

酸化クロムの真空炭素還元に関する研究*

北田 泉三** 宮下 文彬*** 宮谷 義六***
三宅 敏夫**** 松岡 山彦**** 上山 純生****

Kozo Kitada, Fumiyoshi Miyashita, Giroku Miyatani, Toshio Miyake, Yamahiko Matuoka and Sumio Kamiyama: Studies on Direct Reduction of Chromium Oxide by Solid Carbon in a Vacuum. Carbothermic reduction chromium oxide to metallic chromium was carried out in a high vacuum of $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg at temperatures ranging from 1100 to 1400°C.

Mixture of 1 mole of chromium oxide and 3 moles of graphite was briquetted and reduced under above-mentioned conditions.

The experimental results were summarized as follows:

- (1) The reaction started at 950 to 970°C.
- (2) At reaction temperatures of below 1100°C, the predominant reactions were chromium carbides formation. Metallic chromium cannot be almost detected in reaction product.
- (3) At reaction temperatures of 1200 to 1300°C, metallic chromium was formed by reduction of chromium oxide by chromium carbides.
- (4) At reaction temperature of 1300°C and reaction time of 3 hr, the reducing rate of chromium oxide to metallic chromium reached 75~76%.
- (5) At reaction temperature of 1300°C and reaction time of above 3 hr, vaporization of metallic chromium was detected.
- (6) At reaction temperatures 1300 to 1400°C, vaporization rate of metallic chromium was higher than CO gas formation rate.

(Received August 7, 1975)

I. 緒 言

現在、クロムの製錬方法としてはテルミット法、または電解法による金属クロム、あるいはクロム鉄鉱石の炭素還元法によるフェロクロムの製造などがある。特にフェロクロムの製造法の反応機構^{(1)~(3)}は複雑で未だ詳細な検討は行なわれていない。本研究はクロム鉄鉱石(Chromite)からフェロクロムを製造するときの回収率向上の可能性と反応機構とを明らかにするための基礎実験である。クロマイトより直接その反応機構を推察することは、クロマイトの成分が複雑であり、困難な問題が種々ある。そこで、酸化クロムを用い反応系を単純化することにした。また、クロマイトからフェロクロムを製造する場合その反応は真空下ではないが、本研究の場合は高温真空下で実験を行なった。筆者等が考えるクロム還元($\text{Cr}_2\text{O}_3-3\text{C}$ 系)の全還元反応系(後述の式(1)~(9))を進行させるには、1気圧の圧力下で約2000°C以上の反応温度が必要である。しかし真空下であればこの温度を下げるのが可能と思われる。以上のような理由により、酸化クロムを使用し、炭素による高温真空下⁽⁵⁾の還元実験を行なった。この種の研究としては、

西村、近藤等の研究が報告⁽⁴⁾されている。彼等は金属クロムを得る過程をX線回折にて、半定量的に表示している。筆者等は、ほぼ同じ実験条件にて実験を行なったが、その方法においてはX線回折に加えて、熱天秤分析とポーラログラフを用いて定量的に還元生成物の金属クロムを実測し、還元機構の検討を行なった。

II. 実験装置および方法

1. 装 置

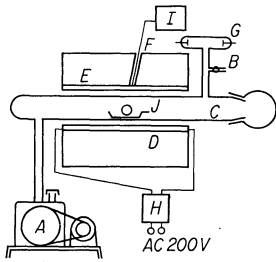
実験装置を Fig.1 と Fig.2 に示す。真空度の測定は熱電対型真空計を用い、反応系の排気には油回転真空ポンプ(300 l/min)油拡散真空ポンプ(450 l/sec)を使用した。反応管はNCアルミナ管を用いシリコニット炉にて加熱した。また温度の測定にはPt-Pt-Rh 13%熱電対を Fig.1, Fig.2のそれぞれの位置に挿入し使用した。Fig.2は熱天秤であり、反応管内の真空度と温度を同時に記録することにより反応開始温度および反応の進行状況を観測できるようにした。

** 関西大学大学院、現在：大阪成蹊学園(Graduate School, Kansai University, Suita. Present address: Osaka Seikei Gakuen, Osaka)

*** 関西大学工学部(Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

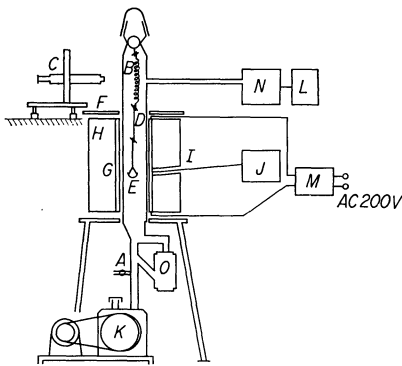
**** 栗村金属工業株式会社(Awamura Metal Industry Co., Uji)

* 1974年11月4日金属学会東大阪大会に発表



A : Rotary Vacuum Pump, B : Leak Valve, C : Alumina Reaction Tube, D : Electric Furnace, E : Heater, F : Thermo-Couple, G : Geissler's Tube, H : Transformer, I : Thermometer, J : Sample and Boat

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus.



A : Leak Valve, B : Quartz Spring, C : Travelling Microscope, D : Quartz Rod & Tantal Rod E : Sample & Basket, F : Radiation Shield, G : Heater, H : Electric Furnace, I : Thermo Couple, J : Thermometer, K : Rotary Pump (Vacuum), L : Pen Recorder, M : Transformer N : Vacuum Gauge, O : Diffusion Pump

Fig.2 Schematic diagram of thermobalance.

2. 試料

本研究に用いた酸化クロムおよび還元剤としてのグラファイトは試薬一級品である。本実験では粉体試料を加圧成形するため、また反応が拡散反応であるため粒度の影響が大きいことを考慮して、酸化クロム、グラファイトの粒度分布を自動粒度測定装置(島津式 3A-2 型)を用い沈降法で測定した。その結果を Fig.3 に示す。またこれらの酸化物、グラファイトの揮発分および密度を Table 1 に示す。揮発分は 1000°C の真空中に 3 hr 保持した重量減少率である。また密度は比重ビン法で測定した。

団鉱は $Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$ の反応式に基づいて酸化クロムとグラファイトを 1 : 3 のモル比に混合し、油圧式プレスにより直径 10 mm, 厚さ約 7 mm に圧粉成形した。団鉱一個の重量は約 2 g である。熱天秤に用いた団鉱は、直径 10 mm, 厚さ約 1.5 mm で天秤の能力より、その重量は約 0.3 g とした。これらの団鉱を約 120°C で乾燥後、デンケーター中に保存し実験に供した。

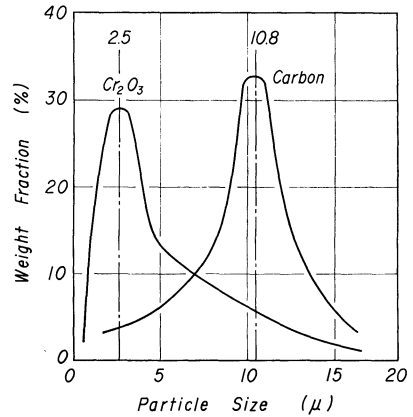


Fig.3 Particle size of Cr_2O_3 and carbon.

Table 1 Volatile matter and density of materials.

	Chromium oxide	Graphite
Volatile matter (%)	0.53	0.05
Density (g/cm ³)	4.77	1.98

3. 実験方法

実験は次の手順に従った。

- (1) 団鉱試料の重量 (W_0) を測定し NC アルミナボートにのせ反応管に装入し、真空度を $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg に排気した。
- (2) 10°C/min の速度で所定温度まで炉温を上昇した。
- (3) 所定温度で所定時間保持した後、真空中で常温まで冷却後、試料を取り出し試料の重量 (W_1) を測定した。
- (4) 反応温度は、1100, 1200, 1300, 1400°C に、また反応時間は 0†, 1, 2, 3, 4, 6 hr に決めて実験を行なった。
- (5) $Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$ の反応が終了した時の重量減少率 $3CO / (Cr_2O_3 + 3C)$ を 100% として、団鉱試料の重量減少量から重量減少率 x を次式より計算した。

$$x = \{ (W_0 - W_1) / W_0 \} / \{ 3M_{CO} / (M_{Cr_2O_3} + 3M_C) \} \times 100 (\%)$$

$$x = \{ (W_0 - W_1) / 0.447 W_0 \} \times 100 (\%)$$
 $M_{CO}, M_{Cr_2O_3}, M_C$: CO, Cr_2O_3 , C の式量
 W_0, W_1 : 還元前後の試料の重量
- (6) 熱天秤装置を用いる場合には炉温上昇時から 60 sec 毎に試料の重量変化を測定した。また同時に真空度の変化を記録した。

(7) 反応生成物は X 線回折(粉末法)により成分の同定を行なった。またこの測定値を半定量分析に用いた。

(8) X 線回折後の反応生成物(粉末)を 10 : 1 塩酸にて処理し、試料中の金属クロムを溶解しポーラログラフ法により金属クロム量を求めた。

† 反応時間, 0 hr とは所定温度に炉温を上昇させた直後に冷却した実験である。

III. 熱力学的考察

本研究の目安となる Cr-O-C 系の各種反応が本研究条件のもとで進行するか否かを判断するためには、各反応系の平衡定数を標準自由エネルギー変化 (ΔF°) から求めねばならない。Cr-O-C 系において相互に固体成分が固溶体を作らないとすると活量は 1 とみなせる。よって反応に関する物質の中で活量が変化するのは CO ガスのみである。すなわち CO ガスの平衡分圧 P_{CO} を次式によって求めることができる。

$$\Delta F^\circ = -RT \ln P_{CO} (\because a_{CO} = P_{CO}, K = P_{CO})$$

次に Cr-O-C 系の反応で予想される反応式を Table 2 に列挙し、その場合の標準自由エネルギー変化を検討する。(1)~(11)の反応式より自由エネルギー変化 (ΔF°) (6) を求め、自由エネルギー変化と温度の関係を Fig. 4(A) に示す。この図よりわかることは(10) (11)の反応は起こり易いと考えられるが、(10) (11)の反応が起こるには、その前に(1)~(9)の反応式のうち(2) (3) (4) (5)の炭化物生成反応が起こらねばならない。(1)~(9)の各反応式の CO 平衡分圧 (P_{CO}) を計算し、 $\log P_{CO}$ -T の関係を Fig. 4(B) に示す。(1)~(9)の反応の P_{CO} の考察から、本実験条件 10^{-6} ~ 10^{-7} atm, 1300°C であれば、還元反応が可能なが熱力学的に説明される。(1)~(9)の反応の P_{CO} を大きい方から順に示すと(1) (2) (3) (4) (9)、そして(7) (5) (8) (6)となる。すなわち、これらより、炭素(グラファイト)と Cr_2O_3 が先ず最初に反応し、遊離炭素が消滅した後で(7) (5) (8) (6)の反応が起こり金属クロムが生成すると考えられる。

Table 2 Reaction equations.

- (1) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13/3 \text{C} = 2/3 \text{Cr}_3\text{C}_2 + 3 \text{CO}$
- (2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 27/7 \text{C} = 2/7 \text{Cr}_7\text{C}_3 + 3 \text{CO}$
- (3) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 81/23 \text{C} = 2/23 \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 3 \text{CO}$
- (4) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 27/5 \text{Cr}_3\text{C}_2 = 13/5 \text{Cr}_7\text{C}_3 + 3 \text{CO}$
- (5) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{Cr}_7\text{C}_3 = \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 3 \text{CO}$
- (6) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{Cr}_{23}\text{C}_6 = 27/2 \text{Cr} + 3 \text{CO}$
- (7) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{Cr}_3\text{C}_2 = 13/2 \text{Cr} + 3 \text{CO}$
- (8) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = 9 \text{Cr} + 3 \text{CO}$
- (9) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} = 2 \text{Cr} + 3 \text{CO}$
- (10) $\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 27/7 \text{C} = 23/7 \text{Cr}_7\text{C}_3$
- (11) $\text{Cr}_7\text{C}_3 + 5/3 \text{C} = 7/3 \text{Cr}_3\text{C}_2$
- (12) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} = 2 \text{Cr} + 3 \text{CO}_2$

IV. 実験結果

1. 反応開始温度、連続重量減少量および圧力変化の測定

反応温度 1300°C の実験において昇温時の反応管内の圧力変化および連続重量減少量を熱天秤装置で測定した結果を Fig. 5 に示す。この図より考察すると 500°C 前後、約 900°C 、約 1190°C そして 1300°C と反応時間の経過に伴って 4 回の真空度の低下を見る。最初の 500°C 前後で起こる真空度の低下は試料中の揮発分および吸着ガス等の除去

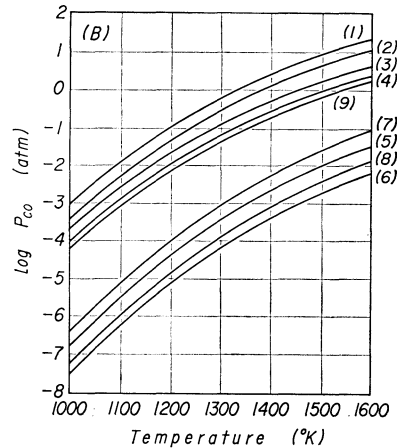
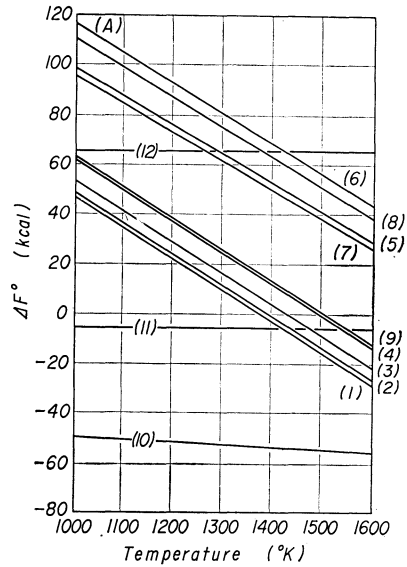


Fig. 4 (A) ΔF° vs. temperature.
(B) $\log P_{CO}$ vs. temperature.

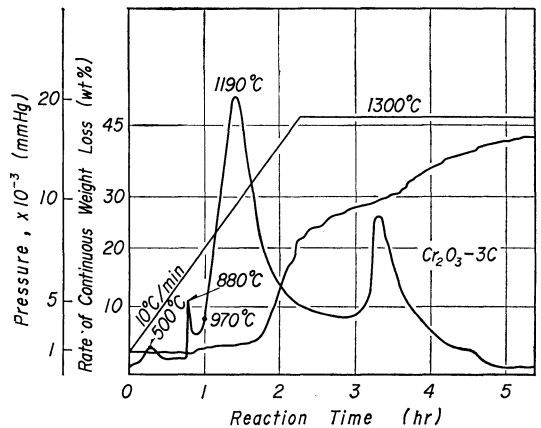


Fig. 5 Relationship between pressure and continuous weight loss during heating.

と考えられる。また、この時連続重量減少の著しい変化は見られなかった。約 900°C 付近の真空度の変化に対して

は、わずかではあるが明確な連続重量減少の変化を認めた。前者とは明らかに区別される反応である。この後者の反応が、いかなる反応であるか本実験では推察できない。その後約 1190°C および 1300°C において真空度が低下する。これに対応する連続重量減少の変化は時間の遅れを伴うが観察された。そしてこの時の時間の遅れは両者ともに約 30 min 間であった。約 1190°C の連続重量減少の変化(あるいは真空度の低下)はクロム還元反応の各種反応系が活発に起こっているためと考えられる。これらの反応は 1300°C までの温度でほとんど終了していると考えられる。ただし、この場合の実験に供した団鉱は約 0.3g であり、約 2g の団鉱と比べて、比表面積が大きく、質量が小さいために反応が促進されることを考慮しておきたい。1300°C の連続重量減少変化は、反応開始後(3hr)の再度の低下である。著者等は急激な金属クロムの蒸発と考えている。

2. 重量減少率および金属クロム還元率におよぼす温度と時間の影響

Fig.1 の装置を使用した場合の重量減少率の温度と時間の関係を Fig.6 に示す。またこの時の金属クロム還元率を Fig.7 に示す手順で得た試料溶液のポーラログラフ分

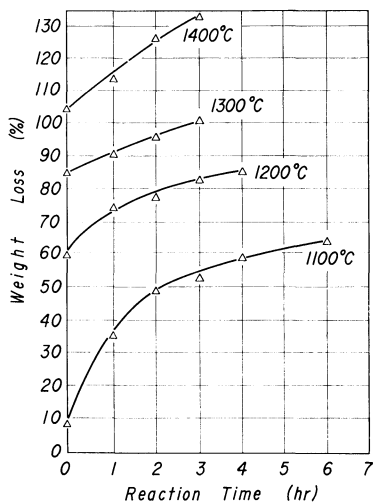


Fig.6 Effects of reaction temperature and time on weight loss.

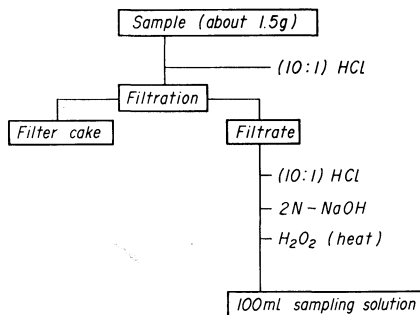


Fig.7 Analytical procedure.

析で決定した。Fig.8 にその結果を示す。図より考察すると、1100°C においては、0~1 hr では還元金属クロムはほとんど検出されず、反応時間が経過しても、クロム還元率は 2~2.5% とほぼ一定値を示す。1200°C においてはクロム還元率は時間の経過に伴って急激に増大する。2hr で約 43%、4hr で約 65% を示した。1300°C においては、反応時間 0hr でクロム還元率約 63% を示す。その後 2~3hr で、最高のクロム還元率 75~76% に達した。しかしその後は時間の経過に伴って数パーセント程度ではあるが、クロム還元率は減少の傾向を示した。1400°C においては、反応時間 0hr でクロム還元率、約 73% を示した。その後、時間の経過に伴ってクロム還元率は急激に減少する。反応温度 1300, 1400°C のクロム還元率の急激な減少傾向は、金属クロム自身の蒸発によるものと考えられる。

クロム還元反応そのものは、Fig.2 の装置を使用した測定結果の Fig.5 に認められるように 970°C 前後ですでに開始している。Fig.6 から明らかのように 1100°C では重量減少率は反応時間の経過に伴って増加する傾向にある。特に 0~2 hr の反応においては急激にその値が増加する。しかし Fig.8 や後述の Table 3 に示すように金属クロムの生成量は少量であった。これはその反応機構においては、Cr₂O₃ と 3C 粒子の接触界面反応が主であると考えられる。(1)(2)(3)および(4)の反応、すなわち、Cr₂O₃+3C→Cr_xC_y+3CO(Cr_xC_y:クロムの各種炭化物)の反応が生じている。その後反応時間が長くなっても、重量減少率およびクロム還元率はほとんど変化を示さない。これは 1100°C で可能な反応がほとんど終了したためと考えられる。1200°C では、0hr 反応で重量減少率は 60% 以上を示す。その後、時間の経過に伴って重量減少率の伸びは直線的であり 4hr で約 86% を示す。この直線的な傾向は金属クロム還元率の場合も同じであった。反応機構が Cr_xC_y+Cr₂O₃→2Cr+3CO の反応段階に入ったことを示す。1200°C と

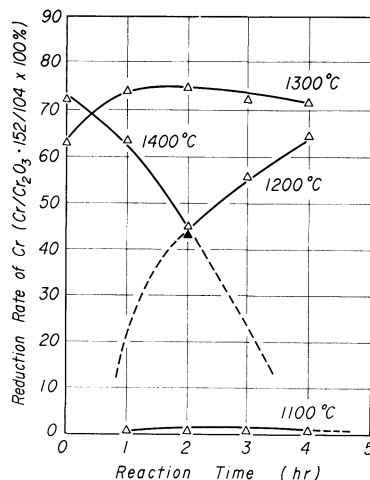


Fig.8 Effects of reaction temperature and time on reduction rate of Cr.

Table 3 Apparent intensity of diffraction line of reaction component.

Temp. (°C)	Time (hr)	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	Cr ₂ O ₃	C
1100	0	0.5	1.5	13	2	35	154
	1	0.5	1	12	1.5	39	158
	2	3	4	10.5	8	23	62
	3	2	3.5	10.5	3	28	28
	4	4	4.5	10	6	22	22
	6	6	4.5	8.5	10	16	9.5
1200	0	4	3	14	4.5	38	106
	1	5.5	7.5	15	15	25	5
	2	4.5	5	10	12	20	3.5
	3	3.5	7.5	11.5	17	20.5	3
	4	2	3.5	8.5	20	18	0
	6	4	6.5	15	17	20.5	0
1300	0	3	3.5	5	28.5	13	0
	1	0.5	0	4	36	10	0
	2	0	0	5.5	49	11.5	0
	3	0	0	4	54	10.5	0
	4	0	0	0	43.5	11	0
	6	0	0	0	50	9.5	0
1400	0	0	0	5.5	44.5	10.5	0
	1	0	0	5	47	12	0
	2	0	0	6.5	46.5	13	0
	3	0	0	6	40	16	0
	4	0	0	0	37	13	0
	6	0	0	0	35	13.5	0

1100°C の両者の反応機構を比較すると温度への依存度の大きいことがわかる。1300°C では、重量減少は時間の増加に伴って大きくなる。2~3 hr で重量減少率 100% を示す。しかし、これは全ての反応が終了したことを示すものではない。金属クロムの蒸気圧は 1300°C において、 5×10^{-2} mmHg であり⁽⁶⁾、金属クロムの蒸発は十分に考えられるからである。実際、微量であるが炉壁内の低温部に金属クロムの付着が同温度 3 hr 以上で認められた。さらに、4 hr 以上では Fig. 8 や、後述の Table 3 に示すように金属クロム蒸発損失量の増加による生成物中の金属クロム量の減少の傾向が認められた。1400°C では、金属クロムの蒸気圧は 2×10^{-1} mmHg に高まり、金属クロム蒸発による重量減少が顕著となる。クロム還元反応による理論重量減少率以上の重量減少は金属クロムの蒸発によると考え、1300、1400°C における試料の重量減少量を CO の放出による減量と金属クロムの蒸発による減量とに分離して Fig. 9 に示した。図からわかるように金属クロムの蒸発量は、1400°C では、CO ガス量よりも大きくなる。これらのことより重量減少率はクロムの還元によるものよりも大きい値として表わされる。したがって、金属クロムの蒸発量がないとした場合、1400°C の重量減少は Fig. 6 に示した曲線よりもゆるやかな勾配を持つと考えられる。以上の結果は西村、近藤等⁽⁴⁾の結果とよく似た傾向を示した。ポーラログラフ分析による金属クロムの定量は彼等の結果を裏付けるものであった。

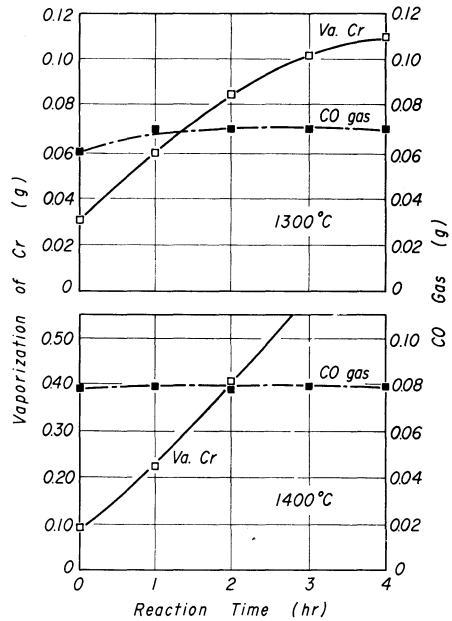


Fig. 9 Vaporization of Cr and CO gas.

3. 反応過程の X 線回折

本実験において、クロム還元の還元機構を推定するには中間生成物としての 3 種類の炭化物(Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆) および金属クロム、そして未反応の炭素や酸化クロムの化学的定量が必要である。しかし、金属クロムを除いて、他の成分を全て分離定量することは困難である。よって粉末法による X 線回折線の相対強度(記録紙の目盛数を単位とする)より各成分の濃度を推定し Table 3 に示した。例と

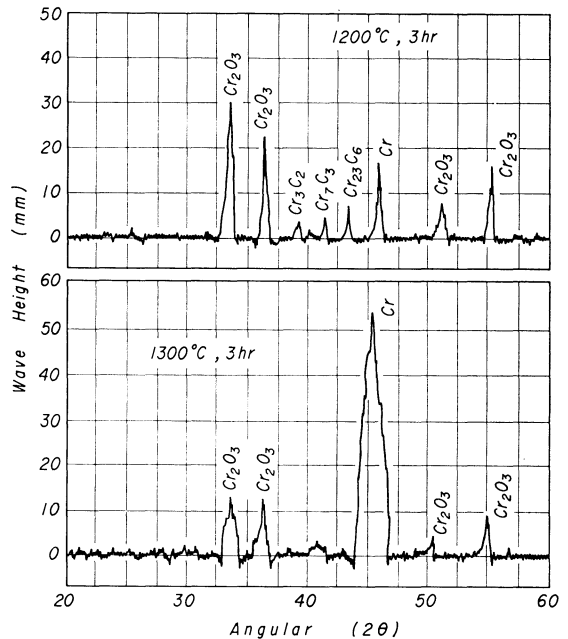


Fig. 10 X-ray diffraction diagram of reaction product.

して Fig. 10 に 1200°C と 1300°C (各 3 hr) の反応生成物の X 線回折図を示す。

1100°C では、生成物質は Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 そして金属クロムである。しかし、金属クロムは極めて微量しか検出されない。 Cr_2O_3 と炭素との接触点での各種炭化物の生成は、すでに 1100°C 以下の温度で起っていると考えられる。熱力学的には Cr_3C_2 が最も生成しやすい、反応の経過に伴って Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 の低級炭化物が生成すると考えられる。1200°C では、 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 は時間の変化に対してほとんど変化しない。 Cr_3C_2 は時間の経過に伴って減少の傾向にあると考えられる。4 hr の反応で炭素は消滅する。このことは $\text{Cr}_x\text{C}_y + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の反応系に入ったことを示す。1300°C では、遊離炭素は反応の初期から検出されない。よって、 $\text{Cr}_x\text{C}_y + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の反応が主反応である。 Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 はそれぞれ 2, 1 および 4 hr の反応時間で消失する。その後は金属クロムのみが検出された。金属クロムは 1200°C と比較すると時間とともに急激に増加している。そして 3 hr 反応にて最高値を示した。1400°C では、0 hr で Cr_3C_2 , Cr_7C_3 の炭化物は消失している。これ等の炭化物は反応温度到達前から減少していると考えられる。 Cr_{23}C_6 は 4 hr にて消失する。これ等のことは、この反応温度における炭化物生成速度が早いことを意味する。金属クロムは 1300°C と比較すると低い値を示し、時間の経過に伴って減少の傾向にある。これは金属クロムの蒸発によるものと考えられる。

V. 総 括

得られた結果を総括すると次のようになる。

- (1) 本実験の Cr-O-C 系の反応開始温度は、反応管内の真空度の急激な低下によって、約 950°C から約 970°C と推定される。
- (2) 1100°C 以下の温度では炭化物生成反応が主反応であり、金属クロムの検出はほとんどない。すなわち、拡散

速度が小さいために、反応の初期段階で炭化物生成の表面反応 (Cr_2O_3 と 3 C 粒子の接触界面反応) は起るが、それ以上の炭化物と酸化物の反応が起こりにくい。

(3) 1200~1300°C では、炭化物—酸化物の還元反応は活発に起こり金属クロムが生成する。そして 1300°C, 3 hr にて最高のクロム還元率 75~76% を示した。

(4) 1300°C, 3 hr 以上の反応にて金属クロムの蒸発が認められる。

(5) 1300~1400°C の反応では金属クロムの蒸発量が、脱炭反応により生成する CO ガス量よりも大きくなる。そして、1400°C では 1300°C よりも蒸発金属クロム量が大きく増加する。

上述のように本実験の Cr-O-C 系の反応は、次の 3 つの反応段階に大別されると考える。

- (a) 酸化クロム—炭素の接触界面反応 (1200°C 未満)。
- (b) 酸化クロム—クロム炭化物の金属クロム生成反応 (1200~1300°C)。
- (c) 金属クロムの蒸発 (1300°C 以上)。

文 献

- (1) U.S. Bur Mines Rep. Invest., No. 3747 (1944).
- (2) U.S. Bur Mines Rep. Invest., No. 3834 (1946).
- (3) U.S. Annual Rep. of Metallurgical Div., (1941).
- (4) 殿村一男, 西村山治, 近藤良夫: 水曜会誌, **15** (1966), 502.
- (5) T. S. Yun: Trans. ASM, **54** (1961), 129.
- (6) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock 共著, 丹羽貴知蔵, 横川敏夫, 中村義男共訳: 金属熱化学, 産業図書, (1969), 347.
- (7) 浅野橋一郎: 金属製錬の物理化学 II, 愛媛大学工学部, (1966), 560.
- (8) 粉体工学研究会編: 粉体粒度測定法, (1970), 128.
- (9) 金属学会編: 冶金物理化学 (製錬編), (1962), 41, 54.
- (10) 南房 豊: 実験化学講座, 10 巻, 丸善, (1970), 126.
- (11) 品川睦明: ポーラログラフ分析法 (共立全書), (1963), 264.
- (12) Index to X-ray Powder Data File, (1962), ASTM Special Technical Publication.