

ボウ硝含有ガラス融液からの SO₂ ガスの発生動力学

京都工芸繊維大学工学部物質工学科

大田 陸夫・若杉 隆

SO₂ Gas Bubble Forming Kinetics in Na₂SO₄-containing Glass Melt

Rikuo Ota and Takashi Wakasugi

Dept of Chemistry & Materials Technology

Kyoto Institute of Technology

Abstract

Kinetics was studied on gas bubble formation of SO₂ molecules dissolved in Na₂SO₄ containing glass melt, number density and size of gas bubbles existing in the melt were calculated. Equations for the rate of bubble formation and bubble growth were derived. Decisively important role of solid surface on gas formation and growth was pointed out.

1. はじめに

ボウ硝 (Na₂SO₄) はガラス溶解の清澄剤として使用される。清澄が終了したと思われるガラス融液からリボイルによって気泡が発生することが知られている。本論ではボウ硝を含有するガラス融液からSO₂ガスが発生するメカニズムを仮定し、ガスの発生と成長に関する速度論を考察することとした。

ガラス融液中ではボウ硝 (Na₂SO₄) は以下の3態で存在すると推定できる。

- 溶解イオン状態: $2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ または $2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$
- 溶解単分子の状態: Na₂O (非架橋酸素と結合) + (SO₃) または Na₂O + (SO₂)
- 気泡: SO₃ または SO₂ ガス
SO₃²⁻イオンとSO₂分子の濃度比は未定であ

るが、SO₂分子のみに注目する。Fig. 1は融液中のSO₂分子 (化学ポテンシアル μ^L) および平衡分圧にあるSO₂分子 (化学ポテンシアル $\mu^V = \mu^L$) および融液中に存在するnSO₂気泡 (化学ポテンシアル $\mu_n = \mu^L + \Delta\mu_n$) の平衡関係を示す。

2. ガラス融液が蒸気と平衡であるとき nSO₂気泡の数およびサイズの分布

- 1 SO₂分子からnSO₂気泡への変化に伴う化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu_n$ および自由エネルギー変化 ΔG_n 。

圧力Pの気体の化学ポテンシアルは

$$\mu = \mu_0 (\text{1atm}) + kT \ln P \quad (2.1)$$

外圧 = 10^5 J/m^2 (1気圧) で平衡分圧P₀をもつSO₂気体を内圧Pのガラス融液の中に入れたときの化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = kT \ln P/P_0 \quad (2.2)$$

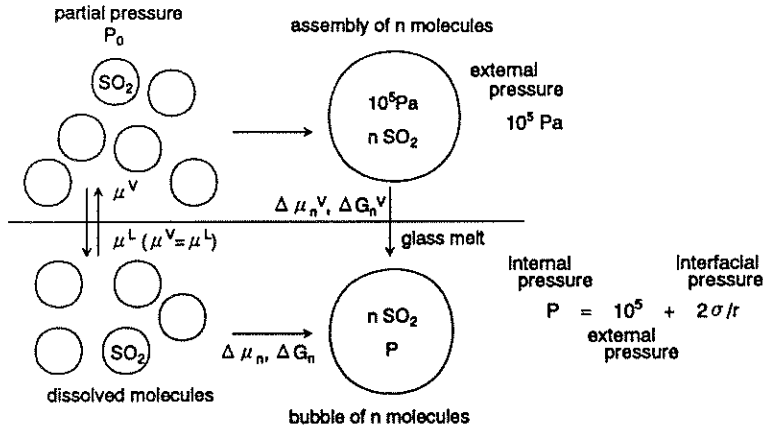


Fig.1 Equilibrium relationship between SO₂ molecules in air/melt and nSO₂ gas bubbles in the melt.

ただし、 $P = 10^5 + 2\sigma/r$ 、 σ は融液とSO₂蒸気の界面エネルギー、 r は気泡の半径。 $\Delta\mu_n$ には界面エネルギー $-4\pi r_n^2\sigma$ が加わる。 r_n は n 分子気泡の半径。

$$\Delta\mu_n = kT \ln(10^5 + 2\sigma/r_n) / P_0 + 4\pi r_n^2\sigma / n \quad (2.3)$$

$\Delta G_n = n\Delta\mu$ として

$$\Delta G_n = nkT \ln(10^5 + 2\sigma/r_n) / P_0 + 4\pi r_n^2\sigma \quad (2.4)$$

n と r_n の関係を気体の状態方程式から求める。

理想気体方程式

$$(10^5 + 2\sigma/r_n) \cdot 4\pi r_n^3 / 3 = nkT, \quad n: \text{分子数} \quad (2.5)$$

界面張力による圧力が1気圧に等しくなる気泡半径は $\sigma = 0.20\text{J/m}^2$ 、 $T = 1000\text{K}$ 、 $2\sigma/r_n = 10^5$ から $r = 4\mu\text{m}$ 、 $n = 3.8 \times 10^9$ が得られる。

$r \leq 4\mu\text{m}$ の場合 $10^5 + 2\sigma/r = 2\sigma/r$ と近似できる。

$$r \text{ と } n \text{ の関係は } r = (3nkT/8\pi\sigma)^{1/2} \text{ または } n = 8\pi\sigma r^2 / 3kT \quad (2.6)$$

$$\Delta\mu_n = kT \ln(32\pi\sigma^3 / 3nkT)^{1/2} / P_0 + 3kT/2 \quad (2.7)$$

$$\Delta G_n = nkT \ln(32\pi\sigma^3 / 3nkT)^{1/2} / P_0 + 3nkT/2 \quad (2.8)$$

$r \geq 4\mu\text{m}$ の場合 $10^5 + 2\sigma/r = 10^5$ と近似できる。

$$r = 10^{-2} (15nkT / 2\pi)^{1/2} \text{ または } n = 10^9 (4\pi r^3 / 3kT) \quad (2.9)$$

$$\Delta\mu_n = kT \ln(10^5 / P_0) + 10^{-4} \times 2 \times (450\pi)^{1/3} (kT)^{2/3} \sigma / n^{1/3} \quad (2.10)$$

$$\Delta G_n = nkT \ln(10^5 / P_0) + 10^{-4} \times 2 \times (450\pi)^{1/3} (nkT)^{2/3} \sigma \quad (2.11)$$

Table 1に $P_0 = 10^3\text{J/m}^3$ (0.01atm)の場合のSO₂分子数 $n = 1 \sim 10^{18}$ の範囲の気泡の r_n 、 $2\sigma/r$ 、 $\Delta\mu_n$ および ΔG_n を示す。ただし、 $\sigma = 0.2\text{J/m}^2$ 、 $T = 1000\text{K}$ 。Fig. 2に n と $\Delta\mu_n$ および ΔG_n の関係を示す。

バルク融液中のnSO₂気泡の分布はnSO₂気泡の数がボルツマンの分布則に従うとすると

$$N_n = N_0 \exp(-\Delta G_n / kT) \quad (2.12)$$

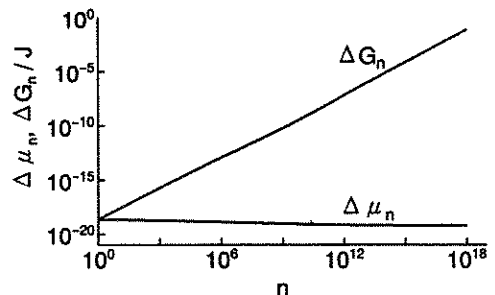


Fig.2 Relationship between n and Δμ_n or ΔG_n.

Table 1 Gas bubble radius r , interfacial pressure $2\sigma/r$, chemical potential $\Delta\mu_n$, free energy ΔG_n and number density of $n\text{SO}_2$ bubbles N_n and N'_n as a function of n .

| n | r/m | $2\sigma/r(\text{atm})$ | $\Delta\mu_n/J$ | $\Delta G_n/J$ | N_n/m^3 | $N'_n/100m^3$ |
|-----------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | 9.08×10^{-11} | 4.41×10^4 | 2.32×10^{19} | 2.32×10^{19} | 1.01×10^{10} | 1.01×10^{21} |
| 3 | 1.57×10^{-10} | 2.55×10^4 | 2.39×10^{19} | 7.18×10^{19} | 5.00×10^3 | 5.00×10^5 |
| 5 | 2.03×10^{-10} | 1.97×10^4 | 2.44×10^{19} | 1.22×10^{18} | 1.19×10^{12} | 1.19×10^{10} |
| 10 | 2.87×10^{-10} | 1.39×10^4 | 2.16×10^{19} | 2.16×10^{18} | | |
| 10^2 | 9.08×10^{-10} | 4.41×10^3 | 2.00×10^{19} | 2.00×10^{17} | | |
| 10^4 | 9.08×10^{-9} | 4.41×10^2 | 1.68×10^{19} | 1.68×10^{15} | | |
| 10^6 | 9.08×10^{-8} | 4.41×10^1 | 1.36×10^{19} | 1.36×10^{13} | | |
| 4×10^9 | 4.00×10^{-6} | 1.00 | 8.43×10^{20} | 1.63×10^{10} | | |
| 10^{12} | 3.22×10^{-5} | 1.24×10^{-1} | 6.57×10^{20} | 6.57×10^8 | | |
| 10^{15} | 3.22×10^{-4} | 1.24×10^{-2} | 6.38×10^{20} | 6.38×10^5 | | |
| 10^{18} | 3.21×10^{-3} | 1.25×10^{-3} | 6.36×10^{20} | 6.36×10^2 | | |

ここで、 N_0 : SO_2 分子の濃度、 N_n : $n\text{SO}_2$ 気泡の濃度 (m^3 当り)。

Table 1 に $n = 1 \sim 5$ の $n\text{SO}_2$ 気泡の濃度 N_n (m^3 当り) と N_n^* ($100m^3$ 当り) を示す。平衡では実用窯のバルクガラス中でも5分子以上気泡 (直径20Å以上) は存在しないことがわかる。

2. 2 器壁における気泡の発生

Fig. 3は個体表面に生成した気泡と内部圧を示す。(a)はバルク中に生成した気泡 (圧力 P_1)、(b)は平らな固体表面に生成した泡 (圧力 P_2)、

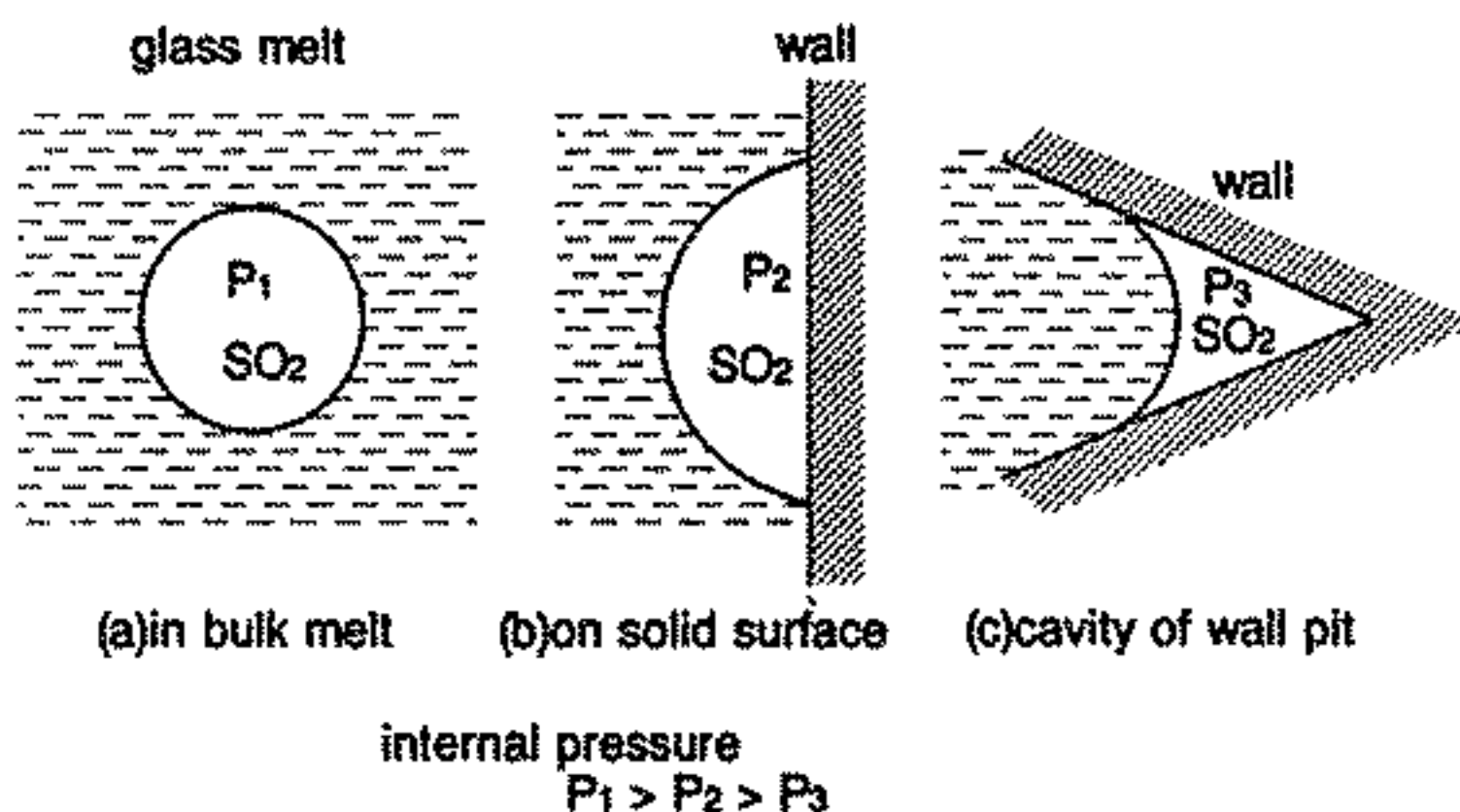


Fig. 3 Gas bubble formation at the solid surface. (a) gas bubble in the bulk liquid with internal pressure P_1 , (b) gas bubble at the flat solid surface with internal pressure P_2 , (c) gas bubble at a cavity of solid surface with internal pressure P_3 . $P_1 > P_2 > P_3$.

(c)は固体表面のくぼみに生成した泡 (圧力 P_3) を示す。固体表面に生成した泡はバルク融液中の球状の泡に比べて圧力が低いはずである。従って、器壁では ΔG_n が低くなり、泡は発生しやすい。器壁の ΔG_n の低下の程度は器壁のくぼみの形状に依存する。

3. 平衡条件がくずれたときの泡の発生と成長の動力学

3. 1 蒸気分圧 P_0 は変化しないで、外圧 $P_{\text{ext}} = 10^5(\text{latm})$ が変化する場合。例えば外圧 $P_{\text{ext}} = 10^5(\text{latm})$ が0.9atmに低下した場合、 ΔG_n は低下し、 N_n の分布が変化する。このとき単分子泡が発生し成長するとともに、すでに存在する気泡が成長する。

3. 2 外圧 (P_{ext}) が変化しないが蒸気分圧 P_0 が変化する場合。例えば、蒸気分圧が $P_0 \rightarrow P_0'$ に下がると $\Delta G_n(P_0) \rightarrow \Delta G_n(P_0')$ に一致する方向に脱泡反応が進む (Fig. 4)。

3. 3 分圧 $P_0 =$ 一定で融液の温度が変化する場合。例えば、温度が $T \rightarrow T'$ に上昇すると SO_2 の活動が上昇するので、分圧が $P_0 \rightarrow P_0'$ に上昇する。 $P_0 =$ 一定にとどまるためには、 $\Delta G_n(T) = \Delta G_n(T')$ に一致する

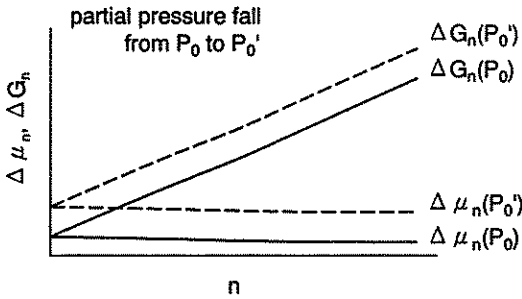


Fig. 4 Change of $\Delta \mu_n$ and ΔG_n when partial pressure P_0 is lowered to P_0' (dotted line) while external pressure $P_{ext} = 1 \text{ atm}$ remains the same as before.

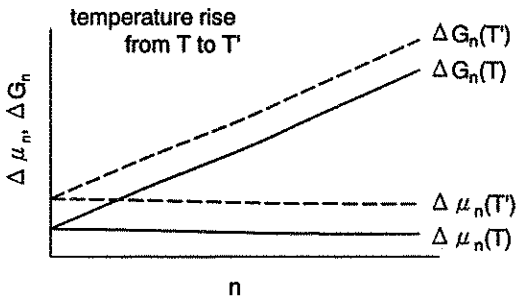


Fig. 5 Change of $\Delta \mu_n$ and ΔG_n when temperature T is raised to T' (dotted line) while partial pressure P_0 remains the same as before.

ように脱泡反応が進む (Fig. 5)。

3. 4 融液中に温度分布が生じた場合は 2. 3 に準じる。平衡温度の融液中に高温域が生じたとき、高温融液中の ΔG_n が高くなり、泡が発生する。融液の組成または SO_2 濃度 (活動度) に分布が生じた場合は 2. 2 に準ずる。 SO_2 の濃度 (活動度) が平衡値より高いならばこの部分から融液から気泡が発生する。

4. 気泡の成長速度

気泡の成長メカニズムには (a) 気泡に 1 分子ずつ吸収されて成長する (分子吸収型と呼ぶ)、(b) 気泡同志が合体することで成長する (気泡合

併型と呼ぶ) が考えられる。

(a) 分子吸収型の場合。単分子は界面のエネルギー障壁 (ΔH_v) および $n \rightarrow n+1$ に伴う ΔG_n の上昇分 $\Delta G_n' = dG_n/dn$ を越えて n 分子気泡に吸収され、 $n+1$ 分子気泡が生成する。 $n\text{SO}_2$ 気泡に接している SO_2 分子が $n\text{SO}_2$ 気泡に飛び込む頻度 ν_r は界面エネルギー障壁の高さを ΔH_v (SO_2 分子の蒸発熱) とすると、

$$\nu_r = \nu_D \exp \left\{ - (\Delta H_v + \Delta G_n') / kT \right\} \quad (4.1)$$

SO_2 分子のジャンプ速度 ν_D は D を拡散係数として $\nu_D = 6D/d^2$ (4.2)

η を粘度として Einstein-stokes の式から $D = kT / 3\pi d\eta$ (4.3)

$r \leq 4 \mu\text{m}$ のとき

$$\Delta G_n' = kT \ln \left(32\pi\sigma^3 / 3nkT \right)^{1/3} / P_0 + kT \quad (4.4)$$

$r \geq 4 \mu\text{m}$ のとき

$$\Delta G_n = kT \ln 10^5 / P_0 + 10^{-4} \times 4 (50\pi / 3n)^{1/3} \sigma (kT)^{2/3} \quad (4.5)$$

$n\text{SO}_2$ 気泡が単分子を吸い込む速度 dn/dt は $dn/dt = 4\pi r^2 dN_0 \nu_D \exp \left\{ - (\Delta H_v + \Delta G_n') / kT \right\}$

$$= (8r^2 N_0 kT / d^2 \eta) \exp \left\{ - (\Delta H_v + \Delta G_n') / kT \right\} \quad (4.6)$$

$n\text{SO}_2$ 気泡の半径方向の成長速度は

$$U = dr/dt = (dr/dn)(dn/dt) \quad (4.7)$$

$r \geq 4 \mu\text{m}$ のとき

$$U = \left\{ 2 \times 10^{-5} N_0 (kT)^2 / \pi d^2 \eta \right\} \exp \left\{ - (\Delta H_v + \Delta G_n) / kT \right\} \quad (4.8)$$

$r \leq 4 \mu\text{m}$ のとき

$$U = (3/2\pi\sigma)^{3/2} (kT)^{5/2} (N_0 n^{1/2} / 2d^2 \eta) \exp \left\{ - (\Delta H_v + \Delta G_n) / kT \right\} \quad (4.9)$$

Fig. 6 にはバルク中の $n = 1 \sim 10^{18}$ の気泡の成長速度を示した。 SO_2 濃度 $N_0 = 3 \times 10^{26} / \text{m}^3$ 、 $d = 10 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $\sigma = 0.2 \text{ J/m}^2$ 、 $\eta = 10 \text{ J/m}^2 (\text{Pas})$ 、 $\Delta H_v = 24.7 \text{ kJ/mol}$ 、 $T = 1000 \text{ K}$ として計算した。 n の増大とともに U は一定の値に近づくことがわかる。

(以下 18 頁下段へ続く)

(15頁からの続き)

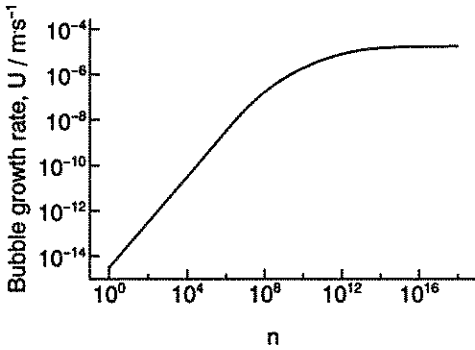


Fig.6 Growth rate of SO₂ gas bubble at 1000K as a function of n.

器壁や固体表面でできた気泡が成長する場合、 ΔG_n および $\Delta G_n'$ も小さくなり成長速度Uも大きくなるはずである。 $\Delta G_n'$ がどの程度低下するか器壁のくぼみの形状による。

5. 気泡成長速度

観察方法の分解能によって $(n+1)$ 分子気泡が観察できるとすると $(n+1)$ 分子気泡が

生成する速度 $I_n = N_n (dn/dt)_n$ が気泡生成速度といえる。

5. 1 バルク融液中で気泡が生成する場合

(4.6) を適用して

$r \leq 4 \mu\text{m}$ のとき

$$I_n = 3(kT)^2 N_0 N_{n+1} / (\pi d^2 \sigma \eta) \exp\{-\Delta H_v/kT\} \quad (5.1)$$

$r \geq 4 \mu\text{m}$ のとき

$$I_n = 8 \times 10^{-4} (kT)^{5/3} N_0 (15n/2\pi)^{2/3} N_{n+1} / (d^2 \eta) \exp(-\Delta H_v/kT) \quad (5.2)$$

5. 2 器壁で泡が生成する場合

器壁の深くぼみでは $r < 0$ となるならば界面圧は $P = 2\sigma/r < 0$ となるので、 ΔG_n はバルクの場合に比べると小さくなる。例えば、 $\Delta G_n < 0$ の場合には、器壁のくぼみはSO₂気泡の吸着サイトとなり、すべてSO₂気泡で吸着されることになる。 $\Delta G_n < 0$ の場合には、多分子泡の生成速度もバルクの多分子泡の生成速度に比べて格段に大きくなる。