

(82) 溶鉄の脱窒素速度について

東北大学 工学部 金属工学科 不破祐 萬谷志郎
富士製鉄 広畑製鉄所 ○戸崎秀男

I 緒言 製鋼過程における窒素の挙動を知るためには、溶鉄の窒素溶解度はもちろん、窒素の溶解および放出に関する反応機構や速度論的研究が必要である。本研究はアルゴンエキシマガスとして溶鉄の窒素放出速度を測定し、共存元素として酸素、硫黄などの表面活性元素、合金元素として珪素、炭素、クロム、ニッケルなどの影響を検討し、さらに窒素吸収速度については、従来のニミの研究者⁽¹⁾の結果を用いて考察を行った。

II 方法 実験装置および方法は著者らの前報⁽²⁾と同様であり、電解鉄500gを内径46~48mm高さ100mmのマグネシア坩堝に装入し、高周波炉で加熱溶解する。始めに水素気流中で溶解して鉄中酸素を除去し、所定の合金元素を添加してから窒素雰囲気⁽²⁾に切り換えて十分窒素を溶解せしめる。次にアルゴンに切り換え、測定条件により一定流量のアルゴン⁽²⁾を溶鉄表面に吹きつけて脱窒反応を行なわせる。分析試料採取はアルゴン切り換えより5~10分毎に上部キヤップの試料採取口より内径3mmの不透明石英管を挿入して行ない、急冷試料の分析は水蒸気蒸留-吸光度法によった。予備実験の結果アルゴン流量1000ml/min以上では見かけの速度定数の一定値を示すことから、1050~1100ml/minの範囲のアルゴン流量で行った。測定温度は大部分のものは1600°Cであり、温度測定は光高温計を用いた。

III 結果と考察 著者らの前報⁽²⁾で指摘したように、脱窒素反応は2次反応で示められ、ガス-メタル間界面における化学反応律速であるとするれば、速度式は次式で示められる。

$$V = -d[\%N]/dt = A/V \cdot (K_2[\%N]^2 - K_2P_{N_2})$$

上式において $P_{N_2} \approx 0$ の時、すなわち純アルゴンを使用した場合に、時間 $t = 0$ の時を $[\%N]_e$ とすれば、
 $1/[\%N] - 1/[\%N]_e = A/V \cdot K_2 t$

またアルゴン窒素混合ガスを使用し、ガス相中窒素と平衡する窒素を $[\%N]_e$ 、 $t = 0$ の時を $[\%N]_i$ とすれば
 $\frac{1}{2} \{ 1/[\%N]_e \ln([\%N] + [\%N]_e)/([\%N] - [\%N]_e) + \ln([\%N]_i - [\%N]_e)/([\%N]_i + [\%N]_e) \} = A/V \cdot K_2 t$
 が成立する、上式と測定結果を検討して次の結果を得た。

1) 溶鉄の脱窒素反応はよく上式を満足し、2次反応で示められ、脱窒素速度は溶鉄中窒素濃度の2乗に比例し、ガス相中窒素分圧の1乗に比例して減少する。

2) 酸素、硫黄のような表面活性元素は微量で脱窒素反応を著しく減少せしめ、それらのモル数に反比例する。表面活性元素は界面における吸収により有効に働く界面積の減少に与るためと考えられる。

3) 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。

4) ニッケルおよびクロムを多量に添加した場合、ニッケルは脱窒素速度を早め、クロムは遅くする。

5) 0.008~0.011%Oの範囲の反応に活性化エネルギーは13Kcalであり、酸素の増加と共に活性化エネルギーは増大する。

6) 従来窒素溶解速度は一次反応であると考えられていたが、長、井上の測定結果も検討した結果は1次とも2次とも反応次数を決定し難く、むしろ溶解反応もまた2次反応であると考える方が妥当であると思われる。

文献 1) 長, 井上; 鉄と鋼 53 (1967) 1393, 54 (1968) 19

2) 不破, 萬谷, 篠原; 鉄と鋼 53 (1967) 8328