



UDC 669.184.244.8 : 532.5

## インジェクション冶金の動力学

森 一 美\*・佐 野 正 道\*

## Process Kinetics in Injection Metallurgy

Kazumi MORI and Masamichi SANO

## 1. 結 言

インジェクション冶金 (Injection metallurgy) は、溶銑あるいは溶鋼中にガスや粉体を吹込むことにより浴の攪拌や精錬を行う冶金操作を指す<sup>†</sup>。溶銑予備処理における脱硫剤吹込み、Q-BOP や AOD における酸素吹込み、さらには転炉の複合吹錬や各種取鍋精錬における不活性ガス吹込み等、吹込操作は現在の製鋼プロセスにおいてきわめて重要な役割をもつようになってきた。このような実際技術の進展に対し、基礎となる工学的理論の確立につながる研究は遅れていた。しかし、これも基礎研究者の間で次第に注目されつつあり、1977 年 6 月スウェーデンのルレオ (Luleå) においてインジェクション冶金に関する第 1 回の国際会議<sup>1)</sup>が開かれたのに続いて 1980 年 6 月同所において第 2 回の会議<sup>2)</sup>が開かれ、このなかで基礎に関する研究も発表された。また小規模であるが 1979 年 4 月イギリス Newcastle-upon-Tyne 大学におけるガス吹込みに関する会議で基礎に重点をおいた発表討論が行われた<sup>3)</sup>。

インジェクション冶金の工学の主要な課題は、ガス・粉体の吹込み条件を Table I に示されている冶金目的と関連させて追求することである。したがって、中心となるのは動力学であるが、その内容として、気泡や固体粒子とメタルからなる反応系の速度論、力学に基礎をおいた流体の動きの問題、さらに平衡論を加えてのプロセスの総合的考察がある。

本稿は以上のようなインジェクション冶金の理論的基礎をなす動力学の問題に関し、なるべく最近の研究発表をもとに解説を試みたものである。実際操業上の問題に関しては基礎との関連で最小限度ふれる程度である。なお、インジェクション冶金の定義は必ずしも十分に確立されておらず、狭義の粉体吹込みのみを指す向きもある

† Table I に製鋼を対象としたインジェクション冶金プロセスの分類を示す。

Table 1. Classification of injection processes

Type of Injection	Gas	Process
Reactive gas blowing	O <sub>2</sub>	Q-BOP
Reactive gas mixture blowing	Ar(N <sub>2</sub> )-O <sub>2</sub>	AOD
Injection of gas-powder mixture	Ar-powder	Powder injection
Inert gas bubbling	Ar	Ladle stirring

が、実際技術の発展とそのための理論の確立を目指す立場から冒頭に記したようにガスおよび粉体吹込みとして広く把えるべきであると考え、本稿もこの線でもとめた。

## 2. 吹込みガスジェットの挙動

吹込精錬において吹込みガスジェットの挙動は、羽口の損耗、溶鋼の流動、ガスや粉体の反応性に大きな影響を及ぼす。製鋼においては従来主として水を用いたモデル実験による推定から操業の目安、考え方の基礎を得てきたが、最近水銀を用いた研究や理論解析も行われるようになり、この方面の知識がかなり豊富になってきている。

## 2-1 バブリングとジェットング

石橋ら<sup>4),5)</sup>はガスの噴出挙動と吹込条件の関係を明確にするため水-空気系によるモデル実験を行った。これによれば、低圧時には羽口まわりが完全に気泡で包まれているが、高圧時には羽口まわりに気泡がなくなる。これを羽口直上の気泡領域の幅 (気泡幅) として表し、吹込圧との間に Fig. 1 の関係があることをみいだした。2 kgf/cm<sup>2</sup> 以上で遷移領域が現れ、この領域を超えると気泡幅はほとんど羽口径に等しい大きくなる。

石橋ら<sup>4),5)</sup>はさらに、水モデルで浴中につき出した羽

昭和 55 年 8 月 29 日受付 (Received Aug. 29, 1980) (依頼技術資料)

\* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

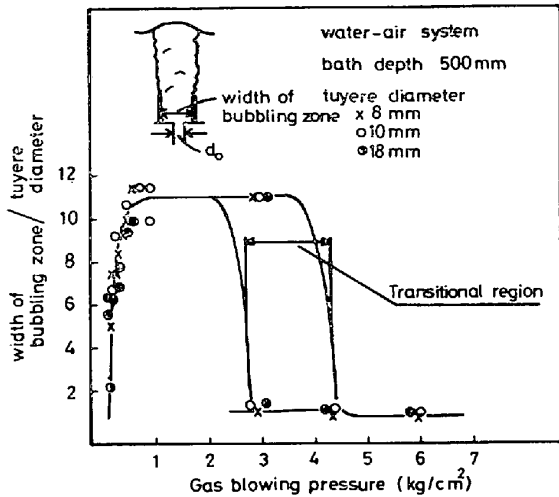


Fig. 1. Width of bubbling zone in the tuyere region<sup>5)</sup>.

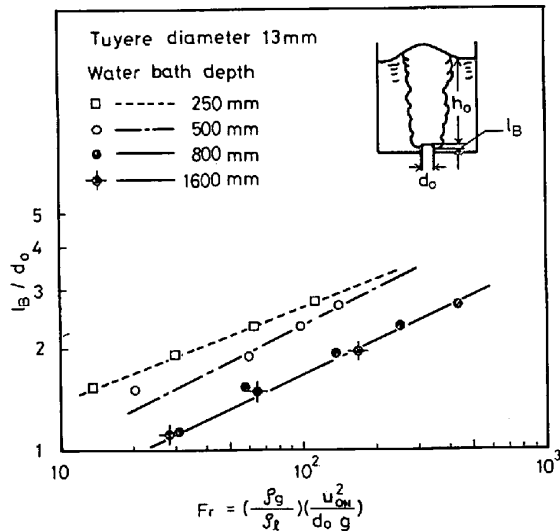


Fig. 2. Backward penetration distance of injected bubbles<sup>5)</sup>.

口からの水平吹き、底部垂直吹きによる実験を行い、低圧吹込みの場合、気泡は羽口先端でふくらみ、さらに後退し、同時に容器壁に強い衝撃を与える底たたきが起こることを見だしている。この底たたき回数は Fig. 1 の遷移領域の吹込圧 2~3 kgf/cm<sup>2</sup> 以上で急に減少する。石橋らは気泡後退長さ  $l_B$  (cm) と吹込条件の間に Fig. 2 の関係をみだし、さらに浴深さの影響を含め  $l_B$  を次式で表している。

$$l_B/d_0 = 1.6Fr^{1/3} \dots\dots\dots (1)$$

$$Fr' = Fr(d_0/h_0) \dots\dots\dots (2)$$

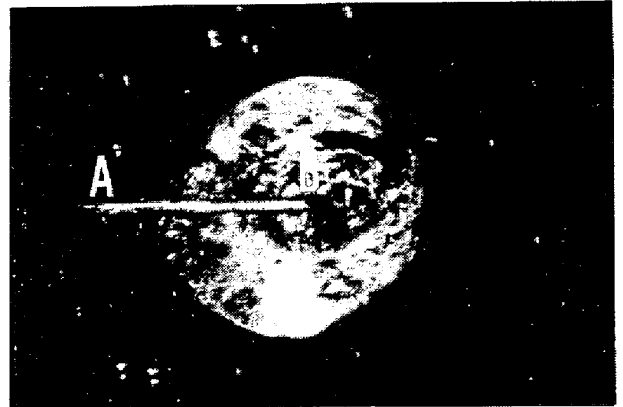
$$Fr = \left( \frac{\rho_g}{\rho_l} \right) \left( \frac{u_{ON}^2}{d_0 \cdot g} \right) : \text{修正フルド数} \dots\dots (3)$$

$u_{ON}$  : ガス噴出速度 (cm/s), 標準状態

$\rho_g$  : ガス密度 (g/Ncm<sup>3</sup>)

$d_0$  : 羽口直径 (cm)

$\rho_l$  : 液体密度 (g/cm<sup>3</sup>)



Gas-flow rate  $V_g = 570 \text{ cm}^3/\text{s}$   
Orifice diameter  $d_0 = 0.2 \text{ cm}$   
A : Gas flowing path  
B : Orifice exit

Photo. 1. Basal view of a bubble forming at the orifice. High-speed photograph<sup>6)</sup>.  $\times 1.2 \times 13/17$

$g$  : 重力加速度, 980 cm/s<sup>2</sup>

$h_0$  : 羽口までの浴深 (cm)

$Fr' > 30$  で  $l_B$  がなくなる状態がみられ、実際吹錬における底たたき軽減条件選定の一つの目安とすることができるとしている。この  $Fr'$  を気泡放散係数と呼んだ。

上記現象は製鋼におけるガス吹込みで基本的に重要な現象であるが、著者らは水銀モデルを用いて多少異なった観点から行っていた一連の研究の中で類似の現象に到達した<sup>6), 7)</sup>。

著者らはさきに<sup>8)~10)</sup> 水銀中の浸漬上向きノズルからのガス吹込み実験を行い、生成気泡の大きさはノズル外径で支配されることを見だした。この場合ノズル外径を大きくしていったときに気泡の大きさがどのように変化するかは興味深い問題であり、容器底部にとりつけたオリフィス\* から水銀浴への窒素ガス吹込実験を音速領域を含む広いガス流量範囲において行つた<sup>6)</sup>。容器底部は透明アクリル板とし、この底板を透してガスジェットの挙動を高速度カメラにより直接観察した。

Photo. 1 はオリフィスからの生成気泡底面の撮影例である。この例では瞬間気泡底面の直径 ( $d_i$ ) が 3 cm 程度の気泡が観察されている。後述する臨界ガス流量より低いガス流量においては、ガスジェットはすべてオリフィスから吹込まれると同時に広がり、気泡を形成する。この現象をバブリング (Bubbling) と呼ぶ。

このような気泡底面の観察から、一つの気泡で底面が最も大きく広がった場合の底面直径 ( $d_M$ ) を求める。 $d_M$  はガス流量が増加するほどより広い範囲にばらついた不規則な大きさを示すが、ここでは与えられた吹込条件 (オリフィス径, ガス流量) における最大の気泡底面直径 ( $d_{ML}$ ) を求めた。この底面径をもつ気泡は生成時に

\* 熔融金属へのガス吹込みにおいては一般に吹込口は液にぬれにくいので、外径をもつ吹込口ともたない吹込口を区別する必要がある<sup>8)</sup>。ここでは前者をノズル、後者をオリフィスと呼ぶことにする。

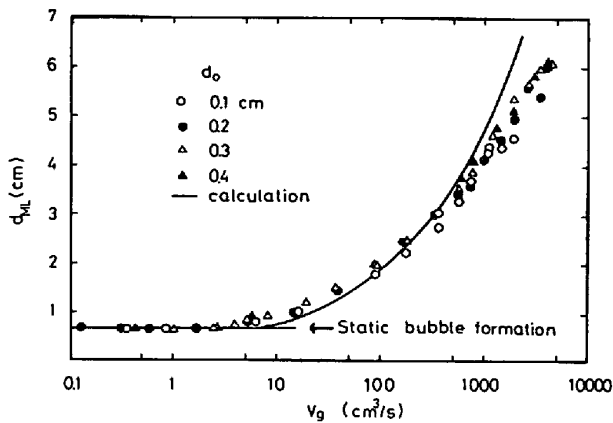


Fig. 3. Largest base diameter of bubbles plotted against gas-flow rate. The value of gas-flow rate is expressed at orifice conditions<sup>6)</sup>.

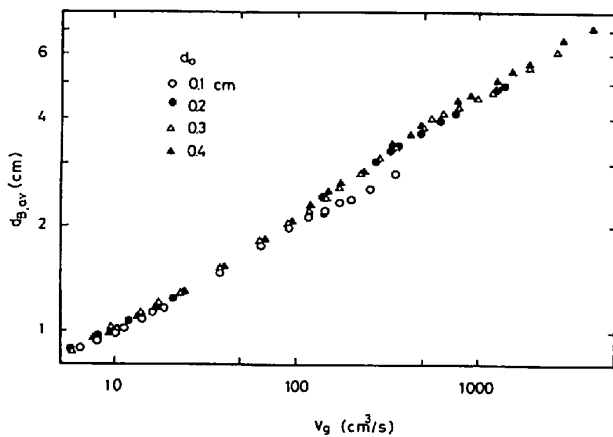


Fig. 4. Average bubble diameter plotted against gas-flow rate<sup>6)</sup>.

において液の流動の影響を受けることが最も少ない気泡であると考えられる。Fig. 3は $d_{ML}$ とガス流量( $V_g$ )の関係を示す。 $d_{ML}$ はガス流量に大きく依存し、オリフィス径( $d_o$ )にはあまり依存していない。

Fig. 3でガス流量の低いところは静力学的条件で気泡生成が行われ、その大きさは一定である。これに対して高流量における気泡生成は、浮力と気泡の周囲の液の慣性力とのつり合いで支配される。後者にはガスが点源から供給されると仮定する DAVIDSON, SCHÜLER<sup>11)</sup>のモデルが適用される。計算結果は Fig. 3で実線で示したが、実験とかなりよく一致していることがわかる。

Fig. 4は電気探針法によつて得られた平均気泡径( $d_{B,AV}$ )とガス流量の関係である。全般的にみて Fig. 3の気泡底面径についての関係と類似している。図から直径0.1~0.4 cmのオリフィスから測定流量範囲で平均直径6 cmまでの大きさの気泡が生成されることがわかった。

以上の Fig. 3, Fig. 4に示された気泡の生成挙動にはオリフィスと液のぬれ性の小さいことが最も重要な支

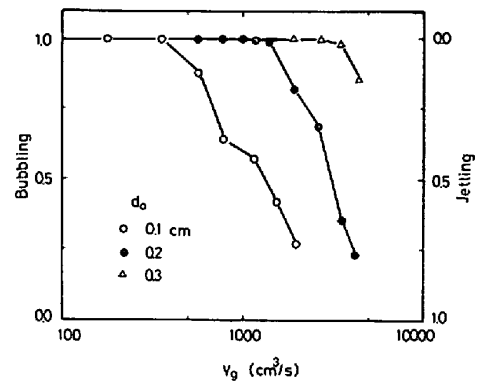


Fig. 5. Time fractions for bubbling and jetting plotted against gas-flow rate<sup>6)</sup>.

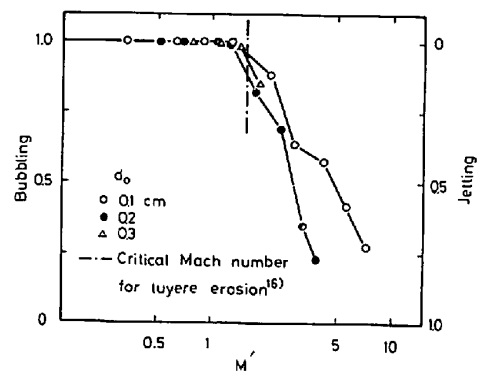


Fig. 6. Time fraction for bubbling and jetting plotted against apparent Mach number<sup>6)</sup>.

配因子として働いている。この点は製鋼におけるポーラスプラグからの気泡生成を考えるような場合水中吹込みの場合と異なつた現象として十分注目する必要がある。なお Fig. 3, Fig. 4の結果はポーラスプラグの代りの高流量ガス用多孔プラグを設計する場合の基礎資料になる。

ガス流量が増加すると、以上述べたバブリングのほかにガスジェットのもう一つの挙動が現れてくるのが高速度撮影により明らかとなつた。すなわち容器底面からの撮影で底面径 $d_M$ とオリフィス径 $d_o$ が一致する時間範囲が現れる。ここでは吹込まれたガスは連続的なジェットとしてオリフィスより液中に侵入すると考えられる。この現象をジェットング (Jetting) と呼ぶことにする。

Fig. 5にバブリング、ジェットングの生ずる時間割合をガス流量に対する関係として示した。図より明らかのように、ジェットングは各オリフィスについてある臨界ガス流量において生じ始める。そして、ガス流量の増加に伴つてジェットングの生ずる時間割合が増し、バブリングの時間割合が減少する。

Fig. 6はバブリングとジェットングの時間割合をオリフィス出口におけるガスのマッハ数( $M'$ )に対して示した。ここで用いたオリフィスはストレートノズルであ



(a) Bubbling  
Gas-flow rate  $V_g = 830 \text{ cm}^3/\text{s}$   
Apparent Mach number  $M' = 0.76$

(b) Jetting  
Gas-flow rate  $V_g = 2,020 \text{ cm}^3/\text{s}$   
Apparent Mach number  $M' = 1.84$

Photo. 2. Photographs showing bubbling and jetting characters of gas jets<sup>12)</sup>.  $\times 0.5 \times 11/17$

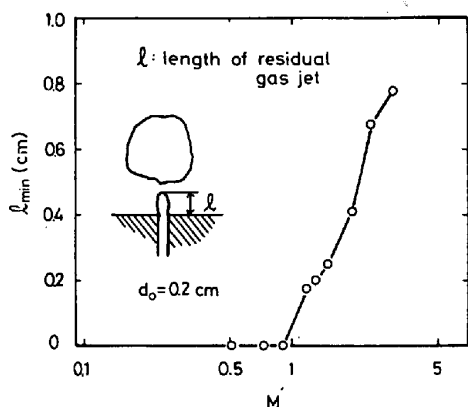


Fig. 7. Minimum length of residual gas jet plotted against apparent Mach number<sup>12)</sup>.

るので、ガス圧縮性を考慮するとオリフィス出口においてガス線流速は音速を超えることはできない。ゆえに、図中横軸のマッハ数はみかけの値である。図より、バブリングからジェットングへの遷移の始まる  $M'$  の値は3種のオリフィスについて一致することがわかる。またこの臨界ガス線流速はオリフィス径に依存せず音速 ( $M' = 1$ ) より少し速いところにあることがわかった。

以上の結果はもつばら容器底からの観察のみに基づいたものであるが、著者らはさらに2次元容器(内寸:幅30 cm, 厚さ0.5 cm)の深さ20 cmの水銀中に直径0.2 cmの底部オリフィスから窒素ガスを吹込み、側面から高速カメラ撮影によりジェットの挙動を観察した<sup>12)</sup>。Photo. 2はその一例で、(a)が亜音速領域でのバブリング、(b)が音速領域におけるジェットングである。すなわち底部撮影から推定されたバブリングからジェットングへの推移が実際に観察され、その遷移がFig. 6と同じガス線流速で現われることがわかった。

2次元モデル実験ではさらにジェットングにおいて多量の液滴がオリフィス出口付近で発生するのが観察された。この現象は亜音速状態では起こらない。また音速領

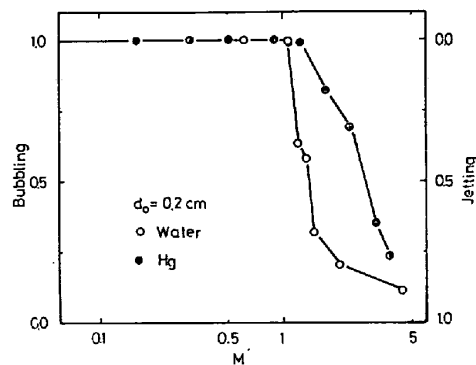


Fig. 8. Bubbling-jetting transition for mercury and water<sup>13)</sup>.

域でもガスジェットは完全に連続的な気柱ではなく切断が起こり、そのとき Fig. 7 に示したようなジェットの根を残すことが明らかになった。この残留ジェットが完全ガス連続相をなすものであり、その高さは同一吹込条件において一定ではないが、その最小値は Fig. 7 に示したようにガス線流速の増大とともに増加する。

以上の音速領域におけるバブリングからジェットングへの推移が液の物性によりどのように影響されるかは最も興味ある問題であるが、著者はこの点を水中への窒素ガス吹込時のガスジェット観察により検討した<sup>13)</sup>。水浴の深さは50 cm, オリフィス径は0.1~0.3 cmである。Fig. 8 はバブリング-ジェットングの時間割合を前述の Fig. 6 の水銀モデルの結果と比較して示した。水の場合も音速領域にはいるとジェットング現象が始まり、しかもより急激に起こることがわかった。

以上のような水銀、水モデルの観察結果を総合し、音速領域においてはガスジェットの速度はオリフィス出口において音速であるが、オリフィスを離れて液内部へはいると超音速流れになり、これがバブリングからジェットングへの変化をもたらすものと推定した。

Figs. 6, 8 からガス線流速を大きくしてゆくとあるところでバブリングはなく、完全ジェットングが現れるこ

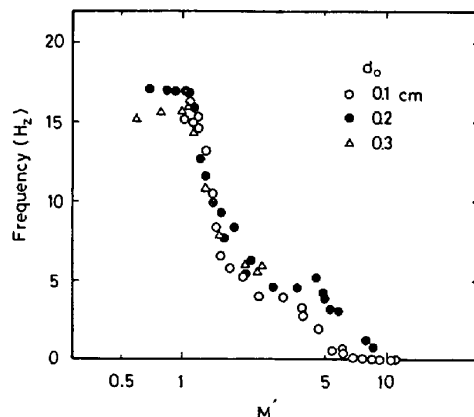


Fig. 9. Frequency of bubble knocking at the vessel bottom plotted against apparent Mach number<sup>14)</sup>.

とが予想されるが、この点を水モデルについて容器底外壁近くにマイクロフォンを設置し、バブリングによる衝撃頻度測定により検討した<sup>14)</sup>。Fig. 9 はその結果で、各オリフィス径 ( $d_0$ ) について音速領域において頻度の低下がみられ、 $d_0=0.1$  cm では完全ジェット生成が観察された。このときの吹込圧は  $30$  kgf/cm<sup>2</sup> であった。

以上のガス吹込みにおけるバブリングとジェットングは定性的には石橋らが述べている気泡幅の大小、気泡の後退現象、あるいは底たたき現象に対応しているものと考えられる。ただ著者らの研究ではその臨界条件は  $Fr'$  ではなくガス線流速により表され、オリフィス出口のガス流速が音速領域にあることが決定的要因であることをみいだした。

最近 HOEFELE, BRIMACOMBE<sup>15)</sup> は "half tuyere" すなわち断面が半円状の羽口を容器の透明な壁に接触させ水銀中へ空気, Ar, He を吹込み、ガスジェットの挙動を高速度カメラ撮影、および羽口先端付近におけるガス圧力測定により観察した。また水, ZnCl<sub>2</sub> 水溶液中への空気, Ar, He 吹込実験をあわせて行つた。その結果、ガス流量によつて異なるジェットの挙動を bubbling regime と jetting regime とに区別した。これは基本的にはまさに著者らの区別と同じものである。

HOEFELE らは、バブリングとジェットングが交互に起こる遷移領域を修正フルード数  $Fr$  と気液の密度比 ( $\rho_g/\rho_l$ ) で表した。この  $Fr$  は  $\rho_g/\rho_l$  が増加するほど低くなる傾向がある。なお、この場合の  $M'$  は系によつて異なり  $0.15\sim 1.5$  と広い範囲にまたがっている。また HOEFELE らは水銀中吹込みにおいて羽口先端におけるガスの圧力変動から  $M' < 1$  のときは pulsating regime,  $M' > 1$  のときは steady jetting regime とした。しかしカメラ撮影結果との関連性については不明確である。

バブリング、ジェットングの区別は著者らと HOEFELE らは全く独立に定義したものであるが、遷移領域の条件がかなり異なることからみて、観点が多少違うものと思われ、著者らの定義については本稿で明確にしたが、HOEFELE らの定義の詳細については明らかでない。

## 2.2 羽口の侵食および閉塞とジェットの挙動

前節で述べたのは、実験室的研究で径の小さいオリフィス (ノズル) から吹込まれたジェットの挙動についてであるが、この知見は実際操業における羽口近傍におけるジェットの挙動とも重要な関係をもつことが考えられる。

### 2.2.1 羽口の溶損侵食

石橋ら<sup>5)16)</sup> は二重管羽口の溶損と吹込み、冷却条件の関係を検討するため、外管に Ar, 灯油またはプロパンを流して保護した羽口より溶鋼中に酸素を吹込む実験を行つた。その結果、羽口溶損の起こらない安定操業条件は Fig. 10 のように受熱指数 ( $H_c$ ) と気泡放散指数 ( $Fr'$ ) でまとめられることを示した。ここで  $H_c$  は羽口の熱的

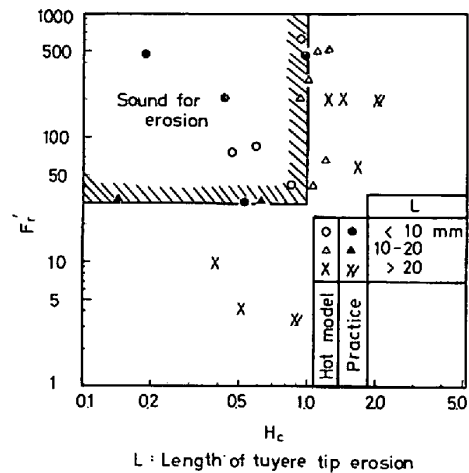


Fig. 10. Optimal gas blowing conditions against erosion of a tuyere used for injecting oxygen into steel bath<sup>16)</sup>.

溶損を大きく支配する羽口の受熱量と冷却熱量とのバランスを示す指数であり

$$H_c = \text{受熱速度 } (Q_{m'}) / \text{抜熱速度 } (Q_c) \dots\dots (4)$$

で表わした。ただし

$Q_{m'}$ : 酸素と溶鋼成分との反応熱のうち羽口と直接接触する部分のみが羽口に伝熱すると仮定した場合の伝達速度

$Q_c$ : ガスによる対流抜熱速度 ( $Q_g$ ) + 分解熱による抜熱速度 ( $Q_d$ )

Fig. 10 で羽口健全領域は  $Fr' > 30$ ,  $H_c < 1$  であることが示されているが、石橋らは前者の  $Fr'$  の条件は気泡が底たたきを起こさない条件と一致すると述べている<sup>5)</sup>。著者らは石橋らの研究結果から  $Fr' = 30$  を与える羽口ガス線流速 (みかけ) は見かけマッハ数  $M' = 1.5$  に相当することを推定した。この推定値は Fig. 6 へのプロットでわかるように、著者らの水銀中空素吹込みにおけるバブリングからジェットングへの遷移の臨界ガス線流速と一致している。この一致は羽口の溶損防止には音速領域のガス吹込みでジェットング率を高めることがきわめて重要であることを示すものである。

実際操業における羽口の溶損防止に関しては、以上のほかマッシュルーム (mushroom) の形成がきわめて重要であることが指摘されている<sup>17)</sup>。また新日鉄生産技研からはその後マッシュルームの形成と関連した新しい研究結果も発表されているが、詳細は明らかではない<sup>18)</sup>。これら実際操業上の問題は複雑な要因を含み、その議論は本稿の範囲外である。

### 2.2.2 ノズルの閉塞

浴中へのガス吹込みにおいてランスや羽口の閉塞 (clogging, blocking) のトラブルが生ずることがある。これはノズル先端近傍の内面に層状にメタルが付着する現象である。吹込精錬においてはこのノズル閉塞機構の解明が重要な問題である。

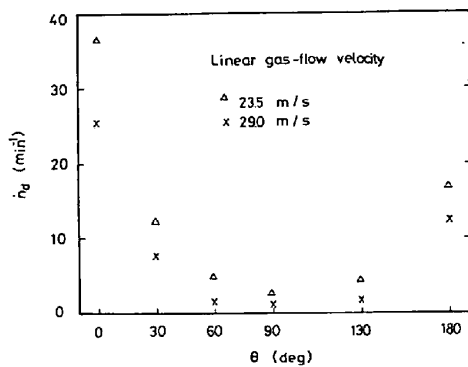


Fig. 11. Number of droplets per time unit ( $\dot{n}_d$ ) plotted against the nozzle angle to the vertical upward direction<sup>19)</sup>.

ENGH ら<sup>19)</sup>はモデル実験として、水またはエチレングリコール水溶液中に容器底部ノズルから空気、 $He$ 、 $H_2$ を吹込み、液体の小滴がノズル内に飛込む現象をTVスクリーンに写して観察した。ノズル内径 ( $d_0$ ) は主として 2, 4.8 mm でガス線流速は音速の 1/4 までとり、液滴がノズル内壁に単位時間内に当たる数 ( $\dot{n}_d$ ) を測定した。またノズルの軸方向を変えて実験した。

液滴は 0.5~2.0 m/s の速度でノズル中に 15~20 mm はいる。 $\dot{n}_d$  はガス流速 ( $u_0$ ) が増加するほど減少する。またノズル角  $\theta$  との関係は Fig. 11 の通りで、水平ノズル吹込みの場合  $\dot{n}_d$  が最小値をとるのが注目される。

液滴発生速度  $\dot{n}_d$  ( $\text{min}^{-1}$ ) と各支配因子との間の関数関係について次元解析と実験からつぎの式を導いた。

$$\frac{\dot{n}_d \rho_l d_0}{\rho_g u_0^2} = 10^{-13.19 \pm 1.5} Re^{1.20 \pm 0.23} Fr^{-2.82 \pm 0.27} \times \left( \frac{\nu_l}{\nu_g} \right)^{0.55 \pm 0.11} \left( \frac{\rho_l}{\rho_g} \right)^{3.72 \pm 0.36} \dots (5)$$

$$Re = u_0 d_0 / \nu_g$$

$$Fr = \rho_g u_0^2 / \rho_l g d_0$$

$\rho_g, \rho_l$ : ガス, 液の密度

$\nu_g, \nu_l$ : ガス, 液の動粘度

$g$ : 重力加速度

ただし、ここでは Weber 数および Mach 数の影響はデータ不足のため除いてある。

(5)式から

$$\dot{n}_d \propto 1/u_0^{3.44} \dots (6)$$

実際の吹込みにおいてはノズル内壁に衝突した液滴が固まりノズル閉塞をもたらすが、小さい液滴はガスで吹き飛ばされるものもあり、(5)式は液滴のノズル内壁衝突数の最大値を与えるものである。また、(5)、(6)式からはノズル閉塞を防ぐ臨界流速の存在は考えられず、この点は別の観点からの検討が必要である。

DAVIS ら<sup>20)</sup>は鑄鉄浴中への Mg 線インジェクションにおけるノズル閉塞機構について検討した。この場合、ノズル(横向き)内で Mg 線のまわりに不活性ガスを流すが、このときの気泡の生成離脱および液の動きの状

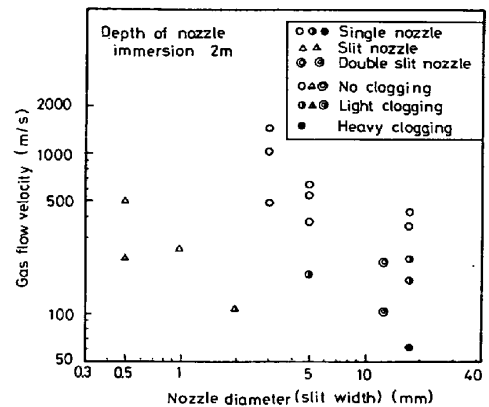


Fig. 12. Diagram showing critical condition for nozzle clogging for various nozzles<sup>21)</sup>.

況をX線透過により観察した。

この結果によれば、気泡生成離脱後、液がノズル出口に接する瞬間があるが、吹込みガス流速が小さい場合液がノズル口の方向へ向かうように動き、液滴がノズル内面にはじき出され、これがノズル閉塞の原因となることがわかった。これに対してガス流速が大となると気泡離脱後の液の動きはノズル軸に直角な方向であり、ノズル閉塞の程度が大きく減少する。

前述の二つの研究ともノズル閉塞にはガス線流速が重要な因子であることを示している。前節で述べた著者らの研究で、ガス流速が音速領域へはいるとノズル先端部にはガスジェットの本根が残る (Fig. 7)、したがってノズル閉塞の原因となる液滴のノズル内への飛びこみの可能性のなくなることが予想された。

丸川ら<sup>21)</sup>は、250 t 溶銑中にランスを 2 m 程度浸漬し  $N_2$  ガス吹込みを 5~10 min 行い、ノズル詰まりを調査した。ノズルとして、小孔ノズル、スリットノズル、および二重スリットを選んだ。その結果、ガス線流速とノズル詰まりの間には高度の相関性があり、ノズル孔径、スリット幅の大小にかかわらず、ノズル詰まりが起らない限界流速が Fig. 12 に示すように音速に近い 330 m/s であるというきわめて興味ある結果が示された。これから、丸川らはノズル詰まりを防ぐためにはノズル出口で音速条件を保つことが必要であると考えられるとしている。

### 2.3 ジェットの軌跡、水平到達距離

溶鋼中に吹込まれた高速のガスジェットは気液混相流れを形成し、上昇する。この気液混相ジェットの挙動を解明することにより、ガスの浴内滞留時間、気液接触および浴攪拌状況などを知ることができ、合理的な精錬炉の設計、ガス吹込み条件の決定を行うことができる。

気液混相ジェットの軌跡に関しては、THEMELIS<sup>22)</sup>らによつて初めて数式モデルが提出された。そのモデルでは、ジェットの水平方向の運動量 ( $M_x$ ) は保存されるものとし、垂直方向の運動量 ( $M_y$ ) の変化はジェット内ガ

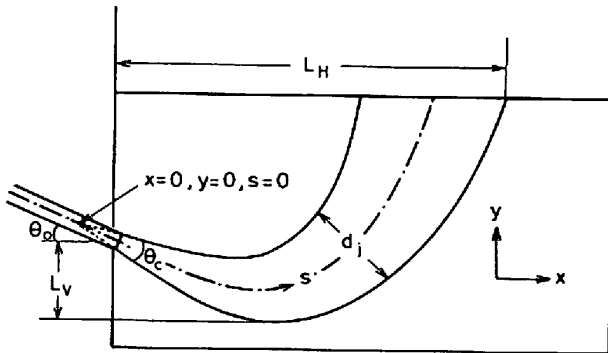


Fig. 13. Schematic sketch of jet profile.

スに働く浮力に等しいとして、その両方向の運動量を合成した運動量 (M) の方向にジェットは進むものとする。また、ジェット軸に直角なジェット断面ではガス濃度および気液混相の速度は均一とすること、ガスおよびジェットに巻込まれたメルトは同一の速度をもつことなどが仮定されている。

Fig. 13 には気液混相ジェットの模式図を示した。図における  $\theta_c$  はジェットの広がり角度 (Jet cone angle) である。THEMELIS ら<sup>22)</sup>は水平ノズルより水中へ空気ジェットを吹込み、長時間露出による写真撮影から  $\theta_c$  の平均値として  $20^\circ$  を得ている。一方、空気中の空気ジェット、水中の水ジェットについては次式が得られている<sup>23)</sup>。

$$\tan(\theta_c/2) = 0.238(\mu_j/\rho_j)^{0.133} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $\mu_j/\rho_j$  はジェット流体の動粘度 (cm<sup>2</sup>/s) である。THEMELIS らの  $\theta_c$  の測定結果は (7) 式より計算された値  $21^\circ$  によく一致し、 $\theta_c$  はジェットの周りの流体の物性には無関係であることがわかる。また、THEMELIS らはジェットの直径  $d_j$  はノズルからの水平方向の距離にはほぼ比例することを見出している。

以上の実験結果および仮定に基づいてジェットの軌跡に関する方程式として次式が導かれる。

$$\frac{d^2 y_r}{dx_r^2} = 4Fr^{-1} \left[ \frac{\tan^2(\theta_c/2)}{\cos \theta_0} \right] \times \left[ 1 + \left( \frac{dy_r}{dx_r} \right)^2 \right]^{1/2} x_r^2 H \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $y_r, x_r, Fr$  は

$$y_r = y/d_0, \quad x_r = x/d_0, \quad Fr = \rho_g u_0^2 / g(\rho_l - \rho_g) d_0 \dots\dots\dots (9)$$

また  $d_0$  はノズル径、 $u_0$  はノズル出口のガス流速、 $H$  はガスホールドアップ、 $\theta_0$  は水平方向とノズル軸の方向のなす角度である。

(8) 式の初期条件は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} y_r = 0, \quad x_r = \frac{1}{2 \tan(\theta_c/2)} \\ \frac{dy_r}{dx_r} = -\tan \theta_0, \quad x_r = \frac{1}{2 \tan(\theta_c/2)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 14 には水中に吹込んだ空気ジェットの軌跡に関

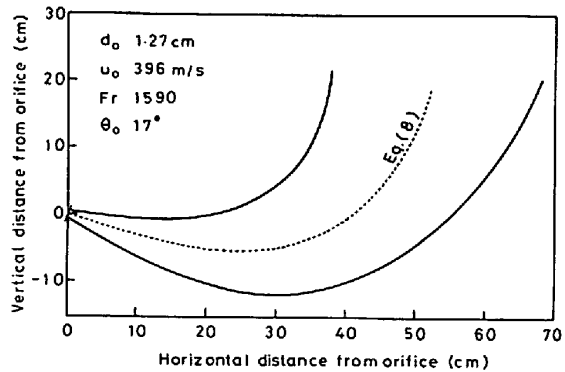


Fig. 14. Experimental air/water jet boundaries and predicted jet axis trajectory<sup>22)</sup>.

する計算値と実験値の比較の1例を示した。実測したジェット領域は実線で示されているが、その中心の軌跡と点線で示されている計算値による軌跡はほぼ一致している。

加藤ら<sup>24)</sup>は THEMELIS らと同様な解析を垂直上向き吹込みのガスジェットについて行い、ジェットの速度の上昇距離による変化を計算している。それより求められるガスの浴内滞留時間は、ガスホールドアップ  $H$  と空塔速度  $V_s$  の関係から求められる滞留時間\*の約 1/2 となる。

一般に吹込みガスのもつ運動エネルギーは、ノズル近傍での激しい気液間相互作用による気液混相の乱流の形成にかなり使用される。また、ジェットが浴中を上昇する際にも周囲液体との相互作用およびジェット内の乱流渦によつてジェットが持つ運動エネルギーは消費される。上記のジェットのモデルでは、このようなエネルギーの消費までは考慮されておらず、このことが加藤らの計算において浴内滞留時間が短くなった原因とも考えられる。

熔融金属中へのガスジェット吹込みについては、

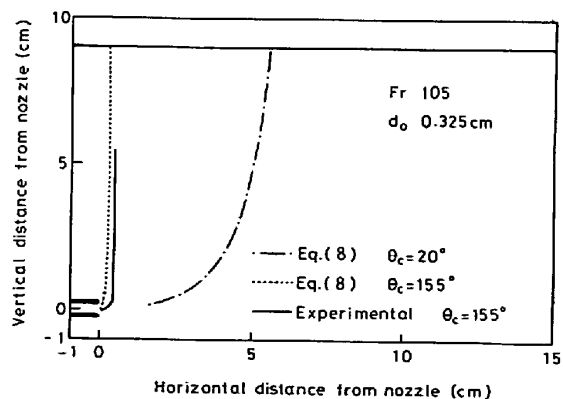


Fig. 15. Comparison of measured and theoretical trajectories for air jet in mercury<sup>25)</sup>.

\* 平均気泡上昇速度  $v_{B,AV}$  は  $v_{B,AV} = V_S/H$  ..... (11) で与えられるから、ガスの平均浴内滞留時間  $t_r$  は、吹込み深さを  $h_0$  とすると次式で表せる。  $t_r = h_0/v_{B,AV} = h_0 H/V_S$  ..... (12)

ORYALL ら<sup>25)</sup>が水銀中に空気を水平方向に吹込み、電気探針法により局所ガスホールドアップおよび気泡頻度を測定している。それよりジェットの広がり角度および軌跡を求め、つぎの結論を得ている。すなわち、ノズルから出たジェットは、①急激に膨張し初期のジェットの広がり角度は 150~155° と非常に大きいこと、②吹込み方向とは反対のノズル後方にかなり後退すること、③水平方向への侵入はわずかで、すぐに上向きに方向を変えて円柱状の形状をとること、などを見出している。

ORYALL らが測定したジェットの軌跡の1例を Fig. 15 に示した。図には ORYALL らが THEMELIS らのモデルを用い、 $\theta_c = 155^\circ$ 、 $20^\circ$  として計算した結果も比較のため示してある\*。  $\theta_c = 155^\circ$  とした場合の計算値は実験値にはほぼ一致している。これより ORYALL らは、水銀中のジェットの広がり角度は他の液体とは異なり、したがって液体の物性が広がり角度に大きな影響をおよぼすとしている。

ここで ORYALL らが測定した広がり角度とノズル出口でのガス流速に注目する必要がある。ORYALL らは気液混相ジェットの領域を探針に衝突する気泡の頻度が 1 bubble/s 以上の領域としており Themelis らの広がり角度の定義とは全く異なる。また、ノズル出口でのガス流速は音速以下で、ジェットの後退現象も観察されることから、パブリック領域におけるガス吹込みであることがわかる。このような場合、水平方向のガス運動量は保存されないことは明らかである。したがって Fig. 15 の計算値と実験値の一致は見かけ上のものであるといえる。なお、今後は液体中へ吹込まれたガスジェットの広がり角度についてはその定義を統一する必要がある。

IGWE ら<sup>27)</sup>は液体中へのジェットの侵入距離およびスプラッシュの発生を側壁横吹きおよび浸漬ノズルについて測定している。使用した液体は、水の他にエタノール (0.82 g/cm<sup>3</sup>)、グリセリン水溶液 (1.23 g/cm<sup>3</sup>)、四臭化エタン (2.964 g/cm<sup>3</sup>) である。

液体として水を用いた場合水平および垂直方向の侵入距離  $L_H$ 、 $L_V$  (cm) (Fig.13) は、側壁横吹きノズルでは

$$L_H = 14.3N_j + 16.3 \dots\dots\dots (13)$$

浸漬ノズルでは (吹込み角度  $\theta_o$ )

$$L_H = 30.0N_j \sin \theta_o + 14.2 \dots\dots\dots (14)$$

$$L_V = 17.6N_j \cos \theta_o + 1.98 \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 $N_j$  は Jet force number でノズル元圧  $P_o$  (atm) とノズル径  $d_o$  (cm) の積で表わされる。

また、液体の密度を変化させた実験から密度が 2.25 g/cm<sup>3</sup> 以上ではジェットの侵入距離は密度に依存しないと述べているが、実験データではこの点は明確ではなく、さらに検討を要すると考えられる。

石橋ら<sup>4)</sup>は、水平ノズルより吹込まれたガスジェットの到達距離を修正フルード数  $Fr$  を用いてつぎのように表している。

$$L_H/d_o = 3.7Fr^{1/3} \dots\dots\dots (16)$$

石橋らは、THEMELIS ら<sup>22)</sup>の銅転炉の計算結果および溶鋼試験の結果も (16)式で表わされると述べている。なお、(16)式の  $Fr$  の計算では標準状態における流速  $u_{0N}$  を用いている。

2.4 ジェットの軌跡に対する粉体の影響

一般に、ガス/粒子ジェットのもつ運動量は、粒子の密度が非常に大きいため、ガスジェットのもつ運動量よりかなり大きい。したがって、THEMELIS ら<sup>22)</sup>のモデルからも予想されるように、ガス/粒子ジェットは液体中により深く侵入すると考えられる。このようなガス/粒子ジェットの軌跡については ENGH ら<sup>28)</sup>のモデルがある。このモデルは水平方向と垂直方向の運動量 ( $M_x$  と  $M_y$ ) を合成した運動量の方向にジェットが進むとしている点など THEMELIS らのモデルとほぼ同じである。相違点としては、ジェットの直径が THEMELIS らのモデルでは水平距離  $x$  に比例するとしているのに対し、ENCH らのモデルではジェット軸に沿った距離  $s$  に比例するとしていることが挙げられる。

さらに、ジェットが粉体を同拌する場合でもジェットの広がり角度はガスの特性だけできまること、ジェット中のガス、粉体、メルトはすべて同一の速度をもつことなどを仮定すると、THEMELIS らの(8)式に対応する式として次式が得られる。

$$\frac{d^2y_r'}{dx_r'^2} = \frac{\sqrt{1 + s_r'^2 \cos^2 \theta_o} \sqrt{1 + \left(\frac{dy_r'}{dx_r'}\right)^2} - 1}{Fr_p \cos^2 \theta_o} \dots\dots (17)$$

ここで、 $Fr_p$  は

$$Fr_p = \frac{8u_o^2 f_1^3 (\rho_{go} H_{go} + \rho_p H_{po})^{5/2} \rho_l^{1/2} \tan(\theta_c/2)}{f_2^{3/2} g d_o \left( \frac{(\rho_l - \rho_g) H_{go} \rho_{go}}{\rho_g} + (\rho_l - \rho_p) H_{po} \right)^2} \dots\dots\dots (18)$$

であり、無次元距離  $x_r'$ 、 $y_r'$ 、 $s_r'$  は

$$x_r' = x/\gamma, \quad y_r' = y/\gamma, \quad s_r' = s/\gamma \dots\dots\dots (19)$$

$$\gamma = \frac{d_o f_2^{1/2} \left\{ \frac{(\rho_l - \rho_g) H_{go} \rho_{go}}{\rho_{go}} + (\rho_l - \rho_p) H_{po} \right\}}{4 \tan(\theta_c/2) f_1 (H_{go} \rho_{go} + H_{po} \rho_p)^{1/2} \rho_l^{1/2}} \dots\dots\dots (20)$$

ここで、 $\rho_p$  は粉体の密度、 $\rho_{go}$ 、 $H_{go}$ 、 $H_{po}$  はノズル出口でのガスの密度、体積分率、粉体の体積分率である。また、 $f_2/f_1^2$  はジェット内の速度分布に対する補正係数 (=1.026) である。

初期条件は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} x_r' = 0 & \quad dy_r'/dx_r' = -\tan \theta_o \\ x_r' = 0 & \quad s_r' = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (21)$$

ENCH ら<sup>28)</sup>は、空気と水滴の混相ジェットを水中

\* MEKELLIGET ら<sup>26)</sup>は THEMELIS および後述の ENGH のモデルを用いて同様な計算を行い、実験結果と比較検討し、モデルの妥当性を検討している。



に吹込み、その軌跡を測定している。実験条件としては、空気と水の体積流量比が 14、ガス流量が 125~625 l/min、ノズル径が 19 mm、吹込み角度  $\theta_0$  が 0~75° で実験を行い、上記のモデルを用いた計算結果と比較し、ほぼ一致することを示した。

なお、(18)、(20)式において  $H_{p0}=0$  とすれば、粒子を含まないガスジェット軌跡を(17)式より計算することができる。

最近、ENGH ら<sup>29)</sup>は(17)式の導出のときとほぼ同様な仮定に基づき、y、x 方向の運動量の比  $M_y/M_x$  が 1/2 になるときの x 方向の距離  $L_{H1/2}$  を理論的に求め、実験結果と比較検討している。ガスの運動量、ジェットの密度は各々粒子の運動量、液体の密度に比較して無視できるものとするれば、水平方向のガス吹込みにおける  $L_{H1/2}$  は(17)式の導出過程の式よりつぎのように簡単に表される。

$$L_{H1/2} = \left[ \frac{3\dot{m}_p u_p}{2\pi \rho_l g \tan^2(\theta_c/2)} + s_0^3 \right]^{1/3} - s_0 \dots (22)$$

ここで、 $\dot{m}_p$ 、 $u_p$  は各々粒子の質量速度および線速度、 $s_0 = d_0/2 \tan(\theta_c/2)$  である。

ENGH ら<sup>29)</sup>は、空気/粒子ジェットの特性に関して実験的検討を行つている。それより、粒径が 1.4~4 mm の各種粒子の速度を実測し、ガス速度の約 40% 程度であることを示した。また、粒子の軌跡より広がり角度を測定し、粒子速度が 6~50 m/s で広がり角度は 7~1.5° と非常に小さいことを明らかにした。さらに、水モデルを用い、ノズル径 19 mm、ガス体積流量 0.3~1.7 Nm<sup>3</sup>/min、粒子質量流量 2.6~9.7 kg/min の範囲でポリエチレンなどの各種粒子と空気を吹込み、 $L_{H1/2}$  を測定した。実測した広がり角度、粒子速度を(22)式に代入して  $L_{H1/2}$  を求め、実験値と比較し、両者がおおよそ一致することを示した。

### 2.5 吹付けジェットの侵入深さ

ガスジェットが粉体を同拌する場合と同拌しない場合では浴表面に吹付けたジェットの挙動はかなり異なる。従来、粉体を同拌しないガスジェットと浴表面の相互作用について多くの研究があるので、ここでは粉体を同拌したガスジェットの浴内への侵入挙動に関する最近の研究について述べる。

ENGH ら<sup>29)</sup>は、Fig. 16 に示した傾斜ランスから空気/粒子ジェットを液体表面に吹付けた場合の侵入距離  $L$  を運動量収支式よりつぎのように導いている。

$$L = \left[ \frac{3\dot{m}_p u_p \sin \theta_0}{\pi \tan^2(\theta_c/2) \rho_l g} + L_0^3 \right]^{1/3} - L_0 \dots (23)$$

ENGH ら<sup>29)</sup>は、前節と同じノズル径、ガス流量、粒子質量速度で空気/粒子ジェットを浴表面に吹付け、ジェットの侵入距離  $L$  を測定した。その結果、(23)式の計算値と実験値は大略一致することを示した。なお、ガスジェット中の粒子の挙動はかなり複雑で、ENGH<sup>30)</sup>は別の実

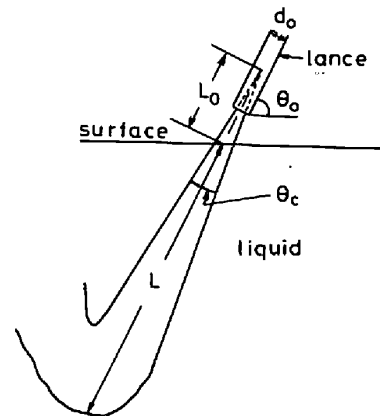


Fig. 16. Sketch of gas/particle jet<sup>29)</sup>.

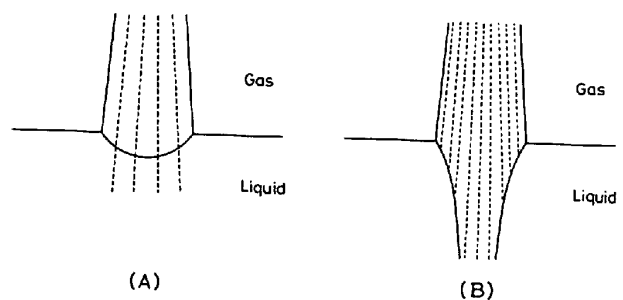


Fig. 17. Cavity formation by gas/particle jet impinging onto liquid surface<sup>31)</sup>.

験で、粒子がジェット—液体の波立っている境界面に衝突すると、液体中に 1~3 cm 侵入することを観察している。また、粒子はジェットよりさらに深く液体中に侵入するが、その侵入距離はガス流速に依存せず、ほぼ一定であるという結果を得ている。

木村<sup>31)</sup>は、銅精錬炉における空気/鉱石ジェットの浴液中への吹込みプロセスの基礎資料を得るため、銅鉱石など 6 種類の粒子について水、四塩化炭素、四臭化エタンに吹付けたジェットの侵入深さを測定した。空気/粒子ジェットと液体との相互作用を観察し、Fig. 17 の(A)のように明確なキャビティーができる場合と(B)のように気・液・固の 3 相の混合相が形成され明確なキャビティーを生成しない場合に分類されることを示している。この(A)と(B)の境界は、次式で定義される  $N_I$  で表されることを示した。

$$N_I = c_p u_0 A_p (\rho_p / \rho_l) \dots (24)$$

ここで、 $c_p$  は吹込みガス単位体積あたりの粒子の個数 ( $\text{ヶ}/\text{cm}^3$ )、 $u_0$  はガスまたは粒子の速度 (cm/s)、 $A_p$  は粒子の投影断面積 ( $\text{cm}^2/\text{ヶ}$ )、 $\rho_p$  は粒子の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) である。 $N_I$  が 1000 以下では (A)、1500 以上では (B) の挙動を示す。

さらに、粒径が 0.25 mm 以下の粒子ではガス流速と粒子速度は等しいと考えてよいこと、ジェットの中心部分での速度は液面まで変化しないこと、広がり角度は 9.2° であることなどを明らかにして、粒子の液体中への

侵入距離  $L_p$  に関する実験式として次式を得ている。

$$\frac{L_p}{d_p} = 0.922 \left( \frac{\mu_l}{u_p d_p \rho_l} \right)^{-0.055} \left( \frac{N_p d_p^3}{u_p} \right)^{-0.029} \times \left( \frac{\rho_p}{\rho_l} \right)^{0.33} \left( \frac{u_c}{u_p} \right)^{0.49} \left( \frac{d_o}{d_p} \right)^{0.906} \times (1 + 2L_o \tan \theta_c / d_o)^{-1.22} \dots (25)$$

ここで、 $N_p$  はジェット中心部\*での粒子の供給速度で次式で与えられる。

$$N_p = \dot{m}_p / \left( \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p A_o \right) \quad (L_o/d_o < 3.8) \dots (26)$$

$$N_p = \left[ \dot{m}_p / \left( \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p A_o \right) \right] \times 10^{A-2} \quad (L_o/d_o \geq 3.8) \dots (27)$$

ここで、 $A$  はジェット中心部での粒子の比率を表し、

$$A = 1.091 - 0.999 [\log(L_o/d_o)]^2 + 1.4623 \log(L_o/d_o) - 0.0843 \log(u_p/100) + 0.253 \log(\dot{m}_p/A_o) \dots (28)$$

ここで、

- $L_p$  : 粒子の侵入距離 (cm)
- $L_o$  : ランスから液表面までの距離 (cm)
- $d_p$  : 粒子径 (cm)
- $u_p$  : ノズルにおける粒子速度 (m/s)
- $\dot{m}_p$  : 粒子供給速度 (g/s)
- $u_c$  : 液体表面におけるジェット velocity (m/s)
- $A_o$  : ノズル断面積 (cm<sup>2</sup>)
- $\theta_c$  : ジェットの広がり角度

木村は、ホットモデルから得た実験値が(25)式による計算値に 30% の誤差範囲内で一致することを示した。

### 3. 粉体吹込み

溶湯へ固体粉末あるいは固体粒子を不活性ガスとともに吹込む場合、それら粉体が気泡-液の界面をつき破って液体に侵入するのか、あるいは反応生成物としてまたはそのまま溶けて気泡まわりに膜となるのか、あるいは気泡中にとじこめられるのか、反応の進行に影響するきわめて重要な問題である。しかし研究が困難であることもあり未解明の点が多いが、モデル実験や理論解析による執拗な研究が行われている。

#### 3.1 粒子挙動の界面化学的考察

次節で述べるように吹込み固体粒子の浴への侵入挙動を粒子の運動量のバランスから力学的に検討する場合、界面エネルギーに基づく力を考慮する必要がある。しかし、ここでは粒子の存在状態を界面エネルギーのみから考察する。これについては以下述べるような CONOCHIE, ROBERTSON<sup>32),33)</sup> の Contact angle analysis に基づいた興味ある研究がある。

Fig. 18 に示すように、吹込みガス(g)、メタル(m)、および吹込み粒子が溶けたスラグ滴(s)の3相からなる系

\* ジェットの断面積のうちノズルの断面積に対応する部分をジェット中心部と呼んでいる。

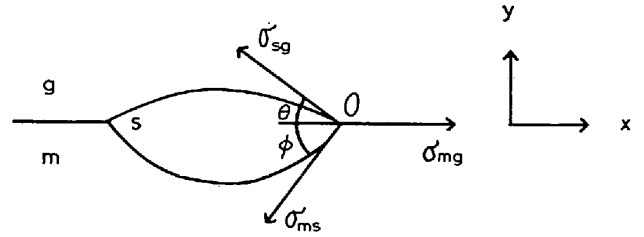


Fig. 18. Equilibrium co-existence of three phases. m : metal, g : gas, s : slag drop

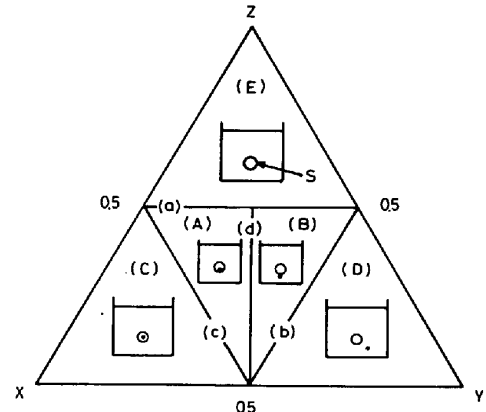


Fig. 19. Ternary interfacial energy diagram<sup>32)</sup>.

を考える。各相間の界面張力を  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{ms}$ ,  $\sigma_{sg}$  とし、また二つの接触角を  $\theta$ ,  $\phi$  とすれば x 方向、y 方向の O 点における力のバランスは

$$x \text{ 方向} \quad \sigma_{mg} = \sigma_{sg} \cos \theta + \sigma_{ms} \cos \phi \dots (29)$$

$$y \text{ 方向} \quad \sigma_{sg} \sin \theta = \sigma_{ms} \sin \phi \dots (30)$$

$$-1 \leq \cos \theta \leq 1, \quad -1 \leq \cos \phi \leq 1$$

ここで、界面張力をつぎのように無次元項  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  で表す。

$$X = \sigma_{ms} / \sum \sigma \dots (31)$$

$$Y = \sigma_{sg} / \sum \sigma \dots (32)$$

$$Z = \sigma_{mg} / \sum \sigma \dots (33)$$

$$\sum \sigma = \sigma_{ms} + \sigma_{sg} + \sigma_{mg} \dots (34)$$

$$X + Y + Z = 1 \dots (35)$$

(29)~(35)式から接触角と界面張力との関係は

$$\cos \theta = \frac{X + Y - XY - Y^2 - 0.5}{Y(X + Y - 1)} \dots (36)$$

$$\cos \phi = \frac{1 - X - (1 + \cos \theta)Y}{X} \dots (37)$$

3相の共存状態は  $\theta$ ,  $\phi$  で表され、また界面張力は  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  で表されているので、両者の関係は Fig. 19 のように  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  3元ダイアグラムで表すことができる。

図において、 $X, Y, Z \leq 0.5$  で表される三角形内はスラグ滴が界面に接触する場合である。また(a), (b), (c), (d)はつぎのように極端な場合に相当する。

(a)  $\theta = 0^\circ, \phi = 0^\circ; X + Y = 1/2 = Z$

スラグ滴がメタル/ガス界面に広がる。

- (b)  $\theta=0^\circ, \phi=180^\circ; Y=0.5$   
スラグ滴がメタル中に分散する.
- (c)  $\theta=180^\circ, \phi=0^\circ; X=0.5$   
スラグ滴が気泡中に分散する.
- (d)  $\theta=\phi; X=Y$   
スラグ滴がガスとメタル界面で両相に平等に接触している.

つぎに(A)~(E)の各領域は

- (A)  $\theta > \phi, X > Y$   
スラグ滴が気泡内にある部分が多く, メタルとの間の界面積はわずかである.
- (B)  $\theta < \phi, X < Y$   
スラグ滴が気泡外にある部分が多く, この両相間の界面積は小さい.
- (C)  $X > 0.5 (X > Y + Z)$   
スラグ滴が気泡内にとどまる.
- (D)  $Y > 0.5 (Y > X + Z)$   
スラグ滴はメタル中に分散される.
- (E)  $Z > 0.5 (Z > X + Y)$   
メタルと気泡の直接接触がなく, スラグが膜状に気泡を包んで存在する.

このうち, (C)は吹込みスラグとメタルとの接触がなく, このような場合反応効率は低い. (D)は逆にスラグがメタル内に分散するため反応効率の高いことを意味する. (E)の条件は従来定義されてきているように, film coefficient  $\phi$  が

$$\phi = \sigma_{mg} - \sigma_{ms} - \sigma_{sg} > 0$$

のように正である場合に気泡まわりの膜が安定に存在することを示す.

ROBERTSON ら<sup>33)</sup>は溶鋼への粉体吹込みについてつぎのような考察を行つている. 溶鉄に Q, S を含む場合について,  $\sigma_{mg} \approx 1200 \text{ dyn/cm}$ ,  $\sigma_{sg} \approx 500 \text{ dyn/cm}$ ,  $\sigma_{ms} > 100 \sim 500 \text{ dyn/cm}$  を与えると, Fig. 19 で(E)の領域になる.  $\sigma_{ms}$  が低いほど膜生成に有利であるが, 液の乱れが大きいと気泡界面からの膜の剥離がおこり, メタルへのスラグ滴の分散がおこることが考えられるとしている. 粉体の反応挙動を上記理論に基づいて考察することは今後の興味ある課題である. なお, 吸込粉体が固体粒子のままで存在する場合についてはまた別の考察が必要である<sup>33)</sup>.

### 3.2 粒子挙動の力学的考察

本節では粒子の気液界面を通しての侵入挙動を力学的に扱い, 粒子が液体中に侵入しうる臨界条件を検討する.

Fig. 20 に示した気液界面を通過する粒子について運動量収支をとる. 粒子がもつ運動量に影響を与える因子には粒子に働く流体抵抗 ((38)式右辺第1項), 重力(同第2項), 浮力(同第3項), および侵入に伴う界面エネルギー変化(同第4項)がある. それらを考慮すると, 粒

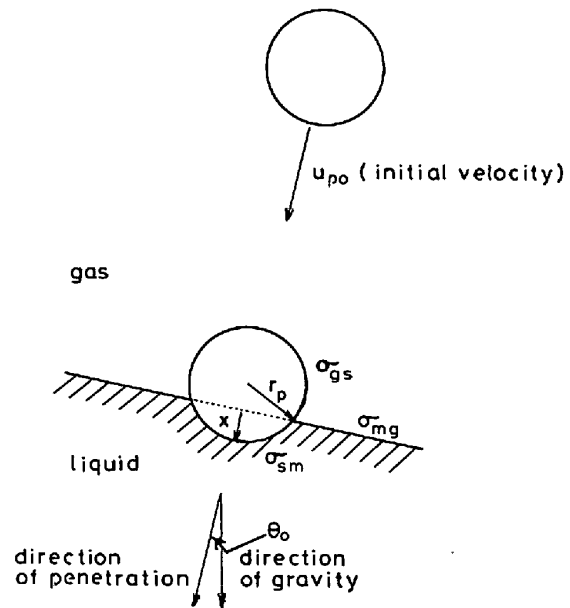


Fig. 20. Penetration of particle through gas/melt interface.

子の  $x$  方向の運動方程式は次式で表される.

$$-\rho_p \frac{4\pi r_p^3}{3} \frac{du_p}{dt} = \pi r_p^2 \cdot \frac{1}{2} \rho_l u_p^2 \cdot C_D \cdot f_1(x) - \frac{4}{3} \pi r_p^3 \rho_p g \cos \theta_0 + \frac{\pi}{3} x^2 (3r_p - x) \rho_l g \cos \theta_0 + \frac{dE}{dx} \dots \dots \dots (38)$$

ここで,  $\rho_p$  は粒子密度,  $r_p$  は粒子半径,  $u_p$  は粒子速度,  $t$  は時間,  $x$  は粒子が液体中に侵入した距離,  $C_D$  は抵抗係数,  $f_1(x)$  は粒子が液体中に侵入した距離  $x$  に依存する  $C_D$  に対する補正係数,  $\theta_0$  は粒子の侵入方向と重力の方向とのなす角度である. また, 粒子の液体中への侵入に伴う界面エネルギー変化  $E$  は<sup>34)</sup>,

$$E = \pi [ - (2xr_p - x^2) \sigma_{mg} + 2r_p \{ x \sigma_{sm} + \sigma_{gs} (2r_p - x) \} ] \dots \dots \dots (39)$$

ここで,  $\sigma_{mg}$ ,  $\sigma_{sm}$ ,  $\sigma_{gs}$  は各々メルト-ガス, 粒子-メルト, ガス-粒子間の界面張力である.

粒子の液体中への侵入に対する(38)式の右辺の各項の影響を調べるため,  $x=2r_p$  における各項の大きさを比較してみる. Fig. 21 には,  $\rho_l=7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_p=3.2 \text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma_{mg}=1400 \text{ dyn/cm}$ ,  $\sigma_{sm}=1000 \text{ dyn/cm}$ ,  $\sigma_{gs}=600 \text{ dyn/cm}$ ,  $C_D=0.44$ ,  $f_1(x)=1$ ,  $\cos \theta_0=1$  として1個の粒子体積あたりの各項の計算値を示した. 図からわかるように, 粒子径が小さくなると急激に界面エネルギー項の寄与が大きくなること, 粒子速度が大きいほど流体抵抗は大きいこと, 粒子速度が小さく, 粒子径が大きくなるほど浮力項の寄与が相対的に大きくなることなどがわかる.

ENGH ら<sup>34)</sup>は水平方向への粒子の侵入 ( $\cos \theta_0=0$ ) について,  $C_D=0.5, f_1(x)=1$  として(38)式を解き, 粒子が

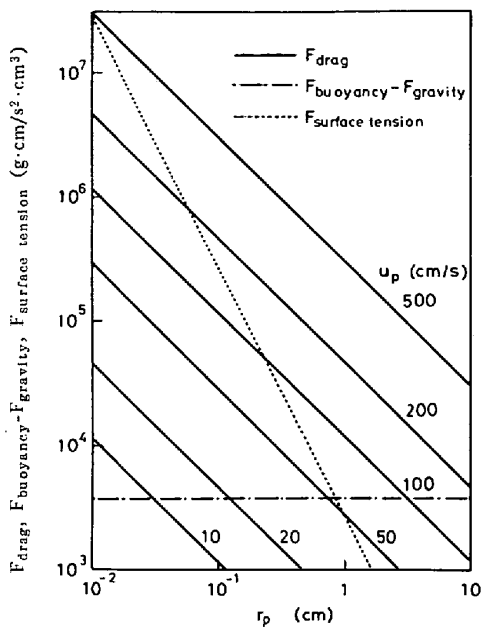


Fig. 21. Drag, buoyancy, gravity and surface tension forces in particle penetration.

液体中に侵入するためにはその初速度  $u_{p0}$  は次式を満足しなければならないことを示した。

$$\frac{u_{p0}^2 r_p \rho_l}{8 \sigma_{mg}} > \left(1 + \frac{\sigma_{sm} - \sigma_{gs}}{\sigma_{mg}}\right) \exp\left(\frac{3}{4} \frac{\rho_l}{\rho_p}\right) + \left(1 - \frac{\sigma_{sm} - \sigma_{gs}}{\sigma_{mg}}\right) - \frac{8}{3} \frac{\rho_p}{\rho_l} \left\{ \exp\left(\frac{3}{4} \frac{\rho_l}{\rho_p}\right) - 1 \right\} \quad (40)$$

ENGH らは Fig 21 における計算に用いた各数値および  $u_{p0} = 1000 \text{ cm/s}$  を (40) 式に代入し、直径が 0.014 cm 以上の粒子は溶鋼中に侵入しうると推定した。

成田ら<sup>35)</sup>は発泡スチロール、スチレン、アクリル粒子を水中に吹込み、液中に侵入しうる最小粒子径は(40)式 ( $\sigma_{sm} - \sigma_{gs} = 0$ ) を用いた計算値にほぼ一致するという結果を得ている。

中西ら<sup>36)</sup>は、粒子径が大きい場合には Fig. 21 からわかるように (38) 式の右辺第 4 項の寄与は小さく無視できるとし、粒子を水平方向に吹込んだ場合 ( $\cos\theta_0 = 0$ ) について (38) 式を積分し、粒子が液体中に  $x$  の距離だけ侵入したときの粒子速度  $u_p$  を与える次式を得ている。

$$u_p = u_{p0} \exp\left(-\frac{8}{3} \frac{\rho_l C_D}{\rho_p r_p} x\right) \quad (41)$$

なお、(41) 式を求める際に  $C_D$  は一定 ( $=0.44$ ) とした。 $Re$  数が 1 となるときの  $x$  の値を (41) 式より求めて粒子の侵入距離とし、実験結果と比較し、両者がほぼ一致することを示した。

実際の粉体吹込みにおいてとるべき吹込条件を (40) 式の臨界条件のみに即して考えるとつぎのことがいえる。小さい粒子のとき吹込速度を上げると粒子は侵入しやすくなるが、流速が大きすぎると浴内の攪拌が強すぎ種々不都合を生ずる。そのため最適の流速がある。また粒子

が大きいほど侵入深さは大きくなるが、浴内での反応性に不利となり、この点からまた最適の粒子の大きさがあろう。

最後に、SCANINJECT II の発表論文にふれる。APELIAN ら<sup>37)</sup>は、密度が液よりも高い粒子を吹込む場合の粒子の液中への侵入挙動について力学的解析を行い、Al 中への Mn の吹込実験から得た吹込速度と粒子の臨界大きさの関係の結果が理論とよく一致することを示した。また同じ会議において McNALLAN<sup>38)</sup> は、水中への石英粒子の吹込実験を行い、粒子の侵入挙動とパブリング-ジェットング遷移の関係を考察しているが、詳細は明らかでない。

### 3.3 スラッグ-メタル接触法と反応進行度

反応容器内のメタルに粉体を吹込んで精錬する場合、反応進行の場所は、粉体からの生成スラッグ粒滴とメタルの間の界面が主体であると考えられるが、実際はこのほか、メタル浴上部のスラッグ相との界面がある。粉体吹込精錬において、後者の反応は permanent reaction\*、前者の反応は transitory reaction\* と呼ばれている。粉体吹込精錬において反応がいずれの機構により行われるか重要な興味ある問題であり、ここでは一般的なスラッグ-メタル反応の立場から取り上げてみる。

スラッグ-メタル間反応によりメタル中の不純物を除去する場合、同一量のスラッグをメタルに反応させても、両相の接触法の相違によりメタル中不純物の減少が大きく変わってくる。この問題は SCHENCK ら<sup>39)</sup>により最初に反応が平衡まで進む場合について理論的取扱いが行われ、著者は<sup>40)</sup>これに速度論的要因を入れた解析を行った。Fig. 22 は permanent reactor と transitory reactor の概念図である。

いま、 $W_m$  の量のメタルが  $W_s$  の量のスラッグと反応し、メタル中の X の濃度 (%) が  $[X]_0$  から  $[X]$  に減少するものとし、また  $S = W_s/W_m$ 、平衡恒数を  $K =$

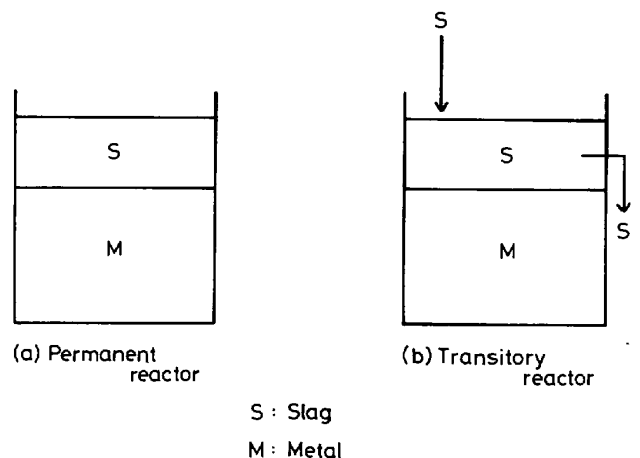


Fig. 22. Reactors for slag-metal reactions.

\* ここでの permanent, transitory reaction は以下述べる SCHENCK らが本来定義した内容よりも広い意味である。文献45), 46), 48) でも広義の意味に使用している。

$([X]/[X]_0)$  とし、反応が常に平衡を保ちつつ行われるものとすれば

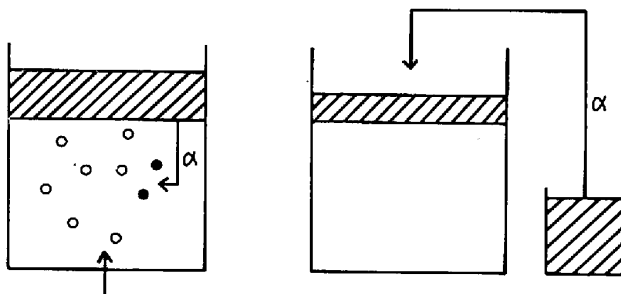
(a) Permanent  $\frac{[X]}{[X]_0} = \frac{1}{1+KS}$  ..... (42)

(b) Transitory  $\frac{[X]}{[X]_0} = \exp(-KS)$  ... (43)

吹込精錬において、反応後の浮上スラグがメタルと全く接触反応しないとすれば transitory reaction になり、反応後のスラグ中の不純物の平均濃度  $(X)$  をとつた  $(X)/[X]$  は見かけ上平衡分配比よりも大きい値になる。これは吹込精錬においてスラグの利用効率が permanent reaction に比べて大きいことを意味する。しかし攪拌により反応生成物を含むスラグが再循環しメタルと反応すれば、不純物がまたメタルに戻り、反応効率を下げることになる。

LEHNER<sup>41)</sup> はこれを以下のモデルで検討した。Fig. 23 において、反応後のスラグのある割合が再循環して permanent reaction を行うとする。すなわち反応はつぎの 1), 2) の 2 つのステップにわたって起こると考える。

1) S のスラグが transitory reaction を起こしてメタル、スラグの組成が  $[X]_1, (X)_1$  になるとする。



(a) Slag recirculation (b) Model

Fig. 23. Model for recirculation of reacted slag in powder injection.

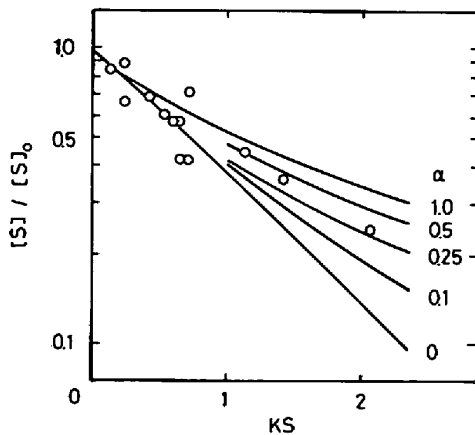


Fig. 24. Advancement of desulfurization for various degrees of recirculation in a powder injection reactor<sup>41)</sup>.

メタル  $[X]_1 = [X]_0 \exp(-KS)$  ..... (44)

スラグ  $(X)_1 = \{1 - \exp(-KS)\} [X]_0 / S$  ..... (45)

2) このスラグのうち  $\alpha$  の割合のものが permanent reaction を起こして濃度  $(X)$  になり、同時にメタル濃度は  $[X]$  になるものとすれば、物質収支から

$$\frac{[X]}{[X]_0} = \frac{\alpha + (1-\alpha)\exp(-KS)}{1 + \alpha KS}$$
 ..... (46)

$\alpha=0$   $[X]/[X]_0 = \exp(-KS)$

$\alpha=1$   $[X]/[X]_0 = 1/(1+KS)$

Fig. 24 は (46) 式の計算値を LEHNER の脱硫実験結果の整理と比較して示した。

実際の吹込精錬においては、反応挙動は、攪拌、スラグの組成性状、炉の大きさによるが、一般には小容量の炉は permanent reactor であり、炉が大きくなるほど transitory reaction の効果が現れると考えられる。またメタル表面上のスラグは実際には、1) 吹込みスラグとともに反応を促進する作用と、2) 再循環して transitory reaction の精錬効果を阻害する作用の二つの効果をもつと考えられる。

実際の吹込精錬の機構について従来以下のような見解が述べられている。

BROTSMANN ら<sup>42)</sup> は純酸素底吹転炉 (OBM) において  $(P_2O_5)/[P]^2$  比が平衡値よりも高い値になっているが、これは transitory reaction の効果であるとしている。

RITAKALLIO<sup>43)</sup> は、Gruner ら<sup>44)</sup> の CaO-CaF<sub>2</sub> 吹込みにおいて  $(S)/a_S \geq 3000$  の高い分配比が得られているのは  $a_0$  の値のみでは説明が困難であり、transitory reaction の可能性があると考えている。また同一の CaO-CaF<sub>2</sub> スラグで N<sub>2</sub> 攪拌とスラグ吹込みを比較し、脱硫速度は後者が 7 倍も大きいと述べている。

和田ら<sup>45)</sup> は溶鋼のフラックス吹込み脱硫のメカニズムとして、脱硫挙動がスラグ組成、滓化状況に大きく影響されること、吹込材銘柄に依存しないことなどから permanent reaction の寄与が大きいと考えている。

田中ら<sup>46)</sup> は溶鋼への粉体吹込脱硫実験を行い、また Ar 吹込み脱硫の結果も加え、モデル計算を行い、脱硫速度に対する transitory 反応の寄与は permanent 反応に比べ大きいとしている。

田辺ら<sup>47)</sup>、碓井ら<sup>48)</sup> は溶鋼中へ粉体吹込みを行つた場合と、粉体吹込みを行わず上部スラグのみによる脱硫の結果を比較し、脱硫機構は主に取鍋スラグと溶鋼界面の反応に支配されると考えている。

以上のように実際における粉体吹込みの反応機構に関しては種々の見方があり、今後の重要な研究問題である。

3.4 反応モデル

最近、溶鉄溶鋼の脱硫に関して 2, 3 の反応モデルによる解析が行われているので、ここではそれらについて述べる。

中西ら<sup>36)</sup>は、キャリアガスを用いた Mg 吹込みによる溶銑の脱硫速度について実験および理論解析を行っている。中西らは、比較的大きい粒子は溶銑中に侵入することを示し、侵入後約 0.01 s 以下で酸化し Mg 気泡となることを伝熱計算により明らかにした。また、Mg の溶銑中への溶解度は小さく、溶銑中での MgS の生成は無視し、脱硫速度は Mg の上昇気泡への溶銑中 S の物質移動によつて律速されるものとして反応モデルを作成した。モデルによる計算結果と現場試験結果を比較し、両者がほぼ一致することを示した。

一方、GUTHRIE ら<sup>49)</sup>は、液側の S の物質移動が律速段階であるとした場合の反応速度は実測値よりはるかに遅いことを示した。その原因は、Mg が溶銑中に溶解し、溶銑中で MgS が生成することによると述べている。

以上の不一致は実験条件の相違に起因するとも考えられ、Mg の溶銑への溶解度などの熱力学データ、あるいは Mg 粒子の侵入挙動、生成気泡の大きさなどの詳細なデータがその解明には必要である。

成田ら<sup>50)</sup>は CaSi, CaC<sub>2</sub> 粉体吹込みによる溶鋼の脱硫モデルを以下のように作成した。吹込まれた粉体のうち(40)式 ( $\sigma_{sm} - \sigma_{gs} = 0$ ) を満足する粒径の粉体は溶銑中に侵入し、Ca 液滴として上昇する。(40)式を満足しない粒径の粉体は気泡内に残留する。なお、ENGH<sup>28)</sup>らのモデルより粉体がジェットの界面に衝突する角度を求め ( $\theta = 30^\circ$ )、(40)式の左辺に  $\sin \theta$  をかけることによつて衝突角度を考慮した。

脱硫は溶銑中 S の気泡および液滴への液側物質移動律速として、S 濃度の経時変化を次式で表した。

$$\frac{[S]}{[S]_0} = \exp \left\{ - \left( k_{BI} \frac{6H}{d_B} + 6k_{DI} \frac{h_0 \dot{m}_{Ca}}{v_D d_{Ca} \rho_{Ca} V_l} \right) t \right\} \dots \dots \dots (47)$$

ここで、[S]<sub>0</sub> は t=0 での S 濃度、d<sub>B</sub> は気泡径、H はガスホールドアップ<sup>51)</sup>、h<sub>0</sub> はランス浸漬深さ、 $\dot{m}_{Ca}$  は単位時間あたり溶銑中へ侵入する Ca の重量、V<sub>l</sub> は溶鋼体積、v<sub>D</sub> は液滴の上昇速度<sup>52)</sup>、d<sub>Ca</sub> は液滴径、ρ<sub>Ca</sub> は Ca 液滴の密度である。また、k<sub>BI</sub> は気泡の溶鋼側物質移動係数で RANZ-MARSHALL の式<sup>53)</sup>を用いた。k<sub>DI</sub> は Ca 液滴の溶鋼側物質移動係数で城塚らの式<sup>54)</sup>を適用した。

(47)式の右辺の括弧の第1項は気泡界面、第2項は Ca 液滴界面の脱硫に対する寄与を表している。さらに、成田らは溶鋼表面の被覆スラグの脱硫に対する寄与を考慮した(47)式の補正式を用いて実操業データを説明している。

江見ら<sup>55)</sup>は、溶銑への CaO 粉末吹込みによる脱硫を川合ら<sup>56)</sup>の固相内拡散律速モデルに基づいて導出した(48)式を用いて検討している。

$$[S]^{1/2} = [S]_0^{1/2} - \beta m \dots \dots \dots (48)$$

ここで、m は脱硫剤原単位 (kg/t)、β は次式で与えら

れる。

$$\beta = \frac{3(2\rho_{Fe}\gamma D_s t_r C_s^*)}{100r_p \rho_{CaO}} \dots \dots \dots (49)$$

ここで、D<sub>s</sub> は反応層中の S の拡散係数、γ は反応層と溶銑の間の S の平衡分配比、ρ<sub>Fe</sub>、ρ<sub>CaO</sub> は溶銑、CaO の密度、C<sub>s</sub><sup>\*</sup> は反応層中の S の密度、t<sub>r</sub> は脱硫剤の溶銑内滞留時間、r<sub>p</sub> は CaO 粒径である。

黒鉛をつぼで溶銑 4 kg を高周波溶解し、0.5~3 mmφ の生石灰粒を添加後インペラ攪拌して脱硫実験を行い、γD<sub>s</sub> を求め、川合らの実験結果と比較し、ほぼ一致することを示し、川合らのモデルが妥当であることを示した。

なお、トピード内での CaC<sub>2</sub> による脱硫について考察を加え、トピード内の S 濃度が不均一になると CaC<sub>2</sub> の脱硫効率が低下することを示し、粉体吹込精錬における攪拌強度の重要性を指摘している。このように、実際操業においては浴内濃度の均一性が問題になるが、それと密接な関係がある均一混合時間については次章で述べる。

#### 4. ガス吹込みにおける攪拌動力

製鋼プロセスにおいては反応速度を増大させ、また浴内の温度、濃度の均一化を促進するため、ガス吹込み攪拌が広く採用されている。

各種取鍋精錬において鋼浴内に与えられる攪拌の強度は反応の進行に直接関係する重要な特性値である。中西ら<sup>57)</sup>はこの問題の定量的取扱いについて先駆的研究を行ない、鋼浴内の均一混合時間と攪拌動力の関係を求めている。中西ら<sup>58)</sup>はさらに、Q-BOP 転炉と LD 転炉の冶金特性の差異は鋼浴の混合特性に起因することに注目し、酸化精錬炉の炉内反応を特徴づける装置特性値 (ISCO 値) を得ている。

各種製鋼プロセスにおける反応特性を検討する場合鋼浴内の攪拌を定量的に表示することがきわめて重要な問題である。しかし、ガス吹込みにおける攪拌動力の表示については研究者によつて異なり、混乱がみられる。ここでは、従来提出されているガス吹込み攪拌動力の表示法をまとめ、検討を加える。さらに、浴内均一混合時間と攪拌動力の関係についても考察した。

##### 4.1 ガス吹込み攪拌動力の表示法

単位時間あたりにガスが液体に対してなす仕事が液体を攪拌する動力 (仕事率) となる。従来、ガスが液体に対してなす仕事としては、①羽口近傍における温度上昇に伴う膨張の仕事、②浴内上昇中の静圧変化に伴う膨張の仕事、③浮力の仕事、④吹込み時にガスが持つ運動エネルギーが考えられている\*。Table 2 には、各研究者によつて考慮された仕事をまとめた。

\* ノズルにおけるガス膨張の仕事⑥については後述する。なお、吹込み時に新しい気泡界面を作るに要するエネルギーおよびガスの重力の仕事は無視する。

Table 2. Stirring works done by gas injection.

Investigator	Work
SUNDBERG <sup>59)</sup> , ENGH <sup>60)</sup>	①+②
NAKANISHI <sup>57)</sup>	②+③
LEHNER <sup>41)</sup>	①+②+③
LAMONT <sup>61)</sup>	②
LEHRER <sup>62)</sup>	②+η×④*

\* Explanation of η is given in the text.

いま、nモルのガスが液体中に吹込まれた場合について①～④の仕事を考える。①の仕事 W<sub>1</sub> は理想気体の膨脹に対して次式で与えられる。

$$W_1 = nR(T_l - T_n) \dots\dots\dots (50)$$

ここで R は気体定数、T<sub>l</sub> は液体温度、T<sub>n</sub> はノズル出口における吹込みガス温度である。

②の仕事 W<sub>2</sub> は、P、V をガスの圧力、体積とすれば

$$W_2 = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT_l \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_l \ln \frac{P_1}{P_2} \dots\dots (51)$$

で与えられる。ここで、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub> および V<sub>1</sub>、V<sub>2</sub> は吹込み位置 1 および液表面の位置 2 におけるガスの圧力、体積である。

③の仕事 W<sub>3</sub> は、h をガスの上昇方向の距離、h<sub>0</sub> を吹込み深さ、ρ<sub>l</sub> を液体の密度とすれば

$$W_3 = \int_0^{h_0} V \rho_l g dh = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT_l}{P} dP = nRT_l \ln \frac{P_1}{P_2} \dots\dots (52)$$

となり、(51)式に一致する。なお、g は重力加速度である。

④の運動エネルギー W<sub>4</sub> は、ノズル出口におけるガスの圧力 P、体積 V 等を添字 n をつけて表せば、

$$W_4 = \frac{1}{2} \rho_{gn} u_n^2 V_n = \frac{nRT_n}{P_n} \left( \frac{1}{2} \rho_{gn} u_n^2 \right) \dots\dots (53)$$

ここで、u<sub>n</sub> はノズル出口におけるガス流速である。

したがって、ガスが液体に対してなす仕事率  $\dot{W}$  は (50) ~ (53) 式のモル数 n をモル流量  $\dot{n}$  におきかえることによつて与えられる。

$$\dot{W}_1 = \dot{n}R(T_l - T_n) \dots\dots\dots (54)$$

$$\dot{W}_2 = \dot{W}_3 = \dot{n}RT_l \ln \frac{P_1}{P_2} \dots\dots\dots (55)$$

$$\dot{W}_4 = \frac{\dot{n}RT_n}{P_n} \left( \frac{1}{2} \rho_{gn} u_n^2 \right) \dots\dots\dots (56)$$

Table 2 における最下欄の運動エネルギー項④に係数 η がかけてあるが、これはつぎの理由による。ABRAMOVICH<sup>63)</sup> によると吹込みガスジェットの持つ運動エネルギーは、ノズル近傍で急激に減衰する。すなわち、ジェットの持つ運動エネルギーの大部分 (約 94%) はノズル近傍

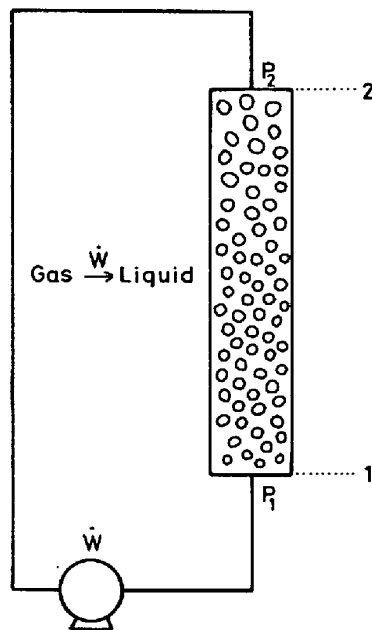


Fig. 25. Imaginary system for illustration of stirring power in the gas injection process.

で消費されてしまい、液本体の攪拌には有効に働かない。そのため、普通ガスが液体に対してなす仕事を求める場合、η=0.06 が用いられる<sup>62)</sup>。

4.2 吹込みガスの仕事率に関する検討

簡単のため、最初温度上昇による膨脹の仕事①と吹込みガスの運動エネルギーからの仕事④を無視して検討を進めることにする。Table 2 から、研究者による大きな相違は気泡の浮上による静圧変化に伴うガスの膨脹の仕事②だけを考慮するかあるいはそれに加えて浮力の仕事③も考慮するかにあることがわかる。

ここで Fig. 25 に示すようなガス (温度一定) の循環を考える。装置底部より液体中に吹込まれるガスの圧力を P<sub>1</sub> とし、液体表面より出るガスの圧力を P<sub>2</sub> とする。底部よりガスを吹込むためにはガスの圧力を底部における静圧 P<sub>1</sub> まで高める必要がある。

配管内の圧力損失を無視すると、コンプレッサーにより、ガスの圧力を P<sub>2</sub> から P<sub>1</sub> に高めれば、ガスは常に循環することになる。このためのコンプレッサーの仕事率は (55) 式で与えられる。したがって、ガスが液体に対してなす仕事率は (55) 式で与えられることは明らかである。

以上より、②と③の仕事は全く同じ内容のものであり、②と③の和を攪拌動力とすることは、攪拌動力を 2 倍に評価することになる\*。

実際の製鋼プロセスにおいては、高速のガスジェットが羽口より吹込まれ、またその吹込みガスは羽口近傍で急速に温度上昇を起こす。したがって、①および④の仕

\* 以下、前との関連で②により議論を進めるが、③の仕事を用いても全く同じことである。

事も考慮しておく必要がある。さらに、Q-BOP, AOD など高速のガス吹込みではノズル先端でのガスの圧力は静圧よりかなり高いため ( $P_n > P_1$ )、吹込み時に急激な膨脹が起こり、溶鋼に対して仕事⑤ ( $W_5$ ) がなされる。ここでは簡単に温度  $T_n$  で等温膨脹すると考えると、

$$W_5 = \int_{V_n}^{V_1} P dV = \int_{V_n}^{V_1} \frac{nRT_n}{V} dV = nRT_n \ln \frac{P_n}{P_1} \dots\dots\dots (57)$$

したがって、仕事率  $\dot{W}_5$  は

$$\dot{W}_5 = \dot{n}RT_n \ln \frac{P_n}{P_1} \dots\dots\dots (58)$$

で与えられる。

しかし、 $\dot{W}_1, \dot{W}_5$  は前述の  $\dot{W}_4$  と同様に羽口近傍の攪拌にかなり使われると考えられる。したがって、吹込みガスによる液の攪拌を考える今の場合、ガスが液に対してなす有効な仕事率は  $\eta' \dot{W}_1, \eta' \dot{W}_5$  ( $\eta' < 1$ ) となる。 $\eta'$  については全く実験的な検討が行われていないので、ここでは一応  $\eta' = \eta$  とする。

結局、ガスが液本体に対してなす仕事率  $\dot{W}$  は、

$$\dot{W} = \dot{n}RT_l \ln \frac{P_1}{P_2} + \eta \left\{ \dot{n}R(T_l - T_n) + \frac{\dot{n}RT_n}{P_n} \left( \frac{1}{2} \rho_{gn} u_n^2 \right) + \dot{n}RT_n \ln \frac{P_n}{P_1} \right\} \dots\dots (59)$$

で表される。

(59)式の両辺を  $\dot{n}RT_l$  で割り、右辺の各項の大小を試みに比較してみる。具体的な数値としてはつぎの値を用いる。吹込み深さ  $h_0 = 2.5$  m,  $P_1 = 2.7 \times 10^5$  Pa\*,  $P_2 = 10^5$  Pa,  $P_n = 5 \times 10^5$  Pa,  $T_l = 1873$  K,  $T_n = 300$  K,  $u_n = 350$  m/s,  $\rho_{gn}/P_n = 1.1 \times 10^{-5}$  kg/m<sup>3</sup>·Pa。この場合、(59)式より次式が得られる。

$$\frac{\dot{W}}{\dot{n}RT_l} = 0.99 + \eta \left\{ \underset{\textcircled{2}}{0.84} + \underset{\textcircled{1}}{0.11} + \underset{\textcircled{4}}{0.10} + \underset{\textcircled{5}}{0.10} \right\} \dots\dots (60)$$

なお、上式の右辺の各項は(59)式の右辺の各項に対応している。(60)式からわかるように、ガスの温度上昇に伴う膨脹の仕事率  $\dot{W}_1 (= 0.84 \dot{n}RT_l)$  そのものは静圧変化に伴う膨脹の仕事率  $\dot{W}_2 (= 0.99 \dot{n}RT_l)$  に匹敵する大きさである。しかし係数  $\eta$  を考慮すれば、(59)式中で最大の寄与をする項は第1項すなわち  $\dot{W}_2$  であると考えられる。

Fig. 26 には、吹込みガスの仕事率  $\dot{W}$  に対する吹込み深さ  $h_0$  の影響を調べるため、 $\dot{W}_2/\dot{n}RT_l$  と  $h_0$  の関係を示した。なお、計算では、次式

$$P_1 = P_2 + \rho_l g h_0 \dots\dots\dots (61)$$

および  $\rho_l = 7 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $g = 9.8$  m/s<sup>2</sup> を用いた。図からわかるように、雰囲気圧力  $P_2$  が常圧の場合 ( $P_2 = 10^5$  Pa),  $h_0$  とともに  $\dot{W}_2$  は大きくなる。また、雰囲気圧力

\* 1 atm = 1.01 × 10<sup>5</sup> Pa

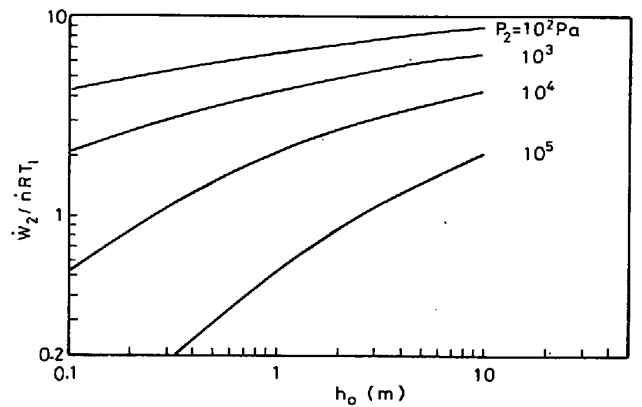


Fig. 26. Effects of immersion depth of nozzle and top pressure on the rate of work done by injected gas.

を減圧すると  $\dot{W}_2$  は増加するが、 $h_0$  による  $\dot{W}_2$  の増加の割合は小さくなる。たとえば、 $P_2 = 10^2$  Pa の場合、 $h_0$  を 0.1 m から 10 m に変化させても  $\dot{W}_2$  は約 2 倍程度しか大きくならない。

吹込みガスの仕事率  $\dot{W}$  は実用的にはモル流量の代りにガス流量  $V_g$  で表される場合が多い。すなわち  $\dot{n} = V_g/V_N$  ( $V_N$ : 気体標準モル体積) とおけば、(59)式より次式が得られる。

$$\dot{W} = \frac{V_g RT_l}{V_N} \left\{ \ln \frac{P_1}{P_2} + \eta \left( 1 - \frac{T_n}{T_l} \right) \right\} \dots\dots\dots (62)$$

なお、(60)式からわかるように  $\eta \dot{W}_4, \eta \dot{W}_5$  は他の項に比較して小さいと考えられるので、(62)式では無視した。

攪拌動力としてよく用いられるのは液体の単位質量あるいは単位体積あたりの仕事率  $\dot{\epsilon}_M, \dot{\epsilon}_V$  である。液体の質量および体積を  $M_l(t), V_l$  (m<sup>3</sup>) とし、また溶鉄の密度  $\rho_l = 7 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>,  $V_g$  (Nm<sup>3</sup>/min), 雰囲気圧力  $P_2$  (Pa), 吹込み深さ  $h_0$  (m), 温度  $T_l, T_n$  (K) をとれば、溶鉄中の攪拌動力  $\dot{\epsilon}_M$  (W/t),  $\dot{\epsilon}_V$  (W/m<sup>3</sup>) は、(62)式よりつぎのように表される。

$$\dot{\epsilon}_M = \frac{6.18 V_g T_l}{M_l} \left\{ \ln \left( 1 + \frac{h_0}{1.46 \times 10^{-5} P_2} \right) + \eta \left( 1 - \frac{T_n}{T_l} \right) \right\} \dots\dots\dots (63)$$

$$\dot{\epsilon}_V = \frac{6.18 V_g T_l}{V_l} \left\{ \ln \left( 1 + \frac{h_0}{1.46 \times 10^{-5} P_2} \right) + \eta \left( 1 - \frac{T_n}{T_l} \right) \right\} \dots\dots\dots (64)$$

ここで、 $\eta = 1, T_n = T_o$  ( $T_o$ : 吹込みガス温度) とすれば、(63), (64)式は

$$\dot{\epsilon}_M = \frac{6.18 V_g T_l}{M_l} \left\{ \ln \left( 1 + \frac{h_0}{1.46 \times 10^{-5} P_2} \right) + \left( 1 - \frac{T_o}{T_l} \right) \right\} \dots\dots\dots (63')$$



$$\dot{\epsilon}_V = \frac{6 \cdot 18 V_g T_l}{V_l} \left\{ \ln \left( 1 + \frac{h_0}{1.46 \times 10^{-5} P_2} \right) + \left( 1 - \frac{T_0}{T_l} \right) \right\} \dots \dots \dots (64')$$

となり, SUNDBERG<sup>59)</sup>が導いた式になる.

前述したように, LEHRER<sup>62)</sup>は  $W_4$  について  $\eta=0.06$  を採用したが, 吹込精錬プロセスにおけるように高温の溶鋼中に高速のガスジェットを吹込む場合  $\eta$  がどの程度の値であるか, すなわち  $\dot{W}_1, \dot{W}_4, \dot{W}_5$  がどの程度液本体の攪拌に有効に使われるかについて今後実験的に検討する必要がある.

4.3 浴の均一混合時間

一般にガス吹込精錬装置においては気泡が均一分散していないため, いかに装置内で液体が静止している死空間 (Dead space) を少なくし, 反応界面への反応物質の移動を促進させるかによつてその装置の性能が左右される. この観点より, 最近ガス吹込みによる浴内の流動状態を流体力学的に解析する試みが行われている<sup>64)</sup>.

一方, 装置の混合特性を表すパラメータとして均一混合時間がある. これは比較的簡単に測定できるため, 種々の精錬装置について均一混合時間  $t_m$  (s) と攪拌動力  $\dot{\epsilon}_M$  (W/t) の関係が求められている. 中西ら<sup>57)</sup>は, 50 t 取鍋, 200 t RH, 65 kg 水モデルにおけるガス攪拌, 50 t ASEA-SKF 炉における電磁攪拌について均一混合時間  $t_m$  (s) として次式を得ている.

$$t_m = 800 \dot{\epsilon}_{M23}^{-0.40} \dots \dots \dots (65)$$

ここで,  $\dot{\epsilon}_{M23}$  は  $(\dot{W}_2 + \dot{W}_3)$  (W) を溶鋼量  $M_l$  (t) で割つた値である. 攪拌動力として  $\dot{\epsilon}_{M2} = \dot{W}_2 / M_l$  (W/t) を用いると, (65)式は

$$t_m = 606 \dot{\epsilon}_{M2}^{-0.40} \dots \dots \dots (66)$$

となる.

LEHRER<sup>62)</sup> は, 種々の形状のノズルを用いたガス吹込み攪拌装置において水中へのガス吹込みを行い, 均一混合時間を測定している. 装置の直径は 0.610 m, 浴深さは 0.635 m で, 水量は 185 kg である. そのうち, 単孔の下向きノズルからガスを吹込んだ場合については次式を得ている.

$$t_m = 124 \dot{\epsilon}_{M24}^{-0.23} \dots \dots \dots (67)$$

ここで,  $\dot{\epsilon}_{M24} = (\dot{W}_2 + \eta \dot{W}_4) / M_l$  (W/t) である.

拜田ら<sup>65)</sup>は, 最近取鍋におけるガス吹込み攪拌について水モデル (容器直径 0.383 m, 吹込み深さ 0.30 m, 水量 35 kg) を用いて均一混合時間を測定し, 表面にスラグがない場合とある場合について, 各々

$$t_m = 58 \dot{\epsilon}_{M2}^{-0.31} \dots \dots \dots (68)$$

$$t_m = 100 \dot{\epsilon}_{M2}^{-0.42} \dots \dots \dots (69)$$

を得ている.

(66)~(69)式の計算結果および甲斐ら<sup>66)</sup>の測定結果を Fig. 27 に示した. 図よりわかるように,  $t_m$  と  $\dot{\epsilon}_M$  の

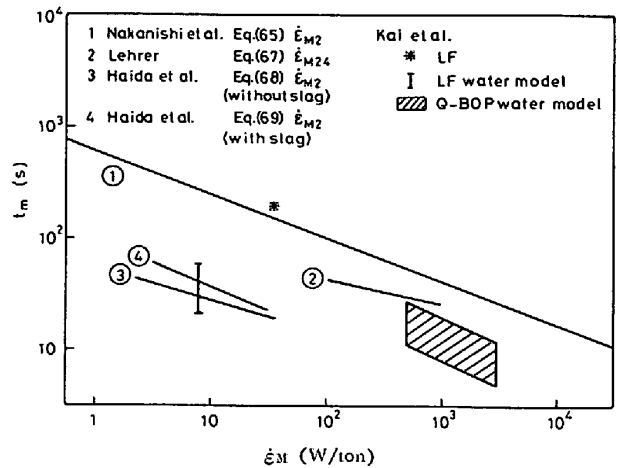


Fig. 27. Relation between mixing time and stirring power of gas.

関係は研究者によつてかなり差があり,  $t_m$  は  $\dot{\epsilon}_M$  のみの関数では表されないことが示唆される. すなわち,  $t_m$  は  $\dot{\epsilon}_M$  の他に装置の因子の影響 (ノズル数, 位置, 炉径, 吹込み深さなど) および液体の物性値などによつて影響されると考えられる\*. 中西らは, 水モデル実験よりノズル数  $N$  を多くすると均一混合時間が長くなることを見出し, 次式を得ている<sup>58)</sup>.

$$t_m = 800 \dot{\epsilon}_{M23}^{-0.4} N^{1/3} \dots \dots \dots (70)$$

中西ら<sup>58)</sup>, 稲田ら<sup>67)</sup>はノズル数を複数にすると, 炉内はノズル数だけのセルに分割され, 各セルは独立した反応室として振る舞うと指摘している. この場合均一混合時間が長くなる原因としてつぎの2つが考えられる. 第1に, ノズル本数が増加すると気泡すべり\*によるエネルギーの消費が多くなり, その結果液本体の流動に使われるエネルギーの割合が減少する<sup>61)</sup>. 各セルの液の流動は相互に干渉し合い, 局所的な乱れによつてエネルギーが消費されることが考えられる.

以上述べたことからわかるように, 均一混合時間は種々の因子に影響されると考えられるが, ここでは吹込みガスの仕事率  $\dot{W}$  のうち液本体の流動に使われる割合は  $\dot{W}$  に比例するものとして  $t_m$  と  $\dot{\epsilon}$  の関係を検討してみる.

この場合, 液側からみれば  $\dot{W}$  と液の運動エネルギーの関係は次式で表される.

$$\dot{W} \propto \frac{1}{2} \rho_l u_l^2 \dot{V}_l \dots \dots \dots (71)$$

ここで,  $u_l, \dot{V}_l$  は液本体の速度, 流量である. (71)式から攪拌動力  $\dot{\epsilon}_M$  は

$$\dot{\epsilon}_M \propto \frac{1}{2} \frac{\rho_l}{M_l} u_l^2 \dot{V}_l = \frac{1}{2} u_l^2 \frac{\dot{V}_l}{V_l} \dots \dots \dots (72)$$

\* SZEKELY ら<sup>64)</sup>は, それらの影響を考慮した Helle の式を引用しているが, 実験件などの詳細は不明である.

\*\* 気泡が上昇する際そのまわりの液体は気泡の前方より後方に移り, その結果気泡の wake で小規模の乱れが生じ, エネルギーが失われる現象をいう.

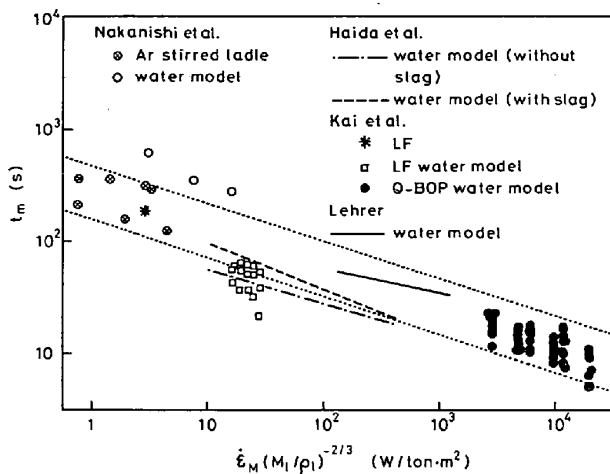


Fig. 28. Relation between mixing time and  $\dot{\epsilon}_M (M_1/\rho_1)^{-2/3}$ .

均一混合時間  $t_m$  は、装置内の液の体積  $V_l$  と  $\dot{V}_l$  の比に依存する。

$$t_m \propto \frac{V_l}{\dot{V}_l} \dots\dots\dots (73)$$

また、 $V_l$ 、 $\dot{V}_l$  は各々

$$V_l \propto L^3 \dots\dots\dots (74)$$

$$\dot{V}_l \propto u_l \cdot L^2 \dots\dots\dots (75)$$

によつて表されるものとする。ここで、 $L$  は装置の特性長さである。

(72)~(75)式より、 $t_m$  と  $\dot{\epsilon}_M$  の関係式として次式が得られる。

$$t_m \propto L^{2/3} \dot{\epsilon}_M^{-1/3} \propto \left\{ \left( \frac{M_l}{\rho_l} \right)^{2/3} / \dot{\epsilon}_M \right\}^{1/3} \dots\dots\dots (76)$$

また、 $\dot{\epsilon}_M$  の代りに  $\dot{\epsilon}_V$  を用いると、次式になる。

$$t_m \propto \{ (\rho_l^3 V_l^2)^{1/3} / \dot{\epsilon}_V \}^{1/3} \dots\dots\dots (77)$$

(76)式では  $t_m$  は  $\dot{\epsilon}_M^{1/3}$  に比例し、拜田ら<sup>65)</sup>の水モデル実験のslagなしの結果((68)式)に一致している。

Fig. 28 には均一混合時間と  $\dot{\epsilon}_M (M_1/\rho_1)^{-2/3}$  の関係を示した。Fig. 27 と Fig. 28 を比較すれば明らかなように、Fig. 27 では各研究者(すなわち実験条件)による差が大きいのにに対し、Fig. 28 ではその差は小さくなっている。このことより以上の解析((76)式)が妥当であり、均一混合時間は  $\dot{\epsilon}_M$  のみの関数でなく、 $M_l/\rho_l$  したがつて液体の体積にも依存することがわかる。これは攪拌動力、液体質量が同じでも、密度が小さいほど  $L$  が大きくなり、それだけ浴内が均一になる時間が長くなることを意味する。

$\dot{\epsilon}_V$  を用いれば、(77)式から均一混合時間と  $\dot{\epsilon}_V (\rho_l^3 V_l^2)^{-1/3}$  の直線関係が Fig. 28 と同じように示される。この場合は、攪拌動力、液体容積が同じでも密度が大きいほど浴内が均一になる時間が長くなるわけである。

浴内の均一混合時間の測定自体がかなりのばらつきを伴うものであり、しかもトレーサの注入場所などの影

響も大きい。また装置の直径と吹込み深さの比、ガス吹込み位置、ノズル本数などの装置特性や液体の物性値、さらには拜田らが指摘しているように浴表面上のslagの有無によつても均一混合時間が異なる。したがつて、Fig. 28 に示した実験結果をまとめて1本の直線で表すことはできない。そのため、Fig. 28 にはこれまでの実験結果のおおよその範囲を2本の点線で示した。なお点線の勾配は(76)式で与えられる  $-1/3$  を採用した。

Fig. 28 では水モデル実験の結果は研究者によつてかなり異なり、中西らがまとめた各種取鍋精錬プロセスの結果との差異は明確ではない。水モデル実験の実際のプロセスへの適用性を明らかにするためには、ガス吹込み方法、トレーサ添加位置、測定位置などを規定したより精密な実験を行う必要があり、今後この方面の研究が俟たれる。

なお、最近 LEHNER<sup>64)68)69)</sup> は、ガス攪拌と冶金反応の関係を、溶鉄への炭素棒の溶解速度やslag-溶鉄間物質移動速度から検討した興味ある結果を発表している。これは均一混合時間よりもさらに現象を掘り下げた研究であり、今後発展さすべき重要な課題である。

### 5. ガス-メタル間反応

鋼浴の脱炭反応や窒素吸収のように吹込みガスそのものが直接浴と反応する場合と、脱ガスのように吹込みガスがフラッシング(Flushing)の作用をもつ場合がある。いずれも、基礎になるのは界面が平滑な場合のガス-メタル間反応である。この反応については、溶鉄の脱炭反応、ガス吸収放出に関して過去十数年来活発な研究が行われ、基本的な問題についてはほぼ解明がすんだと考えてよい。

一方、実際操業に関する問題として、常圧下あるいは減圧下における吹込み気泡による脱ガスのモデル計算<sup>70)~77)</sup>、AODプロセスの数式モデルによる解析<sup>78)~81)</sup>が行われている。

ここではガス吹込み反応に関し最近行われた基礎的・実験室の研究のうちで興味ある2、3の問題について述べることにする。

#### 5.1 吹込み気泡-熔融金属間反応系における物質移動

##### 5.1.1 アルゴン吹込みによる熔融銀の脱炭反応速度

吹込み気泡と熔融金属間反応の物質移動速度について、従来、実験値と理論モデル式との厳密な比較検討がなかつた。著者らは一つのモデル実験として、単一ノズルより吹込んだアルゴン気泡による熔融銀の脱炭反応について速度論的な基礎実験を行い理論モデルと比較した<sup>82)</sup>。とくに気泡生成時の物質移動およびノズルにおける生成気泡の大きさを検討するため、気泡生成離脱に伴う配管内の圧力変化から気泡発生頻度を測定した。Fig. 29 に銀浴中の酸素濃度の経時変化の一例を示した。

一般に気泡吹込みにおいて反応は大部分気泡の浴中上

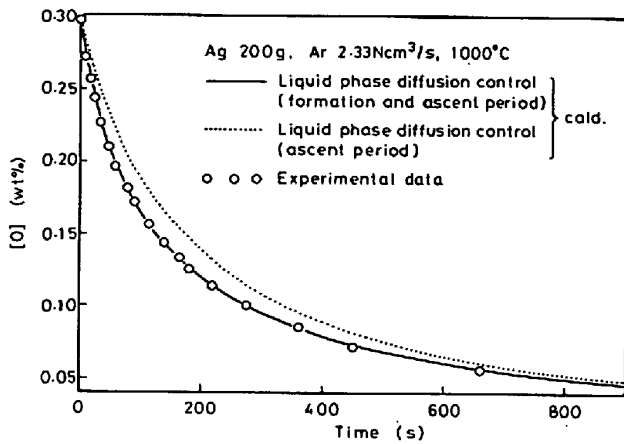


Fig. 29. Oxygen desorption from liquid silver by inert gas flushing<sup>82)</sup>.

昇時に進行するように思われるが、実際にはこのほか気泡生成時にも反応が進行し、これが場合により無視し得ない大きさをもつ。いまの銀浴中のアルゴン脱酸について、律速段階を種々仮定してモデル計算を行った。これから反応は液側物質移動律速によるものと推定したが、Fig. 29 に示したように気泡上昇時の物質移動のみでは実際と合わず、気泡生成時にも考慮する必要があることがわかった。これを GROOTHUIS, KRAMER<sup>83)</sup> のモデルにより検討した。

このモデルによれば、時間 0 から気泡生成時間  $t_f$  までに気泡内に移動した酸素のモル数  $n_{O_2}$  は

$$n_{O_2} = \frac{\rho_l}{100M_{O_2}} \left( \frac{D_l}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{t_f} \times dt_1 \int_0^{A(t_1)} \frac{([O] - [O]_e)}{(t_1 - t')^{1/2}} dA(t') \dots\dots\dots (78)$$

この式は時間  $t'$  において表面エレメント  $dA(t')$  が形成されるとしたときの時間  $t_1$  における脱酸速度を求め、これを時間  $0 \sim t_f$  で積分したものである。ここで

- $D_l$ : 溶融銀中の O の拡散係数
- $\rho_l$ : 溶融銀の密度  $M_{O_2}$ : 酸素の分子量
- $[O]_e$ : 気泡内の酸素分圧に平衡する浴内酸素濃度

$t_f$  までに供給された Ar のモル数を  $n_{Ar}$  とすれば (78) 式から時間  $t_f$  までに気泡中にはいつた Ar,  $O_2$  のモル数  $n_{Ar} + n_{O_2}$  がわかる。このモル数が離脱する気泡大きさに相当する値を与える時間が気泡生成時間  $t_f$  である。これから気泡生成時間が計算される。Fig. 30 はこの計算値と実験値の比較で、両者の一致から GROOTHUIS, KRAMER モデルの適用性が確かめられた。

Fig. 31 は気泡生成時と上昇時における全脱酸量に対する生成時の脱酸量の割合について計算結果の一例を示した。気泡生成時における脱酸量の割合は浴が浅い場合は大きく、浴が深くなると小さくなる。しかし、注目すべきことは、低濃度においては脱酸は気泡生成時にほとんど完了し、上昇時にはほとんど進行しないことであ

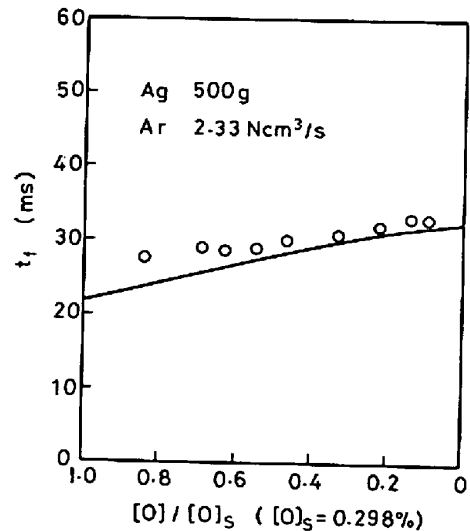


Fig. 30. Effect of oxygen concentration on bubble formation time<sup>82)</sup>.

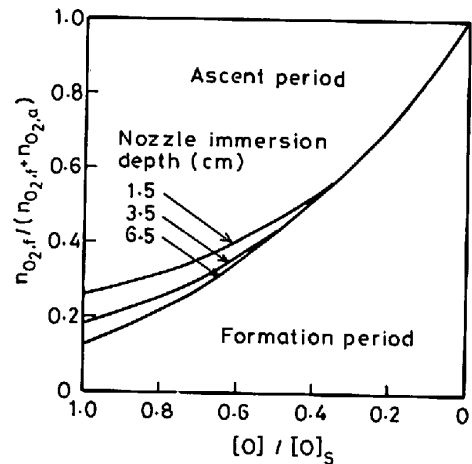


Fig. 31. Fraction of the amount of oxygen transferred during bubble formation<sup>82)</sup>.

る。この問題はつぎの式で定義される気泡の脱酸効率  $\zeta$  から考えられる。

$$\zeta = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,e}} = \frac{P_{O_2}}{[O]^2/K^2} \dots\dots\dots (79)$$

- $P_{O_2}$ : 気泡内の酸素分圧
- $P_{O_2,e}$ : 浴中の酸素濃度  $[O]$  との平衡酸素分圧
- $K$ : 平衡恒数  $1/2O_2 = O$  (in Ag) :  $K = 0.298$  (1273K)

溶融銀—酸素系では  $K$  が非常に大きく、これが (79) 式からわかるように脱酸効率  $\zeta$  を大きなものにしていく。 $[O]$  が低いところでは酸素がわずかに気泡中に入っただけで  $\zeta$  が 1 に近くなり、気泡生成時に気泡が脱酸に使われてしまい、Fig. 31 に示す低酸素濃度における結果になる。

Fig. 29 の実線は気泡生成時・上昇時を考慮した液側物質移動モデルによる計算値であるが、実験値とよく一致していることがわかる。この計算で使用した気泡生成

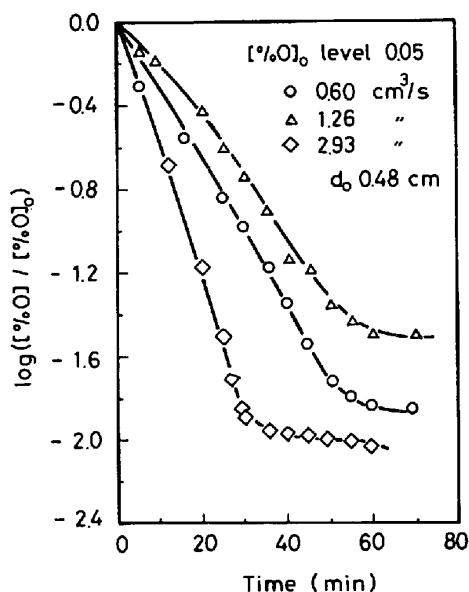


Fig. 32. Deoxidation of liquid copper by injected CO at 1135°C<sup>85)</sup>.

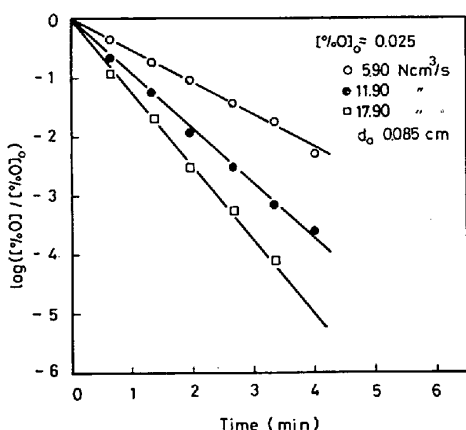
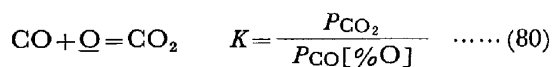


Fig. 33. Deoxidation of liquid copper by injected CO at 1100°C<sup>87)</sup>.

時間は一般式として与えられたことから<sup>8)</sup>, 計算値は完全な理論値といえる。すなわち溶融銀のアルゴン脱酸素速度は理論的に完全に説明されたことになる。

5.1.2 CO 吹込みによる溶銅の脱酸反応速度

米国およびカナダにおいては溶銅中への CO ガス吹込みによる脱酸反応の速度論的研究が銅精錬反応の基礎研究<sup>84)85)</sup>, あるいは金属中ガス吹込みに関するモデル実験<sup>86)87)</sup> として行なわれている。結果の例を Fig. 32, Fig. 33 に引用した。反応は



平衡定数の大きさからみて, CO ガス吹込みにおいて気相 (気泡) との平衡濃度は  $[\% \text{O}]_e \approx 0$  とおける。これと Fig. 33 から  $[\% \text{O}] < 0.025\%$  においては反応は液側の酸素の物質移動律速であることが推定される。物質移動速度式から  $[\% \text{O}]$  と時間の関係は

$$\ln \frac{[\% \text{O}]_0}{[\% \text{O}]} = \frac{A_B \cdot t_r \cdot f}{V_l} k_l t \quad \dots (81)$$

$A_B$ : 気泡 1 個あたりの表面積

$V_l$ : メタル容積  $t_r$ : 気泡滞留時間

$k_l$ : 液側物質移動係数  $f$ : 気泡発生頻度

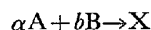
$k_l$  (cm/s) についての実測値 (0.063) と計算値 (0.061) の一致はきわめてよい。Fig. 32 の実験についても  $[\% \text{O}] > 0.003 \sim 0.004$  においては液側物質移動律速がなりたつとみなしている。

ここで注目されるのは低酸素濃度において Fig. 32 と Fig. 33 でみられる酸素の挙動の差異である。Fig. 32 では  $[\% \text{O}] < 0.001 \sim 0.004$  で脱酸速度が急におそくなり,  $[\% \text{O}] \approx 0.0012 \sim 0.0030$  において反応の停止がみられる。これに対して Fig. 33 ではこのような現象は現われず, 実験した範囲では最低 1.5 ppm まで脱酸が進行する。ANDREINI ら<sup>86)</sup> の研究でも Fig. 32 と同じ反応停止が観察されている。

この差異現象について NANDA ら<sup>85)</sup> は化学反応律速, また Andreini らは共存表面活性元素 S (0.001~0.02%) の影響を考えている。これに対して著者らは Fig. 32 と Fig. 33 の差異はガス流量の大小が大きく影響しているのではないかと考える。フェライト系ステンレス鋼精錬で開発された SS-VOD<sup>88)</sup> において得られた Fig. 34 の結果も Fig. 32 と類似の現象とみなすことができるであろう。

5.2 ガス吹込みにおける consecutive control

BRIMACOMBE ら<sup>89)</sup> は横吹き of ガス-メタル間反応について反応の律速過程を取扱う一つの手法を示した。いま気相中の分圧  $P_A$  の A 成分と液相中の濃度  $C_B$  (mol/cm<sup>3</sup>) の B 成分の間で



なる反応が起こるとする。この反応の平衡が生成系側に

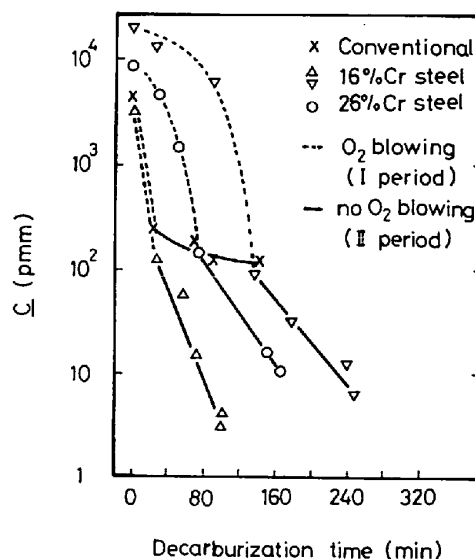


Fig. 34. Decarburization in the SS-VOD process<sup>88)</sup>.

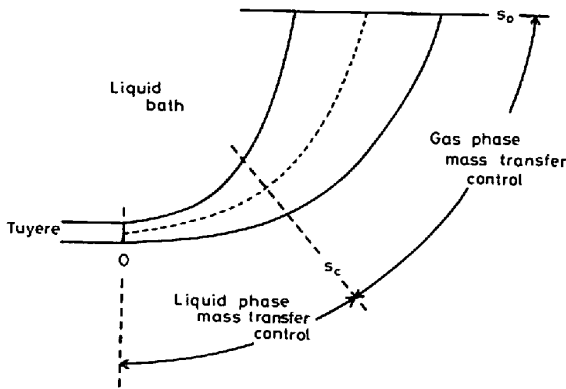


Fig. 35. Consecutive mass transfer control in a gas jet<sup>89)</sup>.

著しくかたよつており、また界面反応の抵抗は無視できるものとすれば、反応は気相側、液相側いずれかの物質移動律速になる。ガスジェットの単位の長さ (cm) あたりの反応速度を A 成分の消費される速度  $\dot{n}_g$  (mol/cm·s) で表せば気相側律速の場合

$$\dot{n}_g = k_g A_j P_A / RT \quad \dots \dots \dots (82)$$

$k_g$  : 気側物質移動係数 (cm/s)

$A_j$  : ジェット単位長さあたり界面積 (cm<sup>2</sup>/cm)

液側物質移動律速の場合は

$$\dot{n}_g = (a/b) k_l A_j C_B \quad \dots \dots \dots (83)$$

$k_l$  : 液側物質移動係数

反応初期は  $C_B$  が高いため気相側律速が考えられるが、反応が進行してゆくと Fig. 35 のようにノズル近傍のジェット中では  $P_A$  が高いため液側律速、これがジェット距離  $s_c$  において気相側律速に移るようになる。この場合を consecutive mass transport control という。その後は  $C_B$  の低下とともに液相側律速を示すようになる。

BRIMACOMBE らは、吹込みガスジェット中 (長さ  $s_0$ ) の A の反応効率  $\xi$  を、以下のように液相、気相側の物質移動速度比  $N^0$  および無次元物質移動係数  $K_g$  で表わしている。

- 1) 気相側律速 ( $N^0 > 1$ )

$$\xi = 1 - \exp(-K_g), \quad N^0 > 1 \quad \dots \dots \dots (84)$$

- 2) 液相側律速

$$\xi = N^0 \cdot K_g, \quad N^0 < 1 / (K_g + 1) \quad \dots \dots \dots (85)$$

- 3) consecutive control

$$\xi = 1 - N^0 \cdot \exp\left(\frac{1 - N^0}{N^0}\right) \cdot \exp(K_g),$$

$$\frac{1}{1 + K_g} < N^0 < 1 \quad \dots \dots \dots (86)$$

$$N^0 = \frac{ak_l A_j C_B RT}{bk_g A_j P_A^0}, \quad K_g = \frac{k_g A_j s_0}{V_g} \quad \dots (87), (88)$$

$P_A^0$  : ノズル出口における  $P_A$  (atm)

$V_g$  : ジェット中のガス流量 (cm<sup>3</sup>/s)

Fig. 36 は (84)~(86) 式の計算値である。BRIMA-

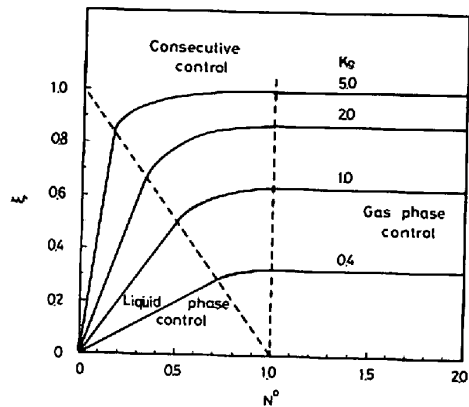


Fig. 36. Fraction of gas reacted with liquid plotted against  $N^0$  for various  $K_g$ <sup>89)</sup>.

COMBE らは consecutive control の概念を用い、 $H_2O_2$  水溶液中への  $SO_2$  吹込み ( $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$  反応) や  $CO$  吹込みによる溶銅の脱炭反応の研究結果を考察している。

溶鉄の脱炭反応の律速段階は Fig. 36 により説明できる。小林、丸橋<sup>90)</sup>は  $Ar-O_2$  混合ガス気泡吹込みによる高クロム鋼脱炭の反応機構について Fig. 36 を用いた説明を行つている。

Roy ら<sup>91)</sup> は気相・液相物質移動の混合律速の総括反応速度式から気泡吹込みの場合の consecutive control を検討する線図を求めている。

### 5.3 ガス吹込精錬反応の速度論的取扱い

Q-BOP, AOD など実際操業における吹込気泡とメタルとの反応では、吹込速度が大きいため単一気泡ではなく気泡群とメタルとの間の反応が行われる。気泡群について、容量係数  $k(A/V_l)$  と吹込条件の関係が定式化されていれば実際操業における反応速度の計算が可能である。この場合、 $Hg, Ag, Cu$  など低融点金属を用いたモデル実験が有用な情報を与える。

FRUEHAN の研究<sup>87)</sup>によれば、 $kA$  は吹込み深さに比例し、また限られた流量の範囲内ではガス流量に比例す

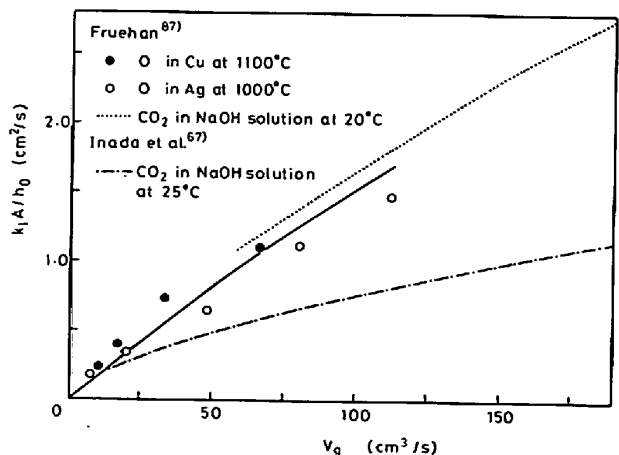


Fig. 37. Volumetric mass transfer coefficient in gas injection process.

る。Fig. 37 はそのまとめであるが、実験条件の範囲は

吹込み深さ Ag 4.2 cm, Cu 5.1 cm

ノズル径  $d_0=0.046\sim 0.22$  cm

ガス流量  $V_g=1.75\sim 45$  Ncm<sup>3</sup>/s

(浴温度に換算 7.5~192 cm<sup>3</sup>/s)

図で、FRUEHAN の NaOH 溶液への CO<sub>2</sub> 吹込みの結果が Ag, Cu の結果とほぼ同一の線で表わされるのは興味深い。

FRUEHAN<sup>92)</sup>は 30 tQ-BOP において、溶鋼中に窒素を 0.7 m<sup>3</sup>/s の流量で吹込んだ場合の溶鋼中窒素濃度変化より、物質移動係数を 0.03 cm/s とすれば、気泡-溶鋼間の総界面積は  $1.1 \times 10^6$  cm<sup>2</sup> であると推定した。この場合の容器断面積あたりの窒素流量すなわち空塔速度は 70 cm/s である。吉田ら<sup>93)</sup>はガスホールドアップ、気泡上昇速度と空塔速度の関係を実験的に得ているが、FRUEHAN はその結果を外挿してガスホールドアップは 0.33、上昇速度は 250 cm/s であり、また気泡の平均浴内滞留時間は 0.44 s であると推定した。この滞留時間を用いると、平均気泡径は 8.4 cm となる。

著者らは、水銀中に窒素ガスを空塔速度 3.6~27 cm/s で吹込み、電気探針法によりガスホールドアップ、平均気泡上昇速度、平均気泡径を測定した。さらに、その結果に基づいて、溶鋼中のガスホールドアップ、平均気泡上昇速度<sup>94)</sup>、平均気泡径<sup>10)</sup>を推算する式を得た。これらの式より推算された値は FRUEHAN の推定値にほぼ一致している。

## 6. 結 言

ガス・粉体吹込みプロセスの動力学的基礎研究は種々困難があり、その数も少ないが、モデル実験や理論解析を中心にして研究は徐々に進められてきており、本稿はその成果の現状を著者の私見もいれ紹介した。しかし中身は、インジェクション冶金の本来の命題からみていささかずれた感じもあるが、実際プロセスを検討する場合基礎的な見方は重要であり、その思考の跡をできるだけたどることをねらった。

とくに、実際操業の主目的である反応に関する記述が僅少であり、また基礎研究結果の実際への適用性についてもあまり述べていない。これらの実際プロセスに関する問題については、著者の立場もあり、また動力学的に取扱った研究発表がほとんどないことから記述を省略せざるを得なかつた。

インジェクション冶金の基礎はプロセス工学に属する問題である。この分野の研究の発展のためには、常温のモデル実験のほか、条件をコントロールしたホットモデルによる研究が重要であり、今後この方面の研究の促進が望まれる。

本稿をまとめるにあたり、当研究室大学院博士課程小沢泰久君の意見、協力を得た。記して謝意を表す。

## 文 献

- 1) SCANINJECT: International Conference on Injection Metallurgy, Luleå, Sweden, June, 1977
- 2) SCANINJECT II, International Conference on Injection Metallurgy, Luleå, Sweden, June, 1980
- 3) Meeting on Gas Injection into Liquid Metals, University of Newcastle upon Tyne, England, April, 1979
- 4) 石橋政衛, 白石惟光, 山本里見, 島田道彦: 鉄と鋼, 61 (1975), No. 4, S 111
- 5) 石橋政衛, 山本里見: 鉄と鋼, 65 (1979), No. 8, A 133
- 6) 小沢泰久, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 64 (1978), No. 11, S 582, S 583
- 7) K. MORI, Y. OZAWA, and M. SANO: Met. Trans. B, 10B (1979), p. 679
- 8) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 348
- 9) 佐野正道, 森 一美, 佐藤哲郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2308
- 10) 佐野正道, 森 一美, 藤田康久: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1140
- 11) J. F. DAVIDSON, and B. O. G. SCHÜLR: Trans. Inst. Chem. Eng., 38 (1960), p. 144, p. 335
- 12) 小沢泰久, 森 一美, 佐野正道: 鉄と鋼, 65 (1979), 11, S 644
- 13) 小沢泰久, 森 一美: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 162
- 14) 小沢泰久, 森 一美, 佐野正道: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 12
- 15) E. O. HOEFLE and J. K. BRIMACOMBE: Met. Trans., 10B (1979), p. 631
- 16) 坂口庄一, 石橋政衛, 吉井正孝, 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 63 (1977) 11, S 534
- 17) 数土文夫: 日本鉄鋼協会第 98 回講演大会討論会 (討 6~9), 1979 年 10 月
- 18) 脇元博文, 山本勇夫, 宮崎 喬, 石橋政衛, 山本里見: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 242
- 19) T. A. ENGH, H. TVEIT, H. BERTHEUSSEN, P. STROMSNES, K. VENÅS, and T. M. SVARTÅS: Scand. J. Met., 5 (1976), p. 21
- 20) K. G. DAVIS and J. G. MAGNY: Metals Tech., 6 (1979), 1, p. 1
- 21) 丸川雄浄, 姉崎正治, 戸崎泰之, 広木伸好: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S 154
- 22) N. J. THEMELIS, P. TARASSOFF, and J. SZEKELY: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 2425
- 23) M. B. DONALD and H. SINGER: Trans. Inst. Chem. Eng., 37 (1959), p. 255
- 24) 加藤嘉英, 野崎 努, 鈴木健一郎, 中西恭二, 永

- 井 潤: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, A 137
- 25) G. N. ORYALL and J. K. BRIMACOMBE: *Met. Trans.*, 7B (1976), p. 391
- 26) J. W. MCKELIGET, M. CROSS, and G. D. GIBSON: *Ironmaking Steelmaking*, 5 (1978), p. 282
- 27) B. U. N. IGWE, S. RAMACHANDRAN, and J. C. FULTON: *Met. Trans.*, 4 (1973), p. 1887
- 28) T. A. ENGH and H. BERTHEUSSEN: *Scand. J. Met.*, 4 (1975), p. 241
- 29) T. A. ENGH, K. LARSEN, and K. VENÅS: *Ironmaking Steelmaking*, 6 (1979), p. 268
- 30) T. A. ENGH: *SCANINJECT*, Int. Conf. on Injection Metallurgy, Luleå, Sweden, (1977), 6:1-6:13
- 31) 木村悦治: 学振 140 委員会主催シンポジウム “高温物性 と Injection Metallurgy”, 1979 年 10 月
- 32) D. S. CONOCHIE and D. G. C. ROBERTSON: *Gas Injection into Liquid Metals*, Univ. of Newcastle upon Tyne, (1979), K 1-8
- 33) D. G. C. ROBERTSON, D. S. CONOCHIE, and A. H. CASTILLEJOS: *SCANINJECT II*, Int. Conf. on Injection Metallurgy, Luleå, Sweden, (1980), 4:1-4:36
- 34) T. A. ENGH, H. SANDBERG, A. HULTKVIST, and L. G. NORBERG: *Scand. J. Met.*, 1 (1972), p. 103
- 35) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 小川兼広: 日本金属学会第 2 総合分科シンポジウム, “ガス-スラッグ-メタル系における界面現象” (1979), p. 21.
- 36) 中西恭二, 江島彬夫, 鈴木 幸, 数土文夫: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1323
- 37) D. APELIAN, R. O'MALLEY, and C. DREMAN: *SCANINJECT II*, p. 7:1-7:33
- 38) M. McNALLAN: *SCANINJECT II*, p.8:1-8:3
- 39) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and M. G. FROHBERG: *Arch. Eisenhüttenw.*, 34 (1963), S. 659
- 40) 森 一美: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1826
- 41) T. LEHNER: *SCANINJECT*, (1977), 11:1-11:48
- 42) K. BROTZMANN and D. PAPAMANTELLOS: *Iron and Steelmaking*, 5 (1978) No. 5, p. 23
- 43) P. RITAKALIO: *SCANINJECT*, (1977), 13:1-13:36
- 44) H. GRUNER, F. BARDENHEUER, H.-W. ROMMERSWINKEL, and H. SCHULTE: *Stahl u. Eisen*, 96 (1976), S. 960
- 45) 和田 要, 萩林成章, 下村健介: 鉄と鋼, 65 (1979), No. 4, S 156
- 46) 田中重典, 大野剛正, 溝口庄三, 堀口 浩: 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S 262
- 47) 田辺治良, 平野 稔, 広瀬 猛, 田口喜代美, 碓井 務, 今井寮一郎: 鉄と鋼, 66 (1980), 4, S 258
- 48) 碓井 務, 山田健三, 宮下芳雄, 田辺治良, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, 66 (1980), 4, S 259
- 49) R. I. L. GUTHRIE and G. A. IRONS: 鉄と鋼, 66 (1980) S 254
- 50) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 小川兼広: 鉄と鋼, 65 (1979), A145
- 51) 河越幹男, 井上 徹, 中尾勝実, 大竹伝雄: 化学工学, 38 (1974), p. 733
- 52) B. ROSENBERG: *Navy Department Report 727*, Washington, D. C. (Sep. 1950)
- 53) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL, JR.: *Chem. Eng. Prog.*, 48 (1952), p. 141, 173
- 54) 城塚 正, 平田 彰: 化学工学, 35 (1971), p. 78
- 55) 江見俊彦, 拜田 治, 数土文夫, 山田純夫: 日本金属学会第 2 総合分科シンポジウム, “ガス-スラッグ-メタル系における界面現象” (1979), p. 17
- 56) 川合保治, 森 克巳, 三宮好史: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 29
- 57) K. NAKANISHI, T. FUJII, and J. SZEKELY: *Ironmaking Steelmaking*, 2 (1975), p. 193
- 58) 中西恭二, 加藤嘉英, 鈴木健一郎, 香月淳一: 鉄と鋼, 64 (1978), S 169
- 59) Y. SUNDBERG: *Scand. J. Met.*, 7 (1978), p. 81
- 60) T. A. ENGH and N. LINDSBOG: *Scand. J. Met.*, 4 (1975), p. 49
- 61) A. G. W. LAMONT: *Can. J. Chem. Eng.*, 36 (1958), p. 153
- 62) L. H. LEHRER: *I & EC, Progress Design and Development*, 7 (1968), p. 226
- 63) G. N. ABRAMOVICH: “Theory of Turbulent Jets”, M. I. T. Press, Cambridge, Mass., 1963
- 64) J. SZEKELY, T. LEHNER, and C. W. CHANG: *Ironmaking Steelmaking*, 6 (1979), p. 285
- 65) O. HAIDA, T. EMI, S. YAMADA, and F. SUDO: *SCANINJECT II*, (1980), Luleå, Sweden
- 66) 甲斐 幹, 平尾正純, 大河内和男, 飯田 宏, 田中 新, 樋口満雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S 233
- 67) 稲田爽一, 渡辺哲弥: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 37
- 68) T. LEHNER: *McMaster Conference on Ladle Treatment of Carbon Steel*, May 1979.
- 69) T. LEHNER and Hsiao TSE-CHIANG: *SCANINJECT II*, (1980), Luleå, Sweden
- 70) A. V. BRADSHAW, and F. D. RICHARDSON: *Vacuum Degassing of Steel*, The Iron and Steel Institute (1965), p. 24
- 71) 磯 巖, 森山 昭: 冶金反応工学, (1972),

- p. 331[養賢堂]
- 72) K. W. LANGE, M. OHJI, D. PAPAMANTELOS, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 99
- 73) M. OHJI, D. PAPAMANTELOS, K. W. LANGE, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 321
- 74) K. W. LANGE, K. OKOHIRA, D. PAPAMANTELOS, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 1
- 75) K. OKOHIRA, D. PAPAMANTELOS, K. W. LANGE, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 311
- 76) D. PAPAMANTELOS, K. W. LANGE, K. OKOHIRA, and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 319
- 77) D. PAPAMANTELOS, K. W. LANGE, K. OKOHIRA, and H. SCHENCK: Met. Trans., 2 (1971), p. 3135
- 78) R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, 3 (1976), p. 153
- 79) 沢村栄男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1953
- 80) 大野剛正, 西田祚章: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2094
- 81) T. D. ROY, and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking Steelmaking, 5 (1978), p. 198, 207
- 82) 森 一美, 佐野正道, 星野秀夫: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 182
- 83) H. GROOTHUIS and H. KRAMER: Chem. Eng. Sci., 4 (1955), p. 17
- 84) N. J. THEMELIS and P. R. SCHMIDT: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1313
- 85) C. R. NANDA and G. H. GEIGER: Met. Trans., 2 (1971), p. 1101
- 86) R. J. ANDREINI, J. S. FOSTER, and R. B. PHILLIPS: Met. Trans. B, 10B (1977), p. 633
- 87) R. J. FRUEHAN: Metals Tech., 7 (1980), March, p. 95
- 88) 岩岡昭二, 大橋延夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 2097
- 89) J. K. BRIMACOMBE, E. S. STRATIGAKOS, and P. TARASSOFF: Met. Trans., 5 (1974), p. 763
- 90) 小林芳夫, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, 62 (1976), S 151
- 91) T. D. ROY, N. H. EL-KADDAH, and D. G. C. ROBERTSON: Met. Trans. B, 8B (1977), p. 271
- 92) R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, 3 (1976), No. 1, p. 33
- 93) F. YOSHIDA and K. AKITA: Am. Inst. Chem. Eng. J., 11 (1965), p. 9
- 94) 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1714