

対反応速度論を応用している<sup>8)</sup>。

なお反応速度恒数の温度変化を示す方法として Arrhenius 式に基づいて解析する方法もあり、本研究でも行なってみたが、計算結果にほとんど差がなかったため、既報のとおりとした。

#### 文 献

- 1) E. SCHURMANN, W. ZISCHKALE and D. ISCHEBEC: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 854
- 2) N. N. パパルイキン: 高炉製鉄の物理化学的基礎と最新の実際製鉄, p. 251~275
- 3) J. O. EDSTRÖM: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 4) J. O. EDSTRÖM and G. BITSIANES: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 760
- 5) V. J. MORAN and A. E. JENKINS: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 199 (1961), p. 26
- 6) K. H. URLICH and K. BOHNENKAMP: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 611
- 7) S. GLASSTONE, K. H. LAIDLER and H. EYRING: The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1941)
- 8) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), 2

講演 59: 52 (1966) 9, p. 1386~1389

高炉用煉瓦の炭素沈積と物性変化の関係およびその測定法について  
(高炉用煉瓦の炭素沈積に関する研究—I)

住金中研 鈴木 和郎

【質問】 大阪製鋼 堺 千代次

C 系の沈積要因の追究について検討したことが今後の煉瓦性質とどう結合されてゆくべきか、また現在の実際操業面にあてはめてゆくというような点についてどう考えるか。

【回答】 高炉内張煉瓦の炭素沈積による崩壊は過去においてシャフト部にみられていたが、近年煉瓦材質の向上によりこのような事例は少なくなっている。しかし高炉吹入後の比較的初期における炉腹部、朝顔部など高炉下部の煉瓦の損耗速度は意外に速くスラグによる化学的侵食および機械的なエロージオンによる損耗のみでは説明し難い。このような部位では炉内温度が炭素沈積反応温度に比して高いが内張煉瓦の炉内面から鉄皮面への温度勾配から考えて炭素沈積反応の適温の部分に沈積を起し、亀裂発生による脱落を繰り返し、速度の速い損耗を起こすことも考えられる。またこれらの部位における損耗はアルカリ塩および亜鉛との相剝効果が当然考えられるのでこの点について実験室的な確認をおこなっている。実験手段としての膨張率追跡による崩壊の解析は炭素沈積反応そのものより沈積反応による崩壊現象にどのような因子が最も支配的であるかを究明することである。

現象の解析により支配的因子が明らかとなれば煉瓦の特性、高炉の炉体構造および築炉方法との関連において総合的に考察し、あわせて炉壁保護の意味での操業方法

も検討してみたいと思う。

講演 60: 52 (1966) 9, p. 1389~1392

第 5 次東田第 6 高炉炉底部レンガの性状調査  
(高炉用レンガの消耗に関する研究—Ⅶ)

八幡技研 平櫛 敬資

【質問】 三栄鉄鋼 笹川 浩

炉底カーボン煉瓦が銑鉄によつて酸化されるとの説明であつたがいかなる反応によるのか。

【回答】

使用後カーボンブロックの粉末法 X 線回折によつて鉄化合物は、セメントタイト、ヴェスタタイト、マグネタイト、フェロシリコンの形態であることが確認されている<sup>1)</sup>。セメントタイトは溶鉄とカーボンの直接反応によつて、また、酸化鉄は気孔中の O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O などの酸化性気体およびカーボンブロック内の灰分による酸化反応によつて生成すると考えられる。この酸化鉄は溶鉄が凝固する 1150°C 付近で生成するが、この部分の温度がレンガ損耗によつて上昇する場合カーボンを酸化し再び金属鉄に戻る。すなわち、溶鉄が酸化鉄となつて気孔または灰分の酸素を固定して、カーボンブロックを酸化するものとする。

#### 文 献

- 1) 参照, 大庭, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p.290

【質問】 富士広畑 高城 俊介

- (1) カーボンの浮上は考えられないか。
- (2) TiO<sub>2</sub> は炉底保護になつているのか。

【回答】

(1) 高炉炉底において溶鉄は 60μ 以上の間隙に侵入するが、カーボンブロックに比べて、ブロックを接合するカーボン質モルタルは多孔質なため溶鉄の侵入をうけやすい。したがつて目地を残す限りブロックの浮上は避けられないので、最近は大規模ブロックによる Single Joint または No Joint 構造が採用されつつある。その際ブロック厚みを大きくして、冷却すれば侵入鉄を早期に凝固させることが可能である。本高炉の場合、カーボンブロックは粘土レンガによつてサンドウィッチ状にはさまれた状態で浮上しがたい構造となつていた。

(2) 本高炉の場合 TiO<sub>2</sub> として 4.5% 含まれていたが、当所洞岡高炉においても数%含まれていた<sup>1)</sup>。チタンの形態については不明であるが、Ti 化合物はいずれも高耐火性でその融点は、TiO<sub>2</sub> 1837°C, TiN 2950°C, TiC 3140°C である。TiC および TiN はカーボンの存在下でしやすく、銑鉄とともに Ti が侵入する場合、比較的深度の浅い炉底表面で化合物として析出することが考えられるので、炉底保護耐火コーティングとして有効と考える。

【質問】 富士釜石 庄野 四郎

カーボン煉瓦、粘土煉瓦の中心部の Ig. loss 相異の理由はどのようなものか。

【回答】

カーボンブロック試料には原レンガが約 50% 含まれているため、カーボンの酸化による重量減 (Ig. loss=大気 1000°C 加熱) が 51~55% に達している。これに対して粘土レンガ試料には酸化減量する成分はほとんどな

く、金属鉄および金属鉛がかなり含まれているため、測定値は重量増となった。

講演 63: 52 (1966) 9, p. 1398~1401

炉内脱硫におよぼすスラグ成分の影響

住金中研 羽田野 道春

【質問】 東北大選研 大谷 正康

(1) Sの動きと同時に Siの動きを追跡したか、  
 (2) 見かけ上1次反応式で表わせる場合、1次化学反応ばかりでなく拡散律速反応も考えられると思うが、脱硫速度が粘度依存を示している結果は CaOの脱硫能という立場からでなく拡散律速の立場から検討できないか。

【回答】

(1) 銑鉄中 Si についても一応分析を行なった。その結果、S. RAMACHANDRAN, et al.<sup>1)</sup>の指摘したとおり、反応初期において銑鉄中 Si が一旦減少する傾向があり脱硫過程が全体として電気化学的の反応であることを示しているが、分析結果にバラツキが多く、その傾向を確認するにとどまった。

(2) 本文にも示したように、粘性係数と拡散係数の間には次の関係式がある。

$$D = \frac{\kappa T}{\delta \eta}$$

D: 拡散係数, η: 粘性係数, κボルツマン常数,

δ: 粘性流動単位単位移動距離, T: 絶対温度

すなわち、一定温度下では、粘性係数は拡散係数に逆比例する。このことから、脱硫速度がスラグの粘性に依存するという事は、ご指摘のように、スラグ中のSの拡散が律速となつてゐることを示すものと考えられる。本文において反応平衡論 (CaOの脱硫能) との対比を論じたのは、スラグ中のCaO活量の減少にもかかわらず、粘性低下成分の増大によつて脱硫速度の向上が見られる場合があることを指摘したもので、反応律速であると考えているわけではない。

【質問】 阪大工 原 茂太

脱硫反応を一次とみているようだが、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系についてのシュバルツマン、トラーピン、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系についてのエシンのデータによれば、反応次数が分数次数を持ち、スラグの組成、特に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が高くなれば、反応次数が変化すると考えられるが、この点どう考えるか。

【回答】

O. A. ESIN et al.<sup>2)</sup>は Table 1 に示した成分のスラグについて反応次数を求めている。その結果は Fig. 1 に示すとおりである。塩基性および中性スラグについては1次反応、酸性スラグについては0.75の次数を示している。われわれの取扱つたスラグ成分は CaO/SiO<sub>2</sub>=

Table 1. Slag composition (O. A. ESIN, et al.<sup>2)</sup>)

|                  | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|----------------------|
| Basic slag (a)   | 48.4 | 21.9             | 15.2                           | 12.7 | 2.20                 |
| Neutral slag (b) | 44.1 | 31.0             | 17.2                           | 6.0  | 1.42                 |
| Acidic slag (c)  | 20.0 | 61.2             | 17.4                           | —    | 0.33                 |

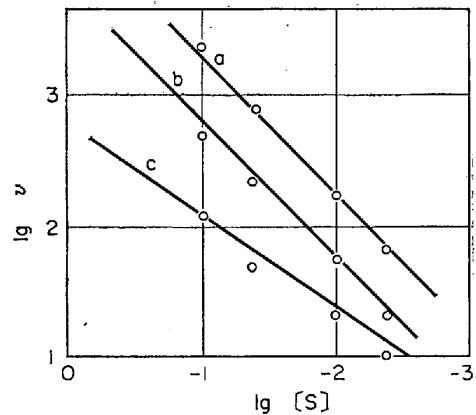


Fig. 1. Relation between lg [S] and lg v. (v = ds/dt). Notations. see Table 1. <sup>2)</sup>

1.22, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~20% の範囲、およびそれに対して、CaOのMgOによる一部置換ないし添加の範囲内で、O. A. ESIN, et al. の中性スラグ近傍の成分に相当し一次反応であることについて両者に矛盾はない。

したがつて、O. A. ESIN, et al. の指摘したように、一次反応であるということは、すなわちスラグ中のSの拡散が律速であるとする考えとも矛盾しない。

ご質問の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の点については、われわれの取り上げた組成の範囲内では、構造化学的にみても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は中性成分に近く、中性スラグから著しく偏倚した成分、または CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><1 の範囲のスラグ内での挙動とは異なり、反応次数に対して影響することはあるまいと考えられる。

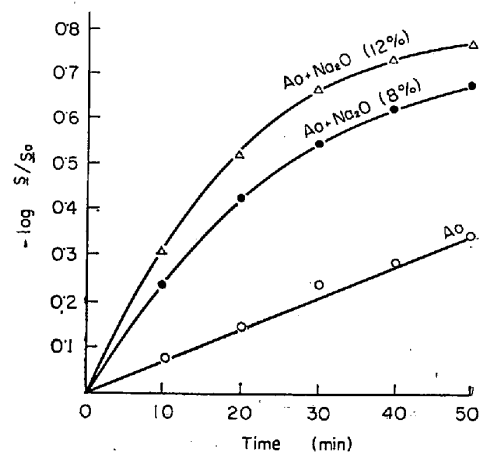


Fig. 2. Effects of Na<sub>2</sub>O addition<sup>3)</sup>. (1500°C)

A<sub>0</sub>; Standard slag.

CaO/SiO<sub>2</sub>=1.22

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=15%

また、その後の検討<sup>3)</sup>では、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.22, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15% の三元系スラグに、強い粘性低下成分としてNa<sub>2</sub>Oを添加した場合は、Fig. 2に示すように一次からの正の偏倚が著しく、律速段階の変化を示唆している。この点についてはさらに検討を加える予定である。

文 献

1) S. RAMACHANDRAN, et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956), p. 1549