

## (60) スラック中硫黄の硫酸塩化条件の検討

東京大学工学部

○田中 久雄 佐野 信雄

松下 幸雄

1. 緒言 高炉滓の排出量は出鉄量の増加に伴い、年間約3000万トンにも達し、多方面にわたって利用が計られてきた。しかし高炉滓中には硫黄が硫化物として1%程度含まれているため、下層路盤材として使用した際に黄色水が発生して環境を汚染したり、埋め立てで使用した際には水と反応して腐食性のガス・硫化水素を発生する等の、好ましくない問題が起こっている。この問題を解決するにあたり前報では(森下ら, 鉄と鋼 vol. 61 (1975) No. 12, S 394),  $SO_2$ として脱硫する方法よりは、むしろ $SO_2$ の発生を極力抑制して、無害な硫酸塩とする方法について報告した。本報告では、硫酸塩化機構を解明することを目的とした。

2. 実験方法 高炉滓をモデル化した組成(50 CaO - 40  $SiO_2$  - 9  $Al_2O_3$  - 1 S)の合成滓を各試薬より溶製した。溶解には黒鉛るつぼを用い、溶落後CO雰囲気・1500℃に1時間保ち、硫黄はすべて硫化物とし、さらにこれを空冷してガラス質とした後、粉碎整粒した。粉体のまま硫酸塩化すると焼結も同時に進み後の解析を複雑にするので、試料1gを黒鉛るつぼにとり、Ar又はCO雰囲気で予め焼結体とし、硫酸塩化反応の際には焼結はほとんど進まないようにした。この焼結体を白金網に乗せて熱天秤(カーン社製・モデルR 100)につるし、Ar雰囲気中で昇温した後所定温度・酸素1気圧のもとで硫酸塩化を行ない、その際の試料重量の経時変化を追跡した。実験前の含有硫黄量は同時に焼結したロットで代表させ、実験後個々の試料について、高周波燃焼法により硫黄濃度を分析した。さらに実験中発生する $SO_2$ は1%  $H_2O$ 水で吸収して物質収支を確かめた。

## 3. 実験結果及び考察

a. 本反応の酸素流量依存性は、100~500  $cm^3/min$ の範囲ではほとんど認められなかった。

b. 1250, 1200, 1150, 1100℃・Ar雰囲気中で2時間焼結したものを1100℃で硫酸塩化したところ、24時間後の硫酸塩化率は、1250℃で5%、1100℃で30%であった。これは焼結温度の低下とともに、気孔率・比表面積が大きくなるためである。

c. 焼結温度1100℃で焼結時間を1, 2, 3時間と変えたところ、2時間と3時間とはあまり差がなく、事実上3時間で焼結が完了し、焼結度によるばらつきは除くことができる。

d. 焼結度はさらに含有硫黄量にも依存している。焼結条件・硫酸塩化条件を同一にしても、硫黄濃度が高いものほど試料の重量増加量は少ない。これは硫黄が焼結反応に寄与することを示唆している。

e. 1265℃・Ar雰囲気中で1時間焼結したものを、1165℃と1065℃で硫酸塩化したときに得られたチャートのパターンを図1に示す。1165℃では20分後にピークがありその後減量に向かうが、これは $SO_2$ の発生によるものである。1065℃では15時間後にほぼ一定値に達しているが、この時の硫酸塩化率は85%である。

f. 910~1100℃の範囲で本反応の温度依存性を調べた結果、硫酸塩化のためには高温ほど有利であるが、同時に $SO_2$ の発生量も多くなることがわかった。

4. 結言 硫酸塩化処理の最適温度は1100℃前後であることが再確認された。今回は予め焼結させたので、酸素の粒子内拡散が律速するうえ、反応面積が小さいので、反応が非常に遅い。実作業では、焼結しないように配慮して粉体処理をする必要がある。

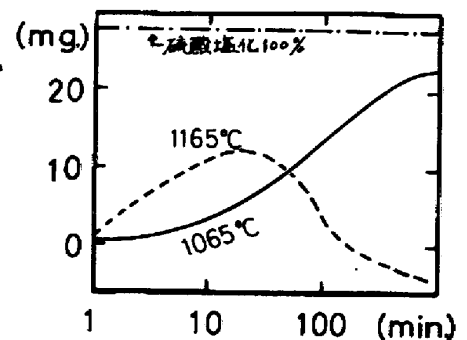


図1 時間と重量増加との関係