

氏 名	は せ がわ まさ かつ 長 谷 川 将 克
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	論エネ博第 51 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Thermodynamic Studies on Metallic and Oxide Solutions for Environmental-friendly Iron and Steelmaking (環境調和型鉄鋼製錬のための金属及び酸化物融体の熱力学)
論文調査委員	(主 査) 教 授 岩 瀬 正 則 教 授 宅 田 裕 彦 教 授 冨 井 洋 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境調和型製鉄プロセスに関与する金属系および酸化物系溶体の熱力学を論じた結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は序論で、現行製鉄法の概要を述べ、環境調和型製鉄プロセスの構築にあたって(i)炭酸ガス発生量の抑制、(ii)高炉の低温操業、(iii)硫黄酸化物発生量の低減、(iv)燐酸発生量の低減、を実現することが不可欠であることを指摘し、第2章以下の内容を概述している。

第2章は、炭酸ガス発生量抑制の観点から、いわゆるカーボンニュートラルと称される木質系バイオマスによる酸化鉄の還元と金属鉄生成の可能性について実験的、理論的に論じたものである。まず、木質系バイオマスの高温熱分解反応を1400～1800℃において行い、熱分解反応の反応生成物を調査し、バイオマスに含まれる水素の形態が、熱分解反応によってどのように変化するかを検討している。つづいて、酸化鉄と木質系バイオマスの圧縮体を低酸素分圧下で急速加熱し、凝縮相および気相の反応生成物を分析し、圧縮体中の炭素と酸素の原子比、反応温度等によって、反応生成物の構成および反応生成物の一つである金属鉄中の炭素濃度がどのように変化するかを調査検討している。さらに炭酸ガスを発生させずに金属鉄を生成させ、かつバイオマスに含まれる水素を回収する手法について検討している。

第3章は、現行製鉄法の根幹である高炉プロセスを環境調和型へ転換するために不可欠な低温操業に関する熱力学を論じたものであり、高炉内を降下する焼結鉱の主成分であるCaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、FeOが関与する3または4元系酸化物の相平衡と相対部分モル自由エネルギーを取り扱ったものである。これら5成分が関与する酸化物相と金属鉄を共存平衡させ、その平衡酸素分圧をジルコニア系固体電解質を用いた固体電池によって測定し、FeOの相対部分モル自由エネルギーを求めている。さらに温度の低下とともに変化する系の熱力学自由度に着目し、これと関連づけて平衡凝縮相の組成を求め、さらにその結果を用いて高炉内を降下する鉱石中に生成する融体組成を論じ、高炉内の反応温度を低下させた際に生成しうる融液と凝縮相の関連を論じている。

第4章は、製鉄プロセスにおいて発生する硫黄の除去と無害化に関するものであり、製鉄プロセスにおいて各種の産業廃棄物を有効活用しようとする最近の傾向に鑑み、硫黄を熔融スラグなどの酸化物融体中へ効率的に分離移行させるのに必要な熱力学について論じている。すなわち酸化物系状態図を詳細に検討して、Al₂O₃濃度30%以上の高Al₂O₃系スラグが優れた脱硫効果を有するものと予想し、Ar-SO₂-CO-CO₂混合ガスと熔融スラグを1400～1550℃の高温で平衡させ、サルファイドキャパシティーを求め、その結果をもとに、実操業におけるスラグ使用量（または発生量）と溶銑中硫黄濃度の関係について論じている。

第5章は、製鉄プロセスに伴う廃棄物の一種である製鋼スラグの発生量を支配する最大の因子である熔融金属ならびに酸化物系溶体中の燐の熱力学的挙動を論じたものであり、これに必要な実験手法にも検討を加えている。燐を含有する金属系溶体、燐酸アルミニウム、ハーシナイトを含む凝縮相を共存平衡させ、該系の平衡酸素分圧をジルコニア系固体電解質を用いた起電力法により測定するという新しい実験手法を考案し、これを用いて従来未知であった種々の金属系溶体中の燐の相

対部分モル自由エネルギーを求めている。さらに各種の燐含有金属系溶体と P_2O_5 を含有する酸化物系スラグを共存平衡させ、その平衡酸素分圧の測定から P_2O_5 の活量を求めており、これら一連の測定結果をもとに反応効率が最適でかつ発生量を極小にできるスラグ組成を決定している。

第6章は以上の内容を簡潔にまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、環境調和型製鉄プロセスの構築にあたって考慮検討すべき4つの要素、すなわち①炭酸ガス発生量の抑制、②高炉の低温操業、③硫黄酸化物発生量の低減、④スラグ発生量低減、に関する熱力学的研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

酸化鉄 Fe_2O_3 と木質系バイオマスの圧縮体を $1400\sim 1800^{\circ}C$ に急熱し、ガスクロマトグラフィー、XRD 分析、化学分析等により、得られた反応生成物の構成、組成等を明らかにし、この反応に不均一系および希薄溶体の熱力学理論を応用して、凝縮相、気相ともに熱力学的平衡に達していることを示した。すなわち、木質系バイオマスを用いることにより、水素と一酸化炭素を併産し、かつ温室効果ガスである炭酸ガスおよびメタンを生成させずに鉄を生産する手法が、実験的にも理論的にも可能であることを示した。

高炉内を降下する鉱石相の主成分である CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 FeO が関与する3、4元系不均一スラグの相平衡を明らかにし、かつ対部分モル自由エネルギーを求めた。これらの結果をもとに現行製鉄法の根幹である高炉プロセスを環境調和型へ転換するために不可欠な操業温度低下に必要な具体的方策を明らかにした。

Al_2O_3 濃度30%以上の $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 4元系酸化物融体に着目し、この系のサルファイドキャパシティーの測定から、この系における脱硫用スラグとしての最適組成を決定し、この最適組成を用いれば従来 $1500^{\circ}C$ 以上の高温でのみ可能とされていた溶鋼・溶鉄の脱硫反応が $1400^{\circ}C$ 程度でも可能であり大幅な省エネルギーに直結することを示した。

スラグ発生量低減策を考案し、該手法を実施するには各種溶体中の燐の熱力学的挙動を把握することが不可欠であるとの観点から、これまで測定例のない種々の金属溶体中の燐の熱力学的挙動を明らかにし、くわえて酸化物系スラグ中の P_2O_5 活量を求め、固液共存不均一系スラグなかでも熱力学的自由度が1のものが、スラグ発生量低減に直結する最適組成であることを示した。

以上、本論文は、現行製鉄プロセスを、より高度な環境調和型へ転換させるのに不可欠な4つの要素を熱力学的に検討したものであり、学術的、技術的に寄与するところが大きい。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、平成19年2月16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。