

(372) X線ケミカルシフト法による高炉スラグ中硫黄の形態別分析

新日本製鐵(株) 製品技術研究所

渡辺俊雄 ○橋口栄弘

佐藤秀之

I 緒言 鉄鋼製造の過程で大量に発生するスラグを有効利用するため、スラグ性状改善の要求が高まっている。中でも高炉スラグ利用上、硫黄の存在形態および長期経時に伴う形態変化を把握することが必要である。このためスラグ中硫黄の形態分析に普及型蛍光X線装置を用いるX線ケミカルシフト法を適用し、良好な結果を得たので報告する。

II 分析方法 次の3方法を開発した。分析目的、使用装置の分解能、感度に応じて選択すればよい。

A. 三分類法 スラグ中硫黄の主形態である S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} を分別定量する方法であり、 SK_β スペクトル全体を測定する。

B. 迅速簡便法 スラグ中硫黄の酸化数の変化($S^{2-} \rightarrow S^{6+}$)の程度を求める方法

B-1 SK_β 法 SK_β スペクトルの一点と SK_α ピーク強度との比を測定する方法

B-2 SK_α 法 SK_α スペクトルの二点の強度比を測定する方法

III 実験条件

試料調整 スラグ粉末 → ブリケット
 又は、スラグ塊 → 断面研磨(又は破面)
 使用装置 普及型蛍光X線分析装置(波長走査型)
 分光結晶: NaCl

IV 測定原理と測定方法

A法: 分析試料および基準試薬試料(CaS 、 CaS_2O_3 、 $CaSO_4$)の SK_β スペクトルを波長ステップスキャンしながら測定する。又、 SK_α ピーク強度(IK_α)を測定し、 SK_β 強度を IK_α でnormalizeすると、図1に示すように硫黄の形態によって顕著な差を示す。分析試料のスペクトルは各形態からのスペクトルの和であるから、測定スペクトルを波形分離することにより各形態の存在割合を推定する。

B-1法: 図1に示すように SK_β のA点の強度(I_A)が形態によって大きく変化し、 I_A / IK_α と S^{6+}/TS との間に良い相関がある。

B-2法: 図2に示すように SK_α スペクトルは硫黄の酸化数によってシフトする。そこで図2中のB、C二点だけを測定してその強度比をとると $S^{6+}/T.S$ との間に良い相関が得られる。

V 結果 試薬混合試料を用いて、上記方法の定量性をチェックした結果を表1に示す。誤差は10%以内であった。

VI 結言 X線ケミカルシフト法を利用する、高炉滓中硫黄の主形態(S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-})の分別定量法、および硫黄の酸化状況($S^{2-} \rightarrow S^{6+}$)の簡便分析法を確立した。

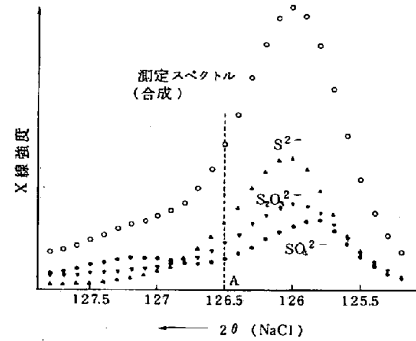


図1. SK_β スペクトルの分離

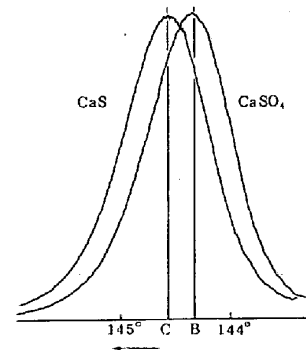


図2. SK_α スペクトル

表1. 試薬混合試料によるチェック結果

方法	試料名 分析種	BF-1	BF-2	BF-3	BF-4
		$S^{2-} / T.S$	-**	52 (50)	44 (50)
A	$S_2O_3^{2-} / T.S$	(100)*	44 (50)	0 (0)	26 (33)
	$SO_4^{2-} / T.S$	-	4 (0)	56 (50)	42 (33)
B-1	$S^{6+} / T.S$	54 (50)	28 (25)	51 (50)	52 (50)
B-2	$S^{6+} / T.S$	49 (50)	26 (25)	60 (50)	56 (50)

* ()値は理論値
 ** BF-1試料はA法では基準試料としている。 単位: %