

東京大学工学部

○前田正史 佐野信雄
松下幸雄

緒言：フェロクロム滓に含まれるクロム含有量は高炭フェロクロムの場合約5%、低炭フェロクロムの場合約3%に達しており、ほとんどが Cr^{3+} のため環境汚染のおそれなしとしてそのまま排棄しているのが現状である。本研究では省資源を念頭に高価なクロムを完全回収すると同時に、環境汚染の可能性を完全に払拭することを目的とし、その基礎としてスラッグ中クロムの熱力学的挙動の解明を試みた。

実験方法および結果：溶融Fe-Cr- C_{sat} でクロムを還元回収することを念頭に、 $P_{CO}=1atm, Q_c=1$ で炭化物(1570°C以下で $(CrFe)_7C_3$, それ以上で $(CrFe)_3C_2$)共存下で、溶融合金とスラッグを平衡させ、スラッグ中クロム量を回収限度とした。すなわちFe-Cr- C_{sat} 合金5gと予め作製した所定組成のスラッグ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$)0.8gを黒鉛坩堝に入れ、タンマン炉、CO雰囲気中で必要に応じて2~17時間保持した後(Cr)をジフェニルカルバジド比色法で定量した。ここで合金中Cr量は $(CrFe)_7C_3, C$ が共存する値32%(1500°C) [Griffing et al: Trans. AIME 224, (1962) p148] を保証する意味で39%と一定にした。これは後に同一の条件下で装入Cr%を変えた時35%以上で(Cr)が一定になった事実から確認された。

図1は1500°Cで Al_2O_3 10% MgO 0%を固定して CaO/SiO_2 を変化させた時の(Cr)%を示したものである。 CaO/SiO_2 の増加とともに(Cr)は直線的に減少している(勾配-2.19)。同様に図2-aは CaO 50%, Al_2O_3 10%, SiO_2 40%に MgO を添加した時の(Cr)の変化を図示したもので、 MgO/SiO_2 の増加とともに(Cr)は直線的に減少している(勾配-1.61)。これから MgO の CaO 当量は重量%ベースで0.74、モルベースで0.53と計算される。図2-bは CaO 43%, MgO 15%, SiO_2 32%に Al_2O_3 を添加した時の影響を示したもので $Al_2O_3=17.5%$ で最大になっている。一方コークスにより Cr_3C_2 の形で回収することを考え、 $P_{CO}=1atm, C, Cr_3C_2$ 共存下で平衡するスラッグ中(Cr)を併示(●)したが、上記結果とよく一致している。

考察：還元条件下のスラッグ中クロムは、ほとんどが+2価で存在することが知られている(本研究でも確認)ので、クロムのメタル・スラッグ反応は次の二つの形で記述される。(i) $Cr^{2+} + O = Cr + CO$
(ii) $CrO_n^{2(n-1)-} + C = Cr + CO + (n-1)O^{2-}$ ($n>1$) 塩基度($a_{O^{2-}}$)の上昇とともに(Cr)は(i)では減少し、(ii)では逆に増加すると考えられるが、本実験結果の範囲では明らかに(i)が適用される。すなわちクロムは $CrO_n^{2(n-1)-}$ ではなく Cr^{2+} として存在すると推測される。逆に(Cr)の分析値をもってスラッグの塩基度のパラメーターにすることも可能であろう。図2-bは Al_2O_3 が両性の挙動をしていることで説明される。

結論：高温基性のスラッグ中クロム溶解度が0.02%と測定され、実際のクロム含有量に比し非常に低いことから、フェロクロム滓中クロムがほとんど完全に回収される熱力学的可能性が明らかになった。

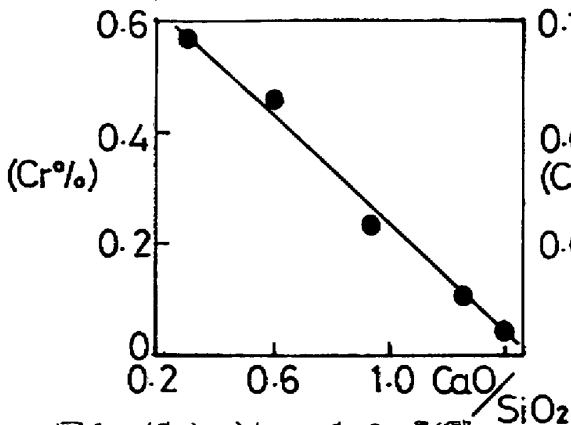


図1 (Cr)に対するCaOの影響

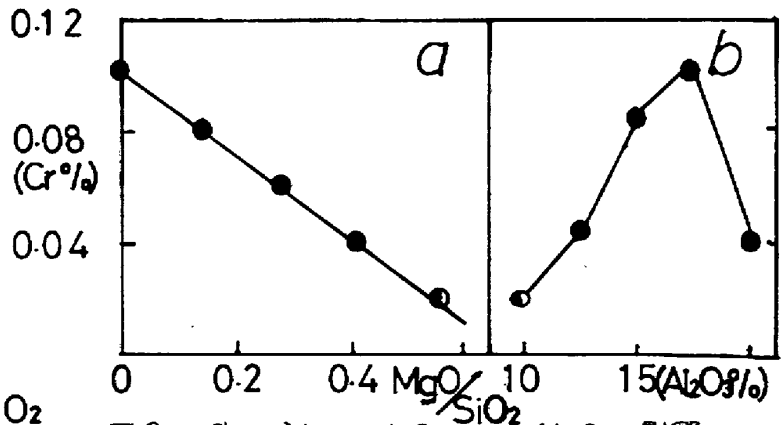


図2 (Cr)に対するMgOおよびAl2O3の影響