The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	環境調和型金属製錬プロセスの要素技術の開発に関する研究
Author(s)	北村, 寿宏
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3132545
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

環境調和型金属製錬プロセスの要素技術の開発に関する研究

１９９７年3月

北　村　　寿　宏

環境調和型金属製錬プロセスの
要素技術の開発に関する研究

北　村　　寿　宏

目　次

第１章　序論

１．１　環境問題の概略　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１

１．２　金属の製造と地球環境問題　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２

１．３　地球環境問題の観点から見た金属製造技術　・・・・・・・・・・・・　５

１．４　本論文の構成　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　６

第２章　コンピューターシミュレーションによる鉄鋼精錬プロセスの最適化技術の開発

２．１　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８

２．２　スラグ／メタル反応の数式モデルと溶銑予備処理プロセス最適化の検討

２．２．１　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　９

２．２．２　スラグ／メタル反応モデルの構成　・・・・・・・・・・・・・　１０

（１）　モデルの概略

（２）　平衡関係

（３）　物質移動係数

（４）　粉体の溶鉄内の滞留時間

（５）　吹き込まれた粉体の有効率

２．２．３　計算手順　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１４

２．２．４　結果と考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１５

（１）　溶銑の同時脱リン脱硫の精錬剤原単位の最適化

（２）　溶銑脱リン処理における終点制御への利用

２．２．５　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１８

２．３　脱炭・脱窒モデルによるステンレス鋼の脱窒最適化技術の開発

２．３．１　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２０

２．３．２　脱炭・脱窒モデルの概略　・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２１

（１）　脱窒反応

（２）　脱炭反応

（３）　速度パラメーターの決定方法

（４）　計算の手順

２．３．３　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２５

（１）　モデルの精度の検証

（２）　実機への適用
（３）　脱窒促進方法の検討
２．３．４　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３１
２．４　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３３

第３章　水素，炭化水素のプラズマによる酸化物のインフライト還元技術の開発
３．１　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３６
３．２　分光法による熱プラズマの温度測定
３．２．１　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３７
３．２．２　測定原理及び方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　３７
（１）　測定原理
（２）　測定方法
（３）　アーベル変換
３．２．３　実験結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　４０
（１）　Ar-H_2プラズマ
（２）　Ar-N_2プラズマ
３．２．４　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　４２
３．２．５　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　４５
３．３　Ar-H_2または Ar-CH_4プラズマによる金属酸化物のインフライト還元
３．３．１　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　４５
３．３．２　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　４６
３．３．３　実験結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　４７
３．３．３．１　生成物の同定
３．３．３．２　生成物の形状
（１）　Ar-H_2及び Ar-N_2プラズマでの生成物
（２）　Ar-CH_4プラズマでの生成物
３．３．３．３　生成物の粒径分布
３．３．４　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　５１
３．３．４．１　熱力学的検討
（１）　Ar-H-O-M(M:Fe,Cr,Ti,Al)系
（２）　Ar-C-H-O-M(M:Fe,Cr,Ti,Al)系
３．３．４．２　プラズマ粒子内の熱伝導
（１）　熱伝導方程式

（２）　反応および変態のエンタルピー
（３）　熱伝導度
（４）　粒子－ガス境膜内の伝熱
（５）　計算結果
３．３．４．３　粒子の滞留時間
３．３．４．４　水素と炭素の還元力
３．３．５　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　６０
３．４　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　６１

第４章　電気化学サイクルを利用したスクラップ高純度化技術の開発
４．１　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　６４
（１）　概論
（２）　スクラップのリサイクル技術
（３）　金属スクラップの新高純度化システム
（４）　Al の高純度化
（５）　課題
４．２　Al-塩素燃料電池の発電特性
４．２．１　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　６７
４．２．２　実験装置と方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　６８
（１）　実験装置
（２）　実験方法
４．２．３　結果及び考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　７１
４．２．３．１　スリット型塩素電極の発電特性
（１）　参照電極の性能
（２）　開回路電圧
（３）　発電時の塩素電極の電位
（４）　反応生成物の蒸発
４．２．３．２　多孔質黒鉛電極の発電特性
（１）　発電時の電極電位と出力電流の関係
（２）　塩素ガス流量の影響
（３）　温度の影響
４．２．４　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８２
４．３　Al 合金燃料を用いた発電特性

４．３．１　はじめに　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８３
４．３．２　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８３
（１）　実験装置
（２）　実験方法
４．３．３　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８４
（１）　発電特性
（２）　反応生成物
４．３．４　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８８
４．４　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　８９
（１）　新スクラップ再生システムの検討
（２）　スクラップ金属再生の課題

第５章　総括
５．１　まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　９２
５．２　今後の課題　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　９５

謝辞　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　９６

第１章　序論

１．１　環境問題の概略

人類は誕生以来，より快適な生活を目指し，様々な物質を素材に道具や物を作り，火を始めとするエネルギーを使用してきた．その結果，特に産業革命以降，文明が高度に発達し，現在に至るまで人口やエネルギー使用量の増加が顕著になってきている．人類に対する環境問題は，古くは特定の地域での人口増加により，その土地で支えうるある限界値を超えた場合に発生し，民族の大移動や文明衰退の引き金となったと考えられる．その限界値は，農作物の生産量や木材などのエネルギー原料の生産量であったと推定される．現代の環境問題は，この現象が地球規模で進行しているものであるといえる．1972年ローマクラブが報告した「成長の限界」[1-1)]では，現在の指標による成長は，食料の欠乏，環境汚染，鉱物資源の枯渇のいづれかにより限界が生じるとされている．過去200年間の人口[1-2)]，エネルギー消費量[1-2)]の推移を見てみると，Fig.1-1，1-2に示すように増加の一途をたどり，近年幾何級数的に増加していることがわかる．

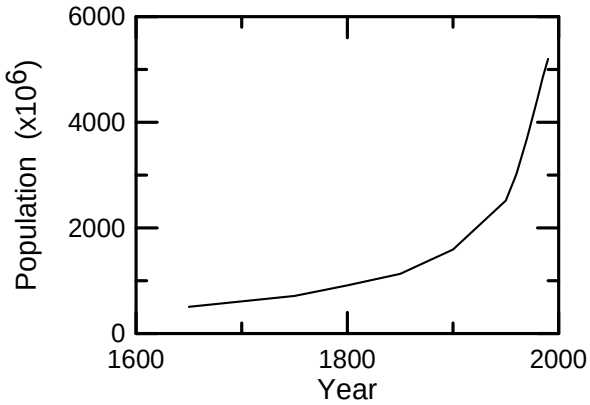


Fig. 1-1 Growth in the world population.

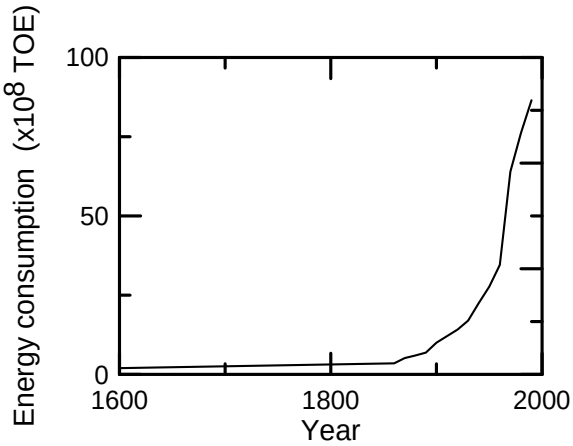


Fig. 1-2 Energy consumption in the world.

これらの増加に追随するように，国を越えた規模での酸性雨，オゾンホール，地球温暖化など地球規模での環境問題が顕在化してきている[1-3)]．このような問題に対し，1970年代以降国連を中心として様々な調査，会議，行動指針の策定，条約締結など国際的に防止する方向で動きつつある．実際，Fig.1-3に示すように環境関連の条約は170あまりが締結されている[1-4)]．しかし，国家間の意見の違いや先進国と発展途上国との要求の違いなど国際的に統一された規制値を設けることが困難であり，

抽象的な表現に終わっているものや，規制値を設けたとしても経済発展や技術などの問題から実際に行動に移すのが困難なものが多い．このように，地球規模での環境問題の重要性が認識され，国際的な政治の場での議論がなされているものの，対策に伴う具体的な行動が伴っていないのが現状である．

地球環境問題の多くは，人口増加とライフスタイルの変化によるエネルギーや物質の大量消費に起因していると考えられる．これらの問題の解決には，社会システムや個人の価値観などの変化とともに，製造や廃棄に関する技術的な課題の解決が不可欠である．

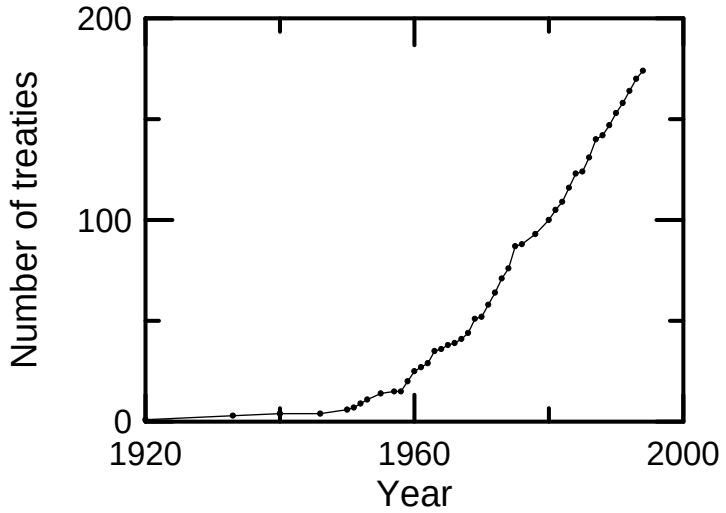


Fig. 1-3　Number of treaties for environmental problems.

１．２　金属の製造と地球環境問題

金属は，人類の文明を支える重要な素材として有史以来使用されてきた．特に，産業革命以降は，大量生産-大量消費というサイクルにより経済的発展を遂げ，その中でFig.1-4に示すように金属の生産量も急激なのびを見せた[1-5]．金属の製造の大まかな工程は，鉱石の採掘→選鉱→製錬→加工であり，このプロセスの中で多量のエネルギーを消費し膨大な量の廃棄物を発生している．金属工業の発展だけが地球環境問題の原因ではないが，その一端を担っていることは間違いない．

大気中のCO_2濃度の増加によると言われている地球温暖化は，現在の地球環境問題の象徴といえる．Fig.1-5に示すように大気中のCO_2濃度[1-2]は，Fig.1-1,1-2に示す人口やエネルギー消費量の増加に比例するように上昇している．大気中のCO_2濃度は，自然界の吸収と発生に加え，人類の活動による人工的な発生源が考えられる．Fig.1-6, 7に1990年の日本における部門別，および産業別のCO_2排出量を示す[1-6]．産業活動によるCO_2の発生量は，直接的な発生量で約３分の１，産業で使用する電力など間接的

な発生量を含めると全発生量の約半分を占める．産業の中では鉄鋼，非鉄金属など金属工業でのCO_2の発生量が約40%を占めている．これからもわかるように，金属製造工業の環境問題の原因の占める割合は，CO_2の排出だけをとってみても非常に大きく，製造工程で排出される様々な汚染物質を含めると膨大な量になると考えられる．

また，生産量の急激な伸びにより資源の枯渇が懸念される金属や，原料の品位の低下に伴い廃棄物の発生とエネルギー消費の増大が生じうるものもある．例えばFig.1-8に示すように，Cuの製造においては，鉱石の品位が年毎に低下し，それに起因して，Cuを１ton製造するに必要な鉱石採掘量，エネルギー消費量が増大している[1–6]．

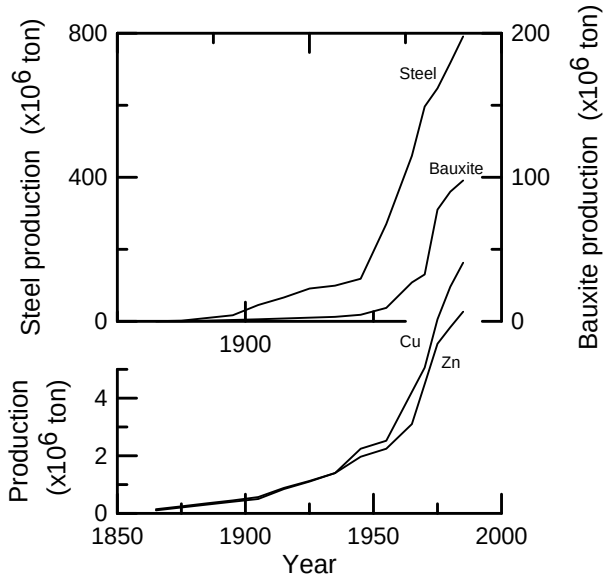


Fig. 1-4　Trends in steel production.

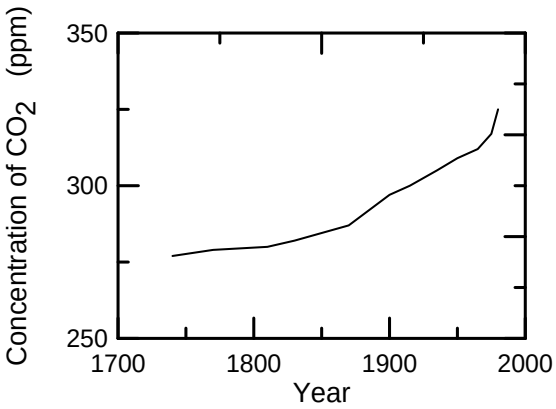


Fig. 1-5　CO_2 concentration in the air.

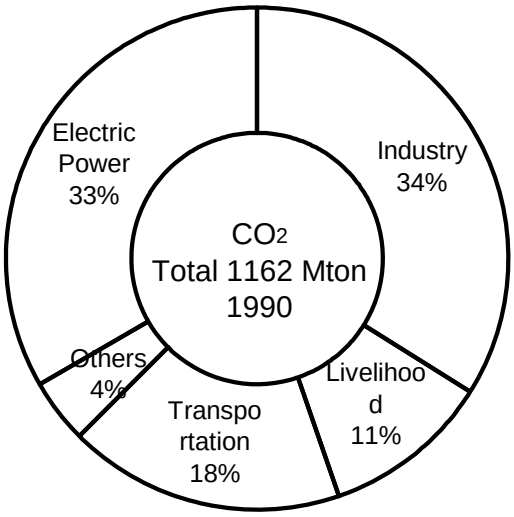


Fig.1-6　Amounts of CO_2 emitted directly from each sector of human activity in Japan.

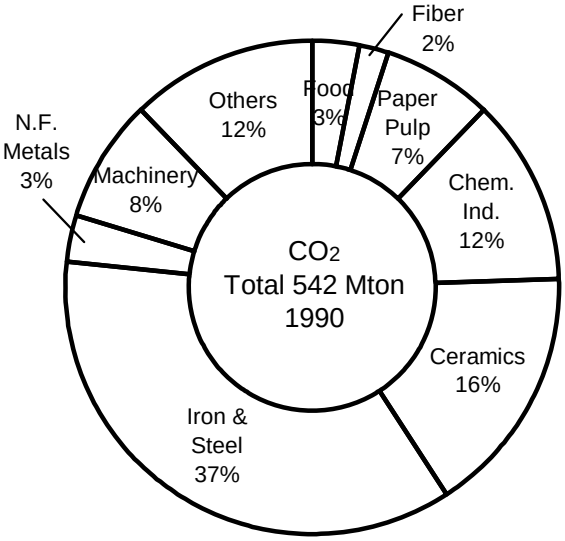


Fig.1-7 Amounts of CO_2 emission from each field of manufacturing industry in Japan. (Including indirect CO_2 emission caused by electric power)

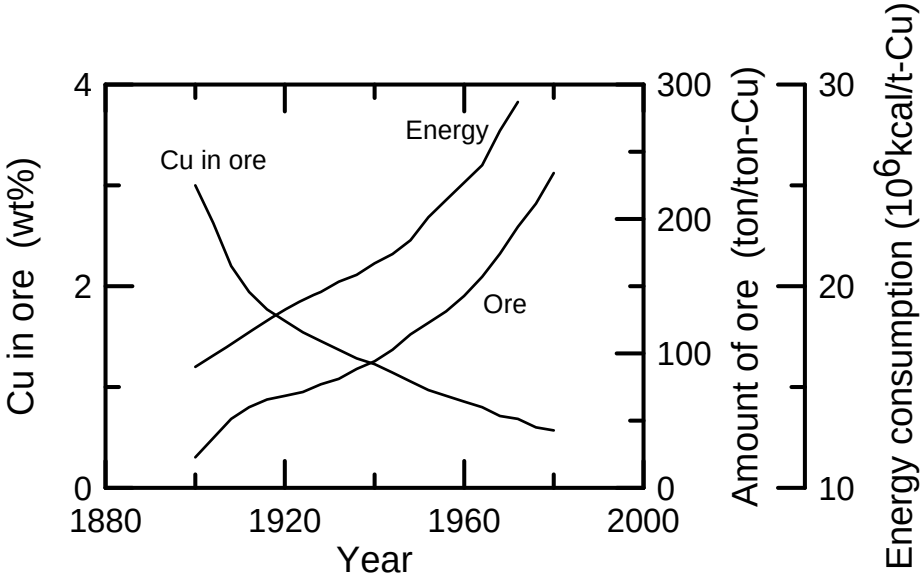


Fig. 1-8　Variations in ore grade, requires amounts of or and energy as an example of degradation history of copper mine.

今後，人類がより快適な生活を目指して様々な生産活動を必要とする以上，CO_2を含め様々な汚染物質を排出し続けることになるだろう．さらに，金属を含む様々な生産活動が現在のペースで増加していくことを考えると，環境汚染物質の排出は急増すると考えられる．

１．３　地球環境問題の観点から見た金属製造技術

近年，原料からの製品製造，使用そして廃棄という過程において，地球環境に悪影響を及ぼす様々な汚染物質の発生を低減し，できる限り環境への負荷を低減するという観点から，材料や製品の製造を見直す動きがある．材料に限定すると，例えば，山本らの提案するエコマテリアル（Environment Conscious Materials)[1-7]や，Youngらの提案するソフトマテリアルパス[1-8]などの提案がある．エコマテリアルは，材料や製品そのものに，環境負荷の定量的な評価や資源の永続的な利用という観点を考慮し，環境負荷を最小にし，かつ，再資源化率を最大にした材料として提案されている．また，ソフトマテリアルパスでは，最も適切な材料を最小に使用して物を効率的に使用し人間のニーズに応えることを提案している．すなわち，生産から廃棄までをトータルで考えた材料，製品設計を行い，発生源での廃棄物の削減，再利用，リサイクルの促進を推進すること，また，それに適した社会システムを構築していくことが必要であると述べている．このように，地球環境問題への対応には，環境への負荷を低減するための製造技術の開発だけでなく，それを受け入れる社会システムの構築も必要である．しかし，現在の社会システム，様々な社会的インフラ，大量生産から大量消費によって経済的発展を目指す人類の価値観などが，地球環境保護を目指して急激に変化することは非常に困難であると考えられる．

従って，技術面からは以下に上げる３つの観点から対応を検討する必要があると考えられる．

第１に，次世代に必要なプロセスの開発や社会システムの構築までの時間を確保するため，現在有する製造プロセスをできる限り有効に使用し，汚染物質の発生量やエネルギー消費量を極力低減し最小範囲にとどめることであり，このための技術開発を早急に行うことが必要である．

第２は，天然鉱石から金属を製造するプロセスにおいて，現在のプロセスとは異なった廃棄物の排出やエネルギー消費のできるだけ少ない環境調和型のプロセスの開発である．金属の消費量は，増加の一途をたどっており，近年幾何級数的に増加している．従って，リサイクルだけでは必要とする素材を十分供給することが不可能であり，天然鉱石から金属を製造することは今後も必要となる．

第３は，大量消費により発生する廃棄物を有効に利用する，汚染物質の排出やエネルギー消費の少ないリサイクルプロセスの構築である．金属は古くから比較的リサイクルしやすい素材として知られており，金属のリサイクルを進めることにより廃棄物の発生を低減することが可能となる．しかし，近年材料の複合化が進み単純な形でのリサイクルは困難であり，リサイクルするための新しい技術を必要とする．

また，現代の社会システムでは，回収，分別，処理といった廃棄物を資源として利用するためのコストが高くシステム的にも不十分であり，技術的な課題だけでなく社会全体としてリサイクルをしやすいシステムを構築していくことも必要である．

１．４　本論文の構成

本研究では，地球環境問題に対処できる金属製造プロセス，特に，エネルギー消費や廃棄物の排出が大きい製錬工程について，前述した３つの観点から，それぞれの要素技術について検討を行った．

以下に本論文の構成と内容を簡単に述べる．

まず，第２章では，汚染物質の発生量やエネルギー消費量を極力低減し現有の製造プロセスをできる限り効率的に利用する操業方法について検討した．具体的には，鉄鋼精錬でのスラグ/メタル反応を記述できる数学モデルを構築し，このモデルを用いて溶銑予備処理における精錬剤の使用量を必要最小限にできる操業方法の検討と，脱ガス反応モデルを構築し，２次精錬における真空脱ガスの操業最適化を検討した結果について述べる．

第３章では，CO_2による地球温暖化への対応技術として，金属の製造で最もCO_2の排出量が大きい還元工程における，CO_2を排出しないプロセスを検討した結果を述べる．具体的には，熱プラズマを利用し，10000K程度の高温中に水素と酸化物を供給することにより，酸化物を水素により還元し金属を得る還元プロセスの基礎検討を行った結果について述べる．

第４章では，スクラップ金属のリサイクル方法について，電気化学サイクルを利用したアルミニウムスクラップの高純度化方法について検討した結果を報告する．

最後に第５章として，本研究を総括し，今後の研究課題をまとめる．

【第１章の引用文献】

1-1) 「成長の限界」　（大来佐武郎監訳）　ダイヤモンド社(1972)

1-2) 「地球環境工学ﾊﾝﾄﾞﾌﾞｯｸ」　（茅陽一 編集委員長）　オーム社(1991), p.375

1-3) 例えば「地球白書」　（加藤三郎監訳）　ダイヤモンド社（1987～1995)

1-4) 「地球白書　1995-96」（加藤三郎監訳）　ダイヤモンド社（1995), p.294-325

1-5) 「地球環境工学ﾊﾝﾄﾞﾌﾞｯｸ」（茅陽一 編集委員長）　オーム社(1991),　p.307-325

1-6) A. Yazawa : Met. Process. for Early Twenty-First Century (1994) ,　p.625

1-7) 山本良一　:　日本の科学と技術　**33**(1992), No265,　p.18

1-8) J.E.Young：「地球白書1991-92」（加藤三郎監訳）ダイヤモンド社(1991), p.62

第２章　コンピューターシミュレーションによる鉄鋼精錬プロセスの最適化技術の開発

２．１　緒言

鉄鋼材料は，鉄鉱石，石炭，石灰石などの多量の主，副の原料とエネルギーを利用して製造されている．Fig.2-1 に銑鋼一貫製鉄所でのエネルギー消費構成の一例 [2-1)]を示すが，反応熱，炉体放散熱や固体顕熱などの割合が多いことがわかる．また，鉄鋼製造の副産物のなかで非常に大きな割合を占めるスラグも製錬工程から排出されている．これは，鉄鋼製造プロセスの中でも，高炉や転炉に代表される製錬プロセスでのエネルギー消費や副産物の発生が大きな割合を占めていることを意味している．

環境問題の観点からは，エネルギーの消費や廃棄物の発生量が極力少ないことが望まれる．プロセス全体や各工程の最適化を行うことにより，これを実現していくことが可能である．現存プロセスや工程の最適化は，新規なプロセスを構築するのに比較し，短時間で実行でき経済的な負担も少ない．また，現存プロセスの最適化を行う場合にも効率的であることが望まれることは言うまでもない．

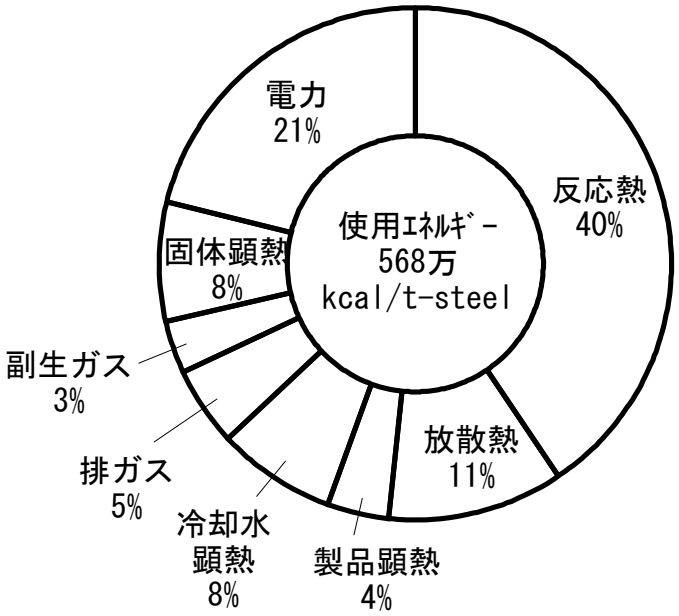


Fig.2-1　Energy consumption per ton of crude steel produced.

従来から，鋼材の品質や特性に関する要求の高度化・多様化や省エネ・省資源の観点から各工程やプロセス全体の生産性の向上と効率化を求められてきた．鉄鋼精錬プロセスについていうと，高炉工程以降の精錬プロセスの分割化がこれに当たる．すな

わち，溶銑予備処理→転炉→真空脱ガス→成分調整の工程である．これらのプロセスにおいては，精錬剤の種類，投入方法，浴の形状，撹拌方法などがそれぞれ異なるため, 操業条件は各々のプロセス独特のものとなる. 一方, 溶製する鋼種によって成分, 温度などの規格が異なるためバッチ毎の作り分けが必要になり，同一の装置においてもその都度操業条件が異なってくることも多い.

さらに，一般に鉄鋼での精錬反応は数多くの元素の反応が同時に進行し，かつ各々の反応の速度は浴の撹拌条件などによって変化する．例えば，スラグ／メタル間の反応では，Si,Mn,P,C などの酸化還元反応の同時進行や，脱ガス処理における脱炭，脱窒，脱水素の同時反応などである．各精錬工程の中では，精錬剤の種類，投入方法，浴の形状，撹拌方法や同時に起こる複数の反応が複雑に影響しあって系全体の反応を進行させせることとなる．従って，操業条件の変更による精錬結果の変化を予測するためには系全体の反応を統一的に理解することが必要であり，これを限られた経験から行うことは，容易ではない．そのため，要求される成分，温度の溶鋼を製造する最適な操業条件を選定するためプロセス・鋼種毎に多くの実験回数が必要となる.

限られた数の実験データーから最適条件を求めるためには数式モデルによるシミュレーションが有効な手段となる．解明された反応機構やラボ，実機実験での情報を基に，複雑に影響しあった現象をモデル化し，このモデルに基づき実機現象の解析，シミュレーションを行うことで，限られた実験を補完し効率的に最適化を行うことが可能となる．また，構築されたモデルをプロセス制御に利用することにより制御性を高め，提案した操業を具現化することができる.

以上のような観点から，精錬プロセスを支配する平衡論的な知見と速度論的な効果に関する知見を織り込み，溶銑予備処理におけるスラグ／メタル反応の数式モデルと２次精錬での真空脱ガス処理の脱炭・脱窒反応の数式モデルを構築し，プロセスの最適化を検討した.

２．２　スラグ／メタル反応の数式モデルと溶銑予備処理プロセス最適化の検討

２．２．１　はじめに

製鋼工程でのスラグ／メタル反応は，溶鉄中のリン，硫黄などの不純物を取り除くことを目的に利用され，主に溶銑予備処理や転炉で利用されている．本節では，①平衡論，速度論の効果に関する知見を織り込み，鉄鋼の溶銑予備処理プロセスでの精錬反応を記述できる数式モデルを構築し，②このモデルを用いて操業の最適化を行い，③精錬制御モデルとして応用した結果について報告する.

２．２．２　スラグ／メタル反応モデルの構成

現行の鉄鋼精錬プロセスでは，粉状の精錬剤を溶鉄中に吹き込むインジェクション法が主流となっている．これは，粉体の持つ大きな表面積と粉体吹き込みのキャリアーとして吹き込まれる気体による溶鉄浴の強撹拌現象を利用し，反応速度と精錬剤の反応効率の向上を目的としている．

このインジェクションプロセスを微視的に検討すると，未だ明らかでない点が数多く残されているが，大まかには次のような素過程に分解することができる．すなわち，

①吹き込まれた粉体粒子の鉄浴中への分散

②粒子の浮上

③浮上過程での溶解（滓化）と溶鉄との反応（トランジトリー反応）

④反応に伴う浮上粒子の組成変化

⑤トップスラグとメタルとの反応（パーマネントコンタクト反応）

⑥反応に伴うトップスラグの組成変化

⑦浮上した粒子とトップスラグの混合とトップスラグの組成変化

⑧キャリアーガスによる溶鉄浴の撹拌

である．実際の現象は，これらが相互に複雑に影響を及ぼしあって，プロセス全体の成績を左右する．

開発した数学モデルはこれらの現象に関し，化学平衡と反応速度に及ぼす操業因子の効果を定量的に評価し，組み合わせたものである．

（１）モデルの概略

反応速度に関しては，Ohguchi らの Coupled Reaction Model（競合反応モデル）[2–2)] を，Fig.2-2 に示すように粉体インジェクション法にも対応できるよう拡張した．すなわち，溶鉄中に吹き込まれたフラックス粒子と溶鉄の界面での反応と，トップスラグと溶鉄の界面での反応の両方に，競合反応モデルを適用した．

競合反応モデルの概略を以下に示す．

①スラグ／メタル界面において多数の反応が同時に進行する．

②スラグ／メタル界面での化学反応は十分早く常に化学平衡が成立している．

③各反応速度は，反応関与物質の移動が律速している．

本モデルでは，以下に示す 6 つの反応を考慮した．

$$\mathrm{Fe} + \mathrm{O} = (\mathrm{FeO}) \qquad \text{----(2-1)}$$

$$\underline{\mathrm{C}} + \mathrm{O} = \mathrm{CO} \qquad \text{----(2-2)}$$

$$\underline{\mathrm{Mn}} + \mathrm{O} = (\mathrm{MnO}) \qquad \text{----(2-3)}$$

$$\underline{P} + 2.5O = (PO_{2.5}) \qquad \text{----(2-4)}$$

$$\underline{Si} + 2O = (SiO_2) \qquad \text{----(2-5)}$$

$$\underline{S} + (O^{2-}) = (S^{2-}) + O \qquad \text{----(2-6)}$$

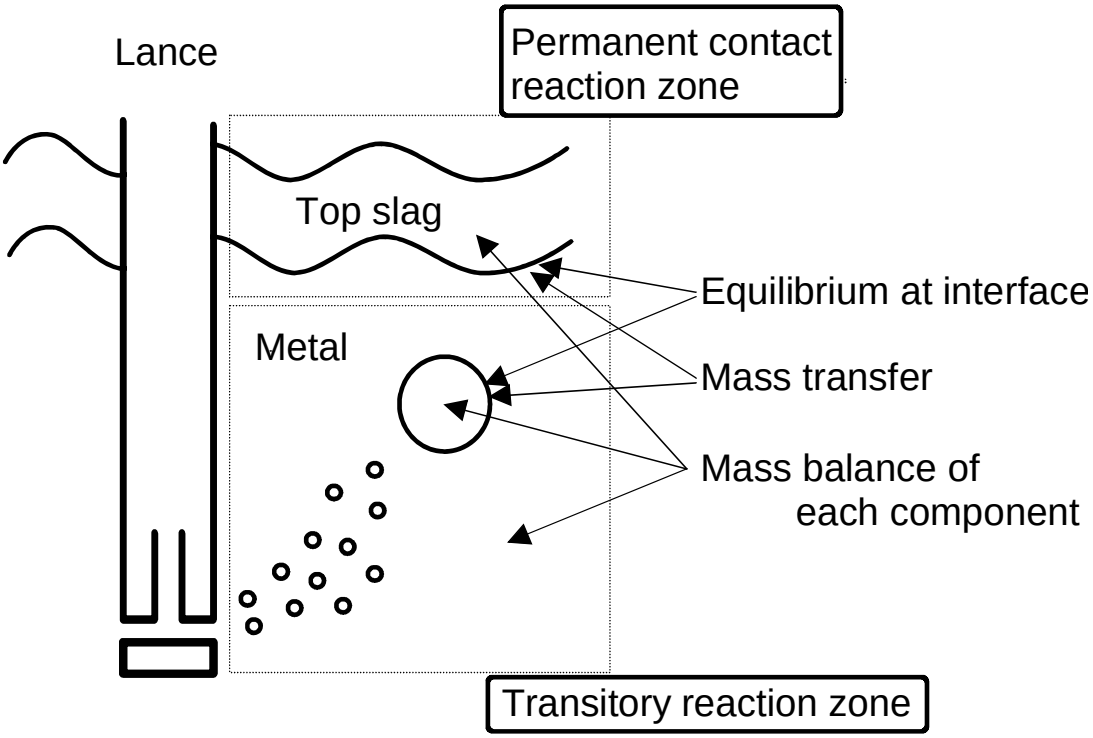


Fig. 2-2　Outline of the model.

界面での平衡条件を以下に示す.

$$E_{Fe} = \frac{(\%FeO)^*}{a_O^*} = \frac{100 \cdot Ct \cdot M_{FeO} \cdot K_{Fe}}{\rho_S \cdot \gamma_{FeO}} \qquad \text{----(2 - 7)}$$

$$E_X = \frac{(\%XOn)^*}{[\%X] \cdot a_O^{*n}} = \frac{100 \cdot Ct \cdot M_{XOn} \cdot f_X \cdot K_X}{\rho_S \cdot \gamma_{XOn}} \qquad \text{----(2 - 8)}$$

$$E_C = \frac{P_{CO}^*}{[\%C] \cdot a_O^*} = f_C \cdot K_C \qquad \text{----(2 - 9)}$$

$$E_S = \frac{(\%S)^* \cdot a_O^*}{[\%S]^*} = C_S^{'} \cdot \mathrm{f_S} \qquad \text{----(2 - 10)}$$

各反応の速度は，以下のように表される.

$$J_{Fe} = F_{FeO} \cdot \left\{ (FeO)^* - (FeO)^b \right\} \qquad \text{----(2-11)}$$

$$J_X = F_X \cdot \left\{ [\%\mathrm{X}]^b - [\%X]^* \right\} = F_{XOn} \cdot \left\{ (XOn)^* - (XOn)^b \right\} \qquad \text{----(2-12)}$$

$$J_C = F_C \cdot \left\{ [\%C]^b - [\%C]^* \right\} = G_{CO} \cdot \left\{ \mathrm{P}_{\mathrm{CO}}^* - P_{CO}^b \right\} \qquad \text{----(2-13)}$$

$$J_O = F_O \cdot \left\{ [\%O]^b - [\%O]^* \right\} \qquad \text{----(2-14)}$$

$$J_S = F_S \cdot \left\{ [\%S]^b - [\%S]^* \right\} = \mathrm{F}_{(S)} \cdot \left\{ (\%S)^* - (\%S)^b \right\} \qquad \text{----(2-15)}$$

CO ガスの発生速度は，Ohguchi らのモデルにならい(2−13)式に示すように，界面での CO ガスの過飽和度に比例するとした．

また，スラグ／メタル界面を通しての酸素の物質収支より

$$\sum_X (n \cdot J_X) + J_{Fe} + J_C - J_S - J_O = 0 \qquad \text{----(2-16)}$$

となる．

（２）平衡関係

化学平衡に関しては(2−7)～(2−10)式に示すように，実効平衡定数をスラグ，メタル各相の組成に応じて各成分の活量係数を求め熱力学的平衡定数から算出できるようにした．溶鉄中の各成分については，無限希釈溶液近似の相互作用係数を用いた式[2-3)]により求めた．また，スラグ中の酸化物成分については，萬谷らの正則溶液モデル[2-4)]を用い，硫黄については Sosinsky らの光学的塩基度によるサルファイドキャパシティーの相関式[2-5)]をもとに計算できるようにした．

（３）物質移動係数

(2−11)～(2−15)式に示される各反応の速度を計算するに当たり，溶鉄側及びスラグ相側の物質移動係数の設備特性や操業条件依存性を評価する必要がある．

パーマネントコンタクト反応の溶鉄側物質移動係数は，実験室規模での実験と実機試験結果から，装置形状と撹拌条件の関数として(2−17),(2−18)式[2-6)]のように表した．

$$k_m^p = 2.18 \times 10^{-3} \cdot (L^2 \cdot \varepsilon_B / D)^{1/2} \qquad \text{----(2-17)}$$

$$\varepsilon_B = 370 \cdot (Q_B \cdot T / W_M) \cdot \log(1 + H / 1.52) \qquad \text{----(2-18)}$$

トランジトリー反応の溶鉄側の物質移動係数については，境膜説[2-7)]を適用し吹き込み条件や粉体の粒径を評価できるように，(2−19)式を用いた．溶鉄中に吹き込まれ

た粉体と溶鉄とのスリップ速度は，(2−20)式に示すように Allen の式[2-8)]を用いた．

$$k_m^t = 2(D_m \cdot u / \pi \cdot d_p)^{1/2} \qquad \text{----(2-19)}$$

$$\mathrm{u} = \left\{4\mathrm{g}^2(\rho_m - \rho_s)^2 \cdot d_p{}^3 / (225 \cdot \mu \cdot \rho_m)\right\}^{1/3} \qquad \text{----(2-20)}$$

トップスラグ/溶鉄界面と粉体/溶鉄界面の２つの領域において，スラグ側の物質移動係数は，スラグ相内の各成分の拡散係数が溶鉄相内のそれよりも 10～100 倍程度小さいことから，全て溶鉄側物質移動係数の 1/10 とした．

（４）粉体の鉄浴内の滞留時間

溶鉄内に吹き込まれた粒子の滞留時間は，浴内の流動の数値解析と水モデル実験結果から求めた(2−21),(2−22)式で[2-9)]評価した．

$$U_Z = 19.9 \cdot (Q_B / D^2) \cdot (g \cdot D^5 / Q_B{}^2)^{0.24} \cdot (L / D)^{0.20} \cdot (H / L)^{0.52} \qquad \text{----(2-21)}$$

$$\tau = \mathrm{H} / \mathrm{U_Z} \qquad \text{----(2-22)}$$

（５）吹き込まれた粉体の有効率

吹き込まれた粉体が，浮上してトップスラグと混合するまでの反応量は，粒子を球と仮定すると，ｉ成分に関して(2−23)式のように示される．

$$\begin{aligned}\Delta C_i &= \int_0^\tau \phi \cdot \frac{A \cdot k}{V}(C_i^* - C_i^b) \cdot dt \\ &= \int_0^\tau 6 \cdot \frac{\phi}{d_p} \cdot k \cdot (C_i^* - C_i^b) \cdot dt \\ &= 6\Phi \cdot \int_0^\tau k \cdot (C_i^* - C_i^b) \cdot dt \qquad \text{----(2-23)}\end{aligned}$$

実機レベルの反応容器内で処理が行われる場合，粒子の有効率ϕと吹き込まれた粉体の粒径 d_p を決定することは困難である．本モデルでは，これらの値を粉体の有効利用率を示すパラメーター $\Phi=\phi/d_p$ とし，実験値と計算値のフィッティングにより決定することとした．この粉体の有効利用率 Φ は，粉体の未滓化や吹き抜け，撹拌状況の違いなど実際の操業で起こり得るばらつきによる全体の反応挙動に及ぼす影響，

本モデルで考慮できていない反応に及ぼす諸現象の影響を包含したものである．

２．２．３　計算手順

以上述べた関係式に基づいて，いくつかの実験データーから脱炭速度定数，粉体の有効率といったパラメーターを決定すれば微小時間内の反応量が計算でき，各相について物質収支をとることにより濃度の経時変化が計算できる．

Fig.2-3 に示すように，微小時間$\triangle t_1$内に吹き込まれたフラックス粒子について，フラックス粒子が浮上するまで微小時間$\triangle t_2(=\triangle t_1/100)$のステップでフラックス粒子と溶鉄との反応量を逐次計算し，物質収支から粒子及び溶鉄の各成分の濃度変化を計算する．次いで，微小時間$\triangle t_1$間のトップスラグと溶鉄との反応量を計算し，物質収支からトップスラグと溶鉄の各成分の濃度変化を算出する．そして，浮上した粒子とトップスラグとの混合によるトップスラグの組成変化を計算する．各相での各成分の活量係数は，計算の各々のステップで熱力学モデルを利用し算出する．

以上の計算を繰り返し行うことにより，全体の反応の進行を算出することができる．

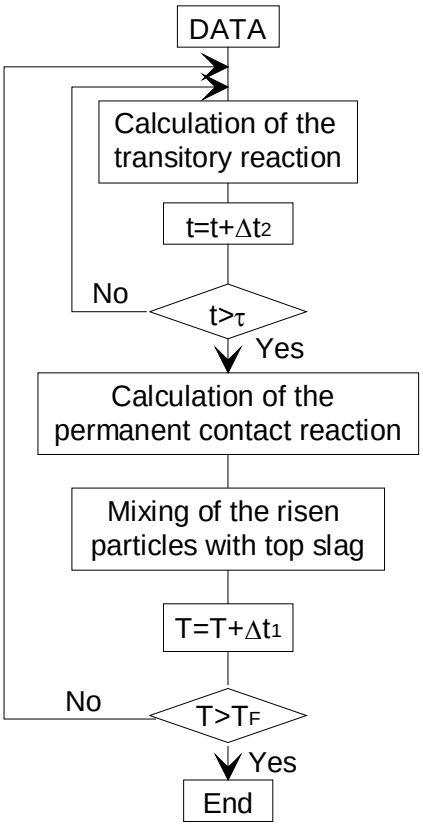


Fig. 2-3 Calculation flow.

２．２．４　結果と考察

(1) 溶銑の同時脱リン脱硫の精錬剤原単位の最適化

本モデルを用いて，溶銑予備処理プロセスの解析を行い，溶銑の同時脱リン脱硫を行う場合の精錬剤原単位を適正化するための検討を行った．

まず，本プロセスは，トーピードカー中の溶銑に酸化鉄，石灰石，CaF_2+$CaCl_2$ を混合したものを窒素ガスをキャリアーとして浸漬ランスから吹き込むことにより同時脱リン脱硫処理が行われている．この処理でのいくつかの実験データーを用い，モデルの妥当性の検証と脱炭速度定数および精錬剤フラックスの有効率の決定を行った．結果の一例とそのときの操業条件を Fig.2-4，Table 2−1 に示す．

Table 2-1　操業条件

Weight of pig iron	: 250 ton
Temperature	: 1623 K
Flux consumption　lime stone	: 16.7 kg/ton
Iron oxide	: 23.5 kg/ton
CaF_2+$CaCl_2$	: 4.7 kg/ton
Treatment time	: 23 min.

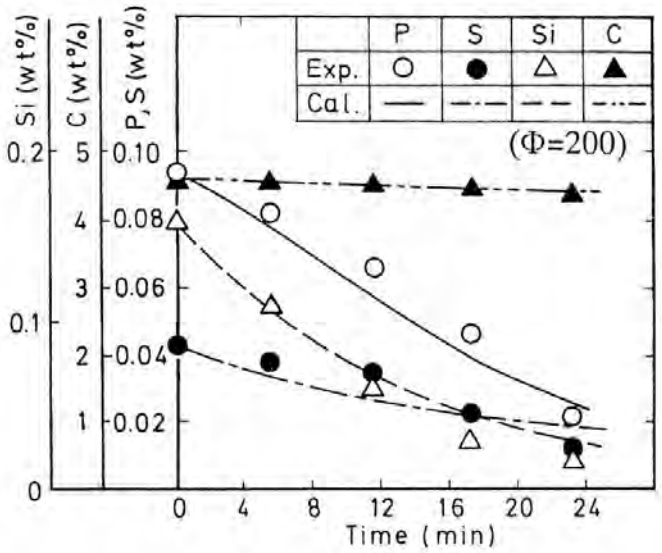


Fig.2-4　The change in concentrations of metal during a dephosphorization and desulfurization treatment.

溶銑の同時脱リン脱硫処理は，(2-24)式に示す酸化反応である脱リン反応と(2-25)式に示す還元反応である脱硫反応の相反する反応を同時に行うものである．

$$2\underline{P} + 5/2O_2 + 3(O^{2-}) = 2(PO_4^{3-}) \qquad ----(2-24)$$

$$\underline{S} + (O^{2-}) = (S^{2-}) + 1/2O_2 \qquad ----(2-25)$$

そのため，スラグの持つ酸素ポテンシャルと，ＰとＳに対するキャパシティーの同時制御が精錬の結果を左右し，目的の P,S 濃度を達成するためには，投入する酸化剤としての酸化鉄と塩基性フラックスとしての石灰石などの量の制御が必要となる．また，その際に使用する精錬剤の原単位は，コストと処理終了後のスラグの廃棄処理を考慮すると少ない方が良いことは言うまでもない．

このような観点から，本モデルを用いてシミュレーションを行い，石灰石と酸素原単位の組み合わせに対して，達成される P,S 濃度を計算し，目的とする P,S 濃度に対して必要最小限の酸化剤量とフラックス量の選定を可能とした．結果の一例として，Table.2-2 に示す溶銑を目的の P,S 濃度にまで除去するに必要最小限の酸素及び石灰石の原単位を Fig.2-5 に示した．

Table　2-2　処理前の溶銑条件

Weight of pig iron	:	250 ton
Temperature	:	1623 K
Compositions		C : 4.5 mass%
		P : 0.090 mass%
		S : 0.020 mass%
		Si : 0.10 mass%
		Mn : 0.15 mass%
Treatment time	:	20 min.

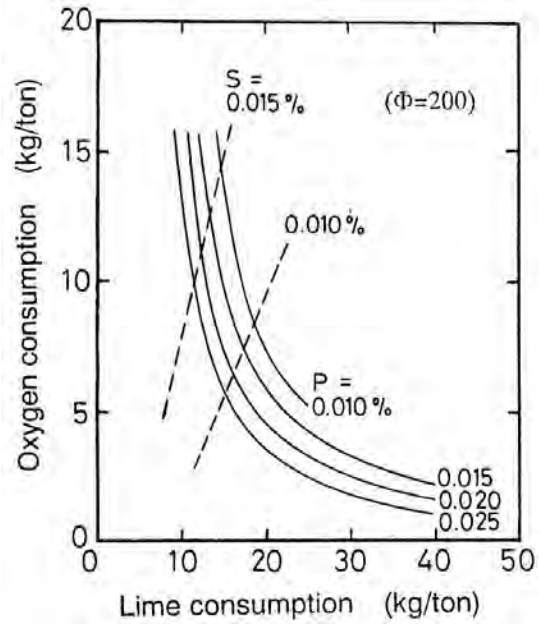


Fig. 2-5　The predicted amounts of fluxes for required compositions of metal.

すなわち，Table 2-2 に示す溶銑を[%P]＝0.015%, [%S]=0.010%まで処理する場合，酸素及び石灰はそれぞれ 7kg/ton，17kg/ton が必要であることがわかる．この結果は，溶銑の初期組成，温度，反応容器の形状，撹拌条件などの変化に応じて変わってくるものであるが，それらの因子の効果をモデルを使って予測し，精錬剤原単位の低減などのための最適条件を選ぶことができる．

（２）溶銑脱リン処理における終点制御への利用

本反応モデルを利用し，新日鐵君津製鉄所における溶銑予備処理脱リンの終点制御システムを確立した [2-10,11]．このシステムの概略について以下に述べる．

先ず，前節で述べたように，初期の溶銑条件から，標準的なフラックスの有効利用率を用いて，目的とする成分に脱リンするに必要なフラックス量をあらかじめ決定する．しかし，決定したフラックス量は，フラックスの有効利用率Φの値が同様の操業条件であっても，粉体の未滓化や吹き抜け，撹拌状況の違いなど実際の操業で起こり得るばらつきにより各処理毎で異なるため，最適でない場合が生じる．これを処理中に補正することにより，各処理において最適なフラックス量を使用し目的の処理を達成することが可能となる．

具体的には，Fig.2-6 に示すように，実際の処理中に異なる３種類のフラックスの有効利用率Φ_{av}, Φ_{av}-2σ, Φ_{av}+2σで計算を行い溶銑中リン濃度の経時変化を計算する．ここで，Φ_{av} は各処理で得られたΦの平均値，σはΦの標準偏差を示す．

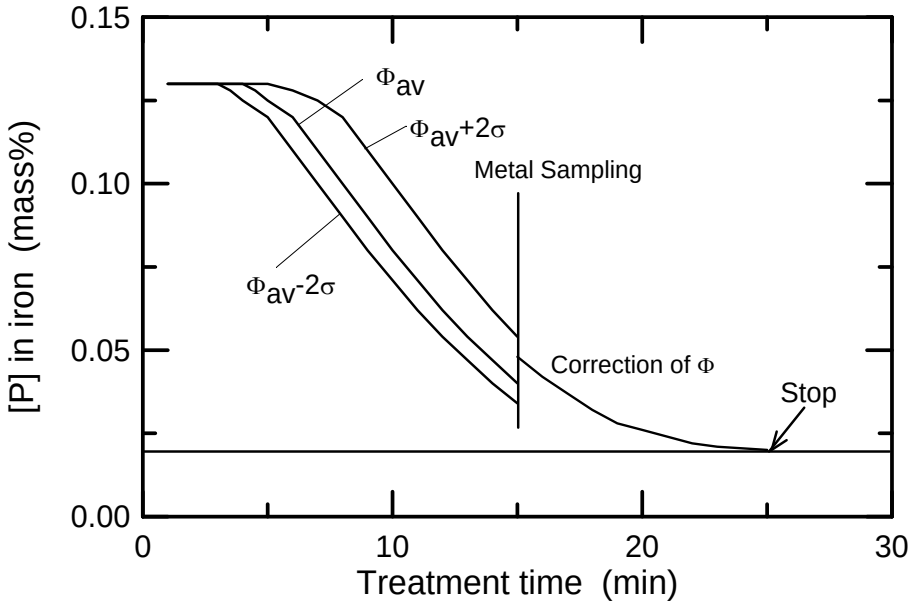


Fig. 2-6 Control method of phosphorous content.

処理開始後所定の時間で溶銑のサンプリングを行い温度，組成を測定する． Fig.2-7 に示すように，Φ_{av}, Φ_{av}-2σ, Φ_{av}+2σの３種類の有効利用率を用いて算出した溶銑濃度と実測された濃度を比較し，この処理での実際のΦの値を決定する．このΦの値を用いて，サンプリング時点からの溶銑中のリン濃度の経時変化を算出し，目的とする濃度までの処理時間を決定し，必要時間分の処理を行い終了する．このようなシステムを利用することにより，適正なフラックス量で処理を行うことによるフラックス使用量の削減や，目的濃度に到達できない場合の再処理の防止などが可能となる．実操業における処理終了後の溶銑中の目標リン濃度と実績リン濃度の関係を Fig.2-8 に示す．本システムを採用することにより，目標リン濃度に対する実績リン濃度の平均値のずれ（$\triangle[P]=[P]_{actual}-[P]_{aimed}$）とそのばらつきが非常に小さくなり，目的のリン濃度が0.005～0.025mass%の場合には△[P]＝0.002mass%となった．このように，本モデルを終点制御に用いることにより制御性のよいプロセスを構築でき，不要な処理の減少により，精錬剤原単位の削減を可能とした．

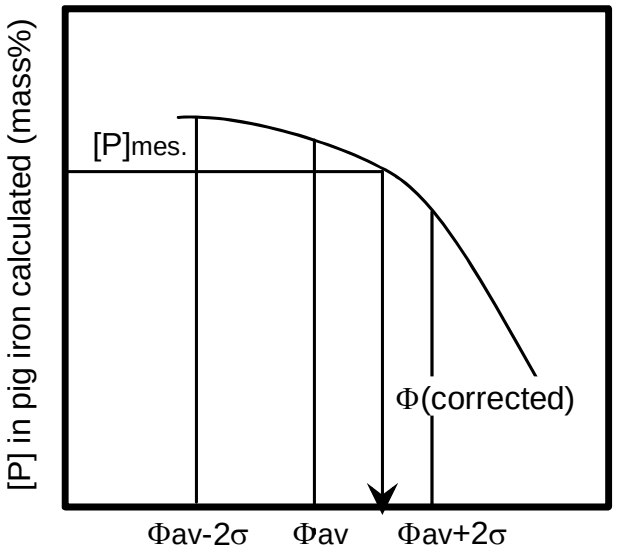


Fig. 2-7　Relationship between calculated posphorous content and fitting parameter Φ.

２．２．５　まとめ

スラグ／メタル反応を利用した精錬プロセスにおける操業条件の変化が精錬結果に及ぼす平衡論的及び速度論的効果を定量的に考察できる数式モデルを構築した．

このモデルを用いて溶銑予備処理プロセスの同時脱リン脱硫反応の解析を行った結果，以下のことが明らかになった．

（１）酸化反応である脱リン反応と還元反応である脱硫反応を同時に制御するために

は，スラグの酸素ポテンシャルとキャパシティーの同時制御が必要である．

（２）脱リン反応に必要な酸化剤と脱リン･脱硫に必要な石灰石などの精錬剤を適正に制御することにより，目的とするリン，硫黄成分に制御することが可能である．

（３）実機操業での精錬制御モデルとして活用することにより，各チャージにおいて終点成分の的中率を大きく向上させることが可能となった．この技術により，必要な精錬剤の原単位と処理時間を適正化することが可能となり，不要な精錬剤の使用や処理を削減できた．

【使用記号】

$a_{O\%}$：溶鉄中酸素の活量
C_t：スラグ中の総モル量　(mol/m^3)
C_S：スラグのサルファイドキャパシティー
D：反応容器の直径　(m)
D_m：溶鉄中の拡散係数　(m^2/s)
dp：吹き込まれた粒子の直径　(m)
E_i：実効平衡定数
F_i：成分ｉの修正物質移動係数　$F_i=k_i/100M_i$　(mol/m^2･s)
f_i：溶鉄中ｉ成分の活量係数
G_{CO}：CO 生成反応の速度定数　(mol/m^2･s)
g：重力加速度　(9.8m/s^2)
H：ランスの浸漬深さ　(m)
$[\mathrm{i}]^b$：溶鉄中ｉ成分の濃度　(mass%)
$(\mathrm{i})^b$：スラグ中ｉ成分の濃度　(mass%)
$[\mathrm{i}]^*$：溶鉄中ｉ成分のスラグ／メタル界面での濃度　(mass%)
$(\mathrm{i})^*$：スラグ中ｉ成分のスラグ／メタル界面での濃度　(mass%)
J_i：成分ｉのモル流速密度　(mol/m^2･s)
K_i：反応ｉの平衡定数
k_i：成分ｉの物質移動係数　(m/s)
L：溶鉄の浴深　(m)
M_i：成分ｉの分子量
P_{CO}：CO 分圧　(atm)
Q_B：ガス供給速度　(Nm^3/s)
U_z：プルームゾーン内の溶鉄の平均上昇流速　(m/s)
u：溶鉄と粒子のスリップ速度　(m/s)
W_M：溶鉄の重量　(kg)
μ：溶鉄の粘性係数　(Pa/s)
γ_i：スラグ中ｉ成分の活量係数
τ：パウダーの溶鉄浴内対流時間　(s)
ε_B：攪拌動力　(J/s/kg)

ρ_m：溶鉄の密度　(kg/m^3)
ρ_s：スラグの密度　(kg/m^3)

２．３　脱炭・脱窒モデルによるステンレス鋼の脱窒最適化技術の開発

２．３．１　はじめに

近年，鋼材，特にステンレス鋼材，に含まれる炭素や窒素は，薄板鋼板の加工性向上や厚板の靭性の向上などの材質向上のために極力低濃度であることが要求されている．これに対応するため，最終脱ガス処理における溶鋼の効率的な脱炭･脱窒方法の開発が必要とされている．また，プロセスの効率化の観点からは，処理時間の短縮や同一処理時間でのさらなる高純度化が要求される．

コンピューターシミュレーションは，実プロセスの現象を理解し複雑に絡み合った冶金現象の因子の影響を定量化でき，効率的に最適操業条件を把握することができる手法である．

実機レベルの現象を記述できるモデルとして，普通鋼における脱炭に関し，溶鉄表面だけでなく溶鋼内部など複数の反応領域を考慮した脱炭モデル [2-12,13)]が報告されている．一方，VOD に代表されるステンレス鋼の真空脱ガスにおいては，吹酸を伴う脱炭工程が必要な場合もあり，普通鋼に比べて現象が複雑なことから，種々の反応領域を考慮した脱ガスモデルは，現在まで報告されていない．

一方，溶鋼からの脱窒反応に関しては，基礎的な研究が多数報告されている [2-14~19)]．これらの研究は，ルツボなどを用いた実験室レベルの実験で，溶鉄表面での反応機構の解明や反応速度定数を求めることにとどまっており，これらの結論だけでは，吹き込んだガス気泡の表面での反応や，内部で発生する CO ガス気泡など多数の反応領域をもつ実機プロセスの成分挙動の解析を行うことはできない．また，実機での脱窒反応は，脱炭反応に大きく影響されることが知られており [2-20,21)]，実機での脱ガス処理を記述するためには，反応サイトだけでなく複数の反応を考慮しなければならない．

以上の観点から，本研究では，溶鋼の脱窒反応に関し脱炭反応も併せ，溶鋼内物質移動と表面化学反応の２つの素過程と，①吹酸を伴う脱炭時の火点，②溶鋼の表面，③吹き込んだガス気泡，④溶鋼内部で発生する CO ガス気泡，の４つの反応領域を考慮し，新しい脱炭･脱窒反応モデルを構築した．さらに，本モデルを用いて，実機 VOD

法におけるステンレス鋼の脱炭，脱窒挙動の解析を行い，この結果を基にしたシミュレーションにより新しい脱窒方法について検討した結果を報告する．

２．３．２　脱炭･脱窒モデルの概要

脱炭･脱窒モデルの概要をFig.2-9に示す．本モデルは，ステンレス鋼の溶製における吹酸を伴う脱炭期（吹酸脱炭期）と吹酸停止後の高真空下での脱ガス処理期間（真空脱ガス期）を考慮しており，普通鋼RHの処理にも適用可能なモデルである．

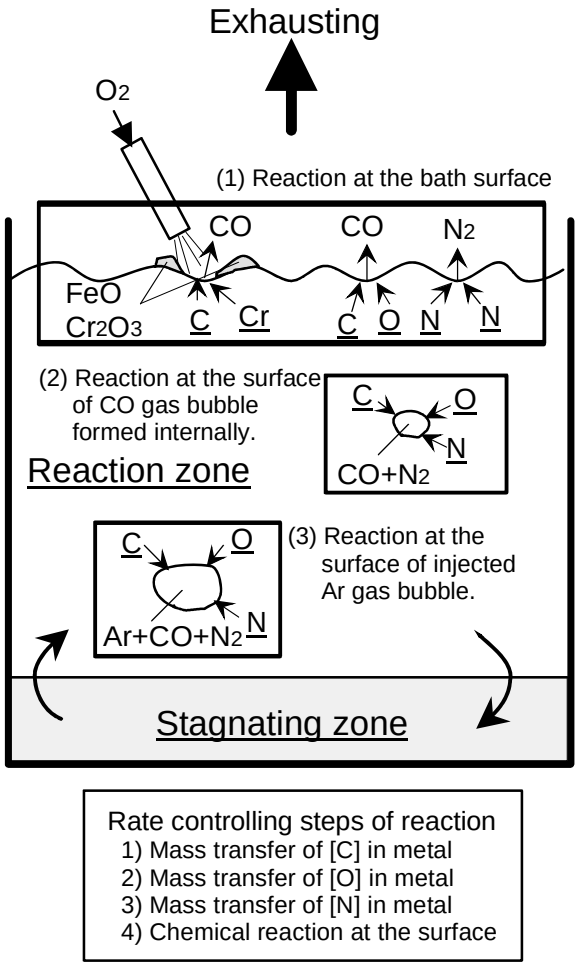


Fig. 2-9　Outline of decarburization and nitrogen desorption model.

（１）　脱窒反応

脱窒反応に関する反応サイトとしては，吹酸脱炭期および真空脱ガス期とも，①火点部を除く溶鋼表面，②吹き込んだガスの気泡，③溶鋼内部で発生するCOガス気泡，

の３つを考慮した．なお，火点部については，酸素ポテンシャルが高く溶鋼表面への酸素の吸着が高いことから，脱窒反応は進行しないと仮定した．ちなみに，転炉においては，火点反応が支配的と考えられる脱炭最盛期には脱窒が進行しないという現象[2-22)]に対応している．しかし，今後，火点での脱窒現象については，詳細な検討が必要である．

本研究は，減圧下での脱ガス処理の解析を目的としており，減圧下では気相中のガス成分の物質移動の速度は溶鋼内の各成分の物質移動や界面化学反応の速度に比べて十分に早いと考えられ，脱窒反応の速度は，溶鋼内部での窒素の物質移動と(2-26)式で示す界面での化学反応の混合律速であると仮定した．溶鋼内の窒素の物質移動の速度，および，界面での化学反応の速度をおのおの(2-27),(2-28)式に示す．

$$\underline{N}+\underline{N}=N_2 \qquad \text{-----(2-26)}$$

$$N_N^m = \frac{A\cdot\rho}{100\cdot 14} k_N \{[\%N]_b - [\%N]_i\} \qquad \text{-----(2-27)}$$

$$N_N^r = \frac{A\cdot\rho}{100\cdot 14} k_r^N \{[\%N]_i^2 - [\%N]_e^2\} \qquad \text{-----(2-28)}$$

（２）　脱炭反応

脱炭反応については，北村らが普通鋼での解析を目的に構築した脱炭反応モデル[2-12)]を基本にした．脱炭の反応サイトとして，溶鋼表面では火点とそれ以外を区別して考慮し，それ以外は脱窒反応で前述した通りである．

火点以外の溶鋼表面，および，吹き込んだガス気泡での脱炭については，脱窒と同様に，溶鋼内部での炭素と酸素の物質移動と(2-29)式で示す界面での化学反応の混合律速とした．溶鋼内の炭素と酸素の物質移動速度および界面での反応速度をおのおの(2-30)～(2-32)式で示した．

$$\underline{C}+\underline{O}=CO \qquad \text{-----(2-29)}$$

$$N_C^m = \frac{A\cdot\rho}{100\cdot 12} k_C \{[\%C]_b - [\%C]_i\} \qquad \text{-----(2-30)}$$

$$N_O^m = \frac{A\cdot\rho}{100\cdot 16} k_O \{[\%O]_b - [\%O]_i\} \qquad \text{-----(2-31)}$$

$$N_C^R = \frac{A\cdot\rho}{100\cdot 12} k_r^{CO} \{[\%C]_i\cdot[\%O]_i - [\%C]_e\cdot[\%O]_e\} \qquad \text{-----(2-32)}$$

溶鋼内部で発生するCOガスによる脱炭については，Kuwabaraらのモデル[2-23)]を基本とし，溶鋼内の炭素と酸素の濃度で決定されるCO分圧が，各浴深位置での静圧と過

飽和圧との和よりも大きい場合に，CO分圧が溶鋼静圧と等しくなるまで瞬時に脱炭するとした．過飽和圧は，別途行った基礎研究に基づき2670Pa（約20torr)とした[2-12)]．CO気泡発生核の位置や個数の密度については特定しなかった．

火点での脱炭は，ステンレス鋼の転炉吹錬時の解析を目的に構築した精錬指標[2-24)]を基本とし，撹拌強度，吹酸速度，真空度などの操業条件により炭素の酸化とCrの酸化に使用される酸素量から脱炭量およびCrの酸化量を推定した．火点では溶鋼中に比べて酸素ポテンシャルが高いことから，火点での酸素ポテンシャルが$2\underline{Cr}+3\underline{O}=(Cr_2O_3)$の反応で決定されると仮定し，(2-31)式に示す形で酸素の物質移動が進行するとした．

（３）　速度パラメーターの決定方法

(2-27)，(2-28)，(2-30)～(2-32)式を計算し，溶鋼中の成分の経時変化を算出するためには，各反応領域における物質移動係数，化学反応速度定数，反応界面積，反応の平衡定数の値が必要である．決定した値をTable 2-3に示した．以下に，パラメーターの決定方法について述べる．

Table 2−3　Parameters used for calculation at each reaction site.

Reaction site	Surface	Ar Bubble	CO Bubble
k_C (m/s)	0.0015	0.0015	-
k_O (m/s)	$k_C(D_O/D_C)^{1/2}$	$k_C(D_O/D_C)^{1/2}$	-
k_N (m/s)	$k_C(D_N/D_C)^{1/2}$	$k_C(D_N/D_C)^{1/2}$	$k_C(D_N/D_C)^{1/2}$
k_r^{CO} [2–25)] (m/mass%/s)	$\frac{0.004\cdot f_C\cdot f_O}{1+161\cdot a_O+63.4\cdot a_S}$	$\frac{0.004\cdot f_C\cdot f_O}{1+161\cdot a_O+63.4\cdot a_S}$	-
k_r^{N} [2-17,18)] (m/mass%/s)	for Cr free steel $\frac{0.015\cdot f_N^2}{1+161\cdot a_O+63.4\cdot a_S}$ for Cr containing steel $\frac{0.057\cdot f_N^{1.2}}{1+161\cdot a_O+54.5\cdot a_S}$	for Cr free steel $\frac{0.015\cdot f_N^2}{1+161\cdot a_O+63.4\cdot a_S}$ for Cr containing steel $\frac{0.057\cdot f_N^{1.2}}{1+161\cdot a_O+54.5\cdot a_S}$	for Cr free steel $\frac{0.015\cdot f_N^2}{1+161\cdot a_O+63.4\cdot a_S}$ for Cr containing steel $\frac{0.057\cdot f_N^{1.2}}{1+161\cdot a_O+54.5\cdot a_S}$
A (m^2)	$40+0.175\cdot\Pi$ Π : parameter for Gas-Liquid reaction rate at bath surface [2-26)]	$4\pi(d_B^{Ar}/2)^2\cdot n_B^{Ar}$ d_B^{Ar}=10~50mm [2-27)]	$4\pi(d_B^{CO}/2)^2\cdot n_B^{CO}$ d_B^{CO}=5~10mm estimated by fitting

①化学反応速度定数および物質移動係数

(2-26)式に示す反応の化学反応速度定数は，Crを含む場合には清瀬らの式[2-17]，Crを含まない場合には原島らの式[2-16]により決定した．また，(2-29)式に示す反応の化学反応速度定数は，K.Harashima et al [2-25]の式により決定した．

溶鋼内部から反応界面までへの各成分の物質移動係数は，浸透説に基づき様々な操業条件で炭素について推定した平均値0.15cm/secで一定とした．窒素，酸素の物質移動係数は，炭素の物質移動係数を基準にし，拡散係数の比の平方根に比例するとして決定した．物質移動係数は撹拌条件などにより変化するが，本研究では物質移動係数を一定とし，反応界面積の変動に取り込まれた形とした．

② 反応界面積

火点領域の表面積は，フィッティングにより決定したが，幾何学的断面積の約10倍であった．吹酸による表面での撹拌やエマルジョン化などを考慮すると妥当な値と考えられる[2-26]．

溶鋼の表面積は，北村らが水モデルと溶鉄を用いたガスの吸収，放出反応を利用して決定した表面反応速度の指標Π[2-26]を用いて，容器形状，ガス吹き込み条件，真空槽内圧力から推定した．

吹き込まれたガスの気泡に関して，佐野ら[2-27]による上昇気泡群での気泡径を与える式から，吹き込み条件における吹き込み位置での気泡径を推定し，反応界面積を推定した．求められた気泡径は，10～50mmであった．気泡の上昇過程において，溶鋼中の静圧の変化による気泡径の増大および反応界面積の増大を考慮した．

内部で発生するCOガスの気泡径は，フィッティングにより決定し，５～１０mmとした．COガスの気泡径については，今後実測される必要がある．

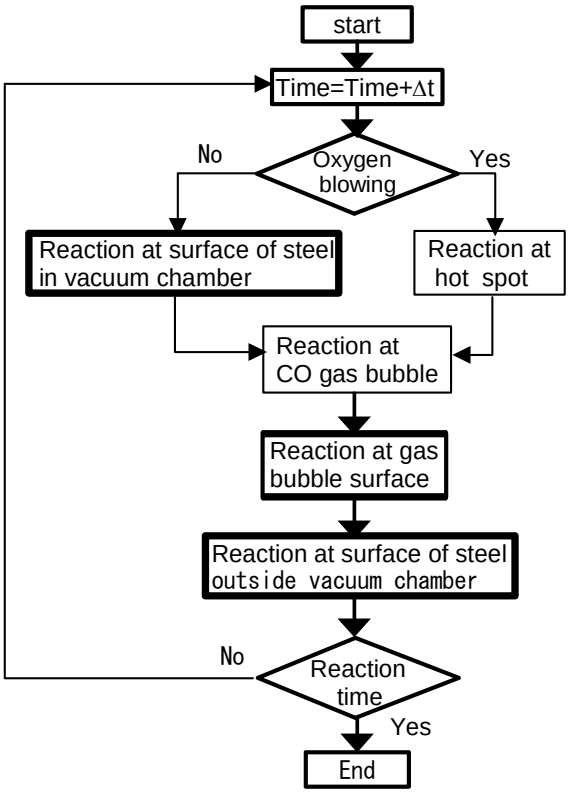


Fig.2-10　Calculation flow of the model.

（４）　計算の手順

計算ステップの概略をFig.2-10に示す．計算は，初期条件として与えられる，反応層中の各成分の濃度から，微小時間当たりの

前述の反応サイトでの脱炭･脱窒量をおのおの計算し，その合計を微小時間での総反応量として初期濃度を修正した．吹き込んだガス気泡の溶鋼内部の上昇中の反応は，計算での微小時間△ｔ（時間ステップ）の間に吹き込まれるべきガス量が，全てそのステップの計算開始時点で吹き込まれるとして，気泡が自由表面に到達するまで各浴深位置での反応量を逐次計算した. 気泡浮上中の時間ステップは, △ｔの1/100とした. 内部で発生したCOガスへの脱窒反応も，気泡との反応と同様にこの方法に準じ計算した.

新たに計算された反応槽内の各成分の濃度をもとに，所定の循環流量で混合停滞槽と溶鋼が入れ替えを行い，各槽の濃度を修正した.

２．３．３　結果および考察

（１）　モデルの精度の検証

モデルの精度を検証する目的で，70kg大気圧下誘導加熱炉および20kg減圧下誘導加熱炉を用いた過去の試験結果[2-26)]と対応させ検討した．実験条件をTable 2-4 に示す. なお，本実験は，普通鋼を対象としているが，脱窒に加え吸窒実験も行っており，本モデルの精度の検証に妥当なデーターと考え用いた.

大気下誘導加熱炉試験は，炉底のポーラスレンガよりArガスを吹き込み撹拌を行った．また，炉口は，大気との接触防止のため，鉄製のリングを用いてArガスでシールした．減圧下誘導加熱炉試験は，内径5mmのアルミナ管を溶鋼中に浸漬しArを吹き込みながら撹拌を行った．大気誘導加熱炉実験に関して，計算結果を実験結果と比較してFig.2-11に示す．また，この実験での各反応領域での脱窒速度の割合を求めFig.2-12に示した．本実験では，Alの添加により溶鋼中の酸素を除去しているため脱炭反応は生じず，溶鋼表面で45%，吹き込んだガスにより55%脱窒反応が進行した.

Table 2-4.　Experimental conditions

Capacity	70 kg	20 kg	20 kg
Pressure	100 kPa	13 kPa	13 kPa
Atmospher	Ar	Ar	N_2
Stirring	Ar : 15 N*l*/min	Ar : 0.1 N*l*/min	Ar : 0.1 N*l*/min
Temperature	1848~1898 K	1848~1898 K	1848~1898 K
C (mass%)	0.65	0.60	0.62
Al (mass%)	0.03	0.03	0.03

減圧誘導加熱炉実験に関し，計算結果を実験結果と比較してFig.2-13に示す．前述の実験と同様に各反応領域での脱窒反応の割合をFig.2-14に示した．減圧下では，Fig.2-12に示す大気圧下での実験結果と異なり，脱窒反応はほとんどが表面で進行していることがわかる．

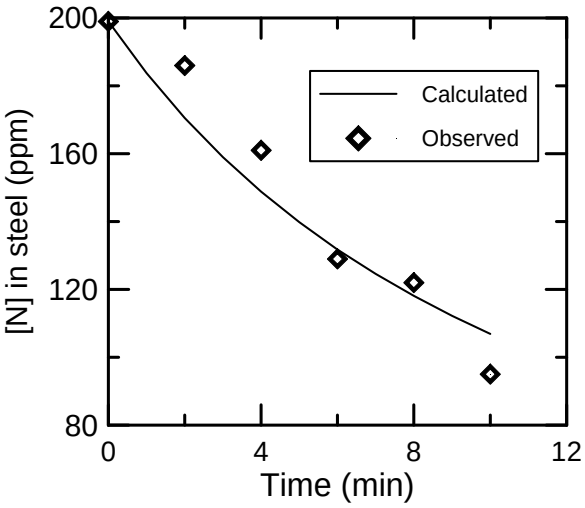


Fig. 2-11 Change in [N] concentration in steel.

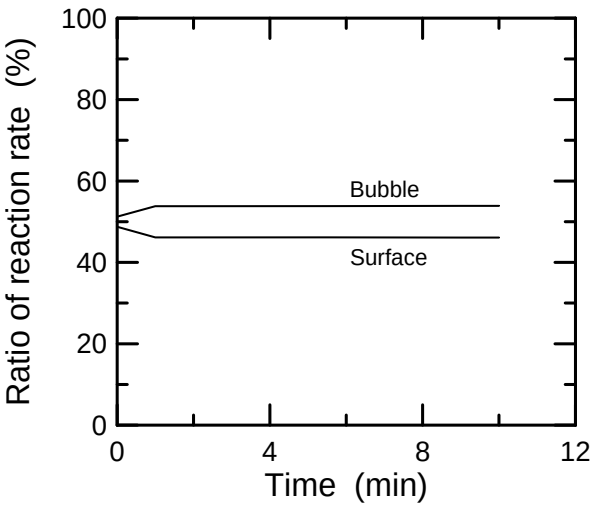


Fig. 2-12 Ratio of nitrogen desorption reaction rate at each reaction site.

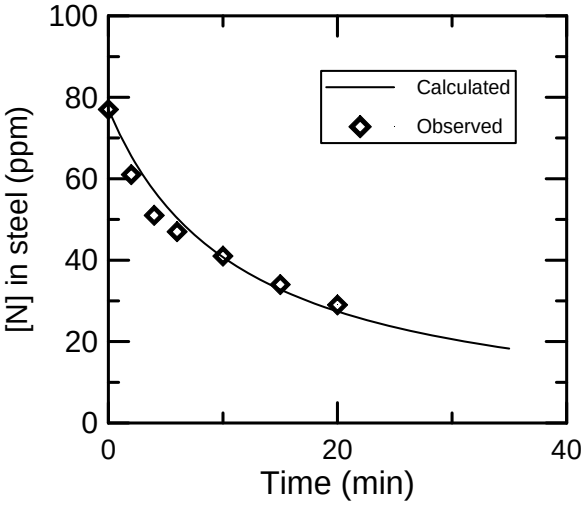


Fig. 2-13 Change in [N] concentration in steel.

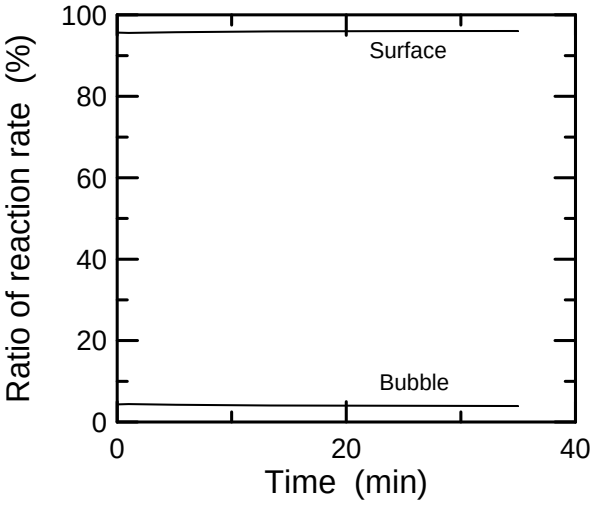


Fig. 2-14 Ratio of nitrogen desorption reaction rate at each reaction site.

この理由として，①減圧下では，大気圧下に比較して，表面の撹乱が増大し，反応に有効な表面積が増大すること，②減圧下実験の20kgの溶解炉では，大気下実験の70kgの溶解炉と比較して，Arガス吹き込み位置が約1/2と浅くなり，溶鋼内部での気泡の滞留時間が短くなることであると考えられる．

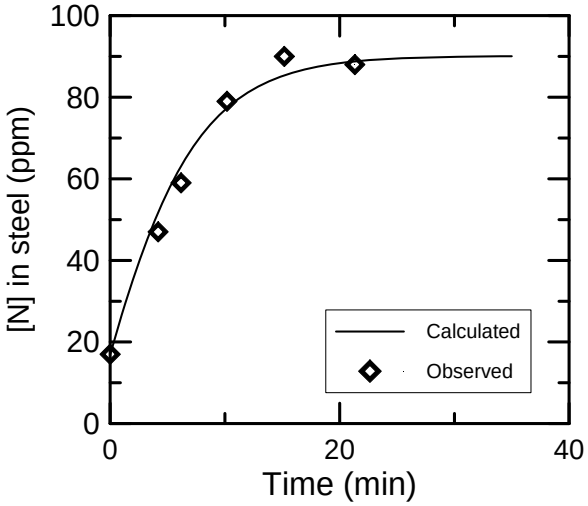


Fig. 2-15 Change in [N] concentration in steel.

さらに，同様の実験装置を用いて，真空槽内を窒素雰囲気にして実験を行い，窒素の吸収現象に対して本モデルを適用した．計算結果を実験結果と比較してFig.2-15に示す．計算には，Fig.2-13の脱窒試験結果で求めた速度パラメーターを用いたが，本モデルは吸窒現象も十分記述できることがわかる．

以上のように，本モデルは大気圧下と減圧下での小型実験炉を用いた脱窒，吸窒現象を精度良く記述できることがわかる．

（２）　実機への適用

本モデルを実機ＶＯＤでのステンレス溶鋼の脱ガス処理の結果に適用し，脱炭･脱窒挙動の解析を行った結果について述べる．

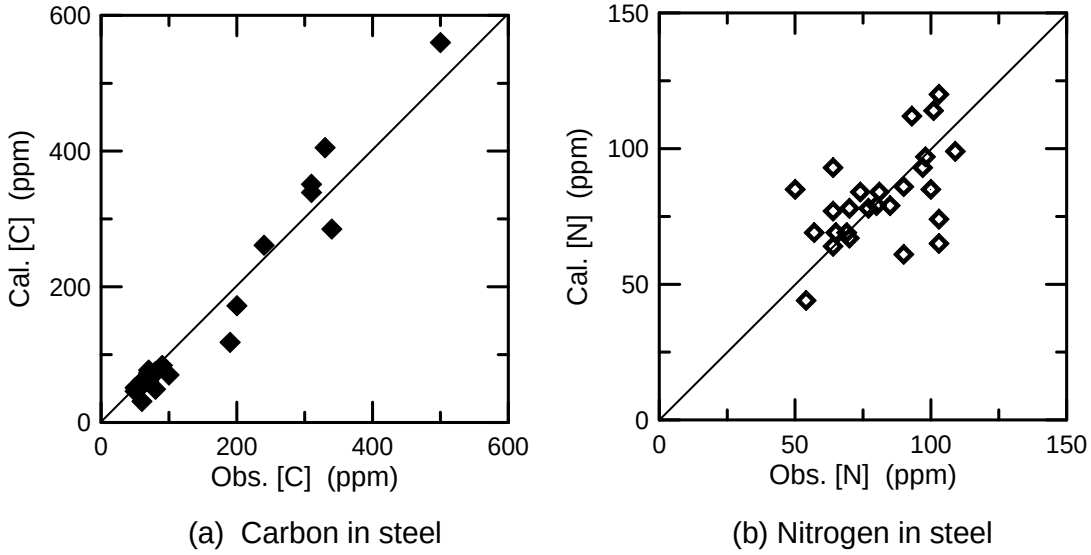
Table 2-5に標準的な処理条件を示す．標準的な処理としては，13kPa（約100torr）程度の減圧下で吹酸を行いながら脱炭を進行させ，その後吹酸を停止し130Pa（約1torr）程度の真空下で脱ガスを行う．本VODの装置では処理途中のサンプル採取ができておらず，処理前の成分と処理条件から処理後の成分を，計算により推定した値と実測値とを比較して，Fig.2-16(a)，(b)に示した．Fig.2-16にはCr濃度が11～19mass%のステンレス鋼の処理を行った結果を示しているが，本モデルを用いることにより，操業条件にかかわらず処理後の溶鋼中の炭素，窒素濃度を精度良く推定することができることがわかる．

16mass%Crステンレス溶鋼の処理中の炉内反応の状況の把握を目的に，本モデルを用いて成分の経時変化と各反応サイトでの脱炭および脱窒反応の割合を求め，おのおのFig.2-17(a), (b)に示した．Fig.2-17(a)に示すように，吹酸開始直後には，脱炭反応は，溶鋼内部でのCO発生と溶鋼表面で進行するが，その後は主に溶鋼表面で進行する．

また，真空脱ガス期には溶鋼表面および吹き込んだアルゴンガス気泡により進行する．一方，脱窒反応は，Fig.2-17(b)に示すように，吹酸初期の溶鋼内部でのCOガス発生が盛んな時期には，CO気泡への脱窒反応が主体的に進行し，急激に窒素濃度が低下する．溶鋼内部からのCO発生が進行しなくなると，全体の脱窒速度が低下し，各サイトでの反応割合は，溶鋼表面での反応が70～80%程度，また吹き込んだガスでの反応が20～30%程度となる．処理全体を通しての平均的な反応割合をTable 2-6に示すが，脱炭反応については溶鋼表面90%，Arガス気泡2%，内部脱炭気泡8%，脱窒反応については溶鋼表面36%，Ar気泡13%，内部脱炭気泡51%であり，内部脱炭気泡による脱窒が非常に有利であることがわかる．この理由は，溶鋼内部で発生するCOガス気泡の径が小さいため反応界面積が大きく，かつ，COガス気泡中の窒素分圧が非常に低いことにより，CO気泡が脱窒に非常に有利な条件を備えていることであると考えられる．したがって，脱窒を促進するためには，溶鋼内部での脱炭を促進させることが効果的であるといえる．

Table 2-5　Treatment conditions at VOD process

Cr content	11~19mass%
Capacity	130 ton
Pressure	0.1~20 kPa
Stirring	Ar : 300～1500 N*l*/min
initial [C]	0.6~0.7 mass%
O_2 flow rate	500～2000 Nm^3/hr
Temperature	1923~1973 K



(a) Carbon in steel　　(b) Nitrogen in steel

Fig. 2-16　Comparison of calculated results with observed ones.

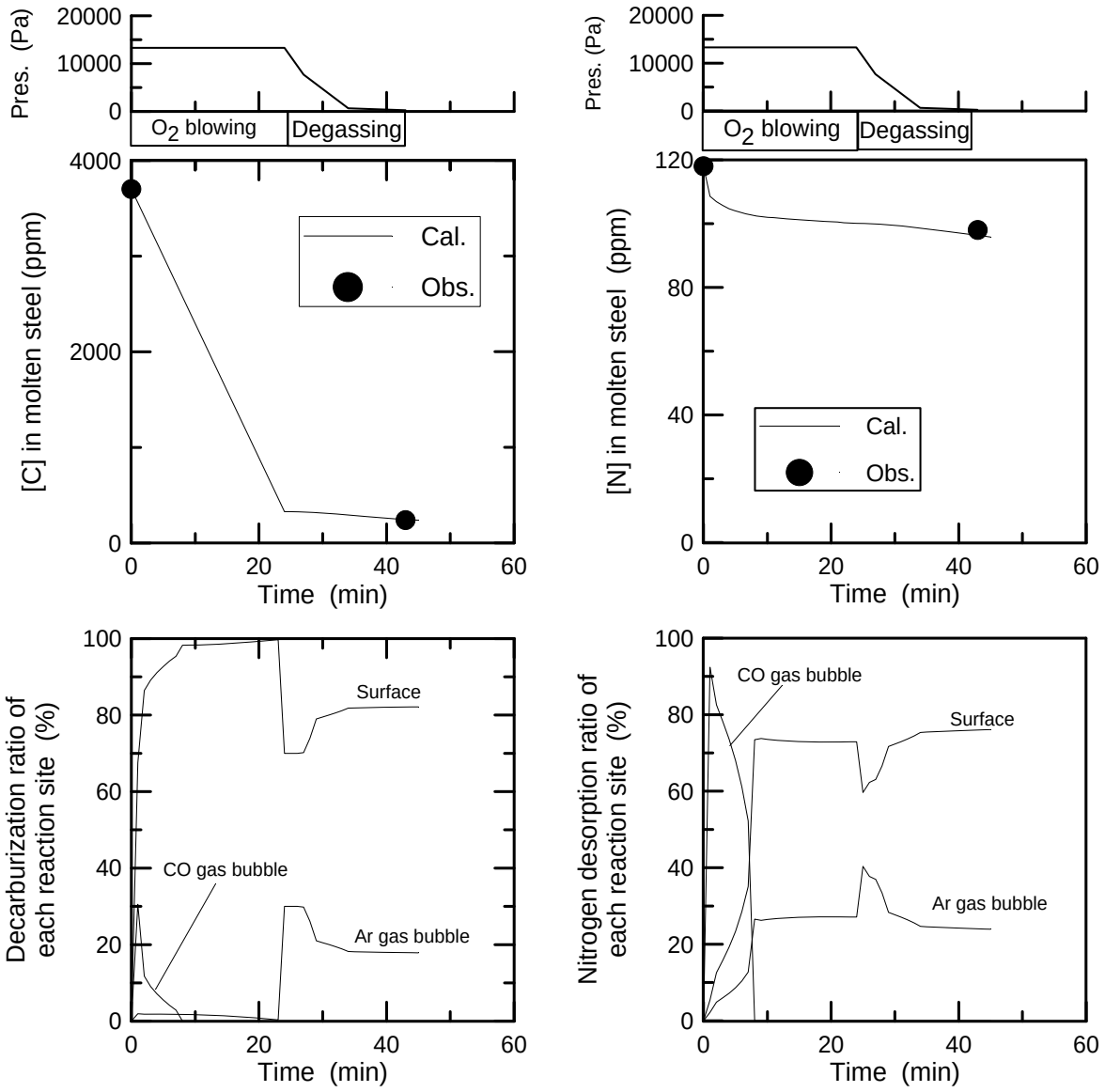


Fig. 2-17 Calculated results of change in the concentration and reaction rate of each reaction site for VOD degasser.

Table 2-6. Reaction quantity ratio at each reaction site for decarburization and nitrogen desorption

Reaction site	Bath surface	Injected gas bubble	CO gas bubble
Decarburization	90 %	2 %	8 %
Nitrogen desorption	36 %	13 %	51 %

（３）　脱窒促進方法の検討

Fig.2-18 に，熱力学的平衡条件から決定される 19%Crステンレス鋼における炭素濃度と酸素濃度の関係を示した．図中には，雰囲気圧力が 130kPa，2.6kPaの場合のC-Oの平衡関係と，Cr_2O_3 の生成により決定される酸素濃度を示している．

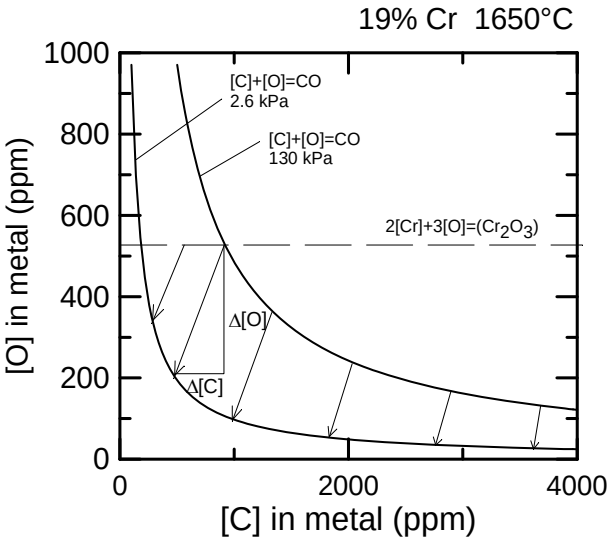


Fig. 2-18　Relationship between [C] and [O] in steel.

内部脱炭は，雰囲気圧力の変化や炭素，酸素の急激な濃度変化により進行すると考えられる．今，雰囲気圧力の変化により内部脱炭が進行する場合について考える．雰囲気圧力が 130kPaで平衡している溶鋼を 2.6kPaに減圧した場合，Fig.2-18 の 130kPaの曲線上のある炭素と酸素濃度から 2.6kPaの曲線上の濃度まで，図中の矢印の方向に従って反応が進行する．反応で発生するCO量は，図中の△[O]（△[C]でも同じ）に比例する．従って，熱力学的には，△[O]が最も大きい条件で内部脱炭が最も大きくなる可能性があるといえる．溶鋼中の酸素濃度は，C+O=COの平衡関係から炭素濃度が低くなるに従い増加するが，Cr系のステンレス鋼の場合，酸素濃度が高くなると溶鋼中のCrの酸化反応が進行するため，Fig.2-18 の破線で示すように酸素濃度の上限がある．19%Crの場合，Fig.2-18 に示すように△[O]すなわち内部脱炭量が最大になるのは，130kPaの条件下では炭素濃度が 0.1mass%程度の所であると推定される．現実的には，吹酸期に過剰に酸素がとけ込むことや，スラグ，耐火物などの還元により溶鋼中に酸素が溶解してくることを考えると内部脱炭量が最大になる炭素濃度は，0.1mass%より高い濃度であると考えられる．

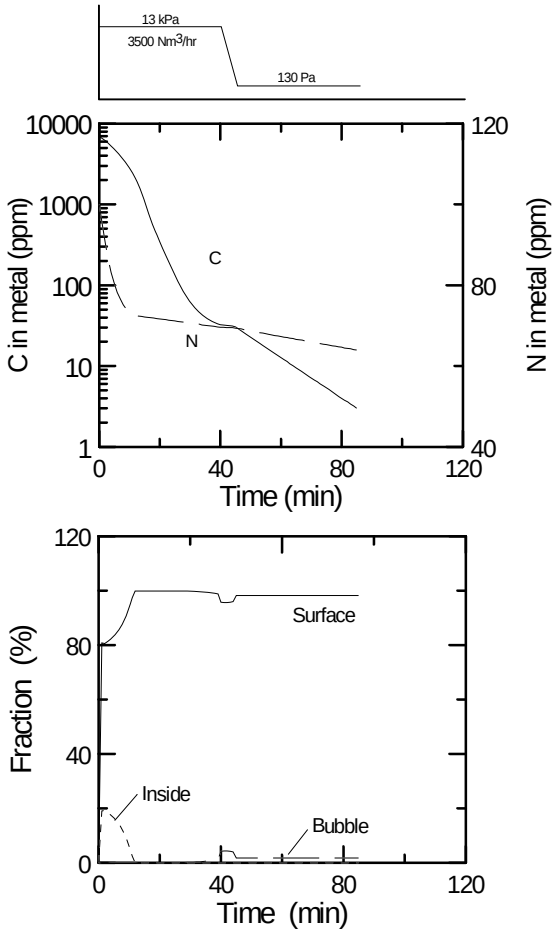


Fig. 2-19 Change in [C] , [N] and reaction rate ratio of decarburization during treatment. (ordinary patern)

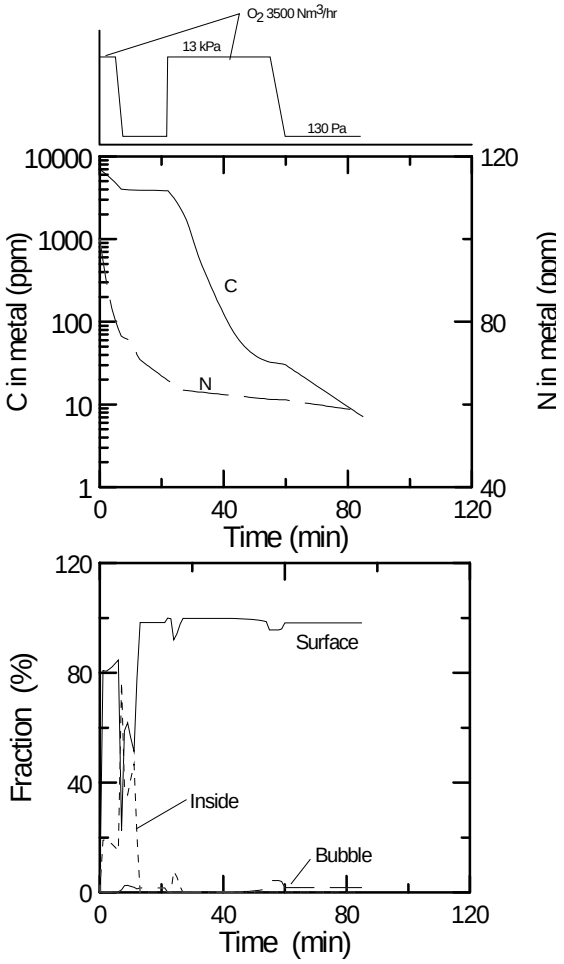


Fig. 2-20 Change in [C] , [N] and reaction rate ratio of decarburization during treatment. (new patern)

実際の操業で内部脱炭を促進するためには，内部脱炭の発生しやすい炭素濃度域で吹酸を停止し高真空の脱ガス処理（以下，中間脱ガス処理）を行い再び吹酸するなどの処理が有効であると考えられる．これを，VOD における中間脱ガスの効果を検討するため，モデルによるシミュレーションを行った．Fig.2-19,20 に，中間脱ガス処理を行わない場合と中間脱ガスを行った場合の，窒素，炭素の濃度変化と反応サイト別の脱炭反応の割合を示した．

窒素に関して Fig.2-19,20 を比較すると，中間脱ガスを行い内部脱炭を促進することにより，脱窒反応を促進し，到達窒素濃度が 65ppm から 55ppm に低下させることができることがわかる．

２．３．４　まとめ

溶液内物質移動と界面での化学反応の２つを素過程とし，気泡，表面(火点），内

部脱炭の３つの反応領域を考慮した，新しい脱炭･脱窒モデルを構築した．本モデルは，小型炉での実験結果に対する適用でその妥当性を検証した．

本モデルを用いたステンレス鋼のVOD操業の解析を行った結果，以下の事項が明らかになった．

（１）VODでの脱窒反応は，約70%が溶鋼表面で，約30%が吹き込まれたガスで進行する．

（２）内部でのCOガスの発生が著しい場合には，COガス気泡による脱窒が主体的になる．

（３）脱窒に影響の大きい脱炭反応に関しては，吹酸脱炭期には主に溶鋼表面で進行し，吹酸停止後の脱ガス期には溶鋼表面で約80%，吹き込まれた気泡により約20%進行する．

（４）大気圧から減圧した場合や吹酸を停止した場合など，層内の圧力が急激に低下する場合には，溶鋼内部でのCOガスの生成による脱炭が進行する．VODプロセスでの脱炭脱窒反応の解析により，脱窒反応促進のためには，溶鋼内部で発生するCOガス気泡の利用が効果的であることが判明した．さらに，シミュレーション結果から，操業を適正化することにより従来より20%程度脱窒を促進できることを明らかにした．

【記号の説明】

A : 反応界面積　(m^2)
a_O : 酸素の活量
a_C : 炭素の活量
D_C : 溶鋼中の炭素の相互拡散係数　(m^2/s)
D_O : 溶鋼中の酸素の相互拡散係数　(m^2/s)
D_N : 溶鋼中の窒素の相互拡散係数　(m^2/s)
d_B^{Ar} : 吹き込んだArガスの気泡径　(m)
d_B^{CO} : 溶鋼内部で生成したCOガスの気泡径　(m)
f_O : 酸素の活量係数
f_C : 炭素の活量係数
f_N : 窒素の活量係数
k_C : 溶鋼中の炭素の物質移動係数　(m/s)
k_O : 溶鋼中の酸素の物質移動係数　(m/s)
k_N : 溶鋼中の窒素の物質移動係数　(m/s)
k_r^{CO} : $\underline{C}+\underline{O}=CO$　の化学反応速度定数　(m/mass%/s)
k_r^{N} : $\underline{N}+\underline{N}=N_2$　の化学反応速度定数　(m/mass%/s)
N_C^m : 単位時間当たりの溶鋼中から溶鋼界面への炭素の移動量　(mol/s)

N_O^m : 単位時間当たりの溶鋼中から溶鋼界面への酸素の移動量　(mol/s)
N_N^m : 単位時間当たりの溶鋼中から溶鋼界面への窒素の移動量　(mol/s)
N_C^R : 単位時間当たりの界面でのCOの生成量　(mol/s)
N_N^R : 単位時間当たりの界面でのN_2の生成量　(mol/s)
n_B^{Ar} : 吹き込んだArガス気泡の個数
n_B^{CO} : 生成したCOガス気泡の個数
$[\%C]_i$: 溶鋼表面の炭素濃度　(mass%)
$[\%C]_b$: 溶鋼バルク中の炭素濃度　(mass%)
$[\%O]_i$: 溶鋼表面の酸素濃度　(mass%)
$[\%O]_b$: バルク中の酸素の速度定数　(mass%)
$[\%C]_e$: 所定のP_{CO}と平衡する炭素濃度　(mass%)
$[\%O]_e$: 所定のP_{CO}と平衡する酸素濃度　(mass%)
$[\%N]_i$: 溶鋼表面の窒素濃度　(mass%)
$[\%N]_b$: 溶鋼バルク中の窒素濃度　(mass%)
$[\%N]_e$: 所定のP_{N2}と平衡する窒素濃度　(mass%)
ρ : 溶鋼の密度　(kg/m^3)

２．４　結言

現有する鉄鋼精錬プロセスを効率的に適正化を行う目的で, スラグ/メタル及び脱ガスの反応モデルを構築し，その有効性を確認した.

具体的には，競合反応モデルを拡張したスラグ／メタル反応モデルを構築し，①モデルによる溶銑予備処理プロセスの様々な検討から，同時脱リン脱硫処理の適正条件を明確にするとともに，②本モデルを利用した溶銑予備処理制御技術を確立し，適正な原材料の使用と処理時間により不要な原材料の削減，温度低下などのエネルギー消費の削減を実現した.

一方，複数の反応サイトを考慮した脱炭脱窒反応モデルを構築し，ステンレス鋼精錬での VOD の２次精錬プロセスの検討から，各反応サイトでの脱炭，脱窒の反応の寄与率を定量的に明確化し，脱ガス精錬の効率化技術を確立した．さらに，本モデルを用たシミュレーションにより新しい脱窒促進技術の提案を行い，数式モデルが材料の新しい要求に対する適正技術の開発に貢献できることを明らかにした.

以上述べてきたように，冶金現象に基づいた数学的な反応モデルを構築しこれを利用することにより，①精錬剤の種類，投入方法，浴の形状，撹拌方法や同時に起こる複数の反応が複雑に影響しあって系全体の反応を進行させる精錬プロセス内での複

雑な現象を理解することが容易になる，②様々な操業条件を想定したシミュレーションを行うことにより，限られた実験を補完しプロセスを効率的に最適化することが可能である，など数式モデルの有効性を明らかにした．

鉄鋼精錬プロセスは，材料の要求の高度化，多様化により複雑になりつつある．また，今後予想される環境問題からの制約も加わり，精錬プロセスへのニーズはさらに厳しいものになると予想される．このような精錬プロセスへのニーズを具現化していくためにも，冶金現象に忠実な数式モデルの開発，モデルによる検討と実験との組み合わせにより，冶金現象に及ぼす様々な操業因子の影響と適正操業条件の定量的な把握が不可欠になる．

数式モデルの開発に関しては，冶金反応だけでなく反応容器内での流れや混合など流動現象に関する影響を大きく受けるため，この影響を精度よく推定できることが大きな課題である．現在，化学平衡に関しては計算熱力学的な手法が，また，流動に関しても計算で推定できる手法が確立されつつあり，このような手法を取り入れることによりさらに精度の高いモデルの構築が可能となると考えられる．また，構築されたモデルにより現有プロセスの適正化だけでなく新しいプロセスの構築の検討にも応用できる．

【第２章の引用文献】

2-1) 鉄鋼業と地球環境問題　一現状と基本方針　：　日本鉄鋼連盟(1992)
2-2) S.Ohguchi, D.G.C. Robertson, B.Deo, P. Grieveson and J.F.E. Jeffes : Ironmaking and Steelmaking, **11**(1984), p.41
2-3) 鉄鋼便覧：日本鉄鋼協会編　(1981)　p.17-27
2-4) 萬谷志郎，日野光兀　：鉄と鋼，**74**(1988), p.1701
2-5) D.J.Sosinsky and I.D.Sommerville : Met. Trans. **17B**(1980), p.331
2-6) S.Kitamura, T.Kitamura, K. Shibata, Y.Mizukami, S.Mukawa, J.Nakagawa：ISIJ Int.,**31**(1991), p.1322
2-7) H.L.Toor : A.I.Ch.E. Journal, **4**(1958), p.97
2-8) 化学工学便覧：化学工学協会編，改訂四版(1978), p.1049-1059
2-9) 沢田郁夫，大橋徹郎：鉄と鋼，**73**(1987), p.669
2-10) 相田英治，中村浩一，黒崎政夫，北村寿宏：CAMP IJIJ, **3**(1990), p.96
2-11) K.Tanizawa, K.Nakamura, S.Shima, M.Kurosaki and E. Aida : Proc. 6th IISC, (1990), p.28
2-12) 北村信也，矢野正孝，原島和海，堤直人：鉄と鋼，**80**(1994)，p.213
2-13) 加藤嘉英，藤井徹也，末次精一，大宮茂，相沢完二：鉄と鋼，**79**(1993)，p.1243
2-14) 萬谷志郎，篠原忠広，戸崎英男，不破祐：鉄と鋼，**60**(1974)，p.1443
2-15) 井上道雄：鉄と鋼，**70**(1984)，p.1315
2-16) 原島和海，溝口庄三，梶岡博幸，板倉勝利：鉄と鋼，**73**(1987)，p.1559
2-17) 清瀬明人，原島和海，大貫一雄，有馬良士：鉄と鋼，**78**(1992)，p.97
2-18) G.R.Belton : Met. Trans. **24B**(1993), p.241
2-19) T.P.Battle and R.D.Pehlke，Ironmaking and Steel making，**13**(1986)，No4，p.176
2-20) 片山裕之，梶岡博幸，稲富実，田中英夫，細田秀人：鉄と鋼，**63**(1977)，p.2077
2-21) 岩岡昭二，大橋延夫：鉄と鋼，**65**(1979)，p.2096
2-22) LD 委員会 10 周年記念論文集（日本 BOT グループ LD 委員会編）(1968)
2-23) T.Kuwabara, K.Umezawa, K.Mori, H.Watanabe : Trans. ISIJ, **28**(1988), p.305
2-24) 宮本健一郎，北村信也，辻野良二，加藤勝彦，湯木敏隆，瀧川家光：鉄と鋼 82(1996)，p.191
2-25) K.Harashima, S.Mizoguchi, M.Matsuo and A.Kiyose : ISIJ Int., **32**(1992), p.111
2-26) 北村信也，宮本健一郎，辻野良二：鉄と鋼，**80**(1994)，p.101
2-27) 佐野正道，森一美，藤田康久：鐵と鋼，**65**(1979)，p.1140

第３章　水素，炭化水素のプラズマによる酸化物のインフライト還元技術の開発

３．１　緒言

熱プラズマの金属製造プロセスへの利用が数多くなされている．熱プラズマの持つ，①高温，②励起またはイオン化された元素，③非常に急激な温度勾配，④高い熱伝導度など特殊な性質は，酸化物の還元などの金属製錬での好適な条件である．現在まで，アークプラズマ照射などによる酸化鉄の水素還元[3-1,2,3,4)]，TaやNbなどの非鉄金属の炭素還元[3-5,6)]，$TiCl_4$などの塩化物の還元について報告されている．

熱プラズマを冶金反応に利用する場合の考えられる利点及び問題点を以下にまとめた．

・利点

①通常の高温では進行の不可能な反応の達成

②反応速度の増大に伴う反応容器の小型化

③反応操作の容易性

④反応雰囲気の制御

⑤励起，解離又は電離状態の活性種による特殊反応の可能性

⑥粉状粒子の連続処理

・問題点

①電力多消費プロセス

②多量のガスの消耗

③発生装置や反応容器の材料

④高温での平衡状態の凍結の困難さ

⑤高温下での蒸発損失

これらの問題点に関しては，改善するための研究・開発が多数なされている．その結果，マスプロダクションである鉄鋼製造プロセスでも，溶鋼加熱などでプラズマ装置が実用化されている．

しかし，上記に示したような利点から金属製錬分野への熱プラズマの応用がきわめて有望であるといわれながらも，研究が十分になされているとは言えない．例えば，熱プラズマに関しても，測定の困難さから温度やプラズマ内での活性種の挙動など実測している例は少ない．

一方，環境問題，特に，地球温暖化の原因と言われているCO_2について，金属製造でのCO_2の発生量は，製錬工程，特に，鉱石を還元し粗金属を得る工程で，大きな割

合を占めている．例えば，銑鋼一貫製鉄所における鉄鋼製錬工程では，全CO_2の約50%を排出している[3-7]．これは，鉱石の還元に必要なエネルギーがそもそも大きいことと，還元剤及びエネルギー源として石炭系の原料を利用していることに起因している．従って，還元剤やエネルギー源として水素や天然ガスを利用することができれば，CO_2の発生量を抑制できる可能性がある．プラズマを利用した鉱石の水素や天然ガスによる還元プロセスは，このような目的を達成する有望なプロセスの一つと考えられる．

本研究では，熱プラズマの金属製錬反応への利用に関する基礎データーの蓄積を目的に，温度の挙動など熱プラズマの性質の実測を試みた．さらに，プラズマ内の活性種を利用したプラズマ内での反応そのものを検討するため，インフライトで反応させることができる高周波プラズマ発生装置を用いて，酸化物の還元実験を行った．

３．２節では，分光分析による混合ガスプラズマの温度測定の結果について，３．３節では，Ar-H_2プラズマ及びAr-CH_4プラズマを用いた酸化物粒子の還元の結果について述べた．３．４節の結言では，本実験結果もとに金属の製錬反応，特に酸化物の還元について熱プラズマの利用の可能性について述べた．

３．２　分光分析による熱プラズマの温度測定

３．２．１　はじめに

金属製錬へのプラズマの利用は，(1) 超高温が利用できる，(2) 反応速度が大きい，(3) 操作の容易性，(4)励起または解離，電離状態の活性化した原子による特殊な反応の促進などのプラズマの持つ特性から，現在までに多くの研究がなされ[3-7,8,9]今後の発展が期待されている．しかし，このようなプラズマの特性は，基本性質である温度でさえも十分に測定されていない．そこで，プラズマ測温の一方法である分光法により，高周波プラズマトーチとＤＣアークプラズマトーチを組み合わせたハイブリッドプラズマトーチ[3-10]で発生させたAr-H_2及びAr-N_2混合ガスプラズマの温度測定を行った．

３－２－２　測定原理及び方法

（１）　測定原理[3-11]

プラズマから放出される光，特に輝線スペクトルに注目すると，その波長と強度

の関係から原子の励起状態を知ることができる．

プラズマ中の単位体積当りの発光粒子が励起準位ｕから下の準位ｌへ自然に遷移するときに放出する振動数υ (s^{-1})の輝線の強度I_{υ} (J/s･m^3)は，上の準位ｕにある粒子の数N_uに比例しており次式で表される．

$$I_{\upsilon} = (h \cdot \upsilon / 4\pi) \cdot A_{ul} \cdot N_u \qquad \text{----(3-1)}$$

ここで，A_{ul}：準位ｕから準位ｌに自然に遷移するときの確率(s^{-1})[3-15]，N_u：準位ｕにある粒子数(m^{-3})，h：プランク定数(J･s)　である．

準位ｕにある粒子数N_uは，平衡状態ではBoltzmannの法則から次のように与えられる．

$$N_u = N \cdot (g_u / U(T)) \cdot \exp(-E_u / k \cdot T) \qquad \text{----(3-2)}$$

ここで，N：全体の粒子数，g_u：統計的重み（準位に粒子が存在するだろう確率）[3-15]，E_u：準位のエネルギー値(J)[3-15]，U(T)：分配関数　$U(T) = \sum g_i \cdot \exp(-E_i / k \cdot T)$ [3-15]，k：ボルツマン定数(J/K)，T：温度(K)である．

従って，(3-1)，(3-2)式よりI_{υ}は次式で表される．

$$I_{\upsilon} = \frac{h \cdot A_{ul} \cdot N \cdot g_u \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot U(T)} \cdot \exp(-\frac{E_u}{k \cdot T}) \qquad \text{----(3-3)}$$

$$\ln(\frac{I\upsilon \cdot \lambda}{A_{ul} \cdot g_u}) + \ln(K_1) = -\frac{E_u}{k \cdot T} \qquad \text{----(3-4)}$$

$$K_1 = \frac{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot U(T)}{h \cdot N \cdot c} \qquad \text{----(3-5)}$$

ここで，ｃ＝λ・ν，ｃ：光速，λ：波長，である．

この式に従い，遷移確率A_{ul}の既知である準位間で起こる電子の遷移に起因する輝線スペクトルの発光強度を測定することにより温度Ｔを求めることができる．

（２）　測定方法

プラズマの発生に用いたハイブリッドプラズマトーチの概略をFig.3-1に示す．本トーチは，高周波プラズマトーチ（内径60mm，長さ200mmの石英二重管＋３回巻きコイル）にDCアークトーチ（カソード：タングステン，アノード：水冷銅）を組み

合わせたプラズマトーチである．

測定に用いた装置の概略をFig.3-2に示す．スペクトル強度の測定は，次のように行った．まず，レンズを用いてプラズマの一部を結像し，光ファイバーを通して分光器に導く．分光された光の強度は，フォトマルにより電気信号に変換されレコーダーに記録される．この光学系は，ハロゲン標準光源により校正されている．

Table 3-1に光学系の測定条件を，Table 3-2にプラズマの発生条件をそれぞれ示す．

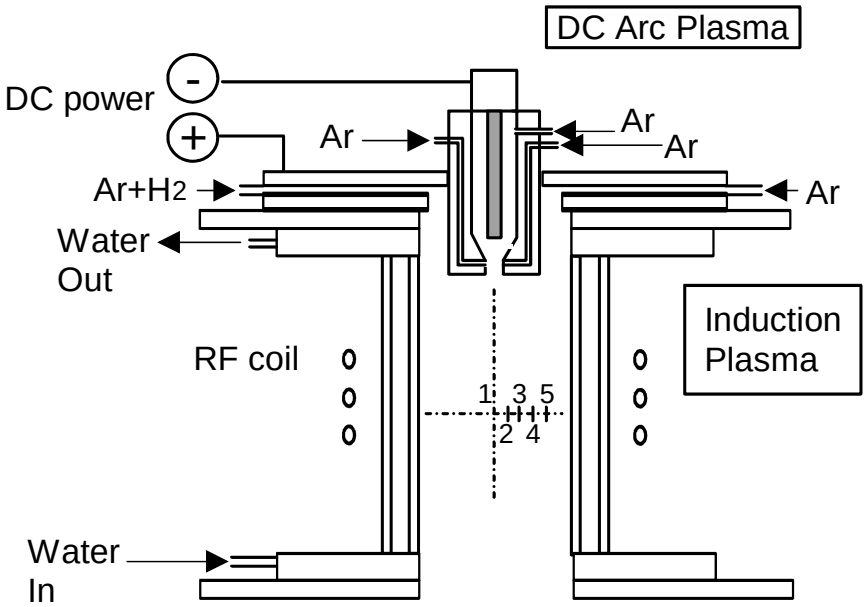


Fig. 3-1　Schematic diagram of a hybrid plasma torch.

Table 3-1 Working conditions of the spectroscope.

測定波長範囲	400～800 nm
スキャン速度	1.0 nm/sec
チャート紙送り速度	4　mm/sec
スリット巾×長さ	0.02×10 mm

分光器：Nikon　P-250(分光器長25 cm)
光ファイバー，レンズ：石英ＵＶ製（紫外線透過型）

Table 3–2 Experimental conditions of plasma generation.

No			gas flow rate (Nl/min)		Power
			Ar	H_2 or N_2	(kW)
1	RF	plasma gas	25	H_2　4	64
		sheath gas	25	0	
	DC	plasma gas	10	0	4
2	RF	plasma gas	25	N_2　4	64
		sheath gas	25	0	
	DC	plasma gas	10	0	4

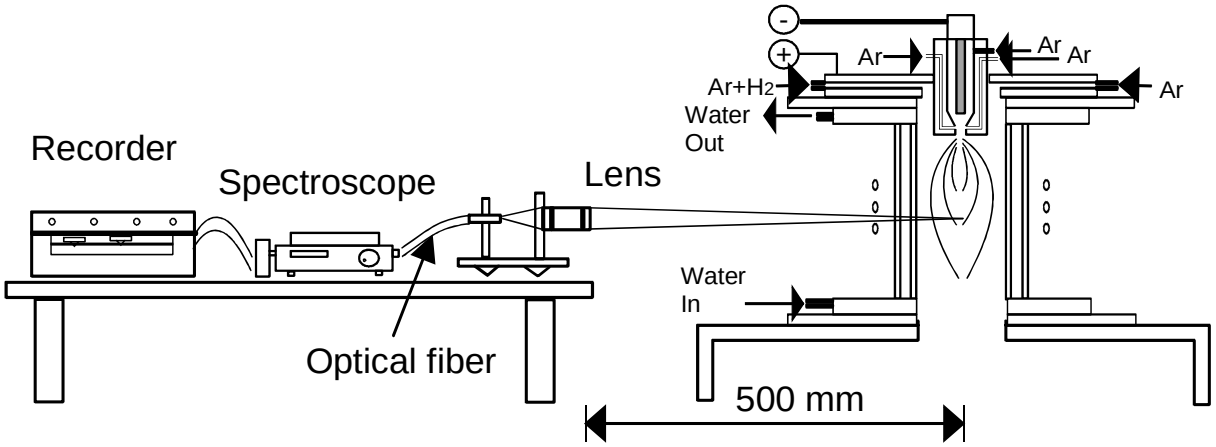


Fig.3-2　Experimental arrangement for spectroscopic measurement of the plasma.

（３）　アーベル変換[3-13,14)]

今回測定したプラズマは，光学的に薄く，回転対称であると仮定し，Fig.3-1に示したように，第二，第三コイルの中間の位置で半径方向にスキャンし，得られたスペクトル強度をアーベル変換することにより各位置での局所的なスペクトル強度を求めた．

プラズマフレームの水平断面における発光強度（温度）は，軸対称になっていると考えられる．しかし，本方法では軸対称分布を持つプラズマフレームを側面からしか測定できず，温度の高い所，低い所から発生する光の強度を積分した形で測定している．従って，プラズマフレーム内の温度分布を求めるためには，半径方向にスキャンし，それぞれのポイントからの積分発光強度をアーベル変換により局所的な発光強度に変換する必要がある．

３．２．３　実験結果

（１）　Ar-H_2プラズマ

Fig.3-1に示した各点でのAr及びHの励起温度をFig.3-3に示す．Ar,H共，励起温度はトーチの中心から内壁に向かってほぼ均一な分布を持っている．スペクトル強度のボルツマンプロットの一例をFig.3-4(a)，(b)に示す．Ar,Hともよい直線関係が認められ，各ガス種の励起原子の密度はボルツマン分布に従い平衡状態にあると推測されるにもかかわらず，測定されたArとHの励起温度は著しく異なっている．

（２）　Ar-N_2プラズマ

Fig.3-1に示した各点でのAr及びNの励起温度をFig.3-5に示す．Ar,N共励起温度はほ

ぼ同程度である．スペクトル強度のボルツマンプロットの一例をFig.3-6(a),(b)に示す．Ar,Nともよい直線関係が認められ，励起原子の密度はボルツマン分布に従っていると推測される．

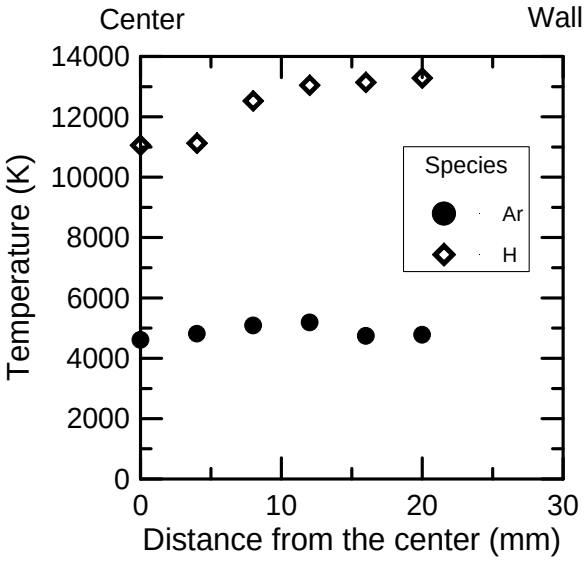


Fig.3-3 Temperature profiles of Ar-H_2 plasma in the radial direction.

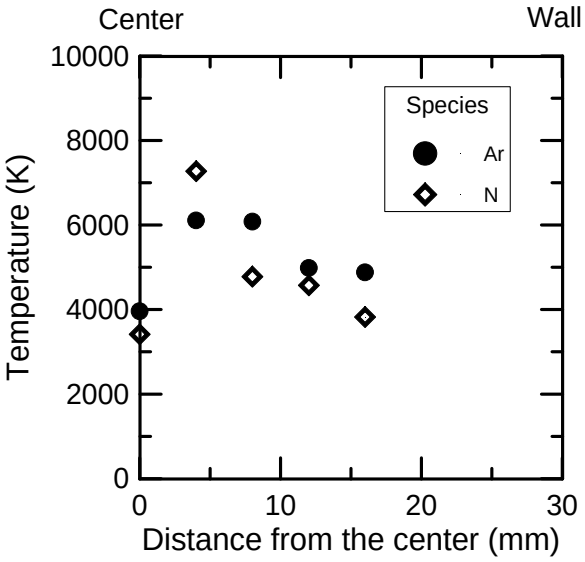
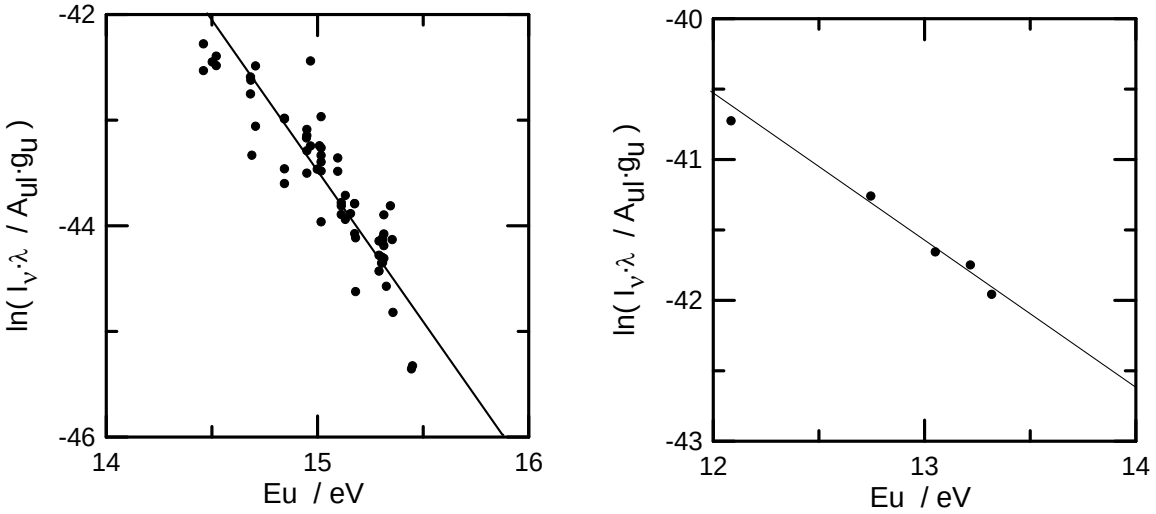
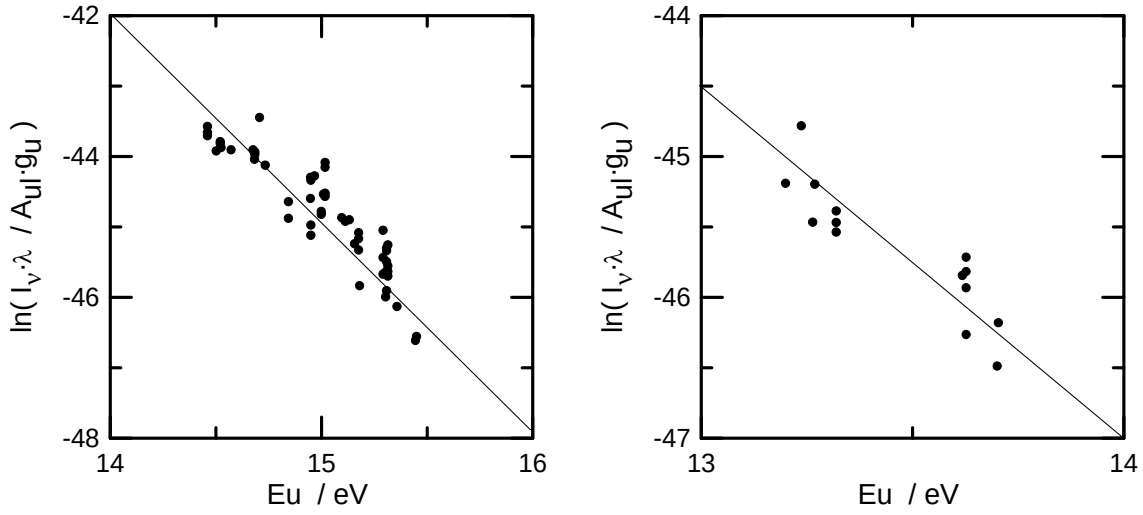


Fig.3-5 Temperature profiles of Ar-N_2 plasma in the radial direction.



(a) Ar in Ar-H_2 plasma　　(b) H in Ar-H_2 plasma

Fig. 3-4 Atomic Boltzmann plots for Ar and H in Ar-H_2 plasma.



(a) Ar in Ar-N_2 plasma　　(b) N in Ar-N_2 plasma

Fig. 3-6　Atomic Boltzmann plots for Ar and N in Ar-N_2 plasma.

３．２．４　考察

Fig.3-4,6に示したように，励起された原子の密度分布は，Maxwell-Boltzmann分布に従っていることから，Ar,H,Nの同種の原子は平衡状態にある．しかし，測定されたHの励起温度は，Ar原子のそれに比べ非常に高い．これは，Ar原子とH原子とは平衡状態でないことを意味する．

LTE（局所熱的平衡）からのずれは，電子が電場から得るエネルギーと重い原子との衝突により損失するエネルギーのバランスから決定され，(3-6)式で表される[3-16)].

$$\frac{T_e - T_h}{T_e} = \frac{m_h}{q m_e}\left(\frac{e \cdot l_f \cdot E}{1.5\kappa T_e}\right)^2 \qquad \text{-----}(3\text{-}6)$$

$$q = 24 / \pi$$

ここで，T_eとT_hは，電子及び重い原子の温度，e：電子の電荷，l_f：電子の平均自由行程，E：電場の強さ，κ：Boltzmann定数　である．

ここで，電場の大きさが120V/mであると仮定すると，(3-6)式の右辺は，H,Ar,Nについてそれぞれ0.02，0.65，0.59となる．したがって，(3-6)式より電子温度を14000Kとすると，温度は，T_H＝13700K，T_{Ar}＝4800K，T_N＝5700Kとなり，実験結果とよく一致する．この結果は，熱力学的平衡が電子と水素原子間では達成しているものの，電子とAr,Nの間では達成されていないことを意味する．これらの温度を求めるため

に必要なそれぞれの変数の値は，以下のように推定した．電場の大きさ120V/mは，H.U.Eckert[3-17)]らの2.6MHzの高周波を用いて発生させたArプラズマでの測定値である50～450V/mの値から，本実験条件では十分妥当な値と考えられる．電子の平均自由行程は，量子効果のため電子の速度と電子と衝突する原子により異なる．従って，衝突断面積は，単純な剛体球の衝突モデルから計算されるものとは違ってくる．本実験条件での平均自由行程は，従来求められた衝突断面積のデーターから[3-18,19,20,21)]Ar，N，Hについて，それぞれ，8.3×10^{-4}m，1.3×10^{-4}m，7.0×10^{-5}mと推定した．

ここで，Ar-H_2プラズマとAr-N_2プラズマ内でのエネルギーの流れおよび緩和時間の観点から考えてみる．RFコイルの中央部分では，水素及び窒素分子はそれぞれ原子状に完全に解離していると考えられる．従って，それぞれの原子の割合は，ガス流量から求めることができる．今大きなエネルギーを持つ質量m_1の粒子がより小さなエネルギーを持つ質量m_2の粒子と衝突しながら余分なエネルギーを失うまでのエネルギー緩和時間をτ(1-2)とすると(3-7)式のように表される[3-22)]．

$$\tau(1-2)=\frac{(m_1+m_2)^2}{(2m_1\cdot m_2)\cdot(v_1\cdot N_2\cdot\sigma_1)} \qquad \text{----(3-7)}$$

一方，１，２とも電子の場合には，エネルギーの緩和時間は，(3−8)式のように表される[3−22)]．

$$\tau(e-e)=\frac{m_e^{1/2}\cdot(3\cdot\kappa\cdot T_e)^{3/2}}{8\times0.714\cdot\pi\cdot N_e\cdot e^4\cdot\ln\Lambda} \qquad \text{----(3-8)}$$

ここで，ln　は１に近い値であることが知られている．Neは，Sahaの式から決定した．

それぞれの衝突に関する本実験条件でのエネルギーの緩和時間τ(1-2)を推定し，Table 3-3にまとめた．

Table 3-3　The relaxation time of energy transfer for various collisions.

τ(e-e) = 4×10^{-11} sec	τ(H-Ar) = 7×10^{-7} sec
τ(e-Ar) = 2×10^{-6} sec	τ(N-Ar) = 7×10^{-8} sec
τ(e-N) = 6×10^{-7} sec	τ(H-H) = 2×10^{-8} sec
τ(e-H) = 4×10^{-8} sec	τ(N-N) = 5×10^{-8} sec
	τ(Ar-Ar) = 5×10^{-9} sec

エネルギー緩和時間の結果から，①電子のMaxwell Boltzmann 分布は非常に早く達成されている，②電子から水素原子へのエネルギー移行に要する時間は，電子からアルゴン原子または窒素原子に要するそれに比べて非常に短い，③同種原子間のエネルギー緩和時間τ(Ar-Ar)，τ(N-N)は，電子とAr，N間のエネルギー緩和時間τ(Ar-e)，τ(N-e)に比較して短い，ことがわかる．

以上の結果から，Ar-H_2プラズマ内とAr-N_2プラズマ内ではエネルギーの流れが異なるといえる．すなわち，Ar-H_2プラズマでは，電気エネルギーは，まず最初に電子に与えられ電子が加熱される．その後，電子のエネルギーが水素原子に与えられる．(3-6)式の値は，10^{-2}のオーダーであるため，水素原子は電子とほぼ同じ温度に達する．Ar原子は，主に水素原子により加熱される． Arの原子数は，Hよりも十分多いため，Ar原子が十分加熱される．また，同種間のエネルギー緩和時間は短いため，同種間内では励起原子はMaxwell−Boltzmann分布に従う．しかし，各種の温度は，$T_e=T_H>T_{Ar}$となる．一方，Ar-N_2プラズマでは，電子から各原子へのエネルギーの移行の時間は，Ar,Nともほぼ同じである．このため，各原子とも電子との衝突により加熱される．電子とAr,N間のエネルギーの移行は，エネルギー緩和時間からもわかるように十分速いものではない．一方，同種間のエネルギーの緩和は十分速い．このことから，同種間では，Maxwell Boltzmann 分布に従うが，異種間では異なる温度を持ち，$T_e>T_{Ar}=T_N$となる．

エネルギー緩和時間は，最も遅いAr-e間でも10^{-6}s程度と十分短い時間であり，このことのみからプラズマ内のエネルギーの流れを詳しく論じることはできず，今後さらなる研究が必要と考えられる．

現在まで，大気圧下の熱プラズマは，局所的熱平衡(LTE)が成立していると言われてきた．しかし，これまで述べたように，おのおのの種間でエネルギーの緩和時間に大きな差がある場合には，同種間では熱的平衡状態にあるものの，異種間では温度が異なりLTEが成立しない場合があることがわかった．H.A.Denulescu and E.Pfender[3-23)]らは，１次元の数値解析から，このような現象は，電場の大きさが大き

いRFプラズマだけでなくDCアークプラズマでもアノード近傍で発生しうると予測している．

プラズマ内での化学反応の解析や熱プラズマの化学反応への応用の場合，このような熱的非平衡状態が存在することを考慮しておかなければならない．さらに，このような非平衡を利用することにより，新しい化学反応プロセスを構築できる可能性もある．

３．２．５　まとめ

分光法を用いて，ハイブリッドプラズマトーチ内で発生させた$Ar\text{-}H_2$,$Ar\text{-}N_2$混合ガスプラズマの各ガス種の励起温度を測定した結果，以下のことが明かとなった．

（１）$Ar\text{-}H_2$プラズマの励起温度は，Ar：約5000K，H：約12000K，$Ar\text{-}N_2$プラズマの励起温度は，Ar,Nとも約5000Kであった．

（２）各ガス種とも励起原子の密度は，Maxwell-Boltzmann分布に従っているにもかかわらず，測定された励起温度はArとHで非常に異なっている．

（３）ArとHの励起温度が大きく異なることから，大気圧下で発生させた熱プラズマであっても，必ずしも局所的熱平衡が成り立っているとは限らないことが明かとなった．

（４）エネルギー緩和時間の観点から，本プラズマ内でのエネルギーの伝達は，$Ar\text{-}H_2$プラズマと$Ar\text{-}N_2$プラズマでは異なり，$Ar\text{-}H_2$プラズマでのエネルギーの流れは，主に電子→H→Arであり，$Ar\text{-}N_2$プラズマでは，電子→Ar，Nとなると考えられる．

３．３　$Ar\text{-}H_2$または$Ar\text{-}CH_4$プラズマによる金属酸化物のインフライト還元

３．３．１　はじめに

分光法によるプラズマ内の温度分布の測定の結果，プラズマトーチ内の各ガス種の励起温度は5000K以上であり，H_2はHなど解離状態で存在していることが判明した．高温・活性種の存在など熱プラズマは，酸化物の還元反応にとって非常に好適な場を提供し，新しい還元プロセスの構築を可能にすると考えられる．

現在までに$Ar\text{-}H_2$プラズマやAr-炭化水素プラズマによる酸化物の還元については多数報告されている[3-4,24～26]．これらの多くは，酸化物にプラズマを照射する方法で研究されており，ルツボの冷却やプラズマ照射の比表面積が小さいことから高温や

活性種などプラズマの持つ特質を十分に利用するのは困難であると考えられる．本研究では，プラズマの持つ高温や化学的性質など本来の特質を調査し，Ar-H_2及びAr-CH_4プラズマの還元力を明確にするためプラズマフレーム内でのインフライト還元反応を試みた．すなわち還元剤として水素と炭素に着目し，安定度の異なるFe_2O_3，Cr_2O_3，TiO_2，Al_2O_3の粉末をAr-H_2，または，Ar-CH_4プラズマ内に直接供給することによりプラズマ内の水素，炭素の還元力について検討を行った．

３．３．２　実験方法

本研究では，プラズマ内での粒子の滞留時間を十分得られるように，Fig.3-7に示すような高周波プラズマトーチを用いてプラズマ内反応の実験を行った．高周波プラズマトーチは，内径60mm，長さ200mmの水冷された石英の２重管に，３回転のRFコイルを設けたものである．

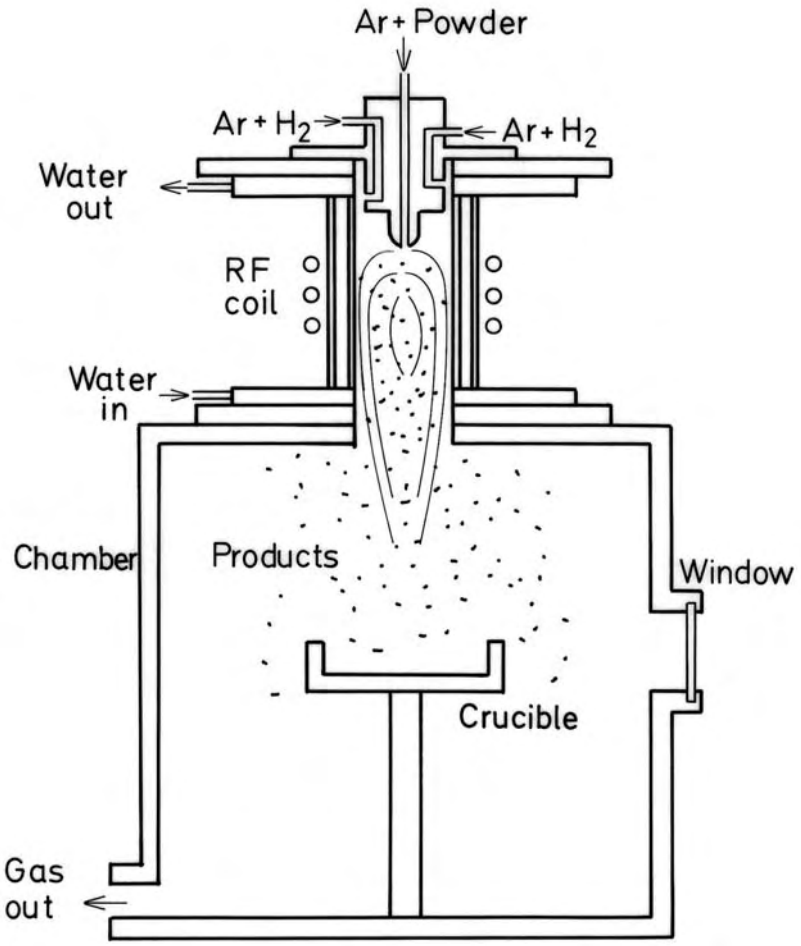


Fig. 3-7　Experimental apparatus.

実験条件をTable 3-4に示す．実験には還元力の調査を行うことを目的に，Fe_2O_3，Cr_2O_3，TiO_2，Al_2O_3の安定度の異なる４種類の酸化物を用いた．プラズマは，系内をAr置換した後，ノズルと石英管の隙間から$Ar\text{-}H_2$，または，$Ar\text{-}CH_4$混合ガスを導入し，大気圧下で4MHzの高周波により発生させた．酸化物の粉末は，トーチ上部のノズルからArガスをキャリアーにプラズマ内に吹き込まれた．実験終了後，水冷銅ルツボ・チャンバー壁に付着した粉末を別々に回収した．水冷ルツボ内から回収された粉末には未反応のままプラズマ中を通過した原料粉末そのものが多量に含まれていた．従って，チャンバー壁から回収された粉末について，Ｘ線回折による生成物の同定，SEMによる形状･大きさの観察，および，粒径分布の調査を行った．粒径分布については，Cilas Alcatel社製のHR-850型のグラニュラーメーターを使用した．

Table 3-4　Experimental conditions.

No	Raw Material	RF Power (kW)	Ar (Nl/min)	A* (Nl/min)	Poeder feeding rate (g/min)
1	Fe_2O_3	51.0	57	3	0.45
2	Cr_2O_3	51.9	57	3	0.67
3	TiO_2	47.6	57	3	0.68
4	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	48.5	57	4	0.50
5	Fe_2O_3	48.0	57	0.2	0.51
6	Cr_2O_3	48.0	57	0.3	0.61
7	TiO_2	46.4	57	0.3	0.71
8	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	52.0	57	0.3	0.52
9	Fe_2O_3	43.2	57	4	0.45
10	Cr_2O_3	44.0	57	3	0.67
11	TiO_2	47.9	57	3	0.68
12	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	47.6	57	3	0.50

A*は，No1～4:H_2，No5～8:CH_4，No9～12:N_2である．

３．３．３　実験結果

３．３．３．１　生成物の同定

Fig.3-8,9に，原料及び反応生成物のX線回折結果の１例を示す．また，Table3-5にX線回折による生成物の同定結果，および，SEMによる形状の観察結果をまとめた．

（１）$Ar\text{-}H_2$プラズマによる還元

Fe_2O_3からの生成物は，α-Feであり酸化物を含んでいない．Cr_2O_3からの生成物は，Fig.3-8に示すように金属CrとCr_3O_4，Cr_2O_3の混合物であった．Fig.3-9に示すように，TiO_2は，Ti_2O_3やTi_3O_5に還元された．Al_2O_3については，還元されなかったが，生成物のほとんどがα-Al_2O_3からδ-Al_2O_3に変態していた．

（２）$Ar\text{-}CH_4$プラズマによる還元

Fe_2O_3からの生成物は，α-FeとFe-C合金，FeOの混合物であり，Cr_2O_3からの生成物は，Cr，Cr_2O_3，$Cr_{0.62}C_{0.35}N_{0.03}$の混合物であった．また，$TiO_2$からの生成物は，TiC，$Ti_2O_3$，$Ti_3O_5$の混合物であった．$Al_2O_3$は，α-$Al_2O_3$からδ-$Al_2O_3$に変態していた．

（３）Ar-N_2プラズマによる生成物

Fe_2O_3は，Fe_3O_4に分解されたものの，Cr_2O_3，TiO_2，Al_2O_3は還元されなかった．

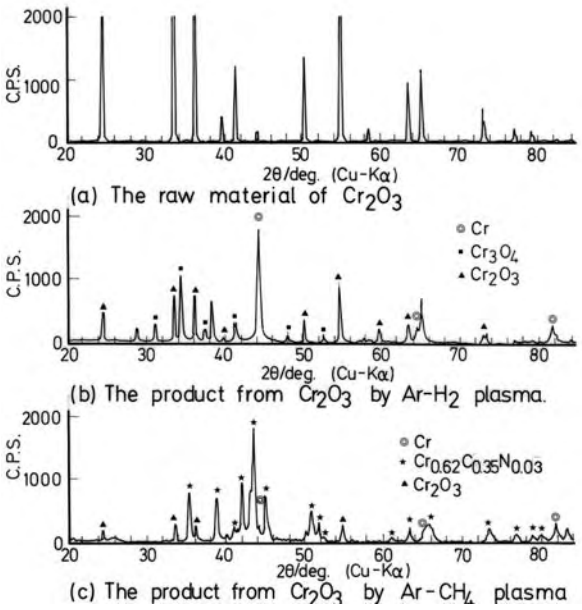


Fig. 3-8　X-ray diffraction patterns.

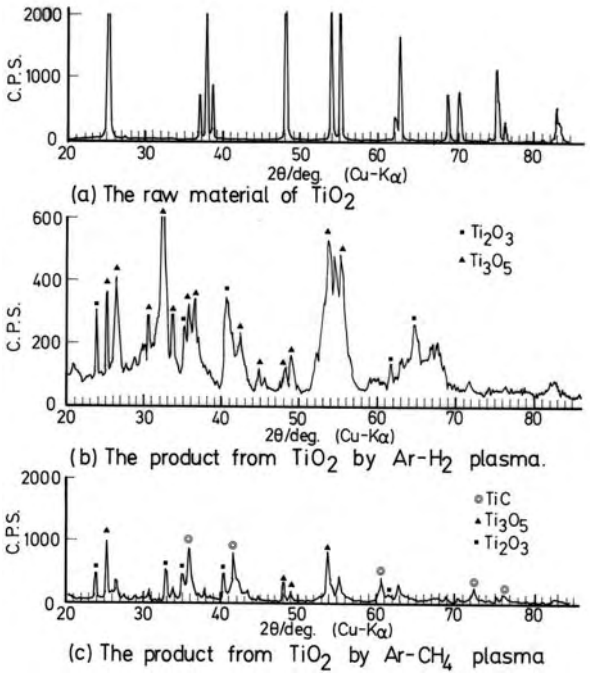


Fig. 3-9　X-ray diffraction patterns.

Table 3-5　Product and its shape

No	Raw Material	Products	Shape
1	Fe_2O_3	α-Fe	non-sphere
2	Cr_2O_3	Cr + Cr_2O_3	non-sphere + shpere
3	TiO_2	Ti_2O_3 + Ti_3O_5	non-sphere + shpere
4	α-Al_2O_3	(α+δ)Al_2O_3	shpere + non-sphere
5	Fe_2O_3	α-Fe + Fe-C + FeO	non-sphere + shpere
6	Cr_2O_3	$Cr_{0.62}C_{0.35}N_{0.03}$ + Cr + Cr_2O_3	non-sphere + shpere
7	TiO_2	TiC + Ti_2O_3 + Ti_3O_5	non-sphere + shpere
8	α-Al_2O_3	(α+δ)Al_2O_3	shpere + non-sphere
9	Fe_2O_3	Fe_3O_4	non-sphere + shpere
10	Cr_2O_3	Cr_2O_3	non-sphere + shpere
11	TiO_2	TiO_2	non-sphere + shpere
12	α-Al_2O_3	(α+δ)Al_2O_3	shpere + non-sphere

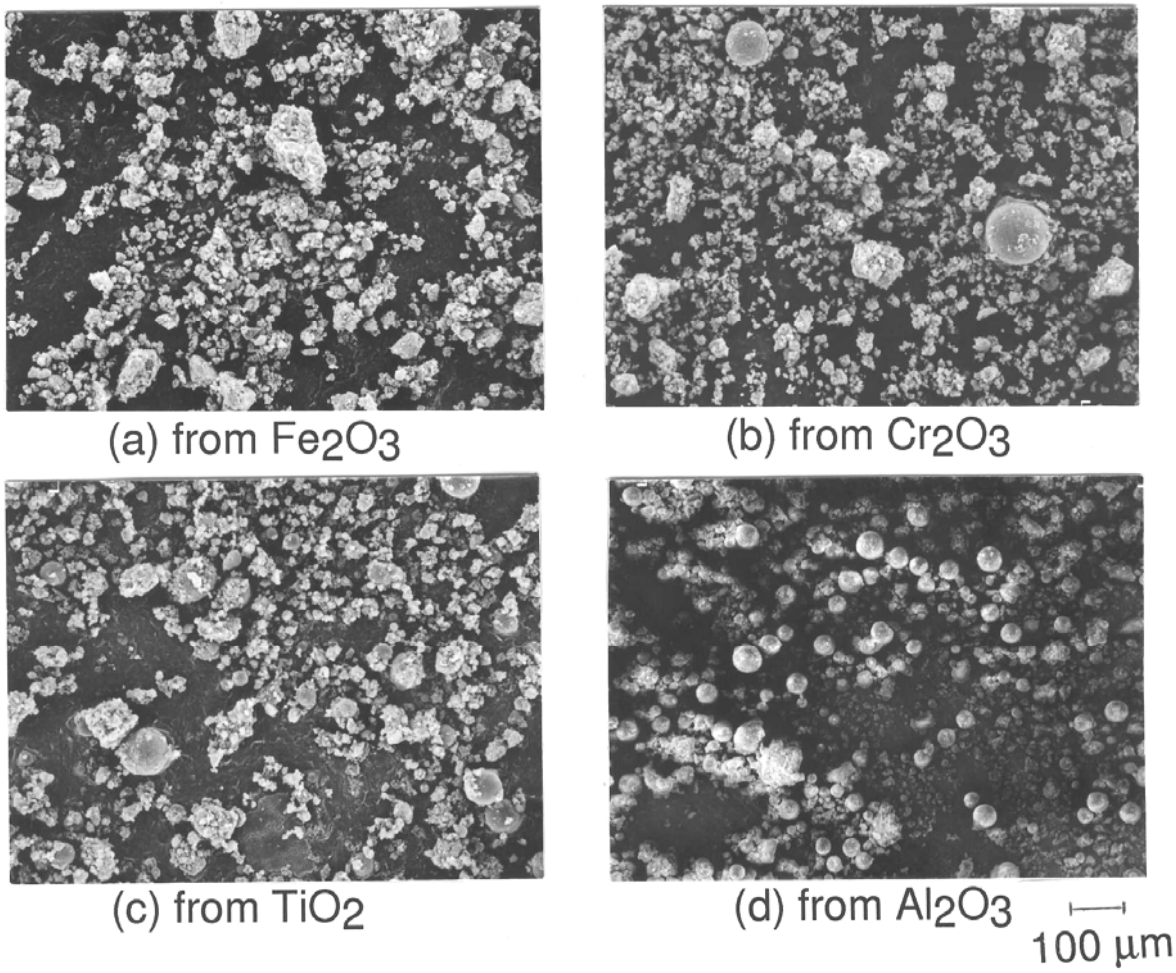


Fig. 3-10　SEM images of the products by Ar-H_2 plasma

３．３．３．２　生成物の形状

Fig.3-10に反応生成物のＳＥＭ観察写真の代表例を示す.

（１）Ar-H_2及びAr-N_2プラズマでの生成物

Fig.3-10(a)に示すように，Fe_2O_3からの生成物の多くは，非球状である．Cr_2O_3およびTiO_2からの生成物は，Fig.3-10(b)，(c)に示すように球状と非球状の粒子を両方含んでいる．Al_2O_3からの生成物は，Fig.3-10(d)に示すようにほとんどが球状のものであった．Ar-N_2プラズマでの生成物の形状もAr-H_2プラズマで得られたものとほぼ同様であった.

（２）Ar-CH_4プラズマでの生成物

Ar-CH_4プラズマを用いた場合の生成物中には，CH_4が分解して生成した炭素と考えられる黒色の粒子が多量に含まれていた．反応生成物の形状は，球状と非球状の両方の粒子を含んでいた．

３．３．３．３　生成物の粒径分布

粒径分布の一例として，Fig.3-11,12に，TiO_2とAl_2O_3の原料粉末とこれらのAr-H_2プラズマを用いた場合の生成物の粒径分布を示した．Fe_2O_3，Cr_2O_3，TiO_2の生成物の平均粒径は，一例をFig.3-11に示すようにそれらの原料の平均粒径より大きくなっていた．一方，Fig.3-12に示すように，Al_2O_3からの生成物の平均粒径は，原料よりも小さくなっており，粒径分布も７μｍと４０μｍのあたりに２つのピークをもっていた．Ar-CH_4プラズマによる生成物の平均粒径は，炭素粒子が含有していることにより測定できなかった．

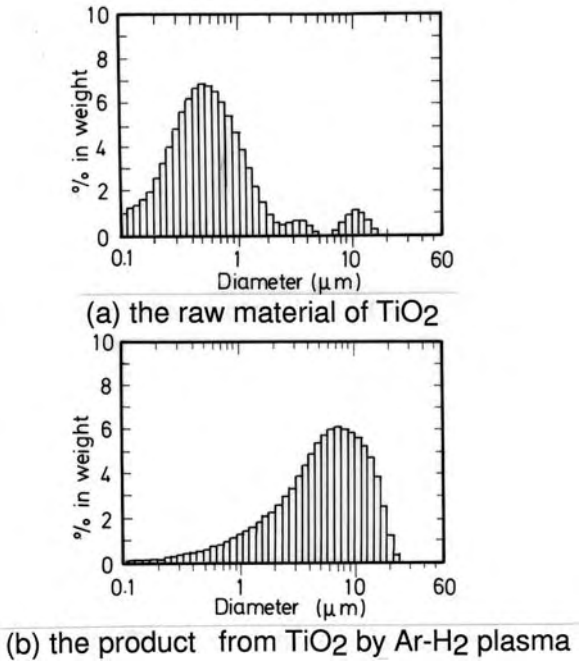


Fig.3-11 Size distributions of the powder.

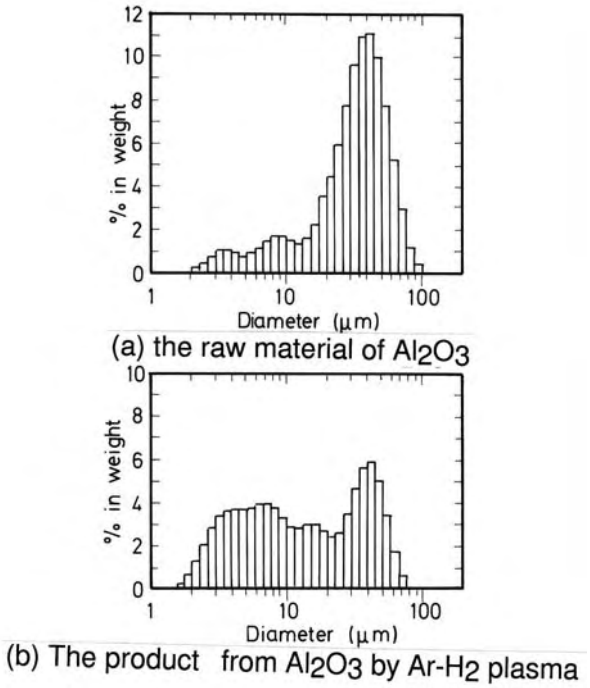


Fig.3-12 Size distributions of the powder.

３．３．４　考察

３．３．４．１　熱力学的検討

本実験での生成物は，非球状および球状の混合物であった．また，生成物の粒径分布は，原料の粒径分布と大きく異なっていた．これらの結果は，プラズマに供給された粒子がプラズマ内で加熱され，溶融，蒸発を行った後，冷却または急冷された結果であると考えられる．また，急冷された場合，高温での平衡相を保持していると考えられる．平衡状態図は，ある温度における平衡状態を知るのに非常に有効である．そこで，熱力学的平衡状態計算プログラムSOLGASMIX[3-27)]を用いて，各々の反応系における各温度での平衡状態を算出した．計算に必要な熱力学的データーはJANAFのデーター[3-28)]を利用した．その結果の一例をFig.3-13，14に示す．

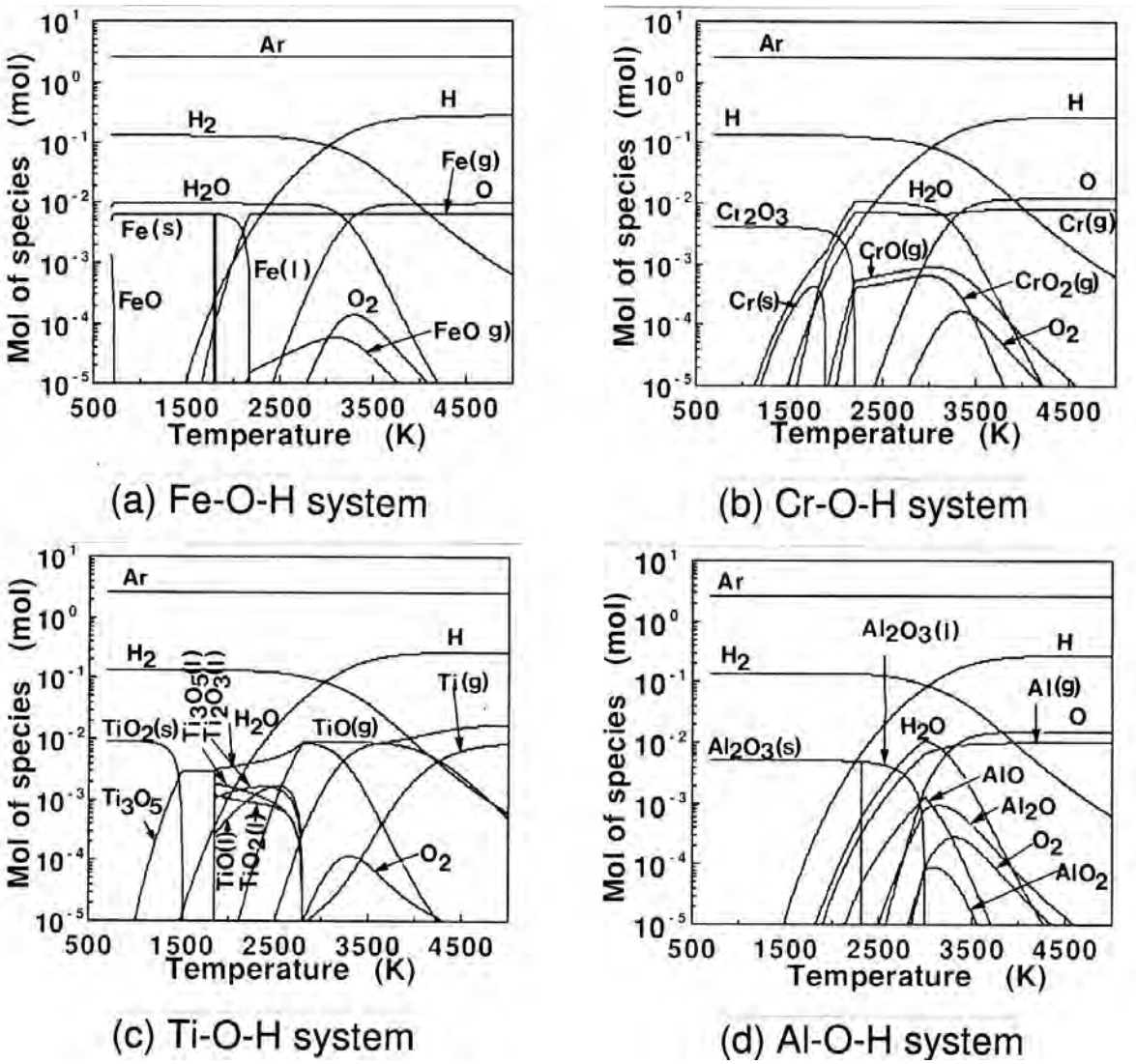


Fig.3-13　Equilibrium phase diagrams calculated by SOLGASMIX.

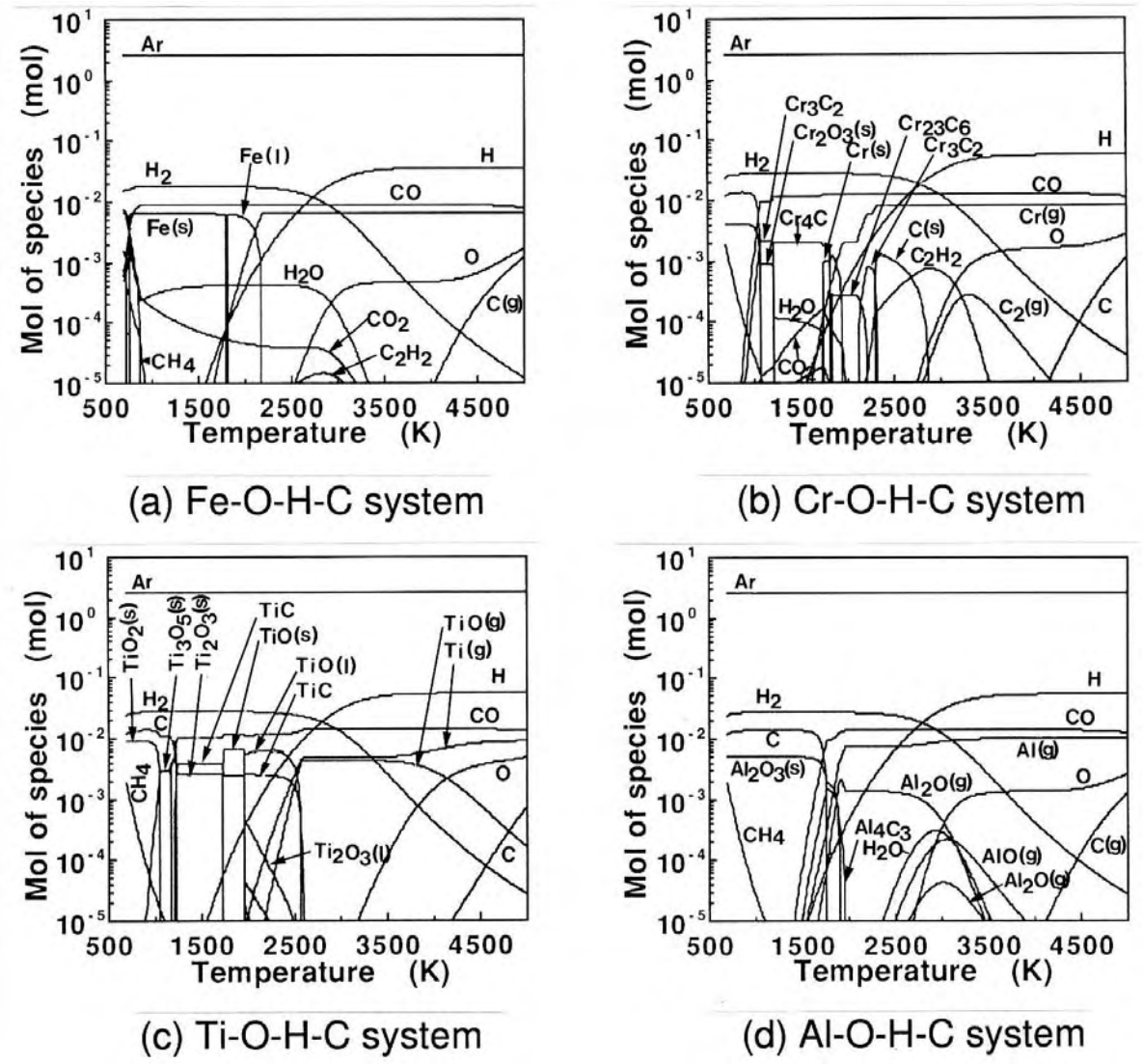


Fig.3-14　Equilibrium phase diagrams calculated by SOLGASMIX.

（１）Ar-H-O-M (M:Fe,Cr,Ti,Al)系

①Fe系

Fig.3-13(a)に示すように，本実験条件では，1809Kの温度までは固体状の金属鉄とH_2Oが安定である．金属鉄は，1809K以上では液相となり，2000K近傍から蒸発が始まり，2200K以上ではすべて気体となる．Fe_2O_3をAr-H_2プラズマに供給して得られた生成物は，金属鉄であり，その形状は非球状であることから，還元機構としては，式(3-9)に示したように気体状のFeが急冷されたものと考えられる．

$$Fe_2O_3(s) \xrightarrow[H_2O]{H\ or\ H_2} Fe(g) \xrightarrow[quench]{} Fe(s)\ (non\text{-}spherical) \qquad \text{-----(3-9)}$$

②Cr系

Fig.3-13(b)に示すようにCr_2O_3は水素により還元され2000K以上の温度でガス相として存在している．金属Crを得るために，Cr-O-Hシステムは2000K以上に加熱され少なくとも2000Kから急冷されなければならない．金属Cr粒は，ガス状のCrから非球状粒子として析出すると考えられる．反応機構を式(3−10)に示す.

$$Cr_2O_3(s) \xrightarrow[H_2O]{H\ or\ H_2} Cr(g) \xrightarrow[quench]{} Cr(s)\ (non\text{-}spherical) \qquad \text{-----(3-10)}$$

③Ti系

Fig.3-13(c)に示すように，TiO_2が水素とともに1400K程度に加熱されるとTi_3O_5に還元され，1850K以上でTi-O融体となる.

Ti-O-H系の反応機構は，以下のように考えられる．式(3-11)に示すように，TiO_2粒子は，水素とともに加熱されるとTi_3O_5,Ti_2O_3,TiOに還元される．そのうちのいくらかは，2300K以上でTiOガスとして蒸発する．冷却過程で，ガス状のTiOが非球状粒子として析出しTi_2O_3またはTi_3O_5まで酸化される．完全に蒸発できずに残った粒子は，Ti_3O_5やTi_2O_3の液体から球状粒子として冷却される.

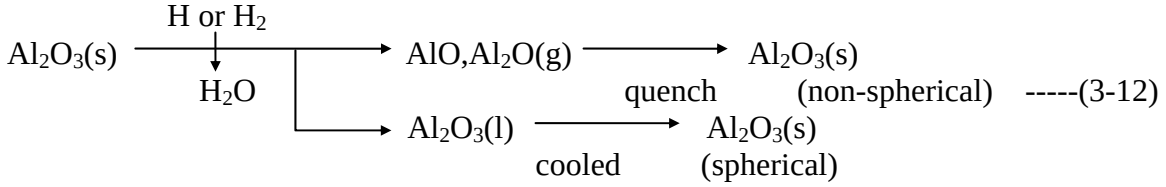
$$TiO_2(s) \xrightarrow[H_2O]{H\ or\ H_2} \begin{cases} TiO(g) \xrightarrow[quench]{} Ti_2O_3,Ti_3O_5(s)\ (non\text{-}spherical) \\ Ti\text{-}O(l) \xrightarrow[cooled]{} Ti_2O_3,Ti_3O_5(s)\ (spherical) \end{cases} \qquad \text{-----(3-11)}$$

④Al系

Al_2O_3は，Fig3-13(d)に示すように2327Kで溶融し2800K以上でAl,AlO,Al_2Oとして蒸発する.

反応機構は以下のように考えられる．式(3-12)に示すようにAl_2O_3粒は2327K以上に加熱され溶融する．さらに加熱され，一部はAlやAlO,Al_2O,AlO_2のサブオキサイドとして蒸発する．Alやサブオキサイドのガスは，急冷され非球状粒子として析出する．これらの粒子は，急冷及び析出後の冷却過程でAl_2O_3に酸化される．一方，完全に蒸

発できずに残った粒子は，液相から球状粒子として冷却される．Al_2O_3をプラズマに供給した生成物中に球状粒子の多い原因は，Al_2O_3が高融点であること，原料のAl_2O_3の粒径が今回用いた他の酸化物の粒径に比べて非常に大きいことであると考えられる．



（２）Ar-C-H-O-M (M:Fe,Cr,Ti,Al)系

熱力学的な検討によるとFig.3-14に示すように，COガスは4000K以上の温度でさえも安定相として存在する．供給されたCH_4はHとCに分解し，酸化物と反応してCOとなる．今回使用したすべての酸化物は，2300K以上の温度で炭素によって還元され，金属のガスとして存在する．今回の実験条件では，Ar-H_2プラズマと酸化物の反応のところで述べた反応機構と類似していると考えると，すべての系は2300K以上に加熱されていると考えられる．

反応生成物は，冷却過程に大きく影響される．本系の場合，冷却過程は以下のようであると考えられる．

①Fe系

ガス相としてのFeは，急冷温度に依存し液体または固体として析出する．HとOは冷却中にH_2O及びH_2となる．

②Cr系

本実験条件では，炭素は酸素と結びついてCOとなる分より過剰に存在する．炭素の一部はガス相のCrと結合し，冷却過程で炭化物として析出する．

得られた炭化物には少量の窒素が結合していたが，これは生成物を大気中で収集したため大気中の窒素と反応したものと考えられる．

③Ti系

ガス相のTiとTiOは，冷却過程でTiCとTiOとして析出する．TiOはCOにより酸化されTi_2O_3やTi_3O_5となる．

④Al系

AlとAlのサブオキサイドは，Al_2O_3として析出し，COは冷却過程で炭素に還元される．原料のAl_2O_3粒は，他の原料に比べて粒径が大きいため，プラズマの高温部を通過中に完全に蒸発することは困難であり，大部分は完全に蒸発せずに溶融状態から冷却され球状粒子として得られる．

３．３．４．２　プラズマ内粒子の熱伝導

今回生成物として得られた球状，及び，非球状の粒子は，それぞれ溶融状態やガス状態から冷却ないしは急冷されたものと考えられる．従って，原料粉末は，プラズマの飛行中に溶融，蒸発されなければならない．プラズマ内の反応機構は，プラズマ内での粒子の熱伝導に大きく左右されると考えられる．

そこで，均一で高い温度を持つプラズマ内に球状の冷たい粒子が導入された場合を仮定して，粒子内の熱伝導について検討した．

（１）　熱伝導方程式

球の対称性から半径方向のみの１次元熱伝導を考慮した．熱伝導方程式を(3-13)式に示す．ここで，Ｇは溶融・蒸発・反応に伴うエンタルピー[3-29)]である．

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k\cdot\frac{\partial T}{\partial x}\right)=c\cdot\rho\cdot\frac{\partial T}{\partial t}-G \qquad \text{-----}\ (3\text{-}13)$$

ここで，k：熱伝導率，T：温度，c：比熱，ρ：密度，t：時間，である．

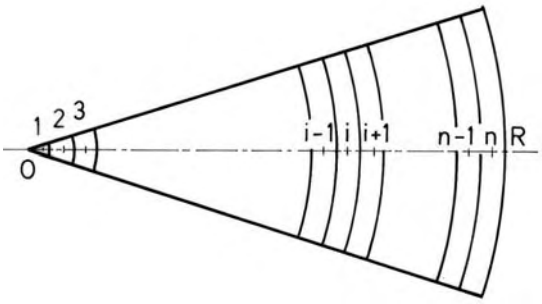


Fig. 3-15　The Cell for finite-differencing equation.

球の半径をＲとし，半径方向にｎ等分して(3-13)式の差分化を行った．得られた差分式を(3-14)式に，差分化したセルをFig.3-15に示す．

$$\frac{A_i\cdot k_i\cdot(T_{i+1}-T_i)}{\Delta x}-\frac{A_{i-1}\cdot k_{i-1}\cdot(T_i-T_{i-1})}{\Delta x}=\rho_i\cdot c_i\cdot V_i\frac{\Delta T_i}{\Delta t}-G\cdot\Delta V_i\cdot\rho \qquad \text{-----}\ (3\text{-}14)$$

$$R_i=\frac{i\cdot R}{n}$$

$$A_i=4\cdot\pi\cdot R_i^2$$

$$V_i=\frac{4\cdot\pi\cdot(R_i^3-R_{i-1}^3)}{3}$$

ここで，R：粒子半径，n：セルの分割数，ｉ：ｉ番目のセル，△Vi：反応または

変態した体積　である．

（２）反応および変態のエンタルピー

プラズマ内に供給された粒子は，加熱・反応中に溶融・蒸発などの相変態や反応による物質の変化を生じる．このような相変態は，SOLGASMIXによる平衡状態図をもとに変態温度を推定し，熱力学データにより変態熱を推定した．その結果をTable 3-6に示す．粒子が所定の温度に到達した時点で各々の反応が生じ，供給された熱量に相当する分量のみ相変態する熱移動律速を仮定している．

Table 3-6 The enthalpy change of the transformation and reactions.

Temperature (K)	Reaction	Entahlpy (J/kg raw mat.)
in Ar plasma		
1410	$Fe_2O_3(s) = 2/3Fe_3O_4(s) + 1/6O_2(g)$	4.19×10^5
1720	$Fe_3O_4(s) = FeO(l) + 1/2O_2(g)$	1.56×10^6
2500	$FeO(l) = Fe(g) + O(g)$	1.21×10^6
2600	$Cr_2O_3(s) = 2Cr(g) + 3O(g)$	1.72×10^7
2143	$TiO_2(s) = TiO_2(l)$	8.37×10^5
2700	$TiO_2(l) = TiO(g) + O(g)$	1.10×10^7
2327	$Al_2O_3(s) = Al_2O_3(l)$	1.16×10^6
3200	$Al_2O_3(l) = 2Al(g) + 3O(g)$	2.82×10^7
in H_2 Plasam		
1500	$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) = 2Fe(s) + 3H_2O(g)$	3.41×10^5
1822	$Fe(s) = Fe(l)$	2.47×10^5
2200	$Fe(l) = Fe(g)$	6.27×10^6
2100	$Cr_2O_3(s) + 3H_2(g) = 2Cr(g) + 3H_2O(g)$	1.72×10^7
1500	$TiO_2(s) +1/3H_2(g) = 1/3Ti_3O_5(s) +1/3H_2(g)$	4.15×10^6
2047	$Ti_3O_5(s) = Ti_3O_5(l)$	6.17×10^6
2800	$Ti_3O_5(l) + 2H_2(g) = 3TiO(g) + 2H_2O(g)$	7.48×10^6
2327	$Al_2O_3(s) = Al_2O_3(l)$	1.16×10^6
3200	$Al_2O_3(l) = 2Al(g) + 3O(g)$	2.82×10^7

（３）熱伝導度

粒子内の熱伝導度は，データの存在するものはそのデータ[3-30,31)]を採用し，存在しないものについては類似物質から推定した．用いた数値をTable 3-7に示す．

Table 3-7 Thermal conductivity

	Thermal conductivity (J/s·m·K)	Temperature(K)
Fe_tO	5.0	298～
Fe(s)	$0.23\times10^{2}\cdot\exp(2.19\times10^{-4}\cdot T)$	1100～1822
Fe(l)	$0.242\times10^{2}\cdot\exp(2.79\times10^{-4}\cdot T)$	1822～2200
Cr_2O_3	5.0	298～
TiO_2	$-1.25\times10^{-2}\cdot T+13.45$	298～ 600
	$-8.05\times10^{-3}\cdot T+10.78$	600～ 800
	$-4.45\times10^{-3}\cdot T+7.90$	800～1000
	$-6.0\times10^{-4}\cdot T+4.05$	1000～1200
	3.33	1200～
Ti_2O_3	5.0	
Al_2O_3	$-0.208\cdot T+110.3$	298～ 400
	$-0.0585\cdot T+50.5$	400～ 600
	$-0.0255\cdot T+30.7$	600～ 800
	$-0.0123\cdot T+20.1$	800～1000
	$-6.4\times10^{-3}\cdot T+14.25$	1000～1200
	$-4.55\times10^{-3}\cdot T+12.03$	1200～1400
	$-3.3\times10^{-3}\cdot T+10.28$	1400～1600
	$2.15\times10^{-3}\cdot T+1.56$	1600～m.p.
	7.0	m.p.～

（４）粒子ーガス境膜内の伝熱

プラズマガスの温度は5000～10000Kと非常に高温である[3-11,32)]が，粒子表面は物質の蒸発を伴うため2000～3000Kの温度と推測される．粒子表面とプラズマバルクの温度差は非常に大きく，粒子とプラズマとのガス境膜内で大きな温度勾配が存在すると推定される．このような条件下では，バルクとは異なった熱伝達係数を考慮しなければならない．粒子表面温度をT_a，プラズマのバルク温度をT_sとするとガス境膜内での熱伝導は(3-15)式で表される．ｈは，ガス境膜内の総括熱伝導度であり，(3-16)式で表される．

$$q = h(T_a - T_s) \qquad \text{-----} \quad (3\text{-}15)$$

$$h = \frac{N_u \cdot k}{D} \qquad \text{-----} \quad (3\text{-}16)$$

ヌッセルド数N_uは，(3-17)式に示すRanz & Marshallの式より推定した．

$$N_u = 2.0 + 0.6 \cdot N_{Pr}^{1/3} \cdot N_{Re}^{1/2} \qquad \text{-----} \quad (3\text{-}17)$$

本実験条件におけるレイノルズ数N_{Re}は10^{-7}～10^{-6}，プラントル数N_{Pr}は10^{-4}～10^{-3}と推定される．従って，(3−17)式よりN_u数は本実験条件では，２．０と推定される．

さらに，熱伝導度kは以下のように推定した．Bourdinらは[3-33)]，急激な温度勾配がある場合の熱伝導度について理論的に考察を行った．温度勾配が大きいガス境膜の平均熱伝導度は，熱伝導ポテンシャルI(T)から推定した．I(T)及び平均熱伝導度をそれぞれ(3-18)，(3-19)，(3-20)式に示す．急激な温度勾配があるガス側境膜の熱伝導度は，(3-19)式を利用し求めた．(3-20)式で定義されるI(T)は，利用可能な文献値[3-33)]を採用した．

$$k = \frac{1}{T - T_s} \int_{Ts}^{T} k(T)dT \qquad \text{-----} \quad (3\text{-}18)$$

$$k = \frac{I(T_a) - I(T_s)}{T_a - T_s} \qquad \text{-----} \quad (3\text{-}19)$$

$$I(T) = \int_{300}^{T} k(T)dT \qquad \text{-----} \quad (3\text{-}20)$$

（５）計算結果

直径100μｍのFe_2O_3またはAl_2O_3の粒子が，それぞれ10000Kの温度を持つArまたはH_2プラズマ内に導入された場合の粒子表面及び中心の温度変化をFig.3-16,17にそれぞれ示す．また，Ar,H_2およびN_2プラズマ内でそれぞれの粒子が完全に蒸発するに要する時間をTable 3-8に示す．Table 3-8に示すようにプラズマの種類や粒子の種類により蒸発に要する時間は大きく異なる．ガス種による蒸発所用時間の差は，主にガスの熱伝導度の差に起因する．また，粒子の違いによる蒸発時間の差は，主に水素による酸化物の還元のされ易さや融点・沸点の差に起因すると考えられる．水素プラズマ内でのそれぞれの粒子の蒸発時間の短い原因は，プラズマの熱伝導率が高いことであると考えられる．また．Al_2O_3の場合，他の酸化物粒子に比較し蒸発時間が長いのは，Al_2O_3の融点および沸点が高いためであると考えられる．

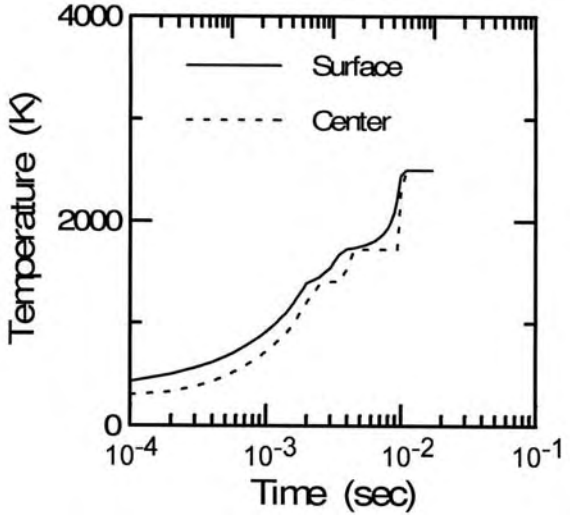


Fig.3-16 The temperature change of the surface and the center of a Fe_2O_3 particle. (diameter:100μm,Ar plasma:10000K)

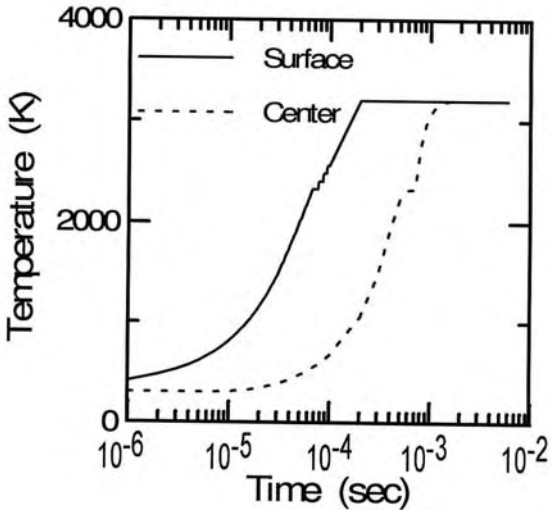


Fig.3-17 The temperature change of the surface and the center of a Al_2O_3 particle. (diameter:100μm,H_2 plasma:10000K)

Table 3-8 The time for heating to evaporate. (ms)

raw material	Ar plasma	H_2 plasma	N_2 plasma
Fe_2O_3	17.4	1.4	2.1
Cr_2O_3	70.8	1.8	12.6
TiO_2	64.2	2.0	6.9
α-Al_2O_3	155.0	5.9	16.2

３．３．４．３　粒子の滞留時間

本実験ではプラズマ内を粒子が飛行している間に反応を進行させるため，粒子の滞留時間は非常に重要な操作因子となる．

本実験条件での，プラズマ内に供給された粒子のプラズマ内の滞留時間を推定してみる．プラズマトーチ内でのガス流れをピストンフロー，また，供給されたガスが10000Kになると仮定する．本実験条件では，粒子がガスの流れに乗って運ばれる場合，その流速は11.6m/sと推定される．また，トーチの長さが200mmであることから粒子の対流時間は，およそ20msである．この時間は，Table 3-8に示した粒子の蒸発に要する時間に比較すると，平均粒径が40μm程度と粒径の大きなAl_2O_3の場合を除き十分長い時間であると考えられる．実験中は，チャンバー内にプラズマフレームが伸び，供給された粒子がチャンバー内を循環しながら飛行していることが観察されており実際の反応時間は更に長いと推測される．従って，本実験条件では，プラズマ内に供給された粒子は，プラズマ内を滞留中にほぼ完全に蒸発していると推

測される．以上の結果は，3.3.4.1で述べた反応機構が妥当であることを裏付けるものである．

３．３．４．４　水素と炭素の還元力

一般に，水素と炭素の還元力は，平衡状態図などの熱力学的手法により推定することができる．プラズマ内での酸化物の還元の場合，温度が高いため化学反応が十分早いと仮定できるので，プラズマ内ではほぼ熱力学的平衡状態が達成されていると考えられる．本実験結果は，急冷された相を推定するのに平衡状態図が非常に有効であることを示した．それゆえ，本実験状態においても水素と炭素の還元力の強さは熱力学的に決定されると考えられる．

3000K以上の高温においてはCOが安定であり，炭素は酸化物に対して非常に強力な還元剤となる．一方，炭素は，金属と反応して炭化物を形成する．

水素は，高温においてはH_2Oが不安定になるため強力な還元剤とはなりえない．それでも，効率的な急冷方法が開発されればCr_2O_3は水素により金属Crまで還元されることが可能となる．

プラズマを利用した酸化物の還元プロセスでは，効果的な急冷方法が必要となり，この急冷方法が，金属製錬におけるプラズマの利用を拡大するといえる．

３．３．５　まとめ

Ar-H_2およびAr-CH_4プラズマを利用したFe_2O_3，Cr_2O_3，TiO_2，Al_2O_3のインフライト還元を行った結果，以下のことが明らかになった．

Ar-H_2プラズマによる還元の場合，Fe_2O_3やCr_2O_3を金属まで，TiO_2をTi_3O_5まで還元することができる．プラズマ内での反応機構は，熱力学的検討やプラズマ内での粒子の伝熱解析の結果から，以下のように推定される．すなわち，プラズマ内に供給された粒子は，急激に加熱され，溶融そして蒸発する．FeやCrの場合，気相から急冷され冷却中に再酸化されることなく非球状の金属粒子として析出する．この蒸発-急冷プロセスは，水素によるCr_2O_3の還元を可能にする．TiO_2とAl_2O_3は，TiOやAlO，Al_2Oなどのサブオキサイドとして蒸発する．それらは，非球状粒子として析出し，冷却過程でTi_2O_3，Ti_3O_5やAl_2O_3に再酸化される．完全に蒸発できなかった粒子は，溶融状態から球状粒子として冷却される．ガス相が急冷される温度は，熱力学的検討と回収された生成物から2500K程度であると推定される．また，プラズマ内の伝熱の検討結果は，この蒸発-急冷の反応機構が妥当であることを明らかにした．

Ar-CH_4プラズマは，Fe_2O_3とCr_2O_3を金属まで還元することが可能である．しかし，

CH_4に含まれる炭素のため，Cr_2O_3とTiO_2を原料とした場合，炭化物を生成する．反応機構は，Fe,Cr,Ti,Alともすべて金属状またはサブオキサイドの形で蒸発し，冷却中にCr,Tiについては炭化物を生成し，AlはAl_2O_3に再酸化される，と推定される．このように，炭素による酸化物の還元の場合，炭化物を生成することから金属への還元を困難にすると考えられる．

３．４　結言

各章で述べてきたように，熱プラズマの金属製錬プロセス，特に酸化物の還元への利用に関し，混合ガスプラズマの温度測定やインフライトでの各種酸化物の水素及び炭素還元の検討を行った．その結果を以下にまとめる．

（１）プラズマの温度測定

ハイブリッドプラズマトーチで発生させた$Ar\text{-}H_2$，$Ar\text{-}N_2$混合ガスプラズマの温度を分光法により測定し，以下の結果を得た．

①$Ar\text{-}H_2$や$Ar\text{-}N_2$混合ガスプラズマ中では，同一元素間では励起原子の密度はMaxwell-Boltzmann分布に従っている．

②プラズマ内では，ArやNは5000K程度，Hは10000K程度の温度状態にある．

③エネルギー緩和時間の観点から，本プラズマ内でのエネルギーの伝達は，$Ar\text{-}H_2$プラズマと$Ar\text{-}N_2$プラズマでは異なり，$Ar\text{-}H_2$プラズマでのエネルギーの流れは，主に電子→H→Arであり，$Ar\text{-}N_2$プラズマでは，電子→Ar，Nとなると考えられる．

（２）酸化物の還元

RFプラズマトーチを用いたFe_2O_3,Cr_2O_3,TiO_2,Al_2O_3の各酸化物粉末のインフライト還元によりプラズマの還元力を調査した結果，以下のことが明らかになった．

①$Ar\text{-}H_2$プラズマでの還元

・$Ar\text{-}H_2$プラズマによる還元の場合，Fe_2O_3やCr_2O_3を金属まで，TiO_2をTi_3O_5まで還元することができる．プラズマ内に供給された粒子は，急激に加熱され，溶融そして蒸発する．

・FeやCrの場合，気相から急冷され冷却中に再酸化されることなく非球状の金属粒子として析出する．この蒸発-急冷プロセスは，水素によるCr_2O_3の還元を可能にする．

・TiO_2とAl_2O_3は，TiOやAlO，Al_2Oなどのサブオキサイドとして蒸発する．それらは，非球状粒子として析出し，冷却過程でTi_2O_3，Ti_3O_5やAl_2O_3に再酸化される．完全に蒸発できなかった粒子は，溶融状態から球状粒子として冷却される．
・ガス相が急冷される温度は，熱力学的検討と回収された生成物から2500K程度であると推定される．

②Ar-CH_4プラズマでの還元

・Ar-CH_4プラズマは，Fe_2O_3とCr_2O_3を金属まで還元することが可能である．
・CH_4に含まれる炭素のため，Cr_2O_3とTiO_2を原料とした場合，炭化物を生成する．
・反応機構は，Fe,Cr,Ti,Alともすべて金属状またはサブオキサイドの形で蒸発し，冷却中にCr,Tiについては炭化物を生成し，AlはAl_2O_3に再酸化される．
・炭素による酸化物の還元の場合，炭化物を生成する事から金属への還元を困難にすると考えられる．

（３）酸化物のプラズマ還元の工業化に関する一考察

酸化鉄や酸化クロムの還元においては，本研究結果で明らかなように水素と熱プラズマの組み合わせにより金属までの還元が可能であり，CO_2の発生のない還元プロセスを構築できる可能性が明らかになった．しかし，プラズマ状態を得るための電気エネルギーや還元剤として必要な水素を得るためのエネルギーを確保しなければならない．現状では，このようなエネルギーを得るために主に化石燃料を利用しており，この過程でCO_2を排出している．将来，風力や潮力などの再生可能なエネルギーや太陽からのエネルギーを直接利用できるようになれば，CO_2を排出しない金属の製造プロセスも可能となる．

一方，①鉄鉱石から一つのプロセスで良質の溶鋼を得られる，②酸化物から直接微粒子の金属を得られる，③プラズマ内での特殊反応による新素材の製造など，素材プロセッシング分野へのプラズマ利用の魅力は残っている．今後，プラズマの持つ化学的性質が十分解明されるに従い，その利用分野も拡大されるだろう．また，プラズマを利用した金属製錬・素材プロセッシング技術の確立のためには，大容量プラズマトーチの開発・長寿命化，超高温に耐える耐火物材料の開発，反応効率・エネルギー効率の良い反応炉の開発，排ガス・排熱の有効利用，ガスリサイクルシステムの開発などの技術的課題を解決しなければならない．

【第３章の引用文献】

3-1) 中村泰,井藤三千寿,石川英毅：鉄と鋼, 66(1980), p.2100

3-2) M. Lemperle, A. Weigel : Steel Reseach, 56(1985), p.465

3-3) R.G.Gold, W.R.Sandall,P.G.Cheplick,D.R.MacRae : Ironmaking and Steelmaking, 4(1977) 1, p.10

3-4) 神谷昂司,北原宣泰,森中功,櫻谷和之,尾澤正也,田中稔：鉄と鋼, 68(1982), p.956

3-5) 明石和夫,石塚隆一：金属, 43(1978), p.50

3-6) 三村耕二,谷内研太郎：日本鉱業会誌, 96(1980), p.165

3-7)「炭酸ガス抑制と製鉄プロセスの未来」：日本鉄鋼協会　基礎研究会 鉄鋼業における炭酸ガス抑制対策部会　編, (1993)

3-8) S.Erikson ; Plasma Technology in Metallurgy Processing (ISS AIME 1988), p.111

3-9) 明石和夫,石塚隆一；生産研究　**20**(1963), p.108

3-10) 三村耕二, 南條道夫 ; 高温学会誌 **9**(1983), p.88

3-11) T.Yoshida, T.Tani, H.Nishimura and K.Akashi : J. Appl. Phys., **54**(1983), p.640

3-12) 坂手弘明 ; 「温度計測の実務」　日本工業出版(1976)

3-13) E.Pfender ; International Summer School on Plasma Chemistory (1987 IUPAC)

3-14) O.H.Nestor,H.N.Olsen ; SIAM Rev. Vol 2 (1960) No3, p.200 .

3-15) W.L.Wiese,M.W.Smith ; Atomic Transition Probabilities Vol 1,2 NSRDS (1966)

3-16) P. Fauchais, M.Boulos, E.Pfender : Plasma Tech. in Metallurgical Proces. (1990)

3-17) E.U. Eckert : J. Appl. Phys., **43**(1972), p.2707

3-18) D.E. Golden and H.W. Bandel : Phys.Review, **149**(1966), p.58

3-19) M. Mcdowell : Atomic Collision Processes, Jhon Wiley New York (1964), p.53

3-20) R.H. Neynaber, L.L. Marino, E.W. Rothe and S.M. Trujillo : Phys. Review, **124**(1961), p.135

3-21) R.H. Neynaber, L.L. Marino, E.W. Rothe and S.M. Trujillo : Phys. Review, **129**(1963), p.2069

3-22) L.Spitzer : Physics of Fully Ionized Gases, Interscience, New York,(1962), p.133

3-23) H.A. Dinulescu and E. Pfender : J. Appl. Phys., **51**(1983), p.640

3-24) 中村泰,井藤三千寿,石川英毅：鉄と鋼, **66** (1980) p.2100

3-25) M. Lemperle, A. Weigel : Steel Reseach, **56**(1985) p.465

3-26) R.G.Gold, W.R.Sandall,P.G.Cheplick,D.R.MacRae : Ironmaking and Steelmaking, **4**(1977) 1, p.10

3-27) G.Erricson : Acta Chem., **25**(1971) p.2651

3-28) M.W.Chase : JANAF Thermochemical Tables Third Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **14**(1985)

3-28) I.Barin,O.Knacke,O.Kubaschewski : Thermochemical properties of inorganic substances, (1977)

3-30) Engineering property data on selected ceramics, Vol III, Single Oxides, Metals and Ceramics Informatiomation Center (1981)

3-31) T.Yoshida, K.Akashi : Journal of Applied Physics, **48**(1977), p.2252

3-32) T.Kitamura, S.Shibata, and K.Takeda : Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., Vol.2,(1989), p.257

3-33) E.Bourdin, P.Fauchais : Int.J.Heat Transfer, **26**(1983), p.567

第４章　電気化学サイクルを利用した スクラップ高純度化技術の開発

４．１ 緒言

（１）　概論

金属製造業は，自然界に存在する鉱石を原料に目的金属を抽出・還元し素材を製造している．製造された素材は製品として世の中を流通しある寿命をもって廃棄される．その一部は，処理された後再び素材として利用され，残部は廃棄物として流通経路からはずれ焼却や埋め立てなどの形で自然界に戻される．この一連の工程で，莫大なエネルギーを消費し多量の廃棄物を発生している．金属製造業を一例としてみたように，現代社会は，自然界の資源を採取し素材の製造・消費・廃棄の一連の工程で莫大なエネルギーを消費し多量の廃棄物を発生している社会である．

現在，人類の活動と人口の急激な増加に起因する地球規模での自然破壊の重大性が認識され，国際舞台での政治問題としても大きく取り上げられている．この問題は，人類全体で対処していかなければならない大きな問題である．

金属素材の製造業として，この問題の対処策の一つは，素材スクラップのリサイクルであると考えられる．自然界の資源を原料とする１次素材の製造に比較しスクラップを原料とした２次素材の製造は，一般に①製造に必要なエネルギーが少ない，②原料採取に際し自然破壊をしない，③消費後の廃棄物量を減量できるなどの特徴を有している．金属スクラップを原料とした素材の製造には，出発原料が金属であり様々な合金元素（精錬からみると不純物）を含むことから，酸化物や硫化物などを原料とする１次素材の製造とは異なった精錬・高純化方法を必要とする．

（２）金属のリサイクル技術

金属スクラップを原料とした金属の製造は，いわゆる金属のリサイクル技術の一つである．金属のリサイクルを推進するためには，解決すべき社会的・技術的な問題点や課題が多い．多くの成書 [4-1~5]が出版されているので，ここで，その問題点や課題の詳細を述べることは避け，以下に簡単にまとめておく．

(1)社会的な問題点

・市中に出回った製品，素材の回収の困難さ

・製品の廃棄コストが製品価格に反映されていない

・鉱石の採掘による自然破壊に相当するコスト負担や考慮がなされていない

(2)技術的な問題点

・複合材の増加や製品の原材料の複雑さによる分離の困難さ
・スクラップの品質管理の困難さ
・スクラップの精錬，高純度化技術の不足

今後，発生する金属スクラップは，素材の多様化と複合化の進行のため様々な種類の素材の混在した物と予想される．このような原料を用いて使用に耐えうる純度の金属を製造するためには，分別・判定・高純度化技術が必要となる．

（３）金属スクラップの新高純度化システム

分別技術は対象物に依存するため，今回は分別後の金属スクラップを対象とした高純度化の新しいシステムについて検討した．考案したシステムの概略を Fig.4-1 に示す．このシステムは，電気化学サイクルを利用した以下に示す３つのステップから成り立っている．

Ⅰ：金属を塩素化する際に発生する化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す金属-塩素燃料電池工程
Ⅱ：生成された金属塩化物を蒸気圧差を利用して精製する工程
Ⅲ：塩化物を還元する工程（電解，Ti の Kroll 法など）

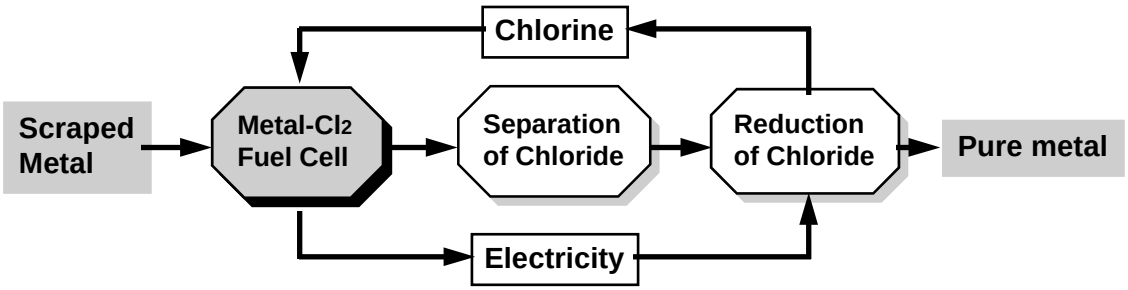


Fig.4-1 Scrap purification system.

このシステムは，①Fig.4-2 に示すように各塩化物の蒸気圧差が大きい性質を利用して各元素の相互分離を容易に行える，②塩素化工程で，塩素化の化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出し還元工程で利用することにより再生に必要なエネルギーを削減できる，③不純物の種類が多くても分離が比較的容易でスクラップの種類の許容範囲が広い，④高純度の金属として再生できる，⑤発電と電力消費の２工程を独立して使用し，電力貯蔵や昼-夜電力の需給バランスのバッファーとして利用できる，などの特徴を持つ．

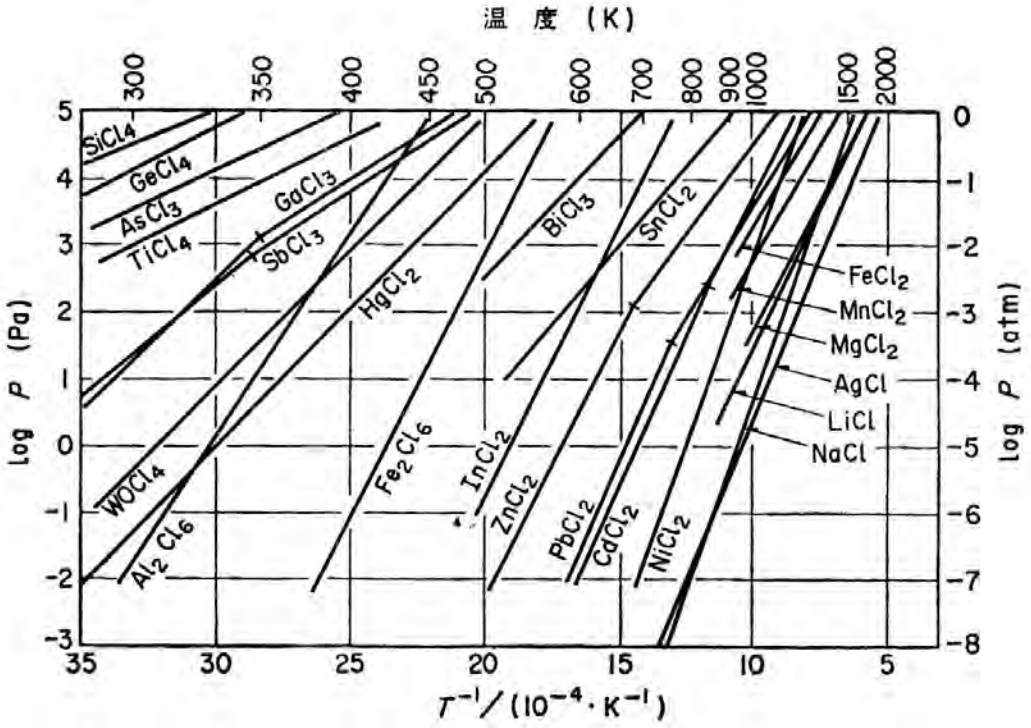


Fig. 4-2 Vapor pressure of chlorides.

（４） Al の高純度化

本システムをエネルギーの観点からみると，発電と電力消費の２工程を独立して使用でき，電力貯蔵や昼-夜電力の需給バランスのバッファーとして利用することも考えられる．

まず，アルミニウム（以下 Al と記述）のスクラップを対象に本システム，特に金属-塩素燃料電池の実現の可能性を検討した．最初の研究対象に Al を選択した主な理由は，①適当な市場規模がある（日本での年間消費量は約 300 万 ton）[4-6]，②鉱石から Al を製造するために必要なエネルギー量が大きい（電力換算で約 17000kWh/ton Al），③スクラップ Al の回収システムが存在する，④Al の融点が 933K と実験的に扱い易い，などである．

Al スクラップを燃料とした Al-塩素燃料電池では，作動温度を 1023K とすると理論起電力は 1.83 V，発電量は 5453kWh/tonAl となる．

$$2/3Al + Cl_2 = 2/3AlCl_3 \qquad \text{----(4-1)}$$

$$\Delta G^0 = -399020+43.30 \cdot T \quad (J/mol) \qquad \text{----(4-2)}$$

$$E^0 = -\Delta G^0 / (2 \cdot F) = 1.83 \quad (V \text{ at } 1023K) \qquad \text{----(4-3)}$$

ここで，ファラデー定数Ｆ＝９６４８５ C/mol である．

$AlCl_3$の電解は反応(4-1)の逆反応であるから，1023K での理論分解電圧は 1.83 Ｖとなる．実際には，この電圧に反応を起こさせるために必要な過電圧や温度を保持するためのエネルギーが必要であり，浴電圧約３Ｖ・電力消費量約 10000kWh/tonAl と見積られている．

Al-塩素燃料電池で理論量の５０％の電力を回収でき Al の電解に供給することができると仮定すると，本システムでスクラップ Al から高純度 Al を再生するエネルギーは約 7200kWh/tonAl となる．この量は，鉱石から Al を製造するに必要なエネルギー量（約 17000kWh）の４割程度である．以上述べたように，本システムを用いることにより，Al のスクラップを原料に高純度 Al を少ないエネルギーで製造することが可能となる．

（５）　課題

本システムは，①燃料電池，②蒸留分離，③還元の３工程に大別できる．これらの要素技術のうち，第３ステップの塩化物の還元工程については，電解法や金属還元法など現在までに様々な研究がなされ実用化されている技術が多くある．第２ステップの分離工程の技術課題も少ない．従ってこのシステムを構築するためには，第１ステップの金属-塩素燃料電池の開発が大きな課題となる．本章では，金属にアルミニウムを使用したスリット型または多孔質炭素の塩素電極を用いた燃料電池において，Ag/(AgCl+NaCl)参照電極を用いて発電時の各電極電位を測定することにより，発電時の各電極，特に塩素電極の挙動について調査した結果を報告する．さらに，発電特性の向上における電解質/電極/塩素ガスの３相領域の重要性について述べる．また，実際に金属スクラップを燃料とした場合の課題となる金属中の不純物の影響について検討を行った結果について述べる．

４．２　Al-塩素燃料電池の発電特性

４．２．１　はじめに

金属-塩素系の電池は，発電の出力密度や効率が高いなどの観点から，金属にリチウムやアルミニウムを用いた２次電池への応用に向けて研究が進められてきた[4-7]．近年では，この電池を燃料電池に応用し，金属にアルミニウムを対象として２，３の報告[4-8~10]がなされている．石川ら[4-9]は，アルミニウム-塩素燃料電池の塩素電極に黒鉛板に穴を開けた円板や格子状のスリットを切った円板を使用し，穴の大きさ

と数および格子の大きさを変化させて発電試験を行い，発電特性に及ぼす電解質/電極/塩素ガスの３相共存領域の重要性を明らかにしてきた．また，Lantelmeら[4-10]は，黒鉛/塩素ガス電極系の非定常の電気化学的解析結果とポーラス黒鉛を塩素電極に用いたアルミニウム-塩素燃料電池の発電実験の結果から，塩素電極での３相共存領域が発電特性に大きく影響を及ぼすことを指摘している．これらの報告は，塩素電極の構造や材質を変化させて実験を行い，出力電流と電極間電圧の関係を測定して上記結論を得たものであり，アルミニウム-塩素燃料電池の発電時の電極での電気化学的現象については十分理解されていない．

本節では，金属に純アルミニウムを使用しスリット型の塩素電極を用いた燃料電池において，Ag/(AgCl+NaCl)参照電極を用いて発電時の各電極電位を測定することにより，発電時の各電極，特に塩素電極の挙動について調査した結果を報告する．さらに，発電特性の向上における電解質/電極/塩素ガスの３相領域の重要性について述べる．

また，通気性を持つ多孔質の黒鉛電極を用いて，塩素ガス/電解質/電極の３相界面領域を増大させることにより高効率発電が可能であること，および，Ag/(AgCl+NaCl)参照電極を用いた発電時の電極電位の測定による塩素電極の電位におよぼす塩素ガス流量と電池の作動温度の影響を明らかにする．

４．２．２　実験装置と方法

（１）　実験装置

今回使用した実験装置の概略をFig.4-3に示す．発電セルは，外径80mm，内径70mm，長さ450mmの一端を閉じた透明石英管内に，溶融アルミニウムと電解質を保持するルツボ状のアノードと塩素ガス供給用のカソードを挿入したものである．その上部には，電極を固定し，かつ，内部の雰囲気を外部と遮断するためのテフロン製フランジを設けた．

アノードには，内径55mm，外径68mm，深さ120mmの気孔率約20％の黒鉛製ルツボを使用し，その内部に溶融アルミニウムと電解質を保持した．ルツボの底には，直径4mm，深さ8mmの穴に，直径4mm長さ15mmのNi棒を差し込み，ルツボと溶融アルミニウムとの電気的接触を確実にするよう配慮している．また，ルツボの側壁上部に開けた径6mmの２つの穴に，長さ450mmの黒鉛棒を差し込み，各々電流取り出し用と電圧測定用のリード線とした．

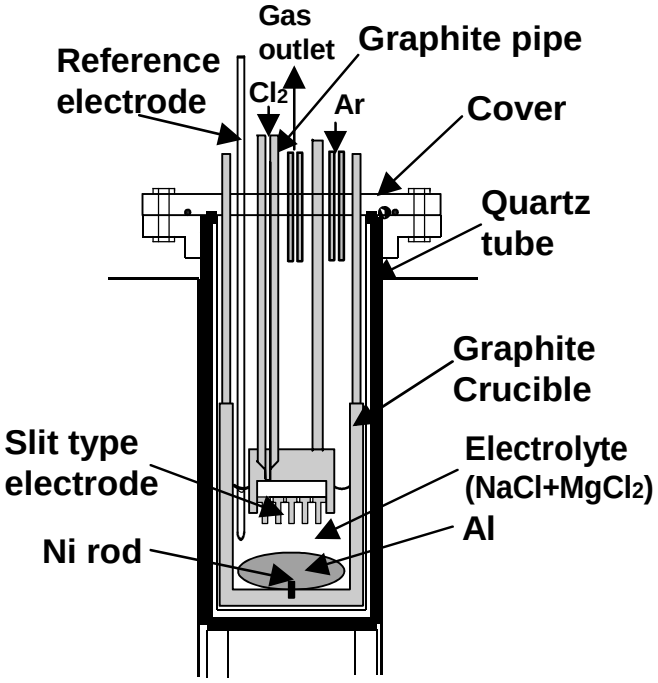


Fig. 4-3 Schematic diagram of the experimental cell.

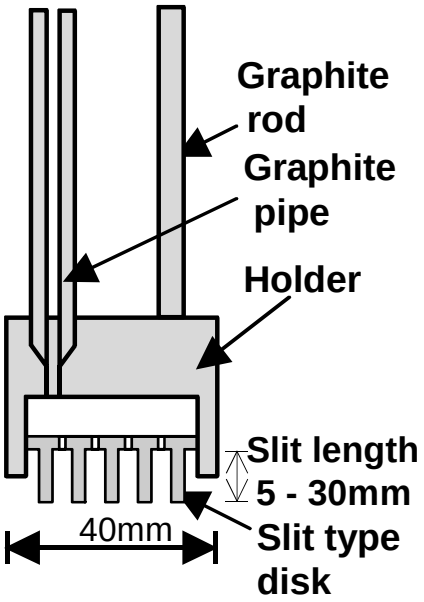


Fig. 4-4 Schematic diagram of chlorine electrode.

カソードとしての塩素電極の概略をFig.4-4に示す．外径40mm,内径30mmの気孔率20%の黒鉛製ホルダーに，塩素/電極/電解質とが接触する部分として，間隔3mmで板厚2.5mmのスリットを切った気孔率20%の黒鉛製円板を挿入する構造とした．スリットの長さは，5～30mmの範囲で変化させた．塩素ガスは，黒鉛ホルダーに外径8mm,内径3mmの黒鉛パイプを接続し，スリット間隙を通して電解質中に吹き込むことにより供給した．このパイプは電流取り出し用のリード線とした．さらに，これとは別に，電圧測定用として外径6mmの黒鉛棒をホルダーに接続した．各々の電極に２本のリードを接続した理由は，電流取り出し用リードと電圧測定用リードとを分離することにより，リードの抵抗による電圧降下を伴わずに電極電位を測定するためである．

多孔質黒鉛製の塩素電極の概略をFig.4-5に示す．外径40mm,内径30mmで気孔率20%の黒鉛製ホルダーに，塩素/電極/電解質とが接触する部分として，通気性のある平均孔径45μmで気孔率43%の多孔質黒鉛製の円板を挿入する構造とした．多孔質黒鉛電極の形状は，電解質に直接に接する部分が(a)直径40mm，高さ10mmの円筒，および，(b)直径30mmの円板，とした．塩素ガスは，黒鉛ホルダーに外径8mm，内径3mmの黒鉛パイプを接続し，多孔質黒鉛の気孔を通して電解質中に吹き込むことにより供給した．この通気パイプは電流取り出し用のリード線とした．さらに，これ

とは別に，電圧測定用として外径6mmの黒鉛棒をホルダーに接続してある．

各電極の電位の測定には，Fig.4-6に示すような参照電極を用いた．この参照電極は，一端を閉じた直径6mm厚さ１mmのパイレックスガラス管に60mol%NaCl-40mol% AgCl電解質と直径1mmのAg線を挿入した構造である．パイレックスガラス管内は大気との接触をさけるためAr雰囲気とした．

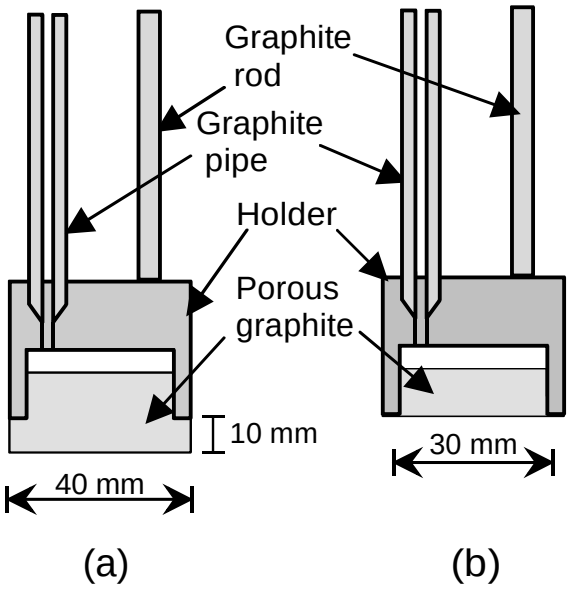


Fig. 4-5 Schematic diagram of porous graphite type electrode.

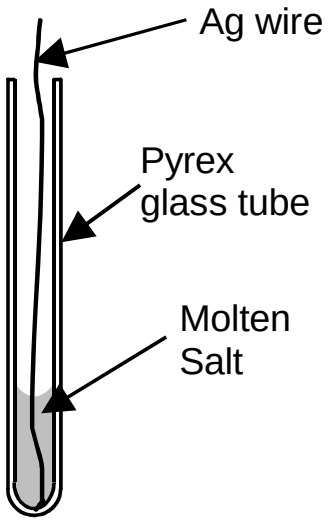


Fig. 4-6 Schematic diagram of Ag/AgCl reference electrode.

（２） 実験方法

実験には，市販の，純度99.9%のアルミニウムとNaCl,AgClの特級試薬，$MgCl_2$無水試薬，99.99%の高純度塩素ガスを使用した．発電セルおよびNaClは，それぞれ，Ar気流中で723Kにおいて３時間乾燥した．電解質には，乾燥後のNaClと無水$MgCl_2$とをモル比で75:25の割合で混合したものを使用した[4-8)]．

以下に実験手順を示す．50gのアルミニウムと200gの混合塩をルツボ内にいれ，各電極をフランジに固定する．石英管内に上部から3500cm^3/minでArを流通させ，1023Kまで昇温し，定温保持する．混合電解質が溶融した後，カソードとしてのグラファイト電極を電解質内に浸漬し，開回路状態で塩素ガスを100cm^3/minの速度で１時間吹き込み，グラファイト電極表面及び電解質内の不純物を除去した．次いで，溶融アルミニウム面とノズル先端間の距離および塩素ガス流量を所定の値にセット，回路に所定の負荷抵抗を接続し，燃料電池としての出力電流と電圧を測定した．本燃

料電池系では，発電後30秒以内の短時間に電流値と電圧は一定となり，５分後の測定値を出力電流，セル電圧とした．また，自作のAg/AgCl参照電極を使用して発電中のアルミニウム極と塩素極の電極電位を連続的に測定した．

実験中は，石英管から排出されるガスをガラス瓶のトラップに導入し，排出ガスに含まれる蒸発物を補集し実験後に分析を行った．実験終了後に残留電解質およびアノードに使用したアルミニウムを回収し，組成の分析を行った．塩化物中のNaは原子吸光法で，Al,MgはICP法にて分析を行い，金属アルミニウム中の元素は蛍光X線法にて分析を行った．

４．２．３　結果及び考察

４．２．３．１　スリット型塩素電極の発電特性

（１）　参照電極の性能

塩化物溶融塩系では，電位基準の標準電極に黒鉛などを不活性電極とした塩素/塩化物電極が用いられる[4-11,12]．しかし，可逆性の高い炭素電極を作る煩雑さと，塩素ガス流通の操作上の困難さから，適当な隔膜を有するAg/AgClのような代替参照電極が求められる．パイレックスガラスは，高温においてイオン伝導性を示すことから，電解質間の隔膜に利用することが考えられる．高温の実験で参照電極の隔膜にパイレックスガラスを用いると，特別な液絡を用いることなく電気的接触を確保することができ，簡単な構造の参照電極を作ることが可能となる．そこで，Fig.4-6に示すパイレックスガラス管を用いた Ag/(AgCl+NaCl)参照電極を試作した．電解質には，40mol%AgCl+60mol%NaClを使用した．

パイレックスガラスを隔膜としたAg/(AgCl+NaCl)電極の参照電極としての性能を確認する目的で，黒鉛/塩素を電位基準にして電位測定をした．すなわち，Fig.4-3の発電実験と同一の装置を使用し，黒鉛ルツボ内に75mol%NaCl＋25mol%$MgCl_2$を250g溶融させ1023Kに保持する．溶融した電解質の中に黒鉛パイプおよびAg/(AgCl+NaCl)電極を浸漬し，黒鉛パイプから塩素ガスまたはAr+Cl_2混合ガスを100cm^3/min.の速度で吹き込み，黒鉛パイプと参照電極間の電圧を測定した．Fig.4-7に塩素ガス電極の塩素分圧に対するAg/(AgCl+NaCl)電極電位を示す．Ag/(AgCl+NaCl)電極の電位は，塩素分圧の対数に対して直線的に変化する．塩素ガス電極において塩素分圧P_{Cl_2}が変化した場合，電位決定反応が$Cl_2+2e=2Cl^-$であることから，電極電位はNernstの関係　$E=E^0-RT/2F\cdot \ln P_{Cl_2}$（R:ガス定数，F:Faraday定数，T:温度)に従い変化するはずである．Fig.4-7の直線の傾き-0.040Vは，実験温度1023Kでの-RT/2Fの値-0.044Vとほぼ一致する．また，塩素分圧１atmでのAg/(AgCl+NaCl)電極の電位は-0.89Vであり，

黒鉛/塩素を電位基準にした従来の報告値[4-11,12)]（0.82～0.85V）とほぼ一致する．

塩素分圧1atmでの塩素ガス電極に対するAg/(AgCl+NaCl)電極の電位の経時変化をFig.4-8に示す．塩素ガス電極に対するAg/(AgCl+NaCl)電極の電位は約-0.89Vで，その変動は１時間に5mV以内であり，電極電位が安定していることを確認した．さらに，５時間程度連続して使用した後も電位の変化はなく，安定した電位が得られ，寿命・安定度とも参照電極として十分利用できることを確認した．

以上の結果から，Fig.4-6に示した，パイレックスガラス管を隔膜とし60mol%NaCl+40mol%AgCl電解質にAg線を挿入したAg/(AgCl+NaCl)電極は，1023Kの温度で塩化物系の溶融塩電解質における参照電極として十分使用できることが明らかになった．

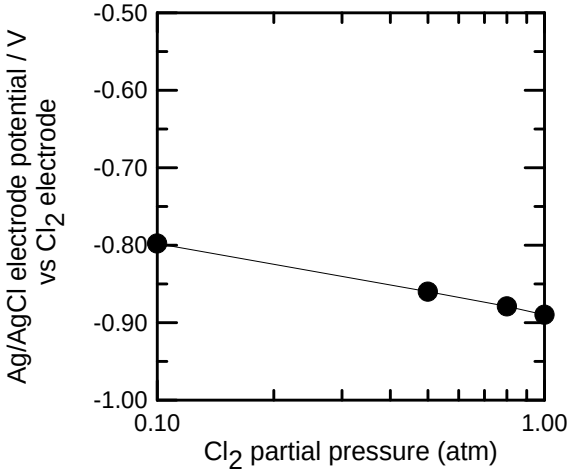


Fig. 4-7 Potential change of Ag/AgCl electrode with Cl_2 partial pressure.

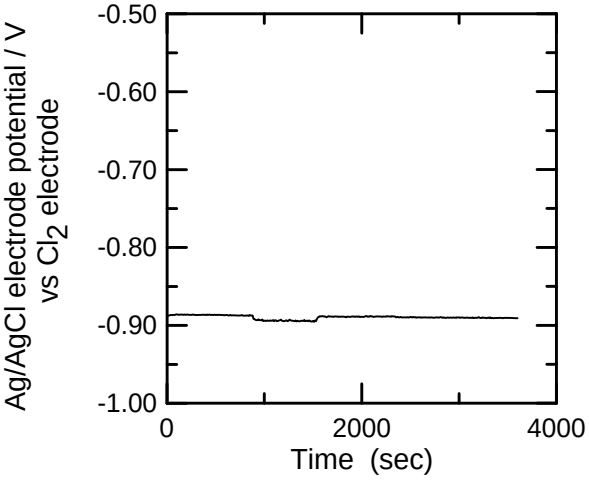


Fig. 4-8 Potential change of Ag/AgCl electrode with time.

（２）開回路電圧

本電池の反応は，(4-4)～(4-7)式で示される．

アノード反応　$Al(l) = Al^{3+} + 3e$　----(4-4)

カソード反応　$Cl_2(g) + 2e = 2Cl^-$　----(4-5)

電解質内での反応　$Al^{3+} + 3Cl^- = AlCl_3(g)$　----(4-6)

全反応　$2/3Al(l) + Cl_2(g) = 2/3AlCl_3(g)$　----(4-7)

開回路電圧は，熱力学的に全反応の自由エネルギー変化[4-13)]から以下のように推定することができる．

$$E_0 = 2.068 - 2.244 \times 10^{-4} \cdot T - RT/2F \cdot (2/3 \cdot \ln a_{AlCl_3} - 2/3 \cdot \ln a_{Al} - \ln P_{Cl_2}) \quad \text{----(4-8)}$$

ここで，a_{AlCl_3}：電解質中の$AlCl_3$の活量，a_{Al}：金属中のAlの活量，P_{Cl_2}：塩素分圧，である．

反応物質が全て標準状態にあると仮定すると，$a_{AlCl_3}=1$，$a_{Al}=1$，$P_{Cl_2}=1$となるので，本研究の設定温度1023KではE$_0$＝1.84Vとなる．

Fig.4-9は，約２Aでの発電を５分間行った後の開回路時の電極電位を示したものである．塩素電極の電位は塩素ガス流量に無関係に一定であり，かつFig.4-7に示した塩素１気圧時の電位0.89Vに一致する．すなわち，50から300cm^3/minの塩素流量範囲で開放時には溶存塩素の活量は一定である．一方，通電により反応生成物として考えられる$AlCl_3$が生成するにもかかわらず，アルミニウム電極の電位もほぼ一定であり，開回路電圧は発電の前後で変わらない．この一定の開回路電圧は，反応により生成すると考えられる$AlCl_3$がその高い蒸気圧に起因してセル外に除去されることによると考えられる．また，実測された開回路電圧1.99Vが，標準状態を仮定した1.84Vより大きいのも，溶融電解質中の$AlCl_3$の濃度が著しく小さいためである．すなわち，本実験では，反応物質であるアルミニウムと塩素ガスに純物質を使用しており，活量及び塩素分圧を１とみなすことができる．しかし，電解質中の$AlCl_3$は，後述するように，作動温度1023Kでは，蒸気圧が高く，電解質中からほとんど蒸発する．Table 4-1に示すように測定終了後の電解質中の$AlCl_3$の濃度は，0.1mol%と非常に低い．従って，開回路時の定常状態における電解質中の$AlCl_3$の濃度も0.1mol%であるとみなすことができる．開回路電圧から(4-8)式に従い$a_{Al}=1$，$P_{Cl_2}=1$，$AlCl_3$のモル分率X_{AlCl_3}＝0.001の条件で，電解質中の$AlCl_3$の活量係数を推定すると，γ_{AlCl_3}＝6.05となる．

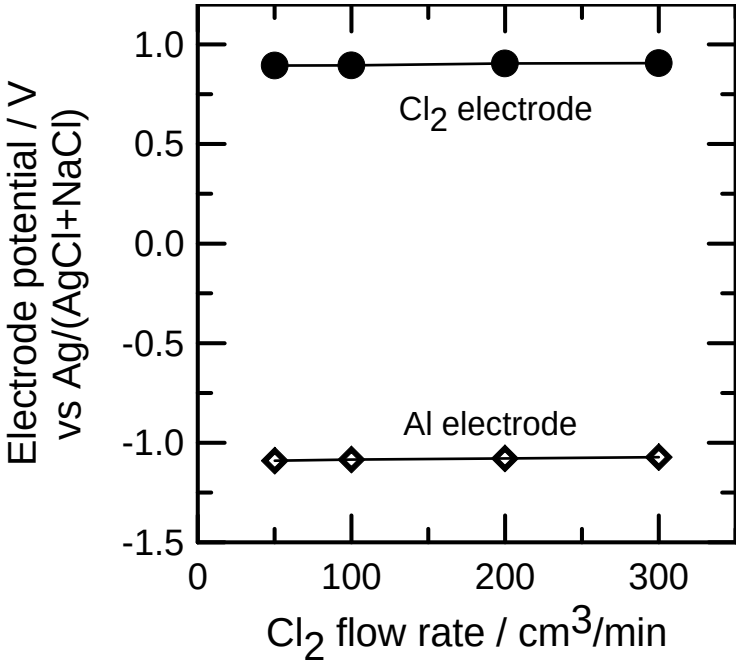


Fig. 4-9 Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential at open circuit.

Table 4-1 Composition of the salt, the dust and Al after experiments. (mol%)

Salt			Dust			Al		
Na	Mg	Al	Na	Mg	Al	Mg	Ni	Na
77.7	22.2	0.1	47.8	5.5	46.7	0.06	4.73	0.17
74.5	25.4	0.1	46.6	6.7	46.7	0.29	2.83	0.79
72.5	27.4	0.1	44.6	8.3	47.1	0.04	5.14	0.11
78.8	21.1	0.1	44.5	8.3	47.2	0.03	5.22	0.04
75.7	24.2	0.1	41.0	3.8	55.2	0.03	4.72	0.02
75.7	24.2	0.1	46.7	6.8	46.5	0.03	4.44	0.02

（３）発電時の塩素電極の電位

一般に電池の発電時のセル電圧Ｅは，近似的に(4-9)式で表され，

$$E = E_0 - I \cdot (R_R^A + R_L + R_R^C) \qquad \text{----(4-9)}$$

E_0：開回路電圧（Ｖ），Ｉ：電流（Ａ），R_R^A：アノード反応(Al極側)の抵抗，R_L：電解質の抵抗，R_R^C：カソード反応(Cl_2極側)の抵抗

電池の発電特性を向上させるためには，$R_R^A + R_L + R_R^C$の抵抗項を小さくすることが必要である．

スリット長さ5mmの塩素電極を用いて，電極である溶融アルミニウムの表面と塩素電極のスリット先端の距離を5mmと10mmとしたときの出力電流とアルミニウム電極および塩素電極の電極電位の関係をFig.4-10に示す．アルミニウム電極，塩素電極とも電極電位は出力電流に比例して直線的に変化し，その変化は，電極間隔にほとんど依存しない．従って，抵抗項のうち，電解質の抵抗R_Lは他に比較して無視できるほど小さいといえる．

出力電流に伴う電極電位の変化，すなわち分極は，アルミニウム電極に比較して塩素電極の方が大きく，反応の抵抗が大きいと考えられる．従って，本燃料電池の発電特性向上のためには，塩素電極での反応抵抗R_R^Cを低減することが必要である．以下では，発電中の塩素電極の反応抵抗を低減することを目的に，電極間隔は5mmで一定とし，塩素流量に依存する電解質浴の撹拌の影響と電極での反応面積の影響について検討した結果を述べる．

（３－１）　塩素流量の影響

Faradayの法則から，反応に使用される塩素ガスの量は，出力電流1A当り6.9cm^3/minである．本実験条件の50～300cm^3/minでは，供給した塩素ガスの大部分は，反応に利用されず，スリットの間隙から電解質浴に吹き込まれ電解質を撹拌し

てセル外に放出される．未反応ガスが多いほど電解質浴の撹拌が大きくなり，物質移動が促進される．

スリット長さ15mmの塩素電極を用いて，塩素流量を50～300cm^3/minで変化させたときの出力電流に対する塩素電極の電位の変化をFig.4-11に示す．供給する塩素流量が多くなると，電位の変化する割合が減少する傾向があるが，塩素流量が200cm^3/min以上では，塩素流量による電位の変化がほぼ等しくなる．従って，この領域では，電極近傍での物質移動の抵抗は十分小さくなり，反応抵抗による分極のみが観察されているといえる．これとは逆に，塩素ガスの供給量が少ない場合には，電解質浴の撹拌が不十分であり，反応抵抗に起因する分極に加えて，物質移動の抵抗による分極が観察される．

また，スリット長5mmの電圧降下(Fig.4-10)と比較すると，スリット長15mmでは電極の見かけの面積が増大したにもかかわらず，電位降下の改善はみられない．すなわち，塩素の還元反応に有効な電極面積は幾何学的面積とは異なるといえる．

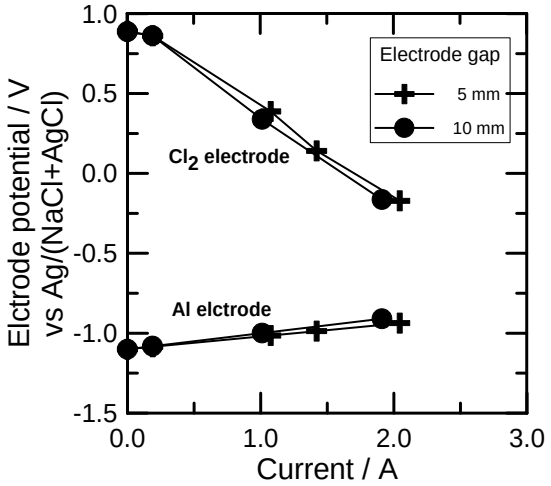


Fig. 4-10 Effect of electrode gap on the elctrodes potential during power generation. (Slit length : 5 mm, Cl_2 flow rate : 100 cm^3/min)

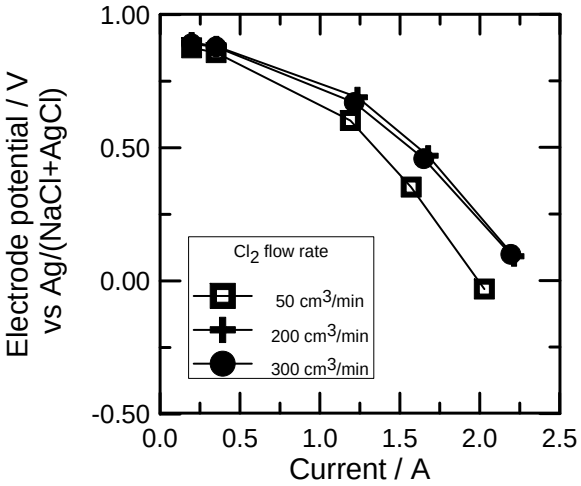


Fig. 4-11 Relationship between current and electrode potential of Cl_2. (Slit length : 15mm)

（３－２） 反応領域

気体を燃料とする多くの燃料電池の電極反応と同じく，塩素電極での反応領域として，①電解質/電極の２相界面領域と②電解質/電極/塩素ガスの共存する３相界面領域の２つが考えられる．Fig.4-12に模式的に示すようにスリット長さを変化させることにより，３相界面領域の面積を一定として２相界面領域の面積のみを変化させることができる．今，主に３相界面領域で反応が進行していると仮定すると，電解

質/電極/塩素ガスの共存する３相界面領域の単位長さ当たりの出力電流密度に対する塩素電極電位の変化は同一の挙動を示すはずである．逆に，２相界面領域で主に反応が進行している場合には，２相界面の単位面積当たりの出力電流密度に対する塩素電極電位の挙動は等しくなる．

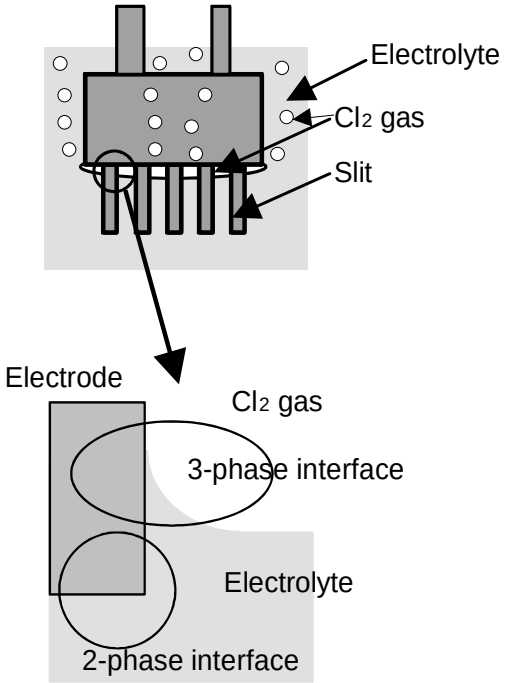


Fig. 4-12 Two possible reaction areas for Cl_2 reduction at the interface.

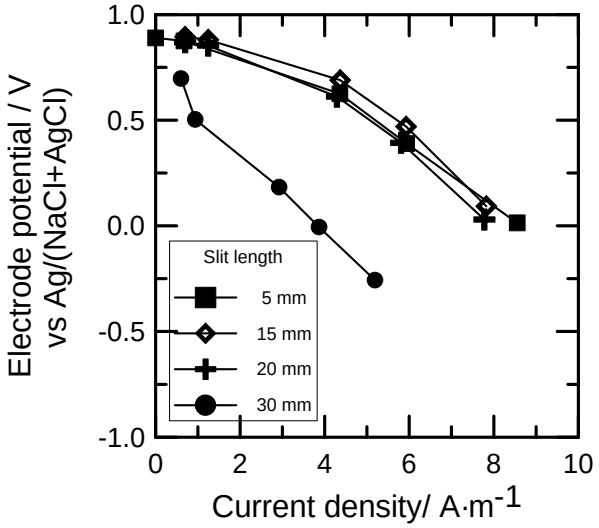


Fig. 4-13 Effect of slit length on the electrode potential of Cl_2. (Cl_2 flow rate : 100m^3/min)

Fig.4-13に，出力電流を電解質/電極/塩素ガスの共存する３相界面領域の長さで除した単位長さ当たりの電流密度と塩素電極電位の関係を示す．３相界面領域の長さは，スリットの周の幾何学的長さの総合計であると仮定し，283mmとした．ここで，塩素流量を200cm^3/minとし，電極近傍での電解質浴の物質移動による抵抗を無視できるようにした．Fig.4-13に示すようにスリット長さが5～20mmの範囲では，発電中の出力電流密度と塩素電極の電位の関係はスリット長さに関係なくほぼ同一の挙動を示している．すなわち，このスリット長の範囲での塩素の還元反応は，主に電解質/電極/塩素ガスの３相界面領域で進行しているといえる．この結論は，塩素電極の構造を変化させて発電実験を行った石川らの結果[4-9)]やポーラス黒鉛の材質を変化させて発電実験を行ったLantelmeら[4-10)]の結果と一致している．しかし，スリット長が30mmの場合には，塩素電極の電位が他のスリット長の電極に比較して大きく低下し

ている．スリット長が30mmと長い場合に，出力電流密度に対する塩素電極電位の変化の割合が他のスリット長の場合に比較して大きくなった理由として，３相界面の位置の違いが考えられる．すなわち，スリット長が5～20mmでは，３相界面は中央から下端にあり，供給した塩素ガスのうち未反応ガスがスリットの３相界面の下部から電解質浴中に吹き込まれ，電解質を撹拌する．スリット長30mmの場合には，スリットの下端に達せず，スリット下部の撹拌が十分ではなくなり，この部分での物質移動の抵抗による分極が発生し，塩素電極での分極が増大する．

本燃料電池構造において，スリットの内側の断面積は12.56cm^{2}であり，出力電流1Aを断面積当たりの電流密度に換算すると，796A/m^{2}となり，電流密度としてはきわめて大きな値である．したがって，塩素電極において，塩素供給速度が遅い場合やスリット長さが長く電解質の撹拌の障害となる場合など電解質の撹拌が十分に行われない条件では，界面化学反応の抵抗に比べ物質移動の抵抗が非常に大きくなる可能性があり，塩素電極の設計や操作方法で考慮する必要がある．

（４）　反応生成物の蒸発

燃料電池の発電試験の終了後，電解質からの蒸発物と残留電解質および燃料のアルミニウムの分析を行い，その一例をTable 4-1に示す．蒸発物の全量を回収することは困難であったため，物質収支を議論できないが，次の定性的な結論を得た．すなわち，①アルミニウム電極で生成した$AlCl_3$の大部分が塩素ガスとともにセル外に排除され，電解質中の$AlCl_3$としてのAl濃度は，0.1mol%である．この残留$AlCl_3$濃度が小さいことは，開回路電圧が発電前後で等しいこととも一致する．②残留電解質のNaClと$MgCl_2$の組成の比は初期値から大きく変化しない．

アルミニウム-塩素燃料電池の見地から，生成した$AlCl_3$をセル外に容易に排除できることは，出力保持に極めて有利である．また，Fig.4-1に示したアルミニウムの回収の見地からは，系外に除去された低沸点の$AlCl_3$は，NaClと$MgCl_2$からの分離精製が容易であり高純度の$AlCl_3$の回収ができる．

実験終了後に回収したアルミニウム中には，Niが含まれているが，これは電気的接触を保つための黒鉛ルツボの底のNi棒がアルミニウム中に溶解したためである．

４．２．３．２　多孔質黒鉛塩素電極の発電特性

（１）発電時の電極電位と出力電流の関係

円筒状多孔質黒鉛の塩素電極(Fig.4-5(a))を用いた燃料電池の出力電流と塩素電極およびアルミニウム電極の電位の関係をFig.4-14に示す．また，比較のために，スリッ

ト長さ15mmでスリット数５枚のスリット型塩素電極を用いた燃料電池の電極電位を併せてプロットした．

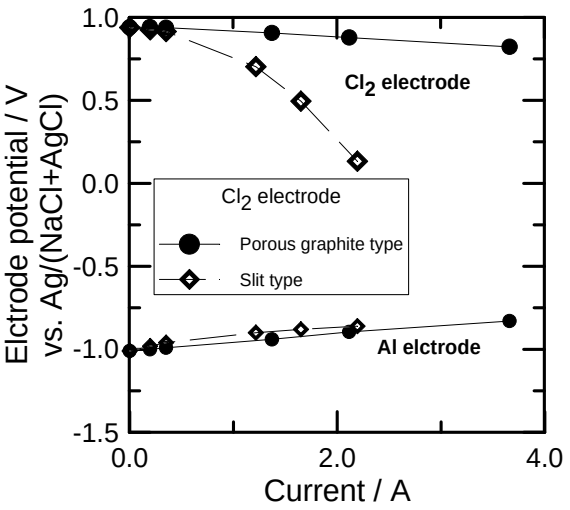


Fig. 4-14 The electrode potential of Al- Cl_2 fuel cell as a function of output current. (T=1023K,Cl_2 flow rate = 300cm^3/min)

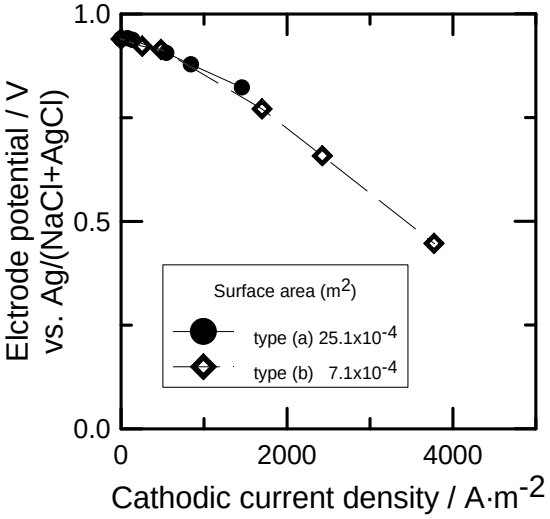


Fig.4-15 Relationship between current density and cathode potential. (T=1023K,Cl_2 flow rate = 300cm^3/min)

塩素電極の電位は，スリット型電極では出力電流の増加に伴い急激に低下するが，多孔質黒鉛型電極の場合には，出力電流の増加に伴う電極電位の低下は非常に少ない．4.2.3.1では，塩素電極での塩素ガスの還元反応は塩素ガス/電極/電解質の３相界面領域で進行しており，塩素電極の電位は出力電流を３相界面領域の長さで除した単位長さ当たりの電流密度で整理できることを明らかにした．この関係から，スリット型電極の３相界面領域の幾何学的な長さを基準に，単位長さ当たりの出力電流密度と塩素電極電位の関係が等しくなるように多孔質黒鉛塩素電極の３相界面領域の長さを推定した．Fig.4-14に示した塩素電極の外径は共に40mmであるが，その３相界面領域の長さを比較すると，スリット型電極では283mmであり，多孔質黒鉛塩素電極では約2800mmとなる．従って，通気性のある多孔質黒鉛は，単位断面積当たりの３相界面領域を大きくし反応領域を増大させるため，実質の出力電流密度を低下させ，発電中の出力電流の増加に伴う塩素電極電位の低下を低減することができると考えられる．

Fig.4-5(a)，(b)に示す多孔質黒鉛型塩素電極を用い，反応ガスを吹き抜けさせた場合の塩素電極電位と出力電流を多孔質黒鉛と電解質が接触する幾何学的面積で除した単位表面積当たりの電流密度の関係をFig.4-15に示す．出力電流密度に対する塩素

電極電位の変化は，表面積の大きさにかかわらず同一の挙動を示している．このことから，本研究で用いた塩素電極では，多孔質黒鉛と電解質とが接触する面の３相界面領域で反応が進行していると考えられる．この多孔質黒鉛電極の幾何学的な単位表面積当たりの３相界面領域の長さは，1.11mm/mm^{2}である．

（２）　塩素ガス流量の影響

Faradayの法則から，反応に使用される塩素ガスの流量は，出力電流1A当り6.9cm^3/minである．本条件では，供給した塩素ガスの一部は反応に利用されず，セル外に放出される．従って，未反応ガスが多いほど電解質浴の撹拌が大きくなり，電解質内の物質移動の促進が期待される．しかし，多孔質黒鉛電極では，塩素還元反応の効率が高まる結果，スリット型電極に比較して塩素供給流量の影響を強く受ける．

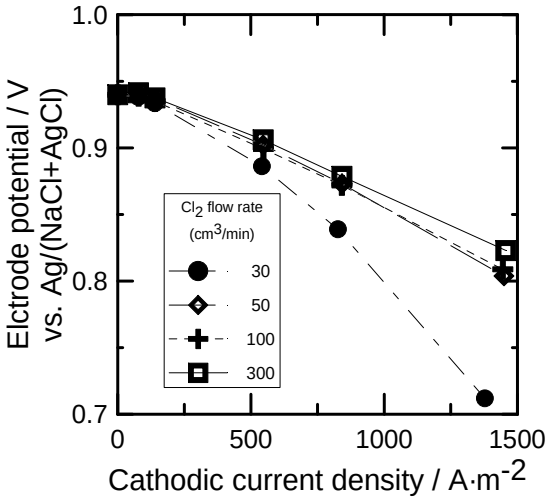


Fig. 4-16 Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential of cathode at 1023 K. (Cl_2 electrode : type a)

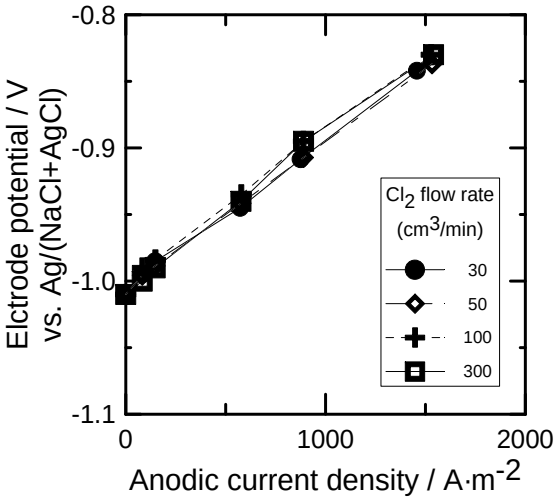


Fig. 4-17 Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential of anode at 1023K. (Cl_2 electrode : type a)

タイプ(a)の電極を用いて塩素流量を30～300cm^3/minで変化させた場合のカソード電流密度と塩素電極電位，および，アノード電流密度とアルミニウム電極電位の関係を，Fig.4-16,17にそれぞれ示す．塩素電極では，Fig.4-16に示すように，塩素流量が小さくなるに従い，電流密度の増加に伴う電極電位の低下が大きくなる傾向がある．特に，塩素流量が30cm^3/minの場合には，出力電流密度の増加に従い塩素電極電位は急激に低下する．たとえば，電流密度1380A/m^{2}は，出力電流は3.46Aに相当し，供給された塩素ガス30cm^3/minのうち80%が反応によって消費される．塩素供給速度が30cm^3/minの場合には，未反応で電解質中に吹き込まれる塩素ガスの量が出力電流の増加に伴い急激に低下することにより，未反応ガスによる電解質の撹拌が低下し

多孔質体内の物質移動の抵抗が急激に増大することに起因すると考えられる．一方，Fig.4−17に示すように，アルミニウムの電極電位は出力電流密度の増加に従い増大する．この電位の変化は，塩素流量，すなわち，電解質の撹拌の影響を受けないことがわかる．電位変化の主な原因は，4.2.3.1で述べたように，電解質の抵抗が他の抵抗に比較して十分小さいことから，電極界面での反応抵抗によるものと考えられる．

（３）　温度の影響

Fig.4-18は，973Kの温度で発電した場合の，出力電流密度と塩素ガス電極電位の関係に及ぼす塩素ガス流量の影響を示したものである．ここで，図示しないが，出力電流とアルミニウム電極の電位との関係は，塩素流量の影響をほとんど受けなかった．Fig.4-16と比較すると，出力電流の増加に伴う電極電位の低下への塩素ガス流量の影響が大きくなっていることがわかる．これは，温度の低下による電解質の粘性などの増大により，物質移動の抵抗が大きくなり，未反応ガスの電解質撹拌による物質移動の抵抗の低減効果が低下したものと考えられる．ちなみに，電解質の粘度は，973,1023,1073Kにおいてそれぞれ1.9,1.6,1.5×10^{-3}Pa·sであり[4-14)]，温度が低下すると急激に上昇する．

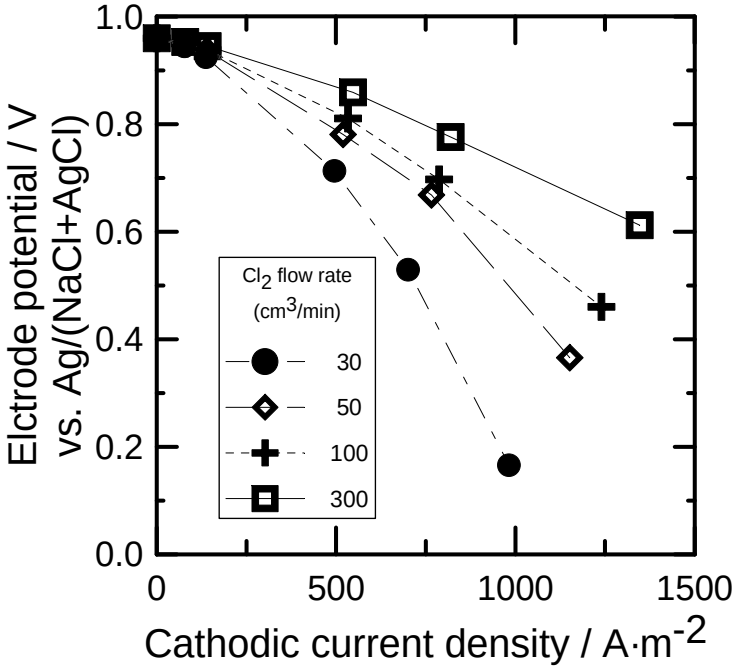


Fig. 4-18　Effect of Cl_2 flow rate on the electrode potential of cathode at 973K.　(Cl_2 electrode : type a)

Fig.4-19,20には，塩素ガス供給速度300cm^3/min，温度973,1023,1073Kの条件での，カソードの出力電流密度と塩素電極電位の関係，および，アノード電流密度とアルミニウム電極電位の関係を示した．Fig.4-19に示すように，無負荷時の塩素電極電位は，温度の上昇とともに低下する傾向が観察される．これは，(4−11)式で示される反応(4−10)の自由エネルギー変化[4-13)]から，Ag/(AgCl+NaCl)参照電極に対する塩素電極の電位が，温度の上昇により低下すると推定され，この電位の変化に相当するものと考えられる．一方，Fig.4−20に示すように，無負荷時におけるアルミニウム電極電位は，温度によらず-1.01Vとほぼ一定である．これは，Ag/(AgCl+NaCl)参照電極に対するアルミニウム電極の電位が，(4-13)式に示す反応(4-12)の自由エネルギー変化[4-13)]から温度依存性が小さいと予測されることと一致している．従って，本燃料電池も他の多くの燃料電池と同様に，塩素電極とアルミニウム電極の電位の差で示される発電セルの開回路電圧は，温度の上昇とともに低下する．

$$2Ag(s) + Cl_2(g) = 2AgCl(l) \qquad \text{----(4-10)}$$

$$\triangle G^0 = -205850 + 44.77 \cdot T \quad (J/mol) \qquad \text{----(4-11)}$$

$$AgCl(l) + 1/3Al(l) = Ag(s) + 1/3AlCl_3(l) \qquad \text{----(4-12)}$$

$$\triangle G^0 = -96585 - 0.735 \cdot T \quad (J/mol) \qquad \text{----(4-13)}$$

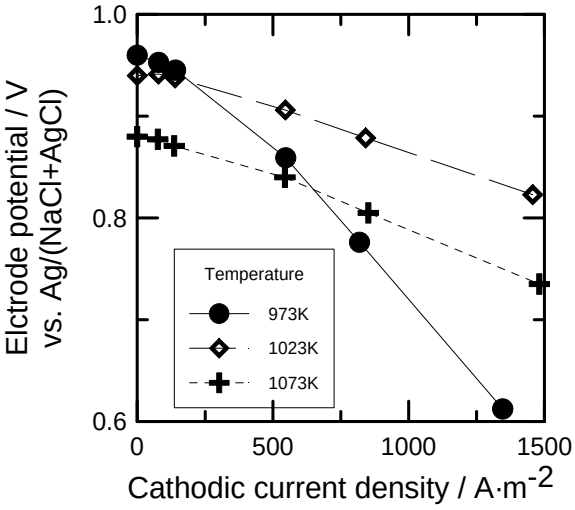


Fig. 4-19 Effect of the temperature on the electrode potential of cathode. (Cl_2 flow rate = 300cm^3/min , Cl_2 electrode: type a)

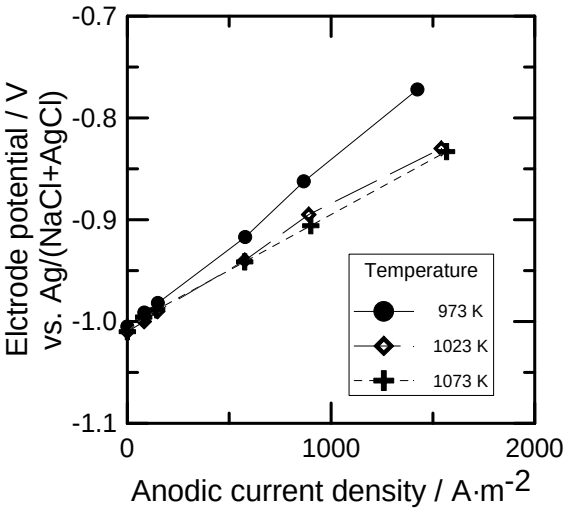


Fig. 4-20 Effect of the temperature on the electrode potential of anode. (Cl_2 flow rate = 300cm^3/min , Cl_2 electrode: type a)

Fig.4-19,20に示すように，出力電流密度の増加により，塩素電極電位は低下し，アルミニウム電極電位は上昇する傾向がある．出力電流密度に対する電位の変化は，973Kの温度で塩素電極において顕著であるが，1023Kと1073Kでは電位の絶対値は異なるものの大きな差は認められない．973Kでの出力電流の増加に伴う塩素電極電位の急激な低下は，Fig.4−18に示すように塩素流量の依存性が大きく，300cm^3/minの塩素供給速度であっても電解質の粘度が高く撹拌が不十分であり，多孔質体内の物質移動の抵抗が大きいためであると考えられる．アルミニウム電極の電位変化は，塩素流量の影響をほとんど受けず反応抵抗の寄与が大きいと考えられるが，反応抵抗の温度依存性については今後詳細な検討が必要であると考えられる．

作動温度923Kは，出力電流の増加に従い出力電圧が急激に低下するため，燃料電池として実用に供するには，不十分な温度であるといえる．また，発電セルの開回路電圧が温度上昇とともに低下することや，電池構成材料の腐食や劣化などの条件を考えると電池の作動温度は低い方が望ましく，1023Kと1073Kで発電特性に大きな差がないことから，本燃料電池の作動温度としては1023K程度が適切であると考えられる．

４．２．４　まとめ

1023Ｋ程度の温度における溶融塩化物を電解質とした電気化学系の参照電極として，パイレックスガラスを隔膜としたAg/(AgCl+NaCl)電極を参照電極として使用できることを確認した．

この参照電極を用いて，アルミニウム-塩素燃料電池におけるスリット型塩素電極の発電中の電極電位を測定した結果，以下のことが明らかになった．

（１）アルミニウム電極に比較して塩素極での分極が非常に大きい．

（２）塩素電極での塩素の還元は，主に電極/電解質/塩素ガスの３相界面領域で進行し，発電中の塩素電極の電位の降下は，出力電流を電解質/電極/塩素ガスの３相界面領域の長さで除した電流密度で整理できる．

（３）スリット長さが長すぎる場合や塩素流量が少ない場合など電解質の撹拌が十分行えない条件では，電極内での物質移動の抵抗の割合が増加する傾向がある．

（４）生成した$AlCl_3$はセル外に排除され，開回路電圧が保持される，

（５）本アルミニウム-塩素燃料電池はアルミニウムの回収に有効である．

さらに，多孔質黒鉛を塩素電極に使用し，電解質に$NaCl\text{-}MgCl_2$を用いたアルミニ

ウム一塩素燃料電池における発電中の電極電位をAg/(AgCl+NaCl)参照電極を用いて測定した結果，以下のことが明らかになった．

（１）スリット型塩素電極に比較して出力電流の増加に伴う塩素電極電位の低下は非常に小さい．

（２）出力電流の増加に伴い塩素電極電位が低下し，その割合は塩素流量が低いほど増大する．

（３）実用的な作動温度としては，1023K程度が適当である．

４．３　Al 合金燃料を用いた発電特性

４．３．１　はじめに

前節で多孔質黒鉛塩素電極を利用して，Al-塩素燃料電池が高効率で発電できることを述べた．金属-塩素燃料電池の目的は，スクラップ中の目的とする元素を後段の工程で精製分離しやすいように塩化することである．スクラップ中には，一般に合金として添加された様々な元素が含まれ，また，製品で同時に使用された金属が混在している．このような様々な金属元素を含むスクラップを効率的に塩化するためには，熱力学的に目的金属の塩化物よりも塩化しにくい金属（貴な金属）の塩化を可能な限り防止する必要がある．貴な金属の塩化の防止には，電気化学反応の性質を利用し発電中にアノードの過電圧が大きくなりすぎないように出力を制御することが考えられる．このような条件で発電を続け，目的元素である Al の塩化を続けると燃料として利用しているアノードの金属中の不純物元素が濃縮され濃度が高くなり，やがて反応に関与してくる可能性がある．Al の場合，混入ないしは合金として使用されるこのような貴な金属として Cu や Fe が考えられる．

Cu は工業用の Al 合金，特に，鋳物に多く用いられる元素であり，再生が困難になるようなスクラップには大量に混入するものと考えられる．一方，Fe は，工業製品に多量に使用され Al と同時に使用されるため，アルミニウムのスクラップにも混入しやすい金属であり，アルミニウムの材料には有害な元素である．

本節では，燃料電池の燃料としての Al 中に Cu や Fe が含まれた場合の発電特性について調査した結果について述べる．

４．３．２　実験方法

（１）　実験装置

実験に用いた装置は，4.2.2 節で述べたものと同様で，内径 55mm の黒鉛製のルツボの底に燃料となる金属を置き，溶融塩を入れ，溶融塩の上方から黒鉛塩素電極を通して塩素ガスを吹き込むものである．塩素電極には，4.2.2 節で述べた多孔質黒鉛電極を用いた．

（２）実験方法

アルミニウム極に Cu や Fe を含む Al 合金を 50g 使用した以外は，4.2.2 節で述べた実験方法と同様である．溶融塩には 75mol% NaCl - 25mol% $MgCl_2$ を使用し，実験温度は 1023K，塩素ガスの供給速度は 100cm^3/min とした．実験は，外部回路の負荷を変化させ，電圧，電流，および，各電極の電位を測定した．電極電位の測定には，外径 6mm 厚さ 1mm の一端を閉じたパイレックスガラス管に直径１ mm の Ag 線を挿入した Ag/(NaCl+AgCl)参照電極を用いた．

発電中は，セルより発生する蒸発物をダスト捕集器に導き，ダストを分離しその組成を分析した．また，実験終了後に残留電解質及びアノードに利用した Al 合金を回収し，組成の分析を行った．

（３）合金の作成方法

Cu 及び Fe を含む４種類の Al 合金は以下のようにして作成した．

Cu-1,2：粒状の試薬 Al に粉末の試薬 Cu を約 8 及び 20mass%になるように混合し，直接黒鉛ルツボに合計 50g を挿入した．その後，電解質である NaCl-$MgCl_2$ 混合物を 200g 装入し，実験温度である 1023K に昇温して３時間以上保持し溶融均一化を行った．

Fe-1：試薬 Al に 2mass%となるように電解鉄を混合し Ar 雰囲気中 973K で予備溶解を行い，その一部を切り出しセル容器内に挿入し実験に供した．

Fe-2：外径 34mm 内径 28mm の鉄管を長さ 13mm に切断し，ヤスリにより表面の酸化膜を除去した後，希塩酸で洗浄し乾燥した．これを秤量後，セル容器底部に挿入しその上から全体が 50g になるように粒状の試薬 Al を挿入した．この時の鋼管と Al の重量比はほぼ 1:1 であった．その後，電解質を挿入し昇温溶解後，1023K で６時間保持し実験を開始した．

４．３．３　結果および考察

（１）　発電特性

Al-Cu 系，Al-Fe 系における発電時の電圧-電流特性をそれぞれ Fig.4-21,22 に示す．比較のためにアノードに純アルミニウムを用いた結果も併せて示した．Fig.4-21 に示すように Al-Cu 合金をアノードに用いた場合，純アルミニウムを用いた場合に比較

し，電流の増加に伴う電圧低下が若干大きい傾向がみられる．しかし，この程度の電圧低下は，純 Al を用いた場合の複数回の実験でも観察されていることから実験誤差の範囲内とと考えられる．また，Fig.4-22 に示すように，アノードに Al-Fe 合金を用いた場合には，電流－電圧特性は純アルミニウムを用いた場合とほぼ同じである．

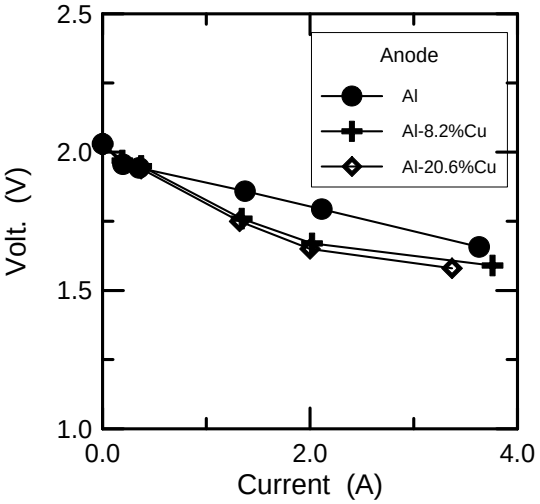


Fig. 4-21 Relationship between output current and voltage. (Anode : Al-Cu alloy)

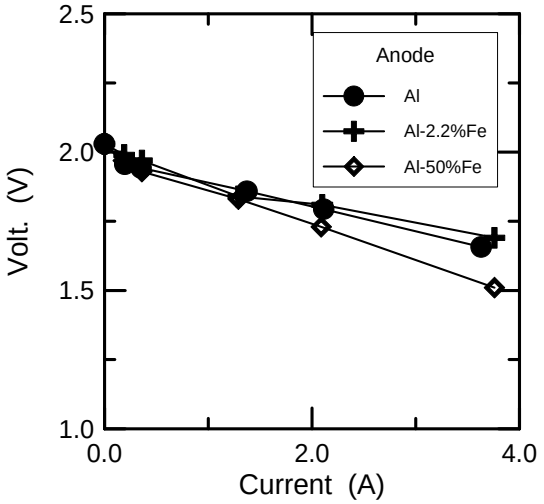


Fig. 4-22 Relationship between output current and voltage. (Anode : Al-Fe alloy)

開回路時の電池の電圧は，Fig.4-21,22 に示すようにほとんど変化していない．電池の電位決定反応を $2/3Al + Cl_2 = 2/3AlCl_3$ と考えると開回路時の電池電圧は熱力学的に(4-8)式で表される．

$$E_0 = 2.068 - 2.244 \times 10^{-4} \cdot T - \frac{RT}{2F}\left(\frac{2}{3}\ln a_{AlCl3} - \frac{2}{3}\ln a_{Al} - \ln P_{Cl2}\right) \qquad \text{----(4-8)}$$

ここで，T:温度(K)，R:気体定数，F:ファラデー定数，a_{AlCl3}，a_{Al}，P_{Cl2} は，それぞれ溶融塩中の $AlCl_3$ の活量，アノード金属中の Al の活量，ガス中の塩素分圧を示す．本実験条件では $P_{Cl2}=1$ であり，a_{AlCl3} はほぼ一定と考えられるので，アノードに純アルミニウムを用いた場合とアルミニウム合金を用いた場合の電位差△E は(4-9)式で表される．

$$\Delta E = \frac{RT}{2F}\left(-\frac{2}{3}\ln a_{Al}\right) \qquad \text{----(4-9)}$$

金属融体中の Al の活量を見積もる．Al-Cu および Al-Fe 合金の状態図[4-15]を Fig.4-23，24 に示す．温度 1023K（750℃）という本実験条件では，Al-Cu 系は均一融体であり，Fe-2 では約 3mass%Fe を含む融体と固体の $FeAl_3$ が共存していると推測される．これらの融体を理想溶液と仮定すると，Al-20mass%Cu でも，約 10at%Cu となり，Al の活量は 0.9 程度となる．Al-Fe 系では，固体の Fe を共存させた場合，表面に $FeAl_3$ が生成しこれと融体とが平衡状態になっていると考えられ，融体中の Al の活量は $FeAl_3$ 中の Al の活量と等しくなる．この時，融体中の Al の濃度は 97mass%程度となるが，$FeAl_3$ の金属間化合物と平衡するため Al の活量が非常に小さくなり，0.5 程度に小さくなっていると仮定すると△E は 0.040V 程度となる．このように，Al 中に Cu や Fe などの不純物が混入したとしてもアノードの電位に与えるこれらの影響は非常に小さく，電池の電圧は $2/3Al + Cl_2 = 2/3AlCl_3$ の反応で決定されると考えられる．

さらに，発電中においてもアルミニウム合金のアノードの電位が純アルミニウムの電位と実験誤差内で同一であることから，発電中も Al が優先的に反応していると考えられる．

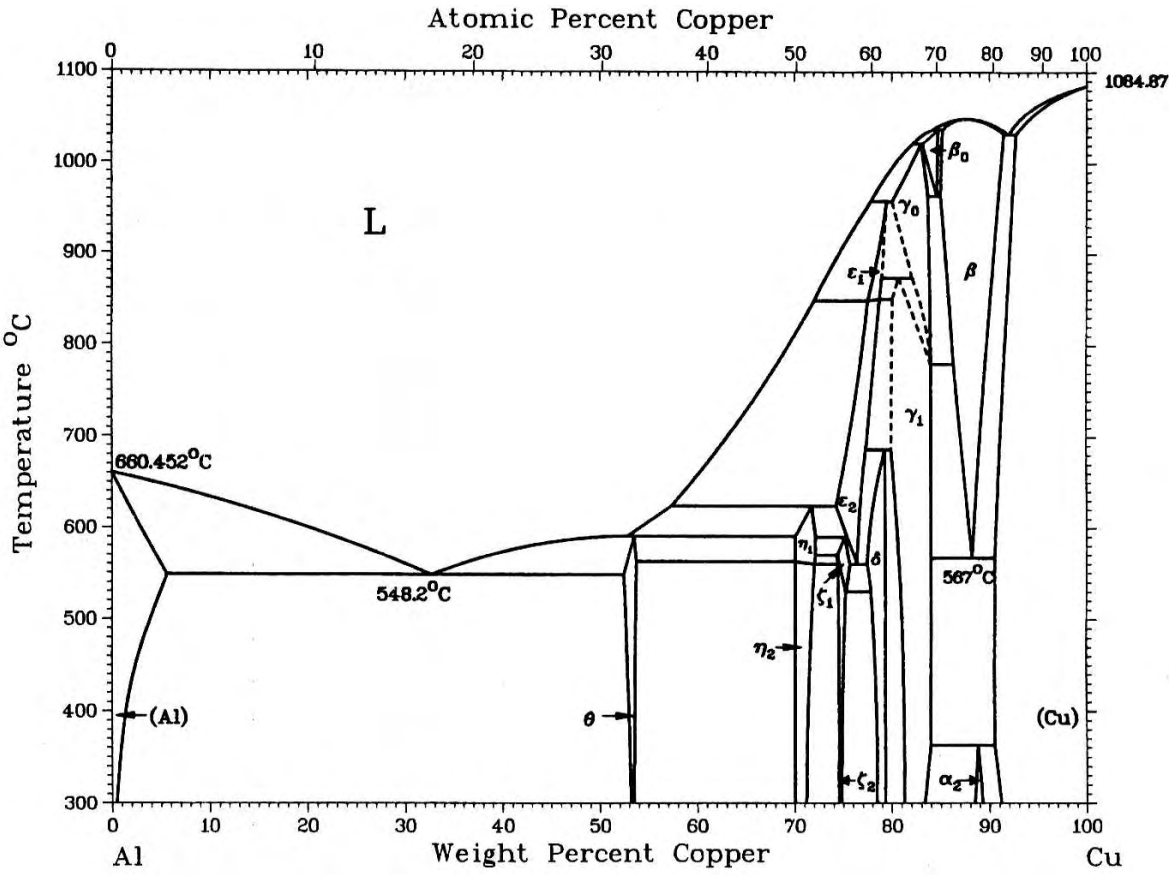


Fig. 4-23　Phase diagram of Al-Cu system.

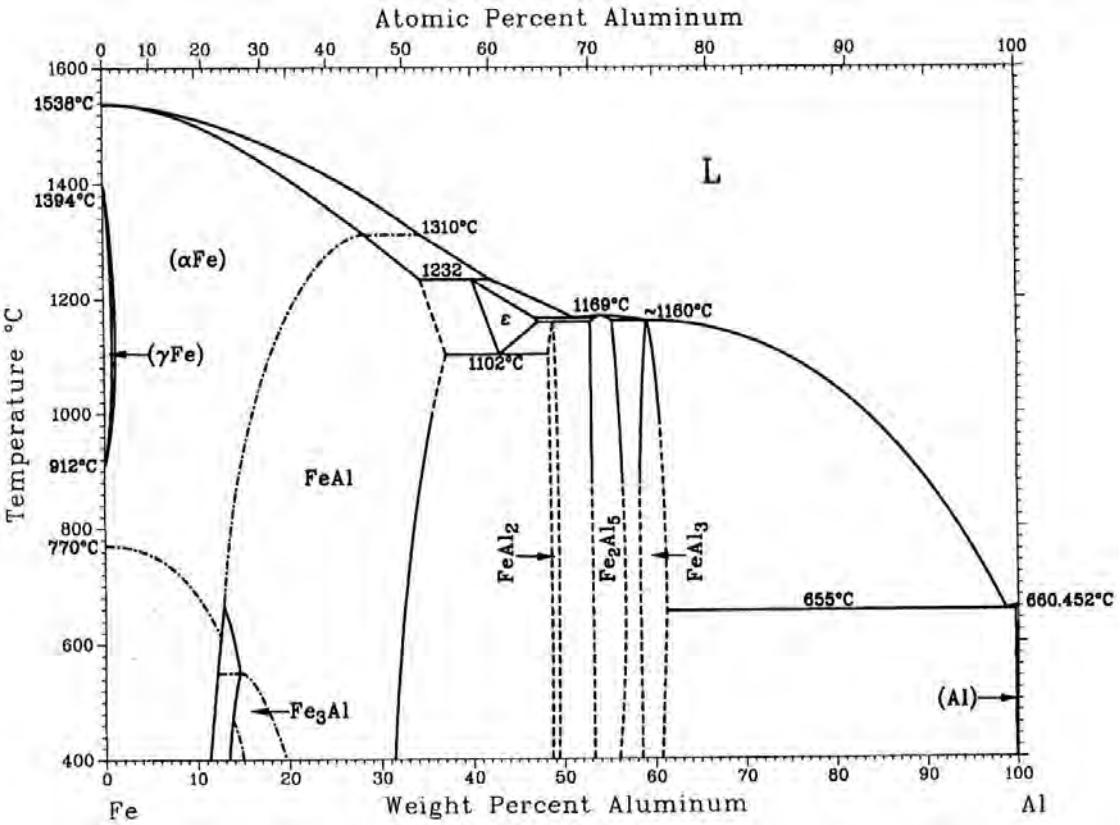


Fig. 4-24　Phase diagram of Al-Fe system.

（２）反応生成物

Table 4-2,3 に実験中に捕集したダストと実験後の塩の組成を示す．これらの Table に示すように，実験中に蒸発するダストや塩中には Cu や Fe の混入はほとんど認められない．Table 4-4 に実験後に回収したアノードに用いた金属の分析結果を示す．

Table 4-2 や 4-3 に示すように，ダスト中や塩中に Cu や Fe などの不純物の濃縮もなく，発電中は Al が優先的に反応し，不純物はほとんど反応していないと考えられる．

Table 4-2　composition of dust　(mass%)

実験 No	Al	Na	Mg	Cu	Fe
Cu-1	11.4	8.59	0.57	0.021	0.031
Cu-2	14.6	10.1	0.40	<0.005	0.008
Fe-1	16.5	9.6	0.07	<0.005	0.005
Fe-2	12.8	9.28	0.22	<0.005	0.008

Table 4-3　composition of the salt after experiments　(mass%)

実験 No	Al	Na	Mg	Cu	Fe
Cu-1	0.14	25.1	8.66	<0.005	<0.005
Cu-2	0.14	25.2	8.47	<0.005	<0.005
Fe-1	0.11	23.6	9.70	<0.005	<0.005
Fe-2	0.16	25.8	8.57	<0.005	<0.005

Table 4-4　composition of anodes　(mass%)

実験 No	Cu	Fe	Ni
Cu-1	8.20	0.11	2.95
Cu-2	20.6	0.09	2.89
Fe-1	0.042	2.24	0.05
Fe-2　(実験前)	―	49.9	―
Fe-2（実験後溶融相)	―	2.68	3.62

４．３．４　まとめ

Al/塩素燃料電池のアノードに Cu や Fe を含む Al 合金を使用し，発電特性や発電中に発生するダストの調査を行った結果，以下のことが判明した.

（１）発電中の電圧－電流特性に及ぼす Cu や Fe の不純物の影響はほとんどなく，純アルミニウムをアノードに用いた場合の発電特性と同等の性能が得られた.

（２）Fe が固体で共存する場合でも，Al 融体中の Fe 濃度は 2%程度と低く，発電特性に悪影響を与えない.

（３）ダストや塩中への Cu や Fe の濃化はなく，Al が優先的に反応している.

以上のことから，Al スクラップ中に合金元素や物理的な混入によって Cu や Fe などの不純物が含まれた場合でも，Al／塩素燃料電池で Al を優先的に塩化することができ，後段のプロセスとして想定される蒸留などの分離プロセスの負荷はかなり低いものとなることが期待できる.

４．４　結言

（１）新スクラップ再生システムの検討

電気化学サイクルを利用したスクラップアルミニウムの新しい再生システムを提案し，その可能性について検討を行った．本システムの最大の課題であるスクラップ金属を塩化する金属-塩素燃料電池について，装置を試作し金属としてアルミニウムを用いて発電特性を調査した結果を以下に示す．

①塩素電極にスリット状の黒鉛円板を用いた場合，発電ロスは主に塩素電極側で生じている．

②塩素電極での反応は，電極/溶融塩/塩素ガスの３相界面領域で進行している．

③塩素電極に，３相界面領域を増大できる多孔質黒鉛を用いることにより，塩素電極での発電ロスを低減でき，高効率で発電できることを確認した．

④973 から 1073K の温度範囲内では，温度が高くなるほど発電効率が向上する傾向がみられた．

⑤反応生成物の蒸発は，温度が高いほど促進される傾向がみられ，これが発電効率の向上の原因であると考えられる．

⑥アルミニウム中に銅や鉄などの不純物が多量に混入した場合にも，発電特性を劣化させることなくアルミニウムが優先的に塩化されることが明らかになった．アルミニウムを主体とするスクラップの場合，含まれる大部分のアルミニウムが純度の高い塩化アルミニウムとして回収されると期待できる．

以上の結果，金属/塩素燃料電池は，高効率で発電できること，貴な金属を分離できることが明らかになり，塩化物を経由した新しいスクラップ再生システムの可能性を明確にした．今後は，発電特性や分離特性に及ぼすアルミニウムに混入する不純物の影響の系統的な調査，大型化に向けた課題の抽出など燃料電池の開発，電解採取プロセスの検討が必要である．さらに，これらを統合した全体システムとしての評価を行う必要がある．また，アルミニウム以外にシリコン，チタンなど塩化物の安定な金属についても可能性があり今後検討していく必要がある．

（２）スクラップ金属再生の課題

スクラップ金属の再生には，スクラップの回収システムやスクラップのアップグレーディング，素材への再生技術など社会システムと再生技術の両方の課題を解決しなければならない．さらに，現在の経済システムの中でこれを成り立たせていくためには，構築したシステム，技術が経済性を有している必要がある．また，地球

環境問題の観点からは，再生に必要なエネルギーが少ないことや再生プロセスで発生する廃棄物が処理可能であり，その量が少ないことが要求される．

スクラップの再生技術は，再生される製品の用途やその要求により，様々な技術を必要とする．例えば，スクラップ金属の再生もすべて高純度の金属に再生する必要はなく，目的とした素材に必要なレベルにまで再生できれば一応の目的を達成でき，技術的には単に溶解し希釈や合金添加のみですむ場合も少なくない．しかし，再生のサイクルを重ねるに従い，スクラップの利用が促進され使用している素材の金属中に合金元素（不純物）が蓄積し，単純な溶解のみでは対応できなくなると考えられる．このような観点から本章では，アルミニウムを対象に，スクラップから高純度の金属を再生するシステムについて検討を行い，その可能性を明らかにしてきた．また，本システムは，鉱石から金属を得るいわゆるヴァージン金属の製造よりも約５０％のエネルギーで同等の品質の金属が得られることを明らかにした．

地球環境問題の観点からは，鉱石の採掘による自然破壊の防止，廃棄物の減少，製造エネルギー消費の減少などスクラップ金属の再生に対する期待は大きい．今後，リサイクルに適した社会システムの構築や多様なニーズに応える様々な精製技術の開発を行っていく必要がある．

【第４章の引用文献】

4-1)「資源リサイクリング」　資源素材学会　資源リサイクリング委員会
日刊工業新聞社(1991)

4-2)「特集：資源リサイクルの可能性を探る」：化学工学　Vol.**55**(1991),No1 p.5-53

4-3)「資源リサイクリング特集号」　資源と素材 Vol.**107**(1991),No2　p.63-174

4-4)「金属・セラミックス資源のリサイクリング」　資源サイクル研究会(1988)

4-5)「資源リサイクリングと社会性・経済性」　シンポジウム
資源リサイクリング部門委員会　資源素材学会

4-6) 西山孝 「鉱物資源の現状　21 世紀の資源供給を考える」 ｱﾄﾑ出版社(1989)

4-7) D.A.Swinkels, Advances in Molten salt Chemistry (Ed. J.Braunsten, G.Mamantov and G.P.Smith), Vol.1 Plenum press, New York, Chap.4 (1971).

4-8) 安藤伸，近田昭一，成田敏夫，石川達雄，第21回溶融塩化学討論会予稿集 1-15,(1989), p.29

4-9) T.Ishikawa, T.Sasaki and S.Konda, 北海道大学工学部研究報告,第162号, (1992), p.225

4-10) F.Lantelme,H.Alexopoulos,D.Devilliers and M.Chemla, J.Electrochem.Soc., **138**(1989), p.1665

4-11) D.J.G.Ives, G.J.Janz, Ed., Reference Electrode, Academic press, (1961), p.524

4-12) 電気化学協会編，電気化学便覧，第４版，丸善， (1985) , p.102 and p.198

4-13) O.Knacke, O.Kubaschewski, K.Hesselmann : Thermochemical properties of Inorganic Substances II Second Edition, Verlag Stahleisen m.b.H. Dusseldorf, (1991).

4-14) G.J.Janz,R.P.T. Tomkins, C.B. Allen, J.R. Downey Jr., G.L. Gardner, U. Krbs and S.K. Singer, *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, **4**, (1975), p.1116

4-15) Thaddeus B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Second edition, Vol.1(1990), p.142 and 148

第５章　総括

本論文では，地球環境問題の観点から，金属製造，特に金属製錬に関して，今後必要になると考えられる要素技術について検討を行った結果について論じている．

５．１　まとめ

第１章　序論

地球環境問題の概要と,環境問題と金属製造との関わり,その課題について概説し，本研究の目的と意義，及び本論文の構成を述べた．

第２章　ｺﾝﾋﾟｭｰﾀｰｼﾐｭﾚｰｼｮﾝによる鉄鋼精錬プロセスの最適化技術の開発

金属製錬における地球環境問題対策のひとつとして，現有するプロセスや設備の効率化を行い，使用エネルギー，原材料，廃棄物の発生などの削減が必要である．この課題を効率的に達成する手段として，精錬プロセスの諸現象をモデル化した数式モデルを開発し，プロセスの解析，操業の適正化，新方法の検討などモデルの有効性を確認した．

競合反応モデルを拡張したスラグ／メタル反応モデルを構築し，①モデルによる溶銑予備処理プロセスの解析から，同時脱リン脱硫処理の適正条件を明確にするとともに，②本モデルを利用した溶銑予備処理制御技術を確立し，原材料の使用と処理時間の適正化を行い，不要な処理の防止による原材料，温度低下などのエネルギー消費の削減を実現した．

複数の反応サイトを考慮した脱炭脱窒反応モデルを構築し，ステンレス鋼精錬でのVOD の２次精錬プロセスの検討から，各反応サイトでの脱炭，脱窒の反応の寄与率を定量的に明確化し，脱ガス精錬の効率化技術を確立した．ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝにより，材料の低窒素化の要求に応じた脱窒に関する新しい操業方法を提案した．

冶金現象に基づいた数学的な反応モデルを構築し，これを利用することにより，①精錬剤の種類，投入方法，浴の形状，撹拌方法や同時に起こる複数の反応が複雑に影響しあって系全体の反応を進行させる精錬プロセス内での複雑な現象を理解することが容易になる，②様々な操業条件を想定したシミュレーションを行うことにより，限られた実験を補完し，プロセスを効率的に最適化することが可能である，③数式モデルが材料の新しい要求に対する適正技術の開発に貢献できる，など数式モデルの有効性を明らかにした．

第３章　水素，炭化水素のプラズマによる酸化物のインフライト還元

酸化物鉱石を原料とした金属製錬の多くの場合，炭素系の化石燃料を還元剤及び熱源として利用し，地球温暖化の一原因と言われている CO_2 の発生を伴っている．そこで，CO_2 の発生を削減あるいは伴わない製錬技術として，水素系の還元剤を利用した熱プラズマ利用金属製錬プロセスの検討を行い, 水素または CH_4 を還元剤として Fe_2O_3 や Cr_2O_3 を金属まで還元できることを明らかにした.

（１）プラズマの温度測定

ハイブリッドプラズマトーチで発生させた Ar-H_2，Ar-N_2 混合ガスプラズマの温度を分光法により測定し，以下の結果を得た.

Ar-H_2 や Ar-N_2 混合ガスプラズマ中では，同一元素間では励起原子の密度は Maxwell-Boltzmann 分布に従っている.

プラズマトーチ内では, Ar や N は 5000K 程度, H は 10000K 程度の温度状態にある.

エネルギー緩和時間の解析から，本プラズマ内でのエネルギーの伝達は，Ar-H プラズマでは主に電子→H→Ar であり，Ar-N プラズマでは電子→Ar，N であると考えられる.

（２）酸化物の還元

RF プラズマトーチを用いた Fe_2O_3,Cr_2O_3,TiO_2,Al_2O_3 の各酸化物粉末のインフライト還元によりプラズマの還元力を調査した結果，以下のことが明らかになった.

①Ar-H_2 プラズマでの還元

Ar-H_2 プラズマによる還元の場合，Fe_2O_3 や Cr_2O_3 を金属まで，TiO_2 を Ti_3O_5 まで還元することができる.

プラズマ内での反応機構は，熱力学的検討や，プラズマ内での粒子の伝熱解析の結果から，以下のように推定される．すなわち，Fe や Cr の場合，気相から急冷され冷却中に再酸化されることなく非球状の金属粒子として析出する．この蒸発-急冷プロセスは，水素による Cr_2O_3 の還元を可能にする．TiO_2 と Al_2O_3 は，TiO や AlO，Al_2O などのサブオキサイドとして蒸発する．それらは，非球状粒子として析出し，冷却過程で Ti_2O_3，Ti_3O_5 や Al_2O_3 に再酸化される．完全に蒸発できなかった粒子は，溶融状態から球状粒子として冷却される．ガス相が急冷される温度は，熱力学的検討と回収された生成物から 2500K 程度であると推定される.

②Ar-CH_4 プラズマでの還元

Ar-CH_4 プラズマは，Fe_2O_3 と Cr_2O_3 を金属まで還元することが可能である.

CH_4 に含まれる炭素のため，Cr_2O_3 と TiO_2 を原料とした場合，炭化物を生成する.

反応機構は，Fe,Cr,Ti,Al ともすべて金属状またはサブオキサイドの形で蒸発し，冷

却中に Cr,Ti については炭化物を生成し，Al は Al_2O_3 に再酸化される，と推定される．

炭素による酸化物の還元の場合，炭化物を生成する事から金属への還元を困難にすると考えられる．

第４章　電気化学サイクルを利用したスクラップ高純度化技術の開発

金属スクラップを有効利用することは，廃棄物の発生量を削減できる，鉱石を原料にする場合に比べ少ないエネルギーで再生できる，鉱石の採掘に伴う自然破壊を防止できるなど環境問題の観点から多くのメリットがある．しかし，合金元素や混入金属により分離困難な元素が存在し，鉱石を原料とした場合よりも純度が低下する問題点がある．

そこで，純金属を得られる電気化学サイクルを利用した新しい再生システムを提案し，アルミニウムを対象にその可能性について検討を行った．本システムの最大の課題であるスクラップ金属を塩化する金属-塩素燃料電池について，装置を試作し発電特性の調査を行い，高効率で発電できること，貴な金属を分離できることが明らかになり，提案したスクラップ再生システムの可能性を明確にした．具体的に明らかになった項目を以下に示す．

①塩素電極での反応は，電極/溶融塩/塩素ガスの３相界面領域で進行している．

②塩素電極に，３相界面領域を増大できる多孔質黒鉛を用いることにより，塩素電極での発電ロスを低減でき，高効率で発電できることを確認した．

③973 から 1073K の温度範囲内では，温度が高くなるほど発電効率が向上する傾向がみられた．

④反応生成物の蒸発は，温度が高いほど促進される傾向がみられ，これが発電効率の向上の原因であると考えられる．

⑤アルミニウム中に銅や鉄などの不純物が多量に混入した場合にも，発電特性を劣化させることなくアルミニウムが優先的に塩化されることが明らかになった．アルミニウムを主体とするスクラップの場合，含まれる大部分のアルミニウムが純度の高い塩化アルミニウムとして回収されると期待できる．

今後は，発電特性や分離特性に及ぼすアルミニウムに混入する不純物の影響の系統的な調査，大型化に向けた課題の抽出など燃料電池の開発，電解採取プロセスの検討が必要である．さらに，これらを統合した全体システムとしての評価を行う必要がある．また，アルミニウム以外にシリコン，チタンなど塩化物の安定な金属についても可能性があり，今後検討していく必要がある．

５．２　今後の課題

以上，金属製錬に関し，３つの観点から地球環境問題に対し必要と予想される要素技術の検討を行い，その可能性を明らかにしてきた．今後，様々な技術に関し検討していく必要がある．その中でも，スクラップ金属の再生技術と産業エコロジーの概念を導入した産業間のエネルギーや物質の有効利用技術は重要な技術になると考えられる．

産業エコロジーとは，自然界のエコロジーの概念を取り入れ，産業界全体でのエネルギーや物質の流れに着目しそれを有効利用し全体の最適化を進めていくということである．日本の産業界に特定すると，石油ショック以来，企業内や各工場内での省エネが進み，現有のプロセスの効率化は，単体で見ると限界に近いところまで進んでいる．ただし，これは企業内や工場内での部分最適解でしかなく，企業や業種を越えた全体の最適化はまだ残されている．これは，エネルギーに限ったことではなく物質，特に廃棄物についても同様のことがいえる．特に，金属の製錬では多量のエネルギーと原料を使用し，高温の廃熱と多量の廃棄物を発生することから，他産業での排出物の金属製造プロセスでの有効利用や金属製造プロセスでの排出物の他産業での有効利用は非常に意義が大きい．

産業エコロジーによる全体の最適化を進めていくためには，企業間の壁を越えた物質やエネルギーの流れを大きくし有効に利用できる必要があり，社会システムや経済システムの見直しや新たな技術開発を必要とする．これを推進していくためには，法的整備や行政指導による社会や経済システムの変革の推進，企業間での技術開発の協力，大学など中立機関での産業エコロジーに適した社会システムや製造プロセスの提案とそのための研究などが必要である．

地球環境問題は，全世界の人類共通の問題であり，一企業，産業界や国だけでは対処できる問題ではなく，国際的な協調が必要である．特に，先進国といわれる国々では，今まで地球上の資源を利用し経済的な繁栄を続けており，その過程で CO_2，有毒物を含む廃棄物などの発生，資源の採掘での自然破壊など地球環境に悪影響を及ぼした責任は大きい．今後，これらの国々が中心となり，地球環境を悪化させないような全世界的なシステムを作り上げ，そのために必要な経済的な支援や技術的な開発を行っていく必要がある．

謝　辞

本論文をまとめるにあたり，懇切なご指導を賜りました大阪大学工学部材料開発工学科　原茂太教授に心から感謝の意を表します．また，本論文に対して貴重なご助言を頂きました大阪大学工学部材料開発工学科　碓井建夫教授，柴田俊夫教授に謹んで感謝の意を表します．

本研究を新日本製鐵㈱で推進するにあたり，始終励ましとご配慮を頂きました，鉄鋼研究所長　大橋徹郎博士，未来領域研究部長　坂下雅雄博士に深く感謝いたします．また，上司として数々のご指導を頂きました，元先端技術研究所未来領域研究部　柴田清博士，先端技術研究所未来領域研究部　武田紘一博士，沢田郁夫博士，および，プロセス技術研究所製鋼プロセス研究部　辻野良二博士，北村信也博士に深く感謝いたします．

また，本稿の作成にあたり励ましを頂いた新日本製鐵㈱顧問　梶岡博幸博士，　元八幡技術研究部長　溝口庄三博士に厚く御礼申し上げます．

本研究の遂行には，未来領域研究部　榛原照男博士をはじめ，先端技術研究所試験室，八幡技術研究部研究試験掛，八幡製鉄所製鋼部の関係の方々にご協力を頂きました．ここにあわせて厚く御礼申し上げます．

本研究に関連する公表論文

１．投稿論文

１） S. Kitamura, T. Kitamura, K. Shibata, Y. Mizukami, S. Mukawa and J. Nakagawa : “Effect of Stirring energy, Temperature and Flux Composition on Hot Metal Dephosphorization Kinetics”, ISIJ Int., **31**(1991), p.1322

２） S. Kitamura, T. Kitamura, E. Aida, R. Tsujino, T. Kaneko and T.Nuibe : “Development of Analysis and Control Method for Hot Metal Dephosphorization Process by Computer Simulation”, ISIJ Int, **31**(1991), p.1329

３） T. Kitamura, K. Miyamoto, R. Tsujino, S. Mizoguchi and K. Kato : “Mathematical model for nitrogen desorption and decarburization reaction in vacuum degasser”, ISIJ Int., **36**(1996) , p.395

４） T. Kitamura, K. Shibata and K. Takeda : “In-flight reduction of Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 and Al_2O_3 by Ar-H_2 and Ar-CH_4 plasma”, ISIJ Int., **33**(1993), p.1150

５）T. Kitamura, K. Takeda and K. Shibata : “Deviation from local themodynamic equilibrium state in thermal plasma”, Plasma Sources Sci. Technol. 投稿中

６）北村寿宏，柴田清，榛原照男，坂下雅雄：“Al-塩素燃料電池のスリット型塩素電極の特性”， 電気化学および工業物理化学， **63**(1995)，p.412

７）北村寿宏，柴田清，榛原照男，坂下雅雄：“多孔質黒鉛カソードを用いた Al-塩素燃料電池電極の特性”， 電気化学および工業物理化学， **64**(1996)，p.32

２．国際会議　Proceedings

１） I.Sawada, T.Kitamura and T. Ohashi : “The mathematical modeling of the coupled reactions in the pre-treatment of molten iron by powder injection”, Proc. of SCANINJECT IV (1986), p.12:1

２） T. Kitamura, K. Shibata, I. Sawada and S. Kitamura : “Mathematical model for kinetics of hot metal pre-treatment reactions”, Proc. of The Sixth Int. Iron and Steel Con., Vol.**2** (1990), p.50

３） T. Kitamura, K. Shibata, K. Takeda and M. Nakamura : “Temperature Measurements of mixed gas plasma in a hybrid plasma torch by spectroscopic method”, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., **2**(1989), p.257

４）T. Kitamura, K. Shibata and K. Takeda : “In-flight reduction of Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 and Al_2O_3 by Ar-H_2 plasma”, Thermal Plasma Applications in Materials and Metallurgical Processing, TMS (1992), 209.

５）K. Shibata, T. Kitamura and T. Haibara : “Metal/Chlorine fuel cell and scrap recycling system”, Metallurgical Processes for Early Twenty-First Century, TMS (1994) , p.615