

論 文

溶鉄中への吹き込み窒素の吸収速度

門口 維人*・佐野 正道*²・森 一美*²

Rate of Absorption of Injected Nitrogen in Molten Iron

Korehito KADOGUCHI, Masamichi SANO and Kazumi MORI

Synopsis :

A study was made on the rate of absorption of injected nitrogen in molten iron. Nitrogen was injected into the melt through an immersed alumina nozzle of 0.1 cm in I. D. and 0.3 cm in O. D. The immersion depth of the nozzle was 3.3~4.7 cm. The gas flow rate was 1.12~1.67 Ncm³/s. The oxygen and sulfur concentrations in the melt were varied widely. During the nitrogen absorption experiment, the bubble formation time was measured by using a pressure pulse technique.

The measured rate data are compared with calculations from a mixed control model of liquid-phase mass transfer and chemical reaction at the bubble-metal interface. Nitrogen absorption during bubble formation is taken into account in the model. From the comparison between calculation and experiment, the chemical reaction rate constant is obtained. It is shown that the chemical reaction rate constant decreases with increasing [%O]+[%S]/2. The rate constant for the bubble interface roughly agrees with that for the free surface of melt.

1. 結 言

各種製鋼プロセスにおいて、溶鋼中にガスを吹き込む反応操作が非常に重要になってきている。これにとともに、吹き込まれたガスと溶鋼間の反応に関する基礎研究が強く望まれている。

著者らはこの方面の一連の基礎的研究^{1)~3)}を行ってきたが、その一環として本研究では溶鉄と吹き込み窒素間の反応を取り上げる。溶鉄中の単一ノズルからの窒素吹き込み実験を行い、窒素吸収速度を測定する。その結果につき、気泡界面における化学反応と液側物質移動の混合律速モデルに基づく理論的計算との比較を行い、気泡界面を通しての溶鉄-窒素間反応を速度論的に検討する。本研究においてはとくに、窒素吸収実験中に気泡生成頻度を実測し、それより気泡生成時間および気泡-溶鉄間界面積を求めて気泡生成時および上昇時における窒素吸収速度の理論的計算に用いる。

従来、溶鉄-窒素間反応については、浴表面(平界面)を通しての窒素吸収、脱窒に関する速度論的研究が多く行われているが^{4)~7)}、窒素吸収あるいは脱窒の速度において液側物質移動と化学反応がどのような役割をもつかについては十分な解明がまだなされていない。

一方、気泡界面を通しての溶鉄-窒素間反応について

は、KOZAKEVITCH と URBAIN⁸⁾、FRUEHAN⁹⁾によつて窒素吸収に関する研究が行われている。しかし、気泡界面積の評価、反応モデルとの比較において不十分な点があり、気泡界面を通しての溶鉄-窒素間反応についても速度論的検討をさらに加える必要がある。

著者らは、さきに平界面および気泡界面を通しての溶融銀-酸素間反応について速度論的研究を行い、平界面と気泡界面で反応機構が異なることを見出した³⁾¹⁰⁾。

その相異は、平界面と気泡界面における界面状態が異なることに起因すると推定した。この観点から、本研究においては平界面と気泡界面における溶鉄-窒素間反応の反応機構の比較も行う。

2. 実 験

実験装置を Fig. 1 に示す。溶解炉として 25 kW のタンマン炉を用いた。反応管は内径 63 mm、高さ 700 mm のアルミナ管である。使用したるつばはマグネシア製で、内径 38 mm、高さ 100 mm である。溶鉄表面を通しての反応を抑制するため、内径 10 mm、外径 33 mm、厚さ 7 mm のマグネシアリングを浴表面に浮かべた。ノズルはアルミナ製で、その先端は垂直上方を向いており、内径、外径は各々 1, 3 mm である。このノズル(長さ 110 mm)とアルミナ管(内径 1 mm, 外径 3

昭和 56 年 10 月・昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 Trans. ISIJ, 24 (1984) 10 に掲載
昭和 59 年 3 月 19 日受付 (Received Mar. 19, 1984)

* 名古屋大学大学院(現:(株)神戸製鋼所) (Graduate School, Nagoya University, Now Kobe Steel, Corp.)

*² 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

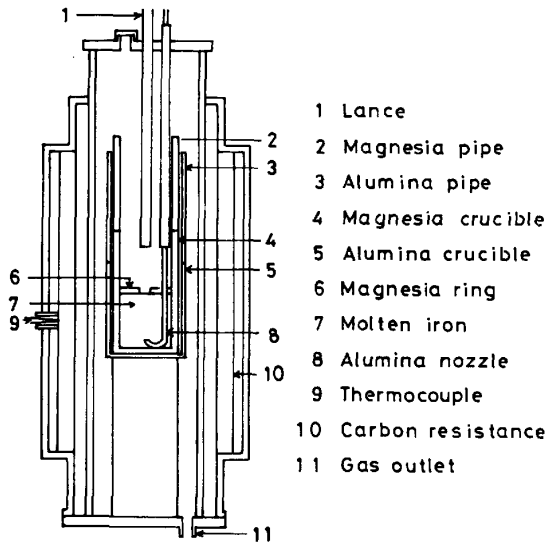


Fig. 1. Experimental apparatus.

mm, 長さ 400 mm) を接続し, アルミナ外管 (内径 3 mm, 外径 5 mm, 長さ 450 mm) により補強した。

実験では, 電解鉄をアルゴン雰囲気下で加熱溶解後, ノズルをるつぼ底部まで浸漬した。溶鉄中の酸素濃度 [%O] が 0.025 以下における実験では, アルゴン-水素混合ガス吹き付けによる脱酸, あるいはさらに適当量の黒鉛を添加し, アルゴンを吹き込み, CO 反応による脱酸を行った。高酸素濃度 ([%O] > 0.025) における実験では, アルゴン-酸素混合ガスを吹き込み, 酸素濃度を調節した。また, 硫黄濃度が電解鉄中の濃度 ([%S] ≈ 0.005) より高い実験においては FeS を添加することにより濃度を調節した。

溶鉄中への窒素吹き込みによる浴内窒素濃度の時間的变化を知るために, 実験中に適当な時間間隔で試料を石英管により採取した。窒素分析は蒸留ネスラー吸光光度法により行った。

各窒素吸収実験中にノズルからの気泡生成頻度を気泡生成に伴う配管内の圧力変化より測定した。この圧力変

化はラジオ用のクリスタル型イヤホーンを用いて起電力に変換し, シンクロスコープのブラウン管上に波形として現し, 写真撮影した。

実験条件としては, 溶鉄質量は 310~410 g, 浴深さからるつぼ底部とノズル先端間の距離 5 mm を引いたガス吹き込み深さは 3.3~4.7 cm である。ガス流量は 1.12~1.67 Ncm³/s, 溶鉄中の酸素濃度 [%O] は 0.0034~0.065, 硫黄濃度 [%S] は 0.0039~0.067 の間で変化させた。実験温度は 1580°C とした。なお, 一部の実験においては, 浴表面に Ar-N₂ 混合ガスを吹き付けたが, これについては次章で述べる。

3. 実験結果

3.1 予備実験

一般に, 吹き込み気泡-液体間の反応速度を測定する場合, 液体自由表面を通しての反応を無視できるような条件で実験を行う必要がある。そのため, さきに報告した溶融銀へのアルゴン吹き込み実験の場合と同様に, 本実験においても浴表面にマグネシアリングを浮かべ, その効果を調べた。

Fig. 2 には, 溶鉄表面にマグネシアリングを浮かべたことによる浴表面を通しての反応の抑制効果を示した。なお, Fig. 2 の窒素吸収効率 f は次式により計算した。

$$f = \frac{\text{単位時間あたりに吸収された窒素量}}{\text{単位時間あたりに吹き込んだ窒素量}} = \frac{W_{Fe}}{100M_{N_2}} \cdot \frac{d[\%N]}{dt} \left/ \left(\frac{V_{N_2}}{22400} \right) \right. \dots \dots \dots (1)$$

W_{Fe} : 溶鉄質量 (g)

M_{N_2} : 窒素のグラム分子量 (g/mol)

[%N]: 溶鉄中窒素濃度 (mass%)

t : 時間 (s) V_{N_2} : 窒素ガス流量 (Ncm³/s)

なお, Fig. 2 中の θ は無次元窒素濃度 ($= [\%N] / [\%N]_s$), [%N]_s: 1 気圧の窒素に平衡する濃度 (mass%)

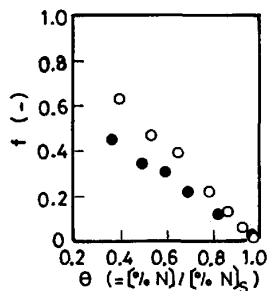
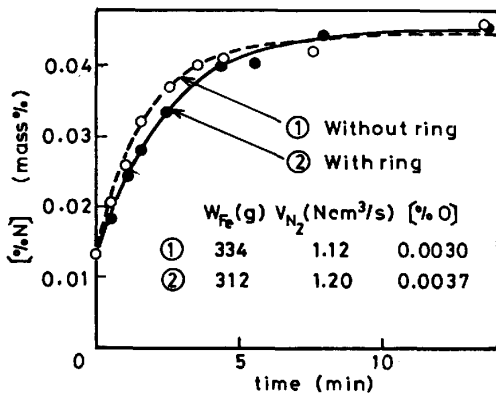


Fig. 2. Influence of free surface of iron melt on nitrogen absorption.

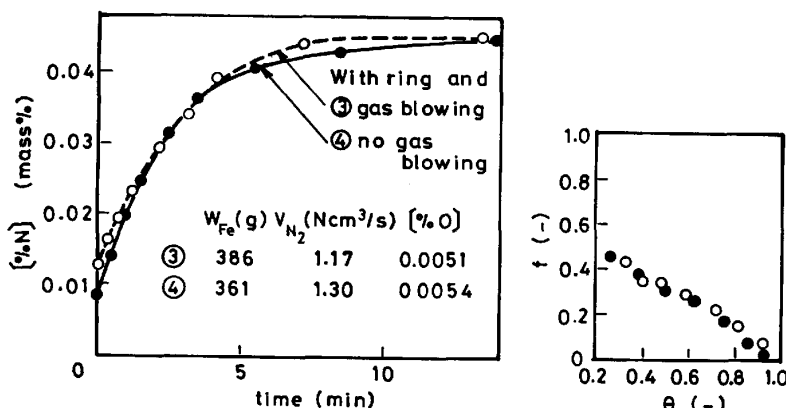


Fig. 3. Nitrogen absorption with and without blowing Ar-N₂ mixture onto melt surface.

である。

Fig. 2 より、リングを浮かべない場合は浮かべた場合に比べて溶鉄質量 W_{Fe} は大きく、ガス流量 V_{N_2} は小さいにもかかわらず、窒素濃度の経時変化がはやく、吸収効率が大きいことがわかる。これより、リングを浮かべない場合には浴表面を通しての窒素吸収がかなりあり、リングを浮かべることによりそれが抑制されることがわかる。

さらに、リングを浮かべた場合に浴表面を通しての窒素吸収が完全に無視できるようになるかどうかを調べる方法により調べた。予備的な実験から推定された浴内窒素濃度に平衡するように窒素分圧を時間的に変化させたアルゴン-窒素混合ガスをリング直上のランスより吹き付け、自由表面を通しての反応をほぼ完全に抑制した実験を行った。Fig. 3 では浴表面にガスを吹き付けた場合と吹き付けない場合の実験結果を比較した。窒素濃度の経時変化のグラフでは窒素ガス流量、溶鉄質量の影響があるため、それらの影響を除いた窒素吸収効率 f で比較すると、ガスを吹き付けた場合と吹き付けない場合の吸収効率がほぼ一致していることが Fig. 3 よりわかる。これより、浴表面にリングを浮かべることにより浴表面を通しての溶鉄-窒素間反応はほぼ抑制できることがわかる。したがって、以後の実験は浴表面にリングを浮かべるだけで、アルゴン-窒素混合ガスは吹き付けないで行った。

3.2 溶鉄中窒素濃度の経時変化および窒素吸収効率

Fig. 4, 5 には、浴内酸素濃度 [%O] を 0.0054, 0.034, 0.065 と変化させ、硫黄濃度をほぼ一定 ([%S] = 0.0039~0.0059) とした場合の浴内窒素濃度の経時変化および窒素吸収効率を示した。図より、酸素濃度の増加とともに窒素吸収速度は減少し、吸収効率が低下することがわかる。

Fig. 6, 7 には、浴内酸素濃度をほぼ一定 ([%O] =

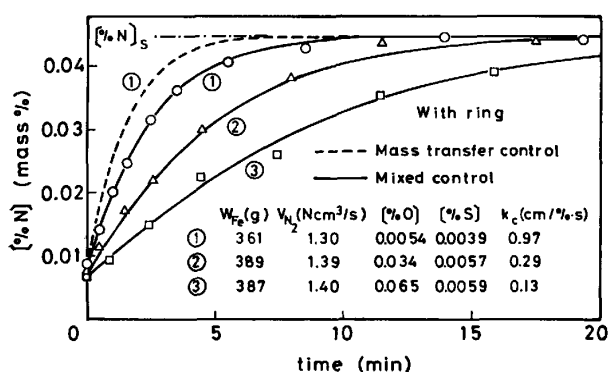


Fig. 4. Change of nitrogen concentration with time.

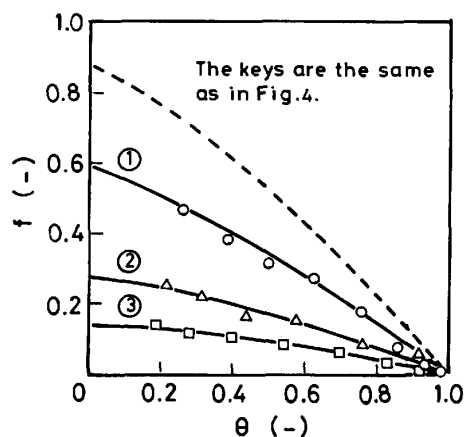


Fig. 5. Nitrogen absorption efficiency.

0.0051, 0.0052) とし、硫黄濃度 [%S] を 0.011, 0.057 と変化させた場合の浴内窒素濃度の経時変化と窒素吸収効率を示した。図より、溶鉄中の硫黄も吹き込み窒素の溶鉄への吸収速度を減少させることがわかる。

以上より、気泡界面を通しての溶鉄の窒素吸収は、従来よく知られている平界面を通しての窒素吸収と同様に、溶鉄中の酸素、硫黄などの表面活性元素によつて阻害されることがわかる。

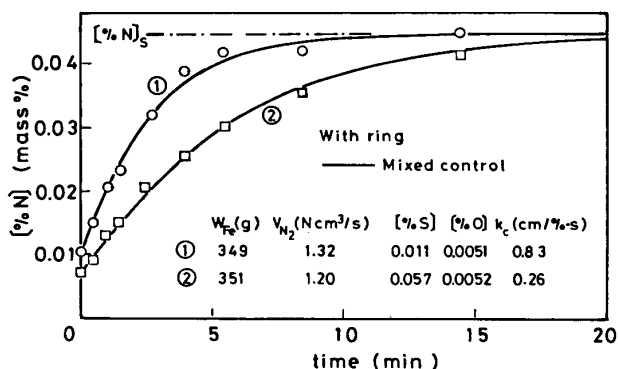


Fig. 6. Change of nitrogen concentration with time.

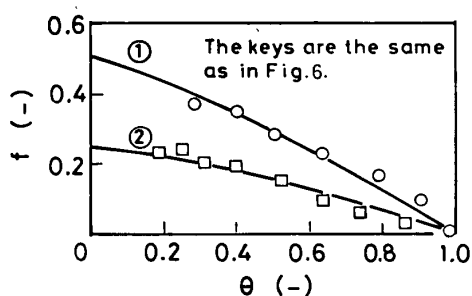


Fig. 7. Nitrogen absorption efficiency.

3.3 気泡生成時間

溶鉄中への吹き込み窒素の吸収速度を速度論的に解析する場合、ノズル先端における気泡生成時の窒素吸収やノズルを離脱するときの気泡の大きさが問題になる。そのため、窒素吸収実験時に気泡生成頻度を測定し、それより気泡生成時間を求めた。

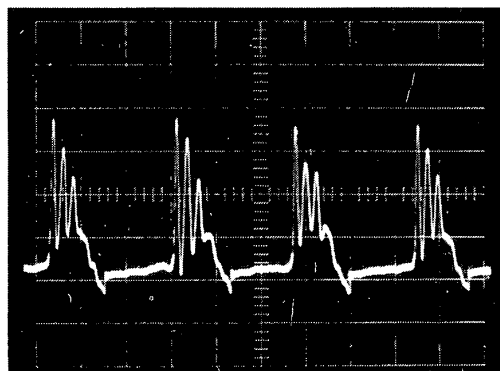
Photo. 1 には、ノズル内の圧力変化の 1 例を示した。写真における各ピークは気泡離脱時における配管内の急激な圧力変化に対応している。すなわち、気泡生成の 1 周期は各ピークの間隔に対応しており、これより気泡生成頻度が得られる。

Fig. 8 には、気泡生成頻度の逆数として求められる気泡生成時間の代表例を示した。図より、気泡生成時間は浴内窒素濃度によつて変化せず、ほぼ一定であることがわかる。これは、溶鉄の窒素溶解度があまり大きくないため、気泡生成時間に影響をおよぼすほど窒素が気泡生成時に吸収されなかつたことによると考えられる。

生成する気泡の体積 V_B (cm³) は、気泡生成頻度 f_B (s⁻¹) の測定値を用いて次式より得られる。

$$V_B = V_{N_2}' / f_B$$

ここで、 V_{N_2}' は 1580°C における窒素ガス流量 (cm³/s) である。さらに、気泡体積 V_B より生成気泡径 (球相当直径) が求められる。



20 ms/div, 10 mV/div
 $V_{N_2} = 1.39$ Ncm³/s, $h = 4.5$ cm
 [%O] = 0.011, [%S] = 0.004
 $T = 1580^\circ\text{C}$, $f_B = 18.4$ bubble/s

Photo. 1. Variation of pressure in gas supply train during bubble formation.

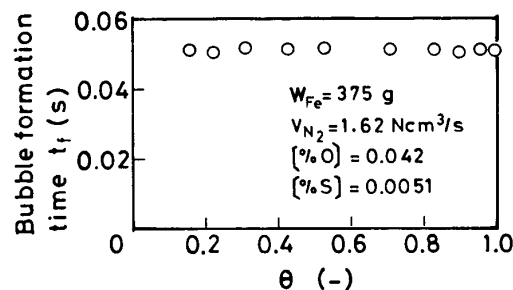


Fig. 8. Bubble formation time.

本実験条件下における生成気泡径は 0.92~1.08 cm であつた。著者らは、前報²⁾において溶鉄中の単一ノズルからの生成気泡の大きさについて相関式を得ているが、それより計算される気泡径は 0.86~0.96 cm である†。この計算値は本実験における測定値より若干小さい。これは、前報の相関式は蓄気室が十分小さい条件下で得られた式であり、本実験の場合蓄気室が気泡生成に影響をおよぼしていることによると考えられる。

以上より、次章の窒素吸収の速度論的解析には本実験で実測した気泡生成時間および気泡径を用いた。

4. 考 察

従来、アルゴン吹き付けによる溶鉄表面からの脱窒においては、浴中の酸素、硫黄濃度の増加とともに化学反応速度定数が著しく減少することが知られている。前述したように、気泡界面を通しての溶鉄の窒素吸収速度が酸素、硫黄濃度の増加とともに減少することから、溶鉄の窒素吸収においても液側物質移動とともに気泡界面における化学反応¹²⁾が律速段階となつていることが考えられる。

したがつて、ここでは溶鉄への吹き込み窒素の吸収速

† 表面張力には KOZAREVITCH ら¹¹⁾の測定値を用いた。

度を、気泡界面における化学反応と液側物質移動の混合律速モデルに基づいて理論的に計算する。この計算結果と実験結果との比較検討を行い、吹き込み窒素-溶鉄間反応の反応機構、化学反応速度定数におよぼす溶鉄中酸素、硫黄の影響などを考察する。

4.1 反応モデル

4.1.1 気泡上昇時における反応モデル

溶鉄中を上昇する1個の気泡に着目すると、気泡中の窒素のモル数 n_{N_2} (mol) の時間的変化は次式で表される。

$$-\frac{dn_{N_2}}{dt} = k_c A ([\%N]_s^2 - [\%N]_i^2) \frac{\rho_{Fe}}{100M_{N_2}}$$

$$= k_L A ([\%N]_i - [\%N]) \rho_{Fe} / (100M_{N_2}) \dots\dots (2)$$

n_{N_2} : 1 個の気泡中の窒素のモル数 (mol)

A : 気泡界面積 (cm²)

$[\%N]_s$: 気泡中窒素と平衡する窒素濃度 (mass %)

$[\%N]_i$: 気泡界面における窒素濃度 (mass %)

k_c : 化学反応速度定数 (cm/(%·s))

k_L : 液側物質移動係数 ($= 2\sqrt{D_N v_B / (\pi d_B)}$) (cm/s)

ρ_{Fe} : 溶鉄密度 (g/cm³)

D_N : 溶鉄中の窒素の拡散係数 (cm²/s)

v_B : 気泡上昇速度 ($= \sqrt{0.5 d_B g}$) (cm/s)

d_B : 気泡直径 (cm) g : 重力加速度 (cm/s²)

(2) 式より、 $[\%N]_i$ は次式で与えられる。

$$[\%N]_i = \left\{ -k_L \right.$$

$$\left. + \sqrt{k_L^2 + 4k_c(k_L[\%N] + k_c[\%N]_s^2)} \right\} / (2k_c) \dots\dots (3)$$

A , d_B , および気泡内圧力 P は次式で与えられる。

$$A = \pi d_B^2 \dots (4) \quad d_B = \{6n_{N_2} RT / (\pi P)\}^{1/3} \dots (5)$$

$$P = P_0 + \rho_{Fe} g (h-x) / (1.013 \times 10^6) \dots\dots (6)$$

P : 気泡内圧力 (atm) P_0 : 雰囲気圧力 (atm)

R : 気体定数 (cm³·atm/(mol·K))

T : 浴温度 (K) h : ガス吹き込み深さ (cm)

x : ノズル先端からの距離 (cm)

以上の諸関係式および $P_0 \gg \rho_{Fe} g (h-x) / (1.013 \times 10^6)$ を用いて (2) 式より次式が得られる。

$$-dn_{N_2}/dx = \alpha n_{N_2}^{5/12} P^{1/12} (\theta_i - \theta) \dots\dots (7)$$

$$\alpha \equiv 2\sqrt{\pi D_N} \sqrt{2/g} (6RT/\pi)^{5/12} K \rho_{Fe} / (100M_{N_2}) \dots\dots (8)$$

θ_i : 無次元界面窒素濃度 ($= [\%N]_i / [\%N]_s$)

K : 平衡定数 ((mass %)/atm^{1/2})

(7) 式を $x=0: n_{N_2} = n_0$ の境界条件のもとで解き、浴

表面を離脱するときの気泡内の窒素のモル数 n_{N_2} を求めると、

$$n_{N_2} = \{n_0^{7/12} - (7/12) \alpha P^{1/12} h (\theta_i - \theta)\}^{12/7} \dots (9)$$

したがって、気泡上昇時に吸収される窒素のモル数 n_a (mol) は次式で与えられる。

$$n_a = n_0 - \{n_0^{7/12} - (7/12) \alpha P^{1/12} h (\theta_i - \theta)\}^{12/7} \dots (10)$$

4.1.2 気泡生成時の反応モデル

GROOTHUIS ら¹²⁾によつて提案された気泡生成時の物質移動モデルを用いると、気泡生成時間 t_f (s) の間に溶鉄に吸収される窒素のモル数 n_f (mol) は次式で与えられる。

$$n_f = 1.52 \sqrt{\pi D_N t_f} d_{B0}^{2/3} K \sqrt{P} (\theta_{i,av} - \theta)$$

$$\times \rho_{Fe} / (100M_{N_2}) \dots\dots (11)$$

ここで、 d_{B0} は生成気泡径 (cm)。なお、(11) 式を導く際に溶鉄への窒素吸収による気泡径の変化を無視し¹³⁾、さらに気泡界面の無次元窒素濃度には気泡生成時における平均の無次元界面濃度 $\theta_{i,av}$ を用いた。また、 n_f は $\theta_{i,av}$ を用いてつぎの化学反応の速度式で表される。

$$n_f = \int_0^{t_f} k_c A(t) ([\%N]_s^2 - [\%N]_{i,av}^2) \rho_{Fe} / (100M_{N_2}) dt$$

$$= (3/5) k_c \pi d_{B0}^{2/3} K^2 P (\theta_s^2 - \theta_{i,av}^2)$$

$$\times \rho_{Fe} / (100M_{N_2}) \dots\dots (12)$$

ただし、 $A(t) = \pi (6V'_{N_2} t / \pi)^{2/3}$ 。したがって、(11) 式と (12) 式より、 $\theta_{i,av}$ を求めることができる。

4.1.3 窒素吸収効率および浴中窒素濃度の経時変化の計算法

(10), (11) 式より気泡上昇時および気泡生成時において吸収される窒素のモル数が計算できる¹⁴⁾。したがって、気泡生成時間 t_f (s) の間に吹き込まれた窒素のモル数を n_i (mol) とすれば、窒素吸収効率 f は次式で与えられる。

$$f = (n_f + n_a) / n_i \dots\dots (13)$$

各浴内窒素濃度において計算した窒素吸収効率を用いて、次式により浴内窒素濃度の経時変化を求めることができる。

$$t_{i+1} = t_i + \frac{22400}{V_{N_2}} \cdot \frac{W_{Fe}}{100M_{N_2}} [\%N]_s \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{f_{i+1,i}}$$

$$\dots\dots (14)$$

ただし、各時間 t_i , t_{i+1} における無次元窒素濃度を θ_i , θ_{i+1} とする。また、 $f_{i+1,i}$ は次式で与えられる。

$$f_{i+1,i} = (f_{i+1} + f_i) / 2 \dots\dots (15)$$

なお、実際の計算では $\Delta\theta = (\theta_{i+1} - \theta_i)$ を 0.02 とし、その濃度変化に必要な時間 $\Delta t (= t_{i+1} - t_i)$ を求めた。また、計算においてはつぎの各数値を用いた。

¹³⁾ 計算によると、生成時の窒素吸収による気泡径の減少は最大でも約 3% である。
¹⁴⁾ (10) 式において、 $n_0 = n_i - n_f$ とする。

¹²⁾ 界面における速度過程には、吸着、化学反応、脱着などがあるが、どの過程が窒素吸収速度を律速するかはわからないので、一括して化学反応と呼ぶことにする。なお、気泡径が比較的大きい場合には気泡界面における流動は表面活性成分の影響を受けないため、液側物質移動係数は浴中の酸素、硫黄濃度によつて変化しないと考えられる。

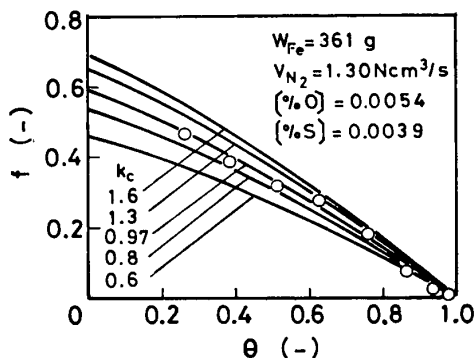


Fig. 9. Determination of chemical reaction rate constant k_c .

$$\rho_{Fe} = 7 \text{ g/cm}^3, \quad K = 0.0447 \text{ mass\%/atm}^{1/2}$$

$$D_N = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}^{13}$$

なお、溶鉄中の窒素の拡散係数 D_N の実測値として、他に $D_N = 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}^{14}$, $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}^{15}$ が得られているが、ここでは実験条件、結果が最もくわしく検討されている上記の井上¹³⁾の実測値を採用した。

化学反応速度定数 k_c は未知のため、試行錯誤法により決定した。Fig. 9 にはその一例を示した。図からわかるように、溶鉄中の酸素、硫黄濃度が低い場合には、液側物質移動抵抗が大きいため、化学反応速度定数の値を大幅に変化させても窒素吸収効率の計算値はあまり変わらない。一方、使用する拡散係数 D_N の値によつて吸収効率の計算値はかなり変化する¹⁵⁾。そのため、 k_c の値を正確に求めることは困難であるが、Fig. 9 における計算値と実験値の比較より、 $D_N = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合にはおよそその値として $k_c = 0.97 \text{ cm}/\% \cdot \text{s}$ が得られる。なお、溶鉄中の酸素、硫黄濃度が高くなると化学反応抵抗が大きくなるため、化学反応速度定数を比較的正確に求めることができるようになる。

4.2 計算値と実験値の比較

Fig. 4~7 には、溶鉄中窒素濃度の経時変化および窒素吸収効率の計算値と実験値の比較を示した。Fig. 4, 5 に示した点線は、実験①の場合について $k_c \rightarrow \infty$ すなわち液側物質移動律速を仮定し、 $D_N = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いて計算した結果である。図より、液側物質移動モデルによる窒素吸収速度、効率の計算値は実験値より大きいことがわかる。なお、 $D_N = 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合の計算値も実験値より大きい。これより、比較的低い酸素、硫黄濃度においても、溶鉄の窒素吸収は液側物質移動モデルでは説明できないことが明らかである。したがつて、溶鉄中への窒素吸収の律速段階には液側物質

移動の他に気泡界面における化学反応があると推定される。

Fig. 9 と同様な混合律速モデルによる計算値と実験値の比較を Fig. 4~7 の各実験条件について行い、両者が最もよく一致していると考えられる計算値およびそのときの化学反応速度定数を Fig. 4~7 の各グラフに示した。なお、計算においては $D_N = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた。

4.3 気泡生成時における窒素吸収の寄与

本実験の場合、溶鉄中を上昇する気泡の直径はおおよそ 1 cm、その上昇速度は 22 cm/s、したがつて気泡の上昇時間は 0.15~0.21 s である。これに対して、気泡生成時間は 0.05~0.07 s で、気泡の上昇時間に対して無視できない。

計算によると、溶鉄中への吹き込み窒素の全吸収量に対する気泡生成時の吸収量の割合は、本実験条件下では大略 15~22% である。したがつて、浴深さが小さい実験室的規模の実験においては、気泡生成時における反応量を考慮する必要のあることがわかる。

4.4 化学反応速度定数に対する酸素、硫黄濃度の影響

Fig. 10 には、溶鉄中硫黄濃度をほぼ一定として ($[\%S] = 0.0039 \sim 0.0057$)、酸素濃度 $[\%O]$ を 0.0034~0.065 の間で変化させた実験より求めた化学反応速度定数 k_c を示した。図中の○印は溶鉄中の窒素の拡散係数 $D_N = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合の k_c の値で、矢印の上端、下端は各々 $D_N = 0.5 \times 10^{-4}$, $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた場合の k_c の値である。

Fig. 10 から明らかなように、 $[\%O] > \sim 0.015$ では k_c は $[\%O]$ にほぼ反比例して減少する。一方、 $[\%O] < \sim 0.015$ では $[\%O]$ が低くなるにつれて k_c は大き

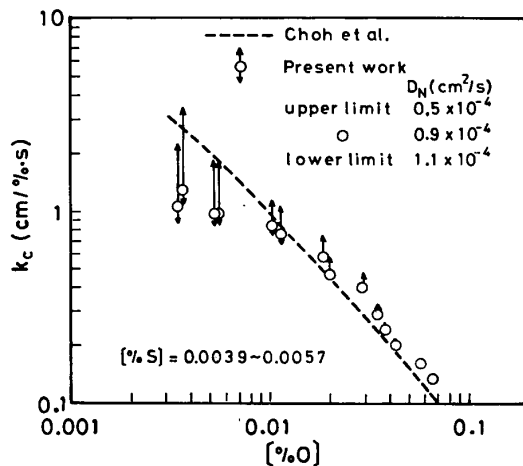


Fig. 10. Relation between chemical reaction rate constant k_c and oxygen concentration.

¹⁵⁾ 使用する D_N の値によつて化学反応速度定数の推定値がどの程度異なるかについては 4.4 で述べる。

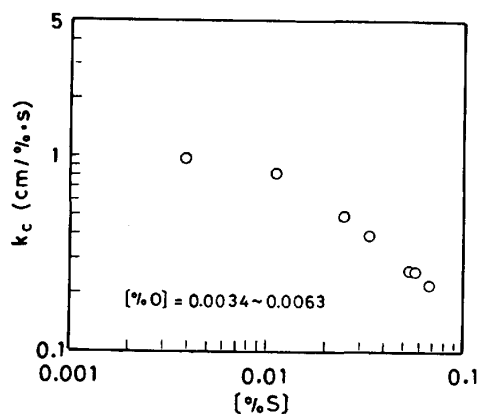


Fig. 11. Relation between chemical reaction rate constant k_c and sulfur concentration.

くなるが、低酸素濃度域で一定値に漸近する傾向がみられる。また、使用した D_N による k_c の差は高酸素濃度では小さく、酸素濃度が低くなるほど大きくなる。これは、高酸素濃度では化学反応律速に近いが、酸素濃度が低くなるにつれて化学反応抵抗が減少し、液側物質移動抵抗が相対的に大きくなることによる。

長ら⁷⁾は、減圧下の溶鉄表面からの脱窒実験を行い、気液両側物質移動と化学反応の混合律速モデルを用いて化学反応速度定数を求めている。その結果を Fig. 10 に点線で示した。長らと本研究の結果がオーダー的に一致していることは興味深い⁶⁾。

Fig. 11 には、低酸素濃度 ($[\%O]=0.0034\sim 0.0063$) において硫黄濃度 $[\%S]$ を 0.0039~0.067 の間で変化した実験結果より求めた化学反応速度定数 k_c を示した。なお、計算には $D_N=0.9\times 10^{-4}$ cm²/s を用いた。図からわかるように、 $[\%S]$ が 0.01~0.02 以上では、 $[\%S]$ に反比例して k_c が減少するが、低硫黄濃度域では一定値に漸近する。

溶鉄中に酸素および硫黄が共存する場合にそれらの濃度によつて化学反応速度定数がどのように変化するかは重要な問題である。Fig. 12 には横軸に $[\%O]+[\%S]/2$ をとり、Fig. 10, 11 に示した k_c および酸素、硫黄濃度を同時に変化させた実験より求めた k_c をすべてまとめてプロットした。Fig. 12 より、 k_c と $[\%O]+[\%S]/2$ の関係はほぼ 1 本の曲線で表されることがわかる。

4.5 気泡界面と平界面における溶鉄-窒素間反応の比較

さきに、アルゴン吹き込みによる溶融銀の脱酸は液側物質移動律速であるのに対し、浴表面へのガス吹き付けによる溶融銀の酸素吸収、脱酸は液側物質移動と化学反

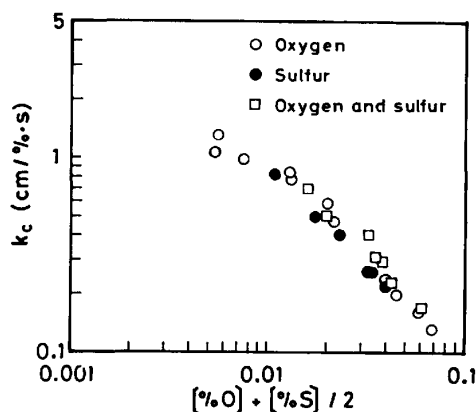


Fig. 12. Relation between chemical reaction rate constant k_c and $[\%O]+[\%S]/2$.

応の混合律速であることを示した³⁾¹⁰⁾。後者の場合には、GLEN と RICHARDSON¹⁶⁾が溶銅滴の酸素吸収で指摘しているように、メタル中の微量の Si が酸化されて溶融銀の表面に薄い被覆を形成し、反応速度を減少させると考えられる。

一方、溶鉄-窒素間反応では気泡界面と平界面における化学反応速度定数の差は、Fig. 10 から明らかのように、あまりみられない。これは、溶鉄の場合には気泡界面と平界面における酸素、硫黄の吸着状態が同じで、酸化物などの薄い被覆が界面に存在しないことによると考えられる。

KOZAKEVITCH ら⁸⁾は吹き込み窒素の溶鉄への吸収実験を行い、1次反応の速度式で整理して得た容量係数に対する酸素、硫黄濃度の影響を調べている。KOZAKEVITCH らと本研究の結果を比較すると、吸収速度に対する酸素の影響はほぼ同じ傾向を示すが、硫黄の影響は非常に異なる。すなわち、本研究の場合平界面と同様に気泡界面においても吸収速度は硫黄濃度の増加とともに著しく減少するが、KOZAKEVITCH らの場合あまり減少しない。この理由は現時点では不明である。

4.6 みかけの1次反応速度定数

従来の平界面を通しての窒素吸収と同様、実験結果を1次反応速度式で整理し、みかけの1次反応速度定数(あるいはみかけの物質移動係数)を求めてみる。

$$d[\%N]/dt = k_1'(A/V) ([\%N]_s - [\%N]) \quad \dots (16)$$

k_1' : みかけの1次反応速度定数 (cm/s)

A : 気泡-溶鉄界面積 (cm²) V : 溶鉄体積 (cm³)

Fig. 13 には、 $\ln\{([\%N]_s - [\%N])_0 / ([\%N]_s - [\%N])\}$ ($[\%N]_0$: 初期窒素濃度) と時間 t の関係を示した。これより、溶鉄への吹き込み窒素の吸収速度は1次反応の速度式ではほぼ整理でき、図中の直線の勾配より $k_1'(A/V)$ が得られる。

^{†6)} 現在、アルゴン吹き込みによる溶鉄の脱窒実験を行っており、溶鉄の窒素吸収と脱窒の反応機構に関しては後報で詳細に検討する。

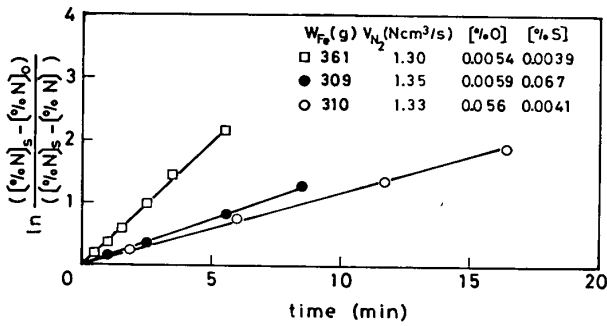


Fig. 13. First-order plot of nitrogen absorption in molten iron.

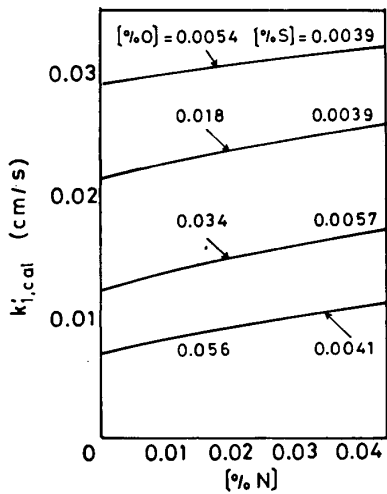


Fig. 14. Relation between calculated apparent first-order rate constant k_1' and nitrogen concentration in molten iron.

溶鉄の窒素吸収速度は液側物質移動と化学反応の混合律速であるにもかかわらず、みかけ上1次反応の速度式で表される理由を以下に説明する。みかけの1次反応速度定数 k_1' は混合律速モデルにより次式で与えられる。

$$k_1' = k_c / \{ (k_c/k_L) + 1 / ([\%N]_s + [\%N]_i) \} \quad \dots (17)$$

気泡径 $d_B = 1 \text{ cm}$ の場合について、 k_1' と浴内窒素濃度 $[\%N]$ の関係を Fig. 14 に示した。図において k_1' は $[\%N]$ によつて大きくは変化していない。これより、Fig. 14 における1次反応の速度式によるプロットがほぼ直線で表されることが説明される。

したがつて、本実験で得られた化学反応速度定数 k_c と物質移動係数 k_L の推定値を用い、溶鉄の窒素吸収時における平均の k_1' を(17)式より求め、さらに気泡-溶鉄界面積を推定すれば、(16)式より浴内の窒素濃度の経時変化を計算することができる。

5. 結 言

溶鉄中に浸漬した単一ノズルより吹き込んだ窒素の吸収速度を測定し、反応モデルとの比較検討を行い、つぎの結論を得た。

(1) 溶鉄への吹き込み窒素の吸収速度は気泡界面における化学反応と液側物質移動によつて律速される。

(2) 化学反応速度定数 k_c は $[\%O] + [\%S]/2$ の関数で表され、 $[\%O] + [\%S]/2$ の増加とともに減少する。

(3) 溶鉄-窒素間反応に関しては気泡界面と平界面の界面状態は同じである。

(4) 溶鉄への吹き込み窒素の吸収反応におけるみかけの1次反応速度定数 k_1' は浴内窒素濃度によつてあまり変化せず、この窒素吸収反応は近似的に1次反応として扱うことができる。

文 献

- 1) M. SANO and K. MORI: Trans. JIM., 17 (1976), p. 344
- 2) K. MORI, M. SANO and T. SATO: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 553
- 3) M. SANO and K. MORI: Trans. JIM., 23 (1982), p. 440
- 4) M. INOUE and T. CHOH: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 134
- 5) K. MORI and K. SUZUKI: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 232
- 6) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1443
- 7) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 701
- 8) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 60 (1963), p. 143
- 9) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., 6B (1975), p. 573
- 10) K. MORI, M. SANO and K. SUZUKI: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 64
- 11) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961), p. 519
- 12) H. GROOTHUIS and H. KRAMERS: Chem. Eng. Sci., 4 (1955), p. 17
- 13) 井上道雄, 小島 康, 長 隆郎, 上川清太, 山田幸永: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 205
- 14) N. M. EL-TAYEB and N. A. D. PARLEE: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 2010
- 15) K. SCHWERDFEGER: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 134
- 16) C. G. GLEN and F. D. RICHARDSON: Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperature, ed. by G. R. BETLON and W. L. WORRELL (1970), p. 369 [Plenum Press]