

Fig. 4. Influence of desulphurizer on desulphurization.

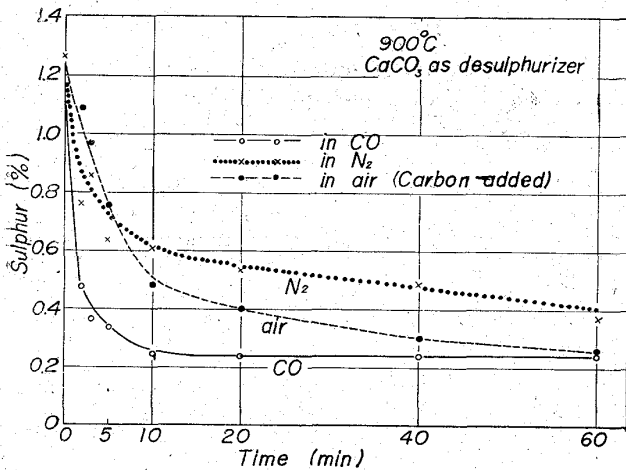


Fig. 5. Influence of atmospheres on desulphurization.

し多く脱硫が進んでいる。他の雰囲気の下や温度を変えた場合でも、ほぼ同様の結果が得られ、CaOの方が幾分劣っているように見える。

Fig. 5 は雰囲気の影響に関する実験の1例である。Fig. 5 は 900°C で、脱硫剤として CaCO₃ を添加した場合を示す。ただし空気中の場合には CaCO₃ のほかに C を添加している。図で見る通り、CO ガスの雰囲気の下が、最も早く、また脱硫度が最も多く進んでいる。10 min 経つと、ほぼ脱硫の反応が平衡に達したかのように見える。N₂ ガスの場合は、Fig. 2 と同じように脱硫剤が存在するため脱硫が起こってはいるものの、60min 経過しても平衡せず、さらに長い時間をかければ、まだまだ脱硫が進むものと考えられる。また、空気中の場合は、初期反応速度は最もおそいが、60min 経過するとほぼ平衡に達し、CO ガスの場合とほとんど同じ値をとっている。これは C を加えてあることに基づくと考えられる。

なお、脱硫処理後の脱硫剤につき X 線回折を行なったが、その中に存在する硫黄は CaS であった。

4. 結 言

白銑の粉末試料を用い、固体鉄の脱硫に関する基礎的

研究を行なった。

N₂, CO 雰囲気いづれの下でも、脱硫剤がなければ、脱硫が起こらないが、脱硫剤が共存すれば、いづれの雰囲気の下でも脱硫が進行する。

CO の場合の方が N₂ の場合より反応速度が著しく早く、また脱硫が最もよく進む。空気中の下で、脱硫剤と木炭粉末を加えたものは、これらの中間である。

温度が高いほど、脱硫率が高い。

(43) 半還元海綿鉄の脱硫試験

九州工業大学 工博 沢村企好・○溝口数一
Desulphurization Test of Partly Reduced Sponge Iron.

Dr. Kiyoshi SAWAMURA and Kazuichi MIZOGUCHI.

1. 緒 言

砂鉄を原料とし、粉炭または粉コークスを加えて回転炉で製造した半還元海綿鉄（以下海綿鉄と記す）には硫黄量の多いものがあり、製鉄、製鋼原料として使用し難いものがある。そこで筆者らは海綿鉄に CaCO₃ または CaO を添加して加熱し、脱硫反応に関する基礎的実験を行ない、脱硫反応におよぼす加熱温度、時間、雰囲気などの影響を調べた。その結果について報告する。

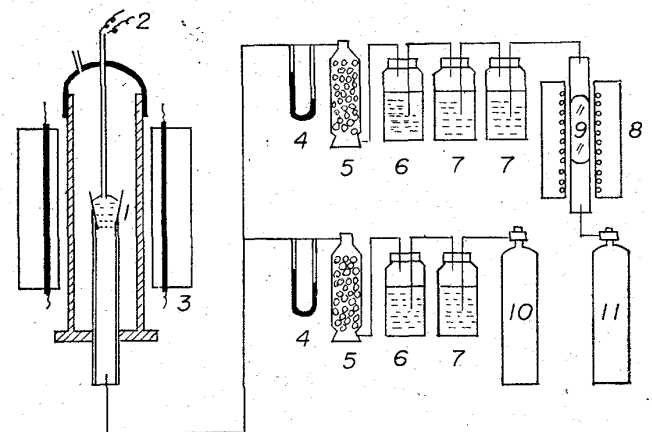
2. 実験装置および方法

2-1 装置

装置の概略を Fig. 1 に示す。加熱炉は堅型のエレマ電気炉で、測温は熱電対の保護管を試料中に約 10mm 差し込んで行なった。

2-2 試料

塊状の海綿鉄を粉砕し、磁選、篩分けして粒度 35~100 mesh のものを実験試料とした。脱硫剤として CaCO₃ と CaO を用いた。CaCO₃ は市販の試薬を、CaO は試薬を 1,000°C で 2 hr 焼いた後 150 mesh 以下に砕いて



- 1 sample
- 2 thermocouple
- 3 reaction furnace
- 4 flow meter
- 5 silica gel
- 6 alkali pyrogallol
- 7 KOH 33% solution
- 8 CO producing furnace
- 9 charcoal
- 10 argon
- 11 CO₂

Fig. 1. Experimental apparatus.

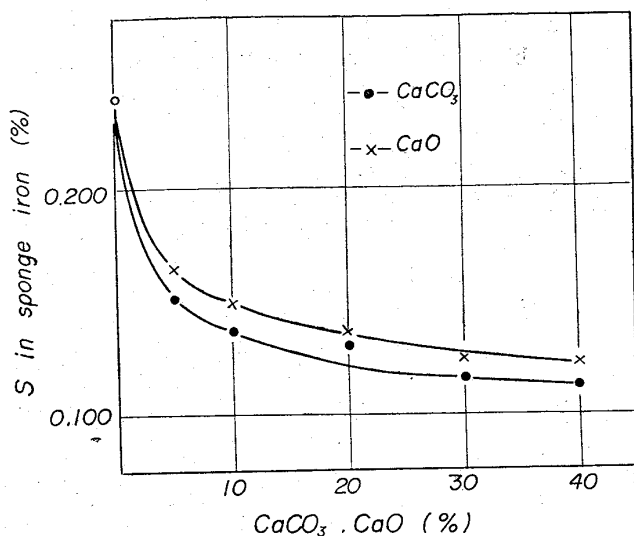


Fig. 2. Relation between amount of disulphurizing agent and sulphur content in sponge iron.

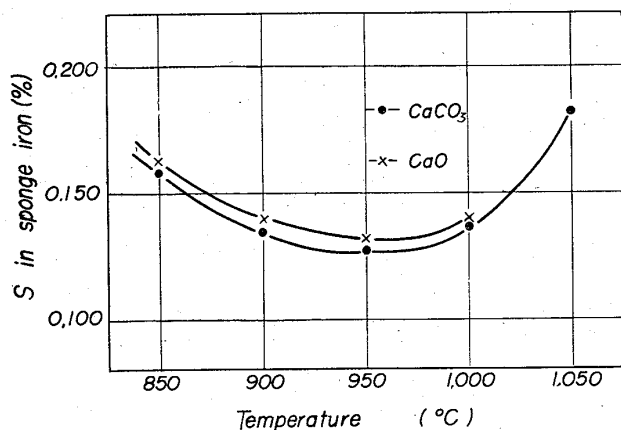


Fig. 3. Relation between heating temperature and sulphur content of sponge iron.

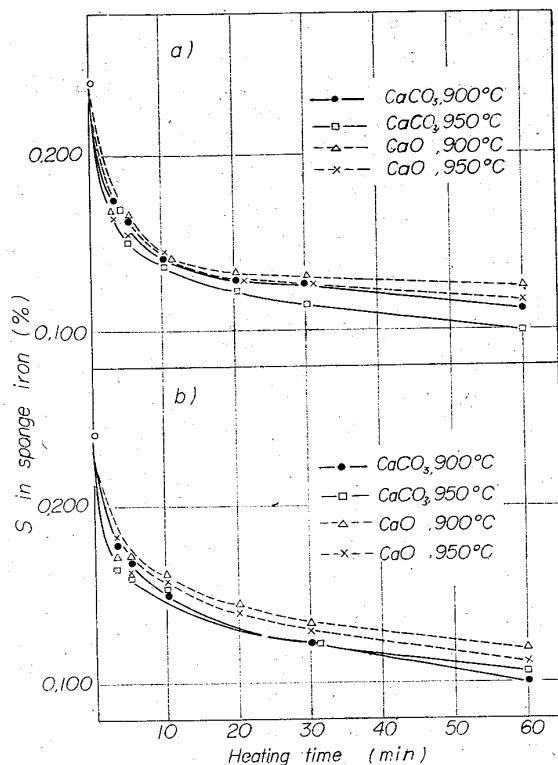
使用した。

2.3 実験方法

1 回の試料として海绵鉄 10g に所定量の脱硫剤を加えた。試料は良く混合した後アルミナ管の上部に摺合せで固定した 2 重底のゲーチルツボに入れ、CO またはアルゴンガスを管の下部より 50 cc/min の割合で送りながら所定温度に保った炉内に装入し、一定時間加熱保持した。試料は実験終了後直ちに炉外に取り出し、デシケーター内で冷却した。冷却後試料を磁石で磁着物(海绵鉄)と非磁着物(脱硫剤)とに分け、それぞれの硫黄含有量を化学分析(燃焼法)によつて求めた。なお脱硫剤中の硫黄の化合物を調べるために X 線回折を行なった。

実験はまず CaCO₃ と CaO の量を変えて脱硫剤添加量の影響を調べる実験と、850°—1,050°C の温度で 30 min 加熱保持して脱硫反応に適した温度を求める実験を行なった。次に前記 2 つの実験結果をもとにして 900°C, 950°C の温度で雰囲気と加熱時間を変化させて脱硫反応におよぼす影響を調べた。

3. 実験結果と考察



a) Reducing atmosphere (CO)
b) Neutral atmosphere (argon)

Fig. 4. Influence of atmosphere and time on desulphurization at 900, 950°C.

3.1 脱硫剤の添加量

CaCO₃, CaO の添加量を変化させて加熱した結果を Fig. 2 に示す。加熱温度は 900°C, 時間は 30min である。脱硫剤の添加量が増すにしたがって脱硫量は多くなっているが、添加量が 30% 以上になると脱硫量の増加はほとんどなく、添加量は 30% でよいことがわかった。また Fig. 2 から脱硫剤としては CaCO₃ のほうが効果が大であることがわかった。CaCO₃ と CaO を同量加えた場合 CaCO₃ は熱分解して約 1/2 量の CaO となるのに脱硫量は多い。このことは焼成した CaO より熱分解によつて生じた分解直後の CaO のほうが脱硫に有効に働くためではないかと考えられる。

3.2 加熱温度

30% の脱硫剤を含む試料を 850°—1,050°C の温度で 30min 加熱保持した結果を Fig. 3 に示す。図からわかるように 950°C までは加熱温度の上昇とともに脱硫量は増加するの、1,000°C 以上では脱硫量は低下している。このように温度が高くなつて脱硫量が減少しているのは、1,000°C 以上で加熱した場合焼結が起ることによるものと考えられる。1,000°C で試料は焼結し始め、1,050°C では焼結が相当に進んでいて磁選で脱硫剤を海绵鉄から分離するためには試料を砕かなければならない。このことから 1,000°C 以上で加熱した場合、反応生成物である CaS を含んだ脱硫剤が海绵鉄の表面に溶着して分離できなくなり、磁着物に含まれる硫黄量が多くなつてくると考えられる。以上のことから加熱温度は 950°C 以下としなくてはならないことがわかる。

3.3 加熱時間と雰囲気

脱硫剤 25% を含む試料を 900, 950°C の温度で雰囲気 を CO, アルゴンとし, 3~60min 加熱保持した結果 を Fig. 4 に示す. 脱硫反応は加熱時間が長くなるのに したがってはじめ急激に進んでいるが, 30min 以上にな

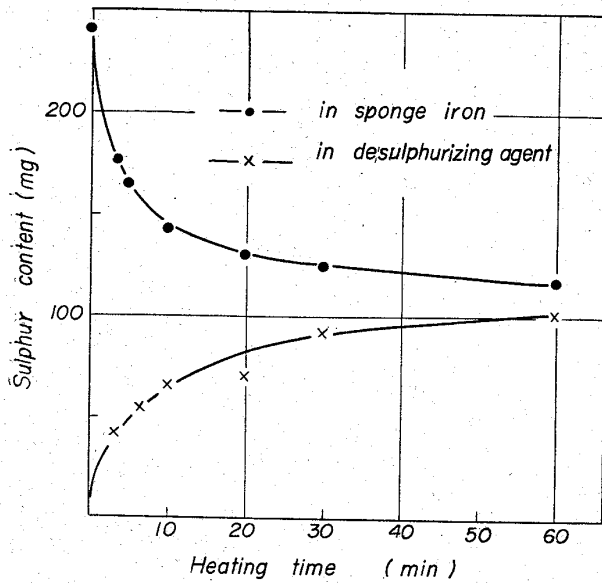


Fig. 5. Relation between sulphur content in sponge iron and desulphurizing agent.

ると反応の進み方はゆるやかになつている. 2 hr 加熱しても 1 hr の場合とほとんど変わらない. 加熱温度 950°C, 雰囲気 CO で加熱時間 1 hr の時, 海綿鉄の硫黄量は 0.096% であり, 2 hr 加熱しても 0.094% である. そして今回の実験では脱硫率は最高 60% であつた. また雰囲気の影響は Fig. 4 で示されるように少なく, 中性 (アルゴン) 雰囲気でも還元性 (CO) 雰囲気でも脱硫反応は進んでいるが, 中性雰囲気では初め反応の進み方がゆるやかであるが, 加熱時間が長くなるにしたがって脱硫量の差はなくなり, 1 hr 加熱すれば脱硫量は同程度になつていることがわかつた. そしていずれの場合でも CaCO_3 の方が脱硫量大である.

海綿鉄および脱硫剤の重量と硫黄含有量とから海綿鉄より除去された硫黄のほとんど全量が脱硫剤中に入つていて, X 線回折の結果から硫黄は CaS の形で含まれていることがわかつた. 1 例を Fig. 5 に示す. Fig. 5 には海綿鉄, 脱硫剤中の硫黄の総量を示した.

4. 結 言

脱硫剤として CaCO_3 , CaO を使用して, アルゴンおよび CO 雰囲気中で海綿鉄の脱硫試験を行なつた. その結果を要約すれば次のようになる.

- 1) 還元剤としては CaCO_3 が有効であり, 添加量は 30% でよい.
- 2) 加熱温度は 950°C が最適である.
- 3) 還元雰囲気であるほうが脱硫反応は進行しやすい.