

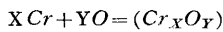
## 製鉄における溶鉄、溶滓間のクロムの分配

松下 幸雄・新実 稔生

最近、優良鉄鉱石の潤濁からタコナイト、ラテライト等の貧鉄処理が大きな問題となっており、わが国の地理的条件から特にラテライト系の鉄鉱石が注目されている。ラテライト系鉄石は産地によって性状組成が非常に異なり、locality に応じた処理法が、それぞれの場合に工夫されなければならないが、この鉄石の最大の難点は、Cr 酸化物を含有し、これが製鉄過程中に還元されて鉄鉄中に溶解吸収されてしまうことである。

鉄鉄中の Cr は、溶滓の粘性を増大するとか、沸騰現象を妨害するなど、製鋼作業に悪影響をもたらすばかりでなく、Cr の存在そのものが鉄鉄、鋼材の用途を制限してくる。このためラテライト系鉄石処理にあたってはできるだけ早い時期に Cr を除去する必要があるが、前処理における Ni, Cr の回収の研究なども行われているが、製鉄過程における脱クロム法も溶鉄炉湯溜次精法の考案(本所金森研究室)によって大いにその可能性を高めてきた。

この場合、脱クロムは湯溜中の溶鉄に酸素を送って Cr を酸化し滓化除去することにより達成されるのである。



$$K_T = a_{Cr_xO_y} / a_{Cr}^x \cdot a_O^y \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 $\underline{\quad}$  は溶鉄相中の成分を示し、 $(\quad)$  は溶滓相中の成分である。a は活量を示す。

この反応の達成度は平衡恒数  $K_T$  によって定まり、これは温度の函数となる。

今一定温度、一定  $C_r$ 、O 濃度下においては(1)式より

$$a_{Cr_xO_y} = \gamma_{Cr_xO_y} \cdot N_{Cr_xO_y} = \text{Const.} \dots\dots\dots(2)$$

$\gamma$  : 活量係数  $N$  : 濃度 (重量百分比, モル分率などで表わす)

となり、 $\gamma_{Cr_xO_y}$  を小ならしめるようなスラグ組成ほどスラグ中に固定される Cr 酸化物は増加することになり、脱クロムに対して好条件をもたらす。

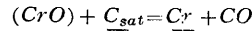
この活量係数のスラグ組成による変化はフェロクロムの製造条件、Mn の溶鉄溶滓間の分配平衡等から考えて、相当に著しいのではないかと予想される。そこで本実験ではスラグ組成、温度が脱クロム反応にどのように影響するかをみようとした。

しかしながら、実験技術的に上の酸化反応を直接行わせることはむずかしいので、この場合には、まず溶鉄溶滓間のクロムの還元平衡を測定し、この結果から間接的に(1)式を導こうとした。

すなわち、含クロム合成スラグ ( $CaO-SiO_2-Al_2O_3-CrO$  系) と溶鉄を黒鉛坩堝中にて、ほぼ 1 気圧の CO ガス気流中で溶解平衡に到達させる。Cr の酸化物

としては、 $CrO$ 、 $Cr_2O_3$  が考えられてきたが、この例のように強還元性下ではより低級な酸化物  $CrO$  の形で存在するものと思われる。これはスラグの色が青藍色を呈し、 $Cr_2O_3$  の緑色が認められないことからもうかがわれる。

この時の反応式、平衡恒数は黒鉛坩堝を用いているため溶鉄は黒鉛で飽和され  $CO_2$  の分圧も無視できて次のようになる。

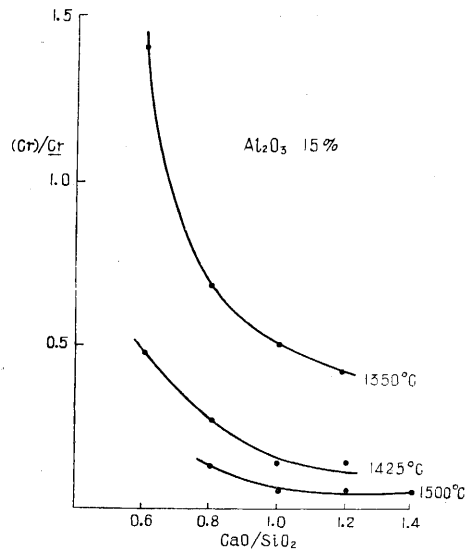


または  $(CrO) + \underline{C_{gr}} = \underline{Cr} + CO$

$$K_T = \frac{a_{Cr} \cdot P_{CO}}{a_{(CrO)} a_C} = \frac{a_{Cr}}{a_{(CrO)}} \dots\dots\dots(3)$$

ここで  $a_C = 1$ 、 $P_{CO} = 1$  とおきうる。

下図に  $(Cr)/Cr$  (wt. %) と温度、スラグ塩基度の関



係を示す。CaO/SiO<sub>2</sub> < 1.0 で  $(Cr)/Cr$  は非常に大きく変化するが、 $\underline{Cr} = 1\%$  と溶鉄中の Cr を一定におさええているので、この  $(Cr)/Cr$  のスラグ塩基度による変化は、主としてスラグ組成が CrO の活量係数に大きな影響を及ぼすことによるのである。

(4), (5)<sup>(1)</sup> 式を (3) 式と組合せれば (1) 式のような Cr の酸化反応式を求めることができる。

$$\underline{C_{gr}} = \underline{C} \quad \Delta F^\circ = 8900 - 12.10T \dots\dots\dots(4)$$

$$\underline{C} + \underline{O} = CO \quad \Delta F^\circ = -8510 - 7.52T \dots\dots\dots(5)$$

$\Delta F^\circ$ : 生成自由エネルギー,  $T$ : 絶対温度

$$(4) + (5) - (3)$$

$$\underline{Cr} + \underline{O} = (CrO) \quad K_T = a_{CrO} / a_{Cr} a_O \dots\dots\dots(6)$$

図からも脱クロム反応に対する条件としては、低温度低塩基度ということが必要であることが推測される。

(1954. 8. 18)

### 文献

- (1) Basic Open Hearth Steelmaking (1951) 638, 646