

(21) スラグ中硫化鉄鉱の脱硫

(焼結過程における脱硫機構の実験的検討—I)

八幡製鉄所技術研究所

石光章利・古井健夫・菅原欣一

Desulphurization of Iron-Sulphide in Molten Slag.

(Investigation into desulphurization in sintering process—I)

Akitoshi Ishimitsu, Takeo Furui
and Kin-ichi Sugawara.

I. 結 言

焼結原料中に限度以上の硫化鉄鉱物が含まれれば、焼結過程においてこれらの脱硫をあわせ行わねばならず脱硫効果の検討が必要になる。

硫化鉄鉱の脱硫機構については、これまでもいくつかの報告があつてほぼ明確にされているが、実際の焼結過程では、一般に熔融状スラグの形成が行なわれ、硫化鉄鉱物はこの流動スラグにつつまれた状態で存在すると考えられるので、単独の脱硫機構を検討する場合とはいくぶん異なつた実験条件を設定しなければならないであろう。このような観点から、熔融スラグ中におかれた状態の硫化鉄鉱についてその脱硫機構の検討をおこない、これから実際の焼結過程で行なわれる機構の推定を試みた。

II. 実 験 方 法

使用したスラグは高周波電気炉で合成したもの（およそ CaO 31, SiO_2 49, Al_2O_3 19%の成分をもつ）で、これは 1300°C で完全に熔融状態に達する。硫化鉄鉱としては日立産黄鉄鉱、棚原産磁硫鉄鉱を 16~20 μ に整粒し、これを 0.5 g と乳鉢で磨砕した上記合成スラグ 3 g をよく混じて磁性ポートにとり試料とした。加熱はエレマ電気炉で行い、この反応管の先にガス洗滌瓶約 10 本を 2 本ずつ並列に接続し、これには約 0.5% H_2O_2 溶液をみたす。炉温を 1300°C に上昇せしめたのち、ポート試料を手早く炉内に挿入し、所定流量の空気を送り、発生した SO_2 をコックの切換えで第 1 列の吸収瓶より順次吸収させ、吸収 S 量は NaOH 滴定で定量する。空気流量は 700, 500, 300, 100 cm^3/mn の 4 段階に変化させ、またアルゴン気流によつても行なつたが、この場合は流量を 300 cm^3/mn のみとした。

III. 実 験 結 果

(1) 空気流中の脱硫

各空気流中の捕集硫黄量と時間との関係を Fig. 1 お

よび Fig. 2 に示した。

これによつてつぎのことが明らかにされた。すなわち、700 cm^3/mn をのぞいては黄鉄鉱と磁硫鉄鉱の脱硫終了時期がほぼ一致する。また磁硫鉄鉱の脱硫量は一つのピークを持つが黄鉄鉱では二つのピークまたは一つの谷をもち、両者の脱硫酸化の態様に差のあることが示される。かつ、脱硫量および脱硫終了時期は空気流量にはなほだしく影響され、空気流量の減少とともに単位時間の脱硫量は減少し、脱硫終了時期は長くなる。

(2) 不活性気流中の脱硫

加熱雰囲気中に酸素が存在しなければ硫化鉄鉱中の硫黄は SO_2 として逃れさせることはできず、黄鉄鉱では 1 原子の硫黄を単体硫黄として放出し磁硫鉄鉱成分となる。しかし磁硫鉄鉱成分になる

と一般にはこれ以上脱硫は進行せず、したがつて磁硫鉄鉱では不活性気流中でほとんど脱硫が行われない。しかし本実験のように硫化鉄鉱が熔融状スラグの中に存在する場合には、これらはきわめて興味ある状態を示し、Fig. 3 の写真に示したように、丁度水中にボールを浮かべたように半球状の硫化鉄粒がスラグ中に浮んで現われる。この半球状硫化鉄粒は大きいものでは径 8~9 mm におよび、初めスラグ中にほぼ一様に分布混在していた細粒硫化鉄鉱が焼成中に凝集して丸い玉を形成したものと考えられる。この粒子の大部分は磁性を帯び焼成時間とともに磁性を増大する。

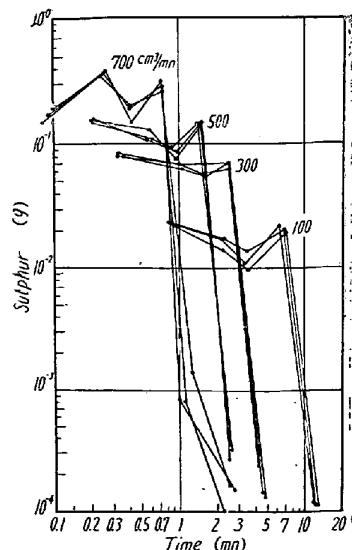


Fig. 1. Relations between absorbed sulphur and heating time, (pyrite).

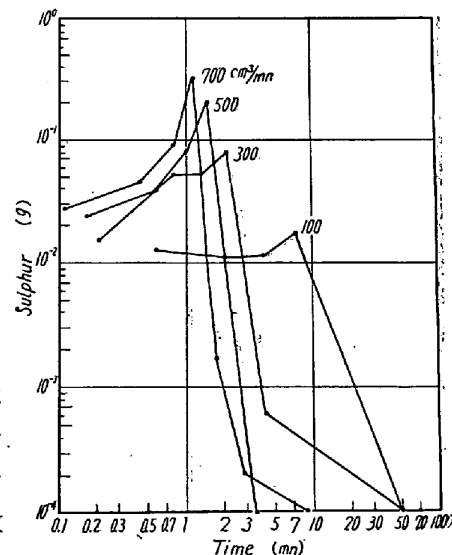


Fig. 2. Relations between absorbed sulphur and heating time, (pyrrhotite).

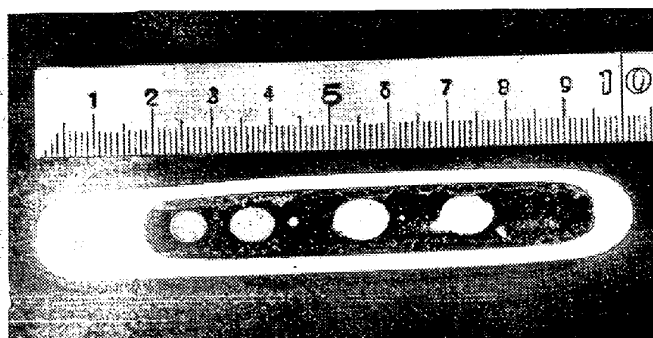


Fig. 3. Iron-sulphide globules in slag.

Table 1. Rate of magnetic separation of iron-sulphide globules.

Heating time (mn)	pyrite		Pyrrhotite	
	Magnetic parts	Non-magnetic parts	Magnetic parts	Non-magnetic parts
	%	%	%	%
5	40	60	74.8	25.2
10	87.9	12.1	75.2	24.8
30	99.5	0.5	76.1	23.9

5 分, 10 分および 30 分の焼成時間ごとに採取したこの物質の強磁性部分と弱磁性部分の量比を Table 1 に示した。

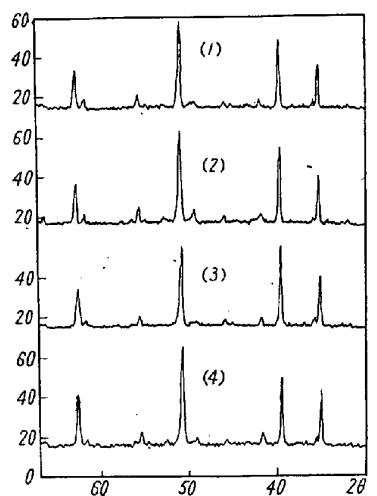
またこの物質は, Fig. 4 に示したように X 線解析によつて FeS の成分を有する, ほぼ磁硫鉄鉱に相当するものである (解析資料は当研究所物理研究室の提供による。) ことが確認された。

なおこの物質およびスラグの比重は, それぞれ 4.7~4.8 および 2.7 であり, 比重の大きい粒状硫化鉄が比重の小さいスラグの中に浮んでいることになるので, 界面張力などの原因を考える必要がある。

IV.

実験結果の検討

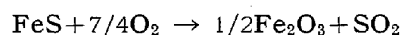
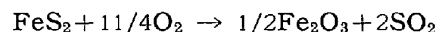
硫化鉄の酸化反応は, 400°C 程度の低温で硫酸鉄の形



(1) Non-magnetic portion of iron sulphide globules in pyrite.
 (2) Magnetic portion of iron sulphide globules in pyrite.
 (3) Non-magnetic portion of iron sulphide globules in pyrrhotite.
 (4) Magnetic portion of iron sulphide globules in pyrrhotite.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of iron sulphide globules.

成される場合を別として高温では一般に次式で示される。



実験結果によると黄鉄鉱と磁硫鉄鉱の酸化脱硫状態には明瞭な差があり, 前者に脱硫反応の一時低下する時期がある。SCHWAB および PHILINIS¹⁾ その他によつても黄鉄鉱の分解が 30% 程度で一旦停滞し, 以後加速されることが実験的に確認されており, 本実験の結果とよく一致する。

しかし酸化脱硫反応終了時期は黄鉄鉱と磁硫鉄鉱ではほぼ一致することが示されたので実際的にはこの両者による脱硫への影響はほとんど無視して差支えないと思われる。

したがって硫化鉄鉱の焼結過程における脱硫効果はほとんど供給される酸素量の上に支配され, 供給酸素量の減少とともに急激に脱硫効果が低下するので焼結過程では脱硫に関して通気がもつとも重要な要因となる。

また酸素の供給をまったく欠くかあるいはそれが極端に少ない場合には, 磁硫鉄鉱成分までは脱硫されるがそれ以上は進行せず, しかもこれらの硫化鉄はスラグ中ではなほだしい流動性を示し, 凝集して可成り大きい半球状の塊を形成することが明らかにされたが, これによつて焼結鉱中の硫化鉄粒子が一樣に球状を呈して現われる現象がよく説明され, したがって焼結鉱中の球状硫化鉄は必ずしも焼結原料に含まれる硫化鉄鉱そのままの残留物でない, という推定が可能になる。

文 献

- 1) G. M. SCHWAB and J. PHILINIS: J. Amer. Chem. Soc, 69 (1947),

(22) D L 式焼結設備の自動制御装置と諸外国における最近の動向

八幡製鉄所製鉄部

工辻畑敬治・〇宮川奨蔵・沢田保弘
 Automatic Control System of Sintering Equipment and its Recent Tendency in Foreign Countries.

Keiji Tsujihata, Shozo Miyagawa and Yasuhiro Sawada.

I. 緒 言

最近, 焼結設備の自動化について, 国内はもち論のことと諸外国においても研究が進められ, とくに, 米国, ソ連においてはいちじるしいものがある。本報告は, 特に