

Fig. 2. Dependence of conductivity of SiO₂-MgO-Al₂O₃ slags on temperature for various compositions.

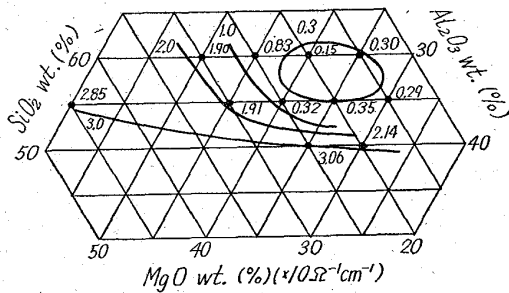


Fig. 3. Isoelectrical conductivity lines of melts in SiO₂-MgO-Al₂O₃ system at 1600°C.

この図で凝固点において折線となるものすなはち活性化エネルギーの増大するものは結晶状に凝固し、折線とならぬ組成のものはガラス状に凝固するのが認められた。

SiO₂-MgO-Al₂O₃ 系スラグの 1600°C に於ける等電気伝導度線は Fig. 3 の如くで SiO₂ 60, MgO 25, Al₂O₃ 15 各 wt% 附近に最低の電気伝導度を示す組成範囲がある。

(i) 電気伝導度におよぼす SiO₂ 含有量の影響
スラグ中の SiO₂ 含有量の増加は電気伝導度を悪化させる。測定した組成範囲のように SiO₂ 含有量の高いスラグでは SiO₂ は (SiO₄)⁴⁻ の如き陰イオンよりも複雑な Si₂O₇²⁻ のような巨大な陰イオン群を形成していると考えられこのような巨大な陰イオンは電導イオンとほとんどなり得ないことがイオン輸率などの研究から明らかにされている。すなはち SiO₂ 含有量の増加は相対的に電導イオンの量を減少しその結果電気伝導度は低下すると考えられる。

(ii) 電気伝導度におよぼす MgO 含有量の影響
MgO 含有量の増加は電気伝導度を良好にする。
MgO は塩基性酸化物で溶融状態では Mg²⁺ と O²⁻

に解離していると考えられる。この解離がどのような割合で起っているかは明確ではないがこの解離により生じた Mg²⁺ イオンが電導イオンとなっていることはほぼ間違いなく MgO 含有量増加に伴う電気伝導度の増加は電導イオンの増加によつて説明できる。

(iii) 電気伝導度におよぼす Al₂O₃ 含有量の影響

SiO₂ 含有量 60% について考えると Al₂O₃ 含有量が約 20% 以下の領域では Al₂O₃ 含有量の増加は電気伝導度を悪化させるが 20% 以上の Al₂O₃ 含有量の増加は電気伝導度を改善する。これは約 20% 以下の Al₂O₃ 含有量のもとでは SiO₂ と同様に AlO₃³⁻, AlO₄³⁻ などの陰イオンとして存在していた Al₂O₃ のイオンが 20% 付近を境として SiO₂ に酸素イオン O²⁻ を吸引されて一部が Al³⁺ にまで解離するのではないかと考えられる。かように考えると SiO₂ 含有量の少ない範囲において Al₂O₃ の含有量が増加しても電気伝導度がほとんど改善されぬことも理解できる。このように両性酸化物である Al₂O₃ はスラグの組成によつて陰イオンまた時には電導陽イオンとして電気伝導度に影響をおよぼす。このことは CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの電気伝導度の測定結果からも予想される。

IV. 結 言

SiO₂-MgO-Al₂O₃ 系溶融スラグの電気伝導度の測定から以下に述べる結果を得た。

(i) 電気伝導度は温度の上昇と共に増大し測定温度範囲内では log κ - 1/T の間に直線関係を満足する。

(ii) 電導イオンの活性化エネルギーは 35~60kcal/mol である。

(iii) SiO₂ 含有量の増加は電気伝導度を悪化し、MgO 含有量の増加は電気伝導度を良好にする。

(iv) 電気伝導の機構はイオン電導であると考えられ電導イオンは大部分が Mg²⁺ である。

(v) Al₂O₃ は両性酸化物としてスラグ組成によつて特異な挙動を示し SiO₂ 含有量の高い範囲では一部が Al³⁺ イオンとなり電導に関係すると考えられる。

669,046.58:541.123.3:546,
22:669,046.546.22

(39) CaO-SiO₂ 鈹滓の硫黄溶解度

九州工業大学

63229
工博○沢村 企好・今泉 三之

Solubility of Sulphur in CaO-SiO₂ Binary Slags. 1334~1336

Dr. Kiyoshi SAWAMURA and Mitsuyuki IMAIZUMI.

I. 結 言

鈹滓による溶鉄の脱流は、溶鈹炉作業の重要な基本的反応の一つであつて、鈹滓の脱硫能力 (S)/[S] は古くより注目され、その研究は多い。併し他方鈹滓そのものの硫黄溶解度、あるいは CaS 溶解度については、まだよく分つていない。公表されたデータは少なく、断片的であつて、皆大きな巾がある。

著者はこのことに着目し、溶鈹炉系鈹滓の硫黄の溶解度について、その測定方法、溶解度と他の性質との関連性、ひいては溶鈹炉系鈹滓の構造の考察についての一助

にする目的をもつて、一連の研究を進めている。

たまたま、昨年半ば、英国の SHARMA と RICHARDSON によつて、1500°C と 1550°C における CaO-SiO₂ 二元系の CaS 溶解度¹⁾の研究結果が発表されたが、筆者の方法と両氏の方法とは全く異なるにもかかわらず、両氏の結果と筆者の 1600°C の結果とは、非常によく類似している。

今回は溶解度測定方法に関する実験と、CaO-SiO₂ 二元系の 1600°C と 1650°C における硫黄溶解度、並びにそれに関連して行なつた実験について述べる。

II. 実験方法

筆者の方法は、前述の両氏の方法に比べて、はるかに簡単である。方法としては、一定塩基度の鉍滓を数個とり、これらと Ag とをある時間、高温に保つて接触させておくのであつて、この場合、鉍滓と Ag との重量比を一定にとり、添加する硫黄の量のみを順次に変えて行き、他の実験条件はすべて同一とする。

この時、鉍滓と Ag とに分配された硫黄の比 (S)/[S] が、鉍滓の硫黄含有量 (S) に比例する。つまり (S)/[S] と (S) とがほぼ直線関係をなし、その上この直線の傾斜が、硫黄の未飽和鉍滓と飽和滓とでは著しく異なることを実験により確かめ、この事実を利用して溶解度を求めたのである。

III. 装置と試料

実験に使つた炉は高周波炉で、内径 100mm の炉体内部に黒鉛管を内張りして、発熱体とし、その中に試料を入れた小さい黒鉛坩堝 5 個を円周状に配置する。黒鉛管と黒鉛坩堝は共に電極黒鉛より作る。また中央には、W-Mo 熱電対をおく。W-Mo 熱電対は使用 1 回ごとに検定した。

このように配置したものでは、各坩堝の内部温度は殆んど同一で、また中央の W-Mo 熱電対の示度と坩堝内部の温度の差もわずかであつた。炉温は ±10°C 以内のはずれは時としてあつたが、所定温度に長時間保つことができた。

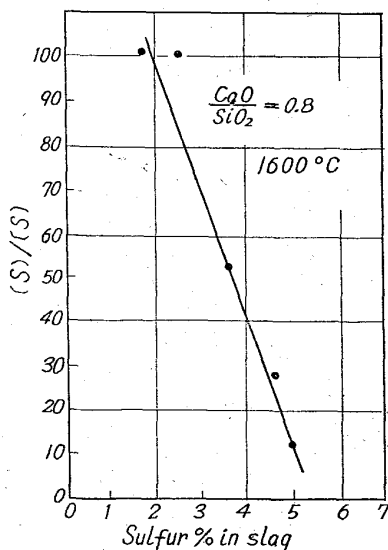


Fig. 1. Relation between (S)/[S] and (S) within the limit of saturation of sulfur in slags.

鉍滓試料は CaO と SiO₂ のモル比として、0.6 から 1.4 までの範囲内に数個作つておき、その各々について、上の実験を行なつた。鉍滓の重量は 3g、Ag は 9g とし、このほか硫黄の量を順次に変えて添加しておく。硫黄はあらかじめ AgS (S 12.5%) を作つておき、これを加える場合、Ag のみの量がすべて 9g になるように配合する。

このように配合したものを、黒鉛坩堝に入れ、炉内に配置して、炉温が 1600°C あるいは 1650°C に達してから 3h そのままに保持する。時間経過の後には坩堝を取出し、急冷し、冷却後坩堝を破砕して、鉍滓と Ag とを取出す。

IV. 結果

Fig. 1 は (S)/[S] と (S) との関係を示す実験結果で、CaO/SiO₂ のモル比が 0.8 の鉍滓について行なつたのである。これでは硫黄が未飽和になるよう配合したものである。

Fig. 2 は同様モル比 0.8 の鉍滓について行なつたものであるが、これでは 5 個の試料の内、1 部は硫黄の飽和鉍滓ができるように、硫黄を添加したもので、硫黄の未飽和部分と飽和部分とで、直線の傾きが著しく異なり、二つの直線の交点が飽和点となる。

Fig. 3 はこのようにして求めた硫黄溶解度曲線で、前に述

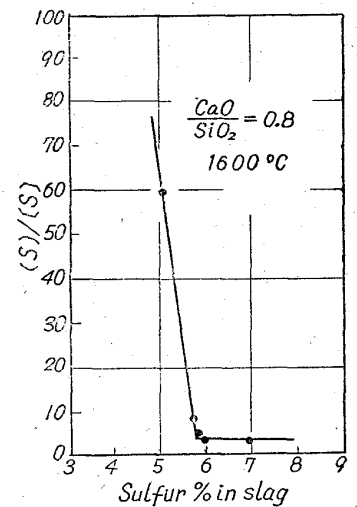


Fig. 2. Relation between (S)/[S] and (S) beyond the limit of saturation of sulfur.

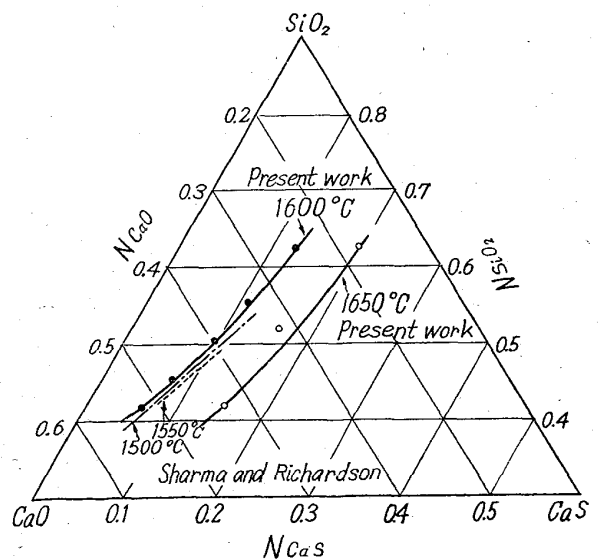


Fig. 3. Solubility limits of sulfur in binary CaO-SiO₂ melts.

べた両氏の結果と比較するため、CaS の溶解度曲線を示してある。

以上の測定結果から、鉍滓の硫黄溶解度は CaO の増加するほど、減少しており、この点鉍滓の示す脱硫能力とは逆である。鉍滓の脱硫能力と硫黄溶解度とは別の性質であることが分つた。なお、両氏と筆者の結果から、誤差を考えに入れると 1500~1600°C の範囲では、同一塩基度であれば、溶解度は殆んど変らない。1650°C 以上になれば、急に増加するように思われる。

文 献

- 1) R. A. SHARMA & F. D. RICHARDSON: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962), p.373~378

662,749, 2:620,163,4

(40) ソ連式コークス強度の検討

八幡製鉄技術研究所 63230

工博 城 博・工博 井田四郎・○小林正俊

Study of Coke Strength by Drum

Method Adopted in U.S.S.R.

Dr. Hiroshi JOH, Dr. Shiro IDA

and Masatoshi KOBAYASHI.

I. 緒 言 1336~1338

各国のコークス強度試験法は別に統一されておらず、

独特の試験法が採用されている。これらの方法のうち、前に日本、ドイツ、フランスおよび米国における試験法については詳細に検討を重ね、各試験法による結果の相互関係を明らかにし、かつ日本の JIS 法がコークス強度としては最も軽い条件の下に試験されていることを指摘した。その後ソ連式コークス強度試験機を整備したので、この方法による各種コークス強度と日本の JIS 法(潰裂強度)およびフランス、ドイツの DIN 法(マイカム強度)ならびに米国の ASTM 法(タンブラー強度)の各試験法による結果とどんな関係にあるかの関連性を系統的に吟味した。

II. 研究経過

1. ソ連式コークス強度試験法

試験法はソ連規格, GOST 5953-51 (1960) に詳細に

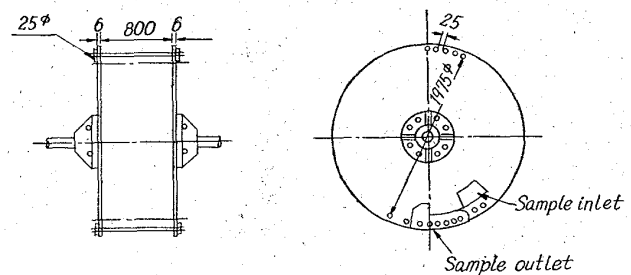


Fig. 1. Outline of drum test apparatus. (GOST)

Table 1. Strength of coke by various testing method.

No.	Kinds of coke	Coking condition		Sundgren index (kg)	Crushing strength		Tumbler strength (%)		Micum strength (%)		Coke making method	Re-mark
		Flue temp. (°C)	Soaking time (h)		D ₅₀	D ₁₅	T ₂₅	T ₆	M ₄₀	M ₁₀		
1	Cunard coke	1280	5	337	58.2	95.7	68.9	72.6	87.8	5.8	Practical oven	
2	Coke for B. F.	1220	1	300	34.6	92.8	54.3	67.3	76.2	8.6		○
3	〃	〃	〃	299	22.0	92.7	53.8	70.9	73.6	6.7		○
4	〃	〃	〃	244	56.7	89.5	47.9	58.3	77.2	10.5		〃
5	〃	〃	〃	303	49.3	92.9	58.3	66.8	77.7	8.6		○
6	〃	1160	7	283	21.5	93.0	53.0	66.1	74.2	9.9		○
7	〃	1140	7.5	298	34.4	92.6	57.4	67.5	78.4	9.3		○
8	〃	1140	〃	299	38.1	92.7	58.0	67.9	77.8	9.3		○
9	〃	1134	〃	301	30.2	〃	55.7	69.2	77.1	8.4		○
10	〃	1090	4	301	34.6	92.9	53.9	67.4	75.9	9.4		○
11	Foundry coke	〃	〃	329	68.3	95.3	71.2	73.5	88.2	7.0	〃	
12	Pitch coke	1150	6	268	54.9	93.2	51.7	55.7	84.4	12.1	○	
13	Coke for sintering	1200	0.5	192	3.4	79.6	21.3	64.5	42.8	15.2	〃	
14	Cunard coke	〃	3	310	51.7	93.8	57.2	68.3	80.7	9.4	Pilot oven	
15	Moura coke	〃	〃	278	30.3	90.8	47.4	56.3	75.0	13.9		〃
16	Oyubari coke	〃	〃	207	2.9	70.7	22.2	65.6	50.7	11.0		〃
17	Onoura coke	〃	〃	57	0	41.9	1.2	63.4	19.6	18.0		〃
18	Tagawa coke	〃	〃	51	0	39.4	3.4	63.3	31.3	18.7		〃
19	Futase coke	〃	〃	53	0	49.2	2.7	64.5	24.7	21.5		〃
20	Coke made from the blends	〃	〃	221	7.7	87.9	37.8	64.8	62.9	12.9		〃
21	〃	〃	〃	264	16.5	91.0	46.4	65.0	66.2	11.4		〃
22	〃	〃	〃	186	2.2	80.2	20.8	61.0	47.3	16.0		〃
23	〃	〃	〃	288	19.9	92.6	56.2	66.6	69.3	9.5	〃	
24	〃	1100	〃	289	38.3	92.4	55.9	65.5	77.1	10.5	○	
25	〃	1300	〃	290	10.9	92.5	48.6	67.7	62.6	9.9	○	
26	〃	1200	1	275	15.5	92.8	52.4	66.4	71.0	9.9	○	
27	〃	〃	5	295	16.3	92.4	49.5	67.1	69.5	9.3	○	