

## 論 文

UDC 669.046.464 : 661.993 : 669.046.462 : 661.666.2 : 661.939.3 : 669.263.1

クロマイトの各種雰囲気中における炭素還元  
および CO ガス還元挙動\*

片 山 博\*\*

Reduction Behavior of Chromite with Carbon in Various  
Atmospheres and with Flowing CO Gas

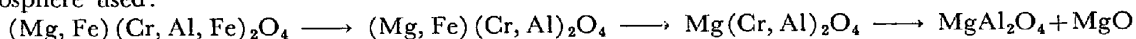
Hiroshi G. KATAYAMA

## Synopsis:

Relatively pure chromite from the South Africa was reduced with graphite powder in the atmospheres of CO, Ar, and a vacuum, and the differences in the reduction behavior were investigated. Then, the reduction with flowing CO gas was also studied to compare with the former.

The results are as follows:

1) The reduction process of the chromite with graphite consisted of the following three stages in every atmosphere used:



2) In the 1st and 2nd stages, the reduction rate was about the same for CO and Ar atmospheres, while it was much lower in vacuum. On the contrary, in the 3rd stage the rate was the highest in vacuum, followed by Ar, and finally by CO atmospheres.

3) Below 1 100°C, carbon deposition was observed during the reduction with graphite in the CO atmosphere and with flowing CO gas.

4) The amount of carbon dissolved in metal by carburization during the reduction with flowing CO gas increased with temperatures up to 1 200 °C, but decreased above 1 250 °C.

5) The reduction with the flowing CO gas was much slower with graphite. The reduction in this process indicated a preference of the iron oxide over the chromic oxide.

## 1. 緒 言

著者はクロム鉱石の内装炭材による予備還元法<sup>1)2)</sup>の基礎研究を進めており、すでに Ar 気流中におけるクロマイトの炭素還元過程ならびに還元性におよぼすその組成および脈石成分等の影響について報告した<sup>3)4)</sup>。しかし実際の予備還元炉内の雰囲気は CO 圧が高いので Ar 気流中の実験結果から直ちに炉内反応を推測する訳にはいかない。そのため本報においてはクロマイトを CO 気流中にて炭素還元し還元挙動を調査、検討した。また、Ar 気流中および真空中の還元実験も行ない、雰囲気すなわち全圧 ( $P_{CO} + P_{CO_2}$ ) による還元挙動の変化もあわせて検討した。

以上の実験結果からクロマイトの炭素還元は少なくとも反応の初期には酸化鉄<sup>5)~7)</sup>や酸化クロム<sup>8)</sup>と同様に CO ガス還元反応と Boudouard 反応が気相を介して連鎖

的に進行すると推定され、したがってクロマイトの炭素還元反応を一層よく理解するにはこれら両反応の機構を知る必要があると考えられる。さいわい Boudouard 反応については従来多くの研究<sup>9)</sup>があり、反応機構もほぼ明らかにされているが、クロマイトの CO ガス還元反応はまったく研究されておらず、この反応がどの程度まで起るかすら不明の状況である。そこで炭素還元に関連して CO ガス還元を行ない還元速度、炭素析出および浸炭量を調査し、得られた結果について 2, 3 考察した。

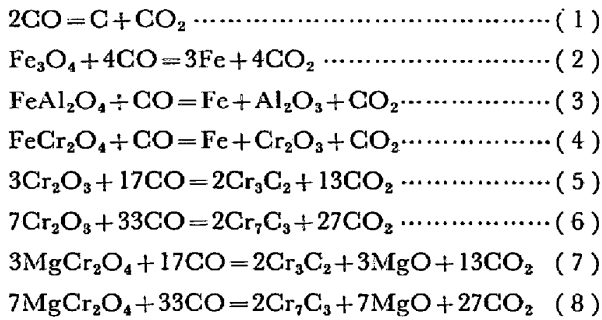
## 2. 熱力学的検討

天然のクロマイトは組成の複雑なスピネル固溶体でありその熱力学的研究はまったくなされていない。しかし各単一スピネルについては利用できる熱力学データ<sup>10)~12)</sup>があるので、炭素還元においても反応は気相を介して進行するとの前提に立つて次の諸反応にもとづいて熱力

\* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1976)

\*\* 室蘭工業大学金属工学科 (Dept. of Metallurgy, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran Hokkaido 050)

学的に検討する.



なお,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の還元においては (5) ~ (8) 式のほか  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  および金属クロムが生成する反応も考えられるが本実験の条件下では起りにくいので省略した.

これらの反応の平衡  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  比は Fig. 1 に示す. 各スピネルの全圧 1 atm における炭素還元開始温度は, それぞれの平衡  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  比曲線と Boudouard 反応 ( $a_c=1$ ) のそれとの交点であり,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の順に還元されやすいことがわかる. また  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  の還元においては反応 (5) と (6), 反応 (7) と (8) の平衡分圧比曲線がそれぞれ約 1220°C および 1280°C において交わっており, したがってこれらの温度を境にして低温側では  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 高温側では  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  が生成しやすい.

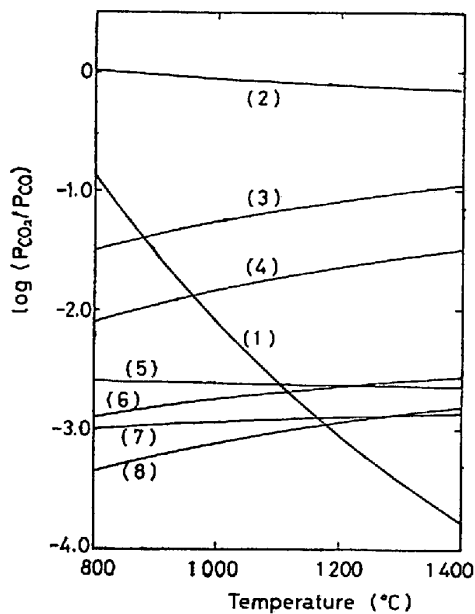


Fig. 1. Equilibrium  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  ratio for reactions

Table 1. Chemical compositions of chromite used for reduction with graphite.

CrO <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	TiO <sub>2</sub>	Ig. loss*
53.83	15.33	3.99	0.69	12.31	0.27	tr.	12.12	0.63	0.21

\* At 900°C in Ar flow.

天然のクロマイトでは各スピネルが固溶し合っていて活量が小さいのでそれぞれの平衡分圧比曲線は下方に移動する. しかしその程度はスピネルおよび濃度により相違すると考えられるので必ずしも上記の順に還元されるとは速断できない. また反応 (4) によつて遊離する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  はあらかじめ生成している金属鉄中に還元固溶して  $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$  や  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  を生成し Cr の活量が小さく保持されるので, この還元反応の平衡分圧比は反応 (5) および (6) のそれより大きくなる. したがつて,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  成分の還元段階では場合によつては  $\text{FeO}$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が同時に還元される可能性も推測される.

CO 気流中の炭素還元および CO ガス還元においては流通する CO ガスの  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  比が Boudouard 反応 ( $a_c=1$ ) の平衡  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  比を下まわる場合には浸炭とともに炭素が析出する可能性があり, これを上まわる場合は浸炭反応のみが起り得る. しかし実際には還元反応の進行によつて気相の  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  比は変化するので還元速度の影響も考慮する必要がある.

### 3. 各種雰囲気中における炭素還元

#### 3.1 試料および方法

試料は南阿産のクロム鉱石から脈石を分離して得たクロマイトであり 150 mesh 以下に粉砕して用いた. その化学組成は Table 1 に示す. 還元剤は黒鉛電極棒を, 150 mesh 以下に粉砕し,  $\text{N}_2$  気流中約 900°C に 1 h 加熱して揮発分を除去したものであり, その灰分は 0.09% であつた.

試料容器は主に内径 20 mm, 深さ 25 mm の黒鉛るつぽを用いたが, 一部の実験には同一寸法の自家製のアルミなるるつぽも使用した. これらにクロマイトと黒鉛粉末の重量比 4:1 の混合物 6 g を入れて還元した.

還元装置は前報<sup>3)4)</sup> に示したようにたて型の管状電気炉に内径 30 mm の反応管とその上に試料昇降用ガラス管をとりつけたものである. 試料は反応管の上端に Mo 線でつり下げ  $10^{-3}$  mmHg 程度まで排気後 Ar または CO ガスを導入し, あるいはひき続き排気する. ついで試料を降下させ 800°~900°C で 3 min, さらに実験温度で 3 min 予熱した. この時点から所定時間経過したのち試料は速やかに引上げ十分冷却後とり出して秤量し

た。なお試料の予熱および冷却中は Ar および CO ガスは流さなかつたが、真空還元の場合は排気し続けた。

Ar ガスはボンベガスを 200°C に加熱した 微粉銅塔を通して脱酸素し 300 cc/min の流量で流した。CO ガスは濃硫酸にぎ酸を滴下して発生させ、水酸化カリウム溶液、アルカリ性亜チオン酸ナトリウム溶液、固体塩化カルシウムおよび五酸化リンの各洗浄系を通して精製した。還元中は 200 cc/min の流量で流し、排出ガス中の CO<sub>2</sub> 量を水酸化ナトリウムによる吸収およびガスクロマトグラフにより測定した。

ガス置換および真空還元には最大排気速度 250l/min の油回転真空ポンプを用いた。反応中の圧力変化はピラニー真空計に記録計を接続し連続的に測定した。

還元率 (R) は次式により算出した。

$$R(\%) = \frac{W_2 - W_3}{A(W_2 - W_1)} \times 100 \dots \dots \dots (9)$$

ここで W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> はそれぞれるつぼおよびるつぼ+混合試料の還元前の重量である。W<sub>3</sub> はるつぼ+混合試料の還元後の重量であり、クロマイトの灼熱減量を補正した。A は酸化鉄および酸化クロムの 100% 還元に対応する重量減少率であり、生成ガスは CO のみであるとしてクロマイトの分析値および配合比から求めると 0.3027 となる。Ar 気流中および真空中還元の場合は前報<sup>4)</sup>の結果からこの値を用いたが、CO 気流中の場合は測定された CO<sub>2</sub> 量がすべて還元反応によつて生成したものとみなして補正した\*。なおこの補正により還元率は未補正の場合より 0.4~2.0% 高くなつた。

### 3.2 実験結果

#### 3.2.1 還元率の変化

Ar, CO および真空の各雰囲気中におけるクロマイトの炭素還元速度曲線を Fig. 2 に示す。図示されるように 1200°C においては CO 気流中の還元速度は Ar 気流中より速いがその差はわずかである。しかしこれらに比し、真空中の還元速度は非常におそいことが注目される。一方 1350°C においては初期の還元速度は 1200°C の場合と同様に CO, Ar, 真空の順であるが、反応後期になるとまったく逆転し真空中の還元が最高の還元率を示す。

次に還元時間を 120 min に一定して温度による還元率の変化を測定した結果を Fig. 3 に示す。この場合も CO および Ar 気流中の還元率は同様の变化を示し、1050~1150°C の間で急上昇するが 1150~1250°C

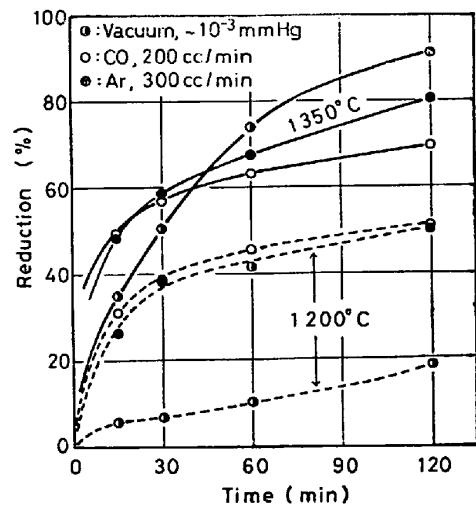


Fig. 2. Reduction curves of chromite with graphite in atmospheres of CO, Ar and vacuum.

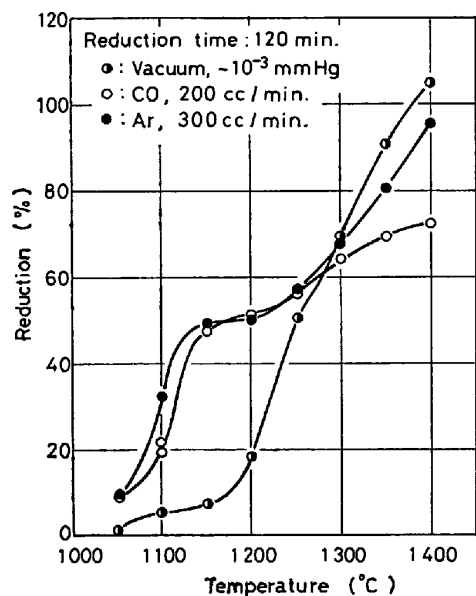


Fig. 3. Temperature dependence of reduction degree of chromite with graphite in atmospheres of CO, Ar and vacuum.

ではほとんど上昇せず 1250°C をこえて再び上昇するというように還元率が段階的に上昇する。ただ 1300°C 以上の温度において CO 気流中の還元率が Ar 気流中よりかなり低いことが相違する。真空中還元の場合は、1200°C 以下では還元率が非常に低いが、さらに高温になると急上昇し 1300°C 以上では 3 雰囲気中最高の還元率を示す。また 1400°C の還元率は 100% をこえ鉄およびクロム以外の金属酸化物も還元されたことがわかる。

#### 3.2.2 真空中の還元における圧力変化

真空中の還元実験は回転ポンプにより継続的に排気しながら行なつたのでクロマイトの還元による CO ガス

\* 後述のように低温においては炭素が析出するので、この補正法による誤差を生じるが、逆に CO<sub>2</sub> がすべて炭素の析出反応にともなつて生成すると仮定し (9) 式の W<sub>3</sub> を補正して還元率を算出してもその差は最高でも 0.1% にすぎなかつた。

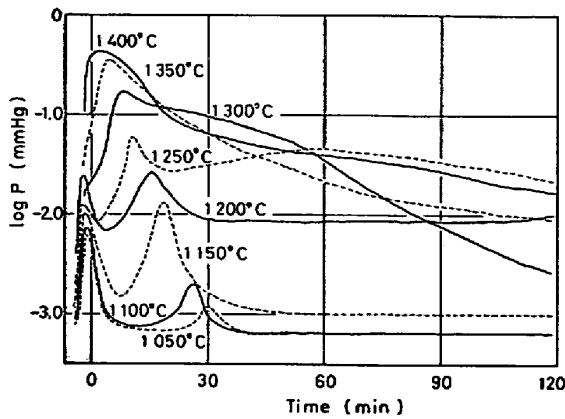


Fig. 4. Variation in total pressure during reduction of chromite with graphite under vacuum.

の発生速度の大小により、反応管内の圧力は変化する。Fig. 4 はその測定結果であり各還元温度において第1、第2の圧力上昇ピークが認められ、また1250°C前後の温度では幅広い第3のピークも現われる。第1のピークは予熱間に現われ、これは主として試料中の湿分や揮発分の放出によるものと考えられる。第2のピークは還元によって生成するCOガスの放出に起因し、同一温度ではこのピークの上昇部分の時間帯において還元反応が最も速いことを意味する。このピークが現われる時間は1050°Cでは約30minであるが、温度の上昇とともに次第に短くなり1300°C以上では予熱ピークと連続してしまう。第3のピークは1250°Cでは約60min後に現われ、再び還元反応がいく分速くなることがうかがわれる。このピークは1300°Cでは短時間側に移動して第2ピークと連続し、さらに1350°C以上では重なってしまう。また1200°Cにおいても約110minから圧力の上昇傾向が認められ、さらに長時間の還元により第3のピークが生じるものと思われる。

### 3.2.3 CO気流中の還元における炭素析出

CO気流中の黒鉛るつぼを用いた還元実験では低温、とくに1100°C以下の温度において炭素の析出が観察された。しかし黒鉛るつぼのみを同一条件で加熱しても炭素は析出しなかつたので、試料の存在が炭素の析出を促進することがわかる。そこでるつぼの形状やCOガスの流通の有無による炭素の析出量の相違を調査してみた。多孔質のアルミナるつぼに試料を入れ同じ材質のふたをして1050°、1100°、1150°Cの3温度にて還元した結果COガスを200cc/minの流量で流通させてもるつぼの上壁がかすかに黒変しただけであり炭素の析出はわずかであった。またCOガスを流さないときは炭素析出の形跡はまったく認められなかつた。

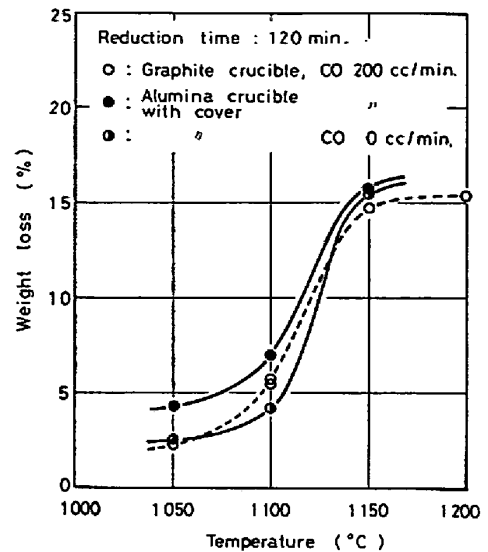


Fig. 5. Variation in weight loss with temperatures during reduction of chromite with graphite in CO atmosphere.

Fig. 5は黒鉛るつぼの場合も含めて上記の還元実験のクロマイト+黒鉛粉末に対する重量減少率を示す。200cc/minのCO気流中でふた付のアルミナるつぼを用いて還元すると、黒鉛るつぼの場合より重量減少率が大きい。この差は少なくとも一部は炭素析出の多少によると考えられるが、後述の黒鉛るつぼを用いたときのCO<sub>2</sub>量がすべて炭素の析出反応によって生成したとして求めた炭素の析出量よりもかなり大きいので、還元速度も相違することがわかる。同じアルミナるつぼを用いてもCOガスを流さない場合は重量減少率が小さく、COガスの流通が還元速度を高めることがわかる。

各温度において120min還元したときの排出ガス中のCO<sub>2</sub>量を固体水酸化ナトリウムに吸収させて測定し、流通させたCOガスと還元によって生成したガスとの全容積に対する平均濃度を求めた結果はFig. 6に示す。なお図中の破線はBoudouard反応の平衡CO<sub>2</sub>濃度を示す。黒鉛るつぼを用いて還元したときの平均CO<sub>2</sub>濃度は1200°C以上の温度では平衡濃度を上まわることが、1150°C以下では下まわり実際に炭素が析出したことと対応する。これに対してふた付のアルミナるつぼを用いた場合の平均CO<sub>2</sub>濃度は1050°Cにおいては平衡濃度よりわずかに低いが、この温度より高温では高くなっている。

次に1100°、1150°、1200°Cの3温度において黒鉛るつぼを用いて還元したときの排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の経時変化をガスクロマトグラフにより測定した。その結果はFig. 7に示すようであり、同一温度についてFig. 6の測定値と比較するといく分異なっているが、各

還元温度とも排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度は初め高くその後次第に低下する。そして還元の初期を除き常に平衡濃度を下まわり、しかもそのずれは低温ほど大きい。

以上、炭素の析出に関連して排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度がBoudouard反応の平衡濃度より高いか低いかを述べてきた。しかし後で触れるように炭素が析出し得るか否かは厳密には試料上面のCO<sub>2</sub>濃度にもとづいて検討すべきである。したがって排出ガス中のCO<sub>2</sub>濃度の測定結果は実際に炭素が析出した場合あるいは析出しなかつ

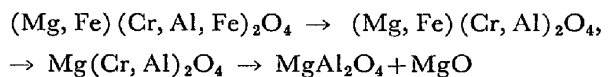
た場合の試料上面のCO<sub>2</sub>濃度を推定するデータとしてのみ使用すべきである。

3.2.4 還元生成物の同定

還元試料の粉末法によるX線回折の結果はTable 2にまとめて示す。クロマイトは還元反応の進行にともなつて組成が変化し次第にMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>成分の濃度が高まるためその回折ピークはわずかながら高角度側に移動し、同時に微弱になり1400°CではCO気流中の還元試料以外は消失してしまう。また1300°C以上では別のスピネル相としてMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成する。金属鉄の生成温度域は雰囲気によつていく分相違しAr気流中では1050°~1100°C、CO気流中では1050°~1150°C、真空中では1100°~1200°Cであつた。また1100°~1200°Cの間ではセメントイト((Fe, Cr)<sub>3</sub>C)が検出される場合もあつたが、その回折ピークが微弱のため温度および雰囲気による生成量の変化を見出すことができなかつた。(Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の生成開始温度は雰囲気によつて相違しAr気流中では1050°C、CO気流中では1100°Cであるが、真空中ではさらに高温であり明確に検出できたのは1250°C以上の還元試料であつた。これらのほかクロマイトの組成からみて還元率が高くなるとMgOが遊離するはずであるが、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かつた。

3.3 考察

天然のクロマイトは数種のスピネルから成る固溶体であり、その炭素還元過程は、次のように考えられている<sup>4)13)</sup>。



段階1では主としてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>成分が還元し金属鉄が生成する。段階2および3の被還元成分はそれぞれFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であり、段階2以降の生成物は、(Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>である。(Fe, Cr)<sub>3</sub>Cは段階1の終りから段階2の初めにかけて生成するようである。

Ar気流中とCO気流中では温度に対する還元率の上

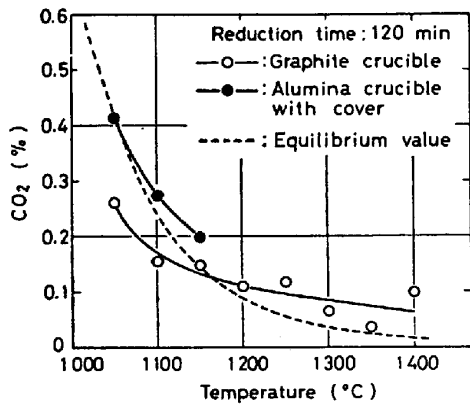


Fig. 6. Variation in CO<sub>2</sub> concentration of exit gas with temperatures during reduction of chromite with graphite in CO flow.

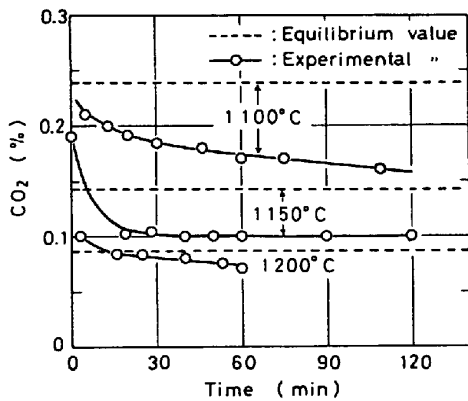


Fig. 7. Variation in CO<sub>2</sub> concentration of exit gas during reduction of chromite with graphite in CO flow.

Table 2. Results of X-ray diffraction of chromite reduced with graphite.

Temp. (°C)	Chromite			MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			α-Fe			(Cr, Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		
	Ar	CO	Vac.	Ar	CO	Vac.	Ar	CO	Vac.	Ar	CO	Vac.
1050	○	○	○				○	○		○		
1100	○	○	○				○	○	○	○	○	?
1200	○	○	○						○	○	○	?
1300	○	○	○	○	○	○				○	○	○
1400		○		○	○	○				○	○	○

Reduction time : 120 min.

Table 3. Chemical compositions of chromite used for CO reduction.

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*
54.62	14.82	3.67	0.35	11.11	0.27	0.13	13.18	0.24

\* At 900°C in Ar flow.

昇挙動がおおよそ類似する。本実験のクロマイトは段階1, 2 および 3 までの積算還元率はそれぞれ 7.40, 63.19 および 100% であるから, Fig. 3 と対比して検討するとこれらの雰囲気中では還元時間が 120 min の場合, 段階1の還元反応は 1050°C において終了し続いて 1100°C 以上では段階2の反応が起こるが, 段階3の反応が起こるためには 1300°C 以上の高温が必要である。これに対して真空中の還元では段階1および2の反応開始温度が高温側にずれ, それぞれ 1100°C および 1200°C である。しかし段階3の反応開始温度はほとんど変化しないので段階2と段階3の区別は明らかでなくなる。

以上のように温度に対する還元率の上昇挙動が雰囲気によつて相違するのはとりもなおさず各段階の反応速度が雰囲気により変化するためである。Fig. 2 および 3 に示されるように段階1および2の反応速度は CO および Ar 気流中では類似するものの真空中ではこれらより著しくおそく全圧 ( $P_{CO} + P_{CO_2}$ ) の影響が顕著に認められるので, これらの段階では他の金属酸化物の炭素還元<sup>9)</sup>と同様に CO ガス還元反応と Boudouard 反応の両者が気相を介して連鎖的に進行しているものと考えられる。一方段階3においては反対に全圧が低いときほど反応速度は高くなっている。周知のように Boudouard 反応の平衡  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比は全圧の低下とともに小さくなる。すなわち気相の酸素圧が低くなるほど反応速度が高いことから, この段階の還元反応は固相拡散によつて律速されているのではないと思われる。なおこの場合還元平衡の制約も考えられたので利用できる熱力学データ<sup>10)11)</sup>を用いて検討した結果, たとえば 1400°C では全圧 1 atm の Boudouard 平衡ガスにより Mg(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 固溶体中の MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成分はほぼ完全に還元できることがわかつた\*。

いずれにしても, CO 気流中では段階3の還元反応がおそいことが問題である。近年工業化された予備還元法<sup>12)</sup>では炭材内装ペレットをロータリキルンにより最高約 1400°C まで加熱し 60~70% の還元率を得ているが, 炉内の全圧は 1 atm に近いと考えられるのでこの還元率は本実験の結果からみてほぼ限界値に近いと思われる。予備還元率の上昇は電気炉製錬の電力費を著し

く低減するのでこれをできる限り高めることが望ましいが, その方策としてロータリキルン内の全圧の低下をはかることは困難であると思われるので, 段階3の律速過程が固相拡散であるとの推測にもとづきホタル石などの拡散促進剤の添加を試みるのも一策であろう。

次に炭素の析出について検討してみる。本実験において流通させた CO ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度はとくに測定していないが Fig. 7 から少なくとも 0.1% 以下であると思われる。それゆえ還元中にこのガスが試料に直接触れるならば 1150°C 以下の温度では還元によつてあらかじめ生成している金属鉄などの触媒作用を受けて炭素が析出し得る (Fig. 1)。しかしクロマイトの還元およびクロムを含む合金の浸炭反応によつて CO<sub>2</sub> が生成し, その平衡濃度は Boudouard 反応の平衡濃度より高い。したがつてこれらの反応が十分速い場合, すなわち高温還元あるいは低温でも還元初期には炭素の析出は起こらない。またふた付のアルミナるつぽを用いたことにより炭素の析出がほぼ防止できたのは原因は不明であるが低温でも比較的還元速度が高く, また還元速度が低いときでも流通 CO ガスの直接的接触が妨げられ, 結局試料上面の CO<sub>2</sub> 濃度があまり低下しなかつたためと考えられる。

## 4. CO ガス還元

### 4.1 試料および方法

試料は炭素還元において用いたものと銘柄および調製法は同じであるが, その化学組成は Table 3 に示すようにいくぶん相違する。これはいつたん 150 mesh 以下に粉碎したのち再度少量づつ微粉碎し, その 2g を 1000 kg/cm<sup>2</sup> の圧力にて圧縮成形し直径 12.0 mm, 厚さ 5.3 mm のタブレットとして還元実験に用いた。

還元装置の概略は Fig. 8 に示す。これは先に用いた炭素還元装置の上部に試料昇降管を取付け, その上端のウインドラスを回すことにより試料を石英スプリングにつり下げたままで昇降できるようににしたものである。

還元実験の手順はおおよそ次のようである。試料は内径 15 mm, 深さ 3 mm の Ni 板製の容器にのせ反応管の上方につり下げ, 真空排気後 CO ガスを導入した。ついで試料を所定の位置に下げ 5 min 予熱後 CO ガスを流しはじめこの時点を実験開始とした。所定時間経過後 CO ガスの流通を止め, 試料は反応管の上端に速やかに

\* 8) 式の反応について Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> および MgO の活量を 1 とし計算すると  $a_{MgCr_2O_4} = 1.7 \times 10^{-4}$  となる。

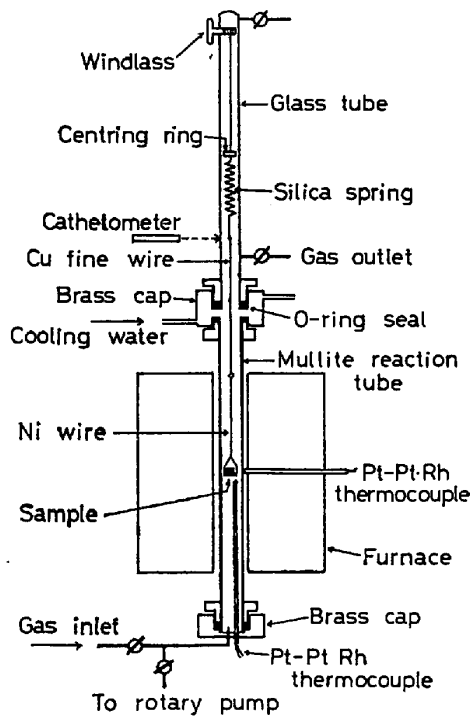


Fig. 8. Experimental apparatus for CO reduction.

引上げ十分冷却したのち取出して秤量した。COガスは市販のボンベガス(99.8%以上)であり、これを炭素還元の場合と同様に精製し反応管の下から上に向けて流した。なおCOガスの流量による還元速度の変化を1300°Cにて測定した結果、600 cc/min以上では差が認められなかつたのでCOガスの流量は800 cc/minとした。

還元中の重量減少率は次式により算出した。

$$\text{重量減少率(\%)} = \left\{ \frac{(L_t - L_0)(W_p - W_e)}{(L_e - L_0)} + (W_o - W_p) \right\} \frac{100}{W_o} \dots\dots(10)$$

ここで  $W_o$ ,  $W_p$ ,  $W_e$  はそれぞれ試料の還元前、予熱後および還元後の重量、 $L_o$ ,  $L_t$ ,  $L_e$  は石英スプリングの測定開始時、 $t$  時間後および測定終了時の読みである。

還元後の試料については燃焼容量法による炭素の定量および粉末法によるX線回折を行なつた。また還元試料を環流冷却器を取付けた三角フラスコに入れ  $H_2SO_4(1+3)$  を加えて30 min 加熱沸騰させ、その溶液について金属鉄およびクロムを分別定量した<sup>14)</sup>。

#### 4.2 実験結果

CO気流中においてクロマイトを還元したときの重量減少曲線を Fig. 9 に示す。試料中の酸化鉄および酸化クロムが完全に還元したときの重量減少率は21.56%であるから1300°Cにおいても還元反応は非常におそいことがわかる。重量減少曲線は1050°C~1100°Cの間を

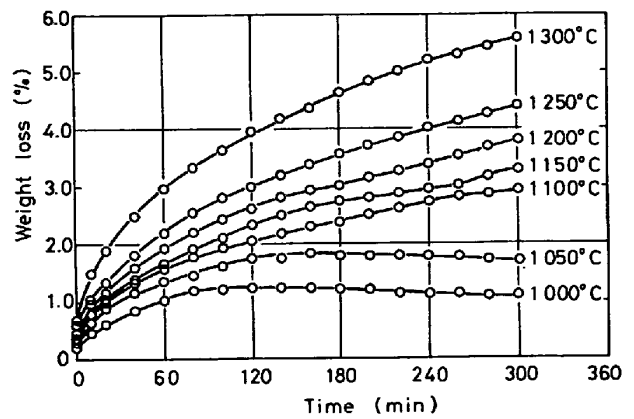


Fig. 9. Weight loss curves during reduction of chromite with CO gas.

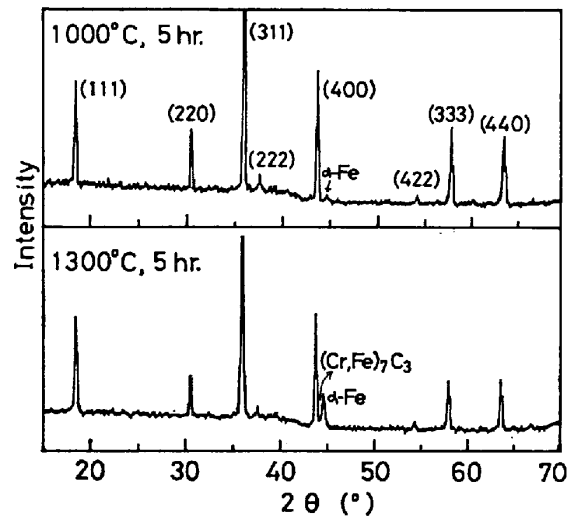


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of chromite reduced with CO gas at 1000° and 1300°C.

境にして傾向が異なる。すなわち1050°C以下の温度では初め還元により重量が減少するが反応後期になると増加の傾向を示す。これは反応後期に炭素の析出が起るためであり、実際に還元後のタブレットの上部にかなり多量の炭素が堆積していた。一方1100°C以上の温度では反応後期においても徐々に減量が続く炭素の析出も認められなかつた。

還元試料について  $CuK\alpha$  線によりX線回折を行なつた。その代表例として Fig. 10 に1000°Cおよび1300°Cにて5h還元した試料の回折図を示す。クロマイトの回折ピークは還元温度の上昇ともなつて次第に低くなるとともにその位置もいくぶん高角度側に移動する。生成物の回折ピークは  $2\theta = 44^\circ 60'$  付近に認められ金属鉄に少量のクロムおよび炭素を含む合金と同定した。 $(Cr, Fe)_{23}C_6$  および  $(Fe, Cr)_3C$  はいずれの試料においても検出できなかつたが、1250°C以上の還元試料では

Table 4. Results of chemical analysis of chromite reduced with CO gas.

Temp. (°C)	Time (min)	Content (%)			Metallization degree (%)			Oxygen removed (%)	
		M.Fe	M.Cr	C	M <sub>Fe</sub>	M <sub>Cr</sub>	M <sub>T</sub>	R <sub>A</sub>	R <sub>W</sub>
1 000	120	2.29	0.03	0.413	16.26	0.07	4.50	4.16	6.53
〃	300	3.60	0.03	1.042	25.56	0.07	7.05	6.47	9.83
1 050	300	5.51	0.11	0.701	39.11	0.30	10.92	9.23	11.08
1 100	180	5.05	0.07	0.226	35.86	0.18	9.95	8.53	12.11
〃	360	6.66	0.57	0.482	47.23	1.52	14.04	11.72	16.24
1 150	300	7.04	1.22	0.518	49.98	3.28	16.06	13.32	17.58
1 200	180	7.19	0.54	0.380	51.06	1.43	15.01	12.07	17.68
〃	300	7.89	1.58	0.622	55.98	4.24	18.41	15.17	20.45
1 250	300	8.90	2.35	0.551	63.14	6.28	21.86	18.06	22.88
1 300	180	8.28	0.88	0.353	58.80	2.36	17.81	14.21	20.03
〃	300	10.40	2.87	0.284	73.80	7.67	25.78	21.08	27.04

(Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> とと思われる回折ピークが微弱ながら認められた。

次に還元試料について炭素分析を行なうとともに、金属鉄およびクロムを分別定量しそれぞれの金属化率を求めた。これらの結果は一括して Table 4 に示す。炭素の含有量は 1 300°C の場合を除き一般に還元時間とともに増加する。これに対して温度による炭素量の変化は複雑であり、1 100°C までは減少するが、1 100°C~1 200°C 間では増加し、1 200°C を超えると再び減少する。1 100°C より低温では炭素が析出し、その量が低温ほど多いのは前述の熱力学的検討から容易に理解できる。1 100°C 以上の還元試料の炭素は生成した金属の浸炭によるものであり、その温度および時間による変化については、後で考察する。

鉄の金属化率 ( $M_{Fe}$ ) は高温、長時間の還元ほど大きくなり、1 300°C、300 min の還元では 70% 以上になる。これに対してクロムの金属化率 ( $M_{Cr}$ ) は低く最高でも 7% 余であり、1 050°C 以下ではほとんど還元されていない。

Table 4 には炭素量を補正した重量減少率から求めた還元率 ( $R_W$ ) と金属鉄 ( $M_{Fe}$ ) およびクロム ( $M_{Cr}$ ) の分析値ならびに試料の組成から求めた還元率 ( $R_A$ ) も示してある。いずれの還元条件においても  $R_W$  は  $R_A$  より高くなっており、この主な原因は  $M_{Fe}$  および  $M_{Cr}$  の定量誤差にあると思われる。

#### 4.3 考察

クロマイトのスピネル端成分としては成分酸化物の組合せ方によりいろいろ考えられるが、ここでは Table 5 に示した A, B の 2 つの組合せにもとづいて検討してみる。A は成分酸化物を還元されやすい順に組み合わせた場合であり前報<sup>4)</sup> および前述の各種雰囲気中の炭素還元においてはこの順に還元されるとしてクロマイトの還元過程をおよそ説明することができ、また A. N. MOROZOV

Table 5. Spinel compositions of chromite and reduction degree of its respective spinels.

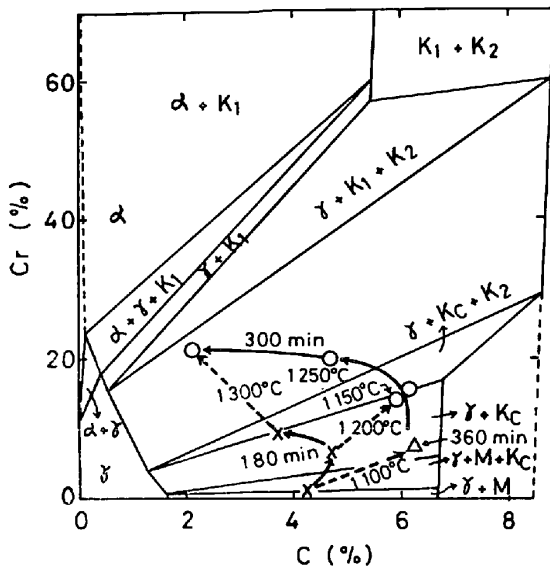
Spinel	A		B	
	Content (%)	R (%)	Content (%)	R (%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.32	6.79	5.32	6.79
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	0	18.94	8.04
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	41.03	54.18	16.64	21.98
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33.86	39.03	54.81	63.19
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15.50	0	0	0

ら<sup>13)</sup>も同様の解釈をしている。しかし CO ガス還元の場合は FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成分の還元段階 ( $R > 6.79\%$ ) においても  $M_{Cr}$  は非常に小さく酸化鉄が優先還元する結果を示した。

B は前述の熱力学的検討にもとづきスピネル自体の還元しやすい順に配列したものであり、これによると Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成分の還元率 (14.83%) までは酸化鉄が優先的に還元し得ることになり実験結果をほぼ説明できる。ただしこの場合にはスピネル釣合説<sup>15)</sup>によれば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が遊離するはずであるが、X 線回折によりこの物質は検出されず、またこれに代る Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も認められなかった。それゆえこれらがクロマイト中に固溶していると思われる、とくに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はスピネル構造の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として固溶している可能性が強い。事実、過剰の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を固溶したクロマイトが産出し、また MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中に多量の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が固溶することも知られている<sup>15)</sup>。

以上より CO ガス還元においては Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成分の還元終了後、引続いて FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成分の FeO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の同時還元が起こるのではなく、まず FeO の還元が先行しその濃度が FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成分に相当する濃度以下になつてようやく Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が還元しはじめることがわかる。なお炭素還元においても上述のような還元過程をたどるかどうかの詳細な調査はしておらず、今後の研究に待たねばならないが、CO ガス還元に対し炭素還元では気相の





M: melt,  $K_C$ :  $(Fe, Cr)_3C$ ,  $K_1$ :  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ ,  $K_2$ :  $(Cr, Fe)_7C_3$

Fig. 11. Composition of metals produced by CO reduction plotted on isothermal section of Fe-Cr-C phase diagram at 1150°C.

$P_{CO_2}/P_{CO}$  比が低いので FeO と  $Cr_2O_3$  が同時に還元される可能性は大きい。

次に還元により生成する金属の組成変化について検討する。Fig. 11 は Fe-Cr-C 系状態図の 1150°C の等温断面図<sup>16)</sup> 上に Table 4 の分析値から求めた生成金属の組成をプロットしたものである。図中の破線は同一温度において時間による組成変化を示し、実線は同一時間について温度による組成変化の径路を示す。なおこの状態図は温度が異なると、各相間の境界線は移動するので、1150°C 以外は還元時の生成金属の状態を示すものではない。ただ還元後急冷された試料中にいかなる金属相が存在するかの推定には役立つ。たとえば 1200°C の還元試料は X 線回折により  $\gamma$  固溶体から共析反応により生成した  $\alpha$  固溶体しか検出できなかつたが、さらに (Fe, Cr)<sub>3</sub>C も生成していることが推定される。

金属中の炭素の濃度 (C%) は 1200°C 以下の温度では還元時間および温度とともに上昇するが、1250°C 以上では逆に低下する。1200°C 以下の温度における C% の変化は生成した金属の浸炭が高温、長時間ほど進むためと説明することができる。一方 1250°C 以上の温度において高温ほど C% が低下するのは還元速度が比較的に速いために気相の  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比が高まり浸炭が起こりにくくなるためと考えられる。しかし、この解釈によると 1300°C において 180 min 還元より 300 min 還元の方が C% のみならず浸炭量も少ない事実を説明できない。そのため他にも原因を求めねばならないが本実験の結果

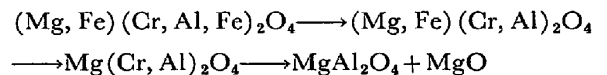
からは十分解明することができなかつた。

最後に CO ガス還元速度が CO 雰囲気中の炭素還元速度より著しくおそかつたことについて検討してみる。ガス還元において流通させた CO ガスの  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比は  $10^{-3}$  以下と見積られ約 1150°C 以下では Boudouard 反応の平衡分圧比より低いので、むしろ CO ガス還元速度の方が高くなりそうに思われる。しかし CO ガス還元においては生成した  $CO_2$  が拡散により試料外に除去される速度が問題であり、これは D. H. DOWNING が N. A. BARCZA らの報告<sup>17)</sup> の討論において指摘しているように  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比が低い場合には非常におそい。一方炭素還元においてはクロマイト粒と黒鉛粒が隣接しているため生成した  $CO_2$  の拡散距離が短く速やかに CO に再生される。結局 CO ガス還元においては、試料内の  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比が高温ではもちろんのこと低温においても炭素還元の場合より高いために還元速度が低くなると考えられる。

## 5. 結 言

南阿産のクロマイトを CO および Ar 気流中ならびに真空中にて炭素還元し雰囲気による還元挙動の相違を調査した。ついで CO ガスによる還元実験も行ない炭素還元と比較、検討した。得られた結果を要約するとおおよ次のようである。

(1) クロマイトはいずれの雰囲気においても炭素によりおおよ次の 3 段階を経て還元される。



なお段階 1 の還元生成物は主として金属鉄であり、段階 2 以降は  $(Cr, Fe)_7C_3$  が生成する。また  $(Fe, Cr)_3C$  は段階 1 の終わりから段階 2 の初めにかけて生成するようである。

(2) 段階 1 および 2 の還元速度は CO および Ar 気流中ではおおよ類似するが、これらに比し真空中では著しくおそかつた。段階 3 では逆に真空中の還元速度が最も高く、ついで Ar, CO の順であり、とくに CO 気流中の還元速度が低かつた。その理由として段階 1 および 2 の反応は主として気相を介して進行するので全圧が高いほど速いが、段階 3 では固相拡散が律速するので逆に全圧が低いほど、すなわち  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比が低いほど反応は速くなるものと推定した。

(3) CO 気流中の炭素還元では 1100°C 以下、CO ガス還元では 1050°C 以下において炭素の析出が観察された。

(4) CO ガス還元における生成金属中の炭素の濃度

は 1200°C までは温度とともに上昇するが、この温度をこえると低下した。

(5) CO ガスによる還元速度は、炭素還元にし著しく低かつた。これは CO ガス還元では生成した低濃度の CO<sub>2</sub> の試料外への拡散がおそく、結局試料内の  $P_{CO_2}/P_{CO}$  比が炭素還元のそれに比べて高くなるためと推定される。また同様の理由により CO ガス還元では酸化クロムに対する酸化鉄の優先還元がいつそう進行した。

おわりに、本研究の実施にあたり種々御教示いただいた室蘭工大井川克也教授、田中章彦および白幡浩志両助教授に厚くお礼申し上げますとともに実験に協力された鳴海修、広川俊一の両君に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 市川, 小沢, 牛山, 山中: 日新製鋼技報, 26(1972), p. 79
- 2) 米花, 杉田, 木村, 古井, 福田: 鉄と鋼, 61(1975), S. 40
- 3) 片山, 田中: 室蘭工大研報, 8 (1973), p. 75
- 4) 片山, 田中: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1289
- 5) H. K. KOHL und B. MARINČEK: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 851
- 6) H. K. KOHL und B. MARINČEK: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 493
- 7) Y. K. RAO: Met. Trans., 2 (1971), p. 1439
- 8) 片山: 日本金属学会誌, 40(1976), p. 993
- 9) たとえば E. T. TURKDOGAN et. al: Carbon, 6 (1968), p. 467; *ibid.*, 7 (1969), p. 101; *ibid.*, 8 (1970), p. 39
- 10) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANCE, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, (1967), p. 421, [Pergamon Press]
- 11) J. D. TRETJAKOW und H. SCHMALZRIED: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 69 (1965), p. 396
- 12) K. T. JACOB and C. B. ALCOCK: Met. Trans., 6B (1975), p. 215
- 13) A. N. MOROZOV, S. S. LISNYAK and A. M. BELIKOV: Stal in Eng., (1963), p. 119
- 14) 奥田, 村中, 武田, 阿部, 桜井, 後藤: 鉄と鋼, 61 (1975), S. 659
- 15) 佐々木: 窯業協会誌, 66 (1958), C113
- 16) H. A. HANCOCK and L. M. PIDGEON: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 608
- 17) N. A. BARCZA, P. R. JOCHENS and D. D. HOWAT: Elect. Furn. Proc., 29 (1971), p. 88