

論 文

UDC 669.162.263.23.046.58 : 546.28-31

固体シリカのガス還元速度*

板谷 宏**・染野 檀***・後藤 和弘****

Gaseous Reduction Rates of Solid Silica

Hiroshi ITAYA, Mayumi SOMENO, and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis:

The reduction rates of solid silica suspended in a stream of hydrogen and carbon monoxide have been measured in the temperature range of 1 400 to 1 700°C. The used silica are spherical in the shape and transparent. The following results were obtained. The reduction rates were ranged from 0.7×10^{-7} to 4.5×10^{-7} mol/cm² sec for H₂ reduction and from 3.0×10^{-9} to 2.4×10^{-8} mol/cm² sec for CO reduction. The specific reduction rates were increased with increase of the gas velocity and temperature, but decreased with increase of the sample diameter. The dependence of temperature and the sample diameter was large, whereas the effect of the gas velocity was relatively small. These results suggest the rate-controlling process to be a mass-transfer in a gas-film around the spherical silica. The results were interpreted with the aid of the equation of the mass-transfer in a gas-film around a spherical particle, which was theoretically derived by FROSLING and empirically developed by RANZ and MARSHALL. It is found that the reduction rate of silica in hydrogen was controlled by a mass-transfer in a gas-film, but the rate in carbon monoxide was a mixed control of the mass-transfer and the interfacial reaction.

(Received Dec. 5, 1972)

1. 緒 言

固体シリカを高温還元性雰囲気下におくと還元生成物として SiO₂ ガスが生成することはよく知られており、すでに固体シリカのガス還元に関する報告^{1)~4)}もいくつかある。しかしその多くは平衡論的研究^{1)~3)}であり、速度論的研究は SCHWERDTFEGER の報告⁴⁾ だけである。

また鉄鋼製錬においてはスラグ成分として多量のシリカを含み、高炉下部のように高温還元性雰囲気のところでは SiO₂ ガスの存在する可能性は十分考えられる。そして高炉内において SiO₂ ガスを媒体として溶鉄中に Si の吸収される反応のあることも最近明らかとなつてきており^{5)~11)}、この反応過程を解析する場合 SiO₂ ガスの生成についても検討する必要があると思われる。

一方鉄鉱石のガス還元速度を単一球モデルにより検討する場合、ガス境界層中の物質移動は無視できず^{12)~14)}、この境界層中の物質移動のみを測定することは実際上困難である。しかし球形のシリカをガス還元すると還元生成物が気体であり、この点に関する知見が得られるものと考えられる。

以上のような種々の観点から本研究においては還元ガ

ス気流中で球形の固体シリカを還元し、速度論的な立場から検討を加えた。

2. 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。炉は縦型の管状シリコニット炉を使用した。1 550°C 以下の還元ではシリコニット炉だけで加熱したが、1 600~1 700°C の実験ではシリコニット炉による加熱とともに反応管に巻いた Mo 線に電流を流し、その抵抗加熱をも加えて所定の温度とした。温度調節は 1 550°C 以下の場合自動温度調節によつたが、1 600°C 以上ではシリコニット炉と Mo 線に流す電流とをいずれも手動で調節し所定の温度とした。温度変化は ±7°C 以内である。温度測定は 1 550°C 以下では Pt-Pt-13%Rh、1 600°C 以上では Pt-6%Rh-Pt-30%Rh 熱電対を使用した。反応管は 1 400~1 550°C では内径 2.9 cm、長さ 70 cm、1 600~1 700°C では内径 2.35 cm、長さ 80 cm の再結晶高純度アルミナ管で Al₂O₃

* 昭和47年12月5日受付

** 東京工業大学大学院

*** 東京工業大学 工博

**** 東京工業大学 工博 Ph. D

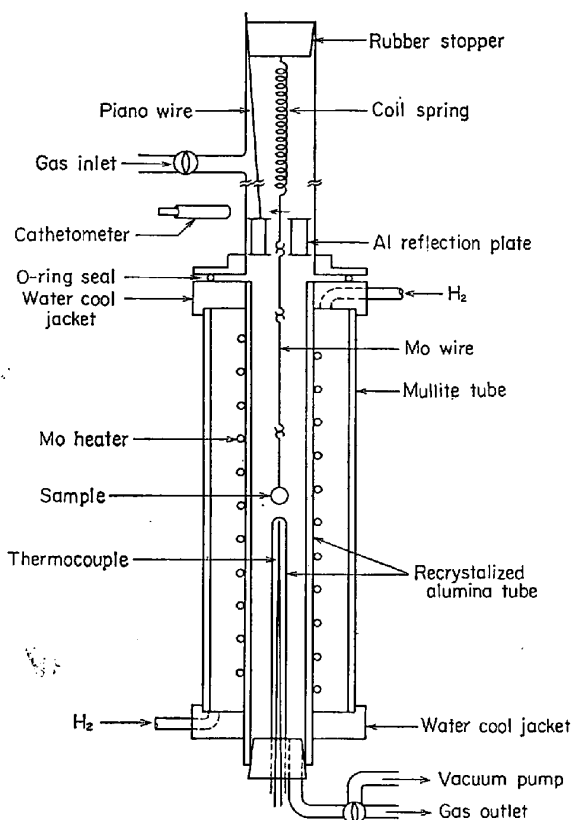


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

は 99.5% 以上である。後者の場合試料と発熱体 (Mo 線) との距離を短くし高温を得やすくするために反応管の内径を小さくした。透明石英球試料は良好な球形になっており直径はマイクロメートルで任意に 20 カ所測定してその平均値を用いた。試料は 0.3 mm の Mo 線で吊下げ、あらかじめコイルスプリングの伸縮を利用して Al の反射板に取付けたピアノ線で炉の上方の低温部に保持しておく。炉が 1200~1300°C に達してから反応管内を一度真空にした後還元ガスで置換する。さらに温度を上げ目的の温度に安定させてから試料を所定の位置まで降下させる。このとき試料が所定の位置に降下すると、試料を吊してあるコイルスプリングは熱反射板より離れて自由になる。1600°C 以上の実験では炉が 1200~1300°C に達してから反応管内を Ar で置換し、その後還元ガスで十分置換して昇温する。コイルスプリングを使用した場合、試料の降下完了後 2~3 min スプリングは振動しており、この振動のおさまった時点還元開始時刻とした。所定時間反応させた後試料は再び熱反射板に取付けたピアノ線により炉上部の低温部に移動する。これに要する時間は数秒以内である。重量変化はあらかじめ検量してあるコイルスプリングの長さの変化から求めた。その結果重量減少と還元時間とは比例するこ

とがわかつたので、その後はコイルスプリングは使用せず、試料を吊している Mo 線を直接熱反射板に取付けて試料を昇降させ所定時間還元後重量変化から見かけの反応速度を求めた。CO ガスは 1050~1100°C に加熱した活性炭と CO₂ ガスとを反応させて作製し、未反応の CO₂ は KOH とソーダライムにより十分除去した。CO, CO₂ はシリカゲルと塩化カルシウムにより脱水し、H₂ は 400°C に加熱した Pd アスベスト中を通し、シリカゲル、塩化カルシウムおよび液体窒素トラップにより脱酸と脱水を行なった。それぞれのガス流量は圧力差流量計を検定して調整した。CO-CO₂ 混合ガスの場合は圧力差流量計とともに反応管の直前に取付けたオルザット CO₂ 分析装置により CO₂ 濃度を適宜チェックした。ガス流量は水素の場合 0.5~4.0 l/min まで、CO および CO-CO₂ 還元では 0.5~2.0 l/min まで変化させた。

3. 実験結果

Fig. 2, 3, 4 はすべての実験結果について単位面積当りの重量減少と時間の関係を示したものである。Fig. 2 は 1400~1550°C の温度範囲で水素還元した結果である。同図の H-1~4 の結果は試料を吊下げているコイルスプリングの長さの変化から重量減少を連続的に測定したものである。また図中の d と V は試料の直径とガス流速を示したものであるが、直径は還元前後で 7% 以下しか変化しない。図から次のことが知られる。(i) 温度によらず重量減少は時間に比例する。(ii) 温度増加とともに

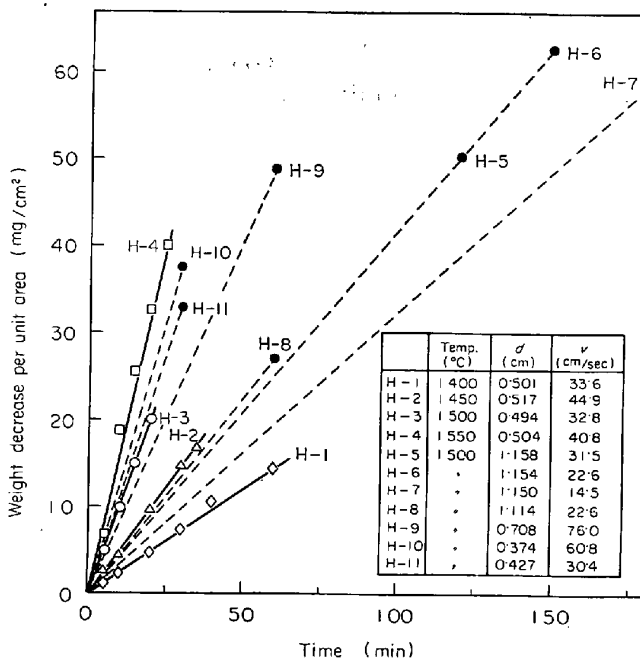


Fig. 2. Weight loss-time curves for reduction of solid silica with H₂ gas at various temperatures.

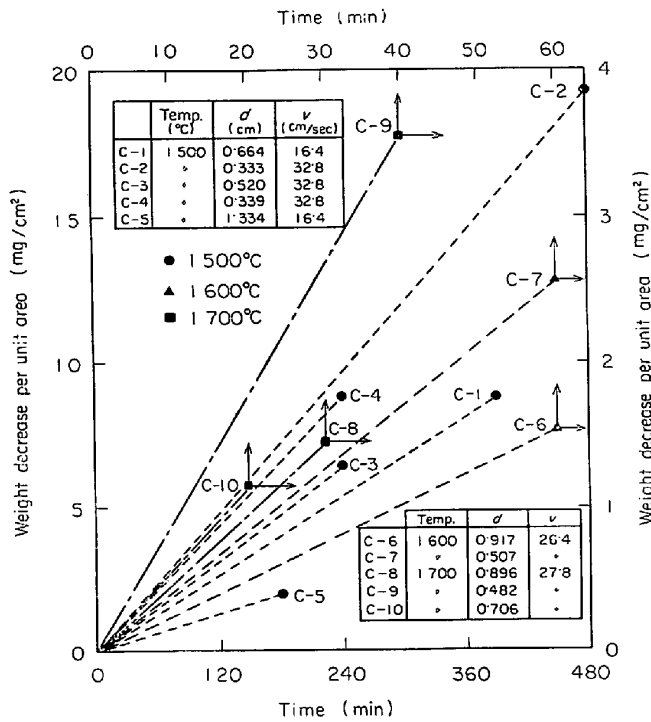


Fig. 3. Weight loss-time curves for reduction of solid silica with CO gas at various temperatures.

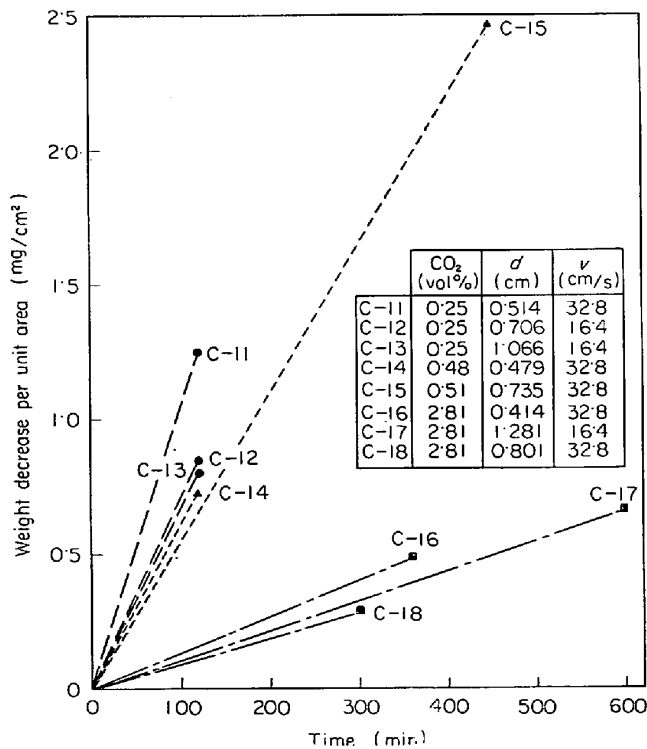


Fig. 4. Weight loss-time curves for reduction of solid silica with CO-CO₂ gas mixtures at 1500°C.

に直線の傾き、すなわち見かけの還元速度 J_{SiO} は大きくなる(直線 H-1~4). (iii) 試料の大きさが一定のとき J_{SiO} はガス流速の影響をわずかに受ける(直線 H-5~

8). (iv) ガス流速が同じとき J_{SiO} は試料直径に依存し、直径が小さいほうが J_{SiO} は大きい(直線 H-5と H-11). Fig. 3 は 1500~1700°C で CO 還元したときの結果である. 直線の傾きは温度増加とともに大きくなり、各温度ともガス流速一定のときには試料の直径が小さいほど J_{SiO} は大きくなっている. Fig. 4 は 1500°C における CO-CO₂ 混合ガスによる測定結果を示す. 図からも明らかなように見かけの還元速度 J_{SiO} は CO₂ 濃度の増加とともに急速に減少する.

4. 考察

本実験に用いた試料はち密なものであり、律速過程として試料内部における反応あるいは試料内部でのガス拡散は考えがたい. それゆえ本実験の全反応に対して抵抗となりえるものとして試料表面における界面反応とガス

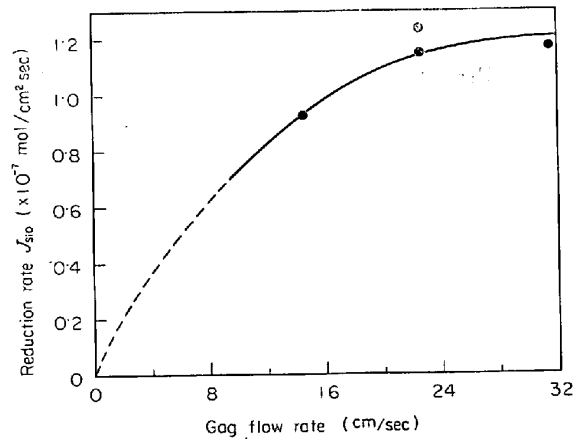


Fig. 5. Influence of gas flow rate on the reduction rate of silica in hydrogen at 1500°C.

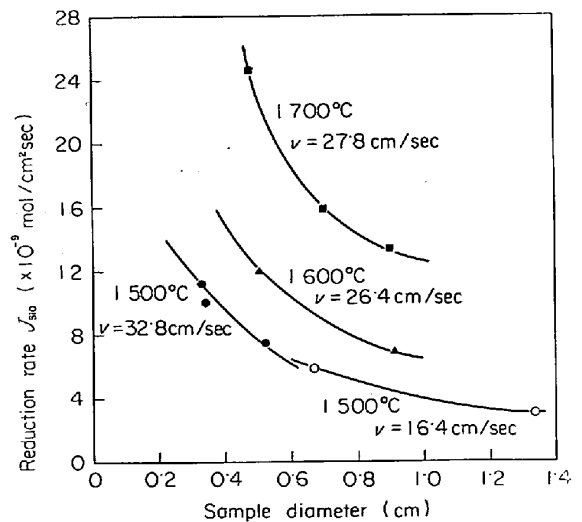


Fig. 6. Influence of sample diameter on the reduction rate of silica in pure CO at various temperatures.

境界層中のガス拡散の2つが考えられる。Fig. 5は直径1.11~1.15 cmの試料を1500°Cで水素還元したときの見かけの還元速度 J_{SiO} とガス流速の関係を示し、 J_{SiO} はガス流速の増加とともに大きくなっている。また Fig. 6は各温度におけるCO還元速度と試料の大きさの関係を示し、前に述べたように J_{SiO} は試料の直径が大きくなると減少し、その減少のしかたは双曲線的である。これらの J_{SiO} のガス流速、試料直径依存性は界面反応による単一律速としては説明することはできず、ガス流速と試料の大きさの変化によりガス境界層の厚さに変化が生ずることを示唆していると考えられる。以上のことから固体シリカの H_2 および CO 還元の速度式はガス流速と試料の大きさを含む関数として表わされるものと推定される。

一方、律速過程としてはガス境界層中の拡散による単一律速と、これと界面反応による混合律速の2つが考えられるが以下にガス境界層中の拡散が律速として考察する。

球形の揮発性試料が気流中に置かれたとき、その揮発速度がガス境界層中の物質移動により律速されている場合について FRÖSSLING¹⁵⁾ は理論的に平均物質移動係数として $k = (2 + 0.552 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}) \cdot D/d$ を求めている。また RANZ and MARSHALL¹⁶⁾¹⁷⁾ は広い particle Reynolds number Re_p^0 (0~220) の範囲にわたって種々の球形物質について実験を行ない平均物質移動係数 k として次式を求めている。

$$\left. \begin{aligned} k &= (2 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}) D/d \\ J &= k \cdot \Delta C \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

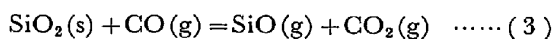
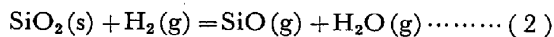
ここで各記号は以下のものを表わしている。

- $Re^p = vd/\nu$ (particle Reynolds number)
- $Sc = \nu/D$ (Schmidt number)
- ν : cm²/sec (動粘性係数)
- D : cm²/sec (拡散係数)
- v : cm/sec (ガス流速)
- d : cm (試料直径)

ΔC : mol/cm³ (拡散種の試料表面と気流中の濃度差)

この式は Re^p が $0.1 \sim 5 \times 10^5$ の範囲であるならば揮発性物質の種類、流体の種類によらずよく成立することが他の研究者達により確認されている¹⁸⁾¹⁹⁾。

本実験の overall の反応は次のように表わすことができる。



(2), (3)の反応による拡散のフラックスは拡散種が SiO(g) であるとすると RANZ and MARSHALL の式を

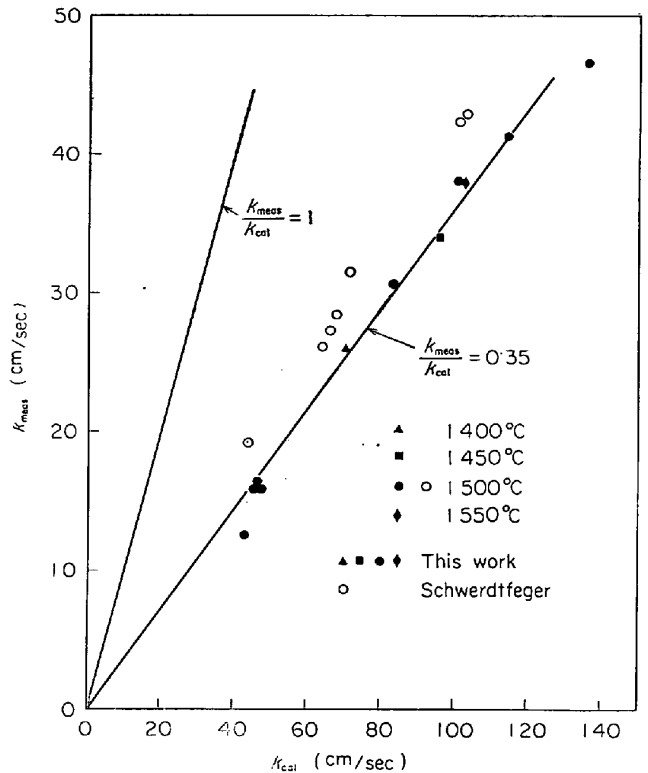


Fig. 7. Comparison of measured mass-transfer coefficient (K_{meas}) with that of calculated (K_{cal}) from Eq. 1, for reduction of solid silica with H_2 .

用いて次のように表わされる。

$$J_{SiO} = \frac{2 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}}{d} D_{SiO} \cdot (C_{SiO}^* - C_{SiO}^b)$$

上式で C_{SiO}^* はシリカ表面での SiO の濃度で (2) また (3) の平衡濃度に等しく、 C_{SiO}^b は気流中での SiO 濃度であるが還元ガス中には SiO(g) は含まれていないので近似的に $C_{SiO}^b = 0$ とおくことができる。したがって J_{SiO} は次式のように書き表わされる。

$$J_{SiO} = k \cdot C_{SiO}^* \dots\dots\dots (4)$$

4.1 水素還元

Fig. 7はすべての実験結果から求めた平均物質移動係数 k_{meas} と (1) 式を用いて計算した平均物質移動係数 k_{cal} とを SCHWERDTFEGER⁴⁾ の結果とともにプロットしたものである。 k_{meas} は (4) 式から求めたが C_{SiO}^* の値は反応 (2) について RAMSTAD¹⁾ らの求めた標準生成自由エネルギー変化から計算した。また k_{cal} は気体分子運動論²⁰⁾ から ν および D を計算し (1) により求めた。本実験結果と SCHWERDTFEGER の結果はよく一致しており、 k_{meas} と k_{cal} とは非常によい直線性を示している。そして温度、ガス流速、試料の大きさには関係なく同一直線上にのっている。しかし本実験結果が RANZ らの求

めた(1)式に従うならば k_{meas} と k_{cal} とは直線関係を満し, $k_{\text{meas}}/k_{\text{cal}}=1$ でなければならぬが図からも明らかなように直線関係は満足するがその傾きは約 0.35 である. この k_{meas} と k_{cal} の不一致の原因として k_{meas} を求めるのに用いた C_{SiO}^* と k_{cal} を求めるのに用いた D_{SiO} の誤差が考えられる. RAMSTAD ら¹⁾ のデータから C_{SiO}^* の値を計算したが C_{SiO}^* の値は各研究者により異なり, 1500°C での C_{SiO}^* の値を RAMSTAD¹⁾, GRUBE²⁾, TOMBS³⁾ らの求めた標準生成自由エネルギーから計算するとそれぞれ 4.3, 3.3, $10.5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ となり相当大きな違いが認められる. 一方 SiO ガスに関する相互拡散係数のデータがないので SiO ガスは H₂O と (ただし CO 還元の場合には CO₂ と) 全く同じものであると仮定して気体分子運動論より D_{SiO} を求めたが, 実際にはガスの相互拡散係数はガスの組合せにより異なり, たとえば 1500°C における H₂-H₂O, H₂-CO₂, H₂-O₂, H₂-N₂, H₂-Ar, H₂-He の相互拡散係数を計算するとそれぞれ 19.7, 13.1, 16.4, 15.5, 16.2, 31.6 cm²/sec のように異なっている.

また(1)式の $Re^{0.1/2} Sc^{1/3}$ の係数 0.6 が蒸発物質と流体によつては 0.3~0.7 まで変化するという報告¹⁸⁾もあるがこの係数が 0.3~0.7 まで変化しても $k_{\text{meas}}/k_{\text{cal}}$ の比は 10% 程度しか変化しない. したがって k_{meas} と k_{cal} の不一致は主として C_{SiO}^* と D_{SiO} の誤差に起因するものと考えられる. Fig. 8 は本実験の平均物質移動係数 k が 91~106 cm/sec のものの $J_{\text{SiO}}^{\text{meas}}$ と(4)式から

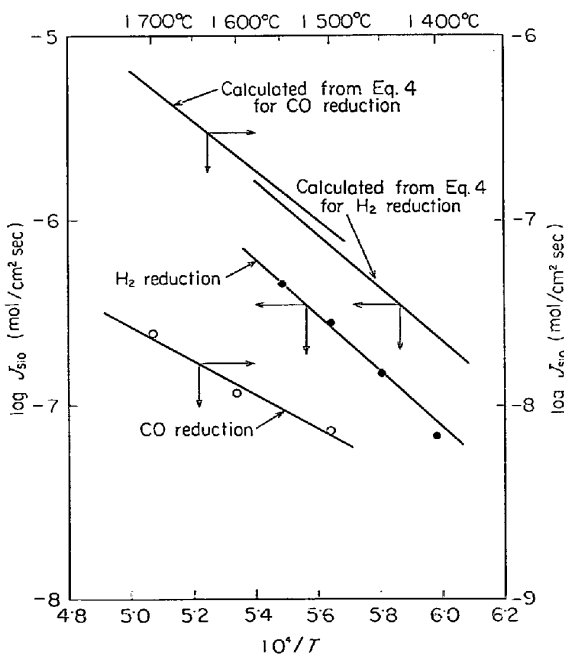


Fig. 8. Temperature dependence of J_{SiO} .

$k=100 \text{ cm/sec}$ において計算した $J_{\text{SiO}}^{\text{cal}}$ の温度依存性を示したものである. 実測値と計算値はいずれも $1/T$ に比例し, その見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 69 K_{cal} , 65 K_{cal} と非常によい一致を示している. しかし, これらの値は気相中の物質移動が律速としては大きすぎるように思われるが, 両者とも平均物質移動係数 k は一定であるので(4)式から知られるように J_{SiO} の温度依存性は表面濃度 C_{SiO}^* の温度依存性とみなすことができる. そして(2)の反応の反応熱から C_{SiO}^* の温度依存性を求めると 64 K_{cal} となり, 上記の実測の見かけの活性化エネルギーに非常に近い値となつている. このことは逆に実測の J_{SiO} が(2)式の平衡 SiO₂ 濃度 C_{SiO}^* に比例することを意味し, (4)式の形で表わされることを示している.

以上のように本実験におけるシリカの水素還元速度は温度, ガス流速, 試料の直径によらず k_{meas} と k_{cal} とは直線関係を満し, かつ $J_{\text{SiO}}^{\text{meas}}$ と $J_{\text{SiO}}^{\text{cal}}$ の温度依存性が一致することから RANZ and MARSHALL¹⁾の求めた速度式で表わされるガス境界層中の物質移動により律速されているものと考えられる.

4.2 CO 還元

Fig. 9 は実測の J_{SiO} から(4)式を用いて求めた

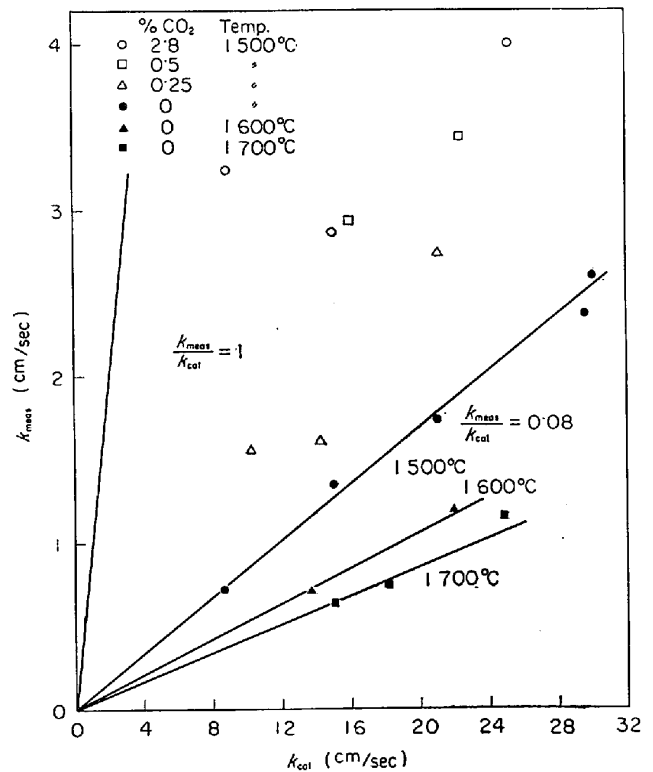


Fig. 9. Comparison of measured mass-transfer coefficient (K_{meas}) with that of calculated (K_{cal}) from Eq. 1 for reduction of solid silica with CO-CO₂ gas mixture.

k_{meas} と (1) 式から計算した k_{cal} をプロットしたものである。シリカの CO 還元速度が (1) 式により表わされるならば k_{meas} と k_{cal} とは直線関係を満足し、温度、CO₂ 濃度によらず同一直線上にのらなければならない。CO のみで還元した場合には直線関係は認められるが温度の増加とともにその傾きは小さくなり、CO₂ を少量添加すると直線関係は明らかでなくなる。1500°C で CO 還元したとき、 $k_{meas}/k_{cal}=0.08$ と 1 よりも相当小さな値である。これらの温度増加による k_{meas}/k_{cal} の比の減少や CO₂ の添加による直線性からのずれは C_{SiO}^* と D_{SiO}^* の誤差を考慮しても説明できない。

Fig. 8 に k が 21~25 cm/sec の場合について J_{SiO}^{meas} と J_{SiO}^{cal} の温度依存性を示すが、 J_{SiO}^{meas} は計算値の約 1/10~1/20 の大きさであり、その温度依存性も一致しない。水素還元の場合にも J_{SiO}^{meas} と計算値との間には約 1/3 の差があつたがこの程度の差は前述の k や C_{SiO}^* の値の評価や実験装置などの不確定な要素によるものと考えられる。しかし CO 還元の場合はそれらの誤差を考慮しても両者の差は大きすぎる。これは (2) の反応の平衡濃度 C_{SiO}^{eq} が 10^{-8} ~ 10^{-7} mol/cm³ と非常に小さく、本実験条件が RANZ and MARSHALL の速度式の適用範囲外である可能性もあるが、MAXWELL and STORROW²¹⁾ はこれよりも表面濃度の低い常温 (19° 以下) における Hg の蒸発速度も (1) 式で表わされることを確かめている。したがつて (2) の反応の平衡濃度 C_{SiO}^{eq} が小さいことが J_{SiO}^{meas} と計算値の差の原因であると考えられることはむずかしい。一方界面での SiO₂+CO→SiO+CO₂ の反応速度が全体の速度に影響を及ぼしていることが考えられるが、その詳細は明らかでない。しかし J_{SiO}^{meas} の温度依存性が計算値よりも小さいことは上記の界面における反応速度の温度依存性が関与しているものと思われる。

以上のことから本実験条件下でのシリカの CO 還元の律速過程は (1) 式で示されるガス境膜層中の物質移動による単一律速ではなく界面反応とガス境膜抵抗による混合律速であると考えられる。しかし試料表面における真の SiO 濃度は明らかでなく、また推定も困難であるため混合律速モデルによる解析は行なわなかつた。

5. 結 言

球形の固体シリカを H₂ と CO で還元し以下のことが明らかとなつた。1400~1550°C での水素還元速度は

ガス境膜層中の物質移動により律速され、その見かけの還元速度は RANZ and MARSHALL の求めた物質移動の速度式

$$J = \frac{2+0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}}{d} D \cdot \Delta C$$

で表わされる。

1500~1700°C での CO 還元速度は H₂ 還元と比較すると約 70 分の 1 以下であり CO₂ を少量添加するとこの還元速度は急激に減少する。その律速過程は界面反応およびガス境膜層中の物質移動による混合律速であると考えられる。

文 献

- 1) H. F. RAMSTAD, F. D. RICHARDSON, and P. J. BOWLES: Trans. AIME, 221 (1961), p. 1021
- 2) N. C. TOMBS and A. J. E. WELCH: JISI, 172 (1952), p. 69
- 3) G. GRUBE and H. SPEIDEL: Z. Elektrochem., 53 (1949), p. 339
- 4) K. SCHWERDTFEGER: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1152
- 5) 縫部, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 965
- 6) 金, 館: 学振 54 委, 反応小委資料 Feb. (1967)
- 7) 板谷, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 53 (1967), 14
- 8) 岡部, 植谷: 鉄と鋼, 56 (1970), S13
- 9) 植谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 56 (1970), S341
- 10) 植谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 57 (1971), S366, 367, 368
- 11) 大谷, 徳田, 植谷: 学振 54 委, 反応小委 May. (1971)
- 12) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 13) 原, 土屋, 近藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
- 14) 高橋, 八木, 大森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 15) N. FRÖSSLING: Gerlands Beitr. Geophys., 52 (1938), p. 170
- 16) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL, Jr.: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 141
- 17) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL, Jr.: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), p. 173
- 18) 平田: 化学工学, 28 (1964), p. 528
- 19) K. S. GOTO and S. EKETORP: 第 85 回鉄鋼協会講演大会, 1973 年 4 月
“Emulsion Metallurgy and Hydrodynamical Analysis of Bottom-Blowing Converters”
- 20) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids, (1954), John Wiley, New York
- 21) R. W. MAXWELL and J. A. STORROW: Chem. Eng. Sci., 6 (1957), p.204