

Ar気流中におけるクロマイトの炭素還元

その他（別言語等） のタイトル	Carbon Reduction of Chromite in Argon Flow
著者	片山 博, 田中 章彦
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	8
号	1
ページ	75-85
発行年	1973-10-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3574

Ar 気流中におけるクロマイトの炭素還元

片山 博・田中章彦

Carbon Reduction of Chromite in Argon Flow

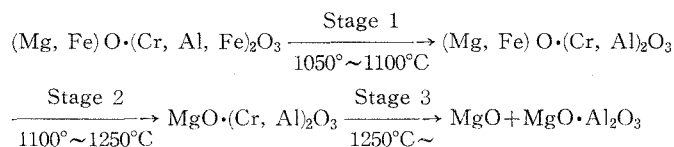
Hiroshi G. Katayama and Akihiko Tanaka

Abstract

In the present work, chrome ore from the Soviet Union and pure chromite separated from it were reduced with powdered graphite over a temperature range of 1050° to 1400°C under a flow of argon.

The results may be summarized as follows:

1) The composition of the chromite used in the present work is non-stoichiometric ($Y_2O_3/XO=1.1$), but becomes stoichiometric when it is reduced at temperatures below 1050°C. This is achieved by the reduction of Fe^{+++} to Fe^{++} . At higher temperatures, it may be considered that the chromite is reduced by the following process with increasing temperature:



2) The reduction products of the stage 1 are metallic iron and cementite, while the chromium-bearing product, $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, is produced only after beginning of reaction of the stage 2.

3) The chrome ore containing gangue minerals is reduced more easily than the purified chromite.

I. 緒 言

クロム鉱石は $XO \cdot Y_2O_3$ ($X: Mg^{2+}, Fe^{2+}, Y: Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$) なる一般式で表わされるクロマイトとカンラン岩, ジャモン岩, ドロマイトその他の脈石鉱物から成る複雑な鉱石である¹⁾。この鉱石の固相域における炭素還元反応については従来かなり多くの研究ながされておる²⁾⁻⁴⁾。温度による還元生成物の変化や酸化鉄の優先還元および還元促進作用等がある程度明らかになっている。しかしながら今なお不明の点も多く残されており、たとえばクロマイトの還元におよぼすスピネル組成および脈石鉱物の影響などはほとんど未解明の状態である。これは従来の研究が脈石を分離しない鉱石あるいは分離不完全な試料を用いているために脈石の影響が重複して現われ、これが結果の解析を困難にしたことによると思われる。そのため本研究においてはまず第一にほぼ純粋なクロマイト試料について炭素還元実験を行なってその還元過

程を明らかにし、ついで脈石分を含む鉍石試料を炭素還元し、これら両者の結果の比較から脈石成分の影響を検討しようと試みた。

II. 試料および方法

1. 試料

日本電工栗山工場提供のソ連産クロム鉍石ならびにこれよりその脈石分を除去した A, B2 試料を用意した。A 試料はこれを -150 mesh に粉碎したものであり、N₂ 気流中、約 900°C に 1 時間加熱し水分等の揮発分を除去したものを A' 試料とし多くの実験に供した。B 試料は -100 mesh に粉碎し、水中の沈降速度の差を利用して大部分の脈石ならびに微粉を除き、ついで HCl (1+1) と HF との 10:1 の混酸にて 70°C に 1 時間加熱することにより残りの脈石分を除き -150 mesh に粉碎し使用した。それぞれの化学分析値は表-1 に示す。B 試料はこの精製により SiO₂ の大部分は除かれ、また CaO, MgO も減少し、ほぼクロマイトの組成に到達した。

表-1 試料の化学分析値 (%)

	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Ig. Loss*
A	47.40	8.21	3.56	7.32	7.44	0.12	1.44	18.15	3.95
B	61.91	8.64	4.47	0.10	8.81	0.13	0.43	14.26	0.26

* N₂ 気流中、900°C に 1 時間加熱したときの減量

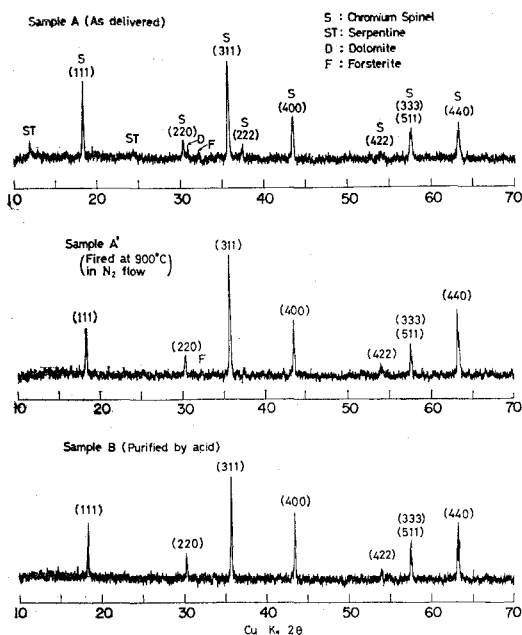


図-1 試料の X 線回折図

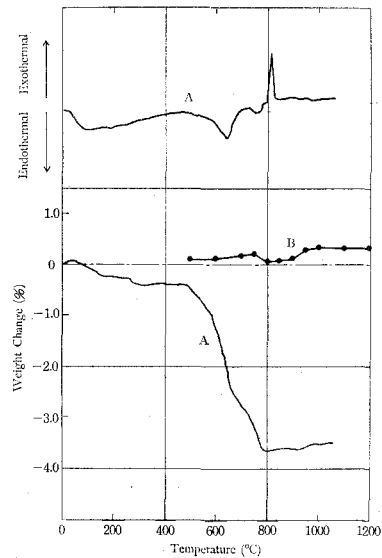


図-2 供試クロム鉍石の示差熱分析および加熱重量変化曲線

これらの試料について X 線回折, 示差熱分析, 熱天秤分析を行なった結果を図-1, 2 に示す。A 試料の脈石鉱物としては X 線回折によりジャモン石, ドロマイト, フォルステライトが同定され, また図-2 の熱分析曲線から緑泥石およびゲーサイトの含有も推定された。しかし主要脈石鉱物はジャモン石であり他はきわめて少量であった。なお加熱処理した A' 試料は脈石鉱物が大半熱分解し, X 線回折図にはジャモン石および緑泥石の熱分解生成物であるフォルステライト⁵⁾ の回折ピークがかすかに認められた。B 試料は X 線回折の結果, クロマイト以外の回折ピークは認められなかった。しかし各温度に 1 時間加熱して得た加熱重量変化曲線は 750°~900°C 間にて減量を示し, これよりドロマイトが少量残留するものと推測される。

2. 還元剤およびその配合量

還元剤としては電極用黒鉛棒を -150 mesh に粉碎して用いた。これは N₂ 気流中約 900°C に加熱して揮発分を除去した後還元実験に供したが, その灰分は 0.09% の高純度のものであった。

黒鉛の必要配合量は試料中の酸化鉄および酸化クロムが還元されてそれぞれ最高級炭化物の Fe₃C および Cr₃C₂ を生成し, また還元生成ガスは CO のみであると仮定して求めると, A' 試料の場合は 16.54%, B 試料では 19.58% となる。これより黒鉛の配合量は両試料とも 20% とした。これは試料 4.8 g に対し黒鉛 1.2 g に相当する。

3. 還元実験

還元装置の概略は図-3 に示す。還元率は後述のように還元加熱間の重量減にもとづいて決定したので, 反応管中への酸素の混入は還元剤および黒鉛ルツボを燃焼消費して誤差をもたらす。そのため反応管は気密に連結するとともに実験開始時の雰囲気置換には真空排気法を採用し, さらに還元中は活性銅塔⁶⁾ を通じて, 十分脱酸素した Ar ガスを流した。

実験の手順はおよそ次のようである。配合試料は内径 20 mm, 深さ 25 mm の黒鉛ルツボに入れ反応管の上部に吊下げる。ガラスキャップを気密に連結した後, 管内を 10⁻² mmHg 以下になるまで排気する。その後精製 Ar ガスを流量を調節しつつ導入する。次

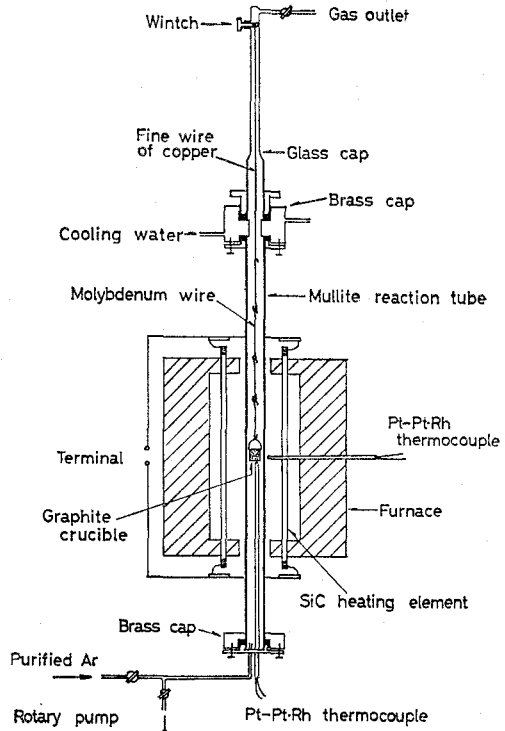


図-3 還元装置

に試料昇降用ウインチによりルツボを下降させ、還元反応がほとんど起らない 900~1000°C の位置に約 3 分間保持して予熱する。ついで Ar ガスの流通を停止し試料を所定位置に降下させる。試料の降下により炉内温度はいったん低下するが 2~3 分後に所定温度に復元する。ついで Ar ガスを 300 ml/min. の流量で流し、これを還元開始時刻とした。一定時間経過後、試料は速やかに引上げ、冷却水を通じてある真鍮製キャップ内で十分冷却した。

4. 還元率の決定

炭材を内蔵した試料の還元率は普通還元後の試料の化学分析値より算出される。しかしながら還元クロム鉱石については生成金属または炭化物の分別定量法が確立されていないので、止むなく還元間の重量減から還元率を求めることとした。この場合試料やルツボの減量は予備加熱により除去し、あるいはブランク試験により補正することが可能である。ただ還元生成ガスの組成が問題であり、そのため排出ガスについて CO₂ を定量した。その結果 CO₂ 生成量は還元温度および時間に関係なく数 mg 程度の一定した値を示し無視し得ることが判明した。以上よりブランク減量を補正した後の還元重量減は CO 量に相当するものとみなし、かつ被還元成分は酸化クロムおよび酸化鉄のみであると仮定して次式によって還元率を算出した。

$$\text{還元率 (\%)} = \frac{\text{各還元条件における重量減 (\%)}}{100\% \text{ 還元に対応する重量減 (\%)}} \times 100$$

5. 還元試料の試験

還元後の試料について次の各試験を行ない、得られた結果にもとづき還元反応の進行状況を検討した。まず鉄鋼中の非金属介在物の分析方法⁷⁾を準用し被還元クロムおよび鉄の分別定量を試みた。すなわち細粉試料 0.5 g に H₂SO₄ (1+7) 100 ml を加え 90~95°C に 3 時間加熱することにより溶解率は一定するので、その濾液について Cr および Fe を定量した。このほか Cu K_α 線または Fe K_α 線を用いて X 線回折を行ない還元生成物を同定した。また 2, 3 の還元試料は樹脂中に分散固定し、粒の断面が露出するまで研磨した後顕微鏡観察を行なった。

III. 実験結果

1. 還元率の変化

A', B 両試料について温度および時間を種々変化させて還元率を測定した結果は図-4, 5 に示す。いずれも 1100°C 以下の温度では還元率は非常に低く、これ以上の温度においてようやく顕著な上昇が認められる。脈石成分を含む A' 試料の還元率曲線は 1250°C 以下の場合には約 20% の還元率、1250°C 以上の温度では約 50% の還元率を境にして勾配が変化し還元速度は低下する。しかしその後も還元率は停滞することなく上昇を続ける。また温度の上昇に対して還元率はほぼ等間隔に上昇し、1350°C では 180 分後に 100% に到達する。

クロマイト試料 (B) の還元率は A' 試料に比べて一般に低く、A' 試料が 100% の還元率を

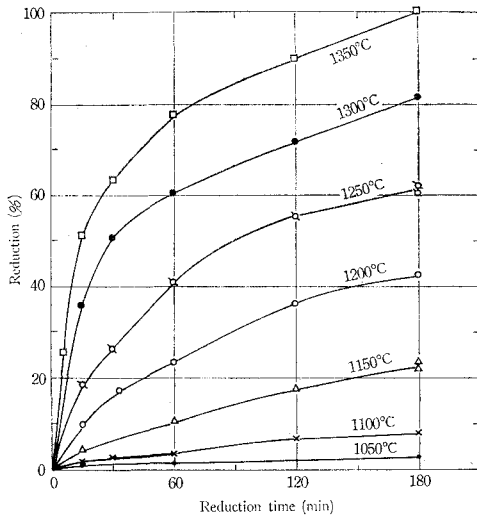


図-4 鉱石試料 (A') の還元率曲線

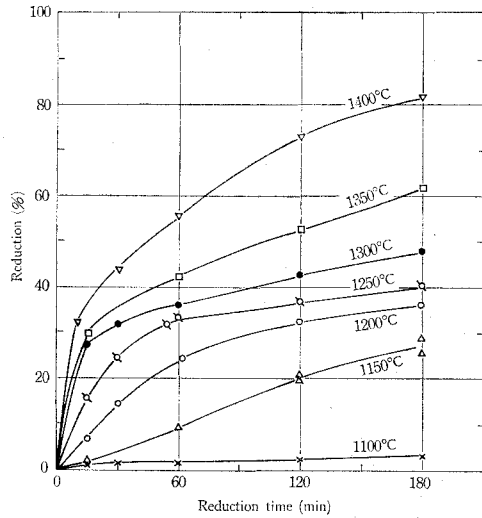


図-5 クロマイト試料 (B) の還元率曲線

示した 1350°C, 180 分の還元条件でもわずか 62% の還元率に達するにすぎない。また還元速度は 30% 前後の還元率を境にして大幅に変化し、その後の還元率の上昇はとくに 1300°C 以下の温度の場合非常に低くなっている。その結果、温度による還元率の上昇は 1100~1200°C 間よりもむしろ 1200~1300°C 間の方が低く、さらに高温において再び高くなるという興味ある傾向を示している。

2. 被還元クロムおよび鉄の酸溶性

希硫酸溶解法により被還元クロムおよび鉄の分別定量を試みた結果は図-6, 7に示す。これより両試料とも鉄はクロムより溶出率が高く、とくに 1200°C 以下の低温においては鉄

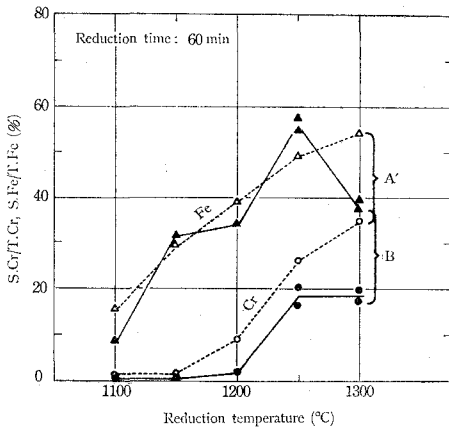


図-6 還元温度による Cr および Fe の溶出率の変化

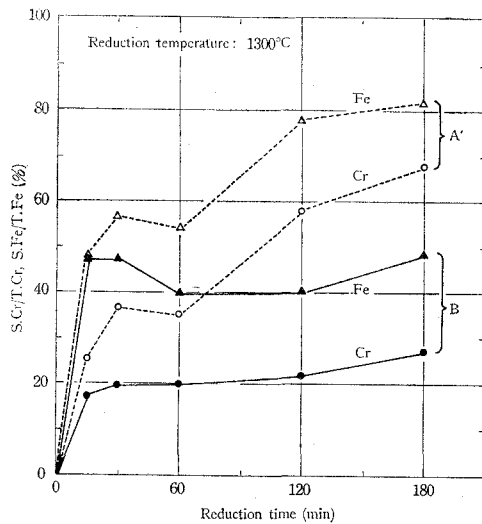


図-7 還元時間による Cr および Fe の溶出率の変化

の優先的還元を示す結果が得られている。しかし両成分の溶出率は還元時間および温度の上昇に対して必ずしも連続的に上昇せず、逆に低下する場合もある。また鉄およびクロムの合計溶出率を求めて前掲の還元率データと比較すると、低温、短時間還元の場合は両者の値がほぼ一致するが、高温、長時間になると合計溶出率は還元率を大きく下まわるようになる。そこで2, 3の還元試料の酸溶解後の残渣についてX線回折分析を行なった結果、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が検出された。これより還元生成物中のクロム濃度がある程度高くなるとクロムおよび鉄はともに酸に難溶となり、結局本実験の分別定量法は還元率の決定に採用できないことが判明した。

3. 還元試料の X 線回折結果

還元試料の代表的な X 線回折図を図-8, 9に示す。これより 1200°C 以上における還元生成物は両試料ともすべて $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ であり、その回折ピークは高温になるほど高くなっていく。 1100°C の還元生成物の回折ピークは $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ の最強ピークより高角度側に移動しており、むしろ金属鉄に近似する。鉄を主成分とする相は $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いると同定が困難なので、 1100°C の還元試料はさらに $\text{Fe K}\alpha$ 線を用いて分析した。その結果はとくに図示しなかったが

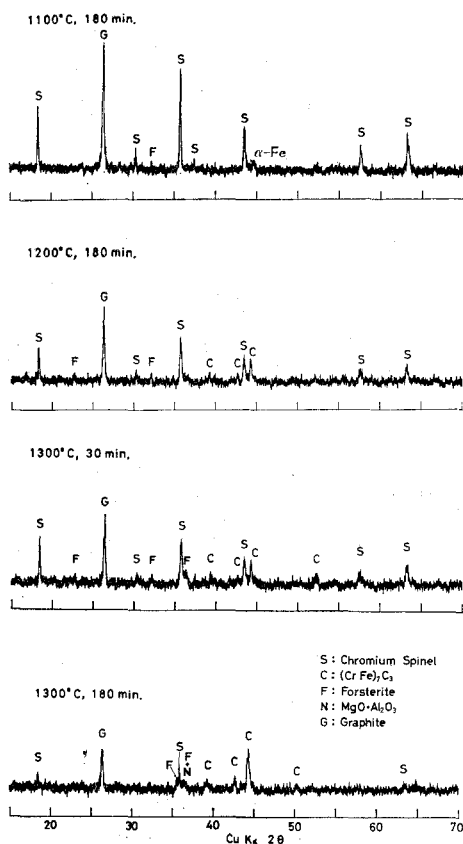


図-8 還元後の鉬石試料 (A) の X 線回折図

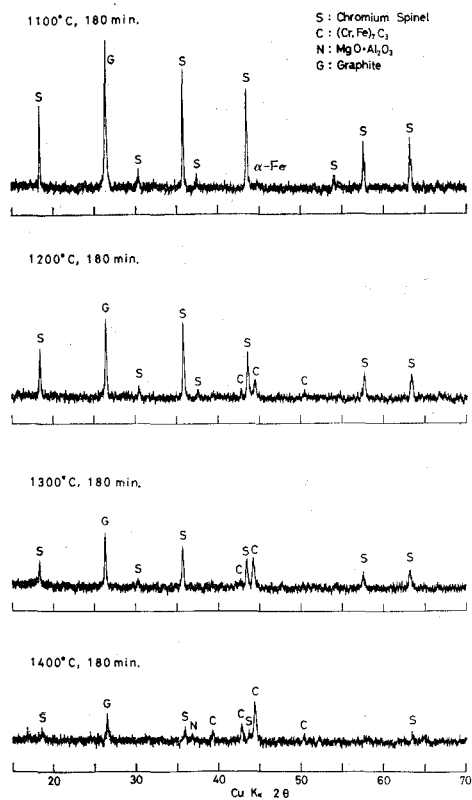


図-9 還元後のクロマイト試料 (B) の X 線回折図

金属鉄が明確に同定され、また微弱ながらセメンタイトの回折ピークも認められた。

クロマイト相の回折ピークは還元の進行にともない炭化物量に反比例して低下し、同時にピークの位置はいく分高角度側に移動する。最終スピネル相の $MgO \cdot Al_2O_3$ は脈石成分を含む A' 試料の場合 1250°C 付近から現われるが、クロマイト試料の場合は 1400°C にいたって初めて生成する。もちろんこのスピネル相は純粋な $MgO \cdot Al_2O_3$ ではなく少量の酸化クロムを含むため格子定数はいく分大きくなっている。また MgO は最強の回折ピークが炭化物とほぼ重複するため図示した回折図では明確に同定し得ないが、1350°C にて 180 分還元した A' 試料は MgO の第 2 順位の回折ピークを示し、その生成を確認することができた。

最後に脈石成分の変化をみると、A' 試料はほとんどすべての還元条件においてフォルステライトが同定され、エンスタタイトは 1150°C 以下の温度で短時間還元した試料にのみ検出された。原試料中のジャモン石は 1000°C 以上の温度に加熱されるとフォルステライトとエンスタタイトを生成するが⁸⁾、後者は還元反応の進行にともない消失することが知られた。

4. 還元試料の顕微鏡組織

1200°C および 1400°C において還元したクロマイト試料の顕微鏡組織を写真-1 に示す。(a), (b) は 1200°C, 180 分の還元試料の組織であり、クロマイ粒の表面に炭化物 (白色) が薄い層状あるいは脈状に生成している。なお (a) はクロマイト粒の断面組織であるが、(b) は表面の組織であると思われる凹凸の多い構造を示している。1400°C の還元試料は炭化物が多量生成し、

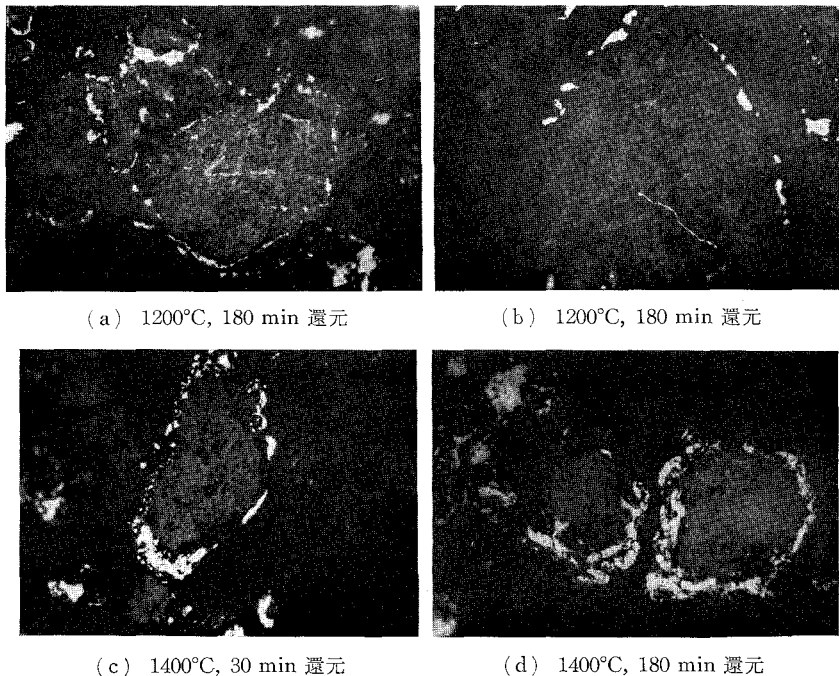


写真-1 還元試料 (B) の顕微鏡組織 (×400)

とくに 180 分還元を試料 (d) は比較的厚い炭化物層を形成している。しかしこの層は多孔質であり、したがって還元ガスの出入りは比較的容易であると思わたる。また 30 分の短時間還元を試料 (c) はスピネル層 (内層) が多孔質であるが、180 分の還元試料では比較的緻密であり焼結が進んだことを示している。

IV. 考 察

1. 熱力学的検討

クロマイトを構成する単一酸化物ならびにスピネルの炭素還元反応の標準自由エネルギー変化 (ΔG°) は図-10 に示す^{9),10)}。これよりクロマイト中の被還元成分は本実験の温度範囲では酸化鉄および酸化クロムと考えてさしつかえない。ただ脈石を含む鉍石試料の場合は含有するけい酸が高温域において還元する可能性がある。

鉄はクロムより還元されやすく、とくに 1100°C 以下の温度ではほとんど鉄のみが還元され、このときの還元生成物は主として金属鉄であり、また少量のセメンタイトを混えた。クロムを多量に含む生成物すなわち $(Cr, Fe)_7C_3$ が同定されたのは

1150°C 以上の温度の還元試料であり、このことも自由エネルギーの変化からほぼ説明できる。なお図-10 において酸化クロムの炭素還元反応の ΔG° 値は Cr_3C_2 が生成する反応について算出してあるが、 Cr_7C_3 が生成するとしてもその値はわずかしき大きくなる。実際に $(Cr, Fe)_7C_3$ が生成したのは Cr-Fe-C 系状態図¹¹⁾ から当然の結果であり、鉄が共存する場合はこの複炭化物を生成する方が還元反応の ΔG° 値が小さくなるためであろう。

2. クロマイトの還元段階

前掲の還元率データを 180 分の一定還元時間について、温度に対して再プロットすると図-11 のようになる。これより鉍石試料の還元率は温度に対してほぼ直線的に上昇しているが、クロマイト試料は図に示されるような段階変化を示す。これはクロマイトの構成酸化物が温度により順次還元されるためと考えられたので、化学組成にもとづいて考察を試みた。

まずクロマイト試料の成分酸化物を還元されやすい順に組合せてスピネル組成を求めると表-2 の上欄のようになる。スピネル鈞合説¹²⁾ によると普通のクロマイトは $Y_2O_3/XO \div 1$ であ

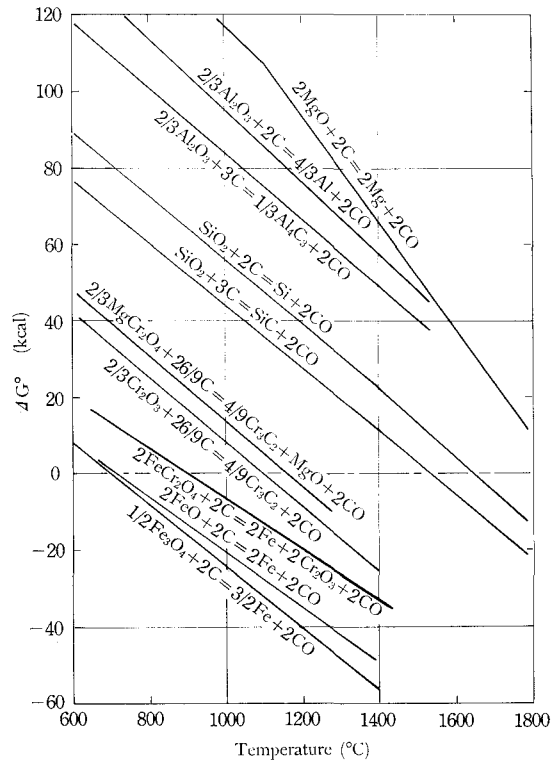


図-10 炭素還元反応の標準自由エネルギー変化

表-2 クロマイト試料のスピネル組成 (wt. %)

	FeO·Fe ₂ O ₃	FeO·Cr ₂ O ₃	MgO·Cr ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ /XO
I	6.61	21.06	61.76	5.61	4.96	1.1
II	2.86	32.01	52.56	12.56	0	1.0

I: 原クロマイト試料の組成, II: Fe³⁺→Fe²⁺ の変化後の組成

るが、本実験のクロマイト試料はこのモル比が約 1.1 であり、この原因は J. R. Rait¹²⁾ によれば過剰のアルミナが γ -Al₂O₃ の形でクロマイト中に固溶しているためといわれている。この種のクロマイトは真空中における加熱により、あるいは還元初期段階において容易に Fe³⁺→Fe²⁺ の変化が起り Y₂O₃/XO = 1 のクロマイトになるので²⁾、この変化後のスピネル組成を求め表-2 の下欄に示した。次にこれらの値から I→II の変化に相当する還元率 (I) ならびに II の状態から Fe₃O₄ 成分、ついで FeO·Cr₂O₃ 成分が段階的に還元されるときの還元率 (II および III) を求め、積算して示すと 図-11 の各破線となる。各破線はそれぞれ実際の還元率曲線が停滞を示す還元率と近似するので、本実験のクロマイト試料は温度によりある程度段階的に還元され、その組成はおよそ次のように変化していくと推定される。

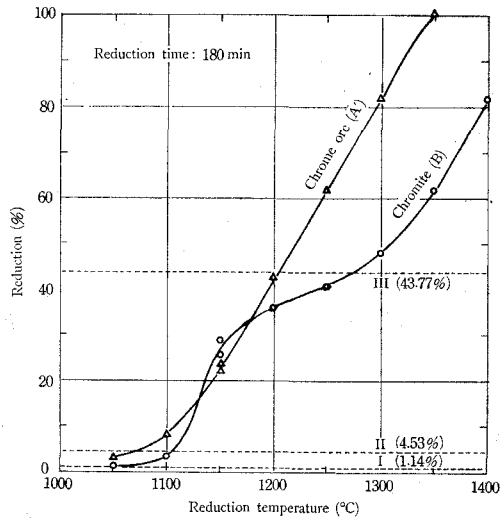
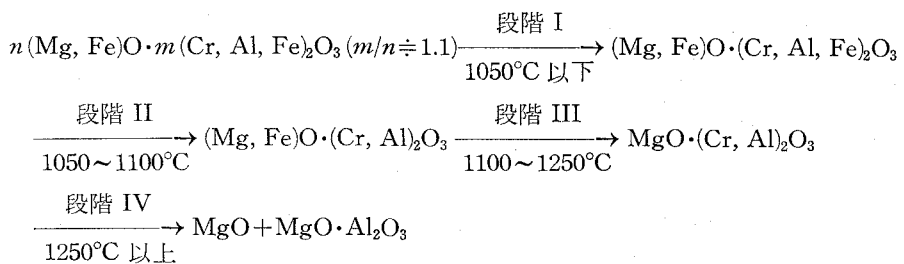


図-11 温度による還元率の変化



なお段階 II の還元生成物は金属鉄およびセメントタイトであり、(Cr, Fe)₇C₃ は FeO·Cr₂O₃ 成分が還元しはじめると現われる。また FeO·Cr₂O₃ は Cr₂O₃ を遊離することなく両酸化物が同時に還元される。段階 III の還元反応が大半終了するとスピネル相はほぼ MgO·Cr₂O₃—MgO·Al₂O₃ 系の固溶体となり、これからの Cr₂O₃ の還元速度は 1300°C 以下の温度では非常におそく、結局還元率曲線は 1150~1250°C 間において停滞を示す。1300°C 以上になると Cr₂O₃ の還

元速度は次第に大きくなり還元率は再び急上昇する。

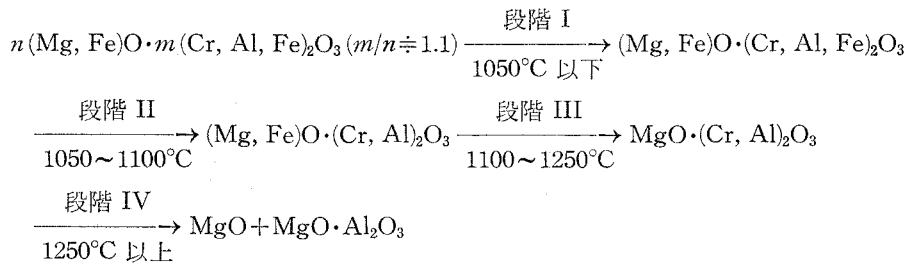
3. 脈石成分の影響

図-11においてA'、B両試料の還元率は1150°C付近においてほぼ一致するが、この温度より高低いずれ側においても脈石成分を含むA'試料の方が高い還元率を示す。試料はともに-150 meshに粉碎して用いたが、実際の粒度分布を測定するとA'試料はクロマイト試料(B)より微粒分が多い。しかし1150°C付近ではむしろクロマイト試料の方が高い還元率を示しているので、その原因を粒度の相違にのみ求めることはできない。A試料は示差熱分析によりゲーサイトを含むことが知られたので、これを加熱処理したA'試料は当然遊離の酸化鉄を含んでいる。したがってこれが低温域において容易に還元され高い還元率を示したものと考えられる。しかしながら高温域における両試料の還元率の大きな相違はこれだけでは説明できず、さらにけい酸の還元や脈石成分の反応促進作用等も推測されるので、今後の検討課題とする予定である。

V. 結 言

ソ連産のクロム鉱石とこれより脈石成分を除去したクロマイトの2試料について、Ar気流中、1050~1400°Cの温度範囲にわたって炭素還元実験を行なった。得られた結果を要約するとおおよそ次のようである。

- 1) 本実験のクロマイト試料は非化学量論的組成を有し、 $Y_2O_3/XO \div 1.1$ である。
- 2) クロマイトの還元反応は温度によりある程度段階的に進行し、本実験の試料ではおおよそ次のような経過をたどる。



なお段階Iは $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元反応であり、これによりクロマイトは $Y_2O_3/XO = 1.0$ の組成になる。また段階IIの還元生成物は金属鉄および少量のセメンタイトであり、段階III以降は $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ のみが生成する。

- 3) 脈石成分を含む鉱石試料はクロマイト試料よりほとんどすべての還元条件において高い還元率に達する。この原因としては鉱石試料が遊離の酸化鉄を含むことがあげられるが、これだけでは高温域における両試料の還元率の大きな相違を説明できず、他にけい酸の還元や脈石成分の反応促進作用等も推測されるので、今後さらに研究を行ない解明する予定である。

本研究の実施にあたり、試料の提供その他の御便宜をいただいた日本電工株式会社ならびに実験に協力された松井 聡君に謝意を表する。

(昭和47年6月1日、日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同講演会にて発表)。

(昭和48年5月19日受理)

文 献

- 1) 吉木文平： 鋳物工学, 502-504 (技報堂, 昭和33年)。
- 2) A. N. Morozov, S. S. Lisnyak, and A. M. Belikov: *Stal in English*, **1963** (2), 119-122.
- 3) W. L. Hunter and D. L. Paulson: *U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, No. 6755 (1966).
- 4) 高島利夫・飯島 繁： 鋳物学雑誌, **8** (4), 251-270 (1967).
- 5) 中平光興： 鋳物学雑誌, **5** (1), 25-35 (1960).
- 6) 藤本昌利： 物性, **1961** (9), 614.
- 7) 日本学術振興会編： 鉄鋼化学分析全書, **8**, 139-141 (日刊工業新聞社, 昭和38年)。
- 8) 荒井康夫・永井彰一郎： 化学と工業, **16** (1), 59-68.
- 9) O. Kubaschewski, E. Ll. Evans, and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 421-429 (Pergamon Press, Ltd., 1967).
- 10) J. D. Tretjakow and H. Schmalzried: *Berichte der Bunsengesellschaft*, **69** (5), 396-402 (1965).
- 11) たとえば日本鉄鋼協会編： 鉄鋼便覧, 1667 (丸善, 昭和37年)。
- 12) 佐々木茂式： 窯業協会誌, **66** (4), C 113-120 (1958).