

## 特別講演

UDC 669.18.046.5 : 533.1 : 532.613.2

## 第1回 湯川記念講演

## 製鋼過程における金属液滴と気泡\*

F. D. リチャードソン\*\*

## First YUKAWA Memorial Lecture

## Drops and Bubbles in Steelmaking

F. D. RICHARDSON



このたび貴日本鉄鋼協会から、第1回目の湯川記念講演をするために、この名古屋大会にお招きいただきましたことは、私にとって非常な名誉でございます。しかし私は今日ここに単に貴協会の招待講演者としてだけではなく、ロンドンにある英国鉄鋼協会の評議員の一人として参っております。

英国鉄鋼協会会長は私に貴協会ならびに会員諸士に心からのご挨拶をお伝えするようにことづけました。また英国鉄鋼協会の評議会は貴協会によつてわが評議会会員の一人が、湯川記念講演者としてお招きをうけたことをとくに喜んでいる旨、お伝えするように私に託しました。

日本鉄鋼協会と英国鉄鋼協会とが、今も現存しています真情に基づく協力を始めましたのは、湯川正夫氏が日本鉄鋼協会の会長のときでありました。1963年英国鉄鋼協会の後援のもとに、W. F. CARTWRIGHT氏を団長として、英国鉄鋼業界から指導的技術者からなる視察団が日本に派遣され、湯川会長とそのよき事務局を通して、非常な歓迎を受けました。その翌年湯川会長ご自身団長として、日本からの視察団がわが連合

王国に来られ、約3週間にわたつて国内の製鉄所や研究所を訪ねられました。この訪問の期間中に湯川会長がわが英国鉄鋼協会の名誉会員に推挙されましたことを、私どもすべて喜んでおります。湯川氏を知るすべての人々は、1969年湯川氏が逝去されたことを深く惜しみ、生前なされた多くの業績に対し、ひとしく改めて敬意を表しました。

私どもはすべて湯川氏が当時の八幡製鉄所における長い経歴を通して実行された広範な金属工業への貢献を知っております。同氏のおもな関心は、鉄鋼の生産にあり、同氏は日本の鉄鋼業に非常に大きな影響をおよぼされました。同氏は世界で最初の大型で、しかも高能率の臨海製鉄所の建設の任にあたられ、この湯川氏の考えは世界中の鉄鋼生産にあまねく影響しました。非常にしばしばこのような偉大な実践的知覚の持ち主は基礎知識、あるいはその基礎知識が創り出される場、すなわち大学や研究所に対して、ほとんど注目しないものです。しかしながら湯川氏は大学における学問的活動の重要性を知り、また日本工業教育協会会長として工学の全分野にわたつて教育の改善に大いに努力をされました。

湯川氏は工業界と諸大学の双方における金属研究の成果を正しく評価され、そして基礎知識の重要性を認められました。私どもが諸大学において非常に丹精して得たこの知識がしばしば工業界によつて是認されますが、またしばし

\* 昭和47年10月18日第84回講演大会において講演 昭和48年4月18日受付

\*\* F. R. S., Professor of Metallurgy, Imperial College, London University

翻訳 不破 祐・菊池 淳

ば無視されます。基礎知識が新しいプロセスについてのすべての考え方、論拠、討論の基礎を提供する事実にもかかわらず、また発明者が未知の中へ飛び込む跳躍板となる事実にもかかわらず、その基礎知識が無視されます。

したがって私は湯川氏を記念する講演にふさわしく、学問的興味もますます増加し、かつまた同時に工業的にも大いに応用できる主題、すなわち製鋼過程における金属液滴と気泡の性質と利用という題を選びました。

## 1. 序 論

製鋼過程では金属液滴 (metal drops) や気泡が非常に多く利用されている。以前の平炉製鋼法ではメタルもスラグも攪拌はいずれも気泡に依存し、BESSEMER 転炉では多くの金属液滴がスラグ中に分散している。また酸素上吹転炉では金属液滴がスラグの泡沫やガス中に分散しているため、スラグやガスとメタルとの反応に有効な真の界面は、転炉の断面積から計算されるメタル-スラグ界面積の 1000 倍あるいはそれ以上大きい。

金属液滴や気泡はまた精錬末期に広く利用されている。流滴脱ガス (stream degassing) 法ではメタルから出てくるガスによつて、メタルは噴霧状に分散し、その噴霧状の金属液滴は減圧下の容器内でメタルの周囲と反応する。またアルゴン吹き込み脱ガス (argon-purging) 法では気泡は熔融金属と反応し、エレクトロスラグ (E. S. R.) 法による精錬では金属液滴は電極上で生成し、下方のメタル浴に落下するが、その生成時および下降時に金属液滴は熔融スラグと反応する。

金属液滴と気泡とを利用するおもな目的は反応器 (reactor) の単位容積当たりの反応界面積を増加することにある。その結果、生産が最大に、資本が最小になる。実際、もし現在のプロセスが上述の分散相\* (dispersed phase) とは全く異なる別の大きな相間の反応で律速されるならば、今日でもまさしく鋼は今よりは遙かに高価なものになるといえよう。このように金属液滴や気泡は重要であり、またそれらの利用が増大しているため、金属液滴や気泡の挙動を理解し、またそれらが関与する反応の速度が、どのような化学的および物理的因子で律速されるかを理解することは重要なことである。

## 2. 熔融金属中の気泡

現在採用されている金属製錬のプロセスではあらゆる形と大きさの気泡が反応に関与している。そのうち非常に小さい気泡だけが球形である。

水中における気泡の形を写真 1 に示すが、写真からわかるように、気泡は径が 0.2 cm より大きくなると変形

\* この論文では液中にガスを吹きこんだ場合、液中には気泡が生ずるが、この場合の気相の部分を分散相(たとえ1個の気泡でも)、液相を連続相 (continuous phase) という。

また後に出てくるが、ガス中に液をスプレーした場合、液滴を分散相、ガスを連続相という。(以上訳者註)

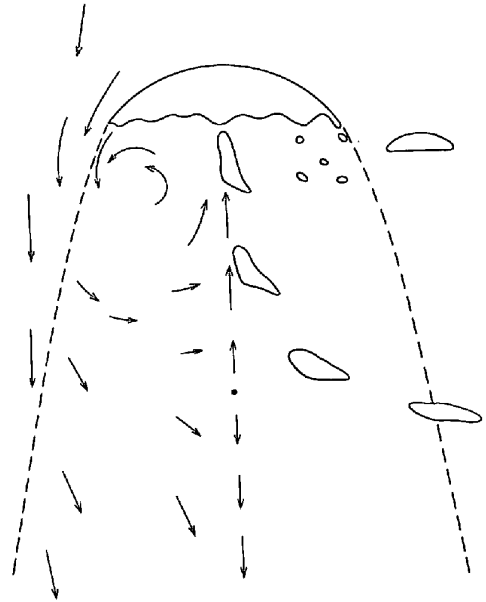


図 1 液中を上昇するときのこ笠状気泡 (矢印は気泡と相対的な液の流れを示す)

しはじめ、さらに径が 1.0 cm 以上になるとその形が“半球形カップ状” (spherical cap) または“きのこ笠状” (mushroom shape) (以下“きのこ笠状”に統一する) に変化しはじめる。十分にきのこ笠状に発達した気泡の幾何学的形状は、気泡の大きさには無関係であり、また気泡の形状ならびに上昇速度は、液体が水銀であれ、溶鋼や水、あるいは熔融スラグであれ、それらの液体の種類には全く関係しない。

このようなきのこ笠状気泡の上昇速度は後述する気泡相当径 ( $d_0$ ) の平方根に比例し、また気泡後部には図 1 に示すような後流 (wake) を伴っている。金属浴中ではこのような気泡によつて軸方向 (垂直方向) に液の混合が起こるが、これは後流中に随伴される液の運動に起因するものである。またその後流は渦がはなれるにつれて徐々にではあるが周囲の流体と置きかわる。さらにまたきのこ笠状気泡は上昇に伴い周囲の液を排除するので、それによつて半径方向 (水平方向) に液の混合が生じる。気泡群になると、きのこ笠状気泡は一方では液の乱れによつて分裂したり、他方では次に述べる理由で合体したりする傾向がある。すなわち図 1 に示すように、後流に小気泡がまきこまれるので、そのため小気泡が大気泡に追いつき、気泡の合体が生じる。

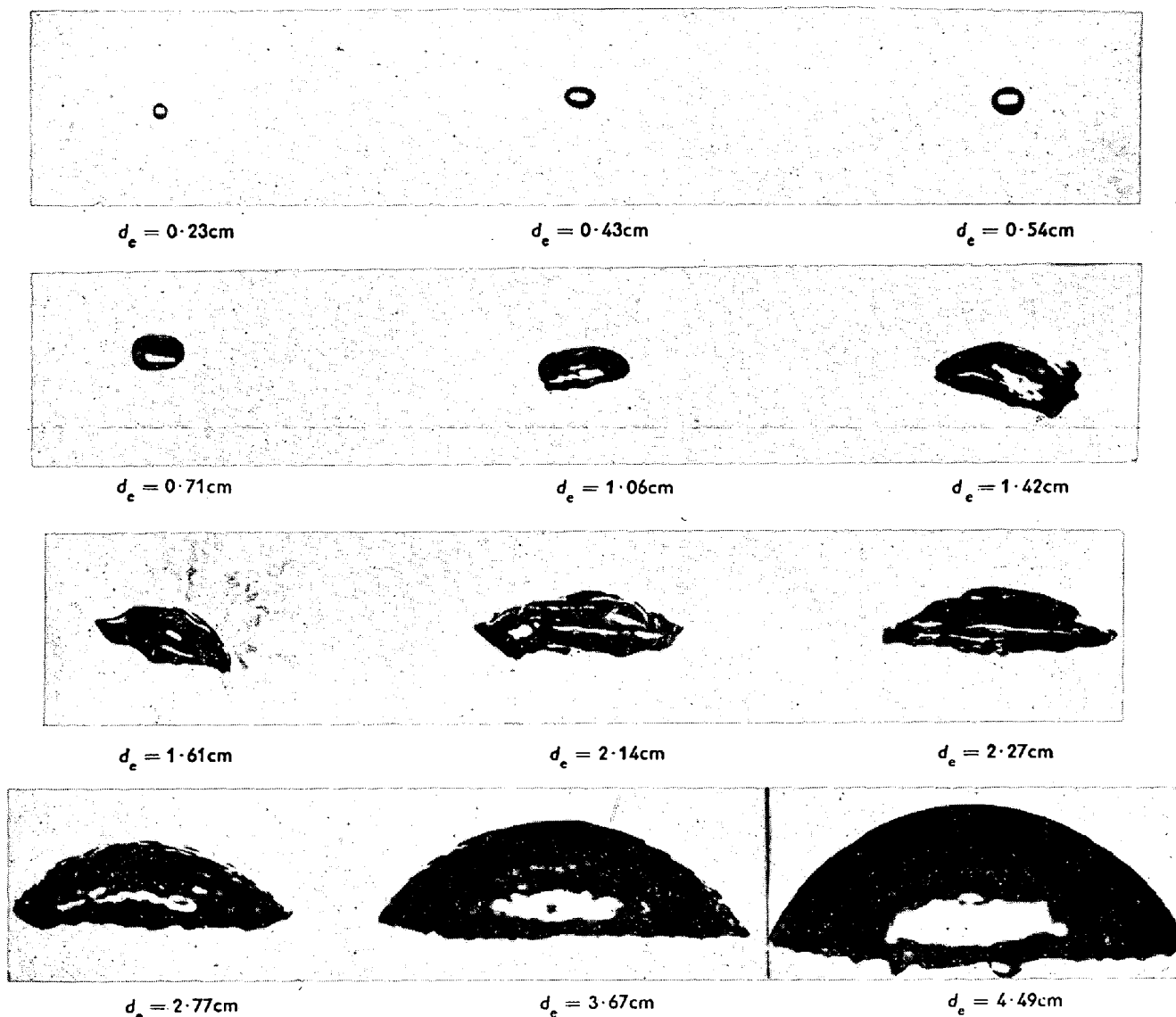


写真1 大きさの異なる気泡の水中における形状 (CALDERBANK<sup>1)</sup>)

各種の製錬や精錬の作業中およびガス吹き込み脱ガス (gas purging) 操作においては、気泡は熔融金属中を上昇する。したがってこれらの気泡が上昇時に液体とどのように反応をし、また液体とどのように溶質交換するかということは興味深い。

ガス吸収の観点からは、きのこ笠状気泡は2つの部分からなっている。すなわち1つは笠状の部分で、液はそこを層流で流下する。他の1つは流体が循環している後流の部分で、その液は比較的ゆつくりではあるがバルク相の液 (液の本体) とおきかわる。気泡が上昇するにつれて、液の新しい素片 (element) が気泡の頂点に達し、そこから下部のふちまで表面を流下する。そのふちまでの流れは層流であるので、その流れと直角方向に拡散による溶質ガスの物質移動がおこる。

物質移動速度は平均物質移動係数、気泡の表面積およ

び濃度の項で次式のように表わすことができる。

$$\dot{n} = k_M A (C^b - C^i) \dots\dots\dots (1)$$

ここに  $\dot{n}$  は気泡全面からの全移動量、 $A$  は気泡の表面積、 $k_M$  はメタル中の物質移動係数で、 $C^b$  および  $C^i$  はそれぞれメタル本体 (bulk) の濃度およびメタル側の界面濃度である。もしメタル中の物質移動が律速であるとすれば、 $C^i$  は気泡内の溶質ガスの分圧に平衡する濃度にほとんど等しい。

BAIRD と DAVIDSON<sup>2)</sup> はきのこ笠状気泡の表面を流下する液に層流と拡散を考慮して、次のような物質移動係数の式を導いた。

$$k_M = 0.975 d_e^{-1/4} D^{1/2} g^{1/4} \dots\dots\dots (2)$$

ここに  $d_e$  はきのこ笠状気泡と同体積の球形気泡 (いわゆる相等球形気泡) の直径で、 $D$  はメタル中の溶質ガスの拡散係数、 $g$  は重力加速度である。この式は水ならび

にアルコールと可溶性溶質 (ガス) 系および溶融銀と酸素系<sup>9)</sup> について検討されたが, その結果約 20% の範囲内で妥当性が確かめられた. もちろん上昇気泡の実験では, きこの笠の部分と後流の部分とを含めた領域からの物質移動を測定することしかできない. しかし流下する水中に気泡を静置させ, その前面に物質移動をふせぐためにプラスチック製の半球形カップをとりつけた研究によれば, 後流からの物質移動は全体の約 30% と評価されているようである<sup>4)</sup>. 不幸にもこの種の実験では, 固体 (プラスチック) のカバーのため, その半球形カップ上の流れは減速されることがまぬかれず, したがって上記の値は単に荒っぽい数値として受けいれられるにすぎない.

もちろん以上の知識を気泡の流れあるいは気泡群 (streams or swarms of bubbles) が関与するプロセスの解析に適用したい. 気泡群についてはむしろほとんど何も知られていないが, もし液中のガス含有率が約 10% を越えないなら (すなわちガス含有率がそれ程多くないので, 気泡と気泡の間で流れは拘束されない) 物質移動係数は単一気泡の場合の値と同じとみなされる. したがって脱ガス効率 (purging effect) を予測できるが, しかし不幸にも実際作業の場合の気泡の大きさに関しては何ら完全な資料がないので, その予測値の妥当性を検討する方法がない.

しかしながら平炉製鋼過程で破泡状態 (気泡が浴面をふくれてはつぶれる) を常に観察してきたが, その気泡の大きさは次のようにして求めた予測値と大略一致するものと推察できる. すなわち気泡が炉床で核生成してメタル中を上昇するとし, さらにメタル本体から上昇気泡への溶質の物質移動が律速であるとすれば, その物質移動速度でメタル中の炭素と酸素とが気泡に移動するが, その移動量はメタル本体における炭素と酸素とを実測<sup>6)</sup> することによりわかり, したがって気泡の大きさが計算できる. また 1600°C では普通のこと\*であるが, メタル中の溶質の物質移動が律速である場合には, 脱ガス効率は溶質ガスの拡散係数の平方根 ( $D^{1/2}$ ) に比例するものと予想 (式(2)から) もできる. 吹き込みガス (purge gas) を節約するには原則としてメタル周囲を低圧にすればよいということは興味深い. 気泡内の溶質ガスの分圧が同じでも, 全圧が低い方が液中の溶質ガスは吹き込みガスにより多く持ち去られ, それと同時に全圧が低い方が気泡の体積が大きいため, 物質移動あるいは反応に供せられるガス-メタル界面積はより大きくなる. しか

\* ガス側の物質移動が重要になると思われる場合は, メタルと平衡にある溶質ガスの分圧が SIEVERTS の法則にしたがって, きわめて小さくなる場合であろう.

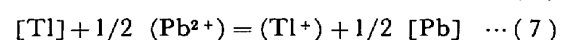
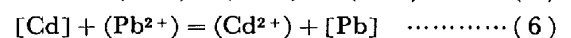
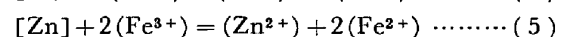
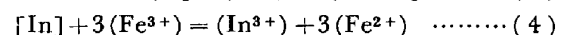
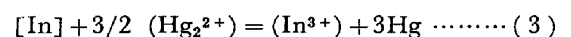
しながら気泡が空間 (雰囲気)-メタル界面近傍に近づくと, その気泡の急激な膨張がおこり, 気泡上の液体が気泡後部に押しのけられ, それらの液の運動にもとづく慣性によつて空間-メタル界面近傍の気泡の全圧は平衡圧より高くなっている.

### 3. 気泡が液-液界面を通過するときの現象 (Bubble Crossing Interfaces)

大気泡は 2 液相間の物質移動を助長する手段として通常利用される. 平炉製鋼がその一つの古典的な例である. かような界面をきこの笠状気泡が通過する際に起こる様子を水銀-水系の場合につき写真 2<sup>6)</sup> に示した. 気泡はまずメタルを上方の液中にドーム (dome) 状に大きく持ちあげ, ついで薄膜状のメタルを上方の液相に随伴する. その薄膜状のメタルは気泡底部から流下し, それからその膜がやぶれ, ついには細かい粒 (スプレー) となつて上方の液相に分散する. さらにその気泡はそれ自身の断面積よりも遙かに大きな面積にわたつて大きな波やさざなみを生じさせる. この一連の現象はきわめて複雑にみえるので, はたして物質移動係数とバブリング (bubbling) の条件とが信頼できる方法で関連づけられるだろうかと本当に迷うであろう.

溶融金属を含む多くの反応が気泡攪拌下の条件下で研究されてきているが, とくに目につくのは水銀から酸化性水溶液へのインジウム, 亜鉛およびカドミウムの物質移動<sup>7)~9)</sup> と溶融鉛から溶融塩へのタリウムの物質移動<sup>10)</sup> の研究である.

これらの化学反応式は次のように示されている.



このうち最後の 2 つの反応に関する研究によれば, 下方のメタル相中の物質移動係数  $k_M$  と上方の水溶液相あるいは溶融塩相中の物質移動係数  $k_W$  は次式に従っている.

$$k_M \propto f^{0.5} V^{0.42} (D/\nu)^{0.27 \pm 0.05} \dots\dots\dots (8)$$

$$k_W \propto f^{0.5} V^{0.42} D^{0.5} \dots\dots\dots (9)$$

ここに  $f$  は単位界面積当たりの気泡の通過頻度で,  $V$  は個々の気泡の容積,  $D$  は当該相中における拡散係数であり, また  $\nu$  は上相の動粘性係数 (運動粘性率) である. これらの物質移動係数の相関式を得る際には, 界面積として静的条件下の値を用いている. しかるに真の界面積は気泡の大きさならびに気泡の通過頻度で増加するの



A 0.000 sec.



B 0.166 sec.



C 0.170 sec.



D 0.176 sec.



E 0.184 sec.



F 0.196 sec.

写真2 水銀から酸性水溶液に移行するときの笠状気泡の移行状況<sup>6)</sup> (気泡底部の直径 5 cm)

で、このことが物質移動係数を増大させる要因の1つとなっている。

つぎに  $f$  と  $V$  はともに (8) 式と (9) 式に 0.5 あるいは 0.5 に近い指数で入っているので、 $k_M$  と  $k_w$  はいずれもガスの体積流量 (volume rate) の平方根に比例することになる。

酸素吹錬をおこなわない平炉製鋼ではスラグからメタルへの酸化鉄の物質移動速度は次式のようにあらわすこ

とができる。

$$\dot{n} = (1/k_M + m/k_{Si})^{-1} A (C_M - mC_{Si}) \dots\dots\dots (10)$$

ここに  $k_M$  および  $k_{Si}$  はそれぞれメタル相およびスラグ相の物質移動係数で、 $A$  はメタル-スラグの公称界面積 (炉の断面積)、 $C_M$  および  $C_{Si}$  はそれぞれメタル相およびスラグ相の FeO の濃度で、また  $m$  は平衡における  $C_M$  と  $C_{Si}$  との比 ( $C_M/C_{Si}$ ) である。スラグからメタルへの酸化鉄の移動速度は、脱炭の進行中にメタル中の酸

素がほんのわずかしき増加しないので、メタルからの炭素の除去速度に等しい。それゆえ  $(\dot{n}/A)$  はスラグ-メタル界面を通過するガスの速度に比例し、したがってつぎのようにあらわすことができる。

$$(\dot{n}/A) \propto (\dot{n}/A)^{0.5} (C_M - mC_{Si}) \dots\dots\dots (11)$$

$$(\dot{n}/A) \propto (C_M - mC_{Si})^2 \dots\dots\dots (12)$$

それゆえに  $(\dot{n}/A)$  は濃度の項で表わした推進力の自乗に比例するようになり、このことが古い平炉製鋼法が通常自触媒作用的——すなわちスラグ中の FeO 濃度を2倍にすると物質移動速度が4倍になること——であるといわれている理由である。酸素上吹転炉でみられるはげしい波立ち（波動）現象はこれと同じような理由で起こるに違いない。

いま(3)式から(7)式の反応に話をもどすと、最初の3つの反応は推進力が高いときに、すなわち反応相が平衡状態から遙かにはなれているときに、何か特別な現象を伴う。このような条件下では攪拌がない場合でさえ界面は攪乱している。この攪乱はこの大会の2度目の講演\*で述べる界面現象に起因するものである。界面攪乱が活潑に起きている領域では、攪拌が十分に行なわれている場合でさえ、界面攪乱によつて物質移動係数が増大する。気泡により攪拌される系では、バブリングの速度にも依存するが、 $k_w$  は3倍まで、 $k_M$  は約20~40%増加する。しかしながら、このような界面攪乱の条件下でさえも、物質移動係数に対する気泡通過頻度や気泡の体積および拡散係数の影響は界面攪乱がない系についてすでに述べられたものと大体一致する。

物質移動の(8)式および(9)式は、平炉で沸騰現象がおきている場合に適用されうるが、これはすでに述べたように脱炭速度がスラグからメタルへの FeO の移動速度に全く等しい場合に相当している。これらの式を適用してみると、FeO の移動抵抗はおもにメタル相に存在することがわかる。スラグ中の種々な FeO 濃度について、FeO の移動速度を予測し<sup>9)</sup>、ついでその値を実際操業の観察から得られる値と比較することができる。この予測値は観測値\*\*の約67%に等しく、これは次のような事実を考慮すると、かなりよく一致しているものとみられる。すなわちスラグとメタル間の単位界面積当たりのガス発生速度を比較してみると、(8)式および(9)式が得られた条件下での実験的研究で得られるものより、平炉製鋼で得られる方が100倍あるいはそれ以上大きい。

いまや気泡によつて攪拌されるスラグ-メタル相間の物質移動をすくなくとも半定量的に考察することができるので、したがってこの知識を現在にむしる興味の失われている古い平炉のみならず、電弧光炉にもまた WÖRNER<sup>11)</sup> や THRING<sup>12)</sup> により考察されているような向流精錬操業にも適用すべきである。

#### 4. 金属液滴

金属液滴がその周囲と反応する速度は次の3つの因子によつて決定される。

1. 連続相\*\*\* 本体とメタル界面との間の反応物および生成物の移動速度
2. 界面における化学反応速度
3. 反応物と生成物のメタル界面とメタル相(分散相)間の移動速度

液滴内部およびその周囲の連続相における物質移動速度はともに流動条件によつて支配される。まずより軽い液中を落下する液滴を考える。これは転炉内のスラグやエレクトロスラグ精錬法のスラグ中に見られるような金属液滴にあてはまる。このような液滴は落下時に多かれ少なかれ変形するが、その程度は液滴の大きさや界面張力に依存する。液滴の径が約0.5 mmを越えると、界面に作用する粘性力 (viscous forces) によつて液滴内側に



写真3 ひまし油の上向流中に保持された水滴内の循環パターン (KINTNER<sup>13)</sup>)

\* 鉄と鋼 第59年(1973)12号 pp. 1622~1630

\*\* 文献(5)における計算は上に記した  $k_M$  の新しい式(9)と水銀中のインジウムの拡散係数の改正された値<sup>9)</sup>を用いて訂正しなければならない。

\*\*\* 前出訳者註参照

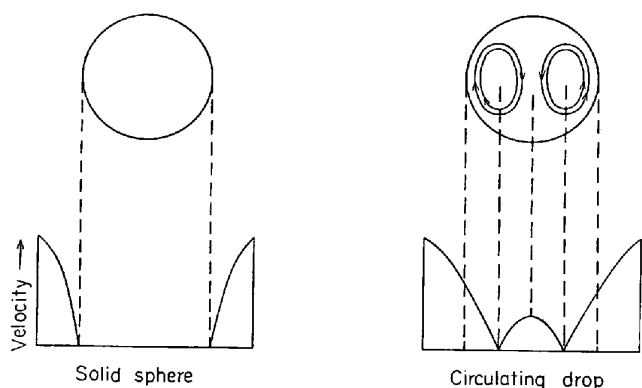
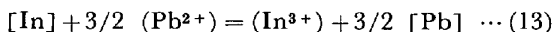


図2 液体中を落下する固体球と循環滴

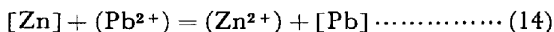
内部循環流が生じる。おそらく最も興味のある金属液滴は径が 1~5 mm のもので、スラグ中のレイノルズ数が 100 から 1000 の間のものであろう。このような液滴には循環している後流があるが、滴の下降時にそこから渦がはなれていく。この内部循環の様子を写真 3<sup>13)</sup>と図 2 に示す。この写真と図は微粒のアルミナを含むヒマシ油を上向きに流し、その流れの中に水滴を静止させた場合であるが、写真より流れの様子がわかる。もちろん屈折率の相違に起因するゆがみはいくらかはある。このような液滴内部の流れは明らかに液滴内の物質移動に著しい影響を与え、さらにその流れはまた連続相内の物質移動に影響を与える。

水と有機物系の実験によつて、液滴内および液滴外の物質移動に対して、種々なモデル、したがつていろいろな式が導かれている。しかしこのような系では、液滴の表面張力ならびに密度は金属液滴のそれと比較してはるかに小さい。

したがつて水溶液相と反応する水銀アマルガムの金属液滴および熔融塩と反応する熔融鉛の金属液滴の挙動に関する研究が試みられてきた。すでに述べた(4)式と(5)式の反応がつぎのアマルガム反応と一緒に研究<sup>14)</sup>されてきた。



および反応



ここに亜鉛は熔融鉛にとけ、鉛イオンは LiCl と KCl の共融混合物中に存在する。液滴の径は 1~4 mm で、下降距離は 35 cm まで、また液滴の下降時間は 0.7 sec までである。

代表的な抽出曲線をカドミウム水銀アマルガムと硝酸水溶液系の酸化反応について、液滴をパラメータとして図 3 に示す。抽出率は 3 つの異なる滴径に対して硝酸鉛の濃度の関数として示される。円筒状反応器中の酸化剤の濃度が低いところでは、液滴からの抽出率は酸化剤

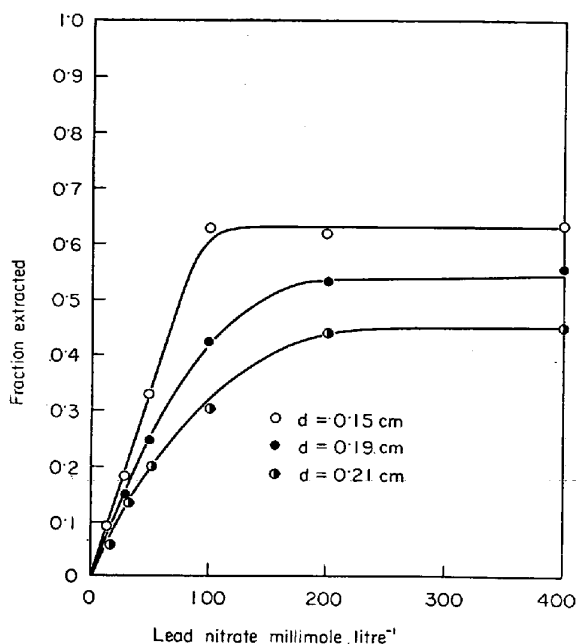
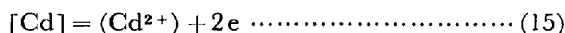


図3 1 cm poise の水中を 35 cm 落下する種々な径の水銀滴の抽出曲線 (水銀は 0.12 mol/l のカドミウムを含む。これは横軸に示された濃度の硝酸鉛で酸化される)

の濃度とともに直線的に増加するが、さらに濃度が増加すると抽出率は最大となり、ついに濃度には無関係に一定となる。この種の挙動は物質移動過程が律速段階である場合の挙動と一致している。実際つぎの個々の電極反応の交換電流密度に関する有用な資料から、



仮りに電極反応が律速であるとすれば、抽出速度は観測値の 1000 倍以上になるだろうということを示すことができる。

図 3 における抽出曲線の傾斜部分では、抽出速度は連続相中の物質移動によつて律速され、また水平部分ではメタル相 (分散相) 中の物質移動によつて律速される。

メタル相中の物質移動速度の実測値は固体球 (剛体化された液滴) の場合の計算値より 100 倍大きい。液滴内が循環し、脈動している場合について求めた HANDLOS と BARON<sup>15)</sup> のモデルによる計算値の約半分である。一方連続相中の物質移動速度の実測値は固体球の場合の計算値の約 3 倍であるが、図 2 に示すように液滴が十分に循環しているような流動条件の場合について求めた HIGBIE のモデル<sup>16)</sup>による計算値の約半分である。したがつて表面張力の大きいメタルの場合は、2 つのモデルが最もうまく用いられるといわれている水と有機物系の場合ほど、少なくとも液滴の下降の短い間では、液滴の内部循環ははげしくないように見える。



写真4 酸素気流中で浮揚させた鉄-炭素合金滴の破泡につづく液の放出<sup>18)</sup>

これまでの研究結果からは、きわめて複雑な界面攪乱現象を明確にしない限り、物質移動速度を非常に正確に予測することはできない。しかしながら金属液滴が関与する製錬に関してはいくつかの興味ある結論が得られる。このような場合には一般に不純物の濃度が低いので、金属液滴内の物質移動が律速となるような条件下で大部分の操作が行なわれている。もし化学反応が律速でないなら、このような製錬法では直径 0.5~1.0 mm の金属液滴の場合、連続相と分散相との粘度差や密度差にも依存するが、金属液滴から 99% の抽出率を得るには、1m の落下距離があれば十分であろう。これらの結論はエレクトロスラグによる精錬に適応するし、また転炉のslag中に金属液滴が分散するときの脱炭速度にも適応する。さらにこの結論は熔融塩中でメタルをスプレーにする精錬が、少なくともいくつかの非鉄金属の場合には、小さい反応器で可能であることを示唆している。

液滴の内部循環流の勢いはガス中を落下する場合の方が液中を落下する場合よりも遙かに小さい。液滴の落下初期では液滴内部の液の攪拌状態は液滴の生成のされ方で異なるが、しかし約 20 sec も落下すれば、その初期の液内部の攪拌状態はなくなり、定常状態の内部循環流が生じる。この定常内部循環流の程度は滴径、ガスの分圧および滴の速度に依存している<sup>17)</sup>。しかしながらスプレー製鋼や液滴脱ガスのような過程では、この定常状態は決して得られない。その理由は金属液滴の落下距離がわずかに数フィートであるし、また気泡は滴内部で核生成し、滴表面で破泡するので、それによつて滴内部がはげしく攪拌されるからである。多くの場合その気泡は金属液滴を分裂させるので、そのためガス-メタル界面積が非常に増大する。

垂直反応管内において金属液滴を R F 誘導によつて浮

揚させ、同時に加熱する浮揚溶解 (レビテイション) 法によつて、その反応管中を流しているガスと金属液滴間の反応に関して多くの研究が行なわれてきた。写真 4<sup>18)</sup> にこの方法によつて酸素気流中で浮揚させた鉄-炭素合金の滴を示す。この金属液滴の下の部分はレビテイションのコイルでかくされている。この写真は滴表面でちょうど CO 気泡が破裂している様子を示している。この破泡はきわめて速く起こるので、毎秒 2000 こまの撮影機のスピードでは記録することができない。したがつて破泡に続いて、直ちに気相中に放出されるメタルの液柱 (ジェット) を観察することしかできない。

炭素を含む鉄-ニッケル合金の液滴からの CO 発生に関する研究<sup>18)19)</sup>によれば、気泡の核生成には BECKER と DORING の気泡核生成理論を適用して計算される約  $10^4$  atm というきわめて高い過飽和圧は必要ないようである。これらの浮揚された金属液滴は約 100° から 200°C 位過冷却されるので、滴内には固体の核生成に都合の

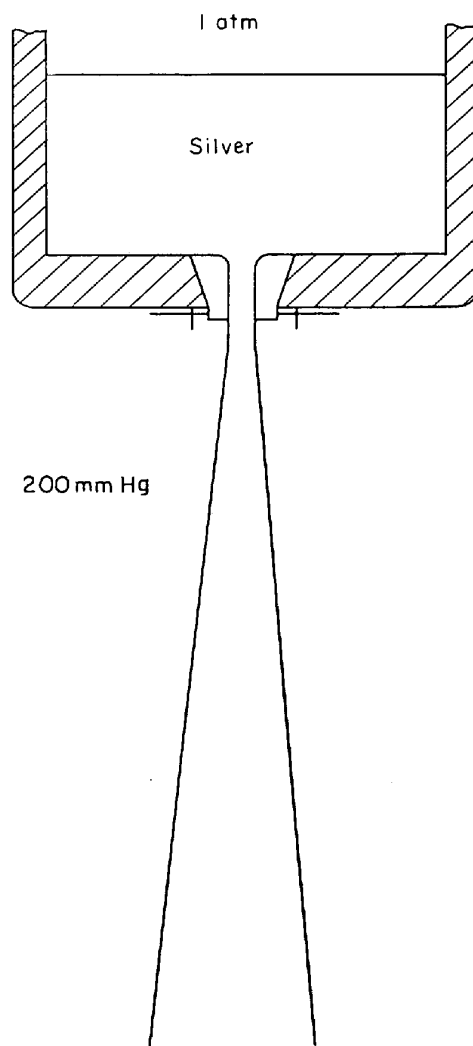


図4 酸素を含む熔融銀を減圧容器中に流出させるときの流れの分裂に関する実験装置<sup>20)</sup>



よい介在物はほとんど含まれていないし、またおそらく気泡の核生成に都合のよい介在物もまた含まれていないであろう。しかしそれにもかからわず、わずか10~40atmの範囲の過飽和で核生成が確かに起こる。これはメタルからガスを除去することを必要とする場合には好都合であるが、しかしこの現象は現在のところよく理解されていない。

実際作業においては理論的にはきわめて低い過飽和圧

で起こりうると考えられる不均一核生成の方が、均一核生成よりも遙かに重要であるとみられる。このことは Imperial College で A. V. BRADSHAW 教授と D. G. C. ROBERTSON 博士<sup>21)</sup> の協力を得て、最近新日本製鉄(株)の溝口庄三氏が行なつた流滴脱ガス<sup>20)</sup>の場合にもあてはまる。

いくつかの立派な実験がなされているが、私はこの研究題目がわれわれ両国間の協調を示す最もよい例である

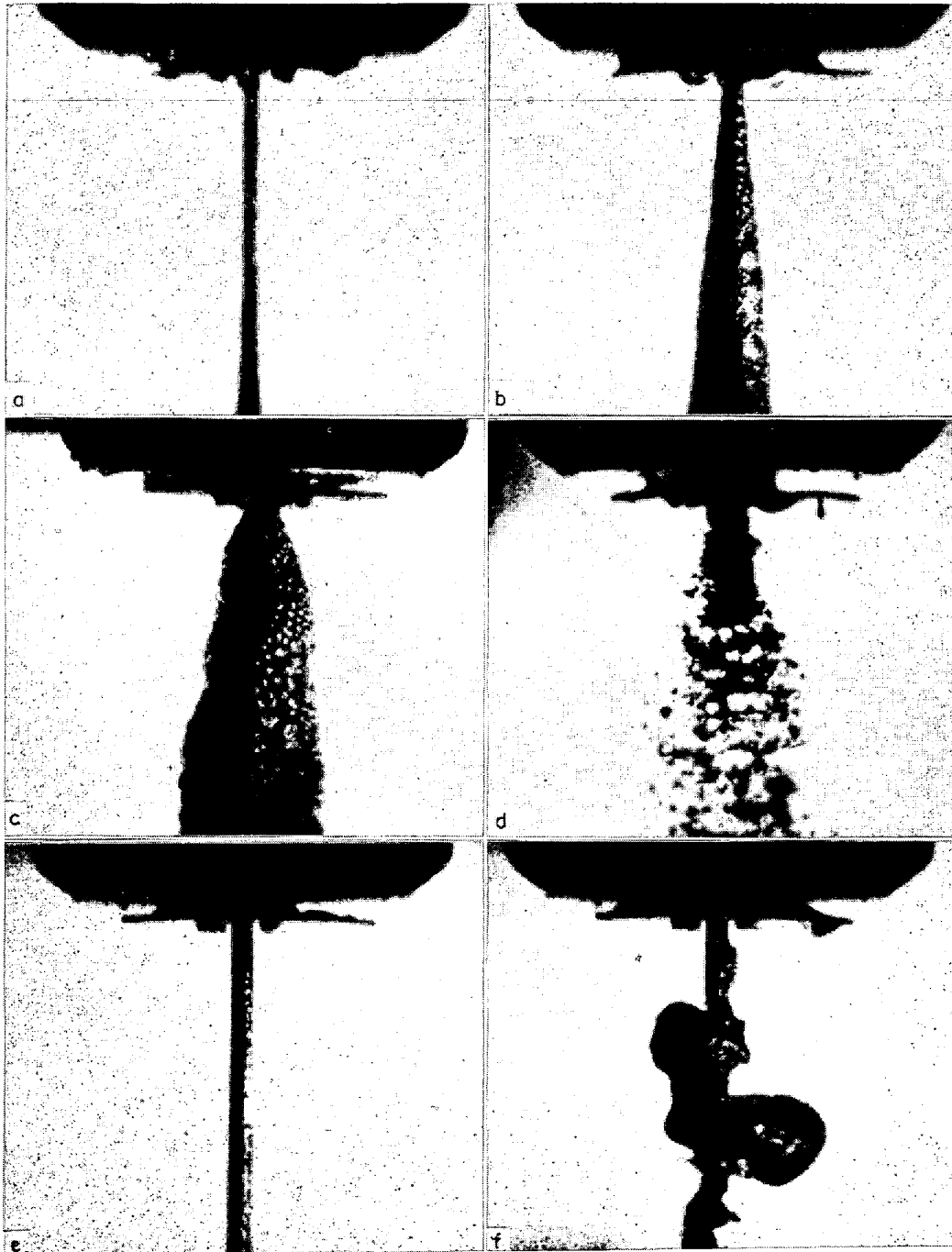


写真5 径0.48cmのノズルから減圧容器に注入する溶融銀の流れ(銀は1atmの酸素(a, b, c, d), 0.2atm(e, f)の酸素で飽和し、容器の圧力は400mmHg(a), 200mmHg(b), 100mmHg(c), 10mmHg(d), 100mmHg(e), 10mmHg(f)) (溝口<sup>21)</sup>)

と考えている。溝口氏は小さいるつぼから減圧、あるいは真空にした容器内に  $1100^{\circ}\text{C}$  の熔融銀を流し、その流れから酸素を除去することについて研究をおこなっている。その実験装置を図4に示す。熔融金属はるつぼ中である酸素分圧で飽和させた後、流れに分岐 (separation) が生じないように設計されたノズルを経て減圧容器内に流出される。直径  $0.48\text{cm}$ 、長さ  $1.27\text{cm}$  のノズルを用いた場合に得られたいろいろの種類の流れを写真5に示す。

$1\text{atm}$  の酸素をメタルに飽和させると、熔融銀  $1\text{cm}^3$  当たり標準状態で  $16.7\text{cm}^3$  のガスを含むが、この場合容器内の圧力が  $400\text{mmHg}$  ではガスの核生成が何ら認められない (写真5a) が、約  $300\text{mmHg}$  で核生成が始まり、 $100\text{mmHg}$  で流れが泡立ち (写真5c)、 $10\text{mmHg}$  で流れは完全にこわれる (写真5d)。空気で熔融銀を飽和させると、酸素含有量は大略前の半分 (メタル  $1\text{cm}^3$  当たりのガス含有量は標準状態で  $7.5\text{cm}^3$ ) になるが、この場合核生成は前の場合よりも容易に起こらなくなる。すなわち核生成は容器内の圧力が  $100\text{mmHg}$  では全く起こらないし (写真5e)、また  $10\text{mmHg}$  ではほんのわずかしか起こらない (写真5f)。核生成がノズル内で始まり、またおそらくノズル側面で核生成が不均一に起こるということは興味深いことである。写真5dで示されるような、くずれた流れの中で生成する液滴内の気泡の生成は、おそらく均一核生成で説明されるだろう。容器内圧力が  $10\text{mmHg}$  に低下しても、出口直上のノズル内の圧力は  $200\text{mmHg}$  以下には決して下らないし、また一度核生成が写真5b、5c、5dのように容易に起きても、そのノズル部におけるメタル中のガスの割合は常に体積で約  $13\%$  である。

流れの挙動は液内に溶けこんだガスの濃度に驚く程敏感である。脱ガス作業では核発生をやすくすることが重要であるから、拡散速度のかなり遅い溶質を低濃度含んでいる場合には、その溶質を除去する目的で、流れを十分に分裂させるために、ある場合には水素のような容易に除去しうるガスをメタル中に溶解させることが望ましいかもしれない。

私はこの講演で、どのような方法で液滴および気泡に関する知識が拡大しているかを示すとともに、この知識が利用されるべきいくつかの方向を示唆したいものと希望しました。私は分散相のよりよい制御がよりよい製鋼に通ずるものと考えます。

私は日本訪問中に、皆さんが短い詩を物してたしなまれることを知りました。私は分散という現象を賞揚し

て、俳句も短歌も作れないことを残念に思いますが、私はその代わりに次の短い詩を皆さんに差し上げたいと思います。

“The bubbles rise, the drop fall,  
And steelmaking proceeds apace.  
We master the great  
When we control the small.  
You Japanese are in love with both;  
You are great steelmakers.”

#### 文 献

- 1) P. H. CALDERBANK: The Chemical Engineer, (1967), CE 209
- 2) M. H. I. BAIRD and J. F. DAVIDSON: Chem. Eng. Sci, 17 (1962), p. 87
- 3) R. I. L. GUTHRIE and A. V. BRADSHAW: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2285
- 4) A. G. SZEKELY: Union Carbide, Linde Division, New York, private communication
- 5) A. V. BRADSHAW and F. D. RICHARDSON: Chemical Engineering in the Iron and Steel Industry, a symposium Inst. Chem. Eng., (1970), p. 130
- 6) W. G. DAVENPORT, A. V. BRADSHAW, and F. D. RICHARDSON: JISI, London, 205 (1967), p. 576
- 7) W. F. PORTER, F. D. RICHARDSON, and K. N. SUBRAMARIAN: Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy, a symposium, Inst. Mining Met., London, (1967), p. 79
- 8) K. N. SUBRAMARIAN and F. D. RICHARDSON: JISI, London, 80 (1968), p. 576
- 9) J. K. BRIMACOMBE and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Mining Met., London, 80 (1971), C140
- 10) J. K. BRIMACOMBE and F. D. RICHARDSON: Trans. Inst. Mining Met., London, (1973) in press
- 11) H. K. WORNER, F. H. BAKER, I. H. LASSAM, and R. SIDONS: AIME Natl. Open Hearth and Basic Oxygen Steelmaking Conference, J. Metals, June, 1969
- 12) M. W. THRING: Iron Steel, 42 (1969), p. 35
- 13) R. C. KINTNER: Advances in Chemical Eng. ed. T. B. DREW, J. W. HOOPES, and T. VERMEULEN, Acad. Press, New York, (1963), p. 70
- 14) S. M. AERON: Mass Transfer in Liquid-Liquid Systems Involving Metal Drops, Ph. D. Thesis, (1971), University of London
- 15) A. E. HADLOS and T. BARON: A. I. Chem. E. J., 3 (1957), p. 127
- 16) R. HIGBIE: Trans. A. I. Chem. E., 31 (1935), p. 365
- 17) F. H. GARNER and J. J. LANE: Trans. Inst. Chem. Eng., 37 (1959), p. 162
- 18) P. A. DISTIN, G. D. HALLETT, and F. D. RICHARDSON: JISI, London, 206 (1968), p. 821
- 19) J. W. MARSHALL: Unpublished work, Nuffield Research Group, Extraction Metallurgy, Imperial College, London
- 20) N. A. WARNER: JISI, London, 207 (1967), p. 44
- 21) S. MIZOGUCHI: A Study of the Stream Degasing Process Using the Silver-Oxygen System, Ph. D. Thesis, University of London, 1972