

論 文

高炭素領域における溶鉄の脱炭反応機構に関する研究*

野村 宏之**・森 一美***

Kinetics of Decarburization of Liquid Iron with High Concentration of Carbon

Hiroyuki NOMURA and Kazumi MORI

Synopsis:

A kinetic study of decarburization has been done by blowing CO-CO₂ gas mixtures onto the industrially stirred Fe-C melts under various conditions.

At high carbon contents, the apparent rate of decarburization is independent of carbon concentration and markedly influenced by the flow rate of CO-CO₂ gas mixture. Temperature dependence of the rate is relatively small.

A reaction model involving the counter diffusion of CO and CO₂ in gas phase and the adsorption of CO₂ on the liquid iron surface has been developed. It is concluded that at high carbon contents the rate of decarburization is controlled predominantly by the diffusion rate in gaseous phase. It is also presumed that the rate constant of adsorption of CO₂ on the liquid iron surface is higher than 0.001 mol/cm²·sec·atm, which is consistent with the extrapolated value of the reaction constant for solid Fe-C alloy.

(Received Sept. 30, 1971)

1. 緒 言

溶鉄の脱炭反応の実験室的基礎研究は従来数多くの研究者によつて行なわれてきた。しかしながら高炭素領域および低炭素領域ともに、脱炭反応機構に関する統一的な見解はまだ得られていない。すなわち高炭素領域においては、ガス側における物質移動律速、表面反応律速、あるいはそれらの混合律速などの異なつた見解が出されている。また低炭素領域においては、酸化膜の生成あるいはCO気泡の発生を伴い、実験系がきわめて複雑であり、そのため詳細な反応機構は全く不明であるといつてよい。

今回著者らは酸化性ガスとしてCO-CO₂混合ガスを用いて脱炭反応についての系統的な実験を行ない、従来不明確にされてきた問題点を解明しようとした。本報告ではまず高炭素領域についての脱炭反応をとりあげ、その反応機構を考察した。

2. 反応機構に対する従来の見解と
本研究の方針

2.1 従来の研究

脱炭反応の研究では従来つぼ溶解法あるいは浮遊溶

解法が用いられてきたが、いずれにおいても高炭素領域では脱炭はガス側の物質移動により律速されるという結論が多い^{1)~9)11)~15)}。また溶鉄が自由落下する場合の研究も行なわれているが、やはりガス側の物質移動がC濃度の広い範囲にわたって脱炭速度を支配するとされている¹⁰⁾。これに対して溶鉄表面における化学反応により律速されるとするもの^{16)~19)}、あるいはガス側の物質移動と化学反応の混合律速とする見解もある²⁰⁾²¹⁾。反応機構に関する詳しいレビューは郡司²²⁾により行なわれているのでここでははぶき、それぞれの見解における問題点をとりあげてみる。

(1) ガス側物質移動律速

一般に溶鉄に攪拌がある場合に、 $C \geq 0.15\%$ で脱炭速度は

- 1) C濃度に依存せず一定である。
- 2) 吹き付けガスの流量により変化する。
- 3) 温度による変化は小さく、見かけの活性化エネルギー

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
昭和45年9月30日受付

** 名古屋大学大学院

*** 名古屋大学工学部 工博

ギーは数 kcal/mol である。

これらの事実から脱炭反応機構はガス側の物質移動律速であるとされ、また実験結果に単純な境膜説を適用した考察が行われてきた。

しかし、多くの研究において用いられてきたるつぼ溶解法において、るつぼの中心部へガスを吹き付ける場合に、るつぼ中心部と周辺部分とではガス組成、ガス流速などが相当異なっている。また従来の研究ではガス側の組成が複雑になつているものが多く、このような系に単純な境膜説を適用することはかなり無理があると考えられる。

また従来、実験結果の解析においては脱炭の化学反応速度定数は非常に大きいものと仮定され、そのため実際の脱炭反応機構における化学反応速度のしめる位置は不明確にされたままである。

このように従来の研究においては、ガス側における物質移動機構あるいは脱炭の化学反応速度を厳密に定量的に扱って議論しているものはなく、これらの点に未解決の問題が残されている。

(2) 化学反応律速

SWISHER and TURKDOGAN¹⁶⁾は CO-CO₂ 混合ガスを用いて脱炭し、境膜説により算出したガス側境界層の厚さが大きすぎる ($\delta_G = 1.33 \text{ cm}$) としてガス側移動律速を否定した。律速段階は溶鉄表面に吸着された CO₂ が活性化状態 (CO₂)₊ を経て C と反応する過程であると考えた。しかしながらガス側移動律速を積極的に否定する実験的根拠は与えられておらず、そのため化学反応律速であるという結論には大きな疑問が残っている。

O. A. ESIN ら^{17)~19)}は静止浴における脱炭速度を求め、見かけの活性化エネルギーとして 43.5 kcal/mol の値を得た。律速段階は溶鉄表面に吸着した C_{ads.} と O_{ads.} の反応であるとしている。しかしながら彼らも結論を十分に裏づけるような実験がなく、疑問を残している。

(3) 混合律速

森山、鞭²⁰⁾は従来報告された実験データをまとめ、総括の反応低抗をガス境膜内の物質移動抵抗と化学反応抵抗に分けて解析した。この解析においてモデル式の検討に引用された実験データではガス側の成分が複雑であり、モデル式がそのまま適用できるかどうか疑問である。

F. N. STREL'COV²¹⁾は 1150~1500°C の温度範囲において C 飽和鉄を CO-CO₂ 混合ガスにより脱炭した。脱炭速度は S の添加により変化することをみだし、ガス側の物質移動抵抗と CO₂ の吸着抵抗を考慮して解析している。この解析においても、ガス側の物質移動に単純

な境膜説を適用しているため前述のような問題が残る。

脱炭反応速度に対する S の影響については、このほかにもいくつかの研究があるが、各研究者により測定結果が異なっている。たとえば FILIPPOV ら²⁴⁾は S の影響を認めており、後藤ら¹⁸⁾、河合ら²³⁾は影響はないとしている。このような矛盾は個々の実験条件の差異および測定精度に問題があると考えられる。

2.2 本研究における方針

以上のレビューでわかるように、従来提唱されてきた脱炭反応機構にはまだ十分に納得しうる明確な結論が得られていないと考えられる。浴が十分に攪拌されており、かつ高炭素領域であれば液側の C の移動過程は問題にならないであろう。したがってガス側の物質移動律速かあるいは化学反応律速であろうと推定される。この場合に、ガス側の物質移動係数あるいは脱炭の化学反応速度定数を定量的に見積もつたうえで律速因子を検討することが必要であろう。

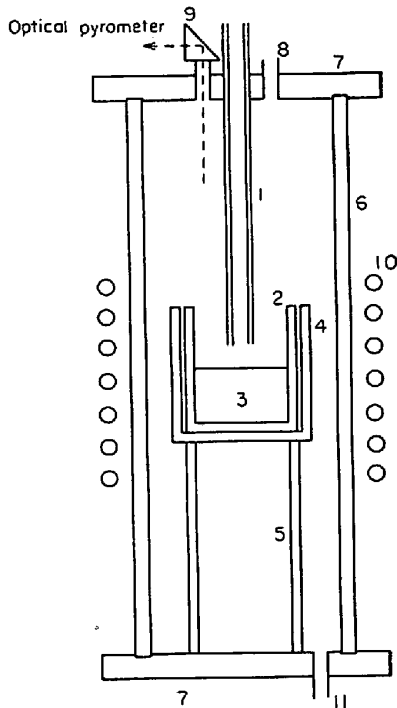
脱炭の化学反応速度定数に関しては、とくに固体 Fe-C 合金の脱炭反応においてよく研究されており²⁵⁾²⁶⁾、CO-CO₂ 混合ガスを用いた場合に表面における CO₂ の吸着解離過程が律速となることが知られている。溶鉄の脱炭反応の場合にこのような因子は従来まったく議論されていない。本研究ではこのような問題を含めて定量的に検討してみる。

つぎに実験上の問題として酸化性ガスの問題がある。本来脱炭反応はその反応生成物として界面から CO を発生する。したがって酸化性ガスとして O₂, CO₂, H₂O あるいはそれらのガスを不活性ガスにより希釈したものを用いる場合、生成した CO により気相中のガス組成が複雑となり、これが実験結果の解析を著しく困難にしている。これに対して CO-CO₂ 混合ガスを用いれば、ガス側組成が単純化され、反応系を定量的にモデル化することができる。

そこで本研究では CO-CO₂ 混合ガスをとりあげ、とくに律速機構を論ずる際に重要な意味をもつと考えられる脱炭速度とガス流量、CO₂ 分圧あるいは温度との関係を調べることに重点をおく。

3. 装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置を示す。15kW, 20KC の真空管式高周波電気炉を用い、内径 40 mm, 高さ 100 mm のマグネシヤるつぼ中で約 400 g の電解鉄を溶解する。使用した電解鉄の化学成分を Table 1 に示した。加熱は Ar 雰囲気で行ない、溶落後 Ar-H₂ 混合ガスにより脱酸する。ついで所定量の黒鉛を添加し、CO-CO₂ 混合ガスに



- (1) Gas blowing nozzle, (2) Magnesia crucible,
 (3) Liquid Fe-C alloy, (4) Alumina protective crucible,
 (5) Alumina tube, (6) Quartz tube, (7) Brass flange,
 (8) Sampling hole, (9) Prism for temperature measurement,
 (10) Induction coil, (11) Gas outlet

Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Composition of electrolytic iron.

Element	C	S	P	Si	Mn	Cu
Percentage	0.04	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004

より脱炭する。初期のCは原則としてほぼ1%とする。CO₂は市販のボンベよりとり、COは熱硫酸にギ酸を滴下することにより発生させた。ガスの洗浄系をFig. 2に示した。

ガスの吹き付けには内径4mm、6mmおよび10mmの3種のアルミナ管を用い、その位置は溶鉄面上5mmとした。実験中適当な時間間隔で内径2~3mmの石英管により試料採取をした。実験は主として1600°Cで行なつたが、このほかに脱炭速度の温度依存性を調べる目的で一部1550°C、1575°C、1625°C、1650°Cにおいても実験した。

CO-CO₂混合ガスの組成はCO₂/CO=1/30, 1/25, 1/15, 1/10, 2/3, 7/3および純CO₂とした。CO-CO₂ガス流量は200~1900cc/minの範囲で変化させた。測温はあらかじめPt-Pt-Rh標準熱電対により補正しておいた光高温計により行なつた。その熱浴温度の変動は±5°C以内であつた。

4. 実験結果

まず溶鉄中のCとマグネシヤるつぼとの反応による脱炭量について初期C=0.05~1%の範囲で実験した。その結果、この反応量とC濃度の間に有意な相関関係はみいだせなかつたので、平均 $0.05 \times 10^{-3} \text{g C/sec}$ を空実験値とし、以後実験結果にはすべてこの値による補正を加えた。

つぎに代表的な脱炭曲線の例をFig. 3およびFig. 4示す。脱炭反応は高炭素領域では一定速度で進行するがCが低くなると脱炭速度は次第に低下する。このことは定性的には従来の研究と一致するが、脱炭速度が低下する臨界C濃度は従来Ar-CO₂あるいはAr-O₂による脱炭反応で知られている値(0.15%以下)¹⁾³⁴⁾³⁵⁾よりも多少高い値となっている。この現象はSWISHERら¹⁰⁾の実験においてもみられており、CO-CO₂混合ガスを用いた場合にのみ観察される特徴であると考えられる。この点に関しては従来報告されている研究もふくめて次報で詳細に考察してみたい。本論文ではもつぱら脱炭速度が一定で進行する領域を問題とする。

Fig. 5に脱炭速度と流量の関係を示した。脱炭速度はCO₂/COのほか流量、吹付管径により変化する。すなわち、脱炭速度は流量とともに大幅に増加し、また吹付管径が小さいほど大きくなるが、これは脱炭反応がガス側の物質移動により支配されていることを示している。

Fig. 6は次式により定義した脱炭反応効率 η を示す。

$$\eta = \frac{\text{実際の脱炭速度}}{\text{CO}_2\text{の送入速度に対応する理論脱炭速度}}$$

図から明らかなように分圧比CO₂/COによつては η は変化しないが、流量が増加すると次第に η が減少する傾向のあることがわかる。このような結果は従来他の酸化性ガスの場合でもみだされている⁴⁾¹⁴⁾。これは化学反応の抵抗が次第にはいつてくることによるものか、あるいはガスの溶鉄表面に対する接触状況が流量とともに次第に変化することのいずれかによると考えられる。

つぎに脱炭速度とCO₂分圧の関係をFig. 7に示した。ガス流量は600および1000cc/minの2種類について行なつたが、両者とも近似的に直線関係が得られている。この結果吹付管径、ガス流量が一定であれば、脱炭反応効率 η はCO₂分圧によらずほぼ一定であることがわかる。

つぎに脱炭速度と温度の関係をFig. 8に示した。2つの流量について調べたが、温度変化の影響はあまり大きくない。このうちガス流量1500cc/minのときの見かけの活性化エネルギーを計算すると、約5kcal/molとな

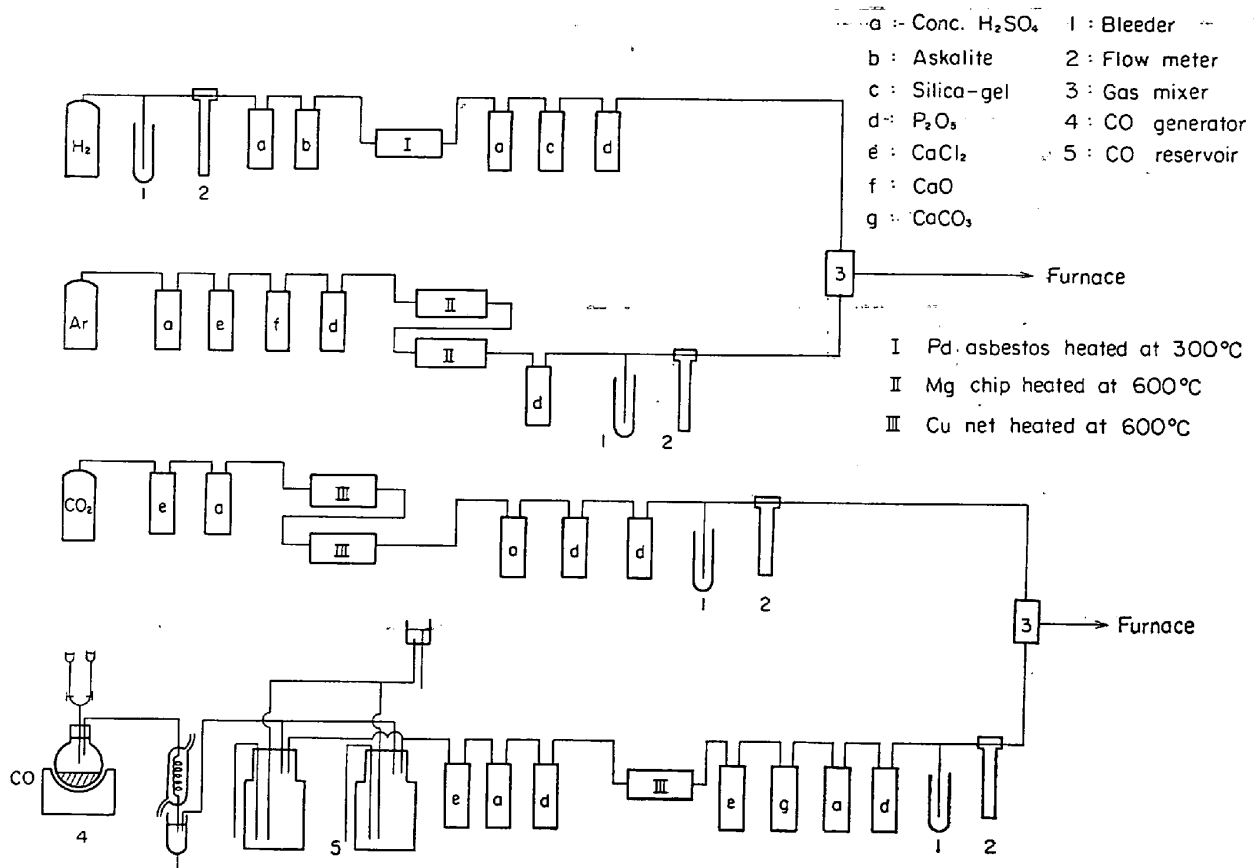


Fig. 2. Gas refining systems.

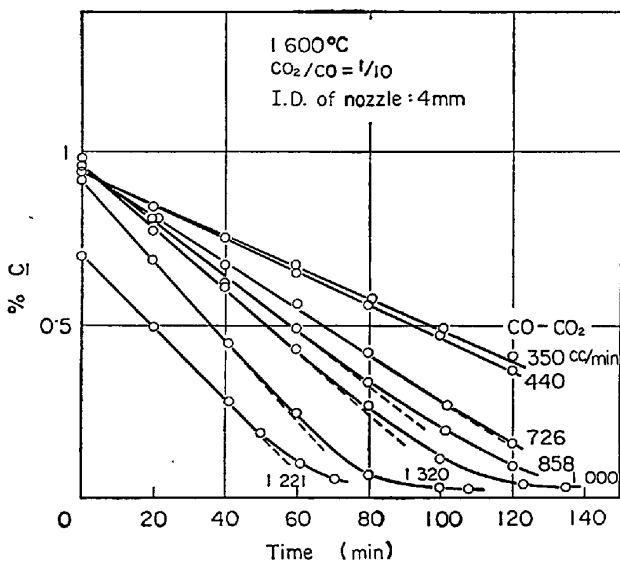


Fig. 3. Change of carbon concentration with time.

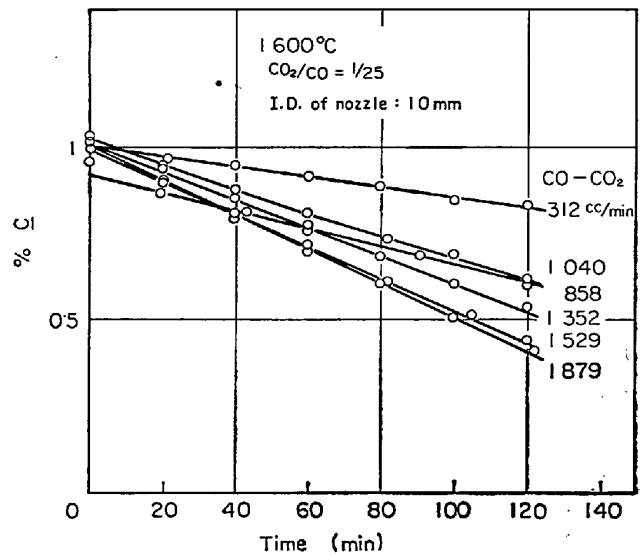


Fig. 4. Change of carbon concentration with time.

る。これによつてもガス側の物質移動が支配的であることが推定される。

5. 考 察

以上のように本実験においては、脱炭反応がガス側の

物質移動律速であることを示すいくつかの結果が得られている。これは定性的には従来の多くの研究結果と一致しているが、ここではさらに反応の律速機構を、脱炭反応モデルにもとづいて定量的に検討する。律速因子としてはガス側物質移動と化学反応とを考慮して反応モデル

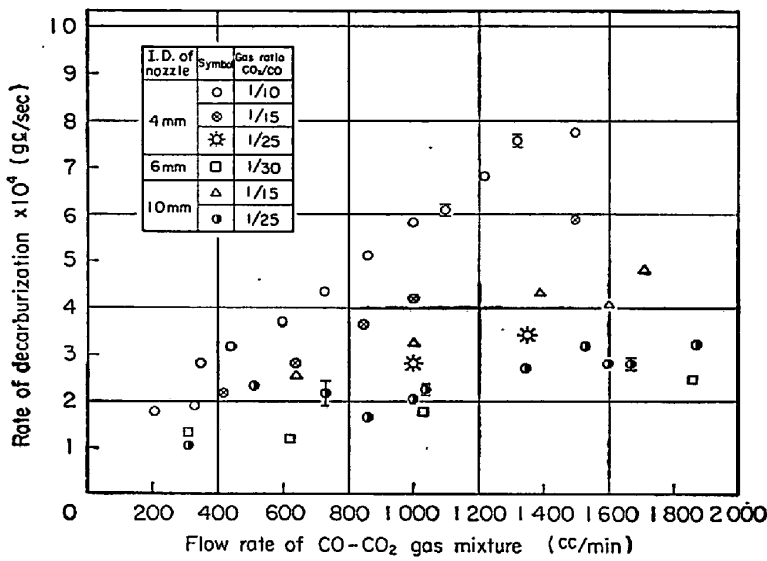


Fig. 5. Effect of the gas flow rate on the rate of decarburization.

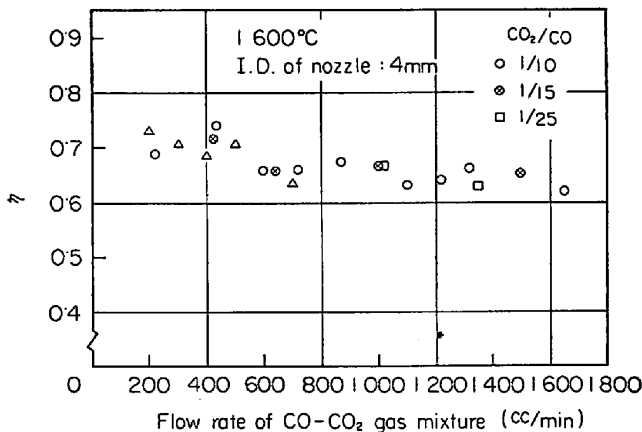


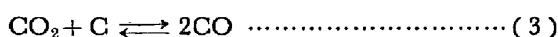
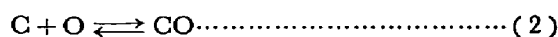
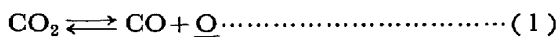
Fig. 6. Relation between reaction efficiency and gas flow rate.

に組み入れる.

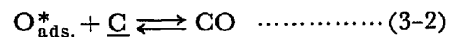
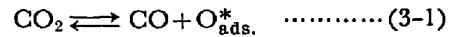
5.1 脱炭反応モデル

(1) 考慮する化学反応過程

脱炭反応モデルを展開する前に、いかなる化学反応を考慮すべきか検討してみる。CO-CO₂ 混合ガスで脱炭する場合に、一般につぎのような反応が関係する。



これらのうちで、酸素の溶解反応を示す(1)と溶解酸素による脱炭反応を示す(2)は高炭素領域では無視することができる。したがって、ここでは(3)のCとCO₂の反応のみを考えればよい。この反応はさらにつぎのような2つの素反応に分けて考えることができる。



(3-1)の反応はガス相中のCO₂分子の溶鉄表面での吸着解離を示すものであるが、これを検討するには固体鉄の反応の研究が役立つ。H. J. GRABKE²⁶⁾およびG. J. BILLINGSら²⁵⁾は固体Fe-C合金をCO-CO₂混合ガスで脱炭し、(3-1)式の反応が律速段階となることを明らかにしている。ここではこのような固体における反応機構が液体の場合にもそのままあてはまるものと仮定し、その妥当性についてはあとで検討する。

(2) 反応モデル

脱炭反応のように、気体を吹き付け、それに匹敵する量の気体が生成される場合、るつぼの半径方向にガス流量、ガス組成あるいは気相側物質移動係数などの変化が生ずる、本研究ではモデル化においてこれらのことを考慮する。モデルは以下に示すように、気相側のCO、CO₂の相互拡散およびCO₂の吸着解離過程の混合プロセスとして扱った。(記号の説明は最後に一括してまとめている。)

1) 気相側相互拡散

るつぼの任意の半径位置rにおけるCO、CO₂の相互拡散を表わす基礎式および条件はつぎのように与えられ

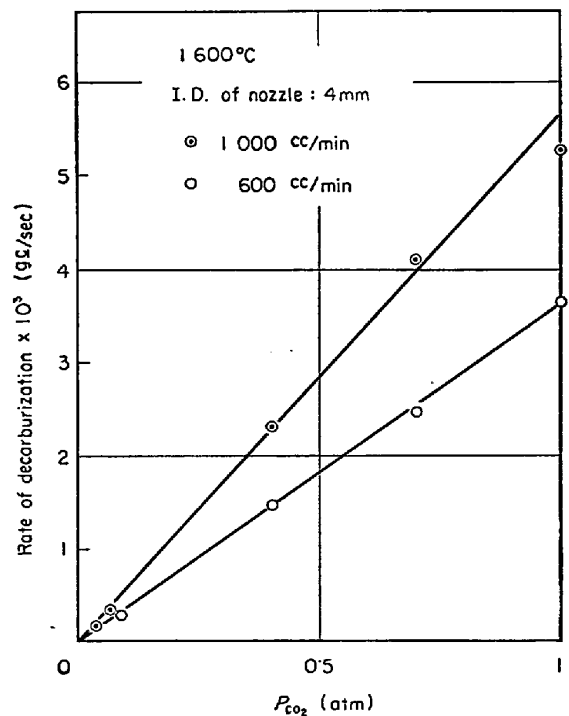


Fig. 7. Effect of the partial pressure of CO₂ on the rate of decarburization.

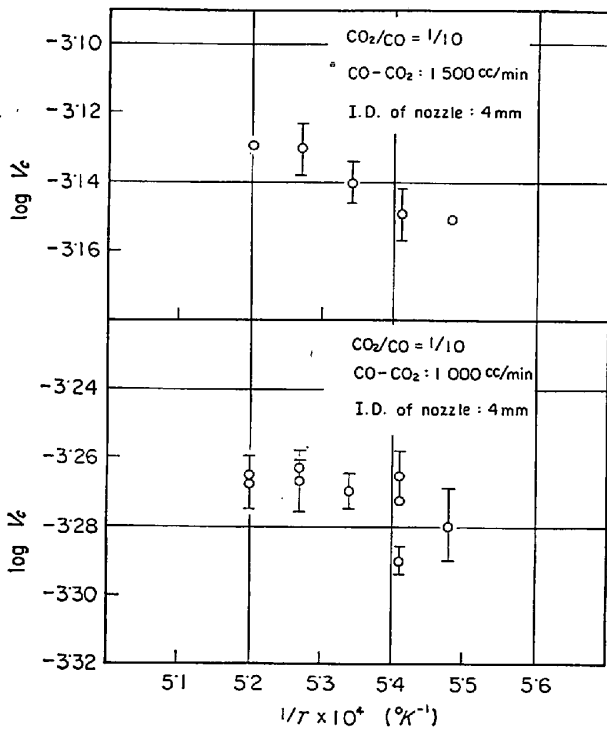


Fig. 8. Temperature dependence of the rate of decarburization.

る。

$$N_{CO_2/r} = -CD_{CO-CO_2} \frac{\partial x_{CO_2,r}}{\partial x} + x_{CO_2,r}(N_{CO/r} + N_{CO_2/r}) \dots (4)$$

$$\left. \begin{aligned} N_{CO/r} &= -2N_{CO_2/r} \\ x=0; x_{CO_2,r} &= x_{CO_2i,r} \quad P_{CO_2,r} = P_{CO_2i,r} \\ x=\delta_r; x_{CO_2,r} &= x_{CO_2,r} \quad P_{CO_2,r} = P_{CO_2,r} \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

(4), (5)式より, 全圧が1気圧の場合

$$N_{CO_2/r} = -\frac{1}{RT} k'_{gr} \ln \frac{1+P_{CO_2,r}}{1+P_{CO_2i,r}} = -k_{gr} \ln \frac{1+P_{CO_2,r}}{1+P_{CO_2i,r}} \dots (6)$$

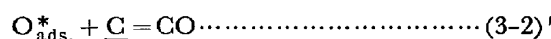
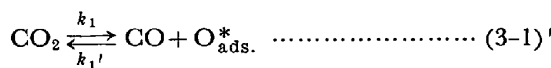
を得る。ここで

$$k_{gr} = k'_{gr}/RT \dots (7)$$

であり, 物質移動係数 k_{gr} の単位は CGS 系で $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ sec atm}$ である。これはつぎの2)において用いる吸着解離速度定数と同単位である。

2) 溶鉄表面における CO_2 の吸着解離過程

(1)で述べたように $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}_{\text{ads}}^*$ の反応がおそく, O_{ads}^* が \underline{C} と反応する過程ははやいとする。つぎの反応式を考える。



CO_2 の flux は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} N_{CO_2/r} &= -k_1 P_{CO_2i,r} + k_1' P_{COi,r} \theta_0 \\ &= -k_1 P_{CO_2i,r} \left(1 - \frac{k_1'}{k_1} \frac{P_{COi,r} \theta_0}{P_{CO_2i,r}} \right) \\ &= -k_1 P_{CO_2i,r} \left(1 - \frac{C_{Ce}}{C_C} \right) \dots (8) \end{aligned}$$

ここで, C_{Ce} は与えられたガス組成に平衡する \underline{C} 濃度であるが, これは本研究で問題とするような高炭素領域では実際の \underline{C} 濃度と比較して十分に小さい。そのため(8)式の右辺第2項は無視することができる。したがって(8)式はつぎのようになる。

$$N_{CO_2/r} = -k_1 P_{CO_2i,r} \dots (8)'$$

(6)式および(8)'式から,

$$N_{CO_2/r} = -k_{gr} \ln \frac{1+P_{CO_2,r}}{1+P_{CO_2i,r}} = -k_1 P_{CO_2i,r} \dots (9)$$

3) るつぼ半径方向の物質収支

1), 2)において溶鉄界面に対し直角方向の物質収支をとつたので, これを半径方向のガス組成, ガス流量の変化と結びつける。半径 r におけるガス流量 Q_r , CO_2 濃度 C_r および $N_{CO_2/r}$ の間にはつぎの関係が成立する。

$$\frac{dQ_r}{dr} = -22400 \alpha \frac{d}{dr} (C_r Q_r) \dots (10)$$

$$\frac{d(C_r Q_r)}{dr} = -2\pi r \cdot N_{CO_2/r} \dots (11)$$

ここで, $\alpha = T/273$ である。

(10)式を $C_r = C_0 \sim C_r$, $Q_r = Q_0 \sim Q_r$ の範囲で積分すると,

$$Q_r = \frac{Q_0(1+22400\alpha C_0)}{1+22400\alpha C_r} \dots (12)$$

を得る。(12)式を(11)式に入れて整理すると,

$$\frac{-Q_0(1+22400\alpha C_0)}{N_{CO_2/r}(1+22400\alpha C_r)^2} dC_r = 2\pi r \cdot dr \dots (13)$$

となる。これを $r=0 \sim r$, $C_r = C_0 \sim C_r$ の範囲で積分する。

$$\int_{C_0}^{C_r} \frac{-Q_0(1+22400\alpha C_0)}{N_{CO_2/r}(1+22400\alpha C_r)^2} dC_r = \pi r^2 \dots (14)$$

(14)式は送入ガス流量 Q_0 , 送入ガス中の CO_2 濃度 C_0 を与えた場合に半径 r までの全脱炭速度を求める理論式である。ただし $N_{CO_2/r}$ は(9)式で表わされるものであり(9)式と(14)式を連立させて解を得ることができる。

つぎに物質移動係数 k_{gr} について考えてみる。wall-jet における物質移動の研究からつぎの相関式が得られている。

V. V. RAO and O. TRASS²⁸⁾

$$Sh = 1.3Re^{0.84}(r/d)^{-1.27} \dots (15)$$

M. T. SCHOLTZ and O. TRASS²⁹⁾

$$k = 0.159 D S_c^{1/3} R_c^{3/4} (d/r^5)^{1/4} \dots\dots\dots (16)$$

ここでは液面が動いており、またるつぼ壁があるなど wall-jet の条件とは厳密には異なる。しかし従来境界層理論で得られた物質移動式が液面が動いている場合に近似的に適用できることが知られており⁹⁾、また後で(18)式で述べるように結果的には他の実験からの裏づけも得られたので、(15)、(16)式を適用してガス側物質移動を以下のように取り扱った。

(15)、(16)式より物質移動係数は近似的につきのようにおける。

$$k_{gr} = ar^{-1.25} \dots\dots\dots (17)$$

るつぼ全面にわたつての k_{gr} 平均値を $k_{gav.}$ とすると、

$$k_{gav.} = \int_0^{R_c} ar^{-1.25} \cdot 2\pi r \cdot dr / \pi R_c^2$$

$$= 2.67 a R_c^{-1.25} \dots\dots\dots (18)$$

となる。この関係は伊藤ら¹⁴⁾が実際の溶鉄の脱炭から求めた関係 $k \propto r^{-1}$ とほぼ一致している。本研究では 40 mm 径のるつぼを用いているので $k_{gav.} = 1.12 a$ である。結局反応モデルに与える物質移動係数は(17)式より

$$k_{gr} = (k_{gav.}/1.12)r^{-1.25} \dots\dots\dots (19)$$

となり、ここでは $k_{gav.}$ をパラメータとして扱った。

5.2 反応モデルの計算および律速段階の考察

5.1 において導かれたモデルにおいてパラメータ k_1 ,

$k_{gav.}$ を与え、実験条件としてのガス流量 Q_0 , CO_2 分圧 P_{CO_2} (または CO_2 濃度 C_0) を代入すれば、それに対応する脱炭速度を計算することができる。また $\alpha = 6.861 (1600^\circ C)$ である。

ここではもつとも詳細に実験を行なつた $CO_2/CO = 1/10$ ($P_{CO_2} = 0.0909$) の場合を計算してみる。計算の一例を Fig. 9 および 10 に示した。Fig. 10 では、 k_1 の値が小さいために、 $k_{gav.}$ をある値以上に大きくしても脱炭速度には k_1 により規定される限界があり、それ以上は大きくならないことが示されている。Fig. 9, 10 のようなグラフがパラメータ k_1 のとりかたに応じて書けることになる。また Fig. 11 に CO_2 分圧の半径方向の変化を示した。これにより半径方向に濃度分布がなり生じていることが推定される。

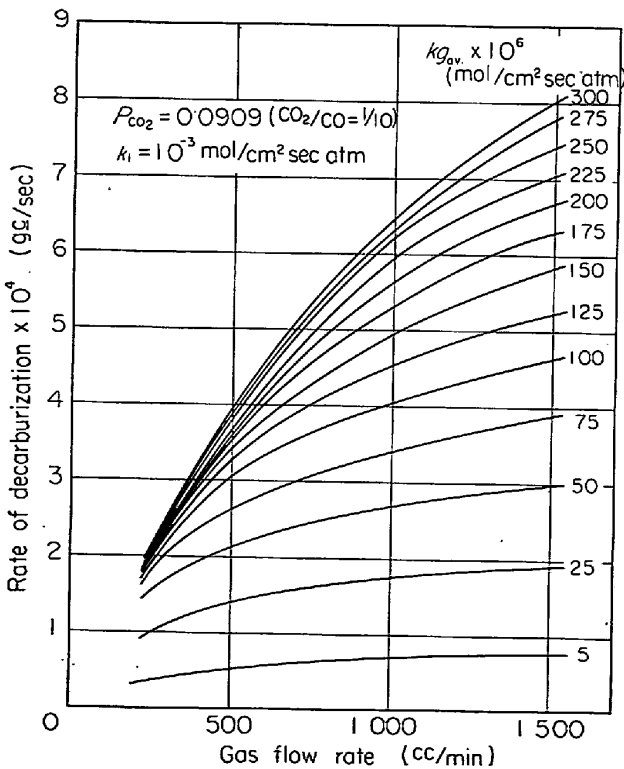


Fig. 9. Rate of decarburization calculated from the model.

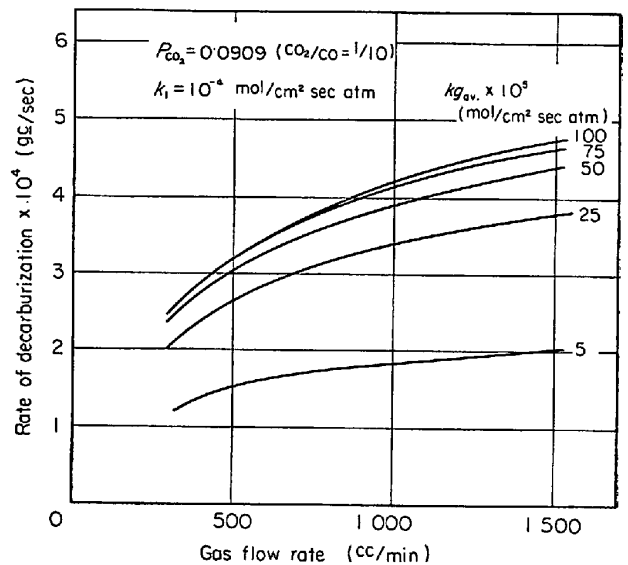


Fig. 10. Rate of decarburization calculated from the model.

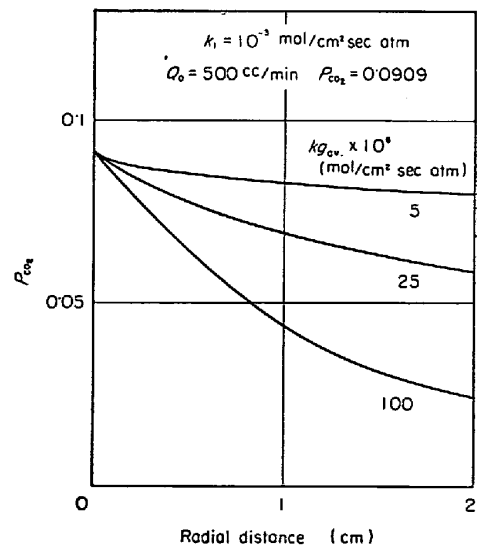


Fig. 11. Change of P_{CO_2} with radial distance.

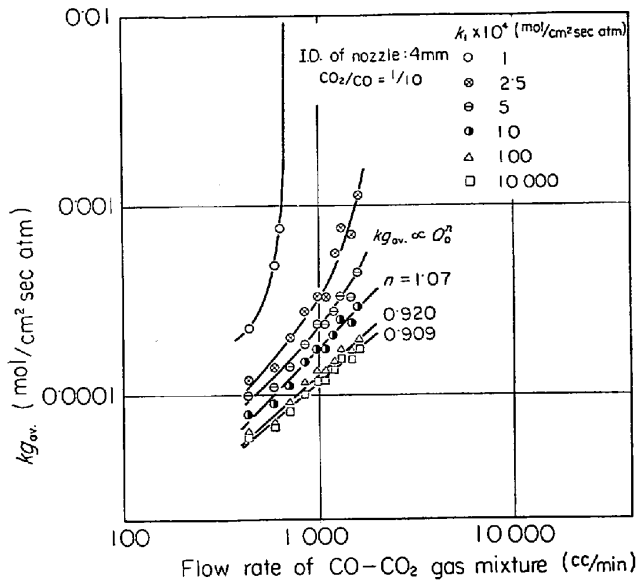


Fig. 12. Relation between k_{gav} and gas flow rate.

Fig. 9 あるいは Fig. 10 に示されるような計算結果に Fig. 5 の実験点をプロットすると、その実験点に対応する物質移動係数 k_{gav} が求められることになる。各 k_1 の値についてこのようにして求められた物質移動係数 k_{gav} とガス流量の関係を示したのが Fig. 12 である。図からわかるように k_1 が小さい範囲では曲線はわん曲しており、 k_1 が大きくなるにしたがって直線に近づく。

一般に wall-jet における物質移動の研究によると、物質移動係数は流量の n 乗に比例することがわかっている²⁹⁾。本研究においてもそのような関係が成立すると考えると、 $k_{gav} \propto Q_0^n$ と書くことができる。この関係は両対数グラフにおいて直線を与える。Fig. 12 によれば、これが成立するのは $k_1 > 0.001 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ であることがわかる。このことは本実験結果によれば、溶鉄面上における CO_2 の吸着解離速度定数 k_1 は 1600°C において少なくとも $0.001 \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec atm}$ 以上であることを示している。

以上の計算でパラメータ k_1 の大きさが推定できたので、つぎに反応の律速段階を検討してみる。いま物質移動のみにより支配されると仮定した場合の脱炭速度を I_{max} とする。これは $k_1 \rightarrow \infty$ に相当する速度であり、反応モデルの計算においては(9)式で $P_{\text{CO}_2, r} = 0$ とおいて得られる速度である。また本研究で推定された k_1 の値を用いて計算される脱炭速度を I とする。ここでは $k_1 = 0.001$ および $0.01 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ の2通りについて考えてみる。 I/I_{max} を各ガス流量について計算した結果を Table 2 に示す。

Table 2. Values of I/I_{max} calculated from the reaction model.

* **	500	750	1 000	1 250	1 500
0.01	0.960	0.945	0.940	0.935	0.928
0.001	0.885	0.840	0.818	0.800	0.795

* Q_0 (cc/min)

** k_1 (mol/cm²·sec·atm)

これによると $k_1 > 0.001 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ の場合 I/I_{max} は全体にわたって1にちかい値となつている。このことにより脱炭反応が物質移動律速により進行していることが明らかとなつた。

このように脱炭反応はガス側の物質移動により支配されていることがわかつたが、ここで Fig. 6 で示される脱炭反応効率とガス流量の関係について考えてみる。Fig. 12 に示した計算結果によると $k_1 > 0.01 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ の範囲では n は1よりも小さい。このことは k_{gav} の流量による増加率が流量とともに低下することを示している。すなわちこのことから、物質移動律速と考えた場合に、脱炭反応効率が流量とともに小さくなることが説明される。

5.3 脱炭反応の温度依存性

5.2 における計算から定量的にガス側の物質移動係数 k_{gav} と反応速度定数の大きさを推定できたので、ここで脱炭速度の温度依存性を計算してみる。簡単のため物質移動係数の温度変化は平板上を層流が流れる場合の物質移動係数 ($k_g \propto D^{2/3} \nu^{-1/6}$) の温度変化とほぼひとしいと考えた。計算に必要な CO-CO_2 混合ガスの粘性係数は WILKE による式³⁰⁾で、また拡散係数は CHAPMAN-ENSKOG 式³⁰⁾により計算した。また k_1 の温度変化には H. J. GRABKE²⁷⁾ により得られた固体反応における式が適用できるものと仮定する。

いま 1600°C の k_1 として 0.001 および $0.01 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ の2通りの値を与え、ガス流量が 1000 および 1500 cc/min の場合について 1550°C 、 1650°C での脱炭速度を求める。Fig. 12 から、 1600°C における $k_1 = 0.001 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ に対してガス流量 1000 cc/min に対応する物質移動係数 k_{gav} はほぼ $0.00017 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ である。一方 $k_1 = 0.01 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ に対しては、 $\gamma_{gav} = 0.000124 \text{ mol/cm}^2 \text{ sec atm}$ である。これから 1550°C と 1650°C における各パラメータの値は Table 3 のように求められた。同様にガス流量 1500 cc/min の場合についても求めてみると Table 4 のようになった。

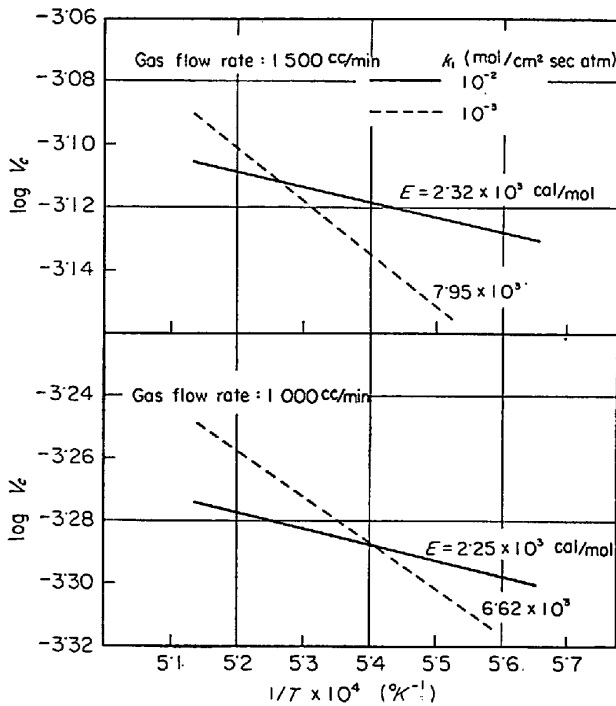


Fig. 13. Temperature dependence of the rate of decarburization calculated from the model.

Table 3. Parameters for calculation of the temperature dependence of decarburization rate (1000cc/min) unit: mol/cm²·sec·atm.

Temperature	1 550°C	1 600°C	1 650°C
Parameter			
k_1	0.00066	0.001	0.00139
$k_{gav.}$	0.000166	0.000170	0.000174
k_1	0.00696	0.01	0.0139
$k_{gav.}$	0.000121	0.000124	0.000127

Table 4. Parameters for calculation of the temperature dependence of decarburization rate (1500cc/min) unit: mol/cm²·sec·atm.

Temperature	1 550°C	1 600°C	1 650°C
Parameter			
k_1	0.000696	0.001	0.00139
$k_{gav.}$	0.000254	0.000260	0.000265
k_1	0.00696	0.01	0.0139
$k_{gav.}$	0.000178	0.000182	0.000186

これらのパラメータを反応モデルに適用し、脱炭速度と温度の関係を求めると Fig. 13 に示すようになる。こ

れを Fig. 8 の実験結果と比較すると、 k_1 は 0.001 mol/cm² sec atm 以上の値をとれば、脱炭速度の温度依存性はほぼ満足に説明できることがわかった。

5.4 固体鉄における脱炭反応との比較

5.2 および 5.3 の計算において k_1 は 0.001 mol/cm² sec atm 以上の値をとることが推定された。H. J. GRABKE²⁶⁾²⁷⁾ は固体鉄と CO-CO₂ 混合ガスの反応における研究で、CO₂分子の鉄表面上での吸着解離速度定数を求めた。Fig. 14 の実線は GRABKE により求められた関係である。これを 1600°C まで外挿すると本研究における k_1 の推定値にちかくなることがわかった。

溶鉄の反応を固体鉄の場合と比較することはすでに鈴木、森、伊藤³¹⁾が脱炭反応について行なっている。これによれば溶鉄における反応速度定数は固体鉄の反応で得られた速度定数を 1600°C に外挿した値にほぼ一致する。脱炭反応の場合でも、これと同じ結論を推定できたのは非常に興味深い。なお、5.1 では脱炭反応モデルに (3-1) 式のみを律速因子として考慮したが、ここに示した固体鉄における反応との比較からそのことがほぼ妥当であることがわかった。

5.5 実際の問題との関連

本実験結果では Fig. 6 からわかるように、脱炭反応

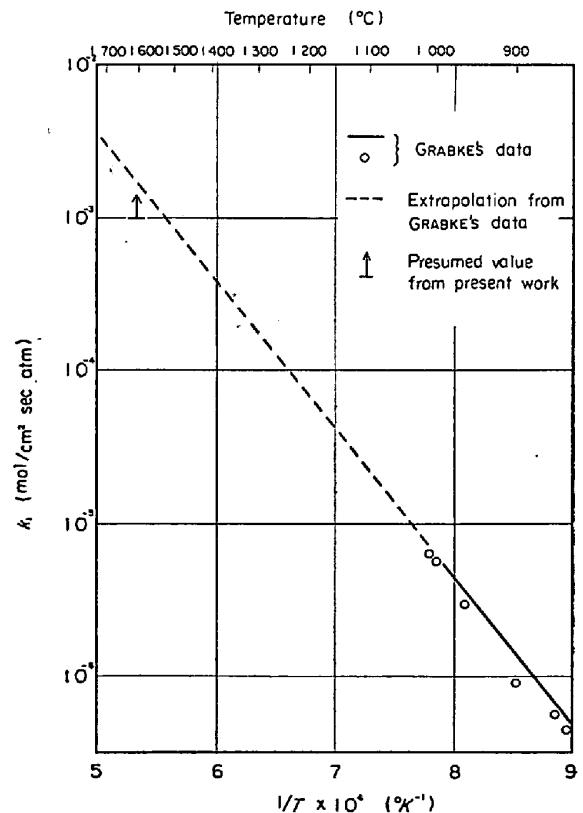


Fig. 14. Comparison of the rate constants of decarburization between solid and liquid iron.

効率は 60% から 75% の範囲にある。しかしながら実際の製鋼脱炭反応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⁸⁾²³⁾。このように実験室的な脱炭反応の反応効率が 100% より小さいことはつぎのような反応機構によつて説明できると考えられる。

脱炭反応では、送入する酸化性ガス量が多いと生成する CO ガス量もそれに依りて多くなる。したがつて実験室的研究におけるように、反応ガスのメタルへの接触と反応生成物のメタルからの脱出がガス-メタル界面の同一の場所で行なわれる場合、送入ガス量を多くしても必ずガス側の抵抗が存在する。その点において同じガス-メタル間反応である Ar ガス吹付けによる溶鉄の脱炭反応の例²⁴⁾とは異なる。脱炭反応ではこのようなガス側の物質移動抵抗の存在によつて反応効率が小さくなつていゝと考えられる。

一方、実際の製鋼脱炭反応ではガス吹付け速度がきわめて大きいことにより、吹き付けられたガスは FeO としてメタルに吸収され、それがエマルジョン(emulsion)の状態ではメタルあるいはスラグ中に分散して脱炭反応に使用される。したがつて酸素吸収点において、向流の CO によるガス側物質移動の抵抗がなく、反応効率が 100% ちかくなつていゝものと考えられる。

6. 結 言

CO-CO₂ 混合ガスによる溶鉄の脱炭を行ない、つぎのことがわかつた。

- (1) 脱炭速度はガス流量および吹付管径に依存する。
- (2) 脱炭速度は CO₂ 分圧にほぼ比例する。
- (3) 脱炭速度の温度依存性は比較的小さく、ガス流量 1500cc/min のとき見かけの活性化エネルギーは約 5 kcal/mol である。

さらにガス側における物質移動および CO₂ の溶鉄表面への吸着解離過程を含む脱炭反応モデルを組み立て考察を行なつた結果、脱炭反応の律速段階はガス側の物質移動であることが定量的に明らかとなつた。なおその際 CO₂ の溶鉄表面上への吸着解離速度定数は 0.001 mol/cm²sec atm 以上であると推定された。これは H. J. GRABKE の求めた固体鉄の場合の反応速度定数の外挿値にちかひことがわかつた。

さらに実際の製鋼脱炭反応と実験室的研究との相異について若干の考察を加えた。

最後に本研究において実験遂行に協力いただいた現三菱自動車工業株式会社岩佐弘司工学士および当研究室の

平田勇夫技管に深謝する。また本研究において、反応モデルの計算には京都大学大型電子計算機 FACOM 230-60を使用した。

記 号

- k_1 : CO₂ の吸着解離速度定数 (mol/cm²sec atm)
 D_{CO-CO_2} : CO-CO₂ 系の拡散係数 (cm²/sec)
 R : 気体定数 (82.05 cm³·atm/deg·mol)
 C_0 : 送入される CO-CO₂ 混合ガス中の CO₂ 濃度 (mol/cm³)
 Q_0 : " CO-CO₂ 混合ガス流量 (cm³/sec)
 d : ガス吹付管径 (cm)
 R_c : りつぼ半径 (cm)
 C_r : 半径 r における CO₂ 濃度 (mol/cm³)
 Q_r : 半径 r におけるガス流量 (cm³/sec)
 k'_{gr} : " ガス側物質移動係数 (cm/sec)
 k_{gr} : " " (mol/cm²sec·atm)
 $P_{CO_2,r}$: " CO₂ 分圧 (atm)
 $P_{CO_2,i,r}$: " ガス溶鉄界面の CO₂ 分圧 (atm)
 $x_{CO_2,r}$: " CO₂ モル分率 (-)
 $N_{CO_2/r}$: " CO₂ の flux (mol/cm²sec)
 $N_{CO/r}$: " CO の flux (mol/cm²sec)
 δ_r : " ガス側境界層の厚さ (cm)
 k_{gav} : りつぼ全面にわたる平均の物質移動係数 (mol/cm²sec atm)
 Sh, Re : シャーウッド数, レイノルズ数 (-)

文 献

- 1) 藤井: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1248, 46(1960), p. 12
- 2) DÜN E and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met. (1960) 5, p. 28
- 3) N. I. KAZAKOV and S. I. FILIPPOV: 同上, (1961)11, p. 15
- 4) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1828
- 5) 伊藤, 佐野: 同上, 50(1964), p. 873
- 6) L. A. BAKER, N. A. WARNER, and A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 1228, 239(1967), p. 857
- 7) I. A. GONCAROV and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1965)1, p. 10, 3, p. 19
- 8) 坂上: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1738
- 9) 不破, 的場: 鉄と鋼, 53(1967), p. 766
- 10) L. A. BAKER and R. G. WARD: JISI., (1967) Jul., p. 714
- 11) F. N. STREL'cöv and N. N. PEREVALOV: Izv. VUZov, Cher. Met. (1967)11, p. 16
- 12) P. A. DISTIN, G. D. HALLET, and F. D. RICHARDSON: JISI., (1968) Aug., p. 821
- 13) 後藤, 雀部, 川上, 染野, 松下: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1007

- 14) 伊藤, 佐野, 有野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 13
- 15) R. S. KAPLAN and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 2195
- 16) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 602
- 17) Ju. G. MEDVEDEVSKIĖ, O. A. ESIN, et al.: Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metall', (1968) 4, p. 23
- 18) Ju. G. MEDVEDEVSKIĖ, O. A. ESIN, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met. (1968)1, p. 15
- 19) Ju. G. MEDVEDEVSKIĖ, O. A. ESIN, et al.: 同上, (1969)1, p. 10
- 20) 森山, 鞭: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 741, p. 1165
- 21) F. N. STREL'COV: Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metall', (1969)4, p. 71
- 22) K. GUNJI: Trans. ISIJ, 10(1970), p. 1
- 23) 片瀬, 河合, 中村, 野草: 鉄と鋼, 56(1970) 4, S 82
- 24) S. N. PADERIN and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968)5, p. 5
- 25) G. J. BILLINGS, W. W. SMELTZER, and J. S. KIRKALDY: J. Electrochem. Soc., (1970) Jan., p. 111
- 26) H. J. GRABKE: Proc. III Inst. Congr. on Catalysis, S. 928, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1965
- 27) H. J. GRABKE: Ber. Bunseng., 71(1967), p. 1067
- 28) V. V. RAO and O. TRASS: Canad. J. Chem. Eng., (1964) Jan., p. 95
- 29) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: A I Ch E Journal, 9(1963)4, p. 548
- 30) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena. [Toppan Co. Ltd.]
- 31) 鈴木, 森, 伊藤: 鉄と鋼, 55(1969), p. 877
- 32) 藤井, 荒木, 丸川: 同上, 54(1968), p. 11
- 33) 藤井, 荒木, 丸川: 同上, 53(1967), p. 973
- 34) 片瀬, 郡司, 青木: 同上, 53(1967), p. 764
- 35) 佐野, 伊藤, 有野, 竹之内, 同上, 53(1967), p. 1193