

(83) 溶融銀の酸素吸収および脱酸素速度について

(ガス-メタル間反応の速度論的研究-I)

70359

名古屋大学 工学部

森 一美 ○佐野正道  
松島美穂

1. 緒言 一般にガス-メタル間反応の場合、とくに吸収反応は1次反応の速度式に従うとされておられ、一方Ar吹付けによる溶融銀からの脱酸素反応は2次反応で表わされ、界面反応律速であることが見出されているが、両者の関係についての統一的な説明はまだなされていない。このようなガス-メタル間反応の機構を解明するため、平衡近傍まで容易に濃度変化が測定できる酸素-溶融銀間反応を取上げて実験を行なったので報告する。

2. 実験 実験を用いた炉体は不透明石英管とアルミナ管の二重構造とし、内筒のアルミナ管にはカニタ線巻き、石英管の外側には高周波誘導コイルをおき、同時に抵抗加熱と誘導加熱および攪拌を行なえるようにした。使用したるつぼは内径40mmのシタムライト製である。反応ガスは予熱し、内径10mmの不透明石英管を通してメタル表面上に吹付け、浴中酸素濃度はZrO<sub>2</sub>-CaO固体電解質を用いた起電力法により測定した。実験条件としては、溶解銀重量を210g、吹付けガス流量を1000 cc/min、反応ガス(Ar-O<sub>2</sub>)の酸素分圧を0~1 atm、実験温度を1000~1150°Cの範囲にとった。

3. 実験結果 酸素吸収および脱酸素の実験結果の一例を図1に示した。(1),(2)式で表わされる1次および2次反応速度式でデータの整理を行ない、図2,3に示した。

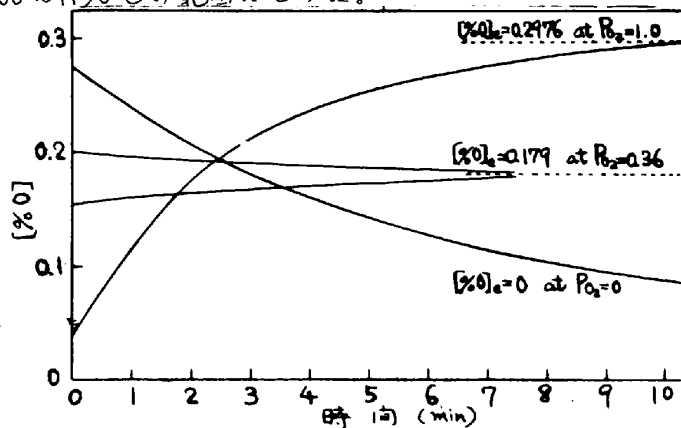


図1 酸素濃度の時間的变化

$$d[\%O]/dt = k_1(A/V)([\%O]_e - [\%O]) \quad (1)$$

$$d[\%O]/dt = k_2(A/V)([\%O]_e^2 - [\%O]^2) \quad (2)$$

[%O]: 酸素濃度 (weight パーセント), t: 時間(sec)  
k<sub>1</sub>: 見掛け1次反応速度定数 (cm/sec), k<sub>2</sub>: 見掛け2次反応速度定数 (cm/%·sec), A: 界面積, V: 溶融銀体積, 添字 e: 平衡。図2, 3に示すように、

吸収の場合は1次反応でよく説明できるが、純Arによる脱酸素の場合は1次反応ではなく、2次反応に近いことが知られる。一方平衡近傍の場合には、1次式でも2次式でも同じようによく実験結果を整理することができる。また、k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>の絶対値および活性化エネルギーとも、誘導攪拌を強くすると大きくなる。

吸収反応は1次反応であるが、純Arによる脱酸素反応は2次反応に近いこと、酸素分圧によってk<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>が変化すること、k<sub>2</sub>も高周波出力によって変化することから、本反応系は1次反応(物質 X = A/V t, Y<sub>1</sub> = ln |([%O]<sub>e</sub> - [%O]) / ([%O]<sub>e</sub> - [%O])|, Y<sub>2</sub> = 1 / ([%O] - [%O])<sub>0</sub> or 1 / (2[%O]<sub>e</sub>) ln |([%O]<sub>e</sub> + [%O]) / ([%O]<sub>e</sub> - [%O])|) の混合律速モデルに従うことが推論される。

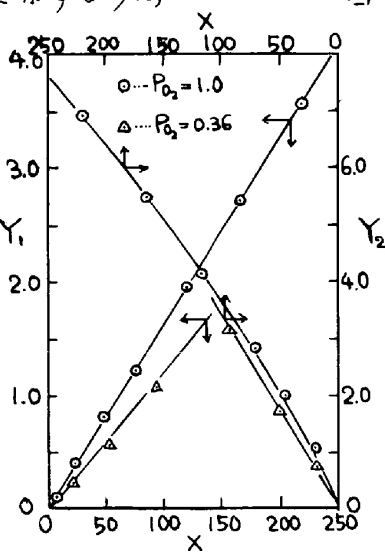


図2 吸収反応

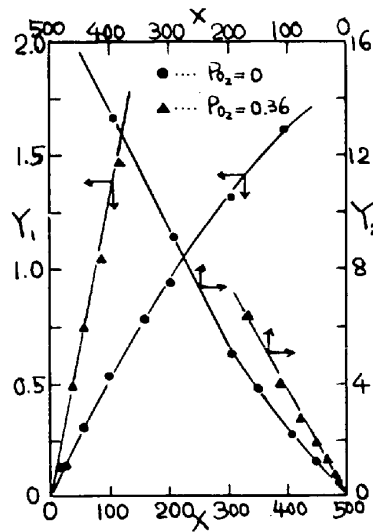


図3 脱酸素反応