鋼材の光輝加熱ガスに関する工業的基礎研究（第 1 報）
カーバイトによる水蒸気の變成除去法について*

河 上 益 夫** 小 室 登**

Masuo Kawakami and Noboru Komuro: Fundamental Research for Application
of Atmospheres for the Bright Heating of Steel (1st Report): On the Removal of

** 東京工業大學

* 昭和 24 年 11 月本會名古屋大會に一部發表

H₂O Vapour with Calcium Carbide.

The removing method of H₂O vapour contained in various atmospheres used for bright heating with calcium carbide was investigated fundamentally. The rates of the reaction $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, under various conditions were measured with the dynamic method passing wet air into the layer of particles of carbide packed in a reaction tube. The following results were obtained :

(1) The relation between reciprocal of flow velocity of wet air and logarithms of partial pressure of H₂O vapour was linear. (2) The reaction rates were proportional to the quantity of carbide packed in the reaction tube, and inversely proportional to the size of the particles. (3). Although the reaction rate was rapid at room temperature, it became slow exponential with rising temperature.

(Received March 27, 1950)

I. 緒 言

水蒸氣は高温において鋼材に對し酸化脱炭性が極めて強く、還元性ガス中に比較的少量に存在しても著しく脱炭作用を及ぼす。然るに現在工業的に利用されている光輝加熱用ガスには常に水蒸氣が混在するものが普通であるために一般の炭素鋼並びに高炭素鋼を完全に光輝熱処理することは困難である。また各種の燃料ガス及び光輝加熱用ガスの製造工程において適當の豫備處理を施したこれ等の不完全燃焼、あるいは分解生成ガスの如く水蒸氣含量が比較的多い場合は鋼材を著しく酸化して、その目的に添わないことが常である。従つて光輝加熱用ガスの製造或いは光輝加熱用ガスの製造或いは光輝熱處理に際しての水蒸氣除去は重要な問題であつて鋼材の種類及び加熱條件等に應じて他の作用ガスの混合比を適當に調節しガス全體として可及的中性に制御することが望ましい。從來この目的に對して冷凍分離法⁽¹⁾白熱木炭による還元法⁽²⁾、その他物理化學的除去法⁽³⁾⁽⁴⁾等が提案されているが我々は裝置及び操作が比較的簡單でかつ水蒸氣の脱炭性を消去するに効果的と思われるカーバイド變成法を創案した。即ち水蒸氣含有ガスを常溫のカーバイド粒充填層に通過反應させて、水蒸氣を化學的に除去すると同時にこれを滲炭性のアセチレンに變成しなお残留する未反應水蒸氣並びに共存する炭酸ガス等の脱炭性を緩和消去する方法である。元素、水蒸氣は鋼材に對して著しい脱炭性を示すに反して生成せるアセチレンは容易にメタンに變化し著しい滲炭性を呈するものであるからこの反應を制御し水蒸氣とアセチレン或いはメタンとの混合比を適當に保持することにより光輝加熱ガスの性質を或る範圍において任意に調節することが可能である。斯様な見地よりカーバイド變成法による水蒸氣の除去に關する基礎的研究を行つた。本報においては種々の條件下にカーバイド粒を充填した反應管内に濕潤空氣を送入し、所謂流動法によつてカーバイドと水蒸氣の反應速度を測定した實驗結果について記載する。

(1) D. K. Bullens, Steel & its Heat Treat., (New York) 1938, vol. 1.

(2) 河上, 内田, (未發表).

(3) 河上, 金屬理化學, (下), 370.

(4) 呂, 本誌, 8 (1944), 605.

II. 實驗裝置及び方法

實驗裝置の主要部を Fig. 1 に示す。實驗方法を略記す

Fig. 1 Experimental Equipment.

れば圖のような硬質硝子製反應管の上下兩端にニッケル製の蜂の巣材を置きその間にカーバイド粒を充填し一定溫度に保持しておく。

一方、苛性カリの濃溶液を通じて CO₂ を洗滌除去した空氣を恒溫水槽中に導き一定濃度の水蒸氣を飽和させる。この濕潤空氣を一定の流速で反應管の下端より送入し、カーバイド層を通過反應させた後上部より排出した。排氣中の未反應水

蒸氣の濃度を知るために、苛性ソーダ粒及び P₂O₅ 粉末を充填した V 字管 (直徑 1.5 cm, 全長 2.5 cm) に通じて吸收させ重量法により測定した。この際、流速を種々に變えて所定條件のカーバイド層に濕潤空氣を送入し接觸時間を變化させて動的に反應速度を求めた。

カーバイドに水蒸氣を接觸させると反應は一般に次のように二段に進行する。

(1), (2) の反應は Table 1 に示すように相當の發熱反

Table 1 Equilibrium Constant at 0~200°, and Heat of Reaction.

Equilibrium Constant	0°	200°	Heat of Reaction (cal)
$K_1 = P_{\text{C}_2\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$	$2 \cdot 10^{22}$	$5 \cdot 10^{12}$	28.4
$K_2 = 1 / P_{\text{H}_2\text{O}}$	$1 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^3$	26.0
$K_3 = P_{\text{C}_2\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$	$2 \cdot 10^{35}$	$3 \cdot 10^{15}$	54.4

應であつて濕度の上昇と共に逆反應の増大する傾向がある。しかし本實驗の測定範圍である 0~200° においては實驗上これを無視し得ることが判つたから結局 (3) の反應が

不可逆的に行われると考えてよい。すなわち

また豫備実験の結果 CO_2 を除去した乾燥空気は 200° 以下においては副反応を惹起しないことを確めた。実験に使用したカーバイトは比重 $\rho = 2.2$, 品位 73.5 % の工業用並級のものである。

これを適宜に碎いて空气中に数時間放置して濕氣にさらし表面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 膜を充分に生成させた後、粒度の比較的揃った球状に近いものを選別し Table 2 に示すような3種のカーバイト粒を調製した。各粒の平

Table 2 Particles of Calcium Carbide.

Particle No.	Average Dia. (cm)
1	0.7
2	1.1
3	1.5

均直径 d は粒を總て同一球と假定し一定量 W 中の粒數 n を算出し次式から求めた値である。

$$d = \sqrt[3]{6W/\pi n \rho} \dots (3)$$

III. 実験結果並びに考察

そもそも本実験の如く氣體を流動して反應速度を測定する場合は正確な接觸時間を通ずるには理論上多少の餘地があるが、しかし反應管に充填したカーバイト粒の粒間空隙の全容積を V_0 とし反應管の濕度 T における空氣流速を q_T とすれば濕潤空氣の水蒸氣濃度の低い範圍においては (3) 反應の進行による全體の容積變化 (減少) は無視し得るから接觸時間 t は近似的に次のように簡単に考えることができる。

$$t = V_0/q_T \dots (5)$$

即ち T が一定ならば接觸時間 t は室温における空氣流速の逆数 $1/q$ に比例する。従つて反應の進行過程

Fig. 2 Influence of Length of Carbide Packing on Relation between Reciprocal of Flowing Velocity vs. H_2O Concentration and its Logarithms.

即ち反應の進行による水蒸氣濃度の時間的變化を表わすのに Fig. 2~5 を通じて横軸に常温における空氣流

Fig. 3 Influence of Diameter of Reaction Tube on Relation between Reciprocal of Flowing Velocity vs. H_2O Concentration and its Logarithms.

Fig. 4 Influence of the Original Concentration on Relation between Reciprocal of Flowing Velocity vs. H_2O Concentration and its Logarithms.

速の逆数を、また上圖では縦軸に未反應水蒸氣濃度 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ を採つて $a_{\text{H}_2\text{O}} - 1/q$ 關係を示し、下圖では縦軸に未反應水蒸氣の對數を表わし $\log a_{\text{H}_2\text{O}} - 1/q$ 關係を示した。

(1) 反應管直径及び長さの影響: 各粒度のカーバイトについて一定直径の反應管を用い、その長さ L を變化した場合及び長さ L を一定とし、その直径 D を變化した場合の影響を Fig. 2 及び 3 に示す。反應の進行による水蒸氣濃度の時間的減少は、いずれも最初急激であるが $1/q$ 即ち接觸時間と共に次第に緩慢となる。然るにこれをおのおの下圖に示すように $\log a_{\text{H}_2\text{O}} - 1/q$ 關係について見れば實驗誤差内において直線となり反應の進行と共にカーバイト表面に形成する水酸化カルシウム層の成長とは關係なく水蒸氣濃度のみに比例する。(3) 式より明かなようにこの反應は不均一反應であるから、當然その接觸面積に比例する。従つて同一粒の場合、反應管の長さ及び直径が大きくなれば充填カーバイト量

W を増加するから単位時間に水蒸氣と接觸する全表面積を増加する結果、反應の進行は速かでない。

(2) 水蒸氣初濃度の影響: Fig. 4 は水蒸氣初濃度の影響である。上記のように反應速度は水蒸氣の濃度に比例するのであるから當然、初濃度が高い程大きい。しかるに反應の進行割合を示す $\log a_{H_2O} - 1/q$ 關係における直線の傾斜は一定の水蒸氣濃度の半減するまでの時間、即ち半減期は水蒸氣の初濃度に無關係である。

斯様に不均一反應であつてしかも反應速度が水蒸氣濃度に比例し且つその半減期が水蒸氣の初濃度に無關係であるといふことはこの反應の進行過程が不均一の一次反應形式、換言すれば水蒸氣の擴散に支配されているものと考えられる。

(3) 粒度の影響: 直径及び長さが同一、即ち内容積の等しい反應管内に充填し得るカーバイト粒の總容積は粒徑が揃い、粒相互間の立體的接觸が一定で且つ粒直径に對する反應管の直径及び長さの比が相當大であれば近似的に粒度に關係しないわけである⁽⁵⁾。本實驗においてははこの比が比較的小さい範圍にあつて、また個々のカーバイト粒は幾何學的に正確なようではないが上記の關係は實驗精度の範圍内で大體満足された。従つて前記の各實驗結果に示すように粒度が大きいく程、接觸表面積が逆に減少し不均一反應として當然反應の進行は緩慢となる。

以上の實驗結果からこの反應の過程は反應の進行に伴い、カーバイト表面に形成される水酸化カルシウムの層を水蒸氣が擴散してカーバイト表面に達し、(3) 式の反應を行う。この際水酸化カルシウム層は反應の進行と共に生長するが多孔質であるためにその厚さの變化は水蒸氣の擴散に殆んど影響を及ぼさない⁽⁶⁾。しかるに表面反應自身は極めて迅速で瞬間的に進行する結果、反應全體の律速段階は水蒸氣の擴散であることが推論せられる。

(4) 温度の影響: Fig. 5 に示す實驗結果より明かなようにこの反應は常溫においては極めて迅速であるが温度の上昇と共に著しく緩慢となる。この場合、温度と共に流速 qr が増加するから $1/q$ の減少を補正しても同様である。前記のように、この反應は不可逆反應と見做すことができるから反應を律速するものが擴散であれば勿論たとえ反應自身であつても温度と共に増加するのが一般である。しかるに實驗結果は豫期に反して著しく減少した。この原因を究明するには反應過程を具體的に考察する必要があるから次の機會に割愛する。ともかくこのように反應速度が温

度に對して鋭敏であることは實際問題として光輝加熱ガスの水蒸氣量を調節する目的にはその制御が困難となるから

Fig. 5 Influence of Reaction Temperatures on Relation between Reciprocal of Flowing Velocity vs. H_2O Concentration and its Logarithms.

好ましくないが、しかしこの反應は前記 Table 1 に示すように比較的大きい發熱反應であるため、反應が進行すれば反應層の温度が上昇しその結果反應は次第に緩慢となつて温度が降下するから再び活潑に反應が行われる。このように反應熱と温度に對する反應の逆傾向が相互に均衡を保ち反應層の温度は思つたよりも安定である。

IV. 要 約

鋼材の光輝加熱ガス中の水蒸氣の除去法として工業的に實施が簡單で、かつ酸化脱炭性の水蒸氣を滲炭性のアセチレンに變成することによつて未反應水蒸氣及び共存する炭酸ガス等の脱炭性を緩和消去するに効果的であるカーバイト變成法を提唱しその基礎研究を行つた。即ち種々の條件下にカーバイト粒を充填した反應管内に濕潤空氣を送入し $CaC_2 + 2H_2O(g) \rightarrow Ca(OH)_2 + CH_4$ 反應の速度を流動法によつて測定し次の結果を得た。

(1) 未反應水蒸氣濃度の對數と空氣流速の逆數の關係は大體直線となつた。換言すれば反應速度は水蒸氣濃度のみに比例する。しかし反應の半減期は水蒸氣の初濃度に無關係である。(2) 反應の進行は反應管の長さ及び直径、即ち反應管に充填するカーバイト量に比例しカーバイト粒の大きさに反比例する。(3) 室溫においてこの反應は著しく迅速であるが温度の上昇と共に急激に緩慢となる。

(5) 河上, 東京工大學報, 5 (1936), 99.

(6) 河上, 金屬理化學(上), 250.