

スラグ中クロム酸化物の還元機構に関する一見解

© 1988 ISIJ

寄書

森田 一樹*・佐野 信雄*²

A View of Mechanism of the Reduction of Chromium Oxides in the Molten Slag

Kazuki MORITA and Nobuo SANO

Synopsis:

The mechanism of the reduction of chromite and its dissolution into the MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO melts was studied mainly at 1500°C. Chromic ion in the slag was gradually reduced to chromous one. The reduction started at the part adjacent to the graphite plate by means of the electric charge transport and the diffusion of oxygen ion across the molten slag phase. The chromium in chromite, MgO·(Cr, Al)₂O₃, dissolves into molten slag mainly as chromous ion in the presence of graphite which is in contact with the slag separately from the chromite.

Key words : smelting reduction ; chromite ; chromium ; slag ; stainless steel ; ferrochromium.

1. 緒 言

ステンレス鋼の装入原料であるフェロクロムはクロム鉱石を炭素熱還元することにより得られ、その還元に関する研究も数多くなされている。クロム鉱石の熔融還元反応は主に熔融スラグとコークスの界面で起こると考えられている¹⁾が、金属相が鉱石粒子の表面および内部に析出するとの報告²⁾もあり、その微視的な還元反応のメカニズムはいまだ明らかにされていない。

本研究では還元反応の第一段階で起こると考えられるスラグ相内でのクロムの3価から2価への還元反応に主眼をあて、鉱石のスラグ中への溶解過程も含めたクロムの還元反応機構を検討した。

2. 実験方法

2・1 実験原理

一様なクロム濃度分布を持つスラグ融体の上面にグラファイトを接触させ、またクロムを含まないスラグ融体を底部ではクロマイトと、上部ではグラファイトと接触させて高温に保持する。実験後のスラグの鉛直方向の断面を観察するとともに、スラグ-グラファイト界面からのCr²⁺/Total Cr比の距離的分布の経時変化を測定する。

2・2 試料

スラグには試薬 MgO, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ および試薬 CaCO₃ を焼成して得た CaO を所定組成に配合したものをを用いた。クロマイトには Cr₂O₃ と Al₂O₃ を等モル配合し作成した MgO·(Cr_{0.5}Al_{0.5})₂O₃ をを用いた。また、還元剤としては純グラファイトブロックを切削し

て使用した。

2・3 実験装置および実験操作

実験容器には主に Al₂O₃ 製のタンマン管 (外径 21 mm, 内径 17 mm, 高さ 100 mm) をを用いた。ただし一部の Al₂O₃ 不飽和のスラグで実験を行う場合にはグラファイトのつぼ (外径 28 mm, 内径 24 mm, 高さ 70 mm) の内側にモリブデン箔を張りスラグとるつぼを遮断して用いた。

それぞれの試料を上記のるつぼに 20 g (または 50 g) 入れ、主に 1500°C に制御した SiC 電気抵抗炉内で 0.5~20 h 保持した。実験中は試料直上より CO ガスを 70 ml/min の流量で流し、グラファイト近傍の酸素分圧を $P_{O_2} = 1.99 \times 10^{-16}$ atm (1500°C) とした。炉から取り出したるつぼを Ar 気流中で急冷後、中の試料が割れないように周りのるつぼを破壊してから、樹脂に埋め込み、ファインカッターで切断した。切断面鉛直方向の色の分布を観察するとともに化学分析により Cr²⁺/Total Cr 比を調べた。

3. 実験結果および考察

3・1 スラグ中でのクロムの還元機構

20 wt% MgO - 30 wt% Al₂O₃ - 50 wt% SiO₂ + 1 wt% Cr₂O₃ のスラグを用いて 0.5~17 h 実験を行った試料の断面の写真を Photo. 1 に示す。スラグとグラファイトの界面から青色透明の層が時間とともに下方へ拡大していることがわかる。Fig. 1 に示すスラグの各部位における Cr²⁺/Total Cr 比の経時変化から、クロムの3価から2価への還元反応がグラファイトに近い部分ほ

昭和 63 年 3 月 4 日受付 (Received Mar. 4, 1988)

* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

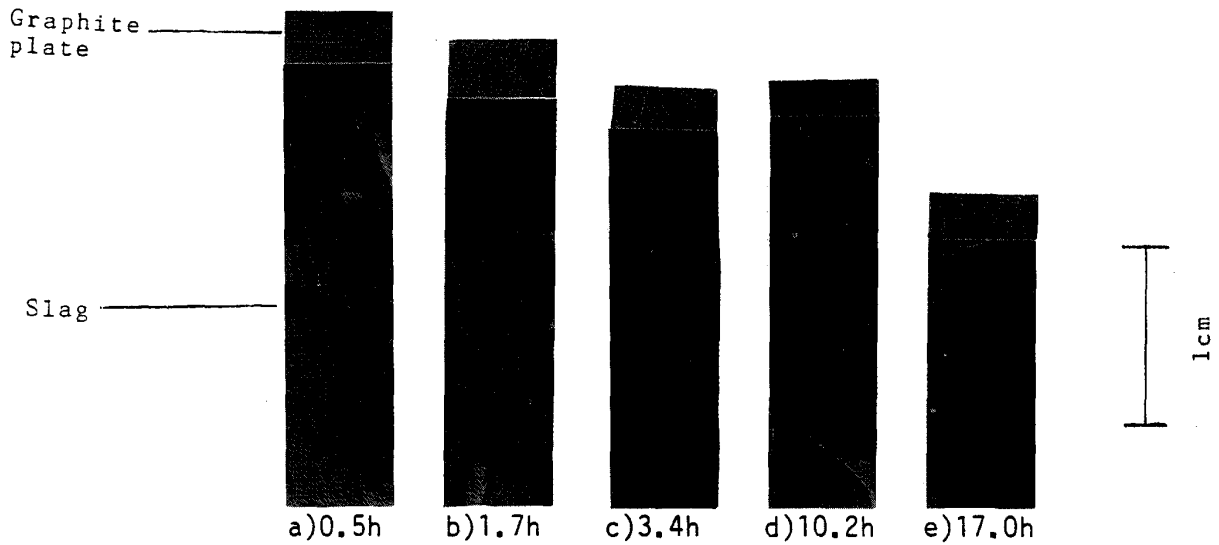


Photo. 1. Cross sections of the 20 wt% MgO-30 wt% Al₂O₃-50 wt% SiO₂ (+ 1 wt% Cr₂O₃) melts equilibrated with graphite under P_{CO} = 1 atm at 1500°C.

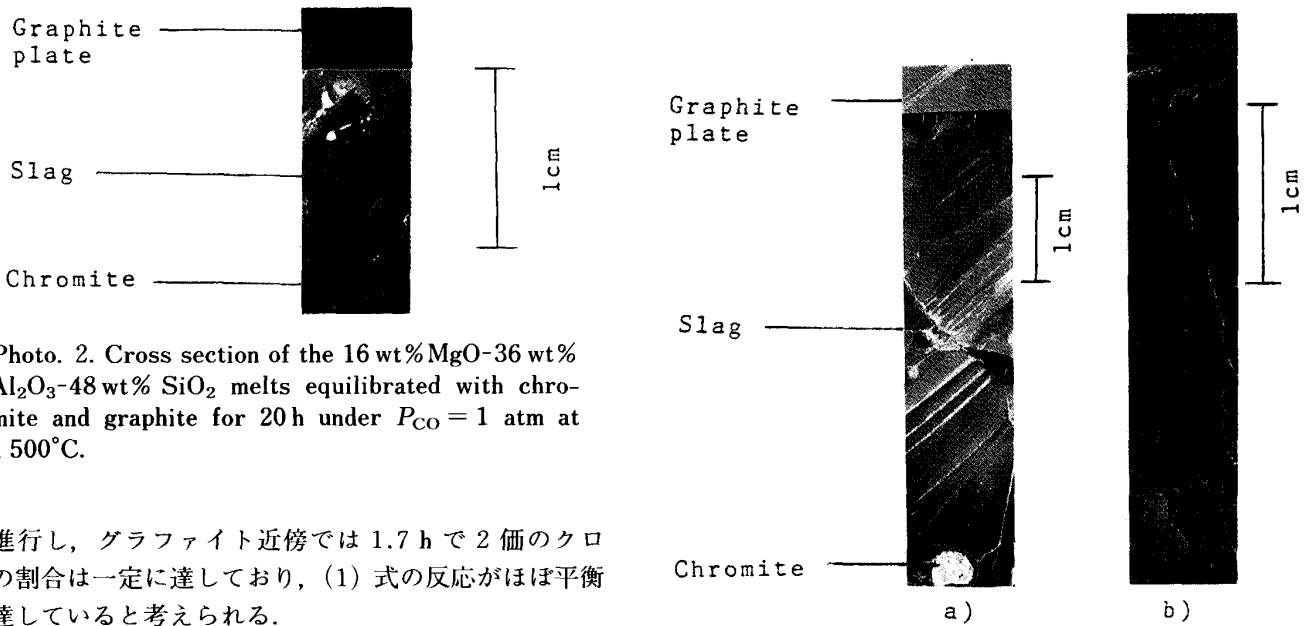
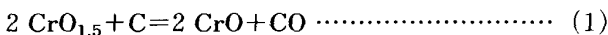


Photo. 2. Cross section of the 16 wt% MgO-36 wt% Al₂O₃-48 wt% SiO₂ melts equilibrated with chromite and graphite for 20 h under P_{CO} = 1 atm at 1500°C.

ど進行し、グラファイト近傍では 1.7 h で 2 価のクロムの割合は一定に達しており、(1) 式の反応がほぼ平衡に達していると考えられる。



なお、前田ら³⁾による本実験と同条件下でのスラグ中への Cr₃C₂ の溶解度測定結果から判断すると、視的確認はできなかったものの、グラファイトとスラグの界面では Cr₃C₂ が生成していたものと考えられる。

(1) 式の還元反応の機構としては、① (1) 式の右向きの反応がスラグとグラファイトとの界面で起こっている場合と、② O²⁻ イオンがスラグバルクからグラファイト界面へ移動し、スラグバルク中では Cr³⁺ + e⁻ → Cr²⁺ の反応が、グラファイト界面では C + O²⁻ → CO + 2 e⁻ の反応が起こる場合の二つが考えられる。それぞれの機構は、Fig. 2 (a) および (b) の模式図に示すように、前者①の場合は Cr²⁺ イオンと Cr³⁺、O²⁻ イオンの相互拡散、後者②の場合は O²⁻ イオンの拡散

a) 25 wt% MgO-20 wt% Al₂O₃-55 wt% SiO₂ melts at 1500°C
b) 20 wt% MgO-20 wt% Al₂O₃-30 wt% SiO₂-30 wt% CaO melts at 1550°C

Photo. 3. Cross section of the melts equilibrated with chromite and graphite for 5 h under P_{CO} = 1 atm.

とそれに伴う電子伝導的電荷の移動 (Cr³⁺, Cr²⁺ 等の電荷の異なるイオンの存在によるもので、一般に遷移金属酸化物を含むスラグが部分的に電子伝導性を持つことからの推測である。したがって、この場合は Cr イオンは実質的に移動しない) が起こる。いずれの機構の場合も、スラグ-グラファイト界面での酸素分圧とスラグバルク内のそれとの差が各反応の駆動力となっており、

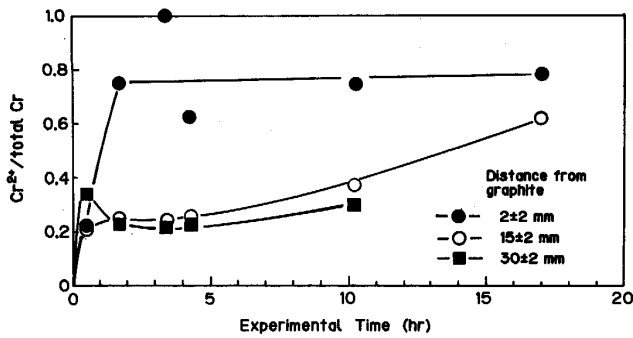
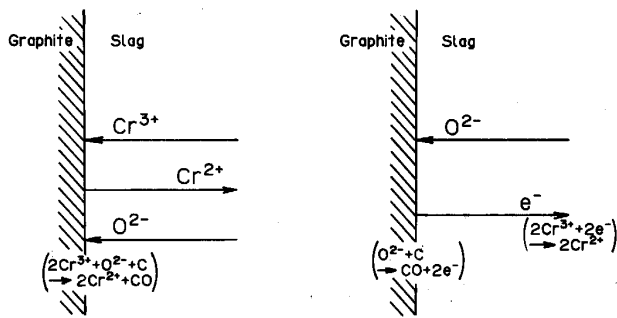


Fig. 1. Change in Cr^{2+} distribution with time in the 20 wt% MgO -30 wt% Al_2O_3 -50 wt% SiO_2 (+ 1 wt% Cr_2O_3) melts equilibrated with graphite under $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ at 1500°C .



(a) Mechanism 1 (b) Mechanism 2
Fig. 2. Models of reduction mechanism of Cr^{3+} in the slags.

2価のクロム濃度は界面濃度一定の非定常拡散モデルに従い、グラファイト界面から試料下部にかけて減少することになる。本実験結果だけでは①、②どちらの機構に従って還元反応が進むかを判断することは困難である。

3・2 クロマイトの溶解過程を含んだ還元機構

Photo. 2 に 16 wt% MgO -36 wt% Al_2O_3 -48 wt% SiO_2 スラグの一端をクロマイトと、他の一端をグラファイトと 20 h 接触させた試料の断面写真を示す。青色の濃淡分布が得られ、グラファイト近傍ではクロム濃度はほぼ 0 である。また、クロマイト中で 3 価であったクロムが溶解して青色を呈している、すなわちその多く(前項から類推して約 80% 程度)が 2 価のクロムとして溶解しており、鉄を含まないクロマイト中のクロムは還元雰囲気下では 2 価として溶解すると報告している佐藤ら⁴⁾の結果と一致している。また、グラファイト界面付近のクロム濃度がほぼ 0 であることから、この還元反応の機構は前項②で述べた電荷の移動を伴った O^{2-} イオンの拡散によるものと考えられる。溶解反応を含めた模式図を Fig. 3 に示す。この事実から前述 3・1 のスラグ中においても少なくとも一部は②の機構による還元反応が起こっていることがわかる。なお、本試料中のクロ

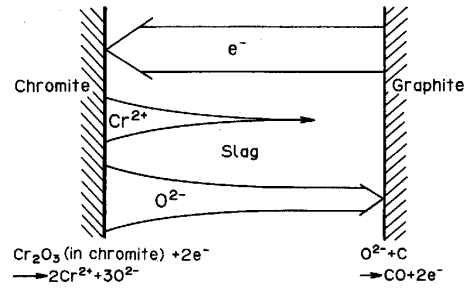


Fig. 3. Model of simultaneous reduction and dissolution of chromite in the slag.

ム濃度は非常に低く、全クロムおよび 2 価のクロムの精度ある分析はできなかった。

また、クロマイトの溶解、還元過程をスラグ組成を変えて、調べた結果を Photo. 3 (a), (b) に示す。(a) は 25 wt% MgO -20 wt% Al_2O_3 -55 wt% SiO_2 スラグ 50 g を 1500°C で 5 h、(b) は実際の熔融還元のスラグ組成に近い 20 wt% MgO -20 wt% Al_2O_3 -30 wt% SiO_2 -30 wt% CaO スラグ 50 g を 1550°C で 5 h、それぞれグラファイト、クロマイト両相と接触させて熔融したものである。前者のクロマイト中のクロムの多くは 2 価としてスラグ中に溶出していることがわかるが、後者のスラグへのクロマイトの溶解は前者よりも速く、ほとんど一様に溶解と還元が進行しているようでスラグ全域が青紫色透明であった。

4. 結 言

CO 雰囲気中グラファイト共存下で、固体クロマイトのスラグへの溶解およびスラグ中のクロムの還元機構を主に 1500°C で調べた。その結果、あらかじめ 1 wt% の Cr_2O_3 を含む 20 wt% MgO -30 wt% Al_2O_3 -50 wt% SiO_2 スラグ中での $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の反応には① Cr^{2+} イオンと Cr^{3+} 、 O^{2-} イオンの相互拡散と② O^{2-} の拡散をとまなうバルク内の電荷の移動との二つの機構が考えられ、クロマイトを共存させた実験の結果から少なくとも一部は後者②の機構によることがわかった。また、グラファイト共存下では、クロマイト $\text{MgO} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ のスラグ中への溶解反応とクロムの 3 価から 2 価への還元反応は異なった場所で起こるのではなく、クロマイトの溶解とほぼ同時にその近傍で 3 価のクロムの大部分が 2 価となることが判明した。

文 献

- 1) S. FUKAGAWA and T. SHIMODA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p. 609
- 2) 佐藤雅幸, 片山 博: 鉄と鋼, 72 (1986), S965
- 3) 前田正史, 佐野信雄: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 759
- 4) 佐藤雅幸, 数野雅則, 片山 博: 鉄と鋼, 73 (1987), S861