

H₂O-H₂-Ar ガスから溶鉄への酸素溶解速度*

(ガス・溶鉄間反応の速度論的研究—II)

伊藤 公 允**・佐野 幸 吉***

Dissolution Velocity of Oxygen from H₂O-H₂-Ar

Atmosphere into Molten Iron.

(Studies on the kinetics of gas/molten iron reactions—II)

Koin ITO and Kokichi SANO

Synopsis:

As a continuation of the preceding paper, the authors have studied the kinetics of gas/molten iron reactions. In the present work, we measured the rates of oxygen transfer from H₂O-H₂-Ar atmospheres into molten iron. On the basis of the 2-film theory, it was supposed that there were gas and liquid diffusion layers on each side of gas/molten iron interface, and that each of the layers had resistance to the mass transfer between both phases. When gas mixtures of $P_{H_2O}/P_{H_2} < 0.7$ are used, there are linear relations similar to Henry's rule between P_{H_2O} and \bar{O} , and then the rate equation:

$$\ln \frac{[O]^* - [O]_0}{[O]^* - [O]} = \frac{K_L F}{V} t$$

was derived. Experimental results obtained here could be expressed by this equation and gave the rate constants K_L which were in good agreement with the values calculated from the data in the preceding paper.

(Received 24 June 1963)

I. 緒 言

著者らは前報¹⁾において H₂O-Ar ガスから溶鉄への酸素溶解反応の機構と速度とについて報告した。要約すると、溶鉄面に酸化物が認められない間は溶解速度はガス中の水蒸気分圧 P_{H_2O} に比例した。したがって溶鉄面における溶解酸素濃度 $[O]_i$ が FeO と平衡する溶鉄の酸素濃度 $[O]_{sat}$ より小さいと仮定し、ガス・溶鉄界面では化学反応、 $H_2O(g) = H_2(g) + \bar{O}$ が常に平衡に達しているとしてその平衡式

$$\bar{K} = P_{H_2} f_O [O] / P_{H_2O} \dots\dots\dots (1)$$

から溶鉄面における水蒸気分圧 $P_{H_2O_i} < 0.4 P_{H_2O}$ を求めて反応速度の近似式として

$$dn/dt = D_m F P_{H_2O} / \delta_G \dots\dots\dots (2)$$

を得た。また、酸化膜の生成が認められる場合には反応速度は溶滓・溶鉄間の酸素移動速度として DARKEN²⁾らが脱炭速度に対して与えている式と同形の式が得られた。

前報においては溶鉄面に酸化膜が認められない間は酸化膜が存在しないと仮定したのであるが、ガス・溶鉄間反応の研究に関しては測定者によつて溶鉄面に酸化膜が

見えない時でも薄い酸化膜、たとえば FeO の単分子膜のような相の存在を考えている。したがって前報の仮定が妥当かどうかを確かめる必要がある。さらに H₂O-Ar ガスを用いた場合には P_{H_2O} が増すにしたがつて FeO 溶滓の発生が早くなるから溶滓が介在しないガス・溶鉄間反応の研究のための測定時間が短くなることから測定精度はあまりよくなかつたと考えられる。

今回は H₂O-H₂-Ar ガスを用いて溶鉄面における酸化膜の生成を抑制して酸素溶解速度を測定し前報の結果をさらに検討した。H₂O-H₂-Ar ガスと溶鉄とが平衡に達すると溶鉄の $[O]$ とガス中の分圧比 P_{H_2O}/P_{H_2} との間に(1)式の平衡が成立する。これに対して佐野・坂尾³⁾が与えた実験式を用いると、たとえば 1610°C において $P_{H_2O}/P_{H_2} < 0.70$ であれば $[O]$ はその温度における飽和溶解度 $[O]_{sat}$ より小さいから溶鉄面に酸化膜はできない。したがってこのような組成のガスを用いれば反応終了までガス・溶鉄界面に溶解酸素飽和の相は存在しない。

* 昭和37年5月本会東海支部講演大会にて発表
昭和38年6月24日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 理博

いはずであり、測定時間も延長される。

II. 実 験

実験に用いた装置および操作は前報と全く同じであり H_2O-H_2-Ar ガスは前回と同様にして得られた H_2O-Ar ガスに所定量の H_2 を加えて作った。しかし全圧約一気圧の雰囲気中の水素分圧が高い場合には、酸素分析のための溶鉄試料を石英管で吸上げ水冷する間に溶解水素が分離するから試料中に多くの気泡ができて健全な分析試料を得ることが非常に困難であつた。これを避けるため水素分圧を約 1/4 気圧以下にした。溶鉄量は毎回300 g とし、 ZrO_2 坩堝を使用した。

III. 結 果

水蒸気 $322cm^3/min$ (標準状態換算), $Ar1700cm^3/min$ に H_2 をそれぞれ 100, 200 および $300cm^3/min$ の割合に加えた雰囲気により溶鉄を $1610^\circ C$ において酸化した結果を Fig. 1 に示す。 P_{H_2O}/P_{H_2} が小さくなるにしたがつて酸素溶解速度が減少していることが図から明らかである。しかし平衡酸素濃度はこの程度の P_{H_2O}/P_{H_2} の値では H_2 を加えない場合と同じであり、各反応の終期には溶鉄面に酸化膜ができた。次に水蒸気 $140cm^3/min$, $Ar1700cm^3/min$ に H_2 をそれぞれ 200 および $400cm^3/min$ の割合に加えた雰囲気により $1745^\circ C$ において溶鉄

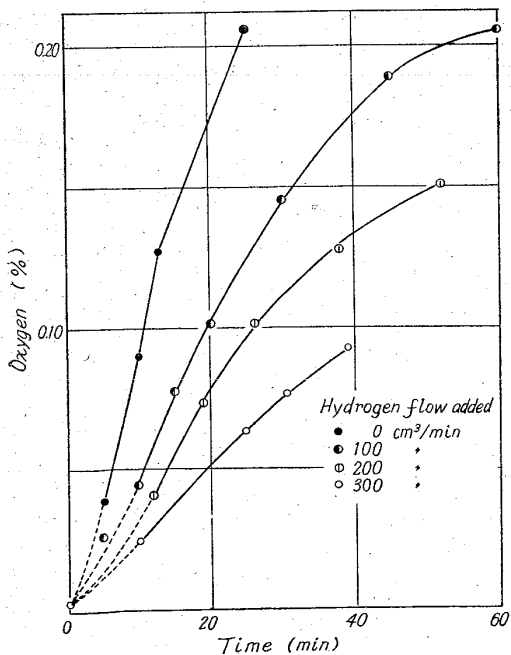


Fig. 1. Effects of hydrogen additions to atmosphere (argon, 1700 cc/min and H_2O , 322 cc/min) on the reaction rates at $1610^\circ C$.

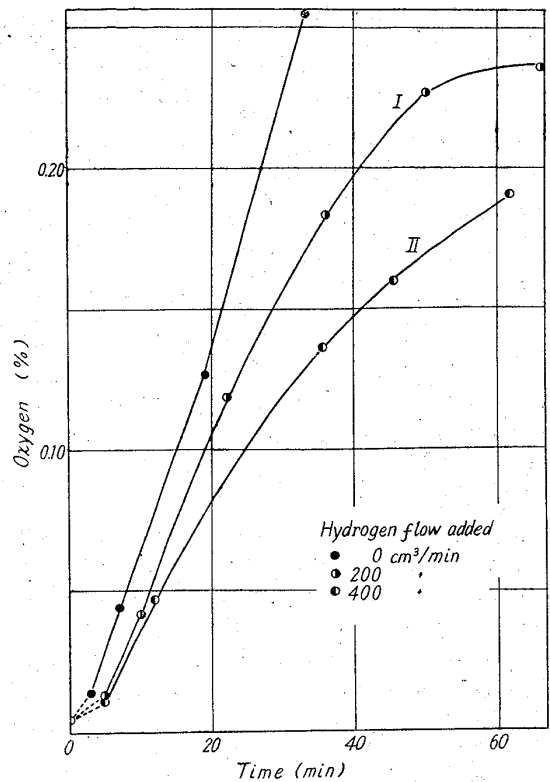


Fig. 2. Effects of hydrogen additions to atmosphere (argon, 1700 cc/min, and H_2O , 140cc/min) on the reaction rates at $1745^\circ C$.

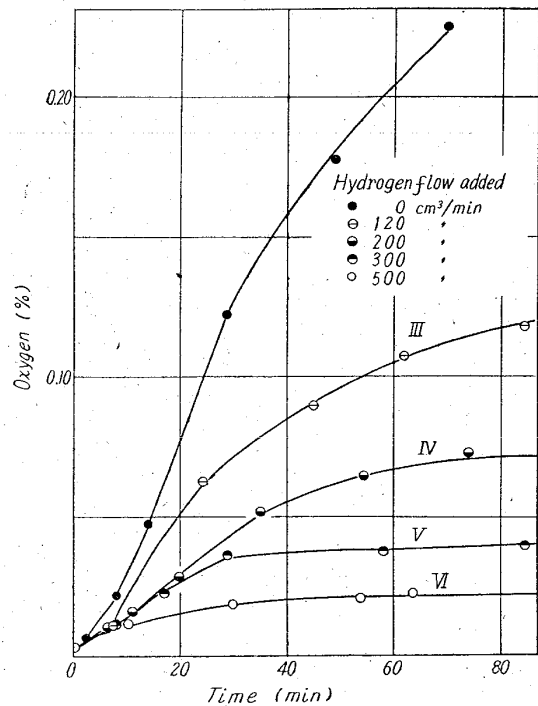


Fig. 3. Effects of hydrogen additions to atmosphere (argon, 1700 cc/min, and H_2O , 44 cc/min) on the reaction rates at $1610^\circ C$.

を酸化した結果は Fig. 2 に示したように、 P_{H_2O}/P_{H_2} が小さくなるにしたがって溶解速度が減少するとともに平衡溶解度も小さくなったことを示している。水蒸気 44cm³/min, Ar 1700 cm³/min に H₂ をそれぞれ 120, 200, 300 および 500 cm³/min の割合で加えた雰囲気により 1610°C において溶鉄を酸化した結果は Fig. 3 に示すように、Fig. 2 の場合より P_{H_2O}/P_{H_2} が小さいから酸素の溶解度の低下はより大きい。Fig. 2 および 3 に示した実験条件ではいずれも酸化物は溶鉄面に全く現われなかった。

IV. 考 察

前報において述べたように雰囲気から溶鉄への酸素溶解反応が (1) ガスから反応界面であるガス・溶鉄界面への水蒸気の拡散, (2) 反応界面における化学反応, および (3) 反応によりできた溶鉄面の溶解酸素が溶鉄内部へ液相拡散するという3段階に分けられるとすると, 界面における化学反応は常に平衡に達していると考えて次の2つの速度式が与えられた。

$$dn/dt = D_m \cdot F (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) / \delta_G \dots \dots \dots (3)$$

$$dn/dt = D_L F ([O]_i - [O]) \rho / \delta_L V M_O \dots \dots \dots (4)$$

これら2つの式により酸素溶解速度曲線を解析するためには反応界面における $[O]_i$, $P_{H_2O_i}$, および $P_{H_2_i}$ を知らなければならないが, これらの値は特別な場合を除いて一般に実測により求めることができない。そこで, 液体へのガス吸収理論において気液界面における実測不可能な値を用いなくて液体のガス吸収速度を解析するのによく用いられている二重境膜説をこの実験に応用してみた。二重境膜説は液体と平衡するガスの分圧 p とその溶解度 C との間にヘンリーの法則

$$C = H p \dots \dots \dots (5)$$

が成立する場合に実験とよく一致することが知られている。H₂O-H₂ 混合ガスが溶鉄と平衡すれば (1) 式の関係が成立つから

$$[O] = (K/P_{H_2} f_o) \cdot P_{H_2O} \dots \dots \dots (6)$$

となり, $f_o \cong 1$ であるから P_{H_2} が一定であれば (6) 式は (5) 式と同形になる。すなわち溶鉄への酸素溶解度は近似的に P_{H_2O} に比例するから見掛上ヘンリーの法則が成立することになる。(1) 式に対して得られている佐野・坂尾の実験式⁹⁾を用いてこの関係を求めると Fig. 4 に示すようになる。ただし同図において 1745°C の線は同実験式の適用範囲外であるからその正確さは判らないが大体の傾向を示していると思われる。H₂ の拡散係数は H₂O, Ar のそれに比較して約 10 倍であるか

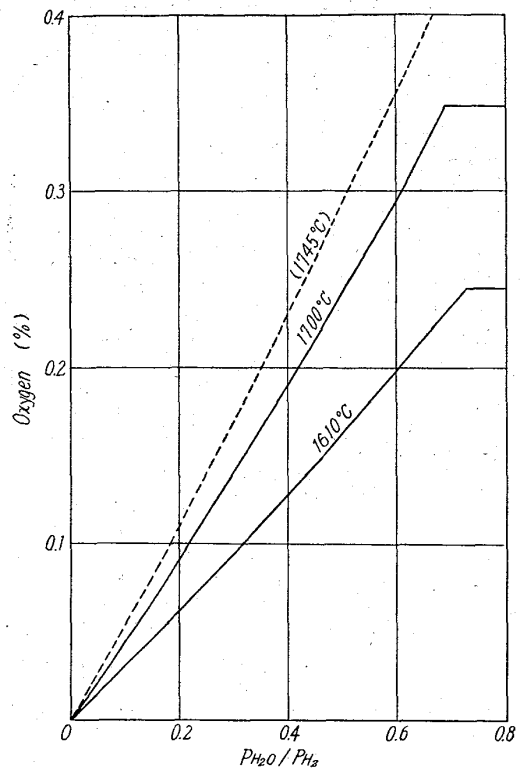


Fig. 4. Relation between \bar{O} and P_{H_2O}/P_{H_2} , calculated from Ref. (3).

ら反応界面において生成する H₂ 分子は他のガスに較べより速く移動することが考えられる。さらに Fig. 2 および 3 に示したような実験条件では P_{H_2O} に較べて P_{H_2} が十分に大きいから反応の結果増加する水素分圧は P_{H_2} に対して無視することができよう。したがって $P_{H_2_i} \cong P_{H_2}$ であると考えられることができるから, Fig. 4 の横軸には P_{H_2O}/P_{H_2} をとっているが一つの実験についてその P_{H_2} の値を代入して横軸の目盛を P_{H_2O} に変えれば, Fig. 4 はその実験条件での $P_{H_2O_i}$ と $[O]_i$ との関係を示すことになる。

H₂O 一分子は O 一原子に相当するから, 単位時間にガス・溶鉄界面の単位面積に到達する H₂O 分子数とそこから溶鉄内部へ拡散する O 原子数は等しいと考え, これを dn/dt (mole/cm²·sec) で表わすと

$$dn/dt = k_G (P_{H_2O} - P_{H_2O_i}) = k_L ([O]_i - [O]) \rho / M_O \dots \dots \dots (7)$$

により与えられる。ここで $k_G = D_m / \delta_G$, $k_L = D_L / \delta_L$ である。 $P_{H_2O_i}$ と $[O]_i$ との間には

$$[O]_i = K P_{H_2O_i} / P_{H_2}$$

が成立している。反応が平衡に達した時に溶鉄に溶解している O の濃度を $[O]^*$, ある時刻における $[O]$ と平衡すべき水蒸気分圧を $P_{H_2O}^*$ により表わすと, これらは

$$[O]^* = K P_{H_2O} / P_{H_2}$$

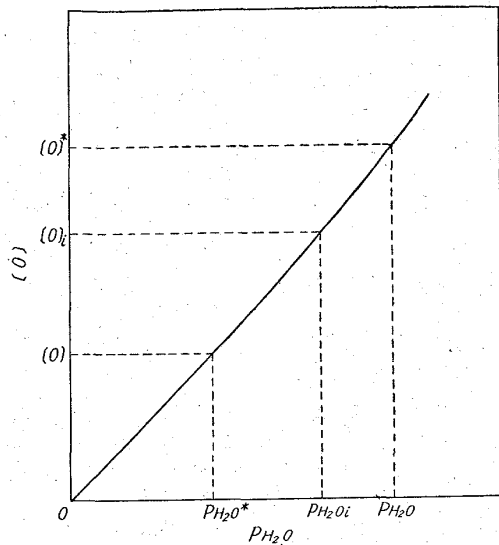


Fig. 5. Illustration of relations between symbols under consideration.

$$[O] = K_{H_2O}^* / P_{H_2}$$

により与えられ、この関係は Fig. 5 に図示される。これらを (7) 式に代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= K_G (P_{H_2O} - P_{H_2O}^*) \\ &= K_L ([O]^* - [O]) \rho / M_o \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

ここで K_G, K_L は

$$1/K_G = 1/k_G + 1/Hk_L \dots\dots\dots (9a)$$

$$1/K_L = H/k_G + 1/k_L \dots\dots\dots (9b)$$

であり、いずれも総括物質移動係数と呼ばれる。ヘンリー一定数 H はこの反応においては

$$H = [O] \rho / M_o P_{H_2O} = K / P_{H_2} \dots\dots\dots (9c)$$

に相当する。(8)式が二重境膜説によつて与えられる溶解速度式であり、測定不可能な境界面における濃度、分圧の値を含まない。 $P_{H_2O}, [O]^*$ および H は反応条件により決る定数であるから、測定値 $[O]$ あるいは $P_{H_2O}^*$ のみによつて速度恒数 K_L あるいは K_G を求めることができる。(8)式は dn/dt を $d[O]/dt$ に変数変換すると

$$d[O]/dt = K_L F ([O]^* - [O]) / V \dots\dots\dots (10)$$

になるからこれを積分すると

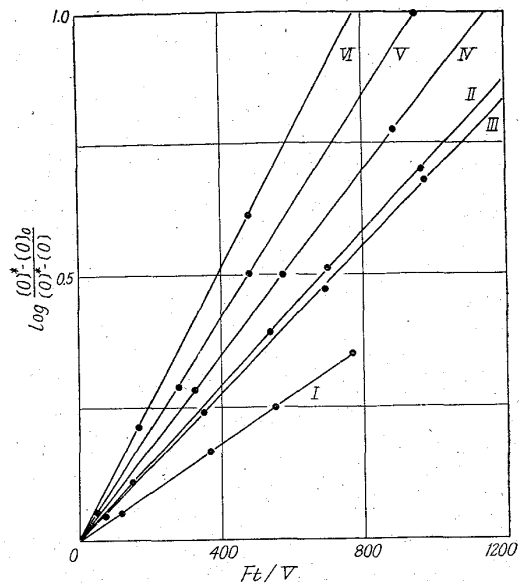


Fig. 6. Application of Eq. (11) to experimental results.

$$2.303 \log \frac{[O]^* - [O]_0}{[O]^* - [O]} = \frac{K_L F}{V} \cdot t \dots\dots\dots (11)$$

が得られる。Fig. 2 および 3 に示した測定結果を (11) 式に適用すると Fig. 6 に示すようになる。それぞれの勾配から各反応条件における速度恒数 K_L および K_G を求めた結果が Table 1 に示される。

Fig. 6 において明らかなように各反応のほとんど全域に対してそれぞれ一定の K_L が得られるから、この反応に対する二重境膜説の適用は無理ではないと考えられる。すなわち溶鉄への酸素溶解速度は、界面反応がきわめて早く界面の両側の気相における H_2O の拡散と液相における O の拡散とがともに律速段階であるとして説明することができる。しかし反応速度恒数 K_L を構成している k_G と Hk_L との関係はこの測定だけではきめられないから、気相および液相の拡散のいずれが主な律速段階になるか、すなわち酸素原子の移動に対してどちらが大きな抵抗になるかはわからない。 k_L, k_G はともに実験条件により変化するはずであるが、試みに前報の測定により求められた D_m/δ_G および D_L/δ_L を H と組合せてみると Table 1 の最後に示したように今回の測定値

Table 1. Rate constants obtained from the slopes of lines in Fig. 6.

Run No.	I	II	III	IV	V	VI
Temp. °C	1745			1610		
$K_L \times 10^3$	1.05	1.68	1.60	2.00	2.50	3.00
$K_G \times 10^3$	2.78	2.40	3.81	2.76	2.30	1.80
$H \times 10^3$	2.65	1.43	2.27	1.38	0.92	0.60
$K_L \times 10^3$ (calcd.)	1.0	1.7	1.2	1.9	2.4	3.3

に近い K_L が得られた。

Fig. 2 および 3 に示した反応条件に対しては上述のように (11) 式を適用することによりそれぞれ一定の K_L が得られたが、Fig. 1 に示した溶解曲線に対しては一定の K_L を得ることはできなかつた。この 2 例に対して二重境膜説が適用できないことはその理論の過程から明らかであるが、もしガス・溶鉄界面に酸化物の薄膜あるいはこれに相当する層が存在するとすれば、(11) 式と同じ形の数式が成立つはずである。しかし 2 例とも一定の速度恒数を得られなかつたことは溶鉄面に酸化物の薄膜の存在を仮定することがこの反応条件では妥当でないことを示していると考えられる。この場合には前報の H₂O-Ar ガスを用いた時と全く同様に、溶鉄面に酸化物が現われるまでは気相側の H₂O の拡散が、酸化膜を生じてからは液相側の O の拡散がそれぞれ律速段階になるから全体を 1 つの数式で表わすことができないと考えられる。

IV. 結 言

H₂O-H₂-Ar ガスから溶鉄への酸素溶解速度を測定し、これに二重境膜説を適用してみた。すなわちガス・溶鉄界面において起こる化学反応は高温であるから瞬間反応であつて溶鉄面において常に化学平衡式 (1) が成立っていると仮定し、さらに P_{H_2O} に較べて P_{H_2} が十分に大きい場合には界面反応の結果増加する水素分圧は P_{H_2} に対して無視することができると考えられるから $P_{H_2i} \cong P_{H_2}$ と仮定して、この反応をガスから溶鉄面への H₂O の気相拡散と溶鉄面から溶鉄内部への O の液相拡散とに分けて二重境膜説を適用した。Fig. 4 は二重境膜説が成立つために必要な条件であるヘンリーの法則と同形の比例関係が $[O]^* < [O]_{sat}$ の範囲において P_{H_2O} と $[O]$ との間に上述の仮定の下に成立つことを示している。

$[O]^* < [O]_{sat}$ になる反応条件における速度曲線に対

して (11) 式を適用して Table 1 に示すようなそれぞれ一定の K_L および K_G が得られた。すなわち、これらの場合には溶解速度は (8) 式からも明らかのように $[O]^* - [O]$ の一次式としても、 $P_{H_2O} - P_{H_2O}^*$ の一次式としても表わすことができた。したがつて上述のように仮定して二重境膜説を応用することは無理ではないと考えられる。

溶鉄への窒素溶解速度および脱窒速度は BOGDANDY⁴⁾ らその他^{5)~7)}により比較的よく研究されている。溶鉄への窒素溶解度は約 4 気圧まで Sievert の法則にしたがうことが確かめられているから、溶解度-分圧二次曲線が直線によつて近似し得るような狭い範囲に Co, C* があるときにはヘンリーの法則が近似的に成立つ場合として窒素溶解速度に対しても二重境膜説による (11) 式が適用できるはずである。上述の諸家はいずれも液相側の境界層のみを仮定して (11) 式と全く同形の数式を求めているが、脱ガス速度の測定値がこの数式によくしたがっているのに較べて吸収速度測定値はあまりよくあつていないから、二重境膜理論を応用して気相側の抵抗は小さくても考慮に入れるべきではないかと考えられる。

文 献

- 1) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49 (1963) 11, p. 1652
- 2) L. S. DARKEN: Basic Open Hearth Steel-making, AIM⁹ (1951) p. 613
- 3) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959) p. 671
- 4) L. v. BOGDANDY, R. SCHMOLKE, u. I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem., 63 (1959) p. 758
- 5) W. A. FISCHER, u. A. HOFFMANN, Arch. Eisenhüttenwes., 31 (1960), p. 215, 33 (1962), p. 583
- 6) H. KNÜPPEL, u. F. OETERS, Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962) p. 729
- 7) H. SCHENCK, M. FROHBERG, u. H. HEINEMANN, Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 593