

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	同時脱硫・脱りんによる製鋼スラグ使用量最小化に関する研究
Title(English)	Minimization of steelmaking slag consumption by simultaneous desulfurization and dephosphorization
著者(和文)	LIUJIAZHAN
Author(English)	Jiazhan Liu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10442号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 能直,須佐 匡裕,林 幸,上田 光敏,吉田 克己
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10442号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Liu Jiazhan	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	小林 能直	教授	吉田 克己	准教授
	審査員	須佐 匡裕	教授		
		林 幸	准教授		
		上田 光敏	准教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は，“Minimization of steelmaking slag consumption by simultaneous desulfurization and dephosphorization”(同時脱硫・脱りんによる製鋼スラグ使用量最小化に関する研究)と題し、6章から構成されている。

Chapter 1 “Introduction”では、既存の鉄鋼精錬プロセスを概観し、代表的な鉄中不純物元素である硫黄、りんを石灰系フラックスを用いて除去するプロセスにおける、排出スラグ量の多さを指摘し、これを最小化することが重要であると述べている。そのためには適切な融剤の添加あるいは自発発生スラグの活用が効果的であり、これまでの添加剤である  $\text{CaF}_2$  が環境問題を引き起こすため代替添加材として  $\text{CaCl}_2$  を使用した場合の精錬への影響、および Fe-Mn 合金精錬プロセス、普通鋼脱酸プロセス、高炉からの持ち越しなどで少量存在する  $\text{MnO-SiO}_2$  系スラグの精錬能を評価することの必要性を述べている。その上で、スラグ量最小化のためには、硫黄、りんを同時に除去する同時脱硫・脱りんプロセスが、現行の分割精錬の負荷を大きく低減し効果的と考えられるため、このプロセスの実現可能性を明らかにすることが必要であることを指摘し、本論文の意義と目的を述べている。

Chapter 2 “Definition of phosphate and sulfide capacities and their correlation”では、精錬スラグの脱硫能・脱りん能の指標である、サルファイドキャパシティおよびフォスフェイトキャパシティの定義を述べ、それらが温度とスラグ組成の関数であり、酸化物イオン活量すなわち塩基度と不純物イオンの活量係数を反映したものであることを示している。また、フォスフェイトキャパシティの対数は理論的にサルファイドキャパシティの対数の一次関数となり傾き  $3/2$  の直線関係にあること、この一次関数の定数項の値は一般的には不明なため、 $\text{CaO}$  と  $\text{S}_2$  または  $\text{CaO}$  と  $\text{P}_2$  から  $\text{CaS}$  または  $\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4$  が生成する反応の標準ギブズエネルギー変化の温度関数を導入し、 $\text{CaS}$  および  $\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4$  の活量係数の比の項はスラグ系ごとにはほぼ一定とみなして関係式を定め、両キャパシティの変換を可能にしている。

Chapter 3 “Desulphurizing ability of  $\text{CaO}_{\text{satd.}}-\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$  slags”では、 $\text{CaO}$  系スラグのサルファイドキャパシティがおよび  $\text{CaO}$  溶解度が  $\text{CaF}_2$  を  $\text{CaCl}_2$  で置換することによりどのように変化するかを調べるため、 $\text{CaCl}_2$  などの蒸気圧の高い成分の蒸発を  $\text{CaO}$  坩堝を Ni ホルダー中に封入して回避する工夫を施し、熔融  $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2-\text{CaS}-\text{Cu}_2\text{O}$  スラグと溶銅を  $\text{CaO}$  坩堝中で  $1573\sim 1673\text{ K}$  にて共存平衡させる実験を行っている。上記置換に伴い、 $\text{CaCl}_2+\text{CaF}_2$  中  $\text{CaCl}_2$  の割合が  $30\text{ mol}\%$  から  $100\text{ mol}\%$  まで増えると、 $\text{CaO}$  溶解度は約  $22\text{ mol}\%$  から  $26\text{ mol}\%$  まで増大し、サルファイドキャパシティは約  $35\%$  減少することを見出している。サルファイドキャパシティの温度依存性から van't Hoff の式に基づき、 $\text{CaO}$  と  $\text{S}_2$  から  $\text{CaS}$  が生成する反応の標準エンタルピー変化を見積もると  $192\text{ kJ/mol}$  となり、文献値より  $100\text{ kJ/mol}$  ほど大きくなるため、 $\text{CaS}$  の活量係数が強い負の温度依存性を持つこと、Temkin モデルにより各イオンの半径から  $\text{CaO}$  溶解度およびサルファイドキャパシティの持つ  $\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2$  組成依存性が妥当であることを見出している。

Chapter 4 “Dephosphorizing ability of  $\text{MnO-SiO}_2$ -based slags” では、 $\text{MnO-SiO}_2$  系スラグのフォスフェイトキャパシティが  $\text{BaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  の添加によりどのように変化するかを調べるため、上記添加スラグに  $\text{FeO}$ 、 $2\text{MgO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  を加え、 $\text{MgO}$  坩堝中、 $\text{Ar}$  ガス雰囲気下、 $1673$

Kにおいて溶鉄と共存平衡させる実験を行っている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の約17 mass%の添加はフォスフェイトキャパシティを約35%減少させる一方、BaOまたはNa<sub>2</sub>Oの添加はフォスフェイトキャパシティを大きく増大させ、特に後者は効果的で、12 mass%分の添加で基本系の約85倍に達することを見出している。これを通常のCaO系と比較することにより、例えば9.5Na<sub>2</sub>O-46.1MnO-7.7MgO<sub>satd.</sub>-14.1Fe<sub>1-x</sub>O-24.9SiO<sub>2</sub>(mass%)スラグは、代表的な組成のCaO系スラグである36.9CaO-11.6MgO<sub>satd.</sub>-24.3Fe<sub>1-x</sub>O-26.3SiO<sub>2</sub>(mass%)と同等の脱りん能を持つことを示し、塩基性酸化物であるMgOで飽和したスラグへのNa<sub>2</sub>Oの添加が非常に効果的であることを確認している。

Chapter 5 “Proposal for practical steel refining processes”では、Chapter 3 および Chapter 4 で得られたサルファイドキャパシティおよびフォスフェイトキャパシティに基づき、硫黄およびりんのスラグメタル間の分配比を見積もり、実際のプロセスにおけるスラグ使用量最小化に向けた提案を行っている。CaO<sub>satd.</sub>-CaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>スラグのフォスフェイトキャパシティはサルファイドキャパシティと同様に、CaF<sub>2</sub>のCaCl<sub>2</sub>による置換により約45%減少するが、溶銑予備処理における炭素飽和鉄とスラグ間の硫黄およびりんの分配比は、酸素分圧を $2.5 \times 10^{-15}$  atmとした場合、1573 Kにおいてそれぞれ約1000, 100となり、同時脱硫・脱りんが可能であると結論している。また、二次精錬では酸素濃度の高い脱酸初期にMnO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O系スラグによる脱りん、脱酸後期に同系スラグによる脱硫を行うことで両元素の効果的な除去が可能であるとしている。

Chapter 6 “Conclusions”では、本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は、CaO系フラックスへの融剤としてのCaCl<sub>2</sub>の適用可能性およびMnO-SiO<sub>2</sub>系スラグへの塩基性酸化物添加の精錬能向上効果を明らかにし、溶銑予備処理時にCaO-CaCl<sub>2</sub>系フラックスを適用することにより、適切な酸素分圧下で同時脱硫・脱りんを行うことができ、スラグ使用量最小化が実現化可能であることを明らかにしたものであって、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として、十分な価値があるものと認められる。