

論 文

UDC 669.046.5.001.57 : 541.127.013.6 : 532.72

噴流ガス、溶鉄間の気相内物質移動に関するモデル実験*

谷口尚司**・菊池 淳***・前田 四郎***

Model Experiments on Mass Transfer in Gas Phase between an Impinging Jet of Gas and a Liquid Iron

Shoji TANIGUCHI, Atsushi KIKUCHI, and Siro MAEDA

Synopsis:

Experimental studies have been made in order to analyze the mass-transfer characteristics in the gas phase in the reactor used for chemical reactions between an impinging jet of gas and an inductively-stirred liquid iron. The methods which have been used for the experimental studies are (a) sublimation of naphthalene into a nitrogen stream, (b) evaporation of pure liquids into a nitrogen stream, and (c) absorption of ammonia from ammonia-nitrogen stream into water.

The results obtained are as follows;

1) Average Sherwood numbers in the region of $H/d \leq (H/d)_c$ are correlated by the equation

$$Sh = m (r_s/d)^{-1} Re^{0.66} Sc^{0.5} (m = 0.40 \pm 0.13),$$

and $(H/d)_c$ is correlated by the equation

$$(H/d)_c = 0.00464 Re^{0.68} (r_s/d)^{1.5} \exp(3.96(d_0/D_T)) (\exp(Sc))/Sc,$$

where H is the distance from nozzle to diffusing substance, r_s is radius of diffusing substance, d is inside diameter of nozzle, d_0 is outside diameter of nozzle, D_T is inside diameter of vertical wall, $Sh = k_G d/D$, $Re = du\rho/\mu$, $Sc = \mu/\rho D$, k_G is mass-transfer coefficient for gas phase, u is average velocity of gas in nozzle, ρ is density of gas, and μ is viscosity of gas.

2) Average Sherwood numbers calculated from published data on the rate of decarburization are correlated by the equation

$$Sh = m' (r_s/d)^{-1} Re^{0.66} Sc^{0.5} (m' = 0.23 \pm 0.07).$$

1. 結 言

ガス-溶鉄間の反応速度測定法^{1)~3)}の1つに、るつぼ中の高周波誘導攪拌されている溶鉄の表面にガスをノズルより吹きつけて反応をおこなわせ(このような噴流ガス-溶鉄間の反応に用いる反応器を本報ではるつぼ型反応器と呼ぶ)、一定時間ごとに反応物質の濃度を測定し、その濃度の経時変化を求める方法がある。

この方法によつて、これまで各種反応系の反応速度が非常に多く測定されている^{4)~18)}。

しかしこれらの反応系のうち、とくに酸化性ガスによる溶鋼の脱炭反応の場合、溶鋼中の炭素濃度が高いときの反応速度は反応ガスの気相内物質移動によつて影響されるとみなされている場合が多い^{19)~21)}。

このような場合、反応機構を定量的に考察するためには反応器の気相内物質移動特性をぜひ知っておく必要があると考えられる。しかしながら、るつぼ型反応器の気相内物質移動に関する研究¹⁸⁾²²⁾²³⁾⁴⁰⁾は少なく、いまだこの反応器の気相内物質移動特性は明確ではない。

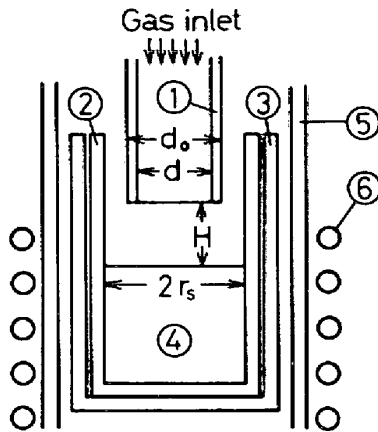
ところでノズルから流体を無限平板に垂直に吹きつけると、ノズル-平板間によみ点の領域、壁面噴流の領域など4つの領域が生ずることが知られている²⁴⁾。このような流体-平板間の物質移動および熱移動に関する実験的研究は最近多いが^{25)~32)}、その多くはノズル内の流体の流れが乱流の場合についてなされている。

通常の噴流ガス-溶鉄間の反応実験ではノズル内のガスの流れは層流とみなされるが、層流下でしかも側壁を有する場合(通常のるつぼ型反応器)の気相内物質移動

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表 昭和50年6月23日受付 (Received June 23, 1975)

** 東北大学工学部 (College of Engineering, Tohoku University)

*** 東北大学工学部 工博 (College of Engineering, Tohoku University, Azaaoba Aramaki Sendai 980)



① Nozzle ② Crucible ③ Protective crucible ④ Liquid iron ⑤ Quartz tube ⑥ Induction coil

Fig. 1. Reactor used by NOMURA, et al.¹⁸⁾

($Sc \approx 1$) を考察した研究は少ない。

そこで、本報ではるつぼ型反応器の気相内物質移動特性を検討するために、各種のモデル実験を常温下でおこなった。さらにまた、酸化性ガス (CO_2)-溶鋼系の気相内物質移動についても考察した。

2. 気相内物質移動に関与する諸因子

るつぼ型反応器の 1 例として、野村ら¹⁸⁾が溶鋼の脱炭反応速度の測定に用いた反応器を Fig. 1 に示した。通常ガス-溶鋼間の反応速度に関する実験では、室温のガスがノズルに導入され、それが高周波誘導攪拌されている高温の溶鋼表面に噴射されている。

このような場合、るつぼ型反応器の気相内物質移動には反応器内のガスの熱移動、ガスの流動、液の流動、気-液界面流動および気-液界面形状などの因子が相互に複雑に関与していると考えられる。しかしながら、これらすべての因子を考慮して気相内物質移動を検討することはきわめて困難である。

そこで、本報ではまず、つぎのような条件下の気相内物質移動現象を考えた。1) 反応系は定圧、等温、2) 気-液界面形状は平坦、3) ガスは 2 成分 (A, B) 系、4) 物質移動量が少なくて、反応器入口および出口におけるガス流量にはほとんど差異がない。

つぎに、その現象を気-液界面流動の程度によつて 3 つの場合に分けて考えた。(a) 気-液界面流動が全くない場合、すなわち気-液界面が固体とみなしうる場合 (Fig. 2(a))*、(b) 気-液界面がガスの流動によつて半径方向に流動すると考えられる場合、すなわちはじめ静止している液体 (静置液体) にガスが噴射される場合

(Fig. 2(b))、(c) 気-液界面が液の湧き出し流れによつて半径方向に流動する場合** (Fig. 2(c))

以上の気相内物質移動について、つぎのような仮定をした。(i) ガス境界が存在し、その厚さ δ と境界内の拡散成分の濃度は $r=0 \sim r_s$ 間で一定、(ii) 定常状態、(iii) 気相本体における拡散成分の分圧を反応器入口における値とする。

以上の仮定および条件 (1)~3) のもとに得られる D/δ を気相内物質移動係数と定義すると、 k_G と物質移動速度 N_A との関係は次式で示される。

$\alpha (= -N_B/N_A) \approx 1$ のとき

$$N_A = k_G \frac{P}{RT_G(1-\alpha)} \ln \frac{P-p_A^b(1-\alpha)}{P-p_A^s(1-\alpha)} \dots\dots (1)$$

$\alpha = 1$ のとき、または $\alpha = 0$ で $p_A^s, p_A^b \ll P$ のとき

$$N_A = k_G (p_A^s - p_A^b) / RT_G \dots\dots\dots (2)$$

ここに N , T_G および p_A はそれぞれ鉛直上方への物質移動速度、気相内の温度および成分 A の分圧で、添字 s , b はそれぞれ界面および気相本体をあらわす。

もし、(1) または (2) 式の k_G で気相内物質移動が適切に表現されるとすれば、 k_G はノズル内のガス流速、装置の大きさおよび形状、界面流速およびガスの物性値 (密度、粘度***、拡散係数) で定まると考えられる。したがつて、 $Sh \equiv k_G d / D$ としてシャーウッド数を定義すると、 Sh にはつぎのような無次元数が関与すると考えられる。

2.1 固体平板に噴流ガスが接触する場合 (Fig. 2(a))

次元解析により次式が得られる****。

$$Sh = f(Re, Sc, r_s/d, H/d, H_f/H, d_0/D_T, d_0/d) \dots\dots\dots (3)$$

ここに $Re \equiv du\rho/\mu$, $Sc \equiv \mu/\rho D$, $u = V_0^n / (60\pi d^2/4)$ である。

この場合について、ナフタリン-窒素系の昇華実験をおこなった。

2.2 静置液体に噴流ガスが接触する場合 (Fig. 2(b))

この場合 Sh には上記 (2.1) で示した無次元数のほかに L/r_s , ρ/ρ_L および μ/μ_L が関与すると考えられる。

この場合について、各種液体 (トルエン、酢酸、水)-窒素系の蒸発実験をおこなった。

2.3 流動している液体に噴流ガスが接触する場合 (Fig. 2(c))

** Fig. 1 の高周波誘導攪拌による液の混合機構はいまだ明確ではないが、気-液界面は反応器の中心から半径方向に流動していることが知られている³³⁾。

*** 1) および 4) の条件下では気相内の密度および粘度は一定で、それらの値は反応器入口におけるガス組成から算出する。

**** $D_T = 2r_s$ のときは r_s/d , d_0/D_T , d_0/d のうち r_s/d と d_0/D_T をえらんだ。

* Fig. 2 中のフィルターはガスの整流のために設けたものである。

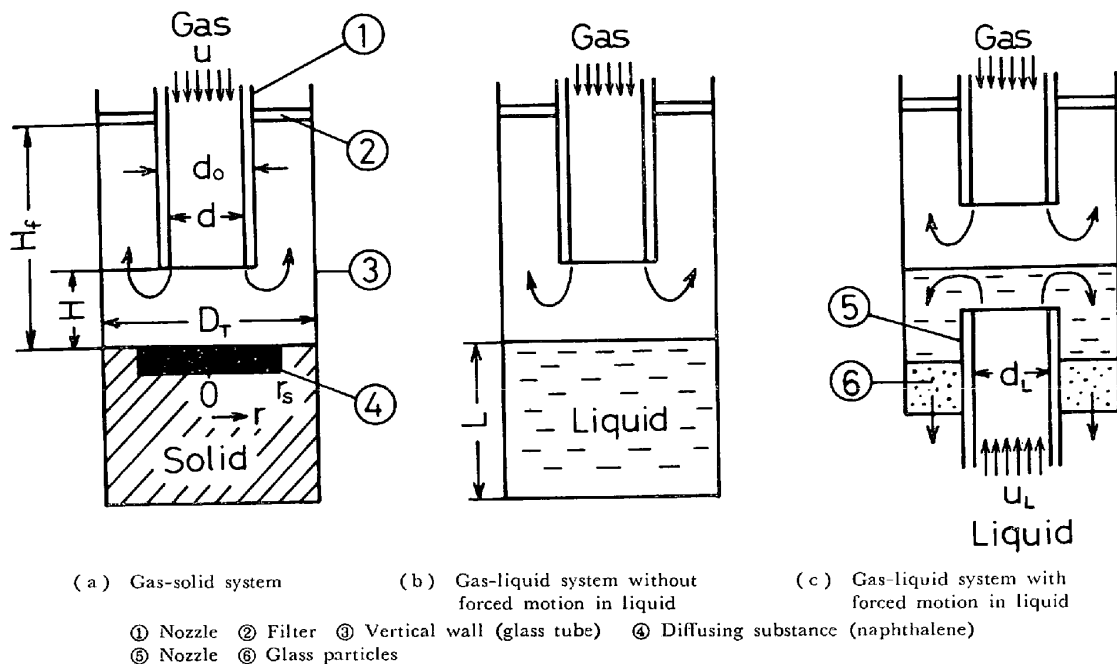


Fig. 2. Experiments on mass-transfer in gas phase.

- (a) Sublimation of naphthalene into a nitrogen stream
 (b) Evaporation of toluene, water, and acetic acid into a nitrogen stream
 (c) Evaporation of toluene into a nitrogen stream and absorption of ammonia from ammonia-nitrogen stream into water

この場合の Sh は上記 (2.2) で示した無次元数のほかに、液流動に関する無次元数 (Re_L および液側の装置条件をあらわす無次元数) によつてことなると考えられる。この場合について、トルエン-窒素系の蒸発実験および水-アンモニア・窒素混合ガス系の吸収実験をおこなつた。

3. 実験方法

3.1 ナフタリン-窒素系の昇華実験 (Fig. 2 (a))

この場合一方拡散 ($\alpha = 0$) で、また拡散成分の濃度が小さいので、 k_G は (2) 式で算出した。

N_A ($\equiv (-dW/d\theta) / M_A \pi r_s^2$) は試料重量の経時変化より求め、 p_A^* は実験温度 T_G (室温) におけるナフタリンの飽和蒸気圧とした。また p_A^0 ($\equiv p_A^{i0}$) は 0 である。

この実験では側壁をつけない場合 ($d_0/D_T = 0$) についても実験をおこなつたが、この場合にはガスの流れに対する端効果をすくなくするためにナフタリン試料を径 20 cm のアクリル製円板内にうめこんだ。

また側壁のある場合 ($d_0/D_T \neq 0$) には $D_T = 2r_s$ について実験をおこなつた。実験に用いたノズルはすべて市販のガラス管 ($d_0/d = 1.2 \sim 1.5$) である。

また無次元数の算出に用いた諸物性値は Appendix で一括して示した。

3.2 静置液体-窒素系の蒸発実験 (Fig. 2 (b))

実験装置を 30°C の空気恒温槽内に設置したが、本実験のような蒸発実験においては、蒸発潜熱のために、気-液界面の温度が液本体の温度より低くなることが予想される*。そこで、銅-コンスタンタン熱電対を用いて、気-液界面近傍の液およびガスの温度ならびにノズル内のガスの温度を測定した**。

この場合の k_G も (2) 式で算出した。

液体の蒸発速度 N_A は蒸発管に流入するガスの流量と蒸発管から排出されるガス中の拡散成分の濃度から求めた。すなわち、トルエンの場合はガスクロマトグラフィーにより、水の場合は吸湿剤の重量変化より、また酢酸の場合は中和滴定により、それぞれの拡散成分の濃度を求めた。

また、(2) 式における温度 T_G は気-液界面近傍の液温 T_1 およびガス温 T_2 の平均値 T_3 を用い、拡散成分の飽和蒸気圧は T_1 における値を用い、また無次元数を算出するために必要な物性値は T_3 における値を用いた。

* 温度低下の程度は蒸発速度、蒸発潜熱などによつてことなるが、本実験の場合には水の場合がもっとも温度低下が著しく、酢酸、トルエンの場合は水の場合ほど著しくなかった。

** 熱電対を付置した場合と付置しない場合とでは物質移動速度の実測値には変化がなかったので、熱電対により流体の流れは大きく変化しなかったものと考えられた。

なお、 $p_A^s (= p_A^{s*})$ は 0 である。

3.3 トルエン-窒素系の蒸発実験 (Fig. 2 (c))

トルエンはオーバー・フロータンクよりオリフィス流量計、ノズルを経て蒸発管に供給される。蒸発管内の液はガラス粒子充填層(液の整流のために設けられたもの)より液面調節用のヘッドタンクを経て系外に排出される。一方ガスはノズルより蒸発管内の液面に噴射され、蒸発管上部より系外に排出されるようになってい。定常状態に達したのち、排ガスの拡散成分の濃度を求め、前述(3.2)の方法によつて k_G を求めた。

なお、液用ノズル上端と気-液界面との距離 および液用ノズルの内径 d_L はいずれも 1.0cm で、また実験は室温でおこなつた。

3.4 水-アンモニア・窒素混合ガス系の吸収実験 (Fig. 2 (c))

実験装置は 3.3 に示したトルエン-窒素系のそれと同様である。

この場合も一方拡散 ($\alpha = 0$) であるが、前述(3.1~3.3)の場合に比して拡散成分の濃度が大きかつたので、気相内物質移動速度 ($-N_A$) としては (1) 式から得られる次式を用いた。

$$-N_A = \frac{P}{RT_G} k_G \ln \frac{P - p_A^s}{P - p_A^i} \dots\dots\dots (4)$$

($-N_A$) は液流量と吸収管から排出される液の濃度から求めた。濃度は常法の化学分析により求めた。

ところで、前述(3.1~3.3)の場合は p_A^s は温度のみで定まつた。しかしアンモニアと窒素の混合ガスの水への吸収過程には液相内にも物質移動過程があると考えられ、この場合には p_A^s は液相内の物質移動の式を仮定しなければ求めることができない。

ここでは液相内の物質移動速度 ($-N_A$) は次式であらわされると仮定した。

$$-N_A = k_L (C_A^s - C_A^i) \dots\dots\dots (5)$$

ここに k_L は液相内物質移動係数で、 C_A^s および C_A^i はそれぞれ気-液界面および液本体におけるアンモニアの濃度である。また C_A^i は吸収管に流入する液の濃度(本実験では 0)とした。

そこで、まず実測値 ($-N_A$) と純アンモニアの吸収実験よりあらかじめ求めた k_L とを用いて(5)式から C_A^s を求めた。つぎに、アンモニア-水系の溶解度曲線 $p_A^s = f(T^s, C_A^s)$ を用いて p_A^s を算出し、(4)式より k_G を求めた。この際 T^s および(4)式の T_G としてそれぞれノズル内の液温 T_4 およびガス温 T_5 を用いた。なお、 $T_4 = T_5$ (室温)で、 $p_A^{s*} = 0.05 \sim 0.10$ である。

また純アンモニアの水への吸収実験では、室温下で液

の流動条件を各種かえて ($-N_A$) を測定した。この際、発熱がいちじるしかつたので気-液界面近傍の液温 T_1 を測定し、 T_1 における C_A^s を求め、(5)式より k_L を算出した。

なお、液用ノズル上端と気-液界面との距離 および液用ノズルの内径 d_L はそれぞれ 0.7, 1.0cm である。

4. 実験結果および考察

4.1 ナフタリン-窒素系 (Fig. 2 (a))

(1) 物質移動量の経時変化の 1 例

物質移動量 (ナフタリンの重量変化 $-\Delta W$) の経時変化の 1 例を Fig. 3 に示した。図よりガス流量 V_{G0} がいずれの場合も $-\Delta W$ と θ との関係は原点を通る直線となつている。これはナフタリンの昇華が定常的に進行していることと、昇華にともなう表面の性状変化がほとんど少ないことを意味している。また当然であるが、ガス流量が大きくなるにつれて直線の勾配は大きくなつている。本実験では図中の直線の勾配より昇華速度 ($-dW/d\theta$) を求めた。

まず、気相内物質移動におよぼす側壁の効果を明確にするために、側壁のない場合 ($d_0/D_T = 0$) の実験結果を検討する。

(2) 側壁のない場合の Sh と諸無次元数との関係

まず、 Sh と H/d との関係をレイノルズ数 Re をパラメータとして Fig. 4 に示した。図より H/d が小さい領域では Sh は H/d に無関係な値を示しているが、 H/d がある値 (この値を $(H/d)_c$ と定義する) をこえると、 Sh は H/d の増加とともに減少している。このように気相内物質移動現象が $(H/d)_c$ を境としてことなつているが、これと同じような現象が乱流噴流下の固-液系物質

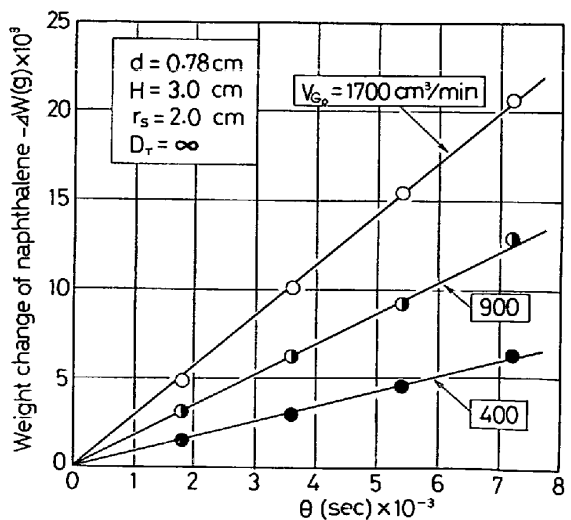


Fig. 3. Weight change of naphthalene with time.

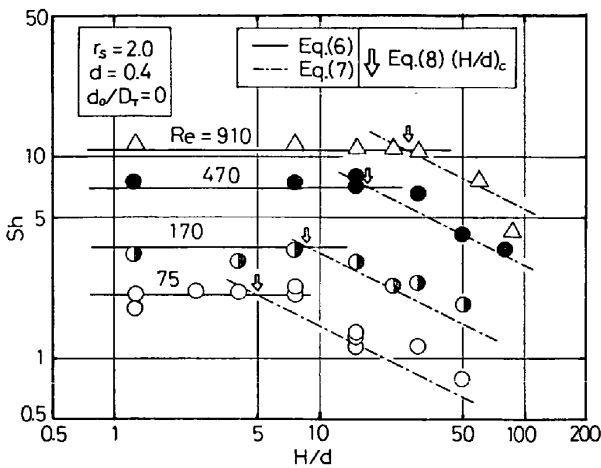


Fig. 4. Sh vs. H/d for naphthalene-nitrogen system without vertical wall.

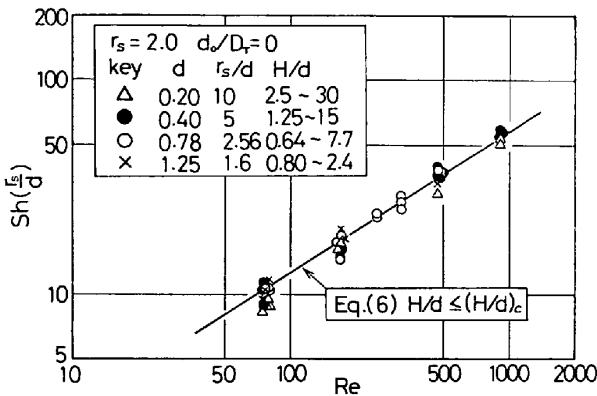


Fig. 5. $Sh(r_s/d)$ vs. Re for naphthalene-nitrogen system without vertical wall and for $H/d \leq (H/d)_c$.

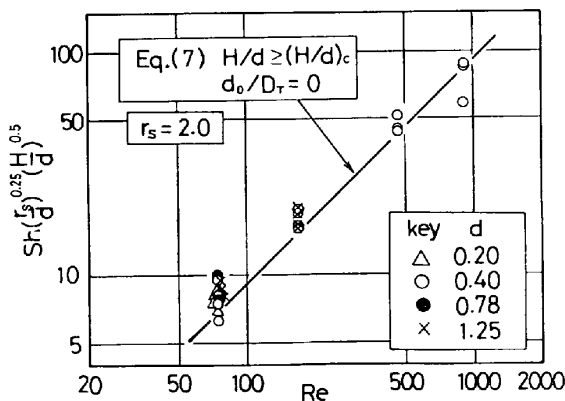


Fig. 6. $Sh(r_s/d)^{0.25} (H/d)^{0.5}$ vs. Re for naphthalene-nitrogen system without vertical wall and for $H/d \geq (H/d)_c$.

移動の実験でも認められている²⁴⁾.

いま、 $H/d \leq (H/d)_c$ と $H/d \geq (H/d)_c$ の場合に分けて Sh と諸無次元数との関係のみをみる。

まず $H/d \leq (H/d)_c$ の場合には、Fig. 5 より明らかな

ように、 Sh は r_s/d および Re のみで定まり、 Sh は次式であらわされた。

$$Sh \cdot (r_s/d) = 0.602 Re^{0.66} \dots\dots\dots (6)$$

つぎに $H/d \geq (H/d)_c$ の場合には、Fig. 6 より Sh は大略次式であらわされた。

$$Sh = 0.092 Re \cdot (r_s/d)^{-0.25} \cdot (H/d)^{-0.5} \dots\dots\dots (7)$$

$(H/d)_c$ は(6)式と(7)式の Sh を等置することによって得られ、次式で示された。

$$(H/d)_c = 0.0233 Re^{0.68} \cdot (r_s/d)^{1.50} \dots\dots\dots (8)$$

(8)式による $(H/d)_c$ の計算値の1例は Fig. 4 に示した。

なお、側壁のない場合の固体平板と噴流流体間の物質移動に関しては SCHOLTZ ら²⁴⁾の研究がある。すなわち SCHOLTZ らは壁面噴流の領域における局所物質移動係数の理論式を層流下でかつ $Sc \gg 1$ の条件で得ている。しかしながらよどみ点 ($r=0$) 近傍の物質移動機構ははまだ明確ではないので、SCHOLTZ らの理論式より k_G を求め、本実験値 ($Sc \approx 1$) と比較することはできない。

(3) 側壁のある場合 ($d_o/D_T = 0$) の Sh と諸無次元数との関係

いま、側壁のある場合の Sh と H/d との関係を示すと Fig. 7 のようになる。この場合も側壁のない場合 (Fig. 4) と同様に $(H/d)_c$ が存在している*。

ところで、側壁のあるつぼ型反応器 (Fig. 1) によるガス-浴鉄間の反応速度に関する実験では、通常ノズル高さ H が小さい条件下でおこなわれているので、 $H/d \leq (H/d)_c$ の場合の実験式を求めることが有用と考えられた。

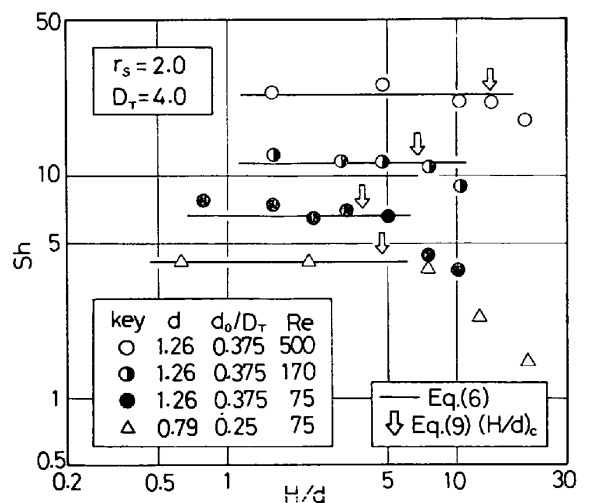


Fig. 7. Sh vs. H/d for naphthalene-nitrogen system with vertical wall.

* $H/d \leq (H/d)_c$ の場合の Sh は $H_f - H \geq 10$, $H \geq 0.5$ では H_f/H には無関係であった。以後の結果はこの場合について得られたものである。

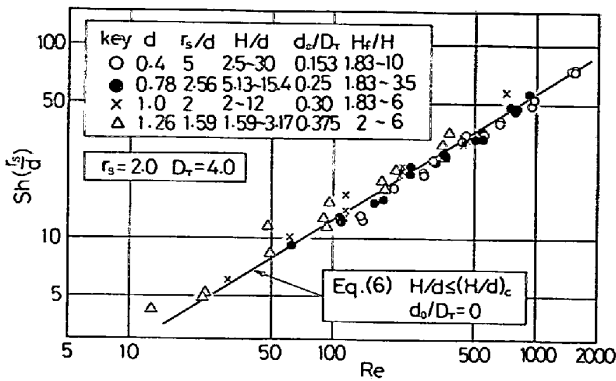


Fig. 8. $Sh(r_s/d)$ vs. Re for naphthalene-nitrogen system with vertical wall and for $H/d \leq (H/d)_c$.

そこで、以後 $H/d \leq (H/d)_c$ の場合の Sh におよぼす諸無次元数の影響を検討することにした。

Sh におよぼす諸無次元数の影響を一括して Fig. 8 に示した。図より本実験範囲内では Sh は d_0/D_T には無関係で、 r_s/d および Re のみで定まっている。また図より明らかなように、 Sh と r_s/d および Re との関係は側壁のない場合と一致しており、しかも Sh は側壁のない場合の実験式(6)式で大略あらわされている。

本実験範囲内では d_0/D_T は $(H/d)_c$ のみに関係した。いま、 $d_0/D_T = 0.153, 0.25, 0.375$ の場合の $(H/d)_c$ の実測値と(8)式($d_0/D_T = 0$)とを用いて、 $(H/d)_c$ の実験式を求めると次式が得られた。

$$(H/d)_c = 0.0233 Re^{0.66} \left(\frac{r_s}{d} \right)^{1.50} \exp \left\{ 3.96 \left(\frac{d_0}{D_T} \right) \right\} \quad \dots \dots \dots (9)$$

(9)式による $(H/d)_c$ の計算値の1例は Fig. 7 に示した。

4.2 静置液体-窒素系 (Fig. 2 (b))

まず、トルエン-窒素系および水-窒素系の場合の Sh と H/d の関係を Re をパラメータとして Fig. 9 に示した。この場合もナフタリン-窒素系の場合 (Fig. 7) と同様に $(H/d)_c$ が存在していることが認められる。

そこで前述 (4.1(3)) の理由により、 $H/d \leq (H/d)_c$ の場合について Sh におよぼす諸因子の影響を検討する。その結果を一括して Fig. 10 に示した。図よりトルエン-窒素系の場合、本実験範囲内では Sh は L/r_s には無関係で、 Re および r_s/d で定まっており、しかも Sh はナフタリン-窒素系の昇華実験結果と同様に $(r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66}$ に比例しており、次式であらわされた。

$$Sh = 0.708 (r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66} \quad \dots \dots \dots (10)$$

また酢酸-窒素系および水-窒素系の場合は Sh に対する Re の影響のみを検討したが、この場合も Fig. 10 よ

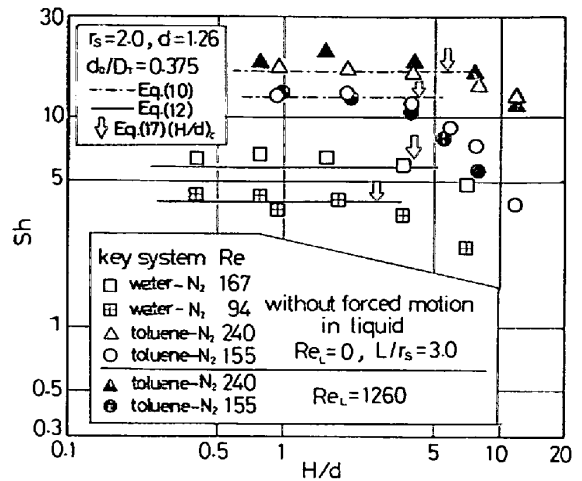


Fig. 9. Sh vs. H/d for liquid-nitrogen systems.

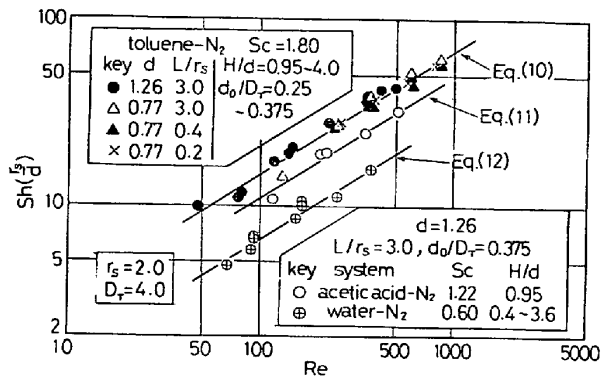


Fig. 10. $Sh(r_s/d)$ vs. Re for liquid-nitrogen systems without forced motion in liquid.

り明らかなように Sh は $Re^{0.66}$ に比例している。したがって、トルエン-窒素系と同様に Sh は次式であらわされると考えられた。

$$\text{酢酸-窒素系} : Sh = 0.525 (r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66} \quad \dots \dots \dots (11)$$

$$\text{水-窒素系} : Sh = 0.314 (r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66} \quad \dots \dots \dots (12)$$

以上 Sh が液深さ (L/r_s) で変わらなかつた理由はつぎのように考えられる。すなわち、噴流ガスによつて気-液界面は半径方向に流動すると考えられるが、その流動の程度が小さいために、気-液界面流動によつてガスの流動が大きく変化しなかつたためと考えられる*。

4.3 トルエン-窒素系 (Fig. 2 (c))

トルエン-窒素系で $Re_L = 1260$ の場合の Sh と H/d の関係を Fig. 9 に示した。この場合も静置トルエン-窒素系 ($Re_L = 0$) の場合と同様に $(H/d)_c$ が存在することが認められた。

いま、 $H/d \leq (H/d)_c$ の場合の Sh と Re との関係を

* L/r_s 以外に $\mu/\rho L$, ρ/ρ_L も気-液界面流動に関する無次元数と考えられるが、これらの値によつてもガスの流動すなわち Sh は大きく影響されないものと考えられた。

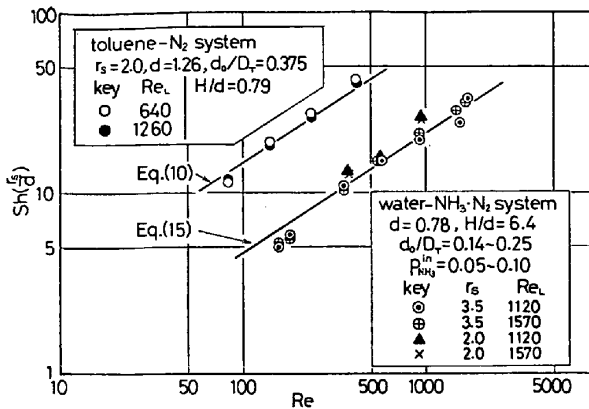


Fig. 11. $Sh(r_s/d)$ vs. Re for liquid-gas system with forced motion in liquid.

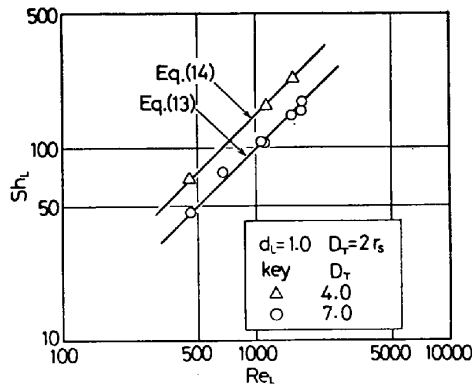


Fig. 12. Relations between Sh_L and Re_L for absorption of pure ammonia into water.

みると Fig. 11 のようになり、本実験範囲内 ($Re_L = 640 \sim 1260$) では Sh は静置トルエン-窒素系の場合の実験式 (10) 式であらわされた。

したがって本実験範囲内の液流動によってガスの流動は大きく変化しなかつたものと考えられた。しかし、 $Re_L > 1260$ で Re_L が大きくなるにつれてガスの流動は Re_L で変化すると考えられるが、その臨界の Re_L は現在のところ不明である。

4.4 水-アンモニア系 (Fig. 2 (c))

まず純アンモニアの水への吸収実験結果を Fig. 12 に示した。図よりいずれの側壁径の場合も Sh_L は Re_L に比例しており、大略次式であらわされた。

$$Sh_L = 0.10 Re_L (D_T = 7.0) \dots\dots\dots (13)$$

$$Sh_L = 0.15 Re_L (D_T = 4.0) \dots\dots\dots (14)$$

また $D_T = 4.0$ の場合の k_L と Fig. 1 の k_L とを比較した結果*、高周波誘導攪拌下の気-液界面流動の程度

* $k_L \propto d_L (Sc_L)^{0.5}$ として、 $Re_L = 1570$ における NH_3 の $k_L (= 0.0050)$ より溶鋼中の Q の k_L を概算してみると、 $1600^\circ C$ (炭素濃度 1%) で約 0.010 として求められた。一方、野村ら¹⁵⁾の研究によると、高周波誘導攪拌下の Q の k_L は 0.036 として得られている。

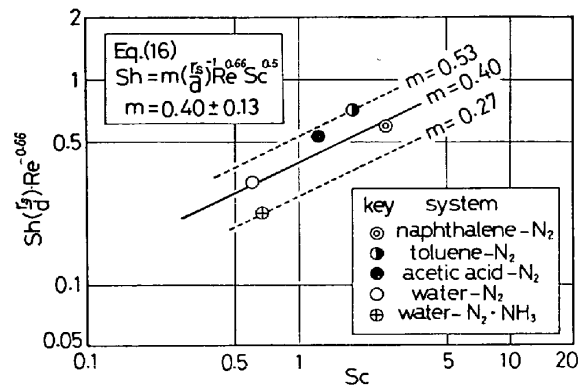


Fig. 13. $Sh(r_s/d) Re^{-0.66}$ vs. Sc .

は本実験のそれよりもかなり激しいものと考えられた。

水-アンモニア・窒素混合ガス系の実験では (13), (14) 式より算出した k_L を用い、前述 (3.4) のごとく k_G を算出した。その結果を Fig. 11 に示した。この場合も Sh は $Re_L = 1120 \sim 1570$ では Re_L に無関係で、 $(r_s/d)^{-1} Re^{0.66}$ に比例しており、大略次式であらわされた。

$$Sh = 0.222 (r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66} \dots\dots\dots (15)$$

4.5 実験結果の総括

以上のナフタリン-窒素系、液体-窒素系および水-アンモニア・窒素混合ガス系の実験結果から、 $H/d \leq (H/d)_c$ では Sh は r_s/d と Re のみで定まり、 $H/d, d_o/D_T, H_f/H, L/r_s, \rho/\rho_L, \mu/\mu_L$ および Re_L には無関係であった。

したがって (6), (10), (11), (12) および (15) 式における係数のちがいはシュミット数 Sc のちがいによるものと考えられる。そこで、 $Sh(r_s/d) Re^{-0.66}$ と Sc との関係をもてみると Fig. 13 のようになり、その関係は大略次式であらわされた。

$$Sh = m \cdot (r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66} \cdot Sc^{0.5} \dots\dots\dots (16)$$

ここに $m = 0.40 \pm 0.13$

また、ナフタリン-窒素系、水-窒素系およびトルエン-窒素系のデータより $(H/d)_c$ は大略次式であらわされた**。

$$\left(\frac{H}{d}\right)_c = 0.00464 Re^{0.68} \cdot \left(\frac{r_s}{d}\right)^{1.5} \exp\left\{3.96 \left(\frac{d_o}{D_T}\right)\right\} \frac{\exp(Sc)}{Sc} \dots\dots\dots (17)$$

(17) 式による計算値の 1 例を Fig. 9 に示した。

4.6 CO₂-溶鋼系の気相内物質移動に関する 1 考察

Fig. 1 のるつぼ型反応器を用いて、酸化性ガスによる溶鋼の脱炭反応をおこなわせた場合、溶鋼中炭素濃度が高いときの脱炭反応速度は気相内物質移動速度であらわ

** Fig. 10 および Fig. 11 に示した酢酸-窒素系および水-アンモニア-窒素混合ガス系の場合の H/d は (17) 式の $(H/d)_c$ よりも小さい値である。

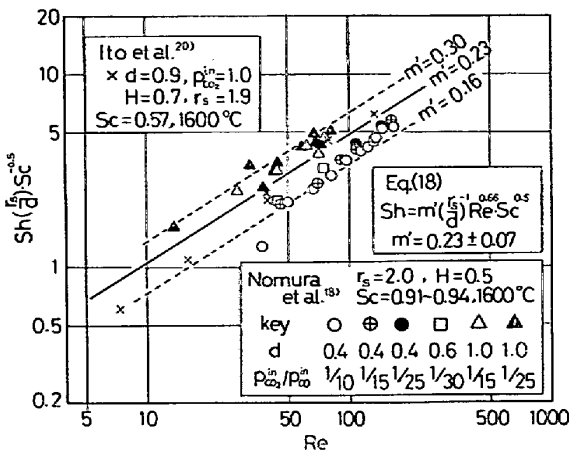


Fig. 14. $Sh(r_s/d)Sc^{-0.5}$ vs. Re for CO_2 -molten iron system.

されることが知られている^{17)~21)}.

ところで前述(2章)のごとく、脱炭反応の場合は常温のガスが高温の溶鋼面に噴射されているので、気相内は等温とは考えられない。また溶鋼は高周波で誘導攪拌されているので、気-液界面は平坦ではなく、しかも気-液界面流動の程度は本モデル実験のそれよりもかなり激しいものと考えられた。このような脱炭反応条件下の気相内物質移動を解析することは現状ではきわめて困難と考えられる。

そこで、ここでは前述(2章)の条件および仮定のもとに、脱炭反応の場合の気相内物質移動係数を求め、それに関する実験式を求めてみた。

純 CO_2 あるいは CO_2-CO による溶鋼の脱炭反応 ($CO_2 + C = 2CO$, $A = CO_2$, $B = CO$) の場合、ガス組成がもつとも単純と思われるので、この場合の気相内物質移動について考える。この場合、 $-N_A$ は(1)式で $\alpha = 2$ とすれば得られる。もし、脱炭反応が気相内物質移動で律速されるとすれば、 p_A^i は平衡定数より算出される(反応温度では一般に $p_A^i \ll p_A^s$ である)。

いま、気相内温度 T_G を反応温度(溶鋼の表面温度)とみなし、野村ら¹⁸⁾、伊藤ら²⁰⁾のデータ*より $-N_A$, k_G を求め、さらに諸無次元数を算出してみた。その結果を Fig. 14 に示した。図より、 $Sh(r_s/d)Sc^{-0.5}$ は(16)式と同様 $Re^{0.66}$ に比例しており、 Sh は次式であらわされた。

$$Sh = m'(r_s/d)^{-1} \cdot Re^{0.66} \cdot Sc^{0.5} \dots\dots\dots (18)$$

ここに $m' = 0.23 \pm 0.07$

(16)式と(18)式との類似性より、脱炭反応の場合の気相内物質移動とモデル実験系のそれとの間には類似性が

認められる。

しかし、前述のごとく脱炭反応条件と本モデル実験の条件とはかなりことなるので、(18)式で脱炭反応条件下の気相内物質移動を十分にあらわしうるか否かについてはさらに検討の余地が残されている**。

5. 結 言

高周波誘導攪拌されている溶鉄と噴流ガス間の反応に用いる反応器の気相内物質移動特性を検討するために各種の実験を常温下でおこない、実験範囲内からつぎの結論を得た。

- (1) Sh は H/d が $(H/d)_c$ より小さい領域では H/d に無関係で、 H/d が $(H/d)_c$ 以上では Sh は H/d の増加とともに減少した。
- (2) Sh は $H/d \leq (H/d)_c$ では(16)式であらわされ、 $(H/d)_c$ は大略(17)式であらわされた。
- (3) CO_2 による溶鋼の脱炭反応速度の文献値から、いくつかの仮定のもとに、本モデル実験の場合と同様の手法で Sh を求めた。 Sh と諸因子との関係は(16)式と同様で、 Sh の実験式として(18)式を得た。

付記：本研究の遂行にご協力いただいた浅井輝雄工学士(現、中越ワウケシャ株式会社)、鮎沢満工学士(現、修士課程)、渡辺実工学士(現助手)および和泉莊輔技官に深謝する。

Appendix

本研究で用いた諸物性値は以下により算出した。

ガスの粘度は常温の場合には Sutherland の式³⁵⁾、高温(1600°C)の場合には Hirschfelder の推算式³⁶⁾を用いた。また混合ガスの粘度は Wilke の式³⁶⁾より算出した。

ガスの拡散係数は、窒素中のナフタリン蒸気および各種液体の蒸発の場合は指数式³⁷⁾により、また窒素中のアンモニアの場合は文献値³⁸⁾ならびに Hirschfelder の式により算出した。

アンモニアの液相内拡散係数は Wilke の式³⁵⁾より算出した。

また、ナフタリンおよび各種液体の蒸気圧ならびにアンモニア-水系の溶解度は化学便覧³⁹⁾によつた。

記 号

- C : 液中の拡散成分の濃度 (mol/cm³)
- D : 気相内拡散係数 (cm²/sec)
- D_L : 液相内拡散係数 (cm²/sec)

* 文献18)中の Fig. 5 および文献20)中の Fig. 4 のデータを用いた。文献に示されたガス流量は V_{G0} とみなし、 P は1気圧とみなした。なお、 r_s , d , H , V_{G0} などは本モデル実験条件の範囲内にある。

** 脱炭反応条件下で $(H/d)_c$ が存在するか否かは不明であり、また p_A^i を p_A^{i0} と仮定することがもっとも妥当か否かについても疑問が残されている。

d_T : 側壁径	(cm)	ρ_L : 液の密度	(g/cm ³)
d : ガス用ノズルの内径	(cm)	添 字	
d_0 : ガス用ノズルの外径	(cm)	A : モデル実験における拡散成分, または CO ₂	
d_L : 液用ノズルの内径	(cm)	B : モデル実験における N ₂ , または CO	
H : ノズルと試料間の距離	(cm)	b : 流体本体	
H_f : フィルターと試料間の距離	(cm)	s : 気-固界面または気-液界面	
k_G : 気相内物質移動係数	(cm/sec)	in : 装置入口	
k_L : 液相内物質移動係数	(cm/sec)	文 献	
L : 液深さ	(cm)	1) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 602	
m : (16)式の定数	(-)	2) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 844	
m' : (18)式の定数	(-)	3) L. A. BAKER, N. A. WARNER, and A. E. JENKINS: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964), p. 1228	
M_A : 拡散成分の分子量	(g/mol)	4) 不破, 的場: 鉄と鋼, 53(1967), p. 766	
N : 鉛直上方への物質移動速度	(mol/cm ² ·sec)	5) 万谷, 篠原, 戸崎: 不破: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1443	
P : 系の全圧	(atm)	6) 長, 久世, 井上: 鉄と鋼, 59(1973), p. 372	
p : 気相中の拡散成分の分圧	(atm)	7) 野村, 森, 城田: 鉄と鋼, 60(1974), p. 361	
r : 半径	(cm)	8) 成田, 小山, 牧野, 岡村: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2207	
r_s : 試料半径	(cm)	9) 鈴木, 森, 柴山: 鉄と鋼, 61(1975), S 86	
R : ガス定数	(atm·cm ³ /mol·°K)	10) 鈴木, 森, 北川: 鉄と鋼, 60(1974), S 55	
Re : 気相におけるレイノルズ数 ($\equiv du\rho/\mu$)	(-)	11) 野村, 森: 鉄と鋼, 58(1972), S 365	
Re_L : 液相におけるレイノルズ数 ($\equiv d_L u_L \rho_L / \mu_L$)	(-)	12) 長, 井上: 鉄と鋼, 58(1972), S 386	
Sc : 気相におけるシュミット数 ($\equiv \mu / \rho D$)	(-)	13) 長, 清水, 井上: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1914	
Sc_L : 液相におけるシュミット数 ($\equiv \mu_L / \rho_L D_L$)	(-)	14) 長, 久世, 井上: 鉄と鋼, 59(1973), p. 372	
Sh : 気相におけるシャーウッド数 ($\equiv k_G d / D$)	(-)	15) 野村, 森: 鉄と鋼, 58(1972), p. 29	
Sh_L : 液相におけるシャーウッド数 ($\equiv k_L d_L / D_L$)	(-)	16) 野村, 森: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1603	
T_1 : 気-液界面近傍の液温	(°K)	17) 菅原, 不破: 鉄と鋼, 59(1973), S 62	
T_2 : 気-液界面近傍のガス温	(°K)	18) 野村, 森: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1468	
T_3 : 平均温度 ($\equiv (T_1 + T_2) / 2$)	(°K)	19) 坂上: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1738	
T_4 : ノズル内の液温	(°K)	20) 伊藤, 佐野, 有野: 鉄と鋼, 55(1969), p. 13	
T_5 : ノズル内のガス温	(°K)	21) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1828	
T_G : 気相内の温度	(°K)	22) R. J. FRUEHAN and L. J. MARTONIK: Met. Trans., 5(1974), p. 1027	
T_s : 気-液界面における温度	(°K)	23) A. CHATTERJEE and A. V. BRADSHAW: Met. Trans., 4(1973), p. 1359	
u : ノズル内のガス流速	(cm/sec)	24) V. V. RAO and O. TRASS: Can. J. Chem. Eng., 42(1974), p. 548	
u_L : ノズル内の液流速	(cm/sec)	25) 西脇ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第5回(1968), p. 105	
V_{G_0} : 装置入口におけるガス流量 (0°C, 1 atm)	(cm ³ /min)	26) 仲戸川ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第7回(1970), p. 53	
V_G^0 : 装置入口におけるガス流量 (T_G °K, P atm)	(cm ³ /min)	27) 久木田ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第8回(1971), p. 125	
W : 試料重量	(g)	28) 熊田ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第8回(1971), p. 129	
ギリシャ文字		29) 久木田ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第9回(1972), p. 249	
α : 物質移動速度の比 ($\equiv -N_B / N_A$)	(-)	30) 三田池ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第9回(1972), p. 257	
δ : ガス境界の厚さ	(cm)		
θ : 時間	(sec)		
μ : ガスの粘度	(g/cm·sec)		
μ_L : 液の粘度	(g/cm·sec)		
ρ : ガスの密度	(g/cm ³)		

-
- 31) 三田池ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第10回(1973), p. 205
- 32) 片岡ら: 日本伝熱シンポジウム講演論文集第12回(1975), p. 53
- 33) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 314
- 34) M. T. SCHOLTZ and O. TRASS: A. I. Ch. E. Journal, 9(1963), p. 548
- 35) 化学工学便覧新版(化学工学協会編), (1958), [丸善]
- 36) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), [John Wiley & Sons, Inc.]
- 37) International Critical Tables, 5, p. 62
- 38) 物性定数2集(化学工学協会編), (1964), p. 248 [丸善]
- 39) 化学便覧新版(日本化学会編), (1958), [丸善]
- 40) 森山, 靉: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 1165
-