

## 論 文

UDC 669.046.517 : 669.046.552 : 541.127 : 661.939.3

## 溶鉄のアルゴンガスによる C-O 脱ガス反応速度について\*

天野 和男\*\*・伊藤 公允\*\*\*・坂尾 弘\*\*\*

## On the Kinetics of C-O Degassing from Liquid Iron by Argon Stream

Kazuo AMANO, Koin ITO, and Hiroshi SAKAO

## Synopsis:

This study aims at the kinetic investigation on the reaction between gas and liquid iron. A liquid iron droplet was levitated in a pure argon stream and the rates of carbon and oxygen removal from the droplet were measured. The CO absorption and degassing-rates were also measured by using crucibles. The reaction proceeds according to  $\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}$  until one of these elements is eliminated. The reaction is found to be controlled by the transfers of the element from iron bulk to gas-melt interface and of CO from the interface to gas bulk. This mechanism can explain the different reaction behaviors between the levitation technique and the crucible melting method. In the case of the crucible melting method, the reaction proceeds complicatedly depending on the extent side reactions between the iron melt and the crucible. On the basis of the results obtained, a discussion has been made on the degassing reaction occurring in some practical process.

## 1. 緒 言

製鋼技術の一つに真空脱ガス法があり、各種の方法で行われてきた。それぞれ真空あるいは不活性ガスを利用して溶鋼中の溶解ガスを迅速に除去し、高品質な鉄鋼材料を製造する。これに関連して溶融金属-ガス間反応を速度論的に研究することは、製鋼技術の進歩のうえで重要な課題である。

このような研究は、溶融金属-ガス界面を通過するガス分子の挙動に律速段階を仮定し速度式を導き実験結果と比較検討することで、多くの研究者によつて行われてきた。一般に、律速段階に対する見解は実験条件の変化に対する結果への影響あるいは活性化エネルギーの大きさなどによつて判断され、異相間物質移動と界面化学反応とに大別することができる。しかし、各研究者によつてその見解には相違がある。溶鉄内の炭素および酸素と雰囲気ガスとの各種反応に関してさまざまな検討が行われてきた。著者らは前報<sup>1)</sup>において溶鉄のCOガス吸収速度を測定し、高温における無機化学反応は非常に速いと仮定して異相間物質移動律速で解析した。

特に低炭素かつ低酸素領域における脱ガス反応の研究

は、実験方法を選択しないと目的以外の反応に妨害され易い。たとえば、坩堝溶解法は溶融金属が耐火物と接触しているため、耐火物との反応も考慮する必要があり、さらに溶融金属上部周辺が耐火物で囲まれているため、界面上方から吹き付けられたガスは界面で複雑に流動し、流体力学的解析が困難な状態にある。したがって、溶融金属-ガス間反応の律速段階を検討するうえで必ずしも適切な方法であるとは思われない。他方、浮揚溶解法は試料が球形で浮揚するため、耐火物との反応は全く考慮する必要がなく、ガスの流れに対して流体力学的解析が適応でき、しかも、高温まで測定できるなど多くの利点がある。

そこで、前報同様に浮揚溶解法を用いて溶鉄のArガスによるCO脱ガス速度を測定し、その律速段階を異相間物質移動律速で解析した。また、坩堝溶解法を用いたCOガス吸収および脱ガス反応の結果を、浮揚溶解法で得られた知見にもとづき検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 浮揚溶解法

装置—前報と同じ装置を用いた。

\* 昭和 47 年 48 年 49 年 本会講演大会にて発表 昭和 50 年 6 月 9 日 受付 (Received June 9, 1975)

\*\* 名古屋大学大学院 (Graduate school, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*\*\* 名古屋大学工学部 工博 (College of Engineering, Nagoya University)

操作—前報において、一定重量の溶鉄に全圧 1 気圧の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを一定流速で吹きつければ、溶鉄は各実験温度に対し一定時間後常に同じ炭素と酸素濃度になることがわかった。そこで、脱酸し重量を 1.350±0.001 g に調整した試料を Ar ガス中で浮揚溶解した後、三方コックを CO-CO<sub>2</sub> 側に開放した。高炭素領域の実験をする際は純 CO ガスを、低炭素領域の実験には CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを所定時間溶鉄に吸収させた。その後、三方コックを Ar 側に切り換えて脱ガス反応を開始させた。コックの切り換え前に Ar ガス精製系内は加圧状態になっているため、コックの切り換えと同時に Ar ガスは溶鉄に達し、続いて所定流速で流れる。したがってコックを切り換えた時を反応開始時間とした。所定時間後に試料を採取する。その操作および分析は前報と同じである。

2.2 坩堝溶解法

装置—坩堝溶解法の実験装置を Fig. 1 に示す。電源は 350 kHz, 出力 15 kW の真空管式高周波発振器である。溶鉄と吹き付け管 (内径 9 mm) B の間隔はガス側の物質移動係数を一定にするため 10 mm とした。

操作—再電解鉄をマグネシア坩堝 D につめ、Ar ガス雰囲気中で加熱溶解した。Ar-H<sub>2</sub>(1:1) 混合ガスで所定の初期濃度まで脱酸した。脱酸後 Ar ガス雰囲気にして水素の置換と温度の調整を行なった。CO ガス (流速 1 500 cc/min) を溶鉄に吹き付けて吸収させた。吸収速度を測定するため、所定時間ごとに内径 3 mm の石英管で試

料を採取した。CO ガスを所定時間吸収させた後、脱ガス速度を測定した。CO ガスを Ar ガス (流速 1 000 cc/min) に切り換え溶鉄に吹き付け、所定時間ごとに石英管で試料の採取をした。試料採取を行なう際、凝固時の CO ガス放出を防止するため石英管内にアルミニウム線を入れた。温度は光高温計で測定し、1 600±20°C であった。分析方法は前報と同じである。

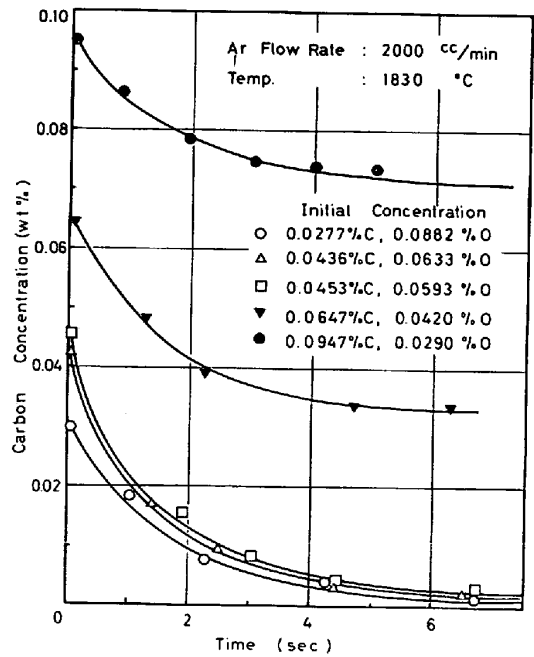


Fig. 2. Change of carbon concentration during the degassing from the levitated iron.

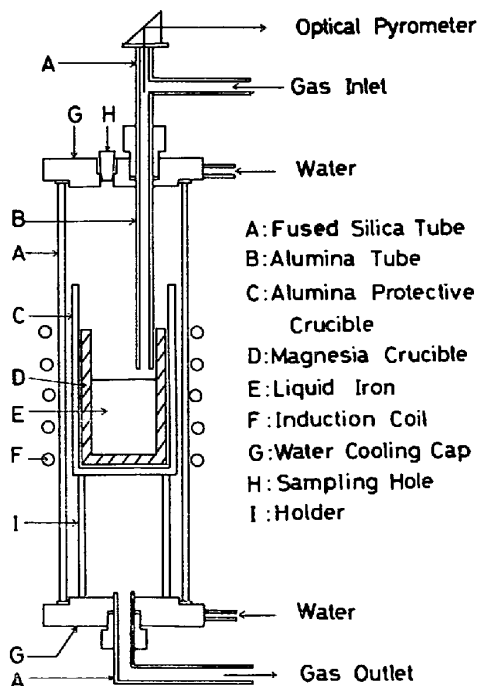


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

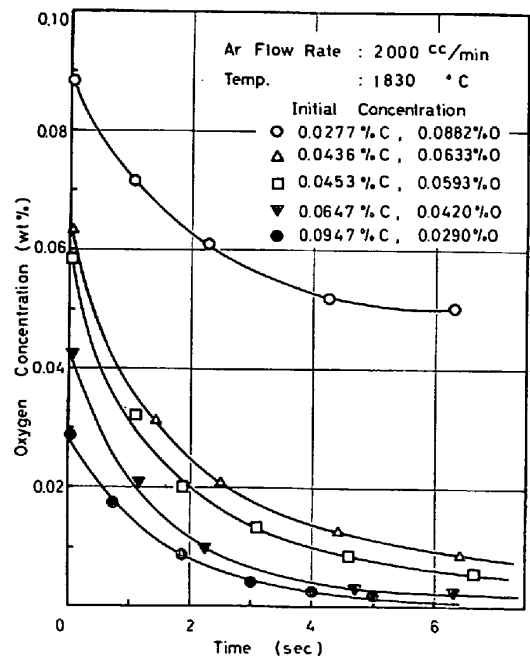


Fig. 3. Change of oxygen concentration at the same conditions as shown in Fig. 2.

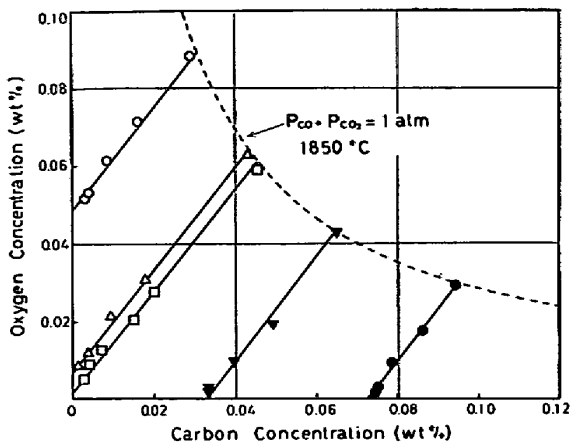


Fig. 4. Relations between carbon and oxygen concentration during the degassing from the levitated iron at various initial concentrations.

### 3. 実験結果

#### 3.1 浮揚溶解法

温度 1830°C, Ar ガス流速 2000cc/min に保ち, 種々の初期濃度から脱ガス反応を行なわせた場合の溶鉄内炭素および酸素濃度の時間変化を Fig. 2, Fig. 3 に示す. この炭素濃度と酸素濃度の関係を Fig. 4 に示す. 図中の曲線は 1850°C において  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  の混合ガスと平衡する炭素濃度と酸素濃度の関係を計算<sup>2)</sup>により求めたもので, 初期濃度はいずれもこの曲線付近にあった. そして, 炭素と酸素は時間の経過とともに初期濃度を通る 4/3 の勾配の直線上を移動し, 一成分がほぼゼロになる点で反応が停止した. したがって, 溶鉄内の炭素と酸素は全濃度範囲にわたり CO ガスとして Ar ガス中へ放出されていることがわかった.

脱ガス速度に及ぼす Ar ガス流速の影響を調べるため温度 1780°C, 初期濃度 0.078% C, 0.033% O と一定に保ち, Ar ガス流速を変化させて測定した. その結果を Fig. 5 に示す.

次に, 脱ガス速度と温度の関係を調べるため, 初期濃度 0.067% C, 0.039% O, Ar ガス流速 2000cc/min と一定に保ち, 温度を変化させて測定した. その結果を Fig. 6 に示す.

#### 3.2 坩堝溶解法

内径 40 mm と 30 mm の 2 種類の坩堝を用い溶鉄重量を 400 g ~ 200 g と変化させて CO ガス吸収反応を行なわせた場合の, 溶鉄内の炭素および酸素濃度の時間変化を Fig. 7 に, 炭素と酸素の関係を Fig. 8 に示す. Fig. 8 における図中の一点破線は, 本実験結果から得ら

れた 1600°C において  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  と平衡する炭素と酸素の関係を示したものであり, 破線は浮揚溶解法を用いた純 CO ガス吸収反応の 1850°C における測定結果を参考のために示したものである. 坩堝溶解法の吸収反応初期は浮揚溶解法と異なり滑らかな曲線で溶鉄内の炭素と酸素の関係が変化し, 反応後期は浮揚溶解法とは温度が異なるので一致しないが, 同様に  $P_{CO} + P_{CO_2} =$

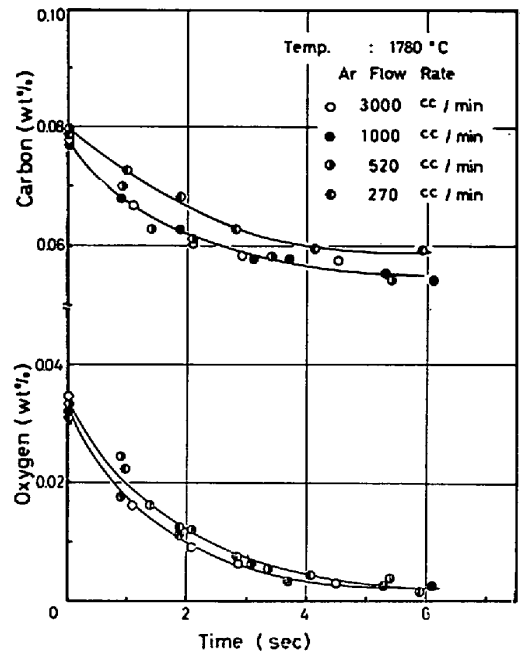


Fig. 5. Influence of Ar flow rate on the degassing rate of the levitated iron.

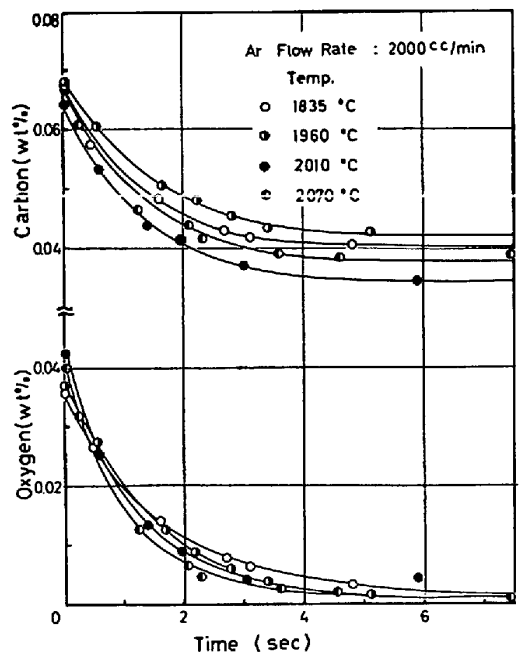


Fig. 6. Influence of temperature on the degassing rate of the levitated iron.

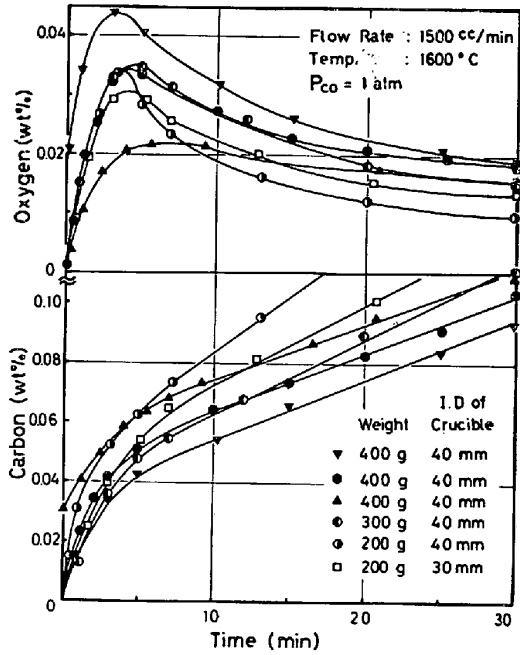


Fig. 7. Change of carbon and oxygen concentration during the reaction of iron with pure CO in the crucible.

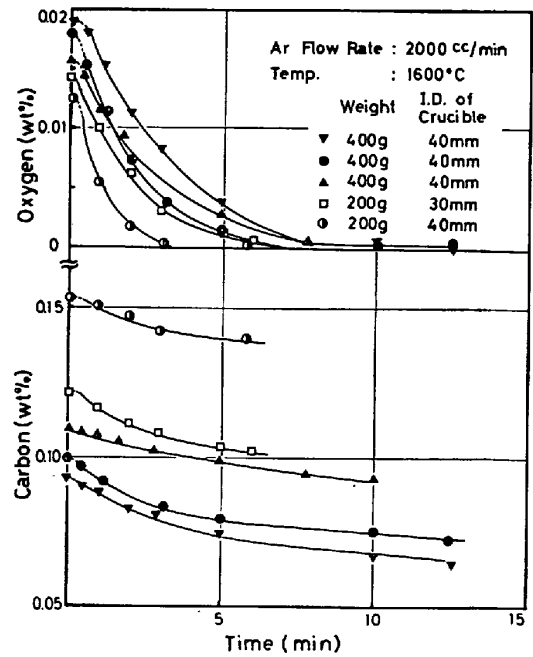


Fig. 9. Change of carbon and oxygen concentration during the degassing from the iron melt in the crucible.

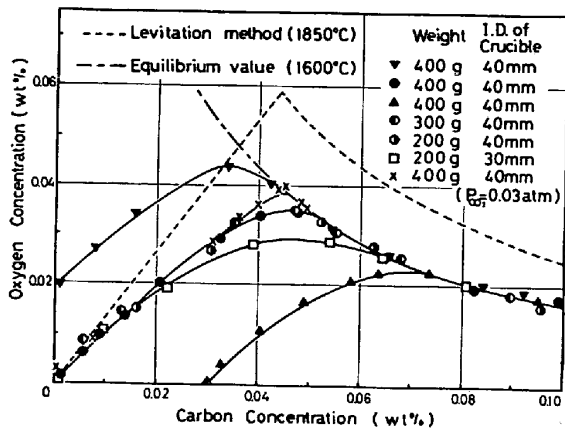


Fig. 8. Relations between carbon and oxygen concentration during the reaction with pure CO (except for x) at 1600 °C.

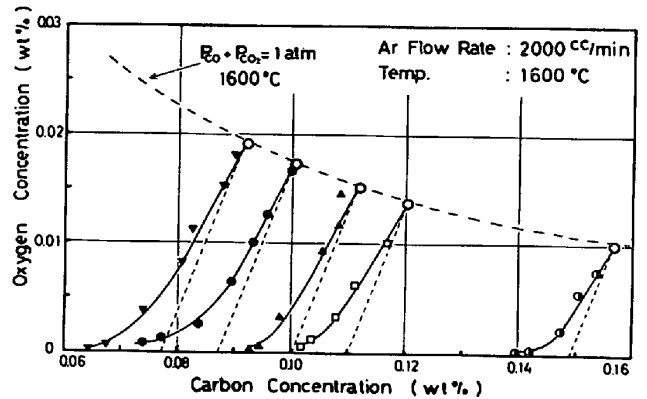


Fig. 10. Relations between carbon and oxygen concentration during the degassing from the iron melt in the crucible.

1 atm と平衡する濃度に沿つて変化した。

坩堝径および溶鉄重量を変えて純 Ar ガスによる脱ガス反応を行なわせた場合、溶鉄内の炭素および酸素濃度の時間変化を Fig. 9 に、炭素と酸素の関係を Fig. 10 に示す。坩堝溶解法による脱ガス反応は浮揚溶解法と異なり、酸素濃度がほぼゼロになつても炭素濃度が減少しつづけ (Fig. 9)、さらに、反応初期を除き 4/3 の勾配の直線からはずれて濃度変化した (Fig. 10)。

#### 4. 考 察

##### 4.1 浮揚溶解法による脱ガス

溶鉄内の炭素と酸素は溶鉄-ガス界面で反応して、平衡

論的には CO と平衡する CO<sub>2</sub> が存在する。しかし、Fig. 4 より脱ガス反応は



だけで進行していると考えられる。

実験結果から脱ガス反応の反応次数を求めてみる。Fig. 2, Fig. 3 に示されるように脱炭速度および脱酸素速度は時間とともに変化しており 0 次反応ではない。1 次反応の速度式としては脱炭速度に関して次のように書くことができる。

$$-r_C = k_1(n_C - n_C^e) \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $\dot{n}_C$  : 脱炭速度 [ mol / cm<sup>2</sup> · sec ]

$n_C$  : 溶鉄内炭素濃度 [ mol / cm<sup>3</sup> ]

$n_C^e$  : 反応終了時の炭素濃度

$k_1$ : 速度定数 [cm/sec]

である。ところで、反応が(1)式だけで進行していることから脱炭速度  $\dot{n}_C$ , 脱酸素速度  $\dot{n}_O$  および脱ガス速度  $\dot{n}_{CO}$  の間には次の関係がある。

$$-\dot{n}_C = -\dot{n}_O = -\dot{n}_{CO} \dots\dots\dots (3)$$

また炭素酸度  $n_C$  と酸素濃度  $n_O$  の間には

$$n_O = n_C + (n_O^0 - n_C^0) \dots\dots\dots (4)$$

の関係が成り立つので、(2)式の濃度差の項は  $(n_C - n_C^0) = (n_O - n_O^0)$  で書き直すことができる。したがって

$$\begin{aligned} -\dot{n}_C &= -\dot{n}_O = k_1(n_C - n_C^0) \\ &= k_1(n_O - n_O^0) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

ここで  $n_C^0, n_O^0$  はそれぞれ反応初期濃度をあらわす。

(2)式を積分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln(n_C - n_C^0) - \ln(n_O^0 - n_C^0) \\ = -(F/V)k_1(t - t^0) \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

2次反応の速度式としては次式が考えられる。

$$-\dot{n}_C = k_2(n_C n_O - n_C^0 n_O^0) \dots\dots\dots (7)$$

$k_2$  は速度定数である。実験条件より  $n_C^0 n_O^0 = 0$  であるから(7)式は次のようになる。

$$-\dot{n}_C = k_2 n_C n_O \dots\dots\dots (7')$$

(7')式は(4)式を用いれば次のように積分できる。

$$\begin{aligned} \ln n_C/n_O - \ln n_C^0/n_O^0 \\ = -(F/V)k_2(n_O^0 - n_C^0)(t - t^0) \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

(6)式、(8)式をモル濃度から重量パーセント濃度に換算して、Fig. 2, Fig. 3 に示した測定結果を計算すると Fig. 11 および Fig. 12 が得られる。いずれのプロットも同程度のバラツキで直線関係を示している。この直線の傾きから  $k_1, k_2$  が求められるが、得られた  $k_1, k_2$  は  $n_C = n_O$  を中心として高炭素側領域と高酸素側領域で対称になるように初期濃度によつて変化する傾向が認められた。

著者らは前報<sup>1)</sup>で高温における無機化学反応は非常に速く律速段階にならないとして、二重境界膜を考へて溶鉄の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス吸収速度を解析してきた。そこで浮揚溶解法を用いた溶鉄中の炭素および酸素の純 Ar ガスによる脱ガス速度も、反応(1)は非常に速く、異相間の物質移動が律速段階になるとして解析する。

脱ガス反応は次の経過で進行すると考えられる。

(I) 浮揚溶解法では溶鉄球は非常に激しく攪拌されており、溶鉄内は均一な組成である。そして、反応の進行により溶鉄-ガス界面と溶鉄内部との間に生じた濃度差のため、溶質は溶鉄側濃度境界層を反応界面に向つて移動する。

(II) 界面に達した溶質は反応(1)でガス分子となる。

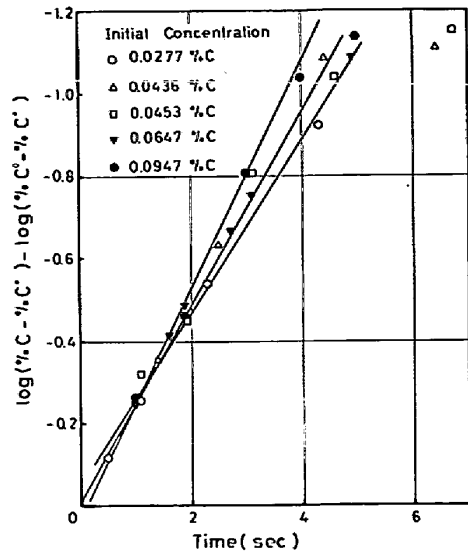


Fig. 11. Relations between  $\log (\%C - \%C^0) - \log (\%C^0 - \%C^0)$  and time.

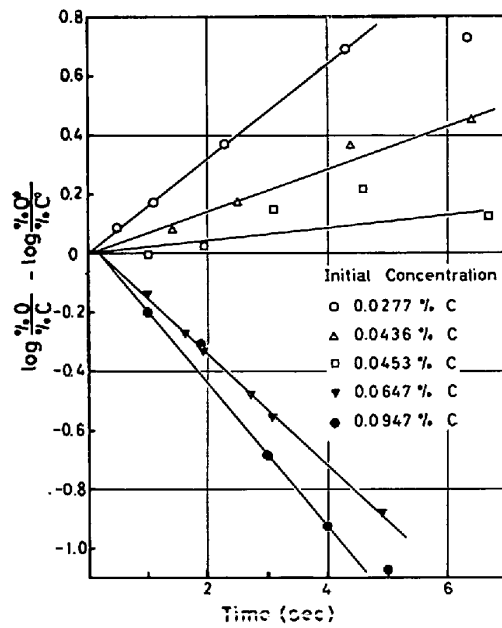


Fig. 12. Relations between  $\log \frac{\%O}{\%C} - \log \frac{\%O^0}{\%C^0}$  and time.

(III) 生成ガスは溶鉄-ガス界面とガス本体との間に生じたガス側濃度境界層をガス本体中に向つて移動し、系外へ除去される。

脱ガス反応全体はこれらのうちで遅い過程で律速されるが、(II)は仮定にしたがい律速段階にはならない。溶鉄側には物質移動抵抗が存在し、他方、本実験は Ar ガス雰囲気で行なつているため、真空脱ガスとは異なり気相側にも常に抵抗が存在する。そして、反応が1次式あるいは2次式を満足して進行していなかつたことから、

(I), (II) で示した溶鉄-ガス両濃度境界層内の物質移動が混合律速になっていると考えてみた。

Fig. 4 で示されるように、溶鉄内の炭素と酸素は直線的に濃度変化し、その延長上に最終濃度がある。反応が (I) 式だけで、溶鉄内部濃度が界面濃度を追従するように進行するならば、界面濃度は内部濃度と同じ直線上にあると考えられる。そこで、界面炭素濃度  $n_c^s$  と界面酸素濃度  $n_o^s$  の間にも (4) 式と同じ関係

$$n_o^s = n_c^s + (n_o^e - n_c^e) \dots\dots\dots (9)$$

が成り立つ。したがって、(I) 過程の境界層を移動する速度式は

$$-\dot{n}_C = -\dot{n}_O = k_m (n_C - n_c^s) = k_m (n_O - n_o^s) \dots\dots\dots (10)$$

で示すことができる。  $k_m$  は溶鉄側の物質移動係数であり、炭素の物質移動係数が酸素のそれか区別できない。しかし、移動速度の遅い物質の移動が律速段階になると考えれば、  $k_m$  は拡散係数の小さい酸素の物質移動係数となる。(II) 過程の境界層を移動する速度式は

$$-\dot{n}_{CO} = k_g^{CO} (1/RT) (P_{CO}^s - P_{CO}) \dots\dots\dots (11)$$

で示すことができる。

ここで  $k_g^{CO}$  : CO ガスの物質移動係数 [cm/sec]

$P_{CO}$  : ガス本体中の CO 分圧 [atm]

$P_{CO}^s$  : 溶鉄-ガス界面の CO 分圧

である。界面で反応 (1) が平衡に達していれば

$$P_{CO}^s = K n_c^s n_o^s \dots\dots\dots (12)$$

の関係が成り立つ。  $K$  は反応 (1) の平衡定数である。  $P_{CO}$  に対応する溶鉄内の濃度を  $K n_c^s n_o^s$  であらわせれば、(11) 式は次のようになる。

$$-\dot{n}_{CO} = k_g^{CO} (K/RT) (n_c^s n_o^s - n_c^e n_o^e) \dots\dots\dots (13)$$

(3), (10) および (13) 式から界面濃度  $n_c^s$  を求めると次式が得られる。

$$n_c^s = -\left(\frac{\alpha + n_o^e - n_c^e}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\alpha + n_o^e - n_c^e}{2}\right)^2 + \alpha n_C + n_o^e n_o^e} \dots\dots\dots (14)$$

ここで、  $\alpha = \frac{k_m RT}{k_g^{CO} K}$  である。(14) 式を (10) 式に代入すると、脱炭速度と溶鉄内炭素濃度の関係が得られる。

$$-\dot{n}_C = k_m \left\{ n_C + \frac{\alpha + n_o^e - n_c^e}{2} - \sqrt{\left(\frac{\alpha + n_o^e - n_c^e}{2}\right)^2 + \alpha n_C + n_o^e n_o^e} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

そこで (15) 式をモル濃度から重量パーセント濃度に換算し、  $\alpha$  に含まれる  $k_m$  に対しては CO ガス吸収反応から得られた値を考慮し 0.06 cm/sec を、  $k_g^{CO}$  に対しては DISTIN ら<sup>3)</sup>、STEINBERGER ら<sup>4)</sup> の提案した式を組み合わせ

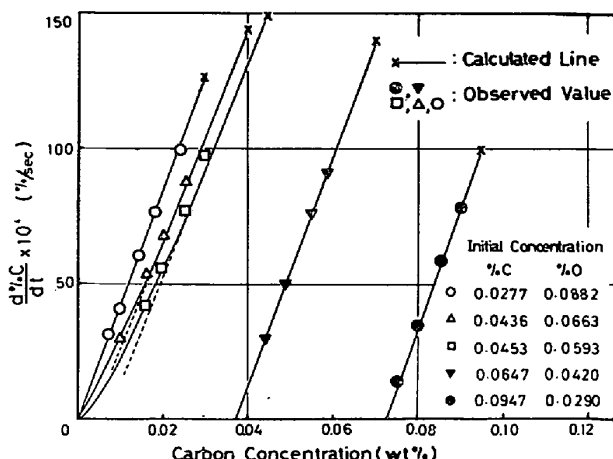


Fig. 13. The rate of decarburization as a function of carbon concentration for  $k_m = 0.06$  cm/sec and  $k_g = 17$  cm/sec.

て計算される値、流速 2000cc/min において 17 cm/sec を用い、脱炭速度と溶鉄内炭素濃度の関係を各初期濃度に対して計算し実測値と比較した結果を Fig. 13 に示す。測定値はほぼ計算値に近い値を示している。図中の  $\times$  は  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1$  atm と平衡する濃度を示す。  $n_c^e = n_o^e$  付近では脱炭速度と溶鉄内炭素濃度には直線関係がなく、  $n_c^e = n_o^e$  から離れた領域、つまり一成分の過剰領域になる程直線性が增加している。さらに、この  $\alpha$  を用いて界面濃度  $n_c^s$  を計算すると、一成分の過剰領域になる程界面濃度は反応初期からすでに最終濃度  $n_c^e$  に近づいているが、  $n_c^e = n_o^e$  付近では界面濃度は溶鉄内部と最終濃度の中間値を示し、最終濃度へゆつくり近づいていくことがわかった。  $\alpha$  は間接的に界面濃度を決定するものであり、  $k_g^{CO}$  が大きくなれば、あるいは  $k_m$  が小さくなれば  $\alpha$  は小さくなり、界面濃度がより最終濃度に近づくことを示す。

界面濃度と溶鉄内部濃度の関係がわかったので、速度定数について検討する。

(10) 式と (13) 式から界面濃度  $n_c^s$  を求めると

$$n_c^s = \frac{k_m n_C + k_g^{CO} (K/RT) n_c^e n_o^e}{k_m + k_g^{CO} (K/RT) n_o^e} \dots\dots\dots (16)$$

になり、(16) 式を (10) 式に代入すれば、(10) 式は

$$-\dot{n}_C = \frac{1}{\frac{n_o^s}{k_m} + \frac{RT}{k_g^{CO} K}} (n_C n_o^s - n_c^e n_o^e) \dots\dots\dots (17)$$

となる。ここで  $n_o^s = n_o^e$  とみなせる領域では (17) 式は次式で書くことができる。

$$-\dot{n}_C = \frac{1}{\frac{1}{k_m} + \frac{RT}{k_g^{CO} K n_o^e}} (n_C - n_c^e) \dots\dots\dots (18)$$

(2)式と(18)式を比較すると次の関係が得られる。酸素過剰領域では  $n_0^c$  は評価しにくいので  $n_0^c$  を用いると、

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_m} + \frac{RT}{k_g^{CO} K n_0^c} \dots\dots\dots (19)$$

炭素過剰領域では  $n_0^c$  を用いると

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_m} + \frac{RT}{k_g^{CO} K n_0^c} \dots\dots\dots (20)$$

(19)式(20)式の関係は近似式であり全濃度範囲で適用できないが、参考のため  $1/k_1$  と  $1/n_0^c$  あるいは  $1/n_0^c$  の関係を実験結果からプロットし、その傾きから  $k_g^{CO}$  を、接片から  $k_m$  を求めてみると、 $k_g^{CO} = 13 \sim 18 \text{ cm/sec}$ ,  $k_m = 0.05 \sim 0.10 \text{ cm/sec}$  の値が得られ、前述で用いた値はこの範囲内に含まれている。

Ar ガス流速および温度の反応速度への影響は、初期濃度のわずかな違いによつて溶鉄内の炭素と酸素の関係が異なるので、炭素あるいは酸素濃度の時間変化だけでは判断できない。そこで、Ar ガス流速および温度の影響を調べるため、(6)式にしたがって実験結果をプロットし  $k_1$  を求め、Ar ガス流速および温度との関係を Fig. 14 に示す。この結果、Ar ガス流速の増加につれて反応速度は速くなる傾向にあるが、実験精度を考えると流速の影響はあまり大きくあらわれていないことがわかった。このことは混合律速で考えれば次のように説明できる。浮揚溶解法では試料が球形で浮揚しているため、試料周辺のガスの流れに流体力学が適応できる。DISTIN ら、STEINBERGER らの提案した式によれば、Ar

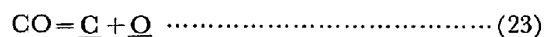
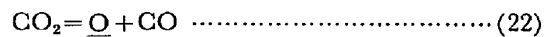
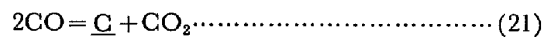
ガス流速が 2000cc/min から 250cc/minまで変化すると、 $k_g^{CO}$  は 17cm/sec から 14cm/sec まで変化する。ところが混合律速であるため速度定数には(19), (20)式にみられるように溶鉄側の抵抗が含まれており、 $k_m = 0.06 \text{ cm/sec}$  とすると今回の実験領域では  $k_g^{CO}$  の流速による変化の全体の反応速度に対する影響は 4%程度であり、これは実験精度内に含まれる。

脱ガス反応は温度の上昇とともに速くなり、Fig. 14 からみかけの活性化エネルギーとして 15 kcal/mol前後が得られた。これに対し(19), (20)式の右辺には  $k_m$ ,  $k_g^{CO}$ ,  $K$  が含まれている。 $k_m$ ,  $k_g^{CO}$  は二重境膜説によれば  $D/\delta$  で示され、拡散の活性化エネルギーとして  $D_{O_2}$  は 12 kcal/mol<sup>5)</sup>,  $D_{Ar-CO}$  の温度依存性に関するエネルギー項は 2 kcal/mol 程度といわれている。また、平衡定数のエンタルピー項は 5 kcal/mol<sup>2)</sup> であり、全体として 12 kcal/mol 前後が得られ、上述の測定結果から得られた活性化エネルギーとほぼ一致する。

以上のように、すべての実験結果を矛盾することなく説明できた。これは著者らの考えの正しいことを証明している。

4.2 坩堝溶解法による吸収および脱ガス

最初に吸収反応の経過を考察する。溶鉄-ガス界面では次の反応が考えられる。



溶鉄に CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを吹き付けた場合、二重境膜説に従えば溶鉄-ガス界面で(21)~(23)式の反応が起こり平衡関係を保つ。これら界面に生成した  $\underline{C}$ ,  $\underline{O}$  は溶鉄側境界層を通つて溶鉄内へ移動し、CO<sub>2</sub> はガス側境界層をCOとの相互拡散によつて移動する。これらの過程が律速段階であるとする。

前報で報告した浮揚溶解法による吸収反応では試料重量が小さく比表面積が大きいため、約 5sec という短時間で  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  と平衡する曲線上の点に内部濃度が到達した。その間の界面濃度の変化は小さく溶鉄内の物質移動が律速となり、5sec 以後はガス側境界層のCO<sub>2</sub>の拡散が律速となつてCOガス吸収反応が進行する。このように考えて反応機構が説明できた<sup>1)</sup>。しかし坩堝溶解法では比表面積が小さいため、溶鉄内に吸収された炭素と酸素の濃度が界面濃度と一致するには時間を要し、その間に界面濃度はガス本体のCO<sub>2</sub>分圧に応じた平衡濃度に向つて変化する。したがつて、内部濃度は界面濃度に到達することなく界面濃度を追従するようになる。それで内部酸素濃度と界面酸素濃度が一致する所まで内

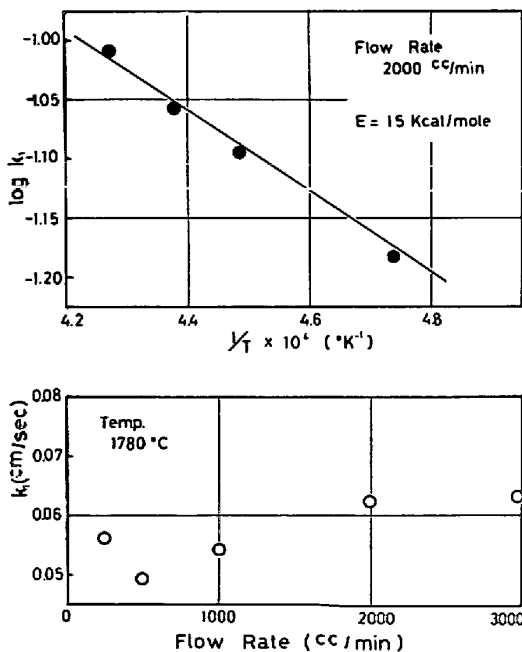


Fig. 14. Influence of temperature and Ar flow rate on the apparent rate constant.

部酸素濃度は増加するが、それ以後界面酸素濃度の減少に伴って内部酸素濃度も減少する。そこで坩堝径が等しくガス吹き付け管と溶鉄の間隔も同じ場合、溶鉄-ガス両境界層の状態が同一であり物質移動係数が変化しないので、溶鉄内の炭素と酸素の関係は変わらず吸収速度が比表面積に比例する。一方、坩堝径を変えるとガス本体の流れが変わり物質移動係数が変化するので、溶鉄内の炭素と酸素の関係が坩堝径によつて異なる (Fig. 8)。

このように坩堝溶解法による CO ガス吸収反応の機構を考えると実験結果を説明することができる。CO ガス吸収反応では必ず界面で CO<sub>2</sub> が発生し、酸素濃度が増加している時の反応は (21), (22) の正反応が起こっていると考えられ、その差として CO<sub>2</sub> が発生する。そこで溶鉄内の炭素と酸素は界面の CO-CO<sub>2</sub> によつて供給され、

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_C - \dot{n}_O \quad (24)$$

の関係がある。ガス側の CO<sub>2</sub>, 溶鉄側の炭素および酸素の移動に対する速度式は次のように与えられる。

$$\dot{n}_{CO_2} = k_m^{CO_2} (1/RT) (P_{CO_2}^s - P_{CO_2}) \quad (25)$$

$$\dot{n}_C = k_m^C (n_C^s - n_C) \quad (26)$$

$$\dot{n}_O = k_m^O (n_O^s - n_O) \quad (27)$$

界面平衡を仮定し、反応 (21), (22) の平衡定数をそれぞれ  $K_1$  [mol/atm cm<sup>3</sup>],  $K_2$  [mol/cm<sup>3</sup>] とすれば

$$\frac{P_{CO_2}^s n_C^s}{P_{CO_2}^s} = K_1, \frac{P_{CO}^s n_O^s}{P_{CO_2}^s} = K_2 \quad (28)$$

が成り立ち、実験条件は  $P_{CO}^s + P_{CO_2}^s = 1 \text{ atm}$  である。純 CO ガス吸収反応の場合について計算すると、 $P_{CO_2} = 0 \text{ atm}$  であるから次式が得られる。

$$\frac{k_m^{CO_2}}{RT} P_{CO_2}^s = k_m^C (n_C^s - n_C) - k_m^O (n_O^s - n_O) \quad (29)$$

Fig. 8 で示した実験結果を用いて (29) 式の妥当性を検討する。Fig. 15 の点線は Fig. 8 から坩堝径 40 mm, 試料重量 400 g の実験結果を書いたもので、溶鉄内部濃度を表わす。ADFB は本実験における  $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  と平衡する炭素と酸素の関係を示したもので、界面濃度はこの曲線上を変化する。しかしながら、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを吸収させた場合も溶鉄内の炭素と酸素はこの曲線上で平衡に達したが、この曲線は推奨平衡値<sup>2)</sup> などと比較すると少し低い値であった。この原因は試料採取時の CO ガス放出であると思われる。そこで  $P_{CO_2}^s$  の算出には推奨平衡値を補正して用いた。ここで溶鉄内部濃度 C に対応する界面濃度 D は C 点から引いた接線方向にあり、溶鉄内酸素濃度が減少しはじめる E 点では  $(n_O^s - n_O) = 0$  となり、その時の界面濃度は F であることを境界条件として与える。E 点、F 点の濃度を Fig. 15 から

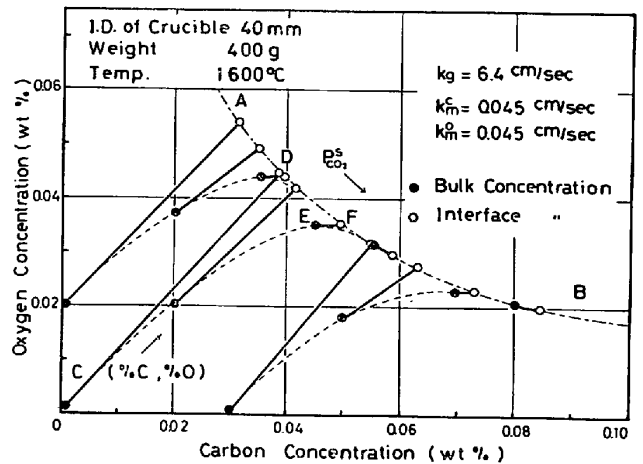


Fig. 15. Relations between bulk and interface concentrations.

Table 1. Values of the mass transfer coefficient using  $k_g^{CO_2} = 6.4 \text{ cm/sec}$ .

Initial concentration		$k_m^C$	$k_m^O$
% C°	% O°	cm/sec	cm/sec
0.00	0.02	0.05 <sub>6</sub>	0.06 <sub>0</sub>
0.00	0.00	0.04 <sub>6</sub>	0.04 <sub>6</sub>
0.03	0.00	0.04 <sub>5</sub>	0.04 <sub>1</sub>

求め、その値を (29) 式に代入すると  $k_m^O$  が計算される。ところで、ガス側の CO<sub>2</sub> の物質的移動係数  $k_g^{CO_2}$  に対しては、野村ら<sup>6)</sup> が同様の実験条件で坩堝径 40 mm の場合について 6.4 cm/sec を得ているので、この値を用いた。次に C 点、D 点の濃度を (29) 式に代入し前述で得られた  $k_m^C$  と  $k_g^{CO_2}$  を用いると  $k_m^O$  が計算される。各初期濃度について同じ方法で  $k_m^C$ ,  $k_m^O$  を計算し、その結果を Table 1 に示す。

$k_m^C$  と  $k_m^O$  は同程度の値が得られた。これは溶鉄界面に溶解した炭素と酸素が界面で平衡関係を保っており、それぞれの成分が単独に溶鉄へ移動できず、一成分の移動速度によつて制限されるためであると考えられる。

$k_m^C = k_m^O = 0.045 \text{ cm/sec}$  と  $k_g^{CO_2} = 6.4 \text{ cm/sec}$  を用い、種々の溶鉄内部濃度から (29) 式によつて、それに対応する界面濃度を計算すると Fig. 15 の ●—○ で示す結果が得られた。この図から溶鉄内部濃度が界面濃度に追隨しているようすがわかる。坩堝を用いた測定では、溶鉄上部の坩堝壁のためガス吹き付け管から溶鉄表面に吹き付けられたガスの流れ込まない滞留部分ができる。ガス側物質移動係数に含まれる境界層の厚さはこれらの滞留部分も含めた全界面にわたる平均厚さであり、この滞留部分はガス吹き付け条件が同じでも坩堝径によつて変化



する。坩堝径と試料重量を変えた場合溶鉄内の攪拌状態は少し変わると思われるが、あまり変化しないと仮定して坩堝径 30 mm, 試料重量 200 g の場合について  $k_m^c = k_m^o = 0.045$  cm/sec を用いて  $k_g^{CO_2}$  を求めてみると 15 cm/sec が得られた。坩堝径を変えることにより溶鉄の攪拌が影響を受けることも考えられるので、逆にガス側の状態が変化しないと仮定して  $k_g^{CO_2} = 6.4$  cm/sec を用いて溶鉄側物質移動係数を求めると  $k_m^c = k_m^o = 0.019$  cm/sec が得られた。これらのことから、坩堝径を小さくしたことにより、ガス吹き付けの条件が同じでも滞留部分が減少し境界層の平均厚さが小さくなること、あるいはまた、溶鉄の攪拌も弱められることがわかる。

以上のように、溶解法の違いによつて生じた CO ガス吸収反応の経過の差異は、溶鉄-ガス両境界層内の物質移動が混合律速であると考えて説明することができた。

次に脱ガス反応の経過について考察する。脱ガス反応では酸素濃度がほとんどゼロになつても炭素濃度は減少しつづけた (Fig. 9)。また、炭素と酸素の関係は 4/3 の勾配の直線からはずれて濃度変化した (Fig. 10)。これらの現象は溶鉄内に反応初期から溶解していた炭素と酸素による脱ガス反応以外に坩堝-溶鉄間の副反応が生じていることを示しており、酸素濃度がほぼゼロになつた以後の炭素濃度の減少速度は副反応の大きさをあらわす。溶鉄重量 400 g, 坩堝径 40 mm の場合の実験結果ではその減少速度は 8 ppm C/min 程度であつた。他方、CO ガス吸収反応の測定結果から得られた値、 $k_m = 0.045$  cm/sec,  $k_g = 6.4$  cm/sec を用いて (15) 式から溶鉄-ガス界面で進行する脱炭速度を計算してみると、初期濃度 0.10% C から脱ガスした場合、反応初期の脱炭速度は 80 ppm C/min が得られた。さらに反応が 0.09% C まで進むと脱炭速度は 26 ppm C/min に減少する。これらの値を実測値と比較すると、反応初期ではほぼ等しい値を示しているが、反応後半では徐々に実測値より小さくなる。坩堝-溶鉄間の副反応の進行する速度が今回の濃度範囲では一定であるとすれば、反応初期において副反応の影響が 10% 程度であつたのが反応中期には 30% にもなる。Fig. 10 の点線は反応初期に溶鉄に含まれていた炭素と酸素が反応 (1) で脱ガス反応を起こした場合を示したものである。副反応の影響は反応初期から現われ、この点線の終点濃度 (酸素濃度がゼロになつた時の炭素濃度) に達するまでの約 4 min 間に 40 ppm O 前後の酸素が坩堝から供給された。

## 5. 検 討

前報と本研究により溶鉄-CO ガス間の反応機構が明

らかになつた。この結果にもとづき他の論文で報告された測定結果について検討する。

森ら<sup>7)</sup>は坩堝溶解法を用いて溶鉄の CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス吸収速度を測定している。その結果に対し、ガス流速の変化によつて、C, O の経時変化への影響がないこと、溶鉄内の炭素、酸素の物質移動が律速過程であれば界面濃度は  $P_{CO_2}/P_{CO}$  で規定されるから炭素と酸素は単調に経時変化するはずであるとして、界面化学反応が律速段階であると考えた。そして、反応 (21), (22), (23) の同時反応で反応速度を解析した。しかし、得られた速度定数は各実験条件によつてかなりばらついている。さらに、3つの反応からなる同時反応から求めた活性化エネルギーは反応 (21) に対し負値を示している。素反応の活性化エネルギーが負値をとることは考えられず、したがつて、その反応を構成する素反応を考えてみる必要がある。このように界面化学反応に律速段階を仮定した解析は多くの問題を含んでいる。一方、本研究の測定結果では坩堝径を変化させると溶鉄内の炭素と酸素の関係に影響を及ぼしている。これはガス側境界層の状態が溶鉄上部の坩堝壁のため変化したものであると考えられる。また、炭素あるいは酸素濃度が平衡値以上に増加しその後減少する傾向は、溶鉄-ガス両境界層内の物質移動が混合律速であると考えて全分圧範囲にわたり説明することができ、化学反応律速を考える必要はない。活性化エネルギーが負値をとることは、前報でも考察したように物質移動律速ならば説明できる。しかし、坩堝溶解法による CO ガス吸収反応は (24) 式の関係を満たしながら (25), (26), (27) 式の数式で進行しており、全濃度範囲にわたる総合的な移動係数の導出ができず、活性化エネルギーの理論的算出ができない。

鈴木ら<sup>8)</sup>は坩堝溶解法で Ar ガスによる溶鉄の CO 脱ガス速度を測定し、反応初期の測定値を用いて化学反応律速あるいは化学反応律速を含めた混合律速で反応速度を解析している。しかし、本研究の結果、前述のように溶鉄-坩堝間の副反応の影響が大きいことが明らかになつた。低酸素領域まで反応が進行する CO 脱ガスの反応速度を測定するために坩堝溶解法を用いると、溶鉄-坩堝間の副反応が無視できない。したがつて、その反応を定量的に考慮しない限り溶鉄-ガス間反応の反応速度の解析が困難であり、実験方法としては不適當であると云える。

SAMALIN その他多くの報告<sup>9)~13)</sup>によれば取鍋内で真空処理された鋼は真空度を  $10^{-2} \sim 10^{-6}$  mmHg まで増加させても溶鋼内に溶解している炭素と酸素は  $P_{CO} = 0.1$  atm に相当する濃度付近までしか精錬できず、長時間処

理を行なうと酸素濃度が増加することが指摘されている。本実験結果 (Fig. 4) によれば脱ガス反応は気相中の CO 分圧と平衡する濃度まで進行した。他方、坩堝溶解法で脱ガスした場合は溶鉄-坩堝間の副反応が無視できなかつた。したがって、取鍋内での真空処理は取鍋に用いる耐火物を改良し、短時間で処理する必要がある。短時間で処理するには反応界面積を増加することが有効であり、粒滴脱ガス法<sup>14)</sup>あるいは不活性ガスを炉底より吹き込む方法などが行なわれている。これらの方法は粒滴、気泡の幾何学的形状が浮揚鉄球と同じであり、反応速度の解析は本研究結果が適用できる。

VOD 法あるいは AOD 法のような酸化精錬中<sup>15)16)</sup>の反応の経過は、横田ら<sup>15)</sup>の報告にみられるように、溶鉄内の炭素と酸素が精錬初期では酸素分圧に応じた  $P_{CO} + P_{CO_2}$  に相当する平衡濃度曲線に向つて変化し、その後は曲線上を低炭素側へ移動する。この濃度変化の経過は CO-CO<sub>2</sub> 混合ガス吸収反応と同様であり、二重境膜の考え方にしたがって(29)式を適用すれば説明できる。その解析を現在検討中である。

## 6. 結 言

浮揚溶解法を用いた溶鉄内の炭素および酸素のアルゴンガスによる脱ガス反応速度と、坩堝溶解法を用いた C-O ガス吸収および脱ガス反応速度を測定し、異相間物質移動律速で解析し、つぎの結果を得た。

(1) 浮揚溶解法による脱ガス反応は全濃度範囲にわたり  $C + O = CO$  で進行し、反応速度は溶鉄-ガス両境界層の物質移動が混合律速であるとして説明できた。

(2) 反応のみかけの活性化エネルギーは 15 kcal/mol 前後であり、総括物質移動係数から計算される値にほぼ等しい。

(3) アルゴンガス流速の反応速度に及ぼす影響は、

混合律速であるため強くあらわれない。

(4) CO ガス吸収反応における坩堝溶解法と浮揚溶解法との差異は二重膜説で説明できた。

(5) 坩堝溶解法を用いた脱ガス反応は、溶鉄-坩堝間の副反応で供給される酸素が無視できず、反応速度の解析が複雑になる。

## 文 献

- 1) 伊藤, 天野, 坂尾: 鉄と鋼, 61(1975), p. 312
- 2) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 2 [日刊工業新聞社]
- 3) P. A. DISTIN, G. D. HALLETT, and F. D. RICHARDSON: JISI, 206(1968), p. 821
- 4) R. I. STEINBERER and R. E. TREYBAL: AIChE, 6(1960), p. 227
- 5) 日本鉄鋼協会: 溶鉄溶滓の物性値便覧, (1972), p. 91
- 6) 野村, 森: 鉄と鋼, 58(1972), p. 29
- 7) 森, 浅井, 野村, 鈴木: 鉄と鋼, 57(1971), S 55  
森: 学振第 19 委員会提出資料, (1973), p. 9287  
鈴木, 森: 鉄と鋼, 59(1973), S 63  
森, 鈴木: 学振第 19 委員会提出資料, (1973), p. 9632
- 8) 鈴木, 森, 北川: 鉄と鋼, 60(1974), S 55  
鈴木, 森, 北川: 柴山: 鉄と鋼, 61(1975), S 86  
鈴木, 森: 鉄と鋼, 61(1975), S 87
- 9) A. M. SAMARLIN: JISI, 198(1961), p. 131
- 10) 松岡, 加藤: 鉄と鋼, 54(1968), S 86
- 11) 岩岡, 谷口, 広瀬, 垣内: 鉄と鋼, 57(1971), S 415
- 12) 小野, 杉浦: 鉄と鋼, 58(1972), S 413
- 13) 丸川, 桑原: 鉄と鋼, 59(1973), S 398
- 14) 澤, 渋谷, 池田: 鉄と鋼, 56(1970), S 50
- 15) 横田, 渡辺, 峠: 学振第 19 委員会資料, (1972), p. 9491
- 16) P. BILLGREN and L. AMEEN: Scand. J. Met., 1(1972), p. 295