

© 1984 ISIJ

# 酸性ペレットの高温軟化溶融性状に及ぼす 雰囲気中硫黄分の影響

論文

桑野 禄郎\*・小野 陽一\*<sup>2</sup>

## Effects of Sulfur on High Temperature Softening-melting Properties of Acid Pellets

Rokuro KUWANO and Yōichi ONO

## Synopsis :

Effects of  $H_2S$  on the softening-melting properties of pellets during reduction under load have been experimentally studied with seven different brands of industrial pellets and an  $Fe_2O_3$  pellet as samples. The results show that the presence of  $H_2S$  in reducing gas has detrimental effects on the high temperature properties of the pellets. For example, the addition of only 0.1% of  $H_2S$  to 35%CO-65%  $N_2$  gas mixture increased extremely the shrinking velocity of the pellets due to softening, although it hardly affected the reduction rate. Formation of easy-melting eutectic liquid from FeS and FeO has been found to be the main cause of the above-mentioned effects.

## 1. 結 言

高炉内ガスに含まれる硫黄の挙動に関する研究の一環として、筆者らは酸化鉄ペレットの還元速度に及ぼす硫黄の影響について研究<sup>1)2)3)</sup>を行ってきたが、その結果、高炉ガス中に存在する程度の微量の硫黄化合物は酸化鉄の還元速度に対してあまり大きな影響を与えないことが明らかになった。ところで、後述するように Fe-FeO-FeS 系では 1000°C 以下で低融点共晶融液が生成する可能性がある。このことから、ガス中硫黄濃度が低くて生成する FeS 量が少なくても酸化鉄の軟化溶融性状には何らかの影響を及ぼすことが考えられる。この点についてはすでに植木ら<sup>4)</sup>、吉井ら<sup>5)</sup>、高橋ら<sup>6)</sup>、NICOLLEら<sup>7)</sup>、下村ら<sup>8)</sup>によつて指摘されている。そこで、本実験ではペレットの軟化溶融挙動に及ぼすガス状硫化物の影響についての実験を2部に分けて行つた。すなわち実験Aでは還元性ガスとして  $H_2-N_2$  を用い、これに 1%  $H_2S$  を添加して基礎的な実験を行い、実験Bにおいて高炉条件に近いガス組成を用いて硫黄の影響を確認するための実験を行つた。

## 2. 実験装置および試料

実験装置の主要部を Fig. 1 に示す。1個の試料をアルミナ板ではさみ一定荷重下、還元雰囲気中で一定速度で昇温し、試料の上下方向の長さの変化を差動トランスで測定して自動記録するようになっている。Table 1 に

使用したペレットの化学組成、塩基度および気孔率を示した。ここで、広畑ペレットを除き他はすべて酸性のものを使用した。

3. 実験A 1%  $H_2S$ -19%  $H_2$ -80%  $N_2$  雰囲気中での実験

## 3.1 実験方法

昇温プログラムは室温から 800°C まで 12°C/min, 800°C から 1300°C まで 4°C/min とし実験最終温度

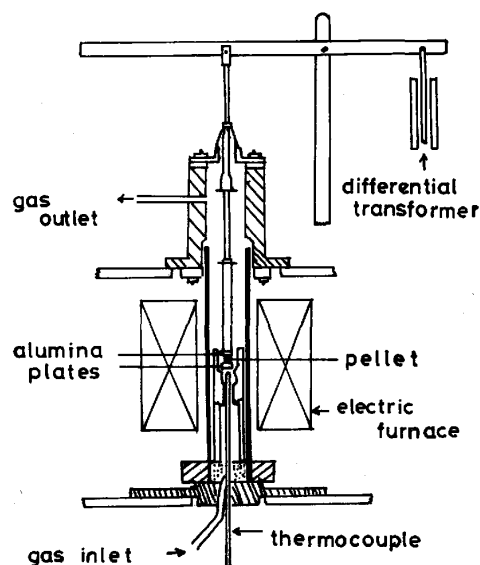


Fig. 1. Testing apparatus for the softening properties of a pellet under load.

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 6 月 15 日受付 (Received June 15, 1983)

\* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\*<sup>2</sup> 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 1. Chemical composition of pellets used for testing in(%).

Brand	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO/SiO <sub>2</sub>	ε*
1. Whyalla	65.1	—	4.04	—	2.14	—	—	22.4
2. Marcona	65.1	2.36	4.38	—	0.97	0.67	—	20.6
3. Brazil (B)	68.0	0.14	1.38	0.57	0.31	0.05	0.41	20.2
4. Brazil (A)	68.6	0.22	0.77	0.05	0.34	0.05	0.06	18.6
5. Kowa	62.0	—	6.29	2.79	1.50	0.08	0.44	12.1
6. Hirohata	61.9	0.50	3.70	4.30	1.30	0.96	1.16	22.0
7. Kaiser	62.7	2.27	3.90	0.47	0.61	2.76	0.12	18.0
8. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.0	—	—	—	—	—	—	21.7

\* ε = porosity in %

は 1300°C とした. 荷重は試料当たり 0.5 kg とした. 雰囲気は室温から 500°C までは N<sub>2</sub> 0.3 Nl/min とし, 500°C で還元性ガスに切り換えて 2 Nl/min の割合で流しながら昇温した. 還元性ガスは還元のみを行わせる場合は 20% H<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub> とし, 還元と硫化を同時に行わせるときには 1% H<sub>2</sub>S-19% H<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub> とした.

3.2 実験結果

Fig. 2 に実験結果を示す. 図は温度上昇に伴う試料の収縮率の変化を図示したもので, 実線は還元のみの場合, 破線は還元と硫化が同時に起こる場合の収縮率を示す. 還元のみの場合, ペレットの銘柄で若干異なるが, 一般に収縮はゆるやかで, 収縮率曲線はなだらかに変化しており, 1300°C においても収縮率は 20~30% にとどまっている. このなかで, 塩基性の広畑ペレットが特に

すぐれており, 逆に純ヘマタイトペレットおよびブラジル (A) のように純度の極めて高いペレットの軟化開始温度が非常に低いのが注目される.

還元ガスに H<sub>2</sub>S を添加した場合, すべてのペレットにおいて還元のみの場合より軟化速度が大きく, 1300°C に達した時の収縮率もはるかに大きくなっている.

Fig. 3 は硫黄の影響を定量的に検討するために, 収縮率が 20% に達した温度を見掛けの軟化温度として図示したもので, これから H<sub>2</sub>S が存在することによつて軟化温度は約 50~250°C, 平均すると還元のみの場合の 1182°C に対し還元・硫化の場合 1046°C と約 135°C も低下している. 銘柄による軟化挙動の違いは脈石成分

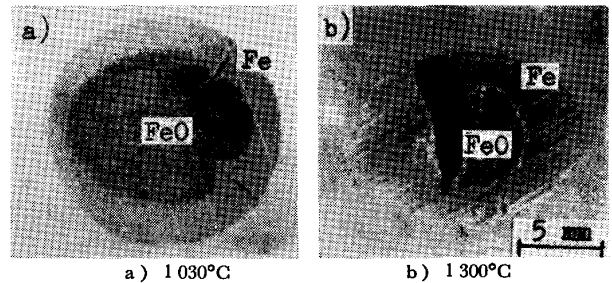


Photo. 1. Sections of Whyalla pellets sandwiched between two porous alumina plates and treated up to the indicated temperatures under load in 20% H<sub>2</sub>-80% N<sub>2</sub>.

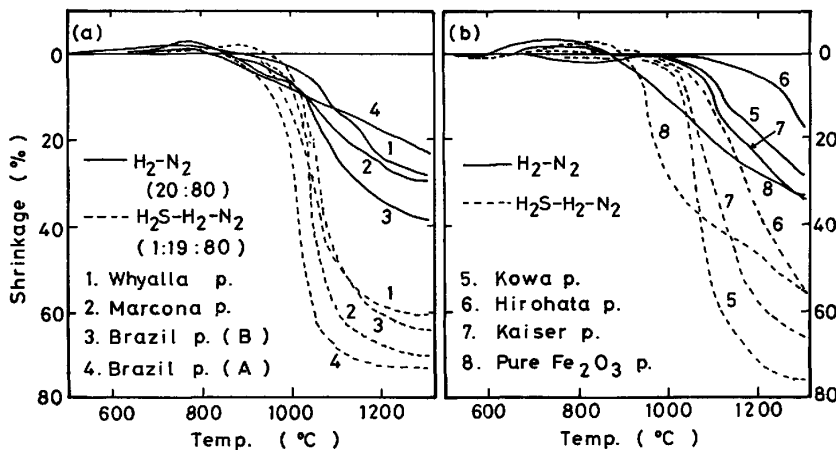


Fig. 2. Effects of H<sub>2</sub>S in reducing gas on the softening properties of various pellets in the process of reduction. (a), (b) shrinkage vs. temperature curves.

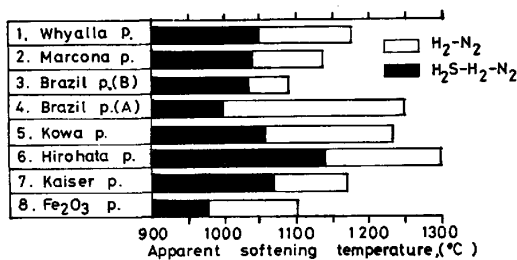
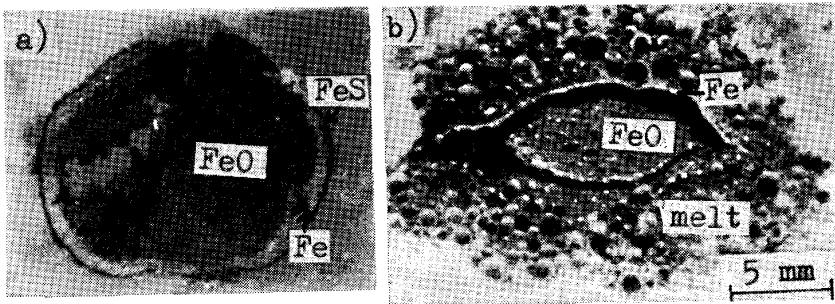


Fig. 3. Effects of H<sub>2</sub>S in reducing gas on apparent softening temperature defined as the temperature at which the shrinkage reaches 20%.

の量と組成の違い, さらに物理性状などに関連して還元速度の相違などが複雑に影響してくるものと思われるが, この点についての検討はここでは行わないこととし, 硫黄の影響だけに焦点を絞って検討してみる.

3.3 試験後の試料断面観察

Photo. 1 は還元のみの場合の実験途中および実験終了後のワイヤラ P. の断面であるが, この場合には荷重方向に変形しているだけで融液は生成していない, すなわち還元によつて生成した還元鉄殻が高熱下で荷重のた



a) 1060°C b) 1300°C  
Photo. 2. Sections of Whyalla pellets sandwiched between two porous alumina plates and treated up to the indicated temperatures under load in 1% $H_2S$ -19% $H_2$ -80% $N_2$ .

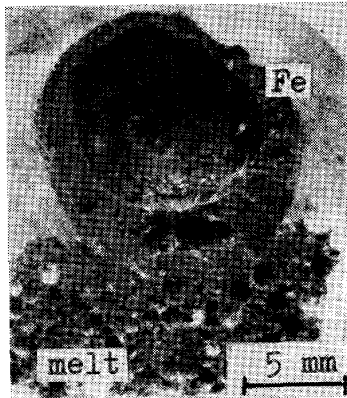


Photo. 3. Section of a Whyalla pellet treated up to 1300°C without applying any load on the pellet in 1% $H_2S$ -19% $H_2$ -80% $N_2$ .

めに塑性変形したり、また還元途中で発生したクラックのため荷重により押しつぶされて変形した様子が見られる。Photo. 2 は  $H_2S$  を含む還元ガスによる還元・硫化雰囲気中における実験途中および実験終了後のワイヤラペレットの断面である。1060°C では還元のみの場合と比較して特に変わった点は見られない。しかし、1300°C での試料断面は還元のみの場合とは全く違った様子が見られる。すなわち、試料は薄い金属鉄殻と中心部の未反応の  $FeO$  を一部残して大部分は溶融して、その融液は鉄殻から浸み出して試料をはさんだ上下の多孔質アルミナ板に吸収されている。この試料についてX線回折を行った結果、アルミナ板の部分より  $FeO$  と  $FeS$  が検出されて、 $FeS$ - $FeO$  系融液が生成したことがわかった。Photo. 3 は無荷重のもとで 1% $H_2S$ -19% $H_2$ -80% $N_2$  中前述の昇温プログラムに従って 1300°C まで昇温した後のペレット断面で、還元鉄は球形を保っているが、鉄殻内部は中空になつて溶融物が浸み出している。このことは表面付近に生成した  $FeS$  と  $Fe$  間では融液は生成しにくい、一部分内部に侵入した硫化水素ガスによって生成した  $FeS$  と  $FeO$  間において、より低融点の融液が生成しやすいためであると思われる。本実験では試料を多孔質アルミナ板にはさんで試験したので、前述のように鉄殻から浸み出した融液はアルミナ板に吸い取られてしまい、以後融液は鉄殻と接触が断たれてしまう、

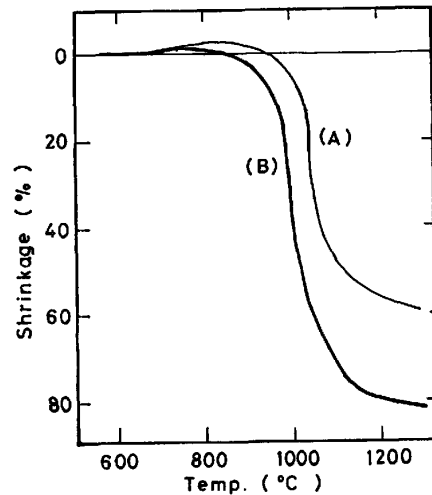


Fig. 4. Softening curves of Whyalla pellets reduced in the atmosphere of 1% $H_2S$ -19% $H_2$ -80% $N_2$ . Pellet (A) was sandwiched between two porous alumina plates and pellet (B) between two dense alumina plates.

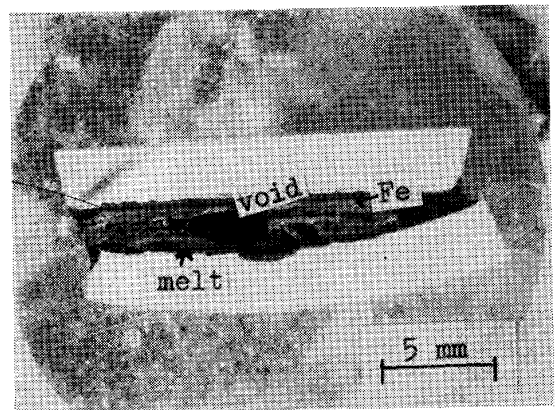


Photo. 4. Section of a Whyalla pellet sandwiched between two dense alumina plates and treated up to 1300°C under load in 1% $H_2S$ -19% $H_2$ -80% $N_2$ .

そこで密なアルミナ板で試料をはさんで軟化試験を行つてみた。Fig. 4 にその結果を示す。(A) は多孔質板、(B) が密な板ではさんだ場合である。(B) の場合の方が軟化速度も大きく、しかも最終収縮率も高い。これは Photo. 4 に示した試験後の断面に見られるように、鉄殻から浸み出した融液がアルミナ板に吸い取られ

ることなく、試料が融液中に浸った状態になつていて、融液が鉄殻を溶かしながら融液の生成が促進されるためと思われる。

#### 4. 実験B 0.1%~0.5% $H_2S$ -35% $CO$ - $N_2$ 雰囲気中での実験

実験Aより還元ガスに含まれた硫黄化合物は還元鉄や $FeO$ と反応して低融点化合物を生成してペレットの軟化溶解挙動に著しい影響を与えることが分かった。しかしながら、前述の実験では1% $H_2S$ -19% $H_2$ -80% $N_2$ と高炉条件とはかなり異なつたガスを使用した。そこで、本実験では高炉条件にできるだけ近いガスを使つて硫黄の影響について確認のための実験を行つた。

##### 4.1 実験装置および試料

実験装置は実験Aと同じものを用い、試料をはさむアルミナ板はら密なものを使用した。試料はワイヤラペレットを $1000^{\circ}C$ の $CO$ - $CO_2$  (1:1)ガスによる予備還元で得られた $FeO$ ペレットを使用した。試験条件は、荷重はペレット当たり1kgとし、昇温プログラムは実験Aと同じで、雰囲気は室温から $800^{\circ}C$ まで $N_2$ 気流中で加熱し、 $800^{\circ}C$ から $1300^{\circ}C$ まで還元の場合には35% $CO$ -65% $N_2$ を還元・硫化の場合には0.1~0.5% $H_2S$ -35% $CO$ - $N_2$ を用い、毎分2NI流しながら試験した。

##### 4.2 実験結果並びに考察

###### 4.2.1 硫化水素ガス濃度の影響

実験結果をFig. 5に示す。還元ガスに $H_2S$ が含まれると実験Aの場合と同様に、軟化速度が大きくなり軟化温度も低下する。 $H_2S$ 濃度が高くなるにつれて軟化速

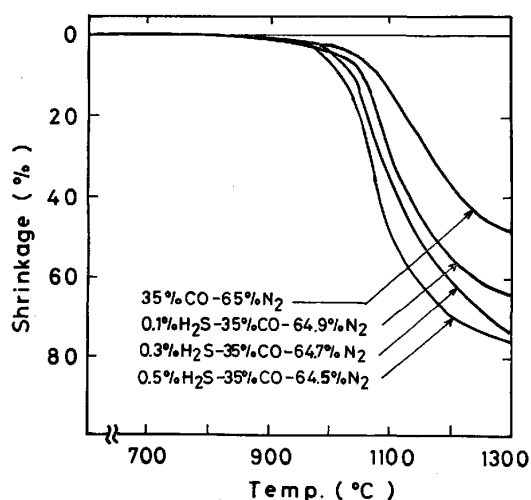


Fig. 5. Effects of  $H_2S$  in reducing gas on the softening properties of  $FeO$  pellets in the process of reduction.

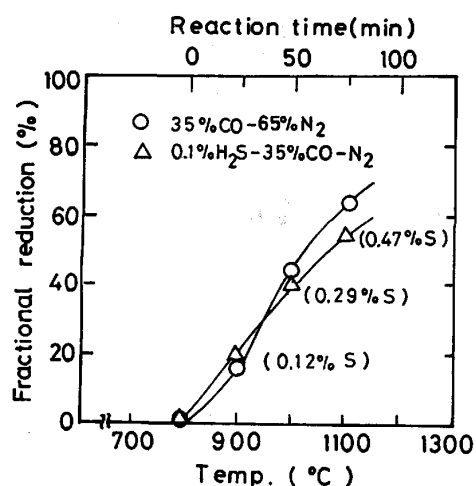


Fig. 6. Fractional reduction vs. temperature curves for  $FeO$  pellets.

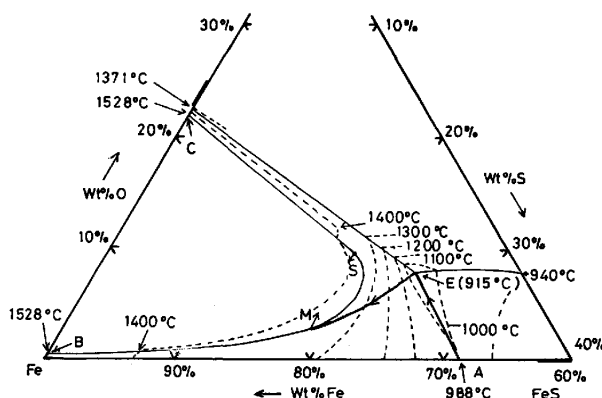


Fig. 7. Iron corner  $Fe$ - $O$ - $S$  ternary phase diagram<sup>9)</sup>.

度も大きくなるが、ここで注目すべきことは $H_2S$ がわずかに0.1%含まれただけで、全く含まない場合に比べて著しく大きくなつてきていることである。この場合の試験を途中で中断して急冷した試料の還元率を求めてFig. 6に示した。これによると $1000^{\circ}C$ 近くまでは等温実験の場合<sup>2)</sup>と同様に $H_2S$ が含まれていても還元率はほとんど変わらないが、これ以上の温度に達すると、一部融液が生成するので、それに伴う収縮などのために還元率の低下が見られる。また、図中にはペレットに吸収された硫黄量の変化も記入したがペレットの硫黄吸収量は少ないにもかかわらず硫化水素ガスが軟化挙動に大きな影響を与えることは注目すべき点である。

###### 4.2.2 ペレット中の残留 $FeO$ の影響

$H_2S$ の添加による軟化速度の増大は $FeS$ と還元鉄あるいは $FeO$ との間に低融点融液を作るためであるが、融液の生成機構はFig. 7に示されているように3種類が考えられるので、還元鉄と $FeO$ の量的関係あるいはそれらの存在状態によつて融液の生成状況が変わり、そ

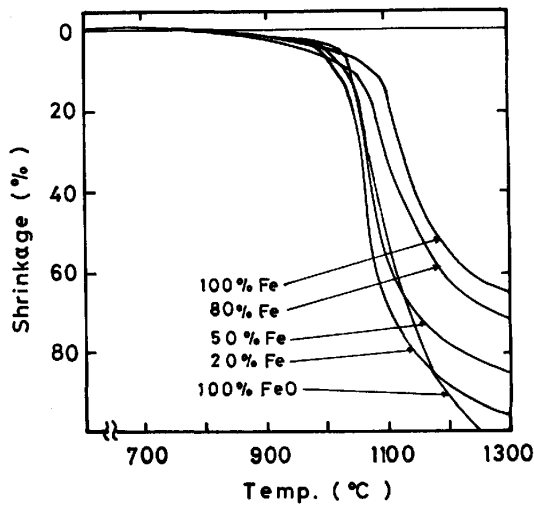


Fig. 8. Softening curves for FeO pellets of various degrees of reduction treated in the atmosphere of 0.5% H<sub>2</sub>S-99.5% N<sub>2</sub>.

れに伴って軟化挙動も異なつたものになることが予想される。この点を確認するため、100%還元鉄、純FeOおよび両者が種々な割合で存在する部分還元試料について、0.5% H<sub>2</sub>S-99.5% N<sub>2</sub> という還元は起こらないが硫化のみが起こる雰囲気中で試験を行つてみた結果をFig. 8に示す。100%還元鉄の軟化速度は比較的遅いが、還元率が低くなる。すなわちFeOが多くなるにつれて軟化速度が大きくなっていく。100% FeOの場合、試料の軟化曲線は還元鉄を含む場合と非常に異なつた傾向を示して、軟化速度が大きくて、1250°Cでは完全に融液だけになつてしまつている。試験を途中で中断した試料や試験後の試料の断面観察によると100%還元鉄の場合には融液の生成量は非常に少ないが、還元率が低くなりFeO量が多くなるにつれて融液の生成量が著しく増加していることが観察された。このことから、融液はFeとFeS間よりもFeOとFeS間の方が生成しやすく、その生成速度も大きいものと思われ、これが軟化挙動に著しい影響を与えるものと思われる。Fig. 9は以上の結果をもとにしてガス状硫化物を含む還元性雰囲気中におけるペレットの荷重軟化溶解の様式を模式的に示したものである。簡単に説明すると、900°Cでは還元鉄表面に薄いFeS層の生成がみられるが軟化は始まつていない。1000°Cに達すると金属鉄殻に生じた多数のクラックから硫化水素ガスが内部に侵入して、Fe-FeO界面附近から共晶融液が生成し始め、表面附近でも部分的にFe-FeS系融液の生成がみられ、融液がペレット下部にたまり始める。1100~1200°CではFe-FeO界面附近での硫化が進み融液はペレット下部に流出して一部金属鉄を溶かし込みながらその量を増し、FeO部に空隙が見

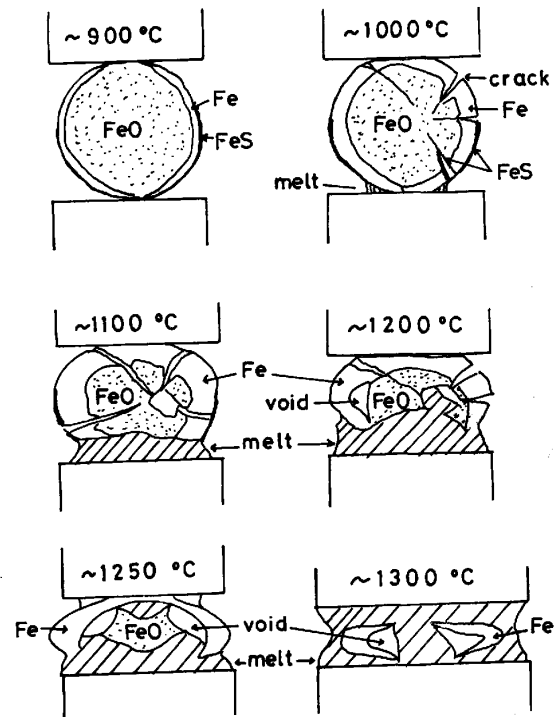


Fig. 9. Schema of a proposed mechanism of softening and melting behavior of a pellet in the reducing and sulfurizing atmosphere.

られるようになり、金属鉄殻はち密になり、熱により押しつぶされ始める。1250°Cになると融液はしだいにFe、FeO、FeS等を溶かし込みその量を増して、空隙も大きくなり収縮率も70~80%に達する。1300°CではFeO部はほとんど融液化してしまい金属鉄殻も強度を失い、つぶれて融液中に浮いた状態になる。

以上の軟化様式は従来から報告<sup>10)~13)</sup>されている硫黄を含まない還元性ガス中での荷重軟化試験の際の未還元FeO部から融液が生成して軟化収縮が始まる現象と形の上では類似しており、ガス中硫黄の影響による軟化温度の低下が、金属鉄殻内部のFeOの硫化・融液化によつて引き起こされることは興味あることである。

#### 4.2.3 考察

高炉内における鉱石類の軟化融着特性の悪化に対する硫黄の寄与の可能性についてはすでに高橋ら<sup>6)</sup>が指摘している。また、R. NICOLLEら<sup>7)</sup>は $4\sim 5 \times 10^{-3}$  atmのCOSガスを含むCO-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガス下での層状の酸性ペレット、焼結鉄の荷重軟化試験を行い、硫黄の吸収により軟化融着温度が低下し、その温度範囲が拡がることを認め、この結果は高炉内現象とよい対応を示すと結論しており、試験条件は若干異なるが、軟化融着性状へのガス中の硫黄の影響は無視できないという本研究の結論と一致している。

一方、高炉解体調査等<sup>8)14)~18)</sup>によると炉内での装入物の硫黄吸収量分布は、融着帯の形状と対応しており炉下部から上昇してきたガス中の硫黄は塊状帯下部から軟化融着帯で主として鉱石類や石灰に吸収されるが、1000°C 附近での鉱石類の硫黄含有量は 0.03~0.05% 程度で部分的に 0.1~0.2% 程度の高い含有量を示す場所もあるが、この量は本実験の試験途中の硫黄吸収量に比べるとかなり少ない。前述の解体調査時の炉内 1000°C 附近から採取したペレットと高炉装入前のペレットの荷重軟化性状の比較によると、硫黄は炉内採取試料の方が高いにもかかわらず、特に硫黄の影響は現れず、硫黄の軟化融着挙動への影響は弱いことが結論されているが、本実験と比較してみると試料中の硫黄量が極めて少ないこと、試験中の硫黄の吸収がないことおよび試料中にアルカリが多量に含まれているのでアルカリの影響が大きく出て硫黄の影響が現れなかつたことも考えられる。

本研究の結果から硫黄は炉内循環量が多い場合は軟化融着性状を悪化させることがわかつたが、今後、硫黄のみでなくアルカリ等の他の循環成分や脈石成分を考慮した研究を行うことが必要で、鉱石類の軟化融着挙動の理解を深めることにより高炉内現象をよりよく解明できるものと思われる。

## 5. 結 言

7種類の工業用ペレットと純 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ペレットを試料として、荷重還元軟化性状に及ぼす還元ガス中の H<sub>2</sub>S の影響を実験的に調べた。

その結果、H<sub>2</sub>S はペレットの高温性状を著しく悪化させることがわかつた。たとえば 35%CO-65%N<sub>2</sub> にわずかに 0.1% の H<sub>2</sub>S を添加すると、還元速度にはほとんど

影響はないが、軟化収縮速度は著しく増大する。その主な原因は FeS と FeO の間に生成する低融点共晶融液にあることがわかつた。

## 文 献

- 1) 桑野禄郎, 小野陽一: 鉄と鋼, 63 (1977), S 457
- 2) R. KUWANO, T. OKU, and Y. ONO: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 342
- 3) 岡田 剛, 桑野禄郎, 小野陽一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 825
- 4) 植木弘満, 石井邦宣, 吉井周雄: 鉄と鋼, 59 (1973), A 89
- 5) 吉井周雄, 石井邦宣, 佐藤修治, 小西孝義: 鉄と鋼, 61 (1975), S 388
- 6) 高橋礼二郎, 大森康男, 高橋愛和: 鉄と鋼, 62 (1976), A 99
- 7) R. NICOLLE, M. SCHNEIDER, and F. TEMOIN: Ironmaking Steelmaking, 4 (1980), p. 153
- 8) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 547
- 9) A. W. D. HILLS: Process Engineering of Pyrometallurgy, ed. by M. J. JONES (1981) [Inst. Metall., London]
- 10) 山岡洋次, 堀田裕久: 鉄と鋼, 65 (1979), S 620
- 11) 森 克己, 日高良一, 川合保治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1287
- 12) 岩永祐治: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2223
- 13) 井上勝彦, 池田 孜, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2441
- 14) 伊沢哲夫, 里見弘次, 福島 勤, 古川 武, 小松修: 鉄と鋼, 64 (1978), S 549
- 15) 里見弘次, 福島 勤, 古川 武, 小松 修: 鉄と鋼, 65 (1979), S 1
- 16) 成田貴一, 前川晶大, 金山宏志: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1860
- 17) 成田貴一, 佐藤 忠, 前川晶大, 富貴原璋, 金山宏志, 笹原茂樹: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1975
- 18) 九島行正, 内藤文雄, 有野俊介, 佐藤勝彦, 金森健: 鉄と鋼, 69 (1983), A 1