

© 1986 ISIJ

クロム鉱石の炭素還元のほう酸塩添加による 反応促進効果

論文

片山 博*・徳田 昌則*²・大谷 正康*²

Promotion of the Carbothermic Reduction of Chromium Ore by the Addition of Borates

Hiroshi G. KATAYAMA, Masanori TOKUDA and Masayasu OHTANI

Synopsis :

The effect of sodium and calcium salts on the carbothermic reduction of chromium ores has been studied. Among the additives such as chlorides, carbonates, fluorides and borates, the borates was found to have the strongest promoting effect on the reduction.

The rate of reduction increased remarkably with an increase in the amount of added borates, but their addition of more than 1 wt% was less effective. The effect was much more significant in the reduction step of $MgCr_2O_4$ component of chromite than that of the $FeCr_2O_4$ component. It was found that the borates facilitated the diffusion of ionic species particularly in Al_2O_3 -containing chromite and the grain growth of metal produced.

$Na_2B_4O_7$ slightly promoted the Boudouard reaction, but CaB_4O_7 retarded it. Based on the effect of CaB_4O_7 , it was examined which of the Boudouard reaction or the reduction of chromite with CO gas mainly controlled the carbothermic reduction of synthetic chromites and chromium ores. The results were in good agreement with those from the kinetic analyses in the previous paper.

1. 緒 言

クロム鉱石は難還元性であり^{1)~6)}, MgO とくに Al_2O_3 の固溶は還元性を著しく損ねることが知られている^{7)~9)}. したがって固相域予備還元において高還元率を達成するには $1300^\circ C$ 以上の高温が必要である^{2)~6)}. そのため本研究ではクロム鉱石の予備還元工程におけるエネルギーコストの低減を目的として, 比較的低温において還元促進剤の開発試験を行つた.

その結果, ほう酸塩が著しい還元促進作用を有することを見出し, その添加量および種類, 温度, 鉱石銘柄などの影響を検討した. さらにほう酸塩の還元促進機構の解明をはかるとともに, その作用に基づいて各種のクロ

ム系合成酸化物およびクロム鉱石の炭素還元における律速過程を検討した.

2. 試料および実験方法

2.1 試料

供試鉱石はイラン, ブラジルおよびソ連産のクロム鉱石とソ連産から脈石を分離して得たクロマイト試料の4種である. それらの化学組成を Table 1 に示す. 鉱石試料はいずれも数%のしやく熱減量を含むので, N_2 雰囲気中 $900^\circ C$ にて約 1 h 加熱後を用いた. また固溶不純物成分である MgO , Al_2O_3 の影響を明確にするための実験では Cr_2O_3 , $FeCr_2O_4$ (Sp 1), $MgCr_2O_4$ (Sp 2), $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr_2O_4$ (Sp 3), $(Fe_{0.5}Mg_{0.5})(Cr_{0.5}Al_{0.2})_2$

Table 1. Chemical composition of the chromium ores used (%).

Sample	Cr_2O_3	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Ig. loss
Iran. ore	45.01	7.88	10.63	9.18	10.01	—	11.0	3.36
Brazil. ore	38.69	5.87	30.94	9.26	4.10	—	7.0	1.28
Russ. ore	47.40	8.21	3.56	7.32	7.44	1.44	18.15	3.95
Russ. chromite	61.91	8.64	4.47	0.10	8.81	0.43	14.26	0.26

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 9 日受付 (Received Sep. 9, 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 2. Grain size and mixing proportion of materials.

Chromium ore and chromite		Reductant		
Kind	Grain size (mesh)	Kind	Grain size (mesh)	Proportion
Iran. ore	-150	Coke	-150	18wt%
Brazil. ore	"	"	"	20wt%
Russ. ore	"	"	"	18wt%
"	-250	"	-250	17.5wt%
Russ. chromite	-150	"	-150	20wt%
"	"	Graphite	-325	"
"	-325	"	"	"
Cr ₂ O ₃	"	"	250-325	4.5 mol
Sp 1	-250	"	"	5.5 mol
Sp 2	"	"	"	4.5 mol
Sp 3	"	"	"	5.0 mol
Sp 4	"	"	"	4.5 mol
Sp 5	"	"	"	3.5 mol

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

O₄(Sp 4), Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})₂O₄(Sp 5) 等の合成酸化物を用いたが、それらの調製法は既報⁸⁾⁹⁾のとおりである。

還元剤はコークス(灰分 10.5%) および黒鉛粉末(灰分 0.1% 以下)であり、鉍石試料と同様に加熱後使用した。

添加した塩類は Na₂B₄O₇, NaF, NaCl, Na₂CO₃, CaB₄O₇, B₂O₃, CaF₂, CaCl₂ の 8 種であり、CaB₄O₇ 以外はすべて市販の特級試薬品である。CaB₄O₇ は特級試薬の CaCO₃ と B₂O₃ のモル比 1:2 の混合物を約 1080°C まで徐々に加熱後、同温度で長時間熔融して合成したもので、冷却後 100 メッシュ以下に粉碎して用いた。

クロム鉍石、クロマイトおよび還元剤の粒度および配合比を Table 2 に示す。なお、各配合比は当量配合比⁸⁾⁹⁾よりいく分過剰とした。これらの混合物に所定量の塩類を添加し入念に混合した後、その 0.8 g を圧縮成形し直径 8.1 mm, 高さ 6.7~6.8 mm のタブレットとして還元実験に供した。ただし、還元剤として黒鉛粉末を用いた場合はタブレット化が困難であつたので、混合物試料 0.6 g を内径 10 mm, 深さ 9 mm の黒鉛のつばに充てんして用いた。

2.2 還元装置および方法

還元実験にはシリカスプリング式熱天秤と自動指零型熱天秤を用いた。前者の構成および操作法は既報⁶⁾のとおりである。

後者は市販の自動示差熱天秤を炭素還元実験に適するように一部改造したもので、そのブロック線図を Fig. 1 に示す。この装置を用いた場合の実験手順は次のようである。まずタブレット試料を内径 12 mm, 深さ 3 mm の黒鉛皿に入れて試料ホルダー上に乗せ、次に反応管を

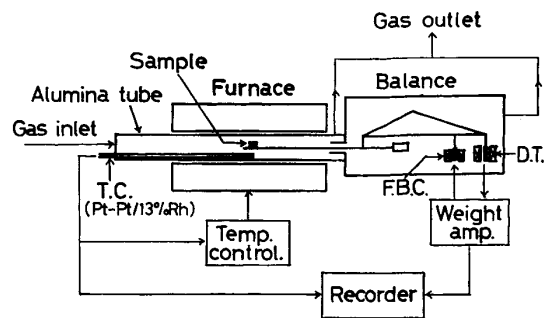


Fig. 1. Block diagram of reduction apparatus.

天秤部と気密に連結し系内を N₂ 雰囲気としたのち昇温を開始した。約 800°C に到達したとき N₂-35%CO 混合ガスを 400 Ncc/min で流しはじめ、240°C/h で昇温を続け所定温度に到達後 120 min 保持した。CO および N₂ は市販のボンベガスを水酸化ナトリウム、シリカゲル、五酸化リンの各洗浄系を通したのち反応管に導入した。

還元率 (R) は次式により算出した。

$$R(\%) = 100 S_t(W_0 - W_e) / S_e \cdot W_0 \cdot A \dots\dots\dots (1)$$

ここで、W₀, W_e は試料の還元前および還元後の質量 (g), S_t, S_e は t 時間後および実験終了後の記録紙の質量目盛り, A は試料中のクロムおよび鉄酸化物の 100% 還元に対応する質量減少率 (-) である。

還元試料は EPMA 分析により構造および組成変化を検討した。

3. 実験結果

3.1 還元速度に及ぼす各種塩類添加の影響

初めに 250 メッシュ以下のソ連産クロム鉍石とコークス粉末の混合物に各種の Na および Ca 塩を 1% 添加し還元速度を測定した。Fig. 2 は 1200°C における測定結果であり、1300°C においても同様の結果が得られている。これよりほう酸塩の還元促進作用が最も大きく、ついでふつ化物、炭酸塩、塩化物の順に小さくなる。B₂O₃ は CaB₄O₇ と同程度の還元促進作用を示すので、ほう酸塩の還元促進作用は B₂O₃ 成分によることがわかる。同種の Na 塩と Ca 塩の還元促進作用を比較すると、常に Na 塩の方が大きい。

3.2 クロム鉍石の炭素還元におけるほう酸塩の反応促進作用

前節において、ほう酸塩はクロム鉍石の炭素還元を著しく促進することを見出したので、以下においてはその作用をさらに詳細に検討した。

3.2.1 クロム鉍石の還元速度に及ぼす影響

Fig. 3 は保持温度 1200°C におけるイラン産クロム

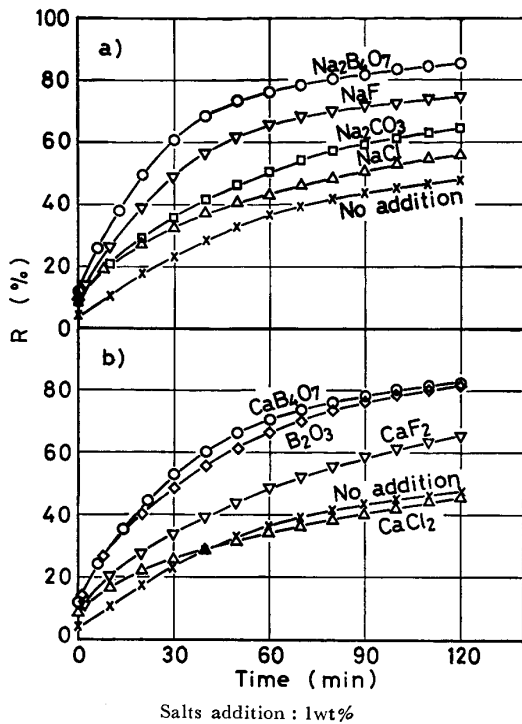


Fig. 2. Effect of the addition of various salts on the reduction rate of Russian chromium ore at 1200°C.

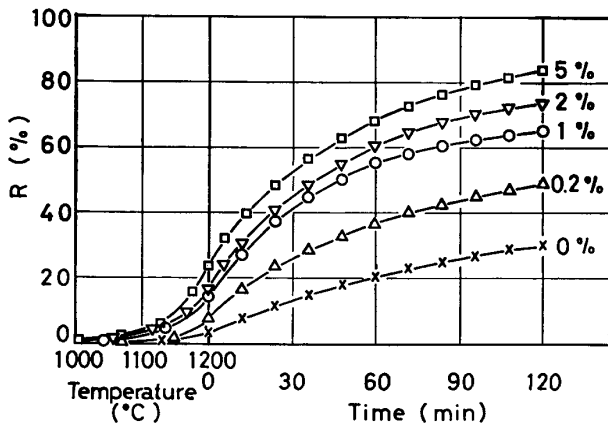


Fig. 3. Effect of the amount of added $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on the reduction rate of Iranian chromium ore.

鉱石の炭素還元速度に及ぼす $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加量の影響を示す。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加量の増加とともに還元速度は著しく上昇するが、とくに 1% 以下の少量添加の範囲内でその上昇割合が大きく、さらに多量の添加はあまり効果がない。なお、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加量の影響は保持温度 1300°C の場合および同温度で 100% CO 雰囲気中の場合についても検討し同様の結果を得ている。また CaB_4O_7 添加量の影響は 1250°C において検討し、2% 以上の添加はむしろ反応を阻害する結果を得ている。

Fig. 4 は 1200°C の保持温度において種々のクロム 鉱石の還元速度に及ぼす $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加の効果を示す。

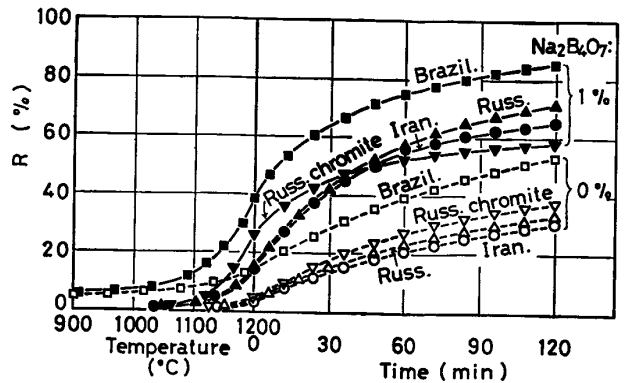


Fig. 4. Effect of added $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on the reduction rate of various chromium ores.

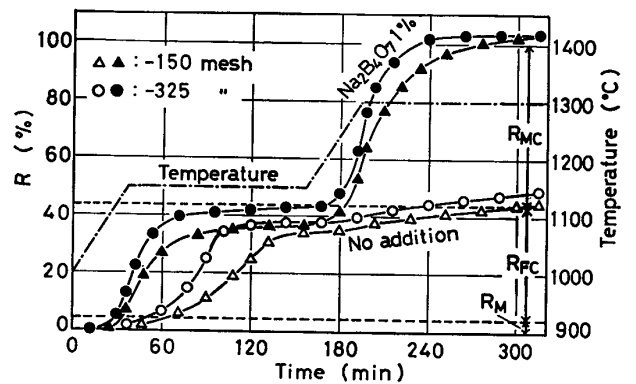
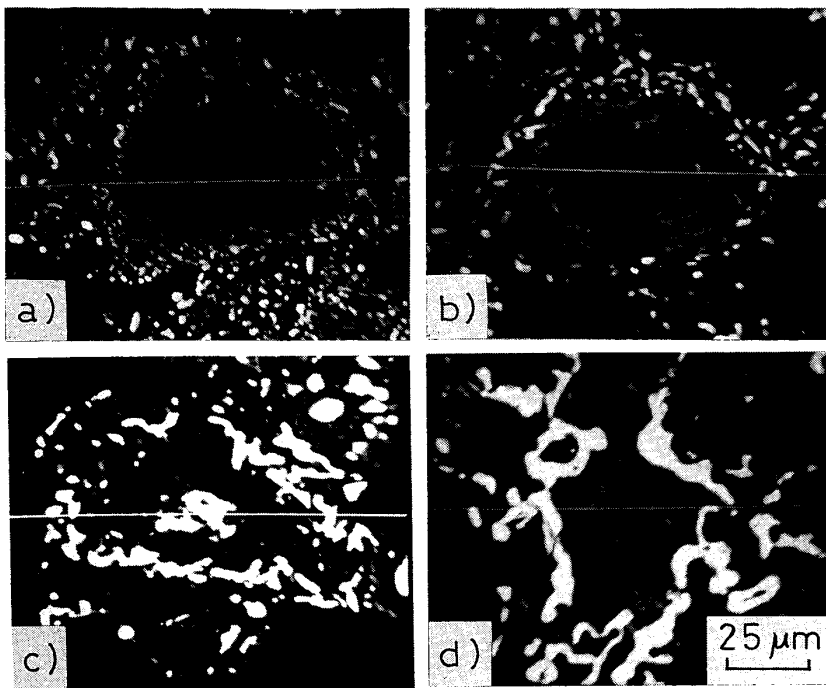


Fig. 5. Effect of added $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on the stepwise reduction of Russian chromite by graphite (-325 mesh).

無添加の場合の還元速度はイラン 鉱、ソ連 鉱、ソ連クロマイト、ブラジル 鉱の順に大きいが、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1% 添加の場合も同じ順番であり、したがってほう酸塩はクロム 鉱石の銘柄および組成に関係なく、ほぼ同じ程度に炭素還元反応を促進する。ただし、ソ連クロマイトは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加により初期の還元速度は他の 鉱石試料よりむしろ増大するが、反応後期になるとその促進作用は小さくなり到達還元率は最低である。ほう酸塩の添加の有無にかかわらずブラジル 鉱の還元速度が最も大きいのは、還元されやすい酸化鉄の含有量が多いためである。

3.2.2 クロマイト成分の段階的還元に及ぼす影響

クロマイトのスピネル成分は Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_4$ 成分の順に還元されるので^{1)5)7)~9)}、ほう酸塩の添加によりいかなるスピネル成分の還元がとくに促進されるかを検討した。試料は -150 および -325 メッシュのソ連クロマイトに -325 メッシュの黒鉛粉末を 20% 混合したものであり、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は 1% 添加および無添加である。Fig. 5 は 240°C/h で昇温し、初め 1150°C、ついで 1300°C にそれぞれ 120 min 保持の 2 段還元を行つた場合の還元曲線を示す。図中の R_M , R_{FC} ,



White : Metal Gray : Chromite or oxide
Black : Resin

- a) 72min, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 0%, $R=71.8\%$
 b) 10min, " 1%, $R=82.1\%$
 c) 120min, " 1%, $R=100\%$
 d) 120min, " 5%, $R=100\%$

Photo. 1. Reflective electron images of chromite grains reduced at 1300°C .

R_{MC} は Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 成分がそれぞれ完全に還元されたときの還元率⁵⁾である。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1% 添加の場合は温度の段階的上昇に対応して還元率も段階的に上昇する。すなわち、 1150°C に保持中に FeCr_2O_4 成分までの還元がほぼ終了し、さらに昇温後 1300°C に保持すると MgCr_2O_4 成分の還元も速やかに完了する。これに対して無添加の場合は 1150°C において初め誘導期が現れ、1% 添加の場合より反応の進行はかなりおそい。それでも同温度に長時間保持後には FeCr_2O_4 成分の大半が還元される。しかし 1300°C に昇温、保持しても還元率はわずかしか上昇せず、 Al_2O_3 を固溶する MgCr_2O_4 成分の還元はほとんど起こらない。したがって $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ はとくに MgCr_2O_4 成分の還元促進作用が大きいといえる。

3.2.3 還元クロマイト粒子の構造および組成変化

イラン鉱を種々の条件で還元し EPMA による分析を行った。Photo. 1 は 1300°C における $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 無添加、1% および 5% 添加の還元試料の反射電子像を示す。また $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を 2% 添加し 1200° および 1300°C にて 120 min 還元後のクロマイト粒子の線分析結果を Fig. 6 (a), (b) に示す。なお相対強度を求める際の標準物質は Cr, Fe については純金属, Mg, Al についてはそれぞれ高純度の MgO , Al_2O_3 を用いた。

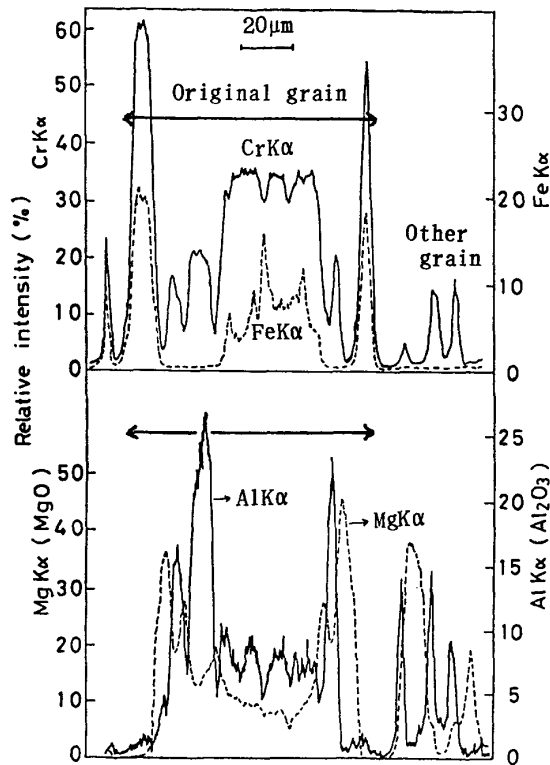
ほう酸塩無添加の場合は、生成金属相は長時間還元後でも比較的細粒であり、クロマイト粒子の表面に生成

したものは粒状、内部では脈状である。 Al_2O_3 および MgO は還元の前にもないクロマイト粒子の周辺部に濃縮し、さらに還元後期では粒子表面から少し内側に MgO 濃縮層が発達する。これらの結果は前報⁷⁾ のソ連産クロマイトの場合とほとんど同じである。

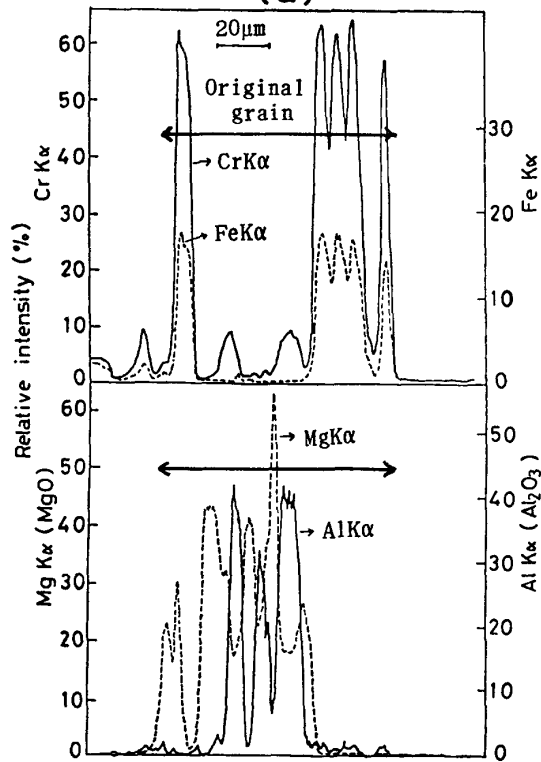
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加すると生成金属相は粗粒となり、とくに 5% 添加の場合は相互に焼結、凝集し著しく粗粒化する。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1% 添加の場合は金属相、 MgO および Al_2O_3 の分布状況は無添加の場合とほぼ同じである。しかし 5% 添加の場合は金属相が還元の前から終わりまでクロマイト粒子の表面にのみ生成し、内部にはほとんど生成しない。また MgO および Al_2O_3 は還元の前中は Fig. 6 (a) に示されるように表面の金属層と内核との中間に濃縮するが、最終的には粒子の中心部に濃縮する (Fig. 6 (b))。

3.3 ほう酸塩の作用に基づく各種合成クロマイトの炭素還元における律速過程の検討

初めにほう酸塩がクロマイトの炭素還元において CO 還元過程と Boudouard 反応¹⁰⁾のいずれを促進するかを明らかにするためコークスの酸化速度に及ぼす影響を検討した。試料は -150 メッシュのコークス粉末に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaB_4O_7 各 2% 添加および無添加のもので、0.4 g のタブレット (直径 8.1 mm, 高さ 5.8 mm) として用いた。 N_2 -36%CO-4%CO₂ 混合ガス (600 Ncc/min) による 1200°C の酸化速度の測定結果を Fig. 7 に示す。 CaB_4O_7 は従来の研究¹¹⁾と同様に Boudouard



(a)



(b)

Na₂B₄O₇ addition : 5wt%. R=84.7% and 100%, respectively

Fig. 6. Line analysis by EPMA for the Iranian chromium ore reduced at (a) 1200°C and (b) 1300°C for 120 min.

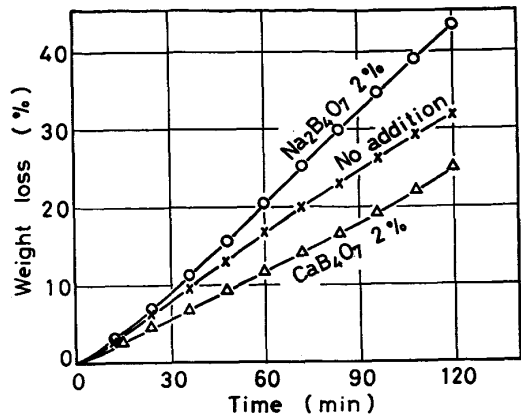


Fig. 7. Effect of added borates on the oxidation rate of coke (-150 mesh) at 1200°C by N₂-36% CO-4%CO₂ mixture (600 Ncc/min).

反応を阻害するが、Na₂B₄O₇ は逆に促進する。この結果は B₂O₃ 成分の反応阻害作用を Na の促進作用が上まわるためと説明できる。

以上より CaB₄O₇ の添加により炭素還元速度が低下すれば Boudouard 反応が律速し、逆に増大すれば CO 還元過程が律速と判定できる。そこで種々の合成クロマイトおよび Cr₂O₃ の炭素還元速度に及ぼす CaB₄O₇ 添加の影響を検討し、その結果を Fig. 8 に示した。

図示されるように、CaB₄O₇ は Cr₂O₃ および Sp 1 の炭素還元速度を減じ、とくに Cr₂O₃ の場合に反応阻害作用が著しい。また Sp 3 の FeCr₂O₄ 成分の還元段階(R=57% 以下)の反応も阻害する。Sp 4 の FeCr₂O₄ 成分の還元は 1150°C では阻害するが、1200°C ではほとんど影響しない。しかし Sp 3 および Sp 4 のいずれも MgCr₂O₄ 成分の還元段階(それぞれ R=57%, R=69% 以上)では反応を促進する。Al₂O₃ 成分を含まない Sp 2 の炭素還元速度は CaB₄O₇ の添加により見

Table 3. Examination of rate-determining process based on the effect of CaB₄O₇ addition on the reduction rate of synthetic chromites and chromium ores.

Sample	Effect	Rate-determining process
Cr ₂ O ₃	Retarded	B
Sp 1	Retarded	B
Sp 2	Little effective	B and R
Sp 3	FeCr ₂ O ₄ component: Retarded	B
	MgCr ₂ O ₄ component: Slightly accelerated	B and R
Sp 4	FeCr ₂ O ₄ component: Slightly retarded or little effective	B and R
	MgCr ₂ O ₄ component: Very accelerated	R
Sp 5	Very accelerated	R
Chromium ores	Very accelerated	R

B: Boudouard reaction
R: Reduction of chromite with CO gas

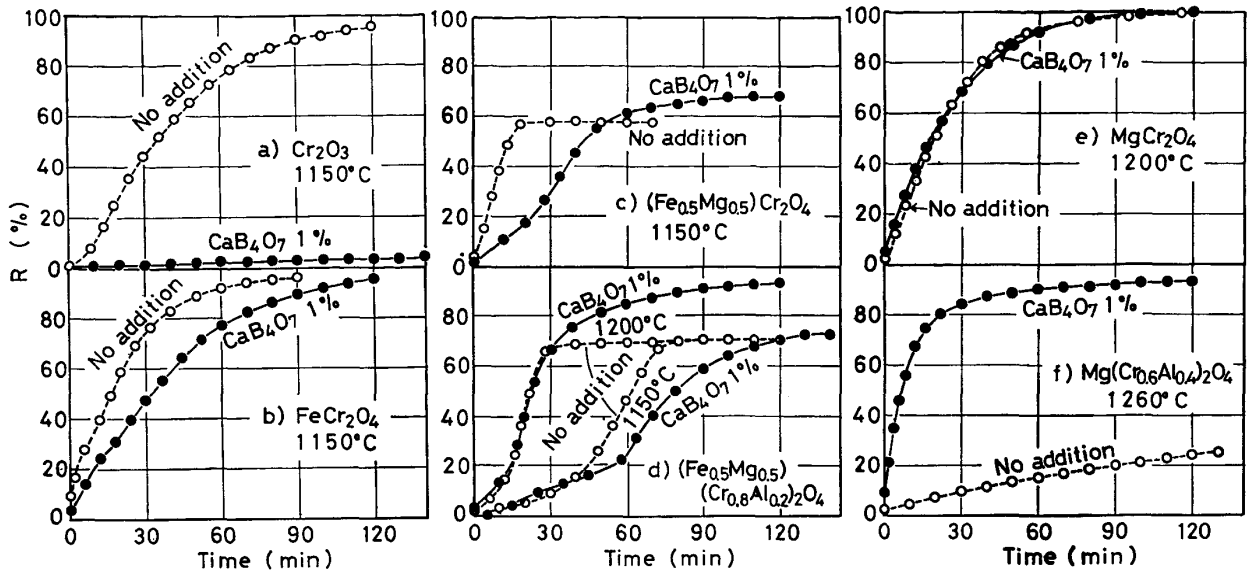


Fig. 8. Effect of added CaB_4O_7 on the reduction rate of Cr_2O_3 and synthetic chromites by graphite.

かけ上ほとんど変化しないが、それが Boudouard 反応を阻害することを考慮すると CO 還元過程に対してはある程度の促進作用があると考えられる。Sp 5 の場合は著しい反応促進作用が認められる。

以上の結果に基づいて、各種合成クロマイトおよびクロム鉱石の炭素還元において Boudouard 反応と CO 還元のいずれの過程が主に律速するかを判定した結果を Table 3 に示す。これらの判定結果は前報¹⁰⁾の速度解析結果とよく一致し、その妥当性を立証するものである。

4. 考 察

4.1 各種 Na および Ca 塩の作用

前報⁶⁾と同様に、クロム鉱石の炭素還元においてはクロマイト粒子のガス還元過程が主に律速するとして、 FeCr_2O_4 成分までの還元段階について次に示す粒子内拡散および化学反応の混合律速式¹²⁾¹³⁾を適用して速度解析した。

$$t = \frac{r_0^2 d_0}{6D_e(C-C_0)} \{3-2R'-3(1-R')^{2/3}\} + \frac{r_0 d_0 K}{k_r(1+K)(C-C_0)} \{1-(1-R')^{1/3}\} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 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), t : 還元時間 (s), 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 (-), $R' = R/(R_M + R_{FC})$ (Fig. 5 参照)。

(2)式の右辺第一項および第二項はそれぞれ粒子内拡散抵抗および化学反応抵抗により費される時間 (t_D, t_k)

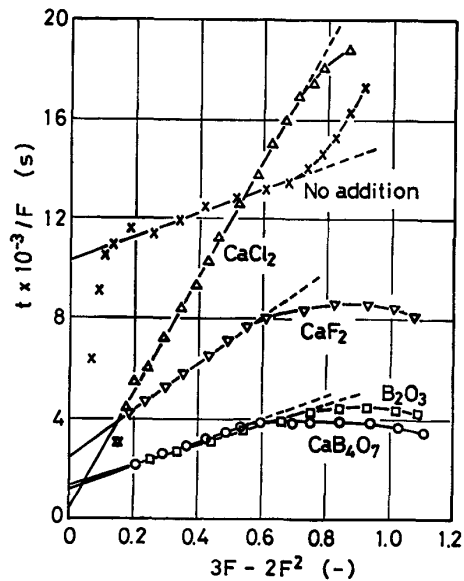


Fig. 9. Plot of t/F against $(3F-2F^2)$ for the data given in Fig. 2 (b).

に相当し、還元時間 t はそれらの和である。

$$(2) \text{式}の両辺を 1-(1-R')^{1/3} \text{ で割り、整理すると、} \\ t/F = A(3F-2F^2) + B \dots\dots\dots (3)$$

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

Fig. 9 は一例としてソ連鉱を各種 Ca 塩を添加して還元した場合の t/F 対 $(3F-2F^2)$ のプロットを示し、かなり高い反応率まで直線関係が成立つ。しかし反応後期には直線関係から下方にずれ、とくにこの傾向はほう酸塩およびふつ化物を添加した場合に顕著である。この原因は MgCr_2O_4 成分の一部還元および粒子内拡散抵抗

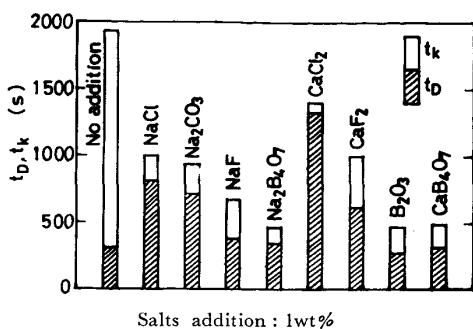


Fig. 10. Effect of the addition of various salts on t_D and t_k .

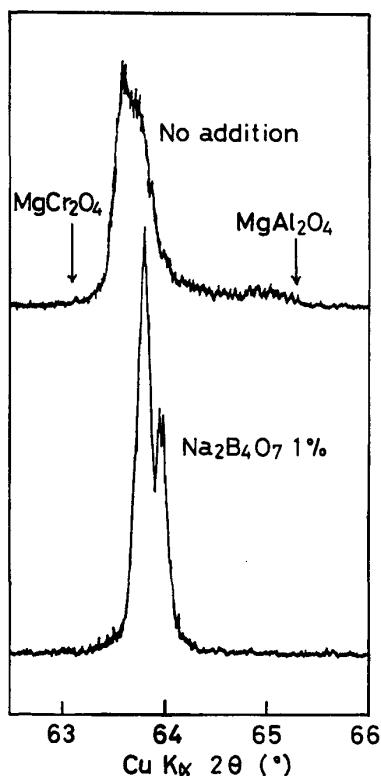


Fig. 11. X-ray diffraction peaks of $Mg(Cr_{0.6}Al_{0.4})_2O_4$ produced by the firing of $MgO-0.6Cr_2O_3-0.4Al_2O_3$ mixtures without and with 1 wt% $Na_2B_4O_7$ at $1300^\circ C$ for 3h.

の減少によると考えられる。

Fig. 10 は t/F 対 $(3F-2F^2)$ のプロットの直線部分の勾配 A および切片 B から求めた $R'=0.4$ における t_D および t_k を示す。塩類無添加の場合は前報⁶⁾の解析結果に比べて t_D が著しく小さく逆に t_k が大きい、これは使用したソ連鉱のクロマイト粒子が多孔質で、しかも Fe_3O_4 および $FeCr_2O_4$ 成分の濃度が低い⁵⁾ ためと考えられる。これに対して塩化物および炭酸塩を添加すると t_k は減少し t_D は増加する。ふつ化物およびほう酸塩は t_D をほとんど増加させず t_k を減少させるために還元促進作用が大きい。

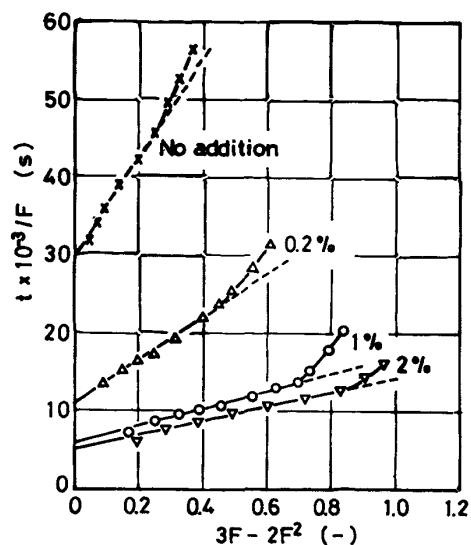


Fig. 12. Plot of t/F against $(3F-2F^2)$ for the data given in Fig. 3.

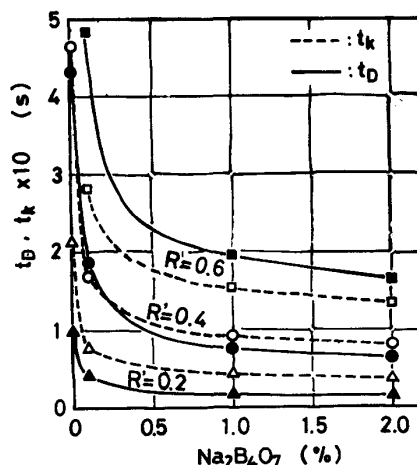


Fig. 13. Effect of the amount of added $Na_2B_4O_7$ on t_D and t_k .

4.2 ほう酸塩の還元促進機構

4.2.1 固相拡散の促進

ほう酸塩はとくに Al_2O_3 を含むクロマイトの還元を著しく促進し、その原因は Al_2O_3 を含むクロマイト中では各イオンの固相拡散が著しく遅く、ほう酸塩はそれを促進するためと推測された。そこでこの推測を確認するために Al_2O_3 を含むピクロクロマイトを成分酸化物から合成する場合の焼結反応を促進するかどうか検討した。

Fig. 11 は $Na_2B_4O_7$ 1% 添加および無添加の $MgO-0.6Cr_2O_3-0.4Al_2O_3$ 混合物を空气中 $1300^\circ C$ に 3h 加熱して得られたクロマイトの (440) 面付近の $CuK\alpha$ 線による X 線回折図である。無添加の場合は回折ピークが幅広く、 $MgCr_2O_4$ に近い組成から $MgAl_2O_4$ に近い組成まで種々の固溶体が混在し、焼結反応は完了

していない。これに対して $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1% 添加の場合は $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線に対応する回折ピークがそれぞれ明確に現れ、組成の均一な結晶性の良い $\text{Mg}(\text{Cr}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_2\text{O}_4$ が生成したことを示す。したがって Al_2O_3 を含むクロマイト相内の固相拡散はかなり遅いが、ほう酸塩の共存により著しく促進されることが明らかにされた。

4.2.2 混合律速式による解析

イラン鉱の種々の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加量における t/F 対 $(3F-2F^2)$ のプロットを Fig. 12 に示す。無添加の場合は直線範囲が狭く急勾配であるが、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加量とともに直線範囲が広がり勾配が小さくなる。

Fig. 13 は $R'=20, 40, 60\%$ における t_D および t_k を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加量に対して示す。ごく少量の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加により t_D および t_k は共に著しく減少する。

以上より、ほう酸塩の還元促進作用は根本的にはクロマイト中の各イオンの固相拡散を促進することによると考えられるが、速度解析の結果は粒子内拡散および化学反応の両抵抗を減少させた。粒子内拡散抵抗の減少は固相拡散の促進の結果として還元層の気孔が拡大されるためと説明できる。しかし化学反応抵抗の減少の機構は解明できず、今後の検討課題である。

5. 結 言

本研究の結果を要約すると次のようである。

1) クロム鉱石の炭素還元における Na および Ca 塩の反応促進作用はそれぞれ塩化物、炭酸塩、ふつ化物、ほう酸塩の順に大きくなり、とくにほう酸塩の反応促進作用が顕著であった。

2) ほう酸塩の添加量の増加にともない還元速度は上昇するが、とくに 1% 以下の少量添加の範囲でその上昇割合が大きく、さらに多量の添加はあまり効果がない。なお、生成金属相は多量の添加ほど粗粒化した。

3) ほう酸塩の還元促進作用はとくに Al_2O_3 を含むクロマイト粒子に対して著しい。この効果は根本的にはクロマイト中の各イオンの固相拡散を促進することにより

因すると考えられるが、 FeCr_2O_4 成分までの還元段階における速度解析によれば、結果的には反応ガスの粒子内拡散および化学反応の両抵抗を減少させるためと解釈された。

4) 各種合成クロマイトおよびクロム鉱石の炭素還元において、Boudouard 反応およびガス還元過程のいずれが主たる律速過程になるかをほう酸塩の作用に基づいて検討し、前報の解析結果を立証した。

おわりに、本研究の実施にあたり種々ご協力いただいた東北大学選鉱製錬研究所井上博文助教授ならびに大谷研究室の各位に謝意を表す。また、本研究は日本学術振興会の昭和 55 年度流動研究員研究に採択されて実施した研究の成果の一部であることを付記する。

文 献

- 1) A. N. MOROZOV, S. S. LISNYAK and A. M. BELIKOV: *Stal in English* (1963) 2, p. 119
- 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) 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), S40
- 4) V. Ya. BELOGULOV, L. M. IZRAILEV, V. S. KUDRYAVTSEV, V. V. PONOMARENKO and S. A. PCHELKIN: *Steel in USSR* (1972), p. 511
- 5) 片山 博, 田中章彦: *鉄と鋼*, 60 (1974), p. 1289
- 6) 片山 博, 徳田昌則: *鉄と鋼*, 71 (1985), p. 1607
- 7) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: *鉄と鋼*, 70 (1984), p. 1559
- 8) 片山 博, 徳田昌則: *鉄と鋼*, 65 (1979), p. 331
- 9) H. G. KATAYAMA and M. TOKUDA: *Trans. ISIJ*, 20 (1980), p. 154
- 10) 片山 博, 徳田昌則: *鉄と鋼*, 71 (1985), p. 1094
- 11) P. L. WALKER, F. RUSINKO and L. G. AUSTIN: *Advances in Catalysis and Related Subjects* (1959), p. 133 [Academic Press]
- 12) 川合保治: *鉄冶金反応速度論* (1973), p. 99 [日刊工業新聞社]
- 13) M. TOKUDA, H. YOSHIKOSHI and M. OHTANI: *Trans. ISIJ*, 13 (1973), p. 350