

# 不活性ガス雰囲気下における 溶鉄の脱水素反応の速度論

段 衛道\*・深津 英明\*<sup>2</sup>・中務 孝広\*<sup>3</sup>  
平沢 政広\*<sup>4</sup>・佐野 正道\*<sup>3</sup>

Reaction Kinetics of Dehydrogenation from Molten Iron  
under Inert Gas Atmosphere

Duan WEIDAO, Hideaki FUKATSU, Takahiro NAKATSUKASA, Masahiro HIRASAWA and Masamichi SANO

**Synopsis :** The authors investigate the kinetic aspects of dehydrogenation from molten iron under Ar atmosphere of  $1.013 \times 10^5$  Pa at 1580°C. In the experiments, Ar is blown through an alumina lance onto the surface of the inductively stirred molten iron under various conditions of gas flow rate, lance height, and lance diameter. The reaction rate increases with the increase in the Ar flow rate. Simple first order and second order rate equations cannot fit the experimental data. Assuming that the gas side and the liquid side mass transfer processes are the rate determining steps, the authors develop a mixed transport control model. The gas side and the liquid side mass transfer coefficients are deduced from the kinetic data. The reaction rate is not affected by O and S in the explored range of [%O] and [%S]. It is concluded that the reaction is controlled by the gas side and the liquid side mass transfers.

**Key words :** steelmaking ; hydrogen ; kinetics ; gas-metal reaction ; mass transfer coefficient ; gas side mass transfer ; liquid side mass transfer.

## 1. 緒言

従来、溶鉄および熔融鉄合金からの水素放出反応については、主としてメタル側物質移動律速条件下での速度論的研究が行われている<sup>1-4)</sup>。一方、不活性ガス雰囲気下での溶鉄からの脱水素におけるガス側物質移動および界面化学反応の影響についてはこれまで明らかにされていない。本研究では、Ar吹き付けによる溶鉄浴自由表面からの脱水素の速度論的実験を行い、脱水素速度に対するガス側物質移動の影響について検討する。

## 2. 実験

実験装置の概要をFig.1に示す。実験温度は1580°Cである。高周波炉を用い、MgOるつぼ(内径38mm, 高さ100mm)に電解鉄450gを溶解する。Ar-H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気下で溶鉄中水素濃度を調節した後、雰囲気をArに切り換え、脱水素実験を開始する。浴表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製のランスから所定流量のArを吹き付ける。Ar吹き付け位置は主として浴表面の中心

(“Center”)であり、一部の実験では中心から~15mmるつぼ壁の方向に偏った位置(“Eccentric”)である。実験中、適宜、溶鉄試料(~13g)を石英サンプラーにより採取し、水中急冷した後、ドライアイス中に保存して水素分析(LECO社製装置使用)。分析結果を平衡実験に基づく相関式により補正。

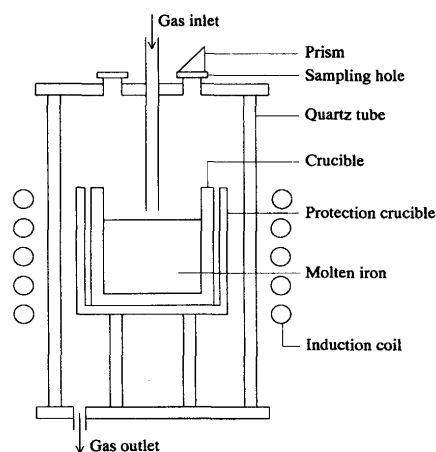


Fig. 1. Experimental apparatus.

平成8年4月11日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Apr. 11, 1996; Accepted on July 15, 1996)

\* 重慶鋼鉄公司 (Zhong Qing Steel Co., China.)

\* 2名古屋大学大学院生 (現:朝日新聞社) (Graduate Student, Nagoya University, now Asahi Shimbun.)

\* 3名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University.)

\* 4名古屋大学工学部 (現:東北大学素材工学研究所) (Faculty of Engineering, Nagoya University, now Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

精度±0.1ppm)に供する。実験条件として、吹き付けAr流量  $V_G$  (200~5000Ncm<sup>3</sup>/min), Ar吹き付け用ランス内径  $d_L$  (0.4, 0.6, 1.0 cm), ランスと浴表面との距離  $h_L$  (0.5~5 cm)を変化させる。また、一部の実験では, Ar-O<sub>2</sub>吹き付け, FeS添加により溶鉄中O, S濃度を変化させ, 脱水素速度への溶鉄中O, Sの影響についても検討する。

### 3. 実験結果と考察

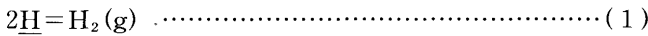
#### 3.1 H濃度の経時変化

Fig. 2に, 溶鉄(メタル)中水素濃度[ppmH]の経時変化を示す。実験条件は図中に示した。図から, 脱水素速度は  $V_G$  の増加とともに増大することがわかる。

Fig. 3に,  $V_G$ を一定とし,  $h_L$ およびAr吹き付け位置を変化させた実験の結果を示す。図で, 脱水素速度とランス高さ, Ar吹き付け位置の関係は明瞭でない。

#### 3.2 脱水素反応の律速段階

溶鉄の脱水素反応は次式で表される。



鈴木と谷口<sup>4)</sup>および萬谷ら<sup>3)</sup>は, それぞれ, 抵抗炉および高周波炉を用い, キャリアーガス法によって溶鋼または溶融鉄合金からの水素放出速度を測定し, 低キャリアーガス

流量の場合<sup>3)</sup>を除き, 反応の律速段階はメタル側Hの物質移動であると結論している。いま, 反応がメタル側Hの物質移動律速であれば, 脱水素速度は

$$-\frac{dC}{dt} = k_L \frac{A}{V} (C - C_i) \dots\dots\dots (2)$$

と表される。ここで, Cは溶鉄中Hの体積モル濃度,  $k_L$ はメタル側Hの物質移動係数, Aは反応界面積, Vはメタル体積, tは時間, 添字iはガス-メタル界面を表す。

一方, Fig. 2では脱水素速度が  $V_G$ の影響を受けているので, 本実験条件では, 反応はガス側H<sub>2</sub>の物質移動律速であるとすれば, 脱水素速度は(3)式で表される。

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{2k_G}{RT} \frac{A}{V} (P_1 - P) \dots\dots\dots (3)$$

ここで,  $k_G$ はガス側のH<sub>2</sub>の物質移動係数, Pは水素分圧を表す。RとTはそれぞれ気体定数と温度である。

本研究の実験では気相本体の水素分圧は十分小さい。このとき, メタル側物質移動律速の(2)式においては

$$C_i \ll C, \dots\dots\dots (4)$$

ガス側物質移動律速の(3)式においては

$$P \ll P_1 \dots\dots\dots (5)$$

$$C = C_i = m\sqrt{P_1} \dots\dots\dots (6)$$

$$m = (C/\sqrt{P})_e \dots\dots\dots (6')$$

の関係がそれぞれ成り立つと仮定できる。ここで, mは(1)式の反応の平衡定数であり, 添字eは平衡を表す。

(2)~(6')式より次式が得られる。

$$\ln \frac{[\%H]}{[\%H]_0} = k_1 \int_0^t \frac{A}{V} dt \quad [1 \text{ 次速度式}] \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{1}{[\%H]} - \frac{1}{[\%H]_0} = k_2 \int_0^t \frac{A}{V} dt \quad [2 \text{ 次速度式}] \dots\dots\dots (8)$$

$$k_1 = k_L, \quad k_2 = \frac{2k_G}{RTK^2} \frac{100M_H}{\rho_{Fe}} \dots\dots\dots (9)$$

ここで,  $k_1, k_2$ はそれぞれ見かけの1次, 2次速度定数,  $\rho_{Fe} = 7g/cm^3$ は溶鉄密度<sup>5)</sup>,  $K = ([\%H]/\sqrt{P})_e = 100M_H m / \rho_{Fe}$ は濃度を質量%で表した平衡定数,  $M_H$ はHの原子量である。

Fig. 4に(7)式, (8)式により実験データを整理した例を示す。なお, Aは近似的にるつば断面積とし, 試料採取によるVの変化も考慮する。図で, いずれのプロットも直線的な関係を与えず, 本研究の実験条件下では脱水素は単純なメタル側またはガス側物質移動律速でない。

ここで, 溶鉄の脱水素がメタル側・ガス側物質移動の混合律速であると仮定すると次式<sup>6)</sup>が与えられる。

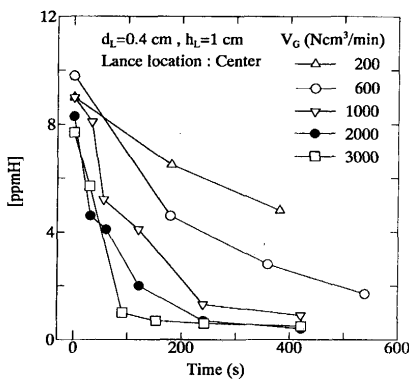


Fig. 2. Relation between [ppmH] and time.

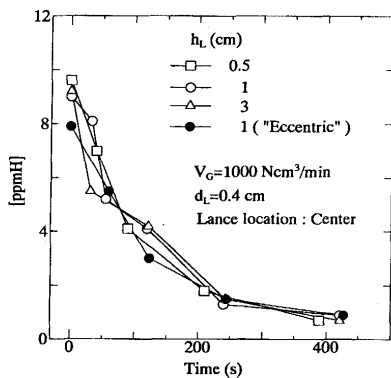


Fig. 3. Relation between [ppmH] and time.

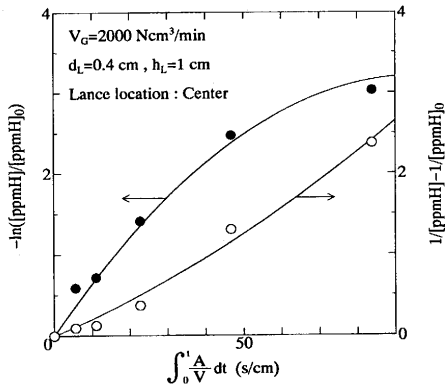


Fig. 4. First- and second-order plots for hydrogen desorption.

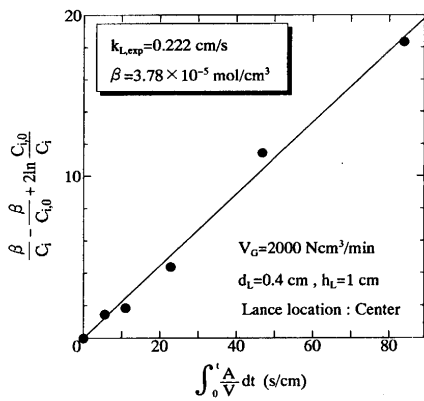


Fig. 5. Mixed control plot for hydrogen desorption.

$$N_{OV} = k_L (C - C_1) = \frac{2k_G}{RT} (P_1 - P) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\xi = \frac{\beta}{C_1} - \frac{\beta}{C_{1,0}} + 2 \ln \frac{C_{1,0}}{C_1} = k_L \int_0^t \frac{A}{V} dt \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$C_1 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\beta C}}{2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\beta = \frac{k_L m^2 RT}{2k_G} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$N_{OV}$  はHの流束, 添字0は初期を表す。(10)~(13)式を用いて, 以下のように実験結果の整理を試みる。すなわち,  $\beta$ をパラメータとして実験データから $\xi$ と $\int_0^t (A/V) dt$ の値を計算し, (11)式に基づく1次回帰を行う。この回帰計算で, もっとも1に近い相関係数を与える $\beta$ の値を選ぶ。

Fig. 5の例のように,  $\beta$ の値が適当なとき,  $\xi$ と $\int_0^t (A/V) dt$ の間には直線関係がなりたち, 本研究の実験結果をメタル側, ガス側物質移動の混合律速として解析できる。

3.3 メタル側物質移動係数

( $\xi - \int_0^t (A/V) dt$ )直線の傾きから求めた $k_L$ の実験値 $k_{L,exp}$ とAr流量 $V_G$ の関係をFig. 6に示す。 $k_{L,exp}$ は $V_G$ ,  $k_L$ , Ar吹き付け位置などに依存せず, 実際にメタル側物質移動係数を表しているといえる。図から平均値 $k_{L,av} = 0.136 \text{ cm/s} \pm 0.067 \text{ cm/s}$ (標準偏差)を得る。図の $k_L = 0.153 \text{ cm/s}$ は本研究と同

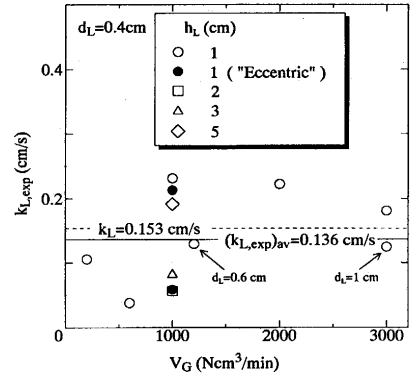


Fig. 6. Relation between  $k_L$  and  $V_G$ .

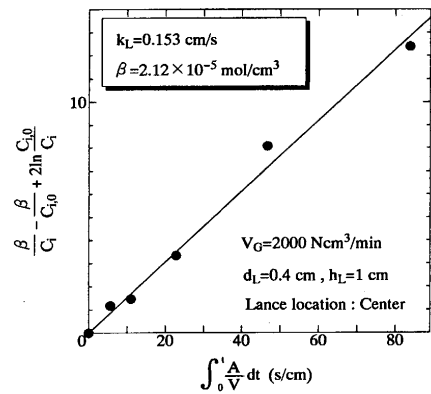


Fig. 7. Mixed control plot for hydrogen desorption. [ $k_L = 0.153 \text{ cm/s}$ ]

一の実験条件下での溶鉄への窒素吸収の実験により, 従来の研究<sup>7-9)</sup>をもとに求めた溶鉄中Nの物質移動係数 $k_N = 0.046 \text{ cm/s}$ について, 浸透説を採用して

$$k_L = k_N \sqrt{D_H/D_N} = 0.046 \times \sqrt{1.0 \times 10^{-3}/9.0 \times 10^{-5}} = 0.153 \text{ (cm/s)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

として得た。 $D_i$ はi成分の溶鉄中の拡散係数であり, 実測値<sup>10)</sup>の平均値をとった。Fig. 6で, (14)式の $k_L = 0.153 \text{ cm/s}$ と実験から得た $k_{L,av}$ はよく一致している。

本研究の $k_{L,av}$ と $k_L$ の値は, Knüppel and Oeters<sup>1)</sup>( $k_L = 0.091 \text{ cm/s}$ ), Boorstein and Pehlke<sup>2)</sup>( $k_L = 0.112 \text{ cm/s}$ )の減圧, 誘導溶解の条件下の脱水素実験で得られたメタル側物質移動係数と近い。これらの実験では減圧下のためガス側物質移動抵抗が小さく, 本研究と同様に溶鉄が誘導攪拌されているため, 本研究と近い値が得られたと解釈できる。一方, 本研究の $k_L$ と $k_{L,av}$ は常圧雰囲気下の実験で鈴木と谷口<sup>4)</sup>( $k_L = 0.0104 \text{ cm/s}$ , 抵抗炉), 萬谷ら<sup>3)</sup>( $k_L = 0.0316 \text{ cm/s}$ , 高周波炉)が得た値より大きい。これは, 抵抗炉内<sup>4)</sup>およびキャリアーガス法<sup>3)</sup>の浸漬管内で溶鉄の攪拌が弱いことに帰せられる。

本研究の $k_{L,exp}$ はFig. 5のような直線の傾きから求めるため, 実験誤差の影響を鋭敏に受け, ばらつきが大きい(Fig.

6)。一方、平均値 $k_{L,av}$ と(14)式の $k_L$ はほぼ一致するので、以下ではメタル側物質移動係数として $k_L=0.153\text{cm/s}$ を使用する。このため、実験結果について(11)式の関係再検討し、 $k_L=0.153\text{cm/s}$ を与えるように $\beta$ の値を再決定した。Fig. 7に、Fig. 5の結果を再整理して示す。図のようによい直線関係が得られ、 $k_L=0.153\text{cm/s}$ として混合律速モデルにより実験結果を合理的に整理できる。

### 3・4 脱水素速度におよぼす吹き付けAr流量の影響とガス側物質移動係数

実験結果から得られる $\beta$ の値( $k_L=0.153\text{cm/s}$ )と(10)式を

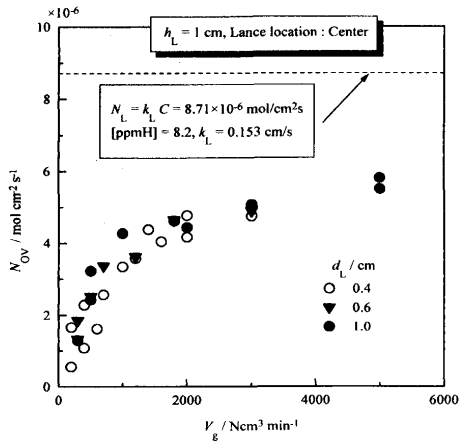


Fig. 8. Relation between the flux of H and  $V_G$ .

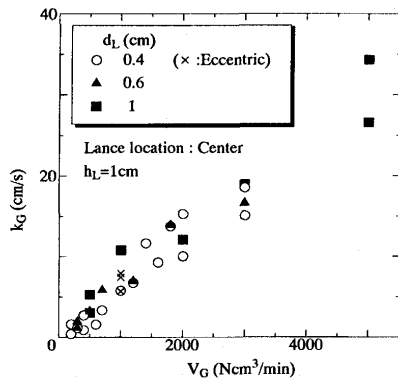


Fig. 9. Relation between  $k_g$  and  $V_G$ .

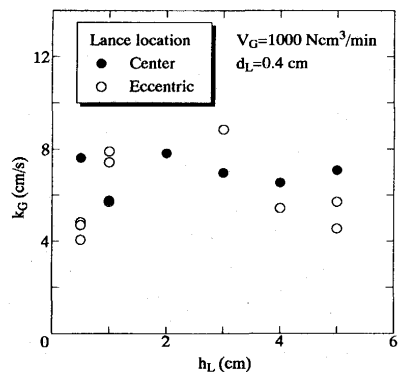


Fig. 10. Relation between  $k_g$  and  $h_L$ .

用い、水素濃度を本研究の実験における初期濃度の平均値  $[\text{ppmH}] = 8.2$  とおいてHの流束 $N_{Ov}$ を計算した。Fig. 8に $N_{Ov}$ と $V_G$ の関係を示す。図にはメタル側物質移動律速を仮定した場合の流束 $N_L$ も示した。 $N_{Ov}$ は $V_G$ とともに増大する。また、 $V_G \leq 200\text{Ncm}^3/\text{min}$ では $N_{Ov} < N_L/10$ であり、反応は実質的にガス側物質移動律速である。

実験結果から求めた $\beta$ と $k_L=0.153\text{cm/s}$ から(13)式によりガス側物質移動係数 $k_g$ を求めた。平衡定数 $m$ は熱力学データ<sup>11)</sup>から求めた。Fig. 9に $k_g$ と $V_G$ の関係を示す。 $k_g$ は $V_G$ とともに増加し、脱水素速度は吹き付けガス流量の強い影響を受けることが明らかである。

Fig.10に、 $V_G=1000\text{Ncm}^3/\text{min}$ の実験の $k_g$ とランス高さ $h_L$ の関係を示す。図中●はガス吹き付け位置が“Center”の、○は“Eccentric”の結果である。 $k_g$ の $h_L$ 、ガス吹き付け位置による変化は小さいとみなすことができ、一応、本研究では $k_g$ に対する $h_L$ の影響は無視する。ただし、○の場合、 $h_L=10\sim 30\text{mm}$ で $k_g$ が極大となるようにも見えるなど、図のデータには $h_L$ などの影響が現れている可能性もあり、 $k_g$ に対する $h_L$ およびガス吹き付け位置の影響について、今後、実験的検討を進める予定である。

谷口ら<sup>12)</sup>は、低温のモデル実験によりるつぼ型反応器の気相内物質移動特性を調べ、ランス高さ $h_L$ とランス内径 $d_L$ の比( $h_L/d_L$ )がある値以下の場合、層流条件下でのガス側物質移動係数は $h_L$ に依存しないことを示した。さらに、谷口ら<sup>13)</sup>は $\text{CO}_2\text{-CO}$ によるグラファイトの酸化に関する実験を行い、先の<sup>12)</sup>結果もあわせて、ガス側物質移動係数について次の無次元相関式を得た。

$$Sh = 0.32 \times (r_s/d_L)^{-1.5} Re^{0.66} Sc^{0.5} \dots\dots\dots (15)$$

$$Sh = k_g d_L / D, Re = d_L u \rho / \mu, Sc = \mu / \rho D.$$

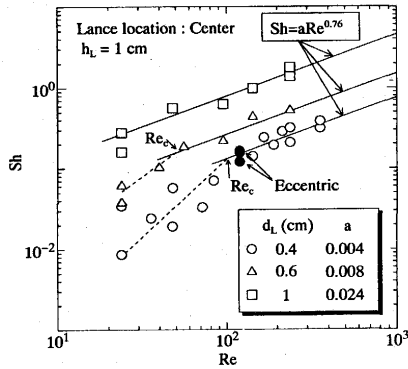
$\mu, \rho$ はガスの粘性係数と密度、 $D$ は気相中の拡散係数、 $r_s$ はるつぼ半径である。 $u = 4V_{G,ET} / \pi d_L^2$ はランス出口のガス速度、 $V_{G,ET}$ は実験温度におけるガス流量である。

一方、別所ら<sup>14)</sup>は、 $\text{CO}_2\text{-CO}$ 混合ガスによる誘導攪拌下の溶鉄の脱炭反応の速度論的実験を行い、気相側物質移動係数について次の無次元相関式を得た。

$$Sh = 0.27 \times (r_s/d_L)^{-1.5} Re^{0.76} Sc^{0.5} \dots\dots\dots (16)$$

(15)式と(16)式の $Re$ の次数の違いは反応界面における流動条件などの相違に起因する<sup>14)</sup>。

本研究の実験結果においても $k_g$ は $h_L$ に依存しないものとし、 $k_g$ のデータより $Sh$ と $Re$ の関係を検討する。無次元項の計算においては、従来の研究<sup>12-14)</sup>と同様に、ガス温度として実験温度をとり、 $T=1853\text{K}$ とする。ガスの物性値については、気相中の $\text{H}_2$ 分圧が十分低いので気相を純Arとし、理想気体の状態方程式および粘性係数と拡散係数に関する推算式<sup>15)</sup>を用いて、 $\rho = 2.627 \times 10^{-1} \text{kg/m}^3, \mu = 7.927 \times 10^{-9} \text{kgm/s}, D_{\text{H}_2\text{-Ar}} = 19.126 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ とする。また、本研究の

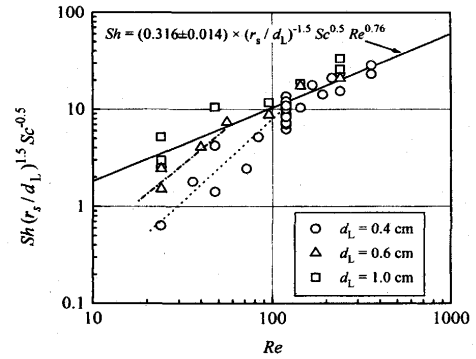
Fig. 11. Relation between  $Sh$  and  $Re$ .

実験は別所ら<sup>14)</sup>と同様、誘導攪拌下の溶鉄の気-液反応についての実験であるから、 $Sh$ と $Re$ の相関については(16)式により検討する。

Fig.11に、 $h_L = 1$  cmで $V_G$ 、 $d_L$ の異なる実験の結果から得られた無次元項 $Sh$ と $Re$ の関係を示す。 $d_L = 1$  cmの場合、(16)式と同様の $Sh \propto Re^{0.76}$ の関係が認められる。一方、 $d_L = 0.6$  cmおよび $d_L = 0.4$  cmの場合には、同様な関係が $Re$ の高いところでは認められるものの、低 $Re$ で、データが $Sh \propto Re^{0.76}$ の線から下にずれている。ずれのはじまる $Re$ を $Re_c$ とすると、 $d_L = 0.6$  cmおよび $d_L = 0.4$  cmの場合、それぞれ、 $Re_c \approx 50$ および $Re_c \approx 100$ である。低 $Re$ において $Sh$ と $Re$ の関係が高 $Re$ の領域と異なるのは、装置内のガスフローパターンの変化に起因すると考えられる。

るつぼ型反応器内のランスからの噴流ガスのフローパターンについて、谷口ら<sup>16)</sup>は気-液界面が平坦で界面の流れが無視でき、かつ系内が等温でガス流れが軸対称である場合について数値解析を行っている。本研究の反応系は、気-液界面は平坦でなく、界面には誘導攪拌に起因する流れがあること、るつぼ内の空間には溶鉄表面からガス相内部にかけて大きな温度分布が存在すること、および、るつぼ内のガス流れが必ずしも軸対称ではないこと(とくに“Eccentric”の場合)から谷口ら<sup>16)</sup>の解析の条件を必ずしも満たさない。しかし、反応器の形状は谷口ら<sup>16)</sup>のモデルと同様であるので、おおむね谷口ら<sup>16)</sup>が示しているのと似通ったフローパターンを想定してよいと考え、以下のように推定する。

高 $Re$ の場合、ガスの慣性力が比較的大きく、ガス流れは浴表面直上でおおむね中心部から壁に向かい、壁付近で小さな循環を生じて上昇するようなフローパターン<sup>16)</sup>になる。以下、この小さな循環領域とその近傍の流速の小さな範囲を淀み領域とよぶ。 $Re$ の低下にしたがい淀み領域の範囲が拡大する。<sup>16)</sup> $Re (\propto V_{G,ET}/d_L)$ が一定のとき、 $d_L$ が小さいほどるつぼ断面積を基準とする空塔速度 $V_S = 4V_{G,ET}/\pi r_s^2$ は低下し、浴表面のガス速度が減少して淀み領域は拡大すると推定される。 $d_L$ とともにランス外径も減少すれば、るつぼ壁とランス壁の間の空間の容積が増大し淀み領域の拡大に寄与しうる。一方、浴表面からガス相内部にかけての大き

Fig. 12. Relation between  $Sh (r_s/d_L)^{1.5} Sc^{-0.5}$  and  $Re$ .

な温度分布は、淀み領域やるつぼ壁、ランス壁近傍およびその周辺の比較的流速の小さな領域において、局所的な渦や循環を含む複雑なフローパターンの形成を助長する。この効果は $V_S$ の低下とともに増大し、低 $Re$ で顕著となる。

こうして、 $d_L$ が小さくかつ低 $Re$ の条件では、るつぼ内のガスフローパターンは複雑となる。それとともに溶鉄表面のガス流れも変化し、ガス側物質移動係数と $Re$ の関係は、比較的単純なフローパターンの高 $Re$ の場合の関係からずれてくる。そのずれは、同一の $Re$ について比較すれば、 $d_L$ が小さいほど大きい。

以上の推定から実験結果は以下のように説明される。

(1) 誘導加熱された溶鉄からの脱ガスに関する本研究と別所ら<sup>14)</sup>の実験条件を比較すると、温度(本研究: 1580°C, 別所ら: 主に1600°C)とるつぼ半径(ともに3.8 cm)はほぼ同様である。一方、別所ら<sup>14)</sup>の場合、 $d_L = 0.66 \sim 1.32$  cmであり、本研究の $d_L = 0.4$  cm, 0.6 cmはそれより小さい。したがって、これらの場合に、 $Sh$ が低 $Re$ において(17)式の相関からずれることは上記のフローパターンの推定から定性的に理解できる。

(2) また、Fig.11の $d_L = 0.4$  cmの $Re < Re_c$ のデータは、相関式からのずれのみでなく、ばらつきが大きいことが特徴的である。このばらつきは、ガス相の温度分布に起因する複雑なフローパターンの反映であり、わずかな実験上の差異(ランスとるつぼの位置のずれなど)がるつぼ内のガス流れに影響を与えた結果であると解釈できる。

(3)  $d_L = 0.6$  cm, 0.4 cmの $Re_c \approx 50, 100$ に対応する空塔速度 $V_S = 4V_{G,ET}/\pi r_s^2$ は、それぞれ、 $V_S = 28, 33$  cm/sであり、ほぼ $V_S \approx 30$  cm/sである。このことから、溶鉄表面上のガス流速がある程度小さいときガス相の温度分布の影響が現れると解釈できる。いま、 $d_L = 1$  cmについて $V_S = 30$  cm/sに対応する $Re_c$ は $Re_c = 36$ である。Fig.11の $d_L = 1$  cmの場合にこの $Re_c$ を適用すると、 $Re$ の最も小さなデータ( $Re = 24$ )が幾分直線より下にあることが説明できる。

(16)式をもとに、 $Sh (r_s/d_L)^{1.5} Sc^{-0.5}$ と $Re$ の関係を対数プロットしてFig.12に示す。図には $d_L$ 、 $h_L$ の異なるデータをすべて示した。図の $Re > Re_c$ のデータから $Sh (r_s/d_L)^{1.5} Sc^{-0.5} \propto$

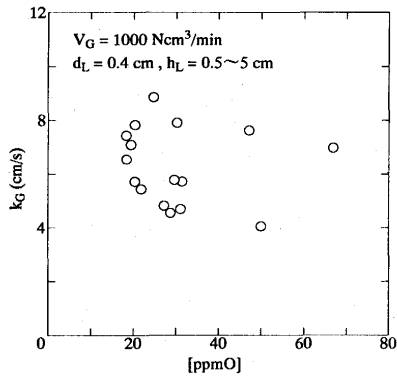


Fig. 13. Relation between  $k_G$  and [ppmO].

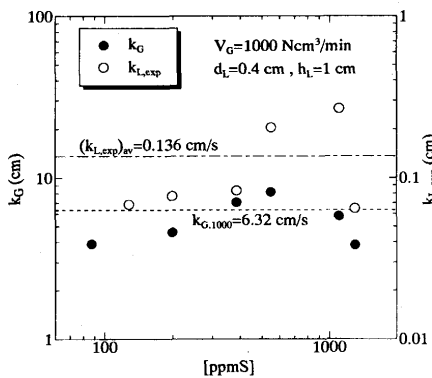


Fig. 14. Relation between  $k_G$  and  $k_{L,exp}$  and [ppmS].

$Re^{0.76}$ として最小2乗法により

$$Sh = (0.316 \pm 0.014) \times (r_s/d_L)^{-1.5} Sc^{0.5} Re^{0.76} \dots\dots (17)$$

を得る。(17)式はおおむね(16)式と一致しており、高 $Re$ においては本研究の脱水素の実験におけるガス側物質移動係数のデータは、別所ら<sup>14)</sup>の無次元相関式によってよく記述されると言える。

### 3・5 溶鉄中OおよびSの影響

Fig.13に、 $k_G$ と溶鉄中全酸素濃度[ppmO]の関係を示す。 $k_G$ と[ppmO]の相関はなく、本研究の範囲では界面活性成分Oの脱水素速度への影響は無視できる。なお、図は省略したが、 $k_L$ に対する[ppmO]の影響も認められない。

Fig.14に、 $V_G = 1000 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ の実験における $k_L$ (○)、 $k_G$ (●)と溶鉄中S濃度の関係を示す。図には、FeSを添加しない実験([ppmS] < ~10)の $k_{L,av}$ およびFig.11の $k_G$ の平均値 $k_{G,1000} = 6.32 (\pm 1.37) \text{ cm/s}$ をそれぞれ一点鎖線および破線で

示した。図で、 $k_L$ 、 $k_G$ とも、Sを添加しない実験での値のばらつき範囲に収まっており、S濃度の影響は認められない。したがって、本研究の実験条件の範囲では、脱水素速度に及ぼすSの影響は無視できる。

以上の結果より、本研究の範囲では界面化学反応の影響は無視でき、溶鉄からの脱水素は、ガス側・メタル側の物質移動により律速されることが明らかとなった。

## 4. 結言

1580℃で誘導溶解された溶鉄からの、Ar吹き付け下での脱水素速度を実験的に調べ、以下の結論を得た。

(1) 溶鉄浴表面からの脱水素速度は、吹き付けAr流量の影響を受け、Ar流量の増加とともに増大する。

(2) 溶鉄中S濃度が $[\text{ppmS}] \leq 1000$ では脱水素速度に対する界面活性成分Sの濃度の影響は無視できる。

(3) 大気圧の不活性雰囲気下での溶鉄からの脱水素反応は、メタル側・ガス側物質移動の混合律速として取扱うべきである。

本研究の遂行に際して新日本製鐵(株)名古屋製鐵所と名古屋技術研究部の各位の御支援を頂いたことを付記する。

## 文 献

- 1) H.Knüppel and F.Oeters: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), 729.
- 2) W.M.Boorstein and R.D.Pehlke: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1843.
- 3) 萬谷志郎, 森 健造, 田辺幸男: 鉄と鋼, **66** (1980), 1494.
- 4) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, **62** (1976), 605.
- 5) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, 鉄鋼基礎共同研究会, (1972), 6.
- 6) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, **58** (1972), 254.
- 7) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **71** (1985), 70.
- 8) 高橋正光, 松田 廣, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1986), 419.
- 9) 高橋正光, 大熊 宏, 佐野正道, 森 一美, 平沢政広: 鉄と鋼, **72** (1986), 2064.
- 10) Handbook of Physico-Chemical Properties at High Temperature, The 140th Committee of Japan Society for Promotion of Science, ISIJ, Tokyo, (1988), 94, 186.
- 11) Steelmaking Data Source Book, ed. by The 19th Commit. Steelmaking, The Japan Soc. Promotion of Sci., Gordon and Breach Press, New York, (1988), 5.
- 12) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, **62** (1976), 191.
- 13) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, **63** (1977), 1071.
- 14) 別所永康, 谷口尚司, 菊池 淳: 日本金属学会誌, **55** (1991), 860.
- 15) G.H.Geiger and D.R.Poirier: Transport Phenomena in Metallurgy, Addison-Wesley, Reading, USA, (1973), 11, 467.
- 16) 谷口尚司, 菊池 淳, 只木植力, 前田四郎: 鉄と鋼, **65** (1979), 1830.