

## 論 文

UDC 669.162.283 : 541.127 : 669.162.263.45 : 669.784

## 気相から溶鉄への炭素移行について\*

槌谷 暢男\*\*・徳田 昌則\*\*\*・大谷 正康\*\*\*

## The Transfer of Carbon from a Gas Phase to Molten Iron

Nobuo TSUCHIYA, Masanori TOKUDA, and Masayasu OHTANI

## Synopsis:

As one of a series of experimental studies designed to establish the mechanism of Si transfer in the blast furnace, carburization of iron and iron-sulfur melts by CO gas has been carried out in the temperature range from 1570 to 1720°C.

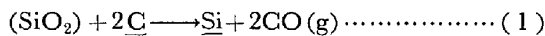
It was observed that the rate of carburization becomes larger as the temperature lower.

The mechanism of carbon transfer has been proposed and the adsorption phenomena, an apparent activation energy for the reaction  $2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2(\text{g})$ , and the effect of mass transfer in gas-liquid boundary layer have been considered both experimentally and theoretically. From this study, it is concluded that the carbon transfer from gas phase to molten iron may have minor contribution to the carburization in the blast furnace.

(Received Apr. 7, 1971)

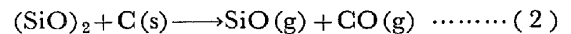
## 1. 緒 言

鉄鉄中の Si 含有量は高炉内の熱的な状態を判断するための有効な指針である。この理由から Si は高炉の自動制御に利用することのできる重要な因子の1つとして大きな注目が払われてきた。しかし、鉄鉄中の Si 含有量を自動制御の因子として使用するにあたっては溶鉄中への Si の移行の機構、換言すれば  $\text{SiO}_2$  還元機構を明らかにしておく必要がある。したがって、以前から多くの研究者たちによつて高炉スラグと炭素飽和溶鉄間の Si 移行の研究がとりあげられてきた<sup>1)~6)</sup>。その反応は (1) 式で示されるものである。



それらの研究結果によると高炉湯だまりにおける溶鉄と溶融スラグの反応による  $\text{SiO}_2$  還元速度はきわめて遅く、たとえば 1600°C において  $n_{\text{Si}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/min} \cdot \text{cm}^2$  であつて、この程度の反応速度では溶鉄、スラグが湯だまりに滞在している間に溶鉄中に移行する Si 量は溶鉄中での重量パーセントとしてたかだか 0.02~0.03% である。現実の高炉ではこの数十倍の Si が溶鉄中に移行している。

他方、スラグ中の  $\text{SiO}_2$  あるいはコークス中灰分に含まれている  $\text{SiO}_2$  は炉内羽口前のレースウェイ周辺部におけるような高温、強還元性雰囲気下において SiO ガスに還元される。この反応は (2) 式で示される。



発生した SiO ガスは溶鉄中炭素と反応して還元され、Si は (3) 式に示すように溶鉄中に移行する。



著者らは前報<sup>7)</sup>で、高炉内での Si 移行に着目した場合、この SiO ガスの関与する反応がきわめて重要であることを主として従来の諸家の結果<sup>8)~12)</sup> および熱力学的計算により考察した。その際に、この (3) の反応が十分な速さで進行するためには溶鉄中に多量の炭素が含まれていなければならないことを指摘した。

この点は実験的にも明らかにされている<sup>8)</sup>。したがって、溶鉄の吸炭反応の機構を明確にしておくことは高炉内における SiO ガスを媒介とした溶鉄中への Si の移行の機構を明らかにするための第1段階である。

高炉内での溶鉄の吸炭反応の機構としてはガス相からの吸炭と固体炭素との接触による吸炭が考えられるが、本研究の目的は CO ガスから溶鉄あるいは S を含んだ溶鉄への炭素移行の機構を確立し、あわせて高炉内でのガスからの吸炭の役割を検討せんとするものである。

1570°C から 1720°C にわたる温度範囲において実験した結果、CO ガスから溶鉄への C 移行速度は非常に遅く、しかも C 移行の機構には溶鉄表面での吸着現

\* 昭和 45 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 46 年 4 月 7 日受付

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 (現 川崎製鉄技術研究所)

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博

\* 高炉内における物質移動に関する研究—I

象が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

### 2. 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示した。実験は 0.55 g の電解鉄を外径 8mmφ、内径 5mmφ、深さ 5mm の純アルミナ・ルツボに入れ、これを 4 個黒鉛ルツボ内に並べ 50kW のタンマン炉で加熱溶解する。反応装置内の温度プロファイルは Fig. 1 に示したとおりであり、とくに半径方向の温度分布については同一時間後に取り出した 4 個のサンプル間に C の濃度差がなかったことから問題ないことを確認した。温度は Pt. 20%Rh-Pt. 40%Rh 熱電対で測定した。溶鉄表面に吹きつける CO ガスはグラファイト管を用い 10 cm/sec の流速で導入した。溶鉄中の炭素含有量の変化は所定時間 CO ガスと反応させたサンプルを急冷レクーロン滴定法により測定した。CO 分圧は 0.25~1 atm と変化させたが、この場合のバランス・ガスはアルゴンである。

### 3. 実験結果

初期炭素濃度が 0, 0.5 および 2.8% の溶鉄につき各温度における炭素含有量の時間変化を Fig. 2 に示した。図より吸炭反応速度は温度が低いほど大きいことが明らかである。この現象は炭素の初期濃度に無関係である。しかし、初期炭素濃度が高い場合、すなわち 2.8% の場合には 3 hr 程度の反応時間内における炭素濃度の変化

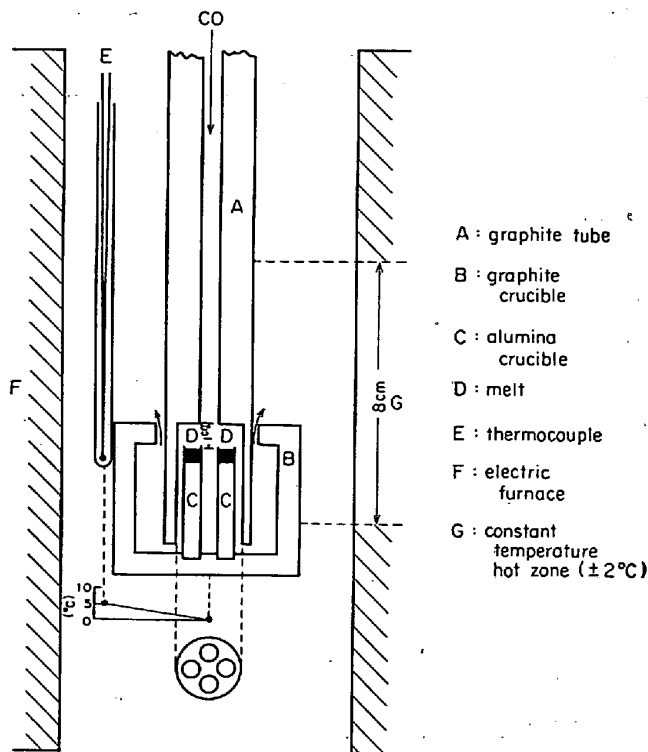


Fig. 1. Experimental apparatus.

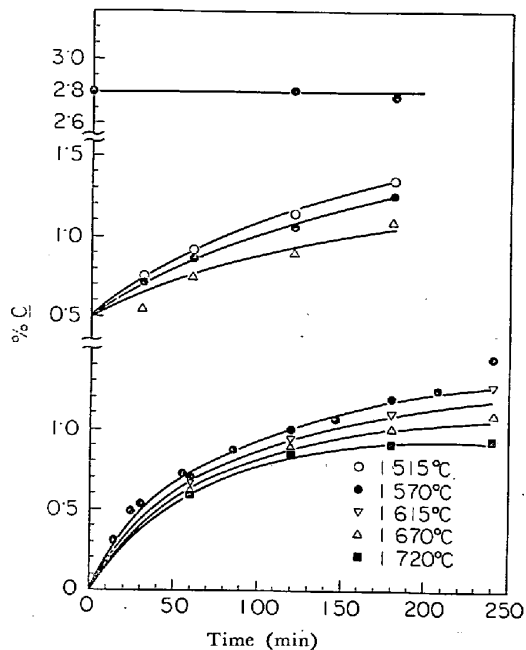


Fig. 2. The variation of carbon content in metal with time ( $P_{CO}=1$  atm).

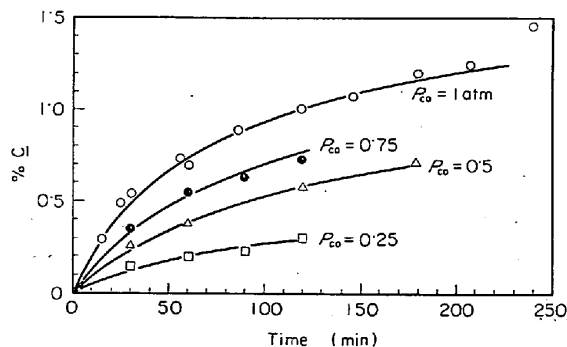


Fig. 3. The effect of  $P_{CO}$  on carburization rate (1570°C).

Table 1. Initial rate of carburization,  $V_C^0$  (%/min)  $\times 10^2$ .

$P_{CO}$ (atm)	1.00	0.75	0.50	0.25
Temp. (°C)				
1570	2.00	1.35	0.80	0.40
1615	1.70	—	0.75	0.35
1670	1.50	—	0.70	0.30
1720	1.40	—	—	—

は認められなかった。PARLEE にも種々の炭素濃度の炭素-鉄溶体の CO 吸収を測定したが<sup>13)</sup>、4.4% の炭素を含有する溶鉄の CO 吸収速度はきわめて遅い結果を得ている。

吸炭速度に対する CO 分圧の影響について検討した結果を 1570°C を例にとつて Fig. 3 に示した。CO 分圧が高いほど吸炭速度が大きいことが明らかであり、この傾向は他の温度についても同様である。

各温度、各 CO 分圧に関して求めた初期速度  $V_C^0$  を

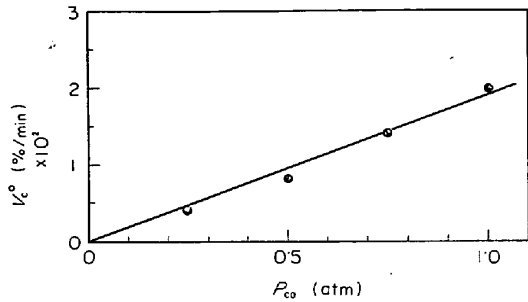


Fig. 4. The effect of  $P_{CO}$  on the initial rate of carburization (1570°C).

Table 1 に一括した。

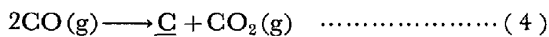
吸炭速度に対する CO 分圧の影響を図示すると Fig. 4 を得る。この図から明らかなように吸炭の初期速度  $V_c^0$  と CO 分圧の間には直線関係が成立している。Fig. 4 は 1570°C の例であるが他の温度についても同様である。

#### 4. 考 察

##### 4.1 反応速度式の算出

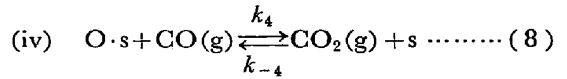
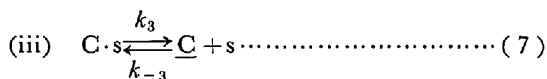
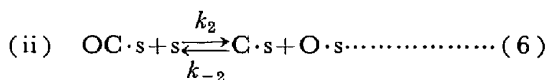
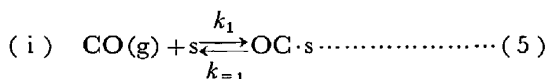
Table 1 の数値からこの反応の速度は温度が低いほど大きく、正反応の見掛けの活性化エネルギーは負値をもつことを示唆している。PARLEE らは溶鉄を攪拌した状態で実験を行なっており反応の律速段階を相界面に存在する境界層内の酸素の拡散としているが、彼らは主として 1630°C で実験を行なっており、他の温度についてはわずかに 1540°C の実験にすぎない。この 1540°C の実験結果について彼らは期待に反して 1630°C よりも大きい速度定数を得たことを報告しており<sup>13)</sup>、温度に対する反応速度定数の依存性は本報告の結果と同じである。

見かけの活性化エネルギーが負であることを考慮するとつぎの全反応 (4) には吸着反応が関与していると仮定することができる。



この仮定は後に示すように S を含む溶鉄の吸炭反応によつて保証される。

さて、吸炭反応 (4) は以下の連続する 4 個の反応から成立すると考える。



ここに s, OC·s, O·s および C·s はそれぞれ空の吸着座, CO, 酸素原子および炭素原子を吸着した吸着座を意味する。この連続する 4 個の反応のうち (i), (iii) および (iv) の反応は平衡状態にあり (ii) の反応が律速段階であるとする。

ここで  $S_T, S^0, S_{CO}, S_C$  および  $S_O$  をそれぞれ全吸着座数, 空吸着座数, CO を吸着した吸着座数, 炭素を吸着した吸着座数および酸素原子を吸着した吸着座数とすると,

$$S_T = S^0 + S_{CO} + S_C + S_O \quad \dots\dots\dots (9)$$

が成立する。(5), (7) および (8) 式で示される反応は平衡にあると仮定しているから,

$$K_{CO} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{S_{CO}}{P_{CO} \cdot S^0} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$K_C = \frac{k_3}{k_3} = \frac{S_C}{a_C \cdot S^0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$K_O = \frac{k_{-4}}{k_4} = \frac{P_{CO} \cdot S_O}{P_{CO_2} \cdot S^0} \quad \dots\dots\dots (12)$$

が成立する。ここに  $K_{CO}, K_C$  および  $K_O$  はそれぞれ CO, C および O の吸着平衡定数,  $a_C$  は炭素の活量を意味する。(10), (11) および (12) 式を (9) 式に代入すると (13) 式が得られる。

$$S_T = S^0 \left( 1 + P_{CO} K_{CO} + \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} K_O + a_C K_C \right) \quad \dots\dots (13)$$

さきに述べたように (6) 式で示される反応が律速段階と仮定したから、吸炭反応の速度は (6) 式の反応の反応速度に等しい。したがつて、(14) 式が成立する。

$$\frac{d[\%C]}{dt} = k_2 \cdot S_{CO} \cdot S^0 - k_{-2} \cdot S_C \cdot S_O \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここに  $k_2$  と  $k_{-2}$  はそれぞれ反応 (6) の正反応速度定数と逆反応速度定数である。(10), (11), (12) および (13) 式を (14) 式に代入すると (15) 式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d[\%C]}{dt} &= \frac{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}^3}{(P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C \cdot K_C)^2} \\ &\quad - \frac{k_{-2} \cdot S_T^2 \cdot K_C \cdot K_O \cdot P_{CO} \cdot P_{CO_2} \cdot a_C}{(P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C \cdot K_C)^2} \quad (15) \end{aligned}$$

ここで反応の初期、すなわち時間零においては  $a_C$  は零であるから吸炭反応の初期速度  $V_c^0$  は、

$$V_c^0 = \frac{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}^3}{(P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C \cdot K_C)^2} \quad (16)$$

で与えられる。他方、実験結果から (17) 式の関係が成

Table 2. The value of  $P_{CO_2}$ .

Temp. (°C)	$P_{CO_2}$
1 570	$4.91 \times 10^{-5}$
1 615	$3.68 \times 10^{-5}$
1 670	$2.70 \times 10^{-5}$
1 720	$2.08 \times 10^{-5}$

Table 3. Rate constants,  $k_f$  and  $k_b$ .

Temp. (°C)	$k_f$ (%/ min · atm)	$k_b$ (%/ min)
1 570	$2.0 \times 10^{-2}$	$6.6 \times 10^3$
1 615	$1.7 \times 10^{-2}$	$8.4 \times 10^3$
1 670	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^4$
1 720	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^4$

立しなければならない (Fig. 4).

$$V_C^\circ = \text{const} \cdot P_{CO} \quad \dots\dots\dots (17)$$

したがって、(16) 式の右辺の分母は  $P_{CO}^2$  に等しくなければならない。すなわち、

$$P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C = P_{CO} \quad (18)$$

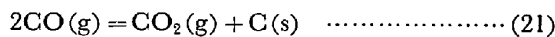
が成立する。この関係を用いると (15) 式は (19) 式に書き換えられる。

$$\frac{d[\%C]}{dt} = k_f \cdot P_{CO} - k_b \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} a_C \quad \dots\dots\dots (19)$$

ここに  $k_f = k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}$  および  $k_b = k_{-2} \cdot S_T^2 \cdot K_O \cdot K_C$  はそれぞれ反応 (6) の見かけの正反応速度定数と、見かけの逆反応速度定数である。  $k_f$  は (20) 式によつて計算され、各温度における値は Table 3 に一括した。

$$V_C^\circ = k_f \cdot P_{CO} \quad \dots\dots\dots (20)$$

つぎに  $k_b$  を求める。  $k_b$  を求めるにあつては  $P_{CO_2}$  の値が必要である。溶鉄表面に導入されるガスは溶鉄表面に達するまでの間にグラフィイト導入管内において (21) 式の平衡で規定される組成になつているものと仮定する。



$$\Delta G^\circ = -40800 + 41.90T^{1.4}$$

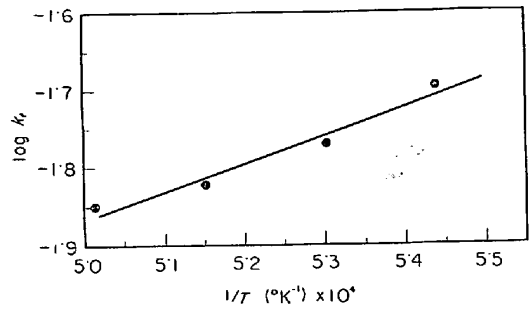
$$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{8918}{T} - 9.16 \quad \dots\dots\dots (22)$$

(22) 式によつて計算した  $P_{CO_2}$  値を Table 2 に一括した。ただし、この場合の CO 分圧は 1 atm とした。  $P_{CO_2}$  と  $V_C^\circ$  の値を (19) 式に代入すると任意の時間における反応速度から  $k_b$  が決定される。得られた  $k_b$  を Table 3 に一括した。

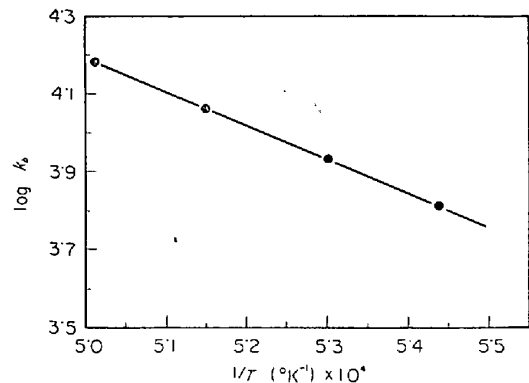
ところで溶鉄中炭素の活量は近似的に (23) 式によつて表わされる。

$$a_C = \alpha [\%C]^2 \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\alpha = 0.060 \quad (0 < \%C < 1)$$



(a) The temperature dependence of  $k_f$



(b) The temperature dependence of  $k_b$

Fig. 5. The temperature dependence of apparent rate constant.

$$= 0.045 \quad (1 < \%C < 1.5)$$

この関係を用いると (19) 式は (24) 式に書き換えられる。

$$\frac{d[\%C]}{dt} = k_f \cdot P_{CO} - k_b \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} a_C = \kappa - \kappa' [\%C]^2 \quad \dots\dots\dots (24)$$

ここに  $\kappa = k_f \cdot P_{CO}$  および  $\kappa' = \alpha \cdot k_b \cdot (P_{CO_2}/P_{CO})$  である。(24) 式を積分すると、

$$\frac{1}{2\sqrt{\kappa\kappa'}} \ln \frac{\kappa + [\%C]\sqrt{\kappa\kappa'}}{\kappa - [\%C]\sqrt{\kappa\kappa'}} = t + I \quad \dots\dots\dots (25)$$

を得る。ここに  $I$  は積分定数である。ここで初期条件、  $t = 0$  において  $\%C = 0$  を考慮すると (26) 式が導かれる。

$$[\%C] = \frac{\kappa}{\sqrt{\kappa\kappa'}} \cdot \frac{\exp(2\sqrt{\kappa\kappa'}t) - 1}{\exp(2\sqrt{\kappa\kappa'}t) + 1} \quad \dots\dots\dots (26)$$

(26) 式によつて溶鉄中炭素の時間変化に関する実測値と計算値を比較することができる。

さて、得られた  $k_f$  および  $k_b$  の温度依存性を Fig. 5 に示した。図中の直線の勾配から得られた見かけの活性化エネルギーは、

$$\text{正反応} : -19 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{逆反応} : 41 \text{ kcal/mol}$$

である。

Estn らは溶鉄中炭素の  $CO_2$  による酸化反応、

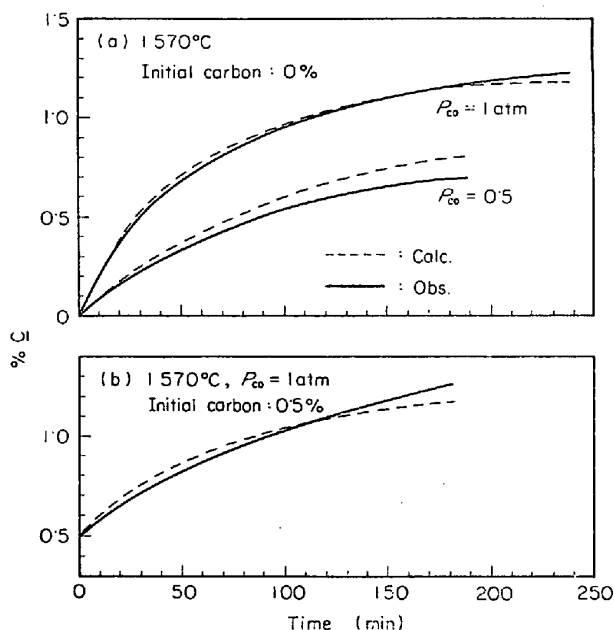
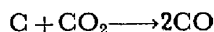


Fig. 6. The variation of carbon content in the metal (calculated and expt.).



の実験からこの反応の見掛けの活性化エネルギーとして 41 kcal/mole を得ている<sup>15)</sup>。この数値は本報告の逆反応の見掛けの活性化エネルギーの値とよく一致している。ここで見掛けの活性化エネルギーについて考えると、見かけの速度定数には真の速度定数と吸着平衡定数が含まれているから Arrhenius の式はつぎのように書くことができる。

$$k_f = A \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{(E_A)_6 - Q_5}{RT}\right) \quad (27)$$

$$k_b = A' \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right) = A' \exp\left[-\frac{(E_A)_6' - Q_7 - Q_8}{RT}\right] \quad (28)$$

ここに  $A, A'$  は定数,  $(E_A)_6, (E_A)_6'$  は律速反応 (6) の正反応および逆反応の活性化エネルギー,  $Q_5, Q_7$  および  $Q_8$  はそれぞれ反応 (5), (7) および (8) の吸着反応熱である。

正反応および逆反応の見掛けの活性化エネルギーがそれぞれ負符号および正符号を示すことから以下の関係が成立しなければならない。すなわち,

$$Q_5 > (E_A)_6 \quad (29)$$

$$Q_7 + Q_8 < (E_A)_6$$

である。しかし、現時点では  $Q_5, Q_7$  および  $Q_8$  の決定ができないから  $(E_A)_6$  および  $(E_A)_6'$  の評価は不可能である。

最後に、得られた  $k_f$  および  $k_b$  の数値と式 (26) を用いて計算した溶鉄中炭素の時間変化は Fig. 6 に例を

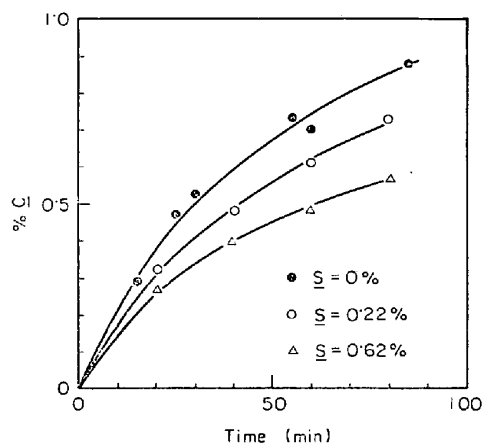


Fig. 7. The effect of sulphur in the metal on carburization rate (1570°C).

Table 4. The effect of S content on the initial rate of carburization,  $k'_f \times 10^2$ .

Temp (°C) \ % S	0	0.22	0.62
1570	2.0	1.8	1.6
1615	1.7	1.6	1.4
1670	1.5	1.4	1.3

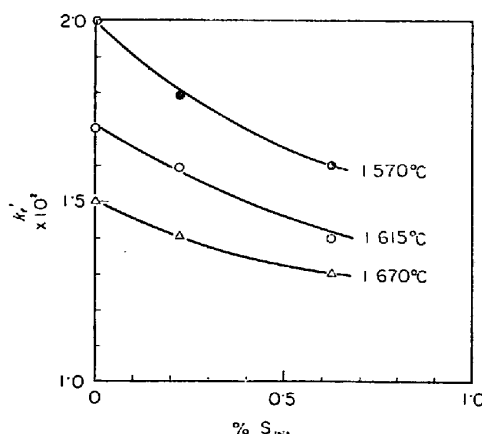


Fig. 8. The effect of sulphur content in the metal on apparent rate constant.

示したように実験値とよい一致を示す。

#### 4.2 表面活性物質 S の吸炭速度に対する影響

さきにのべたように CO ガスによる溶鉄の吸炭反応の機構を考える場合には溶鉄表面における吸着現象を問題にする必要があり、この点を考慮に入れた速度式を導出した。この吸着現象の役割を一層明確にするために以下の実験を行なった。

いまここで溶鉄中に表面活性な物質 S を添加した場合に、もし S が CO が吸着する吸着座と同一の吸着座を占有するならば、吸炭速度は低下することが期待される。さらに S 添加による反応速度低下の現象が現われれば吸炭反応に対する吸着現象の関与がより明らか

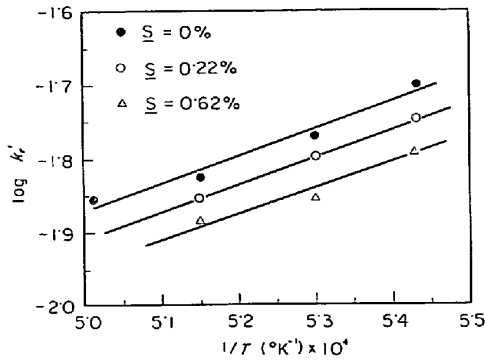


Fig. 9. The temperature dependence of apparent rate constant.

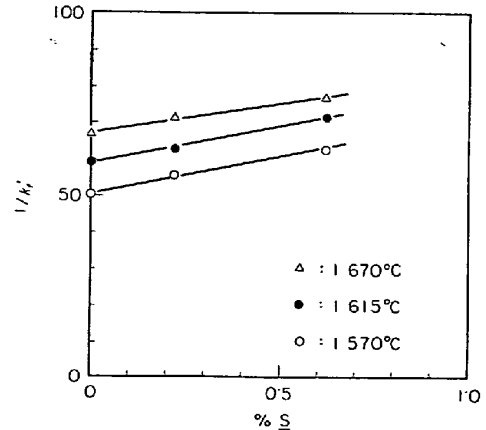


Fig. 10. The relation between  $1/k_f'$  and  $\%S$ .

となる。以上の考えにもとづき 0.22% および 0.62% の S を含む溶鉄の吸炭速度を  $P_{CO}=1\text{atm}$  の場合につき 1570°C, 1615°C および 1670°C の温度で測定した。

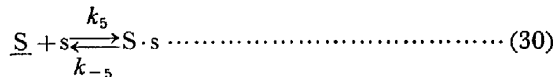
溶鉄中炭素の時間変化を 1570°C を例にとつて Fig. 7 に示した。各温度および各 S 濃度について得られた吸炭反応の正反応速度定数  $k_f'$  を Table 4 に一括した。

$k_f'$  に対する溶鉄中 S の影響を図示すると Fig. 8 のとおりである。

図から明らかのように  $k_f'$  は S 含有量とともに直線的には減少しない。さらに  $k_f'$  は S の増加とともに一定値に収束する傾向を示している。

$k_f'$  の温度依存性を Fig. 9 に示した。図中の各直線の勾配から得られた見掛けの活性化エネルギーは溶鉄中の濃度に無関係にほとんど一定値を示している。すなわち、S 濃度が 0, 0.22 および 0.62% のすべてについて約  $-19\text{kcal/mol}$  である。このことは溶鉄中の S は単に CO が吸着すべき吸着座数を減少させるにすぎない、つまり CO と共通の吸着座に吸着するだけで、吸着した CO の解離反応に影響を与えることはないことを意味している。

Fe-S 溶体の吸炭反応には反応 (5)~(8) のほかに、



の反応が関与していると考えられる。ここに  $S \cdot s$  は S を吸着した吸着座である。上の反応が平衡状態にあるとすると。

$$K_S = \frac{S_S}{a_S \cdot S^0} \dots\dots\dots (31)$$

が成立する。ここに  $K_S$  は S の吸着平衡定数、 $S_S$  は S を吸着した吸着座数、 $a_S$  は S の活量である。以上の点を考慮すると S を含有する溶鉄の吸炭反応速度式は S を含まない場合と同様にして (32) 式で表わされる。

Table 5. The value of adsorption equilibrium constant,  $K_S$ .

Temp. (°C)	$K_S$
1570	0.22
1615	0.17
1670	0.12

$$\frac{d[\%C]}{dt} = k_2 \cdot S_{CO} \cdot S^0 - k_{-2} \cdot S_C \cdot S_O$$

$$= \frac{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}^3}{(P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C \cdot K_C + P_{CO} \cdot a_S \cdot K_S)^2} - \frac{k_{-2} \cdot S_T^2 \cdot K_C \cdot K_O \cdot P_{CO} \cdot P_{CO}^2 \cdot a_C}{(P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C \cdot K_C + P_{CO} \cdot a_S \cdot K_S)^2} \dots\dots\dots (32)$$

初期速度  $V_C^0$  は、

$$V_C^0 = \frac{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}^3}{(P_{CO} + P_{CO}^2 \cdot K_{CO} + P_{CO_2} \cdot K_O + P_{CO} \cdot a_C \cdot K_C + P_{CO} \cdot a_S \cdot K_S)^2} = k_f' \cdot P_{CO} \dots\dots\dots (33)$$

である。ここに、

$$k_f' = \frac{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}}{(1 + P_{CO} \cdot K_{CO} + (P_{CO_2}/P_{CO}) \cdot K_O + a_C \cdot K_C + a_S \cdot K_S)^2} \dots\dots\dots (34)$$

である。

ところで  $1/k_f'$  と  $a_S$  との関係を調べると Fig. 10 に示すように両者の間には直線関係が成立している。ただし、ここでは  $a_S$  を溶鉄中の S の重量パーセントで近似している。したがって、(34) 式の分母はつぎの関係を満足していると考えられる。

$$\left(1 + P_{CO} \cdot K_{CO} + \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot K_O + a_C \cdot K_C + a_S \cdot K_S\right)^2 = (1 + a_S \cdot K_S)^2 = 1 + 2a_S \cdot K_S \dots\dots\dots (35)$$

(35) 式を用いると (34) 式は (36) 式に書き換えられる。

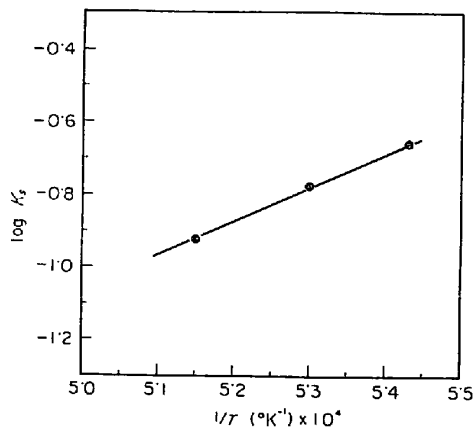


Fig. 11. Temperature dependence of  $K_S$ .

$$k_f' = \frac{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}}{1 + 2a_S \cdot K_S} \dots\dots\dots (36)$$

(36) 式を変形すると,

$$\frac{1}{k_f'} = \frac{1}{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}} + \frac{2K_S}{k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}} a_S \dots (37)$$

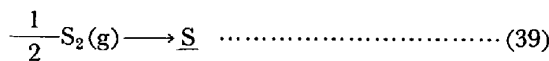
となり Fig. 10 に得られた結果を説明することができる。Fig. 10 の切片は  $1/k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}$  に相当し、勾配は  $2K_S/k_2 \cdot S_T^2 \cdot K_{CO}$  に相当するからこの両者から  $K_S$  を求めることができる。各温度について得られた  $K_S$  を Table 5 に一括する。

$K_S$  の温度依存性を Fig. 11 に示した。図中の直線の勾配から得られた  $S$  の溶鉄表面への吸着熱は 41 kcal/mol である。

ところで  $S$  を含む溶鉄と  $S$  を含まない溶鉄の吸炭反応の見かけの活性化エネルギーが同一であることは (36) 式より  $K_S$  の温度依存性と  $a_S$  の温度依存性が相互に打消し合うためであると推察される。換言すれば  $S$  の吸着熱と  $S$  の溶解熱が近似的に等しいことに起因すると考えられる。 $S_2$  が鉄中に溶解する際の自由エネルギー変化は、

$$RT \ln a_S = \Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots (38)$$

で与えられる。ここで、



$$\log \frac{a_S}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{6890}{T} - 1 \cdot 15^{16)} \dots\dots\dots (40)$$

が成立する。 $P_{S_2}$  は  $S_2$  の分圧である。(40) 式から、

$$RT \ln a_S = 2 \cdot 3 \cdot R \cdot 6890 - T \left\{ 2 \cdot 3 \cdot R \left( 1 \cdot 15 - \frac{1}{2} \log P_{S_2} \right) \right\} \dots\dots (41)$$

が得られるから  $S$  の鉄中への溶解熱は約 31 kcal/mol となる。 $S$  の溶鉄への吸着熱と鉄中への溶解熱とは互いに比較的近い値であるといえる。

### 4.3 気-液境界層内の物質移動について

いままでの考察の過程においては気-液境界層内での物質移動による抵抗は無視し、溶鉄表面での反応が吸炭反応を律速しているとしてきた。ここで物質移動による抵抗に関する検討を行なう。

まず正反応について考える。流体と凝縮相球体間の物質移動係数については RANZ-MARSHALL の式<sup>19)</sup> によつて検討されることが多いが、本系についても近似的にこの式が適用されるものとする。RANZ-MARSHALL の式は (42) 式によつて表わされる。

$$\frac{k_c \cdot d}{D} = 2 \cdot 00 + 0 \cdot 60 \left( \frac{d \cdot \bar{u} \cdot \rho}{\mu} \right)^{1/2} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \dots (42)$$

ここに  $k_c$  は物質移動係数、 $D$  は移動物質の拡散係数、 $d$  は球の直径、 $\bar{u}$  は流体の平均流速、 $\rho$  は流体の密度、 $\mu$  は流体の粘度である。 $D$  は CHAPMAN-ENSKOG の式<sup>18)</sup> によつて計算する。

$$D = \frac{1 \cdot 8583 \cdot 10^{-3} \sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_{CO}} + \frac{1}{M_{CO_2}} \right)}}{P \cdot \sigma^2 \cdot \Omega_D} \dots\dots (43)$$

ここに  $T$  は絶対温度、 $M_{CO}$  と  $M_{CO_2}$  はそれぞれ CO と  $CO_2$  の分子量、 $P$  は全圧、 $\sigma$  と  $\Omega_D$  は定数である。さらに  $\mu$  は (44) 式<sup>19)</sup>、

$$\mu = 2 \cdot 6693 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{M \cdot \bar{T}}{\sigma^2 \cdot \Omega_\mu}} \dots\dots\dots (44)$$

によつて計算する。

さて、1570°C においては  $\bar{u} = 10$  cm/sec、 $\rho = 1 \cdot 82 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>、 $D_{CO} = 3 \cdot 5$  cm<sup>2</sup>/sec、 $\mu = 7 \cdot 86 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup>·sec であり、また  $d = 0 \cdot 5$  cm としてこれらの値を (42) 式に代入することにより、

$$\frac{k_c \cdot d}{D} = \frac{k_c \cdot 0 \cdot 5}{3 \cdot 5} = 2 \cdot 0 + 0 \cdot 6 (1 \cdot 2)^{1/2} (1 \cdot 2)^{1/3}$$

を得るがこの式から  $k_c = 19$  cm/sec が得られる。

他方、CO のフラックスは (45) 式で表わされる。

$$v_{CO} = \frac{k_c}{RT} A (P_{CO} - P_{CO,S}) \dots\dots\dots (45)$$

ここに  $A$  は界面積、 $R$  は気体定数で 82 \cdot 1 cm<sup>3</sup> \cdot atm/g \cdot mol \cdot °K、 $P_{CO}$  は気体バルク中の CO 分圧、 $P_{CO,S}$  は界面での CO 分圧を表わす。反応初期においては  $P_{CO,S} = 0$  とおけるから反応初期の CO のフラックス  $V_{CO}^\circ$  は (46) 式で与えられる。

$$V_{CO}^\circ = \frac{k_c}{RT} \cdot A \cdot P_{CO} \dots\dots\dots (46)$$

1570°C、 $P_{CO} = 1$  atm で計算した  $V_{CO}^\circ$  は  $1 \cdot 25 \times 10^{-4}$  g \cdot mol/sec \cdot cm<sup>2</sup> で一方実験から求められた同一条件での  $V_{CO}^\circ$  は  $6 \cdot 37 \times 10^{-7}$  g \cdot mol/sec \cdot cm<sup>2</sup> である。この2つの数値から正反応において気-液境界層内の物質移動の抵

Table 6. Theoretical and experimental values of the decarburization rate (1570°C) (g-mol/sec·cm<sup>2</sup>).

%C	Theoretical	Experimental
0.2	$2.3 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$
0.5	$4.5 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-7}$
1.0	$1.2 \times 10^{-7}$	$5.0 \times 10^{-7}$

抗は全抵抗の中で無視しうる程度と予想される。

一方、このことを1570°Cにおいてガス流速を10cm/sec, 18cm/sec および25cm/secとして実験的に検討した。その結果、60分後における溶鉄中炭素は0.71, 0.71 および0.72%であった。したがって、吸炭反応の初期段階においては気-液境界層内の物質移動は反応抵抗の支配因子にはなっていないと結論できる。

つぎに逆反応について考えると、CO<sub>2</sub>のフラックスは、

$$V_{CO_2} = \frac{k_c}{RT} A(P_{CO_2,s} - P_{CO_2}) \dots\dots\dots (47)$$

で表わされる。ここに  $P_{CO_2,s}$  は界面でのCO<sub>2</sub>の分圧、 $P_{CO_2}$  は気相バルク中のCO<sub>2</sub>の分圧を表わす。 $P_{CO_2,s}$  は溶鉄中の炭素と平衡する値であると仮定すれば、たとえば1570°Cにおいて %C=0.2, 0.5 および1.0に相当する  $P_{CO_2,s}$  はそれぞれ  $1.82 \times 10^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{-3}$  および  $9.6 \times 10^{-4}$  atm である。これらの値と  $k_c=19$  cm/sec を(47)式に代入して得られる脱炭反応速度と実験から得られた脱炭反応速度とをTable 6に一括した。

Table 6 から気-液境界層内のCO<sub>2</sub>移動の抵抗は吸炭反応の後期において必ずしも無視できないことがわかる。

#### 4.4 溶鉄中の炭素の拡散抵抗の寄与について

ここで溶鉄中での炭素の拡散過程の反応抵抗への寄与を検討する。この場合溶鉄表面の炭素濃度はBoudouard平衡に達しているガスと接触しているため、飽和溶解度に達していると仮定し、溶鉄浴底面の炭素濃度の時間変化を(48)式で計算する。温度は1570°Cとする。

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \frac{2}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (48)$$

ここに  $C$  は  $t$  時間後の溶鉄浴底面の炭素濃度、 $C_s$  は溶鉄表面の炭素濃度で5.3%、 $C_0$  は  $t=0$  における溶鉄浴底面の炭素濃度、 $l$  は溶鉄表面から底面までの距離で0.5cm、 $D$  は炭素の拡散係数で  $6 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec とする。 $C_0=0\%$  とし  $t=3600$  sec (1hr) 後の  $C$  を計算すると5.04%となる。しかし実験値は~0.7%であるから飽和溶解度に達した溶鉄表面の炭素が溶鉄中に拡散す

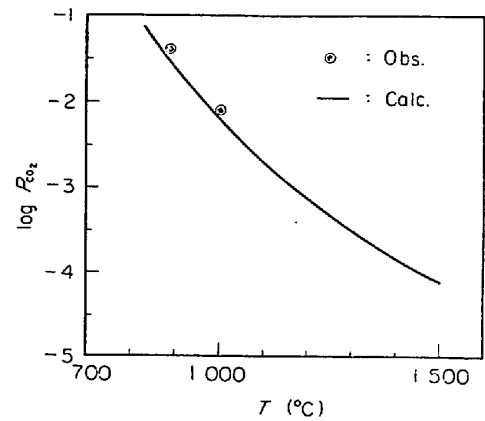
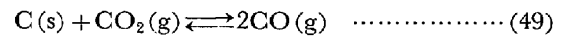


Fig. 12. The evaluation of  $P_{CO_2}$  by concentration cell: Pt|Fe/FeO|CaO·ZrO<sub>2</sub>|CO/CO<sub>2</sub>|Pt.

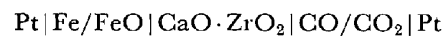
る速度が吸炭反応を律速していると考えすることはできない。

#### 4.5 溶鉄表面へ導入するガスの酸素分圧について

本実験において溶鉄表面に導入したガスはグラファイト製導入管内でBoudouard平衡に達していると仮定してきた。



この仮定が満足されているか否かを確認する目的で以下の実験を行なった。すなわち、つぎに示す酸素濃淡電池を用い、1100°Cの温度までガス中に含まれるCO<sub>2</sub>分圧を測定した。



実測値と測定値はFig. 12に示すようによく一致している。高温での実験が非常に困難であるために実測値が少ないが、比較的低温域において計算値と実測値がよく一致することから、高温部においても上記の仮定が満足されていると期待できる。しかし、逆反応速度定数  $k_b$  の値は  $P_{CO_2}$  の値いかにかかっているため、この点さらに厳密に検討する必要がある。

#### 4.6 高炉内における吸炭反応について

高炉内における吸炭反応の詳細については現時点において明らかにされていない。しかし、試験高炉内から採取された試料によると約1300°Cの温度領域において約3%の炭素が溶鉄中に含まれていることが報告されている<sup>20)</sup>。この事実をもとに高炉内での吸炭反応について若干考察する。

まず、1500°C以上の吸炭反応については、本実験結果から明らかなように(Fig. 2)、すでに吸炭した溶鉄のCOによる一層の吸炭は長時間の接触を考慮してもほとんど期待できない。他方、溶鉄と固体炭素による吸炭反応がきわめて速いことは前報<sup>7)</sup>に述べたとおりである。

比較的低温の1300°C前後の領域での吸炭反応速度



は (19) 式により計算できる。この温度で鉄が熔融状態にあるためには 3% の炭素を含んでいなければならない。したがって、計算の仮定として、溶鉄中にすでに 3% の炭素が含まれているとして  $a_c=0.3$ 、また、この温度領域での  $P_{CO_2}$  は現実高炉の内部を垂直ゾンデによつて調査した結果から  $10^{-2}$  atm とし<sup>21)</sup>、 $P_{CO}$  は 1 atm とする。以上の仮定下における吸炭速度は  $n_c = -1.85 \times 10^{-4}$  g-mol/cm<sup>2</sup>·sec となり、吸炭反応ではなく脱炭反応が進行する条件下にあると結論される。この温度領域で吸炭反応が進行するには  $P_{CO_2} = 10^{-4}$  atm ( $P_{CO} = 1$  atm) 程度でなければならない。なお、 $a_c=0.3$  と平衡する  $P_{CO_2}$  は 1300°C において  $1.05 \times 10^{-3}$  atm ( $P_{CO} = 1$  atm) である。

このように高炉内の 1300°C 程度の温度領域においては CO による吸炭反応の可能性はなく、むしろ CO<sub>2</sub> による脱炭反応の可能性があるにもかかわらず、現実には吸炭が進行している。この理由は溶鉄と固体炭素の接触による吸炭反応が急速に進行することにあると考えられる。

以上のように高炉内の吸炭反応は主として溶鉄と固体炭素の接触によつて行なわれ、CO による吸炭反応はほとんど行なわれていないと結論される。

最後に、ソリューション・ロス反応が始まる領域において CO<sub>2</sub> で消費されるのは固体炭素だけでなく、溶鉄中の炭素も考慮する必要がある。

## 5. 結 言

S を含まない溶鉄と S を含む溶鉄の CO ガスによる吸炭反応速度を 1570°C から 1720°C にかけて測定した結果、以下の結論を得た。

- (1) 吸炭反応速度は温度が低いほど大きくなる。吸炭反応速度の機構を決定するためには溶鉄表面への CO の吸着を考慮しなければならない。この点は S を含む溶鉄の吸炭反応速度の測定により一層明確にされた。
- (2) 本実験条件下において気-液境界層内の物質移動による抵抗は反応の初期段階では無視できる。吸炭反応の律速段階は溶鉄表面に吸着した CO の解離反応である。
- (3) 実験から得られた吸炭反応の見かけの活性化エネルギーは正反応については -19 kcal/mol、逆反応については 41 kcal/mol である。
- (4) 高炉内の吸炭反応は主として溶鉄と固体炭素の接

触で行なわれる。

本稿を終るにあたり有益な討論をしていただいた東京大学工学部助教授 佐野信雄博士、川崎製鉄技術研究所 岡部伏見製鉄研究室長ならびに種々有益なご教示を賜わつたペンシルバニア大学 D. R. HASKEL 博士に深謝の意を表す。

## 文 献

- 1) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1823
- 2) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, and J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1963), p. 1265
- 3) J. R. RAWLING and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1539
- 4) M. GRIMBLE, R. G. WARD and D. J. WILLIAMS: JISI, 203 (1965), p. 264
- 5) 川合, 森, 井口: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 761
- 6) 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1437, p. 1447
- 7) 徳田, 榎谷, 大谷: 鉄と鋼, 58 (1972) 2, p. 219
- 8) 縫部, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 55 (1969) 12, p. 965
- 9) 金, 館: 学振第 54 委員会, 反応小委員会資料 (Feb., 1967)
- 10) 板谷, 後藤, 染野: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S. 176
- 11) 岡部, 榎谷: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S. 13
- 12) A. DECKER and R. SCIMAR: CNRM, (1967) Sept. 12, p. 37
- 13) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE, and R. Schuhmaun Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, (1958), Feb. p. 132
- 14) O. KUBASCHEWSKY, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOK: Metallurgical Thermochemistry, 4th edition, Pergamon Press, London (1967)
- 15) Yu. G. MEDVEDEVSKIKH, O. A. Esin, and S. K. CHUCHMAREV: Russian Metallurgy (Metally), (1968) 4, p. 16
- 16) J. F. ELLITT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, vol. II, Addison-Wesley, Massachusetts (1963)
- 17) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 173
- 18) R. B. BIRD, W. E. STEWART and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, p. 510, John Wiley, New York (1960)
- 19) Ibid., p. 23
- 20) 学振第 54 委員会資料 (日本鋼管技研), 54 委-1157 (July, 1970)
- 21) 岡部, 浜田, 渡辺: 鉄と鋼, 55 (1969) 9, p. 764