

(77) 高炉スラグ中S化合物の高温における変質

住友金属工業(株) 中央技術研究所 松野二三朗
○錦田 俊一

1. 緒言 CaS, (Fe, Mn)S, K₂Sなどの硫化物や、冷却中にこれらと水蒸気、水との反応で生じるH₂Sを経由して生成する単体硫黄などが、高炉スラグ中S化合物として知られている。^{1) 2)}しかし、これらの硫化物は大気中のような酸素ポテンシャルの高い雰囲気中においては不安定であると考えられ、高温からの冷却中における生成経路については不明な点が多い。そこで本研究では従来から報告されている種々のS化合物を確かめる意味で冷却方法の異なる2種の高炉スラグについて調査するとともに、高温大気中という条件下での変質挙動を検討することとした。

2. 供試スラグと調査内容：表1に化学成分を示す2種のスラグを用い以下の検討を行った。これらは高炉の鑄床にてのろ樋をせきとめ、そのまま凝固させることによって採取したスラグ(A)、通常の操業条件で、のろ畑で冷却させたスラグ(B)である。次の(1)、(2)について検討した。

- (1) スラグ中S化合物の実態調査
(2) スラグ中の大気中およびArガス中加熱に伴う、S化合物の変質挙動調査。

表1. 高炉スラグの化学成分 (%)

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	S	S ⁰	K ₂ O
A	36.9	14.1	38.0	4.9	0.84	0.02	0.7
B	40.3	15.1	34.3	5.9	0.79	0.18	0.5

3. 結果

(1) スラグAでは、空孔が少なく二硫化炭素で抽出される硫黄(S⁰)もスラグBに比べて少い。スラグAでは、S化合物のほとんどは(Ca, Mn)Sであった。

(2) スラグBでもバルク中のS化合物は(Ca, Mn)Sであった。しかし凝固時に表面であった部分や割れ目に沿っては、単体Sが肉眼で容易に認められるほど多量に析出していた。また、スラグ中の空孔内にはCaS_xと考えられる結晶が付着しているものも多数認められた。これらは従来から報告されている機構で生じた2次生成S化合物と考えられる。

(3) スラグAを大気中で加熱すると、表面にK, Sが濃化した(photo 1)。(Ca, Mn)Sが分解し、K₂Sが生成したと考えられる。この反応はAr中加熱によっては生じず、また一度大気中加熱したスラグをAr中で再加熱するとK₂Sが認められなくなることから可逆的に変化することがわかった。CaSとK₂O成分の共存状態からCaOとK₂Sが共存する状態への平衡反応が可逆的に生じるためと考えられる。

(4) このことはスラグ溶出水のESCA分析でも確認された。すなわち、大気中で1000°Cに加熱したスラグから溶出される成分をESCAで分析するとK, Na, Ca, Sが検出され、加熱しないスラグでは、K, Naは検出されない。

4. 結言 2種の方法で冷却したスラグ中のS化合物を調査するとともに、加熱時の変質について調査した。その結果、高炉から出たままの状態で固めた場合には(Ca, Mn)Sとして析出するが、従来の知見と一致して水、空気などによって変質し、2次生成物を作ることがわかった。特に酸素ポテンシャルによつて(Ca, Mn)SからK₂Sなどのアルカリサルファイドが可逆的に生じることを確認した。

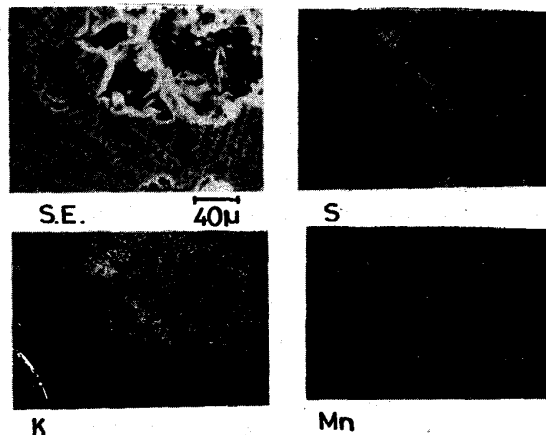


photo 1. 大気中加熱したスラグ表面部分のEPMA分析

- 1) 板谷ら：鉄と鋼，63(1977) S426
2) 佐々木ら：鉄と鋼，64(1978) S498