

論文

クロマイトの炭素還元における律速過程

片山 博*・徳田 昌則*²

Rate-determining Process in Carbothermic Reduction of Chromites

Hiroschi G. KATAYAMA and Masanori TOKUDA

Synopsis:

Synthetic FeCr_2O_4 and MgCr_2O_4 were reduced by graphite powder under various conditions of temperature and gaseous atmosphere. The kinetic data were analyzed by the use of the rate equation offered by E. T. TURKDOGAN et al. for the oxidation of carbon with gaseous CO-CO_2 mixture.

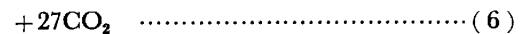
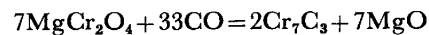
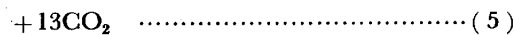
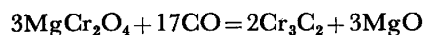
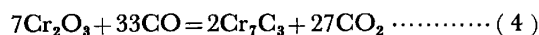
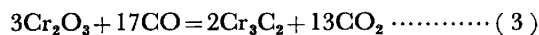
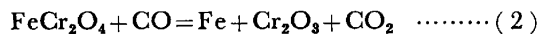
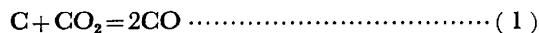
In the carbothermic reduction of FeCr_2O_4 , the rate was clarified to be mainly controlled by the BOUDOUARD reaction process, which was accelerated to a great extent by the metallic and carbide phases formed. On the other hand, the reduction rate of MgCr_2O_4 appeared to be mixed-controlled by the BOUDOUARD reaction and gaseous reduction processes.

Furthermore, the rate-determining process in the carbothermic reduction of more complicated chromites and chromite ores was examined on the basis of the rate constants for the carbothermic reduction of FeCr_2O_4 and Cr_2O_3 . As the result, it was clarified that the reduction rate of those chromites, especially of Al_2O_3 -containing chromites is mainly controlled by the gaseous reduction process of the chromite particle.

1. 緒 言

著者らはクロム鉱石の固相域還元の基礎的研究を進めており、これまでに各地産のクロム鉱石、それらから分離したクロマイトおよび種々の合成クロマイトの炭素還元実験を行い、成分酸化物の還元過程、被還元性に及ぼすクロマイトの組成および脈石鉱物の影響、還元過程におけるクロマイト粒子の組成および構造の変化などを解明してきた^{1)~7)}。本報では、クロマイトの炭素還元における律速過程およびそれに及ぼすクロマイトの組成の影響を明らかにすることとした。

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 ガス還元反応とが平行して同時に進行するとの見解が一般的である^{2)~6)8)~10)}。そこでこの前提に立ち、鉱石中のクロマイトの基本的スピネル成分である FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の炭素還元において、本実験条件下で起こる主な反応を示すと次のようである。



本研究では、まず FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の炭素還元速度を種々の反応ガス圧 ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$) 下において測定し、 CO-CO_2 混合ガスによる炭素の酸化反応速度式を適用して速度解析した。その結果、 FeCr_2O_4 の場合は Boudouard 反応(1)の単一律速であるが、 MgCr_2O_4 の場合はガス還元過程の律速寄与も無視できないことがわかった。そこで、さらに複雑な組成の合成クロマイトおよびクロム鉱石についても、既報の還元速度データおよび新たに測定したデータを同様に解析し、それらの反応過程のいずれが主に律速するかを検討した。

なお、上記の反応過程のみならず、粉状混合物内の粒子間隙および各粒子内の物質移動過程もある程度律速するものと思われるが、本報ではとくに検討しなかつた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 は前報⁵⁾⁶⁾と同様に合成したもので、走査電顕により粒径を測定した結果、前者は $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 、後者は $0.7\sim 1.2\ \mu\text{m}$ の範囲であつた。還元剤は $250\sim 325$ メッシュの黒鉛粉末で、 N_2 雰囲気中

昭和 59 年 9 月 10 日受付 (Received Sep. 10, 1984)

* 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. Size, bulk density and porosity of the tablets prepared for the present experiment.

Chromite	Diameter (cm)	Thickness (cm)	Bulk density (g/cm ³)	Porosity (-)
FeCr ₂ O ₄	0.81	0.44	2.21	0.48
MgCr ₂ O ₄	0.81	0.48	2.03	0.49

約 900°C にて 1 h 加熱後使用した。その灰分は 0.1% 以下である。

黒鉛の配合モル比は FeCr₂O₄ の場合は 5.5, MgCr₂O₄ では 4.5 とした。これらの配合比はそれぞれ (Cr,Fe)₇C₃ および Cr₃C₂ が生成し、また生成ガスは CO のみであるとしたときの当量配合比 (それぞれ 5.28, 4.33) よりいく分過剰である。一部の実験では、律速過程の検討データを得るために Boudouard 反応に対して触媒作用¹¹⁾を有する K₂CO₃ を試薬品で 1% 添加した。

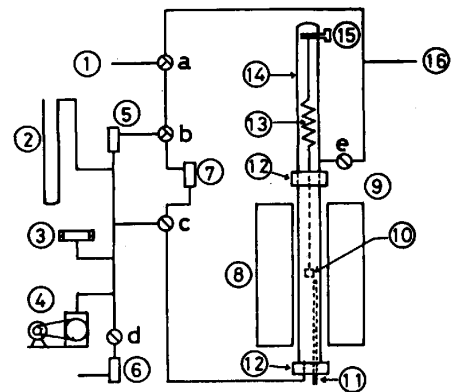
混合物試料 0.5 g を 1000 kg/cm² で圧縮成形してタブレットとし、内径 9 mm, 深さ 9 mm の黒鉛のつぼに入れて還元実験に供した。作製したタブレットの寸法、かさ密度および気孔率を Table 1 に示す。

2.2 実験方法

実験装置は Fig. 1 に示すように、シリカスプリング式の熱天秤に定圧排気機構をとりつけたものである。反応管は気密質のアルミナ製で、その内径は 28 mm である。

還元実験の手順は次のようである。まず炉温を所定温度 (1030°~1210°C) に保持したのち、試料を反応管 (9) の上端につり下げ、ガラス管 (14) を気密に接続する。次に油回転ポンプ (4) により反応管内を 10⁻² mm Hg 程度まで排気し、前報⁵⁾と同様に精製した CO ガスをニードルバルブ (7) により徐々に導入する。大気圧下の還元の場合はその後直ちに後述の手順で試料を反応管中心部に降下させ反応を開始させる。ただし、真空コック (c), ニードルバルブ (7), 三方コック (b), (a) をガス排出口 (16) に向かって開き、還元により生成する CO を主体とするガスが自然に流れ出る状態しておく。

大気圧より低い全圧の場合は、コック (c) を閉じて反応管を隔離した状態で再び排気し、同時にニードルバルブ (6) を徐々に開いて空気を吸いこませ、水銀マンオメータ (2) の所定目盛に調節する。その後反応管内への空気の侵入を防止するためニードルバルブ (5) を開いて CO ガスを約 400 Ncc/min の流量で真空ポンプ (4) に吸い



- (1) CO gas inlet
- (2) Manometer
- (3) Geissler tube
- (4) Rotary pump
- (5) Needle valve
- (6) " "
- (7) " "
- (8) Furnace
- (9) Reaction tube
- (10) Sample
- (11) Pt-Pt.Rh T.C.
- (12) Brass cap
- (13) Silica spring
- (14) Glass tube
- (15) Windlass
- (16) Gas outlet
- (a), (b): Three-way tap
- (c), (d), (e): Vacuum stopcock

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

こませ、ついで真空コック (c) を真空ポンプ側に開き、反応管内の CO 圧を所定圧に再調節する。なお、この状態では CO ガスは反応管中を流通せず、試料の炭素還元により生成する CO を主体とするガスは、反応管の底部から真空コック (c) を経て真空ポンプにより排気される。

以上の全圧調節操作の後、ウィンドラス (15) をまわして試料を下げ、800°~900°C の位置にて 3 min, ついで中心部に下げてから 2 min 保持後、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、試料を速やかにまき上げ、反応管の上端で十分冷却したのち取り出して秤量した。

還元率 (R) は次式により算出した。

$$R = \left\{ \frac{(L_t - L_0)(W_p - W_e)}{L_e - L_0} + (W_0 - W_p) \right\} \frac{1}{W_0 A} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、L₀, L_t, L_e はカセットメータの測定開始時、t 時間後、測定終了時の読みであり、W₀, W_p, W_e は試料の還元前、予熱後および測定終了後の質量である。A は 100% 還元に対応する質量減少率であるが、CO₂ の生成量が少ないので¹²⁾、CO のみが生成するとして計算で求めた値を用いた。

3. 実験結果

3.1 クロマイト (FeCr₂O₄) の還元

3.1.1 還元速度

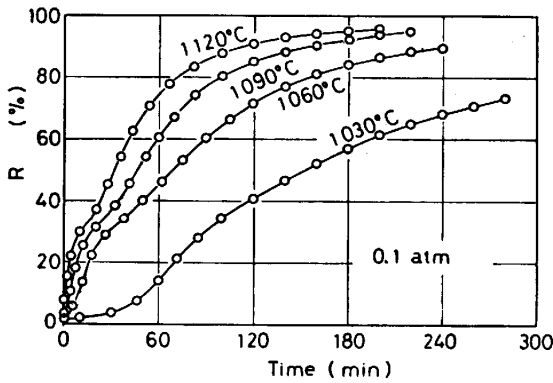


Fig. 2. Reduction curves of FeCr_2O_4 at various temperatures ($P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=0.1$ atm).

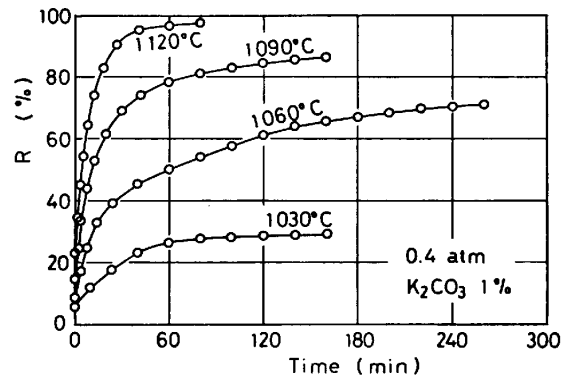


Fig. 4. Reduction curves of FeCr_2O_4 at various temperatures ($P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=0.1$ atm, 1% K_2CO_3 addition).

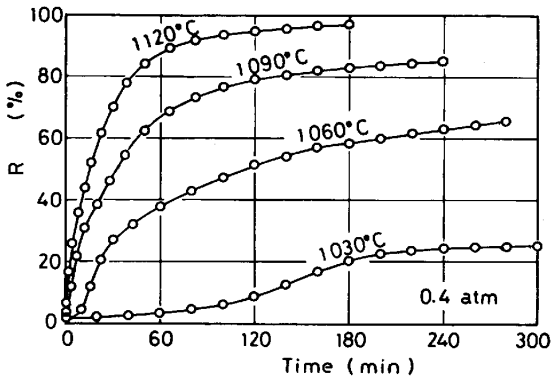


Fig. 3. Reduction curves of FeCr_2O_4 at various temperatures ($P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}=0.4$ atm).

反応ガス圧[†]および温度を種々変化させて還元速度を測定した。還元速度曲線の数例を Fig. 2~4 に示す。

0.1 atm の反応ガス圧では 30% 前後の還元率で還元速度は一時低下し、その後再び上昇する。この原因は FeO 成分の還元が続いて Cr₂O₃ 成分の還元が開始し、生成金属相の Cr 濃度が上昇すると平行してその浸炭反応も進行するので³⁾、その結果気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が上昇し Cr₂O₃ 成分の還元が抑制されるためであろう。この段階をすぎると気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比は次第に低下し還元速度は上昇する。このような浸炭反応による還元抑制作用は反応ガス圧が低い場合にのみ現れ、0.4 atm 以上では認められなくなる。

低温では還元初期に誘導期が現れる。これは低温ほど、また反応ガス圧が高くなるほど長時間になる。K₂CO₃ を 1% 添加すると、1030°C の低温還元でも誘導期は現れず、また還元速度は著しく上昇する。

Fig. 5 は還元率 15% および 45% における還元速度

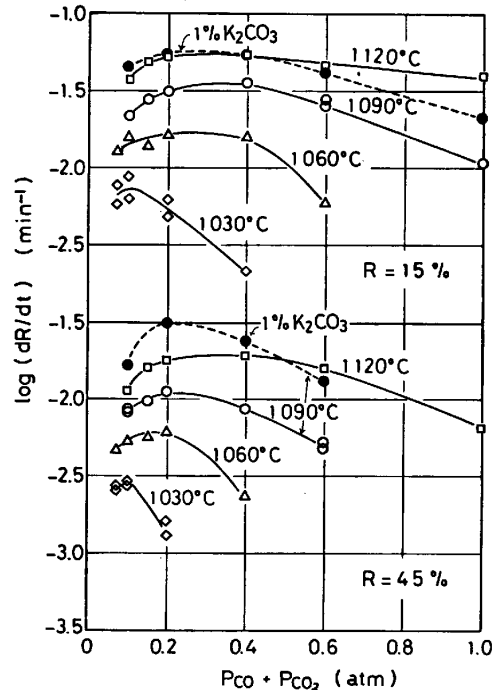


Fig. 5. Effect of the total pressure ($P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}$) of reacting gases on the reduction rate (dR/dt) of FeCr_2O_4 .

(dR/dt) と反応ガス圧の関係を示す。前者は FeO 成分、後者は Cr₂O₃ 成分の還元速度に相当する³⁾⁵⁾⁶⁾。FeO 成分の還元速度は 1060°C 以上では 0.2~0.4 atm において最大となるが、1030°C では約 0.1 atm で最大となる。Cr₂O₃ 成分の還元速度も同様の反応ガス圧依存性を示すが、FeO 成分の場合よりいく分低圧側で最大値をとる。K₂CO₃ は各反応ガス圧において還元速度を上昇させ、とくに Cr₂O₃ 成分の還元促進作用が大きい。しかし Fig. 3 と Fig. 4 の比較から、各温度における到達還元率にはほとんど影響しないことがわかる。

3.1.2 還元の進行に伴う生成相の変化

1090°C において種々の段階まで還元した試料を X線

† 本実験の条件下では、反応系の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比は反応(2)~(6)と反応(1)の相対速度に依存して、それらの平衡 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比の間を変化するので、単に CO 圧とせず反応ガス圧 ($P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}$) と記述した。ただしクロム系酸化物の炭素還元では P_{CO_2} は著しく低く、最も還元されやすい FeCr_2O_4 の FeO 成分の場合でも 0.01 atm 以下である。

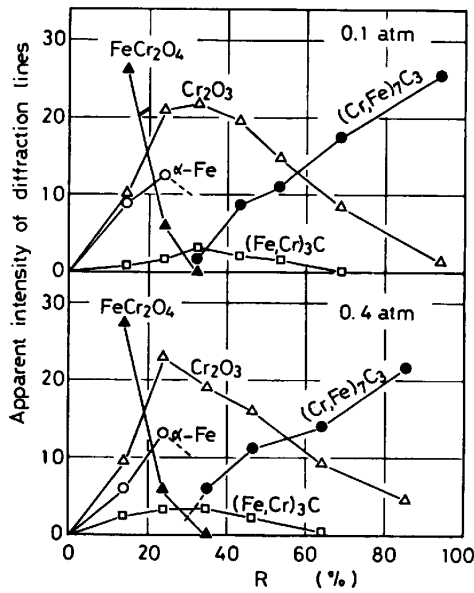


Fig. 6. X-ray analysis of FeCr_2O_4 reduced to various stages at 1090°C .

回折し生成相を同定した。Fig. 6 は反応ガス圧 0.1 および 0.4 atm の場合について各生成相の最強の回折ピーク高さ（記録紙の目盛単位）と還元率の関係を示す。

FeCr_2O_4 相の回折ピークは還元進行とともに急速に低下し、還元率が 30% をこえると消失する。一方 Cr_2O_3 および金属鉄は初め増加し、25~30% の還元率で最大値に達したのち減少する。 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 相は FeCr_2O_4 相が消失し、遊離した Cr_2O_3 が還元されはじめると生成し、次第に増えていく。セメントイト相は一般に少ないが、30% 前後の還元率でいく分多く生成する。

以上より、本実験条件下においても FeCr_2O_4 は FeO 成分、ついで Cr_2O_3 成分の 2 段階に還元され、FeO 成分の還元段階では Cr_2O_3 成分の還元がほとんど起こらないこと⁵⁾⁶⁾が確認された。

3.2 ピクロクロマイト (MgCr_2O_4) の還元

3.2.1 還元速度

Fig. 7 は 1180°C の各反応ガス圧における還元速度曲線を示す。 FeCr_2O_4 の場合と同様に反応初期に誘導期が現れるが、還元温度が高いため比較的短時間である。

誘導期をすぎると還元反応は速やかに進行し、還元率 30% 付近で最大の還元速度に達する。Fig. 8 はその還元速度と反応ガス圧の関係を示す。 1180°C および 1210°C の還元速度はそれぞれ 0.1 および 0.2 atm 前後の反応ガス圧において最大となり、それらより高圧になっても低圧になっても低下する。

3.2.2 各種炭化物の生成条件

Fig. 9 は約 50% まで還元した試料の X 線回折結果

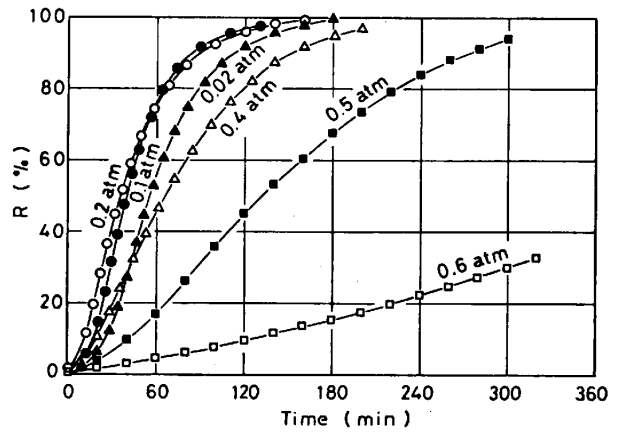


Fig. 7. Reduction curves of MgCr_2O_4 at 1180°C under the various pressures of reacting gases.

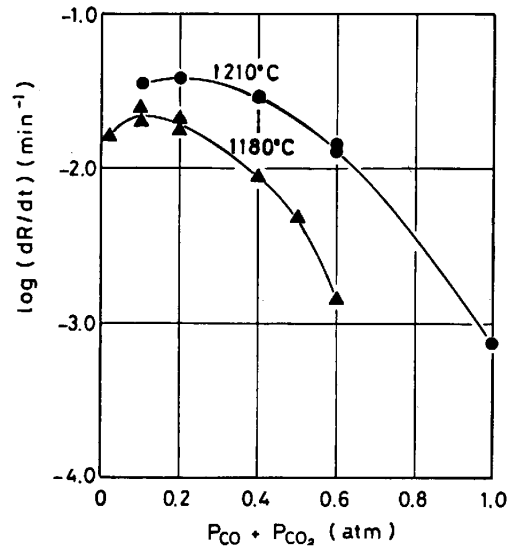


Fig. 8. Effect of the total pressure ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$) of reacting gases on the reduction rate (dR/dt) of MgCr_2O_4 .

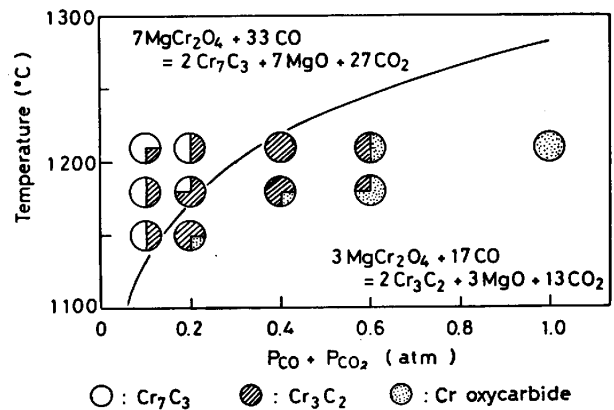


Fig. 9. Change in reduction product with the total pressure of reacting gases and temperature.

に基づいて、種々の還元条件下における Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 およびオキシ炭化物相⁵⁾⁶⁾の生成割合をごく大まかに示

したものである。図中の曲線は Cr_3C_2 が生成する還元反応(5)の平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比と Cr_7C_3 が生成する還元反応(6)のそれとが同一になるときの温度と反応ガス圧の関係を示す。すなわち、気相が $MgCr_2O_4$ と平衡している場合には、その曲線より下方は Cr_3C_2 の生成領域、上方は Cr_7C_3 の生成領域である。

生成炭化物の同定結果は上述の曲線とほぼ対応しており、したがって気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比は反応の進行中は CO 還元反応の平衡分圧比に近いといえる。しかし Cr_7C_3 の生成領域においても Cr_3C_2 が一部生成しているので、ある部分の気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比は Cr_7C_3 が生成する還元反応の平衡分圧比より Boudouard 反応の平衡分圧比寄りにいく分低下し、 Cr_3C_2 が生成する還元反応の平衡分圧比を下まわつたことを示す。

オキソ炭化物相は Cr_3C_2 の生成領域の低温、高圧側において生成しやすい。また反応初期にいつたん生成しても反応後期になると次第に Cr_3C_2 に変化していく。このことからオキソ炭化物相は安定存在域が非常に狭いか、あるいは還元途上に現れる準安定相であろう。

4. 速度解析および考察

誘導期を経過後の律速過程は、クロム系酸化物の場合でも CO 還元反応ではなく、Boudouard 反応であるとの見解が多い^{13)~15)}。著者の一人も同じ前提に立ち、 Cr_2O_3 および $MgCr_2O_4$ の Ar 雰囲気中の炭素還元データを速度解析してきたが、Ar 雰囲気中では反応ガス圧が不定のため厳密な速度解析ができなかつた⁴⁾¹²⁾。

CO-CO₂ 混合ガスによる炭素の酸化速度式はいくつか提出されているが、本研究ではそれらのうち小林ら¹⁶⁾が推奨した TURKDOGAN らの式(8)¹⁷⁾を用いた。

$$-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = \frac{k_1 [P_{CO_2} - (P_{CO_2})_B]}{1 + k_2 P_{CO}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 m : 炭素の質量 (g), k_1 : 反応速度定数 ($atm^{-1} \cdot s^{-1}$), P_{CO} , P_{CO_2} : 各ガスの分圧 (atm), $(P_{CO_2})_B$: Boudouard 反応の平衡 CO₂ 圧 (atm), k_2 : 吸着平衡定数 (atm^{-1})。

一定の温度および反応ガス圧では P_{CO_2} および P_{CO} は一定と仮定し、 $t=0$ において $m=m_0$, $t=t$ において $m=m_t$ として上式を積分し、 $f = (m_0 - m_t)/m_0$ において整理すると次式となる。

$$-\ln(1-f) = at \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし、

$$a = \frac{k_1 [P_{CO_2} - (P_{CO_2})_B]}{1 + k_2 P_{CO}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$FeCr_2O_4$ の FeO 成分の還元段階について、 $\ln(1-f)$

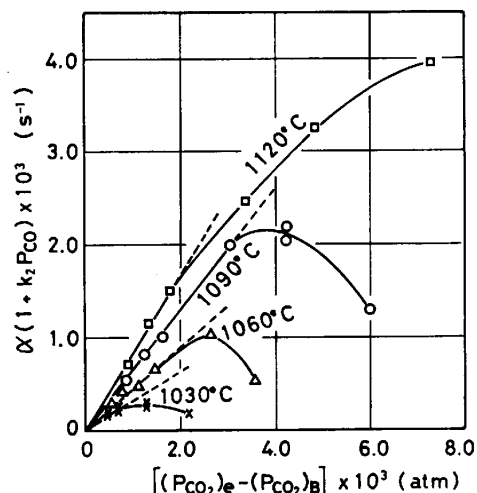


Fig. 10. Relation between $\alpha(1+k_2P_{CO})$ and $[(P_{CO_2})_e - (P_{CO_2})_B]$ for the reduction stage of FeO component of $FeCr_2O_4$.

対 t のプロットの直線部分から α を求め、(10)式にしたがって $\alpha(1+k_2P_{CO})$ 対 $[(P_{CO_2})_e - (P_{CO_2})_B]$ をプロットした結果を Fig. 10 に示す。なお、 P_{CO_2} は前提により $FeCr_2O_4$ の FeO 成分の還元反応(2)の平衡 CO₂ 圧 $(P_{CO_2})_e$ を用い、また k_2 は TURKDOGAN らの報告値¹⁷⁾を用いた。 $[(P_{CO_2})_e - (P_{CO_2})_B]$ が小さい範囲、すなわち反応ガス圧が低い場合は良好な直線関係が成立するので、その勾配から k_1 を求めることができる。これに対して、 $MgCr_2O_4$ の場合は(10)式のプロットが直線にならず、Boudouard 反応の単一律速の条件を見出せなかつた。

一方、 $FeCr_2O_4$ の Cr_2O_3 成分の還元段階では、反応の進行とともに生成金属相の Cr 濃度が次第に上昇し、それにもなつて $(P_{CO_2})_e$ が徐々に低下するので(9)式は適用できない。そこで次の微分形の数式を用い、その速度解析プロットを Fig. 11 に示した。

$$\frac{df}{dt} = \frac{k_1 [(P_{CO_2})_e - (P_{CO_2})_B]}{1 + k_2 P_{CO}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

なお df/dt は還元率 45% ($f=0.43$) において求め、 $(P_{CO_2})_e$ は前報⁵⁾⁶⁾で推定した生成炭化物相中の Cr_7C_3 の活量値 (0.15) を用いて算出した。

以上のようにして求めた k_1 の温度依存性を Fig. 12 に示す。同図には Cr_2O_3 の炭素還元データ¹⁸⁾を同様に解析して求めた k_1 値、種々の金属酸化物の炭素還元における k_1 の文献値^{19)~21)}および種々の炭素の CO-CO₂ 混合ガスによる酸化反応の k_1 の文献値¹⁶⁾¹⁷⁾も比較のため図示した。

本研究の k_1 値は KOHL ら¹⁹⁾²⁰⁾が FeO, NiO, CoO の黒鉛粉末による還元において求めた k_1 値と近似する。

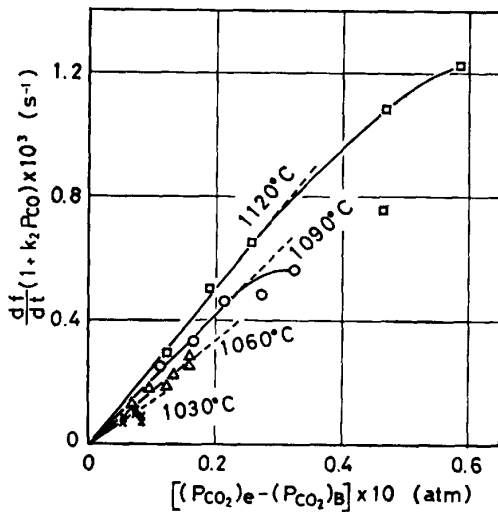
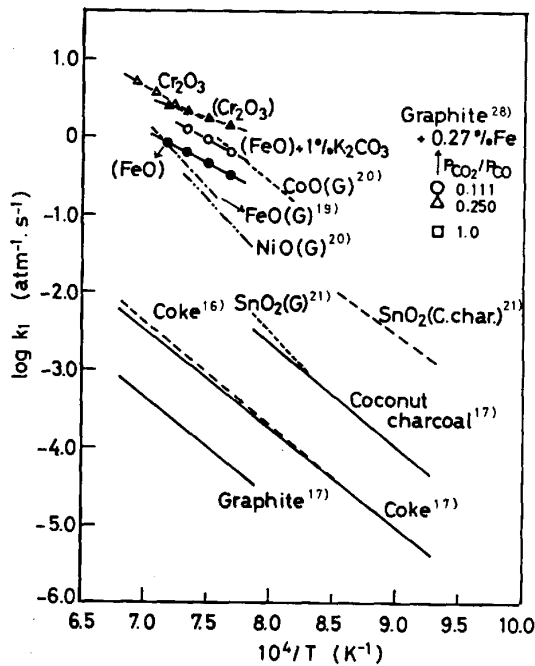


Fig. 11. Relation between $\frac{df}{dt}(1+k_2P_{CO})$ and $[(P_{CO_2})_e - (P_{CO_2})_B]$ for the reduction stage of Cr_2O_3 component of $FeCr_2O_4$.



(FeO) and (Cr_2O_3) indicate FeO and Cr_2O_3 components of $FeCr_2O_4$, respectively.

Fig. 12. Temperature dependence of rate constants (k_1).

しかし本研究では $FeCr_2O_4$ の Cr_2O_3 成分の還元段階を除外すれば、40~45 kcal/mol の比較的低い活性化エネルギー値 (E) が得られたのに対して、従来の金属酸化物の炭素還元研究では、同様に Boudouard 反応の単一律速としながらも 72 kcal/mol 前後の比較的高い E 値を報告している^{4)12)19)~26)}。この原因としては、他の研究では不活性雰囲気中の還元のため反応ガス圧の温度による変化⁴⁾¹²⁾ および反応の推進力である $[(P_{CO_2})_e - (P_{CO_2})_B]$ の温度依存性を補正していないことがあげら

れる。

$FeCr_2O_4$ の Cr_2O_3 成分の還元段階の k_1 は純粋な Cr_2O_3 の炭素還元 k_1 と近似するが、その E は 24.5 kcal/mol とかなり低い。このことから Cr_2O_3 成分の還元段階では生成する Cr 炭化物がすでに生成している金属相中へ固溶する過程も還元速度に影響するものと考えられる。

Fig. 12 において、金属酸化物の炭素還元から求めた k_1 は、炭素単味の酸化反応の k_1 より同一炭種で比較して常に大きい。本研究の k_1 についてみれば黒鉛単味のそれより約 10^4 大きく、しかも温度依存性がかなり小さい。この原因は還元時生成する金属および炭化物相が Boudouard 反応に対して触媒作用を有するためである^{19)~21)26)27)}。また、 K_2CO_3 を 1% 添加した場合は無添加より k_1 が増大し、その Boudouard 反応に対する触媒作用¹¹⁾が金属相のそれにある程度上積みされる。この結果は金属相の著しい触媒作用を受けても、なお Boudouard 反応過程が主に律速することを示す。

DARKEN ら²⁸⁾は 0.27%Fe を付着させた黒鉛粒子の CO-CO₂ 混合ガスによる酸化速度を測定し、金属鉄の著しい触媒作用を検証している。彼らの 800°C の酸化速度データから求めた k_1 も Fig. 12 に示してあるが、それらは温度依存性を考慮すると本研究の k_1 よりむしろ大きい。さらに注目される点は、CO-CO₂ 混合ガスの P_{CO_2}/P_{CO} 比が高いほど k_1 が小さくなり、金属鉄の触媒作用の減少を示すことである。このことから類推して、反応ガス圧が高くなると Fig. 10 および 11 に示されるように k_1 が低下するのは、Boudouard 反応の平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比と CO 還元反応のそれとの相対比が上昇するので、生成金属および炭化物相の触媒作用が減ずるためと考えられる。しかし、それだけでは高圧側における k_1 の著しい低下を説明できず、今後の検討課題である。

5. 各種クロマイトの炭素還元における律速過程

$MgCr_2O_4$ の場合は前述のように Boudouard 反応の単一律速として速度解析をすることができなかつた。これは生成炭化物種の同定結果から推定されたように、気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比が還元平衡分圧比より Boudouard 反応の平衡分圧比寄りにずれているためであり、したがって Boudouard 反応と CO 還元反応の混合律速と考えられる。

このようにクロマイトの種類によつて炭素還元の律速過程が相違することから、さらに ($Fe_{0.5}Mg_{0.5}$) Cr_2O_4 (Sp 3), ($Fe_{0.5}Mg_{0.5}$) ($Cr_{0.8}Al_{0.2}$)₂ O_4 (Sp 4), Mg

Table 2. Apparent rate constants for the Boudouard reaction with the carbothermic reduction of synthetic chromites and chromite ores.

Sample	Reduced component	k_1 (atm ⁻¹ · s ⁻¹)	
		1150°C	1200°C
Cr ₂ O ₃ +G		4.2	7.3
Sp 1+G	FeO	1.2 5.8*	1.9 9.2*
	Cr ₂ O ₃	3.1 15.4*	4.1 20.6*
Sp 2+G	MgCr ₂ O ₄	—	4.9
Sp 3+G	FeCr ₂ O ₄	3.7	—
Sp 4+G	FeCr ₂ O ₄	1.6	2.3
Sp 5+G	MgCr ₂ O ₄	—	0.22**
Pellet N(C)	FeCr ₂ O ₄	—	0.51
Russ. ore+C	FeCr ₂ O ₄	—	0.53

* k_1 value estimated for coke. ** k_1 value at 1260°C

G: Graphite, C: Coke, Sp 1: FeCr₂O₄, Sp 2: MgCr₂O₄,

Sp 3: (Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄, Sp 4: (Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.8}Al_{0.2})₂O₄,

Sp 5: Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})₂O₄.

(Cr_{0.6}Al_{0.4})₂O₄ (Sp 5) 等の合成クロマイト, 炭材内装クロム鉱ペレット(N)およびソ連産クロム鉱石についても律速過程を検討した。検討方法は Boudouard 反応の単一律速を仮定して(11)式により見かけの k_1 を求め, その値を FeCr₂O₄ (Sp 1) および純 Cr₂O₃ の炭素還元の k_1 と比較し, Boudouard 反応と CO 還元過程^{†2}の相対的抵抗を判定するものである。上記試料の炭素還元速度データは既報^{5)6)29)~31)}のとおりであるが, 合成クロマイトについては還元条件を近似させるため N₂-35% CO 雰囲気中で新たに測定した。

Table 2 は 1150° および 1200°C (Sp 5 は 1260°C) における各試料についての見かけの k_1 を示す。なお Sp 1 の場合は鉱石試料との比較のため還元剤としてコークスを用いた場合の k_1 を見積もつて示した^{†3}。

MgCr₂O₄ (Sp 2) の k_1 は Sp 1 の Cr₂O₃ 成分の還元段階の k_1 とおおよそ同じであるが, 純 Cr₂O₃ の k_1 よりはかなり小さい。Sp 1 の Cr₂O₃ 成分の還元段階では前述のように生成 Cr 炭化物の金属相中への溶解過程も還元速度に影響するので, Sp 2 の k_1 は純 Cr₂O₃ の k_1 と比較するのが妥当であり, したがってすでに推定したように Boudouard 反応と CO 還元過程の混合律速と見なされる。

^{†2} クロマイト粒子内の物質移動過程も含む。

^{†3} Fig. 12 に示されるように, コークスの k_1 は黒鉛のそれより10倍近く大きいので, 炭素還元においても少なくとも5倍程度は大きいと見積もつた。

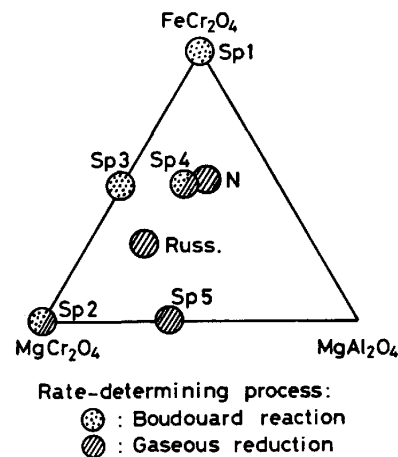


Fig. 13. Rate-determining process in the carbothermic reduction of synthetic chromites and chromite ores.

Sp 3 および Sp 4 の FeCr₂O₄ 成分の還元段階では, FeO, Cr₂O₃ 両成分がほぼ同時に還元される⁵⁾⁶⁾。Sp 3 の場合は Sp 1 の Cr₂O₃ 成分および純 Cr₂O₃ と近似した k_1 値を示し, Boudouard 反応の単一律速と見なされるが, Sp 4 の k_1 はそれらの値よりかなり小さく CO 還元過程も還元速度に影響するものと思われる。

Sp 5 の k_1 は 1260°C において求めたものであるが, 1200°C の純 Cr₂O₃ および Sp 1 の Cr₂O₃ 成分の k_1 と比べてもはるかに小さく, CO 還元過程の単一律速と見なすことができよう。なお, 実測データはないが Sp 4 の MgCr₂O₄ 成分の還元段階においても同様の律速機構が推測される。

炭材内装ペレットおよびソ連産 (-325 メッシュ) の FeCr₂O₄ 成分の還元段階の k_1 は, Sp 1 のコークスを用いた場合の k_1 見積値と比較してはるかに小さい。したがって鉱石の場合は FeCr₂O₄ 成分の還元段階においても CO 還元過程が主に律速すると推定される。

以上の検討結果を FeCr₂O₄-MgCr₂O₄-MgAl₂O₄ 3 元組成図上にまとめると Fig. 13 のとおりである。なお, いずれの過程が律速するかは, クロマイトの組成のみならずクロマイトと炭材の相対的粒度差によつても変化するので, 同図の結果は本研究で用いた粒度範囲の試料に限つての律速過程と組成の関係を示すものである。

全般的に見ると, 組成が単純で, かつ CO 還元反応の平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比が比較的高いクロマイトの炭素還元では Boudouard 反応が主に律速するのに対して, 組成が複雑かつ平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比が低い難還元性のクロマイトの場合は CO 還元過程が主たる律速過程になる。また Al₂O₃ (したがって MgAl₂O₄) をある濃度以上含む

クロマイトは平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比が比較的高くても CO 還元過程が律速しやすい。鉍石中のクロマイトは組成が複雑で、例外なく Al_2O_3 をかなり高濃度に含むので、微細試料を用いても $MgCr_2O_4$ 成分のみならず $FeCr_2O_4$ 成分の還元段階においても、CO 還元過程が主に律速する。

6. 結 言

$FeCr_2O_4$ の炭素還元速度データを CO-CO₂ 混合ガスによる炭素の酸化速度式を適用して解析し、反応ガス圧が低い場合は Boudouard 反応過程の単一律速と結論した。しかし得られた反応速度定数は炭素単味の酸化速度定数よりも同一温度、同一炭種で比較して約 10^4 倍大きく、しかも活性化エネルギーは 40~45 kcal/mol とかなり低く、還元時に生成する金属相および炭化物相が著しい触媒作用を有することを示した。

$MgCr_2O_4$ の場合は Boudouard 反応の単一律速の条件を見出せず、生成炭化物種の同定結果などから判断して、Boudouard 反応と CO 還元反応の混合律速と推定した。

さらに、組成の複雑な合成クロマイトおよびクロム鉍石についても炭素還元における律速過程を検討した。組成が単純で還元反応の平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比が比較的高いクロマイトの場合は Boudouard 反応が主に律速するが、組成が複雑、かつ平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比が低い難還元性のクロマイト（とくに Al_2O_3 を含むクロマイト）の場合は CO 還元過程が律速することが解明された。鉍石中のクロマイトは組成が複雑で例外なく Al_2O_3 をかなり高濃度に含むので、 $MgCr_2O_4$ 成分のみならず $FeCr_2O_4$ 成分の還元段階においても CO 還元過程が主に律速する。

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鉍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) 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1289
- 2) 片山 博: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 207
- 3) 片山 博: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 275
- 4) 片山 博: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 427
- 5) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 331
- 6) H. G. KATAYAMA and M. TOKUDA: Trans. ISIJ, 20 (1980), p. 154
- 7) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1559
- 8) W. J. RANKIN: Trans. Inst. Min. Metall., 88 (1979), C107
- 9) W. J. RANKIN: Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979), S373
- 10) S. H. ALGIE, W. J. RANKIN and C. W. FINN: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 141
- 11) たとえば, Y. K. RAO: J. Met. (1983) 7, p. 46
- 12) 片山 博: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 993
- 13) P. V. GEL'D, V. G. VLASOV and N. N. SEREBRENIKOV: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 78 (1951), p. 693
- 14) P. V. GEL'D, V. G. VLASOV and N. N. SEREBRENIKOV: Zhur. Priklad. Khim., 25 (1952), p. 121
- 15) A. A. VERTMAN and A. M. SAMARIN: Primenenie Vakuuma v Met. Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. im. A. A. Baikova, Trudy Soveshchan (1956), p. 132
- 16) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1081
- 17) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Carbon, 8 (1970), p. 39
- 18) 片山 博: 鉄と鋼, 62 (1976), S416
- 19) H. K. KOHL and B. MARINCĚK: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), S851
- 20) H. K. KOHL and B. MARINCĚK: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), S493
- 21) R. PADILLA and H. Y. SOHN: Metall. Trans., 10B (1979), p. 109
- 22) Y. K. RAO: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1439
- 23) M. C. ABRAHAM and A. GHOSH: Ironmaking Steelmaking, 7 (1979), p. 14
- 24) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., 8B (1977), p. 279
- 25) J. K. WRIGHT, K. McG BOWLING and A. L. MORRISON: Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 149
- 26) S. P. MEHROTRA and V. K. SINHA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 723
- 27) V. CHANDRASEKHAR, A. A. VERTMAN and A. M. SAMARIN: Primenenie Vakuuma v Met., Akad. Nauk SSSR, Inst. Met. Tr. Tretégo Soveshch. (1963), p. 179
- 28) L. S. DARKEN and E. T. TURKDOGAN: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures, ed. by G. R. BELTON and W. L. WORREL (1970), p. 84 [Plenum Press]
- 29) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 64 (1978), S545
- 30) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 65 (1979), S611
- 31) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 67 (1981), S665