



固体CaOの毛細管現象を利用した溶鉄の脱硫反応の試み

田中 敏宏^{*}・小木曾 由美^{*2}・上田 満^{*3}・李 俊昊^{*4}

Trial on the Application of Capillary Phenomenon of Solid CaO to Desulfurization of Liquid Fe
Toshihiro TANAKA, Yumi OGISO, Mituru UEDA and Joonho LEE

Synopsis : In order to carry out the de-sulfurization of liquid Fe, solid CaO is usually used as a flux, but some of solid CaO particles are not melted into molten slag, and all CaO are not always used for the refining. We have investigated how to use the solid CaO directly and efficiently for the above refining processes. Solid CaO particles have small capillary tubes from their surface to inside. When a molten slag is wetted with solid CaO, the molten slag containing some impurities such as CaS and P₂O₅ is expected to penetrate into those capillary tubes. Although chemical reactions in solid phase are generally believed to be very slow due to slow diffusion in solid phase, those impurities are absorbed in solid CaO rapidly by capillary force and they are removed from molten steels. We named this refining process as Capillary Refining. In the present paper, we have tried to apply capillary refining to de-sulfurization of liquid Fe and carbon-saturated liquid Fe by using molten CaO-Al₂O₃ and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ slags.

Key words: refining; desulphurization; capillary; molten slag.

1. 緒言

現在、鉄鋼プロセスにおいて大量に排出されるスラグの利材化が大きな課題となっている。排出されたスラグの半は路盤材やコンクリート等の材料として再利用されているが、スラグは製鉄プロセスの副生物であり、根本的に排出量を削減することが極めて重要である^{1,2)}。特に、スラグの発生量の多い精錬過程にはスラグ量削減のための対策が求められている³⁾。そのためには、例えば溶銑の脱焼、脱硫工程において精錬剤として用いられるCaOの反応効率の向上が不可欠である。一般に固体-液体間の反応は固体界面から内部への反応生成物の固体拡散に律速された反応となるために反応は非常に遅い。溶銑脱焼・脱硫においてもCaOを固体のまま用いると固体CaOの反応効率が悪いために、CaOを溶融フランクスの一成分として扱う液-液反応が用いられてきた。脱焼・脱硫反応を進めるためには塩基度を高くすることが有効であるが、そのためにはCaOを大量に添加すると固体CaOが滓化せずに残るためにスラグ量増加の一因となり、結果的にCaOの反応効率の低下を招くことになる。さらに、これまでCaO系のフランクスの塩基度を変化させることなく流動性を向上させる溶剤として大量に用いられてきた螢石CaF₂が環境問題への対応のためにほとんど使用できなくなっている³⁾。した

がって、固体CaOを利用した新たな脱焼・脱硫プロセスの開発が必要である。Tanaka⁴⁾らは固体CaOを用いた溶銑脱焼において、CaO中の微細孔を利用して固体CaOを効率よく用いる方法を提案し、Capillary Refiningと名付けた。固体CaOによる脱硫においてもCapillary Refiningが実現できればCaOの反応効率の向上が期待できる。そこで本研究では固体CaOによる溶鉄ならびに炭素飽和溶鉄に対するCapillary Refiningの可能性を検討するために、固体CaOの性状や、共存する溶融スラグの選択等、Capillary Refiningの手法を適用する上で考慮すべき諸因子を明らかにするための基礎的実験を行った。

2. Capillary Refiningの原理

毛細管現象は毛細管を液体に浸けると、毛細管と液体が濡れる場合には毛細管内に液体が自発的に浸透する現象である。この液体に不純物が含まれると不純物を含んだ液体が毛細管内に浸透する。したがって毛細管を構成する固体成分あるいは浸透する液体と不純物成分の間で化学反応が生じる場合には液体から不純物を除去し、固体中の細孔内に不純物を固定することができる。固体CaOは石灰石CaCO₃を焼成して作製されるが、その焼成過程においてCO₂ガスが発生することによって微細孔が生じる。そのた

平成20年7月14日受付 平成20年11月8日受理 (Received on July 30, 2008; Accepted on Nov. 8, 2008)

* 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565-0871)

*2 大阪大学大学院生 (現:日本板硝子) (Graduate Student, Osaka University, now Nippon Sheet Glass Co., Ltd.)

*3 中山石灰工業 (株) (Nakayama Lime Industry Co., Ltd.)

*4 Division of Materials Science and Engineering, Korea University

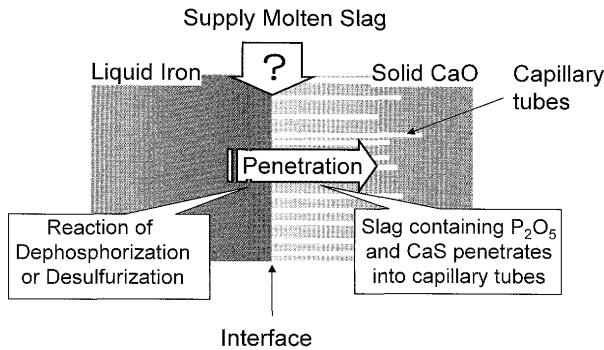


Fig. 1. Concept of capillary refining.

め、固体CaOには多くの微細孔が存在する。そこで毛細管現象によって微細孔中に磷や硫黄を含んだ液体を浸透させることができれば、固体のCaOを用いても効率の良い脱磷・脱硫反応が進む可能性がある。特に、浸透現象は液体が低粘度、高表面張力の場合には高速で生じ、固相内の拡散に律速されない反応プロセスが可能となる。

Capillary Refiningの概念図をFig. 1に示す。Capillary Refiningは毛細管現象による浸透を利用するためには固体CaOと液体が濡れることが条件となるがCaOと溶鉄、特に炭素飽和溶鉄とは濡れないために、単純には毛細管現象は生じない。そこで固体CaOと溶鉄の間に溶融酸化物を介在させる必要がある。CaOと溶融酸化物は濡れるので、この溶融酸化物が脱磷能・脱硫能を持てば、磷や硫黄を含んだ溶融酸化物が固体CaOの微細孔内に浸透して磷や硫黄は固体CaO微細孔壁に固定され、脱磷・脱硫反応が生じると考えられる。また、固体CaOが溶融スラグと共に共存することによって、溶融スラグ中のCaOの活量は常に一定値を保ち、脱硫能を高く維持できること^{5,6)}も本手法の大きな特徴である。

3. 実験方法

3.1 固体CaOの作製

Capillary Refiningは毛細管現象による浸透を利用するためには、固体CaOの持つ細孔の違いが大きく影響すると考えられる。そこで本研究では、軟焼⁵⁾のCaO、硬焼⁵⁾のCaO、およびこれらの中間の焼成条件によって得られるCaOの3種類の試料を実験に用いた。軟焼のCaOは $CaCO_3$ から CO_2 ガスの解離が起こった直後の細かな細孔が保たれているCaOである。硬焼のCaOは軟焼の状態からさらに高温で長時間焼成することによって焼き締まり、細孔の融合・消滅が進んだ比較的太い細孔を持つCaOである。現行の鉄鋼プロセスでは軟焼のCaOに近いものが用いられている。上述のCaOを得るために、本研究ではそれぞれ $CaCO_3$ を次の条件で焼成した。すなわち、 $CaCO_3$ を1) 950°Cで3時間の焼成（軟焼）、2) 1250°Cで5時間の焼成（硬焼）、および3) 黒鉛坩堝中において1200°Cで1時間の

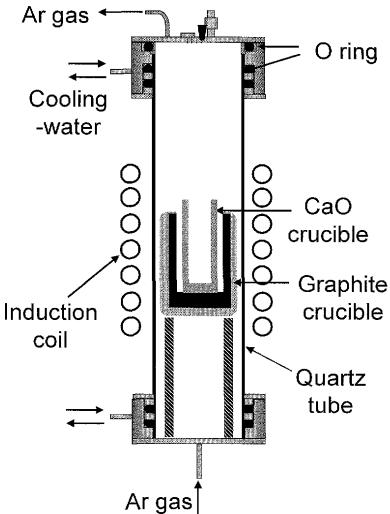


Fig. 2. Schematic diagram of the induction furnace.

焼成を行った。これらの条件で作製したCaOの微細組織をSEMによって観察した。

3.2 溶融カルシウムアルミニネートを利用した溶鉄の脱硫実験

先ず最初に、固体CaO基板上に溶融カルシウムアルミニネート層を生成させ、その上に置いた炭素飽和溶鉄の液滴に対して脱硫実験を行なった。実験に用いた高周波誘導炉をFig. 2に示す。炉内中央に発熱体として黒鉛るつぼを設置した。脱硫実験に先立ち、CaO表面にカルシウムアルミニネートを次のように生成させた。すなわちCaOるつぼ内の固体CaO（寸法：約10 mm×10 mm×10 mm）の上にアルミナ粉末を塗布し、約100 minで1500°Cまで昇温し、90 min間保持した。このようにして表面にカルシウムアルミニネートが生成したCaO試料の上に炭素飽和Fe-0.2mass% Sを約1~2 g置き、1500°Cで30 min間保持して脱硫反応を行わせた。脱硫実験はArガス雰囲気で行い、実験後試料を取り出してSEMによる断面観察およびEDXによる各元素の分析を行った。また、脱硫実験後の鉄試料は燃焼-赤外線吸収法によりS濃度を分析し、脱硫量を測った。

次に、カルシウムアルミニネートの生成と脱硫反応が同時に起こる方法を用いてCapillary Refiningの実験を試みた。実験にはFig. 2の高周波誘導炉を用い、3.2節の実験で発熱体として用いた黒鉛るつぼおよびCaOるつぼの代わりに、炉内中央に設置したアルミナるつぼ内で溶鉄を融解させ、1450°C、Arガス雰囲気下で脱硫実験を行った。鉄試料は炭素飽和鉄とFeSをS濃度が0.2mass%程度になるよう混合して予め溶製した。アルミナるつぼの中に約100 gの鉄試料とアルミナ粉末を入れて加熱し溶解させた。Fig. 3にるつぼ内の試料の模式図を示す。アルミナ粉末を溶鉄試料の上部に浮かした状態で上部につるしておいたCaO棒（寸法：約5 mm×10 mm×50 mm）を徐々に下ろし、溶融鉄試料中に浸漬させた。アルミナ粉末は鉄試料とCaO

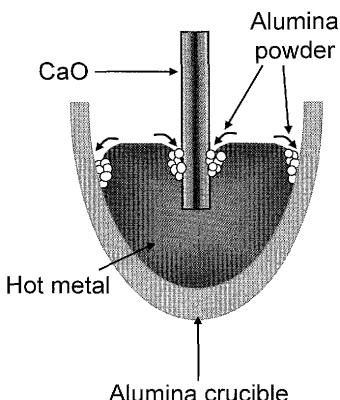


Fig. 3. Reaction of CaO with Al_2O_3 powders at the meniscus on liquid iron specimen.

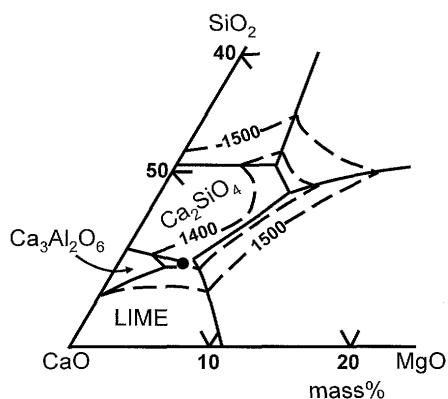


Fig. 4. Part of phase diagram in $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--35}$ mass% Al_2O_3 system.

棒の間にできるメニスカス部分に集まり、このメニスカス部分でカルシウムアルミネートを生成させ、同時に脱硫反応を生じさせた。固体CaO試料は鉄試料中にゆっくりと浸漬させて5分間保持後引き上げた。実験後の固体CaO試料は切断・研磨した後、SEMによる断面観察およびEDXによる各元素の分析を行った。

3・3 固体CaOと平衡する $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ 4元系溶融酸化物を利用した溶鉄の脱硫実験

固体CaOと平衡する溶融酸化物として岩瀬ら⁶⁾は $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ 4元系スラグを報告している。Fig. 4に Al_2O_3 を35 mass%に固定した擬3元系の状態図の一部を示す。この状態図中の丸印の組成のスラグは1400~1450°C付近で固体CaOと平衡する。またこのスラグはサルファイドキャパシティが高く⁶⁾、粘度も低い⁷⁾ことが報告されており、Capillary Refiningに適していると考えられる。最初に、固体CaOと平衡する上記の溶融酸化物の固体CaO内部への浸透現象を確認するための実験を行った。実験に用いたスラグの組成をTable 1に示す。Table 1の組成になるように SiO_2 、 CaCO_3 、 MgO および Al_2O_3 の粉末を混合して白金るつぼに入れ、加熱炉内で1600°Cにおいて3時間以上保持して均一な溶融酸化物とした。その後実験温度である1450°Cまで降温し、溶融酸化物中にCaO棒の一部を

Table 1. Chemical composition of molten $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ slag equilibrated with solid CaO.

	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
mass%	7.4	52.7	4.9	35.0

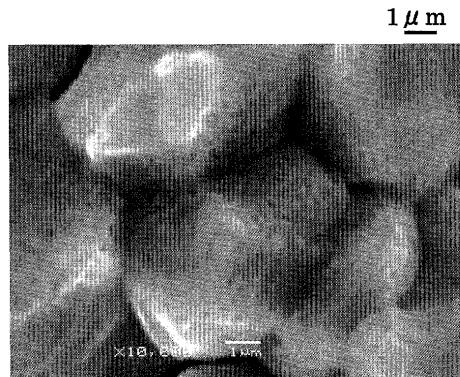


Fig. 5. Fracture surface of CaO after burning CaCO_3 at 950°C for 3 h.

60秒間浸漬させて取り出した。実験後の試料は切断・研磨した後、SEMによる断面観察およびEDXによる各元素の分析を行った。

次に、上述の固体CaOと平衡する $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ 4元系溶融スラグを用いて脱硫実験を行った。Fig. 2に示す高周波誘導炉を用い、1450°C、Arガス雰囲気下で脱硫実験を行った。黒鉛るつぼ内で、80 gの炭素飽和Fe-0.1 mass% S試料の上部にTable 1の組成の粉末状 $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ 4元系スラグを5 gのせて加熱し、鉄試料とスラグを溶解させた。1450°Cで30分間保持後、上部に吊るしておいたCaO棒（寸法：約5 mm×10 mm×50 mm）を下ろし、スラグ中に一部を浸漬させてさらに30分間保持してから引き上げた。実験後の試料は断面を切断・研磨した後、SEMによる観察およびEDXによる各元素の分析を行った。

4. 実験結果・考察

4・1 3種類の固体CaOの性状

実験に用いた3種類のCaOの破面をSEMで観察した結果をFig. 5~Fig. 7に示す。 CaCO_3 を950°Cで3時間焼成して得られたCaOはFig. 5に示すように、CaO結晶粒間にある2~3 μm程度の細孔と結晶粒内に0.1 μm以下の大きさの細孔を有していた。次に CaCO_3 を1250°Cで5時間焼成して得られたCaOの微細組織をFig. 6に示す。同図の倍率は上述のFig. 5とは異なっているが、焼成が進み粒子内の細孔がほぼ消失しているためにCaO粒子間に5~10 μm程度の細孔のみを有しており、硬焼状態であることがわかった。また、Fig. 7に示すように、 CaCO_3 を黒鉛坩堝中において1200°Cで1時間焼成して得られたCaOは局所的に1 μm程度の細孔が絡み合ったような構造を持つことがわかった。

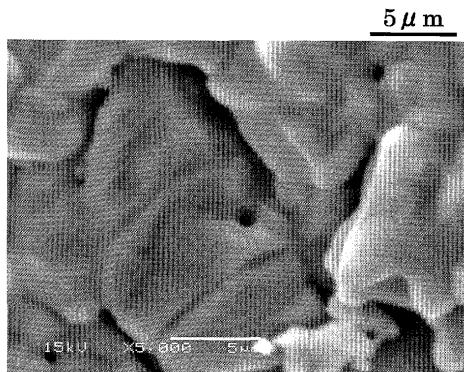


Fig. 6. Fracture surface of CaO after burning CaCO_3 at 1250°C for 5 h.

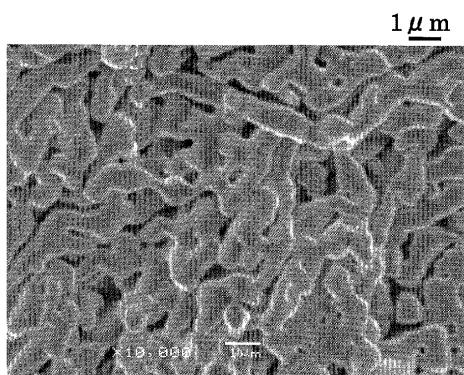


Fig. 7. Fracture surface of CaO after burning CaCO_3 at 1200°C for 1 h.

黒鉛に含まれる成分と CaCO_3 に含まれる不純物が反応し、揮発除去された可能性があるが詳細な機構を明らかにすることができなかった。CaOの微細孔制御とその機構解明についてはさらに検討を進める必要がある。

4・2 溶融カルシウムアルミニネートを利用した溶鉄の脱硫実験

CaOの表面にアルミナ粉末を塗布して昇温し、溶融カルシウムアルミニネートを生成させて脱硫を行うと、鉄試料の脱硫率は70~90%の高い数値が得られた。実験後の固体CaO近傍の断面観察結果の一例をFig. 8に示す。Fig. 8から、この試料のCaOと鉄試料の界面部分に $50\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ の厚さのAlとSの濃化層が存在することがわかった。またこの濃化層の部分を組成分析した結果をTable 2に示す。Table 2より、この濃化層ではカルシウムアルミニネートが存在するが、Sが45 at%程度存在してほぼCaSに近い組成であることがわかった。また、CaO内部のAlが網目構造のように存在している部分も同様に組成分析を行った。その結果をTable 3に示す。Table 3よりCaO内部の網目構造部分ではSはほとんど存在せず、Alに比べてCaの存在割合が高いことがわかった。Fig. 9に示す $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の二元系状態図より、 1500°C 近傍の温度において液相と共に存するカルシウムアルミニネートは低融点の $\text{Ca}:\text{Al}=1:1$ 近傍の組成で生成すると考えられる。したがって、この溶融カルシ

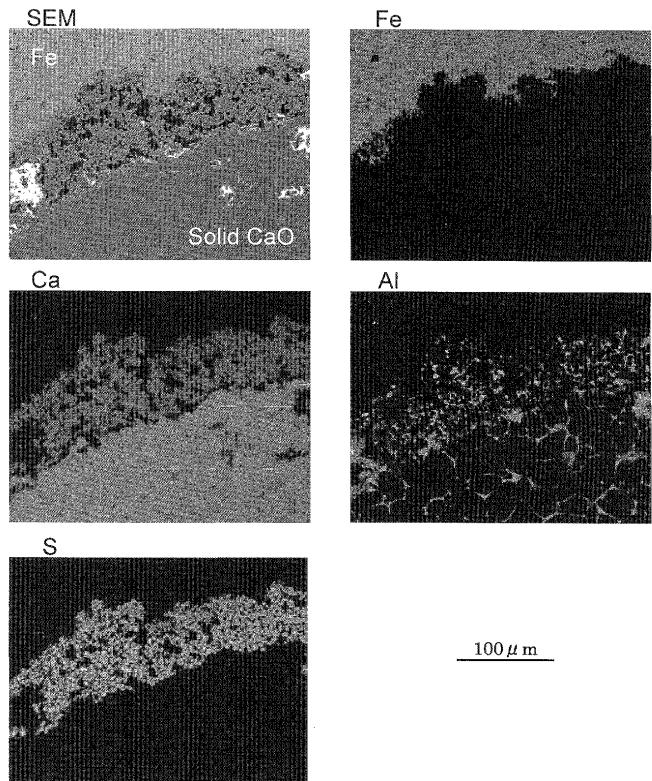


Fig. 8. SEM image and EDX mapping at the interface between CaO and liquid Fe after an experiment of desulfurization using molten calciumaluminate.

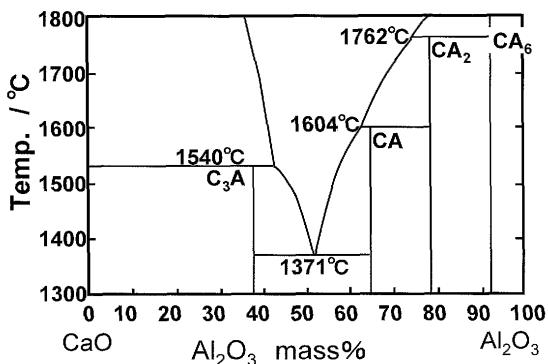
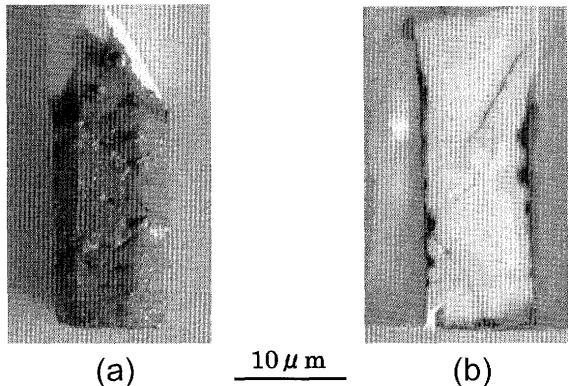
Table 2. EDX analysis of the chemical composition at a interface layer between CaO and liquid Fe in Fig. 8.

	Ca	Al	S	Fe
at%	49.2	5.2	44.5	1.1

Table 3. EDX analysis of the chemical composition at network structures appeared in Al EDX mapping of Fig. 8.

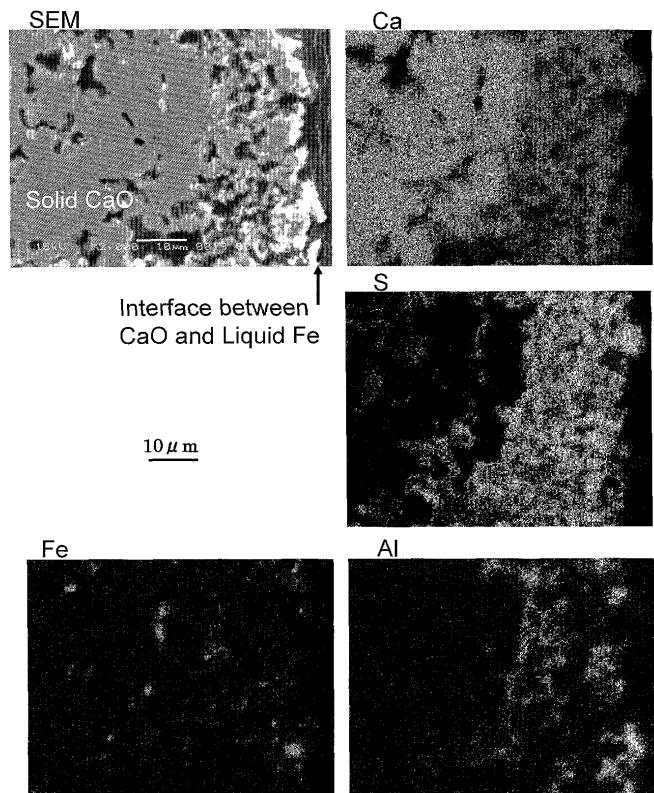
	Ca	Al	S
at%	63.4	33.8	2.7

ウムアルミニネートはCaO内部への浸透過程において徐々にCaOの割合が高い組成へと変化することわかった。溶融カルシウムアルミニネート中のCaOの割合が高くなると、高融点の化合物である $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が析出したと考えられる。この $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の融点は 1540°C であるため、脱硫反応の際にはCaO内部のカルシウムアルミニネートは固体として凝縮あるいは固液共存状態となり、溶融スラグの浸透を妨げたため、SがCaOの内部に浸透しなかったと考えられる。特に本実験では、脱硫実験を行なう前に、カルシウムアルミニネートを固体CaO表面上に生成させており、その際、溶融カルシウムアルミニネートが固体CaO中に浸透している可能性が高い。したがって、Capillary Refiningによって脱硫を行い、SをCaO内部へ浸透させるためには溶融カルシウムアルミニネートの浸透と脱硫反応が同時に生じ

Fig. 9. Phase diagram in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ binary system.Fig. 10. External appearance (a) and cross section (b) of soft burned CaO after an experiment of desulfurization using molten calciumaluminate.

ることが望ましいことがわかった。

次に、1500°Cにおいてカルシウムアルミネートの生成と脱硫が同時に起こる方法で実験を行った結果について述べる。一例として軟焼の CaO 試料の実験後の外観および断面写真をFig.10に示す。同図に示す試料外観では、鉄試料に浸漬した部分まで外部が黒く変色していることが確認できた。また断面写真では、 CaO と鉄試料の界面部分から CaO 内部に1mm程度の黒い変色部分が確認できた。この試料断面をSEMおよびEDXで観察した結果をFig.11に示す。Fig.11のそれぞれの図において右端が CaO と鉄試料の界面部分に相当する。界面部分では20~50 μm程度の厚さのAlとSの濃化層が確認できる。この濃化部で組成分析を行った結果をTable 4に示す。Table 4よりSが40%程度存在し、この濃化部がほぼ CaS の層であることがわかった。また、Alが5.2%程度であり、溶融カルシウムアルミネートの生成量は多くないことがわかった。このように、本実験条件下において溶融カルシウムアルミネートは脱硫反応を促進する働きはあるが、Sを含んで CaO 内部に適切に浸透しなかったことがわかる。Sが CaO 内部に存在しない原因としては、溶融カルシウムアルミネートの生成量が少ないことが一因である。しかしながら、内部に浸透するため十分な量の溶融カルシウムアルミネートが生成したとしても、前節で述べたようにFig. 9に示す2元系状態図から、

Fig. 11. SEM image and EDX mapping at the interface between CaO and liquid Fe in soft burned CaO after an experiment of desulfurization using molten calciumaluminate.Table 4. EDX analysis of the chemical composition at a interface layer between CaO and liquid Fe in Fig.11.

	Ca	Al	S	Fe
at%	47.6	5.2	39.7	7.5

1500°Cの実験条件下では CaO 内部では溶融カルシウムアルミネートが高融点組成の $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ へ変化して固相が析出することが予想される。したがって溶融酸化物が固体 CaO 内にSを含んで浸透していくためには、固体 CaO と溶融酸化物が直接平衡共存する条件下にある溶融スラグを利用する必要があることが明らかとなった。

4・3 固体 CaO と平衡する $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 4元系溶融酸化物を利用した溶鉄の脱硫実験

前述のFig. 9から、1540°C以上では溶融カルシウムアルミネートは固体 CaO と平衡共存できることがわかるが、本研究では1500°C以下の温度域においても $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に代替してCapillary Refiningを適用できるような溶融スラグの探索を行い、岩瀬ら^{5,6)}の提案している $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 4元系溶融酸化物に着目し、この溶融酸化物を用いた実験を試みた。

固体 CaO と平衡共存する $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 4元系溶融スラグを用いた浸透実験後の試料外観写真をFig.12に示す。(a)軟焼の CaO 、(b)硬焼の CaO 、(c)中間焼成条件によ

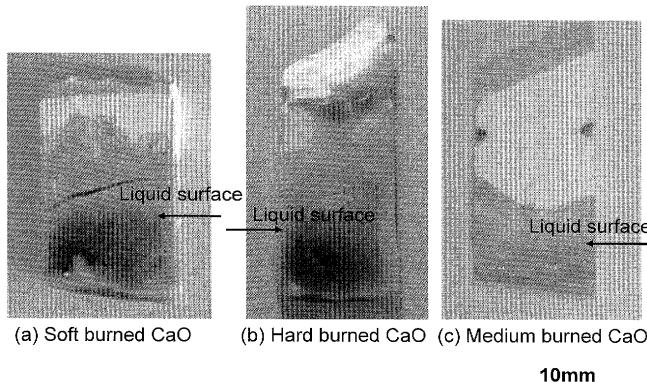


Fig. 12. External appearance of solid CaO after immersion test with molten $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-35 mass\% Al}_2\text{O}_3$ slag.

る CaO に対する各図において、矢印は CaO 試料がスラグに浸漬した際の液体表面の位置を示している。この外観写真より、各々の CaO 試料において、液体表面の位置よりも上部にまで溶融スラグが浸透していることがわかる。また、溶融スラグは 60 秒で 5 mm 以上浸透し、浸透速度は十分に速いことがわかった。さらに試料断面を SEM で観察した結果を Fig.13 に示す。Fig.13(a) の軟焼の CaO において丸く見える部分が CaO の結晶粒であり、その周りにスラグが浸透していることが確認できた。Fig.13(b) の硬焼の CaO では大きな CaO の結晶粒の間に黒いスラグが浸透していた。同図では灰色の CaO の結晶粒の周辺の黒い波上の組織が浸透したスラグを示している。また、硬焼の CaO では結晶粒の成長や細孔の融合が進んでおり、スラグと CaO の界面が少ないことがわかった。Fig.13(c) の中間焼成条件で得られた試料では纖維状の CaO が一部残っていることが確認されたが、ほぼ全面にスラグが浸透していた。Capillary Refining では細孔内表面ができるだけ多く利用する必要があるが、硬焼の CaO 試料では細孔内表面が少ないために Capillary Refining には適していないことがわかった。

$\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 4 元系溶融スラグを用いた脱硫実験ではスラグが溶けた直後から、次式に従って生じると考えられる脱硫反応に伴う CO ガスの発生が確認された。



上式において、SとCはそれぞれ溶鉄中の硫黄と炭素、 CaO と CaS はそれぞれ溶融スラグ中の CaO と CaS 、および $CO(g)$ は CO ガスを表している。

COガスはスラグが溶解してから5~10分程度で徐々に発生量が減少し、ほぼ一定の割合になった。CaO棒を溶融スラグ中に浸漬させると、COガスの発生量が増加することが確認できた。これはCaO棒が溶融スラグに浸漬されると固体CaOと平衡する組成に変化するためにCaOが溶け出し、溶融スラグの塩基度が上昇して脱硫反応が進んだ

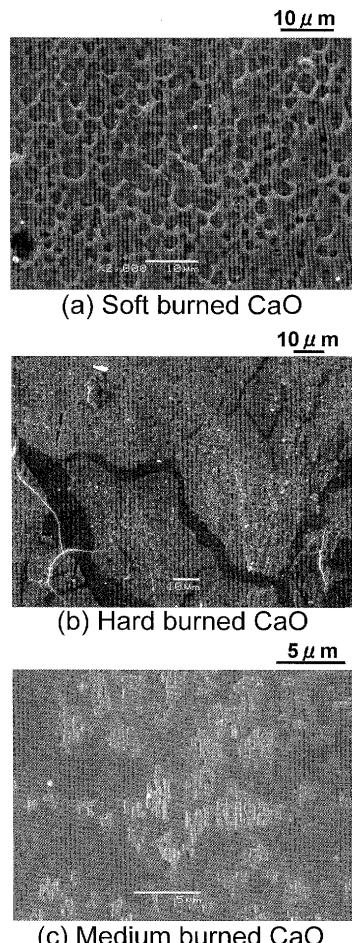


Fig. 13. SEM images of cross section of solid CaO after immersion test with molten $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-35}$ mass% Al_2O_3 slag.

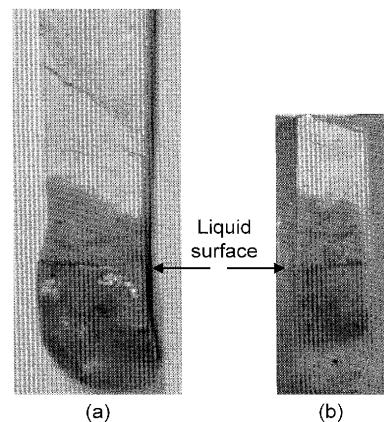


Fig. 14. External appearance (a) and cross section (b) of soft burned CaO after desulfurization using molten $\text{SiO}_2\text{--CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ molten slag.

ためと考えられる。実験後の試料の一例として軟焼のCaO試料の外観およびその断面写真をFig.14に示す。Fig.14の外観写真において試料下部の形状が丸みをおびている部分まで溶融スラグ中に固体CaO試料を浸漬した。CaO棒が溶融スラグに浸漬した液体表面の位置を図中に示した。この写真より液体表面の位置の上部まで溶融スラグが浸透して

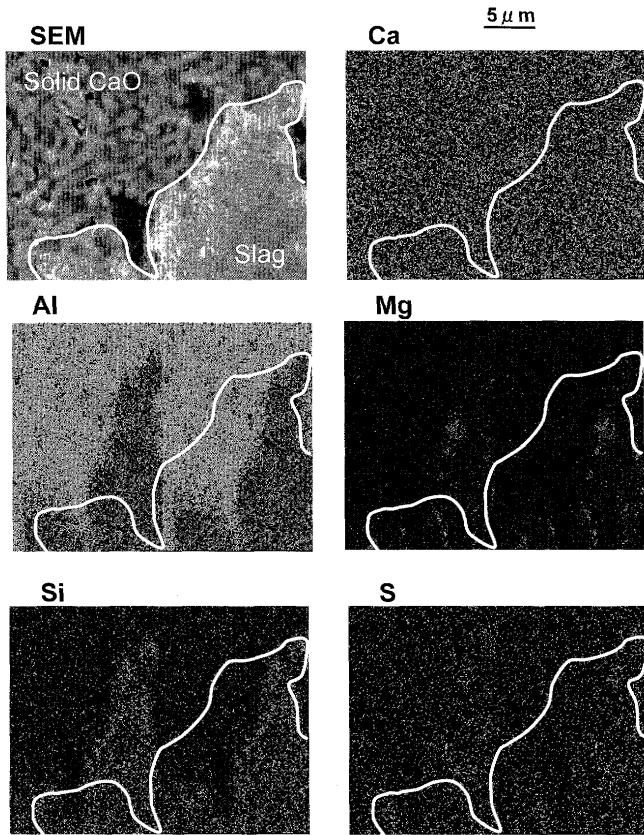


Fig. 15. SEM image and EDX mapping at the forefront of the penetration of molten $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ slag in solid CaO after desulfurization.

いる様子がわかる。また、断面写真においても CaO 棒の内部全体に溶融スラグが浸透していることが確認できた。さらに断面部の詳細を SEM および EDX を用いて観察した結果を Fig.15 に示す。ここでは一例として、中間焼成条件によって得られた CaO 内部に溶融スラグが浸透した先端部分を観察した結果を示す。この試料ではスラグが浸透した先端部分を SEM によって明確に観察することができた。それぞれの図中に溶融スラグが浸透した先端部分を白線で表している。また、この溶融スラグの先端部分は Al, Mg, Si の EDX による分析結果からも確認することができる。さらに S もスラグの存在領域と同じ部分に存在し、溶融スラグの浸透先端部にまで到達していることがわかった。この結果は S が溶融スラグ中に含まれて CaO 内の細孔領域中

に運ばれてきたことを示している。以上の結果から、固体 CaO と平衡する $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 4 元系溶融スラグを用いれば、1500°C 以下の温度においても Capillary Refining による脱硫が可能であることがわかった。

5. 結言

本研究では固体 CaO による溶鉄ならびに溶融炭素飽和鉄の脱硫反応に対する Capillary Refining の可能性を検討するための基礎的な実験を行い、以下の結果が得られた。

(1) 溶融酸化物としてカルシウムアルミネートを利用する場合、高融点のカルシウムアルミネート化合物が生成する条件下では、固体 CaO 中の細孔内でカルシウムアルミネートが固化し、固体 CaO 内への溶融スラグの浸透が十分に生じないことがわかった。これより、溶融酸化物が固体 CaO 内に S と共に浸透するためには、固体 CaO と溶融酸化物が直接平衡共存する条件下にある溶融スラグを利用する必要があることが明らかとなった。

(2) 1450°C において固体 CaO と平衡する $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-35mass\%Al}_2\text{O}_3$ 4 元系スラグは固体 CaO 内部に高速で浸透した。

(3) 固体 CaO と平衡する $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-35mass\%Al}_2\text{O}_3$ 4 元系溶融スラグを用いた脱硫実験では、1450°C において S を含んだ溶融スラグが固体 CaO 内部に浸透し、脱硫反応に対しても固体 CaO を用いた Capillary Refining が可能であることがわかった。

文 献

- 1) 藤原 稔：ふえらむ，8(2003), 883.
- 2) 藤原 稔：鉄鋼スラグの特性と新たな活用—地球環境保全に挑戦する鉄鋼スラグの明日を見つめる—，第44, 45回白石記念講座，日本鉄鋼協会，(2001), 1.
- 3) 製鋼スラグ極少化に向けての開発動向と課題，日本鉄鋼協会，製鋼部会・製鋼スラグ極少化研究会，(1999).
- 4) T.Tanaka, S.Hara, R.Oguni, K.Ueda and K.Marukawa: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 70.
- 5) 石灰ハンドブック，日本石灰協会，(1992).
- 6) H.Hayakawa, M.Hasegawa, K.Oh-nuki, T.Sawai and M.Iwase: *Steel Research International*, **77** (2006), 14.
- 7) M.Nakamoto, T.Tanaka, J.Lee and T.Usui: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2115.