

(6) クロマイトの水素還元挙動

室蘭工大 〇片山 博 田中 章 考

1. 緒 言 : クロマイトはフェロクロム製錬の唯一の原料鉱物であり, また Cr 鋼中の非金属介在物としても重要であるが, その H₂ 還元反応はほとんど研究されていない。本研究ではその基本成分である FeCr₂O₄ を合成し還元機構を明らかにするとともに, クロム鉱石から分離したクロマイトの還元実験も行い, これら両者の還元挙動を比較, 検討した。

2. 実験手法 : 合成した FeCr₂O₄ は微粉砕後圧縮成形して重さ 0.5 g, 寸法 3.4 mm x 8.0 mm φ のタブレットとし, あるいは手で造粒後合成時と同一の雰囲気中 1300°C に 4 hr. 焼成してタブレットとして使用した。天然鉱物のクロマイト試料は鉄分の異なる南阿産クロム鉱石から脈石を除去して得た2種類であり, 重さ 2.0 g, 直径 12.0 mm のタブレットとして実験に用いた。

還元装置は石英スプリング式の熱天秤であり, 既報¹⁾で用いたものと同じである。

3. 実験結果 : FeCr₂O₄ タブレットの H₂ 気流中 (700 cc/min) における還元速度曲線を図-1 に示す。

還元速度は初めは比較的速いが還元率が鉄の還元完了に相当する 25% をこえると遅くなる。還元試料の断面観察および X 線回折の結果から還元反応は次のように進行することがわかった。すなわち還元率が約 25% 以下では図-2, a) のようにかなり明確な反応界面を形成して鉄の優先還元反応が進行し, 生成物層は少量の Cr を含む金属鉄と Cr₂O₃ から成る。鉄の還元が終りに近づくとき Cr₂O₃ の還元が起りはじめ。そして 1100°C 以上ではその還元反応が試料の表面から中心部に向かって進行し, かならずしも明確ではないが, 反応界面が認められた。なおこの場合の未反応核は金属鉄と Cr₂O₃ の混合物であり, 生成物層は Fe-Cr 合金である (図-2, b)。

以上より鉄の優先還元段階では未反応核モデルによる速度解析が可能と考えられたので, 直径の異なる3種類のタブレット試料を 1000°C にて等温還元し, そのデータについて混合律速式による速度解析を行った (図-3)。なおこの場合の還元率は鉄のみが還元されるとして再計算した。その結果 H₂ 流速が低いのにガス境膜拡散抵抗の寄与は小さく反応初期でも 6~7%, 後期には 2~3% にすぎず, したがってほぼ化学反応と粒内拡散の混合律速とみなすことができる。また化学反応速度定数は 0.035~0.043 cm/sec, 粒内有効拡散係数は 0.23~0.40 cm²/sec (迷宮度因子: 0.04~0.07) 程度であった。

天然のクロマイトの還元速度は合成 FeCr₂O₄ に比し概して遅かった。これはクロマイトの被還元成分である Fe₃O₄ および FeCr₂O₄ 端成分が MgCr₂O₄ および MgAl₂O₄ などとの固溶体となっていて活量が小さいためと考えられる。また FeCr₂O₄ 端成分の還元段階では鉄の優先還元が起りにくく Cr₂O₃ が同時に還元されやすい。

1) 片山: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S 25.

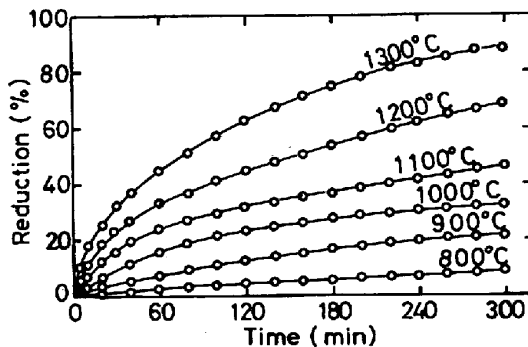


図-1 FeCr₂O₄ の還元速度曲線

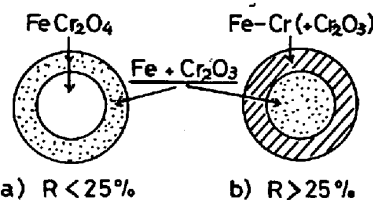


図-2 還元試料の断面

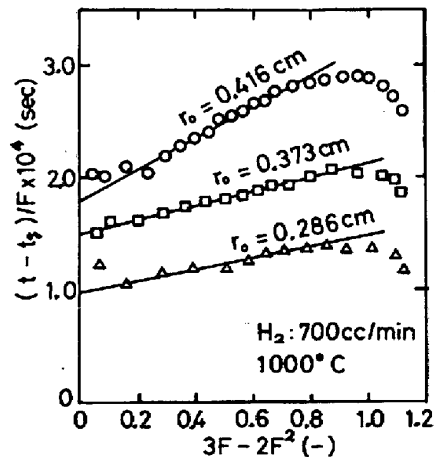


図-3 混合律速プロット