

(82) 浮揚溶解法による溶鉄の窒素吸収速度および脱窒速度について

名古屋大学工学部

○天野和男 伊藤公允 坂尾弘

緒言. 異相間反応の速度論的研究は数多く行なわれている。それらの反応の律速段階としてあげられているものは、化学反応と物質移動とに大別される。律速段階を判別する根拠として、反応次数、攪拌、ガス流速の影響、活性化エネルギーの大きさ等がある。著者等は、一般に高温における無機化学反応は非常に速いといふことから、化学反応と律速段階から除き反応機構を解析してきた。

今回、溶鉄の窒素吸収速度、アルゴンガスによる脱窒速度の測定と浮揚溶解法で行ない、その反応機構と異相間物質移動律速を解析しその報告する。

実験方法. 高周波溶解炉で水素還元した電解鉄を1.000gに調整した。これとアルゴンガス中で浮揚溶解して所定温度まで加熱し、ついで、窒素ガスで溶鉄に窒素を吸収させた(N_2 吸収)。又、窒素と飽和させた後、アルゴン-窒素混合ガスで脱窒反応を行なった(N_2 脱ガス)。それぞれ所定の反応時間後、水冷銅鑄型で試料を採取した。反応時間を変えてこの操作をくり返した。溶鉄温度、ガス流速、ガス分圧を変えて溶鉄内窒素濃度の時間変化を調べた。窒素分析は比色法で、酸素分析は電量測定法で行なった。

実験結果. 脱窒素吸収反応は1次式で解析され、 $k_m=0.05$ が得られた。次にキャリアーガス中の窒素分圧 $P_{N_2}^e$ を変えて脱窒させた場合の結果を図1に示す。 $P_{N_2}=1\text{atm}$ と平衡する溶鉄内の窒素濃度は460ppmであり、脱窒反応は約20秒では終了した。純アルゴンガスによる脱窒反応の結果を1次式あるいは2次式で解析し、その結果を図2に示す。いずれの反応次数の場合も全反応時間にわたる直線関係がみられなかったが、1.5次式で解析した結果は比較的よい直線関係を示した。温度の上昇とともに脱窒速度は速くなったが、ガス流速の影響は顕著にあらわれなかった。

考察. 脱窒反応は反応次数が1次と2次の中間次数ととるこゝから、気-液両境界層内の物質移動が混合律速であると思われる。

気-液界面の濃度と $[N]_i$, $P_{N_2}^e$ で表わすと、速度式は

$$-\frac{d[N]}{dt} = \frac{F}{V} k_m ([N] - [N]_i) \quad (1)$$

$$-\frac{d[N]}{dt} = \frac{F}{V} k_g \frac{100M_H}{P} (P_{N_2}^i - P_{N_2}^e) \quad (2)$$

$$[N]_i = K \sqrt{P_{N_2}^e} \quad (3)$$

で与えられ、(1), (2), (3)式から

$$-\frac{d[N]}{dt} = \frac{F}{V} k_m \left\{ [N] + \frac{\alpha}{2} - \sqrt{\alpha[N] + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 + [N]_e^2} \right\}$$

$$\alpha = k_m / k_g \frac{100M_H}{P} \frac{1}{RTK^2} \quad (4)$$

となる。上記の k_m と、計算から求めた k_g と(4)に代入し、 $-\frac{d[N]}{dt}$ と $[N]$ の関係を図3に示す。 $P_{N_2}^e$ が高い場合、みかけ上1次式で示されるが、 $P_{N_2}^e$ が低くなると反応次数は高くなるこゝからわかる。これで実験結果を説明することができる。

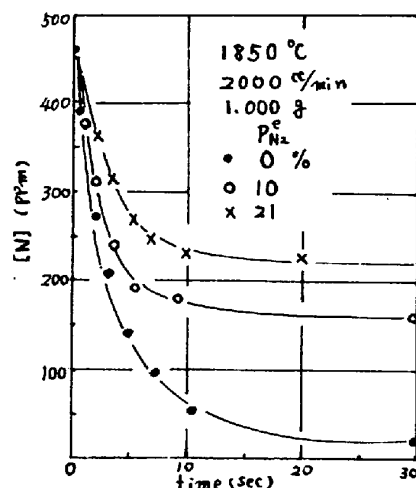


図1 溶鉄内窒素濃度の変化

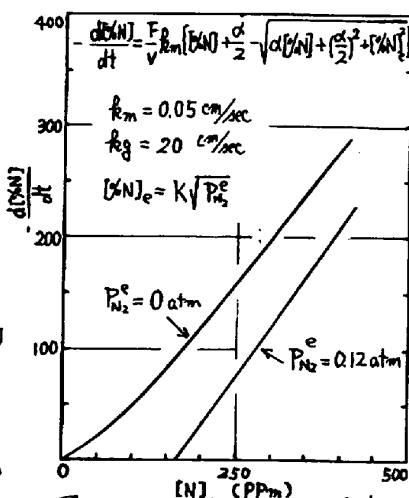


図3 混合律速モデルによる脱窒速度

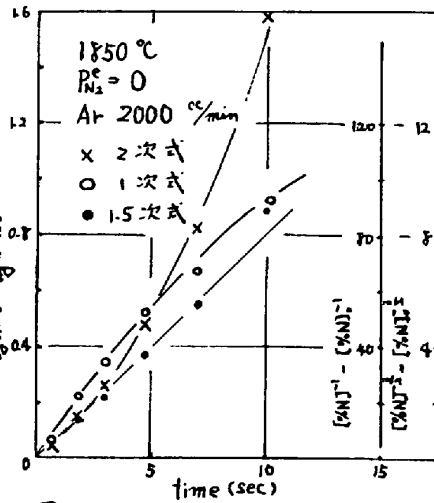


図2 脱窒反応次数