

(176) 脱硫反応に及ぼす CaCO₃ の効果 (CaCO₃ 系脱硫剤の開発 - II)

川崎製鉄㈱ 技術研究所 ○原 義明 小沢三千晴

千葉製鉄所 森下 仁 反町健一 山田純夫 教土文夫

1. 緒言 前報¹⁾によりCaCO₃系脱硫剤は脱硫効率がCaO系脱硫剤より大きく、脱硫コスト低減に有利なことが判明した。CaCO₃の効果は、主として分解生成ガスによる攪拌力の強化、分解時の粒の微細化にあると考えられるが、今回、実機実験の解析からこの点を明確にし、反応機構を推定した。

2. 実験方法 350 T混鉄車に脱硫剤をインジェクションし、この間に連続サンプリング、P_{O₂}測定Cu添加による均一混合時間の測定を行った。

3. 結果および考察 1) 温度低下: 温度低下はCaO系脱硫剤と同等である。雰囲気ガス分析およびS, Siの挙動から熱収支を計算した結果、CaCO₃の分解生成ガスCO₂によるSiの酸化反応がCaCO₃の分解熱を補っていることが判明した。

1) 脱硫反応: 脱硫に対するCaCO₃の効果を明確にするため、以下の検討を行った。

脱硫反応が液側境膜拡散律速あるいは化学反応律速とすると

(1)式が成立し、固相内拡散律速とすると(2)式が成立²⁾。

$$[\%S] = [\%S]_0 \exp(-\alpha W) \quad (1)$$

$$[\%S]^{1/2} = [\%S]_0^{1/2} - \beta W \quad (2)$$

ここで、 α (kg/ton)⁻¹, β %^{1/2}(kg/ton)⁻¹ は反応速度定数、W(kg/ton)は脱硫剤原単位、 $[\%S]_0$ は処理前[S]濃度である。連続サンプリング結果を(1), (2)式に適用し、 α , β を求めFig. 1,2に示す。 α が一定値を示す[S] < 0.01 %では液側境膜拡散律速、 β が一定値を示す[S] > 0.01 %では固相内拡散律速と推定される。高[S]濃度領域では川合らの結果³⁾と一致する。

固相内拡散律速とすれば、CaCO₃の効果は反応界面積の増加と考えられる。Photo.1に1400℃のルツボ中に投入したCaCO₃の形状変化を示す。CaCO₃は分解により微細化している。また、混鉄車内の均一混合時間は200~300秒で、CaO系脱硫剤との差は見られずCaCO₃による攪拌力の増加はない。したがって、CaCO₃の効果は粒の微細化による反応界面積の増加にあると結論できる。

CaCO₃系脱硫剤インジェクション時の溶鉄中P_{O₂}は10⁻¹⁶atmである。これは、CaO系脱硫剤に比較し1桁大きい、脱硫反応が固相内拡散律速であるため、脱硫効率への影響は見られない。

4. 結言 CaCO₃系脱硫剤に関し、脱硫に及ぼすCaCO₃の効果を明確にし、脱硫反応機構を解明した。

(文献) 1) 森下ら: 本講演大会発表予定

2) 江見ら: 金属学会シンポジウム(1979)

3) 川合ら: 鉄と鋼, 61 (1975), 29

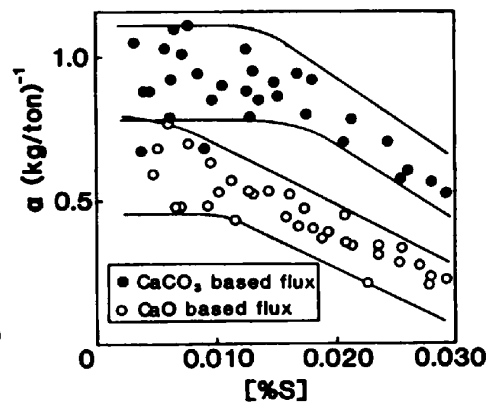


Fig.1 Relation between the rate constant α in eq.(1) and [%S]

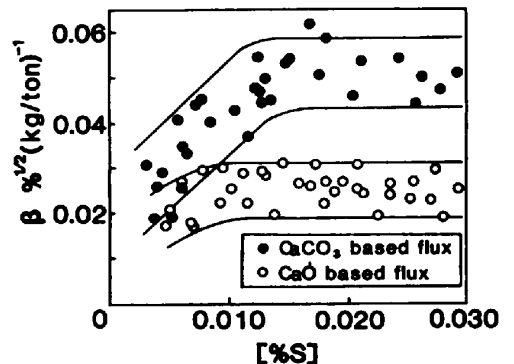


Fig.2 Relation between the rate constant β in eq.(2) and [%S]

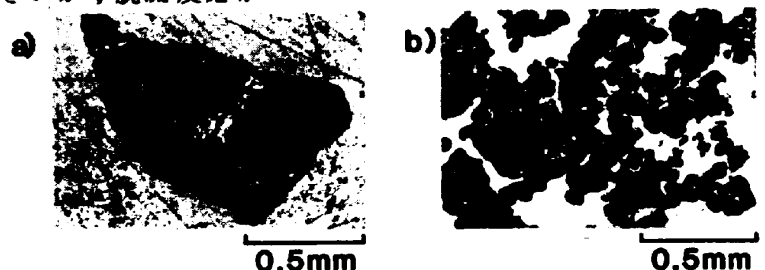


Photo.1 Decomposition of CaCO₃ in the crucible at 1400°C

a) before decomposition b) after decomposition