

Table 4. Temp of the sinter, output of the cooler.

Date of testing	10/5			10/6				10/6			
	14°05'	14°50'	15°35'	9°40'	10°15'	10°36'	10°55'	12°50'	13°12'	13°35'	13°55'
Temp. of water °C before put in	16.2	15.8	15.5	15.5	15.2	15.0	15.2	15.2	15.2	15.2	15.0
Temp. of water °C after put in	19.3	22.5	24.0	18.0	18.1	21.8	20.6	27.8	24.0	20.2	21.4
Vol. of water (l)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Adjusted vol. of water (l)	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7	171.7
Weight of sinter kg	23.8	39.2	59.2	47.6	33.5	48.1	53.3	50.3	55.3	48.3	57.5
Temp. of sinter °C	145	186	165	70	105	160	125	260	175	125	135
Specific heat °C	0.175	0.178	0.177	0.168	0.171	0.174	0.173	0.185	0.177	0.173	0.174

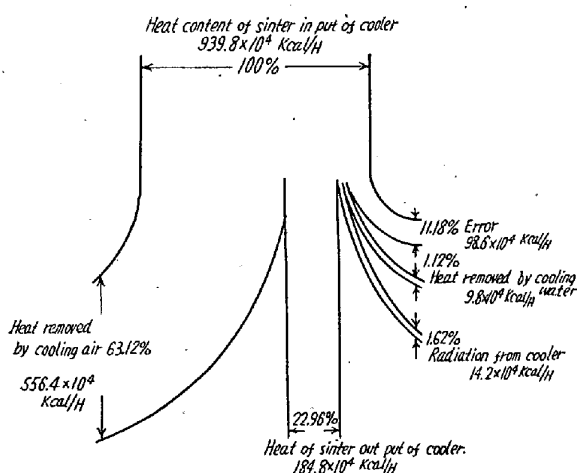


Fig. 6. Heat balance of the cooler.

(21) 含チタンスラグ—溶銑間の還元反応

Reducing Reactions between Molten Slags Containing Titanium-Oxide and Pig Iron

Kazumi Mori.

茨城大学工学部金属工学教室 森 一美

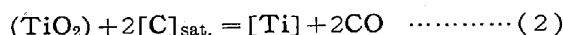
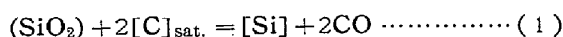
I. 緒言

周知のように含チタン鉄鉱を製鉄原料として使用する場合、TiO<sub>2</sub> の過還元により難溶融のチタンの炭化物および窒化物を生じ、これが操業上大きな困難をもたらす。また Si の還元や脱硫反応においても TiO<sub>2</sub> の特異な挙動に由来する現象が見られる。これらはかなり古くからの問題であるが、その基礎となる含チタンスラグ—溶銑間反応の物理化学的研究は今なお、きめて不十分である。著者はまずこの問題を非可逆過程の熱力学的な立場から、Si と Ti の同時還元反応として取り上げ、

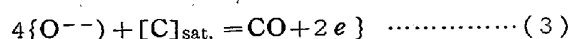
CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系と炭素飽和溶銑間の還元反応の実験をおこない、その結果について著者の最近研究した含チタンスラグの特性、特にスラグの新しい塩基度を取り入れて考察を加えた。

II. 研究の基本的考え方

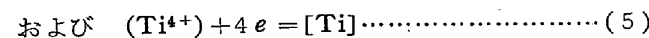
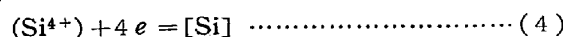
含チタンスラグ—溶銑間の Si, Ti の還元反応は普通の意味の平衡論的研究がきわめて困難である。それは還元反応がおそく、平衡到達までに長時間を要するとともに、その間に還元された Ti が TiC となり溶銑中に飽和されてしまうからである。したがって本問題は Si と Ti の同時反応とし、還元反応の進行途中を捕えなければならない。還元反応は



であるが、これは電気化学的な式になおせば、anode 反応として



cathode 反応として



となる。

(4), (5) の cathode 反応について、電極電位をそれぞれ  $E_1, E_2$  とすれば、 $E_1 = E_2$  である。さらに活量の代りに濃度をとれば、

$$E_1 = E_{eq,1} - \pi_1 = E_1 + (RT/4F) \ln (\text{Si}^{4+}) / [\text{Si}] - \pi_1 \dots\dots\dots (6)$$

$$E_2 = E_{eq,2} - \pi_2 = E_2 + (RT/4F) \ln (\text{Ti}^{4+}) / [\text{Ti}] - \pi_2 \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 $E_{eq,1}, E_{eq,2}$  は平衡電位、 $\pi_1, \pi_2$  は過電圧である。

非可逆過程の熱力学にしたがつて force を過電圧、flux を電流とし、(4), (5) の同時反応を coupling させ、flux に直線関係を用いれば、entropy production

が極値をとる場合は  $\pi_1 = \pi_2$  となることが導びかれる。したがって (6), (7) より一定温度では

$$[Ti](Si^{4+}) / (Ti^{4+}) [Si] = \text{constant} \dots \dots (8)$$

であるような状態が規定される。この状態をスラグ-溶銑間の擬平衡状態とすれば、還元反応はこの状態に近づくように進行する筈である。実験はまづこの擬平衡状態が存在するかどうかを確かめようとした。

つぎに問題は溶銑中の Ti 溶解度であるが、最近の Delve の研究 (Trans. Met. Soc. AIME, (1958) Apr., 183) によると、CO 気中で 1500~1600°C で 0.27~0.30% と求められている。著者はこの Delve の値にしたがい、結果の取扱い方において  $[Ti] > 0.30\%$  と  $[Ti] < 0.30\%$  のものとを厳密に区別した。

III. 実験方法

実験に供したスラグの組成は Table 1 のとおりである。

タンマン炉を用い、外径 50φ, 内径 38φ, 深さ 90 mm の大きさの黒鉛坩堝で炭素飽和鉄 150 g と予備溶解後酸化処理をしたスラグ 50 g を溶解した。完全溶解してから 5 mm 毎に攪拌し、温度を 1550°C に保つて還元反応をおこなわせる。

Table 1 に示したように 10 または 15 mn 毎に銑鉄およびスラグの試料を採取した。Table 1 の No. 1, 4, 5, 6, 8 は擬平衡状態の存在の確認をも併せておこなったものである。化学分析は銑鉄は Si と Ti, スラグは CaO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (一部の試料については Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) についておこない、その結果から次式により K を求めた。

$$[Ti](Si) / (Ti) [Si] = K \dots \dots (9)$$

IV. 実験結果および考察

(1) 結果 TiO<sub>2</sub> 15% の No. 1 および 4 のスラグについて K の時間による変化を示したのが Fig. 1 であ

る。75 mn までの還元時間では [Ti] は No. 1 で 0.22%, No. 4 では 0.17% で、いずれも Ti の溶解度には達していない。No. 1 の塩基性スラグでは K は 50~60 mn 後に一定になるのに対し、酸性スラグでは非常に早く、約 30 mn で一定になる。すなわち I で考察したように K が一定であるような状態の存在が確認された。TiO<sub>2</sub> 25, 35% でも酸性スラグでは早くから K は一定になる。TiO<sub>2</sub> が高くなると [Ti] の還元量も多く、No. 5 では Ti の溶解限以内では一定の K が得られなかった。

(2) Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成 スラグ中の TiO<sub>2</sub> から還元進行とともに Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成され、Ti への還元反応は TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共存状態で進行する。Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は初期の 15~30 mn において急速に高くなり、以後ゆるやかに増加する。60 mn の同一時間で比較すると、TiO<sub>2</sub> 一定において CaO/SiO<sub>2</sub> の減少と共に (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は高くなっていることが判つた。このことはスラグのみを黒鉛坩堝で溶かして還元させた実験でも確認されたことで、Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> および Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> のような場合の“塩基度が高くなるほど多価のものが多くなる”という事実と全く一致する。このようにして厳密には TiO<sub>2</sub> の他に Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も併せて考え、 $K = ([Ti] / (Ti))^n (Si) / [Si])$  としなければならないが、ここでは一応  $n=1$  として取扱つた。

(3) K と塩基度の関係 Fig. 2 はスラグの秤量組

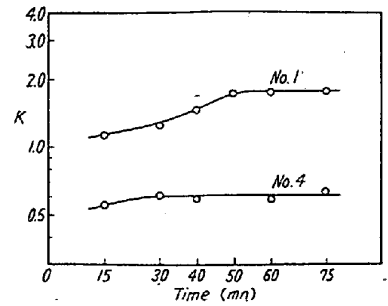


Fig. 1. Variation of  $K (= [Ti](Si) / (Ti) [Si])$  with time.

Table 1. Composition of studied slags

No.	Composition (wt %)			CaO/SiO <sub>2</sub>	Time when samples of slag and metal were taken (mn)
	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>		
1	48	37	15	1.297	15, 30, 40, 50, 60, 75
2	43	42	15	1.024	30, 45, 60
3	37	48	15	0.771	30, 45, 60
4	31	54	15	0.574	15, 30, 40, 50, 60, 75
5	42.5	32.5	25	1.307	15, 25, 35, 45, 60, 75
6	41.5	33.5	25	1.239	15, 30, 40, 50, 60, 75
7	38	37	25	1.027	15, 30, 40, 50, 60, 75
8	32	43	25	0.744	15, 30, 40, 50, 60, 75
9	27	48	25	0.562	30, 45, 60,
10	36	29	35	1.241	30, 40, 50, 60
11	30	35	35	0.857	30, 40, 50, 60
12	24	41	35	0.585	30, 40, 50, 60

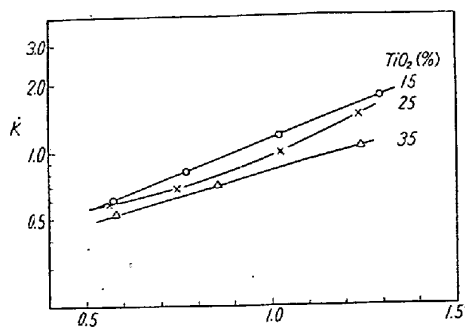


Fig. 2. Relation between K and CaO/SiO<sub>2</sub>.

成の CaO/SiO<sub>2</sub> に対して K をプロットしたものである。K は CaO/SiO<sub>2</sub> のみならず (TiO<sub>2</sub>) によっても変化している。すなわち K は一定の (TiO<sub>2</sub>) に対しては CaO/SiO<sub>2</sub> とともに大きくなり、また一定の CaO/SiO<sub>2</sub> においては (TiO<sub>2</sub>) の増加とともに小さくなる。著者は最近塩基度を新らしく定義し、TiO<sub>2</sub> の両性的挙動を加味したものととして、CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の塩基度 B (wt %) として次式を提案した。

$$B = -17.95 / [1.45 + (CaO) / \{(SiO_2) + f_T(TiO_2)\}] + 7.27 \dots \dots \dots (10)$$

$$f_T = [-1 / \{0.005 + (CaO/SiO_2)\} + 2.350] [-0.0066(TiO_2) + 0.598] \dots \dots \dots (11)$$

この B を用いて Fig. 2 の結果を整理したものが Fig. 3 である。すなわち CaO/SiO<sub>2</sub> を塩基度としてとつた場合と異なり、著者の提案した B によれば、K を塩基度のみの函数として表わすことができた。

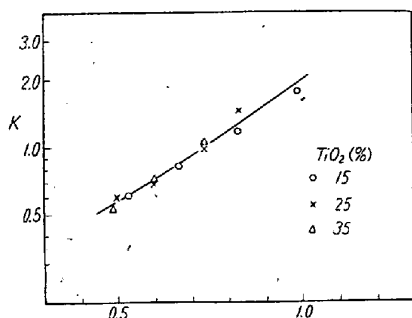


Fig. 3. Relation between K and (CaO)/{(SiO<sub>2</sub>) + f<sub>T</sub>(TiO<sub>2</sub>)}.

V. 結 言

以上の研究で Si, Ti の鉄鉄への還元量の関係がスラッグの組成によつてどのように変るかがあきらかにされた。すべて製鉄反応では一成分のみを単独に取り出して考えるべきでなく、多くの成分との同時反応を coupling させて考えるべきであろう。実際に砂鉄の電気炉製錬では Ti の還元をなるべく抑制するような操業をおこなっているため、Si の還元量も低く止まっていると解釈さ

れる。なお Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を考慮した場合の取扱については現在検討中である。

(22) 固体石灰による熔鉄の脱硫におよぼす雰囲気の影響

Influence of Atmospheres on Desulfurization of Molten Iron by Solid Lime.

Yôichi Ono, et alius.

九州大学工学部 工博 八木 貞之助  
工〇小野 陽一

熔鉄の固体石灰による脱硫に対しては雰囲気の影響が大きく、特に酸化性雰囲気が有害であることが報告されている。しかし特に雰囲気の影響を調べることを目的とした研究は見当らないようであるので、われわれはその点を確認するために計画された実験をおこなつた。

I. 実験方法

実験装置の説明図は省略する。高周波炉を用い、Fe-C-S 合金 (C 4%, S 0.05~0.3%) 150 g を熔化マグネシヤ坩堝 (内径 26 mm, 深さ 100 mm) に入れて反応管内にセットし、Ar を流して反応管内の空気を Ar で置換し、Ar を流しながら加熱熔解する。反応温度 (1400°C) に達してから実験雰囲気ガスを流し始め (200 ml/min) これで置換してから、分析試料を石英管で吸引採取しただちに CaO (20~32 メッシュ, 3 g) を添加して反応温度に 2 h 保持する。石灰添加時をもつて反応開始時刻とし、以後 30mn 毎に 2~3 g ずつの分析試料を採取し、S と C をともに燃焼法で分析した。

II. 実験結果

(1) 酸化性雰囲気の影響 CO と CO<sub>2</sub> および Ar と CO<sub>2</sub> との混合ガスのもとで実験した結果を Fig. 1 に示す。CO, Ar それぞれ単独の場合には脱硫速度にほとんど差が認められないが、CO<sub>2</sub> がまじるといずれの場合も脱硫がほとんど進行せず、また S が段階的に減ず

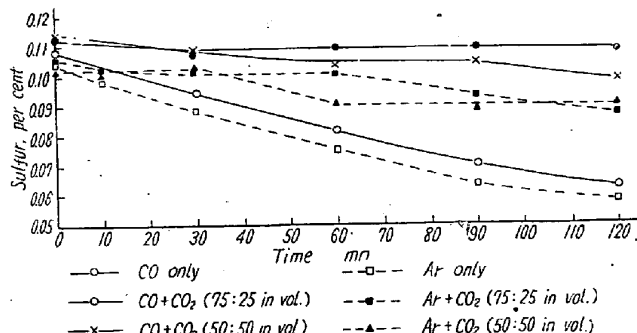


Fig. 1. Influence of oxidizing atmospheres.