

(討 4) ガスを介しての硫黄の反応と溶融帯の挙動

北大工学部 植木弘満 石井邦宜 ○吉井周雄

従来高炉内における S の移行についてはスラグ-メタル反応を重視して検討を加えられて来た。しかし最近の操業中の高炉や試験高炉の急冷した状態での炉内内容物の調査から可成り興味ある結果が得られて来ているが、夫々の調査で炉内の装入物の軟化溶融の状況は異なっているようで、なお今後の多くの試験により明らかにされるものと思う。しかし今春の討論会の講演にあったように溶融帯という定義ははっきりしていないようであるが、現在の主たる装入物となっている焼結鉱ではその結合スラグ部分に還元過程に生成する FeO の供給の状態によって溶融し易くなり、また還元が進行すると FeO が減少して溶融点が高くなることが考えられ、このようなスラグ部分の挙動がまた高温における酸化鉄の還元や吸炭に関係があるものと思う。したがって溶融分離ということは焼結鉱の組成に著しく関係するものと言える。また高炉内における焼結鉱の成分の変化について一例を示すと図1のようである。焼結鉱が高炉内を降下するにしたがい酸性側へ移動している。そして羽口から出銑口までは調節用石灰が焼結鉱スラグへ溶け込んで行くようであり、共晶温度へ落付いて行く。Si の挙動については高炉下部の羽口付近でコークス灰分などの酸性酸化物が赤熱コークスにより還元されて SiO がガスとなり、これが朝顔・炉腹で還元されるということが妥当な硅素の挙動と考えられ、実験的に確かめられている。高炉内の S の根源としてはコークス又は重油などであって、これらの S は H₂S 又は SO₂・COS として羽口面で気化されると考えられるが特に重油の使用が高くなるとガス中の H₂ の含有量も多くなり、ボッシュガスの雰囲気では SO₂ よりも H₂S, COS が存在している。日本鋼管の小型試験炉では S の挙動はシャフト下部まで増加の傾向をたどり、更に下降して来ると軟化溶融を伴って S は減少して来ることが知られた。高炉内での S の挙動としてシャフト部での S の増加は上昇ガス中の S の移行と考えられる。又炉腹、朝顔上部ではスラグは溶融したとしても FeO が高く、S の吸収には不適当な状況であり、還元鉄はかお炭素の吸収も少く溶融の状態にはならない。このような状態ではスラグの S の吸収は少く、還元鉄は可成りの S を含んでいる。しかし更に高温となると反応が進んで溶滓中の FeO は低くなるが溶滓の粘度は高温のため低く S は溶解され易い。又鉄は C を多く含んで溶融状態となるが、S の活量が大きくなるので溶解する S は低くなる。したがって朝顔から羽口面にかけて溶滓中の S は減少する結果となる。しかしこれらの温度と焼結鉱の成分変化については殆んど研究されていないので類推にすぎない。著者等は先に鉄鉱石を用いて、H₂S を含む H₂ + CO + Ar の混合ガスにより還元進行過程における鉄鉱石の S の吸収状況を報告した。そして種々の段階の酸化鉄の S の吸収状況は夫々特徴を有し、還元における酸化鉄相の転移段階および格子

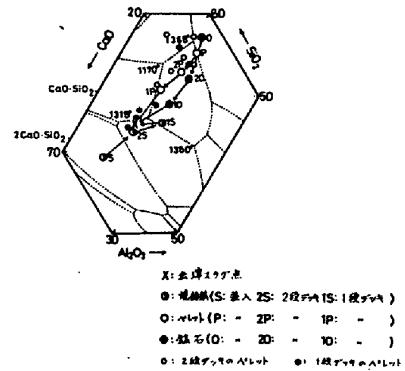


図1. 高炉内における原料の成分と成分変化⁽²⁾

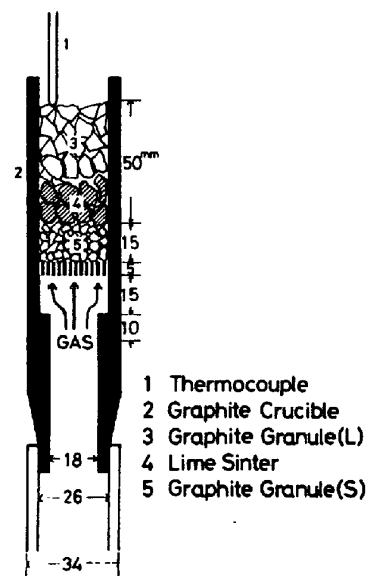


図2. 実験装置

欠陥の多いウスタイトは多くのSを吸収することが分った。

実験 焼結鉍を用いて還元過程のSの挙動を実験した。実験に用いた坩堝は図2に示した。坩堝の底は目皿となっていてその上に試料の焼結鉍粒を並べて、下部よりH₂Sを含む還元ガスを流した。温度は上部に挿入した熱電対で測定し、加熱炉はシリコニット炉を用いた。坩堝の部分の均熱性は±1℃で5cmであった。試料は7mmの粒に揃えて使用した。1100℃以下で使用した坩堝は底に目皿を有する破製の坩堝を、1200℃以上では黒鉛製とした。1100℃以下では焼結鉍粒を目皿の上に三層に入れ、1200℃以上では黒鉛坩堝の目皿の上に黒鉛粒を乗せ、その上に焼結鉍粒を置き、その上に再び黒鉛粒を入れ坩堝内のガスの流れの状況が1100℃以下と同一なるようにした。使用した焼結鉍の成分は表1に示す。また使用ガス組成および各温度におけるSを含むガスの平衡分圧を夫々表2、表3に示す。

表1. 焼結鉍の成分

T.FE	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
57.84	11.41	70.01	5.82
Al ₂ O ₃	MnO	MgO	S
2.08	0.28	0.62	0.011

表2. ガス組成

Ar	CO	H ₂	H ₂ S
45.3	22.6	32.0	0.13%

表3. Sを含むガスの平衡分圧

Temp (°C)	Ps ₂ (atm)	PH ₂ (atm)	Pcos (atm)	PCs ₂ (atm)
900	1.4x10 ⁻⁷	1.03x10 ⁻³	5.4x10 ⁻⁵	4.3x10 ⁻⁵
1000	9.9x10 ⁻⁶	4.23x10 ⁻³	2.1x10 ⁻⁴	1.4x10 ⁻⁵
1100	1.8x10 ⁻⁶	9.56x10 ⁻⁴	4.5x10 ⁻⁵	2.1x10 ⁻⁴
1200	3.9x10 ⁻⁵	2.6x10 ⁻⁴	1.2x10 ⁻⁴	2.6x10 ⁻⁴
1300	5.2x10 ⁻⁵	1.89x10 ⁻⁵	8.5x10 ⁻⁵	6.8x10 ⁻⁵
1400	5.8x10 ⁻⁵	1.32x10 ⁻⁴	9.0x10 ⁻⁵	3.2x10 ⁻⁵

還元後の試料は、FeO、金属鉄およびSを分析した。また1200℃以上の実験では還元された焼結鉍は半溶融状態となっているのでこれを破砕し、磁選して磁性、非磁性部分に分けて分析した。なお1400℃では溶鉄とスラグは完全に分離していた。

実験結果 図3と図4に各温度において60分還元したものの還元率と金属鉄量を示した。1100℃について見ると30分、60分の還元でも著しく低い還元率を示し金属鉄も少ない。そして1100℃の試料ではFeOが高く55.47%も含まれていた。したがって1100℃ではFeOとスラグが反応して溶融しやすいスラグを形成し、還元されるべき鉄と還元ガスとの接触を阻害していたのではないかと推察される。還元過程のSの吸収量と温度の関係を図5に示した。また還元鉄量とSとの関係を図6に示した。800℃以下では金属鉄が多いとSは多くなる。900℃以上では必ずしもそのような関係はない。800℃以下では金属鉄はα鉄であるが900℃以上ではγ鉄であり、H₂とCOの混合ガスではγ鉄は速かに滲炭されることが知られている。したがって900℃以上では還元鉄の表面に滲炭層が出来て活量関係よりSは吸収されにくく、金属鉄の多寡には余り影響されない。

図3

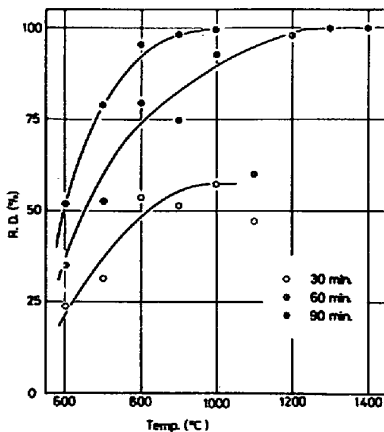


図4

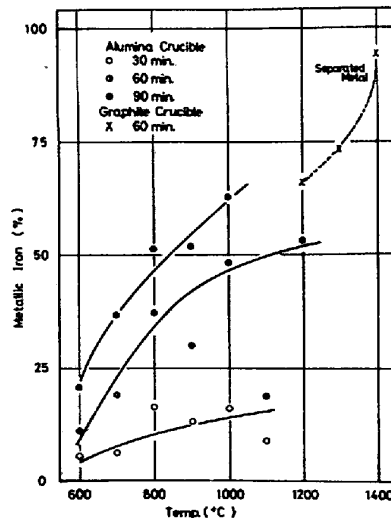
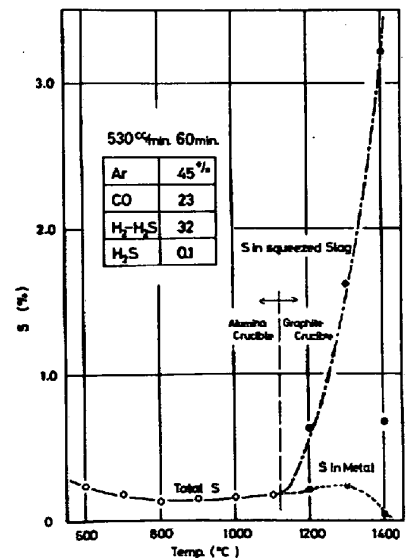


図5



1100°Cでは金属鉄が著しく低いが、FeOが高いので前に報告したようにウスタイト中はSは溶解しやすいので、1000°Cと殆んど同じSを含んでいる。

しかるに1200~1400°Cでは還元率も殆んど100%に近く、スラグ分は溶解状態となつていたが、1200°CではCを僅かしか吸収していない。還元された焼結鉄より磁性部分と非磁性部分に分け、結果を示すと表4.のようになる。

表4.

温度	磁性部分		非磁性部分		(S) /(S)
	(C)	(S)	(FeO)	(S)	
1200	0.18	0.19	19.0	0.6	3
1300	0.80	0.24	0	1.6	8
1400	4.40	0.04	0	3.2	80
	溶滓		0	0.68	17

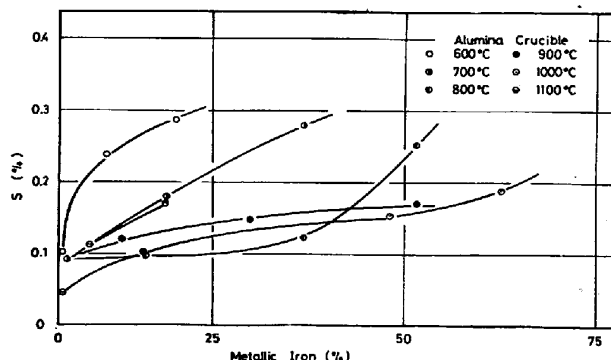


図6. 金属鉄とS含量の関係

なお、1400°Cでは焼結鉄は完全に鉄と滓が分離していたがこれとは別に坩堝中に存在した非磁性部分について見るとSは著しく高く3.2%あるのに対し溶滓中のSは0.68%であり、1300°C以上ではFeOは認められなかった。1400°Cでは

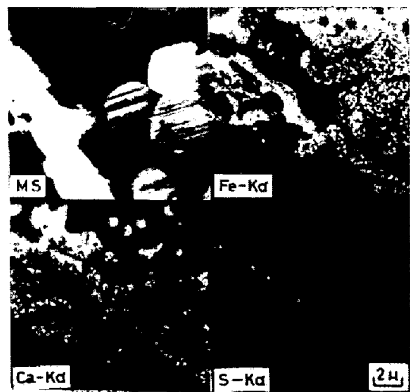
は溶鉄中にCが飽和していたようで、炒冷した試料中に片状黒鉛が多量に見られた。この鉄と溶滓との間の(S)/(S)は17で文献に見られる分配比と良く一致していた。

1200°C以上で実験し、比較的スラグと熔鉄の部分が分離している試料についてEPMAにより観測した。MSは顕微鏡写真を示す。写真1の1200°Cではウスタイトは球形をなして金属鉄と共存している。スラグの部分にはFeは存在しないが、左上部にはCaとFeが共に検出されるスラグが見られる。そしてSの分布は金属鉄と接しているスラグの部分で見られる。写真2の1300°Cでは還元鉄は水滴状の形をしていて、半溶解の状態にあることが分る。そして鉄粒の間にはスラグが存在し、その中に鉄の存在は見えない。Sの分布は矢張り溶鉄と接する滓の表面に塊状に見られ、スラグの中にはない。また溶鉄中には僅かにSの存在が認められる。写真3の1400°Cのものは顕微鏡写真で鉄中に多くの片状黒鉛が見られる。そして滓は充分な流動性ある溶滓となつていたので、Sはスラグの中にかかり広く分布しており、1300°Cとは異つた挙動を示している。Sの存在する部分は概ねCa, Mn, Feの共存する硫化物が見られ、特異なものとしてはMnSとMnOの溶体と思はれる層が溶鉄の表面を取囲んでいる組織もあり、焼結鉄の中のMnの硫化反応と考へられ、溶解状態の起るスラグの硫化物の分布は複雑がある。

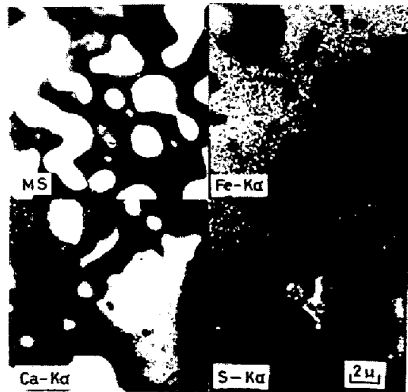
写真1

写真2

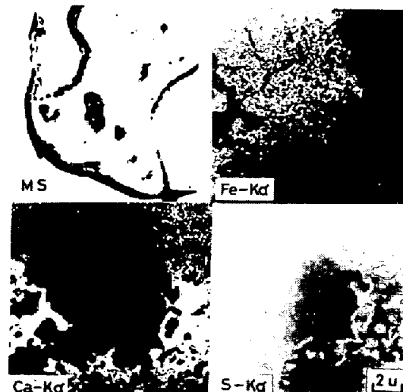
写真3



1200°C



1300°C



1400°C

EPMAの観察によりSは滓の表面、すなわち鉄と接触する滓の面に存在し、その組成はCaSに近いものである。この分布は温度の低い程薄い層で、温度が高くなるとスラグ中に塊状に存在し、溶融したスラグ中では内部へ拡散して広く分布している。そのため滓中のSの保有量は大きくなる。したがって、同じ組成のガスが焼結鉄と接すると、低い温度では(S)/[S]は低いが、高温、特に溶融を伴うと大きくなり、朝鮮の部分ではスラゲメタル反応の(S)/[S]に相当するような値となり、脱硫が容易に起る。

高炉における朝鮮から羽口までの溶融帯では溶鉄・溶滓の分離が行われ、その両者の硫黄の含有量は殆んど最終的のものとなり、炉床内スラグ層を溶鉄が滴下する時のSの移行は仕上げ脱硫を行っているに過ぎないと考へられる。

結言

- (1) 石灰焼結鉄を還元する際、ガス中のSの挙動は1000°C以下では還元金属鉄中に主として吸収される。金属鉄が出来ても、それがγ鉄があると固溶炭素が吸収されるSの量に影響を及ぼす。
- (2) 1100°C以上の高温ではFeOが結合滓の溶剤的な役目をしているようである。
- (3) 1300~1400°Cの高温ではCが著しく溶解して金属鉄は半溶融または溶融状態となるが、一方、滓中のFeOは微量となり、スラグ中にSは主として吸収され、溶鉄中のSは低くなる。徐冷したスラグ中のSは(Ca·Mn·Fe)Sの形で存在している。

文献

- | | | |
|----|---------------------------|------------------------------------|
| 1) | Y. B. Borts I. A. Kopygin | Stal in English (1968) 462- |
| | 八幡技研 | 学振 54季 1142 (1969) |
| | " " | " " 1176 (1970) |
| 2) | 川鉄技研 | " " 1187 (1971) |
| 3) | 日本鋼管技研 | " " 1157 (1970) |
| 4) | 井上
大谷外 | " " 1184 (1970)
" " 1220 (1972) |
| 5) | 吉井外 | " " 1241 (1972) |
| 6) | Chernyatin, Galatorov | Stal in English (1966) 425~ |
| 7) | E. T. Turkdogan | Met. Soc (1971) 1561~ |