

## (6) 酸化クロムの不活性雰囲気中における炭素還元について

室蘭工大 ○片山 博・田中章彦

1. 緒言：酸化クロムを炭素還元するときの反応は種々考えられるが、従来の研究によれば過剰の炭素共存下における主な反応は次のとおりである：(1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$ , (2)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}_2$ , (3)  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ , (4)  $x\text{Cr} + y\text{C} = \text{Cr}_x\text{C}_y$ , (5)  $x\text{Cr} + 2y\text{CO} = \text{Cr}_x\text{C}_y + y\text{CO}_2$  ( $x: 3, 7, 23; y: 2, 3, 6$ )。これらのうち反応初期には反応(1)および(4)が起るがいつたんCOガスが生成した後は(2)(3)(5)の気相を介しての反応が主反応となり、(3)が律速段階であるとされている。本研究においては主として反応(3)に注目し、その速度に及ぼす炭素の粒度およびArガス流量の影響等を調査、検討した。

2. 実験方法：試薬特級の酸化クロムと高純度の電極棒を粉碎した黒鉛粉末を1:45のモル比に混合し、これを圧縮成形して重さ約0.8g、直径8mmのタブレットとし、あるいは直径約8mmのペレットを作り実験に供した。なお黒鉛粉末の粒度は150-170, 200-250, 250-325 meshの3通りであるが、ペレット試料の場合は-250 meshの黒鉛粉末を混合したのち、播磨機で5-6分間粉碎した。

還元装置はNiバスケットにのせた試料を石英スプリングに吊下げたまま昇降できるように設計した。試料を反応管上部に保持し真空排気、Arガス導入ののち、試料を降下し、実験温度で2分間予熱後反応開始とした。なお予熱冷却間の重量減は同一条件で別に測定し補正した。還元率は重量減がすべてCOによるとして算出した。

3 実験結果：図-1において、還元初期に誘導期間が現われこれは低温、粗粒黒鉛ほど、またAr流量が小なるほど長時間に及ぶ。その後生成物自身の触媒作用により反応は急速に進行するがこの反応促進期間について黒鉛の単位質量当りの酸化速度を求め、その粒径依存性を調べた結果表面反応律速であることがわかった。そこで界面反応律速式  $1 - (1 - f)^3 = \alpha t$  ( $f$ : 黒鉛の酸化分率,  $\alpha = k(C_{\text{CO}_2,0} - C_{\text{CO}_2})/p_{\text{O}_2}$ ) を用いて実験データを整理し、 $\alpha$ :  $1/\log$ のプロットをとると図-2のようである。微粒黒鉛を用いたペレット試料についての見かけの活性化エネルギー値(73 kcal/mole)は酸化鉄および酸化ニッケルの炭素還元に関する従来の研究とよく一致する。しかし250-325 meshの黒鉛を混合したタブレット試料は300 ml/minのArガス流通下では著しく高い値を示し、またArガスを流通させないときは逆に低値を示す。このような変動は恐らく実験条件により試料内部の $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$ が変化するためと考えられるので、厳密な解析を行なうには $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$ を一定に保持して実験する必要がある。

反応促進期間をすぎると反応速度は再び遅くなり、拡散律速過程に移行することが推測された。ただこの移行は他の酸化物に比し低い反応率で起ることが特異点であり、その原因として触媒作用の低下、炭化物生成の影響等が考えられるが、十分解明することができなかった。

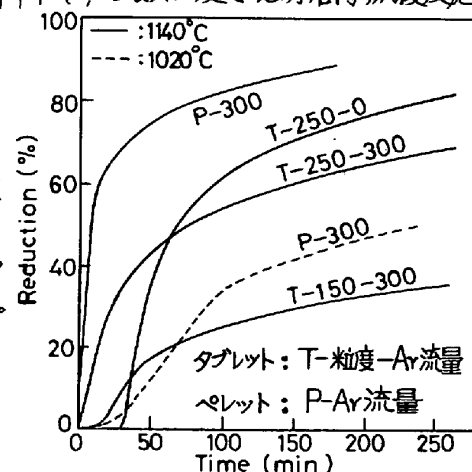
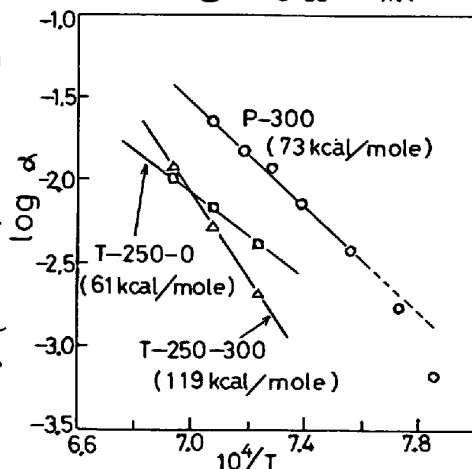


図1 還元速度曲線

図2  $\log \alpha$  対  $1/T$  の関係