

(135)

水蒸気からの溶鉄の酸素および水素吸収

名古屋大学工学部 ○長 隆 郎

井 上 道 雄

I. 緒言: さきとCO₂からの溶鉄の酸素・炭素吸収を検討したが、今回はH₂Oからの酸素・水素吸収を考察する。

II. モデルおよび解析: (2.1) 酸素吸収 $H_2O \rightleftharpoons (O) + 2(H) \dots (1)$, $(O) + H_2O \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} (O)^* + H_2O \dots (2)$, $(O)^* \xrightarrow{k_3} O \dots (3)$ (1)式が平衡状態であれば, $K_I = P_{O_i} \cdot (P_{H_i})^2 / P_{H_2O_i} \dots (4)$ となる。ただし, i は界面を表わす。いま酸素吸収速度 v_0 が(2)式によつて律速される場合には, $v_0 = (F/V) \cdot k_1 K_I (P_{H_2O_i} / P_H)^2 \dots (5)$

(2.2) 水素吸収 吸収過程; $(H) \xrightarrow{k_4} H \dots (6)$, 脱水素過程; $(O) + H \xrightarrow{k_5} OH \dots (7)$
 $2(OH) \rightleftharpoons H_2O + (O) \dots (8)$ 水素吸収のための有効界面積 $F_{eff.H}$ は酸素のない吸着位とみなすとき、酸素の吸着係数を $K_0 = 300^{(2)}$ とすれば $F_{eff.H} = F / (1 + 300 [O\%]) \dots (9)$ となる。水素吸収過程は(4),(6),(7)式より, $d\%H/dt = (F/V) \{ (k_4 P_{H_i}) / (1 + 300 [O\%]) - (k_5 K_I P_{H_2O_i} [H\%]) / (P_{H_i})^2 \} \dots (10)$

となる。ただし、脱水素過程は(8)式が律速するとした。いま $P_{H_2O_i} / P_{H_2O_b} = \alpha$ のとき $P_{H_2O_b} = P_{H_2O_i} + P_{O_i}$ なので P_{O_i} および P_{H_i} は $P_{O_i} = P_{H_2O_b} (1 - \alpha) \dots (11)$, $P_{H_i} = 2 P_{O_i} = 2 P_{H_2O_b} (1 - \alpha) \dots (12)$ で表わされ、 K_I の値は $K_I = 4 (P_{H_2O_b})^2 (1 - \alpha)^2 / \alpha \dots (13)$ となる。(13)式は3次方程式であるが、H. Zeise³⁾ によれば $K_I = 1.6 \times 10^{14}$ なので α の値は $\alpha = 1 - \sqrt[3]{K_I/2} - 0.04$ で近似できる。ただし、 $Q = 4 (P_{H_2O_b})^2$ とする。

こうして得た各界面分圧を用いてH₂Oからの酸素吸収に関する従来の到達結果⁴⁾ と $(P_{H_2O_i} / P_{H_i})^2$ との関係(5)式)を求めると、よい直線関係をうる。(図1) ぐまりの範囲の v_0 は(2)式によつて律速される。一方、H₂Oからの水素吸収の考察では、水素吸収のための k_4 の値に $k_4 = 5^{(5)}$ を用いるが、 k_5 は明らかでない。そこで前報¹⁾の考察で得たCO₂からの炭素吸収過程の k_7 ($(O) + C \xrightarrow{k_7} CO$: 脱炭) の値が酸素吸収過程の k_5 ($(O) + O_2 \xrightarrow[k_5]{k_1} (O)^* + O_2$) の値と等しいという結果を用いる。すなわち、脱水素過程の k_5 が同様に酸素吸収過程の k_7 に等しいとすれば、図1の勾配から $k_5 = 1 \times 10^3$ をうる。これらの値を(10)式に代入し、初濃度 2 ppm H としたときの水素・酸素同時吸収過程を示すと図2となる。いずれも水素は初期に急激に吸収されるが、溶鉄内の酸素濃度の増加とともにピークに達し、逆に低下する。また、P_{H₂O} の低下によつて v_0 が低下するので、水素濃度は逆に高くなる。しかし、酸素濃度が例えば初濃度 0.002% O, $d\%O/dt = 0.0000132$ と全ての場合に一定ならば、P_{H₂O} の上昇によつて水素濃度は増加する。(図3) この計算結果は脱炭過程の末期に予想される。いずれにしても、(10)式によつて任意の酸素濃度と水蒸気分圧下における水素吸収過程を推算することができる。文献 1) 井上ら 鉄と鋼 57(1971)S.438, 2) 盛ら 鉄と鋼 55(1969)S.69, 3) H. Zeise. Zeit Elektrochem 48(1942)P.23, 4) M. Inouye et al. Proceedings ICSTIS, Part I, (1971), P.548, 5) R.D. Pehlke et al. Trans. AIME 245(1969)P.1843.

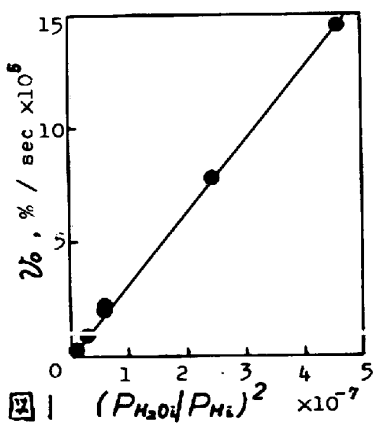


図1

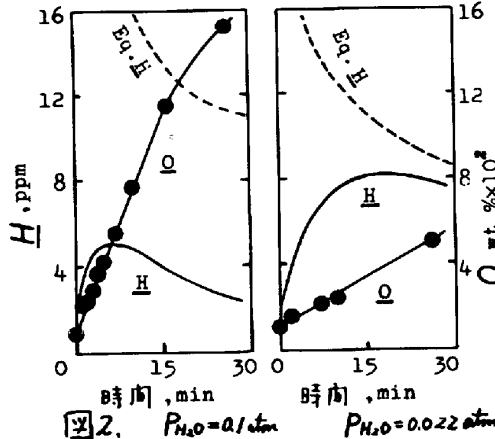


図2. P_{H₂O} = 0.1 atm

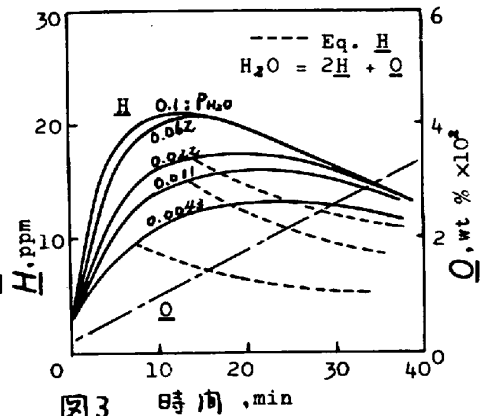


図3