

Fig. 5. Emulsion effect on phenol transfer.

$$+ [S]^i - [\% S]^i \log [\% S]^i - \frac{K_2}{K_3^2} \cdot \frac{A_0^3}{3 Se} \dots\dots\dots (15)$$

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

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

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 δ 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-I)

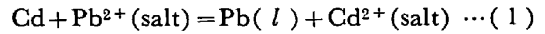
Dr. Kazumi MORI, Yuichi ŌNO
 and Tsutomu HATANAKA.

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¹⁾, 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²⁾ 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 Cl₂ 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 Cl₂ 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/cm²·sec] は

1) Cd, Cd²⁺ 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) Cd²⁺ 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

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

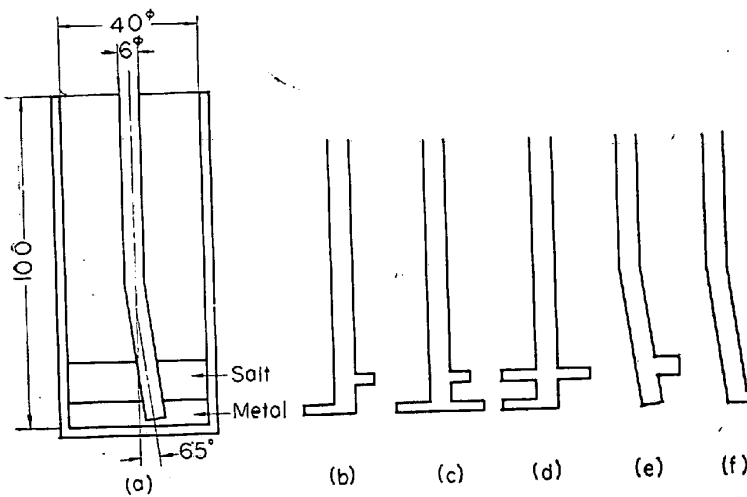


Fig. 1. Crucible and stirrers.

$$\dots\dots\dots(9)$$

または

$$\Delta C = mC''_{Pb}C'_{Cd} - C''_{Cd} \quad Cd^{2+} \text{ 移動律速} \dots(10)$$

のいずれかになる。

3.2 実験結果

Fig. 2 および Fig. 3 はそれぞれ (9) および (10) を driving force にとつた結果であるが、両方とも直線関係で表わされ、これのみでは律速段階を推定することはできない。

Fig. 4 は (9) を driving force にとつた場合の物質移動係数 \bar{k} と rpm の関係を示す。 \bar{k} は rpm とともに大きくなり、これは物質移動律速の 1 つの証拠を示すものである。なお、300 rpm 以上のところで \bar{k} が急激に大き

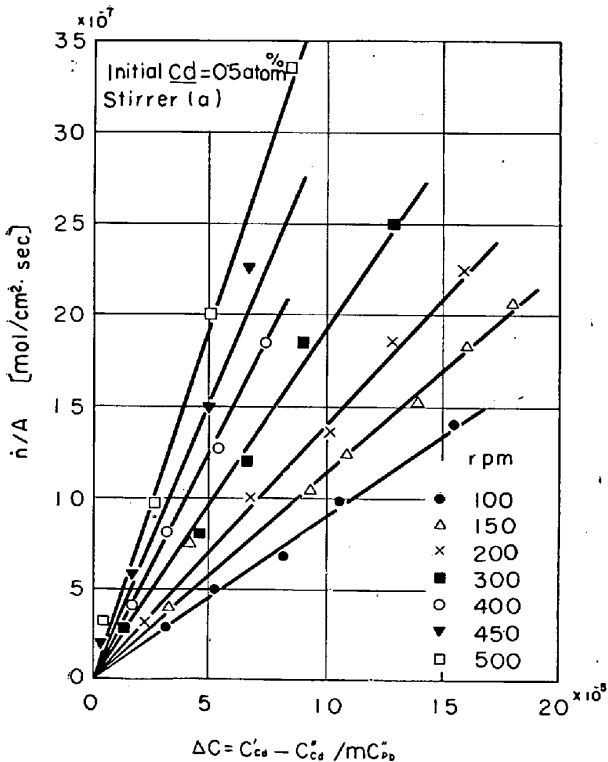


Fig. 2. Reaction rate plotted against the driving force (I).

くなるのは界面の乱れによるものである。

Table 1 に見掛けの物質移動係数を示した。このうち攪拌棒 (f) については後述する。

3.3 律速段階の検討

Hg-水のモデルによる観察の結果、本実験ではメタル相に比して塩相の回転速度が著しく大きく塩相については (11) の Levich の式³⁾ が適用できるものと考えられる。

$$k = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \dots\dots\dots(11)$$

塩の物性として

$$D = 3 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}]$$

$$\nu = 1 \times 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{sec}]$$

を代入すれば Table 2 に示す k''_{Cd} が求められる。

この k''_{Cd} にくらべて Table 1 の C_d^{2+} 律速の driving force をとつた \bar{k} は非常に小さい。また (7) の条件も満足されないから、本実験の系は (3) の C_d^{2+} 移動律速にはなっていないと推定される。

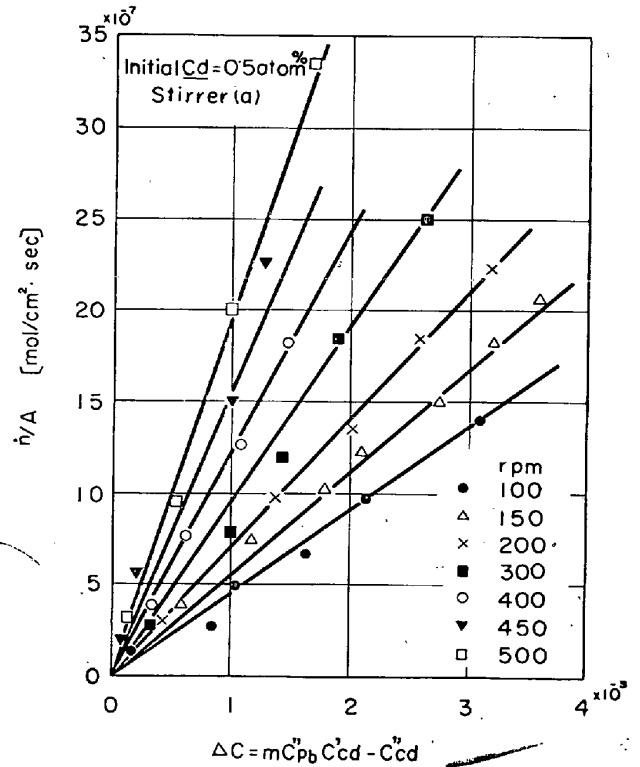


Fig. 3. Reaction rate plotted against the driving force (II).

Table 1. Apparent mass transfer coefficient \bar{k} .

Stirrer	rpm	$\bar{k} = (\dot{n}/A) / \Delta C [\text{cm}/\text{sec}]$	
		$\Delta C = C'_{Cd} - C''_{Cd} / mC''_{Pb}$	$\Delta C = mC''_{Pb}C'_{Cd} - C''_{Cd}$
(a)	100	9.8×10^{-3}	4.9×10^{-4}
	150	1.2×10^{-2}	6.0×10^{-4}
	200	1.3×10^{-2}	9.5×10^{-4}
(f)	150	1.6×10^{-2}	8.0×10^{-4}
	200	1.9×10^{-2}	9.5×10^{-4}

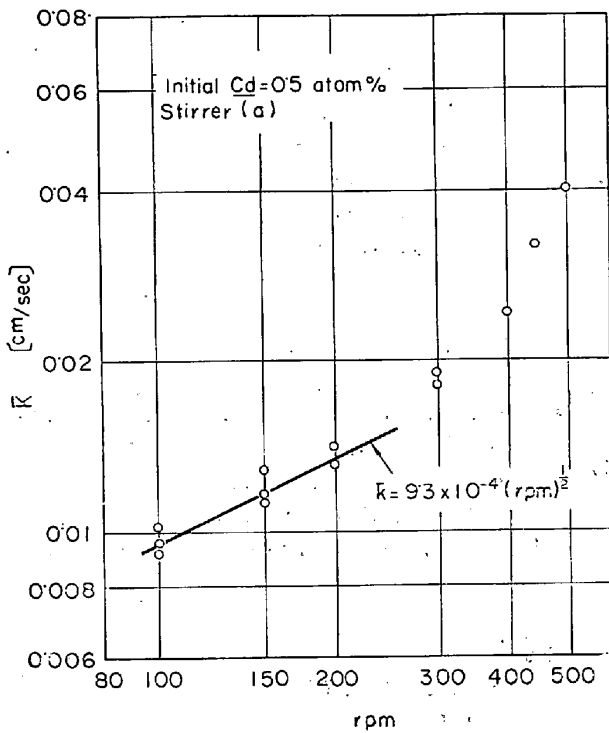


Fig. 4. Relation between apparent mass transfer coefficient and rpm of stirrers.

Table 2. Calculated mass transfer coefficient.

rpm	k'_{Cd} [cm/sec]	k_{Cd} [cm/sec]
100	4.2×10^{-3}	1.1×10^{-2}
150	5.1×10^{-3}	1.3×10^{-2}
200	5.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}

つきに Cd , Cd^{2+} の二成分律速の物質移動係数 \bar{k} は $1/\bar{k} = 1/k'_{Cd} + 1/mC''_{Pb}k'_{Cd}$ で表わされる。この式に Table 1 の $C'_{Cd} - C''_{Cd}/mC''_{Pb}$ を driving force とした \bar{k} と Table 2 の k'_{Cd} を代入すれば Table 2 に示した k_{Cd} が得られ、これは Table 1 の \bar{k} とほぼ一致する。すなわちメタル側の Cd の移動抵抗に比して塩側の Cd^{2+} の移動抵抗は無視できる。これから本実験ではメタル側の Cd 移動が律速段階になっていると推定される。したがって反応速度は (6) で表わされることになる。また、(2), (3), (5) の Cd 移動律速の条件はすべて満足されていることがわかる。上記の結論を検討するためさらに 2, 3 の補足的実験を行なった。Fig. 5 は 150 rpm につき攪拌棒を変えて実験した結果であるが、(a)~(e) ではあまり大きな差はみられず、(f) だけが反応速度を高くしている。数値的な比較は Table 1 に示されている。Hg-水のモデル実験により (f) の攪拌棒ではメタル浴の回転がとくに速いことがわかった。このことは、メタル側 Cd 移動律速の実験的裏付けになる。

つきに Na-amalgam と N/10 H_2SO_4 溶液を用いてモデル実験を行なった。容器は本実験と同一形状のガラス製のもので、2本の側管をつけ H_2SO_4 溶液を連続的に流して Na の抽出される速度を求めた。 H_2SO_4 溶液

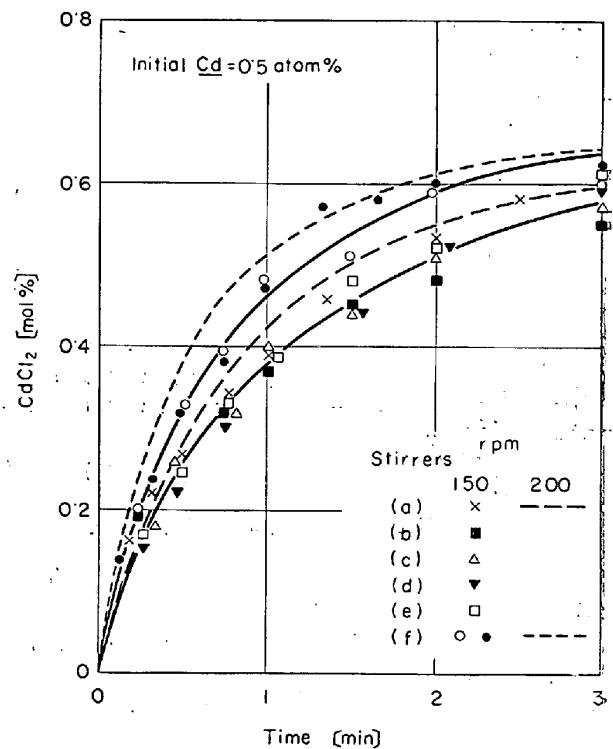


Fig. 5. Effects of various stirrers on the rate curves.

Table 3. Model studies with Na-amalgam and H_2SO_4 solution.

stirrer	rpm	k_{Na} [cm/sec]	$k'_{Cd}*$ [cm/sec]
(a)	150	3.4×10^{-3}	1.2×10^{-2}
	200	3.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}
(b)	150	4.5×10^{-3}	1.6×10^{-2}
	200	5.2×10^{-3}	1.8×10^{-2}

* Calculated from k_{Na}

の流速が約 1500 cc/min 以上になると Na のみかけの物質移動係数が一定になり、Hg 中の Na の移動が律速になることがわかる。このときの Na の物質移動係数 k_{Na} を Table 3 に示した。

Pb-Cd 液でも amalgam 液でも界面では若干の摩擦抵抗があり攪拌状態が同じ場合には物質移動係数は $D^{2/3} \nu^{-1/6}$ に比例するものと考えられる⁴⁾。したがって

$$k'_{Cd}/k_{Na} = (D_{Cd}/D_{Na})^{2/3} (\nu_{Pb}/\nu_{Hg})^{-1/6} = 3.53$$

により k_{Na} の値から k'_{Cd} が求められる。Table 3 にそれを示したが、Table 1 の $C'_{Cd} - C''_{Cd}/mC''_{Pb}$ を driving force とした \bar{k} とよく一致している。これは本実験における Cd 移動律速の推論の正しさを示すものである。

4. 結 言

Pb-Cd 合金-溶融塩間反応速度の実験において Cd 初濃度 0.5 at% の場合、メタル中の Cd の移動が律速段階であることがわかった。さらにスラグ-メタル間の反応速度を表わす著者らの数式モデルが実験的に検討され実際の反応を扱う場合の理論的基礎が得られた。

文 献

- 1) 森, 大野: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 796
- 2) 森, 畑中, 大野, 茂木: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 526
- 3) V. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics (1962), p. 69
- 4) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 11, p. 729

(88) CaO-SiO₂-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃ 系
スラグの表面張力

(溶融スラグの表面張力に関する研究-I)

大阪大学, 工学部 工博 ○ 荻野 和巳
富士製鉄, 広畑製鉄所 末滝 哲郎
帝国産業... 築田 凌一
大阪大学, 工学部 工博 足立 彰

Surface Tension of CaO-SiO₂-Al₂O₃ and
CaO-Al₂O₃ Slags.

(Study on surface tension of molten slag-I)

Dr. Kazumi OGINO, Tetsuro SUETAKI,
Ryōichi TSUKUDA and Dr. Akira ADACHI.

1. 結 言

鉄鋼製錬における種々な界面現象の解明のためには、溶銑、溶鋼、溶融スラグの表面張力、および溶銑-溶融スラグ間の界面張力などに関する知識が必要であり、われわれはすでに溶銑-スラグ¹⁾、溶鋼-スラグ²⁾の界面張力の測定を行なってきた。われわれの行なつた界面張力の算出の過程においてはスラグの表面張力の値が必ず必要であり、測定値のない組成のスラグとの界面張力の算出については、表面張力因子を用いて計算をせねばならなかつた。表面張力因子による算出法も完成されたものでなくまた表面張力因子の決定していない成分もあるため、種々な組成のスラグの表面張力の測定が望まれる。さらにスラグの表面張力は、ガス吸収、泡立ちなどスラグ自身に関する表面現象、あるいはスラグの構造についての知識を得るためぜひ知らねばならぬ性質である。しかし、スラグの表面張力に関する測定は少なく、かつ報告されている結果についても相違するものも多い。たとえば、本研究の対象とした CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系における表面張力の温度係数の相違³⁾⁴⁾、あるいは FeO-CaO 系においては表面張力と組成との関係において特異点を示す CaO 濃度が測定者によつて大きく相違すること³⁾⁵⁾などである。そのためわれわれは高温における溶融スラグの表面張力測定装置の製作と、それを用いて従来、相違のみられる諸系、未測定組成のスラグ、フラックスについて表面張力の測定を計画し、まず CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系および CaO-Al₂O₃ 系についての測定結果をここに示す。

2. 実験方法

溶融スラグあるいは珪酸塩の表面張力の測定にあつては次の諸方法がよく使用される。

- 1) Maximum bubble pressure method⁶⁾⁷⁾

- 2) Dipping cylinder (ring) method⁸⁾

- 3) Sessile drop method⁹⁾

これらの諸方法について高温における適応性は R.E. BONI, G. DERGE によれば上記の 1) 2) 3) の順である。最近の測定法をみるとほとんどは maximum bubble pressure method (最大泡圧法) である。本実験においても精度が良くかつ測定方法の簡単な最大泡圧法を採用した。この方法は溶融スラグ中に挿入した毛細管の先端において気泡を作り、異なつた深さにおける最大泡圧の差より表面張力を求めるものである。

2.1 計算式

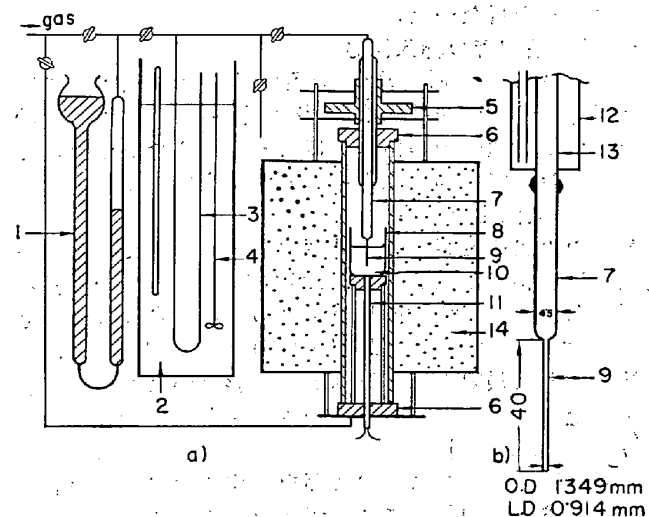
表面張力の計算は液中に挿入した管の先端で気泡の形成をおこなう溶液の表面張力と静水圧との関係よりえられた 1) 式にもとづいてなされた。

$$\sigma = \frac{1}{2} gr(H\rho_2 - h\rho_1) \left[1 - \frac{2r\rho_1}{3(H\rho_2 - h\rho_1)} - \frac{1}{6} \left(\frac{r\rho_1}{H\rho_2 - h\rho_1} \right)^2 \right] \quad (1)$$

- ここに σ : 溶融スラグの表面張力 (dyne/cm)
 g : 重力の加速度 (cm/sec²)
 H : マノメーターの上昇 (cm)
 ρ_2 : マノメーター液の密度 (g/cm³)
 ρ_1 : 溶融スラグの密度 (g/cm³)
 h : 毛細管の挿入深さ (cm)
 r : 毛細管の内径 (cm)

2.2 実験装置

本実験に用いた測定装置の概略図を Fig. 1 (a) に示す。装置はガス吹込装置、気泡圧測定用マノメーター、および気泡形成用毛細管移動装置と加熱炉よりなつている。マノメーターは恒温槽に入れ温度変化による影響を少なくした。マノメーター溶液にはエチルアルコールを



1. Gas carrier assembly 2. Thermostatic jacket 3. Manometer
4. Stirring assembly 5. Capillary rising mechanism 6. Brass head 7. Pt-Ph (10%) tube 8. Pt-Ph (10%) Crucible 9. Capillary 10. Molten slag 11. Thermocouple 12. Copper tube 13. Brass tube 14. Furnace.

Fig. 1. Apparatus for measurement of surface tension by maximum bubble pressure method.

a) general arrangement b) detail of capillary tube