

態を維持し、外殻の鉄は漸次焼結し、ペレット中央部に生じている穴孔が発達し、中空鉄殻を形成するものと考えられる。

4. 結 言

6g 程度のペレットについて 1300~1600°C までの間の還元率と吸炭についての定量的実験を行なった結果、次のことがらを明らかにすることができた。

(1) 本実験装置による還元実験では、1300°C 以上の高温では鉄鉱石は急速に還元され、1400°C では常温から 1400°C まで 26 min, 1400°C になってから 15min 計 41 min でほとんど 100% 近くまで還元される。温度が 1450°C になると、常温から 1450°C まで 28min, 1450°C になってから 5 min, 計 33 min でほとんど 100% 還元される。

(2) 還元鉄が炭素を吸収して銑鉄となるとき、1400°C と 1450°C では異なつた機構で炭素を吸収する。すなわち還元温度 1400°C では固体浸炭によって進行しその浸炭はきわめておそい。しかし還元温度 1450°C 以上では還元鉄は固相線を超えやすく、液相を伴い急速に吸炭する。

(3) 以上の点から、銑鉄の生成機構の一部、ならびに高温還元の際に生ずる中空鉄殻形成の機構を解明することができた。

なお本研究のテーマは東京大学名誉教授田中清治博士の示唆されたものであり、研究については東京大学雀部高雄教授の指導を受けた。

文 献

- 1) H. L. SAUNDERS, H. T. TRESS: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 157(1947), Oct. p. 215
- 2) T. E. DANCY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951) Sept. p. 17
- 3) 下川, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 319
- 4) 江本, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1629
- 5) 江本, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 755
- 6) 江本, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 675
- 7) 鉄鋼便覧, (1962) 付 5, 1, 6図

669, 162, 283 ; 669, 162, 263, 45

: 669, 775

(47) 高炉におけるイオウの分配

八幡製鉄, 東京研究所

瀬川 清・常富 栄一
○中村 泰・鈴木 宏昌

Distribution of Sulfur in Blast Furnace.

Kiyoshi SEGAWA, Eiichi Tsunetomi,
Yasushi NAKAMURA and Hiromasa SUZUKI.

1. 緒 言

溶融銑鉄とスラッグ間のイオウの分配に関して数多くの学術的研究結果が報告されているが^{1)~4)}、銑鉄、スラッグの個々の構成成分の脱硫におよぼす効果を系統的に解析した報告例は少ない。そこで、筆者等は高炉の脱硫の問題を調べるために、実際の銑鉄、高炉スラッグの成分を中心として各成分を系統的に変動させ、イオウの分配を測定して、脱硫に関する実験式を作ることを試みた。

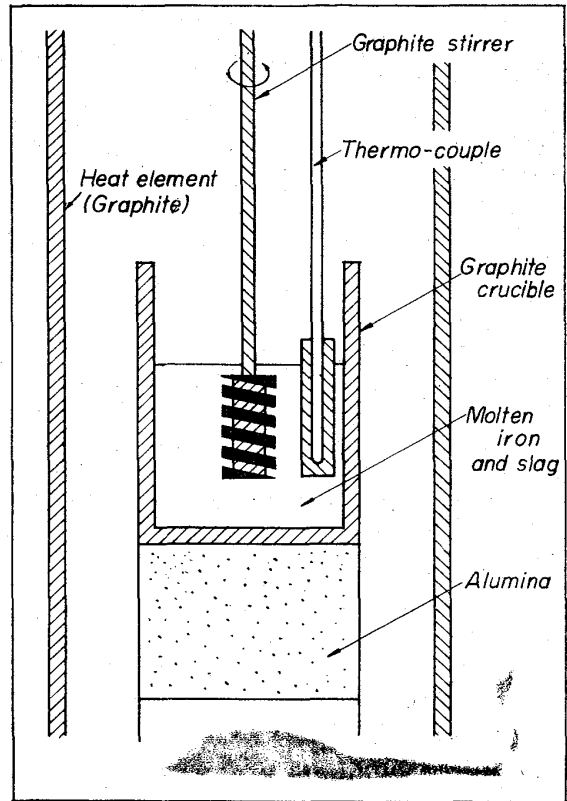


Fig. 1. Experimental apparatus.

2. 実 験

2.1 実験装置

反応装置の概略を Fig. 1 に示した。加熱炉は内径 100 mm 長さ 800 mm の黒鉛円筒を加熱体としたタンマン炉 (40 kVA) を使用した。炉内の中央部約 60 mm は ±5°C (1500°C) の均熱帯があり、この部分に黒鉛のつぼ (内径 50 mm, 深さ 150 mm) を置き、スラッグと銑鉄を溶解した。反応中は Fig. 1 に示したような黒鉛棒で毎分 300 回転程度で攪拌を与えた。反応温度は 1500°C で、温度測定は熱電対 (PR 6-30) で行なった。スラッグによる腐食を防止するために、アルミナ保護管の先端 70 mm の部分は黒鉛の筒をはめて使用した。オン・オフによる温度制御を行ない、変動は ±5°C 以内であった。ただし、熱電対の劣化が激しく 1 回の実験 (7 hr) で約 10°C 程度の起電力の低下を示すが、特に補正は行なわなかつた。

2.2 試 料

(1) 銑鉄: 黒鉛のつぼ中で電解鉄を 1500°C で溶解して、棒状に鑄込み、粉碎したものを使用した。添加した Si は試料中で 0~2.0% (反応終了後は 0.8~3%) 程度である。S は硫化鉄の形で添加し 0.2~1.0% (反応終了後は 0.006~0.1%) 程度である。

(2) スラッグ: スラッグは塩基度 (CaO/SiO₂ 1.1~1.4), Al₂O₃ (5~30%), MgO (0~15%) の値を調整して黒鉛のつぼ中で溶解、粉碎したものを使用した。MnO は反応実験の際、必要量を上記のスラッグと混合して使用した。スラッグの使用量は、銑鉄に対して 1/2 か 1/3 の量とした。

2.3 実験時間, 雰囲気

本実験の目的は真の平衡値を求めることでなく、一種の擬似平衡における共存元素の影響を明らかにすることである。したがって銑鉄中の S の値がほぼ一定になる時間を実験時間として選んだ。予備実験の結果から約 5hr 必要であることがわかったので、すべての実験は 7hr に統一した。雰囲気は特に調整することは行なわなかった。るつぼ内のガスを吸引して質量分析計で測定した結果の一例は CO 42%, N₂ 54%, H₂ 3%, CO₂ 0.4% で、酸素は確認できなかった。

2.4 実験方法

最初、銑鉄 250 gr を装入、溶解して 1500°C に保持する。ここで石英管を使用して分析試料を採取する。ついで、スラッグを投入し、るつぼ内に熱電対と攪拌棒を入れる。再び 1500°C に温度が上昇した時点で攪拌を行ない、7 hr 保持する。溶融状態で石英管によつて銑鉄の分析試料を採取する。スラッグは銅製のスプーンですくい取り、粉碎、磁選を行ない分析試料とした。イオウの分析は同一実験に対して 2 回行なつて平均値を採用した。なお、スラッグ中の FeO は 0.5% 以下であつた。

3. 実験結果

3.1 Si, Mn の影響

Al₂O₃ 13%, MgO 0% の場合のスラッグを使用して銑鉄中の Si, Mn および塩基度の影響を約 70 個の実験結果について、誤差の影響を考慮して統計的に解析した。その結果、銑鉄中の S は次のように表わされることがわかつた。

$$\log \underline{S} = -1.1 - 6.0 \log(\text{CaO}/\text{SiO}) - 0.54 \log \underline{\text{Si}} + 0.96 \log(S) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 \underline{S} : 銑鉄中の S

Si: 銑鉄中の Si

CaO/SiO₂: 塩基度 (重量比)

(S): スラッグ中の S

実験式の形式として対数でまとめたのは、平衡の関係が掛け算の形になることから選んだもので、特別な理論的な根拠はない。

(1)式から塩基度が脱硫に一番大きく寄与していることがわかる。実験値を(1)式の右辺に代入して求めた $(\log \underline{S})_{\text{calc}}$ と実測値 $(\log \underline{S})_{\text{obs}}$ との比較を Fig. 2 に示した。黒丸が Mn を含む銑鉄の実験結果であるが、Mn の効果は無視できる程度であることがわかる。(1)式から Si の影響は分配比 $(S)/\underline{S}$ に対して、ほぼ $1/\underline{\text{Si}}$ の形で寄与している。また、スラッグ中の S の係数は 1 にはならず、分配比は (S) の関数になることを示している。

3.2 Al₂O₃ の効果

MgO=0%の条件で Al₂O₃ 5~30%の範囲で変化させた場合の Al₂O₃ の影響を示したのが Fig. 3 である。縦軸は Al₂O₃=13% とした時の(1)式に $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$, $\underline{\text{Si}}$, (S) を代入して求めた値と実測値 $\log \underline{S}$ との差 (Δ) をとり、増軸は Al₂O₃/SiO₂ を表わしている。図からわかるように Al₂O₃ の増加と共に銑鉄中の S が増加することを示している。この結果を実験式で表わすと次のようになる。

$$\log \underline{S} = -1.35 - 6.0 \log\left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + 0.26\text{Al}_2\text{O}_3}\right)$$

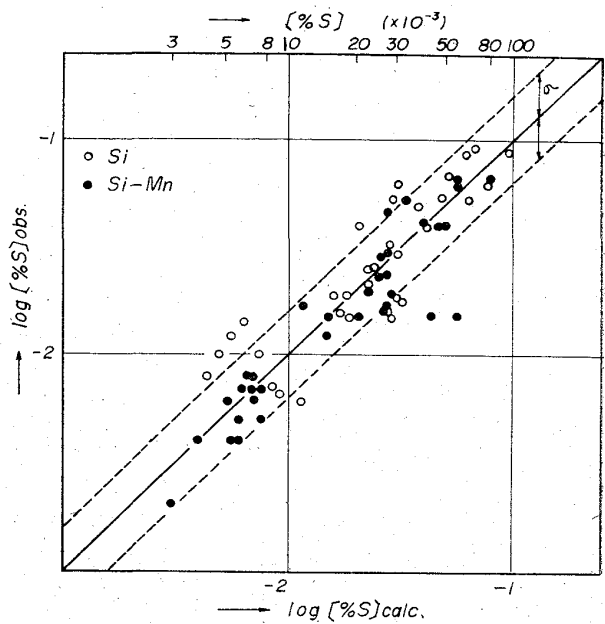


Fig. 2. The validity of Eq. (1).

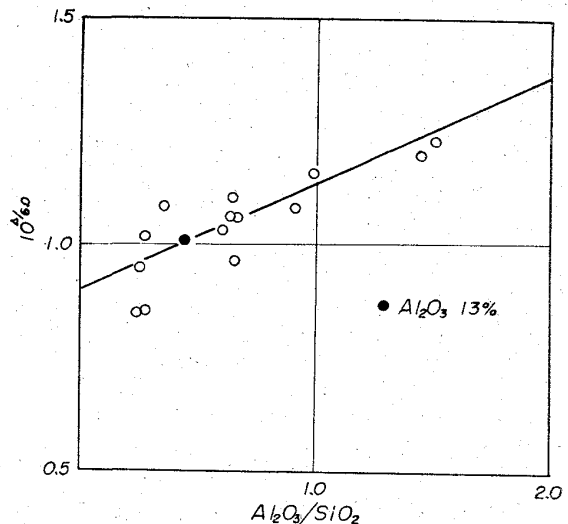


Fig. 3. The effect of alumina.

$$-0.53 \log \underline{\text{Si}} + 0.95 \log(S) \dots\dots\dots (2)$$

3.3 MgO の効果

Al₂O₃=13%, MgO=0~15% に変化させた実験結果が Fig. 4 で、Al₂O₃ の場合と同様縦軸と、横軸は MgO/CaO をとつている。基準は MgO=0%, すなわち原点になつている。MgO/CaO の値の増加と共に幾分銑鉄中の S は減少するが、MgO/CaO > 0.1 になると図に示したように MgO 量に無関係に脱硫が決定されることがわかる。したがつて、MgO/CaO > 0.1 の場合、実験式は次のように表わされる。

$$\log \underline{S} = -1.35 - 6.0 \log\left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}\right) - 0.53 \log \underline{\text{Si}} + 0.95 \log(S) \dots\dots\dots (3)$$

MgO/SiO₂ < 0.1 の場合には、図に示したように実験値がないので原点との間は直線で結ばれると仮定して、実験式を次のように表わすことにした。

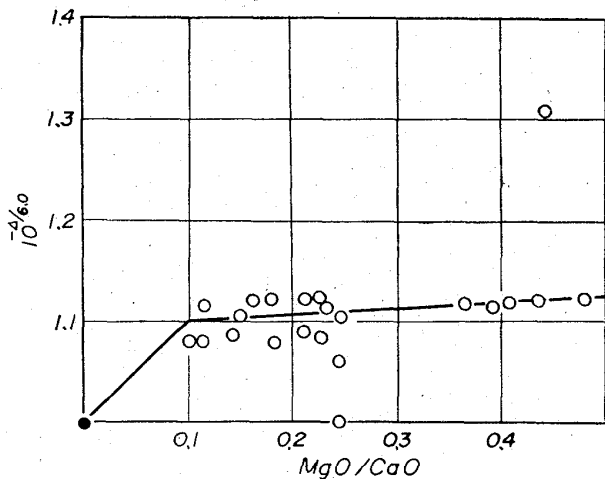


Fig. 4. The effect of magnesia.

$$\log S = -1.1 - 6.0 \log \left(\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} \right) - 0.53 \log \text{Si} + 0.95 \log (S) \dots\dots\dots (4)$$

4. 検 討

以上の実験結果を総合すると、銑鉄中の S は次のように表わされる。

$$\log S = -1.60 - 6.0 \log \left(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + 0.26\text{Al}_2\text{O}_3} \right) - 0.53 \log \text{Si} + 0.95 \log (S) \dots\dots\dots (5)$$

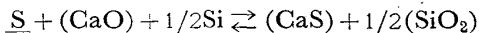
(CaO/SiO₂ 1.1~1.4, MgO/CaO > 0.1)

$$\log S = -1.35 - 6.0 \log \left(\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + 0.26\text{Al}_2\text{O}_3} \right) - 0.53 \log \text{Si} + 0.95 \log (S) \dots\dots\dots (6)$$

(CaO/SiO₂ 1.1~1.4, MgO/CaO < 0.1)

4.1 Si, Mn の効果

銑鉄中の Mn の脱硫におよぼす寄与が小さいことは従来の文献でも見られる結果である²⁾。Mn の効果は高温では多分銑鉄中の S の活量を変化させるのみで、Mn 1% 程度では実験誤差に較べて小さな効果と考えられる。これに対して Si は脱硫に対してかなりの効果があり、分配比 (S)/S に対して、概略 $\sqrt{\text{Si}}$ の形で比例する。この結果は OELSEN らの脱硫の式と一致し、彼等の考えに従うと



の反応が起きるためと解釈される。

4.2 スラッグ成分の影響

スラッグ成分の脱硫におよぼす効果は式(6)によると

$$\text{CaO} / (\text{SiO}_2 + 0.26\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (7)$$

または、(CaO+MgO)/(SiO₂+0.26Al₂O₃) の形になる。この式は純然たる実験式として求めたもので、脱硫の場合にのみ適用できる式であるが、塩基度として一般的な表示法と考えられる。Al₂O₃ は塩基性スラッグでは酸性として働らくと見られているが、本結果によると Al₂O₃ 1 mol は SiO₂ 0.46 mol に相当する酸性物質であることがわかる。しかし、Al₂O₃ の重量比の多少の変動は、脱硫に与える影響は小さいと考えられる。一方、MgO は塩基性として働らく、MgO 量の増加にともなつて脱硫が期待されるが、その効果は小さく本結

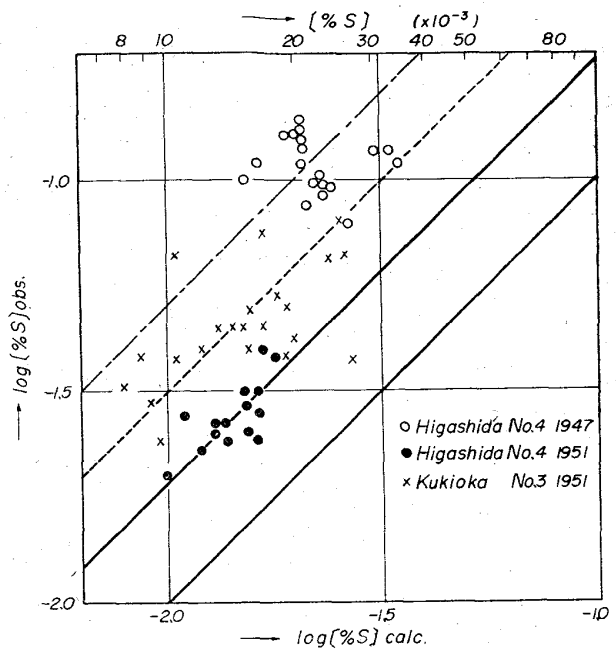


Fig. 5. Deviation of the observed S values in blast furnace from the estimated values by Eq. (6)

果によるとある程度以上の MgO 量の増加は効果がないことがわかった。したがつて、CaO の代用として MgO を使用することは、粘性その他の性質から反応速度を早める効果がない限り、合理的な方法とは考えられない。

4.3 高炉データとの比較

各出銑ごとの銑鉄、およびスラッグ成分の値として和田³⁾の報告している値を採用した。式(6)を使用して計算値と実測値を比較したのが Fig. 5 である。銑鉄中の S の値は計算値に較べて約数倍程大きな値となるが、ほぼ 45° 線に対して平行にデータが散布している。このことは、先の(6)式の定数項を補正することによつてかなり近いところまで高炉データを実験式で表わす可能性を示すものと思われる。(6)式の定数項には温度の項が含まれるはずであるから、定数項の補正を、温度、速度論的因子、粘性等の物性、炉の特性などを加味して解析するならば、高炉の脱硫をよく表示できる式が導かれると考えられる。

5. 結 言

実験室的に 1500°C で銑鉄-スラッグ間のイオウの分配を、銑鉄、スラッグの成分を系統的に変化させて測定した結果、次の結論を得た。

- (1) Mn の脱硫におよぼす影響は無視できる。
- (2) 銑鉄中のイオウは、銑鉄中のシリコン、スラッグ成分によつて支配され、(6)式のように表わされる。
- (3) 高炉データに適用したところ、(6)式の定数項を補正することによつて、かなりよく表わされることがわかった。

文 献

- 1) G. G. HATCH & J. CHIPMAN: J. Metals, 1 (1949), p. 274
- 2) N. J. GRANT, U. KALLING & J. CHIPMAN: J. Metals, 3 (1951), p. 666

- 3) E. W. FILER & L. S. DARKEN: J. Metals, 4 (1952), p. 253
- 4) W. OELSEN & O. OELSEN: Arch. Eisenhütt, 35 (1964), p. 381
- 5) 和田亀吉: 製鉄作業における脱硫の研究, 八幡技研研究報告, 27 (1953)

669.162.275.2:669.094.2
 669.046.582.5

(48) チタン鉍滓の還元と粘稠化についての研究

千葉工業大学 ○大野篤美
 トロント大学 H. U. Ross.

Reduction and Thickening of Titanium Bearing Slags.

Dr. Atsumi OHNO and H. U. Ross.

1. 緒 言

合チタン鉍滓の溶鉍炉製錬において、鉍滓が粘稠化し、炉内にベアー等を形成して、溶鉍炉の操業を著しく困難ならしめることは、古くからよく知られており、ベアーの化学分析にもとずいて、粘稠化の原因はチタンの窒化物、炭化物、あるいはそれらの固溶体のためと言われてきた。またチタンの低級酸化物が鉍滓の粘性を増大することも報告されている。しかしそれらの研究の多くは複雑な組成の溶鉍炉タイプ鉍滓をもとにしたもので、鉍滓の組成を単純化して、粘稠化の原因を明らかにした報告は見当たらない。

著者らは先きに、TiO₂-SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系の状態図の研究を行ない²⁾、さらにその低融点領域の組成の鉍滓の粘性について報告したが³⁾、今回はその低融点領域の組成の鉍滓について、炭素による還元、それに伴う粘性変化をしらべ、さらに鉍滓の酸素濃度と粘性の関係を追求し、チタン鉍滓の還元条件下における、粘稠化の原因について考察を行なった。

2. チタン鉍滓の炭素による還元

あらかじめ約 2000°C において真空処理せる高純黒鉛製の内径 15 mm の坩堝に、塩基度を異にする各種組成の鉍滓 5g を入れ、1500°C において Ar ガス、あるいは N₂ ガス気流中で黒鉛坩堝自体によつて還元し、生成ガスを分析して、鉍滓の還元量を求めた。Fig. 1 および 2 はその結果で、N₂ が鉍滓の還元を促進し、また塩基度も高いほうが還元されやすいことを示す。(試料鉍滓

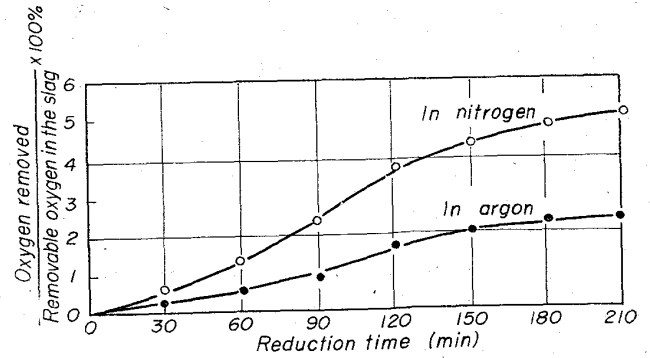


Fig. 1. Effect of nitrogen on the reduction of slag No. 4 by carbon at 1500°C.

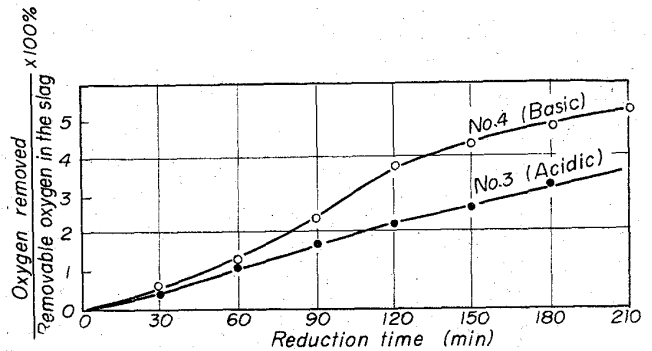


Fig. 2. Effect of basicity on the reduction of slags No. 3 and 4 by carbon in nitrogen atmosphere at 1500°C.

組成は Table 1 に示してある)。

3. TiC および TiN の生成

Ar 気流中、および N₂ 気流中で、1500°C において 30~120min 黒鉛坩堝によつて還元した試料について、それらの表面状態を肉眼的に観察し、さらに表面の皮膜を X 線によつて検討した。N₂ 気流中 120 min 還元後の試料の表面状態は、Table 1 のごとくである。

TiN は黄金色の皮膜を形成し確認は極めて容易であつた。しかし TiC は灰色を呈するので鉍滓表面に付着せる黒鉛の皮膜、鉍滓自身の色との区別はかなり困難であつた。黄金色の TiN 皮膜は、鉍滓の塩基度の高いほど容易に生成された。この傾向は TiO₂ および Al₂O₃ 量が増しても同様であつた。N₂ 気流中で得られた鉍滓表面の黄金色物質は X 線によつて TiN であることが確認された。Ar 気流中で得られた鉍滓においては、塩基度

Table 1. Colour of surface film on product.

Slag No.	CaO	Percentage composition			CaO/SiO ₂ ratio	Colour of surface film
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃		
1	31.11	48.89	20.00	—	0.636	Dark blue
2	43.00	37.00	20.00	—	1.162	Yellow+little dark blue
3	27.20	42.80	30.00	—	0.636	Dark blue
4	37.63	32.37	30.00	—	1.162	Yellow+little dark blue
5	26.25	33.75	40.00	—	0.778	Dark blue+very little yellow
6	33.25	27.75	40.00	—	1.162	Yellow+very little dark blue
7	22.50	47.50	20.00	10.00	0.474	Blue
8	26.30	43.76	20.00	10.00	0.602	Black+very little yellow
9	35.00	35.00	20.00	10.00	1.000	Yellow+little black