

## 論 文

## 溶融スラグ中酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度

佐藤 彰\*・荒金 吾郎\*<sup>2</sup>・広瀬 文雄\*<sup>2</sup>

中川 龍一\*・吉松 史朗\*

## Reducing Rate of Iron Oxide in Molten Slag by Carbon in Iron Melt

Akira SATO, Goro ARAGANE, Fumio HIROSE,  
Ryuichi NAKAGAWA, and Shiro YOSHIMATSU

## Synopsis :

In the research of a continuous ironmaking process from a reduced iron, or a pre-reduced iron ore, the reducing rate of iron oxide in molten slag by carbon in iron melt was investigated to know the optimum reducing condition. Mixture consisted of, mainly, 40 g master slag and 17.1 g iron oxide was added onto the iron melt in a graphite crucible, the copper melt in a graphite crucible, or the iron melt in an alumina crucible to measure the amount of CO gas evolved at 1 320~1 620°C. The following results were obtained ;

(1) The reducing rate of iron oxide in molten slag was proportional to the second power of iron oxide content in molten slag except for the starting and the ending period of experiment.

(2) The rate constant and the apparent activation energy of the reduction of iron oxide in molten slag by carbon in iron melt were obtained from data of experiment with a graphite crucible-iron melt and a graphite crucible-copper melt.

(3) The rate constant of reduction of iron oxide in molten slag by the carbon in iron melt, or a solid graphite was greatest at CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 of molten slag.

## 1. 緒 言

還元鉄、半還元鉱を原料とする連続製鉄プロセスの研究において、これらのペレットの溶鉄中への溶解挙動を重要と考えてこれまで調査してきた。還元鉄ペレットの溶解ではペレット中の脈石成分が溶滓になること、電弧炉では電弧の安定のために溶滓を必要とすることから溶鉄上には溶滓がある。溶鉄上に溶滓があるとき、ペレット中の未還元酸化鉄の一部は溶滓に溶け込むことが確認された<sup>1)</sup>。溶滓中の酸化鉄を還元して溶鉄中に移行させることは、鉄歩留の向上のために極めて重要である。そこで、本報では溶滓中に溶解した酸化鉄の還元最適条件を得ることを目的とし、溶滓中の酸化鉄が溶鉄中の炭素によつて還元される反応速度を検討した結果について述べる。

## 1.1 これまでの研究

溶滓中酸化鉄の固体炭素による還元反応については、これまでに多くの報告がある<sup>2)</sup>。溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素による還元反応については、酸化鉄含有量が15%以下の高炉滓についての研究が主であり、以下の報告が

ある。

PHILBROOK ら<sup>3)</sup>は黒鉛るつぼを用い、47%CaO-38%SiO<sub>2</sub>-15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に5%以下のFeOを添加し、溶滓中のFeO量の減少を測定した。1430°Cにおいて溶滓-溶鉄間の反応速度は $5.8 \times 10^{-4}$  g-FeO/min·cm<sup>2</sup>·(wt% FeO)<sup>2</sup>であつた。

TARBY ら<sup>4)</sup>は黒鉛るつぼを用い、COガスを流通しながら50%CaO-10%SiO<sub>2</sub>-40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、50%CaO-40%SiO<sub>2</sub>-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に5%以下のFeOを添加し、溶滓中のFeO量の減少を測定した。1500、1575°Cにおける反応速度を検討し、COガス発生激しい第一段階は酸化鉄濃度の1.5~2乗に比例し、COガス発生緩やかな第二段階では酸化鉄濃度に比例することを示した。

SOMMERVILLE ら<sup>5)</sup>は黒鉛るつぼの使用を回避するためるつぼを二重にした。溶鉄を内側のアルミなるつぼに満し、溶滓は外側の軟鋼るつぼと接触するようにした。40%CaO-40%SiO<sub>2</sub>-20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に2~3%のFeOを添加し、窒素ガス雰囲気中で反応させ、発生するCOガスを圧力計を用いて測定した。反応速度は1380°Cにおいて $2.0 \times 10^{-2}$  mol/min·cm<sup>2</sup>·atmであつた。

昭和56年11月本会講演大会にて発表 昭和56年11月18日受付 (Received Nov. 18, 1981)

\* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

\*<sup>2</sup> 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

## 1.2 研究の方針

これまでの研究報告を検討した結果、溶滓を入れるるつぼの材料に最大の問題があり、酸化鉄を含む溶滓に使用できるのは黒鉛だけであることがわかった<sup>6)</sup>。黒鉛るつぼを使用したとき、溶滓-溶鉄反応と溶滓-黒鉛反応とを分離しなければならない。溶滓-溶鉄および溶滓-黒鉛反応機構としては、後述のように、化学反応および電気化学的反応が提案されている<sup>6)7)</sup>。溶滓-黒鉛界面々積と溶滓-溶鉄界面々積との比が20までは、アノード反応律速となることが知られており<sup>7)</sup>、本実験条件ではこの比が高々1.4であるため、化学反応としても電気化学的反応としても差がないと考えられた。そこで、溶滓-黒鉛反応速度を黒鉛を溶解しない銅<sup>8)</sup>を用いた実験によつて得ることにした。

半融アルミナるつぼは溶滓に浸蝕されることが比較的少ないことがわかつたので、るつぼ底に黒鉛ブロックを接着したときの溶滓-溶鉄反応速度を検討することにした。

反応中の溶滓の組成は均一と考えられないこと、および、分析試料採取によつて反応状態を攪乱すると考えられたので、CO ガス発生量から反応速度を求めることにした。

溶滓中初期酸化鉄濃度は製鋼滓も考慮して30%、マスター・スラグ量は溶滓厚さが約1cmとなる40g、実験温度は1520°Cを主とした実験を行うことにした。

## 2. 実験方法

実験装置は前報<sup>1)</sup>と同じ3kg 雰囲気溶解タンマン炉を主とするものであり、炉の温度は±5°Cで制御した。CO ガス発生量は積算型湿式実験用ガスメートルで測定した。少量のガス発生量を検出するために窒素ガスを常に流通させた。

マスター・スラグは高周波炉で加熱した黒鉛るつぼで、CaO 粉 (95.2%CaO)、SiO<sub>2</sub> 粉 (99.8%SiO<sub>2</sub>)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉 (1 級試薬) から作製し、1mm 以下に粉碎した。マスター・スラグの分析値は、CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.5, 1, 1.5, 2 について以下のとおりであつた。24.0%CaO-65.5%SiO<sub>2</sub>-10.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 44.2%CaO-45.0%SiO<sub>2</sub>-10.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 53.2%CaO-36.1%SiO<sub>2</sub>-10.7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 57.5%CaO-31.8%SiO<sub>2</sub>-10.7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

酸化鉄粉は1 級相当試薬の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元した FeO (93.8%FeO) であつた。

溶解材の鉄-炭素合金は電解鉄と電極黒鉛からあらかじめ溶製したものであり、銅は陰極銅であつた。

Fig. 1 はアルミナるつぼ中の炭素飽和溶鉄上にマス

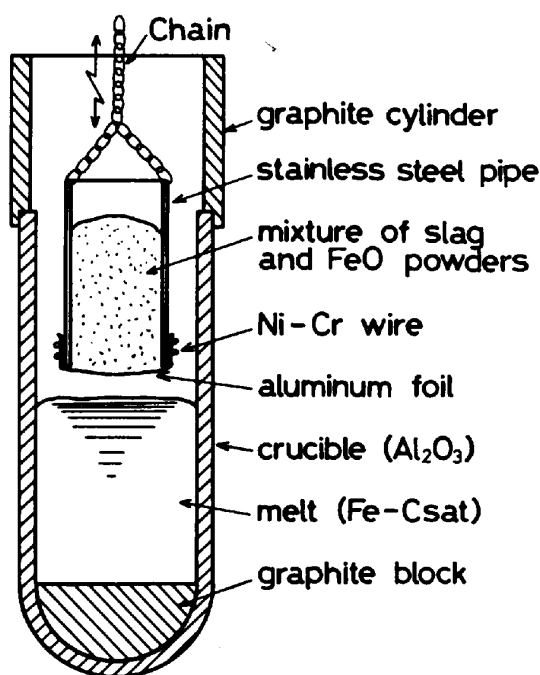


Fig. 1. Schematic diagram of a crucible arrangement and the method of slag-iron oxide powder mixture addition.

ター・スラグ粉と酸化鉄粉の混合物を添加する方法を示す。るつぼ内径 5.5 cm, 高さ 19 cm であつた。

実験手順は以下のものである。窒素ガス雰囲気中で所定の温度に保持された約 1.5 kg の溶融金属を攪拌し、表面を清浄にした後分析試料を採取する。炭素と珪素を分析して初期条件を確認する。窒素ガス流量を 2 min 間測定後、あらかじめ装置内に吊しておいたマスター・スラグと酸化鉄の混合物の容器を溶融金属表面上約 5 mm まで降す。容器底のアルミニウム箔が溶解して混合物が添加された時を起点として、1 min ごとに 30 min 間ガスメートルの目盛を記録する。30 min 間の実験終了後ニッケル棒で溶滓を採取し、FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> を分析する。除滓後溶融金属の分析試料を採取し、珪素濃度を分析する。各条件について複数回の実験を行い、再現性を確認した。

## 3. 実験結果

マスター・スラグ粉と酸化鉄粉の混合物を溶融金属上に添加したとき、混合物が溶滓になるまでの時間はほとんどの条件で 1~1.5 min であつた。1320°C, CaO/SiO<sub>2</sub>=2, または、80 g のマスター・スラグ量の条件でも 3 min 以内で溶滓となることが観察された。溶滓は CO ガス発生の結果泡立ち、アルミナるつぼで特に著しく泡立つた。

混合物容器底のアルミニウム箔の重さは極めて微小で

あり、箔の酸化に要する FeO 量は高々 0.1 g である。

30 min 間の実験終了後のアルミナるつぼ中の溶滓のアルミナ濃度は、実験温度が 1320, 1420, 1520, 1620 °C のとき、それぞれ、約 10, 20, 30, 40% であつた。

30 min 間の実験終了後の黒鉛るつぼ中の溶鉄の珪素濃度の増加は、溶滓の CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.5 および 1 のときはほとんど認められなかつた。CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.5, 実験温度が 1620°C のときの増加は約 0.08% であり、40g のマスター・スラグ中の酸化珪素の約 10% に相当することがわかつたので、溶滓中酸化珪素の還元を無視してデータ整理を行つた。

30 min 間の実験終了後の溶滓の分析値から計算された CO ガス量に対する実測ガス量の比は、低温の CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.5 のときに 1 より低い値を示したことを除外すると、約 1.2 であつた<sup>9)</sup>。各時間における溶滓中酸化鉄濃度は分析値から求められる還元酸化鉄量と CO ガス発生量とから計算して求めた。

Fig. 2 は溶滓中酸化鉄の還元量と時間との関係におよぼするつぼ、熔融金属の種類、溶滓量の影響を示す。実験温度 1520°C, CaO/SiO<sub>2</sub>=1, 30%FeO であつた。溶滓量が多いとき、黒鉛るつぼにおける還元量と時間との関係におよぼす熔融金属の種類の影響はほとんど認められない。これに対して、溶滓量が少ないとき、還元量は溶銅より溶鉄の方が多し。また、るつぼの種類が還元量と時間との関係におよぼす影響は、溶滓量が少ないと

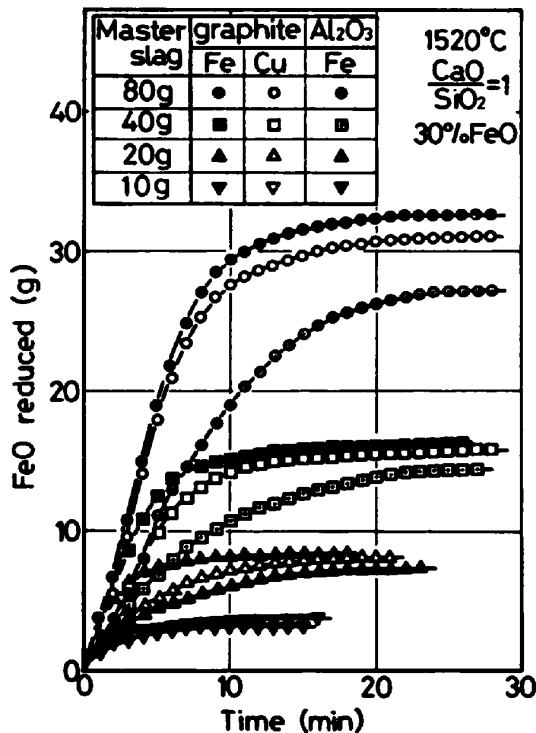


Fig. 2. Effect of crucible, melt and slag weight on relations between FeO reduced and the time.

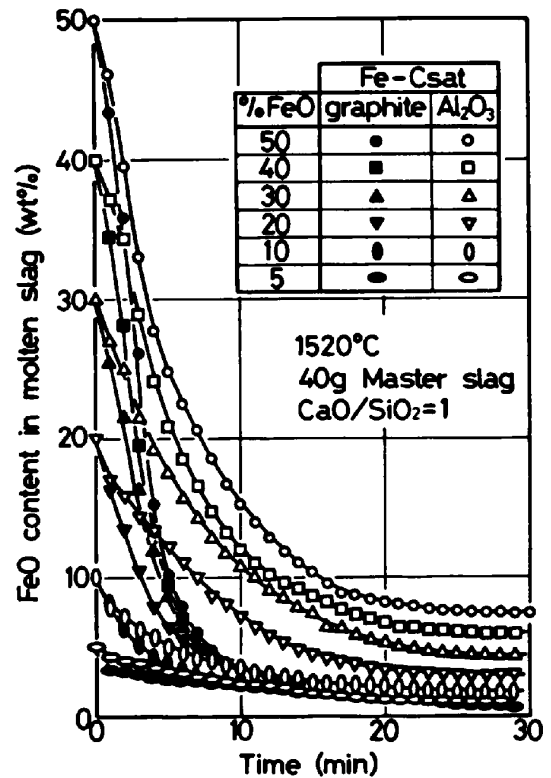


Fig. 3. Effect of crucible and the initial iron oxide content on relations between the iron oxide content in molten slag and the time.

きはほとんど認められず、溶滓量が多いときは黒鉛るつぼの方がアルミナるつぼより還元量が多いことが示された。

Fig. 3 は溶滓中の酸化鉄濃度と時間との関係におよぼするつぼ、初期酸化鉄濃度の影響を示す。実験温度 1520°C, CaO/SiO<sub>2</sub>=1, マスター・スラグ量 40g であつた。黒鉛るつぼの場合は初期還元速度が大きく、また、10 数分後には初期 FeO 濃度によらずほぼ同一の低い FeO 濃度となるのに対して、アルミナるつぼでは初期還元速度が黒鉛るつぼに比べ小さく、最終 FeO 濃度は初期濃度の高いものほど高いことがわかる。

Fig. 4 は 30 min 間の実験終了後の溶滓中酸化鉄濃度と実験温度との関係におよぼするつぼと熔融金属の種類 (a) およびマスター・スラグの CaO/SiO<sub>2</sub> (b) の影響を示す。るつぼと熔融金属の影響については、酸化鉄濃度は黒鉛るつぼ-鉄のときにもつとも低く、アルミナるつぼ-鉄でもつとも高いことがわかつた。スラグ塩基度については、酸化鉄濃度は CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.5 のときもつとも低く、0.5 のときに高く、特に、低温ほど差が大きいことが示された。CaO/SiO<sub>2</sub> が 1 のときは 1.5 のときよりわずかに高い酸化鉄濃度を示した。また、酸化鉄濃度は高温ほど低く、1320°C では著しく高いことが示された。

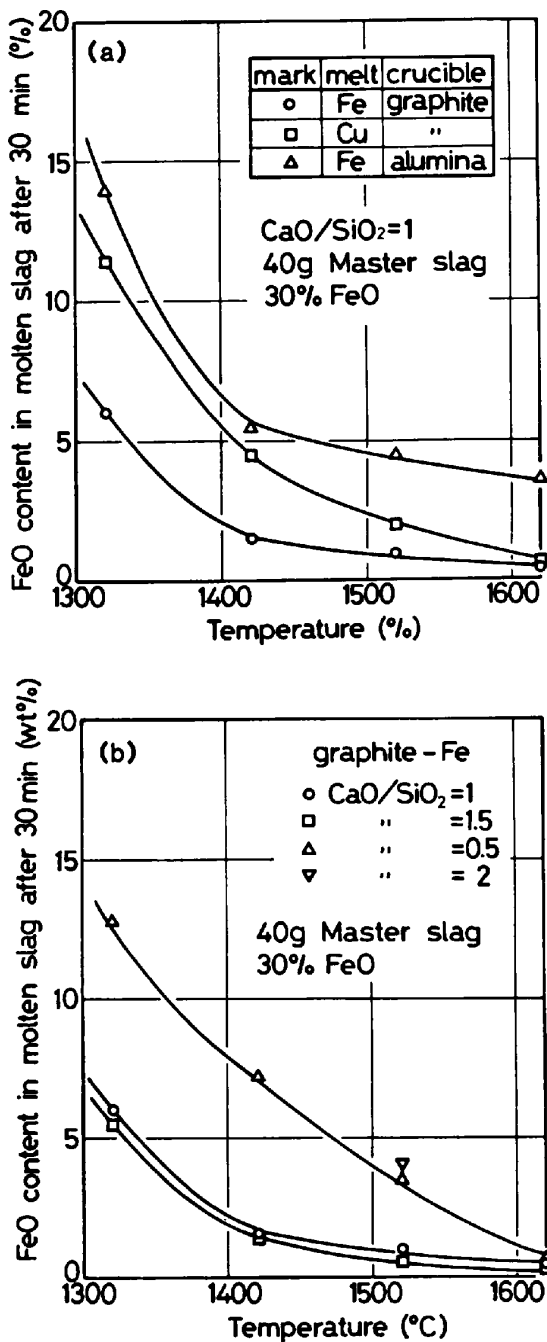


Fig. 4. Effect of the crucible and melt (a), and CaO/SiO<sub>2</sub> of molten slag (b) on relations between the FeO content in molten slag after 30 min and temperature.

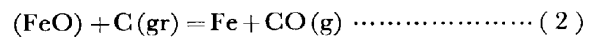
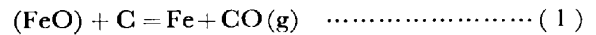
4. 考 察

Fig. 2 に示された結果は、溶滓-溶鉄、溶滓-黒鉛界面々積から容易に説明できる。溶滓量が多いときは溶滓-黒鉛反応が主となるために溶融金属の種類の影響が小さく、溶滓量が少ないときは溶滓-溶鉄反応が主となるためにつほの種類の影響が小さくなったと考えられる。

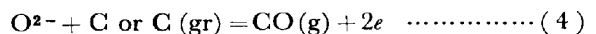
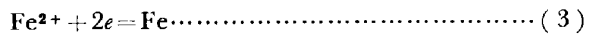
30 min 間の 実験終了後の 溶滓中酸化鉄濃度におよぼす温度、つほと溶融金属の種類、マスター・スラグの

CaO/SiO<sub>2</sub> の影響は、溶滓の粘性、反応界面々積、酸化鉄の活量から説明できると考えられる。すなわち、反応の進行に有利な条件は、大きな速度定数、スラグの低粘性、広い反応界面積、高い酸化鉄濃度であるので、高温、黒鉛るつぼ、溶鉄、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5 のときに酸化鉄濃度は低くなる。アルミナるつぼで初期酸化鉄が高いほど実験終了後の酸化鉄濃度も高いことは、溶滓の一部がるつぼ壁に付着したためであると考えられる。溶滓と接触している溶鉄は炭素飽和鉄であり、平衡に近いとすれば、黒鉛るつぼのときとほとんど同じ値を示すはずである。

溶滓-溶鉄、溶滓-黒鉛間反応の反応機構については化学反応と電気化学的の反応とが提案されている<sup>6)7)</sup>。化学反応では、溶鉄界面と黒鉛界面とにおいて、それぞれ、(1) と (2) 式で表される。



電気化学的の反応では、カソード反応とアノード反応として、それぞれ、(3) と (4) 式で表される。



溶滓-溶鉄、溶滓-黒鉛間反応速度が印加電流によつて影響されることから、電気化学的に進行することが確認され、結果の説明には有効であるが、定量的反応速度式を得ることは現状ではまだ不可能とされている<sup>6)</sup>。反応速度の遅い溶滓中酸化珪素の還元実験でも、溶滓-溶鉄界面々積に対する溶滓-黒鉛界面々積の比が 20 までは、アノード反応が律速段階であることが認められている<sup>7)</sup>。溶滓中酸化鉄の還元反応は溶滓中酸化珪素の還元反応より迅速であり、アノード反応が律速であると考えられる。アノード反応が律速であれば、溶滓-溶鉄、溶滓-黒鉛界面における反応速度を分離することができる。すなわち、黒鉛るつぼ-銅のときの溶滓-黒鉛間反応速度は、黒鉛るつぼ-鉄のときの溶滓-黒鉛間反応速度として使用できることになる。

PHILBROOK ら<sup>3)</sup> と同様にデータを整理すると (5) 式になる。

$$-\frac{dW_{FeO}}{dt} = \frac{S}{100} \cdot \left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right) = k \cdot A \cdot (C_{FeO})^\alpha \cdot (C_C)^\beta \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $(-dW_{FeO}/dt)$  は FeO の還元速度 (g/min)、S は溶滓量 (g)、C<sub>FeO</sub> は溶滓中酸化鉄濃度 (wt%)、C<sub>c</sub> は溶鉄中炭素活量 (Raoult 基準)、または、黒鉛純度、A は反応界面々積 (cm<sup>2</sup>)、k は反応速度定数 [g-FeO/min·cm<sup>2</sup>·(wt% O)<sup>α</sup>·(C<sub>C</sub>)<sup>β</sup>] である。C<sub>C</sub> は飽和炭素活

量, または, 固体黒鉛であり  $C_C=1$  とすることができ  
る. PHILBROOK らの実験では  $C_{FeO}$  が 5% 以下である  
ため, 溶滓量  $S$  は一定として計算したが, 本実験では  
30% を主とするために  $S$  の時間的变化も計算に入れる  
ことにした. 以下において, 下つきの 1, 2 は, それぞ  
れ, 溶滓-溶鉄, 溶滓-黒鉛間反応を示す.

アルミナるつぼ-鉄のとき, るつぼのアルミナが溶滓  
中に溶解するために溶滓量が増加することを無視すると  
(6) 式が得られる.

$$\left[ \log \left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right)_1 - \log \left( \frac{A_1}{S} \right) \right] = \alpha_1 \log C_{FeO} + \log k_1 + 2 \quad (6)$$

るつぼのアルミナが溶滓に 溶け込む速度は不明である  
が, 30 min 間の実験終了後の分析値に一定の速度で達  
するとすると, 溶滓量の変化は小さいと推測される. ま  
た, 実際に溶滓量を一定としても結果に大きな差がなか  
つたので, (6) 式の代わりに  $A_1/S$  を一定とした (7) 式  
を用いることにした.

$$\log \left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right)_1 = \alpha_1 \log C_{FeO} + \log k_1 + \log \left( \frac{A_1}{S} \right) + 2 \quad (7)$$

黒鉛るつぼ壁と溶滓との反応において, 溶滓-黒鉛界  
面々積は溶滓が著しく発泡するため推定が困難である.  
 $A_2/S$  はるつぼの直径と溶滓の比重によつて決定され,  $S$   
の変化は消去される. しかしながら, 溶滓の比重は著し  
い発泡によつて推定不可能であるため,  $2.5 \text{ g/cm}^3$  として計算  
することにした. 同じ理由で, 酸化鉄量が溶滓の比重におよ  
ぼす影響も無視した. このときは (8) 式で表され, 黒鉛  
るつぼ-銅の場合に相当する.

$$\log \left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right)_2 = \alpha_2 \log C_{FeO} + \log k_2 + \log \left( \frac{A_2}{S} \right) + 2 \quad (8)$$

黒鉛るつぼ-鉄のとき, 溶滓-溶鉄, 溶滓-黒鉛間反  
應を分離しないときは, (9) 式で表される.

$$\left[ \log \left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right) - \log \left( \frac{A_1 + A_2}{S} \right) \right] = \alpha \log C_{FeO} + \log k + 2 \quad (9)$$

アノード反応が律速段階であり, 溶滓-溶鉄, 溶滓-黒  
鉛間反応に分離できるとすれば, (10) 式で表される.

$$\left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right)_1 + \left( -\frac{dC_{FeO}}{dt} \right)_2 = \frac{100}{S} \cdot k_1 \cdot A_1 (C_{FeO})^{\alpha_1} + \frac{100}{S} \cdot k_2 \cdot A_2 \cdot (C_{FeO})^{\alpha_2} \quad (10)$$

ここで, 溶滓-黒鉛反応については黒鉛るつぼ-銅の実験

結果を適用することにより, 溶滓-溶鉄間の反応として  
(6) 式が得られる.

Fig. 5, 6, 7, 8 は実験データを, それぞれ, (7), (8),  
(9), (6) 式に基づいて表したものである. 実験開始時

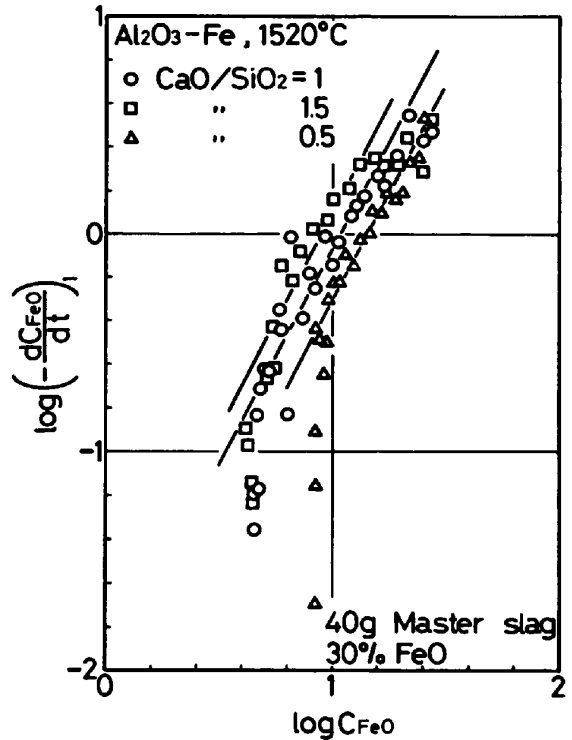


Fig. 5. Relations between  $\log (-dC_{FeO}/dt)_1$  and  $\log C_{FeO}$  based on the equation (7).

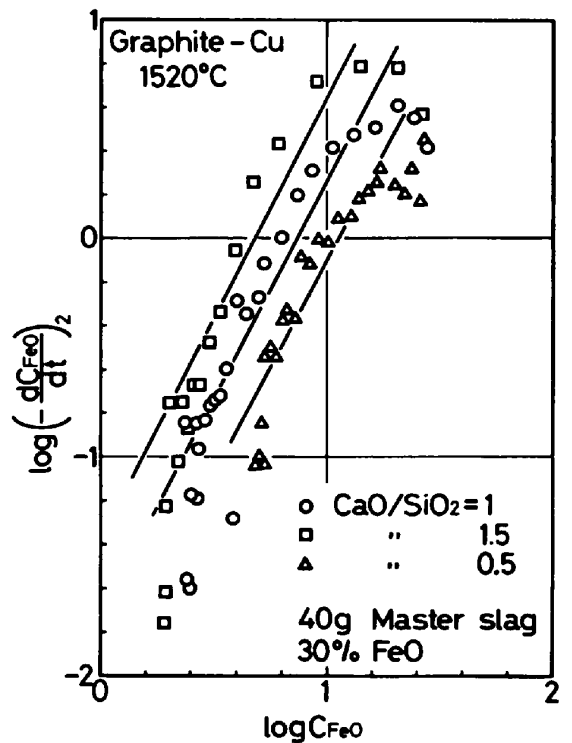


Fig. 6. Relations between  $\log (-dC_{FeO}/dt)_2$  and  $\log C_{FeO}$  based on the equation (8).

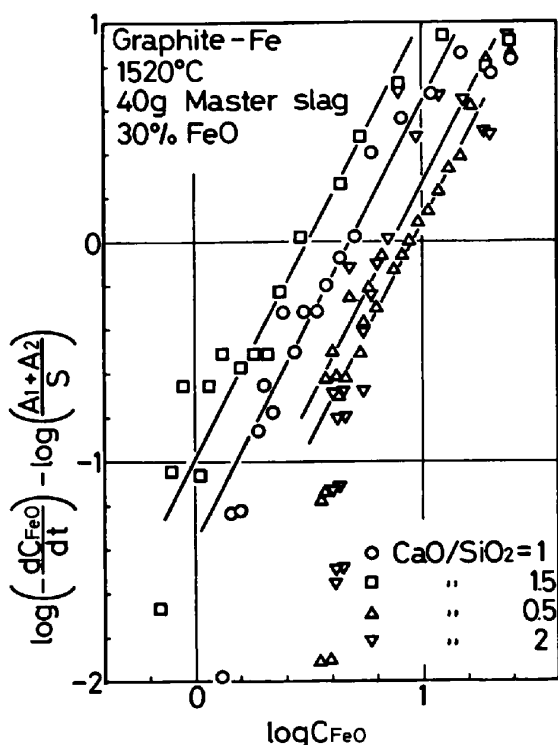


Fig. 7. Relations between  $[\log(-dC_{FeO}/dt) - \log(A_1/S + A_2/S)]$  and  $\log C_{FeO}$  based on the equation (9).

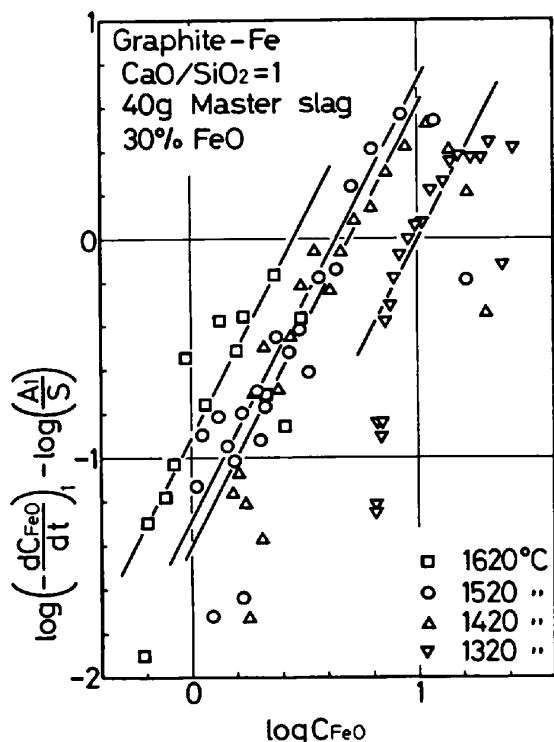


Fig. 8. Relations between  $[\log(-dC_{FeO}/dt)_1 - \log(A_1/S)]$  and  $\log C_{FeO}$  based on the equation (6).

と終了時を除外すると、るつぼ、溶融金属の種類、マスター・スラグの CaO/SiO<sub>2</sub>、実験温度、溶滓量、初期酸化鉄濃度にかかわらず、溶滓中酸化鉄の還元速度は酸化

鉄濃度のほぼ 2 乗に比例することが示された。実験開始時は冷いマスター・スラグ粉と酸化鉄粉が溶滓になるまでであり、実験終了時は還元される酸化鉄濃度が低くなった結果であると考えられる。酸化鉄濃度が低くなると、発生する CO ガスが少なく、溶滓の攪拌もなくなるため反応が遅くなつたと考えられる<sup>4)</sup>。この領域での還元速度の測定には、本装置よりさらに精密な装置を必要とし、本研究では除外することにした。

溶滓中酸化鉄の還元速度が酸化鉄濃度の 2 乗に比例することは、PHILBROOK ら<sup>3)</sup>の結果と一致し、WAGNER<sup>11)</sup>が提案したように反応の結果発生した CO ガスによる攪拌のため反応が促進されるからと考えられる<sup>6)</sup>。

Fig. 6 において、酸化鉄濃度が 5~10% で還元速度が酸化鉄濃度の 2 乗より大きい値を示す傾向が認められるが、これは、溶滓の発泡が特に著しくて実際の反応界面々積が著しく増加したからと考えられる。

Fig. 9, 10, 11 は、それぞれ、(7), (8), (6) 式において比例定数を 2 としたときの反応速度定数の対数と温度の逆数との関係を示す。各 CaO/SiO<sub>2</sub> のマスター・スラグについてほぼ直線関係が認められる。これから得られた見掛けの活性化エネルギーは、CaO/SiO<sub>2</sub> がそれぞれ 0.5, 1, 1.5 の溶滓について、アルミナるつぼでの溶鉄との反応では、それぞれ、63, 39, 46 kcal/mol、黒鉛るつぼでの黒鉛との反応では、それぞれ、82, 63, 57 kcal/mol、黒鉛るつぼでの溶鉄との反応では、それぞれ、39, 47, 59 kcal/mol であった。本研究で得られた見掛けの活性化エネルギーは、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.5 の溶滓-黒鉛反応を除くと 39~63 kcal/mol であり、他の報告<sup>2)4)9)12)13)</sup>のものと大差ないことがわかつた。CaO/SiO<sub>2</sub>=0.5 の溶滓の粘性は低温で非常に高い<sup>10)</sup>ために大

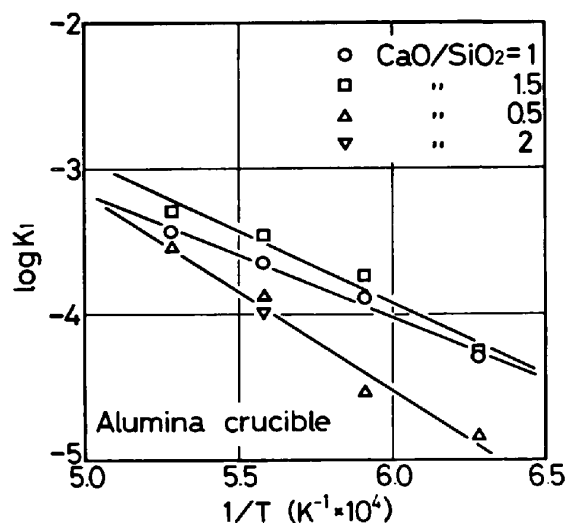


Fig. 9. Relations between  $\log k_1$  and  $1/T$  based on the equation (7).

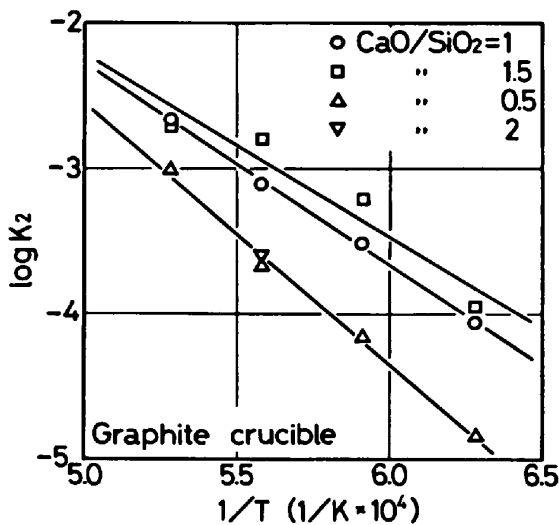


Fig. 10. Relations between  $\log k_2$  and  $1/T$  based on the equation (8).

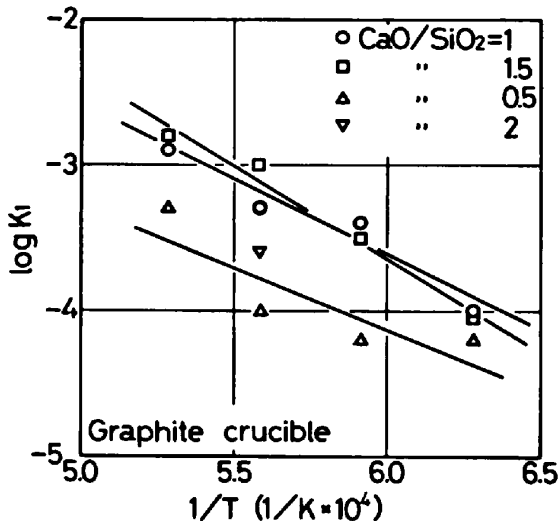


Fig. 11. Relations between  $\log k_1$  and  $1/T$  based on the equation (6).

きい温度依存性を示したと考えられる。

Fig. 12 は溶滓-溶鉄, 溶滓-黒鉛反応の 1520°C における反応速度定数におよぼすマスター・スラグの CaO/SiO<sub>2</sub> の影響を示す。反応速度定数は, CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.5 で最大となることがわかった。また, 溶滓-溶鉄反応の速度定数は黒鉛るつぼのときの方が, アルミナるつぼのときより大きいことが示された。溶滓中酸化鉄の活量係数を 1600°C の CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 溶滓の結果<sup>14)</sup>から推定すると, CaO/SiO<sub>2</sub>=2 のとき最大であり, 本実験範囲では CaO/SiO<sub>2</sub> が高いほど大きい。他方, 溶滓の粘性は CaO/SiO<sub>2</sub> が約 1.2 で最低となる<sup>10)</sup>。したがって, 溶滓の酸化鉄の活量係数と粘性から, CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.5 で反応速度定数が最大となることが説明できる。また, アルミナるつぼのときに反応速度定数が低いことも, 溶滓中へのアルミナの溶け込みによる溶滓の粘性の上昇,

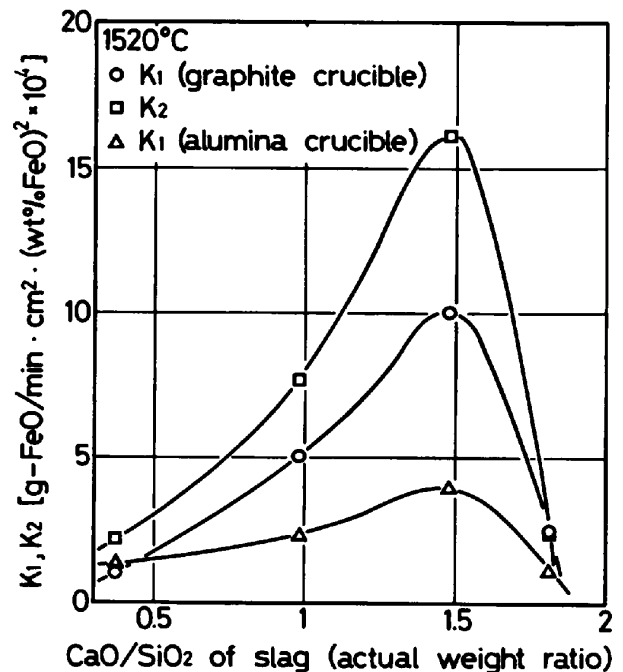


Fig. 12. Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> of molten slag on the rate constant.

酸化鉄の活量係数の低下によると考えられる。

## 5 結 言

還元鉄, 半還元鉱からの連続製鉄プロセス研究の一環として, 溶滓中酸化鉄の還元最適条件を得ることを目的とし, 溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素による反応速度を検討した。黒鉛るつぼ-鉄, 黒鉛るつぼ-銅, アルミナるつぼ-鉄の組み合わせに, おもに, 40 g のマスター・スラグ粉と 17.1 g の酸化鉄粉の混合物を添加し, 発生する CO ガス量を測定することによって 1320~1620°C における還元反応速度を求めた。得られた結果は以下のようである。

(1) 実験の開始と終了時を除くと, 溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素, または, 固体黒鉛による還元反応速度は, 溶滓中酸化鉄濃度の 2 乗に比例した。

(2) 黒鉛るつぼ-銅の実験から得た溶滓-黒鉛反応の見掛けの活性化エネルギーは, 溶滓の CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.5, 1, 1.5 について, それぞれ, 82, 57, 63 kcal/mol であつた。

(3) 黒鉛るつぼ-銅の実験結果を用いて, 黒鉛るつぼ-鉄の実験から得た溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素による還元反応の見掛けの活性化エネルギーは, 溶滓の CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.5, 1, 1.5 について, それぞれ, 39, 47, 59 kcal/mol であつた。

(4) アルミナるつぼを使用すると溶滓中にアルミナが溶け込むため, 得た反応速度定数は黒鉛るつぼのとき

より低かつた。

(5) 溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素, または, 固体黒鉛による還元反応速度定数は, 溶滓の  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  が 1.5 で最大となつた。

### 文 献

- 1) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎太: 鉄と鋼, **65** (1979) 12, p. 1683
- 2) たとえば, B. B. KONDAKOV and D. I. RIYDJONKOV: *Izv. VUZ Chern. Metall.*, (1963) 1, p. 17, および須賀田正泰, 杉山 喬, 近藤真一: 鉄と鋼 **58** (1972) 10, p. 1363 など
- 3) W. O. PHILBROOK and L. D. KURKBRIDE: *Trans. AIME*, **206** (1965) 3, p. 351
- 4) S. K. TARBY and W. O. PHILBROOK: *Trans. AIME*, **239** (1967) 7, p. 1005
- 5) I. D. SOMMERVILLE, P. GRIEVESON, and J. TAYLOR: *Ironmaking Steelmaking*, **7** (1980) 1, p. 25
- 6) 川合保治, 森 克巳: 鉄と鋼, **58** (1972) 7, p. 932
- 7) 第3版鉄鋼便覧, 基礎 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 77 [丸善]
- 8) *Metals Handbook*, (1973), p. 274 [ASM Metals Park]
- 9) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎太: 鉄と鋼, **67** (1981) 2, p. 303
- 10) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (溶鋼・溶滓部会編) (1972), p. 22 [日本鉄鋼協会]
- 11) C. WAGNER: *Physical Chemistry of Steelmaking*, ed. by J. F. ELLIOTT (1958), p. 237 [John Wiley and Sons, New York]
- 12) G. W. LLOYD, D. R. YONG, and L. A. BAKER: *Ironmaking Steelmaking*, **2** (1975) 1, p. 49
- 13) D. R. SAIN and G. R. BELTON: *Metall. Trans.*, **7B** (1976), p. 235
- 14) J. F. ELLIOTT: *Trans. AIME*, **227** (1955) 3, p. 485

## コ ラ ム

### 東欧での雑感

論文の最後のページの白紙部分を有効利用するためにコラムが設けられてから1年以上経つが, 材料不足でなかなか完全に埋まらないのが現状である。いつも他の編集委員の方々にお願いしている立場上自分で書かなければならぬはめになつた。

さて, 昨年と今年と引き続いて二三の東欧諸国を訪問する機会を持つた。どこの国でも最近の日本の鉄鋼技術の目ざましい発展を畏敬の目で眺めているには違いないが, ふと気がついたのは国による原料事情の相違である。我が国が何も資源のないことを武器として世界中で最良の原料を入手しているのに対し, これらの国では政治的・経済的理由から今なおいろいろ問題の多い国内資源を利用さざるを得ない所が多い。

もちろん世界の趨勢は例えばフランスのように国内のミネット鉱のような貧鉱をあきらめて臨海製鉄所に重点を移そうとはしているが, これらの諸国では日本の技術者にはたぶん理解できない異質な技術的課題に取りくんでいる。これは日本の黒鉱処理等に見られるような非鉄製錬分野における芸術的とまでいえる選鉱製錬技術や国内資源を利用すべく苦勞された戦前・戦中の技術者の努力を思い起こさせるもので, 大変感慨深いものがあつた。

このような意味で, 日本の大学の研究も大量生産技術の開発のお手伝いをする一方で趣味に走るとのお叱りもあろうがこのような複雑な問題に挑戦するのも面白いのではないかと思う。

(東京大学工学部 佐野信雄)