

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06524

研究課題名(和文) 精錬スラグはどこまで低塩基化できるか? -脱リン限界能の評価と反応パスの解析-

研究課題名(英文) Thermochemical properties of low-basicity dephosphorization slags -Liquidus compositions and activities in CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO heterogeneous slags-

研究代表者

長谷川 将克 (Hasegawa, Masakatsu)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：40335203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：石灰石CaOを用いて溶鉄中の不純物であるリンを除去するプロセスにおいて、固体CaOの有効利用とスラグ発生量の低減を目標とし、CaO濃度が低い低塩基度スラグの熱力学的性質を明らかにした。脱リン能を維持しながらどこまで低塩基化できるかを検討するため、スラグの低塩基度域における相平衡関係とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量・FeO活量の測定、固体CaOの有効利用に向けた最適な脱リン反応パスの検討、について実験をおこなった。活量値から溶鉄中の平衡リン濃度を算出し、低塩基度スラグでもP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を取り込む固溶体が存在すれば十分な脱リン能を有することを示した。また状態図上の液相線に沿ったスラグの脱リン能について検討した。

研究成果の概要(英文)：In steelmaking processes, there are incentives to reduce slag volume and CaO consumption. Towards better understanding of the phosphorus removal from hot metal with low-basicity slags, electrochemical technique incorporating MgO-stabilized zirconia was conducted to measure simultaneously the activities of FeO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> within heterogeneous CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO slags. The FeO activity was fairly insensitive to the variation of Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> content in solid solutions between Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, while the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> activity increased with an increase in Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> content. In this study, the liquidus compositions were also determined in the quaternary system CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO at 1573 K. By using the present experimental results, phosphorus distribution ratios were estimated between molten slag and carbon-saturated iron. The relationship between phosphorus distribution ratio and FeO content in molten slag was consistent with the phase diagram of the pseudo-ternary CaO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-FeO system.

研究分野：化学熱力学

キーワード：低塩基度スラグ 状態図 活量 リン分配比

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、石灰石 CaO を用いて溶鉄中のリンを除去するプロセスにおいて、固体 CaO の有効利用とスラグ発生量の低減を目標とし、CaO 濃度が低い低塩基度スラグの熱力学的性質を明らかにする。一般に脱リン生成物 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はスラグ中で CaO と反応して Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> となり、化合物 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中に固溶するが、研究代表者が報告した CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態図 (図 1) は、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体が固体 CaO と共存できることを示しており、工業的な知見と矛盾しなかった。また、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体は化合物 CaSiO<sub>3</sub> とも共存できる。本報告では下記の略記を用いる。FeO は非化学量論化合物であるが、簡単に FeO と記述する。

- C<sub>2</sub>S = Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> = 2CaO·SiO<sub>2</sub>
- C<sub>3</sub>P = Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss : Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体
- C<sub>3</sub>S = Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> = 3CaO·SiO<sub>2</sub>
- CS = CaSiO<sub>3</sub> = CaO·SiO<sub>2</sub>
- C<sub>4</sub>P = Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub> = 4CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- L3 : CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 三元系の液相
- L4 : CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO 四元系の液相
- (mass%i)<sub>L</sub> : 液相スラグ中の成分 i の濃度
- (mass%i)<sub>SS</sub> : <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss 中の成分 i の濃度
- [mass%i]<sub>Fe</sub> : 溶鉄中の成分 i の濃度

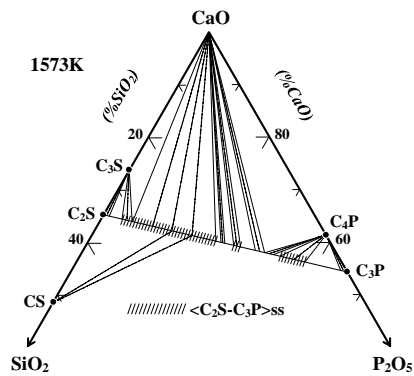


図 1 1573K での CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態図

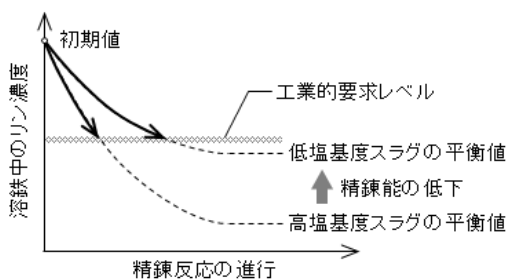


図 2 脱リン反応の模式図

研究代表者は<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss と共存する固相が CaO から CS に変化すると、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 活量が 7 桁も上昇することを見出した。これは、スラグの塩基度が低下すると脱リン能が著しく低下する可能性を示唆している。図 2 に、スラグの脱リン能の違いが精錬反応に及ぼす影響を模式的に示す。高塩基度スラグは精錬能が高く平衡リン濃度が低いため、平衡に達す

るはるか手前で反応を終了しても工業的要求レベルを満たす。一方、スラグの精錬能が低下して平衡リン濃度が上昇すると、平衡付近まで精錬反応を進めないと要求レベルを満足できず、低塩基度スラグの設計には平衡値を取り扱う熱力学データが必須になることを意味している。本研究課題では十分な脱リン性能を維持しながら脱リンスラグをどこまで低塩基度化できるかを検討する。

2. 研究の目的

溶鉄からの脱リン反応は式(1)で表される。

$$2[\text{P}]_{\text{Fe}} + 5(\text{FeO})_{\text{slag}} = (\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{slag}} + 5\{\text{Fe}\} \quad (1)$$

$$\log K(I) = \log(a_{\text{P}_2\text{O}_5} / h_{\text{P}}^2 a_{\text{FeO}}^5) = -15.48 + 5026 / (T/\text{K})^{-1.4} \quad (2)$$

a<sub>i</sub>: 成分 i の Raoult 基準の活量

h<sub>i</sub>: 成分 i の Henry 基準の活量

反応生成物の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はスラグ中の<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss に取り込まれることが知られている<sup>5)</sup>。

本研究課題では、低塩基度スラグの脱リン能を評価するために以下の実験を行う。

(1) 脱リンスラグの基本系 CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO 四元系において、粉末エクス線回折 (XRD) および走査型電子顕微鏡・電子プローブエクス線マイクロアナリシス (EPMA) を用いて固相と液相の相平衡関係を調べる。

(2) スラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 活量と FeO 活量を測定し、低塩基度スラグを用いて精錬したときの平衡リン濃度を算出する。スラグを低塩基度化できる限界を熱力学的に明らかにする。

(3) 熱力学データを基に、低塩基度スラグを用いる際の最適な反応パスを提案する。

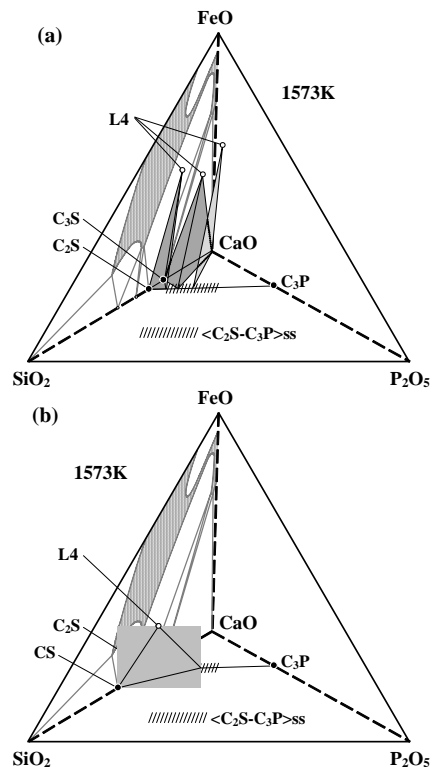


図 3 1573K での CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO 系の相平衡関係 (模式図)

### 3. 研究の方法

1573KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO四元系の相平衡関係を図3に示す。本研究課題では、CaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4三相共存領域(図3(a))、CS + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4三相共存領域(図3(b))、<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4二相共存領域における液相組成を明らかにした。また酸素センサを用いた起電力法により成分活量を測定した。

#### (1) 相平衡関係の調査

実験装置を図4に示す。ペレット状の試料は同じ組成の粉末と共に金属鉄るつぼに収め、アルゴンガス気流中、1573Kにおいて48時間以上保持した。1573Kにおいて相平衡させた後、MgOるつぼを押し下げてプラスチック板を焼き切り、液体窒素中で試料を急冷した。XRDにより試料中に含まれる固相を同定し、EPMAにより各相の組成を分析した。

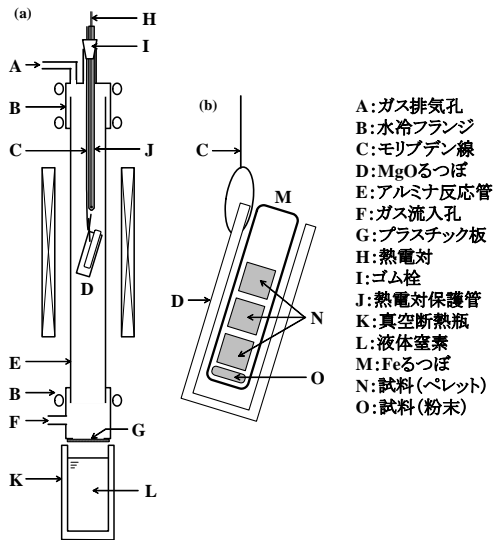


図4 相平衡関係を調査する実験装置

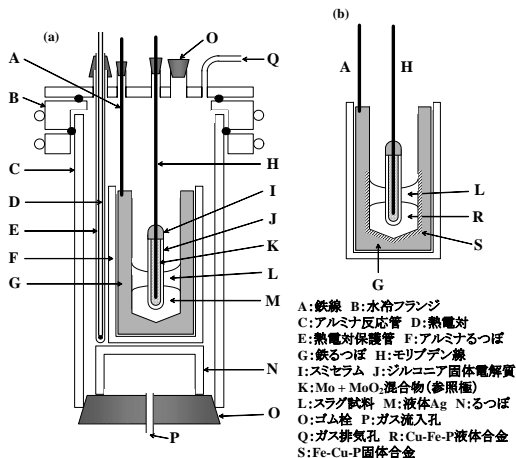


図5 活量測定の実験装置

#### (2) 起電力法による活量測定

##### ① CaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4 三相共存領域

FeO活量測定の実験装置を図5(a)に示す。金属鉄とFeOの間の平衡酸素分圧P<sub>O2</sub>を酸素センサにより測定した。酸素センサの起電力Eは次式で与えられる。

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(P_{O_2}(ref.))^{1/4} + P_e^{1/4}}{(P_{O_2}^{1/4} + P_e^{1/4})} \right] + E_t \quad (3)$$

Rはガス定数、FはFaraday定数、E<sub>t</sub>は熱起電力、P<sub>e</sub>は電子伝導パラメータである。

$$E_t/mV = -14.49 + 0.0227(T/K) \quad (4)$$

$$\log(P_e/atm) = 20.40 - 6.45 \times 10^4/(T/K) \quad (5)$$

$$\log[P_{O_2}(ref.)/atm] = 8.84 - 3.01 \times 10^4/(T/K) \quad (6)$$

金属鉄と共存する純粋液体{FeO}を標準状態とすると、FeO活量は次式で算出できる。

$$a_{FeO} = (P_{O_2}/P_{O_2}^\circ)^{1/2} \quad (7)$$

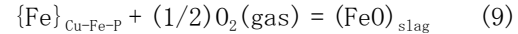
式(7)中のP<sub>O2</sub><sup>°</sup>は純粋固体鉄と純粋液体FeOの平衡酸素分圧であり、次のように与えられる。

$$\log(P_{O_2}^\circ/atm) = 4.39 - 2.35 \times 10^4/(T/K) \quad (8)$$

##### ② CS + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4 三相共存領域および<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4 二相共存領域

図5(b)に測定系を示す。スラグ試料と純銅を金属鉄るつぼに収めて昇温すると、銅は溶解して{Cu-Fe-P}液体合金を生じ、鉄るつぼ内壁には<Fe-Cu-P>固溶体が生成した。平衡酸素分圧の測定原理は①と同様である。{Cu-Fe-P}液体合金をサンプリングし、合金中のP濃度[*mass%P*]<sub>Cu-Fe-P</sub>を測定した。

{Cu-Fe-P}液体合金中のFeとスラグ中のFeOの間の平衡反応式は次式で表される。



$$K(9) = a_{FeO}/a_{Fe}P_{O_2}^{1/2} = 1/P_{O_2}^{o1/2} \quad (10)$$

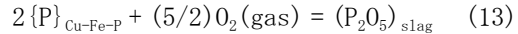
低リン濃度において<Fe-Cu-P>固溶体と共存する{Cu-Fe-P}液体合金中のFe活量a<sub>Fe</sub>はリン濃度に依存せず、次式が報告されている。

$$\log a_{Fe} = -0.37 + 500/(T/K) \quad (11)$$

したがって、純粋液体{FeO}を活量の標準状態とすると、FeO活量は次式で算出できる。

$$\log a_{FeO} = \log a_{Fe} + (1/2)(\log P_{O_2} - \log P_{O_2}^\circ) \quad (12)$$

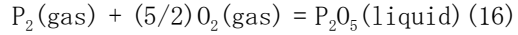
一方、{Cu-Fe-P}液体合金中のPとスラグ中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の間の平衡反応式は次式となる。



$$K(13) = a_{P_2O_5}/h_P^2 P_{O_2}^{5/2} \quad (14)$$

系が平衡に達しているとき、反応式(13)の平衡酸素分圧は反応式(9)の平衡酸素分圧に等しい。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量a<sub>P2O5</sub>の標準状態は仮想的な純粋液体{P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>}とした。リン濃度が希薄なとき<Fe-Cu-P>固溶体と共存する{Cu-Fe-P}液体合金中のP活量は次式で与えられる<sup>12)</sup>。

$$\log h_P = \log [mass\%P]_{Cu-Fe-P} + 4.46 - 8710/(T/K) \quad (15)$$



$$\Delta G^\circ(16)/J \cdot mol^{-1} = -1534500 + 506.2(T/K) \quad (17)$$

$$(1/2)P_2(gas) = \{P\}_{Cu} \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ(18)/J \cdot mol^{-1} = -RT \ln(h_P/P_{P_2}^{1/2}) = -125000 + 0.54(T/K) \quad (19)$$

式(17)、(19)より反応式(13)の標準Gibbsエネルギー変化は次のようになる。

$$\Delta G^\circ(13)/J \cdot mol^{-1} = -RT \ln K(13) = -1284500 + 505.1(T/K) \quad (20)$$

式(14)、(15)、(20)からa<sub>P2O5</sub>が求められる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 三相共存領域における液相組成

CaO および  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  と共存する液相中の FeO,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  濃度と  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度の関係を図 6 に示す。図中には CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 三元系の三相共存領域の液相組成<sup>6)</sup>、CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO 四元系の CaO + C<sub>3</sub>S +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 および C<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 の各四相共存領域の液相組成<sup>7)</sup>も併せて描いた。 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度が 0~12 mass% の範囲では、液相中の FeO 濃度は  $C_3P$  濃度の上昇と共に低下した。その後上昇し、CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域内ではほとんど変化しなかった。また液相中の  $SiO_2$  と  $P_2O_5$  の濃度は極めて低かった。

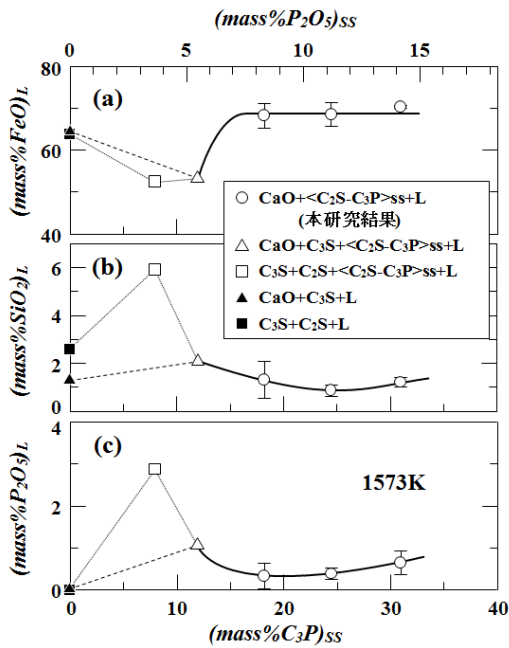


図 6 CaO および  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  と共存する液相中の成分濃度と固溶体中  $C_3P$  濃度の関係

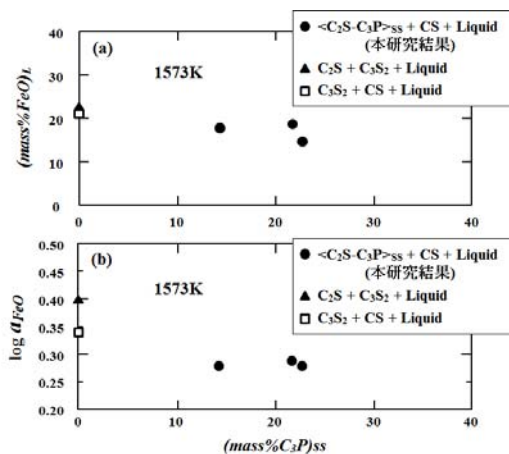


図 7 CS および  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  と共存する液相中の FeO 濃度および FeO 活量と固溶体中  $C_3P$  濃度の関係

CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO 四元系において CS および  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  と共存する液相中の FeO 濃度と  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度の関係を図 7(a)

に示す。CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 三元系における  $C_2S$  +  $C_3S_2$  + L3 および  $C_3S_2$  + CS + L3 の各三相共存領域の液相中の FeO 濃度<sup>6)</sup>に比べ、CS +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域の液相中の FeO 濃度は低い値となり、 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度が変化してもほとんど変化しなかった。

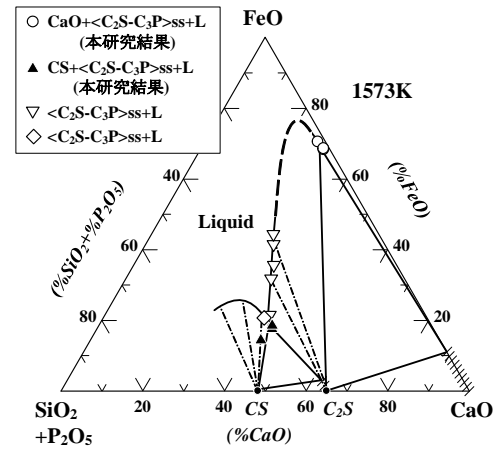


図 8 CaO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-FeO 擬三元系上に表した相平衡関係

図 8 には本研究で得られた 1573K での液相組成を CaO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-FeO 擬三元系として表した。CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域、CS +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域、 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  と共存する液相線を描くことができた。本研究で得られた液相組成は文献で報告されている液相線<sup>14, 15)</sup>と整合していた。

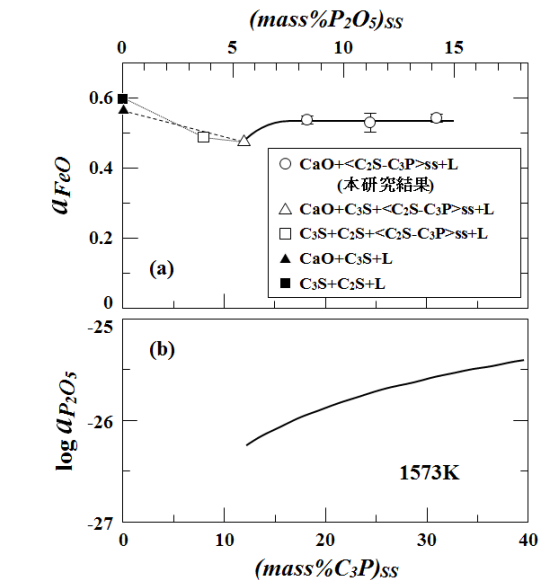


図 9 CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域での活量と固溶体中  $C_3P$  濃度の関係

1573K における CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域での FeO 活量と  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度の関係を文献値<sup>7, 16)</sup>と比較して図 9(a)に示す。FeO 活量は CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 三相共存領域内ではほとんど一定であり、CaO + C<sub>3</sub>S +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  + L4 四相共存領域

あるいは  $C_2S + C_3P + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  四相共存領域において極小となった。これは図 6(a) に示した液相中の  $FeO$  濃度と  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度の関係に矛盾しなかった。

$CS + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  三相共存領域での  $FeO$  活量の測定結果を図 7(b) に示す。本研究で測定した  $FeO$  活量は  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度が増加してもほとんど変化せず、 $CaO-SiO_2-FeO$  三元系における  $C_2S + C_3S_2 + L_3$  および  $C_3S_2 + CS + L_3$  の各三相共存領域の  $FeO$  活量<sup>16)</sup> に比べて低い値となった。 $FeO$  活量は、 $FeO$  濃度と  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度の関係 (図 7(a)) と同様の傾向を示したと言える。

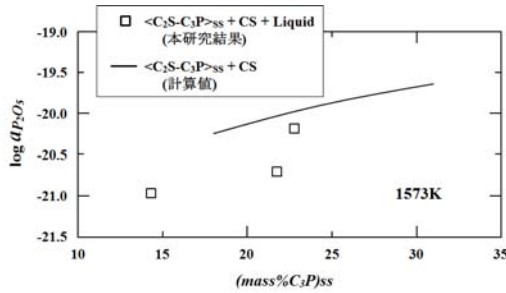


図 10  $CS + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  三相共存領域での  $P_2O_5$  活量と固溶体中  $C_3P$  濃度の関係

$CS + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  三相共存領域での  $P_2O_5$  活量の測定結果を図 10 に示す。 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $C_3P$  濃度の増加とともに  $P_2O_5$  活量は上昇した。 $CS + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  三相共存領域では  $CS$  の活量は 1 であるので、



$$\log K(21) = \log a_{C_2S} - 2\log a_{CaO} - \log a_{SiO_2} = 4.78 \text{ at } 1573K^{3,17} \quad (22)$$



$$\log K(23) = -\log a_{CaO} - \log a_{SiO_2} = 2.92 \text{ at } 1573K^{3,17} \quad (24)$$



$$\log K(25) = \log a_{C_3P} - 3\log a_{CaO} - \log a_{P_2O_5} = 24.80 \text{ at } 1573K^{1,18,19} \quad (26)$$

式(22)、(24)、(26)より次式が得られる。

$$\log a_{P_2O_5} = \log a_{C_3P} - 3\log a_{C_2S} - 19.22 \quad (27)$$

式(27)は  $C_3P$  濃度が増加すると  $C_3P$  活量が上昇し、 $C_2S$  活量が低下するため、 $P_2O_5$  活量は上昇することを意味する。図 10 に示した  $P_2O_5$  活量の測定値は式(27)と熱力学的に整合すると言える。1573K における  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の活量を表す溶体モデルが提案されている<sup>20)</sup>。

$$\log a_{C_2S} = 0.0376 + \log(1-Y) + 0.191Y^2 \quad (28)$$

$$\log a_{C_3P} = 0.0068 + 2\log Y + 0.381(1-Y)^2 \quad (29)$$

置換率  $Y$  はモル数  $n$  を用いて定義される。

$$Y = 2n_{C_3P} / (n_{C_2S} + 2n_{C_3P}) \quad (30)$$

$CS$  と共存する  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中の  $P_2O_5$  活量は式(27)、(28)、(29)から算出でき、計算結果を図 10 に曲線で描いた。 $CS + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  三相共存領域における  $P_2O_5$  活量の測定値は  $CS + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  二相共存領域の計算値よりも低くなったが、これは  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中へ  $FeO$  が固溶した結果であると考えられる。

$CaO + \langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  三相共存領域の

$\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  中に固溶した  $FeO$  は 2.5 mass% 以下であり、 $C_3P$  活量は式(29)で表されると仮定できる。したがって、この三相共存領域の  $P_2O_5$  活量は、 $CaO$  活量を 1 とした式(26)に式(29)を代入して、次式で求められる (図 9(b))。

$$\log a_{P_2O_5} = \log a_{C_3P} - 24.80 = -24.79 + 2\log Y + 0.381(1-Y)^2 \quad (31)$$

(3) スラグ-溶鉄間の平衡リン分配比

炭素飽和  $\{Fe-C-P\}$  合金中の Henry 基準の  $P$  活量は次式で与えられる。

$$\log h_p = \log [\text{mass}\%P]_{Fe} + e_p^C [\text{mass}\%C]_{Fe} + e_p^P [\text{mass}\%P]_{Fe} \quad (32)$$

$e_p^j$  は溶鉄中の相互作用助係数であり<sup>4)</sup>、 $[\text{mass}\%C]_{Fe}$  は炭素飽和条件下での溶鉄中炭素濃度である。式(2)、(32)より、

$$\log [\text{mass}\%P]_{Fe} + e_p^P [\text{mass}\%P]_{Fe} = -e_p^C [\text{mass}\%C]_{Fe} + (1/2)\log a_{P_2O_5} - (5/2)\log a_{FeO} + 7.74 - 2513/(T/K) \quad (33)$$

$FeO$  活量および  $P_2O_5$  活量を式(33)に代入すれば、本実験対象の三相共存領域を脱リンスラグとして用いた場合の溶鉄中平衡  $P$  濃度  $[\text{mass}\%P]_{Fe}$  が求められる。また、液体スラグ中のリン濃度が求められており、液体スラグ-溶鉄間の平衡リン分配比  $L_p^{L/Fe}$  が算出できる。

$$L_p^{L/Fe} = (\text{mass}\%P)_L / [\text{mass}\%P]_{Fe} \quad (34)$$

平衡リン分配比  $L_p^{L/Fe}$  と液相中  $FeO$  濃度の関係を図 11 に示す。熱力学的な脱リン条件は高塩基度スラグ (低  $P_2O_5$  活量)、高酸素ポテンシャル (高  $FeO$  活量) であり、図 8 に示した  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  共存の液相線に沿って塩基度と  $FeO$  濃度が高くなるほど  $L_p^{L/Fe}$  は上昇すると考えられる。 $L_p^{L/Fe}$  の本研究結果は文献値<sup>14,21)</sup> と合わせて相平衡関係と整合していた。

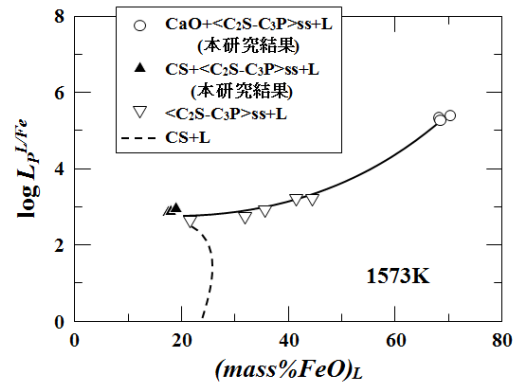


図 11 平衡リン分配比と液相中の  $FeO$  濃度の関係

(4)  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss} + L_4$  二相共存領域での結果と反応パスの解析

リンが  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  に濃縮する場合、 $L_p^{L/Fe}$  と塩基度の関係は図 11 と同様に液相線に沿って変化するが、リンが液相に多く含まれる場合には液相線に対応しないことが判明した。ただし後者の場合でも  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  が共存する限りは高い脱リン能を維持できる。 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$  と液相の二相共存スラグを脱リン剤として再利用することを検討したところ、二相共存を保ったままスラグ中の固相-

液相間のリン分配比を低下できれば、スラグを複数回利用できる可能性が示唆された。

参考文献 1)Turkdogan and Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **175**(1953), 393. 2)Iwase et. al.: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, (1984), No. 4, 69. 3)Kubaschewski et. al.: *Materials Thermochemistry* 6th ed., Pergamon Press, (1993), 257. 4)Sigworth and Elliott: *Metal Science*, **8**(1974), 298. 5)水渡ら: *鉄と鋼*, **63**(1977), 1252. 6)Muan and Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Publishing Company, (1965), 113. 7)長谷川, 岩瀬: *鉄と鋼*, **95**(2009), 222. 8)Iwase et. al.: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, (1984), No. 5, 53. 9)Iwase et. al.: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25**(1984), 43. 10) Iwase et. al.: *Electrochim. Acta*, **19**(1979), 261. 11)Kaida et. al.: *Steel Research Int.*, **74**(2004), 393. 12)Kaida et. al.: *Metall. Mater. Trans. B*, **36B**(2005), 43. 13)Iwase et. al.: *Steel Research*, **56**(1985), 319. 14)Ito and Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), 1746. 15)Inoue and Suito: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 174. 16)Takeuchi et. al.: *Steel Research*, **68**(1997), 516. 17)Seetharaman ed.: *Treatise on Process Metallurgy* volume 1, Elsevier, Oxford, (2014), 539. 18)Yama-zoye et. al.: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, **13**(1992), 41. 19)Iwase et. al.: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **55**(1984), 471. 20)Hasegawa et. al.: *High Temp. Mater. Proc.*, **31**(2012), 421. 21)Im et. al.: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 517.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

①R. Matsugi, K. Miwa and M. Hasegawa, Activities of FeO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in dephosphorization slags coexisting with solid solutions between di-calcium silicate and tri-calcium phosphate, *ISIJ International*, 査読有、57巻、2017、1718-1724

<https://doi.org/10.2355/isijinternational>. ISIJINT-2017-082

②K. Miwa, R. Matsugi and M. Hasegawa, Activities of Fe<sub>x</sub>O in Molten Slags Coexisting with Solid CaO and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Solid Solution, *ISIJ International*, 査読有、57巻、2017、1725-1732

<https://doi.org/10.2355/isijinternational>. ISIJINT-2017-188

[学会発表] (計 7件)

①K. Miwa, M. Hasegawa, Thermochemistry of

heterogeneous CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O dephosphorization slag, *ISIJ Meeting*, 2015年9月16日、九州大学(福岡県・福岡市)

②松儀亮太, 三輪紘平, 長谷川将克, 低塩基度脱リンスラグの熱化学的特性~FeO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量同時測定~, 日本鉄鋼協会, 2015年9月18日、九州大学(福岡県・福岡市)

③松儀亮太, 長谷川将克, 徳野隼也, 低塩基度スラグの成分活量に及ぼす Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体組成の影響, 日本鉄鋼協会, 2016年3月23日、東京理科大学(東京都・葛飾区)

④長谷川将克, 三輪紘平, 松儀亮太, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体と共存する液相組成とFeO活量, 日本鉄鋼協会, 2016年9月21日、大阪大学(大阪府・豊中市)

⑤長谷川将克, 固液共存脱リンスラグの熱化学-相平衡関係と活量の測定-, 日本鉄鋼協会・日本金属学会, 2016年12月19日、大阪大学中之島センター(大阪府・大阪市)

⑥長谷川将克, 齋藤太平, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 固溶体中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量と耐火物成分MgOの固溶度, 北海道大学(北海道・札幌市)

⑦ M. Hasegawa, K. Miwa, R. Matsugi, Compositions of liquid phases and activities of components in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO heterogeneous slags coexisted with Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solid solutions, 1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO<sub>2</sub> Reduction in the Steel Industry, 2017年10月12日、神戸コンベンションセンター(兵庫県・神戸市)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

京都大学エネルギー科学研究科

プロセス熱化学分野ホームページ:

<http://www.lupin.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 将克 (HASEGAWA, Masakatsu)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号: 40335203

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

三輪 紘平 (MIWA, Kohei)

松儀 亮太 (MATSUGI, Ryota)