

(59) 高炉スラグ中のアルカリ-鉄-硫化物の生成

川崎製鉄 技術研究所 ○越田孝久 小笠原武司 岸高寿

川崎製鉄 千葉製鉄所 長谷部昌章

川鉄鉱業

伊藤武郎 阿曾良雄

1. 緒言: V.H. vom Ende¹⁾は高炉スラグの非常に緩慢な徐冷によってアルカリ-鉄-硫化物がエンドメルト中に生成することを報告しているが、鉄分を添加する²⁾とアルカリ-鉄-硫化物が通常操業の冷却条件でも生成しやすくなることが観察され、いわゆる「Eisenzerfall」現象の主な原因と考えられた。本報では試薬によるアルカリ-鉄-硫化物の生成の検討結果と高炉スラグ中のアルカリ-鉄-硫化物の生成に対する鉄分添加量、冷却条件の影響について検討した結果を述べる。

2. 実験: 2.1 試薬による実験: 高炉スラグ中に存在する硫化物としてFeS, MnS, CaS, K₂S, Na₂Sなどの試薬を用いて単独の反応性とこれらの試薬からの合成物についての反応性について調べた。主な結果を表1に示すがFeSとMnSは大気中と水中に長期放置しておいても安定で水和膨張などはおこらなかった。またMnS-K₂S(Na₂S), CaS-K₂S(Na₂S)からの合成物についても安定であったがアルカリが存在するためかなり吸湿性を示した。しかしFeS-K₂S(Na₂S)からの合成物は、大気中では崩壊し、水中では瞬時に微粉となった。この場合K₂S(Na₂S)が5 wt%以上では常に崩壊がおこった。X線回折で崩壊生成物を調べるとK₃Fe₃S₁₄, FeS, Fe₉S₁₁などが同定された。FeS, Fe₉S₁₁は安定なので、K₃Fe₃S₁₄などのカリウム-鉄-硫化物が崩壊の原因物質と考えられた。カリウム-鉄-硫化物はこの他にKFeS₂, K₂Fe₃S₉などが報告されているがいずれも湿分に対して不安定である。

2.2 高炉スラグによる実験: 鉄分含有量は0.4~3.4%の範囲で実験を行ったが、冷却速度が遅いと崩壊しやすくなり、微粉中にはFe, K, Na, Sが比較的多く含まれていた。しかしスラグ処理場で一層流し(層厚20cm)程度の冷却をすると鉄分が多くても崩壊性がなくなることが観察されたので、冷却速度の影響を調べるために、T・Fe 2%程度で、各種の層厚で冷却速度を変化させる実験を行った。図1に示すように層厚が10cm程度で冷却すると、スラグ中の硫化物はFeSがほとんどであり、層厚が50cm, 100cmになると、FeS相にアルカリが濃化し、アルカリ-鉄-硫化物が生成している。

冷却速度が遅いほどKFeS₂の組成に近づく。図2に崩壊微粉(-400 mesh)中のFe, Mn, K, Na, Sの濃化程度を示す。

3. 結言: 高炉スラグ中の鉄分がある程度増加するとメリライト粒間にアルカリ-鉄-硫化物が生成しやすくなり、これがいわゆる「Eisenzerfall」の主な原因物質であり、冷却速度によりアルカリ-鉄-硫化物の生成をコントロールしこの現象を防止できることがあきらかになった。

参考文献

1) V.H. vom Ende et al: Arch. Eisenhüttenw. 37(1966), 433/439

2) 戸沢ら: 鉄と鋼, 66(1980), S120

表1 試薬による実験結果

No.	FeS	MnS	CaS	K ₂ S	Na ₂ S	崩壊性
1	100%	-	-	-	-	無
2	-	100%	-	-	-	無
3	95%	-	-	5%	-	有
4	95%	-	-	-	5%	有
5	95%	-	5%	-	-	無
6	-	95%	-	5%	-	無
7	-	95%	-	-	5%	無
8	-	-	95%	5%	-	無
9	-	-	95%	-	5%	無

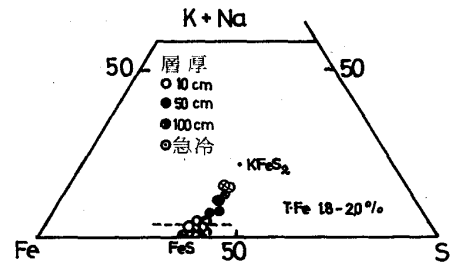


図1 冷却速度による(K+Na)-Fe-S成分の変化

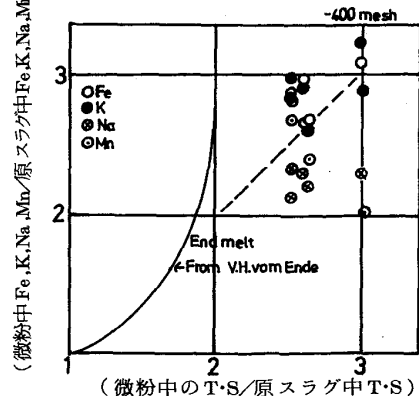


図2 崩壊微粉中の硫黄, 鉄, アルカリ, マンガンの濃化程度