

元後の粉碎に困難を伴う。900°C 以下では著しい焼結は見られず粉碎は容易である。以上の如き点、および加熱の経済性、加熱装置の寿命等を考え併せると還元温度としては 900°C が最も適当であると思われる。

次に還元ガスと還元速度について見ると Fig. 1~2 の如くである。この結果によると H₂ は CO に比して還

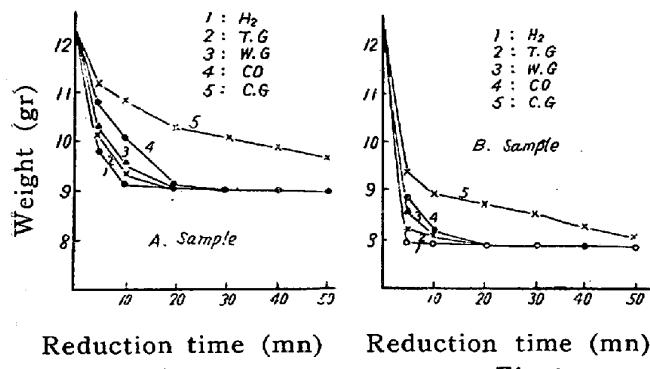


Fig. 1.
Relation of reduction time and weight loss
for different gases (900°C)

元速度は速かであり、両者の混合ガスである変成都市ガス、水成ガスの還元速度は両者の中間にある。一般に CO-H₂ 系のガスにおいては水素の含有量に比例して還元速度が決まるものと思われる。CO と N₂ の混合ガスである水炭ガスは以上に 4 者に比して著しく還元速度は遅い。

IV. 結論

以上の如くにして製造した還元鉄粉の銅沈殿剤として使用した場合の力値、また銅イオンの還元速度についても検討した。これらの試験を要約すれば次の如き結論が得られる。

- (1) 還元温度は還元速度、還元中の焼結性の点より考えれば 900°C が最適である。
- (2) 還元ガスとしては H₂ が最も有効であるが工業的には CO-H₂ 系のガスが最も好ましい。
- (3) 沈殿剤としての銅に対する当量は金属鉄が約 70 ~ 75% であるために当量よりも余分の鉄粉を必要とする。
- (4) 還元鉄粉は表面活性度高く銅イオンの還元速度はスタンプして製作せる電解鉄粉に比して著しく大である。

(6) 鉱滓中の TiO₂ の挙動 (Behavior of TiO₂ in Slags)

九州工業大学 沢村企好

現在高炉装入原料として砂鉄が相当量使用されているが、装入物中或いは鉱滓中の TiO₂ が銑鉄中の諸元素、就中 S や Si に対して如何なる挙動をなすか明らかでない。TiO₂ はその化学式の形から見て酸性成分の様に見える。実験では CaO/SiO₂ のモル比 0.6 から 1.4 までの鉱滓について行つたがここでは塩基度 1.4 のものについて報告する。

実験に用いた材料としては、銑鉄には純鉄を黒鉛坩堝内で C を熔解させたものを用い、これに S 粉末を添加した。C 3.88%，Si 0.03%，S 0.801% で、S をこの様に高めたのは影響を容易に認め得る様にするためであつた。また鉱滓には市販試薬の無水珪酸、水酸化カルシウム、およびアルミナを用い、これを銑鉄同様に電極より作製せる黒鉛坩堝を使用して SiO₂ 33.35%，CaO 46.60%，残部 Al₂O₃ の鉱滓を熔製し、これに更に TiO₂ を種々の割合に加えたものを用いた。鉱滓の塩基度は約 1.4 で、ここに述べる実験では全てこの一定塩基度の鉱滓を用いた。

実験方法としては 2 つの方法を採用した。1 つは TiO₂ 添加量と温度との影響の場合で、1450°C, 1500°C および 1550°C の 3 つの温度において、他の条件は全て同一とし、電極より作製せる黒鉛坩堝内に 2 時間半静置し、その場合の鉱滓および銑鉄より直ちに試料を採取し分析に供した。今一つの方法は脱硫速度に対する影響をしらべたもので、逐次ある時間経過後鉱滓および銑鉄より試料を採取した。炉には高周波電気炉の炉体に黒鉛管を入れ、この内で反応を行わしめた。何れにしても炉温の保持には特に意を用い、炉温の測定には純 Ni および純 Cu にて検定した Pt-Pt. Rh 热電対を使用し、なお試料の採取には銑鉄に石英管、鉱滓に銅棒を用い、各時刻の瞬間ににおける試料を採取した。

次に実験結果の例を示す。Fig. 1 は 2 時間半静置したもののが結果で、銑鉄 30g、鉱滓 15g を用いて行つたものである。図は縦に銑鉄中の S、横には鉱滓中に加えた TiO₂ 量を示す。これを見ると幾分脱硫作用を促進する事が分る。しかも 1450°C の如く低温の方が TiO₂ の影響が著しい。なおこの図では 3 % 前後に脱硫効果の最大なる所があり、それ

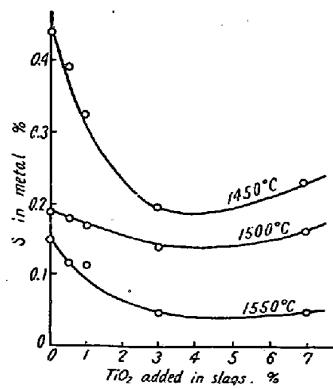


Fig. 1.
TiO₂ added in slags, %

より TiO_2 が増すにつれて作用が小さくなっている。1500°C, 1550°C の場合も微かではあるが最低値がある。併し追試した場合、この様に最低値がはつきりせず TiO_2 の増す程 S が低下していた。この点を繰返し行ってみたいと思う。

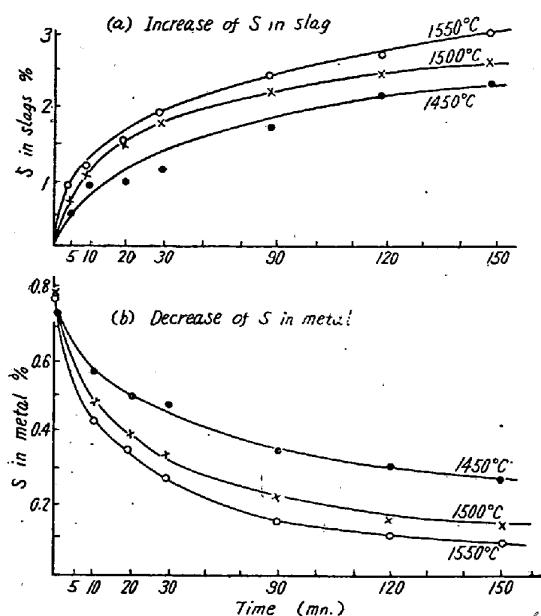


Fig. 2. Desulphurization curves with the slag containing 1% TiO_2

Fig. 2 は脱硫の時間的曲線でその内 TiO_2 1% の場合を例示したものである。 TiO_2 添加量は 0, 0.5, 1, 5 % の 4 種類とし、銑鉄 200 g の上に鉱滓 80gr をおいた。初め銑鉄のみを熔かし、鉱滓を入れる場合銑鉄試料を採取し直ちに鉱滓を入れると 1~2mn 後に鉱滓が溶ける。その時刻を基準にとつた。各時刻に採取した試料の量は銑鉄は 5~7g, 鉱滓は 2~3g であった。結果として温度の高い程脱硫の進行の早いのは当然であるが、 TiO_2 含有量の多い鉱滓程脱硫が早く進行し、この事は逐次採取する鉱滓試料の色の変化からも認められる。

結論として、1.4 の様な高い塩基度の鉱滓中の TiO_2 は、塩基度を増す様に働く様である。他の実験によると同様の状態で、 TiO_2 含有量が増す程 Si の還元が少なくなっている。1.2 の様な塩基度の鉱滓でも同じ事がいえそうである。また脱硫速度に関しては、 TiO_2 は速度を早くする。

なお以上の脱硫速度実験の結果を速度論的に取扱つてみた。最近脱硫反応は正しい一次反応でないという事がいわれている。鉱滓よりのデータでははつきりしないけれども、銑鉄よりのデータでは 1 次反応というよりむしろ 2 次反応に近い。尤もとつた温度が 3 つであり、初期反応附近のデータも僅かで不完全ではあるが、 TiO_2 を

添加しないものも添加したものも同様に 2 次反応と考えた方が適当の様に思える。律速段階を 2 次反応と一応考え、活性化エネルギー等求めて見た。 TiO_2 の含有量が増す程この値が小さくなっている。

(7) 含クロム高炉スラグの特性

(Some Characteristics of Blast Furnace Slags Containing Chromium)

Yukio Matsushita

東京大学助教授、生産技術研究所第 4 部

松下幸雄

I. 緒言

高炉の炉床内における溶銑、溶融スラグ間の Cr の分配を考えてゆくには、スラグ中の Cr の挙動を充分知悉していかなければならない。もつとも CO ガスの分圧が、ほとんど 1 atm に等しいような強還元性条件の下では、スラグ中の Cr 原子は Cr^{++} になっているものと考えてよい。ところが、酸素の分圧が著しく小さいとしても、スラグ自身の構成如何によつては、一律にそのように決めてしまうのは危険である。このため雰囲気をコントロールした上で含 Cr 高炉型スラグの溶解を行い、急冷凝固したガラス状スラグの色調（酸素分圧によつて著しく変るが、その低いほど緑色がうすれて緑青色を経た後、美しい青藍色となる）を定量的に表わして考察の資料とした。

II. 実験の計画および結果

$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ 系スラグの $Al_2O_3=15\%$ $Cr_2O_3=3\%$ になるよう調整した CaO/SiO_2 の異なる ($CaO/SiO_2=1$ の中性スラグを境に、酸性側スラグおよび塩基性側スラグも用いる) 若干の試料を、予めタンマン電気炉で黒鉛ルツボ内に溶解し、凝固した後粉碎して緑色の検体を作つておく。次にこの 8g を高アルミナ・ルツボあるいはアランジット・ルツボに取り、まず清浄な N_2 ガスの中で、テコランダム発熱体電気炉によつて再溶解する。この炉は、スラグ試料直上のデグジット保護管内の Pt-Pt·Rh 熱電対の熱起電力変化が信号となつて、EOK コントローラーおよび電磁リレーが作動し、発熱体の両端に掛る電圧が 3 通りに細かく切り換えられるという操作によつて、恒温保持が可能となつてゐる。なお、その温度も ERK レコーダーに長時間の自動記録がなされる。次に試料を吊したアランジ