

り、又脱硫された硫黄の約 80% はガスに逃げると推定される。

1) シャフトに於てボッシュガスによつて行われる脱硫が 600°C 附近に最小の所があるのは、炭素沈積と何等かと関係があるのではないかと想像されるが、明かではない。

V. 結 言

以上により著者は熔鑛爐内に於ける脱硫實驗装置を考案し、従來の如く SO_2 又は H_2S を鐵鑛石又はコークス

に作用せしめる實驗は不充分なる事を指摘し、熔鑛爐内シャフト部に於て、鐵鑛石及びコークス中の硫黄は上昇ガスにより脱硫され、1000°C に於て脱硫された硫黄は石灰石よりガスの方へ餘計に逃げる故、ボッシュガス中硫黄が熔融鉄鐵に對する影響が少なければ、コークス中燃焼性硫黄は脱硫に關して影響は小さい事を明かにした。而して朝顔に於てはボッシュガスによる熔融鉄鐵への影響に就ては更に研究を進めるべきであると思う。

終りに本實驗に於て終始絶大な努力をされた新井並に平山兩君に感謝する。(昭和 27 年 6 月寄稿)

溶 融 鑛 滓 の 粘 性 (II)

(CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系の粘性)

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

川 合 保 治*

ON THE VISCOSITY OF MOLTEN SLAGS (II)

(Viscosity of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags)

.Yasuji Kawai

Synopsis:

To clarify the effect of MgO on the viscosity of blast furnace slag, viscosities of synthetic CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags were measured by the rotating inner-cylinder viscosimeter as in the case of the first report. (Tetsu-to-Hagane, Vol. 38, 1952, 12) Iso-viscosity lines at 1,500 and 1,600°C are drawn on the diagram (Fig. 1, 2, 3)

When MgO was added to CaO-SiO₂ slag, the viscosity decreased with increasing amounts of MgO up to about 20%, but thereafter increased. The region of low viscosity in CaO-SiO₂-MgO slag was greater than that in the CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag.

When MgO was added to CaO-SiO₂-Al₂O₃ slag, the viscosity decreased and moreover change in viscosity at constant temperature caused by the change of slag composition became small, but these beneficial effects of MgO were less noticeable than those reported by the previous investigator. With respect to the fluxing quality, MgO had nearly as much influence in reducing slag viscosity as CaO or slightly less.

I. 緒 言

普通熔鑛爐鑛滓中には鐵鑛石、コークスの灰分等に原因する MgO が 3~10% 程度含まれて居り、この MgO は溶融鑛滓の粘性を低下せしめ、熔鑛爐内に於ける脱硫反應によつて好結果を示すものであり、特に高 Al₂O₃ の鑛滓に於ては、その効果は著しく考へられている。従來の鑛滓の脱硫に及ぼす MgO の影響に關する研究の

多くは、ある特定組成の鑛滓に MgO を添加した場合の粘性變化の模様を調べたもので CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系に就て系統的に粘性を測定した研究は少ない。著者は茲に CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の粘性を測定し、従來の測定値と多少異なる點があることを報告した。引續いて CaO-

選鑛製鑛研究報告 第 123 號

* 東北大學助教授 選鑛製鑛研究所

SiO₂-MgO 系及び MgO 10% 程度迄の CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系に就いて粘性を測定したのでその結果を報告する。

II. 実験装置及び実験方法

前報りに報告した装置を用い、同じ方法で粘性を測定した。即ち黒鉛坩堝中で高周波爐により鑛滓を熔融し、その中に一定深さに浸漬した黒鉛棒を一定偶力により廻轉させその廻轉速度の測定より粘性を決定した。使用した坩堝の大きさ、廻轉黒鉛棒の徑及び熔滓中への浸漬深さ等は前報の場合と同じであり、廻轉速度と粘性の関係も前に決定しておいたものを使用した。(第 I 報第 1, 2 圖参照)

III. 実験結果

試料に用いた CaO, SiO₂, Al₂O₃ は前報の場合と同じもので、MgO は化學用純 MgO を使用した。これらを所要の割合に混合したものを黒鉛坩堝中で高周波爐に

より熔融し 1700°C 程度に暫く保持して組成を均一にすると共に気泡を除いたもの約 150g を粘性測定試料とした。この試料を再熔解し黒鉛棒を浸漬せしめ種々の温度に於て廻轉速度を測定し粘性を求めた。MgO を含有する鑛滓の場合も粘度 (η) の對數と絶體温度 (T) の逆數は實驗温度範囲内では略々直線關係にあつた。即ち

$$\eta = A \cdot e^{U/RT}$$

の關係が成立した。茲に U は粘性流の活性化エネルギーで液體構造が變化しない限り物質によつて決定される恒數、A も又物質によつて決定される恒數である。

従つてこれらの同歸直線の方程式を求め、それより各鑛滓の 1500, 1600°C に於ける粘度を算出した。結果を一括して第 1 表に示す。尙表には A, U の値を附記した。

この結果に基き CaO-SiO₂-MgO 系及び CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系に於ける 5, 10% MgO の切斷面に等粘性線を描き McCaffery²⁾ の結果と比較した*。第 1 圖は CaO-SiO₂-MgO 系の等粘性線で實線は本實驗の結

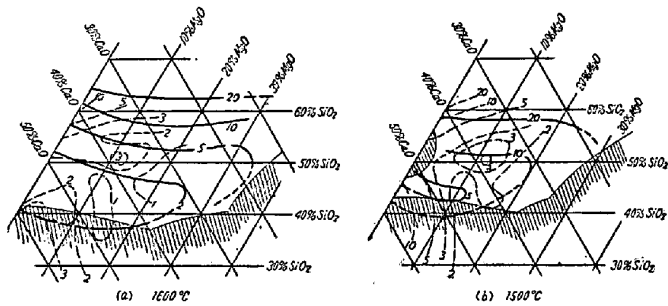
第 1 表 實 驗 結 果

實 驗 番 號	鑛 滓 組 成 (%)				粘 度 (poise)		A (poise)	U (kcal)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	1600°C	1500°C		
I—1	53.03	43.16		3.81	0.8	6.0	1.19 · 10 ⁻¹⁶	34.3
	46.54	49.84		3.62	1.8	8.9	7.13 · 10 ⁻¹³	26.9
	38.25	58.46		3.29	4.1	17	3.94 · 10 ⁻¹¹	23.9
	29.94	66.86		3.20	24	(86)	3.08 · 10 ⁻⁹	21.5
	48.59	35.40	11.88	4.13	2.5			
	41.11	43.63	11.31	3.95	2.2	6.8	3.25 · 10 ⁻⁹	19.2
	34.79	50.17	11.51	3.53	6.2	28	1.96 · 10 ⁻¹¹	25.0
	25.07	58.71	12.94	3.28	22	(175)	1.69 · 10 ⁻¹⁵	35.0
	43.67	30.84	21.87	3.62	2.5	8.2	1.22 · 10 ⁻⁹	20.2
	36.13	39.17	21.31	3.39	3.1	11	3.16 · 10 ⁻¹⁰	21.7
	28.89	46.71	21.46	2.94	13	35	5.21 · 10 ⁻⁷	16.1
	21.62	54.81	20.93	2.64	72	(185)	3.97 · 10 ⁻⁶	15.8
	46.56	22.22	28.54	2.68	1.5	(7.7)	3.20 · 10 ⁻¹³	27.5
	29.75	35.47	31.43	3.35	10	30	5.42 · 10 ⁻⁸	18.0
	19.73	47.71	29.49	3.07	80	(380)	8.57 · 10 ⁻¹¹	26.0
II—1	49.85	42.10		8.05	1.0	4.4	9.23 · 10 ⁻¹²	24.0
	43.46	49.15		7.39	2.3	8.0	3.55 · 10 ⁻¹⁰	21.3
	35.46	56.82		7.72	7.7	22	8.73 · 10 ⁻⁶	17.2
	26.20	65.49		8.31	65	(770)	6.50 · 10 ⁻¹⁸	41.3
	45.05	35.64	11.45	7.86	0.9	3.6	1.40 · 10 ⁻¹¹	23.5
	39.06	43.32	9.63	7.99	2.1	6.7	2.15 · 10 ⁻⁹	19.5
	30.94	51.20	10.05	7.81	8.4	19	2.94 · 10 ⁻⁶	14.0
	25.43	56.06	11.13	7.38	22	63	2.74 · 10 ⁻⁷	17.2
	41.00	28.97	22.41	7.62	4.1	13	6.67 · 10 ⁻⁹	19.1
	34.16	36.08	21.97	7.79	5.4	16	3.08 · 10 ⁻⁶	17.9
	24.47	45.16	22.89	7.48	25	70	2.32 · 10 ⁻⁷	17.4
	16.57	52.93	23.03	7.47	95	(920)	3.72 · 10 ⁻¹⁶	37.8
	29.05	28.12	31.62	11.21	31			
	23.07	36.80	28.87	11.26	13	32	1.27 · 10 ⁻⁶	15.2
	13.40	42.36	31.39	12.85	26	83	2.75 · 10 ⁻⁸	19.0

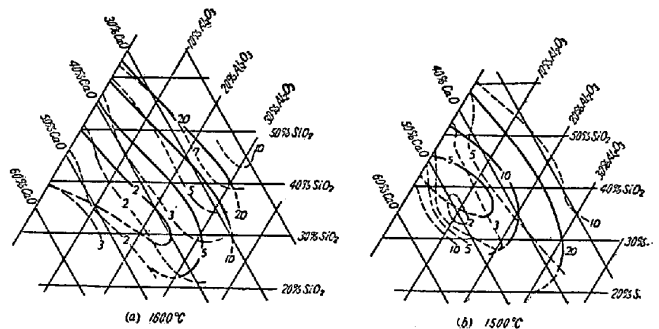
* CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の粘性に就いては最近 Behrendt 及び Kootz (Stahl u. Eisen 69, 1950, 3) の測定が行われているが詳報を見ていないので比較しなかつた。

III-1	37.60	41.20		21.20	0.7			
2	31.09	49.09		19.82	5.2	10	$4.83 \cdot 10^{-5}$	10.9
3	22.30	57.55		20.15	10	17	$1.43 \cdot 10^{-3}$	8.4
4	15.93	64.23		19.84	22	48	$2.62 \cdot 10^{-5}$	12.9
5	28.84	42.36		28.80	6.4	(170)	$3.30 \cdot 10^{-25}$	54.9
6	16.52	51.31		32.17	3.9	25	$2.07 \cdot 10^{-14}$	31.0
7	9.15	60.38		30.47	12	31	$9.22 \cdot 10^{-7}$	15.5

註: 括弧を附した粘度値は測定温度外へ外挿した値である。

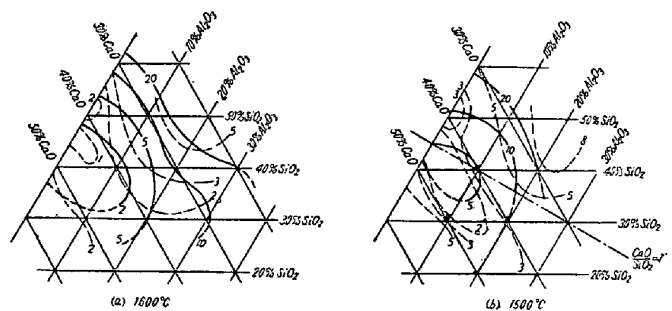


第1圖 CaO-SiO₂-MgO 系の等粘性線
(数字は粘度 (poise))
—— 著者
--- McCaffery



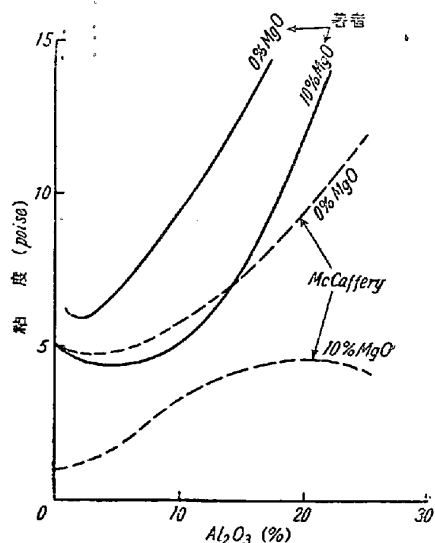
第2圖 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系の 5% MgO 切断面に於ける等粘性線(数字は粘度(poise))
—— 著者
--- McCaffery

果、点線は McCaffery の結果である。斜線を施した部分は状態図より判断して融體、固體が共存すると考えられる範囲である。McCaffery の結果では等粘性線の形は複雑であるが概観的に見て CaO-SiO₂ 系に MgO が添加されると粘性は著しく低下することが明かである。CaO 40%, SiO₂ 50%, MgO 10% 附近に小さな粘性最高値の存在を報告しているが、その原因は不明であり本実験では存在が認められなかつた。本実験結果では、CaO-SiO₂ 系に MgO が添加されると粘性は低下したがその程度は McCaffery の結果程著しくはなく、MgO の添加量が多くなると粘性は反つて増加した。而して等粘性線は低 MgO 範囲に於ては等 SiO₂ 線に略々平行であつた。低粘性の組成領域は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の場合より廣い。(前報第 5 圖参照) 尙 McCaffery は低 SiO₂ 側の融體、固體共存範囲に低粘性の等粘性線を畫いているが、これらは信頼が置けないものと考へられる。(普通液體の粘性は固體が懸濁すると急激に増大する。本実験では黒鉛坩堝で溶解したため、高 CaO 鑛滓はカーバイドを生成し粘性を檢討することが出来なかつた)。



第3圖 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系の 10% MgO 切断面に於ける等粘性線(数字は粘度(poise))
—— 著者
--- McCaffery

第2, 3圖には CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系の 5, 10% MgO 切断面に於ける等粘性線を示した。圖から判る如く本実験の結果と McCaffery の結果とは等粘性線の位置が相違し、その相違は高 Al₂O₃ 程又高 MgO 程著しく相違し、その作用は高 Al₂O₃ の場合



第4圖 CaO/SiO₂=1 に於ける切断面(1500°C)

に著しく、且又低粘性の組成領域を著しく廣くする。即ち MgO 含有鑛滓は組成の變化による粘性の變化が小さくなり熔鑛爐の操業が安定になることになる。然し本實驗の結果では MgO は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の粘性を低下せしめ且低粘性の組成領域を廣める作用を有つてはいるが McCaffery の結果に比すればその作用がずつと小さい。又酸性高 Al₂O₃ 鑛滓の場合 Al₂O₃ 増加に伴う粘性變化の様子が兩結果に於て著しく相違している。即ち McCaffery の結果では Al₂O₃ 含量の増加と共に始めは粘性が増加するが Al₂O₃ 含量がある程度以上になると粘性は反つて低下する。然るに本實驗の結果では Al₂O₃ 含量の増加と共に粘性は増加する一方であつた。この事は CaO/SiO₂ 一定の断面を見れば明瞭である。第4圖は 1500°C に於ける CaO/SiO₂=1 の切斷圖で Al₂O₃ 含量と粘性の關係を MgO=0 の場合と 10% の場合を比較して示した。實線は本實驗の結果で點線は McCaffery の結果であり、本圖からも MgO の効果が明瞭であるし、高 Al₂O₃ に於ける兩實驗の相違も明瞭である。

IV. 實驗結果の考察

従来より熔鑛爐鑛滓中の MgO は鑛滓の融點を低下せしめるばかりでなく粘性を著しく低下せしめるものと考へられている。その粘性低下作用の程度は McCaffery によれば MgO 15~20% になると MgO の無い場合の 1/6~1/8 位の粘性になり而も鑛滓組成の變動による粘性の變化が小さくなり(即ち低粘性の組成領域が廣くなり)熔鑛爐の操業を安定化する効果があると報告されている。その後の多くの研究者も MgO が熔鑛爐鑛滓の粘性を低下せしめるという事には意見が一致している。本研究は 10% MgO 程度迄の MgO が CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の粘性に及ぼす影響を検討したのであるが、その結果では MgO は鑛滓の粘性を低下する作用を有するけれども、従来考へられていた程著しくはなかつた。又低粘性の組成領域も廣くはなるが McCaffery の結果に比すれば狭い。粘性の活性化エネルギーの値は MgO の無い場合と同程度であつた。即ち温度の變化による粘性變化の様子は MgO の有無に拘らず略々同様である。

従来より高 Al₂O₃ 鑛滓の粘性を低下せしめるには MgO 量を多くすればよいと考へられている。(例えば Schrader の最近の論文²⁾) 本實驗結果によると 10% 程度の MgO 量では粘性の低下は大きくはない。充分な粘性低下の爲にはより多くの MgO が必要と考へられるがこの程度でも鑛滓の融點を低下せしめるので熔鑛爐の操業温度の比較的低い場合には好影響を與えるものと考え

られる。

MgO の鑛滓粘性に及ぼす影響を考へる場合には、MgO によつて鑛滓中のどの成分が置換されたかに注意しなければならない。今 CaO 40%, SiO₂ 50%, Al₂O₃ 10% の鑛滓を基準として MgO が 10% 含まれた場合の粘性を實驗結果より調べてみると第2表の如くなる。

第 2 表

組成 (%)				粘度 (poise)	
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	1600°C	1500°C
40	50	10		8	20
36	45	9	10	3	8
40	50		10	3	9
40	40	10	10	2	5
30	50	10	10	10	20

CaO, SiO₂, Al₂O₃ の組成割合を變化せず MgO を 10% 加えれば粘性が低下することは明らかであるが、Al₂O₃ 又は SiO₂ を減少して MgO を添加すれば粘性は低下し、CaO の代りに MgO が含まれれば粘性は殆んど變らないか、或は寧ろ増大することが判る。(基準鑛滓を變えても同様である)。即ち MgO を含有していても CaO 含有割合が減少すれば粘性は低下しない。従つて鑛滓の融點を考慮せず粘性のみに就いて考へれば粘性低下には鑛滓の SiO₂, Al₂O₃ の含有割合を低下させることが必要條件である。

さて、溶融珪酸鹽は SiO₄⁴⁻ 四面體が Si 量に應じて種々の大きさの鎖状或は輪状をなして居り、この鎖なり輪なりの大きさが粘性に關係するものと考えられる。これに金屬酸化物が添加されると鎖なり輪なりが破壊されて段々小さくなり遂には SiO₄⁴⁻ 單獨となる。Al₂O₃ の如き中性酸化物は鑛滓が酸性 (CaO/SiO₂ の如き値が鹽基性、酸性の目安であるが最近の考へ方によれば鑛滓中の O²⁻ 濃度が重要な意味を持つ⁴⁾) であれば鹽基として働き O²⁻ を供給して SiO₄⁴⁻ 鎖或は輪を小さくし粘性を低下せしめるが、鹽基性鑛滓に對しては酸として働き O²⁻ を取つて AlO₃³⁻ の如きイオンを形成し粘性は反つて増加すると考へられる。所が CaO, MgO といった鹽基性酸化物は常に O²⁻ を供給し SiO₄⁴⁻ 鎖或は輪を小さくする作用即ち粘性低下作用を示す。従つてこれらの粘性低下作用は酸化物の鹽基としての強さに關係するものと考えられる。CaO は MgO よりも強い鹽基である故 CaO の方が MgO よりも鑛滓の粘性低下作用が強いと豫想される。本實驗結果では MgO の作用は CaO と同程度或いは幾分弱いようである。

方と一致している。然しながら FeO, MnO, TiO₂ 等の鑛滓の粘性に及ぼす影響に関する研究を調べてみると粘性低下作用と鹽基の強さとは必ずしも比例関係にはないようであり、これらの點は粘性の正確なる測定に併せて更に研究されねばならない問題である。

V. 總 括

廻轉圓筒法により CaO-SiO₂-MgO 系及び 10% MgO 程度迄の CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系の粘性を測定し、1500, 1600°C に於ける等粘性線を畫いて McCaffery の結果と比較した。

CaO-SiO₂ 系に MgO が添加されると粘性は低下するが MgO 量が多くなると反つて粘性は増加する。低 MgO 範囲では等粘性線は等 SiO₂ 線に略々平行である。又低粘性の組成領域は CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系に比べて廣い。

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系に MgO が添加されると粘性は低下し且つ低粘性の組成領域は廣くなるが McCaffery の結果と比較するとその程度が小さい。又 McCaffery によれば高 Al₂O₃ 鑛滓の粘性は MgO 添加によつて著しく低下するように報告されているが、本實驗の結果では MgO が添加されても Al₂O₃ の粘性増加作用は残つ

ていた。

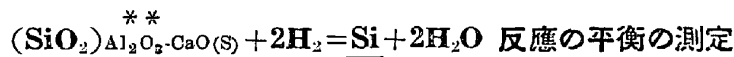
MgO の鑛滓粘性に及ぼす影響を考えるに際しては MgO が増加した代りに鑛滓成分の中どの成分が減少したかに注意しなければならぬ。熔鑛爐鑛滓の粘性を低下せしめるには SiO₂, Al₂O₃ の含有割合を低下せしめることが必要である。MgO の粘性低下作用は CaO と同程度若くは幾分弱い程度で、これらの酸化物の鹽基としての強さに関係があるようである。

終りに臨み、本研究の遂行に關し終始御鞭撻を賜つた小野所長並に御指導を賜つた齋藤教授に厚く感謝致します。又、分析に助力された後藤正君の勞に對しても厚く感謝致します。(昭和 27 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) 齋藤, 川合: 鐵と鋼, **38** (昭27), 2 號, 12.
- 2) R. S. McCaffery and coworkers: A.I.M.E. Tech. Pub. No. 383 (1931).
- 3) H. Schrader: Archiv Eisenhüttenw. **22** (1951) 275.
- 4) J. Chipman and L. C. Chang: J. Metals **1** (1949), 191.
P. Herasymenko: J. Iron & Steel Inst. **166** (1950), 169.

熔鐵中の珪素, 熔滓及び H₂/H₂O 混合瓦斯間の平衡 (III)*



(昭和 26 年 4 月及び同 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

三本木貢治¹⁾・大谷 正康²⁾・中村 元³⁾

ON THE EQUILIBRIUM AMONG THE SILICON IN MOLTEN IRON,
THE MOLTEN SLAG AND THE H₂-H₂O MIXED GAS (III)

Measurement of the Equilibrium of the Reaction: $(\text{SiO}_2)_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}} + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$

Kōji Sanbongi, Dr. Eng., Masayasu Ohtani and Hajime Nakamura

Synopsis:

Using a CaO crucible, authors measured the equilibrium the following reaction under the con-

* 選鑛製鍊研究所報告第 124 號 ** CaO 飽和の Al₂O₃-CaO-SiO₂ 系鑛滓中の SiO₂ を意味する。

1) 東北大學學授 選鑛製鍊研究所 工博

2) 同 助教授 同 工

3) 同 院研究獎學生 金岡工學科 工