

## 解説

研究会成果報告-15

# 生石灰滓化およびスラグフォーメーション技術・研究の新展開

Prospective Research and Development of Process Technology of Slag Formation for the Promotion of Lime Dissolution

小林能直

東京工業大学  
科学技術創成研究院  
教授

Yoshinao Kobayashi

## 1 緒言

生石灰を中心とした塩基度の高い成分スラグによる鉄鋼精錬において、スラグ発生量の減少、蛍石使用量の抑制、精錬時間の短縮など、環境負荷低減・高効率化を目指した取り組みが、これまで以上に重要となってきている。特に高効率・高速な精錬の実現のためには、CaOの滓化が最重要課題となる。これまで固体CaOのスラグへの溶解挙動に関しては、スラグ中CaOの飽和濃度との差を示す $\Delta$ CaOを指標として溶解速度を整理する方法などが提案されてきた<sup>1)</sup>。近年では、CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系スラグにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCaF<sub>2</sub>などの第三成分を添加した場合のCaO滓化速度への影響調査や<sup>2)</sup>、2CaO・SiO<sub>2</sub> (以降2CS) 相のりん吸収に着目したマルチフェーズフラックス精錬の研究<sup>3)</sup>が行われている。また、最近では生石灰からの脱ガスによる表面の破碎効果の利用も着目されている<sup>4)</sup>。これまでに明らかになったCaO滓化のメカニズムによれば、造滓時にはまず2CS相が生石灰近傍に生成し、これがFeO濃度の高いスラグ相に溶け出すという、二段階の反応で滓化が進む。すなわち、CaOはいったん2CS相を生成してから滓化するので、実質的な律速段階は2CSのスラグ相への溶解である可能性が高い。このことを指摘した研究<sup>5)</sup>も多いが、CaOを出発原料としておりそれ以上踏み込めていない。

現在の主流な溶銑予備処理法はいくつかあるが、例えばその中の一つであるMURC法<sup>5)</sup>はCaO系フラックスによる脱りんを、脱炭プロセスから排滓したスラグで行う向流精錬プロセスであり、高効率に鋼中のりんを低減することができる。ただし、脱りんプロセスは2CS相を生成してスラグ組成が状態図上の液相線を回り込むようにして進むため、1サイクルの所要時間は35分程度と比較的長い。生石灰の高速

滓化が可能になり、全体の1割程度の時間短縮が可能になれば、例えば300トン転炉プロセスであれば年産36万トンの大幅な増産が見込まれることになる。また、2CS相をりん酸吸収に活用するマルチフェーズフラックス研究が鉄鋼協会において先進的になされており<sup>6)</sup>、投入CaO全量を2CS相にできれば、理論上石灰原単位は現行の25kgから5kgに激減する。しかしながら現状では、十分に生石灰の滓化が進まず、長時間の精錬が必要なため、新たな物理化学的現象を作用させ、生石灰滓化の総合的促進を図ることが望まれる。このことを念頭に、溶銑予備処理における生石灰の高速滓化・利用率向上を目指し、本協会の研究会活動として「生石灰高速滓化によるスラグフォーメーション研究会」が推進された。溶銑予備処理における生石灰の高速滓化・利用率向上を目指し、①「原料生石灰からの生成ガスによる破碎現象」「超音波振動」の利用可能性を明らかにする、②滓化速度に影響を与える2CS系固溶体の熱伝導度・気液混合スラグの粘度、および滓化後のスラグの利用効率を支配する2CS系固溶体の熱力学的性質を明らかにする、③これらを連成することにより、最終的な溶解までの速度およびスラグの利用効率を飛躍的に増大させたプロセスを提案する、ということを目指した取り組みがなされたが、本稿ではこうした近年の一連の研究について俯瞰し、総合的なCaO溶解速度増大へ向けての考え方を検討する。

## 2 生石灰製造の現状と課題

生石灰高速滓化に向けては上記研究会に参画した石灰製造企業より多くの提言があり、石灰製品用途別出荷量によれば<sup>7)</sup>、鉄鋼産業での石灰使用量が我が国の石灰総使用量の半

分強を占めており、鉄鋼製造プロセス向け石灰製品におけるニーズ把握が重要であることが指摘され、この石灰製造における低コスト化には、安価固体燃料を使用した生石灰の焼成が、石灰の品質の改善には、選鉱や水洗による原石性状の改善および定期的なサンプリングや分析の実施が、石灰の安定供給に向けては、設備トラブルの防止・改善が重要と考えられる。これらを踏まえ、石灰製造の上で焼成度（残留CO<sub>2</sub>）、組成、活性度（水との反応）、粒度を尺度とした様々な焼成法の開発が行われているが、このような焼成法の違いが実際の石灰製品の性質に及ぼす影響の定量化や、他の尺度の模索の必要性など、取り組むべき課題が多く、鉄鋼業界からのニーズに応えるために強く連携することが提案されている。

### 3 生石灰滓化時の2CaO・SiO<sub>2</sub>相の生成機構と熱力学的性質

吹錬プロセスでの初期液相へのCaOの溶解挙動においては、これまで・2CS (-3CaO・P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (以降3CP)) 固相の生成<sup>3)</sup>、高FeO濃度液相<sup>8)</sup>の生成、そして・現象論としての固溶体生成／相平衡関係の理解が進められてきた。しかしながら、熱力学データの蓄積が不足しており、確立されたデータによる速度論的／輸送現象論的解釈の深化が重要であることが指摘されている。Zhongら<sup>9,10)</sup>は化学平衡法により2CS-3CP固溶体中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量測定を行った。CO-CO<sub>2</sub>雰囲気中で溶融鉄と2CS-3CP固溶体を平衡させ、溶鉄中りん濃度からりんの活量を、COとCO<sub>2</sub>の比から酸素分圧を定めてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量を求めた。実験結果はFig.1のようにP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量が固溶体中の3CP濃度の関数として示され、活量値は非常に低い値となることを明らかにしている。また、この結果から固溶体組成と脱り

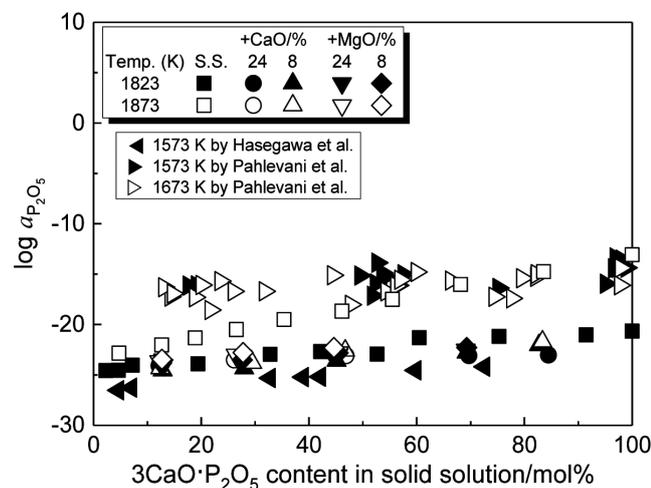


Fig.1 Relationship between P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> activity and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in the 2CaO·SiO<sub>2</sub>-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solid solution at various conditions.

ん平衡に達した溶鉄中りん濃度との関係を熱力学的に求め、プロセス中酸素分圧を10<sup>-10</sup>atm以上に制御すれば、同固溶体の生成により、少ないフラックス量で効率的に0.01mass%以下まで脱りんを行うことができることを明らかにしている。さらにGibbs-Duhemの関係式より3CPの活量から2CSの活量を求めたところ、その値が非常に小さくなり、固液共存領域が広がるため、CaO滓化の妨げになるので、2CSの破碎や剥離など何らかの手段を講ずることが望ましいことを指摘している。

### 4 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

2CS-3CP固溶体の形成による高効率の脱りんを詳細に検討するため、長谷川は<sup>11)</sup> CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO四元系状態図における2CS-3CP固溶体共存領域に着目し、CaO + <2CS-3CP>ss + L三相共存領域（以下領域I）およびCS + <2CS-3CP>ss + L三相共存領域（以下領域II）の飽和相の異なる領域を対象に平衡実験を行い、XRDによる相同定、EPMAによる組成分析および起電力法によるFeOおよびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量の測定を行った。その結果、領域Iのほうが領域IIよりも液相中FeO濃度、FeO活量とも高くなること、Fig.2に示す実験結果のように、スラグ中の固相-液相間の平衡りん分配比は、液体スラグ中のFeO濃度が高くなるほど高くなり、既往の研究<sup>12-14)</sup>と一致した傾向となることを示した。

さらに、液体スラグ-炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比は、スラグの塩基度が高くなるほど高くなり、これも既往の研究と<sup>15,16)</sup>と矛盾しなかったことを報告している。

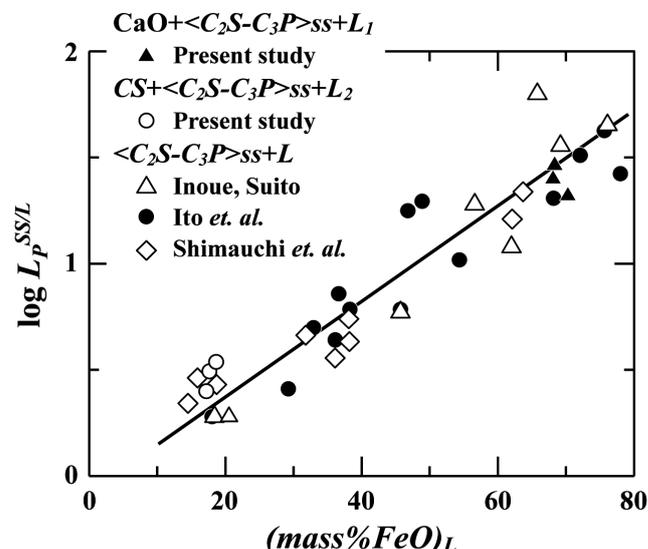


Fig.2 Relation between L<sub>P</sub><sup>SS/L</sup> and FeO content in liquid phase.

## 5 2CaO・SiO<sub>2</sub>相形成および滓化速度に及ぼすP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO添加の影響

実際の精錬過程では、スラグにMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>といった成分が共存し、これらのCS相生成に及ぼす影響、あるいは高りん鋼のプロセスでP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>成分濃度が高い場合の2CS相生成への影響を知ることは重要である。Kakimotoら<sup>17)</sup>は、高温レーザー顕微鏡を用いてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度が異なる溶融スラグへの生石灰の溶解挙動を観察した。CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>x</sub>をベースとし、塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>=0.92)のスラグにて、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度を0mass%および5.2mass%とした場合の、加熱冷却後の試料のバルクスラグ組成および生石灰周囲に生成した鉱物相のSEM/EDS観察を行い、組成と形状を調査した。その結果、Fig.3に示すようにCaOの滓化挙動はそれぞれのケースに対して進み、りん酸入りのスラグの方が、CaOの完全溶解までの時間が短いことが示された。

また、一般にCaOの溶解速度は、スラグ中境膜内物質移動律速で整理されることが多いが、組成解析結果より、りん酸入りスラグの方が2CS-3CP固溶体で飽和している液相中のCaO濃度が高いことが分かり、拡散の駆動力であるCaO濃度差が大きくなり、CaOの溶解が促進されたとしている。また、りん酸の存在により、酸化鉄が固溶した2CS-2FeO・SiO<sub>2</sub>相の生成が抑制され、液相スラグによるバルクスラグへのCa<sup>2+</sup>の供給速度が増大することも、境膜内物質移動係数を増大させた要因となっていることを示している。

一方、桐原ら<sup>18)</sup>は、純度99.9%、気孔率8%の高密度なCaO焼結体を用いた、塩基度(C/S)=0.55, 0.8または1.0のCaO-SiO<sub>2</sub>系母スラグにCaF<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはMgOを10wt%添加した三元系スラグへの浸漬・回転実験を行い、CaO溶解速度およびCaO焼結体近傍の生成相を調査する実験を行った。その結果、どのスラグにおいても焼結体近傍には2CS相が形成

されていたが、焼結体直近には2CS相の内側に、それぞれ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加スラグでは3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相が、MgO添加スラグではMgO相が生成していることがわかった。一方CaF<sub>2</sub>添加スラグにはそのような相の形成は見られなかった。また、Fig.4に示すように、CaOの溶解速度は、スラグの粘度(η)およびスラグ中CaO濃度と飽和CaO濃度差の関数としてよく記述され、添加剤としてCaF<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MgOの順に溶解速度が大きくなることが示された。この結果より、液相線温度が高い中間化合物層を作る系ほど滓化速度が遅くなることを推測している。

## 6 ガス発生を利用した石灰滓化の高速化

このようにCaOの表面への2CS相の形成機構が明らかにされてきたが、精錬高速化の観点からはこれらを除去し、常

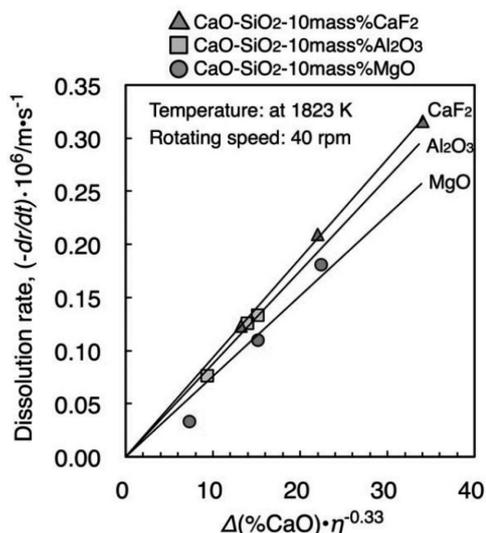


Fig.4 Relationship between  $\Delta(\% \text{CaO}) \cdot \eta^{-0.33}$  and the dissolution rate of the CaO at 1823K.

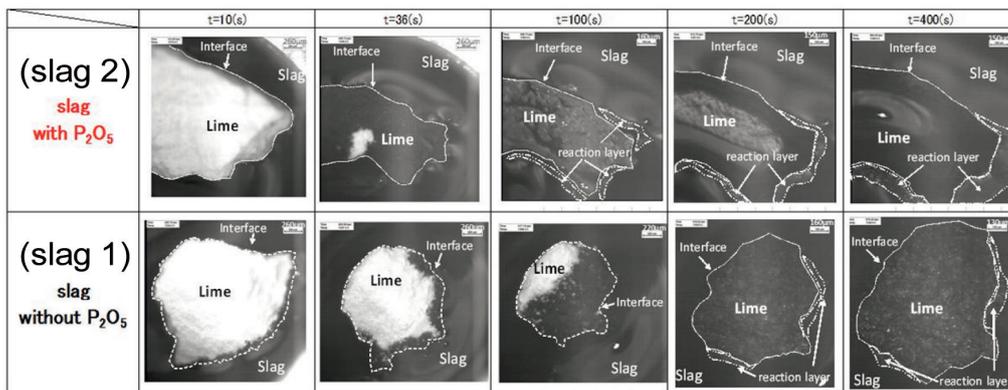


Fig.3 Changes in dissolution behavior of lime into the slag with and without P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

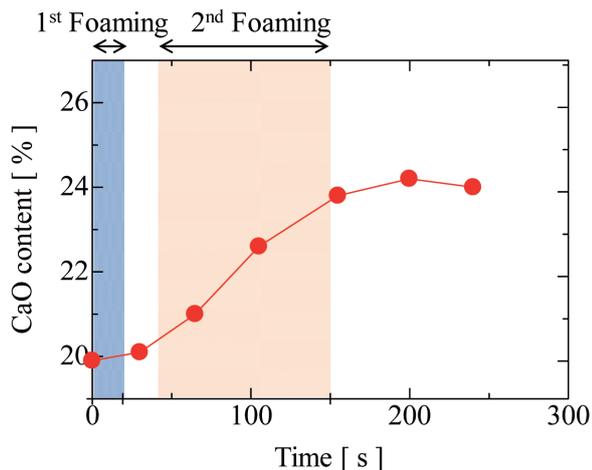


Fig.5 Change in CaO concentration of FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> slag during the immersion and Ar-H<sub>2</sub> gas bubbling.

にベアな新生面がCaO表面に露出し、スラグと反応することがCaO滓化速度の増大につながり望ましいと考えられる。そのための有効な手段の一つとして、生石灰からの炭酸、水分といったガス層の発生による2CS相の破碎が提案されてきた。Maruoka et al.<sup>19-21)</sup>は、生石灰中残留CaCO<sub>3</sub>の熱分解生成ガスで表面生成相を除去することを考え、ロータリーキルン製生石灰粒またはCO<sub>2</sub>残留率の明確な実験室製生石灰球を、3% H<sub>2</sub>-Ar gasでバブリングしたFeO-CaO-SiO<sub>2</sub> = 40 : 20 : 40mass%の組成のスラグ中に投入し、熱分解ガス発生によるフォーミングを生じさせながら溶解するという実験を行った。その結果、Fig.5に示すスラグ中CaO濃度の時間変化からわかるように、CaOの溶解は途中から加速され、表面吸着ガス成分が脱着する第1次フォーミング時よりも、未脱炭酸で中心のコア部に残留したCO<sub>2</sub>ガスが熱分解して長く発生する第2次フォーミング時の方がCaO溶解によく寄与していることを示した。

また生石灰の断面にチモールフタレイン発色処理を施し観察を行ったところ、約半数の生石灰にCaCO<sub>3</sub>コアが残留していること、コア重量のばらつきのため、生石灰のロットによって溶解速度もばらつくことなどもわかった。またCO<sub>2</sub>残留を制御した生石灰球の溶解速度測定により、CO<sub>2</sub>残留率増加に伴い溶解速度は高速化するが、その効果はCO<sub>2</sub> = 10%程度で頭打ちになることを明らかにした。さらに2次発泡時の溶解速度は通常の約5倍に達することを示し、溶解速度式の提案も行っている。

## 7 2CaO · SiO<sub>2</sub>-3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固溶体の熱伝導度の測定

上記のCaCO<sub>3</sub>分解は吸熱反応であるため、丸岡らの溶解試

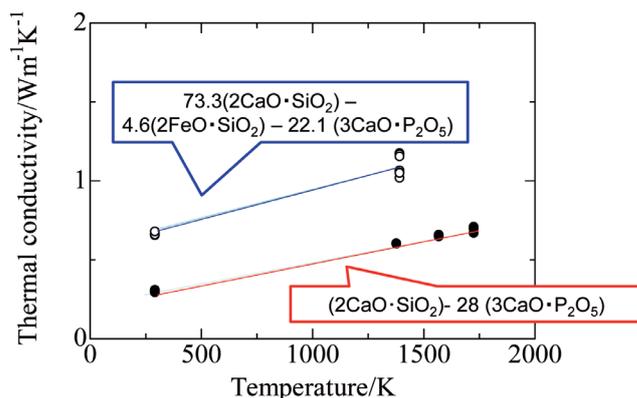


Fig.6 Change in thermal conductivity of 2CaO · SiO<sub>2</sub> based system with temperature.

験でも視認されているように、生石灰の周囲の溶融スラグに黒い部分が生じ、温度低下が起きている。すなわち、スラグからの熱補償を評価する必要性があり、その他熱移動を伴う現象を評価するためにも、生成した2CS相の熱伝導度は重要な情報となる。非定常熱線法を用いて2CS系固溶体の用いた熱伝導度の測定を行った。実際のプロセスを想定して、FeO固溶濃度およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>固溶濃度を変化させ、温度は参考のための室温と、高温では1300~1750Kまでの範囲で変化させて実験を行った。非定常熱線法は試料の間に挟み込んだ発熱と起電力測定の役割を兼ねた白金線または白金箔を通電加熱し、時間の対数に対する温度上昇率と発熱量から試料の熱伝導度を求めるという方法である<sup>22)</sup>。Fig.6に測定した系の熱伝導度と温度の関係を示す。バインダーとしての役割も持つりん酸を加えた基本系の(2CaO · SiO<sub>2</sub>) - 28 mass% (3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の熱伝導度は、1400K近辺の温度において、CaO単相の約1.5W/m · K<sup>22)</sup>にくらべて半分以下の大きさとなり、また基本系にFeOを加えると熱伝導度は2倍になることがわかった。さらに、本系複合酸化物の熱伝導度は正の温度依存性を持つことが分かった<sup>23)</sup>。

これらの結果に基づき、例えば半径1cm、残留CaCO<sub>3</sub>率4mass%、気孔率0.36のCaO球が完全にCO<sub>2</sub>を吐き出すまでに必要な時間を、未反応核モデルにより見積もった。<sup>23)</sup> 熱は生成したCaO層中の拡散律速とし、未脱炭酸生石灰である未反応核に到達した熱はすべてCaCO<sub>3</sub>の分解に消費されるものとした。球内の温度はCaCO<sub>3</sub>の随時定常状態を達成しつつ、未反応核の反応が進行するものとし、未反応核表面は分解温度近辺の900℃とし、スラグの温度は1350℃とした。CaO層の熱伝導度を1.5W/m · K、CaOの式量を56g/molとした。その結果、約36秒で完全分解という試算結果が得られ、丸岡らによる観察中の発泡時間とよく一致した。一方、2CS膜が熱抵抗になることを仮定して行った、2CS膜中熱移

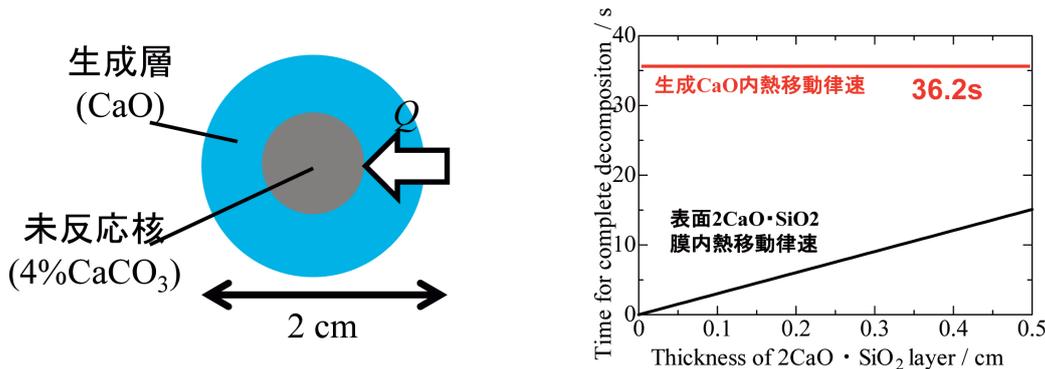


Fig.7 Schematic drawing of unreacted core model and complete dissolution time of CaO sphere having diameter of 1cm into slag.

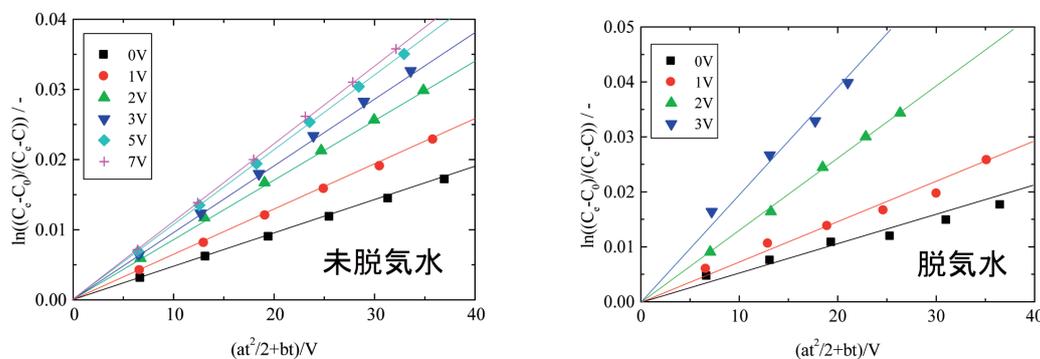


Fig.8 Analysis by the rate equation of the time-dependent change of sucrose concentration in the case of 28kHz.

動律速による見積もり結果では、表面に形成される2CS膜厚が0.3cm以下であれば数秒で分解が終了してしまう計算になるため、事実上2CS膜形成によるスラグからの熱流入が阻害されることはないと考えられる (Fig.7)。また、このように基礎データとして得られた物性値を、実際のプロセスに適用して予測する基本的なモデル構築を積み重ねることで、総合溶解速度を記述していくことが重要と考えられる。

## 8 超音波照射による境膜破壊効果

CaO表面に生ずる2CS膜を除去する手段として、超音波照射が考えられる。超音波を液体に印加すると、液体中には超音波放射圧や音響流<sup>24)</sup>、さらに空洞化現象であるキャビテーション<sup>25)</sup>などの様々な非線形現象を誘起する。これらの現象を溶解する固体の表面で生起させることにより、境膜を薄くあるいは破壊して物質移動速度を増大させることが可能となると考えられる。奥村ら<sup>26)</sup>は、超音波照射によるスラグの滓化促進に向けて、ショ糖を用いたモデル実験系における固体の液体中への溶解に及ぼす超音波の影響について調査を行った。ショ糖の棒を水に浸漬し、超音波を印加して溶出させた

ところ、Fig.8のような速度論的解析により、超音波の強度に応じた溶解速度増大が見られることを示した。

この理由は、超音波の印加により、物質の移動を律速している境膜が破壊され、溶解が促進されるためとしている。特に脱気水の場合は、未脱気水と異なり、音圧の谷間で生じるキャビティに溶解しているガスが放出されることがないため、真空のキャビティが生じるので、それが圧潰した際に生じる強い液流であるマイクロジェットがこの境膜に強く作用し破壊する、という機構を示している。また、あまりに周波数が高い (108kHz) とキャビテーションが起きにくく、マイクロジェットによる境膜の攪乱作用が小さいことも明らかになっている。この超音波による溶解促進メカニズムを活用して、高温中での固体の溶解速度の実験を塩化物系を用いて、700℃で岩塩 (NaCl) のCaCl<sub>2</sub>-KCl混合溶融塩への溶解について実験も行っており、同様の効果が見出されつつある。

## 9 フォーミングスラグによる粘性増大の効果

脱炭を伴う精錬においてはCOガスの発生により、スラグ

がフォーミングし、精錬反応挙動上、非常に大きな影響因子となる。これまでに、液体中に気泡が懸濁することにより粘度が上昇すること<sup>27)</sup>が知られており、回転円筒法により、気泡の体積分率を系統的に変化させたシリコンオイルの粘度が測定され、粘度の実験式として提出されているが<sup>28)</sup>、液相の粘度や気泡の大きさ、ずり速度を系統的に変化させた場合の粘性挙動については、報告例がない。九州大学の研究グループ<sup>29,30)</sup>は、室温において気液共存流体の見かけ粘性を幅広い測定条件下において評価することの可能な回転円筒型粘度測定装置を作製し、シリコンオイルを模擬スラグとした二相共存流体の粘性を評価した。10mPa・sの粘度のシリコンオイルを円筒に入れ、Arガスの微細気泡を下部から吹き込んで、液中に浸漬した回転子(スピンドル)を回転させ、そのトルクを差動トランスで検知することにより粘度を測定した。気泡あり流体の粘度を気泡のない流体の粘度で除した相対粘度( $\eta/\eta_0$ )は、気相率55%までは緩やかに相対粘度が上昇し、気相率67%以上になると、急激に上昇して20倍にまで達すること、また回転数に対する強い依存性があることを見出した。せん断応力とずり速度の関係から、気相率55%まではニュートン流体、気相率67%以上では非ニュートン流体であることも示した。また、相対粘度が、第二相の体積率 $\phi$ および定数 $a, n$ を用いて $1/(1-a\phi)^n$ の形で示されるというEinstein-Roscoeの式<sup>31)</sup>に、気泡の有効体積率は実際の体積率と同じであることから $a$ は1とすること、 $n$ に関してはキャピラリー数(Ca、粘度、ずり速度、気泡径の積を液体の表面張力で除したもの)を用いて $n = 0.148Ca^{-0.371}$ の関係が実験的に成り立つことでこのように評価することを考慮して相対粘度の予測を行うと、Fig.9のように実験結果を非常によく一致することを見出した。

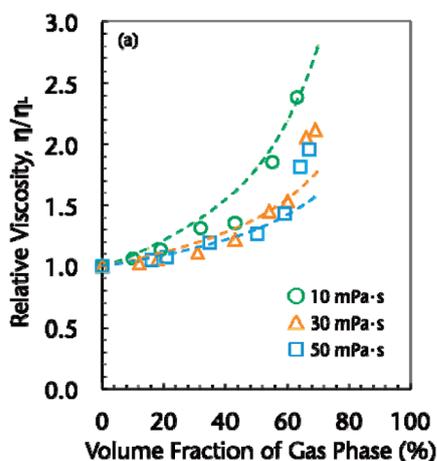


Fig.9 Typical comparison of the viscosity equation proposed at the present study and based on the Einstein-Roscoe's equation for gas-phase dispersed fluid with the experimental values.

現在、このような粘度推算を高温に展開するための実験が試行されており、スラグ系や成分の選択、吹込みガス種をよく検討することにより、実操業でのスラグフォーミングをシミュレートできる微細なサイズの気泡を実現し、実プロセスの予測に必要なフォーミングスラグの粘度の測定が可能となってきた。

## 10 総合溶解速度解析へ向けての考え方

このように様々な物理・化学現象、要因が混在する実プロセスにおいて、生石灰の滓化速度を総合的に評価することはChallengingではあるが、前述したようにある限定的な条件下あるいは仮定の下における予測を、物性値などの基礎データに基づいて行うことによって、総合的溶解速度の予測に近づくことが可能になると考えている。例えば、上記のようにフォーミングスラグの粘度を推定することができれば、あるプロセスにおいて別の現象のパラメーターを予測できる可能性が見えてくる。こうした考え方に基づき、通常のスラグ流動に加え、超音波振動や発生ガスによる境膜の破碎も視野に入れた、生石灰表面で起きる物理現象による実プロセスでの滓化挙動の検討を以下のように行った。例えば、Fig.10で模擬的に示すように、直径1cmの生石灰の球が流動するスラグフローの中で、どのくらいの時間で完全溶解するかを試算する。

境膜内拡散律速を想定し、境膜厚さを推定するのに球周りのSherwood数の実験式であるRanz-Marshallの式<sup>32)</sup>を用い、この値はReynolds数とSchmitt数から算出でき、この2つの無次元数に関しては、スラグ内成分の拡散係数、代表長さとしての球の直径、スラグの密度、スラグの流動速度そして、実験的に決定した粘度から計算することができる、という流れで見積もりを行うことができる。例えば粘度

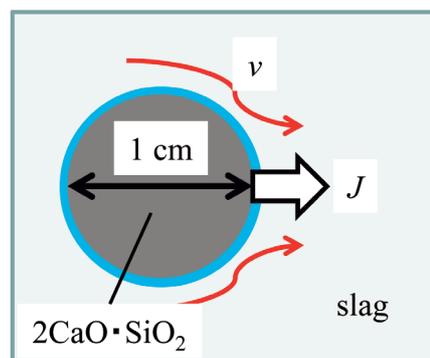


Fig.10 Schematic drawing of lime dissolution into flowing slag accompanying the formation and dissolution of  $2CaO \cdot SiO_2$ .

が $0.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、密度が $4\text{g}/\text{cm}^3$ 、拡散律速成分の拡散係数が $3.3\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ のスラグの場合、石灰球とスラグの相対流れが $20\text{cm}/\text{s}$ のとき約 $500\text{s}$ と試算され、現実的な完全溶解時間となる。しかし、粘度の上昇に対してはReynolds数とSchmitt数の両数への効果が相まって物質移動係数が小さくなる理論計算となるため、駆動力が高いと思われるフォーミングスラグの活用を考える場合は、境膜の剥ぎ取られ方が単相のときと異なる可能性を考慮した考察が必要と考えられる。

また、CaO滓化のみならず、精錬による不純物の除去挙動も視野に入れた競合反応モデル<sup>33)</sup>は、CaO滓化挙動および精錬結果に関して、スラグの飽和組成と現在の組成との差をCaO溶解の駆動力とし、酸素がどの元素と優先的に反応するかなどを考慮して酸化精錬反応を評価した非常に使いやすいモデルであり、こちらに熱伝導度や粘度などの物性値、あるいは2CS系固溶体に関する各成分活量などの熱力学量もパラメーターとして組み込むことにより、よりよく滓化現象あるいは不純物除去挙動を予測することができると考えられる。

上述の内容を含んだ近年の研究の知見を踏まえ、総合溶解速度向上へ向けての考え方の指針の一例を示すと、以下のような方策が考えられる。まず、初期スラグ組成はCaOの滓化を促進する性質を持つようなもの、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの成分を適宜配合して融点の低いスラグを準備するなどを考える。次は生石灰表面に生じた2CS相、あるいは石灰近傍の物質移動を律速する濃度境膜層を破碎するため、導波棒として使用可能な材質を選択し、スラグに浸漬してキャピテーション圧潰作用による溶解促進を行う、あるいは残留 $\text{CO}_2$ 濃度を10mass%程度に調整した生石灰の製造・使用し、二次発泡の効果により滓化を促進する。また、熱分解により発生する $\text{CO}_2$ と、脱炭反応により発生するフォーミングスラグの気泡率を50%程度に調整してスラグ流動からの攪拌力を向上させる。そして、生石灰の投入の仕方のタイミングなどもよく検討し、なるべく2CS相が晶出ししないような投入の仕方を考案する、という一連の対応策が期待される。また一方で、上記方策の実施によりトレードオフの関係になる事柄、プロセスへの実装へ向けての課題も今後解決すべき問題として存在し、例えば、極低炭素鋼など炭素濃度厳格材に関しては発生 $\text{CO}_2$ からの汚染の影響、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の使用においては耐火物の溶損や介在物の形態変化、またキャピテーション圧潰ジェット流生成を企図した超音波印加においてはガス攪拌との効果の比較など、今後のさらなる研究・検討が重要である。

また、最近の研究に限らず、以前からよくなされている回転棒の浸漬実験なども含めてであるが、静止浴あるいは層流中での基礎実験が大勢を占めている。しかし、実際の精錬プロセスにおいては、特に転炉では激しく動浴が攪拌され、完全な乱流状態になっており、2CS相の形成あるいは表面被覆

が見られないという見方も有力となっている<sup>34)</sup>。そのことを踏まえて各種因子の実際的な効果をよくシミュレートするためには、やはりダイナミックな攪拌のある実プロセスに近い状態で試験をすることが、現象の解明には必要である。その場合、最後に重要になるのは化学反応速度になるかとも予測される。そうした試験を実施していくことで全体としての速度論的評価が可能になるため、各要素研究の深化を進めた後は、実現象に近い状態での研究を進めていくことが望ましいと考えられる。

## おわりに

本稿での内容は、日本鉄鋼協会・高温プロセス部会のI型研究会「生石灰高速滓化によるスラグフォーメーション研究会」の成果に基づくものであり、新奇な物理化学現象の適用による生石灰滓化促進、この機構解明および連携して生じる化学反応あるいは輸送現象に関する基礎研究、そして実操業における現象・プロセス研究について解説し、総合的な生石灰滓化に関する展望を述べたものである。研究会の準備段階から、発足、様々な活動を経て終了にいたるまで、多大なご尽力をいただきました産学の委員の方々そして関係各位に、この場をお借りして深く御礼を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 松島雅章, 矢動丸成行, 森克己, 川合保治: 鉄と鋼, 62 (1976), 182.
- 2) T.Hamano, M.Horibe and K.Ito: ISIJ Int., 44 (2004), 263.
- 3) 齊藤礼太, 松浦宏行, 中瀬憲治, 楊肖, 月橋文孝: 鉄と鋼, 95 (2009), 258.
- 4) N.Maruoka, A.Ishikawa, H.Shibata and S.Kitamura: High Temp. Mater. Processes, 32 (2013), 15.
- 5) 松宮徹: Nippon Steel Monthly, (2004), 14.
- 6) 月橋文孝: 鉄と鋼, 95 (2009), 187.
- 7) Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 23 (2016) 380, 51.
- 8) 楊肖, 松浦宏行, 月橋文孝: 鉄と鋼, 95 (2009), 268.
- 9) M.Zhong, H.Matsuura and F.Tsukihashi: ISIJ Int., 55 (2015), 2283.
- 10) M.Zhong, H.Matsuura and F.Tsukihashi: Metall. Mater. Trans. B, 47B (2016), 1745.
- 11) 長谷川将克: 「生石灰滓化およびスラグフォーメーション技術・研究の新展開」シンポジウム資料, (2016), 日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会.
- 12) 伊藤久久, 柳沢正和, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), 342.

- 13) R.Inoue and H.Suito : ISIJ Int., 46 (2006), 174.
- 14) 島内謙一, 北村信也, 柴田浩幸 : 鉄と鋼, 95 (2009), 229.
- 15) 伊藤公久, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 69 (1983), 1746.
- 16) J.Im, K.Morita and N.Sano : ISIJ Int., 36 (1996), 517.
- 17) S.Kakimoto, A.Kiyose and R.Murao : ISIJ Int., 57 (2017) 10, 1710.
- 18) 桐原史明, 助永壮平, 齊藤敬高, 中島邦彦 : 鉄と鋼, 100 (2014) 11, 1361.
- 19) N.Maruoka and H.Nogami : Metall. Mater. Trans.B, 48 (2016) 1, 113.
- 20) N.Maruoka and H.Nogami : AIST Transactions, 13 (2016) 5, 164.
- 21) N.Maruoka and H.Nogami : CAMP-ISIJ, 28 (2015), 520.
- 22) 須佐匡裕, 土田尚彦, 遠藤理恵, 小林能直 : 鉄と鋼, 95 (2009), 203.
- 23) Y.Kobayashi, S.Takahashi, Y.Tang and R.Endo : ISIJ Int., 57 (2017) 10, 1698.
- 24) 鎌倉友男, 安田賢二, 熊本芳朗 : 電子情報通信学会論文誌, J80A (1997), 1648.
- 25) A.Kannan and S.K.Pathan : Chem. Eng. J., 102 (2004), 45.
- 26) 奥村圭二 : 「生石灰滓化およびスラグフォーメーション技術・研究の新展開」シンポジウム資料, (2016), 日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会.
- 27) J.O.Sibree : Trans. Faraday. Soc., 30 (1934), 325.
- 28) 宇平幸一 : 東大地震研究所彙報, 55 (1980), 857.
- 29) K.Yamashita, S.Sukenaga, M.Matsuo, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 54 (2014), 2064.
- 30) T.Higo, S.Sukenaga, N.Saito and K.Nakashima : Proc. Shechtman Int. Symp., 2nd Int. Symp. Adv. Sus. Iron Steel Making, 3 (2014), 349.
- 31) R.Roscoe : British J. Appl. Phys., 3 (1952), 267.
- 32) W.E.Ranz and W.R.Marshall Jr. : Chem. Eng. Prog., 48 (1951)
- 33) S.Kitamura, H.Shibata and N.Maruoka : Steel Res., 79 (2008), 586.
- 34) 北村信也 : 「生石灰滓化およびスラグフォーメーション技術・研究の新展開」シンポジウム資料, (2016), 日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会.

(2017年8月24日受付)