

高炉炉芯形状およびレースウェイ深度測定による 炉下部固体流れの解析

松井 良行*・田中 睦*²・澤山 宗義*・北野 新治*²・今井 孝*³・後藤 秋吉*³

Analyses on Dynamic Solid Flow in Blast Furnace Lower Part by Deadman Shape and Raceway Depth Measurement

Yoshiyuki MATSUI, Mutsumi TANAKA, Muneyoshi SAWAYAMA, Shinji KITANO, Takashi IMAI and Akiyoshi GOTO

Synopsis : As one of the factors of frequent troubles that occur in the transition period from all-coke operation to PC injection operation in blast furnace as well as increased troubles in recent years, increased size of the blast furnace and high-productivity operation are pointed out. Consequently, great importance is attached to burden distribution control and burden descent condition, or control of melting zone, deadman shape, solid flow at the lower part of furnace and others. In the present study, the reduced stockline surface profile was measured by the reflection intensity of microwave struck from the furnace top after blow-off with stockline reduced, and investigation was made on the countermeasures for changes in the raceway depth and furnace body profile during operation. As a result, it has been clarified that flow-down of coke into the lower part of blast furnace and inflow into the raceway are greatly subject to the existence of deadman which is the packed structure of the lower part of furnace, and further, they are closely related to dynamic behavior of the raceway and affect changes of the furnace body profile.

Key words: blast furnace; deadman; raceway; micro wave; coal injection; coke; unsteady phenomena.

1. 緒言

国内において粗鋼生産の伸びが、飽和し、鉄源の確保として大型高炉への集約が進むなかで、高出銑操業における操業安定性が注視されている。大型高炉の炉芯の役割については、無用の長物論からその熱量保持機能を評価し、炉芯を不活性なものと思わず、活性であるべきとの考えから、その活性維持の方法論に議論が展開され、コークス品質の重要性が再認識されてきている。その一方で、炉芯の粉コークスの排出は、それ自身の溶銑・溶滓の通過能力によることから炉床径を拡大する弊害に注意が払われ、羽口径と燃料燃焼能力を確保するため最小の炉床径とすべきだとの意見もある¹⁾。

また、微粉炭（以下PC）吹き込み操業の方が、操業トラブルが多い傾向にあること、また、オールコークスからPC吹き込みへの移行時期においてトラブルが、多く発生していること、さらには、近年のトラブル増加の一要因として高炉の大型化と高出銑比操業が指摘されている。このため高炉の大型化、高出銑操業における装入物分布および荷下がり状況あるいは溶解帯、炉芯形状および炉下部固体流れなどの管理が、極めて重要視されてきている。

従来、高炉内充填層において炉芯形状に関しては、冷間

模型実験にもとづいた研究²⁻⁵⁾、すべり線解析³⁻⁷⁾あるいは動的な荷下がり状態を考慮した炉内応力場解析⁸⁾がなされており、応力場の理論面での特徴が、解明されつつある。しかしながら、炉芯形状の計測ならびに炉芯形状の炉下部固体流れに及ぼす実炉現象解析⁹⁻¹¹⁾についての報告は少ない。

そこで、本研究では、減尺休風後において炉頂部より入射した μ 波¹²⁾の反射強度から減尺表面形状の測定を実施し、稼動中でのレースウェイ深度および炉体プロフィールの変化との対応を報告することによって高炉操業技術の更なる向上の一助としたい。

2. 減尺表面形状の測定方法および原理

Fig. 1に、加古川1高炉（三次）（内容積4550m³、火入れ1988年1月27日）の炉体プロフィールおよび μ 波の入射方法を示す。測定は、休風入り時において装入停止後も送風を継続して装入物表面レベルを低下させる減尺休風において休風入り後に実施した。休風入り後において炉頂マンホールから導波管に接続したパラボラアンテナを炉内に設置し、パラボラアンテナから μ 波を入射する。入射した μ 波は、受信波と合成され、発生したビート波の周波数成分

原著論文：ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 10, pp. 1445-1451

平成18年4月28日受付 平成18年5月17日受理 (Received on Apr. 28, 2006; Accepted on May 17, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, 2005, No. 10, pp. 1445-1451)

* (株) 神戸製鋼所技術研究センター (R&D Lab., Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675-0023)

* 2 (株) 神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

* 3 神鋼EN&M (株) EIC 本部 (EIC Div., Shinko EN&M Co., Ltd.)

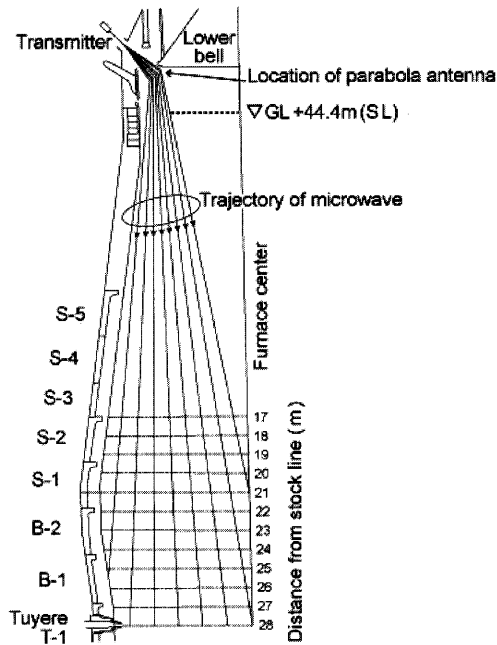


Fig. 1. Microwave technique to determine the deadman shape after schedule stopping with lowering stock level.

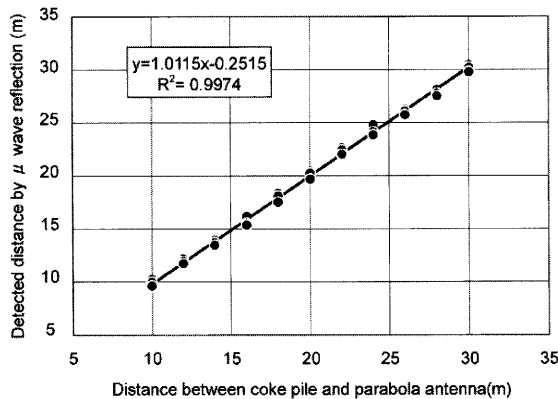


Fig. 2. Accuracy of micro wave reflection measurement for coke pile in yard test.

から装入物表面形状が測定できる。測定に際しては、マンホール入り口のパラボラアンテナの固定軸を回転させることによって炉腹部において炉壁から炉中心までの全半径を標定対象とした。減尺表面プロファイルの標定想定距離は、20mから30mである。

Fig. 2に、炉外でのコークス堆積層での位置標定結果を示す。実測値に対するμ波測定精度は、標準偏差0.32mであることを確認した。実炉では、2000年5月9日より減尺レベルが異なる減尺休風入り後の測定を実施し、その際には、検尺(差指)によって位置標定の精度を確認した。

3. 減尺表面形状の測定結果および考察

3.1 減尺レベルにともなう表面形状の変化

Fig. 3に、減尺レベルが異なる場合での装入物表面形状

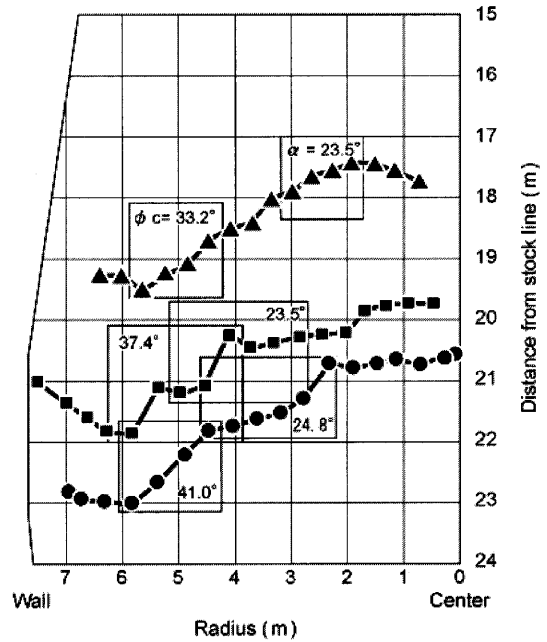


Fig. 3. Surface profiles measured after schedule stop.

の測定結果を示す。装入物表面形状は、レースウェイへの降下の影響を受けるため、周辺部において表面に窪みが生じ、また、減尺レベルが低いほど窪みの傾斜角度 ϕ_c は増大する。

羽田野ら¹¹⁾は、高炉数式モデルによる減尺吹き卸し操業の検討において炉下部では傾斜角度 60° の炉芯コークスの存在を仮定し、減尺末期段階ではこの炉芯コークスが露出状態になると指摘している。本研究においては、減尺表面形状の傾斜角度は、周辺部の窪みの傾斜角および中間部堆積角の両者で構成されることが確認された。また、周辺部の窪みの傾斜角度 ϕ_c の変化に対して中間部堆積角 α は、ほぼ一定の値を示す。片山ら⁸⁾は、高炉内充填層の応力解析において弾性状態と塑性状態を判別し、炉芯を含めた炉下部は塑性状態にあると判別し、下部炉壁近傍は受働状態であると推定している。

したがって、本測定において中間部堆積角 α は、ほぼ一定の値を示すことは、減尺レベルがシャフト下部以下であるため装入物の降下が、朝顔角度の影響を受け、装入物が水平方向に圧縮され、減尺表面が、斜上方に押し上げられようとする状態であるためと考えられる。そこで、シャフト下部以下の減尺表面の粉体層は、受働状態であり、最大主応力は水平方向であると仮定し、 $\alpha=(\pi/4)-(\phi_i/2)$ であることから内部摩擦角 ϕ_i を 42° と求めた¹³⁾。

片山ら⁸⁾は、炉芯形状の推定を目的としたすべり線解析は、炉下部が塑性状態にあるという点において妥当であるが、主働状態あるいは受働状態の何れかを仮定するかという点に関しては問題が残ることを指摘している。したがって、本研究においては、以下に、炉下部固体流れの推定をおこない、実炉現象との照合を行うことによって本仮定の

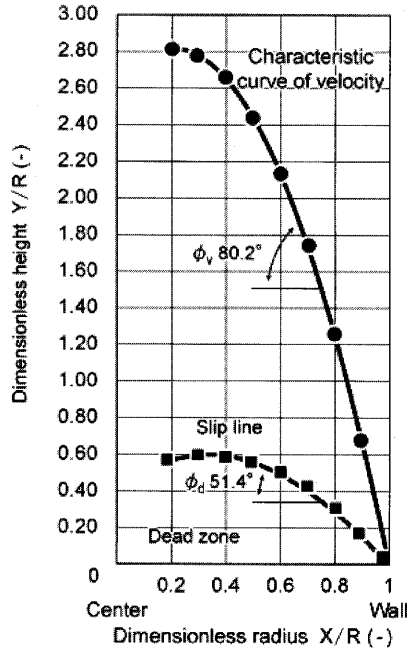


Fig. 4. Calculated slip line and characteristic curve of velocity in two dimensions.

検証を行った。

3.2 塑性理論による炉下部固体流れ場の推定

粉粒体の流れ場は、塑性理論から導かれる滑り線および速度特性線というともに速度不連続線で説明される。高橋ら¹⁴⁾は、二次元高炉内の粒子流れも両特性線で特徴づけられ、炉芯は滑り線で、擬停滞域の境界線は、速度特性線に対応することを確認した。本研究では、高橋らの方法¹⁴⁾を適用してすべり線形状を推定した。

Fig. 4に、炉芯表面に対応する滑り線および擬停滞域に対応する速度特性線の計算結果を示す。滑り線に対応する炉芯角度 ϕ_s は、 51.4° であり、速度特性線に対応する擬停滞域角度 ϕ_r は、 80.2° と推定された。

4. 炉下部固体流れの推定および実炉現象との対応

4.1 朝顔部充填構造の推定およびレースウェイ崩壊周期との対応

高炉の朝顔部は、羽口直上であるため熱負荷が高く、レンガの損耗速度が比較的にはやく、ステープ・クーラーの損傷が注視される¹⁵⁾。さらに、朝顔部は、レースウェイへのコークス供給路が狭隘化する部位であるため、炉下部荷下がり支配する部位でもあり、ステープ・クーラーの損傷にも影響すると考えられる。本研究では、上述の解析から得られた内部摩擦角 ϕ_i および擬停滞域角度 ϕ_r から朝顔部の粉体圧を検討した。

Fig. 5に、朝顔部を逆円錐ホッパーに見立てた概念図を示す。

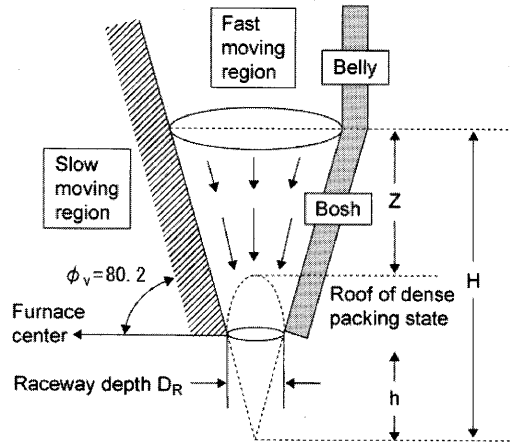


Fig. 5. Conceptual flow pattern and coordinate in bosh assumed as hopper.

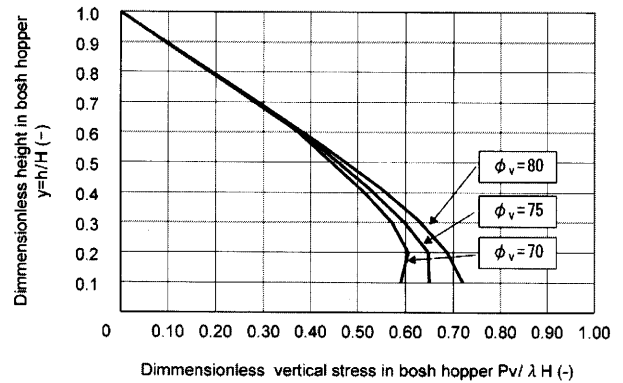


Fig. 6. Distribution of vertical pressure in bosh hopper.

Fig. 6に、逆円錐の貯槽（ホッパー）の粉体圧の青木の方法¹⁶⁾を適用した朝顔部の高さ方向における粉体圧分布の計算結果を示す。ここで、 P_v ：粉体圧鉛直成分、 λ ：嵩密度、 H ：朝顔高さを示す。 $y=h/H=0.2$ において粉体圧の極大値をとる。この点が、逆円錐ホッパーの粉体圧の特異性を示すものであるが、閉塞現象は、この粉体圧の極大値で起こりやすい¹⁷⁾。この閉塞現象は、レースウェイの崩壊周期として検出できると考えられるため以下に高炉羽口から入射したマイクロ波反射強度によるレースウェイ深度測定結果による検証を行った。

Fig. 7に、レースウェイの伸張および崩壊過程を繰り返しながら形成されるレースウェイの動的過程の田村ら¹⁸⁾による模式図を示す。レースウェイの旋回運動と上方からの荷重によってすべり線OPが形成される。コークス燃焼によってレースウェイ内でのコークス運動量が減少するため余剰となったガス運動量によってレースウェイは、図中 D_R まで伸張する。その一方で、レースウェイ内にコークスが流入するため、ガス運動量が、流入コークスに付与され、レースウェイは、図中 D_{R0} まで収縮する。レースウェイは、この短周期での伸張・収縮を繰り返しながら擬定常的なレースウェイを形成すると考えられる。

マイクロ波反射強度によるレースウェイ深度測定におい

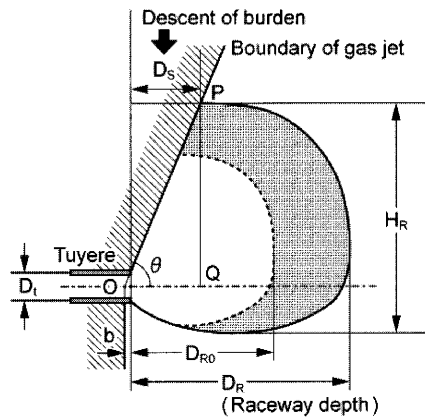


Fig. 7. Formation of raceway on collapsing cycle after Tamura et al. (1991).

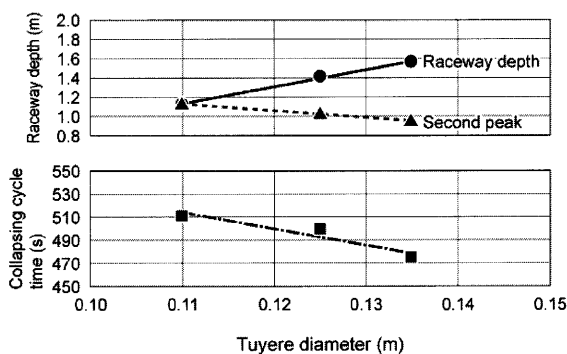


Fig. 8. Effect of tuyere diameter on raceway structure and collapsing cycle time.

では、 μ 波反射強度のピーク検出位置をレースウェイ深度として採用できることから、短周期解析においては、 μ 波反射強度の第2ピーク検出位置から収縮時のレースウェイ深度を検出できる。また、ピーク検出位置から第2ピーク位置への遷移時間をレースウェイ崩壊周期として定義した。

Fig. 8に、マイクロ波反射強度によるレースウェイ深度測定における定常操作時でのレースウェイ深度実測値、第2ピーク検出位置およびレースウェイ崩壊周期に及ぼす羽口径の影響を示す¹⁹⁾。羽口径が広いほど第2ピーク位置は浅く、また、レースウェイ崩壊周期は短い。これは、各送風羽口の差圧によって分配されるため羽口径が広いほど支管風量が多く、レースウェイに流入するコークスの流束が大きいため短時間で収縮し、またレースウェイは小さくなりやすいためと考えられる。

田村ら¹⁸⁾は、君津3高炉のオールコークス操作時におけるコークス輝度測定によるレースウェイ崩壊周期を、5~6分であることを報告しており、PC吹き込み下でのレースウェイ崩壊周期は、オールコークス操作時よりも長いことがわかる。レースウェイの安定性は、第一にレースウェイ内でのコークス燃焼の安定性を表しうると考えられる第1ピークの変動、第二にはレースウェイへのコークス流入の

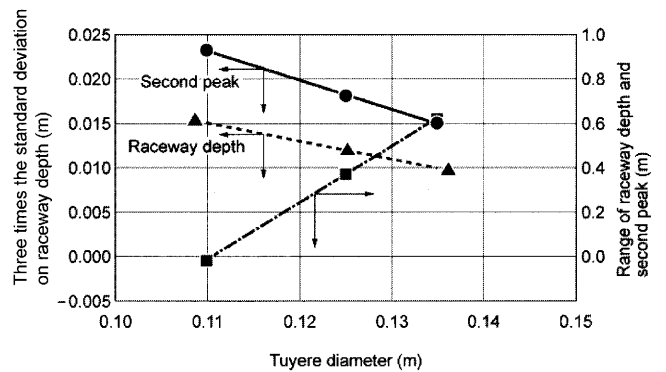


Fig. 9. Effect of tuyere diameter on raceway stability.

安定性を表しうると考えられる第2ピークの変動、および、第三としてはレースウェイ形状の変動幅としての第1ピークと第2ピークの距離（以下レースウェイ深度変動幅）の3つで評価できると考えられる。

Fig. 9に、レースウェイ深度実測、第2ピーク検出位置の変動量とレースウェイ深度変動幅に及ぼす羽口径の影響を示す。羽口径が広いほどレースウェイ深度実測値および第2ピーク検出位置の変動量は低下する一方で、レースウェイ深度変動幅は増大する。以上のことから、レースウェイの安定性には、レースウェイに流入するコークスの流束、すなわち、羽口熱流比²⁰⁾が大きく影響すると考えられる。したがって、羽口熱流比が高いオールコークス操業と羽口熱流比が低いPC多量吹き込み操業では、レースウェイの安定性を規定する要因は異なると推定される。

日高ら²¹⁾は、ホッパー部に発生するすべり線上に作用する極限応力および圧密粉体圧層の高さの関係からホッパー排出流量の脈動周波数の以下に示す推算式を提出している。

$$f = \pi U \gamma_d [(Z_0 - Z_4) \tan \theta]^2 / [W(\gamma_s - \gamma_d)] \dots \dots \dots (1)$$

- ここで、 Z_0 : ホッパー高さ (m)
- Z_4 : ホッパー上面からすべり線発生位置までの距離 (m)
- θ : ホッパーの開き半角 (°)
- U : 平均流動速度 (m/s)
- γ_s : 圧密粉体層の嵩密度 (kg/m³)
- γ_d : 流動状態になったときの粉体層の嵩密度 (kg/m³)
- W : 粉体圧が極限圧力に等しくなったときの充填高さから決定される圧密粉体層の体積 (m³)

なお、上式において日高ら²¹⁾は、ホッパー内において平均流動速度 U を持つ粒子群が圧密層で速度を減少させて一瞬停止状態になると仮定し、その運動量変化から動圧を求め、Waltersの粉体圧推算式²²⁾によるホッパー内の平均鉛直応力を補正することによって圧密粉体層の体積 W を決

定している。

本研究においては、簡単のため、Fig. 4において求められた逆円錐ホッパーにおいて粉体圧の極大値をとる無次元高さ $y=(Z_0-Z_4)/Z_0=0.2$ 以下の逆円錐において実測したレースウェイ深度を直径とする頭を切った逆円錐ホッパー体積を圧密粉体層の体積 W として採用した。また、流動状態になったときの粉体層の嵩密度 γ_d については、実測したレースウェイを球近似し、その表面積からガス空筒速度 U_{RW} を算出し、次式によって圧密粉体層の嵩密度 γ_s から求めた。

$$\gamma_d = \gamma_s \{1 - (U_{RW}/U_{umf})^2\} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 U_{RW} : レースウェイ表面からの噴出ガス流出空筒速度 (m/s)

U_{umf} : コークス流動化開始速度 (m/s)

Fig.10に、マイクロ波反射強度によるレースウェイ深度測定実測値に対する流動粉体層嵩密度の計算値を示す。レースウェイ深度が深いほど流動粉体層嵩密度は増大する。すなわち、レースウェイ深度が深いほどレースウェイへのコークス供給路が拡大するため上昇ガス流に抗してレースウェイに降下するコークスの嵩密度は圧密されやすい。したがって、レースウェイ深度が深いほどコークスのレースウェイへの流入速度は遅いと考えられる。

Fig.11に、マイクロ波反射強度によるレースウェイ深度

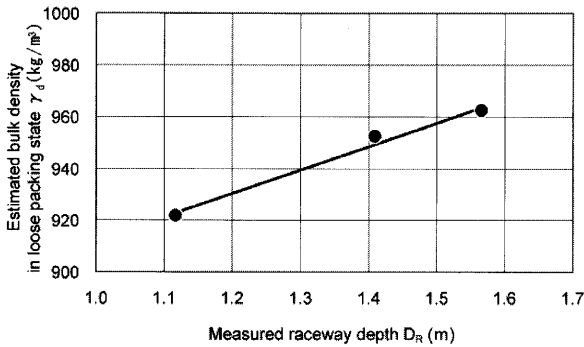


Fig. 10. Estimation of bulk density in loose packing state of bosh hopper.

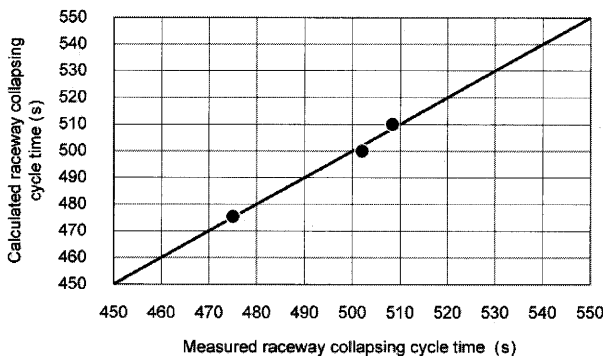


Fig. 11. Comparison of raceway collapsing cycle time between calculation and measurement.

測定によるレースウェイ崩壊周期の実測値と上式(1)および(2)から求めた計算崩壊周期との関係を示す。レースウェイ深度測定によるレースウェイ崩壊周期の実測値と計算崩壊周期は、ほぼ一致する。

したがって、Fig. 4において求められた擬停滞域角度 ϕ_v によって形成される逆円錐ホッパーがレースウェイへのコークス供給路であると考えられることは妥当であると考えられる。

4.2 朝顔部充填構造および炉体プロファイル変化との対応

朝顔部は、レースウェイへのコークス供給路が狭隘化する部位であるため、炉下部荷下がり支配する部位でもあり、上述の脈動降下による炉体との磨耗は、炉体プロファイルの損傷にも影響すると考えられる。

Fig.12に、加古川1高炉において実測した朝顔角度の最大・最小値の経年変化を示す。朝顔角度の測定は、炉腹下端および朝顔下端に設置された付着物測定孔を通して測定した残存厚みから求めた。朝顔レンガは損耗し、鋳物も一部損耗した状態であり、朝顔前面に形成される付着壁の形成が変動するため、朝顔角度は最大・最小値の幅をもって経年推移している。本図において朝顔角度の最大値に着目するとその経年に対する直線性において屈曲点が存在することがわかる。この屈曲点は、80.2°であり、Fig. 4において減尺表面測定から推定された速度特性線に対応する擬停滞域角度 ϕ_v に一致することが明らかとなった。

すなわち、朝顔部は、レースウェイへのコークス供給路が狭隘化する部位であるため、炉下部荷下がり支配し、朝顔角度が擬停滞域角度 ϕ_v 以上の場合には、コークス供給路が狭いため朝顔部の損耗速度が速いと判断される。

以上のことからレースウェイ深度測定によるレースウェイ崩壊周期および朝顔角度の経年変化との検証によって節3.1におけるシャフト下部以下での減尺表面の粉体層は、受働状態であり、最大主応力は水平方向であるとの仮定は、妥当であると判断される。

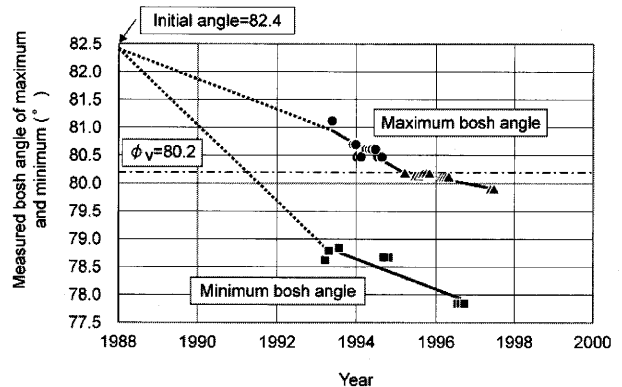


Fig. 12. Transition of bosh angle of Kakogawa No. 1 (3rd).

5. 高炉操業限界に至る高炉全系における炉内変化

Table 1に、動力学的観点から高炉操業限界に至る非定常現象を示す²³⁾。炉況の安定とその結果から還元材比を決定するものは、通気性である。高炉の通気性変動をもたらす要因は、装入物の粒度分布の変動にともなう装入物分布の変動、炉内粉化による粒度分布の変化およびこれらの結果としての融着帯形状の変動などであるが、すべてが、ガス流れの不安定化を介して通気性変動の要因となる。通気性が悪くなると、荷下がり不順や棚吊りを誘発し、炉熱変動をともなった高炉全系での炉況不調へとつながってゆく。従って、ガス流れの不安定化を誘発する炉内現象の明確化がとくに重要である。

Fig.13に、装入物分布および荷下がり状況あるいは軟化融着帯、レースウェイの形態とその分布状況の非定常過程に関する Poveromo²⁴⁾による模式図を示す。シャフト部における通気抵抗分布を介しての融着帯形状制御を目的とす

る炉口部での装入物分布は、炉下部機能においては、唯一の充填構造体であるコークスの径方向および周方位での炉下部への流入形態を規定する。その一方で、コークスの径方向および周方位でのコークスのガス化・燃焼は、高炉全系での固体流れを支配するため、その炉内現象の明確化がとくに重要である。

6. 結言

高炉の大型化、高出銑操業における装入物分布および荷下がり状況あるいは溶解帯、炉芯形状および炉下部固体流れなどの管理が、極めて重要視されてきている。本研究では、減尺休風後において炉頂部より入射したμ波の反射強度から減尺表面形状の測定を実施し、稼動中でのレースウェイ深度および炉体プロファイルの変化との対応を検討し、以下の結論を得た。

(1) 減尺レベルがシャフト下部以下である場合には、装入物の降下が、朝顔角度の影響を受け、減尺表面の粉体

Table 1. Unsteady phenomena forcing functional disorder on blast furnace performance of intensive coal injection.

(■ : focused in a series of research by authors)

	Funcitons	Functional disorder		
		Gas	Solid	Liquid
Shaft	■ Gas distribution by layer structure in height and radius	■ Losing central gas flow	□ Hanging & Slip	
	□ Burden distribution by batch sequence		■ Unstable layer structure	
Bosh & Belly	□ Gas distribution from coke slits of cohesive zone	□ Bypassing & Channeling	□ Coke slit chocking ■ Fluidizing	
	□ Liquid distribution		□ Direct smelting	□ Flooding
Raceway & Hearth	■ Gas distribution by blast energy transformation	■ Poor gas penetration	■ Backattack on tuyere	■ Tuyere erosion
	■ Drainage of liquid		□ Tap hole chocking	□ Umbalanced tapping

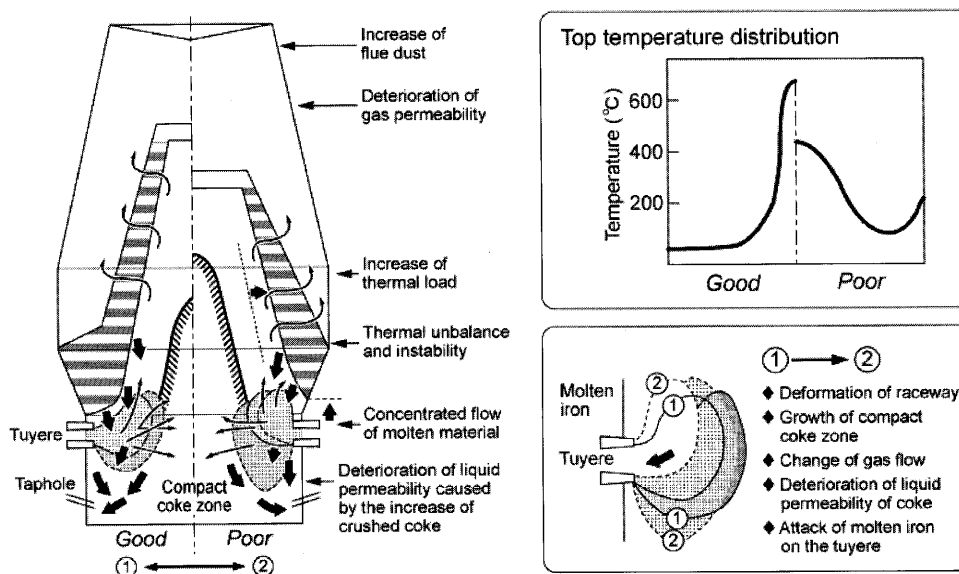


Fig. 13. Changes of gas flow, cohesive zone and raceways under unsteady state after Poveromo.

層は、装入物が水平方向に圧縮される受働状態であり、最大主応力は水平方向であると仮定することによって内部摩擦角 ϕ_i は42°と推定される。

(2) 炉芯表面に対応する滑り線および擬停滞域に対応する速度特性線から滑り線に対応する炉芯角度 ϕ_d は、51.4°であり、速度特性線に対応する擬停滞域角度 ϕ_v は、80.2°と推定される。

(3) レースウェイ深度が深いほどレースウェイへのコークス供給路が拡大するため上昇ガス流に抗してレースウェイに降下するコークスの嵩密度は圧密されやすく、コークスのレースウェイへの流入速度は遅いと考えられる。

(4) マイクロ波反射強度によるレースウェイ深度測定によるレースウェイ崩壊周期の実測値と減尺表面プロフィール測定から得られた擬停滞域角度 ϕ_v によって形成される逆円錐ホッパーからの排出崩壊周期は一致した。このことから減尺レベルがシャフト下部以下である場合には、減尺表面の粉体層は、受働状態であることが検証された。

(5) 朝顔部は、レースウェイへのコークス供給路が狭隘化する部位であるため、炉下部荷下がり支配し、朝顔角度が擬停滞域角度 ϕ_v 以上の場合には、コークス供給路が狭いため朝顔部の損耗速度が速いことが検証された。

以上のことから高炉炉下部へのコークスの流下およびレースウェイへの流入は、炉下部充填構造体である炉芯の存在によって大きく影響を受け、その結果としてレースウェイの動的挙動とも密接な関係にあることが明らかとなった。

文 献

- 1) M.Tateoka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 957.
- 2) Y.Kuwano, M.Tate and 純 Asamura: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S633.
- 3) M.Shimizu, 山口荒太, S.Inaba and K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 936.
- 4) H.Takahashi, K.Kushima and T.Takeuchi: *ISIJ Int.*, **29** (1989), 117.
- 5) T.Satou, S.Miyagawa, K.Takeda and H.Itaya: *CAP-ISIJ*, **6** (1993), 887.
- 6) H.Nishio, W.Wenzel and H.W.Gudenu: *Stahl Eisen*, **97** (1977), 867.
- 7) M.Kuwabara, K.Isobe, 三尾圭右 and I.Muchi: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1734.
- 8) K.Katayama, S.Wakabayashi, T.Inada, K.Takatani and H.Yamaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 91.
- 9) 米沢泰三 and S.Ohta: *Tetsu-to-Hagané*, **43** (1957), 216.
- 10) T.Sugisaki, S.Ohta, T.Kitagawa and S.Shimada: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 2005.
- 11) M.Hatano, K.Kurita, H.Yamaoka and T.Yokoi: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2377.
- 12) C.Shibata and R.Horie: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1096.
- 13) 三輪茂雄: 粉粒体工学, 朝倉書店, (1972).
- 14) 高橋洋志, 柳井 弘: *Chem. Eng.*, **38** (1974), 746.
- 15) 重見彰利: 製鉄ハンドブック, 地人書館, (1979).
- 16) 青木隆一: 粉粒体の貯槽と供給装置, 日刊工業新聞社, (1963).
- 17) 坂下 攝: 粉体トラブル工学, 工業調査会, (1985).
- 18) K.Tamura, M.Ichida, H.Ueno and K.Yamaguchi: *McMaster Symp.*, No. 19, (1991), 303.
- 19) Y.Matsui, Y.Yamaguchi, M.Sawayama, S.Kitano, N.Nagai and T.Imai: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1432.
- 20) P.C.Chabal: *McMaster Symp.*, No. 19, (1991), 25.
- 21) J.Hidaka, J.Kanou and A.Shimosaka: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **20** (1994), 397.
- 22) J.K.Walters: *Chem. Eng. Sci.*, **28** (1973), 13.
- 23) Y.Matsui, Y.Yamagata, K.Nozaawa, K.Shibata, T.Matsuo and R.Ono: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 764.
- 24) J.J.Poveromo: *I & SM*, May, (1995), 64.