連続式および回分式モデル装置における塩化物 溶融塩直接サスペンション電解法による 酸化アルミニウムの還元挙動の推算

沖 猛雄*・長 隆郎*

Estimation of reduction behavior of alumina in direct suspension
electrolysis in chloride molten salt by model apparatus
of continuous type and batch type

UDC: 669.713

Takeo OKI* and Takao CHOH*

Alumina reducing behavior in continuous and batch type apparatuses of a new electrolysis process was kinetically estimated in which alumina suspends in a CaCl_2 - BaCl_2 molten salt. Alumina particles in the continuous process having density greater than that of the molten salt are reduced during sinking in the salt. When the alumina particles adhere on produced aluminum, they are reduced in the early stage of sinking, intermediate stage of staying in which more aluminum adheres and final stage of floating successively. Alumina particles in the batch apparatus are reduced suspending in the molten salt agitating by inert gas bubbles. The alumina reduction is accelerated with condensation of Ca in the molten salt and with decreasing particle radius resulting in a decrease of the electrolysis cell height in the continuous process.

Keywords: direct electrolysis, suspension electrolysis, molten salt alumina reduction, reduction model

(Received May 7, 1985)

1. 緒 言

前報¹⁾では CaCl_2 - BaCl_2 系溶融塩を電解し、陰極で生成されるカルシウム金属霧をアルミナ還元を利用する新しい製錬法の試みを述べた。そこでは電解時の電流効率への溶融塩中 CaCl_2 濃度、アルミナ添加濃度、温度さらには電解電流密度による影響を明らかにし、さらに生成カルシウムの消費速度の立場から、これらの測定結果を解析できることを示した。

本報はこれに引き続くもので、この新しい製錬法を工業的規模で行う際のモデル装置を考え、前報の速度論的解析結果を利用し、また同様な方法でアルミナの還元挙動を推算することにした。

2. アルミナの還元反応

前報の測定結果によればカルシウムによるアルミナの還元は単純でなく、アルミナ還元時に生成した CaO が

アルミナと反応して複合酸化物を形成し、これがさらにカルシウムと反応して段階的に還元が進行すると考えられ、また生成アルミニウムはカルシウムを吸収して合金化し、これが溶融塩中を浮上する間にもアルミナを還元する過程が推測された。しかしながら、いずれの過程を経るにしてもアルミナのカルシウムによる還元は、結局 (1) 式

のような単純反応が基本となる。

そこで本報では (1) 式に基づいて速度論的解析をすすめることにした。

3. 装置モデル

反応装置モデルのうち連続的にアルミナ粒子を装入する場合を Fig. 1-(a) および (b) に示す。Fig. 1-(a) は溶融塩との密度差によつて還元生成物のアルミニウムが浮上する場合を示し、Fig. 1-(b) はアルミニウムが電解槽

* 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya).

Fig. 1 Model of continuous type apparatus for alumina reduction: (a) Upper tap hole, (b) Bottom tap hole.

Fig. 2 Model of batch type apparatus having bottom tap hole for alumina reduction.

底部に沈降する場合のモデル装置を示す。いずれの場合にも陰極と陽極が近い位置で存在し、陰極ではカルシウムの生成、陽極では CO 、 CO_2 あるいは Cl_2 の発生があり、アルミナは上部から連続的に装入される。なお陰極で生成されるカルシウムが近くの陽極で直ちに反応しないように邪魔板をつけた。

一方、回分式装置モデルをFig. 2に示す。この場合にはアルミナをフィーダから一度に装入し、不活性ガスによつて攪拌して熔融塩とアルミナ粒子間反応を進行させる。この場合にも熔融塩とアルミニウムとの密度差からアルミニウムが上部に溜まる場合と降下して底部に溜

まる場合とがあるが、Fig. 2では後者のみを示した。この場合にも陰極と陽極は近い位置に取り付け、中間に邪魔板をつけている。

4. 連続式モデル装置での還元過程

前報では初期カルシウム濃度を零とし、熔融塩単位体積当たりに、時間 t の間に電解生成されるカルシウム量、この間にアルミナ還元のために消費されるカルシウム量、アルミナ還元以外に酸化されるカルシウム量を考え、速度論的解析を行った。

しかしながら、本報では操作が定常化したのちの還元過程を想定し、アルミナ粒子は初期には、カルシウム濃度 $C_0(\text{g}/\text{cm}^3)$ の熔融塩と反応すると仮定し、また理想的条件を考えてアルミナ還元以外のカルシウム酸化量 k_{ot} を無視して扱うことにした。

モデルの簡単化のために装入された個々のアルミナ粒子は周囲の液体を伴いながら中央部を静かに沈降すると考える。生成したアルミニウムは熔融塩との比重差で浮上あるいは降下するが、熔融塩は中央部を降下後、底部からは側面の陰極面上をカルシウムを吸収しながら静かに上昇し、浴上面では C_0 なるカルシウム濃度に達するとみなす。したがって、熔融塩自身としてはわずかな循環流を想定する。このときのカルシウム消費速度 dy/dt は(2)式で表される。

$$dy/dt = kS_2(C_0 - y) \quad (2)$$

ただし、 k : 総括反応速度定数 (cm/hr)

S_2 : 熔融塩単位体積当たりの熔融塩/アルミナ界面積 ($1/\text{cm}$)

y : 熔融塩単位体積当たりのカルシウム消費量 (g/cm^3)

C_0 : 浴上面での熔融塩単位体積当たりのカルシ

ウム濃度 (g/cm³)

一方(2)式中の S_2 の値は前報(14)式と同じ(3)式で与えることにする。

$$S_2 = \frac{3}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} r_0} \cdot \left(\frac{A_0}{V} \right) \cdot \left(1 - \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} V y}{3 M_{\text{Ca}} A_0} \right)^{2/3} \quad (3)$$

ただし, A_0 : アルミナ初期装入量 (g)

V : 溶融塩体積 (cm³)

r_0 : アルミナ初期粒子半径 (cm)

$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: アルミナ密度 (g/cm³)

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}, M_{\text{Ca}}$: アルミナおよびカルシウム分子量 (g/mol)

すなわち, この場合の(2)式は浴表面で溶融塩単位体積当たり A_0/V のアルミナが添加され, これを含む溶融塩が循環流として降下する間にカルシウムを y だけ消費し, 界面積を 1 に低下させることを表す。

他方, 降下距離 Z (cm) におけるカルシウム消費量あるいはアルミナ還元率は(4)式から得られる。

$$\begin{aligned} dy/dz &= (dy/dt) \cdot (dt/dz) \\ &= (dy/dt) \cdot (1/v_z) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで, v_z は降下速度 (cm/sec) であり, その値についてはストークスの式を適用する。また推算は次のようにアルミナ粒子に生成アルミニウムが付着している場合と無付着の条件下の両方について行うことにした。

(1) アルミニウム付着の場合

この条件下では粒子の密度としてアルミナでなく平均密度 ρ_p を用いるので, ストークスの式は

$$v_z = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_p - \rho) r_1^2 g}{\mu \varepsilon^{-4.65}} \quad (5)$$

となる。ここで, g : 重力加速度 (cm/sec²), μ : 粘度 (g/(cm·sec)), ρ : 溶融塩密度 (g/cm³), ε : 空間率²⁾, r_1 : 付着アルミニウムを含めた粒子半径とする。 ε および r_1 の値はそれぞれ(6)および(7)式から, また ρ_p は(8)式から得られる。

$$\varepsilon = \left[1 + \frac{1}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \left\{ \frac{A_0}{V} \cdot \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} y}{3 M_{\text{Ca}}} \right\} + \frac{2 M_{\text{Al}} y}{3 M_{\text{Ca}} \rho_{\text{Al}}} \right]^{-1} \quad (6)$$

$$r_1 = r_0 \left[\frac{V y}{3 M_{\text{Ca}} A_0} \left(\frac{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}}} - M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \right) + 1 \right]^{1/3} \quad (7)$$

$$\rho_p = \frac{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} [3 M_{\text{Ca}} A_0 / (V y) - M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{Al}}]}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} M_{\text{Al}} / \rho_{\text{Al}} - M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 1} \quad (8)$$

(2) アルミニウム無付着の場合

この場合の降下速度は(9)式で示す。

$$v_z = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \rho) r^2 g}{\mu \varepsilon^{-4.65}} \quad (9)$$

ここで ε は(10)式で, また r はアルミナ粒子径で(11)式で表す。

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} + A_0/V - M_{\text{Al}_2\text{O}_3} y / (3 M_{\text{Ca}})} \quad (10)$$

Fig. 3 Reduction behavior of alumina with adhesion of aluminum in molten salt. (Continuous type).

Fig. 4 Reduction behavior of alumina without adhesion of aluminum in molten salt. (Continuous type).

Fig. 5 Dropping behavior of alumina particle with adhesion of aluminum during reduction in molten salt. (Continuous type).

Fig. 6 Dropping behavior of alumina particle without adhesion of aluminum during reduction in molten salt. (Continuous type).

$$r = r_0 \left(1 - \frac{M_{Al_2O_3} V y}{3 M_{Ca} A_0} \right)^{1/3} \quad (11)$$

まず 1223K のもとでの諸物性値, 初期粒子径 $r_0 = 0.0044$ cm, 初期カルシウム濃度 $C_0 = 0.14$ g/cm³, 単位体積当たりのアルミナ添加量 $A_0/V = 0.01$ g/cm³, また前報¹⁾の Fig. 9 に示した総括速度定数 k の値を(2)~(8)式に代入し, Runge Kutta 法で降下距離に対するカルシウム消費量を求めた。これを選元率によって表すと, Fig. 3 に示すように 90%CaCl₂ までは還元途中で粒子平均密度 ρ_p が熔融塩密度より低下し, 降下途中で浮上し始める。しかしながら, 100%CaCl₂ では沈降途中での浮上はなく, しかも生成アルミニウムは反応槽下部に存在し, 沈降距離も 10 m 以下となる。ただし, 以上の沈降距離は自然対流による沈降分を無視しており, 実際にはこれを加算しなければならない。

一方, アルミナ粒子にアルミニウムが付着しない場合についても同様に求めた結果, Fig. 4 に示すようにいずれの場合も降下のみであり, また沈降距離も Fig. 3 の場合より長い。

以上の Fig. 3 および Fig. 4 の計算結果を反応時間と降下距離の関係で示すと, それぞれ Fig. 5 および Fig. 6 となる。ただし, 各曲線の右端の終了点は 100%還元を意味する。これら Fig. 3~Fig. 6 をみると, 熔融塩中の CaCl₂ 濃度が上昇するにつれてアルミナが 100%還元されるに要する時間は短縮され, また沈降に要する反応槽高さは低下し有利となる。しかしながら, 前報で指摘したように 100%CaCl₂ では吸湿性が高く, 電流効率は低下するようになる。

5. 回分式モデル装置での還元過程

回分式モデルでは熔融塩中のカルシウム濃度はつねに一定に保たれていると仮定し, (2)式に代わる(12)式を用いる。

$$dy/dt = k S_2 C_0 \quad (12)$$

さて(12)式および(3)式を使用し, アルミナの還元挙動を推定してみる。例として, $r_0 = 0.0044$ cm, $A_0/V = 0.01$ g/cm³, $A_0 = 15.7$ kg, 熔融塩組成 100%CaCl₂, 温度 1223K の条件下において, アルミナの還元速度に及ぼす熔融塩中カルシウム濃度の影響を求めた。

Fig. 7 の実線は算出した還元率 f と時間の関係を示し, アルミナの還元はカルシウム濃度の上昇とともに向上し, $C_0 = 0.14$ g/cm³ の高濃度ならば, 約 1.5 時間で反応が終了する。また Fig. 7 には各カルシウム濃度 C_0 を一定に保つに必要な電流量を破線で示すが, カルシウム濃度が高い場合には初期にかなり大きな電流を必要とする。

一方, 同様の条件下で還元する場合, 還元速度に及ぼ

Fig. 7 Changes of current and reduction degree at various calcium concentrations in the molten salt for batch type process.

Fig. 8 Effect of particle radius on reduction rate in batch type process.

す装入アルミナ粒子の大きさの影響は Fig. 8 に示すように、当然のことながら小粒径ほど還元時間は短い。

以上の計算結果からアルミナの還元反応にとってアルミナ粒子が小径でなおかつカルシウム濃度が高いほど、反応槽の小型化など有利な点が多い。

6. 結 言

CaCl_2 - BaCl_2 系溶融塩の電解により発生したカルシウムを利用し、アルミナを還元する前報の実験的研究に引

き続き、本報ではここで得られた動力学的解析結果を応用し、実操業を想定した連続式および回分式モデル装置でのアルミナ還元挙動を推算した。

1) 溶融塩が静かな自然対流を生ずる連続式モデル装置では、アルミナ粒子に反応生成物のアルミニウムが付着すると、付着しない場合より反応槽は低いものでよい。

2) 連続式では CaCl_2 - BaCl_2 系溶融塩中をアルミナ粒子が降下しながら還元されるが、 CaCl_2 濃度が約94%以下で、なおかつアルミナ粒子にアルミニウムが付着する条件下では、粒子は降下途中で逆に浮上を始める。

3) 回分式モデルでは溶融塩を不活性ガスで十分攪拌する条件を考えた。アルミナ還元速度は溶融塩中カルシウム濃度が高く、かつアルミナの粒子径が小さいほど大きくなる。したがって、還元速度が大きくなるほど、溶融塩中カルシウム濃度を一定に保つ電力量も大きくなる。

参 考 文 献

- 1) 沖 猛雄, 長 隆郎, 日比野 淳: 軽金属, 35 (1985), 636.
- 2) 藤田重文, 東畑平一郎: 化学工学 (I), 東京化学同人, (1964), 211.