

溶鉄中炭素によるクロム鉱石の溶融還元 速度と還元時のスラグの泡立ち

横山誠二*・武田光正*²・伊藤公允*・川上正博*

Rate of Smelting Reduction of Chromite Ore by the Dissolved Carbon in Molten Iron and Slag Foaming during the Reduction

Seiji YOKOYAMA, Mitsumasa TAKEDA, Koin ITO and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis:

The rate of smelting reduction of chromite ore in (CaO)-(SiO₂)-(Al₂O₃)-(MgO) slag by the dissolved carbon in liquid iron held in graphite crucible has been studied in order to investigate the reduction mechanism at the interface between metal and slag. The behavior of slag foaming during the reduction of the ore was also examined.

The rate constant at the interface between metal and slag was in proportion to -0.82 power of slag viscosity and the apparent activation energies were 167 and 249 kJ/mol. Therefore it was estimated from these that the rate at this interface was controlled by mass transport of (CrO) in slag. The slag foaming height was kept constant during the time when the rate was expressed by the zeroth-order rate equation. The foam life decreased with an increase in both (MgO) content and (CaO)/(SiO₂) ratio, whereas a relation between the foam life and the content of (Al₂O₃) was obscure. The foam life obtained was strongly affected by slag viscosity.

Key words: smelting reduction; chromite ore; reduction rate; mass transport; slag foaming; foam life; viscosity.

1. 緒 言

前報¹⁾において、クロム鉱石の溶融還元速度におよぼすフラックス組成の影響について検討した。ここでは、1783 K で (CaO)/(SiO₂) = 1, (Al₂O₃) = (MgO) = 15 mass% のフラックスを用いると還元速度は鉱石のスラグへの溶解に律速されるが、それ以外の温度とフラックス組成では還元反応は溶解律速とはならないこと、0 次反応期間の速度定数はスラグ粘性に関係づけられることなどを述べた。しかし、そこで求めた還元速度は総括的なものであり、還元反応はスラグ-溶鉄界面とスラグ-黒鉛界面の 2 か所で起こっているが、両界面での反応速度の分離は行わなかった。また、クロム鉱石の炭材による溶融還元では、反応によって発生する CO ガスによってスラグは泡立つ。したがって、黒鉛るつぼを用いた実験では、スラグの泡立ちによって黒鉛-スラグ界面積は変化する。

そこで本報告では、還元反応機構をより明確にするた

めに、スラグの泡立ちについて調査し、黒鉛-スラグ界面での反応と溶鉄-スラグ界面でのそれを分離して各界面での反応について検討した。このうち、溶鉄-スラグ界面での反応については、McCoy と Philbrook²⁾ および Maeda ら³⁾ で反応機構と速度定数の活性化エネルギーの値は相違している。そこで本報告では特に、溶鉄-スラグ界面での反応について検討した。

2. 実験方法

実験方法の詳細について前報で述べたので、ここでは以下に略記する。

高周波誘導炉を用いて炭素飽和鉄を Ar 雰囲気下の黒鉛るつぼ中で溶解した。所定温度に保持した後、クロム鉱石とフラックスを添加して溶融還元を行った。還元反応を溶鉄に回収されたクロム量より追跡した。

スラグの泡立ち高さは先端を細く加工した石英管をスラグ中に浸漬し、管に付着したスラグの濡れ線と溶鉄表面との距離を算出して求めた。また付着したスラグを急

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1991)

* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 441)

*² 豊橋技術科学大学大学院 (現: 豊田自動織機製作所) (Graduate school, Toyohashi University of Technology, Now TOYOTA Automatic Loom Works, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of chromite ore (mass%).

| Cr ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | C | S | P ₂ O ₅ | Cr/Fe |
|--------------------------------|------|-----|------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|
| 44.8 | 25.3 | 0.8 | 10.3 | 14.5 | 3.0 | 0.019 | 0.007 | 0.007 | 1.56 |

Table 2. Chemical composition of fluxes (mass%).

| Flux No. | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO/SiO ₂ | CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ |
|----------|------|------------------|--------------------------------|-----|----------------------|--|
| 1 | 45.0 | 45.0 | 5 | 5 | 1.00 | 1.00 |
| 2 | 42.5 | 42.5 | 5 | 10 | 1.00 | 1.11 |
| 3 | 42.5 | 42.5 | 10 | 5 | 1.00 | 0.90 |
| 4 | 40.0 | 40.0 | 10 | 10 | 1.00 | 1.00 |
| 5 | 42.5 | 42.5 | 15 | 0 | 1.00 | 0.74 |
| 6 | 40.0 | 40.0 | 15 | 5 | 1.00 | 0.82 |
| 7 | 37.5 | 37.5 | 15 | 10 | 1.00 | 0.90 |
| 8 | 35.0 | 35.0 | 15 | 15 | 1.00 | 1.00 |
| 9 | 36.4 | 48.6 | 15 | 0 | 0.75 | 0.57 |
| 10 | 47.2 | 37.8 | 15 | 0 | 1.25 | 0.89 |
| 11 | 26.7 | 53.3 | 15 | 5 | 0.50 | 0.46 |
| 12 | 34.3 | 45.7 | 15 | 5 | 0.75 | 0.65 |
| 13 | 44.4 | 35.6 | 15 | 5 | 1.25 | 0.89 |

Table 3. Experimental conditions.

| | Standard | Contribution of graphite-slag reaction |
|---|-----------|--|
| Ore size (μm) | 53~105 | 53~105 |
| Ore weight Flux weight | 1.0 | 1.0 |
| $W_{ore} + W_{flux}$ ($\times 10^{-2}$ kg) | 3.0 | 2.0~5.0 |
| Temperature (K) | 1663~1953 | 1743~1903 |

冷して EPMA でその組成を分析した。

実験に使用した南アフリカ産クロム鉱石とフラックスの化学組成を Table 1, Table 2 に示す。

実験は、黒鉛-スラグ界面積を変えるために、るつぼ寸法は変えずにクロム鉱石とフラックスの重量比を一定にしてそれらの全重量を変えて行った。実験条件を Table 3 に示す。

3. 結 果

3.1 溶鉄中に回収されるクロム量、スラグの泡立ち高さ、スラグ組成の経時変化

溶鉄に回収されたクロム量の経時変化を Fig. 1 に例示する。溶鉄中のクロム量はフラックス溶解後直線的に増大し、還元はみかけ上 0 次反応で進行した後、増加割合は減少する。以後、クロム量が直線的に増大するその傾きを 0 次反応の還元速度 dCr/dt として評価に用いる。還元速度は鉱石とフラックスの全重量の増加とともに大きくなるのが図より分かる。

泡立ち高さの経時変化を Fig. 2 に示す。図中 0 h のスラグ高さは、スラグと鉱石の密度より計算した泡立ちなしのスラグ高さである。フラックス溶解後スラグは泡

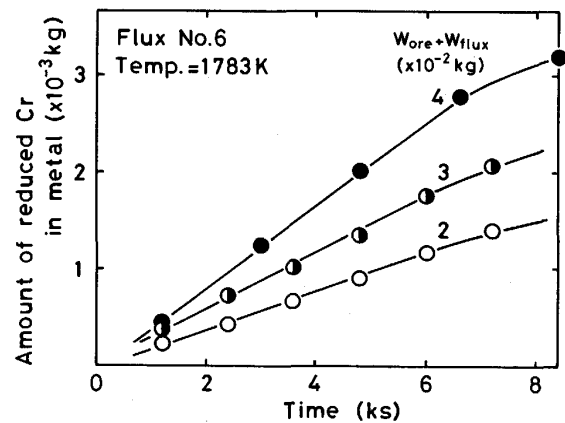


Fig. 1. Change in amount of reduced chromium in metal with time.

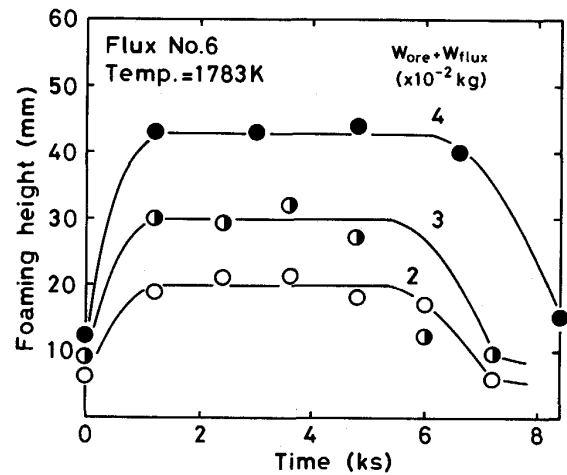


Fig. 2. Change in foaming height with time.

立ち、その高さは急激に増大し、ある期間一定な高さを示した後減少する。泡立ち高さが一定な期間は、Fig. 1 に示した還元がみかけ上 0 次反応で進行する期間にはほぼ対応している。そこで以後、0 次反応期間で一定な値を示す泡立ち高さ H を評価に用いることにする。泡立ち高さは鉱石とフラックスの全重量の増加とともに大きくなっている。

スラグ組成の経時変化は図示していないが、前報で報告したとおり、鉱石の溶解にともない (Al₂O₃) と (MgO) は増加し、(CaO) と (SiO₂) はそれらの溶解量だけ希釈され減少した。(CrO) は還元が 0 次反応で進行する期間一定な値を示した後減少した。(FeO) はフラックス溶解後、最大値を示した後減少した。これら各成分の挙動は鉱石とフラックスの全重量によらずほぼ同じ増加および減少速度であり、(CrO) の値も全重量によらず同じ値であった。

実験終了後の黒鉛壁は反応により損耗した部分と未反

応部分を明瞭に区別でき、損耗部分には反応によって生成したクロムを含む鉄粒子の付着とそれが脱落した跡が観察された。損耗部分の溶鉄表面からの高さや泡立ち高さを比較すると、フラックス No. 2 では前者の方が、フラックス Nos. 3~13 では後者の方が約 2 mm 大きく、フラックス No. 1 では両者はほぼ等しかった。これは、フラックス No. 2 ではスラグが黒鉛に濡れるのでスラグのメニスカスが下に凸、フラックス Nos. 3~13 では黒鉛に濡れないので上に凸そしてフラックス No. 1 ではそれらの中間の濡れ方をしたので水平な形状をそれぞれ示したと考えられる。

3.2 還元速度におよぼす鉱石とフラックス全重量の影響

クロム鉱石の熔融還元速度におよぼす鉱石とフラックスの全重量の影響を Fig. 3 に示す。全重量の増加とともに還元速度は大きくなるが、その増加挙動はスラグ組成と温度で異なっている。Fig. 4 に黒鉛-スラグ界面積と鉱石とフラックスの全重量の関係を示す。前述したよ

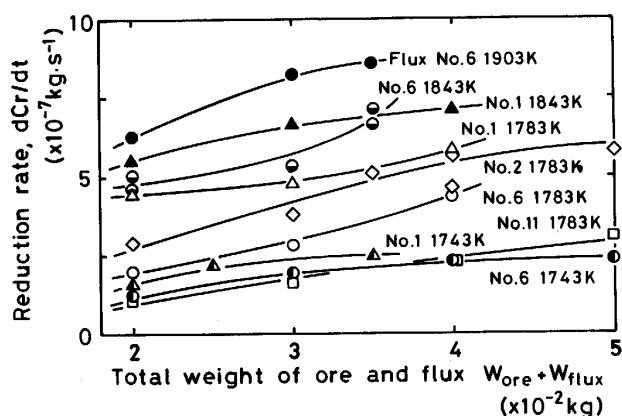


Fig. 3. Relation between reduction rate and total weight of ore and flux.

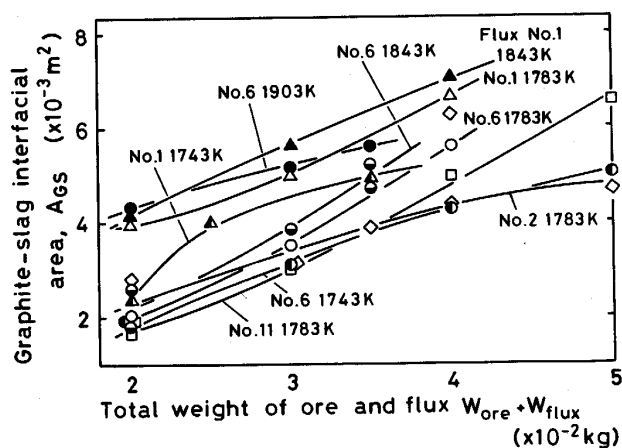


Fig. 4. Relation between graphite-slag interfacial area and total weight of ore and flux.

うに 0 次反応期間内ではスラグの泡立ち高さは大きくかつ一定であるので、黒鉛-スラグ界面積の値も一定であると考え、黒鉛壁の損耗部分の面積を測定して得られた値を使用した。界面積は全重量とともに増大するが、その増大の挙動は還元速度のそれと良く対応している。したがって、還元速度の増加挙動の相違は、黒鉛-スラグ界面での反応の寄与に差があるためと考えられる。

3.3 スラグの泡立ち高さ

スラグの泡立ち高さやフラックス中の (Al_2O_3) と (MgO) 濃度との関係を Fig. 5 に示す。泡立ち高さは (MgO) が増大するにつれて小さくなる。 (Al_2O_3) については、全般的にみてそれが増大すると泡立ち高さは小さくなる傾向がある。ただし $(MgO) = 5 \text{ mass\%}$ では $(Al_2O_3) = 5 \text{ mass\%}$ より $(Al_2O_3) = 10 \text{ mass\%}$ の方が泡立ち高さが大きくなっている。本実験でのスラグの泡立ちは還元反応により発生する CO 気泡に起因する。そこで、同図には CO 気泡発生に参与する還元速度もあわせて示した。還元速度は (MgO) 、 (Al_2O_3) の増大ともない小さくなる。還元速度の組成依存性は、スラグの泡立ち高さのそれとほぼ一致するが、前述した $(MgO) = 5 \text{ mass\%}$ においては $(Al_2O_3) = 5, 10 \text{ mass\%}$ の時だけが逆転している。

スラグの泡立ち高さやフラックスの $(CaO)/(SiO_2)$ との関係を還元速度とあわせて Fig. 6 に示す。 $(MgO) = 5 \text{ mass\%}$ の泡立ち高さはある $(CaO)/(SiO_2)$ で最大を示し、温度が高くなると大きくなる。 $(MgO) = 0 \text{ mass\%}$ の泡立ち高さは $(CaO)/(SiO_2)$ が大きくなるにつれて小さくなる。同図には前述したように (MgO) が増大すると泡立ち高さが小さくなることが認められる。泡立ち高さや還元速度を比較すると、1903 K で両者の大小関係は対応するが、1783 K では還元速度が大きく

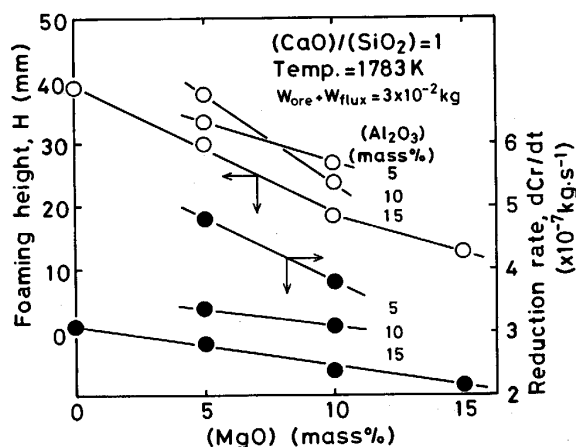


Fig. 5. Effects of (MgO) and (Al_2O_3) on foaming height and reduction rate.

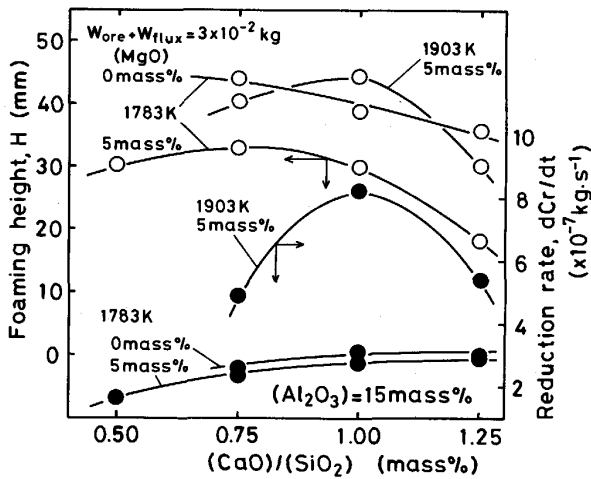


Fig. 6. Effect of $(CaO)/(SiO_2)$ on foaming height and reduction rate.

なるにつれて、泡立ち高さは小さくなる。

従来、スラグの泡立ち高さはスラグの起泡力と泡の寿命の釣合いで決まると考えられている⁴⁾。前述した結果は、本実験の泡立ちもスラグの起泡力だけでは説明できないことを意味し、泡の寿命が重要な役割をはたしていることを示している。

4. 考 察

4.1 黒鉛-スラグ界面での反応の還元反応への寄与

3.2節で述べたように還元速度の大小は黒鉛-スラグ界面積のそれとよく対応している。本実験では、黒鉛-スラグ界面での反応については、その反応生成物が溶鉄に回収されてはじめて評価することができる。その回収率を ϵ とし、還元速度を溶鉄-スラグ界面での反応速度と黒鉛-スラグ界面でのそれとの和で表すと

$$dCr/dt = \dot{m}_{MS} \cdot A_{MS} + \epsilon \cdot \dot{m}_{GS} \cdot A_{GS} \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで、 \dot{m} は単位面積あたりの反応速度、 A は界面積、添え字の MS , GS は溶鉄-スラグ、黒鉛-スラグ界面を示す。式(1)の両辺を溶鉄-スラグの界面積 A_{MS} で除すと、

$$(dCr/dt)/A_{MS} = \dot{m}_{MS} + \epsilon \cdot \dot{m}_{GS} \cdot (A_{GS}/A_{MS}) \dots\dots\dots (2)$$

となる。

溶鉄-スラグの界面積に近づくと浸漬管の幾何形状より算出した値を用いて、式(2)の左辺と界面積比 A_{GS}/A_{MS} との関係を図7に示す。それぞれのフラックスと温度について、界面積比の増大とともに式(2)の左辺の値も直線的に増大しているため、還元速度は式(2)で表せ、各フラックス組成と実験温度で回収率 ϵ は一定であることが分かる。これは藤田ら⁵⁾と北村ら⁶⁾

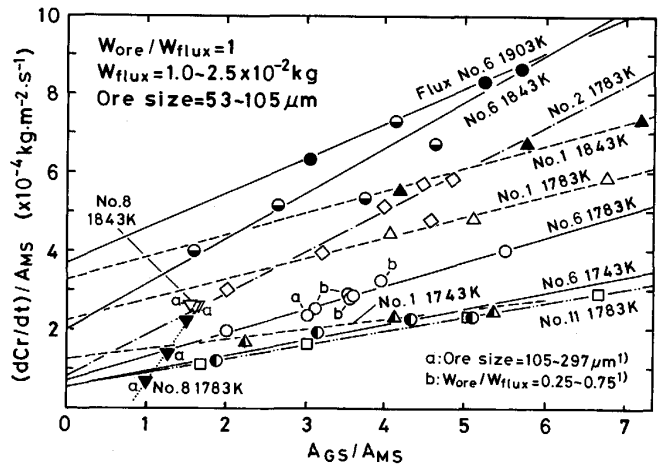


Fig. 7. Relation between $(dCr/dt)/A_{MS}$ and A_{GS}/A_{MS} .

のスラグ中の炭材量が増加すると還元速度が直線的に増大するという結果に対応している。

前報で述べた鉍石サイズと鉍石とフラックスの重量比を変えて得たフラックス No. 6 と No. 8 の実験結果も図中にあわせて示した。フラックス No. 6 の結果は全重量を変えて得た直線によく適合しており、還元速度の差異は黒鉛-スラグ界面での反応に起因していたことが分かる。フラックス No. 8 の 1783 K での結果は直線関係となるものの、切片の値は負となるため、鉍石サイズによる還元速度の差異は黒鉛-スラグ界面の反応の寄与だけでは説明できない。したがって、この還元反応は鉍石の溶解に律速されることが裏付けられた。

4.2 黒鉛-スラグと溶鉄-スラグ界面での反応速度の比較と温度の影響

Fig. 7 中の直線の切片と傾きの値から溶鉄-スラグ界面での反応速度 \dot{m}_{MS} と黒鉛-スラグ界面での反応速度 $\epsilon \cdot \dot{m}_{GS}$ がそれぞれ求められる。それらと温度の関係を Fig. 8 に示す。フラックス No. 2 の場合以外は、溶鉄-スラグ界面での反応速度は黒鉛-スラグ界面での反応速度よりも大きい。また前者は温度とともに増大するが、後者は必ずしもそうならないので、温度が高くなると両者の差は大きくなる傾向がある。この原因は、溶鉄-スラグ界面での反応速度は反応過程のみの速度であるのに対し、黒鉛-スラグ界面での反応速度 $\epsilon \cdot \dot{m}_{GS}$ は反応と反応生成物の溶鉄中への回収の二つの連続した過程の速度であるためと考えられる。すなわち、温度が高くなると黒鉛壁に付着している溶鉄粒子が黒鉛に濡れやすくなり、付着粒子が溶鉄中に回収されにくくなったためと考えられる。

従来、溶鉄中炭素と固体炭素による還元反応速度は、

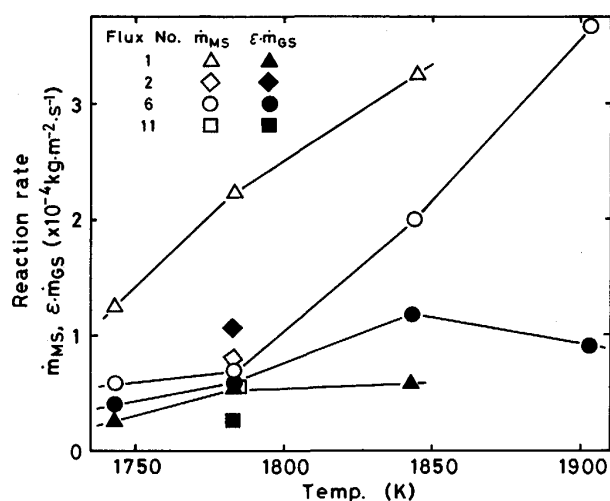


Fig. 8. Effect of temperature on reaction rates.

溶融酸化鉄と溶融シリカについて前者は後者よりも大きいことが報告されている⁷⁾⁸⁾。本実験結果はそれらの報告と良く対応しているとも言える。

4.3 溶鉄-スラグ界面での反応速度

溶鉄-スラグ界面での反応はスラグ側の物質移動に律速されると仮定すると、反応速度式は

$$\dot{m}_{MS} = (D/\delta) \cdot (\rho \cdot M_{Cr}/100 M_{CrO}) \cdot (CrO) - L \cdot [Cr] \quad (3)$$

となる。ここで D は拡散係数、 M_{Cr} はクロムの原子量、 M_{CrO} は CrO の分子量、 L は見かけの平衡分配係数 ($L = (CrO)/[Cr]$)、 δ は境膜厚さ、 ρ はスラグの密度である。ここで L の値は McCoy と Philbrook²⁾ によれば 0.04 以下であり、また実験終了時の溶鉄中の Cr 濃度の値は最大でも 2 mass% であったので、 $L \cdot [Cr]$ は (CrO) に比べ無視することができる。また本実験では還元反応の結果として発生する CO ガスでスラグ相は攪拌されるので、境膜厚さが反応速度により変化する可能性がある。この場合境膜厚さと反応速度との間には

$$\delta = \alpha \cdot \dot{m}_{MS}^{-\beta} \quad (4)$$

の関係が提唱されている⁹⁾。

ここで α と β は正の定数である。式(4)を式(3)に代入して整理すると、

$$\dot{m}_{MS} = (D/\alpha)^{\frac{1}{1-\beta}} \cdot (\rho \cdot M_{Cr}/100 M_{CrO})^{\frac{1}{1-\beta}} \cdot (CrO)^{\frac{1}{1-\beta}} \quad (5)$$

となる。

そこで β をパラメーターとして D/α を算出し、その値をスラグ中の物質移動に関与するスラグ粘性 η で整理して Fig. 9 に示す。なお、スラグの粘性¹⁰⁾¹¹⁾ と密度¹²⁾ の値には 0 次反応期間の中間でのスラグ組成に対するそれらを文献より見積もった。一般的にみてそれぞ

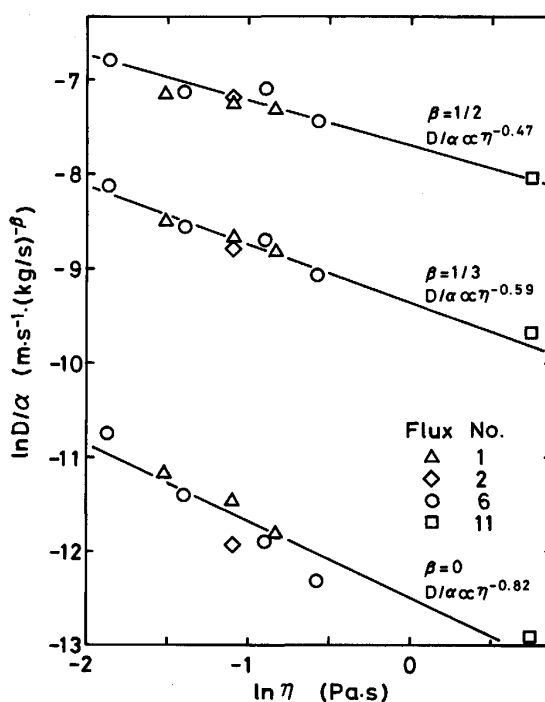


Fig. 9. Relation between rate constant D/α and slag viscosity η .

れの β について $\ln(D/\alpha)$ と $\ln \eta$ の間にはスラグ組成や温度によらず良好な直線関係があり、反応はスラグ側の物質移動で律速されると考えられる。

ところで、式(5)は $\beta=0$ の時反応式は式(3)と同等で濃度の 1 次式となり、 $\beta=1/3, 1/2$ の時はそれぞれ濃度の 1.5, 2 次式となる。3.1 節で述べたように還元速度がみかけ上 0 次反応で表される期間の (CrO) は一定であるので、反応次数すなわち β の値にかかわらず反応はみかけ上 0 次反応で進行することになる。そこで、 β の値について検討した。

スラグ側の境膜厚さの大きさとして 10^{-4} m の桁が報告されている¹³⁾。そこで拡散係数の値を見積もってみると、 $\beta=0$ の時 $D=10^{-10} \sim 10^{-9}$ m²/s、 $\beta \geq 1/3$ の時 $D \geq 10^{-7}$ m²/s となる。スラグ相中の Cr の拡散係数の値は不明であるが、他の 2 価酸化物をつくる Fe と Ca の拡散係数の値¹⁴⁾が $10^{-10} \sim 10^{-9}$ m²/s であることから類推すると $\beta=0$ の時のそれが確からしいと考えられる。

さらに、 D/δ と粘性 η の間の関係をシャーウッド数¹⁵⁾ と溶融けい酸塩における自己拡散係数¹⁶⁾ とから半理論的に考察してみると、

$$\text{層流;} D/\delta \propto u^{0.5} \cdot \eta^{-0.83} \quad (6)$$

$$\text{乱流;} D/\delta \propto u^{0.8} \cdot \eta^{-1.13} \quad (7)$$

がそれぞれ得られる。ここで u は流速である。層流に

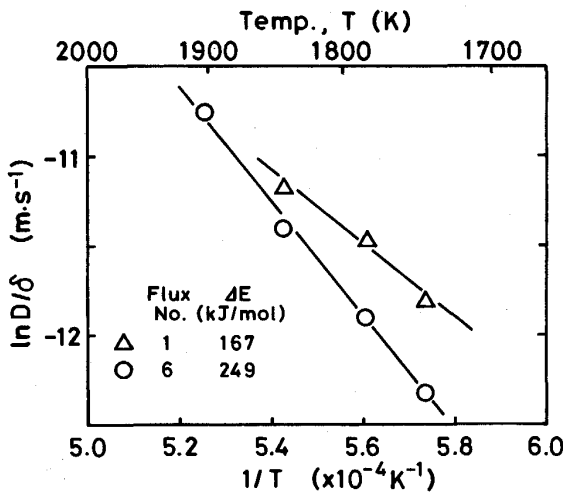


Fig. 10. Arrhenius plots of rate constants.

おける D/δ はスラグ粘性の -0.83 乗に比例し, その指数の値は Fig. 9 に示すように $\beta=0$ の時すなわち D/δ の指数の値に極めて近い値となる。

以上のことより $\beta=0$ が妥当であると考えられ, 反応速度は 1 次の速度式で表すことができる。

4.4 溶鉄-スラグ界面での反応速度定数の温度依存性

D/δ をアレニウスプロットして Fig. 10 に示す。見かけの活性化エネルギーの値として, フラックス No. 1 と No. 6 について 167 kJ/mol と 249 kJ/mol がそれぞれ得られた。スラグ粘性のアレニウス型の温度依存性はフラックス No. 1 と No. 6 について 181 kJ/mol と 213 kJ/mol であるので, 本実験で得られた見かけの活性化エネルギーの値はそれに近いと言え, これからも溶鉄-スラグ界面での反応をスラグ側物質移動律速としても良いと思われる。

4.5 溶鉄-スラグ界面での反応速度におよぼすフラックス組成の影響の推定

還元反応が鉱石の溶解に律速されない時, 溶鉄-スラグ界面での反応速度におよぼすフラックス組成の影響は式(3)より定性的な推定が可能である。CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系フラックスでは組成による密度の変化は小さいので, 溶鉄中クロム濃度が小さい時は, D/δ と (CrO) の値によって反応速度は決まる。この内 (CrO) とフラックス組成との関係は前報で述べた。また D/δ は Fig. 9 の直線関係より粘性を介してフラックス組成より推定できる。Table 4 にフラックス組成の影響をまとめて示す。フラックスの (CaO)/(SiO₂) と (MgO) の増大は D/δ と (CrO) におよぼす影響が異なるので, 反応速度を単純に予測することはできないが, (Al₂O₃) の増大はそれを小さくすることが分かる。

Table 4. Effect of flux composition on reaction rate, \dot{m}_{MS} .

| | | Slag viscosity | D/δ | (CrO) | \dot{m}_{MS} |
|-----------------------------------|---|----------------|------------|-------|----------------|
| (CaO)/(SiO ₂) | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ? |
| (Al ₂ O ₃) | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | ↓ |
| (MgO) | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | ? |

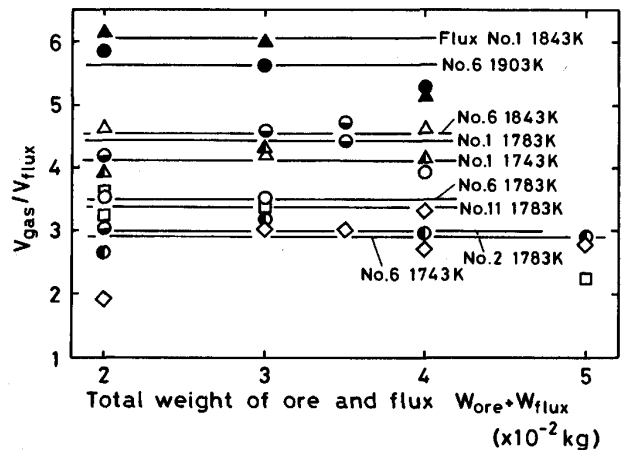


Fig. 11. Relation between V_{gas}/V_{flux} and total weight of ore and flux.

4.6 スラグ中の気泡量

泡立ち高さが鉱石とフラックスの全重量とともに大きくなることは前述した。本実験で測定される泡立ち高さ H は

$$H = (V_{flux} + V_{ore} + V_{gas}) / A_{MS} \dots\dots\dots (8)$$

で表される。ここで V は添え字で示したものの体積である。そこで気泡とスラグの体積比 V_{gas}/V_{flux} と全重量の関係を Fig. 11 に示す。ここで V_{flux} と V_{ore} は鉱石の溶解と試料採取により変化するので初期値をそれぞれ用いた。図よりフラックスは約 3~6 倍の気泡を含むことができ, V_{gas}/V_{flux} は全重量によらずフラックス組成と実験温度で決定され, 同一のフラックス組成ではその値は温度とともに増大するのがわかる。

4.7 気泡の寿命

スラグの泡立ち, スラグの起泡力と気泡寿命の約合いによって決まる。スラグの泡立ちに関する従来の基礎研究では, スラグ中に吹き込んだ気体による泡立ち現象を解析したものが多いが^{4)17)~19)}, 反応による泡立ち現象の解析は少ない。本実験では鉱石の溶解や (FeO), (CrO) の還元反応の結果発生する CO 気泡によりスラグは泡立つ。酸化鉄の還元反応は Cr₂O₃ の還元優先しているように見えるが, 0 次反応期間においても鉱石中に FeO は残っており, 全還元反応は定常状態で進行していると考えられる。そこで dCr/dt に Cr₂O₃ → CrO

への還元と $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ への還元の補正を加えて、CO の発生速度を見積もることとする。気泡体積 V_{gas} は理想気体、一気圧を仮定するとスラグ中に気泡が存在している時間すなわち泡の寿命を τ として

$$V_{gas} = 2.10 \frac{dCr}{dt} \left(\frac{RT}{M_{Cr}} \right) \times \tau \dots\dots\dots(9)$$

で表せる。ここで R は気体定数、 T は温度そして M_{Cr} はクロムの原子量である。

式(9)を式(8)に代入して整理すると、 τ は

$$\tau = \frac{A_{MS} \cdot H - (V_{flux} + V_{ore})}{2.10 \frac{dCr}{dt} \frac{RT}{M_{Cr}}} \dots\dots\dots(10)$$

となる。

そこでフラックスの体積 V_{flux} と鉱石の体積 V_{ore} に初期値を代入して泡の寿命を算出し、得られた値をフラックス組成で整理して Fig. 12 に (MgO) と (Al_2O_3) の影響を、Fig. 13 に $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ の影響をそれぞれ示す。Fig. 12 より、全般的にみて (MgO) が増大すると泡の寿命は減少するが、 $(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5 \text{ mass\%}$ では (MgO) によらずほぼ一定となることがわかる。 (Al_2O_3)

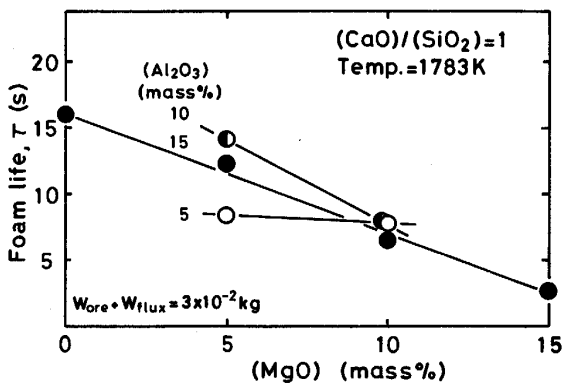


Fig. 12. Effects of (MgO) and (Al_2O_3) on foam life.

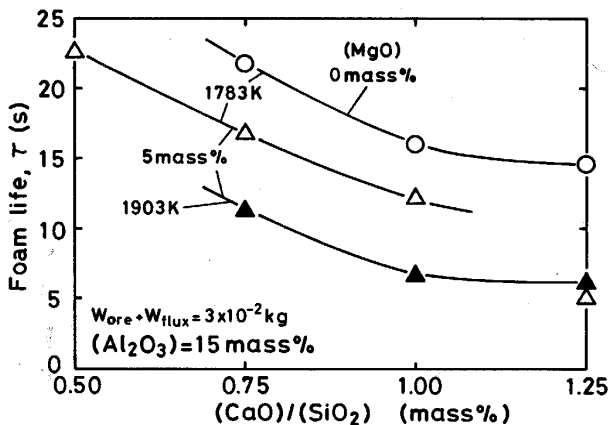


Fig. 13. Effect of $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ on foam life.

と泡の寿命との関係については、 $(\text{MgO}) = 5 \text{ mass\%}$ では (Al_2O_3) の泡の寿命におよぼす影響は明瞭ではなく、 $(\text{MgO}) = 10 \text{ mass\%}$ では (Al_2O_3) によらずほぼ一定となる。Fig. 13 より、泡の寿命は $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ が大きくなるにつれて小さくなり、温度が高くなるとそれは小さくなるのがわかる。また同図では前述した (MgO) の影響が認められ、 (MgO) が増大すると泡の寿命は小さくなる。

ITO と FRUEHAN¹⁷⁾ は $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-(Al}_2\text{O}_3)$ 系スラグの泡立ちを解析する際に Foaming index Σ を導入している。 Σ は本研究で得られた泡の寿命と式上同等であるので、泡の寿命および Σ とフラックス組成との関係を Fig. 14 に示す。泡の寿命と Σ との間には値に差はあるものの、両者のフラックス組成との関係は同様であることがわかる。

泡の寿命 τ とスラグ粘性の関係を Fig. 15 に示す。全般的にみて、フラックス組成と実験温度によらず泡の寿

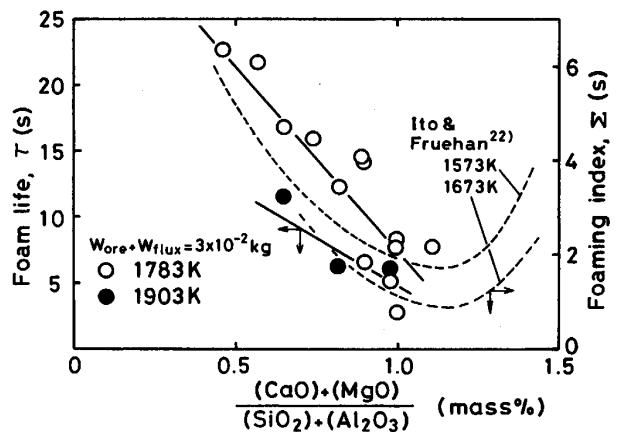


Fig. 14. Relation between foam life and $\{(\text{CaO}) + (\text{MgO})\} / \{(\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3)\}$.

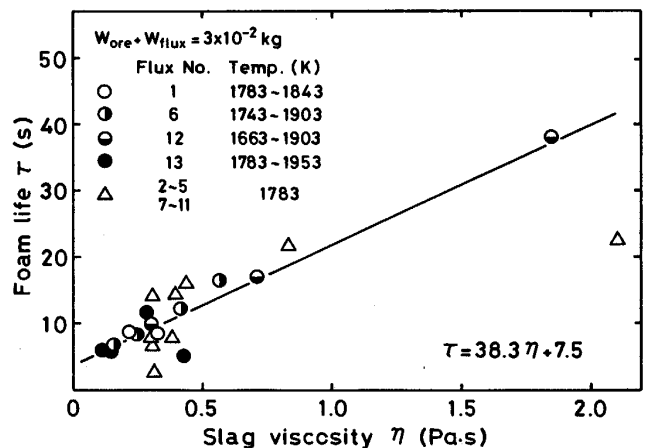


Fig. 15. Relation between foam life and slag viscosity.

命 τ は η と $\tau = 38.3\eta + 7.5$ で表すことができる。従来、泡の寿命はスラグの表面張力と関係づけられているが⁴⁾¹⁸⁾、前述の ITO と FRUEHAN は $\Sigma = 5.7 \times 10^{-2} \eta / \sqrt{\gamma \cdot \rho}$ の実験式を提出している。 Σ は粘性の一次に、表面張力 γ の -0.5 乗に比例している。本実験で使ったフラックスの表面張力の見積りは困難であるが、おおよその値は、380~500 mN/m である。一方スラグ粘性は 0.11~2.1 Pa·s である。したがって、表面張力の変化よりも粘性のそれの方が大きいので、泡の寿命はスラグ粘性に強く影響されたと考えられる。

スラグの泡立ちには表面粘性や表面張力の組成依存性が関与することも指摘されている¹⁹⁾。また、本実験ではスラグ中に鉱石が分散した気-液-固3相での泡立ち現象である。したがって、泡の寿命とスラグ物性の関係はさらに検討を要する。

5. 結 言

クロム鉱石の溶融還元法の基礎研究として、スラグ中のクロム鉱石を炭素飽和鉄を含む黒鉛るつば中で還元する実験を行い、溶鉄-スラグ界面と黒鉛-スラグ界面での反応についてそれぞれ検討した。また0次反応期間ではスラグの泡立ち高さは一定であったので、スラグの泡立ちについても考察した。

得られた結果を要約して以下に記す。

(1) 溶鉄-スラグ界面での反応はスラグ側の物質移動で律速され、速度定数はスラグ粘性の -0.82 乗に比例し、その見かけの活性化エネルギーの値として 167 kJ/mol と 249 kJ/mol の値が得られた。またフラックス中の (Al_2O_3) の増大はその反応速度を小さくすることを明らかにした。

(2) 泡の寿命はフラックス中の (MgO) や (CaO) / (SiO_2) が大きくなると小さくなったが、(Al_2O_3) の泡の寿命におよぼす影響については、(MgO) = 5 mass% ではその影響は明瞭ではなく、(MgO) = 10 mass% では (Al_2O_3) によらずほぼ一定となった。また温度が高くな

ると泡の寿命は小さくなった。

(3) 本実験で使ったスラグでは泡の寿命はスラグ粘性に強く影響されていた。

本研究を遂行するにあたり実験に協力していただいた高柳吉樹氏(現:豊和工業株式会社)ならびに EPMA 分析に協力していただいた文部技官白井宏始氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 横山誠二, 武田光正, 伊藤公允, 川上正博: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 215
- 2) C. W. MCCOY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), p. 226
- 3) M. MAEDA, N. SANO and Y. MATSUSHITA: Conservation and Recycling, **4** (1981), p. 137
- 4) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和巳: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1152
- 5) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 齊藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 6) 北村信也, 新井貴士, 松尾充高, 佐藤宣雄, 大河平和男, 石川英毅: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 672
- 7) 相場胤和: 日本金属学会会報, **21** (1982), p. 620
- 8) 荻野和巳, 西脇 醇, 鈴木孝久, 生島 暹: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1995
- 9) C. WAGNER: Physical Chemistry of Steelmaking, ed. by J. F. ELLIOTT (1985) [John Wiley and sons]
- 10) J. S. MACHIN and D. L. HANNA: J. Amer. Ceram. Soc., **28** (1945), p. 310
- 11) J. S. MACHIN and T. B. YEE: J. Amer. Ceram. Soc., **31** (1948), p. 200
- 12) Schlackenatlas, ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany (1981) [Verlag Stahleisen m. b. H.]
- 13) T. YAGI and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **10** (1970), p. 37
- 14) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会編) (1972), p. 77
- 15) G. H. GEIGER and D. R. POIRER: Transport Phenomena in Metallurgy (1972), p. 538 [Addition-Wesley, Reading Massachusettes]
- 16) 後藤和弘, 雀部 実, 川上正博: 金属物理セミナー, **1** (1976), p. 233
- 17) K. ITO and R. J. FRUEHAN: Steel Res., **60** (1989), p. 151
- 18) K. OGINO, S. HARA and H. KAWAI: The fifth International Congress (1986), p. 123 [Washington, ISS-AIME]
- 19) 原 茂太, 柚木孝之, 荻野和巳: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2182