

(194) 固体CaO-CaF<sub>2</sub>による溶鉄の脱硫反応に関する研究

工博 木村 弘

大阪府立大学工学部

片瀬嘉郎 安藤 繁

大学院 〇 洲田英嗣

I. 緒言 : 製鋼過程では、脱硫が期待できない為、今日、炉外脱硫処理が広く用いられている。この炉外脱硫剤の一つである固体CaO-CaF<sub>2</sub>脱硫剤は、還元性雰囲気、CaO単味よりも著しく脱硫速度が速く<sup>(1)</sup>工業的脱硫剤として、実際操作で用いられる程になっている。<sup>(2)</sup>そこで、この脱硫剤の脱硫機構を解明することは、重要なことである。

II. 実験方法 : 本実験では、タンマン炉を用い、Ar雰囲気、各実験に内径50mmの黒鉛るつぼと溶鉄(電解鉄+硫化鉄+黒鉛)1.1kgを用いて、固体CaO-CaF<sub>2</sub>脱硫剤による回転円柱法を適用した。脱硫剤は、煅焼した試薬特級のCaOと試薬特級のCaF<sub>2</sub>との混合物をラバープレス法で成形し、1250℃で焼成した(外径20mm、内径5mm、高さ50mm、重さ約50g、密度2.7~3.2g/cm<sup>3</sup>)。実験は、溶鉄中の時間的な脱硫経過を調べる為、各時間毎に、石英管で試料を採取した。各脱硫時間は、100分である。また、実験後の脱硫剤について、硫黄分析、フッ素分析、X線回折なども行なった。

III. 結果と考察 : まず、1350℃、20%CaF<sub>2</sub>で、回転数を800r.p.m.まで変化させて、脱硫実験を行なった所、脱硫速度に顕著な違いを示さなかった。また、初期[%S]の大小によっても、脱硫速度は、ほとんど変化しなかった。次に、図1は、10%CaF<sub>2</sub>、500r.p.m.で、温度の脱硫速度に及ぼす影響を示した。これによると、1300℃以下では、極端に遅く、1350℃以上では、温度の上昇と共に著しく脱硫速度が増していることがわかる。図2と写真1は、それぞれ、1350℃、500r.p.m.で、CaF<sub>2</sub>添加量の脱硫速度に及ぼす影響と実験後の脱硫剤における反応層を示した。これらによると、CaO単味の場合、脱硫速度は非常に遅く、反応層もごく表面だけであるが、CaF<sub>2</sub>を10%添加することにより、脱硫速度は、非常に増大し、反応も内部まで進行している。さらに、CaF<sub>2</sub>の添加量を増し、20%とすると、脱硫速度は、10%CaF<sub>2</sub>の場合とほぼ同一であるが、脱硫剤に同心円状のポラスな部分が生じた。また、脱硫剤のフッ素分析の結果、フッ素は、脱硫に直接寄与してなく、さらに、X線回折により、脱硫剤中での生成物は、CaSであることを確認した。そして、脱硫剤を輪切りにして、同心円状に硫黄の重量分析を行なった所、脱硫剤内部に濃度勾配があった。以上の結果を総括すると、回転数、初期[%S]の変化によって脱硫速度に変化がなく、また、温度の上昇が大幅に脱硫速度に影響を及ぼし、そして、脱硫剤内部に硫黄の濃度勾配を持つということより、界面反応が非常に速いと仮定すると、脱硫の律速段階は、固体側の硫黄の物質移動であるという結論になる。

(1) W.A. Fischer, T. Cohnen: Arch. Eisenhüttenwes. 21(1950) S. 355-366

(2) 東口方也, 本吉 実, 松永 久, 他: 鉄と鋼, 64(1978) A21-24

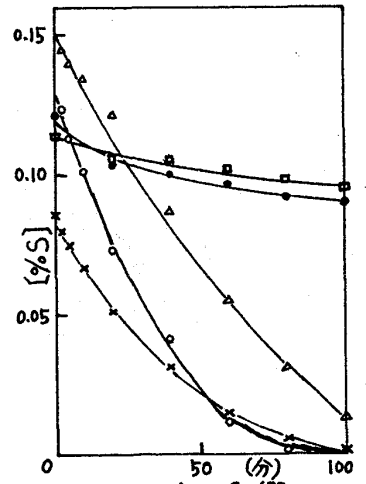


図1. 温度の影響

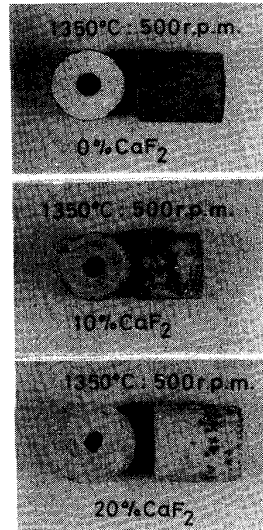


写真1. 脱硫剤

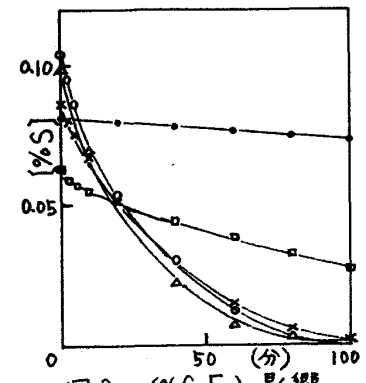


図2. (%CaF<sub>2</sub>)の影響