

(110) 二流体異相系の接触方式と反応進行度の関係

名古屋大学工学部

No. 64272
工博 森 一 美

Effects of Contacting Methods on the Extent of Reaction in Heterogeneous Fluid-Fluid Systems. PP/1826-1828

Dr. Kazumi MORI.

I. 緒 言

従来、鉄鋼製錬反応の理論的研究は、熱力学的平衡論と反応速度論とに基礎をおいた理学的なものが中心であったが、実際操業への適用を対象とした工学的な解析については比較的関心がうすかった。

最近になり、H. SCHENCK¹⁾らはガスメタルおよびスラゲーマタルの二流体異相系の反応につき工学的解析を行ない、二相の接触方式と反応進行度の関係を表わす理論式を導き、さらにそれを線図で示している。しかし、SCHENCK らは式の誘導にあたり、速度論的な考慮を全く払っておらず、この点で重大な問題が残されている。著者は SCHENCK らのとりあげたものと同じ様式の反応系を対象とし、速度論的な要素も入れた微分式からメタル中不純物除去の進行度を説明する式を導くことができたので報告する。

II. 理論式の誘導

ここでとりあげるのは主としてスラゲーマタル系におけるメタル中の不純物除去の問題であるが、得られた式はガスメタル系にも一般的に適用できるものである。

周知のようにメタル中不純物の除去は、メタルに一つのスラグを接触させたいわゆる一回スラグ法の場合よりも、両者を半回分または連続的に接触させた場合のほうがはるかに容易に行なわれる。SCHENCK¹⁾はこのような方法として Fig. 1 に示した 3 種の方式を考えている (a) はメタルを初めに全部反応槽に入れておき、その中にスラグを連続的に加えてゆく方式 (transitional contacting method), (b) は逆にスラグを反応槽に加えておいて、メタルを連続的に送りこんでゆく方式 (reverse-transitional contacting method), および (c) は普通の向流法 (counterflow contacting method)

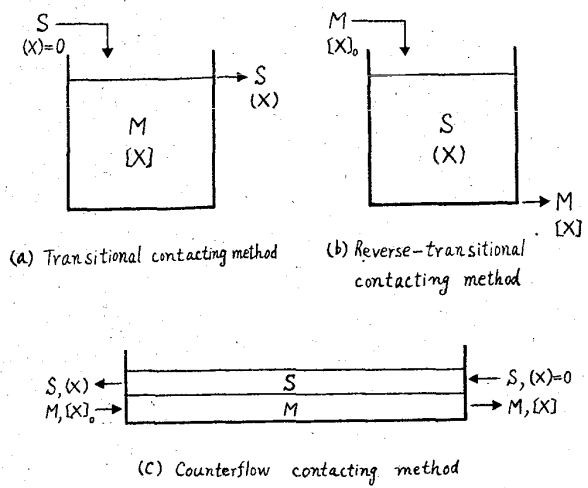


Fig. 1. Slag-metal contacting patterns.

thod) である。ここでもこの 3 方式について検討する。

いま W_m の量のメタルが W_s の量のスラグと接触し、メタル中の X の濃度が $[X]_0$ から $[X]$ に減少し、同時にスラグ中 X の濃度が 0 から (X) まで増加するものとする。この場合不純物の量は少なく、その移動によるスラグおよびメタル量の変化は無視できるほど小さいものとする。メタル中の不純物の最終濃度とメタル量およびスラグ量との関係は以下のように反応系の物質収支式と速度式を結びつけることにより導くことができる。

(a) Transitional contacting method

連続的にメタル浴中に加えられたスラグは反応後は連続的に排出されてゆくものとする。また反応槽内は十分に攪拌され、メタル組成は均一であるものとする。

スラグの微量 dW_s に対する X の物質収支式は、
$$-W_m d[X] = (X) dW_s \dots\dots\dots (1)$$

また X の移動に関する速度式は総括移動係数 K'_t を用いてつぎのように表わされる。

$$-\frac{dm_x}{dt} = K'_t A (C_x - C_x^*) \dots\dots\dots (2)$$

ここに、

- m_x : メタル中 X の量
- t : 反応時間
- A : スラグメタル界面積
- C_x : メタル中 X の濃度 (単位容積あたり)
- C_x^* : スラグ中 X と平衡するメタル中 X の濃度

さらにメタルの密度を ρ_m , X の両相における重量パーセントを (X) , $[X]$, 平衡分配係数を $k = (X)/[X]^*$ とすれば、(2) 式はつぎのようになる。

$$-W_m \frac{d[X]}{dt} = K'_t A \rho_m ([X] - (X)/k) \dots\dots (3)$$

ここで、スラグの密度を ρ_s , スラグの送入速度を F_s [volume/time] とすれば、

$$dW_s = F_s \rho_s dt \dots\dots\dots (4)$$

またスラグのメタル内平均滞留時間を θ_s とすれば、スラゲーマタル界面積は、

$$A = a F_s \theta_s \dots\dots\dots (5)$$

ここに a は [長さ]⁻¹ の次元をもち、操業条件で定まる常数である。

(3), (4), (5) から、

$$-W_m d[X] = K'_t a \theta_s (\rho_m / \rho_s) \times ([X] - (X)/k) dW_s \dots\dots\dots (6)$$

常数を $K_t = K'_t a \theta_s (\rho_m / \rho_s)$ でまとめると、 K_t は無次元で、速度式はつぎのようになる。

$$-W_m d[X] = K_t ([X] - (X)/k) dW_s \dots\dots (7)$$

(1) と (7) から (X) を消去し、下限 $W_s = 0$, $[X]_0$ から上限 W_s , $[X]$ まで積分すれば、メタル中 X の最終濃度と初濃度の比は*

$$\frac{[X]}{[X]_0} = \exp\left(-\frac{ks}{1+k/K_t}\right) \dots\dots\dots (8)$$

ただし $S = W_s / W_m$ である。これで見ると一定のスラグ相対量に対して、 K_t が大きいほど $[X]/[X]_0$ が小さく、反応率の高いことがわかる。 $K_t = \infty$ とすれば、

$$\frac{[X]}{[X]_0} = \exp(-kS) \dots\dots\dots (9)$$

これは SCHENCK らの導いた式と同じ形で、反応が常

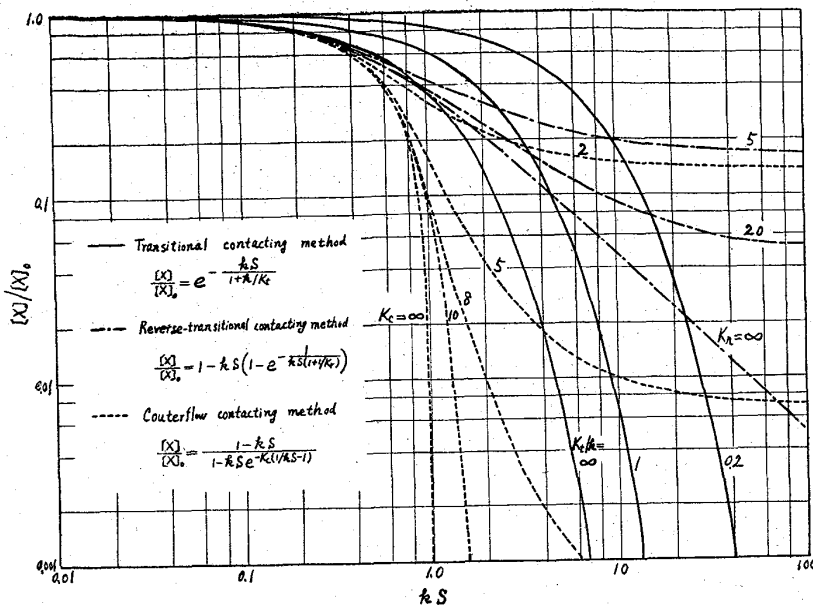


Fig. 2. Effects of contacting methods on the extent of reaction in fluid-fluid systems.

に平衡を保ちつつ進んだときに達成される X の濃度を示すもので理想的な場合である。\$K_t/k\$ をパラメータとすれば \$[X]/[X]_0\$ と \$kS\$ の関係は Fig. 2 の実線のようになる。

(b) Reverse-transitional contacting method

(a) とは逆に、反応槽のスラグ中にメタルは連続的に加えられ、反応後は同じ速度で排出されてゆく場合である。ここでスラグ中 X の濃度は槽全体を通じて常に均一に保たれているものとする。

X の物質収支式は、

$$W_s d(X) = ([X]_0 - [X]) dW_m \dots\dots(10)$$

またこの場合の物質移動の総括係数を \$K_r\$ とすれば速度式は、

$$W_s \frac{d(X)}{dt} = K_r A \rho_m ([X] - (X)/k) \dots\dots(11)$$

さらにメタルの送入速度を \$F_m\$ [volume/time], 平均滞留時間を \$\theta_m\$, 操業条件できまる [長さ]\$^{-1}\$ の次元をもつ常数を \$b\$ とすれば、

$$dW_m = F_m \rho_m dt, A = b F_m \theta_m$$

これを (11) 式に代入し、\$K_r = K_r' b \theta_m\$ とおけば、

$$W_s \frac{d(X)}{dt} = K_r ([X] - (X)/k) dW_m \dots\dots(12)$$

(10) と (12) から \$[X]\$ を消去して、つぎの式が導かれる。

$$(X) = k[X]_0 \left[1 - \exp \left\{ - \frac{1}{kS(1+1/K_r)} \right\} \right] \dots\dots(13)$$

この方法では、排出されるメタル中の X の濃度は刻々変化しているから、排出後取鍋内で平均化された濃度 \$[\bar{X}]\$ を求める必要がある。ここで、

$$[\bar{X}]_0 = [\bar{X}] + S(X)$$

であるから、その平均化された濃度と初濃度の比は、

$$\frac{[\bar{X}]}{[\bar{X}]_0} = 1 - kS \left[1 - \exp \left\{ - \frac{1}{kS(1+1/K_r)} \right\} \right] \dots\dots(14)$$

\$K_r\$ が大きいほど反応率が高く、\$K_r = \infty\$ の極限では、

$$\frac{[\bar{X}]}{[\bar{X}]_0} = 1 - kS \{ 1 - \exp(-1/kS) \} \dots\dots(15)$$

(14) 式の \$[\bar{X}]/[\bar{X}]_0\$, \$kS\$, \$K_r\$ の関係を Fig. 2 に鎖線で示した。

(c) Counterflow contacting method
スラグおよびメタルは Fig. 1 の (c) に示したように向流で接触し反応する場合である。ただし、メタルおよびスラグは定常的に流れ、各相本体では流れと直角な方向には濃度勾配はないものとする。

X の物質収支式は、

$$d[X] = W_s/W_m d(X) \dots\dots(16)$$

また、メタル流の断面積を \$A_m\$, メタル単位容積あたりの両相間界面積を \$a\$, 反応槽の長さを \$l\$, 物質移動の総括係数を \$K_c\$ とし、メタルは \$G_m\$ の質量速度で供給されるものとするれば速度式はつぎのようになる。

$$-G_m d[X] = K_c' a A_m \rho_m ([X] - (X)/k) dl \dots\dots(17)$$

ここでメタルの流速を \$u\$ とすれば、\$G_m = \rho_m u A_m\$ であるから (17) 式はつぎのように書きなおせる。

$$-d[X] = (K_c' a/u) ([X] - (X)/k) dl \dots\dots(18)$$

したがって (16) 式と (18) 式を連立させて解き、\$K_c = K_c' a l/u\$ とおけば、結局つぎの式が得られる。

$$\frac{[X]}{[X]_0} = \frac{1 - kS}{1 - kS \exp[-K_c(1/kS - 1)]} \dots\dots(19)$$

この関係を Fig. 2 に点線で示した。ここでもまた \$K_c\$ が大きいほど反応率は高く、\$K_c = \infty\$ の極限ではつぎのようになる。

$$[X]/[X]_0 = 1 - kS \quad kS < 1 \dots\dots(20)$$

これは SCHENCK らの求めたものと同じ形で、反応が理想的に行なわれた場合には \$kS\$ が 1 に近づくとともに \$[X]/[X]_0\$ は急速に小さくなることが注目される。

III. 理論式に対する検討と考察

SCHENCK ら¹²⁾ は理論式の誘導にあたり、反応が平衡を保つ場合および平衡から離れている場合を含めてスラグ-メタル間の X の分配比 (\$\eta\$) を初めから与えておき、\$[X]/[X]_0\$ をこの分配比の函数として求めたもので、式の中には速度的な因子は直接含まれていない。これに対して本研究では物質移動の速度を考慮し、その速度が無限大であるという極限において SCHENCK らと同じ形の式を得た。本研究では分配比 \$k\$ は平衡分配比であるから SCHENCK らの分配比とは意味が異なっている。

また、SCHENCK らは平衡から離れている場合については \$\alpha = \eta_x/\eta_x^*\$ (\$\eta_x^*\$ は平衡分配比) なる平衡接近への度合を表わす係数 (Annäherungskoeffizient) を用いている。この \$\alpha\$ の内容は著者の求めた式で説明できるが、とくに transitional contacting method については、(8), (9) 式からつぎの (21) 式で示すような物理的意味の明確な式が得られた。

$$\alpha = 1/(1+k/K_r) \dots\dots(21)$$

ごく最近 SCHENCK²⁾ は transitional contacting method によつて溶鉄中の Cu を溶鉛中に移行させて除く実験を行ない、 α の平均の値として 0.68 を得ている。これを (21) 式に代入すれば $k/K_t = 0.47$ になり、 $k = 2 \cdot 2^2)$ をとれば $K_t = 4.7$ が求められる。

Fig. 2 で明らかなように、理想的に反応が進行した場合は transitional contacting method, counterflow contacting method はきわめて効率のよいものであるが、反応が平衡から離れて行なわれる場合には、その接触状態にしたがつて反応の効率がおちることは、実際への応用にあつて十分な考慮を払う必要がある。

IV. 結 言

以上、本研究ではスラゲーメタル系、ガスメタル系のような二流体異相系において SCHENCK らの提案した transitional contacting method, reverse-transitional contacting method, counterflow contacting method の3種の異相接触方式をとる場合に、反応の進行度がどのように変わるかを物質収支式と速度式を結びつけて理論的表現することを試みた。その結果 (8), (14), (19) のような物理的意味の明確な式を導くことができた。なおこれらの式の K_t , K_r , K_c なる常数については、理論ならびに実験の両面からさらに詳細な検討をすすめてゆくつもりである。

文 献

- 1) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 659~672
- 2) H. SCHENCK: Stahl u. Eisen, 84 (1964), p. 311~326

669.15-154, 669.046, 564, 541, 124
546.293, 546.21

(111) A-O₂ 混合ガスによる高炭素溶融鉄合金の脱炭速度

(溶融鉄合金の酸化の動力学—I)

金属材料技術研究所

工博 郡司好喜・〇片瀬嘉郎・青木愿樹

Decarburizing Rate of the Molten High-Carbon Fe-C Alloys by A-O₂ Gas Mixtures.

(Kinetics of the oxidation of molten iron alloys—I)

Dr. Kōki GUNJI, Yoshirō KATASE, and Yoshiki AOKI.

I. 結 言

製鋼炉内における化学反応は酸化還元元の繰返しによつて進行するが、各成分の自由エネルギー変化を考えると酸化反応がその大部分である。酸化機構は製鋼炉によつて異なり、平炉、電気炉では鋼滓を媒体とした空気中の O₂、転炉などの酸素吹製炉では高圧の O₂ が直接溶鉄成分を酸化する。酸化反応の終点は溶鉄成分の平衡関係から決定できるが、酸化の反応過程は反応が起る諸条件によつて著しく異なつて来る。本研究は溶融鉄合金の酸化機構の中で特に基本的な C の O₂ ガスによる酸化について 2, 3 の実験を行なつたものである。

溶鉄の脱炭速度に関する研究は従来相当行なわれており、酸化機構についての見解も大体統一されつつあるが、これらの結果を要約すると次のようになる。

- (1) C + O = CO なる化学反応は極めて速く、脱炭反応の律速段階とはならない。
- (2) C と O₂ の反応界面は、C と O₂ の移動速度の差によつて、ガス-溶鉄、溶滓-溶鉄、溶鉄-気泡など多方面に移動する。
- (3) 反応界面の両側に2つの拡散層が存在する。
- (4) 脱炭速度を律するのは、C の反応界面への移動が十分速いときには O₂ の反応界面への移動速度であり、O または O₂ の反応界面への移動が速いときには C の移動速度である。

本研究は C の移動が十分大きい高炭素鉄合金の O₂ ガスによる脱炭速度を測定したものであり、上記の結論を検討するための測定は行なわれなかつた。

II. 実験装置および方法

本研究に使用した誘導溶解炉の概略は Fig. 1 に示すが、粉末マグネシヤでスタンプし十分高温で焼結した溶解炉本体(断面積37.92cm²)およびガス吹付けノズルと测温および試料採取に用いるアルミナ管を取付けた上蓋からなつている。

あらかじめ電解鉄に黒鉛を添加して造つた鉄鉄 (C ≈ 4%) 3kg を溶解した後、上蓋をセットし希望組成の A-O₂ 混合ガスを送つて所定温度に1~3時間溶解する。测温は溶鉄へアルミナ管を約 20mm 挿入してその湯面を熱電対で補正した光高温計で測定して行なつた。溶解中 10~15 分間隔で、测温用のアルミナ管中から 5mm φ の石英管で試料を採取した。

実験は 5mm φ および 25mm φ の2種類のガスノズ

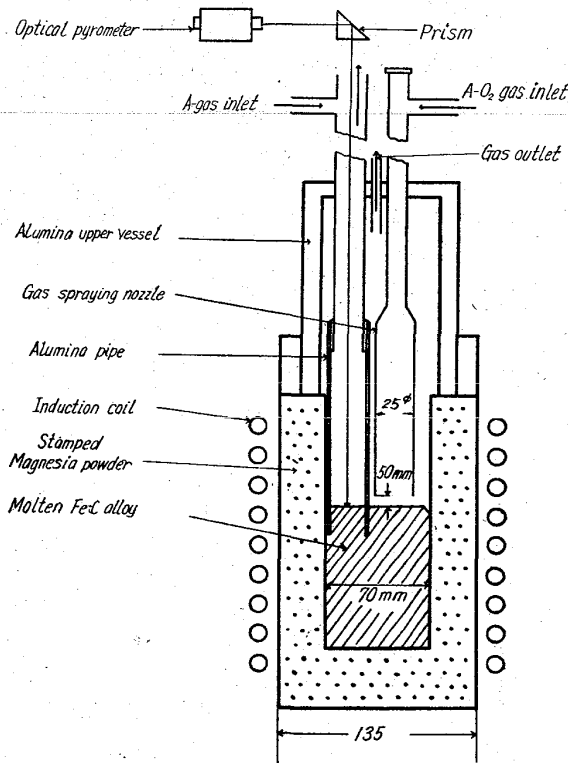


Fig. 1. Arrangement of melting furnace.