

吹込み気泡の熔融金属への吸収速度*

森 一美**・佐野正道**・菱田 護***・鈴木 鼎****

Absorption Rates of Blown Bubbles into Molten Metal

Kazumi MORI, Masamichi SANO, Mamoru HISHIDA, and Kanae SUZUKI

Synopsis:

The absorption of bubbles into a liquid metal was conducted in a 40 mm ϕ sinter mullite crucible at 1000°C. Oxygen was blown through the 1.2 mm ϕ nozzle of a silica tube into 150~700g silver.

The depth of the immersed nozzle H was 9~64 mm. The oxygen flow rate V_g was 0.88~3.23 Ncc/sec. The absorption rates of blown oxygen into molten silver were measured by the $ZrO_2 \cdot CaO$ solid electrolyte galvanic cell. By estimating the diameters and rising velocities of bubbles, the metal phase mass transfer coefficients were obtained. At the smaller depth, the observed values were higher than the theoretical ones by Higbie's model. As the depth became larger, the observed values approached to the theoretical ones. At the lower oxygen concentration, the absorption efficiency of oxygen was very high, but towards the saturated content of oxygen, it dropped rapidly. These phenomena were explained theoretically. In conclusion, the connection with the practical problems was discussed, especially with the oxygen utilization coefficient in open-hearth furnace and converter.

(Received Apr. 14, 1969)

1. 緒 言

吹込み気泡と熔融金属間の反応、あるいは一般に気泡—熔融金属間の物質移動は多くの冶金反応—たとえば製鋼における脱炭ボイル、真空あるいは不活性脱ガスなど—において重要な現象である。しかし、熔融金属の場合は常温の気液系と違い、実験上の困難もあり、定量的な研究はきわめて貧弱である。

気泡と熔融金属間反応のうち、気泡の形状がまったくあるいはほとんど変化しないような場合について、PEHLKE ら¹⁾、THEMELIS ら²⁾および DAVENPORT ら³⁾により研究が行なわれている。PEHLKE らは Ar ガス吹込みによるアルミニウムの脱水素の実験を 700°C において行なっている。Ar 気泡は 0.03~0.05 cm³ の大きさで、浴中 20 cm の深さから 30~60 bubbles/sec の速度で吹込み、その結果はメタル側物質移動律速の仮定でかなりよく説明できることが示されている。THEMELIS らは銅中に CO ジェットを吹込み脱酸実験を行なっている。吹込み深さは 2~20 cm、ノズル径は 1.8~9.5 mm、ガス流速は 30.5~1112.5 m/sec と変化させた。この反応は銅中酸素濃度が 0.1~1.0% ではガス側移動律速であり単位深さあたりの容量係数はジェットのレイノルズ数にほぼ比例する結果を得ている。DAVENPORT らは熔融銀中への酸素気泡の吸収実験を酸素の飽和濃度近くで行なっている。1000°C において深さ 54 cm の位置から酸

素のキノコ状気泡 (5~14 cm³) を上昇させ、上昇速度を実測し、また浴面上の圧力変化を測定することにより、気泡より熔融銀中への酸素の物質移動係数として 0.055 cm/sec なる結果を得ている。

これに対して、気泡が熔融金属中へ迅速に溶解する場合の基礎的研究は従来皆無であるが、実際的にはこれもきわめて重要な意味を持つ。すなわち、製鋼脱炭反応の速度は主として吹込み、あるいは吹付け酸素の供給速度で支配されるが、これについて速度論的に十分な説明は与えられていない。

本論文は、気泡が熔融金属中へ迅速に溶解吸収される酸素—熔融銀系を取上げて研究したものである。熔融銀中への酸素の吸収は、i) 化学反応を伴わないこと、ii) 吸収速度が速いことなどにより、高温における物質移動現象を解明する上で好適である。ここでは、熔融銀中への単一ノズルによる酸素の吹込み吸収実験を行ない、実験結果を浴中酸素濃度の経時変化、容量係数および酸素吸収率の形でまとめ、それぞれについて理論値との照合を行なう。

* 昭和43年9月、44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年4月14日受付

** 名古屋大学工学部 工博

*** 東京芝浦電気(株)中央研究所

**** 名古屋大学工学部

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示す。加熱炉としては 4kW のシリコニット抵抗炉を用いた。反応管は内径 52 mm ϕ 、外径 60 mm ϕ 、長さ 600 mm ϕ のアルミナ管である。ろつぼは内径 40 mm ϕ 、外径 45 mm ϕ 、高さ 100, 150 mm のシタームライト製である。吹込み用ノズルは透明石英管 (内径 1.2 mm ϕ) を用いた。

浴中の酸素濃度は $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 固体電解質を用いた起電力法により測定した。測定法の詳細は 2.4 で述べるが、空気標準極は内径 5 mm ϕ 、外径 8 mm ϕ 、長さ 300 mm の $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 一端閉管の内側先端に白金粉を塗布し、0.5 mm ϕ の白金線に接続した白金網を焼付けて使用した。起電力の測定には精密直流電位差計を用いた。温度はアルメル-クロメル熱電対により、保護管を先端がろつぼ底部にふれるように挿入して、測定した。酸素流量は毛細管流量計により測定した。吹込み深さによりヘッド圧を受けるため、流量計は種々の圧力で検定した。

2.2 実験方法

銀の既知量を溶解後、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管および SUS42 を浴に浸漬する。電位差計と結線後、SUS42 を上下に動かし、浴深さを測定する。吹込み深さ H は浴深さからノ

ズル口の高さを引いて求めた。なお、浴表面からの吸収をできるだけ防ぐため、孔径 10 mm ϕ のマグネシアリングを浮かした。

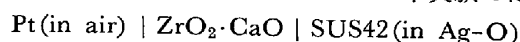
温度が 1000°C に安定するのを待ち、アルゴンガスを吹込んで、Ag 中酸素濃度を十分低くした後、既知流量の酸素ガスに切換え、起電力と時間を対応して測定し、酸素濃度の経時変化を求めた。

2.3 実験条件

実験条件としては、酸素流量を 4 点 (0.88, 1.28, 2.23, 3.23 (Ncc/sec)), 銀重量を 8 点 (150, 200, 240, 300, 400, 500, 600, 700 g) 変化させた。吹込み深さは銀重量に対して変わり、おのおの 9, 14, 18, 24, 36, 48, 58, 64 mm である。実験温度は 1000°C とした。

2.4 酸素濃度の測定

近年、固体電解質を用いて酸素濃度電池を構成し、その起電力を測定することにより熔融金属中の酸素濃度を測定することが報告されている⁴⁾。本実験では電池



を構成して、浴中の酸素濃度を測定した。ここで、Pt, SUS42 はそれぞれ空気標準極、測定極のリード線である。

起電力と酸素分圧の関係は次式で表わされる。

$$\text{E.M.F.} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{in air})}{P_{\text{O}_2}(\text{in Ag-O})} \dots\dots\dots (1)$$

E.M.F.: 起電力 (mV)

F: ファラデー定数 = 23,066 (cal·mV⁻¹·equiv⁻¹)

$P_{\text{O}_2}(\text{in air})$: 空気中の酸素分圧 = 0.2095 (atm)

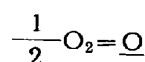
$P_{\text{O}_2}(\text{in Ag-O})$: 銀中の酸素分圧 (atm)

数値を代入すると、(1)式は次式になる。

$$\text{E.M.F.} = 0.0496 T \log \frac{0.2095}{P_{\text{O}_2}(\text{in Ag-O})} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、Ag-O の酸素ポテンシャルが空気よりも低いとき、空気標準極が cathode になる。

銀中への酸素の溶解



の平衡定数 K は PARLEE ら⁶⁾により次式で与えられている。

$$K = \frac{[\% \text{O}]}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}$$

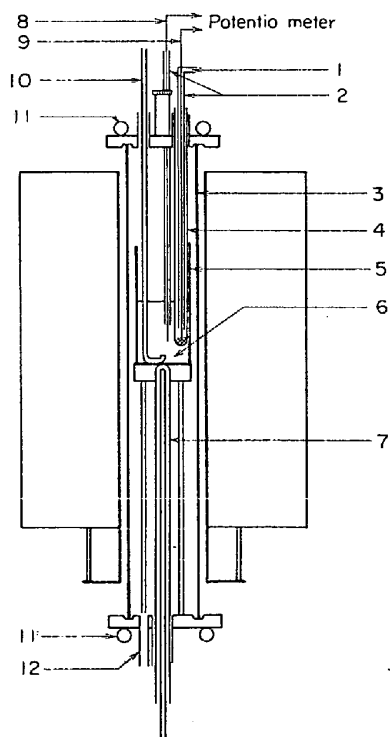
$$\log K = \frac{723.7}{T} - 1.0949$$

[%O]: 浴中の酸素 (O) 濃度 (重量パーセント)

1000°C における平衡定数

$$K = 0.2976$$

を用いると、1000°C で空気標準極の場合の銀浴中の酸素濃度と起電力の関係は次式で与えられる。



1 Air inlet, 2 Quartz sheath, 3 Reaction tube, 4 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ solid electrolyte tube, 5 Crucible, 6 Molten silver, 7 Thermocouple, 8 SUS42 lead wire, 9 Pt lead wire, 10 Bubbler, 11 Cooling water, 12 Gas outlet

Fig. 1. Experimental apparatus.

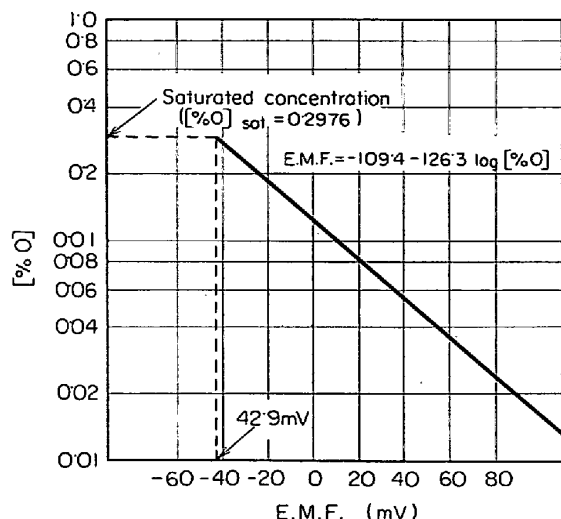


Fig. 2. Relation between E.M.F. and [%O] in molten silver at 1000°C.

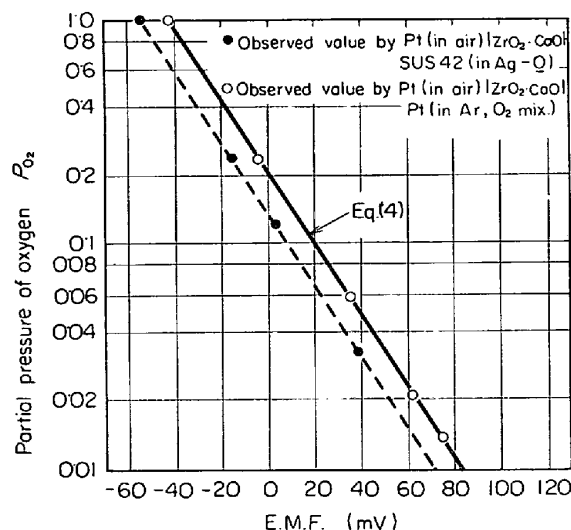


Fig. 3. Relation between E.M.F. and partial pressure of oxygen at 1000°C.

$$\text{E.M.F.} = -109.4 - 126.3 \log [\%O] \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3) 式を Fig. 2 にプロットする。

2.4.1 平衡状態における測定結果

測定極側のリード線として SUS42 を用いて溶融銀中にアルゴン-酸素混合ガスを吹込んだ場合と Pt を用いてアルゴン-酸素混合ガスの雰囲気においた場合の酸素分圧と平衡起電力の関係を Fig. 3 に示す。Pt を用いた場合の実測値は、(2) 式において $T = 1273^\circ\text{K}$ を代入して得られる、次式の理論値とほぼ一致している。

$$\text{E.M.F.} = -42.9 - 63.1 \log P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

一方、SUS42 を用いた場合の起電力の実測値と吹込みガスの酸素分圧の関係を最小二乗法により直線近似すると次式を得る。

$$\text{F.M.F.} = -55.5 - 63.8 \log P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Fig. 3 における 2 本の直線はほぼ平行である とみなすことができる。2 本の直線の差はつぎの原因から生ずると考えられる。

(1) Pt-SUS42 間の熱起電力

両極ともリード線として Pt を用いた場合にはこの種の起電力は生じないが、Pt は Ag に溶解するため本実験では測定極側のリード線として SUS42 を用いた。Pt-SUS42 間の熱起電力を実測した結果を Table 1 に示す。

(2) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ の銀中浸漬深さに比例する銀のヘッド圧による P_{O_2} の増加

1000°C における銀の密度を $9.26 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ とすると銀 1 cm ヘッドにつき 0.009 atm 増加する。純酸素を吹込んだとき、銀のヘッドによる飽和状態での平衡起電力の変化を計算した結果を Table 2 に示す。

(3) 温度による誤差

温度誤差による起電力変化を計算した結果、 $\pm 5^\circ\text{C}$ で起電力は $\pm 0.2 \text{ mV}$ 変化した。

以上の (1) ~ (3) をまとめることにより理論起電力と実測起電力の差が説明される。したがって、ここでは浴中の酸素濃度はつぎのようにして求める。

酸素飽和における実測起電力: $\text{E.M.F.}_{\text{sat}}$

酸素飽和における理論起電力: $\text{E.M.F.}_{\text{th}}$

各瞬間における実測起電力: $\text{E.M.F.}_{\text{ob}}$

$$\text{E.M.F.} = \text{E.M.F.}_{\text{ob}} + (\text{E.M.F.}_{\text{th}} - \text{E.M.F.}_{\text{sat}}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式で求められる E.M.F. を (3) 式に代入することにより [%O] を求める。

2.4.2 浴内濃度分布の有無の検討

2.4.1 における酸素濃度の測定はすべて平衡状態で行なわれたので、測定極表面、すなわち Ag と $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 管界面の酸素濃度は常に均一である。しかし、浴底面のノズルより酸素を吹込んだ速度論的実験の場合、浴内の流動状態によつては酸素の濃度分布ができる可能性がある。測定極表面に酸素濃度分布が存在する状態で固体電解質を用いた起電力法により酸素濃度を測定しても、実

Table 1. Thermoelectromotive force of Pt-SUS42.

Temp. ($^\circ\text{C}$)	980	990	1000	1010
E.M.F. (mV)	-11.0	-11.2	-11.4	-11.6

Table 2. Effect of pressure on E.M.F.

Ag head (cm)	0	1	2	3	4
P_{O_2} (atm)	1	1.009	1.018	1.027	1.036
E.M.F. (mV)	-42.9	-43.1	-43.3	-43.6	-43.8

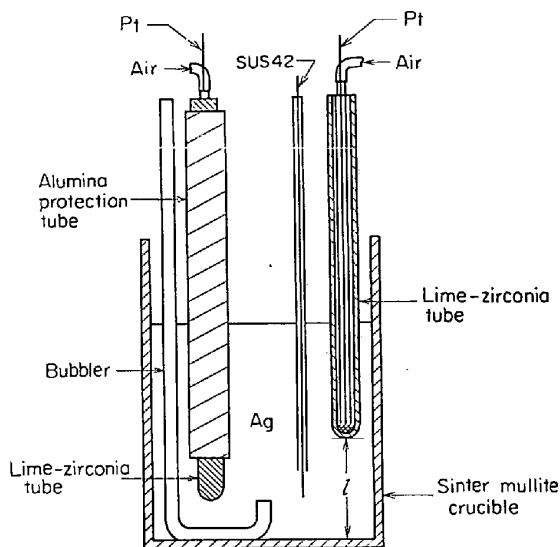


Fig. 4. Apparatus for examination of uniformity of oxygen concentration in melt.

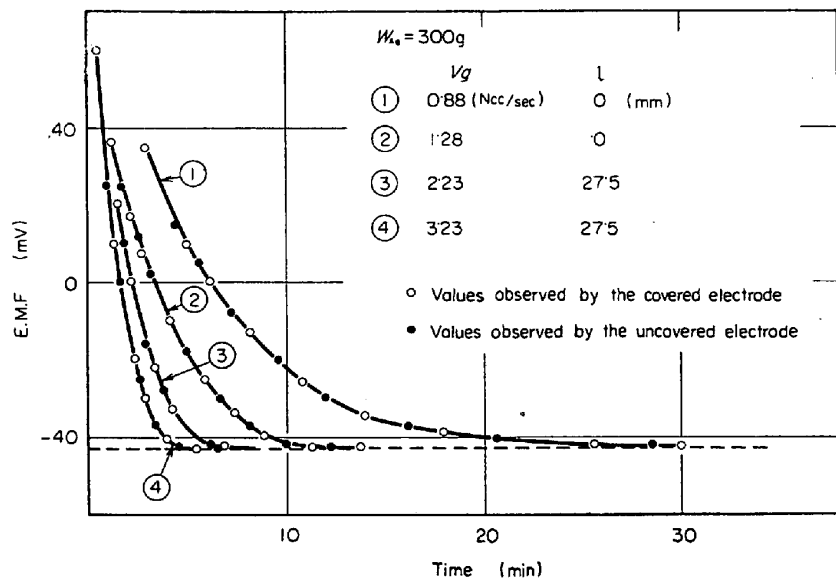


Fig. 5. Examination of uniformity of oxygen concentration in melt.

測定は平均酸素濃度を示さないことが明らかにされている。

本実験の条件において浴内の濃度分布の有無を検討するため、Fig. 4 に示すように、2本の $ZrO_2 \cdot CaO$ 管を用いて酸素濃度を同時に測定した。すなわち、表面を被覆しない $ZrO_2 \cdot CaO$ 管およびアルミナ保護管で表面を被覆し、先端のみが溶融銀と接触する $ZrO_2 \cdot CaO$ 管を用いて酸素濃度を測定した。測定結果の1例をFig. 5に示す。他の実験条件の場合も Fig. 5 と全く同様に2本の $ZrO_2 \cdot CaO$ 管による測定値は同一曲線上にあつた。この結果より浴内には酸素濃度分布はなく、酸素濃度の実測値より全酸素吸収量を求めても誤差は生じないことがわかる。

3. 実験結果

3.1 酸素濃度の経時変化

ここでは $[\%O]$ の代わりに、次式で定義される無次元酸素濃度 θ

$$\theta = \frac{[\%O]}{[\%O]_{\text{sat}}} = \frac{[\%O]}{K}$$

$[\%O]_{\text{sat}}$: 1 atm の O_2 と平衡する酸素 (O) 濃度を導入する。なお θ を計算する際、銀のヘッド圧は無視した。実験結果の1例として無次元酸素濃度 θ の経時変化を Fig. 6 に示す。図示した実験条件では、 θ は 0.8 程度まで時間に比例して直線的に増加している。このことは吸収速度が濃度差 (= 推進力) に依存しないことを示し、吹込んだ酸素はほぼ完全に吸収され、吸収速度は非常に速いことがわかる。しかし、 θ が約 0.8 以上、すなわち O が飽和濃度に近くなると直線よりずれてきて、

吸収速度はおそくなり、推進力に依存するようになる。なお、酸素流量が増加するか、あるいは吹込み深さが小さくなると θ がより小さな範囲から酸素濃度の経時変化は直線からずれてくる。

3.2 酸素供給量と酸素濃度の関係

銀 1 g あたりに供給された全酸素供給量 Qt (Ncc/g) (Q : 銀 1 g あたりの酸素供給速度 (Ncc/g·sec), t : 時間 (sec)) と θ の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 から、 $\theta = 0.8$ 程度までは、酸素流量 (3.23 (Ncc/sec) 以下)、吹込み深さ (24 mm 以上) によりほとんど影響を受けることなく、 θ は Qt に比例して直線的に増加することがわかる。

吹込んだ酸素がすべて吸収されるもの

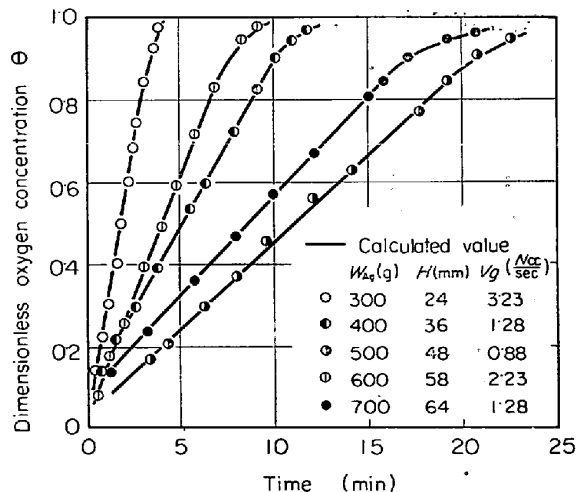


Fig. 6. Oxygen absorption curves.

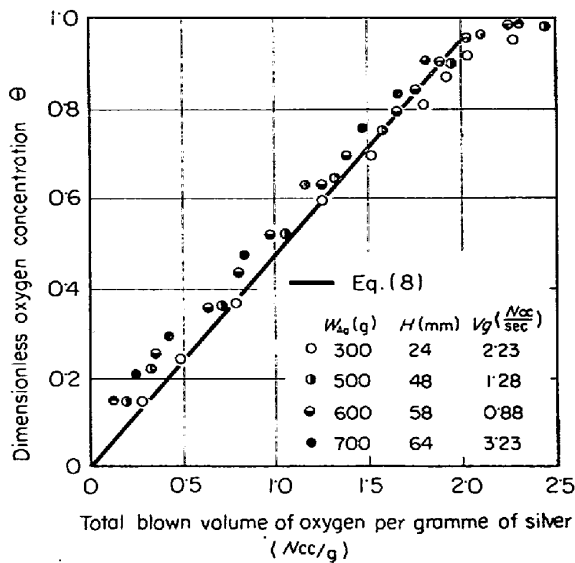


Fig. 7. Dimensionless oxygen concentration as function of total blown volume of oxygen per gramme of silver.

として物質収支をとると

$$\frac{1}{100} \frac{d(\%O)}{dt} = \frac{32}{22400} Q \quad (7)$$

したがって,

$$\theta = 0.480Qt + \theta_0 \quad (8)$$

を得る。ここで、 θ_0 は $t=0$ における無次元酸素濃度である。 $\theta_0=0$ として(8)式を Fig. 7 にプロットする。酸素が 100% 吸収される場合には、 θ と Qt は勾配 0.48 の直線関係を持つ。実測した θ と Qt も $\theta=0.8$ 程度まで勾配がほぼ 0.48 の直線関係を持ち、実際に吹込んだ酸素は 100% 近く吸収され、吸収速度は非常に速いことがわかる。

3.3 容量係数の算出

ガス側は純酸素であるので、物質移動抵抗はない。また、ガス-メタル界面は常に平衡で、物質移動抵抗はメタル側のみにあると考える。ここで、次式で定義される容量係数 $k_L A$ を求める。

$$\frac{W_{Ag}}{\rho_{Ag}} \frac{d(\%O)}{dt} = k_L A ([\%O]_i - [\%O]) \quad (9)$$

W_{Ag} : 銀の重量 (g)

ρ_{Ag} : 銀の密度 (g/cm^3)

k_L : 物質移動係数 (cm/sec)

A : 総界面積 (cm^2)

$[\%O]_i$: 界面の平衡酸素 (O) 濃度

$[\%O]$: 溶融銀本体の酸素 (O) 濃度

ここで A は浴内に滞留する吹込まれた全酸素気泡の総表面積である。

θ を用いると,

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{k_L A \rho_{Ag}}{W_{Ag}} (1 - \theta) \quad (10)$$

$k_L A$ が一定の場合には、(10)式を $t=0 \sim t$, $\theta=\theta_0 \sim \theta$ で積分すると,

$$\log(1 - \theta) = -\frac{\rho_{Ag}}{2.303} \frac{k_L A}{W_{Ag}} t + \log(1 - \theta_0) \quad (11)$$

この場合、 $\log(1 - \theta)$ と t の関係をプロットし、その勾配より $k_L A$ を求めることができる。

θ が約 0.8 以下の酸素吸収速度が非常に速い場合には吸込み気泡体積が急激に減少し、 $k_L A$ は一定でないためここでは $\log(1 - \theta)$ と t の関係が直線で表わせる $\theta > 0.96$ のところで(11)式より $k_L A$ を求めた。各実験条件において得られた $k_L A$ を Fig. 8 にプロットする。大略の傾向として、酸素流量の大きいほど、また吹込み深さが大きいほど $k_L A$ は大きい。

4. 考 察

気泡-溶融金属間の物質移動がいかなる機構であるかを解明することは、装置内で起こっている現象を理解する上で非常に重要である。そのためには、 k_L と A を分離して検討する必要がある。しかし、本実験では気泡径および気泡上昇速度は実測できなかったため、 A を実験的に求めることはできない。したがって、ここでは気泡径、気泡上昇速度の推算から求めた A 、および物質移動理論による k_L を用いて算出した $k_L A$ 、酸素濃度の経時変化、および酸素吸収率とそのおのおの実測値とを比較検討する。

4.1 気泡径および気泡上昇速度の推算

一般に気泡に働く力として浮力、表面張力および流体

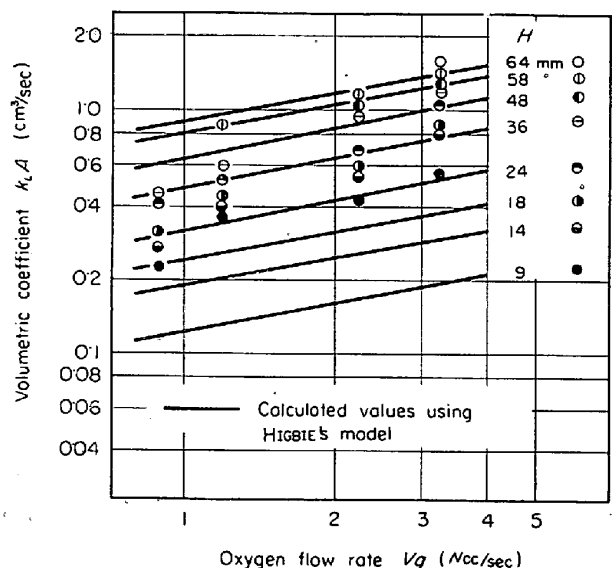


Fig. 8. Volumetric metal phase mass transfer coefficient.

抵抗を考慮すれば、気泡径に関して次式が成り立つ⁸⁾。

$$d_B = \left\{ \frac{3\sigma d}{g\Delta\rho} + \left(\frac{9\sigma^2 d^2}{g^2 \Delta\rho^2} + K_R \frac{V_g^2 d}{g} \right)^{1/2} \right\}^{1/3} \quad \dots\dots\dots (12)$$

d_B : 気泡径 (cm)

σ : 表面張力 (dyn/cm)

g : 重力加速度 (cm/sec²)

d : ノズル径 (cm)

$\Delta\rho$: 密度差 ($=\rho_{Ag}-\rho_{O_2}$) (g/cm³)

V_g : ガス流量 (cm³/sec)

K_R : 流体抵抗の係数 $=26.0 \sim 10.09 \sim 12)$

V_g が大きくなると気泡径は大きくなり、本実験においてはノズル出口の酸素の温度が 1000°C になっているものとする、 $V_g=0.88 \sim 3.23$ (Ncc/sec) で、気泡径は 0.556~0.821 cm ($K_R=10$ のとき)、または 0.637~0.956 ($K_R=26$ のとき) と推算される。しかし、後で求める容量係数、酸素吸収率などは K_R の値によってあまり影響されない、ここでは $K_R=10$ による推算値を用いた。

自由上昇時における気泡上昇速度に関しては van KREVELEN⁹⁾ が多くの実験結果から次式を得ている。

$$v_B = \frac{1}{18} \frac{d_B^2 g \Delta\rho}{\mu_l} \quad Re_B < 10 \quad \dots\dots (13-a)$$

$$v_B = \sqrt{0.5 d_B g} \quad Re_B > 10 \quad \dots\dots (13-b)$$

μ_l : 溶融銀の粘性係数 (g/cm·sec)

Re_B : Reynolds 数 ($=v_B \rho_l d_B / \mu_l$) (—)

v_B : 気泡上昇速度 (cm/sec)

DAVIES ら¹²⁾ はキノコ状気泡について、ポテンシャル流れを仮定して、(13-b) 式とほぼ等しい式を導いている。

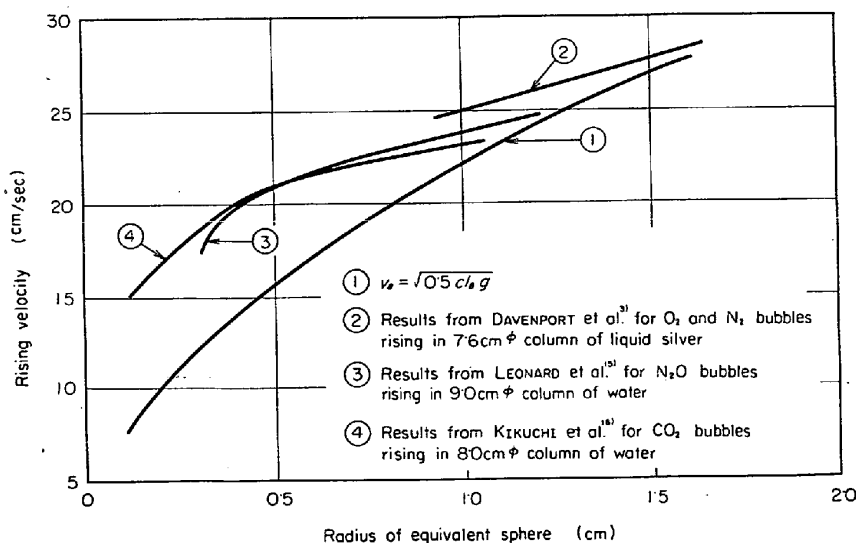


Fig. 9. Rising velocities of bubbles.

気泡上昇速度に関する実験的研究は非常に多いが、その 1 例を Fig. 9 に示す。DAVENPORT ら³⁾ の値は溶融銀中のキノコ状酸素気泡の上昇速度である。なお、気泡上昇速度は用いたカラムの直径に依存したり、物質移動がある場合とない場合とではとくに小さい気泡のときに著しい差がある^{13)~16)}。以上の自由上昇時の気泡上昇速度に関する結果を本実験に適用する場合、実験に用いたるつぼの内径およびとくに吹込み深さが小さくなつたときの吹込み時の影響が問題になるが、ここではそれらを見視した。すなわち、ここでは (13-b) 式および菊地ら¹⁶⁾ の実測値を用いて気泡上昇速度を推算した。推算値は気泡径が 0.556~0.956 cm で 16.5~23.8 (cm/sec) であった。

4.2 容量係数の実測値と計算値の比較

容量係数の理論値を求めるために、まず物質移動係数 k_L について検討を加える。一般に気泡径が比較的大きいところでは、 k_L の実測値はポテンシャル理論によりかなり説明されることが知られている。BAUSSINESQ によるポテンシャル理論の解は次式となる¹⁷⁾。

$$Nu = 1.128 Pe^{1/2} \quad \dots\dots\dots (14)$$

Nu : Nusselt 数 ($\equiv d_B k_L / D$) (—)

D : 拡散係数 (cm²/sec)

($D_{Ag-O} = 9.7 \times 10^{-5}$ cm²/sec, at 1000°C)¹⁸⁾*

また、普通よく使われる HIGBIE のモデル¹⁹⁾では、物質移動係数は次式で与えられる。

$$k_L = 2\sqrt{D/\pi t} \quad \dots\dots\dots (15)$$

接触時間 t は気泡がその相当直径に等しい距離を上昇するのに要する時間とすれば、(15) 式は (14) 式に全く一致する。

BAIRD ら²⁰⁾ はポテンシャル流れを仮定してキノコ状気泡に対して

$$k_L = 0.975 D^{1/2} d_B^{-1/4} g^{1/4} \quad \dots\dots (16)$$

を得ているが、(13-b) 式を (14) 式に代入すると、

$$k_L = 0.949 D^{1/2} d_B^{-1/4} g^{1/4} \quad \dots\dots (17)$$

となり、(14)、(15)、(16) 式はほぼ同じ値を与えることがわかる。

つぎに、容量係数 $k_L A$ を理論的に計算し、これを O 濃度が飽和に近い $\theta > 0.96$ で得られた実測値と比較したのが Fig. 8 である。 $k_L A$ の理論値は (15) 式の HIGBIE のモデルによる物質移動係

* 本間、佐野、松下は最近さらに正確な拡散係数を得ている (鉄と鋼, 54(1968)10, S425)。

数 k_L と次式で与えられる総界面積 A

$$A = \pi d_B^2 \cdot \frac{V_g(1273/273)}{(\pi d_B^3/6)} \cdot \frac{H}{v_B} \dots\dots (18)$$

より求めたものである。ここで、気泡間の相互作用は無視し、 v_B としては (13-b) 式を用い、ノズル出口の酸素の温度は 1000°C を仮定した。Fig. 8 からわかるように、吹込み深さが小さいときには実測値は計算値よりかなり大きい、吹込み深さが大きくなると計算値にほぼ等しくなってくる。すなわち、HIGBIE のモデルからのずれが吹込み深さによつて異なることがわかる。このような吹込み深さに対する物質移動係数の依存性は BAIRD²⁰⁾ および LEONARD¹⁵⁾ によつて指摘されている。本実験におけるその原因としては吹込み時の気泡-溶融銀界面の乱れが考えられる。これについて、($k_{Lob} - k_{Lcal}$) (k_{Lob} , k_{Lcal} : 実測, 理論物質移動係数 (cm/sec)) と v_B/H (H : 吹込み深さ (cm)) の関係を Fig. 10 にプロットする。図から明らかなように、気泡の浴内滞留時間が短いほど、すなわち v_B/H が大きいほど吹込み時の影響が大きい。ばらつきはあるが、($k_{Lob} - k_{Lcal}$) は v_B/H に比例して大きくなっている。

4.3 酸素吸収率

4.2 においては、 θ が 0.96 以上、すなわち $\bar{O}$ の飽和濃度に近いところで求めた容量係数の実測値と HIGBIE のモデルによる理論値との比較を行なった。つぎに、 θ が 0~1.0 の間の全 $\bar{O}$ 濃度範囲について HIGBIE のモデルおよび実測した容量係数にもとづいて酸素吸収率の説明を試みる。ここで、酸素吸収率は吹込まれた酸素に対して吸収された酸素の割合をパーセントで表わした。

容量係数を HIGBIE のモデルを用いて計算するにあたり、前項ではノズル出口の酸素の温度は 1000°C とした

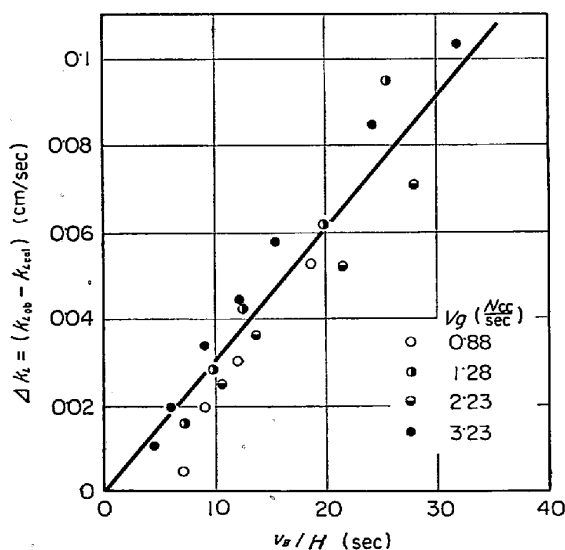


Fig. 10. Dependence of ($k_{Lob} - k_{Lcal}$) on v_B/H .

が、この温度は伝熱計算によると本実験条件では約 700°C 前後である。したがって、実際には気泡の上昇する過程で酸素が吸収されると同時に気泡内の温度も上昇する。ここでは、最初にこの影響を検討する。

溶融銀中への単一気泡内の酸素が吸収される場合の気泡の体積変化は、気泡内の温度変化、銀のヘッド圧の変化も考慮すると、次式で表わされる。

$$P_B \frac{dV_B}{dt} + V_B \frac{dP_B}{dt} - \frac{P_B V_B}{T} \frac{dT}{dt} = RT \frac{dn}{dt} \dots (19)$$

P_B : 気泡内圧力 (atm)

V_B : 気泡体積 (cm^3)

n : 気泡内の酸素モル数 (moles)

t : 時間 (sec)

ここで、溶融銀は酸素にくらべて熱伝導度が大きいので、伝熱抵抗は気泡内にのみあるとし、気泡内熱伝達係数 h_t は HIGBIE のモデルがあてはまるものとした。また液側物質移動係数 k_L も HIGBIE のモデルによる値を用い、気泡上昇速度の式としては (13-b) 式を用い、さらに d_B を V_B で表わすと、

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{h_t a}{\rho C_p} \cdot \frac{\Delta T}{V_B} = 2 \left(\frac{\alpha v_B}{\pi d_B} \right)^{1/2} \pi d_B^2 \frac{\Delta T}{V_B} \\ &= 24.51 \alpha^{1/2} V_B^{-5/12} \Delta T \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= - \frac{\rho_{Ag} k_{La}}{3200} (K \sqrt{P_B} - [\%O]) \\ &= \frac{\rho_{Ag}}{1600} \left(\frac{P v_B}{\pi d_B} \right)^{1/2} \pi d_B^2 (K \sqrt{P_B} - [\%O]) \\ &= -0.071 D^{1/2} V_B^{7/12} (K \sqrt{P_B} - [\%O]) \dots\dots (21) \end{aligned}$$

h_t : 気泡内熱伝達係数 ($\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$)

a : 気泡1個の表面積 (cm^2)

C_p : 酸素の比熱 ($\text{cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$)

α : 酸素の温度伝導度 (cm^2/sec)

ΔT : $T_i - T$ ($^\circ\text{K}$)

T_i : 気泡-溶融銀界面温度 ($^\circ\text{K}$) ($T_i = 1273^\circ\text{K}$)

T : 気泡内温度 ($^\circ\text{K}$)

(20), (21) 式と $P_B = 1 + Bh = h'$, $-dh'/dt = -Bdh/dt = Bv_B$ を用いて、(19) 式より次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{dV_B^{1/2}}{dh'} + \frac{V_B^{1/2}}{2h'} &= -54.37 \alpha^{1/2} V_B^{-1/12} \frac{\Delta T}{T} \\ &+ 12.91 D^{1/2} V_B^{-1/12} T \left(\frac{K}{h'^{1/2}} - \frac{[\%O]}{h'} \right) \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

h' : $1 + Bh$ (atm)

B : 単位深さあたりの銀のヘッド圧 (atm/cm)

h : 浴表面からの距離 (cm)

(22) 式において右辺にある $V_B^{-1/2}$, T , ΔT がは気泡上昇するとともに連続的に変化するが、ここでは微小区

間 $dh' (=h'_2 - h'_1)$ における各平均値 ($V_B^{-1/2}$, T_{av} , ΔT_{av}) によつて置換え, また [%O] は 1 個の気泡が上昇する時間内では一定とみなせるので, (22) 式を積分すると次式が得られる.

$$(V_{B2}h'_2)^{1/2} - (V_{B1}h'_1)^{1/2} = 2a(h'_2^{3/2} - h'_1^{3/2})/3 + b(h'_2 - h'_1) - 2c(h'_2^{1/2} - h'_1^{1/2}) \dots (23)$$

$$a = -54 \cdot 37 \alpha^{1/2} V_{Bav}^{-1/12} \Delta T_{av} / T_{av}$$

$$b = 12 \cdot 91 D^{1/2} V_{Bav}^{-1/12} K T_{av}$$

$$c = 12 \cdot 91 D^{1/2} V_{Bav}^{-1/12} [\%O] T_{av}$$

ここで, V_{B1} , V_{B2} はおのおの h'_1 , h'_2 における気泡体積であり, a , b , c は各区分によつて変化する値である.

1 個の気泡の体積変化を, 吹込み深さを区分した逐次計算法を用いて, (23) 式より各 O 濃度について計算することにより, 酸素吸収率の計算値を求めた. ノズル出口の酸素の温度を 700, 1000°C とした計算結果を Fig. 11 に示す. Fig. 11 より, 温度の吸収率におよぼす影響は本実験条件では最大 5% 程度で, あまり大きくないことがわかる.

実測値の 1 例として, $V_g = 2 \cdot 23$ (Ncc/sec) における吸収率の値を同時に Fig. 11 にプロットする吸収率の実測値は, $H = 9$ mm を除くと, θ が 0.8 程度まで滞留時間 (吹込み深さ) あるいは O 濃度に影響されず, 90~100% の間にある. 一方, 吹込み深さが小さい, $H = 9$ mm では, $\theta > 0.4$ では吸収率が小さくなり, 滞留時間の影響が現われる. また, $H = 24 \sim 58$ mm においても $\theta > 0.8$ になると滞留時間の影響を受けることがわかる.

Fig. 11 において, 計算値と実測値を比較すると, H

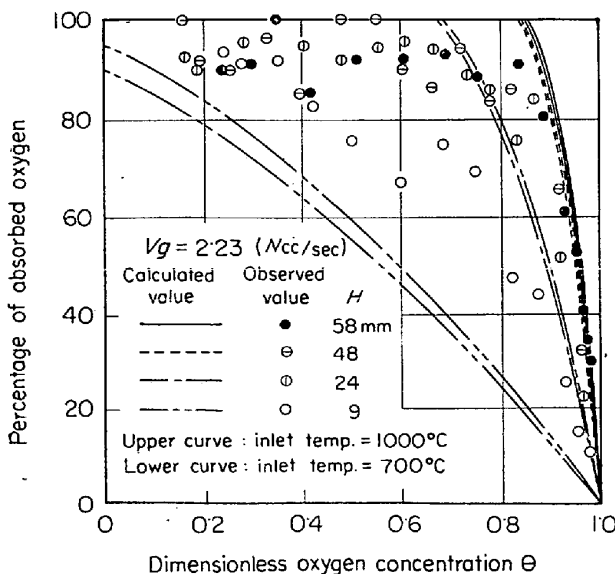


Fig. 11. Effect of inlet temperature of oxygen gas on absorption efficiency.

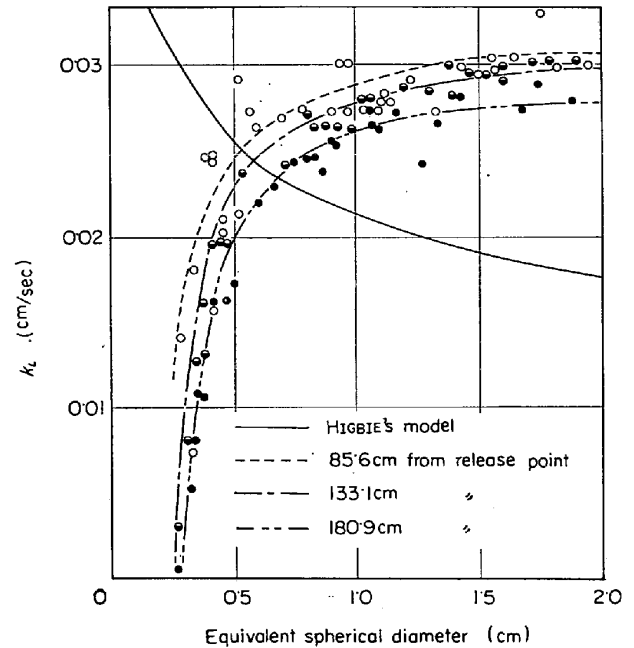
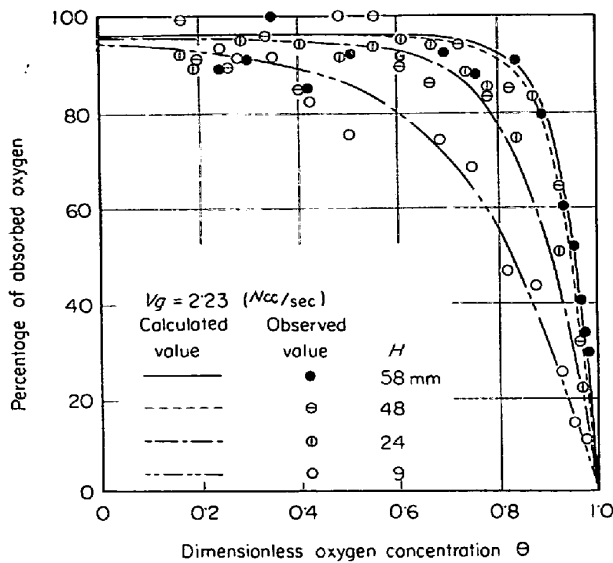
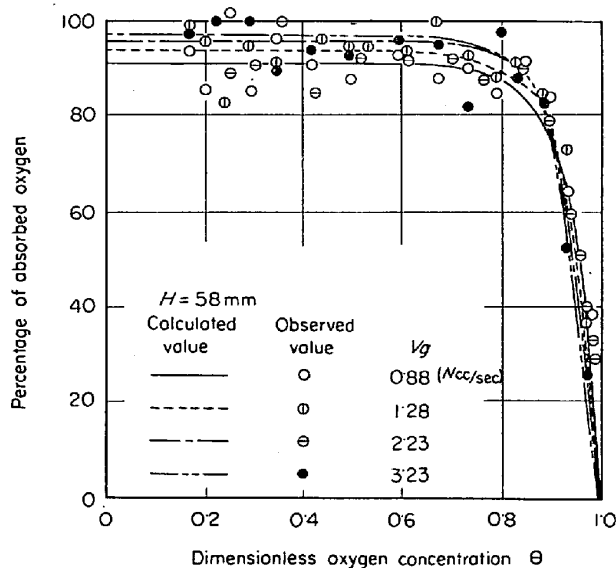


Fig. 12. Dependence of k_L on bubble diameter and H (absorption of N_2O bubbles in water, 26°C, 9 cm diameter column)¹⁵⁾

$= 9$ mm では全般的に実測値は計算値より大きい. これは, Fig. 8 からわかるように, 実際の物質移動係数が Higbie のモデルによる値より大きいためである. しかし, $H = 48, 58$ mm になると $\theta > 0.9$ では実測値と計算値はほぼ一致し, Higbie のモデルにより実測結果を説明できることがわかる.

一方, $H = 9$ mm を除いて, 計算値が 100% になるような吸収率が大きい範囲においては大部分の実測値は 100% に達せず, 90~100% の間にある. これはつぎのように説明される. 常温における水への N_2O の吸収の場合の物質移動係数と気泡径の関係に対する Leonard ら¹⁵⁾の実験結果を Fig. 12 に示すが, 気泡径が 6 mm 以下になると物質移動係数は急激に減少し始め, 気泡径が 2.5 mm になるとほとんど 0 に近くなっている. 菊地ら¹⁶⁾も水への CO_2 の吸収について同様な現象を報告している. このような現象が本実験でも吸収率が大きく, 気泡が小さくなる範囲で起こっていて, 物質移動係数を過大に評価しているものと考えられる.

Higbie のモデルを用いた場合の計算値と実測値の不一致についての以上のような検討から, つぎに述べる補正した物質移動係数を用いて計算を行なつてみた. すなわち, 物質移動係数として, 気泡径が 6 mm 以上の場合には, 各 v_B/H について Fig. 10 の直線から計算される $\Delta k_L + k_{Lcal}$ (Higbie) を用いた. また, 吸収が進んで気泡径が小さくなった 6 mm 以下では Fig. 12 を考慮し気泡径が 6 mm から 2.5 mm の間で物質移動係数が直

Fig. 13. Effect of H on absorption efficiency.Fig. 14. Effect of V_g on absorption efficiency.

線的に 0 に近づくものとした補正值を用いた。さらに、酸素が吸収されることによる気泡径、気泡上昇速度¹⁰⁾の変化を考慮して吸収率を計算した結果を Fig. 13 に示す。ここで、ノズル出口の酸素の温度は 1000°C とした。多少ばらつきはあるが、 $0 < \theta < 1$ においてほぼ実測値と計算値は一致し、酸素吸収速度の迅速な範囲、すなわち吸収率が 90% 以上においては気泡径が小さくなるとともに物質移動係数が急激に減少することで実験結果を説明できた。

Fig. 14 に $H = 58 \text{ mm}$ 一定として、吸収率におよぼす酸素流量 V_g の影響を示した。計算には Fig. 13 と同じような物質移動係数の補正值を用いた。実測値と計算値は、ばらつきはあるが、よく一致している。Fig. 14 において、 $\theta = 0.9$ を境にして、 V_g と吸収率の関係が

逆になる傾向が注目される。これはつぎのように考えられる。吸収率が小さく、気泡径の変化の少ないところで Higbie のモデルを用い、気泡上昇速度が (13-b) 式で表わされるものとすれば、吸収率は $d_B^{-1.75}$ に比例することが導かれる。したがって、 V_g が小さいほど、すなわち気泡径が小さいほど、吸収率は大きくなり、実験結果はそうになっている。

これに対して、 $\theta < 0.9$ においては、上昇中に気泡径が急激に小さくなり、それに伴って Fig. 12 に示したように物質移動係数が急激に小さくなるため、酸素吸収速度は非常におそくなる。したがって、浴から出て行く気泡の大きさは吸込み酸素流量 V_g によってあまり影響されないと考えられる。そのため、 V_g が大きく、吸込み時の気泡が大きいほど、吸収率も大きいことになる。また、Fig. 11 および 13 に示したように、 V_g が一定 ($= 2.23 \text{ Ncc/sec}$) の場合、 $H > 24 \text{ mm}$ 、 $\theta < 0.8$ で吸収率は吹込み深さ (滞留時間) にほぼ無関係であることも以上で説明される。

なお、Fig. 13, 14 で行なったような計算から、 $\bar{Q}$ 濃度の経時変化を求め、Fig. 6 に計算値として図示した。この図からも明らかなように、吹込み酸素の溶融銀への吸収速度は、 $\bar{Q}$ の飽和濃度までの全範囲について完全に説明できた。

4.4 実際問題との関連

本実験を総括してみると、気泡の浴内滞留時間が、たとえば約 0.04 sec ($H = 9 \text{ mm}$) では $\theta < 0.4$ 、 0.32 sec ($H = 64 \text{ mm}$) では $\theta < 0.85$ において酸素吸収率は 90% 以上に達し、気泡-溶融金属間の物質移動は非常に速いことがわかった。しかし、 $\bar{Q}$ の飽和濃度に近づくと吸収速度は急速におそくなり、吸収率は低下した。以上の結果は大略物質移動の立場から Higbie のモデルにより説明できた。

製鋼脱炭反応も外見上はこれに類似した挙動を示す。すなわち、緒言でも述べたように、平炉、転炉を通じて脱炭反応速度は酸素の供給速度で支配され、脱炭最盛期では酸素はほぼ 100% 脱炭に使用される²¹⁾²²⁾。しかし、 $\bar{C}$ が 0.3% 程度以下になると、脱炭速度は急速に低下する。

このような気体酸素による脱炭反応は広い意味では液体に対するガス吸収の問題ともみなされ、したがって脱炭反応の速度論的考察は本研究の結果にもとづいて考えられ、現在いろいろ検討を行なっている。平炉における酸素吹込み、底吹き転炉法および上吹き転炉法も一見きわめて異なつた現象であるように思われるが、本質は同じものとする。この場合、実際の製鋼脱炭反応と本研

究の関連においてもつとも重要な点は、溶融金属への吹込み酸素の吸収は瞬間的に行なわれるものではなく、液中の滞留時間によって変わり、Fig. 13 に示されているように吹込み深さが小さいほど吸収率が小さくなることである。この点は製鋼酸化反応機構を考えるときに留意すべきことと思われる。

5. 結 論

単一ノズルより溶融銀中への酸素の吹込み吸収実験を行ない、つぎの結論を得た。

1) 溶融銀中への酸素の吸収速度は非常に速く、吹込み深さ 24 mm 以上、酸素流量 3.23 (Ncc/sec) 以下では無次元濃度 θ が 0.8 程度まで酸素は 90% 以上吸収される。吹込み深さが 24 mm 以下では θ が 0.8 以下で酸素吸収率は 90% 以下になる。

2) 気泡-溶融金属間のメタル側物質移動係数は、吹込み深さが大きく (48 mm 以上)、気泡径が 6 mm 以上では HIGBIE のモデル (浸透説) による値にほぼ一致し、吹込み深さが小さくなると、それよりも大きい方にずれてくる。また、気泡径が 6 mm 以下では物質移動係数は急激に減少することが推定された。

3) 補正した物質移動係数を用いると、ほぼ実測した酸素吸収率と酸素濃度の経時変化を説明できる。また、吸収率が滞留時間に無関係になる場合があること、酸素流量が大きいほうが吸収率が大きくなる場合があることを指摘し、理論的に説明した。なお、気泡の吹込み時の温度は吸収率にあまり影響をおよぼさない。

なお、液体へのガス吸収という点から、本研究の内容は製鋼における酸化脱炭反応機構を検討する上で重要な意味のあることを指摘した。

本研究に対して、名古屋大学応用化学科高橋武彦教授、岩原弘育助手、東京工業大学後藤和弘助教授、東京大学佐野信雄助教授、大同製鋼株式会社のご協力を得ましたことを深謝いたします。

文 献

- 1) R. D. PEHLKE and A. I. BEMENT: Trans. AIME, 224(1962), p. 1237
- 2) N. J. THEMELIS and P. R. SCHMIDT: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1313
- 3) W. G. DAVENPORT, A. V. BRADSHAW and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., (1967), Oct. p. 1034
- 4) W. A. FISCHER and W. ACKERMAN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 643
- 5) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 6) N.A.D. PARLEE and E. M. SACRIS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1918
- 7) 佐野: 私信
- 8) A. MERSMANN: V.D.I. Forschungsheft, 491 (1962), p. 1
- 9) D. W. van KREVELEN and P. J. HOFTIJZER: Chem. Eng. Prog., 46 (1950), p. 29
- 10) L. LEIBSON, E. G. HOLCOMB, A. G. COCOSO and J. J. JACMIC: A.I.Ch.E. Journal, 2 (1956), p. 296
- 11) L. DAVIDSON and E. H. AMICK: A.I.Ch.E. Journal, 2 (1956), p. 337
- 12) R. M. DAVIES and G. I. TAYLOR: Proc. Roy. Soc., A200 (1950), p. 375
- 13) S. UNO and R. C. KINTNER: A.I.Ch.E. Journal, 2 (1956), p. 420
- 14) R. L. DATTA, D. H. NAPIER and D. M. NEWITT: Trans. Brit. Inst. Chem. Engrs., 28(1950), p. 14
- 15) J. H. LEONARD and G. H. HOUGHTON: Chem. Eng. Sci., 18 (1963), p. 133
- 16) 菊地, 宝沢, 只木, 前田: 化学工学協会第4回総合シンポジウム, (1965), p. 13
- 17) J. BOUSSINESQ: J. Math. Pure Appl., 6 (1905), p. 285
- 18) I. D. SHAH and N.A.D. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 763
- 19) R. HIGBIE: Trans. A.I.Ch.E., 31(1935), p. 365
- 20) M. H. BAIRD and J. F. DAVIDSON: Chem. Eng. Sci., 17 (1962), p. 87
- 21) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 11
- 22) 藤井, 荒木, 丸川: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 973