

未燃チャーと微粉コークスの高炉内挙動の同時解析

埜上 洋* · Sungging PINTOWANTORO*² · 八木 順一郎*³

Numerical Analysis on Behavior of Unburned Char and Fine Coke in Blast Furnace

Hiroshi NOGAMI, Sungging PINTOWANTORO and Jun-ichiro YAGI

Synopsis : A mathematical model of blast furnace operation, which is able to estimate the behaviors of the unburned char and the fine coke simultaneously, has been developed. The model based on the multi-fluid theory treats dynamic powders that are moving entrained by the gas stream as individual phases and static powders as solid components. The former takes conservation equations of momentum, thermal energy, chemical species and continuity. The latter takes only mass balance equations of chemical species, and shares fields of flow and temperature with the other solid components, such as lump coke, sinter, and so on. In the simulations, the unburned char is derived from the pulverized coal injected from the tuyere, and there is no difference in model treatment between the unburned char and the pulverized coal. The fine coke is generated uniformly in the raceway region from the coke particles, and the generation rate is determined by a kinetic treatment. The simulation of the blast furnace operation by this model revealed that the unburned char and the fine coke having different diameters and densities show different flow patterns especially in the cohesive zone and deadman. Consequently these two powders formed different areas of accumulation and reactions while large amount of powders were deposited in the deadman zone regardless of difference in flow patterns.

Key words : blast furnace; powder accumulation; flow characteristics; unburned char; fine coke; numerical analysis; reactions.

1. 緒言

高炉炉下部における微粉の挙動は、羽口への固体補助還元材の吹込みの一般化に伴って、学術・技術の両面から検討が進められてきている¹⁻⁵⁾。多量微粉炭吹込み操業下では、未燃の微粉炭のみならず微粉コークスの発生量が増加することが知られており^{6,7)}、これらの微粉が炉内に蓄積すると、炉内充填層の通気・通液性を阻害し⁸⁾、高炉操業の不調を引き起こす可能性がある。従って、高炉操業の安定を図るためには、高炉炉下部における微粉体の挙動を定量的に把握することが必要であると考えられる。実高炉内の微粉の蓄積は、数種類の発生機構、反応、混相流動、蓄積および脱離など複数の現象により構成されており、コークス劣化機構、微粉炭の反応速度、粉体流動に関する流体力学など、粉体の挙動に関する多数の研究が行われている。この様な手法の中で、混相流体力学に基づく数値的な手法は、高炉下部の充填状態を推定するための有用な手段であると考えられ、これまでに、粉体の移動速度や気体・充填粒子・微粉間の相互作用など基本的な流通機構に関連する因子の測定やこれらに基づく数学的手法が提案されてい

る⁹⁻¹⁶⁾。これらの数学モデルは微粉の運動や充填層内の圧力損失などの項目について予測することに成功しているが、山岡の手法¹⁶⁾を除いて、微粉をすべて動的滞留量として取り扱っており、炉内の充填構造に影響をおよぼすと考えられる粉体の蓄積挙動を表現することはできない。著者らは、多流体理論を用いた高炉操業の数学モデルを開発してきており¹⁷⁻²¹⁾、最近このモデルに静的滞留量を新しい流体相として考慮したモデルを提案している^{22,23)}。これらのモデルは微粉の蓄積について有用な情報を提供しているものの、炉内に存在する微粉である微粉炭と微粉コークスについて静的および動的滞留量を同時に扱ってはいない。本研究では、この項目に加えて、蓄積粉に関する化学反応と熱収支を考慮した手法を開発し、これを実高炉の操業条件に適用して、炉内の未燃チャーおよび微粉コークスの挙動についての検討を行った。

2. 数学モデル

本研究で開発した数学モデルは、著者らがこれまでに開発したモデル²²⁾を、未燃微粉炭と微粉コークスを同時に取

原著論文：ISIJ Int. Vol. 45 (2005), No. 10, pp.1489-1495

平成18年4月26日受付 平成18年6月7日受理 (Received on Apr. 26, 2006; Accepted on June 7, 2006; originally published in ISIJ Int. Vol. 45, 2005, No. 10, pp. 1489-1495)

* 東北大学多元物質科学研究所 (現：一関工業高等専門学校) (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, now Ichinoseki National College of Technology, Takanashi Hagisho Ichinoseki 021-8511)

* 2 元東北大学多元物質科学研究所研究生 (Research Student at Institute of Multi-Disciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, now Institut Teknologi Sepuluh Nopember)

* 3 東北大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tohoku University)

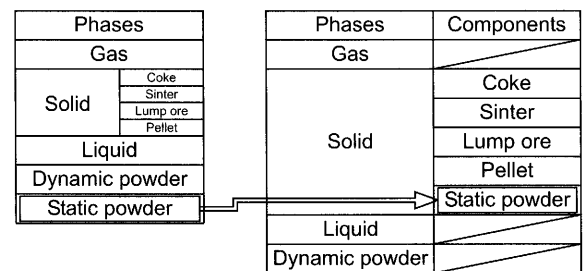
り扱い、さらにそれらの滞留量を動的と静的に分別して取り扱えるように拡張したものである。従来のモデル²⁵⁾でも既に二種類の粉体を取り扱っており、微粉炭と半還元鉱の同時吹込みに応用されている。新たに開発したモデルにおいても二粉体同時取り扱いの特徴を引き継いでいるが、本研究で考慮した二粉体は微粉炭(未燃チャー)と微粉コークスである。これらに粉体はいずれも炭素系の粉体で、その組成は互いに類似したものであるが、その物理・化学的性状は互いに異なっている。微粉コークスは粗粒コークスから破片として脱離したものであり、その化学組成および物性は、粒径以外、基本的に粗粒コークスと同じである。これに対して、微粉炭はその燃焼過程で熱・化学的な変化を受け、その結果として未燃チャーは様々な形態を持つ多孔質構造となる。一般的に未燃チャーは微粉コークスと比較して粒径および見かけ密度が小さいと考えられており、その結果として、これら二粉体は異なる流れ場、温度場および反応場を形成する。従って、本モデルでは未燃チャーと微粉コークスは異なる物質として扱うこととした。これら二粉体の挙動を表現する方程式は、運動量、熱および化学種の保存式と連続の式である。これらの式は次に示す一般形で表現される。

$$\text{div}(\varepsilon_i \rho_i \vec{u}_i \phi_i) = \text{div}(\Gamma_{\phi_i} \text{grad} \phi_i) + S_{\phi_i} + \sum_j F_{\phi_i, j \rightarrow i} \dots \dots (1)$$

式中、 ϕ は解くべき変数、添え字の“ i ”は対象相を表す。また S_{ϕ_i} および F は生成項であり、それぞれ他相との相互作用およびそれ以外の反応、反応熱、重力などを含み、それらの内容は過去のモデルに準ずる^{17,18,24)}。微粉炭相の反応として考慮したのは、揮発化、固定炭素燃焼、水性ガス反応およびソリューションロス反応である¹⁸⁾。微粉コークスに対しては固相中のコークスと同じく、ソリューションロス反応、水性ガス反応、固定炭素燃焼および灰分の溶融を考慮し、それら反応速度パラメータとして反応界面積および物質移動係数以外は粗粒コークス粒子と同じものを用いた。これら二つのパラメータについては微粉炭と同じ扱い(気流中の単一粒子のそれら)を適用した。

粉体の静的滞留量に対しては、従来のモデル²²⁾とは別の取り扱いを適用した。即ち、蓄積粉は独立相ではなく、固相の成分として取り扱った。固相は塊コークス、鉱石、焼結鉱、ペレット等から構成される。これらの構成成分の挙動は化学種の保存式のみで表現され、その運動および伝熱挙動については固相の運動方程式および熱保存式の中に組み込まれて表現される。この取り扱いの変更を概念的にFig. 1に示す。この変更は、蓄積粉は塊状粒子の表面あるいは間隙に存在して塊状の充填粒子とともに運動すること、および蓄積粉と充填粒子相の間の運動量および熱の交換速度に関する定量表現が得られていないことから取り入れた。

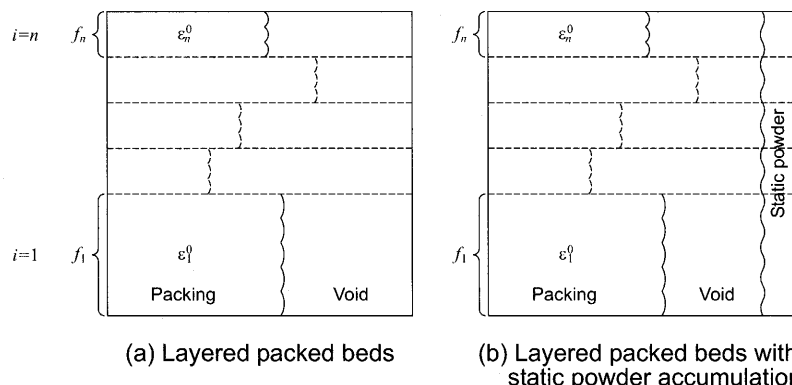
従来の取り扱いでは、蓄積粉体相の存在率は連続の式により決定されていたが、新しいモデルには、蓄積粉の存在率(体積分率)を直接算出する方程式が含まれず、蓄積粉の存在量については蓄積粉に含まれる化学種の保存式の総和から、固相中の蓄積粉の質量割合が求められるに過ぎない。このため、蓄積粉の体積分率は以下の方法により決定した。一般的に高炉の装入物は、Fig. 2(a)に示すように層状の充填構造を形成するように炉頂より装入される。本手法では、各構成物質の単一充填層の充填率(ε_i^0)が既知であると仮定する。すると各構成物の体積比(f_i)が与えられれば、複数の装入物から構成される充填層の空隙率が算出できる。装入物“ i ”の体積比はその質量分率(ω_i^0)および密度(ρ_i^0)が与えられれば次式で与えられる。



(a) Previous classification

(b) New classification

Fig. 1. Change in materials classification.



(a) Layered packed beds

(b) Layered packed beds with static powder accumulation

Fig. 2. Schematic drawing of determination of volume fraction of solid phase.

$$f_i = \frac{(\omega_i^b / \rho_i^0)}{\sum_k (\omega_k^b / \rho_k^0)} \dots\dots\dots (2)$$

これより、粉体の蓄積を伴わない充填層の充填率は次式で与えられる。

$$\epsilon_{burden} = \sum_j \frac{\epsilon_j^0 (\omega_j^b / \rho_j^0)}{\sum_k (\omega_k^b / \rho_k^0)} \dots\dots\dots (3)$$

ここでは、さらに蓄積した粉体（静的滞留量）は、Fig. 2 (b) に示すように充填層中の空隙に存在し、蓄積粉体層の充填率は既知であると仮定する。すると蓄積粉の体積分率は蓄積粉の装入物に対する質量比から次のように与えられる。

$$\epsilon_{sf} = \sum_j \frac{\omega_j^b}{\sum_k (\omega_k^b / \rho_k^0)} \cdot \frac{\omega_{sf}}{\sum_l \omega_l} \cdot \frac{\epsilon_{sf}^0}{\rho_{sf}^0} \dots\dots\dots (4)$$

これらから蓄積粉を含む固相の体積分率は次式で与えられる。

$$\epsilon_s = \epsilon_{burden} + \epsilon_{sf} \dots\dots\dots (5)$$

粉体の蓄積については、粉体の動的滞留量と固相の一構成成分である静的粉体との間の質量交換として扱い、その速度は、Hidakaら^{22,25)}の手法に従って、付着速度と脱離速度の差として与えた。

$$F_{l_{fd} \rightarrow fs} = r_s - r_d \dots\dots\dots (6)$$

粉体の動的および静的滞留量は互いに異なる反応履歴を持つため、それらの化学組成は互いに異なっている。そこで、粉体の蓄積に伴う異相間の物質交換速度は次式で与えた。

$$F_{(\omega_k)_{fd} \rightarrow fs} = r_s \omega_{k-fd} - r_d \omega_{k-fs} \dots\dots\dots (7)$$

尚、添え字の“k”は化学種を表す。

微粉コークスの発生については、固相の一構成成分である塊コークスと粉体の動的滞留量の間の物質交換として扱った。その発生速度はWatakabeら²⁶⁾の手法を用いて決定した。この手法では、レースウェイ内に高酸素濃度の領域（噴流領域）と高二酸化炭素濃度の領域（遷移領域）が存在し、コークス粒子はレースウェイ内を循環するうちにこれら二つの領域を交互に移動して、燃焼とソリューションロス反応が交互に生じると仮定している。その際、後者の反応は粒内で生じて粒内に脆化層を生成し、前者は粒子の表面で生じてこの脆化層を消費する。微粉コークスはこの脆化層から生成するものとして、単一コークス粒子の反応履歴を追跡して、塊コークスからの微粉発生速度を推定した。微粉発生速度の推定にあたっては、コークス粒子の

Table 1. Major conditions for simulation of blast furnace operation.

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| Inner volume | 4359 m ³ |
| Productivity | 10460 t/d |
| RAR | 495 kg/thm |
| PCR | 126 kg/thm |
| Blast volume | 7283 Nm ³ /min |
| Blast temp. | 1138 °C |
| O ₂ enrichment | 2.5 % |

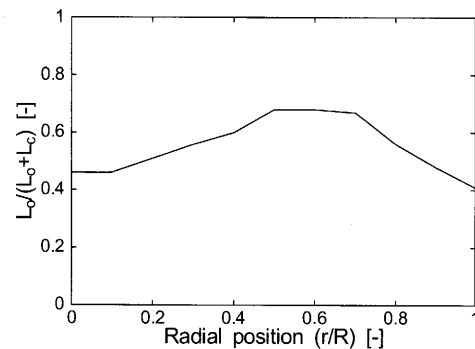


Fig. 3. Burden distribution used in the simulation.

反応履歴を推算するための反応場の条件および粒子に働く衝撃力を与える流動条件が必要になるが、これらについては、高炉の操業シミュレータによる解析結果に基づいて与え、得られた微粉コークス発生速度はシミュレータの入力として繰り返す計算を行った。

3. 結果と考察

高炉内の粉体蓄積挙動解析で対象とした高炉操業の主な条件を Table 1 と Fig. 3 に示す。対象高炉の内容積は 4397 m³ であり出銑量は 10462 t/d である。コークス比および微粉炭比はそれぞれ 369 および 126 kg/thm であり、還元材比は 495 kg/thm である。熱風の流量、温度および酸素富化量はそれぞれ 7283 Nm³/min、1138°C および 2.5% である。装入物分布は Fig. 3 に示すように半径方向の中間部で鉄源比率が大きくなっている分布を適用した。すべての解析において微粉炭および微粉コークスの粒径と見かけ密度を、それぞれ 0.1 mm と 500 kg/m³ および 1.0 mm と 1000 kg/m³ に設定した。

Fig. 4 に、粉体として未燃チャー動的滞留量のみを考慮した場合 (a)、未燃チャーと微粉コークスの動的滞留量を考慮した場合 (b) およびこれらに粉体の動的および静的滞留量を考慮した条件 (c) の固相温度分布を示す。これらの図面は解析における軸対称の仮定から、高炉縦断面の半面を示しており、図中の点線は融着帯および炉芯の形状を示す。Fig. 3 に示した装入物分布の影響により、すべての条件において中心軸および壁面付近で高く、半径方向の中間部で低い温度分布が形成され、その結果として“W”型の融着帯が形成されている。動的滞留量のみを考慮した二つの

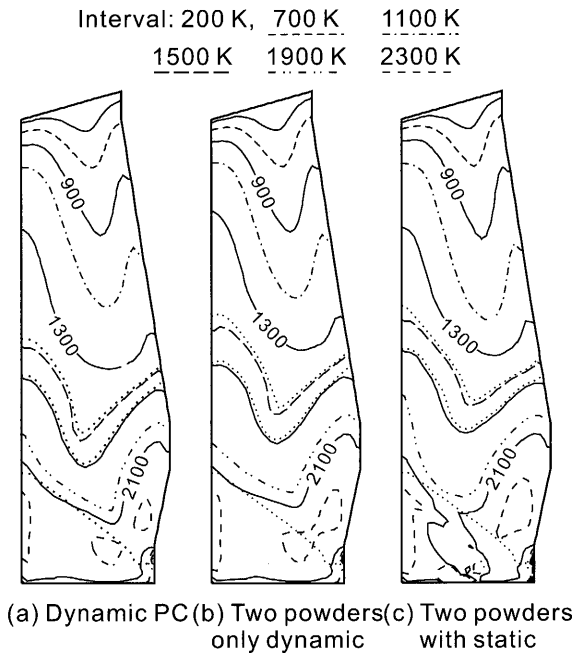


Fig. 4. Effect of powder treatment on calculated temperature distribution.

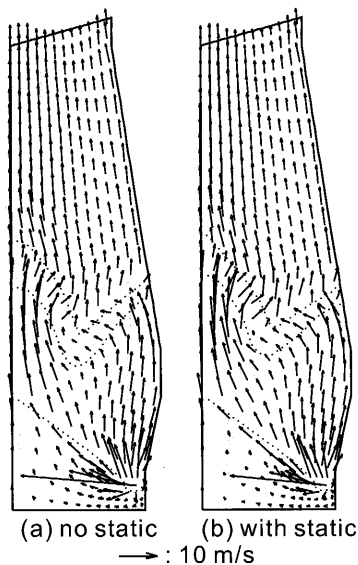


Fig. 5. Effect of static powder on gas flow pattern.

条件を比較すると、二粉体を考慮した条件で融着帯位置がわずかに高くなっている。蓄積を考慮した条件では、高炉上部では他の条件と同様の温度分布が形成されているのに対して、炉芯内では低温領域が形成されている。

粉体蓄積の考慮による炉内の気流の変化を Fig. 5 に示す。いずれの条件も羽口から吹き込まれたガスはレースウェイの全周に向けて流出した後、融着帯付近で通気抵抗の異方性に起因して一旦流れの方向を水平方向に変えるが全体として上方に向けて流通する。シャフト部においては、先に示した装入物分布により、中心軸付近と壁面近傍を主に流通している。粉体蓄積の考慮の有無が顕著に表れているのは炉芯内であり、粉体蓄積を考慮した場合にはこの部

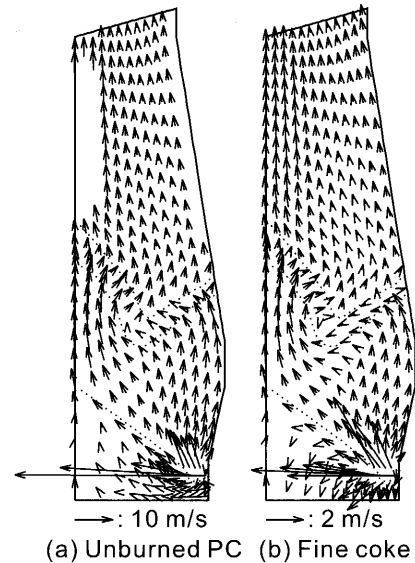


Fig. 6. Flow patterns of unburned char and fine coke.

分のガス流速が小さくなっている。このガス流の傾向の差異により粉体蓄積を考慮した場合には炉内の圧損が大きくなっている。充填物表面と羽口前の圧力差は、動的粉体のみを考慮した場合で 67.5 kPa、蓄積を考慮した場合で 79.8 kPa であった。この圧損上昇は主に炉芯内流通抵抗の上昇に伴うレースウェイ上部での気流の通過領域の限定によるものと考えられる。

未燃チャーと微粉コークスの動的滞留量の流動傾向を Fig. 6 に示す。未燃チャーの流速はガスのそれよりも小さくなっているが、流れ模様はガス流のそれに非常に近くなっている。微粉コークスの流れ模様もガスの流動パターンと全般的に似通ったものになっているが、その速度は、充填粒子との摩擦によりさらに小さくなっている。これら二粉体の流動傾向の違いは炉芯および融着帯の内部に現れている。これらの領域の内部では気流はほぼ水平になっている部分が形成されている。この部分では気体が粉体を上向きに押し上げる相互作用力が働かず、粒径と密度の大きな微粉コークスは下向きの速度を示している。

Fig. 7 および 8 に微粉チャーと微粉コークスの存在率を示す。羽口から吹き込まれた微粉炭の未燃チャーは、レースウェイから流出すると主に上方に流通するが、その水平方向の分散は小さく、半径方向の中間部に高炉の高さ全体に亘って高濃度領域が形成されている。この傾向は粉体の蓄積の考慮の如何によらず同じであるが、粉体の存在率は小さくなっている。微粉コークスは炉内の中心の底部に高濃度領域が形成されている。微粉コークスはこの領域から低速で上方に移動し、これに伴って中心軸付近にも高濃度領域を形成している。この傾向は蓄積を考慮しても大きな違いはなかった。

蓄積粉については、いずれの微粉の静的滞留量も炉芯内で高濃度を示している。この粉体蓄積により炉芯内の通気

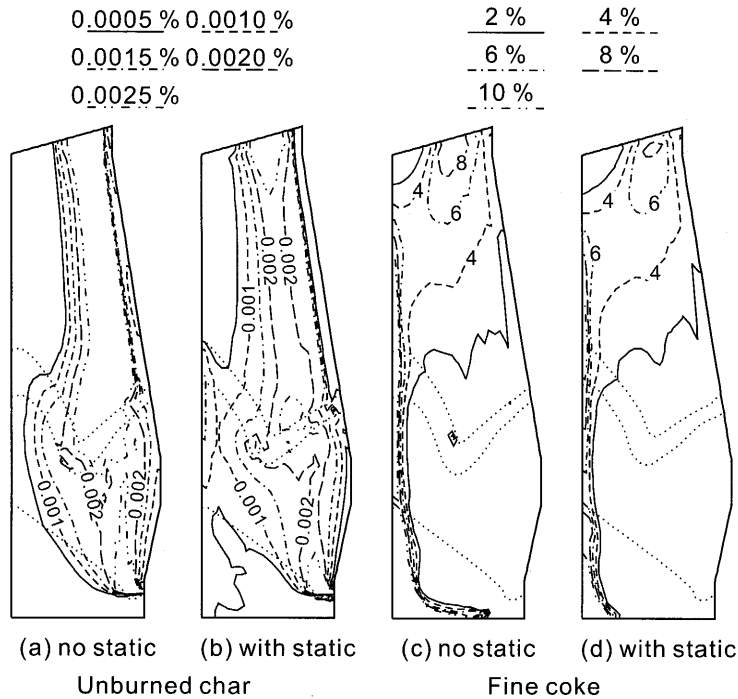


Fig. 7. Volume fractions of dynamic unburned char and fine coke.

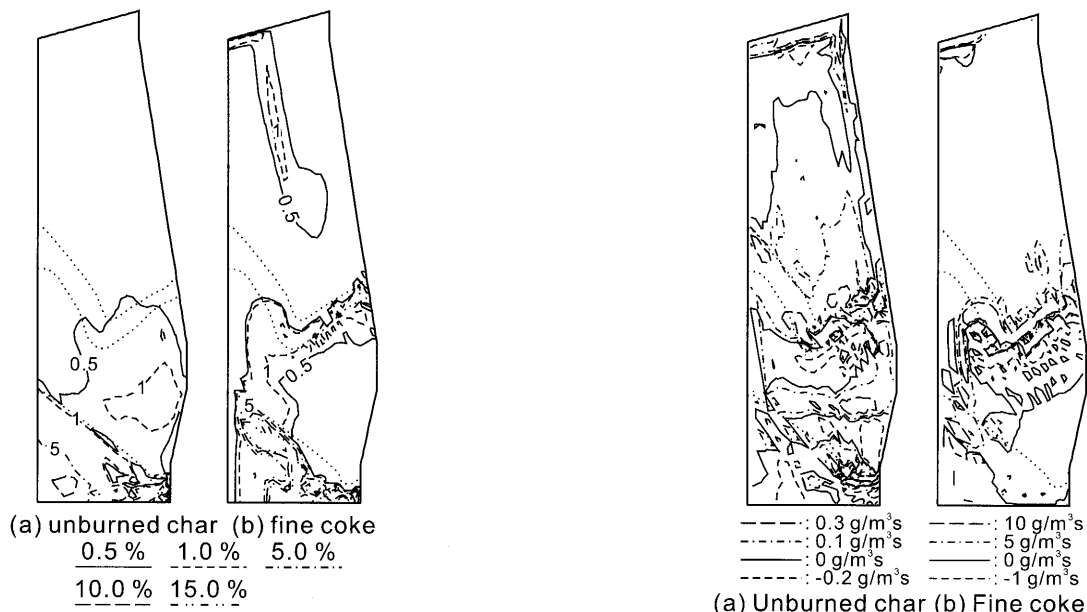


Fig. 8. Volume fractions of static unburned char and fine coke.



Fig. 9. Distributions of powder deposition rates.

性が悪化し、Fig. 5に示すようにガス流が弱められている。その結果として、炉芯内への熱供給量が低下し、Fig. 4(c)に示すように低温領域が形成されている。この炉芯温度低下の機構は粉体の蓄積を考慮しないモデル²¹⁾によっても予想されたものである。未燃チャーと微粉コークスでは炉芯よりも上部における蓄積領域に差異が生じている。未燃チャーはレースウェイの上部に蓄積し、微粉コークスは中心軸に近い領域に蓄積している。この違いは主にFig. 7に示した動的粉体の主流領域の違いによるものと考えられる。

Fig. 9に未燃チャーと微粉コークスの蓄積速度分布を示す。炉底中央部ではガス流量が小さいにも拘わらず蓄積速度が負の値、即ち蓄積粉の脱離が生じていることを示している。これは蓄積した粉体量によるものと考えられる。蓄積粉の脱離は融着帯の下部とシャフト上部でも生じている。これらの領域では強いガス流が蓄積粉を脱離させているものと考えられる。融着帯の根部に蓄積速度の大きい領域が形成されているが、これは融着帯近傍のガス流通方向の変化によりガスの流速が小さくなっているためであると考えられる。

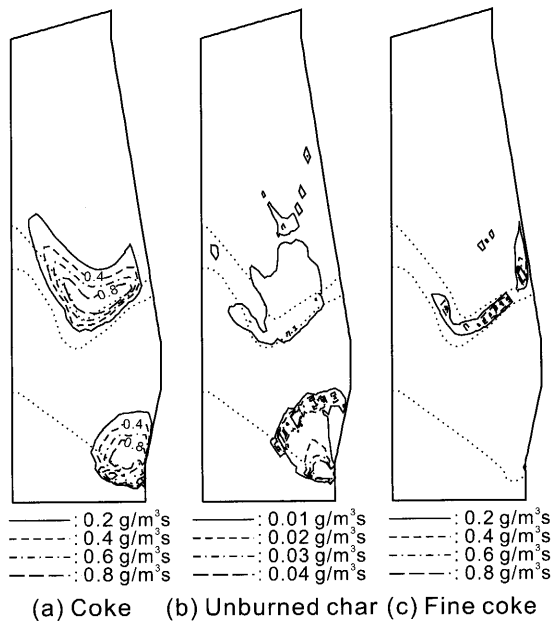


Fig. 10. Distributions of solution loss reaction.

Fig.10に充填コークス粒子，未燃チャーおよび微粉コークスのソリューションロス反応速度分布を示す。ソリューションロス反応が主に生じる領域はレースウェイの周辺部と融着帯上部である。微粉コークスは主に融着帯上部で反応しており，レースウェイ周辺部での反応量はわずかである。微粉コークスが主に融着帯の内部で反応しているのに対して，充填コークス粒子は融着帯の高さ方向の中程から上方に向けて反応領域が形成されている。融着帯よりも上部における蓄積微粉コークスの存在率は非常に小さく，反応界面積は充填コークス粒子よりも大きい。これらの因子が塊コークスと微粉コークスの反応挙動の違いを形成したものと考えられる。未燃チャーのソリューションロス反応の生起領域は融着帯の直下部から形成され，他の炭材よりも反応領域が大きく広がっている。しかし反応速度の値自体は塊コークスおよび微粉コークスよりも小さくなっている。これは主に蓄積未燃チャーの存在量自体が小さいためであると考えられる。これらの反応の生起により動的粉体と静的粉体の化学成分は場所によって変化する。その結果としてこれらの粉体の間の化学成分の正味の交換速度は，蓄積速度に比例しない。Fig.11に未燃チャーの正味の蓄積速度とこれに伴う動的-静的粉体間の炭素の交換速度を比較して示す。この図中には交換速度 $0\text{ g/m}^3\text{s}$ の等速度線のみを示している。全体的な分布形上は互いに類似したものとなっているが，炉下部では反応による両粉体の化学組成の差異により異なる分布を示している。

4. 結言

本研究では，高炉内を流通する二種類の粉体，即ち未燃微粉炭チャーと微粉コークスに関して，それぞれ気流に同

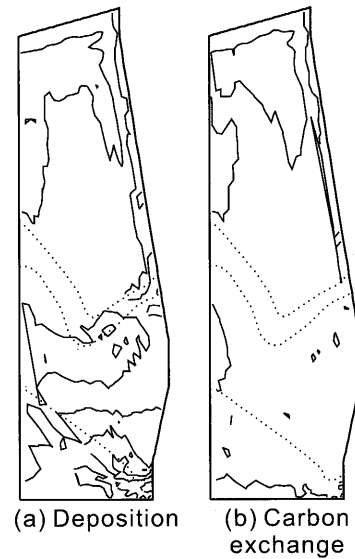


Fig. 11. Unburned char deposition rate and accompanying carbon exchange rate.

伴された動的滞留量と，充填層中に蓄積した静的滞留量を分離して同時に取り扱うことが可能な高炉操業シミュレータを開発し，これを実高炉操業および低還元材比操業の条件に適用して，高炉内の粉体蓄積挙動および炉内物流の制約条件について検討を行った。その結果として，粒径と密度の異なる未燃チャーと微粉コークスは，高炉内部において互いに異なる流動状態や蓄積領域を形成することが明らかになった。

記号

| | | |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| f_i | : 成分“i”の体積分率 | [—] |
| $F_{\phi_i, j \rightarrow i}$ | : 変数“ ϕ_i ”に関する異相間交換速度 | |
| r_d | : 粉体の脱離速度 | [$\text{kg/m}^3\text{s}$] |
| r_s | : 粉体の付着速度 | [$\text{kg/m}^3\text{s}$] |
| S_{ϕ_i} | : 変数“ ϕ_i ”に対する生成項 | |
| u_i | : 速度 | [m/s] |
| ε_i | : 充填率 | [—] |
| ε_i^0 | : 成分“i”単一層の充填率 | [—] |
| Γ_{ϕ_i} | : 有効拡散係数 | [m^2/s] |
| ω_i | : 質量分率 | [—] |
| ω_i^b | : 構成物の質量分率 | [—] |
| ϕ_i | : 解くべき変数 | |
| ρ_i | : 密度 | [kg/m^3] |
| ρ_i^0 | : 単一構成物層の密度 | [kg/m^3] |
| 添え字 | | |
| sf | : 蓄積粉 | |
| s | : 固体 | |
| burden | : 装入物 | |

文献

- 1) K.Kadoguchi, T.Goto, R.Ito, T.Yabata and M.Shimizu: *Res. Dev. (Kobe Steel, Ltd)*, **46** (1996), 2.
- 2) A.Maki, A.Sakai, N.Takagaki, K.Mori, T.Ariyama, M.Sato and R.Murai: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 650.
- 3) M.Sato, R.Murai, T.Ariyama, A.Maki, A.Shimomura and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 37.
- 4) T.Maruyama, A.Maki, A.Shomomura, I.Okochi, K.Mori, M.Sato and R.Murai: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 834.
- 5) K.Nozaawa, T.Maki, K.Shibata, T.Goto, R.Hori and Y.Matsui: *CAMP-*

- ISIJ*, **11** (1998), 833.
- 6) K. Takeda and N. Ishiwata: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 123.
 - 7) T. Akiyama and Y. Kajiura: *Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation*, ed. by K. Ishii, Pergamon-Elsevier Science Ltd., Oxford, (2000), 169.
 - 8) M. Ichida, T. Nakayama, K. Tamura, H. Shiota, K. Araki and T. Sugisaki: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 1132.
 - 9) H. Yamaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 403.
 - 10) K. Shibata, M. Shimizu, S. Inaga, R. Takahashi and J. Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 236.
 - 11) K. Kusakabe, T. Yamaki, S. Morooka and H. Matsuyama: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1407.
 - 12) J. Chen, T. Akiyama, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 133.
 - 13) T. Ariyama, M. Sato and Y. Asakawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22** (1996), 171.
 - 14) H. Yamaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 2194.
 - 15) K. Shibata, M. Shimizu, S. Inaba, R. Takahashi and J. Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1267.
 - 16) H. Yamaoka and Y. Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1633.
 - 17) P.R. Austin, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 458.
 - 18) P.R. Austin, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 748.
 - 19) J.A. Castro, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 637.
 - 20) J.A. Castro, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 44.
 - 21) H. Nogami, P.R. Austin, J. Yagi and K. Yamaguchi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 500.
 - 22) S. Pintowantoro, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 304.
 - 23) M.A. Ribas, H. Nogami, J. Yagi and R. Takahashi: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 303.
 - 24) J.A. Castro, H. Nogami and J. Yagi: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 18.
 - 25) N. Hidaka, T. Matsumoto, K. Kusakabe and S. Morooka: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **33** (2000), 152.
 - 26) S. Watanabe, K. Takeda and K. Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 8.