

る傾向がある。

(2) Ar, CO, 都市ガス雰囲気中における脱硫速度の比較

上記三雰囲気中での脱硫速度を比較するためにさらに詳細な実験をおこなった。log % S と時間との関係を求めると反応時間があまり長くない間はいずれの場合もほぼ直線関係が成立し、脱硫反応は熔鉄中の硫黄濃度に対して一次反応であるといえる。逆反応を無視すると反応速度は次式で表わされる。

$$-dw/dt = -d([S]W/100)/dt = kA[S] \dots (1)$$

ここで、 $dw$  は  $dt$  時間内に熔鉄から除かれる S のグラム数、 $[S]$  は時刻  $t$  における熔鉄の S wt.%,  $W$  は熔鉄グラム数(ここでは 150 g),  $A$  は熔鉄と CaO との接触面積 ( $\text{cm}^2$ ),  $k$  は反応速度定数 ( $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) を表わす。ここで  $A$  はこの反応において特に重要な因子であるが実測できないので、すべての実験において  $A$  が一定であると仮定して  $kA = k'$  をもつてこの場合の速度定数とする。(1) を積分して、

$$k' = kA = (2.303 W/100 t) \log ([S]_0/[S]) (\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}) \dots (2)$$

log ([S]<sub>0</sub>/[S]) を  $t$  に対してプロットして得られる直線の勾配から (2) を用いて  $k'$  を求めると Table 1 のごとくなる。

Table 1. Rate constant.

Atmosphere	$k'$ ( $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}$ )
Ar	0.0081
CO	0.0075
Town gas	0.0221

Ar と CO とを比較すると CO 雰囲気中の方がわずかに小さいが、反応速度を求める実験の精度は一般にあまり大きくないことを考慮に入れれば、この結果からは両者の間に反応速度に差があるとは断言できない。これに対して都市ガス中での反応速度はあきらかに他の二者にくらべて大きく約 3 倍である。これについて石灰を添加せずに都市ガス中で熔解した結果、相当な脱硫を示し  $k' = 0.0048 \text{ g}\cdot\text{mn}^{-1}$  で、都市ガス自体が脱硫能をもっていることがわかる。

なおここで求められた速度定数  $k'$  は熔鉄と CaO との接触面積  $A$  をその中に含んでいるため、雰囲気の影響の比較というこの研究の目的のためにはこれで充分であるが、この数値を一般的に使用することはできない。したがって速度定数  $k$  の絶対値を求めることは今後の研究にまたねばならない。

(23) 熔鉄への炭素の溶出速度について

Rate of Dissolution of Carbon into Liquid Iron.

Hideaki Ebiko, et alii.

北海道大学理学部

理博丹羽貴知蔵・理 山井 巖・理〇蛸子栄昉

製鉄反応において特に重要な炭素の溶鉄への溶解の現象について、古くから熱力学的には Chipman, Ruer, Kitchener および Turkdogan などの人々により詳細な研究がなされているが、その速度論的な研究は見られない。

著等らは炭素の溶出速度を測定し、また同時にかかる高温での反応においては、律速因子として物理的な因子を考える方が妥当であるとの観点に立ち、拡散膜説にもとづく理論式をたて実験結果を考察した。

一般に製鉄、製鋼反応が進行しているごとき高温においては、通常の化学反応は非常に速く、かかる高温での反応の速度が測定可能な場合には拡散等の物理的因子が律速段階となることが考えられる。それ故、つぎの 4 点を仮定し、以下の考察を進めた。

1.  $C(\text{Solid}) = \underline{C}(\text{in Fe})$  なる化学反応は、黒鉛と鉄—炭素合金との境界面で、非常に速く進行し、事実上平衡に到達している。
2. したがって溶出速度を支配するのはこの境界面から bulk 中への  $\underline{C}$  の拡散速度である。
3. bulk 中での物質の濃度分布は、充分速やかに均一化される。

4. この境界面に厚さ  $\Delta l(\text{cm})$  の拡散層を考え、簡単のため層内の濃度分布は直線的であるとする。

以上の仮定にしたがい炭素の溶出速度を考えてみる。

黒鉛から鉄—炭素融体中に単位時間内に溶け込む炭素の質量数  $J_c$  はつぎのように表わされる。

$$J_c = -D \cdot \text{grad}(\delta m_c / \delta V) S \dots (1)$$

ただし  $m_c$  は鉄—炭素合金中の  $\underline{C}$  の全質量を、 $D$  は熔融鉄—炭素合金中での炭素の拡散係数を、 $S$  は黒鉛と鉄—炭素合金との界面における接触面積を、また  $V$  は鉄—炭素合金の体積を、おのおの表わす。

$J_c$  はまたつぎのようにも表わされる。

$$J_c = \frac{\rho \cdot D}{100} \cdot \frac{[C]_0 - [C]}{\Delta l} \cdot S \dots (2)$$

ただし  $[C]$  は鉄—炭素合金 bulk 中での  $\underline{C}$  の濃度を、 $[C]_0$  は黒鉛と拡散膜との境界面での炭素濃度を、おのおの重量パーセントで表わし、 $\rho$  は合金の比重を表わ

す。

一方化学反応進行度  $\xi$  と  $J_c$  との間には、つぎの関係が成立する。

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{12} \frac{dmc}{dt} = \frac{1}{12} J_c = \frac{\rho \cdot D}{1200} \frac{[C]_0 - [C]}{\Delta l} \cdot S \quad \dots\dots (3)$$

これを重量パーセントで表わせばつぎのごとくに表わされる。

$$\frac{d[C]}{dt} = (1/m) \cdot \frac{dmc}{dt} \times 100 = \frac{D \cdot S}{V} \cdot \frac{[C]_0 - [C]}{\Delta l} \quad \dots\dots (4)$$

ただし  $m$  は鉄-炭素合金の全質量を表わす。

上式を積分すると、

$$\ln \frac{[C]_0 - [C]_i}{[C]_0 - [C]} = \frac{D \cdot S}{V \cdot \Delta l} (t - t_i) \quad \dots\dots (5)$$

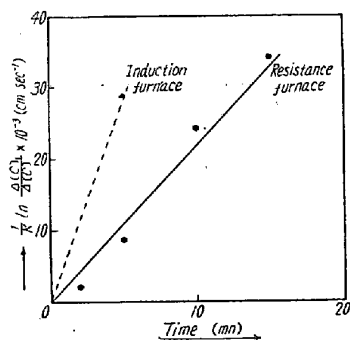
ここで  $[C]_i$  は各温度における実験の際の炭素の初濃度を表わす。上式をさらに変形すると、

$$\frac{1}{K} \ln \frac{\Delta[C]_i}{\Delta[C]} = \frac{1}{\Delta l} t' \quad \dots\dots (6)$$

ただし、 $K = \frac{D \cdot S}{V}$ 、および  $\Delta[C] = [C]_0 - [C]$ 、

$\Delta[C]_i = [C]_0 - [C]_i$ 、 $t' = t - t_i$  をおのおの表わす。

つぎに得た実験結果の一例を図示すると、つぎのごとくなる。



なお、上図に示した、抵抗炉 (resistance furnace) および高周波誘導炉 (induction furnace) での実験方法は、炭素源として黒鉛棒を用い、各時間において試料を採取し、燃焼法によつて各時間に対する炭素濃度を測定した。実験条件は、抵抗炉の場合は炭素抵抗炉を用い温度  $1260^\circ\text{C}$ 、 $[C]_i = 3.08\text{wt}\%$ 、 $1/K = 2.6 \times 10^4 \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、高周波炉の場合は、温度  $1280^\circ\text{C}$ 、 $[C]_i = 3.10\text{wt}\%$ 、 $1/K = 1.7 \times 10^4 \text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり、 $[C]_0$  は Turkdogan の与えた、 $\log N_C^0 = -560/T - 0.375$  によつて求めた。また拡散恒数  $D$  は Kitchener の与えた  $7 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  を用いた。

$\text{s}^{-1}$  を用いた。

ここで、図の各直線勾配から、おのおのの拡散膜の厚さ  $\Delta l$  を求めると、

抵抗炉の場合  $\Delta l = 0.03 \text{cm}$

高周波炉の場合  $\Delta l < 0.01 \text{cm}$

この値を Shvartsman らの求めた拡散膜の厚さ  $\Delta l = 0.01 \text{cm}$  と比較してみると、よい一致を示している。

したがつて、炭素の溶出速度は、黒鉛と鉄-炭素合金の境界面に考えられる拡散膜中の炭素の拡散が律速段階と考えることが妥当であり、また拡散膜として、流体力学でいう境界膜と考えられ、融鉄の場合この厚さは概算の結果同程度の値を与える。この境界膜はまた流速の函数であり、流速の増大とともにその厚さを減少することが知られている。したがつて高周波炉の場合には電磁攪拌が加わり、攪拌作用が大きく、抵抗炉の場合に比べ、拡散膜の減少することが説明される。

## (24) 熔鉄中の硫黄と硫黄ガスおよび亜硫酸ガスとの平衡に関する一考察

### A Consideration on the Equilibrium between Sulphur in Molten Iron and Gaseous Sulphur, and Sulphur Dioxide.

Zenichiro Morita, et alius.

大阪大学工学部

工博 足立 彰・工修〇森田善一郎

#### I. 緒 言

溶液における溶質、溶媒の蒸気圧は溶液の熱力学的特性を決定するためにはきわめて重要なものである。熔鉄中の硫黄の蒸気圧はきわめて小さいことが知られており実験的にもほとんど求められていないが、二、三の熱力学的データを用いて計算により求めることが可能である。硫黄ガスの熔鉄中への溶解自由エネルギー変化については Chipman<sup>1)</sup>、著者<sup>2)</sup>らによつてすでに一部報告されてはいるが、熔鉄中の硫黄と硫黄ガスとの平衡関係については十分に考察されていない。

一方、最近の製鋼においては酸化剤として酸素が多く利用されているが、この場合には熔鉄中の硫黄は一部亜硫酸ガスとして脱硫される筈である。しかるにこの反応の平衡関係についても二、三報告されているが、これについても充分な考察はなされていない。

そこで著者は二、三の熱力学的データを用いて熔鉄中の硫黄と硫黄ガス、および亜硫酸ガスとの平衡関係につ