

© 1989 ISIJ

技術報告

固体生石灰による溶銑脱硫の反応機構に およぼす生石灰内細孔分布の影響

上田 満*・藤田 泰彦*²・中井 一吉*³
歳森 恒孝*⁴・森田善一郎*⁵

Effect of Pore Distribution in Lime on Desulfurization Mechanism of Hot Metal by Solid Lime

Mitsuru UEDA, Yasuhiko FUJITA, Kazuyoshi NAKAI,
Tsunetaka TOSHIMORI and Zen-ichiro MORITA

Synopsis :

It is important to understand the desulfurization mechanism by solid CaO for improving its desulfurizing power of hot metal.

From the standpoint described above, desulfurization experiment of hot metal was carried out by CaO calcined under various conditions. Experimental results were discussed with CaO properties.

Results obtained are as follows.

No correlation between utilization factor (η_s) which has been regarded as a desulfurizing power and CaO properties was found.

On the other hand, a good correlation between desulfurization efficiency ($d\eta_s/dt$) defined by the authors and pore size distribution of CaO used was found, namely higher desulfurization efficiency of early stage in the reaction was given by rather lower porosity CaO having pores with wide diameter, than by higher porosity CaO having a number of pores with small diameter.

Key words : hot metal treatment ; desulfurization ; lime ; calcination ; pore size distribution ; desulfurization efficiency.

1. 緒 言

近年、鋼の高品質化にともない溶銑予備処理、なかでも溶銑脱硫の重要性が増しており、CaO系フラックスが実操業における溶銑脱硫剤として、その主流をなしている。このフラックスの選択に際しては、いわゆる反応促進剤と呼ばれるフラックス添加剤のみが重視されており、主成分であるCaOの性状についてはほとんど考慮されていない。

通常のCaOによる溶銑の脱硫処理では操業条件により多少異なるが、フラックス添加剤の配合割合はほぼ10%程度である。この場合、フラックスの主成分であるCaOはほとんどが固体状態にあるため、脱硫反応は

溶銑-固体CaO間で進行するものと考えられることができる。このため、用いるCaOの性状が、脱硫反応に大きな影響を与える可能性がある。しかしながら、CaO性状と溶銑脱硫との関係について述べられた報告はなく、実操業においても、溶銑脱硫処理に用いるCaOの明確な選定基準が存在しないのが実状である。したがって脱硫用CaO適否判定基準としてCaO性状の何をもつて評価すべきかを明確にする必要があろうかと思われる。

そこで著者らは、CaO系フラックスによる溶銑の脱硫能を向上させるには、CaO単味による脱硫機構の解明が重要である、との観点から焼成条件の異なるCaO単味による溶銑脱硫実験を行い、溶銑の脱硫とこれらCaOの性状との関連について調査、検討した。

昭和60年10月・61年4月本会講演大会にて発表 昭和63年3月14日受付 (Received Mar. 14, 1988)

* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学工学部 (現: 本田技研工業(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now HONDA Motor Co., Ltd.)

*³ 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

*⁴ 新日鉄興業(株)水島事業所 (Mizushima Works, Shinnichiro Kogyo Co., Ltd.)

*⁵ 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

2. 実験方法

前記目的達成のため、本実験では、市販石灰石を用い焼成条件の異なる CaO (生石灰) を作成し、それによる溶銑脱硫実験を行った。

2.1 石灰石の焼成

脱硫実験に用いた CaO は、岡山県井倉産の石灰石を焼成して得た。この石灰石は阿哲台石灰岩[†] で 98.6% 以上の CaCO₃ 純度を持ち、穩微晶質と呼称される鉱物結晶学的特徴を有している¹⁾。焼成は、上記石灰石を回転楕円体 (短径 0.03 m, 長径 0.04 m) 状にグラインダー調粒した後、恒温に保持した横型電気炉内に装入、所定時間加熱焼成した。焼成条件は、1 223, 1 373, 1 523 K で、それぞれの温度で 3 600 s と 7 200 s とした。なお 1 223 K 焼成試料のみは、1 800 s と 18 000 s 焼成をも加えた。これら CaO 試料は、焼成後ただちに溶銑脱硫実験、CaO 性状試験に供したが、やむなく保存する必要が生じた時はすべて真空デシケーター内に保存した。

2.2 CaO の性状試験

上記焼成条件によつて得た CaO は、化学的試験と物理的試験によりその性状を調査した。化学的性質は JIS R-9011 (1981) の石灰分析法により CaO 含有率、強熱減量、CO₂ 含有率を求め、日本石灰協会基準法²⁾ とされている粗粒滴定法 (0.05 kg 法) により水和反応性 (活性度) を求めた。物理的性質としては、かさ密度、見掛け気孔率、細孔径分布および細孔体積を測定した。これらの測定方法は、かさ密度はケロシン浸透アルキメデス法を用い JIS R-2205 (1974) により計算した。また、細孔径分布、細孔体積は水銀圧入法により測定した。なお、見掛け気孔率はケロシン浸透アルキメデス法と水銀圧入法の結果を平均することにより求めた。

2.3 溶銑脱硫実験

前記条件により焼成された CaO を用いて溶銑脱硫実験を行った。実験装置の概略を Fig. 1 に示す。溶銑試料は C-4.58, Si-0.38, Mn-0.32, P-0.129, S-0.011% の組成の実炉銑鉄 1 kg に試薬硫化鉄を添加し、硫黄初濃度が約 0.55% となるよう溶製したものをを用いた。なお焼成した塊状の CaO は、数個同時にアルミナ製乳鉢で粉碎し、あとふるい分け法により - 32 + 60 メッシュに調整したものを実験に供した。

実験操作は、前記銑鉄試料を 0.057 φ × 0.045 φ × 0.2 m の黒鉛るつばに装入後、アルミナ製保護るつばとともに炉内均熱部に設置し、Ar 気流下で溶解、1 673 K

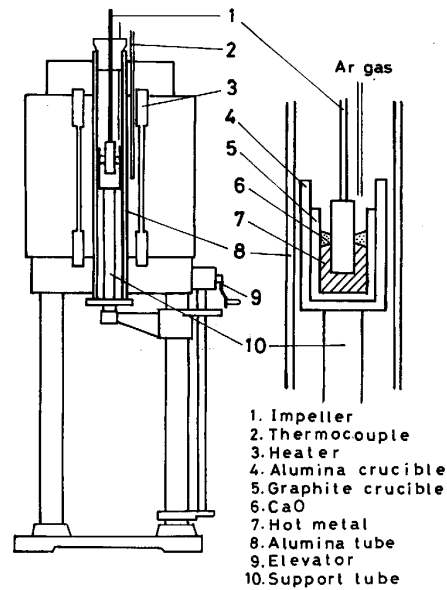


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

に昇温した。恒温保持後、アルミナ製インペラー (0.026 × 0.057 × 0.003 m) を用い、1 s⁻¹ の回転で浴内を定常攪拌しつつ、上記 CaO を 0.025 kg 添加した。测温、温度制御は、るつば側部に設置した Pt・20 Rh-Pt・40 Rh 熱電対で行った。なお脱硫時間は 5 400 s とした。

溶銑試料は硫黄濃度の時間変化を求めめるため、CaO 添加後石英管を用い、所定時間に同じ部位から吸引採取した。これら試料は JIS 硫黄燃焼分析法により硫黄濃度を決定した。

3. 実験結果

種々の焼成条件によつて得た CaO の水和反応試験結果を Fig. 2 に示す。すなわち、この水和反応試験は、前記 CaO を - 4 + 16 メッシュに調粒した後、0.004 m³ の純水に投入し、HCl にて中和させ、60 s ごとの消費した HCl 量を記録するもので、600 s に消費した HCl 量をもつて活性度と呼称している²⁾。この活性度の値を焼成率、強熱減量、CO₂ 含有率、かさ密度、見掛け気孔率と細孔体積の測定結果とともに Table 1 に示した。焼成率の表示は WATKINSON らのように、石灰石との強熱減量比で示す³⁾、あるいは未分解物の濃度百分率で示す⁴⁾ などの方法もあるが、本実験では使用した石灰石が一種であることから、より簡便な CaCO₃ からの変換率で示す方法を採用した。

石灰石は分解温度に達すると、多数の細孔を持った CaO となるが、焼成時間の増加にしたがい細孔が合体・

[†] 二疊紀~石炭紀時代の岩石で、厚い石灰岩層中に他の岩石の薄層をはさむ。秋吉相と山口相の中間で、むしろ前者に近い層相を持つ岩石地域名。

Table 1. Properties of CaO calcined under various conditions.

Code	Calcined conditions	Properties						
		Calcination modulus (%)	Ignition loss (%)	CO ₂ (%)	Bulk density $\times 10^{-3}$ (kg/m ³)	Apparent porosity (%)	Pore volume $\times 10^3$ (m ³ /kg)	Slaking reactivity $\times 10^6$ 600 s value (m ³)
A	1 223 K 1 800 s	68.5	31.4	28.28	2.16	30.1	0.157	116
B	3 600 s	73.2	26.6	21.30	1.58	42.8	0.265	195
C	7 200 s	95.3	4.9	1.13	1.61	43.6	0.237	418
D	18 000 s	96.4	3.7	1.23	1.69	44.2	0.234	427
E	1 373 K 3 600 s	96.1	3.9	0.88	1.94	21.0	0.081	423
F	7 200 s	96.6	3.9	0.75	1.93	23.6	0.099	420
G	1 523 K 3 600 s	93.9	6.1	3.03	2.08	27.7	0.128	424
H	7 200 s	96.8	3.7	0.75	2.12	20.5	0.074	392

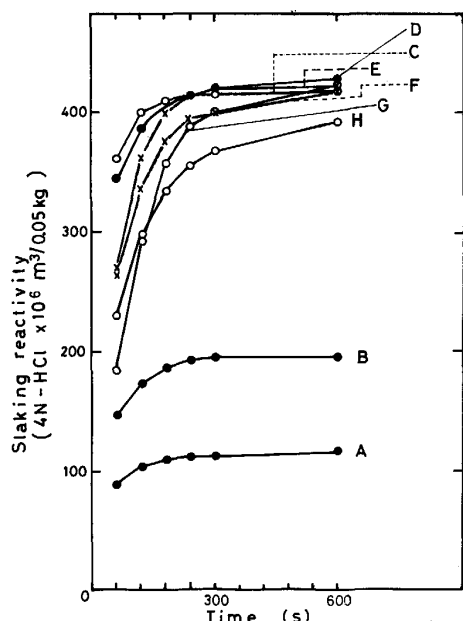


Fig. 2. Results of slaking reactivity test for CaO samples.

成長し、しだいに細孔径が大きくなり気孔率も低下することが知られている^{5)~7)}。Table 1より1223 K, 1800 sと3600 s焼成のCaO (A, B)は内部に未焼成部を一部含んでいるが、その他のものは、ほぼ焼成が完了しており、上記焼成過程を経ていることがわかる。

これらCaOを用い溶銑脱硫実験を行った結果をFig. 3に示す。すなわち同図では用いたCaOの種類によって溶銑の脱硫挙動が変化しており、CaO性状が脱硫に影響を与えることを推測させるが、従来主張されてきたような水和反応性の大きいCaOが高脱硫を示すとは必ずしもいえないようである。

4. 考 察

4.1 CaOの諸性状と焼成条件との関係

石灰石は分解に際して、全重量の40%以上にもものぼるCO₂ガスを放出するので、分解直後のCaOは、結

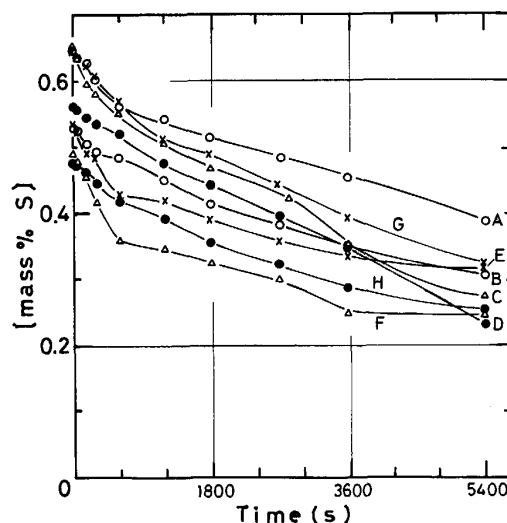
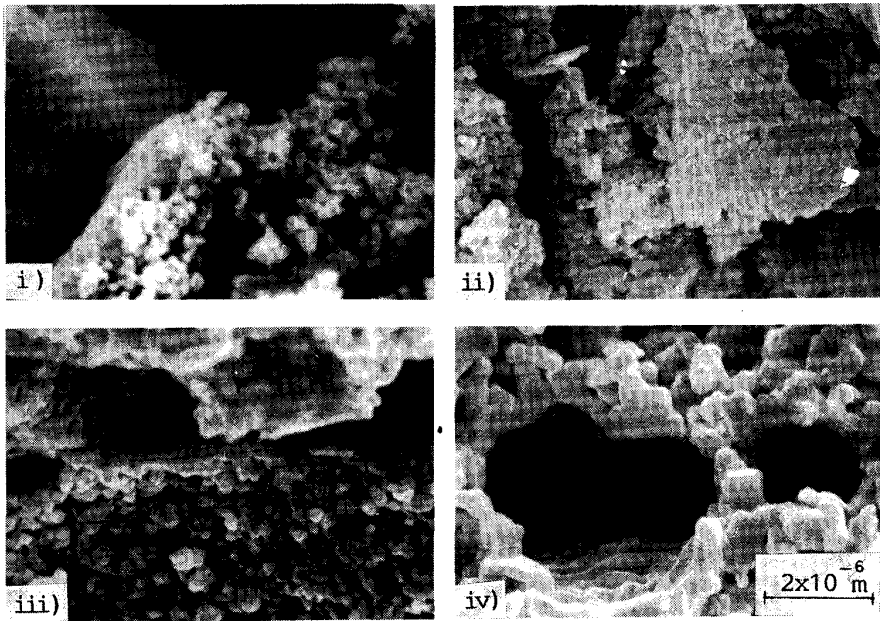


Fig. 3. Progress of desulfurization of hot metal at 1673 K.

晶が細かく、かさ密度が小さく、比表面積、気孔率が大い(ただし、細孔径は小さい)などの性質を有している。しかし、このまま焼成温度、時間を増加させるとCaOの細かい結晶が融合し、全体の容積が収縮する⁴⁾。一般にこの石灰石の分解直後の細かい結晶で気孔率の大きいCaOを軟焼CaO、結晶が融合状態で気孔率の小さいものを硬焼CaOといい、製鋼用には、軟焼CaOが適しているとされてきた⁹⁾が本実験結果においては、前述のように溶銑脱硫に軟焼CaOが適しているとはいえないようである。

そこで本実験条件下で得たCaO試料の細孔、結晶の状態を見るため、試料断面のSEM観察を行った。結果の一例をPhoto. 1に示す。Photo. 1より本実験で用いたCaOの焼成過程と細孔との関係を定性的に評価することができる。すなわち、試料Aにおいては、未分解CaCO₃の一部に初期CaO結晶が生成しているが、焼成時間の経過により、未分解CaCO₃が少なくなるとともに初期CaO結晶が成長し、小さい細孔が多数存在す



i) 1223 K, 1 800 s (Sample A)
 ii) 1223 K, 7 200 s (Sample C)
 iii) 1373 K, 3 600 s (Sample E)
 iv) 1523 K, 3 600 s (Sample G)

Photo 1. Scanning electron micrograph of cross section of CaO calcined in air at various temperatures and times.

るようになる(試料 C)。一方、焼成温度を高くすると結晶の融合・合体による大きな細孔が顕著に現れる(試料 E)。さらに試料 G においては、SEM 観察条件下で細孔が明確に判別されるまでに焼成が進んでおり、いわゆる硬焼 CaO となっている。BERUTO らによると CaCO₃ 分解初期において形成される CaO の細孔径は 10⁻⁸ m 程度であり、それが焼結されることにより 10⁻⁶ m 程度の細孔に成長すると報告されている⁶⁾⁹⁾。Photo. 1 をみると、本実験条件下で焼成した CaO は塊状焼成の影響を受けているものの、基本的には BERUTO らの指摘した分解過程を経ていることがわかる。

すなわち、本実験条件下で焼成した CaO の性状は、低温焼成(A ~ D)の場合、焼成時間の長い CaO が高い気孔率(細孔体積)と水和反応性を示し、高温になれば(E ~ H)短時間でも焼成される。また高温焼成の場合は CaO 結晶の融合などにより、気孔率、細孔体積が減少していることを定性的に評価することができる。

4.2 溶銑脱硫効率の評価

CaO 系フラックスによる溶銑脱硫において、その脱硫の程度を評価するのに脱硫率と(1)式で示される CaO 利用率¹²⁾が用いられている

$$\eta = \frac{(S_0 - S_t) W_m}{W_C} \times \frac{56}{32} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、S₀: 硫黄初濃度、S_t: 反応終了後の硫黄濃度、W_m: 溶銑重量、W_C: CaO 重量。ところで脱硫反応に際して、溶銑から CaO 中への硫黄の移行量は、溶銑中の硫黄初濃度に依存するため、本実験のように硫黄初濃

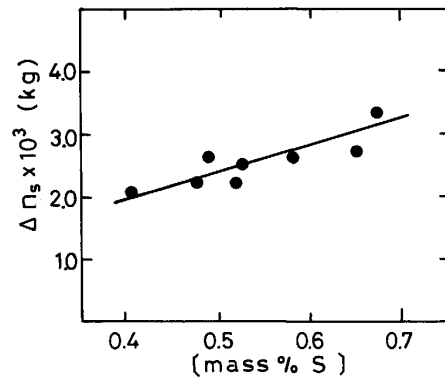


Fig. 4. Relation between desulfurization amount (Δn_s) and initial sulfur content of hot metal.

度が異なる場合、脱硫率、利用率とも、単純には比較できない。溶銑中の硫黄初濃度を 0.4 ~ 0.7% と変化させ、市販製鋼用 CaO を用いた予備実験を行つたところ、Fig. 4 のような結果が得られ、脱硫量 Δn_s (kg) は以下の回帰式で整理できた

$$\Delta n_s (\text{kg}) \times 10^3 = 4.15 S_0 + 0.313 \dots\dots\dots(2)$$

本実験試料の硫黄初濃度の場合、(2)式右辺第 2 項は比較的小さいので、溶銑よりの移行量は、便宜的に硫黄初濃度に比例関係にあるものと考え補正項を 1/S₀ と定め、(1)式を補正し、有効利用率(η_s)を定義した。

$$\eta_s = \frac{(S_0 - S_t) W_m}{W_C} \times \frac{56}{32} \times \frac{1}{S_0} \dots\dots\dots(3)$$

そこで、この有効利用率と CaO の各性状(焼成率、強熱減量、水和反応性、かさ密度、見掛け気孔率、細孔体積など)とを比較したが、いずれも明確な相関は見出

¹²⁾ (1)式で表記される η は他の報告で反応効率とも呼称されている。

されなかつた。一例として、強熱減量、細孔体積と有効利用率との関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から明らかなように細孔体積が大きい CaO を用いた場合の有効利用率がわずかに大きいようであるが、有意差を考慮すると、有効利用率と細孔体積の間には明確な相関があるとは断言できない。

ところで Fig. 3 からわかるとおり、用いる CaO により、脱硫挙動にそれぞれ差があるようであり、それに CaO の性状が影響を与えている可能性がある。そこで脱硫挙動の時間変化を明確にするため、さらに有効利用率の時間微分を求め、脱硫効率と定義した。すなわち、脱硫効率 ($d\eta_s/dt$) は、単位時間に CaO が溶銑より取り除いた硫黄量 (モル分率) に対応している。

Fig. 6 に本実験結果より求めた脱硫効率の時間変化を示す。Fig. 6 で明らかなように溶銑の脱硫挙動が用いる CaO により異なっていることがわかる。

そこで、この脱硫効率と CaO の各性状との関係について検討した。

4.3 脱硫効率 ($d\eta_s/dt$) と CaO 性状との関係

脱硫効率と CaO の各性状との関係について調査したところ、焼成率、強熱減量、水和反応性などについては、明確な相関がなかつた。しかし、反応初期における脱硫効率 (600 s) と細孔体積に着目すると、細孔体積の大きな CaO (B, C, D) の脱硫効率が低く、高い脱硫効率を示した CaO (たとえば E, F) の細孔体積は小さい、という傾向を示した。このことは、脱硫反応の初期における脱硫効率と CaO 細孔との間になんらかの相関があることを示唆している。そこで、本実験に用いた CaO の細孔径分布を水銀圧入法により測定した。CaO の単

位重量当たりの細孔体積測定結果を、細孔径をパラメーターとして Fig. 7 に示した。Fig. 7 より明らかなように、細孔体積の大きな CaO (B, C, D) は大きな細孔を有しておらず、むしろこのような CaO は、小さな径の細孔を多く有していることがわかる。逆に細孔体積の小さな CaO は径の太い細孔を比較的多く分布させている (E, F, G)。

さて Fig. 6 より脱硫効率は、おおむね三つの型に類別でき、それぞれが共通した細孔径分布 (Fig. 7) を有

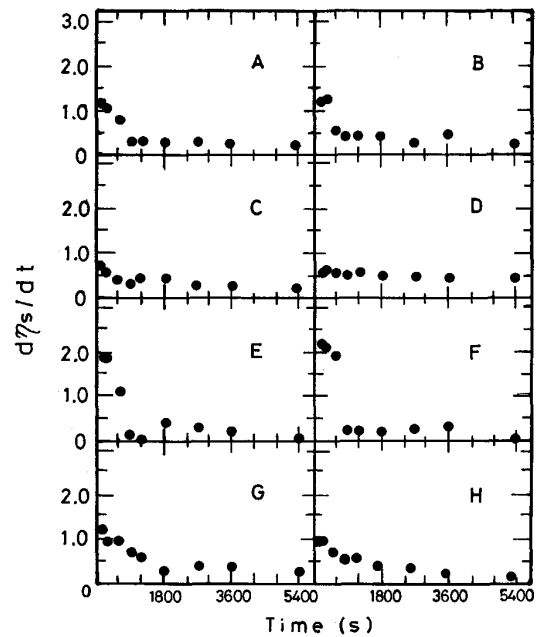


Fig. 6. Desulfurization efficiency ($d\eta_s/dt$) for used CaO calcined under various conditions.

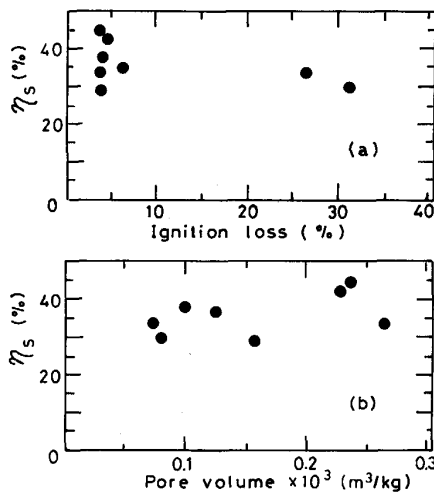


Fig. 5. Comparison of the η_s with ignition loss of CaO (a), and pore volume of CaO (b).

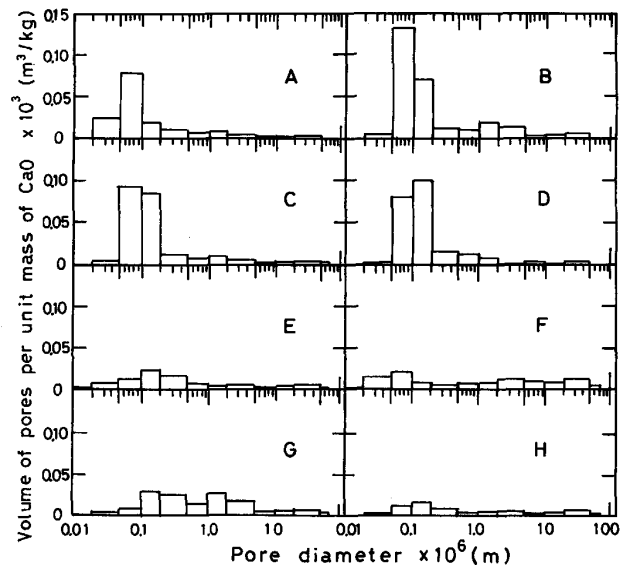


Fig. 7. Pore size distribution for CaO samples determined by mercury-penetration porosimetry.

している。すなわち

1)型：反応時間を通して効率がほぼ一定の値を示すもの (C, D) … [小さい細孔を多く有している, 気孔率の大きい CaO]

2)型：反応初期に高い効率を示し, その後急激に効率が低下するもの (E, F) … [小さい細孔から大きい細孔まで, ほぼ平均して分布している気孔率の低い CaO]

3)型：反応時間とともに効率が徐々に低下するもの (G, H) … [本実験条件下で焼成が最も進んだ CaO]
 なお, 試料 A, B については, それぞれ A が 3)型に, B が 2)型に対応しているようであるが, これらについては後述する。

そこで, CaO による溶銑脱硫の進行状況を脱硫効率 (Fig. 6) とその時用いた CaO の細孔径分布 (Fig. 7) との関連において検討した。

まず, 反応初期において与えられる脱硫効率は, 溶銑と CaO との接触面積の大きさによつて決定されることが考えられる。一方, 多数の細孔を有する CaO の比表面積は, 細孔径の分布によつて支配される。すなわち, 同一細孔体積であれば細孔径が小さいほど, その数が多くなり表面積が大きくなる。したがつて, これら細孔内に溶銑が侵入できるなら, 必然的に接触面積が大きくなり脱硫効率も大きな値を示すはずである。

ところで 0.1×10^{-6} m 付近の比較的小さい細孔を数多く分布させている CaO (C, D) は, 前述の考えにたてば, 大きい細孔内表面積を有しており脱硫効率も大きくなるはずである。しかし, この CaO を用いて反応を行かせた時の脱硫効率は, 反応初期から比較的低い値を示しており, 実験時間内において, ほとんど変化しない (Fig. 6)。この事実は, CaO と溶銑との接触面積が小さいことを示唆しており, 細孔内には溶銑が侵入していないものと想像される。すなわち, CaO-溶銑間の反応面積は, CaO 粒の外表面でのみ与えられると考えることができる。

次に, 2)型の効率を示した CaO (E, F) について考察する。Table 1 によると, この CaO は見掛け気孔率, 細孔体積の低い CaO であり, その細孔径分布は, Fig. 7 に示されるように 0.1×10^{-6} m 以下の小さい細孔から 10×10^{-6} m 程度の大きい細孔まで, ほぼ全体に分布している。特に F においては, それがより顕著にあらわれている。そしてその脱硫効率は, 反応初期に大きな値を示し, その後急激に減少し一定値になる。前述の考えにたてば, この初期の高い効率は, これら CaO の比較的大い細孔内に溶銑が侵入したことによる接触面積の増大によつて与えられたものと想像される。

さらに, 3)型の効率を示した CaO (G, H) は, 本実験条件下において最も焼成温度の高い CaO である。これらの CaO による脱硫効率は, 初期において 1)型 (C, D) より高い値を示していることから, CaO の比較的大い細孔内に溶銑が侵入したものと考えることができる。

ところで Fig. 6 を見ると, これら CaO (G, H) は 2)型の効率を示した CaO (E, F) に比し, 初期の脱硫効率が低いことがわかる。このような結果を与えた原因として以下の考察を試みた。

Photo. 1 を見ると試料 G は, 試料 E より焼成がより進んだ状態にあることがわかる。このことから, 2)型の効率を示した CaO (E, F) は, 溶銑と接することによる細孔の成長・合体が進行し, 細孔が溶銑の侵入し得る大きさに成長した結果, 界面積が増加したものと考えられる。

一方, 3)型の効率を示した CaO (G, H) においては, 溶銑と接することによる焼成の進行は少なく (溶銑温度における細孔の成長・合体が生じない) 脱硫反応は全体として固相内拡散に支配されるため, 脱硫効率が徐々に低下したものと考えれば, 2)型と 3)型の脱硫効率の差を説明することができる。

また付記すれば, 1)型の効率を示した CaO (C, D) は, Photo. 1 から想像されるように, 結晶の融合が十分でないため, 溶銑と接することによる細孔の成長よりも実験条件下での粒の崩壊が生じた可能性がある。

なお, 試料 A, B については前章で述べたように, その内部に未焼成部を含んでいる (Table 1, Fig. 2)。このような CaO を用いた溶銑脱硫についての報告はないが, 原ら¹⁰⁾は CaCO₃ 添加フラックスによる溶銑脱硫実験結果より, CaCO₃ が溶銑温度に急速に上昇することにより微細な CaO が生成し, それが脱硫反応に寄与すると報告している。本実験における試料 A, B の場合も, 試料未焼成部が溶銑と接触することにより CaO に焼成され, 脱硫反応に寄与した結果, Fig. 6 (A, B) のような効率を示したものと考えられる。したがつて, 未焼成部を多く残している CaO (A) の 600 s 時の脱硫効率が初期値と同程度を示し, この時期における CaO への焼成が生じていることを推測させるのに比し, 同時期の試料 B は, CaO 粒の外表面で脱硫反応が進行する 1)型と同程度の効率を示し, 新たな CaO への焼成がないものと考えることができる。

以上のように, CaO による溶銑脱硫の進行状況を, 著者らの定義した脱硫効率と細孔径分布との関連により考察した結果, 溶銑-CaO 間の反応界面は, CaO 粒の

外表面に加え CaO の比較的太い細孔に溶銑が侵入することによって与えられると考えることができる。

転炉、電気炉においては、CaO の滓化速度がその操業性（反応速度）に大きな影響を与えるため、CaO の製鋼スラグへの溶解についての基礎的、実験的研究が比較的多く行われている^{7)11)~14)}。これらの研究の結果、製鋼スラグへの CaO 溶解機構についてはかなり明確にされ、高い水和反応性の CaO（軟焼）が滓化性も良好との見解が明らかにされつつある¹¹⁾¹³⁾。

しかし溶銑脱硫用 CaO は、水和反応性より細孔径分布がさらに重要であり、操業条件との関連において、最適な細孔径分布を有する CaO を選択すればよい。

たとえば、トランジトリーが主たる反応域となる操業（インジェクション法など）では、常に新しい CaO が供給されるため、太い細孔を多く有する初期の脱硫効率の大きい CaO を用いればよいことになる。

一方、スターラーなどによる脱硫処理においては、インジェクション法などの場合と CaO は異なり、与えられた処理時間内で脱硫効率が急激に低下するような CaO は望ましくなく、むしろ処理時間内において溶銑-CaO 界面の更新がなされるような、粒の崩壊が生じる CaO が望ましいと思われる。

4.4 溶銑脱硫時における CaO の細孔利用に関する検討

著者らは前節において、CaO による溶銑脱硫では、CaO 粒の外表面だけでなく、細孔内表面の一部も反応界面として利用されることを実験結果より示した。加藤らは、結晶粒界の結合のゆるみに関係する太い細孔を有する CaO が高い初期水和反応性を示し、良好な脱硫能に関連することとを示唆している¹⁵⁾。このことは、本実験結果における脱硫に影響される CaO の性状として、溶銑の侵入し得る細孔を有することが有利であるとの見解と一致している。したがって、この溶銑の侵入し得る細孔径がどの程度であるかが問題となる。

そこで次に脱硫反応初期において本実験条件下で利用され得る CaO 細孔径を推定することにした。

固体 CaO による脱硫量 Δn_S は硫黄濃度、温度、時間一定の条件下で、溶銑-CaO の界面積に依存することが知られている¹⁶⁾。したがって本実験の場合、硫黄初濃度補正を行い、時間一定の条件で評価した Δn_S と溶銑が侵入した細孔の内表面積を考慮した界面積との間に一定の相関関係が認められることになる。

この場合の界面積は、CaO 粒の外表面積 S_{pa} に、溶銑が侵入した細孔のすべての内表面積 $\sum S_{po}$ が加算された値となる。

$$S = S_{pa} + \sum S_{po} \dots\dots\dots (4)$$

ところで、ある径 d の細孔の内表面積は、細孔が円柱状であると仮定すると

$$S_{po} = \pi d \cdot l \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる。ここに l は、細孔の奥行きを当該全細孔について加えたもので細孔長と呼び、Fig. 7 の細孔体積 V の分布結果より求めることができる。

$$l = \frac{4V}{\pi d^2} \dots\dots\dots (6)$$

したがって、径 d より大きい細孔の累加内表面積は

$$\sum_i S_{po} = \sum \frac{4V_i}{d_i} \dots\dots\dots (7)$$

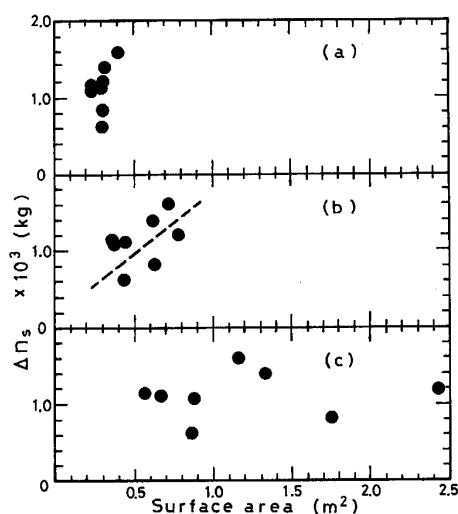
となる。そこで d に本実験 CaO 試料の細孔径の太い方から逐次代入し、それぞれの累加内表面積を計算、さらに CaO 粒が球形で均一分散であるとして、Table 1 のかさ密度より求めた S_{pa} を用い (4) 式で S を計算し、 Δn_S との関係を探ることにした。結果の一例を Fig. 8 に示す。なお Δn_S は、反応が固相内拡散律速により支配されていると思われる時間が、本実験の場合、Fig. 6 よりおおよそ 900 ~ 1200 s と見積もられるため、900 s の値とした。

Fig. 8 より、 2×10^{-6} m 以上の細孔を考慮した表面積と Δn_S との関係 (b) においては、表面積の増加にしたがい Δn_S も増加しているが、その他の条件 (a, c) では両者の相関はそれほどよくないことがわかる。

すなわち、Fig. 8 (a) では、試料間の表面積の差が相対的に少ないにもかかわらず Δn_S の試料間格差が大きい、との結果を示しており、表面積の見積り不足 (5×10^{-6} m 以下の細孔内表面積も考慮する必要性) を暗示していることになる。また、細孔径を 1×10^{-6} m 以上とした場合 (Fig. 8 (c)) の Δn_S は、試料の大きい表面積とその増加にみあつた状態で大きくなつておらず、 1×10^{-6} m の細孔の内表面を界面（溶銑が細孔に侵入）としたことは見積り過多であつた、といえる。

一方、 2×10^{-6} m 以上の細孔の場合 (Fig. 8 (b)) は、細孔の分布量に対応した Δn_S の変化があり、これら細孔に溶銑が侵入、反応界面となつた結果であると考えられる。

以上の結果は、細孔内表面積や CaO 粒外表面積の評価誤差を考慮する必要があるが、前節 (4.3) の定性的議論の結果と考えあわせ、固体 CaO による溶銑脱硫において CaO 粒の外表面のみならず細孔内表面の一部も反応界面として寄与するとの立場にたてば、その細孔を 2×10^{-6} m 以上の径である、と説明することができる。



Desulfurization time : 900 s
 Assumed pore diameter for surface area calculation
 (a) 5×10^{-6} m over (b) 2×10^{-6} m over (c) 1×10^{-6} m over

Fig. 8. Relation between desulfurization amount (Δn_s) and pore surface area of CaO particles.

5. 結 論

溶銑脱硫用 CaO の選定基準を明確にさせることを目的とし、焼成条件の異なる CaO による溶銑脱硫実験を行った結果、以下のことがわかった。

(1) 従来、実操業において脱硫能の指標として一部で用いられてきた、CaO の水和反応性 (活性度)、強熱減量などの化学的性質と CaO の有効利用率との間には、明確な相関が得られなかった。

(2) 脱硫能の評価法として、従来用いられてきた CaO の有効利用率は、脱硫反応の進行状況を把握するに不十分である。一方、著者らの定義した脱硫効率、上記状況を適確に表現することがわかった。

(3) 脱硫効率と CaO の化学的性質との間にも明確な相関は得られなかった。

(4) CaO の物理的性質として、しばしば用いられる見掛け気孔率、かさ密度と有効利用率、脱硫効率との間には、明確な相関が得られなかった。

(5) CaO の細孔径分布と脱硫効率とを考慮することにより、CaO 細孔内への溶銑の侵入状況が、ある程度把握でき、反応界面積の評価が可能となった。

(6) 以上の結果より、実操業の操業条件にあわせて、CaO の細孔径分布を最適分布に調整することにより、効率の良い脱硫が行われる可能性のあることがわかった。すなわち、インジェクション法などの操業においては、気孔率が低くとも、比較的太い細孔を有する CaO を用いるほうが有利であると思われる。

(7) 前記 (5) の結果より、本実験条件下において、溶銑が侵入し得る CaO 細孔は、ほぼ 2×10^{-6} m 以上であることが推測できた。

文 献

- 1) 日本の窯業原料 (工業技術連絡会議編) (1979), p. 623 [正鶴堂]
- 2) 石灰製造技術ハンドブック (改訂版) (日本石灰協会編) (1979), p. 386 [ツカサ製版]
- 3) A. P. WATKINSON and K. BRIMACOMBE: *Metall. Trans. B*, **13** (1982), p. 369
- 4) 石膏石灰ハンドブック (石膏石灰学会編) (1980), p. 134 [技報堂出版]
- 5) D. R. GLOSSON: *J. Appl. Chem.*, **8** (1958), p. 793
- 6) D. BERUTO, L. BARCO, A. W. SEARCY and G. SPINOLO: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1980), p. 439
- 7) N. I. YAROSHENKO, V. I. BAPTIZMANSKII, E. V. TRETIVAKOV and V. K. DIBKOVSKII: *Izv. VUZ. Chern. Metall.* (1975) **5**, p. 50
- 8) 田中駿一: 鉄鋼製造法 (製銑・製鋼) (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 530
- 9) たとえば, J. EWING, D. BERUTO and A. W. SEARCY: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979), p. 580
- 10) 原 義明, 小沢三千晴, 垣生泰弘, 山田純夫, 数土文夫: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 32
- 11) C. A. NATALIE and J. W. EVANS: *Ironmaking Steelmaking*, **6** (1979), p. 101
- 12) たとえば, 松島雅章, 矢動丸成行, 森 克巳, 川合保治: *鉄と鋼*, **62** (1976), p. 182
- 13) たとえば, R. O. RUSSELL: *J. Met.*, **19** (1967) **8**, p. 104
- 14) たとえば, T. ONOE, T. ISHII, K. UEMURA and K. NARITA: *The 4th Japan-USSR Joint Symp. on Phys. Chem. of Metal Proc.* (1973), p. 100 [The Iron and Steel Institute of Japan]
- 15) 加藤和彦, 平田正博, 河原正泰, 満尾利晴: *鉄と鋼*, **72** (1986), S 950
- 16) たとえば, 川合保治, 森 克巳, 三宮好史: *鉄と鋼*, **61** (1975), p. 29