

洞岡第3高炉の焼結鉍使用割合は45%であり、かつ当工場は、焼結鉍の使用を均等にすればほぼ同割合を示すため、その期間の実績と焼結鉍高配合試験に先だつ均等使用時の昭和32年度の同高炉の実績と比較検討し、その結果を全高炉に適用した。比較検討にあつては、特異期間は削除し、コークス灰分、雑原料使用量、焼結鉍使用割合、送風温度、鉍石平均鉄分の操業条件はそれぞれ補正し、向上率は鉍石破碎、節分焼結鉍の石灰添加、品質などの向上とみなした。その比較は Fig. 15 のようである。

出鉄量

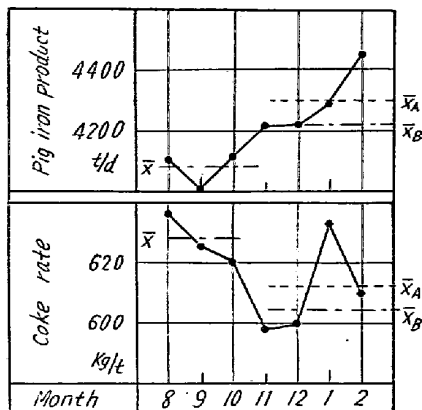


Fig. 15. Trends of pig iron production and coke ratio during 7 months.

昭和32年度と昭和33年8月～10月の洞岡第3高炉の実績を比較すると、補正した操業条件によれば出鉄量の差はなく、昭和33年11月～34年2月までの期間を全高炉均等に使用したと推定すれば4,215 t/dである。一方集中使用実績は4,297 t/d、約2%の出鉄量の増加となつていようである。

コークス比

同様に補正し均等に使用したと推定すれば、コークス比は603 kg/tで集中使用実績は601 kg/tであり、約1%のコークス比上昇となつていようである。

以上は操業条件の補正法にかなり検討の要があり、一面からの推定に過ぎず、比較期間の出鉄量、コークス比の変動を考えれば有意な差があるとは断定できない。均等使用時に比し集中使用時は棚、スリップ回数は増加の傾向にあり、この問題については、鉍石処理により解決すべきであらう。また集中使用高炉は焼結鉍使用の特性により熱風炉の能力大なるものを選び、熔鉄処理能力の強化を計ること。さらに自溶性焼結鉍の製造技術の検討により成品原価を切下げることなどの点で、今後さらに検討を重ねる所存である。(昭和35年1月寄稿)

含チタンスラグー溶鉄間の還元反応と酸化チタンの挙動*

森 一 美**

Reduction Reactions between Molten Slags Containing Titanium-Oxide and Pig Iron and the Behavior of Titanium-Oxide.

Kazumi Mori

Synopsis:

The author studied the reduction of titanium and silicon from the slags of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (TiO_2 15, 25, 35%; CaO/SiO_2 0.5~1.3) into carbon-saturated iron in a graphite crucible at 1550°C. The duration of each study was 75 minutes during which metal and slag samples were taken at 10 or 15 minutes intervals. $K_{\text{Ti,Si}} = \{[\text{Ti}](\text{Si})\} / \{(\text{Ti})[\text{Si}]\}$ was determined from the analyses. It was found that a certain time had elapsed before the quasi-equilibrium state was attained, when $K_{\text{Ti,Si}}$ reached a constant value. This constant $K_{\text{Ti,Si}}$ is termed the index number of the quasi-equilibrium state.

The influence of slag compositions upon the contents of titanium and silicon in the iron at the same time of reduction was somewhat complicated, except that the titanium was increased with the increase of titania in the slag and the silicon was decreased with increase of CaO/SiO_2 . On the contrary, it was presumed that the relationship between the index number $K_{\text{Ti,Si}}$ and slag compositions was definitely established.

* 昭和34年4月本会講演会にて発表 ** 茨城大学工学部金属工学教室

At the constant titania contents the index number $K_{Ti, Si}$ was increased with increase of CaO/SiO_2 and at the constant CaO/SiO_2 it was decreased as titania was increased. Then, $(CaO)/\{(SiO_2)+f_T(TiO_2)\}$ or B_L , which the author had recently given as a new scale of basicity, was taken as the basicity of the slag, and $K_{Ti, Si}$ was plotted against the basicity. It was shown by this plot that all the points representing slags of different titania contents lay along the same line, and $K_{Ti, Si}$ was increased with increase of the basicity.

The contents of Ti_2O_3 in the slags was decreased with increase of CaO/SiO_2 . It was established as a rule that in the slags containing the oxide of a transition metal such as Fe, Cr or Ti the concentration of cations with higher valency was increased with increase of slag basicity.

Furthermore, by studying the practical data of titaniferous iron sand smelting in an electric furnace, it was indicated that the reduction of each element was controlled by the common degree of reduction. It was found that $K_{Ti, Si}=0.658$ ($\sigma=0.097$) in the range of slag basicity $B_L=0\sim-1.0$.

I. 結 言

周知のように含チタン砂鉄を製鉄原料として溶鉄炉に使用した場合、難溶融のチタンの炭化物、窒化物を生じ操業に大きな困難をもたらすため砂鉄の装入量はきわめて限られているが、一方現在わが国では電気炉により砂鉄単味で製錬する方法が工業的に確立されている。それについて製錬の基礎をなす含チタンスラグー溶鉄間反応の物理化学的研究は今なおきわめて不十分である。

本研究は含チタン砂鉄の製錬上最も重要である $CaO-SiO_2-TiO_2$ 系スラグから溶鉄への Ti, Si の還元反応の実験を行ない、著者が最近明らかにした TiO_2 の酸塩基の性質を取り入れて考察を加え、該反応系における酸化チタンの挙動を明確にしようとした。なおこれに関連して実際の製錬反応も若干考察した。

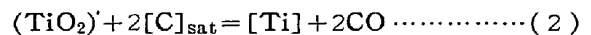
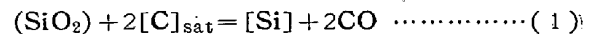
II. 研究方針

含チタンスラグから溶鉄への Ti, Si の還元反応については Faust¹⁾ や Mehta, Paranjpe²⁾ の溶鉄炉操業試験の結果をとりまとめた報告があるが、系統的な実験室的研究としては Wentrup, Maetz, Heller³⁾ の報告のみである。この研究は $CaO-SiO_2-TiO_2$ 系スラグと溶鉄との間で反応を行なわせ、Si, Ti の還元量、脱炭に対する温度およびスラグ組成の影響を調べたものであるが、その結果にばらつきが大きく、スラグ組成の影響も十分明らかにされていない。

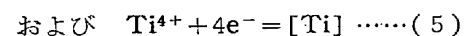
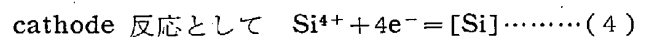
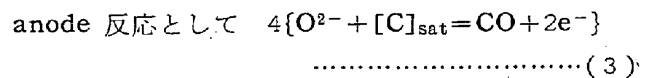
含チタンスラグー溶鉄間の Ti, Si の還元反応では普通の意味の平衡論的研究がきわめて困難である。これは還元反応速度がおそく平衡到達までに長時間を要するとともに、その間に $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO$ の還元や TiC の生成反応がどんどん進行し、しかも Ti の鉄鉄への溶解度が低く、鉄鉄が TiC 飽和の状態になってしまうからである。したがって本問題は Ti と Si の二つの還元

反応を相互に coupling を行なう同時反応と考え、その還元の進行途中を補えなければならない。

この還元反応式はつぎのとおりである。



ただしスラグ中の酸化チタンは TiO_2 の形であると考え、これを電気化学的な式に直せばつぎのようになる。



(4), (5) の cathode 反応について電極電位をそれぞれ E_1, E_2 とすれば $E_1 = E_2$ である。さらに活量の代りに濃度をとれば、

$$E_1 = E_{eq,1} - \pi_1 = {}_0E_1 + (RT/4F) \ln(Si^{4+})/[Si] - \pi_1 \dots\dots\dots (6)$$

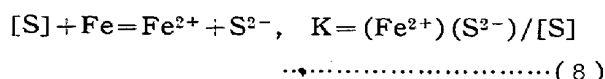
$$E_2 = E_{eq,2} - \pi_2 = {}_0E_2 + (RT/4F) \ln(Ti^{4+})/[Ti] - \pi_2 \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 $E_{eq,1}, E_{eq,2}$ はそれぞれ平衡電位、 π_1, π_2 は過電圧である。

以上の電気化学的な反応のうちで、常に anode 反応として進む (3) 以外はすべて金属とスラグの二相にのみ関係するものである。このような反応は相互に平衡関係に近づくように、あるいは平衡を維持するようにして進行するはずである。

これについてはたとえば Ramachandran など⁴⁾ は溶鉄炉スラグと溶鉄の間の脱炭反応にともなつて起る各成分の変化を調べているが、この場合最初 $[S] \rightarrow S^{2-}$ のほかに $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ がおこり、しかも Fe^{2+} ないしは (FeO) が $P_{CO}=1at$, C 飽和溶鉄における平衡濃度以上に増加することをみいだしている。これはつぎの式で示されるような平衡関係を保たんとして反応が進行するためであ

る。



また McCoy, Philbrook⁵⁾ は含 Cr の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグから溶鉄への Cr 還元速度論的研究を行つてゐるが、(Cr)=O から出発したとき、Si の還元反応との間の coupling により最初はお互に [Cr] → (Cr) が起ることがみいだされ、スラゲーメタル間で平衡を保たんとする要求のあることが示されている。

以上の考察によつて二つ以上の同時反応がスラゲー溶鉄間で完全に平衡を保ちつつ進行するような理想的な状態が規定されるわけで、これが擬平衡状態である。このときはたとえば Ti, Si の還元反応がスラゲー溶鉄間で擬平衡状態を保ちつつ進行するとすれば、与えられたスラグについてはつぎの式 K は一定値をもつ。

$$[Ti](Si^{4+})/[(Ti^{4+})[Si]] = K \quad (9)$$

実際には

$$[Ti](Si)/[(Ti)[Si]] = K_{Ti, Si} \quad (10)$$

のように表わす。この $K_{Ti, Si}$ が擬平衡状態の指数である。還元反応はこの状態に近づくように進行するはずである。実験にあたりまずこの擬平衡状態が存在するかどうかを確かめようとした。

つぎに問題になるのは溶鉄中の Ti の溶解度である。従来から TiC が容易に生成するところからみてこの Ti の溶解度はかなり低いものと考えられていた。

Houdremont⁶⁾ は鉄を溶かし、それに Ti を添加してゆき、Ti が約 0.5% 以上になると表面に析出物が現われ、これが TiN を 5% 程度含んだ TiC であることを観察している。また Wentrup ら³⁾ は Fe-Fe₃Ti-TiC-Fe₃C 系の状態図や Houdremont の研究からみて Ti 0.5% を限度としてそれ以下の Ti% のところを取り扱うならば TiC 過飽和の危険はないものとしてゐる。

ごく最近 Delve⁷⁾ は炭素飽和鉄中の Ti の溶解度を急冷試料についての酸溶解性の Ti 量から求め、CO 雰囲気中では 1500~1600°C で 0.27~0.30% と与えている。しかし Bishop⁸⁾ はこの Delve の求めた値は低すぎると反論している。

このように炭素飽和溶鉄中の Ti の溶解度は未だ確定されていないが、本研究の場合は Ti のほかに Si が共存しているから Ti の溶解度は Si によつても変化するはずである。したがつて厳密には Ti の溶解度として唯一つの値を与えることはできないわけである。

ところで Wentrup ら³⁾ の結果でばらつきが大きいのは

は後述のように還元進行度の複雑な影響のほか 0.5% という値が場合によつては Ti の過飽和の状態になつてゐるためではないかとの懸念をもつ。したがつてここでは一応 Delve の結果にしたがい、擬平衡状態の指数としてはすべて [Ti] 0.3% 以下のものをとるようにした。

つぎに反応系は強還元性の条件下にあるため、TiO₂ のほかに Ti₂O₃ が生成し、Ti への還元は TiO₂, Ti₂O₃ の共存状態で進行するはずである。したがつて (10) 式は厳密な意味では当然問題であるが、ここでは一応スラグ中の Ti はすべて TiO₂ の形にあるものとみなして取り扱い、Ti₂O₃ の生成は V. で取りあげることにした。

III. 実験方法

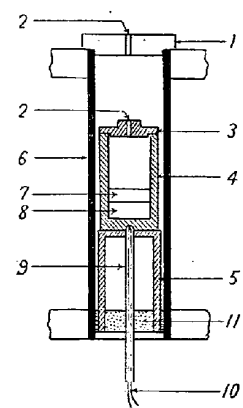
タンマン炉を用い黒鉛坩堝中に試料を溶解し還元反応を行なわせた。装置は Fig.

1 に示した。黒鉛坩堝は外径 50, 内径 38, 深さ 90 mm の大きさで、これを発熱体内のアランダム台上におき、坩堝の底部には深さ 4mm の孔をあけ、その中に Pt-Pt-Rh 熱電対を入れた保護管を差し込んで測温する。坩堝には中心に径 4mm の孔のあいた黒鉛製の蓋をかぶせる。

実験に供したスラグの組成は Table 1 に示したように TiO₂ を 15, 25, 35% の三通りにし、CaO/SiO₂ を変えたものである。スラグ試料はタンマン炉で黒鉛坩堝で溶かし、粉碎し、約 1000°C に加熱酸化したものである。

還元実験にあつてはあらかじめ坩堝内が 1560~1570°C になるように温度を上げておき、C 飽和鉄 150 g とスラグ 50 g を入れ、同時に温度をなるべく迅速に 1550°C になるように調節する。試料装入後約 4~5mn で完全に溶解する。このときを時間の起点とし、以後 1550°C に保ち、約 5mn ごとに黒鉛棒で攪拌しつつ還元を行なわせる。

鉄鉄およびスラグの試料は 10 または 15mn ごとに



1. Furnace lid (Isolite)
2. Opening
3. Crucible lid (Graphite)
4. Graphite crucible
5. Alumina rest
6. Graphite heating tube
7. Molten slag
8. Molten pig iron
9. Protection tube
10. Pt-Pt-Rh thermocouple
11. Asbestos

Fig. 1. Schematic cross section of the apparatus.

Table 1. Compositions of slags studied.

No.	Composition(%)			CaO/SiO ₂
	CaO	SiO ₂	TiO ₂	
1	48	37	15	1.297
2	43	42	15	1.024
3	37	48	15	0.771
4	31	54	15	0.574
5	42.5	32.5	25	1.307
6	41.5	33.5	25	1.239
7	38	37	25	1.027
8	32	43	25	0.744
9	27	48	25	0.562
10	36	29	35	1.241
11	35	35	35	0.857
12	24	41	35	0.585

採取する。試料採取にあたっては黒鉛棒で攪拌を行なった後、まずスラグ試料を銅製の採取器に急冷付着させてとり、つぎに内径 4mm の石英管を溶鉄中に差し込み、注射器により銑鉄試料を吸い上げる。試料採取量は銑鉄 4~7 g、スラグ 1.5~2.5 g であった。銑鉄試料は表面をグラインダーで削り、-60メッシュに粉碎したものを、またスラグはめのう乳鉢で細粉にし、混入鉄粉を磁石で除いたものを分析に供した。分析は銑鉄は Si と Ti、スラグは CaO, SiO₂, TiO₂ (一部の試料については Ti₂O₃ についても分析したが、これについては V. で述べる) について行なった。

IV. 実験結果および考察

(1) 実験結果

本実験に使用したスラグは No.5 および 9 を除いては融点はすべて 1500°C 以下であり、一般にスラグの流動性は良好であった。特に CaO/SiO₂ の高いほど、および TiO₂ の高くなるほど流動性は良くなる。しかし 40~50mn になるとスラグは粘稠性を増してくる。還元反応に伴って CO ガスが盛に発生するが、この場合のスラグの泡立ちは塩基性スラグよりも酸性スラグの方が烈しかった。

No. 1, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12 については擬平衡状態の存在を確認するために採取したすべての試料について化学分析を行なったが、その他のものについては後述するように擬平衡状態の存在が初めから予想されたので一部の試料についてのみ分析した。

Fig. 2 は TiO₂ 15% の場合で、酸性スラグ (No.4) および塩基性スラグ (No. 1) について銑鉄中の Ti および Si 含有量の時間変化を示したものである。[Ti]

および酸性スラグの場合の [Si] は時間とともにほぼ直線的に増加している。

Fig. 3 は時間 60 mn における [Ti] および [Si] とスラグ組成との関係を示したものである。[Si] が CaO/SiO₂ の高くなるとともに減少していること、および [Ti] が TiO₂ の増加とともに高くなっていることはそれぞれ SiO₂, TiO₂ の濃度変化からみて当然である。しかし同一の CaO/SiO₂ でも TiO₂ が増加すれば SiO₂ は稀釈され、したがって [Si] が低くなるように予想されるが、実際には必ずしもそうなっていない。また [Ti] は同一の TiO₂ 含有量において CaO/SiO₂ が高くなるほど増加するような傾向もあるが、これも必ずしも明瞭ではない(註)。

このように時間一定において銑鉄中の Ti, Si の還元量とスラグ組成とがはつきりした関係を示していないのは、60mn という還元進行中のある時間をとつたもので還元反応の進行度がスラグによつて複雑に関与している

(註) Fig. 3 において [Ti] は過飽和のものも含まれているものと思われるが、[Ti] が 0.4% 程度までは Ti 含有量と時間の関係にはいちじるしい異常変化はみられないから、還元進行度に関する量としての Ti 含有量を示したものであるとみなせば差し支えない。

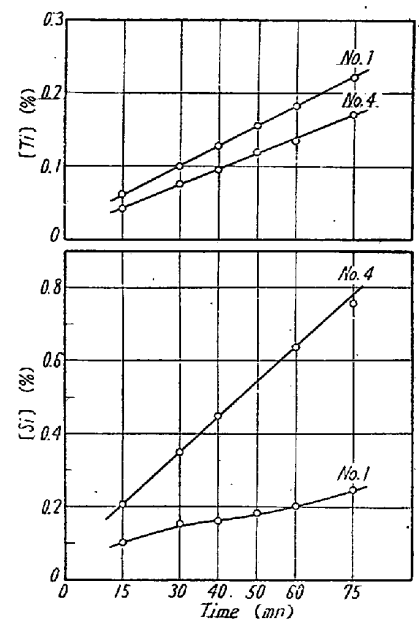


Fig. 2. Variations of the contents of titanium and silicon in the iron with lapse of time. (TiO₂ 15%)

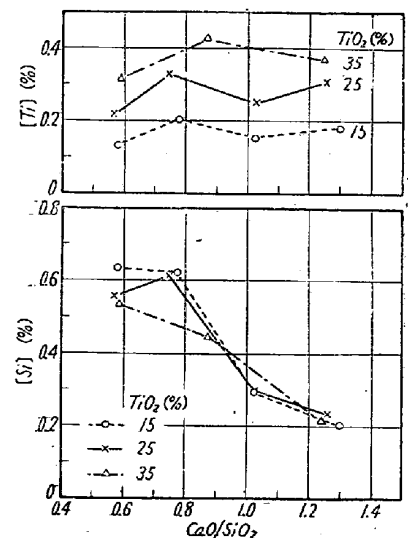


Fig. 3. Effect of slag composition on the contents of titanium and silicon in the iron at 60mn.

ためであり、これについては考察のところで述べる。

Fig. 4 は TiO_2 15% について $K_{\text{Ti,Si}}$ の時間による変化を示したものである。酸性スラグ (No. 4) では $K_{\text{Ti,Si}}$ ははやくから一定値を示しているのに対し、

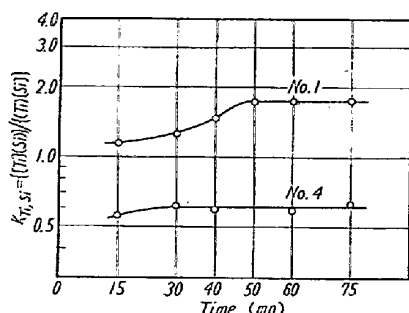


Fig. 4. Variation of $K_{\text{Ti,Si}}$ with lapse of time. (TiO_2 15%) (No. 1) では $K_{\text{Ti,Si}}$ は 50~60mn 後に一定になる。 TiO_2 25, 35% でも酸性スラグでははやくから $K_{\text{Ti,Si}}$ は一定になる。このようにして塩基度が高いほど $K_{\text{Ti,Si}}$ が一定値に達するのに時間が長くなるものと思われる、実際に No. 5 では $[\text{Ti}]$ 0.3% 以下の還元時間では一定の $K_{\text{Ti,Si}}$ は得られなかった。

以上のようにして還元反応の進行途中で $K_{\text{Ti,Si}}$ が一定値になるような状態の存在が確認されたが、このように $[\text{Ti}]$ 0.3% 以下で一定値を示した $K_{\text{Ti,Si}}$ の値の平均値を擬平衡状態の指数とした。この指数とスラグ組成すなわち (TiO_2), CaO/SiO_2 との関係を示したのが Fig. 5 である。 $K_{\text{Ti,Si}}$ は CaO/SiO_2 のみならず、また (TiO_2) によっても変化している。一定の (TiO_2) では CaO/SiO_2 とともに $K_{\text{Ti,Si}}$ は大きくなり、また一定の CaO/SiO_2 では (TiO_2) の増加とともに小さくなる。

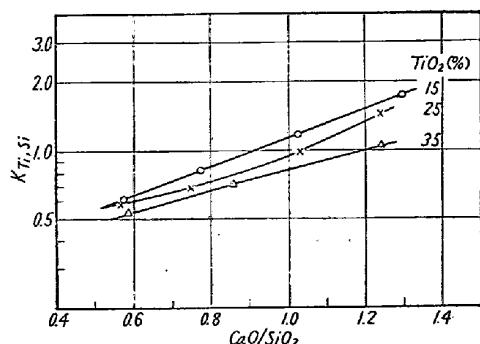


Fig. 5. Relation between the index number of the quasi-equilibrium state and slag compositions.

(2) 考 察

Fig. 3 から知られるように反応速度がスラグの組成によつて必ずしも系統的に変化していないのは、理論的に厳密な速度論的研究でないことのほかに、反応系の状態が複雑であることを示すものである。これに関連したものとして、たとえば Oelsen, Maetz¹⁰⁾ は黒鉛坩堝で酸化鉄、造滓剤およびコークスを混合加熱して還元反応

を行なわせ、できた銑鉄およびスラグを分析しているが、これによると $[\text{Ti}]$ は CaO/SiO_2 の高くなるとともに高くなっているが、 $[\text{Si}]$ と CaO/SiO_2 の間には何等明確な関係が得られていない。また Wentrup 等³⁾ の実験結果で同一還元時間の Ti, Si の含有量とスラグ組成との関係にばらつきが非常に大きいのも反応過程の複雑な状態に大きく影響されているものと思われる。

このようにして一定時間における Ti, Si の還元量とスラグ組成との関係が必ずしも明瞭でないのに対して、擬平衡状態の指数 $K_{\text{Ti,Si}}$ をとれば Fig. 5 のようにはつきりした関係が得られることはこの種の反応を取り扱う上にきわめて重要なことである。この点をはつきりさせないため、本来平衡論的な研究によつてのみ得られるような結論を出すあやまりをおかす場合も応々にしてみられる。

$K_{\text{Ti,Si}}$ とスラグ組成との関係を示した Fig. 5 は定性的には Wentrup ら³⁾ の結論と一致しており、また $K_{\text{Ti,Si}}$ の値も同じ程度である。

$K_{\text{Ti,Si}}$ は近似的にスラグ中の Ti, Si の活量係数の比、すなわち $f_{(\text{Ti})}/f_{(\text{Si})}$ に比例する。したがつて Fig. 5 における $K_{\text{Ti,Si}}$ の変化はまた $f_{(\text{Ti})}/f_{(\text{Si})}$ の変化に対応している。著者¹¹⁾ が最近明らかにしたように本実験のような CaO/SiO_2 のところでは CaO/SiO_2 一定で TiO_2 を増加するとスラグの塩基度は減少するが、これは Fig. 5 からわかるように $f_{(\text{Ti})}/f_{(\text{Si})}$ に対して CaO/SiO_2 の減少(増加)と (TiO_2) の増加(減少)が同じ意味の影響をもっていることを説明するものである。さらに、塩基度が増加すると $K_{\text{Ti,Si}}$ ないしは $f_{(\text{Ti})}/f_{(\text{Si})}$ が大きくなることは SiO_2 の酸性としての強さが TiO_2 よりも強い¹¹⁾ためである。

このようにして Fig. 5 で示された $K_{\text{Ti,Si}}$ とスラグ組成の関係は著者の求めたスラグの新しい塩基度によつて定性的に説明できたから、 CaO/SiO_2 の代りに新しい塩基度をとれば $K_{\text{Ti,Si}}$ はこの新しい塩基度のみの関数として表わされる可能性がある。著者の求めた $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系の塩基度 (B) の実験式のうちの濃度に関する項、すなわち $(\text{CaO})/\{(\text{SiO}_2)+f_{\text{T}}(\text{TiO}_2)\}$ を取り出し、これに対して $K_{\text{Ti,Si}}$ をプロットしたのが Fig. 6(a) である。さらに著者¹²⁾ が提出した新しい塩基度の一般式 B_L を用いれば Fig. 6(b) が得られる。いずれも新しい塩基度を用いれば $K_{\text{Ti,Si}}$ と塩基度との関係は TiO_2 の濃度にかかわらず一つの線で示され、塩基度が高くなるほど $K_{\text{Ti,Si}}$ は大きくなることがわかる。

Faust の溶鉄炉の実験によると $K_{\text{Ti,Si}}$ は平均 4.35

と与えられており
本実験の値と比べ
ると非常に高い。

この場合スラグ
は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系
を主成分とするも
ので塩基度 B_L は
2.5 程度となり、
したがって Fig. 6
(b) からみて
 $K_{\text{Ti, Si}}$ も当然高く
なるはずである。
実際に Fig. 6 (b)
において曲線の代
りに粗い近似とし
て直線を引けば、
 $B_L = 2.5$, $K_{\text{Ti, Si}}$
 $= 4.35$ の点はこ
の直線の延長線の
近くにくることが
わかる。なお新し
い塩基度の一般式

B_L はこのようにスラグを一般的な立場で取り扱う場合
に特に有用であり、これによつてスラグを与えた場合に
いかなる組成の鉄鉄が得られるかの見当をつけることも
可能である。

V. 含チタンスラグ中の Ti_2O_3 の挙動

今まではスラグ中の酸化チタンをすべて TiO_2 の形
のみとして結果を取り扱ったが、ここではさらに Ti_2O_3
の生成量を調べてみた。 Ti_2O_3 の分析はメタバナジン酸
アンモン標準液の V^{5+} による逆滴定法を用いた。

$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ の還元は初期の 15mn 位までは急速に行
なわれるが、その
後の Ti_2O_3 の増
加はゆるやかであ
る。

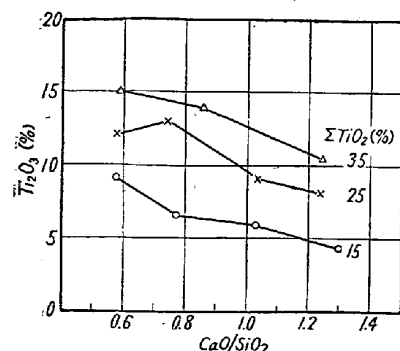


Fig. 7. Relation between the content of Ti_2O_3 in the slags and their compositions in reduction during 60mn.

Fig. 7 は還元時
間 60mn におけ
る Ti_2O_3 含有量
を示したものであ
るが、 (ΣTiO_2) 一
定において $\text{CaO}/$
 SiO_2 の高いほど

(Ti_2O_3) は低くなることがわかった。

つぎにスラグのみを還元性の条件下で溶解させた場合
にもこのような現象があるかどうかを確かめるために、
 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系スラグをタンマン炉で黒鉛坩堝で溶
解還元させた。温度を 1550°C に保ち、その間 15mn ごと
に銅製のスラグ試料採取器により試料をとつて Ti_2O_3 を定
量した。Fig. 8
に時間による
(Ti_2O_3) の変化
を示した。ただ
し時間はスラグ
の完全溶解時を
起点としたもの
である。(Σ
 TiO_2) 20% お
よび 30% と
も塩基性スラグ
よりも酸性スラグ
の場合の方が

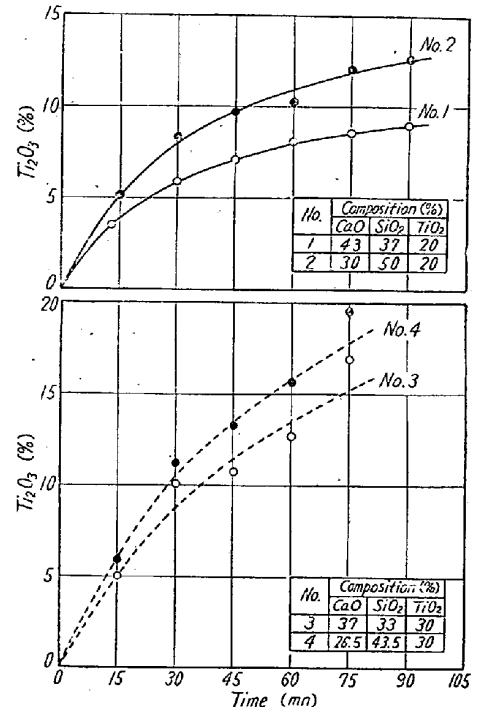


Fig. 8. Time variation of the content of Ti_2O_3 in the slags melted under the reducing condition.

合にもみられたわけであろう。

このようにしてスラグより鉄鉄への Ti, Si の還元反
応は TiO_2 , Ti_2O_3 の共存状態で進行するから (10) 式
は厳密には

$$\{[\text{Ti}]/(\text{Ti})\}^n \{(\text{Si})/[\text{Si}]\} = K'_{\text{Ti, Si}} \quad \dots (11)$$

としなければならない。しかるにこの n は (Ti_2O_3) の変
化に応じて変つてゆくから、本反応系ではスラグ-溶鉄
間での真の意味の平衡は考えられず、(10)式はあくまで
近似的なもので理論的には何等厳密ではない。

つぎにスラグの塩基度として B_L に Ti_2O_3 を考慮し
たものをとつてみる。 $N_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ の a としては等電点 (Bi)
と陽イオン-酸素イオン間の引力の大きさを示す曲線¹¹⁾
から Ti^{3+} の $2Z/a^2 = 1.37$ に対する内挿値 1.5 をとる。
 Ti_2O_3 含有量は同一のスラグでも時間により変化してい
るが、前述のようにその時間変化は小さいから、各スラ
グの $N_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ としては Fig. 7 の 60mn における値を
用いた。このようにして求めた塩基度 B_L に対して
 $K_{\text{Ti, Si}}$ をプロットしたのが Fig. 9 である。Fig. 6(b)
と同じく $K_{\text{Ti, Si}}$ と塩基度の関係は一つの曲線として示

された。なお Ti_2O_3 は TiO_2 よりも塩基の性質が強いから Ti_2O_3 を考慮した場合の B_L はそれだけ高い値になる。

前述のようにスラグの塩基度が低いほど Ti_2O_3 ができやすいことを示す全く別な例を述べておく。永広、御代¹³⁾は TiO_2 に各酸化物を加えた二元系の合

成試料を還元性の条件下で電溶した場合の TiO_2 の還元度の差異を調べているが、それによると CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 の順に Ti 低級酸化物ができやすくなっている。一方各酸化物の塩基としての強さ（酸としての強さ）はこの順に減少（増加）するから、この結果も全く本実験の結果と一致するところである。

また著者¹⁴⁾の新しく定義した塩基度はスラグ中の Fe^{2+} , Fe^{3+} の濃度が塩基度より規則的に変化することを用いたものであるし、また含クロム高炉スラグ中の Cr^{2+} , Cr^{3+} についても同じことが松下¹⁴⁾によりみだされている。かくして“ Fe , Cr , Ti のような多原子価遷移金属の酸化物では酸素分圧が一定の場合にはスラグの塩基度が高くなるほど多価の陽イオンが多くなる”という一般則が確立された。

高チタンスラグの製造実験において CaO を加えたスラグでは Ti_2O_3 が非常に少なくなることが大八木等¹⁵⁾によりみだされているが、これも上述のことから説明できる。

砂鉄製錬の実際操業で塩基度を広い範囲に変えた場合は塩基度によつて Ti_2O_3 の生成に差異を生ずるはずであるが、実際には $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ の還元には還元進行度すなわち (FeO) の影響がより大きいものと思われる。

VI. 実際の製錬反応の考察

以上述べた還元実験の結果はもちろん実際の製錬反応にそのままあてはめることはできないが、本研究で示された還元反応に対する考え方は實際上重要である。すなわち各成分の還元反応は相互に無関係に進行するのではなく、お互に干渉しつつ進行する。この相互干渉ないしは coupling が一番大きいのはスラグと溶鉄が擬平衡状態を保つ場合である。還元はたえずこの状態に近づくよ

うに進行する。実際に砂鉄の電気炉製錬では (FeO) , $[\text{Si}]$, $[\text{Ti}]$, $[\text{Mn}]$ の間には高度に有意な相関関係があり、また $[\text{S}]$ と (FeO) , $[\text{Si}]$, $[\text{Mn}]$ の間にも相関関係がある。

Fig. 10 は $K_{\text{Ti, Si}}$ をスラグの塩基度 B_L に対してプロットしたものであるが、実際操業ではスラグの組成変動が少く、 B_L がかなり狭い範囲にはいつ

ており、この図の B_L の範囲では $K_{\text{Ti, Si}}$ の有意な変化は現われておらず、 $K_{\text{Ti, Si}}$ は一定とみなすことができる。Fig. 10 以外のデータも一緒にして $K_{\text{Ti, Si}}$ の平均値としてつぎの値が得られた。

$$K_{\text{Ti, Si}} = 0.658 \quad (\sigma = 0.097) \quad \dots\dots\dots (12)$$

実際操業において還元反応が相互に干渉しつつ進行するということは、反応の進行途中で炉内の種々の条件が組み合わさつたある還元進行度が規定され、これが各成分に共通なものとして還元反応を支配することである。したがつて還元反応では一成分のみを単独に取り出して考えるべきではなく、多くの成分の同時反応の coupling を考えるべきであろう。実際に砂鉄の電気炉製錬では還元進行度をある程度以下に抑えて TiO_2 の還元を抑制するようにしている。そのために (FeO) が高く、 $[\text{Si}]$ が低い結果になつたものと解される。

つぎに脱硫であるが、砂鉄の電気製鉄では $(\text{S})/[\text{S}]$ は 5~15 で含チタンスラグの脱硫力はあまり大きくない。これはスラグの塩基度が低いこと ($B_L = 0 \sim -1$) と還元進行度が低くスラグ中の (FeO) が高いためであり、これについては別の報告¹²⁾で述べた。

VII. 結 言

本研究を要約すればつぎのようになる。

(1) 含チタンスラグ—溶鉄間の還元反応は平衡論的実験が困難であり、したがつて二つ以上の反応を coupling させ、反応進行途中の擬平衡状態を取り扱わなければならない。

(2) $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグ (TiO_2 15, 25, 35%; CaO/SiO_2 0.5~1.3) から溶鉄への Ti および Si の

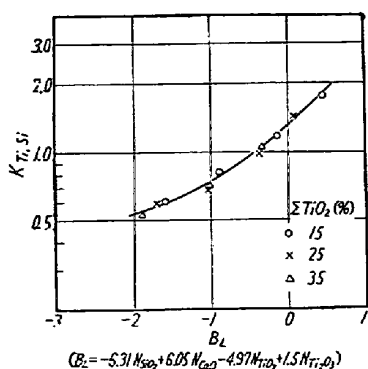


Fig. 9. Relation between the index number of the quasi-equilibrium state and slag basicity B_L .

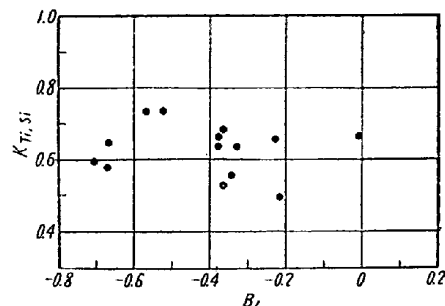


Fig. 10. Plots of $K_{\text{Ti, Si}}$ against slag basicity B_L for the titani-ferous iron sand smelting.

還元反応の実験を 1550°C で行ない、擬平衡状態の存在を確認することができた。

(3) 一定還元時間 (60mn) においては [Ti], [Si] とスラグ組成との間には必ずしも明瞭な関係は示されなかつたが、擬平衡状態の指数をとればそれが明らかになり、 CaO/SiO_2 が高くなるほど、また (TiO_2) が低くなるほど $K_{\text{Ti, Si}}$ は大きくなる。

(4) 塩基度として $(\text{CaO})/\{(\text{SiO}_2)+f_{\text{T}}(\text{TiO}_2)\}$ および B_L を用いると $K_{\text{Ti, Si}}$ と塩基度の関係は一つの曲線で示され、塩基度が高くなるほど $K_{\text{Ti, Si}}$ は大きくなることがわかつた。

(5) 一定の (ΣTiO_2) において CaO/SiO_2 が高くなるほど (Ti_2O_3) は減少する。 (Ti_2O_3) を考慮した塩基度 B_L を用い、前項と同じように $K_{\text{Ti, Si}}$ と B_L の関係を表わすことができた。

(6) Fe, Cr, Ti のような多原子価遷移金属の酸化物では酸素分圧が一定の場合にはスラグの塩基度が高くなるほど多価の陽イオンが多くなるという一般則が確立された。

(7) 実際の電気炉製錬反応を考察し、各成分の還元は炉内の状況によつて規定される全体としての還元進行度によつて支配されるという製錬の基礎理念を明らかにすることができた。

終りに本研究は当時学生だつた生田目真君、宮田守次君および元田欽也君の熱心な助力によるところ大きく、同君等に感謝する。また絶えず御指導、御鞭撻をいただいた東京大学松下幸雄先生に厚くお礼を申し上げる。な

お本研究の一部は文部省科学研究費交付金によつてなされたことを付記して感謝の意を表する。

(昭和 34 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) E. Faust: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1938~39) 361
- 2) P. Mehta, V. G. Paranjpe: Indian Inst. Metals, 10 (1956~57) 51
- 3) H. Wentrup, H. Maetz, P. Heller: Arch. Eisenhüttenw., 20 (1949) 139
- 4) S. Ramachandran, T. B. King, N. J. Grant: J. Metals, 8 (1956) 1549
- 5) C. W. McCoy, W. O. Philbrook: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 212 (1958) 226
- 6) E. Houdremont: Stahl u. Eisen, 58 (1938) 1185
- 7) F. D. Dolve: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 212 (1958) 183
- 8) H. L. Bishop: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 215 (1959) 171
- 9) R. C. Devries, R. Roy, E. F. Osborn: J. Amer. Ceram. Soc., 38 (1955) 158
- 10) W. Oelsen, H. Maetz: Arch. Eisenhüttenw., 16 (1943) 283
- 11) 森: 鉄と鋼, 46 (1960) 466
- 12) 森: 昭和 34 年 11 月日本金属学会講演会にて発表, 同学会誌に投稿中
- 13) 永広, 御代: 旭硝子研究報告, 5 (1955) 136
- 14) 松下: 鉄と鋼, 42 (1956) 945
- 15) 大八木, 四津井, 長谷川: 電気化学, 22 (1954) 458