

論 文

UDC 669.046.5 : 541.127.2 : 669.784 : 669.787 : 669.12-154

CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄との間の炭素および
酸素の移行速度について*

伊藤 公允**・天野 和男***・坂尾 弘**

On the Kinetics of Carbon-and Oxygen-Transfer between
CO-CO₂ Mixture and Molten Iron

Koin ITO, Kazuo AMANO, and Hiroshi SAKAO

Synopsis:

Measurements have been done on the rates of carbon and oxygen transfer between CO-CO₂ mixtures and levitated iron droplet. Supposing that the mass transfers between two phases determine the total reaction rate, the kinetics of this reaction has been considered. Results obtained here are as follows: Type of reaction at the initial period is different from that at the later period. At the initial, a simple absorption of gas takes place independently of the composition of gas mixture. The rate is controlled by the mass transfer at the melt side. At the later period, decarburization or carburization proceeds and the counter-current flow of CO and CO₂ in gas phase controls the total rate. It is concluded that whether iron is melted by the levitation technique or in usual crucibles, there is no essential differences in the mechanism of reaction, and that one or both of the mass transfers at gas and melt determines the total rate of reaction according to the experimental conditions such as the flow rate and composition of gas, mass and violence of stirring of melt. Re-examinations have been done for the previous investigations which proposed the interfacial chemical reaction mechanism as the rate determining step.

(Received May 30, 1974)

1. 結 言

著者らはこれまで幾つかの溶鉄-ガス間の反応速度を測定し、そのすべてを異相間物質移動が律速段階であるとして解析してきた。その場合には溶鉄温度が高いので界面化学反応は十分に速く、律速段階にはなりえない、すなわち界面では化学反応は常に平衡に達していると仮定して、全反応の速度は測定条件によつて液相側あるいは気相側境界層中の物質移動^{1)~5)}、または両境界層中の物質移動^{6)~8)}により支配されていると考えて、それぞれ満足しうる速度式を求めることができた。溶鉄の酸化性ガスによる脱炭反応についても著者らは全く同じ考え方で、高炭素濃度領域ではガス側境界膜中の物質移動が、低炭素濃度領域では溶鉄側境界膜中の物質移動がそれぞれ律

速段階になるとして反応速度を考えてきた⁹⁾。

これに対して、ガス-溶鉄間反応について化学反応律速を考えている論文もいくつか見られる。たとえば SWISHER ら¹⁰⁾は CO₂-CO 混合ガスによる溶鉄の脱炭反応が約 0.5% C 以下で界面化学反応律速になると述べており、野村ら¹¹⁾はさらにくわしく同反応を研究し化学反応が律速になる領域を求めている。また CO ガスから溶鉄への吸炭反応について、榎谷ら¹²⁾は界面吸着を仮定して化学反応律速を提案し、梶原ら¹³⁾はこれを熱力学的に詳細に説明しようとした。H₂ ガスによる溶鉄の脱炭反応についても日野ら¹⁴⁾は界面化学反応律速であると考えている。これらはいずれも反応速度が溶質元素濃度と反応ガス分圧に依存することと、異相間物質移動速度だけでは解析できないという理由で化学反応を律速段階に

* 昭和 47 年 4 月本会講演大会にて発表

昭和 49 年 5 月 30 日受付

** 名古屋大学工学部 工博 (Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 (Nagoya University)

とりいれているが、化学反応律速を考慮しなければ説明されないのかどうか、また、その考え方が妥当であるかについては熱力学的にも幾つかの疑問がある。一般に無機化学反応の速度は比較的速く、温度が 10°C 上昇するごとに 2 倍になるといわれるほどで、製鋼反応の温度において化学反応が律速段階になることは常識的には考えられない。他の製鋼に関連する反応でも、たとえば脱酸剤添加による溶鋼の脱酸においても脱酸剤と溶鋼中酸素との反応は短時間に終了し、いわゆる脱酸反応の速度を支配するものは反応生成物である酸化物の凝集による酸化物粒子の生成と浮上分離であると考えている論文が多く見られる。したがって異相間反応についても化学反応を律速段階と考えることには抵抗がある。

最近、著者らは浮揚溶解法により CO₂-CO 混合ガスから溶鉄への C および O の溶解速度を測定することにより新しい知見を得た。その結果を、界面化学反応の速度は全反応の速度を左右しないとして解析することができたのでここに報告し、さらに化学反応律速をとりいれた報告の幾つかについて異相間物質移動律速の立場から若干の検討を試みた。

2. 実 験

装置 実験装置の反応管部を Fig. 1 に示す。浮揚溶解用コイル F は外径 4 mm の水冷銅管を正方向に 7 回、

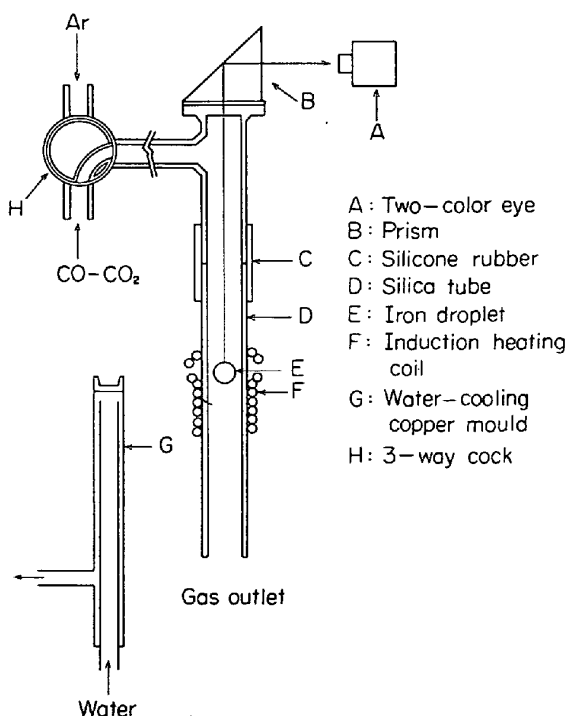


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

逆方向に 2 回巻いたもので電源は 350 kHz, 出力 15 kW の真空管式高周波発振器である。反応管 D は内径 12 mm, 長さ 100 mm の透明石英管であり, Fe 蒸気, 熱分解炭素で汚れると直ちに取換えた。Ar は市販高純度アルゴン (Ar > 99.995%, O₂ < 0.0001%, N₂ < 0.0005%, H₂O < 0.005 mg/l) を市販の希ガス精製装置を通して, CO は市販の CO ガス (CO > 99.8%, O₂ < 0.02%, N₂ < 0.1%, H₂ < 0.02%, CO₂ trace) を, また CO₂ も市販の炭酸ガス (CO₂ = 99.994 vol%, H₂O = 2.89 wt. ppm. 露点 -63°C) をそれぞれそのまま流量計を通して使用した。Ar と CO の流量計は石けん膜法により, CO₂ の流量計は水銀滴毛管法により検定した。浮揚溶解用の素材は再電解鉄 (Fe > 99.97%) を高周波溶解し, Ar-H₂(1:1) 混合ガスにより脱酸した後, 内径 6 mm の石英管で吸上げ水中急冷して得られた棒を約 6 mm の長さに切断し, 表面を研磨して 1.350 ± 0.001 g に調整した。素材の酸素濃度は 0.002% である。反応温度の測定には 1~2 g の Fe, Ti, Cr をこの装置で浮揚溶解してそれぞれの融点(凝固点)で補正した 2 色温度計 A を使用した。

操作 まず反応管部に Ar を流し, 素材 E を石英台にのせて反応管下部から溶解コイルの位置まで上げて発振器の電源を入れると浮揚し, 約 30 sec 後に溶解し, 約 45 sec 後に所定の温度に達する。60 sec 後にコック H を切換えて所定組成の CO₂-CO 混合ガスを通し反応を開始する。所定時間後に約 2 mg のキル用 Al 線を入れた水冷銅鑄型 G を浮揚球の位置まで上げ, 同時に電源を切つて試料を急冷凝固させる。その位置で 30 sec 以上保持し十分冷却してから管外に出して, これをワイヤーカッターで四分し各二個を炭素および酸素分析試料とした。炭素および酸素の分析は自動電量滴定法により行なつた。分析値のバラツキは ± 2 ppm であつた。反応時間の測定はストップウォッチで行なつたので, バラツキは ± 0.2 sec であつた。したがって反応時間 30 sec 以上の場合には反応速度の測定に支障はなかつたが, 反応時間 10 sec 以下の場合には実験精度に若干の影響があつた。

3. 実 験 結 果

1800~2100°C において純 CO を送入した場合の溶鉄中の酸素および炭素濃度変化を Fig. 2, および 3 に示す。Fig. 2 において, 溶鉄中の酸素濃度は出発点の 0.002% から 10 sec 以内に約 0.06% まで増加した後徐々に減少した。同時に Fig. 3 においても詳細に炭素濃度変化を調べると, 炭素濃度は最初急激に増加するが, 酸素濃度が減少し始める時点から後ではその増加速度

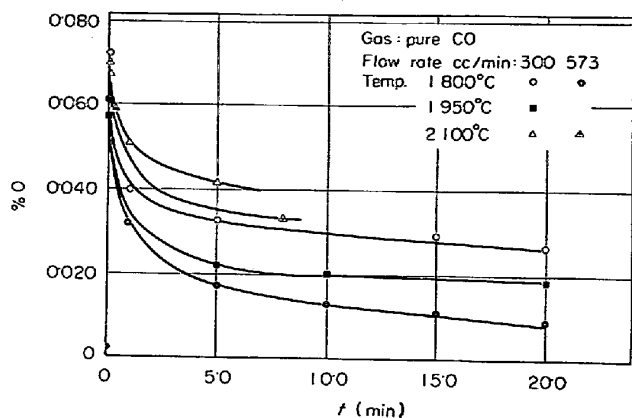


Fig. 2. Change of oxygen concentration during the reaction with pure CO at various experimental conditions.

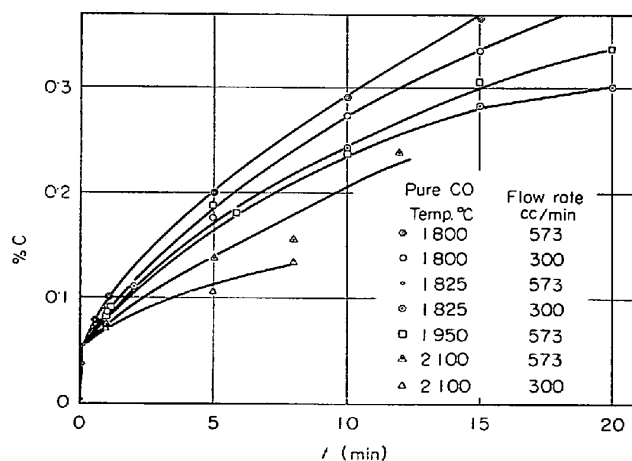


Fig. 3. Change of carbon concentration at the same conditions as shown in Fig. 2.

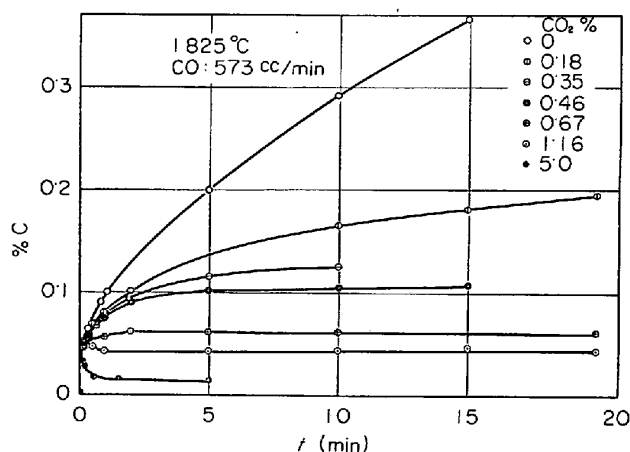


Fig. 4. Change of carbon concentration during the reaction with various CO-CO₂ mixtures at 1825°C.

は著しくおそくなることが認められる。種々の組成の CO-CO₂ 混合ガスを 1825±10°C で送入した場合の結果を Fig. 4 および 5 に示す。約 1% CO₂ 以下の場合

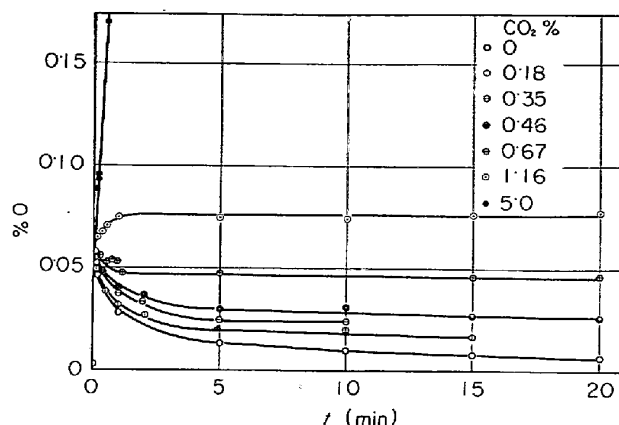


Fig. 5. Change of oxygen concentration during the reaction shown in Fig. 4.

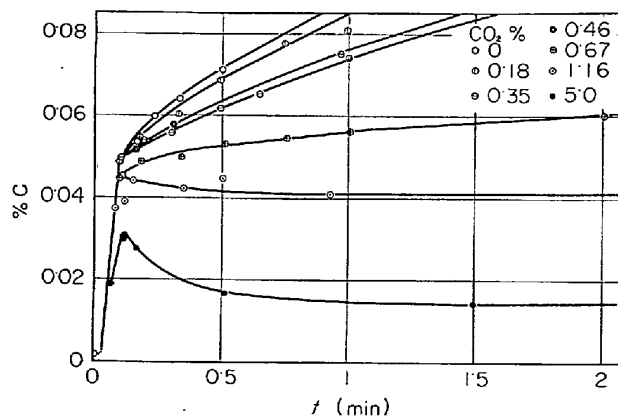


Fig. 6. Change of carbon concentration at the initial period of reactions. Experimental conditions and marks are the same as those in Fig. 4.

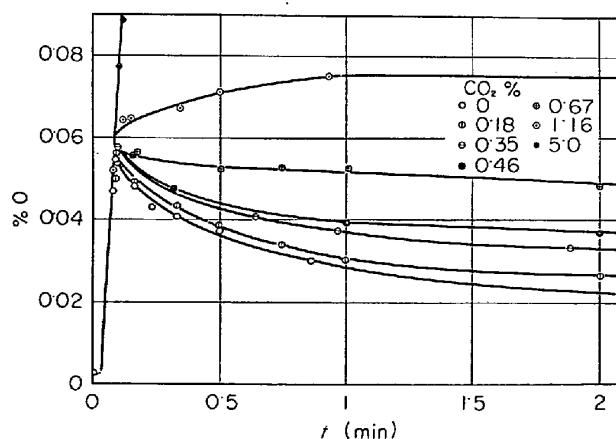


Fig. 7. Change of oxygen concentration at the periods shown in Fig. 6.

には、Fig. 2, 3 の場合と同様に吸収曲線の初期に反応形式の変化を示すと考えられる折れ目が現われた。そこでさらに初期の短時間の CO 吸収における溶鉄の酸素、炭素濃度変化を調べた。その結果を Fig. 6 および 7 に

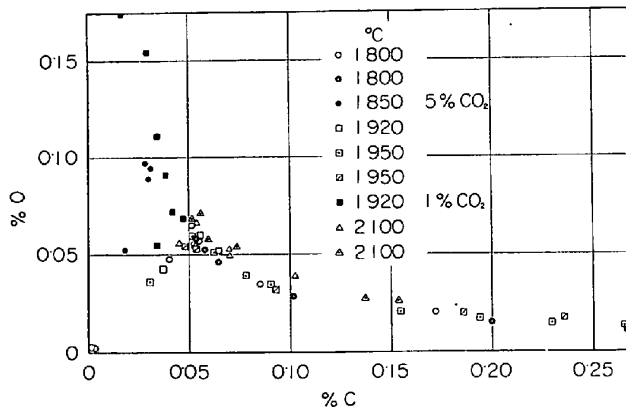


Fig. 8. Relations between carbon and oxygen concentrations.

示す。いずれも Ar から CO にガスを切換えてから溶鉄試料の所へ CO ガスが到達すると、(CO ガス流速 300cc/min では $t=3.2$ sec, 600 cc/min では $t=1.8$ sec) 直ちに CO ガスの溶解が始まり、この吸収は CO ガス流速に関係なく約 5 sec で完了し次の反応過程に移行していることが認められる。浮揚溶解中の試料の Fe の蒸発による減量は 1800°C において 2mg/min 程度であつたので実験中の溶鉄量、比表面積の変化はほとんど無視することができる。Fig. 2~7 に示した反応中の酸素-炭素の関係をプロットしてみると Fig. 8 に示す結果が得られた。吸炭反応開始後約 5 sec で $P_{CO}+P_{CO_2}=1$ atm に平衡する酸素-炭素曲線上に達し、その後 $a_C \cdot a_O = \text{const.}$ の関係を保持しながら送入ガスの CO₂ 分圧の大小により同曲線上を上方または右方へ移動していることが同図から推定される。

4. 考 察

CO あるいは CO-CO₂ 混合ガスと溶鉄との間の炭素、酸素の移行はつぎの3段階で進行すると考えることができる。

- 1) 気液相界面のガス側境膜を通つて界面への反応分子の移動と界面からの生成分子の移動。
- 2) 相界面における化学反応。
- 3) 気液相界面の溶鉄側境膜を通つて溶鉄表面と溶鉄内部との間の溶解炭素と溶解酸素の移動。

著者らは先に述べた理由で 2) の段階の速度は他の段階のそれらに較べて非常に速く、常に界面では化学平衡が成立っていると仮定して全反応の速度を解析してみる。気液界面では送入ガス組成がどうあろうと、

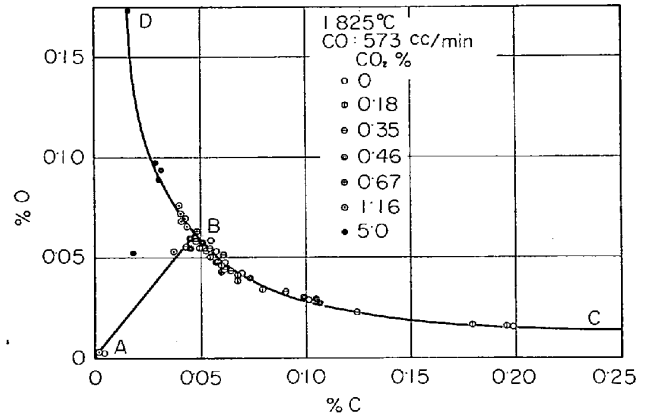
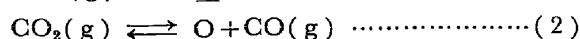
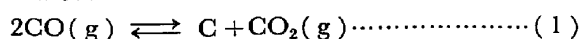


Fig. 9. Change of relations between carbon and oxygen concentration during reactions at 1825°C.

が平衡を保っているはずである。しかし反応 (3) は (1), (2) から求められるのでここでは反応 (1), (2) だけを考えればよい。

Fig. 8 に示した結果から 1825°C における反応時の炭素-酸素関係の変化を模式的に示すと、Fig. 9 で 0.7% CO₂ 以下の混合ガスでは A から B へ約 5 sec で達し、その後 B から C へ非常にゆっくり移行する。A B の勾配はほぼ 4/3 で酸素と炭素の原子量比に一致する。また曲線 DBC は $P_{CO}+P_{CO_2}=1$ atm のガスと平衡する炭素-酸素曲線と考えられる。溶鉄組成が B 点 (0.06% O, 0.045% C) に達した時に溶鉄表面に接するガスの組成は、学振推奨式をこの温度まで拡張して計算すれば 0.7% CO₂-CO となり測定結果とほぼ一致する。これらの事実から全反応は次のように考えることができる。例として純 CO ガスの吸収の場合について述べる。

i) 吸収反応初期の A から B までは、反応 (1), (2) がほとんど同じ割合で進行する。(しかし B に達した時点では界面で平衡するガス組成は約 0.7% CO₂-CO であるので、0.7% CO₂ が残るだけ反応 (1) と (2) の割合は全く等しくはない。) だから近似的には単一成分ガスの液体への吸収と同じ考え方で解析することができる。すなわちガス側境膜は存在せず、溶鉄側の物質移動が律速段階になる。したがって速度式は液側物質移動係数を k_l として

$$\frac{dn}{dt} = k_l ([n^S] - [n]) \quad (4)$$

である。著者らがこれまで用いてきた境膜説によれば

$$\frac{d\%C}{dt} = \frac{D_C F \rho_{Fe}}{\delta_l W} (\%C^S - \%C)$$

$$\frac{d\%O}{dt} = \frac{D_O F \rho_{Fe}}{\delta_l W} (\%O^S - \%O) \quad (5)$$

で表わされる。ここで

D_C, D_O : 溶鉄中の C および O の拡散係数

δ_l : 溶鉄側境界層厚さ

F : ガス・溶鉄界面積

W : 溶鉄重量

ρ_{Fe} : 溶鉄密度

$\%C^s, \%C$: 溶鉄表面および内部の C 濃度

$\%O^s, \%O$: 溶鉄表面および内部の O 濃度

また MACHLIN¹⁵⁾ が脱炭反応に適用した滲透説を浮揚球に応用した KAPLAN and PHILBROOK¹⁶⁾ の計算によれば反応速度は

$$\frac{d\%C}{dt} = \sqrt{\frac{2D_C v}{\pi a}} \frac{F \rho_{Fe}}{W} (\%C^s - \%C)$$

$$\frac{d\%O}{dt} = \sqrt{\frac{2D_O v}{\pi a}} \frac{F \rho_{Fe}}{W} (\%O^s - \%O) \quad \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。ここで a は溶鉄粒径、 v は溶鉄表面流速である。つまりこの2つの式のちがいは物質移動係数 k_l を D/δ で表わすか $\sqrt{2Dv/\pi a}$ で与えるかである。式(5)では δ_l は直接測定することはできないが、種々の実験で高周波攪拌浴の場合には $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{cm}$ であると考えられてきている。これに対して式(6)の v も同様に $1 \sim 10 \text{cm/sec}$ と推定されているにすぎない。したがって式(5)と(6)とは全く等価であり、どちらがよいということとはできない。表面更新説にしても同じことである。式(6)、(5)の各定数にこれまでの種々の実験で推定あるいは測定されている値を入れ本実験の F/W を入れると、どちらも

$$\frac{d\%C}{dt} = (0.51 \sim 0.051) (0.045 - \%C)$$

となり、AからB(Bの分析誤差範囲内)へ到達する時間は $3 \sim 30 \text{sec}$ で非常に速いという実験結果と一致する。

ii) BからCへの移行では反応(1)と(2)の逆反応とにより溶鉄中の C が増加し、 O が減少する。反応の速度は溶鉄内部から相界面への O の移動、相界面から溶鉄内部への C の移動、相界面からガス本体への CO_2 の移動と逆方向の CO 移動とに支配されるが、本実験条件では溶鉄中の物質移動はAからBへの期間の反応速度に示されるように非常に速いので、律速段階としてはガス側の物質移動だけを考えればよい。ガス側境膜中の CO_2 , CO の対向移動速度は次式で与えられる。

$$\frac{dN_{\text{CO}}}{dt} = k_g (P_{\text{CO}}^s - P_{\text{CO}}) / RT$$

$$-\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = k_g (P_{\text{CO}_2}^s - P_{\text{CO}_2}) / RT \quad \dots\dots\dots (7)$$

k_g は $\text{CO}-\text{CO}_2$ の相互物質移動係数で著者らはこれまで簡単に $D_{\text{CO}-\text{CO}_2}/\delta_g (\text{cm/sec})$ の形で表わしてきた。

RANZ and MARSHALL¹⁷⁾ が粒滴の蒸発速度で求めた物質移動係数は

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$Sh = kd / D_{\text{CO}-\text{CO}_2}$$

$$Re = \rho v d / \mu$$

$$Sc = \mu / \rho D_{\text{CO}-\text{CO}_2}$$

ここで、 ρ : ガス密度

v : ガス流速

μ : ガス粘性係数

d : 流体管径

であり k は k_g に対応するものである。これらの定数にそれぞれ適当な理論値あるいは測定値と実験条件を入れると、 1800°C でガス流速 600cc/min の時に $k = 7.9 \text{cm/sec}$ が得られる。またこれに対して BAKER ら¹⁸⁾ および DISTIN ら¹⁹⁾ は浮揚溶解法の場合の溶鉄粒周囲のガス境膜中の温度勾配を考慮に入れて強制対流を加味した STEINBERGER-TREYBAL の式²⁰⁾

$$Sh = 2.0 + 0.5 (Gr' Sc)^{0.25} + n (Re Sc^{0.5})^{0.62} \quad \dots\dots\dots (9)$$

を用いている。ここで

$$Gr' = Gr_M + (Sc/Pr)^{0.5} Gr_H$$

$$Gr_M = g \cdot d^3 \rho_f (\rho_s - \rho_b) / \mu_f$$

$$Gr_H = g \cdot d^3 \rho_f^2 (T_s - T_b) / (\mu_f^2 \cdot T_f)$$

$$Pr = (\mu C_p / k')_f$$

k' : 熱伝導度

C_p : ガスの比熱

g : 重力加速度

添字 s, b, f はガス・メタル界面、ガス本体、ガス境膜における値を示す。(9)式によればガス流速 300cc/min の場合 $k = 10 \text{cm/sec}$, 600cc/min の場合は $k = 12.5 \text{cm/sec}$ が得られる。

BからCへの期間には溶鉄中の炭素、酸素の濃度変化から反応(1)が主体となり反応(2)の逆反応の割合の方が小さいと考えられ、溶鉄表面で反応(1)が常に平衡

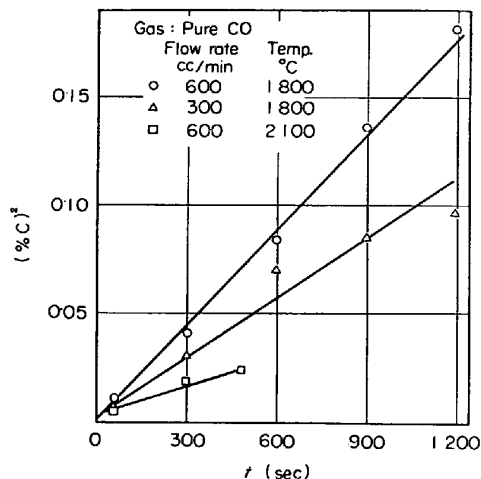
$$K_1 = P_{\text{CO}_2}^s \cdot \%C^s / P_{\text{CO}}^s \quad \dots\dots\dots (10)$$

を保っており、また液側の物質移動が速いから $\%C^s = \%C$ であると考えたと式(7)は任意の CO_2-CO 混合ガスに対して

$$-(\%C^e)^2 \ln \frac{(\%C^e - \%C)}{(\%C^e - \%C^0)}$$

$$-\%C^e (\%C^0 - \%C) = \frac{600 F K_1 k_g}{RT_f W} t \quad \dots\dots\dots (11)$$

になる。ここで $\%C^e$ はそのガスと平衡する炭素濃度である。純 CO ガスによる吸炭の速度式としては式(7)に $P_{\text{CO}_2} = 0$, $P_{\text{CO}}^s \cong P_{\text{CO}} = 1$ を代入すれば、

Fig. 10. Relations between $(\%C)^2$ and t .

$$[\%C]^2 = \frac{1200FK_1k_gP^2_{CO}}{WRT_f} t \quad (12)$$

が得られる。純 CO ガスによる実験結果から $(\%C)^2$ と時間 t の関係を求めると Fig. 10 に示すように直線関係が得られ、その勾配から 1800°C でガス流速 300cc/min の場合には $k=8.1$ cm/sec, 600cc/min の場合には 12cm/sec となり式 (9) による計算値とよく一致した結果が得られた。

A から B までのガス吸収速度は非常に速く、その温度変化が小さいのに対して時間の測定誤差、 ± 0.2 sec の影響が大きいのでこの実験からその活性化エネルギーを求めることはできなかつた。しかし速度式 (5) からの計算値としては約 10 kcal/mol が期待される。B から C への炭素吸収速度は Fig. 2 に明らかなように温度上昇にともなつて大きく減少し、その活性化エネルギーを求めると -27 ± 4 kcal/mol になつた。ガス側物質移動の段階の活性化エネルギー E_A は

$$k_g = Ae^{-E_A/RT} \quad (13)$$

で与えられ、 E_A は計算によれば約 2 kcal/mol である。式 (10) または (9) の速度係数 K に対してもガス側物質移動律速を仮定しているから同じ E_A が期待され

$$k = Ae^{-E_A/RT}$$

となるはずであるが、ここでは頻度係数 A に前段階の界面化学反応の平衡定数 K_1 が含まれているので、その反応熱 $\Delta H (-34.58$ kcal) が加わり、

$$k = A'K_1e^{-E_A/RT} \\ = A'e^{-(E_A+\Delta H)/RT} \quad (14)$$

$E_A + \Delta H = -32$ kcal/mol が全反応の速度の温度依存性を与える。つまり、B から C へ炭素吸収反応の活性化エネルギーが負値をとる原因は界面で常に平衡に達している化学反応 (1) の反応熱であり、境界層における濃度勾配が温度上昇にともなつて減少することによると考え

ることができる。

以上述べてきたように 1825°C で純 CO ガスおよび約 0.7% CO₂ 以下の混合ガスによる反応は $A \rightarrow B \rightarrow C$ の経路を辿つて進行し、異相間物質移動律速により説明することができた。約 0.7% CO₂ 以上の混合ガスによる反応は $A \rightarrow B \rightarrow D$ の経路で進行し、同じ機構で説明される。しかし Fig. 8, 9 に示した測定結果から、明らかに混合ガスの CO₂ 分圧が大きい場合には A B の勾配は 4/3 より大きくなり、B 点が上方に移行する。これは A から B の期間において CO₂ 分圧が大きいだけ反応 (2) の割合が大きかつたと考えれば十分である。総括すれば $A \rightarrow B$ では送入ガスの全成分の吸収、 $B \rightarrow C$ では CO による溶鉄の脱炭 (加炭)、 $B \rightarrow D$ では CO₂ による脱炭 (酸化) として解析することができる。

溶鉄の高炭素領域におけるガスによる脱炭速度の研究は浮揚溶解法を用いてこれまで多数報告されており¹⁸⁾¹⁹⁾²¹⁾、坩堝溶解法を用いて著者ら^{2)~4)}も測定してきた。その結果は一部の報告を除いて境膜物質移動律速の立場で全く同様に解析されており、今回の研究を含めれば全炭素濃度領域で統一的に、化学反応律速を考えないで解析することが可能であることが示された。浮揚溶解法と高周波による坩堝溶解法との反応速度論の相異点は前者では浮揚球周囲のガス流の流体力学的解析がここでも示されたように比較的簡明であるのに対し、後者では著者らが先に示したように³⁾それが坩堝壁の影響なども加えて非常に複雑になる点だけであり、本質的に機構の相異はないと考えられる。

5. 化学反応律速説の論文の検討

著者らはこの反応だけでなく一般的に、ガス・溶鉄間反応について異相間物質移動律速が考えられるべきであるという立場から、これを否定している報告のいくつかについて検討を試みた。

溶鉄の CO 吸収および CO 脱ガス速度については PARLEE ら²²⁾が誘導炉で SOLAR ら²³⁾および KING ら²⁴⁾が静止浴でいずれも Sieverts 法によつて、測定し、前二者は液側拡散律速により、後者は炭素濃度により液側拡散律速と界面反応律速により解析している。しかしいずれも反応 (3) のみを考えており、界面における CO₂ 生成を全く無視している点でこれらの解析は十分でない。

これらに対して樋谷ら¹²⁾は気相 (CO および CO-Ar 混合ガス) から溶鉄への炭素移行について測定し、吸炭反応の活性化エネルギーとして負値、 -19 kcal/mol を得た。彼らは吸炭反応が、(i) 溶鉄表面への CO 吸着、(ii) 吸着 CO 分子の解離、(iii) 吸着 C の溶鉄中への

溶解, (iv) 吸着 O の CO_2 としての気相への脱着の連続する 4 個の反応から成立し, (ii) の反応が律速段階であり, 他は平衡状態にあると考えて, 活性化エネルギーの負値の原因は (i) の吸着熱であると説明している. ここで吸炭反応に対する吸着現象の関与を明らかにするためとして表面活性物質 S の吸炭速度に対する影響を測定しているが, この結果から吸着現象の関与を明らかにすることには疑問の点があると考えられる. すなわち S 添加の影響は CO 吸着座の減少を示すのか, 界面活性剤の界面占有率増加による有効反応界面積の減少を示すのか, どちらにでも解釈することができる. したがってこれだけで吸着反応 (i) の存在を確認することはできない. つぎに彼らの気・液境界層内の物質移動についての検討にも問題点があると考えられる. 元来純ガスの吸収, 脱ガスの場合には相界面にガス境膜が生成することは考えられない. したがって仮に吸収速度が

$$V_{\text{CO}} = \frac{k_c}{RT} A (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO},s})$$

で表わされるとすると, これは CO ガスが吸着 CO 分子となる, あるいはそのまま C および O として吸収される速度を表わしており, 表面での CO_2 生成と離脱速度を無視しているのでこの式をガス境膜律速の場合の速度式として考えることはできない. さらに吸炭の初速度として上式から

$$V_{\text{CO}}^0 = \frac{k_c}{RT} A P_{\text{CO}}$$

が成立つとしても 1570°C , $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ で $V_{\text{CO}}^0 = 1.5 \text{ mg/sec} \cdot \text{cm}^2$ あり約 1 sec で $0.05\% \text{C}$, $0.07\% \text{O}$ をこえることになるのでそれ以後は界面での CO_2 生成を無視できない. これに対して最初の測定点は約 15 min であるので測定結果から上記の V_{CO}^0 に対応する値を推定することは無理である. この実験の場合にも吸着速度は界面からの生成 CO_2 の離脱速度と等しいとおいた速度式 (5) と (7) について検討されるべきであろう. また溶鉄中の炭素の拡散抵抗の寄与についての検討では溶鉄表面に炭素板を接触させた状態と同じとして考察されているが, やはり溶鉄中の O, 界面の P_{CO_2} を考慮に入れるべきではないかと考えられる. 以上を総括して, 境界層内の物質移動律速を否定する根拠は何もなく, また界面への CO 吸着現象が存在する証拠もない. その測定結果は前項の B から C への吸炭反応と全く同じに解析することができた. したがって化学反応律速説が物質移動律速説より正しいとする理由はない.

梶原¹³⁾は CO ガスによる黒鉛から溶鉄への炭素の移動速度を測定し, その結果を界面化学反応とガス拡散

Table 1. Values of the diffusion constant for $\text{CO}-\text{CO}_2$ gas. (cm^2/sec)

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Values shown in Ref. 13		Calcd. by Equation 15
	Theoretical	Experimental	
1550	3.37	5.49	3.39 ± 0.25
1600	3.52	5.67	3.36 ± 0.8
1660	3.71	6.16	3.94 ± 1.5

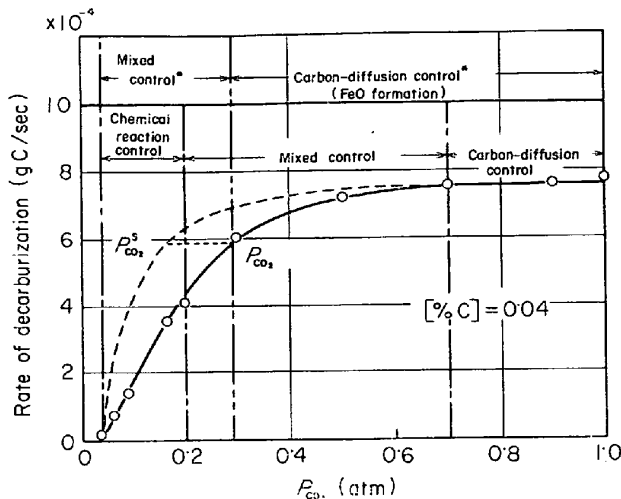
の混合速度で解析し, 界面反応の活性化エネルギー, -87.8 kcal/mol と Table 1 に示す $D_{\text{CO}-\text{CO}_2}$ を得ている. 負の活性化エネルギーについては樋谷らと同様の考え方で一応説明しているが $D_{\text{CO}-\text{CO}_2}$ の計算値と実測値の違いについては説明されていない. 著者らのガス境膜物質移動律速の考え方によれば速度式は

$$\dot{N} = \frac{D_{\text{CO}-\text{CO}_2}}{RTl} (P_{\text{CO}_2}^0 - P_{\text{CO}_2}^s) \quad \dots\dots\dots (15)$$

であり, $P_{\text{CO}_2}^0$ は 10^{-2} atm , $P_{\text{CO}_2}^s$ は 10^{-5} atm の order であるから後者を無視する. 測定結果 (原著 Table 2) の $\dot{N}$ は $t = 0 \sim 30 \text{ min}$ の平均速度であり速度曲線の勾配に近似するには無理がある. 速度曲線の温度変化から得られる活性化エネルギーは $-34.9 \pm 9 \text{ kcal/mol}$ になり上式からの計算値 (約 -32 kcal/mol) とよく一致する. また測定された吸炭曲線 (原著の Fig. 3 と 4) から明らかに, 原著の $\dot{N}$ を用いて $\dot{D}_{\text{CO}-\text{CO}_2}$ を求めることは $l = 2.7 \text{ cm}$ の場合以外は無理である. そこで $0.1 \sim 0.4\% \text{C}$ の適当な数点の勾配から $\dot{N}$ を求めそれぞれの $P_{\text{CO}_2}^0$ を学振推奨値より求めて上式に入れると前記の表の最後に示したように計算値と十分一致する値が得られた. これらを総括すると界面化学反応を律速段階から除外した方がむしろ測定結果をよく説明することができるということになる. また溶鉄中の酸素の影響についての彼等の考察の前半およびその実験結果 (原著の Table 5 と Fig. 11) は著者らが Fig. 9 に示した反応機構を支持しているように考えられる.

SWISHER ら¹⁰⁾は 1% C-Fe 合金を誘導炉溶解し 1580°C で CO_2-CO (4~0.03:1) 混合ガスで脱炭し, CO_2 吸着を含む界面化学反応律速により解析している. しかし $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} < 0.5$ の場合の脱炭曲線について $\log(C_0 - C_e)/(C - C_e)$ と Ft/V との関係を求めるとそれぞれほぼ直線関係が得られ, その勾配は $0.003 P_{\text{CO}_2}$ になつたので速度式は近似的に炭素濃度と P_{CO_2} の一次式で表わされることが考えられる. したがって著者らの考え方によれば異相間物質移動律速であり式 (5), (7) および (10) から得られる速度式を用いて解析することが可能である.

野村¹¹⁾はこの脱炭反応を詳細に調べるため $\text{CO}-$



*: Results from present consideration.

Fig. 11. Dependence of the rate of decarburization with CO-CO₂ mixtures on P_{CO_2} from ref. 11 and on $P_{CO_2}^s$.

CO₂ 混合ガスにより低炭素領域の脱炭反応実験を行ない $0.1 \sim 0.15\% \geq C \geq 0.05\%$ ではガス側物質移動と化学反応あるいは C の物質移動の混合律速であり、 $C < 0.05\%$ ではガス組成により化学反応律速、化学反応と C の物質移動律速、および C 物質移動律速であると結論し、反応 (1), (2), (3) のそれぞれの正および逆方向の反応速度定数の値を推定している。これに対して著者らは化学反応は律速段階になりえないという立場でその実験結果を解析してみた。たとえば彼等は $0.04\%C$ において Fig. 11 に示すような律速を考えている。著者らの考え方によれば当然この炭素濃度では溶鉄表面に酸化物 (FeO) 層が生成しなければガス側物質の移動と C の物質移動の混合律速で表わされ、

$$\frac{d\%C}{dt} = k_g \frac{1}{V\rho} (P_{CO_2} - P_{CO_2}^s) / RT \quad \dots\dots (7')$$

$$\frac{d\%C}{dt} = k_l \frac{F}{V} (\%C - \%C^s) \quad \dots\dots (5')$$

界面では反応、 $CO_2(g) + C = 2CO(g)$ が常に平衡を保っており $1600^\circ C$ において

$$P_{CO_2}^s / P_{CO_2}^s \cdot a_C^s = K = 538$$

であるから $f_C = 1$ として $P_{CO_2}^s$ と $\%C^s$ を求め、 $\%C = 0.04$ を $k_l(\%C - \%C^s)F/V$ に入れると同図に破線で示す曲線が得られる。原著の曲線は P_{CO_2} に対する脱炭速度の関係を示しているの、この 2 曲線の水平間隔から $P_{CO_2}^s - P_{CO_2}$ が求められる。二重境膜律速が成立つていれば式 (5') と (7') が等しいからこの $(\%C - \%C^s) / (P_{CO_2} - P_{CO_2}^s)$ は一定値をとり $k_g/k_l = \text{const}$ を与えるはずである。実際に Fig. 11 では $k_g/k_l \cong 250$ が得られ、 $\%C = 0.03$ における彼らのもう一つの図についても

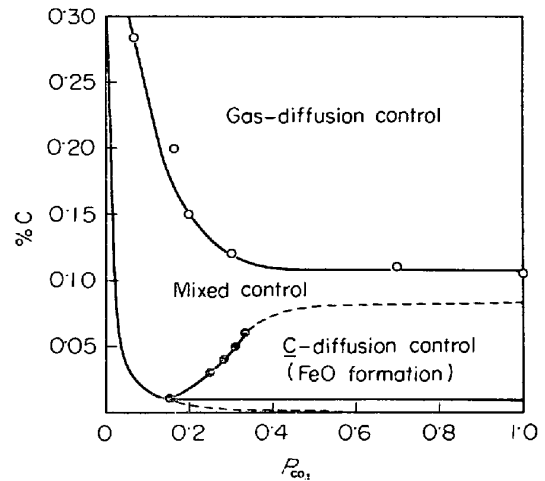


Fig. 12. Rate determining steps of the decarburization with CO-CO₂ mixtures. Points were read from data in ref. 11.

全く同じ結果が得られた。表面に酸化物 (FeO) 層が現われる領域は界面における上記の脱炭反応平衡と反応、 $CO_2(g) = CO(g) + C$ の平衡とから計算され、溶鉄中の C が界面活性であることを考慮しなければ $P_{CO_2}^s \cong 0.15$ atm において $\%C^s = 0.0096$, $\%O^s = 0.226$ が得られるので $P_{CO_2}^s > 0.15$ atm では液体酸化物層と溶鉄中の C との反応になり、溶鉄中の C , O の一方または双方の拡散律速になる。以上を総括して CO-CO₂ ガスによる鉄の脱炭反応の律速段階の変化は Fig. 12 に示すようになると思われる。

森ら²⁵⁾²⁶⁾は坩堝溶解法で溶鉄への CO-CO₂ ガス吸収の測定を行ない、その結果を説明するには境膜律速では不可能であるとして、反応 (1), (2), (3) の同時反応から速度式を合成し、各反応の正および逆方向の反応速度定数を求めている。しかし速度定数は一定温度ではそれぞれ一定値を取るはずであるのに求められた値は初期条件、ガス組成などで相当の変動が認められるからこれらの値は反応速度定数というよりはむしろ反応工学的なパラメーターであると考えの方が妥当ではないか。この吸収反応に対して著者らは境膜律速を仮定して解析し、一応満足すべき成果を得た²⁷⁾。

日野ら¹⁴⁾は水素による溶鉄の脱硫速度が S の活量と P_{H_2} に比例することから界面化学反応律速説をとっているが、これについて著者らは先に二重境膜説によつて

$$-\frac{d\%S}{dt} = \frac{3 \cdot 200 k_g K_S P_{H_2} f_S}{\rho} \frac{F}{V} [\%S]$$

を求め、速度が活量の関数であることを示しており⁸⁾、ことさら化学反応律速を考えなくても異相間物質移動律速で十分に説明することができる。

以上を総括すればそれぞれのガス・溶鉄間反応に対し

て界面化学反応律速が仮定された際の根拠となつた物質移動律速説では説明できなかつたという点は誤りであり、測定条件を考慮すれば異相間物質移動律速でも十分に解析することができた。結局この種の反応の速度は反応ガスまたは生成ガスの分圧と溶鉄中の関係溶質の活量の一方または両方の関数であり、両者の関数である場合には化学反応律速でも異相間物質移動律速でも解析することができる。現段階ではその一方を否定し他方を正当とするような決定的な実験的、理論的根拠は得られていない。しかし同じ反応で測定条件の変化による律速段階の移行とその速度解析のし易さ、見かけの活性化エネルギーの値の説明に関しては異相間物質移動律速説の方が妥当ではないかと考えられる。

6. 結 言

浮揚溶解法を用いて CO-CO_2 ガス・溶鉄間の C および O の移動速度を測定し、異相間物質移動律速を仮定して解析し、つぎの結果を得た。

1) 反応初期とその後では反応の形は異なる。反応初期にはガス組成に関係なく単純な吸収反応で近似され、反応速度は溶鉄側の物質移動により律速される。

2) その後の段階ではガス側の CO と CO_2 の対向物質移動が律速段階になる。

3) ルツボ溶解の場合の脱炭反応と較べると反応機構には本質的な相異はなく、反応条件、たとえばガス流量、溶鉄量、溶鉄攪拌強さなどにより液側とガス側の物質移動の両者あるいは一方が律速段階になるとして総括的に解析することができた。

4) 化学反応律速で解析されてきているガス・溶鉄間反応についてそれぞれの測定結果が物質移動律速でも解析できることを示した。したがって現段階では一方を否定し他方を正しいとする決定的な根拠は何もないが後者に幾らか有利な点があると考えられる。

文 献

- 1) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 49(1963), p. 1652
- 2) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 873
- 3) 伊藤, 佐野, 有野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 13
- 4) 二杵, 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 437
- 5) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1161
- 6) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50(1964), p. 17
- 7) 伊藤, 佐野: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 626
- 8) 伊藤, 佐野: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 1205
- 9) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1252
- 10) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 602
- 11) 野村, 森: 鉄と鋼, 58(1972), p. 29
- 12) 槌谷, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 58(1972), p. 231
- 13) 梶原, 佐野, 松下: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1193
- 14) 日野, 萬谷, 不破: 鉄と鋼, 59(1973), S 68
- 15) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 314
- 16) R. S. KAPLAN and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 2195
- 17) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48(1952), p. 173
- 18) L. A. BAKER, N. A. WARNER, and A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 857
- 19) P. A. DISTIN, G. D. HALLET, and F. D. RICHARDSON: JISI, 206(1968), p. 821
- 20) R. L. STEINBERGER and R. E. TREYBAL: AIChEJ, 6(1960), p. 227
- 21) L. A. BAKER, N. A. WARNER, A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 1228
- 22) N. A. PARLEE, S. R. SEAGLE, and R. SCHUHMAN, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 132
- 23) M. Y. SOLAR and R. I. L. GUTHRIE: Met. Trans, 3(1972), p. 713
- 24) T. B. KING, R. A. KARASEV, and P. DASTUR: Proc. Intern. Conf. Metallurgy and Material Science at Univ. Penn., Sept. 1969., p. 409
- 25) 森, 浅井, 野村, 鈴木: 鉄と鋼, 57(1971), S 55
- 26) 鈴木, 森: 鉄と鋼, 59(1973), S 63
- 27) 天野, 伊藤, 坂尾: 鉄と鋼, 60(1974), S 57