

Fig. 2. Relation between K and CaO/SiO₂.

成の CaO/SiO₂ に対して K をプロットしたものである。K は CaO/SiO₂ のみならず (TiO₂) によっても変化している。すなわち K は一定の (TiO₂) に対しては CaO/SiO₂ とともに大きくなり、また一定の CaO/SiO₂ においては (TiO₂) 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、TiO₂ の両性的挙動を加味したものととして、CaO-SiO₂-TiO₂ 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/SiO₂ 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。

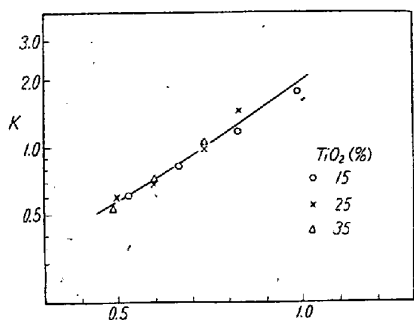


Fig. 3. Relation between K and (CaO)/{(SiO₂) + f_T(TiO₂)}.

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 Ti₂O₃ 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 CO₂ および Ar と CO₂ 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、CO₂ 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

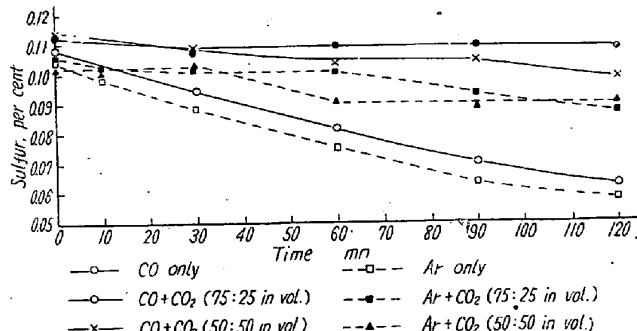


Fig. 1. Influence of oxidizing atmospheres.

る傾向がある。

(2) Ar, CO, 都市ガス雰囲気中における脱硫速度の比較

上記三雰囲気中での脱硫速度を比較するためにさらに詳細な実験をおこなった。log % S と時間との関係を求めると反応時間があまり長くない間はいずれの場合もほぼ直線関係が成立し、脱硫反応は熔鉄中の硫黄濃度に対して一次反応であるといえる。逆反応を無視すると反応速度は次式で表わされる。

$$-dw/dt = -d([S]W/100)/dt = kA[S] \dots (1)$$

ここで、 dw は dt 時間内に熔鉄から除かれる S のグラム数、 $[S]$ は時刻 t における熔鉄の S wt.%, W は熔鉄グラム数(ここでは 150 g), A は熔鉄と CaO との接触面積 (cm^2), k は反応速度定数 ($\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) を表わす。ここで A はこの反応において特に重要な因子であるが実測できないので、すべての実験において A が一定であると仮定して $kA = k'$ をもつてこの場合の速度定数とする。(1) を積分して、

$$k' = kA = (2.303 W/100 t) \log ([S]_0/[S]) (\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}) \dots (2)$$

log ([S]₀/[S]) を t に対してプロットして得られる直線の勾配から (2) を用いて k' を求めると Table 1 のごとくなる。

Table 1. Rate constant.

Atmosphere	k' ($\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}$)
Ar	0.0081
CO	0.0075
Town gas	0.0221

Ar と CO とを比較すると CO 雰囲気中の方がわずかに小さいが、反応速度を求める実験の精度は一般にあまり大きくないことを考慮に入れれば、この結果からは両者の間に反応速度に差があるとは断言できない。これに対して都市ガス中での反応速度はあきらかに他の二者にくらべて大きく約 3 倍である。これについて石灰を添加せずに都市ガス中で熔解した結果、相当な脱硫を示し $k' = 0.0048 \text{ g}\cdot\text{mn}^{-1}$ で、都市ガス自体が脱硫能をもっていることがわかる。

なおここで求められた速度定数 k' は熔鉄と CaO との接触面積 A をその中に含んでいるため、雰囲気の影響の比較というこの研究の目的のためにはこれで充分であるが、この数値を一般的に使用することはできない。したがって速度定数 k の絶対値を求めることは今後の研究にまたねばならない。

(23) 熔鉄への炭素の溶出速度について

Rate of Dissolution of Carbon into Liquid Iron.

Hideaki Ebiko, et alii.

北海道大学理学部

理博丹羽貴知蔵・理 山井 巖・理〇蛸子栄昉

製鉄反応において特に重要な炭素の溶鉄への溶解の現象について、古くから熱力学的には Chipman, Ruer, Kitchener および Turkdogan などの人々により詳細な研究がなされているが、その速度論的な研究は見られない。

著等らは炭素の溶出速度を測定し、また同時にかかる高温での反応においては、律速因子として物理的な因子を考える方が妥当であるとの観点に立ち、拡散膜説にもとづく理論式をたて実験結果を考察した。

一般に製鉄、製鋼反応が進行しているごとき高温においては、通常の化学反応は非常に速く、かかる高温での反応の速度が測定可能な場合には拡散等の物理的因子が律速段階となることが考えられる。それ故、つぎの 4 点を仮定し、以下の考察を進めた。

1. $C(\text{Solid}) = \underline{C}(\text{in Fe})$ なる化学反応は、黒鉛と鉄—炭素合金との境界面で、非常に速く進行し、事実上平衡に到達している。
2. したがって溶出速度を支配するのはこの境界面から bulk 中への \underline{C} の拡散速度である。
3. bulk 中での物質の濃度分布は、充分速やかに均一化される。

4. この境界面に厚さ $\Delta l(\text{cm})$ の拡散層を考え、簡単のため層内の濃度分布は直線的であるとする。

以上の仮定にしたがい炭素の溶出速度を考えてみる。

黒鉛から鉄—炭素融体中に単位時間内に溶け込む炭素の質量数 J_c はつぎのように表わされる。

$$J_c = -D \cdot \text{grad}(\delta m_c / \delta V) S \dots (1)$$

ただし m_c は鉄—炭素合金中の \underline{C} の全質量を、 D は熔融鉄—炭素合金中での炭素の拡散係数を、 S は黒鉛と鉄—炭素合金との界面における接触面積を、また V は鉄—炭素合金の体積を、おのおの表わす。

J_c はまたつぎのようにも表わされる。

$$J_c = \frac{\rho \cdot D}{100} \cdot \frac{[C]_0 - [C]}{\Delta l} \cdot S \dots (2)$$

ただし $[C]$ は鉄—炭素合金 bulk 中での \underline{C} の濃度を、 $[C]_0$ は黒鉛と拡散膜との境界面での炭素濃度を、おのおの重量パーセントで表わし、 ρ は合金の比重を表わ