

論 文

溶鉄の脱炭と脱窒に関する研究*

姉崎 正治** 清水 高治*** 盛 利貞****

Investigation on Decarburization and Denitrogenization of Liquid Iron

Syoji ANEZAKI, Koji SHIMIZU, and Tosisada MORI

Synopsis:

Kinetic study of carbon and nitrogen removal in liquid iron has been made by examining separately or simultaneously the rate of decarburization and denitrogenization. Effect of the content of dissolved oxygen in liquid iron on the rate of decarburizing and denitrogenizing reaction has also been investigated. The liquid iron sample weighing 4 to 7 g was kept on an alumina disc by applying a levitating power and the dissolved carbon and (or) nitrogen were removed by passing the argon with (or without) CO₂ (or O₂) through the reaction tube. The results obtained were summarized within the range of our experimental condition as follows:

- 1) STEFAN-MAXWELL equation for the diffusion of the multicomponent system could be fairly well applied to estimate the rate of decarburization in liquid iron.
- 2) When the content of carbon in liquid iron is higher than 0.1%, the decarburizing rate is controlled by the mutual diffusion of reacting gases through the gaseous boundary layer.
- 3) It is considered that the reaction sites for decarburization are on the surface of gaseous side of the gas-metal interface.
- 4) The rate of denitrogenizing reaction is proportional to the square of the concentration of nitrogen in liquid iron, and its rate is thought to be controlled either by the combination process between the adsorbed nitrogen atoms at the gas-metal interface or by the desorption process of the nitrogen molecules from the adsorbed sites.
- 5) When the decarburizing reaction is occurred only on the gas-metal interface, the rate of denitrogenizing reaction is thought to be not affected by the rate of decarburizing reaction.
- 6) The apparent activation energy of denitrogenization from the liquid iron is calculated to be 32 to 36 kcal/mol.

(Received Aug. 17, 1970)

1. 結 言

製鋼プロセスにおける種々の反応は多くの場合同時反応として進行し、単独反応の場合は少ない。したがって反応の種類によつては相互に複雑な影響をおよぼしあつて、その取り扱いはずしも容易ではない。著者らはとくに製鋼プロセスの気液間反応について種々の同時反応を検討し、さらに同時反応を行なわせることによつて個々の反応の機構をより詳細に知ろうとして本研究を行なつた。すなわち溶鉄の脱炭と脱窒および若干の酸素吸収反応に関する実験を行ない、脱炭および脱窒反応の機構を明らかにしようとした。

2. 実験装置および方法

溶解装置はFig. 1に示したように、浮揚溶解装置を改

良して温度調節、気相調整が容易にできるようにしたものである。これは重量が4~7gの円柱状試料をアルミナディスク上にのせ、浮揚コイルによつて浮揚力を与えた状態で溶解させるものである。また反応ガスはFig. 2の洗浄系を通したアルゴン、炭酸ガスおよび酸素を所定の濃度に混合して反応管上部より6mmφのノズルを通して導入した。温度はそのガス導入管を通して上部より温度補正した二色温度計で測定した。また反応の時間は試料が所定の温度に到達した後30秒間保持した時点を零とし、それ以後反応ガスの送入および加熱を停止する

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和45年8月17日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所

*** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所

**** 京都大学工学部冶金学科 工博

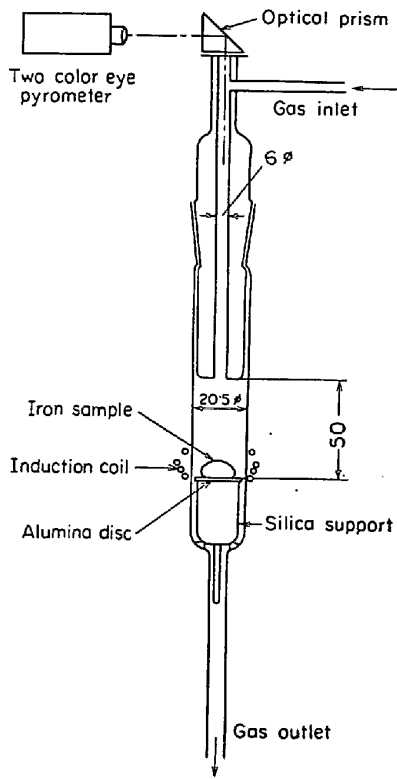
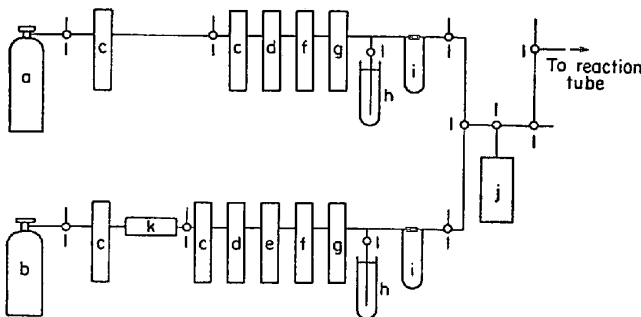


Fig. 1. Schematic representation of the reaction tube. (Unit : mm)



- a CO₂ or O₂ cylinder
- b Ar cylinder
- c Silica gel
- d Activated alumina
- e Wako lime
- f Magnesium perchlorate
- g Phosphorus pentoxide
- h Oil bubbler
- i Flowmeter
- j Gas analyser
- k Nichrome furnace containing copper net (450°C)
- l Two or three way cock

Fig. 2. Schema of purification train of gases.

までをとった。1回の溶解量が4~7gとわずかなので同一条件で反応時間を種々変えて溶解し、各溶解の全量を炭素、窒素および酸素分析に供した。なお分析方法は炭素は国際電気製クーロマチックC法、窒素は水蒸気蒸溜ネスラー比色法、酸素はアーク溶融アルゴンキャリヤ

Table 1. Composition of samples (%)

Type	Component	C	N	O
C		1.02	0.0015	0.0007
N		0.004	0.0228	0.0059
CN		0.506	0.0215	0.0019

ーガス法である。供試試料の分析結果をTable 1に示した。同表においてタイプCは脱炭実験用、タイプNは脱窒実験用、タイプCNは脱炭脱窒同時反応用の試料である。

3. 予備的検討

3.1 気液接触面積

溶解中の試料の形状を回転楕円体に近似し、かつ密度補正したうえで気液接触面積を算出した。

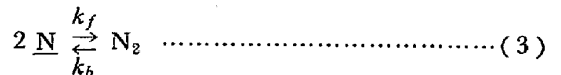
3.2 平均ガス組成, 平均ガス流量

とくに脱炭実験では送入したガスが界面に沿って移動する間に発生するCOと消滅するCO₂とのために組成が変化し、また体積変化に伴う流量変化も起こるので単純に送入側と排出側のガス組成ならびにガス流量を算術平均した値をもつて平均ガス組成, 平均ガス流量とすることにした。Table 2にそれらの算出式をまとめた。

4. 溶鉄の脱窒に関する実験

試料6g, 気相にアルゴンを用いてタイプNの溶鉄の脱窒速度におよぼすアルゴン流量ならびに溶鉄温度の影響を調べた。Fig. 3はアルゴン流量の影響である。この結果本実験の条件下では脱窒速度はアルゴン流量に影響されない。つぎに温度の影響を調べた結果がFig. 4であり、温度が高いほど初期の窒素の低下が大きい。Fig. 3, Fig. 4で明らかなように実験中溶鉄の酸素濃度は約2分30秒までほぼ0.005%で一定であつた。

Fig. 3の結果によれば脱窒は気相流量の影響をうけないことから律速過程が気相内物質移動にあるとは思われない。そこで(3)式のような界面での総括的な反応式に基づいてFig. 3, Fig. 4の結果を整理してみた。



この場合, 脱窒反応速度式として次式が成立する。

$$-d[\%N]/dt = (A/V)K^{\circ}(k_f[\%N]^2 - k_bP_{N_2}) \dots\dots\dots (4)$$

ただし

$$K^{\circ} = 100M_N/\rho \dots\dots\dots (5)$$

Table 2. Calculating method of average gas compositions and flow rates.

Gas	Input		Output		Average value	
	Flow rate (cc/min)	Partial pressure (atm)	Flow rate (cc/min)	Partial pressure (atm)	Flow rate (cc/min)	Partial pressure (atm)
CO ₂	Q _{CO₂}	Q _{CO₂} /Q _T	(1-γ _{CO₂})Q _{CO₂}	$\frac{(1-\gamma_{CO_2})Q_{CO_2}}{Q_T + \gamma_{CO_2}Q_{CO_2}}$	(1-1/2γ _{CO₂})Q _{CO₂}	$\frac{(1-1/2\gamma_{CO_2})Q_{CO_2}}{Q_T + 1/2\gamma_{CO_2}Q_{CO_2}}$
O ₂	Q _{O₂}	Q _{O₂} /Q _T	(1-γ _{O₂})Q _{O₂}	$\frac{(1-\gamma_{O_2})Q_{O_2}}{Q_T + \gamma_{O_2}Q_{O_2}}$	(1-1/2γ _{O₂})Q _{O₂}	$\frac{(1-1/2\gamma_{O_2})Q_{O_2}}{Q_T + 1/2\gamma_{O_2}Q_{O_2}}$
CO	0	0	2γ _K *Q _K	$\frac{2\gamma_K Q_K}{Q_T + \gamma_K Q_K}$	γ _K Q _K	$\frac{\gamma_K Q_K}{Q_T + 1/2\gamma_K Q_K}$
Ar	Q _{Ar}	Q _{Ar} /Q _T	Q _{Ar}	$\frac{Q_{Ar}}{Q_T + \gamma_K Q_K}$	Q _{Ar}	$\frac{Q_{Ar}}{Q_T + 1/2\gamma_K Q_K}$
Total	Q _T =Q _{Ar} +Q _K	1	Q _T +γ _K Q _K	1	Q _T +1/2γ _K Q _K	1

* The suffix "K" means CO₂ or O₂. The symbol "γ" is the efficiency of oxidizing gases.
 γ_{CO₂}=1.344×10⁶ v_c/Q_{CO₂}.....(1) γ_{O₂}=0.672×10⁶ v_c/Q_{O₂}.....(2)

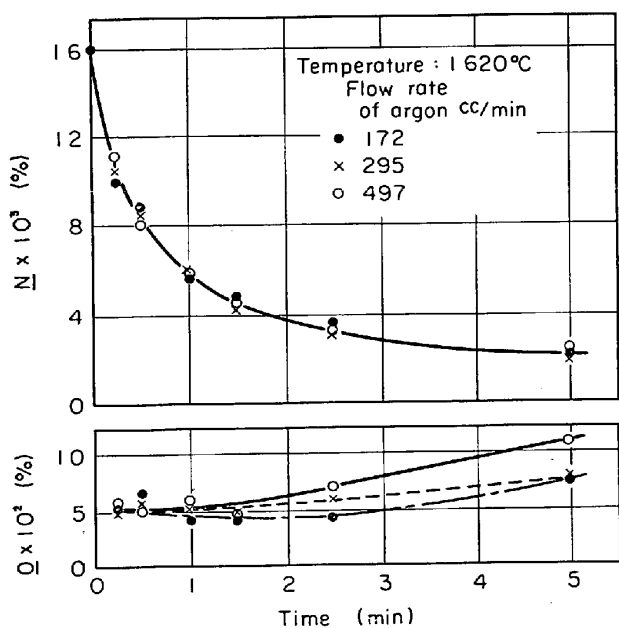


Fig. 3. Effect of the flow rate of argon on the change of concentration of nitrogen and oxygen in liquid Fe-N alloys at 1620°C.

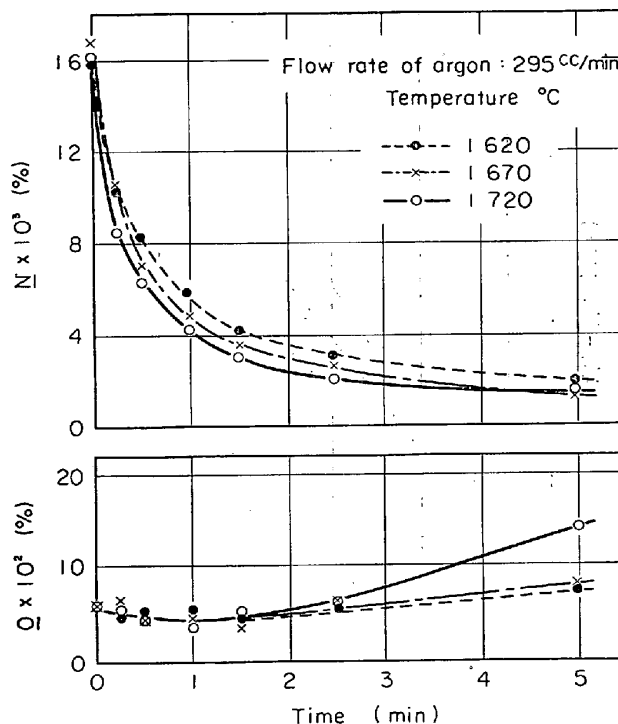


Fig. 4. Effect of temperature on the change of concentration of nitrogen and oxygen in liquid Fe-N alloys.

いま, P_{N₂} ≈ 0 として逆反応を無視すると (4) 式は (6) 式となり見かけの総括反応速度定数 k が定義される。

$$-d[\%N]/dt = (A/V)K^{\circ}k_f[\%N]^2 = (A/V)k[\%N]^2 \dots\dots\dots(6)$$

ただし

$$k = K^{\circ}k_f \dots\dots\dots(7)$$

$$\left. \begin{aligned} t = 0 \text{ で } [\%N] &= [\%N]_0 \\ t = t \text{ で } [\%N] &= [\%N]_t \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(8)$$

とすると

(6) 式を (8) の条件で積分すれば (9) 式を得る。

$$(A/V)kt = 1/[\%N]_t - 1/[\%N]_0 \dots\dots\dots(9)$$

(9) 式で実験結果を整理したものが Fig. 5, Fig. 6 であり, 酸素濃度が一定の領域で実験結果は (9) 式を満足していることがわかる. この結果から脱窒の律速段階は (3) 式の反応過程にあると考えられる. また Fig. 7 によればこの反応の見かけの活性化エネルギーは約 36 kcal/mol である.

従来の研究^{1),2)} によれば溶鉄中の酸素は脱窒を阻害

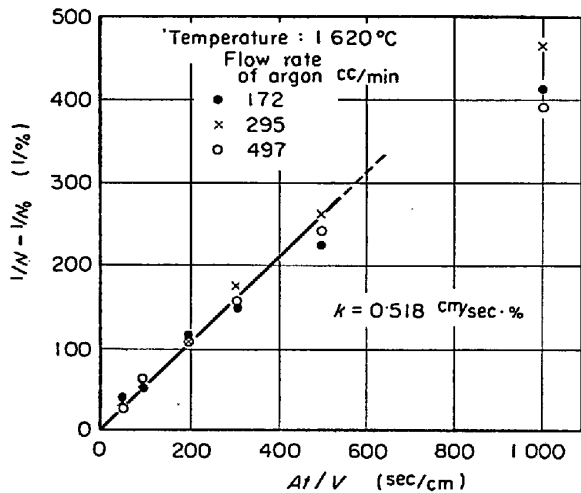


Fig. 5. Effect of the flow rate of argon on the rate of denitrogenizing reaction in Fe-N alloys at 1620°C.

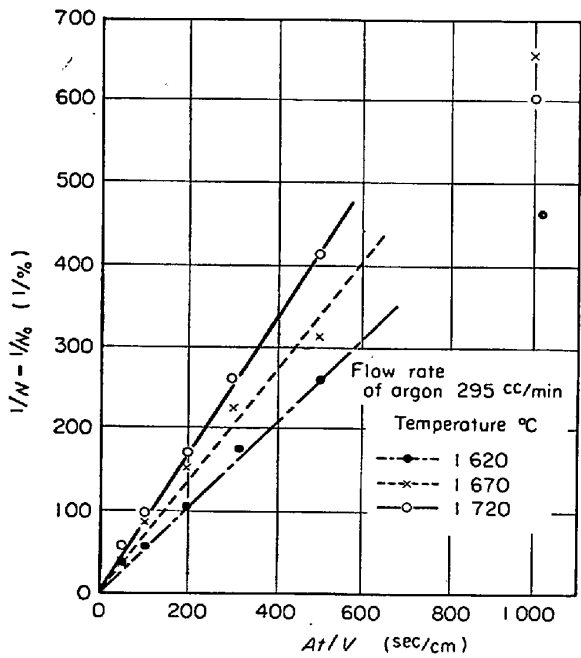


Fig. 6. Effect of temperature on the rate of denitrogenizing reaction in Fe-N alloys.

するからこれを考慮したうえで界面反応を考えなければならぬが、これに関する実験結果は後報にゆずり、ここでは酸素吸収と脱窒との同時反応を行ない定性的観察を行なうことにした。結果はFig. 8, Fig. 9であるが、酸素吸収を伴う場合脱窒は窒素が80ppm近傍で停滞し、明らかに酸素が脱窒を妨害していることがわかる。

5. 溶鉄の脱炭に関する実験

従来、高炭素領域での脱炭は気相側物質移動過程が律速段階であるといわれてきた^{3)~20)}。ここではタイプCの試料を用いてこの領域での反応機構の確認を行なった。

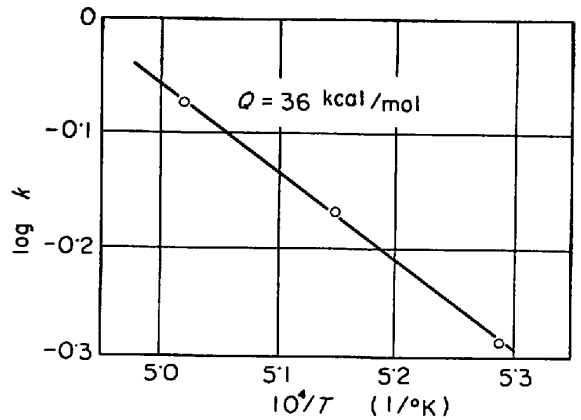


Fig. 7. Relation between $\log k$ and $1/T$ for denitrogenizing reaction in liquid Fe-N alloys.

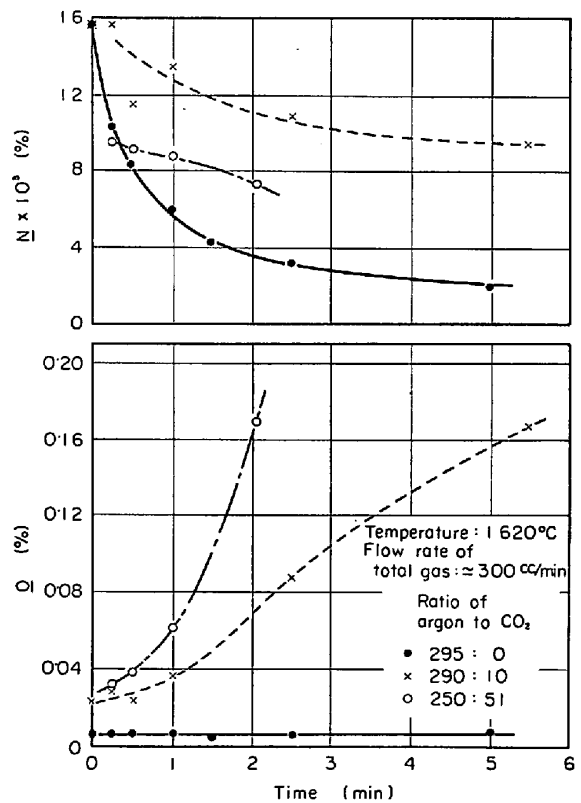


Fig. 8. Effect of the oxygen absorption on the change of concentration of nitrogen during the denitrogenizing reaction in Fe-N alloys at 1620°C.

実験は試料6g、気相はアルゴンとCO₂(一部O₂)との混合気体を用いた。まずFig. 10は1530°CにおけるCO₂濃度の影響で反応時間に対するC_i, O_iならびに重量の変化を图示したものである。C_i>0.1%ではC_iおよび重量の変化は直線的であり脱炭速度v_cは双方の直線の勾配の算術平均値をとることとした。このさい鉄の蒸発損失は無視した。Table 2の方法にしたがつて結果を整理したものがFig. 11である。これにはO₂

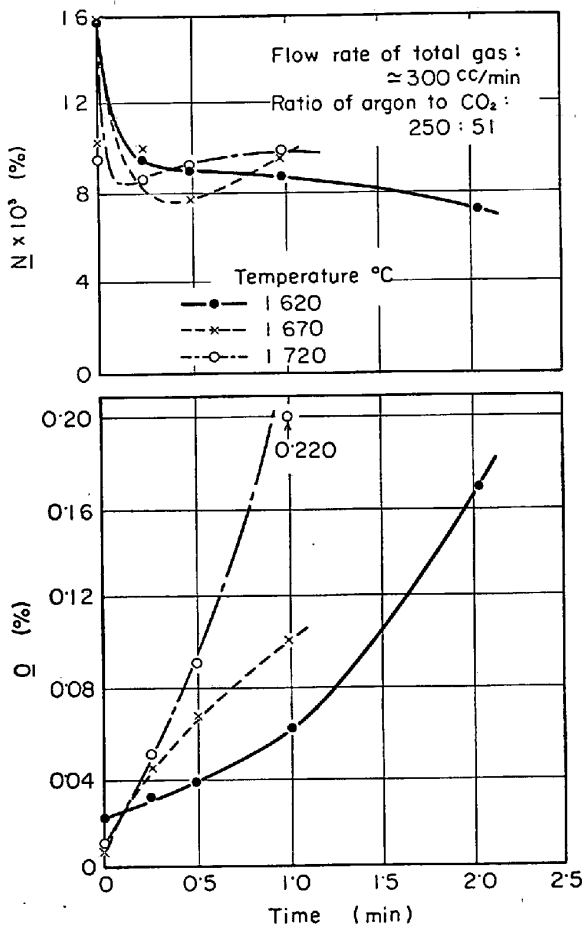


Fig. 9. Effect of the oxygen absorption on the change of concentration of nitrogen during the denitrogenizing reaction in Fe-N alloys at various temperature.

ガスを用いたデータも示してあるがいずれの場合も脱炭速度は CO_2 あるいは O_2 濃度に比例して増大する。また同一濃度における CO_2 と O_2 ガスとでは脱炭速度はほぼ2倍違っており、炭素に対する化学量論数の相違と一致する。

つぎに CO_2 流量を 31 cc/min 一定にし、アルゴン流量を変えた場合、すなわち濃度と流量とを同時に変えた場合の脱炭速度と CO_2 濃度との関係は Fig. 12 の実線であつて、この場合 CO_2 が約10%以上では脱炭速度はほとんど増加しなくなる。一方全ガス流量を一定にして CO_2 濃度のみを変えた場合(点線)は CO_2 が20%になつても CO_2 濃度の増加とともに脱炭速度は直線的に増加している。これら両者の相違はガス流量の変化に伴う境膜抵抗の差異によるものと考えられる。

これらの結果から本実験条件の範囲内では脱炭の律速段階は気相内物質移動過程にあるものと推察される。

さて脱炭の反応の場は一般に気液界面であるといわれているが、液側にいくらか浸透した位置にあるとも考え

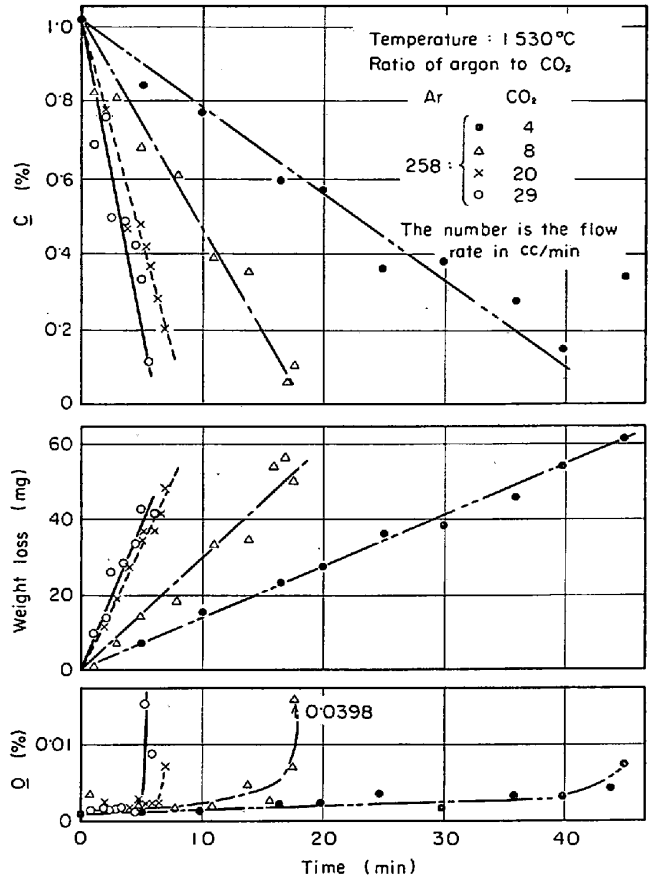


Fig. 10. Effect of the content of CO_2 in argon on carbon and oxygen concentration and the weight loss of Fe-C alloys at 1530°C .

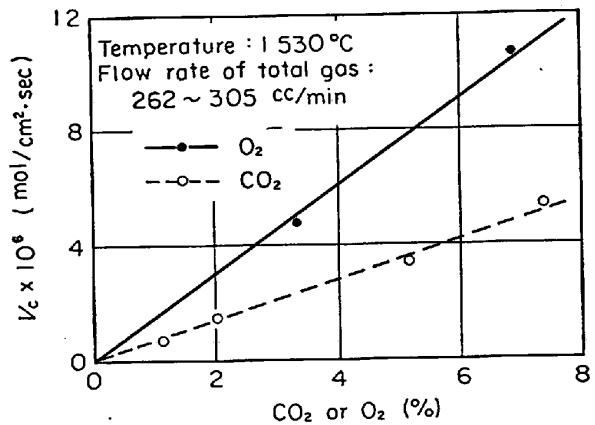


Fig. 11. Effect of the content of CO_2 or O_2 on the rate of decarburizing reaction in liquid Fe-C alloys at 1530°C .

られている²¹⁾。反応の場の問題ははまだ不明な点が多く今後の研究にまつところが大きであるが、著者らは2, 3の実験結果から反応の場に関する若干の定性的考察を行なつた。すなわち、

1) Fig. 13に示すように脱炭速度は気液接触界面の面積に比例する関係があり、反応が気液界面近傍で起こつ

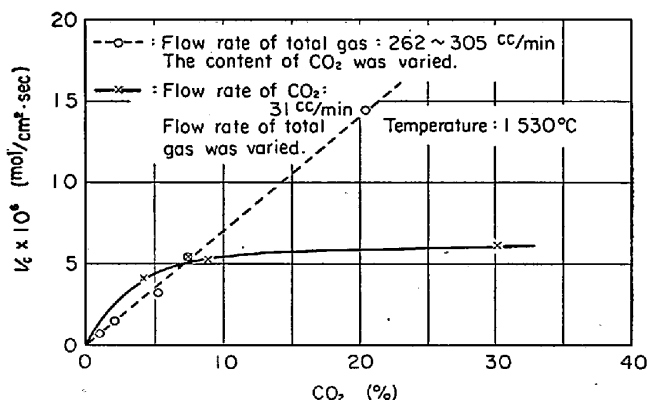


Fig. 12. Effect of the content of CO₂ at nearly constant flow rate of total gas, and the flow rate of total gas at constant flow rate of CO₂ on the rate of decarburizing reaction in Fe-C alloys at 1530°C.

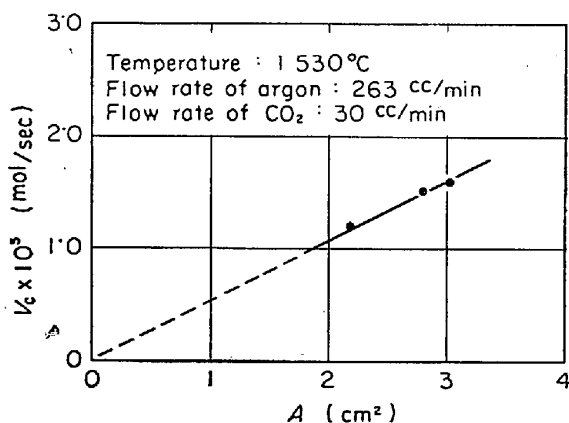


Fig. 13. Relationship between the reaction surface area and the rate of decarburizing reaction in Fe-C alloys at 1530°C.

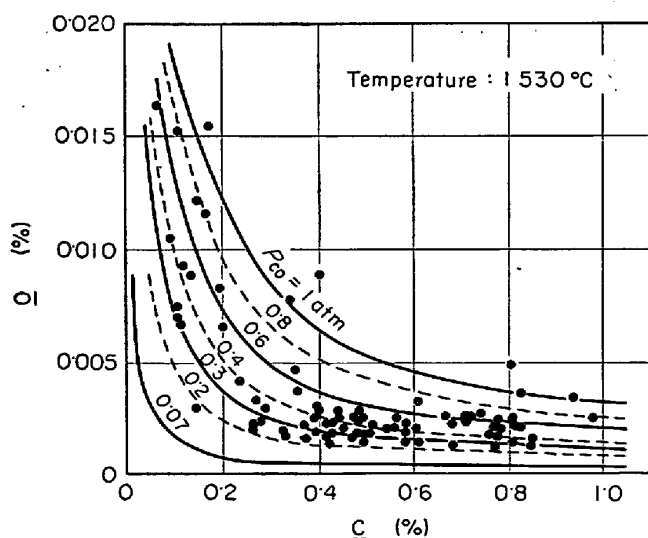


Fig. 14. Relationship between the concentration of oxygen and carbon in liquid iron during decarburizing reaction.

ていることがわかる。

2) 脱炭進行中の \underline{C} と \underline{O} との関係は Fig. 14 に示すように大部分 $P_{CO} = 0.2 \sim 0.6 \text{ atm}$ の平衡曲線²²⁾ の間にある。このことは、CO ガスの生成反応が少なくとも溶鉄内部では起こっていないことを示している。事実本実験のすべての濃度範囲でボイリングは観察されなかつた。

3) 異相界面で不均一系反応が起こる場合、一方の相の反応物質はいつたん界面に吸着し、他相あるいは同じ相から同様に界面に吸着している物質と反応する。したがつたとえば CO₂ による溶鉄の脱炭では気相および液相から界面に吸着した酸素 (O*) と炭素 (C*) との反応ということになる。一方脱窒反応の場合溶鉄中の酸素が窒素の移動の抵抗になることはすでに示したが、この場合の解釈として界面に吸着した酸素 (O*) が何らかの形で妨害していると考えられている^{1), 2)}。ところが後章の Fig. 15 で示すが、脱炭と脱窒を同時に行なせた場合、 \underline{C} が時間に対して直線的に減少している範囲内では窒素の挙動は脱炭速度や炭素濃度とは無関係に一つの曲線に沿つて変化している。このことは脱炭反応に関与する吸着酸素は窒素の移動に対して抵抗となるような形態ではなく、異なつた形で吸着するかあるいは吸着過程を経ずに直接 C* と反応するように思われる。

後者に関しては気液界面の構造が関与すると考えられ、界面は分子運動のため密度からみて液相に近い層と気相に近い層とが存在し、いいかえればある厚さを有しており、より気相側に吸着した C* と酸化性ガスとの反応はより液相側に吸着し離脱する窒素の移動には影響しないのではないかと考えられる。しかしこれらについての詳細な検討は今後の研究にまきたい。

以上3点を総合すると脱炭の反応の場合は気液接触界面の気相側表面にあるといえる。酸素の供給が非常に大きい場合とか、低炭素領域では反応の場合は酸素と炭素の供給速度のバランスによつて溶鉄内部へ浸透していくことも考えられる。そしてこの場合には脱炭が脱窒反応に何らかの影響をおよぼすのではないかと考えられる。

6. 脱炭と脱窒との同時反応に関する実験

4章および5章で扱つた律速段階の異なる2種類の不均一系反応、すなわち脱炭と脱窒とを同時に進行させた場合、互いに影響し合うかどうか不明である。実際の場合脱炭反応は脱ガス(脱窒、脱水素など)反応を促進するといわれているが、いかなる機構で影響するものか必ずしも明らかでない。そこで、ここでは高炭素領域での脱炭反応の進行中に同時に脱窒を行なわせ、溶鉄中炭素の変化と脱窒速度との関係を調べた。

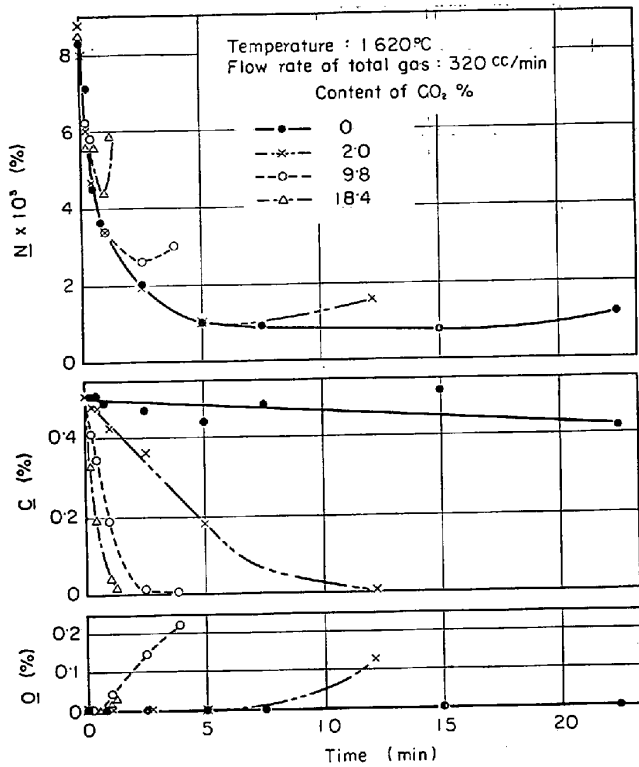


Fig. 15. Effect of the content of CO₂ in argon on nitrogen, carbon and oxygen concentration during the simultaneous reaction of decarburizing and denitrogenizing in liquid Fe-C-N alloys at 1620°C.

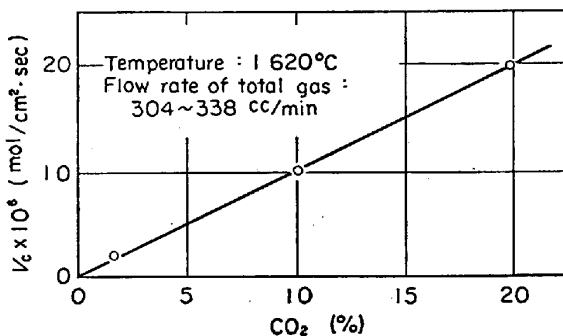


Fig. 16. Effect of the content of CO₂ on the rate of decarburizing reaction in liquid Fe-C-N alloys at 1620°C.

まず6gのタイプCNの試料を1620°Cで全ガス流量を320cc/min一定にし、CO₂濃度を種々変えて脱炭脱窒を行なわせた。実験の結果はFig. 15であり4章5章で行なつたと同様の方法で解析した結果がFig. 16, Fig. 17である。脱炭速度のCO₂濃度依存性ならびに脱窒反応の(9)式はタイプC, タイプNの試料の場合と同様に成り立っている。しかし脱炭が低炭素領域にはいり溶鉄中に酸素が増加し始めると脱窒は(9)式からずれてき、ある時点で極小値を経て逆に窒素が増加してく

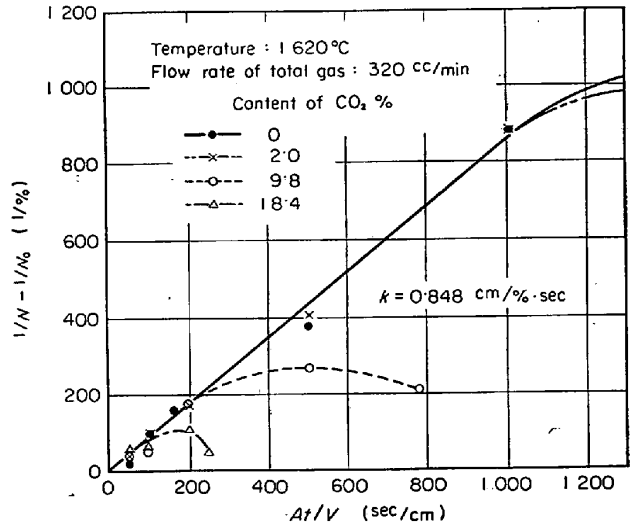


Fig. 17. Effect of the content of CO₂ on the rate of denitrogenizing reaction in liquid Fe-C-N alloys at 1620°C.

る。この窒素増加の原因は現在のところ不明である。

また脱炭速度が一定な領域、すなわちQが一定な領域(タイプCN試料では約0.0025%)では脱窒は脱炭速度および炭素濃度には依存しないことがわかる。このことは脱炭の反応の場と脱窒の界面反応との関係を考えるうえで重要であると思われる。この点前章で述べたとおりである。

つぎに同じくタイプCNの試料6gで1570~1720°Cの温度範囲で脱炭ならびに脱窒反応の温度依存性を調べた。Fig. 18がその結果である。溶鉄中の酸素濃度が約0.0025%で一定な範囲で解析した結果、脱窒反応の見かけの活性化エネルギーはFig. 19から約32kcal/molであり、また脱炭速度は温度によつてほとんど変わらないことがわかつた。

7. 考 察

7.1 脱窒機構に関する考察

脱窒反応に関する実験から次のような結果を得た。

- 1) 脱窒速度は見かけ上溶鉄中窒素濃度の自乗に比例する。
- 2) 脱窒反応の見かけの活性化エネルギーは32(タイプCN, $\underline{O} \approx 0.0025\%$)~36(タイプN, $\underline{O} \approx 0.0050\%$) kcal/mol とかなり大きい。
- 3) 脱窒は溶鉄中の酸素によつて妨害作用を受けるが、炭素によつては影響を受けない。
- 4) 本実験の範囲内では脱窒速度は気相の流量ならびにそれが吸収されないかぎり酸化性ガスの影響をも受けない。

以上のすべてを満足する脱窒機構は本報の結果のみか

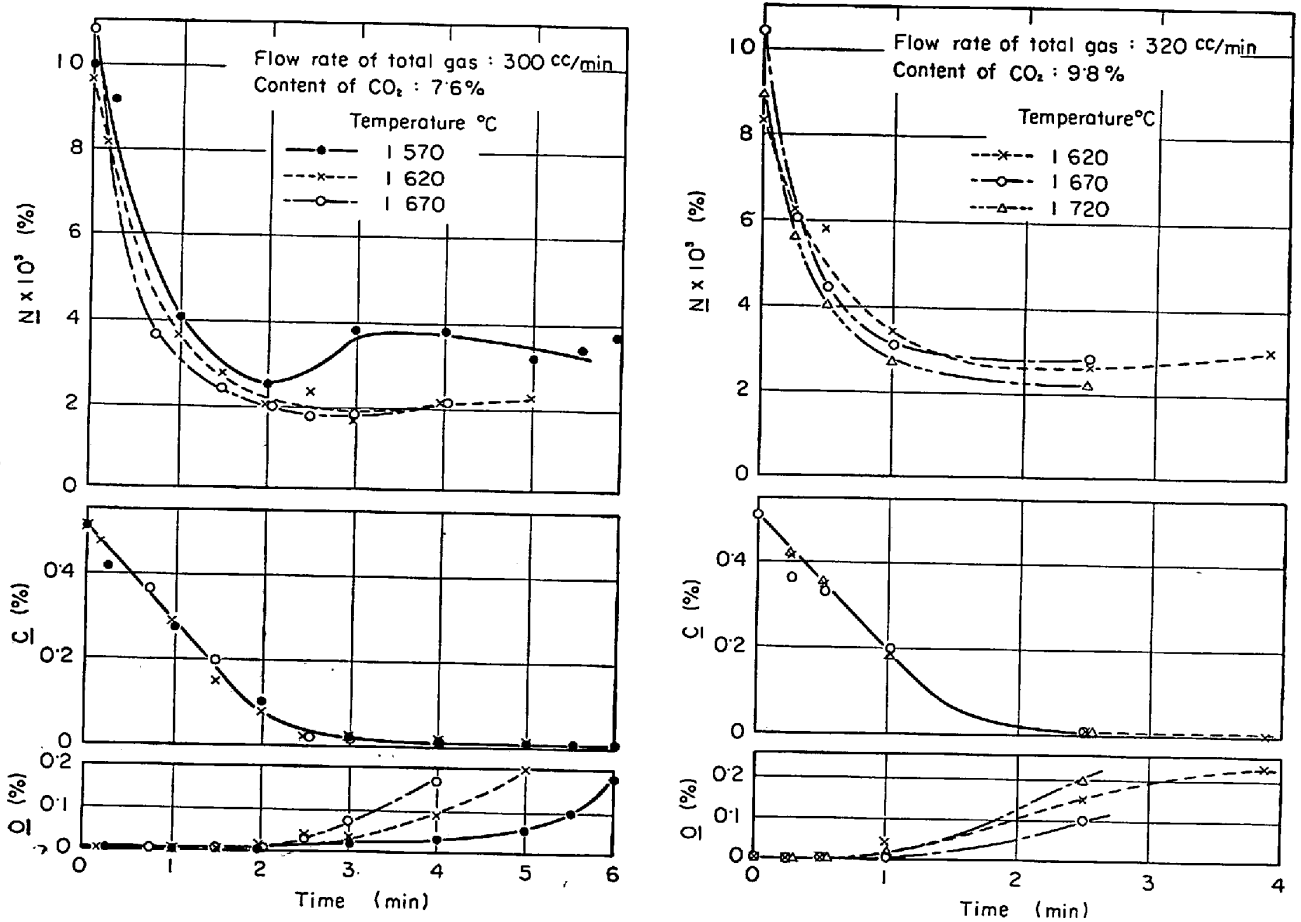


Fig. 18. Effect of the reaction temperature on nitrogen, carbon and oxygen concentration during the simultaneous reaction of decarburizing and denitrogenizing in liquid Fe-C-N alloys.

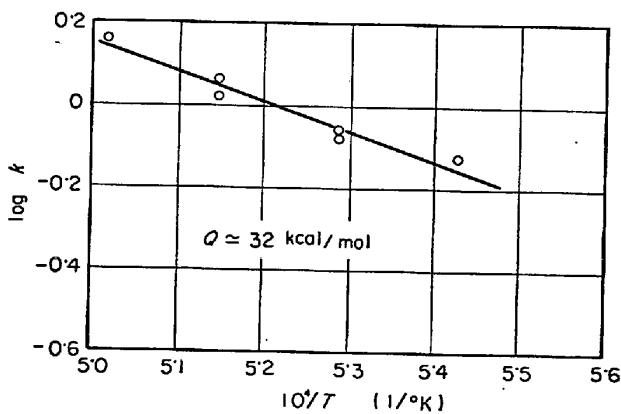


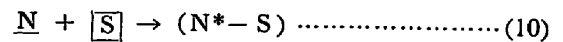
Fig. 19. Relation between $\log k$ and $1/T$ for the denitrogenizing reaction in liquid Fe-C-N alloys.

らでは推定の域を出ないが、(3)式の反応をさらに吸着過程、反応過程、離脱過程に分解して個々の素過程の速度式を検討することによつて実験結果を満たす機構が見い出せるものと考え以下にその考察を行なつた。

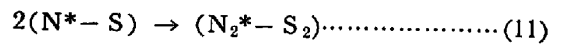
溶鉄から気相への窒素の脱出過程を図解すればFig. 20

のようになり、4つの段階(㊸~㊼)を経るものと考えられる。いま各段階(素過程)での反応をつぎのような不可逆反応とし、反応の前後過程はそれぞれ平衡に達しているとして速度式を導くことにする。

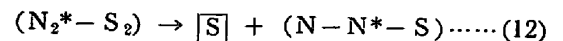
㊸ 過程



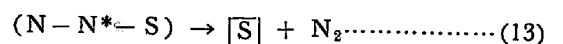
㊼ 過程



㊹ 過程



㊽ 過程



Fe-N 2元系では空の吸着サイトの数は窒素原子の表面被覆率を θ_N とすれば $(1 - \theta_N)$ に比例するから各素過程の反応速度 $v_{N(i)}$ ($i = a \sim d$) は次式のようなになる。

$$v_{N(a)} \propto [\%N] (1 - \theta_N) \dots\dots\dots(14)$$

$$v_{N(b)} \propto [\%N]^2 (1 - \theta_N)^2 \dots\dots\dots(15)$$

$$v_{N(c)} \propto [\%N]^2 (1 - \theta_N)^2 \dots\dots\dots(16)$$

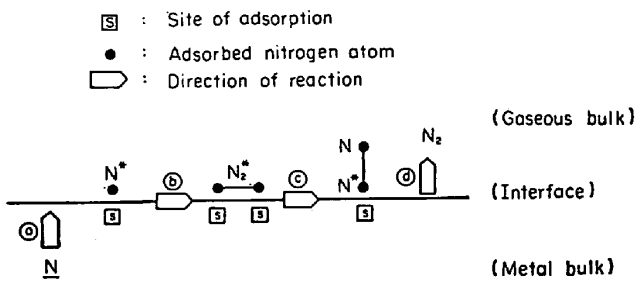


Fig. 20. Detailed schewa of processes of nitrogen removal from the liquid iron bulk to the gaseous bulk.

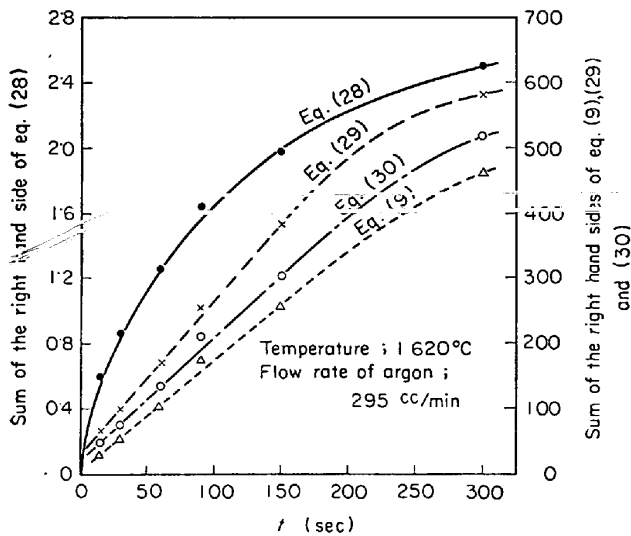


Fig. 21. Comparison of the results of calculation for kinetic equations (9), (28), (29) and (30).

$$v_{N\oplus} \propto [\%N]^2(1-\theta_N) \dots\dots\dots(17)$$

ここで θ_N はギプスの過剰吸着量³⁶⁾ Γ_N と次式の関係がある。

$$\theta_N = \Gamma_N \cdot N^0 / S_T \dots\dots\dots(18)$$

また Γ_N は

$$\begin{aligned} \Gamma_N &= -a_N / RT (d\gamma / da_N) \\ &\approx -[\%N] / RT (d\gamma / d[\%N]) \dots\dots\dots(19) \end{aligned}$$

HALDEN³⁷⁾の表面張力測定結果によれば Fe-N 2 元系で $N < 0.04\%$ では

$$\begin{aligned} \gamma &= 1734 - 5.35 \times 10^3 [\%N] \dots\dots\dots(20) \\ &\text{(at } 1570^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

であるから

$$d\gamma / d[\%N] = -5.35 \times 10^3 \dots\dots\dots(21)$$

ゆえに

$$\theta_N = K_N [\%N] \dots\dots\dots(22)$$

ただし

$$K_N = 5.35 \times 10^3 N^0 / RT S_T \dots\dots\dots(23)$$

いま吸着窒素は溶鉄表面でイオンに解離しているとし、

その半径を 2% の膨張³⁸⁾を見込んで 1.74 \AA としかつそれが 2 次元平面に稠密に充填された場合の個数を吸着サイト数 S_T とすれば

$$S_T = 9.54 \times 10^{14} \dots\dots\dots(24)$$

となり、この数値を (23) 式に代入し 1570°C における吸着平衡定数 K_N を求めると

$$K_N = 22.0 \dots\dots\dots(25)$$

となる。ゆえに次式を得る。

$$\theta_N = 22.0 [\%N] \dots\dots\dots(26)$$

さて (14)~(17) 式の比例定数を $k_{\oplus} (i=a\sim d)$ とし各速度式をつぎの条件下で積分する。

$$\begin{aligned} t=0 \text{ で } [\%N] &= [\%N]_0 \\ t=t \text{ で } [\%N] &= [\%N]_t \end{aligned} \dots\dots\dots(27)$$

この結果は次式のようになる。

$$k_{\oplus} t = \ln \left\{ \frac{[\%N]_0 (1 - K_N [\%N]_t)}{[\%N]_t (1 - K_N [\%N]_0)} \right\} \dots\dots\dots(28)$$

$$\begin{aligned} k_{\oplus} t &= k_{\oplus} t = 2K_N \ln \left\{ \frac{[\%N]_0 (1 - K_N [\%N]_t)}{[\%N]_t (1 - K_N [\%N]_0)} \right\} \\ &\quad + K_N \left\{ \frac{1}{1 - K_N [\%N]_0} - \frac{1}{1 - K_N [\%N]_t} \right\} \\ &\quad + \left(\frac{1}{[\%N]_t} - \frac{1}{[\%N]_0} \right) \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{\oplus} t &= K_N \ln \left\{ \frac{[\%N]_0 (1 - K_N [\%N]_t)}{[\%N]_t (1 - K_N [\%N]_0)} \right\} \\ &\quad + \left(\frac{1}{[\%N]_t} - \frac{1}{[\%N]_0} \right) \dots\dots\dots(30) \end{aligned}$$

K_N が温度によつて変わらないとして (28)~(30) 式にタイプ N の試料の実験結果を代入して両辺の関係を調べた。計算結果の一例を Fig. 21 にまとめた。図には (9) 式の結果をも示してある。

図から明らかなように (9) (29) (30) 式の右辺は酸素濃度が一定な領域 (約 2 分 30 秒まで) で時間 t に対して直線関係がある。しかし (28) 式にはそのような関係はない。(9), (29), (30) 式の直線が原点と交わらないのは $[\%N]_0$ を大きく評価したためであろう。この結果から (29), (30) 式で示されるような過程、すなわち

- 1) 吸着窒素原子の分子化 (結合) 反応
- 2) 吸着窒素分子の気相への離脱過程

のいずれかの過程が律速段階であると考えられる。したがつて (3) 式で示したような単純な 2 次反応でもないようであり、この点なお検討を要するところである。

さて 5 章でも述べたが脱窒の界面反応は吸着酸素によつて著しい抑制作用を受けるが、その機構については現在のところ必ずしも明らかになつていない。そこで界面現象を含めて 2 相間の物質移動抵抗について若干の考察を試みる。

不均一系界面には厳密にはおのおのの相の成分が、その化学ポテンシャルに応じて吸着しており³⁹⁾、界面を通

過する移動物質は、とくに反応が界面で起こる場合にはその速度は吸着物質から何らかの影響を受けるはずである。

その影響の仕方は、たとえばエネルギー障壁効果、節効果²⁴⁾、通過有効表面積²⁵⁾、界面攪乱効果²⁶⁾、可動吸着座の固定、触媒毒²⁷⁾、活量係数などが考えられる。

ところで実験から明らかなように窒素が移動する場合 O^* と C^* とでは吸着成分の影響が選択的に現われるが、これは PEHELKE ら²⁸⁾および井上ら²⁹⁾の場合でも同様である。

一般に気液界面は前述のとおりその分子運動のため、ある厚さをもっており、その中にはより気体的な部分とより液体的な部分とが存在しているはずである。これら 2 つの要因、すなわち界面は激しく運動していること、および界面そのものの性質が液相から気相へと連続的に変化していることが同時反応の反応の場と、吸着物質の選択的抵抗を合理的に説明しうる鍵になつていようと思われる。

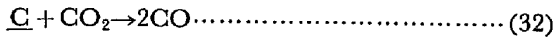
7.2 STEFAN-MAXWELL の拡散方程式による脱炭速度の推定計算

本実験の条件下では 0.1% 以上の炭素領域の脱炭は気相側の物質移動速度によつて支配される。そこで脱炭の反応過程を $Ar-CO-CO_2$ (あるいは O_2) 三元系気相境界膜内の酸化性ガスの拡散の問題とし STEFAN-MAXWELL の多元系拡散方程式を用いて解析することにした。

理想気体を仮定した STEFAN-MAXWELL の拡散方程式³⁰⁾は (31) 式である。

$$\Delta x_i = \sum_{j=1}^n (PD_{i-j}/RT)^{-1} (x_i N_j - x_j N_i) \dots (31)$$

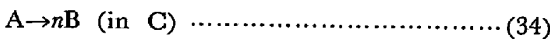
いま物質移動モデルを実験系を考慮して Fig. 22 のように考え、アルゴンガスを CO_2 と CO とが相互拡散して



なる反応が起こり脱炭が進行するものとする。(32)式は気相側のみに注目すれば (33) 式のようになる。



これを一般系の A - B - C 三元系に変換すると、



ただし

- A : 反応ガス
- B : 生成ガス
- C : 不活性ガス

また

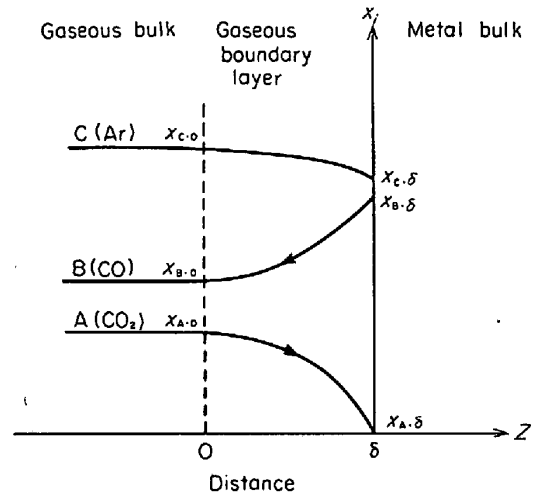


Fig. 22. Model of diffusion of A(CO_2) through the boundary layer to form B(CO).

$$\left. \begin{aligned} nN_{AZ} &= -N_{BZ} \\ N_{CZ} &= 0 \\ x_{AZ} + x_{BZ} + x_{CZ} &= 1 \end{aligned} \right\} \dots (35)$$

ただし、 N_{iz} , x_{iz} は成分 i の位置 Z におけるモル流束およびモル分率である。

以上の仮定のもとで成分 A, C について Z 方向のみに (31) 式を展開する。

まず成分 A については

$$P/RT dx_A/dz = (1/D_{AB})(x_A N_B - x_B N_A) + (1/D_{AC})(x_A N_C - x_C N_A) \dots (36)$$

また成分 C については

$$P/RT dx_C/dz = (1/D_{CA})(x_C N_A - x_A N_C) + (1/D_{CB})(x_C N_B - x_B N_C) \dots (37)$$

(36), (37) 式に (35) 式の条件を入れて整理すると

$$(PD_{AC}/RTN_A) dx_A/dz = (D_{AC}/D_{AB})(1-n)x_A + (D_{AC}/D_{AB}-1)x_C - D_{AC}/D_{AB} \dots (36)'$$

$$(PD_{AC}/RTN_A) dx_C/dz = (1-nD_{AC}/D_{AB})x_C \dots (37)'$$

となる。ここでつぎの記号を用いて (36)', (37)' 式を無次元化する。

$$\left. \begin{aligned} \nu_{AC} &= N_{AZ} \delta RT / PD_{AC} \\ \xi &= Z / \delta \\ \gamma_A &= D_{AC} / D_{AB} \\ \gamma_C &= D_{AC} / D_{CB} \\ R' &= 1 - n\gamma_C \end{aligned} \right\} \dots (38)$$

すなわち

$$dx_A/d\xi = \nu_{AC} \{ \gamma_A (1-n)x_A - (\gamma_A - 1)x_C - \gamma_A \} \dots (36)''$$

$$dx_C/d\xi = \nu_{AC} R' x_C \dots (37)''$$

つぎの境界条件のもとで (36)'', (37)'' 式を解く。

Table 3. Experimental conditions and results of calculation.

Experimental conditions and results							Results of calculation					
No	T_s (°C)	Average gas flow rate (cc/min)	Average gas composition (-)			Observed $v_c \times 10^6$ (mol/cm ² ·sec)	Calculated $v_c \times 10^6$ (mol/cm ² ·sec)			Observed v_c / Calculated v_c		
			Ar	CO ₂ (O ₂)	CO		$T_0=15^\circ\text{C}$	400°C	800°C	$T_0=15^\circ\text{C}$	400°C	800°C
1	1620	304	0.955	0.020	0.025	2.00	1.75	1.57	1.45	1.14	1.28	1.37
2	1620	319	0.785	0.098	0.117	9.83	8.30	7.47	6.90	1.18	1.32	1.42
3	1620	338	0.594	0.184	0.222	19.74	15.11	13.52	12.58	1.31	1.46	1.57
4	1620	185	0.767	0.091	0.142	6.91	7.60	6.78	6.30	0.91	1.02	1.10
5	1570	67	0.341	0.291	0.368	6.55	21.76	19.42	18.03	0.30	0.34	0.36
6	1570	301	0.857	0.070	0.073	5.84	5.99	5.34	4.95	0.98	1.09	1.18
7	1570	538	0.924	0.044	0.032	4.52	3.91	3.50	3.24	1.16	1.29	1.39
8	1570	268	0.962	0.021	0.017	1.18	1.82	1.63	1.51	0.65	0.72	0.78
9	1570	282	0.915	0.049	0.036	2.68	4.21	3.76	3.48	0.64	0.71	0.77
10	1530	299	0.862	0.077	0.061	4.82	6.52	5.82	5.38	0.74	0.83	0.90
11	1620	301	0.840	0.078	0.082	6.11	6.64	5.95	5.56	0.92	1.02	1.10
12	1670	302	0.838	0.076	0.086	6.07	6.51	5.86	5.43	0.93	1.04	1.11
13	1670	319	0.784	0.098	0.118	9.77	8.33	7.47	6.99	1.17	1.31	1.40
14	1720	319	0.784	0.098	0.118	9.71	8.38	7.52	7.04	1.16	1.29	1.38
15	1530	282	0.935	(0.034)	0.031	4.68	7.12	6.38	5.86	0.66	0.74	0.80
16	1530	305	0.865	(0.069)	0.066	10.65	14.26	12.78	11.74	0.75	0.84	0.91

$$\left. \begin{aligned} \xi = 0 \text{ で, } x_i = x_{i, \xi=0} \\ \xi = \xi \text{ で, } x_i = x_{i, \xi} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (39)$$

ただし

$$i = A \text{ or } B \text{ or } C \dots\dots\dots (40)$$

まず (37)'' 式から

$$x_{C, \xi} = \xi = x_{C, \xi=0} \exp(R' \nu_{AC} \xi) \dots\dots\dots (41)$$

これを (36)'' 式に代入して次式を得る.

$$\begin{aligned} x_{A, \xi} = \xi = [x_{A, \xi=0} + (1 - \gamma_A) / \{n(1 - \gamma_C)\} x_{C, \xi=0} \\ + 1 / (n - 1)] \exp\{-\nu_{AC} \gamma_A (n - 1) \xi\} \\ - 1 / (n - 1) - (1 - \gamma_A) / \{n(1 - \gamma_C)\} x_{C, \xi=0} \\ \exp(\nu_{AC} R' \xi) \dots\dots\dots (42) \end{aligned}$$

さて (42) 式を著者らの実験条件に合わせて脱炭反応に適用してみる. すなわち

$$\left. \begin{aligned} x_A = x_{CO_2} \\ x_C = x_{Ar} \\ n = 2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (43)$$

また

$$\left. \begin{aligned} \gamma_A \approx 1 \\ \gamma_C \approx 1 \\ x_{CO_2, \xi=1} \approx 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (44)$$

とすれば, (42) 式から N_{CO_2} が求められる.

$$N_{CO_2} = \{PD_{CO_2-Ar} / RT\delta\} \ln(1 + x_{CO_2, \xi=0}) \dots\dots (45)$$

ここで $x_{CO_2, \xi=0} \ll 1$ であれば

$$N_{CO_2} = \{PD_{CO_2-Ar} / RT\delta\} \cdot x_{CO_2, \xi=0} \dots\dots (46)$$

また N_{CO_2} は脱炭速度 v_c と次の関係がある.

$$v_c = AN_{CO_2} \dots\dots\dots (47)$$

(41) 式に (45) 式を代入すれば反応界面でのアルゴンのモル分率, すなわち分圧がわかる.

$$x_{Ar, \xi=1} = x_{Ar, \xi=0} / (1 + x_{CO_2, \xi=0}) \dots\dots\dots (48)$$

(46), (47) 式を計算する場合相互拡散係数 D_{CO_2-Ar} および有効境界膜厚さ δ をあらかじめ求めておかなければならない. ここでは D_{CO_2-Ar} は HINSCHFELDER ら³¹⁾の与えた次式を用いて計算した.

$$\begin{aligned} D_{i-j} = \{1.8583 \times 10^{-3} T^{3/2} / P \delta^2_{i-j} \Omega^{(1.1)*}\} \\ (1/M_i + 1/M_j)^{1/2} \dots\dots\dots (49) \end{aligned}$$

ここに

$$\delta_{i-j} = 1/2(\delta_i + \delta_j) \dots\dots\dots (50)$$

$$\Omega^{(1.1)*} = f\{(\epsilon/k')_{i-j}\} \dots\dots\dots (51)$$

$$(\epsilon/k')_{i-j} = \{(\epsilon/k')_i \cdot (\epsilon/k')_j\}^{1/2} \dots\dots\dots (52)$$

また δ は液体半球の気相側での物質移動の問題として

$$\delta = d_p / \bar{Sh} \dots\dots\dots (53)$$

から求められる. \bar{Sh} 数は自然対流の影響を考慮した STEINBERGER と TREYBAL の実験式³²⁾を用いることにした.

$$\begin{aligned} \bar{Sh} = 2.00 + 0.569 (\overline{Gr'} \cdot Sc)^{0.25} \\ + 0.347 Re^{0.62} \cdot Sc^{0.31} \dots\dots\dots (54) \\ (\overline{Gr'} \cdot Sc < 10^8) \end{aligned}$$

ただし

$$\overline{Gr'} = Gr' + (Sc/Pr)^{1/2} \cdot Gr \dots\dots\dots (55)^{33)}$$

$$Gr' = \rho^2 g \cdot d_p \beta (x_{i, \xi=1} - x_{i, \xi=0}) / \eta^2 \dots\dots\dots (56)$$

$$Gr = \rho^2 g d_p^3 (T_s - T_0) / \eta^2 T_f \dots\dots\dots (57)$$

$$\beta = 1/\rho (\partial P / \partial x_i) T \dots\dots\dots (58)$$

$$Sc = \nu / \bar{D}_i \dots\dots\dots (59)$$

$$\nu_i = \eta / \rho \dots\dots\dots (60)$$

$$Pr = \nu / \alpha \dots\dots\dots (61)$$

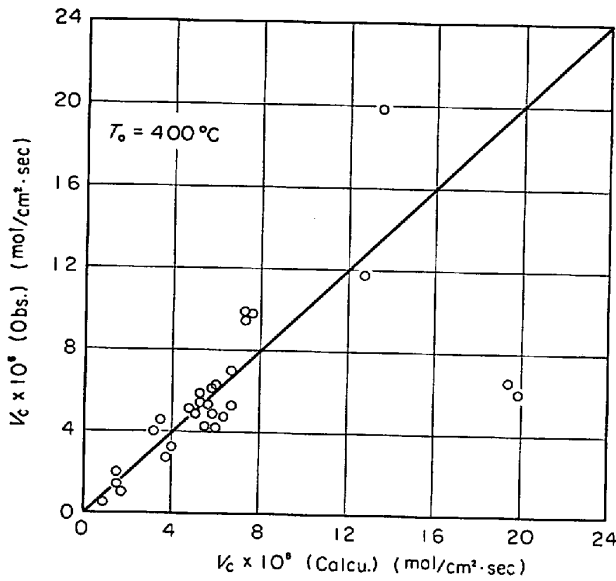


Fig. 23. Comparison of calculated values of the rate of decarburizing reaction with those of the experimental results. Calculation was made by assuming that the outer temperature T_0 of the boundary layer is 400°C .

$$\alpha = \kappa / C_p \cdot \rho \dots\dots\dots (62)$$

$$R_e = d_p \cdot v_0 / \nu \dots\dots\dots (63)$$

$$\eta_i = 2 \cdot 6693 \times 10^{-7} (M_i T_f)^{1/2} / \{ \delta_i^2 \cdot \Omega^{(2-2)*} \} \dots\dots\dots (64)^{34)}$$

$$\eta = \sum_i x_i \eta_i \dots\dots\dots (65)$$

$$\kappa = 15/4 (R/M) \eta \text{ (monoatomic)} \dots\dots\dots (66)^{34)}$$

$$\kappa = (C_p + 5/4 \cdot R/M) \eta \text{ (polyatomic)} \dots\dots\dots (67)^{34)}$$

$$C_p = 1/2 \cdot 0.2 (6.62 + 0.81 \times 10^{-3} T_f) \dots\dots\dots (68)^{35)}$$

$$\rho = M/R (P/T_f) \dots\dots\dots (69)$$

$$T_f = 1/2 (T_s + T_0) \dots\dots\dots (70)$$

いま、 T_0 として 15°C , 400°C , 800°C の 3 種類の境界外温度を仮定して計算を行なった。Table 3 はその実験条件ならびに計算結果である。

以上の計算結果から次のことが判明した。

1) STEFAN-MAXWELL の多元系拡散方程式を用いて高炭素領域での脱炭速度を計算した結果、Fig. 23に示すように種々の物性値ならびに式の展開上での仮定にもかかわらず比較的よく一致した。

2) 脱炭速度におよぼす周囲温度 T_0 の影響はFig. 24からわかるように T_0 が低いほど脱炭速度は大きい。これは自然対流の効果のためと考えられる。

3) Fig. 18で示したように試料温度 T_s はほとんど脱炭速度には影響せず、この点過去多くの実験者が得た見かけの活性化エネルギーが数 kcal/mol 程度である点と

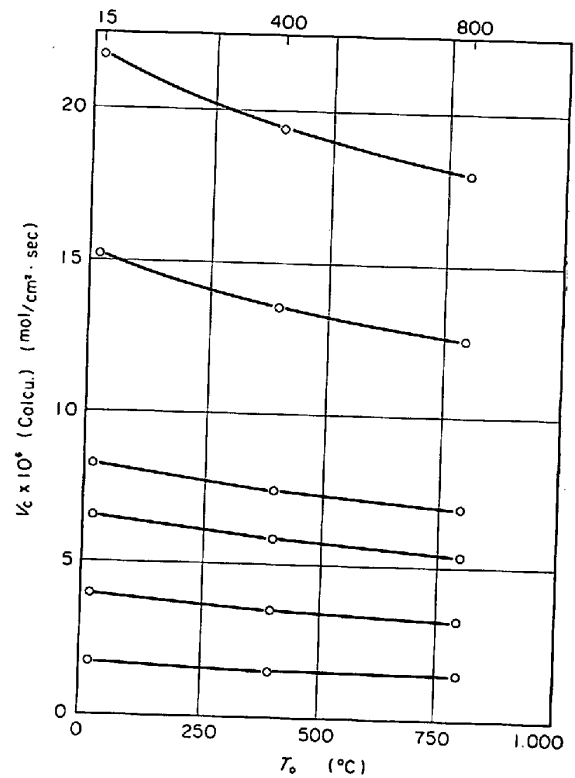


Fig. 24. Effect of the change of outer temperature of the boundary layer on the rate of decarburizing reaction calculated at various level.

一致する。

8. 結 言

脱炭反応および脱窒反応を単独にあるいは同時に起こさせることによつて溶鉄の脱炭、脱窒の速度論的研究を行なった。その結果著者らの実験条件下で得られた点は次のとおりである。

1) 溶鉄中の脱炭速度を計算する場合、多元系の拡散に関するステファンマックスウェル方程式が大体よくあてはめられた。

2) 炭素濃度が 0.1% 以上では脱炭速度は気相境界膜内の反応ガスの相互拡散によつて律せられる。

3) 脱炭の反応の場はガス-メタル界面のガス側表面にあると考えられる。

4) 脱窒反応の速度は液鉄中窒素濃度の自乗に比例し、その速度はガス-メタル界面での吸着窒素原子の結合過程、あるいは吸着場からの窒素分子の離脱過程によつて律せられると思われる。

5) 脱炭反応がガス-メタル界面でのみ起こっている場合、脱窒速度は脱炭反応の速度によつて影響されないようである。

6) 溶鉄の脱窒反応の見かけの活性化エネルギーは32

~36 kcal/mol であつた。

本実験を行なうにあたり、ご指導ならびにご協力下さつた一瀬助教授、諸岡講師、藤村助手ならびに中部工業大学藤田教授に感謝する。また分析関係では大脇嬢、西村嬢ならびに住友金属工業株式会社中央技術研究所のご協力を得た。あわせて感謝の意を表する。

記号の説明

A	気液間接触面積	(cm^2)
V	試料体積	(cm^3)
K^0	変換係数	(cm^3/mol)
K_f	2次正反応速度定数	($\text{cm}/\text{sec}\cdot\%$)
k_b	2次逆反応速度定数	($\text{cm}\cdot\%/\text{sec}\cdot\text{atm}$)
k	見掛けの2次総括反応速度定数	($\text{cm}/\text{sec}\cdot\%$)
$[\%j]$	溶鉄中成分 j の重量百分率	($\%$)
$[\%j]_0$	溶鉄中成分 j の初期濃度	($\%$)
Q_i	成分 i のガス流量	(cc/min)
y_i	成分 i の反応に利用される割合	(—)
v_c	脱炭速度	(mol/sec)
x_i	成分のモル分率	(—)
P	気体の全圧	(atm)
P_i	成分 i の分圧	(atm)
R	気体恒数	($\text{cm}^3\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{deg}$)
t	反応時間	(sec)
T	絶対温度	($^{\circ}\text{K}$)
T^*	変換温度	(—)
δ	気相側有効境界膜厚さ	(cm)
d_p	試料直径	(cm)
N_i	成分 i のモルフラックス	($\text{mol}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$)
M_i	成分 i の分子量	(g/mol)
$\bar{S}h$	シャーウッド数	(—)
Sc	シュミット数	(—)
Pr	プラントル数	(—)
Re	レイノルズ数	(—)
Gr'	物質移動のグラスホフ数	(—)
Gr	熱移動のグラスホフ数	(—)
δ	衝突直径	(Å)
$\Omega^{(1-D)*}$	衝突関数	(—)
$\Omega^{(2-2)*}$	衝突関数	(—)
ϵ	衝突の最大エネルギー	(erg)
D_{i-j}	2元系気体 i と j との相互拡散係数	(cm^2/sec)
k'	ボルツマン定数	($\text{erg}/^{\circ}\text{K}$)
ρ	密度	(g/cm^3)
g	重力加速度	(cm/sec^2)
β	圧縮係数	(—)

η	粘度	($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{sec}$)
ν	動粘性係数	(cm^2/sec)
α	熱拡散率	(cm^2/sec)
κ	熱伝導度	($\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{sec}\cdot\text{deg}$)
C_p	定圧比熱	($\text{cal}/\text{g}\cdot\text{deg}$)
m	多元系気体の成分数	(—)
n	化学量論数	(—)
Γ	ギプスの過剰吸着量	(mol/cm^2)
N°	アボガドロ数	($1/\text{mol}$)
S_T	表面の吸着サイト数	($1/\text{cm}^2$)
γ	表面張力	(dyn/cm)
a	活量	(—)
K_N	吸着平衡恒数	($1/\%$)

添字

\circ	気相バルク内
δ	気相側気液界面
f	有効境界膜内
s	試料
$*$	吸着状態

文 献

- 1) 不破, 万谷; 篠原: 鉄と鋼, 53 (1967), S 328
- 2) 鈴木, 伊藤, 森: 鉄と鋼, 54 (1968), S 438
- 3) 藤井, 荒木: Testu-to-Hagané Overseas, 5 (1965), p. 290
- 4) 丹羽, 下地, 岸田, 伊藤: 学振19委-4520 (1957)
- 5) 丹羽, 渡辺, 伊藤, 前川, 中川: 学振19委-4791 (S 32-12-2)
- 6) 丹羽, 下地, 岸田, 伊藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 111
- 7) 的場, 不破: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 766
- 8) 坂上: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1232
- 9) 坂上: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1738
- 10) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
- 11) 片瀬, 郡司, 青木: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 764
- 12) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 873
- 13) 佐野, 伊藤: 鉄と鋼, 53 (1967), S 28
- 14) L. A. BAKER; N. A. WARNER, and A. E. JENKINS; Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964)p.1228
- 15) L. A. BAKER, N. A. WARNER, and A. E. JENKINS; Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967) p.857
- 16) K. LI, D.A. DUKELOW, and G.C. SMITH; Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964): p. 71
- 17) N. N. DROZDOV, V. I. SIMONOV, I. A. GONCHAROV, and S. I. FILLIPPOV; Cher. Met., 3 (1965): p. 16
- 18) 森: 坂田: 保原: 鉄と鋼: 53 (1967), S 326
- 19) I.A. GONCHAROV, and S.I. FILLIPPOV: Cher. Met., 3 (1965), p. 19
- 20) N. N. DROZDOV and S. I. FILLIPPOV: Cher. Met., 5 (1967), p. 11

- 21) 浅井, 靱: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 22
- 22) 製鋼反応の推奨平衡値 [日本学術振興会製鋼第19委員会編] (1968) 1~24, 日刊工業新聞社
- 23) R. DEFY, I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS, and D. H. EVERETT: Surface Tension and Adsorption, (1966) 21, [Longmans Green Co.,]
- 24) F. GOODRIDGE and I. D. ROBB: I. and E. C. Fundamentals, 4 (1965), p. 49
- 25) 伊藤, 盛: 学振19委-8923 (S 44-2-15)
- 26) E. RUCKENSTEIN and C. BERBENTE: Chem. Eng. Science, 19 (1964), p. 329
- 27) 山中: 触媒化学, (1962), p. 120 [日刊工業新聞社]
- 28) R. D. PEHELKE and J.F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 844
- 29) 長, 井上: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19
- 30) C. E. CURTISS and J. O. HINSCHFELDER: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 550
- 31) 佐藤一雄: 化学工学, 28 (1964), p. 490
- 32) R. L. STEINBERGER and R. E. TREYBAL: A. I. Ch. Journ., 6 (1960), p. 227
- 33) W. G. MOTHERS, A. J. MADDEN, and E. L. PIRET: Ind. Eng. Chem., 49 (1957), p. 961
- 34) 佐藤一雄: 物性定数推定法, (1965), 107 [丸善]
- 35) 化学工学便覧, (1961), p. 54 [丸善]
- 36) E. A. MOELWYN-HUGHES: 物質の状態, (1961), p. 334 [培風館]
- 37) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
- 38) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN; Mém. Scien. Rév. Mét., 58 (1961), p. 931