



冶金反応操作解析

—気泡の攪拌作用を利用した反応装置のモデル—

福中康博*

Kinetic Analysis of Metallurgical Reactor —On the Model of Reactor Agitated by Gas Bubbles—

Yasuhiro FUKUNAKA

1. はじめに

金属の製錬に用いられる反応操作の一般的な解析は Table 1 に示した 3 段階から成る。これらのうち、反応装置内の流動現象は一般に複雑であり、そのため、温度や濃度等のプロセス変数の空間的分布や連続操作に見られる反応物の年齢分布が生じ、それらが解析を困難なものにしていることが多い。そのため通常はこの流動現象をモデル化し、このモデルと流体力学的に明確に規定された異相界面における不均一反応の速度式とを結びつけることによつて数学モデルが導出される。またこの流動現象のモデル化にあつては、流体の混合特性が必要となる。ここではこのモデル化に焦点をあてながら、簡単な冶金反応操作の解析例について記述することとしよう。

2. 混合特性^{1)~4)}

反応装置内の混合特性はふつう、その装置を“ブラック・ボックス”と見なし、装置への入力信号に対する応答特性を測定することによつて評価される。従つてこの応答特性は装置内の詳細な流動状態に関する情報を直接には示さない。冶金反応装置の内部では異相間の接触状態が不均一であることが多いので、この点を考慮しながら、測定される応答特性をどのように解釈するかがその要点である。そこでは

- (1) 連続操作における混合特性のモデル、および
 - (2) 回分操作においてしばしば重要視される混合強度
- が議論の対象になる。

2.1 滞留時間分布の定義¹⁾

体積 V の“閉じた容器”に物質が定常的に体積速度 Q で流入、流出する状況を考える。ここで言う“閉じた容器”とは容器の入口および出口で流入、流出する流体の速度分布が一様、すなわち、ピストン流れであることを意味する。このような系へ着目する流体要素が流入した瞬間から、その要素の「年齢」が数えられ、流出するまでの時間を「滞留時間」と定義する。系内には種々の年齢の流体要素が混在し、年齢が t から $t+dt$ までの流体要素の分率は、内部年齢分布関数 $\mathbf{I}(t)$ を用いて $\mathbf{I}(t)dt$ と表される。またこの間に系を去る年齢 t の流体の分率を $\mathbf{A}(t)dt$ で定義する。 $\mathbf{A}(t)$ は淀み部や吹き抜けを検出するのに有効である¹⁾。更に滞留時間分布関数を $\mathbf{E}(t)$ で示すと、この時間内の滞留時間を有する要素の分率は $\mathbf{E}(t)dt$ である。規格化条件から

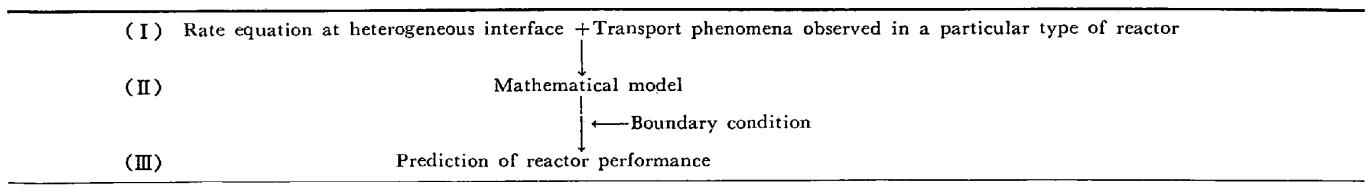
$$\int_0^{\infty} \mathbf{E}(t) dt = 1 \dots \dots \dots (1)$$

また分布の平均および分散は

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \mathbf{E}(t) dt = V/Q (\text{平均滞留時間}) \dots \dots (2)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \mathbf{E}(t) dt \dots \dots \dots (3)$$

Table 1. Kinetic analysis of metallurgical reactor.



昭和 56 年 7 月 17 日受付 (Received July 17, 1981) (依頼解説)

* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

によつて定義される。簡単な物質収支から

$$E(t) = -\bar{t} \frac{d}{dt} I(t) \dots\dots\dots (4)$$

を得る。

また、 n 個の互いに独立な直列サブシステムから構成される全体のシステムの出 C_{out} は入力 C_{in} に対し

$$C_{out} = C_{in} * E_1 * E_2 * \dots * E_n \text{ (*は convolution 積分)} \dots\dots\dots (5)$$

および出力の分散は入力信号の分散に対し、分散の加乗性から

$$\sigma^2_{out} = \sigma_{in}^2 + \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \dots\dots\dots (6)$$

の関係をもつ。

次に容器内にトレーサーが全く存在しない状態で、入口で入力信号を与え、その応答を出口で測定しよう。ステップ応答を F 曲線、またインパルス応答を C 曲線と言う。

$$F = C/C_0 \text{ (} C_0 \text{ は入力 of トレーサー濃度)} \dots\dots\dots (7)$$

$$C = C/Q \text{ (} Q = \int_0^\infty C dt \text{)} \dots\dots\dots (8)$$

定常流動状態では定義により

$$C = E \dots\dots\dots (9)$$

また

$$F = C/C_0 = \int_0^t E(t) dt = \int_0^t C(t) dt \dots\dots\dots (10)$$

Table 2. Relationships between the age distribution functions¹⁾.

Experimental	Mathematical
$C(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta}$	$= E(\theta) = -\frac{dI(\theta)}{d\theta}$
$F(\theta) = \int_0^\theta C(\theta') d\theta'$	$= 1 - I(\theta) = \int_0^\theta E(\theta') d\theta'$
	$A(\theta) = \frac{E(\theta)}{I(\theta)} = -\frac{d \ln I(\theta)}{d\theta}$

を得る。無次元化時間 $\theta = t/\bar{t}$ を用いると完全混合およびピストン流れの C 曲線は

$$C = e^{-\theta} \text{ (完全混合)} \dots\dots\dots (11)$$

$$C = \delta(1) \text{ (ピストン流)} \dots\dots\dots (12)$$

となる。 C, F は実験に基づいて決定される分布関数であり、 E, I, A はそれらの基礎となる数学的概念である。これらの分布関数の相互関係を Table 2 および Fig. 1 にまとめた。

2.2 混合特性のモデル^{1,3)}

実際に用いられる反応装置内の流動が完全混合やピストン流れで表されることは少ない。これらの理想流れからの偏りを表現するモデルについて述べる。

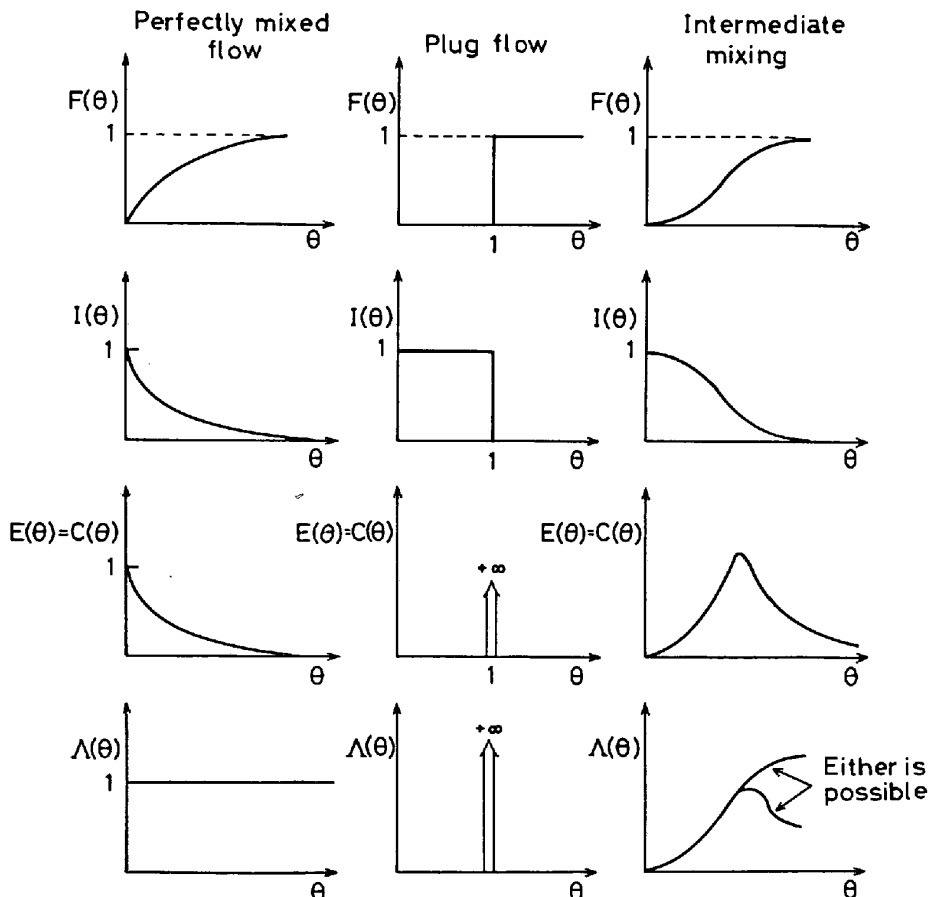


Fig. 1. Age distribution functions for different mixing models¹⁾.

2.2.1 分散モデル

比較的ピストン流れに近い混合特性を扱うモデルで

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} + \delta(Z-Z_0)\delta(t) \dots (13)$$

と記述される。パラメータ (D/uL) の大きさによつて混合状態が定義され $(D/uL) = 0$ がピストン流れに、また $(D/uL) = \infty$ が形式上、完全混合に対応する。またこの式を直接解いて出力特性を求めることは少なく、まずラプラス変換によつて \bar{c} を求め、次いで1次および2次のモーメント (平均および分散) を

$$m_1 = -\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{c}(Z, s)}{\partial s} \dots (14)$$

$$m_2 + m_1^2 = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \bar{c}(Z, s)}{\partial s^2} \dots (15)$$

によつて計算し実測値 (μ, σ^2) と対比するのが簡単な方法である。

2.2.2 完全混合槽列モデル

比較的完全混合に近い場合のモデルとして用いられる。それぞれ等体積の N 段完全混合槽列の滞留時間分布関数は

$$E\theta = (N\bar{t}_i)^{-N} E = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \dots (16)$$

で示される。パラメータ N によつて混合状態が記述され、 N の増加とともにしだいにピストン流れに接近する。このモデルでは、各槽間の独立性が保障されるので、分散の加成性や convolution 積分を利用しやすい利点がある。

2.2.3 組み合わせモデル

冶金反応装置内における異相間の接触状態は比較的不均一なことが多く、上記のモデルによつて流動現象を表すことが困難な場合が多い。組み合わせモデルはパラメータの数を増し、現象をより忠実に表現しようとするモデルである。通常、Fig. 2 に示すように完全混合部分

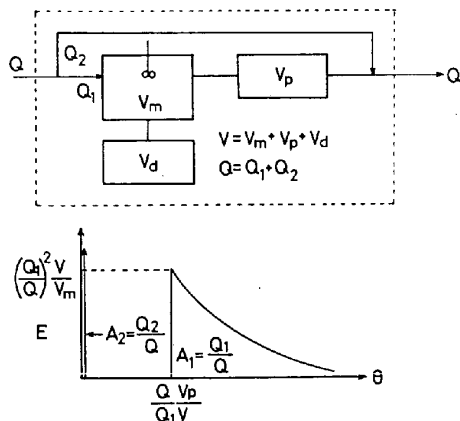
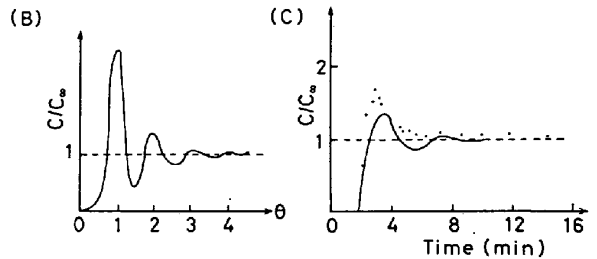
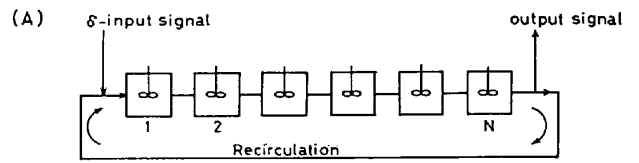


Fig. 2. Combined model¹⁾. (Parameters; V_m, V_p, V_d, Q_1, Q_2 , etc.)



$$C_\theta = N e^{-N\theta} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(N\theta)^{mN-1}}{(mN-1)!} \dots (17)$$

Fig. 3. Model for mixing intensity in a batch reactor³⁾ (A), (B) and an example of measurement⁷⁾ (C).

(体積 V_m), ピストン流れ部分 (V_p), および淀み部分 (V_d) の組み合わせを考え⁴⁾⁵⁾, 場合によつては、淀み部分と他の部分の間に比較的遅い交換現象をも考慮することがある。

2.3 混合強度

回分操作が採用され、またその反応速度が極めて速く、かつ装置内の温度や濃度の局所的な分布によつて多くの競争反応が併発する製鋼反応装置では、溶湯の混合強度が問題になる。この種の反応装置ではガスの吹き込みや電磁攪拌によつて溶湯の組成および温度の均一化を実現することが試みられており、混合強度は均一混合時間 τ , あるいは分散係数 D_b として整理されてきた。この場合、濃度の均一化は大きな規模の循環流と小さな規模の渦による混合とによつて達成されるとみなされる。この過程を Fig. 3(A) に示すモデル³⁾ によつて考察しよう。すなわち N 段から成る等体積の混合槽が循環流によつて連結されているとする。入力パルス信号はこれらの混合槽列を通過することにより大きな分散をもつ出力信号として検出され、それが再び、混合槽列に入力される。その結果、Fig. 3(B) に示したような応答特性を得る。また、この混合槽列を1回通過するに要する時間を t_T とすれば、トレーサーが t_T 内に V/N の体積内で均一に分散されるので、分散係数 D_b は

$$D_b = (V/N)^{2/3} / t_T \dots (18)$$

と定義される³⁾。

NAKANISHI ら⁶⁾ はこのようにして定義される均一混合時間 τ が投入エネルギー $\dot{\epsilon}_M$ に対して

$$\tau = 800 \dot{\epsilon}_M^{-0.4} \dots (19)$$

として関係付けられることを示した。SZEKELY ら⁷⁾ は更にこの仕事を発展させて循環を伴う乱流混合現象に対し、2方程式モデルを展開することにより $60t$ 取鍋に Ar ガスを吹き込んだ際に見られる応答特性 (Fig. 3

(C) をほぼ説明できると報告している. 本質的に 3 次元の現象である乱流混合を 2 次元モデルに立脚した 2 方程式モデルによつて議論し得る可能性は文献⁹⁾ に詳しいが, 気液界面の境界条件が余りにも単純化されすぎている点⁷⁾ は今後更に検討されるべきである.

一方, この均一混合時間の測定自体にも, かなり大きな問題が残されている. すなわち, Fig. 3 からわかるようにモデルは互いに独立な混合槽列を仮定しているが, 実際のトレーサー添加位置およびその応答の測定位置と, ガスの吹き込み方法との関連性によつては, 混合槽列に関する“閉じた容器”の条件の成立が疑わしくなり, 測定値のばらつきの原因となることが予想される. この点に関して森ら⁹⁾ は吹き込みガスの仕事率 \dot{W} のうち液本体の流動に使われる割合は \dot{W} に比例すると仮定して

$$\dot{\epsilon}_M = \dot{W}/M_L \propto \frac{1}{2} \rho_l u_l^2 \dot{V}_l / \rho_l V_l = \frac{1}{2} u_l^2 (\dot{V}_l / V_l) \dots\dots\dots (20)$$

さらに τ は液の体積 V_l と循環流量 \dot{V}_l の比に比例すると考えて

$$\tau \propto V_l / \dot{V}_l \dots\dots\dots (21)$$

装置の特性長さを L とすると, $V_l \propto L^3$, $\dot{V}_l \propto u_l \cdot L^2$ であるので

$$\tau \propto L^{2/3} \dot{\epsilon}_M^{-1/3} = (M_l / \rho_l)^{2/3} \dot{\epsilon}_M^{-1/3} \dots\dots\dots (22)$$

を得た. すなわち, 均一混合時間は投入エネルギーの $1/3$ 乗に比例するのみならず, 装置の大きさにも依存することを明らかにした. 今後の測定に際し, これらの点に対する考慮が必要である.

3. 冶金反応操作解析の具体例

3.1 ガス吹き込み反応装置内の移動現象

回分式流動層反応装置内でおこる移動過程を特徴付ける重要な速度パラメータを Table 3 に示した. 流動粒子は完全混合の状態にあると仮定した. 単一粒子内の移動現象と流動層反応装置特有の移動現象をかなり明確に分離できることに対応してパラメータが分類されている. 低 Re 領域におけるガスのネッパリング等によつて, 流動層内の Sh あるいは Nu は単一粒子に関する Ranz-Marshall 式による計算値よりもかなり小さくなる¹⁰⁾ ことが知られている. また, ガスの混合特性に関するパラメータ K_{BE} が無限大とみなせる場合には流動層を均一相として取り扱うことになる. 逆にこれらが有限値で

Table 3. Parameters on gas-solid reaction in a fluidized bed reactor.

	Single Particle	Reactor	Surroundings
Mass	D_e	k_g	K_{BE}
Chemical	k_r		
Heat	k_o	$h_p(\epsilon)$	h_w

ある場合には, 装置内に温度や濃度の空間的分布が形成される. これらは熱損失の評価や連続操作における粒子の滞留時間分布の予測とともに気固反応操作解析の主要な対象となる.

一方, 異種流体の接触を伴う気液反応装置内の移動現象は, 上記の気固反応に比べ, 複雑なことが多い. その主な原因は気液界面物質移動のモデル¹¹⁾ が装置内の液体の混合と密接に関連しており, また気液界面積の評価が困難であること, 更にはスラグ・メタル反応を考慮しなければならないことなどによる. 単一気泡に関する移動現象に限つても液体側の反応物濃度の低下とともに気相側よりも液相側の物質移動速度が重要になり, また表面活性元素の影響が顕著になる場合もある. 化学反応のみならず, 移動現象自体の複雑さから考えても, 気液反応装置の解析の現状は気固反応のそれに比して, なお比較的初期の段階にあると言えよう.

以下にこれまで述べた解析の手法を理解するため, 種々の具体例を概観しよう. これらの反応装置では, ガスは一様にピストン流れであるが, 粒子群, あるいは液相では反応物のモル密度がガス側のそれに比して極めて高く, 従つて界面における反応速度が混合速度より遅いことから, 完全混合の仮定が妥当な場合も多い.

3.2 流動層反応操作解析例

気泡の上昇によつて粒子が激しく攪拌される結果, 流動層反応装置の伝熱特性は極めて良好である. このことを利用して行われるエンタルピ変化の大きい冶金反応操作解析を考えよう. 外熱式回分流動層を用いて石灰石の熱分解反応¹²⁾



を行つた. “均一相モデル”を採用しガスはピストン流れ, 粒子は完全混合を仮定した (Fig. 4). CO_2 ガスの物質収支および流動層全体の熱収支を組み合わせる解析

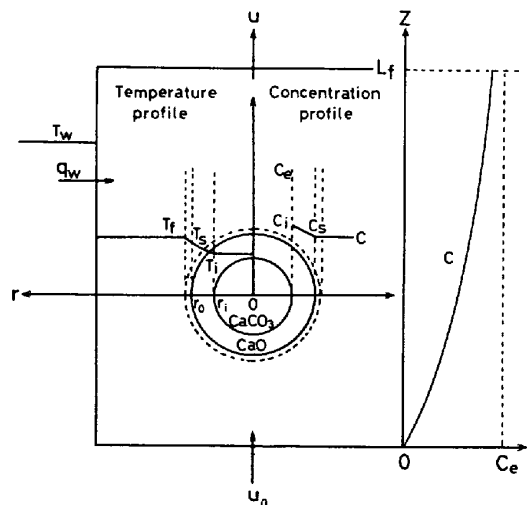


Fig. 4. Uniform phase model based on the unreacted core model of single particle in a fluidized bed reactor.

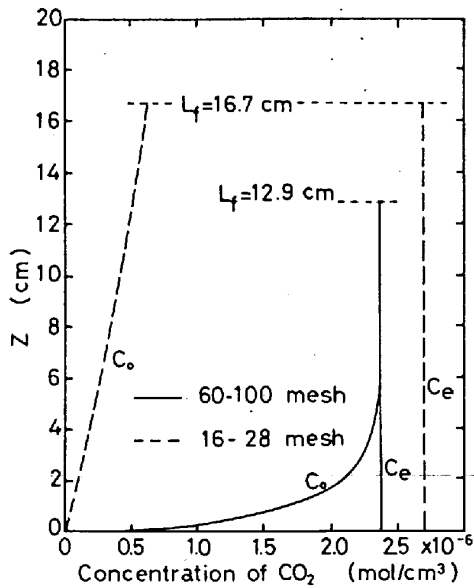
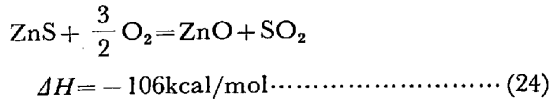


Fig. 5. P_{CO_2} profiles under different thermal decomposition rates in a fluidized bed reactor¹²⁾.

が行われた結果，本実験条件下では，化学反応速度および管壁から流動層への伝熱速度が大きく寄与していること，更に粒子径が小さく熱分解反応速度が大きい場合には Fig. 5 に示すように CO_2 ガス濃度がその温度における平衡圧に近付くため，いわゆる伝熱律速型の速度式を適用し得ることが判明した。

一方，流動層反応装置の工業的成功例の一つである硫化亜鉛の焙焼反応¹³⁾



を解析する際には，層内の酸素濃度および発熱速度を確実に把握することが重要になる。流動層内の現象を簡略化してガスの混合現象と反応との関連性を解明するため，回分式流動層を採用することにより，粒子の滞留時間分布の問題を除去した。さらに等温反応の仮定を満たすため約 0.5 g の ZnS 精鉱(平均径 0.2 mm) を約 200 g の熔融アルミナ粒子で希釈混合し空気で流動化した。酸化反応速度を求めめるため排ガス中の SO_2 濃度を赤外線式ガス分析計によつて連続測定した。流動層からの排ガスがこの分析計に到達するまでの過程で SO_2 ガスの混合が予測されたので既知濃度の SO_2 ガスを用いてその部分のステップ応答を測定した。その結果，ピストン流れ部と完全混合部との組み合わせモデルにより混合特性を記述できることが判明した。したがつて分析計で測定される SO_2 ガス濃度 C_A を簡単な物質収支から得られる

$$C_F = C_A + \bar{t} (dC_A/dt) \dots \dots \dots (25)$$

によつて変換することにより流動層内の ZnS 粒子の酸化反応速度を得た。解析に際して次の仮定を設けた。

- (1) ZnS 粒子の酸化反応は未反応殻モデルに従う。

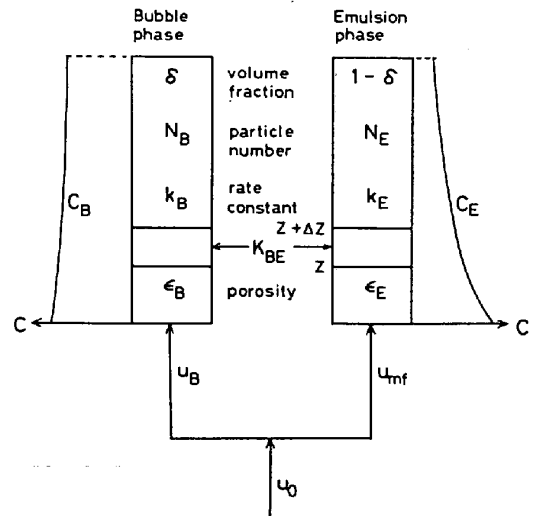


Fig. 6. Two phase model.

- (2) 化学反応は等温不可逆 1 次反応である。

- (3) ガスの混合は気泡の吹抜けを考慮し“2 相モデル”によつて記述できる (Fig. 6)。また 2 相間のガス交換速度は平均気泡径に逆比例する。エマルジョン相は最小流動化状態に保たれる。

単一粒子に関する総括反応速度定数 k は

$$1/k = (1/k_g) + (r_0/D_e) (r_0/r_i) (1-r_i/r_0) + (1/k_r) (r_0/r_i)^2 \dots \dots \dots (26)$$

で示される。気泡およびエマルジョン相における酸素の物質収支式は

$$S\delta\epsilon_B \frac{\partial C^B}{\partial t} = -S\delta u_B \frac{\partial C^B}{\partial Z} - \frac{N^B}{L_f} 4\pi r_0^2 k^B C^B - S\delta K_{BE} (C^B - C^E) \dots \dots \dots (27)$$

$$S(1-\delta)\epsilon_{mf} \frac{\partial C^E}{\partial t} = -S(1-\delta)u_{mf} \frac{\partial C^E}{\partial Z} - \frac{N^E}{L_f} 4\pi r_0^2 k^E C^E + S\delta K_{BE} (C^B - C^E) \dots (28)$$

で与えられる。これらの式の左辺は蓄積項であり，また右辺各項はそれぞれ対流項，反応項およびガス交換項である。式 (27)，(28) の総括反応速度定数 k の添字は k_g がガスと粒子の接触状態に大きく依存し， k_g^B は終端速度に，また k_g^E は SZEKELY らの式¹⁴⁾¹⁵⁾を用いて最小流動化速度に相当した評価が行われなければならないことを示している。 D_e は反応生成物の空隙構造から計算できる¹⁶⁾。 K_{BE} の評価に必要な気泡径の計算には小林らの式¹⁷⁾が用いられた。残る未知数 k_r を種々変化させて反応速度の計算値が実測値に一致するように k_r を決定した。これらの値を従来，単一粒子を用いて化学反応律速に近い条件で得られている文献値から推定される k_r とともに Fig. 7 に示した。本実験で得られた k_r はその活性化エネルギーおよび絶対値ともに，ほぼ妥当なものと考えられる。

反応率 0.5 における流動層内の酸素の濃度分布を

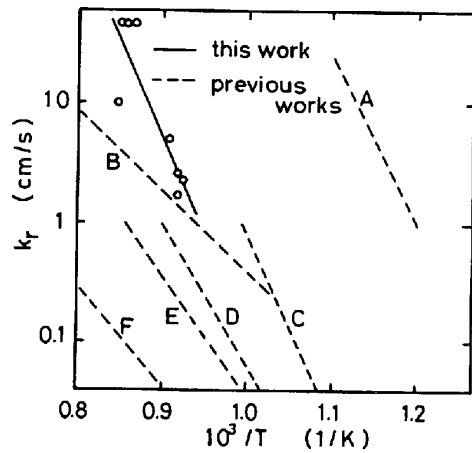


Fig. 7. Arrhenius plot of k_r ¹³⁾.

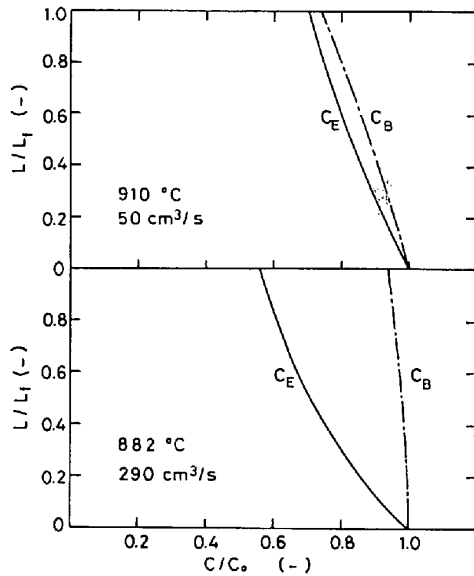


Fig. 8. p_{O_2} profiles under different gas flow rates in a fluidized bed reactor.

Fig. 8 に示す. ガス流量が大きいと, 気泡内の酸素濃度の変化は少なくエマルジョン相のそれとの間に大きい差異が認められる. これは流量が高いと, 気泡径は大きく, K_{BE} が小さくなり, 供給された酸素はエマルジョン相内の酸化反応に直接有効に利用されないことを示す. エマルジョン相内に存在する ZnS 粒子の総括反応抵抗に対する各抵抗の比率を計算すると低温では化学反応が支配的であり, 高温ではガス境膜物質移動の寄与が大きくなる可能性が見出された.

しかし Fig. 7 に見られるように化学反応速度定数に関する文献値自体は試料の不純物濃度や結晶構造の差異など, いわゆる固体の“反応性”の差異によつて $10^3 \sim 4$ の範囲でばらついている. 単結晶に比較的近いと考えられる硫化亜鉛結晶と浮選精鉱のような細かい粉体の化学反応の機構を同一のモデルで考察しようとする姿勢自体にもなお検討の余地が残されている.

一方 KUNII らは彼らの提案した Bubbling Bed

Model¹⁸⁾ による連続式焙焼反応装置の設計法¹⁹⁾を提出している. すなわち気泡のクラウドやウェークの効果をとり入れた, いわば“3相モデル”を用いてガスの濃度分布をより正確に計算した. 粒径分布を有する粉体が反応装置に供給されると, 細かい粒子の滞留時間は“elutriation $\kappa(d_p)$ ”のため, 粗いものに比して短く, また反応完結時間 τ_R も短くなるはずである. これらの効果を考慮して彼らは平均滞留時間を

$$\bar{t}(d_p) = 1 / \{ (F_0/W) + \kappa(d_p) \}$$

(F_0 : 排出速度, W : 重量) …………… (29)

により, また滞留時間分布関数を

$$E(t, d_p) = \{ 1/\bar{t}(d_p) \} \exp \{ -t/\bar{t}(d_p) \} \dots\dots (30)$$

によつて示した. ガスの平均濃度が \bar{C} で与えられ, 化学反応と生成物層内拡散の混合律速下における反応完結時間を $\tau_R(d_p)$ で示すと, 粒径 d_p の供給粒子の反応率は

$$1 - \bar{x}(d_p) = \int_0^{\tau_R(d_p)} \{ 1 - x(d_p) \} E(t, d_p) dt \dots (31)$$

である. よつて粒径分布を有する粉体を連続流動層に供給する場合の排出粒子の平均反応率は, 粒径分布関数 $P_0(d_p)$ に基づく平均化操作により

$$1 - \bar{x} = \int_0^{d_p^{max}} \{ 1 - \bar{x}(d_p) \} P_0(d_p) d(d_p) \dots (32)$$

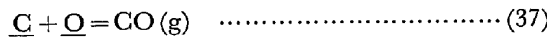
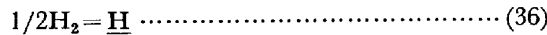
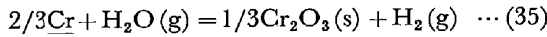
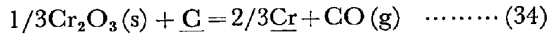
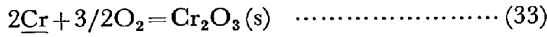
で与えられる. このような粒径分布関数を有する粉体の反応率は EVANS ら¹⁹⁾²⁰⁾によつても計算されており, 彼らの提案した grain model に粒径分布として Gaudin-Schuhmann 分布を適用した結果が報告されている.

以上, 比較的簡単な気固反応に関する流動層反応操作解析例について述べた. 粒子の混合状態を完全混合と仮定すると数学モデルは極めて簡略化できるので, これらの例は固定層²¹⁾, 輸送層²²⁾, ローターリーキルン²³⁾等における反応操作解析例に比較してその理解は容易と思われる.

3.3 気液反応操作解析例(サブマージドガスジェットによる冶金反応操作)

CO ガスによる溶銅の脱酸実験を行つた THEMELIS ら²⁴⁾は脱酸速度が溶銅中の O に依存しないことからガス境膜物質移動律速を仮定して容量係数 $k_g \cdot a$ とオリフィス径に関するレイノルズ数との関係式を得た. これに続いて BRIMACOMBE ら²⁵⁾および ROBERTSON ら²⁶⁾²⁷⁾は気相側および液相側物質移動速度の関連性を検討した. いずれにしても気液界面積をどのように見積るかがサブマージドガスジェットによる冶金反応操作解析の大きな課題であつた. これに対して FRUEHAN²⁸⁾は極めて実際的な解決法として, 30 tQ-BOP のタッピング時に 0.7 m³/s の流量で吹き込まれる N₂ ガスによる鋼浴中の N の増加速度を推定した. $O \geq 100$ ppm の領域では溶湯表面は吸着酸素によつて被われ, 化学反応律速となることが PEHLKE ら²⁹⁾によつて明らかにされている. そこで窒素吸収速度が1次反応に従い, ガスも完全混合の状態にあるという仮定の下で気液界面積を $a = 1.1 \times 10^6$ m² と

算出し、これを用いて液相側物質移動律速で \underline{C} , \underline{O} , \underline{N} 等の物質移動係数を推定することに成功した。ROBERTSON ら³⁰⁾はこの手法をさらに一歩進めて Ar の $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ による置換効果を検討するため AOD の数字モデルを提出した。彼らはガス組成の高さ依存性を考慮して脱炭機構を次のように考えた。



すなわち、溶湯に吹き込まれた酸素のうち、 f なる分率がノズル付近で直ちに $\underline{\text{Cr}}$ を酸化して $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ を生成し、気液界面に存在する $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ はその上昇過程で \underline{C} によつて還元される。 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ も同様に $\underline{\text{Cr}}$ を酸化し発生する H_2 が気泡内の CO を希釈する。物質移動律速を仮定すると、発生する CO ガス流速はバルク流れの効果をも考慮して、高物質移動流速[†]に関する式として

$$J_{\text{CO}} = \theta_{\text{CO}} \frac{(k_g^{\text{CO}})^{\text{latm}}}{(P_T RT)^{1/2}} (P_{\text{CO}}^i - P_{\text{CO}}^o) + \frac{P_{\text{CO}}^i}{P_T} \Sigma J_j \quad \dots\dots\dots (38)$$

を得る。 θ_{CO} は高物質移動速度に対する修正係数である。 H_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, Ar に関しても同様の式が成立する。液相側物質移動速度式として

$$J_j = k_j (C_j^i - C_j) \quad (j = \underline{C}, \underline{\text{Cr}}, \underline{O}, \underline{\text{H}}) \quad \dots\dots\dots (39)$$

を得る。ただし溶湯中の各成分の濃度を一樣と仮定し k_j も一定値を採用する。 G_j を装置断面積当たりのガス種 j のモル流量とすると

$$\frac{dG_j}{dZ} = A_v J_j \quad (j = \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2) \quad \dots\dots\dots (40)$$

平均反応速度として

$$R_j^{\text{av}} = \frac{1}{Z_{\text{max}}} \int_0^{Z_{\text{max}}} A_v J_j dZ = - \frac{dC_j}{dt} \quad (j = \underline{C}, \underline{O}, \underline{\text{H}}) \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$R_{\underline{\text{Cr}}}^{\text{av}} = - \frac{4fG_{\text{O}_2}^{\text{in}}}{3Z_{\text{max}}} - \frac{1}{Z_{\text{max}}} \int_0^{Z_{\text{max}}} A_v J_{\underline{\text{Cr}}} dZ = \frac{dC_{\underline{\text{Cr}}}}{dt} \quad \dots\dots\dots (42)$$

$$0 < R_{\underline{O}}^{\text{av}} \leq (2fG_{\text{O}_2}^{\text{in}} + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}) / Z_{\text{max}} \quad \dots\dots\dots (43)$$

† 通常の物質移動流束の下では物質移動係数 k は駆動力 ΔC に対して $k = D_{\text{AB}} / \delta_{\text{AB}}$ (D_{AB} : 拡散係数, δ_{AB} : 境界膜厚さ) として考えられている。しかしながら物質移動流束が増加すると、いわゆる“bulk flow”の寄与を無視することができない。例えば気固界面から気相本体への物質移動流束が増加すると、着目成分は拡散のみならず、この“bulk flow”自体によつても輸送される筈である。境界層内における濃度勾配は、その流束が無視できる場合(境界膜説では直線状の濃度勾配 $\Delta C / \delta_{\text{AB}}$ を与える。)に比して低下し、物質移動係数も $D_{\text{AB}} / \delta_{\text{AB}}$ より小さくなる。高物質移動流束時の物質移動係数 k^* の無限小流束時の物質移動係数 k に対する比を修正係数 θ ($\equiv k^*/k$) と呼ぶ。詳細は R. B. BIRD, W. E. STEWART, E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1962) p.656 [J. Wiley & Sons Inc.] によらるたい。

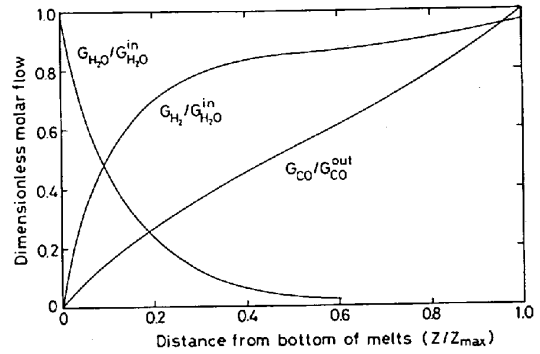


Fig. 9. Variation of molar flow rates in AOD process³⁰⁾.

$$R_{\underline{\text{Cr}}}^{\text{av}} \leq 0 \quad \dots\dots\dots (44)$$

が成立する。409 型ステンレス鋼の低炭素領域における脱炭速度から単位体積当たりの気液界面積 A_v を求めた。計算に用いられた数値の一部を Table 4 に示す。

吹き込みガス組成 O_2/Ar の脱炭速度に及ぼす効果を検討した結果、 $\text{O}_2/\text{Ar}=3$ の場合には Ar 流量に等しい $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ を添加すると Fig. 9 に示すように $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ が急速に分解し、 CO を希釈するのに有効であることが明らかにされた。このモデルはまた、非等温系に拡張され 45 t AOD による 304 型ステンレス鋼製造工程に適用された。すなわち、装入物中の Si , Mn は $\underline{\text{Cr}}$ と同様、いずれも炉底で $\text{SiO}_2(\text{c})$, $\text{MnO}(\text{s})$ に酸化され、浴表面への浮上過程で \underline{C} により還元されると仮定した。熱損失としてスラグ表面から炉壁への放射伝熱と炉壁からの伝導伝熱とを考慮することにより溶湯温度が計算される。実際には気液界面積およびスラグ表面の放射率を適宜変化させ、実操業データに合致するよう計算が実行された。その結果 Cr_2O_3 の活量がほぼ 1 に近い仮定の下で \underline{C} , $\underline{\text{Cr}}$ 濃度や浴温度をかなり精度良く計算することができた。

このように ROBERTSON らはいわば“2 相モデル”(液相は完全混合、ガスはピストン流れ)を採用し、気液両相に境界物質移動抵抗を想定する混合律速を仮定した。低炭域での脱炭速度が \underline{C} の移動により律速されることは AOD のみならず Q-BOP の場合³¹⁾にも予想され、鋼浴中の \underline{C} の均一性を仮定した脱炭速度の解析が行われている。この均一性は上昇気泡が誘起する反応装置内の循環流に基づく巨視的な乱流と気泡のウェーク部で見られる微視的な乱流の混合作用によつて達成されるはずである。しかしながら反応装置内の気泡分散領域では気液界面積も大きく混合も激しいので \underline{C} が存在する限り、脱炭反応は急速に進行する。そのため壁面近傍の溶鋼下降流域との間の \underline{C} の濃度差が有意になる。結局、循環作用により下降流域は上昇流域へ \underline{C} を補給する役割を果たし、総括的な脱炭速度はこの気泡分散領域への \underline{C} の補給速度により律速される可能性がある。低炭域での脱炭反応制御技術を確立するためには、この意味で鋼浴の循環

Table 4. Numerical values for AOD model.

Heat size	70~76 t	Refractory thickness	46.5 cm
Gas flow rate	46~51 Nm ³ /min	Thermal conductivity of refractory	0.0188 Jcm/K/s
Depth of bath	130~200 cm	Mean specific heat of melt	0.7422 J/g/K
Initial C content	0.15~0.8 wt%	Emissivity of bath surface	0.4
Initial Cr content	11~18 wt%	Av	0.095/cm
k_{Cr}^l/k_C^l	0.819	Fraction of oxygen reacted, f	0.9
k_{CO}^g/k_C^l	248		
k_O^l/k_C^l	1.0		
k_C^l	0.053 cm/s		

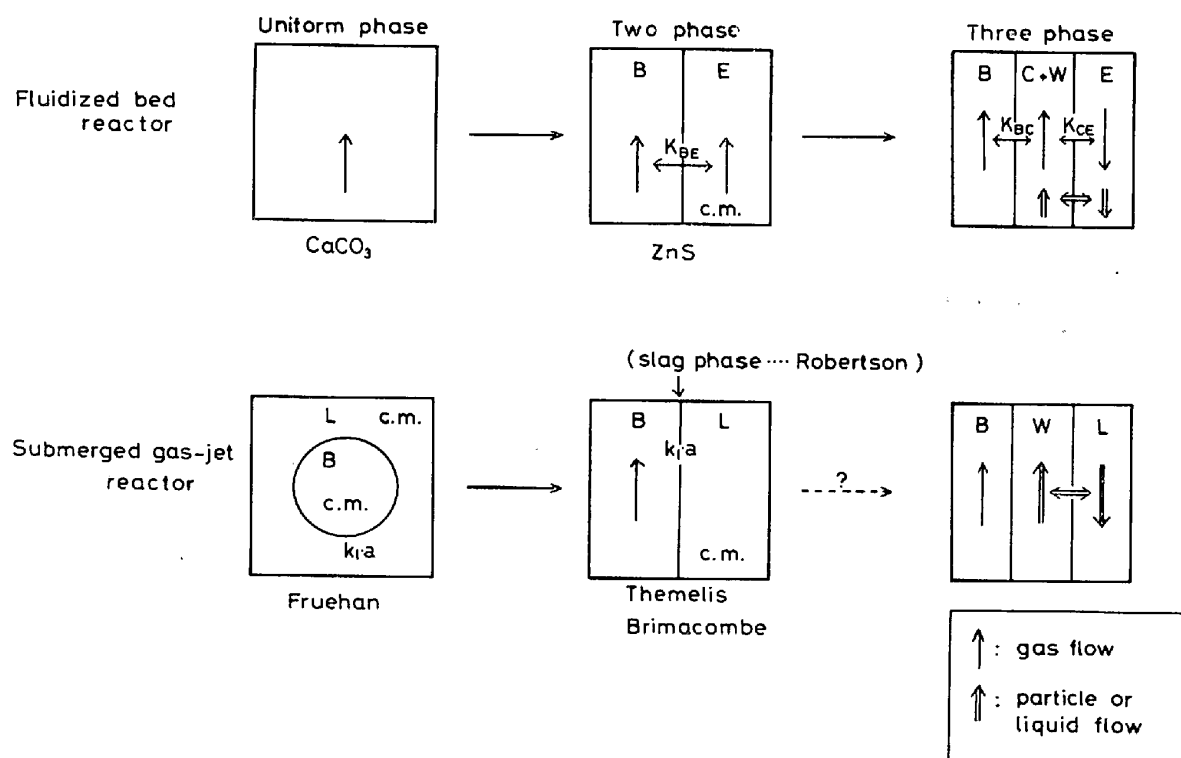


Fig. 10. Various mixing models for reactor agitated by bubbles.

流に基づく混合強度と反応速度の関連性を探る研究が待望されている。

4. 気泡の攪拌作用を利用した反応装置のモデル

気固反応装置としての回分式流動層および気液反応装置としてのサブマージドガスジェットを用いる転炉について、それらの反応操作解析例を述べた。これらの装置内における化学反応自体の差異は言うまでもないが、物質移動についても一般的に前者では粒子表面ガス境界膜内および反応生成物層内の移動現象が重要であるのに対し後者では気液界面における物理吸収のモデルが重要である。しかしここでは両者をガス気泡による攪拌反応装置という共通の機能から整理することを試みよう²⁾。

前述の各種モデルを比較して Fig. 10 に示す。同図ではこれらのモデルの層内温度はすべて一様と考えており、伝熱現象を h_w のみに関連づけ層内の物質移動と化

学反応をいかに混合現象と組み合わせるかと言う観点で整理することを試みたものである。例えば、流動層反応装置を均一相と考えるモデルから出発して先ず、ガスの吹き抜けを考慮する“2相モデル”が生まれた。このモデルに含まれるガス交換係数は最初は単なる現象論的パラメータにすぎなかつた。その後 DAVIDSON¹⁰⁾ は単一気泡の運動について

(1) 気泡の上昇に伴う粒子の運動はポテンシャル流れに従う。

(2) エマルジョン相中のガスの粒子に対する相対速度は Darcy の法則に従う。

との仮定の下で気泡周辺の粒子の運動およびガスの圧力

¹²⁾ 説明の都合上、転炉については気液反応装置としての面のみをとりあげ、スラグ・メタル反応を無視した。また流動層ではガスが整流板から均一に吹き込まれるので、転炉より複雑な循環流が存在する。工業的には流動層は連続操作されるので、この循環流による流動粒子の滞留時間分布の予測が重要になり、混合強度について議論されることは少ない。

分布を計算することに成功した。さらに KUNII¹⁸⁾らは実際の気泡のクラウドやウェークの存在を考慮してガス交換係数の実体的意義を明らかにし、“有効気泡径”なる概念を導入していわば“3相モデル”を提唱した。これらの流動層のモデルの発展過程ではガスの混合現象を説明することに主眼が置かれていたが、“3相モデル”ではウェーク部の上昇流および壁面付近での下降流ならびにそれらの間の粒子交換を考慮することにより連続操作されている流動粒子の滞留時間分布をも説明し得る可能性が生じた。

これに対し、サブマージドガスジェットを用いる転炉反応においては、ガスおよび液体は共に完全混合の状態にあり、容量係数によつて反応を解析する FRUEHAN²⁸⁾のモデルから THEMELIS ら²⁴⁾や BRIMACOMBE ら²⁵⁾によるガスのピストン流れを考慮したモデル、さらに ROBERTSON ら³⁰⁾の提唱した上昇気泡の気液界面にスラグが集中的に存在することを仮定するモデルへと発展した。流動層と同様の展開を期待するならば、いわゆるジェットコーンに随伴する液体の上昇流と壁面近傍の下降流ならびにそれらの間の液の交換による効果をも取り込み、有効気泡径によつてこれらを説明しようとするモデルの提案が当然予測される。これは現在盛んに行われている均一混合時間と投入エネルギーとの関係を探る研究とも関連するという点で興味深いモデルであろう。事実、KATOH ら³²⁾は溶鋼循環速度に対する送酸速度比という概念を炉内の P_{CO} と結びつけた酸化精錬炉に関するプロセスパラメータ

$$ISCO \equiv \{2Q_{O_2} / (2Q_{O_2} + Q_d)\} \{Q_{O_2} / (W/\tau)\} \dots\dots\dots (45)$$

を提唱し、 C の優先酸化指数として利用している。

また気液界面積を評価するには、気泡内部に誘起されるガスの循環流に基づく動圧と表面張力の釣り合いによつて臨界気泡径が決定されるという LEVICH の液体力学的考察が参考にならう³³⁾³⁴⁾。

このような流動層と転炉の類似性が見られるのはいわゆる Bubbling 領域における操作に限られることは言うまでもない。Jetting 領域における反応操作解析には更に基礎的な流体力学的検討が必要とならう。TURKDOGAN³⁵⁾は Q-BOP と LD の炉内反応の相異として、Mn や P の挙動を“enhanced vaporization”により説明した。サブマージドガスジェットの羽口近傍ではこのような非等温性などに基づく特異な物理化学現象も予想され、2000°C を越す領域での物性や気液反応の速度論³⁶⁾³⁷⁾に対する理解とあわせて、この方面の基礎的研究が望まれる^{38)~40)}。

一方、近年積極的に行われている粉体吹き込み精錬法については、これら気液相に関するモデルに粉体の運動を付け加えた系に対する考察が必要になると考えられ、モデルはさらに複雑化する可能性がある。しかしわれわ

れにとつて大切なことは装置内でおこる物理的ならびに化学的諸現象に応じたモデルを選択し、これらの現象の律速過程を解明することである。化学反応が複雑化する程、混合モデルの選定は目的志向型にならざるを得ないと思われる。

5. ま と め

本解説ではまず冶金反応操作解析を連続操作に見られる年令分布の問題と回分操作で重要になる混合強度の問題に分けて一般的考察を行つた。その後、冶金反応装置内に見られる不均一性を考慮した組み合わせモデルの有用性を流動層気固反応およびサブマージドガスジェットを用いた気液反応の操作解析例によつて示した。温度の均一性を仮定すれば循環流とウェーク部での混合に基づく攪拌作用という面からも、これらの反応操作を比較できることを示した。混合現象と冶金反応との関連性は伝熱現象の解明とともに反応操作解析の中心課題の1つである。説明をできるだけ単純化するため、主として等温系の解析について記述したが、モデル論に偏り、スラグ・メタル反応をはじめ、物理化学的側面を余りにも単純化しすぎたきらいは免がれない。また、筆者の間違いや独断的記述も多いと思われる。読者の皆様の御批判を賜ることにより、今後修正してゆきたい。

最後に本稿をまとめるにあたり種々の御教示を賜つた近藤教授、朝木助教授に感謝の意を表します。また、日頃、日本鉄鋼協会 および 日本鉱業会でお世話になつている諸先生、特に盛教授、矢沢教授、佐野教授に感謝します。

記 号

- A_v : 単位体積当たりの気液界面積 (1/cm)
- D_b : 分散係数 (cm²/s)
- D_e : 有効拡散係数 (cm²/s)
- G : モル流量 (mol/cm²·s)
- J : 流束 (mol/cm²·s)
- K_{BE} : ガス交換係数 (1/s)
- k_g : ガス境膜物質移動係数 (cm/s)
- k_l : 液相境膜物質移動係数 (cm/s)
- k_r : 化学反応速度定数 (cm/s)
- L : 反応装置の代表長さ (cm)
- r_0 : 粒子半径 (cm)
- r_1 : 反応界面までの半径 (cm)
- S : 反応装置断面積 (cm²)
- u : ガス流速 (cm/s)
- u_{mf} : 最小化流動速度 (cm/s)
- x : 反応率 (-)
- Z : 距離座標 (-)
- δ : 気泡分率 (-)
- ϵ : 空隙率 (-)
- θ : 無次元時間あるいは高物質移動時の修正係数 (-)

添字

B : 気泡相

C(W) : クラウド 或いは ウェーク相
 E : エマルジョン相
 L : 液相

文 献

- 1) D. M. HIMMELBLAU and K. B. BISCHOFF: Process Analysis and Simulation (1968) [J. Wiley & Sons, Inc., New York]
- 2) D. M. HIMMELBLAU: Process Analysis by Statistical Methods (1970) [J. Wiley & Sons, New York]
- 3) O. LEVENSPIEL: Chemical Reaction Engineering (1972) [J. Wiley & Sons, Inc., New York]
- 4) J. SZEKELY and N. J. THEMELIS: Rate Phenomena in Process Metallurgy (1971) [J. Wiley & Sons, Inc., New York]
- 5) M. GOTO and N. KIKUMOTO: Paper presented at the 110th AIME Annual Meeting Chicago, (1981) Feb.
- 6) K. NAKANISHI, T. FUJII, and J. SZEKELY: Ironmaking & Steelmaking (1975) 2, p. 193
- 7) J. SZEKELY, T. LEHNER, and C. W. CHANG: Ironmaking & Steelmaking (1979) 6, p. 285
- 8) 流体力学の進歩 乱流 (谷一郎編) (1980) p. 154 [丸善]
- 9) 森 一美, 佐野正道: 鉄と鋼, 67(1981), p. 672
- 10) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: Fluidization Engineering (1969), p. 199 [J. Wiley & Sons, Inc., New York]
- 11) T. K. SHERWOOD, R. L. PIGFORD, and C. R. WILKE: Mass Transfer (1975) [McGraw-Hill, New York]
- 12) Z. ASAKI, Y. FUKUNAKA, T. NAGASE, and Y. KONDO: Met. Trans., 5 (1974), p. 381
- 13) Y. FUKUNAKA, T. MONTA, Z. ASAKI, and Y. KONDO: Met. Trans., 7B (1976), p. 307
- 14) J. SZEKELY: Proc. Symp. on Interaction between Fluids and Particles, Inst. Chem. Engrs., (1962), p. 197
- 15) J. F. RICHARDSON: Trans. Inst. chem. Engrs., 39 (1961), p. 212
- 16) N. WAKAO and J. M. SMITH: Chem. Eng. Sci., 17 (1962), p. 825
- 17) H. KOBAYASHI and F. ARAI: Kagaku Kogaku, 29 (1965), p. 858, 31 (1967), p. 239
- 18) D. KUNII and O. LEVENSPIEL: IEC, Fundamentals, 7 (1968), p. 446
- 19) J. W. EVANS and S. SONG: IEC PDD, 13 (1974), p. 146
- 20) J. W. EVANS and S. SONG: Met. Trans., 4 (1973), p. 1701
- 21) J. YAGI and I. MUCHI: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 392
- 22) Y. FUKUNAKA, S. NAKASHITA, Z. ASAKI, and Y. KONDO: World Mining and Metals Technology, MMIJ-AIME 1 (1976), p. 481
- 23) J. P. GOROG, J. K. BRIMACOMBE, and T. N. ADAMS: Met. Trans., 12B (1981), p. 551
- 24) N. J. THEMELIS and P. R. SCHMIDT: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1313
- 25) J. K. BRIMACOMBE, E. S. STRATIGAKOS, and P. TARASSOFF: Met. Trans., 5 (1974), p. 763
- 26) T. D. ROY, N. H. EL-KADDAH, and D. G. C. ROBERTSON: Met. Trans., 8B (1977), p. 271
- 27) N. H. EL-KADDAH and D. G. C. ROBERTSON: Met. Trans., 9B (1978), p. 191
- 28) R. J. FRUEHAN: Ironmaking and Steelmaking, (1976) 1, p. 33
- 29) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 227 (1963), p. 844
- 30) T. D. ROY and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking & Steelmaking, (1978) 5, p. 198
- 31) 加藤嘉英, 中西恭二, 野崎 努, 江見俊彦: 鉄と鋼, 66 (1980), S825
- 32) Y. KATOH, K. NAKANISHI, and T. NOZAKI: Proc. of the Second Japan-Sweden Joint Symposium on Ferrous Metallurgy, Tokyo, The Iron and Steel Institute of Japan (1978), p. 50
- 33) V. G. LEVICH: Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall (1962), p. 452
- 34) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press, New York]
- 35) E. T. TURKDOGAN: Inst. Min. Metall., Trans., 83 (1974) C67
- 36) Y. FUKUNAKA and J. M. TOGURI: Met. Trans., 9B (1978), p. 33
- 37) Y. FUKUNAKA and J. M. TOGURI: Met. Trans., 10B. (1979), p. 191
- 38) 小沢泰久, 佐野正道, 森 一美: 鉄と鋼, 64 (1978), S582, S583
- 39) E. O. HOEFELE and J. K. BRIMACOMBE: Met. Trans., 10B (1979), p. 631
- 40) J. W. MCKELLIGET, M. CROSS, and R. D. GIBSON: Ironmaking & Steelmaking, 5 (1978), p. 282