

金属製錬反応の速度論Ⅲ

—無次元数とプロセス解析例—

北 村 信 也*

5. 次元解析と無次元数⁽¹⁾⁽²⁾

平衡定数や活量係数等の熱力学的数値は、実験装置の規模や方法に依らず得られる値であるため、実操業の解析にもそのまま用いる事ができる。しかし、物質移動係数のような速度論的な数値は、攪拌条件だけでなく実験装置のサイズにも影響を受けるため、実験室で得た値で実操業の解析をする事はできない。速度論的な数値を他の条件へ適用するには、無次元化という方法を用いて無次元式にする必要がある。

5・1 次元解析

量の次元とは、ある量体系に含まれる量とその量体系の基本量との関係を、基本量と対応する因数の冪乗の積として示す表現である。例えば平面図形の面積は、係数を無視すれば「辺の長さ」や「円周の長さ」などの違いはあるが、全て「長さ」×「長さ」として表される。また、仕事は「長さ」×「力」、圧力は「力」/「面積」=「長さ」⁻²×「力」で表され、さらに力は「長さ」×「質量」×「時間」⁻²になる。国際量体系(ISQ)においては、7つの物理量が基本量として規定されており、それぞれの基本量に独立の次元が与えられ、さらに次元の記号も規定されている(表5.1)。

言い換えれば、次元解析とは、物理量の間になり立つ関係を次元の観点から整理するもので、最も端的に言えば、実験式を導いたときに左辺と右辺の次元が一致しているのを確認する事である。また、無次元数とは次元を持たないパラメータである。

5・2 Πの定理

実験結果を解析する場合、何個の無次元数を使うべきかを

表 5.1 7つの基本次元.

| | 長さ | 質量 | 時間 | 電流 | 温度 | 物質質量 | 光度 |
|--------|------|-------|----|------|------|------|------|
| 次元の記号 | L | M | T | I | Θ | N | J |
| SI基本単位 | メートル | キログラム | 秒 | アンペア | ケルビン | モル | カンデラ |
| 記号 | m | kg | s | A | K | mol | cd |

判断するにはΠの定理を用いる。物理現象に関与する物理量を x_1, x_2, \dots, x_m として、それらの間に式(5.1)が成り立つものとする。

$$f_m(x_1, x_2, \dots, x_m) = 0 \quad (5.1)$$

物理量に含まれる基本次元の数を n 個とし、 $x_1^{\alpha_1}, x_2^{\alpha_2}, \dots, x_m^{\alpha_m}$ の積によって無次元数Πを作ると、その数は $(m-n)$ 個であり、式(5.1)は式(5.2)で置き換えられる。

$$f_m(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_m) = 0 \quad (5.2)$$

このようにして必要な無次元数の数は分かったが、無次元数の形は実験で決定しなければならない。

例えば、水中を浮上する球形気泡の液側物質移動について次元解析をしてみる。気泡とともに移動する座標からみると、液が気泡の表面を下降する流れと見なすことができる。ガス側の物質移動を無視して、この現象に関与する物理量を挙げると、液相側物質移動係数; $k_L[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、気泡の直径; $d_B[\text{m}]$ 、気泡の浮上速度; $u_B[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、液中の拡散係数; $D_{AB}[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ 、液の粘性係数; $\mu[\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ 、液の密度; $\rho[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$ の6個となる。

$$f(k_L, d_B, u_B, D_{AB}, \mu, \rho) = 0 \quad (5.3)$$

ここに含まれる基本単位は、L, M, Tの3個であるため、必要な無次元数の数は $(6-3) = 3$ 個になる。気泡周囲の流れ

* 東北大学名誉教授

Kinetics of Metal Smelting Reaction III —Dimensionless Number and Examples of Process Analysis—; Shin-ya Kitamura (Emeritus Professor, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *dimensional analysis, dimensionless number, emulsion, cavity depth, unreacted core model, melting rate, two vessel model*

2020年6月24日受理[doi:10.2320/materia.60.218]

の状態が物質移動に影響すると考えられるため、無次元数の1つは後記するレイノルズ数($Re = d_B \cdot u_B \cdot \rho / \mu$)とすると、 k_L , d_B , D_{AB} , μ , ρ の5つの物理量で2個の無次元数を作ればよい。

k_L と他の物理量との関係は式(5.4)になり、次元式は式(5.5)になる。ここで c は比例定数である。

$$k_L = c d_B^{r_1} D_{AB}^{r_2} \mu^{r_3} \rho^{r_4} \quad (5.4)$$

$$[LT^{-1}] = [L]^{r_1} [L^2 T^{-1}]^{r_2} [ML^{-1} T^{-1}]^{r_3} [ML^{-3}]^{r_4} \quad (5.5)$$

左辺と右辺の次元を比べると、 L については $1 = r_1 + 2r_2 - r_3 - 3r_4$, T については $-1 = -r_2 - r_3$, M については $0 = r_3 + r_4$ が成り立つ。これより、 $r_1 = -1$, $r_2 = r_4 + 1$, $r_3 = -r_4$ となるので、式(5.4)は式(5.6)になり、左辺を無次元になるように整理すると式(5.7)になる。

$$k_L = c d_B^{-1} D_{AB}^{1+r_4} \mu^{-r_4} \rho^{r_4} \quad (5.6)$$

$$\frac{k_L d_B}{D_{AB}} = c \left(\frac{\mu}{D_{AB} \rho} \right)^{r_4} \quad (5.7)$$

左辺は後記するシャーウッド数(Sh)右辺はシュミット数(Sc)であるため、レイノルズ数も含めて書き直すと式(5.8)となる。

$$Sh = c Re^a Sc^b \quad (5.8)$$

この式は物質移動係数を無次元化して表す場合に良く用いられる。平行平板からの物質移動を境界層理論に基づき解くと式(5.9)が、気泡/液体間の物質移動を浸透説で解くと式(5.10)が得られる。

$$Sh = 0.664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.9)$$

$$Sh = 1.13 Re^{1/2} Sc^{1/2} \quad (5.10)$$

5.3 金属製錬で用いられる代表的な無次元数

物質現象に関係する重要な無次元数を一括して表5.2に示

表5.2 金属製錬反応に関係する代表的無次元数.

| 名称 | 無次元数 | 物理的意味 |
|---------|---|---------------------|
| プラントル数 | $Pr = \frac{v}{\alpha}$ | 動粘性係数/熱拡散率 |
| シュミット数 | $Sc = \frac{v}{D_{AB}}$ | 動粘性係数/拡散係数 |
| ヌッセルト数 | $Nu = \frac{hL}{\lambda} = \frac{h\Delta T}{\lambda(\Delta T/L)}$ | 全熱流束/伝導による熱流束 |
| シャーウッド数 | $Sh = \frac{kL}{D_{AB}} = \frac{k\Delta C_A}{D_{AB}(\Delta C_A/L)}$ | 全物質流束/拡散による物質流束 |
| レイノルズ数 | $Re = \frac{Lu}{v} = \frac{\rho u^2}{\mu(u/L)}$ | 慣性力/粘性力 |
| ペクレ数 | $Pe = \frac{Lu}{D_{AB}} = \frac{u C_A}{D_{AB}(C_A/L)}$ | 対流による物質流束/拡散による物質流束 |
| フルード数 | $Fr = \frac{u^2}{gL} = \frac{L^2 \rho u^2}{L^3 \rho g}$ | 慣性力/重力 |
| ウェーバー数 | $We = \frac{\rho u^2 L}{\sigma} = \frac{L^2 \rho u^2}{L \sigma}$ | 慣性力/表面張力 |
| スタントン数 | $St = k/u$ | 物質移動係数/代表流速 |

す。これ以外にも多くの無次元数があるが、どんな無次元数もただ形式的に無次元にしたのではなく、明確な物理的意味を持っている。

ここで、 L :代表長さ[m], u :代表速度[m·s⁻¹], ρ :密度[kg·m⁻³], λ :熱伝導率[J·m⁻¹·s⁻¹·K⁻¹], ν :動粘性係数[m²·s⁻¹], α :熱拡散率[m²·s⁻¹], D_{AB} :拡散係数[m²·s⁻¹], h :伝熱係数[J·m⁻²·s⁻¹·K⁻¹], k :物質移動係数[m·s⁻¹], β :体膨張係数[K⁻¹], g :重力加速度[m·s⁻²], σ :表面張力[N·m⁻¹]である。

5.4 解析例

5.4.1 底吹きガスによるエマルジョンの生成⁽³⁾⁽⁴⁾

スラグ/メタル界面を気泡が通過する時、気泡周囲に生成したメタル液膜の破裂や、気泡の下部に生成したメタル柱の破壊によってエマルジョンが生成すると考えられている(図5.1⁽⁵⁾)。これをメタルエマルジョンと呼ぶが、この挙動を、水、シリコンオイル、水銀等を組み合わせ、気泡1個により上層内の生成されるエマルジョン粒子の平均直径を高速ビデオで測定した。結果の例を図5.2⁽³⁾に示すが、気泡径との関係はあるものの、測定系によって大きな差が見られる。これから無次元相関式を求める。まず、平均粒子径; \bar{r}_d に影響を与える物理量を挙げると、気泡径; r_b [m], スラグ/メタル間とメタル(粒子)/気体間の界面エネルギー; σ_{sd} , σ_{gd} [N/m = J/m² = kg/s²], メタルとスラグの粘度; η_d , η_s

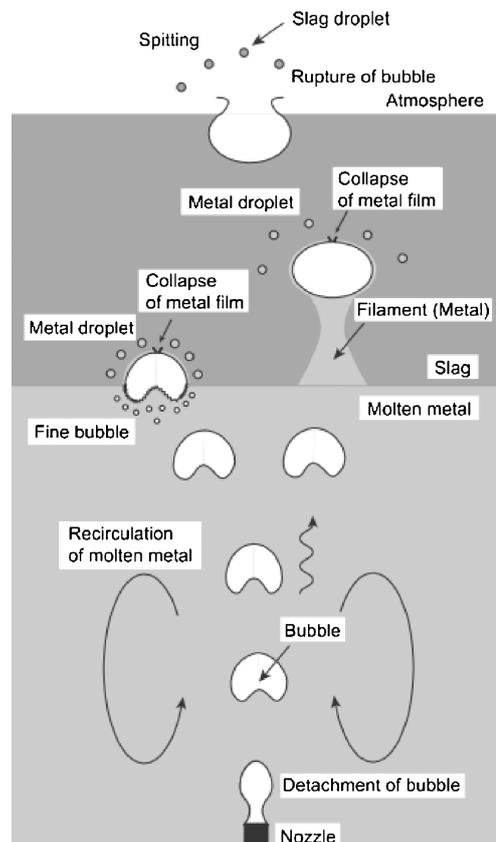


図5.1 気泡が界面を通過する時の諸現象⁽⁵⁾.

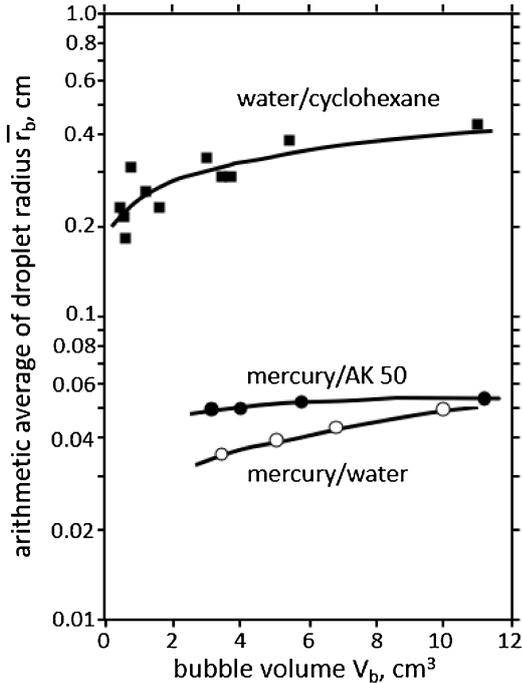


図5.2 気泡体積とエマルジョン粒子径との関係⁽³⁾.

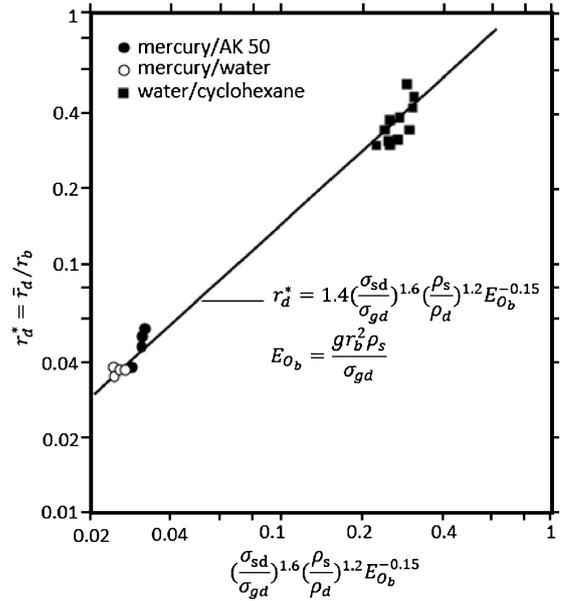


図5.3 実験結果の式(5.13)による整理⁽³⁾.

[Pa·s = N·s/m² = kg/(m·s)], 密度; ρ_d, ρ_s [kg/m³], 及び, 重力加速度; g [m/s²]である(式(5.11)). ここに含まれる基本単位は, L, M, T の3個であるため, 必要な無次元数の数は $(8-3) = 5$ 個になる.

$$\bar{r}_d = f(r_b, \sigma_{sd}, \sigma_{gd}, \eta_d, \eta_s, \rho_d, \rho_s, g) \quad (5.11)$$

そこで, 平均粒子径と気泡径の比 ($r_d^* = \bar{r}_d/r_b$), スラグ/メタル間とメタル(粒子)/気体間の界面エネルギーの比 (σ_{sd}/σ_{gd}), メタルとスラグの粘度比 (η_d/η_s), メタルとスラグの密度比 (ρ_d/ρ_s) を考える. そして, 浮力と表面張力の関係を示す無次元数であるエトベス数 (E_0 ; 式(5.12)) を考慮する事で, 5個の無次元数が得られ, 式(5.13)が得られた.

$$E_0 = \frac{g\rho_s r_b^2}{\sigma_{gd}} \quad (5.12)$$

$$r_d^* = c \left(\frac{\sigma_{sd}}{\sigma_{gd}} \right)^m \left(\frac{\eta_d}{\eta_s} \right)^n \left(\frac{\rho_d}{\rho_s} \right)^p E_0^q \quad (5.13)$$

各定数は実験結果を回帰して求めた結果, 図5.3のように, $c = 1.4, m = 1.6, n = 0, p = 1.2, q = -0.15$ となった.

5・4・2 上吹きガスによる鋼浴の凹み深さ⁽¹⁾

鉄鋼製錬では上吹き転炉による脱炭精錬が広く用いられている. この時, 上吹き噴流の強さは脱炭反応の効率やスラグの FeO 濃度等に大きな影響を与える. この上吹き噴流の強さを表す指標として, 噴流により鋼浴表面に生成する凹み(キャビティ)の深さが用いられている(図5.4). この現象に関係する物理量を挙げると, 凹み深さ; L [m], 浴面から噴流出口までの距離; h [m], 噴流出口の直径; d [m], 溶鋼とガスの密度; ρ_l, ρ_g [kg/m³], ガスの噴出速度; v [m/s], 重力加速度; g [m/s²]の7個になる. ここに含まれる基本単位は, L, M, T の3個であるため, 必要な無次元数の数は $(7-3) = 4$ 個になる.

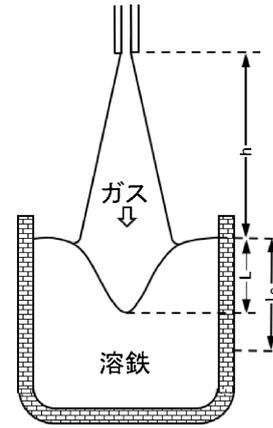


図5.4 上吹きガスによるキャビティの生成.

そこで, 幾何学的条件から凹み深さと噴流出口の直径の比 ($\pi_1 = L/d$), 浴面から噴流出口までの距離と凹み深さの比 ($\pi_2 = h/L$) をとり, 流体の条件からフルード数 ($\pi_3 = v/(dg)^{1/2}$) を, そして溶鋼とガスの密度比 ($\pi_4 = \rho_l/\rho_g$) を考えた. また, π_2 では目的である L が陰関数として含まれる不便であるため, $h=0$ での L の値 (L_h) で置き換えた ($\pi_2' = h/L_h$). 水/空気系での実験で π_1, π_2', π_3 の関係を求め, 実用的に使いやすいよう, v を酸素供給速度; F_{O_2} [Nm³/s] で書き換えた結果, 式(5.14)を得た.

$$L = L_h \exp(-\beta h/L_h), \quad L_h = \alpha (F_{O_2}/d\sqrt{g})^{2/3} \quad (5.14)$$

尚, α, β は試験転炉を用いた実験から決定し, それぞれ, 0.78, 63.0である.

6. 金属製錬プロセスに関する解析方法

ここでは, 前節までで示した以外の基本的な解析方法を紹介する.

6・1 未反応核モデル⁽⁶⁾

未反応核モデルは、鉄鉱石の還元のような気固反応で、反応によって生成する相が多孔質で、気体中の反応成分は生成物相内を拡散して未反応物の表面まで到達する事で反応が持続し、反応は未反応物表面でのみ進行する場合に適用される(図6.1)。

この反応の素過程として以下を考える。

- (1) 反応ガスの気相側境膜層内拡散
- (2) 反応ガスの多孔質反応生成物層内の気孔内拡散
- (3) 反応核表面での化学反応

気相側境膜層内の拡散流速は式(6.1)で表せる。ここで、 k_g は気相側境膜層内の物質移動係数で、境膜説では $k_g = D/\delta_0$ になる。ここで、 δ_0 は境膜厚である。

$$N_g = 4\pi r_0^2 k_g (C - C_0) \quad (6.1)$$

気孔内拡散については C を反応生成物層内の任意の面 r における反応ガスの濃度とすると式(6.2)で表され、これを r_0 から r_i まで積分すると式(6.3)が得られる。

$$N_p = 4\pi r^2 D_{\text{eff}} \frac{dC}{dr} \quad (6.2)$$

$$N_p = 4\pi D_{\text{eff}} \frac{r_i r_0}{r_0 - r_i} (C_0 - C_i) \quad (6.3)$$

ここで、 D_{eff} は気孔内気体拡散係数であって、自由空間における拡散係数 D_0 と気孔率 ϵ 、迷宮度係数 ξ を用いて、 $D_{\text{eff}} = D_0 \epsilon \xi$ で表される。迷宮度係数とは複雑な経路を持つ気孔による拡散の妨害効果を示すもので1より小さな値である。

界面化学反応は式(6.4)で表される。ここで C' は反応によって生成する気体の濃度であるが、反応によって消費される気体のモル数と、生成ガスのモル数が等しいとし、反応ガスの平衡濃度を C^* とすると式(6.5)になる。

$$r_R = 4\pi r_i^2 k_r \left(C_i - \frac{C_i'}{K} \right) \quad (6.4)$$

$$r_R = 4\pi r_i^2 k_r \frac{1+K}{K} (C_i - C^*) \quad (6.5)$$

反応が定常状態であれば $N_g = N_p = r_R = r_{\text{ov}}$ になるので、 C_0 、 C_i が消去でき式(6.6)が得られる。

$$r_{\text{ov}} = \frac{4\pi r_0^2}{\frac{1}{k_g} + \frac{r_0}{D_{\text{eff}}} \frac{r_0 - r_i}{r_i} + \frac{K}{k_r(1+K)} \frac{r_0^2}{r_i^2}} (C - C^*) \quad (6.6)$$

総括物質移動係数 k_t を考えると式(6.7)のように表され、右辺分母の第一項は気相側境膜拡散に対する抵抗、第二項は気孔内拡散に関する抵抗で、第三項は化学反応に対する抵抗である。

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_g} + \frac{r_0}{D_{\text{eff}}} \frac{r_0 - r_i}{r_i} + \frac{K}{k_r(1+K)} \frac{r_0^2}{r_i^2} \quad (6.7)$$

還元率 R を $1 - (r/r_0)^3$ で定義すると式(6.8)が得られ、これを積分すると式(6.9)となり、還元率と時間の関係が導出される。ここで、 d_0 は反応に供される元素の初期濃度であり、鉄鉱石のCOによる還元であれば、鉱石中の酸素濃度である。

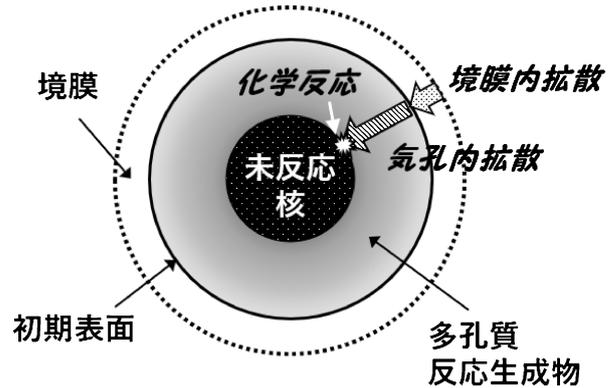


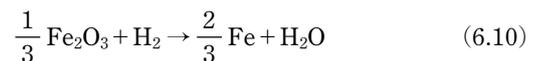
図6.1 未反応核モデル。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3}{\frac{1}{k_g} + \frac{r_0}{D_{\text{eff}}} \{(1-R)^{-1/3} - 1\} + \frac{K}{k_r(1+K)} \frac{1}{(1-R)^{2/3}}} \times \frac{1}{r_0 d_0} (C - C^*) \quad (6.8)$$

$$\frac{R}{3k_g} + \frac{r_0}{6D_{\text{eff}}} \{1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)\} + \frac{K}{k_r(1+K)} \{1 - (1-R)^{1/3}\} = \frac{C - C^*}{r_0 d_0} \times t \quad (6.9)$$

この式に従い、時間と R 、 $\{1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R)\}$ 、又は、 $\{1 - (1-R)^{1/3}\}$ の関係をプロットすれば律速過程が明らかになる。

応用例として、酸化鉄ペレットの単一粒子を水素ガスで還元する場合を示す⁽⁷⁾。式(6.10)に示す反応の反応速度を、式(6.11)のように固体粒子層体積 V_B 、反応に消費された水素のモル数 n を用いて表す。



$$R^* = -\frac{1}{V_B} \frac{dn}{dt} \quad (6.11)$$

総括反応速度は式(6.6)と同じであるが、反応界面積を形状係数($\phi =$ 粒子と同体積の球の表面積/粒子の表面積)と空間率 ϵ を考慮すると式(6.12)になる。

$$R^* = \frac{3(1-\epsilon)/\phi r_0}{\frac{1}{k_g} + \frac{r_0}{D_{\text{eff}}} \frac{r_0 - r_i}{r_i} + \frac{K}{k_r(1+K)} \frac{r_0^2}{r_i^2}} (C - C^*) \quad (6.12)$$

ここで、気相側境膜層内の物質移動係数 k_g 、気孔内気体拡散係数 D_{eff} を計算するための迷宮度係数 ξ 、化学反応速度定数 k_r 、平衡定数 K は、それぞれ文献値から推定し、境膜内拡散抵抗、気孔内拡散抵抗、化学反応抵抗を評価した。粒子径0.2 cm、未還元ペレットの気孔率0.5、気体流速4 cm/sの場合に、還元率(f)毎に、各抵抗の比率と温度の関係を示したものが図6.2である。これより、還元反応の初期には、高温では境膜内拡散抵抗が支配的であるが低温では化学反応抵抗が支配的であるのに対して、還元反応が進むとともに、低温でも気孔内拡散抵抗が増加する事がわかる。尚、575°C

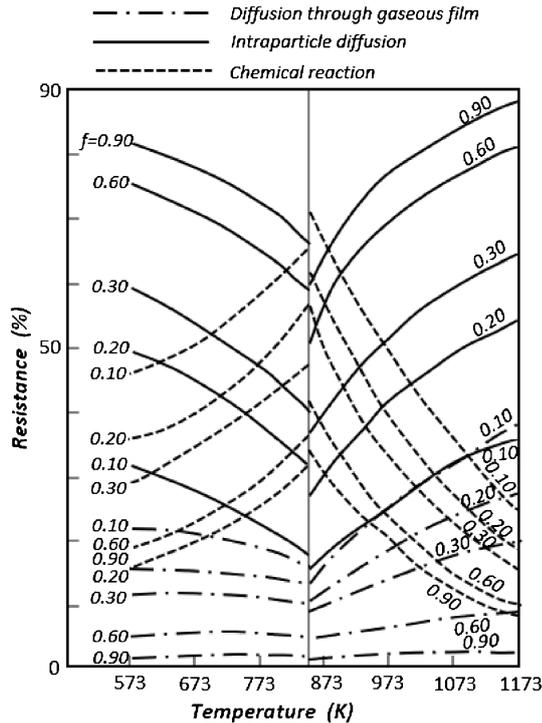


図6.2 酸化鉄ペレットの還元に対する各抵抗の寄与率⁽⁷⁾.

を境に不連続になっているのは、575°Cより低温側と高温側で化学反応速度定数と平衡定数に対して別々の式を用いているためである。

6・2 固体の溶解モデル⁽⁶⁾⁽⁸⁾

金属製錬プロセスでは、スクラップのようになりサイクルされる金属や合金元素として添加される金属がメタル浴で溶解したり、精錬剤として添加された固体酸化物がスラグ浴で溶解したりする。全くの同一組成の添加物であれば、単に伝熱で溶解が進むが、多くの場合は、固/液反応により界面での組成変化を伴って溶解が進む。例えば、鉄鋼製錬でのスクラップの溶鉄への溶解速度は、伝熱速度と溶鉄からスクラップへの浸炭速度のバランスで決まり、同じく鉄鋼製錬での生石灰のスラグへの溶解は界面での低融点相の生成に依るため、伝熱ではなく界面での物質移動速度が律速する。

ここでは固体酸化物の溶解速度を考える。最も単純に、固体酸化物は純粋で、その酸化物を濃度 C_0 で含む液体スラグに溶ける場合に、液相中の濃度境界層における拡散が律速すると仮定する。この場合は、溶解速度 v (界面の移動速度; $m \cdot s^{-1}$) は、液体スラグ中の飽和溶解度を C_{sat} 、物質移動係数を k_L ($m \cdot s^{-1}$) とすると式(6.13)で表される。

$$v = k_L (C_{sat} - C_0) \quad (6.13)$$

一方、ある酸化物を濃度 C_1 で含む固体酸化物が、その酸化物を濃度 C_0 で含む液体スラグに溶ける場合を考える。液体中の濃度境界層における、その酸化物の拡散が律速すると仮定すると、液体中の拡散は式(6.14)で表す事ができる。

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6.14)$$

ここで、 C 、 D_L は液体スラグ中の当該酸化物の濃度と拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$) であり、 t は時間 (s) である。

定常状態 ($\partial C / \partial t = 0$) の場合の解は式(6.15)になる。

$$C = C_L + (C_0 - C_L) \frac{1 - \exp\left(-v \frac{x}{D_L}\right)}{1 - \exp\left(v \frac{\delta}{D_L}\right)} \quad (6.15)$$

ここで、 δ は境界層の厚さ (m)、 C_0 、 C_L はバルク、界面の濃度である。これより、固体の溶解速度 v は式(6.16)で表される。

$$v = \frac{D_L}{\delta} \ln \left(1 + \frac{C_L - C_0}{C_1 - C_L}\right) = k_L \ln \left(1 + \frac{C_L - C_0}{C_1 - C_L}\right) \quad (6.16)$$

式(6.13)や式(6.16)における物質移動係数 k_L に関しては、固体平板や固体円柱からの強制対流下の液体への物質移動(溶解)に対する J 因子を用いた式(6.17)の関係が得られている。

$$J = St \times Sc^a = \text{const} \times Re^b \quad (6.17)$$

ここで、 St 、 Sc 、 Re は 5・3 節で示した無次元数の、 Stanton 数、シュミット数、レイノルズ数である。

液体に浸漬させた円柱を回転させて物質移動速度を測定する実験を、Steel/Al, Cu/Pb, Sn/Hg 等の様々な組み合わせで行った結果を解析した例を図6.3⁽⁹⁾に示す。これで得られた実験式を式(6.18)に示すが、異なる系に対しても良く対応している。これは、いずれの場合も熔融金属中の物質移動が律速しているためである。

$$J = St \times Sc^{2/3} = 0.0065 \times Re^{-0.25} \quad (6.18)$$

同様な手法で、石灰焼結体の熔融スラグへの溶解速度を測定した例を示す⁽¹⁰⁾。実験は試薬の CaO を焼結して作成した円柱を熔融スラグ中で回転させ、直径減少量から溶解速度を測定している。代表的な結果を図6.4に示すが、回転数の増加に伴い溶解速度も大きくなっている。このような結果から、スラグ内物質移動律速を仮定し式(6.19)に従い物質移動係数 (k_s) を算出した。

$$-\frac{dr_{rod}}{dt} = \frac{k_s \rho_s}{100 \rho_{rod}} \Delta (\% \text{CaO}) \quad (6.19)$$

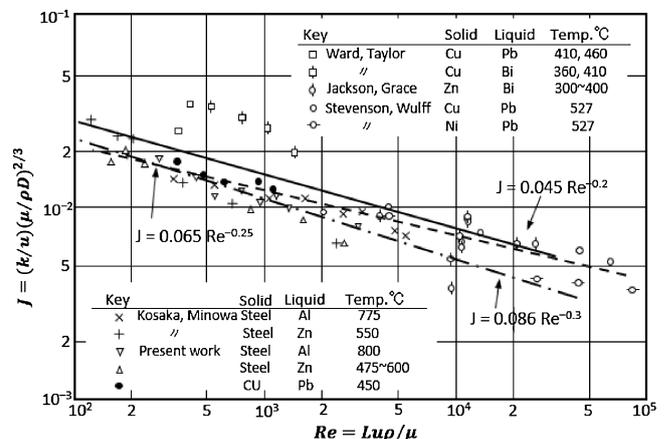


図6.3 種々の系での円柱回転試験結果の J 因子での整理⁽⁹⁾.

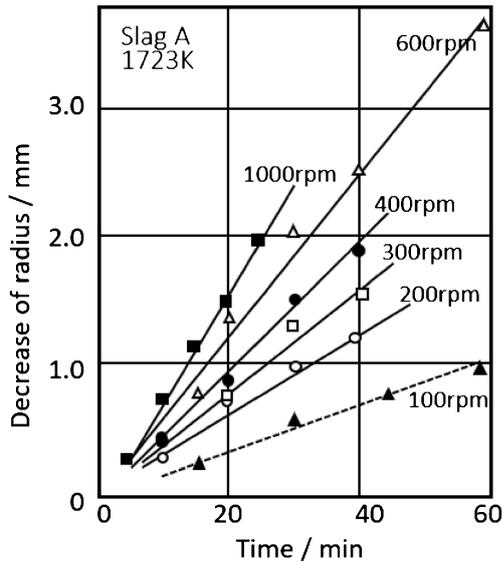


図6.4 生石灰焼結体のスラグへの溶解速度⁽¹⁰⁾.

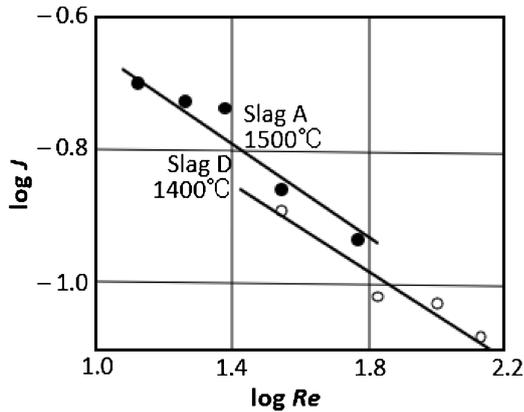


図6.5 生石灰の溶解速度の式(6.17)での整理⁽¹⁰⁾.

ここで、 r_{rod} は石灰焼結体円柱の半径、 ρ_s, ρ_{rod} はスラグ、焼結体の密度、 Δ (%CaO) はスラグ中の CaO 濃度と飽和 CaO 濃度との差である。得られた物質移動係数を式(6.17) ($a=2/3$ とした)で整理したところ図6.5のように良い対応が見られ式(6.20)が得られている。

$$J = St \times Sc^{2/3} = 0.384 \times Re^{-0.31} \quad (6.20)$$

ところで、式(6.17)を回転速度が一定として粘度(η)と拡散係数(D)を用いて書き直すと、式(6.21)になる。ここで A は定数である。

$$k = A \times \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{-(a+B)} \times D^a \quad (6.21)$$

熔融スラグ密度の温度依存性は小さいので無視し、両辺の対数を取り、上記の実験で得られた $a=2/3$, $b=-0.31$ とすると式(6.22)になる。

$$\log k = \log A - \left(\frac{2}{3} - 0.31\right) \log \eta + \frac{2}{3} \log D \quad (6.22)$$

この関係からわかるように物質移動係数の活性化エネルギーは粘度と拡散係数の活性化エネルギーから求められる。粘

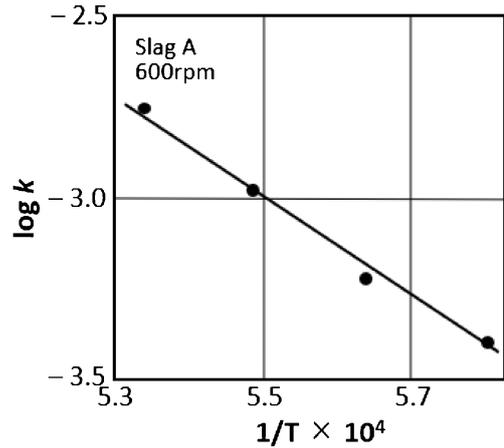


図6.6 生石灰の溶解速度の温度依存性⁽¹⁰⁾.

度と拡散係数の活性化エネルギーを、それぞれ約 210 kJ/mol, 約 290 kJ/mol すると計算値は約 225 kJ/mol となる。測定された物質移動係数の温度依存性を図6.6に示すが、これから計算された活性化エネルギーは 265 kJ/mol であり、上記の理論値と良く一致し、この実験で得られた現象が物質移動律速であることを示している。

6.3 攪拌混合と2槽モデル

金属製錬プロセスにおいて攪拌混合は重要である。攪拌混合が不十分の場合には、上記の界面での物質移動速度や化学応速度ではなく、マクロ的な混合がプロセスの反応速度を律速する場合もある。ここでは、製鋼プロセスで用いられている代表的な装置であるRH (Ruhrstahl-Hausen) 真空脱ガス法を例にして説明する。

RH では、図6.7に模式的に示すように、取鍋内容鋼中に浸漬した2本の管のうち1本(上昇管)に Ar ガスを吹き込み、見かけの密度を小さくする事で溶鋼を真空槽内に上昇させる。溶鋼は槽内で真空に曝されて脱ガス反応(脱炭や脱水素)を起こしたのち、他の1本(下降管)を通して取鍋中に戻ることで循環する。RH では、このエアリフトポンプによる環流速度(Ω : kg/s), が非常に重要であり、式(6.23)⁽¹¹⁾のような経験式が数多く提案されている。

$$\Omega = 11.4 \times (10^3/60) \times (q_{up} \times 60 \times 10^3)^{1/3} \times D_{RH}^{4/3} \times \left(\ln \frac{P_N}{P_V}\right)^{1/3} \quad (6.23)$$

ここで、 D_{RH} は下降管内直径(m), q_{up} は上昇管へのガス吹き込み速度(Nm³/s), P_N はガス吹き込み位置の静圧(Pa), P_V は真空度(Pa)である。

RH は物理的にも真空槽と取鍋の2槽から成り立つため、真空槽内でのみ溶鋼化学反応が起こり、真空槽内容鋼と取鍋内容鋼が循環するという2槽モデルが考えやすい⁽¹³⁾。今、図6.7のように、 W_{Ladle}, W_{VAC} を取鍋内と真空槽内の溶鋼質量(kg), $[\%C]_{Ladle}, [\%C]_{VAC}$ を取鍋内と真空槽内の溶鋼中炭素濃度(mass%)とし、真空槽での脱炭反応($[C] + [O] = CO(g)$)の速度を液相側物質移動律速と仮定し、その容量係

