

# NaOH 水溶液への CO<sub>2</sub> 吸収の速度に及ぼす ガスジェット特性の影響\*

稲 田 爽 一\*\*・渡 辺 哲 弥\*\*\*

## A Study of the Effects of CO<sub>2</sub> Absorption in the NaOH Solution-CO<sub>2</sub> Gas Jet Model

Soichi INADA and Tetsuya WATANABE

### Synopsis:

In the gas-melt reactions which proceed by gas jet with molten metal, it is well-known that the mass transfer is greatly influenced by the behaviour of gas jet imping on liquid surface, therefore, lancing conditions are the important factor to control the reaction efficiency. There are, however, few studies which show quantitatively the mass transfer from gas jet to liquid in accordance with lancing conditions.

Standing on this view point, this study has been directed for presenting an equation model which is capable of estimating the absorption efficiency of gas through the NaOH-CO<sub>2</sub> gas jet model. An equation model expressing the relationship between the apparent rate constant and the behaviour of gas jet has been introduced as follows:  $A/V \cdot k_L = dV_m^2 \cdot d_0^{-2} (H_0 + H_C)^{-1} = \alpha' M_j (H_0 + H_C)^{-1}$  where  $A$ —surface area of bath,  $V$ —volume of liquid,  $k_L$ —apparent rate constant,  $V_m$ —volumetric gas flow rate,  $d_0$ —nozzle diameter,  $H_0$ —distance between the nozzle and the liquid surface,  $H_C$ —depth of crater formed by gas jet,  $\alpha, \alpha'$ —constant of proportionality,  $M_j$ —momentum of gas jet, respectively.

The values of the apparent rate constants  $K_L$  in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> absorption model by BRADSHAW et al. have been reviewed according to the present equation model and the validity of the equation has been confirmed. The practical application of the present model to the VOD process for stainless steel making has been also discussed.

### 1. 結 言

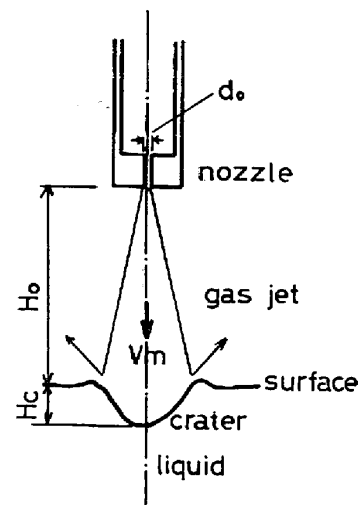
LD 転炉や Witten 式真空脱炭装置(VOD)のように、液面にガスジェットを吹付ける反応系において、ガスジェットの成分が液側に吸収される際の駆動力を明確にすることは、現場の操業を適確に制御するうえで重要である。従来、ガスジェット成分の液への移動に関する常温モデル実験として、HCl ガスを(KHCO<sub>3</sub>+KI+KIO<sub>3</sub>)溶液へ吹付けた。ANDON'EV, VAINSHTEIN<sup>1)</sup>らの実験および、純水へCO<sub>2</sub>ガスを吹付けた DAVENPORT, WAKELIN, BRADSHAW<sup>2)</sup>らの研究がある。しかし、前者は転炉独特のモデルであり、後者においては、物質移動と吹付条件との相関を考察しつつも、まだ定量的関係を誘導

するに至っていない。一方、熔融金属を対象とした研究として、熔融銀-酸素ジェット系で銀浴中の酸素濃度をライム・ジルコニヤ固体電解質を用いて連続測定し、定量的な解析を行なった、森、松島<sup>3)</sup>らの詳細な研究がある。しかし、この研究は、LD 転炉をモデルとした研究領域で、ジェットにより液中にガス気泡が巻込まれ、気泡により液の凹み界面が攪乱された状態でのガス吸収を研究領域としている。しかし、著者らの行なった、よりソフトな吹付け条件による実験<sup>4)</sup>では、ガスジェットを浴面に吹付けると、液面に凹みが生成し、ガスジェットの運動量増大に従って、凹み深さが大きくなり、ついにはスプラッシュの発生が開始されるが、この場合でも平滑な凹み面の形成がみとめられ、凹み面からの気泡群の

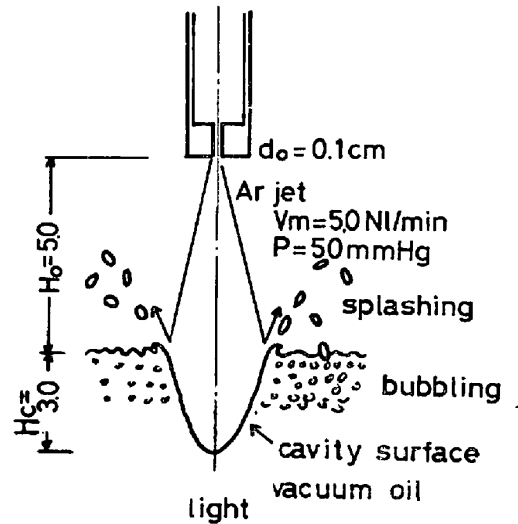
\* 昭和49年11月本会講演大会にて発表 昭和50年6月2日受付 (Received June 2, 1975)

\*\* 日本冶金工業(株)川崎製造所 (Research Laboratories, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Kojima-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*\*\* 日本冶金工業(株)川崎製造所 工博 (Research Laboratories, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)



a) Soft blow



b) View of cavity formation with splashing.

Fig. 1. Schematic view of cavity formation.

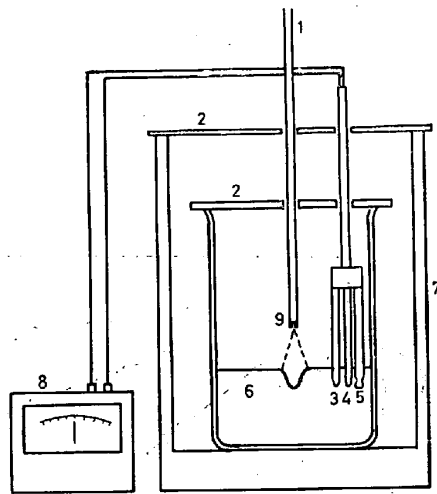
導入はみとめられない。Fig. 1, 2 にこのような状況の凹みの生成状態を示した。このような場合、平滑な凹み面をガス吸収の基本と考えた方が合理的であり、また、純粋にガスジェットの物理的条件とガス吸収速度の関連をあきらかにすることは学問的にも興味のあることである。

現実の VOD 操業の通常操業（浸漬ノズルなどを用いない）の場合は、LD 転炉よりゆるやかな吹付条件であり（例えば、ガス吹付け速度は、LD 転炉の約  $3\text{ m}^3/\text{t}/\text{min}^5$ ）に対して  $0.2\sim 0.3\text{ m}^3/\text{t}/\text{min}^6$ ）、ノズル高さ ( $H_0$ )、ノズル内径 ( $d_0$ )、ガス流量 ( $V_m$ ) と反応速度との間には、ほかの条件が一定ならば、 $H_0$  が小さいほど、 $d_0$  が小さいほど、 $V_m$  が大きいほど反応速度が速いとい

う定性的な関係が知られており、経験的に操業管理に利用している。この場合、森、松島<sup>9)</sup>らのガスジェットによるガス吸収モデルを、そのまま適用することはできず、平滑な液面の凹み面を形成するようなガスジェットによる吸収モデルを考慮する必要がある。本研究は以上の観点から、カ性ソーダ (NaOH) 水溶液に、スプラッシュの発生や凹み面からの気泡群の導入のない、ソフトな条件で炭酸ガスを吹き付けて、浴の pH 値からガス吸収量を検出するモデル実験により、ガスジェットの物理的特性値と液のガス吸収速度の間の定量的な関係を見出すことを目的として実施し更に本研究でえられたガス吸収モデルを実操業の VOD 操業にも適用しその妥当性の検討を行なったものである。

2. 実験装置および条件

用いた反応容器の配置図を Fig. 1 に示す。その構成はガス導入系、反応容器及び液の pH 値の検出記録装置から成る。中心部である反応容器は最外周部を透明なアクリライト樹脂製の箱で囲い、その中にやはり透明なアクリライト樹脂製で直径 12 cm の円筒形容器を設置している。この円筒容器に 0.020 mol/l の NaOH 水溶液を 1 l 入れる。ガスの吹付けは、長さ 30 cm のステンレスパイプの先端 0.6 cm の長さに種々の内径の銅ノズルを取り付けたもの (Fig. 2) を上部から固定して行なう。二重の透明容器にはそれぞれ蓋があり、ジェット流以外の位置での、CO<sub>2</sub> 雰囲気が一様となるように配慮してある。CO<sub>2</sub> ガスを液面に吹付けると液面に凹みをつくりつつ、NaOH 浴に吸収されてゆく、その時の液の pH 値の変化を複合ガラス電極を用いた pH 測定装置で検出し同時に記録する。以上述べた装置を用いてノズル内径  $d_0$ 、ガス流量  $V_m$ 、ノズル高さ  $H_0$  を種々変化させた場合の吸収速度を求める。 $d_0$ 、 $V_m$ 、 $H_0$  の条件は Table 1 に示



- 1 Stainless pipe
- 2 Lid
- 3 Thermo meter
- 4 Temperature compensation electrode
- 5 Compound electrode
- 6 NaOH solution
- 7 Cover box
- 8 PH meter
- 9 Copper nozzle

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

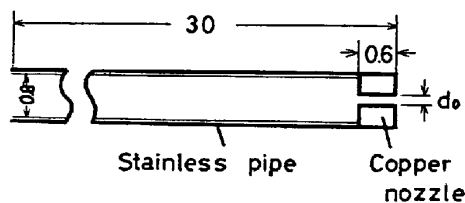


Fig. 3. Schematic diagram of nozzle.

Table 1. Experimental conditions.

$V_m$ / $H_0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	×											
2	×		○	○	○	○	○					
3	×											
4	×		○	○	○	○	△ □					
5	×					○						
6	×		○	○	○	○	○					
7						○						
8			○	○	○	○	○					
9												
10			○	○	○	○	○					

×  $d_0=0.04$  (glass nozzle)  $d_0$ : nozzle diameter (cm)  
 ○ 0.10 (copper nozzle)  $V_m$ : gas flow rate (N<sub>l</sub>/min)  
 — 0.15 ( " )  $H_0$ : nozzle height (cm)  
 △ 0.20 ( " )  
 □ 0.25 ( " )

す。CO<sub>2</sub> ジェット吹付け条件は安定した液面の凹みを得られる範囲であり、ガス流れが層流になるような領域、あるいは、ガスジェットから浴中に直接気泡が巻込まれるような領域は含んでいない。実験はすべてで 23°C ~ 25°C 実施され、条件のバラツキを少なくするために、使用する NaOH 浴を一度に調合し、できるだけ短時間にシリーズの実験を終了するようにした。

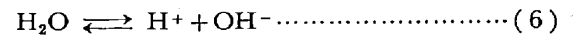
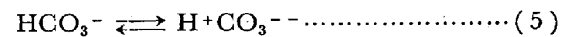
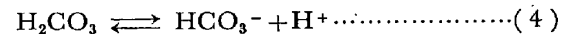
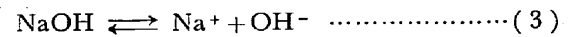
3. 炭酸ガス吸収量と pH 値

NaOH 浴はアルカリ性であり CO<sub>2</sub> を吸収するにつれて酸性側に移行してゆく。そこで、CO<sub>2</sub> 吸収量と pH 値の間の関数関係が与えられれば浴の pH 値を知ることによつて、その時点での CO<sub>2</sub> 吸収量を検出することができる。そこで、

NaOH 濃度 = X (mol/l) ..... (1)

CO<sub>2</sub> 吸収量 = Y (mol/l) ..... (2)

とし、CO<sub>2</sub> 吸収により浴中に存在するイオンの形式は、



で与えられ、(4)、(5)、(6)式の平衡定数は 25°C において

$K_1 = [HCO_3^-] \cdot [H^+] / [H_2CO_3] = 10^{-6.352}$  ..... (7)

$K_2 = [CO_3^{2-}] \cdot [H^+] / [HCO_3^-] = 10^{-10.329}$  ..... (8)

$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14.00}$  ..... (9)

で与えられている。 (1) ~ (6) 式に物質収支を考える

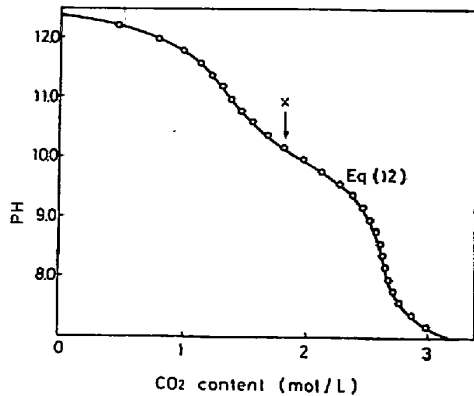


Fig. 4. Theoretical relation between pH and CO<sub>2</sub> content.

と(10)式を得る.

$$X = [\text{Na}^+], Y = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] \dots\dots\dots (10)$$

また、電荷収支を考えると、(11)式を得る.

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^{--}] + 2[\text{CO}_3^{--}] + [\text{OH}^-] \dots\dots\dots (11)$$

(7)~(11)から、概知の  $X, K_1, K_2, K_{\text{H}_2\text{O}}$ , および検出される  $[\text{H}^+]$  と  $Y$  の関係を誘導すると(12)式を得る.

$$Y = \left\{ [\text{H}^+] + X - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \right\} \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}{2 \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1[\text{H}^+]} \dots\dots\dots (12)$$

(12)式の  $[\text{H}^+]$  に対して定義より

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \dots\dots\dots (13)$$

となる. したがって(12), (13)式から浴の pH 値を知れば,  $Y$  すなわち, CO<sub>2</sub> 吸収量が算出できる. (12)式に基づいて,  $X=0.02 \text{ mol/l}$  の浴が CO<sub>2</sub> を吸収してゆく過程で示すべき pH 値を Fig. 4 に示す. 2カ所に変曲点をもつ, やや複雑な経過を経て pH 値が変化している. 実測定の場合は, 横軸を時間座標とし pH 値の経時変化が得られ, (12)式との対比からその時点までの CO<sub>2</sub> 吸収量が算出され, 各条件における吸収速度の相対的比較ができる. DAVENPORT ら<sup>2)</sup>の行なつた, 純水-CO<sub>2</sub> ジェット系の単純に CO<sub>2</sub> が溶解する物理吸収に較べて溶液中のカ性ソーダと CO<sub>2</sub> が反応して溶解する反応吸収となるため, 系が複雑となる. しかし, 吸収速度の検出が容易かつ連続的検出が可能であり, 吸収現象のメカニズムを検討するためには問題が残るが, 今回のように, 吹付条件の差による反応速度差を相対的に比較しようとする場合には十分有効な手法と考えられる.

4. 実 験 結 果

Fig. 4 の傾向が実際に検出でき, (12)式に基づく計算

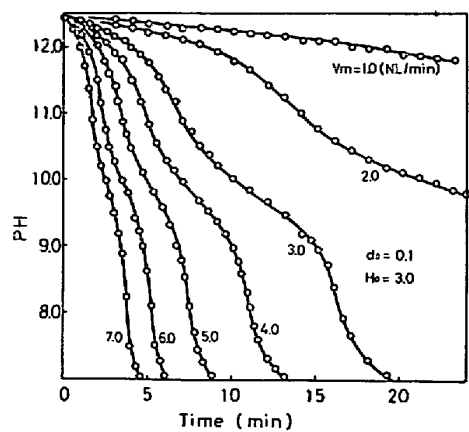


Fig. 5. Relations between pH and blowing time for various CO<sub>2</sub> flow rates.

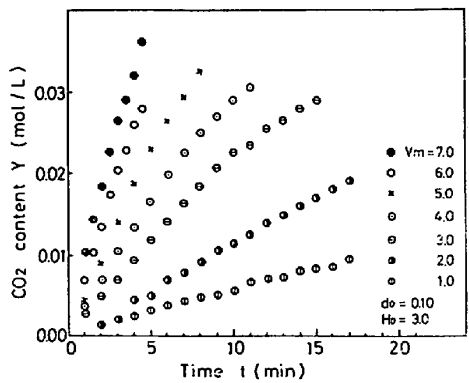


Fig. 6. Change of CO<sub>2</sub> content with time for various flow rates.

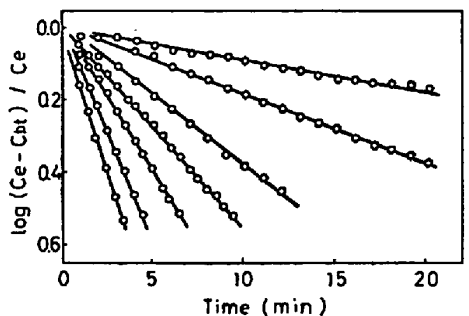


Fig. 7. Relation between  $\log(Ce-Cbt)/Ce$  and time for various CO<sub>2</sub> flow rates.

が適用できることの確認を行なう. 予備実験として,  $H_0=3.0 \text{ cm}, d_0=0.10 \text{ cm}, V_m=1.0\sim 7.0 \text{ Nl/min}$ , および  $0.02 \text{ mol/l NaOH}$  浴  $1 \text{ l}$  の条件で, 溶液の pH 値の経時変化を調べた結果を Fig. 5 に示す.  $H_0, d_0$ , 一定ならば  $V_m$  が大きいほど pH 値の降下速度が速いことがよく示されている. (12)式に従つて各測定点の pH 値を CO<sub>2</sub> 吸収量に換算すると, Fig. 6 となる. CO<sub>2</sub> 吸収量の経時変化を比較する形で示したが, Fig. 6 に用いたデータの範囲は pH=10 あたりまでのもので

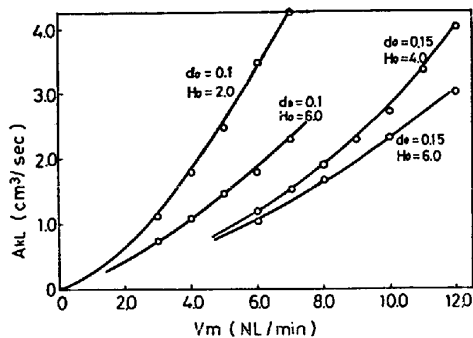


Fig. 8. Effect of gas flow rate on the apparent rate constant.

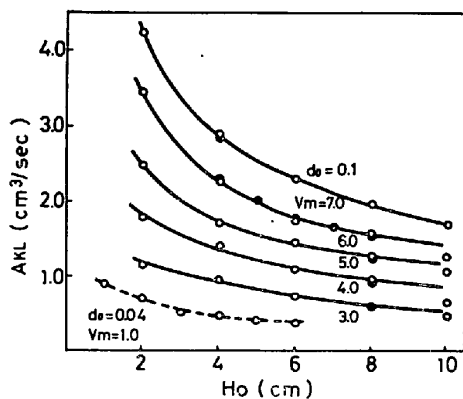


Fig. 9. Effect of nozzle height on the apparent rate constant.

あり、Fig. 4における曲線の最初の変曲点位置に相当する。(Fig. 4中の×点)この範囲は後の考察から、吸収反応が、擬一次と見なし得る領域である。

Fig. 6に示された  $t-C_{b,t}$  の組合せに対し、次の(13)式を適用して図示すると Fig. 7を得る。

$$\ln(C_i - C_{b,t})/C_i = -(A/V) \cdot k_L \cdot t \dots \dots \dots (13)$$

ここで

- $C_i$ : 平衡 CO<sub>2</sub> 吸収量 (mol/l)
- $C_{b,t}$ : 時間  $t$  における CO<sub>2</sub> 吸収量 (mol/l)
- $A$ : 気液界面積 (cm<sup>2</sup>)
- $V$ : NaOH 浴体積 (cm<sup>3</sup>)
- $k_L$ : 見掛け速度定数 (cm<sup>3</sup>·sec<sup>-1</sup>)
- $t$ : 経過時間 (sec)

Fig. 4の×点で示した時点までの領域でよく直線性が示され、この範囲内で NaOH 浴の CO<sub>2</sub> 吸収が擬一次反応で進行しているとみなしてよいといえる<sup>9)</sup>。ここで、物理吸収の場合に較べ、反応吸収モデルは機構が複雑になるが、反応係数  $\phi$  を考えて、 $k_L = \phi \cdot k_L^*$  ( $k_L^*$  は物理吸収の場合の見掛けの速度定数) の形で加速されると考えれば、反応吸収の場合も物理吸収の場合と同様に速度比較できるだろう<sup>9)</sup>。今回の実験はすべて NaOH 浴 1 l と設定しているために(13)式の  $V$  は一定 (10<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>)

になる。また、 $A$  はガスジェットの液面衝突により形成される凹みにより増減が生ずるが、本モデル実験における気液接触面積に対する考え方は後の考察でも述べる。本実験結果のガス吸収速度は、見かけの速度定数として(13)式の  $A \cdot k_L$  を用いて比較する。Table 1に示した実験をすべて(13)式を用いて Fig. 7と同様に整理し、その勾配から得た  $A \cdot k_L$  の値を  $V_m$  について整理した例を、Fig. 8に示す。また、 $H_o$  について整理した場合の例を Fig. 9に示す。従来 VOD 操業で一般的な傾向として知られているように、 $V_m$  が大きいほど、 $H_o$  が小さいほど吸収速度は速く、他研究者の報告<sup>2)3)</sup>とも一致している。

## 5. 考 察

### 5.1 見掛けの速度定数に作用する因子について

ガスジェットを液面に吹き付けて、気液反応を行なわせガスジェット特性を支配する諸因子と反応速度との間の関係を求める実験を行なった。従来の研究として、(1) ノズル出口のジェットの運動量別に、物質移動係数の、ノズル高さ依存性を調べた報告<sup>2)</sup>があるが、反応界面の液側流速が寄与するとしながらも、ジェットの諸因子と物質移動係数との間に定量的な関係を得るに至っていない。(2) 鋼浴を用いた脱炭反応実験において、酸素流量、ランス高さ、ランス径の寄与について、先に述べたような定性的な傾向を確認した報告<sup>10)</sup>あるいは、酸素流量と雰囲気気圧との関係として考察した報告<sup>11)</sup>があるが、まだジェットの因子について総合的に、定量的な評価をするには至っていない。(3) 上吹酸素製鋼における脱炭メカニズムの研究の中で、脱炭反応速度を火点における、ジェットの最大流速に支配されると考えて回帰式を得ている。しかし、実験式として整理されたものであり、やはり総合的な結論には至っていない。(4) ジェットの特性を支配する因子と、反応速度恒数との関係を総合的に、かつ、定量的に評価した報告として、森ら<sup>3)</sup>の銀浴-O<sub>2</sub> ジェット系での報告がある。ここではジェットが浴面に衝突する際の“鋭さ”の概念を導入して関係式を導出している。しかし、実験領域が、ガスジェットの吹込みか、または、それに近い条件での吹付けであり、液面に安定した凹みを形成する様な領域は除外されていること。また、その考察の中で、「ガスジェットによる液面の凹み深さが同じ場合は、ランス高さが低い程反応速度恒数が大きい」と判断されている。これは Witten 法のような、よりソフトな吹付け操作においても、そのまま適用されるかどうか疑問が残っている。以上のような研究報告の検討から、VOD 操業に匹敵する吹付け条

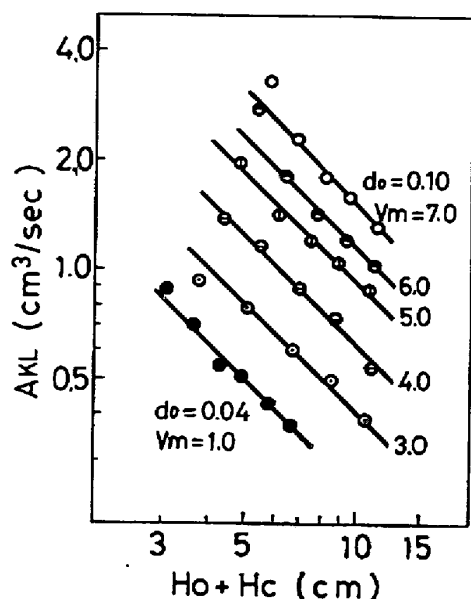


Fig. 10. Effect of nozzle height and depth of the cavity on the apparent rate constant.

件での、総合的、定量的評価はまだないが、ジェット特性因子の反応速度への寄与のしかたは、各実験者で共通した傾向が示されていると思われる。たとえば、DAVENPORT<sup>2)</sup>らの考察にみられるように彼らは反応界面の液側流速の同定が困難であるとしても、この流速で反応速度が支配されるとしている。この場合液面の流速は、液面に衝突するジェットの運動量に支配されるだろう。同様のことがほかの研究者の結果からも推察できる。その場合、ジェットの運動量で整理するならばノズル出口ではなくて、液面に衝突した時の状態で規定する必要がある。その時、ジェットの飛行距離として整理する長さは、静止液面からノズル位置までの距離 ( $H_0$ ) ではなくて、液面の凹み深さ ( $H_c$ ) を加えた距離 ( $H_0 + H_c$ ) で考察しなければならないといえる。

### 5.2 ジェットの飛行距離の寄与

$H_c$  に対して DAVENPORT<sup>22)</sup> らは(14)式を報告している。

$$\frac{H_c}{d_0} \left( \frac{H_0 + H_c}{d_0} \right)^2 = \frac{k_{ju}^2 \cdot M_j}{2 \cdot \pi \cdot g \cdot \rho_l \cdot d_0^3} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで

$$M_j = (\pi \cdot d_0^2 \cdot \rho_g \cdot u_0^2) / 4 = V_m^2 / (\pi \cdot \rho_g \cdot d_0^2) \quad \dots\dots\dots (15)$$

$k_{ju}$ : ジェット定数 ( $\approx 15$ )<sup>2)</sup>

$M_j$ : ジェットの運動量 ( $g \cdot cm \cdot sec^{-2}$ )

$g$ : 重力加速度 ( $cm \cdot sec^{-2}$ )

$\rho_l$ : 液密度 ( $g \cdot cm^{-3}$ )

(14)式の妥当性は著者らのモデル実験結果でも確認され

ている<sup>4)</sup>。

Table 1 に示した各吹付条件に対し、(14)式から  $H_c$  を求め、( $H_0 + H_c$ ) でみかけ反応速度係数を整理した結果の例を Fig. 10 に示す。  $A \cdot k_L$  及び ( $H_0 + H_c$ ) の両座標を対数目盛で示してあり、図中の実線はその勾配を (-1) にとつている。これは、  $A \cdot k_L$  に寄与するジェットの因子として、運動量を考えても、ジェット軸上の最大流速を考えても、  $A \cdot k_L \propto (H_0 + H_c)^{-1}$  と推察されるからである<sup>15)</sup>。 Fig. 10 はほぼこの考え方が当てはまることを示している。同様な実験を行なつた DAVENPORT<sup>2)</sup> らの値もこの形式で整理できるが、後にあわせて考察する。

### 5.3 ガス流量およびノズル径の寄与

先にジェットの飛行距離として ( $H_0 + H_c$ ) をとつたが、この  $H_c$  項は(14)式に示される通り  $V_m$ 、  $d_0$  項を含んでいる。従つて、  $V_m$ 、  $d_0$  の  $A \cdot k_L$  に対する寄与は、  $H_c$  からくる影響を除いた形で検討しなければならない。そこで、見掛けの速度定数を  $A \cdot k_L \cdot (H_0 + H_c)$  の形でとり、  $H_c$  項中の  $V_m$  の寄与を分離して、  $V_m$  の寄与を示すと Fig. 11 を得る。図は  $d_0 = 0.10$ 、  $0.15$  の場合が  $V_m$  に関してデータが多いため、例示したもので、やはり両対数座標で示している。各測定点が勾配 (+2) の直線上によく乗っている事から、  $A \cdot k_L \cdot (H_0 + H_c)$  の形でとつた見掛け速度定数は、  $V_m^2$  に比例するといえるだろう。

次に、同様な手法で  $d_0$  の寄与を検討する。この場合、見掛け速度定数に対する ( $H_0 + H_c$ )、  $V_m$  の各寄与を除くため、  $A \cdot k_L \cdot (H_0 + H_c) \cdot V_m^{-2}$  なる形式で各結果を整理し  $d_0$  に対する変化をみた。両者を両対数座標で示したものが Fig. 12 である。  $V_m$  の寄与の考察と同様の考

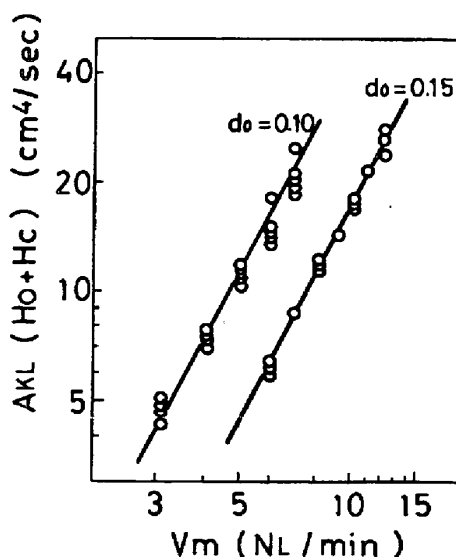


Fig. 11. Effect of gas flow rate on the apparent rate constant.

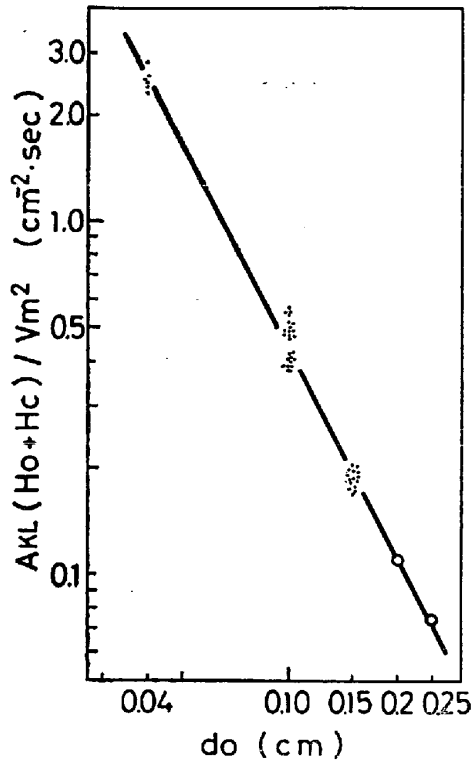


Fig. 12. Effect of nozzle diameter on the apparent rate constant.

えから、Fig. 12 には、Table 1 の全測定点が含まれるが、両者の関係は勾配 (-2) の直線で非常によく表されている。

以上、Fig. 8, 9 で定性的な傾向のみを示した  $A \cdot k_L$  の値は、Fig. 10, 11, 12 でその相対的な傾向を定量的に表示でき、(16)式を得る。

$$A \cdot k_L = \alpha \cdot V_m^2 \cdot d_0^{-2} \cdot (H_0 + H_c)^{-1} \\ = \alpha' \cdot M_j \cdot (H_0 + H_c)^{-1} \dots \dots \dots (16)$$

( $\alpha$ ,  $\alpha'$  は比例定数)

ここで本モデル実験の場合の反応界面積について考察してみる。この研究はジェットによるスプラッシュの発生、あるいは液面への気泡の導入を伴わない領域を扱い、気液反応効率へのガスジェットの物理的な因子の寄与を明確にすることを目的としている。従つて気液界面積の量的な評価は可能である。すなわち(14)式から各実験条件について液面の凹み深さ  $H_c$  が求まり、凹み部分の形状を廻転放物面として<sup>13)</sup>ジェットの拡がり角度を規定すれば<sup>14)</sup>凹み部分の界面積を求めることができる。凹み部分以外の界面積は凹み部分を除いた気液界面を考えればよい。次に界面積評価にあつての界面現象をガス・ジェットの運動量に関連して考察してみる。気液反応は定性的には凹み部分で支配的に行なわれると考えられるがここで問題となるのは凹み部分以外の界面の反応への

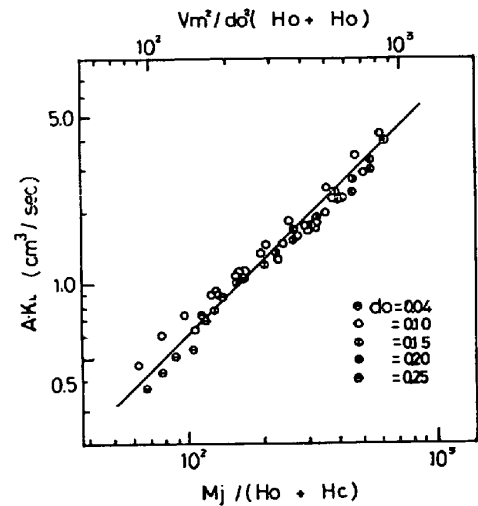


Fig. 13. Effect of gas flow rate, nozzle height and diameter and depth of the cavity on the apparent rate constant.

寄与である。この界面はジェットが弱い場合は静止界面に近いが、ジェットの強さが増加すると界面が流動し界面の更新効果がでてくる。しかしながらこの効果を定量的に評価することは困難である。従つて(16)式で示した  $A \cdot k_L$  の値はガス・ジェットの運動量に応じた界面積の量的・質的效果を含んだ値としての見掛けの速度定数の性格を有するものと考えることができ、以上の観点から Fig. 10, 11, 12 に示した実験結果を(16)式に従つて  $A \cdot k_L$  の値で総括し Fig. 13 に示した。これから明らかなように各測定点は勾配 (+1) の直線でよく表わされている。

#### 5.4 本モデルの適応性について

前節までの考察でガスジェット-液間反応速度に対するガスジェット特性に関するモデル式を導出した。そこで本節では本研究のモデルにより DAVENPORT ら<sup>2)</sup>の H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> ジェットモデルに関する研究結果を解析し、従来までの他の研究者との対応性を検証するとともに、本モデルを冶金反応に適用する場合の考察、また適用例として VOD 実操業における脱炭操業に本モデルで検討した結果を以下述べる。

先に引用してきた、DAVENPORT ら<sup>2)</sup>の報告の中に見掛け物質移動係数と  $M_j$ ,  $H_0$  の関係を示す図を Fig. 14 (A)に転写した。この中で、 $H_0$  に対する傾向は Fig. 9 に示した今回の結果と定性的には同じであるが、図中 3, 4, 5 の添字で示した各点は定性的な傾向から大きくはずれている。Fig. 9 の各点を読み取つて(14)式を用いて  $H_c$  を算出し、Fig. 13 と同じ座標軸で書き改めたものが、Fig. 14(B)である。Fig. 14(A)の 3, 4, 5 の各点、および、極端にジェット運動量の小さい 1, 2,

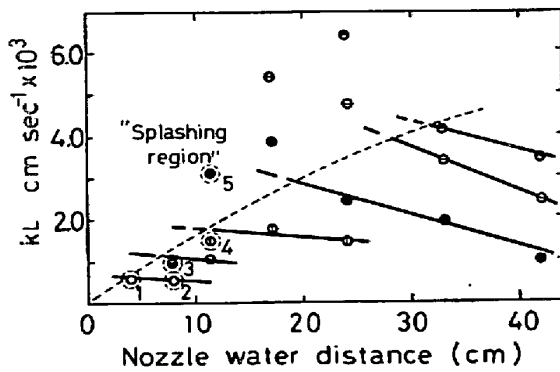


Fig. 14 (A). Mean mass transfer coefficient versus nozzle height (W. G. DAVENPORT, D. H. WAKELIN and A. V. BRADSHAW).

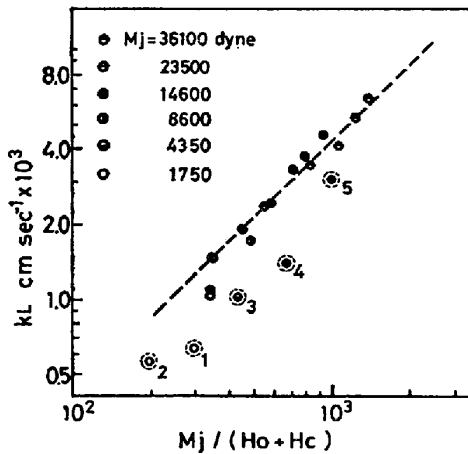


Fig. 14 (B). Mean mass transfer coefficient versus  $M_j(H_o + H_c)^{-1}$  (from Fig. 14(A)).

の合計5点を除けば、図中の勾配(+1)の直線でよく代表されるといえる。DAVENPORTら<sup>2)</sup>の結果の詳細がわからないため、概括的な計算になつているが、本報告に示した考察結果が他の研究者の結果にもほぼ適用できるといえるだろう。

気-液接触操作の一つとして、ガスジェット-液間反応速度に対するガスジェット特性の寄与について考察したが、本報告の $\text{CO}_2\text{-NaOH}$ 系は、 $P_{\text{CO}_2}=1\text{ atm}$ とした場合の静界面反応速度が相対的に遅く、ジェットとして吹付けた場合に較べて無視できる。従つて、ジェット流の特性による速度定数の変化がよく検出でき、その数値も雰囲気のみの場合の速度を考慮しないで比較検討できる。また、今回報告したモデル実験結果は、相対的な反応速度比較であり、反応速度の絶対値を論ずるためには、吸収速度定数におよぼす、ガス、液の諸物性値の影響、反応生成物の有無により液の諸物性値の受ける影響、および、それに関連して反応吸収と物理吸収との差異などに

関する考察が必要となる。また、このようなマイクロなメカニズムの定量的な考察ができて初めて(16)式の $\alpha$ 、 $\alpha'$ なる係数が設定できるようになる。

最後にガスジェットによる気液反応のガス吸収について本研究でえたモデルの実操業への適応性について検討するためのデータはまだ十分でないが、例をステンレス鋼の真空脱炭操業に適用して解析した場合有用な知見が得られるので以下に考察する。

ステンレス浴の真空脱炭操業における酸素吹錬条件は緒言において述べたごとく比較的ソフトな条件で行なわれ、本研究の領域と考えられる。従つて本モデルを適用して定常脱炭期における脱炭反応挙動を考察してみる。

定常脱炭期における脱炭反応がガスジェットからの酸素の吸収反応により進行するものとして、脱炭速度式として(16)式より(17)式がえられる。

$$-d_c/d_t = \gamma \cdot V_m^2 \cdot D_o^{-2} (H_o + H_c)^{-1} = \gamma \cdot N \quad \dots (17)$$

$\gamma$  : 比例定数

$N$  : 脱炭反応速度パラメーター

脱炭反応速度パラメーターは脱炭速度を外部から管理するための指標として用いることができる。脱炭反応速度パラメーター $N$ には既知の条件として酸素流量 $V_m$ 、ランス高さ $H_o$ 、ランス径 $D_o$ が含まれている。ジェットの飛行距離 $(H_o + H_c)$ は減圧雰囲気中のガスジェットの場合、凹み深さがいちじるしく増加するが $H_c$ に関しては著者らの減圧雰囲気中のガスジェットと液面の凹み深さに関するモデル実験<sup>4)</sup>から求めることができる。このようにして(17)式の関係から脱炭速度とパラメーター $N$ の関係をあきらかにしておけば、操業中の脱炭速度を検出することにより最も効率の高い吹錬条件を選択し、操業管理に対してダイナミック・コントロールの実施も可能となる。

比例定数 $\gamma$ はこの場合それぞれの精錬装置系の特有値としての性格を有するもので、ジェットからの酸素の供給以外の要因に起因する脱炭反応の影響因子がすべてこの項に包含される。例へば定常的に真空容器に導入されるリーク空気、溶鋼とともに導入された酸化物からの酸素源による脱炭反応への寄与、鋼浴の攪拌条件や脱炭反応中に生成される酸化物などの脱炭反応への影響などである。この値は特定の精錬容器における定常的な操業方式のもとではほぼ一定値として固定されるであろう。

以上の考え方で60t規模のステンレス鋼浴の真空脱炭操業の実績を解析し脱炭速度式(17)式の適応性を検討してみる。この場合の操業条件として次のとおりである。

真空脱炭開始時の鋼浴温度：約1600°C

鋼浴成分の概略：C 0.30%，Si 0.05%，Mn 1%，



Table 2. Blowing conditions V.O.D.

	$D_o$	$H_o$	$V_m$
1	2.5	90	900 000
2	1.4	130	700 000
3	1.6	130	900 000

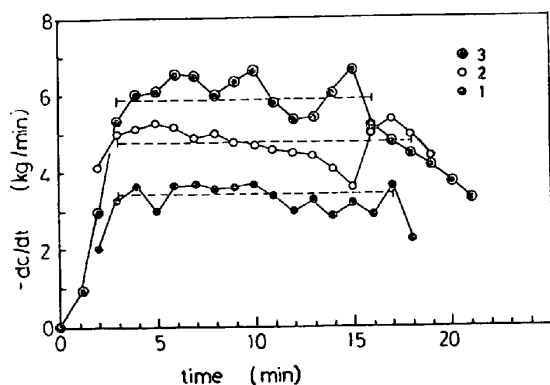


Fig. 15(A). Rates of decarburization for several blowing conditions (Table 2). (Broken lines indicate the stable decarburization period and average rate.)

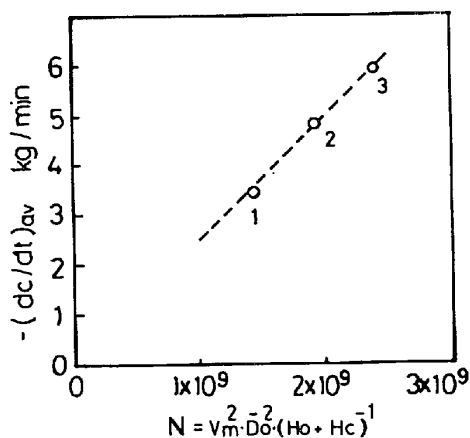


Fig. 15(B). Effect of decarburization parameter  $N$  on the average rate of decarburization.

Ni 9%, Cr 18%

鋼浴量: 約 60 t

ランス条件および酸素供給速度は脱炭反応速度パラメーターが変動するように Table 2 に示すように変動させた。定常脱炭期における炉内操業真空度は約 20 mmHg であった。Table 2 に示したランス条件および  $V_m$  から操作真空度における鋼浴面の酸素ジェットによる凹み深さが推定され各操業のジェット飛行距離 ( $H_o + H_c$ ) が求められ、脱炭反応速度パラメーターを得ることができる。

Fig. 15(A) に各操業例の定常脱炭期における脱炭速度

の経時変化を示す。脱炭速度の検出は著者らが開発した<sup>15)</sup>真空排気系の排ガス成分組成の測定をもとに検出システムにより測定したものである。Fig. 15(B) にこのようにして求めた定常期の平均脱炭速度と脱炭反応速度パラメーター  $N$  との関係を示す。試験例が少ないのでこの結果からは単に定性的な考察しかできないが、VOD 操業の定常期の脱炭反応速度はほぼ著者らが提案した気液反応におけるガス・ジェット特性に関するモデル式をもとにした、脱炭反応速度パラメーター  $N$  を基準に制御しうることが示唆される。更に以上の考察から今回の研究であきらかにしたガス・ジェットによる気液反応の吸収モデルは真空脱炭操業のような実操業の反応現象を半定量的に近似しているものと考えることができよう。

## 6. 結 論

NaOH 水溶液への CO<sub>2</sub> ガスジェット吹付けによる吸収反応速度を種々の吹付条件に対して測定し、ジェット流の特性を支配する諸因子と反応速度係数との間の相関を考察した結果、次の結論を得た。

1) 本報告に用いた NaOH, CO<sub>2</sub> ガス系は、気液反応速度を検討するためのモデルとして有効な手法である。

2) 反応速度を支配する諸因子のなかで、ジェット流の特性値により支配される部分は、 $\alpha \cdot V_m^2 \cdot d_o^{-2} \cdot (H_o + H_c)^{-1}$  又は、 $\alpha' \cdot M_j \cdot (H_o + H_c)^{-1}$  の形で整理される事がわかった。

3) 上記結果を、BRADSHAW らのデータに適用し、2) 項の結論が適用できることを示した。又更にステンレス鋼浴の VOD 実操業に適用して半定量的に適用できることを確認した。

本研究を進めるに当たり、名古屋大学、森一美教授に種々の問題点のご指摘、ご助言をいただいた事を記して感謝の意を表します。

## 記 号

$A$ : 気液接触面積 ( $\text{cm}^2$ )

$C_i$ : NaOH 水溶液の CO<sub>2</sub> 飽和吸収量 ( $\text{mol/l}$ )

$C_{bs}$ : NaOH 水溶液の時間における CO<sub>2</sub> 吸収量 ( $\text{mol/l}$ )

$d_o$ : ノズル内径 ( $\text{cm}$ )

$g$ : 重力加速度 ( $\text{cm/sec}^2$ )

$H_o$ : 静止液面からノズル下端までの距離 ( $\text{cm}$ )

$H_c$ : ジェットによる液面の凹み深さ ( $\text{cm}$ )

$k_L$ : 見掛け速度定数 ( $\text{cm/sec}$ )

$k_{ju}$ : ジェット定数

$M_j$ : ノズル出口のジェット運動量 ( $\text{dyn}$ )

$t$  : ガス吹付け時間 (sec)  
 $V$  : NaOH 水溶液体積 (cm<sup>3</sup>)  
 $V_m$  : ガス流速 (NI/min)  
 $X$  : NaOH 水溶液濃度 (mol/l)  
 $Y$  : CO<sub>2</sub> 吸収量 (mol/l)  
 $\alpha, \alpha'$  : 比例定数  
 $\gamma$  : 比例定数  
 $N$  : 脱炭反応速度パラメーター

文 献

- 1) S. M. ANDON'EF and I. A. VAINSHTEIN: *Stal in Eng.*, (1967) 11, p. 913
- 2) W. G. DAVENPORT, D. H. WAKELIN, and A. V. BRADSHAW: *Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy*, ed. by A. W. D. HILLS (1967) p. 207 [Inst. Min. Met.]
- 3) 松島, 森: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 42
- 4) 稲田, 渡辺: 鉄と鋼, 60 (1974), S 114
- 5) 日本鉄鋼協会: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 526
- 6) 小谷, 池田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 60
- 7) 日本化学協会: 化学便覧基礎編 [II], p. 1054 [丸善]
- 8) 広田, 桑田: 反応速度学 (1972), p. 16 [共立全書]
- 9) 東畑, 藤田: 化学工学 [II] (1972), p. 119 [東京化学同人]
- 10) 桑野, 丸橋, 青山: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 863
- 11) 中西, 大井, 住田, 鈴木: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1524
- 12) 榎井: 学振第 19 委製鋼反応協議会, 反応-347 (1972)
- 13) 鞭, 森山: 冶金反応工学, (1972), p. 286 [養賢堂]
- 14) 瀬川: 鉄冶金反応工学, (1969), p. 110 [日刊工業新聞社]
- 15) J. SZEKELY and N. J. THEMELIS: *Rate Phenomena in Process Metallurgy* (1971), p. 719 [J. W & Sons. Inc]
- 16) 稲田, 渡辺: “溶鋼の真空精錬制御方法” 国内特許資料 特願 50-6410 号