

## 論 文

## クロム焼結鉍の固体炭素による溶融還元機構

深 川 信\*・下 田 輝 久\*<sup>2</sup>

## Smelting Reduction Mechanism of Chromium Ore Sinter by Solid Carbon

Shin FUKAGAWA and Teruhisa SHIMODA

## Synopsis :

Experiments were carried out to investigate the smelting reduction mechanism of chromium ore sinter by graphite. Chromium ore sinter was made from chromium ore and fluxes such as lime stone, silica sand and serpentine.

The following results were obtained :

- 1) Chromium ore particles were dispersed in molten slag until they were entirely dissolved at the terminal stage of the reduction.
- 2) The reduction rate is controlled by the step (ii) of the following steps :
  - (i) the dissolution of chromium ore particles into molten slag
  - (ii) the reduction of chromium and iron oxide in the slag at the slag-graphite interface
- 3) The contents of  $Al_2O_3$  and  $MgO$  in molten slag increase as the reduction proceeds with the dissolution of chromium ore particles.
- 4) The reduction rate seems to be decreased by this change in slag composition.

**Key words :** ferrochrome ; stainless steel ; chromium ore sinter ; smelting reduction ; reaction mechanism.

## 1. 緒 言

近年、合金鋼とくにクロム含有鋼の製造コスト低減のために、炭材を用いたクロム鉍石の溶融還元など電力によらないフェロクロム製造プロセス<sup>1)~3)</sup>、あるいはクロム鉍石を直接添加して溶融還元を行いクロム源の一部とするプロセスの開発が進められている<sup>4)5)</sup>。

これら溶融還元プロセスにおいて基本となるクロム酸化物含有スラグの炭材による還元反応機構は、これについての報告が数少なく<sup>6)~8)</sup>、まだ十分に解明されていないのが現状である。

クロム鉍石は難溶性のクロマイト ( $Fe, Mg$ )( $Cr, Al$ )<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を主成分とし、大部分は粒径 1 mm 以下の粉鉍である。

従つて、溶融還元の際は石灰、けい石等の媒溶剤を多量添加してクロム鉍石を溶解する必要がある。また、溶融還元炉への投入時の飛散ロスを防止し、搬送時のハンドリングを容易にするためクロム鉍石粉を事前に塊成化することは有効と考えられる。

クロム鉍石粉の塊成化法としては、一般にペレタイジ

ング<sup>9)</sup> や焼結鉍製造<sup>10)</sup> が考えられるが、本研究では後者を対象に検討した。クロム焼結鉍の場合、ペレット製造時のように鉍石を更に粉碎し細粒化する必要がないことに加えて、粉の媒溶剤を配合し焼結することによつて溶融還元炉内での滓化の促進およびスラグ組成のコントロールを容易にする等の利点が考えられるからである。

本研究はクロム鉍石と媒溶剤(石灰石、けい石、蛇紋岩)を原料として焼成したクロム焼結鉍の固体炭素による溶融還元機構を解明し、反応速度を定量的に把握することを目的とするものである。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 クロム焼結鉍試料

本実験で使用したクロム焼結鉍の原料とした南アフリカ産クロム鉍石の組成と粒度分布を Table 1 に示す。

クロム鉍石粉に粒度 3 mm 以下の石灰石粉、けい砂、蛇紋岩粉などの媒溶剤と燃料としてのオイルコークス粉を所定量加え混練した後、水分を加え造粒したものを試験焼結鍋(直径 300 mm, 高さ 300 mm)にて焼成し、クロム焼結鉍試料を作成した。実験試料には粒度 10~15

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1987)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 Ph. D. (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)技術開発企画部 (Technical Planning & Administration Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

mm のものを用いた。

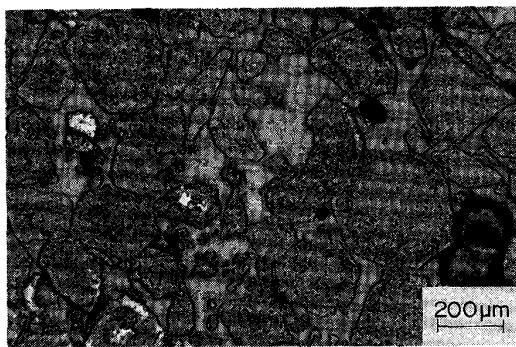
実験は配合条件を変えて作成したクロム焼結鉍試料 A~L について行った。その化学組成を Table 2 に示す。試料 B~I は A をベースとして媒溶剤の配合を変化させたものであり、J~L はクロム鉍石原料の粒度を変化させたものである。B~I のうち B~E は CaO/SiO<sub>2</sub> を変え、F と G は CaO と SiO<sub>2</sub> の添加総量を変えたものである。また、H と I は蛇紋岩粉をソースとして MgO を添加したものである。

なお、試料 J~L の各粒度の原料クロム鉍石について化学分析を行ったが、組成の差異はほとんどなかった。

クロム焼結鉍試料の代表的な顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。クロム鉍石粒子を包みこむようにガラス状のスラグが存在している。鉄鉍石の焼結鉍と異なり、難溶性

Table 1. Properties of chromium ore.

Chemical composition (wt%)				
T. Cr	T. Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
30.5	20.5	14.6	9.2	1.4
Size distribution (wt%)				
0.5~1.0 mm	0.3~0.5	0.125~0.3	-0.125	
5.1	29.8	53.4	11.7	



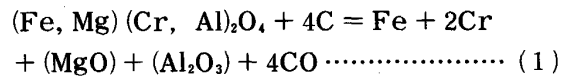
Cr-sinter A

Photo. 1. Micro structure of Cr-sinter.

のクロム鉍石自体は熔融せず、配合した媒溶剤のみが熔融することにより鉍石粒子同士が結合されているのがわかる。

### 2.2 実験装置と実験手順

本実験は還元反応 (式 (1)) により発生する CO ガスを連続的に測定することにより還元速度を求めることを原理とするものである。



実験装置全体の概略を Fig. 1 に示す。装置は大きく分けて反応装置部分と測定装置部分とから成り、測定部は反応装置より排出されたガスの組成 (CO, CO<sub>2</sub> 濃度) を分析する連続赤外分析計と排ガス量を測定する湿式ガスメーターより構成される。

反応装置部分の詳細を Fig. 2 に示す。加熱炉としてタンマン炉を用いた。高純度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製の炉芯管のほぼ中央部の均熱帯位置に黒鉛るつぼ (70 φ×90 φ×200 mmH または 95 φ×115 φ×200 mmH) を設置した。测温には Pt/6%Rh-Pt/30%Rh 熱電対を使用し、Fig. 2 に示すように黒鉛るつぼ内で底面より 40 mm 上に先端がくるようにセットした。

所定量のクロム焼結鉍試料を炉上部の試料ホッパー内に入れ、黒鉛るつぼは空の状態窒素ガス約 2.0

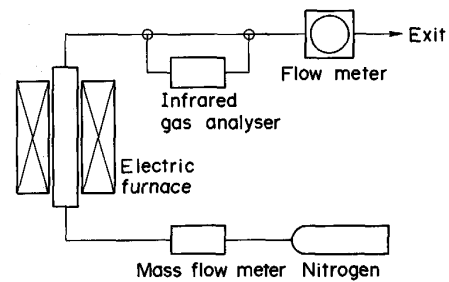


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Characteristics of chromium ore sinter.

Kind	Chemical composition (wt%)						CaO/SiO <sub>2</sub>	Flux (kg/t-ore)			Ore size (mm)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO		CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	
A	32.0	20.2	13.9	14.3	10.9	7.0	0.97	188	179	—	<1.0
B	32.1	19.4	9.7	16.3	11.2	7.0	0.60	136	214	—	<1.0
C	31.8	19.1	12.6	16.2	10.9	6.9	0.78	174	208	—	<1.0
D	31.3	20.3	15.4	11.6	11.0	7.0	1.33	209	143	—	<1.0
E	33.0	19.5	16.1	9.9	10.9	7.0	1.68	216	118	—	<1.0
F	34.4	20.7	11.4	10.0	11.9	7.4	1.14	142	111	—	<1.0
G	30.3	18.3	17.6	14.6	10.5	6.6	1.20	255	199	—	<1.0
H	29.8	20.2	13.8	12.7	10.2	10.3	1.09	207	175	59	<1.0
I	31.0	20.7	11.3	10.6	10.6	14.3	1.07	161	136	112	<1.0
J	31.8	20.4	14.3	14.4	10.9	6.9	0.99	193	181	—	0.3~0.5
K	31.7	20.5	13.9	14.6	10.8	6.8	0.95	188	184	—	0.15~0.3
L	31.7	20.4	14.0	14.3	10.8	6.8	0.98	190	180	—	0.125~0.15

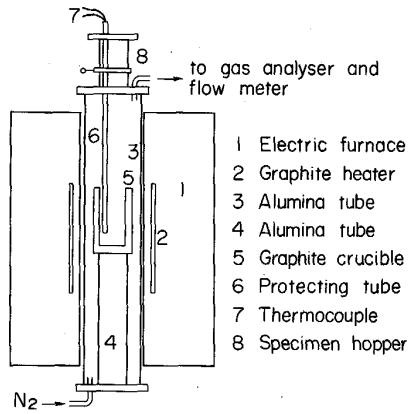


Fig. 2. Experimental reactor.

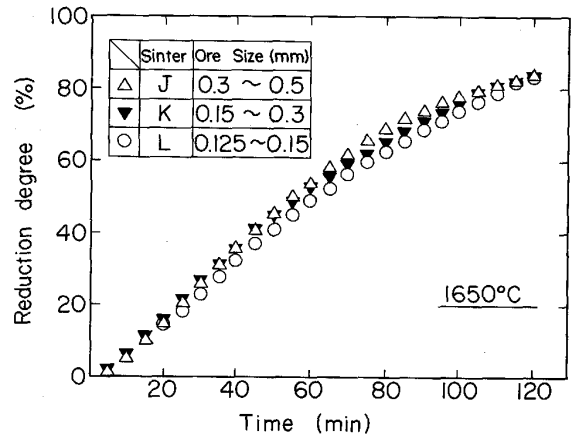


Fig. 3. Effect of Cr-ore size on reduction rate.

NI/min を流しながら所定温度まで加熱した。所定温度に到達した後、試料ホッパーよりクロム焼結鉍試料をるつぼ内に投下することにより試料を急速に加熱・溶解し、熔融焼結鉍と黒鉛るつぼとの反応を調査した。

実験温度は一般的なフェロクロムの製錬温度を考慮して 1650°C とした。るつぼ内温度は試料投入後約 5 min で所定温度 (1650°C) に到達し、その後は一定に制御された。投入後約 2 min から CO ガスが発生し始め、同時に排ガス流量も増加した。なお、CO<sub>2</sub> ガスの分析も同時に行つたが、ほとんど検出されなかつた。

1 min ごとの排ガス流量測定値と CO 分析値とから試料の還元速度および還元率を以下のように計算した。

$$O_r = W \times ((FeO)_0 / 7185 + (Cr_2O_3)_0 / 15200 \times 3) \dots\dots\dots (2)$$

$$\dot{N}_i = 0.5 \times (CO_{i-1} + CO_i) \times F_i / 2240 \dots\dots\dots (3)$$

$$R_i = \sum \dot{N}_i / O_r \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

ここで

O<sub>r</sub>: クロム焼結鉍試料中被還元酸素量 (mol-O)

$\dot{N}_i$ : 時刻 i(min) における還元速度 (mol-O/min)

R<sub>i</sub>: 時刻 i(min) における還元率 (%)

W: クロム焼結試料重量 (g)

(FeO)<sub>0</sub>: クロム焼結鉍試料中 FeO 含有量 (wt%)

(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0</sub>: クロム焼結鉍試料中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 (wt%)

CO<sub>i-1</sub>: 時刻 i-1 における排ガス中 CO 濃度 (%)

CO<sub>i</sub>: 時刻 i における排ガス中 CO 濃度 (%)

F<sub>i</sub>: 時刻 i における排ガス流量 (NI/min)

実験時間は 2 h とし、実験終了後は加熱炉の電源を切り、窒素気流中で冷却した。冷却した黒鉛るつぼを取り出しるつぼ中心軸を通る平面で切断した後、るつぼ内状況の観察を行い、側壁損耗部の高さをノギスで測定した。るつぼ内のスラグおよびメタルは分析に供した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 原料クロム鉍石粒度の影響

クロム焼結鉍は、2.1 節で述べたようにクロム鉍石粒子を添加媒溶剤由来のスラグで包みこんだような組織を呈する。後述のように、本実験条件下では難溶性のクロム鉍石粒子は熔融還元進行中も熔融スラグ相中に徐々に溶解してゆくものの還元末期にならないと完全に溶解しない。従つて、クロム鉍石粒子の熔融スラグ相中への溶解が還元反応を律速することも考えられる。

そこで、クロム鉍石原料の粒度を変え、媒溶剤の配合を同じくした焼結鉍 (Table 2, J~L) を作成し、原料鉍石粒度の還元速度に及ぼす影響を調査した。1650°C における実験結果を Fig. 3 に示すが、3 種の試料の還元挙動には大きな差異がないことが判明した。このことから、クロム鉍石粒子の熔融スラグ相中への溶解過程は還元反応を律速するものではないと考えられる。

また、クロム焼結鉍試料 A を 1 mm 以下に粉碎したものの 100 g とグラファイト粉 (0.25~0.5 mm) 50 g とをあらかじめ混合した試料を内径 70 mm の黒鉛るつぼ内に投入し、1650°C で反応させる実験も実施したところ、グラファイト粉の混合により熔融スラグ-炭材間の反応界面積が増加し、還元速度が著しく増大することが判明した。

以上から、クロム焼結鉍の熔融還元反応は熔融スラグ-グラファイト界面におけるクロムおよび鉄酸化物の還元過程 (スラグ中の物質移動または界面反応) に律速されているものと考えられる。

#### 3.2 反応界面積の評価

3.1 節の結果から、反応界面積としては熔融スラグと黒鉛るつぼ間の反応界面積を求める必要があると考えられる。本実験では実験後黒鉛るつぼの損耗部分の面積を

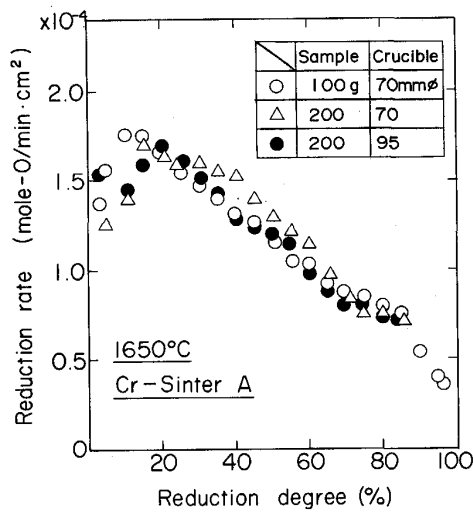


Fig. 4. Estimation of measurement method of reaction interface area assured by the experiments in which sample amount or crucible size is changed.

測定し、それを反応界面積として評価した。

反応界面積評価方法の妥当性を検討するため、試料量並びにるつば径を変更した実験を実施した。Fig. 4に実験結果を示すが、試料量およびるつば径を変えて反応界面積を変化させても単位界面積当たりの反応速度としてみると三つの実験結果は良く一致することから、本方法による反応界面積評価はほぼ妥当なものと考えられる。

なお、還元初期（還元率約 15% まで）に還元速度が低くなっているが、これは実験開始の際、試料を投入してから所定温度に復帰するまでの間（約 5 min）に進行した反応に対応し、所定温度に達してからは還元速度は時間とともに低下する傾向を示した。

### 3.3 クロム焼結鉍組成の影響

#### 3.3.1 CaO/SiO<sub>2</sub> の影響

CaO と SiO<sub>2</sub> との添加総量はほぼ一定とし CaO/SiO<sub>2</sub> を変更して作成したクロム焼結鉍試料 (A~E) を用いて、1650°C において還元速度に及ぼす CaO/SiO<sub>2</sub> の影響を調査した。

Fig. 5 に実験結果を示す。CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.78~1.33 の範囲では反応速度に及ぼす影響は小さく、ほぼ同様な還元挙動を示す。CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.63 の試料 (E) では還元進行に伴い反応速度が著しく低下している。CaO/SiO<sub>2</sub> が 0.60 の試料 (B) の場合還元率約 80% まで徐々に反応速度が増加しているが、これはフォーミングがしだいに進展する結果反応界面積が増加したためと推察される。

試料 (B) (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.60) を用いた実験後のるつ

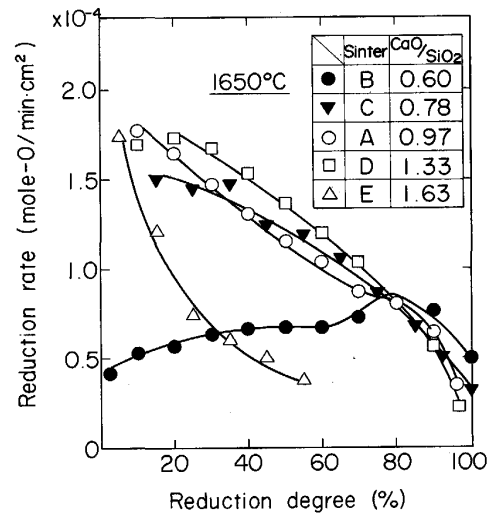


Fig. 5. Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> on reduction rate.

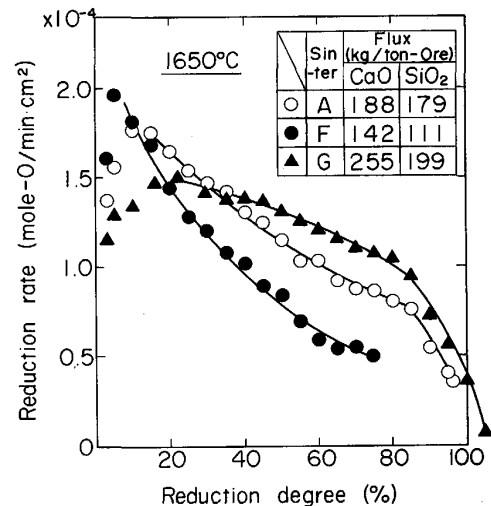


Fig. 6. Effect of (CaO + SiO<sub>2</sub>) amount on reduction rate.

ば内状況を観察したところ、るつば側壁損耗部の高さは約 51 mm もあり、損耗部上部はごく薄く損耗し変色している程度であつた。他の試料については損耗部高さは 10~20 mm 程度であり、損耗部の境界は明瞭であつた。試料 (B) は熔融還元進行中フォーミングを起こしているものと推察され、反応界面積の評価に問題があるが、他の実験と同様なるつば損耗面積を反応界面積として計算した。

#### 3.3.2 (CaO/SiO<sub>2</sub>) 量の影響

CaO/SiO<sub>2</sub> を 0.97~1.20 の範囲とし、(CaO+SiO<sub>2</sub>) 添加量を変更し作成した試料 (A, F, G) を用いて 1650°C にて還元速度に及ぼす (CaO+SiO<sub>2</sub>) 量の影響を調査した。

Fig. 6 に実験結果を示す。(CaO+SiO<sub>2</sub>) 量の少ない

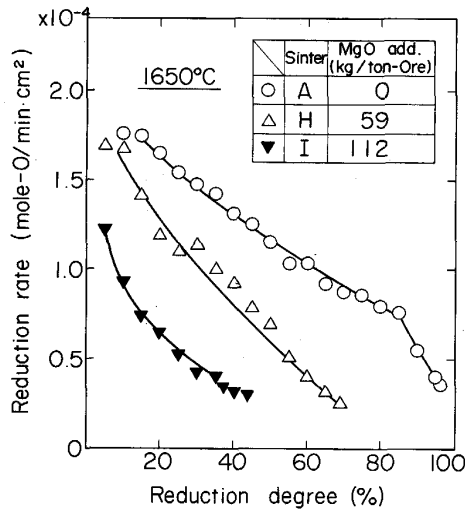


Fig. 7. Effect of MgO addition on reduction rate.

ほど還元進行に伴う反応速度の低下が著しいことが判明した。

### 3.3.3 MgO 添加の影響

蛇紋岩粉を MgO 源として添加したクロム焼結鉱試料 (H, I) を用いて、1650°C において還元速度に及ぼす MgO 添加の影響を調査した。

Fig. 7 に示すように MgO 添加により反応速度が著しく低下することが明らかとなった。

## 4. 考 察

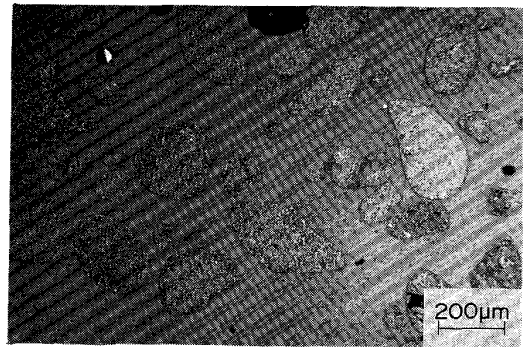
### 4.1 スラグの顕微鏡観察

還元進行中の熔融スラグの状態を調査するため、急冷サンプリングしたスラグ試料の顕微鏡観察をおこなった。

サンプリングは以下の方法によった。Fig. 2 に示す実験装置を行い、あらかじめ底部に数個の穴 (8 mm 径) を空けた内径 70 mm の黒鉛るつぼ内に 10~15 mm 径の黒鉛塊 1 層を充填した状態で所定温度まで加熱した後、クロム焼結鉱 A を投入した。急速溶解し一定時間滞留して滴下したスラグを下部に設置した鉄箱に受けて急冷凝固させた。

本方法により結晶組織のほとんど析出していない均一なスラグ試料を得ることができた。サンプリングした試料の一部を顕微鏡観察および EPMA 分析用の試料とし、残りは化学分析に供した。

Photo. 2 に採取スラグの顕微鏡組織の一例を示す。本試料は約 63% 還元した時点でのスラグであるが、未溶解のクロム鉱石粒子が残存しており、ガラス状のスラグ相中に分散している。クロム焼結鉱の組織 (Photo. 1) と比較すると、クロム鉱石粒子の形状は丸みを帯びたも



Cr-sinter A, 63% - reduced at 1650°C  
Photo. 2. Micro structure of quenched slag.

のとなり粒径も減少している。また、相対的にスラグ相の占める部分が大きくなっている。未溶解クロム鉱石粒子内には微量であるが、微小なメタル粒 (主成分 Fe) が生成しているのが認められる。

熔融還元進行時スラグ中には還元末期に至るまで未溶解のクロム鉱石が存在し、固液共存状態で還元反応が進行するものと考えられる。すなわち、還元進行に伴い徐々にクロム鉱石粒子が熔融スラグ中に溶解し、還元末期にならないと完全に溶解・消滅しないものと考えられる。

### 4.2 未溶解クロム鉱石粒子の存在理由

大気雰囲気下における CaO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中への Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の飽和溶解度については F. P. GLASSER らの研究<sup>12)</sup> があり、CaO/SiO<sub>2</sub> が 1 付近での 1650°C における溶解度は 10 wt% 未満である。しかし、A. MUAN の報告<sup>13)</sup> によれば、強還元性雰囲気下ではクロム酸化物の飽和溶解度は著しく向上するとの実験結果が得られている。

本実験条件下での熔融スラグ中の酸素ポテンシャルを推定するのは困難である上、スラグは MgO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含めた 5 元系である。よつて、熔融スラグ中のクロム酸化物の飽和溶解度を求めることはできないが、クロム鉱石粒子の熔融スラグ相中への溶解が律速でない (Fig. 3) のに未溶解クロム鉱石粒子が存在していることからみて、還元末期にクロム鉱石粒子が完全に溶解するまでは熔融スラグ相中のクロム酸化物濃度が飽和溶解度近くに達した状態で還元反応が進行するものと考えられる。

### 4.3 スラグの EPMA 分析

微視的反應機構を更に検討するため EPMA による分析を実施した。各急冷スラグ試料中の未溶解クロム鉱石部とガラス状スラグ部領域についての元素定量分析を実施し、還元進行に伴う組成変化を調査した。なお、両部それぞれについて数箇所測定を行ったが、分析値の差異は極くわずかであった。

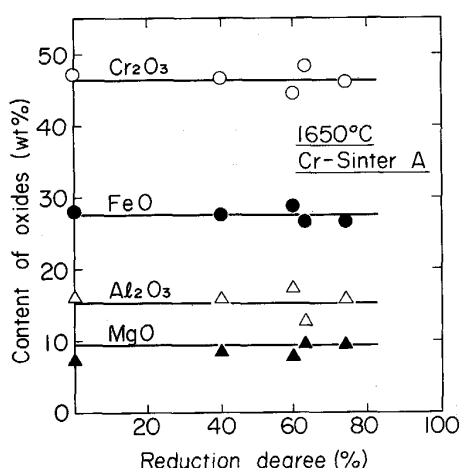


Fig. 8. EPMA analysis of Cr-ore particles.

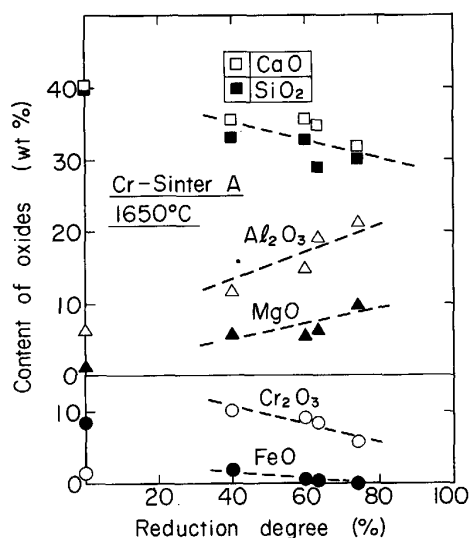


Fig. 9. EPMA analysis of slag phase.

結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。両図の還元率 0% の位置に示す測定値はクロム焼結鉍 (A) についてのものである。なお、スラグ中のクロムの存在形態としては 2 価および 3 価の両方が考えられるが<sup>11)</sup>、Fig. 9 では便宜上すべて 3 価のクロムと仮定して計算した。

クロム鉍石粒子内部については局部的に Fe を主成分とした微小なメタル粒子の生成が認められるものの、全体としては組成変化はほとんど認められない。

一方、熔融スラグ部については還元進行に伴い以下のような組成変化を示す。

- (1)  $Al_2O_3$  および  $MgO$  濃度が増加し、相対的に  $CaO$  および  $SiO_2$  濃度が減少する。
- (2)  $Cr_2O_3$  濃度は 5~10% であるのに対し、 $FeO$  濃度は非常に低い。
- (3)  $Cr_2O_3$  濃度はしだいに減少する。

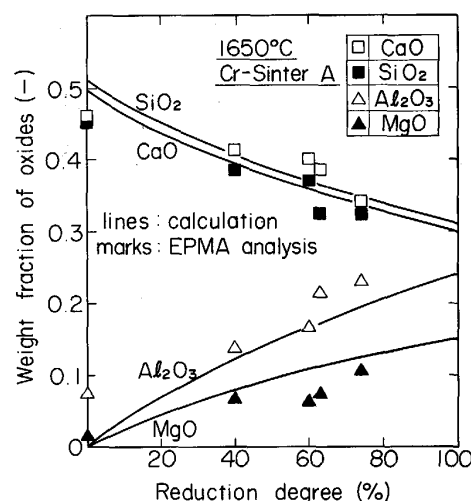


Fig. 10. Change of slag composition converted to quaternary system during reduction.

#### 4.4 熔融スラグ相組成の経時変化

Fig. 9 の結果を  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$  4 元系での相対的濃度変化で示したのが Fig. 10 である。図中の実線は還元率に比例してクロム鉍石粒子の溶解が進み、その結果脈石である  $Al_2O_3$  と  $MgO$  成分が熔融スラグ相中に移行すると仮定して計算した結果である。

計算結果と EPMA 分析値とは良く一致する。還元反応の律速過程が鉍石粒子の溶解ではないことを考え合わせると、還元により消費されたクロム酸化物を補うようなかたちでクロム鉍石粒子が熔融スラグ相中に溶解し、その結果熔融スラグ相組成が変化するものと推定される。

#### 4.5 反応速度の経時変化

スラグの微視的分析による還元反応機構の推定を基に、還元進行に伴う熔融スラグ相組成の変化の反応速度に及ぼす影響を検討するため、実験結果を整理してみた。

Fig. 11 と Fig. 12 にその結果を示す。両図とも前節と同様の仮定に基づき還元率より計算した熔融スラグ中 ( $Al_2O_3+MgO$ ) 分率と還元速度との関係を示す。Fig. 11 は ( $CaO+SiO_2$ ) 量を変えたクロム焼結鉍試料 (Fig. 6) についてのものであり、Fig. 12 は  $MgO$  添加量を変えた試料 (Fig. 7) についてプロットしたものである。

Fig. 11 に示すように、( $CaO+SiO_2$ ) 量を変えた 3 種のクロム焼結鉍の熔融還元速度と熔融スラグ相中 ( $Al_2O_3+MgO$ ) 濃度との関係はよく一致する。 $MgO$  を添加した焼結鉍の場合も、添加量により熔融スラグ相中の  $Al_2O_3$  と  $MgO$  の比率が異なってくるが、Fig. 12 に示されるようにほぼ同様な傾向を示す。

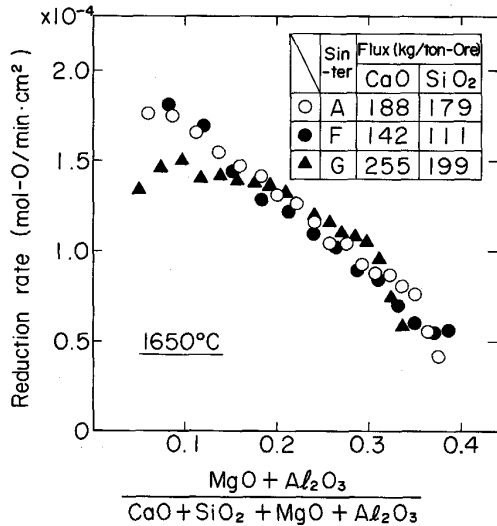


Fig. 11. Dependence of reduction rate on (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fraction.

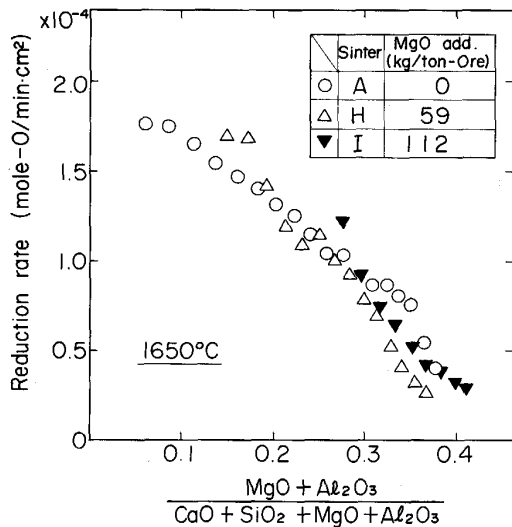


Fig. 12. Dependence of reduction rate on (MgO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fraction.

4.6 クロム酸化物と鉄酸化物の還元挙動の差異

EPMA 分析によると、熔融スラグ相中には 5~10 wt% もクロム酸化物が存在しているのに対し、鉄酸化物はごく少量しか存在していない。A. WEDEPOHL<sup>14)</sup> もフェロクロム製錬時の急冷採取スラグを EPMA 分析し、同様な結果を報告している。このことから、クロム鉱石粒子の溶解により熔融スラグ相中に溶けこんだ鉄酸化物は直ちに炭材により還元されるものと考えられる。

Fig. 13 に鉄およびクロム酸化物の還元進行度の比較を示す。還元初期においては鉄酸化物の還元が先行するが、反応進行につれ差を縮めるかたちで両者の還元が平行して進んでいる。

図中白丸はスラグの化学分析値より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量一

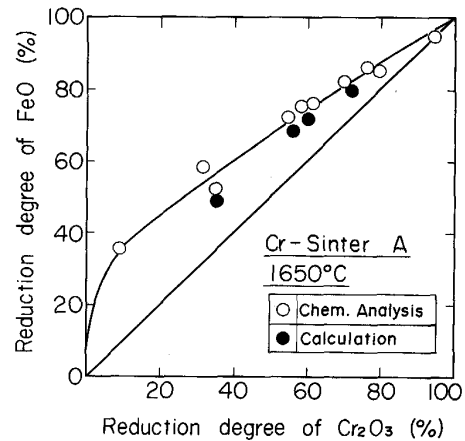


Fig. 13. Reduction of Fe-oxide prior to Cr-oxide.

定を仮定して次式により計算したものである。

$$R_{Fe,i} = \{1 - (FeO)_i / (FeO)_0 \times (Al_2O_3)_0 / (Al_2O_3)_i\} \times 100 \dots (5)$$

$$R_{Cr,i} = \{1 - (Cr_2O_3)_i / (Cr_2O_3)_0 \times (Al_2O_3)_0 / (Al_2O_3)_i\} \times 100 \dots (6)$$

ここで

$R_{Fe,i}$ ,  $R_{Cr,i}$ : 時刻  $i$  における鉄およびクロムの還元率 (%)

$(FeO)_i$ ,  $(Cr_2O_3)_i$ ,  $(Al_2O_3)_i$ : 時刻  $i$  におけるスラグ中 FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 (wt%)

$(FeO)_0$ ,  $(Cr_2O_3)_0$ ,  $(Al_2O_3)_0$ : クロム焼結鉱中 FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量 (wt%)

黒丸は、クロム酸化物の還元が鉄酸化物の還元に対して溶融スラグ相中に残留しているクロム量だけ遅れると仮定し、溶融スラグ相中クロム酸化物濃度 EPMA 分析値  $((Cr_2O_3)_{s,i})$  からクロム還元率 ( $R_{Cr,i}'$ ) を次式により計算したものである。

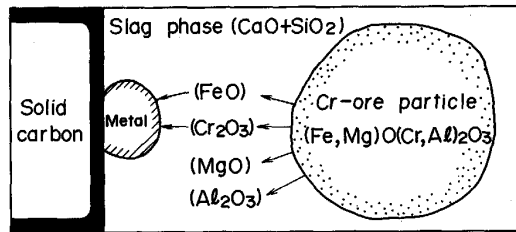
$$R_{Cr,i}' = R_{Fe,i} - W_{s,i} \times (Cr_2O_3)_{s,i} / (Cr_2O_3)_0 \times 100 \dots (7)$$

$$W_{s,i} = \{(CaO)_0 + (SiO_2)_0 + R_{Fe,i} / 100 \times ((Al_2O_3)_0 + (MgO)_0) / (100 - (Cr_2O_3)_{s,i})\} \dots (8)$$

ここで

$(CaO)_0$ ,  $(SiO_2)_0$ ,  $(MgO)_0$ : クロム焼結鉱中 CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO 含有量 (wt%)

上記仮定による計算値 (黒丸) は実績値 (白丸) とほぼ対応しており、還元初期においては溶融スラグ相中にクロム鉱石粒子が溶解しクロム酸化物濃度が飽和に近づくが、この間、溶けこんだ鉄酸化物が速やかに還元されるため鉄の還元が先行するかたちとなつたと考えられる。



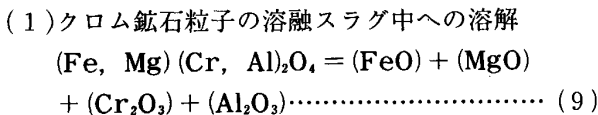
Reaction steps :  
 1 ; Dissolution of Cr-ore particles into slag phase  
 2 ; Reduction of (FeO) and (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by solid carbon  
 2 ; Rate controlling

As reduction proceeds :  
 1 ; Decrease of size of Cr-ore particles by dissolution  
 2 ; Increase of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in slag phase  
 3 ; Decrease of reduction rate

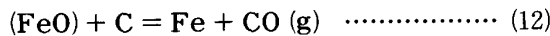
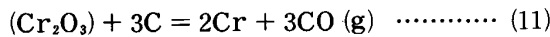
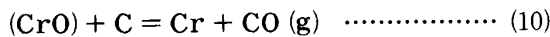
Fig. 14. Concept of smelting reduction mechanism.

4.7 溶融還元反応機構

実験結果並びにスラグの微視的分析結果からクロム焼結鉱の溶融還元機構は Fig. 14 に示すように考えられる。すなわち、還元は大別して



(2) 溶融スラグ-黒鉛界面におけるクロムおよび鉄酸化物の還元



の2過程を経て進行するが、還元反応速度のクロム鉱石粒度依存性がない (Fig. 3) ことから、(2) の段階が律速過程と考えられる。(10), (11)式は雰囲気(酸素ポテンシャル)によりスラグ中のクロム酸化物の酸化度が異なる<sup>11)</sup>ことを示している。

還元反応速度は還元進行に伴い漸次低下する傾向を示した。EPMA 分析により、還元が進むに従いクロム鉱石粒子が徐々に溶解する結果、溶融スラグ相中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 濃度が漸次増加することが確認された。

EPMA 分析によると、還元進行に伴い溶融スラグ相中のクロム酸化物濃度は漸次低下する傾向がみられた。佐野ら<sup>11)</sup>は CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (CaO/SiO<sub>2</sub>=1.0) 系スラグへのクロム酸化物飽和溶解度を 1600°C, 大気雰囲気において測定し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO 濃度の増加により飽和溶解度が顕著に低下することを報告している。この溶融スラグ相組成変化に伴う物性変化(クロム

酸化物飽和溶解度、物質移動係数等)により反応速度が漸次低下するものと考えられる。

還元反応がスラグ中物質移動律速か界面反応律速かの問題に関しては、還元速度がスラグ組成に大きく依存することからみて界面反応のみに律速されるのではないと推定されるが、今後の検討を要する。

5. 結 言

クロム鉱石に媒溶剤(石灰石、けい石、蛇紋岩)を添加し焼成したクロム焼結鉱を試料として黒鉛による溶融還元実験を 1650°C において行い、その反応機構について以下の知見を得た。

- (1) 溶融スラグ中には未溶解のクロム鉱石粒子が分散しており、還元末期に消滅する。
- (2) 溶融還元反応は、(i)クロム鉱石の溶融スラグ中への溶解、(ii)溶融スラグ-黒鉛界面での Cr 及び Fe 酸化物の還元という過程を経て進行するものと考えられるが、(ii)の段階が律速する。
- (3) 還元進行に伴いクロム鉱石が徐々に溶解し、溶融スラグ相中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び MgO 濃度が上昇する。
- (4) この結果、反応速度が漸次低下すると考えられる。

文 献

- 1) 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S116
- 2) 福島 勤, 川崎 清, 佐々木貞行: 鉄と鋼, **69** (1983), S834
- 3) 片山英司, 高田至康, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S14
- 4) 山名 寿, 佐藤哲郎, 片桐 望, 尾上俊雄, 小山伸二: 鉄と鋼, **70** (1984), S961
- 5) 岸田 達, 加藤木健, 家田幸治, 中山孝司: 鉄と鋼, **70** (1984), S962
- 6) 梶岡博幸, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹: 学振 19 委 No. 10703 (昭和 61 年 2 月)
- 7) 佐藤公允, 川上正博, 小泉浩三, 大楠 洋: 鉄と鋼, **70** (1984), S115
- 8) 佐藤雅幸, 片山 博: 鉄と鋼, **72** (1986), S965
- 9) 岩淵 博, 亀井博志, 中川恵一, 太田一身, 番場敏次, 鷲塚信由: 日本鋼管技報 (1976) 71, p. 71
- 10) 成瀬 亘: 鉄と鋼, **57** (1971), S26
- 11) 佐野信雄, 森田一樹, 渋谷知生, 高山直樹: 学振 19 委 No. 10700 (昭和 61 年 2 月)
- 12) F. P. GLASSER and E. F. OSBORN: J. Am. Ceram. Soc., **41** (1958), p. 358
- 13) A. MUAN: ICAM 81, Proc. of the 1st Int. Congress on Applied Mineralogy, Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr. (1983) 7, p. 325
- 14) A. WEDEPOHL: MINTEK 50, International Conference on Recent Advances in Mineral Science and Technology, Sandton, S. Africa (1984年 3 月), Paper No. C6/2