669.046.517:669.786

(79) 溶鉄の脱窒素速度に関する2.3の考察

70355

東北大学 工学部 ○萬谷志郎
不破 祐

Ⅰ 緒 言 溶鉄の脱窒素速度を測定し、著者ら[1,2]はさきに、脱窒反応は2次反応であり、ガス-メタル間界面における化学反応律速であること、酸素、硫黄のような表面活性元素は微量の存在で脱窒素反応を著しく減少せしめること、炭素、珪素は脱酸剤として作用し、酸素量を減少せしめるため脱窒素反応を促進するが、元素そのものの影響はあまり大きくないこと、ニッケルは脱窒素反応を促進し、クロムは遅くすることを示し、これらについて定性的説明を行なったが、これらをさらに定量的に取扱うことを試みたのでその大要を報告する。

Ⅱ 反 応 機 構 不均一反応のガス-メタル界面における反応は、いくつかの素過程に分けて考えることができるが、既述のように全体として2次反応で示めされること、窒素酸素硫黄の吸着を考慮する必要のあること、高温金属表面への吸着は化学吸着が主で分子状ガスの物理的吸着は僅少であることより、次の2過程に分けて考える。今 Fe-O-N 系を例にとれば (a)溶鉄中窒素・酸素がメタル界面で吸着されるが、この反応は十分速く常に平衡状態が保たれている。

$$\underline{N}+\square \rightleftarrows \boxed{N} \quad K_N=\theta_N/(1-\theta_O-\theta_N)a_N \;,\; \underline{O}+\square \rightleftarrows \boxed{O} \quad K_O=\theta_O/(1-\theta_O-\theta_N)a_O \quad \cdots\cdots(1)$$

ゆえに

$$\theta_N=K_N\cdot a_N/(1+K_Oa_O+K_Na_N) \quad \cdots\cdots(2)$$

(b)界面に吸着された窒素は化学反応により窒素分子を生成し、生成物は直ちに脱着する。この過程がおそく律速段階になっているとする。

$$2\boxed{N} \longrightarrow 2\square + N_2(g) \quad \cdots\cdots(3)$$

$$-dn_N/dt = AK_2\theta_N^2$$
$$= AK_2\{K_Na_N/(1+K_Oa_O+K_Na_N)\}^2 \quad \cdots\cdots(4)$$

上式にて $K_Na_N \ll 1$ とすれば前報における見かけの速度定数 K_2' は次式のようになる。

$$K_2'=(1401/\rho)K_2\cdot K_N^2 f_N^2\{1/(1+K_Oa_O)\}^2 \quad \cdots\cdots(5)$$

(5)式は次式のように変形できる。

$$\frac{f_N}{\sqrt{K_2'}}=\frac{1}{\sqrt{W}}+\frac{K_O}{\sqrt{W}}a_O \quad \cdots\cdots(6)$$

ただし $W=(1401/\rho)K_2\cdot K_N^2$

図1は、Fe-N-O 系で上記(6)式の関係が成立していることを示めしており一般式として次式が得られた。

$$K_2'=0.9743 f_N^2\left(\frac{1}{1+28.4[\%O]+5.34[\%S]}\right)^2 \quad \cdots(7)$$

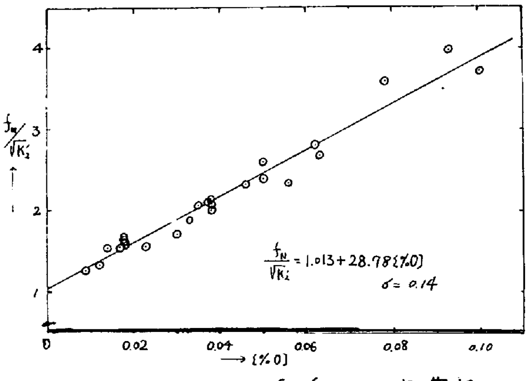

図1 Fe-O系における $f_N/\sqrt{K_2'}$ と酸素濃度との関係

(7)式により酸素の影響を除いて合金元素の影響を示めせば(8)式のようになる。これを図2に示めす。点

$$\log K_2'+2\log(1+28.4[\%O])-2\log f_N^O=\log 0.9743-2e_N^X[\%X] \cdots(8)$$

線は $2e_N^X$ を、実線は測定値を示めす。これより $K_2'=1.3\sim1.5$ 以上では物質移動律速へと律速段階が変わるものと考えられる。

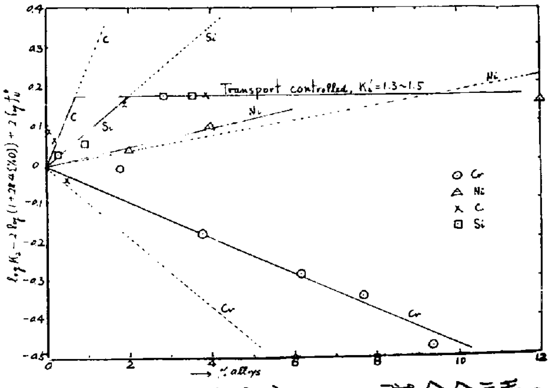

図2 みかけの速度定数におよぼす合金元素の影響(1600°C)

(1) 不破,萬谷,篠原;鉄と鋼 53(1967)328
(2) 不破,萬谷,戸崎;鉄と鋼 55(1967)S472