

討 9

依頼講演

上底吹転炉内のクロムの溶融還元反応に関する熱力学的考察

東京工業大学

○ 宋 英雄 永田 和宏 後藤 和弘

1 緒言

クロム鉱石の転炉による溶融還元は、現在酸素上吹き-アルゴン底吹きなどの溶製法の発展としてクロム鉱石、コークス、フラックスを直接製鋼炉内へ添加する溶融還元製錬法が行われている。従来数多くの還元研究が反応速度論的に行われてきたが、熱力学の検討は少ない¹⁾。特に実際の上底吹転炉内の熱力学的検討は無い。Fig.1のような上底吹転炉によるクロム鉱石還元法では、なぜ酸化雰囲気中で還元反応が両立するのか、或はなぜCがO₂ガスで酸化され、一方Cr₂O₃はCで還元反応が同時に起こるのか不明である。しかし、同時反応の熱力学的条件はある臨界温度以上で満足することがわかっており、日本鉄鋼協会名誉会員である魏寿昆²⁾によって種々の実験条件における臨界温度が計算されている。

そこで我々は研究の第一の目的として、上底吹転炉内の状況を推定し吹錬時期と臨界温度の関係、鋼浴組成とスラグ組成と臨界温度の関係を明らかにすることにした。またコークスを入れることとAr底吹きが熱力学的にどんな効果があるのか、これら種々の操業条件と臨界温度との関係も求めた。更に第二の目的として、臨界温度の計算結果とこれまで「鉄と鋼」誌に発表のあったクロムの溶融還元に関する報告³⁾とを比較検討することにした。

2 Cr₂O₃を含む溶融スラグの優先還元と臨界温度

クロム鉱石の溶融還元では主にCr₂O₃がスラグに溶解し、他のMgO、Al₂O₃などの還元はほとんど起こらないと考えられる。従って炉内の主な反応は2(C)+O₂=2CO (1) 或(Cr₂O₃)+2(C)=3(Cr)+2CO (2)である。(1)式の反応は酸化反応で、(2)式はCr₂O₃の還元反応である。2つの反応が共存するかどうかは次のようにΔG°≥0によって判定できる。

2.1 Cが優先酸化する温度範囲の判定 Fig.2⁴⁾の下側2本の線で表されるような2つの反応が存在する。ここで3/4Cr+O₂=3/4Cr₂O₃ ΔG₁[°]=-178500+40.7T (3), 2C+O₂=2CO ΔG₂[°]=-55600-40.1T (4)。(3)式と(4)式は温度依存性が異なるので、A点で交差する。

この交差点ではΔG₁[°]=ΔG₂[°]なので、-178500+40.7T=-55600-40.1T、即ちT_A=1520 Kと求まる。このA点はC、Crが平衡共存するところである。温度が1520 K以下ではΔG₁[°]<ΔG₂[°]でCrはCより酸化し易く逆に1520 K以上ではCがCrより酸化し易い。そこで1520 KをC、Cr酸化の臨界温度と言い、1520 K以上ではCが酸化する。

2.2 Cr₂O₃が優先還元する温度範囲の判定 (4)式-(3)式で3/4Cr₂O₃+2C=3/4Cr+2CO, ΔG₃[°]=122900-80.8T (5)を得る。Fig.2 上部の2本の線で表される。このΔG₃[°]がゼロになる温度はΔG₃[°]=122900-80.8T=0、即ちT_A=1520 Kと求まる。温度が1520 K以上、つまりΔG₃[°]<0の時(5)式の反応は右に進み、CでCr₂O₃を還元できる。1520 K以下では(5)式の反応においてCでCr₂O₃を還元することはできない。1520 KはCでCr₂O₃を還元する最低温度であり、この温度をCr₂O₃の還元臨界温度と言う。

2.1と2.2の結論を総合すると、1520 K以上でΔG[°]がマイナスになる(4)式と(5)式の反応は、共に右に進みCの酸化とCr₂O₃の還元が同時に起こることがわかる。以上の計算は標準状態での臨界温度である。以下では転炉内の[C]と[C]の活量を考へに入れて臨界温度を推定した。

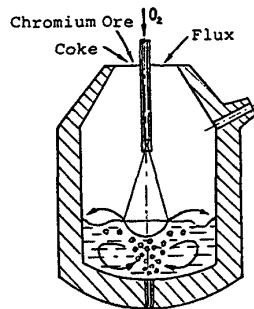
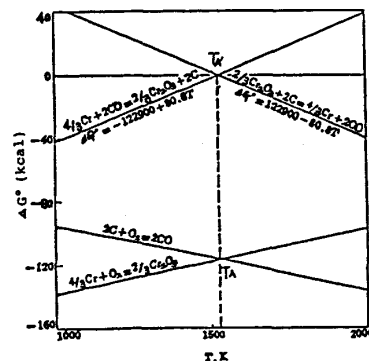


Fig.1. Schematic diagram of LD-CB

Fig.2. Reduction critical temperature of Cr₂O₃ at standard state

3 GとCの活量が1以下の場合の Cr_2O_3 還元臨界温度の熱力学的計算

実際の上底吹転炉ではGとCの活量は1以下であることが多い。そこで次のような自由エネルギーの式から実際の臨界温度を計算した。 $\frac{1}{2}(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 2[\text{C}] = \frac{1}{2}[\text{G}] + 2\text{CO}$ $\Delta G^\circ = 119300 - 75.95T$, $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{[\text{G}]} \cdot P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot a_{[\text{C}]^2}}$
 $= \Delta G^\circ + 4.575 \log \frac{f_{[\text{G}]}^{\frac{1}{2}} \cdot (\% \text{G})^{\frac{1}{2}} \cdot P_{\text{CO}}^2}{f_{[\text{C}]}^2 \cdot (\% \text{C})^2 \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\frac{1}{2}}}$ (6). 式中では $\log f_{[\text{G}]} = e_{[\text{G}]}^{\text{G}} \cdot (\% \text{G}) + e_{[\text{G}]}^{\text{C}} \cdot (\% \text{C}) + e_{[\text{G}]}^{\text{Ni}} \cdot (\% \text{Ni})$, $\log f_{[\text{C}]} = e_{[\text{C}]}^{\text{C}} \cdot (\% \text{C}) + e_{[\text{C}]}^{\text{G}} \cdot (\% \text{G}) + e_{[\text{C}]}^{\text{Ni}} \cdot (\% \text{Ni})$, 相互作用助係数⁷⁾ $e_{[\text{C}]}^{\text{G}} = 0.14$, $e_{[\text{C}]}^{\text{C}} = -0.024$, $e_{[\text{C}]}^{\text{Ni}} = 0.012$, $e_{[\text{G}]}^{\text{G}} = 0$, $e_{[\text{G}]}^{\text{C}} = -0.12$, $e_{[\text{G}]}^{\text{Ni}} = 0$, $e_{[\text{Ni}]}^{\text{G}} = 0$, $e_{[\text{Ni}]}^{\text{C}} = 0$, $e_{[\text{Ni}]}^{\text{Ni}} = 0.042$ とする。 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$ 飽和, $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$, $f_{[\text{G}]}^{\text{G}}$: 溶鉄中のG活量係数, $f_{[\text{C}]}^{\text{C}}$: 溶鉄中のC活量係数である。この(6)式によって炉内の Cr_2O_3 の還元臨界温度が計算できる。

3.1 コークスを入れない場合の還元臨界温度の計算 普通上底吹転炉の脱炭で、 $(\% \text{G})$ はFig3のように変化する。即ち Cr_2O_3 の還元は鉄中の $[\text{C}]$ に依存するはずである。上底吹転炉で Cr_2O_3 を $[\text{C}]$ で還元する場合の脱炭曲線から $\frac{d[\text{G}]}{dt}$ の曲線を推定される。鉄中の総ての $[\text{C}]$ が Cr_2O_3 のみを還元するとすれば、 Cr_2O_3 の還元臨界温度は時間と共にどう変わるか。(5)式と(6)式の計算によるクロム還元量と $\frac{d[\text{G}]}{dt}$ の曲線、及び還元臨界温度と操業温度の関係を表1、表2、Fig3に示す。表2とFig3からわかるように、 $[\text{C}]$ 含量が減少し $[\text{G}]$ 含量が増加すると共に還元臨界温度が上昇する。上昇して操業温度を越すと還元反応は止まる。止まるだけでなく逆に $[\text{G}]$ の再酸化反応が起こる。

以上の計算では鉄中の $[\text{C}]$ が全部 Cr_2O_3 の還元に使われると仮定したが実際には主に(5)との酸化反応が起こる。従って鉄中の $[\text{C}]$ に依存する還元の比率から $[\text{G}]$ 含量の大きい溶湯を作ることには困難で、ステンレス鋼やフェロクロムは作ることができない。

3.2 炭材内装による還元臨界温度の低下の理論計算 酸素を吹き同時にコークスを入れる場合、吹錬中では $[\text{C}]$ は飽和である。例えば住友金属工業10トン上底吹転炉の炭化過程Fig4⁸⁾において吹錬中の $[\text{C}]$ は飽和だが、還元臨界温度はどう変わるか。(6)式の計算によって表3の如く求められる。表3の還元臨界温度をFig4中に示す。Fig4中の温度曲線によると還元臨界温度は非常に低い。即ち全期間で実際の操業温度より相当に低いことになる。従って還元反応が起こり易くなる。同時に $[\text{G}]$ の再酸化を防止することができる。A底吹きをすると、更に還元臨界温度は下がる。

以上のように3.1炭材を入れない場合と3.2炭材内装の場合とで還元臨界温度は全然違う。溶鉄とクロム鉱石からステンレス鋼を得ようとする場合、メタル中の $[\text{C}]$ 濃度が12%程度でも溶鉄中のカーボンのみによる還元では還元臨界温度が高くて困難であった。コークスを多用し、スラグ中で溶融スラグとコークスを反応させる方法では還元臨界温度が低いので $[\text{C}] = 20\%$ 以上、 $[\text{Cr}] = 6 \sim 7\%$ の高クロム粗溶湯、フェロクロムを得ることが容易になる。

以上の計算により、クロム鉱石還元の重要因子としては温度が一番である。還元反応をうまく進めるためには操業温度を必ず還元臨界温度より高くしなければならぬ。そして操業温度が高ければ高いほど還元反応は速く還元効率も高い。例えば川上正博⁹⁾の実験の結果でFig5⁹⁾に示すように操業温度が上がると共に還元効率も高くなる。しかし低温操業をするには炭材内装の方法にA底吹きの方法を併用しなければならぬ。

4 A. N₂底吹きの場合の Cr_2O_3 の還元臨界温度

Table.1. Change of $[\text{Cr}]$ and $[\text{C}]$

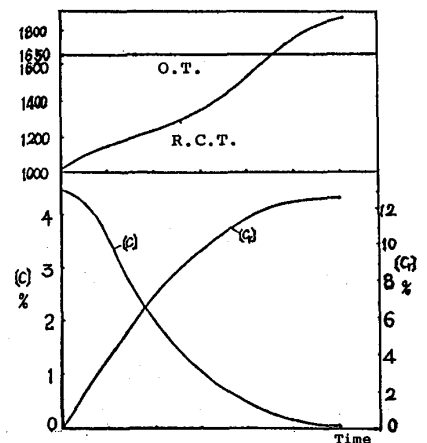
$[\text{C}] \%$	4.5	3.5	2.5	1.5	0.5	0.2	0.05
$[\text{Cr}] \%$	0	1	2	3	4	4.3	4.45
$[\text{Cr}] \%$	0	2.9	5.78	8.55	11.56	12.42	12.86

[C] % = 4.5 (after pretreatment)

Table.2. Change of Reduction Critical Temp. (R.C.T.) and Operation Temp. (O.T.)

$[\text{C}] \%$	4.5	3.5	2.5	1.5	0.5	0.2	0.05
$[\text{Cr}] \%$	0	2.9	5.78	8.55	11.56	12.42	12.86
R.C.T. (K)	1311	1451	1497	1612	1803	1939	2148
R.C.T. (°C)	1038	1178	1224	1339	1530	1666	1875
O.T. - R.C.T. (°C)	1650 - 1038 = +612	1650 - 1178 = +472	1650 - 1224 = +426	1650 - 1339 = +311	1650 - 1530 = +120	1650 - 1666 = -16	1650 - 1875 = -225

at 1650° (Operation Temp.)

Fig.3. Changes of $[\text{C}]$, $[\text{Cr}]$ and temperature during reduction by calculation (without coke)

酸素上吹き-Ar、N₂底吹き法によるクロム鉄石溶融還元実験⁴¹⁾の結果が報告されている。しかしながらAr、N₂底吹きの熱力学的効果の考察は少なく、大部分の報告は移動速度論から検討されている。Ar、N₂底吹きをすると炉内のCO圧力は1atmより低下する。このような状態で還元臨界温度はどう変わるのか。(6)式の計算による結果を表³⁾に示す。ここで、Arを吹いたためにCO分圧が大きく降下すると、還元臨界温度も大きく降下する。還元臨界温度が下がると、操業温度も下げることができる。例えば表4中のケ番と10番の数値を比較すると、CO分圧を1atmから0.2まで降下すると還元臨界温度は1945℃から1690℃まで降下できることがわかる。還元臨界温度が下がるので耐火物の負担は軽減し、還元後の到達効率も高くなる。片山と徳田の研究をFig. 6¹⁹⁾に示す。還元効率はCO分圧の降下につれて上昇する。

5 還元サイトの検討

コークスを入れない場合の還元反応は次のような式で進む。 $\frac{1}{2}(Cr_2O_3) + 2(C) = \frac{1}{2}(Cr) + 2CO$, $\Delta G^\circ = 223400 - 147.52T$ 。この還元サイトはナトルースラグの界面で起こるのでCr₂O₃還元反応の支配因子は鉄鉄中のカーボンのみである。炭材内装による還元反応の場合は次のような式で進むと考えられる。 $\frac{1}{2}(Cr_2O_3) + 2(C) = \frac{1}{2}(Cr) + 2CO$, $\Delta G^\circ = 223400 - 147.52T$, $\frac{1}{2}(Cr_2O_3) + 2C = \frac{1}{2}(Cr) + 2CO$, $\Delta G^\circ = 122900 - 80.8T$ 。この還元サイトはナトルースラグの界面とスラグ中のコークス表面で起こる。著者らは表5の3つの実験を行った。実験装置はFig. 7の通りである。同じ実験条件で違う反応サイトの反応速度をFig. 8に示した。コークスを入れる第3番の実験反応が速く進むだけでなく(Cr)の還元含量も高い。実際にはコークスを入れないステンレス鋼の製錬としては、(C)が0.4%ぐらい以下になる場合Cr₂O₃還元反応の律速段階は鉄鉄中の(C)の拡散律速と考えられ、還元速度は降下する。もしコークスがあれば反応サイトはナトルースラグの界面からスラグ中のコークス表面に移動することができ、従って還元反応は速く進むと考えられる。

6 (C)の再酸化

(C)の再酸化は直接酸化と間接酸化に分けられる。(C)の直接酸化は次のような式で進む。 $\frac{1}{2}(Cr) + 2(O) = \frac{1}{2}(Cr_2O_3)$, $\Delta G^\circ = -130500 + 57.21T$ (7)。(C)の間接酸化反応は次のような式で進む。 $\frac{1}{2}(Cr) + 2(FeO) = \frac{1}{2}(Cr_2O_3) + 2(Fe)$, $\Delta G^\circ = -72690 + 32.19T$ (8)。上記の検討より明らか存ように、操業温度が還元臨界温度より低くなると(C)の再酸化反応が起こる。(7)式の再酸化反応平衡定数は $K = \frac{a(Cr_2O_3)}{a(Cr) \cdot a(O)^2}$ 整理すると $a(Cr) = \frac{a(Cr_2O_3)}{K \cdot a(O)^2}$ (9)。ここで $a(Cr)$:溶湯中の酸素の活量, $a(Cr_2O_3)$:スラグ中のCr₂O₃の活量。(9)式からわかるように溶湯中の $a(Cr)$ は溶湯中の酸素の活量と関係がある。(10)の活量を低下すると溶湯中の(C)の再酸化を防止できる。コークスを多用すればFig. 4のように溶湯中の(C)はずっと飽和を保持し、また(C)-(O)平衡状態図によると溶湯中の(C)が高いと(O)は低下する。これによって(C)は再酸化しにくくなる。実際には上から溶湯へ多量に

Table 3. Change of Reduction Critical Temp. (R.C.T.) and Operation Temp. (O.T.)

[C]%, [Cr]%	4.5 0	5.5 6	6.1 13.5	6.6 16	6.7 18.5
R.C.T. (°C)	1311 1038	1345 1072	1378 1105	1373 1100	1384 1111
O.T. - R.C.T. (°C)	1650 - 1038 = +612	1620 - 1072 = +548	1610 - 1105 = +505	1640 - 1100 = +540	1720 - 1111 = +609

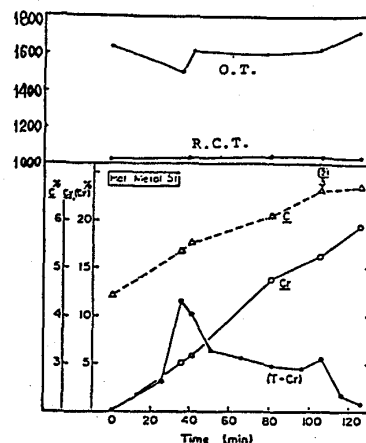


Fig. 4. Change of [C], [Cr] and Temp. during reduction (with coke)

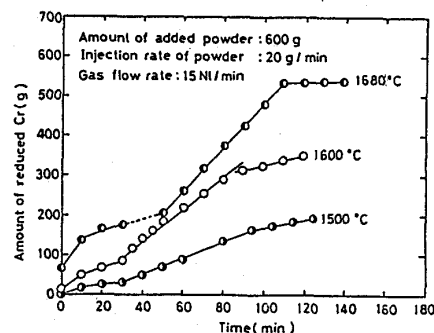


Fig. 5. Change in the amount of reduced chromium with time.

Table 4. Reduction critical temperature of Cr₂O₃ at various pressures of CO

Composition of metal melt				P _{CO} ata	ΔG° (kcal)	R.C.T. °C	Remark O ₂ :Ar:CO
Cr	Ni	C					
1	12	9	0.35	1	-111200+61.04T	1555	
2	12	9	0.1	1	-111200+55.56T	1727	
3	12	9	0.05	1	-111200+52.70T	1835	
4	10	9	0.05	1	-111200+53.60T	1800	
5	18	9	0.35	1	-111200+58.57T	1627	
6	18	9	0.1	1	-111200+53.09T	1820	
7	18	9	0.05	1	-111200+50.19T	1945	
8	18	9	0.35	$\frac{2}{3}$	-111200+60.16T	1575	1:1:2
9	18	9	0.05	$\frac{1}{2}$	-111200+52.94T	1830	1:2:2
10	18	9	0.05	$\frac{1}{10}$	-111200+56.61T	1690	1:8:2
11	18	9	0.05	$\frac{1}{10}$	-111200+59.34T	1600	1:18:2
12	18	9	0.05	$\frac{1}{20}$	-111200+58.39T	1630	1:38:2
13	18	9	1	1	-111200+64.11T	1460	
14	18	9	4.5	1	-111200+77.4T	1385	

吹く酸素の大部分がスラグ中のコークスを燃焼させてノタルには極力酸素を当てないことが一番有効と考えられる。しかしながらステンレス鋼の精錬では低炭素領域の脱炭速度が極めて低いので、送酸素速度をよく選択して[C]の再酸化を防止しなければならない。

結言

上底吹転炉による、 Cr_2O_3 を含むスラグの還元に関する熱力学的計算の結果から以下の結論を得た。

1) クロム鉱石還元を促進させるには温度を高くすることである。操業温度が還元臨界温度を越さなければ還元反応は進まない。2) 銑鉄とクロム鉱石からステンレス鋼を得ようとする場合、銑鉄中の[C]による還元のみで、[C]は12%程度が限界である。3) 銑鉄中の[C]による還元サイトはノタルスラグの界面であるが、コークスを入れると還元サイトはノタルスラグの界面の他にスラグ中のコークスの表面でも起こる。4) 銑鉄とクロム鉱石から高[C]のステンレス鋼やフルクロムを得ようとする場合にはコークスを多用しなければならない。そうするとクロム鉱石の加熱溶解に有利だけでなく還元臨界温度を降下することができる。従って操業温度を降下することが可能になる。5) クロム鉱石還元法において、Ar底吹きの場合の熱力学計算をしてみると、還元臨界温度が降下する。低炭素領域のステンレス鋼の製錬に対して、[C]の再酸化を防止できる。

以上の結論で得られた事実は熱力学的理論の展開によるのである。しかしながらこれらの結果は従来の多くの速度論的研究の結果と非常に良く一致している。これは熱力学的考察的重要性を暗示している。従って将来は炉内の温度分布や成分の活量の分布を精密に測定し、上記のような熱力学的考察が更に詳細に反響ことが期待される。

文献

- 1) 片山 博：鉄と鋼，63(1977) p.207
- 2) 片山 博，田中章孝：鉄と鋼，60(1974) p.1289
- 3) 魏 寿昆編著「冶金過程熱力学」第1.3章 1980年
- 4) 増田城一，多賀雅之，中島英雄，家田幸治：鉄と鋼，72(1986) p.1301
- 5) 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) p.922
- 6) 魏 寿昆編著「冶金過程熱力学」第11頁 1980年
- 7) 魏 寿昆編著「冶金過程熱力学」第37～40頁 1980年
- 8) 丸川雄淳：鉄と鋼，71(1985) p.926
- 9) 川上正博：日本学術振興会19委10702反応604 72(1986)
- 10) 丸川雄淳：鉄と鋼，72(1986) p.112
- 11) 魏 寿昆編著「冶金過程熱力学」第76頁 1980年

12) 片山 博，徳田昌則：鉄と鋼，71(1985) p.1607

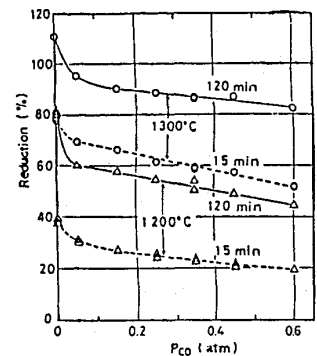


Fig. 6. Effect of P_{CO} of howing $\text{N}_2\text{-CO}$ atmosphere on the reduction rate of pellet N.

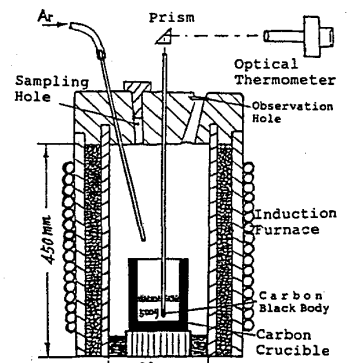


Fig. 7. Schematic diagram of experimental apparatus

Table.5. Experimental conditions

No.	Weight	Composition	Addition	Temperature	Ar atmosphere	Reaction Zone	Vital factor
1	500g	[Fe], 5%[C]	25g Cr_2O_3	1650°C	1 atm	surface of coke in slag	[C] in molten iron
2	500g	pure iron	25g Cr_2O_3 , 6g cokes	1650°C	1 atm	slag-metal interface	coke in slag
3	500g	[Fe], 5%[C]	25g Cr_2O_3 , 6g cokes	1650°C	1 atm	slag-metal interface, surface of coke in coke	[C] in molten iron, coke in slag

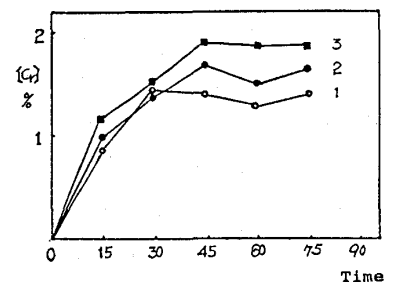


Fig. 8. Reduction rate