

## 高炭素溶鉄からの Sn, Sb の蒸発除去速度

論 文

伊藤 桂祐\*・岸本 誠\*<sup>2</sup>・森 克巳\*<sup>2</sup>Removal Rate of Tin and Antimony from High Carbon Iron Melt  
by Evaporation

Keisuke ITO, Makoto KISHIMOTO and Katsumi MORI

## Synopsis:

The removal rates of tin and antimony in high carbon iron melt containing sulfur by evaporation have been investigated by the method of blowing argon onto the melt surface or reducing the furnace pressure. From an X-ray diffraction analysis of materials condensed, it was confirmed that tin was evaporated as SnS if sulfur coexisted but antimony was evaporated as metallic vapor. The removal rate was proportional to the 1/2 power of gas flow rate and the reciprocal of furnace pressure. An apparent activation energy for the removal process was calculated to be about  $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  from a plot of logarithm of apparent rate coefficient,  $R$ , against  $1/T$ . This value was mainly attributed to the enthalpy change for each reaction. It was found from the results that the overall rate of removal was controlled by the diffusion rate of evaporated species in the gas phase under the present experimental conditions.

**Key words:** reaction kinetics; evaporation; tramp element; removal of impurity; liquid iron; tin; antimony; tin sulfide.

## 1. 緒 言

省エネルギー、資源の有効利用の観点からスクラップの再利用に対する関心が強まっているが、大量のスクラップを鉄源として使用する場合の問題点の一つはトランプエレメントの除去の難しさである。すなわち、トランプエレメントの多くは酸素との親和力が鉄に比べて小さく、酸化精錬主体の現行の精錬プロセスでは除去され難く、原料中のこれらの元素の大部分は鋼中に蓄積され、鋼材の機械的性質の劣化をもたらすことが知られている。今後、スクラップの使用量は一層増加することが予想され、その除去法に関して近年活発な研究が行われているが<sup>1)</sup>、いまだ有効な方法は確立されていない。

トランプエレメントの中で、たとえば Pb, Zn などのようにその蒸気圧が比較的高い場合には、溶媒との蒸気圧差を利用して分離除去することが可能である<sup>2,3)</sup>。また、溶鉄中の Sn のように蒸気圧はそれほど高くない場合でも、S の共存下では SnS のような比較的蒸気圧の高い化合物を生成することによって蒸発が促進されることが指摘されている。Liu ら<sup>2)</sup>はアルゴン気流中、ある

いは、溶湯中へのガス吹き込み条件下での SnS の蒸発挙動を調べ、送入ガス流量の増大や Sn, S の活量係数を増大させる元素の添加で Sn の除去速度が促進されることを明らかにしているが、定量的な評価は十分にはなされていない。

そこで、本研究では S を含む高炭素溶鉄を用い、溶湯面上へアルゴンを吹き付ける、あるいは、減圧下で溶解する方法で Sn, Sb の蒸発除去速度に及ぼす温度、ガス流量、炉内圧力の影響を調べ、若干の速度論的検討を行った。

## 2. 実験方法

用いた実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径 75 mm、長さ 500 mm の石英管で、その両端には黄銅製の水冷キャップを取り付け、炉内雰囲気調整を可能とした。鉄試料の溶解保持には黒鉛あるいはマグネシアるつぼ（内径 40 mm、高さ 140 mm）を用いた。測温はるつぼ底部に挿入した Pt-Rh 熱電対で行った。

本研究では 2 系列の実験を行った。それぞれの実験条件をまとめて Table 1 に示す。鉄試料としては電解鉄、

平成 3 年 11 月 20 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 20, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* 九州大学大学院(現:三菱重工業(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

\*<sup>2</sup> 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

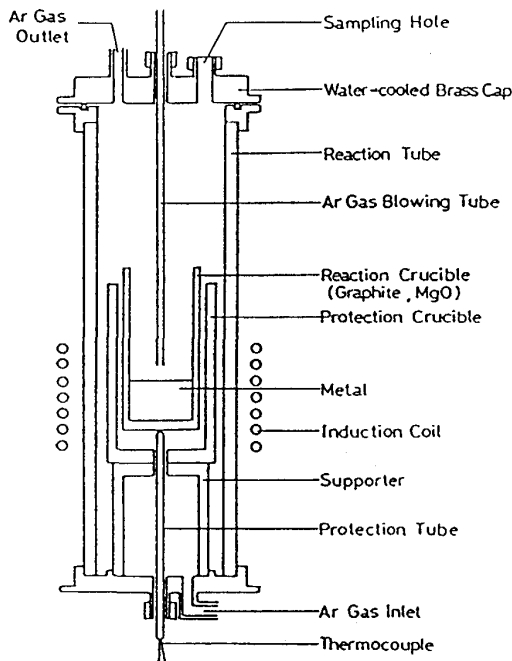


Fig. 1. Furnace assembly.

Table 1. Experimental conditions.

Method	Argon blowing	Reduced pressure
Iron melt	1% Sn-0.8% S-C (sat.) 1% Sb-0.8% S-C (sat.)	1% Sn-0.8% S-3.8% C 1% Sb-3.5% C
Crucible	Graphite	Magnesia
Ar blowing Pressure	100-400 Ncm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> 760 mmHg	0 Ncm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> 4-110 mmHg
Temp. (°C)	1 350-1 650	1 450

錫, アンチモン及び硫化鉄を目的組成に配合し予備溶製したものを用いた。アルゴン吹き付け実験では鉄試料(約 200 g) を黒鉛のつぼに入れ, 炉内をアルゴンで置換したのち加熱溶解する。実験温度に達すると第 1 回目の分析試料の採取を行い, 内径 5 mm のアルミナ管を通して, 浴面上 10 mm の位置からアルゴンの吹き付けを開始する。この時を反応開始点として以後所定の炉内条件下で適当な時間間隔で数回メタル試料の採取を行う。1 回当たりのメタルの採取量は 4~8 g であった。Sn, Sb の分析は原子吸光度法に, S の分析は燃焼容量法によった。

減圧実験では前記と同程度の Sn, Sb, S 及び約 4% の C を含む鉄試料 (約 200 g) をマグネシアのつぼに入れ, アルゴン雰囲気中で溶解する。実験温度に達すると回転ポンプで炉内を所定の圧力まで減圧し, 一定時間保持した後炉内をアルゴンで常圧に戻して試料採取を行う。試料採取後, 直ちに炉内を所定の圧力に調整し同様の操作を数回行う。反応が比較的遅く, 試料採取間隔が

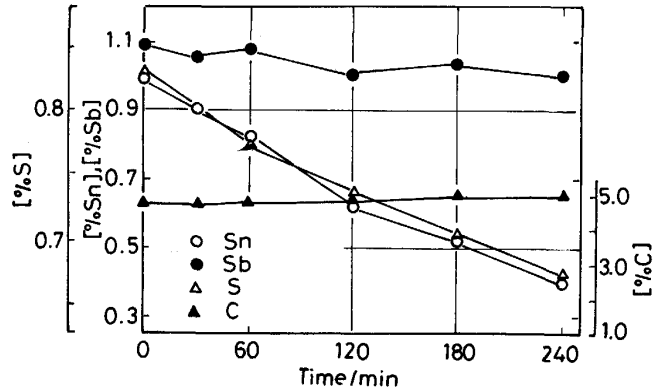


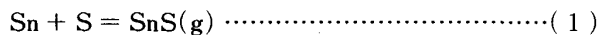
Fig. 2. The concentration change of each component in iron melt during argon blowing at the flow rate of 100 Ncm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> at 1550°C.

長いので, ガス置換の際の蒸発量は解析では無視した。

### 3. 実験結果

アルゴン吹き付けによる溶鉄中の Sn, Sb の除去挙動の一例として, 1550°C, 100 Ncm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> Ar の気流中で Sn, Sb を同時に含む炭素飽和溶鉄を保持した場合の各成分の濃度の時間変化を Fig. 2 に示す。図中, 縦軸の S と Sn 濃度の目盛りはモル量で一致するように示した。図より除去速度はかなり遅いが, Sn, Sb はともに蒸発によって除去され得ることが分かる。また, Sn と S の濃度がほぼ等しい傾きで減少していることは両元素が 1:1 のモル比で除去されることを示している。

さらに, 蒸発物質の同定のために行った上部水冷キャップ下面に付着していた凝集物の X 線回折図を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は Fe-C-Sn-S 溶湯からの蒸着物の回折図であり, 回折線はすべて SnS であること, 実験後の溶鉄中の Sn と S の減少割合がモル比でほぼ 1 であることより Sn は SnS として蒸発したことが分かる。これらの結果より Sn の除去は次式の反応にしたがって進行すると考えられる。



一方, Fe-C-Sb-S 系での蒸着物の X 線回折図を Fig. 3(b) に示す。Sb にも硫化物生成の可能性があるが, Sb に対する回折線しか得られなかったこと及び溶鉄中への S の添加による Sb の除去速度に差異が認められなかったことより Sb は金属蒸気として蒸発することが分かる。アンチモンにはいくつかの蒸気種がある<sup>4)~6)</sup>。たとえば, 1550°C で純アンチモンと平衡する蒸気圧は P<sub>Sb</sub><sup>0</sup>=0.034, P<sub>Sb<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>=0.70, P<sub>Sb<sub>4</sub></sub><sup>0</sup>=0.20 atm となり, 主要な蒸気種は Sb<sub>2</sub>(g) であるが, 鉄中の Sb 濃度が 1 mass% 以下と低い場合には P<sub>Sb</sub> は P<sub>Sb<sub>2</sub></sub> より 10 倍以

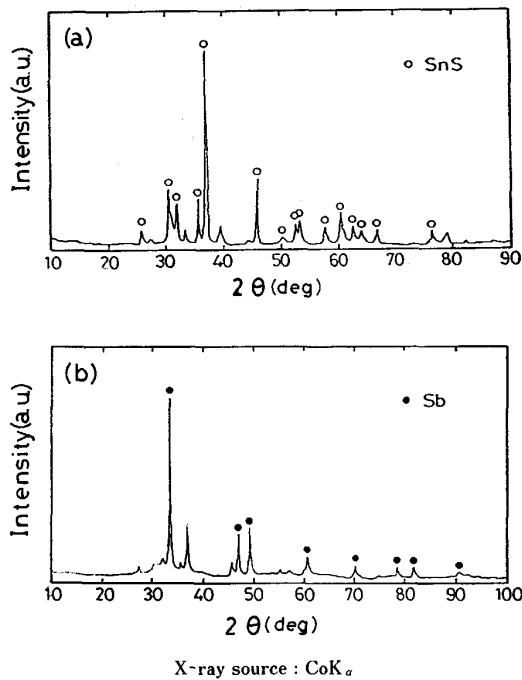


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of condensed materials.

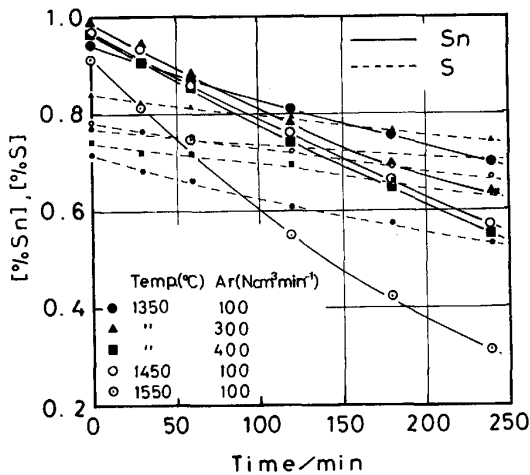
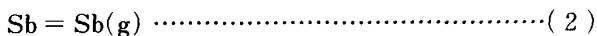


Fig. 4. Effects of gas flow rate and temperature on the removal of tin from C-sat. iron.

上大きいので、蒸発反応は主に次式に従って進行するものと考えられる。



アルゴン流量及び温度を変えた場合の溶鉄中の Sn, Sb 及び S 濃度の時間変化を Fig. 4, 5 に示す。Fig. 4 でもほぼ等モルの Sn と S の濃度の減少が見られる。両元素の場合とも吹き付けアルゴン流量の増大により除去速度が促進されており、本条件下では Sn, Sb の蒸発速度過程は気相中の蒸発物質の拡散支配であると推定される。

また、図より除去速度に及ぼす温度の影響が大きいこ

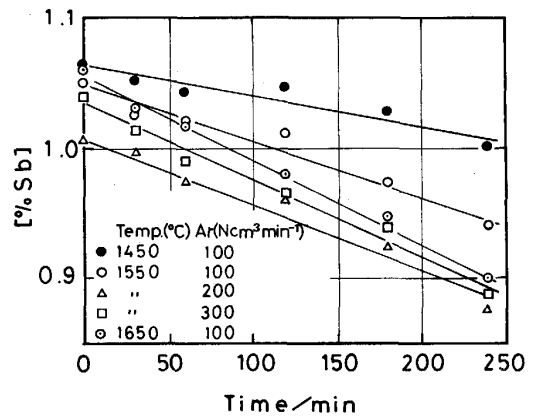


Fig. 5. Effects of gas flow rate and temperature on the removal of antimony from C-sat. iron.

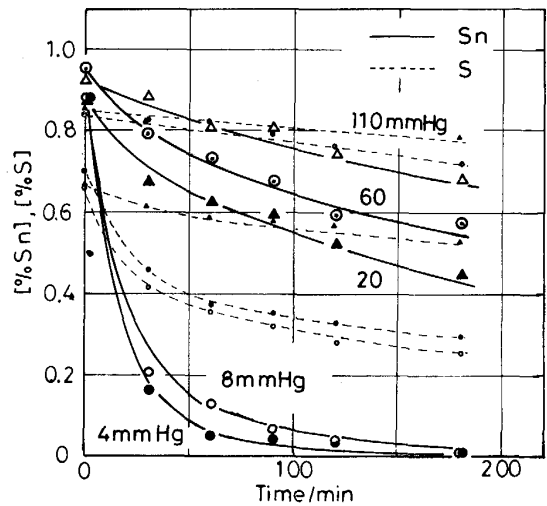


Fig. 6. Effect of furnace pressure on the removal of tin at 1450°C.

とが分かる。これは主に(1)、(2)式の反応のエンタルピー変化量が比較的大きいことに基因する。これらの結果より有効な除去速度を得るためにはより高温で、多量のガスを使用することが必要であると推定される。

そこで、蒸発除去速度の促進を目的に雰囲気圧力を変えた場合の結果を Fig. 6, 7 に示す。図より圧力の低下に伴い除去速度が促進されることが明らかである。なお、減圧の程度が大きくなると Sn と S 濃度の減少モル比は 1 より小さくなった。これは硫黄が単独でも蒸発するためと考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 速度解析

溶鉄からの Sn, Sb の蒸発過程は異相間の物質移動過程であり、総括的には 1) 溶鉄中の溶質元素の移動、2) 気-液界面での蒸発反応、3) 気相中の蒸発物質の移動過程を伴う。しかし、上述のように Sn, Sb の除去速度が

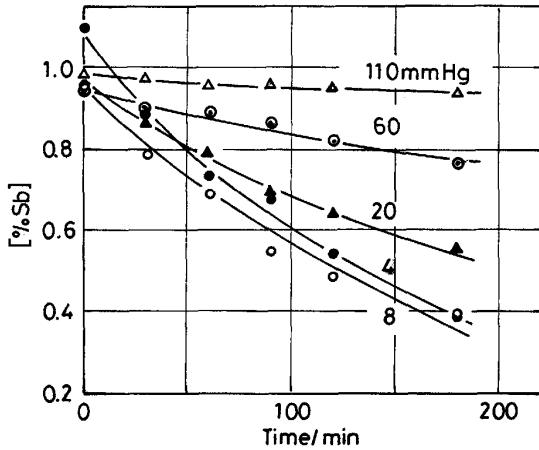


Fig. 7. Effect of furnace pressure on the removal of antimony at 1450°C.

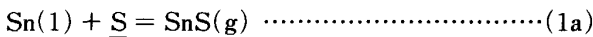
吹き付けアルゴン流量及び雰囲気圧力に依存することから、反応の律速段階は気相中の SnS, Sb の拡散過程であると推定される。このような場合、蒸気種  $i$  の移動速度は(3)式で表される。さらに、理想気体の法則を適用し、気相バルクの濃度を無視すると、(4)式と簡略化される。

$$\dot{n}_i = A \cdot kg (C_i^{mg} - C_i^{bg}) \dots\dots\dots(3)$$

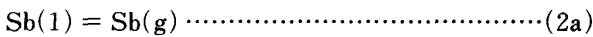
$$= A/RT \cdot kg P_i \dots\dots\dots(4)$$

ここで  $C_i$  は成分  $i$  の濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、 $kg$  は気相中の物質移動係数 ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $A$  は気-液界面積 ( $\text{cm}^2$ )、 $P_i$  は成分  $i$  の分圧 (atm)、 $R$  は気体定数であり、上付の添字  $mg$ ,  $bg$  は気-液界面及び気相バルクを示す。

(1), (2)式の反応の平衡定数を Raoult 基準で表した Sn, Sb の活量、及び Henry 基準で表した S の活量を用いて表すと、反応の標準自由エネルギー変化はそれぞれ (1b), (2b) 式で与えられる。



$$\Delta G_1^0/J = 144\,515 - 63.81 T^{(7/8)} \dots\dots\dots(1b)$$



$$\Delta G_2^0/J = 236\,270 - 101.50 T^{(4)} \dots\dots\dots(2b)$$

気-液界面での SnS, Sb の平衡蒸気圧の代わりに溶鉄中の各成分の濃度を用い、さらに、蒸発物が SnS の場合、(5)式の物質収支の関係が成り立つことを考慮すると、溶鉄中の Sn, Sb の濃度の時間変化は(6), (7)式で与えられる。

$$d[\% \text{Sn}]/MW_{\text{Sn}} = d[\% \text{S}]/MW_{\text{S}} \dots\dots\dots(5)$$

$$-\frac{d[\% \text{Sn}]}{dt} = \frac{100 A \cdot kg}{W_m RT} K_{\text{SnS}} \frac{\gamma_{\text{Sn}}}{n_t} f_{\text{S}} [\% \text{Sn}] [\% \text{S}] \dots\dots\dots(6)$$

$$-\frac{d[\% \text{Sb}]}{dt} = \frac{100 A \cdot kg}{W_m RT} K_{\text{Sb}} \frac{\gamma_{\text{Sb}}}{n_t} [\% \text{Sb}] \dots\dots(7)$$

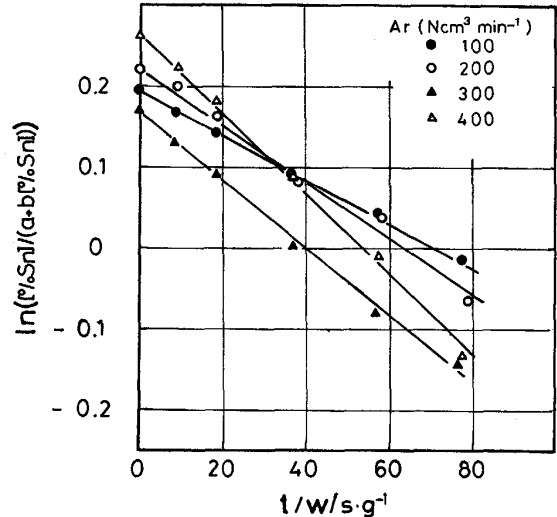


Fig. 8. Relation between  $\ln \{ [\% \text{Sn}] / (a + b [\% \text{Sn}]) \}$  and  $t/W_m$  for runs at different flow rates of argon at 1350°C.

ここで、 $MW$  は分子量、 $K$  は平衡定数、 $\gamma$  はラウル基準での活量係数、 $f$  はヘンリー基準での活量係数、 $n_t$  は溶湯 100 g 当たりのモル数、 $W_m$  は溶鉄質量(g)である。

アルゴン吹き付け実験中の各成分の濃度変化が小さいので、Sn, Sb, S の活量係数の時間変化を無視して積分すると、(8), (9)式が得られる。

$$\ln \{ [\% \text{Sn}] / (a + b [\% \text{Sn}]) \} = \ln \{ [\% \text{Sn}]_0 / [\% \text{S}]_0 \} - 100 \cdot A \cdot a \cdot R_{\text{Sn}} \cdot t / W_m \dots\dots\dots(8)$$

$$\ln \{ [\% \text{Sb}] / [\% \text{Sb}]_0 \} = - 100 \cdot A \cdot R_{\text{Sb}} \cdot t / W_m \dots\dots\dots(9)$$

$$R_{\text{Sn}} = kg \cdot K_{\text{SnS}} \cdot f_{\text{S}} \gamma_{\text{Sn}} / (RT \cdot n_t) \dots\dots\dots(10)$$

$$R_{\text{Sb}} = kg \cdot K_{\text{Sb}} \cdot \gamma_{\text{Sb}} / (RT \cdot n_t) \dots\dots\dots(11)$$

ただし、 $a = [\% \text{S}]_0 - b \cdot [\% \text{Sn}]_0$ 、 $b = MW_{\text{S}} / MW_{\text{Sn}}$  である。

分析用試料の採取により溶鉄量が増加することを考慮して、(8), (9)式の左辺の値を  $t/W_m$  に対してプロットしたものが Fig. 8~11 である。いずれの実験においてもほぼ直線関係が成り立つことが分かる。直線の傾きより計算された速度係数  $R_{\text{Sn}}$ ,  $R_{\text{Sb}}$  の値を Table 2 に示す。

減圧下では Sn と S の減少モル比が 1 から若干ずれることを述べたが、溶鉄中の S 濃度は Sn 濃度に比べてモル比で数倍大きいので、実験初期では近似的に(5)式の物質収支式が成り立つものとして実験結果をガス吹き付けの場合と同様に(8), (9)式に基づいてプロットしたのが Fig. 12, 13 である。両図においても直線関係が成り立っており、得られた速度係数を Table 3 に示す。

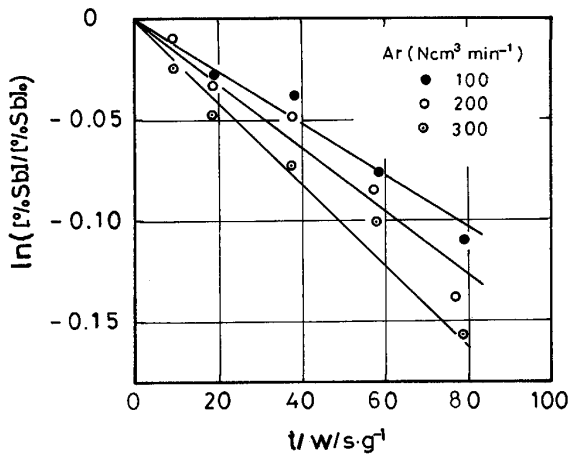


Fig. 9. Relation between  $\ln([\%Sb]/[\%Sb]_0)$  and  $t/W_m$  for runs at different flow rates of argon at  $1550^\circ\text{C}$ .

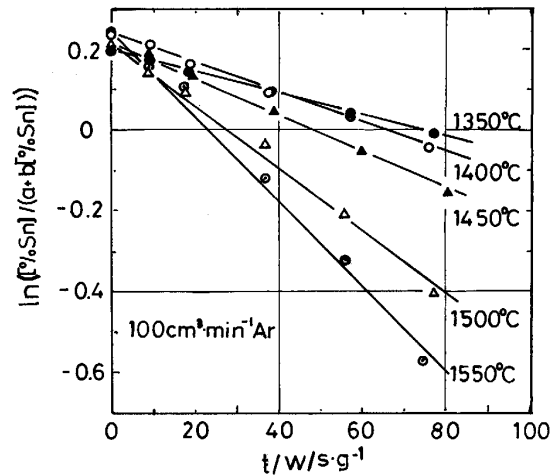


Fig. 10. Relation between  $\ln\{[\%Sn]/(a+b[\%Sn])\}$  and  $t/W_m$  for runs at different temperatures.

いずれの条件の場合にも  $R_{Sn}$  は  $R_{Sb}$  に比べて約 10 倍大きな値であり、本実験のように S 共存下では Sb より Sn の方が除去され易いことが明らかである。

4.2 速度係数に及ぼすガス流速の影響

速度係数  $R_i$  に及ぼすガスの線流速の影響を Fig. 14 に示す。図より  $R_i$  と流速の両対数プロット間には直線関係が成り立ち、その傾きより両元素の除去速度は流速の約 0.5 乗に比例することが分かる。速度係数に及ぼす流速の影響は  $kg$  の変化によるものと考えられる。ガス吹き付けのコールドモデル実験においてるつば内の液体表面上での気体の物質移動過程を調べた谷口ら<sup>9)</sup>は(12)式の無次元相関式を得ている。

$$Sh = 0.4(r_c/d)^{-1} \cdot Sc^{0.5} \cdot Re^{0.66} \dots\dots\dots(12)$$

ここで、 $Sh$  はシャウウッド数 ( $kd/D_G$ )、 $Sc$  はシュミッ

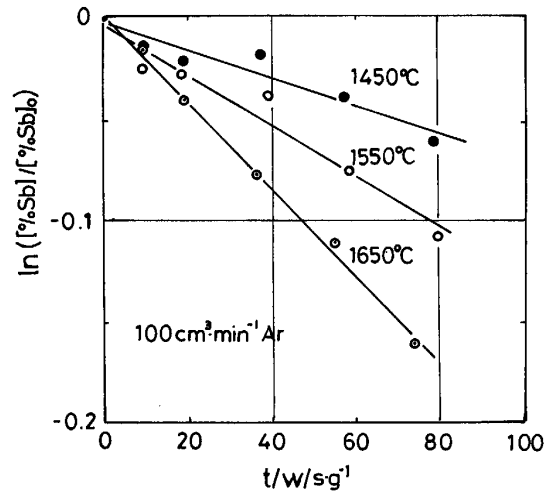


Fig. 11. Relation between  $\ln([\%Sb]/[\%Sb]_0)$  and  $t/W_m$  for runs at different temperatures.

Table 2. Apparent rate coefficient  $R$  for removal of tin or antimony from carbon-saturated iron melt by argon blowing method.

Temp. (°C)	$V_{Ar}$ (Ncm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	Initial metal composition			$R_i/10^{-6} \cdot g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$		$K_i$	$f_s$	$\gamma_{Sb}$	$\gamma_{Sn}$
		[%Sn]	[%Sb]	[%S]	Sn	Sb				
1350	100	0.943	0.78		4.15					8.6
1350	200	0.952	0.76		5.75					8.7
1350	300	0.987	0.83		5.96		0.048			8.6
1350	400	0.962	0.74		8.42					8.8
1400	100	0.963	0.76		5.9		0.066			8.5
1450	100	0.963	0.78		7.3		0.089			8.4
1500	100	0.956	0.78		12.2		0.118			8.9
1550	100	0.910	0.72		19.3		0.156			8.6
1550	100	0.987	1.093	0.83	12.7	0.77	0.156		0.46	8.0
1450	100		1.065	0.82		0.55			0.014	0.43
1550	100		1.050	0.85		1.02				0.43
1550	200		1.006	0.80		1.40				0.44
1550	200		1.053	—		1.37			0.034	0.46
1550	300		1.038	0.80		1.49				0.44
1650	100		1.059	0.84		1.74			0.072	0.50

ト数 ( $\nu/D_G$ ),  $Re$  はレイノルズ数 ( $dU/\nu$ ),  $D_G$  は気相の拡散係数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  は気体の動粘度,  $d$  はノズル内径 ( $\text{cm}$ ),  $U$  はノズル先端での線流速 ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $r_c$  はるつぼ半径 ( $\text{cm}$ ) である.

上式によれば気相中の物質移動係数はガス流速の 0.66 乗に比例することになる. 一方, 別所ら<sup>10)</sup>は  $\text{CO}_2\text{-CO}$  混合ガスによる溶鉄の脱炭速度実験より物質移動係数は流速の 0.76 乗に比例することを報告している. 本実験結果はこれらの値に比べて若干小さいが, このようにガス流速の影響が認められることより Sn 及び Sb の蒸発除去速度は気相中の物質移動速度で支配されていると推定される.

アルゴン中の Sb, SnS の拡散係数について実測値はないが, Liu ら<sup>2)</sup>あるいは Turkdogan<sup>11)</sup> によって,  $1600^\circ\text{C}$  でのアルゴン中の金属蒸気の拡散係数は  $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  程度と推定されている. この値を用いると(12)式から  $kg$  の値として  $1\sim 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  が得られる. 一方,

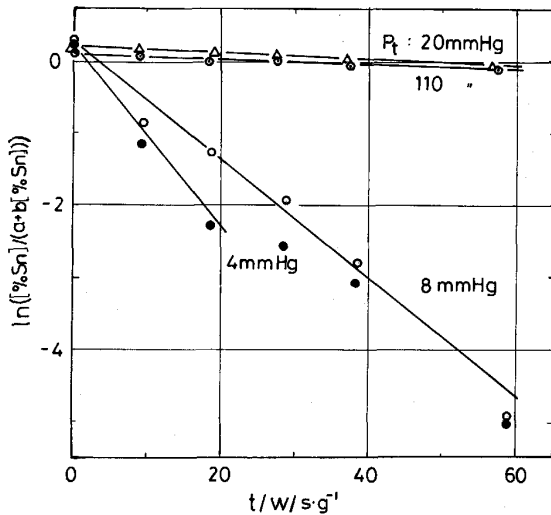


Fig. 12. Relation between  $\ln \{ [\% \text{Sn}] / (a + b [\% \text{Sn}]) \}$  and  $t/W_m$  for runs under reduced pressures at  $1450^\circ\text{C}$ .

(10), (11) の関係を用いると, Table 2, 3 の蒸発速度係数からも  $kg$  が計算できる. なお, 計算に必要な熱力学データとして下記の文献値を用いた. 各成分の実験初めと終りの平均濃度を用いて算出される Sn, Sb, S の活

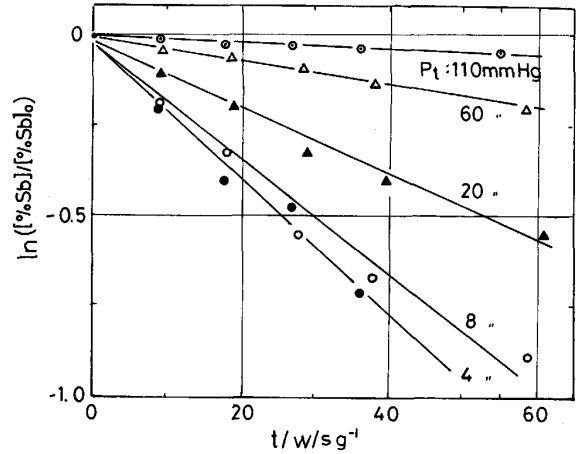


Fig. 13. Relation between  $\ln ([\% \text{Sb}] / [\% \text{Sb}]_0)$  and  $t/W_m$  for runs under reduced pressures at  $1450^\circ\text{C}$ .

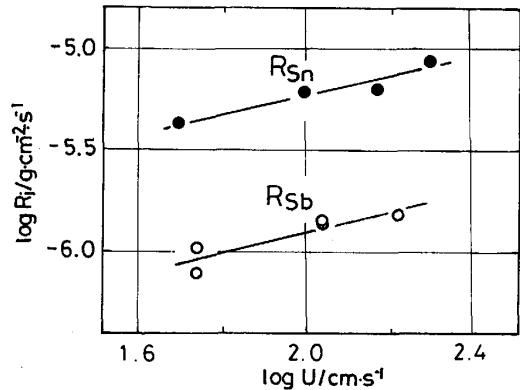


Fig. 14. Effect of linear velocity of gas on the apparent rate coefficient  $R$  for the removal of tin on antimony.

Table 3. Apparent rate coefficient  $R$  for removal of tin or antimony from high carbon iron melt under reduced pressure at  $1450^\circ\text{C}$ .

$P_t$ mmHg	[%Sn]	Initial metal composition			$R_i / 10^{-6} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$		$f_s$	$\gamma_{\text{Sb}}$	$\gamma_{\text{Sn}}$
		[%Sb]	[%S]	[%C]	Sn	Sb			
110	0.934		0.85	3.88	3.3		2.51		4.2
60	0.952		0.85	3.88	4.7		2.51		4.3
20	0.876		0.68	3.66	10.7		2.30		4.4
8	0.887		0.66	3.78	152.0		2.42		4.9
4	0.889		0.71	3.76	211.0		2.44		4.8
110		0.981		3.51		0.64		0.30	
60		0.940		3.52		2.8		0.30	
20		0.954		3.57		7.3		0.31	
8		0.950		3.71		12.3		0.31	
4		1.097		3.95		15.1		0.31	

量係数の値及び平衡定数  $K_i$  を Table 2, 3 に併示した。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Sn}}(\text{in C-sat. Fe}) \\ = 485/T + 0.777 - 28.33 X_{\text{Sn}} - 4.2 X_{\text{S}}^{12} \\ \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{Sb}}(\text{in C-sat. Fe}) \\ = -1000/T + 0.314 - 18.34 X_{\text{Sb}} \\ - 2.17 X_{\text{S}}^{12} \dots\dots\dots(14) \end{aligned}$$

相互作用助係数<sup>8)</sup>として 1600°C で の値と正則溶液近似を用いた。

$$e_{\text{Sb}}^{\text{C}}=0.11, e_{\text{Sn}}^{\text{C}}=0.18, e_{\text{S}}^{\text{C}}=0.111, e_{\text{S}}^{\text{Sn}}=-0.0044, e_{\text{S}}^{\text{Sb}}=0.0037$$

Sn の蒸発速度から計算される値は  $kg=1\sim 2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  で、(12)式からの推定値とほぼ一致したが、Sb の蒸発速度からの計算では、 $kg=15\sim 30 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  で(12)式からの推定値とは大きく異なる結果であった。Sn, Sb を同時に含む溶鉄を用いた実験においても同様の差異が認められ、さらに、高温ほど  $kg$  が低下するという矛盾が生じた。この理由として  $P_{\text{Sb}}, \gamma_{\text{Sb}}, D_G$  などの熱力学データ及び測定結果の誤差が考えられるが、現状では明らかでなく、今後さらに検討する余地があるように思われる。

4.3 速度係数に及ぼす温度の影響

$R_i$  と温度の関係のアレニウスプロットを Fig. 15 に示す。両元素に対して直線関係が成り立ち、直線の傾きからみかけの活性化エネルギーは Sn の場合が  $158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Sb の場合が  $156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  と計算される。(10), (11)式によれば、 $R_i$  の温度依存性として次式の関係が成り立つ。

$$d \ln R_i/dT = d\{\ln kg + \ln K_i + \ln(\gamma/T)\}/dT \dots(15)$$

ここで蒸発速度のみかけの活性化エネルギーを  $E_R$  で、気相中の物質移動の活性化エネルギーを  $E_k$  で、反応の

エンタルピー変化を  $\Delta H_r$  で表すと、(16)式が得られる。

$$E_R = E_k + \Delta H_r - R d \ln(\gamma/T)/d(1/T) \dots\dots\dots(16)$$

Sn の場合に得られた  $E_R$  値は(1a)式の反応のエンタルピー変化値と同程度であり、 $\gamma_{\text{Sn}}/T$  の温度依存性を考慮すると  $kg$  についての見かけの活性化エネルギーは数キロカロリーと推定され、気相中の拡散係数の温度依存性が小さいこととも一致する。このことは蒸発過程の律速段階が気相中の物質移動過程にあることを示すものである。

一方、Sb の場合には見かけの活性化エネルギーは(2b)式の反応のエンタルピー変化よりむしろ小さく、(16)より推定される  $kg$  の温度依存性は負となる。この点からも Sb の蒸気圧値を含めた再検討の余地がある。

4.4 雰囲気圧力の影響

得られた速度係数  $R_i$  と圧力の関係を両対数で図示したものが Fig. 16 である。測定値にはかなりばらつきが見られるが、傾きはほぼ -1 であった。このことは  $R_i$  は雰囲気圧力にはほぼ反比例することを示している。

今、るつぼ内の溶鉄表面上の気相は静止層と仮定し、溶鉄表面からの蒸発物質の移動過程を一方拡散過程と考える。ここで、溶鉄表面とるつぼ上端との距離を  $Z$  とすると、 $kg=D_G/Z$  で表される。一方、気相中の分子拡散係数は理論的には圧力に反比例するので、圧力の減少による除去速度の増大は気相中のガスの拡散係数の増大によるものと推定される。しかし、Table 3 の結果から計算される  $Z$  の値はるつぼ内の気相空間高さより小さくなる傾向があり、これはるつぼ内の気相空間には多少対流が生じるためと推定される。

減圧下での蒸発除去では、たとえば 4 mmHg の場合には常圧の場合に比べて  $kg$  の値は約 100 倍程度増大し

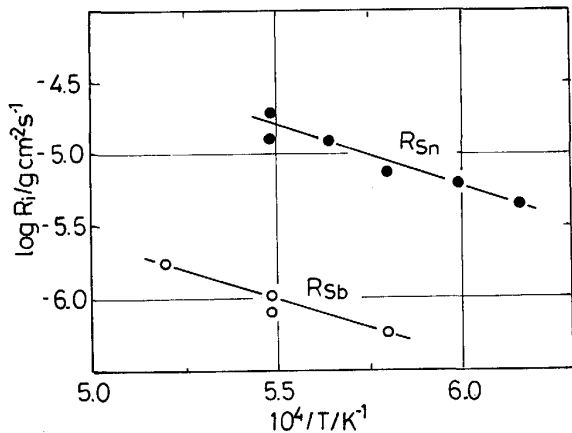


Fig. 15. Effect of temperature on the apparent rate coefficient for the removal of tin or antimony by argon blowing.

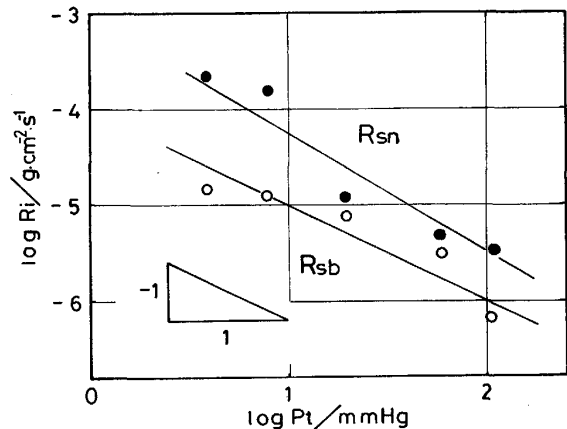


Fig. 16. Effect of pressure on the apparent rate coefficient  $R$  for the removal of tin or antimony under reduced pressure.

ているので、液体中の溶質元素  $i$  の移動速度の遅れが懸念される。溶鉄中の溶質の最大移動速度は一般に次式で与えられる。

$$-d[\% i]/dt = A k_m \rho_m [\% i] / W_m \dots\dots\dots (17)$$

ここで、 $k_m$  は溶鉄中の物質移動係数 ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $\rho_m$  は溶鉄の密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) である。(17)式と(8)、(9)式とを比較すると、 $R_i = k_m \rho_m / 100$  となる。同じ高周波誘導加熱装置を用いた溶鉄中の酸素の見かけの物質移動係数  $k_m \rho_m$  として  $1600^\circ\text{C}$  で  $0.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>13)</sup> が報告されている。溶鉄中の物質移動係数の温度依存性は小さいと考えられ、 $k_m \rho_m$  の値は Table 3 の結果と比較してなお 10 倍以上大きな値である。したがって、本実験での減圧程度では蒸発速度はガス吹き付けと同様に気相中の物質移動支配であると推定される。

## 5. 結 言

溶湯表面へのアルゴン吹き付け及び減圧処理による溶鉄からの Sn, Sb の除去速度に及ぼすガス流速、温度、雰囲気圧力の影響を調べ、以下の結論が得られた。

1) S が共存する条件下では Sn は SnS として蒸発し、Sb は金属蒸気として除去される。

2) 見かけの速度係数はガス流速の約 0.5 乗に比例し、速度係数の温度依存性の目安としての見かけの活性化エネルギーはおおよそ  $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であり、その大部分は反応のエンタルピーの寄与であった。

3) 減圧処理の場合、Sn, Sb の除去速度は雰囲気圧力にほぼ反比例して増大した。

4) 以上の結果より本実験で調べた条件下ではガス吹き付けおよび減圧処理の場合にも、Sn, Sb の除去速度は気相中の物質移動速度支配であると推定される。

終わりに本研究の一部は文部省の昭和 62 年度科学研究費の援助で行われたことを記すとともに、本研究の遂行に協力された萩原裕之氏に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 金属スクラップからの不純物の除去, シンポジウム予稿 (日本金属学会編) (1990)
- 2) X. Liu and J. H. E. Jeffes: *Ironmaking and Steelmaking*, **15** (1988), p. 21, p. 27
- 3) R. Ohno and T. Ishida: *J. Iron Steel Inst.*, **206** (1968), p. 904
- 4) 溶鉄溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1968), p. 196
- 5) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances (Part II)* (1989), p. 1288 [VCH]
- 6) 伊藤 聰, 阿座上竹四: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 405
- 7) 鉄鋼便覧第 3 版 [I] 基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 16 [丸善]
- 8) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) No. 10588 (昭和 59 年 11 月), p. 33, p. 260
- 9) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 191
- 10) 別所永康, 谷口尚司, 菊池 淳: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 860
- 11) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology* (1980) [Acad. Press]
- 12) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 245
- 13) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1282