

(63) 高炉滓中の含S鉱物について

新日本製鐵株式会社 基礎研究所 工博 ○佐々木 稔

榎戸 恒夫

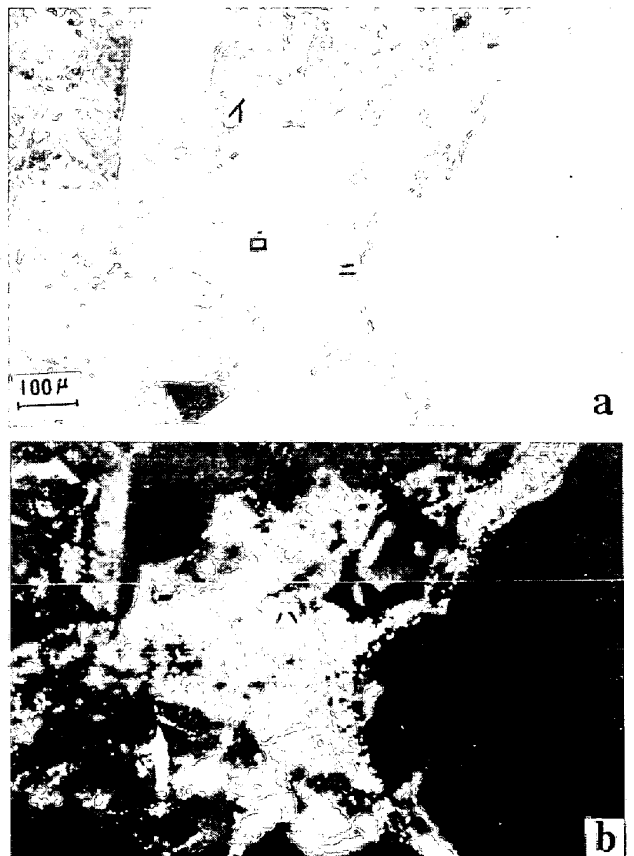
1. はしがき 高炉滓を路盤材として使用する際に問題とされるのが黄水の発生である。前大会でも黄水抑制を目的とした溶滓改質の研究発表がなされた。¹⁾黄水の発生には硫化物が関与するといわれているが、高炉滓中の含S鉱物の生成と変化については不明の点が多い。本研究では鉱物学的な面からその検討を行なった。

2. 鉱滓中の含S鉱物 実際の高炉滓のように複雑な多成分系の融液に適用できる状態図は、まだ作製されていないので、固化滓の構成鉱物を同定してそれらの晶出径路を推定することが必要である。硫化物としては $(Mn, Fe)S$ 、 K_2S 、 CaS の3種が同定された。前2者は複合した結晶粒子になっているので、相次いで晶出すると考えられた。 CaS の晶出はこれらのあとになる。硫化物の前に $CaO \cdot TiO_2$ が晶出するが、溶滓の冷却速度が早いときには、 $CaO \cdot TiO_2$ の樹枝状晶の先端部分では硫化物が複合した形をとる。冷却速度が遅い場合はそれぞれ独立した結晶になるが、粒状ではなく羽毛状の小結晶群で析出している。溶滓の冷却過程では、滓中硫黄の気化あるいは水蒸気との反応で生成した H_2S の部分酸化で単体硫黄が析出するといわれているが、固化滓中でパイプ状空孔の内壁に単体硫黄の粒子群が認められた。

3. エージング滓中の硫化物2次生成物 バラスのサイズに粉碎した固化滓には新たな破面や亀裂があり、硫化物は水に溶けやすい状態になっている。これを防止するために、エージングと呼ばれる一種の風化処理が行なわれるが、この過程で硫化物は安定な化合物に変わっていることがわかった。塊状滓のパイプ状空孔には $CaCO_3$ とポリチオン酸の含水塩と思われる結晶が生成し、外表面ではこれらに加えて石膏が層状に成長している個所も見られた。その代表例を写真1に示したが、写真中の(イ)が炭酸カルシューム、(ロ)がポリチオン酸の含水塩と思われる針状結晶、(ハ)が石膏である。石膏層の中の薄層(ニ)は茶褐色を呈する微粒子層で、XMAでMnとFeが検出されることから、 $(Mn, Fe)S$ の酸化生成物と考えられた。このように塊状滓の内外表面は CaS の酸化生成物で覆われて一種の保護膜を形成しており、安定なバラスになっている。

4. 路盤使用材中の2次的生成物

下層路盤に2年間使用された高炉滓バラスのボーリングコア試料を調べた。バラスはたがいによく結合しており、結合部には炭酸カルシュームの微結晶が認められた。おそらく施工後に塊内部からしみ出してきたごくわずかの CaO の炭酸化によるものと思われる。



a) 透過開ニコル、b) 同直交ニコル
写真1 エージング滓表面の2次生成物

1) 今西、他：鉄と鋼、62(1976)、S. 59