

4. 結 言

従来、窒素の吸収速度と分圧  $P_{N_2}$  の関係は窒素ガスそのものを減圧にして求められているが、本実験は減圧による gas-metal 界面の物理的变化をさけるために (Ar + N<sub>2</sub>) 混合ガスを 1 気圧に保ち窒素分圧の影響を調べた。その結果硫黄、酸素が低い溶鉄の吸収速度  $dc/dt$  は窒素分圧の平方根  $\sqrt{P_{N_2}}$  に比例した。これは雰囲気を減圧にして求められた従来の報告と一致するものであるが本実験のうち硫黄、酸素が高い溶鉄、例えば 0.046% S, 0.038% O 以上のものは  $\sqrt{P_{N_2}}$  よりむしろ分圧  $P_{N_2}$  に比例し、一致していない。ゆえに硫黄、酸素を多く含む溶鉄の吸収速度に関するこれまでの解析のうち、速度が  $\sqrt{P_{N_2}}$  に比例するモデルは受け入れ難いものであり、結局吸収速度は界面に集積した硫黄酸素によつて妨害される窒素の吸着速度か、あるいはさらに高濃度になればその集積層内の窒素の拡散速度により律速されると考えたほうが妥当と思われる。

文 献

- 1) 井上, 長: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1448
- 2) H. SCHENCK, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 593
- 3) J. F. ELLIOTT, et al.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227(1963), p.844
- 4) 井上, 長: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1832
- 5) L. von BOGDANDY, et al.: Zeit Elektrochem., 63 (1959), p. 758
- 6) W. A. FISCHER, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1972), p. 583
- 7) P. KOZAKEVITCH, et al.: Rev. Métallurg Mém Scient., 60 (1963), p. 143
- 8) 井上, 長: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 884

(86) 脱硫における反応界面積の変化と反応速度について

(製鋼反応の速度論的研究—II)

東京大学, 工学部

工博○後藤和弘・塩見純雄・工博 松下幸雄  
Desulphurization Rate and Change of Area of Reaction Interface.

(Kinetic study on the steelmaking reactions—II)

PhD. Kazuhiro GOTO, Sumio SHIOMI and Dr. Yukio MATSUSHITA.

1. 緒 言

近年、脱炭反応、脱磷反応あるいは脱酸反応などのいわゆる製鋼反応における反応速度論的研究が行なわれるようになってきた。これらの不均一反応では反応母体である液体スラグやメタルが運動していることが多く、また実際の平炉やLD転炉では浴がかなり激しく運動している。しかるに従来の製鋼反応速度の律速段階や機構に関する研究はスラグやメタル相の運動に伴う反応界面積の変化に関する考慮があまりにも少ないようである。

とくに反応系や生成系の異相が一種の emulsion とし

て存在する場合には反応界面積は非常に大きくなることが多いのではないかと考えられる。界面化学でいう emulsion とは粒径が  $0.2\mu \sim 50\mu$  の持続性のある、いわゆる permanent emulsion であるが、高温におけるメタルスラグ系の場合は持続時間の短い temporary emulsion であろうと考えられる。

本報告においては、前報<sup>1)</sup>に引続いてロッキング炉を用いて 1600°C にて CaC<sub>2</sub> 粉末による溶鉄の脱硫実験と室温におけるロッキング運動中の流動パラフィン相中からフェノールが下の水相へ移行する実験結果を反応界面積の変化という見地から考察している。

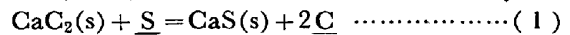
2. 実験装置および実験方法

ロッキング溶解炉による脱硫実験については前報に記してあるが本実験においては CaO 粉末脱硫剤の代りに CaC<sub>2</sub> 固体粉末脱硫剤を用いた。実験条件は室温の実験と同様に (1) 静止状態 (2) 13 cycles/min. (3) 25 cycles/min. (4) 36 cycles/min の 4 種類にて行なつた。また S 分析は石英管吸上げ高周波燃焼滴定法によつて行なつた。

室温における模型実験は両側面がガラス製の鉄の円筒をつくり、その中に水と流動パラフィンを入れて、この 2 相の間のフェノールの移動速度を測定した<sup>2)</sup>。実験操作はまず内径 15cm の模型炉 (上記溶解炉と同一内径) に pH=2.0 の水 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% 溶液, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で pH=2.0 にする) 2.5 l を注入し、その上にフェノール 0.900 gr/l 含有の流動パラフィン (流動パラフィンと燈油を重量比で 7:3 の割合で混合し、フェノールを添加する。この液体の粘度は 14 cp, 比重は 0.84 である) を 0.800 l を壁面をつたつてしずかに浮べる。後、下の水を 0 min, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 min にピペットで吸上げフェノールの分析を行なつた。フェノールの含有量はパラニトロアニリンと亜硝酸ソーダで発色させ比色計にて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 反応界面積が一定の場合の脱硫反応速度について  
固体脱硫剤 CaC<sub>2</sub> を用いて溶鉄の脱硫を行なえば一応下記の全反応が考えられる。



このように 2 種類の固体と溶鉄が存在する場合は液体スラグメタル間反応<sup>3)4)</sup>より一層複雑になり、その反応の律速機構を本実験結果より明確にすることは困難であるが下記のごとく 2, 3 の律速段階を仮定して速度式をつくることはできる。

3.1.1 固体 CaS 中の S<sup>=</sup> イオンの拡散が律速になる場合

(1) 式の反応でできた C がどう移動するかということの他に CaS 固体中では Ca<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> 格子欠陥, S<sup>=</sup> 格子欠陥, あるいは S<sup>=</sup> イオンのいずれの拡散が律速になるかは明らかでない。

しかしもし S<sup>=</sup> イオン拡散がおそいと仮定するとフラックス  $J_{S^{2-}}$  は次のごとくなる。

$$J_{S^{2-}} = -\mu \frac{C_{S^{2-}} - C_{S^{2-}}^0}{x} \dots\dots\dots (2)$$

$\mu$ : CaS 中の S<sup>2-</sup> の移動速度係数 (cm<sup>2</sup>·sec<sup>-1</sup>),  
C<sub>S<sup>2-</sup></sub>: 溶鉄中の S% に平衡する S<sup>2-</sup> 濃度 (moles/cm<sup>3</sup>),

$C_{S^2-}$ : CaS-CaC<sub>2</sub> 界面における S<sup>2-</sup> 濃度 (moles/cm<sup>3</sup>),  
 $x$ : CaS 層の厚さ (cm).

次に  $dt$  sec. に  $dx$  cm の CaS 層ができたとし物質収支の式をつくる, さらに溶鉄中の S 濃度 (moles/cm<sup>3</sup>) と CaS 格子中の S<sup>2-</sup> 濃度 (moles/cm<sup>3</sup>) あるいは S<sup>2-</sup> 格子欠陥濃度が一次比例すると仮定し次式を得る.

$$\frac{([\%S]^i - [\%S])}{[\%S]} d[\%S] = \frac{K_2}{K_3} dt \dots (3)$$

ここで  $K_2 = M_{CaS} \rho_{Fe} \mu / M_S \rho_{CaS} K_1$ ,  $K_1 = C_S / C_{S^2-}$ ,  $K_3 = W_{Fe} M_{CaS} / A_0 \rho_{CaS} 100 M_S$ ,  $W_{Fe}$ : Fe-S 系の重量,  $[\%S]^i$ : 始めの S%,  $\rho_{CaS}, \rho_{Fe}$ : はそれぞれ CaS と Fe-S の密度,  $A_0$ : 反応界面積一定.

(3) 式を  $t=0$  で  $[\%S] = [\%S]^i$ ,  $t=\infty$  で  $[\%S] = 0$  の境界条件で積分すると時間と  $[\%S]$  の関係式を求むることができる.

$$[\%S] - [\%S]^i \log [\%S] = \frac{K_2}{K_3} t + [\%S]^i - [\%S]^i \log [\%S]^i \dots (4)$$

この速度式は反応生成物が固体で溶鉄と接している場合の他の固体-溶鉄反応に一般に用いられると思われる.

3.1.2 溶鉄側の仮想的な境界層中の S の拡散が律速になる場合.

固体 CaC<sub>2</sub> と溶鉄の間に反応生成物である CaS が存在すると考えると, 溶鉄側の拡散膜中の移動が律速になるとは考えにくい, もし CaS が CaC<sub>2</sub> と S の反応をきまげないような場合はこの律速段階が考えられる.

$$\log \frac{[\%S] - [\%S]^*}{[\%S]^i - [\%S]^*} = \frac{-D_S A_0 t}{\delta V_{Fe}} \dots (5)$$

ここで,  $[\%S]^*$ : 固体 CaC<sub>2</sub> と平衡する  $[\%S]$  でほとんど零,  $V_{Fe}$ : 溶鉄容積,  $\delta$ : 拡散膜の厚さ,  $D_S$ : S の拡散恒数.

3.1.3 CaS-溶鉄界面がもし反応界面で反応速度が律速になる場合

このような場合は非常に仮想的であるがフェノールの移動にも関連して考えてみる, 界面反応が, もし pseudo-first order reaction と仮定すると下記のように考えられる.

$$-\frac{V_{Fe} dC_S}{dt} = A_0 (K_{Fe} [C_S] - K_{CaS} [C_{S^2-}]) \dots (6)$$

ここで  $K_{Fe}$ :  $S \rightarrow S^=$  への物質移動係数,  $K_{CaS}$ :  $S^= \rightarrow S$  への物質移動係数,  $V_{Fe}$ : Fe-S 系の全容積,  $A_0$ : 反応界面積.

もし今,  $K_{CaS} [C_{S^2-}] = \text{nearly constant}$  と考え,  $t=0$  で  $[C_S] = [C_S]^i$  また  $t=\infty$  で  $K_{Fe} [C_S] = K_{CaS} [C_{S^2-}]$  (平衡状態, しかも  $[C_S] = 0$ ) の境界条件で積分すると,

$$\log \frac{K_{Fe} [C_S] - K_{CaS} [C_{S^2-}]}{K_{Fe} [C_S]^i - K_{CaS} [C_{S^2-}]} = \frac{A_0 K_{Fe}}{V_{Fe}} t + \log (K_{Fe} [C_S]^i - K_{CaS} [C_{S^2-}]) \dots (7)$$

ゆえに,  $\log \frac{[\%S]}{[\%S]^i} = -\frac{A_0}{V_{Fe}} K_{Fe} T \dots (8)$

同じような考え方でフェノール移動速度を考えると今度は 2 相が液体であるので,

$$-\frac{V_p dC_p}{dt} = A_0 (K_p C_p - K_w C_w) \dots (9)$$

(9) 式を積分するには  $C_w$  を  $C_p$  で示し  $t=0$  で  $C_p = C_p^i$ ,  $t=\infty$  で  $K_p C_p = K_w C_w$  という境界条件を入れる.

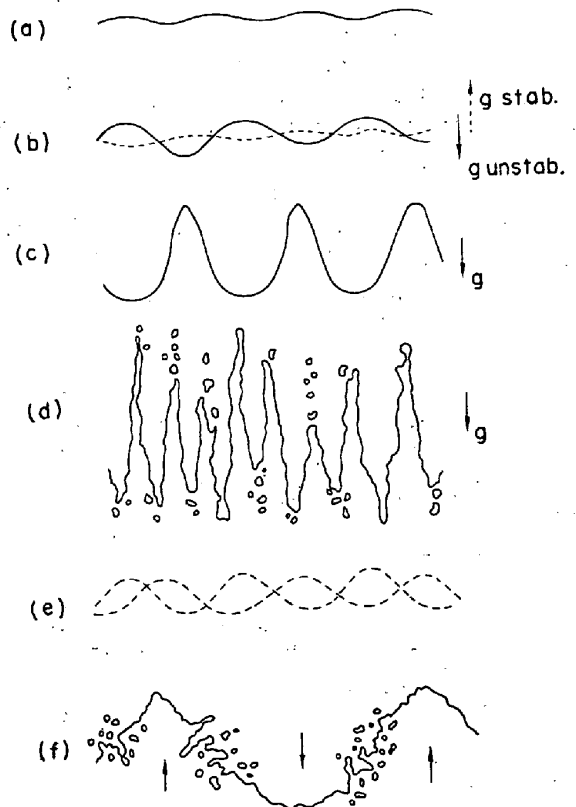
$$\log \left[ C_p \left( \frac{K_p V_w + K_w V_p}{V_w} \right) - C_p^i K_w \frac{V_p}{V_w} \right] = -\frac{(K_p V_w + K_w V_p)}{V_p V_w} A_0 t + \log \left[ C_p^i \left( \frac{K_p V_w + K_w V_p}{V_w} \right) - C_p^i K_w \frac{V_p}{V_w} \right] \dots (10)$$

(10) 式はより完全な式であるが, もし  $K_w V_w$  を非常に小として無視して(9)式を積分すると,

$$\log C_p = \log \left( C_p^i - \frac{V_w}{V_p} C_w \right) = -\frac{A_0 K_p}{V_p} t + \log C_p^i \dots (11)$$

### 3.2 反応界面積が変化する場合の反応速度式

#### 3.2.1 エマルジョンの生成と安定度について



Emulsion rheology

Fig. 1. Various stages in the disintegration of the interface (schematic and not to scale). (a) Initial small disturbances of the interface. (b) If the acceleration is towards the heavy liquid the disturbances grow (full line) and if towards the light liquid they do not grow (dotted line). (c) Non-linear waveform when the destabilizing acceleration continues. (d) Then the jets disintegrate to form droplets. (e) When the destabilizing acceleration acts only for a short time the disturbance grows during that time and oscillate afterwards. (f) Mechanism of drop formation in case (e).

ロッキングによりエマルジョンが生成する場合は壁面巻込みが主で界面の乱れによる生成はあまり無いと考えられる。フェノールの実験の場合は oil in water type emulsion, O/W 型が生成しており脱硫の場合にも slag in metal type emulsion ができているのではないかと想像される。ただし界面では複雑な波動が観察された。エマルジョン生成を定量的に扱った論文は少ないようであるが Fig. 1 は E. S. RAJA GOPAL<sup>5)</sup> の論文より引用したものであり、2相液体の界面がどのように乱れ、エマルジョンが生成するか説明している。

ところで、安定度であるが、これは熱力学的な真の安定度でなく、真の平衡に達するまでの1種の緩和時間のごときのものである。(密度、粘性、界面張力、電気的2重層、吸着層が関係する。)

3.2.2 実験結果とエマルジョン効果について

1つの全反応の律速機構は原則として一つであり、ゆえに反応界面積が一定なら上記(4), (5), (7), (8), (10), (11), 式の中1つの式を満足するかあるいはすべてを満足しないかであろう。

ところで反応界面積 A(t) が時間とロッキング速度の関数で示されると速度式はどうなるであろうか。

$$A(t) = A_0 + r\phi l + 2R \cdot r \cdot \phi \cdot l \cdot \alpha_E t \dots (12)$$

R: ロッキング速度, r: 炉体内径, φ: 炉体の回転角, l: 炉体長, α<sub>E</sub>: 効率。もしエマルジョンの周囲でも境界層理論が成立するとすると、

$$\left( \log_{10} \frac{[\%S]_R^i}{[\%S]_R} + 1.78 \log \frac{[\%S]_S^i}{[\%S]_S} \right)^{1/2} = \left( \frac{D_S r \phi \alpha_E R}{2 \cdot 303 \delta \sqrt{V_{Fe}}} \right)^{1/2} t \dots (13)$$

同様にフェノールの場合も

$$\left( \log_{10} \frac{C_p^i R}{C_p^R} + 1.64 \log \frac{C_p^S}{C_p^S} \right)^{1/2} = \left( \frac{R \cdot S_E \cdot K_p^S}{2 \cdot 303 \sqrt{V_p}} \right) t \dots (14)$$

上2式において S, R という suffix は static state, rocking state のことであり S<sub>E</sub> は O/W 型エマルジョ

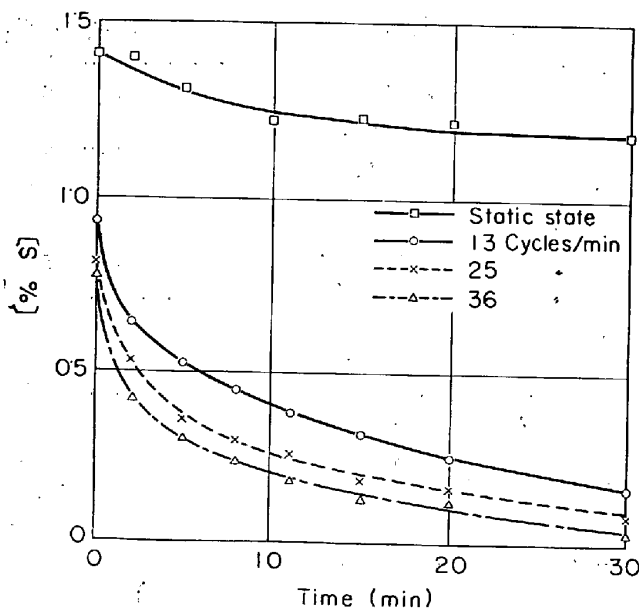


Fig. 2. Relation between [%S] and time.

ン生成効率を示す。

Fig. 2 および Fig. 3 は脱硫実験結果とフェノールの移動速度の実験結果を示す。(13)式と(14)式がこの実験結果を説明できるか否かは Fig. 4 と Fig. 5 のごとく(13)式と(14)式の左辺と時間をプロットしてみれば良い。いずれの場合も t=0 で縦軸は0になるべきであるが、この点は合致しないが 2~3 min 以後は直線になっている。なおエマルジョン効果を(3), (5), (6)式に適用すると、

$$[\%S] - [\%S]^i \log [\%S] = \frac{K_2}{K_3^{1/2}} \frac{(A_0 + S_E T)^2}{3S_E}$$

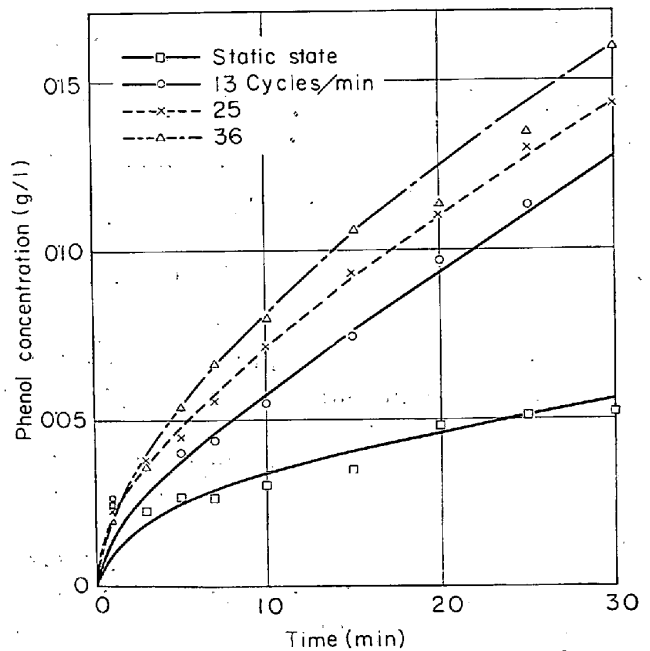


Fig. 3. Relation between phenol concentration and time.

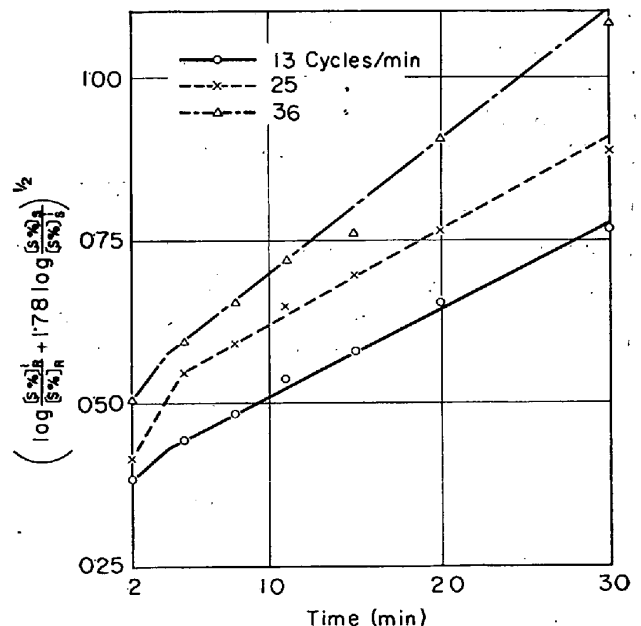


Fig. 4. Emulsion effect on desulphurization.

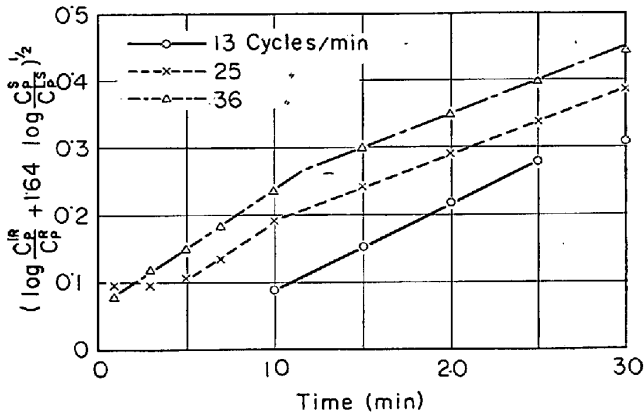


Fig. 5. Emulsion effect on phenol transfer.

$$+ [S]^i - [\% S]^i \log [\% S]^i - \frac{K_2}{K_1^2} \cdot \frac{A_0^3}{3 Se} \dots\dots\dots (15)$$

$$\log \frac{(C_s - C_s^*)}{(C_s^i - C_s^{*i})} = - \frac{(A_0 t + Se/2 \cdot t^2) D_s}{\delta V_{Fe}} \dots\dots (16)$$

$$\log \frac{[\% S]}{[\% S]^i} = - \frac{(A_0 t + Se/2 \cdot t^2)}{V_{Fe}} K_{Fe} \dots\dots (17)$$

4. 結 言

高温における不均一反応はその素反応や微細機構が不明な場合が多く、その見かけの反応の進行具合のみから律速段階を決定することは、非常に困難である。たとえば上記のごとく攪拌によつて反応が促進される場合でも実験結果は境界層理論の  $\delta$  が小になり促進されるとも説明され得るであろうし、エマルジョン効果により化学反応律速でも説明がつく。また多くの仮定を含む簡便な式より律速機構を決めるのも危険であり、それを決めるには仮定の少ない複雑な式を用いるべきで今後高温実験技術が進歩すればもつと高温不均一反応の様子がわかつてくるであろう。

界面の乱れやエマルジョン効果を考慮に入れてスラグ-メタル反応を解析することが望ましいと考えられる。

文 献

- 1) 塩見, 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1828
- 2) 瀬川, 中村: Private Communication
- 3) T. SAITO and Y. KAWAI: Sci. Rep. RITU A, 7 (1955), p. 402
- 4) 足立, 荻野, 西脇: 日本金属学会第58回大会発表
- 5) E. S. RAJA GOPAL: "Hydrodynamic Aspects of the Emulsions" in Rheology of Emulsions edited by P. Sherman, Pergamon Press (1963)

(87) Pb-Cd 合金-溶融塩反応系における物質移動

(スラグ-メタル間反応のモデル実験-II)

名古屋大学, 工学部工博○森 一 美  
 富士製鉄, 広畑製鉄所 大野 勇 一  
 名古屋大学, 工学部 畑 中 恣

Mass Transfer in Pb-Cd Alloy-Salts System.  
 (Model studies of slag-metal reactions-II)

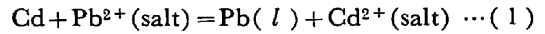
Dr. Kazumi MORI, Yuichi Ōno  
 and Tsutomu HATANAKA.

1. 結 言

著者らはさきにスラグ-メタル間の反応速度を表わす数式モデルを示し<sup>1)</sup>, 引き続きモデル実験として 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い、その一部については前回<sup>2)</sup> 報告したが、その後の研究により反応の律速段階を明らかにし、数式モデルの実験的検討を行なうことができたので報告する。

2. 実 験 方 法

本実験における反応式は



実験方法および装置は前回と同じである。メタルは Pb-Cd 合金 100 g で、Cd の初濃度を 0.5 at% とした。塩は 30 g で KCl+LiCl 共晶塩に Pb Cl<sub>2</sub> を 10 mol% 添加したものである。つぼにはシンタームライト質のものを用いた。反応管内にはメタルの酸化を防ぐため窒素ガスを流した。浴は石英棒で攪拌した。攪拌棒は Fig. 1 のようなものを用いたが、大部分は (a) で実験した。攪拌棒の回転数は 100~500 rpm とした。実験はすべて 550°C で行なつた。なお時間による濃度変化は塩中の Cd Cl<sub>2</sub> で調べた。

3. 結果および考察

3.1 物質移動速度式

(1) 式の反応が物質移動により律速されるものとするれば、単位界面面積あたりの移動速度  $\dot{n}/A$  [mol/cm<sup>2</sup>·sec] は

1) Cd, Cd<sup>2+</sup> 移動律速

$$\text{条件: } C'_{Cd}/k'_{Pb} \ll C''_{Pb}/k'_{Cd} \text{ または } C'_{Cd}/k'_{Pb} \ll 1/mk'_{Cd} \dots\dots\dots (2)$$

$$C'_{Cd}/k'_{Pb} \ll C''_{Pb}/k'_{Cd} \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{\dot{n}}{A} = \frac{C'_{Cd} - C''_{Cd}/mC''_{Pb}}{1/k'_{Cd} + 1/mk'_{Cd}C''_{Pb}} \dots\dots\dots (4)$$

2) Cd 移動律速

条件: (2), (3) のほかに

$$C''_{Pb}/C'_{Cd} \gg 1/mk'_{Cd} \dots\dots\dots (5)$$

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

3) Cd<sup>2+</sup> 移動律速

条件: (2), (3) のほかに

$$C''_{Pb}/C'_{Cd} \ll 1/mk'_{Cd} \dots\dots\dots (7)$$

$$\dot{n}/A = k'_{Cd}(mC''_{Pb}C'_{Cd} - C''_{Cd}) \dots\dots\dots (8)$$

本実験ではメタルおよび塩中の Cd 濃度は非常に低く、(2), (3) の条件は十分満足されるものと考えられ、速度式は (4), (6) または (8) のいずれかになる。したがって反応の driving force は

$$\Delta C = C'_{Cd} - C''_{Cd}/mC''_{Pb} \left. \begin{array}{l} Cd, Cd^{2+} \\ \text{または} \\ Cd \end{array} \right\} \text{移動律速}$$