

東京大学工学部 前田正史 佐野信雄  
松下幸雄

**緒言** 本研究では、スラグ中クロムの回収を念頭に種々のスラグについて、スラグ中クロムの熱力学的性質を溶融スラグと固体クロム炭化物を平衡させることにより調べた。

**平衡実験** 前回の報告で<sup>1)</sup>炭素飽和鉄合金によるスラグ中Crの回収限界値を求めると同時に、この値が正確には、スラグ中Crの熱力学的挙動を表していないことを示した。今回の報告では  $(CrO) + \frac{1}{2}C = \frac{1}{2}Cr_3C_2 + CO$  の平衡に注目し、実験温度(1500°C)で炭素共存下で安定なクロム炭化物、 $Cr_3C_2$ とスラグ中Crの平衡実験を黒鉛ルツボ内でCOガス1気圧として  $(CrO)$  の値の組成依存性を調べた。前報のようなシリコンの副反応は無視し得るため、スラグ中Crの熱力学的性質を正確に示すことができる。

**1) 実験方法** ①再結晶化アルミナルツボで予想平衡値以上の  $Cr_2O_3$  を含有するスラグを溶製する。②①で作製したスラグとCrを含まないスラグを所定比(1:1~1:10)に正確に計り取り(総量1g)よく混合した後、黒鉛ルツボに入れタンクン炉内で反応させる。反応時間は、24~150時間であり、初期Cr濃度を変化させ、数回行なった。③実験終了後、表面に析出した  $Cr_3C_2$  を削り取り、スラグ中Crを分析し、濃度変化を求め、変化しなくなった濃度を平衡値とした。

**2) 実験結果** 今回は  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系スラグを対象にした。

①  $CaO/SiO_2$  の影響; 図1に  $Al_2O_3$  10%, 20%と一定にした場合のスラグ中Cr濃度の変化を示す。 $CaO/SiO_2$  の増加とともに、スラグ中Cr濃度は減少する。この傾向は  $Al_2O_3$  10%のものの方が顕著にあらわれている。

②  $Al_2O_3$  の影響; 図1から予想されるように低塩基領域においては、 $Al_2O_3$  の影響が非常に大きい。図2は  $CaO/SiO_2 = 0.61$  のスラグについて  $Al_2O_3$  濃度を変化させたものである。 $CaO/SiO_2 = 1.05, 1.35$  のものについての結果を図3に併示した。いずれの  $CaO/SiO_2$  の場合にも  $Al_2O_3$  の増加とともにスラグ中平衡Cr濃度は減少している。

**3) 考察** ①  $CaO/SiO_2$  の上昇とともに、スラグ中Crが減少することから、 $Cr^{2+} + O^{2-} + \frac{1}{2}C = \frac{1}{2}Cr_3C_2 + CO$  のようにスラグ中Crは  $Cr^{2+}$  として存在し、 $CrO_3^{(n-1)-}$  のような錯イオンは形成していないことが予想される。この結果は前報<sup>1)</sup>の結果と一致している。

②  $Al_2O_3$  の添加に伴ってスラグ中Crは減少している。つまり実験を行なった範囲では、 $Al_2O_3$  はスラグ中Crに対して塩基的に作用しているといえるが、これが  $Al_2O_3$  の添加による  $O^{2-}$  の上昇のためか、スラグ中Crイオンの活量係数が上昇したためかの判別はつかない。

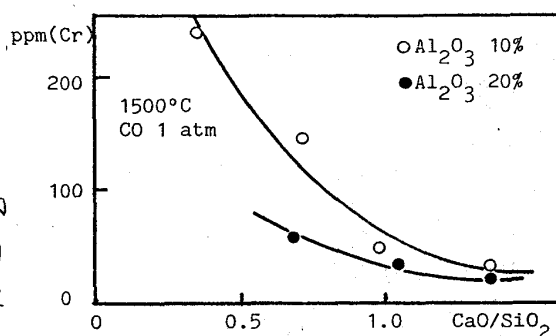


図1. 一定  $Al_2O_3$  濃度における  $CaO/SiO_2$  の平衡Cr濃度に対する影響。

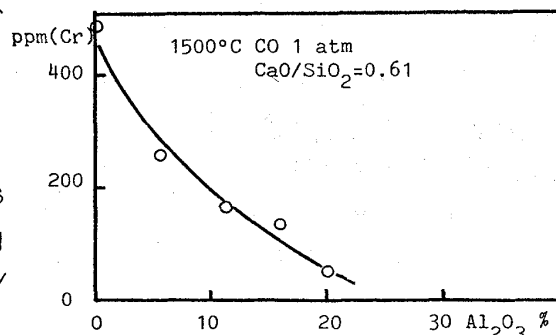


図2. 平衡Cr濃度に対する  $Al_2O_3$  濃度の影響

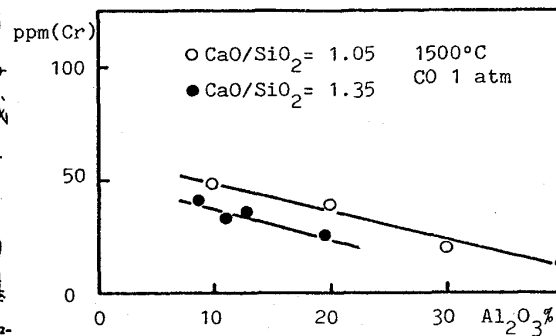


図3. 平衡Cr濃度に対する  $Al_2O_3$  濃度の影響

1) 前田・佐野・松下 鉄と鋼, 1978, S597