含亜鉛スラグのフューミングに関する研究(第1報)*

正 会 員	吾	妻	潔**
正 会 員	後	藤	佐 吉***
正 会 員	鈴	木	隆 三****
准 会 員	福	富	勝 夫*****

On Fuming of Zinc-bearing Slag (1st Report)

Kiyoshi AZUMA, Sakichi GOTŌ, Riuzō SUZUKI and Masao FUKUTOMI

The influence of gas constituents and slag temperatures on zinc fuming rate was investigated by introducing gas mixtures of CO, H₂ or CH₄ with CO₂ into molten slag at the temperatures of 1220°C and 1280°C.

The slag, used in this experiment, contains some amount of carbon. The small amount of zinc was reduced by carbon at 1220°C bubbling nitrogen gas, but it was observed that carbon reacted easily with zinc oxide in slag at 1280°C.

The amount of zinc, fumed by CO-CO₂ gas at 1280°C, was larger than that of theoretical values. It is considered that CO₂ was reduced to CO by carbon in the slag at these higher temperatures and that the high content of CO produced by this reaction helped to reduce the zinc oxide. The mixture of H₂ and CO₂ was a more effective reducing agent than CO-CO₂ mixture. In the case of fuming by CH₄-CO₂ gas mixture, the most part of carbon formed by thermal decomposition of methane was not available for the direct reduction of zinc oxide.

Assuming that the gas mixture leaving the slag bath is in equilibrium with zinc content remained in the slag, the activities of zinc oxide were determined from zinc fuming rates in this research and the values were reasonably agreed with other published data.

1. 緒 言

溶融スラグ中の亜鉛を回収する方法としてフューミング法があり、現在工業的に実施¹⁾されている。フューミング法で亜鉛の回収率を向上させることは技術的には困難なことではなく、時間をかければ回収率は良くなるが、経済的にみて価格の安い亜鉛を回収するのにフューミング法でその回収価値を上回る経費を投ずることは工業技術として採用できない。したがって、フューミング法に関する研究はできる限り少ない燃料、還元材の使用によって、反応速度を極めて迅速化させるに必要な反応機構ならびに操業条件を研究することである。

一般にスラグ中の亜鉛の還元揮発回収に影響を及ぼす要因として、スラグおよび燃料の成分組成、燃料の送入速度、対燃料空気率、炉内温度、浴の深さなどの条件が考えられる。本研究では特にそれら条件の基礎となる亜鉛の揮発速度と吹込ガスならびにスラグの成分あるいは

性質との関係についてしらべる。鉛熔鋳炉スラグのフューミングに関してはすでに Bell, Turner & Peters¹⁾ が操業規模での実験結果をもとに亜鉛の揮発率におよぼす燃料組成の影響などについて検討を加えているが、スラグの成分、温度などについてはしらべていない。

本報では CO, H₂, CH₄ 等の還元性ガスと CO₂ との混合ガスによつてフューミングをおこなう際の亜鉛の揮発速度と吹込ガス成分、温度、フューミング時間等との関係について理論と実際とを比較し、また揮発速度の実測値からスラグ中酸化亜鉛の活量を求めた結果について述べる。

2. 実験方法および装置

実験に供したスラグ試料の成分は Zn 7~12%, Fe 28~26%, Al₂O₃ 7~6%, SiO₂ 14~17%, CaO 25~19%, Mn 3~4%, CO₂ 0.2~0.3%, 1回のフューミングに用いたスラグ量は 300g, フューミングの温度は 1,220°C および 1,280°C, 吹込ガスの組成は CO/CO₂=4/1, CO/H₂/CO₂=2/2/1, H₂/CO₂=4/1, CH₄/CO₂=4/1 とした。吹込ガス量および吹込みの深さについては予備実験をおこなつてバブルの状態を観察し、適量として吹込ガ

* 昭和43年2月10日受理 昭和42年度春季大会にて一部発表

** 工博 東京大学教授 工学部冶金学科

*** 工博 東京大学教授 工学部冶金学科

**** 東京大学工学部冶金学科

***** 東京大学大学院 工学部冶金学科修士課程

ス量 60Ncc/min, 浴面からの吹込み深さ約 3cm (スラグ浴のほぼ中心部) とした。その場合バブルの数はスラグの組成, 温度によってかなり差があるが, フューミングの末期を除けば大体 100~150個/min であった。スラグ溶解用のルツボには高アルミナ質タンマン管で内径 50mm のもの, ランスパイプは同質内径 6mm のものを用いた。

実験装置の概略を第1図に示す。N₂ ガスによって炉内の空気を十分に置換したのち, 約 100cc/min の N₂ をランスパイプにより装入スラグの上部に送りながら炉を加熱した。所定の温度において N₂ を還元ガスに切替え, ランスパイプの先端をスラグ浴に挿入してフューミングをおこなった。フューミング開始後は 40min ごとに炉内からスラグサンプルを汲み取った。フューミング終了後はランスパイプを浴から引き上げ, N₂ ガスを流しながら冷却した。

3. 実験結果および考察

3.1 理論的考察

一般に CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂ の混合ガスを吹込んでフューミングをおこなう際の理論的關係式は次のようにして求めることができる。扱いを簡単にするためスラグ中亜鉛以外の成分の反応については考えない。また吹込まれたガスは比較的短い時間 Δt min にスラグ中の ZnO と反応し, 平衡に達してスラグ層を離れるとする。いま, 吹込ガス量 mol/min を CO: v_{CO} , CO₂: v_{CO_2} , H₂: v_{H_2} , H₂O: v_{H_2O} , N₂: v_{N_2} とし, フューミング開始後 t min において n mol の ZnO がさらに Δt min 間に CO, H₂ によって Δn mol, すなわちそれぞれ Δn_1 mol,

Δn_2 mol だけ同時に還元されるとすると次の反応 (1), (2), (3)

$$\begin{aligned} n + \Delta n & \quad -\Delta n & \quad -\frac{1}{2} \Delta n \\ \Delta G^\circ_{(1)} & = 110,140 - 47.35T^{(2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{CO} \Delta t + \Delta n_1 & \quad -\frac{1}{2} \Delta n_1 & \quad v_{CO_2} \Delta t - \Delta n_1 \\ \Delta G^\circ_{(2)} & = 67,500 - 20.71T^{(3)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{H_2} \Delta t + \Delta n_2 & \quad -\frac{1}{2} \Delta n_2 & \quad v_{H_2O} \Delta t - \Delta n_2 \\ \Delta G^\circ_{(3)} & = -60,090 + 13.84T^{(3)} \end{aligned}$$

の平衡条件として (4), (5) および (6) 式が成立する。

$$\frac{p_{Zn} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{ZnO}} = K_1 \cdots \cdots (4)$$

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = K_2 \cdots \cdots (5)$$

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = K_3 \cdots \cdots (6)$$

K_1, K_2, K_3 : 平衡定数

$p_{Zn}, p_{O_2}, p_{CO}, p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{H_2O}$: 平衡ガスの分圧

a_{ZnO} : t min における ZnO の活量 (Δt min 間の変化を無視), 全ガス量は

$$\begin{aligned} v_{CO} \Delta t + v_{CO_2} \Delta t + v_{H_2} \Delta t + v_{H_2O} \Delta t + v_{N_2} \Delta t - \Delta n \\ = V \Delta t + \Delta n \end{aligned}$$

ただし $V = v_{CO} + v_{CO_2} + v_{H_2} + v_{H_2O} + v_{N_2}$ (吹込ガス量)

全圧を 1 atm として

$$p_{CO} = (v_{CO} \Delta t + \Delta n_1) / (V \Delta t - \Delta n),$$

$$p_{CO_2} = (v_{CO_2} \Delta t - \Delta n_1) / (V \Delta t - \Delta n)$$

$$p_{H_2} = (v_{H_2} \Delta t + \Delta n_2) / (V \Delta t - \Delta n),$$

$$p_{H_2O} = (v_{H_2O} \Delta t - \Delta n_2) / (V \Delta t - \Delta n)$$

$$p_{Zn} = (-\Delta n) / (V \Delta t - \Delta n)$$

これらの式を (4), (5), (6) 式に代入して p_{O_2} , Δn_1 , Δn_2 を消去整理すると (7) 式が得られる。

$$\begin{aligned} K_{1,2} \cdot K_{1,3} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} - V \right)^2 \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} + v_{CO} + v_{H_2} \right) a_{ZnO}^2 \\ + \frac{\Delta n}{\Delta t} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} - V \right) \times \left\{ K_{1,2} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} + v_{CO} - v_{H_2O} \right) \right. \\ \left. + K_{1,3} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} + v_{H_2} - v_{CO_2} \right) \right\} a_{ZnO} + \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right)^2 \\ \times \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} - v_{CO_2} - v_{H_2O} \right) = 0 \cdots \cdots (7) \end{aligned}$$

($K_{1,2} \equiv K_1 \cdot K_2, K_{1,3} \equiv K_1 \cdot K_3$ とする)

スラグ中の ZnO の mol 分率を N , 活量係数を γ , ZnO

第1図 実験装置

第2図 スラグ中 ZnO の活量と亜鉛の揮発速度 $\Delta n/\Delta t$ との理論的關係 (吹込ガス量60Ncc/min)

以外の成分の mol 数の和を Σn_i とすると

$$a_{\text{ZnO}} = \gamma \cdot N = \gamma \cdot n / (n + \Sigma n_i) \quad \dots\dots\dots (8)$$

(7) および (8) 式を用いることによりフューミングに関する種々の理論的關係が得られる。ZnO の還元揮発速度 $\Delta n/\Delta t$ と ZnO の活量 a_{ZnO} との関係(第2図)は、

$$P \equiv K_{1.2} \cdot K_{1.3} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} - V \right)^2 \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2} \right)$$

$$Q \equiv \frac{\Delta n}{\Delta t} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} - V \right) \left\{ K_{1.2} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} + v_{\text{CO}} - v_{\text{H}_2\text{O}} \right) + K_{1.3} \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} + v_{\text{H}_2} - v_{\text{CO}_2} \right) \right\}$$

$$R \equiv \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right)^2 \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} - v_{\text{CO}_2} - v_{\text{H}_2\text{O}} \right)$$

とおくと (9) 式であらわされる。

$$a_{\text{ZnO}} = \frac{1}{2P} \cdot \{ \sqrt{Q^2 - 4PR} - Q \} \quad \dots\dots\dots (9)$$

特に $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガスの場合は (7) 式において $K_{1.3}=0$, $v_{\text{H}_2}=v_{\text{H}_2\text{O}}=0$ とおく

$$a_{\text{ZnO}} = \frac{\left(-\frac{\Delta n}{\Delta t} \right) \left(v_{\text{CO}_2} - \frac{\Delta n}{\Delta t} \right)}{K_{1.2} \left(v_{\text{CO}} + \frac{\Delta n}{\Delta t} \right) \left(V - \frac{\Delta n}{\Delta t} \right)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left\{ v_{\text{CO}_2} - \right.$$

$$\left. \sqrt{\frac{a_{\text{ZnO}} \cdot K_{1.2} (V + v_{\text{CO}})^2 + v_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{ZnO}} \cdot K_{1.2} + 1}} \right\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

Δt , Δn は一般に小さいので (7) と (8) 式の関係から積分することにより ZnO の還元揮発量または Zn の揮発率とフューミング時間との関係 (第5図, 第6図) が得られる。 N_2 ガスだけの場合は (1) 式の関係から

$$K_1 = \frac{\left(-\frac{\Delta n}{\Delta t} \right) \left(-0.5 \frac{\Delta n}{\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{ZnO}} (v_{\text{N}_2} - 1.5 \frac{\Delta n}{\Delta t})^{\frac{3}{2}}}$$

$v_{\text{N}_2} \gg |\Delta n/\Delta t|$ のとき

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} \doteq -v_{\text{N}_2} \sqrt[3]{2K_1^2 a_{\text{ZnO}}^2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

3.2 実験結果

実験条件を第1表, 分析結果を第2表に示す。第1表

中スラグ温度はフューミング中のもので $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度の変動がある。実験 A, B, C および D における吹込ガス組成は一定量の CO_2 に対して還元成分 CO を H_2 または CH_4 でおきかえたものである。ただし実験 A-1₂ では CO/CO_2 比を A-1₁ と同じくしガス量のみ少くした。実験 D では同一条件で2回おこなったが、両回ともランスパイプの先端がつまって長時間のフューミングができなかった。実験 N は N_2 ガスによる単なるバブリングであつてこれによりスラグ中に微量存在する C の反応性についてしらべた。

第1表 実験条件

実験記号	スラグ温度 (°C)	送入ガス (cc/min)					フューミング時間 (min)
		CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	
A-1 ₁	1220	12	48	-	-	-	400
A-1 ₂	"	8	32	-	-	-	400
A-2	1280	12	48	-	-	-	440
B-1	1220	12	24	24	-	-	320
B-2	1280	"	"	"	-	-	400
C-1	1220	12	-	48	-	-	340
C-2	1280	"	-	"	-	-	360
D-2 ₁	1280	12	-	-	48	-	55
D-2 ₂	"	"	-	-	"	-	83
N-1	1220	-	-	-	-	60	320
N-2	1280	-	-	-	-	"	320

第2表 分析結果

実験 A-1 ₁		分析値 (%)				
フューミング時間 (min)	サンプル量 (g)	ZnO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	FeO
深さ5	4.6	13.2	19.6	4.8	19.6	32.7
40	4.4	13.1	19.0	5.4	19.5	33.4
80	3.1	12.3	18.9	5.5	20.4	32.7
120	3.7	11.6	19.1	5.5	19.5	33.2
160	4.4	10.7	19.0	5.8	19.9	33.3
200	2.7	10.1	19.2	6.4	19.4	34.1
240	4.7	9.35	19.2	6.8	19.3	34.1
280	3.9	8.60	19.7	7.1	19.3	34.6
320	4.4	8.10	20.1	7.3	20.2	33.3
360	5.0	7.47	21.0	7.8	20.3	33.3
400	4.2	6.47	20.0	8.3	20.1	33.4

実験 A-2		分析値 (%)				
フューミング時間 (min)	サンプル量 (g)	ZnO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	FeO
深さ5	4.9	13.7	18.7	5.9	19.4	32.5
40	3.8	12.4	18.6	7.3	19.1	32.8
80	4.9	11.3	18.7	8.4	19.3	32.9
120	4.0	9.72	18.5	9.2	20.2	32.9
160	5.4	8.59	18.9	10.0	19.7	32.9
200	4.1	7.22	19.3	10.8	21.3	32.0
240	3.2	6.10	19.8	12.1	22.0	30.7
280	3.7	5.23	20.5	13.2	21.5	30.2
320	4.4	4.23	20.9	13.7	21.8	29.7
360	4.5	3.44	21.3	14.9	22.5	28.9
400	3.2	2.74	21.7	15.5	22.9	28.2
440	4.2	2.24	21.8	16.0	22.9	27.8

実験	A-1 ₂	B-1	B-2	C-1	C-2
フューミング時間 (min)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)
深さ5	5.1 13.43 19.2	4.2 13.3 19.1	4.3 13.1 19.2	4.0 13.8 19.4	4.8 14.1 19.0
40	3.0 13.20 18.5	4.3 13.3 18.5	3.9 12.5 18.6	4.9 13.4 18.9	4.2 12.6 18.3
80	5.5 12.94 18.8	4.3 12.3 18.5	3.1 11.1 18.7	3.7 12.6 18.9	4.9 11.6 18.7
120	3.9 12.56 18.9	4.3 11.1 18.7	3.9 10.1 18.7	2.8 11.3 18.8	3.1 10.8 18.2
160	2.8 11.94 18.5	4.7 10.3 19.1	3.2 9.09 18.9	2.0 10.1 19.0	3.5 9.59 18.9
200	2.3 11.20 18.5	4.1 9.94 19.2	3.9 8.10 19.1	3.9 8.96 19.2	3.4 8.34 19.1
240	5.3 11.08 18.9	3.2 8.59 20.4	3.2 7.35 19.6	3.5 7.84 19.3	2.7 7.59 19.6
280	3.1 10.32 18.8	3.6 7.44 19.2	3.1 5.99 20.1	3.2 6.85 19.9	3.5 6.47 20.2
320	4.8 10.09 19.0	4.5 6.85 18.6	1.8 5.23 20.6	4.4 6.47 20.7	3.5 3.35 20.5
360	4.3 9.45 19.0		3.0 4.23 21.2	3.0 5.97 21.3	2.7 4.48 21.1
400	6.1 9.20 19.2		3.0 3.74 21.7		

実験	D-2 ₁	D-2 ₂	N-1	N-2
フューミング時間 (min)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)	サンプル量 (g)
深さ5	5.4 13.70 19.3	1.7 13.45 19.2	3.9 13.3 18.9	5.0 13.1 19.0
40	2.5 11.32 18.7	2.2 11.82 18.9	4.1 13.5 18.5	4.4 12.8 18.3
80	3.0 11.08 18.9	1.0 9.96 19.4	4.5 13.1 18.6	3.8 12.3 18.4
120		2.5 8.59 19.8	4.2 12.8 19.0	4.1 11.8 18.5
160			3.7 12.7 18.9	4.5 11.0 18.4
200			4.6 12.1 19.0	4.9 10.5 18.7
240			4.5 12.3 19.0	3.7 9.71 18.8
280			3.6 12.1 18.6	3.7 8.84 18.9
320			3.5 12.1 18.7	3.4 8.21 19.0

第3図 スラグ中 ZnO の mol 数とフューミ
ング時間 (1, 220°C)

第2表の分析結果中 $\text{FeO}\%$ は全 $\text{Fe}\%$ をすべて FeO として換算した。 Al_2O_3 の分析結果からフューミグの時間経過によるルツボならびにランスパイプの Al_2O_3 がスラグ中へかなり溶出していることがわかる。その量はフューミグ時間 400min で 1,220°C の場合 6~7g, 1,280°C の場合 15~16g 程度である。

分析結果にもとづく亜鉛のフューミグ曲線を第3図および第4図に示す。フューミグの各時点におけるスラグ量ははじめのスラグ中の CaO 量と汲取りサンプルの $\text{CaO}\%$ およびその量とから順次逆算によって求めた。そのスラグ量をもとに亜鉛の揮発量を計算した。実験値から直接得られるフューミグ曲線は途中スラグサンプルを汲み取っているため階段状となるが、図ではサンプルを汲み取らなかったとした場合の曲線に修正してある。(7) 式により亜鉛の揮発速度は他の条件が同じならば亜鉛の濃度のみに依存し、サンプル採取の前後において等しいとみなされるので、上述の階段状曲線の傾斜部分を順次縦軸方向に平行移動させることにより修正することができる。図示されたこれらの曲線は条件による比較の便宜のため時間軸を適当にずらしてフューミグ開始時の ZnO の mol 数がすべて等しく (0.465mol) なるようにした。また、得られたフューミグ曲線のうち若干のものは特に吹きはじめの時期に亜鉛がほとんど減少しないか、あるいは逆に増加する傾向を示したが、それらはランスパイプ挿入の際炉壁その他に蒸着した亜鉛分がルツボ内へ落下したか、あるいは他の原因によるものとしてその曲線部分を削除し、それ以降の定常的な曲線部を採用した。第4図において実線ならびに破線で示された曲線(実験 N-2を除く)は、後述のように実験 A-1₁, A-1₂ などの実験値をもととして求めた活量曲線(第8図)にもとづく理論曲線である。理論曲線の()内は同じ条件をもつ実験 No. を示す。ただし、A-2' は A-2 における吹込みガス中 CO_2 がスラグ中の C と反応してすべて CO になると仮定した場合である。これらのフューミグ

第4図 スラグ中 ZnO の mol 数とフューミグ時間
理論値と実際値の比較 (1, 280°C)

ーミグ曲線にもとづく亜鉛の揮発率とフューミグ時間との関係を第5図および第6図に示す。

N_2 ガスによるフューミグ: 第3図および第4図のフューミグ曲線 N-1, 2 から N_2 による単なるバブリングによってもかなりの亜鉛が揮発していることがわかる。とくに 1,280°C の場合において著しい。(12) 式から ZnO の揮発速度 $\Delta n/\Delta t$ を計算してみると、たとえば $K_1(1,220^\circ\text{C})=1.66\times 10^{-6}$, $K_2(1,280^\circ\text{C})=8.91\times 10^{-6}$, $a_{\text{ZnO}}=0.5$ とし 1,220°C で $-3.0\times 10^{-7}\text{mol/min}$, 1,280°C で $-9.1\times 10^{-7}\text{mol/min}$ となる。実際値はそれぞれ $-1.3\times 10^{-4}\text{mol/min}$, $-5.6\times 10^{-4}\text{mol/min}$ 程度であるから両者の間に非常に大きなひらきがある。これは、スラグ試料が成分的に複雑な操業スラグを主体としているので ZnO の単なる分解以外による揮発も考えられないことはないが、ここではスラグ中に微量存在する C と ZnO との反応が大きく影響したものと考えられる。1,220°C の場合は吹きはじめの数10分間で揮発速度が大きいのがそれ以降は緩慢となる。1,280°C の場合はそうした傾向はみられず還元ガスを吹込む場合と同様のフューミグ曲線となった。

還元ガスによるフューミグ: 還元ガスを吹込む場合にもスラグ中の C が ZnO の還元に関与するかどうかについて CO-CO_2 ガスによる予備実験によってしらべた結果、それにはスラグの温度のほか吹込ガス量が関係することがわかった。すなわち、スラグ温度 1,250°C 程度までは吹込ガス量が 60N cc/min ならばスラグ中 C の影響はほとんど認められないが、吹込ガスを 100N cc/min に増加させるか、あるいは温度を 1,270°C 以上にするとも明らかに影響が現われる。このことは温度を高くするとスラグの流動性がよくなって浴の攪拌が活発となるので、吹込ガス中の CO_2 とスラグ中 C との反応が促進され、ガス量のある程度減らしても同様の効果をもたらすものと解せられる。本実験の 1,220°C の場合は C の影響がほ

第5図
亜鉛の揮発率とフュー
ミング時間 (1,220°C)

第6図
亜鉛の揮発率とフュー
ミング時間
理論値と実際値の比較
(1,280°C)

とんどない場合として考えられる。

第3図から 1,220°C においては吹込ガス中のCOをH₂でおきかえるにしたがい揮発速度が増加していくことがわかる。この温度における ZnO に対する反応の平衡定数は CO よりも H₂ の方が若干大きいので理論的にも当然のことといえる。第4図の 1,280°C では理論値との比較をおこなったが、いずれもよく一致している。ただ、CO-CO₂ ガスによる実験 A-2 では同条件の理論値 (A-2') には一致せず、前述のように吹込ガス中の CO₂ が C との反応によつてすべて CO となり (吹込ガス量 CO 72Ncc/min), これが ZnO と反応するとしたときの理論値 (A-2') に一致した。吹込ガス中に H₂ を混入させた実験 B-2, C-2 において C の影響がみられないのは、恐らく、反応によつて生成される H₂O とスラグ中 C とが CO₂ の場合のように容易に反応しなかつたためではないかと思われる。実験 D-2 における理論値は、吹込まれた CH₄ が ZnO と反応する前に完全に C+2H₂ に分解するとともに CO₂ は C との反応によつてすべて CO になるものと仮定した場合である。この実験の結果から、CH₄ の分解によつて生じる C の大部分は ZnO の直接還元にあずからなかつたことが推察される。

フューミングによるカワの分離：スラグ中には1~4%程度のSが含まれているが、大部分はFeSの形態で存在しているものと考えられる。それらは還元ガスによる長時間のフューミングによつてスラグ層の下部にカワとして分離する。温度が高いほど、また吹込ガス中にH₂が少ないほどカワの分離がよくなるようである。第3表に代表的な分析値を示す。分析値からS量に対してFe量がかなり高いことがわかる。

第3表 カワの分析値 (%)

実験 No.	吹込ガス	Zn	Fe	S	C	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
A-2	CO/CO ₂	2.6	58.8	18.0	0.10	0.4	1.8	0.8
	"	2.5	56.8	17.7	0.20	1.0	3.0	1.9
B-1	CO/H ₂ /CO ₂	7.2	44.2	11.6	0.07	4.7	7.5	6.7
B-2	"	3.9	53.4	16.1	0.11	1.0	4.0	3.1

Al₂O₃, CaO, SiO₂ はスラグの混入と考えられる

3.3 ZnO の活量の算出

吹き込まれたガスがスラグ層を離れる間に ZnO と反応して平衡するという条件のもとにおいて、フューミング過程におけるある時点でのスラグ中 ZnO の mol 数 n , mol 分率 N および揮発速度 dn/dt がわかるならば (7) 式および (8) 式によつてその時点での ZnO の活量 a_{ZnO} を計算することができる。この実験では吹込ガスがスラグと充分に反応できると考えられる吹込条件をえらんでいるが、このことは実験 A-1₁ とそれより吹込ガス量を少なくした実験 A-1₂ とによる活量計算値が第8図に示されるようにほぼ同一の活量曲線上にくることから確認することができる。また、活量計算に用いたデータはスラグ中Cの影響のないと考えられる 1,220°C の場合 (予備実験では 1,250°C) で、しかも反応の簡単な CO/CO₂ ガスによるものを採用した。H₂ 混合の場合はスラグ中へバブルが押し出される際に吹込ガス流量の変動が大きく現われ、反応も CO/CO₂ ガスの場合ほど充分お

第7図 ZnO mol 数 (n) と mol 分率
 N との関係

第8図 スラグ中 ZnO の活量 a_{ZnO}
と mol 分率 N との関係

こなわれているかどうかうたがわしい。

a_{ZnO} を計算する際のスラグ中 ZnO の mol 数 n と mol 分率 N との関係は分析結果から代表的なスラグ成分を基準とし第7図のように示される。この図には実験 A-1, A-1₂, A-2 のデータをプロットしたが、フューミング時間の経過につれてルツボから Al_2O_3 が溶出するにもかかわらず大体において理論線上に分布していることがわかる。揮発速度 $\Delta n / \Delta t$ は厳格には第3図のフューミング曲線上における接線の勾配とすべきであるが、そのようにしても実際的にはあまり意味がないので $\Delta t = 60 \sim 80 \text{ min}$ 程度の範囲の Δn をとり、その間の平均値としての a_{ZnO} を計算した。第8図にプロットされた実験値を横切る線分の長さはその範囲を示す。この図から予備実験値その他を考慮して活量曲線を引くと Bell, Turner & Peters の曲線よりも若干上の方にあることがわかった。スラグの成分組成が異なるのでいちがいにいうことはできないが、従来の他の測定値とも併せ比較してみると大体において妥当な値ではないかと考えられる。

4. 結 言

熔融スラグ中へ CO , CO_2 , H_2 , CH_4 などの混合ガスを吹き込んで亜鉛を還元揮発させる際の亜鉛の平衡揮発速度と吹込ガス成分、温度、フューミング時間等との関係についてしらべ、理論値と実際とを比較した。また、揮発速度の実際値からスラグ中における酸化亜鉛の活量を算出した。実験結果から次のことがわかった。

(1) N_2 ガスによる単なるバブリングによつても理論値と比較してかなり多量の亜鉛が揮発した。特に $1,280^\circ\text{C}$ とした場合は $1,220^\circ\text{C}$ における $\text{CO}/\text{CO}_2 = 4/1$ の組成のガスを吹込む場合の揮発速度にほぼ等しい。これはスラグ中に含まれる微量の C ($0.2 \sim 0.3\%$) が反応に関与したためと考えられる。

(2) 還元ガスを吹込む場合は $1,220^\circ\text{C}$ ではスラグ中 C の影響はほとんどないと考えられるが、 $1,280^\circ\text{C}$ とすると CO/CO_2 ガスを吹込む場合明らかに C の影響が出てくる。C の影響がないならば CO ガスよりも H_2 ガスの方が亜鉛の還元に対してより効果的である。 CH_4 を吹込む場合は理論値との比較から CH_4 の分解生成による C の大部分は亜鉛の直接還元に役立たなかつたと考えられる。

(3) 吹込まれたガスがスラグ層を離れる間にスラグ中の ZnO と反応して平衡するという条件のもとで、亜鉛の揮発速度の実際値から ZnO の活量を計算し従来値と比較した結果、大体において妥当な値を得た。

参 考 文 献

- 1) R. C. Bell, G. H. Turner and E. Peters: J. of Metals, March 1955, 472
- 2) 冶金物理化学製錬基礎論(金属工学講座), 1960
- 3) 鉄鋼便覧, 1962
- 4) 吾妻・後藤・鈴木: 日鉱誌, Vol. 83, No. 947, 1967
- 5) 吾妻・後藤・小川: 日本鉱業会昭和40年秋季講演会資料