

討 2

酸化鉄ペレットの軟化熔融に及ぼすガス状硫化物の効果

東北大学選鉱製錬研究所 ○ 高橋礼二郎, 大森康男, 高橋愛和

1 緒言

最近の高炉の解体調査から、炉内融着層の分布は高炉操業に対して重要な役割を果たしていることが知られるようになった。従来、融着層の形成は主に、未還元FeOを含む脈石成分およびその量を主体として論じられてきた。しかし、解体調査の結果は硫黄およびアルカリ類の炉内分布が炉内融着層プロフィールと密接に対応することを示しており、⁽¹⁾炉内を循環している硫黄およびアルカリ蒸気も融着層の形成に関与していることを予測させる。高炉内における融着層の形成に及ぼす硫黄の役割を、Hills⁽²⁾は、Fe-S-O系状態図に基づいて理論的に検討した。その結果、高炉内を循環する硫黄は900~1100℃の範囲でも融液の生成を可能にし、高炉内の融着開始に寄与していることを指摘した。

本報告では還元ガス中にガス状硫化物を加え、酸化鉄ペレットの還元および還元と硫化の同時反応についての実験を行ない、高炉内の融着開始に関連する融液の生成と還元反応の停滞に及ぼすガス状硫化物の効果について検討し、考察を行なった。

2 実験

2.1 試料および実験方法： 試料としては表1に示す酸性と自溶性ペレットの2種類を使用した。

表1 酸化鉄ペレットの化学分析値(wt%)と物性値

種類	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	CaO/SiO ₂	見掛密度	気孔率
酸性	66.88	0.25	0.22	2.64	0.50	0.36	-	0.08	3.90(g/cm ³)	0.21(-)
自溶性	62.55	1.08	4.94	3.66	1.19	0.48	0.023	1.35	3.80	0.19

実験には内径5cm^φのアルミナ質反応管を使用し、単一ペレットの還元反応および還元と硫化の同時反応の速度を重量変化から測定した。さらに、反応後の試料は顕微鏡観察とEPMA分析を行なった。

2.2 実験条件： 実験は反応温度800~1200℃、粒子径1.2cm、全ガス流量5Nl/minの条件で行なったが還元反応および還元と硫化の同時反応

表2 反応ガス組成(%)

成分	N ₂	H ₂	H ₂ S	CO	SO ₂
還元 反応	A	80	20	-	-
	A'	60	-	-	40
同時 反応	B	78.4~79.6	20	0.4~1.6	-
	B'	59	-	-	40

(以後、同時反応と呼ぶ)の場合のガス組成を表2に示す。実験は大部分N₂-H₂-H₂S系のガスで行なったが高炉への重油吹込みがない場合を想定して、一部N₂-CO-SO₂系のガスも使用した。前者におけるBガス成分のうち、H₂SおよびH₂ガスの分圧比はFeS+H₂=Fe+H₂S反応の平衡定数($K_p = \frac{P_{H_2S}^*}{P_{H_2}^*}$)の10倍の値、また、後者におけるB'ガスの組成比(N₂/CO/SO₂=59/40/1)は一定の条件とした。いずれの場合もFeSの生成する条件である。ここで、高炉内と本実験におけるガス組成との関係が問題となる。試みに、高炉の操業条件として水上ら⁽⁴⁾の計算した条件を使い、Neuhaus⁽³⁾の方法に従い、著者らの実験温度範囲における高炉内ガス状硫化物の平衡分圧を計算すれば表3となる。参考として、FeSの解離平衡分圧P_{S₂}^{*}も表3に示している。なお、水上らの条件は羽口前還元ガス中の硫黄量ΣS=0.75g/Nm³、

表3 高炉内を循環するガス状硫化物の分圧(atm)(平衡計算値)

温度(℃)	P _{H₂S}	P _{COs}	P _{CS₂}	P _{S₂}	P _{S₂} [*]
800	9.98×10 ⁻⁴	5.03×10 ⁻⁵	2.76×10 ⁻⁷	2.29×10 ⁻⁸	7.42×10 ⁻¹⁰
900	9.95 "	5.07 "	1.36×10 ⁻⁶	1.28×10 ⁻⁷	1.33×10 ⁻⁸
1000	9.88 "	4.88 "	5.29 "	5.42 "	1.51×10 ⁻⁷
1100	9.67 "	4.62 "	1.59×10 ⁻⁵	1.80×10 ⁻⁶	1.21×10 ⁻⁶
1200	9.27 "	4.29 "	3.49 "	4.84 "	7.29×10 ⁻⁶

全圧 $P_t=2.0\text{atm}$, $P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=0.6\text{atm}$, $P_{\text{H}_2}=0.1\text{atm}$, $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$: ブルドワの平衡を仮定, である。ガス状硫化物のガス種としては CS , SO , SO_2 , SO_3 も考慮したがそれらの分圧は 10^{-8}atm 以下となり, この条件では問題にならないほど低い。表 3 からガス状硫化物の存在割合を各温度域で図示すれば 図・1 となり, H_2 が存在する場合, ガス状硫化物は大部分 H_2S として存在することがわかる。表 3 から H_2S の分圧は $P_{\text{H}_2\text{S}} \approx 1 \times 10^{-3}\text{atm}$ となり本実験における値よりも低い。したがって, 本報では上記の方法で計算した高炉内の H_2S の分圧よりもやや高い分圧で実験を行なったことになる。しかし, 高炉内における硫黄の循環量については解体調査に基づいて定量的に示されている例があり,⁽¹⁾ その場合の硫黄量はここで計算に使った値よりも大きい。高炉内におけるガス状硫化物については, 操業中における炉内ガスの採取等により, さらに詳しく検討する必要がある。

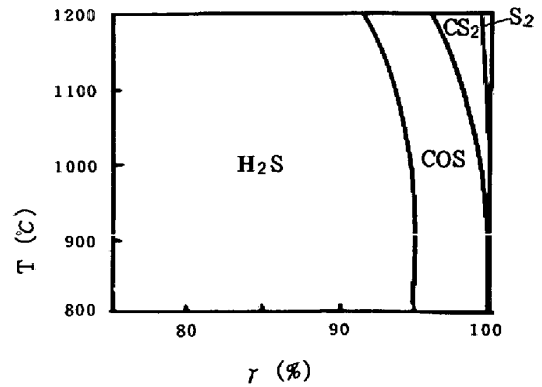


図 1 高炉内を循環するガス状硫化物の存在割合 (平衡計算値)

3 実験結果

3.1 還元反応と同時反応: 酸性ペレットの場合の両反応の実測値を図 2 と図 3 に示す。両図において, 反応率は還元反応の場合 (f_R) も, 同時反応の場合 (f_{RS}) も化学分析値から計算される全除去酸素量に対する除去された酸素量の比で表示したが後者の値は硫化反応をも複合したものとなる。図 2 と図 3 において, 同時反応は 950℃ を境として挙動が異なる。すなわち, 温度 $T < 950^\circ\text{C}$ の場合, (図 2); 反応率 30% 付近から還元反応よりも反応が遅くなる。この結果は, 硫化反応開始による重量増加, 表面でのち密な反応物の生成などを予測させる。しかし, この温度範囲では反応が完全に停滞しない。温度 $T \geq 950^\circ\text{C}$ の場合 (図 3); ある反応率に到達後, 還元反応はほとんど停滞し, 硫化反応のみが起る。この結果から, この温度範囲では反応生成物が Fe-O-S 系状態図に従って変化したため融液が生成し, 気孔を閉そくしたことなどが予測される。 $\text{N}_2\text{-CO-SO}_2$ 系の B' ガス (表 2) で同時反応を行なった場合も同様の結果が得られている。一方, 自溶性ペレットの場合の還元と同時の両反応の実測値を図 4 に示す。反応停滞に関する基本的な挙動は酸性ペレットの場合と同じである。

3.2 顕微鏡観察と EPMA 分析: 図 2 ~ 4 に示した反応後の試料は N_2 気流中, 反応温度に 1hr 保持したのち, 急冷して顕微鏡観察と EPMA 分析を行なった。酸性ペレットの場合, 900, 1000, 1100℃ で同時反応を行なった試料の写真をそれぞれ写真 1, 2, 3 に示す。写真 1 によれば硫化反応は還元反応後,

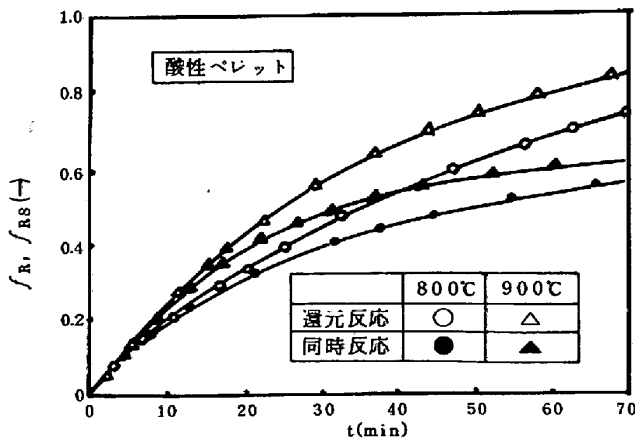


図 2 還元反応と同時反応の比較 ($\text{N}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 系)

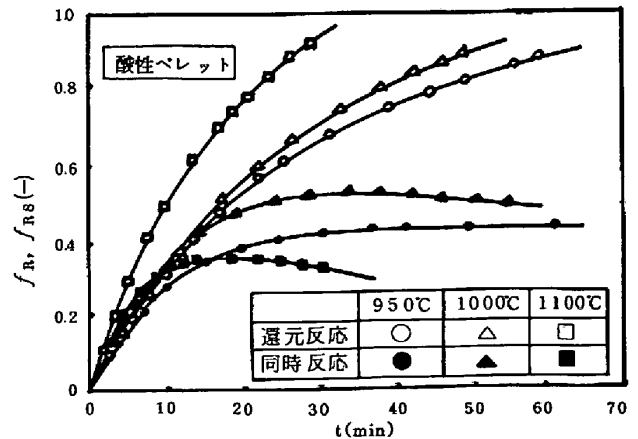


図 3 還元反応と同時反応の比較 ($\text{N}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 系)

ペレット表面から球核状に進み、その反応生成物はち密である。これは950℃以下での同時反応の速度を遅くする要因となる(図2)。写真2および3によれば、還元鉄相、酸化鉄相内にFe-O-S融液が生成しており、平衡状態図に従う相変化のあることが明らかである。EPMA分析でもこの融液はFeO-FeS共晶組成であることを確認した。図5に写真2-B試料の分析結果の一例を示している。また、融液生成による密度増加のため、形状の収縮、中空ペレットの形成が起こる。この傾向は温度の高いほど著しい。さらに、1000℃以上の温度では液相焼結を主体とした金属鉄の成長が急速に進んでいる。以上のことから、図3に示した反応の停滞は融液の生成によって還元ガスの拡散経路が閉そくされたために起きたことが明らかとなった。また、気固反応の反応面積が極めて大きいことから高炉内におけるペレット等の融着開始に対し、ガス状硫化物が大きく寄与する可能性のあることを示唆している。一方、自溶性ペレットの場合、1100℃で相互反応を行なった試料は融液が生成し、中空ペレットを形成したが、950と1000℃における試料は反応生成物であるFeSが大部分固相として存在していることが観察された。Fe-S-O系状態図に従わないこの現象は脈石成分の添加によって平衡系が変化し、融液生成温度が上昇したためと考えられる。還元ガスにガス状硫化物を含む系において、脈石成分とその量、さらに、物理性状の相異等の試料の軟化溶解特性に及ぼす影響についてはさらに詳しい検討が望まれる。

3.3 融液生成に及ぼす昇温の効果: Fe-S-O系状態図によれば一旦生成した三元共晶組成の融液は温度の上昇とともに周囲の金属鉄およびウスタイトを溶解して増加する。ここでは、酸性ペレットを950℃で約60min同時反応させ($f_{RS}=0.434$)、ついで、N₂気流中4℃/minで昇温し、1100℃に1hr保持した試料について融液増加に及ぼす昇温の効果を検討した。その結果を写真4に示す。写真4はペレット内に生成した融液が金属殻の一部から外部に流出した状況を示している。写真4によれば、試料全面に亘って融液の生成していること

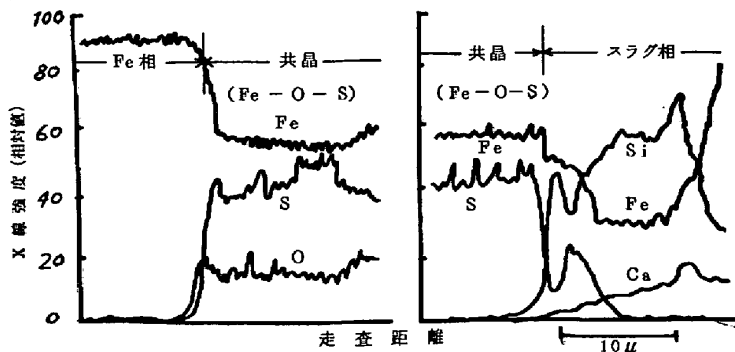


図5 1000℃で同時反応を行なった試料のEPMAライン分析(写真2参照)

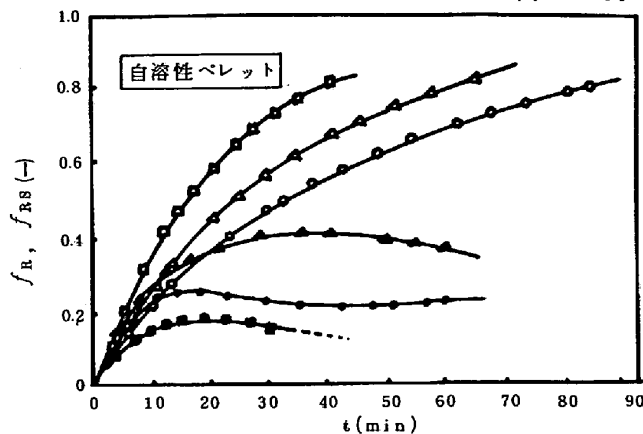


図4 還元反応と同時反応の比較(N₂-H₂-H₂S系)

温度(℃)	950	1000	1100
還元反応	○	△	□
同時反応	●	▲	■

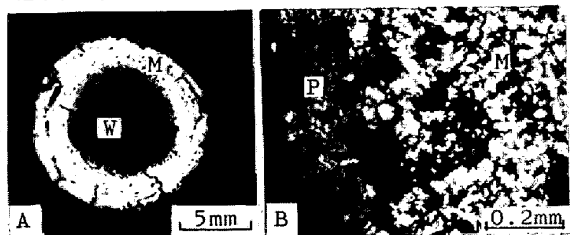


写真1 900℃における同時反応(酸性ペレット)
A:ペレット断面, B:鉄-硫化鉄境界(×150)
M:鉄, W:ウスタイト, P:硫化鉄

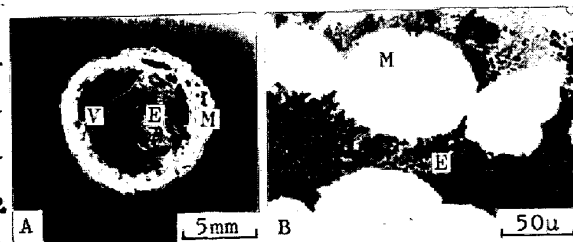


写真2 1000℃における同時反応(酸性ペレット)
A:ペレット断面, B:鉄相(×600), V:空孔
E:硫化鉄-ウスタイトの共晶組織

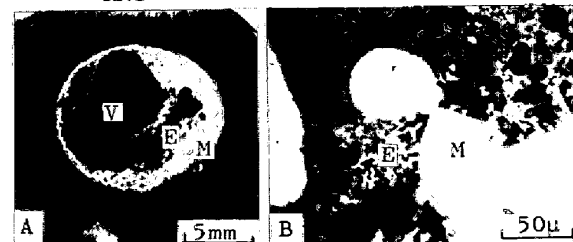


写真3 1100℃における同時反応(酸性ペレット)
A:ペレット断面, B:鉄相(×600)

'76-A102

がわかる。これは、950℃ですでに生成している微量の融液が温度の上昇と保持によって周囲の金属鉄やウスタイトを溶解し、その一体化が進んだためである。なお、950℃で同時反応を行なった場合の融液生成量は極めて少く、その外観は写真1とほとんど同じである。ここで、昇温前の試料は反応率が43%であり、FeOを多量に残留している。生成した融液がFeO-FeSの共晶組織であることを考慮すれば、多量に残留したFeOが融液生成の効果を促進したと考えられる。換言すれば、高炉内において、被還元性の良好な塊成鉱や予備還元鉱を使用した場合などは、融着層の形成に及ぼす硫黄の効果は低減されることになる。

4 考察

本実験におけるガスの種類や組成は高炉の条件と異っているため、本実験で得られた結果は高炉内での軟化溶解に及ぼす硫黄の挙動を十分反映していないのではないかという疑問が残る。しかし、高炉内硫黄の平衡組成の計算値や、⁽³⁾試験高炉の採取試料⁽⁵⁾等の結果は高炉内で硫化鉄が生成していることを示している。このように生成した硫化鉄は未還元酸化鉄（主にウスタイト）との間に低融点化合物、すなわち融液を作ると考えられる。3.3で明らかにしたように微量であっても一旦融液が生成すれば量の多少にかかわらず高炉のような条件下では周囲の金属鉄およびウスタイトを溶解してその量を増していくことになる。この挙動は周囲のガス組成に影響されないことを考慮すれば本実験条件における融液生成の挙動は高炉内の状況と本質的に変わらないと考えてよい。

以上の検討ならびに考察から、高炉内を循環するガス状硫化物は高炉内融着層の生成に対して重要な役割を果たしていることが推察される。炉内融着層の分布が高炉操業に大きく寄与していることが明らかになった今日において、適切な高炉操業を行なっていくためには融着帯における特徴を把握するための装入物の試験法が必要となる⁽⁶⁾。このような観点から、塊成鉱の高温還元性状を評価する試験法の還元ガス中に炉内循環ガスを加えることを考慮すべきであろう。その一例として、還元ガス中にSO₂ガスを添加して酸性ペレットと自溶性焼結鉱の荷重軟化試験を行なった追試結果⁽⁷⁾がある。その場合の反応ガスの条件は、ガス流量20ℓ/min (CO/N₂=40/60)中にSO₂30cc/minを加えたものである。その結果、酸性ペレットでは1100℃以下の温度でFeO-FeSの融液が生成し、通常の試験よりも約100℃低温で圧損、収縮率ともに増加したが、焼結鉱ではその効果が少なかったといわれ、注目に価する。

文献：1)下村ら：鉄と鋼，62(1976)，P547 2)A.W.D.Hills：“Process Engineering of Pyrometallurgy,” Inst.Min.Metall(1974)，P81 3)H.Neuhaus et al.: Arch.Eisenhüttenw., 37(1966), P1 4)水上，石井，吉井：学振54委提出資料，54委1241，(1972) 5)R.Jon et al:Metall.Rep.C.N.R.M No15, June(1968),P3 6)大森：第33-34回西山記念技術講座「製鉄技術の最近の諸問題」P93 7)日新製鋼呉製鉄所，研究部：私信

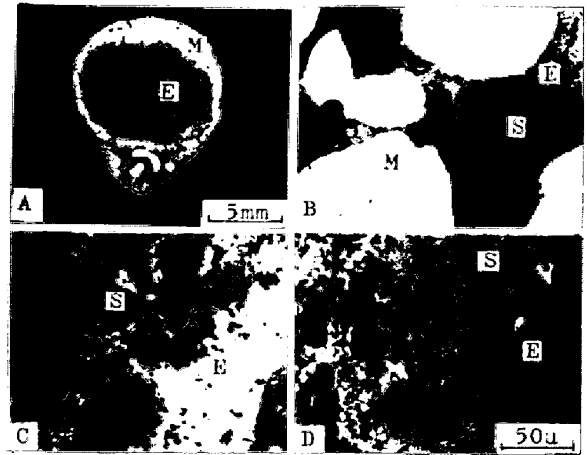


写真4 融液生成に及ぼす昇温の効果(950→1100℃)

A:ペレット断面, B:鉄相, C:ウスタイト相
D:溶け落ち部, B・C・D (×600), S:スラグ