

面が消失してしまうと直接還元ガスとの反応に関与し得る表面はきわめて少なくなると想像される。しかるに、700°C で製造し、後に 900°C で 1 hr 加熱処理されたヴスタイトはその比表面積をほとんど変えていないにも拘らず、Fig. 2 の IIb に示すように還元速度の著しい低下を示す。

以上、2種のヴスタイトの物理的な性質についていろいろ検討したが、著者らの行なつた実験の範囲ではそれら諸特性の間に著しい相違点を見出せなかつた。したがつて、2種のヴスタイトの物理的もしくは結晶学的性質の相違が還元過程に著しい影響を与えるのであれば、そのような相違は、試料全体として平均化された測定値を比較する限り検知されない程度の量的にきわめて僅かで、一方温度に対して非常に敏感な、表面の活性部分のごとき因子に基づくものとみなされよう。そして、そのような、活性部分が金属生成の際の結晶核の生成などに重要な寄与をなし、生成金属鉄相の状態に大きな相違をもたらすものと考えられる。

予備還元して得たヴスタイトの被還元性に関連するこのような現象は、たとえば、鉄鉱石の予備処理などの面で考慮されるべき因子であると考えられる。

## 5. 結 言

(1) ヘマタイトペレットを 700°C で予備還元して得たヴスタイトに対して還元速度式を適用し、良い一致を見た。

(2) ヘマタイトから予備還元して得たマグネタイトおよびヴスタイトは、予備還元温度により、著しくその被還元性を異にする。

(3) 低温で予備還元されたものほど被還元性は良い。しかし、その場合でも、900°C に加熱されることにより著しく被還元性を低下させる。

(4) 700°C および 900°C で得たヴスタイトについて、このように被還元性の相違する原因につき考察を行なつた。

## 文 献

- 1) 徳田, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1626~1629
- 2) L. v. BOGDANDY H-G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958) p. 603~609
- 3) H. K. KOHL & H-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) p. 411~418
- 4) 久保輝一郎他: 粉体一理論と応用 (1962) 丸善

性の増大のために炉の操業が困難になることがよく知られている。しかし一方、またしばしばその製錬に成功している例もあることからして、もし適当な鉱滓組成が選ばれるならばこの種の鉱石の製錬も可能と考えられる。

鉱滓の粘性に対する  $TiO_2$  の影響についての従来の研究の多くは複雑な組成を有する溶鉱炉タイプの鉱滓に対して  $TiO_2$  を加えることによつて行なわれ<sup>1)~6)</sup>、最適鉱滓組成を決定するための系統的研究はあまり見当たらない。

著者<sup>7)</sup>らは先に最適鉱滓組成を見出すための基礎的資料を得る目的で、 $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  よりなる鉱滓の融点を測定したが、今回はこれらの系における 1450°C 以下で溶解する低融点組成領域の鉱滓についての粘性を Mo 坩堝および Mo プランジャーを用い Ar 雰囲気中で測定し、さらに、Ti 鉱滓の還元雰囲気中での粘性変化をしらべ、最後に仮定を設けて溶鉱炉製錬における Ti 鉱滓の最適組成範囲を決定した。

## 2. 粘性測定法

鉱滓の粘性は KOZAKEVITCH<sup>7)</sup> によつて用いられたものと同様の装置で、溶融せる鉱滓中で細いピアノ線に吊した Mo プランジャーを回転せしめる方法を用いた。使用した坩堝は中性雰囲気中での測定に対しては Mo 坩堝を、そして還元雰囲気をあたえるためには黒鉛坩堝を用いた。

鉱滓試料は成分酸化物を 900°C で十分加熱脱水してから配合し、加圧しブリケットにして坩堝に入れた。鉱滓は 1550°C に加熱溶解後、Mo プランジャーであらかじめ十分攪拌して後粘性を測定した。

## 3. 鉱滓の粘性におよぼす $TiO_2$ および塩基度の影響

試料はまず 1550°C で溶解し粘性を測定した後、25°C ずつ温度を凝固するまで低下せしめて各温度で粘性を測定した。1500°C における測定結果の一部は Fig. 1 に示すごとくで、 $TiO_2$  の量の増すに従つて鉱滓の粘性は低下する。そしてここに示した低融点領域の鉱滓においては、塩基度の異なる方が粘性は小であつた。なお同様の傾向は 10%  $Al_2O_3$  および 20%  $Al_2O_3$  level でも得られたが、これらの場合ともに  $Al_2O_3$  が鉱滓の粘性を増大せしめることが知られた。

## 4. 黒鉛坩堝中における Ti 鉱滓の粘性変化

還元雰囲気での Ti 鉱滓の粘性変化をみるために試

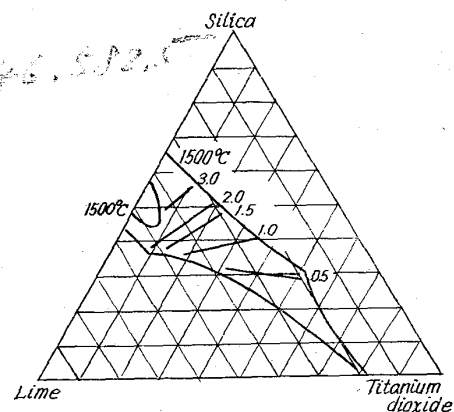


Fig. 1. Original viscosity of the slag lime-silica-titania at 1500°C, poises.

## (29) 含チタン鉄鉱の溶鉱炉製錬のための鉱滓組成について

千葉工業大学 工博○大野 篤 美  
トロント大学 H. U. Ross

Optimum Slag Composition for the Blast Furnace Smelting of Titaniferous Ores.

Dr. Atsumi OHNO and H. U. Ross

## 1. 緒 言

Ti を含む鉄鉱石の溶鉱炉製錬においては、鉱滓の粘

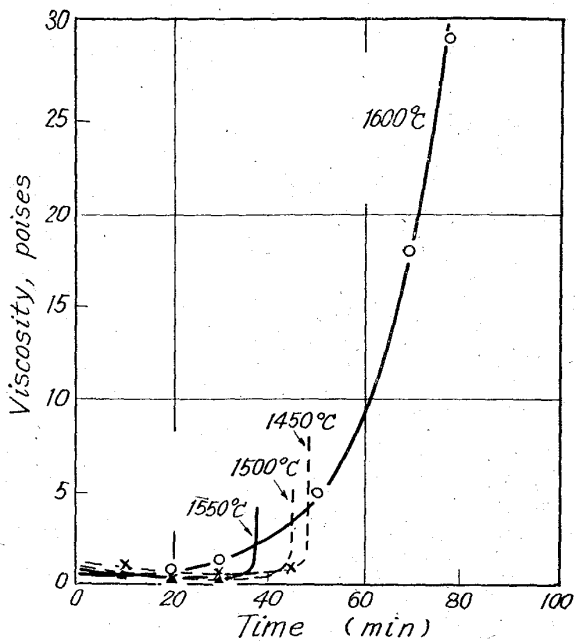


Fig. 2. Variation in viscosity of slag containing 50 per cent titania with time and temperature.

料を黒鉛坩堝中に入れて溶解し、Mo プランジャーを用い Ar 気流中で 1450°C, 1500°C, 1550°C および 1600°C において粘性の変化を連続的に 3~5 hr 測定した。

4.1 温度の影響

黒鉛坩堝中における Ti 鉍滓の粘性は、温度の上昇につれて急速に増大するが、50%以上の TiO<sub>2</sub> を含む鉍滓においては、Fig. 2 に示すごとく特異な現象がみられた。これは 1550~1600°C 間に融点を有する新しい相が、TiO<sub>2</sub> の還元によつて形成されるためと考えられる。

4.2 TiO<sub>2</sub> および塩基度の影響

Fig. 3 は鉍滓の粘性が 5 poises に達するに要する時間と、TiO<sub>2</sub> 量および塩基度の関係を示すもので、この図において明らかなごとく粘性は最初の試料中の TiO<sub>2</sub> の量の異なる程速かに鉍滓は粘性を増大する。また塩基度が大となるにつれて粘稠化の速度は減ずる。これらの結果は含チタン鉄鉍の製錬に当つて CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系状態図の低融点領域の塩基性側の組成の鉍滓を用うべきことを暗示している。

4.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ti 鉍滓の粘稠化を幾分進めるが、その影響は小である。

4.4 N<sub>2</sub> の影響

N<sub>2</sub> は溶鉍炉へ吹き込まれる空気的主要部分を占めるし、事実チタン鉄鉍製錬の際の溶鉍炉の炉床の凝結物中には TiN<sup>10)</sup> が見出されている。したがつて N<sub>2</sub> が Ti 鉍滓の粘性変化におよぼす影響を知ることは重要と考えられるので、Ar ガスの代わりに N<sub>2</sub> ガス中で黒鉛坩堝を用いて還元しつつ、その粘性を連続的に測定した。その結果は Fig. 4 に示すごとくで鉍滓の粘稠化におよぼす影響は

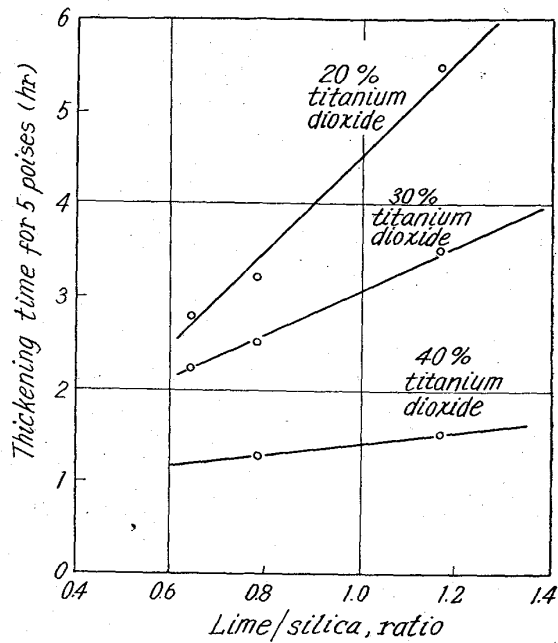


Fig. 3. Effect of basicity and titania content on the thickening of slag.

酸性鉍滓より塩基度の高いものに対して大である。

5. CO 雰囲気中での Ti 鉍滓の粘性

CO ガス中で Ti 鉍滓が粘稠になるか否かを知るために、試料は Mo 坩堝中で 1600°C に溶解し、初めに Ar 気流中で粘性を測定した後、CO ガス雰囲気中に 5 hr そのまま保持して、再び粘性を測定したが、変化は全く見られなかつた。

6. 最適鉍滓組成

以上の実験結果から CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の低融点組成の鉍滓にあつては初期の粘性は TiO<sub>2</sub> が多く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が少くかつ塩基度の高い組成のもの程小であることが知られる。

また還元による粘稠化の速度は TiO<sub>2</sub> が少くかつ塩基度の高いもの程小である。したがつて今ここにある仮定を設ければチタン鉄鉍製錬のための最適鉍滓組成を示すことができるであろう。

CHIPMAN<sup>11)</sup> によれば 1600°C で流動性の良いときである鉍滓の粘性は 2 poises 以下である。そして BEHRENDT および KOOTZ<sup>12)</sup> は流出に必要な鉍滓の粘性の限界は 5~8 poises と報告している。溶鉍炉内において鉍滓は次第に滴下して炉床にたまりコークスと接触

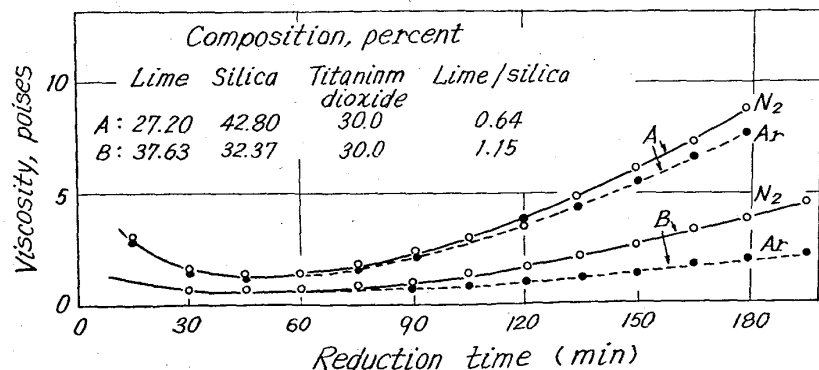


Fig. 4. Effect of nitrogen on the thickening of slag at 1600°C.

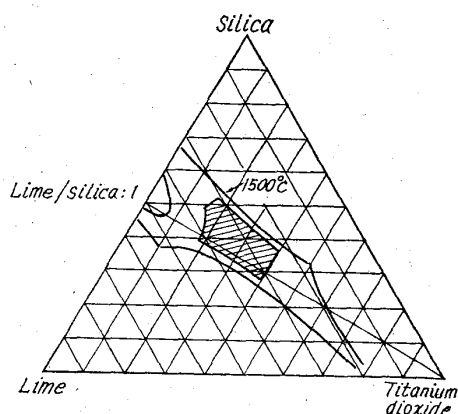


Fig. 5. Optimum slag composition at 1500°C.

Table 1. Optimum slag compositions

Titania(%)	Lime(%)	Silica(%)	Lime/Silica ratio
20	30—42	38—50	0.60—1.10
30	27—36	34—43	0.63—1.06
40	24—32	28—36	0.66—1.14

をはじめ。今炉から鉬滓が4hrおきに流出されるとすれば鉬滓の炉床における滞在時間を平均して2hrと仮定することができる。

さらにここでは $N_2$ ガス雰囲気中で黒鉛坩堝を用いて行なった粘性変化に関する実験の資料が、溶鉬炉内でのコークスと接触する際の粘性変化に対して、そのまま応用できるとし、炉の操業温度は鉬滓の融点より $100^\circ C$ 以上であるべきとする。最適組成の鉬滓の初期粘性を2 poises以下、2hr還元後の粘性を5 poises以下のものとすれば各温度においてFig. 5に示すような状態図が得られる。Fig. 5は $1500^\circ C$ における最適鉬滓組成を示すもので、ここで斜線を施した領域は $1400^\circ C$ 以下の融点を有する鉬滓で、 $TiO_2$ の低い方の限界は初期粘性2 poisesのそして高い方の限界は還元中に鉬滓がFig. 2に示したごとく急激に粘性変化を起す点をとつた。同様の図を $1550^\circ C$ および $1600^\circ C$ で作成するとこれらの温度では $TiO_2$ の低い方の限界はのびるが還元による粘稠化がすみやかになり最適組成領域は狭い塩基度の高い方に片よる。また $1450^\circ C$ では仮定にしたがって鉬滓の融点は $1350^\circ C$ 以下でなければならぬのでその領域は著しく狭くなる。したがってこのような仮定のもとで最も広い最適鉬滓組成領域は $1500^\circ C$ で得られる。そしてこの温度での最適鉬滓組成は第1表に示すごとくである。

この組成はさらに $FeO$ 、 $MnO$ の添加によつて広まるものと考えられるがそれらについては後の研究にゆずる。

## 7. 結 言

$CaO-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$ 系状態図における低融点領域の組成を有する鉬滓の中性雰囲気における粘性測定を行ない、さらに還元条件下でのその粘性の変化に及ぼす $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、塩基度、および $N_2$ ガスの影響をしらべた。

最後に仮定を設けて含チタン鉄鉬の溶鉬炉製錬のための最適鉬滓組成および操業温度をきめた。

## 文 献

- HARTMAN, V. F., Stahl und Eisen, 58 (1938), p. 1029
- VOLAROVICH, M. P., and ZVEREV, L. V. Viscosity of Molten Titanium Slags, Domez. (1934) 5, p. 22
- Endell, Kurd, and Brinkman, Stahl und Eisen, 58, (1938), p. 1319
- BEHRENDT, G., and KOOTZ, T. Stahl und Eisen, 69, (1949), p. 399
- ROSENQUIST, T., Institute of Metallurgy, Tech. University of Norway, Trondheim-Private communication
- MIKHAILOV and BELYKOVA, Ural Met., (1939) 6, p. 7
- OHNO, A., and ROSS, H. U., Can. Met. Quart., 2, No. 3
- KOZAKEVITCH, P. P., Revue de Metallurgie, 51, (1954), p. 17
- Kagakubinran, Chemical Handbook, Japan (1956), p. 358
- JANSSON, S., Jernkontorets Annaler, 124, (1940), p. 274
- CHIPMAN, J., Basic Open Herth Smelting, (1951), p. 539

## (30) 海底砂鉄中に含まれる燐分の存在状態について

九州大学工学部

○坂田 武彦・工博 八木貞之助

### On the Constitution of Phosphor contained in Undersea Iron Sand.

Takehiko SAKATA and Dr. Teinosuke YAGI

#### 1. 緒 言

海底砂鉄の表面には、燐化合物が付着していることを発見し、これを研究速報<sup>1)</sup>で報告した。筆者らは、さらに脱燐法の基礎的な研究としての、1) 砂鉄表面に付着している燐化合物の化学分析による決定。2) 砂鉄表面を機械的に剝離し得られた粉末のX線的研究。3) 砂鉄表面の燐分の溶解ならびに吸着の条件などについて、研究を試みたのでそれらの結果について報告する。

#### 2. 試料および装置

試料は、北海道函館産、福岡県津屋崎産、熊本県玉名産、鹿児島県産、大分県産のいずれも、海底砂鉄を使用した。装置は、電気定温振盪装置を使用し、酸の稀薄溶液により、表面剝離の実験を行なった。剝離用の酸はいずれも特級の試薬を使用した。別に、X線回折用に砂鉄の表面粉末を得るため電動式の砂鉄表面剝離機械を試作してこれを使用した。

#### 3. 実 験

##### 3.1 実験(1)