

溶鉄中へのガス底吹きによる吸窒・脱窒速度

論文

川上 正博*・伊藤 公允*・奥山 優*²
 菊池 拓三*³・坂瀬 俊二*⁴

Absorption and Desorption Rates of Nitrogen in Molten Iron by
 Bottom Injection of Gases

Masahiro KAWAKAMI, Kōin ITO, Masaru OKUYAMA,
 Takuzō KIKUCHI and Shyunji SAKASE

Synopsis:

Argon and/or nitrogen was injected into molten pig iron through the bottom orifice. The experimental conditions are as follows: gas flow rate, 10-25 Nl/min; melt depth, 9-28 cm; temperature, 1 400-1 600°C.

The absorption rate from pure nitrogen was controlled by the mass transfer in metal phase. When Ar-N₂ gas mixture was injected, however, the absorption rate was controlled by the mass transfer in gas phase. The desorption rate of nitrogen by pure argon was controlled by the gaseous mass transfer.

The volumetric rate constant, which is defined as the mass transfer coefficient multiplied by the total interfacial area between bubbles and molten iron, was obtained in different conditions. The rate constant for the gaseous mass transfer, Ak_g , increased linearly with the gas flow rate and the melt depth. The apparent activation energy was 64 kcal/mol. The rate constant for the mass transfer in metal phase, Ak_m , increased proportionally to 0.65 power of the gas flow rate, and linearly with the melt depth. The apparent activation energy was 43 kcal/mol. Ak_m/H obtained in the present work was compared with the published data, including not only those of nitrogen transfer, but also of oxygen transfer between bubbles and molten copper and silver.

Key words: steelmaking; ladle metallurgy; molten iron; gas injection; reaction kinetics; volumetric rate constants; apparent activation energy.

1. 緒 言

製鋼をはじめとする各種金属精錬プロセスにおいて、ガスおよび粉末のインジェクションは広く用いられている。

吹き込まれたガスと熔融金属との反応を考えると、(I) 反応はまず気泡分散相内で起こり、(II) 反応の完了した熔融金属が周囲に均一混合されることにより、全体の反応が進行する。(II) の過程に関しては、NAKANISHI¹⁾を始め、多くの報告があり、均一混合時間が攪拌エネルギーの関数として整理されている。(I) の過程に

関しても、いくつかの研究がある^{2)~13)}ものの、実験条件もまちまちであり、不明な点が多い。そこで、本研究では、溶鉄-気泡間の窒素の吸収・離脱反応を例にとり、約 20 kg の溶鉄に比較的多量のガスを底吹きした時の反応機構の検討と、反応速度定数の吹込み条件に対する依存性を明らかにすることを目的とする。

溶鉄の窒素の吸収・離脱速度に関する基礎的研究は、1935 年¹⁴⁾にも見られ、1960 年代以後、数多くの研究が発表されている^{10)12)15)~37)}。それらは、溶鉄組成も異なり、実験の方法や条件も多岐にわたっている。しかし、O や S がある濃度以上では、反応速度が著しく低下する

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 2 月学振製鋼第 19 委第 3 分科会にて発表 昭和 61 年 4 月 2 日受付 (Received Apr. 2, 1986)

- * 豊橋技術科学大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 440)
- *2 豊橋技術科学大学工学部 工博 (現: 小山工業高等専門学校) (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Now Oyama National College of Technology)
- *3 豊橋技術科学大学工学部 (現: 日本ビクター) (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Now Victor Co. of Japan Ltd.)
- *4 豊橋技術科学大学工学部 (現: 長崎船舶装備) (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Now Nagasaki Senpaku Sobi Co., Ltd.)

という点では一致している。また、反応の回数に関しては、特に O や S が低濃度の場合、吸窒に関しては 1 次²⁾¹⁶⁾¹⁷⁾³¹⁾³³⁾、脱窒に関しては 2 次¹⁸⁾²³⁾²⁴⁾²⁸⁾³⁴⁾ とするものが多い。しかし、これらの実験の多くは溶鉄表面にガスを吹きつけたものであり、ガスを底吹きした場合の速度論的研究は十分とは言えない。

2. 実験方法

用いた実験装置は前報³⁸⁾と同じである。炉の寸法は内径 145 mm、深さ 400 mm である。ライニングはマグネシアスタンプで、炉底部中央には、内径 1.5 mm のムライト製ノズルを埋め込んだ。炉上部は高アルミナれんがで蓋をした。Ar を底部ノズルより吹き込みながら、所定量の鉄を溶解した。所定温度に到達後、初期試料を石英管で採取した。その直後、ガス系列を切り換え、N₂ (純度 99.99%, 露点 -54°C, 50 ppm O₂) を所定流量で吹き込み、吸窒実験を行った。所定時間ごとに試料

を採取し、溶鉄が窒素で飽和するまで (予備実験の結果、約 30 min) 実験を続けた。その間、Pt-Pt-13%Rh 熱電対を、5~10 min 間隔で、溶鉄に浸漬して測温を行い、高周波出力を手動で制御し、温度の変動を $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内とした。その後、吹込みガスを Ar (純度 99.99%, 露点 -60°C, 20 ppm N₂, 10 ppm O₂) に切り換え、上記の操作を繰り返し、脱窒実験を行った。

用いた鉄は、O や S の影響が小さいと考えられる鋳物用鉄である。その初期組成は、4.5% C, 2.0% Si, 0.46% Mn, <0.03% S, 0.08% P である。

温度は 1400, 1500, 1600°C, ガス流量は 10~25 Nl/min の間で変化させた。吸窒実験で N₂ 分圧の影響を調べる場合、Ar:N₂ の比を 1:1, 1:3 とした。溶鉄量は 10, 20, 30 kg とし、浴深さの影響を調べた。Table 1, 2 に、おのおの、吸窒、脱窒の実験条件をまとめて示した。

3. 実験結果

Fig. 1 に吸窒実験結果の 1 例を示した。温度は 1500 $\pm 10^\circ\text{C}$, 溶鉄量は 20 kg, N₂ 流量は 10.0 Nl/min であった。窒素含有量は初期の 10 ppm から 15 min で 85 ppm まで増加し、以後は、ほぼ一定となった。溶鉄中の C と Si は N の活性を上げ、したがって、飽和溶解度を下げる効果がある。1600°C での相互作用係数のデータ³⁹⁾を用い、4% C, 2% Si の溶鉄の 1500°C における飽和溶解度を試算すると、約 79 ppm となった。したがって、本実験で得られた 85 ppm という値は、ほぼ、

Table 1. Experimental conditions and volumetric rate constants in nitrogen absorption.

Run No.	Melt weight (kg)	Temperature (°C)	Gas flow rate (Nl/min)	Ak_m (cm ³ /s)
2-A	20.00	1490 $\pm$ 10	16.7	11.8
4-A	20.00	1500 $\pm$ 10	10.0	8.1
6-A	20.35	1500 $\pm$ 10	10.0	8.5
7-A	20.35	1500 $\pm$ 10	22.3	12.6
8-A	20.02	1400 $\pm$ 20	10.0	3.2
9-A	20.02	1600 $\pm$ 10	10.0	14.5
11-A	9.95	1500 $\pm$ 20	10.0	5.2
13-A	29.65	1500 $\pm$ 10	10.0	14.9
14-A	20.00	1500 $\pm$ 10	25.0	17.2
15-A*1	20.00	1535 $\pm$ 20	16.0	23.3
16-A	20.00	1500 $\pm$ 10	8.0 N ₂ , 8.0 Ar	(26.9)*3
17-A	20.00	1500 $\pm$ 10	4.0 N ₂ , 12.0 Ar	(25.4)*3
18-A*2	20.00	1500 $\pm$ 10	16.0	17.9

*1; Melt surface was covered with molten slag

*2; 120 g of metallic silicon was added just before the experiment

*3; These values are for Ak_g

Table 2. Experimental conditions and volumetric rate constants in nitrogen desorption.

Run No.	Melt weight (kg)	Temperature (°C)	Gas flow rate (Nl/min)	Ak_g (cm ³ /s)
2-D	20.00	1500 $\pm$ 20	12.4	27.8
4-D	20.00	1500 $\pm$ 10	10.0	22.2
5-D	20.00	1500 $\pm$ 25	25.0	51.7
6-D	20.35	1500 $\pm$ 10	10.0	26.2
7-D	20.35	1500 $\pm$ 10	22.0	39.6
8-D	20.02	1400 $\pm$ 05	10.0	6.6
9-D	20.02	1600 $\pm$ 20	10.0	47.7
10-D	20.30	1500 $\pm$ 15	12.3	0.84
11-D	9.95	1500 $\pm$ 05	10.0	11.9
12-D	29.65	1500 $\pm$ 10	10.0	22.6
14-D	20.00	1500 $\pm$ 10	25.0	72.9
15-D*1	20.00	1520 $\pm$ 20	16.0	45.9
17-D	20.00	1500 $\pm$ 10	16.0	42.4
18-D*2	20.00	1500 $\pm$ 10	16.0	54.8

*1 and *2 have the same meaning as in Table 1

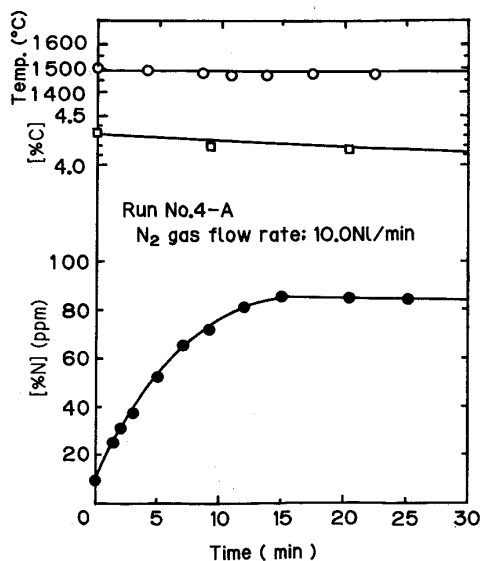


Fig. 1. An example of the result of nitrogen absorption; Run No. 4-A, N₂ flow rate of 10.0 Nl/min.

純 N_2 1 atm と平衡する、この溶鉄の飽和溶解度とみなした。このように、各実験の飽和溶解度は吸窒末期の一定値とした。後述の窒素の活量係数は、その値で各温度における純鉄の飽和溶解度の文献値⁴⁰⁾ (1400, 1500°C は外挿値) を割ることにより算出した。 C は約 30 min で 4.3% から 4.1% まで低下した。

Fig. 2 に、溶鉄量 20 kg, 温度 1500°C, Ar 流量 10.0 NL/min で行った脱窒実験の 1 例を示した。初期値

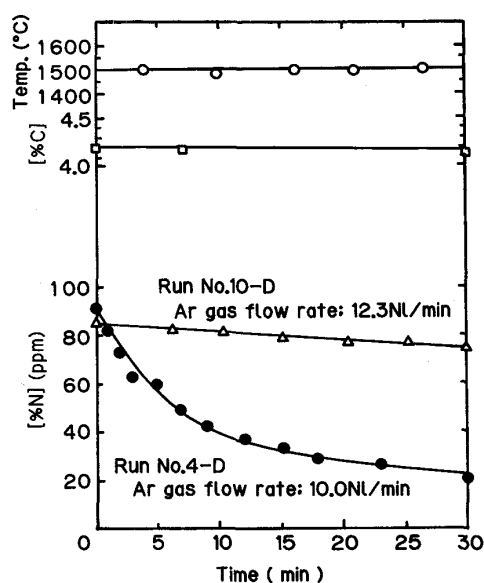


Fig. 2. Examples of the result of nitrogen desorption; Run No. 4-D, Ar flow rate of 10.0 NL/min; Run No. 10-D, Ar flow rate of 12.3 NL/min, Ar was blown on the melt surface.

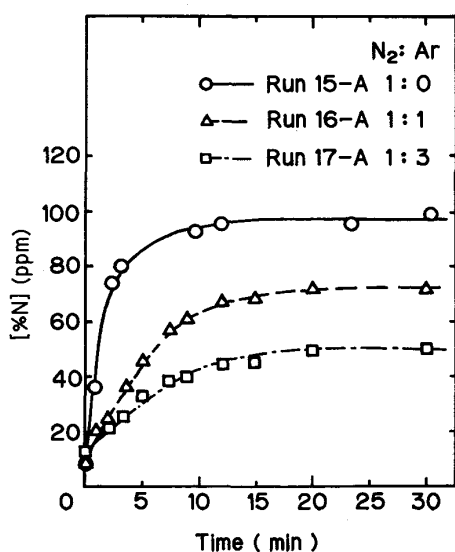


Fig. 3. The results of nitrogen absorption from Ar- N_2 gas mixture, at 1500°C, the total gas flow rate of 16.0 NL/min.

の 90 ppm から 30 min で 20 ppm まで脱窒したが、さらに実験を続ければ、更に窒素含有量は下がる傾向を示した。このように脱窒は吸窒にくらべ遅いと考えられる。図中の△印は、窒素で飽和した溶鉄の表面に Ar を 12 NL/min で吹きつけた時の脱窒挙動を見たものである。30 min での脱窒量は約 10 ppm であり、底吹きした場合にくらべ、著しく脱窒速度は小さかった。

Fig. 3 には、溶鉄量 20 kg, 温度 1500°C, 総ガス流量を 16 NL/min で一定とし、Ar で希釈することにより、 P_{N_2} を 1, 0.5, 0.25 atm とした時の吸窒実験の結果を示した。 N の飽和含有量は、それぞれ、1:1/√2:0.5 となった。また、飽和に達する時間は、純 N_2 とくらべ、Ar- N_2 混合ガスでは遅かった。

4. 考 察

4.1 速度式の導出

通常、ガス-メタル間反応の律速段階としては、ガス側およびメタル側の物質移動と界面での化学反応が考えられている。しかし、前述のように、吸窒と脱窒で反応次数が異なるとされていること、および、本実験結果でも脱窒は吸窒にくらべ遅いと考えられることより、界面での化学反応は律速段階とはならないとみなした。また、気泡-溶鉄間の反応では、気泡が溶鉄と平衡する組成で溶鉄を離脱する場合も考えられる。以下、i) 溶鉄側物質移動律速、ii) ガス側物質移動律速、iii) ガス供給律速の三つの場合につき、速度式を導出した[†]。

i) 溶鉄側物質移動律速

物質移動フラックス j (mol/cm²s) は

$$j = k_m (C_N^i - C_N) \dots \dots \dots (1)$$

で与えられる。ここに、 C_N , C_N^i (mol/cm³) は溶鉄バルク、および、界面における N の濃度、 k_m (cm/s) は溶鉄側の見かけの物質移動係数である。この式を用いて物質収支式を立て、 C_N を [%N] に変換して積分すると、

$$\ln \left| \frac{[\%N]_e - [\%N]_0}{[\%N]_e - [\%N]} \right| = \frac{\rho_{Fe} A k_m}{W} t \dots \dots \dots (2)$$

を得る。ここに、[%N]_e はガス相と平衡する窒素含有量、[%N]₀ と [%N] は初期および時間 t における窒素含有量、 ρ_{Fe} は溶鉄密度で、本実験の温度範囲では、6.5 g/cm³⁴¹⁾ で一定とみなした。 A (cm²) は総反応界面積、 W (g) は溶鉄質量である。

ii) ガス側物質移動律速

[†] 門口¹²⁾はメタル側物質移動と化学反応の混合律速モデル、また、天野³¹⁾は二重境界膜モデルに基づく解析を行っている。しかし、本実験のような比較的大型の実験では、データのばらつきもかなり大きいので、そのような厳密な取扱いはずかしく、単一律速機構で整理するとどうなるかを論ずる。

物質移動フラックス j は、近似的に¹²

$$j = k_g(C_{N_2}^i - C_{N_2}^b) \dots\dots\dots (3)$$

と書ける。ここに、 $C_{N_2}^i, C_{N_2}^b$ (mol/cm³) は界面およびガスバルクにおける N_2 の濃度、 k_g (cm/s) はガス側の見掛けの物質移動係数である。理想気体を仮定すれば、 $C_{N_2} = P_{N_2}/RT$ である。界面では、 $N_2 \rightleftharpoons 2N$ の平衡が成り立っているため、その平衡定数 K を用いて P_{N_2} を [%N] に変換する。物質収支式を立て、積分すると、[%N]_e ≠ 0 の場合、

$$\frac{1}{[\%N]_e} \ln \left| \frac{[\%N]_e + [\%N]}{[\%N]_e - [\%N]} \right| / \left| \frac{[\%N]_e + [\%N]_0}{[\%N]_e - [\%N]_0} \right| = \frac{400M_N f_N^2 A k_g}{WRTK} t \dots\dots\dots (4)$$

また、[%N]_e = 0 の場合には、

$$\frac{1}{[\%N]} - \frac{1}{[\%N]_0} = \frac{200M_N f_N^2 A k_g}{WRTK} t \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここに、 M_N は窒素の原子量、 f_N は活量係数、また、[%N]_e はバルクガスと平衡する [%N] である。

iii) ガス供給律速

脱窒において、気泡が溶鉄中の N 含有量と平衡する P_{N_2} を持つて溶鉄を離脱するとすれば、単位時間当たり、流量 Q_g (Ncc/s) のガスが持ち去る N_2 のモル数は、 $C_{N_2} Q_g$ となる。したがって、物質収支式は

$$V \frac{dC_N}{dt} = -2C_{N_2} Q_g \dots\dots\dots (6)$$

となる。上記と同様の換算を行って、(6) 式を積分すると

$$\frac{1}{[\%N]} - \frac{1}{[\%N]_0} = \frac{200M_N f_N^2 Q_g}{WRTK} t \dots\dots\dots (7)$$

となる。なお、 K の値は学振の推奨式⁴⁰⁾ より計算した。

4.2 速度式の適用

Fig. 1, 2 のデータを (2) 式に従ってプロットした結果を Fig. 4 に示した。4-A, 4-D は、それぞれ、吸窒、脱窒に対応している。図より、吸窒の方が直線性がよく、傾きも大きいことがわかる。したがって、脱窒では、溶鉄側物質移動律速ではないと判断した。吹き込んだ Ar 中の P_{N_2} は 2.0×10^{-5} atm と小さいので、同一の脱窒データを (5) 式に従ってプロットしたのが Fig. 5 である。また、同一実験条件の別の実験結果も示した。いずれも、よい直線性を示し、傾きの再現性もよいことがわかる。図中の一点鎖線は、(7) 式より計算したガス供給律速の場合の理論直線である。したがって

¹² 気相内相互拡散のフラックスの厳密な式は、全圧 P 、モル分率 x_{N_2} を用い、 $j_{N_2} = (kP/RT) \ln \{ (x_{N_2}^b - 1)/(x_{N_2}^i - 1) \}$ と表される。これを (3) 式で近似した時の誤差は、 $x_{N_2}^b = 0.5$ の時最大約 25% であるので、簡単のために (3) 式を用いた。

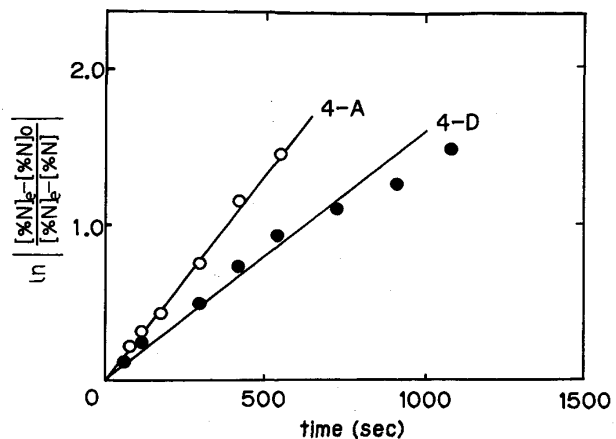


Fig. 4. The first order plot for the absorption and desorption of nitrogen.

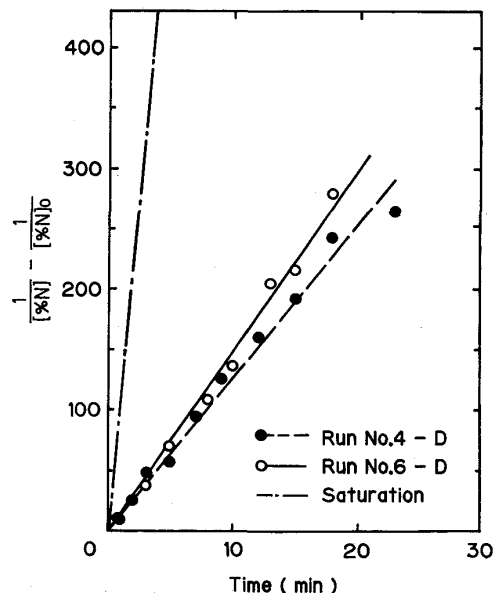


Fig. 5. The second order plot for the nitrogen desorption, according to equations (5) and (7).

て、この脱窒過程はガス供給律速ではなく、溶鉄を離脱する気泡中の P_{N_2} は平衡値の 12% 程度であると考えられる。Fig. 6 は、Fig. 3 に示した Ar- N_2 混合ガスを用いた吸窒データを (4) 式に従ってプロットしたものである。図より、良好な直線性が得られ、 P_{N_2} が異なるにもかかわらず、両者の傾きはよく一致していることがわかる。更に、この傾きは、同一実験条件の脱窒のデータの内挿値にはほぼ対応している。試みに、このデータを (2) 式に従ってプロットしたが、直線性が悪く、傾きも一致しなかつた。

以上より、ガス側に移動抵抗のない純 N_2 吹込みの吸窒では溶鉄側物質移動律速、ガス側に移動抵抗のある

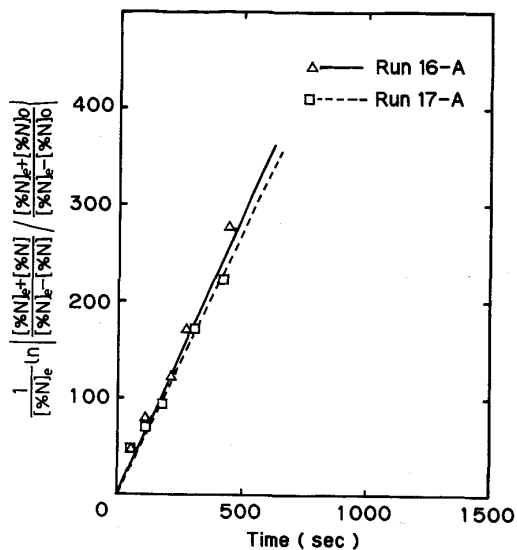


Fig. 6. The second order plot for the nitrogen absorption from Ar-N₂ gas mixture, according to equation (4).

Ar-N₂ 混合ガス吹込みの吸窒と Ar による脱窒ではガス側物質移動律速と判断した。各速度式の適用により求められた Ak_m , Ak_g の値を, Table 1, 2 に示した。

4.3 溶鉄の酸化とその防止策

溶解時間が長くなると, Si がほとんどなくなる。しかし, C 含有量が 4 % 以上であるので, バルクの O の活量は非常に小さいと考えられるにもかかわらず, 熱電対保護管に FeO と思われる斑点が付着した。その数が多くなると, 吸・脱窒速度は小さくなった。その対策として, 実験の途中で Si が約 0.5 % 以上となるよう, 少量の Si を添加した。また, Run No. 15 では, SiO₂ 45 wt%, CaO 40 wt%, MgO 15 wt% のスラグを表面に添加した。いずれの場合も, 上記斑点はなくなり, 吸・脱窒速度は大きくなった。このように, 溶鉄表面で FeO ができると, それが溶鉄内に巻き込まれ, 吸・脱窒速度を低下させることがわかった。更に, この FeO は C では還元されにくく, Si によつて還元されることがわかった。なお, Run No. 14 以後は, FeO の生成防止策を施したが, それ以前の実験では, 多少, FeO の付着が見られた。

4.4 Ak_m , Ak_g におよぼす実験条件の影響

4.4.1 ガス流量の影響

溶鉄質量 20 kg, 温度 1500°C における結果を Fig. 7 に示した。図中の番号は Run No. である。脱窒実験より得られた Ak_g の値は, FeO 生成の防止策を施したもの (14~18) と施さなかつたもの (2~7) に大別でき, 前者の方が大きかった。また, いずれの場合も, Ak_g はガス流量に比例して増加すると考えられる。別の実験に

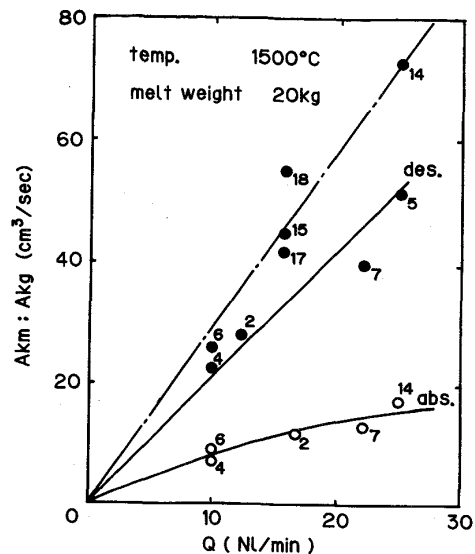


Fig. 7. The dependence of Ak_g and Ak_m on the gas flow rate.

よれば, 本実験のガス流量範囲では, 分散気泡径の分布は流量に依存しないので, 流量の増加は気泡数の増加となる。したがって, 上記の結果は妥当と考えられる。

一方, 純 N₂ を吹き込んだ吸窒実験より得られた Ak_m のガス流量に対する依存性は, 直線より小さ目にずれる傾向を示した。稲田・渡辺⁸⁾ は NaOH 溶液への CO₂ 吸収実験において, 液側物質移動の Ak_L がガス流量の 0.65 乗に比例すると報告している。また, FRUEHAN¹¹⁾ は, NaOH 溶液への CO₂ 吸収, 溶銅および溶銀の O₂ 吸収において, Ak_m はガス流量の 0.75 乗に比例するとしている。本実験結果を両対数プロットしたところ, Ak_m は Q_g の 0.65 乗に比例するとみなせた。このように, 気泡分散相内の液側物質移動は, ガス流量に比例しては促進されないと考えられる。

4.4.2 浴深さの影響

温度 1500°C, ガス流量 10 NL/min における結果を Fig. 8 に示した。浴深さは, 溶鉄質量を 10, 20, 30 kg とすることにより変化させた。横軸の L (cm) は, 炉の内径と溶鉄の密度より求めた, 静止浴深さである。 Ak_g , Ak_m 共に原点を通る直線に乗っており, 浴深さに比例するとみなした。門口ら¹²⁾ は, 吸窒実験において, 気泡生成時の寄与を 15~22% と見積もっているが, 本実験結果からは, そのような評価はできなかつた。なお, 脱窒の $L=28$ cm の点は直線から大きくずれているが, これは, 炉の深さが 40 cm であるため, 炉上部に巻き込まれた空気からの吸窒が無視できなかつたためと考えられる。

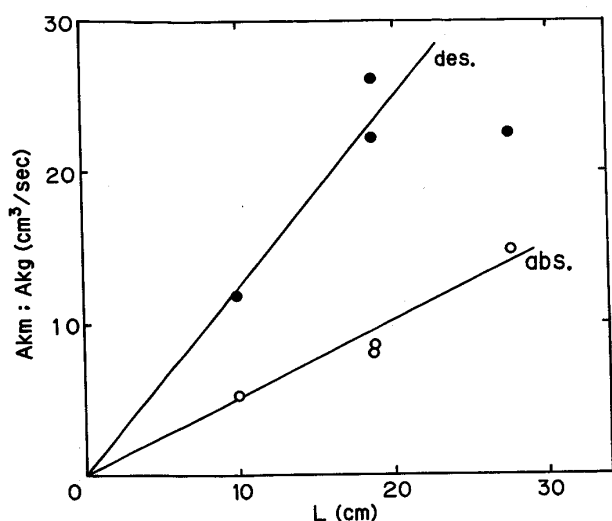


Fig. 8. The dependence of Ak_g and Ak_m on the melt depth.

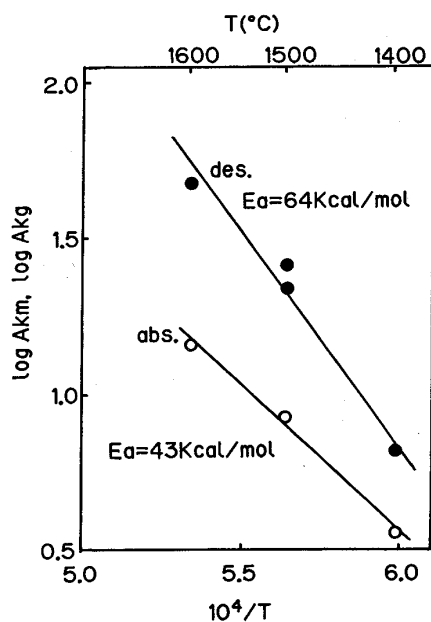


Fig. 9. The dependence of Ak_g and Ak_m on the temperature.

4.4.3 温度の影響

Fig. 9 に、 Ak_g 、 Ak_m の温度依存性を Arrhenius plot の形で示した。図より、見掛けの活性化エネルギーとして、 Ak_g 、 Ak_m で、おのおの 64, 43 kcal/mol と求めた。これらの値は、ガス側、液側の物質移動係数に対する値としては、大き過ぎるが、ここで求めたのは、通常の物質移動係数と総界面積の積であり、単なる温度係数である。高温になれば、気泡の熱膨張による総界面積の増加や、攪拌の強化等の効果も考えられ、温度依存性が大きくなったと考えられる。

4.5 気泡内のガス側物質移動律速の場合のより厳密な取扱い

気泡が溶鉄より窒素を吸収すれば、(3) 式の中の $C_{N_2}^b$ は増加し、物質移動フラックスは時間とともに減少する。したがって、以下に、Ar による脱窒のより厳密な速度式を導出し、検討を行う。

気泡の平均体積を $v(\text{cm}^3)$ 、その表面積を $a(\text{cm}^2)$ 、溶鉄内の平均滞留時間を $\tau(\text{s})$ とする。この気泡が溶鉄より吸収する窒素のモル数 n_{N_2} は

$$n_{N_2} = \int_0^\tau a j dt \quad \dots\dots\dots (8)$$

で与えられる。境界層厚さは薄いと仮定すれば、 $C_{N_2}^b = n_{N_2}/v$ であるから、(8) 式と (3) 式より

$$j = k_g \left(C_{N_2}^i - \frac{1}{v} \int_0^\tau a j dt \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

を得る。気泡-溶鉄界面では平衡が成り立っているので、

$$C_{N_2}^i = \frac{P_{N_2}^i}{RT} = \frac{1}{RT} \frac{f_N^i [\%N]^2}{K} \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。気泡の上昇時間内では、 $[\%N]$ は一定と考えられるので、 $C_{N_2}^i$ も一定となる。したがって、(9) 式を微分し、

$$\frac{dj}{dt} = -\frac{ak_g}{v} j \quad \dots\dots\dots (11)$$

を得る。 $t=0$ で $C_{N_2}^b=0$ として、(11) 式を積分すると、

$$j = k_g C_{N_2}^i \exp\left(-\frac{ak_g}{v} t\right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

となる。(8) 式に (12) 式を代入して積分すると、

$$n_{N_2} = v C_{N_2}^i \left[1 - \exp\left(-\frac{ak_g}{v} \tau\right) \right] \quad \dots\dots\dots (13)$$

となる。窒素の物質収支式は

$$-\frac{W}{100M_N} d[\%N] = 2N n_{N_2} dt \quad \dots\dots\dots (14)$$

で与えられる。ここに N は、 $N = Q_g/v$ で与えられる単位時間当たりの通過気泡数である。(10)、(13)、(14) 式より、

$$\begin{aligned} -\frac{d[\%N]}{dt} &= \frac{200M_N Q_g f_N^2}{WRTK} \\ &\times \left[1 - \exp\left(-\frac{ak_g}{v} \tau\right) \right] [\%N]^2 \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

を得る。右辺の $[\%N]^2$ の係数を α と置き、(15) 式を積分すれば、

$$\frac{1}{[\%N]} - \frac{1}{[\%N]_0} = \alpha t \quad \dots\dots\dots (16)$$

となり、2 次の反応速度式を得る。ここで、 $ak_g \tau/v$ が十分大きいと、

$$\alpha = \frac{200M_N Q_g f_N^2}{WRTK} \quad \dots\dots\dots (22)$$

となり、(16) 式は (7) 式と一致する。また、 $ak_g \tau/v$ が十分小さいと、

$$\exp\left(-\frac{ak_g}{v} \tau\right) \div 1 - \frac{ak_g}{v} \tau \quad \dots\dots\dots (23)$$

と近似でき、

$$\alpha = \frac{200M_N f_N^2 N a k_g \tau}{WRTK} \dots\dots\dots (24)$$

となり、 $N\tau a$ は総界面積 A に等しいので、(16) 式は (5) 式と一致する。

(16) 式を本実験結果に適用すると、 1500°C では、 $Q_g=25\text{ NL/min}$ で最大の脱窒速度を得たが、この場合、 $ak_g\tau/v=2.73\times 10^{-2}$ となった。したがって、本実験では、 $ak_g\tau/v$ は十分小さく、速度式は (5) 式で近似できることがわかった。また、前報⁴²⁾ で報告した 1250°C における気泡径分布より、平均体積を求めると $v=0.63\text{ cm}^3$ であつた。これに熱膨張の補正を加えると、 $v=0.73\text{ cm}^3$ となる。更に、平均気泡上昇速度 2.72 m/s ³⁸⁾ と、静止浴深さ 20 cm を用いると、 $\tau=0.74\text{ s}$ となる。これらの値を用いて、 k_g を求めると $k_g=7.0\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ と求まつた。

FRUEHAN⁴³⁾ は 30 t Q-BOP の操業モデルの中で、ガス流量 $0.7\text{ Nm}^3/\text{s}$ の場合、平均気泡径 8.4 cm 、滞留時間 0.44 s と推定している。それらの値と上記の k_g を用いて計算すると、 $ak_g\tau/v=2.2\times 10^{-2}$ となる。したがって、FRUEHAN⁴³⁾ は脱窒の場合、ガス供給律速としているが、本実験結果からは、実操業においても、ガス側物質移動が律速段階になると推定できる。

4.6 速度定数に関する他の研究との比較

従来の吸・脱窒の速度定数と比較するためには、本実験結果より、 k_g, k_m を評価する必要がある。このため、前節のように、 $v=0.73\text{ cm}^3$ 、 $\tau=0.074\text{ s}$ を仮定する。脱窒では、すでに示したように、 $k_g=7.0\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ となった。ガス側物質移動係数を評価した報告は、レベテーション法による天野ら³¹⁾ のものだけである。彼らのデータを 1500°C に外挿すると、 $k_g=1.2\text{ cm/s}$ となった。この違いは、彼らの実験条件では、ガス線速度が約 2 m/s であるのに対し、気泡内のガス循環速度がそれほど大きくないためと考えられる。

吸窒では、 1500°C 、 $Q_g=25\text{ NL/min}$ の時の $Ak_m=17.2\text{ cm}^3/\text{s}$ の値を用い、 $A=N\tau a$ に上記の仮定を用いると、 $k_m=1.65\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ となった。天野ら³¹⁾ のデータを 1500°C に外挿すると、 $k_m=1.61\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ となった。また、長、井上¹⁸⁾ はか多くの研究者¹⁶⁾²⁴⁾ が、界面活性元素の影響のない場合の値として、 1600°C で、ほぼ $3.0\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ と報告している。更に、門口ら¹¹⁾ は、低ガス流量で純 N_2 を吹込んだ場合の吸窒実験結果を 1 次の速度式で整理したとき、見掛けの速度定数として、 1580°C で $0.01\sim 0.03\text{ cm/s}$ と見積もっている。したがって、 1600°C で $3.0\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ 、活性化エネルギー

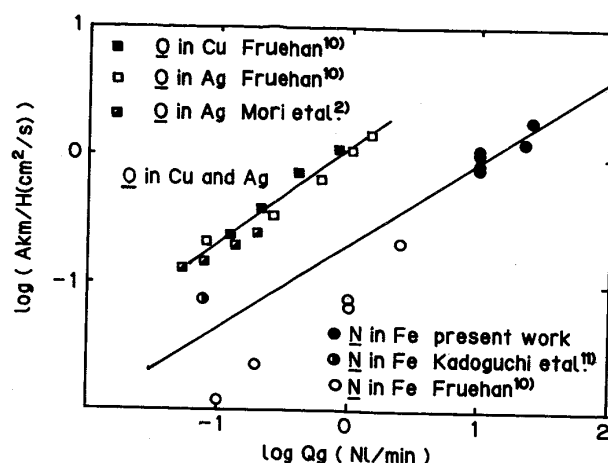


Fig. 10. Comparison of Ak_m/H among the present results and the published data.

ギー 20 kcal/mol ¹⁸⁾ を用い、 1500°C に外挿すると、 $k_m=2.2\times 10^{-2}\text{ cm/s}$ となる。このように、溶鉄側の物質移動係数はかなりよく一致した。

しかし、上記の取扱いでは、気泡の平均体積や滞留時間にかなり大胆な仮定を置いており、吹込み条件下におけるデータの比較を行う場合、 Ak_m 、 Ak_g を用いる方がより厳密と考えられる。ただし、実験条件を整えるため、それらを浴深さ H で割つたもので、以下に比較した。

Fig. 10 には、 Ak_m/H と標準状態でのガス流量の両対数プロットを示した。本実験結果は、ほとんどが 1500°C のデータであるため、見掛けの活性化エネルギー 43 kcal/mol を用い、 1600°C に換算した値である。FRUEHAN の値¹⁰⁾ は 1600°C での 18-8 ステンレス鋼の吸窒実験の結果である。門口ら¹²⁾ の値は、彼らの報告¹²⁾ の Fig. 13 の極低 O 、 S のデータより計算した。直線は、本実験結果をもとに、傾き 0.65 で引いたものである。門口らの値と比べ、本実験結果の外挿値は小さいが、気泡の分散状態の差を考慮すれば、むしろ、両者は驚くほど一致しているとみなせる。しかし、FRUEHAN の値との差は、気泡分散状態の差か、溶鉄組成の差に起因するのか、不明である。図中には、森ら²⁾ と FRUEHAN¹¹⁾ による、溶銀、溶銅中の O の移動に関するデータも示したが、溶鉄中の N と比べ約 1 桁大きな値となつている。溶銅中の O の移動に関しては、他の研究者⁵⁾⁷⁾ もほぼ一致した値を報告しており、溶鉄中の N の移動は、溶銀、溶銅中の O の移動に比べ、遅いと結論できる。

Ak_g/H に関しては、THEMELIS と SCHMIDT⁴⁾ が、 $0.1\text{ wt}\%$ O 以上の溶銅の CO 脱酸において、ノズルレイノルズ数に対し整理した。また、BRIMACOMBE ら⁹⁾ は、 Air-SO_2 混合ガスからの SO_2 の H_2O_2 溶液への吸収に関する研

究の中で,

$$Ak_{SO_2}/H = 3.3 \times 10^{-3} Re - 5.0 \quad \dots\dots\dots (25)$$

を与えた. 更に, THEMELIS と SCHMIDT の結果に温度補正を加え,

$$Ak_{CO}/H = 0.118 Re + 127 \quad \dots\dots\dots (26)$$

を与えた. ここに, Re は各実験温度におけるノズルレイノルズ数である. 本実験で, 1500°C , $Q_g = 20 \text{ Nl/min}$ の場合, $Re = 6.02 \times 10^3$ となるので, (25), (26) 式より, $Ak_{SO_2}/H = 14.9$, $Ak_{CO}/H = 837$ となる. 実測値は約 2.5 であるから, いずれの値より著しく小さい. この差は, CO 脱酸では高 O 濃度で表面張力が小さく, また, SO_2 吸収では水溶液のため, 気泡径が小さく, 比表面積が大きいためと考えられる.

5. 結 言

(1) 純 N_2 吹込みによる吸窒は, 溶鉄側物質移動により律速され, 1 次の速度式で整理した. Ar- N_2 混合ガスからの吸窒および Ar による脱窒は, ガス側物質移動により律速され, 2 次の速度式で整理した.

(2) 各速度式のプロットより速度定数 Ak_g , Ak_m を求め, 実験条件に対し整理した.

(i) Ak_g はガス流量に比例して増加したが, Ak_m はガス流量の 0.65 乗に比例して増加した.

(ii) Ak_g , Ak_m 共に浴深さに比例して増加した.

(iii) Ak_g , Ak_m の温度依存性は大きく, 見掛けの活性化エネルギーは, おおの, 64, 43 kcal/mol であった.

(3) 気泡内のガス側物質移動に対し, より厳密な速度式を導出し, 本実験結果より, 実炉における Ar バブリングによる脱窒でも, 気泡は窒素で飽和していないと推定した.

(4) 気泡-溶鉄間の窒素の移動は, 気泡-溶銀, 溶銅間の酸素の移動に比べ, 著しく遅いことがわかった.

文 献

- 1) K. NAKANISHI, T. FUJII and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, **2** (1975), p. 193
- 2) 森 一美, 佐野正道, 菱田 護, 鈴木 鼎: 鉄と銅, **55** (1969), p. 1142
- 3) 森 一美, 佐野正道, 星野秀夫: 鉄と銅, **61** (1975), p. 182
- 4) N. J. THEMELIS and P. R. SCHMIDT: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1313
- 5) C. R. NANDA and G. H. GEIGER: Metall. Trans., **2** (1971), p. 1101
- 6) R. D. PEHLKE and A. L. BEMENT, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **224** (1962), p. 1237
- 7) R. J. ANDREINI, J. S. FOSTER and R. B. PHILLIPS: Metall. Trans., **8B** (1977), p. 633
- 8) 稲田爽一, 渡辺哲弥: 鉄と銅, **63** (1977), p. 37
- 9) J. K. BRIMACOMBE, E. S. STRATIGAKOS and P. TARASSOFF: Metall. Trans., **5** (1974), p. 763
- 10) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., **6B** (1975), p. 573
- 11) R. J. FRUEHAN: Met. Technol., **7** (1980), p. 95
- 12) 門口維人, 佐野正道, 森 一美: 鉄と銅, **71** (1985), p. 70
- 13) 別所永康, 谷口尚司, 菊池 淳: 鉄と銅, **71** (1985), p. 1623
- 14) J. CHIPMAN and D. MURPHY: AIME Tech. Publ., (1935) 591
- 15) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mem. Sci. Rev. Met., **60** (1963), p. 143
- 16) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. TMS-AIME, **227** (1963), p. 844
- 17) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と銅, **53** (1967), p. 1393
- 18) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と銅, **54** (1968), p. 19
- 19) 鈴木 鼎, 森 一美, 伊藤洋平: 鉄と銅, **55** (1969), p. 877
- 20) 長 隆郎, 岡村正義, 井上道雄: 鉄と銅, **55** (1969), p. 1176
- 21) T. CHOH, M. KURATA and M. INOUE: Proc. Int. Conf. on The Science and Technology of Iron and Steel, ISIJ., Part I (1971), p. 548
- 22) 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と銅, **57** (1971), p. 213
- 23) 成田貴一, 小山伸二, 牧野武久, 岡村正義: 鉄と銅, **57** (1971), p. 2207
- 24) 姉崎正治, 清水高治, 盛 利貞: 鉄と銅, **57** (1971), p. 1109
- 25) 佐野正道, 森 一美, 松島美継, 鈴木 鼎: 鉄と銅, **58** (1972), p. 254
- 26) 長 隆郎, 久世富士夫, 井上道雄: 鉄と銅, **59** (1973), p. 372
- 27) 長 隆郎, 清水 真, 井上道雄: 鉄と銅, **59** (1973), p. 1914
- 28) 萬谷志郎, 篠原忠広, 戸崎秀男, 不破 祐: 鉄と銅, **60** (1974), p. 1443
- 29) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と銅, **62** (1976), p. 43
- 30) 長 隆郎, 山田哲夫, 井上道雄: 鉄と銅, **62** (1976), p. 334
- 31) 天野和男, 伊藤公允, 坂尾 弘: 鉄と銅, **62** (1976), p. 1189
- 32) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 田中英夫, 細田秀人: 鉄と銅, **63** (1977), p. 2077
- 33) 長 隆郎, 森谷 徹, 井上道雄: 鉄と銅, **64** (1978), p. 701
- 34) R. J. FRUEHAN and L. J. MARTONIK: Metall. Trans., **11B** (1980), p. 615
- 35) 長 隆郎, 竹部 隆, 井上道雄: 鉄と銅, **67** (1981), p. 2665
- 36) Y. K. RAO and H. G. LEE: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 209
- 37) H. G. LEE and Y. K. RAO: 同上, p. 221
- 38) 川上正博, 富本 登, 北沢康憲, 奥山 優, 伊藤公允: 鉄と銅, **70** (1984), p. 285
- 39) 講座・現代の金属学, 製錬編 1, 鉄鋼製錬 (大谷正康編 (日本金属学会)) (1979) p. 27
- 40) 製鋼反応の推奨平衡値 (製鋼第 19 委員会編 (日本学術振興会)) (1968), p. 158
- 41) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編) (1971), p. 20
- 42) M. KAWAKAMI, Y. KITAZAWA, T. NAKAMURA, T. MIYAKE and K. ITO: Trans. ISIJ, **25** (1985), p. 394
- 43) R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, **3** (1976), p. 33