

(III) クロマイトの炭素還元における律速過程

片山 徳田 東北大学 工学部 博士 徳田 昌則

1. 緒言 クロマイトの炭素還元においては、他の金属酸化物と同様に Boudouard 反応と CO ガス還元反応とが同時に進行する。本研究では、炭素の酸化速度式による解析およびホウ酸塩添加の影響に基づいて、種々の合成クロマイトおよびクロム鉱石の炭素還元において、それらのいずれが主たる律速過程となるかを検討した。

2. 検討方法 試料は $FeCr_2O_4$ (Sp1), $MgCr_2O_4$ (Sp2), $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr_2O_4$ (Sp3), $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$ (Sp4), $Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})_2O_4$ (Sp5) 等の合成クロマイト、炭材内装クロム鉱石プレート (N), ソ連およびイラン産クロム鉱石である。これらの炭素還元速度データはすでに報告しているが、一部の試料については還元条件を近似させるため新たに測定した。還元剤は鉱石の場合はコークス、合成クロマイトでは黒鉛である。

まず、CO-CO₂ 混合ガスによる炭素の酸化速度式(1)を用いて仮の k_1 を求め、その値を Boudouard 反応の k_1 と比較した。

$$df/dt = k_1 \{ P_{CO_2} - (P_{CO_2})_B \} / (1 + k_2 P_{CO}) \quad (1)$$

ここで、 f : 炭素の酸化率、 $(P_{CO_2})_B$: Boudouard 反応の平衡 P_{CO_2} , k_1 : 反応速度定数、 k_2 : 吸着平衡定数。

次に CaB_4O_7 が Boudouard 反応に対して阻害作用²⁾を有することに着目し、その炭素還元速度に及ぼす影響を検討した。

3. 結果 Sp1 は FeO, Cr_2O_3 両成分の還元段階とも Boudouard 反応の単一律速として解析することができた。Sp1 の k_1 と比較して、Sp2 および Sp4 の $FeCr_2O_4$ 成分の還元における k_1 は近似するが、Sp5, N プレートおよびソ連産のそれは著しく小さく、ガス還元が主たる律速過程であると推定される (Fig. 1)。

CaB_4O_7 の添加により、Sp1 および Sp3 の炭素還元は阻害されるが、Sp4 の $MgCr_2O_4$ 成分、Sp5, イランおよびソ連産では著しく促進される (Table 1)。Sp2 の還元速度はほとんど変化しないが、 CaB_4O_7 が Boudouard 反応を阻害することを考慮すると、ガス還元過程を促進するといえる。Sp4 の $FeCr_2O_4$ 成分の還元は低温では阻害されるが、高温ではほとんど影響されない。

以上より、各クロマイトの炭素還元における律速過程を $FeCr_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - $MgAl_2O_4$ 三元組成図上にまとめると Fig. 2 のようである。組成が単純で還元しやすいクロマイトでは Boudouard 反応が主に律速するが、組成が複雑でとくに Al_2O_3 を含む難還元性のクロマイトではガス還元過程が主に律速する。

1) E. T. Turkdogam et al.: Carbon, 8 (1970), P. 39.

2) 片山, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 67 (1981), S 665.

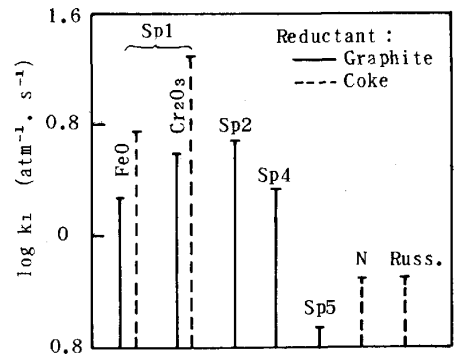


Fig. 1. Comparison among rate constants (k_1) of oxidation of carbon with carbothermic reduction of synthetic chromites and chromium ores at 1200°C (1260°C for Sp 5).

Table 1. Effect of CaB_4O_7 addition on reduction rate of synthetic chromites and chromium ores by carbon.

Sample	Effect
Sp 1	Retarded
Sp 2	Little effective
Sp 3	Retarded
Sp 4	$FeCr_2O_4$ component: Retarded or little effective $MgCr_2O_4$ component: Very accelerated
Sp 5	Very accelerated
Iran. ore	"
Russ. ore	"

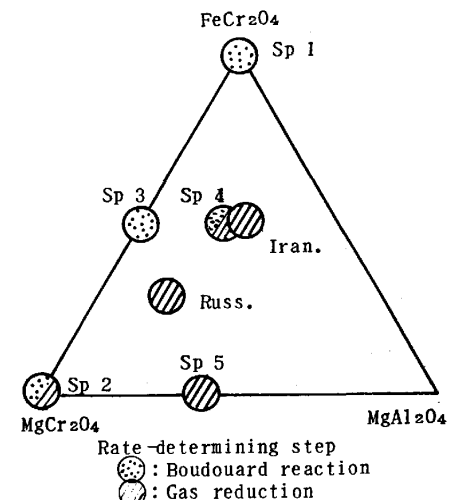


Fig. 2. Rate-determining step of carbothermic reduction of synthetic chromites and chromium ores.