

製錬物理化学から見た硫酸焼鉱, ラテライト等 不完全利用鉄資源の活用について*

佐 野 幸 吉**

Reasonable Application of Incompletely Utilized Iron Resources, i. e., Pyrite Cinders, Laterite, etc. from a Viewpoint of Physical Chemistry of Process Metallurgy.

Kōkichi SANO

製錬物理化学から見た云々というようなことを掲げたが、これは確固たる高度の物理化学というようなものがあつてその結論として鉄資源の活用法が合理的に決められているというのではなく、むしろ製錬物理化学の現状で完全利用の限界を究明し問題点を提供し、あくまでも製錬物理化学の立場から見て合理的な活用方法とその方法に適合する製錬反応装置の設計を完成したいと願うものである。

硫酸焼鉱やラテライトなど不完全利用鉄資源と述べたが、たとえば硫酸焼鉱は現在鉄鉱石として利用されているが、その中に含有されている Cu, Zn, Sn, Pb, As, Sb などの金属資源は十分利用されているとは云えないと思われる。すなわち、今日採用されている製鉄製鋼法は酸素を除去したり結合したりする還元反応と酸化反応の組み合わせなので、この2つの反応で除去することのできない元素は不純物として製品の鋼中に永久に残留することになる。したがって、硫酸焼鉱中の Cu, Sn, As, Sb, Co などは今日の製鉄製鋼法では完全に利用できないということになると思われる。このような不純物とされている金属も、酸素に対する親和力の差だけでは Fe と分離して利用することはできないが、たとえば塩素に対する親和力の差というようなものを組み合わせて考えてみるとどのような結果になるだろうか。

第1表は色々の金属の塩素との親和力、および酸素との親和力を掲げたものである。これらの数値を見ていうことができるのは、Cu とか Pb とかいう金属は酸素に対する親和力が Fe と比較していちじるしく小さいが、塩素に対する値ではそれほどの大きな差を見出すことができないということである。したがって、酸素に対する値と塩素に対する値を組み合わせた酸化物の塩化反応の反応自由エネルギーは、第2表のごとく大きな負の値を示し、Fe の酸化物といちじるしい差異を見出すことが

できるのである。すなわち、Cu や Pb の酸化物と酸化鉄との混合物を塩素を含有する酸素または空気中で処理すると、Cu や Pb だけが塩化物になり Fe は酸化物のままで残留することが推察できるのである。塩化物は酸化物と異なつて、その蒸気圧は第1図の示すごとく非常に大きい。すなわち高温では忽ち蒸発して酸化物と分離することがあると考えられる。蒸発した塩化物はこれを1ヶ所に凝縮すれば、Cu や Pb の含有量のきわめて高い原料が得られる筈である。以上は単に熱力学的数値による考察であるが、仮りにこのようなことが可能としてもその反応速度はどのような値になるだろうか。

第1表 種々金属の酸化物と塩化物の生成
自由エネルギー

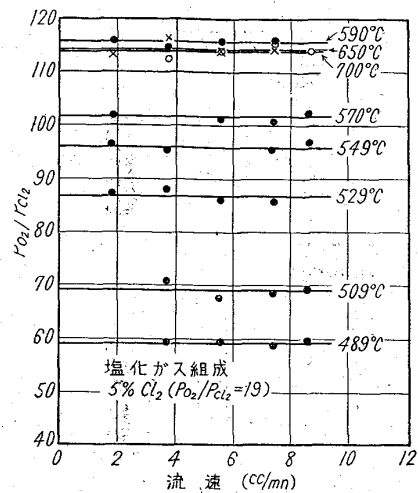
酸化物	ΔF_{298}° (Cal/g mol O ₂)	塩化物	ΔF_{298}° (Cal/g mol Cl ₂)
CuO	-60850	CuCl	-56410
Cu ₂ O	-69200	ZnCl ₂	-88380
ZnO	-152070	CoCl ₂	-67450
CoO	-102840	NiCl ₂	-61360
Co ₃ O ₄	-91870	PbCl ₂	-74780
NiO	-102860	SnCl ₂	-72700
PbO	-90620	SbCl ₃	-51760
SnO ₂	-123560	MnCl ₂	-102160
Sb ₂ O ₃	-98590	AsCl ₃	-47000
MnO	-173530	CrCl ₂	-83930
As ₂ O ₃	-91530	SiCl ₄	-68650
Cr ₂ O ₃	-166160	AlCl ₃	-101520
SiO ₂	-197250	CaCl ₂	-178870
Al ₂ O ₃	-251750	MgCl ₂	-141410
CaO	-288550	FeCl ₂	-72770
MgO	-272820		
FeO	-115190		
Fe ₃ O ₄	-119250		
Fe ₂ O ₃	-117020		

* 昭和37年4月本会第47回通常総会における俵賞受賞記念特別講演

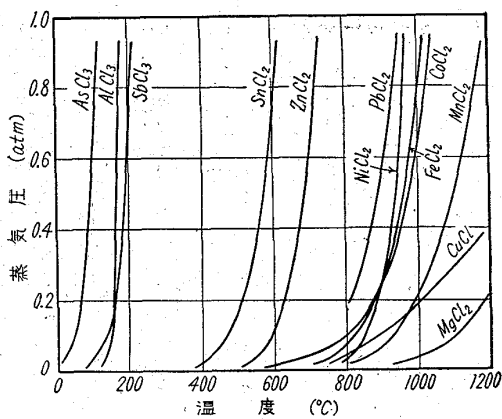
** 名古屋大学工学部教授、理博

第2表 種々金属酸化物の塩化反応の
反応自由エネルギー

反 応 式	ΔF_{1173}° (Cal/g mol Cl ₂)
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{CuCl}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-15200
$\text{ZnO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{ZnCl}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-15500
$\text{CoO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CoCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-5400
$1/3\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CoCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-4700
$\text{PbO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PbCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-35900
$\text{NiO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-400
$\text{MnO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{MnCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-6500
$1/3\text{As}_2\text{O}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2/3\text{AsCl}_3(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-3900
$\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{SnCl}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	27900
$1/2\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 1/2\text{SiCl}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	24900
$1/3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2/3\text{AlCl}_3(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	21700
$\text{CaO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CaCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-26800
$\text{MgO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{MgCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	3200
$\text{FeO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{FeCl}_2(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	-6100
$2/9\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2/3\text{FeCl}_3(\text{g}) + 4/9\text{O}_2(\text{g})$	3300
$1/3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2/3\text{FeCl}_3(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	5400



第2図 CuO の塩化反応における流速と
P_{O₂}/P_{Cl₂} との関係



第1図 塩化物の蒸気圧

第2図はこの速度の関係を示すものであります。すなわち、酸化銅の塩素と酸素の混合ガスによる塩化反応は非常に速い反応であり、任意の割合で混合したガスを反応管に導入して出てくるガスは、相当に速い流速でもすでに平衡状態に相当する組成が得られる。以上は主としてCuについてであるが、硫酸焼鉱に含有されると考えられるその他の多くの金属不純物についても同様の関

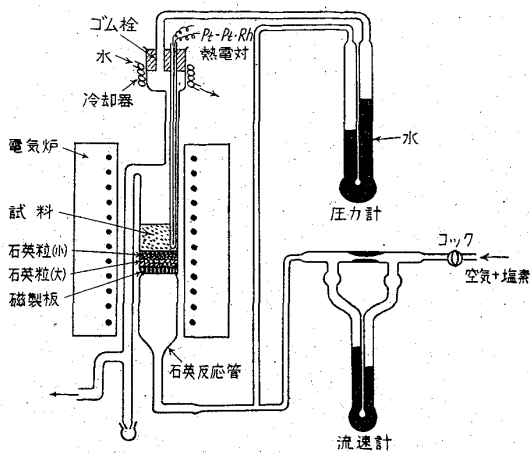
係が求められる。

硫酸焼鉱は酸化鉄と金属不純物の酸化物の混合体と考えることは勿論できないが、相当部分においてそれに近いものであることはその成分分析値から知ることができる。第3表はわれわれの研究室で試料とした幾種類かの硫酸焼鉱の化学分析値を示すものである。

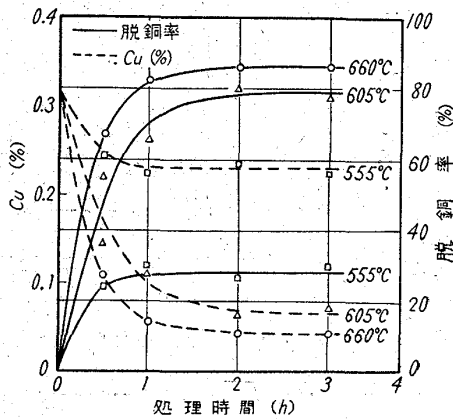
硫酸焼鉱は粉末なので、塩素を含有する空気のようなガスとの反応においては反応機構から考えてすでに都合のよい状態にあるが、これをさらにボートに入れて反応させるというような平面的ではなく、立体的に反応させる目的で、第3図に示す流動化焙焼装置を使用して実験することにした。最初は石英管で硝子職人が製作したもののから始め、文部省の機関研究費により相当大きな装置に拡大して試験もしてみた。その間に硫酸焼鉱を流動状態で反応させるための条件などについて詳細に研究したが、それらにつきましてはすでに会誌に発表済みである¹⁻²⁾。第4図は塩素含有量4.55%の空気処理時間と脱銅率の関係調べたものである。第5図は処理時間を3hと一定にした場合の塩素含有量が脱銅率と鉄損失率におよぼす影響を実験したものである。この結果から見

第3表 硫酸焼鉱の化学組成

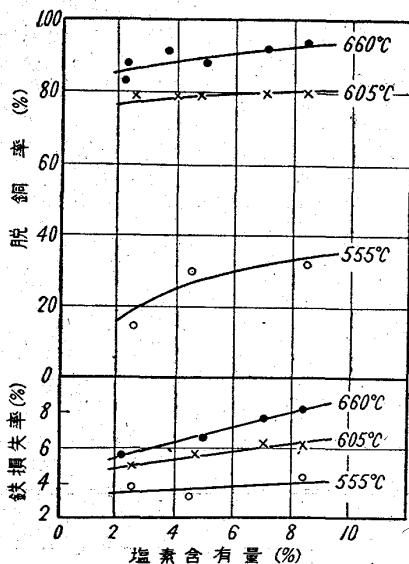
硫酸焼鉱の種類	組 成 (%)									
	Fe	Cu	Zn	Pb	Co	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
A	59.6	0.231	0.68	0.007	0.050	1.04	0.013	6.74	1.77	0.44
B	59.0	0.214	0.65	0.050	0.056	0.56	0.014	8.10	1.19	0.19
C	58.2	0.239	0.32	0.099	0.065	0.39	0.010	7.31	1.76	1.31
D	51.2	1.080	0.87	0.047	0.038	0.65	0.031	9.30	4.11	0.44
E	57.0	0.468	0.71	0.014	0.068	1.23	0.015	5.31	1.37	0.49
F	53.6	0.424	0.17	1.927	0.109	1.88	0.012	7.50	1.76	2.05
G	46.2	1.256	0.49	0.019	0.035	0.57	0.035	12.26	3.88	0.55



第3図 実験装置

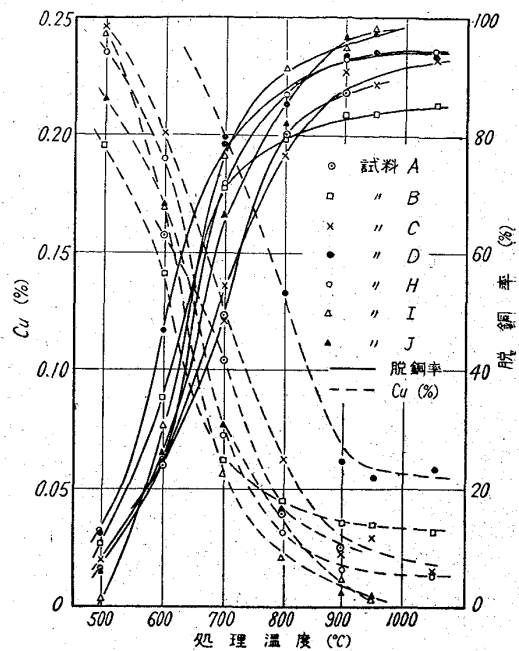


第4図 脱銅と処理時間との関係 (4.55% Cl₂)

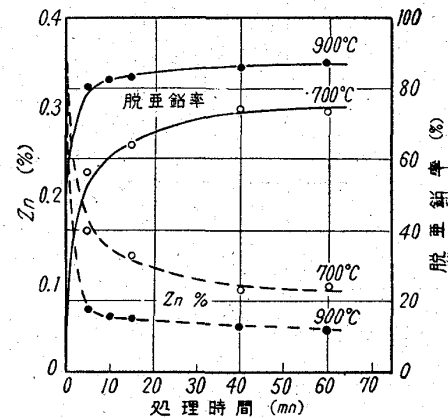


第5図 脱銅率ならびに鉄損失率と塩素含有量との関係 (3 h)

て、塩素含有量 1~2% 位の空気で 600°C 位で 1h も処理すれば、十分脱銅を期待するこでき、しかも Fe の歩留りもよく、Cu は立派な銅資源とすることができるものと考えられる。第6図は種々の硫酸焼鉱について塩



第6図 各種硫酸焼鉱の脱銅 (1.3% Cl₂, 30mn)



第7図 脱亜鉛と処理時間との関係 (1.3% Cl₂)

素含有量を 1.3%, 時間を 30mn にして処理温度の影響を試験した結果である。

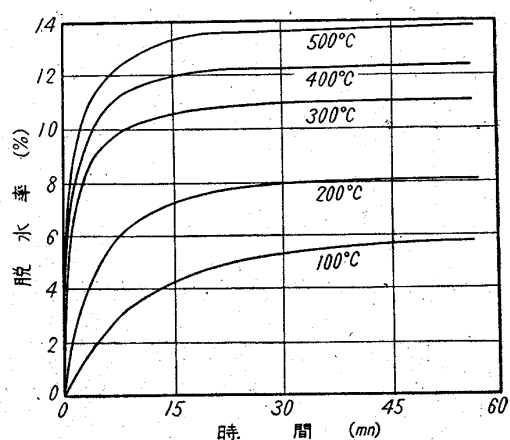
硫酸焼鉱には亜鉛含有量の高いものもある。Zn について Cu と同じような試験をしたのが第7図の関係である。すなわち、脱亜鉛についても Cu と同程度の成績を期待できるように考えている。

硫酸焼鉱中には Cu や Zn の他にも今日の製鉄製鋼法では除去できない多くの金属元素が含有されているが、その大部分の金属も 1% 位も塩素を含有する空気により、適当な温度で処理すれば、酸化鉄から分離して、しかもその金属の含有量の高い原料として利用することが期待できると考えられる。しかも処理をうけた硫酸焼鉱は不純物の少ない、スウェーデン産の鉄鉱石にも匹敵するものと考えられる。

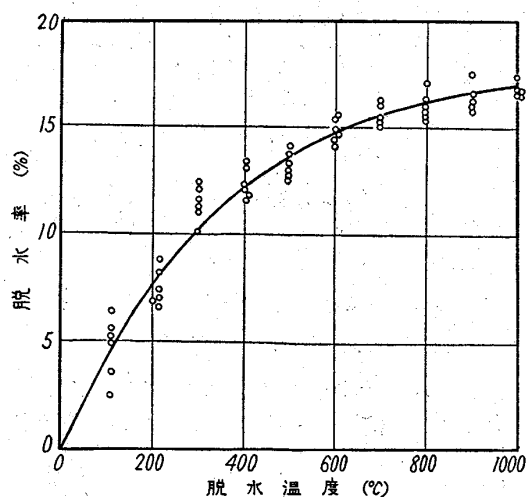
つぎにラテライトの活用についてであるが、少なくとも

第4表 ある種のラテライト鉱石の分析

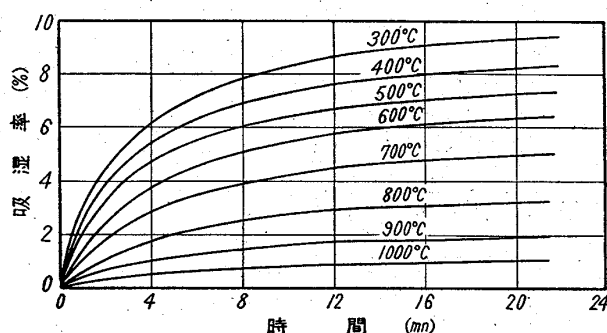
	Cuban 1 (As delivered)	Cuban 2 (As delivered)	Cuban 2 (As calcined)	Greek 1 (As delivered)	Greek 2 (As delivered)
Fe	42.4	45.4	52.95	52.37	49.0
Ni	1.37	1.38	1.59	0.79	0.73
Co	0.07	0.09	0.10	0.09	0.06
Cr	2.21	1.60	1.80	2.62	2.35
SiO ₂	9.7	2.70	3.08	7.34	8.10
Al ₂ O ₃	4.0	8.00	9.32	6.33	6.39
MgO	4.5	0.94	1.11	2.29	1.40
CaO	—	0.34	0.40	0.61	3.64
P	—	—	—	0.02	0.02
S	—	—	—	0.03	0.025
Ignition Loss	12.8	16.3	0	5.62	7.27
Moisture	—	—	0	2.11	—



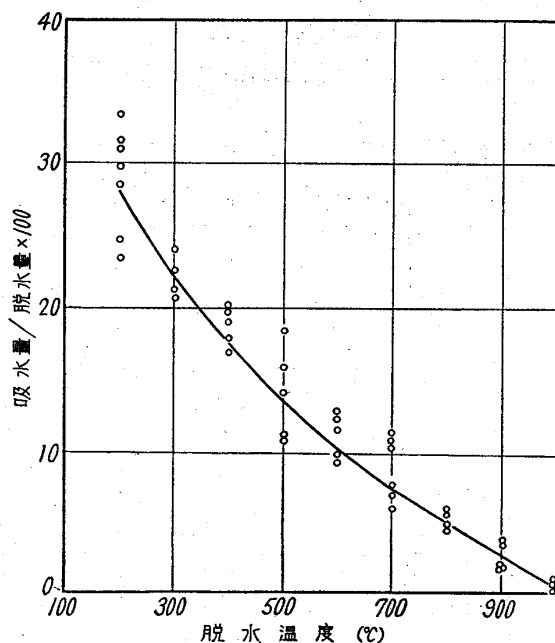
第8図 各温度における脱水速度



第9図 各脱水温度における最大脱水率



第10図 吸湿速度 (15mn 脱水)



第11図 脱水温度と吸湿による復元との関係

も製錬物理化学の立場からはラテライトの物理的・化学的性質を十分明白にした上で、それらの組み合わせの上に立つて合理的な方法を考案し、さらにその方法に関する反応の機構を究明し、反応機構に最も適合した製錬装置を設計するということを基本的な考え方とするものである。

ラテライト鉱石は産地によって成分が大分異なっている。場合によっては同じ地区からの試料でさえも Ni, Cr, Al₂O₃, MgO, SiO₂ の含有量が異なっているが、1例を挙げれば第4表の通りである。

これらの1つの特徴として多量の水分を含有していることを挙げる事ができる。第8図はこれらの水分を加

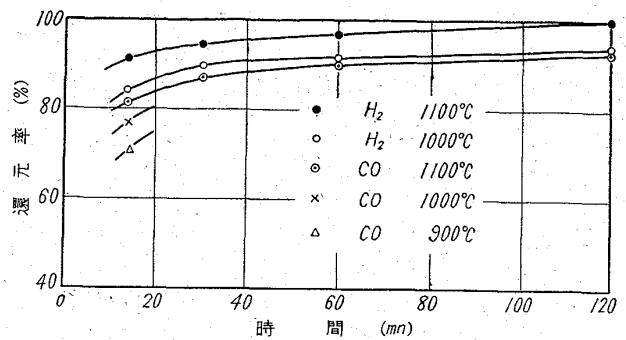
熱によつて脱水する場合の脱水速度の関係を示すものである。第9図は各温度における最高脱水率の関係を示すものである。第10図は種々の温度に15mn加熱脱水してその温度における最高脱水率に達したものが再び水分を吸収する場合の関係である。第11図はこれらの関係から一度脱水したものが再び水分を吸収して復元する割合と脱水温度との関係を示すものであつて、これらの関係から加熱脱水する場合に低温度では復元する傾向もいちじるしく、一度脱水したものが再び元にもどらないような結果を期待するためには、1000°Cにも加熱脱水することが必要だということになると思われる。いづれにしてもこれらの脱水吸湿の関係を界面物理化学の立場から検討してみると、MgO や ZnO が水分を吸着脱着する場合の活性化吸着に関する関係式を適用して十分満足すべき一致が得られるので、反応機構としても同様に考えてよいのではないかと考えられる。

かくのごとく、この鉱石は活性度の高い表面を有しているので、当然その他のガスとの反応においてもそれに対応する関係が予想される。第12図はH₂およびCOのようなガスによる還元速度を示すものであり、この予想が実際とよく一致することがわかるとと思われる。これに対して木炭のような固体で還元する場合には、一度ガス化してから反応すると考えられるが、ガス化の方が主として律速段階となっていると思われる。第13図にはその関係が現われているのではないかと考えるわけである。ラテライトには必ずといってよいと思うがCrが含有されている。このようなCr₂O₃とFe₂O₃との混合物を還元していく場合は、還元過程如何によってはその初期においてクロマイトの生成を見ることが第14図の実験結果によって明白にされたと考えられる。

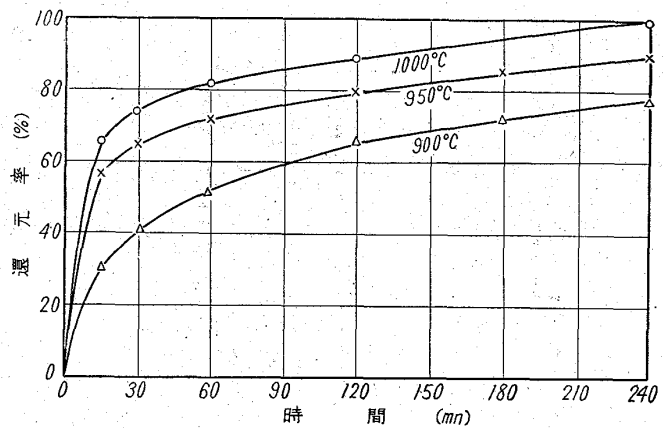
ラテライトにはNiを含有しているのも一つの特徴かと思われるが、このNiをどのように利用するかもまた一つの大きな問題であると思う。このNiを硫酸焼鉱の脱銅、脱亜鉛についてのべた選択塩化法で分離できないかどうか。第5表は実験に使用したラテライトの化学組織を示すものである。実験装置や方法は硫酸焼鉱の場合と同様な

第5表 ラテライトの化学組成

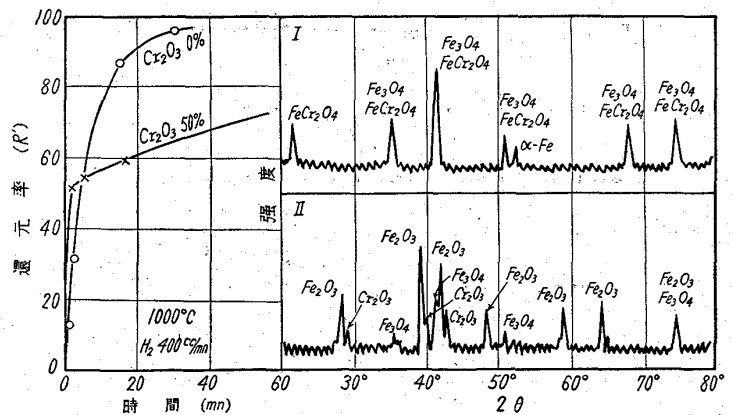
ラテライトの種類	組 成 (%)								
	T・Fe	Ni	Cr	S	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	C.W.
A	53.42	0.33	2.86	0.15	0.32	4.70	1.64	—	—
B	44.90	0.44	2.27	—	—	4.79	8.68	0.18	9.70



第12図 H₂ および CO ガスによる還元速度



第13図 木炭による還元速度

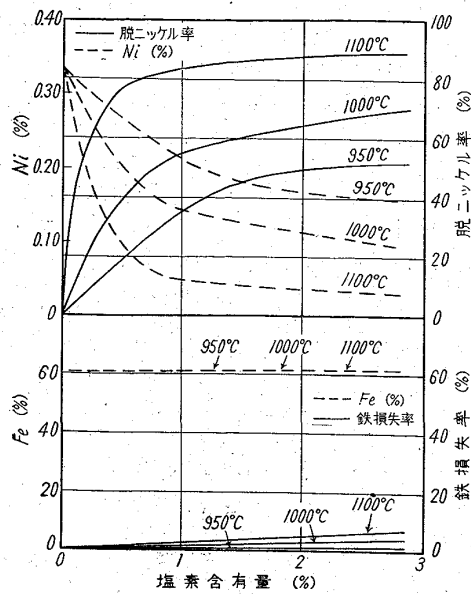


第14図 Fe₂O₃ および Cr₂O₃ の混合物 (-115mesh) の H₂ による還元速度

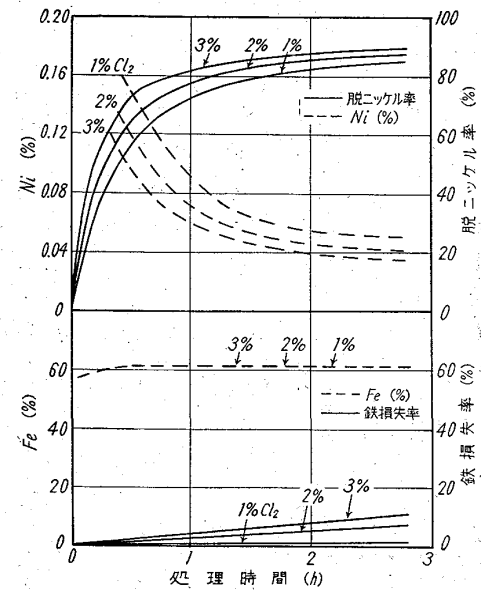
$$R'(\%) = \frac{\text{還元酸素量}}{\text{試料中Fe}_2\text{O}_3\text{の酸素量}}, \quad \text{X線 Target: Co}$$

I: Fe₂O₃ と Cr₂O₃ の混合物を 1000°C, 1mn 還元した後、ノレルコX線分析

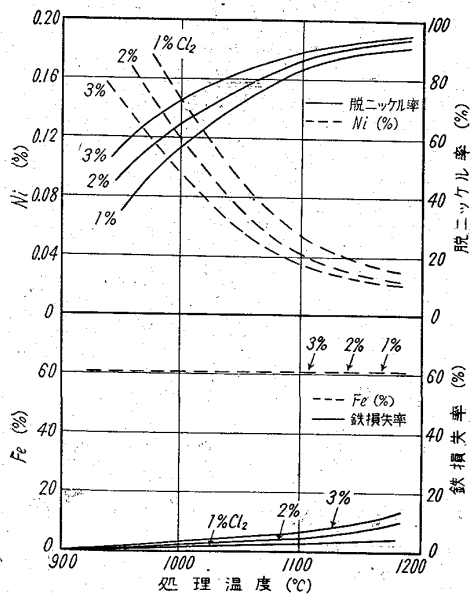
II: Fe₂O₃ 50% と Cr₂O₃ 50% の混合物を 1100°C, 30 mn アルゴン気流中で加熱した後、ノレルコX線分析



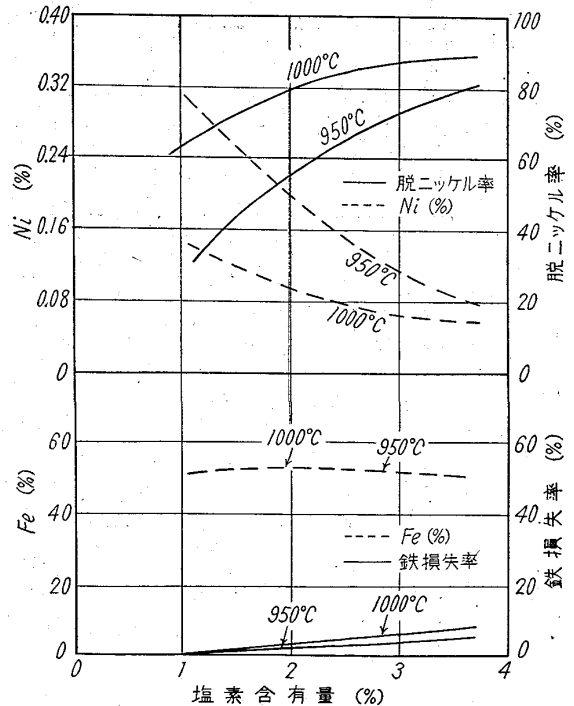
第15図 脱ニッケルならびに鉄損失と塩素含有量との関係 (試料A, 30mn)



第17図 脱ニッケルならびに鉄損失と処理時間との関係 (試料A, 1000°C)



第16図 脱ニッケルならびに鉄損失と処理温度との関係 (試料A, 30mn)



第18図 脱ニッケルならびに鉄損失と塩素含有量との関係 (試料B, 30mn)

ので省略するが、第 15 図から第 18 図まではそれらの実験結果の一部を示すものである。

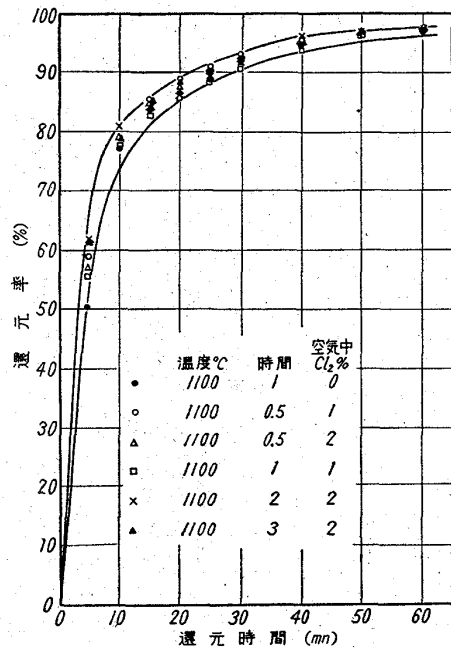
これらの結果から、ラテライトに含有される Ni は少なくとも製錬物理化学的には選択塩化法によって分離して利用することができる見通しが立つのではないと思われる。第 19 図はかくのごとく塩化処理をしたものを水素還元した場合、処理条件が還元速度にあまり影響しないことを示すものである。

Fe と Ni とでは酸素に対する親和力に大きな差があるが、これをたとえば CO で還元する場合、適当な CO

と CO₂ との混合するガスで還元すれば Ni だけは還元し、Fe は酸化物のままに残すことも可能であると思われる。第 6 表はこの関係を示すものである。

ラテライトは粉末なので、還元した Ni と還元しない酸化鉄を物理的に分離することは困難と考えられるが、化学的には十分有効な方法があると思う。それにしても最も簡単で高い分離率が期待できる方法として、熔融ニッケル鉄と熔融酸化物とにして比重の差で分離する方法

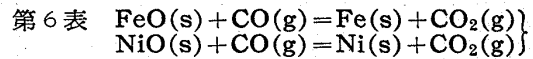
があると思う。第7表、第8表は、かくのごとき熔融状態において何%のニッケル鉄合金にすればどの位酸化鉄の中に Ni が残留して損失としなければならないかを示すものである。第9表および第10表は、酸化鉄に SiO₂ を添加して酸性で溶解した場合、SiO₂ を添加しない場合、または塩基性の場合に比較して Ni の歩留りはどう影響をうけるかを示すものである。これらの結果からい



第19図 ラテライト鉱石の塩化処理条件と水素還元速度との関係 (900°C, 300cc/mn H₂)

えるのは、少なくとも平衡状態ではニッケル歩留りを向上するためには酸性で低温溶解が必要であり、ニッケル含有量についても歩留りの点から限度があるということではないかと思われる。

ラテライトに含有される Cr は、また還元が強さにしたがって含有量の異なる鉄クロム合金になるが、これを熔融状態で還元したのが第20図の関係である。還元が強さとして H₂/H₂O で表わしたが、勿論他の還元剤の場合は換算して求めることができる。場合によっては Fe も Cr も全部還元しておいて、それから Cr を適当に酸化してクロム含有量を調整するという事も考えられる。その場合に酸化をすれば酸素は鉄クロム合金に溶解するが、第21図はその溶解度を示すものである。この溶解度曲線からわかるのは、熔融鉄クロム合金に溶剤を加えないか、またはその内部で Cr の酸化反応をおこすためには相当多量の酸素を合金に溶解せしめることが



反応の平衡関係

温度 (°C)	還元に必要なCOの含有量 (Vol %)	
	FeO	NiO
600	46.6	0.14
700	54.1	0.28
800	60.1	0.49
900	65.3	0.79
1000	69.2	1.17

第7表 [Ni] + (FeO) = [Fe] + (NiO) 反応の平衡関係, 1600°C (W. JANDER, H. SENF)

坩 埚	時間 (mn)	試 料 (g)				分 析 結 果 (%)						Ni 分子 %		K × 10 ²
		Fe	Ni	FeO	NiO	金 属 相		鍍 相				金属相	鍍相	
						Fe	Ni	Fe	Ni	MgO	Al ₂ O ₃			
MgO	10	1	4	2	3	4.43	95.9	55.6	16.2	8.8	—	95.4	21.71	1.35
Al ₂ O ₃	5	—	5.8	7.2	—	6.25	94.0	64.4	12.0	—	1.8	93.5	15.1	1.24
MgO	10	2	3	3	2	13.9	86.5	65.0	5.1	6.9	—	85.5	6.95	1.26
//	10	5.6	—	—	7.4	19.9	80.5	62.8	3.3	9.2	—	79.4	4.76	1.30
//	10	3	2	4	1	36.7	63.1	70.7	1.50	6.9	—	62.1	1.98	1.23
//	12	4	1	4	1	58.9	40.9	68.1	0.63	11.8	—	40.3	0.87	1.30

第8表 [Ni] + (FeO) = [Fe] + (NiO) 反応の平衡恒数と温度との関係 (W. JANDER, H. SENF)

坩 埚	温度 (°C)	時間 (mn)	分 析 結 果 (%)						Ni 分子%		K × 10 ² 実 測
			金 属 相		鍍 相				金属相	鍍相	
			Fe	Ni	Fe	Ni	MgO	Al ₂ O ₃			
MgO	1560	25	13.0	87.0	67.4	4.6	6.8	—	86.4	6.10	1.02
//	1600	10	13.9	86.5	65.0	5.1	6.9	—	85.5	6.95	1.26
Al ₂ O ₃	1620	12	12.0	87.7	59.4	6.3	—	14.1	87.4	9.17	1.45
MgO	1650	6	15.0	84.8	62.8	6.8	6.8	—	84.3	9.32	1.91
//	1710	8	14.0	86.0	62.6	9.1	8.6	—	85.4	12.15	2.37
//	1790	6	16.6	83.4	62.8	8.6	9.6	—	82.7	11.54	2.73

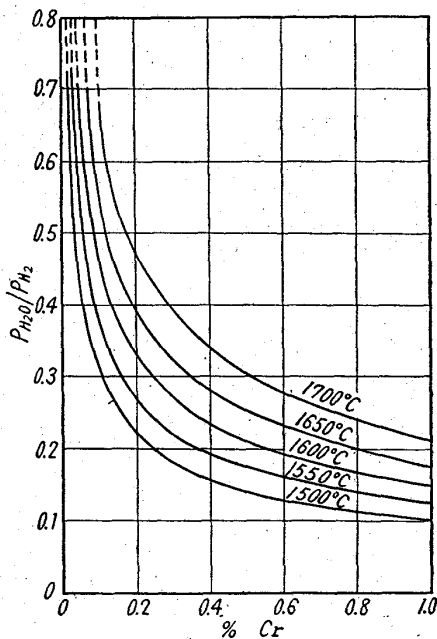
$K = [Fe] \cdot (Ni) / [Ni] \cdot (Fe)$

第9表 平衡恒数におよぼす珪酸の影響，1600°C (W. JANDER, H. SENF)

添加せる SiO ₂ (g)	分 析 結 果 (%)						Ni 分子 %		K × 10 ²
	金 属 相		鍍 相				金属相	鍍 相	
	Fe	Ni	Fe	Ni	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
0	13.9	86.5	65.0	5.1	0	6.9	85.5	6.95	1.26
0.25	12.3	87.7	54.5	4.57	3.4	14.0	87.2	7.39	1.18
0.5	10.2	89.9	52.3	4.48	8.4	16.7	89.3	7.52	0.97
1.0	11.3	88.8	45.4	2.96	13.2	18.2	88.2	5.84	0.83
2.1	10.2	90.0	38.0	2.78	20.1	19.7	89.4	6.51	0.83
3.1	10.2	89.9	37.0	2.83	26.2	20.1	89.4	6.79	0.86
4.2	9.8	90.4	34.4	2.74	34.4	17.4	89.8	7.05	0.86

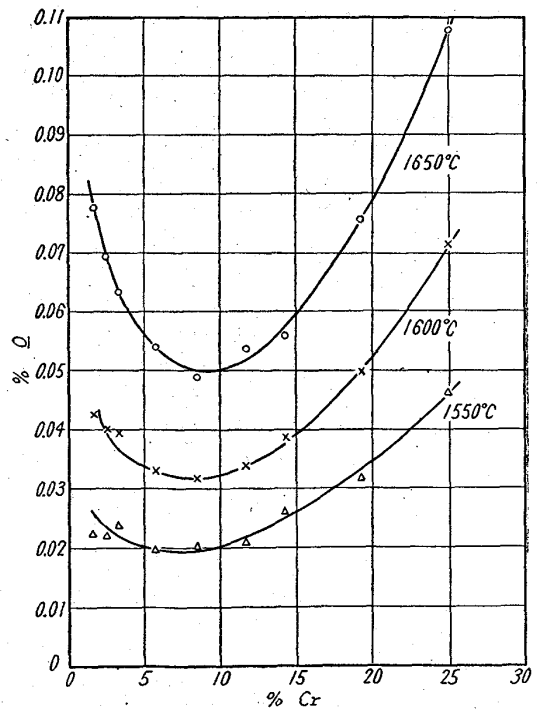
第10表 珪酸の存在における平衡恒数の温度係数 (W. Jander, H. Senf)

温 度 (°C)	時 間 (mn)	分 析 結 果 (%)						Ni 分子 %		K × 10 ² 実 測
		金 属 相		鍍 相				金属相	鍍 相	
		Fe	Ni	Fe	Ni	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
1450	30	12.2	88.0	45.0	1.37	23.8	13.9	87.3	2.82	0.42
1480	16	10.1	89.9	40.5	1.80	22.4	18.4	89.4	4.06	0.50
1550	12	8.2	92.2	39.6	3.17	20.1	20.9	91.5	7.08	0.71
1600	6	9.8	90.4	34.4	2.74	34.4	17.4	89.8	7.05	0.86
1660	5	14.6	85.6	36.2	2.23	22.7	25.2	84.8	5.54	1.05



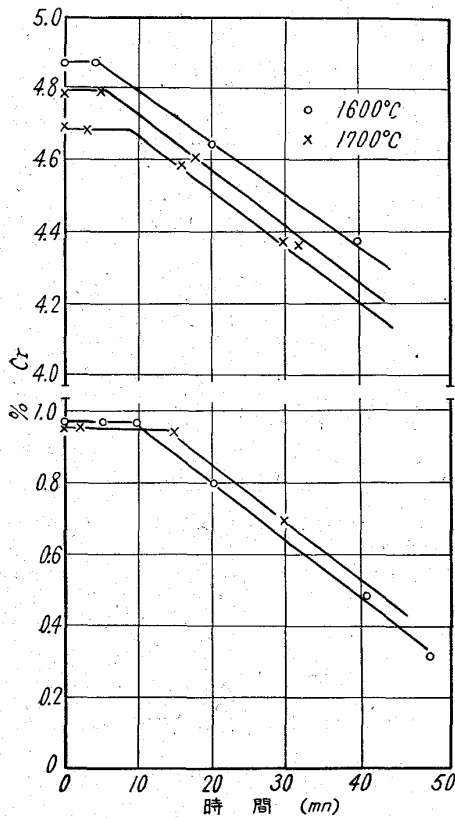
第20図 溶鉄中の Cr の H₂/H₂O 混合ガスによる酸化平衡

必要であり、実際問題として 1~2% 程度の低クロム含有量では達成することが困難ではないかと考えられる。それにしても脱クロムには低温が有効であることは判然としている。かくのごとく、溶融鉄クロム合金の内部では脱クロムが難しいと考えられるが、それでは表面ではどうか。第 22 図は酸化力を多少調整した水蒸気で酸化して脱クロムの経過を試験したものである。第 23 図はその場合の溶解酸素量の変化である。このような場合に

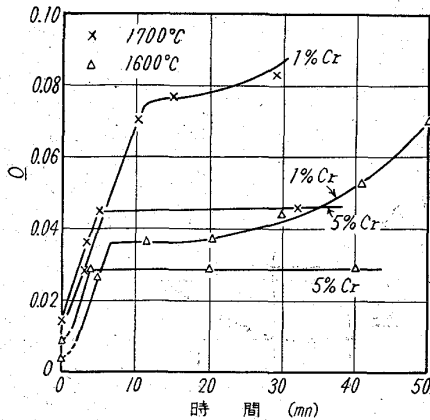


第21図 溶融 Fe-Cr 合金の酸素溶解度

は最初に酸素の溶解反応が起こり飽和に達してクロマイトの膜が生成されるのであるが、この膜は破れやすいのでその後は表面における水蒸気による Cr の酸化反応は時間に対して直線的に進行するのである。しかしながら、これほどまでに酸素含有量を高めることなしに脱クロムを行なわせるためには、酸化生成物中のクロムのポテンシャルを低下するような溶剤の添加が必要である。



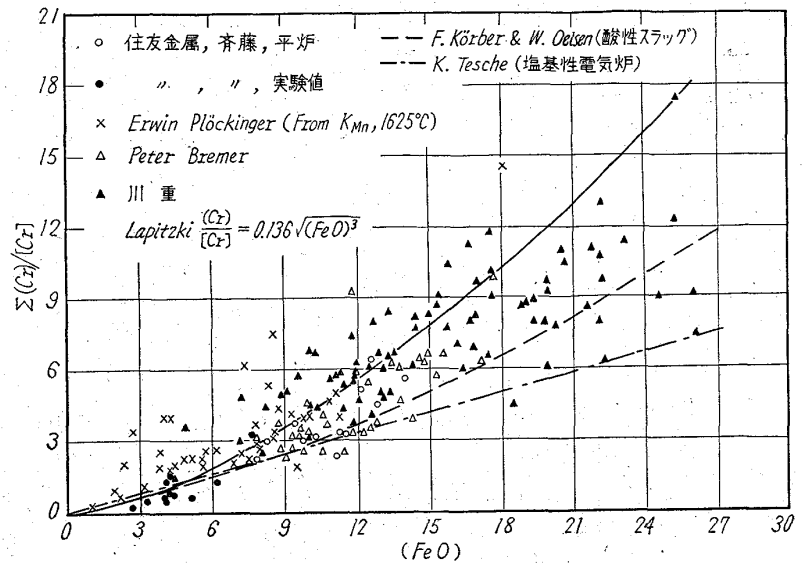
第22図 水蒸気酸化による溶鉄の Cr 濃度の変化 (水蒸気 130cc/mn, アルゴン 1700cc/mn, 溶鉄量 300 g)



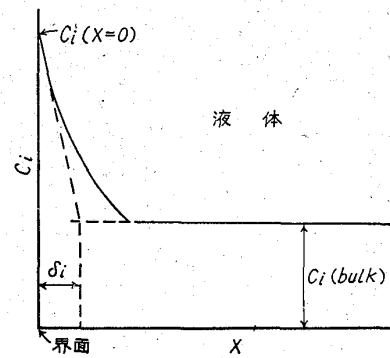
第23図 水蒸気酸化による溶鉄の酸素濃度変化 (水蒸気 130cc/mn, アルゴン 1700cc/mn, 溶鉄量300 g)

どのような溶剤がこの Cr ポテンシャルを低下するのに有効であるかは目下研究中である。それにしても表面で酸化してその結果できた酸化物を溶解してやるということが肝要であるが、この関係について従来の文献から溶鉄と溶滓間のクロムの分配係数と溶滓中の FeO 含有量との関係をもとめると第 24 図のごとくである。

この反応の機構は溶滓溶鉄間の界面反応なので、その



第24図 溶鉄—溶滓間の Cr の分配係数と溶滓中の (FeO) 濃度との関係



○ i の移行速度 (mol/s·cm²)

$$\frac{n_i}{A} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + C_i \cdot U_x$$

D_i = 拡散恒数 C_i = i の濃度 A = 界面積

U_x = x 方向における液体の流速

○ 界面においては $U_x = 0$

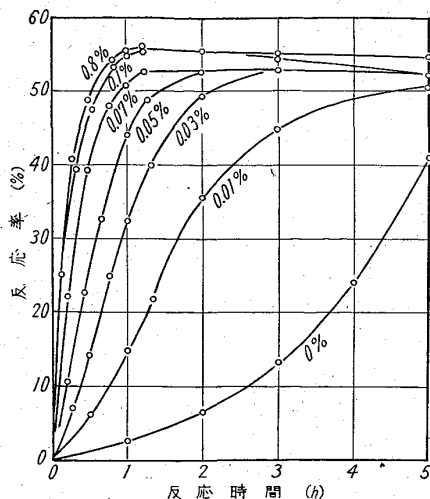
$$\frac{\dot{n}_i}{A} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_i(\text{bulk}) - C_i(x=0)}{\delta_i}$$

$$\frac{\dot{n}_i}{A} = \frac{D_i}{\delta_i} [C_i(x=0) - C_i(\text{bulk})]$$

第25図 液体における拡散のモデル

律速段階は界面で生成される境界膜を反応物質が拡散する速度であろうことは想像に難くない。第 25 図はこの境界膜を拡散する模様を模型的に表わしたものである。一般に溶滓中における諸成分の拡散恒数は溶鉄中に比較して一桁小さいので、溶滓中の境界膜における拡散が律速段階となると考えられる。従つて攪拌などによって膜の厚さを薄くすることは勿論必要であるが、攪拌と同時に界面を広くする目的で溶滓中に 3, 4m も高い所から



第26図 反応率と反応時間との関係
(ポリオキシエチレンラウリルエーテル添加， α -ピネンを水浴中で3倍量の50%硫酸とよくかきまぜ(1200 rpm)ホウ水テレピンを合成する際の反応)

溶鉄を落下させるペラン法なども効果があるものと考えられる。しかしながら，界面の性質を何等かの方法で活

性化して攪拌効果の大きい状態にすることも検討の余地はないだろうか。第26図は金属の製錬に全く関係のない反応だが，界面反応を促進するのに少量の界面活性剤を添加することにより反応率をいちじるしく増大することができた一例である。

脱クロムの場合に限らず溶鉄溶滓間の界面反応を利用する製錬反応装置の設計においては，攪拌効果すなわち攪拌のために使用した一定エネルギーでどの程度攪拌の効果を挙げうるかということは重要問題であるが，そのためには少なくとも溶融体の粘性が明白にされていることが必要である。また，反応の律速段階となる成分の拡散，熱の伝導等溶融体の構造と本質的に関連する物理化学的諸性質の究明があつて始めて，合理的な製錬方法の確立が可能になることを確信し，この点を特に強調したのである。

(昭和37年5月寄稿)

文 献

1. 岡嶋，井上，佐野：鉄と鋼，45 (1959)，p. 595
2. 岡嶋，井上，佐野：鉄と鋼，47 (1961)，p. 1137

「鉄の記念日」にちなむフォトコンテスト“鉄のある生活”作品募集

鉄の記念日「12月1日」にちなんで鉄をとり扱った写真の懸賞募集を行ないます。

題 材 “鉄のある生活”——家庭でも，職場でも，街頭でも，またレクリエーションにも，私たちの生活の周囲には，いろいろの形で実にたくさんの鉄が使われています。またその鉄は今日も製鉄所でたゆみなく造られています。それらを取り入れた人物・風景・造形などの力作をおよせ下さい。

締 切 日 9月30日

- 注意事項
- (i) サイズは黑白四つ切。枚数制限なし。
 - (ii) 住所，氏名，職業，年齢，画題，カメラ名，材料名を記入してください。
 - (iii) 未発表作品に限ります。
 - (iv) 応募作品は返却いたしません。
 - (v) 入選作品の著作権は主催者に属しますから，入選通知を受けた場合は直ちに原版を送ってください。原版の送付なき場合は失格とします。
 - (vi) 感光材料はなるべく富士フィルム製品をご使用ください。

入選発表 入賞者には直接通知すると共に，日本鉄鋼連盟機関誌ならびにアサヒカメラ誌上に発表します。

作品展示 “鉄と生活展” 東京：11月27日から日本橋三越，大阪：11月22日から心齋橋大丸で各1週間会場に入選作品を展示公開します。また雑誌“鉄鋼界”その他誌上にも掲載します。
なお詳しいことは鉄鋼連盟にお問合わせ下さい。