
論 文

酸素吹精による溶鉄の脱炭速度について*

(製鋼反応の速度論的研究—II)

丹羽貴知蔵**・下地 光雄**・岸田 民也***・伊藤 幸良****

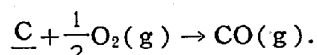
On the Rate of Carbon Oxidation in Liquid Iron by Oxygen Blowing.

(Kinetic studies on the steelmaking reaction—II)

Kichizo NIWA, Mitsuo SHIMOJI, Tamiya KISHIDA and Yukiyo ITOH.

Synopsis:

The rate of carbon oxidation is measured by blowing the oxygen gas into liquid iron. The reaction can be written such as



The observed rate against the flow rate of the oxygen gas shows that the oxygen gas supplied is completely consumed in the case of all flow rates. Therefore it may be emphasized that the rate of chemical reaction which may occur on the interface between liquid iron and gas phase is sufficiently rapid to be settled by a supply of reacting species. Furthermore, the constant rate of carbon oxidation observed at high oxygen pressures may be due to the fact that the rate-determining factor exists in the transfer of reactants (carbon) towards the surface where a chemical equilibrium occurs.

These experimental results may be explained by theoretical considerations carried out on the basis of the diffusion film theory.

The total amount of carbon taken away from liquid iron at high oxygen pressures is calculated by

$$\varepsilon = \frac{\rho_n}{1200} \frac{D_c S g m (t - t_0)}{A l} \left\{ \frac{[C]_{1i} + [C]_{ni}}{2} - [C]_0 \right\},$$

where ρ is the density of liquid iron, D_c the diffusion constant of carbon in liquid iron, l the thickness of diffusion film, and n , the number of bubbles. $[C]_{1i}$ and $[C]_{ni}$ are the respective initial weight % of carbon in the first and n -th bubbles. $[C]_0$ is the surface % of carbon. Calculated results are qualitatively in agreement with the observed data.

I. 結 言

平炉内に圧縮空気を吹き込んで、精錬期の短縮をはかるいわゆる酸素製鋼が、ここ十年来盛んとなつて来たがこれは溶鉄中炭素と酸素ガスとの反応を直接行なわせる方が、単に鉍石法のみによる場合よりも、見掛けの脱炭速度が増大するためである。筆者らはさきにより酸素吹き込みによる脱炭反応の本質的機構を明らかにする目的で鉍石法と酸素法による脱炭反応機構について理論式を提出し、両法による実際の観測結果の相異を一応説明することができた。しかしながら、その場合、吹き込み効果に対しては、単にパラメーターを与えたのみで、皮相的な考察を行なつたにとどまり、理論的には不満足なもの

であつた。なお、溶鋼中でCO気泡がいかにして発生するかという根本的問題についてはすでに本誌上に発表した²⁾。

この報告では、従来明確でなかつた吹き込みの効果を定量的に測定し、反応を明らかにする目的で含炭素溶鉄に、いろいろの酸素圧の酸素、窒素混合ガスを吹精管を用いて吹き込み、1550°Cで脱炭速度を測定し、その結果につき理論的考察を行なつた。

従来の実験では酸素ガスを溶鋼表面から離れたとこ

* 昭和32年6月本会講演大会にて発表

** 北海道大学理学部 理博

*** 日立金属工業株式会社安来工場

**** 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所

ろに流して行なつたものが多い。このような実験では、気相における物質移動の段階が反応速度に複雑に影響してくることが多く、必ずしも溶鋼とガスとの反応を直接つかまえているとはいえない。これに対し著者らの実験では酸素ガスを直接溶鋼中に吹き込んでいるので、気相における複雑な輸送現象の問題については、一応さげられるようになってい

II. 実 験

実験に用いた反応部分の装置を Fig. 1 に示す。

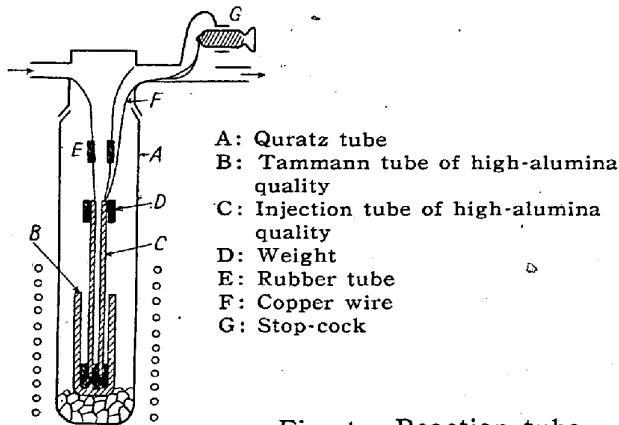


Fig. 1. Reaction tube.

使用炉は高周波誘導電気炉 (15 kVA) を用い温度測定は optical pyrometer によつた。試料は電解鉄を黒鉛ルツボ中で加熱溶解して作成した高炭素合金を用いた。反応ガスは、全圧一気圧、所要酸素分圧となるよう酸素と窒素とを混合して調製した。ルツボは高アルミナ製タンマン管 (外径 25 mm, 内径 22 mm, 高さ 80 mm) のもの、吹精管は高アルミナ製 (外径 10 mm, 内径 6 mm) を用いた。まず、高アルミナ製タンマン管に試料 40 g をとり、これを石英製反応管内で 1550°C で真空溶解する。つぎに系内に窒素を送つて反応管内部を窒素一気圧としてのち一旦排気し、その後反応ガスを送り込む。ここで同時に調節コックを廻して吹精管を溶鉄中に 5~8 mm の深さまで下し (Fig. 1), 一定流速でガスを流しつつ脱炭反応を行なわせ、生成した一酸化炭素を 350~400°C に加熱した CuO 触媒炉を通じて CO₂ とし、ソーダライム秤量管に吸収させて秤量し、脱炭量を測定する。

一定時間経過後、電源を切り、吹精管を上げ試料を急冷固化する。その後も、しばらくガスを送つて、反応管内部に残る CO を完全に CO₂ として吸収させる。固化した試料の炭素は燃焼法、酸素は Herty 法で分析した。

III. 実 験 結 果

1. 流速による影響

酸素圧 150 mmHg の反応ガスを送り込んだ場合の流速変化に伴う脱炭速度の変化を Table 1 に示す。

Table 1. Effect of flow velocity on the rate of carbon oxidation.

Flow velocity (cc/mn)	Reaction time (mn)	ΔCO_2 (g)	ΔCO_2 (g/mn)	Oxygen efficiency*
35	50	1.17	0.023	91.5
60	40	1.79	0.045	102
60	40	1.83	0.046	104
100	35	2.66	0.076	105
150	25	2.53	0.101	92.5

Reaction temp.: 1550°C,

Oxygen pressure: 150 mmHg

* $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$

$$\text{Efficiency} = \frac{2 \times (\text{CO mol. produced})}{(\text{O}_2 \text{ mol. supplied})} \times 100$$

この関係を図示したのが Fig. 2 である。

便宜上縦軸には単位時間 (mn) 当りの脱炭量を秤量管に吸収された CO₂ の重量で示した。

この範囲では、まったく流速変化による影響が見られず、供給酸素はほとんど完全に反応していることが

わかる。予備実験の結果によると、この程度の流速変化では、一ヶの泡の大きさはほとんど変化しないと見てよいから、脱炭が気相と溶鉄との界面で起るとすると、この反応速度は充分速く、反応物質の供給が十分であればただちに平衡状態に達するものと推定される。

2. 酸素圧の影響

酸素分圧を変化させてバブリングを行なつた場合の脱炭速度の変化は Table 2 に示すとおりである。

一定流速 (60 cc/mn) について、酸素分圧と脱炭速度との関係を Fig. 3 に示す。ここでも便宜上、縦軸には単位時間 (mn) 当りの脱炭量を秤量管に吸収された CO₂ の重量で示してある。図中、実線は供給酸素が完全に脱

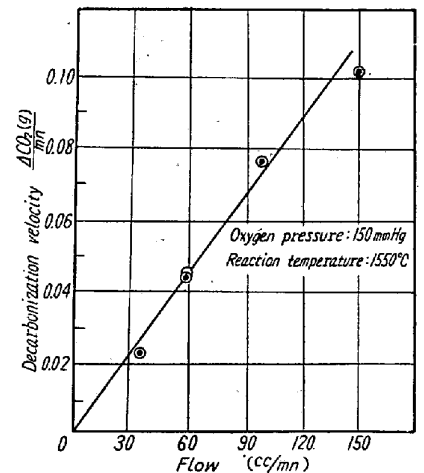


Fig. 2. Effect of flow of oxygen on the decarbonization velocity.

Table 2. Effect of oxygen pressure on the efficiency of the decarbonization.

Oxygen pressure (mmHg)	Flow velocity (cc/mn)	Reaction time (mn)	ΔCO_2 (g)	ΔCO_2 (g/mn)	Efficiency (%)
25	60	30.0	0.281	0.009	124
50	60	20.0	0.355	0.018	120
50	150	10.0	0.357	0.036	98
75	55	20.0	0.409	0.020	101
150	60	40.0	1.790	0.045	102
150	60	40.0	1.830	0.046	104
300	60	10.0	0.884	0.088	100
300	60	10.0	0.859	0.086	97
380	60	3.5	0.371	0.106	97
380	60	9.5	0.781	0.087	79
450	60	4.0	0.390	0.097	74
450	60	10.0	0.907	0.091	69
600	60	5.5	0.602	0.106	62
600	60	3.5	0.371	0.106	60
600	170	3.5	0.828	0.237	48

Reaction temp.: 1550°C

炭に用いられた場合に示すべき脱炭量～酸素分圧の関係を表わす。実測値は酸素分圧, 300mmHg 以下のところ

でこの直線とよく一致しているが、これ以上では酸素分圧に関係なくほぼ一定値になってしまう。この一定値として最適と思われる値を破線で示した。酸素分圧の低いところで効率が100%以上になっている

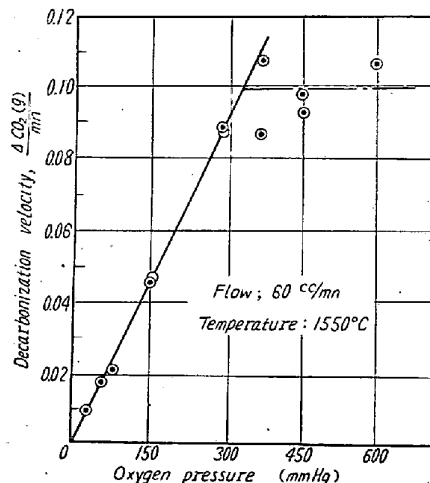
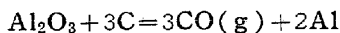


Fig. 3. Effect of oxygen pressure on the decarbonization velocity.

が、これは別種の反応が同時に生じているためと考えられる。すなわちルツボに含まれる酸素によつて起る脱炭反応、たとえば



などによるものであろう。このような副反応による量はこの実験結果からわかるように絶対値としてそれほど大きなものではないから、反応量の大きな(酸素分圧の大きな)ところでは、あまりきいてこない。

酸素分圧の高いところで、一定値を示すことはつぎに述べるように、律速因子が物質の移動—溶鉄中のCの拡散にあることを立証するものとみてよいであろう。

IV. 理論的考察

製鋼温度のような高温では、通常の意味での化学反

応は非常に速くただちに平衡状態に達することが推定され(付録参照)、これが律速段階になるとは考えられないのでつぎの六点を仮定する。

1. 吹精時の脱炭反応は気泡と溶鉄との接触面で起る。
2. $C + 1/2O_2 = CO$ なる化学反応は、この接触面では非常に速く實際上平衡に達している。
3. したがつて脱炭速度を支配するものは、溶鉄中から気泡表面への炭素の拡散速度である。
4. 気相内での物質の濃度分布は十分速かに均一化される。
5. 気泡表面に厚さ Δl (cm)の拡散層を考え、簡単のため、この層内の濃度分布は直線的であるとする。
6. 酸素の供給量が3で述べた炭素の供給量より小である場合は、脱炭速度は酸素の供給速度で決定される。

以上の仮定の下に炭素の供給速度を考える。溶鉄(bulk)中から気泡表面へ単位時間(mn)に流れて来る炭素の質量数を J_c (g), 気相表面積を S cm², Cの溶鉄中での拡散恒数を D cm²/s, 炭素の全質量を m_c (g), 溶鉄容積を V cm³ とすると

$$J_c = -D \text{grad} \frac{\delta m_c}{\delta V} \cdot S \dots\dots\dots (1)$$

bulkの炭素濃度(重量%)を $[C]$, 気泡表面の炭素濃度(重量%)を $[C]_a$, 含炭素合金の比重をそれぞれの場所で ρ, ρ' とすると $\rho \approx \rho'$ とみてよから(1)式は

$$J_c = \frac{\rho D}{100} \cdot \frac{[C] - [C]_a}{\Delta l} \cdot S$$

と書き換えられる。

今化学反応進行度を ξ , 溶鉄中のCのモル数を n_c とすれば、脱炭速度は

$$-\frac{d[C]}{dt} = -12 \frac{dn_c}{dt} = 12 \frac{d\xi}{dt}$$

したがつて

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{J_c}{12} = \frac{\rho \cdot D \cdot S \{ [C] - [C]_a \}}{1200 \cdot \Delta l} \dots\dots\dots (2)$$

脱炭速度を重量%で表わせば

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dm_c}{dt} \times 100 = \frac{100}{\rho \cdot V} \times 12 \times \frac{d\xi}{dt} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここに m は Fe-C 合金の全質量である。したがつて

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{D \cdot S}{V} \cdot \frac{[C] - [C]_a}{\Delta l} \dots\dots\dots (4)$$

となり(4)式を積分すると

$$\ln \frac{[C]_i - [C]_0}{[C] - [C]_0} = \frac{D \cdot S}{V \Delta l} (t - t_i)$$

となる。i は intial point を示す。上式より次の(5)式が得られる。

$$[C] - [C]_0 = \left\{ [C]_i - [C]_0 \right\} e^{-\frac{D \cdot S}{V \Delta l} (t - t_i)} \dots\dots\dots (5)$$

そこで最初の一コの気泡に注目すると、(気泡の寿命を $t - t_{1i}$ とする)

$$\xi_{(1)} = \int_{t_{1i}}^t d\xi = \int_{t_{1i}}^t \frac{J_c^{(1)}}{12} dt = \frac{\rho \cdot DS \{ [C]_{1i} - [C]_0 \}}{1200} \times e^{-\frac{D \cdot S}{V \Delta l} t_{1i}} \times \int_{t_{1i}}^t e^{-\frac{D \cdot S}{V \Delta l} t} dt$$

すなわち。

$$\xi_{(1)} = \frac{\rho \cdot V}{1200} \left\{ [C]_{1i} - [C]_0 \right\} \left\{ 1 - e^{-\frac{D \cdot S}{V \Delta l} (t - t_{1i})} \right\}$$

第2, 第3, ……第n番目の泡についても同様に式示されるから、一般的にn番目の泡に関しては(6)式となる。

$$\xi_{(n)} = \int_{t_{ni}}^t d\xi = \frac{\rho \cdot V}{1200} \left\{ [C]_{ni} - [C]_0 \right\} \left\{ 1 - e^{-\frac{D \cdot S}{V \Delta l} (t - t_{ni})} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここに ξ は一コの気泡による脱炭量(モル), すなわち一コの気泡の寿命中に bulk から拡散してくる炭素原子のモル数である。

ここで気泡の寿命はどれもひとしいと置くことができるから、これを $t - t_0$ とおくと、全脱炭量 Σ (mole/mn) はこれらを加え合せて(7)式の形となる。

$$\Sigma = \sum_n \xi_{(n)} = \frac{\rho \cdot V}{1200} \left\{ 1 - e^{-\frac{D \cdot S}{V \Delta l} (t - t_0)} \right\} \left\{ \sum_n [C]_{ni} - n[C]_0 \right\} \dots\dots\dots (7)$$

ここで $(D \cdot S / V \cdot \Delta l) (t - t_0) \ll 1$ と推定されるので(7)式の exp. の頂を展開し、 $\sum_n [C]_{ni}$ として近似的に

$$\sum_n [C]_{ni} = n \frac{[C]_{1i} + [C]_{ni}}{2}$$

とおくと

$$\Sigma = \frac{\rho \cdot n}{1200} \cdot \frac{D \cdot S \cdot (t - t_0)}{\Delta l} \left\{ \frac{[C]_{1i} + [C]_{ni}}{2} - [C]_0 \right\} \dots\dots\dots (8)$$

となる。

V. 実験値との比較

以上の理論的考察を要約するとつぎのようになる。

(i) 溶鉄 bulk 中から気泡表面に拡散してくる炭素原子のモル数が供給酸素量より多い場合には、脱炭速度は酸素の供給速度できまり、その時酸素の脱炭に関する効率率は 100% になる。

(ii) 溶鉄 bulk 中から気泡表面に拡散してくる炭素原子のモル数に比し、供給酸素量が十分多い場合には、上に導いた理論式にしたがい、溶鉄中の炭素の気泡表面への拡散速度が律速になり、供給酸素の脱炭に関する効率は 100% 以下になる。

上記の(i), (ii)に関し、実験値と比較してみることにする。

供給酸素が不十分な場合には、すでに Fig. 2, 3 に図示したように(i)の結論は満足されている。

つぎに(ii)の供給酸素量が十分な場合には、多くの研究者によつてつぎのごとく order の決められている恒数を(8)式に代入して脱炭の理論値を計算することができる。

$$D = 7 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{KITCHENER})^{3)}$$

$$\Delta l = 0.01 \text{cm} \quad (\text{SHVARTSMAN et al.})^{4)}$$

$$\rho = 7$$

また本実験の場合、流速 60cc/mn では、平均1コ/秒の気泡が出ていることが実験的に確められているので1分間では $n = 60$ となり、 $[C]_{1i}$, $[C]_{ni}$ ともに 4% に近いから、これらを(8)式に代入すると1分間当りの脱炭量 Σ は、

$$\Sigma = \frac{60 \times 7 \times 7 \times 10^{-5}}{1200 \times 0.01} \cdot S (t - t_0) \times 4 = 1 \times 10^{-2} \cdot S (t - t_0) \text{ (mole/mn)}$$

となる。

この右辺については、この条件下で気泡が完全な球形として一秒間存在するとしても、 $S(t - t_0) \approx 4$ 程度となり、実際には 10^{-1} の order になることが推定される

Table 3. $\Sigma = 1 \times 10^{-2} S(t - t_0)$ (mole/mn).

$S(t - t_0)$	0.01	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0
Σ , (mole/mn)	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}	6×10^{-3}	8×10^{-3}	10^{-2}
(ΔCO_2) calc. (g/mn)	0.0044	0.022	0.044	0.088	0.132	0.176	0.264	0.352	0.440

(ΔCO_2) obs. (g/mn) = 0.10

ので、 $S(t-t_0)=0.01\sim 1.0$ の範囲で $S(t-t_0)$ に対する Ξ の変化を調べると Table 3 のようになる。

本実験の場合 (酸素分圧 380mmHg 以上の部分) と比較して、その order はきわめてよく一致している。したがって、また逆に単位時間当りの脱炭量の限界から $S(t-t_0)=0.2\sim 0.3$ の場合がもつとも本実験の場合に妥当であることも推定される。

VI. 結 言

以上の実験ならびに理論的考察から、酸素吹精による脱炭反応の律速因子は物質の移動にあるとしてよい。

この物質の移動は大きくつぎの二種に分けられる。

(i) 供給酸素が一つの気泡の寿命中に溶鉄から拡散してくる C 量より少ない場合には、供給酸素量が脱炭速度を支配する因子となり、実測値と計算値とはよく一致している。

(ii) 供給酸素量が拡散してくる C 量より多い場合には炭素の拡散速度が脱炭速度をきめる。この場合も実測値と計算値とはよく一致するが諸種の物理的因子 (気泡の寿命、表面積等々) が直接関係してくるので脱炭速度は酸素圧に関係なくなるが、実験条件によつて多少変つてくる。Fig. 3 における点のバラツキなどもこのためと推測される。

酸素ガスによる脱炭反応のほか量としては比較的少ないがルツボとの副反応の生じていることが、実験結果から推測される。

藤井博士⁵⁾による研究でも、このルツボとの問題が強調されている。著者らの研究室においても、この問題に関する別の実験研究を行なつたので、改めて報告する予定である。

(昭和35年9月寄稿)

文 献

- 1) 丹羽, 下地: 学振 19 委 No. 3168 (1954)
- 2) 丹羽, 下地: 鉄と鋼, 46 (1960), 19
- 3) D. W. MORGAN & J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 50 (1954), 51
- 4) L. A. SHVARTSMAN, A. M. SAMARIN and M. I. TEMKIN: J. Phys. Chem. (U.S.S.R), 21 (1947) 1027
- 5) 藤井: 鉄と鋼, 46 (1960) 12

付 録

若し均一液相内で脱炭反応が生ずるとしたときはつぎのことが推論される。溶鋼中に一旦溶けこんだ酸素, O と炭素, C とが均一反応で進行するとすれば、絶対反応速度論にしたがつて単位体積当りの CO 分子の生成速度 v はつぎのように書ける。

$$v = \frac{RT}{N_0 h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \cdot \frac{N_0 m_c \rho}{12 m_{Fe}} \cdot \frac{N_0 m_o \rho}{16 m_{Fe}} \dots\dots\dots (A \cdot 1)$$

ここで R は気体恒数, N_0 はアボガドロ数, h はプランク定数, T は絶対温度, ΔG^* は反応の活性化自由エネルギー, ρ は溶鋼密度, m_c および m_{Fe} はそれぞれ炭素および鉄の全重量である。注目している反応が比較的簡単な反応生成物であるから、大雑把に

$$\Delta G^* \approx \Delta H^* \dots\dots\dots (A \cdot 2)$$

としてよいだろう。ここで ΔH^* は反応の活性化熱である。

v を $-d[C]/dt$ つまり C の重量%としてのへり方になおすと

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{v}{N_0} \frac{1200}{\rho} \dots\dots\dots (A \cdot 3)$$

であるから

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{RT}{N_0 h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \frac{[C][O]N_0 \rho}{1600} \dots\dots\dots (A \cdot 4)$$

となる。いま $T=2000^\circ K$, $\Delta H^*=28\text{kcal/mole}^*$ とおくと

$$-\frac{d[C]}{dt} = 1.4 \times 10^7 \times [C][O]\%/h$$

通常の条件、つまり $[C]$ および $[O]$ が数%以下では $-d[C]/dt$ が $10^6\sim 10^7\%/h$ 程度となり、明らかに実測値よりもはるかに大となり均一化学反応は律速段階とはなり得ない。

* S. FORNANDER: Trans. Faraday Soc. Discussion 4 (1948) 296
P. VALLET: Iron & Steel (1955) 463