

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	齋藤 啓次郎
論文題目	Thermodynamics on Utilization of Solid Phases in Refining Slags toward Environmental-friendly Steelmaking (環境調和型の製鋼に向けた精錬スラグ中固相の積極利用に関する熱力学)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、環境調和型製鋼プロセスを目標に、精錬スラグ中の成分活量の測定と熱力学的解析を論じた結果をまとめたもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、第2章から第5章の各論の基礎となる研究背景と目的を示した。国内エネルギー消費量の約12%を占める製鉄業における更なる省エネルギー・省資源化の推進に向け、精錬スラグに関する熱力学データの測定と解析の重要性を述べた。製鋼における脱リン・脱硫反応を効率的に進行させる熱力学的条件を示すとともに、精錬スラグ中の固相を積極的に利用する利点を記述した。</p> <p>第2章は FeO-CaO-SiO_2 三元系中 FeO 活量の測定と評価であり、論文題目「Reevaluation and Measurements of Fe_xO Activities in $\text{Fe}_x\text{O-CaO-SiO}_2$ Pseudo-ternary System at 1573K」として ISIJ International 誌 (2021年, vol.61, No.3) に掲載された内容である。ジルコニア固体電解質を用いた電気化学的手法により 1573 K での FeO 活量を測定した。測定値を先行研究と比較するだけでなく、Gibbs-Duhem 式に基づく理論的評価も行った。液相線と等活量線の関係を導き、この関係に基づいて FeO 活量の実測値が状態図と整合することを示した。</p> <p>第3章は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体中の FeO 溶解度と活量であり、論文題目「Solubility and Activity of Iron Oxide in Solid Solutions between Ca_2SiO_4 and $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ at 1573 K」として ISIJ International 誌 (2023年, vol.63, No.4) に掲載された内容である。脱リン反応で生じた P_2O_5 はスラグ中の CaO や SiO_2 と反応して $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体を生成する。スラグ中の P_2O_5 はこの固溶体中に濃化し、固相がスラグの精錬能を高めることが知られているが、熱力学的性質に対する理解は未だ十分ではないと言える。精錬スラグ中には FeO が不可避免的に存在し、この FeO も固溶体に取り込まれる。固溶体中では Ca^{2+} と Fe^{2+} が置換し、$(\text{Ca,Fe})_2\text{SiO}_4\text{-(Ca,Fe)}_3\text{P}_2\text{O}_8$ として存在するが、これまでは $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 擬二元系として取り扱われており、本章では固溶体への FeO の溶解度と活量を測定した。測定対象の $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体+CaSiO_3 混合物をるつぼ成形し、$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ガス分圧比を制御したガス雰囲気中で温度 1573K において Cu-Fe 合金と平衡させた。$\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 四元系の状態図では $(\text{Ca,Fe})_2\text{SiO}_4\text{-(Ca,Fe)}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体中の FeO 濃度が低い時には高 FeO 濃度 (FeO 活量) の液相と共存し、逆に FeO 濃度の高い固溶体は低 FeO 濃度 (FeO 活量) の液相と共存する関係が示されており、固溶体中の FeO 濃度が上昇するほど活量が減少するという一見逆の傾向が見られていたが、本測定値を用いてこの関係が熱力学的</p>			

に妥当なものであることを説明した。

第4章は $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体中の成分活量に及ぼす FeO の影響であり、論文題目「Effect of Iron Oxide Dissolution on Thermochemical Property of Solid Solution between Ca_2SiO_4 and $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ at 1573 K」として ISIJ International 誌 (2024 年, vol.64, No.6) に掲載決定した内容である。第3章と同様のガス-スラグ-メタル平衡法を用い、1573 Kにおいて $(\text{Ca,Fe})_2\text{SiO}_4\text{-(Ca,Fe)}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体が CaSiO_3 と共存するときの P_2O_5 活量を測定した。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体にわずかでも FeO が混入すると、 P_2O_5 活量が急激に約一桁減少することを明らかにした。固溶体組成が同一でも共存する固相が変わると P_2O_5 活量は変化するため、固溶体の熱力学的性質の理解には温度と固溶体組成のみで定まる Ca_2SiO_4 や $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ の活量としてデータ整理する方が適する。Gibbs-Duhem 式に FeO 活量と P_2O_5 活量の実測値を適用してこれらの活量を算出し、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体に FeO を添加したとき、 Ca_2SiO_4 活量はほとんど変化しない一方、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 活量が減少することを示した。

第5章は包接化合物 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ と硫黄ガスとの間の化学反応であり、論文題目「Chemical Reaction between Inclusion Compound of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ and Sulfur in Gas Phase」として ISIJ International 誌 (2023 年, vol.63, No.7) に掲載された内容である。複合酸化物 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ は包接化合物と呼ばれ、籠型構造中に包接されたアニオンが置換しやすい固体として知られている。したがって包接化合物は CaO とは硫黄の吸収機構が異なり硫黄を連続的に固溶できるため、表面の生成層が脱硫反応を阻害しにくいと言える。本章では $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ を将来的な固相脱硫剤として期待し、硫黄吸収能を調査した。この結果、固体 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ への硫黄の溶解度は高温における $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系液相と同等以上であることが示された。

第6章は結言であり、第2章から第5章の各論で得られた知見をまとめて示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、環境調和型の製鋼に向けた精錬スラグ中固相の積極利用を研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 脱リンスラグの基本系 FeO-CaO-SiO_2 系において操業温度での FeO 活量を、ジルコニア酸素センサによる電気化学的手法で測定した。測定値を単純に文献値と比較するだけでなく、Gibbs-Duhem 式を用いて等活量線が満たすべき条件があることを申請者は明確にした。化合物と共存する液相線と等活量線の関係から測定値と状態図が熱力学的に整合することを示した。

2. 脱リン生成物 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体中の FeO と P_2O_5 の活量について高精度の測定法を確立した。実験手法の改善は、実験炉内のガス分圧制御、測定対象の酸化物を用いたるつば作成、合金中の成分濃度の高精度分析と多岐にわたる。固溶体中 Ca^{2+} と Fe^{2+} の置換率と活量の間接関係を導き、状態図に見られた一見逆の相平衡関係が熱化学的に妥当なものであることを説明した。また、固溶体中の P_2O_5 活量はわずかな成分添加で急激に約 1 桁減少することを明らかにした。シリケートネットワーク構造を持つ酸化物溶体ではどのような化学種を成分と考えるかの判断が難しく、公聴会でもその点を試問されたが、申請者が対象とした固溶体では SiO_4^{4-} と PO_4^{3-} がアニオン置換、 Ca^{2+} と Fe^{2+} がカチオン置換するとして整理している。また申請者は熱力学的自由度を深く理解しており、 Ca_2SiO_4 や $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ の活量を考えたことで、共存相には影響されない固溶体自身の熱力学的性質を理解できている。

3. 新規固相精錬剤として包接化合物 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ を提案し、その硫黄吸収能を調査した。包接化合物への硫黄溶解量は高温における $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系液相と同等以上であることを示した。塩基性酸化物を含む酸化物融体の硫黄吸収能は通常 Sulfide capacity を用いて整理されるが、この取り扱いには S^{2-} と置換される O^{2-} の割合が低いことを仮定している。一方、マイエナイト型化合物である $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ では S^{2-} と O^{2-} の実効的な置換率が高いことから Sulfide capacity を考えることは必ずしも妥当ではない場合がある。申請者はこれを指摘し、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\text{-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{S}$ 固溶体として扱った。 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{S}$ 中の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 濃度はゼロとなる一方で活量は有限値をとるとしているが、このことは申請者が深く化学熱力学を理解していることを示している。

また本論文で得られた熱化学的な知見は、今後カーボンニュートラルに向けた水素製鉄においても新しい精錬スラグ設計指針として寄与するものと考えられる。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 6 年 2 月 9 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降