

## 論 文

UDC 669.15'26-198 : 669.26 : 669.1 : 543 : 669.263.1

## 半還元クロムペレット中の金属クロム及び金属鉄の定量法\*

奥田欽之助\*\*・村中 貢\*\*・武田 菊雄\*\*  
阿部 浩\*\*・桜井 良治\*\*・後藤 一義\*\*

## Chemical Analysis of Metallic Chromium and Iron Contained in Semi-reduced Chromium Pellet

Kinnosuke OKUDA, Mitsugu MURANAKA, Kikuo TAKEDA,  
Hiroshi ABE, Ryōji SAKURAI, and Kazuyoshi GOTŌ

## Synopsis:

Chemical analysis of metallic chromium and iron contained in semi-reduced pellet produced in ferro-chromium factory was studied. Metallic Cr and Fe form complex carbide which is easily dissolved in concentrated  $H_2SO_4$ . However, when acid concentration was high, higher analytical values of Cr and Fe were obtained because of the dissolution of Cr and Fe from unreacted chromite ore which was contained in the semi-reduced pellet.  $H_2SO_4(1+3)$  was most suitable to fully recover metallic Cr and Fe preventing the dissolution of chromite. Another important point was to put a condensation cooler over a beaker to maintain constant volume and concentration of acid during heating period. The boiling point of  $H_2SO_4(1+3)$  was kept to 111 °C. Under this condition being maintained for 30 minutes, the best result was obtained. The proposed method had no bias among four laboratories and precision of the method was as follows; for metallic Cr, the standard deviation was 0.15% to mean value of 13.6%. for metallic Fe, the standard deviation was 0.20% to mean value of 11.0%.

## 1. 緒 言

高炭素フェロクロムを製造する一方法として、クロム鉱石と炭材を粉碎混合してペレットにし、ロータリキルンで約 1450°C まで昇温させて、鉄を 80%、クロムを 50%程度還元させる方法がある。このようないわゆる半還元ペレットについて、その還元率を求めるためには、ペレット中の金属クロムおよび金属鉄の分析が全クロムおよび全鉄の分析とともに必要である。

この金属クロムおよび金属鉄の分析法については、クロムおよび鉄の複合炭化物の分析を対象とすると同時に共存する未還元クロム鉱石からのクロムおよび鉄の溶出についても考慮せねばならない。このような金属クロムおよび金属鉄の抽出については、前述の製造法の基本となる特許公告<sup>1)</sup>に「硫酸の 10% 水溶液に溶けることをもつて金属クロムおよび金属鉄とする」ことを示しているにすぎない。このほか、LLOYD<sup>2)</sup>は「フェロクロムからの電解クロムの製造法」として 66° ボーメの硫酸を

使用しているが、この時は酸化クロムも溶出する旨指摘している。

われわれの工場では、本製造法の工業化にあたり、この金属クロムおよび金属鉄の分析法を研究し、次の方法が採用されていた。

試料 0.5 g をとり硫酸 (1+1) 40 ml を加えて水浴中にビーカーを置き、試料液温 80°C で 60 min 間加熱する。ついで放冷したのち濾過し、濾液の一部を分取して JIS-G1313 「フェロクロム分析法」によりクロムを、JIS-M8263 「クロム鉱石中の鉄定量法」により鉄を定量し、この定量法をもつてペレット中の金属クロムおよび金属鉄とする。

この方法による硫酸抽出残渣を X線回折により、その主構成物を同定すると、Fig. 1 にみられるように酸化物のみから成り、原試料にみられたクロム-鉄炭化物のピークは消失している。

しかし、この方法による分析誤差は約 20% の金属クロムに対し、 $\sigma=0.80\%$ 、約 10% の金属鉄に対し、 $\sigma=$

\* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 5 月 17 日受付 (Received May 17, 1976)

\*\* 日本重化学工業(株) (Japan Metals &amp; Chemicals Co. 8-4, Koamicho Nihonbashi Chūo-ku Tokyo 103)

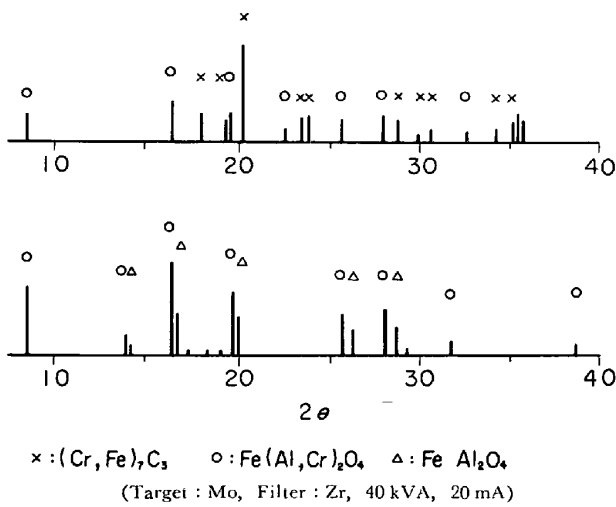


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of semi-reduced pellet (upper) and its residue leached with  $H_2SO_4(1+1)$  at  $80^\circ C$  (lower).

Table 1. Analytical value of samples.

Sample	Cr	Fe	Si	C
Metallic Cr	96.8	0.79	0.09	0.002
FCrH 1	68.1	23.4	0.68	6.79
FCrH 5	59.8	25.7	5.75	7.29
$Cr_7C_3$	86.8	0.60	0.47	11.6
$Cr_3C_2$	83.2	0.79	0.30	14.9

(FCrH is a sign of JISG 2303 for high carbon-ferrochromium.)

0.49% とかなり大きく、また分析所間の測定値に差がみられた。これに加えて抽出時間の 60 min も工程管理上もつと短縮したい、という要望もあつたので再検討を行なつた。その結果、硫酸濃度として、(1+3) が適当であり、還流冷却器をつけてその沸点を保ちながら 30 min 抽出を行なう方法を最適と認めたのでその概要を報告する。

## 2. 予備実験

まず現行の抽出法により抽出されるクロムの形態を調べるため、さまざまな形態のクロムを含有する試料について前述の分析法で 1~5 h の抽出を行なつた。供試料の記号及び分析値を Table 1 に示す。また、その結果を Fig. 2 に示す。なお、試薬の酸化クロムをも実験に供したが、そのクロム抽出率は 1~5 h にわたりゼロであつた。Fig. 2 の結果つぎの結論を得た。

- (i) 金属クロムは、ほぼ完全に抽出される。
- (ii) フェロクロムは、けい素の含有量が低いときは金属クロムと同様によく抽出されるが、けい素の含有量が高いと、その抽出率は低下する。
- (iii) 鉄を含まないクロム炭化物は、抽出率が低い。二酸化けい素の炭素による還元反応で、金属けい素が

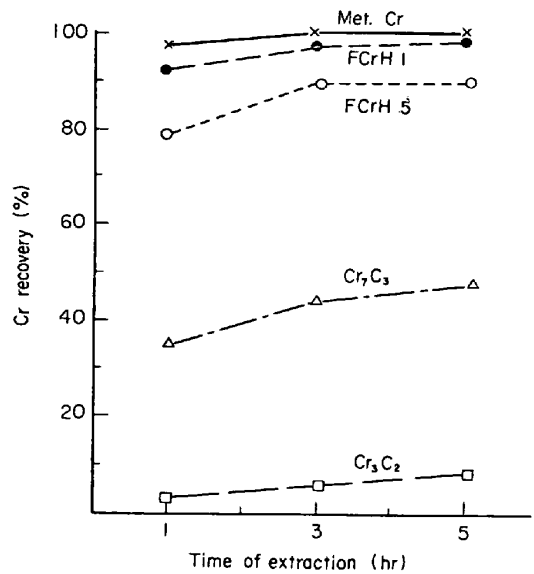


Fig. 2. Cr recovery of various Cr compounds by  $H_2SO_4(1+1)$  leaching.

Table 2. Factors and levels of the experimental design.

Factor	Level	
	(1)	(2)
Heating method (A)	Sand bath, with a condensor	Water bath, open
Heating time (B)	30 min for A <sub>1</sub> 60 min for A <sub>2</sub>	15 min for A <sub>1</sub> 30 min for A <sub>2</sub>
Concentration of $H_2SO_4$ (C)	(1+1)	(1+10)
Weight of sample (D)	1.0 g	0.5 g
Size of sample (E)	-200Mesh	-100Mesh
Reduction rate of sample (R)	20% for Cr 50% for Fe	50% for Cr 90% for Fe

生成するのは、熱力学データにより  $1700^\circ C$  以上と推定される<sup>3)</sup>。また鉄の存在の下では、この反応開始温度は、低下する傾向にあるがそれでも  $1500^\circ C$  以下では金属けい素は生成しない<sup>4)</sup>。

本研究の対象となる半還元ペレットは、最高反応温度が  $1450^\circ C$  であり、金属けい素の生成ははまだ起こっていない。またその金属生成物も、Fig. 1 に示されるように、クロム-鉄炭化物であるので、硫酸抽出法が適当であるといえる。

## 3. 改良法の研究

### 3.1 $L_{16}$ 型の実験

金属クロムおよび金属鉄の分析値に及ぼす要因について、工場分析者とともに検討し、特性要因図を作成し、いくつかの予備実験を行なつたうえ、Table 2の要因と水準を選んで  $L_{16}$  型の直交配列による実験を行なつた。

このうち、ペレットの還元率は通常、クロムで 50%、鉄で 90% であるが、工程変動としてクロムで 20%、鉄で 50% の範囲まで生産される。したがって Table 1 では高還元率のペレットと低還元率のもの 2 水準を採

つた。高還元率の場合、金属クロムは約 18% で、低還元率では約 6% と、相当低くなる。金属鉄についてもほぼ同様である。そこで還元率をブロック因子として、 $16 \times 2$  回の実験を行なつた。実験方法は 1 節で述べた方法に準じ、それぞれの要因および水準を適用し、特性値として、金属クロムおよび金属鉄を測定した。実験結果を Table 3 に、その分散分析結果を Table 4, 5 に示す。

分散分析表にみられるように、各因子の金属クロムに

Table 3. Experimental results of  $L_{16}$  design.

Factor Rank No.	A	B	C	D	E	$R_1$		$R_2$	
	2	1	8	6	12	Cr	Fe	Cr	Fe
1	1	1	1	1	1	7.6	6.4	19.5	15.0
2	1	1	2	1	2	7.0	5.7	18.6	14.7
3	1	1	1	2	2	7.1	6.2	19.8	15.0
4	1	1	2	2	1	6.7	5.9	19.0	15.0
5	2	1	1	2	1	3.7	4.0	18.7	14.0
6	2	1	2	2	2	0.4	2.1	14.5	11.2
7	2	1	1	1	2	1.2	2.7	18.4	14.0
8	2	1	2	1	1	3.4	3.2	13.8	12.5
9	1	2	1	1	1	7.1	7.0	19.6	15.6
10	1	2	2	1	2	3.4	4.4	15.6	13.0
11	1	2	1	2	2	7.0	6.1	19.6	15.0
12	1	2	2	2	1	4.7	4.7	16.5	13.3
13	2	2	1	2	1	0.4	2.5	15.5	13.0
14	2	2	2	2	2	0.8	2.2	6.0	7.5
15	2	2	1	1	2	0.5	2.1	13.3	10.7
16	2	2	2	1	1	0.6	2.2	9.2	8.7

Table 4. Variance analysis on metallic chromium observed.

Factor	d. f.	S. S.	m. S.	$F_0$	$\rho$ (%)
Heating method (A)	1	192.08	192.08	303**	12.2
Heating time (B)	1	49.01	49.01	77**	3.1
Conc. of $H_2SO_4$ (C)	1	47.04	47.04	74**	3.0
Size of sample (E)	1	5.12	5.12	8.09*	0.3
Reduction rate (R)	1	1200.50	1200.50	1897**	76.5
Interaction					
A × B	1	8.00	8.00	12.6**	0.5
A × C	1	1.62	1.62	2.56	0.1
B × C	1	5.78	5.78	9.13**	0.3
R × B	1	6.48	6.48	10.2**	0.4
R × C	1	17.41	17.41	28**	1.1
R × A × B	1	7.60	7.60	12.0**	0.4
R × A × C	1	12.50	12.50	19.8**	0.8
R × B × C	1	1.44	1.44	2.27	0.1
R × B × E	1	3.92	3.92	6.19*	0.2
$e'$	17	10.76	0.633		1.0
Total	31	1569.26			100.0

$F_{17}^1(0.01)=8.40$ ,  $F_{17}^1(0.05)=4.45$

( $e'$  includes factors whose  $F_0$  are under 1.00)

Table 5. Variance analysis on metallic iron observed.

Factor	d. f.	S. S.	m. S.	F <sub>0</sub>	ρ (%)
Heating method (A)	1	79.38	79.38	359**	10.5
Heating time (B)	1	12.00	12.00	54**	1.5
Conc. of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C)	1	16.53	16.53	75**	2.2
Size of sample (E)	1	3.38	3.38	15.3**	0.4
Reduction rate (R)	1	619.52	619.52	2803**	82.2
Interaction					
A × B	1	3.13	3.13	14.2**	0.4
A × C	1	0.45	0.45	2.04	0.03
B × C	1	2.54	2.54	11.5**	0.3
R × B	1	2.88	2.88	13.0**	0.4
R × C	1	3.00	3.00	13.6**	0.4
R × A × B	1	2.00	2.00	9.05**	0.2
R × A × C	1	3.52	3.52	15.9**	0.4
R × B × C	1	0.91	0.91	4.12	0.1
R × B × E	1	0.50	0.50	2.26	0.04
e'	17	3.76	0.221		0.8
Total	31	753.50			100

$F_{17}^1(0.01)=8.40$ ,  $F_{17}^1(0.05)=4.45$

(e' includes factors whose F<sub>0</sub> are under 1.00)

Table 6. Cr and Fe segregation in each size range of pellet.

Sample	Range of size (mesh)	Cr (%)	Fe (%)
A	60~100	11.5	11.2
	100~200	12.7	11.4
	200~300	14.6	11.6
	-300	17.7	13.3
B	60~100	9.0	10.0
	100~200	11.6	10.2
	200~300	13.7	9.5
	-300	20.8	12.6

対する効果と、金属鉄に対する効果はほぼ同じ傾向を示している。このうち寄与率ではペレットの還元率が、約80%を占めているが、これは当然である。残りの要因については、試料重量(D)は有意でなく、加熱方法(A)が最も大きい寄与率を示し、加熱時間(B)、硫酸濃度(C)がこれにつき試料粒度(E)は危険率1%で有意である。

まづ試料粒度について考察する。Table 2の2水準間の差はやや有意であるので、60~300メッシュにわたり4水準の粒度の試料を作成し、それぞれの範囲内の金属クロムおよび金属鉄を分析した。その結果をTable 4に示す。

この表から明らかなように、二種類の試料A、Bを通じて、金属クロムおよび金属鉄の分析値に、粒度による差がみられ、特に300メッシュ全通の試料は、他の水準のものに比し、高値を示している。これらのことから試料粒度としては200メッシュを全通させる必要がある

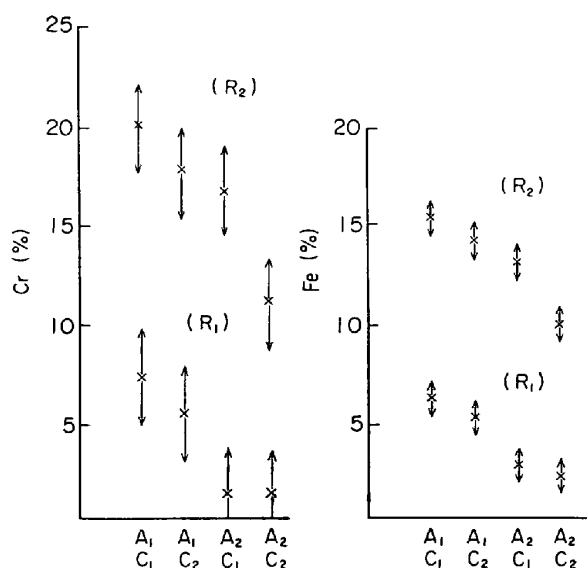


Fig. 3. Analysed value of Cr and Fe of sample R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> under various heating methods (A) and acid concentration (C).

と判断される。

ついで要因A、BおよびCについて検討する。分散分析表から、交互作用にもかなりの影響がみられるので、いまA×CおよびA×Bについて考察する。Fig. 3は99%の信頼限界を入れたときのA×Cの各水準の特性値を示したものである。

還元器をつけてサンドバス上で加熱すると、水浴上のオープン状加熱よりはるかに高い金属クロムおよび金属鉄の値を得た。かつその影響は酸濃度よりも大きく、水浴上では硫酸(1+1)でも、十分な抽出は得られなかつた。

交互作用 A×B についても同じく 99% の信頼限界を入れて Fig. 4 に図示した。

時間の水準は、加熱方法によつて異なり水準 A1 に対し、A2 では 2 倍の時間をかけた。にもかかわらず A1 の方が A2 より高い金属クロムおよび金属鉄の値を示した。以上の検討から、水浴上のオープン状加熱では金属クロムおよび金属鉄の抽出は、十分ではないと判断される。

その理由として、水浴上の加熱はサンドバス上よりも液温が低いと考へられた。実際に各方法による硫酸溶液の温度の経時変化を調べるため、硫酸濃度 (1+1), (1+3), (1+10) の 3 水準について Fig. 5 に示される加熱方法のもとで、液温の時間による変化を調べた。

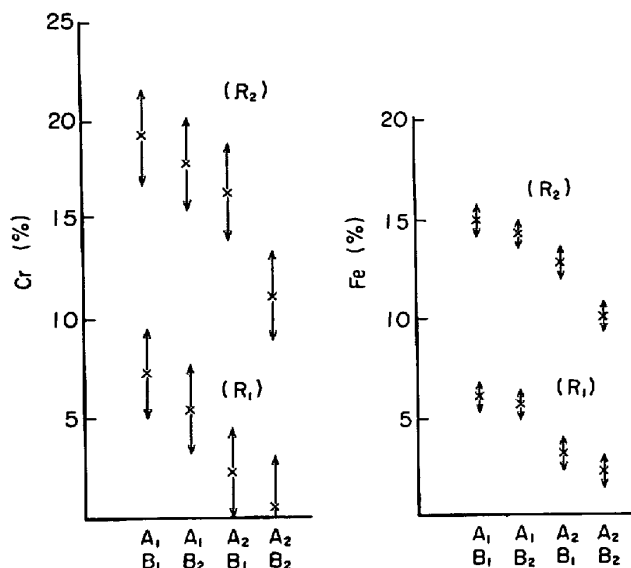


Fig. 4. Analysed value of Cr and Fe of sample R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> under various heating methods (A) and heating time (B).

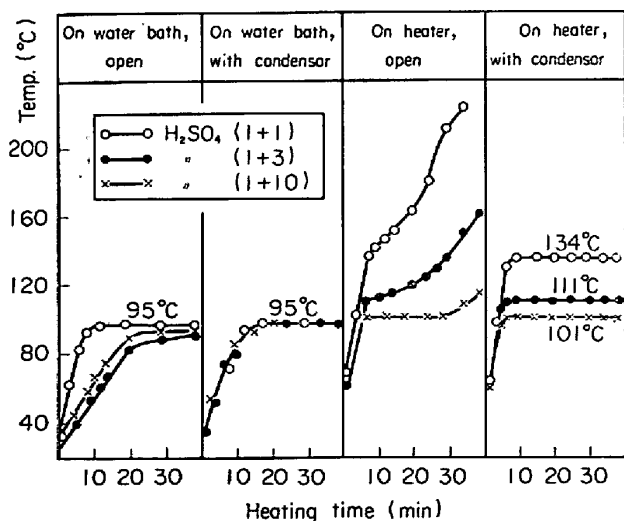


Fig. 5. Solution temperature of sulfuric acid with various concentration.

この結果から水浴上では硫酸濃度のいかにかわらず、最高は 95°C であつた。従来、温度指示として与えられていた 80°C という値は実際上一定に維持しにくい温度であることも明らかになつた。一方、ヒーター上でオープン加熱すると液は次第に濃縮され、このため液温は上昇しついに白煙が発生するに至る。このとき還流冷却器をとりつけて加熱すると液の濃度は一定となり、その沸点を維持する。かくして、例えば硫酸 (1+1) では 134°C, (1+3) では 111°C, (1+10) では 101°C が得られた。

### 3.2 鉍石中の酸化クロムおよび酸化鉄の溶出

硫酸濃度として、いかなる濃度が適当であるかについてはペレット中の金属クロムおよび金属鉄の抽出率と

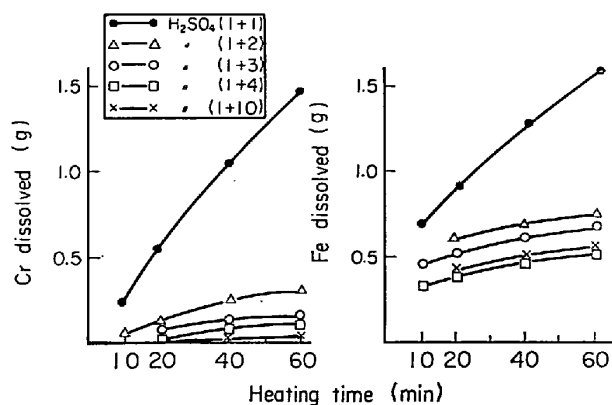


Fig. 6. Dissolved quantity of Cr and Fe per 100 g of chromite ore under various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration.

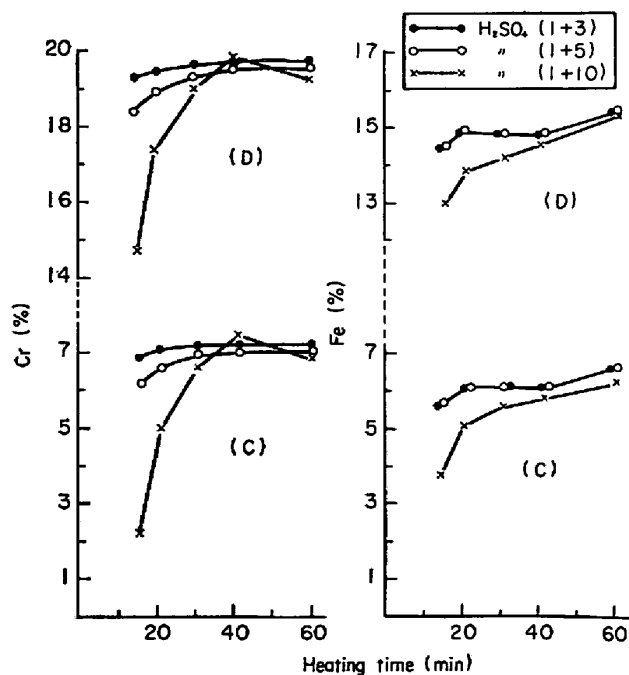


Fig. 7. Analysed value of Cr and Fe of pellet under various sulfuric acid concentration.

もに、未反応のクロム鉱石からの酸化クロムおよび酸化鉄の溶出量についても考慮せねばならない。この目的からクロム 33.8%、鉄 14.0% を含有するクロム鉱石を用い、硫酸濃度 (1+1)~(1+10)の範囲にわたって酸化クロムおよび酸化鉄の溶出量を求めた。実験方法は §1 に準じ、溶出せるクロムおよび鉄の量をクロム鉱石 100 g 当りで表示し Fig. 6 に示した。

この図より、硫酸 (1+1) は濃厚なためクロム鉱石の溶解が大きく不適當であり、実際的には硫酸 (1+3) より薄い濃度が好ましいと判断された。そこで、硫酸 (1+3), (1+5), (1+10) の各濃度の液についてペレット試料 C, D の 2 種類について金属クロムおよび金属鉄の分析を行なった。その結果を Fig. 7 に示す。

この結果から硫酸 (1+10) では抽出に長い時間を要し、(1+3) 又は (1+5) では 30 min で一定の値が得られることがわかった。したがって硫酸 (1+3) を用いて 30 min 間抽出する方法を採用することにした。

通常、半還元ペレット中に残存するクロム鉱石の量は 30% 程度と考えられるので、かりに Fig. 6 から硫酸 (1+3) によるクロム鉱石の溶出量をクロムで 0.15 g、鉄で 0.6 g (鉱石 100 g 当り) とすると試料 0.5 g につき鉱石からの流出量の寄与はクロムで 0.2 mg、鉄で 0.9 mg 程度で分析結果として、クロムで 0.04%、鉄で 0.18% 程度である。したがって硫酸 (1+3) を用いる時は鉱石からの酸化クロムや酸化鉄の溶出量は無視できるほど小さい。

### 3.3 分析所間の比較

上記検討結果から金属クロムおよび金属鉄の分析法を次のように改訂した。

試料は 200 メッシュ以下に粉碎調製し、0.5 g をはかり取って硫酸 (1+3) 50 ml を加え、ヒーター上で加熱する。この時、還流冷却器をつけて温度および硫酸濃度を一定に保つ。30 min 間抽出の後、濾過して、濾液を用いて §1 と同じく JISG 1313 および JISM 8263 によりクロムおよび鉄を測定する。

以上の改訂案と、比較のため硫酸 (1+1) を用いて改訂法に従い、加熱時間を 20 min とした場合および §1 の従来法の三方法によつて比較を行なった。分析所は、R, X, Y, Z の 4 カ所とし、日内くりかえし 2 回、日間くりかえし 2 回、試料は高還元品と低還元品の 2 種を用いて実験を行なった。その結果を Fig. 8 および 9 にまたこの結果から求めた分析精度を Table 7 に示す。

従来法は分析所間の差が大きく、またバラツキも大きい。改良案の硫酸 (1+3) と硫酸 (1+1) は Fig. 8, 9 ではよく似た結果を示しているが、Table 7 にみられ

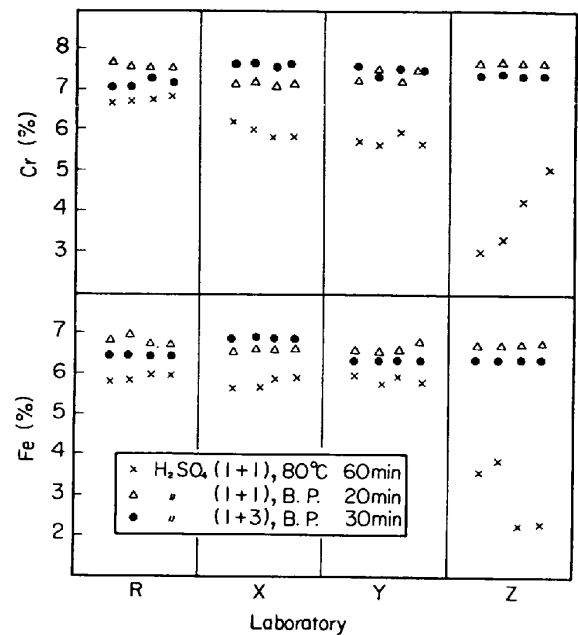


Fig. 8. Analysed value of Cr and Fe of lower reduced pellet by four laboratories.

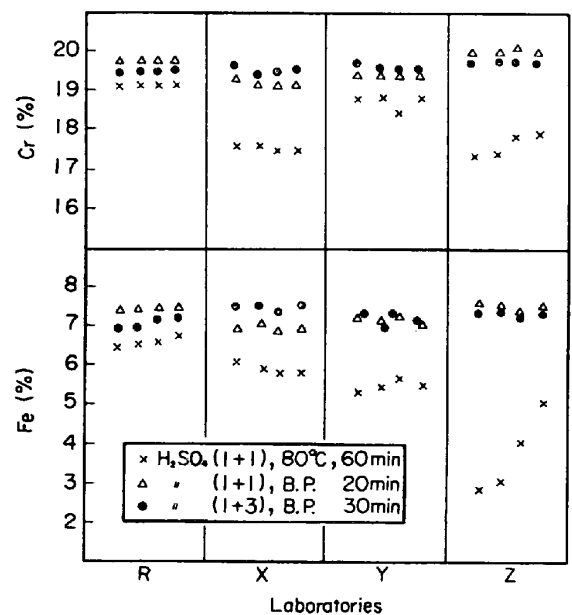


Fig. 9. Analysed value of Cr and Fe of higher reduced pellet by four laboratories.

るように (1+3) の方が精度がすぐれている。かつまたクロム鉱石からの溶出も考えると、抽出時間の差、10 min はほとんど評価に値せず、改訂案が最善と判断された。

## 4. 結 論

高炭素フェロクロム製造時の予備還元工程で製造された半還元クロムペレット中の金属クロムおよび金属鉄の定量法について研究を行ない次の結論を得た。

試料 0.5 g を 200 メッシュ全通とし硫酸 (1+3) 50 ml で 30 min 間、還流冷却器をつけてヒーター上で加熱す

Table 7. Precision of analysis.

Term of $\sigma$	E	Cr			Fe		
	C	1+1	1+1	1+3	1+1	1+1	1+3
	*	80	B.P.	B.P.	80	B.P.	B.P.
	**	60	20	30	60	20	30
Between labos		0.85	0.25	0.09	0.92	—	—
Between days		0.39	0.03	0.06	0.41	0.07	0.08
Sample $\times$ labos		0.55	0.05	0.08	0.61	0.15	0.17
Within day		0.17	0.07	0.07	0.11	0.09	0.05
Total		1.10	0.27	0.15	1.18	0.19	0.20

E : Element, C : Conc. of  $H_2SO_4$ , \* : Temp. ( $^{\circ}C$ ), \*\* : Time (min)

ると、液温は約  $111^{\circ}C$  に保たれ、金属クロムおよび金属鉄はほぼ完全に抽出される。未還元クロム鉱石からの酸化クロムおよび酸化鉄の溶出は無視できるほど小さい。この方法によるときの分析精度は、金属クロムでは平均 13.6% に対し  $\sigma=0.15\%$ 、金属鉄では平均 7.4% に対し  $\sigma=0.20\%$  であつた。また分析時間の差はみられずよく一致した。

#### 文 献

- 1) 特公昭 36-2153, 合金用の焼結した塊状添加剤
- 2) R. R. LLOYD, "Chromium" Vol II, (Ed. M. J. UDY), 1956, p. 51 Reinhold Pub. Corp., (New York)
- 3) 菊池武昭, 黒沢利夫, 柳橋哲夫: 日本金属学会誌 32, p. 866 (1968)
- 4) A. SCHEI: Norwegian Journal of Chemistry, Mining and Metallurgy, 27 (1967) No. 8, 9, p. 152~158