

溶融スラグ中におけるクロム鉱石の溶解 および還元挙動

片山 博*・佐藤 雅幸*²・徳田 昌則*³

Dissolution and Reduction Behaviors of Chromite Ore in Molten Slag

Hiroshi G. KATAYAMA, Masayuki SATOH and Masanori TOKUDA

Synopsis:

Experiments have been done on the smelting reduction of powdered chromite ore by graphite in the molten slag of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system at the temperatures between 1 550 and 1 650°C.

The dissolution of chromite grains in slag proceeded usually from the grain surface and the surface became progressively enriched in MgO and Al₂O₃. However, the slag having the composition far remote from liquidus line penetrated into the inside of chromite grain and promoted the dissolution. The reduction took place mainly at the surface of graphite grain and proceeded more rapidly in the slag with higher concentration of SiO₂ and with lower concentration of MgO. Temperature dependence of the reduction rate decreased with the increase of temperature, because of change in the rate-determining step of smelting reduction with temperature. Besides, the chromium and iron contents of slag and the oxidation state of chromium in slag were examined.

Key words: ironmaking; steelmaking; smelting reduction; chromite ore; dissolution in slag; reduction kinetics; oxidation state of chromium.

1. 緒 言

従来、フェロクロムは電気炉により製造されてきているが、近年エネルギーコストの低減を目的として、電力の代わりに石炭系燃料を用いる溶融還元法が試みられている^{1)~4)}。一方、クロム系合金鋼の溶製においても、種々の製鋼炉中にクロム鉱石を直接装入して溶融還元を行いクロム源とするプロセスの開発が盛んに進められている^{5)~10)}。

これらのプロセスの基礎的研究としては、溶融スラグ中へのピクロクロマイトの溶解度¹¹⁾¹²⁾、スラグ中酸化クロムの活量¹³⁾、クロム焼結鉱の固体炭素による溶融還元機構¹⁴⁾、底吹きクロム鉱石の溶銑中炭素およびけい素による還元機構¹⁵⁾、黒鉛るつぼ中での溶融還元速度に及ぼす温度およびスラグ組成の影響¹⁶⁾¹⁷⁾、コークス充填層内における還元、溶融滴下、スラグフォーミング挙動¹⁸⁾¹⁹⁾、上底吹き強攪はん浴中における溶融還元機構とスラグ組成の影響³⁾²⁰⁾、Oxy-coal ランスの高温火炎を通してのクロム鉱石インジェクションによる高速還元²¹⁾、溶融フェロクロムとスラグ間のクロムおよび硫

黄分配²²⁾等が検討されている。

クロム鉱石は難溶性のクロマイト((Fe, Mg)(Cr, Al, Fe)₂O₄)を主要鉱物として含むので、その溶融還元を促進するため多くの場合フラックスを装入している。この場合、まず、クロム鉱石のスラグ中への溶解が起こり、ついでスラグからのFe, Crの還元が起こると考えられるが、従来の研究は攪はん条件下で実験が行われているので、それぞれの過程を分離して機構解明をはかることは困難であった。本研究ではクロム鉱石の溶解と還元を別々の場所で進行させ、それぞれの過程に及ぼす温度およびスラグ組成の影響を検討し、考察した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料は南アフリカ連邦産のクロム鉱石を粉碎し、74~149 μmに整粒したものである。その化学組成をTable 1に示す。少量ながら揮発分を含むので、Ar雰囲気中900°Cにて約60 minから焼きした後用いた。

主として使用したスラグは、Al₂O₃=13.4~13.9%一定とし、SiO₂を約55, 45, 35%, MgO/CaO比を約0,

昭和61年10月本会講演大会にて一部発表 平成元年1月12日受付 (Received Jan. 12, 1989)

* 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

*2 室蘭工業大学大学院 (現: シャープ(株)) (Graduate School, Muroran Institute of Technology, Now Sharp K. K.)

*3 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of South African chromite ore used (wt %).

Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	V. M.*
45.91	20.71	6.13	14.47	10.90	1.72	0.14

* Volatile matter at 900°C for 1 h in an Ar atmosphere

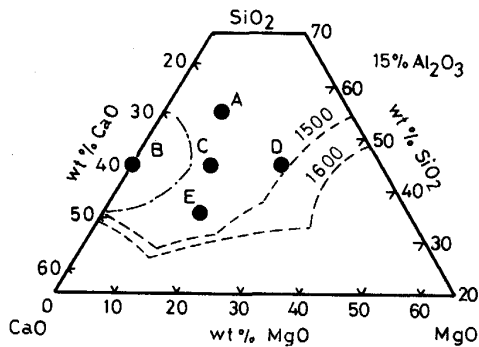


Fig. 1. Diagrammatic representation of the composition of slag used.

0.5, 1.5 に変化させた A, B, C, D, E の 5 種類である。Fig. 1 はそれらの組成を CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系状態図の 15% Al₂O₃ 断面図²³⁾ 上に近似的に示す。これらのスラグはあらかじめ溶製した母スラグを所定割合に配合して作製した。

試料容器には、内径 18 mm、深さ 23 mm の Mo りつばを用いた。その中に鉍石粉末 2 g、スラグ粉末 5 g を順番に表面が平らになるように入れ、その上に粒径 0.84~1.19 mm の黒鉛 0.6 g を添加した。なお、スラグ量を比較的多くしたのは、溶融還元時のスラグ組成の変化を小幅にとどめるためである。

2.2 実験方法

還元炉は最高使用温度 1800°C の超高温用縦型シリコニット電気炉である。反応管は内径 35 mm の気密質のアルミナ管であり、その上方に試料昇降用ガラス管を取り付けた。

炉温を所定温度に保持した後、試料を反応管の上部に吊り下げた。Ar ガスを 500 Ncc/min にて 20 min 流通させて反応管内を Ar 雰囲気とした後その流通を止め、その後試料を 30 s に 1 cm の速度で最高温度まで降下させた。還元反応により発生するガスは、排出口から溢流させ水槽を通して冷却後湿式ガスメーターにより容積を測定した。所定時間経過後、試料を下降時と同一速度で吊り上げ、十分冷却後取り出して秤量した。

生成ガスは CO のみであるとみなし、その発生量は鉍石 1 g 当たりの標準状態での容積に換算して表示した。ただし湿式ガスメーターで測定した還元実験終了時

のガス発生量と質量減少量から求めた CO ガス発生量とはいくぶん相違したので、後者を基準として湿式ガスメーターで測定した各時点のガス発生量を補正した。

還元率(R)は次式により求めた。

$$R(\%) = 100 V/A \dots\dots\dots (1)$$

ここで、V: 鉍石 1 g 当たりの標準状態における各時点の CO ガス発生量(cc/g)。A: 鉍石 1 g 中の Cr₂O₃, FeO, Fe₂O₃ が完全に還元された時に生成する CO の標準状態における容積(cc/g)。なお、この値は試料の分析値から計算により求めた。

還元後の試料はるつばごと上下方向に中心面で切断し、炭化けい素紙で粗研磨、ダイヤモンドペーストで仕上げ研磨した後、肉眼および顕微鏡観察、EPMA による分析を行った。また、鉍石等が混在しない部分のスラグ試料を採取し、化学分析によりその Cr および Fe 含有量を定量した。

3. 実験結果

3.1 溶融還元後の試料の断面観察

種々の条件で溶融還元後の試料の断面観察結果に基づき、本実験条件下における溶融還元の進行状況を模式的に示すと Fig. 2 のようである²⁴⁾。るつばの底部には鉍石の沈積層、その上方にスラグ層があり、スラグの上面に黒鉛粒子が載っている。生成金属はスラグ上面に点在しており、その量は高温、長時間ほど多くなる。この結果は本実験条件下における主たる反応サイトが黒鉛粒子とスラグの接触面であることを示す。金属相が密度が大きいにもかかわらずスラグ上面から沈降しない原因は黒鉛粒子に付着していたためと考えられる。

Table 2 に種々の溶融還元条件下において生成したスラグ層を示す。これらは黒色層(I)、緑色層(II)、青色層(III)に区別される。I層は比較的低温、短時間の溶融還元において鉍石沈積層のすぐ上面に形成された。ただし、この層は後述の顕微鏡観察の結果よりスラグ相のみから成るのではなく、数ミクロン程度のクロマイト粒

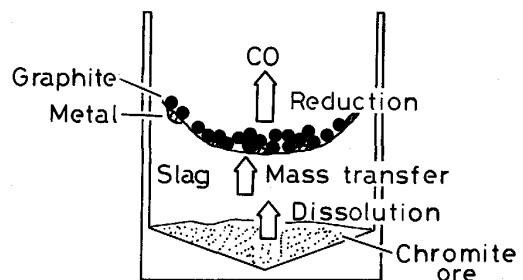


Fig. 2. Mode of smelting reduction in the present experiment.

Table 2. Slag phase formed during smelting reduction.

Temp. (°C)	1 550	1 600			1 650
Time (min)	120	20	60	120	120
Slag A	Ⅲ	I, Ⅲ	I, Ⅲ	I, Ⅲ	Ⅲ*
Slag B	I, Ⅲ	I, Ⅲ	I, Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ*
Slag C	Ⅱ, Ⅲ	I, Ⅱ, Ⅲ	I, Ⅱ, Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ
Slag D	Ⅲ	I, Ⅲ	I, Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ
Slag E	Ⅲ	Ⅱ, Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅱ, Ⅲ

I : Black slag II : Green slag III : Blue slag
* : Chromite disappeared

子が懸濁しているものと判定された。

スラグ中におけるクロムの溶存形態は、緑色スラグ中では Cr^{3+} 、青色または青紫色のスラグ中では Cr^{2+} と言われている²⁵⁾。したがって、Table 2 から A, B, D スラグの場合はすべての実験条件下でクロマイト中のクロムは Cr^{2+} として溶解しやすいことがわかる。これに対して、C, E スラグの場合は 2, 3 の条件で Cr^{2+} のほかに Cr^{3+} を含む緑色スラグ層が形成された。この緑色スラグ層は C スラグでは比較的高温の長時間後には消失するが、E スラグでは 1 650°C, 120 min の還元でもわずかながら形成された。なお、これらの場合にはスラグ中で $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ の還元が起こったものと考えられる。

3.2 還元速度

B および D スラグを用いた場合の各温度における還元曲線をそれぞれ Fig. 3, 4 に示す。各図とも横軸は試料が反応管の中心に到達した時点を中心とした時間であり、縦軸は左側が鉱石 1 g 当たりの標準状態に換算した CO ガス発生量、右側が還元率である。当然のことながら高温になるほど還元は速やかに進行し、また還元の初期および長時間側を除くと還元は直線的に進行する。還元初期ではクロム鉱石からスラグ中に溶解した被還元成分が黒鉛粒子表面に移動するまでの間、還元が遅れが生じたものと考えられる。

本実験の条件下ではスラグ中の SiO_2 がある程度還元されるものと推測されたので、1 600°C において B スラグについて検討した。その結果は鉱石 1 g に換算して 20 min 還元では約 15 cc, 120 min 還元では約 40 cc のガスが発生し、 SiO_2 がかなり還元されることを示した。しかし、スラグ中に Fe や Cr が溶解すると反応系の酸素ポテンシャルがそれらの還元平衡に近い酸素ポテンシャルまで高くなるので、 SiO_2 の還元は抑制され、したがって SiO_2 の還元の影響はクロム鉱石が溶解するまでの反応初期と Fe および Cr の還元が遅滞する後期にのみ限られるものと考えられる。

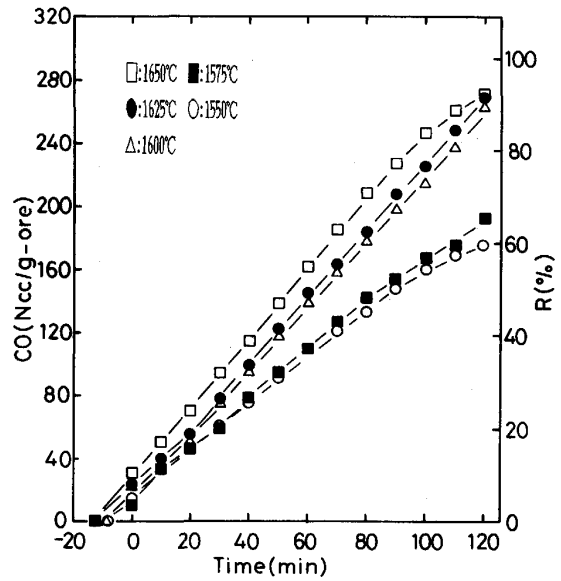


Fig. 3. Reduction curves at various temperatures in slag B.

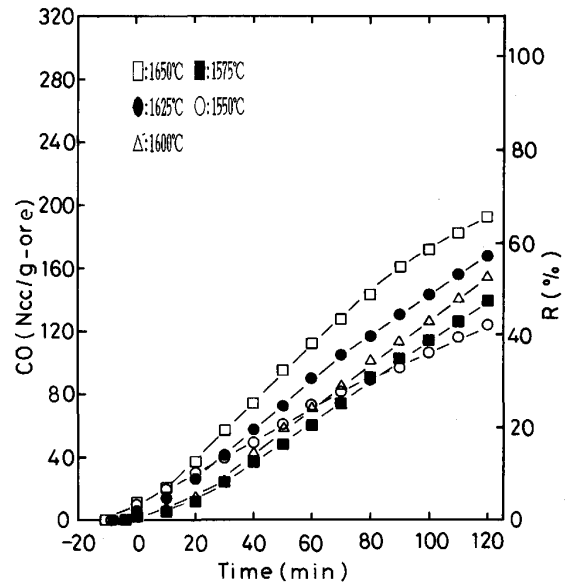


Fig. 4. Reduction curves at various temperatures in slag D.

還元曲線の直線部分から還元速度 ($d(CO)/dt$) を求め、その温度依存性を Fig. 5 に示した。これより還元速度は $E < D < C < A < B$ スラグの順に大きい。すなわち本実験のスラグ組成の範囲では SiO_2 濃度が低く MgO 濃度が高いほど還元速度は小さい。なお、1 650°C では B スラグより A スラグの方が還元速度が大きい結果を示したが、これは A スラグの SiO_2 が一部還元されたためと考えられる。

Fig. 5 において、 $d(CO)/dt$ 対 $1/T$ のプロットの勾

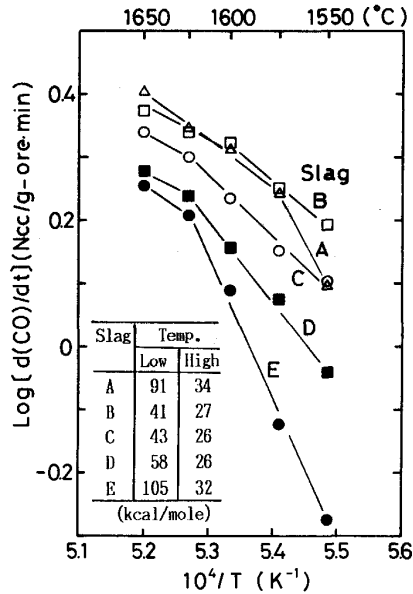


Fig. 5. Temperature dependence of the rate of reduction in various slags.

配は 1575~1625°C の間で変化し、低温側では大きく高温側では小さい。そこで各スラグについて温度の高低別に見掛けの活性化エネルギー(E')を求め同図中に示した。中西らは¹⁹⁾ CaO-43% SiO₂ の初期組成のスラグと黒鉛るつばを用いてクロム鉱石の熔融還元実験を行い、本研究と同様に還元速度の温度依存性が 1600°C を境にして変化することを見だしている。そして高温側では 22 kcal/mol、低温側では 58 kcal/mol の E' 値を得ているが、スラグ組成や実験方法が相違するので、本研究の E' 値と比較する訳にはいかない。

3.3 クロマイト粒子の組織および組成変化

本実験の条件下では、クロマイト粒子のスラグ中への溶解は主として鉱石沈積層の上部で起こることが観察されたので、その部分のクロマイト粒子の顕微鏡観察および EPMA による分析を行い溶解挙動を検討した。

3.3.1 顕微鏡観察

Photo. 1 は 1600°C にて 60 min 熔融還元した試料の代表的な顕微鏡組織を示す。同写真 b) は C スラグの場合でありクロマイト粒子内にはほとんど構造の変化が認められない。また A, D, E スラグの場合も同様の組織を示した。これらのスラグ中ではクロマイトの溶解は粒子の表面のみから起こると判断される。これに対して B スラグ中の場合は写真 a) に示されるように、クロマイト粒子の内部に多数の灰黒色の斑点が形成された。これらの斑点は後述の EPMA 分析によりスラグ相と判定され、外側のスラグがクロマイト粒子内に浸入して形成されたものと推定された。これらの斑点が相互に連結し

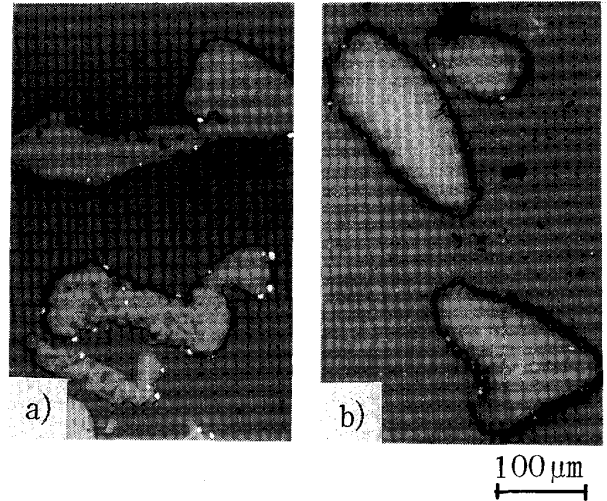


Photo. 1. Photomicrographs of the chromite grain reduced at 1600°C for 60 min in slag B a) and slag C b).

てくびれ部が生じ、さらにはそこから分断され細分化する状況が良くわかる。B スラグの場合は 20 min の短時間溶解でも熔融スラグ相の斑点が多数形成されたが、A および C スラグでは各温度で 120 min の長時間溶解後にわずかに形成されたに過ぎず、D, E スラグではほとんど認められなかった。1600°C, 60 min 還元の場合についてクロマイト粒子の溶解挙動に及ぼすスラグ組成の影響をさらに詳細に検討した。その結果、B 型の溶解挙動を示すスラグの組成は Fig. 1 においておよそ一点鎖線で示される範囲であり、その MgO 濃度は、SiO₂=45% の場合に最高値の約 10% をとり、SiO₂ 濃度がそれより高くなっても低くなっても低下した。

前述のように金属相の主たる生成場所は黒鉛粒子表面であるが、Photo. 1 に見られるように少量の金属がクロマイト粒子の内外に生成した。A および B スラグの場合は小滴状の金属がクロマイト粒子の表面およびその周辺のスラグ中に観察された。これに対して C, D, E スラグの場合は小滴状金属のほか粒子内に脈状の金属が生成した。脈状金属は E スラグの場合に最も多く生成し、ついで D, C スラグの順であり、また同一スラグでは長時間ほど多く認められた。

3.3.2 EPMA による分析結果

各種スラグ中 1600°C にて 60 min 熔融還元後のクロマイト粒子について、EPMA による反射電子像の観察および各成分の線分析を行った。反射電子像の代表例を Photo. 2 に、またそれらの標線に沿っての線分析結果を Fig. 6 および 7 に示す。Photo. 2 において B スラグ中で還元したクロマイト粒子内にはかなり多くの細孔

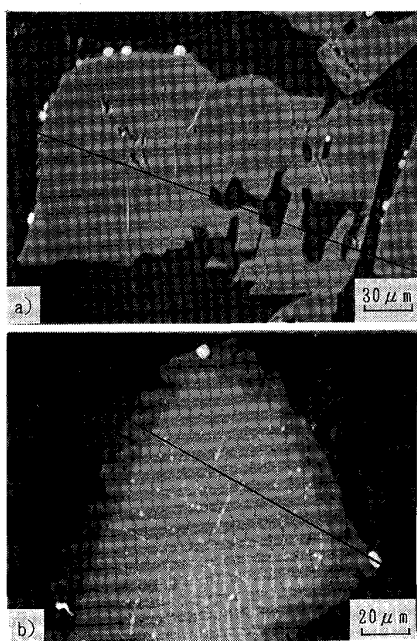


Photo. 2. Reflective electron images of the chromite grain reduced at 1 600°C for 60 min in slag B a) and slag D b).

が観察され、またとくに反射電子像を示さなかったが、A, C, スラグ中で還元した粒子内にも存在した。ただし、D スラグ中で還元した場合は Photo. 2, b) に示されるようにほとんど認められなかった。クロマイト粒子の表層部は中心部に比べ幾分暗い灰色を呈し変質したことを示す。この変質層は A, B スラグ中還元したクロマイト粒子ではかなり厚いが、C, D, E スラグの場合は比較的薄い。

Fig. 6 は B スラグ中にて溶融還元したクロマイト粒子の線分析チャートを示す。粒子の表層部は Fe 濃度がかなり低下し、逆に Cr 濃度が増加しているが、この部分が反射電子像で観察された変質層である。同図の右側は Fe および Cr をかなり高濃度に含む部分とほとんど含まない部分が入り組んでいる。前者は Fe がある程度減少したクロマイト相であるが、後者は Si, Ca をかなり高濃度に含むので、まわりのスラグが粒子内に浸透して形成されたスラグ相であると判断される。D スラグ中還元の場合は、Fig. 7 に示されるように粒子表面の変質層は Fe 濃度が著しく低下し、またクロム濃度もかなり低下し、一方 Mg および Al が濃縮している。C および E スラグの場合も同様の線分析結果を示し、粒子表層部の Mg および Al の濃縮は E スラグの場合に特に顕著であった。

クロマイト粒子内に生成する金属相の組成は、特にそ

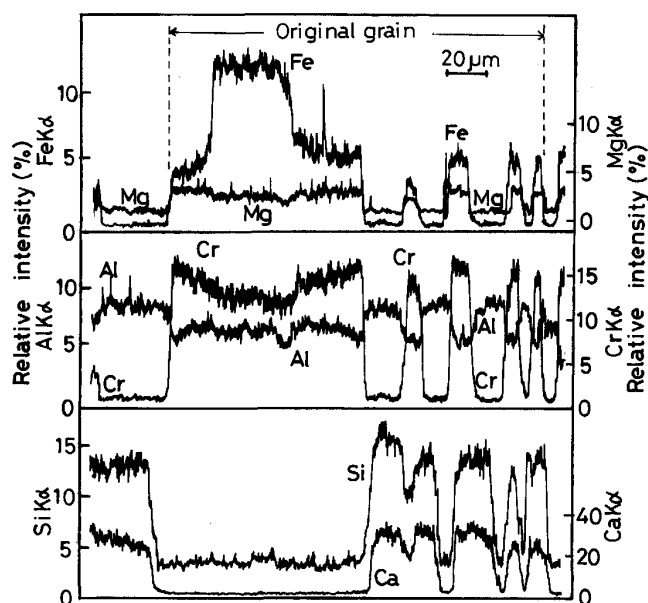


Fig. 6. Line analysis by EPMA for the chromite grain reduced at 1 600°C for 60 min in slag B.

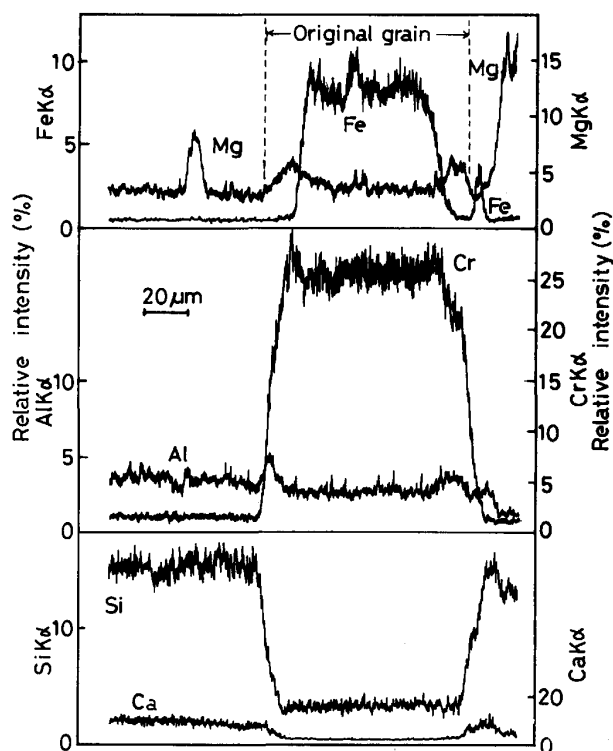


Fig. 7. Line analysis by EPMA for the chromite grain reduced at 1 600°C for 60 min in slag D.

の生成量が多い E スラグの場合について線分析を行い、またクロマイト粒子の表面近傍に生成した小滴状金属も B スラグの場合について面分析を行い、いずれも Cr をほとんど含まない金属鉄であることが明らかになった。

Table 3. Cr and Fe contents of slags formed under various conditions (wt%).

Slag	Element	1 550°C		1 600°C		1 650°C	
		120 min	60 min	120 min	120 min	120 min	120 min
A	Cr	0.91	2.43	2.25	1.29		
	Fe	0.21	0.55	0.22	0.11		
B	Cr	0.95	2.42	2.72	1.07		
	Fe	0.18	0.32	0.41	0.07		
C	Cr	0.92	2.51	2.81	1.29		
	Fe	0.12	0.45	0.22	0.10		
D	Cr	0.94	2.07	2.07	1.30		
	Fe	0.18	0.32	0.27	0.12		
E	Cr	0.46	1.29	1.23	0.81		
	Fe	0.18	0.44	0.26	0.21		

3.4 スラグ相の Cr および Fe 含有量

種々の条件で還元後の試料から肉眼的にスラグ単一相と見られる部分を採取し、化学分析により Cr および Fe を定量した。その結果を Table 3 に示す。なお、採取したスラグ試料には顕微鏡で観察すると微細な金属粒子が少量混在していたが、それは前述のように Fe が主成分なので、Fe の分析値にのみ影響するものと思われる。

Cr 含有量は 1 600°C において 60 min 還元と 120 min 還元ではほとんど変化しない。また A, B, C スラグの Cr 含有量は 2.4~2.5% と近似するが、D, E スラグでは低い。1 550 および 1 650°C では A~D スラグの Cr 含有量はほとんど同じであり、E スラグだけが他のスラグより低い。

Fe 含有量は還元時間が長くなると低下の傾向を示す。しかしスラグ組成の変化に対しては特定の傾向は認められず分析値がばらついている。

次に、120 min 還元の場合について Cr および Fe 含有量に及ぼす温度の影響を見ると、それらは 1 550°C から 1 600°C までは増加するが 1 650°C では低下し、興味ある傾向を示している。溶融還元時のスラグ中の Cr および Fe 含有量はスラグ中へのクロマイトの溶解速度とスラグからの還元速度との相対的大小関係と溶解度に依存する²⁰⁾。したがって 1 600°C より低温側と高温側とで Cr および Fe 含有量の温度による変化が逆の傾向を示したのは、温度の高低によりクロマイトの溶融還元の律速機構が変化することを示唆する。

4. 考 察

4.1 クロマイト粒子の溶解挙動に及ぼすスラグ組成の影響

前述のように、クロマイト粒子のスラグ中への溶解挙動はスラグ組成により変化し、(I) クロマイト粒子の表面のみから溶解する場合と (II) 粒子内部にスラグが浸

Table 4. Viscosity (μ) and surface tension (γ) at 1 500°C and liquidus temperature (T_{liq}) of the slags used.

Slag	$\mu^{23)}$ (poise)	γ^* (dyne/cm)	$T_{liq}^{23)}$ (°C)
A	28	413	<1 300
B	8.0	450	1 350
C	6.5	441	1 300
D	5.2	435	1 480
E	2.5	469	1 440

* Estimated according to the method proposed by R. E. BONI and G. DERGE²⁶⁾

透して溶解が促進される場合とに分類された。そこで、クロマイト粒子中へのスラグの浸透性を検討するため、まず使用したスラグの粘度、表面張力、液相線温度を比較した。その結果を Table 4 に示す。II 型の溶解挙動を示した B スラグは、これらの物性値が他のスラグに比べて特に大差がみられない。ただ粘度が比較的高い A スラグについては後述する。

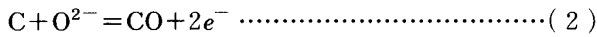
次に、クロマイト粒子の細孔中に浸入するスラグは相対的に少量であるから、クロマイトの溶解により組成が大幅に変化し得る点を着目すれば、以下のごとく推論される。C, D, E スラグは Fig. 1 に示されるように液相線組成に比較的近い組成を有するので、細孔中に浸入したスラグはクロマイトを少量溶解しただけで液相線組成に到達してしまい、その後は溶解が進行しない。これに対して B スラグは液相線組成に到達するまでにはかなり多量のクロマイトを溶解することができ、したがって細孔を伝わってさらに粒子内部へと浸透できる。A スラグも液相線組成からかなり離れた組成を有するので、クロマイト粒子内への浸透が期待される。しかし実際にはほとんど浸透しなかったのは、その粘度が高いためと考えられる。

以上より、クロム鉱石の溶融還元において B スラグに近い組成のスラグを用いるとクロマイトの溶解を促進し有利である。しかし、そのためにはクロム鉱石の造さい成分が MgO および Al₂O₃ を主成分とするので、多量の CaO および SiO₂ 系造さい剤の添加を要し、結局スラグ量が膨大となる。そのため実際上は D, E スラグに近い組成のスラグを用いることとなるので、藤田ら²⁰⁾ が指摘しているようにクロマイト粒子の表層部に形成される MgO および Al₂O₃ 濃縮層によるクロマイト溶解の阻害が問題となる。本研究においても C, D, E スラグの順にそれらの濃縮が顕著になることが観察された。MgO および Al₂O₃ 濃縮層の形成機構としては、スラグの MgO+Al₂O₃ 濃度が高くなるとクロマイト粒子表面からのそれらの溶解が選択的に遅れることが考えられる。さらにスラグの MgO+Al₂O₃ 濃度が高く液相

線組成に近いスラグの場合は、実験終了後の冷却時にそれらの成分のクロマイト粒子表面への析出も起こるだろう。

4.2 反応サイト

前述のように、本実験条件下における主たる反応サイトはスラグ層上面の黒鉛粒子の表面であり、この場合の反応は次の2式で表される。



ここで、 M^{n+} : Fe^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} .

一方、クロマイト粒子の表面近傍および内部にも Fe を主成分とする金属相が少量ながら生成した。本実験では非攪はんのためクロマイト粒子と黒鉛粒子がスラグ層により分離されており、しかもスラグ中の溶解炭素は 0.01% 以下で無視し得るほどであったので、クロマイト粒子近傍では反応(2)は起こり得ない。ところが、森田ら²⁷⁾はスラグ中における Cr^{3+} の Cr^{2+} への還元に際してバルクスラグ中を電子が一部移動することを実証しており、この前提に立つと炭素が共存しない場所でも(3)式により金属相が生成することを説明できる。

4.3 律速過程

本実験条件下における溶融還元の進行状況は Fig. 2 に模式的に示したようであり、次の諸過程から成る。

- (1)クロマイト粒子のスラグ中への溶解
- (2)バルクスラグ中の物質移動
- (3)黒鉛粒子表面のスラグ側境膜における物質移動
- (4)黒鉛粒子表面における還元反応
- (5)金属相の生成および凝集

以下においては、未溶解のクロマイト粒子が残存し、還元がほぼ一定速度で進行する段階における律速過程を検討する。Fig. 5 に示されるように還元速度の温度依存性は低温側では大きく高温側では小さいので、温度範囲によって律速過程が相違することは明らかである。過程(5)は高温において金属相が生成した後は律速するとは考えられない。過程(4)については信頼できる速度データが見当たらないが、一般に 1600°C 前後の高温ではスラグ成分の還元の化学反応抵抗は小さいものとされ²⁸⁾、とくに本実験のように非攪はん条件下では物質移動抵抗が相対的に大きいので、過程(4)の抵抗は無視できるだろう。

還元速度はスラグ組成により変化し、また別報²⁹⁾³⁰⁾のようにクロマイト組成によっても変化したので、過程(1)によって多少とも律速されるはずである。一方、スラグの Cr および Fe 含有量は 1550~1600°C 間では温度の上昇とともに増加したが、1650°C では減少した。

それらの含有量は前述のようにクロマイトの溶解速度と還元速度(本実験条件下では過程(2),(3)の総括速度)との相対的大小関係により変化するので、過程(2)および(3)の抵抗は低温側ではかなり大きく、高温側では無視できる程度と考えられる。結局、本実験条件下におけるクロム鉱石の溶融還元は、低温域では過程(1),(2),(3)の混合律速であり、高温域では過程(1)の単一律速と結論される。なお律速機構が変化する温度は Fig. 5 の $d(CO)/dt$ 対 $1/T$ のプロットの屈折点に相当し、A, B スラグでは 1575~1600°C, C, D, E スラグでは約 1625°C である。過程(2),(3)の抵抗が高温域で減少する原因としては、スラグの粘度の低下に加えてスラグ上面における活発な CO 発生によりスラグの攪はんが強まるためと考えられる。

5. 結 言

粉状クロム鉱石のスラグ中への溶解と還元をできるだけ分離して進行させ、それぞれの過程に及ぼす温度およびスラグ組成の影響を検討し、反応機構を考察した。得られた結果は次のように要約できる。

- 1)クロマイト粒子の溶解挙動はスラグの組成によって変化し、単純に粒子の表面のみから溶解する場合と粒子内の細孔中にスラグが浸透し溶解が促進される場合とがあった。後者は粘度が比較的低く、かつ液相線組成から大幅に離れた組成のスラグにおいて観察された。
- 2)主たる反応サイトは黒鉛粒子の表面であった。しかしクロマイト粒子の表面近傍および内部にも Fe を主成分とする金属相が生成し、またスラグ中において $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ の還元も起こったので、その機構を電気化学的観点から考察した。
- 3)還元速度はスラグ中の SiO_2 濃度が低いほど、また MgO/CaO 比が高いほど減少した。
- 4)還元速度の温度依存性は 1600°C 前後の温度で変化し、低温側では大きく高温側では小さくなった。一方スラグ中の溶存 Cr および Fe 含有量は 1600°C までは温度の上昇とともに増加したが、1650°C では減少した。
- 5)以上の結果に基づき、低温域ではクロマイト粒子の溶解、バルクスラグ中および黒鉛粒子表面のスラグ側境膜を通しての物質移動の混合律速であり、高温域ではクロマイト粒子の溶解の単一律速と推定した。

文 献

- 1) 井川勝利, 竹内 忍, 浜田尚夫, 高田至康, 飯塚幹夫, 浜田俊二: 鉄と鋼, **73** (1987), S123
- 2) 福島 勤, 川崎 清, 佐々木貞行: 鉄と鋼, **69** (1983), S834, S835

- 3) 梶岡博幸, 石川英毅, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹: 鉄と鋼, **71** (1985), S922
- 4) 宮崎富夫, 山岡秀行, 佐藤 駿, 亀井康夫, 深川 信: 鉄と鋼, **73** (1987), S128
- 5) 仲村秀夫, 竹内秀次, 原田信男, 桜谷敏和, 藤井徹也, 垣生泰弘: 鉄と鋼, **71** (1985), S142
- 6) 徳田 誠, 冢田幸治, 加藤木健, 岩田勝吉, 中山孝司, 望月則直: 鉄と鋼, **71** (1985), S144
- 7) 山名 寿, 佐藤哲郎, 片桐 望, 尾上俊雄, 小山伸二: 鉄と鋼, **70** (1984), S961
- 8) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔: 鉄と鋼, **71** (1985), S928
- 9) 馬田 一, 田岡啓造, 山田純夫, 石塚晴彦, 民田彰輝: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 135
- 10) 北村信也, 新井貴士, 松尾充高, 佐藤宣雄, 大河平和男, 石川英毅: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 672
- 11) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 632
- 12) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 999
- 13) 前田正史, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 759
- 14) S. FUKAGAWA and T. SHIMODA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **27** (1987), p. 609
- 15) M. KAWAKAMI, Y. KITAJIMA, K. HASHIMOTO and K. ITO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **27** (1987), p. 176
- 16) 角戸三男, 稲谷稔宏, 高田至康, 片山英司, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S12
- 17) 下尾聡夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 811, **51** (1987), p. 439
- 18) 高田至康, 片山英司, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S837, S838
- 19) 中西恭二, 福武 剛, 高田至康, 浜田尚夫, 片山英司, 角戸三男: 学振 19委-No. 10699 (昭和 61 年 2 月)
- 20) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 斎藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 21) 高岡利夫, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **72** (1986), S969, **73** (1987), S872
- 22) 片山 博, 曹 定, 佐々木務, 高塚健司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 2138
- 23) Slag Atlas, ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany (1981) [Verlag Stahleisen m. b. H]
- 24) H. G. KATAYAMA, M. SATOH and M. TOKUDA: 7th Process Technology Conf. Proc., Toronto (1988 年 4 月), p. 125 [Iron Steel Soc. AIME]
- 25) 大谷正康: 鉄と鋼, **42** (1956), p. 1095
- 26) R. E. BONI and G. DERGE: J. Met., **8** (1956), p. 53
- 27) 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2361
- 28) 川合保治, 森 克己: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 932
- 29) 佐藤雅幸, 数野雅則, 片山 博: 鉄と鋼, **73** (1987), S861
- 30) 片山 博, 佐藤雅幸, 嶋影和宜: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 137