

技術資料

製鉄・製鋼の反応工学*

鞭 巖**

Chemical Reaction Engineering for Production of Iron and Steel.

Iwao MUCHI

1. 緒 言

製鉄、製鋼のプロセスで、高炉と転炉はともに主要な反応装置となつていますが、両者ともまだ black box (開かずの箱) であるといつてよかろう。目覚しい速度で進んでゆく現場技術を理論解析が追っかけているのが現状である。ここでは、これら反応装置について、最近、筆者らが展開した反応工学的な解析と、それら理論解析に伴つて生じた基礎的な問題点を主体として、他の研究者の研究結果を加味しながら、平易に解説してみたいと思う。

複雑な現象を理論的に解析する際には、かなり大胆に近似化したモデルの設定が必要となる場合があるが、とくに、数学的な取り扱いに便利のように表現されたモデルが数学的モデルとよばれている。モデルには現象の近似化に伴つて必然的に未知のパラメータが含まれてくる。未知のパラメータが少なく、実際の現象にできるだけ近く表現されたモデルは、実用性という点ですぐれたモデルといえよう。個々の場合に応じて、どの程度のモデル化でよいのかという model identification のセンスには、たとえば、次元解析に当つて、現象に重要な影響をおよぼすと考えられる変数を選択する際の判断と同様に、ある程度の経験が要求されよう。製精錬プロセスの解析に携わる技術者は、現象のモデル化の手法に馴れて頂く必要があるように感じられる。適切な数学的モデルは、プロセス特性の解明、操業改善、プロセス制御、あるいは新プロセスの開発に大きな役割を果たすはずである。

従来発表された各種数学的モデルは、総括的な熱収支や物質収支、熱力学の基本的な関係、操業データの統計的な修正計算などに基いたモデルが大多数であるが、さらに有効適切な制御を望む場合には、反応装置内部での伝熱、物質移動、反応速度などの移動速度を取り入れた数学的モデルが必要となろう。製鉄、製鋼反応では、気相、液相、固相が組み合わされた複雑な高温反応となるため、速度論的解析が困難であるが、反応速度が解明されないかぎり、炉内状況の適確な把握は期待できない。

計算機制御が最近注目されているが、計算機制御では数学的モデルを電子計算機に組みこんでおいて、情報処理と数学的演算を計算機にさせながら制御することになるが、多くの変数を含む高炉プロセスや、迅速操業の転炉プロセスでは、計算機制御の効用が顕著なものとなる

う。たとえば、高炉の計算機制御では、単に外乱による炉況の変動を抑えて炉況を安定化させるだけでなく、計算機の機能を十分発揮させて、熱風炉、酸素製造装置、焼結炉などの付属装置とも組み合わせて、経済的な最適制御がいずれ可能となろう。

2. 高 炉

高炉の羽口先付近で起こるコークスのガス化反応を $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

で表わすと、 CO_2 分子は反応する前にコークス粒子の表面まで拡散しなければならない。いま、流体境膜内の拡散とコークス表面での化学反応の両過程だけを考えよう。

コークスの単位表面積当りについての各速度をそれぞれ r_f, r_c [mol/cm²·sec] とすると

$$r_f = (D/\delta_f)(C - C_0) = k_f(C - C_0) \dots\dots\dots (1)$$

$$r_c = k_c C_0 \dots\dots\dots (2)$$

とかける。ただし、 C_0 : コークス表面での CO_2 の濃度 C : ガス本体中での CO_2 の濃度 [mol/cm³], D : 分子拡散係数 [cm²/sec], δ_f : 流体境膜厚さ [cm], k_f : 境膜内物質移動係数 = D/δ [cm/sec], k_c : 反応速度定数 [cm/sec]

CO_2 ガスは表面まで拡散しただけ反応すると考えれば、 $r_f = r_c \equiv r$ とおいて、(1), (2) 式より

$$C_0 = k_f C / (k_f + k_c) \dots\dots\dots (3)$$

$$(3) \text{式を}(2) \text{式へ代入すると}$$

$$r = k_f k_c C / (k_f + k_c) \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式を次のようにかきかえておこう。

$$r_c = k_c C / \{1 + (k_c/k_f)\} \dots\dots\dots (5)$$

$$r_f = k_f C / \{(k_f/k_c) + 1\} \dots\dots\dots (6)$$

$k_f \gg k_c$ ならば、(5) 式から

$$r_c = k_c C \dots\dots\dots (7)$$

となり、化学反応律速となる。

$k_f \ll k_c$ ならば、(6) 式から

$$r_f = k_f C \dots\dots\dots (8)$$

となり、流体境膜内拡散律速となる。(7) 式は (2) 式で $C_0 \equiv C$ とみなせる場合であり、(8) 式は (1) 式で C_0 が C にくらべて無視できる場合に相当する。

分子拡散係数 D は絶対温度 T の 1.5~2 乗に比例して

* 昭和41年2月5日受付

** 名古屋大学工学部 工博

変化するが、反応速度定数 k_c は Arrhenius 式から T の指数関数だから、高温になるほど k_c の増加が著しくなる。したがって、低温では化学反応律速でも、高温域では境界膜内拡散律速となる傾向がある。

この現象については、炭素粒子の燃焼の場合、反応速度定数が、高温になると温度によるよりも粒子径や流速の影響を受けやすくなり、律速段階が化学反応から流体境界膜内拡散へ移行することが、Arrhenius プロットにより示されている¹⁾²⁾。

コークスのように多孔性粒子の場合には、コークス粒子内部の細孔内をガスが拡散する。細孔径が小さい場合には、Knudsen 流れによる拡散の方が分子拡散よりも優越的になり、とくに触媒反応の場合に重視されている。この流れでは、ガス分子の大部分が他の分子と衝突しないで直接細孔の内壁面に衝突してはねかえる。

一般に、多孔性粒子とガス間の反応の場合、①流体境界膜内拡散、②細孔内拡散、③細孔表面上での反応（吸着脱着を含めて）の過程に分けて考えられよう。①は反応を伴わない分子拡散であるが、細孔内部では反応しながら拡散する。すなわち、①と②および③とは直列過程であるが、②と③とは並列の過程だから②と③とは同時に考慮しなければならない。もしも、①の抵抗が無視できれば、表面の分圧は気体本体の分圧で近似できる。一方、②の抵抗が無視できれば、細孔内部の濃度は細孔入口の濃度と同じになる。

細孔内拡散速度が化学反応速度にくらべて十分はやい場合には、ガス反応物は細孔の奥まで均一に到達するので粒子が等温の状態では、細孔表面では粒子外表面と同じ速度で反応が進むはずである。逆の場合には、反応物は細孔の奥まで到達しなくなるので、細孔内での反応に有効な表面積が減少し、粒子全体としての反応速度が低下する。この傾向が強い場合には、細孔内部の大部分が反応に不活性となり、総括的な反応速度が粒子の空孔率に無関係になる。

細孔内部の表面積がどの程度まで反応に寄与しているかを示すのに、あるいは、細孔内での物質移動が反応速度に与える影響を定量的に表わす因子として、固体触媒反応の分野ではふるくから、触媒有効係数 (Effectiveness factor) E_f が使用されている。 E_f の定義は

$$E_f = \frac{\text{(実際の反応速度)}}{\text{(粒内拡散抵抗を無視した場合の反応速度)}} \quad (9)$$

であり、分母は、粒内で濃度と温度の勾配がないとした場合、すなわち、細孔内でのガスの濃度と温度が外表面でのそれらに等しいとみなした場合の理想的な反応速度である。 $E_f=1$ ということは、実際に、粒内拡散の影響が無視できるという意味である。粒内で温度勾配がない場合には、つねに、 $E_f < 1$ となる。

とくに、粒子内部で温度勾配がなく、不可逆 1 次反応の場合には、Thiele modulus: m を使って、有効係数 E_f と m との関係が理論的に求められている³⁾。すなわち、球形粒子として取り扱った場合には、次の関係がかける。

$$E_f = \frac{3}{m} \left(\frac{1}{\tanh m} - \frac{1}{m} \right) = \frac{3}{m^2} (m \coth m - 1) \dots (9)$$

ここで、

$$m = R \sqrt{k_v/D_s} = R \sqrt{k_s a/D_s} = R \sqrt{k_m/v D_s} [-]$$

k_v, k_s, k_m : 粒子単位容積当りの、粒子内表面積当りの、粒子単位質量当りの反応速度定数 [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$], [$\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$], [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{sec}$] であり、 R : 粒子半径 [cm], a : 粒子単位容積当りの内表面積 [cm^2/cm^3], v : 粒子の比容 = $1/\rho_p$ [cm^3/g], D_s : 粒内拡散係数 [cm^2/sec], ρ_p : 粒子密度 [g/cm^3] である。

反応速度を、粒子単位容積当りの着目成分 A のモル数の変化速度で表わすと、1 次不可逆反応では

$$r_v = -dn_A/V_p d\theta = k_v C_A [\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}] \dots (10)$$

とかける。 θ : 時間 [sec] であり (10) 式で、 k_v の代りに、 $k_s a$, あるいは $k_m \rho_p$ とかいてよい。ただし、 $\rho_p = m_p/V_p = m_p/(V_s + V_g m_p)$, m_p : 粒子の質量 [g], V_p : 粒子の容積 [cm^3], V_s : 粒子固相の実容積 [cm^3], V_g : 粒子単位質量当りの細孔の全容積 [cm^3/g] である。(9) 式は、粒内での濃度分布が分つているとき、定常状態下では、細孔内での反応速度が細孔入口での拡散速度に等しくなるという条件から求められる。 E_f の誘導など詳細については適当な成書⁴⁾⁵⁾がある。

粒内拡散係数 D_s と細孔内有効拡散係数 D_e [cm^2/sec] との関係は次式で表わされる。

$$D_s = \varepsilon_p \xi D_e = \delta D_e \dots (11)$$

ただし、 δ : diffusibility $\equiv \varepsilon_p \xi$ [-], ε_p : 空孔率 [-], ξ : 迷宮度 (labyrinth factor) [-] である。前述のように、単一細孔内での拡散現象は、分子拡散と Knudsen 拡散とによつて説明されるが、WHEELER⁶⁾によつて次式が示された。

$$D_e = D \{1 - \exp(-D_k/D)\} \dots (12)$$

D : 分子拡散係数 [cm^2/sec], D_k : Knudsen 拡散係数 [cm^2/sec] である。 \bar{r} : 細孔の平均半径 [cm], λ : 平均自由行路 [cm] とすると、 $D_k/D = 2\bar{r}/\lambda$ の関係から、 $\bar{r} > \lambda$ のとき $D_e \rightarrow D$, 逆の場合には、 $D_e \rightarrow D_k$ となる。空孔率 ε_p は

$$\varepsilon_p = V_g m_p / \{V_g m_p + (m_p/\rho_s)\} = V_g \rho_s / (V_g \rho_s + 1) \dots (13)$$

で定義される。ここで、 ρ_s : 粒子の真密度 = m_p/V_s

成書⁷⁾によつては、球座標によらないで、平板や円柱状の細孔として、1 次元拡散の物理的モデルに基づいた表現を採用している。この場合には、有効係数 E_f は

$$E_f = \tanh h/h \dots (14)$$

で表わされる。ただし、 $h = \bar{L} \sqrt{2k_s/\bar{r} D_e}$ [-] であり、これも Thiele modulus とよばれている。 \bar{L} : 細孔の平均長さ [cm] である。次に、modulus の m と h との関係についてしらべてみよう。

単一粒子について、細孔の数: n , 粒子単位質量当りの全細孔の内表面積: S_g [cm^2/g] とすると

$$S_g = 2\pi \bar{r} \bar{L} \cdot n/m_p, \quad V_g = \pi \bar{r}^2 \cdot \bar{L} \cdot n/m_p$$

$$\therefore \bar{r} = 2V_g/S_g = 2(V_g/V_p)/(S_g/V_p) = 2\varepsilon_p/a \dots (15)$$

また、WHEELER の簡単な細孔モデル⁶⁾では、 S_p : 単一粒子の外表面積 [cm^2] とすると、次のように表わされる。

$$\bar{L} = \sqrt{2} V_p/S_p, \quad \xi = 1/2 \dots (16)$$

(15), (16), (11) 式を使うと

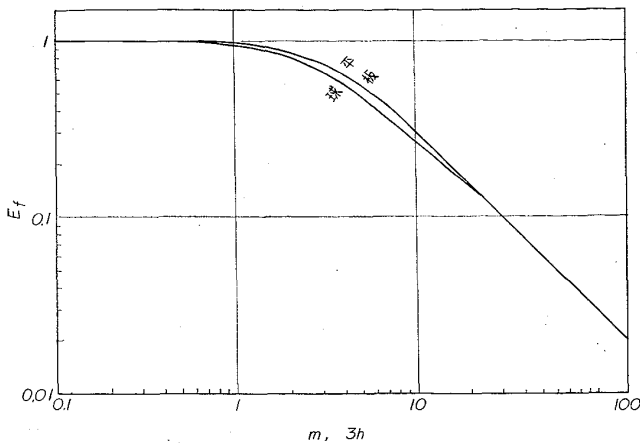


図1 有効係数と Thiele modulus

$$h = \bar{L} \sqrt{\frac{2k_s}{rD_e}} = \frac{\sqrt{2}V_p}{S_p} \sqrt{\frac{2k_s}{(2\varepsilon_p/a)(2D_s/\varepsilon_p)}}$$

$$= \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_s a}{D_s}} = \frac{m}{3}$$

∴ $m = 3h$ (17)

となる modulus として、 m を採用しても、 h を採用しても、えられる E_f の値はほぼ一致する(図1参照)が、とくに、中間領域での両者の差異について ARIS⁹⁾が検討している。図1から、(I) $m < 1$ では $E_f = 1$ 、(II) $1 < m < 10$ (中間領域)では $m \rightarrow$ 大 ($R \rightarrow$ 大, $k_s \rightarrow$ 大, $D_s \rightarrow$ 小)で $E_f \rightarrow$ 小となり、(III) $m > 10$ では E_f は m に逆比例することが分る。

(I)の領域では粒内拡散抵抗が無視でき、 m の値の変化が E_f の値におよぼす影響は小さい。(III)の領域では粒内拡散律速となり、 m の変化の影響が大、すなわち E_f は温度や濃度の影響を受けやすくなる。 m は温度上昇に伴って増加するので、低温域では粒内拡散が無視できるような反応の場合でも、高温域では無視できなくなる現象が考えられる。活性化エネルギーの値を決定する際に、この温度効果に注意しなければならない。

Carbon solution の反応で、総括反応速度を次式で表わしてみる。

$$-dn_A/V_B d\theta = k_{eff} C_A [\text{mol/cm}^3(\text{bed}) \cdot \text{sec}] \dots (18)$$

この有効速度定数 k_{eff} [1/sec] を、WICKER⁹⁾、HEDDEN¹⁰⁾は次式で表わした。 V_B : 層容積, n_A, C_A : CO_2 のモル数と濃度。

$$k_{eff} = 1 / \left(\frac{\delta_f}{F_C D} + \frac{1}{E_f k_m M_C} \right) \dots (19)$$

ここで、 δ_f : 流体境膜の厚さ, F_C, M_C : 層単位容積当りのコークスの表面積 [$\text{cm}^2/\text{cm}^3(\text{bed})$] と質量 [$\text{g}/\text{cm}^3(\text{bed})$], k_m : 反応速度定数 [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{sec}$] である。かれら⁹⁾¹⁰⁾は、温度上昇に伴って律速段階が、化学反応から粒内拡散へ、さらに流体境膜内拡散へと移行することを示し、低温域の $E_f = 1$ のときは $k_{eff} = k_m M_C$, $E_s = E$ で、 $1 > E_f > 1/3$ のときは $k_{eff} = E_f k_m M_C$, $E_s = E/2$ と述べている。ここで、 E : 真の活性化エネルギー, E_s : 実験からえられる見かけの活性化エネルギーである。

HEYNERT¹¹⁾は、carbon solution 反応の場合

$$k_m = 8.3 \times 10^{12} \exp(-80000/RT)$$

$$[\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{sec}] \dots (20)$$

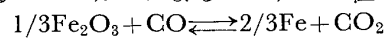
を得ているが、SHERSTOBITOV¹²⁾は、同じ反応で

$$k_s = 6.94 \times 10^6 \exp(-44250/RT)$$

$$[\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \dots (21)$$

となることを示している。(21)式での活性化エネルギーは(20)式の $1/2$ 近くになっている。

高炉シャフト部での酸化鉄粒子の間接還元の場合には反応の進行とともに、粒子内部で生成される反応界面が粒子の中心部へ向って進行する。このような場合には、①流体境膜内拡散、②粒内拡散、③反応界面上での化学反応の過程で、①、②、③が直列となつて進行する。これらの過程は実際には非定常状態で起こるが、従来、固・気系の反応では、定常的に進行すると仮定して理論解析が行なわれ、普遍的に妥当な解析手法として認められている。 CO ガスによるヘマタイト粒子の間接還元反応



の反応速度式には、筆者ら¹³⁾が酸化鉄ペレットの水素還元反応について報告した速度式を適用することができよう。

単一粒子について、①の速度を r_f^* [$\text{mol}(\text{CO})/\text{sec}$] とすると、

$$C - C_0 = r_f^* / 4\pi r_0^2 \phi k_f \dots (22)$$

とかける。②の速度を r_i^* [mol/sec] とすると、

$$C_0 - C_i = r_i^* / \{ (r_0 - r_i) / \sqrt{4\pi r_0^2 \cdot 4\pi r_i^2} \phi D_s \}$$

..... (23)

となる。③の速度を r_c^* [mol/sec] とすると、

$$C_i - C_e = r_c^* / 4\pi r_i^2 \phi k \{ 1 + (1/K) \} \dots (24)$$

とかける。ここで、 C, C_0, C_i, C_e : ガス本体での、粒子外表面での、反応界面での、平衡での CO の濃度, r_0, r_i : 粒子の半径と反応界面までの半径, k_f : 境膜物質移動係数 [cm/sec], k : 反応速度定数 [cm/sec], K : 平衡定数, ϕ : 粒子の形状係数 [-] である。

定常状態を仮定すると、 $r_f^* = r_i^* = r_c^* \equiv r$ となる。(22) ~ (24) 式の辺々相加えると

$$C - C_e = r^* \left(\frac{1}{4\pi r_0^2 \phi k_f} + \frac{r_0 - r_i}{4\pi r_0 r_i \phi D_s} + \frac{1}{4\pi r_i^2 \phi k \{ 1 + (1/K) \}} \right) \dots (25)$$

$$\therefore r^* = \frac{4\pi r_0^2 \phi (C - C_e)}{\left[\frac{(1/k_f) + r_0 \{ 1 - (r_i/r_0) \} (r_i/r_0) D_s}{+ (r_i/r_0)^2 k \{ 1 + (1/K) \}} \right]}$$

$$= \frac{4\pi r_0^2 \phi (C - C_e)}{\left[\frac{(1/k_f) + r_0 \{ (1-f_s)^{-1/3} - 1 \} / D_s}{+ \{ (1-f_s)^{2/3} k (1 + 1/K) \}^{-1}} \right]} \dots (26)$$

が得られる。ただし f_s : 還元率であり、 $1 - f_s = (r_i/r_0)^3$

(26)式の右辺の分母の各項は、それぞれ①、②、③の各過程の抵抗を表わしている。各過程の抵抗が全抵抗に対して占める百分率 $R\%$ と温度との関係について、高反応率の領域と低反応率の領域とで検討した結果が、図2と図3である。これらの図から、低温域では化学反応抵抗が大であるが、高温域では粒内拡散抵抗が大となることがわかる。 k_f については、高炉ガスを対象にして次の(27)式¹⁴⁾に基づいて計算したところ、図4に示すように、流速と温度の増加に伴って増大するが、図2、図3

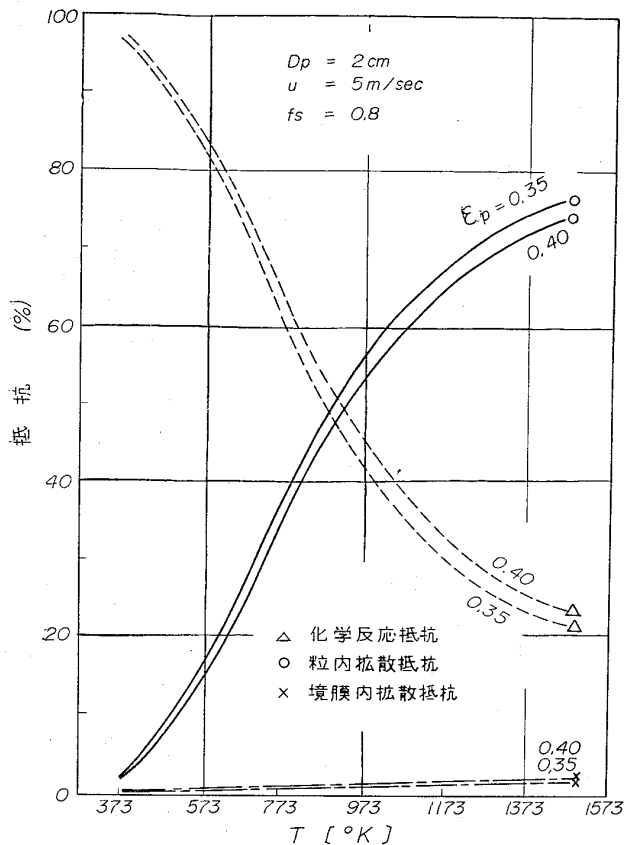


図 2 間接還元における各過程の抵抗 (高還元域)

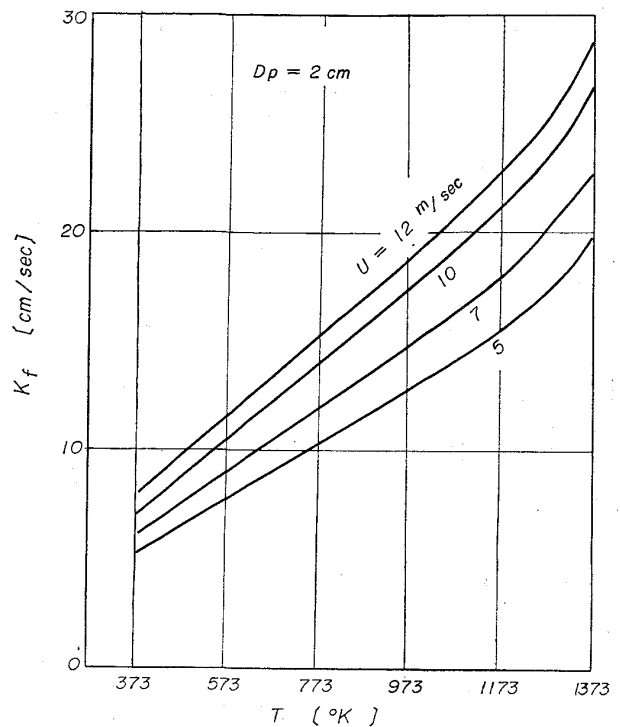


図 4 境界物質移動係数におよぼす温度と流速の影響

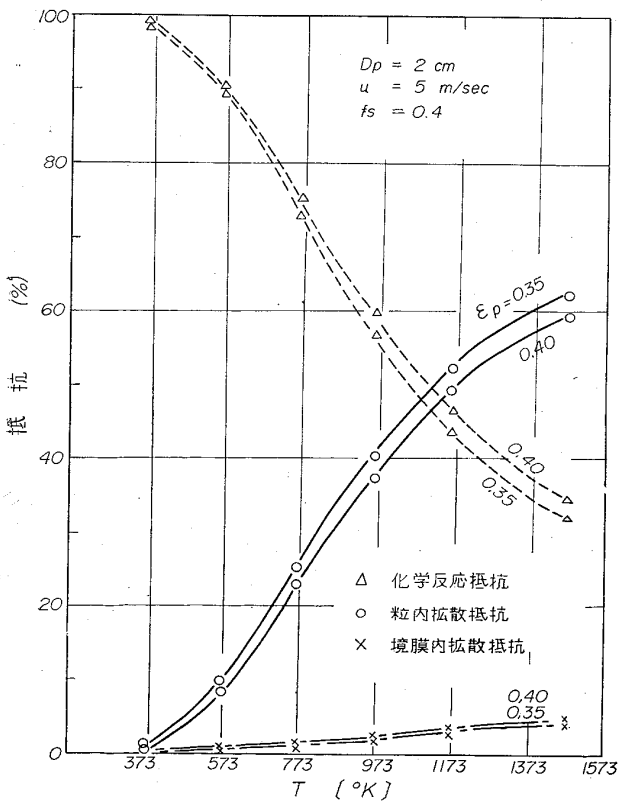


図 3 間接還元における各過程の抵抗 (低還元域)

で明らかのように、境界内拡散抵抗は非常に小さいことがわかった。すなわち、高炉シャフト部では、間接還元反応速度を求める場合、境界内拡散過程は無視して差し支えないといえる。しかし、carbon solution 反応の場合には、流体境界内拡散過程は無視できない。

$$(Sh) = 2.0 + 0.55 (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3} \dots\dots\dots (27)$$

ここで、 $(Sh) = k_f D_p / D$: シャーウッド数 $(Re) = D_p u \rho / \mu$: 粒子レイノルズ数、 $(Sc) = \mu / \rho D$: シュミット数である。

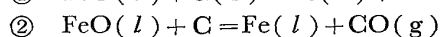
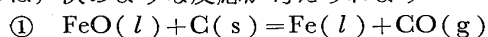
装入焼結鉄には、高い還元性と適当な強度と粒度が必要であろう。ELIASBERG¹⁵⁾によれば、hot sinter は cold sinter よりも力学的強度の点ですぐれているが、前者の装入は、炉頂温度の上昇のために装入装置の寿命が短縮されるという欠点があること、また、粗い焼結鉄よりも細かい焼結鉄を使うとコークス比が低下するという点である。

焼結鉄の還元粉化の現象は、とくに焼結鉄を多量に装入する場合に重要な問題となる。装入物中の微粉は、ガスの流通に対して大きな抵抗になるだけでなく、偏流の原因ともなり、還元率が低減する結果にもなる。広い粒度分布の装入物の場合について、AGARWAL¹⁶⁾は、粗粒が中心部へ集まる傾向があり、また偏流を誘発すると述べている。焼結鉄の還元粉化については、児玉ら¹⁷⁾、渡辺ら¹⁸⁾の研究があり、焼結鉄の還元過程におけるクラックの生成について石光ら¹⁹⁾の研究がある。これら粉化やクラックは、上記のような効果のほかに、焼結鉄の間接還元反応速度に大きな影響をおよぼすはずである。これらの現象を総合的な間接還元反応速度に、どのようにして定量的に反映させてゆくかは、今後の課題であろう。

PATTISON²⁰⁾は、酸化鉄中の酸素のうち、70~90%はCOなどによる間接還元によつて除去され、残りの30~10%は、鉱石が溶融してから炭素による直接還元によつて除去されること、また、純粋の酸化鉄が溶融する温度は1370~1425°Cであると述べている。

筆者らの高炉の数学的モデル²¹⁾では、焼結鉱が1400°Cで溶融するとみなし、炉頂から降下してきた粒子の温度が1400°Cに達した時、羽口から上昇してきた高温のガスから粒子へ与えられる熱エネルギーがちょうど粒子の融解熱に等しくなるまでは粒子温度が1400°Cに一定に保たれるように、また、溶融を終り次第に、間接還元の反応速度式から直接還元の反応速度式に基づいた計算に切り変えるような指令を電子計算機に与えて計算している。高炉の実操業データに基づいて計算してみたところ還元率が65~80%前後までは間接還元により、残りが直接還元によつて還元が進行しているという結果をえている。

溶融したFeOは、コークス粒子の表面を流下する際、固体コークスや溶銑中の溶解炭素によつて還元されるならば、次のような反応が考えられよう。



ここでは、①の反応を固液還元、②の反応を液相還元とよんで区別しよう。これら直接還元の反応速度を求めた研究は少ないが、SHABRIN²²⁾、PHILBROOK²³⁾、DANCY²⁴⁾、SHURYGIN²⁵⁾の報告がある。

大勢を決定する抵抗の過程が律速段階とよばれているが、並発反応では、反応速度のはやい方の反応が生成物の総括的な生成速度に大きな影響をおよぼす。したがつて、一方の反応が他方の反応よりも非常に速度が大という場合には、速度の遅い方の反応は無視できよう。この点、逐次反応の律速過程と逆になる。

そこで①と②の反応が同時に起こると考えるならば、反応速度の大なる反応によつて、Fe(l)の生成速度が支配されることになる。いづれの反応の方がはやいか、現在のところよく分らない。筆者らの数学的モデルでは、固液還元については計算機にかけられるような反応速度式がえられたので、一応、固液還元だけに着目した。液相還元の方は、反応速度式を作るには実験データがまだ不足している。

SHABRIN²²⁾は、固液還元について、スラグ中でのFeOの拡散と生成するCO気泡に着目して理論解析を行ない、結局は、次のような式を誘導した。

$$1/C + 1/C_0 = (k/V)\theta \quad \text{.....(28)}$$

ここで、 C_0 : FeOの初濃度、 k : 定数、 V : スラグの容積、 θ : 時間である。(28)式で、 (k/V) を反応速度定数とみなせば、均一系2次反応での積分形となる。かれらは、(28)式の左辺と θ との関係について、実験データをプロットして3本の直線をえている。実験は、スラグ(SiO₂ 34~42%, CaO 31~39%, Al₂O₃ 9~14%, MgO 4~5%, FeO 6~20%)にコークスを加えて、3種の温度(1350, 1450, 1480°C)で行なつている。

上述の直線の傾きから反応速度定数 (k/V) を求めて、Arrheniusプロットしてみたところ、3点が直線上にのらなかつたが、最小自乗法によつて

$$\ln(k/V) = 4.114 - 53328/RT \quad \text{.....(29)}$$

がえられ、活性化エネルギー $E = 53.3 \text{ kcal/mol}$ となることがわかつた。SHABRIN²²⁾は、引用文献の中に、 E が50および54 kcal/molという報告があると述べている。

筆者らの数学的モデルでは、SHABRIN²²⁾の実験から求めた活性化エネルギーの値とPHILBROOK²³⁾の実験から求めた頻度因子を採用してえられた固液直接還元の反応速度式を組みこんだ。

PHILBROOK²³⁾は、液相還元について研究し、その反応速度を次の(30)式で表わし、実験によつて $\alpha = 2$ となることを確かめている。すなわち、2次反応となることを示している。ここで、 C : FeOの濃度である。

$$-dC/d\theta = kC^\alpha \quad \text{.....(30)}$$

実験は、カーボンルツボ内に、炭素で飽和した溶鉄を入れ、これに、SiO₂·Al₂O₃·CaO系のスラグと、FeO·Al₂O₃·SiO₂系のスラグを各適当量添加して、1430°Cと1570°Cとで行なつている。カーボンルツボを使用しているの、固液還元も同時に起こつている。なお、溶鉄を入れない実験も1430°Cの場合だけ行なつているが、この場合には固液還元だけと考えられる。この場合について、PHILBROOK²³⁾は、反応速度定数 $k = 0.00012 \text{ [g(FeO)/cm}^2 \cdot \text{min]}$ と報告している。単位換算すると、 $k = 10.997 \text{ [cm}^4 \text{/mol(FeO) \cdot min]}$ がえられる。前記の活性化エネルギーを採用して頻度因子 A を求めると

$$A = k \exp(E/RT) = (10.99) \exp\{53328/(1.987)(1703)\} = 7.761 \times 10^7$$

となる。したがつて、固液還元の反応速度定数として $k = 7.761 \times 10^7 \exp(-53328/RT)$

$$\text{cm}^4 \text{/mol(FeO) \cdot min} \quad \text{.....(31)}$$

がえられる。

DANCY²⁴⁾とSHURYGIN²⁵⁾は、液相還元を取扱つている。前者は、1次反応とみなして実験データの説明を試みているが、結果は、1次反応の仮定は妥当でないことが示されている。Arrheniusプロットをしてみると、直線にのらないが、最小自乗法によつて活性化エネルギーを求めたところ、 $E = 64.34 \text{ kcal/mol}$ となつた。後者では、反応速度が回転速度によつて変化しており、反応速度定数を決定するには、反応に伴う物質移動の影響が十分除去されていないように考えられる。

SHURYGIN²⁵⁾は、この反応の活性化エネルギーは38 kcal/mol といつている。

石灰石の分解速度については、最近、NARSIMHAN²⁶⁾、INGRAHAM²⁷⁾、SATTERFIELD²⁸⁾の研究が発表されている。

球形の炭酸カルシウム粒子の分解は、反応は外表面から起こり、反応の進行に伴つて、薄層状の反応帯が粒子の中心へ向かつて進んでゆくが、この反応帯を厚さのない反応界面と考へたり、CaOが成長してゆく遷移領域(筆者はこれを中間相とよんでいる)と考へて理論解析が行なわれている。分解速度は、伝熱速度、物質移動速度、化学反応速度の相互関係によつて決定されると考へられている。

分解によつて生じたCO₂は、反応帯から粒子外表面へ向かつて拡散する。そのための推進力は分解圧と外表面

での CO₂ の分圧との差であり、分解圧は温度上昇に伴って増加する。一方分解に必要な熱エネルギーを供給するために粒子内部への伝熱が必要であるが、そのための推進力は、粒子外表面上と反応帯での温度差である。CO₂ の分圧が上がつたとすると、CO₂ の拡散速度は遅くなる。元の拡散速度に保つためには、分解圧の増加、したがって、反応帯の温度上昇が必要となる。このことは、粒内への伝熱速度の低下を意味しており、結局、分解速度の減少をきたすことになる。

NARSIMHAN²⁶⁾は、化学反応速度は非常にはやいため、総括的な分解速度にほとんど影響しないと考へて、伝熱速度に基づいた解析と、CO₂ の物質移動速度に基づいた解析を行なつている。伝熱解析では、CaCO₃ の温度拡散率が大きいので、球の中心部の温度は短時間内に分解温度に等しくなると仮定し、反応帯に伝わつた熱エネルギーはすべて吸熱反応に消費されると考へている。

物質移動解析では、粒内拡散と粒子外表面上の流体境界内拡散の両者を考へている。両方の解析で、反応完結時間を同形の式で表わしているが、分圧よりも温度の方が正確に測定できるので、伝熱に基づいた速度式の方を推奨している。

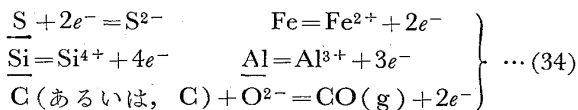
INGRAHAM²⁷⁾は、ガス流速を一定にして、CO₂ の分圧を変化させて分解速度を求める実験を行ない、反応速度定数として、(32) 式を求めている。

$$\log k = 5.851 - 40565 / (2.303) RT \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min} \quad \dots\dots\dots (32)$$

スラグ・メタル間の反応については、RAMACHANDRAN^ら²⁹⁾は、次の関係が成立することを実験によつて確かめている。

$$2N_S = 2N_{Fe} + 4N_{Si} + 3N_{Al} + 2N_{CO} \quad \dots\dots\dots (33)$$

ここで、N: 移動速度 [mol/min] であり、スラグからメタルへ移動する場合、符号が正である。かれらは(33)式を経験則を説明するために、次のような反応機構を考へている。



この反応機構は、スラグ・メタル間の反応を電気化学的な複合反応として取扱つている。スラグの塩基度の変化に伴つて起こる反応径路の多様性について定量的な説明はされていないし、また、スラグ中での電離状態について、従来の考え方によれば、Si⁴⁺ よりも SiO₄⁻ が、Al³⁺ よりも AlO₃⁻ が存在すると考へる方が確からしいといわれている。このような問題点が残されてはいるが、RAMACHANDRAN らの経験則は、スラグ・メタル間の複合反応の速度論的研究をする際、注目する価値があるように考へられる。

(34) 式のような複合反応機構に基づいて、まともに速度論的な数式化を試みると、きわめて複雑な非線形の微分方程式になる。非線形になつても、現在のように発達した電子計算機の機能を利用すれば問題は無いはずであるが、数式の中に現われている多くの変数をすべて実験で求

めることが困難である。そこで、実用性を考へて、反応機構を単純化してから数式化する必要があるが、あまり単純化すると上記の経験則に合わなくなるおそれがある。その上、スラグ・メタル間の反応速度を求める実験では、反応に伴う物質移動の効果が十分分離されたような条件下で行なわれた実験はきわめて少ないように思われる。このために、反応速度論的な解析結果を実験データによつて検討する際、非常に困難な問題を生じることになる。

シャフト部で溶融した融体中の S は、装入物の中でも、焼結鉄、生鉄石、転炉滓、平炉滓などから入つてくるが、さらに、重油噴射する場合には、融体が羽口レベルに達するまでに、重油中の S によつて加硫される効果がある。この加硫過程は、反応に伴うガス吸収プロセスとして解析できよう。S 含有率は、重油よりも石炭の方が低いから、重油噴射の代りに粉炭スラリー噴射を採用すれば、鉄中 S が低下するという報告³⁰⁾が発表されている。もつとも、S だけの観点からいえば、脱硫が比較的簡単な天然ガスの吹込みが有利²⁰⁾ともいえよう。

炉床部では、蓄鉄、出鉄、出滓の各操作に伴つて、メタル浴とその上のスラグ層のレベルが時々刻々変化する。さらに、羽口部分からの熱伝導、融体の顕熱、炉壁からの熱損失などによつて、スラグ層、メタル浴ともに温度が時間的に変化する。この温度変化については、現在検討中であるが、概略計算してみた結果、蓄鉄、出鉄、出滓を通じて、100°C 程度以内の変化にとどまるものと推定される。

実操作データに基づいて計算したメタル浴高さ Z_m とその上方のスラグ層高さ Z_s の時間的変化を、図 5 に示した。B 高炉では、スラグ層上表面がほとんど羽口レベルまで達していることが推定される。各高炉の輪郭は図 6 に示す。

炉床部でのスラグ・メタル間の反応による組成変化は、これらレベル変化と、温度変化との関連のもとで複合反応の速度式を解く必要がある。

炉床湯留りでのイオウやケイ素の組成変化については、溶融したメタルがスラグ層を通過する際の反応と、

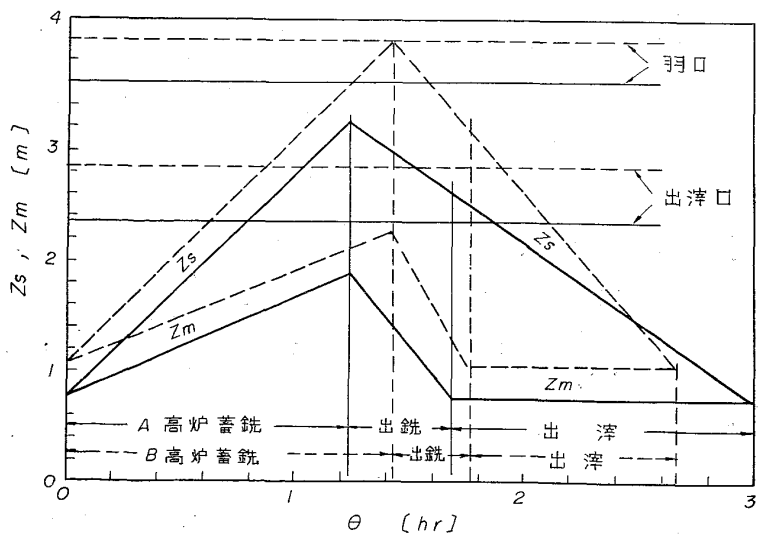


図 5 メタル浴とスラグ層のレベル変化

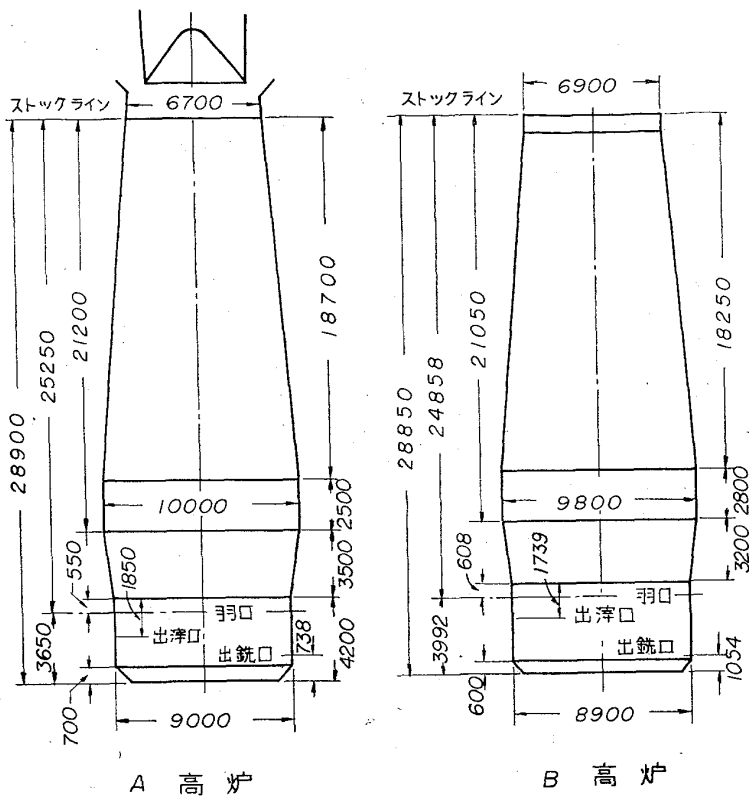


図6 高炉のプロフィール

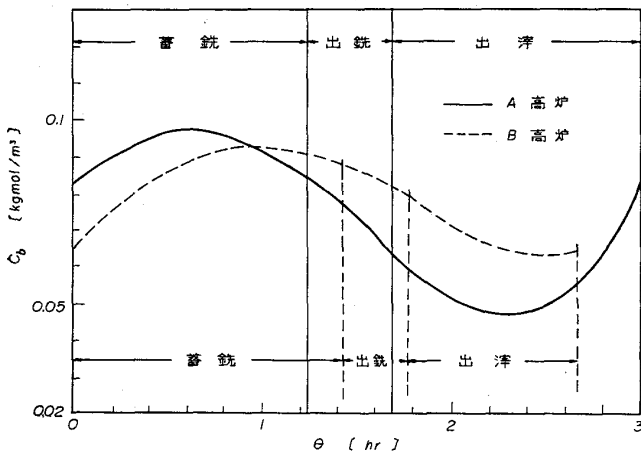


図7 メタル浴でのイオウ濃度の時間的变化

メタル浴とその上方のスラグ層間の界面での反応とを考慮することが必要である。

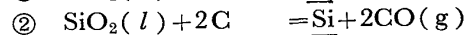
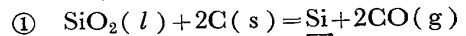
コークス充填層の空隙をみたしてたまっているスラグ層内をメタルが降下する際のメタルの挙動について近似計算してみたところ、メタルが液滴になるとすれば安定になるが、安定な液滴の最大径はコークス粒子間の空隙の大きさよりも大きくなるという結果をえた。粒子間の小さな空隙から、より大きな空隙へ、メタルが連続的に流下する際、メタル流れが分裂して液滴になると考えるよりも、空隙内でも連続したメタル流れと考える方が実際の現象に近いものと推察されよう。溶融したメタルが流下する充填層を冷却してみた結果、層内に多数のメタル球が発見されたからといって、この種の実験は、流下

中にメタルの液滴が生成されているという実証にはならない。

筆者ら²¹⁾は、連続相のメタル流とその周囲のスラグ層間、および、メタル浴とその上方のスラグ層間の界面で流体境膜を通しての物質移動過程と、第1近似として、イオウが関与する反応だけに着目して、各相内でのイオウ濃度の時間的変化を表わす基礎式を求め、多くの実験結果^{29)31)~37)}に基づいて、基礎式中に含まれている総合的な反応速度定数を決定した。これらの反応速度式を、レベル変化の式と温度変化の式と連立させて解けば、イオウ濃度の変化が求められる。

図7は、簡単のために、炉床部で温度の時間的変化がないとして実際操作データに基づいて解いた結果をプロットした図であり、湯留り溶銑中でのイオウ濃度の推移は、およそこのようになるものと考えられる。図5、図7で例示したこれらの高炉では、出鉄口から出滓しているが、出滓口からも出滓する高炉では、イオウ濃度の変化はさらに複雑になる。

スラグ中のシリカの還元反応については



の各反応について速度論的研究が行なわれている。②の液相還元については吉井ら³⁸⁾は、還元速度が炭素濃度に比例し、また、温度の影響が著しいことを報告している。FULTONら³⁹⁾は、実験条件から①と②が同時に起こっているとみなされる場合について、可逆反応として取り扱い、次の形の速度式を提出している。

$$-dC_s/d\theta = k(A/V_m)(C_s - C/K) \dots \dots \dots (35)$$

ここで、 C : メタル中のSi濃度、 C_s : スラグ中の SiO_2 の濃度、 K : 平衡定数、 A : 黒鉛の表面積、 k : 反応速度定数、 V_m : メタルの容積、

K は、スラグ組成によつて大きく変化するが、FULTONら⁴⁰⁾のデータを利用して、温度と (SiO_2) の濃度の関数として式に表わすことができる。

k については、高炉スラグ (SiO_2 44.3~45.1%, CaO 37.5%, Al_2O_3 16.5~17.9%) の黒鉛ルツボ中での実験データ³⁹⁾のうち、最大値と最小値を除いて Arrhenius プロットした結果次式がえられた。

$$k = 7.94 \times 10^{14} \exp(-152100/RT) \text{ cm/min} \dots \dots \dots (36)$$

高炉炉況の変動に伴つて起こる溶銑中の Si 濃度の変動は、次の転炉操業にひびいてくる。羽口先燃焼帯の温度変化と銑中 Si の変動と関係があることが報告されている⁴¹⁾。羽口レベルの温度上昇をもとの温度に下げて Si 濃度を一定に保つためには、水蒸気をどれだけ送入してやればよいかという計算式については、筆者らの数学的モデル²¹⁾に示されている。

スラグ中のシリカの還元反応は比較的遅い反応であるが、従来、溶銑中の Si の濃度が高炉の熱的特性をよく表わす因子として経験的に知られているゆえんは、結局(36)式で示したように、活性化エネルギーの値が非常に大きいため、反応速度定数の値がとくに高温域で温度

変化をうけやすくなるためと解釈できよう。

筆者ら²¹⁾は、解析を簡単化するために、炉床部でのスラグ層、およびメタル浴は完全混合であると仮定した。しかし、炉床での混合状態については、BABARYKINら⁴²⁾は、RIによる調査の結果、十分な混合が行なわれていないし、温度分布も不均一であると述べている。同様にRIによる実験から、湯留りに流下した溶銑にはかなりの滞留時間分布があることが報告⁴³⁾されている。これらの問題は、炉床を反応装置と考えると解析する際、重要になるが、今後の課題であろう。

従来発表された高炉の数学的モデルは、①前回操業のデータに基づく統計的モデル、②熱力学を加味した総括的収支モデル、③反応速度を考慮した収支モデルに分類できよう。最近、高炉の計算機制御と関連して、高炉内での複雑な現象を数学的モデルで表現しようとする研究に積極的な努力が示され始めている。この分野で、海外での研究として最も進んだモデルとしては、筆者の知る限りでは、BOGDANDYら⁴⁴⁾のモデルであろう。かれらは高炉を極端に単純化して、向流式移動層反応装置とみなし、炉内反応は球形ヘマタイトを水素ガスで還元する反応であると想定して、気相と凝相間での熱および物質移動との関連のもとで、炉頂から下方へ向かつて反復計算を進める解析法を示し、ガス温度、粒子温度、還元率などの軸方向分布を求めている。

ある温度領域で反応帯を設定してから計算するという簡便な解析モデルとしては、WARTMANN⁴⁵⁾、BEERら⁴⁶⁾、FLIERMANら⁴⁷⁾、RIDGION⁴⁸⁾の研究がある。WARTMANN⁴⁵⁾は、高炉を4種の部分に分けて、熱収支と物質収支を行ない、出銑量、出滓量、コークス消費量を求める計算法を示している。FLIERMANら⁴⁷⁾は、5種の部分に分割し、反応速度を考慮して解析し、とくに、コークス比におよぼす操業条件の影響について報告している。BEERら⁴⁶⁾は高炉を多数の領域に分割し、各領域の出入口での物質の流量、温度、組成を与えて、羽口レベルから出発して段階的に解く方法を発表したようである。

STAIBら⁴⁹⁾は、高炉を各種反応帯に分割して考察しているが、温度分布については、シャフトの途中からその底部に至るまでガスも凝相も一定の温度 1000°C に保たれるとし、炉頂ガス組成から出銑量とコークス比を求める計算法を示している。上記のモデル^{44)~49)}では、諸量は断面平均として取扱われている。

筆者らの数学的モデル²¹⁾では、羽口より上方部については、炉内は定常状態であるとし、シャフト内部の微小高さの層の周りで、ガスと粒子の各々について熱収支と物質収支を行なつて、ガス温度 T 、粒子温度 t 、鉱石の還元率 f_s 、CO の容積比率 x 、CO₂ の容積比率 y 、粒子のかさ密度 ρ_b の軸方向での変化を表わす微分方程式を得、さらに、H₂ の容積比率 w 、ガスの容積流量 F 、ガスの密度 ρ に関する代数方程式を誘導した。この際、粒子の容積流量 F_s 、空間率 ϵ 、粒子径 D_p 、粒子・流体間の伝熱係数 h_p はすべて平均値を採用して一定として取扱つた。なお、鉱石が溶融してからは、融体の温度とコークス粒子の温度は等しいとみなし、諸量はすべて断面平均値とした。

さらに、供給粒子温度 t_f と炉頂ガス温度 T_0 からス

トックライン上での粒子温度 t_0 を求める計算式、送風温度 T_b と羽口レベルのコークス (あるいは融体) 温度 t_c から理論火焰温度 T_t を求める計算式、 T_t と t_c から羽口レベルのガスの断面平均温度 T_m を求める計算式を誘導した。また、羽口レベルとストックライン間で総括熱収支を行なつて、 t_0 を t_c と T_m と T_0 および炉壁面での冷却水の入口温度 T_{wi} と出口温度 T_{we} の関数として表わす式を求めた。そして、これらの関係から t_c が t_f 、 T_0 、 T_b 、 T_{wi} 、 T_{we} から算出できることになる。

すなわち、温度だけに着目した場合の関数関係を f_i で示すと次のようになる。

$$t_0 = f_1(t_f, T_0) \dots\dots\dots (37)$$

$$T_t = f_2(T_b, t_c) \dots\dots\dots (38)$$

$$T_m = f_3(T_t, t_c) \dots\dots\dots (39)$$

$$t_0 = f_4(t_c, T_m, T_0, T_{wi}, T_{we}) \dots\dots\dots (40)$$

(38)式と(39)式から

$$T_m = f_5(T_b, t_c) \dots\dots\dots (41)$$

(37)式、(41)式を(40)式と組み合わせると

$$t_c = f_6(t_f, T_0, T_b, T_{wi}, T_{we}) \dots\dots\dots (42)$$

がえられる。 t_c が分れば、(41)式から T_m も求められる。このようにして、総括熱収支に基づいて、羽口レベルでのコークス(融体)の温度とガスの温度を操業条件と炉頂ガス条件から求めておく。一方、前述のような、 T 、 t 、 f_s 、 x 、 y 、 ρ_b に関する6個の非線形の微分方程式と、 w 、 F 、 ρ に関する3個の代数方程式とを連立させて炉頂でのガスと装入物の条件を与えて解けば、炉内から羽口レベルに至るまでの上記9個の変数がえられる。すなわち、 t_c も T_m も分る。

このようにして炉内の変化を追跡してえられた t_c と T_m を、前記の総括的熱収支から求めた t_c および T_m と比較検討して、両者が一致するまで炉頂ガス条件を修正して、このような計算を反復すればよい。これら計算の手順を図8に示した。炉頂ガス条件のうち、ガス組成は、炉内で起こる各反応の程度によつて影響されるので、予知が困難である。

Runge-Kutta法によつて、電子計算機を使つて9元連立方程式を解いた結果の実例の一部を図9と図10に示した。実線はA高炉、破線はB高炉の現場の操業データに基づいて数値計算した結果である。ただし図10はA高炉だけである。

複雑なプロセスを理論解析して数式化すると、本例のように非線形の微分方程

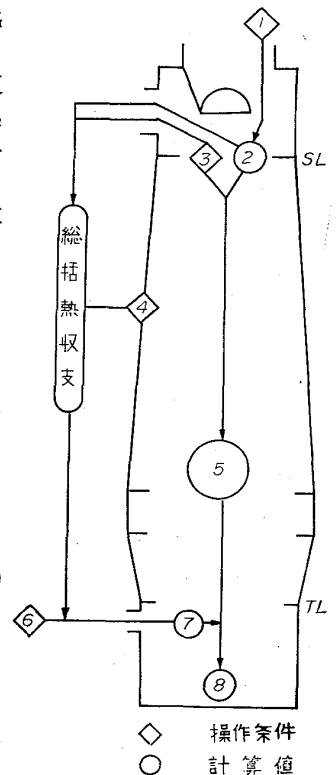


図8 数学的モデルの計算手順

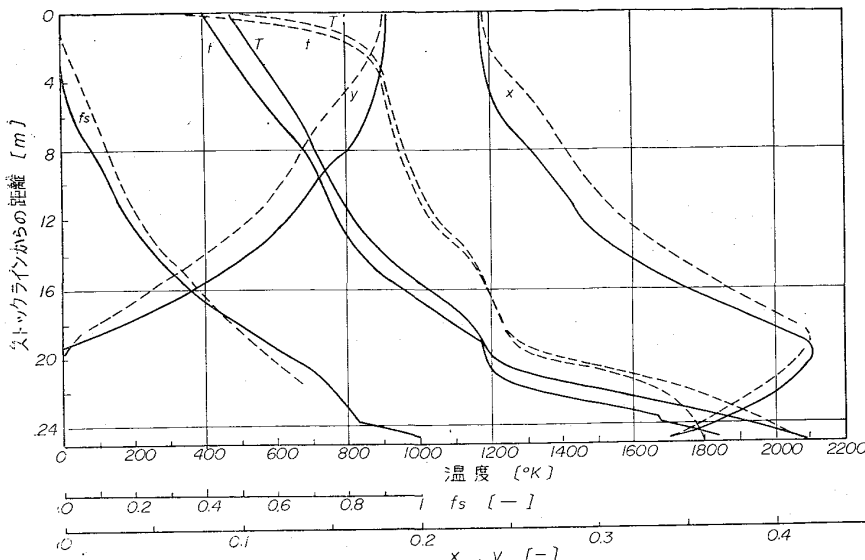


図9 炉頂羽口間の炉内状況の計算結果(A, B高炉)

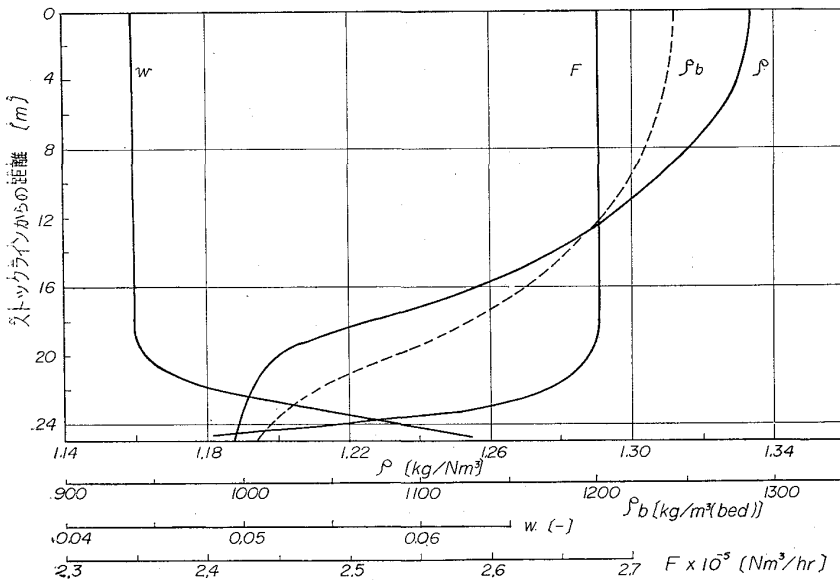


図10 炉頂・羽口間の炉内状況の計算結果(A高炉)

式となつて解析的には解けなくなる場合が多いが、電子計算機が進歩して解析の道具として手広く利用されるようになった現在では、非線形の多元微分方程式を電子計算機が、かなりの精度で近似解を計算してくれる。本例のような数値計算にはデジタル計算機が適している。プロセスを数式化してから、えられた基礎方程式の数値解を求めるのにどのような計算法が有効であろうかということが問題になる。ここに、計算機の利用を目的とした応用数学の分野が生れたわけである。よく使われる数学的手法に、上述のルンゲ・クッタ法がある。この数値計算法では、たとえば Euler(オイラ)法のように誤差が蓄積されてくるおそれがない。計算機に実際に計算させる場合に、問題の計算過程を計算機という言葉に翻訳して、命令してやらないと計算機は動いてくれない。計算時間が短くなるような最も能率のよいプログラムの作り方に工夫がある。プログラムの作り方には、碁の定石のよ

うに、基本的な原則がある。自分の意志通りに、計算機を100%活用するためには、プログラミングに馴れる必要がある。プログラミングは面倒だが、一旦、プログラムができると、写真のネガからいろんなサイズのポジがえられるように、他の操業データをこのプログラムに組みこむことにより迅速に計算結果がえられる。最初から手計算で競争しても、電子計算機にはとてもかなわない。もう少しこつてくると最初、高速アナログ計算機で計算させて、近似解の大体の傾向を知つてから、デジタル計算機を有効に使つて十分な精度をあげるようになる。

図9, 10に示した計算結果をえるには、中型のデジタル計算機では約20 min かかるが、大型計算機によれば1 min 間位で計算してくれる。筆者らは、ただ1回のプログラミングで、このような結果をえたわけではない。もうこれで、プログラムは完全だと考えて計算させても、意外な結果になる。何度か頭をかしげて綿密な検討を加えたことを打明けておきます。

図9で、A高炉(実線)の場合には、ストックライン上の粒子温度は、粒子がベルからストックラインへ落下してから、次の装入物の粒子が落下するまでの滞留時間を通じての平均温度とし、粒子・流体間の伝熱係数 $h_p = 9 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$ として計算した。

LAZAREVら⁵⁰⁾は自溶性焼結鉄100%の場合、高炉シャフトのガスの温度分布を実測している。かれらは、シャフト上部で温度が急激に変化するが、シャフトの中央部では変化がわずかであり、中央部の中心軸上では 1300°C 、周辺部では $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ であることを示している。

すなわち、温度分布の実測結果は、中央部がかなり垂直に近くなつたS字形になつている。勿論、温度分布は操業条件によつて変わるが、A高炉のこの場合の計算結果では、中央部でも温度がかなり変化している。

B高炉(破線)の場合には、ストックライン上の粒子温度をベルから落下した時の温度として、炉頂ガス温度 T_0 (実測値採用) と t_0 との間の温度差を大きくしてみた。なお、伝熱係数については、A高炉の計算結果(図9)に基づいて、次式

$$(Nu) = 2.0 + 0.60(Re)^{1/2}(Pr)^{1/3} \dots\dots\dots (43)$$

から計算したところ、図11に示したように、 h_p の値がシャフトの底部を除いて、ほぼ一定となり、 $35 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$ という結果がえられた。ここで、 $(Nu) = h_p D_p / k$: ヌッセルト数、 $(Re) = D_p \rho \mu / \mu$: 粒子レイノルズ数、 $(Pr) = c_p \mu / k$: プラントル数である。

B高炉の場合には、A高炉と高炉の輪郭も操業条件も

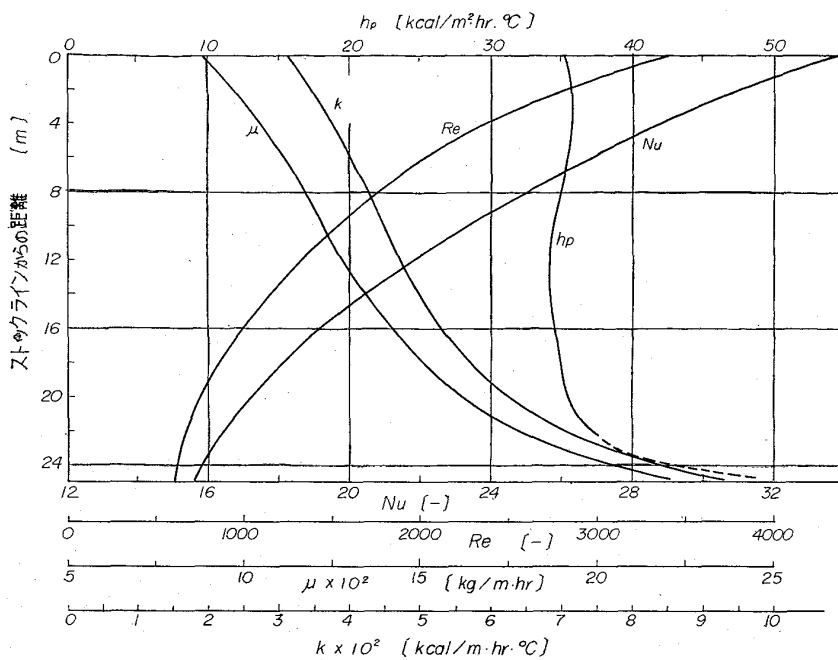


図11 炉内(炉頂・羽口間)での伝熱諸因子の変化

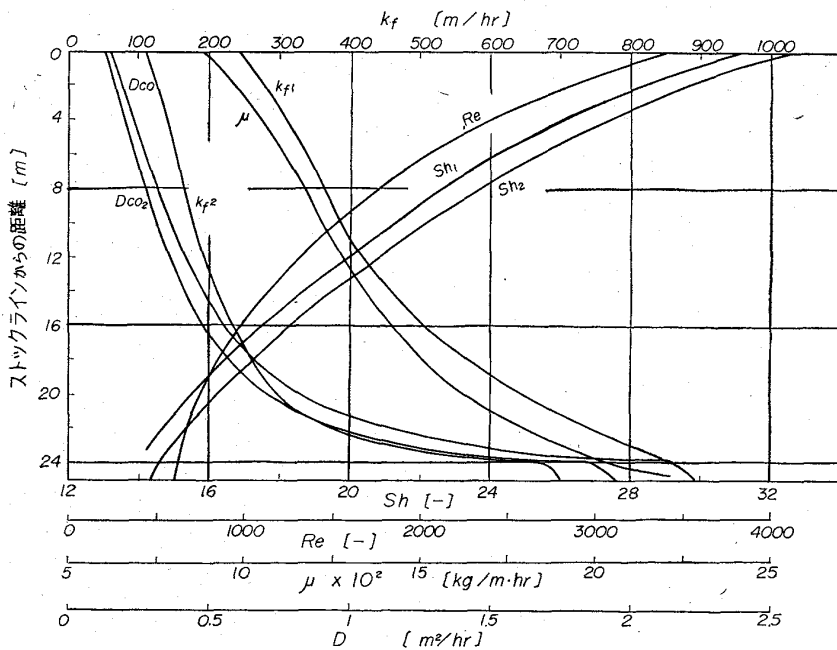


図12 炉内(炉頂・羽口間)での物質移動諸因子の変化

かなり似ているので、 $h_p = 35 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$ として計算した。図9の破線で示したような温度分布がえられ、実測による温度分布にかなり近い結果となった。

A高炉の粒子温度 t の曲線(図9)で、温度が 1673 °K の所に、小さな階段状の変化がみられるが、これは粒子が溶融中で温度が一定の部分である。この部分までは間接還元反応速度式に、この部分より下方では直接還元反応速度式に基づいて還元率 f_s を計算させた。溶融点に達した位置は、A高炉では朝顔の底部近くであり(図6参照)、B高炉では朝顔の中央部付近近ということになる。その位置での還元率の曲線をみると、前者で

は f_s が約 0.83 、後者では 0.70 程度という計算結果になる。これは、いずれの場合も鉱石が 1400 °C で溶融すると仮定したためであり、もしも、溶融点を 1200 °C と仮定すれば、溶融する位置は、前者では朝顔中央部、後者ではシャフト底部ということになる。その時の還元率は前者では約 0.80 、後者では 0.63 程度ということがわかる。

A高炉でも、B高炉と同様な t_0 と h_p を採用して計算すると、B高炉とよく似た温度分布がえられたが、詳細については筆者らの報告²¹⁾を参照されたい。焼結鉱はA高炉は約 60% 、B高炉は約 75% である。

MICHARD^ら⁵¹⁾は、焼結鉱 100% の場合について、温度の軸方向分布の実測結果を示しており、ストックラインからシャフトの $1/4$ 程度下がった位置から、ガス温度が急速に低下し始めて炉頂を去るが、中央部ではほぼ 1000 °C に一定に保たれている。HEYNERT^ら¹¹⁾は、焼結鉱が 49% の場合にシャフトの上方約 $1/3$ の部分でガス温度が約 850 °C から 250 °C まで変化し、底部から中央部で 1150 °C から 850 °C 程度のほぼ直線的な変化を示した実測結果を報告している。

図12は、(Sh)の軸方向分布をA高炉の場合について示した図であり、添字1は鉱石の間接還元に関する因子を、添字2はcarbon solutionの反応に関する因子を示している。

図9で、B高炉の還元率 f_s が 0.333 となる位置から下方で、COのモル分率 x の最高値が現われる位置までの範囲では、破線の t と T とがほとんど等しくなっている。これは間接還元反応($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$)の発熱効果によるものと解釈されよう。なお、A高炉、B高炉ともに、COのモル分率 x が最高値になる位置は CO_2 が発生し始める($y = 0$)位置とほぼ一致する。これは、粒子温度が 900 °C に達すると carbon

solutionの反応の速度式に基づいた計算を開始するように、電子計算機に指令したことによるが、この反応は低温域ではほとんど起こらないので、炉頂からこの計算をさせても、結果においてはほとんど変りないものと推察される。 x の曲線の最高値が現われる位置は、両高炉とも炉腹の中央部である。

羽口から上昇するガスは、まず、carbon solution反応とFeOの直接還元によってCOガスが増加するが、上昇していくにつれてCOによる鉱石の間接還元反応にCOが消費される。この結果、 x 曲線に最高値が生じる。これら x と y の曲線は、いずれもHEYNERT^ら¹¹⁾

の実測結果と非常によく一致している。LAZAREV⁵⁰⁾もCO₂の実測結果を報告しているが、図示の x 曲線と傾向がよく似ている。

図10で、曲線 F は、ガスの容積流量[Nm³/hr]の軸方向での変化を示している。炉頂では、送風量の約1.4倍になるということが経験的に知られているが、A高炉の送風量は3027[Nm³/min]だから、計算結果によると1.47倍になったことになる。同様な計算をB高炉の場合に行なうと、1.42倍という結果がえられた。 F の変化については、carbon solution反応が起こらない範囲ではほぼ一定であるといわれているが、carbon depositionの反応が起こると減少する。今回の計算では、後者の反応は考慮していないので、図示のように炉胸底部から上方にかけて F が一定になった。

図10で、水素のモル分率 w の分布が示してあるが、今回の計算では、水性ガス反応は考慮しなかつた。H₂の絶対量は変化しなくても、 F の変化に伴って変る。LAZAREV⁵⁰⁾の実測によれば、H₂のモル分率は、炉胸底部では羽口レベルでの約1/2となるが、炉胸底部から炉頂にかけてほぼ一定となつている。

ガス密度 ρ の曲線は、とくに標準状態の密度分布を示してあるから、実際の密度は温度と圧力の補正が必要である。粒子のかさ密度 ρ_b の曲線は、実際の ρ_b の変化を示すものではない。数学的モデルでは、 $F_s \rho_b$ の形で組み入れてある。粒子の容積流量 F_s を一定として計算したため、 ρ_b の曲線は見かけ上の変化を示すだけである。 $F_s \rho_b$ の積の形にすると質量流量となり、ガス化に伴う粒子の質量変化については数学的モデルでは考慮されているので、この点問題はない。

高炉の計算機制御のための動的モデルが、Poos⁵²⁾、SPALLANZANI⁵³⁾によつて発表されたようである。実際の高炉制御では、過渡的な条件下で誘導された動的モデルに基づいて、外乱に伴う炉系の応答(動特性)を予測して、アクションを指示する必要があるが、動特性を合理的に解明するためには、まず、静的モデルを確立することが必要である。炉の平均的な挙動(静特性)は、定常操作の条件下で誘導された静的モデルによつて説明される。

プロセスの成績を表わす従属変数を目的関数(あるいは、評価関数)というが、目的関数(たとえば、出鉄率コークス比など)の極値(最大値あるいは最小値)を求める手法(これを最適化という)について、最近、急速に関心が高まってきた。たとえば、出鉄率の最大値が最適であり、この最適がえられるような操作変数(直接調節できる変数、たとえば、送風量、装入量など)が最適条件である。複雑なプロセスの最適化問題では、従来の数学は余り役に立たなかつたが、最近、最適化のための新しい数学的手法が開発され、電子計算機の機能の発達と相まって、相当複雑な最適化問題でも解けるようになった。最適化には、線形計画法(LP)、動的計画法(DP)、最大原理(MP)などの方法がある。

高炉や焼結炉あるいは熱風炉など、製鉄関係の装置類をひつくるめて一つの集合体(システム)として考え、製鉄プロセス全体を対象にして最適化の問題を取扱うような工学が、システムエンジニアリング(SE)とよばれ

ている。

高炉の制御は、現状では最適化制御とはいえないが、DUNCAN⁵⁴⁾は、線形計画法による高炉操業の最適化問題を取扱い、最低のコストで所要量の銑鉄を生産するための装入物を決定する問題について解析している。

3. LD 転 炉

純酸素上吹転炉は非等温の半回分式反応装置であり、伝熱速度、混合速度、物質移動速度が相互に関連しながら反応速度に影響してくる。しかも、ガス・メタル間、スラグ・メタル間、ガス・スラグ間の高温における複合反応であるため、転炉内反応の解析は実験的にも理論的にも困難な問題となる。

転炉内反応の中でも、脱炭反応はガス・メタル間の異相接触反応と考えられ、主要な製鋼反応となつて進行するが、さらに、終点における鋼中炭素の濃度も重要な操業因子の一つとなつている。正確な終点判定を実現して製鋼能率を上げるためには、人間の経験や勘に頼つた目視判定の代りに、適切な数学的モデルに基づいた計算判定によることが望ましい。

脱炭反応は、火点においてのみ優越的に起こるような高温の迅速反応であるとみなすと、脱炭反応においては、火点における鋼浴側での物質移動が支配的になることが推察されよう。このような観点から脱炭反応をスラグ・メタル間の反応とは切り離して取り扱うことがある程度ゆるされるものと考えられ、ここでは、とくに脱炭反応について、非定常拡散に準拠した不可逆瞬間反応を伴う吸収とみなして解析してみた結果を主題にして述べてみよう。その数学的モデルの展開に先立ち、予備的な知識として、まず、化学工学の分野で慣用されているガス吸収の基礎理論について概説しておく。

ふるくから広く採用されているガス吸収の理論としてLEWIS, WHITMANの二重境膜説⁵⁵⁾がある。この説では、気液界面の両側にガスと液の静止した境膜があり、界面では気相中の被吸収ガスと液相中の溶質との間に気液平衡が成立しているとし、両境膜内部では最初から定常状態の濃度分布があると考へている。

純粋なガスの吸収の場合には、ガス側に濃度勾配がないから、液側の抵抗だけが問題となる。一般に、反応を伴うガス吸収(化学吸収)では、化学反応と物質移動とが同時に関係してくるのは主に液相である。

気相中のA成分が液相へ溶解し、液本体へ向かつて液境膜内を拡散して液相中のB成分と反応する場合を考えよう。Aの消失速度で表わした反応速度を r [mol/cm³·sec], Aの分子拡散係数を D_L , Aの濃度を C で表わすと、液境膜内の微小部分へ拡散するA成分は $-D_L(dC/dx)$ [mol/cm²·sec], 微小部分の長さを dx とすると、微小部分から拡散していくA成分は $-D_L\{(dC/dx) + (d^2C/dx^2)dx\}$ である。したがつて、定常状態下で物質状態下で物質収支を行なうと

$$D_L(d^2C/dx^2) = r \dots\dots\dots (44)$$

(44)式を適当な境界条件のもとで解くためには、まず r が C の関数として表わされなければならない。たとえば、不可逆2次反応とすると、 $r = kCC_B = -dC/d\theta$ とかける。このような反応速度式を求めるには、物質移動が

反応速度に影響しないような条件下で実験する必要がある。たとえば、B を含んだ液相中へガス A を吹きこむ場合には、吹き込み速度を一定に保つたまま、十分攪拌して攪拌速度によつて反応速度が変化しないような条件下で実験すればよい。

ところで、液相中への A の拡散速度 N_A [mol/cm²·sec] は

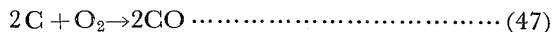
$$N_A = -D_L(dC/dx)_{x=0} \dots\dots\dots (45)$$

とかける。ここで、 x : 気液接触面からの距離である。総括反応速度: R [mol/cm³·sec], 比表面積: a [cm²/cm³] とすると、次式がかかる。

$$R = aN_A \dots\dots\dots (46)$$

(46)式へ(45)式を代入して、 R が求められるが、(45)式右辺の濃度勾配は、(44)式の解を x に関して微分してから $x = 0$ とおいてえられる。

純酸素ガスが鋼浴面に接触した場合について考えてみよう。酸素ガスが溶鋼中に溶解して \underline{O} となり、溶鋼中の \underline{C} と反応する過程を、 $O_2 \rightarrow 2\underline{O}$, $2\underline{O} + 2\underline{C} \rightarrow 2CO$ という素反応と考えれば、量論的には



で表わされよう。この脱炭反応は不可逆の瞬間反応であるとする。反応が迅速ならば液境膜内部で反応が完結する。すなわち、液境膜内に生成された反応界面では、 \underline{O} と \underline{C} の濃度はともに 0 となり、反応によつて発生した CO ガスは気液接触面を通つて気相中へ放散される。反応界面の位置は、 \underline{C} の濃度が大きなるほど気液接触面に近くなる。しかし、反応速度がおそい場合には、 \underline{O} の一部は未反応のまま、液境膜を通過して溶鋼本体中へ拡散していくことになる。

一般に、反応速度定数 k が物質移動係数 k_L にくらべて非常に大きい場合には、すなわち、液境膜内で瞬間反応が起こる場合には、液境膜内での反応物質の移動速度によつて律速される。 k が非常に小さい場合には反応速度は無視でき、物理吸収の状態になつて、被吸収ガスの物質移動により律速される。反応速度が中間の場合には化学反応がきいてくる。

このような定常拡散での化学吸収理論の詳細については、この分野の権威者である八田のすぐれた解説⁶⁰⁾がある。物質移動の境膜の存在に対して LIN⁵⁷⁾は、かなり否定的な見解を述べている。気液接触面には定常な静止流体境膜はないとし、液表面は多数の小さな液体素片で構成され、これら素片が入れ代つて更新されて物質移動が非定常状態になると考える説のうち、よく知られた説としては、HIGBIE の浸透説⁵⁸⁾と DANCKWERTS の表面更新説⁵⁹⁾である。KISHINEVSKY の表面更新説⁶⁰⁾も紹介⁶¹⁾されているが、液体素片内部での物質移動を DANCKWERTS は分子拡散として取扱つているのに対して、KISHINEVSKY は乱流拡散として解釈している点が異なつている。以下、単に表面更新説といへば DANCKWERTS の理論を意味するとしてしよう。

液体素片がガスと接触してからの経過時間 t を年令ともいう。素片がガスにさらされている期間を通じてガス吸収が起こる。その素片内部での物質移動は、半無限の深さの静止液体中への非定常拡散(接触時間の経過とともに吸収速度が減少する)として取扱う。

浸透説では、接触面での各素片は一定時間ごとに同時に更新される(表面を構成している各素片の年令はすべて等しい)と考えているが、表面更新説では、液本体中での乱流による乱れによつて液本体内部の素片が表面へもたらされて更新がでたらめに起こる(表面を構成している各素片の年令は一定でない)としている。この点、後者の方が実際的であろう。後者では、更新される機会には年令には無関係(すなわち、年令の若い素片でも年令の古い素片でも更新の機会と同じである)とみなしている。

いずれにしても、液体素片の接触時間が短かくて、たえず表面が更新されるようなプロセスでは、二重境膜説(定常拡散)によるよりも、非定常拡散の現象とみなして取扱つた方が妥当であろう。二重境膜説によれば、液相での物質移動係数 k_L が分子拡散係数 D_L に正比例するのに対し、浸透説や表面更新説では $k_L \propto D_L^{1/2}$ となる。浸透説では、非定常拡散の基礎式

$$D_L(\partial^2 C/\partial x^2) = \partial C/\partial t \dots\dots\dots (48)$$

を、 $t=0$ で $C=C_b$, $x=0$ で $C=C_s$, $x=\infty$ で $C=C_b$ の条件のもとで解いて、

$$C - C_b = (C_s - C_b) \{1 - \text{erf}(x/2\sqrt{D_L t})\} \dots\dots\dots (49)$$

ただし $\text{erf } y = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^y e^{-u^2} du$, C_b, C_s : 液本体中

での、接触面での被吸収成分の濃度である。

新しい接触面が接触してから時間 t だけ経過したときの瞬間吸収速度 N_t は、時間 t における接触面での拡散速度で表わすことができる。すなわち、

$$N_t = -D_L(\partial C/\partial x)_{x=0} \dots\dots\dots (50)$$

(49)式を x に関して微分して、 $x=0$ とおき、(50)式の右辺の微分項へ代入すると

$$N_t = \sqrt{D_L/\pi t} (C_s - C_b) \dots\dots\dots (51)$$

がえられる。そこで、浸透説に基づいた物理吸収の速度式が、 $t=0 \sim t$ までの接触時間にわたつての平均吸収速度として、次式で表わされる。

$$N = (1/t) \int_0^t N_t dt = 2\sqrt{D_L/\pi t} (C_s - C_b) \dots\dots\dots (52)$$

ところで、物質移動係数 k_L の定義を次式

$$N = k_L(C_s - C_b) \dots\dots\dots (53)$$

で示すと、(52)式と(53)式とから、次の関係がかかる。

$$k_L = (2/\sqrt{\pi})\sqrt{D_L/t} \dots\dots\dots (54)$$

表面更新説では、 ϕ : 液体素片の年令の頻度関数 [1/sec], s : 表面更新率、すなわち、全接触面積のうち単位時間当りに更新される面積の分率 [1/sec] とし、両者の間に次の関係が示されている。

$$\phi = s e^{-st} \dots\dots\dots (55)$$

ここで、(55)式を誘導してみよう。($t-dt$) と t との間の年令をもつている面積は全接触面積のうち ϕdt だけある。このうち、次の微小時間 dt の間に更新される面積は $(\phi dt) s dt$ である。またこの dt 間に更新されなかつた面積は $\phi dt(1 - s dt)$ であり、これは $(t+dt)$ の年令をもつているので

$$\phi dt(1 - s dt) = \phi(t+dt) dt$$

$$\therefore \phi(t+dt) - \phi(t) = -s\phi dt$$

$$\therefore d\phi/dt = -s\phi \dots\dots\dots (56)$$

(56)式を変数分離し, s : 一定として積分すると
 $\phi = Ae^{-st}$ (A : 定数)..... (57)

ところで, 年令は $0 \sim \infty$ にわたって分布しているので
 $\int_0^{\infty} \phi dt = 1$ (58)

(57)式を(58)式へ代入して積分すると, $A = s$ となり
 (57)式から(55)式がかけられる。

次に, 年令が t の液体素片に着目し, その素片の瞬間
 吸収速度 N_t について, 浸透説の場合の(51)式を採用
 すると, 接触面を構成している全液体素片が示す吸収速
 度が次式のようにえられる。

$$N = \int_0^{\infty} N_t \phi dt = \int_0^{\infty} \sqrt{D_L/\pi t} (C_s - C_b) s e^{-st} dt$$

$$= \sqrt{s D_L} (C_s - C_b) \dots\dots\dots (59)$$

これが表面更新説による物理吸収の速度式である。こ
 の式と(53)式とを比較すると, 次の関係がかけられる。

$$k_L = \sqrt{s D_L} \dots\dots\dots (60)$$

ガス吸収速度の理論については, 多くの解説^{56)62)~65)}
 があるので, 詳細はこれらの文献を参照されたい。瞬間
 反応を伴う吸収理論について, DANCKWERTS⁶⁶⁾や SHE-
 RWOOD⁶⁷⁾は非定常拡散として取扱っている。

L D 転炉での脱炭反応プロセスに, これら非定常拡散
 に基づいた吸収理論を適用するため, 多少の修正を加え
 て解析してみたところ, 実際操業での \underline{C} 濃度の実測結果
 と, 次に説明する数学的モデルによる計算結果との間に
 きわめてよい一致がえられた。転炉のプロセス制御方式
 が本稿を契機として一変される可能性があると考えらる
 のは, いささか手前勝手な洞察にすぎないだろうか。

脱炭反応が(47)式で表わされる瞬間反応であるとみ
 なす。溶鋼中へ溶解した \underline{O} は接触面近くの \underline{C} と瞬間的に
 反応を完結する。反応界面では両者の濃度がともに 0 と
 なる。接触面と反応界面間での \underline{O} の濃度差が推進力とな
 って, \underline{C} は接触面から反応界面へ向かって拡散する。一
 方, 溶鋼本体と反応界面間での \underline{C} の濃度差が推進力とな
 って, \underline{C} は溶鋼本体から反応界面へ向かって拡散する。
 これらの拡散速度は, 総括的な脱炭反応速度に影響す
 る。接触をはじめてからの時間の経過とともに, 反応界
 面の位置は次第に接触面から遠ざかっていく。

接触面から溶鋼本体方向への距離を x で表わし, 反応
 界面の位置を x_i とすると, $x=0 \sim x_i$ の間と $x=x_i \sim \infty$
 の間に想定した微小部分について, それぞれ \underline{O} と \underline{C} に関
 して物質収支を行なうと, (61)式と(62)式のような非定
 常拡散の基礎式がえられる。

$$D_o (\partial^2 C_o / \partial x^2) = \partial C_o / \partial t \dots\dots\dots (61)$$

$$D_c (\partial^2 C_c / \partial x^2) = \partial C_c / \partial t \dots\dots\dots (62)$$

初期条件: $t=0, x>0$ で $C_c = C_{cb}$ (63)

境界条件: $x=0, t>0$ で $C_o = C_{os}$ (64)

$x=x_i, t>0$ で $C_o = 0, C_c = 0$ (65)

ここで C_{cb} : 溶鋼本体中 (接触面からかなり離れた位
 置) での \underline{C} の濃度であり, 吹錬をはじめの前は溶鋼全体
 がこの均一な濃度であると考えられる。 C_{os} : 接触面での \underline{O}
 の濃度である。さらに, 反応界面の位置で, 反応(47)
 式に基づいた物質収支から, 次の境界条件がかけられる。

$$x=x_i \text{ で } -D_o (\partial C_o / \partial x) = (1/2) D_c (\partial C_c / \partial x) \dots\dots (66)$$

(61)式の解として(67)式, (62)式の解として(68)式

$$C_o = A_1 + B_1 \operatorname{erf} (x/2\sqrt{D_o t}) \dots\dots\dots (67)$$

$$C_c = A_2 + B_2 \operatorname{erf} (x/2\sqrt{D_c t}) \dots\dots\dots (68)$$

がかけられる。このように, C_o, C_c はともに x と t の関数
 として表わされるが, とくに反応界面 ($x=x_i$) では, 条
 件(65)式から, それぞれ(69), (70)式のようにかける。

$$C_o(x_i, t) = 0 \dots\dots\dots (69)$$

$$C_c(x_i, t) = 0 \dots\dots\dots (70)$$

(69)式を全微分すると

$$dC_o = (\partial C_o / \partial x_i) dx_i + (\partial C_o / \partial t) dt = 0$$

$$\therefore dx_i / dt = -(\partial C_o / \partial t) / (\partial C_o / \partial x_i) \dots\dots\dots (71)$$

(67)式を t に関して微分し, また(68)式を x に関し
 て微分して $x=x_i$ とおく。これらを(71)式へ代入す
 ると

$$dx_i / x_i = dt / 2t \dots\dots\dots (72)$$

がえられる。(72)式を積分し, 積分定数を $\ln(2\sqrt{\alpha})$ と
 おくと, 反応界面の位置を示す(73)式がえられる。

$$x_i = 2\sqrt{\alpha t}, \quad x_i / 2\sqrt{t} = \sqrt{\alpha} \dots\dots\dots (73)$$

(65)式の条件を(67)および(68)式へ代入し, (73)式と
 組み合わせると, 次の(74), (75)式がえられる。

$$0 = A_1 + B_1 \operatorname{erf} (x_i / 2\sqrt{D_o t}) = A_1 + B_1 \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_o} \dots\dots\dots (74)$$

$$0 = A_2 + B_2 \operatorname{erf} (x_i / 2\sqrt{D_c t}) = A_2 + B_2 \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_c} \dots\dots\dots (75)$$

(67)式へ(64)式の条件を入れると

$$A_1 = C_{os} \dots\dots\dots (76)$$

(68)式へ(63)式の条件を入れると

$$A_2 + B_2 = C_{cb} \dots\dots\dots (77)$$

(74)式と(76)式とから

$$B_1 = -C_{os} / \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_o} \dots\dots\dots (78)$$

(75)式と(77)式とから

$$A_2 = -C_{cb} \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_c} / (1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_c}) \dots\dots\dots (79)$$

$$B_2 = C_{cb} / (1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_c}) \dots\dots\dots (80)$$

(76), (78)式を(67)式へ代入すると

$$C_o = C_{os} \left\{ 1 - \frac{\operatorname{erf} (x/2\sqrt{D_o t})}{\operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_o}} \right\} \dots\dots\dots (81)$$

がえられる。(79), (80)式を(68)式へ代入すると

$$C_c = \frac{C_{cb}}{1 - \operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_c}} \left(\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_c}} \right) \dots\dots\dots (82)$$

がえられる。

ところで, α は次の(83)式を満足する値として決定さ
 れる。すなわち, (67)式と(68)式をそれぞれ x に関して
 微分して, $x=x_i$ とおき, 条件(66)式へ代入すると

$$1 = \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_c}} + \frac{1}{2} \left(\frac{C_{cb}}{C_{os}} \right) \sqrt{k} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha}{D_o}} \cdot \exp \left\{ \frac{\alpha}{D_o} \left(\frac{k-1}{k} \right) \right\} \dots\dots\dots (83)$$

ここで, $k \equiv D_c / D_o$ である。いま, 転炉吹錬プロセ
 スを想定して, $D_c = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_o = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$,
 $C_{cb} = 25.08 \text{ mol/l}$, $C_{os} = 6.23 \text{ mol/l}$ (これら濃度
 は実際の操業データ⁶⁸⁾から求めた) という数値を与え
 て, (83)式から α を求め, (81)式と(82)式に基づいて,
 C_o と C_c の変化の推移を示したのが図 13 である。横
 軸上の折点が反応界面の位置であり, それより左側の
 曲線が \underline{O} の濃度分布, 右側の曲線が \underline{C} の濃度分布であ

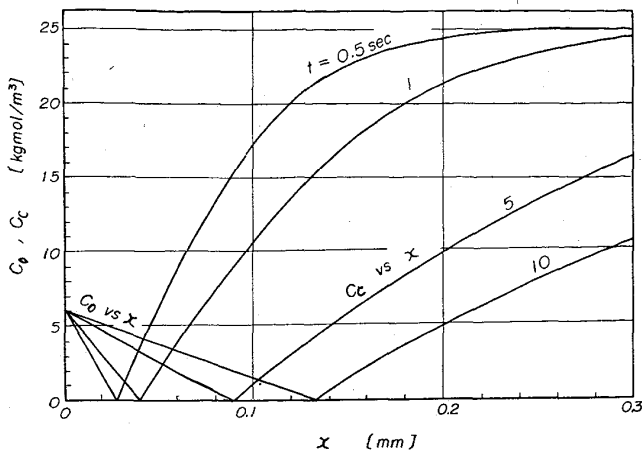


図13 接触面近くでのOとCの濃度変化

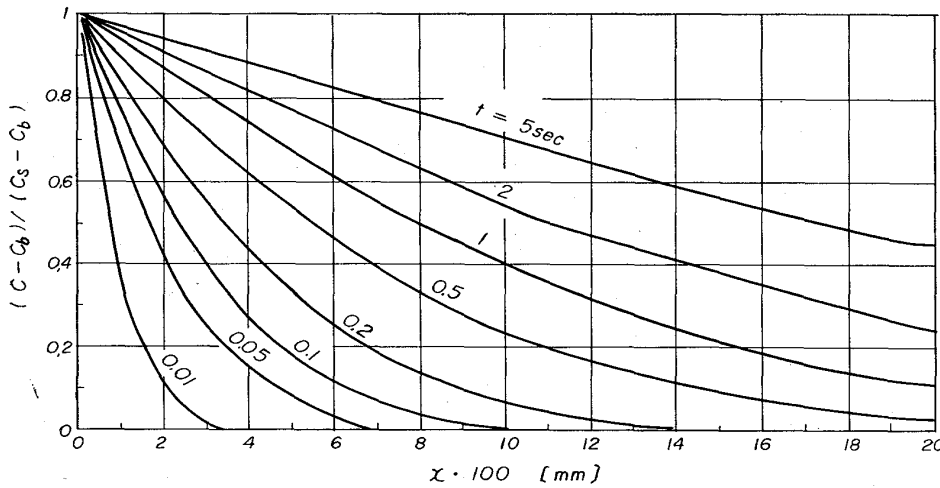


図14 飽和度 $(C-C_b)/(C_s-C_b)$ の変化

る。この図は、八田⁵⁶⁾が他の条件下で示された図にならって示してみた図であるが、八田⁵⁶⁾が浸透説の(49)式に基づいて、水によるCO₂の物理吸収の場合について示された図と同様な図を、転炉プロセスを想定して、 $D_L=7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の場合に、参考までに作成してみたのが図14である。

図14から次のようなことがいえる。接触面から0.1mmの深さの位置について考えると、接触時間(年令)が0.1secの場合にはほとんど濃度変化が起こっていない。0.2secでも表面濃度の約6%の濃度になるだけである。0.2mmの深さでは、0.5sec後でもほとんど影響がなく、10%まで達するには1secの接触時間が必要になる。これらのことから、転炉の溶鋼内では定常拡散よりも非定常拡散として取扱った方が、実測結果によく合致する理論値がえられることが推察されよう。

さて、接触してから時間t後の瞬間脱炭速度 R_t は $R_t = D_c (\partial C_c / \partial x)_{x=x_i}$ [mol/cm²·sec] (84) とかける。(82)式をxに関して微分して、 $x=x_i$ とおいた式を(84)式へ代入すると

$$R_t = \sqrt{D_c / \pi t} \{ C_{cb} / (1 - \text{erf} \sqrt{\alpha / D_c}) \} \exp(-\alpha / D_c) \text{ (85)}$$

時間平均の脱炭速度Rは、(52)式と同様にして

$$R = (1/t) \int_0^t R_t dt = 2\sqrt{D_c / \pi t} \{ C_{cb} / (1 - \text{erf} \sqrt{\alpha / D_c}) \} \exp(-\alpha / D_c) \text{ [mol/cm}^2 \cdot \text{sec}] \text{ (86)}$$

浸透説を応用した場合の脱炭速度が(86)式である。表面更新説を応用する場合には、(59)式と同様にして

$$R = \int_0^\infty R_t \phi dt = \sqrt{s D_c} \{ C_{cb} / (1 - \text{erf} \sqrt{\alpha / D_c}) \} \exp(-\alpha / D_c) \text{ (87)}$$

次に、吹錬操作をはじめてからの経過時間をθで表わし、脱炭反応に有効な表面積をAとし、鋼浴の容積をvとすると、吹錬をはじめてからの脱炭速度は

$$-dC_{cb} / d\theta = (A/v) R \text{ (88)}$$

で表わされる。(88)式中のRは、表面更新説によれば、(87)式から計算できる。vは操作条件により与えられる。したがって、(88)式中で、Aが分れば吹錬時間θと溶鋼中の炭素濃度との関係が算出できることになる。

脱炭反応の有効接触面積Aはノズルの形状やランス条件(酸素圧力、ランス高さ)によつて決定的な影響をうける。酸素噴流の運動エネルギーと鋼浴の衝突面に生じるcavity(凹み)とを流体力学的に関係づけて、侵入深さまでのcavityの表面積をAと考えて求めてみる。

図15に各部分の使用記号を示す。Lavalノズルの場合、ノズル出口での噴流の速度 V_j については、貯気槽内ガス圧力 p_0 やノズル出口での圧力 p との間に次の関係がえられている。

$$V_j^2 = \frac{2\lambda(p_0 g_c)}{\lambda - 1} \left(\frac{p_0}{p} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{1/\lambda - 1} \right\} \text{ (89)}$$

ここで、 ρ_0 : 貯気槽内ガス密度、 λ : 比熱比で、酸素噴流の場合は $\lambda=1.4$ である。

噴流が鋼浴面に衝突してcavityができる場合を考える。噴流の衝撃力Mは、

$$M = (\pi/4) d_0^2 \rho V_j^2 \text{ (90)}$$

で示される。ここで、 d_0 、 ρ : ノズル出口での孔径と噴流の密度である。ノズル出口で均一速度の噴流が、十分成長した乱流に移行してから以後の乱流の自由噴流では、中心軸上の速度 V_0 は

$$V_0 / V_j = K_2 (d_0 / x) \text{ (91)}$$

で示され⁶⁹⁾、定数 K_2 は多くの研究者によつて求められている。たとえば、川上ら⁷⁰⁾の試験転炉の実験によれば

$$K_2 = p_0 / (0.404) \text{ (92)}$$

cavityの部分で、流体の単位容積当りについてエネルギー収支を行なう。すなわち、自由噴流とみなした場合の噴流の運動のエネルギーが、侵入深さの溶鋼の位置のエネルギーに等しいとみなすと

$$(1/2) \rho V_0^2 = \rho_L g n_0 = \gamma n_0 \text{ (93)}$$

とかける。ここで、 γ : 溶鋼の比重量 = $\rho_L g$ 、 ρ_L : 溶鋼の密度、 g : 重力加速度、 n_0 : 侵入深さである。

よどみ点近くでは、(91)式中の距離xの代りに(H+

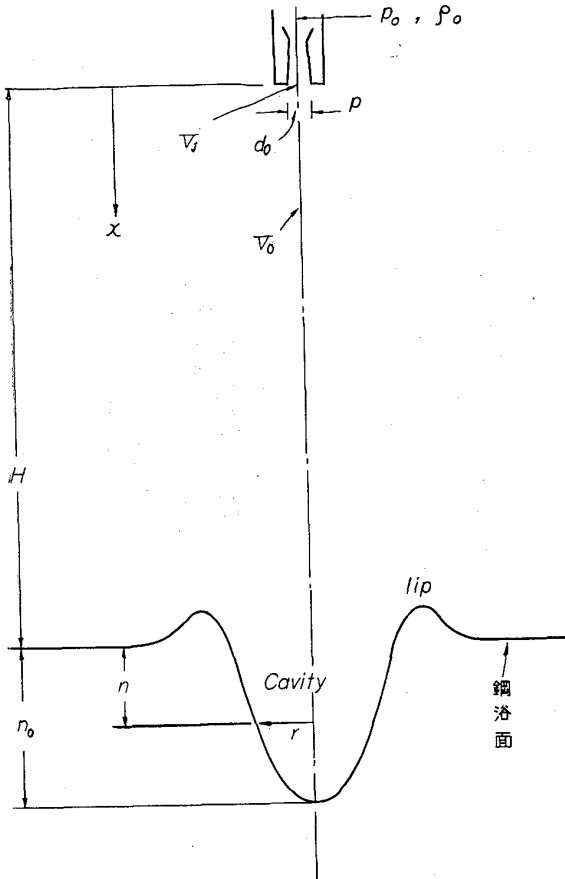


図15 転炉モデルの記号説明

n_0 を採用した式と (90) 式, (93) 式を組み合わせると

$$K_2^2 = n_0(H+n_0)^2 \pi \gamma / 2M \dots\dots\dots (94)$$

という関係がえられる。ただし, H : ランス高さ。

鋼浴衝突面の輪郭については, POREH⁷¹⁾の研究結果を乱流ジェットが液面に衝突する場合に修正した BANKS⁶⁹⁾の放物線の式を採用してみる。

$$n/n_0 = 1 - \beta(r/x)^2 \dots\dots\dots (95)$$

BANKS らによれば, POREH らの実験値は (95) 式よりも, 次の正規誤差曲線の (96) 式の方がよく合致することを示しており, (96) 式は浅い cavity の場合によく述べている。

$$n/n_0 = \exp\{-\beta'(r/x)^2\} \dots\dots\dots (96)$$

転炉の場合に適用する際, (95) 式は hard blow のとき, (96) 式は soft blow のときに採用するのがよからう。

噴流の衝撃力が押しつけられた液の重量に等しいとみなすと, 噴流によつて押しつけられた部分の体積 v_f は $v_f = M/\gamma \dots\dots\dots (97)$

一方, (95) 式の x の代わりに $(H+n_0)$ を採用して, 次の積分を計算すると

$$v_f = \int_0^{n_0} \pi r^2 dn = n_0(H+n_0)^2 \pi / 2\beta \dots\dots\dots (98)$$

$$(97), (98) \text{ 式を等置して } \beta \text{ を求め, } (94) \text{ 式と比較すると } \beta = n_0(H+n_0)^2 \pi \gamma / 2M = K_2^2 \dots\dots\dots (99)$$

となることが分る。そこで, (92) 式から

$$\beta = p\% / (0.1632) \dots\dots\dots (100)$$

がえられ, p_0 を与えて β が決定される。 β が分れば (99)

式から n_0 が求められる。ここで (99) 式中の M は (89) 式と (90) 式を組合せて求められる。なお, (89) 式中の p は, Laval ノズルの場合, 大気圧を採用すればよい。

衝突面の輪郭は放物線で表わされるとして (95) 式を採用し, cavity 表面上で鋼浴面から任意の距離に想定した微小環状面積に着目し, 全表面積にわたつて積分すると, A が p_0, H , および酸素と溶鋼の密度の関数として次式のように示される。

$$A = \frac{\pi H}{6 n_0^2 \sqrt{\beta}} \left\{ \left(4 n_0^2 + \frac{H^2}{\beta} \right)^{3/2} - \left(\frac{H}{\sqrt{\beta}} \right)^3 \right\} \dots\dots\dots (101)$$

上述の解析は自由噴流に基づいているが, 実際には, 超音速の噴流は鋼浴の衝突面近くに衝撃波を生じ, 衝撃波の下流では亜音速となり, 衝突する際の衝撃力は減少するはずである。この効果のために, (99) 式の 3 次方程式を解いてえられる侵入深さ n_0 の値は, 実際の n_0 よりも大きめに算出されることが推測されよう。

上述の解析で, 表面更新率 s が分れば脱炭速度が求められる。 s は吹錬操作の進行に伴つて増加する傾向があると推察されるので, 第 1 近似として

$$s = \sigma p_0 \theta / H \dots\dots\dots (102)$$

とおいてみる。ここで σ は比例定数である。この数学的モデルで (102) 式のように仮定する点が最大の弱点であるが, このような大胆な仮定にもかかわらず, 後述のように, 計算結果と実測結果とは驚くほどよい一致がえられている。そして, σ の値は, 脱炭成績をうまく説明してくれるような値を, 各現場の操業条件に応じて統計的に決定できる十分な可能性があると考えられる。

ここで, 脱炭反応の数学的モデルの計算手順をまとめてみよう。(89) 式 $\rightarrow V_j$, (90) 式 $\rightarrow M$, (100) 式 $\rightarrow \beta$, (99) 式 $\rightarrow n_0$ がえられ, (101) 式 $\rightarrow A$ を求める。一方, C_{cb} を与えて (83) 式 $\rightarrow \alpha$, σ が分つていると θ を与えて (102) 式 $\rightarrow s$ がえられ, (87) 式 $\rightarrow R$ を求める。 A と R を使つて, 与えられた θ における脱炭速度が (88) 式から求められる。

C_{cb} の変化に応じて (83) 式を満足する α の値を決定しなければならぬという面倒さはあるが, 常微分方程式の初期値問題であるから, Runge-Kutta 法, あるいは, Euler 法で容易に数値解がえられる。

次に, 実際の転炉吹錬データ⁶⁸⁾を例にあげて計算してみよう。この際, 多孔ノズルは, 計算の都合上, 同じ衝撃力をもつような単孔ノズルに換算して計算してみる。数値解法としては, 誤差を生じやすいが計算法が簡単なので, Euler 法によつた。次のようなデータを与えた。

$$v = 21.43 \text{ m}^3, D_c = 7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}, D_o = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}, \rho_L = 7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3, (C_{cb})_{\theta=0} = 4.3\%(\text{wt.}) = 25.08 \text{ kgmol/m}^3, C_{os} = 6.23 \text{ kgmol/m}^3, p_0 = 8.0 \text{ Kg/cm}^2, H = 1.5 \text{ m}$$

KRAINER⁷²⁾によれば火点での平均温度は約 2400~2500°C とみなしてよいと述べているので, ここでは $T = 2773^\circ\text{K}$ とし, 溶鉄中の酸素の飽和濃度 $\%(\text{wt.})$ を次式⁷³⁾

$$\log(\%O_{\text{sat}}) = -(6320/T) + 2.734 \dots\dots\dots (103)$$

から求めて, C_{os} を計算した。計算結果は,

$$V_j = 596 \text{ m/sec}, n_0 = 0.93 \text{ m}, A = 0.335 \text{ m}^2 \text{ となり, } \sigma$$

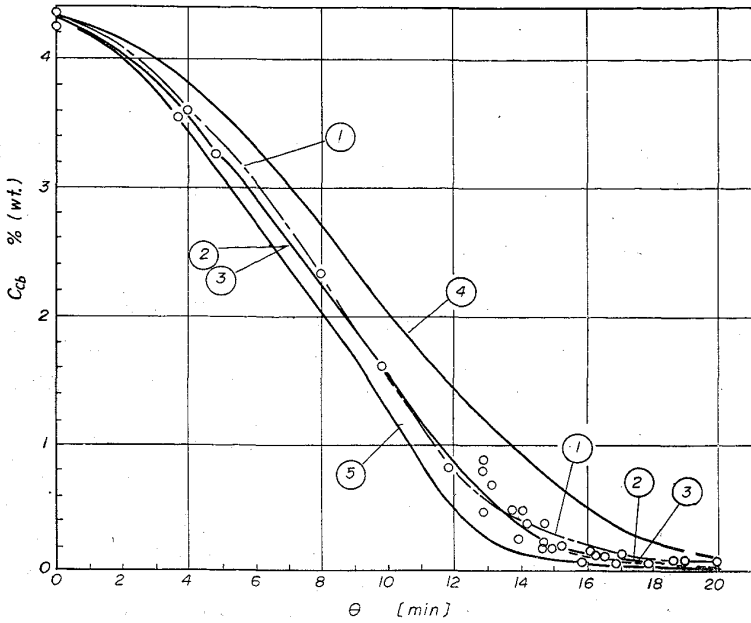


図16 脱炭の理論曲線と実測結果の比較

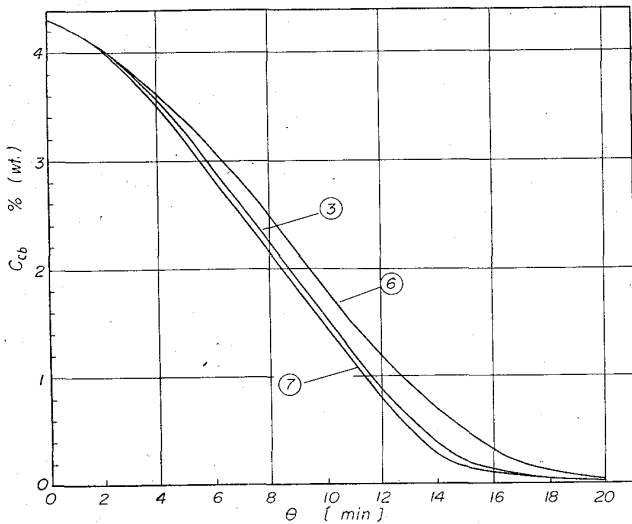


図17 脱炭曲線におよぼすランス高さの効果

=760 と仮定して計算したところ、図 16 の曲線① (鎖線) に示したようになり、実測曲線②と終点に至るまでかなりよい一致がえられている。

次に、吹錬条件 (p_0, H) の変化が脱炭反応におよぼす影響をしらべるために、まず、 $H=1.5m$ に保つて $p_0=8$ (曲線③), 6 (④), $9.5Kg/cm^2$ (⑥) の場合について、次に、 $p_0=8 Kg/cm^2$ に保つて、 $H=2$ (図 17 の曲線⑥), $1m$ (⑦) の場合について、近似計算を行なった。

すなわち、(83) 式で $k=1$ とおくと

$$\operatorname{erf} \sqrt{\alpha / D_c} = 1 / (1 + C_{cb} / 2C_{os}) \dots\dots\dots (104)$$

のように簡単に α が求められる。 $D_c = D_0 = 7 \times 10^{-9} m^2/sec$ とし、 $\sigma = 668$ として、他のデータは前例と同じにして、Euler 法で計算した。図 18 に、 p_0 と H による A の変化を示した。図 16 の曲線③は実測曲線②とほとんど完全に一致したが、低 C 領域 ($C_{cb} = 0.15 \sim 0.20\%$ 以下) では、計算結果が実測結果より少し低くなった。し

かし、終点近くで soft blow にする場合には、 A も s (したがって R) も減少するため、計算結果は低 C 領域で曲線③よりも上方へ移行するはずである。

上述の計算では、終点に至るまで、瞬間反応として取扱っているため、化学反応抵抗が無視されている。低 C 領域では、化学反応抵抗が総合的な脱炭反応速度にある程度影響してくる場合も考えられるが、反応速度を考慮して計算すれば、 C_{cb} の値はそれだけ大きくなり、脱炭曲線 (C_{cb} 対 θ) の傾きがゆるくなる。とくに、低 C 領域で非瞬間反応として扱い、反応速度を組みこんだ数学的モデルにすれば、適用性が増加するであろう。

図 16, 17 は、hard blow にすれば、脱炭反応率が増加することを物語っている。脱炭速度と吹錬時間および C_{cb} の関係を図 19, 20 に示した。酸素圧力の変化による脱炭速度の推移の様相がわかる。

LD 転炉での脱炭反応を鋼浴内反応ではなく表面反応と考えることの妥当性については、BOROWSKI らの基礎研究⁷²⁾によつて、CO ガスの大部分が火点領域で発生するという結果からも裏付けられよう。とくに、cavity 表面に噴流のためにスラグが存在しないならば、脱炭反応を一応スラグ・メタル間の反応とは独立に解析しても大きな誤差は生じないことが推測されよう。

ところで、cavity 表面上でのガス流れによる接線方向の抗力によつて、鋼浴内に循環流が誘発され、また、強い噴流の場合には、溶鋼が液滴となつて放射状に飛び出す。これらの現象については、Kooztz⁷⁴⁾、下間⁷⁵⁾の研究が発表されている。鋼浴面から飛び出した湯滴は、鋼浴面上方のスラグ泡沫相中に飛びこみ、スラグを捕獲同伴して再び鋼浴中に復帰すると考えれば、同伴されたスラグは鋼浴中で安定な液滴となり、循環流に伴われて浴内を運動しながら浮上して、再びスラグ泡沫相へ戻るというような物理的モデルが考えられよう。この際スラグ・メタル間の反応は、スラグ泡沫相と鋼浴間の界面で

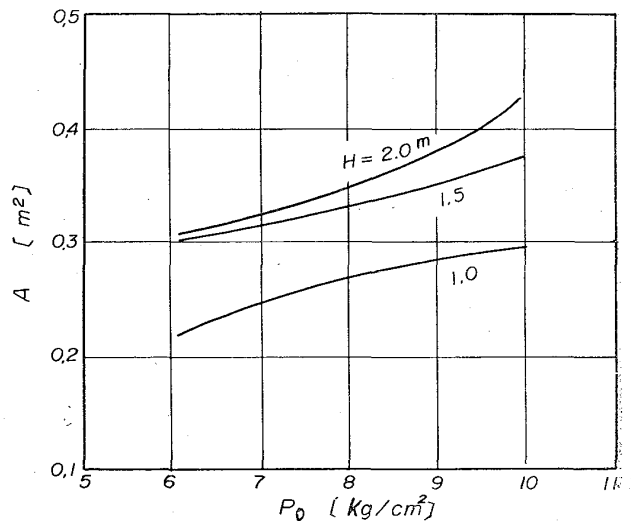


図18 火点表面積におよぼすランス条件の効果

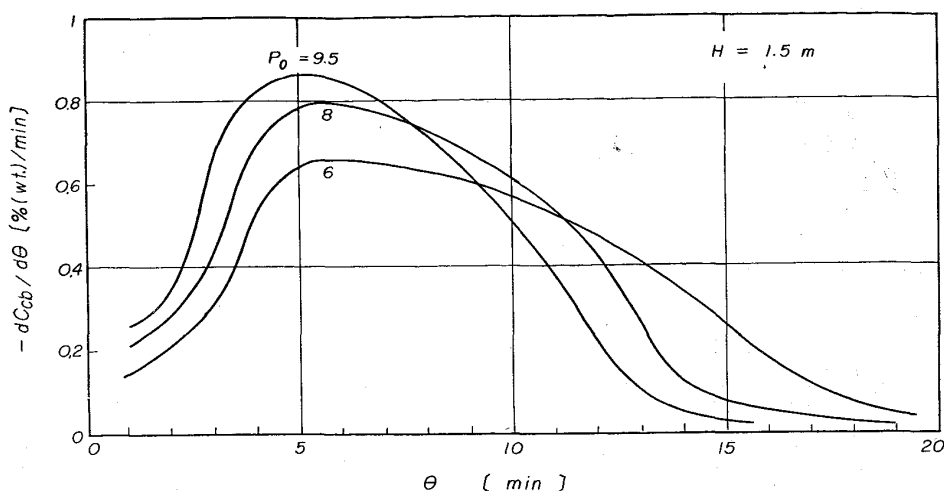


図19 吹錬時間による脱炭速度の変化

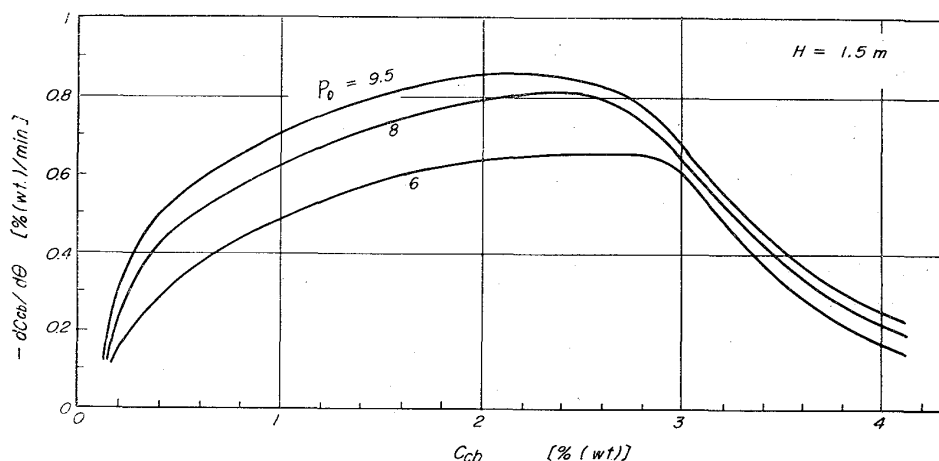


図20 脱炭速度と炭素濃度の関係

などとランス条件との関係、あるいは、上述の浴内循環流の問題など、流体力学的な研究によって解決しなければならない点が多いが、とくに、衝撃波より下流でのガス流れについてはほとんど分っていないのではなからうか。流体力学的な模型実験をする場合にも、物質移動を伴う場合と伴わない場合とは流体の力学的な挙動にかなりの差異が生じることがあるので、この点、注意する必要がある。

液滴の挙動については、液滴内部に循環流が生じると、剛体球の場合とちがって、表面上での物質移動速度も降下速度も増加することが知られている⁷⁶⁾。乱流場での安定な液滴の最大径について SLEICHER⁷⁷⁾、噴霧化に伴う安定な液滴の最大径について MUGELE⁷⁸⁾、等方性乱流場での液滴の合一頻度について HOWARTH⁷⁹⁾、乱流場での液滴の挙動について確率論的な取扱いを行なつて伝熱、物質移動、合一現象を理論的に取扱つた FRIEDLANDER⁸⁰⁾ らの研究がある。

鋼浴上に集積されているスラグ泡沫相が吹錬時間の経過とともにどのように変化していくか、この現象をしらべる一つの足がかりとして、吹錬の進行と

ともに時々刻々増加していくスラグ量を推算してみた。

GRÜNBERG⁸¹⁾は、溶鋼中の C, Si, Mn, P, スラグ中の CaO, SiO₂, MnO, ΣFe の各成分について、濃度の時間的変化を報告している。これらのデータに基

また、浴上と浴内での液滴の表面で起こると考えられる。浴内のスラグ滴が火点部分へ浮上すれば、この液滴は脱炭反応へかなりの影響をおよぼすことになる。酸素の有効利用をはかり、製鋼能率をあげる点からも、鋼浴全体が十分循環できるようなランス条件に保つことが必要であろう。

cavity の輪郭、cavity における有効接触面積と温度

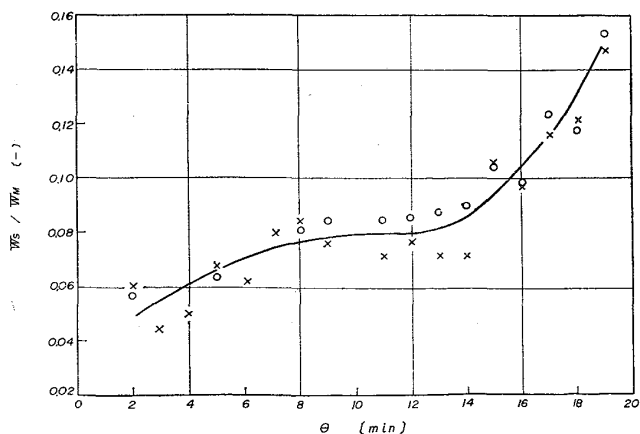


図21 吹錬期におけるスラグ量の変化

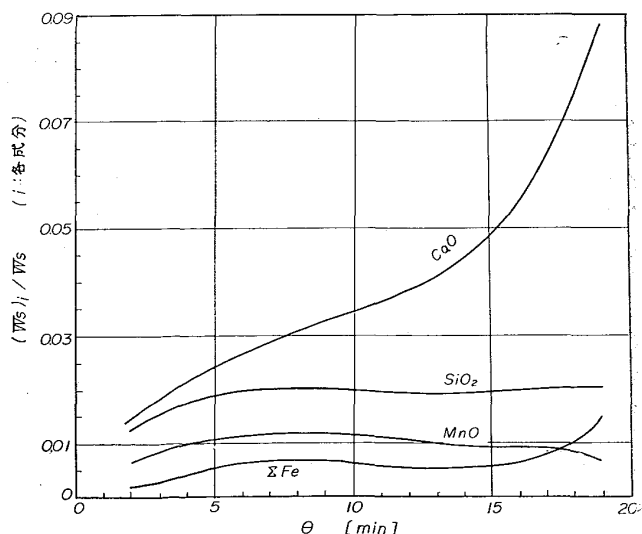


図22 吹錬期におけるスラグ各成分量の変化

づいて、スラグ量の推移を計算して示したのが図 21 であり、スラグ中の各成分量推移を求めたのが図 22 である。

たとえば、溶鋼中で減少した [Si] は全部スラグへ移動すると考えると、任意の時間 θ におけるスラグ量は

$$W_S = W_M \{ [\%Si]_{\theta=0} - [\%Si]_{\theta} \} / (\%SiO_2)_{\theta} \cdot (M_{Si} / M_{SiO}) \dots (105)$$

とかける。ここで、 W_M : 溶鋼の質量, M : 分子量

(105) 式と同様な式が Mn についてもかける。図 21 で、○印は Si の濃度変化から推算した値であり、×印は Mn に基づいて推算した値である。両者が図示のように一本の曲線で表わされることから、スラグ量はこのように変化したものと考えてよからう。図 22 では、終点近くになって (ΣFe) の量が増加しているが、酸化される [C] が減少したため、酸素は次第に Fe 酸化物の生成に消費されることを物語っている。

4. 結 言

本稿では、主に金属系出身の技術者の方々を対象にして、反応工学的、あるいは化学工学的な解析手法を理解して頂けるように、基礎理論をかなり詳細に説明し、筆者なりに感じている多くの問題点を浮彫にしようと努めたつもりである。将来の製精錬技術者は、どのような工学的素養を身につける必要があるかを、本稿によつて洞察されるよう望みます。

筆者らの製鉄高炉の数学的モデル²¹⁾は、決して完成されたわけではない。このモデルを一里塚として、高炉の静特性をよりよく説明してくれるようなモデルを完成するために、今後とも努力したいと思うし、また、各社の研究所でも、この種の理論解析を積極的に推進され、高炉を反応装置として多角的に解析されることを期待します。本稿が、斯界での研究発展と鉄鋼生産技術の進歩に役立てば幸いである。

なお、鉄鋼生産各社にお願いしたいことですが、転炉の操業データを差し支えない限り積極的に発表して頂き、産学協同して鉄鋼技術レベルを向上させる上で、操業データの不足が bottleneck とならないように心がけて頂きたいと思ひます。

最後に、筆者不勉強のために、多くのすぐれた研究を見落していることと思ひますが、この点、お詫びします。

本稿の執筆に当り、多くの高炉操業データを提供して頂いた日本鋼管(株)、住友金属工業(株)に謝意を表します。なお、噴流の流体力学について有益な助言を頂いた名大航空学科の内田茂男教授、高炉や転炉の資料を提供して頂いた井上道雄教授、坂尾弘教授、ぼう大な計算を手伝ってくれた当方研究室の諸氏に謝意を述べます。

文 献

- 1) Tu. C. M. DAVIS and H. C. HOTTEL: *IEC*, 26 (1934), p. 749
- 2) 矢木, 国井: 化学工学, 19 (1955), p. 500; O. Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*, (1962), p. 356 [Wiley]
- 3) E. W. THIELE: *IEC*, 31 (1939), p. 916
- 4) 大竹: 化学工学 II, (1963), p. 130 [岩波全書]
- 5) 進藤, 久保田, 明島: 化学反応操作設計, (1962), p. 61 [楨]
- 6) A. WHEELER: *Advances in Catalysis*, (1950), p. 250 [Academic Press]; *Catalysis*, (1955), p. 105 [Reinhold]
- 7) J. M. SMITH: *Chemical Engineering Kinetics*, (1956), p. 265 [McGraw-Hill]
- 8) R. ARITH: *Chem. Eng. Science*, 6 (1957), p. 262
- 9) E. WICKE: *Chemical Reaction Engineering*, (1957) p. 61 [Pergamon Press]; M. ROSSBERG and E. WICKE: *Chem. Ing. Tech.*, 28 (1956), p. 181
- 10) K. HEDDEN: *Chem. Ing. Tech.*, 30 (1958), p. 125
- 11) G. HEYNERT and J. WILLEMS: *Stahl u. Eisen*, 79 (1959), p. 1545
- 12) M. A. SHERSTOBITOV, S. I. POPEL and V. V. PAVROV: *Izvestiya Bysshikh Uchebnykh Zavedenii*, No. 8 (1965), p. 10
- 13) 森山, 八木, 鞭: 金属学会誌, 29 (1965), p. 528
- 14) N. FROESSLING: *Beitr. Geophys.*, 52 (1938), p. 170
- 15) S. I. ELIASBERG: *Stal in English*, June (1960), p. 388
- 16) J. C. AGARWAL and W. L. DAVIS: *IEC, P.D.D.*, 2 (1963), p. 14
- 17) 児玉, 重見, 斧, 堀尾: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2203
- 18) 渡辺, 大竹, 道祖田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 349
- 19) 石光, 竹村, 佐藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 681
- 20) J. R. PATTISON: *Fluidization*, (1964), p. 84 [Soc. Chem. Ind.]
- 21) 鞭, 田村, 八木, 森山: 金属学会誌, 投稿中
- 22) S. B. SHABRIN and I. N. ZAKHAROV: *Izvestiya Bysshikh Uchebnykh Zavedenii*, No. 8 (1965), p. 10
- 23) W. O. PHILBROOK and L. D. KIRKBRIDE: *J. Metals*, (1956), p. 351
- 24) T. F. DANCY: *J. Iron & Steel Inst.*, 173 (1951), p. 17
- 25) P. M. SHURYGIN, V. N. BORONEKOV, V. I. KRYUK and V. V. PEVEBTSOV: *Izvestiya Bysshikh Uchebnykh Zavedenii*, No. 2 (1965), p. 23
- 26) G. NARSIMHAN: *Chem. Eng. Sci.*, 16 (1961), p. 7
- 27) T. R. INGRAHAM and P. MARIER: *Can. J. Chem. Eng.*, 41 (1963), p. 170
- 28) C. N. SATTERFIELD and F. FEAKES: *AIChE J.*, 5 (1959), p. 115
- 29) S. RAMACHANDRAN, T. B. KING and N. J. GRANT: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 206 (1956), p. 1549
- 30) 森永, 楠野, 久田, 城本, 恵藤, 松岡, 榊原, 相馬, 木場: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 623
- 31) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK and J. PEARSON: *J. Iron and Steel J. Inst. (U.K.)*, 179 (1955), p. 338
- 32) L. C. CHANG and K. M. GOLDMAN: *Trans. Met.*

- Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 176 (1948), p. 309
- 33) R. G. WARD and K. A. SALMON: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 196 (1960), p. 393
- 34) L. D. KIRKBRIDE and G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 87
- 35) N. J. GRANT, U. KALLING and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 666
- 36) C.E.A. SHANAHAN: *Metallurgia*, 45 (1952), p.59
- 37) K. N. GOLDMAN, G. DERGE and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 200 (1954), p. 534
- 38) 吉井, 勝藤: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 274
- 39) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888
- 40) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 200 (1954), p. 1136
- 41) 若林, 江崎, 和栗, 姫田, 片山: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 616
- 42) N. N. BABARYKIN, A. A. ZBOROVSKII, A. I. POTAPOV and E. I. RABINOVICH: *Stal in English*, Jan., (1960), p. 16
- 43) 住友金属工業(株)和歌山製鉄所: 学振 54 委, 651 (1961)
- 44) L. V. BOGDANDY and R. WARTMANN: *Arch. Eisenhütt.*, 36 (1965), p. 221
- 45) R. WARTMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 34(1963), p. 879; 35, (1964), p. 15, p. 159, p. 174
- 46) H. BEER, L. DIEFENBACH and K. HEDDEN: *Iron and Steel*, 38 (1965), p. 284
- 47) G. A. FLIERMAN and J. M. van LANGEN: *ibid.*, 38 (1965), p. 284
- 48) J. M. RIDGION: *J. Iron & Steel Inst. (U.K.)*, 200 (1962), p. 389
- 49) C. STAIB and J. MICHARD: *J. Metals*, 17(1965) p. 33, p. 165
- 50) B. L. LAZAREV, B. A. BOKOVIKOV, N. M. BABUSHKIN, V. N. TIMOFEEV, V. V. CHERVOTKIN and S. I. PRIVANOV: *Stal in English*, No. 6 (1965), p. 429
- 51) J. MICHARD, P. DANCOISNE and G. CHANTY: *Blast Furnace, Coke Oven & Raw Materials Conference*, 20 (1961), p. 329
- 52) A. POOS, R. VIDAL and J. LÜCKERS: *Iron & Steel*, 38 (1965), p. 286
- 53) G. B. SPALLANZANI, N. ANDREOTTI, G. SIRONI and L. POMPILIO: *Iron & Steel*, 38 (1965), p. 287
- 54) J. W. DUNCAN: *Blast Furnace & Steel Plant*, April (1963), p. 281
- 55) W. K. LEWIS and W. G. WHITMAN: *I E C*, 16 (1924), p. 1215
W. G. WHITMAN: *Chem. Met. Eng.*, 24 (1923), p. 146
- 56) 八田: *新化学工学講座*, VIII-4 (1962) [日刊工業新聞]; *最近の化学工学*, (1957), p. 177 [丸善]
- 57) C. S. LIN, R. W. MOULTON and G. L. PUTNAM: *IEC*, 45 (1953), p. 636
- 58) R. HIGBIE: *TAICE*, 31 (1935), p. 365
- 59) P. V. DANCKWERTS: *IEC*, 43 (1951), p. 1460
- 60) M. Kh. KISHINEVSKY and A. V. PAMFILOV: *J. Applied Chem. (USSR)*, 22 (1949), p. 1173
- 61) 内山: *化学工学*, 18 (1954), p. 518
- 62) 疋田: *化学機械技術*, 13 (1961), p. 57 [楨]; *最近の化学工学*, (1964), p. 105 (1964)
- 63) 恩田: *化学工学*, 27 (1963), p. 856
- 64) 佐田, *化学工学*, 27 (1963), p. 905
- 65) 只木: *化学工学*, 27 (1963), p. 864; *最近の化学工学*, (1965), p. 146 [丸善]
- 66) P. V. DANCKWERTS: *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950), p. 300
- 67) T. K. SHERWOOD and R. L. PIBFORD: *Absorption and Extraction*, (1952), p. 332 [McGraw-Hill]
- 68) 岡崎, 松野, 岡野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1922
- 69) R. B. BANKS and D. C. CHANDRASEKHARA: *J. Fluid Mechanics*, 13 (1962), p. 13
- 70) 川上, 藤井: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 711
- 71) M. POREH and J. E. CERMAK: *Proc. 6th Midwest Conf. on Fluid Mechanics*, Austin, (1959), p. 198
- 72) H. KRAINER: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1194
- 73) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 154 (1943), p. 228
- 74) T. KOOTZ: *J. Iron & Steel Inst. (U. K.)*, 196 (1960), p. 253; R. HAMMER, T. KOOTZ and J. SITTARD: *Stahl u. Eisen*, 77 (1957), p. 1303
- 75) 下間, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 752, 1909
- 76) V. G. LEVICH: *Physico-Chemical Hydrodynamics*, (1964), p. 395, 430, 454 [Prentice-Hall]
- 77) C. A. Jr. SLEICHER: *A. I. Ch. E. J.*, 8 (1962), p. 471
- 78) R. A. MUGELE: *A. I. Ch. E. J.*, 6 (1960), p. 3
- 79) W. J. HOWARTH: *Chem. Eng. Sci.*, 19 (1964), p. 33
- 80) S. K. FRIEDLANDER: *A. I. Ch. E. J.*, 3 (1957), p. 381
- 81) K. GRÜNBERG, W. SCHLEICHER and R. KUNZ: *Stahl u. Eisen*, 80 (1960), p. 277