

東京大学 工学部

○前田正史 名井肇

佐野信雄 松下幸雄

緒言: フェロクロム滓には、高炭フェロクロム滓が約7%、低炭フェロクロム滓が約4%のクロムが含まれている。本研究では省資源を念頭に、スラグとFe-Cr-Csatu.合金とのクロムの分配平衡実験並びに、実際のスラグと溶鉄を用いて、ロッキング炉による回収実験を行った。

平衡実験: 前報¹⁾ではスラグ-合金間のSiの移動の影響を無視したが、今回それをも考慮に入れて実験を行った。Fig 1に、1500°C, CO 1atm, 黒鉛ルツボ内で $Cr/(Cr+Fe)=0.425$ (この温度で $(FeCr)_7C_3$ との平衡組成¹⁾の合金と $CaO/SiO_2=0.61$, $Al_2O_3=10\%$ のスラグを反応させた結果を示す。2時間程度で (Cr) にピークが現れる。このとき $[Cr]+CO \rightleftharpoons C+(CO)$ (1) の反応とともに、 $(SiO_2)+2C \rightarrow [Si]+2CO$ (2) の反応も同時に進行している。この現象を説明するために (1)(2) の合成反応である $(SiO_2)+2[Cr] \rightleftharpoons [Si]+2(CrO)$ (3) の平衡定数 K について考える。 $K=K'=[Si] \cdot (Cr)^2 / (CrO)^2$ となる。Fig 1に示すように、2時間以後では K' は一定となり (3) の平衡が成立している。従って、(1) の右向きの反応は初期に急速に進む一方、(2) の反応がピークの出現する2時間以後も依然として進行し、 $[Si]$ の上昇に伴ない上記 $K'=一定$ の関係を満足するために (1) の反応は左向きに移行する。このスラグは粘性、平衡クロム濃度ともに最も高いものであり平衡到達時間が最も長いと思われる。従って、本実験では全々3時間 1500°C, CO 1atm 黒鉛ルツボ内で $Cr/(Cr+Fe)=0.425$ の合金と反応させ、実験終了後の全組成を分析し、その組成におけるCr平衡値とした。CaO-Al₂O₃-SiO₂系の結果をFig 2に示す。実験は等Cr濃度線である。CaO/SiO₂ が下がるにつれて (Cr) も減少し、CaO/SiO₂ が低い領域では Al₂O₃ の添加とともに (Cr) が減少していることがわかる。CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系では、スピネル相が初晶となる組成で (Cr) のピークの存在を確認した。

回収実験: 電解鉄より作成した炭素飽和鉄4kgと現場のスラグ(35%CaO, 19.3%MgO, 13.2%Al₂O₃, 31.5%SiO₂, 2.2%Cr) 1kgを1500°C~1600°Cで反応させた。ロッキング炉は黒鉛ライニングされ、合金は常に炭素飽和である。ロッキングサイクル(Rc)は0~36c/minの間で変化させた。Fig 3に1600°CにおけるRcの影響を示す。また $Rc=24c/min$ で一定としたときの温度による影響をFig 4に示す。このスラグの平衡分配比 $(Cr)/(Cr)$ は平衡実験から約0.003であるが本実験では0.01に留まった。しかし (Cr) は最低90ppmまで下がり十分実用の可能性がある。またFig 4の結果からこの還元反応の見かけの活性化エネルギーを求めると約20Kcalとなり、その律速過程は (Cr) のスラグメタル界面への物質移動と考えられる。Fig 4には、合金中 $Cr/(Cr+Fe)=0.2$ の場合を併示したが、脱クロム速度に影響はなく、Cr回収率も90%以上であった。

1) 前田, 佐野, 松下, 鉄と鋼 62, 11, '76-S520

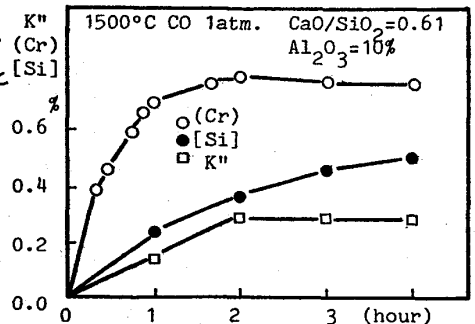


図1 (Cr), [Si], K' と時間との関係

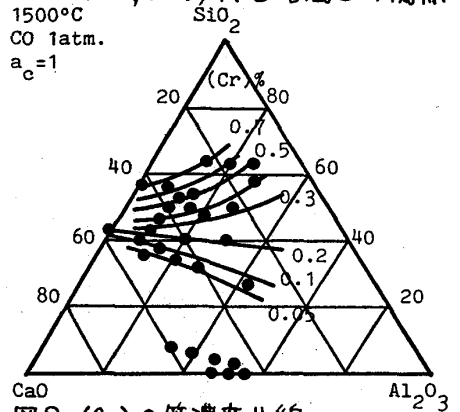


図2 (Cr) の等濃度曲線

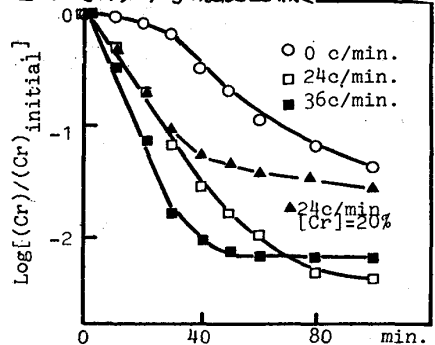


図3 クロム還元率の一次反応プロット

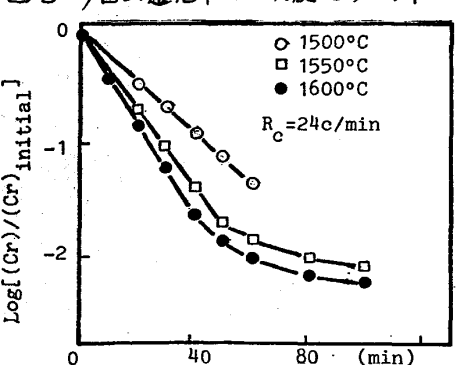


図4 クロム還元率の一次反応プロット