$    |
| 10 - 8   | $74.1 \pm 0.5$  | 1449          | $-12.71 \pm 0.01$                 | $-0.263 \pm 0.004$    |
| 10 - 9   | $86.5 \pm 0.0$  | 1470          | $-12.56 \pm 0.00$                 | $-0.325 \pm 0.000$    |
| 10 - 10  | $55.4 \pm 1.9$  | 1423          | $-12.84 \pm 0.03$                 | $-0.159 \pm 0.014$    |
| 10 - 11  | $57.5 \pm 0.1$  | 1437          | $-12.66 \pm 0.00$                 | $-0.159 \pm 0.001$    |
| 10 - 12  | $71.9 \pm 1.5$  | 1457          | $-12.56 \pm 0.02$                 | $-0.239 \pm 0.010$    |
| 11 - 1   | $100.2 \pm 1.3$ | 1494          | $-12.40 \pm 0.02$                 | $-0.393 \pm 0.009$    |
| 11 - 2   | $120.0 \pm 0.5$ | 1515          | $-12.36 \pm 0.01$                 | $-0.502 \pm 0.003$    |
| 11 - 3   | $113.9 \pm 1.3$ | 1504          | $-12.43 \pm 0.02$                 | $-0.473 \pm 0.009$    |
| 11 - 4   | $130.9 \pm 1.3$ | 1529          | $-12.31 \pm 0.02$                 | $-0.558 \pm 0.009$    |
| 11 - 5   | $86.5 \pm 1.0$  | 1463          | $-12.67 \pm 0.01$                 | $-0.334 \pm 0.007$    |
| 11 - 6   | $94.7 \pm 1.7$  | 1477          | $-12.57 \pm 0.02$                 | $-0.374 \pm 0.012$    |
| 11 - 7   | $73.4 \pm 0.1$  | 1442          | $-12.81 \pm 0.00$                 | $-0.266 \pm 0.001$    |
| 11 - 8   | $66.0 \pm 0.4$  | 1436          | $-12.79 \pm 0.01$                 | $-0.220 \pm 0.003$    |
| 11 - 9   | $47.7 \pm 0.3$  | 1411          | $-12.92 \pm 0.01$                 | $-0.116 \pm 0.003$    |

Table 2.8 Experimental results for initial bulk composition of point 10.

| Heat No. | $E/\text{mV}$   | $T(\text{K})$ | $\log(P_{\text{O}_2}/\text{atm})$ | $\log a_{\text{FeO}}$ |
|----------|-----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 18 - 1   | $132.6 \pm 1.1$ | 1493          | $-12.85 \pm 0.01$                 | $-0.613 \pm 0.007$    |
| 18 - 2   | $154.6 \pm 1.8$ | 1508          | $-12.93 \pm 0.02$                 | $-0.742 \pm 0.012$    |
| 18 - 3   | $111.2 \pm 1.4$ | 1464          | $-12.99 \pm 0.02$                 | $-0.502 \pm 0.010$    |
| 18 - 4   | $120.0 \pm 1.0$ | 1478          | $-12.91 \pm 0.01$                 | $-0.547 \pm 0.007$    |
| 18 - 5   | $92.2 \pm 1.9$  | 1434          | $-13.19 \pm 0.03$                 | $-0.406 \pm 0.014$    |
| 18 - 6   | $96.8 \pm 0.5$  | 1449          | $-13.02 \pm 0.01$                 | $-0.421 \pm 0.003$    |
| 18 - 7   | $73.7 \pm 0.2$  | 1403          | $-13.42 \pm 0.00$                 | $-0.310 \pm 0.002$    |
| 18 - 8   | $78.7 \pm 0.4$  | 1419          | $-13.24 \pm 0.01$                 | $-0.329 \pm 0.003$    |
| 18 - 9   | $53.5 \pm 1.6$  | 1374          | $-13.61 \pm 0.02$                 | $-0.197 \pm 0.012$    |
| 18 - 10  | $56.3 \pm 1.0$  | 1390          | $-13.39 \pm 0.01$                 | $-0.200 \pm 0.007$    |

Table 2.9 Experimental results for the compositions of points g' through k' determined through EPMA.

| Liquidus points                          | $T/K$ | $X_{CaO}$ | $X_{SiO_2}$ | $X_{Al_2O_3}$ | $X_{FeO}$ |
|------------------------------------------|-------|-----------|-------------|---------------|-----------|
| point g' ( $C + C_3S + C_3A + L$ )       | 1573  | 0.60      | 0.02        | 0.09          | 0.29      |
| point h' ( $C_3S + C_2S + C_3A + L$ )    | 1573  | 0.61      | 0.02        | 0.10          | 0.27      |
| point I' ( $C_2S + C_3S_2 + C_2AS + L$ ) | 1523  | 0.45      | 0.36        | 0.04          | 0.16      |
| point j' ( $C_3S_2 + CS + C_2AS + L$ )   | 1523  | 0.44      | 0.38        | 0.05          | 0.13      |
| point k' ( $CS + C_2AS + CAS_2 + L$ )    | 1523  | 0.44      | 0.42        | 0.11          | 0.03      |
| point a ( $C + C_3S + L$ )               | 1573  | 0.34      | 0.02        | -             | 0.64      |
| point b ( $C_3S + C_2S + L$ )            | 1573  | 0.32      | 0.04        | -             | 0.64      |

Table 2.10 Values of  $\log a_{CaO}$  and  $\log a_{SiO_2}$  obtained in this study, in comparison with those derived from Barin's data.

| Slag<br>Composition |            | $\log a_{CaO}$         |        | $\log a_{SiO_2}$ |        |
|---------------------|------------|------------------------|--------|------------------|--------|
|                     |            | Present study          | Barin  | Present study    | Barin  |
| S+CS+L              | (Region E) | -1.54                  | -2.86  | 0                | 0      |
| CS+C3S2+L           | (Region D) | -1.28                  | -2.20  | -0.262           | -0.813 |
| C3S2+C2S+L          | (Region C) | -1.20                  | -0.696 | -0.380           | -2.73  |
| C2S+C3S+L           | (Region B) | $-6.56 \times 10^{-3}$ | -0.053 | -2.78            | -4.40  |
| C3S+C+L             | (Region A) | 0                      | 0      | -2.80            | -4.36  |

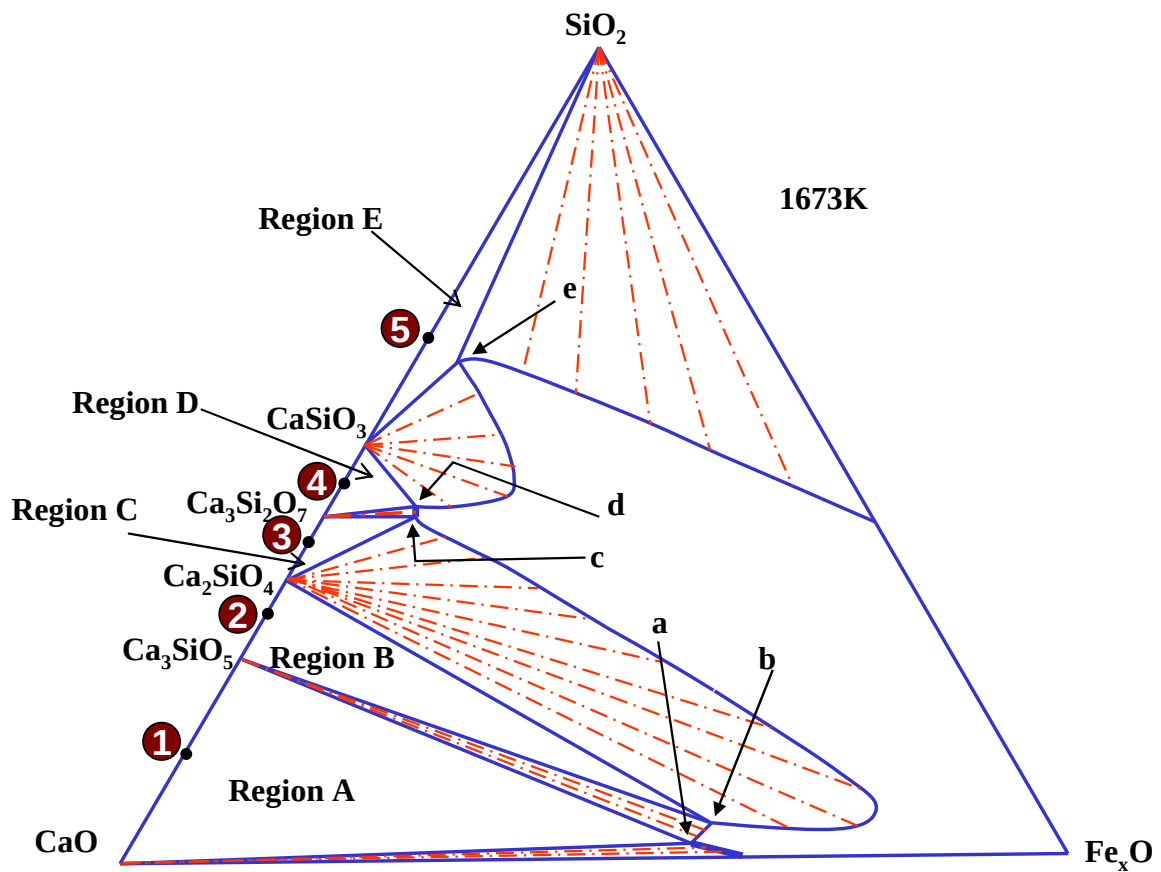


Figure 2.1(a) Iso-thermal section of the phase diagram of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Fe<sub>x</sub>O at 1673K drawn on projection of the phase diagram given by Muan and Osborn <sup>1)</sup>. Compositions are given by pct by weight.

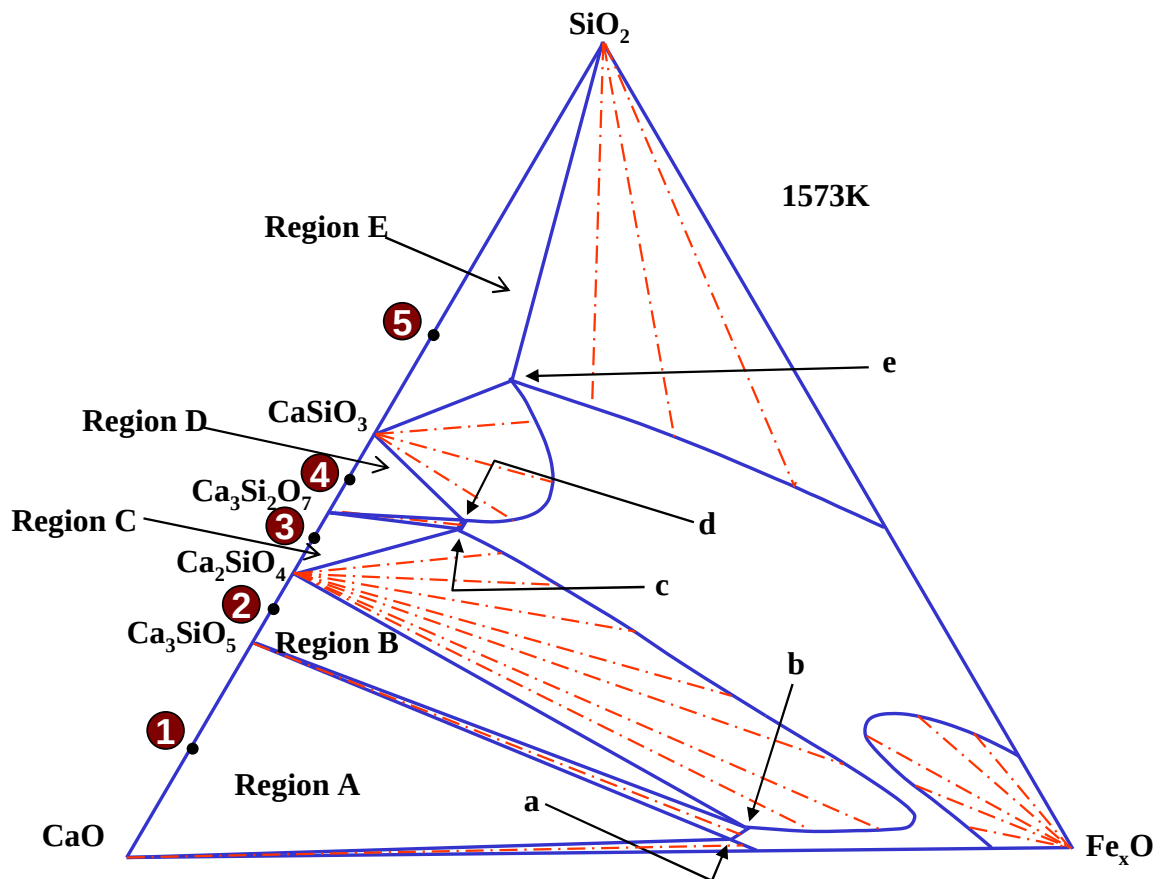


Figure 2.1(b) Iso-thermal section of the phase diagram of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Fe<sub>x</sub>O at 1573K drawn on projection of the phase diagram given by Muan and Osborn<sup>1)</sup>. Compositions are given by pct by weight.

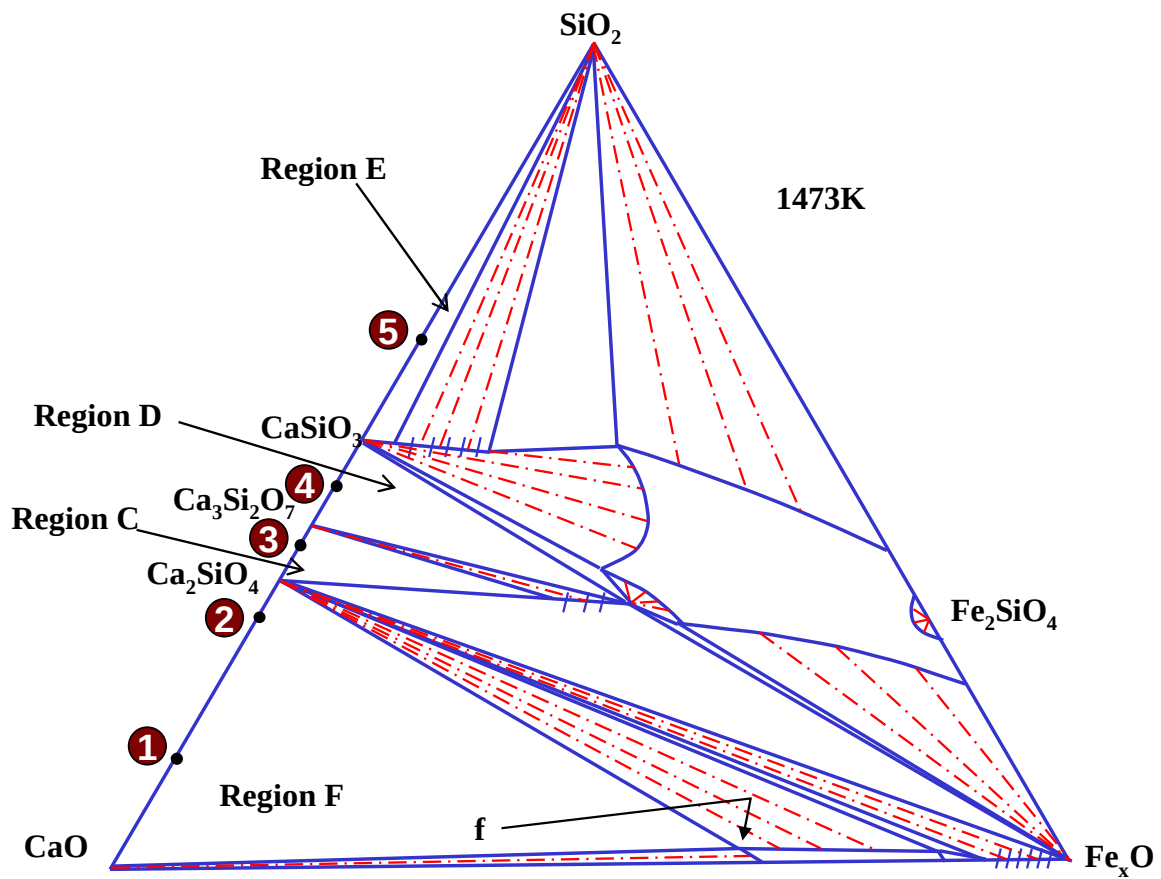


Figure 2.1(c) Iso-thermal section of the phase diagram of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Fe<sub>x</sub>O at 1473K drawn on projection of the phase diagram given by Muan and Osborn<sup>1)</sup>. Compositions are given by pct by weight.

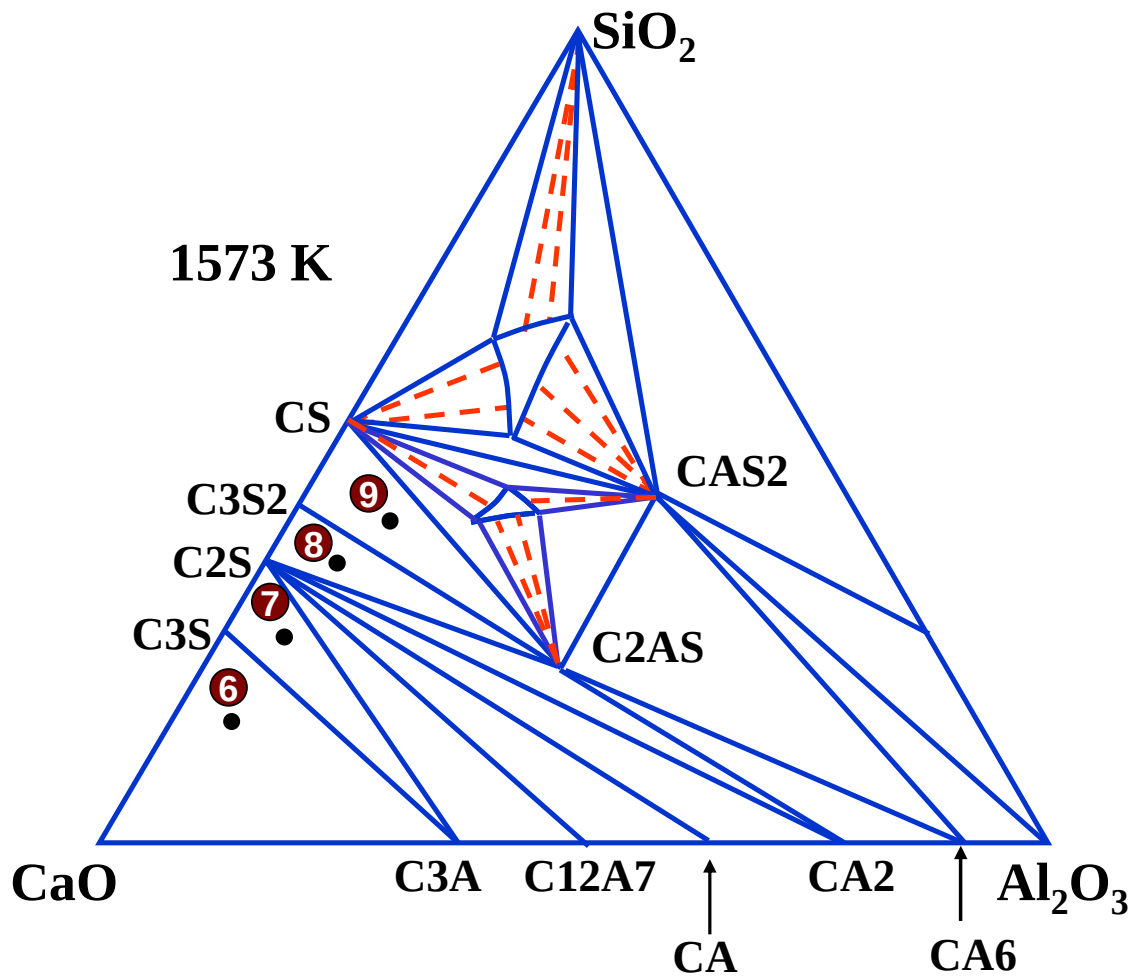


Figure 2.2(a) Iso-thermal section of the phase diagram of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1573K drawn on projection of the phase diagram given by Muan and Osborn<sup>1)</sup>. Compositions are given by pct by weight.

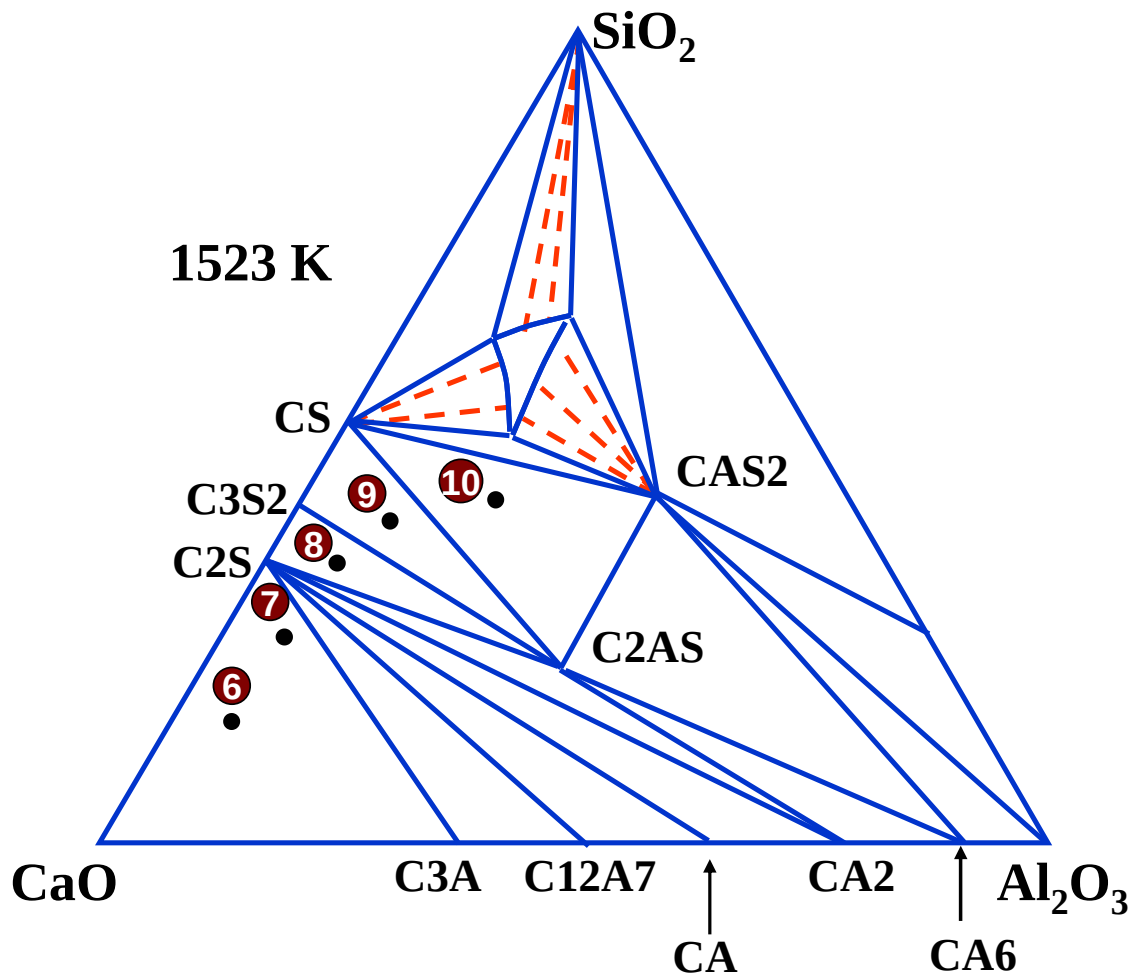


Figure 2.2(b) Iso-thermal section of the phase diagram of the system  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  at 1523K drawn on projection of the phase diagram given by Muan and Osborn<sup>1)</sup>. Compositions are given by pct by weight.

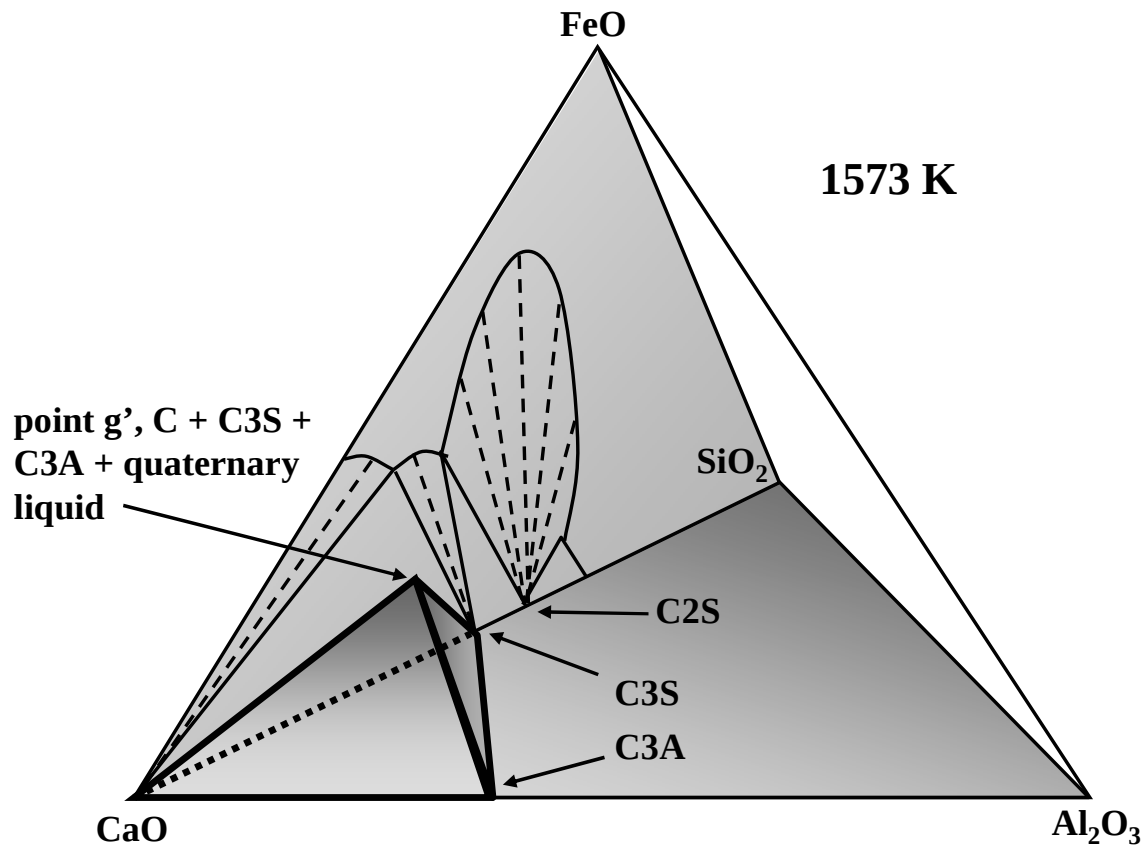


Figure 2.3(a) A schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - FeO at 1573 K, showing 4-phase assemblage of C + C3S + C3A + quaternary liquid.

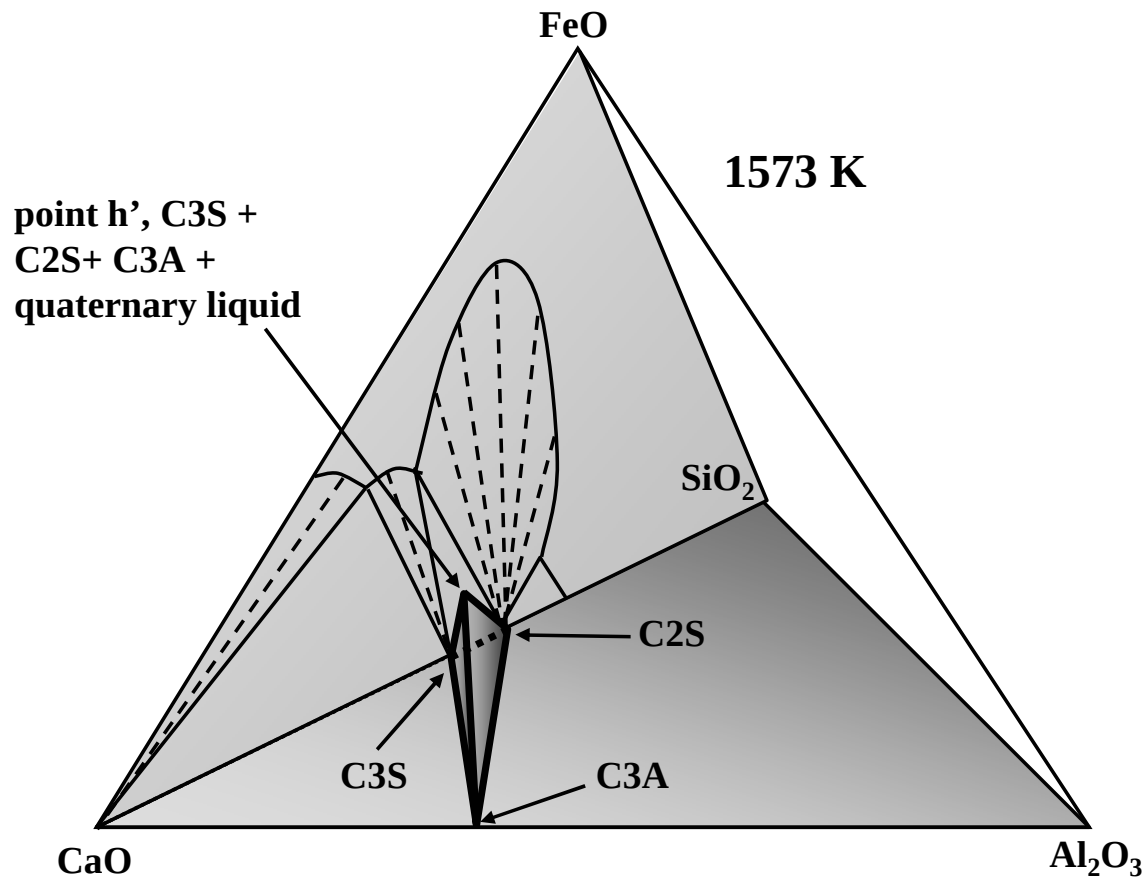


Figure 2.3(b) A schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - FeO at 1573 K, showing 4-phase assemblage of C3S + C2S + C3A + quaternary liquid.

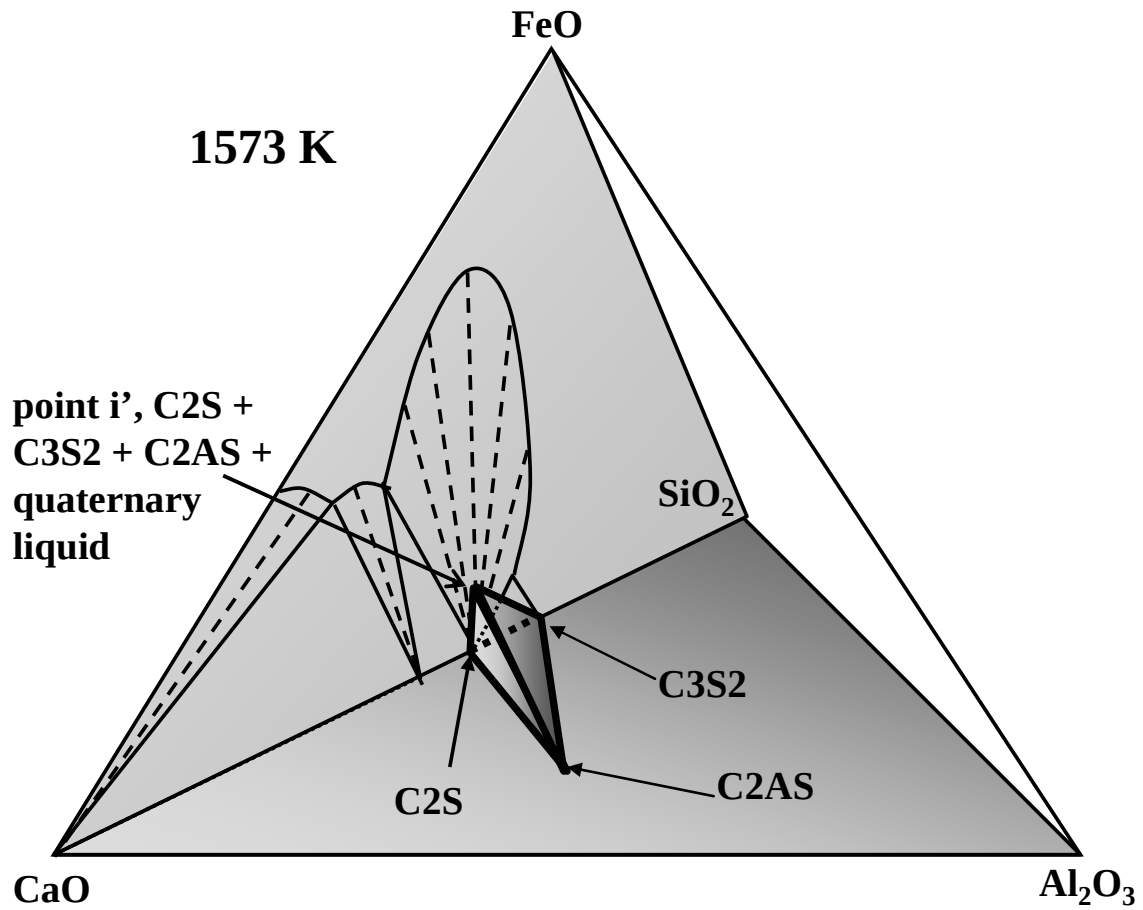


Figure 2.3(c) A schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>x</sub>O at 1573 K, showing 4-phase assemblage of C2S + C3S2 + C2AS + quaternary liquid.

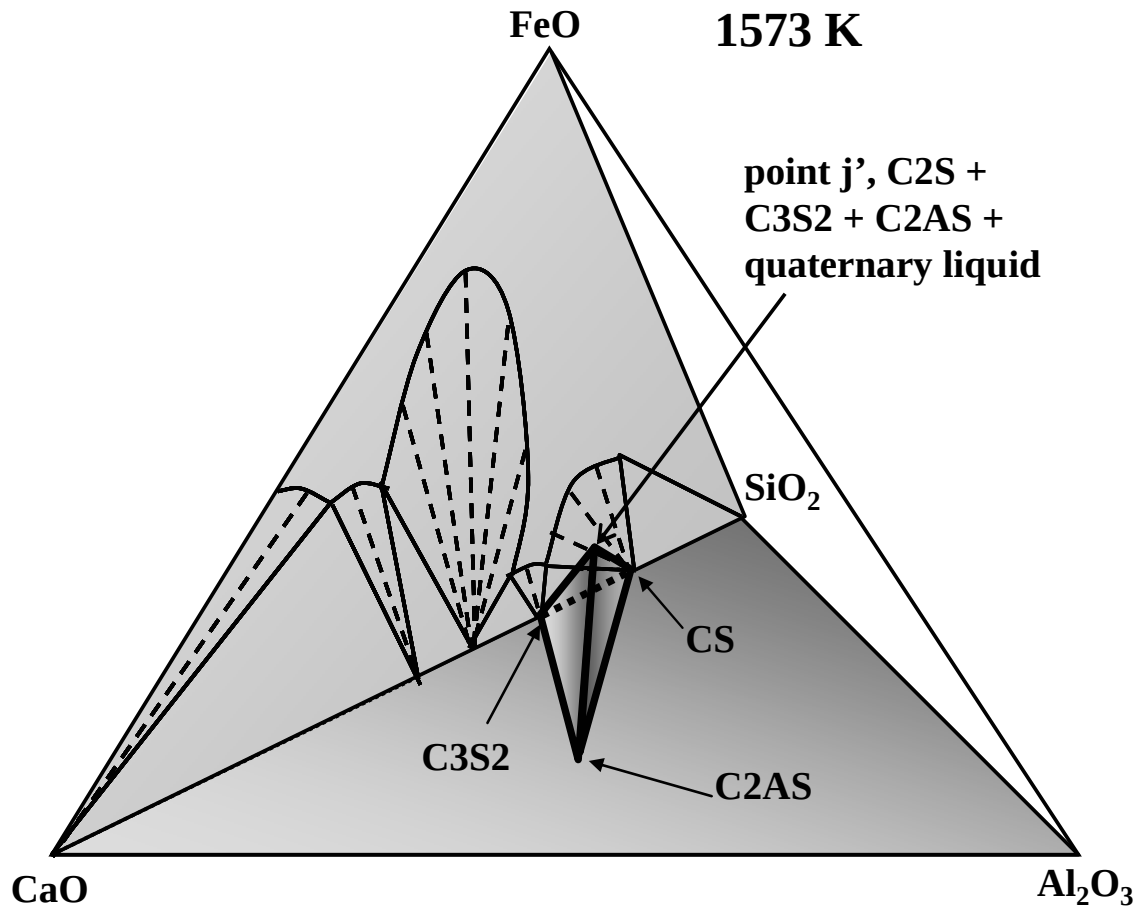


Figure 2.3(d) A schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - FeO at 1573 K, showing 4-phase assemblage of C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> + CS + C<sub>2</sub>AS + quaternary liquid.

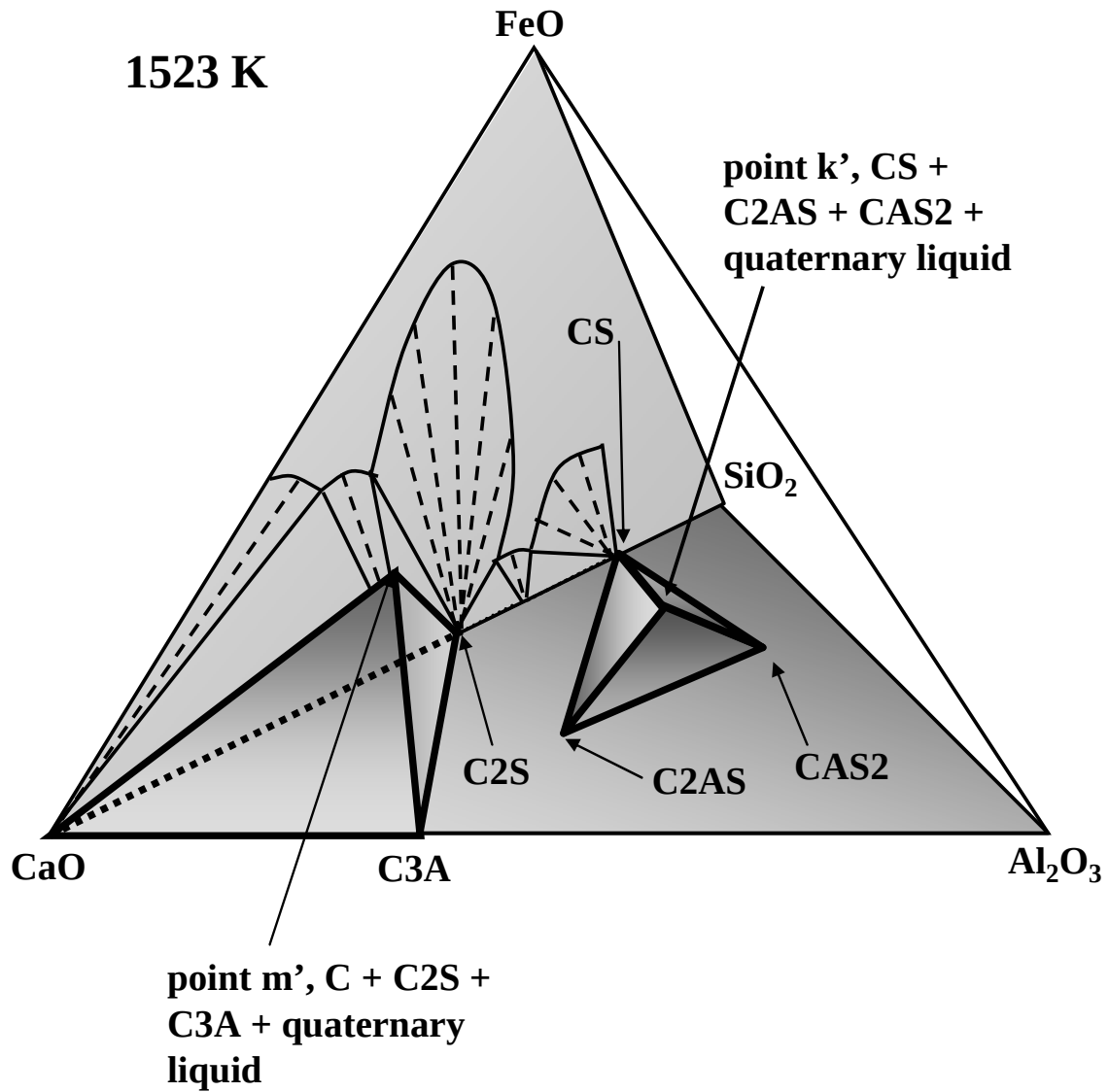


Figure 2.3(e) A schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron of the system CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - FeO at 1523 K, showing 4-phase assemblage of CS + C2AS + CAS2 + quaternary liquid and C + C2S + C3A + quaternary liquid .

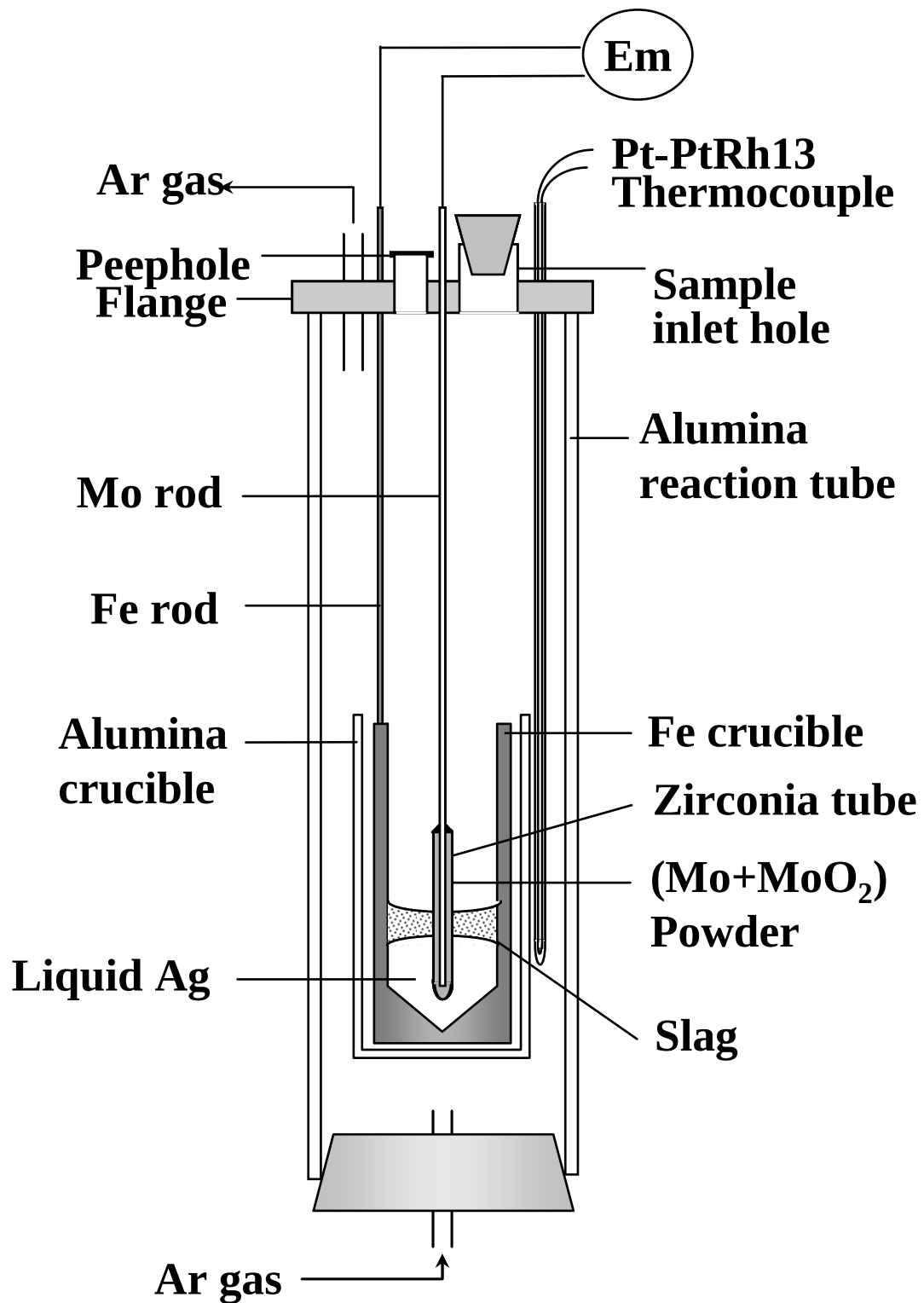


Figure 2.4 Experimental apparatus.

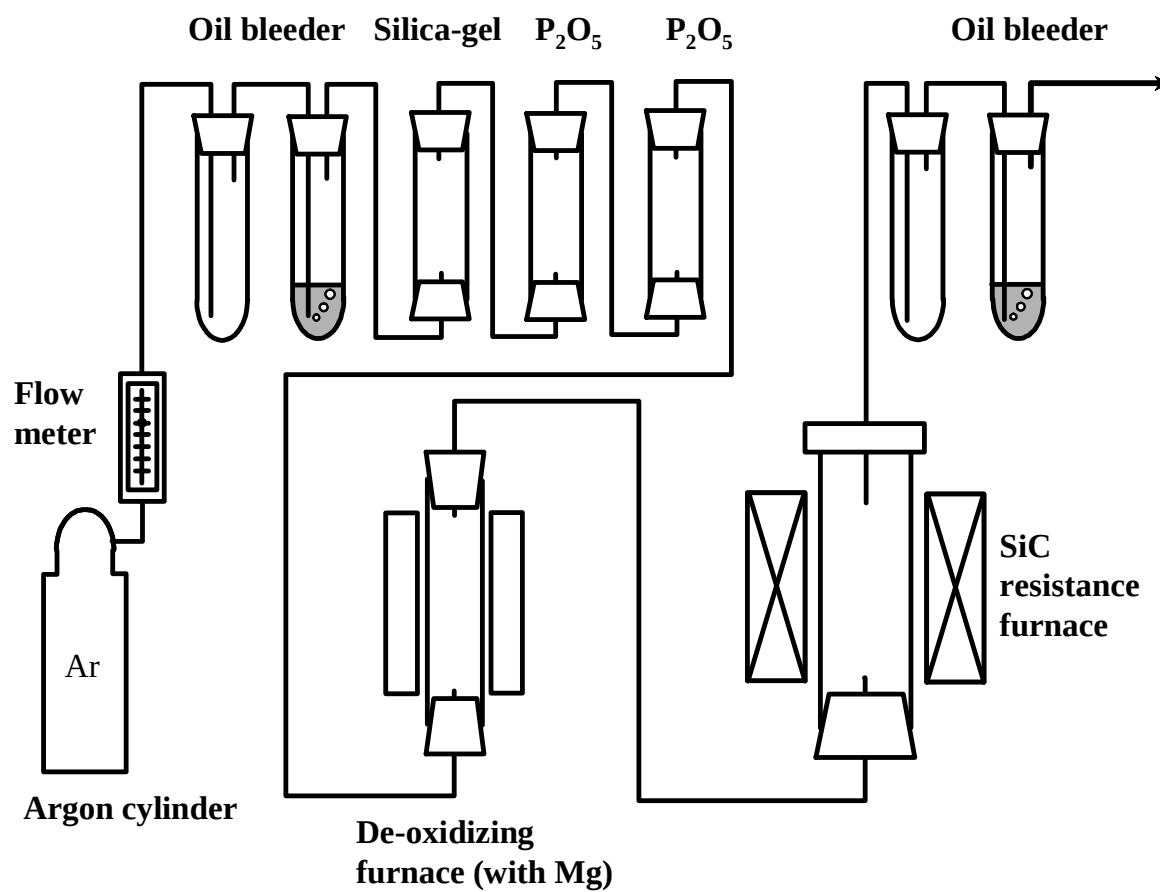


Figure 2.5 Gas purification train.

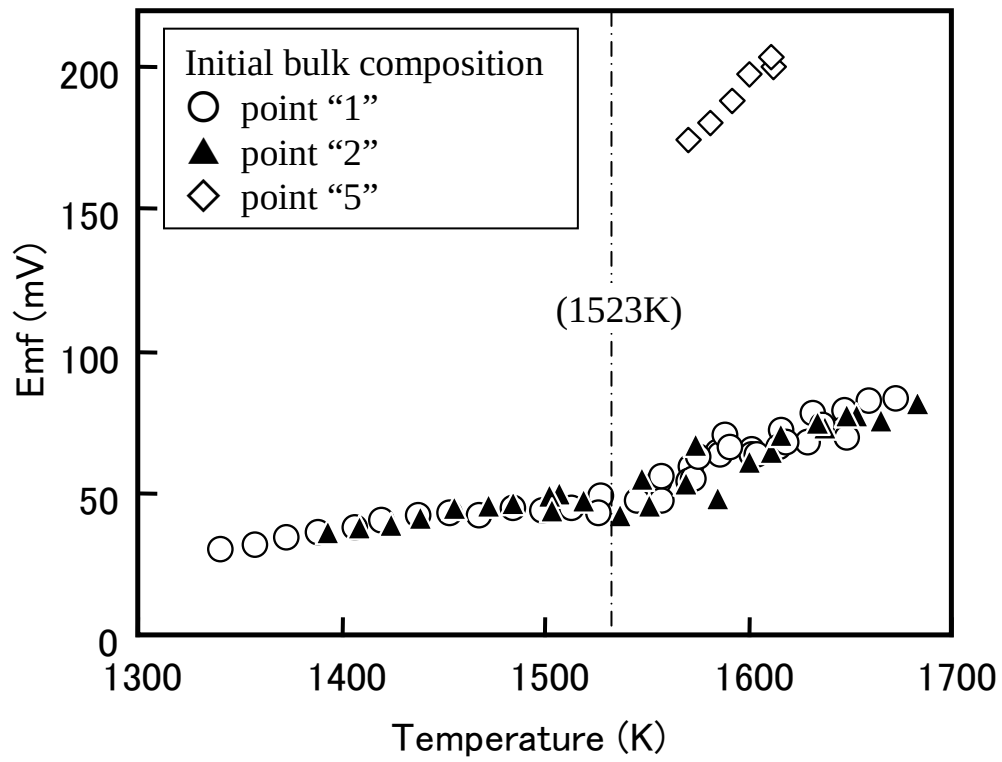


Figure 2.6 Relation between the measured cell potentials (emfs) and temperature for three-phase assemblages of C + C<sub>3</sub>S + L, C<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S + L and CS + S + L.

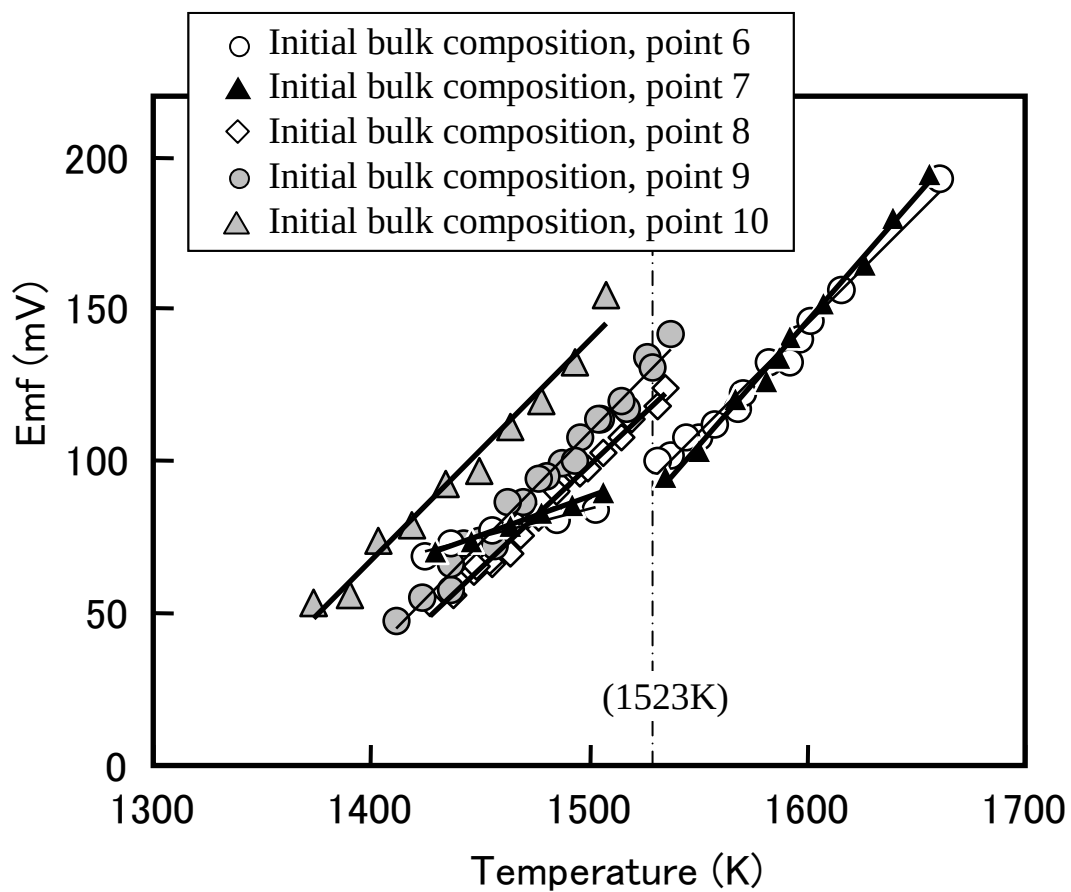


Figure 2.7 Relation between the measured cell potentials (emfs) and temperature for four-phase assemblages in  $[\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}]$  quaternary slag.

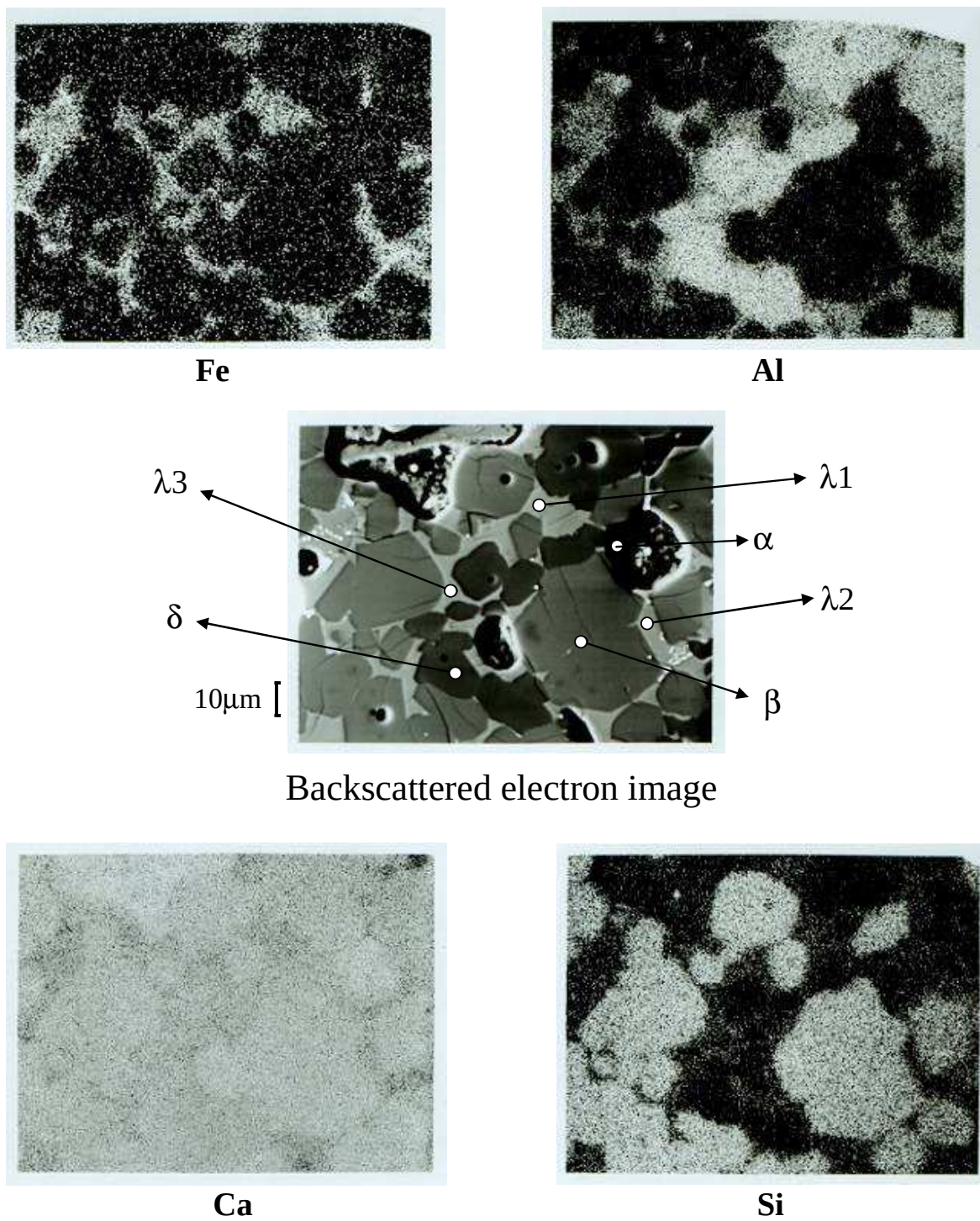


Figure 2.8 Backscattered electron image and element mapping images with EPMA for slag with 4-phase assemblage of C + C3S + C3A + quaternary liquid.

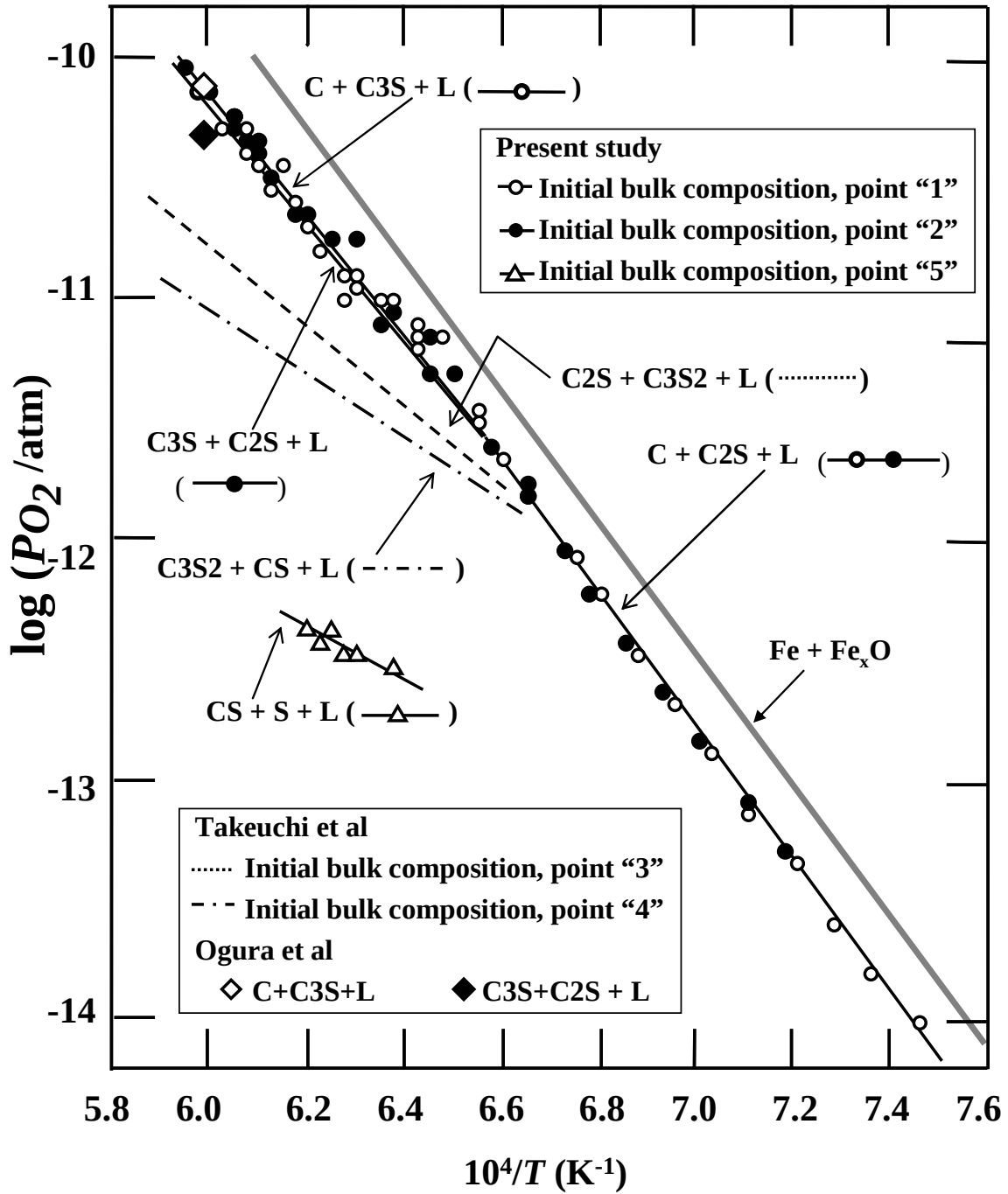


Figure 2.9 Relation between  $\log P_{O_2}$  and  $1/T$  in comparison with the literature data for three-phase assemblages of C + C3S + L and C3S + C2S + L by Ogura et al <sup>12)</sup>, for C2S + C3S2 + L (line C) and C3S2 + CS + L (line D) by Takeuchi et al <sup>3)</sup>, and for Fe + Fe<sub>x</sub>O by Spencer and Kubaschewski <sup>11)</sup>, and Hoshino and Iwase <sup>9)</sup>.

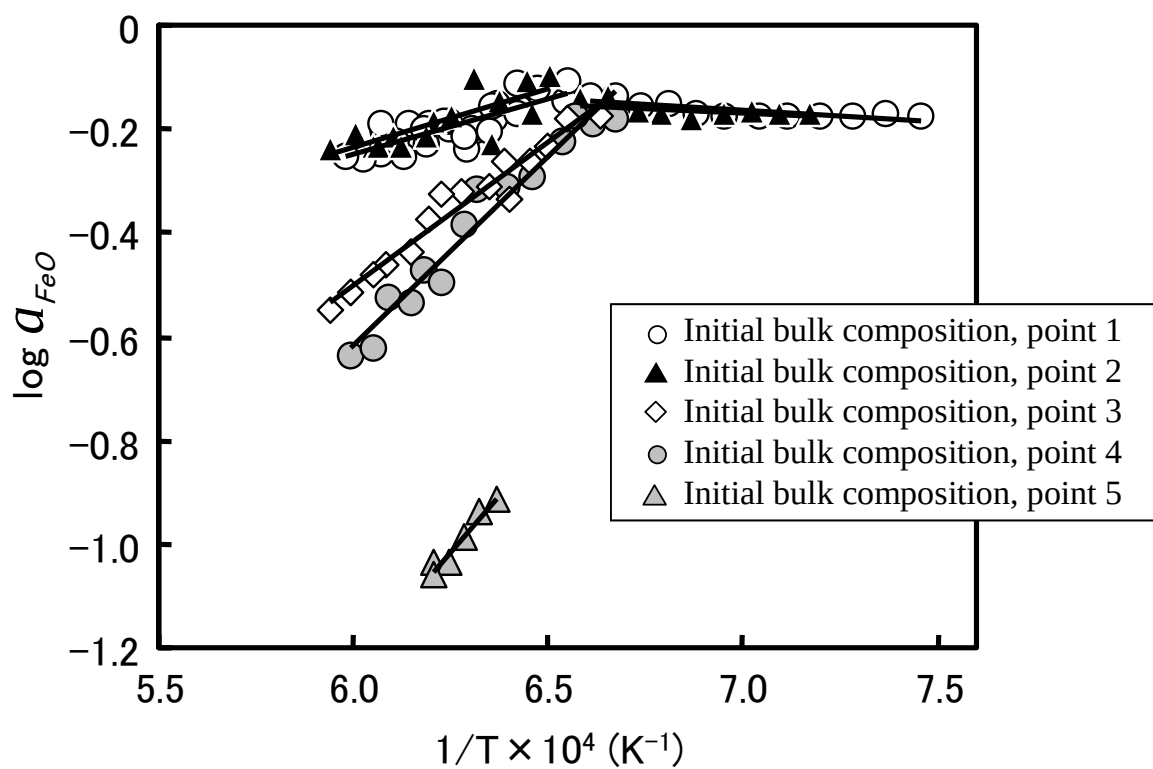


Figure 2.10 Relation between the activities of FeO and reciprocal temperature for three-phase assemblages in [CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O] ternary slag .

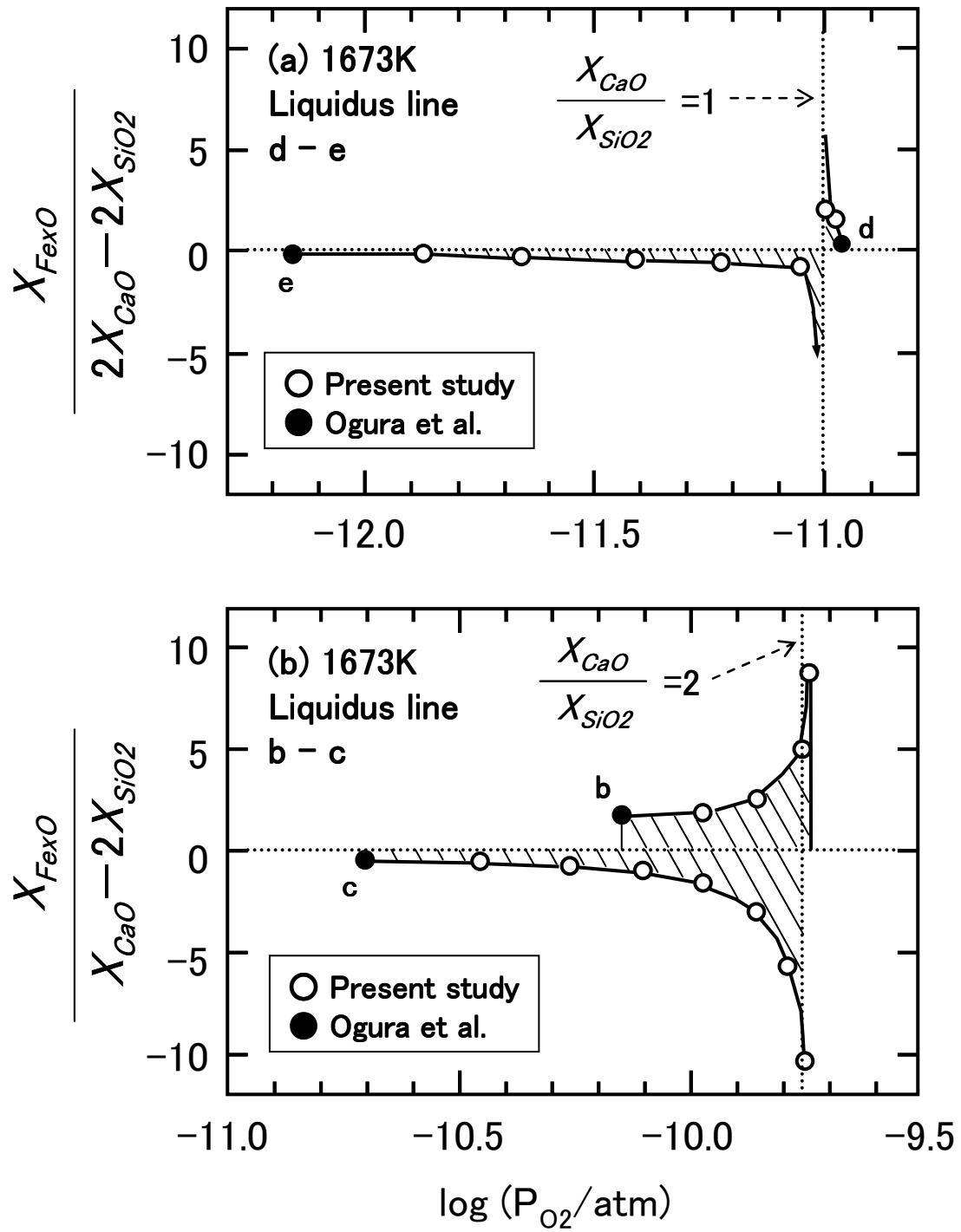


Figure 2.11 (a) Relation between  $X_{FeO} / (2X_{CaO} - 2X_{SiO_2})$  and  $\log P_{O_2}$  at 1673K  
The integration based upon eq.(\*) proceeds from point "e" to "d".  
(b) Relation between  $X_{FeO} / (X_{CaO} - 2X_{SiO_2})$  and  $\log P_{O_2}$  at 1673K.  
The integration based upon eq.(\*) proceeds from point "c" to "b".

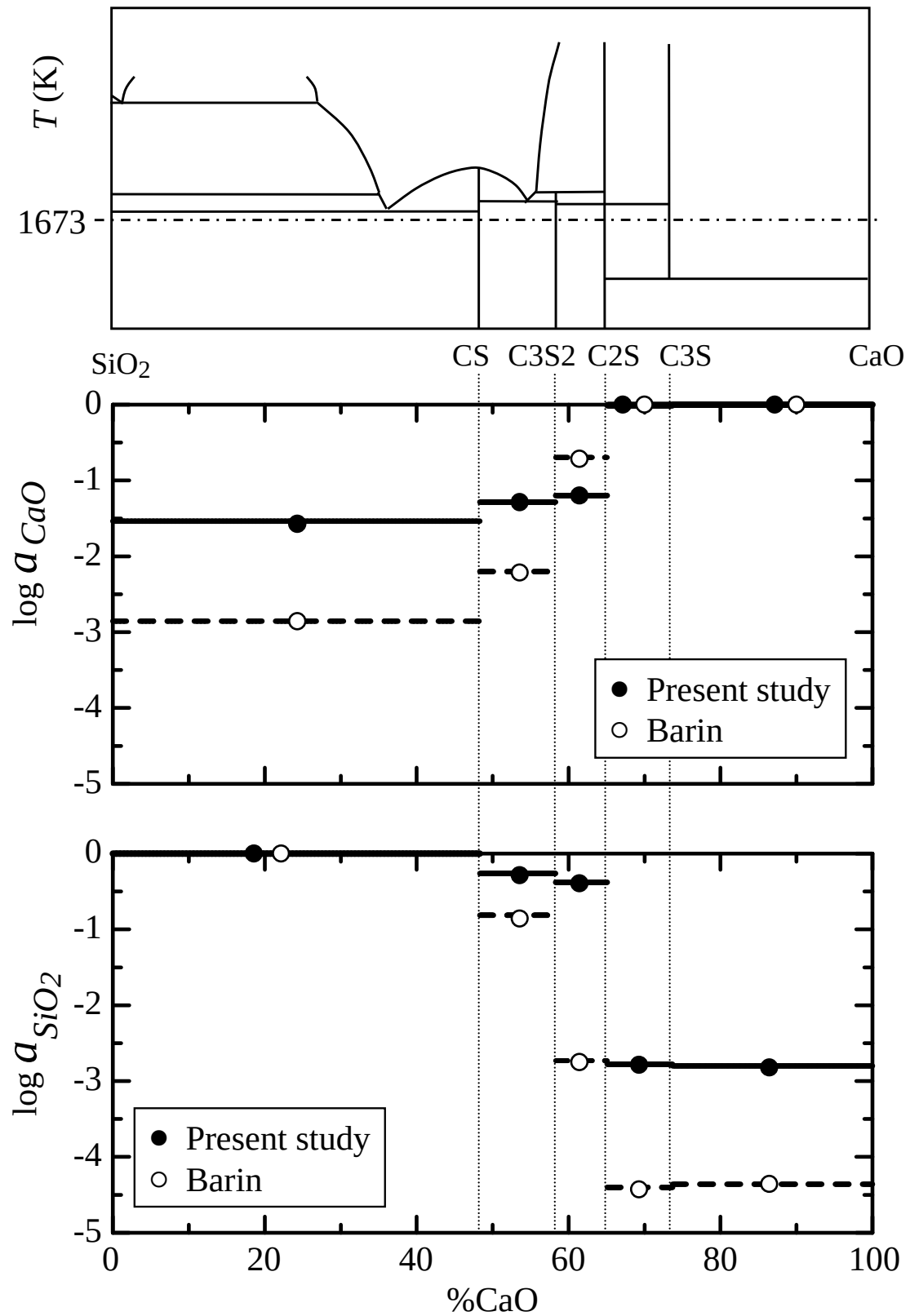


Figure 2.12 Activities of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  derived from graphical integration in this study in comparison with the literature data<sup>13)</sup> derived from the free energy of formation of double oxides from oxides.

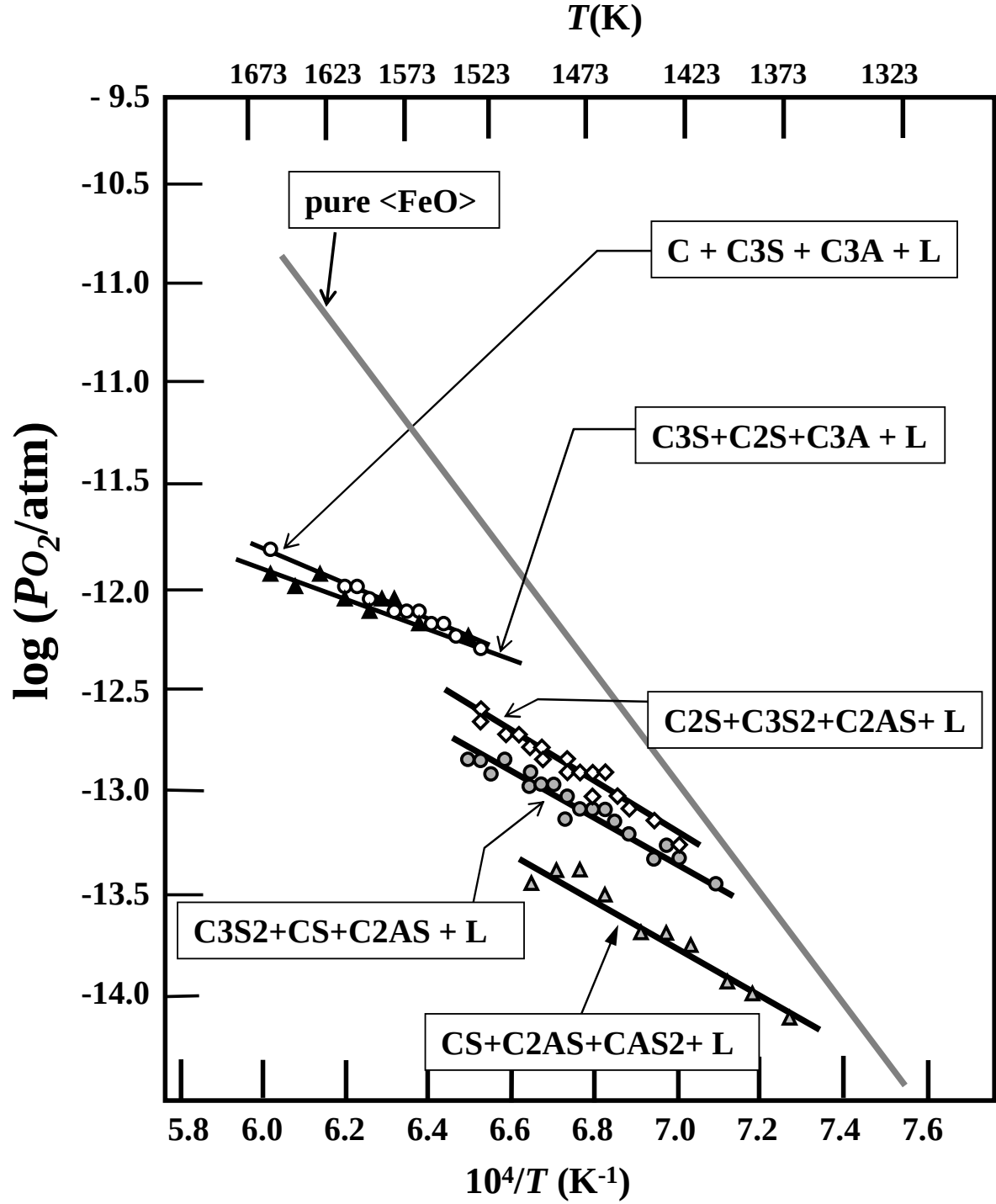


Figure 2.13 Relation between  $\log P_{O_2}$  and  $1/T$  in comparison with the literature data for four-phase assemblages in  $[\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}]$  quaternary slag, and for  $\text{Fe} + \text{Fe}_x\text{O}$  by Spencer and Kubaschewski <sup>11)</sup>, and Hoshino and Iwase <sup>9)</sup>.

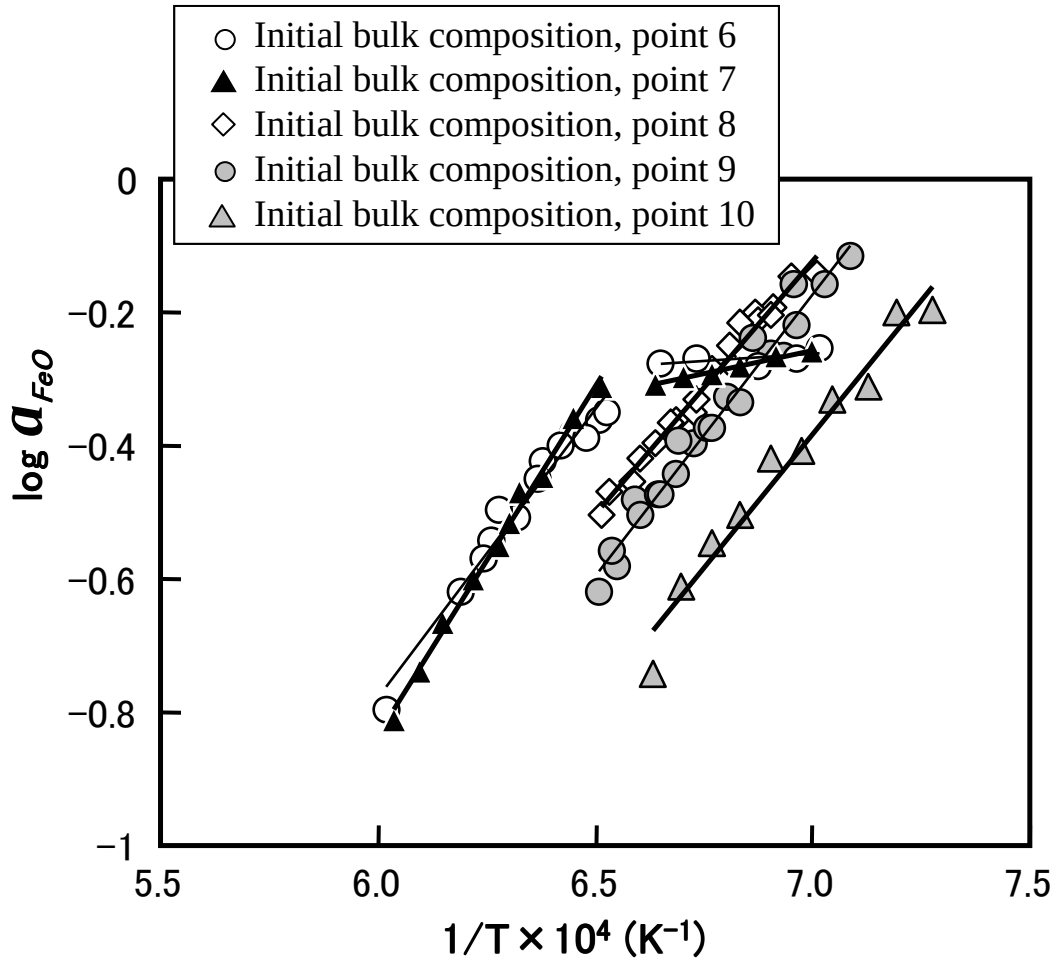


Figure 2.14 Relation between the activities of Fe<sub>x</sub>O and reciprocal temperature for four-phase assemblages in [CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O] quaternary slag.

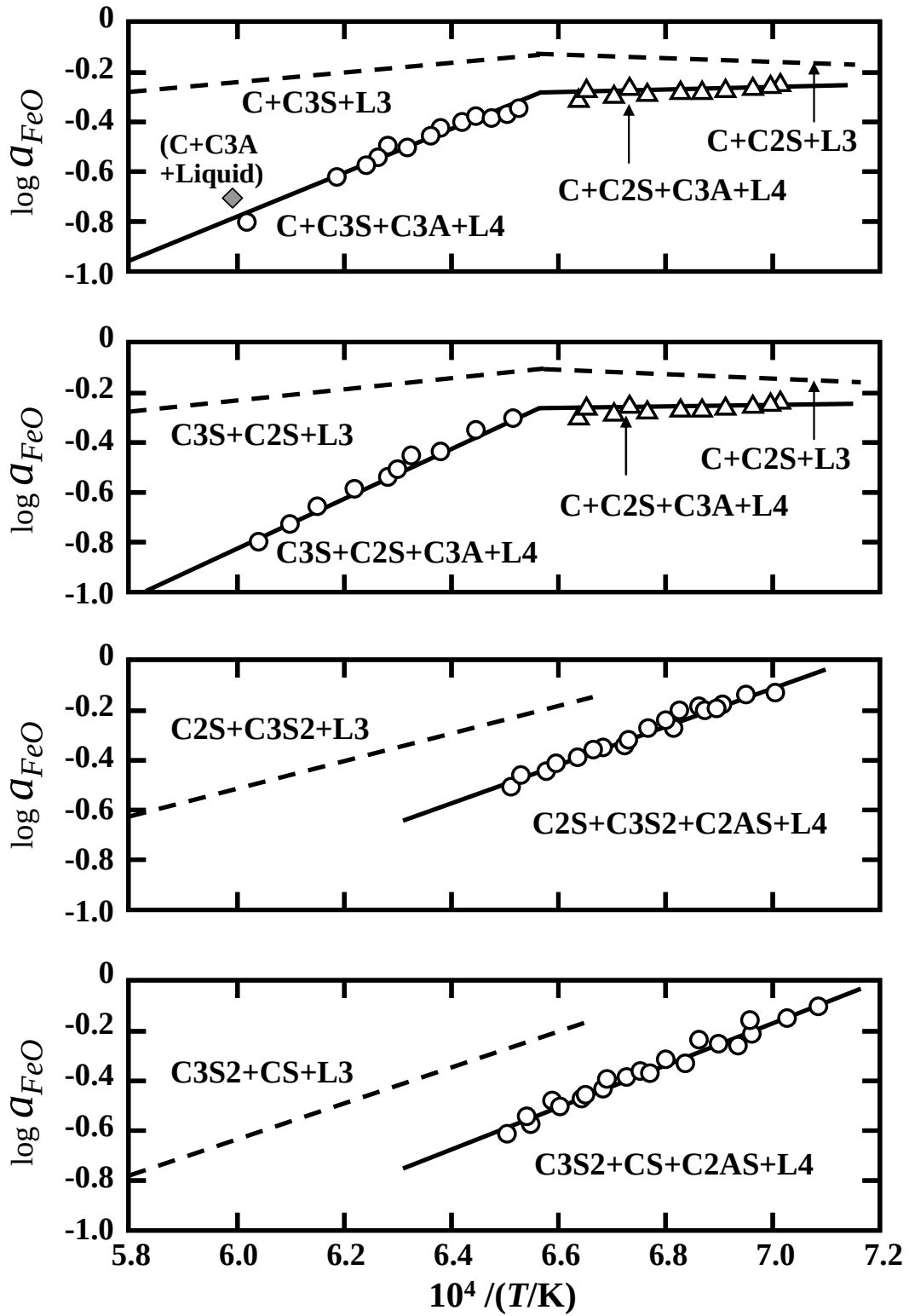


Figure 2.15 Relation between logarithm of the FeO activity and reciprocal temperatures for the four-phase assemblages within the quaternary system of  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_xO$  as determined in this study, in comparison with corresponding three-phase assemblages of the system  $CaO-SiO_2-Fe_xO$  and the system  $CaO-Al_2O_3-Fe_xO$  <sup>5)</sup>.

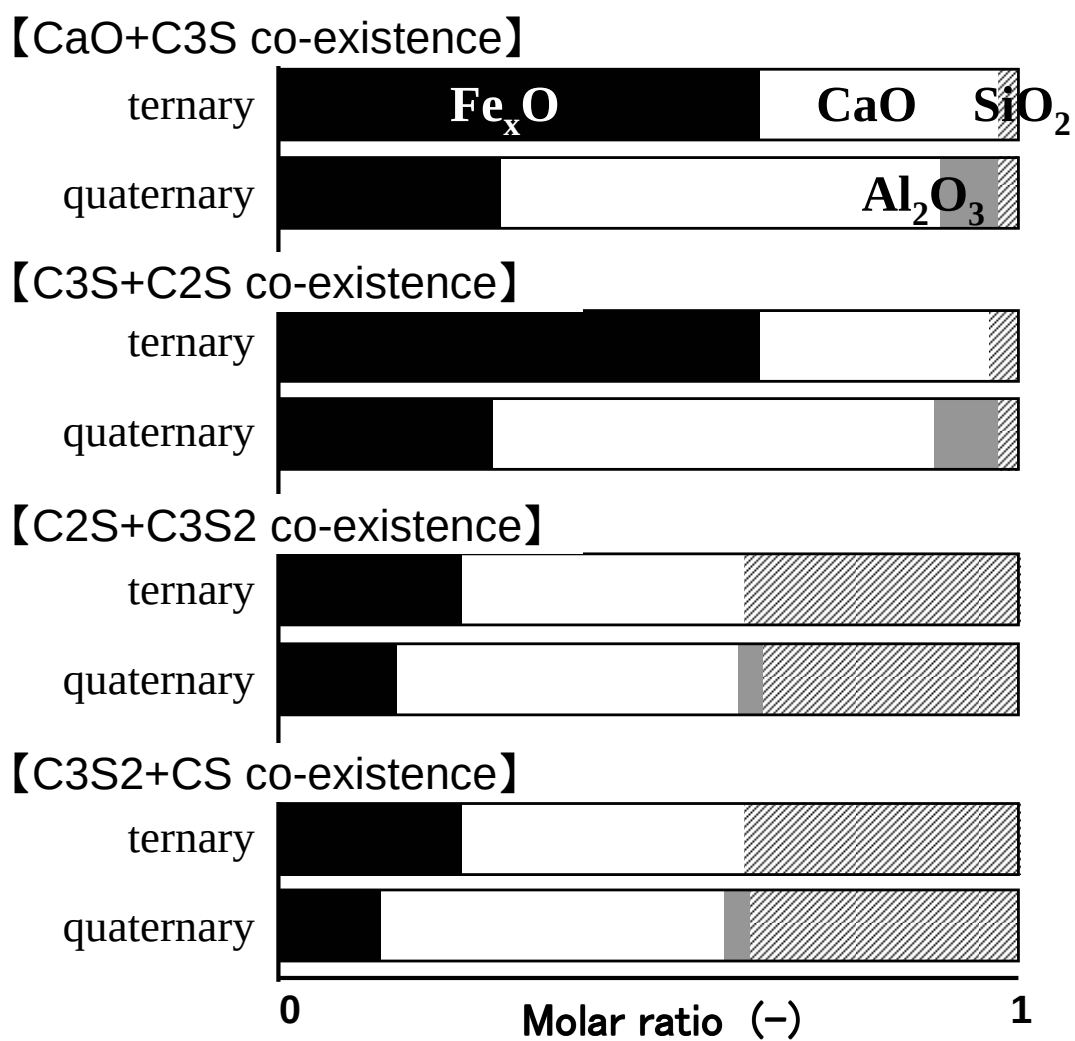


Figure 2.16 Comparison of the compositions of liquid phase of ternary and quaternary system in this study.

### 3 章 実機多成分系溶銑脱リンスラグの FexO 活量と CaF<sub>2</sub> 不使用での脱リン条件

#### 3. 1 緒言

日本の高炉操業はリン含有量の高い鉄鉱石に依存しており、溶銑のリン濃度は世界的に見ると概して高い。したがって、日本では欧州や北米に比して溶銑からの脱リンが重要であり、溶銑予備処理脱リン法の開発の強い動機付けになっている。

脱リン反応は次式のように表される。



溶銑脱リンにおけるリンの酸化源として FexO が用いられるので、この場合の脱リン反応は次式で表される。



上式の反応を進行させるには、FexO 活量が高く、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 活量が低いことが好ましい。スラグ中の FexO や P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の活量はスラグ組成に影響を受けるので、溶銑脱リン操業を適切に行うには、スラグ組成を適切に制御することが必要となる。前章では、脱リンスラグの基本系として FexO を含む 3 成分系および 4 成分系スラグの FexO 活量に及ぼすスラグ組成の影響を調査した。実機操業で使用される溶銑脱リンスラグはさらに多成分系であるが、これまでに Iwase ら<sup>1)</sup>による 1673K での高 CaF<sub>2</sub> 含有スラグの研究を除き十分な研究は行われていない。

(3.1)式の反応は発熱反応なので、脱りんは低温ほど有利である。このため、溶銑脱リン操業は通常、転炉の溶鋼温度よりかなり低い 1523-1673K で行われ、スラグは液相と固相の共存する状態である。したがって、溶銑脱リンについてはこの温度範囲における熱化学データが求められている。

本章の一つの目的は、日本国内の製鋼工場の実機溶銑脱リン操業で使用されたスラグの  $\text{FexO}$  活量を、1523K から 1673K の温度範囲において固体酸化物電池を用いて測定することである。

ところで近年、製鋼スラグ中の成分のうちで、ホタル石( $\text{CaF}_2$ )の使用が環境負荷の観点から再考されている。 $\text{CaF}_2$  を含む使用後のスラグからフッ素イオンが溶出するため、路盤材や埋め立てへの供用時に土壤汚染が問題となるためである。スラグ中の  $\text{CaF}_2$  を減らす際に、 $\text{CaF}_2$  がスラグ中成分の活量、中でも脱リンの観点からは  $\text{FexO}$  活量に及ぼす影響を把握する必要がある。

多成分系スラグの  $\text{FexO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響に関する熱化学的知見は複数の研究者により報告されている<sup>1-4)</sup>。Turkdogan ら<sup>2)</sup> は、1823-1923K での平炉操業における溶鉄中酸素濃度から  $\text{FexO}$  活量を求め、スラグ組成との関係を議論した。彼らの調査したスラグは均一液体スラグであるが、スラグ中のフッ素濃度が上昇すると  $\text{FexO}$  活量が上昇すると述べている。水渡ら<sup>3)</sup> は 1823-1923K での  $\text{CaF}_2$  を含む  $\text{CaO-MgO-FexO-SiO}_2$  系合成液体スラグと溶鉄の平衡実験において溶鉄中酸素濃度から  $\text{FexO}$  活量を求め、 $\text{CaF}_2$  の添加により  $\text{FexO}$  活量が上昇することを述べている。Iwase ら<sup>1)</sup> は、高  $\text{CaF}_2$  含有で均一熔融状態の実機溶銑脱リンスラグ中の  $\text{FexO}$  活量を 1673K においてジルコニア固体電解質を用いた電気化学測定により求め、 $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}+\text{CaF}_2) - (\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5) - \text{FexO}$  系状態図における  $\text{FexO}$  の等活量線図を表している。さらに Iwase ら<sup>4)</sup> は、 $[\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2-\text{FeO}]$  4 元系合成スラグの  $\text{FexO}$  活量を 1673K において同様の電気化学測定により求め、種々の  $\text{SiO}_2$  濃度における  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{FexO}$  系状態図上に  $\text{FexO}$  の等活量線図を表している。彼らの得た結果では、 $\text{FexO}$  濃度が高い均一液体スラグにおいては、 $\text{CaF}_2$  濃度の上昇により  $\text{FexO}$  活量は上昇するが、 $\text{FexO}$  濃度が低い固液共存スラグにおいては、 $\text{FexO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  濃度の影響は不明瞭である。

これらの先行研究において、均一液体スラグにおいては  $\text{CaF}_2$  の添加により  $\text{FexO}$  活量が上昇するといえる。しかし、本研究で対象とする溶銑脱リン操業の温度域で

CaF<sub>2</sub>濃度を低下させると、固相の共存するスラグになる。このような固液共存スラグの FexO 活量に及ぼす CaF<sub>2</sub>の影響はまだ明らかになっていない。本章の第2の目的は、測定した実機多成分系スラグにおける FexO 活量の CaF<sub>2</sub>濃度への依存性を調査することにある。

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 化学分析

本研究のスラグは、日本鉄鋼協会の製鋼スラグ極小化研究会の活動の一環として、日本の主要な高炉メーカーから提供されたものである。提供会社名は非公開で不明である。スラグの塊を粉砕し、スラグ粉から金属鉄を磁選して除去した。スラグ組成は ICP 発光分析法<sup>5)</sup>で分析し、硫黄とフッ素は燃焼法<sup>6)</sup>および湿式法<sup>7)</sup>で分析した。Fe<sup>2+</sup>も湿式法<sup>8)</sup>で分析した。

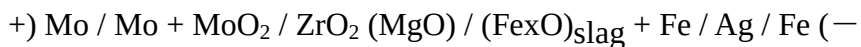
#### 3. 2. 2 X線回折

スラグ試料を白金板で包んで、後述する起電力測定での最高温度である 1673K まで Ar 雰囲気中で加熱した。1 時間の加熱後、スラグ試料を液体窒素中で急冷した。その後スラグを粉砕し、室温での X線回折で固相の同定を行った。

#### 3. 2. 3 起電力測定

著者らは電解質としてジルコニアを使用し、標準極として Mo+MoO<sub>2</sub> 混合物を使用した電気化学的手法により、製鋼スラグ中の FexO の活量測定を行ってきた<sup>9)</sup>。この手法は、鉄るつぼ中に銀とスラグを入れ、Ar 雰囲気中で固体鉄とスラグを平衡させ、ジルコニア固体電解質で平衡酸素分圧を測定するものである。ヘレウスエレクトロナイト社により開発されたこの手法の自動測定装置<sup>10)</sup>を本研究で使用した。

この装置における電気化学セルは以下のように表される。



電気化学セルは外径 3.6mm、内径 2.2mm、長さ 32mm の一端封じジルコニア管、径 1mm、長さ 200mm のモリブデン棒から成る。外径 19mm、内径 16mm、高さ 37.5mm の鉄るつぽに 8g の銀と 1～3g のスラグ試料を入れて鋼製の支持台に載せる。ジルコニアセルと外部極との接触はこの支持台を通じて行われる。

本章において得られた起電力を、2 章と同様の手法で FexO 活量に換算した。

### 3. 3 実験結果

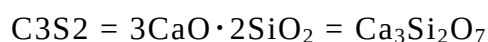
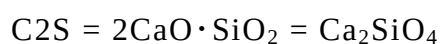
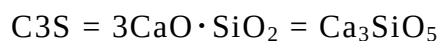
#### 3. 3. 1 スラグ組成

Table 3.1 にスラグの化学組成をモル分率で示す。各々の組成は大きく異なることが分かる。スラグ組成の目安として、下式で表される塩基度  $B^*$  を算出して表中に示した。

$$B^* = (X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{MnO}}) / (X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{P}_2\text{O}_5}) \quad (3.3)$$

Figure 3.1 に 1673K における CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 3 元系状態図の等温断面図<sup>11)</sup> を示す。Figure 3.2 には Matsu-suye らの報告した 1673K における CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3 元系状態図の等温断面図<sup>12)</sup> を示す。CaO 頂点付近に液相線は見られず、固相の共存のスラグである。

等温断面に表れる化合物について、以下の表記を使用する。



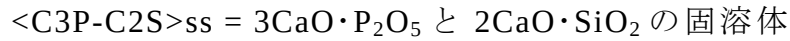
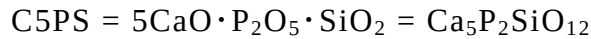
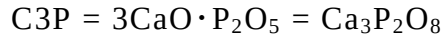
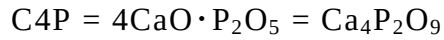


Figure 3.1 の CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 3 元系状態図に、Table 3.1 中のスラグ組成を示した。このとき、CaO、CaF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> のモル分率の組成比によって組成を表し、それ以外の成分は除外した。図から分かるように、K2, K3, K6 および K7 のスラグ組成は 1673K において固体 CaO および C3S の飽和する領域に位置している。また K1, K4 および K5 のスラグ組成は C3S および C2S の飽和する領域に位置している。

Figure 3.2 の CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3 元系状態にも、Table 3.1 中のスラグ組成を示した。このとき、CaO、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のモル分率の組成比によって組成を表し、それ以外の成分は除外した。図から分かるように、K2, K3, K6 および K7 のスラグ組成は 1673K において固体 CaO および<C3P-C2S>固溶体の飽和する領域に位置している。また K1, K4 および K5 は C3S および<C3P-C2S>固溶体の飽和する領域に位置している。

### 3. 3. 2 スラグ中の固相

本研究の全てのスラグには、XRD 測定において固相の存在に起因する回折ピークが認められた。スラグ K2, K3, K6 および K7 には、固体 CaO（固溶体として若干の MgO および FeO を含む）に相当する回折ピークが観察された。これらのスラグには他の回折ピークも認められたが、特定の相を同定することは出来なかった。スラグ K1、K4、K5 には、<C3P-C2S>固溶体に相当する回折ピーク群が観察された。<C3P-C2S>固溶体は組成に幅を有するため、ピークの特定は困難であるが、特徴的なピークの位置関係から<C3P-C2S>固溶体に相当するピークと判断した。

これらの固相由来の回折ピークは、前節で示した本研究のスラグ組成と 1673K における状態図上の平衡相と矛盾せず、本研究のスラグが固相を含むことを裏付けるものである。

### 3. 3. 3 FexO 活量

Table 3.2 に測定された起電力を示す。平衡酸素分圧および FexO 活量も併せて表中に示す。

起電力の温度依存性を Figure 3.3 に示す。図から分かるように、それぞれのスラグの起電力値は温度に対して直線で回帰でき、明白な屈曲点は認められない。このことは、本研究の温度範囲においてそれぞれのスラグの相平衡に大きな変化のないことがうかがわれる。

Figure 3.4 に FexO 活量を温度の逆数に対して示す。FexO の標準状態は、固体鉄と平衡する非化学量論の純粋固体 FexO とした。起電力と同様に、FexO 活量と温度の逆数の間には良好な相関が認められる。

以後に、主に 1673K における FexO 活量を用いてスラグ組成との関係を議論する。このとき、FexO の標準状態は固体鉄と平衡する非化学量論の純粋固体 FexO とする。

## 3. 4 考察

### 3. 4. 1 FexO 活量の文献値との比較

本研究で求められた FexO 活量を Figure 3.5 に示す。図中の直線はラウール則の関係を示しており、この線上で活量係数は 1 である。CaF<sub>2</sub> 濃度の低いスラグ K1 と K4 がラウール則からの正の偏倚が大きいようである。

本研究で求められた FexO 活量を、先行文献に示されたスラグ組成と FexO 活量の関係を利用して導出した値と比較する。Turkdogan ら<sup>13)</sup> は 1873K における (CaO+MgO+MnO)-FexO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 擬 3 元系状態図上に FexO の等活量線図を表している。Iwase ら<sup>1)</sup> は (CaO+MgO+MnO+CaF<sub>2</sub>)-FexO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 系スラグに関して 1673K における等活量線図を表している。山田ら<sup>14)</sup> は平炉と転炉の実操業スラグと溶鉄のデータから  $\gamma_{\text{FexO}}$  と (mass%CaO)/(mass%SiO<sub>2</sub>) の関係を報告している。これらの結果を用いて、本研究で調査した各々のスラグの組成における FexO 活量を求

めた。文献をもとに得られた  $\text{FeO}$  活量を横軸に、起電力測定から求めた  $\text{FeO}$  活量を縦軸にとり、Figure 3.6 に示す。活量の温度変換は正則溶体の仮定に基づき行った。起電力測定による  $\text{FeO}$  活量は、いずれの先行文献から見積もられる活量値とも充分には一致しなかった。上記で引用したスラグ組成と  $\text{FeO}$  活量の関係は、いずれも均一液体スラグに対して得られたものである。したがって、本研究の固液共存スラグのスラグ組成の影響については、本研究成果を踏まえてさらに詳細な検討が必要といえる。

### 3. 4. 2 $\text{FeO}$ 活量のスラグ組成依存

$\text{FeO}$  の活量係数  $\gamma_{\text{FeO}}$  を、Table 3.1 に示す  $B^*=(X_{\text{CaO}}+X_{\text{MgO}}+X_{\text{MnO}}) / (X_{\text{SiO}_2}+X_{\text{P}_2\text{O}_5})$  に対して示す。 $\gamma_{\text{FeO}}$  は  $B^*$  の増大に伴い小さくなるが、 $B^*=4$  の近傍でばらついている。本研究のスラグのように  $\text{CaF}_2$  を含む固液共存スラグにおいて、 $B^*$  のようないわゆる塩基度に相当するような指標のみで  $\text{FeO}$  活量を整理することは不適當と考えられる。山田ら<sup>14)</sup> の報告した  $\gamma_{\text{FeO}}$  と  $(\text{mass}\%\text{CaO})/(\text{mass}\%\text{SiO}_2)$  の関係も、限られた条件においてのみ成立したものと言え、本研究のスラグには適用できない。

Figure 3.8 に、 $\gamma_{\text{FeO}}$  を  $X_{\text{CaF}_2}$  に対して示す。 $\gamma_{\text{FeO}}$  は  $X_{\text{CaF}_2}$  の増加に伴いわずかに減少しているようであり、 $\text{FeO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響がうかがわれる。

シリケートスラグ中の  $\text{FeO}$  活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響についてさらに考察を進めるために、文献値との比較を行った。Figure 3.9 に、 $\text{CaF}_2$  を含むスラグの  $\text{FeO}$  活量と  $X_{\text{FeO}}$  の関係を、Iwase らの報告した実機多成分系溶銑脱りんスラグ<sup>1)</sup> および  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  4 元系スラグ<sup>4)</sup> のデータと併せて示す。白抜きのプロットは均一液体スラグを示し、黒塗りのプロットは液相と固相の共存するスラグを示す。均一液体スラグの  $\text{FeO}$  活量はラウール則から大きく正に偏倚している。固相の共存するスラグは比較的低  $\text{FeO}$  濃度に限られるが、ラウール則からの偏倚は小さい。

シリケートスラグ中の FexO 活量に及ぼす  $\text{CaF}_2$  の影響については Turkdogan ら<sup>13)</sup> の報告がある。彼らの研究は 1800K 以上での均一液体スラグについてのものである。彼らは、FexO および  $\text{SiO}_2$  濃度一定のスラグにおいて、FeO 活量がフッ素濃度に比例して増大することを報告している。Iwase ら<sup>4)</sup> は  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FexO}$  4 元系スラグの FexO 活量を測定し、Figure 3.10 に示すような  $(\text{CaO})_{0.89}(\text{SiO}_2)_{0.11}\text{-}(\text{CaF}_2)_{0.89}(\text{SiO}_2)_{0.11}\text{-FexO}$  擬 3 元系状態図上の等活量線を示した。

ここで、Figure 3.10 中の線(A)に沿ってスラグ組成が変化する場合を考える。このとき、スラグ組成は均一液体領域にあり、FexO 濃度一定のままスラグ中の CaO が  $\text{CaF}_2$  によって置換される。スラグ組成が線(A)の矢印方向に変化するのに伴い、等活量線にしたがって FexO 活量は大きくなることが分かる。同様の傾向が、Hawkins ら<sup>15)</sup> および Iwase ら<sup>16)</sup> による  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FexO}$  3 元系スラグについての研究、および Taniguchi ら<sup>17)</sup> による  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FexO}$  4 元系スラグの研究でも示されている。

固相と液相の共存する実機多成分系スラグの FexO 活量の差を理解するための知見を得るために、Hawkins ら<sup>19)</sup> の報告した  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系および Iwase ら<sup>4)</sup> の報告した  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  4 元系の合成スラグについての結果と本研究の FexO 活量を比較した。結果を Figure 3.11 に示す。文献値は全て固体 CaO 飽和スラグでのものである。この図からは、スラグごとの明確な傾向は認められない。

ここで CaO、 $\text{CaF}_2$ 、FeO を含む状態図に立ち返る。 $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  4 元系スラグの状態図は CaO 頂点近傍が明らかにされていないため、ここでは Figure 3.12 のような  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系スラグの等活量線の示された状態図<sup>15)</sup> を参照する。固体 CaO と液相スラグの 2 相共存領域では、FexO 活量は CaO 頂点からの共役線によって決まる。FexO 活量は液相線に沿っての  $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の変化によって変化することになる。すなわち  $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の値の大きいほど FexO 活量は上昇することになる。

このような観点で、Figure 3.11 に示した FexO 活量を、 $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  に対して

Figure 3.13 に示す。本研究のスラグのうち、スラグ K1 は  $\text{CaF}_2$  を含まず、 $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の値が無限大となるため本図からは除外している。スラグ K4 は  $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の値が他のスラグに比してかなり大きいので離して表示している。

いずれのスラグも、 $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の増加に伴い  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量が増大している。したがって、 $\text{CaO}$  飽和の Hawkins ら<sup>15)</sup> のスラグ、Iwase ら<sup>4)</sup> のスラグ、本研究のスラグ K2、K3、K6、K7 は、前述の  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系状態図の等活量線図から推定したような  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量の変化を示したと考えられる。 $\text{CaO}$  飽和でないスラグ K4 と K5 については後で考察する。

これらの  $\text{CaO}$  飽和スラグで、 $\text{CaF}_2$  化合物の固相は存在しないので、これらのスラグでは  $\text{CaF}_2$  は液相中に溶解している。また  $\text{Fe}_x\text{O}$  も、一部の固溶体を形成する分を除いてはスラグ液相中に存在する。したがって、 $\text{CaF}_2$  濃度の増加はスラグ中の液相分率を増加させ、ひいては液相中の  $\text{Fe}_x\text{O}$  の希釈を招くことになり、液相中の  $\text{Fe}_x\text{O}$  濃度の低下とそれに伴う  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量の低下を生じさせると考えられる。これが Figure 3.13 に見られたような、 $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の値の大きいほど  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量は大きくなる傾向の定性的な原因と考えられる。

スラグごとの比較では、Iwase らの  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  4 元系スラグは、Hawkins らの  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系スラグよりも相対的に  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量が低位である。本研究の実機多成分系溶銑脱りんスラグの  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量はさらに小さい。

これらのスラグごとの違いを、Figure 3.12 に示す  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系状態図を再度参照し、液相組成の観点から考察する。3 元系スラグに  $\text{SiO}_2$  成分が加えられた場合、 $\text{SiO}_2$  化合物の固相が生成するなどの大きな相平衡の変化が起きないならば、 $\text{SiO}_2$  は液相に含まれ、液相領域が拡大すると考えられる。このとき、 $[\text{CaO}+\text{L}]$  領域では液相線が  $\text{Fe}_x\text{O}$  頂点から離れることになる。これにより、液相線上の  $\text{Fe}_x\text{O}$  濃度が低位になり、 $\text{Fe}_x\text{O}$  活量が小さくなるものと考えられる。 $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系スラグと  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  4 元系スラグの違いは、このような液相領域の変化によるものと考えられる。

実機多成分系脱りんスラグには、さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$  などの微量成分が含まれる。それぞれを含む化合物の固相が生じない限り、これら微量成分は一般に液相領域を拡大させると考えられる。この場合、液相線はさらに  $\text{FexO}$  頂点から遠ざかることになる。これにより  $\text{FexO}$  活量は一層低下すると考えられる。

本研究のスラグ K2、K3、K6、K7 は多成分系の  $\text{CaO}$  飽和スラグであり、上述のように微量成分を多く含むため、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$  3 元系スラグや  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO}$  4 元系スラグよりも液相中の微量成分濃度が一層高くなり、液相領域が拡大しているものと考えられる。このため、 $\text{FexO}$  がさらに希釈され、 $\text{FexO}$  活量が低位になったと考えられる。

本研究のスラグ K1、K4、K5 については、バルク組成が Figure 3.1 の  $[\text{C3S}+\text{C2S}+\text{L}]$  領域、および Figure 3.2 の  $[\text{C3S}+\text{C2S-C3P}+\text{ss}]$  にある。XRD 測定で  $\text{CaO}$  固相の存在は認められなかった。これらのスラグについても、 $\text{FexO}$  活量を  $X(\text{FexO})/X(\text{CaF}_2)$  との関係に基づいて考察する。

Figure 3.14 に、 $\text{C2S-CaF}_2\text{-FexO}$  擬 3 元系状態図<sup>18)</sup>を示す。 $\text{CaO-CaF}_2\text{-FexO}$  3 元系状態図と同様に、 $\text{FexO}$  と  $\text{CaF}_2$  を結ぶ線から中央部にかけて 2 液相領域が張り出している。 $\text{CS-CaF}_2\text{-FexO}$  擬 3 元系状態図にも同様に 2 液相領域が現れており<sup>18)</sup>、 $\text{FexO}$  と  $\text{CaF}_2$  を含むスラグにおける両者の特異な相互作用が伺われる。Figure 3.14 の  $\text{C2S}$  頂点近傍の液相線は示されていないが、Figure 3.11 の  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FexO}$  3 元系状態図を参考に、Figure 3.14 中の破線のように液相線を仮定した。破線の基点は、1673K における  $\text{C2S-FexO}$  系スラグおよび  $\text{C2S-CaF}_2$  スラグの液相点組成とした<sup>18)</sup>。

このようにして作成した  $\text{C2S-CaF}_2\text{-FexO}$  擬 3 元系状態図の  $\text{C2S}$  飽和領域には、 $\text{C2S}$  頂点から共役線が書ける。この領域のスラグに関して、共役線上では成分の活量は一定であり、共役線上の成分活量は液相線に沿って変化することになる。すなわち、これまでの議論と同様に、 $\text{FexO}$  活量は  $X(\text{FexO})/X(\text{CaF}_2)$  に依存することになる。

本研究のスラグ K4、K5 には  $\text{C2S-C3P}$  固溶体が存在すると考えられる。スラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  含有量はモル分率で高々 0.021 であるので、 $\text{C2S-C3P}$  固溶体中の  $\text{C3P}$  の

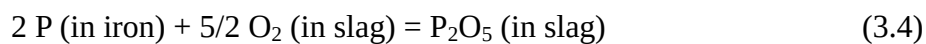
割合は小さく、固溶体はほぼ C2S として見なして問題ないものと考えられる。したがって、スラグ K4 および K5 も上記の C2S 飽和スラグでの推定のように、Figure 3.13 に見られるように  $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  の大きい方が FeO 活量も大きくなったものと考えられる。

なお、C3S 飽和スラグについては信頼できる状態図がないため、その影響について先述のような状態図に立脚した考察を行うにはさらに精査が必要である。

### 3. 4. 3 $\text{P}_2\text{O}_5$ 活量の算出

(3.1)式に基づいてスラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量を算出するには、スラグと平衡するメタル中の酸素濃度が必要である。実操業で溶銑脱りんが行われる温度域の 1523-1673K において、溶銑は概ね 3mass% より高い濃度の炭素を含む。したがって、急冷した高炭素含有メタル試料中の酸素濃度は低く、十分な精度を有する酸素濃度の分析は困難である。

本研究では、酸素濃度分析に代えて、実機溶銑脱りん操業の処理後温度におけるスラグ中の平衡酸素分圧を測定した。処理後時点でスラグと溶銑が平衡しているものと仮定し、下式によってスラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量を算出した<sup>19)</sup>。



$$\log (a_{\text{P}_2\text{O}_5} / [h_{\text{P}}^2 \{P_{\text{O}_2}(\text{slag})\}^{5/2}]) = 67380 / (T/\text{K}) - 28.44 \quad (3.5)$$

溶銑中のリンのヘンリー基準の活量  $h_{\text{P}}$  は、リンの相互作用助係数<sup>20)</sup> を用いて算出した。

$$\log h_{\text{P}} = \log f_{\text{P}} + \log [\%P] \quad (3.6)$$

$$\log f_p = e_p^C[\%C] + e_p^{Si}[\%Si] + e_p^{Mn}[\%Mn] + e_p^P[\%P] + e_p^S[\%S] \quad (3.7)$$

ここで  $f_p$  は溶鉄中リンのヘンリー基準の活量係数、 $e_p^j$  は溶鉄中のリンに及ぼす成分  $j$  の相互作用助係数、 $[\%j]$  は溶鉄中の成分  $j$  の質量濃度(mass%)である。

Table 3.3 に、本研究のスラグを使用した実機溶銑脱リン操業の処理後の温度および溶銑組成を示す。各スラグの  $P_2O_5$  活量は、溶銑組成から見積もられる溶銑中のリンの活量  $h_p$  と、本研究で測定したスラグ中の平衡酸素分圧から、(3.7)式に基づき算出した。計算結果を Table 3.3 に併せて示した。

#### 3. 4. 4 溶銑脱りに適した条件

本研究で得られた  $FexO$  活量と、上記で求めた  $P_2O_5$  活量の関係から、脱リンの好適条件を考察する。本研究で調査した多成分系脱リンスラグを用いた溶銑脱リン操業は種々の温度で行われているため、温度の影響を補正するために、正則溶体近似の考え方から  $FexO$  活量と  $P_2O_5$  活量の自然対数に  $RT$  を乗じた形で取り扱う。Figure 3.15 に、本研究の各スラグに対して得られた  $RT \ln a_{P_2O_5}$  を  $RT \ln a_{FexO}$  に対して示す。両者の間には正の相関が見られる。

(3.2)式は以下のように書き下せる。

$$RT \ln a_{P_2O_5} = 5 RT \ln a_{FexO} + 2 RT \ln h_p - \Delta G \quad (3.2) \quad (3.8)$$

ここで  $\Delta G$  (3.2)は(3.2)式の標準自由エネルギー変化、 $h_p$  は溶銑中のリンのヘンリー基準の活量である。

(3.8)式で溶銑のリン濃度と温度を与えれば右辺 2 項および 3 項は定数となり、 $RT \ln a_{P_2O_5}$  は  $RT \ln a_{FexO}$  に対し傾き 5 の直線で表すことが出来る。一例として、

スラグ K3 に相当する  $T=1593\text{K}$ 、 $h_p=0.014$  での相関を Figure 3.15 中に実線で示す。

参考のために、同温度での  $h_p=0.100$ 、 $h_p=0.001$  の場合の関係をそれぞれ点線および破線で示す。

図中には、各スラグ中の  $\text{CaF}_2$  濃度を示した。ここで注目すべきは、図中の右上部に位置し、相対的に高  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量および高  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量であるスラグ K1、K4 が、図中の左下部に位置し、低  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量および低  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量であるスラグ K2、K3、K5、K6 よりも、スラグ中の  $\text{CaF}_2$  濃度が低いことである。さらにスラグ K2、K3、K5、K6 での比較でも、相対的に高  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量であるスラグ K3、K6 の方が、スラグ K2、K5 よりも  $\text{CaF}_2$  濃度が低くなっていた。

本論文のスラグのデータの多くは実線の近傍に位置している。これは、本研究で調査した各スラグを用いた溶銑脱リン操作が、種々の温度、溶銑組成、スラグ組成で行われたにも関わらず、操作の終点において熱力学的には同様の状態であることを意味しており、興味深い結果である。これは換言すると、本研究の組成の異なるスラグを用いて、 $h_p=0.014$  となるような溶銑脱リン操作が可能であることを示している。したがって、上述のように固液共存脱リンスラグにおいて  $X(\text{Fe}_x\text{O})/X(\text{CaF}_2)$  を高めることで、スラグ中  $\text{CaF}_2$  濃度が低くても高  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量となり、結果として同等の溶銑脱リン操作を実施できることを示唆している。

Figure 3.15 には、Iwase ら<sup>1)</sup> の報告した  $\text{CaF}_2$  を含む実機多成分系溶銑脱りんスラグのデータも併せて示す。これらのスラグによる脱りん処理後の温度および溶銑りん濃度と、計算  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量を Table 3.4 に示す。Iwase らは  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量測定を  $1673\text{K}$  で行っているため、そのデータから  $RT \ln a_{\text{Fe}_x\text{O}}$  を算出した。本研究で用いたスラグは Iwase らの報告のスラグより  $\text{CaF}_2$  濃度が低い、溶銑脱りん処理後のりん濃度は充分低い。本研究で調査したスラグでの溶銑脱リン操作時期は、Iwase らの調査した時点よりも後年であるため、操作技術の差などはあるが、Figure 3.15 に見られる両者の比較では、 $\text{CaF}_2$  濃度が低いことは溶銑脱リンには不利にならないといえ

る。このように、固液共存の溶銑脱リンスラグを用いることで、 $\text{CaF}_2$  濃度が低くても  $\text{FexO}$  活量の高いスラグを得ることが出来、十分な溶銑脱リン操作が可能になる。

### 3. 5 結言

国内の実機溶銑脱りんスラグの  $\text{FexO}$  活量を固体酸化物酸素濃淡電池によって 1523-1673K において測定した。結果は以下の通りである。

1.  $\text{FexO}$  活量と温度の逆数の間には良好な相関があり、本研究の温度範囲において相平衡の大きな変化のないことが確認された。
2. 固液共存スラグの  $\text{FexO}$  活量を  $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  と関連づけて考察した。  
 $X(\text{FeO})/X(\text{CaF}_2)$  が大きいほど  $\text{FexO}$  活量は大きくなった。この傾向は  $\text{CaO-CaF}_2\text{-FexO}$  を含むスラグの相平衡に基づき解釈された。
3. 実機脱リン操作の処理終点の条件におけるスラグの  $\text{P}_2\text{O}_5$  活量を求め、 $\text{FexO}$  活量との関係を調査した。低  $\text{CaF}_2$  濃度および高  $\text{FexO}$  濃度のスラグによって、高  $\text{CaF}_2$  濃度のスラグと同等の脱リン操作が可能であることが示唆された。

## 参考文献

- 1) M. Iwase, N. Yamada, H. Akizuki and E. Ichise: *Arch. Eisenhuttenwes.*, 55(1984), 471.
- 2) E. T. Turkdogan and J. Pearson, *JISI*: 176(1954), 59.
- 3) H. Suito and R. Inoue, *Tetsu-to-Hagane*: 68 (1982), 1541.
- 4) M. Iwase, H. Akizuki, E. Ichise and Y. Tanaka, *Steel Research*: 57 (1986), 436.
- 5) J. O. Burman, C. Ponter and K. Bostrom, *Anal. Chem.*: 50(1978), 679.
- 6) Japanese Industrial Standards, Methods for determination of sulfur in iron ores, JIS-M-8217, Japanese Standard Association, Tokyo (1990).
- 7) Japanese Industrial Standards, Testing methods for industrial wastewater, JIS-K-0102, Japanese Standard Association, Tokyo (1993).
- 8) Japanese Industrial Standards, Method for determination of ferrous oxide in iron ore, JIS-M-8213, Japanese Standard Association, Tokyo (1978).
- 9) M. Iwase, N. Yamada, K. Nishida and E. Ichise: *Trans. Iron. Steel Soc. A.I.M.E.*, 4(1984), 69.
- 10) T. Ogura, R. Fujiwara, R. Mochizuki, Y. Kawamoto, T. Oishi and M. Iwase: *Metall. Trans.*, 23B (1992), 459.
- 11) T. Watanabe, H. Fukuyama and K. Nagata : *ISIJ Int.*, 42 (2002), 489.
- 12) M. Matsu-suye, M. Hasegawa, K. Fushi-tani and M. Iwase : *Steel Research Int.*, 78(2007), 465.
- 13) E. T. Turkdogan and J. Pearson : *JISI*, 173(1953), 217.
- 14) K. Yamada, Y. Kawai and T. kawaka : *Tetsu-to-Hagane*: 65(1979), S674.
- 15) R. J. Hawkins and M. W. Davies : *JISI*, 209 (1971), 226.
- 16) M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada and K. Nishida : *Trans. Iron. Steel Soc. A.I.M.E.*, 4(1984), 47.
- 17) Y. Taniguchi, K. Morita and N. Sano : *ISIJ Int.*, 37 (1997), 956.
- 18) Slag Atlas, edited by Verein Deutscher Eisenhuttenleute(VDEh), Verlag Stahleisen

GmbH, Dusseldorf, Germany, (1995), 449.

19) E. T. Turkdogan and J. Pearson : *JISI*, 173(1953), 398.

20) Thermodynamic Data for Steelmaking, edited by M. Hino and K. Itoh, Tohoku University Press, Sendai, (2010).

Table 3.1 Compositions of slags used in the external dephosphorization of hot metal.

| Code | $X_{FeO}$ | $X_{CaO}$ | $X_{MgO}$ | $X_{MnO}$ | $X_{SiO_2}$ | $X_{P_2O_5}$ | $X_{CaF_2}$ | $X_{Na_2O}$ | $X_{Al_2O_3}$ | $X_{TiO_2}$ | $X_{CaS}$ | $B^*$ |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|--------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-----------|-------|
| K1   | 0.139     | 0.486     | 0.021     | 0.075     | 0.225       | 0.020        | 0.000       | 0.002       | 0.023         | 0.010       | 0.001     | 2.38  |
| K2   | 0.043     | 0.614     | 0.043     | 0.019     | 0.151       | 0.027        | 0.078       | 0.001       | 0.015         | -           | 0.007     | 3.80  |
| K3   | 0.031     | 0.600     | 0.068     | 0.043     | 0.151       | 0.030        | 0.045       | 0.003       | 0.028         | -           | 0.001     | 3.93  |
| K4   | 0.094     | 0.535     | 0.027     | 0.045     | 0.206       | 0.018        | 0.011       | 0.026       | 0.020         | 0.012       | 0.005     | 2.69  |
| K5   | 0.019     | 0.490     | 0.075     | 0.102     | 0.191       | 0.021        | 0.069       | 0.001       | 0.018         | 0.014       | 0.000     | 3.14  |
| K6   | 0.080     | 0.611     | 0.052     | 0.023     | 0.108       | 0.031        | 0.059       | 0.003       | 0.016         | 0.008       | 0.010     | 4.94  |
| K7   | 0.067     | 0.586     | 0.049     | 0.026     | 0.144       | 0.029        | 0.056       | 0.003       | 0.017         | 0.012       | 0.010     | 3.81  |

\*  $B = (X_{CaO} + X_{MgO} + X_{MnO}) / (X_{SiO_2} + X_{P_2O_5})$

Table 3.2 Experimental results of emf measurements.

| Sample Code | $T$ (K) | $E^*$ (mV) | $P_{O_2}$ (atm)        | $a_{<FeO>}$ | $a_{(FeO)}$ |
|-------------|---------|------------|------------------------|-------------|-------------|
| K1          | 1526    | 96.2       | $1.29 \times 10^{-12}$ | 0.475       | 0.362       |
| K1          | 1563    | 103.6      | $3.27 \times 10^{-12}$ | 0.464       | 0.379       |
| K1          | 1607    | 108.8      | $1.04 \times 10^{-11}$ | 0.475       | 0.421       |
| K1          | 1624    | 116.4      | $1.35 \times 10^{-11}$ | 0.443       | 0.403       |
| K1          | 1677    | 128.3      | $4.17 \times 10^{-11}$ | 0.421       | 0.418       |
| K2          | 1524    | 298.7      | $2.42 \times 10^{-15}$ | 0.021       | 0.016       |
| K2          | 1538    | 303.0      | $3.48 \times 10^{-15}$ | 0.021       | 0.016       |
| K2          | 1604    | 308.2      | $2.73 \times 10^{-14}$ | 0.025       | 0.022       |
| K2          | 1643    | 331.2      | $4.71 \times 10^{-14}$ | 0.021       | 0.020       |
| K2          | 1673    | 335.3      | $1.03 \times 10^{-13}$ | 0.022       | 0.022       |
| K3          | 1524    | 209.0      | $3.83 \times 10^{-14}$ | 0.084       | 0.064       |
| K3          | 1593    | 233.5      | $1.76 \times 10^{-13}$ | 0.074       | 0.063       |
| K3          | 1604    | 241.5      | $1.96 \times 10^{-13}$ | 0.068       | 0.060       |
| K3          | 1644    | 252.2      | $4.85 \times 10^{-13}$ | 0.066       | 0.062       |
| K3          | 1673    | 262.7      | $8.37 \times 10^{-13}$ | 0.062       | 0.062       |
| K4          | 1526    | 123.0      | $5.69 \times 10^{-13}$ | 0.316       | 0.241       |
| K4          | 1538    | 130.3      | $6.70 \times 10^{-13}$ | 0.292       | 0.228       |
| K4          | 1564    | 146.6      | $9.34 \times 10^{-13}$ | 0.245       | 0.201       |
| K4          | 1603    | 159.8      | $2.08 \times 10^{-12}$ | 0.224       | 0.197       |
| K4          | 1643    | 181.2      | $3.63 \times 10^{-12}$ | 0.183       | 0.172       |
| K4          | 1674    | 193.0      | $6.23 \times 10^{-12}$ | 0.168       | 0.166       |
| K5          | 1523    | 236.9      | $1.57 \times 10^{-14}$ | 0.055       | 0.041       |
| K5          | 1563    | 258.0      | $3.21 \times 10^{-14}$ | 0.046       | 0.038       |
| K5          | 1604    | 260.4      | $1.09 \times 10^{-13}$ | 0.051       | 0.045       |
| K5          | 1643    | 272.1      | $2.64 \times 10^{-13}$ | 0.049       | 0.046       |
| K5          | 1674    | 276.0      | $5.89 \times 10^{-13}$ | 0.052       | 0.051       |
| K6          | 1526    | 172.1      | $1.27 \times 10^{-13}$ | 0.149       | 0.114       |
| K6          | 1564    | 209.7      | $1.41 \times 10^{-13}$ | 0.095       | 0.078       |
| K6          | 1603    | 224.4      | $3.14 \times 10^{-13}$ | 0.087       | 0.076       |
| K6          | 1607    | 229.4      | $3.07 \times 10^{-13}$ | 0.082       | 0.072       |
| K6          | 1644    | 230.6      | $9.04 \times 10^{-13}$ | 0.090       | 0.085       |
| K6          | 1677    | 265.2      | $8.74 \times 10^{-13}$ | 0.061       | 0.060       |
| K7          | 1523    | 150.4      | $2.23 \times 10^{-13}$ | 0.206       | 0.156       |
| K7          | 1604    | 209.5      | $5.01 \times 10^{-13}$ | 0.108       | 0.095       |
| K7          | 1643    | 217.1      | $1.29 \times 10^{-12}$ | 0.109       | 0.103       |
| K7          | 1677    | 230.2      | $2.37 \times 10^{-12}$ | 0.100       | 0.100       |

\* Emf values are not corrected to thermal-emf between Mo and steel.

For correction, subtract  $E_t$  obtained from the following equation from the values given in this table;  $E_t$  (mV) =  $-12.4 + 0.0212 \times T$

Table 3.3 Compositions of the hot metal in the final stages of external dephosphorization.

| Sample<br>Code | Composition in mass percent |      |       |       |      | $T$<br>(K) | $\log a_{\text{P}_2\text{O}_5}$ |
|----------------|-----------------------------|------|-------|-------|------|------------|---------------------------------|
|                | C                           | Mn   | P     | S     | Si   |            |                                 |
| K1             | 3.6                         | 0.1  | 0.015 | 0.009 | 0.01 | 1623       | -17.77                          |
| K2             | 3.9                         | 0.37 | 0.012 | 0.005 | 0.03 | 1536       | -24.59                          |
| K3             | 3.8                         | 0.18 | 0.015 | 0.007 | Tr   | 1593       | -21.71                          |
| K4             | 4.5                         | 0.34 | 0.067 | 0.004 | 0.02 | 1538       | -17.44                          |
| K5             | 3.84                        | 0.35 | 0.01  | 0.002 | 0.01 | 1603       | -22.85                          |
| K6             | 4.09                        | 0.1  | 0.018 | 0.021 | 0.02 | 1602       | -21.16                          |

Table 3.4 Activities of FeO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in complex slags used for external dephosphorization of hot metal cited from ref #1.

| $a_{(FeO)}^*$ | Phosphorus<br>content in metal<br>(mass%) | $T^{**}$<br>(K) | $\log a_{(P_2O_5)}$ |
|---------------|-------------------------------------------|-----------------|---------------------|
| 0.042         | 0.112                                     | 1548            | -20.71              |
| 0.06          | 0.09                                      | 1548            | -20.12              |
| 0.032         | 0.057                                     | 1548            | -21.88              |
| 0.014         | 0.016                                     | 1548            | -24.78              |
| 0.030         | 0.02                                      | 1573            | -23.04              |
| 0.013         | 0.03                                      | 1543            | -24.37              |

\*) obtained at 1673 K

\*\*) obtained at the final stages of external dephosphorization

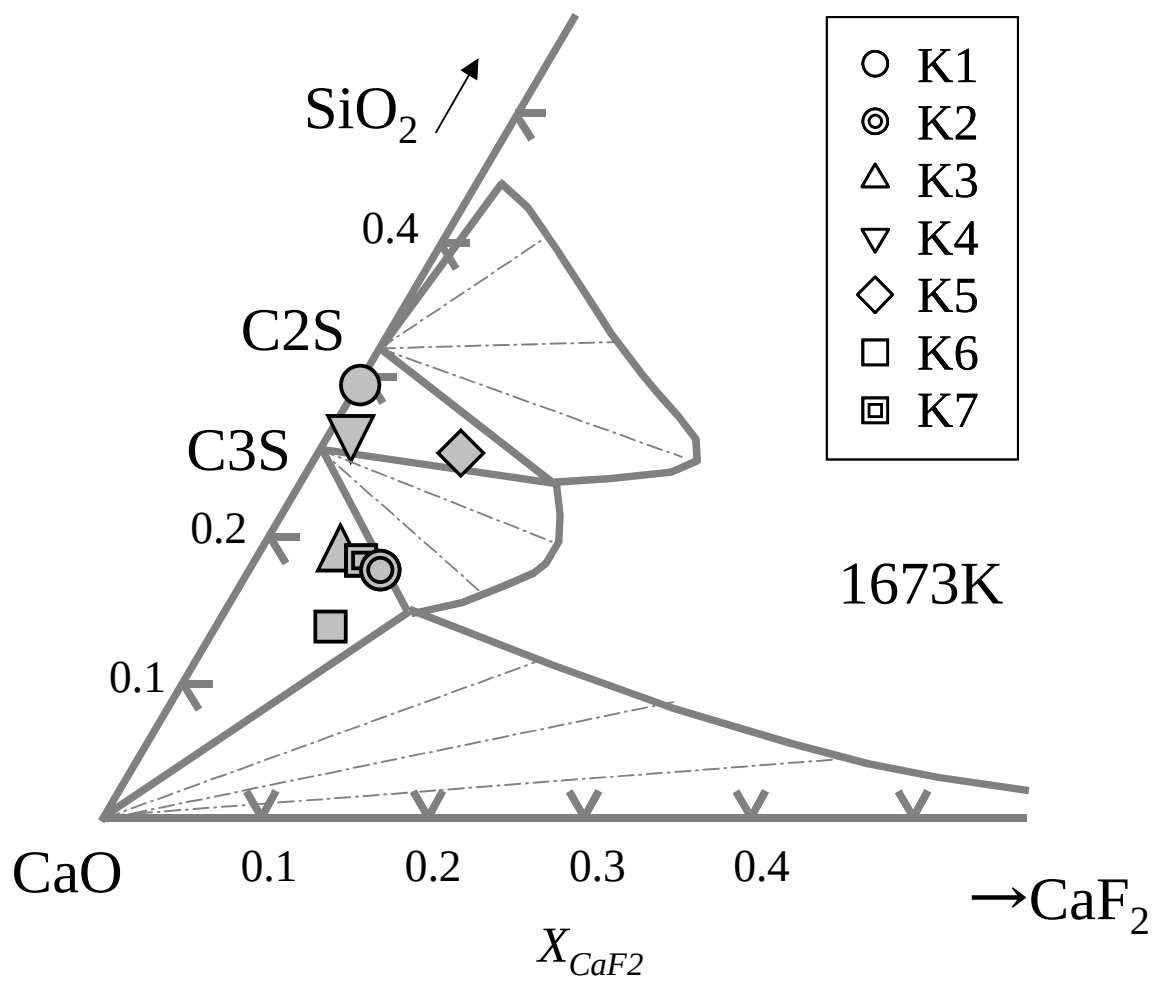


Figure 3.1 Phase diagram of the CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system at 1673K. <sup>11)</sup>

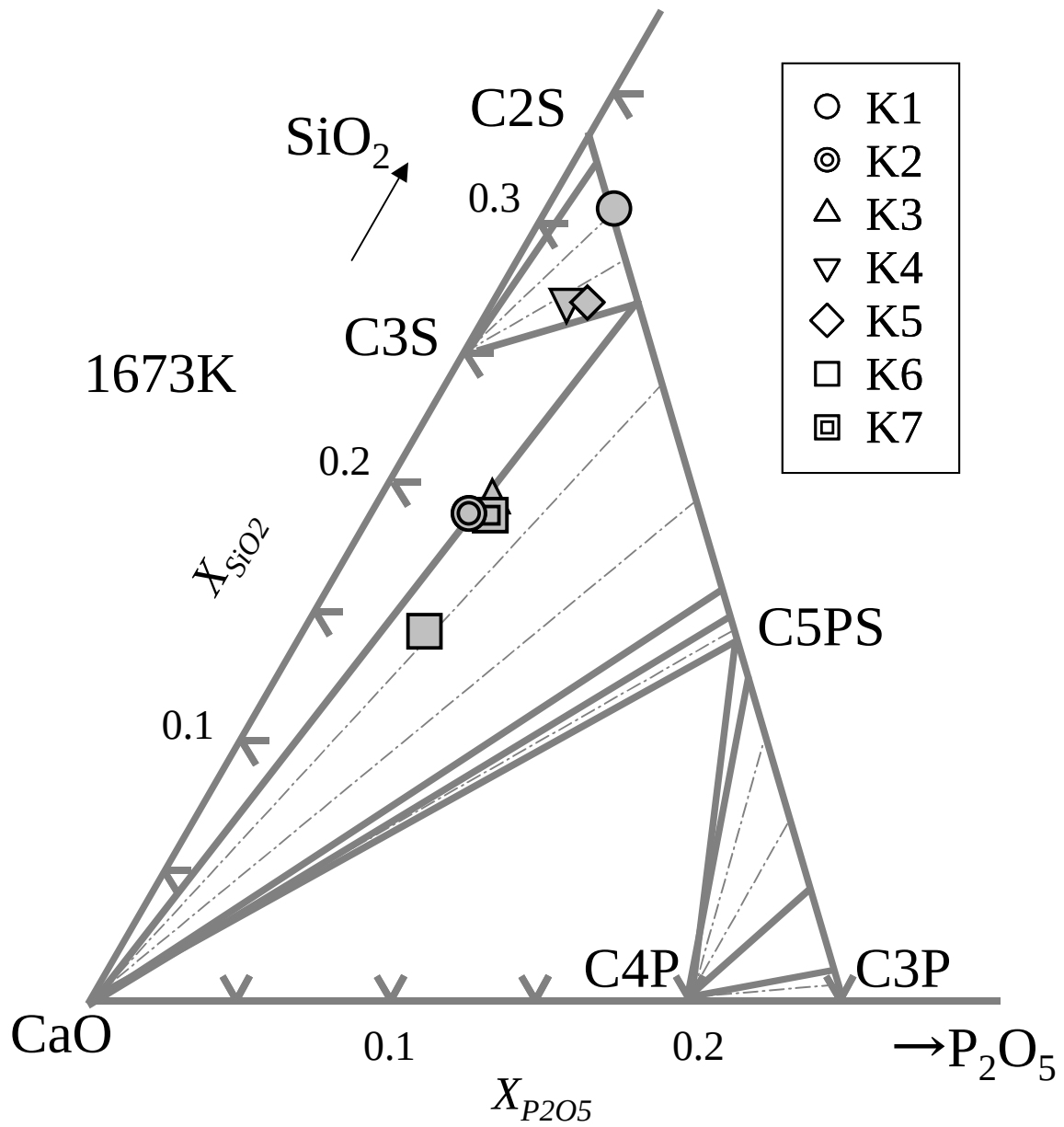


Figure 3.2 Phase diagram of the CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> system at 1673K. <sup>12)</sup>

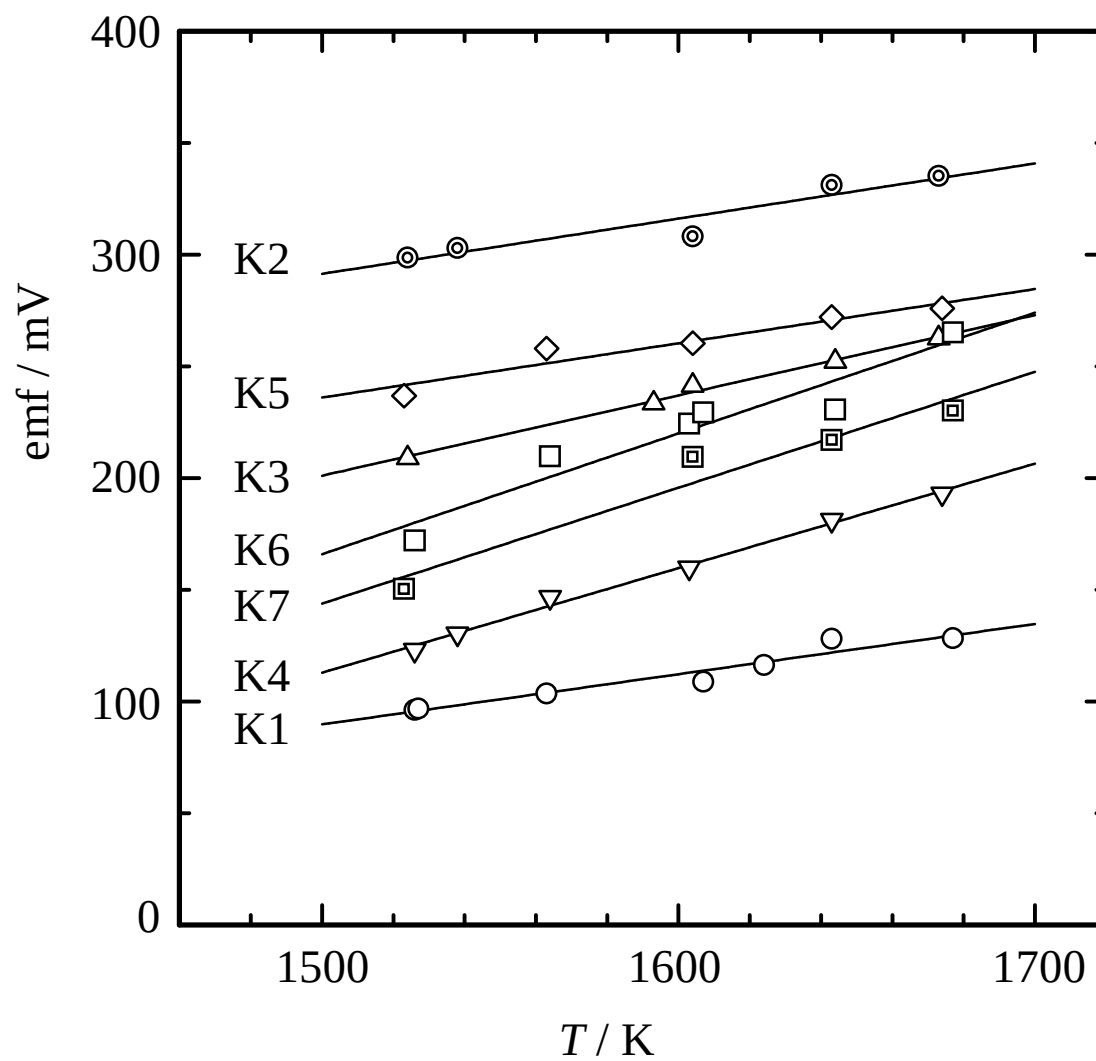


Figure 3.3 Measured cell potentials (emfs) as the function of temperature.

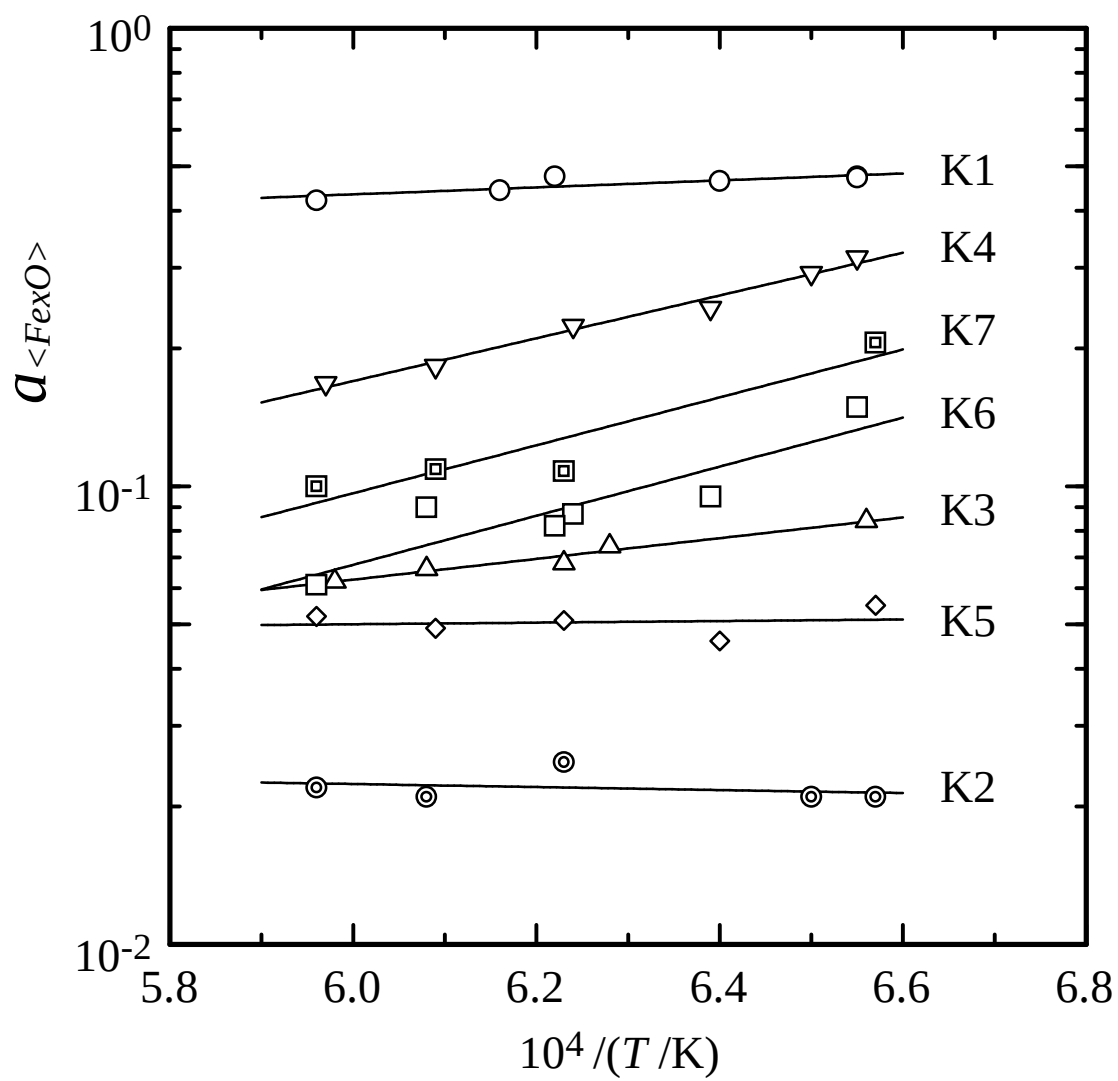


Figure 3.4 Activities of FeO as the function of reciprocal temperature.

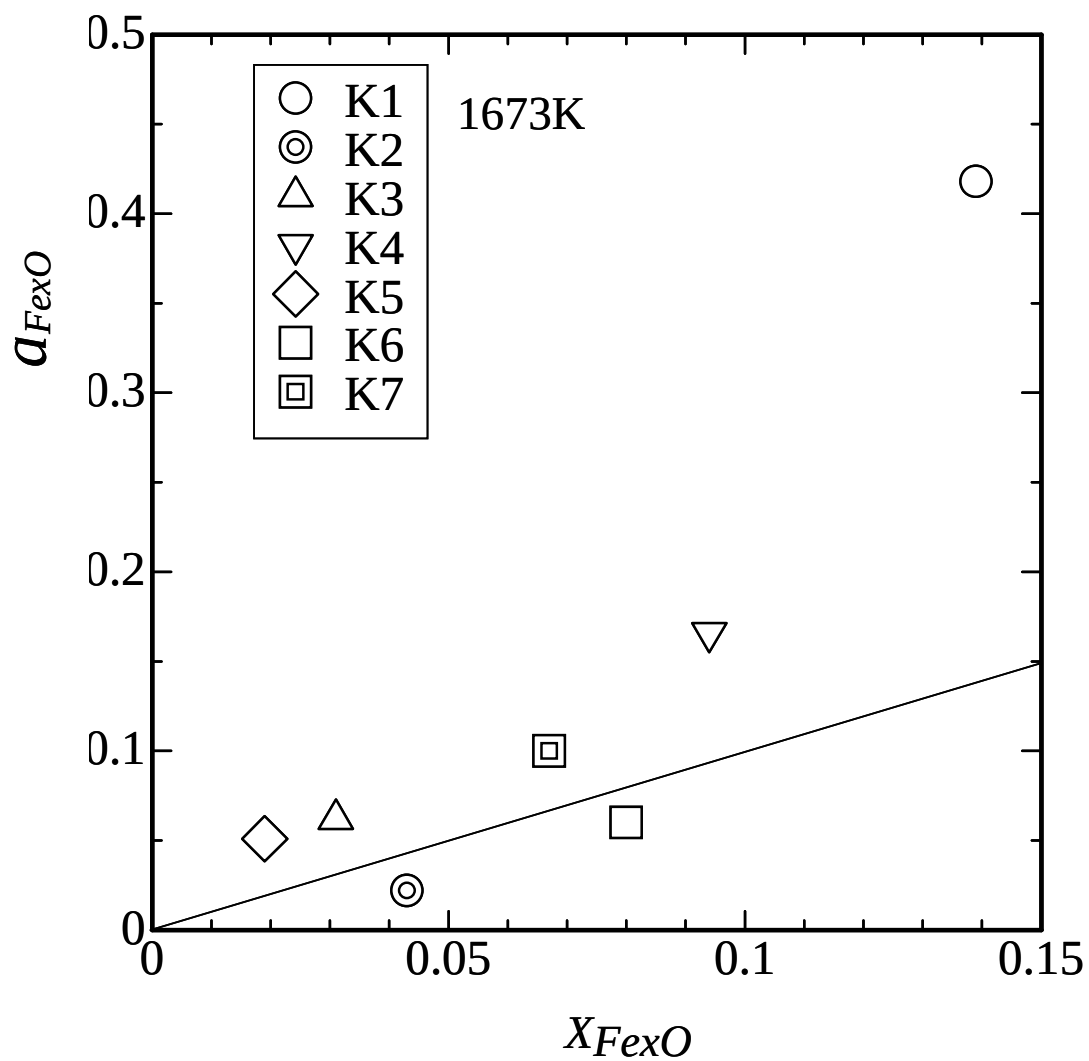


Figure 3.5 Activities of FexO as the function of  $X_{FexO}$  at 1673K.

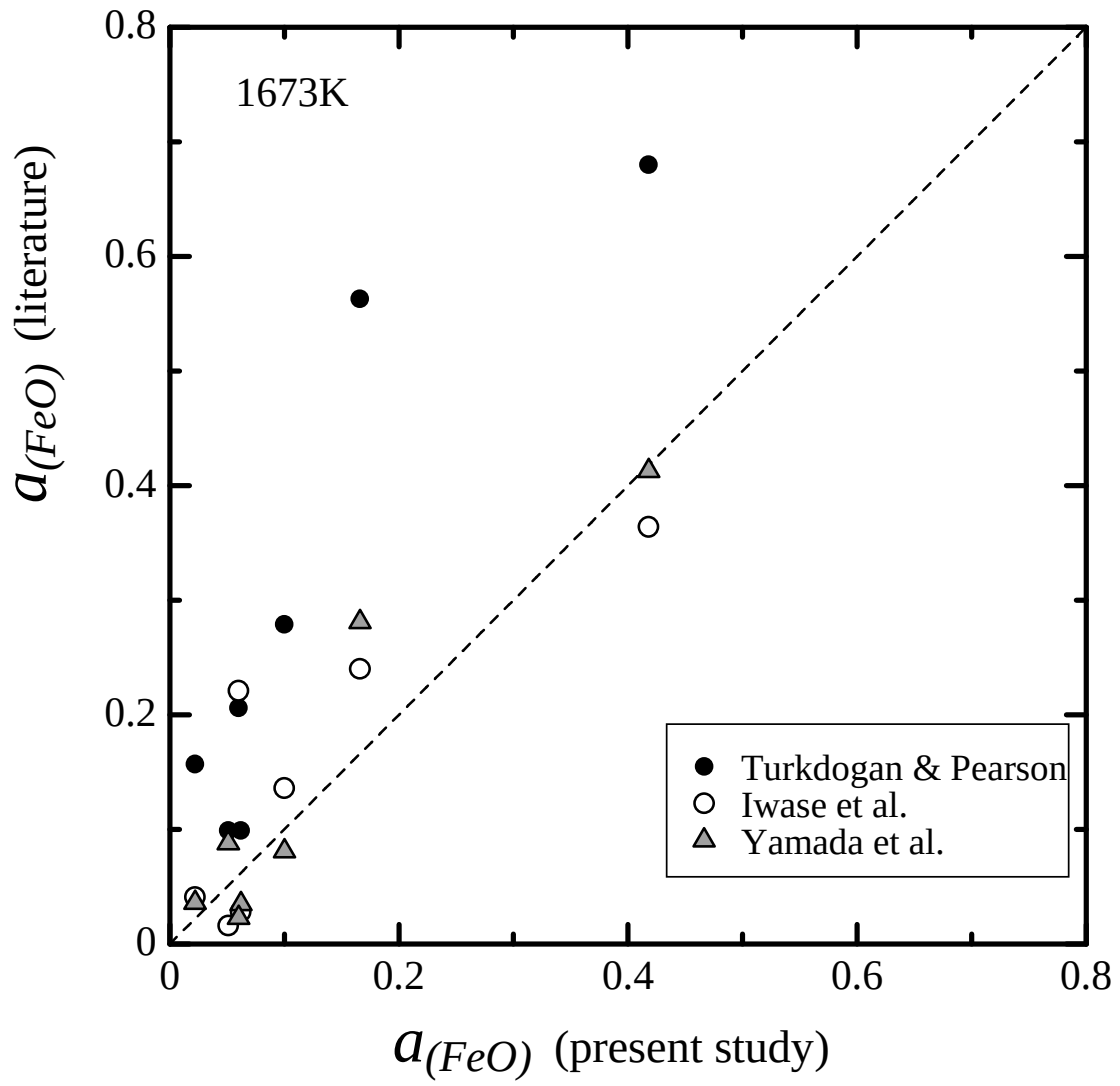


Figure 3.6 Comparison between  $a_{FeO}$  in the present study and those derived from the literature.

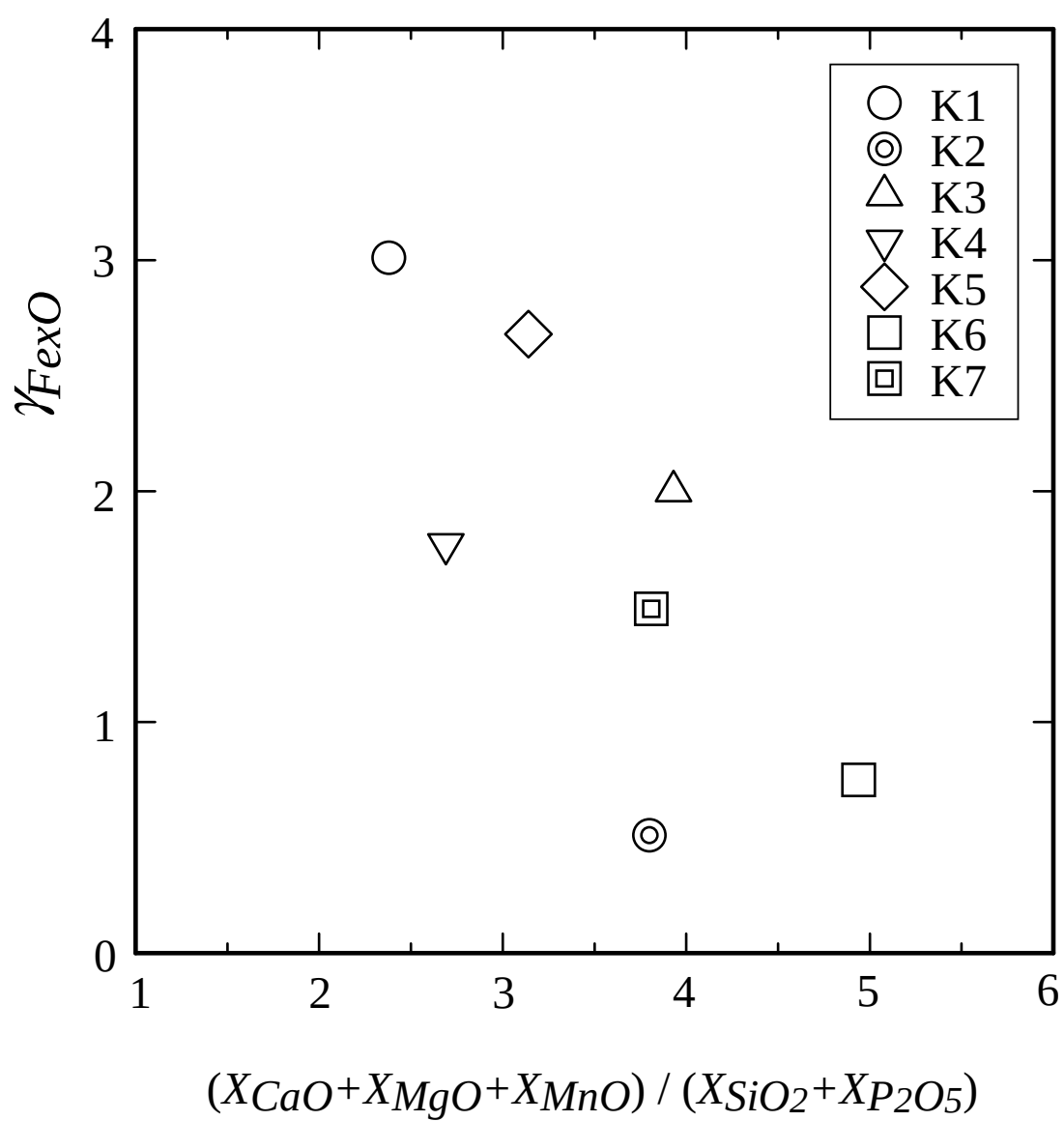


Figure 3.7 Activity coefficient of FeO as the function of  $(X_{\text{CaO}} + X_{\text{MgO}} + X_{\text{MnO}}) / (X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{P}_2\text{O}_5})$  at 1673K.

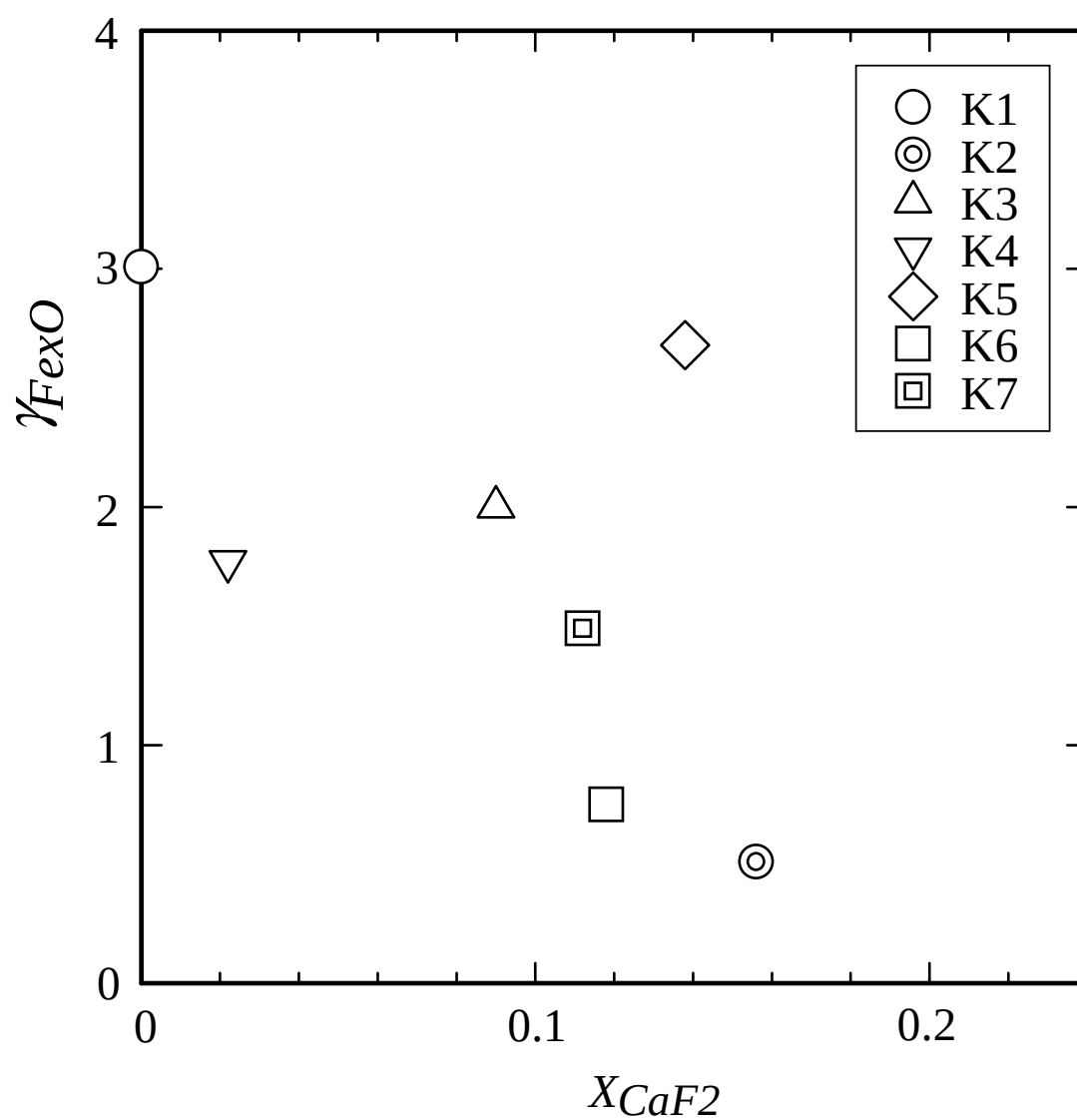


Figure 3.8 Activity coefficient of FeO as the function of  $X_{\text{CaF}_2}$  at 1673K.

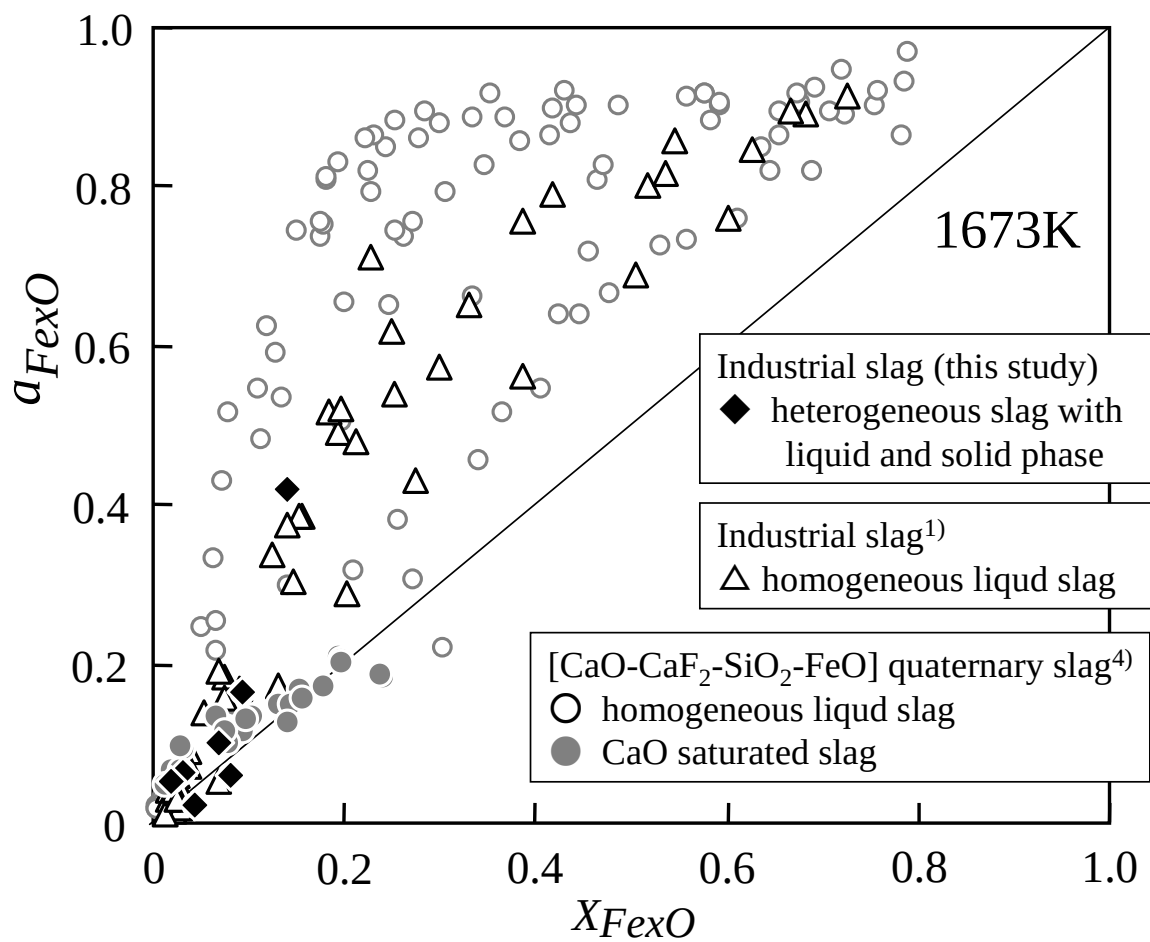


Figure 3.9 Activities of FeO as the function of  $X_{FeO}$  at 1673K.

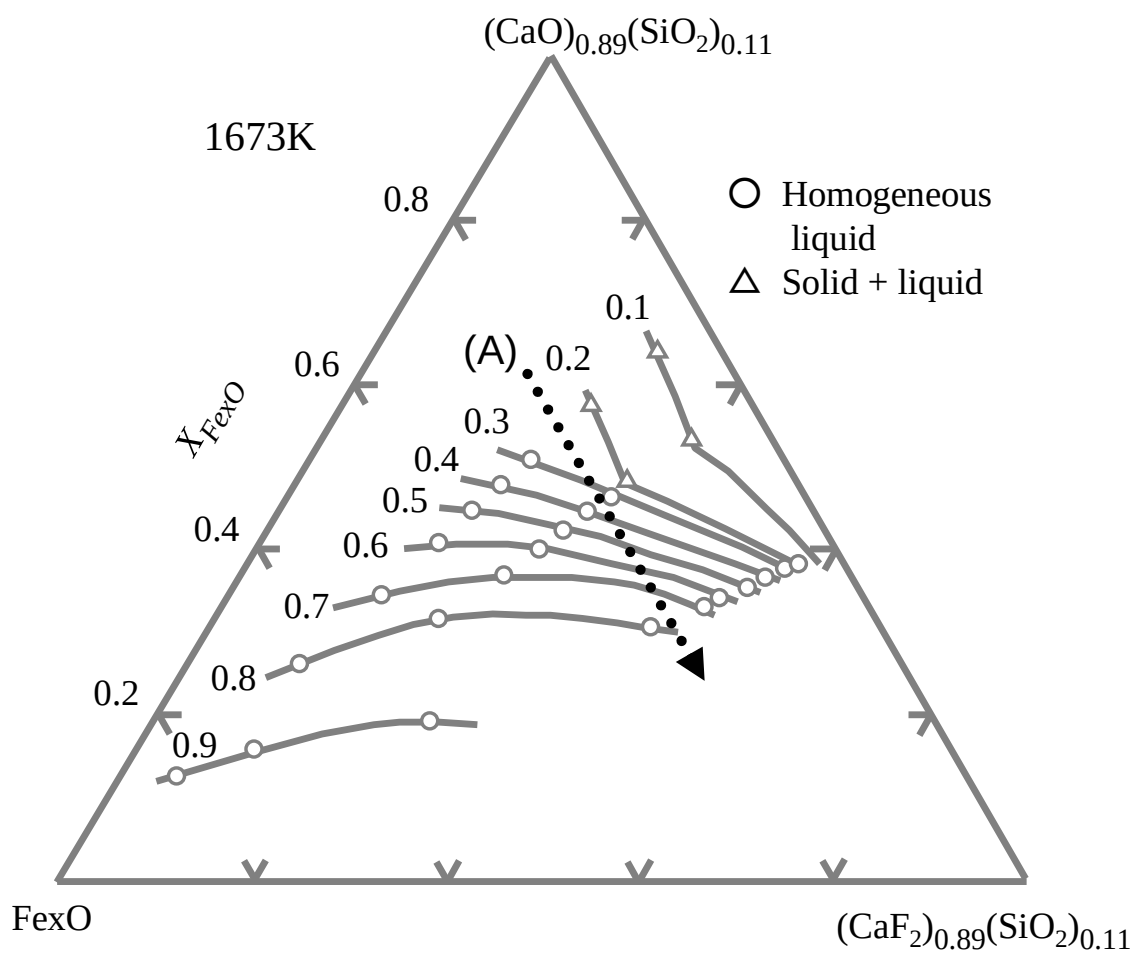


Figure 3.10 Iso-activity curves for the  $[(\text{CaO})_{0.89}(\text{SiO}_2)_{0.11}-(\text{CaF}_2)_{0.89}(\text{SiO}_2)_{0.11}-\text{FeO}]$  pseudo-ternary slags at 1673K. <sup>1)</sup>

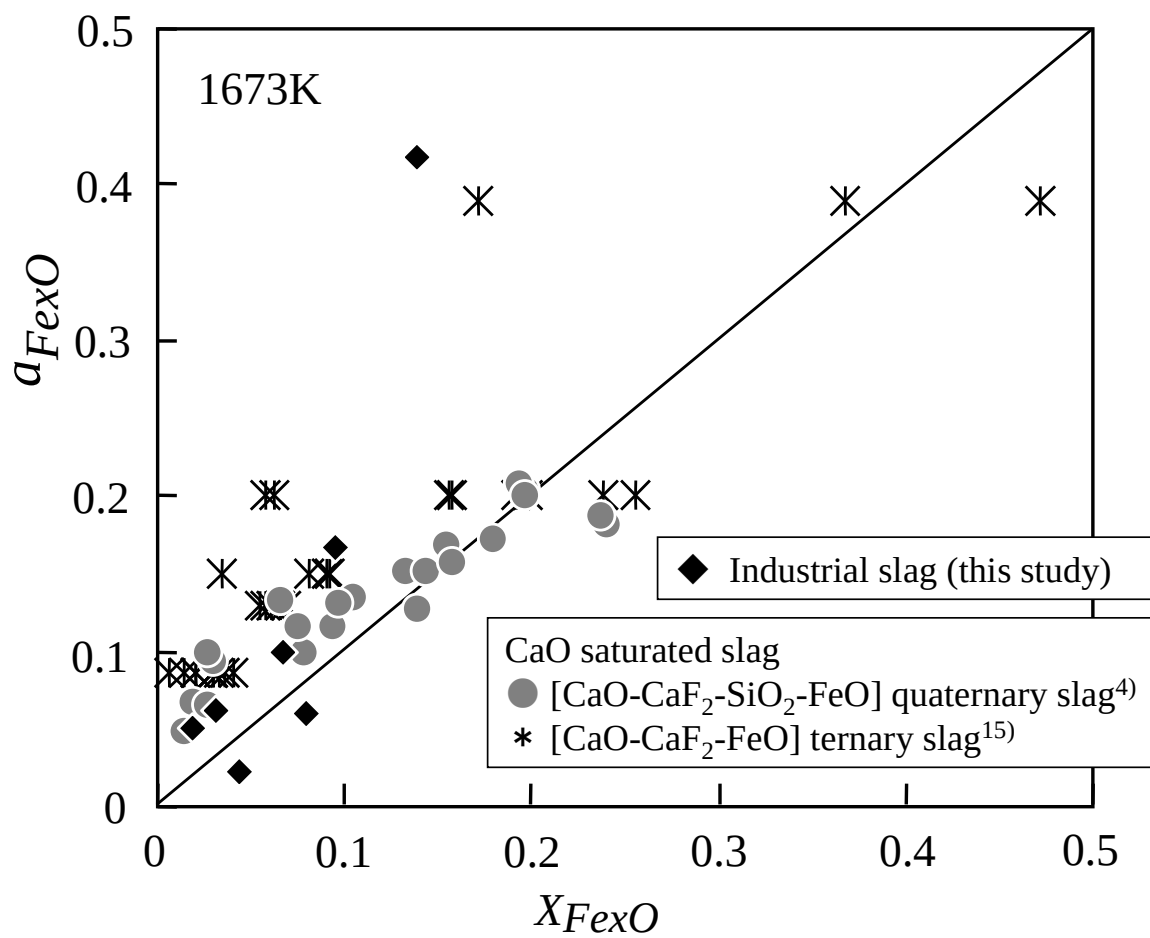


Figure 3.11 Activities of FeO as the function of  $X_{FeO}$  for heterogeneous slags at 1673K.

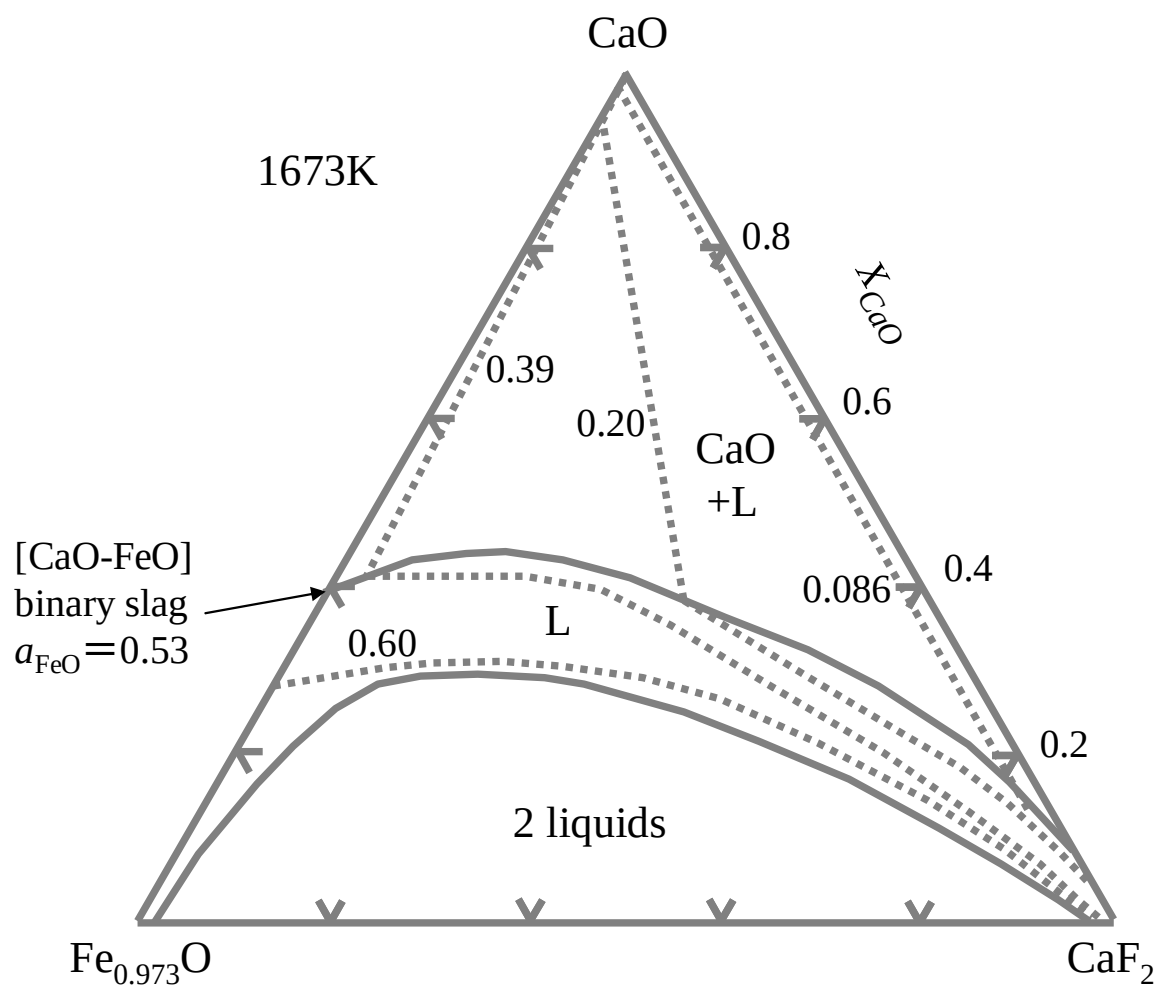


Figure 3.12 Iso-activity curves for the CaO-CaF<sub>2</sub>-FeO ternary slags at 1673K. <sup>15)</sup>

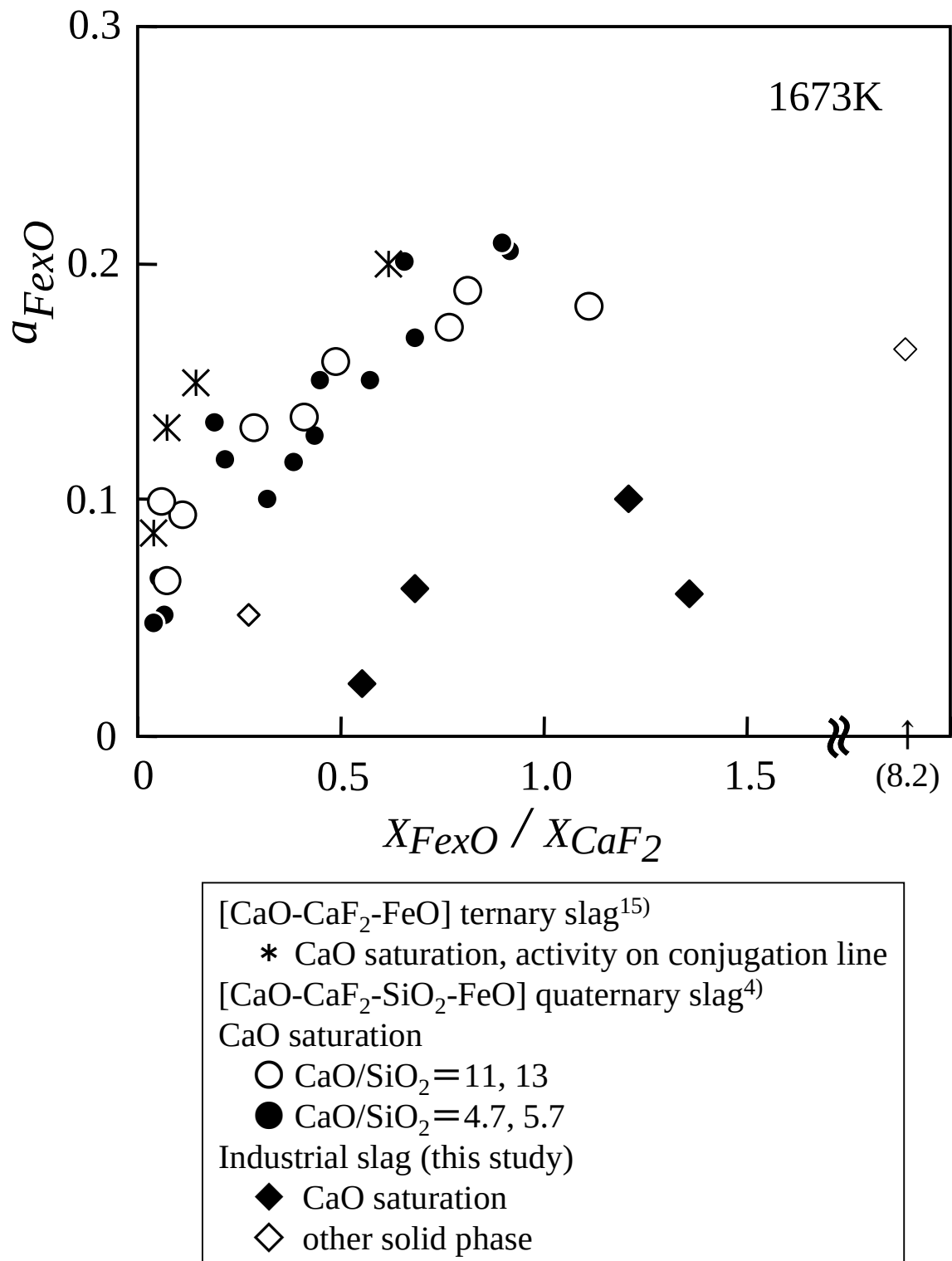


Figure 3.13 Activities of FeO as the function of  $X_{FeO} / X_{CaF_2}$  for heterogeneous slags at 1673K.

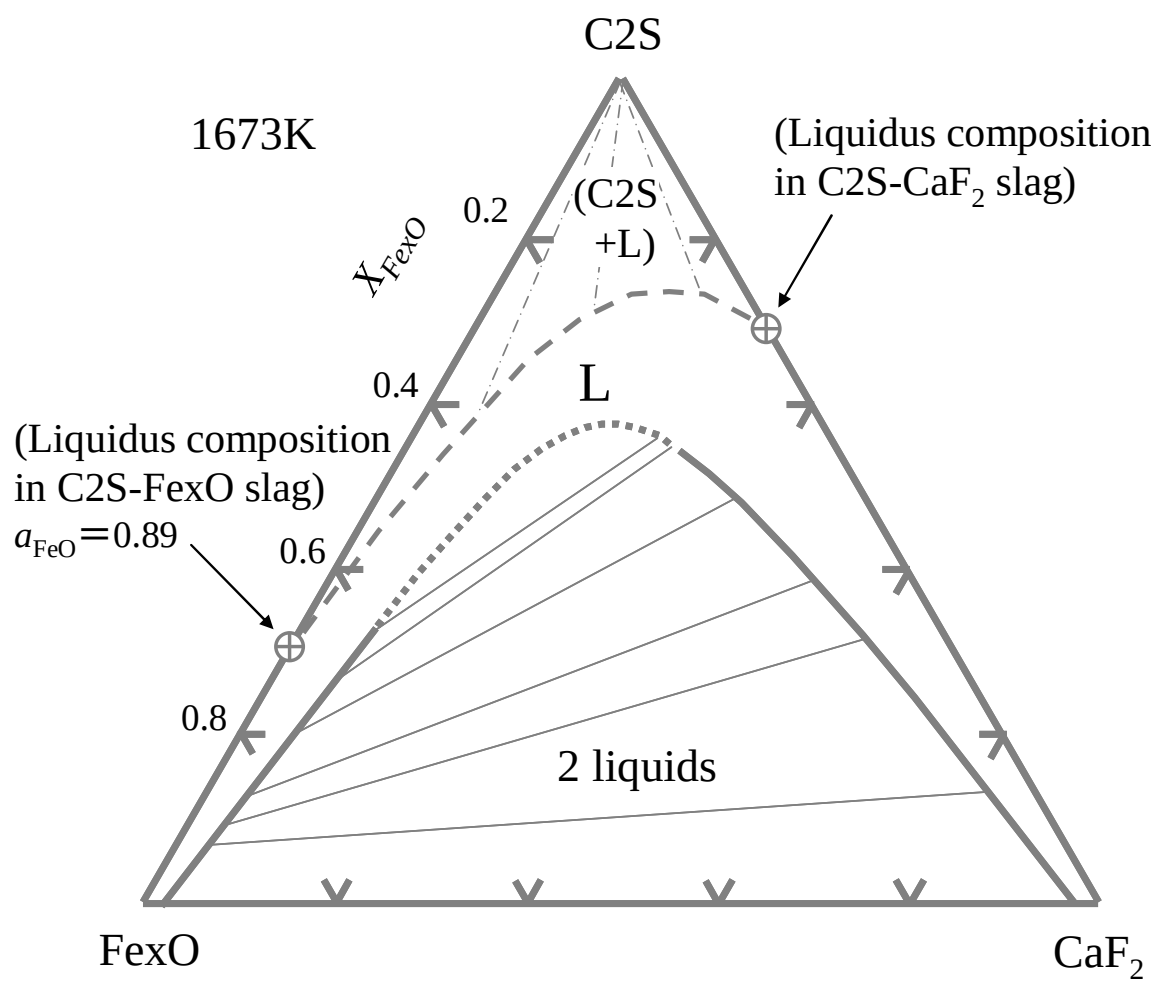


Figure 3.14 Phase diagram of the C2S- $\text{CaF}_2$ -FexO pseudo-ternary system at 1673K. <sup>18)</sup>

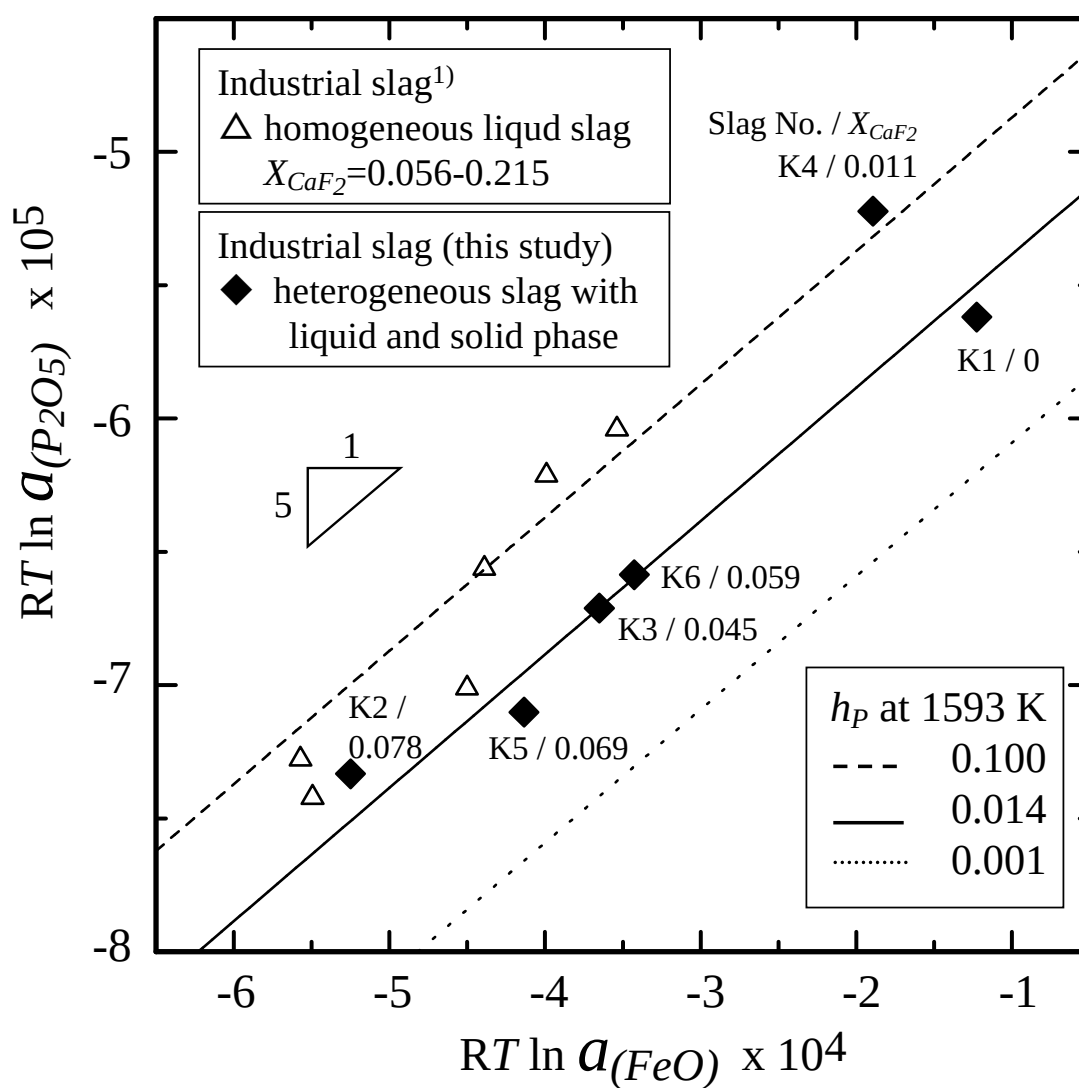


Figure 3.15 Relationship between  $RT \ln a_{FeO}$  and  $RT \ln a_{P_2O_5}$ .

## 4 章 旋回流を用いた溶銑の効率的脱珪法

### 4. 1 緒言

溶銑の珪素濃度の低下は、溶銑脱リン処理の時間の短縮や効率の改善、および後続の転炉吹錬における装入溶銑のリン濃度の低下やスラグ発生量の削減など、幾つかの操業上の有益な点をもたらす。溶銑からの脱珪は、工程省略のためにしばしば高炉の鑄床で行われる。一般には、溶銑収容容器（高炉鍋やトーピードカー）の上方に位置する傾注樋で、脱珪剤としての酸化鉄を溶銑に添加する<sup>1-2)</sup>。酸化鉄による脱珪反応は以下のように表される。



脱珪剤中の初期の酸化鉄濃度は(%massFexO)=60 ないし 80 であるが、傾注樋で溶銑と反応して FexO が消費され、傾注樋から流出する際には(%massFexO)<40 となる。脱珪剤はスラグ化し、溶銑収容容器に流入し、落下流による攪拌でさらに溶銑と反応する。最終的なスラグ中の FexO 濃度は 10mass%以下である。したがって、十分に脱珪を行うには、脱珪剤投入後に形成される FexO 濃度が 40mass%以下となった後のスラグの反応が重要といえる。

酸化鉄による脱珪反応に関する研究として、過去に幾つかの報告がなされている<sup>3-6)</sup>。成田ら<sup>3)</sup>は高周波誘導炉で 1.5~3kg 規模の溶銑脱珪実験を行い、スラグ中 FexO 濃度が 40%以下になると脱珪反応は溶銑中 Si の物質移動とスラグ中 FexO の物質移動の混合律速となることを報告している。潘ら<sup>5)</sup>は FeO 含有スラグによる溶銑中の炭素および珪素の酸化反応を調査し、脱珪反応は界面における化学反応速度が十分大きいと、低(FeO)スラグによる脱珪反応は溶銑中珪素の物質移動とスラグ中(FeO)の物質移動の混合律速であると報告している。柴田ら<sup>6)</sup>はタンマン炉で 120g 規模の溶銑脱珪実験を行い、脱珪反応速度がスラグ中 FexO の物質移動に強く影響されることを報告している。このように、低 FexO 濃度域ではスラグ中 FexO の物質移動を促進することが重要である。

また、溶銑に酸化鉄を添加して脱珪を行う場合には、酸化鉄と溶銑中炭素との反

応も同時に起こる。脱珪反応で生じる  $\text{SiO}_2$  によって粘性の増したスラグ中に、脱炭反応で生じる  $\text{CO}$  ガスが取り込まれることにより、スラグ化した脱珪剤は気泡を含みフォーミングした状態となる。このため嵩比重が小さくなり、溶銑中に入りにくくなって溶銑と混合しにくくなる。このような混合を改善することも、物質移動の促進には有利である。

物質移動を促進するには一般に攪拌操作が有効である。攪拌操作として通常はガス吹込やインペラ攪拌が行われる。Nakasuga ら<sup>7)</sup>は高炉鑄床の鑄床樋におけるインペラ攪拌による脱珪操業を報告しているが、この操作を高炉鑄床で行うには特別で大きな設備が必要となる。

一方、溶銑流路での操作という高炉鑄床脱珪の特徴を利用して、溶銑に自発的渦流（旋回流）を発生させて混合操作を行う方法が考えられる。すなわち、溶銑流動に作用する慣性力もしくは重力によって自発的に渦流を発生させればよい。流体に旋回を付与するには、吸い込み部を有する漏斗形状に流体を導く方法が最も簡単である。これまでに、旋回流の実験室規模での調査や溶銑脱硫への適用が報告されている<sup>8-11)</sup>が、粘稠で低比重の脱珪スラグを伴う高炉鑄床脱珪への適用はこれまでに例がない。Figure 4.1 に、高炉鑄床での脱珪操業に旋回流を適用する場合の概念図を示す。脱珪剤を添加した後に、傾注樋の出口近傍で旋回を付与してスラグ化した脱珪剤と溶銑をさらに混合することで、脱珪反応の促進が期待される。

本報では、脱珪反応における物質移動の促進を目的に、高炉鑄床の溶銑流動を利用した旋回流の形成による、脱珪剤と溶銑の新しい混合方法を試みた。旋回流の基礎的調査のために漏斗形状部を有する容器で水モデル実験を行った。続いて5トン規模の溶銑を用いて、溶銑に旋回を付与する容器を使用したときの脱珪挙動を調査した。

## 4. 2 実験方法

### 4. 2. 1 水モデル実験

漏斗を通過する液体の流動状況および混合特性を基礎的に理解するために、水モデル実験を行った。実験に使用した容器の代表的な寸法を Figure 4.2 に示した。容器は塩ビ板で作製し、受水部、漏斗部、樋部からなる。受水部から漏斗部への入口

は、滑らかな旋回流を得るために漏斗部の中心軸とずらせている。漏斗部の直径（160mm、180mm、200mm）、角度（45°、30°、0°）、出口径（60mm、80mm）の寸法を変化させた。漏斗部の角度とは、漏斗斜面部の水平に対する角度と定義した。

実験装置の模式図を Figure 4.2 に併せて示す。上方に設置したタンクから実験容器に水を供給した。実験容器は水平に対して 5° だけ下方向に傾けた。比較のために、漏斗部のある条件と無い条件で実験を行った。

本実験では、旋回流の流動特性を調査するために漏斗部での水面高さを測定した。水面高さは、Figure 4.2 の b-b 断面に相当する出口中心軸を含む断面（以後中心断面と呼ぶ）で、細い鋼線を差し入れて測定した。水の流量は  $1.0 \times 10^6 \sim 2.1 \times 10^6 \text{ mm}^3/\text{sec}$  とした。漏斗部の入口での流速はプロペラ流速計を用いて測定した。

スラグとメタルの混合を模擬するために、中西ら<sup>12)</sup> の手法を参考に模擬スラグとトレーサ物質を用いた実験を行った。模擬スラグとして流動パラフィン（比重 0.85）を使用した。トレーサ物質として  $\beta$ -ナフトールをパラフィン中に  $2.85 \times 10^{-4} \text{ mg/mm}^3$  となるように事前に混合した。純水を実験容器中に一定流量で供給し、200g の流動パラフィンを漏斗部入口で添加した。流動パラフィンを添加する時間は 3 秒とした。流動パラフィンが水と混合すると、トレーサ物質の  $\beta$ -ナフトールが水側に移動する。流動パラフィンを添加している間の水を回収し、水中のトレーサ物質濃度を吸光法（波長 309nm）によって測定した。吸光強度から、事前に作成した検量線をもとに  $\beta$ -ナフトール濃度を求めた。

#### 4. 2. 2 溶銑脱珪実験

溶銑 5 トンを用いたパイロット規模の実験で脱珪反応の調査を行った。本実験は、高炉鑄床での脱珪を模して、脱珪剤投入後に溶銑と脱珪剤が受銑容器に落下するようにした。実験設備の模式図を Figure 4.3 に示す。溶銑は 5 トン規模の低周波誘導溶解炉で溶製し、搬送鍋から実験容器に供給した。溶銑は投射部から旋回部に流入し、受銑容器に流入する。実験容器は、一般的な高炉鑄床の傾注樋と同様に、水平に対して 5° だけ下方向に傾けた。実験容器の出口から受銑鍋の底までの距離は 3.1m であった。この落差は自由落下条件で落下時間で 0.82 秒に相当する。

実験容器の代表的な寸法を Figure 4.3 に併せて示す。実験容器は投射部と旋回部

からなる。投射部は箱形で、溶銑が供給され、さらに脱珪剤がランスから投入される。旋回部は漏斗形状である。旋回部の下には溶銑を受銑鍋に導く樋がある。溶銑が旋回部で旋回するように、投射部から旋回部への入口は旋回部の中心軸とずらしている。旋回部の出口径は予備実験から 180mm とした。実験容器は耐火物で内貼りしている。

溶銑の流量は、受銑鍋の下に設置したロードセルで測定される受銑鍋の重量変化から評価し、約 1ton/min に制御した。実験容器内部の溶銑の流動は脱珪剤を添加しない条件で観察した。旋回部での流動状況は CCD カメラで観察した。旋回部入口における溶銑流速は、直接測定することが困難であるため、CCD カメラで観察された溶銑上を浮遊するスラグの移動速度で評価した。

脱珪剤は粉状の鉄鉱石と生石灰を重量比 80:20 で混合して調製した。鉄鉱石の代表的成分の含有量は  $\text{Fe}_2\text{O}_3=96.2\text{mass}\%$ 、 $\text{SiO}_2=1.24\text{mass}\%$  であった。脱珪剤は粉状のままランスを通じて 0.20-0.45kg/sec で投射部の溶銑に投射した。比較のために、旋回流を形成させない条件での実験も行った。この場合には、旋回部の形状を旋回流の生じないように改造した。

#### 4. 3 実験結果

##### 4. 3. 1 水モデル実験

初めに、タンクから実験容器に水を供給した際の漏斗部の水の流れを調査し、自由渦を伴う多様な旋回流を観察した。観察に際しては、必要に応じ模擬スラグを添加した。Figure 4.4(a)には種々の流量における漏斗部の中心断面の水面高さを示す。水面高さは流量の増えるほど大きくなった。漏斗部の角度や出口径を変えた実験でも水面高さを測定し、結果をそれぞれ Figure 4.4(b)および(c)に示す。角度および出口径が大きいと水面高さは低くなった。

これらの観察結果に基づき、旋回流と混合特性の関係について、Figure 4.5 に示すように流動状況を 3 つに分類した。模擬スラグは水面の表面を被うように流動した。図中の(A)のように旋回流が小さい場合、漏斗中央部に大きな空隙が生じる。このとき、渦の中央部での旋回流同士の接触は起こらず、流体表面のスラグへのせん断力は働かない。したがって混合特性は低いと考えられる。一方、漏斗部で流体が

干渉しすぎると、図中の(C)のように流体は渦の中央部で充満するようになる。このとき、浮遊したスラグは渦中央に集積して滞留し、不均一に分散するようになる。図中の(B)の場合、適度な旋回流が形成されてスラグと流体が渦の中央部で接触することで、効果的な混合が図られる。したがって良好な混合効果を得るためには、図中(B)のような旋回流を形成させることが鍵となる。

旋回流による混合特性を、中西ら<sup>14)</sup>の示した方法に準拠して、模擬スラグとしての流動パラフィンとトレーサを用いて調査した。Figure 4.6 に、容器入口で流動パラフィンを流水に投下し、容器出口で回収した水相の $\beta$ -ナフトール濃度を示す。 $\beta$ -ナフトール濃度は漏斗無しの場合よりも有りの場合において大きく、旋回流によって混合が促進され、トレーサの移動量が大きくなったことを反映した結果が得られた。実験容器から回収容器への落差については、落差の大きい方が落下エネルギーによる攪拌効果で $\beta$ -ナフトール濃度は高くなった。ただし落差の大小によらず、旋回の付与による攪拌促進効果は明らかであった。

#### 4. 3. 2 溶銑脱珪実験

Figure 4.3 に示す実験容器に溶銑を供給し、溶銑が滑らかに旋回する条件の下で、脱珪実験を行った。結果を Table 4.1 および 4.2 に示す。Figure 4.7 に脱珪実験時の時間推移の一例を示す。メタルおよびスラグを採取する際には溶銑供給および脱珪剤の投射を停止する必要があるため、Table 4.2、4.3 および Figure 4.7 に示すように実験は断続的に行った。サンプル採取および次ステップへの準備に必要な停止時間は Figure 4.7 中の溶銑重量推移の平坦部に相当するが、概ね 2 分程度であった。各々のステップで、初めは溶銑のみを供給し、溶銑流量が安定してから脱珪剤を投入するようにした。このため、受銑鍋中の珪素濃度は脱珪剤を投入しない期間の溶銑と投入した期間の溶銑が混合されたものである。

Figure 4.8 には本実験の脱珪率を投入した脱珪剤総量に対して示す。脱珪率は次式で算出した。

$$\Delta Si / [Si]i = ([Si]i - [Si]f) / [Si]i \quad (4.2)$$

ここで $[Si]i$  は搬送鍋中の溶銑の珪素濃度(mass%)、 $[Si]f$  は実験終了後の受銑鍋中の

溶銑の珪素濃度(mass%)である。脱珪率は旋回流を発生させた条件で高位となった。本実験は、脱珪剤投入後に溶銑と脱珪剤が受銑容器に落下し、高炉鑄床での脱珪を模している。ここでの脱珪率は実験全体の評価ではあるが、鑄床脱珪相当条件での旋回流の効果を示すものである。

本実験における溶銑中珪素濃度の変化 $\Delta Si$ は、Figure 4.13に模式的に示すように投射室と受銑鍋について分けて求めることが出来る。投射室と受銑鍋の $\Delta Si$ をそれぞれ $\Delta Si_1$ および $\Delta Si_2$ とし、下式のように算出する。

$$\Delta Si_1 = [Si]_i - [Si]_{bl} \quad (4.3)$$

$$\Delta Si_2 = [Si]_{bl} - [Si]_L \quad (4.4)$$

ここで $[Si]_{bl}$ および $[Si]_L$ は、それぞれ投射室および受銑鍋における溶銑珪素濃度(mass%)を表す。 $\Delta Si_1$ および $\Delta Si_2$ を脱珪剤添加量に対してFigure 4.9および4.10に示す。図中の各点は、実験中の各ステップごとに得られた値を示す。

旋回流は投射室以降で付与されるため、投射部における $\Delta Si_1$ はFigure 4.9に示すように旋回流付与の有無の影響は見られない。 $\Delta Si_2$ については投射室と受銑鍋の珪素濃度の差であるが、Figure 4.10に見られるように旋回付与条件において大きくなった。これは旋回流による溶銑と脱珪剤の混合促進を示唆している。

## 4. 4 考察

### 4. 4. 1 水モデル実験

流体の旋回運動を特徴付けるためにスワール数<sup>13)</sup>を引用する。スワール数とは旋回強さを示す無次元数で、一般に旋回方向の角運動量と旋回軸方向の運動量の比で表される。本系ではスワール数 $S$ を次のように定義する。

$$S = \frac{G_\theta}{G_x \times d} \quad (4.5)$$

ここで $G_\theta$ は旋回流の角運動量 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{sec}$ )、 $G_x$ は漏斗部出口における軸方向運動

量 (kg・m/sec)、d は漏斗部の出口径(m)である。 $G_{\theta}$ は漏斗部入口の流速と漏斗部の直径から算出し、 $G_x$ は漏斗部出口における自由落下条件での流速から求めた。

Figure 4.11 に、スワール数を漏斗部出口の単位面積あたりの液体通過量 (Throughput、 $\text{mm}^3/\text{sec}/\text{mm}^2$ ) に対して示した。水モデルの結果は漏斗部角度  $30^\circ$  において2つの異なる出口径で得られたものである。各々の出口径での結果で、スワール数は液体通過量とともに大きくなった。黒塗りのデータは Figure 4.5 の(B)のような旋回流が観察されたことを示す。好適な旋回条件はスワール数が 1.5～2.0 の範囲であることが分かる。後述する溶銑脱珪実験における実験容器もここでの結果を参考に設計した。

トレーサを用いた実験における流動パラフィン相から水相への  $\beta$ -ナフトールの移動反応の速度を、流通式反応槽としての取扱いに基づいて評価した。

本系における  $\beta$ -ナフトールに関する物質収支は次式のように表した。

$$F_i \cdot \phi_i \cdot C_{Bi} - F_o \cdot \phi_o \cdot C_{Bo} = r_B V \quad (4.6)$$

ここで  $F_i$ 、 $F_o$  はそれぞれ反応部の入り側および出側の水の流量 ( $\text{mm}^3/\text{sec}$ )、 $\phi_i$ 、 $\phi_o$  はそれぞれ反応部の入り側および出側の水中の流動パラフィンの体積分率(－)、 $C_{Bi}$ 、 $C_{Bo}$  はそれぞれ反応部の入り側および出側の流動パラフィン中の  $\beta$ -ナフトール濃度( $\text{mg}/\text{mm}^3$ )、 $r_B$  は反応速度( $\text{mg}/\text{mm}^3/\text{sec}$ )、 $V$  は反応部の体積( $\text{mm}^3$ )である。 $C_{Bi}$  は、流動パラフィンから水相への  $\beta$ -ナフトールの移動量を水相の  $\beta$ -ナフトール濃度の変化から求め、これより流動パラフィン中の  $\beta$ -ナフトール濃度の変化に換算して見積もった。

反応槽内が定容で完全混合とすれば、 $F_i = F_o$ 、 $\phi_i = \phi_o$  であり、上式は次のようになる。

$$C_{Bi} - C_{Bo} = \frac{r_B V}{F_i \phi_i} \quad (4.7)$$

本実験において、水相中の  $\beta$ -ナフトール濃度は飽和濃度に対して充分小さいのに対し、流動パラフィン中の  $\beta$ -ナフトール濃度は反応部の通過により 1/2 近くに低

下する。したがって流動パラフィン相から水相への $\beta$ -ナフトールの移動反応を一次反応と仮定する。

$$r_B = k_B C_{Bo} \quad (4.8)$$

ここで $k_B$ は反応速度定数(1/sec)である。これを(4.7)式に代入して整理すると(4.9)式および(4.10)式を得る。

$$\frac{C_{Bo}}{C_{Bi}} = \frac{1}{(1 + k_B \theta / \phi i)} \quad (4.9)$$

$$k_B \theta = \phi i \left( \frac{C_{Bi}}{C_{Bo}} - 1 \right) \quad (4.10)$$

ここで $\theta$ は $V/Fi$ で表される反応物の反応部内の平均滞留時間(sec)である。本実験において、厳密に反応部の体積 $V$ を決定することは困難である。したがって $\theta$ を決定することも困難であるため、移動反応の大小を $k_B \theta$ で評価する。なお、別に行った予備実験において、水の流量を変化させて実験容器内での水の滞留時間を変化させたときに、 $k_B \theta$ の値の変化には流量（滞留時間）自体は支配的な影響を及ぼさないことを確認している。

Table 4.3 に、本実験の諸条件と $k_B \theta$ を示す。反応部出側での流動パラフィン中の $\beta$ -ナフトール濃度は、反応部出側の水相中の $\beta$ -ナフトール濃度から反応に伴う $\beta$ -ナフトールの移動量を求め、これを流動パラフィン中の $\beta$ -ナフトール濃度の変化に換算して算出したものである。 $k_B \theta$ は Figure 4.6 に見られたのと同様に、漏斗部での旋回付与により大きくなっていることが判る。旋回付与による $k_B \theta$ の増分は、実験容器から回収容器への落差が 200mm の場合は 0.030 から 0.035 へと 1.2 倍になり、落差が 800mm の場合は 0.55 から 1.00 へと 1.8 倍になった。

落差の大きい条件において $k_B \theta$ がさらに大きく増加していることは、漏斗部で旋回を付与したことによる効果が、漏斗部で発現するのみではないことを示唆している。漏斗部での攪拌効果によって物質移動が促進され、さらにそこで生じた良好な混合状態のまま、落下流による攪拌を受けることで、さらに物質移動が大きくなっ

たものと考えられる。このような作用は、高炉鑄床脱珪のようにスラグ化した脱珪剤が溶銑とともに受銑容器中へ落下するようなプロセスにおいて、落下の前に旋回を付与しておけば反応を一層促進し得る可能性を与えるものである。

#### 4. 4. 2 溶銑脱珪実験

Figure 4.3 に示す実験容器に溶銑を供給し、滑らかな旋回流を形成することができた。この時の条件から見積もられたスワール数は、漏斗部出口の単位面積あたりの溶銑通過量  $9.9\text{mm}^3/\text{sec}/\text{mm}^2$  において 1.6 であった。液体通過量の値は溶銑実験と水モデル実験で異なるが、好適な旋回流の得られたスワール数の値は溶銑実験と水モデル実験で同等となった。

溶銑を使用した実験における溶銑流の流れを数値流動解析でも検討した。数値解析は、汎用の流体解析ソフトウェアである Fluent (ANSYS. Inc.)<sup>15)</sup>を用い、3次元モデルで計算した。乱流モデルには  $k-\epsilon$  モデル<sup>16)</sup>を、混相流モデルには VOF (Volume of Fluid) モデル<sup>17)</sup>を用いた。

一例として、溶銑流量が 1ton/min、旋回部の入り口部の幅が 150mm、旋回部の出口径が 180mm の条件での流線図 (俯瞰) を Figure 4.12 に示す。図中の流線の色の違いは、流線の観察のために計算に使用した粒子ごとの軌跡を示す。灰色で示した面は溶銑浴面を表す。

本図に観察された流線は概略以下のようなものである。溶銑はまず 1.の受銑部に流入し、当方的に広がる。その後、2.の導入水路部で整流されて 3.の漏斗部に至る。導入水路部を漏斗部の中心軸に対して偏心させているので、漏斗部では自発的渦流が生じ、溶銑が 1 ないし 2 回転する旋回流を形成する。漏斗部を出た溶銑はその下に位置する 4.の樋部で再び整流され、容器外へ流出する。このように、溶銑でも前節の水モデルで観察されたような旋回流を形成可能であることが確認された。

脱珪反応における物質移動速度に及ぼす旋回流の効果を詳細に評価するために、以下の解析を行った。本実験における代表的なパラメータを Figure 4.13 に模式的に示す。旋回室の出口でメタルとスラグを採取するのは困難であったため、解析対象は投射室と「旋回室+受銑鍋」の2つの領域に分けられる。本研究は旋回流の効果に焦点を置いているので、「旋回室+受銑鍋」での反応を詳細に検討する。

「旋回室+受銑鍋」における脱珪反応の解析に関して以下の事柄を考慮した。上

述のように、各実験ステップの最初は実験容器に脱珪剤を投入せずに溶銑のみが供給される。脱珪剤は投射室での反応後に受銑鍋に流入しスラグとして浴面に浮上する。予備実験で、受銑鍋に溶銑が流入しても受銑鍋内の浴面上のスラグの巻き込みは起こらず、浴面上のスラグによる脱珪反応は生じないことが確認された。すなわち、脱珪反応の解析については脱珪剤を投入した期間の脱珪量を対象とすればよいことになる。このような前提に基づけば、反応の解析は受銑鍋内の珪素濃度 $[Si]_L$ よりも、Figure 4.13 の滝壺領域(Basin part)での脱珪剤投入期間における珪素濃度 $[Si]_{ba}$ を対象に行うべきと考えられる。滝壺領域とは、溶銑鍋に流入した溶銑が鍋内の溶銑と混合する直前の過渡的領域を示す。実験時の目視観察でも、溶銑鍋に溶銑の落下する滝壺部で激しく攪拌の起きていることが観察された。 $[Si]_{ba}$ は、投射室で反応した後の脱珪剤によって、さらに旋回室と滝壺部で脱珪反応を生じた結果としての珪素濃度であり、旋回による効果を反映したものである。 $[Si]_{ba}$ は受銑鍋内の珪素の重量バランスから次式により求められ、Table 4.1 及び 4.2 に示した。

$$[Si]_{ba} = \frac{W^* \times [Si]_L^* - W^\circ \times [Si]_L^\circ - P \times (t_f - t_b) \times [Si]_i}{t_b \times P} \quad (4.11)$$

ここで $W^\circ$ と $W^*$ は各実験ステップのそれぞれ最初と最後の受銑鍋内の溶銑重量(kg)、 $[Si]_L^\circ$ と $[Si]_L^*$ は各実験ステップのそれぞれ最初と最後の受銑鍋内の溶銑珪素濃度(mass%)、 $t_f$ は溶銑供給時間(sec)、 $t_b$ は脱珪剤を投射した時間(sec)、 $P$ は溶銑の流量(kg/sec)である。

このようにして求めた $[Si]_{ba}$ を用いて、Figure 4.13 の「旋回室+受銑鍋」のうちの滝壺領域での脱珪量 $\Delta Si_3$ を次式で算出した。

$$\Delta Si_3 = [Si]_{bl} - [Si]_{ba} \quad (4.12)$$

Figure 4.14 に、実験中の各ステップごとに得られた $\Delta Si_3$ を脱珪剤添加量に対して示す。 $\Delta Si_2$ が一部で負の値となったのに対し、 $\Delta Si_3$ は旋回付与の有無に関わらず全て正の値が得られた。すなわち、脱珪剤投入期間における滝壺領域での脱珪量の

算出が有効であるとの定量的評価を得た。

また、 $\Delta Si_3$  は旋回付与条件において大きくなった。これは、旋回室での旋回付与によって反応促進の効果が発現したことを表している。

旋回の効果をさらに確認するため、投射室で採取したスラグ中の全鉄濃度、すなわち(T.Fe)濃度と $\Delta Si_3$  の関係を調べた。結果を Figure 4.15 に示す。投射する前の脱珪剤の(T.Fe)濃度は 50mass%以上である。投射室での反応で酸化鉄が消費され、脱珪スラグ中の(T.Fe)濃度は概ね 30mass%以下、FeO 換算では 40mass%以下となっている。このようなスラグを伴う脱珪反応において、(T.Fe)濃度が低くても旋回流を付与することにより $\Delta Si_3$  は明らかに高位である。これは旋回流による溶銑と脱珪剤の混合の実際的な効果を示すものである。

本実験系の物質移動についてさらに解析を行った。滝壺領域における脱珪反応は一次反応を仮定すれば以下のように表される。

$$-\frac{d[\%Si]_{ba}}{dt} = \frac{k_{Si}A}{V} ([\%Si]_{ba} - [\%Si]^*) \quad (4.13)$$

ここで  $k_{Si}$  は見かけの物質移動係数(m/s)、 $A$  はスラグとメタルの界面積(m<sup>2</sup>)、 $V$  は溶銑の体積(m<sup>3</sup>)、 $[\%Si]^*$  は反応界面における珪素濃度(mass%)である。

本実験系でスラグとメタルの界面積  $A$  を決定するのは困難なため、評価はパラメータ  $k_{Si}A$  によって行い、以下の仮定を適用した。本解析では脱珪剤を投入している期間を対象とするため、 $[Si]_{ba}$  の初期値は $[Si]_{bl}$  と等しいとした。またスラグ中の FexO 濃度が 40mass%以下では、脱珪反応はスラグ側の物質移動に支配されるとする。したがって $[\%Si]^*$ に関して、成田ら<sup>3)</sup>の報告した $[\%Si]^*$ とスラグ中 FexO 濃度の関係から求めることにする。このときのスラグの FexO 濃度は、投射室で採取したスラグの値を用いる。反応時間は滝壺領域の滞留時間とする。滝壺領域の溶銑体積は、自由落下する溶銑の貫入深さに基づいて見積もった<sup>18,19)</sup>。

上述の仮定に基づいて求めた  $k_{Si}A$  を Table 4.1 及び 4.2 に示した。 $k_{Si}A$  は旋回付与条件において大きくなった。

本実験で、受銑鍋内の溶銑量は実験の経過とともに増え、実験容器と受銑鍋内の浴面との距離は変化する。また溶銑の温度も実験の間に変化する。 $k_{Si}A$  はこれらの

効果を一定として取り扱ったものであるので、以下に温度や落下距離の影響を考慮する。

$$k_{Si} \cdot A = k'_{Si} \cdot A \cdot \varepsilon^n \cdot \exp(-\Delta E / RT) \quad (4.14)$$

$$\varepsilon = P \cdot t \cdot g \cdot H / W \quad (4.15)$$

ここで  $k'_{Si}$  は修正物質移動係数、 $\varepsilon$  は攪拌動力密度(W/t)、 $n$  は定数、 $\Delta E$  は脱珪反応の見かけの活性化エネルギー(kJ/mol)、 $R$  はガス定数(=8.314J/mol/K)、 $T$  は溶銑温度(K)である。 $H$  は実験容器と受銑鍋内の浴面高さの距離(m)、 $W$  は溶銑の重量(ton)である。定数  $n$  と活性化エネルギー  $\Delta E$  は、文献値<sup>20)</sup>からそれぞれ 0.5、63(kJ/mol)とした。

このようにして求めた  $k'_{Si}A$  を Table 4.1 及び 4.2 に示し、さらに脱珪剤投入速度に対して Figure 4.16 に示した。旋回を付与しない条件での  $k'_{Si}A$  は、個々の実験ごとの多少の差はあるが、平均値は 0.046 であった。この値は受銑鍋内の反応のみに起因するものと考えられる。

旋回を付与した条件での  $k'_{Si}A$  は、旋回を付与しない条件でのそれに比して、ばらつきは大きいものの明らかに高位であり、約 2 倍に向上していることが判る。これは旋回の付与によって脱珪スラグと溶銑がよく混合され、脱珪反応が促進されたことを反映している。

溶銑脱珪においては、溶銑中の炭素もスラグ中の  $FeO$  と反応する。脱炭反応に及ぼす旋回流の影響を評価するために、[投射室+受銑鍋]における溶銑の炭素濃度の変化  $\Delta C_2$  を算出した。結果を Figure 4.17 に示す。これらの結果は種々の温度及び浴面高さで得られたものであるが、旋回付与の有無に関わらず  $\Delta C_2$  は同程度の値であることが判った。

浅井ら<sup>21)</sup>は、溶銑の酸化精錬において同時脱炭および脱珪反応が起こることを示している。内山ら<sup>2)</sup>は、実機高炉鑄床での溶銑脱珪における酸化鉄の反応割合（酸素効率）を調査し、本研究の投射室後の溶銑に相当する珪素濃度 0.2～0.3mass%の範囲では、脱炭反応に使われる酸素の割合（脱炭酸素効率）が、脱珪反応に使われる酸素の割合（脱珪酸素効率）を上回ることを示している。

脱珪反応と脱炭反応の比較に関して、Figure 4.18 に旋回流付与の有無の各々の実

験について、 $\Delta Si_2$  と  $\Delta C_2$  を併せて示した。なお、溶銑 1 トンあたりに供給した酸素 1kg が全て炭素と反応する場合の濃度変化は 0.75mass%、全て珪素と反応する場合の濃度変化は 0.88mass%であり、酸素が炭素および珪素と反応する割合が同程度であれば、脱珪量は脱炭量をやや上回るレベルになる。

Figure 4.18 において、横軸の値が同じ位置にある  $\Delta Si_2$  と  $\Delta C_2$  は同じタイミングで採取されたデータである。旋回流無しの条件では、概ね  $\Delta C_2$  が  $\Delta Si_2$  を上回っており、内山ら<sup>2)</sup>が示した結果と定性的に一致する。一方、旋回を付与した条件では、概ね  $\Delta Si_2$  が  $\Delta C_2$  より大きいことが確認された。すなわち、潘ら<sup>5)</sup>の指摘のように、旋回の付与による攪拌効果が、物質移動の促進に伴う脱珪反応の促進に寄与したことを反映するものと考えられる。

#### 4. 5 結言

高炉鑄床での脱珪反応の促進を目的に、溶銑流への旋回の付与によるスラグとメタルの混合増大とそれに伴う脱珪反応の促進について調査した。得られた結果は以下の通りである。

1. 水モデル実験で種々の条件での旋回流発生状況を観察し、良好な混合のための条件を把握した。スワール数を用いて本実験系における好適な混合条件を決定した。
2. 模擬スラグとトレーサ物質を用いた水モデル実験を行い、旋回流付与により物質移動が促進することを確認した。
3. 脱珪剤投射部と溶銑旋回部を有する実験容器を製作し、溶銑 5 トンを用いたパイロット規模の脱珪実験を行った。旋回を付与した条件では、旋回流による溶銑と脱珪スラグの混合促進を反映し、脱珪率は高位となった。  
実験容器の脱珪剤投射部の溶銑試料を採取した結果から、脱珪剤投射後に溶銑旋回部を経て溶銑鍋に流入すると脱珪量が大きくなることを確認した。
4. 脱珪剤投入期間における脱珪反応の解析を行った。本実験系を脱珪剤投射部、

および溶銑旋回部＋溶銑鍋の 2 領域に分け、それぞれの領域での溶銑中 Si 濃度の変化を評価した。

後者については、実験時の溶銑鍋内の滝壺領域で脱珪反応が集中的に生じるとして解析を進め、脱珪剤投射後に (T.Fe)濃度が低下したスラグでも、旋回の付与により脱珪量が大きくなることを確認した。脱珪反応に関する物質移動係数表すパラメータ  $k'_{Si}A$  は、旋回付与により約 2 倍に向上した。

## 参考文献

- 1) K. Shinohara, H. Akizuki, M. Yamazaki, K. Kaneki, Y. Senoh and H. Matsuo : *Kawasaki Steel Giho*, 19(1987), 162.
- 2) T. Uchiyama, K. Takeda, S. Taguchi, K. Shinohara, H. Kato and T. Matsumoto : *Kawasaki Steel Giho*, 22(1990), 150.
- 3) K. Narita, T. Makino, H. Matsumoto, A. Hikosaka and K. Katsuda : *Tetsu-to-Hagane*, 69(1983), 1722.
- 4) K. Iwasaki, K. Yamada, T. Usui, S. Inoue, T. Kitagawa, H. Itoh and R. Nakajima : *Proceedings of 4th International Conference on Injection Metallurgy*, (1986), paper 21.
- 5) W. Pan, M. Sano, M. Hirasawa and K. Mori : *Tetsu-to-Hagane*, 74(1988), 61.
- 6) E. Shibata, T. Sato and K. Mori : *Tetsu-to-Hagane*, 85(1999), 639.
- 7) T. Nakasuga, S. Kimura, T. Mimura, R. Tadai, K. Ito and R. Ono : *Steel Research Int.*, 80(2009), 530.
- 8) S. Yokoya, S. Takagi, K. Sasaki and M. Iguchi : *Tetsu-to-Hagane*, 90(2004), 301.
- 9) H. Nakazato, T. Tanaka, A. Okamoto, M. Aono, T. Usui, S. Yokoya and S. Hara : *Tetsu-to-Hagane*, 90(2004), 306.
- 10) V.D. Gleisberg : *Giesserei*, 55(1968), 1.
- 11) 川崎製鉄、私信 (1969).
- 12) K. Nakanishi, Y. Kato, T. Nozaki and T. Emi : *Tetsu-to-Hagane*, 66(1980), 1307.
- 13) A.K. Gupta, D.G. Lilley and N. Syred : *Swirl Flows*, Abacus Press (1984).
- 14) 鞭巖、森山昭 : 冶金反応工学、養賢堂、東京、(1972)、97.
- 15) *Fluent 12.1 Users Guide*, ANSYS Inc.
- 16) V.Yakhot and S.A.Orszag: *J. Scientific Computing*, 1(1986), 4.
- 17) C.W.Hirt and B.D.Nichols: *J. Comput. Phys.*, 39(1981), 201.
- 18) T. Shimizu, M.Iguchi and N.Tsuda : *Tetsu-to-Hagane*, 87(2001), 571.
- 19) V.A.Yefimov and V.P.Grebenyuk : *Physical Methods of Modelling Casting of Metal*,

Naukova Dumka, Kiev (1975).

20) O. Haida, T. Emi, S. Yamada and F. Sudo : Proceedings of 2nd International Conference on Injection Metallurgy, (1980), paper 20.

21) S. Asai and I. Muchi : *Tetsu-to-Hagane*, 58(1972), 675.

Table 4.1 Experimental and calculated data in hot model experiment (with swirling)

|                                  | DR11 |      |      | DR12 |      |      | DR13 |      |      |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                  | ①    | ②    | ③    | ①    | ②    | ③    | ①    | ②    | ③    |
| Initial [Si] (mass%)             | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.31 | 0.31 | 0.31 | 0.37 | 0.37 | 0.37 |
| [Si] at blasting room (mass%)    | 0.28 | 0.25 | 0.22 | 0.24 | 0.22 | 0.21 | 0.31 | 0.33 | 0.33 |
| [Si] at container ladle (mass%)  | 0.24 | 0.17 | 0.17 | 0.21 | 0.16 | 0.16 | 0.23 | 0.20 | 0.25 |
| Hot metal flowing time (sec)     | 60   | 92   | 82   | 207  | 100  | 142  | 139  | 75   | 110  |
| Time for blasting DeSi agent (s) | 50   | 63   | 60   | 90   | 90   | 130  | 66   | 72   | 68   |
| Amount of DeSi agent (kg/t)      | 19.5 | 16.4 | 18.6 | 45.1 | 31.2 | 27.6 | 43.9 | 34.3 | 41.7 |
| (%FeO)at blasting part (mass%)   | 30.8 | 26.0 | 27.3 | 39.2 | 32.2 | 25.2 | 42.1 | 37.3 | 38.0 |
| Amount of hot metal (T)          | 2.18 | 3.43 | 4.88 | 2.07 | 3.12 | 4.74 | 1.39 | 2.15 | 3.12 |
| Falling height (m)               | 2.69 | 2.44 | 2.21 | 2.71 | 2.50 | 2.24 | 2.85 | 2.70 | 2.48 |
| Hot metal temperature (°C)       | 1401 | 1384 | 1374 | 1401 | 1384 | 1374 | 1357 | 1346 | 1326 |
| [Si] at basin part (mass%)       | 0.12 | 0.17 | 0.12 | 0.04 | 0.12 | 0.15 | 0.09 | 0.14 | 0.16 |
| Mixing power density (W/T)       | 173  | 95   | 72   | 108  | 84   | 53   | 208  | 125  | 69   |
| $k_{si}A$ ( $10^{-2}m^3/sec$ )   | 5.96 | 2.82 | 4.62 | 5.27 | 4.56 | 2.89 | 4.77 | 3.80 | 2.97 |
| $k'_{si}A$ ( $10^{-4}m^3/sec$ )  | 1.68 | 1.23 | 2.69 | 1.89 | 1.85 | 1.48 | 1.23 | 1.27 | 1.65 |

Table 4.2 Experimental and calculated data in hot model experiment (without swirling)

|                                    | DR10 |      |      | DR14 |      |      | DR15 |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                    | ①    | ②    | ③    | ①    | ②    | ③    | ①    | ②    |
| Initial [Si] (mass%)               | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.28 | 0.28 |
| [Si] at blasting room (mass%)      | 0.26 | 0.24 | 0.22 | 0.18 | 0.17 | 0.19 | 0.23 | 0.23 |
| [Si] at container ladle (mass%)    | 0.23 | 0.21 | 0.21 | 0.20 | 0.19 | 0.19 | 0.18 | 0.21 |
| Hot metal flowing time (sec)       | 124  | 111  | 117  | 159  | 84   | 116  | 295  | 172  |
| Time for blasting DeSi agent (sec) | 70   | 85   | 100  | 56   | 57   | 67   | 104  | 31   |
| Amount of DeSi agent (kg/t)        | 24.8 | 21.2 | 26.2 | 44.0 | 22.7 | 19.2 | 31.0 | 33.1 |
| (%FeO)at blasting part (mass%)     | 34.6 | 35.6 | 29.7 | 35.6 | 22.3 | 15.8 | 37.7 | 36.7 |
| Amount of hot metal (T)            | 1.72 | 3.14 | 4.48 | 1.60 | 2.51 | 3.55 | 3.51 | 5.52 |
| Falling height (m)                 | 2.80 | 2.52 | 2.26 | 2.79 | 2.61 | 2.42 | 2.47 | 1.99 |
| Hot metal temperature (°C)         | 1374 | 1348 | 1348 | 1391 | 1383 | 1372 | 1350 | 1330 |
| [Si] at basin part (mass%)         | 0.16 | 0.15 | 0.20 | 0.09 | 0.14 | 0.18 | 0.13 | 0.18 |
| Mixing power density (W/T)         | 184  | 101  | 57   | 153  | 110  | 75   | 83   | 41   |
| $k_{Si}A$ ( $10^{-2}m^3/sec$ )     | 2.21 | 1.98 | 0.62 | 3.18 | 2.04 | 0.49 | 2.26 | 0.97 |
| $k'_{Si}A$ ( $10^{-4}m^3/sec$ )    | 0.61 | 0.73 | 0.31 | 0.96 | 0.72 | 0.21 | 0.92 | 0.56 |

Table 4.3 Conditions and results at tracer experiments

| Funnel<br>part | Slope angle<br>of funnel<br>part (deg) | Falling<br>height<br>(mm) | Flow rate<br>(mm <sup>3</sup> /sec)<br>( $\times 10^{-6}$ ) | Transferred<br>weight of $\beta$ -<br>naphthol(mg) | $\beta$ -naphthol content<br>(g/L) ( $\times 10^4$ ) |          | $k_B \theta$ |
|----------------|----------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------|--------------|
|                |                                        |                           |                                                             |                                                    | $C_{Bi}$                                             | $C_{Bo}$ |              |
| Not<br>applied | —                                      | 200                       | 1.39                                                        | 23.1                                               | 2.85                                                 | 1.87     | 0.030        |
| Applied        | 30                                     | 200                       | 1.32                                                        | 24.7                                               | 2.85                                                 | 1.80     | 0.035        |
| Not<br>applied | —                                      | 800                       | 1.38                                                        | 33.1                                               | 2.85                                                 | 1.44     | 0.055        |
| Applied        | 30                                     | 800                       | 1.33                                                        | 42.2                                               | 2.85                                                 | 1.06     | 0.100        |

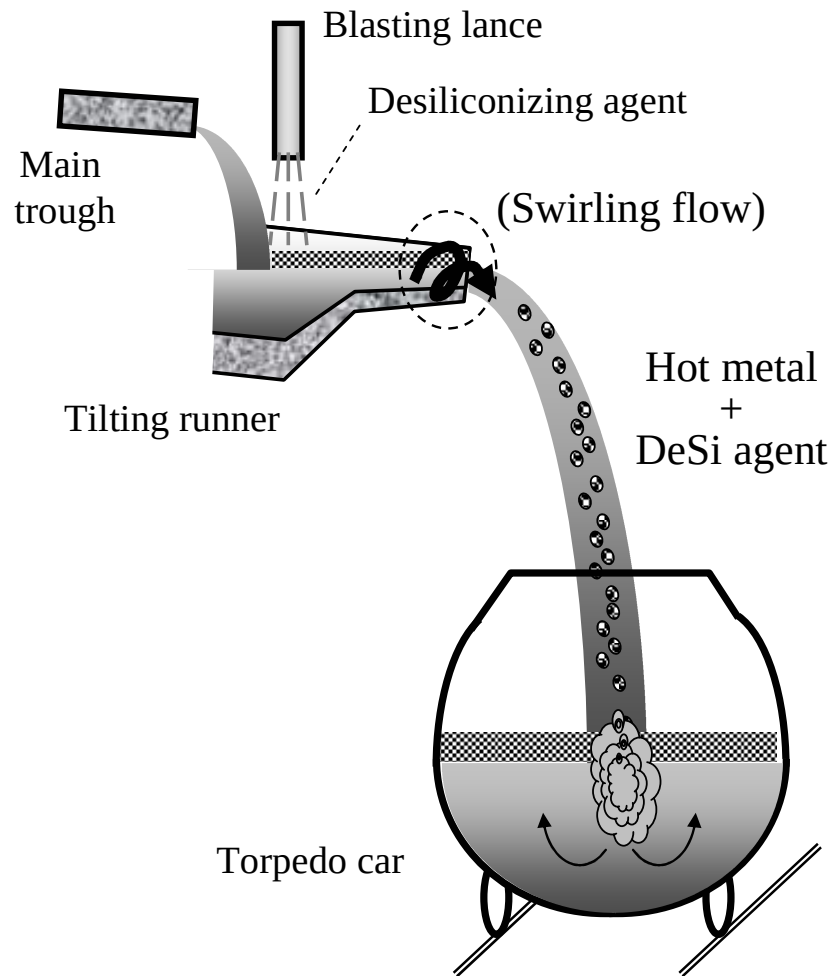


Figure 4.1 Schematic image of an application of swirling flow for hot metal desiliconization at blast furnace casthouse.

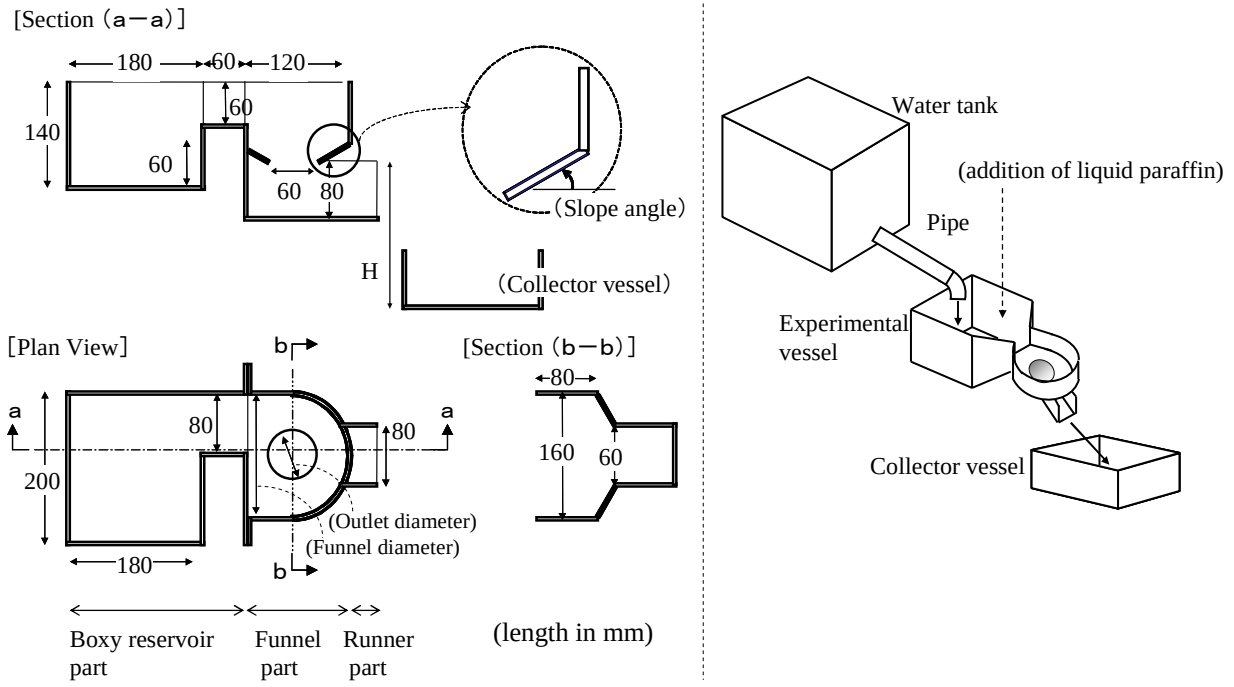


Figure 4.2 Schematic illustration of experimental vessel for water model and experimental setup.

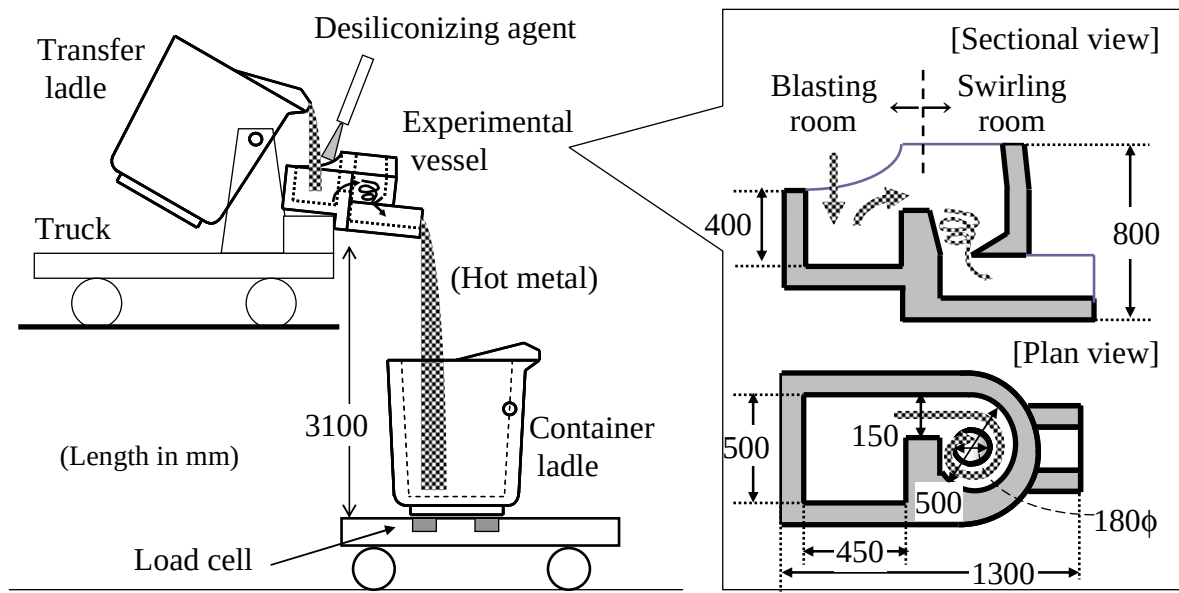


Figure 4.3 Schematic illustration of experimental vessel for hot model and experimental setup.

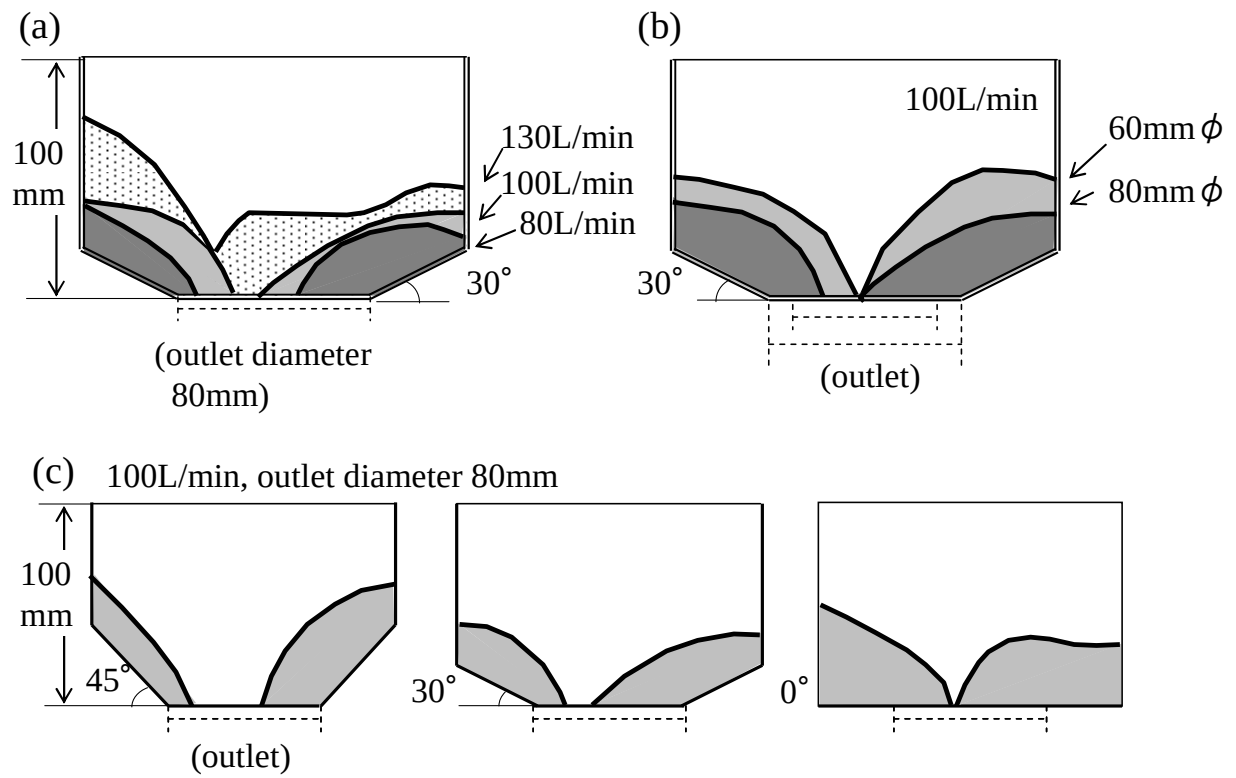


Figure 4.4 Height of water at central section of funnel under various conditions.

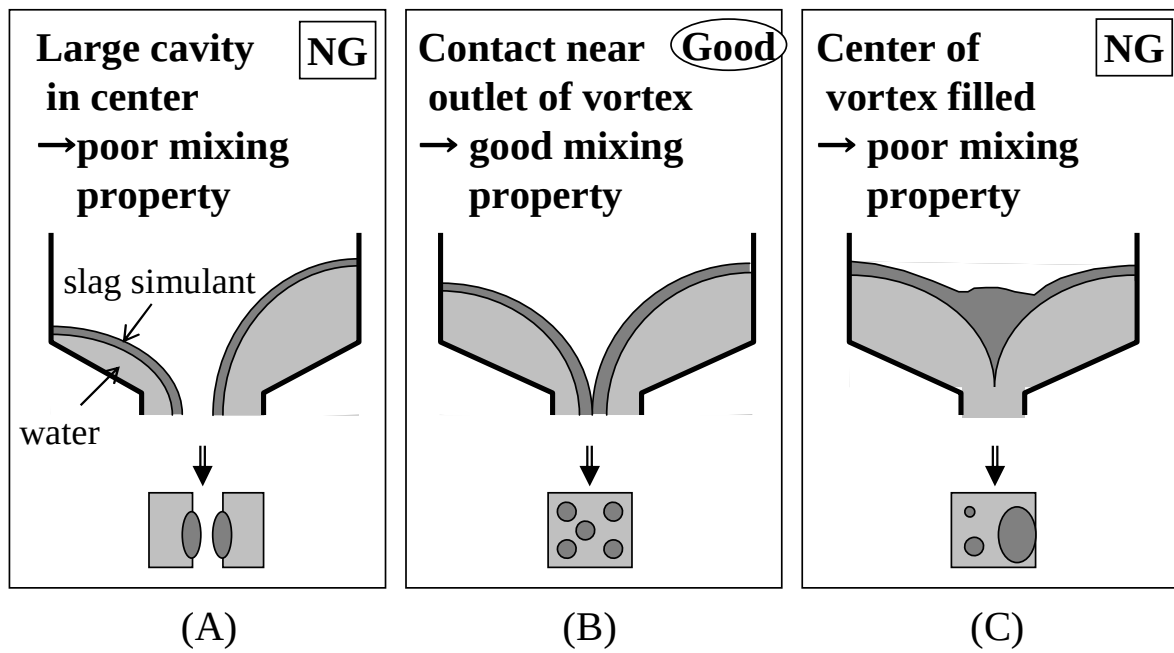


Figure 4.5 Schematic illustration of relationship between mixing properties and flow characteristics in funnel.

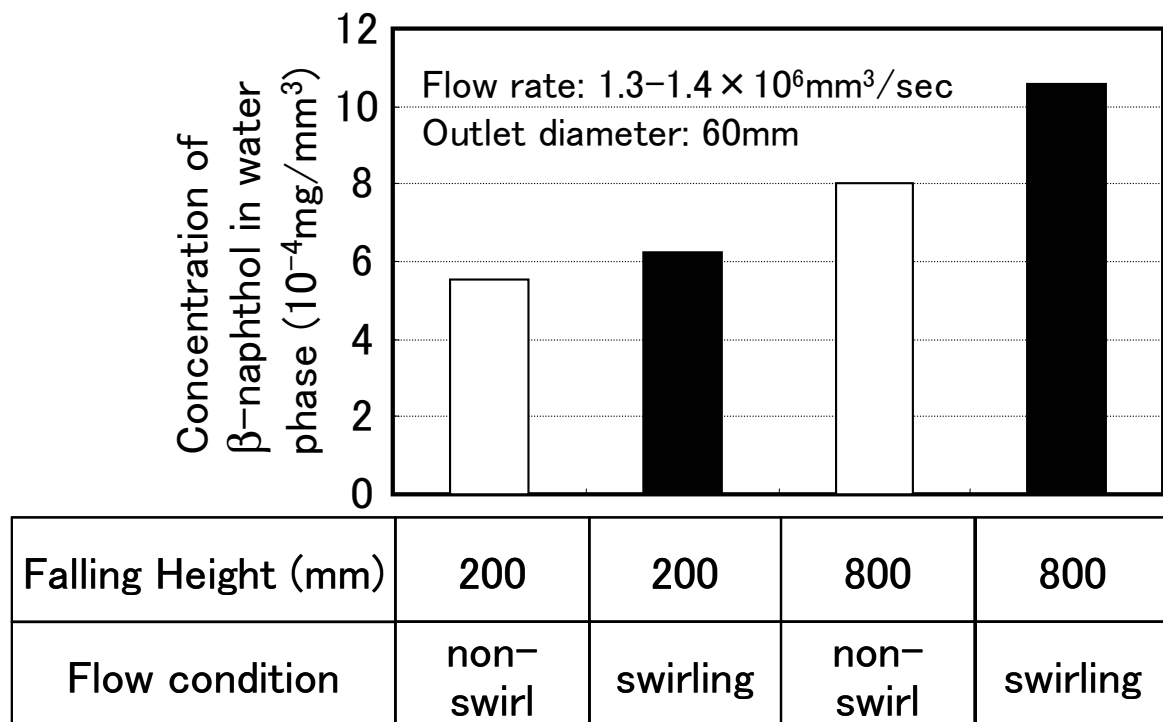


Figure 4.6 Concentration of  $\beta$ -naphthol in water phase under various conditions.

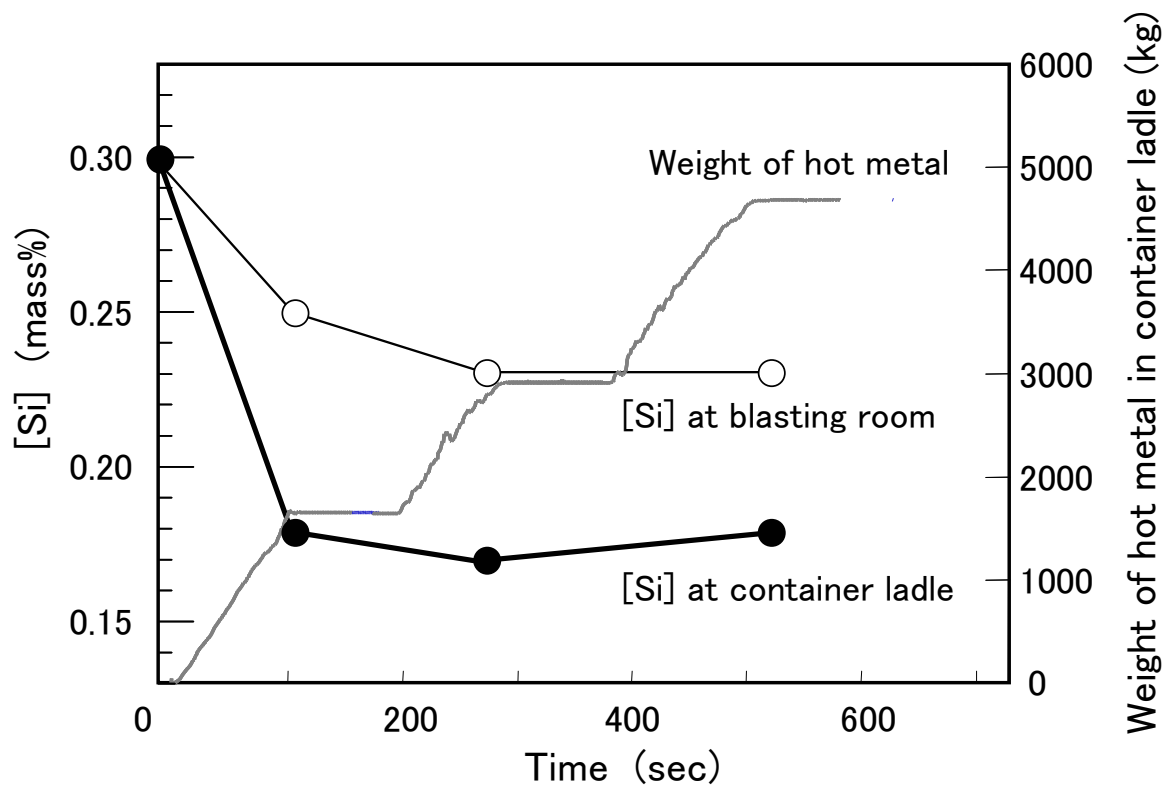


Figure 4.7 Typical time chart in hot model experiment.

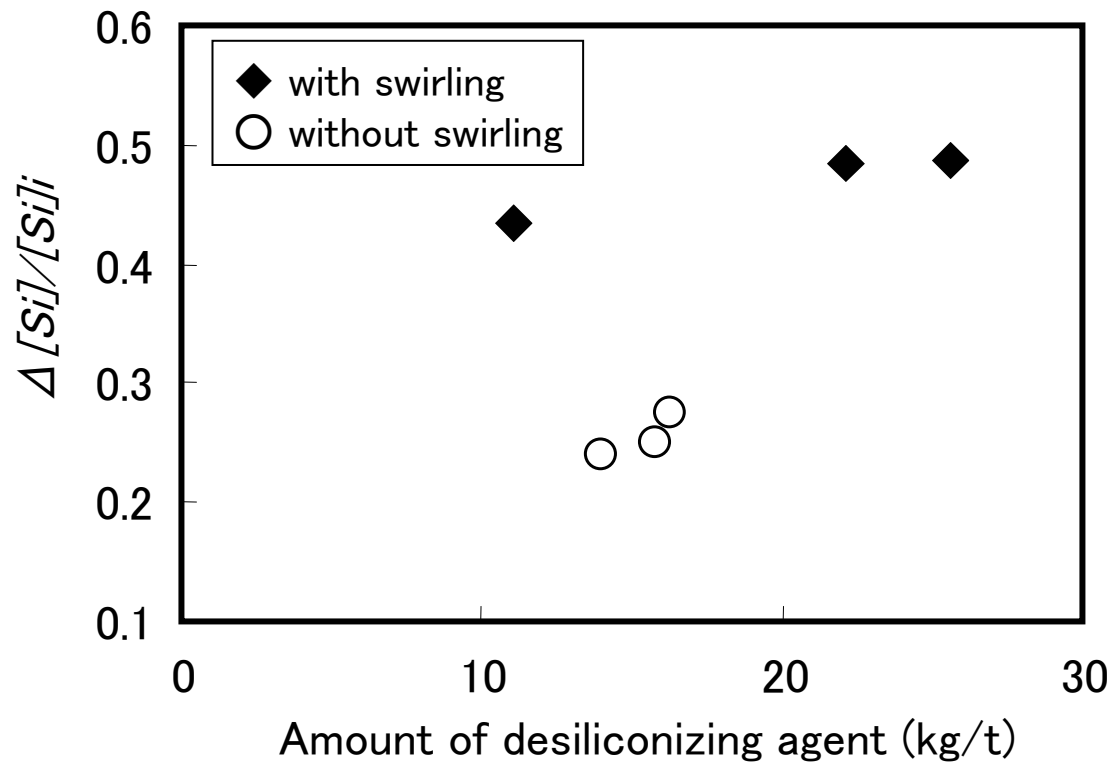


Figure 4.8 Relationship between amount of desiliconization agent and degree of desiliconization.

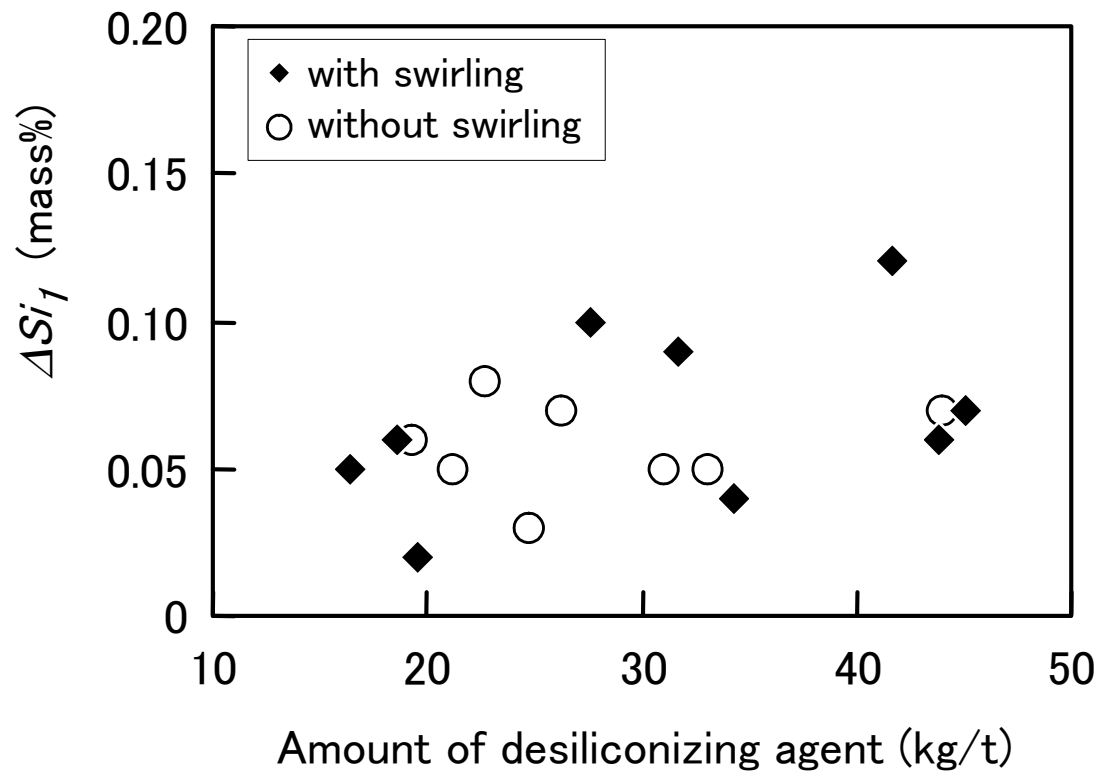


Figure 4.9 Relationship between amount of desiliconizing agent and  $\Delta Si_1$  in blasting room.

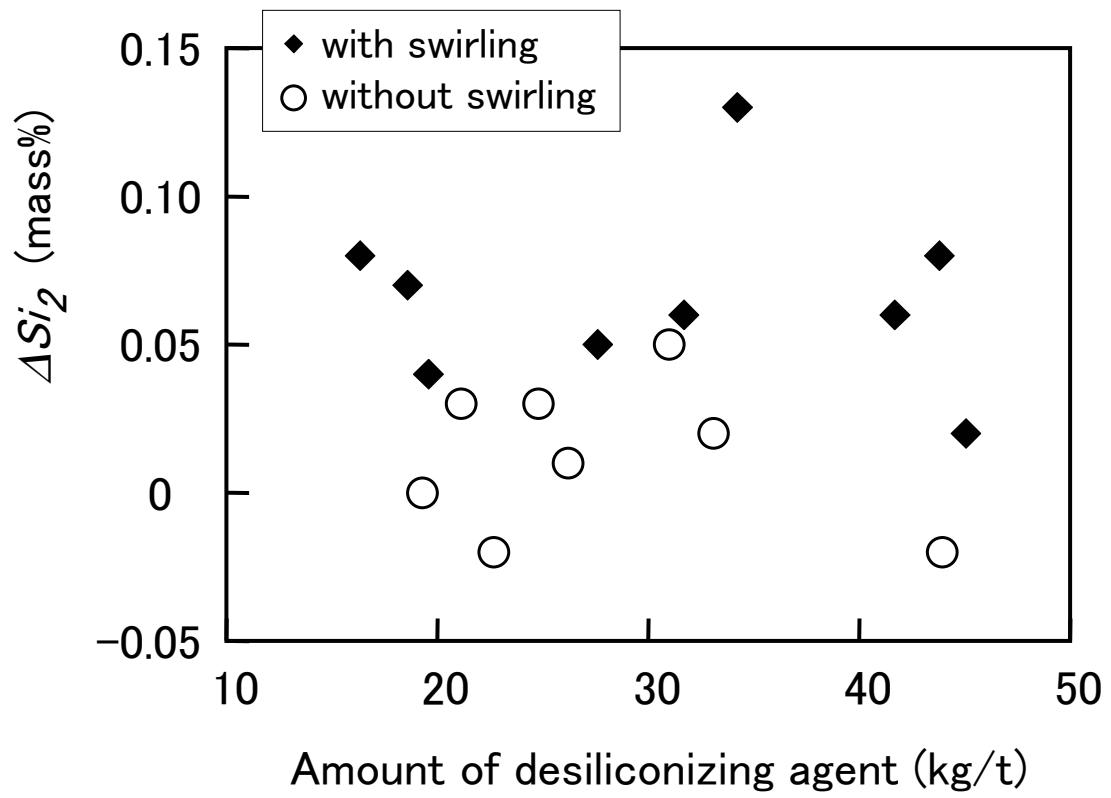


Figure 4.10 Relationship between amount of desiliconizing agent and  $\Delta Si_2$  in container ladle.

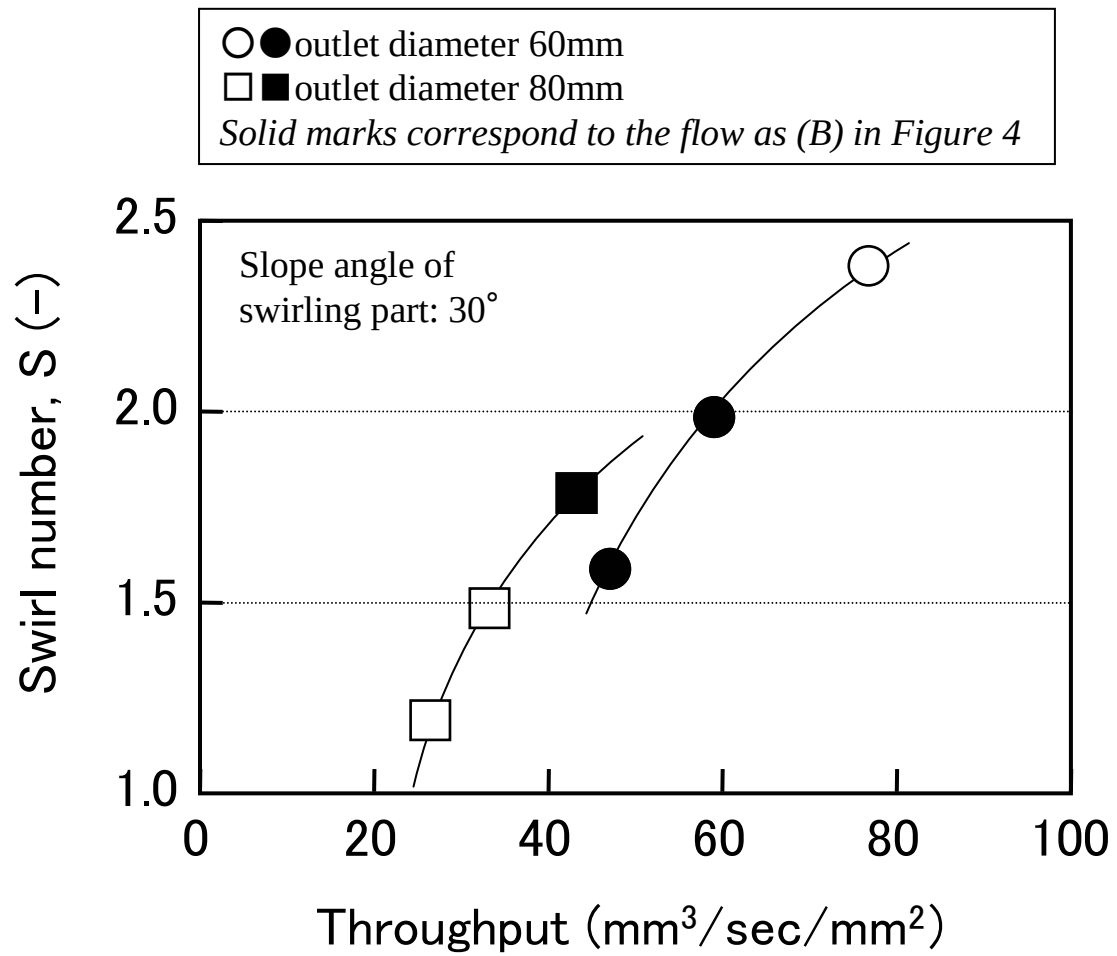


Figure 4.11 Relationship between throughput of fluid and swirl numbers.

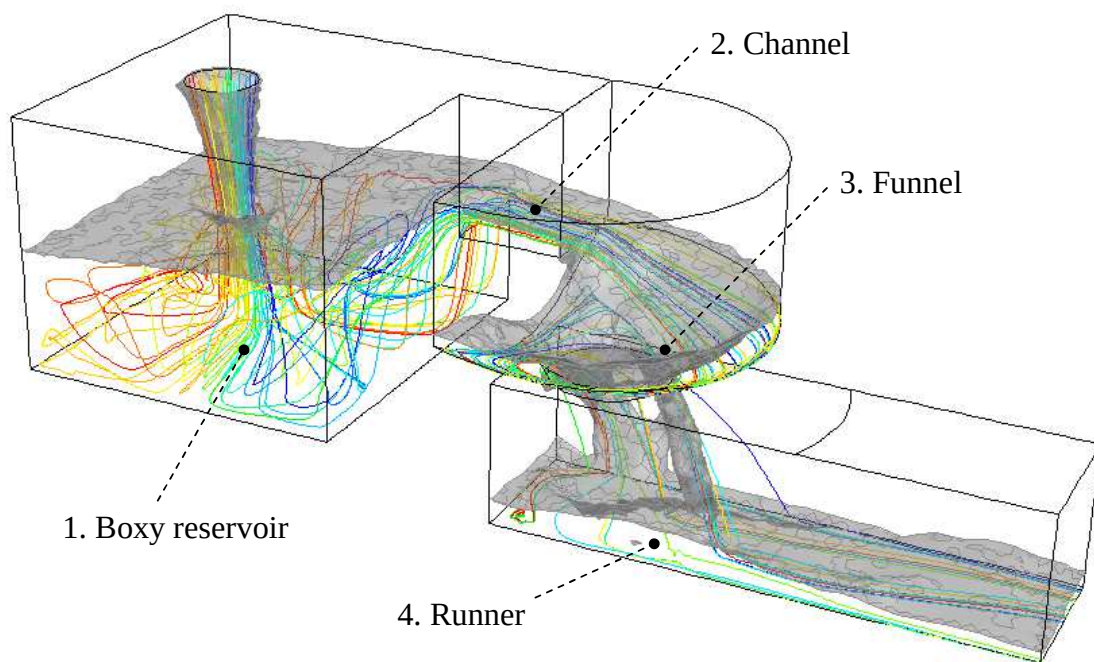


Figure 4.12 Calculation result of the flow pattern of hot metal in hot model experiment.

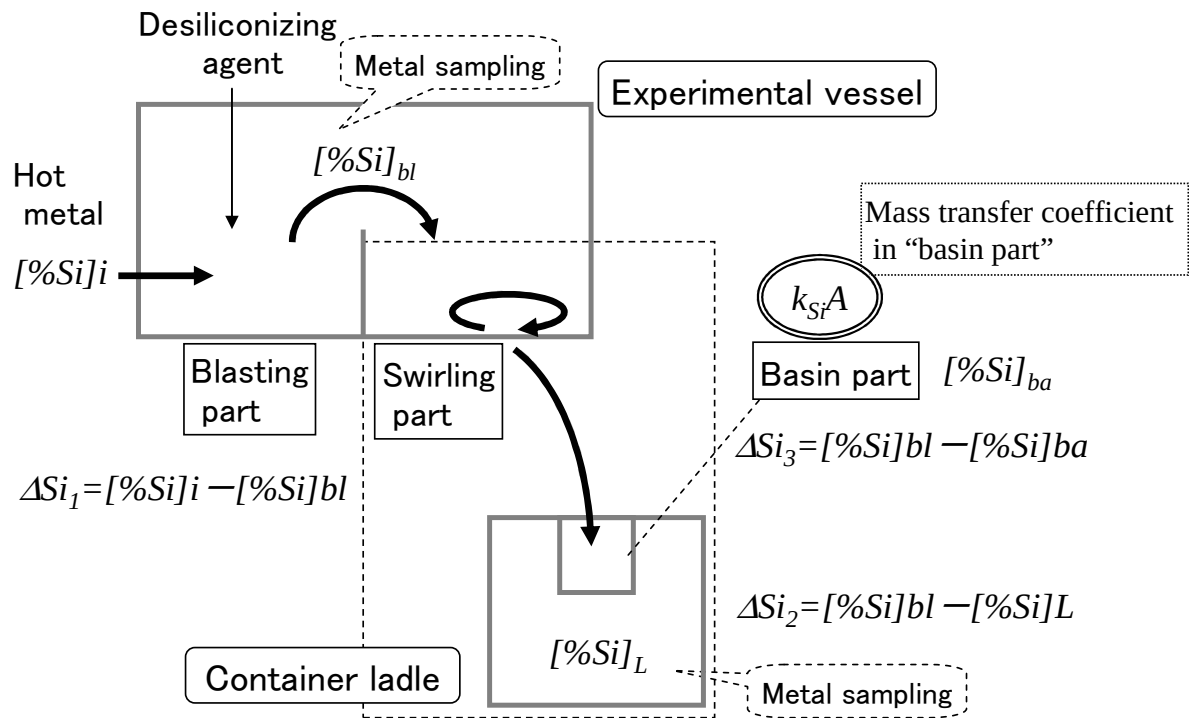


Figure 4.13 Parameters in analysis of hot model experiment.

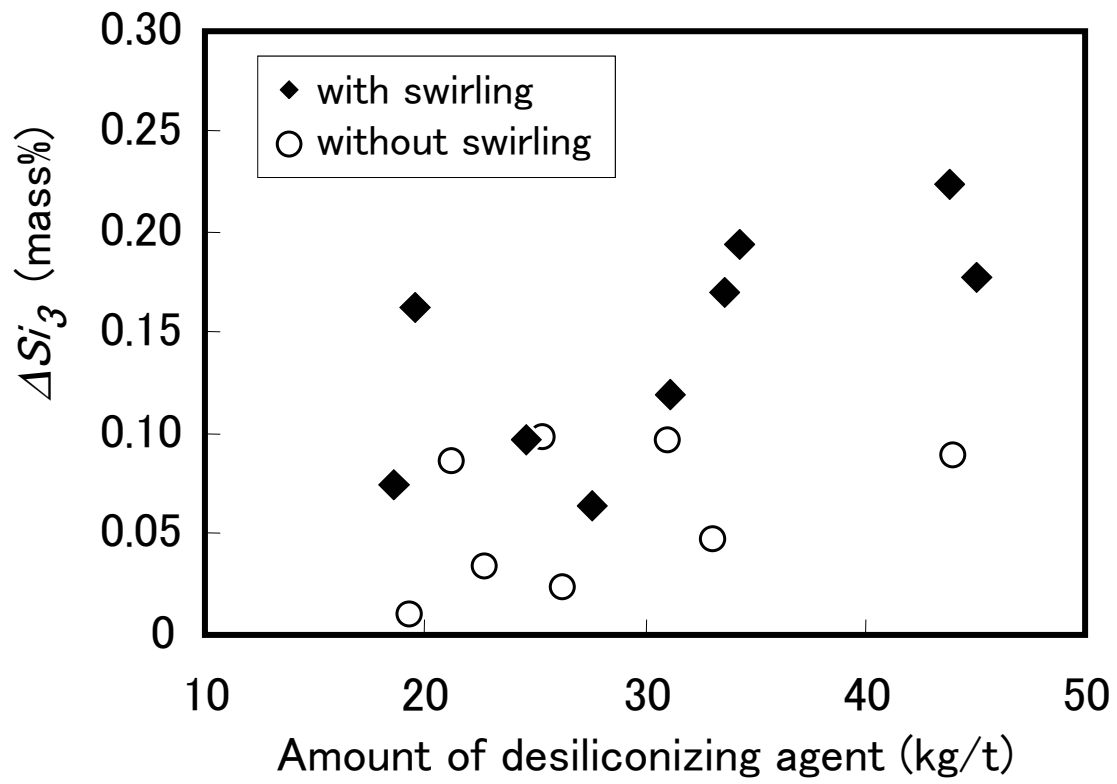


Figure 4.14 Relationship between amount of desiliconizing agent and  $\Delta Si_3$  at basin part.

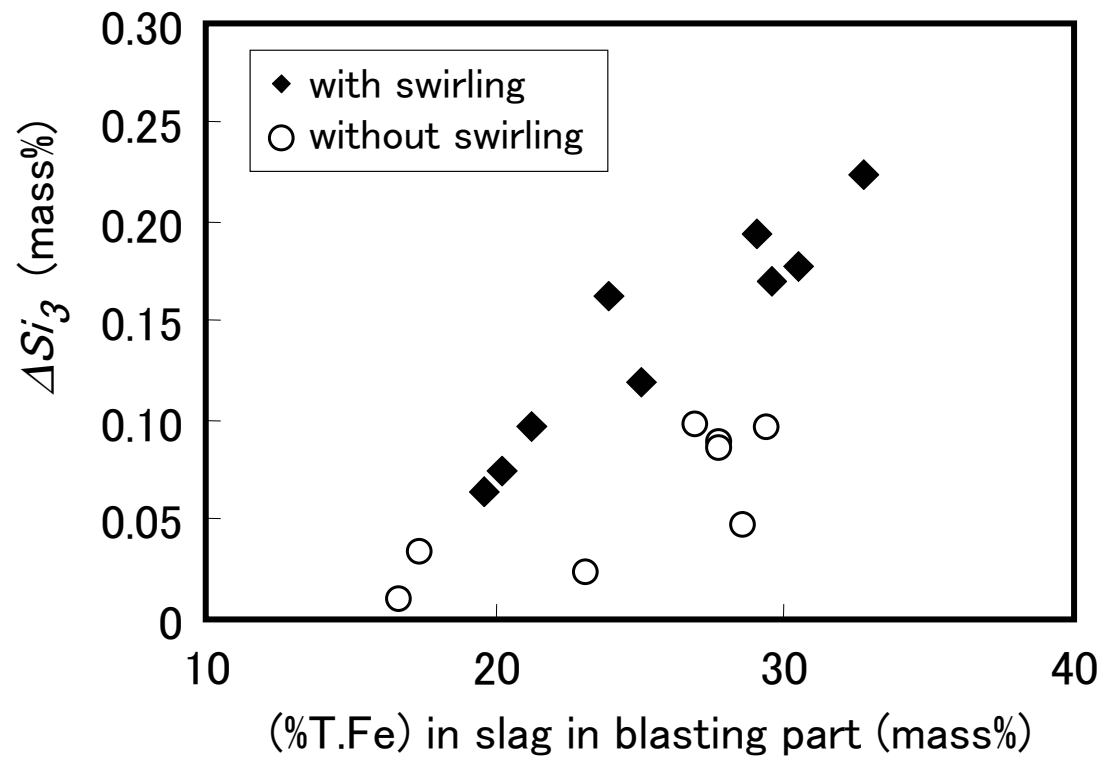


Figure 4.15 Relationship between (%T.Fe) in slag in blasting part and  $\Delta Si_3$ .

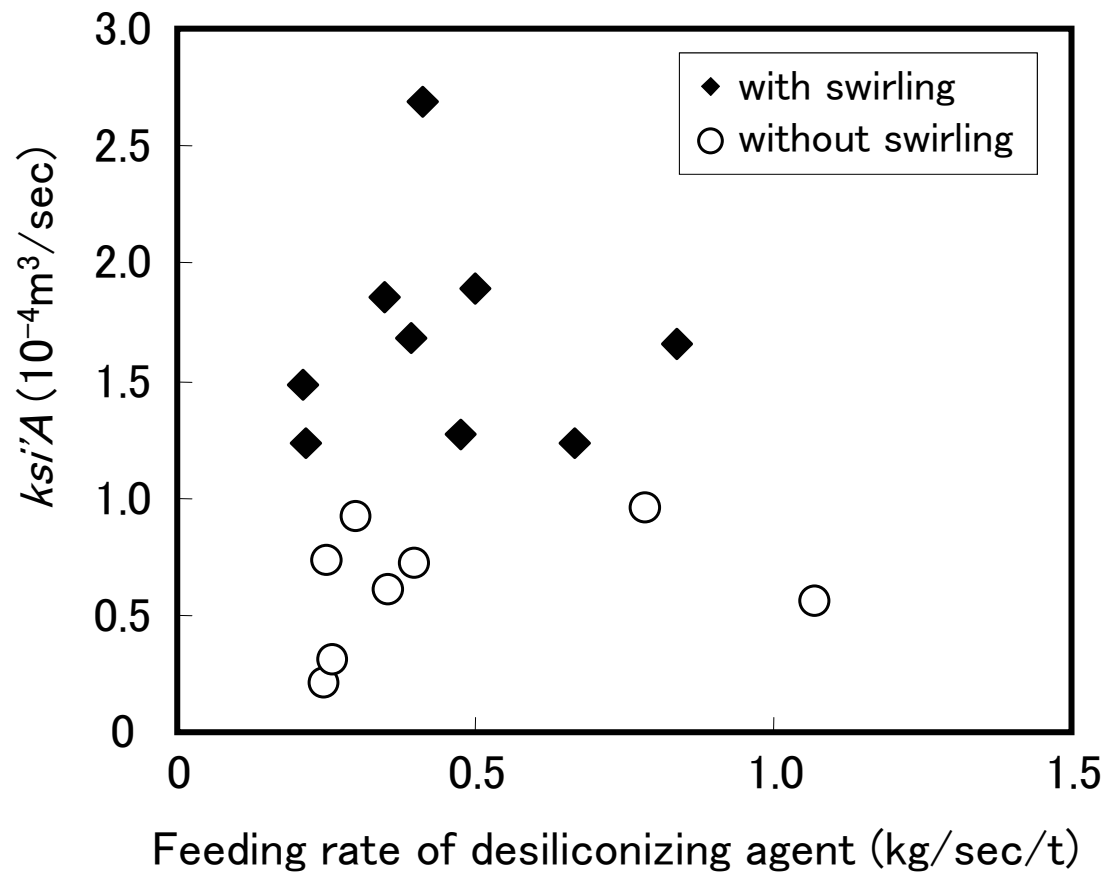


Figure 4.16 Relationship between  $k_{si}''A$  and feeding rate of desiliconizing agent.

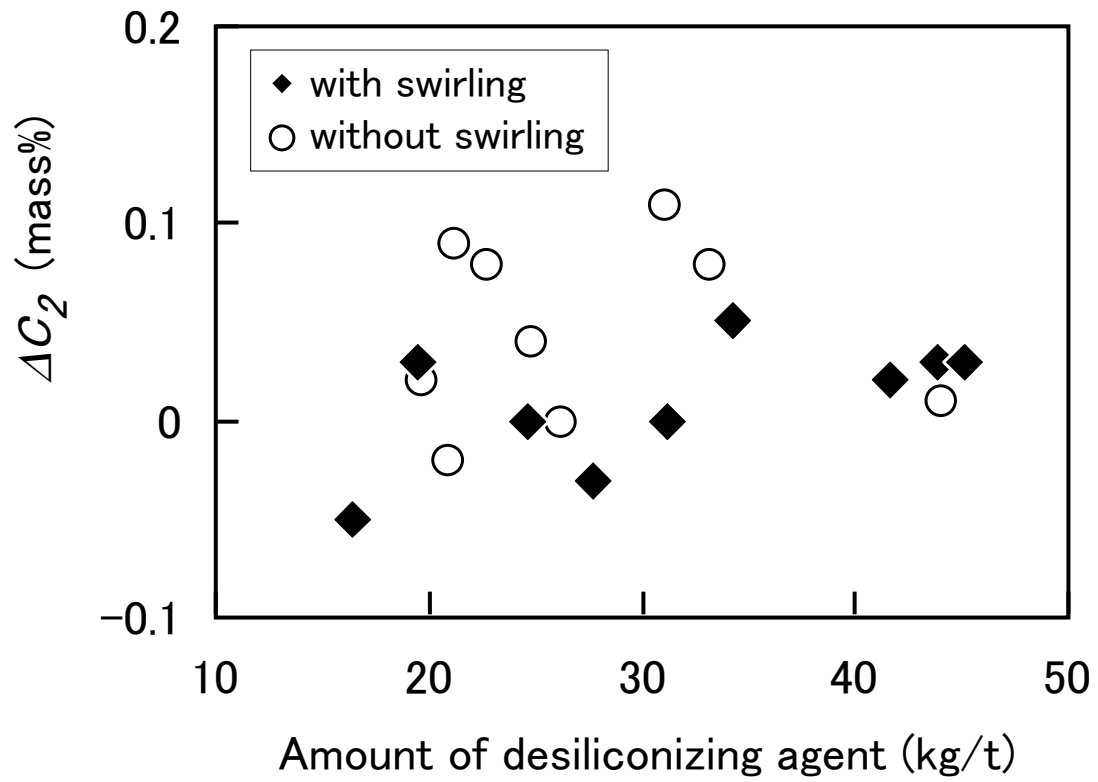


Figure 4.17 Relationship between amount of desiliconizing agent and  $\Delta C_2$  in container ladle.

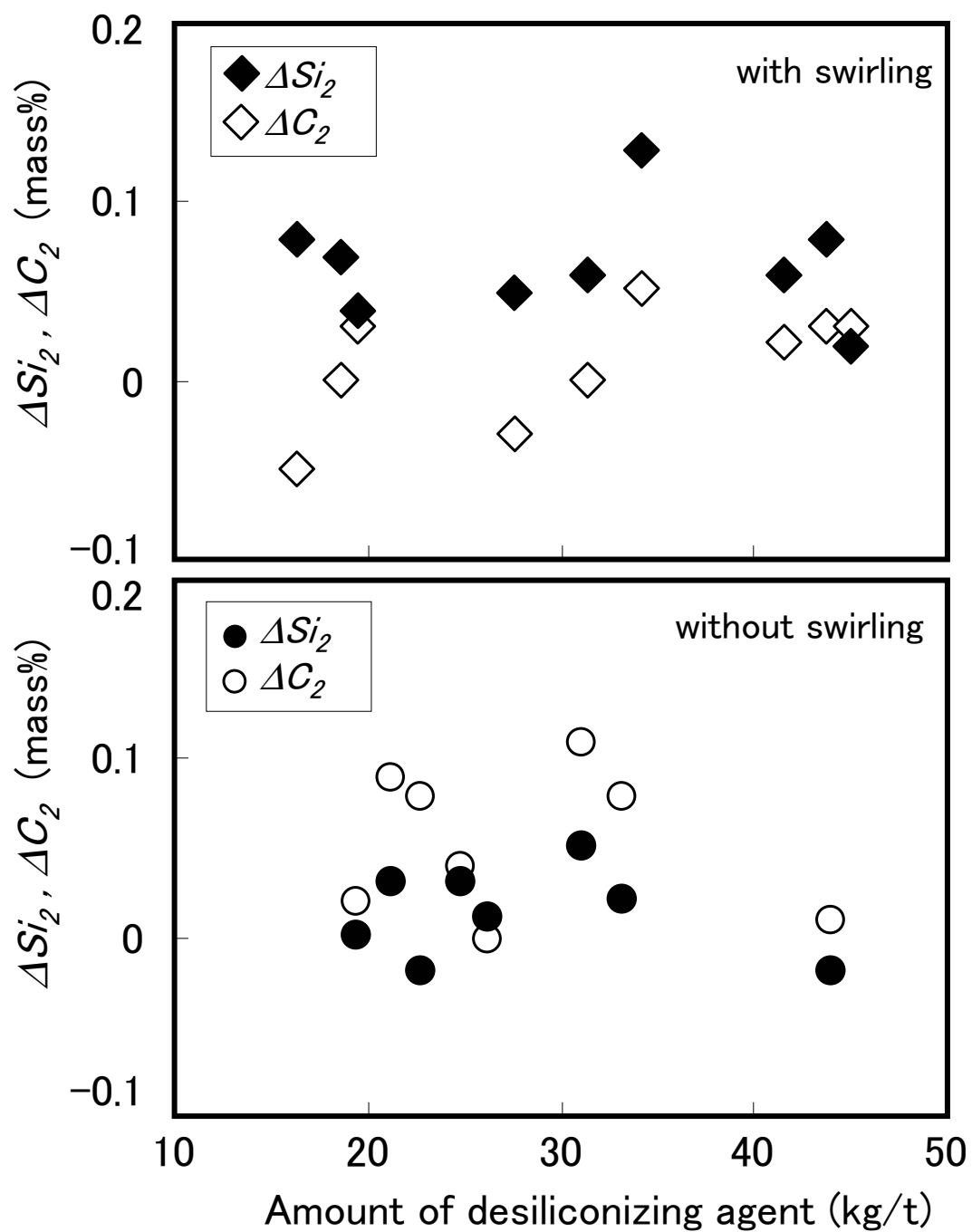


Figure 4.18 Comparison between  $\Delta Si_2$  and  $\Delta C_2$  for swirling and non-swirling condition.

## 5 章 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$ フラックスによる溶鉄からの脱銅

### 5. 1 緒言

鉄スクラップを利用した製鉄は、高炉法による鉄鉱石からの製鉄に比して、還元熱が不要であり、その省エネ効果は約 70%にも及ぶ。我が国鉄鋼業は世界最高水準の省エネレベルを実現しているが、一層の省エネを実現するためには鉄スクラップ利用の推進が鍵である。市中鉄スクラップの利用推進は国内鉄源の再利用の観点からも有益である。国内のスクラップ発生量はスクラップ蓄積量にほぼ比例して増加しており<sup>1)</sup>、市中スクラップの利用は重要な課題といえる。

鉄スクラップの利用に際して、主な問題となるのがトランプエレメントの混入である。中でも銅は鉄スクラップの再利用の過程で混入する可能性が高く、最も問題となる元素である<sup>2)</sup>。鉄スクラップ中の銅濃度に関して幾つかの調査や推算が散見される<sup>3-6)</sup>。それらによれば、スクラップ中の銅濃度はスクラップ中の電線やモーターコアなどの銅の混入源により増加し、30 年後には現在の 1.5 倍に達する可能性があるとされている。したがって、鉄スクラップ利用の推進には銅の除去技術の開発が急務となっている。

80 年代後半以降の鉄鋼スクラップ発生量の増加に伴い、種々の原理で銅を除去することを目的とした研究が活発に行われた。事前の機械的手段で分別できない銅を除去する方法として、固体状態での除去と溶鉄からの除去の 2 通りに大別できる。このうち、固体状態での除去<sup>7-9)</sup>については、スクラップ表面近傍に存在する銅しか除去できず、循環使用に伴って鋼材中へ濃縮する銅への対処は不可能である。

一方、溶鉄からの除去については、混入する全ての銅に対処可能であること、既存の鉄鋼プロセスを応用出来る可能性が高いことから、より実用的な手段と考えられる。ただし、いったん鉄中に取り込まれた銅を、鉄鋼精錬操作の基本である酸化精錬で除去することは熱力学的に困難である。酸化精錬以外の種々の原理で溶鉄から銅を除去することを目的とした研究が過去に行われ、高真空またはプラズマを用

いた蒸発除去法<sup>10,11)</sup>、反応性ガス吹き付けによる脱銅法<sup>12,13)</sup>などが提案されたが、設備の複雑さやガスの取扱いの困難さなどの種々の要因から実用化されたものはない。その中でも、鉄中の銅が優先的に硫化する性質を利用した硫化物系フラックスによる脱銅法は、大量処理を想定した場合にも比較的設計が容易で、既存の製鋼設備を使用できる可能性があり、工業的に有望な方法として注目できる。

硫化物フラックスによる炭素飽和溶鉄での脱銅精錬の平衡論的研究については、Langenberg らによる初期の研究<sup>14)</sup>に続き、今井ら<sup>15)</sup>および王ら<sup>16,17)</sup>による優れた報告がなされている。これらの報告によれば、FeS を基本とするフラックスにアルカリ硫化物またはアルカリ土類硫化物を添加した場合、アルカリ元素 (Li、Na、K) の硫化物が脱銅に好適であり、アルカリ土類 (Ca、Mg) の硫化物は効果が小さいことなどが示されている。速度論的見地からは、Liu ら<sup>18)</sup>や陳ら<sup>19)</sup>による FeS-Na<sub>2</sub>S 系スラグでの報告が散見される。

これら実験室規模の多くの先行研究<sup>14-19)</sup>において用いられているアルカリ硫化物は反応性に富み、大気中の酸素や湿気と容易に反応するため、工業的規模で取り扱うのが困難である。安定なアルカリ源としては炭酸塩が考えられる。中でも、炭酸ナトリウムは工業的に多用されており、実用面でも有望であるが、これまで硫化脱銅のフラックス原料としての知見はほとんど報告されていない。

本研究では、ナトリウム源として炭酸ナトリウムを使用した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeS フラックスによる溶銑段階での硫化脱銅法について、工業化に資する知見を獲得することを目的として、実験室規模での脱銅実験を行って調査した。

## 5. 2 硫化脱銅の原理

鉄中に溶解した銅を酸化除去することは熱力学的に困難であるが、硫黄との親和力が強いことを利用して、硫化脱銅を行うことは可能である。溶鉄中の銅の硫化反応は、溶鉄中の銅および硫黄濃度が希薄であれば(5.1)式で表される。



$$\Delta G^0 = -41980 + 50.1T \quad (\text{J/mol}) \quad (5.2)$$

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}}}{f_{\text{Cu}} [\% \text{Cu}] \times f_s^{1/2} [\% \text{S}]^{1/2}} \quad (5.3)$$

$$[\% \text{Cu}] = \frac{\gamma_{\text{CuS}_{0.5}} X_{\text{CuS}_{0.5}}}{f_{\text{Cu}} \times f_s^{1/2} [\% \text{S}]^{1/2} \times K_1} \quad (5.4)$$

ここで  $K_1$  は(5.1)式の平衡定数<sup>15)</sup>、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$ 、 $X_{\text{CuS}_{0.5}}$ はそれぞれスラグ中  $\text{CuS}_{0.5}$  のラウール基準の活量係数およびモル濃度、 $f_{\text{Cu}}$  および  $f_s$  はそれぞれ溶鉄中の銅および硫黄のヘンリー基準の活量係数、 $[\% \text{Cu}]$  および  $[\% \text{S}]$  はそれぞれ溶鉄中の銅および硫黄の質量濃度を表す。

(5.1)式より、脱銅反応を促進させるための熱力学的な条件として、溶鉄中の銅の活量が高いこと、溶鉄中の硫黄活量（濃度）が高いこと、スラグ中( $\text{CuS}_{0.5}$ )の活量が低いこと、が挙げられる。また本反応が発熱反応であることから、熱力学的には低温ほど有利となる。

メタル側条件として、溶鉄中の炭素が銅および硫黄の活量係数を高めることが知られている。したがって、溶鋼に対して高炭素条件（＝メタル中銅の活量が高い）かつ低温条件である溶銑段階で脱銅を行うのが有利である。溶銑段階での処理は、後工程での脱硫を行うならば高硫黄条件を許容し得ることも有利である。

### 5. 3 実験方法

実験室溶解炉で溶銑脱銅実験を行った。Figure 5.1 に実験の概要を示す。高周波誘導炉で工業用純鉄を母材として 10kg の高炭素溶銑を溶製し、銅濃度および硫黄濃

度を所望の濃度に調整した。上部からフラックスを所定時間ごとに分割して投入した。実験中は十分な反応を確保するため、インペラを浸漬して機械攪拌を与えた。るつぼ、インペラはカーボン製とした。るつぼ内の溶銑浴面上の空間にはアルゴンガスを流通し、空気の混入を防ぐようにした。溶銑温度を一定に保つために溶解炉の誘導電流を調節した。実験中に溶銑を採取し、成分分析に供した。スラグの採取は、インペラ攪拌を停止してスラグを溶銑上に浮上させてから行った。スラグは鉄製の治具で採取し、直ちに鉄板上で急冷した。これを粉末状にして成分分析およびXRD測定に供した。スラグ中の全鉄 (T.Fe)、Si、Mn、P、Ca、Mg、Al はガラスビーダ／蛍光X線分析法、Cu、Na は原子吸光法、全硫黄 (T.S) は重量法で分析した。XRD測定時のX線管球にはCo-K $\alpha$ を使用した。

主な実験条件を Table 5.1 に示す。溶銑温度、溶銑成分、フラックス添加速度などを変化させて実験を行った。溶銑成分については、母材の純鉄を溶解して高炭素溶鉄を溶製した後に別途調整した。

ナトリウム源としては炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、和光純薬製、試薬特級、純度99.8%以上) を使用した。また硫黄源としては、化学量論化合物である硫化鉄 (Ⅱ) (FeS、和光純薬製、化学用) を用いた。硫化鉄 (Ⅱ) は別途成分分析を行い、FeS含量が95mass%以上であることを確認した。硫化鉄 (Ⅱ) は入手時に塊状のものを1mm以下程度の粒度に粉砕して実験に供した。

フラックスは、炭酸ナトリウムと硫化鉄 (Ⅱ) を所定の比率で混合して用いた。このフラックスを溶銑に添加すると、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と FeS の間に以下のような反応が起こると考えられる。



フラックスには硫化鉄 (Ⅱ) を Na<sub>2</sub>S 生成当量よりも多く配合し、FeS–Na<sub>2</sub>S 系スラグが形成されるようにした。フラックス中の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および FeS の量は、(5.5)

式にしたがって  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が全て  $\text{Na}_2\text{S}$  を生成した場合、残りの  $\text{FeS}$  と  $\text{Na}_2\text{S}$  の和が 500g もしくは 1000g になるように配合した。例えば  $\text{FeS}-\text{Na}_2\text{S}$  系スラグ 500g に相当する出発原料としては、炭酸ナトリウム 250g、硫化鉄（Ⅱ）520g とした。このフラックスの初期配合組成はモル比で  $40\text{Na}_2\text{S}-60\text{FeS}$  の 2 元系スラグに相当する。

フラックス投入速度は、一回あたりの投入量や投入間隔を増減することで変化させた。具体的には、フラックス添加総量が 770g の場合、投入速度 154g/min および 77g/min の条件では、10kg の溶銑に対し、77g ずつに分割したフラックスをそれぞれ 30 秒および 1 分間隔で添加した。37.5g/min の条件では、37.5g ずつに分割したフラックスを 1 分間隔で添加した。大半の実験はフラックス添加量 770g、投入速度 77g/min で行った。

#### 5. 4 実験結果

実験結果を Table 5.2 および 5.3 に示す。Table 5.2 には、実験後のスラグ中の銅濃度  $(\text{Cu})_f$  (mass%) と溶銑中の銅濃度  $[\text{Cu}]_f$  (mass%) の比である銅分配比も示した。

$$L_{\text{Cu}} = (\text{Cu})_f / [\text{Cu}]_f \quad (5.6)$$

実験時に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  および  $\text{FeS}$  はいずれも安定で、取り扱い上の支障は起こらなかった。また本実験においては溶銑成分を意図的に変化させて異なるデータを得ているが、溶銑成分、フラックス量などを同一条件にして実験を行った際は、ほぼ同じ結果が得られることを予備実験で確認した。

Figure 5.2 に、種々の投入速度でフラックスを添加した場合の脱銅挙動を示す。主な実験条件は図中に示した。フラックス投入速度は 154、77 および 37.5g/min とした。各条件での初期溶銑銅濃度は同等で、フラックス添加総量は 770g と同じとしたところ、フラックス投入後の溶銑銅濃度は 0.20mass% で同じであった。また、い

ずれの条件でも、フラックス投入中に脱銅が起こり、フラックス投入が終了すると脱銅は起こらなくなることが分かる。

本実験時の溶解炉内の観察では、インペラ回転中にスラグは溶銑浴面上には存在せず、溶銑内に巻き込まれていた。今回の実験条件（インペラ寸法、回転数、浴深さ）における攪拌動力密度は  $361\text{W/t}$  と算出される<sup>20)</sup>。この攪拌動力は、菊池ら<sup>21)</sup>の報告した4トン規模溶銑での機械攪拌脱硫実験において、脱硫剤の巻き込みが観察されて脱硫速度が急激に増加した攪拌動力密度である約  $200\text{W/t}$  よりも大きい。

また、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、および脱銅生成物の  $\text{Cu}_2\text{S}$  の融点は、それぞれ  $1460\text{K}$ 、 $1448\text{K}$ 、 $1398\text{K}$  であり<sup>22)</sup>、いずれも本研究で最も低い実験温度の  $1507\text{K}$  よりも低い。また本実験のフラックスの初期配合組成に相当するモル比で  $40\text{Na}_2\text{S}-60\text{FeS}$  の2元系スラグの液相線温度は  $973\text{K}$  である<sup>22)</sup>。さらに、今回実施したいずれの実験においても、フラックス量の大小によらず、実験後に溶銑浴面上に浮上したスラグは目視では均一熔融状態であった。

以上より、本実験では生成するスラグの融点が低く、フラックス投入と同時に速やかにスラグが形成されて溶銑内に巻き込まれるため、脱銅反応の進行は速やかであり、Figure 5.2 のようにフラックス投入中に脱銅が起こり、フラックス投入が終了すると脱銅は起こらなくなったといえる。すなわち、今回の実験におけるフラックス投入速度の範囲では、フラックス投入後には反応が完了して系が平衡に近い状態にあることが示唆される。

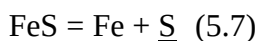
小型抵抗炉（溶銑  $4\text{kg}$ ）で  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{FeS}$  フラックスを一括添加し、攪拌を加えずに1時間にわたり溶銑成分の変化を調査した実験も別途行ったが、目視でフラックスの熔融が確認できた以降は溶銑成分は一定であった。

Figure 5.3 に、異なる溶銑温度における実験中の銅濃度の変化を示す。各温度の実験における開始時の溶銑中銅濃度の値は異なっているが、 $1519\text{K}$  および  $1579\text{K}$  の銅濃度の低下量は  $1677\text{K}$  のそれよりも大きい。これは銅の硫化反応が2節で述べたように低温ほど有利なことを反映しているといえる。

Figure 5.3 において、溶銑中銅濃度は 1519K では 0.30mass%から 0.18mass%に、1579K では 0.31mass%から 0.20mass%に、それぞれ低下した。鋼材を鉄スクラップとして再利用する過程で銅が混入し、鋼材中の銅濃度が上昇するとされるが、一例として、形鋼では銅濃度が現状の 0.2mass%程度から、許容上限の 0.3mass%程度まで上昇するとの予想がある<sup>3)</sup>。本実験の結果は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeS フラックスによってこのような銅濃度の上昇分を除去する脱銅が行えることを示しており、実用的な脱銅処理の可能性を与えるものである。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeS フラックスの投入に伴い、溶銑中の硫黄濃度が上昇する。Figure 5.4 に、Figure 5.3 に示したのと同じ実験での溶銑中の硫黄濃度の変化を示す。いずれの温度においても、フラックスの投入に伴い溶銑中の硫黄濃度が上昇し、フラックス投入後は一定となった。溶銑温度の高いほど、フラックス投入後の硫黄濃度は高くなった。

硫化物スラグ中の FeS と溶銑中の硫黄の反応は下記のように表せる<sup>16)</sup>。



$$\Delta G^0 = -9665 + 24.06T \quad (\text{J/mol}) \quad (5.8)$$

上式によれば、溶銑中の硫黄濃度は温度の上昇とともに高くなることが予想されるが、Figure 5.4 に見られた温度依存性はそのような熱力学的な予想と矛盾しない。溶銑中の硫黄濃度についても、フラックス投入中に速やかに変化し、フラックス投入終了後に一定となったことは、本実験系のスラグの反応が極めて早く、実験後は平衡に近い状態であることを示唆するものである。

本研究のスラグの代表的な XRD 結果を Figure 5.5 に示す。非晶相の存在を示すブロードなピークの上に、Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> に由来する幾つかのピークが認められる<sup>23)</sup>。Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> は Na<sub>2</sub>S と FeS の化学量論化合物ではないが、少なくとも本実験において Na-Fe-S を主要成分とする融体が形成され、スラグ試料を急冷した際に Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> が

晶出したと考えられる。XRD 結果には  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のピークもわずかに認められた。

他の試料でも概ね同様の回折図形が得られた。Cu 化合物の回折ピークは、スラグ中の Cu 濃度（本試料では 2.28mass%）が低いこともあり、いずれの試料でも確認されなかった。

## 5. 5 考察

本研究のスラグ系は均一融体を形成すると考えられる。このため、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ などの陽イオンと  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{O}^{2-}$ などの陰イオンからスラグが形成されていると考えることができるが、スラグ中の構成成分について便宜上、(5.1)式に表したような分子種を基に取り扱った。

Figure 5.6 に  $L_{\text{Cu}}$  と実験後の溶銑中硫黄濃度 $[\text{S}]_f$  (mass%) の関係を示す。図中のデータは、図中に表した溶銑成分の濃度範囲で得られたものである。 $L_{\text{Cu}}$  は $[\text{S}]_f$ の高いほど増加した。(5.4)式に示すように、銅の硫化反応において、溶銑中の硫黄濃度の高いほど、溶銑中の銅濃度は低くなり、銅分配比は高くなると予想される。本図の結果は、本研究の硫化物スラグと溶銑中の銅との反応が平衡関係から予測されるものと矛盾しないことを示している。

Figure 5.7 に  $L_{\text{Cu}}$  と実験後の溶銑中銅濃度 $[\text{Cu}]_f$  (mass%) の関係を示す。データ比較に及ぼす他の実験条件の影響を避けるために、図中のデータは溶銑組成が類似の実験から選んでいる。 $[\text{Cu}]_f$ が高いほど、分配比は小さくなった。溶銑中銅濃度自体が銅除去反応に及ぼす影響は、溶銑組成とスラグ中銅濃度によって説明される。すなわち、過去の文献で溶銑中の銅濃度が高いほど、溶銑中の銅の活量係数が低下することが示されている<sup>15)</sup>。また王らは、スラグ中( $\text{CuS}_{0.5}$ )濃度が高いとスラグ中の FeS の活量が低下し、そのためにメタル側の硫黄活量が低下すると報告している<sup>16)</sup>。したがって、溶銑中銅濃度の高い条件での脱銅反応は、溶銑中の銅と硫黄の活量の低下により、銅分配比が低くなると考えられる。Figure 5.7 の結果はこのような傾向

と定性的に合致している。

Figure 5.8 に  $L_{Cu}$  と実験後の溶銑中炭素濃度  $[C]_f$  (mass%) の関係を示す。図中のデータは、図中に表した溶銑成分の濃度範囲で得られたものである。 $[C]_f$  の低い実験はフラックス量 1540g で行われたものである。 $L_{Cu}$  は  $[C]_f$  の増加に伴いなだらかに増加した。溶銑中の炭素は溶銑中の銅の活量を高めるため、 $[C]_f$  の上昇が脱銅反応の促進に寄与したことを反映している。Hui らは 1853K において  $[Na_2S-FeS]$  スラグによる溶銑および溶鉄からの脱銅を調査し、溶銑の場合に高い脱銅率を得ている<sup>24)</sup>。松尾らは硫酸塩を用いた脱銅実験において、溶銑中炭素濃度の高いほど脱銅が促進されることを報告している<sup>25)</sup>。したがって、本研究を含めて硫化脱銅反応に関して、一般に炭素濃度を高くすることが脱銅の促進には有利といえる。

本実験では、先述のようにフラックス投入に 10 分を要した後には溶銑成分は一定値となっていたので、今回は各条件の最終サンプリング時点でメタル・スラグがほぼ平衡に達していたと仮定して、以下の考察を行う。

溶銑中炭素濃度が銅分配比に及ぼす影響を、成分の平衡関係を表す(5.3)式をもとに検討する。温度と溶銑中硫黄濃度が一定で、本研究のスラグ組成の範囲において  $X_{CuS_{0.5}}$  がほぼスラグ中  $(CuS_{0.5})$  濃度に比例し、またスラグ中  $CuS_{0.5}$  の活量係数  $\gamma_{CuS_{0.5}}$  は一定とするならば、(5.3)式は溶銑中炭素濃度の関数として次のように書き下すことができる。

$$\log L_{Cu} = \log f_{Cu} + \frac{1}{2} \log f_s + A = \left( e_{Cu}^C + \frac{1}{2} e_s^C \right) [\%C] + A' \quad (5.9)$$

ここで  $e_{Cu}^C$  および  $e_s^C$  はそれぞれ銅および硫黄に関する炭素の相互作用助係数であり、 $A$  および  $A'$  は定数である。 $e_{Cu}^C$  および  $e_s^C$  は 1573K においてそれぞれ 0.077 および 0.129 と見積もられるので<sup>26)</sup>、(5.9)式中の  $[\%C]$  の乗数は 0.141 となる。

Figure 5.9 に、Figure 5.8 に示したデータについて  $L_{Cu}$  の対数と実験後の溶鉄中炭素濃度  $[C]_f$  (mass%) の関係として再掲した。上記で見積もられた  $[\%C]$  の乗数 0.141 に相当する勾配を Figure 5.9 中に示したが、炭素濃度が 3.5mass% から 4.3mass% の範囲の実験データの傾きと近い。したがって、本実験における溶鉄中炭素の影響は熱力学的な予想と合致しているといえる。

上記で示した、本研究における銅の分配比に及ぼす各種溶鉄成分の影響のうちでは硫黄濃度の影響が大きいと考えられる。そこで、(5.3)式を下式のように書き下した形で、銅分配比への硫黄濃度の影響を考慮することとする。

$$\frac{X_{CuS_{0.5}}}{[\%Cu][\%S]^{1/2}} = \frac{f_{Cu} f_s^{1/2} K_1}{\gamma_{CuS_{0.5}}} \quad (5.10)$$

本研究で  $X_{CuS_{0.5}}$  を決定することは困難であるが、本研究の組成範囲において  $X_{CuS_{0.5}}$  がほぼスラグ中 ( $CuS_{0.5}$ ) の質量濃度に比例するとするならば、上式の左辺は  $\frac{(\%CuS_{0.5})}{[\%Cu][\%S]^{1/2}}$  (以後  $K'$  と表記する) に比例することになる。上式の右辺には温度の影響が最も大きいと考えられるので、 $K'$  と温度の関係を Figure 5.10 に示した。

図中には本研究で得られた全ての結果を示した。図に見られるように、溶鉄成分の違いなどに起因するばらつきはあるものの、 $K'$  は低温ほど大きくなる傾向にある。この傾向は、Figure 5.3 に示したように低温ほど溶鉄中銅濃度の低下量が多いことにも対応している。

ここで、これまで報告されている熱力学諸量をもとに、 $Na_2S$ - $FeS$ - $Cu_2S$  系スラグの  $K'$  を算出し、本実験結果と比較する。(5.10)式の右辺の  $f_{Cu}$  および  $f_s$  は、溶鉄中の銅および硫黄に及ぼす炭素および硫黄の相互作用助係数を利用して求めた<sup>26)</sup>。相互作用助係数は正則溶体近似により各温度の値に換算した。炭素濃度は温度ごとの飽和炭素濃度を用い、硫黄濃度はスラグ中  $FeS$  と平衡する溶鉄中の値とした。 $K_1$  は

(5.2)式から温度依存の関数で与えられる。したがって、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  が決まれば  $\text{Na}_2\text{S-FeS-Cu}_2\text{S}$  系スラグの  $K'$  を算出することができる。王らは  $\text{Na}_2\text{S-FeS-Cu}_2\text{S}$  系スラグでの  $X_{\text{NaS}_{0.5}}$  と  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  の関係を 1673K において報告している<sup>16)</sup>。その結果から、本研究の出発配合組成に近い  $X_{\text{Na}_2\text{S}}=0.4$  における  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  として 0.82 が得られる。Figure 5.10 に、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}=0.82$  における  $\text{Na}_2\text{S-FeS}$  系スラグの  $K'$  の計算値を実線で示す。ここでは  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  の温度変化は考慮せずに一定とした。本実験の  $K'$  は  $\text{Na}_2\text{S-FeS}$  系スラグの計算値よりも低い。

本実験の  $K'$  と  $\text{Na}_2\text{S-FeS}$  系スラグの計算  $K'$  の差の要因の一つとして、計算では炭素飽和濃度を使用したことが挙げられるが、それだけでは両者の差は説明できない。したがって、上記の  $K'$  の差異はスラグ側にも求める必要がある。比較のために、仮に  $\text{Na}_2\text{S-FeS}$  系スラグにおいて  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  を変化させて求めた  $K'$  を計算線を図中に破線で示す。本実験の結果は  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}=1.0$  および 1.9 で得られた線の間に位置していることが分かる。本実験のスラグは、前述のように出発原料に由来して  $\text{Na}_2\text{S}$  だけでなく  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含む可能性がある。本実験結果で  $K'$  が小さく、 $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  が純粋  $\text{Na}_2\text{S-FeS}$  系スラグより大きい傾向にあることは、本実験のスラグ中において  $\text{CuS}_{0.5}$  が相対的に不安定な状態にあることが示唆される。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\text{FeS}$  を出発原料とした溶銑からの硫化脱銅において、フラックスを溶銑に投入したときの反応として、(5.5)式以外に、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が熱分解して  $\text{CO}_2$  を放出し、 $\text{Na}_2\text{O}$  を生成する反応が考えられる。



さらに、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は  $\text{Na}_2\text{S}$  と高温で均一融体を形成することが報告されており<sup>27)</sup>、分解せずにスラグ中に溶解することも考えられる。すなわち、本研究のスラグ系は

先行研究のような純粋な  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$  系スラグではなく、 $\text{Na}$  化合物としての  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含むようなスラグであると考えられる。

Table 5.3 に示した分析対象とした各スラグ中の成分 ( $\text{Na}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ ) の濃度の総和の残部は 9~17mass%であった。原料中の微量成分や実験器具類から混入すると考えられる  $\text{Si}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  の和は 5mass%以下であった。したがって、これら混入成分の総和を除いた上記の残部の大半は、スラグ中の酸素および炭素に相当すると考えられる。スラグ中には多くの成分が共存し、種々の酸化物や炭酸化物の分子種を想定し得るが、混入成分の全てを酸化物として換算したとしても、まだ余剰の酸素が存在するバランスとなる。実験時の炉内は  $\text{Ar}$  雰囲気を保っていることを考え合わせると、スラグ中の酸素や炭素が出発原料の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に由来し、余剰の酸素がスラグ中で  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のような分子種を構成する可能性が示唆される。Figure 5.5 に示したように、スラグの XRD 測定においては  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のピークもわずかに認められた。

上記で推定したスラグ中  $\text{CuS}_{0.5}$  の不安定さの原因も、このような本研究のスラグの出発原料に起因する成分の共存により、先行研究で報告されている純粋な  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$  系スラグとは異なるものであることが一因の可能性はある。上記を踏まえ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{FeS}$  フラックスにより形成されるスラグ中の  $\text{CuS}_{0.5}$  の不安定さについて以下に考察を進めた。

前述のように  $\text{FeS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$  の融点、および  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$  2 元系スラグの液相線温度はいずれも本実験の実験温度より十分に低いので、これらを主成分とするスラグは均一融体と考えられる。そこで、Figure 5.10 に見られるような本研究のスラグと純粋  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{FeS}$  系スラグの銅分配比の差を理解する手掛かりを得るために、光学塩基度の考え方を適用した解析を行った。

光学塩基度は、本来は広範な酸化物系のガラスやスラグについて、塩基性や酸性の大小を示すのに利用された<sup>28,29)</sup>。光学塩基度は酸化物融体中の酸素イオンの電荷供与能力を定量的に表すものであり、ガラスの種々の物理化学的性質と関連づけて

用いられてきた。Duffy は光学塩基度の尺度をフッ化物や硫化物に拡張した<sup>30)</sup>。すなわち、酸化物、フッ化物、硫化物の光学塩基度が、陰イオンの分極率をもとに相互に関連づけることができる。したがって、酸化物の光学塩基度 $\Lambda(\text{Oxide})$ から硫化物の光学塩基度 $\Lambda(\text{Sulfide})$ を推定できる。Figure 5.11 に両者の関係を示す。図中のデータは Duffy と中村らの報告から引用した<sup>30,31)</sup>。この図に示した酸化物と硫化物の光学塩基度は良好な相関にあり、硫化物の光学塩基度が未知な場合に、同じ陽イオンの酸化物の光学塩基度をもとに推定できると考えられる。

Figure 5.11 から、陽イオンが Na、Fe、Cu の場合の硫化物の光学塩基度を、酸化物のそれから推定した。Cu については、 $\Lambda_{\text{Cu}_2\text{O}}$  の値が報告されていないため、 $\Lambda_{\text{CuO}}$  をもとに $\Lambda_{\text{CuS}}$  を算出した。それぞれ  $\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}=1.38$ 、 $\Lambda_{\text{FeS}}=1.30$ 、 $\Lambda_{\text{CuS}}=1.28$  と見積もられ、 $\Lambda_{\text{CuS}}$  は $\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}$  や $\Lambda_{\text{FeS}}$  より小さい値となった。

$\text{Cu}_2\text{S}$  と  $\text{CuS}$  の光学塩基度の大小関係に関して、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  の大小をもとに類推する。中村らは、理論光学塩基度のパラメータとして陰イオンー陽イオン間の電子密度を考えた<sup>31)</sup>。具体的には、下式で示される Basicity moderating parameter  $\gamma$  を平均電子密度  $D$  の関数として表した。

$$\gamma = 1.34(D + 0.6) \quad (5.12)$$

$$D = \alpha \cdot \frac{Z}{r^3} \quad (5.13)$$

ここで $\alpha$ は陰イオン種による固有のパラメータ、 $Z$ は陽イオンの価数、 $r$ は陽イオンー陰イオン間距離である。

$\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  における銅と酸素の結合間隔は、それぞれ 1.84Å および 1.95Å と報告されている<sup>32)</sup>。これらの値を用いると、陰イオンが酸素であり $\alpha$ が一定とするならば、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  の平均電子密度は、Cu の価数も考慮するとそれぞれ  $0.16\alpha$ 、 $0.27\alpha$  と見積もられる。すなわち、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の方が平均電子密度が小さくなり、Basicity moderating parameter  $\gamma$  は大きくなる。 $\gamma$  の大きい方が光学塩基度は小さくなることを表すので、 $\Lambda_{\text{Cu}_2\text{O}}$  は $\Lambda_{\text{CuO}}$  より小さいと推測される。FeO と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  についても、価

数の小さい FeO の方が光学塩基度の小さいことが報告されている<sup>31)</sup>。Cu<sub>2</sub>S と CuS における銅と酸素の結合間隔については、銅と硫黄との化合物系が複雑であることから信頼に足るデータが報告されていないが、上述の議論を踏まえると、Cu<sub>2</sub>S と CuS の光学塩基度についても  $\Lambda_{\text{Cu}_2\text{S}} < \Lambda_{\text{CuS}}$  であることが推測される。

以上を勘案すると、本研究の融体中の Cu<sub>2</sub>S は Na<sub>2</sub>S や FeS に対してさらに塩基性が低いと考えられる。このため、脱銅促進のためにスラグ中の銅の硫化物の活量係数を小さくするには、Cu より Fe、Fe より Na というように、マトリクス融体の塩基度を高くした方が有利と考えられる。

さらに、前述のように Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が融体中に存在する場合の影響を考える。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の光学塩基度は報告されていないが、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の構成成分である Na<sub>2</sub>O ( $\Lambda_{\text{Na}_2\text{O}}$ , 1.15) および CO<sub>2</sub> ( $\Lambda_{\text{CO}_2}$ , 0.4) は示されている<sup>31)</sup>。これら構成成分の値は、いずれも上記に見積もった  $\Lambda_{\text{Na}_2\text{S}}$ 、 $\Lambda_{\text{FeS}}$ 、 $\Lambda_{\text{CuS}}$  の値より小さいので、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の光学塩基度もこれらより小さいものと推定できる。これらの分子種の光学塩基度を Figure 5.12 に示す。横川も Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 含有スラグの塩基度と酸素ポテンシャルの関係をもとに、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が Na<sub>2</sub>O より穏やかな塩基性の化合物であると述べている<sup>33)</sup>。

したがって、本研究の融体中に Na<sub>2</sub>O や Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が存在すると融体の塩基度を低下させ、ひいては融体中での Cu<sub>2</sub>S の安定性を低下させると考えられる。このため、本研究のように Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を出発原料とする融体では、スラグ中の  $\gamma_{\text{CuS}_{0.5}}$  の上昇を伴い、結果として  $L_{\text{Cu}}$  が低位になると考えられる。

なお、緒言に引用したようなアルカリ硫化物を含むフラックスの方がアルカリ土類硫化物を含むフラックスより脱銅に有効であった既往の結果<sup>17)</sup>に関しても、アルカリ元素の方が酸化物の光学塩基度が高く<sup>31)</sup>、その硫化物の塩基度も高いと推測されるので、ここでの考察にしたがえば定性的に説明可能である。

本実験と従来報告における硫化脱銅スラグの  $K'$  を比較した。Figure 5.13 に、各種スラグの  $\ln K'$  を温度の逆数に対して示す。いずれの結果においても、温度が低

下するのに伴い  $\ln K'$  は増大しており、硫黄の硫化反応が発熱反応であることを反映している。本実験結果は、今井ら<sup>15)</sup> が  $(\text{NaS}_{0.5})=79.9\sim 88.5\text{mass}\%$ 、 $(\%\text{FeS})=10.7\sim 19.4\text{mass}\%$ 、 $(\%\text{CuS}_{0.5})=0.55\sim 0.76\text{mass}\%$ の組成のスラグを用いた溶銑との平衡実験で得た  $\ln K'$  よりも低位であった。これは、今井らのスラグが本実験のスラグより高  $\text{Na}_2\text{S}$  組成であり、塩基性が高いと考えられることを勘案すると妥当である。図中には、松尾ら<sup>25)</sup> が  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を出発原料としたフラックスを用いて種々の温度で溶銑の脱銅挙動の経時変化を調査したるつば実験の結果を示す。彼らの結果のうち、長時間側で溶銑中銅濃度が一定になった時点の値を図中に示した。これらの  $\ln K'$  は本研究および今井らよりも低位であった。

なお、Figure 5.13 に示した各種スラグの  $\ln K'$  と温度の逆数の関係から、下式の反応に相当する標準エンタルピー変化を評価することができる<sup>15)</sup>。すなわち、各データ群に対して引ける回帰線の勾配から、van't Hoff の式に基づき、標準エンタルピー変化  $\Delta H^\circ$  を見積ることができる。図中には回帰線の相関係数を併せて示した。



本実験結果についても、フラックス投入後には系が平衡に近い状態にあると考え、 $\Delta H^\circ$  を評価した。本実験のデータ群の相関係数は 0.65 と高くないが、 $\Delta H^\circ$  は  $-98 \text{ kJ mol}^{-1}$  と見積もられた。この値は、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$  系スラグについて今井ら<sup>15)</sup> が報告した  $-104 \text{ kJ mol}^{-1}$  に近く、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  フラックスでの脱銅について松尾<sup>25)</sup> が報告した  $-227 \text{ kJ mol}^{-1}$  とは大きく異なっていた。この結果は、本研究のスラグ系において  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の存在が示唆されるものの、 $\text{Na-Fe-S}$  系融体に近い脱銅挙動を示すことを反映するものといえる。

## 6. 結言

ナトリウム源として炭酸ナトリウムを使用した  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスによる溶銑段階での硫化脱銅法について、工業化に資する知見を獲得することを目的として実験室規模での脱銅実験を行い、以下の結果を得た。

- 溶銑 10kg に対してフラックスの投入速度が  $37.5\text{g min}^{-1}$  から  $154\text{g min}^{-1}$  の条件で、脱銅反応はフラックス投入中に速やかに進行し、フラックス投入が終了すると反応は停止した。
- 溶銑中銅濃度は、銅の硫化反応が発熱反応であることを反映し、1677K よりも温度の低い 1519K および 1579K において低くなった。溶銑中銅濃度は 1519K では 0.30mass% から 0.19mass% に、1579K では 0.31mass% から 0.20mass% にそれぞれ低下し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスによる実用的な脱銅処理の可能性が確認された。
- $1573\pm 15\text{K}$  において、実験終了後の溶銑中炭素濃度が 3.50 から 4.30mass% に上昇すると、スラグ／溶銑間の銅分配比は 11.2 から 13.9 に上昇した。また実験終了後の溶銑中銅濃度が低いほど、溶銑中硫黄濃度が高いほど、銅分配比は大きくなった。
- 本実験における見かけの平衡分配比  $K'$  ( $= \frac{(\% \text{CuS}_{0.5})}{[\% \text{Cu}][\% \text{S}]^{1/2}}$ ) の値は、 $\text{Na}_2\text{S}\text{--FeS}\text{--Cu}_2\text{S}$  系スラグの熱力学諸量から計算される値より小さかった。この差は、出発原料として  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を使用したことによるスラグ中の  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の存在に起因すると考えられた。これらの分子種がスラグの脱銅能に及ぼす影響を光学塩基度の観点から考察した。

本研究は NEDO「エネルギー使用合理化技術戦略的開発／エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発／難利用鉄系スクラップの利用拡大のための先導的研究」に係る委託業務の成果である。

## 参考文献

- 1) The Japan Ferrous Raw Materials Association: Iron and Steel Scrap: Domestic Supply and Demand (2010).
- 2) T. Kajitani, M. Wakoh, N. Tokumitsu, S. Ogibayashi and S. Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagane*, 81 (1995) , 185.
- 3) I. Daigo, D. Fujimaki, Y. Matsuno and Y. Adachi: *Tetsu-to-Hagane*, 91 (2005) , 171.
- 4) 林誠一：重要性増す鉄スクラップ，日鉄技術情報センター，東京，(2005)， 114.
- 5) The Japan Iron and Steel Federation: *Tekkokaiho*, (1995) No.1659.
- 6) A. Toi, J. Sato and T. Kanero: *Tetsu-to-Hagane*, 83 (1997) , 850.
- 7) M. Iwase and K. Tokinori: *Steel Research*, 62 (1991) , 235.
- 8) A. Hartman, L. ODEN and D. Davis: *Iron Steelmak.*, 21(1994), 59.
- 9) S. Uchida, I. Takemura, M. Tokuda and K. Osseo-Asare: *ISIJ Int.*, 36 (1996), 522.
- 10) T. Matsuo: *Tetsu-to-Hagane*, 75 (1989) , 82.
- 11) Y. Hiraga, J. Hirama, T. Okimura and Y. Nakajima: “Fundamental Studies on Separation of Residual Elements from Steel Scraps – Interim Report,” *ISIJ*, (1993) vol-2, 17.
- 12) K. Ono, E. Ichise, R. O. Suzuki and T. Hidani: *Steel Research*, 66 (1995) , 372.
- 13) M. Sasabe and T. Sugiura: Project Report of Research Institute of C.I.T, (2008), 16.
- 14) F. C. Langenberg, R. W. Lindsay and D. P. Robertson: *Blast Furnace and Steel Plant*, 43(1955), 1142.
- 15) T. Imai and N. Sano: *Trans. ISIJ*, 28 (1988) , 999.
- 16) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *ISIJ Int.*, 31 (1991) , 1300.
- 17) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: *ISIJ Int.*, 31 (1991) , 1309.
- 18) X. Liu and J. H. E. Jeffes: 5th Int. Iron and Steel Congress – Process Technology Proc., Washington, DC, 6 (1986), 759.
- 19) X. Chen, K. Nakashima and K. Mori: *CAMP-ISIJ*, 9 (1996), 684.

- 20) 大島榮次：化学工学便覧改訂 5 版，化学工学協会，東京，(1988)，896.
- 21) N. Kikuchi, S. Nabeshima, S. Takeuchi, T. Yamauchi, Y. Kitano and S. Ogura: *Tetsu-to-Hagane*, 90 (2004) , 322.
- 22) E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie: Phase Diagram for Ceramists 1969 Supplement, Amer. Ceram. Soc., Ohio, (1969), 526.
- 23) H. Boller and H. Blaha: *Monatshfte fur Chemie*, 114 (1983) , 145.
- 24) K. Hui, W. Jianjun, G. Shangxing, Z. Li and L. Jie: *High Temp. Mater. Process.*, 28(2009), 67.
- 25) T. Matsuo: Fundamental Studies on Separation of Residual Elements from Steel Scraps – Interim Report, ISIJ, (1993) vol-1, 19.
- 26) Thermodynamic Data for Steelmaking, edited by M. Hino and K. Itoh, Tohoku University Press, Sendai, (2010).
- 27) R.S. Roth, T. Negas and L.P. Cook: Phase Diagrams for Ceramist V, Amer. Ceram. Soc., Ohio, (1983), 296.
- 28) J. A. Duffy and M. D. Ingram: *J. Am. Chem. Soc.*, 93(1992), 6448.
- 29) J. A. Duffy: *J. Non-cryst. Solids*, 109(1989), 35.
- 30) J. A. Duffy: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(1992), 2397.
- 31) T. Nakamura, Y. Ueda and J. M. Toguri: *J. Jpn. Inst. Metals*, 50(1986), 456.
- 32) 化学大辞典，共立出版，東京，3(1963)，925.
- 33) 横川敏雄：高温融体の化学，アグネ，東京，(1998)，22.

Table 5.1 Experimental condition.

|                    |                                                                                                        |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Furnace            | Induction furnace                                                                                      |
| Crucible           | Graphite<br>inner diameter 140 mm × height 200 mm                                                      |
| Metal              | 10 kg (bath depth 100mm)                                                                               |
| Temperature        | 1507-1677 K                                                                                            |
| Atmosphere         | Ar                                                                                                     |
| Stirring device    | Impeller, 4 blades<br>width 50 mm × height 30 mm                                                       |
| Stirring condition | Immersion depth* 60mm<br>Rotation rate 600rpm                                                          |
| Initial [Cu]       | 0.27 - 1.13 mass%<br>(mainly <0.4mass%)                                                                |
| Initial [S]        | 0.07 - 0.30 mass%<br>(mainly <0.15mass%)                                                               |
| Flux composition   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 250g + FeS 520g<br>or Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 500g + FeS 1040g |
| Flux feed rate     | 38.5, 77, 154 g min <sup>-1</sup><br>(mainly 77 g min <sup>-1</sup> )                                  |

\*) Distance between hot metal surface and bottom of impeller

Table 5.2 Compositional analysis of molten iron at the end of each run.

| Run<br>No. | $T$<br>(K) | Metal phase        |                    |                     | $L_{Cu}$ |
|------------|------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------|
|            |            | $[C]_f$<br>(mass%) | $[S]_f$<br>(mass%) | $[Cu]_f$<br>(mass%) |          |
| 1          | 1576       | 4.17               | 0.10               | 0.62                | 9.0      |
| 2          | 1571       | 4.42               | 0.19               | 0.41                | 8.9      |
| 3          | 1588       | 4.00               | 0.19               | 0.19                | 12.9     |
| 4          | 1571       | 4.37               | 0.17               | 0.17                | 13.5     |
| 5          | 1585       | 3.50               | 0.29               | 0.16                | 11.2     |
| 6          | 1582       | 3.78               | 0.21               | 0.20                | 12.1     |
| 7          | 1569       | 4.30               | 0.34               | 0.18                | 13.9     |
| 8          | 1582       | 4.54               | 0.31               | 0.21                | 13.2     |
| 9          | 1597       | 4.46               | 0.11               | 0.21                | 9.2      |
| 10         | 1579       | 4.38               | 0.22               | 0.20                | 11.4     |
| 11         | 1569       | 4.42               | 0.16               | 0.16                | 11.3     |
| 12         | 1576       | 4.40               | 0.51               | 0.16                | 15.5     |
| 13         | 1519       | 4.14               | 0.15               | 0.18                | 14.5     |
| 14         | 1659       | 4.45               | 0.27               | 0.20                | 10.8     |
| 15         | 1507       | 3.94               | 0.17               | 0.14                | 12.9     |
| 16         | 1658       | 4.20               | 0.40               | 0.21                | 10.0     |
| 17         | 1677       | 4.31               | 0.48               | 0.20                | 10.1     |
| 18         | 1670       | 4.40               | 0.25               | 0.20                | 12.0     |

Table 5.3 Compositional analysis of slag at the end of each run.

| Run No. | <i>T</i> (K) | (T.Fe) (mass%) | (T.S) (mass%) | (Na) (mass%) | (Cu) (mass%) | (Si) (mass%) | (Mn) (mass%) | (P) (mass%) | (Al) (mass%) | (Ca) (mass%) | (Mg) (mass%) |
|---------|--------------|----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 1       | 1576         | 24.0           | 30.0          | 22.4         | 5.56         | 0.66         | 0.85         | 0.040       | 0.21         | 0.66         | 0.11         |
| 2       | 1571         | 24.3           | 30.0          | 25.0         | 3.65         | 0.18         | 0.66         | 0.012       | 0.14         | 2.95         | 0.14         |
| 3       | 1588         | 27.0           | 32.2          | 25.5         | 2.46         | 0.42         | 0.79         | 0.024       | 0.20         | 0.30         | <0.1         |
| 4       | 1571         | 27.0           | 31.8          | 25.7         | 2.29         | 1.08         | 1.25         | 0.022       | 0.76         | 0.33         | 0.17         |
| 5       | 1585         | 25.6           | 32.2          | 20.4         | 1.79         | 0.74         | 0.95         | 0.050       | 0.23         | 0.74         | 0.12         |
| 6       | 1582         | 29.9           | 32.2          | 24.1         | 2.42         | 0.30         | 0.54         | 0.019       | 0.28         | <0.1         | <0.1         |
| 7       | 1569         | 30.0           | 32.1          | 23.3         | 2.50         | 1.53         | 0.33         | 0.011       | 0.05         | 1.29         | <0.1         |
| 8       | 1582         | 31.1           | 29.7          | 24.0         | 2.78         | 0.28         | 1.39         | 0.035       | 0.10         | 0.10         | <0.1         |
| 9       | 1597         | 29.0           | 29.7          | 23.0         | 1.93         | 0.58         | 1.11         | 0.036       | 0.19         | 0.23         | <0.1         |
| 10      | 1579         | 28.2           | 32.5          | 23.4         | 2.28         | 0.24         | 0.99         | 0.026       | 0.14         | 0.29         | <0.1         |
| 11      | 1569         | 27.7           | 33.1          | 25.6         | 1.80         | 0.29         | 1.18         | 0.036       | 0.10         | 0.24         | <0.1         |
| 12      | 1576         | 35.0           | 32.2          | 20.0         | 2.48         | 0.84         | 0.70         | 0.016       | 0.28         | 0.93         | 0.12         |
| 13      | 1519         | 26.9           | 31.2          | 26.7         | 2.61         | 0.59         | 0.82         | 0.030       | 0.51         | 0.18         | 0.25         |
| 14      | 1659         | 28.5           | 28.6          | 20.1         | 2.16         | 1.54         | 2.54         | 0.361       | 0.23         | <0.1         | <0.1         |
| 15      | 1507         | 25.6           | 32.5          | 20.9         | 1.81         | 0.81         | 1.04         | 0.050       | 0.26         | 0.81         | 0.14         |
| 16      | 1658         | 30.7           | 28.2          | 22.7         | 2.11         | 1.87         | 0.43         | 0.020       | 0.18         | 0.92         | <0.1         |
| 17      | 1677         | 35.2           | 30.8          | 21.2         | 2.01         | 0.58         | 0.55         | 0.038       | 0.11         | 0.38         | 0.14         |
| 18      | 1672         | 29.7           | 31.0          | 21.5         | 2.04         | 0.15         | 0.97         | 0.020       | 0.13         | 0.46         | 0.13         |

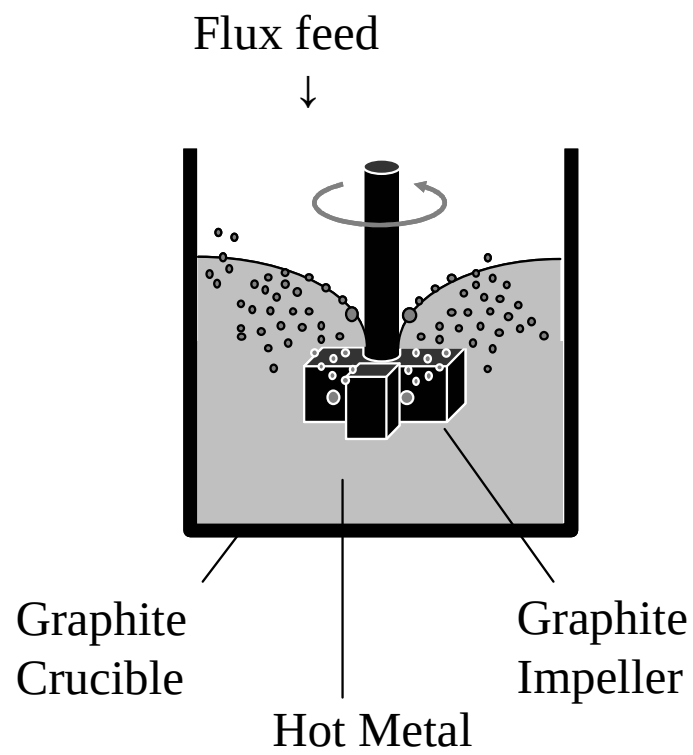


Figure 5.1 Experimental setup.

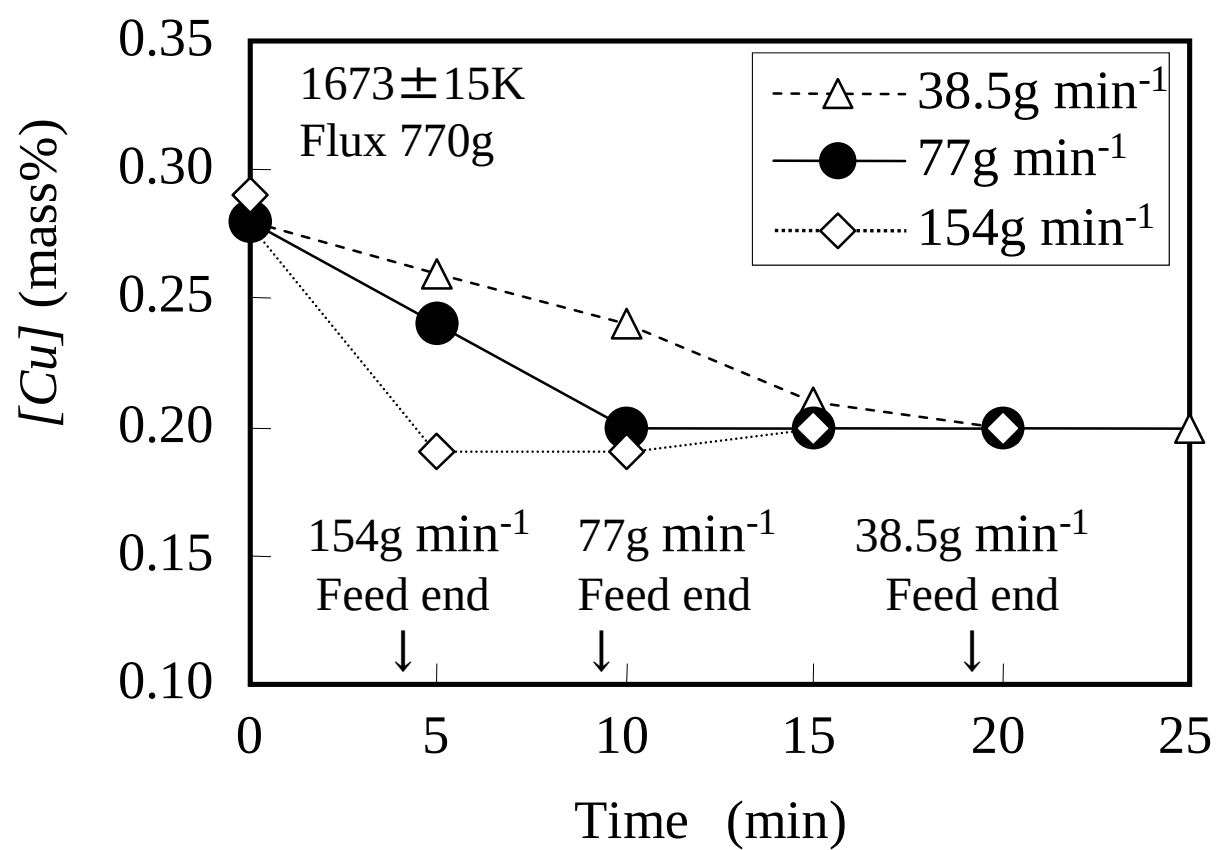


Figure 5.2 Change in [Cu] at various flux feed rates.

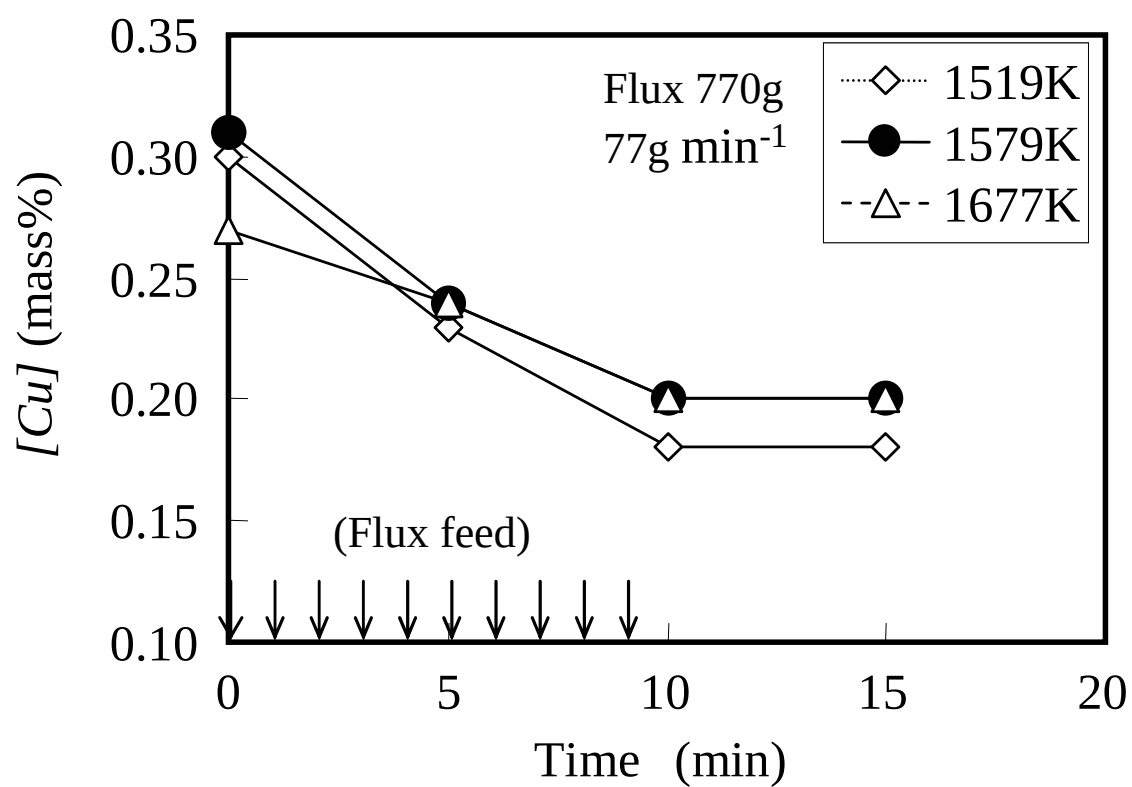


Figure 5.3 Change in  $[Cu]$  at various temperatures.

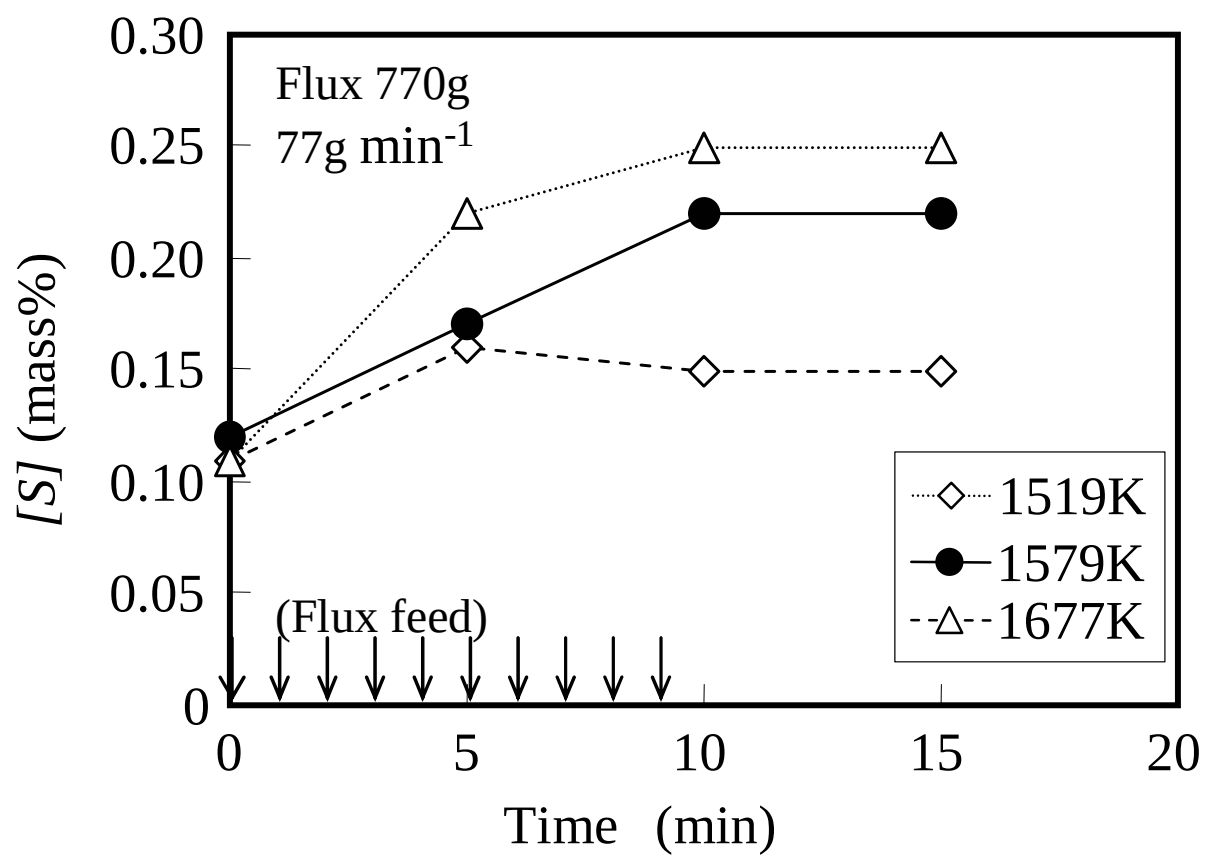


Figure 5.4 Change in [S] at various temperatures.

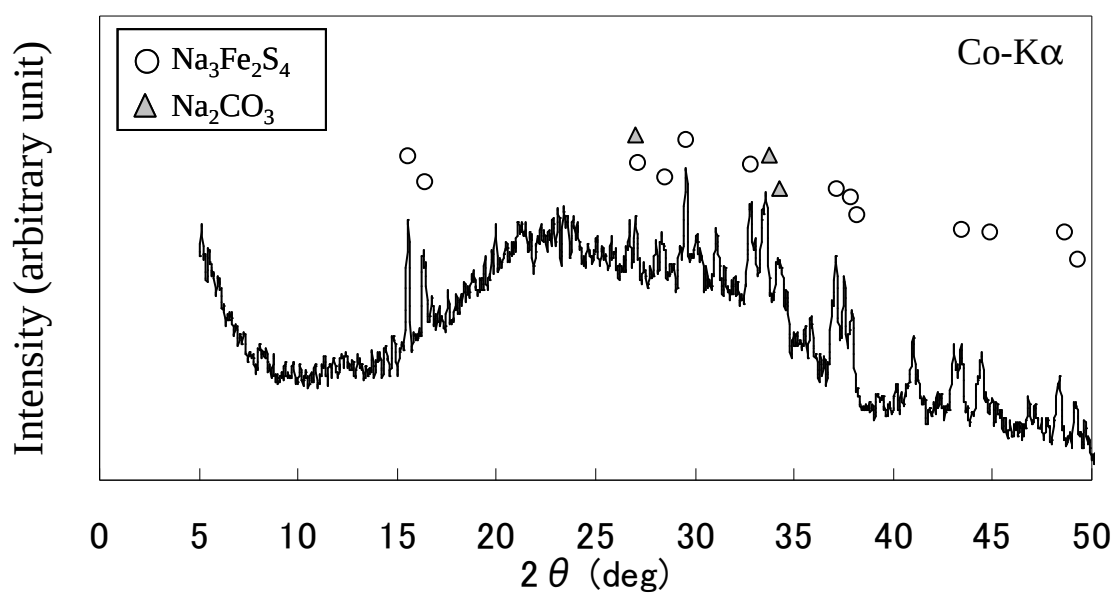


Figure 5.5 X-ray diffraction pattern of slag after experiment (Run 10).

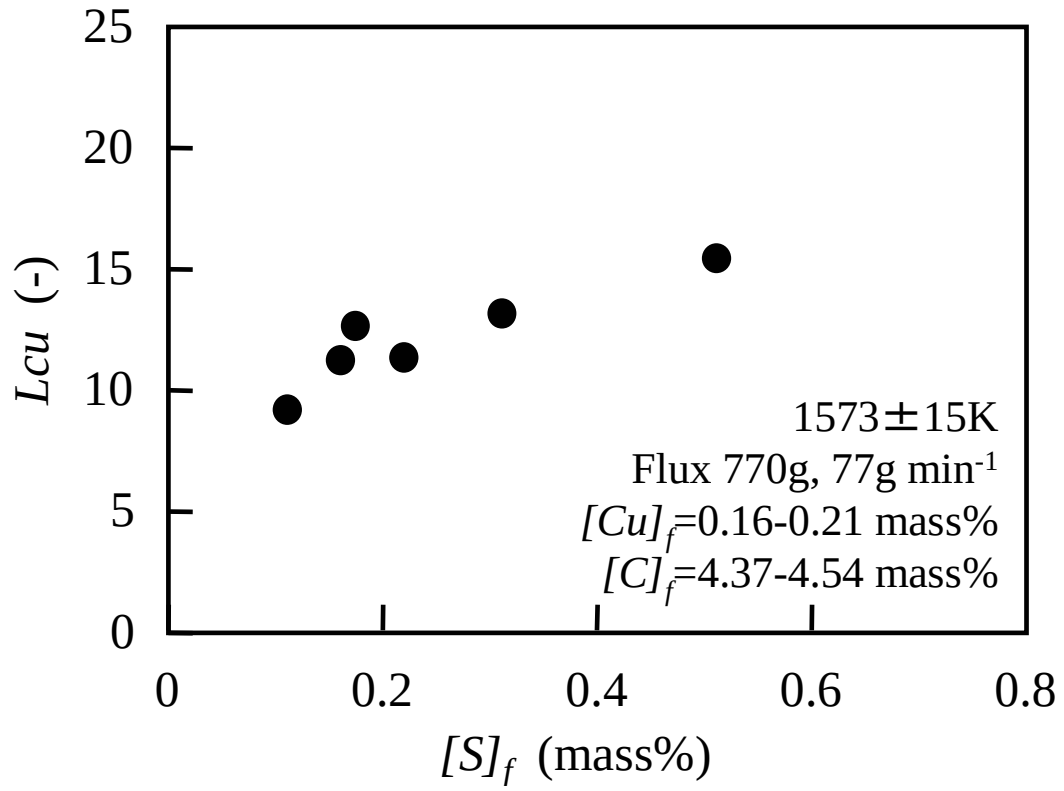


Figure 5.6 Relationship between Cu partition ratio and  $[S]$  after Cu removal.

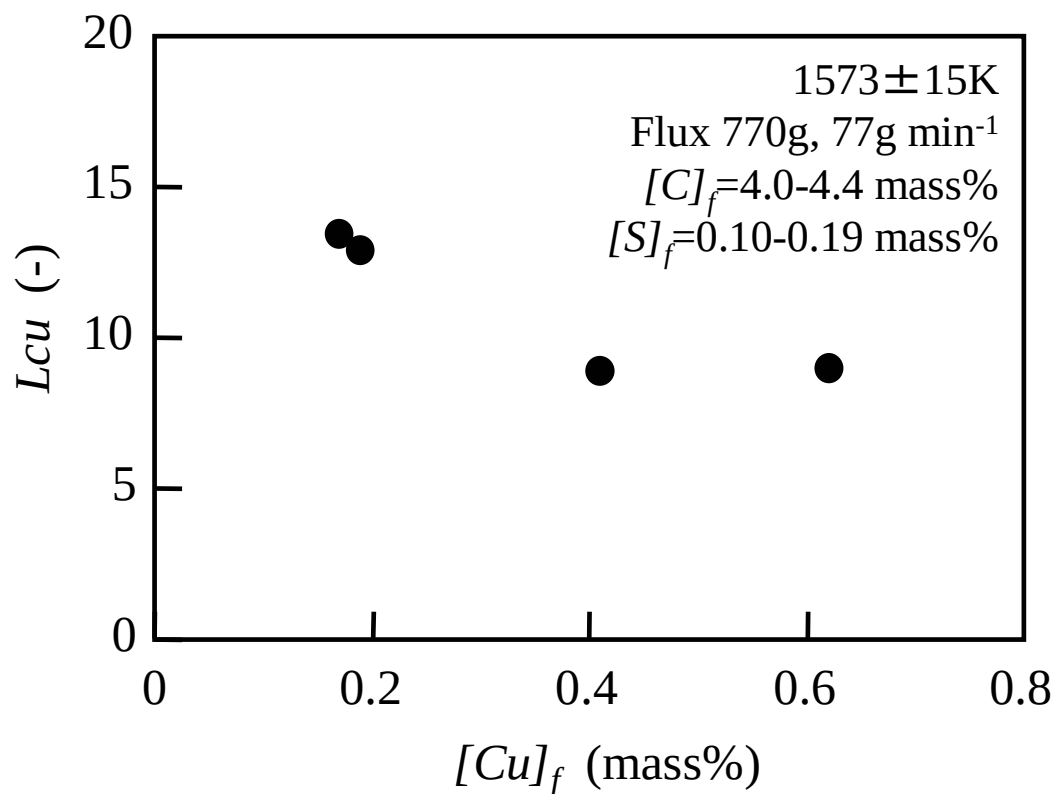


Figure 5.7 Relationship between Cu partition ratio and [Cu] after Cu removal.

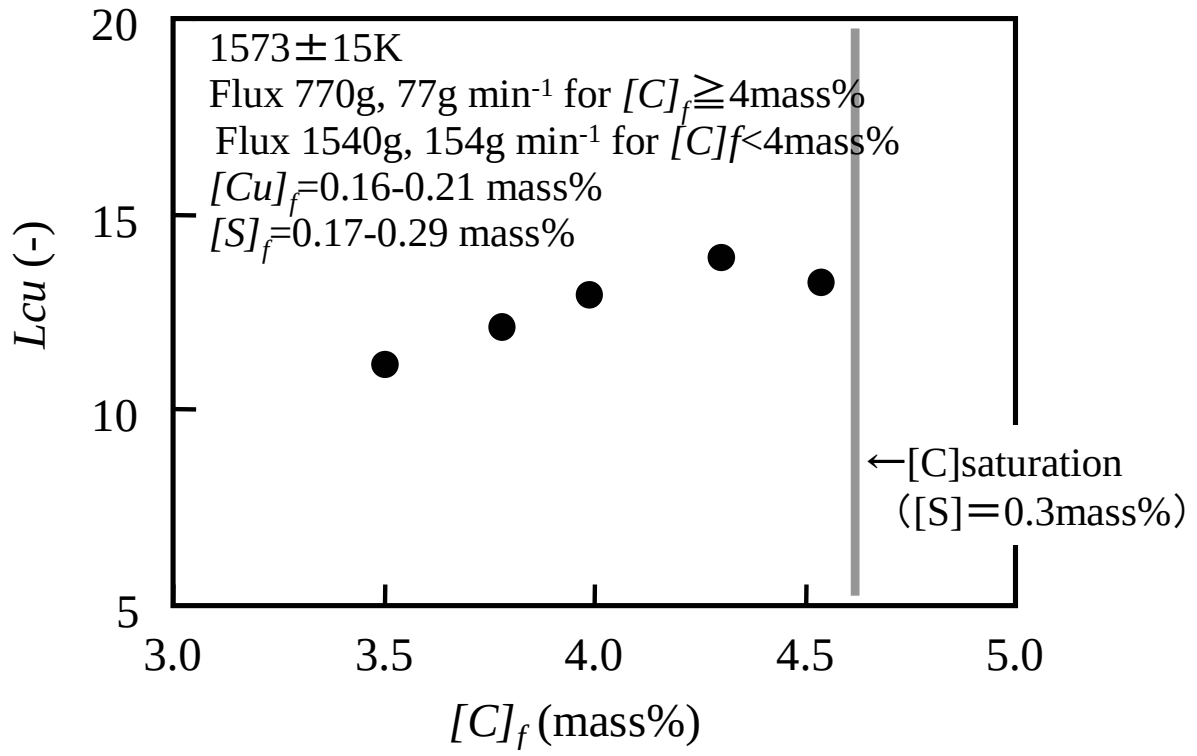


Figure 5.8 Relationship between Cu partition ratio and [C] after Cu removal.

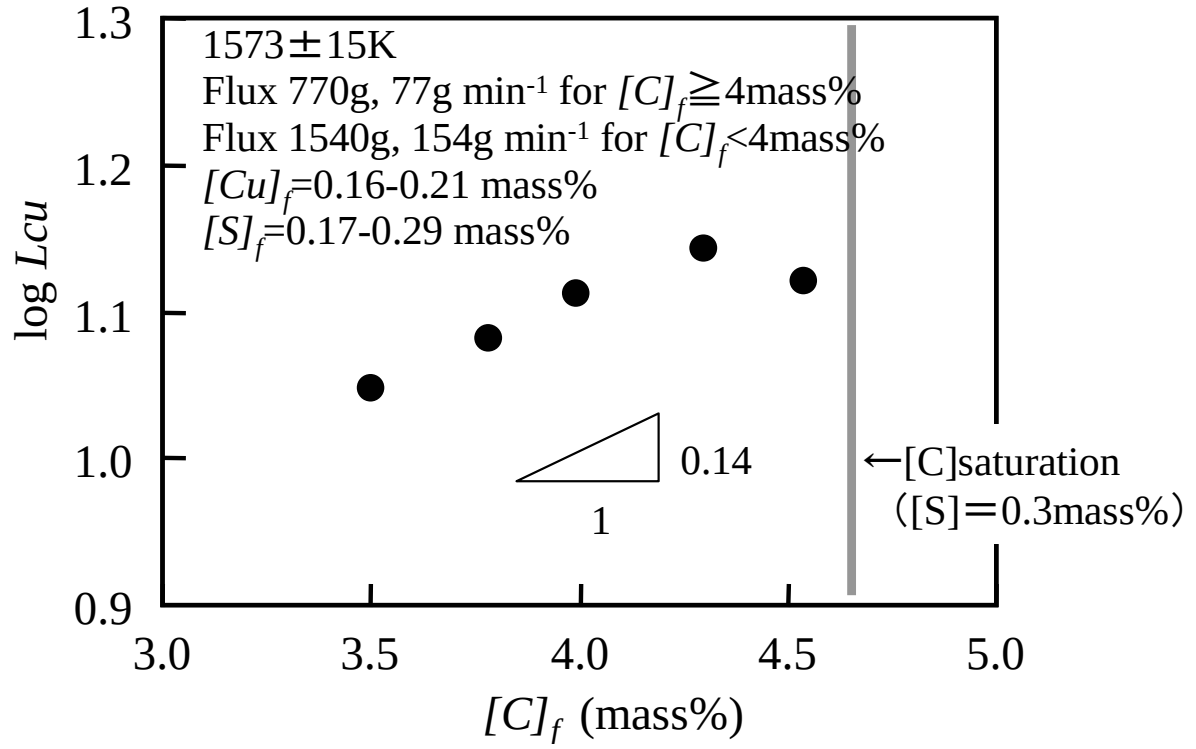


Figure 5.9 Relationship between logarithm of Cu partition ratio and  $[C]$  after Cu removal.

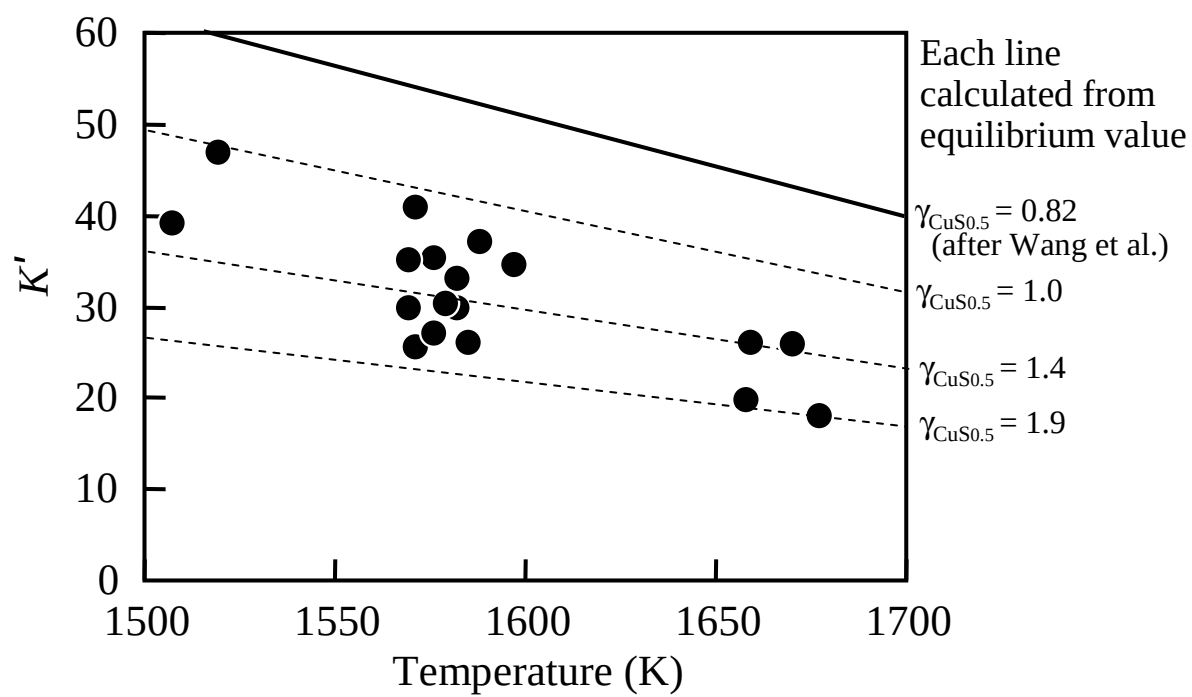


Figure 5.10 Temperature dependence of  $K'$ .

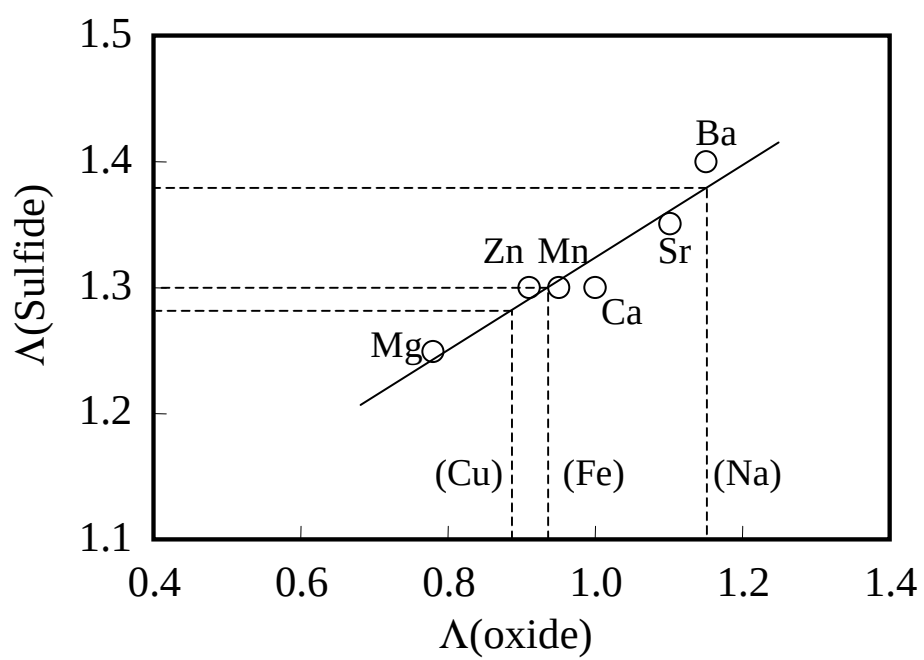


Figure 5.11 Relationship between  $\Delta(\text{oxide})$  and  $\Delta(\text{sulfide})$ .

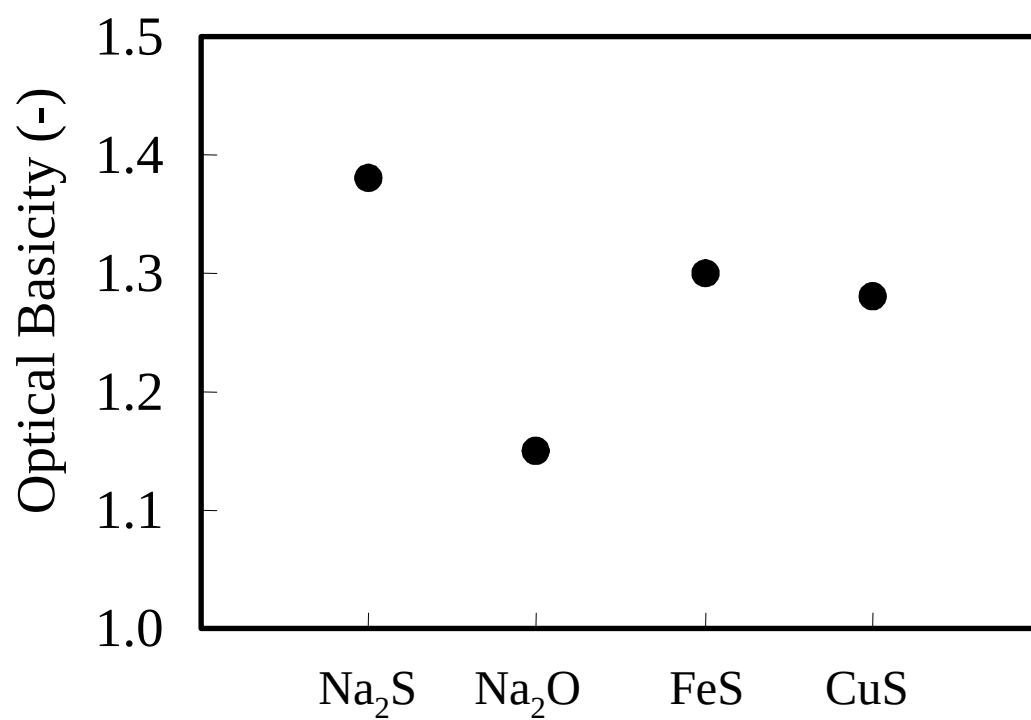


Figure 5.12 Optical basicity of various compounds.

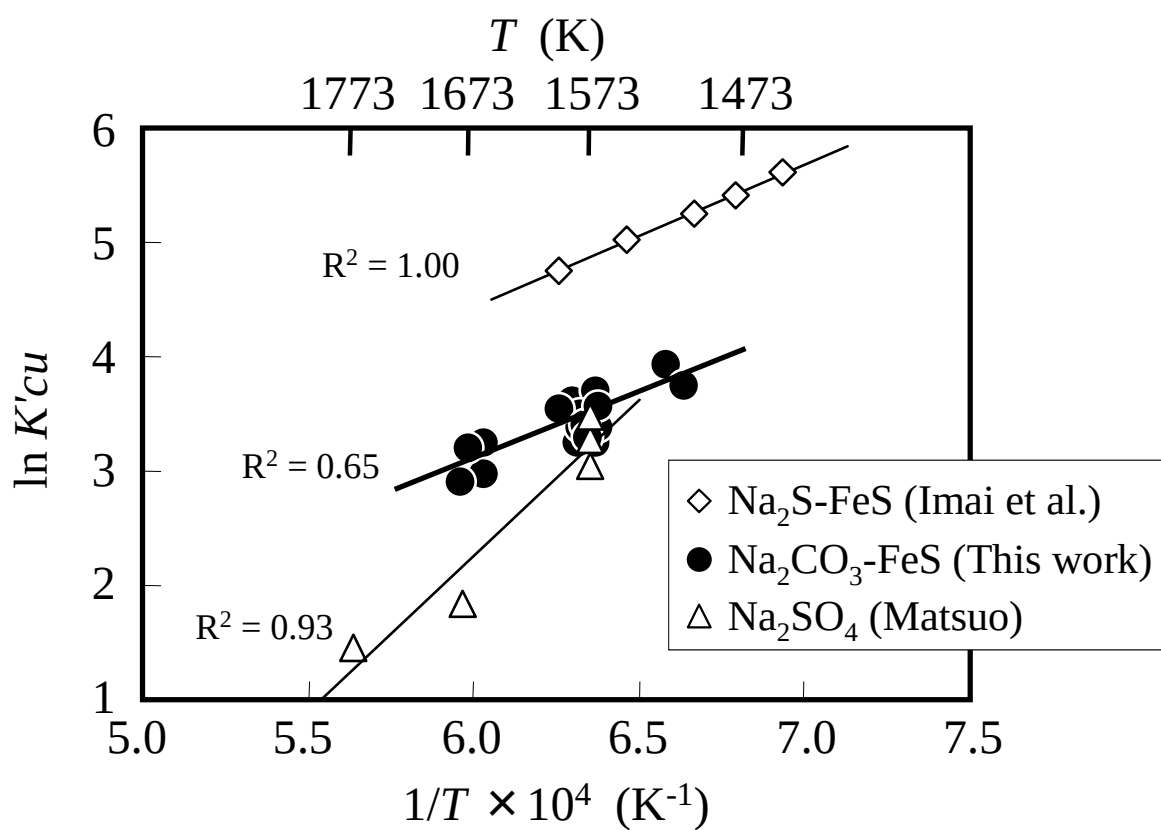


Figure 5.13 Relationship between reciprocal temperature and  $\ln K'$ .

## 6 章 本研究の実用化への展開

第2章から第5章の各章では、鉄鋼精錬操作で溶鉄から除去すべき珪素、リン、銅といった成分を、環境に配慮しながら大量かつ合理的に溶鉄から除去するための最適な処理方法に関して、熱化学的および反応速度論的な視点から基礎的な検討を行った。これらの精錬操作について、本研究で得られた知見に基づき、さらに工業的実用化を念頭に置いた実機もしくはパイロット規模での試験を行った。

### 6. 1 溶鉄脱リン

第2章では、脱リンスラグの基本系としての  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FexO}$  3元系スラグおよび  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FexO}$  4元系スラグの  $\text{FexO}$  活量の測定を行い、共通の複合酸化物を有する組成領域における  $\text{FexO}$  活量を比較して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む4元系において  $\text{FexO}$  活量が低いことを示した。また第3章では、固液共存の実機多成分系溶鉄脱リンスラグの  $\text{FexO}$  活量の測定を行い、 $\text{CaO}$  固相を共通に有する  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-FexO}$  4元系スラグにおける  $\text{FexO}$  活量と比較して、多成分を含む実機多成分系溶鉄脱リンスラグにおいて  $\text{FexO}$  活量が低いことを示した。

これらの結果を、 $\text{CaO}$  および  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  を共通の固相として有するスラグに関して Figure 6.1 に示す。なお多成分系脱リンスラグは X 線回折で  $\text{CaO}$  固相のピークが確認され、その他の  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  に相当するピークは不明瞭であったが、比較のために同様に図中に示した。これらの比較において、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FexO}$  3元系スラグに対して  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、およびその他の成分が増えると  $\text{FexO}$  活量が低位になることが分かる。すなわち、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FexO}$  を基本成分とするスラグ系において、成分が増えても  $\text{CaO}$  もしくは  $\text{CaO-SiO}_2$  複合酸化物以外の固相が出現しないならば、増えた成分は液相に液相に含まれることになって液相中の  $\text{FexO}$  の希釈を招くことになり、液相中の  $\text{FexO}$  濃度の低下に伴って  $\text{FexO}$  活量の低下が生じることによるものと

考えられた。

以上より、多成分系スラグで脱リン反応を進めるには、熱力学的には液相中の FexO の希釈を補って FexO 活量を高位にすることが望まれる。筆者らは、上記視点を具現化すべく、実機溶銑脱リン操業において以下の試験を行い、脱リン処理中のスラグ中の FexO 濃度を高位に維持し、CaF<sub>2</sub> 無しでも処理後の溶銑中リン濃度を低位にすることを可能にした<sup>1)</sup>。

Figure 6.2 に示すように、実機転炉にて溶銑脱リン処理中の酸素バランスにより FexO 濃度の計算を行った<sup>2)</sup>。インプット分として酸素ガス、副原料からの酸素を考慮した。アウトプット分としては溶銑中の成分変化を考慮した。成分変化のうち脱 C に関しては処理中の排ガス情報（排ガス流量、排ガス分析%CO、%CO<sub>2</sub>）から算出した。炉内 2 次燃焼量は排ガス情報と炉口での燃焼を考慮した。その他溶銑成分([Si], [Mn], [P])の酸化反応に消費される酸素量をアウトプットとして考慮した。酸素インプット量からアウトプット量を差し引いた値を FexO 量とし、計算されるスラグ量から FexO 濃度を 10 秒ピッチで計算し、モニタリングした。上記の計算ロジックを検証するために、処理中もしくは処理後スラグ中 FexO 濃度との比較を行った。処理中のスラグはサブランスに特殊な治具を取付けて採取した。Figure 6.3 に計算(%FexO)と実測(%FexO)の比較を示す。計算値と実測値は良い一致を示した。

さらに、データベースモデルを用いて脱リン後[P]濃度を低位にする吹錬中 FeO 濃度推移および吹錬パターンを決定する制御法を導入した<sup>3)</sup>。上記のように求められた吹錬中の FexO 濃度の時系列データは、吹錬中の各種操作量の時系列データとともにデータベースに格納された。

脱リン後[P]濃度を低位にするための吹錬制御は以下のように行った。Figure 6.4 に概念図を示す。吹錬実績のデータベースから、脱リン後[P]濃度の低かったチャージを抽出し、当該チャージとの類似度（溶銑条件や操業条件）を統計的手法で算出した。次にこの類似度を基に、特徴量抽出の手法で当該チャージにおいて脱リン後[P]濃度を低位にするための FexO 濃度推移の目標値を決定した。最後に、過去チャ

ージの FexO 濃度推移の実績値と当該チャージの FexO 濃度推移の目標値の類似度を計算し、得られた類似度に応じて過去チャージの送酸流量、ランス高さパターンの重み付けを行い、当該チャージの条件において脱リン後[P]濃度を低位にする目標 FexO 濃度推移を実現するためのガイダンスとして出力した。

上記アルゴリズムに基づくガイダンスシステムを作成し、実機転炉で  $\text{CaF}_2$  を添加しない条件で溶銑脱りん試験を行った。本システムで計算された吹錬中の FexO 濃度の推移の一例を Figure 6.5 に示す<sup>4)</sup>。送酸流量とランス高さパターンのガイダンスを適用したチャージでは、吹錬中のスラグ中計算 FexO 濃度が高位に推移することが認められた。Figure 6.6 に、ガイダンスを適用したチャージと適用しない従来チャージの脱リン後[P]を比較して示す。脱リン後[P]が平均で 0.0027%低下し、[P]濃度のばらつきも低減していたことから、本制御法によって安定した低リン化が図られることが確認された。

## 6. 2 溶銑脱珪

転炉工程での石灰量低減のために転炉装入前の脱珪操業が広く行われており、簡便な方法として高炉鑄床での脱珪処理がある。第4章では、鑄床脱珪における脱珪反応効率の向上を図ることを目的に、溶銑流を旋回させて渦流を形成し、剤と溶銑の混合を増大させる方法を検討した。

水モデル実験での基本確性に行っていた 5ton 規模の溶銑を用いたホットモデル脱珪実験において、溶銑への旋回流の付与により、脱珪反応効率が向上することが確認された。

そこで、旋回流の発生する構造を有する傾注樋を製作し、実機高炉（JFE スチール千葉地区第5高炉）の鑄床で脱珪実験を行った<sup>5)</sup>。高炉鑄床での脱珪操業は概略 Figure 4.1 に示すようである。高炉から出銑された溶銑は高炉樋を通して傾注樋に流入する。傾注樋では上吹きランスから脱珪剤が投入され、脱珪が行われる。本実験

で使用した傾注樋の概要を Figure 6.7 に示す。先端に旋回流を発生させるための漏斗状の構造を有する。脱珪剤が投入された溶銑は、漏斗状構造で旋回を加えられ、その後トーピードカー内に落下する。傾注樋は片側のみに漏斗状構造を設け、旋回有無の影響を同一のタップで比較できるようにした。実験中、傾注樋出側およびトーピードカー内の溶銑およびスラグを採取し、解析に供した。

Figure 6.8 に、脱珪反応効率を出銑[Si]に対して示す。脱珪反応効率は、脱珪処理に消費された酸素量（処理前後の溶銑中珪素濃度の差から見積もる）を、脱珪処理時に投入した全酸素量で除した値を百分率表示したものである。傾注樋で旋回流を発生させた条件では、旋回なし条件よりも脱珪反応効率が高位であった。

実験中に採取した試料の分析結果から、各部位における酸素消費量を算出した。旋回流発生条件では、旋回なし条件に比して傾注樋での脱珪量が大きく、このためトータルの脱珪量も高位となった。これは、傾注樋で投射された脱珪剤はスラグ化して浮上するが、旋回流によってさらに溶銑内に巻き込まれ、反応が促進されたためと考えられる。

以上より、実高炉条件でも溶銑流に旋回を付与することで脱珪反応効率の向上を確認した。

### 6. 3 溶銑脱銅

第5章では、国内鉄源の有効利用およびCO<sub>2</sub>削減の観点から市中スクラップの利用拡大を図るために、フラックスとして工業的に入手容易な硫化鉄および炭酸ナトリウムを用いての硫化脱銅を実験室規模で検討した<sup>6)</sup>。

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeS フラックスを溶銑に添加すると、フラックス投入と同時に速やかにスラグが形成されて脱銅反応が進行した。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeS フラックスの添加によって溶銑からの脱銅が起ることを確認し、溶銑脱銅に及ぼす溶銑成分（炭素濃度、硫黄濃度、銅濃度）や温度の影響を把握した。また、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-FeS フラックスが溶融

して形成されるスラグの熱力学的分配比について考察し、スラグの構造と関連づけて理解を深めた。

以上の知見に基づき、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-FeS}$  フラックスを用いた溶銑からの脱銅について、3ton 規模のスケールアップ試験を行った。(NEDO 実用化開発)

実験は、内径約  $\phi 0.9\text{m}$  の溶銑鍋と翼径  $\phi 0.3\text{m}$  のインペラーを組み合わせた 3ton 規模の機械攪拌装置を用いた。誘導溶解炉で所定の[Cu]濃度となるように溶銑を溶製し、溶銑鍋に移し替えた後、所定の溶銑温度となった時点でインペラーを浸漬した。フラックス（炭酸ナトリウムと硫化鉄）は、インペラーの回転と同時に添加を開始し、各々一定の速度で連続的に上添加した。実験中は数分間隔でメタルとスラグのサンプリングを行い、脱銅挙動を調査した。

Figure 6.9 に、実験中の溶銑中銅濃度の時間変化を示す。フラックスの添加に伴い、溶銑温度は  $1475\sim 1200^\circ\text{C}$  の温度範囲で変化した。銅濃度は、初期に停滞が認められるものの、フラックス添加に伴い低減した。添加したフラックスの  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と FeS の重量比  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeS}$  が 0.67 の実験では、溶銑中銅濃度を 0.3mass%程度（形鋼の許容上限銅含有量）から 0.2mass%以下（現状の一般的転炉鋼の銅含有量レベル）まで低下した。

Figure 6.10 には、脱銅率におよぼす計算スラグ量の影響を示す。脱銅率は、脱銅処理時の溶銑中銅濃度の変化量（処理前銅濃度と処理後銅濃度の差）を、処理前の銅濃度で除したものを百分率表示したものである。得られた脱銅率は約 19～40%であり、実用化の可能性を確認できた。また、今回の試験範囲で得られた銅分配比は 10～20 程度と見積もられ、実験室での 10kg 規模の溶銑実験での結果と同等以上であった。

以上より、スケールアップ試験においても、通常の溶銑処理の温度範囲である 1600K 以下で、実用的に満足できる脱銅が可能であることを確認した。

## 参考文献

- 1) Y.Uchida, Y.Kishimoto and S.Fujiki : *CAMP-ISIJ*, 22(2009), 883.
- 2) A.Matsui, N.Kikuchi, S.Nabeshima, Y.Kishimoto, K.Okada and A.Watanabe :  
*CAMP-ISIJ*, 22(2009), 131.
- 3) Y.Uchida, S.Tomiyama, H.Mizuno, K.Akiu and T.Maeda : *CAMP-ISIJ*, 24(2011), 156.
- 4) S.Tomiyama, Y.Uchida, H.Mizuno, K.Akiu and T.Maeda : Proceedings of the IFAC  
Workshop on Automation in Mining, Mineral and Metal Industries, the International  
Federation of Automatic Control (IFAC), Laxenburg, (2012), 226.
- 5) Y.Uchida, S.Nabeshima, Y.Kishimoto, T.Uchida and R.Tsutsumi : Proceedings of the  
6th European Oxygen Steelmaking Conference, Jernkontoret, Stockholm, (2011),  
1-03.
- 6) Y.Takahashi, K.Nakase, N.Kikuchi, Y.Uchida and Y.Miki : *CAMP-ISIJ*, 25(2012), 971.

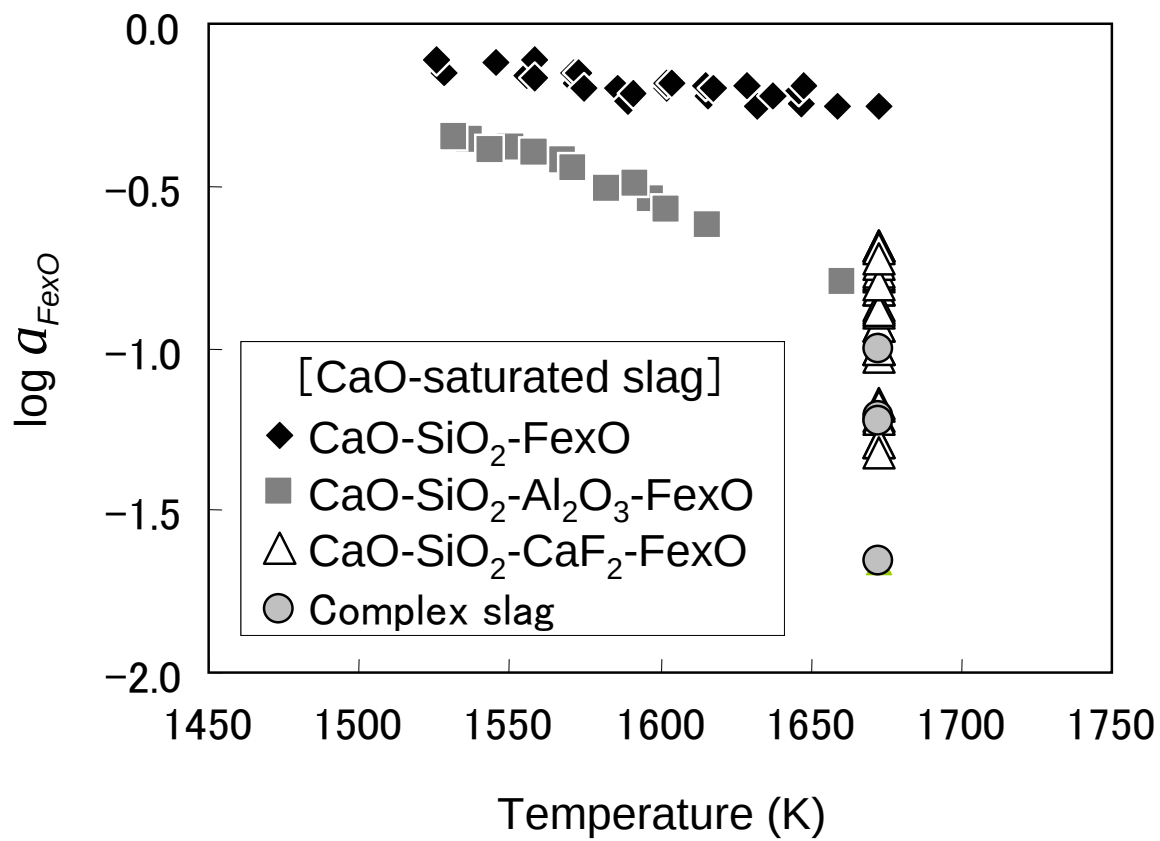


Figure 6.1 Relation between the activities of FexO and temperature for CaO-saturated slags .

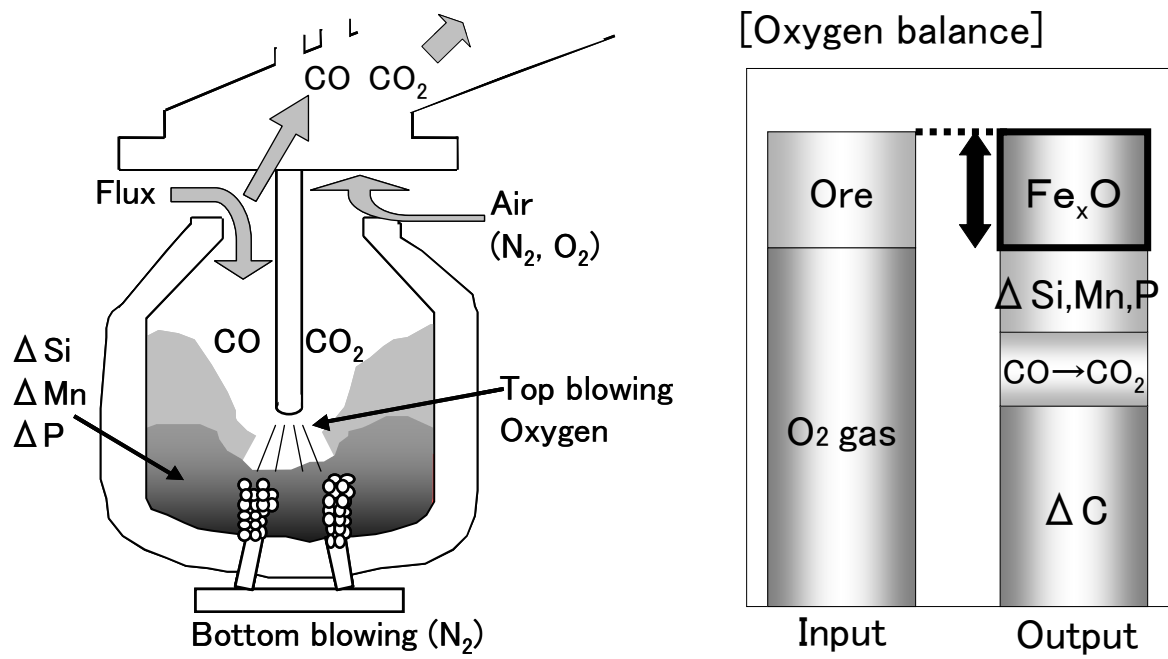


Figure 6.2 Schematic image of  $\text{Fe}_x\text{O}$  calculation by oxygen balance in top and bottom blown converter.

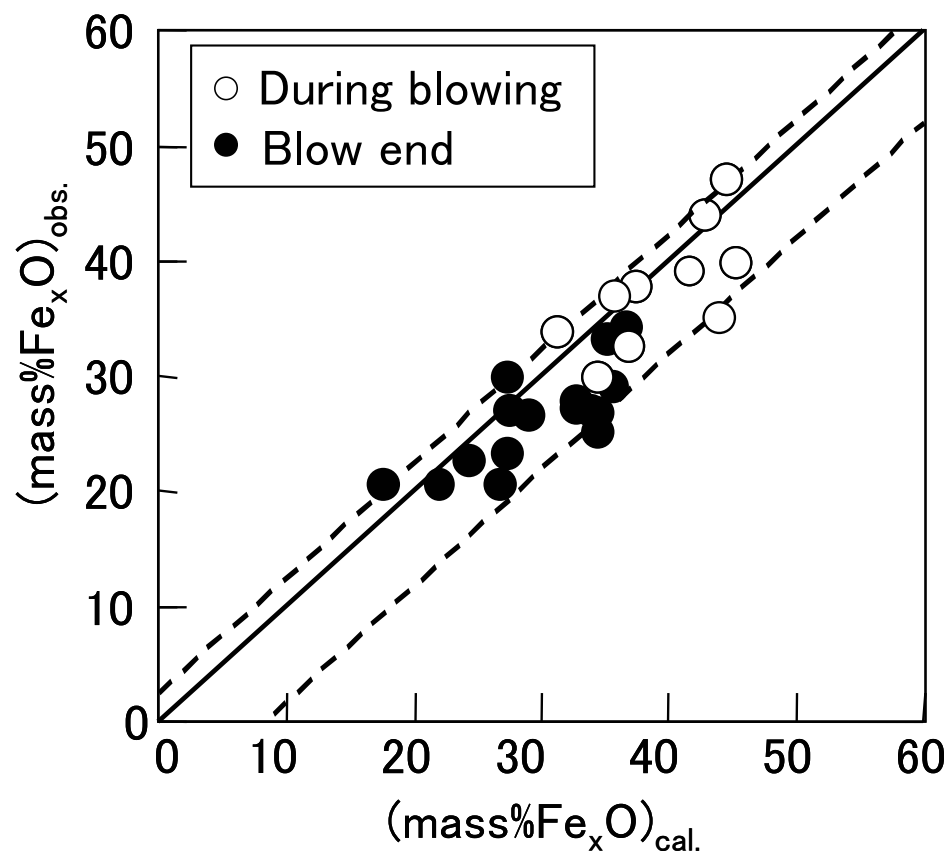


Figure 6.3 Comparison between the calculated and observed (% $\text{Fe}_x\text{O}$ )

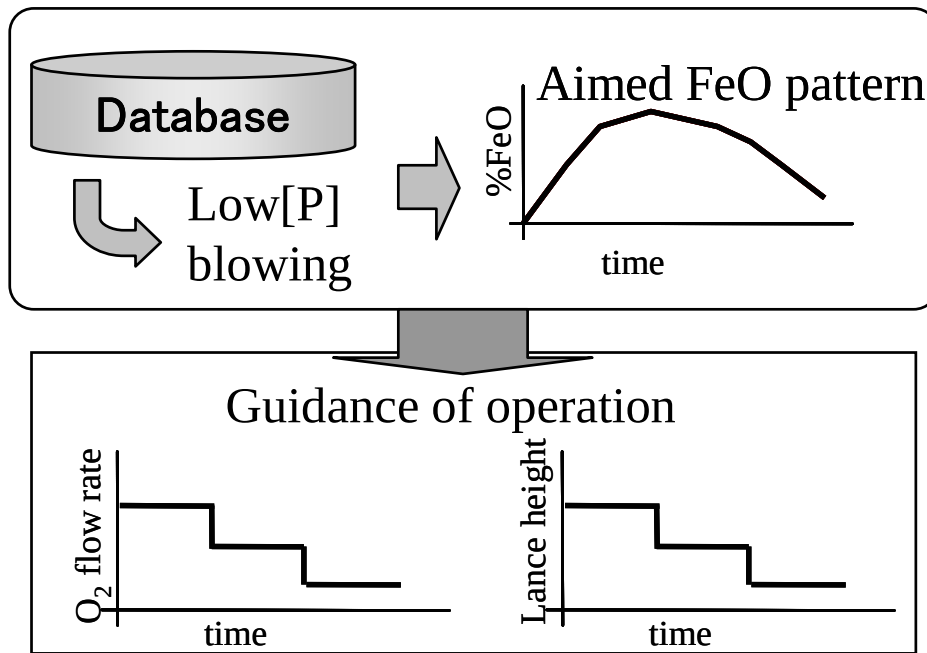


Figure 6.4 Schematic image of guidance for low [P] operation with data base modeling.

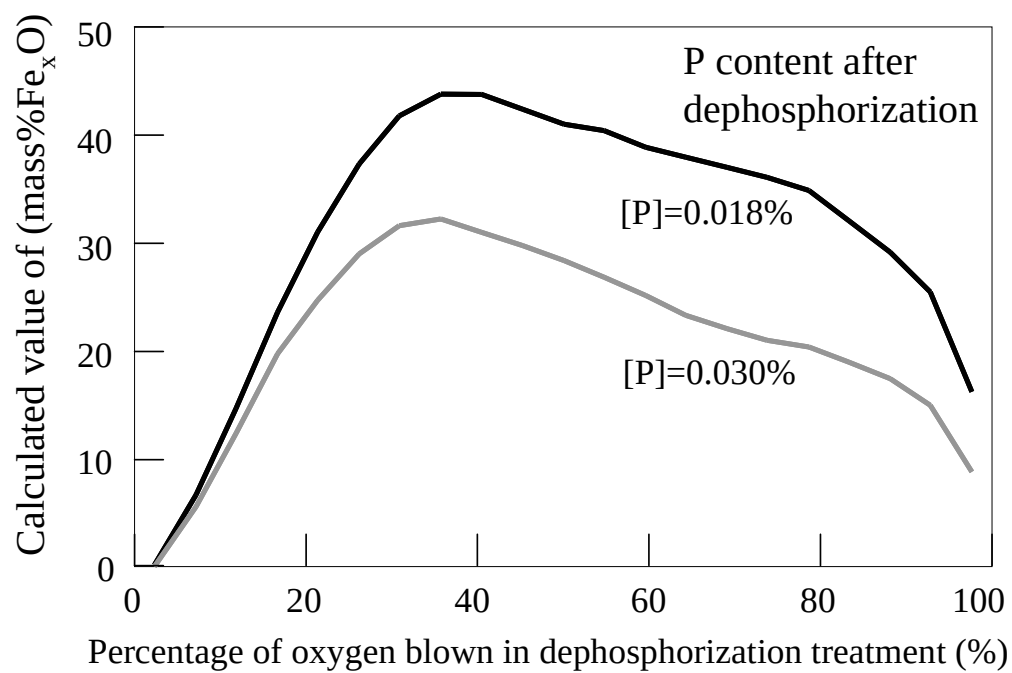


Figure 6.5 Change in calculated value of (mass%Fe<sub>x</sub>O) in dephosphorization blowing.

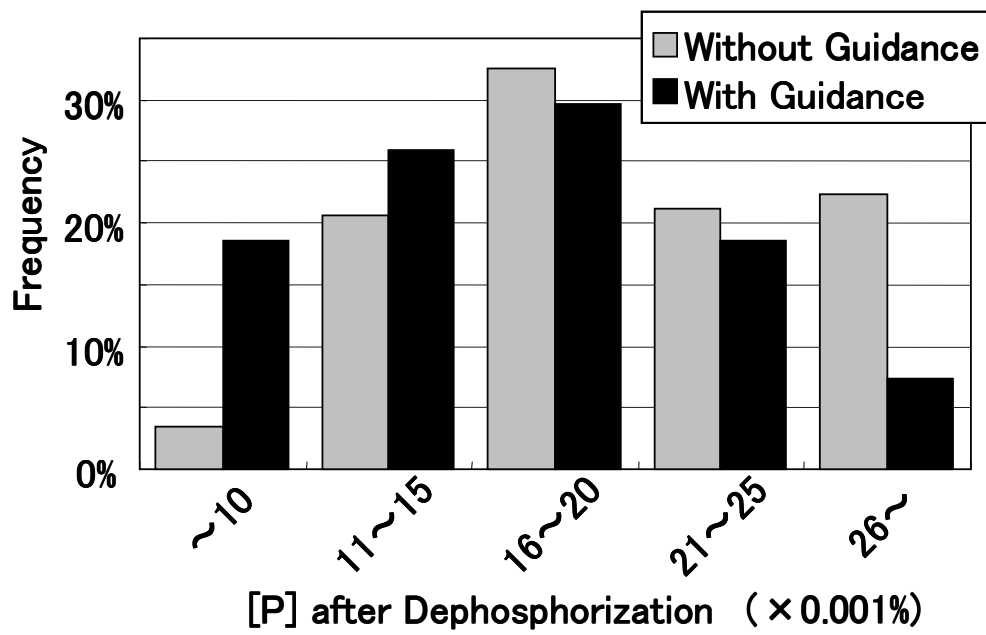


Figure 6.6 Effect of guidance system on [P] after hot metal dephosphorization

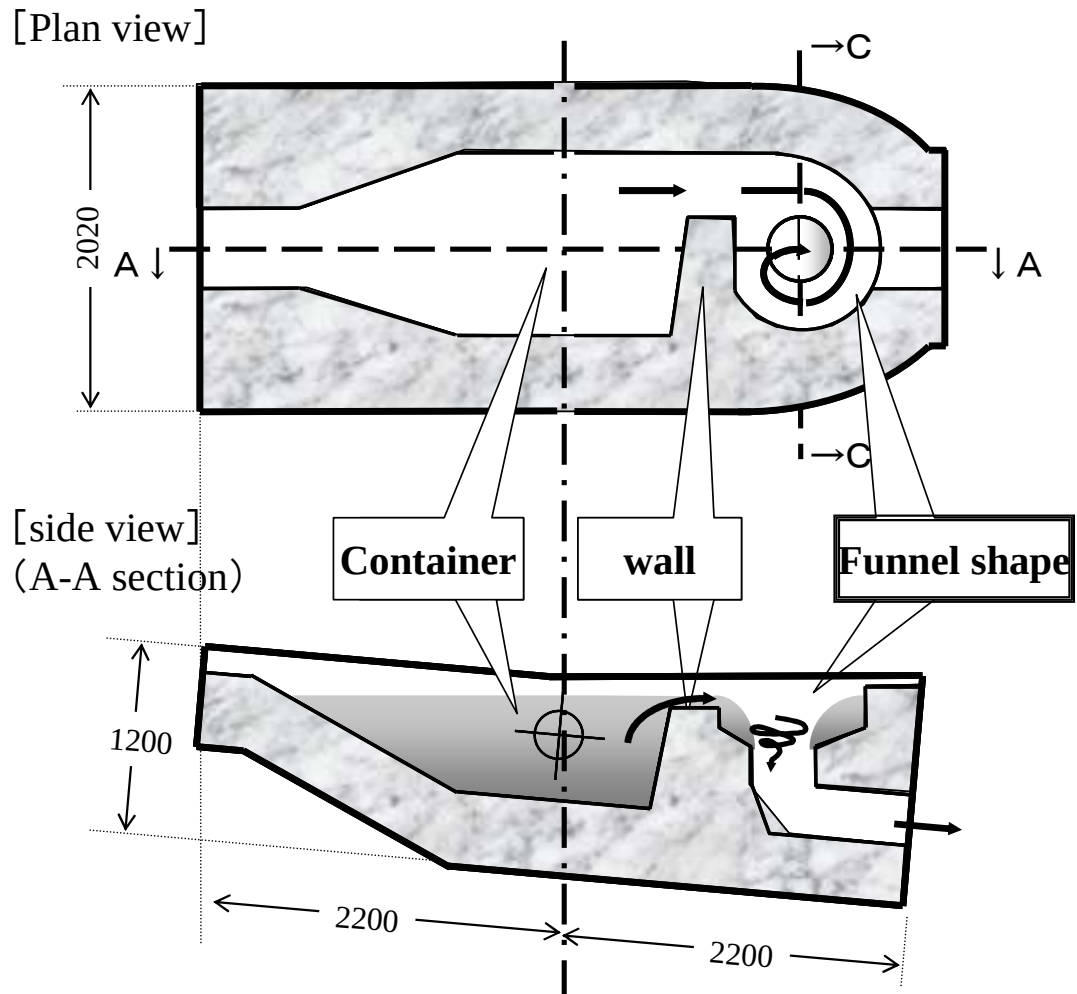


Figure 6.7 The schematic illustration of the tilting runner for the plant trial.

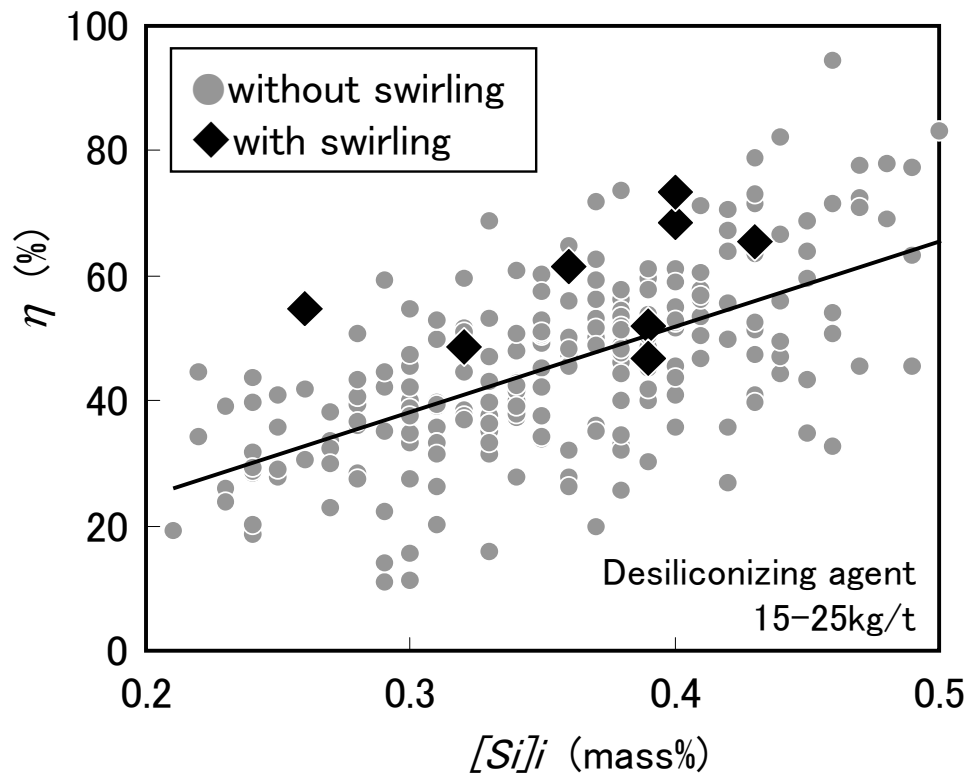


Figure 6.8 Relationship between the silicon content of hot metal before silicon removal  $[Si]_i$  and the oxygen efficiency of desiliconization  $\eta$  at the plant trial.

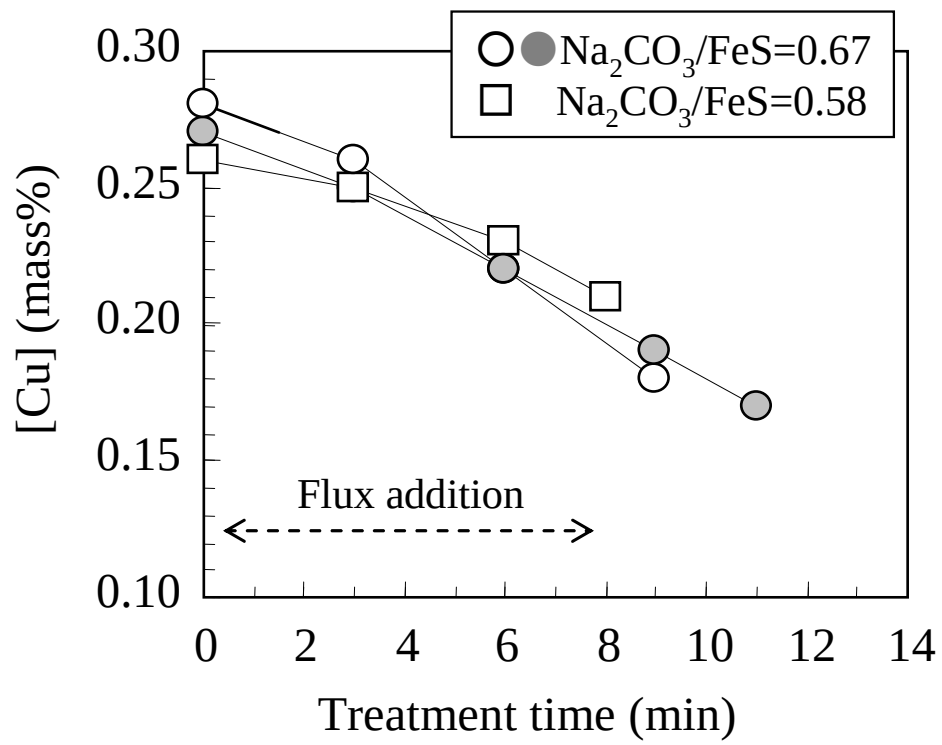


Figure 6.9 Change of [Cu] with treatment time with the addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and FeS fluxes at 3-ton hot metal experiment.

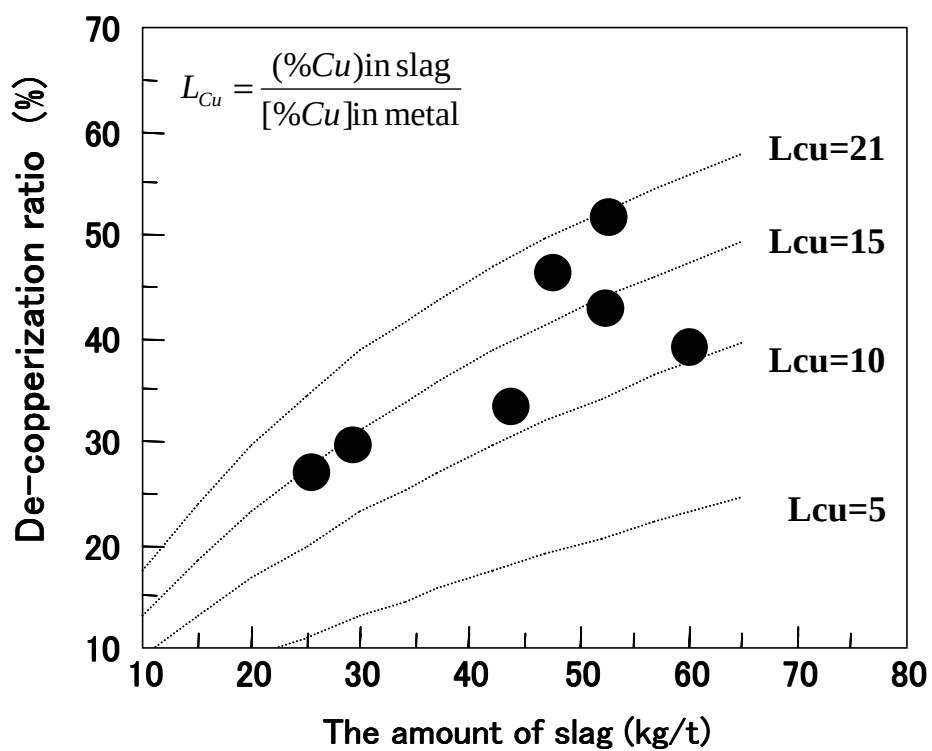


Figure 6.10 Relationship between the amount of slag and the de-copperization ration at 3-ton hot metal experiment.

## 7 章 結言

本論文は、高炉－転炉鋼の製造において、環境に配慮しつつ効率的に溶鉄中の珪素、リン、銅の除去を行うための基礎的指針を述べたものである。

第1章では、鉄鋼業を取り巻く環境の変化に伴う鉄鋼精錬プロセスの変遷を述べ、溶銑予備処理操業の必要性を示した。さらに溶銑段階での珪素、リン、銅の精錬除去のプロセス原理と課題を示し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、溶銑脱リンスラグの基本系として  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$  3 元系スラグおよび  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$  4 元系スラグを取り上げ、その  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量を評価して脱リンスラグの熱力学的性質を基礎的に把握した。溶銑脱リン操業の行われる  $1200\sim 1400^\circ\text{C}$  の温度域でスラグは通常は固相と液相が共存していることを勘案し、上記の系のうち固相と液相の共存する組成を研究対象とした。

$\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$  3 元系においては 2 固相 + 1 固相の 3 つの相が共存する下記のスラグを対象とした。

領域 A :  $\text{CaO}+\text{Ca}_3\text{SiO}_5+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}\text{melt}$

領域 B :  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5+\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}\text{melt}$

領域 E :  $\text{CaSiO}_3+\text{SiO}_2+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}\text{melt}$

領域 F :  $\text{CaO}+\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}\text{melt}$

これらのスラグの平衡酸素分圧をジルコニア固体電解質を用いた電気化学的手法で広範な温度範囲にわたって測定し、 $\text{Fe}_x\text{O}$  活量を求めた。上記の 3 成分系の 3 相共存スラグでは相律に基づき熱力学的自由度は 1 であり、温度ごとの  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量を決定でき、本スラグ系の特徴をつかむことができた。

得られた結果を先行文献における下記の 3 相共存スラグでの結果と比較した。

領域 C :  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}\text{melt}$

領域 D :  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7+\text{CaSiO}_3+\{\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}\}\text{melt}$

これらの系統的な比較から、同一温度における  $\text{Fe}_x\text{O}$  活量が各スラグの塩基度

(CaO/SiO<sub>2</sub>) の大小の順に概ね一致していることが確認された。

さらに CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系において 3 固相 + 1 固相の 4 つの相が共存する下記のスラグを対象とした。

領域 G : CaO+Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>+Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>+{CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>x</sub>O}melt

領域 H : Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>+Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>+{CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>x</sub>O}melt

領域 I : Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>

+{CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>x</sub>O}melt

領域 J : Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+CaSiO<sub>3</sub>+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>+{CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>x</sub>O}melt

領域 K : CaSiO<sub>3</sub>+Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>+CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

+{CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>x</sub>O}melt

領域 M : CaO+Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>+{CaO+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>x</sub>O}melt

これらのスラグの平衡酸素分圧をジルコニア固体電解質を用いた電気化学的手法で広範な温度範囲にわたって測定し、Fe<sub>x</sub>O 活量を求めた。上記の 4 成分系の 4 相共存スラグでは相律に基づき熱力学的自由度は 1 であり、温度ごとの Fe<sub>x</sub>O 活量を決定でき、本スラグ系の特徴をつかむことができた。

またこれらのスラグの液相点組成が報告されていないため、領域 G から K のスラグについて今回の研究で明らかにした。領域 G と領域 H における液相点が近い組成を有し、Fe<sub>x</sub>O 濃度が同等であったが、これは両スラグの Fe<sub>x</sub>O 活量が近い値を示したことと対応していた。領域 I と領域 J についても同様の傾向が認められた。

CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3 元系スラグおよび CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4 元系スラグで得られた結果から、共通の複合酸化物を有する領域同士の Fe<sub>x</sub>O 活量を比較し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む 4 元系において Fe<sub>x</sub>O 活量が低いことを示した。比較したいずれの領域間においても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む 4 元系の方が液相点の Fe<sub>x</sub>O 濃度が低位であった。本研究結果を踏まえると、Fe<sub>x</sub>O 活量が液相スラグ中の Fe<sub>x</sub>O 濃度の変化に強い影響を受けるので、本章での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のような微量成分の添加に際し、相平衡および液相点組成の変化に注意を払う必要がある。このように本研究によって、脱リンスラグ系におけるスラ

グ組成と  $\text{FexO}$  活量の基礎的な関係を把握でき、スラグ組成設計の熱力学的指針を得ることが出来た。

第3章では、固液共存の実機多成分系溶銑脱りんスラグを対象とし、 $\text{FexO}$  活量を評価して  $\text{CaF}_2$  の及ぼす影響を明らかにした。従来報告にある  $\text{CaF}_2$  高含有の均一液相スラグでは、スラグ中の  $\text{CaF}_2$  濃度が上昇すると  $\text{FexO}$  活量が上昇することが示されてきたが、本研究の固液共存スラグでは逆の傾向が認められた。すなわち、 $X_{\text{FeO}}/X_{\text{CaF}_2}$  が大きいほど  $\text{FexO}$  活量は大きくなることが分かった。この傾向を、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-FexO}$  系のスラグの相平衡に基づき説明した。すなわち、脱りんスラグのような高  $\text{CaO}$  組成の固液共存スラグでは  $\text{FexO}$  と  $\text{CaF}_2$  は液相に含まれるため、 $\text{CaF}_2$  の添加は液相中の  $\text{FexO}$  の希釈を招くことになり、液相中の  $\text{FexO}$  濃度の低下に伴って  $\text{FexO}$  活量の低下が生じることによるものと考えられた。このような固液共存脱りんスラグにおける他の微量成分の混入についても、前章の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加による  $\text{FexO}$  活量の低下と同様に、液相中の  $\text{FexO}$  の希釈を伴って  $\text{FexO}$  活量を低下させる作用があると理解できる。

一方で、本研究で対象とした固液共存の実機多成分系脱りんスラグと溶銑の平衡に基づく脱りん解析を行い、 $\text{CaF}_2$  を含まないスラグによっても、上述のように熱力学的には  $\text{FexO}$  活量の上昇により、脱りんには不利とならないことを示した。操業技術の改善で固液共存スラグを溶銑と十分に反応させることができれば、 $\text{CaF}_2$  を使用しなくても  $\text{FexO}$  活量の高いスラグによって、十分な溶銑脱りん操業が可能になることを明らかにした。このように本研究によって、 $\text{CaF}_2$  不使用での溶銑脱りん処理の熱力学的原理を示すことが出来た。

第4章では、溶銑脱りん精錬の事前処理としての溶銑脱珪法に関して、溶銑流を旋回させて渦流を形成し、脱珪スラグと溶銑の混合を増大させて脱珪反応効率の向上を図った。流体を漏斗形状の容器に導入して旋回流（渦流）を形成させることを考え、水モデル実験で旋回流の形成状況と攪拌作用を基礎的に調査した。水および溶銑の旋回流の形成状況をスワール数によって特徴付け、好適旋回条件を整理する

ことが出来た。5 トン規模の溶銑を用いて高炉鑄床の脱珪処理を模した実験を行い、溶銑に旋回を付与することで脱珪量が増大することを確認した。本実験における流通反応系の詳細な解析から、特に脱珪剤の初期反応後に形成される  $\text{FexO}$  濃度が 40mass%以下に低下したスラグが溶銑鍋へ落下した時の脱珪反応において、旋回流の付与により脱珪が顕著に促進されることを明らかにした。脱珪反応は反応界面における化学反応速度が十分大きく、反応物である溶銑中珪素とスラグ中( $\text{FexO}$ )の物質移動の混合律速となるため、本実験結果は旋回流の付与によりこれらの物質移動が促進されたことを反映するものである。このように本研究結果によって、鉄鋼製造プロセスにおける攪拌強化による反応促進の新たな手法を提示した。

5 章では、市中鉄スクラップの鉄源利用およびそれに伴う省エネルギーを推進するための溶鉄からの実用的な脱銅方法として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスによる溶鉄からの硫化脱銅挙動を基礎的に明らかにした。既往文献での実験室検討でナトリウム源として使用されていた  $\text{Na}_2\text{S}$  は大気中で潮解や酸化を生じるなど不安定であるが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は工業原料として広く用いられ、安定で安価であることから本研究で取り上げた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスを溶鉄に添加すると、フラックス投入と同時に速やかにスラグが形成されて脱銅反応が進行した。 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスの添加により、通常の溶鉄処理の温度範囲である 1600K 以下で溶鉄中銅濃度は、形鋼の許容上限銅含有量の 0.3mass%程度から現状の銅含有量レベルの 0.2mass%程度まで低下し、実用的に満足できる脱銅が可能であることを確認した。また、脱銅に及ぼす溶鉄成分や温度の影響を明らかにし、実用化への知見を拡充した。さらに  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスが溶融して形成されるスラグの熱力学的分配比について考察し、スラグの構造と関連づけて理解を深めた。本研究の結果を踏まえ、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスによる溶鉄脱銅処理の工業化に向けた進展が期待される。

第 6 章では、各章で得られた知見の工業的実用化への展開について示した。本研究で  $\text{CaF}_2$  を使用しない脱リン操業指針として提言した、脱リンスラグ中の  $\text{FexO}$  濃度を高位にすることについて、脱リン処理中の  $\text{FexO}$  濃度を高濃度で推移させる操

業方法をガイダンスとして与えるという方式で、実機溶銑脱リン操業において応用されている。旋回流を用いた珪素の除去方法については、実機高炉での鑄床脱珪操業での試験が行われ、溶銑への旋回付与により脱珪反応効率が向上することが確認された。銅の精錬除去法については、それぞれパイロット規模（溶銑 3 トン）で  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--FeS}$  フラックスによる溶銑脱銅試験が行われ、実用的に十分な脱銅量が得られることが確認された。

以上、本研究で得られた知見は、今後の我が国の鉄鋼業の解決すべき重要な課題への技術的対処指針を与えるものである。本研究で明らかにした珪素、リン、銅の精錬除去を溶銑段階で効果的に進めるための熱力学および速度論的条件を、操業技術の進歩に合わせて実現していくことで、高効率で、副生物が少なく環境に配慮した精錬操業が確立され、一層の品質向上とコスト低減がもたらされるものと期待する。

本研究に関する論文リスト

| 章   | 題目                                                                                                                               | 発表誌                                                                          | 共著者名                                                         |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 2 章 | Chemical Potentials of Oxygen within 3-phase Assemblages of the System CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO                                 | Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol.30, pp.168-174 (2001)                | T. Enaka<br>N. Hasegawa<br>M. Naito<br>A. McLean<br>M. Iwase |
|     | Chemical Potentials of Oxygen within 4-phase Assemblages of the System CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -FeO | Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol.32, pp.218-224 (2003)                | T. Enaka<br>M. Hasegawa<br>M. Naito<br>A. McLean<br>M. Iwase |
| 3 章 | Activities of FexO in industrial slags used for external removal of phosphorous from hot metal                                   | High Temperature Materials and Processes, Vol.31, No.4/5, pp. 479-490 (2012) | Y. Kishimoto<br>Y. Miki<br>M. Iwase                          |
| 4 章 | 旋回流を用いた剤と溶銑の混合増大による効率的脱珪法                                                                                                        | 鉄と鋼、Vol.100、No.3、pp.331-339 (2014)                                           | 鍋島誠司<br>岸本康夫<br>三木祐司                                         |
| 5 章 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -FeS フラックスによる溶銑からの脱銅                                                                             | 鉄と鋼、Vol.100、No.6 に掲載決定 (2014)                                                | 松井章敏<br>岸本康夫<br>三木祐司                                         |

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導とご教授を賜りました北海道大学大学院工学研究院材料科学部門の鈴木亮輔教授に深く感謝いたします。また、本論文のとりまとめについて有益なるご助言、ご教示を賜りました北海道大学大学院エネルギー・マテリアル融合領域研究センター長の秋山友宏教授、および北海道大学大学院工学研究院材料科学部門の岩井一彦教授に厚く御礼を申し上げます。

本研究の一部は JFE スチール株式会社スチール研究所製鋼研究部において行ったものであり、発表の機会を与えていただいた JFE スチール株式会社専務執行役員・津山青史スチール研究所長および常務執行役員・曾谷保博スチール研究所副所長に御礼を申し上げます。

本研究の一部は京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻において行ったものであり、ご指導を仰いだ故・岩瀬正則教授に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり多大なご指導、ご鞭撻をいただいた JFE スチール株式会社・岸本康夫主席研究員（前スチール研究所製鋼研究部長）に心から感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、多大なご協力を頂いた三木祐司部長、鍋島誠司主任研究員、松井章敏主任研究員を始めとする JFE スチール株式会社スチール研究所製鋼研究部の研究員および技術員の各位、東日本製鉄所千葉地区製鋼部および製銑部、京浜地区製鋼部の各位、ならびに長谷川将克准教授、江中崇氏を始めとする京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻材料プロセッシング研究室の各位に深く感謝いたします。

最後に、いつも温かく見守ってくれた両親および家族に感謝の意を表します。