

© 1990 ISIJ

 論文  
 含クロム溶鋼の減圧下における脱窒の動力学

# 含クロム溶鋼の減圧下における脱窒の動力学

長谷川 守 弘\*

## Kinetics of Nitrogen Desorption from Iron-Chromium Melt under Reduced Pressures

Morihiro HASEGAWA

### Synopsis:

A kinetic study has been made on the nitrogen desorption from inductively stirred iron-chromium melts with 6.5~27.5%Cr under reduced pressures at 1600°C.

The rate of nitrogen desorption under the pressure of  $8 \times 10^2$  Pa is essentially controlled by the mass transfer of nitrogen in liquid and gas phases as well as the chemical reaction at the liquid-gas interface, although the rate is mainly controlled by the chemical reaction at the interface.

In case of 17%Cr melt containing 50 ppm of oxygen at around 70 ppm of nitrogen in the melt under the pressure of  $8 \times 10^2$  Pa, the interfacial resistance is 5 times larger than the resistance of mass transfer in the liquid phase, and the interfacial resistance is 10 times larger than that in the gas phase.

It is suggested that the apparent adsorption coefficients of O and S increase with increase of Cr content in the melt.

**Key words:** steelmaking; desorption; nitrogen; kinetics; liquid; iron; chromium.

## 1. 緒 言

含クロム溶鉄の脱窒に関する動力学的研究についてはかなりの数の報告<sup>1)~3)</sup>があるが、下記のような多くの課題が残されているように思われる。

a) 脱窒速度あるいは界面抵抗に及ぼす酸素および硫黄濃度 (特に O, S が低濃度である場合) の影響の定量的な評価

b) Cr を含有する場合における界面反応機構の解明

c) 低窒素領域における脱窒の各過程の抵抗の定量的な評価

d) 気相側物質移動速度に及ぼす雰囲気圧の影響の評価

a), b) に関しては萬谷ら<sup>1)3)</sup>と長ら<sup>2)</sup>の研究があるが、界面反応を素過程に分けて考えたとき、反応を律速する素過程がいずれかについては両者の見解に差異があり、界面反応速度定数に対するクロム濃度 (以下,  $[Cr]$ ) などの影響については、定量的な一致をみていない。また、c) に関しては長ら<sup>2)</sup>の研究のみに留まっており、d) に関しては両者の実験は高真空下<sup>2)</sup>あるいは常圧下<sup>3)</sup>でなされているので、気相側の物質移動抵抗の雰囲気圧に対する依存性や全抵抗に対する比率は必ずしも明らかで

ない。

本研究では、減圧下における含クロム溶鋼の脱窒の動力学的な検討を行い、反応の律速段階と界面反応速度に及ぼす Cr, O および S の影響を定量的に評価することを試みた。

## 2. 実験方法および実験装置

### 2.1 Ar ガスの浴表面への吹付け実験

実験には 125 kVA, 3 kHz の高周波真空溶解炉 (以下, VIM) を用いた。実験装置の模式図を Fig. 1 に示す。

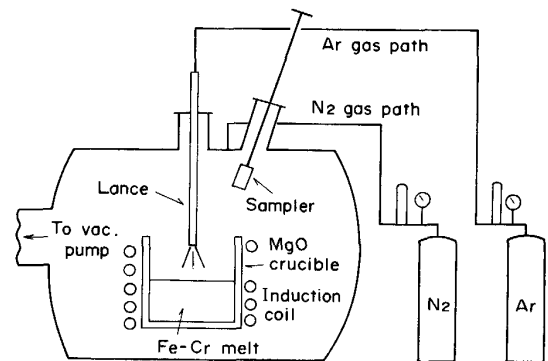


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

平成元年 3 月 30 日受付 (Received Mar. 30, 1989)

\* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 11-1 Showa-cho Kure 737)

実験は、まず、内径が 28.0 cm の MgO るつば内に合計重量 70 kg の電解鉄 (C=0.004%, S=0.0005%) と低炭素フェロクロム (C=0.052%, S=0.010%, Si=0.58%, Cr=65.5%) を [Cr]=17.0% になるよう装入し、 $2.67 \times 10^2$  Pa (2 mmHg) 以下の減圧下で溶解した。溶落ち後、少量の高炭素フェロクロム (C=7.82%, S=0.027%) を脱酸用として添加し、浴温を 1600°C に調整しつつ約 20 min 脱酸し所望の酸素濃度 (以下, [O]) に調整した。浴からの CO 気泡の発生がないことを確認後、浴上部に設置したランスより 12.5 l/min の Ar ガスの浴面への吹付けを開始するとともに、真空排気系のバルブ開度を調整して雰囲気圧を約  $8.0 \times 10^2$  Pa (6 mmHg) に調整した。雰囲気圧は、ダイヤフラム型真空計または水晶真空計により測定した。この後、内径 2.5 cm の鋼製サンプラーにより試料約 220 g を採取し、この時点を実験開始とし以後適当な時間間隔で試料を採取した。ランスは、内径が 3.0 または 5.0 cm のものを使用し、ランス高さは 25 cm 以下とした。

試料の N の定量は加熱抽出熱伝導度法に、O, C および S の定量はそれぞれ赤外線吸収法による。

2.2 高真空下での脱窒実験

界面反応速度に及ぼす Cr, O および S の影響を評価するため、高真空度が得られる VIM (50 kVA, 3 kHz) を用い、1.3 Pa ( $10^{-2}$  mmHg) 未満の高真空下で実験を行った。含クロム溶鋼の重量は 12.6 kg、るつばの材質は MgO で内径は 13.0 cm である。実験方法は、Ar ガスを吹き付けないこと、[Cr] を 5~28% の間で 4 水準変えたこと、また、[O] を 29~263 ppm, [S] を 5~90 ppm の範囲で種々変化させたこと以外は、上記と基本的には同じである。鋼製サンプラーの内径は 2.0 cm で、試料重量は約 85 g である。

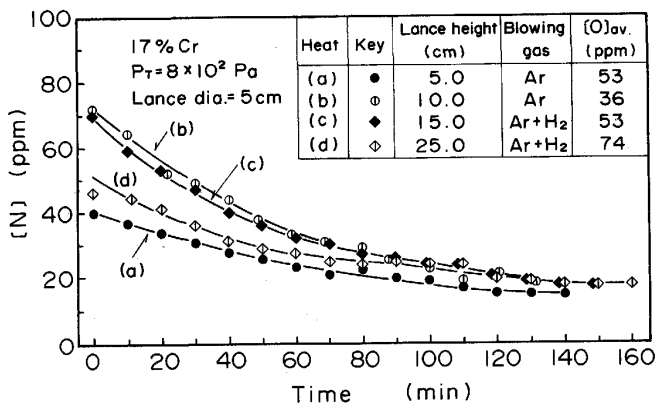


Fig. 2. Influence of gas blowing condition on the final nitrogen content.

3. 実験結果

3.1 到達窒素濃度に及ぼすガス吹付け条件の影響

ランス高さを変え、Ar を浴面に吹き付け長時間脱窒した場合の [N] の推移を Fig. 2 に示す。ただし、ヒート (c), (d) は Ar に H<sub>2</sub> を 5% 混合している。図によれば、到達窒素濃度, [N]<sub>e</sub> は 15~19 ppm とほぼ一定であり、ランス高さや H<sub>2</sub> 混合の影響は認められない。しかし、後述する脱窒速度に及ぼす酸素濃度の影響を調査した実験では、ランス高さは 10 cm 以下とし、また、H<sub>2</sub> の混合は脱窒速度に影響するようであるので<sup>4)</sup>、混合をとりやめた。[N]<sub>e</sub> が極低値とならなかったが、この主な理由は真空タンク内に空気が漏入しこの一部が吹付けガス中に混入したためと思われる。

吹付けガスと鋼浴がこの場合 N に関し平衡に達したと仮定し、N の活量係数を考慮し吹付けガスの P<sub>N<sub>2</sub></sub> を計算した。ただし、計算に用いた e<sub>N</sub><sup>Cr</sup>, r<sub>N</sub><sup>Cr-Cr</sup>, e<sub>N</sub><sup>Si</sup>, e<sub>N</sub><sup>C</sup> の値は学振の推奨値<sup>5)</sup> による。その結果、P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 4.78~7.83 Pa (4.73~7.73 × 10<sup>-5</sup> atm) が得られた。この P<sub>N<sub>2</sub></sub> の脱窒速度に及ぼす影響については後に考察する。

3.2 ガスを吹き付けた場合の [N], [O] および [C] の推移

Fig. 3 には、初期酸素、窒素濃度 (以後、それぞれ [O]<sub>0</sub>, [N]<sub>0</sub> と記す) がほぼ同じで、初期炭素濃度, [C]<sub>0</sub> が大きく異なる 2 ヒートの [N], [O], [C] の経時変化を比較して示す。ただし、吹付けガスは Ar+H<sub>2</sub>(5%) である。図によれば、脱窒と並行し脱炭が生じている。しかし、浴表面下からの気泡の発生は認められなかった。脱炭に伴い [O] は時間とともにやや減少し、[C]<sub>0</sub> が高い場合に、より低下する傾向が認められるが、その差

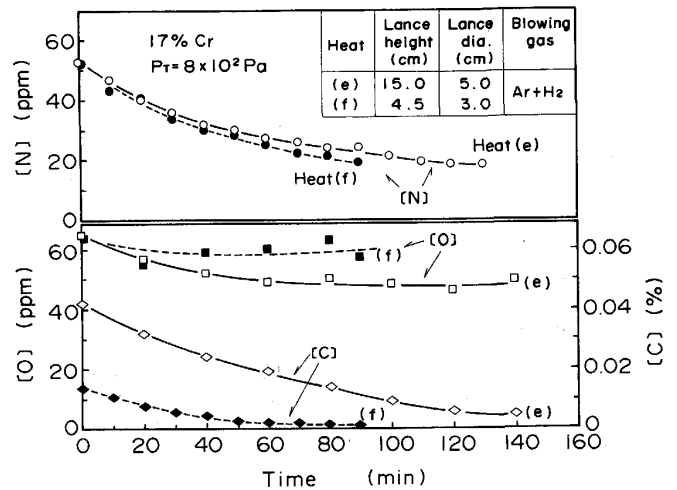


Fig. 3. Behaviors of [N], [O] and [C] in two heats with different initial carbon contents.

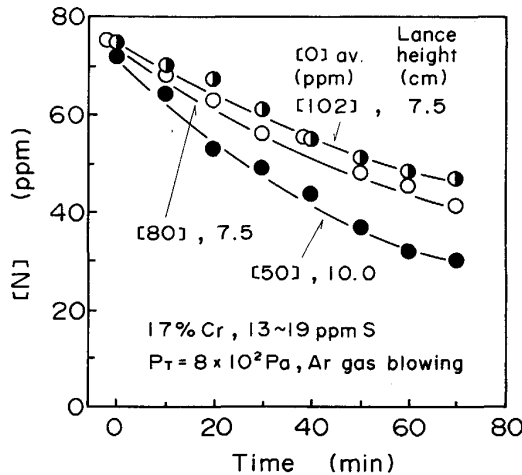


Fig. 4. Effect of oxygen content on the rate of nitrogen desorption.

異は小さい。このように [O] に大きな差異がないためと思われるが、脱炭速度が異なるにもかかわらず [N] はほぼ似通った経時変化を示した。この結果より、本実験の初期炭素領域では、脱炭速度は脱窒速度に影響しないと考えられる。なお、以降脱窒速度に対する [O] の影響を論ずる場合には、20 min ごとに採取した試料の平均酸素濃度、[O]<sub>av.</sub> を代表値とした。

3.3 脱窒速度に及ぼす [O] および [Cr] の影響

Ar 吹付けの場合の [N] の経時変化の数例を Fig. 4 に示す。[O]<sub>av.</sub> が低いほど脱窒速度は大きくなった。[Cr] を変え高真空下で脱窒した場合の [N] の経時変化の数例を Fig. 5 に示す。脱窒速度は [Cr] の増加とともに減少した。これらの傾向は従来の報告<sup>1)~3)</sup> と一致した。Fig. 4, 5 中の実線は計算により求めた脱窒曲線であるが、後に説明する。

4. 考 察

4.1 含クロム溶鋼の減圧下における脱窒の律速過程

今、脱窒反応が気液両相の物質移動と界面反応の混合律速であると考え、(1)式が得られる。

$$\begin{aligned}
 -d[N]/dt &= (A/V)k_l([N] - [N]_I) \dots\dots\dots ① \\
 &= (A/V)k_l([N]_I^2 - K'^2 \cdot P_{N_2}) \dots\dots\dots ② \\
 &= (A/V)k_c(100 M_{N_2}/\rho_L RT) \\
 &\quad \times (P_{N_2,I} - P_{N_2}) \dots\dots\dots ③ \\
 &= (A/V)k_{ov}([N] - K' \sqrt{P_{N_2}}) \dots\dots\dots ④
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots ① \\ \dots\dots\dots ② \\ \dots\dots\dots ③ \\ \dots\dots\dots ④ \end{array} \right\} \dots\dots (1)$$

ただし、[N], [N]<sub>I</sub>: 溶鋼のバルクおよび気-液界面における窒素濃度 (%), K': 1/2 · N<sub>2</sub> = N の反応の見掛けの平衡定数 (= K/f<sub>N</sub>), P<sub>N<sub>2</sub></sub>, P<sub>N<sub>2</sub>,I</sub>: 気相および気-液界面における窒素分圧 (atm), k<sub>L</sub>, k<sub>G</sub>: 液相および気相側の物質移動係数 (cm/s), k<sub>I</sub>: 界面反応速度定数 (cm/

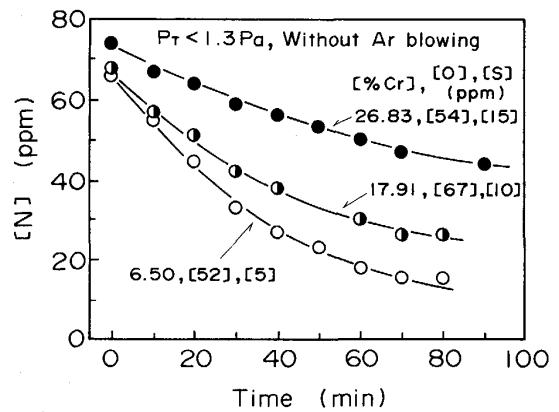


Fig. 5. Effect of chromium content on the rate of nitrogen desorption.

(% · s)), k<sub>ov</sub>: 総括反応速度定数 (cm/s), A: 気-液界面面積 (cm<sup>2</sup>), V: 溶鋼の体積 (cm<sup>3</sup>), M<sub>N<sub>2</sub></sub>: 窒素のモル重量 (g), ρ<sub>L</sub>: 溶鋼の密度 (= 6.96<sup>6</sup> g/cm<sup>3</sup>), R: 気体定数 (atm · cm<sup>3</sup>/(mol · K)), T: 溶鋼の温度 (K).

(1)式の①~③より、

$$[N]_I = \{-\alpha + (\alpha^2 + 4\alpha[N] + 4K'^2 \cdot P_{N_2})^{1/2}\} / 2 \dots\dots\dots (2)^{7)}$$

ただし、

$$\alpha = \frac{k_L \cdot K'^2 \cdot \rho_L \cdot RT}{k_c \cdot 100 M_{N_2}} + \frac{k_L}{k_I} \dots\dots\dots (3)$$

また、(1), (2)式より、

$$\begin{aligned}
 k_{ov} &= \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_I([N]_I + K' \sqrt{P_{N_2}})} + \frac{K'^2 \rho_L RT}{100 M_{N_2} k_c ([N]_I + K' \sqrt{P_{N_2}})}} \dots\dots\dots (4)^{7)}
 \end{aligned}$$

(2)式によれば、αにある値を与えると初期の [N] を用いて [N]<sub>I</sub> が求まるが、これら [N], [N]<sub>I</sub> を(1)の①に代入し適当な時間刻みで数値計算すれば、Δt 時間後の [N] が得られる。この [N] を(2)に代入して [N]<sub>I</sub> を得る。これを繰り返すと脱窒曲線が得られる。実際には、実測値と計算値が一致するような α の値を試行錯誤計算により求めた。ただし、(1)式の A は、浴の表面を平坦と近似するつぼ内径より算出した。また、[N]<sub>I</sub> の計算に必要な P<sub>N<sub>2</sub></sub> は 3.1 に記した値の中間値、6.31 Pa (6.23 × 10<sup>-5</sup> atm) を用いた。Fig. 4 中の実線は得られた α に対応するものであるが、実測値と計算値は、[N]<sub>0</sub> や [O]<sub>av.</sub> にかかわらず、比較的良く一致した。この結果より、8 × 10<sup>2</sup> Pa 程度の減圧下における含クロム溶鋼の脱窒反応は、本実験の酸素濃度範囲では、気液両相の物質移動と界面反応の混合律速であるといえ

る。

4.2 界面反応速度定数,  $k_I$  の見積り

高真空下における [N] の推移を Fig. 5 に示したが, この場合に関しても, (1) の ①, (2), (3) 式を用い前述と同様の手順で実測値と計算値が一致する  $\alpha$  の値が求められる。ただし, この場合, 高真空下での実験ゆえ (2) 式において  $P_{N_2} \doteq 0$  とした。得られた  $\alpha$  をもとに,  $k_G$ ,  $k_L$  が既知ならば, (3) 式より  $k_I$  を求めることができる。

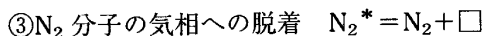
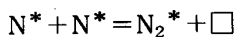
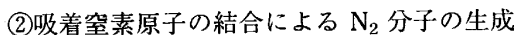
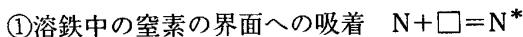
$k_G$  について: 高真空下の実験の場合  $k_G = \infty$  と近似される<sup>2)8)</sup>。

$k_L$  について: 長らは, 高周波炉において溶鉄の脱窒速度および窒素吸収速度を測定し<sup>2)9)</sup> 考察を加えた結果,  $k_L$  はコイル径や長さあるいはるつぼ内径さらには溶鉄の重量の違いによらず周波数により決まること, 周波数 3 kHz の場合の  $k_L$  は 0.063 cm/s と見積もられたこと, さらに, 液側の物質移動が浸透説に従うとして, 6, 14, 19 および 25% Cr 合金に対する  $k_L$  の値として, それぞれ 0.056, 0.049, 0.044 および 0.040 cm/s が得られたことを報告している。本研究に用いた高周波炉の周波数は彼らの場合と同じなので, これらの値をもとに 6.5, 10.5, 17, 27.5% Cr 合金に対し, それぞれ  $k_L = 0.055, 0.051, 0.047, 0.038$  cm/s とする。

4.3  $k_I$  に及ぼす [O], [S] および [Cr] の影響

上記の見積り方法により, Fig. 5 に示した結果も含めた高真空下での実験結果をもとに  $k_I$  を求めた。得られた  $k_I$  を [O]<sub>av.</sub> に対しプロットした結果を Fig. 6 に示す。これまで報告されているように,  $k_I$  は [O] と [Cr] の増加とともに減少した。

$k_I$  に及ぼす O, S などの影響を定量化する試みはこれまで溶鉄に関し数多くなされているが, 基本となる考え方は界面反応を素過程に分けて考えるものであり, 以下のように考えている場合が多い。



ただし, N\*, N<sub>2</sub>\* は界面に吸着した N, N<sub>2</sub>, □ は吸着の Site である。

BYRNE と BELTON<sup>10)</sup> は, 溶鉄と熔融 Fe-S 合金の浴面における N の同位体交換反応実験により液相側の物質移動の影響を受けない界面反応速度を測定し, 界面に吸着された N の溶解速度は十分に速く, 吸着された N<sub>2</sub> の解離が反応速度を決めることを明らかにした。また, 得られた見掛けの反応速度定数を萬谷ら<sup>1)</sup> が得た脱窒の

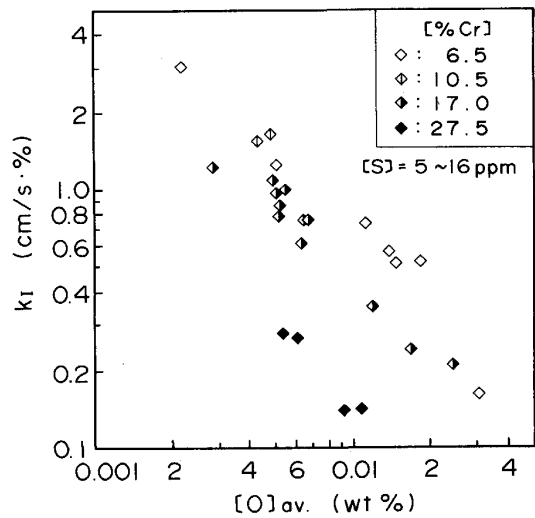


Fig. 6. Effect of chromium and oxygen contents on the interfacial reaction rate constant,  $k_I$ .

反応速度定数 (変換値) と比較し, 高硫黄濃度では両者が良く一致すること, また低硫黄濃度領域でも液相中の物質移動を考慮して萬谷らの結果を補正すれば両者は良く一致することを見出した。彼らの報告は, その実験手法より考え信頼するに足ると思われる。よって, 脱窒反応に関しても②の反応が界面反応速度を支配している可能性は高いと思われる。

さらに, BYRNE らは,  $k_I$  は S により占められていない吸着 Site の比率に比例すると考えた。すなわち,

$$k_{I(Fe)} = k_{I(Fe)}^0 (1 - \theta_S) \dots \dots \dots (5)$$

ただし,  $k_{I(Fe)}, k_{I(Fe)}^0$  はそれぞれ溶鉄および純鉄の界面反応速度定数,  $\theta_S$  は S の表面吸着率である。

また, LANGMUIR の吸着等温式が成立すると仮定し次式を得た。

$$k_{I(Fe)} = k_{I(Fe)}^0 / (1 + K_S a_S) \dots \dots \dots (6)$$

ただし,  $K_S$  は S の溶鉄表面への吸着平衡定数,  $a_S$  は溶鉄中の S の活量である。また, O の影響についても考察し, (6) 式と同様の式が成立することを従来の報告データをもとに示した。

BAN-YA ら<sup>3)</sup> も彼らのデータを含む数多くのデータをもとに解析し, 低酸素領域において  $k_{I(Fe)}$  が  $(1 + K_O a_O + K_S a_S)^{-1}$  に比例するとの結果を得た。よって, ここでは, 含クロム溶鉄に対しても同様に  $k_I$  は  $(1 - \theta_O - \theta_S)$  に比例すると考える。

一方, Fig. 6 に示したように  $k_I$  は [Cr] の増加とともに減少した。この理由として以下の 3 とおりの可能性が考えられる。(A) 下記の (7) 式の  $k_I^0$  が表面における Cr 原子の存在によって  $k_{I(Fe)}^0$  より小さくなった, (B) O あるいは S の表面吸着率  $\theta$  が, Cr の存在により増

大した, さらに(C)両者ともに現れた.

ここで, Cr の影響は (B) の機構によるとすると,

$$k_I = k_I^0 / (1 + K'_O a_O + K'_S a_S) \dots\dots\dots (7)$$

ただし,  $k_b, k_I^0$  はそれぞれ含クロム溶鉄および不純物を含まない含クロム溶鉄の界面反応速度定数,  $K'_O, K'_S$  はそれぞれ含クロム溶鉄の O, S に関する見掛けの吸着平衡定数. (7)式の逆数をとると,

$$1/k_I = 1/k_I^0 + (K'_O/k_I^0) a_O + (K'_S/k_I^0) a_S \dots\dots\dots (8)$$

$a_O, a_S$  を独立変数,  $1/k_I$  を従属変数として高真空下での実験の 17% Cr のデータに関し重回帰を行い,  $k_I^0 = 4.6, K'_O = 3140, K'_S = 2020$  を得た. ただし,  $a_O, a_S$  の計算には下記の相互作用助係数を用いた.

$$\begin{aligned} e_{O}^{Cr} &= -0.043 + 0.0003[\%Cr]^{11)} \\ e_{O}^{Si} &= -0.137^{12)} \quad e_{O}^C = -0.421^{12)} \\ e_{O}^O &= -0.17^{12)} \quad e_{S}^{Cr} = -0.010^{5)} \\ e_{S}^{Si} &= 0.075^{5)} \quad e_{S}^C = 0.111^{5)} \quad e_{S}^O = -0.27^{5)} \end{aligned}$$

得られた  $K'_O, K'_S$  の値は, 溶鉄に関しこれまで報告された  $K_O, K_S$  の値 ( $K_O = 300^{3)}, 220^{10)}, 161^{8)}, K_S = 130^{310)}, 63^{8)}$ ) に比べ 1 オーダー大きい. しかし,  $K'_S/K'_O (= 0.64)$  は溶鉄の場合 (0.4~0.6) に近い.

今, [Cr] に関わらず  $K'_S/K'_O$  は一定と仮定し, 17% Cr の場合も含め  $1/k_I$  を  $(a_O + 0.64 a_S)$  に対しプロットした結果を Fig. 7 に示す. 6.5, 27.5% Cr の場合とも  $1/k_I$  と  $(a_O + 0.64 a_S)$  の間には大略直線性が認められ, それぞれ図中に示した関係式が得られる. 直線の勾配は [Cr] により異なりかつ切片,  $1/k_I^0$  も異なる. 6.5% Cr 溶鉄に対して得られた  $k_I^0, K'_O, K'_S$  の値は, それぞれ 9.1, 1860, 1190 であり, 27.5% Cr の場合は,

それぞれ 3.8, 11500, 7370 であった.  $k_I^0$  は [Cr] の増加とともに減少し,  $K'_O, K'_S$  は増加した. この結果は, 上記の (C) が事実である可能性を示唆するものと思われる.

なお, 図中には長ら<sup>2)</sup>, BAN-YA ら<sup>3)</sup> による  $k_I$  の測定結果のうち, 本研究と [Cr] が近いデータを併せて示した. ただし, 長らの論文には  $k_I$  が示されていないので, [N] の推移が示された図をもとに既述の手法により  $k_I$  を得た. また, BAN-YA らの場合は常圧での実験ゆえ気相側の物質移動の影響を無視できないと考え, (4)式の分母の 2, 3 項をもとに次式により  $k_I$  を補正した.

$$k_I = \frac{1}{(1/k_I^0) - (K'^2 \cdot \rho_L \cdot RT / 100 M_{N_2} \cdot k_G)} \dots\dots\dots (9)$$

ここで,  $k_I^0$  は補正前の界面反応速度定数. なお,  $k_G$  の値としては, 天野<sup>13)</sup> が萬谷<sup>1)</sup> の測定条件より試算した値, 2.7 cm/s を用いた. また,  $K'_O, K'_S$  の値として, 5~6% Cr のデータについては本研究の 6.5% Cr 溶鋼に関し得られた値を, 19~20% Cr については 17% Cr の, 25% Cr については 27.5% Cr の値を用いた. 図によれば, 長ら, BAN-YA らの実験結果も [Cr] ごとに  $1/k_I$  の  $a_O + 0.64 a_S$  に対する依存性に差異がある, 言い換えれば,  $K'_O$  の値は [Cr] に依存するように見える. さらに, 上記の点や実験方法の差異による誤差などを考えると, 本研究結果と彼らの結果は各 [Cr] レベルごとに大略一致しているといえる.

ところで, 長ら<sup>14)</sup> は溶鉄および含クロム溶鉄の窒素吸収速度を測定し, 後者の場合前者の場合よりも見掛けの物質移動係数  $k_N$  は [O] の増加とともに急激に

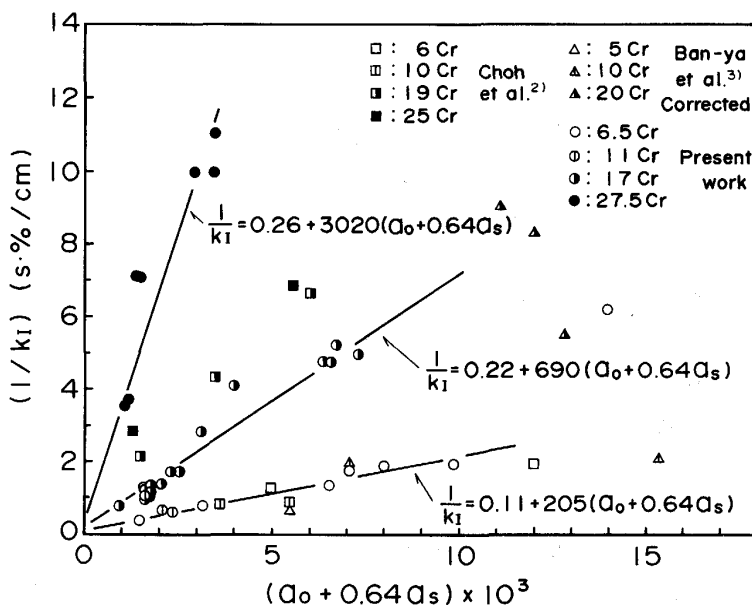


Fig. 7. Relationship between  $1/k_I$  and  $(a_O + 0.64 a_S)$ .

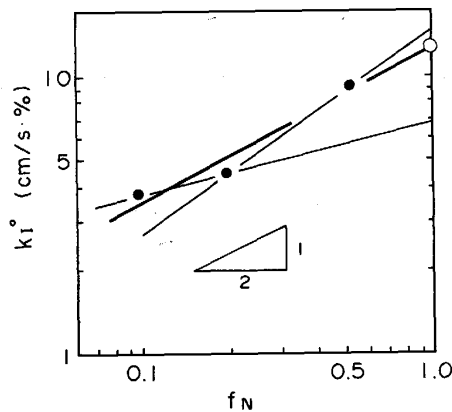


Fig. 8. Relationship between  $k_I^0$  and  $f_N$ .  $k_I^0$  is interfacial reaction rate constant in a pure iron-chromium melt.

低下すること、かつ、[O] に対する  $k_N$  の依存性が小さくなる臨界の [O] が、溶鉄の場合に比べ含クロム溶鉄においてかなり低濃度側になることを見出した。このことは、上記 (B) に示した理由によると解釈される。このように、本実験とは逆の反応に関する研究で得られた結果も同じ考え方により説明できることは、(B) が事実であることの強い裏づけであると考えられる。

ここで、吸着された N 原子と表面の Cr 原子の相互作用について考えると、バルク溶鉄中の Cr と N の親和力 (Attractive force) は Fe と N のそれよりも強いので、表面においても Cr と N の親和力の方が強いことはありうると考えられる。しかし、表面であるがゆえに、親和力はバルク中ほど強くないこともありうると思われる。そこで、仮に活量係数  $f_N$  を親和力のパラメータと考えることにすると、(7)式より、

$$k_I = k_{I(Fe)}^0 \cdot f_N^n / (1 + K'_O a_O + K'_S a_S) \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 $n$  は定数。

$k_I (= k_{I(Fe)}^0 \cdot f_N^n)$  を  $f_N$  に対しプロットした結果を Fig. 8 に示すが、 $n$  の値はおおよそ 0.5 (厳密には 0.25 ~ 1.0) であり、 $f_N=1$  の場合の  $k_I$  すなわち純鉄の界面反応速度定数、 $k_{I(Fe)}^0$  は 11.7 と見積もられる。この  $k_{I(Fe)}^0$  の値はこれまでの報告 (3.15~15.0)<sup>3)8)10)</sup> のうち原島ら<sup>8)</sup> と同オーダーであった。

なお、BAN-YA ら<sup>3)</sup> は、窒素の活量を脱窒の駆動力と考えずなわち  $k_I$  が  $f_N^2$  に比例するとし、かつ、O, S の界面平衡定数が溶鉄の場合と変わらないと考えて含クロム溶鉄における  $k_I$  に対する [Cr] の影響を説明できると報告している。しかし、彼らの報告をみると、計算値と実測値には差異があるように見える。

次に、含クロム溶鉄における O, S の見掛けの界面平衡定数に及ぼす [Cr] の影響の定量化を試みる。先

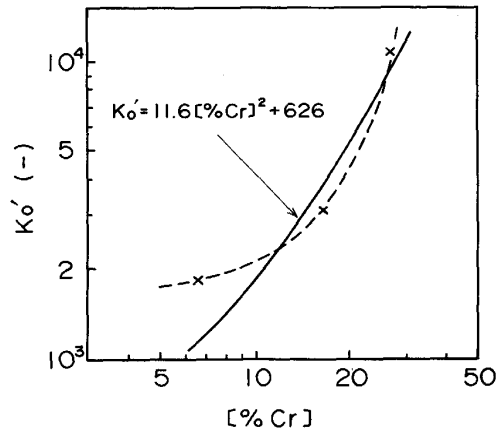


Fig. 9. Dependence of apparent adsorption coefficient of O,  $K'_O$  on [%Cr].

に得られた  $K'_O$  を [Cr] に対しプロットし 3 点を曲線で結ぶと Fig. 9 中に示した破線が得られる。この曲線を二次式で近似すると同図中の実線が得られ、 $K'_O$  は (11)式で表される。ただし、二次曲線を得るにおいては [Cr] と  $[Cr]^2$  を独立変数、 $K'_O$  を従属変数とし重回帰分析を行った。その際  $K'_O$  として実測の 3 点に加え Fig. 9 の破線よりおよそ 2% Cr 間隔で  $K'_O$  の値を読み取り、重回帰計算に用いた。また、独立変数としては有意水準 5% で  $K'_O$  と相関の高いものを選択した。

$$K'_O = 11.6 [\%Cr]^2 + 626 \quad ([\%Cr] = 5 \sim 28) \dots (11)$$

実測した  $k_I$  と (10), (11)式を用いて計算した  $k_{I(pred)}$  の関係を Fig. 10 に示す。他の測定者のデータも含め、実測値と予測値は大略一致している。したがって、(11)式は物理的な意味をもつものではないが、実用的には  $k_I$  を予測するにおいて (10), (11)式は有効といえる。

#### 4.4 減圧下における気相側の物質移動係数および脱窒の各過程の抵抗

高真空下での実験により得られた  $k_I$  (Fig. 6) と長らの報告<sup>9)</sup> をもとに決めた  $k_L$  および (3)式を用い、Ar 吹付け実験で得られた  $\alpha$  の値をもとに雰囲気気圧 =  $8 \times 10^2$  Pa の場合の  $k_G$  を見積もることができる。ただし、(3)式の右辺第二項の値が  $\alpha$  の値に近いので、 $\alpha$  の小さな測定誤差あるいは  $k_I$  のわずかな違いに対し  $k_G$  が大きく影響を受ける。よって、見積りにおいては、データ数が多い [O] = 50~60 ppm 領域の平均の  $k_I$ 、すなわち、50 ppm レベルに関しては 0.91、60 ppm レベルの場合は 0.71 cm/s·% を用いた。したがって、ガス吹付け実験のデータもこの酸素領域のものに限った。得られた  $k_G$  を Fig. 11 に示す。データはかなりのばらつきを有するが、平均値をとると 160 cm/s が得られる。ばらつきの理由は上述のとおりであり、得られた値の精度には

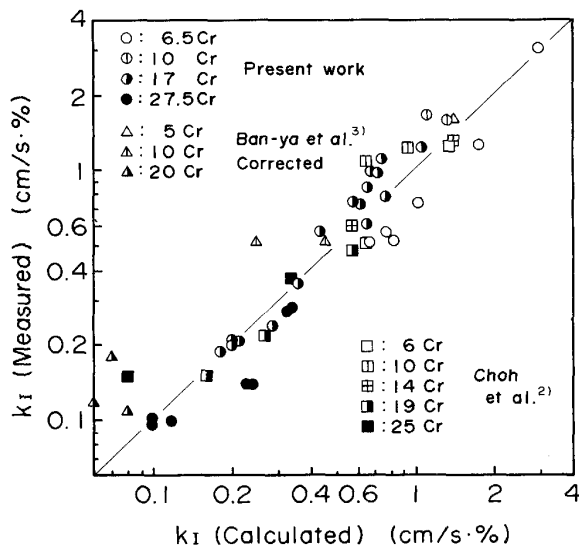


Fig. 10. Comparison of measured value of  $k_I$  with that of calculated one.

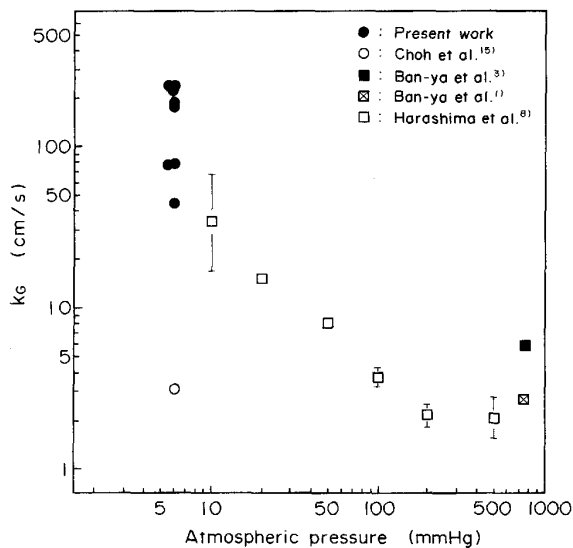


Fig. 11. Effect of atmospheric pressure on the mass transfer coefficient in the gas phase,  $k_G$ .

問題がある。図中にはこれまで報告された  $k_G$  を併せて示したが、本研究結果は原島ら<sup>8)</sup>の測定値の外挿値よりやや大きい。

次に、得られた  $k_G$  などをもとに、(4)式を用い17% Cr 溶鋼に関し脱窒の各過程の抵抗を評価した。結果を Fig. 12 に示す。  $P_T = 8 \times 10^2$  Pa,  $P_{N_2} = 4.4 \times 10$  Pa で  $[O] = 50$  ppm ( $k_I = 0.91$  cm/s·%) の低酸素濃度の場合でも界面反応抵抗が最も大きく、例えば  $[N] = 0.007$  付近において液相側の物質移動抵抗の約5倍であり、気相側の物質移動抵抗の約10倍である。ただし、後者については、 $k_G$  のばらつきの範囲を考慮すると界

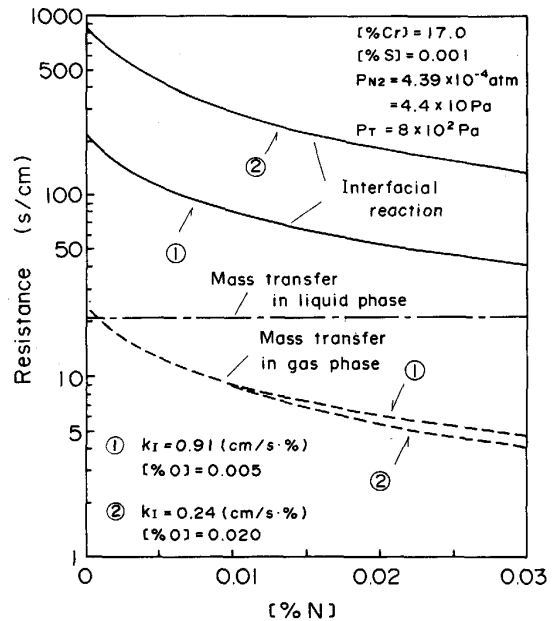


Fig. 12. Reaction resistances of interfacial reaction and mass transfers.

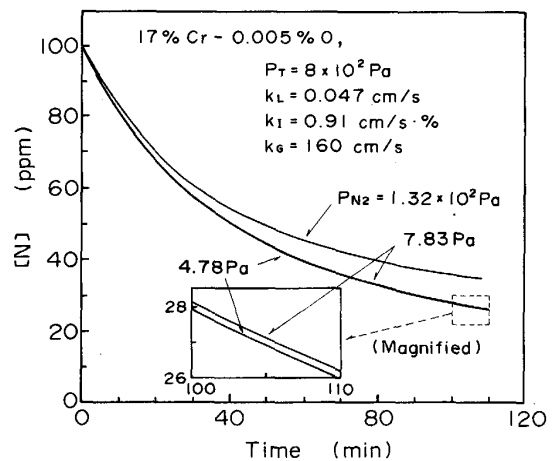


Fig. 13. Influence of  $P_{N_2}$  on the rate of nitrogen desorption (Calculated).

面反応抵抗の最大 1/2 程度の可能性がある。これに対し、 $[O] = 200$  ppm ( $k_I = 0.24$  cm/s·%) と比較的高い場合には、界面反応抵抗が大部分を占め実質的には界面反応律速であるといえる。

#### 4.5 脱窒速度に及ぼす $P_{N_2}$ の影響

4.4 において得られた  $k_G$ 、高真空下での実験により得られた  $k_I$ 、さらには  $k_L$  にもとづき、(1)~(3)式を用い、 $P_{N_2}$  が異なる場合の脱窒曲線を得た。結果を Fig. 13 に示すが、 $P_{N_2}$  が 4.78 から 7.83 Pa ( $4.73 \times 10^{-5}$  から  $7.73 \times 10^{-5}$  atm) に変化してもほとんど脱窒速度には影響しないことが分かる。したがって、Ar 吹付け実験における上記の範囲の  $P_{N_2}$  の変動は、特に問題とはならないと考えられる。

## 5. 結 論

1600°Cにおいて高周波攪拌された含クロム溶鋼からの減圧下における脱窒の速度論的な検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

(1)  $8 \times 10^2$  Pa 程度の減圧下における含クロム溶鋼の脱窒反応は、基本的には界面反応と気液両相における物質移動の混合律速である。

(2) 界面抵抗は、酸素あるいは硫黄濃度の増加とともにまたクロム濃度の増加とともに増大する。

(3) Cr を含有する溶鉄における O あるいは S の見掛けの界面平衡定数は、クロム濃度の増加とともに増大する。また、不純物を含まない含クロム溶鉄の界面反応速度定数は純鉄の界面反応速度定数よりも小さくなることが示唆された。

(4) 脱窒反応の抵抗は、例えば、17% Cr で酸素濃度が 50 ppm と比較的低い場合でも、窒素濃度が 70 ppm 付近では界面反応抵抗がもっとも大きく、液相側の物質移動抵抗の 5 倍程度であり、雰囲気圧が約  $8 \times 10^2$  Pa においては気相側の物質移動抵抗の約 10 倍である。

## 文 献

- 1) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1443
- 2) 長 隆郎, 竹部 隆, 井上道雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2665
- 3) S. BAN-YA, F. ISHII, Y. IGUCHI and T. NAGASAWA: Metall. Trans. B, **19** (1988), p. 233
- 4) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 2077
- 5) 製鋼反応の推奨平衡値, 改訂増補 (学振第 19 委員会編) (1984), p. 17, p. 258
- 6) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会編) (1972), p. 11
- 7) 高橋正光, 松田 広, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 419
- 8) 原島和海, 溝口庄三, 梶岡博幸, 坂倉勝利: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1559
- 9) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 1393, **54** (1968), p. 19
- 10) M. BYRNE and G. R. BELTON: Metall. Trans. B, **14** (1983), p. 441
- 11) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Am. Soc. Met., **38** (1947), p. 70
- 12) 製鋼反応の推奨平衡値 (学振第 19 委員会編) (1968), p. 1, p. 40 [日刊工業新聞社]
- 13) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1179
- 14) 長 隆郎, 山田哲夫, 井上道雄: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 334
- 15) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 701