

(9)

高炉スラグ中の硫黄の挙動に関する研究

東北大学選鉱製錬研究所

○佐藤 清二 徳田 昌則

大谷 正康

1 緒言

高炉スラグを路盤材料に使用した場合に一定条件のもとで発生する黄色水は、高炉スラグ中に存在する S^{2-} の環境への溶出に主として起因するとされ、それに沿った黄色水発生防止対策が種々講じられている。考えられる対策とそれによるSに関する反応およびその効果の関係を、本研究も含め従来の報告をもとに総括整理すれば図1のようになる。本報告ではこれらの中で、(A)、(B)、(C)の効果を目的として主に処理方法IIとIIIの対策について検討した結果を報告する。

2 実験方法

処理IIに関しては、Sを1.8%含む合成スラグをアルミナボート内で1500℃に

て溶解し、酸素または空気を吹きつけて、含有Sの変化量より、酸化速度を求めた。処理IIIに関しては、合成または実用高炉スラグを還元雰囲気中でアルミナするつぼ内で溶解し、酸化剤として Fe_2O_3 、 MnO_2 、 $KMnO_4$ 、およびイルメナイトなどを、含有Sのモル量に対して0.3~1.5倍添加した。5~30分間保持後急冷もしくは徐冷して、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} およびTot.Sの分析および組織観察を行なった。

3 実験結果

試料の急冷および徐冷試料の顕鏡およびEPMAの結果によれば、(1)急冷ガラス化試料では酸化剤の添加の有無にかかわらず、Sは均一に分布する。(2)酸化剤の無添加の徐冷(10℃/min)試料ではSの大部分はCaと共存するが、5%添加した場合には、ほとんど FeS または MnS として存在する。処理IIに関しては、(1)酸化速度は PO_2 に依存し、 $PO_2 = 1$ では初期に急速に脱硫が進行して、3分間で90%に達する。(2)2000℃/min以上では流量依存性が認められず、本実験条件下では $4.4 \sim 4.8 \times 10^{-5} \text{ mol/min} \cdot \text{cm}^2$ であった。酸素の利用率は、この間最大限で5%に過ぎない。処理IIIに関しては、(1)表1に示すごとく、 Fe_2O_3 添加の場合に酸素は最も有効に利用されている。(2)他の酸化剤の添加によっても、脱硫は初期段階で急激なガス発生を伴って進行するが、利用率の点では Fe_2O_3 に比べると劣る。(3)しかし、ガスによる酸化に比べ圧倒的に酸素利用率が高い(4) SO_4^{2-} の生成量は無視し得る。したがって、高炉スラグへのマンガン鉱石やスケール添加による黄色水発生の抑制効果¹⁾には、図1に示したとおり(9)による(C)の効果ばかりでなく(3)あるいは(7)による(A)の効果も大きく寄与していると考えられる。なお、冷却時の雰囲気の影響については、処理IIにより図1の反応のほかに $S^{2-} \rightarrow (S^0)$ のような反応の寄与が報告されており²⁾この点については別途検討する。

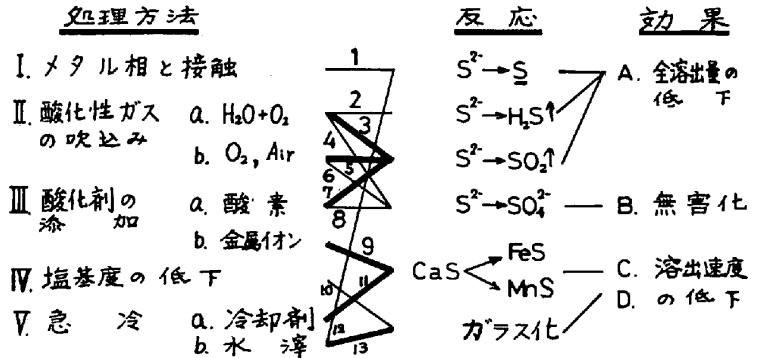


図1. 黄水処理対策における溶融スラグに対する処理方法と効果の相関図

表1. 各種酸化剤の効果

酸化剤	添加量wt%	理論減少量wt%	A		B		C	
			ΔS%	η%	ΔS%	η%	ΔS%	η%
Fe_2O_3	5	0.33	0.43	190	0.41	124	0.30	91
MnO_2	5	0.61			0.23	38		
MnO_2	10	1.22	0.78	64				
$KMnO_4$	5	0.86	0.48	56	0.17	20		

・ η: 利用率 A: 377/15g(大気) B: 377/50g(大気) C: 377/50g(Ar)

1) 今西ら 鉄と鋼: 63 (1977) S62.

2) 小舞ら " : 63 (1977) S61.