

© 1986 ISIJ

溶鉄へのアルゴンガス吹き込みによる 脱窒速度

論 文

高橋正光*・松田 廣*²・佐野正道*³・森 一美*³

Rate of Nitrogen Desorption from Molten Iron by Ar Gas Injection

Masamitsu TAKAHASHI, Hiromu MATSUDA, Masamichi SANO and Kazumi MORI

Synopsis :

A study was made on the rate of nitrogen desorption from molten iron by argon gas injection. Argon was injected into the melt through an submerged alumina nozzle of 0.1 cm in I.D. and 0.3 cm in O.D. The immersion depth of the nozzle was 4.6~5.2 cm. The gas flow rate was 74~96 Ncm³/min. The oxygen contents in the melt were varied from 0.004 to 0.066%. During the experiment, the bubble formation time was measured by using a pressure pulse technique.

The measured desorption rates are compared with those calculated by a mixed control model considering mass transfers in both liquid and gas phases and chemical reaction at the bubble-metal interface. Nitrogen desorption during bubble formation is taken into account in the model. From the comparison between calculation and experiment, the chemical reaction rate constant was obtained. It is shown that the chemical reaction rate constant decreases with increasing $[\%O] + [\%S]/2$. The rate constant obtained in the present study agrees well with that in the previous study of nitrogen absorption in molten iron. It was confirmed that both nitrogen absorption and desorption in molten iron could be explained by the mixed control model.

1. 緒 言

最近製鋼において低窒素鋼製造技術の開発に大きな関心が寄せられ、それにともない溶鉄-気泡間脱窒反応の速度論的研究が重要な課題になつている。平界面を通しての溶鉄脱窒については、反応速度がみかけ上2次反応速度式で表わされることから界面における化学反応の役割が支配的であるとされていたが、その後物質移動の影響も無視し得ないことが佐野ら¹⁾、長ら²⁾により指摘されている。いまの溶鉄-気泡間脱窒においても化学反応のほか液側物質移動がかなりの役割をもつてることが考えられるが、このような律速機構を十分に検討した溶鉄-気泡間脱窒反応の速度論的研究は従来まったく行われていない。

著者らの研究室では吹き込みガスと熔融金属の間の反応について一連の研究を行つてきたが、前報³⁾の研究において、溶鉄中の単一ノズルからの窒素吹込実験を行い、窒素吸収速度は液側物質移動と化学反応によつて律速されることを明らかにした。

本研究では溶鉄中への単一ノズルからの Ar ガス吹き

込みによる脱窒実験を行つた。測定した脱窒速度と液側物質移動、気泡界面における化学反応、および気相側物質移動の混合律速モデルにもとづく計算値との比較を行い、気泡界面を通しての脱窒を速度論的に検討した。また、前報の吸窒実験の結果との比較を行い、溶鉄-窒素間反応を総括的に検討する。

2. 実 験

実験装置および方法は前報³⁾の吸窒実験とほぼ同じである。電解鉄をタンマン炉により Ar ガス雰囲気下でマグネシアるつぼ (内径 36 mm) 中に溶解、実験温度の 1580°C に保持する。1580°C、窒素分圧 $P_{N_2} = 1$ atm における溶鉄中飽和濃度まで窒素を吸収させた後、溶鉄中へ浸漬したアルミナ J 字型ノズル (先端の外径 3 mm, 内径 1 mm) より Ar ガスを吹き込み、適宜採取した吸上試料の化学分析より窒素濃度の経時変化を決定する。実験中、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、理論解析の際必要とする気泡生成時間および生成時、上昇時の溶鉄-気泡界面積を求めるのに使用した。

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1985)

* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University)

*² 名古屋大学大学院 (現: (株)神戸製鋼所) (Graduate School, Nagoya University, Now Kobe Steel, Ltd.)

*³ 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

実験条件としては溶鉄質量は 350~390 g, 浴深さから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 4.6~5.2 cm である. 吹き込みガス流量は 74~96 Ncm³/min, 溶鉄中の酸素濃度 [%O] は 0.004~0.066 の間で変化させた.

3. 実験結果および考察

3.1 予備実験

吹き込みガスと溶鉄間の反応機構を正確に把握するためには, 浴自由表面を通しての反応が無視できる条件で実験を行う必要がある. そのため, 本実験においても前報の吸窒実験と同様, 浴表面にマグネシアリングを浮かべた. さらに, リングを浮かべた場合に浴表面を通しての反応が無視できるかどうかを次の方法で調べた.

自由表面を通しての反応をほぼ完全に抑制できるように, 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 Ar-N₂ 混合ガスをリング直上のランスより吹き付けた場合と, ガスを吹き付けなかった場合, および Ar ガスを吹き付けた場

合の窒素濃度の経時変化を測定し, その結果を Fig. 1 に示して比較した. 図中, V_g は吹き込み Ar ガス流量, V_b は吹き付けガス流量である. Ar ガスを吹き付けた場合は Ar-N₂ 混合ガスを吹き付けた場合に比べ脱窒が大きく促進される. また, 本実験においては Ar ガス吹き込み開始時点では反応管内が窒素雰囲気となっており, 何も吹き付けなかった場合には低窒素濃度となるにつれて浴表面を通して吸窒が起こり, 脱窒が遅れ気味となる. これより, リングを浮かべるだけでは浴表面を通しての反応の抑制が十分ではないことがわかる. したがって以後の実験ではすべて浴表面にリングを浮かべ, さらに Ar-N₂ 混合ガスを吹き付けて浴表面を通しての反応をほぼ完全に抑制した状態で行った.

Fig. 2 にはランスから吹き付ける Ar-N₂ 混合ガスの流量を 200, 380, 770 Ncm³/min. と変化させた場合の経時変化を示す. 縦軸には $1/[\%N] - 1/[\%N]_0$ を採用したが, これは初期窒素濃度 [%N]₀ の違いによる経時変化の差を補正するためである. 本ガス流量範囲では流量の浴中窒素濃度の経時変化への影響がないことがわ

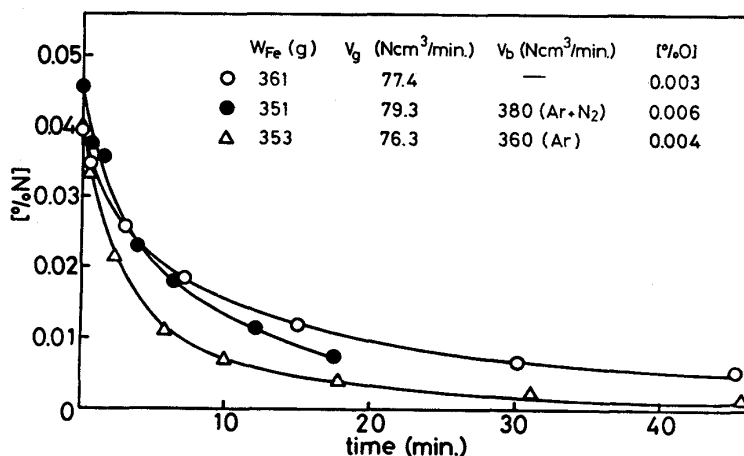


Fig. 1. Effect of Ar, Ar-N₂ blowing and no blowing on the change of nitrogen concentration with time.

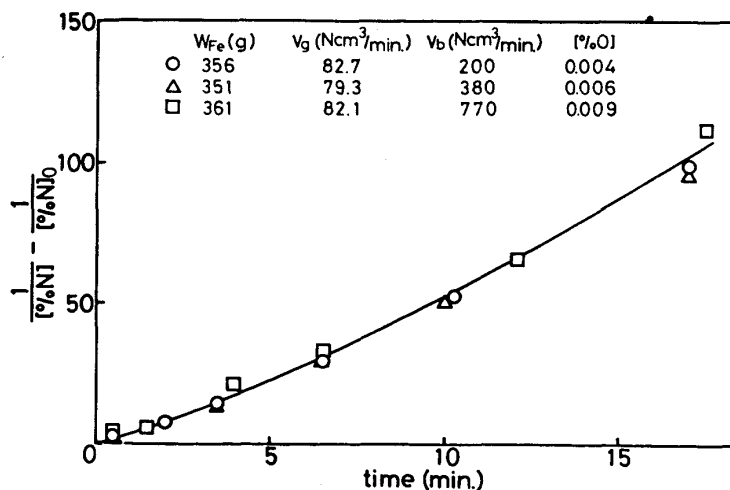


Fig. 2. Effect of flow rate of gas blown onto surface on the change of nitrogen concentration with time.

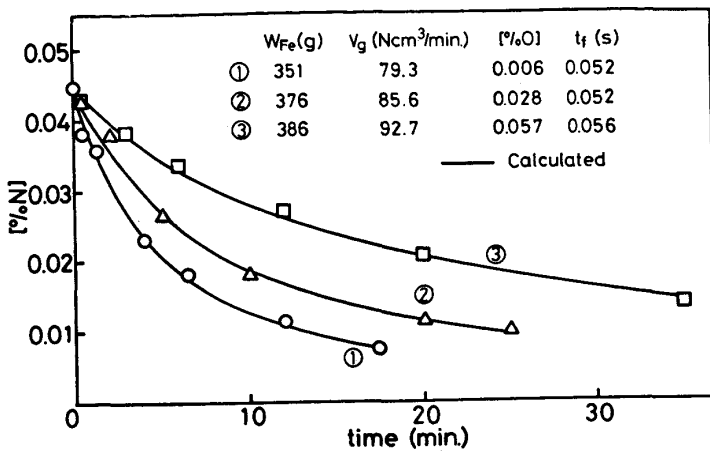


Fig. 3. Change of nitrogen concentration with time.

かる。このように吹付流量が小さくても浴表面を通しての反応が無視できるのは、ガスの窒素分圧が浴内窒素濃度とほぼ平衡しているガスを流していること、および自由表面積が小さいことによる。なお、以後の実験においてはランスからの吹き付けガス総流量を 380 Ncm³/min とした。

3.2 溶鉄中窒素濃度の経時変化および脱窒効率

Fig. 3 に本実験で得られた窒素濃度の経時変化の一例を示す。図より、浴内酸素濃度 [%O] の増加ともない脱窒速度は減少することがわかる。この結果は従来報告されている平界面を通しての溶鉄の脱窒と同じである。ここで実験結果の整理にあたり、次式で定義される脱窒効率 f を導入する。

$$f = P_{N_2} / P_{N_2,e} = P_{N_2} / ([\%N]^2 / K^2) \dots\dots\dots (1)$$

P_{N_2} : 浴表面を離脱する気泡中の窒素分圧 (atm)

$P_{N_2,e}$: 溶鉄中窒素濃度と平衡する窒素分圧 (atm)

$[\%N]$: 溶鉄中窒素濃度 (mass%)

K : 平衡定数 (mass%/atm^{1/2})

(1) 式中の P_{N_2} は次式により求まる。

$$P_{N_2} = \frac{\text{単位時間あたりに気泡にはいる窒素量}}{\left(\text{単位時間あたりに気泡にはいる窒素量} \right) + \left(\text{単位時間あたり供給される Ar 量} \right)}$$

$$\times P_0 = \frac{\frac{W_{Fe}}{100M_{N_2}} \cdot \frac{d[\%N]}{dt}}{\frac{W_{Fe}}{100M_{N_2}} \cdot \frac{d[\%N]}{dt} + \frac{V_g}{22400}} \times P_0 \dots\dots\dots (2)$$

W_{Fe} : 溶鉄質量 (g)

M_{N_2} : 窒素の分子量 (g/mol)

t : 時間 (s)

V_g : 吹き込み Ar ガス流量 (Ncm³/s)

P_0 : 大気圧 (=1 atm)

(2) 式を変形して脱窒速度が次のように得られる。

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{V_g}{22400} \cdot \frac{100M_{N_2}}{W_{Fe}} \cdot \frac{f[\%N]^2 / K^2 P_0}{1 - (f[\%N]^2 / K^2 P_0)} \dots\dots\dots (3)$$

時間 $t = t_j \sim t_{j+1}$ に溶鉄中窒素濃度が $[\%N] = [\%N]_j \sim [\%N]_{j+1}$ と変化したとし、その間 f は一定として (3) 式を積分し整理すると次式のように f が求まる。

$$f = K^2 P_0 \left\{ \frac{V_g}{22400} \cdot \frac{100M_{N_2}}{W_{Fe}} (t_{j+1} - t_j) \cdot \frac{[\%N]_j [\%N]_{j+1}}{([\%N]_j - [\%N]_{j+1}) + [\%N]_j [\%N]_{j+1}} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 f は $[\%N]_j \sim [\%N]_{j+1}$ における平均の脱窒効率である。実験より得られた窒素濃度の経時変化を (4) 式に代入し、脱窒効率 f が求められる。

Fig. 3 に示した窒素濃度の経時変化を (4) 式に代入して求めた脱窒効率を Fig. 4 に示す。横軸の $\theta = ([\%N] / [\%N]_s) / ([\%N]_s / 1580^\circ C, P_{N_2} = 1 \text{ atm})$ における溶鉄中窒素の飽和濃度 (mass%) は無次元窒素濃度である。

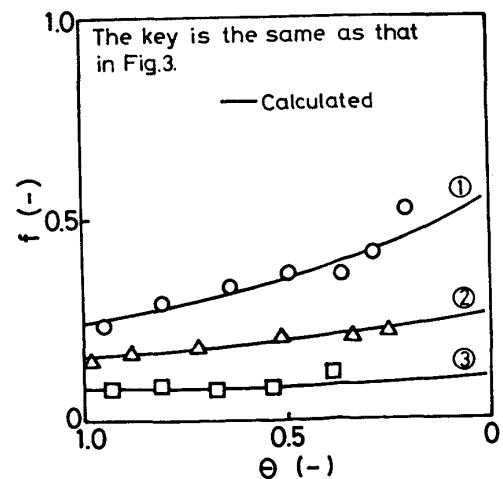


Fig. 4. Efficiency of nitrogen desorption.

る。脱窒効率は θ の減少にともない増加する傾向があるが、酸素濃度 [%O] の増加とともにその増加傾向は小さくなる。また、[%O] の増加によつて f は減少することがわかる。

3.3 反応モデル

溶鉄の脱窒反応において、界面における化学反応以外に液側物質移動の影響も無視できないことはすでに指摘されている¹⁾²⁾。また、本研究のような吹き込みガスと溶鉄間の反応の場合、気相側の物質移動抵抗も無視できないと考え、液側物質移動-気相側物質移動-界面化学反応の混合律速モデルを作成し、モデルより計算される理論値と実験値との比較検討を行う。

3.3.1 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) の時間的变化は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{dn_{N_2}}{dt} &= k_L \cdot A \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N] - [\%N]_i) \\ &= k_c \cdot A \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N]_i^2 - K^2 P_{N_2,i}) \\ &= k_G \cdot A \cdot \frac{1}{RT} (P_{N_2,i} - P_{N_2}) \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

n_{N_2} : 1個の気泡中の窒素のモル数 (mol)

A : 気泡界面積 (cm²)

$[\%N]_i$: 界面における窒素濃度 (mass%)

$P_{N_2,i}$: 界面における気泡内窒素分圧 (atm)

P_{N_2} : 気泡内窒素分圧 (atm)

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

k_c : 化学反応速度定数 (cm/(%·s))

k_G : 気相側物質移動係数 ($=2\sqrt{D_G v_B / (\pi d_B)}$) (cm/s)

ρ_L : 溶鉄密度 (g/cm³)

R : 気体定数 (atm·cm³/(mol·K))

T : 溶鉄温度 (K)

D_L : 溶鉄中の窒素の拡散係数 (cm²/s)

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

d_B : 気泡直径 (cm)

D_G : 気相中の窒素の拡散係数 (cm²/s)

g : 重力加速度 (cm/s²)

(5)式より、 $[\%N]_i$ は次式で与えられる。

$$[\%N]_i = \{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 4(\alpha[\%N] + P_{N_2} \cdot K^2)}\} / 2 \dots\dots\dots (6)$$

ただし、

$$\alpha = \frac{k_L}{k_c} + \frac{k_L}{k_G} \cdot \frac{\rho_L RT}{100M_{N_2}} \cdot K^2$$

A, d_B , および気泡内圧力 P は次式で与えられる。

$$A = \pi d_B^2 \dots\dots\dots (7)$$

$$d_B = \{6(n_{N_2} + n_{Ar}) RT / (\pi P)\}^{1/3} \dots\dots\dots (8)$$

$$P = P_0 + \rho_L g (h - x) / (1.013 \times 10^6) \dots\dots\dots (9)$$

P : 気泡内圧力 (atm)

n_{Ar} : 気泡内アルゴンのモル数 (mol)

h : ガス吹き込み深さ (cm)

x : ノズル先端からの上昇距離 (cm)

以上の諸関係式を用いて次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dn_{N_2}}{dx} &= \frac{2(D_L \cdot \pi)^{1/2}}{(0.5g)^{1/4}} \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} \\ &\cdot d_B^{5/4} ([\%N] - [\%N]_i) \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

3.3.2 気泡生成時の反応モデル

本実験の場合、溶鉄中を上昇する気泡の直径は約1cm、その上昇速度は約22cm/s、したがって気泡の上昇時間は約0.21~0.23sである。これに対して気泡生成時間は0.05~0.06sで気泡の上昇時間と比較して無視できない。これより、気泡生成時の脱窒量を考慮する必要があることがわかる。そのため、GROOTHUISら⁴⁾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て、気泡生成時における脱窒量を次式により求める。

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} \left(\frac{D_L}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{t_f} \int_0^{A(t_1)} \\ &([\%N] - [\%N]_i) \frac{dA(t')}{(t_1 - t')^{1/2}} dt_1 \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

t_f : 気泡生成時間 (s)

$dA(t')$: 時間 t' において形成される面積 (cm²) (気泡にはいつた窒素量も考慮する)

3.3.3 窒素濃度の経時変化および脱窒効率の計算

脱窒効率 f は、(10), (11)式の数値計算によつて離脱気泡中の窒素のモル数 n_{N_2} を求め、

$$P_{N_2} = n_{N_2} / (n_{N_2} + n_{Ar}) \dots\dots\dots (12)$$

より算出される P_{N_2} を(1)式に代入して計算する。なお、計算においては1個の気泡の生成、上昇中は溶鉄中窒素濃度は均一で一定と仮定する。

溶鉄中窒素濃度の経時変化は(4)式を変形して得られる次式より求められる。

$$\begin{aligned} t_{j+1} - t_j &+ \frac{22400}{V_g} \cdot \frac{W_{Fe}}{100M_{N_2}} \\ &\cdot \frac{([\%N]_j - [\%N]_{j+1})(K^2 P_0 - f[\%N]_j [\%N]_{j+1})}{f[\%N]_j [\%N]_{j+1}} \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

実際の計算では $\Delta[\%N] = [\%N]_j - [\%N]_{j+1} = 0.002$ とし、その濃度変化に必要な時間 $\Delta t = t_{j+1} - t_j$ を求めた。その際 f には、 $[\%N]_j$ と $[\%N]_{j+1}$ の中間濃度に

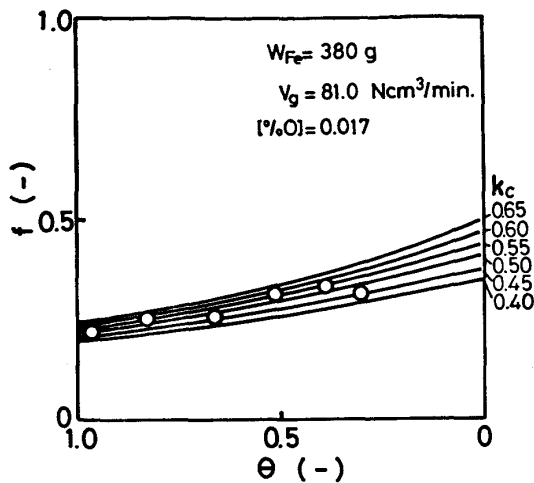


Fig. 5. Determination of chemical reaction rate constant, k_c .

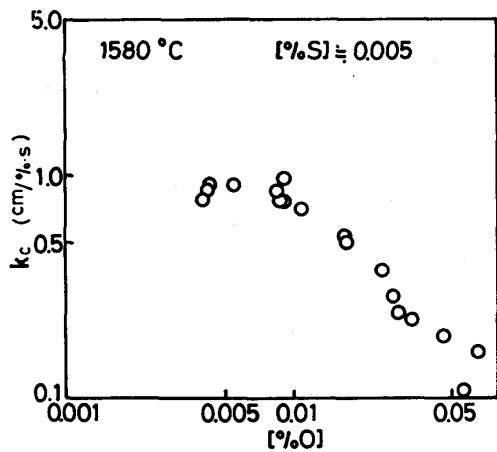


Fig. 6. Chemical reaction rate constant plotted against $[\%O]$.

における脱窒効率を用いた。

計算において溶鉄中窒素の拡散係数 D_L は前報と同様、井上ら⁵⁾の値 ($D_L = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 1580°C) を採用した。窒素の気相側拡散係数 D_G は FULLER ら⁶⁾の式を用いて計算により求めた。

3.4 脱窒反応における化学反応速度定数

3.4.1 化学反応速度定数の決定

化学反応速度定数 k_c をパラメーターとして与えて脱窒効率を計算し、実験結果から得られた脱窒効率と比較することにより試行錯誤的に k_c を決定した。Fig. 5 にその一例を示す。Fig. 5 に示す実験条件においては $k_c = 0.5 \pm 0.05$ と決定される。このようにして決定した k_c と個々の実験点に対応する k_c との相対誤差は最大 30% であった。

3.4.2 化学反応速度定数と酸素濃度の関係

Fig. 6 には溶鉄中酸素濃度 $[\%O]$ を $0.004 \sim 0.066$ と変化させて得られた化学反応速度定数 $k_c (\text{cm}/\% \cdot \text{s})$

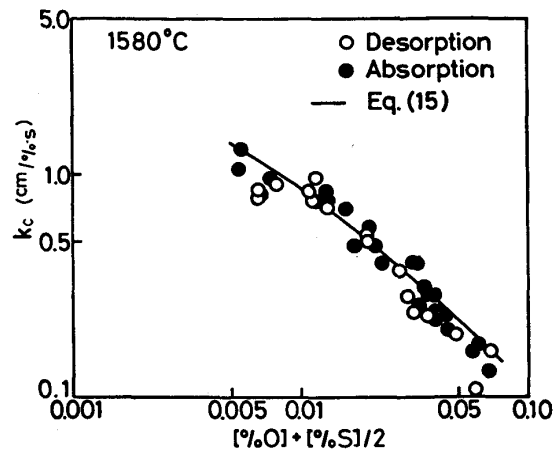


Fig. 7. Chemical reaction rate constant plotted against $[\%O] + [\%S]/2$.

を示す。図より明らかなように、 $[\%O] > 0.01$ では k_c は $[\%O]$ にほぼ反比例して減少する。一方、 $[\%O] < 0.01$ では $[\%O]$ が小さくなるにつれて k_c は大きくなるが、低酸素濃度域で一定値に漸近する傾向が見られる。

Fig. 3, 4 には、各実験条件について、Fig. 6 中の k_c を用いて計算した窒素濃度の経時変化と脱窒効率を実線で示す。図より明らかなように、計算により得られた経時変化、脱窒効率ともに実験結果をよく表しており、気泡界面を通しての脱窒反応が混合律速モデルでよく説明できることがわかる。

3.4.3 吸窒反応の化学反応速度定数との比較

Fig. 7 に本実験で得られた k_c と前報の吸窒実験で得られた k_c との比較を示す。横軸には $[\%O] + [\%S]/2$ を用いた。なお、本実験で使用した電解鉄中の硫黄濃度 $[\%S]$ は約 0.005 である。

Fig. 7 から明らかなように、吸窒反応、脱窒反応からそれぞれ別々に得られた化学反応速度定数が一致しており、溶鉄-窒素間反応は吸窒、脱窒のいずれにおいても物質移動と化学反応の両方が関与している混合律速であることが確認された。これより、従来の研究においては吸窒は 1 次反応 (物質移動)、脱窒は 2 次反応の速度式によりみかけ上よく整理されているが、広い実験条件下では実際には混合律速として扱わなければならないことが明らかである。

また、化学反応速度定数 k_c は、酸素と硫黄が共存する場合も含めて $[\%O] + [\%S]/2$ によつてよく整理されることが明らかになった。これより、酸素、硫黄の界面への吸着に対して LANGMUIR の吸着等温式を用いれば、 k_c は $k_c = k_f / (1 + K_O[\%O] + K_S[\%S]) = k_f / \{1 + K_O([\%O] + [\%S]/2)\}$ (k_f : 純鉄の化学反応速度定数, K_O, K_S : 酸素, 硫黄の吸着係数) の形で表されること

がわかる。従来の表面張力に関する研究における Fe-O 系, Fe-S 系の K_S, K_O の比 K_S/K_O は 0.8~0.9 である⁷⁾⁸⁾。それに対して, 溶鉄-窒素間反応に関する研究において Fe-O 系, Fe-S 系に対して報告されている K_S, K_O の比 K_S/K_O は約 0.6 である⁹⁾¹⁰⁾。この K_S/K_O の値は本研究で得た 0.5 に近い。

3.4.4 従来の研究との比較

BYRNE らは 1550, 1600°C において純鉄および Fe-S 合金の自由表面における窒素の同位体交換反応実験より, 物質移動の影響を受けない化学反応速度定数 k_c を得ている¹⁰⁾。本研究の k_c と比較するため, BYRNE らの結果より 1580°C における k_c を次のようにして求める。すなわち, BYRNE らの純鉄に対する k_c と温度の関係式より 1580°C において $k_c = 3.16 \text{ cm}/\% \cdot \text{s}$ を得る。また, 硫黄の吸着係数 K_S については 1550°C と 1600°C の間で直線的に変化するものとして 1580°C における $K_S (=134)$ を見積もる。これより, 1580°C における k_c は次式で与えられる。

$$k_c = 3.16 / (1 + 134[\%S]) \text{ (cm}/\% \cdot \text{s)} \dots (14)$$

さらに, 前報および本報で得た結果, $K_S/K_O = 0.5$ を用いると, 酸素と硫黄が共存した場合の k_c は次のように表される。

$$k_c = 3.16 / \{1 + 268([\%O] + [\%S]/2)\} \dots (15)$$

(15)式を Fig. 7 に実線で示す。図から明らかのように, $D_L = 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いて試行錯誤的に求めた本研究の k_c と実線はかなりよく一致している。これは, 前報および本報によつて決定された溶鉄-窒素間反応の化学反応速度定数, さらには混合律速にもとづく反応モデルの妥当性を裏付けるものである。

BYRNE らは Fe-O 合金についても長ら¹¹⁾, FRUEHAN ら⁹⁾ の高酸素濃度 ($[\%O] > 0.04$) における窒素吸収の実験結果を混合律速モデルを適用して解析し, k_c を得ている。ただし, 解析には化学反応の影響を含まみかけの物質移動係数 k_L' ($k_L' = 3.4 \times 10^{-2}$ ¹¹⁾, 2.5×10^{-2} ⁹⁾ cm/s) を用いている。また, 長ら²⁾ は減圧下の脱窒実験の結果に混合律速モデルを適用し, $[\%N] = 0.01$ として k_c を近似的に求めた。いずれの報告においても得られた k_c は, 化学反応律速に近い高酸素濃度域では本報の k_c と比べあまり大きな差は見られない。

3.5 各律速段階の抵抗

混合律速にもとづく反応モデルによれば, 気泡界面を通しての溶鉄の脱窒反応の総括反応速度式は次式のようになる。

$$\frac{dn_{N_2}}{dt} = k_{ov} \cdot A \cdot \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} ([\%N] - KV\sqrt{P_{N_2}})$$

$$\dots (16)$$

$$k_{ov} = \frac{1}{\frac{1}{k_L + k_c([\%N]_i + KV\sqrt{P_{N_2}})} + \frac{\rho_L}{100M_{N_2}} \cdot \frac{1}{k_G([\%N]_i + KV\sqrt{P_{N_2}})}} \dots (17)$$

k_{ov} : 総括反応速度係数 (cm/s)

3.4 において決定された化学反応速度定数 k_c , および気泡上昇時の脱窒量の計算に使用した液側物質移動係数 k_L , 気相側物質移動係数 k_G を用いて, (17) 式にもとづいて各律速段階の抵抗を評価する。結果を Fig. 8 に示す。酸素濃度 $[\%O]$ は 0.005, 0.05 とし, また気泡中の窒素分圧 P_{N_2} は $P_{N_2} = 0, P_{N_2} = P_{N_2,e} (f=1)$ として抵抗を計算した。化学反応抵抗, 気相側物質移動抵抗は窒素濃度の減少にともない急激に増加する。ただ

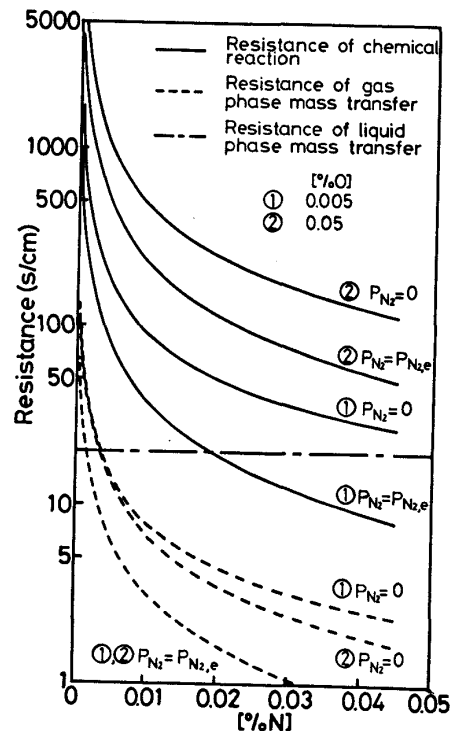


Fig. 8. Resistances of mass transfers and chemical reaction.

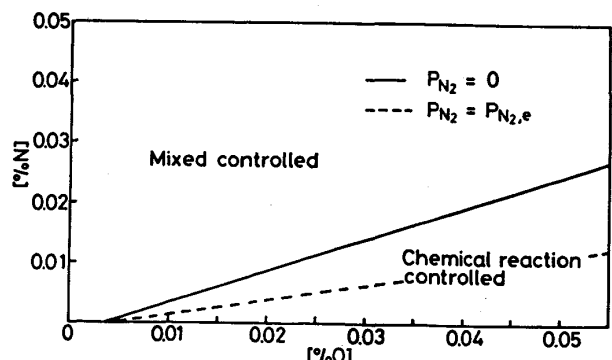


Fig. 9. Chemical reaction controlled region.

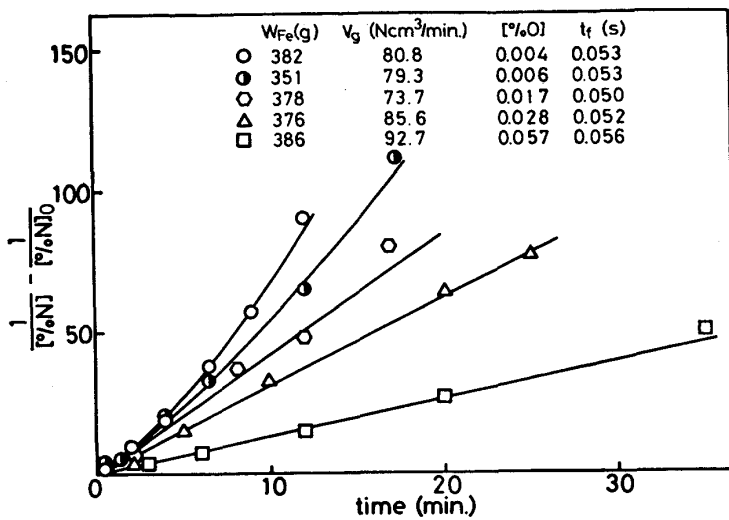


Fig. 10. Second order plot of nitrogen desorption from molten iron.

し、気相側物質移動抵抗は化学反応抵抗の 1/10 程度である。一方、[%O]=0.005 の場合、 $P_{N_2}=0$ として最も大きく見積もった化学反応抵抗でも窒素の飽和濃度付近で液側物質移動抵抗とほぼ同じ大きさになる。

そこで、全抵抗に占める反応抵抗の割合が 90% 以上のとき脱窒反応は反応律速と見なせると考え、その領域を求めた。結果を Fig. 9 に示す。反応律速と見なせる領域は [%O] の減少、[%N] の増加にともない減少し、[%O]<0.005 ではほとんど存在しないことがわかる。

次に本実験結果の一部を 2 次速度式により整理して Fig. 10 に示す。[%O]<0.01 のものは物質移動の影響を受け下に凸の曲線となるが、[%O]>0.01 のものはよい直線性を示すことがわかる。また、図には示していないが、混合律速モデルを用いた計算によると、[%O]<0.01 であつても [%N]<0.01 においては $1/[%N] - 1/[%N]_0$ と t がよい直線関係を示すことがわかつている。以上から、反応速度におよぼす物質移動の影響は無視できないこと、およびその場合であつても実験結果はみかけ上 2 次反応速度式によつて整理されることがわかる。これより、従来の平界面を通しての脱窒が 2 次反応速度式でよく整理できたことも同じように説明することができる。

4. 結 言

溶鉄中に浸漬した単一ノズルより Ar ガスを吹き込み、溶鉄の脱窒速度を測定した。実験結果と反応モデルによる計算値との比較検討、および前報の吸窒実験結果も含めた考察により以下の結論を得た。

(1) 溶鉄への Ar ガス吹き込みによる脱窒速度は液側物質移動、気泡界面における化学反応、および気相側

物質移動によつて律速される。

(2) 脱窒反応により得られた化学反応速度定数は、前報の吸窒反応より得られた化学反応速度定数に一致する。これより、溶鉄の吸窒、脱窒両反応とも物質移動、界面化学反応の両者が関与する混合律速であり、両反応の速度は混合律速モデルにより統一的に説明できることが明らかになった。

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

(4) 本実験の気泡界面を通しての脱窒反応において、化学反応律速と見なせる酸素、窒素の濃度範囲は [%O] の減少、[%N] の増加にともない狭くなり、[%O]<0.005 ではほとんど存在しない。

文 献

- 1) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 254
- 2) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 701
- 3) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 70
- 4) O. GROOTHUIS and H. KRAMERS: Chem. Eng. Sci., 4 (1955), p. 17
- 5) 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
- 6) E. N. FULLER, P. D. SCHETTLER and J. C. GRIDDINGS: Ind. Eng. Chem., 58 (1966), p. 19
- 7) G. R. BELTON: Metall. Trans., 7B (1976), p. 35
- 8) 荻野和巳, 野城 清, 細井千秋: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1989
- 9) R. J. FRUEHAN and L. J. MARTONIK: Metall. Trans., 11B (1980), p. 615
- 10) M. BYRNE and G. R. BELTON: Metall. Trans., 14B (1983), p. 441
- 11) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 19