

© 1985 ISIJ

炭材内装クロム鉱ペレットの還元及ぼす 雰囲気ガスの影響

論 文

片山 博*・徳田 昌則*²

Effect of Atmospheric Gases on the Reduction of Chromium Ore Pellet Containing Carbonaceous Material

Hiroshi G. KATAYAMA and Masanori TOKUDA

Synopsis :

The reduction rate of chromium ore pellet containing coke powder was measured at various temperatures in flowing N_2 -CO, N_2 -CO- H_2 and N_2 -CO-CO₂ atmospheres.

The pellet diameter and the grain size of coke only slightly influenced the reduction rate, while the effect of the grain size of chromium ore was greater.

The reduction rate increased with the decrease in the partial pressure of CO and with the increase in that of H_2 . From the result of kinetic analysis based on a shrinking core model, such an effect was elucidated to be caused by the decrease in gaseous diffusion resistance through the pore in reduced layer formed on the surface of chromite grain.

Although CO₂ was contained at low concentration (for example, $P_{CO_2}/P_{CO}=0.02$) in furnace atmosphere, it remarkably retarded the progress of reduction and consumed the coke contained in the pellet.

1. 結 言

フェロクロム製錬において、炭材内装クロム鉱ペレットの予備還元法^{1)~5)}が開発されているが、その基礎研究の大半はクロム鉱石そのものの還元機構の解明に向けられており、したがって工業的見地からは炭材内装ペレットの還元速度に及ぼすその製造条件および予備還元炉の操業条件などの影響を検討する必要がある。しかし、これらに関連する研究としてはペレット径、原料の粒度、炭材の種類および配合比、温度などの影響が^{2, 3}報告されているにすぎず^{6)~8)}、炉内雰囲気ガスの組成など重要因子の影響はまったく検討されていない。

以上より、本研究では N_2 -CO, N_2 -CO- H_2 , N_2 -CO-CO₂ 系の各雰囲気中において炭材内装クロム鉱ペレットの還元実験を行い、その還元速度に及ぼす CO および H_2 分圧の影響や CO₂ による炭材の消費および再酸化挙動を明らかにした。また、ペレット径、原料粒度および炭材の配合比などの影響も検討した。次に、それらの結果および従来の研究結果に基づいて炭材内装クロム鉱ペレットの還元における諸過程の抵抗の割合を検討し、クロマイト粒子のガス還元過程が主たる律速過程で

あることを明らかにした。さらに、その過程に対して未反応核モデルに基づく気孔内拡散および界面反応の混合律速式を適用して速度解析し、それらの相対的抵抗に及ぼす温度、雰囲気ガスの CO および H_2 分圧の影響を検討し考察を加えた。

2. 試料および実験方法

2.1 ペレット試料

試料は工業的に製造された炭材内装クロム鉱ペレット(以下Nペレットという)とソ連産クロム鉱石にコークス粉末を混合して作製したペレット(L)との2種類である。Nペレットおよびソ連産の化学組成を Table 1 に示す。コークス粉末の工業分析値は、灰分 10.32%、揮発分 0.84%、S 0.43% である。ソ連産とコークスはそれぞれ -150, -250, -325 メッシュの3粒度に粉碎し、 N_2 雰囲気中約 900°C にて 1h 加熱し揮発分を除去後配合した。

ペレットは使用に先立ち表面を研削し、球面仕上げおよび寸法合わせをした。得られたペレットの原料粒度、直径、気孔率、コークス配合量を Table 2 に示す。なおカッコ内の値は原料粒度、ペレット直径およびコーク

昭和 53 年 10 月・昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 60 年 1 月 11 日受付 (Received Jan. 11, 1985)

* 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of commercial pellet and Russian ore (wt %).

Sample	Cr ₂ O ₃	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	C	Ig. loss*
Commercial pellet	37.42	10.61	7.62	8.48	—	11.76	14.73	3.66
Russian ore	47.40	8.87	7.32	7.44	1.44	18.15	—	3.95

* At 900°C under N₂ atmosphere.

Table 2. Grain size of chromium ore and coke, coke proportion, diameter and porosity of pellet used.

Pellet	Grain size (mesh)	Diameter (cm)	Porosity (-)	Coke proportion (%)
Commercial pellet (N)	—	0.86 (0.65-1.14)	0.28-0.31	—
Laboratory pellet (L)	-250 (-150, -325)	0.9 (0.7-1.3)	0.43-0.47	17.5 (14.0, 21.0)

N₂ ガスでは 180°C に保持した。還元実験中は所定組成の混合ガスを反応管の底部から上方に向け所定流量 (通常 400 Nml/min) で流した。

ペレットは初め 800~900°C の位置で 3 min, さらに最高温部に下げるから 2 min 予熱し, その後カセットメーターによりシリカスプリングの伸びの読みとりを開始した。所定時間経過後, 試料を反応管の上端に速やかに巻き上げ, 十分冷却後とり出して秤量した。

還元率 (R) は次式により算出した。

$$R (\%) = \left\{ \frac{(L_t - L_0)(W - B)}{L_e - L_0} + B - B' \right\} \frac{100}{A} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, L_0 , L_t , L_e はシリカスプリングの測定開始時, t 時間後および測定終了時の伸び, W および B はペレットの所定時間還元後および予熱期間後の質量減少率 (%) である。 B' は揮発分であり, N ペレットでは Table 1 に示した 900°C における質量減少率を用いたが, Lペレットはあらかじめ加熱処理した原料を配合し, 造粒後も十分乾燥したので 0 とした。 A はペレット中の Fe および Cr の 100% 還元に対応する質量減少率 (%) であり, 生成ガスは残留炭素量の分析結果から CO のみと見なせることが確認されたので, 試料分析値とコークス配合率から化学量論的に算出した値を用いた。

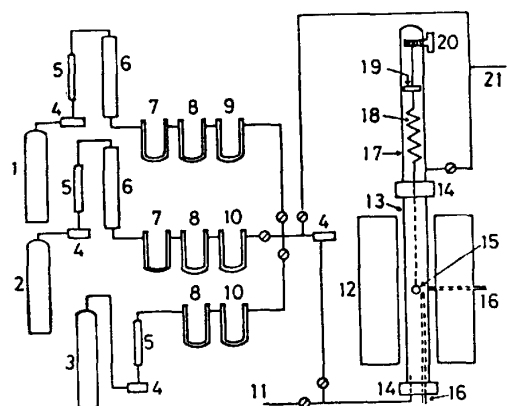
3. 実験結果

3.1 N₂-CO 系雰囲気中の還元速度

最初に, Nペレットを用いて還元速度に及ぼす雰囲気ガス ($P_{CO}=0.35$ atm) の流量の影響を検討した。その結果, 1200°, 1300°C の両温度とも 200~600 Nml/min の範囲では流量の影響が全く認められなかつたので, 以後の実験では 400 Nml/min とした。

Fig. 2 は $P_{CO}=0.35$ atm において Nペレットの還元速度に及ぼす温度の影響を示す。1100°C 以上で還元が進行するが, 100% 還元を達成するには 1400°C 前後の高温を要する。

Fig. 3 は 1200°, 1300°C においてそれぞれ 15, 120



(1) CO gas, (2) N₂ gas, (3) H₂ or CO₂ gas, (4) Needle valve, (5) Flow meter, (6) Copper powder, (7) NaOH, (8) Silica gel, (9) P₂O₅, (10) Mg(ClO₄)₂, (11) To rotary pump, (12) Reduction furnace, (13) Mullite tube, (14) Brass cap, (15) Sample, (16) Pt-Pt-Rh thermocouple, (17) Glass tube, (18) Silica glass spring, (19) Centering ring, (20) Windlass, (21) Gas outlet

Fig. 1. Experimental apparatus.

ス配合量の影響を検討する場合にのみ用いた。

供試ペレットは 0.4 mm φ の Ni 線または 0.5 mm φ の Mo 線で作製したバスケットにのせて還元した。

2.2 実験装置および方法

還元装置は Fig. 1 に示すようにシリカスプリング式の熱天秤であり, ガラス管上部のウインドラスを回すことにより, 反応系の雰囲気ガスを乱すことなくペレットを昇降できるようになっている。

CO, N₂, H₂, CO₂ はそれぞれのボンベから流量を調節して取り出し, Fig. 1 に示す各洗浄系を通して精製した。脱酸素用の銅粉塔は CO ガスの場合は 250°C,

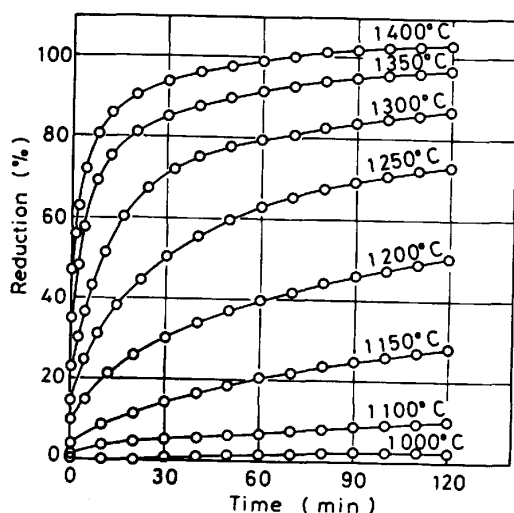


Fig. 2. Effect of temperature on the reduction rate of pellet N in flowing N_2 -CO atmosphere ($P_{CO}=0.35$ atm).

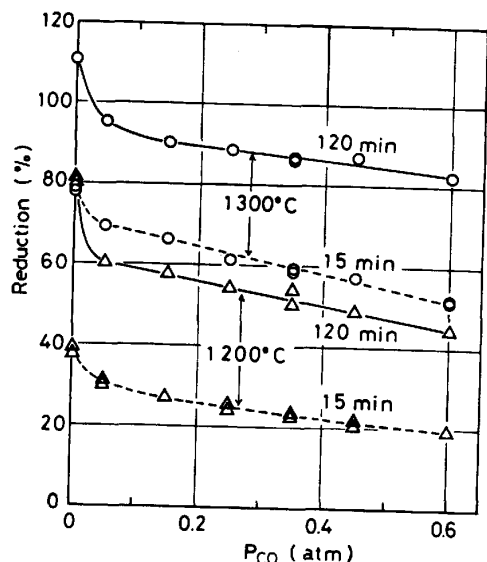


Fig. 3. Effect of P_{CO} of flowing N_2 -CO atmosphere on the reduction rate of pellet N.

min 還元後の到達還元率と P_{CO} の関係を示す。還元速度は P_{CO} の上昇につれて低下するが、とくに $P_{CO}=0\sim 0.05$ atm の範囲における低下が著しい。

Fig. 4 は 1300°C , $P_{CO}=0.35$ atm において各時間還元後の還元率とペレット直径の関係を示す。初期の還元速度は直径が大きくなるとわずかながら低下するが、反応後期ではほとんど差が認められなくなる。また、NペレットよりLペレットの方が直径の影響が大きい、その原因は不明である。

Lペレットを用いて温度 1200° および 1300°C , $P_{CO}=0.35$ atm の条件で、還元速度に及ぼす原料粒度およびコークス配合率の影響を検討した。原料粒度の影響は Fig. 5 および 6 に示されるように 1300°C より 1200°

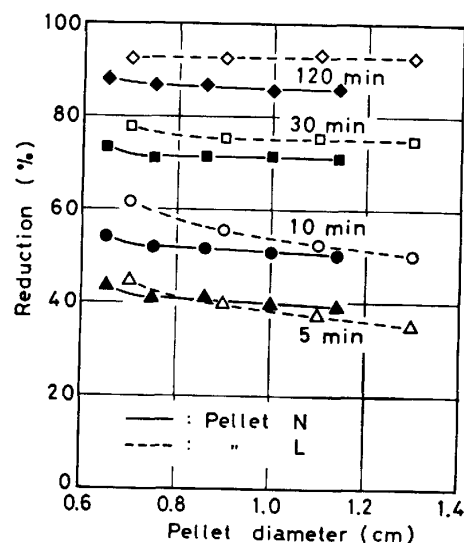


Fig. 4. Effect of the diameters on the reduction rate of pellet N and L at 1300°C in flowing N_2 -CO atmosphere ($P_{CO}=0.35$ atm).

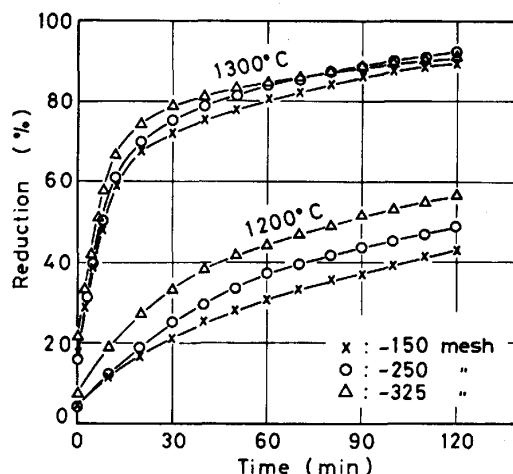


Fig. 5. Effect of the grain size of chromium ore on the reduction rate of pellet L in flowing N_2 -CO atmosphere ($P_{CO}=0.35$ atm). The grain size of coke powder: -250 mesh.

C において顕著に認められ、またコークス粒度より鉱石粒度の方が影響が大きい。 1300°C では -325 メッシュのコークスを配合したペレットは、それより粗粒のコークスを配合したものより還元後期の反応速度がむしろ低く、また鉱石の場合もわずかながら同様の傾向を示す。この原因は原料が細くなりすぎると高温では焼結が起こり、同時にペレットが収縮するので、その内部で反応ガスが拡散、流出しにくくなるためであろう。

実験結果を図示しなかつたが、コークス配合量を 14% ($12.5\%C$), 17.5% ($15.6\%C$), 21% ($18.7\%C$) と増加すると、還元速度はある程度上昇する。しかし 1300°C では当量配合量 (17.3%) より過剰に配合して

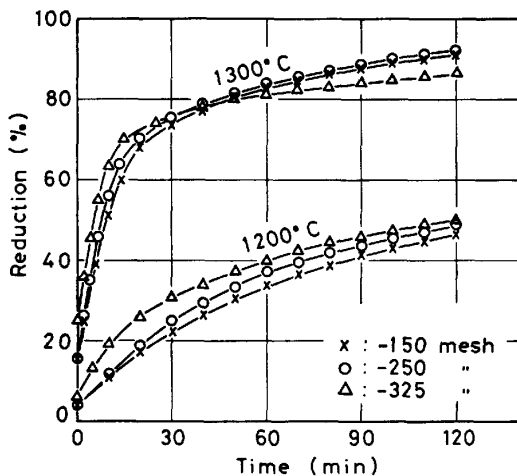


Fig. 6. Effect of the grain size of coke powder on the reduction rate of pellet L in flowing N_2 -CO atmosphere ($P_{CO}=0.35$ atm). The grain size of chromium ore: -250 mesh.

もあまり効果がなく、長時間還元後の還元率はほぼ同じになる。コークス 14% 配合のペレットは、 $1300^\circ C$ では還元率が約 80% に達すると遊離の炭素が消費しつくされるため、その後は還元が進行しなくなる。

3.2 還元速度に及ぼす N_2 -CO- H_2 系雰囲気気ガスの H_2 分圧の影響

初めに、雰囲気気ガスの組成を $P_{CO}+P_{H_2}=0.35$ atm に一定とし P_{H_2} を種々変化させて、Nペレットの $1250^\circ C$ における還元速度を測定した。得られた還元曲線を Fig. 7 に示す。還元速度は P_{H_2} とともに上昇し、とくに $P_{H_2}=0.30\sim 0.35$ atm の間で急上昇する。この結果は P_{CO} の変化から見れば、還元速度は $P_{CO}=0\sim 0.05$ atm の間で急激に低下し、その後 P_{CO} の上昇とともに徐々に低下するという Fig. 3 の傾向と同様である。したがって Fig. 7 では P_{H_2} の上昇と P_{CO} の低下との両効果が重複して現れていると思われる。

そこで、 $P_{CO}=0.35$ atm に一定とし P_{H_2} を種々変化させた雰囲気中でNペレットを還元し、その結果を Fig. 8 に示した。なお、この条件では P_{H_2} の上昇に伴って P_{N_2} が低下するので、その効果が加味されることになる。図示されるように、 P_{H_2} の上昇に伴って還元速度は増大するが、 $P_{H_2}=0.1$ atm 以上では Fig. 7 に比べて加速効果が小さい。これは先に推定したように P_{CO} の低下による還元加速効果が含まれないためであり、したがって P_{H_2} の影響を検討するにはこの条件の方が妥当である。

Fig. 9 は $P_{H_2}=0.1$ atm, $P_{CO}=0.35$ atm においてNペレットの還元速度を $1050^\circ\sim 1350^\circ C$ 間の各温度で測定した結果であり、比較のため Fig. 2 の N_2 -CO 雰

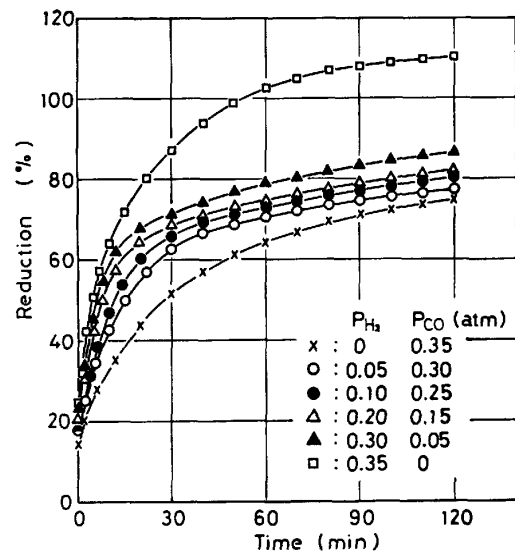


Fig. 7. Effect of P_{H_2} of flowing N_2 -CO- H_2 atmosphere ($P_{CO}+P_{H_2}=0.35$ atm) on the reduction rate of pellet N at $1250^\circ C$.

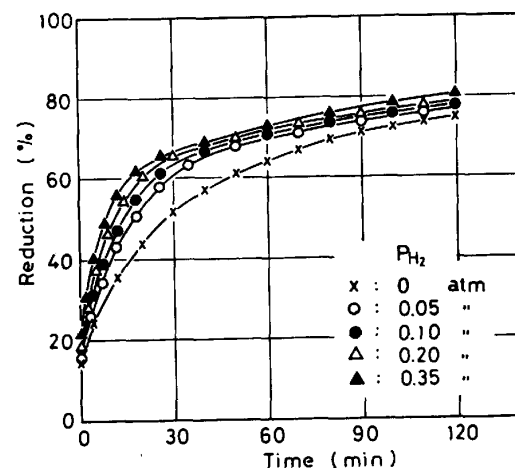


Fig. 8. Effect of P_{H_2} of flowing N_2 -CO- H_2 atmosphere ($P_{CO}=0.35$ atm) on the reduction rate of pellet N at $1250^\circ C$.

気中 ($P_{CO}=0.35$ atm) の還元曲線も示した。 H_2 の還元加速効果は $1150^\circ\sim 1300^\circ C$ 間の温度で顕著であり、 $1100^\circ C$ 以下および $1350^\circ C$ 以上ではあまり効果がない。また、還元率からみると約 60% 以下で加速効果が大きく、さらに還元率が高くなるとほとんど効果がなくなる。

3.3 N_2 -CO- CO_2 系雰囲気中の還元挙動

この実験では $P_{CO}+P_{CO_2}=0.35$ atm に一定とし、その分圧比を種々変化させた雰囲気中でNペレットを還元した。 $1200^\circ C$ および $1300^\circ C$ において得られた質量減少曲線を Fig. 10 に示す。

$1200^\circ C$ では、各 P_{CO_2}/P_{CO} 比ともペレットの質量は単調に減少し、かつその比が高いほど減量が多い。これ

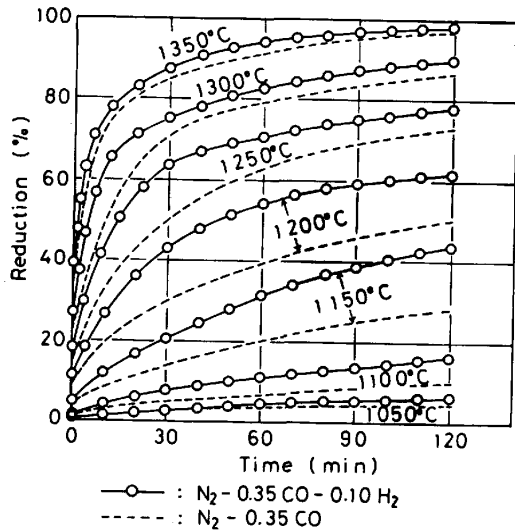


Fig. 9. Effect of temperature on the reduction rate of pellet N in flowing N_2 -CO- H_2 and N_2 -CO atmosphere.

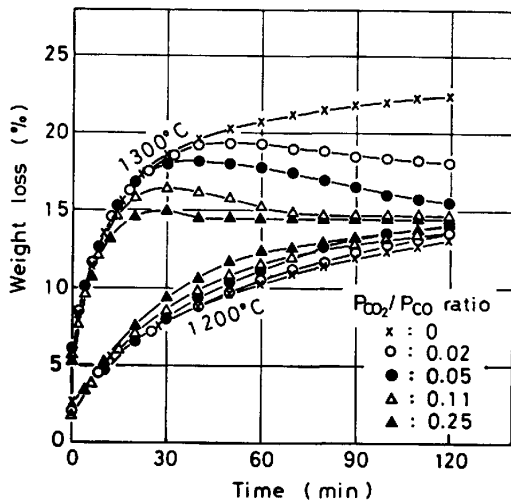


Fig. 10. Weight loss curves of pellet N at 1200°C and 1300°C in flowing N_2 -CO- CO_2 atmosphere ($P_{CO} + P_{CO_2} = 0.35$ atm) with various P_{CO_2}/P_{CO} ratios.

に対して、1300°Cでは P_{CO_2}/P_{CO} 比が低いほど減量が多く、またいつたん減量後増量し反応後期には再酸化されることを示す。両温度とも CO_2 を含む雰囲気中での長時間還元後の質量減少率は未還元ペレットの炭素含有率に次第に近づいてゆく。この結果は最終的にはいつたん生成した金属相がすべて再酸化されて酸化物相に戻り炭素のみが酸化消費されることを示す。

Photo. 1は1300°Cにおいて P_{CO_2}/P_{CO} 比および時間を種々変化させて還元したNペレットの断面写真である。 P_{CO_2}/P_{CO} 比が低く0.05以下の場合は、ペレットの内部には金属光沢を示す部分が見られ、還元が進行することを示すが、表面には再酸化層が形成され、それが

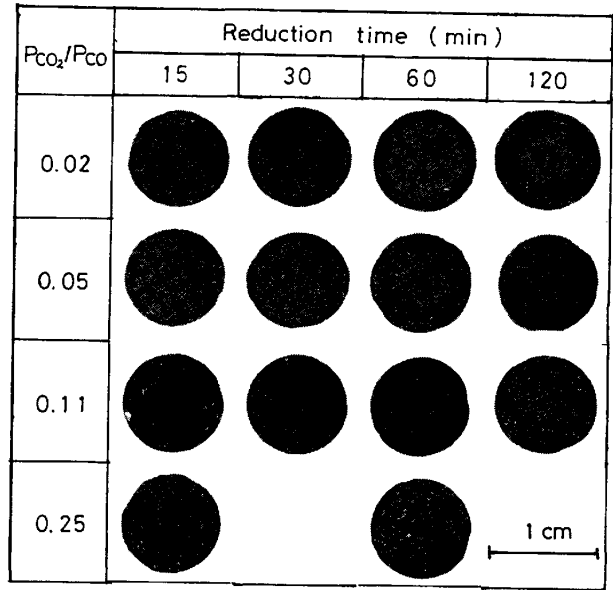


Photo. 1. Cross sections of pellet N reduced at 1300°C in flowing N_2 -CO- CO_2 atmosphere ($P_{CO} + P_{CO_2} = 0.35$ atm) with various P_{CO_2}/P_{CO} ratios.

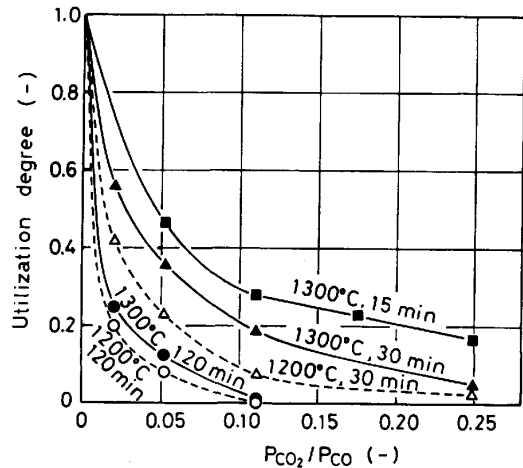


Fig. 11. Effect of the P_{CO_2}/P_{CO} ratio of flowing N_2 -CO- CO_2 atmosphere ($P_{CO} + P_{CO_2} = 0.35$ atm) on the utilization degree of carbon for pellet N.

時間とともに次第に厚くなる。これに対して P_{CO_2}/P_{CO} 比が高い場合(0.11以上)は、ペレット内部でも金属光沢がほとんどなく、還元が阻害されむしろ炭材の酸化が主に起こることがわかる。

1200°Cの場合は、断面観察結果を示さなかつたが、 P_{CO_2}/P_{CO} 比が低い場合でも還元層と再酸化層を明確に識別できなかつた。

次に、種々の条件で還元したペレットの残留炭素量を分析し、それと質量減少率とから還元を利用された炭素の割合(有効利用率)を求めるとFig. 11のようである。炭素の有効利用率は P_{CO_2}/P_{CO} 比が0.02程度でも

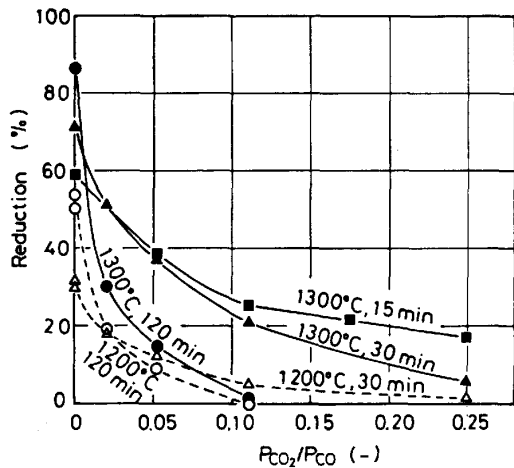


Fig. 12. Effect of the P_{CO_2}/P_{CO} ratio of flowing $N_2-CO-CO_2$ atmosphere ($P_{CO}+P_{CO_2}=0.35$ atm) on the degree of reduction of pellet N.

急激に低下し、また長時間になるほど低下する。さらに 1300°C より 1200°C の方が炭素の有効利用率は低く、この原因は低温では還元速度が小さいので、相対的に CO_2 による炭材の酸化が進行するためと考えられる。

Fig. 12 は種々の条件について炭素の有効利用率を用いて求めた還元率を示す。 CO_2 を含まない雰囲気中では長時間ほど還元率が高いが、 CO_2 を少量でも含むと逆に長時間ほど還元率が低くなり、前述の再酸化挙動に対応した変化を示す。

4. 反応解析および考察

4.1 主たる律速過程の検討および速度解析

炭材内装ペレットの還元においては鉱石粒子のガス還元と BOUDOUARD 反応が同時に進行し、また物質収支的にはガス発生反応であるので、次の諸過程が律速する。

- (1) ペレット表面のガス境膜を通しての物質移動
- (2) ペレット内の粒子間気孔を通しての物質移動
- (3) 鉱石粒子のガス還元における粒内物質移動および化学反応
- (4) 炭材粒子の CO_2 および H_2O との反応における気孔内物質移動および表面化学反応

これらのうち過程(1)および(2)の抵抗は、還元速度が雰囲気ガスの流量に全く依存せず、またペレット径依存性も非常に小さかつたので、いずれも無視できる。さらに、前報⁹⁾で検討したようにクロム鉱石の炭素還元においては、過程(3)に比べて過程(4)の抵抗は1オーダー以上小さい。したがって、炭材内装クロム鉱石ペレットの還元においては過程(3)が主たる律速過程と見なすことができ、以下ではその前提に立つて速度解析をした。

ペレット中のクロマイト粒子の還元は表面から内部に向かつてトポケミカルに進行するので¹⁰⁾、未反応核モデルで表現できるとする。この反応モデルに基づく速度式としては、境膜拡散、気孔内拡散および界面反応の各単一律速式およびそれらの2または3過程の混合律速式が提出されているが、本研究では次の気孔内拡散と界面反応の混合律速式¹¹⁾を用いて解析した。

$$t = \frac{r_0^2 d_0}{6D_e(C-C_0)} \{3-2R-3(1-R)^{2/3}\} + \frac{r_0 d_0 K}{k_r(1+K)(C-C_0)} \{1-(1-R)^{1/3}\} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 t :還元率 $R(-)$ に到達するのに要する時間 (s)、 r_0 :クロマイト粒子の半径 (cm)、 d_0 :クロマイト粒子の被還元酸素濃度 (mol/cm³)、 C, C_0 :還元ガスの粒子表面および平衡濃度 (mol/cm³)、 D_e :粒子内有効拡散係数 (cm²/s)、 k_r :反応速度定数 (cm/s)、 K :還元反応の平衡定数 (-)。

上式の右辺第1および第2項はそれぞれ気孔内拡散および界面反応抵抗により費される時間に相当するので、それらをそれぞれ t_D, t_k とおくと次式となる。

$$t = t_D + t_k \dots\dots\dots (3)$$

(2)式の両辺を $1-(1-R)^{1/3}$ で割って整理すると、

$$t/F = A(3F-2F^2) + B \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $F=1-(1-R)^{1/3}$ 、 $A=r_0^2 d_0/6D_e(C-C_0)$ 、 $B=r_0 d_0 K/k_r(1+K)(C-C_0)$ 。

鉱石中のクロマイトは $Fe_3O_4, FeCr_2O_4, MgCr_2O_4$ 成分の順に還元されるが^{10)12)~14)}、 $FeCr_2O_4$ 成分までの還元が一段階に進行するとして、その段階についてNペレットの還元データを(4)式にしたがってプロットした。その結果は Fig. 13 に例示されるようになりに高い還元率[†]まで直線関係を満足する。そこで、その勾配Aおよび切片Bから見かけの粒子内有効拡散係数 $D'_e(=1/A)$ および反応速度定数 $k'_r(=1/B)$ を求め^{†2)}、その温度依存性を Fig. 14 に示した。また各還元率 ($R=0.2, 0.4, 0.7$) における t_D および t_k を求め、温度、 P_{CO} および P_{H_2} に対して Fig. 15~17 に示した。

4.2 解析結果の検討

Fig. 14 において、まず $P_{H_2}=0.1$ atm の N_2-CO-H_2 系雰囲気中還元の場合について見ると、 $1/T$ に対する $\log D'_e$ および $\log k'_r$ のプロットは 1300°C 以下ではほぼ直線となる。界面反応の見かけの活性化エネルギー

[†] $FeCr_2O_4$ 成分までの還元を基準にした還元率 (-) であり、(1)式で求めたRを Fe_3O_4 および $FeCr_2O_4$ 成分の100%還元に対応する還元率で割った値である。

^{†2)} r_0, d_0 はある程度推算できるが、 C_0, K は還元反応式ならびに反応相および生成相の活量が不明のため算出できないので、 D'_e, k'_r だけの決定にとどめ D_e および k_r は求めなかつた。

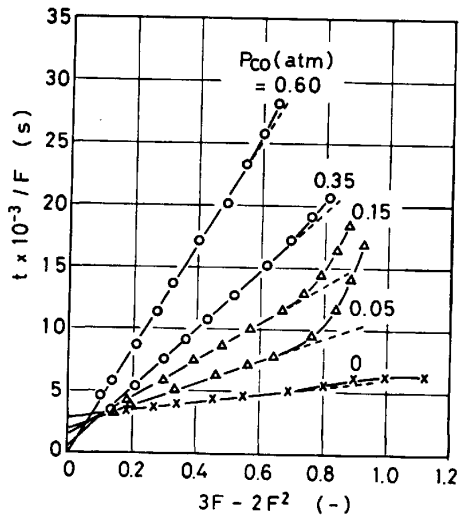


Fig. 13. Plot of t/F against $3F-2F^2$ for the data obtained at 1200°C in flowing $\text{N}_2\text{-CO}$ atmosphere with various P_{CO} .

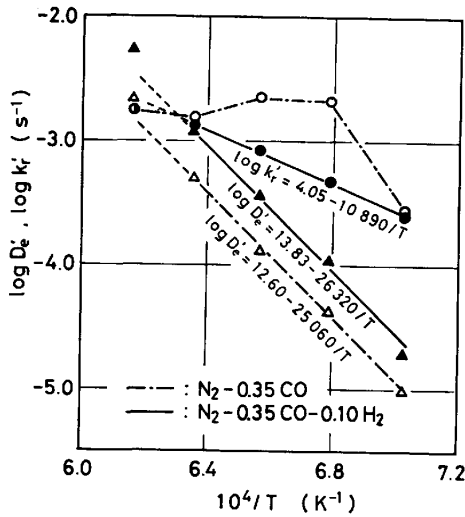


Fig. 14. Temperature dependence of D_e' and k_r' .

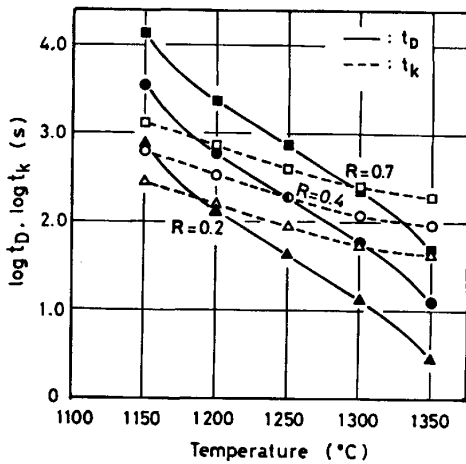


Fig. 15. Change in t_D and t_k with temperature in flowing $\text{N}_2\text{-CO-H}_2$ atmosphere ($P_{\text{CO}}=0.35$ atm, $P_{\text{H}_2}=0.1$ atm).

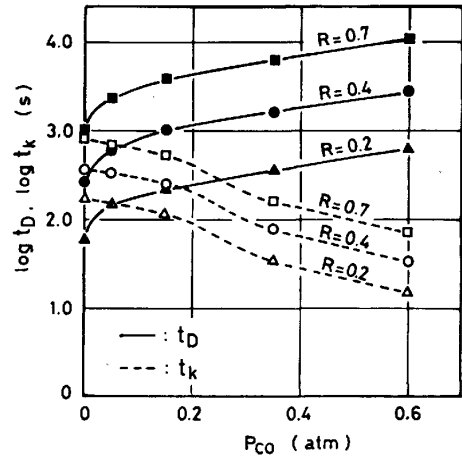


Fig. 16. Change in t_D and t_k with P_{CO} of flowing $\text{N}_2\text{-CO}$ atmosphere at 1200°C .

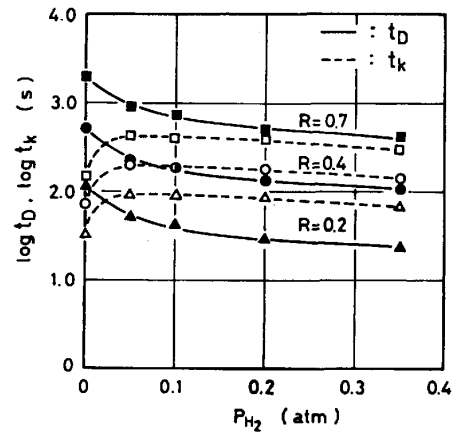


Fig. 17. Change in t_D and t_k with P_{H_2} of flowing $\text{N}_2\text{-CO-H}_2$ atmosphere ($P_{\text{CO}}=0.35$ atm) at 1250°C .

は約 50 kcal/mol であり、この値は反応の推進力 ($C-C_0$) の温度依存性を考慮すると、 Cr_2O_3 ペレットの H_2 還元の活性化エネルギー¹⁵⁾に近似する。 D_e' の温度依存性は著しく大きく、そのため Fig. 15 に示されるように t_D は温度の上昇ともない急激に減少し、 1300°C 以上では反応後期においても t_k を下まわる。これに対して一般に金属酸化物ペレットのガス還元における D_e' の温度依存性は比較的小さいことが報告¹⁶⁾されているので、クロマイトの場合は還元層の気孔径および気孔率が温度によつて大きく変化するものと推測され、今後その検討実験が必要である。

一方、 $\text{N}_2\text{-CO}$ 雰囲気中 ($P_{\text{CO}}=0.35$ atm) の場合は、 D_e' は $P_{\text{H}_2}=0.1$ atm の場合と同様の温度依存性を示すが、 k_r' は 1200° および 1250°C において異常に大きな値となり直線関係を示さない。また、Fig. 16 において $\text{N}_2\text{-CO}$ 雰囲気の P_{CO} が高くなると t_D は増大し t_k は逆に減少し、 $P_{\text{CO}}=0.35$ atm 以上では反応初期におい

ても t_D は t_k より 1 オーダー以上も大きくなる。

これらの結果から、 P_{CO} が比較的高い N_2 -CO 雰囲気中の還元では粒子内拡散抵抗が支配的となり、本解析法で求めた k' は速度パラメーターとしての性質を持たないものと思われる。そこで試みに(2)式の右辺第2項を無視し $[3-2R-3(1-R)^{2/3}]$ 対 t のプロットをとると、1250°C 以下で $P_{CO}=0.35$ atm 以上ではかなり高い還元率まで直線関係を示し、その勾配から求めた D'_k は(4)式によつて求めた D'_k とほとんど同じであつた。なお、 P_{CO} が高くなると粒子内拡散抵抗が増大する原因は不明であり、今後の検討課題である。

Fig. 17 は雰囲気ガスの P_{CO} を 0.35 atm に一定とし、 P_{H_2} を変化させた場合の t_D および t_k の変化を示すが、 P_{H_2} が上昇すると t_D は減少する。また t_k も上述の理由により $P_{H_2}=0$ の場合を除くと P_{H_2} とともに徐々に減少し、反応ガス圧 ($P_{CO}+P_{H_2}$) の上昇に対応した変化を示す。 $P_{CO}+P_{H_2}=0.35$ atm 一定にして P_{H_2} を変化させた場合は、Fig. 17 の結果に比べて P_{H_2} に対する t_D の減少割合がさらに大きく、また t_k は $P_{H_2}=0.1$ atm 以上では一定であつた。

以上より、雰囲気ガス中に低濃度に含まれる H_2 の還元加速効果は、主として還元層の気孔内拡散抵抗の減少によるものと解明されたが、 H_2 を少量含んでも気相の拡散係数はわずかしこ増大しないので、単なる気相拡散の促進だけでは説明できない。他の因子として、還元層の気孔構造に及ぼす H_2 の影響や還元層内において反応 $H_2O+CO=H_2+CO_2$ が進行することにより CO 、 CO_2 の実際の拡散距離が短縮される効果¹⁷⁾などを考慮する必要がある。

最後に、反応後期の律速過程を検討すると、 t/F 値は Fig. 13 に見られるように直線関係から上方にずれ、反応が著しく遅滞することを示すので、 $FeCr_2O_4$ 成分の還元段階においても次第に固相拡散の抵抗が大きくなるものと推定される。さらにこの傾向から類推して、 $Mg-Cr_2O_4$ 成分の還元段階では固相拡散が主たる律速過程であると思われる。

5. 結 言

炭材内装クロム鉱ペレットの還元速度に及ぼす雰囲気ガス組成およびその他の因子の影響を検討し、速度解析を試みた。得られた結果を以下に要約する。

(1) ペレット直径およびコークス粉末の当量以上の過剰配合は還元速度にあまり影響しない。クロム鉱石を

微細化するほど、とくに低温域の還元速度は向上するが、コークス粒度の影響は小さい。

(2) 還元速度は雰囲気ガスの P_{CO} の低下につれて増大し、また P_{H_2} とともに増大する。このような雰囲気ガスの効果は、反応解析の結果クロマイト粒子の表面に形成される還元層の気孔内拡散抵抗の減少に起因することが解明された。また気孔内拡散抵抗の温度依存性は著しく大きく、還元層の気孔径および気孔率が温度により大きく変化することが推測された。

(3) 雰囲気ガス中の CO_2 は $P_{CO_2}/P_{CO}=0.02$ 程度の低濃度でも、還元の進行を著しく阻害しコークスを消費する。 P_{CO_2}/P_{CO} 比が高い場合 (1300°C では 0.1) は、還元がほとんど起こらずコークスの酸化が主反応である。

おわりに、本研究に対し種々有益な御助言をいただいた東北大学選鉱製錬研究所教授大谷正康博士ならびに室蘭工大金属工学科教授田中章彦博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会編：第3版鉄鋼便覧II，製鉄・製鋼 (1979)，p. 415 [丸善]
- 2) 市川和男，小沢辰哉，牛山和久，山中 稔：日新製鋼技報 (1972) 26，p. 78
- 3) 太田隆美，芳賀秀夫，杉田喜四郎，豊田敏夫，佐々木清和，森玉直徳：鉄と鋼，61 (1975)，S 41
- 4) 米花昭二，杉田喜四郎，木村義行，古井健夫，福田充美：鉄と鋼，61 (1975)，S 40
- 5) 魚谷 進，速水 昇，藤沼龍彦，清野達雄，嶋貫孝：鉄と鋼，69 (1983)，S 11
- 6) V. Ya. BELOGUROV, L. M. IZRAILEV, V. S. KUDRYAVTSEV, V. V. PONOMARENKO and S. A. PCHELKIN: Steel in USSR (1972) 7, p. 511
- 7) L. B. McRAE and F. K. SIEBRITS: Nat. Inst. Metall., Rep. No. 1724 (1975)
- 8) R. H. NAFZIGER, P. E. SANKER, J. E. TRESS and R. A. McCUNE: Ironmaking Steelmaking, 9 (1982), p. 267
- 9) 片山 博，徳田昌則：鉄と鋼，71 (1985)，p. 1094
- 10) 片山 博，徳田昌則，大谷正康：鉄と鋼，70 (1984)，p. 1559
- 11) 川合保治：鉄冶金反応速度論 (1973)，p. 102 [日刊工業新聞社]
- 12) 片山 博，田中章彦：鉄と鋼，60 (1974)，p. 1289
- 13) 片山 博，徳田昌則：鉄と鋼，65 (1979)，p. 207
- 14) H. G. KATAYAMA and M. TOKUDA: Trans. ISIJ, 20 (1980)，p. 154
- 15) 片山 博：日本金属学会講演概要 (1977.4 月)，p. 229
- 16) たとえば，原 行明，土屋 勝，近藤真一：鉄と鋼，55 (1969)，p. 1297
- 17) V. CROFT: Metall. Trans., 10B (1979)，p. 121