

東京工業大学

○板谷 宏

後藤和弘 染野 檀

(I) 緒言 溶鉱炉内で SiO₂ はスラグ-メタル間反応で還元されるが、炉内反応を厳密に解析するためには SiO₂ のガス還元についても検討する必要がある。SiO₂ のガス還元反応平衡の研究はなされているが、速度論的研究は余り行われておらず Schwerdtfeger⁽¹⁾ の報告が見られるのみである。本実験では熱天秤を用いて還元反応の進行を連続的に測定して見掛けの反応速度を決定した。

(II) 実験方法 還元ガスは H₂、H₂-Ar 混合ガスを用いた。試料として非晶質シリカと水晶を使用した。還元ガス気流中に試料を吊下げ、1400~1500℃ の各温度に加熱し、試料を吊下げているバネの縮みから、反応量を求めて、温度、水素分圧、流速の影響について調べた。

(III) 実験結果 第1図に各温度の単位表面積当りの反応量と時間の関係を示す。この直線の勾配から反応速度を求めた。第2図に反応速度と流速の関係を示す。これは試料を吊下げたまま30分ごとに、流速を変えたものであるが反応速度が流速に依

存しないことがわかる。H₂-Ar 混合ガスで水素分圧を変えた場合の結果を第3図に示すがいずれの温度でも反応速度は水素の分圧に比例している。第4図には1気圧の H₂ で還元したときの反応速度の Arrhenius プロットを示してあるが非常によく Arrhenius の関係を満足している。SiO₂ の還元反応は $\text{SiO}_2 + \text{H}_2 = \text{SiO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ である。速度式は $-dm/dt = k \cdot a_{\text{SiO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}$ で示されるが、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ 、 $P_{\text{H}_2} = 1$ とおくと $k = -dm/dt$ となる。これを mol に直したものを k' とおくと $k' = k \times 28/60$ である。この見掛けの反応速度定数 k' は第4図の結果から $k' = k'_0 \exp(-Q/RT)$

とかけ、 k'_0 と Q の値は $k'_0 = 4.48$ 、 $Q = 66.0 \text{ Kcal/mol}$ であった。実験後試料を X 線で調べてみると非晶質シリカは α -cristobalite に変態しており、水晶は α -quartz のままであった。従って非晶質シリカは還元温度では β -cristobalite であったと考えられる。第4図にみられるように非晶質シリカと水晶では還元速度に差は見られなかった。

(1) Schwerdtfeger; Trans. A.I.M.E. 236(1966)1152

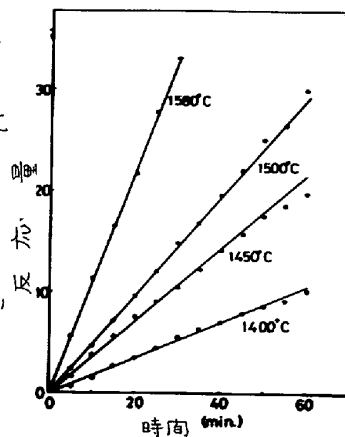


図1 反応量と時間の関係

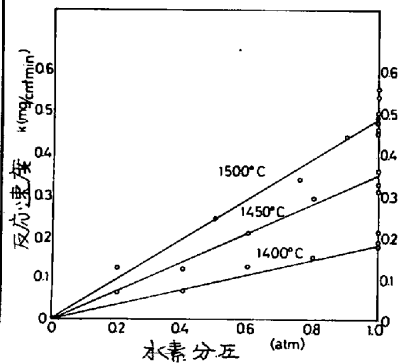


図3 反応速度と水素分圧の関係

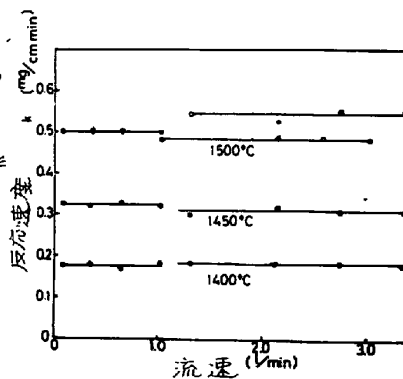


図2 水素ガスの流量の影響

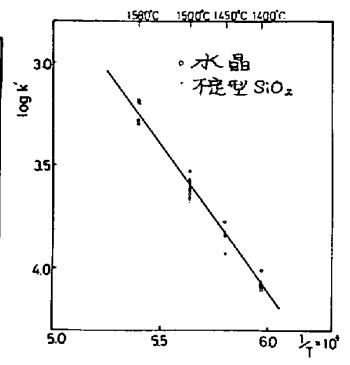


図4 反応速度のアレニウスプロット