

## 論 文

UDC 669.263.1 : 669.046.462

## クロマイトの炭素還元過程および被還元性について\*

片山 博\*\*・田中章彦\*\*

## The Reduction Process and Reducibility of Chromite with Carbon

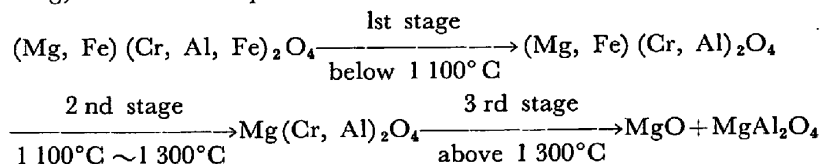
Hiroshi G. KATAYAMA and Akihiko TANAKA

## Synopsis:

In the present work, various chrome ores and relatively pure chromites separated from them were reduced with powdered graphite over a temperature range of 1050° to 1400°C under a flow of argon.

The results obtained are as follows:

1) Roughly speaking, the reduction process of natural chromite consisted of the following three stages:



2) The reduction products of the 1st stage were metallic iron and cementite, while the chromium-bearing product,  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ , was produced after the beginning of the 2nd stage.

3) Of the constituents of chromite, iron oxide had the strongest influence on its reducibility. At temperatures below about 1200°C, the porosity of chromite particles was also of great interest, and porous chromite was reduced more easily than compact chromite.

4) At temperatures above 1300°C, a considerable portion of  $\text{SiO}_2$  contained in chrome ore was reduced.

5) The gangue minerals such as forsterite and enstatite retarded the reduction of chromite at temperatures below 1250°C, but accelerated it at higher temperatures.

(Received Dec. 3, 1973)

## 1. 緒 言

近年、フェロクロムの製錬において電力費の低減、生産性の向上、粉塵発生の防止などを目的として、粉状クロム鉱石の2, 3の予備処理法<sup>1)~5)</sup>が開発されている。そのうち安価な炭材を用いる予備還元-熱間装入法<sup>6)</sup>がとくに注目され、その基礎研究が必要であると思われる。

クロム鉱石はクロマイト  $(\text{Mg, Fe) (Cr, Al, Fe)}_2\text{O}_4$  を主成分とし、このほかに蛇紋石、緑泥石、ドロマイトなどの脈石鉱物を比較的多量に含む複雑な鉱石である<sup>7)</sup>。したがってその還元挙動も複雑であり、このことが従来数多くの還元研究<sup>7)~10)</sup>が行なわれているにもかかわらず、いまだ未解明の問題を多く残す一因となっている。たとえば、鉱石中の酸化鉄がクロマイトの還元を促進す

ることは多くの研究者が認めていることであるが、その他のクロマイト成分  $(\text{MgO, Al}_2\text{O}_3)$  の影響は推定の域を出ず、また脈石鉱物の影響はほとんど調査されていない状態である。

以上の情況から、著者らはすでにソ連産のクロム鉱石およびこれから分離したクロマイトについて炭素還元実験を行ない、クロマイトの還元過程を明らかにしてきた<sup>11)</sup>。今回はさらに多種類の試料について実験を続行し、前報の結果を確認するとともに、クロマイトの被還元性に及ぼすその組成、脈石鉱物およびその他の因子の影響について調査、検討した結果を報告する。

\* 昭和48年10月本会講演大会にて発表  
昭和48年12月3日受付

\*\* 室蘭工業大学

Table 1. Shape and smelting properties of chrome ores as delivered.

Chrome ores	Color	Shape	Smelting properties
S. African 1	Black	Hard block	Refractory
" 2	Brown	Hard block	Cracking at 800°C or so.
" 3	Black	Sandy block	Fusible
Philippine	Black	Sand	Fusible
Russian	Brown	Small block and powder	Mean

Table 2. Chemical composition of chrome ores (%).

Samples	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Ig. Loss*
S. African (SA-1G)	44.57	11.71	3.53	7.39	9.49	0.25	0.67	17.31	3.09
" (SA-2G)	37.42	9.02	3.94	11.63	13.13	0.25	0.40	17.58	4.78
Philippine (P-G)	47.63	15.16	2.71	4.57	11.38	tr.	0.34	15.80	1.68
Russian (R-G)	47.40	8.21	3.56	7.32	7.44	0.12	1.44	18.15	3.95

\* At 900°C in Ar flow.

Table 3. Chemical composition of chromites (%).

Samples	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Ig. Loss*
S. African (SA-1S)	54.62	14.82	3.67	0.35	11.11	0.27	0.13	13.18	0.24
" (SA-3S)	47.07	20.26	7.02	0.43	12.82	0.19	0.21	9.79	0.28
Philippine (P-S)	54.41	15.58	3.79	0.36	11.52	0.25	tr.	12.82	0.23
Russian (R-S)	61.91	8.64	4.47	0.10	8.81	0.13	0.43	14.26	0.26

\* At 900°C in Ar flow.

## 2. 試料および方法

### 2.1 試料

供試クロム鉱石は南阿鉱3種、比島およびソ連鉱各1種の計5種であり、各々の入荷時の形状および製錬特性は Table 1 のようである。

これらの鉱石から本実験用に調製された試料の化学組成は Table 2 および 3 に示す。なお SA-2G および SA-3S にそれぞれ対応するクロマイトおよび鉱石試料は次の理由により本実験において用いなかた。SA-2G は後述の方法では脈石の除去が不完全であるため、クロマイト試料の調製を断念した。また SA-3 は脈石含有量がわずかであり、したがって脈石鉱物の影響を調査する上から不適当と考えたためである。

Table 2 の試料は鉱石を 150 mesh 以下に粉砕したものであり、いずれもかなり多量の揮発成分を含むので、あらかじめ不活性雰囲気中約 900°C にて煨焼したのち還元実験に供した。なお煨焼前の試料について示差熱および熱天秤分析ならびに X線回折を行ない、主要な含有鉱物を同定した結果は Table 4 のようである。これにより多くのクロム鉱石は脈石として蛇紋石を含み、かつ

Table 4. Main minerals of chrome ores.

SA-1G	SA-2G	P-G	R-G
Chromite Serpentine	Chromite Chlorite Talc	Chromite Serpentine	Chromite Serpentine Dolomite Goethite

その量も多いが、南阿 SA-2G では検出されず、その代わりに多量の緑泥石を含むのが注目された。しかしこれらのけい酸塩鉱物は上記の煨焼処理により、いずれもフォルステライト (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) とエンスタタイト (MgSiO<sub>3</sub>) に変化する<sup>12)13)</sup>。

クロム鉱石からクロマイト粒を分離する方法としては従来重液選鉱法<sup>7)</sup> およびアルカリ溶融法<sup>10)14)</sup> が提案されている。しかしこれらの方法は多量のクロマイト試料の作製には不適当なので、本実験においてはおよそ次のような方法を用いた。まず粉状鉱石 (-100 mesh) を水中に懸濁させ、沈降速度の差を利用してクロマイト粒を集めた。ついでこれに HCl(1+1) と HF(1+1) の 2:1 混合溶液を加え、約 70°C に 1 時間加温して残留する脈石鉱物を溶解した。その後デカンテーションを繰返し、附着塩類および未溶解脈石をできるだけ除去したのち、脱

水、乾燥し 150 mesh 以下に粉碎した。得られたクロマイト試料の化学組成は Table 3 に示すようにいずれもけい酸が少量であり、したがって脈石成分の含有量も無視できる程度と考えられる。

還元剤は 99.9% 以上の純度の黒鉛電極棒を 150 mesh 以下に微粉碎したものであり、これを不活性雰囲気中約 900°C に 1 時間加熱して揮発分を除去後使用した。

### 2.2 実験装置および方法

還元装置の概略は Fig. 1 に示す。これは初め排気したのち Ar 雰囲気とし還元を行なうもので、その実験手順は前報<sup>1)</sup>に詳述したとおりである。

試料容器は黒鉛電極棒から製作した内径 20 mm、深さ 25 mm のルツボである。これに試料と黒鉛粉末の 4:1 の混合物 6 g を入れ加熱還元した。

還元率 ( $R$ ) は次式により算出した。

$$R(\%) = (100 W_t / W_M) \times 100$$

ただし  $100 W_t / W_M$  は還元間の重量減 (%) であり、 $M$  は鉄およびクロムの 100% 還元に対応する重量減 (%) で

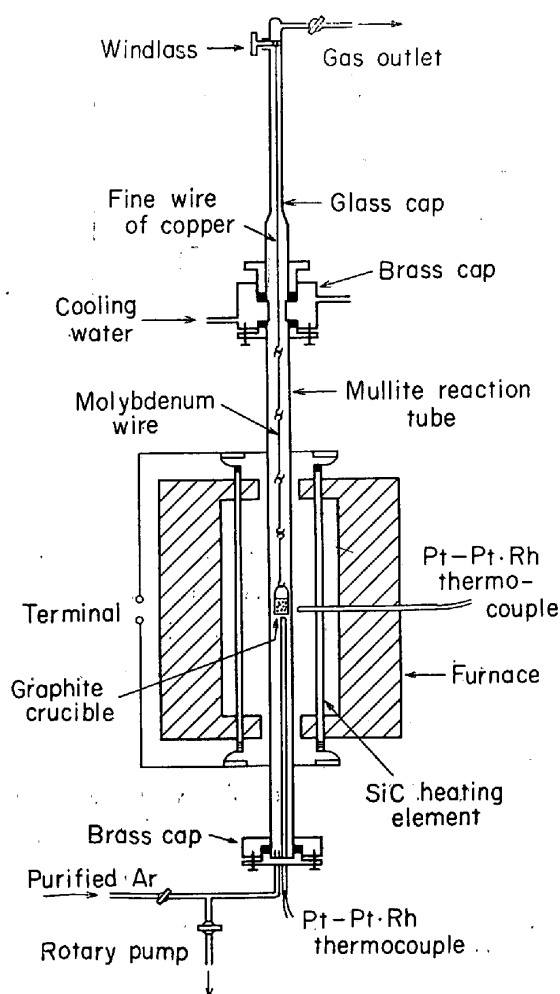


Fig. 1. Experimental apparatus.

ある。なおあらかじめ  $CO_2$  の生成量を測定した結果、これは還元時間および温度にほとんど関係なく数 mg 程度であつた。そのため上式の  $M$  は鉄およびクロムと結合している酸素がすべて  $CO$  の形で除去されると仮定して計算により求めた。

その他、還元後の試料について顕微鏡観察、X線回折、化学分析等の諸試験を行なつた。

## 3. 実験結果

### 3.1 クロマイト試料の還元

最初に Table 3 のクロマイト試料について炭素還元実験を行なつた。Fig. 2 は 1200°C および 1350°C における還元率の時間変化を示す。南阿 SA-1S と比島 P-S は両温度とも還元速度が近似する。これに対して南阿 SA-3S は 1200°C においては比較的還元が遅いが、1350°C では逆に速くなり 4 試料中最高の還元率に達する。ソ連 R-S は還元率が常に最下位であり、難還元性であることがわかる。

Fig. 3 は還元率に及ぼす温度の影響を測定した結果である。まず注目されることは還元率の段階的上昇であり、このことからクロマイト中の各成分の還元開始温度が異なることがうかがわれる。つぎにクロマイトの種類による相違をみると、1200°C 以下では SA-1S が最も還元されやすいが、これより高温になると SA-3S が最高の還元率を示す。また 1150°C 以下では SA-3S と P-S の還元率は近似するが、1200°C 以上では P-S はむしろ SA-1S に接近する。

### 3.2 脈石含有試料の還元

Table 2 の鉱石試料の温度による還元率の変化は Fig.

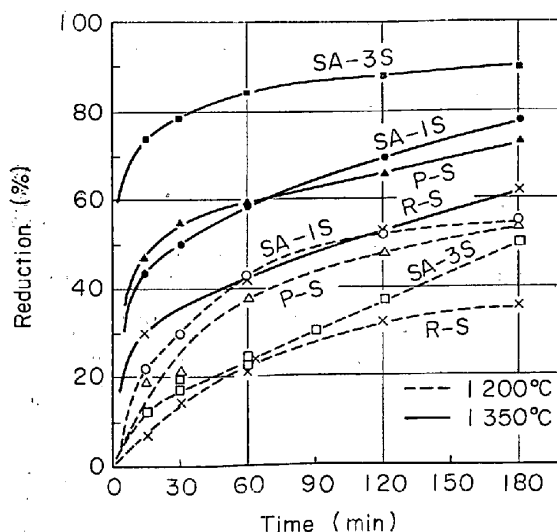


Fig. 2. Reduction curves of chromites at 1200°C and 1350°C.

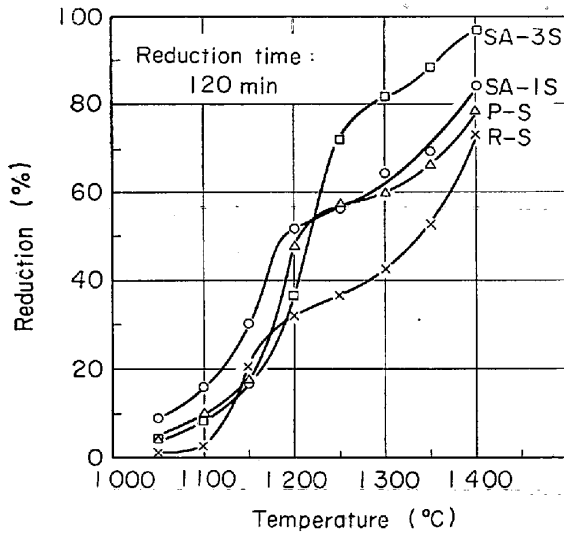


Fig. 3. Variation in degree of reduction with temperature for chromites.

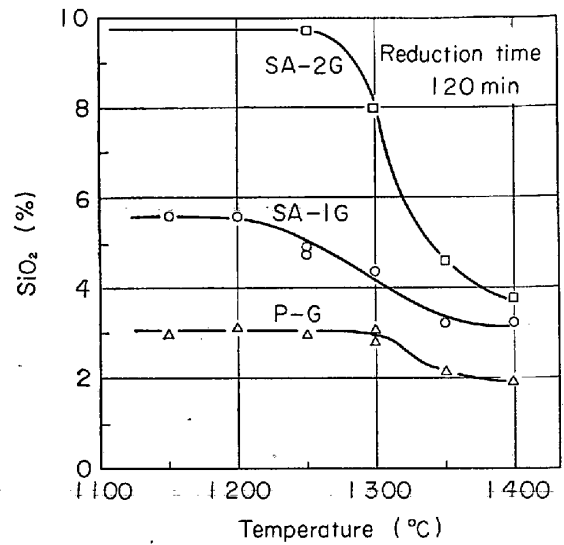


Fig. 5. SiO<sub>2</sub> content of chrome ores reduced at various temperatures.

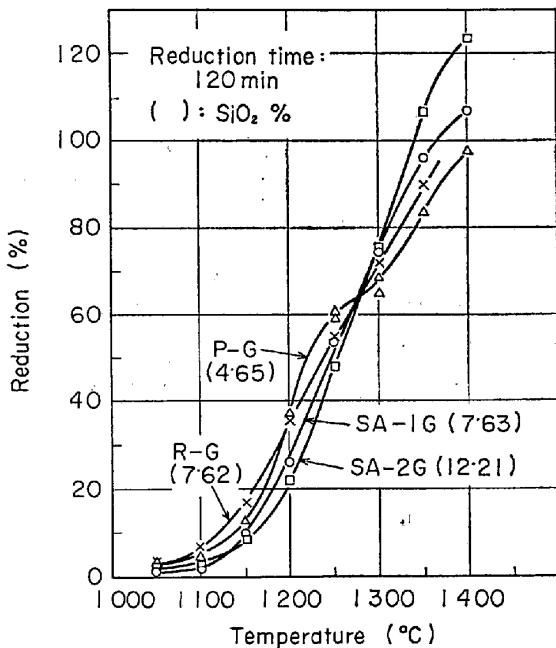


Fig. 4. Variation in degree of reduction with temperature for chrome ores.

4に示す。なお図中のカッコ内の数値は煨焼後の試料のけい酸含有量である。クロマイト試料と同様に還元率が段階的上昇を示すのはけい酸が比較的少ない比島 P-Gのみであり、他の3試料は約 1150°C 以上において還元率がほぼ直線的に上昇する。また各還元率曲線は 1270°C 付近で交差し、これより低温側ではけい酸が少ない試料ほど還元率が高い(ただしソ連 R-G は遊離の酸化鉄を含むため例外)。しかし約 1270°C より高温になると逆にけい酸の多い試料ほど還元率が高くなり、とくにけい酸の多いものは 1400°C 前後で 100% 以上の還元率を示す。これはけい酸の還元によるものと推測された

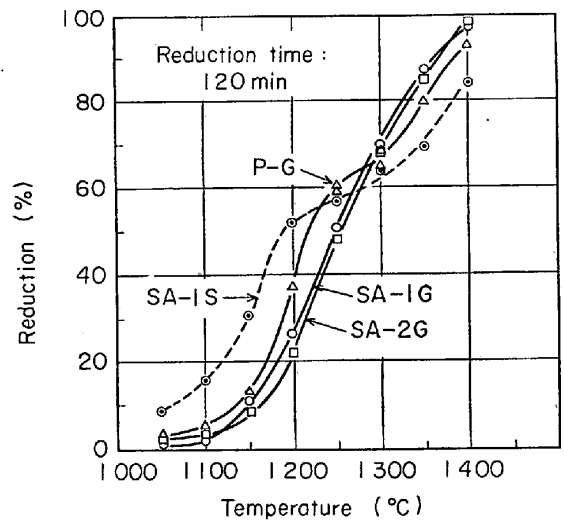


Fig. 6. Variation in degree of reduction corrected for reduction of SiO<sub>2</sub> with temperature for chrome ores.

ので、高温還元を試料について炭化けい素研削材の分析方法<sup>15)</sup>を準用し、その状態分析を行なった。その結果は Fig. 5 に示すとおりであり、けい酸は 1300°C 以上の高温では相当還元されることがわかる。またけい酸の全けい酸量対比の揮散損失は 1350°C および 1400°C においてそれぞれ 1.3~1.4%, 3.5~4.4% であつた。これは SiO ガスとしての蒸散によるものと考えられる。

以上より、けい酸の還元にもなる重量減を補正した鉄およびクロムの還元率は Fig. 6 のようである。各試料とも 1400°C の還元率が 100% 以下であり、ほぼ満足できる結果と思われる。また同図にはクロマイト(SA-1S)の還元率曲線も示してあるが、これと比較して脈石を含む鉍石試料の還元率は低温側では低く、逆に高温側

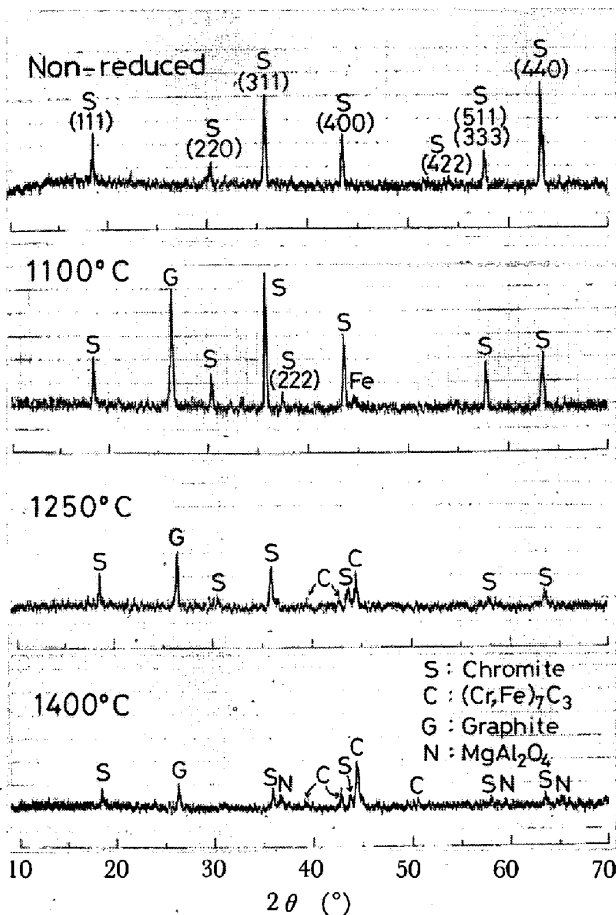


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of chromite (P-S) reduced with graphite powder at different temperatures (Cu-K $\alpha$ ).

では高いという興味ある結果を示している。

### 3.3 還元試料の X 線回折

種々の条件で還元した試料について X 線回折を行ない、還元生成相を同定した。その代表例として Fig. 7 および 8 にそれぞれ比島 P-S および南阿 SA-2G の回折図を示す。

Fig. 7 において未還元試料はクロマイトの回折ピークのみを示し、他の成分は検出されない。多くのクロマイトは (311) 面が最強のピークを与えるが、比島産のクロマイトは (440) 面が最強のピークを示すことが注目される。1150°C 以下の温度における還元生成物は金属鉄またはセメントタイトに近似する回折ピークを示し、また新たにクロマイトの (222) 面のピークが現われてくる。1200°C 以上では (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> のみが生成し、その回折ピークは温度の上昇とともに高くなり、かつ、いく分低角側に移動する。1350°C 以上ではクロマイトのほかにも MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が生成し、これが最終スピネル相であることが知られた。なお試料の分析値から MgO も遊離すると推定されるが、その最強の回折ピークが (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> の第 2 順位のそれと重なるために確認することができな

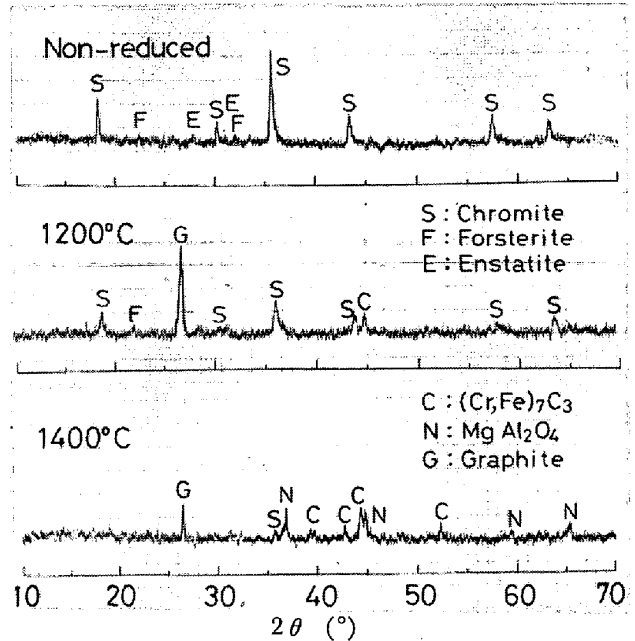


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of chrome ore (SA-2G) reduced with graphite powder at 1200° and 1400°C (Cu-K $\alpha$ ).

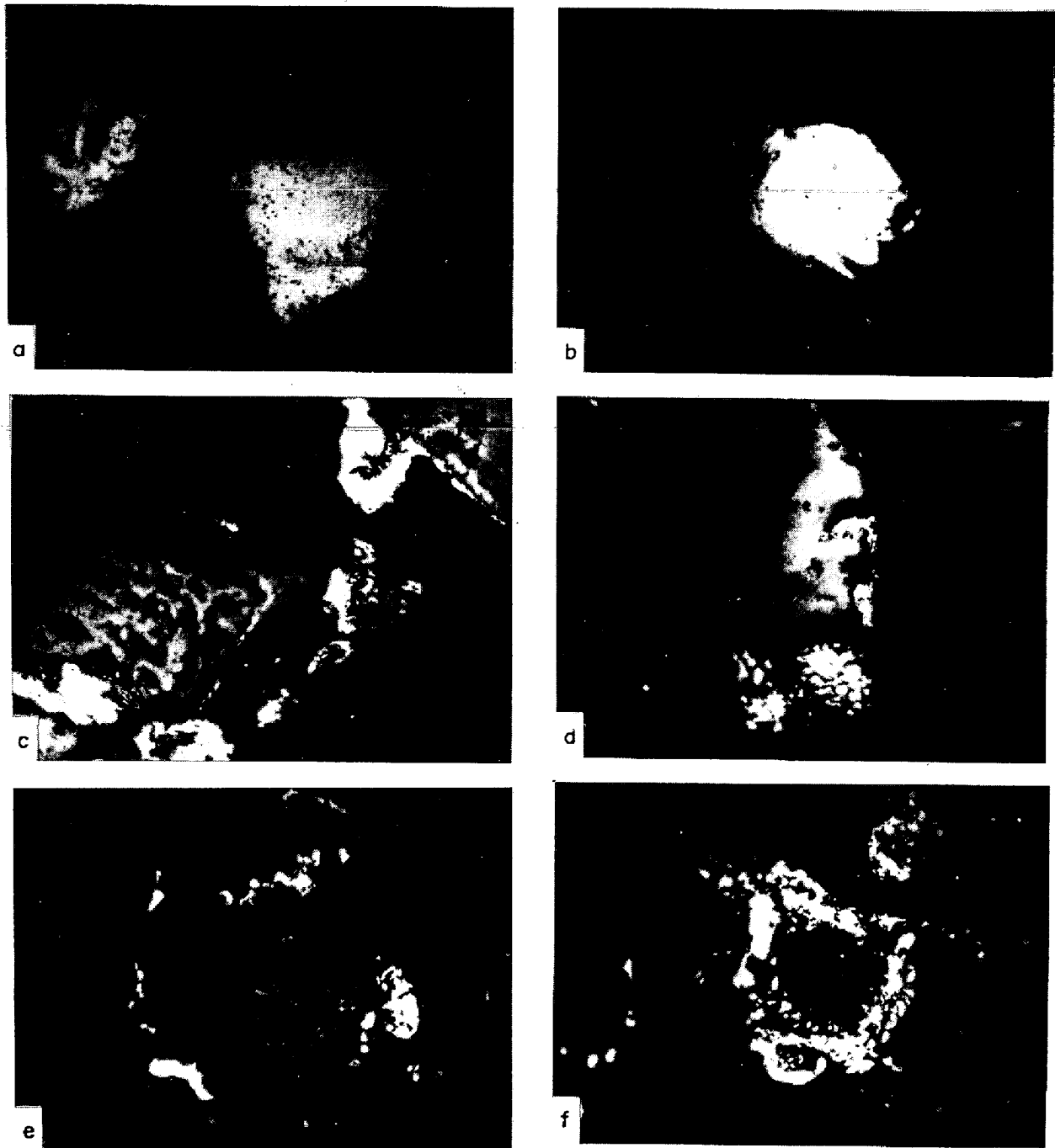
つた。

Fig. 8 はけい酸を最も多量に含む南阿 SA-2G の還元前後の X 線回折図である。原鉱石中の緑泥石は 900°C の煅焼により脱水しフォルステライトとエンスタタイトに変じている。また多くのクロム鉱石は脈石として蛇紋石を含むが、その分解生成物はやはり上記の 2 物質であつた。この状態のものを 1200°C 前後で還元するとエンスタタイトは容易に消失するが、フォルステライトはさらに高温まで存在した。その他炭化物および MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などの生成についてはクロマイトの場合とほぼ同様であつた。

### 3.4 還元前後のクロマイトの顕微鏡組織

還元前後のクロマイト粒を樹脂に埋めこみ研磨後、顕微鏡観察を行なつた。なお試料は微粒であるため研磨中に剝落あるいは移動しやすく、したがって原組織は相当破壊されていると思われる。

Photo. 1 (a), (b) はそれぞれ SA-1S, SA-3S の還元前の組織である。SA-1S のクロマイト粒には多数の空孔が点在し、しかもこの空孔は粒の周辺部ほど大きくかつ数も多いが、内部に向かうほど小さくなり、ついには消失する。これに比べて SA-3S のクロマイト粒は周辺部においても空孔が少なく、概して緻密であつた。また P-S のクロマイト粒の組織も SA-3S に類似し、砂状鉱のクロマイト粒は共に緻密であることが観察された。つぎに SA-1S および SA-3S を 1200°C にて 2 時間還元したときの組織は Photo. 1 (c), (d) のようである。いずれもクロマイト粒自体の構造はさほど変化



White :  $(Cr, Fe)_7C_3$       Whitish gray : chromite  
 (a) SA-1S, non-reduced    (b) SA-3S, non-reduced    (c) SA-1S, 1200°C, 2 hrs.  
 (d) SA-3S, 1200°C, 2 hrs.    (e) R-S, 1200°C, 3 hrs.    (f) R-S, 1400°C, 3 hrs.

Photo. 1. Microstructure of chromites before and after reduction (Non-etched  $\times 400$ ).

していない。炭化物(白色部)はクロマイト粒の周りのところどころに見られるが、これは上記の理由により必ずしも還元時の生成状態を示すものではない。

Photo. 1 (e)および(f)は R-S を 1200°C および 1400°C で 3 時間還元したときの組織である。(e)の組織は一見(a)~(d)と大きく相違するが、これは研磨によりクロマイト粒のどの部分が露呈されたかによるものである。すなわち(e)はクロマイト粒の表面の組織であ

り、SA-1S((a), (c))も浅く研磨したときはこれと類似の表面形状を呈した。1400°C の還元試料はクロマイト粒が著しく変化し、またその周囲全面に炭化物が生成している((f))。しかし高温還元試料が常にこれと同様の組織を示すとは限らず、生成炭化物と酸化物が比較的緻密に混在する場合も多々あった。

脈石を含む鉍石試料の還元後の組織も 2, 3 観察した。しかしその結果はクロマイト試料の場合と大差がな

く、したがって脈石鉱物の還元間の挙動についてはなんの知識も得ることができなかつた。

#### 4. 考 察

##### 4.1 熱力学的検討

クロム鉱石中の主要成分について炭素還元反応の標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G^\circ$ ) を求め<sup>16)~18)</sup>, Fig. 9 に示した。これらの値から本実験の温度範囲におけるおもな被還元成分は酸化鉄および酸化クロムであり、またけい酸も条件によつては一部還元される可能性があることがわかる。なお MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元はほとんど起こらないと考えられる。

酸化鉄と酸化クロムの還元開始温度を比較すると酸化鉄の方がかなり低温であり、本実験において鉄の優先的還元が起こつたのは当然のことである。クロムを含む生成物すなわち (Cr, Fe)<sub>3</sub>C<sub>2</sub> は 1150°C ないし 1200°C 以上の温度において生成した。この温度は鉄が共存すること、ならびに Ar ガスを通じて生成する CO の分圧を低く保持したことを考慮するといく分高すぎるようである。この原因はおそらく反応性の低い黒鉛を還元剤として用いたことによると思われる、また天然のクロマイトは FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などの単一クロマイトに比べ難還元性であることもうかがわれる。

鉄およびクロムの酸化物以外ではけい酸が高温において還元した。この還元反応の  $\Delta G^\circ$  値は 1400°C においても相当大きい、Ar 気流中のため CO の分圧が低く促持され、また生成する SiC も (Cr, Fe)<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 中に溶解することが推測されるので納得できる結果である。なお試料中のけい酸はおもにエンスタタイトおよびフォルステライトとして存在する。エンスタタイトは不安定であり、高温では解離してけい酸を遊離しやすいが、フォルステライトは比較的安定である。しかしこれも Fig. 5 の結果から 1350°C 以上では一部還元されるようである。

##### 4.2 クロマイトの還元過程

天然のクロマイトは前述のように MgO, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から成る複スピネルであり、そのスピネ

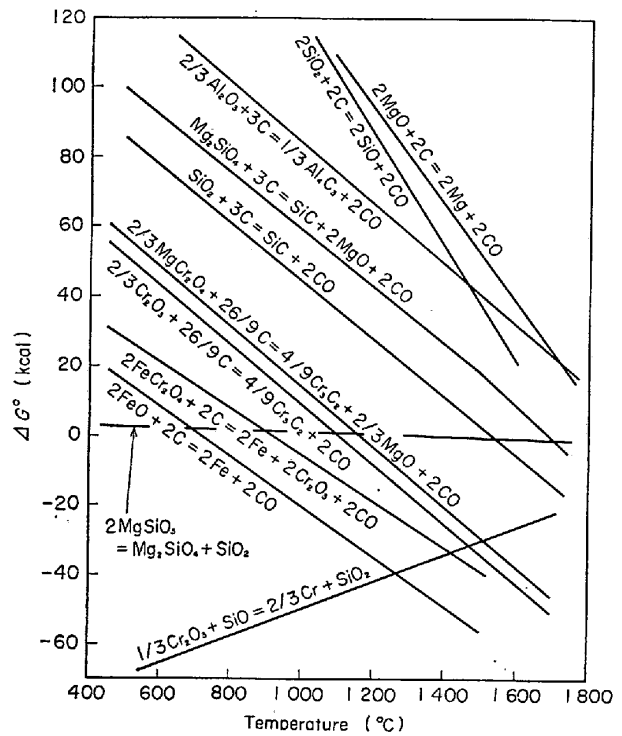


Fig. 9. Standard free energy changes for reactions involved.

ル端成分としてはいく通りかの組合せがある。ここでは熱力学的に還元されやすい順に酸化物を組合せてスピネル端成分を決定した。それぞれの含有量およびそれぞれが完全に還元したときの還元率 ( $R_I$ ,  $R_{II}$ ,  $R_{III}$ ) を Table 5 に示す。ちなみに  $R_I$  および  $R_I + R_{II}$  値を Fig. 3 に対比させると、これらの値は還元率の段階的上昇にほぼ対応する。したがってクロマイトは銘柄により多少の差違はあるが、およそ次のような過程を経て還元されるものと考えられる。

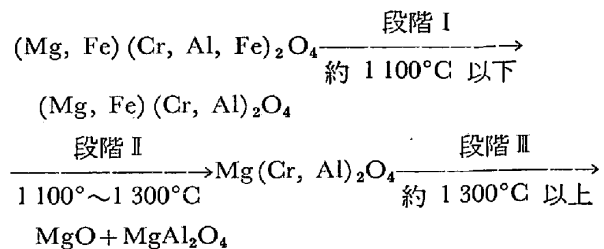


Table 5. Spinel composition of chromites and reduction degree of each of their spinels.

Samples	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	wt %	R <sub>I</sub> (%)	wt %	R <sub>I</sub> (%)	wt %	R <sub>II</sub> (%)	wt %
SA-1S	5.32	6.82	41.04	54.19	35.84	38.99	15.50
SA-3S	10.18	13.09	53.28	70.93	13.78	15.98	17.89
P-S	5.50	7.01	43.22	56.70	31.71	36.29	16.08
R-S	2.90*	4.52	31.32	39.24	51.42	56.24	12.29

\* wt % as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

段階 I においては主として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  端成分が還元し、金属鉄またはセメントイトが生成する。なおソ連 R-S は  $\text{M}_2\text{O}_3/\text{M}'\text{O}$  比 (ただし M は Cr, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , M' は Mg,  $\text{Fe}^{2+}$  を表わす) が約 1.1 であるため、段階 I の反応に先立つて  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の還元反応が起こる<sup>11)</sup>。段階 I においては  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  端成分の還元が起こる。この場合 A. N. MOROZOV ら<sup>8)</sup> も指摘しているように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を残すことなく両酸化物が同時に還元し  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  を生成する。段階 II は  $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  固溶体中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の還元段階であり、生成する  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  の Cr 濃度は次第に高まっていく。なおこの段階の固溶体の組成は必ずしも連続的に変化するものではなく、本実験においては X 線回折によりクロマイト相と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  に近似する相との 2 相が共存することが認められた。

#### 4.3 クロマイトの還元性

前節の検討結果から含鉄量の多いクロマイトほど還元されやすいことが容易に推測されたので、ちなみに各温度ごとに還元率対  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Cr})$  のプロットをとると Fig. 10 のようである。1250°C 以上では明らかに還元率の含鉄量依存性が認められるが、1200°C 以下では特定の傾向を示さない。また酸化鉄以外のクロマイト成分の影響についても種々検討し、1300°C~1400°C 間の還元率の上昇が  $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  比に比例するという結果を得た。

以上から、1250°C 以上の高温ではクロマイトの化学組成がその還元性を左右することが知られた。しかし、1200°C 以下では化学組成の影響が認められなかつたので、他の因子の影響を検討するため段階 II までの反対の進行度  $(R/(R_I+R_{II}))$  を求め Fig. 11 に示した。図に

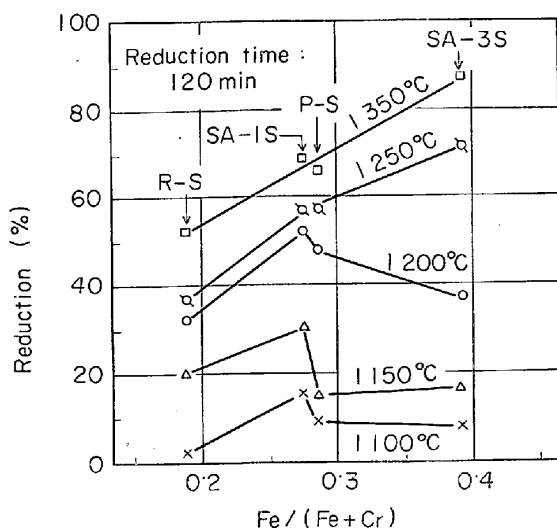


Fig. 10. Relation between degree of reduction and ratio of Fe to  $(\text{Fe}+\text{Cr})$  for chromites.

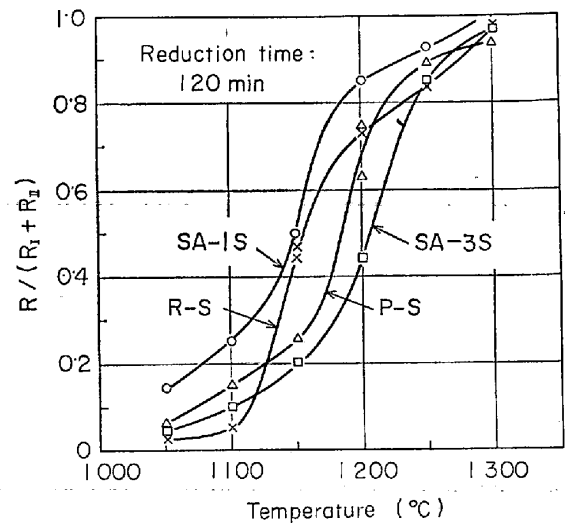


Fig. 11. Variation in  $R/(R_I+R_{II})$  ratio with reduction temperature for chromites. (R : Degree of reduction,  $R_I$  &  $R_{II}$  : cf Table 5)

おいてソ連 R-S は 1100°C 以下では反応の進行度が最低であるが、これはおそらく段階 I に先立つて  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  の反応が起こるためと考えられ、さらに高温になると急上昇して南阿 SA-1S に接近する。これら 2 試料と比較して南阿 SA-3S および比島 P-S は反応の進行がかなり遅いことが注目される。この原因としてはクロマイト粒の表面構造の相違があげられる。すなわち Photo. 1 に示されるように砂状鉱から分離した SA-3S および P-S のクロマイト粒は塊状鉱から分離した SA-1S および R-S と比較して空孔が少なく概して緻密な構造を有しており、結局このことが低温における反応性を減じたものと推定される。

#### 4.4 脈石成分の影響

Fig. 6 に示されるようにクロム鉱石中の脈石鉱物はクロマイトの還元に対して温度の高低により相反する影響を及ぼす。すなわち 1250°C 以下の温度においては反応阻害作用を有するが、1300°C 以上では逆に還元を促進する。低温においては脈石がクロマイト粒を囲み、黒鉛あるいは CO ガスとの接触を妨げるため還元反応を遅滞させることは容易に推測できる。

一方、高温における還元促進作用は次の 2 点について検討してみた。

(1) けい酸塩によるクロマイト中の  $\text{MgO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の吸収。

試料中の脈石鉱物はけい酸度が比較的高いのでクロマイト中の  $\text{MgO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を吸収する可能性がある。とくに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はスピネルとしてよりけい酸塩として存在する方が安定である<sup>10)</sup>。その結果クロマイト中の



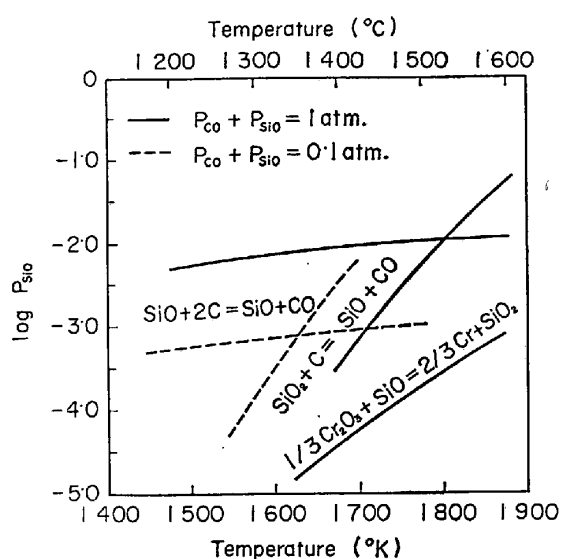


Fig. 12. Partial pressure of SiO for some reactions involved.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は濃縮または遊離して還元されやすくなると考えられる。

(2) SiO ガスによる還元

Fig. 12 はSiOガスが関与する諸反応とそれぞれのSiO分圧曲線を示す。なお熱力学的数値は O. KUBASCHEWSKI ら<sup>16)</sup>の値を用いた。初め CO ガスによつて全圧を1気圧にした場合、反応  $SiO_2 + C = SiO + CO$  の SiO 分圧は温度の上昇とともに高まる。しかし反応  $SiO + C = SiC + CO$  の SiO 分圧曲線との交点である約 1530°C を越えると、SiC が生成しはじめ SiO はこの分圧以上にはならない。またとくに図示しなかつたが  $2SiO_2 + SiC = 3SiO + CO$  なる反応も起こりうる。そしてこの SiO 分圧も 1530°C 以上では炭素と反応して SiC 生成に向かう。

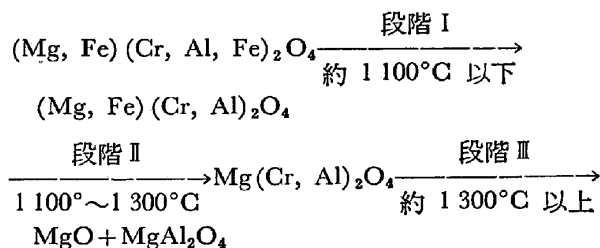
つぎに Ar 気流中における還元実験を考慮し全圧が 0.1 気圧のときを考えると、上記各反応の SiO 分圧曲線はそれぞれ移動しその交点は約 1350°C となる。この交点の SiO 分圧は約  $0.76 \times 10^{-3}$  気圧 (0.58 mmHg) であり、非常に小さい値であるが、反応  $1/3 Cr_2O_3 + SiO = 2/3 Cr + SiO_2$  の平衡 SiO 分圧に比べるとはるかに大きい値である。本実験においては 1350°C 以上でけい酸の SiO ガスとしての蒸散が観察されたので、このガスの一部はクロマイトの還元に関与するものと考えられる。

5. 結 言

数種のクロム鉱石およびそれらから分離したクロマイトを Ar 気流中、1050°~1400°C の温度範囲にわたつ

て炭素還元した。得られた結果を要約するとおよそ次のようである。

(1) 天然のクロマイトはおよそ次の3段階を経て還元される。



なお M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M'O 比が 1 以上のクロマイトは段階 I に先立つて Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup> の還元反応が起こる。

(2) 段階 I の還元生成物は金属鉄およびセメンタイトであり、段階 II 以降は (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> が生成する。

(3) 一般に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 端成分の多いクロマイトほど、したがつて Fe/(Cr+Fe) 比の大きいクロマイトほど還元されやすい。しかしながら 1200°C 以下の温度ではむしろクロマイト粒の構造の影響が大きく、多孔質のクロマイトほど還元されやすい。

(4) クロム鉱石中のけい酸は 1300°C 以上において一部還元する。したがつて還元後の試料についてけい酸の状態分析を行ない、鉄およびクロムの還元率を補正する必要がある。

(5) クロム鉱石中の脈石鉱物は主として Mg けい酸塩から成るが、これはクロマイトの還元に対して温度の高低により相反する影響を及ぼす。すなわち 1250°C 以下の温度においては反応を阻害するが、1300°C 以上では逆に反応促進作用を有する。

おわりに、本研究の実施にあたり試料を提供された日本電工(株)富山工場ならびに実験に協力された宮本一道氏はじめ各氏に深甚な謝意を表す。また本研究の一部は北海道科学研究費の交付を受けて実施したことを付記する。

文 献

- 1) 田淵: フェロアロイ, 12 (1963) 5, 6, p.176
- 2) 成瀬: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S.26
- 3) J. C. ダグラス: 特公昭 36-2153
- 4) J. C. ダグラス: 特公昭 38-1959
- 5) 市川, 小沢, 牛山, 山中: 日新製鋼技報, 26, (1972), p.79
- 6) 山岸, 佐賀: フェロアロイ, 18 (1969) 5, p.196
- 7) 高島, 飯島: 鉱物学雑誌, 8 (1967) 4, p.251
- 8) A. N. MOROZOV, S. S. LISNYAK, and A. M. BELIKOV: Stal in Eng., (1963), p. 119
- 9) W. L. HUNTER and D. L. PAULSON: U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 6755 (1966)
- 10) 山岸, 佐賀: フェロアロイ, 21 (1972) 1, p.6

- 11) 片山, 田中: 室蘭工大研報, 8 (1973) 1, p.75
- 12) 白水: 鉱物学雑誌, 4 (1959) 1, 2, p.82
- 13) 荒井, 永井: 化学と工業, 16, 1, p.59
- 14) 山内, 宗宮: 窯業協会誌, 63 (1955), p.532
- 15) JIS R 6124 (1967)
- 16) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry(1967), p.421, [Pargamon Press]
- 17) J. D. TRETJAKOW u. H. SCHMALZRIED: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 69 (1965) 5, p. 396
- 18) K. K. KELLEY: U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 5901 (1962).....
- 19) F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES, and, G. WITHERS: JISI, 166 (1950) 11, p. 213