

UDC 669.162.275.2 : 546.221 : 669.775 : 669.046.582

論 文

高 炉 ス ラ グ 中 硫 黄 の 硫 酸 塩 化*

伊藤 公久**・森下 仁***・佐野 信雄****

渡辺 岳*****・松下 幸雄*****

Oxidation of Sulfur in B. F. Slags to Sulfate

Kimihisa ITO, Hitoshi MORISHITA, Nobuo SANO,
Gaku WATANABE, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

In order to remove the deteriorating effects of B. F. slag caused by the presence of sulfide, an investigation has been made of the oxidation of sulfide in B. F. slags to sulfate for samples in the form of planes or fluidized powders at 870 to 1200 °C.

The results obtained are as follows:

- 1) The optimum temperature to oxidize the sulfide to sulfate with suppressing the evolution of SO_2 is 1100 to 1200 °C for slag planes, and is 900 °C for slag powders, the difference between the two being due to the sintering during the oxidation for the latter.
- 2) The rate of oxidation of sulfide to sulfate is controlled by the diffusion of oxygen in the slag.
- 3) The dissolution of S into water from treated B. F. slags can be prevented when more than 90% of sulfur exists as sulfate.
- 4) To achieve the result indicated in 3), it is estimated that slag powders of -200 mesh should be treated in the air for 2 hours at 870 °C, for example.

1. 結 言

現在、日本の製鉄業において発生する高炉スラグは、年間3千万tを超えている。この膨大な量のスラグは、スラグ碎石、骨材、高炉セメント、埋め立て等に利用されている。ところが、高炉スラグ中には硫黄が1wt%程度含まれ、そのほとんどが硫化カルシウム (CaS) として存在している。この CaS は、水と共存すると、 $\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$ の反応により、腐食性の気体である硫化水素 (H_2S) を発生し、海洋投棄をした際に護岸施設や船底などを腐食する。また、酸化反応により多硫化カルシウム (CaS_x)¹⁾²⁾ を生じ、これが原因となつて黄色水を発生するおそれがある。このため、実際に高炉スラグを、路盤材、埋め立て材として十分に利用するためには、硫黄による害を除去するための処理が必要である。

この処理の一つとして、スラグ中の硫黄を亜硫酸ガス

(SO_2)として気化除去する方法が考えられるが³⁾⁴⁾、 SO_2 は大気を汚染するために、この方法では排煙脱硫装置が必要となる。そこで本研究では、高炉スラグ中の硫化物を、 $\text{CaS} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$ の反応により、安定で無害と考えられる硫酸塩に転化して、スラグ中に固定するという処理法を念頭に、そのための最適条件を求め、さらに鉄鉱石の直接還元において、ガス利用率の高い反応装置である回転流動層⁵⁾⁶⁾を用いて、ガス-スラグ間の接触効率を高め、加えて回転による攪拌で、処理中のスラグの焼結を防ぎつつ、硫酸塩化処理を行つた。同時に硫酸塩化反応の律速段階を考察したので、その結果をここに報告する。

2. 実験方法および実験条件

2.1 粒状スラグの硫酸塩化処理

実験装置には、SiC 抵抗炉 (Fig. 1a) を用い、温度測定には、Pt-Pt-13%Rh を用いた。試料は、試薬

* 昭和 53 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 54 年 11 月 19 日 受付 (Received Nov. 19, 1979)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*** 東京大学工学部 (現: 川崎製鉄(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Kawasaki Steel Corp.)

**** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

***** 東京大学工学部 (現: 日本原子力事業(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Atomic Industry Group. Co., Ltd.)

***** 東京大学工学部 工博 (現: 日本鋼管(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Kokan K.K.)

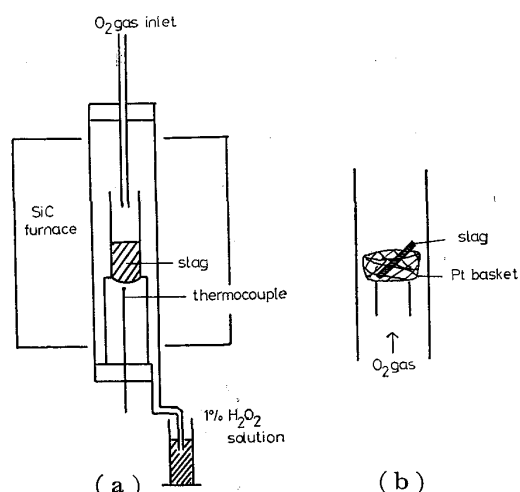


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaSO_4 を、炭素るつぼ中 Ar 雰囲気中で溶融し、冷却後 100 mesh 以下に粉碎して作成した合成スラグ ($50\text{CaO}-40\text{SiO}_2-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{S}$) および高炉スラグ ($45\text{CaO}-37\text{SiO}_2-5\text{MgO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-0.7\text{S}$) を、 110°C で 1 h 乾燥し、100 mesh 以下に粉碎したものの 2 種類を用いた。

実験は、試料 3.5 g をムライト質タンマン管に入れ、炉内に装入後、Ar ガスを流しつつ所定温度まで昇温する。所定温度に達した後、 O_2 ガス (500 ml/min) に切り換え、処理を開始し、所定時間後、再び Ar ガスに切り換え、冷却した。終了後、スラグ中の全硫黄量、硫酸塩態硫黄量を化学分析により求めた。なお、実験中発生する SO_2 ガスは、連続的に 1% H_2O_2 水で吸収し、化学分析により定量した。

2.2 回転流動層を用いた硫酸塩化処理

実験装置には、鼓胴形回転流動層 (Fig. 2) を用いた。回転炉体は軸部内径 25 mm 外径 32 mm、鼓胴部幅 25 mm、内径 65 mm、外径 75 mm、全長 1105 mm の

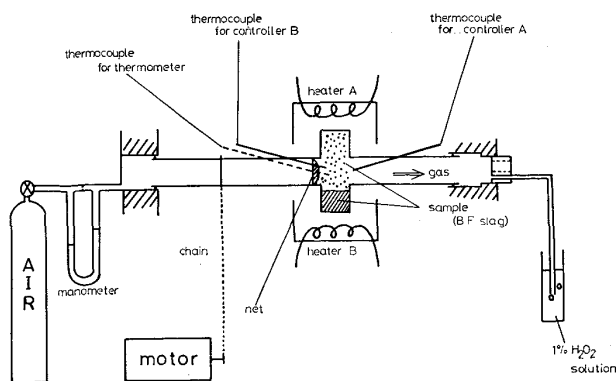


Fig. 2. Schematic drawing of rotary fluidizing furnace.

25-20 ステンレス製のものを使用した。発熱体には Fe-Cr 線を用い、炉上部、下部 1 本ずつ、別々のコントローラーで温度制御を行つた。コントローラー用の熱電対 (アルメル-クロメル) を鼓胴部の側面に取り付けた。本体の一方の端のゴム栓の中央には、径 20 mm の観察用のガラス窓を埋め込み、実験中常に流動の状態を観察できるようにした。試料は高炉スラグ ($43\text{CaO}-35\text{SiO}_2-6\text{MgO}-15\text{Al}_2\text{O}_3-0.7\text{S}$) を粉碎し、14~28, 28~36, 65~100, -200 mesh に整粒した 4 種類の粒度のものを用いた。また、合成スラグ ($50\text{CaO}-40\text{SiO}_2-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{S}$) および、高炉スラグを Ar 雰囲気下、黒鉛るつぼ内で、 1500°C で溶解し、スラグ中の硫黄を完全に硫化物に変えた後、冷却、粉碎したスラグも実験に供した。

実験は、回転炉を所定の温度に昇温した後、試料 40 g を炉内に投入し、直ちにゴム栓をして、ボンベから 100 ml/min の空気を送る。そして、観察用窓より最適の流動状態が得られるように回転数を調整する。所定時間ごとにゴム栓をはずしてサンプリングロッドを入れ、流動中の試料約 1.5 g を採取し、スラグ中の全硫黄量および硫酸塩態硫黄量を、化学分析により求めた。また、発生する SO_2 ガスは、1% H_2O_2 水で吸収し、化学分析により定量した。

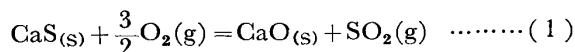
なお、いずれの実験においても、全硫黄、 SO_4^{2-} 分析には重量法を、また SO_2 分析には、1/100 N NaOH による滴定法を用いた。

2.3 板状スラグの硫酸塩化処理

所定の組成の合成スラグを、黒鉛るつぼを用い Ar 雰囲気下で 2 度溶解し偏析をなくした後、 1250°C の炉中に、Ar 雰囲気中で 2 h 保持し、結晶化させる。冷却後、スラグを厚さ約 1 mm の薄片に切り出し、これを試料とした。実験装置には SiC 抵抗炉 (Fig. 1b) を用い、白金製のかごの中に入れた試料を、所定温度に保たれている炉中に入れ、下方より 500 ml/min の酸素を流して、硫酸塩化処理を行つた。所定時間後に試料を炉外に取り出し、試料中の残留全硫黄および、残留硫化物硫黄量を化学分析により求めた。同時に試料の一部を取り、断面の顕微鏡観察を行つた。

2.4 実験温度の設定

スラグ中の硫黄の酸化は、次の 2 つの反応式で表せる⁷⁾。



上の各反応の平衡定数 K_1 , K_2 は

$$K_1 = P_{\text{SO}_2} \cdot a_{\text{CaO}} / P_{\text{O}_2}^{3/2} \cdot a_{\text{CaS}} \quad \cdots \cdots (3)$$

$$K_2 = a_{\text{CaSO}_4} / P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{CaO}} \dots \dots \dots (4)$$

両辺の対数をとると

$$\log K_1 = -3/2 \log P_{\text{O}_2} - \log (\gamma_{\text{CaS}} \cdot \% \text{CaS}) \\ + \log (P_{\text{SO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}) \dots \dots \dots (5)$$

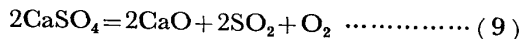
$$\log K_2 = \log (\gamma_{\text{CaSO}_4} \cdot \% \text{CaSO}_4) \\ - \log (P_{\text{SO}_2} \cdot a_{\text{CaO}}) - 1/2 \log P_{\text{O}_2} \dots \dots \dots (6)$$

ここで定温、定組成のスラグでは酸化物の活量は一定値をとり、また硫黄濃度が低いときには、CaS, CaSO₄ の活量係数 γ_{CaS} , γ_{CaSO_4} も一定と近似できるので、 P_{SO_2} を一定とすると、(5), (6)式は、次のように書きかえられる。

$$\log (\% \text{S}) = -3/2 \log P_{\text{O}_2} + C_1 \dots \dots \dots (7)$$

$$\log (\% \text{SO}_4) = 1/2 \log P_{\text{O}_2} + C_2 \dots \dots \dots (8)$$

(7), (8)式より明らかなように、温度が一定のとき、 P_{O_2} が低い時には(7)式の値が大きくなり、これは硫化物が安定であることを示す。また P_{O_2} が高いときには(8)式の値が大きくなり、これは硫酸塩が安定であることを示している。また、FINCHAM, RICHARDSON⁸⁾は、熔融 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系について実験を行い、 P_{O_2} が一定ならば低温ほど気化脱硫は抑制されることを示している。以上のことより、スラグ中の硫黄の気化脱硫を極力抑制して硫酸塩化を行うには高酸素分圧、低温ほど好ましいことがわかる。FINCHAM らは、 P_{SO_2} がかなり高い場合を考えたが、本実験では P_{SO_2} がほとんどゼロという条件を満足させるよう、実験温度を設定しなければならない。このため次の反応における平衡分圧 P_{SO_2} と温度の関係を求めた。



この反応の自由エネルギーを $\Delta G^{(9)}$ とすると、平衡 SO_2 分圧は次式で求められる。

$$P_{\text{SO}_2} = \left[10^{-\Delta G^{(9)}/4.575T} \left/ \left\{ \left(\frac{\gamma_{\text{CaO}}}{\gamma_{\text{CaSO}_4}} \right)^2 \left(\frac{N_{\text{CaO}}}{N_{\text{CaSO}_4}} \right)^2 P_{\text{O}_2} \right\} \right. \right]^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, スラグ組成を 50CaO-40SiO₂-9Al₂O₃-1S とすると、 $N_{\text{CaSO}_4} = 0.0186$, $N_{\text{CaO}} = 0.5317$ である。 $\gamma_{\text{CaO}}/\gamma_{\text{CaSO}_4}^{(3)} = 1/2.4$ とすると、各温度における平衡分圧が計算できる。その結果を Table 1 に示した。この結果、 $P_{\text{SO}_2} < 10^{-6} \text{ atm}$ になり、実際上 SO_2 の発生がほとんどなくなると思われる 1500°K 以下を実験温度に選ぶことにした。

3. 実験結果および考察

3.1 粒状スラグの硫酸塩化処理¹⁰⁾

Fig. 3 は、合成スラグを用いた場合の硫酸塩化率(硫酸塩態硫黄/全硫黄)と、処理時間との関係を、1000°C

Table 1. Equilibrium SO_2 pressure as a function of temperature.

$T (^{\circ}\text{K})$	$\Delta G^{\circ} (\text{kcal/mol})$	$P_{\text{SO}_2} (\text{atm})$
1 200	86.3	1.32×10^{-14}
1 300	73.9	2.53×10^{-11}
1 400	61.8	1.53×10^{-8}
1 500	49.9	3.68×10^{-6}
1 600	38.2	4.16×10^{-4}
1 700	26.7	2.52×10^{-2}

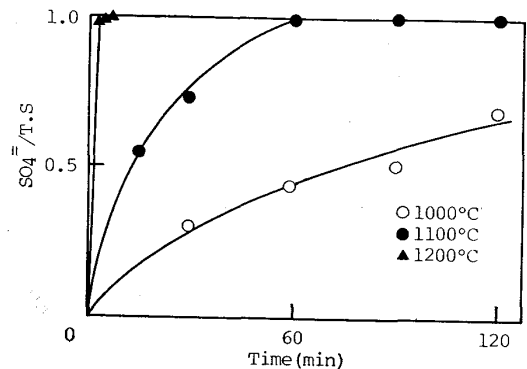


Fig. 3. Oxidation of sulfur in synthetic slag in oxygen flow.

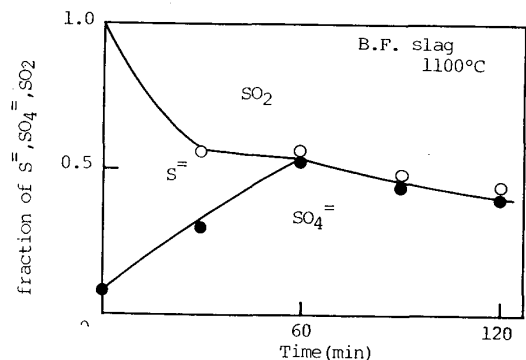


Fig. 4. Oxidation of sulfur in B. F. slag in oxygen flow (● determined by chemical analysis of SO_4^{2-} , ○ determined by evolved amount of SO_2).

1100°C, 1200°C について示したものである。1200°C では5 min で、また、1100°C では60 min で硫酸塩化が完了している。さらに1000°C の場合でも120 min で硫酸塩化率が70%に達している。このことから、処理温度を上げることにより、硫酸塩化速度は大きくなることがわかる。実験中に発生した SO_2 の量をSに換算して、処理前のスラグ中全硫黄量に対する百分率で表すと、1200°C は5 min で7.3%, 1100°C は60 min で3.9%, 1000°C は120 min で1.8% になった。

Fig. 4 は、高炉スラグを用いた場合の、1100°C における、スラグ中の S^{2+} , SO_4^{2-} および発生する SO_2 の割合と、時間との関係を示したものである。1100°C にお

ける合成スラグの場合と同様に 60 min で硫酸塩化がほぼ完了する。しかし、 SO_2 の発生量は、60 min の時点で、処理前のスラグ中全硫黄量の 42% にも達している。これは合成スラグの場合に比べて、かなり大きな値である。

3.2 回転流動層を用いた硫酸塩化処理¹¹⁾

実際に高炉スラグを硫酸塩化処理しようとする場合、 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ という温度で処理すると、かなり大量の SO_2 が発生することが予想される。しかも発生する SO_2 量は、温度が高いほど多い。また、硫酸塩化処理中にスラグが焼結を起こすことが、前述の実験でわかつたので、大量のスラグを処理する場合には、反応が不均一になるおそれがある。そこで、実際の操業は、さらに低い温度で行うほうが有利であり、エネルギーの節約にもなる。Fig. 5 は、 900°C および、 1200°C における $\text{CaS}-\text{CaO}-\text{CaSO}_4$ のポテンシャル状態図である。反応ガスに空気を用いた場合 (図中点線)、図より明らかなように、 900°C 、 $P_{\text{SO}_2} > 1.67 \times 10^{-18} \text{ atm}$ の条件下で、スラグの硫酸塩化を十分に行うことができる。そこで実際の操業を念頭におき、低温で SO_2 の発生を抑え、焼結を防ぎつつ、低温による小さな反応速度を補うという目的のために、回転流動層を実験装置として用い、反応ガスに空気

を用いて 900°C 付近で高炉スラグの硫酸塩化処理を行つた。

Fig. 6 は、 870°C における 14~28, 28~36, 65~100, -200 mesh の各粒度の高炉スラグの硫酸塩化率の経時変化を示したものである。120 min 後の硫酸塩化率は、14~28 mesh では 18%, 28~36 mesh では 31%, 65~100 mesh では 62%, -200 mesh では 92% であつた。細かいスラグを用いれば、 870°C でも十分に硫酸塩化処理が可能であることがわかる。

Fig. 7 は、65~100 mesh の高炉スラグを用いて、 870°C 、 920°C 、 970°C の温度において硫酸塩化処理を行つた結果である。実験開始後 120 min における硫酸塩化率は、 870°C では 60%, 920°C では 65%, 970°C では 72% であつた。温度が高いほど硫酸塩化速度は大きいことがわかるが、抵抗炉を用いた実験で $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の間に現れたほど大きな硫酸塩化速度の差は生じていない。

Fig. 8 は、前述の実験の際に発生した SO_2 の量の経時変化を示したものである。温度が高いほど SO_2 の発生量は大きい、120 min の時点で、 870°C では 0.75 mg、 920°C では 6.7 mg、 970°C では 19.2 mg の硫黄に相当する SO_2 が発生している。これはおのおのの処

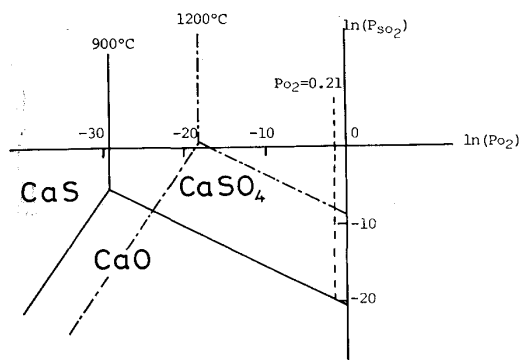


Fig. 5. Chemical potential diagram of the Ca-S-O system at 900°C and 1200°C .

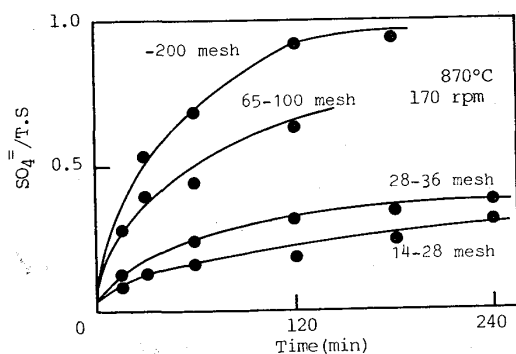


Fig. 6. Oxidation of sulfur in B. F. slag in air flow.

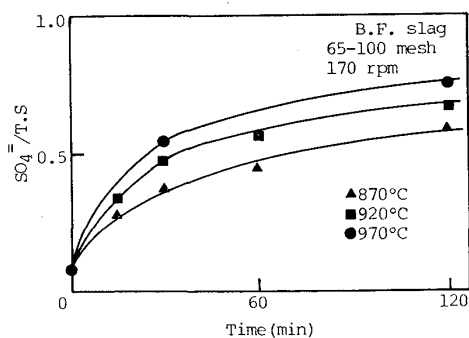


Fig. 7. Oxidation rates of sulfur in B. F. slags at various temperatures.

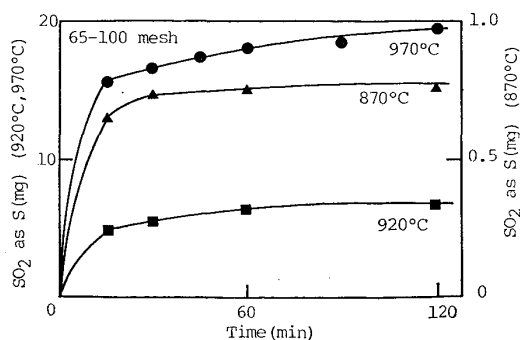


Fig. 8. Evolution of SO_2 with time at various temperatures (sample weight; 40g).

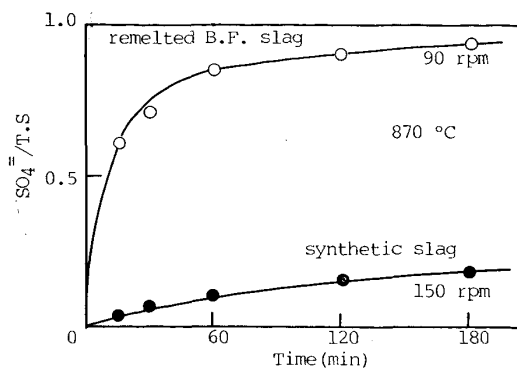


Fig. 9. Oxidation of sulfur in remelted B. F. slag and synthetic slag in air flow.

理前の全硫黄量の 0.27%, 2.4%, 7.0% にあたるが、1100°C における高炉スラグの硫酸塩化処理の場合と比べると、はるかに少ない発生量である。いずれの場合にも、実験開始後 15 min の時点までに発生した SO_2 の量は、実験中に発生した全 SO_2 の量の 9 割を占めている。これは、実験に供した高炉スラグが、処理前の段階で 10% 程度の硫酸塩化率を示していることから考えて、粒子表面付近に処理前から存在する CaSO_3 の分解によるものと考えられる。

このため、高炉スラグを再溶解し、スラグ中硫黄をすべて硫化物としたものを、-150 mesh に粉碎した試料、および、100~150 mesh の合成スラグを、870°C で硫酸塩化処理した結果を Fig. 9 に示した。再溶解した高炉

スラグは、炉壁に付着しやすかつたため、回転数を 90 rpm にしたところ、良好な流動状態が得られ、焼結を防ぐことができた。再溶解した高炉スラグは、120 min で 90% の硫酸塩化率を示しており、870°C における -200 mesh の高炉スラグの場合と、ほぼ同様の結果を示した。しかし、 SO_2 の発生量は 120 min の時点で、処理前の全硫黄の 0.11% であり、再溶解しない高炉スラグの場合より少ない。これは、再溶解した高炉スラグ中には、もはや CaSO_4 が消失しているために、実験初期の SO_2 の発生が少ないと思われる。合成スラグの場合は 120 min で硫酸塩化率が 14% と、極めて反応が遅く、 SO_2 の発生量も、分析限界以下であつた。この原因は、本組成の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの、ガラス質から結晶質への遷移温度が 950°C 付近¹²⁾のため、870°C という処理温度では試料はガラス状態にあり、後述の酸素の拡散速度が小さいためと思われる。

3.3 板状スラグの硫酸塩化処理

Fig. 10(a), (b) は、1200°C における合成スラグ、Fig. 10(c), (d) は、1100°C, 1150°C における高炉スラグの板状試料の SO_2 , SO_4^{2-} , S^{2-} の割合と、処理時間との関係を示したものである。各スラグの組成は Table 2 に示す。硫酸塩化反応がスラグ中の酸素の拡散律速であると仮定すると、板状スラグの硫酸塩化反応は、簡単なモデルを用いて考察できる。この場合、拡散

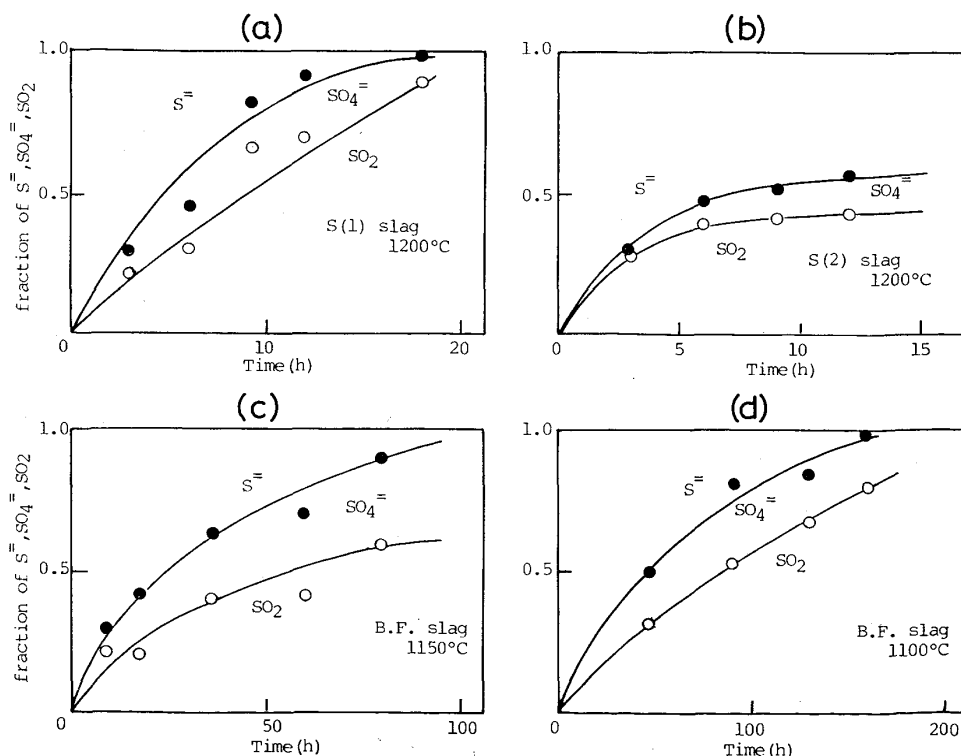


Fig. 10. Oxidation of sulfur in the slag plane in oxygen flow.

Table 2. Compositions of slags (wt%).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
S (1)	51.1	39.9	9.2	—
S (2)	41.1	30.3	26.6	—
B. F. Slag	41.5	34.8	17.5	4.3

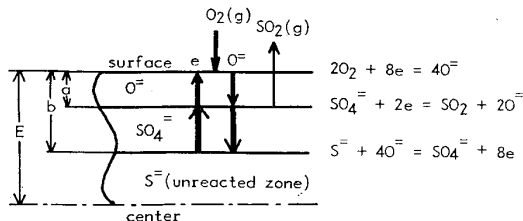


Fig. 11. Schematic illustration of the reaction model for oxidation of sulfur in a slag plane.

種としての酸素の形態には O° , $O=$ が考えられるが, 固体ガラス中の酸素の拡散係数を測定した KINGERY¹³⁾に従い, 拡散種が $O=$ であると仮定すれば, 反応機構は, 次のように考えられる. スラグ表面に吸着した酸素ガスがイオン化し, ($2O_2 + 8e = 4O=$) スラグ中を拡散して行き, スラグ中の硫化物と硫黄と反応して硫酸塩となり ($S= + 4O= = SO_4= + 8e$), さらに, 生成した硫酸塩の一部は, 表面近傍で分解し SO_2 の形で気相に離脱していく ($SO_4= + 2e = SO_2 + 2O=$) というモデル (Fig. 11) によつて, 硫酸塩化反応の機構が説明できる. Fig. 11 中の a は脱硫領域であり, b は酸素の拡散領域である. それぞれの長さは, 下の式により求められる.

$$a = (1 - S_r/S_i) \times E \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$b = (1 - S_r/S_i) \times E \quad \dots\dots\dots (12)$$

S_r : 残留硫黄濃度 S_i : 初期硫黄濃度

E : 試料厚さ $\times 1/2$ S_r : 残留硫化物硫黄濃度

ここで試料厚さは 1 mm であるから, $2a$ は脱硫反応率 (Fig. 10 中の○), $2b$ は, 酸素-硫黄反応率 (Fig. 10 中の●) と同じ数値になる.

Photo. 1 は, 試料 S(1) の断面写真である. 時間とともに, 反応領域と思われる領域が表面から内側に広がって行くのがわかる. この領域の表面からの各時間ごとの距離と, その時の a と b の計算値を Table 3 に示す. 実測した反応領域の厚みと, 計算した b の値とが一致することから, 本モデルの適用が妥当であることがわかる.

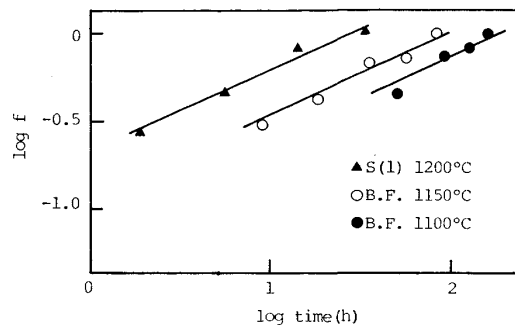
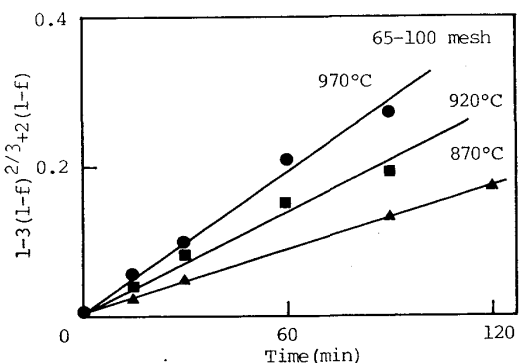
平板の場合, 反応が拡散律速だと仮定すると, f を反応率として, 次の式が成立する.

$$f^2 = (2D/qE_0^2)(C_0 - C^*)t = t/\tau \quad \dots\dots\dots (13)$$

D : 拡散係数 [cm^2/s] q : 単位体積中の硫黄のモル数 [mol/cm^3]

Table 3. Change in reaction zone with time for S(1) slag plane.

Time (h)	width (mm)	a, calculated (mm)	b, cal. (mm)
3.0	0.11	0.11	0.13
6.0	0.23	0.15	0.20
9.0	0.34	0.33	0.42
12.0	0.40	0.33	0.43
18.0	0.50	0.46	0.50

Fig. 12. Plots of $\log f$ vs. $\log t$ on the oxidation of plane slags (f ; a fraction of oxidation to sulfate).Fig. 13. Plots of $1-3(1-f)^{2/3}+2(1-f)$ vs. t on the oxidation of slag powders (f ; a fraction of oxidation to sulfate).

E_0 : 平板の厚さ $\times 1/2$ [mm] τ : 反応完了時間 [s]

C_0 : バルク (スラグ) 中の酸素イオン濃度

C^* : 反応界面における酸素イオン濃度

両辺の対数をとると,

$$\log f = 1/2 \log (t/\tau) \quad \dots\dots\dots (14)$$

そこで各試料の実験結果より, 反応率と時間との対数関係を Fig. 12 に示す. この図より $\log f$ と $\log t$ は, 傾き $1/2$ の直線関係があり (14) 式が成立することがわかる. すなわち, スラグ中の硫黄の硫酸塩化反応はスラグ中酸素イオンの拡散により律速されると考えられる.

Fig. 13 は, 回転流動層による実験結果を用いて, 拡散律速の未反応核モデルを, 球状粒子を仮定して, 適用した例である. この場合, 反応率 f を硫酸塩化率とした

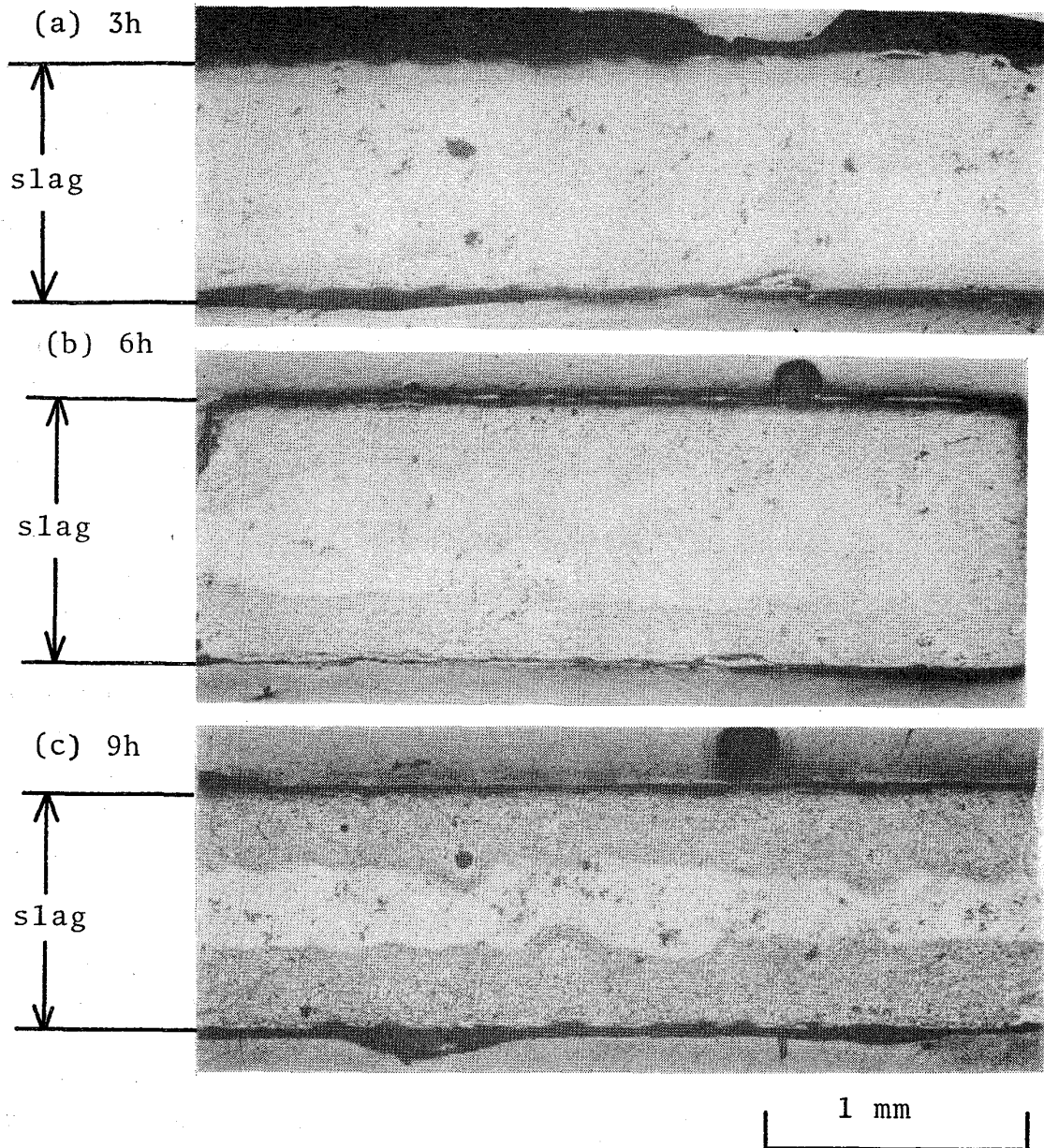


Photo. 1. Microphotographs showing the formation of the reaction zone for slag, S(1) oxidized at 1200°C. Dark area is a reacted zone.

とき, (15)式が成立する¹⁴⁾¹⁵⁾.

$$1 - 3(1 - f)^{2/3} + 2(1 - f) = (6DqR^2)(C_0 - C^*)t = t/\tau \quad (15)$$

図より, $1 - 3(1 - f)^{2/3} + 2(1 - f)$ と時間との間に, 直線関係が成立しており, これにより前述の拡散律速機構が確かめられたことになる. Fig. 12 から, 反応完了時間 τ を読み取り, (13)式により $D(C_0 - C^*)$ を計算し, 他方, Fig. 13 の直線の傾きから τ を求め, 65~100 mesh の粒子の平均半径を 9.0×10^{-3} cm として, 次式により $D(C_0 - C^*)$ を計算した.

$$D(C_0 - C^*) = qR^2/6\tau \quad (16)$$

R : 粒子の半径

熱天秤を用いて¹⁶⁾ $P_{O_2} = 1$ atm と 0.21 atm の条件下でのスラグの硫酸塩化速度の比較を行つたところ, 両者の差は認められなかつた. これは, $C_0 - C^*$ の値が $P_{O_2} = 1$ atm の時と, 0.21 atm の時とで変わらないことを示している. このため Fig. 12 と Fig. 13 から求められた $D(C_0 - C^*)$ の値をそのまま, アレニウス式によるプロットをして比較したのが Fig. 14 である. 板状スラグを用いた実験から得られた値は, 直線に乗っており, その傾きから求めた, みかけの活性化エネルギーは, 60 kcal/mol である. これは KINGERY ら¹³⁾が 40CaO-40SiO₂-

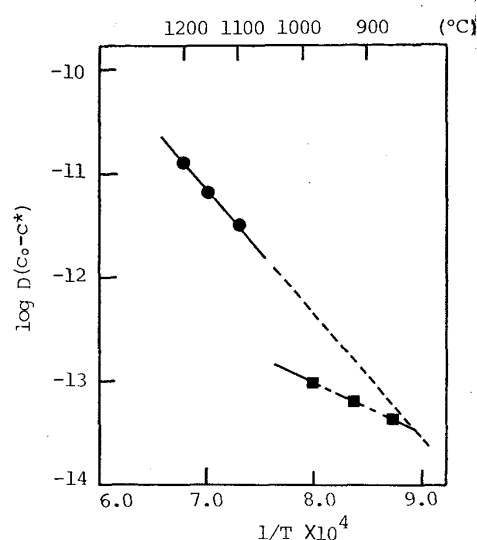


Fig. 14. Arrhenius plots of $D(C_0 - C^*)$
(●: plane slags. ■: slag powders).

20Al₂O₃ の組成の固体スラグにおいて求めた。酸素イオンの拡散の活性化エネルギー、69 kcal/mol に近い値となっている。これに対して、回転流動層を用いた実験から得られた値は、直線に乗っているが、その傾きはかなり小さい（見掛けの活性化エネルギーは 21 kcal/mol である）、これは、870°C における値が、板状スラグの値の外挿線上にあり、温度が高くなるほど、外挿線から負にはずれていることから考えて、温度上昇に伴う、流動性の悪化により、単位体積あたりの反応界面積が減少するためだと考えられる。事実、温度上昇に伴って、炉の回転中、流動性が悪化し、粒子が塊状になつて流動していくことが、観察によつて確認された。ここで、870°C でのスラグの単位体積当たりの反応界面積を 1 とすると、920°C では 0.48、970°C では 0.23 と計算される。なお、板状スラグの場合は、反応界面積の変化はないので、図中の実線が、反応界面積一定の場合を示しているといえる。平板において 1150°C の場合を例にとると、 $D(C_0 - C^*)$ の値は、 6.6×10^{-12} mol/cm²・s となる。一方 KINGERY らの結果を 1150°C に外挿して求めた D

の値は 1.3×10^{-11} cm²/s であり、これから $C_0 - C^*$ の値は 0.51 mol/cm³ と計算される。 C^* が十分小さな値で、 $C_0 - C^* \approx C_0$ と近似できるとして、本実験のスラグ組成、密度から、拡散物質を酸素イオンとしてその濃度を計算すると 0.073 mol/cm³ となり、KINGERY らの D の値を用いて計算した C_0 の値、0.5 mol/cm³ は、拡散酸素濃度の 7 倍を越すことになり、一見不合理に思われる。本研究のスラグ組成が、より塩基性で、 D の値が KINGERY らの値よりも若干大きいことが予想されること、また本実験が拡散係数の測定を直接の目的とはしていないために、正確な D の値について立ち入って議論できないことを考えると、固体スラグ中の酸素イオンの拡散¹⁷⁾¹⁸⁾が律速段階であると結論するには、オーダー的に十分であろう。

実際に硫酸塩化処理を行う場合、100% の反応率を得ることは不可能であり、硫酸塩化処理したスラグが水や海水と接触した場合、未反応硫化物の溶出がどの程度になるかを知ることがある。そこで、-200 mesh の硫酸塩化処理スラグと、アルゴンで脱気した蒸留水および海水を、1:5 の重量比で共存させ、空気をしや断したびん中に、40°C で 14 d 間保持し、その後、溶液中の S= および SO₄= 分析を行つた。各硫酸塩化率における、蒸留水、海水中的 S= 濃度を Table 4 に示す。硫酸塩化率が上昇するにつれて、S= 濃度は大きく下がっていることがわかる。また、硫酸塩化率が 49% と、82% のスラグにおいては、蒸留水、海水、いずれの場合も黄色水の発生が数日で観察され、特に 49% のものは、非常に濃い黄色を呈したが、86、87% のスラグにおいては、黄色水の発生はなかつた。一方、スラグ中の硫酸塩の溶出挙動を調べたところ、硫酸塩化率が 80% 以上の場合、蒸留水中へは、スラグ中硫酸塩の 4 割～5 割が溶出していることがわかつた (Table 4)。しかし、海水中へは、スラグ中硫酸塩の 1 割程度しか溶出していない。海水中にはもともと、硫黄換算で 916 ppm の SO₄= が存在しており、これがスラグからの SO₄= の溶出を減退させている

Table 4. Dissolution behavior of sulfur in treated B. F. slags.

	SO ₄ =/T.S (%)	S= (ppm)	S=in sol./T.S= (%)	SO ₄ = (ppm)	SO ₄ =in sol./T.SO ₄ = (%)
Distilled water	49	59.5	8.5	270	36.9
	82	27.4	11.0	503	44.5
	86	4.6	2.4	579	48.8
	87	1.6	0.9	480	39.4
Sea water	49	364.0	51.7	165	22.5
	82	28.4	11.4	4	0.4
	86	0.2	0.1	74	6.2
	87	—	—	146	12.2

と考えられる。いずれにしても水中の SO_4^{2-} は無害なので、溶出の多少は問題にならない。以上のことから、高炉スラグを約 90% まで硫酸塩化することにより、 S^{2-} の溶出を防止し、高炉スラグを無害化することが、可能になると結論される。Fig. 6 より、-200 mesh の高炉スラグを 90% 硫酸塩化するには、 870°C で、120 min 酸化処理すれば十分であることがわかる。また、計算した $D(C_0 - C^*)$ の値を用いると、 920°C では 75 min で、 970°C では 55 min で、90% 硫酸塩化した、無害な高炉スラグを作ることができると計算される。

4. 結 論

- 1) 高炉スラグ中の硫黄は、固体状態で酸化することにより、硫酸塩としてスラグ中に固定することが可能である。
- 2) 固定層を用いて、速やかに硫酸塩化処理を行うには、 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ が適当である。
- 3) 回転流動層を用いることにより、低温で焼結を防ぎ、 SO_2 の発生をおさえつつ、スラグ中硫黄を硫酸塩化することが可能である。
- 4) 回転流動層を用いて硫酸塩化処理を行う場合の最適温度は、 900°C 付近である。
- 5) 反応ガスに空気 ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$) を用いても、十分に硫酸塩化処理できる。
- 6) スラグ中硫黄の硫酸塩化は、スラグ中の酸素の拡散が律速になつていると思われる。
- 7) 高炉スラグは、90% 硫酸塩化することによつて、 S^{2-} の溶出をほとんど防ぐことができる。

最後に、本研究に便宜をお計りいただいた IRSID の RIBOUD, OLLETE 両教授および、回転流動層を用いた実験に際し、御協力をいただいた、東京大学工学部、相馬胤和教授、天辰正義助手に感謝する。また、本研究は、

昭和 50 年度文部省科学研究費の援助で行われたことを付記する。

文 献

- 1) 今西信之, 篠原克文, 川井隆夫, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 62(1976), S 435
- 2) 小舞忠信, 春名淳介, 水上義正, 田中昭男: 鉄と鋼, 63(1977), S 61
- 3) E. T. TURKDOGAN and M. L. PEARCE: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 940
- 4) A. D. PALTON, et al.: Met. Trans., 5 (1974), p. 1163
- 5) 相馬胤和: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1320
- 6) 相馬胤和: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1557
- 7) E. T. TURKDOGAN and L. S. DARKEN: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 464
- 8) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Royal Soc. A, 223(1954), p. 40
- 9) H. A. WRIEDT and L. S. DARKEN: Trans. SME-AIME, 264(1973), p. 1
- 10) 森下 仁, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 61(1975), S 394
- 11) 渡辺 岳, 伊藤公久, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 64(1978), S 7
- 12) 上田 弘, 大石行理: 朝日硝子工業技術奨励研究報告, 16(1970), p. 201
- 13) W. D. KINGERY and J. A. LECRON: Physics and Chemi of Glasses, 1(1960), p. 87
- 14) K. NATESAN and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 2243
- 15) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 140
- 16) 田中久雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63(1977), S 60
- 17) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 1665
- 18) W. L. WORRELL and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 1673