

東京大学 工学部 ○森下仁 佐野信雄  
松下幸雄

1. 緒言 高炉スラグ中には硫黄が硫化物の形で1%前後入っている。高炉スラグを処理、処分する際に水分と触れると、スラグ中の硫化物は水に溶解し腐食性の硫化水素を発生する。一方 $\text{SO}_2$ として脱硫することは排煙脱硫装置が必要となる。そこで硫黄を系外に出さずに、無害の $\text{SO}_4^{2-}$ の形に変えようというのが本研究の目的である。

2. 実験方法  $50\text{CaO}-40\text{SiO}_2-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{S}$ (各wt%)の合成スラグ及び実際の高炉スラグを100メッシュ以下に粉砕した試料約3.5gをタンマン管(12mm中)に入れ、それを反応管(35mm中)内に装着し、アルゴン気流中で加熱する。所定温度1000, 1100, 1200°Cに達した後、酸素ガス(流量500cc/min)に切り換え実験を開始した。実験中排ガス中に含まれる $\text{SO}_2$ は1%  $\text{H}_2\text{O}$ 水で吸収し、 $\text{NaOH}$ 溶液で滴定定量を行なった。実験後試料中の $\text{S}^0$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ を分析し、硫黄の時間による形態変化を調べた。

(分析法) ①全硫黄: 粉末試料を塩素酸カリウムと共に混酸( $4\text{HCl}-1\text{HNO}_3$ )で分解し、溶液に $\text{BaCl}_2$ 溶液を加え $\text{BaSO}_4$ として、その重量を秤量する。

② $\text{SO}_4^{2-}$ : 粉末試料を亜鉛片と共に塩酸で分解し、溶液に $\text{BaCl}_2$ 溶液を加え $\text{BaSO}_4$ とし重量を秤量する。

③ $\text{S}^0$ : 粉末試料を亜鉛片と共に塩酸で分解し、発生した硫化水素を酢酸カドミ-酢酸亜鉛溶液で吸収し、 $\text{I}_2$ 溶液を加え亜硫酸ナトリウム溶液で逆滴定する。

3. 結果及び考察 合成スラグ中の硫化物は酸素雰囲気中でほとんど $\text{SO}_2$ として外部に逃げることなく硫酸塩化するが図1に示すようにある時点を超えると硫酸塩として存在する硫黄の割合が再び小さくなっていくことがわかった。平衡論的には試料中の硫黄は最終的に安定な $\text{SO}_2$ として除去されるはずであるが、硫酸塩が分解する中途段階で図2のように $\text{S}^0$ でも $\text{SO}_4^{2-}$ でもない硫黄成分が増加しており、 $\text{SO}_4^{2-}$ が $\text{SO}_2$ として除去される直前のスラグ中硫黄の形ではないかと想像される。一方再生処理をしない通常の高炉スラグでも合成スラグと同様の挙動を示したが、アルゴン中での加熱中に約50%の硫黄が $\text{SO}_2$ として除かれた。これは前述の考察から、スラグ中に $\text{SO}_4^{2-}$ が検出されなかったのも、それが凝固するまでの間に相当量の硫黄が $\text{SO}_3$ の形まで酸化していることを示している。

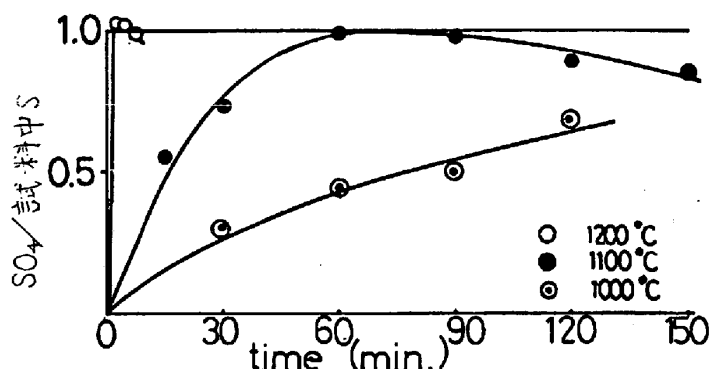


図1 硫酸塩化の割合

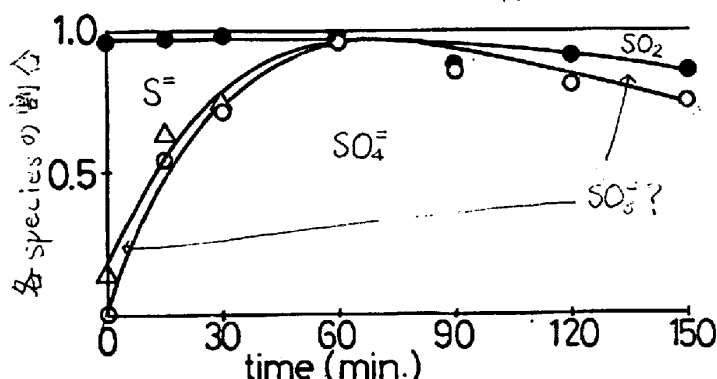


図2 硫黄の形態変化

4. 結論 高炉スラグ中の硫黄を $\text{SO}_2$ の発生を抑制しながら $\text{S}^0$ から $\text{SO}_4^{2-}$ に転化する条件として酸素中で1100°C~1200°Cに加熱すれば良いことがわかった。

6. 文献 池上, 守田 金属誌(B) 14(7), 1950