

炭素およびケイ素含有溶鉄によるクロム鉱石の還元速度

中須賀 貴光*・孫 海平*²・中島 邦彦*³・森 克巳*³

Rate of Reduction of Chromium Ore by Liquid Iron Containing Carbon and Silicon

Takamitsu NAKASUGA, Haiping SUN, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

Synopsis : The rate of smelting reduction of top-added chromium ore with fluxes such as SiO_2 , CaO-SiO_2 and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ by liquid iron containing carbon and silicon was measured at 1400~1600°C under an argon atmosphere. Experiments were carried out to examine effects of initial silicon content, temperature, kind of flux additive and amount of flux addition.

The rate of reduction increased remarkably with an increase of silicon content in liquid iron. It also increased with the addition of various fluxes. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was found to have the largest promoting effect on the reduction. When fluxes were added, it was observed that they reacted with chromium ore to form liquid slag. Therefore, it was estimated that the reduction took place mainly at the interface between slag and metal. The initial rate of reduction is not affected by the amount of fluxes addition. However, the chromium yield increased with increased amount of fluxes. The effect of temperature on the rate of reduction was significant. The apparent activation energies were about 217~320 kJ/mol in the case of formation of liquid slag. The reduction mechanism and the rate-controlling steps were discussed, finally.

Key words: ironmaking; steelmaking; smelting reduction; stainless steel; chromium ore; fluxes; Fe-Cr-C-Si alloy; kinetics; mechanism.

1. 緒言

ステンレス鋼の製造では、主原料としてクロム、ニッケルなどの高価な合金鉄が多量に使用されるので、安価でかつ広範囲な原料を使用して効率よく精錬するための技術の開発が重要である。従来、ステンレス鋼の添加用にはクロム鉱石を固体炭素で還元したフェロクロムが使用されていたが、近年、エネルギーコストの削減・工程の省略化を目的として、転炉内にクロム鉱石を直接添加して、溶鉄中のC、Siによる溶融還元を行い、クロム源とするプロセスが採用されている^{1,2)}。クロム鉱石の溶融還元法に関しては基礎および実操業面から盛んに研究されている³⁻⁶⁾が、難還元性・高融点のクロム鉱石の還元速度とその機構や耐火物寿命など、プロセスの効率化のためには多くの問題が未解決のままである。特に、スラグ中に残留する未溶解のクロム鉱石の取扱いや速度論的研究が不十分であり、工業的なプロセスの成立には、還元速度および回収率の向上を図る条件を明らかにすることが不可避の技術課題である。

そこで本研究では、クロム鉱石の有効利用の観点から、クロム鉱石の還元反応の促進にはクロム鉱石の融体化が有効であることに注目し、炭素およびケイ素含有溶鉄によるクロム鉱石の還元速度に及ぼす各種フラックスの添加効果を調べ、溶鉄中へのCrの還元挙動を速度論的立場から検討し、還元速度の促進を図った。

2. 実験方法

実験には電気抵抗炉を使用した。反応管は内径60mmのアルミナ管であり、その両端に真鍮製水冷キャップを取付け、空気の混入を防止した。下部キャップにはガス導入管および熱電対挿入管、上部キャップには試料採取孔およびガス排気管を取付けてある。測温にはるつぼ直下に挿入したB type熱電対を用いた。

120gの鉄試料を入れたアルミナ製タンマン管(内径36mm)を炉内に設置し、Arガスで炉内を置換した後、少量のArガスを流しながら加熱溶解する。所定温度に保持した後、初期鉄試料を石英細管で吸引採取する。次に、炉口より10gのクロム鉱石に所定量のフラックスを添加した混合粉末を溶鉄表面を覆うように添加する。この時を実験開始時間とし、以後適当な時間間隔で鉄試料を採取し、反応時の溶鉄組成(Cr, C, Si)の経時変化を調べる。還元反応機構を明らかにするために、実験終了時には、るつぼごと水冷して生成スラグ試料を採取し、X線回折およびEPMA分析に供した。実験温度は1400~1600°Cであり、反応時間は30~60minとした。

鉄試料は電解鉄、黒鉛、フェロシリコンを所定量配合し、高周波誘導溶解炉で溶製したものを使用した。その基本組成はFe-2%CおよびFe-2%C-0.6%Si (in mass%)で、反応時のスラグフォーミングをできるだけ抑制する目的で炭素濃

平成12年1月24日受付 平成12年5月12日受理 (Received on Jan. 24, 2000; Accepted on May 12, 2000)

* 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

* 2 九州大学工学部 (現: ニューウェールズ大学) (Faculty of Engineering, Kyushu University, now School of Materials Science and Engineering, The University of New Wales)

* 3 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 1. Composition of chromium ore used (mass%).

| Cr ore | Cr ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
|-------------|--------------------------------|-------|------|------------------|--------------------------------|-------|
| No addition | 44.45 | 25.05 | 0.26 | 3.20 | 15.54 | 10.04 |

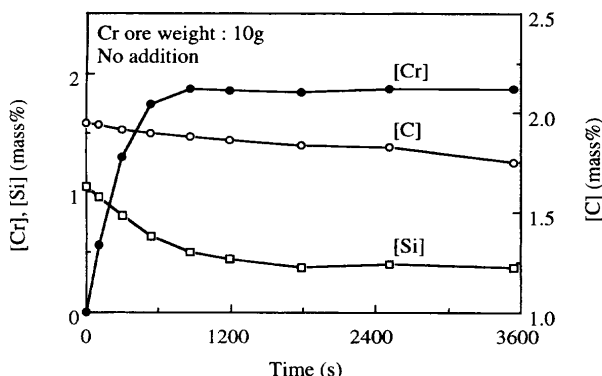


Fig. 1. Variation of [Cr], [C] and [Si] contents by addition of Cr ore powder with reaction time at 1600°C.

度は2 mass%に固定した。本研究では、粒径0.13~0.30 mmの南アフリカ産クロム鉱石を使用した。Table 1にクロム原鉱石の組成を示す。フラックスはCaF₂, SiO₂, Na₂B₄O₇, 金属Si, あるいはあらかじめ溶製した50mass%CaO-50mass%SiO₂を選び, それをクロム鉱石に対して5~50mass%添加し, 還元速度に及ぼす初期Si濃度の影響, 実験温度の影響, フラックスの種類の影響および添加量の影響について調べた。

鉄試料の分析はCr, Siは吸光光度分析法, Cは赤外線燃焼法によった。一方, 最終スラグ試料についてはEPMAによる各成分の面分析および点分析を行い, 還元時でのクロム鉱石粒子の溶融過程および還元過程を調べた。

3. 実験結果

3.1 溶鉄中のSiの影響

Fig. 1にクロム原鉱石とFe-2%C-1%Si溶鉄とを反応させたときの溶鉄中の各成分の変化挙動の一例を示す。クロム鉱石添加直後から, Cr濃度の上昇およびC, Si濃度の低下が認められる。本実験ではクロム鉱石中のCr₂O₃とFeOから供給された酸素と溶鉄中のC, Siが反応し, 還元反応が進行すると考えられる。Cr濃度は反応初期には速い速度で直線的に増加し, 以後漸次増加の傾向を示している。C濃度はほぼ一定速度で減少する。Si濃度は反応初期に速い速度で減少し, その後ゆっくりと減少する。

Fig. 2は1600°Cでクロム原鉱石とSi濃度の異なるFe-2%C溶鉄とを反応させた場合のCr濃度の経時変化である。図中のCr濃度の経時変化曲線の勾配, $\Delta[\text{Cr}]/\Delta t$ を本論文ではクロム酸化物の還元速度と定義する(以後, この勾配を単に還元速度と呼ぶ)。図より, 初期Si濃度が高いほど還元速度は速く, 最終Cr濃度も高くなることわかる。炉内の観察から, 添加したクロム鉱石は, 初期Si濃度が高

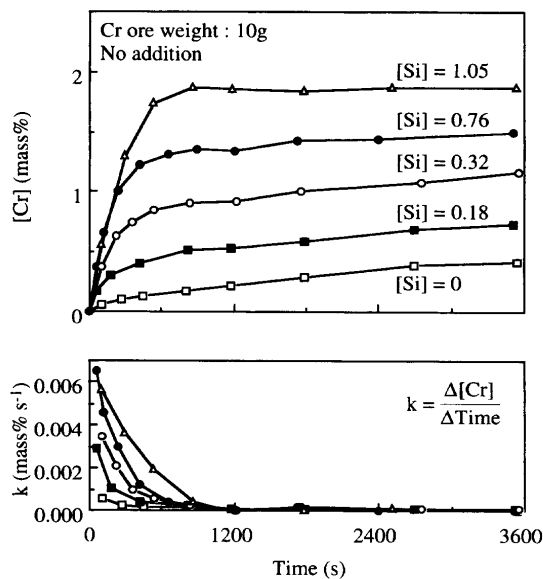
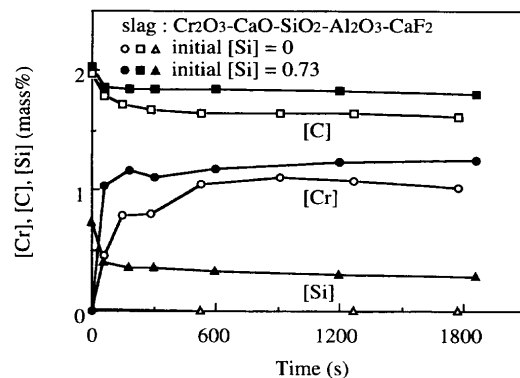


Fig. 2. Effect of initial [Si] content on the reduction rate of Cr ore powder in Fe-2%C-0~1%Si liquid alloys at 1600°C.

Fig. 3. Effect of initial [Si] content on the reduction rate of Cr₂O₃ in slag at 1500°C.

い場合は時間とともに溶融し, スラグの生成が認められたが, 初期Si濃度が低い場合には溶融せず, 未還元クロム鉱石が粉末状あるいはペレット状で浴表面を浮き沈みしており, Siの添加量により反応時の鉱石の性状に違いが見られた。一方, 比較のため, Cr₂O₃含有の溶融スラグを用いた場合のSiの影響を示したFig. 3からも, Siの還元力がCより優れていることがわかる。これは還元生成物の除去速度, つまりCOガスの発生速度が遅いためだと考えられる。これら2つの作用の結果, Siが存在する場合, C濃度は初期の2 mass%から直線的にわずかに減少するのに対して, Si濃度は初期に急激に減少しており, Siの方が還元剤として強く働くとともに, 生成したSiO₂がクロム鉱石中の脈石成分と反応してスラグ化が助長され, クロム鉱石の還元反応が促進されたと考えられる。

Fig. 4に還元速度に及ぼす温度の影響を示す。図はクロム原鉱石とFe-2%C-0.6%Si溶鉄とを反応させた場合のCr濃度の経時変化である。還元速度に及ぼす温度の影響は大

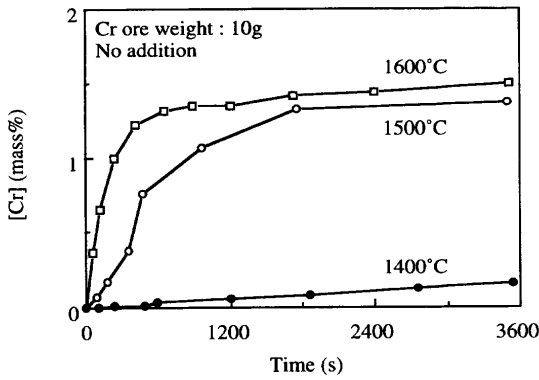
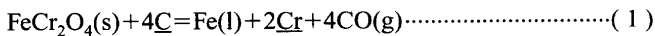
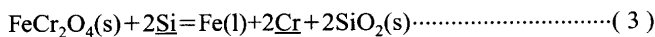


Fig. 4. Effect of temperature on the reduction rate of Cr ore powder in Fe-2%C-0.6%Si liquid alloys.

大きく、温度が高いほど還元速度は速くなることがわかる。温度の影響について、溶鉄中のC、Siの酸化挙動を考察するために、以下に示す反応の平衡を考える。クロム鉱石中の鉄およびクロムの酸化物形態はFeCr₂O₄、MgCr₂O₄、FeAl₂O₄、Fe₃O₄の固溶体であり、鉱物組成は(Fe, Mg)(Cr, Al, Fe)₂O₄で表される^{7,8)}が、還元時には酸化鉄が優先還元され、Mg(Cr, Al)₂O₄が生成すると報告されている^{8,9)}。後述するように、クロム鉱石と実験終了時に採取したスラグ試料はほぼ同じX線回折パターンを示しており、最終スラグ中のクロム酸化物は未溶解のクロム鉱石と考えられる。Table1の鉱石の化学組成から、FeCr₂O₄とMgCr₂O₄の割合はほぼ同じと推定されるが、例としてFeCr₂O₄を考えると、C、Siによる還元初期の反応およびその平衡定数(K)は以下のように表される¹⁰⁾。



$$\log K_C = \log \frac{a_{\text{Fe}} a_{\text{Cr}}^2 P_{\text{CO}}^4}{a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} a_{\text{C}}^4} = -\frac{48783}{T} + 30.93 \dots\dots\dots (2)$$



$$\log K_{\text{Si}} = \log \frac{a_{\text{Fe}} a_{\text{Cr}}^2 a_{\text{SiO}_2}^2}{a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} a_{\text{Si}}^2} = -\frac{6800}{T} + 0.125 = -\frac{6800}{T} + 0.125 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、aは活量、P_{CO}はCOガスの分圧を表す。クロム鉱石の還元反応は熱力学的平衡関係より、C還元では高温ほど、Si還元では低温ほど促進されるが、Si還元の場合には還元生成物であるSiO₂により溶融スラグの形成が高温ほど容易になるため、1500°C、1600°Cでは還元速度が速くなると考えられる。1400°Cでは溶融スラグは形成されず、SiO₂が溶鉄表面を覆い、クロム鉱石と溶鉄との接触面積が減少するために、還元速度が遅くなったと考えられる。MgCr₂O₄の場合にもC還元は吸熱反応、Si還元は発熱反応であり、上述と同じ傾向が予想される。

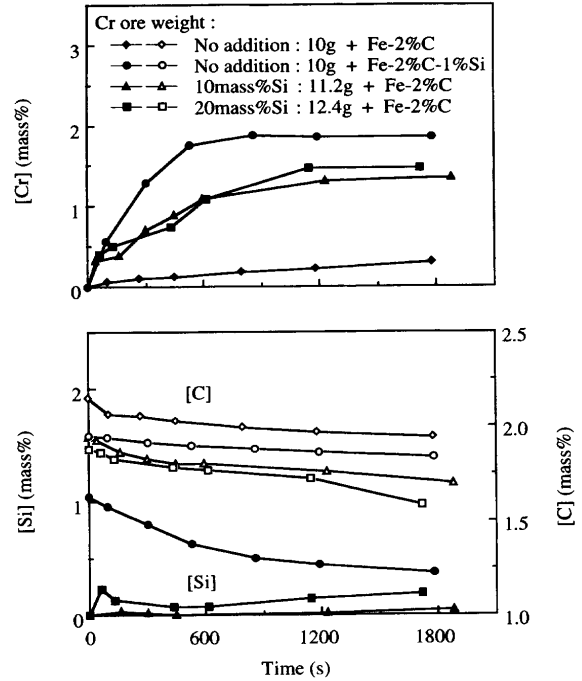


Fig. 5. Effect of method of Si addition on the reduction rate of Cr ore powder at 1600°C.

3・2 Siの添加方法の影響

Fig. 5に1600°Cでの還元速度に及ぼすSiの添加方法の影響を示す。図は溶鉄中にSiを添加したときと金属Si粉末をクロム鉱石に添加したときのCr、C、Si濃度の経時変化である。10mass% Siおよび20mass% Si添加のクロム鉱石の場合(▲, △および■, □印)、Si濃度は初期の0mass%からわずかに増加しているが、これはクロム鉱石に添加した金属Siがそのまま溶鉄中に溶解したと考えられる。また、Siが共存する場合(●, ○印)、Cの減少量が小さくなっており、Siが優先的にクロム鉱石と反応し、脱炭反応が抑制されたと考えられる。図より、Siは溶鉄中に添加する方が有効であることがわかる。クロム鉱石と金属Si粉末を混合することで、固体Siによる鉱石の還元反応が起こり、生成したSiO₂により鉱石がスラグ化しやすくなって還元速度が速くなることが期待されるが、その効果は同じ量のSiを含むFe-2%C-1%Si溶鉄の場合より小さく、また、金属Si粉末の添加量の影響もほとんど見られなかった。

3・3 SiO₂添加の還元速度への寄与

以上より、クロム鉱石の還元反応を促進するためには、還元に有利な溶融スラグを生成し、クロム鉱石の反応性を向上させることが重要である。その手段としてSiO₂等のフラックスを添加することが有効であると考えられる。

SiO₂を添加した場合の還元速度に及ぼす温度の影響をFig. 6に示す。図はクロム原鉱石あるいは鉱石にSiO₂を20mass%添加したものとFe-2%C溶鉄とを反応させた場合のCr濃度の経時変化であり、添加したSiO₂量は溶鉄中の1mass%のSiがすべて還元反応により消費されたときに生成するSiO₂量に対応している。図より、高温、SiO₂添加の

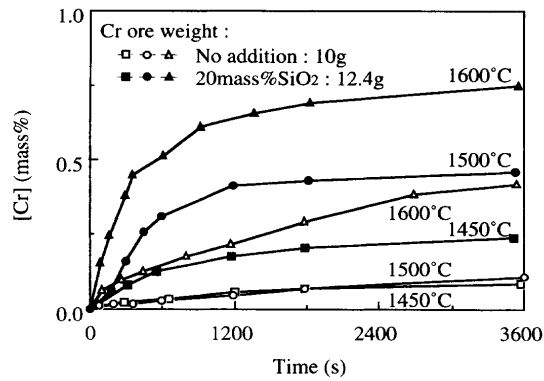


Fig. 6. Effect of temperature on the reduction rate of Cr ore powder in Fe-2%C liquid alloys.

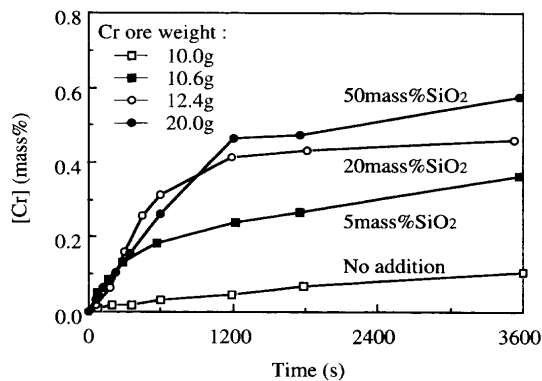


Fig. 7. Effect of the amount of added SiO_2 on the reduction rate of Cr ore powder in Fe-2%C liquid alloys at 1500°C.

場合に還元速度が速くなることがわかる。また、高温ほど SiO_2 添加の効果が大きくなることわかる。

溶鉄中に添加した 1 mass% Si (Fig. 2, Δ) とクロム鉱石に添加した 20 mass% SiO_2 (Fig. 6, \blacktriangle) の初期還元速度に及ぼす影響を比較すると、後述の Table 3, Table 4 からわかるように、反応初期にクロム鉱石の還元にも直接利用される Si 添加の方が SiO_2 添加の場合より 1600°C で約 3.5 倍速かった。また、スラグの生成も 1 mass% Si 添加の方が速かった。よって、溶鉄中への Si の添加が各温度で有効であることがわかる。

Fig. 7 は 1500°C でクロム鉱石に SiO_2 を 0~50 mass% 添加したものと Fe-2%C 溶鉄とを反応させた場合の Cr 濃度の経時変化である。実験を通して生成したスラグ組成が Al_2O_3 -MgO- SiO_2 3 元系とすると、 Al_2O_3 -MgO- SiO_2 系スラグの融点は SiO_2 の mass% に強く依存することが知られており¹¹⁾、本実験条件下において、1500°C でスラグを完全に熔融させるためには、10g のクロム鉱石に対して 2.4g、つまり 20 mass% 以上の SiO_2 添加量が必要であった¹²⁾。図より、初期還元速度は SiO_2 添加量によらずほぼ一定であるが、実験時間内に還元された Cr 量は SiO_2 添加量が多いほど増大することがわかる。 SiO_2 との反応初期に生成されるスラグ融液はほぼ同じ組成であったためと推定される。一方、スラ

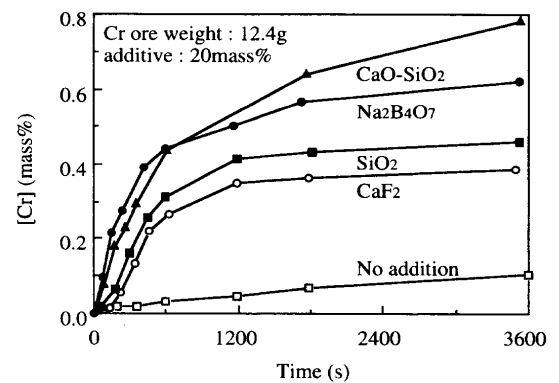


Fig. 8. Effect of addition of various additives on the reduction rate of Cr ore powder in Fe-2%C liquid alloys at 1500°C.

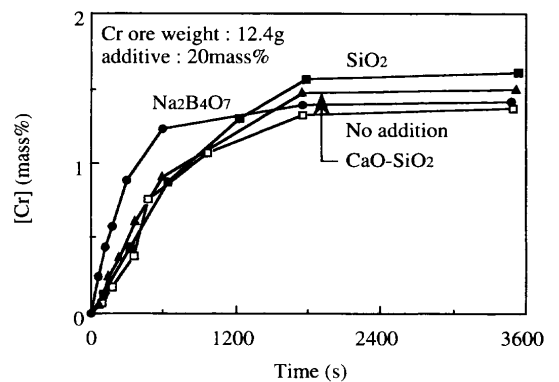


Fig. 9. Effect of addition of various additives on the reduction rate of Cr ore powder in Fe-2%C-0.6%Si liquid alloys at 1500°C.

グ中への Al_2O_3 , MgO の溶解も同時に進行するため、熔融スラグ中の Al_2O_3 , MgO が高濃度化し、スラグの物性変化およびクロム鉱石粒子表面でスピネルが生成するため、反応後期では還元反応の停滞が生じると考えられる。 SiO_2 添加量が多いほど Al_2O_3 , MgO の高濃度化が緩やかに進行し、かつスラグ生成量が增大する結果、実験終了時まで還元された Cr 量が增大したものと推定される。よって、クロムの回収率を改善するためにはスラグ量が増加するが SiO_2 等のフラックスを多量に添加することが効果的である。

3.4 フラックスの種類の影響

片山ら¹³⁾は低温域において固体炭素によるクロム鉱石の還元速度に及ぼす各種塩類添加の影響を調べ、ほう酸塩が著しい還元促進作用を有することを見出した。また、Ding ら¹⁴⁾も固体炭素による CaO- SiO_2 系のフラックスを添加したクロム鉱石の還元速度を測定し、還元速度が増大することを見出した。そこで本研究でも、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaO- SiO_2 の還元促進作用に注目した。前項の SiO_2 添加量の影響から生成スラグ量が反応の進行に影響すると考えられたので、添加フラックスの還元促進作用を比較検討するためには生成スラグ量を同程度にする必要がある。各種フラックス間の密度差は小さいので、添加量は SiO_2 と同様に 20 mass% 一定とした。

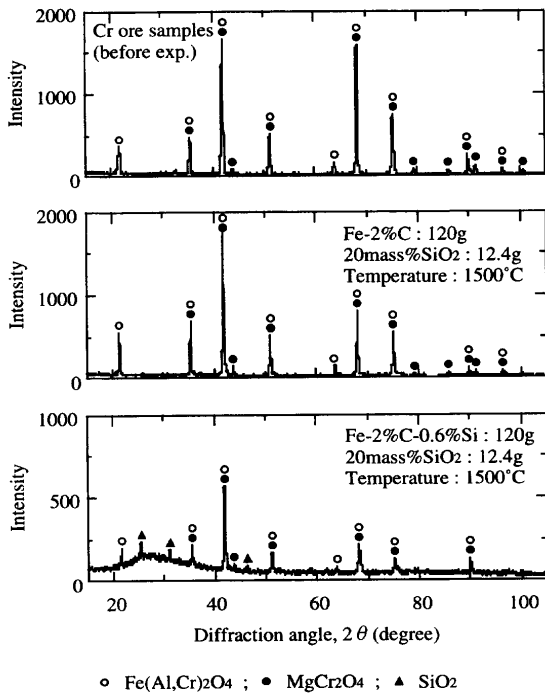


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of final slag samples.

Fig. 8, Fig. 9に1500°Cでの還元速度に及ぼすフラックスの種類の影響を示す。Fig. 8はFe-2%C溶鉄, Fig. 9はFe-2%C-0.6%Si溶鉄を用いた場合のCr濃度の経時変化である。Fig. 8から、各種フラックスの添加により、還元速度は著しく増加することがわかる。特に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaO-SiO₂の還元促進作用が大きいことがわかる。一方、Fig. 9から、フラックスの種類に関わらず、還元速度はわずかに増加するが、Fe-2%C溶鉄の場合と比較すると、フラックスの添加による還元速度の上昇割合は小さいことがわかる。還元速度が速くなる原因としては、各種フラックスの添加により、クロム鉱石の融体化傾向が強まることが考えられる。特に、低融点の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加の場合にはスラグの生成量が少ない初期の段階において還元速度が増大している。これは比較的低温でまず $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が溶融し、それにクロム鉱石が溶解することにより還元反応が促進されたと考えられる。

3.5 生成スラグのX線回折

Fig.10にX線回折結果の一例を示す。実験前のクロム鉱石では FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 による回折ピークが認められたが、実験終了時の生成スラグについても同様の回折ピークが認められ、溶融スラグ中には未溶解のクロム鉱石が残存していたと考えられる。ただし、同じ20 mass% SiO₂を含むクロム鉱石を用いた場合でも、Fe-2%C-0.6%Si溶鉄では低角度側バックグラウンドの形状および全体的にピークが低いことから、クロム鉱石がスラグ化したものと考えられる。なお、一部の試料でSiO₂による回折ピークが認められ、スラグ中のSiO₂濃度が高くなると、スラグはSiO₂で飽和していたと考えられる。

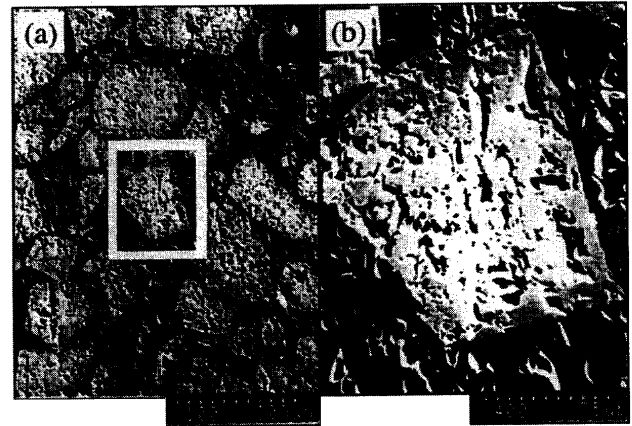


Fig. 11. BEI of Cr ore powder added 20 mass% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ reduced in Fe-2%C-0.6%Si liquid alloy at 1500°C for 60 min.

3.6 EPMAによる分析結果

種々の溶融還元条件下において生成したスラグ中のクロム鉱石のEPMA分析を行い、クロム鉱石粒子の溶融スラグ中への溶解挙動を検討した。

Fig.11にクロム鉱石に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を20 mass%添加したものとFe-2%C-0.6%Si溶鉄とを反応させた場合に生成したスラグ試料の背面電子反射像を示す。右側は左図の拡大図である。還元時に生成したスラグはスラグ相のみからなるのではなく、クロム鉱石粒子が分散しており、その形状は元の粉末形状を反映して角ばっていることがわかる。また、スラグおよびクロム鉱石粒子中にはかなり多くの細孔が存在していることがわかる。さらに、クロム鉱石粒子の表層部は中心部に比べ幾分暗い灰色を呈し変色しており、クロム鉱石粒子は内部の原鉱石部と外側の表層部の2相より形成されていることがわかる。一般に、クロム鉱石にフラックスを添加した場合、あるいは溶鉄にSiを添加した場合には、溶融スラグの生成が容易となり、還元反応が促進されるため、スラグ中のクロム鉱石粒子の量は少なく、サイズも小さくなる傾向が見られた。

Fig.12に各成分の面分析結果を示す。クロム鉱石粒子内のCrは均一に分布しているが、Feは内部の原鉱石部と外側の表層部で分布状態が異なり、この部分が背面電子反射像で観察された変質層であると考えられる。表層部でCr濃度はほぼ一定であるが、Fe濃度はかなり低下し、一方、AlおよびMgが濃縮していた。クロム鉱石中のAlおよびMgの溶解速度はCrおよびFeのそれよりも小さいために、結果として角形粒子内の表層部のAlおよびMg濃度の値が大きくなったと考えられる。また、スラグ中にCrはあまり存在しないが、Fe, Si, Alは多く存在していることがわかる。

Table 2に点分析によりCrおよびFeを定量した結果とCr/Fe比を示す。添加前のクロム鉱石中のCr/Fe比は1.56であり、クロム鉱石の内部、表層部、スラグ相をそれぞれ

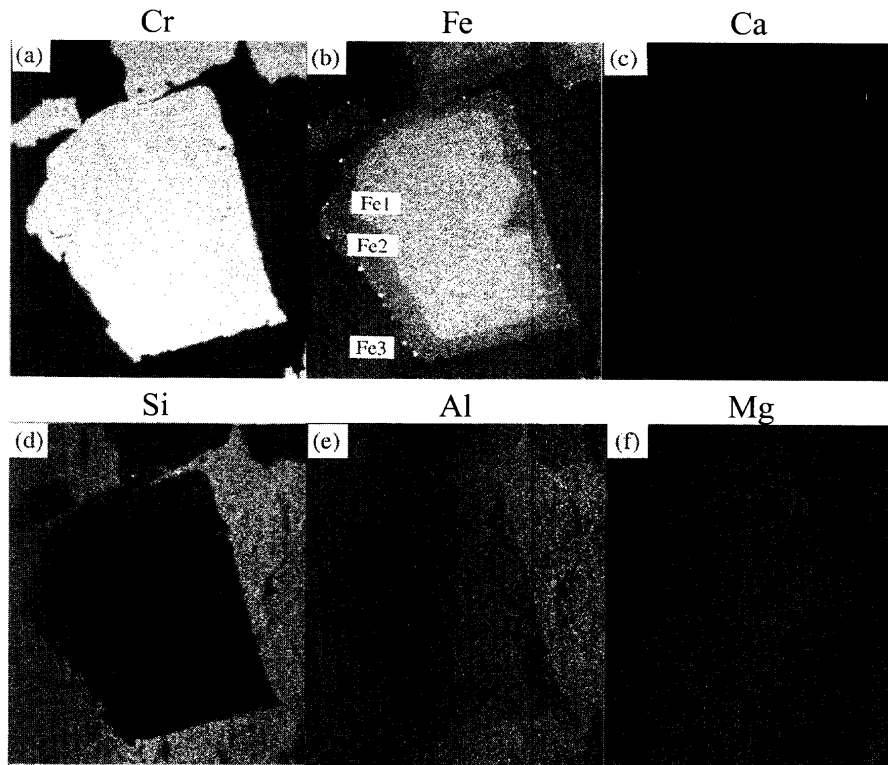


Fig. 12. Characteristic X-ray images of Cr, Fe, Ca, Si, Al and Mg.

Table 2. Cr and Fe contents of slag formed (mass%) and Cr/Fe ratio.

| | Cr ore | | Slag |
|-------|--------|-------|------|
| | Fe1 | Fe2 | Fe3 |
| (%Cr) | 43.45 | 43.45 | 1.79 |
| (%Fe) | 28.33 | 16.11 | 8.06 |
| Cr/Fe | 1.53 | 2.52 | 0.22 |

Cr/Fe ratio of Cr ore : 1.56

Fe1, Fe2, Fe3としている。CrおよびFeの含有量は上述したような傾向を示している。Cr/Fe比を比較すると、Fe1は原鉱石であり、Fe2ではCrの含有割合が高いことがわかる。クロム鉱石中のFeはCrよりも溶解しやすいと考えられる。Fe3ではCrの含有割合が低いことがわかる。本実験では、炭素およびケイ素含有溶鉄による還元反応であり、還元生成物のFeとCrの溶鉄への移行のしやすさにより、スラグ中ではCr₂O₃の方が優先的にC、Siにより還元されたと考えられる。

4. 還元速度と還元機構

4.1 初期還元速度

初期の反応速度は同じ還元条件下でのクロム鉱石の還元速度を表す指標となる。Table 3, Table 4にFe-2%C, Fe-2%C-0.6%Siによる還元実験の初期還元速度 k_i と最終Cr濃度 $[Cr]_f$ を示す。 k_i はCr濃度が反応時間に対して直線的に増加する反応初期の実験データより最小2乗法にて計算した

Table 3. Initial reduction rate (k_i , mass%/s) of Cr ore in Fe-2%C liquid alloys.

| Temp. (°C) | No addition | SiO ₂ | | | Na ₂ B ₄ O ₇ | CaO-SiO ₂ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|
| | | 5mass% | 20mass% | 50mass% | 20mass% | 20mass% |
| 1450 | 2.30×10^{-5} | - | 2.27×10^{-4} | - | - | - |
| 1500 | 2.89×10^{-5} | 3.12×10^{-4} | 5.59×10^{-4} | 4.35×10^{-4} | 9.34×10^{-4} | 8.00×10^{-4} |
| 1600 | 2.73×10^{-4} | - | 1.20×10^{-3} | - | - | - |

Table 4. Initial reduction rate (k_i , mass%/s) of Cr ore in Fe-2%C-0.6%Si liquid alloys and final chromium content ($[Cr]_f$, mass%).

| Temp. (°C) | No addition | | 20mass%SiO ₂ | | 20mass%Na ₂ B ₄ O ₇ | | 20mass%CaO-SiO ₂ | |
|------------|-----------------------|----------|-------------------------|----------|--|----------|-----------------------------|----------|
| | k_i | $[Cr]_f$ | k_i | $[Cr]_f$ | k_i | $[Cr]_f$ | k_i | $[Cr]_f$ |
| 1400 | 4.86×10^{-5} | 0.162 | - | - | - | - | - | - |
| 1500 | 1.63×10^{-3} | 1.364 | 1.06×10^{-3} | 1.606 | 2.89×10^{-3} | 1.419 | 1.65×10^{-3} | 1.496 |
| 1600 | 4.12×10^{-3} | 1.490 | 2.33×10^{-3} | 1.845 | - | - | - | - |

値である。 k_i および $[Cr]_f$ は上述したような還元反応の進行状況を表す指標となることがわかる。

Fig.13に k_i のアレニウス型プロットを示す。初期還元速度の対数と実験温度の逆数は直線関係を示し、この直線の傾きから求めた見かけの活性化エネルギー E_i は、次のような大きい値になった。

(case 1) Fe-2%C, No addition : $E_i=465$ kJ/mol

(case 2) Fe-2%C, 20 mass% SiO₂ : $E_i=288$ kJ/mol

(case 3) Fe-2%C-0.6%Si, No addition : $E_i=320$ kJ/mol

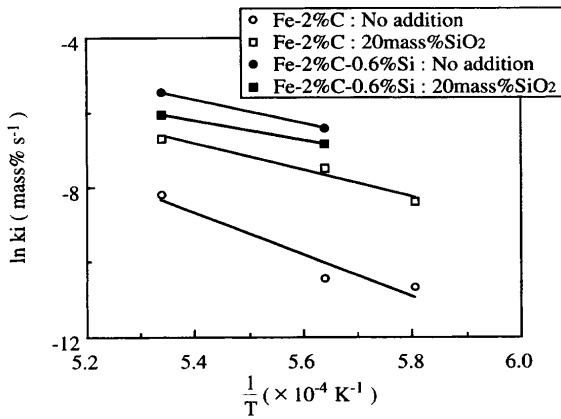


Fig. 13. Effect of temperature on initial reduction rate, k_i of Cr ore.

(case 4) Fe-2%C-0.6%Si, 20 mass% SiO₂ : $E_i=217$ kJ/mol

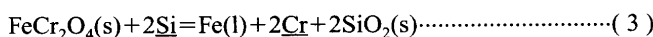
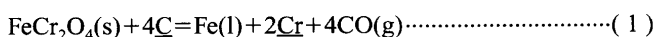
case 2~4の3つの値にはわずかに差が見られるが、Fig.13からわかるように1500~1600°Cの範囲では、初期還元速度の対数と実験温度の逆数との傾きはほぼ同程度であり、見かけの活性化エネルギーは一致していると考えられる。

このように、case 1とcase 2~4で見かけの活性化エネルギーが異なることから、熔融スラグの生成の有無により還元反応機構が異なると推測される。すなわち、case 1では反応中クロム鉱石は固相のままであり、鉱石中のCr₂O₃とCとの直接反応と考えられるが、case 2~4では熔融スラグ相の生成のためCr₂O₃は一度スラグに溶解し、スラグ-溶鉄界面でCまたはSiにより還元される。後者の場合、スラグ中のCr₂O₃の拡散と界面でのCr₂O₃の解離反応の混合支配であると考えられる。横山ら¹⁵⁾は熔融スラグ中のCr₂O₃の還元はスラグ側物質移動律速であり、見かけの活性化エネルギーとして167 kJ/molあるいは249 kJ/molを得ている。case 2~4で得られた値はこれらの値より大きかった。これは本研究で用いた k_i 値にはスラグ中の物質移動係数のほかに、熔融スラグの生成、スラグ中のCr₂O₃の溶解速度およびスラグ-溶鉄界面でのCr₂O₃の還元反応などの温度依存が含まれているためと考えられる。

4.2 還元反応機構と律速段階の推定

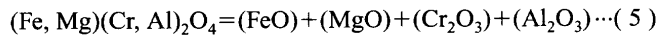
本実験条件下においてクロム鉱石の還元が進行しうる反応サイトは固体クロム鉱石-溶鉄界面と熔融スラグ-溶鉄界面である。主要反応サイトは溶鉄組成およびクロム鉱石組成によって異なると考えられ、炭素およびケイ素含有溶鉄によるクロム鉱石の還元反応は2つに大別できるであろう。

(a) 溶鉄中のC, Siによる固体クロム鉱石の還元

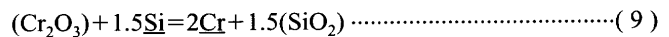
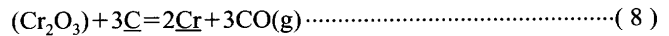
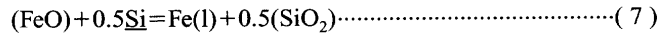
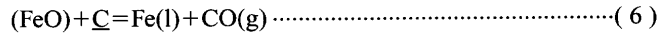


(b) 熔融スラグ中のクロム鉱石の還元

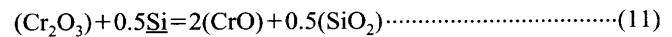
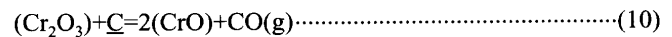
(b. 1) クロム鉱石粒子の熔融スラグ中への溶解



(b. 2) 熔融スラグ-溶鉄界面における鉄およびクロム酸化物の還元



(b)の還元反応は2つの過程を経て進行し、鉄およびクロム酸化物が還元されるとさらにクロム鉱石粒子の溶解が進行するが、還元反応の進行に伴い熔融スラグ中のMgO, Al₂O₃濃度が増加すると、クロム鉱石粒子の熔融スラグ中への溶解が阻害され、その結果、還元速度が低下すると考えられる。また、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Cr³⁺、青色スラグ中ではCr²⁺と言われている¹⁶⁾。実験終了時の生成スラグの目視観察から、ほとんどが濃緑色のスラグ層であったが、若干青色のスラグ層が形成されていたことから、次式のようにスラグ中のCr₂O₃がC, SiによりCrOへと部分的に還元されることも考えられる。



このようにクロム鉱石の還元反応は2つの還元機構が同時に起こるため、複雑な反応機構であると推測される。

クロム鉱石の還元反応は溶鉄中のSi濃度および温度により大きく影響され、見かけの活性化エネルギーが大きいため、界面での化学反応律速の可能性があると考えられる。また、熔融スラグを生成しない場合、クロム鉱石中のCr₂O₃の反応界面への拡散律速の可能性もあると考えられる。熔融スラグを生成した場合には還元速度が添加剤の種類により変化したことから、クロム鉱石粒子の熔融スラグ中への溶解過程と熔融スラグ-溶鉄界面におけるクロム酸化物の還元過程により律速されると考えられる。よって、クロム鉱石の還元反応の律速段階は主要反応サイトが固体クロム鉱石-溶鉄界面の場合、クロム鉱石中における拡散と界面での化学反応の混合律速、熔融スラグ-溶鉄界面の場合には、溶解過程(熔融スラグ中のクロム酸化物飽和溶解度および未溶解のクロム鉱石の溶解速度)と還元過程(スラグ層内の物質移動および界面での化学反応)の混合律速と推定された。なお、還元過程がスラグ層内物質移動律速か界面化学反応律速かの問題に関しては、還元速度のフラックス種類依存性および得られた見かけの活性化エネ

ルギーの値からみて、スラグの溶解反応の寄与が大きいことが推定されるが、今後の検討を要する。

5. 結言

炭素およびケイ素含有溶鉄によるクロム鉱石の還元速度とその還元機構に関する基礎的情報を得ることを目的として、主に還元速度に及ぼす各種フラックスの添加効果を調べ、溶鉄中への C_{Cr} の還元挙動を速度論的立場から検討を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) クロム鉱石の還元速度は反応時の温度が高く、初期 Si 濃度が高いほど速くなる。

(2) 各種フラックスの添加によりクロム鉱石の還元速度は速くなり、最終 C_{Cr} 濃度も高くなるが、 $Na_2B_4O_7$ 、 $CaO-SiO_2$ の還元促進作用が大きい。また、フラックスの添加量が多いほど最終 C_{Cr} 濃度は高くなる。

(3) スラグ中には未還元クロム鉱石が残存しており、クロム鉱石粒子は内部の原鉱石部と外側の表層部の2相より形成されていた。また、表層部では C_{Cr} の含有割合が高いことから、クロム鉱石中の Fe は C_{Cr} よりも溶解しやすいと考えられる。しかし、スラグ中では Cr_2O_3 の方が還元されやすいと考えられる。

(4) クロム鉱石の還元反応は、(a)溶鉄中の C 、 Si によるクロム鉱石の還元、(b)スラグ中におけるクロム鉱石の還元の2つに分けられ、(a)の場合はクロム鉱石中における

拡散と界面での化学反応の混合律速、(b)の場合には溶解過程と還元過程の混合律速と推定された。

なお、本研究は、文部省科学研究費補助金基盤(C)によりなされたことを記し、謝辞を表す。

文 献

- 1) S.Kitamura, T.Arai, M.Matsuo, N.Sato, K.Okohira and H.Ishikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 672.
- 2) K.Taoka, C.Tada, S.Yamada, H.Nomura, M.Ohnishi and H.Bada: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1863.
- 3) M.Kawakami, Y.Kitajima, K.Hashimoto and K.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 820.
- 4) S.Yokoyama, M.Takeda, H.Oogusu, K.Ito and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 215.
- 5) H.G.Katayama, M.Satoh and M.Tokuda: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1883.
- 6) W.Pei and O.Wijk: *Scand. J. Metall.*, **22** (1993), 38.
- 7) クロム—資源と利用—, 日本学術振興会将来加工技術第136委員会クロム資源有効利用小委員会編, 東京, (1985), 317.
- 8) H.G.Katayama and A.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 1289.
- 9) K.Morita and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 114.
- 10) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, 東京, (1984), 83, 49, 131.
- 11) Y.L.Ding and N.A.Warner: *Ironmaking Steelmaking*, **24** (1997), 283.
- 12) Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1964), 246.
- 13) H.G.Katayama, M.Tokuda and M.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1513.
- 14) Y.L.Ding, N.A.Warner and A.J.Merchant: *Ironmaking Steelmaking*, **24** (1997), 283.
- 15) S.Yokoyama, M.Takeda, K.Ito and M.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 223.
- 16) M.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **42** (1956), 1095.