

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。

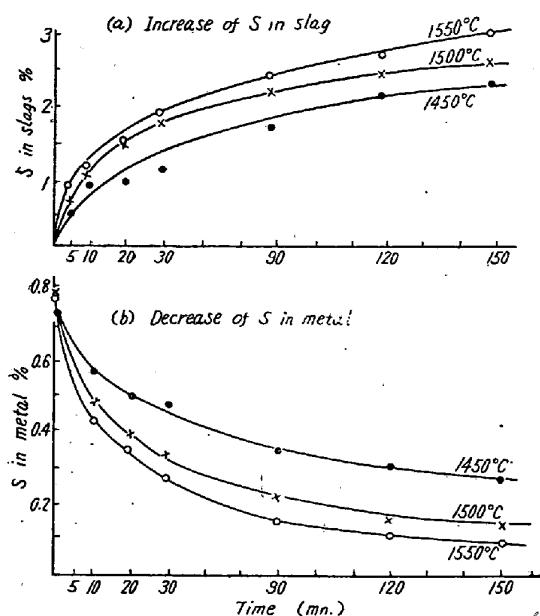


Fig. 2. Desulphurization curves with the slag containing 1% TiO_2

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 8 g 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

ット炉心管を排気しながら再溶解し、その途中スラッジの噴出を避けるため上記の温度制御を実施する。かくて任意の最高加熱温度に達すれば、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg といふ真空中で数時間保ち、この処理後は通電をやめて、できるだけ早くスラッジを凝固させてしまうのである。さてこれ等数種の実験を系統的に行うためには、繰返しを行つて多数の実験を反復するのは意味のことであるし、無駄なことでもあるから（1回ごとの実験にかなりの労力を要する）、Table 1 の 3×3 ラテン方格に従つて 9 回の実験をすることにした。ただしマスの中の 2, 4 および 6 は、ある最高加熱温度における保持時間を示す。かくてルツボごと急冷した試料から $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ といふスラッジ薄片（厚さ約 10μ ）を切り出し、ベックマン型スペクトロフォトメーターによつて可視部の各波長を有する単色光の試料に対する透過率（%）を測定する。この際 $490 \sim 540\text{m}\mu$ 間の透過率をとくに精しく測り、その%が極大となる点の波長（ λ_{max} ）を Table 1 に準じてまとめたものが Table 2 である。

Table 1. Experimental designs of heating operations in vacuum.

Slag basicity	Max. heating temperature	1360°C		
		1380°C	1400°C	
0.8		2 h	4 h	6 h.
1		4	6	2
1.2		6	2	4

Table 2. Results measured by the spectrophotometer of thin foils prepared from slags heated in vacuum. (λ_{max} expressed)

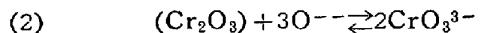
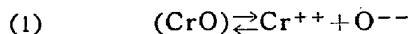
525 m μ	520	520
530	525	525
540	535	534

これを分散分析して直ちに分ることは、最高加熱温度およびその保持時間はいずれも有意な効果があるとは認められないが、スラッジ塩基度の増すと共に λ_{max} も長波長側に移動するということである。

III. 考察

先に発表したように¹⁾、CO の雰囲気中で黒鉛飽和の Fe-C-Cr 系溶鉄と CaO-SiO₂-Al₂O₃-CrO 系溶融スラッジ（その凝固後の色調から Cr 酸化物を CrO と想定している）の間における Cr の分配率を求ることによつて、 $1350 \sim 1500^\circ\text{C}$ では $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1 \sim 1.1$ の範囲

内において塩基度と共に f_{CrO} (活量係数) が急激に大きくなり、中性スラッジでは著しい変化なく、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1 \sim 1.1$ になると、逆に塩基度と共に f_{CrO} が減少するようになる。このような傾向は、CaO-SiO₂-FeO 系における f_{FeO} についてもそのまま成り立つことが分つている。従つてこの知識と、上記の実験結果とよつて含 Cr 高炉型スラッジの Cr 酸化物は、次のいずれかの方式によつて両性的な特質を示すものといえる。



すなわち、スラッジの酸化状態によつて著しい影響を受けることのほか、一般に酸性スラッジでは (1) のように塩基性に振舞い、塩基性スラッジでは逆に (2) のように酸性成分としての效能をもつてゐる。従つて中性スラッジがその転移の場になつてゐるわけである。このことは現場の含クロムスラッジ処理の上に欠くことのできない基本的な情報である。

文 献

- 1) 新実、松下、金森：鉄と鋼、41 (1955) 10, 1075

(8) 砂鉄より特殊銑鉄及び高チタン津を製造する研究

Study on the Manufacturing of Special Pig Iron and High-Titan Slag from the Titaniferous Iron

Atsumi Fukuda, et alii.

東洋チタニウム工業(株)大阪工場、研究部

○福田充美・麻田知徳・多賀 尚

I. 緒 言

我国には鉄、チタン工業用資源として考えられている莫大な砂鉄が在る事は周知の事実である。しかし乍ら砂鉄は、広範囲に薄く賦存し産地により品位が異なる等という欠点の外に、製鉄用としてはチタンが邪魔となり、チタン工業原料としては一般にチタン分の品位が低くて実際に使用できるチタン砂鉄は微々たる量しかないと、致命的な欠陥があり、そのため砂鉄が製鉄原料として使用される量、およびチタン工業原料として使用される量は共に非常な制限を受け、しかも製鉄用として使う場合はチタンが放棄され、チタン工業用として使う場合は鉄が殆んど放棄に近い状態となつてゐる。

若しここに、どの砂鉄からも、簡単に、高品位でかつ