

(96) Pb-Cd合金—溶融塩系反応速度におよぼす温度および Cd 初濃度の影響

(スラグ—メタル間反応のモデル実験—Ⅲ)

名古屋大学, 工学部

工博○森 一美・畑中 志

Effects of Temperature and Initial Contents of Cadmium on the Rate of Reaction between Pb-Cd Alloy and Salt

(Model studies of slag-metal reactions—Ⅲ)

Dr. Kazumi MORI and Tsutomu HATANAKA

1. 結 言

当研究室ではスラグ—メタル反応系のモデルとして Pb-Cd 合金—溶融塩系をとりあげ、平衡論的および速度論的研究を行なっている¹⁾²⁾。前報²⁾においては、メタル中 Cd 初濃度 0.5 at%, 温度 550°C の場合、メタル中の Cd の移動が律速段階であることを述べたが、今回温度を変えた実験を行ない (実験 A), 物質移動律速の推論の根拠をさらに明確にすることができた。つぎに、Cd の初濃度を高くして反応速度を調べ (実験 B), さきに報告した²⁾ 数式モデルの適用限界を検討した。

2. 実験方法

実験方法および装置は前回までのものと全く同じである。メタルは Pb-Cd 合金 100 g, 塩は KCl+LiCl 共晶塩に PbCl₂ を 10 mol% 添加したものである。実験 A ではメタル中の Cd 初濃度を 0.5 at% とし、500, 525, 550, 575, 600°C の各温度で実験した。実験 B では、温度は 550°C とし、メタル中の Cd 初濃度は 1, 1.5, 2, 2.5, 3 at% のとおりにとつた。両実験とも浴の攪拌は前報で述べた (a) の石英攪拌棒で行ない、回転数は 150 rpm とした。

3. 結果および考察

3.1 実験 A (温度の影響)

さきに¹⁾メタル中 Cd 10 at% 以下の濃度範囲につき 500, 550, 600°C の各温度で平衡実験を行なつたが、速度実験の考察で実際に必要な Cd の低濃度範囲でのばらつきが多小大きかつたので、Cd 2 at% 以下のところで平衡実験をくり返して行なつた。得られた結果から

$$m = C''_{Cd} / C'_{Cd} \cdot C''_{Pb}$$

を求め Table 1 に示した。

なお、問題にしている濃度範囲が狭いため、m の濃度による変化はみとめられず、一定とみなすことができた。

各温度における速度と driving force の関係を Fig. 1 に示す。いずれの温度についても直線関係が得られ、単位面積あたりの Cd の移動速度 \dot{n}/A [mole/cm²·sec] はつぎの式で表わされる。

Table 1. Equilibrium index for the reaction: Cd + PbCl₂ = Pb + CdCl₂

Temperature (°C)	500	525	550	575	600
m × 10 ⁴	2.23 ± 0.40	2.00 ± 0.20	1.35 ± 0.15	0.885 ± 0.045	0.767 ± 0.080

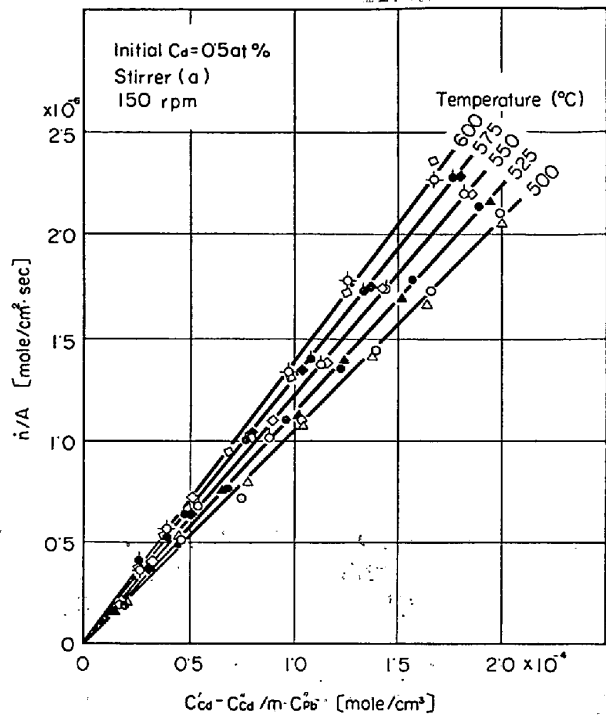


Fig. 1. Reaction rate plotted against the driving force.

Table 2. Relation between D^{2/3}·ν^{-1/6} and temperature for Pb-Cd alloy.

Temperature (°C)	500	525	550	575	600
D ^{2/3} ·ν ^{-1/6} × 10 ³	3.83	4.10	4.40	4.69	5.01

$$\dot{n}/A = \bar{k}(C'_{Cd} - C''_{Cd}/m \cdot C''_{Pb}) \dots\dots\dots (1)$$

前報では種々の実験事実からメタル側 Cd の移動律速を推論し、一定の回転速度において物質移動係数は D^{2/3}·ν^{-1/6} (D, ν はメタルについての拡散係数, 動粘性係数) に比例するものとしたが、この比例関係を裏づける積極的な実験は行なつていなかった。

Pb-Cd 系の拡散係数⁴⁾, 粘度⁵⁾ および密度⁶⁾ の数値から各温度についての D^{2/3}·ν^{-1/6} を求め Table 2 に示した。

Fig. 1 および Table 2 から各温度について $\bar{k}/D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6}$ を求め、温度との関係を示したのが Fig. 2 である。これから

$$\bar{k} = 2.72 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \dots\dots\dots (2)$$

の直線関係が得られた。

前報で、Cd 初濃度 0.5 at%, 550°C, 攪拌棒 (a) について

$$\bar{k} = k'_{Cd} = 9.3 \times 10^{-4} (\text{rpm})^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

が求められているから、150 rpm についての (2) 式とあわせて、本系の反応速度式として

$$\dot{n}/A = k'_{Cd}(C'_{Cd} - C''_{Cd}/m \cdot C''_{Pb}) = 0.69 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C'_{Cd} - C''_{Cd}/m \cdot C''_{Pb}) \text{ [mole/cm}^2 \cdot \text{sec]} \dots\dots\dots (4)$$

が求められた。

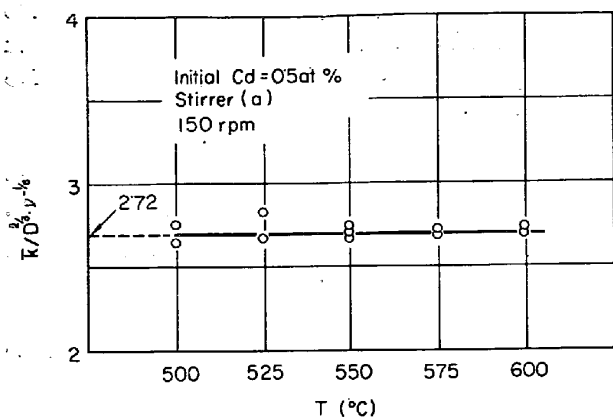


Fig. 2. Relation between apparent mass transfer coefficient and $D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6}$.

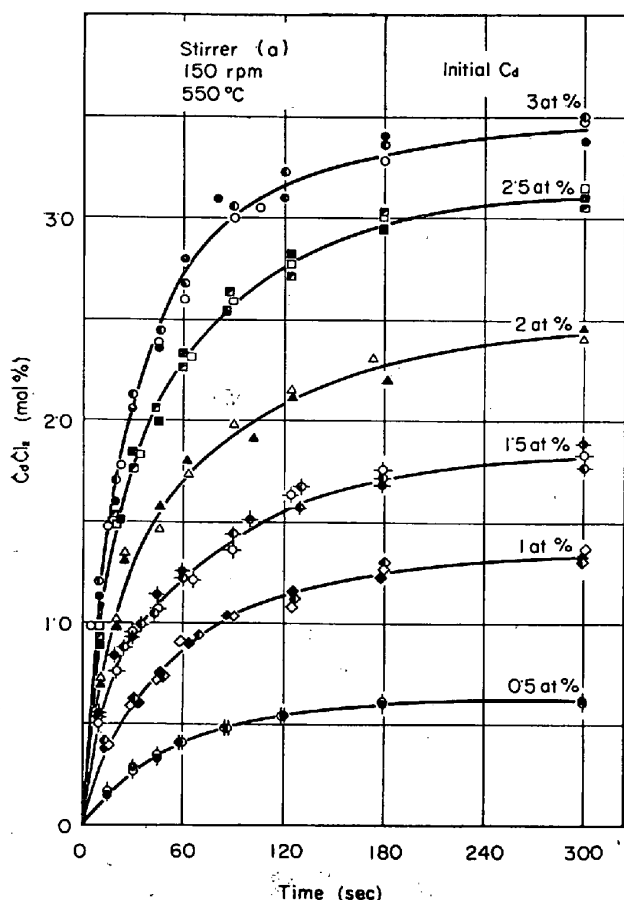


Fig. 3. Effect of initial contents of cadmium on the rate of reaction.

(4) 式から物質移動係数を無次元項で表わせば

$$Sh = \text{const} \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \dots (5)$$

となり、固体面上を流体が層流で流れ、物質移動が行なわれる場合と類似の取扱いのできる事がわかった。

以上、前報の結果ともあわせて、Cd 初濃度 0.5 at %, 100~200 rpm, 500~600°C における Pb-Cd-溶融塩間の反応速度は物質移動律速であることが実証された。

3.2 実験 B (初濃度の影響)

以上はメタル中 Cd 初濃度 0.5 at % の場合であったが、初濃度をもつと高めた場合にもわれわれの与えた速

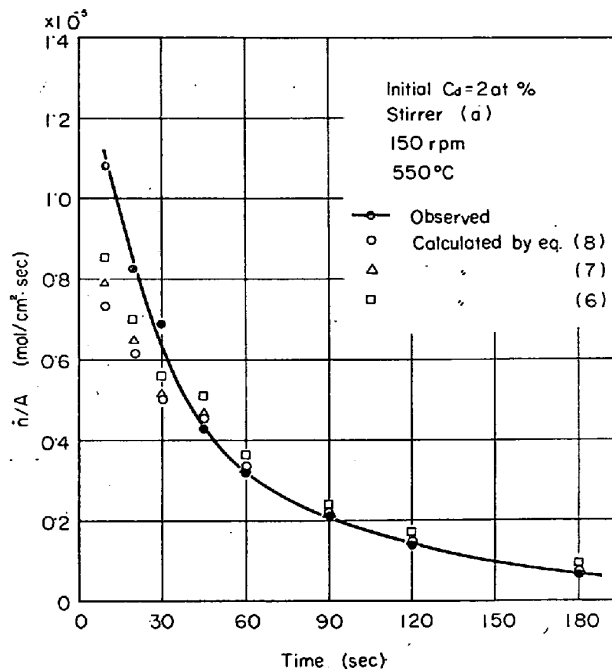


Fig. 4. Comparison of calculated and obtained rate of reaction.

度式が適用されるかどうか検討する目的で、温度 550°C, 攪拌棒 (a), 攪拌速度 150 rpm で、合金中の Cd 初濃度を 1, 1.5, 2.5, 3 at % と変えて実験した。Fig. 3 はその結果である。ただし、Cd 0.5 at % は前回求めたものである。

一例として、Cd 初濃度 2 at % について、各時間における C'_{Cd} , C''_{Cd} をつぎの 1), 2), 3) の速度式に代入して \dot{n}/A を求め、それを実際の値と一緒にして Fig. 4 に示した。ただし、 k'_{Cd} , $k''_{Cd} \approx k'_{Pb}$ は前報で求めた値を用いた。なお、 Cd^{2+} 移動律速の式はその適用条件が満足されないため除外した。

1) Cd 移動律速

$$\dot{n}/A = k'_{Cd} (C'_{Cd} - C''_{Cd}/m \cdot C''_{Pb}) \dots (6)$$

2) Cd, Cd^{2+} 移動律速

$$\dot{n}/A = (C'_{Cd} - C''_{Cd}/m \cdot C''_{Pb}) / (1/k'_{Cd} + 1/m \cdot k''_{Cd} \cdot C''_{Pb}) \dots (7)$$

3) Cd, Cd^{2+} , Pb^{2+} 移動律速

$$\dot{n}/A = k''_{Cd} (\xi - \sqrt{\xi^2 + 4\eta}) / 2 \dots (8)$$

$$\xi \equiv (k'_{Cd} \cdot k''_{Pb} / k''_{Cd}) \{ (k'_{Cd} / k'_{Pb}) C'_{Cd} + (k'_{Cd} / k'_{Cd}) C''_{Pb} + (1/m) \}$$

$$\eta \equiv (k'_{Cd} \cdot k''_{Pb} / k''_{Cd}) \{ (C''_{Cd}/m) - C'_{Cd} \cdot C''_{Pb} \}$$

Fig. 4 で、約 45 sec までは計算値より実験値の方が高く、それ以後は両者がほぼ一致してくる。この 45 sec 以後について、(7), (8) の両式による計算値には余り大きな差はなく、実験値との一致はかなりよいが、(6) 式の Cd 移動律速の計算値はやや高めにでている。この場合、前報で述べた (6), (7) 式の適用条件は必ずしも十分に満足されておらず、そのことが (6) 式の Cd 移動律速をとつた場合に強く表われている。したがって、厳密には Cd, Cd^{2+} , Pb^{2+} 移動律速の (8) 式を用いて反応速度を表わすべきであるが、(7) 式との差はわず

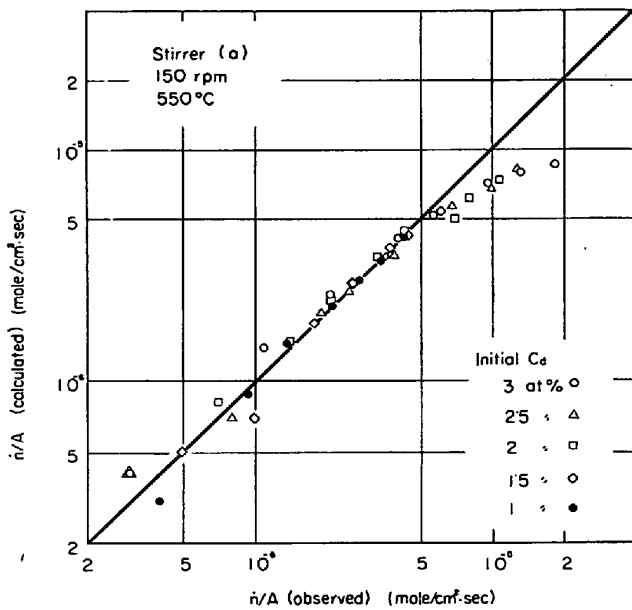


Fig. 5. Comparison of calculated and observed rate of reaction.

かであるから、近似的には (7) 式を用いてもよい。

つぎに、各 Cd 初濃度について、(8) 式による計算値と実測値の比較を示したのが Fig. 5 である。Fig. 4 から予想されるように初期の速度の大きいところでは実測値の方が高いが、初濃度に関係せず速度が約 5×10^{-6} [mole/cm²·sec] 以下 ($C_{Cd}^0 < 1$ at%) のところでは計算値は実測値とよく一致しており、われわれの与えた数式モデルがそのまま適用できることがわかる。なお速度の高いところで計算値が実測値より低い理由については明らかでなく、前に¹⁾ Cd 初濃度 2 at% の測定から Cd²⁺ 移動律速と考えたことも疑問として残され、今後の検討に待つことにする。

3.3 実際問題へのモデル式の適用について

さきに²⁾ 製鋼における Mn 反応について、物質移動律速段階のとり方により、 \dot{n}/A がどのように異なってくるかを比較したが、Fig. 4 と同じように 2 成分律速と 3 成分律速の場合の差はわずかであった。したがって、実際の反応を取り扱う場合、溶質濃度の低いところでは、2 成分律速の式で十分である。この際、見かけの物質移動係数から、メタル側、スラグ側の各物質移動係数を知りたいわけであるが、実際問題で直接これを求めることはきわめて困難である。

それについて、F. D. RICHARDSON⁷⁾、F. OETERS⁸⁾ は系の代表長さ、流速はスラグ、メタル両相に共通なものとし、 $D^m \cdot \nu^{-n}$ により両相の物質移動係数の相対的な大きさを比較する方法を述べている。しかし、その実験的裏付けになるものは示していない。

前報で塩 (スラグ) の物質移動係数 k''_{Cd} をつぎの式で表わし、

$$k''_{Cd} = 0.62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

また、前報と本報の (4) 式から、メタルの物質移動係数は

$$\left. \begin{aligned} k'_{Cd} &= 0.69 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} && \text{ 攪拌棒 (a) } \\ k'_{Cd} &= 0.96 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} && \text{ 攪拌棒 (f) } \end{aligned} \right\} \dots (10)$$

(9) および (10) 式中の係数は同じ程度の大きさであり、系の代表長さおよび流速を両相に共通なものとした RICHARDSON, OETERS の方法がかなり合理的なものであることがわかる。これから

$$k'/k'' \approx (D'/D'')^m \cdot (\nu'/\nu'')^{-n} \dots\dots\dots (11)$$

において、浴搅拌の流体力学的状態により m, n がどのような値をとるかを推定できれば k'/k'' が求められる。一方反応速度の実測値から見かけの物質移動係数 \bar{k} が得られるから

$$1/\bar{k} = 1/k'_A + 1/m \cdot k''_A \cdot C''_{Pb} \dots\dots\dots (12)$$

により、 k'_A, k''_A が別々に求められ、また律速段階がいずれの相にあるかも推定できる。

4. 結 言

1) Pb-Cd 合金-熔融塩反応系について、メタル中 Cd 初濃度 0.5 at%、温度 500~600°C で速度論的実験を行ない、物質移動律速が実証された。

2) つぎに、温度 550°C、Cd 初濃度 1~3 at% について実験し、著者らの与えた数式モデルは約 5×10^{-6} [mole/cm²·sec] 以下の速度のところではあてはまることを示した。

3) 実際問題へのモデル式の適用を検討し、スラグ、メタル両相の拡散係数、動粘性係数から律速段階を推定する方法を示した。

文 献

- 1) 森, 畑中, 大野, 茂木: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 526
- 2) 森, 大野, 畑中: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1424
- 3) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 4) K. NIWA, et al.: J. Metals, 9 (1957) 1, p. 96
- 5) T. W. CHAPMAN: A. I. Ch. E. Journal, 12 (1966) 2, p. 395
- 6) J. F. ELLIOTT, et al. (ed.): Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1963), p. 626, [Addison-Wesley]
- 7) F. D. RICHARDSON: Iron and Coal Trades Rev., (1961) Nov., p. 1105
- 8) F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966) 3, p. 209

(97) 静止鉄浴中における Al₂O₃ 粒子の浮上速度と凝集性について

(脱酸の研究—Ⅲ)

大阪府立大学, 工学部

工博 河合正雄・○小林三郎・米沢広務

On the Rising Velocity and the Coagulability of Al₂O₃ Particles in Static Iron Bath

(Study of deoxidation—Ⅲ)

Dr. Masao KAWAI, Saburo KCBAYASHI and Hiromu YONEZAWA

1. 緒 言

前報で静止鉄浴中における脱酸生成物の浮上分離がいかなる法則にしたがうかを調査研究するために、方法論的に 2 種類の調査方法、すなわち脱酸生成物の bulk 濃度