

論 文

UDC 669.18.046.58 : 541.123.81

部分炭酸化による生石灰の吸湿抑制について*

木村 重廣**・古屋 光雄***・片山 裕之**

梶岡 博幸****・田中 新*****

Prevention of Hydration of Lime by Partial Carbonation

Shigehiro KIMURA, Mitsuo FURUYA, Hiroyuki KATAYAMA,
Hiroyuki KAJIOKA, and Arata TANAKA

Synopsis:

As a means of preventing hydration of lime, a partial carbonation method is tried and the condition for the carbonation and properties of carbonated lime are investigated.

(1) The course of carbonation is expressed by $\Delta W_{\text{CO}_2} = kt^n$ (ΔW_{CO_2} : weight increase by carbonation, t : time, k, n : constants depending on temperature, $\text{CO}_2\%$ in atmosphere and so on). Beyond a value of W_{CO_2} , which depends on temperature, the rate of weight increase becomes small abruptly. In order to prevent the hydration effectively, lime at the end of CO_2 -treatment must reach this state.

(2) The degree of hydration of lime treated in an adequate condition (ΔW_{CO_2} : 5—7%) is 1/10 to 1/20 of that of ordinary lime.

(3) Hydrogen content in molten steel does not increase during fluxing of CO_2 -treated lime. In an arc furnace, however, in which hydrogen is apt to be absorbed from atmosphere, it is desirable to control the arc atmosphere as well as to use CO_2 -treated lime.

1. 緒 言

製鋼用造滓剤としては、一般に石灰石 (CaCO_3) を焼成して得られる生石灰 (CaO) が用いられている。生石灰は石灰石に比べると、溶鋼へ添加した時の吸熱が小さく、また、 CO_2 ガス発生によるトラブルも少ないという特徴があるが、水分を吸収しやすいので、運搬や貯蔵中に風化したり、溶鋼の水素含有量を高めるなどの欠点がある^{1)~10)}。石灰の焼成度を高めることにより吸湿はやや抑制できるがその効果は小さく、一方、滓化性を悪化するなどの欠点を伴う¹¹⁾。通常生石灰の吸湿抑制のために焼成から使用までの時間を短くする、輸送あるいは貯蔵時は密閉容器の中に入れる、必要に応じて使用直前に強制的加熱して乾燥するなどの対策がとられているが、特に高温多湿期には生石灰の吸湿に起因するトラブル¹²⁾ (鋼材の水素性欠陥の多発など) が毎年のように繰返されている。

製鋼での水素対策としては一般に真空脱ガスが用いられているが、脱ガスを実施するには溶鋼温度を高くするなどの対策が必要であり、製鋼コストが高くなる。もし低水分石灰を用いることにより造滓時の水素ピックアップを防止できれば、脱ガスの省略あるいは簡略化が期待できる。

生石灰の吸湿を抑制する方法として、焼成直後の生石灰を炭酸ガスで処理して CaO の表面に CaCO_3 の被膜を作らせることを考えた¹³⁾。これまで造滓用生石灰の炭酸化処理についての報告は見られないので、極力低い炭酸化率で効率的に吸湿抑制できるような処理条件の検討および処理した石灰 (以下 CO_2 処理石灰という) の使用試験を目的として以下の研究を行なった。

2. 実 験 方 法

Fig. 1 に基礎実験に用いた熱天秤装置を示す。約 20 mm ϕ の生石灰 1 個 (重量約 5 g) を均熱部に装入し

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表。昭和 52 年 5 月 30 日受付 (Received May 30, 1977)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Metallurgy Laboratories, Nippon Steel Corp. 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)本社技術開発部 (Process Technology R & D, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Metallurgy Laboratories, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

て N_2 雰囲気中で一旦 $900^\circ C$ まで加熱して水分を除去した後、所定の反応温度 ($300\sim 700^\circ C$) にし、 CO_2 含有ガス (CO_2+N_2) を供給しながら、重量変化を自動記録させる。温度は石灰粒近傍の雰囲気温度を 0-13 PR 熱電対で測定し、一定温度となるように自動制御した。各ヒートの反応途中の温度バラツキは $\pm 3^\circ C$ 以内である。 (CO_2+N_2) 混合ガス中の CO_2 の割合は 15~100% の範囲に変化させ、全ガス流量は 100, 200 cc/min の 2 段階に変えた。 CO_2 および N_2 は純度がそれぞれ $N_2 > 99.9\%$, $CO_2 > 98\%$ のボンベガスを混合器および吸湿剤を通して炉に供給した。

生石灰処理量をふやした炭酸化処理試験は固定式反応炉 (金網上の石灰層に下方から CO_2 を供給する) および回転式反応炉 (Fig. 2) を用いて行なつた。生石灰はロータリーキルン焼成後冷却途中のもの ($800^\circ C$ 以上) を取り出し、これを反応炉に移し、所定の温度まで冷却した後、純 CO_2 を供給した。処理条件を Table 1 に示す。温度は石灰層中に熱電対を挿入して測定した。外熱は行なつておらず、温度パターンは CO_2 供給開始温度と供給速度によりコントロールした。一部の試験では、

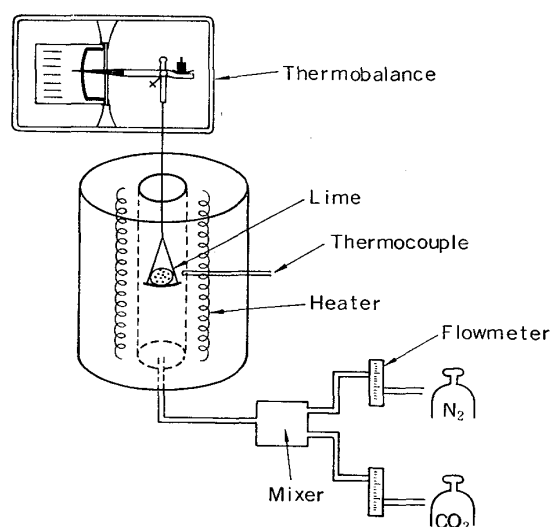


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus with thermobalance.

CO_2-N_2 混合ガスを用い、 CO_2 濃度を変化させた。

炭酸化の程度はマクロ的には、処理前、後の装入石灰の全量を秤量してその重量差から求め、次式によつて表わす。

$$\text{炭酸化度: } \Delta W_{CO_2} = \frac{\text{処理前後の重量差}}{\text{処理前重量}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

(なお、 CaO が全部 $CaCO_3$ に変化した時の ΔW_{CO_2} は約 79% である) また、個々の石灰粒や、石灰粒の各部位における炭酸化の程度は、炭素量を化学分析してその値から逆算して求めた。

処理後の石灰の吸湿性は、試料を大気中に放置して所定の時間々隔で秤量し、その重量増加から (2) 式により求めた。なお、吸湿量は雰囲気の水蒸気分圧にほぼ比例することがあらかじめ確認されていたので、(2) 式により $P_{H_2O} = 30 \text{ mmHg}$ (8 月の水蒸気分圧) での値に換算した。

$$\text{吸湿度: } \Delta W_{H_2O} = \frac{\text{放置による重量増加量}}{\text{放置前の重量}} \times \frac{30}{\text{放置時の平均 } P_{H_2O}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

吸湿性は主として、16 h 放置時の吸湿度で比較した。

3. 試験結果

3.1 熱天秤による基礎実験結果

各温度における生石灰粒と純 CO_2 ガスとの反応過程

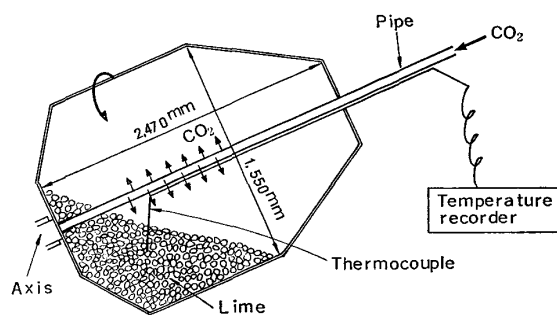


Fig. 2. Schematic drawing of rotary vessel (500 kg-CaO/ch).

Table 1. Experimental condition in fixed and rotary vessel.

	Lime (kg/ch)	Temp. at the start of CO_2 supply ($^\circ C$)	Rate of CO_2 supply (Nm ³ /h)	Time (min)	r.p.m.
Fixed vessel	15	200~700	5~15	5~20	
	130	300~700	20~80	30~90	
Rotary vessel	70	400~550	8~15	15~30	0.6
	500	200~800	20~80	30~180	0.5, 1.0

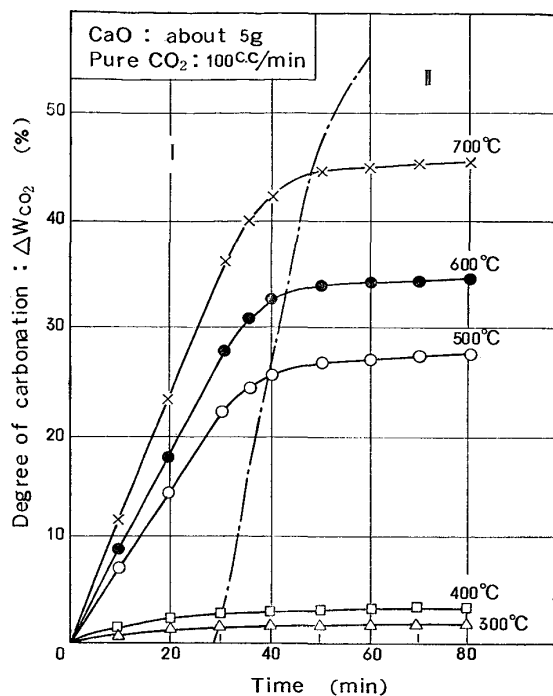


Fig. 3. Behaviour of carbonation of lime in thermobalance.

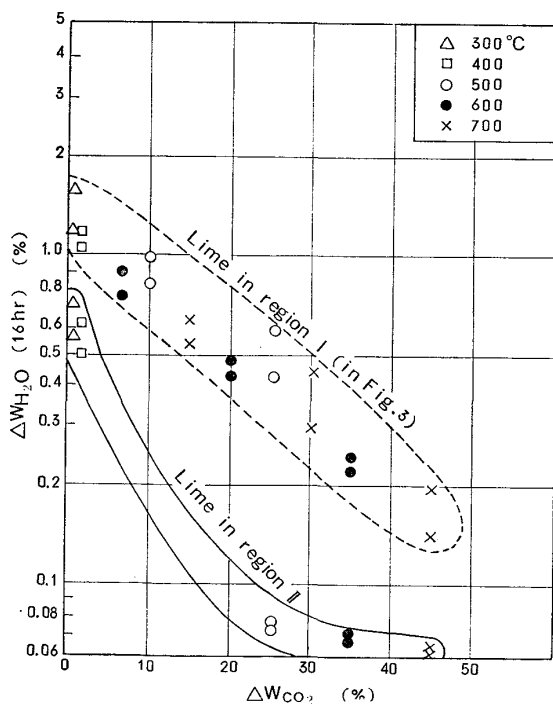


Fig. 4. Relationship between degree of carbonation and hydration of lime CO_2 -treated in thermobalance.

を Fig. 3 に示す。500°C 以上の場合、最初急激に重量増加がおこり、温度によつてきまるある ΔW_{CO_2} に達した後は、重量増加速度は急に小さくなる。前者を領域Ⅰ後者を領域Ⅱとして、各領域の試料の吸湿性を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。いずれの場合にも ΔW_{CO_2} が大にな

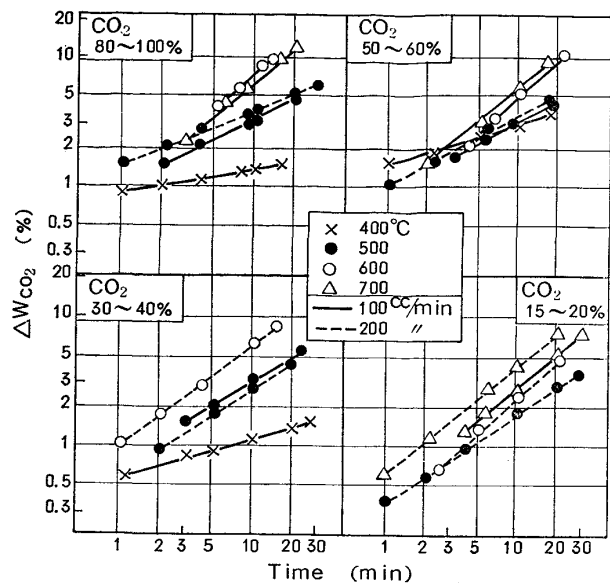


Fig. 5. Behaviour of carbonation of lime in experiment with thermobalance.

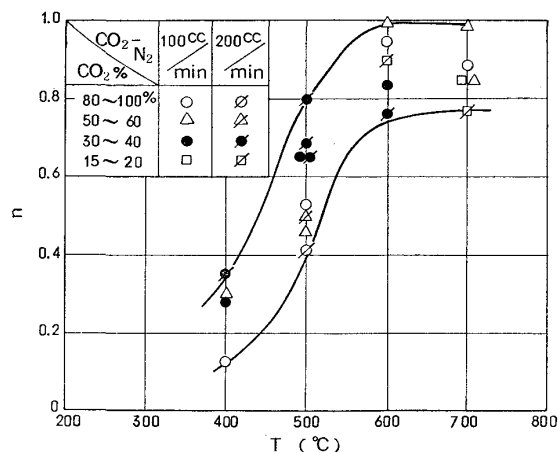


Fig. 6. Influence of temperature on constant: n in eq. (3).

る程吸湿性は低下する傾向にあるが、領域Ⅰのものは領域Ⅱのものに比べて吸湿抑制効果が小さくバラツキも大である。安定して吸湿を抑制するためには、反応を領域Ⅱまで進めておくことが望ましいが、500°C 以上の等温反応では ΔW_{CO_2} が 25% 以上になる。この場合、 CaCO_3 に変化した量が多すぎて実用的* と言いがたい。一方 400°C 以下の等温処理では、 ΔW_{CO_2} を 2% 以上とすることがむつかしく、領域Ⅱに達していても吸湿を十分に抑制できない。したがって、高温で処理して炭酸化をある程度進行させ、その後低温で仕上げ処理する方式が望ましいことが伺える。

$\Delta W_{\text{CO}_2} < 10\%$ の範囲について、温度、 CO_2 濃度、ガス流量などを変えて、炭酸化過程を熱天秤で調査した。

* ΔW_{CO_2} が 10% を越えると、電気炉や取鍋に石灰を添加する場合には、炎の発生が問題になる。

その結果を Fig. 5 に示す. 400°C 以上ではいずれの場合にも

$$\Delta W_{\text{CO}_2} = kt^n \quad \dots\dots\dots (3)$$

(ただし, t : 時間, k, n : 条件によつてきまる定数) によつて表わされる.

定数 n におよぼす温度, CO_2 濃度の影響を Fig. 6 に示す. n は主として温度によつてきまり, 600°C 以上では CO_2 濃度に関係なく $0.75 \sim 1.0$, 400°C 以下では, 0.4 以下となる. 500°C では $\text{CO}_2\%$ により異なり, $\text{CO}_2\%$ が高い時の方が小さくなっている. 一方, k は $\text{CO}_2\%$ が高いほど大になるが, $\text{CO}_2 50\%$ 以上では変化割合が小さい (Fig. 7). なお, ガス流量の影響は明瞭ではないが, 本実験条件では CO_2 の利用効率が $5 \sim 20\%$ と低く, ガス供給過剰の状況にあつたためと考えられる.

3.2 固定層および回転炉での試験結果

これらの試験では外部から加熱を行なっていないの

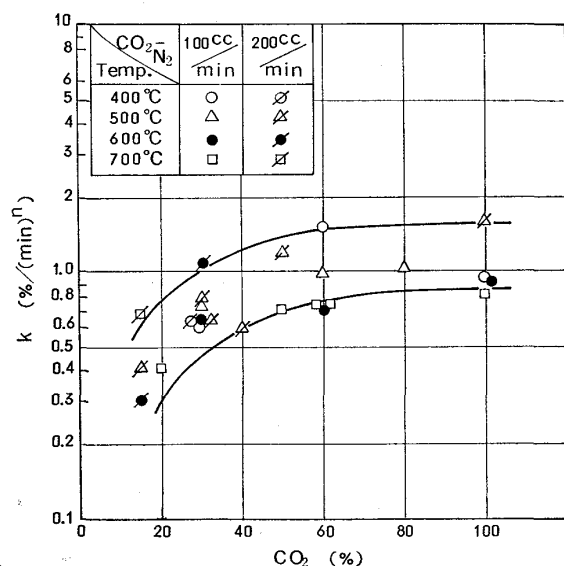


Fig. 7. Influence of $\text{CO}_2\%$ in $\text{CO}_2\text{-N}_2$ gas on constant: k in eq. (3).

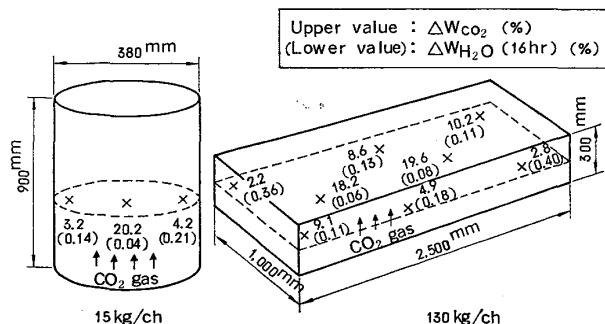


Fig. 8. Variation of degree of carbonation and hydration of lime CO_2 -treated in fixed vessel.

で, 炭酸化反応の進行と温度変化が相互に作用をおよぼし合いながら推移する. この点が前述の熱天秤実験の場合と異なる.

Fig. 8 は高温石灰層を固定しておいて, 下方から CO_2 を供給した場合の石灰層各部の ΔW_{CO_2} と吸湿性を示す. 中央部は周辺部に比べて ΔW_{CO_2} が著しく高いが, これは CO_2 が流れやすいので炭酸化反応により発熱し, その結果さらに反応しやすくなったためである. このように発熱を伴う反応を固定層で行なわせることは, 場所によるガス供給量の差が反応量には著しく拡大されてあらわれるので, 不適当である.

石灰層を動かせながら反応させる方法の一つとして回転炉を用いた場合, $0.5 \sim 1$ 回/min 程度の回転で温度は十分均一化し, 各石灰粒の ΔW_{CO_2} のバラツキも Fig. 9 に示すように, 相対的には $\pm 30\%$ 以内になる. 個々の石灰での ΔW_{CO_2} のバラツキには原料である生石灰の性状も関連しているので, 粒による反応条件の差はほとんどなかったと考えられる.

回転炉において純 CO_2 ガスを供給した場合, CO_2 供給量が多すぎると石灰層の温度は上昇し反応は“暴走”することになる. そこで, CO_2 供給量をコントロールして Fig. 10 に示すような等温反応を行なわせた. なお, 雰囲気中の $\text{CO}_2\%$ は最初約 60% であるが, 時間経過とともに徐々に高くなっている. この場合, ある時間経過後, 温度は徐々に低下しはじめるが, これは炭酸化反応速度が小さくなってきたことに対応する. ある温度まで CO_2 供給を続けたのち, 石灰を反応炉から取り出す. なお, CO_2 供給開始温度を適当に選定することに

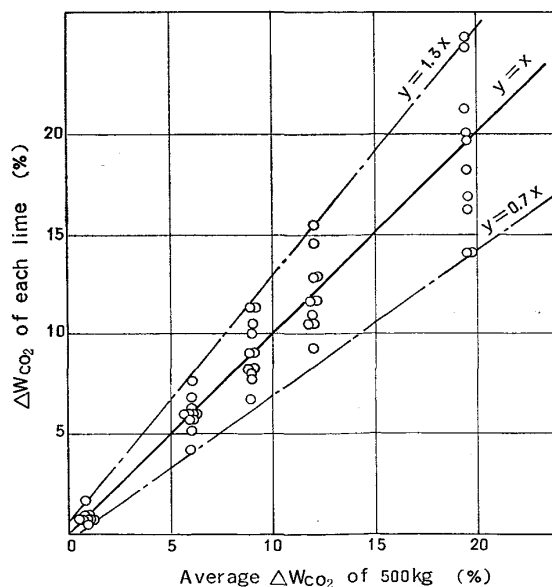


Fig. 9. Variation of degree of carbonation of each lime CO_2 -treated in rotary vessel.

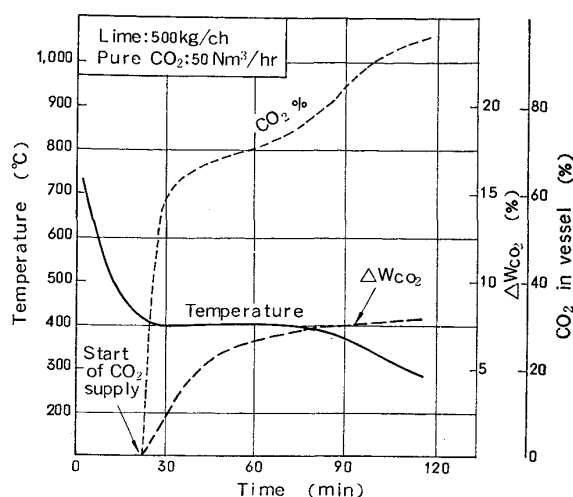


Fig. 10. Pattern of CO₂ treatment in rotary vessel (500 Kg/ch).

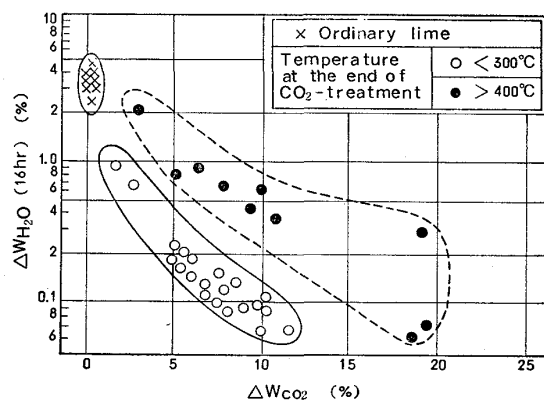


Fig. 11. Relationship between degree of carbonation and hydration of lime CO₂-treated in rotary vessel (500 kg/ch).

より、最終的に得られる ΔW_{CO_2} を任意に変えることができる。このような条件で処理された石灰の ΔW_{CO_2} と吸湿性との関係はかなりバラツキているが、これを CO₂ 処理終了時の温度で層別すると、二つのグループにはつきりと分けられる (Fig. 11)。400°C 以上で処理を終了したものが、同一の ΔW_{CO_2} でも吸湿温度が大でバラツキも大きい。

安定して吸湿抑制効果の大きい石灰を得るための処理終了上限温度を求めるために、処理途中で試料採取してその吸湿性を調べた。これによると、ロット平均の ΔW_{CO_2} が 6.8% の場合 (Fig. 12) 石灰層温度が 370~330°C の範囲で石灰の吸湿性が、急に変化していることがわかる。なお、330°C 以下ではいくら処理を続けても吸湿性はほとんど変化しない。同様の方法でロット平均 ΔW_{CO_2} を変化させて、吸湿性が急激に変化する温度を求めた (Fig. 13)。70 kg/チャージの場合には、同図中に実線で示した熱天秤実験における温度と領域Ⅱでの ΔW_{CO_2}

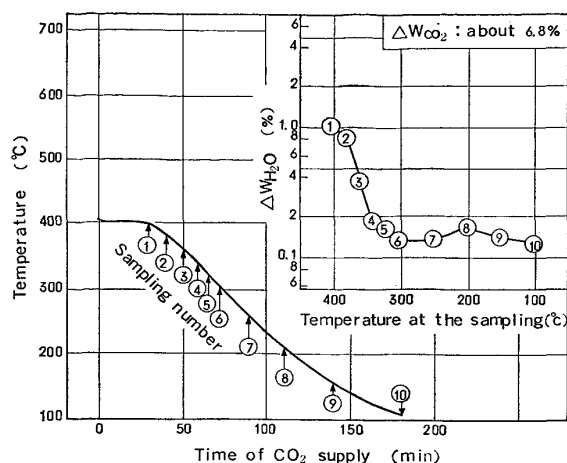


Fig. 12. Time of sampling and degree of hydration.

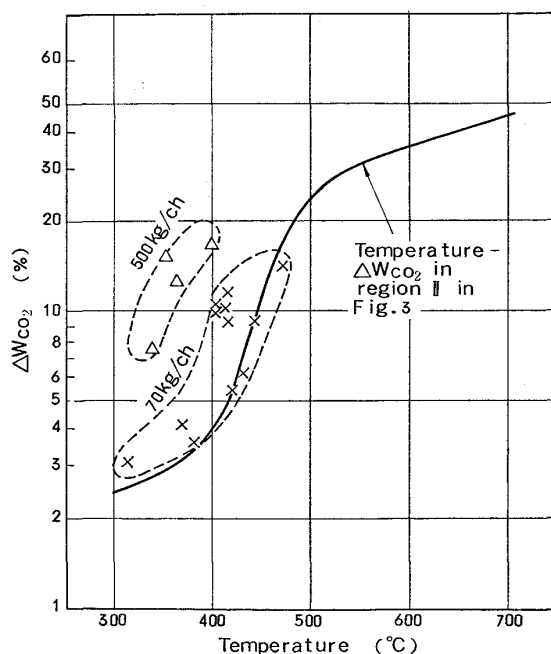


Fig. 13. Relationship between ΔW_{CO_2} and necessary upper temperature at the end of CO₂-treatment for stable prevention of hydration.

の関係 (Fig. 3 に基づく) とほぼ一致している。500 kg/チャージの場合にも同様の傾向が認められるが、温度は約 50°C ずれている。これは処理規模により、測温値と石灰粒の内部温度の関係が異なることに起因するものであろう。安定して吸湿抑制効果の大きな石灰を製造するために、ある温度まで CO₂ 処理を継続しなければならないということは、個々の石灰粒については反応を Fig. 3 の領域Ⅱに到達させることを意味しているといえる。

所定の温度以下まで CO₂ 処理を継続した石灰については ΔW_{CO_2} が 5~7% で、吸湿性は普通石灰の 1/10~

1/20 に低下している。しかし、Fig. 10 の温度パターンでは炭酸化処理に要する時間が長いという欠点がある。処理時間短縮の可能性をさぐるために、処理途中の石灰試料を採取して、炭酸化反応の進行過程を調べた (Fig. 14)。これによると反応が表層部から徐々に進行し、30 までは中間部 (表層から約 5 mm) はほとんど反応していない。これは、表層部の方が CO_2 との反応によって発熱するので、ますます反応がおこりやすくなり、供給される CO_2 の大半がこの部分で消費されてしまうためである。表層部の反応を抑制して早期に石灰粒内部への CO_2 供給を行なわせるには、表層部を積極的に冷却することが考えられる。そのために供給ガスに N_2 を混合して $\text{CO}_2\%$ を下げ、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ の高温石灰に作用

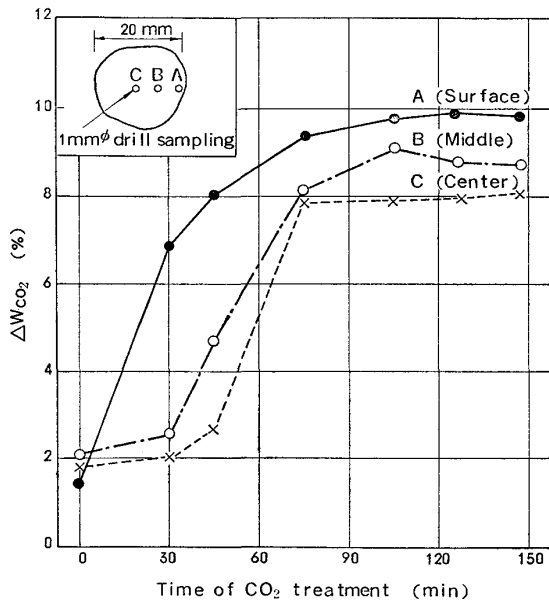


Fig. 14. Behaviour of carbonation in each position of lime.

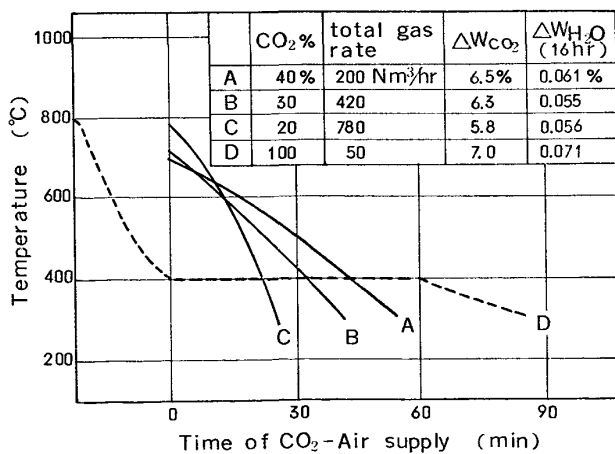


Fig. 15. Heat pattern and quality of CO_2 -treated lime in rotary vessel (500 kg/ch) with gas of different $\text{CO}_2\%$ and rate.

させ、連続冷却パターンで炭酸化処理を行なった (Fig. 15)。混合ガス中の $\text{CO}_2\%$ 、全ガス流量およびガス供給開始時の温度として適当な値を選ぶと、処理時間を短縮しても、等温反応を行わせたものと同程度に吸湿性の小さな石灰を得られることがわかる。

3.3 CO_2 処理石灰の性状

処理後の石灰を大気中に放置した時の吸湿挙動を Fig. 16 に示す。16~140 h の範囲にわたって

$$\Delta W_{\text{H}_2\text{O}} = A \times t^B \dots\dots\dots (4)$$

(ただし、 t : 放置時間, A, B : 定数)

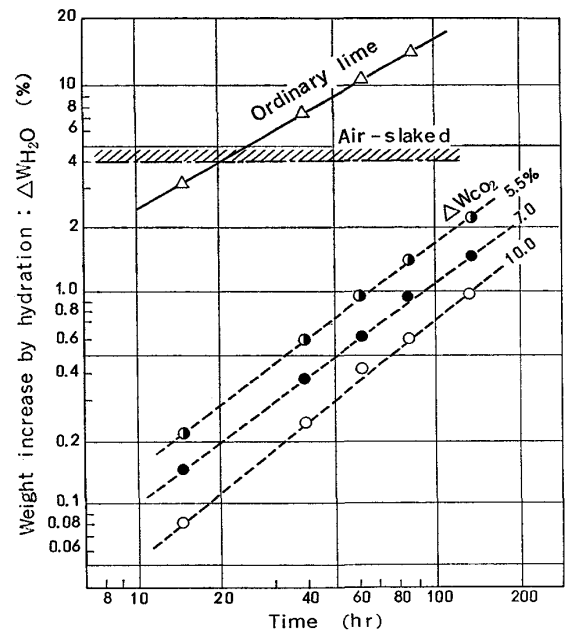


Fig. 16. Behaviour of hydration of ordinary and CO_2 -treated lime.

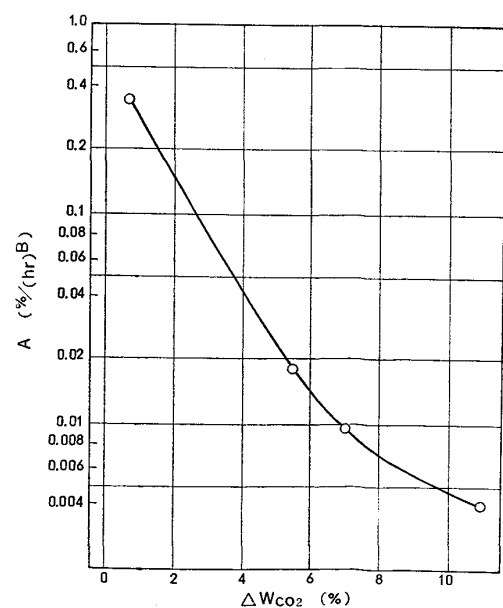


Fig. 17. Relationship between degree of carbonation and constant: A in eq. (4).

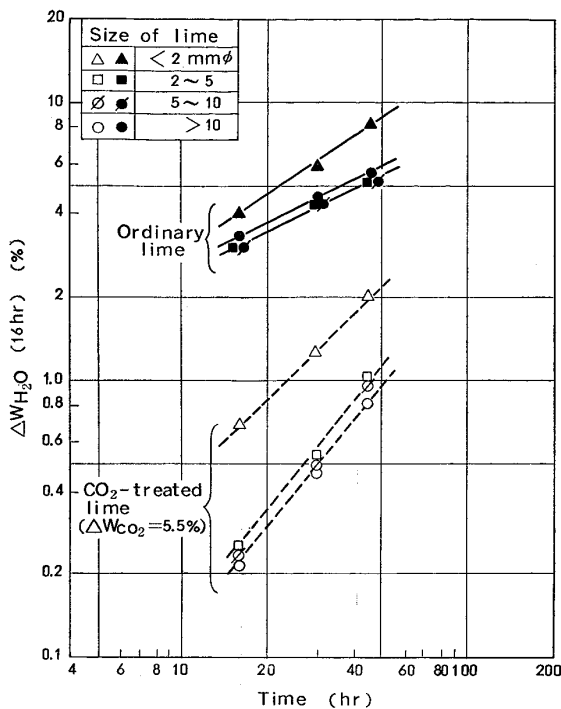


Fig. 18. Behaviour of hydration of crushed lime.

の関係が成立している。定数 A は Fig. 17 に示すように ΔW_{CO_2} の増加とともに急激に小さくなっている。これは $CaCO_3$ 被膜が厚くなると、 CaO 面への H_2O の移動抵抗が大になることを示している。一方、定数 B の値は普通石灰で約 0.78, CO_2 処理石灰では約 1.0 である。 $B=1$ ということは放置時間により吸湿速度が変化しないことを意味し、 CO_2 処理石灰のように吸湿絶対量が低い場合 ($\Delta W_{H_2O} < 1\%$) には当然である。一方、普通石灰では吸湿絶対量が大きいため、生成した $Ca(OH)_2$ が以後の吸湿の進行に若干の抵抗となり、 B が 1 よりやや小さくなったのであろう。なお、吸湿による風化は $\Delta W_{H_2O} \sim 4\%$ 程度から顕著になる。したがって、 CO_2 処理石灰では 140 h 放置してもほとんど風化は認められない。

吸湿抑制の作用をする $CaCO_3$ 被膜の状態およびその強度を推定するために、石灰試料 ($\Delta W_{CO_2}=5.5\%$) を破碎した後ふるい分け、各粒度別に吸湿挙動を調べた (Fig. 18)。それによると 2 mm ϕ 以上のものについては吸湿性は破碎によつてほとんど変化しておらず、かなりの強度をもつ $CaCO_3$ 被膜が石灰粒のミクロ的な全表面に生成していることを伺わせる。2 mm ϕ 以下のものでは破碎時に $CaCO_3$ 被膜のない新しい面が生成するためにやや吸湿しやすくなっているが、それでもなお塊状の普通石灰の数分の 1 である。したがって、 CO_2 処理石灰は運搬の過程などで擦れたり割れたりする程度では吸

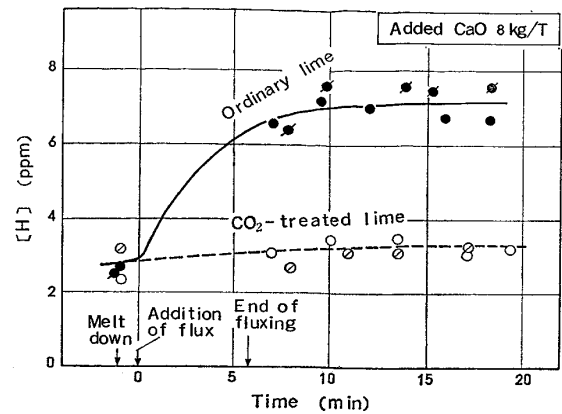


Fig. 19. Behaviour of hydrogen in molten steel after addition of flux (CaO 40%- SiO_2 40%- CaF_2 20%) in high-frequency induction furnace (10 kg).

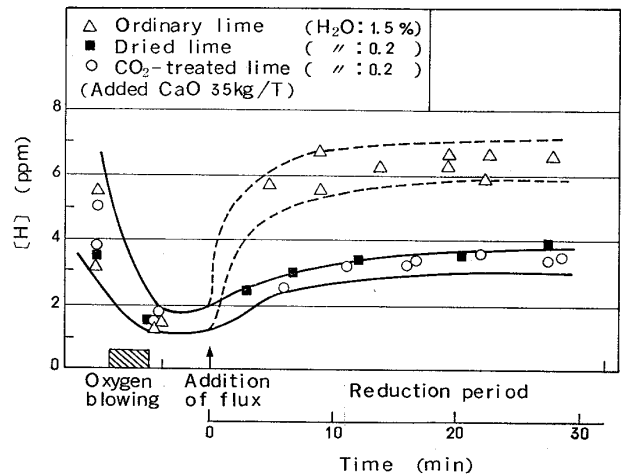


Fig. 20. Behaviour of hydrogen in molten steel during refining in electric arc furnace (1 t).

湿抑制効果はほとんど変化しない。

CO_2 処理石灰を実際に溶鋼に添加して、溶鋼中の水素の挙動を調べた。Fig. 19 は 15 kg 高周波誘導炉で溶解した炭素鋼に普通石灰を添加した場合と、 CO_2 処理石灰を添加した場合の結果を示す。普通石灰を用いた場合には、滓化終了までに溶鋼中水素が約 4 ppm 上昇しているのに対し、 CO_2 処理石灰を用いるとほとんど変化していない。 CO_2 処理石灰を用いると水分含有量が少ないことのほかに、発生する CO_2 によつて水蒸気が効率的に系外に持ち出されることも関係していると考えられる。Fig. 20 は 1 t 電弧炉で同様の試験を行なった結果であるが、この場合には CO_2 処理石灰 (あるいは強乾燥石灰) を用いても、滓化および還元期に溶鋼水素が徐々に上昇し、30 min の還元精錬後には石灰添加前に比べて約 2 ppm アップしている。もちろん、普通石灰を用いた場合より水素レベルは低くなるが、低水分

石灰を用いた効果はかなり削減されることになる。この理由については電弧炉では雰囲気中の水蒸気がアーク中で活性化され、溶鋼への水素供給源になりやすいことが考えられる。したがって、電弧炉において、 CO_2 処理石灰を効率的に低水素鋼溶製に結びつけるには、雰囲気コントロール、特にアーク部の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を低下する対策を併用することが望ましい。

4. 考 察

4.1 生石灰の炭酸化反応機構について

石灰石は分解に際して多量の CO_2 を発生するので、分解した瞬間の生石灰は著しく細かい結晶粒からなり、かさ比重も小さいが、そのまま高温に保つと、結晶粒は次第に成長する。したがって、いわゆる“焼成度”によつてその特性値が変化する。本試験で用いた生石灰の特性値を焼成時間、温度を考慮して文献例¹¹⁾より推定すると、空隙率：25～50%，比表面積：1 000～6 000 cm^2/g になる。この値を用いて、生成する CaCO_3 被膜の平均層さを計算すると、 $\Delta W_{\text{CO}_2} < 10\%$ では数 10～100 Å とする。

このような生石灰のミクロ組織を念頭において、炭酸化反応機構、特に $\Delta W_{\text{CO}_2} = kt^n$ の関係が得られた理由を検討してみる。

高温の生石灰に CO_2 含有ガスを作用させると、最初には供給される CO_2 量に比べて反応可能サイトが圧倒的に多いので、反応はガス相中の CO_2 供給律速で進行することはまちがいない。しかし、ミクロ的にみると、炭酸化は発熱反応であるから、反応をおこした場所が温度的にはさらに反応の進行に有利になり、ある被膜厚さになるまでは選択的に反応が進行すると考えられる。Fig. 3 に示した熱天秤実験での領域Ⅱの ΔW_{CO_2} (すなわち、生成する平均被膜厚さ) が 500°C 以上と 400°C 以下で著しく異なっている理由としては、 500°C 以上では反

応による発熱が局所的に反応を促進したことが考えられる。このような選択的な反応のくりかえしで、順次、未反応表面が被覆され、反応サイトは表層部から内部へ移行する。

もし、石灰粒内ガス相中の CO_2 移動が抵抗にならないとすれば、(3) 式において n は 1 に等しくなるはずである。Fig. 6 の結果によれば、 600°C 以上では $n = 0.7 \sim 1.0$ であり、粒内ガス相中の CO_2 移動が若干抵抗になっている可能性がある。石灰粒内の微細な空隙を通つての CO_2 の移動は濃度勾配による拡散だけでは説明しがたいが、 CO_2 が反応で消費されることによつて生ずる圧力差にもとづく吸引が有効に作用していると考えられる。いずれにしても 600°C 以上、 ΔW_{CO_2} 10% 以下では反応の律速段階はガス相中の CO_2 移動過程にあると見なされる。

温度が低くなると CaO 単位表面積あたり生成する CaCO_3 量が少なくなるので、早い時期に CaO 面のうち CaCO_3 被膜で覆われる部分が多くなる。したがって 500°C 前後では ΔW_{CO_2} が 1% 以上ではガス相中の CO_2 移動と CaCO_3 被膜中の物質移動の混合律速になり、(3) 式の n が小さくなる (Fig. 6)。さらに 400°C 以下では Fig. 21 に示すように、 ΔW_{CO_2} が 1% 以下の領域において、 CaCO_3 被膜中の物質移動律速に移行する。なおこの領域の n は 0.4 以下であるが、最初から CaCO_3 被膜中の CO_2 拡散律速で進行してその ΔW_{CO_2} の値 (Fig. 21 においては 0.7%) が得られたと仮定して時間をずらせば (Fig. 21 において、 t_1 を t_2 にずらせる) CaCO_3 中の CO_2 移動律速とみなされる領域は

$$\Delta W_{\text{CO}_2} = k'(t')^{1/2} \dots \dots \dots (5)$$

$$(t': \text{補正した時間 } t' = t + (t_2 - t_1))$$

であらわせる。

Fig. 3 の領域Ⅱはミクロ的な CaO 粒の全表面が CaCO_3 被膜で覆われ、粒全体について CO_2 との反応が CaCO_3 被膜中の物質移動律速になつた状態に対応する。この状態では H_2O との反応に対しても CaCO_3 被膜中の H_2O の拡散律速であり、被膜がある厚さをもつておれば Fig. 17 に示したような十分な吸湿抑制効果が得られる。一方、領域Ⅰで反応を中断した場合には CaO の自由表面が残っているため、そこが吸湿の活性点となるので吸湿防止効果が不十分で不安定になるのであろう (Fig. 11)。

4.2 実工程での炭酸化処理条件について

焼成炉から出てくる高温の石灰は、通常、空気を吹きつけて冷却している。工業的規模で炭酸化処理を実施するには、この冷却工程を利用して CO_2 含有ガスを

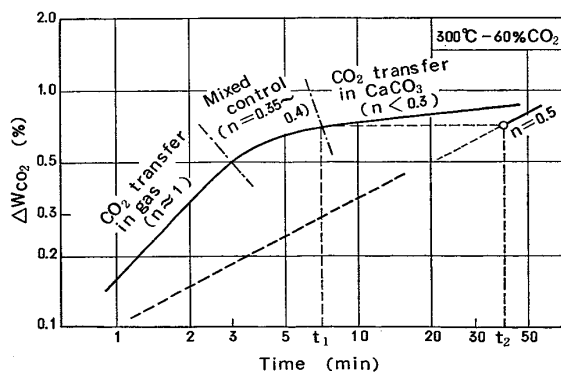


Fig. 21. Rate determining step of carbonation of lime (300°C , 60% CO_2).

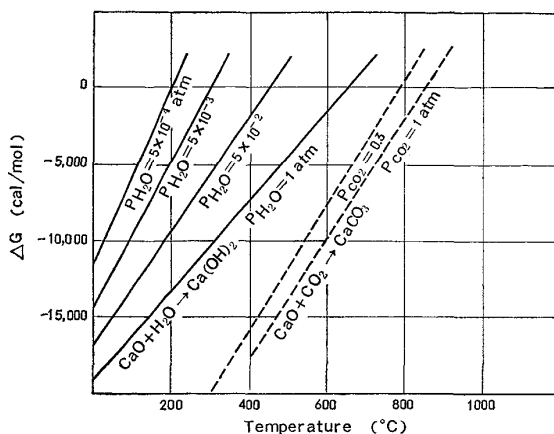


Fig. 22. Free energy of formation of Ca(OH)_2 and CaCO_3 ¹⁶⁾.

作用させ、反応と冷却を同時に行なうことが合理的である。 CO_2 20~30%のガスを用いて炭酸化率 ΔW_{CO_2} : 5%以上を得るには、Fig. 5 より 600°C 以上で約 10 min 以上保定すればよいことがわかる。これと CO_2 処理終りの石灰内部温度が約 300°C 以下にするという2条件を満足するように、冷却ラインの長さ、生産速度に応じて全ガス流量をコントロールすればよい。

なお、安価なガス源としては燃焼排ガス、特に石灰焼成炉の排ガス（組成の1例： CO_2 : 30%, H_2O : 2.0%, O_2 : 5.7%, 残り N_2 ）が考えられる。ガス中の H_2O の影響については、Fig. 22 に示した CaO と CO_2 および H_2O との反応における熱力学データによると、同一温度においては濃度 30% の CO_2 の方が、濃度 100% の H_2O より CaO と反応しやすいこと、および $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \times 10^{-3} \text{ atm}$ (3.8 Torr) 以下では 300°C 以上で H_2O と CaO の反応はおこりえないことがわかる。したがって、排ガスは特に乾燥を行わずそのまま（乾燥を行なうとしても露点を -3°C 以下にする必要はない）利用することができる。

以上のように、生石灰冷却過程を改造すれば、経済的に大量の生石灰を処理して低水分化することが可能である。

4.3 製鋼工程での CO_2 処理石灰の使用効果

石灰 CO_2 処理の本来の目的は、造滓時の水素吸収を抑制することにある。これについては、Fig. 18 に示したように造滓時の石灰からの水素ピックアップを実質的にゼロにできることが確認された。しかし、低水素鋼を溶製するという目的からは、同時に、(i) 石灰添加前の溶鋼水素が低いこと、(ii) 石灰以外の添加剤の水分含有量も低いこと、(iii) 雰囲気からの吸湿を抑制することの3つの条件が満足されることが望ましい。(i) につい

ては、吹酸後の溶鋼は十分低水素化される¹⁴⁾ので、脱酸方法を考慮して出鋼時などの雰囲気からの吸湿を防止できるようにすればよい。(ii) については、湿った鉄鋳石などを投入しないようにすることが望ましい。(iii) については、特にアーク加熱を行なう場合に雰囲気コントロールに注意する必要がある。これらの条件をどの程度完全実施できるかにより得られる溶鋼の水素レベルは異なるが、 CO_2 処理石灰を用いると、水素レベルに対する要求が特に厳しいものを除けば、脱ガス処理をしなくても水素に対する要求を満足することができるであろう。また脱ガス処理と組合せると極低水素鋼の溶製も容易になる。

CO_2 処理石灰は、石灰石と生石灰の長所をあわせもつものであつて、吸湿抑制効果のほかに、(i) 粉塵発生を抑制できる。(ii) 滓化を促進するなどの効果がある。すなわち、 CO_2 処理石灰は吸湿による風化を抑制できるばかりでなく、 CaCO_3 は CaO よりもモース硬度で1ランク高いことから、機械的に強くなり粉化しにくい。鉄箱に入れてバイブレーターをかけた実験では粉化量は普通石灰の1/4以下になつている。したがって、生石灰のハンドリング時の粉塵発生が少なくなる。また、 CO_2 処理石灰を溶融スラグ中に添加したところ、石灰粒は発生する CO_2 ガスによって激しく動きまわり、また、割れることが観察された¹⁷⁾。これらは、滓化促進に有利に作用するはずである。

なお、 ΔW_{CO_2} が 10% 以下の CO_2 処理石灰については、溶鋼へ添加時に、ガス発生や吸熱に起因する悪影響はほとんど認められなかった。

5. ま と め

生石灰の吸湿を抑制するために、 CO_2 含有ガスと反応させて部分的に炭酸化することを考え、吸湿抑制効果の大きい炭酸化処理条件、得られた石灰の性状および製鋼炉での使用効果について実験的に検討した。

(1) 高温生石灰粒に CO_2 含有ガスを反応させると炭酸化反応が急速に進む第Ⅰ期と反応がほぼ飽和値に達し、反応速度が著しく小さくなる第Ⅱ期に分けられる。第Ⅰ期の反応は炭酸化度： $\Delta W_{\text{CO}_2} = kt^n$ (k, n は処理条件によつてきまる定数) であらわすことができる。第Ⅱ期においては炭酸化度の変化速度は急に小さくなる。吸湿しにくい石灰を製造するには適正な重量増加率にした後、反応を第Ⅱ期まで行なわせることが必要である。

(2) 生石灰の炭酸化処理は発熱反応を利用して加熱を行わずに進行させることができるが、均一に反応を進めるためには石灰層を混合することが不可欠である。

また (1) で述べた第Ⅱ期まで反応を行うために、ある温度 (400~300°C) まで CO₂ 含有雰囲気下で反応を継続することが重要である。適正条件下で処理すれば、重量増加率 5~7% で、吸湿量を普通石灰の 1/10~1/20 に低下することができる。

(3) 必要処理時間は CO₂ 含有ガスが石灰粒内部に供給される条件によつてきまり、時間短縮のためには高温 (~700°C) の生石灰に低 CO₂% のガスを大量に作用させて連続冷却過程で行なうことが望ましい。工業的には燃成後の高温生石灰の冷却過程で、CO₂ 含有排ガスを作用させればよい。

(4) 低水分石灰を溶鋼に添加すると、雰囲気からの水素供給がない条件では溶鋼水素はほとんど変化しない。ただし、電弧炉では通常の条件では雰囲気からの水素供給がおりやすいので、低水分石灰の使用を効率に低水素鋼に結びつけるにはアーク雰囲気制御を併用することが望ましい。

文 献

- 1) 日本鋼管：製鋼部会資料。S. 45-38
- 2) H. EPSTEIN, et al.: J. Metals, 9 (1957), p. 597
- 3) K. G. SPEITH, et al.: Stahl u. Eisen, 82 (1962), p. 808
- 4) H. von ENDE, et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 117
- 5) M. WAHLSTER, et al.: Stahl u. Eisen, 89 (1969), p. 710
- 6) F. REINDERS, et al.: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p. 1489
- 7) J. H. WALSH, et al.: J. Metals, 8 (1956), p. 1568
- 8) M. WAHLSTER: Berg. u. Hütten. Monat. 111 (1966), p. 553
- 9) H. von ENDE, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 27
- 10) E. PIPER, et al.: Stahl u. Eisen, 73 (1953), p. 817
- 11) 石膏石灰学会編：石膏石灰ハンドブック, S. 47 p. 134, p. 180 [技報堂]
- 12) 学振 19 委員会編：鉄鋼と合金元素(上), S. 46 p. 399 [誠文堂新光社]
- 13) U. S. Patent 399978
- 14) 丸川雄浄, 山崎 勲, 岡本節男：鉄と鋼, 63 (1977), S. 136
- 15) 梶岡博幸, 片山裕之, 稲富 実：鉄と鋼, 62 (1976), S. 513
- 16) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. A. ALCOK: Metallurgical Thermochemistry, 4th Ed. (1967) [Pergamon Press]
- 17) 梶岡博幸：第 42 回西山記念講座(1976), p. 136