

審査の結果の要旨

氏 名 李 俊 昊

溶鉄の脱硫プロセスで行われている粉体インジェクションでは、吹き込まれた粉体が気液界面で付着し、反応が起こると考えられる。一方、溶鉄中イオウは、溶鉄の表面に吸着しやすい性質を持ち、表面張力を減少させることが知られている。イオウの表面濃度(表面吸着)は直接に観察できず、表面張力やガス吸着反応速度によって間接的に評価されているが、これらの研究によって得られたイオウの表面吸着は異なっており、十分な検討はなされていない。また、脱硫反応が進行中の動的条件下における界面現象(気固液界面における脱硫反応中の動的な濡れ)についても明らかにされておらず、反応プロセスの最適化においてもこれらの究明は非常に重要である。そこで、本論文では、溶鉄表面でのイオウの物理化学的性質について表面張力測定及び熱力学モデル計算、溶鉄への窒素ガス溶解反応速度の観点からの検討が行われ、溶鉄-CaO 界面の動的濡れの測定結果と併せて、脱硫反応プロセス最適化のための条件が提唱された。本論文は7章よりなる。

第1章は緒言であり、溶鉄の脱硫反応とその機構、界面現象に関する既往の研究結果と吸着モデルについて総括し、本論文の目的を明らかにするとともに、その構成を述べている。

第2章では溶融 Fe-S 合金の表面張力を静滴法により測定し、その結果をモデル計算値と比べて、イオウの非理想吸着モデルを提案している。イオウ以外にも表面活性元素である酸素が不純物として存在し、表面張力の測定結果の評価が難しいため、60ppm の酸素濃度での Fe-S 合金の表面張力を測定し、既報告の仮定を用いて酸素濃度ゼロの Fe-S 合金の表面張力を評価している。また、Fe と FeS の物性及び広範な濃度領域における Fe-FeS 系の相互作用を考え、Bulter の式によるモデル計算を行った結果、実験結果と非理想吸着モデル計算値は良く一致していることが明らかになり、本モデルにより、イオウの非理想吸着が与えられた。非理想吸着モデルによるイオウ吸着は理想吸着より吸着増加速度が速く、イオウの表面飽和における吸着は他者らの測定値と良く一致していたことから、イオウ飽和の溶鉄表面では、Fe と S の比は 1:1 であると考えられることを示した。

第3章では、イオウの非理想吸着モデルのデータに基づいて窒素溶解モデルを提案し、窒素同位交換反応を利用して得た測定結果と比較することによりモデルの妥当性を検討し、また窒素の溶解機構を推察した。測定値は計算値と良く一致していたことから、本研究で得た非理想吸着モデルはイオウの表面吸着をより正しく評価していると考え、吸着した窒素分子の解離が溶鉄中への窒素ガスの溶解反応の律速課程であることが示された。一方、高イオウ濃度領域においては、計算値が測定値より低いことから吸着したイオウを介した反応を考慮し、全イオウ濃度領域における窒素溶解反応モデルを得た。

第4章では第5章でのFe-C-S合金の動的な濡れの評価に先立ち、Fe-C-S合金の表面張力を測定した。Fe-4%C-S合金の表面張力の測定とともに、計算モデルから求めた結果、本モデルは実験結果とほぼ一致していることが分かった。また、本モデルは高イオウ活量領域において、Fe-S合金の表面張力とほぼ一致しており、Fe-C-S合金の場合、酸素の影響が無視できると考えられるため、高イオウ活量領域でのFe-S系モデルの妥当性も確認された。

第5章では脱硫反応における溶鉄とCaOとの動的濡れの測定を行った。溶鉄がCaO基板の上に落ちる瞬間を直接観察した結果、低イオウ濃度試料の場合、溶鉄は基板上で弾み、振動し、安定になったが、高イオウ濃度試料の場合、弾む現象は観察できなかった。これは、イオウ濃度上昇に伴う表面張力の低下によるものと考えられ、また、得られた初期表面張力と接触角から、Fe-C-S合金とCaOとの界面張力を求めた。

接触角/表面張力の経時変化を測定し、脱硫反応中動的濡れを評価した結果、反応とともに濡れの増加が観察され、その原因として、界面での反応の進行に伴うCaS層の生成が考えられた。また、表面張力の変化から反応速度を評価すると、本実験条件においては生成層の影響は見られず、化学反応速度定数およびメタル側の物質移動の影響が大きくなった場合の総括反応速度定数が求められた。

第6章では本論文第2～5章で得られた結果に基づき、CaO粉体インジェクションによる溶鉄の脱硫反応の評価を行った。その結果、反応サイトとして、固液気三相界面が最も有効であり、あるサイズ以下の粉体は、溶鉄中に取り込まれず気泡と溶鉄の界面で安定し、溶鉄と反応することが分かった。シミュレーションを行った結果、プロセスの効率を上げるためには、ガス吹き速度を上げ、吹き込まれた粉体の浮上時間を長くする必要があることが定量的に予測された。

第7章は総括である。

以上、本研究論文は、溶鉄中表面活性元素であるイオウの界面物性に及ぼす影響をモデル予測とともに静的、動的に明らかにしたものであり、微視的解析が困難な溶鉄の脱硫反応を気固液界面現象として捉え、反応機構、最適条件について新たな提言を行っていることから、本論文の金属製錬工学への寄与は大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。