

塊成鉱のガス還元速度論(その1)

塊成鉱のガス還元反応モデル

碓井 建夫*・内藤 誠章*²・村山 武昭*³・森田 善一郎*⁴

Kinetic Analysis on Gaseous Reduction of Agglomerates, Part 1,
Reaction Models for Gaseous Reduction of Agglomerates

Tateo USUI, Masaaki NAITO, Takeaki MURAYAMA and Zen-ichiro MORITA

Key words : ironmaking ; gaseous reduction ; pellet ; sinter ; iron oxide ; agglomerate ; reaction model ; kinetic analysis ; mass transfer.

1. はじめに

鉄鉱石の還元挙動や反応速度については、Bogdandyら¹⁾、徳田ら²⁾によって従来の研究がまとめられているが、それ以来かなりの年月が過ぎようとしている。この間、塊成鉱のガス還元に関する研究も進み、反応モデルやその速度定数に関する研究も数多くなされている。本解説では、主な反応モデルを概説するとともに、解析に必要な物性値の推定法をまとめ、各モデルの解析例を示した。

2. 反応モデル

気孔率が非常に大きい場合には、粒子全域で反応が進行する均一モデル³⁾が適用され、気孔率が小さい場合には、粒子内の界面において反応が起こり、それが内部に向かって移動する未反応核モデル^{4)~17)}が適用できる。また両者の中間的な反応様式として、反応界面がぼやけて厚みをもち、そこでは反応と拡散が同時に起こる、いわゆる“反応帯”が存在する場合があります。これに対していくつかのモデルが提案されている^{11)13)14)18)~33)}。すなわち上記両者の中間の反応様式をとるとした中間モデル¹⁹⁾³²⁾や、反応と拡散が微粒子の集合体であるペレットの中で並列に進行するとしたグレインモデル²⁰⁾²¹⁾³¹⁾等の種々の反応帯を考慮したモデルが検討されている。ここでは等温系に限定して説明する。

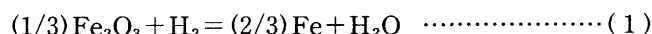
2.1 未反応核モデル

2.1.1 一界面モデル^{9)11)~14)}

気孔率のあまり大きくないペレットでは、反応がマクロな意味でトポケミカルに進行するため、未反応核モデルで近似的に解析できる。一界面(未反応核)モデル^{4)~14)}は数式が

簡潔なことから、反応が一段の場合¹⁰⁾だけでなく、ヘマタイトの還元のように二段、三段の場合でも、一段とみなせる条件下では近似的に用いられ^{9)11)~14)}、化学反応、粒内拡散およびペレット周辺のガス拡散の3過程を考慮した混合律速とする解析が行われている。

酸化鉄ペレットの水素還元反応



を例にとると、Fig. 1 に示す一界面モデルに従って進行する場合、ガス境膜内拡散速度 $n_{\text{H}_2\text{f}}$ 、粒内拡散速度 $n_{\text{H}_2\text{d}}$ 、化学反応速度 $n_{\text{H}_2\text{c}}$ (molH₂/s)は以下のように表される。

$$n_{\text{H}_2\text{f}} = -4\pi r_0^2 k_f (C_{\text{H}_2\text{a}} - C_{\text{H}_2\text{(o)}}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$n_{\text{H}_2\text{d}} = -4\pi D_e (C_{\text{H}_2\text{(o)}} - C_{\text{H}_2\text{(i)}}) / (1/r_1 - 1/r_0) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$n_{\text{H}_2\text{c}} = -4\pi r_1^2 k_c (1 + 1/K) (C_{\text{H}_2\text{(i)}} - C_{\text{H}_2\text{(e)}}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、C_{H₂}：水素ガス濃度(molH₂/m³)〔添字 e：平衡における値を表す〕、D_e：有効拡散係数(m²/s)、K：平衡定数、k_c：化学反応速度定数(m/s)、k_f：ガス境膜内物質移動係数(m/s)。以上の三つの過程が定常的に進行するとすれば、次の関係が得られる。

$$n_{\text{H}_2\text{f}} = n_{\text{H}_2\text{d}} = n_{\text{H}_2\text{c}} \equiv n_{\text{H}_2} (< 0) \quad \dots\dots\dots (5)$$

いま反応管入口の水素ガス濃度C_{H₂b}と出口の水素ガス濃度C_{H₂d}との間には、物質収支より次の関係が成立する。

$$C_{\text{H}_2\text{b}} V_T + n_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2\text{d}} V_T \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、V_T：流量(m³/s)。ペレット周辺の平均濃度C_{H₂a}はペレット前方の濃度C_{H₂b}と後方の濃度C_{H₂d}の中間的な値をとると考えられるが、必ずしも算術平均値になるとは限らな

平成5年9月9日受付 平成5年10月3日受理 (Received on Sep. 9, 1993; Accepted on Oct. 3, 1993) (依頼解説)

* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

* 2 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

* 4 大阪大学工学部 (現：住友金属工業(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

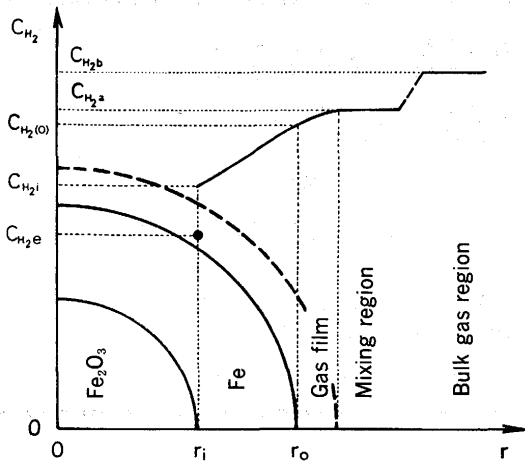


Fig. 1. Gas concentration distribution profile of the unreacted-core shrinking (UCS) model for one interface.⁹⁾

いので、次のように表しておく。

$$C_{H_2a} = (1 - \kappa)C_{H_2b} + \kappa C_{H_2d} \quad (0 \leq \kappa \leq 1) \quad (7)$$

(6), (7)式より

$$n_{H_2} = -(V_T/\kappa)(C_{H_2b} - C_{H_2a}) \quad (8)$$

と表せる。上式より、ペレット周辺の濃度はバルクガス濃度よりも低く、抵抗が存在することになるが、物質収支により生じたものであるため収支抵抗⁷⁾と呼び、また κ は収支抵抗の寄与率と呼ぶ^{11)~14)}。

以上の関係式(2)~(5), (8)式ならびに反応界面の半径 r_i と還元率 F との関係式

$$F = 1 - (r_i/r_o)^3 \quad (9)$$

より、総括反応速度 n_{H_2} が導ける。また、(1)式の反応に参与する気相と固相のモル数の関係から次式が成立する。

$$n_{H_2} = 3\rho_p d[(4/3)\pi r_i^3]/dt = -4\pi r_o^3 \rho_p dF/dt \quad (10)$$

ここで、 ρ_p :ヘマタイトペレットの見掛けモル濃度(molFe₂O₃/m³)。そこで(10)式を n_{H_2} の式に代入して $t=0 \sim t$, $F=0 \sim F$ にわたって積分すると、還元時間を求める式

$$t = \frac{3\rho_p r_o}{C_{H_2b} - C_{H_2e}} \left\{ \frac{F}{3k_f^*} + \frac{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F}{6D_e/r_o} + \frac{1 - (1-F)^{1/3}}{k_c(1+1/K)} \right\} \quad (s) \quad (11)$$

が得られる。ここで、

$$k_f^* = (1/k_f + 4\pi\kappa r_o^2/V_T)^{-1} \quad (12)$$

2.1.2 三界面モデル¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁷⁾

ヘマタイトペレットのガス還元に対する三界面(未反応核)モデル¹⁵⁾は、 h/m , m/w , w/Fe の三つの界面において、同時にトポケミカルに反応が進行するとしたモデルである(Fig.

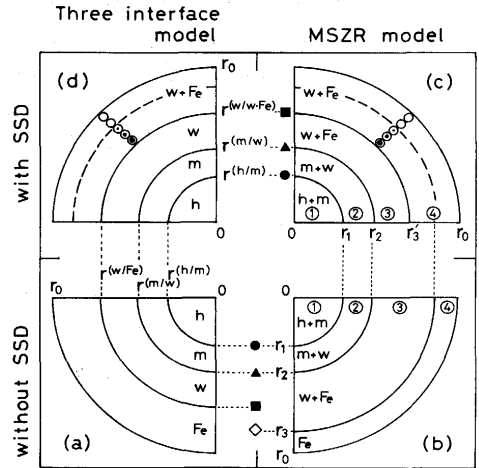


Fig. 2. Comparison of four models describing multi-stage reaction:³³⁾

- (a) Three interface UCS model.
- (b) Multi-stage zone-reaction (MSZR) model.
- (c) MSZR model with solid-state diffusion (SSD).
- (d) Three interface model with SSD.

2(a)参照)。ここで、 h , m , w :ヘマタイト, マグネタイト, ウスタイトを表す。水素還元を例にとり、Spitzer¹⁵⁾らの示した速度式に以下の修正を加える。

- 1) 生成物層中の H_2 , H_2O の拡散抵抗を等価とする¹⁶⁾。
- 2) 粒子周辺のガス拡散抵抗に収支抵抗を加味する^{11)~14)}。

可逆一次反応の界面移動速度は、次式で表される [(4), (10)式参照]。

$$\begin{aligned} dr^{(s/t)}/dt &= \{k_c^{(s/t)} / (\rho_o^{(s)} - \rho_o^{(t)})\} (1 + 1/K^{(s/t)}) \\ &\times (C_{H_2i}^{(s/t)} - C_{H_2e}^{(s/t)}) \quad (13) \end{aligned}$$

(s, t) = (h, m), (m, w), (w, Fe)

ここで、 $r^{(s/t)}$:s/t界面の半径(m), $\rho_o^{(s)}$:s相の被還元酸素の見掛けモル濃度(molO/m³), s, t:s→t段階の還元反応における反応物および生成物を表す代表記号。また、ガス境界膜内拡散, 粒内拡散, 化学反応の各速度は、それぞれ次のように表される。

$$n_{H_2f}^* = -(C_{H_2b} - C_{H_2(0)})/R_f^* \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} n_{H_2d}^{(Fe)} &= -(C_{H_2(0)} - C_{H_2i}^{(w/Fe)})/R_d^{(Fe)} \\ n_{H_2d}^{(w)} &= -(C_{H_2i}^{(w/Fe)} - C_{H_2i}^{(m/w)})/R_d^{(w)} \\ n_{H_2d}^{(m)} &= -(C_{H_2i}^{(m/w)} - C_{H_2i}^{(h/m)})/R_d^{(m)} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$n_{H_2c}^{(s/t)} = -(C_{H_2i}^{(s/t)} - C_{H_2e}^{(s/t)})/R_c^{(s/t)} \quad (16)$$

ただし、

$$R_f^* = 1/(4\pi r_o^2 k_f^*) \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} R_d^{(Fe)} &= (1/r^{(w/Fe)} - 1/r_o)/(4\pi D_e^{(Fe)}) \\ R_d^{(w)} &= (1/r^{(m/w)} - 1/r^{(w/Fe)})/(4\pi D_e^{(w)}) \\ R_d^{(m)} &= (1/r^{(h/m)} - 1/r^{(m/w)})/(4\pi D_e^{(m)}) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

$$R_c^{(s/t)} = 1/\{4\pi(r^{(s/t)})^2 k_c^{(s/t)}(1 + 1/K^{(s/t)})\} \quad (19)$$

水素ガスは、まずガス境界膜, Fe層を拡散し, w/Fe 界面で反

応に消費されるものと、w層を拡散するものとに分かれ、さらにw層を拡散した水素ガスは、m/w界面で反応に消費されるものと、m層を拡散してh/m界面で反応に消費されるものとに分かれるので、以下の式が成立する。

$$n_{H_2} = n_{H_2f}^* = n_{H_2d}^{(Fe)} = n_{H_2c}^{(w/Fe)} + n_{H_2d}^{(w)} \dots\dots\dots (20)$$

$$n_{H_2d}^{(w)} = n_{H_2c}^{(m/w)} + n_{H_2d}^{(m)} \dots\dots\dots (21)$$

$$n_{H_2d}^{(m)} = n_{H_2c}^{(h/m)} \dots\dots\dots (22)$$

以上(14)~(22)式から次式が得られる。

$$n_{H_2} = -(\Lambda_1 C_{H_2b} - \Lambda_2) / \{\Lambda_1 (R_f^* + R_d^{(Fe)}) + 1\} \dots\dots\dots (23)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} \Lambda_1 &= 1/R_c^{(w/Fe)} + \Lambda_3 / (\Lambda_3 R_d^{(w)} + 1) \\ \Lambda_2 &= C_{H_2e}^{(w/Fe)} / R_c^{(w/Fe)} + \Lambda_4 / (\Lambda_3 R_d^{(w)} + 1) \\ \Lambda_3 &= 1/R_c^{(m/w)} + 1 / (R_d^{(m)} + R_c^{(h/m)}) \\ \Lambda_4 &= C_{H_2e}^{(m/w)} / R_c^{(m/w)} + C_{H_2e}^{(h/m)} / (R_d^{(m)} + R_c^{(h/m)}) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (24)$$

そこで、まず(23)式から n_{H_2} を求め、(14)~(22)式から各界面の水素ガス濃度 $C_{H_2i}^{(s/t)}$ を算出し、この値を用いて、(13)式を差分近似で解くと、還元時間 t と各界面半径 $r^{(s/t)}$ との関係が求まる。さらに還元率 F は次式から算出する。

$$F = 1 - \sum_{(s,t)=(h,m),(m,w),(w,Fe)} \frac{\rho_0^{(s)} - \rho_0^{(t)}}{\rho_0^{(h)}} \left(\frac{r^{(s/t)}}{r_0} \right)^3 \dots\dots\dots (25)$$

2.2 反応帯を考慮したモデル

2.2.1 一段の反応帯を考慮したモデル

(1) 中間モデル¹⁹⁾³²⁾

中間モデルでは、還元ガスは内部に向かって拡散していくと同時に、一部は酸化鉄の還元で消費されるとするもので、粒子の表面で反応が終了するまでの第1段階と、表面で反応が終了して還元生成物の層ができ、それが中心に向

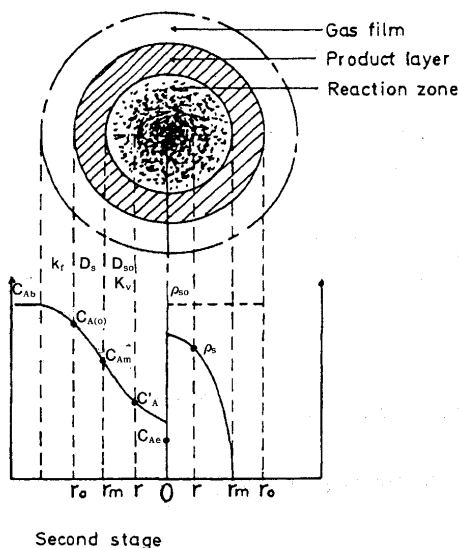


Fig. 3. Ishida and Wen's model.¹⁹⁾³²⁾

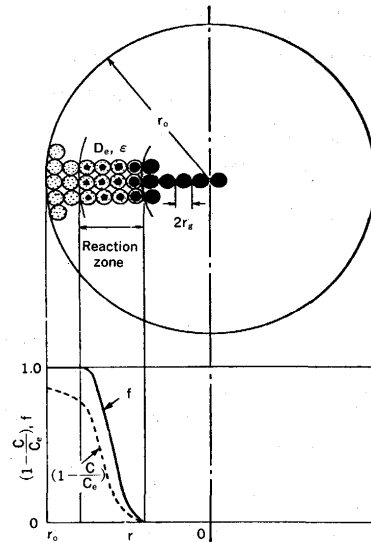


Fig. 4. Grain model.²⁰⁾²¹⁾

かって成長していく第2段階とに分けて解析される (Fig. 3 参照)。数式については、文献19, 32参照)。

(2) グレインモデル¹¹⁾¹³⁾¹⁴⁾²⁴⁾³¹⁾

ウスタイトペレットの水素還元を例にとり、グレインモデル (Fig. 4 参照) に基づく基礎式の導出に際して、以下の仮定を設ける²⁰⁾²¹⁾。

1) ペレットは球状で、一定半径 r_g の緻密なウスタイト微粒子の集合体であり、還元前の気孔率 ϵ_w はペレット内部で一定である。

2) ウスタイト微粒子の還元は1次可逆反応であり、化学反応律速でトポケミカルに進行する。

この場合、ペレット全体の総括反応速度は次の基礎式により記述できる¹¹⁾¹³⁾²⁰⁾²¹⁾²⁴⁾³¹⁾。

$$\partial(\epsilon C_{H_2}) / \partial t = (1/r^2) \partial(r^2 D_e \partial C_{H_2} / \partial r) / \partial r - \{3(1-\epsilon_0)k_c / r_g\} (1+1/K) (1-f)^{2/3} (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots (26)$$

$$\partial f / \partial t = \{3k_c / (\rho_0^{(w)} r_g)\} (1+1/K) (1-f)^{2/3} (C_{H_2} - C_{H_2e}) \dots (27)$$

ここで、 f : 局所還元率、 ϵ : 局所気孔率。初期および境界条件は次のように表される。

$$t=0, r < r_0 : f=0, C_{H_2} = C_{H_2e} \dots\dots\dots (28)$$

$$t \geq 0, r=0 : \partial C_{H_2} / \partial r=0, \partial f / \partial r=0 \dots\dots\dots (29)$$

$$t \geq 0, r=r_0 : D_e \partial C_{H_2} / \partial r = k_f^* (C_{H_2b} - C_{H_2(0)}), f=1 \dots\dots\dots (30)$$

ただし、

$$D_e = \epsilon^2 D / \tau \dots\dots\dots (31)^{34)}$$

$$\epsilon = \epsilon_w + (\epsilon_{Fe} - \epsilon_w) f \dots\dots\dots (32)$$

D : 拡散係数(m^2/s)、 ϵ_{Fe} : 鉄相の気孔率、 τ : 迷宮度。

上式を連立し、数値計算して f および C_{H_2} を算出する場合を非定常数値解(原²¹⁾の並列モデルに準ずる)、また(26)式左辺の非定常項を0とおいた場合を擬定常数値解(Szekelyら²⁰⁾

のグレインモデルに準ずる)と呼ぶ³¹⁾。後者の計算では、(28)~(30)式は、それぞれ第1式のみを用いる。さらに中間モデル¹⁹⁾に準じた解として擬定常解析解があり、鉄層がペレット表面に生成するまでの第1段階と生成後の第2段階に分けて解析を行う。第2段階における内部の層を第1層、外部の鉄層を第2層と呼ぶ。基礎式には、(26)式の左辺を0とおいた式と(27)式とに、さらに次の仮定を適用したものをを用いる。

3) 第1層および第2層における有効拡散係数 $De^{(1)}$, $De^{(2)}$ は各層内で一定で、反応中その値は変化しない。

4) 反応項中の f については、反応帯における分布を無視し、0とおく。これより基礎式が線形化され、解析解が得られる。

初期・境界条件は(28)~(30)式のそれぞれ第1式で表される。また第2段階では、層境界におけるガス濃度と流束の連続の条件も用いる。

2.2.2 多段の反応帯を考慮したモデル

(1) 多段反応帯モデル^{11)13)14)24)~26)}

ヘマタイトペレットを還元すると、還元途中に m , w , Fe が生成する。これらの反応が同時に進行するとしたモデルとして三界面モデルとTrushenskiら²²⁾の非トポケミカルモデルが出されている。前者は解析が容易であり、多孔質ペレットにおいても、ほぼ還元挙動が表現できる¹⁷⁾ために、現在よく用いられているが、還元途中の組織を観察すると、 $h-m$, $m-w$, $w-Fe$ がそれぞれ共存し、反応帯を形成しているため、還元曲線は表せてもペレット断面内の反応帯の挙動までは記述できない。後者²²⁾は反応、焼結などに起因する比表面積の変化を取り入れ、多段の反応を考慮したモデルであるが、多くの仮定が設定されており、またパラメータが多く含まれていることから、実用上解析が困難である。ここでは、中間モデル¹⁹⁾を基に導いた²⁶⁾多段反応帯モデルについて述べる。

いま擬定常状態を仮定し、ペレット断面をFig. 2 (b)に示した4層に分け、物質収支をとると、以下の式が得られる(ここでも水素還元を例にとった)。

$$(De^{(j)}/r^2) d(r^2 dC_{H_2}^{(j)}/dr)/dr - k_v^{(j)}(C_{H_2}^{(j)} - C_{H_2e}^{(s/t)}) = 0 \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$\partial \rho_0^{(j)}/\partial t = -k_v^{(j)}(C_{H_2}^{(j)} - C_{H_2e}^{(s/t)}) \quad \dots\dots\dots (34)$$

(j, s, t) = (1, h, m), (2, m, w), (3, w, Fe),
(4, -, -); $k_v^{(4)} = 0$

ここで、 $k_v^{(j)}$: 体積基準の化学反応速度定数 (1/s)。
また境界条件は次のとおりである。

$$r=0: dC_{H_2}^{(1)}/dr = 0 \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$r=r_j: De^{(j)}dC_{H_2}^{(j)}/dr = De^{(j+1)}dC_{H_2}^{(j+1)}/dr, \\ C_{H_2}^{(j)} = C_{H_2}^{(j+1)}, \rho_0^{(j)} = \rho_0^{(j+1)} = \rho_0^{(t)} \\ (j=1, 2, 3) \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$r=r_o: De^{(4)}dC_{H_2}^{(4)}/dr = k_f^*(C_{H_2b} - C_{H_2(o)}) \quad \dots\dots\dots (37)$$

これらの式を用いて、 C_{H_2} と ρ_0 に対する解析的な関係式を導き、数値計算を行った。

(2) 固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル¹³⁾¹⁴⁾²⁴⁾²⁵⁾²⁷⁾

塩基性ペレットを高温で還元すると、還元後期に還元速度が非常に遅くなり、従来の解析では記述できない。還元後期の反応速度は緻密な鉄殻に取り囲まれたウスタイト微粒子の直径と量に依存することから、ウスタイト微粒子の還元速度は鉄殻内に固溶した酸素の固相内拡散によって律速されると考えられる。ここでは多段反応帯モデルに以下の修正を加えて²⁷⁾固相内拡散式を導入したモデル(Fig. 2 (c)参照)を概説する。

1) 第3層はウスタイト微粒子中に鉄核が散在している領域、第4層は緻密な鉄殻で取り囲まれたウスタイト微粒子の存在する領域とし、鉄のみの領域も含めておく。

2) 第3層と第4層の境界 $r=r_3'$ におけるウスタイト微粒子中の被還元酸素モル濃度を $(1-f_o^{(w)})C_o^{(w)}$ とする。

3) 第4層ではガス成分に対する物質収支式中の反応項は、還元速度が遅いため無視する。

4) 第4層中のウスタイト微粒子の還元速度は、各微粒子の収縮を考慮した次式で表される¹⁾。

$$df^{(w)}/dt = (3k/r_c^2) / \{ (1-f^{(w)})^{-1/3} - (1-\sigma f^{(w)})^{-1/3} \} \quad \dots\dots\dots (38)$$

ここで、

$$k = (D_o \Delta C_o^* / C_o^{(w)}) (V_M^{(w)} / V_M^{(Fe)}) \quad \dots\dots\dots (39)$$

$$\sigma = 1 - V_M^{(Fe)} / V_M^{(w)} \quad \dots\dots\dots (40)$$

$C_o^{(w)}$: 初期ウスタイト微粒子中の被還元酸素モル濃度 (mol O/m³), ΔC_o^* : 鉄殻内側界面のウスタイトと接する鉄中と鉄殻外表面の気相と接する鉄中の酸素モル濃度の差 (mol O/m³), D_o : 金属鉄に固溶した酸素の拡散係数 (m²/s), $f^{(w)}$: ウスタイト微粒子のウスタイト基準の還元率 ($f_o^{(w)}$: $r=r_3'$ における値), r_c : 鉄殻で取り囲まれたウスタイト微粒子の半径 (m), V_M : 分子容 (m³/mol)。

(3) 固相内拡散を考慮した三界面モデル¹³⁾¹⁴⁾²³⁾²⁵⁾³³⁾

ここでは計算の容易さを考えて、ヘマタイトから鉄への多段の反応に対して反応帯の計算を省き、固相内拡散だけを考慮した三界面モデルを提出し¹³⁾²³⁾²⁵⁾、解析した結果について述べる。Fig. 2 (d)に本モデルを多段反応に対する他のモデルと比較して模式的に示す。やはり最外層のウスタイト微粒子の還元(38)式を適用し、三界面モデルの計算と連立して解析した。

3. 物性値および諸定数の推算

3.1 ガス境膜内物質移動係数

3.1.1 ペレットの場合⁹⁾¹⁴⁾

単一球から流体中への物質移動を表す関係は、一般に

$$Sh = A + B \cdot Sc^m Re^n \quad (41)$$

と書ける。ただし、 Re :レイノルズ数 $\equiv 2r_0 u_0 / \mu$, Sc :シュミット数 $\equiv \mu / (\rho D)$, Sh :シャウッド数 $\equiv 2r_0 k_f / D$, μ :ガスの粘性係数(Pa·s), ρ :ガスの密度(kg/m³)。理論的に $A=2$ となり³⁵⁾, m は境界層理論³⁶⁾あるいは実験結果³⁷⁾より $m=1/3$ と与えられている。また、 n は境界層理論³⁶⁾³⁷⁾より、前半球に対して $n=1/2$ となり、実用上球全体に対してこの値がよく用いられている。碓井らも境界層理論に基づく解析により、上記の値と一致する式を得た³⁸⁾, B の値については実験的に再検討して、次式を提出した³⁹⁾。

$$Sh = 2 + 0.58 \cdot Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (42)$$

これはFrösslingの式³⁷⁾($B=0.55$)あるいはRanzらの式⁴⁰⁾($B=0.60$)に非常に近いものであり、通常の還元条件下ではいずれの式を用いても k_f の値はほとんど差がない。なお Re 数の評価に際して流速 u は、一般に反応管内の層流域の場ではポアズイユ分布が形成されるので、管横断面平均速度の2倍をとる必要がある³⁹⁾。

3.1.2 焼結鈹の場合¹⁴⁾⁴¹⁾⁴²⁾

ここでは粒子径として等体積球相当直径 d_p^* (粒子と同じ体積を持つ球の直径)⁴³⁾を用いる。またガス境膜内の物質移動には粒子の表面積が大きく関与している。したがって k_f の評価には、比表面積 S_v が重要な因子と考えられる。 S_v はLeva⁴⁴⁾の形状係数

$$\phi_L \equiv (\text{粒子と同じ体積を持つ球の表面積}) / (\text{粒子の表面積}) \quad (43)$$

と d_p^* とを用いて表すと

$$S_v \equiv (\text{粒子の表面積}) / (\text{粒子の体積}) = 6 / (\phi_L d_p^*) \quad (44)$$

と書ける⁴³⁾。これは直径が $\phi_L d_p^*$ である球の比表面積と同じであることが分かる。そこで球に対する実験式(42)で、球直径 $2r_0$ のかわりに $\phi_L d_p^*$ を代入した次式

$$k_f d_p^* / D = 2 / \phi_L + (0.58 / \phi_L^{1/2}) Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad (45)$$

により、焼結鈹に対する k_f を評価することを試みた。まず、焼結鈹をナフタリンで被覆した試料について、物質移動実験を行った。これから得られた実験式

$$k_f d_p^* / D = 3.2 + 0.73 \cdot Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad (46)$$

と(45)式とを比べると、 $\phi_L = 0.63$ とおくとき、両者が一致することが分かる。そこで次に、もとの焼結鈹に対しては、被覆した試料よりも角張っているため、(45)式で $\phi_L = 0.5^{45)}$ とおいた次式により k_f 値を推算することにした。

$$k_f d_p^* / D = 4 + 0.82 \cdot Sc^{1/3} (u d_p^* \rho / \mu)^{1/2} \quad (47)$$

3.2 粘性係数¹⁴⁾⁴⁶⁾

CO, CO₂, N₂, H₂ガスの粘性係数については、Hirschfelderら⁴⁷⁾の第3近似まで考慮した式から作成した次式が、

$$\mu_{CO} = 4.22 \times 10^{-7} T^{0.665} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (48)^{42)}$$

$$\mu_{CO_2} = 2.88 \times 10^{-7} T^{0.708} \quad (49)^{42)}$$

$$\mu_{N_2} = 4.65 \times 10^{-7} T^{0.648} \quad (50)^{9)}$$

$$\mu_{H_2} = 2.26 \times 10^{-7} T^{0.646} \quad (51)^{9)}$$

またH₂Oについては、Hirschfelderら⁴⁸⁾の近似式から作成した次式がそれぞれの実測値とよく一致する⁹⁾⁴²⁾。

$$\mu_{H_2O} = 1.598 \times 10^{-8} T^{1.123} \quad (52)^{46)}$$

ここで、 T :絶対温度(K)。これらを次のWilke⁴⁹⁾の式に代入すれば、混合ガスの粘性係数 μ_m が算出できる。

$$\mu_m = \mu_1 / \{1 + (x_2/x_1) \phi_{12} + (x_3/x_1) \phi_{13} + \dots\} + \mu_2 / \{1 + (x_1/x_2) \phi_{21} + (x_3/x_2) \phi_{23} + \dots\} + \dots \quad (53)$$

ただし、

$$\phi_{ij} = \frac{\{1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\}^2}{(4/2^{1/2}) \{1 + (M_i/M_j)\}^{1/2}} \quad (54)$$

ここで、 M :モル質量(kg/mol), x :モル分率, $i, j, 1, 2, \dots$:各成分を表す。なお、ガス組成には、バルクガス濃度かあるいはそれと平衡濃度との平均値を使用する。

3.3 拡散係数¹⁴⁾⁴⁶⁾

CO-(CO₂)-N₂, H₂-(H₂O)-N₂などの混合ガスによる還元においては、希釈ガスN₂の存在下でCO, CO₂ガスあるいはH₂, H₂Oガスが相互拡散する場合の拡散係数が必要である。Wilke⁵⁰⁾の近似式もあるが、他成分が静止している中を1成分が拡散する場合のものであるため、ここで用いることはできない。またCurtissら⁵¹⁾の厳密な式もあるが、その中に濃度依存の項が含まれていて使用しにくいので、その基礎式を裏返しにしたStefan-Maxwellの式を使うのが順当であるとされている³⁵⁾。原ら⁵²⁾, 碓井ら⁹⁾⁴²⁾はStefan-Maxwellの式を用いて、A-AO-N₂系ガス(A=H₂, CO)による還元に対する近似的な拡散係数の式

$$D'_{A-AO} = D_{A-AO} / \{1 - (1 - D_{A-AO}/D_{A-N_2}) x_{N_2b}\} \quad (55)$$

を提示しており、N₂の影響を考慮した修正拡散係数として用いることができる。ここで、 x_{N_2b} :バルクガス中のN₂のモル分率。なお分子拡散係数については、Andrussow⁵³⁾の式より定まる次の指数式を用いる。

$$D_{CO-CO_2} = 5.27 \times 10^{-10} T^{1.78} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (56)^{42)}$$

$$D_{CO-N_2} = 6.08 \times 10^{-10} T^{1.78} \quad (57)^{42)}$$

$$D_{H_2-H_2O} = 3.71 \times 10^{-9} T^{1.78} \quad (58)^{9)}$$

$$D_{H_2-N_2} = 2.63 \times 10^{-9} T^{1.78} \quad (59)^{9)}$$

ここで(56)~(59)式は1013hPaにおける値を表す。なお藤田⁵⁴⁾

の式も常温付近で実測値とよく一致し、高温でAndrussowの式とほぼ同じ程度の値を与えるが、圧力依存性を考慮していないため、前者を用いることにした。

3・4 収支抵抗の寄与率¹²⁾¹⁴⁾

従来の解析では、 $\kappa=0$ [(7)式より $C_{H_2a}=C_{H_2b}$ 、押し出し流れに対応¹⁴⁾]が収支抵抗を考慮しない場合⁵⁾⁶⁾⁸⁾、 $\kappa=1$ [$C_{H_2a}=C_{H_2d}$ 、完全混合流れに対応¹⁴⁾]が考慮した場合⁴⁾⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾に相当する。実験的に評価したところ¹²⁾、低流量域では0.6~1程度の値をとるが、流量が低くなるほど1に近づくこと、高流量域では0~1のいずれの値でも解析結果にほとんど影響しないことが分かった。なお、低流量域では、還元開始後、昇温中に流していた不活性ガスと還元ガスとの入れ替わりに時間を要するため^{11)~13)55)}、反応管内を還元開始前に排気するか、還元ガスを多く流してこの問題を回避するのが賢明であろう。通常反応管径では、約2 L/min [$3.3 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$] (s.t.p.)以上の流量であれば、収支抵抗の影響は小さくなり、 $\kappa=0.5$ と与えておけばよい。

3・5 平衡定数

3・5・1 酸化鉄の場合¹⁴⁾⁴⁶⁾

段階ごとのCO還元反応に対して、次式を作成した⁴²⁾。

$$K^{(h/m)} = \exp(4.473 + 7404/T) \quad (700 \leq T \leq 1600) \quad \dots (60)$$

$$K^{(m/w)} = T^{3.973} \exp(-27.24 + 485.7/T) \quad (873 \leq T \leq 1473) \quad \dots (61)$$

$$K^{(w/Fe)} = T^{0.9262} \exp(-10.08 + 3218/T) \quad (873 \leq T \leq 1623) \quad \dots (62)$$

なお、(61)、(62)式はDarkenら⁵⁶⁾の値に基づき作成したもので、他の研究者¹⁾⁵⁷⁾⁵⁸⁾の値との比較から、満足のいくものであると考えられる⁴²⁾。また(60)式はElliottら⁵⁷⁾のまとめた熱力学データより求めたものである。

段階ごとのH₂還元反応に対しては、Elliottら⁵⁷⁾、Astierら⁵⁸⁾のデータをもとに次の式を作成した⁹⁾¹⁷⁾。

$$K^{(h/m)} = \exp(8.185 + 3364/T) \quad (700 \leq T \leq 1600) \quad \dots (63)^{17)}$$

$$K^{(m/w)} = \exp(7.767 - 7345/T) \quad (873 \leq T \leq 1273) \quad \dots (64)^{17)}$$

$$K^{(w/Fe)} = \exp(0.973 - 1743/T) \quad (873 \leq T \leq 1600) \quad \dots (65)^{9)}$$

3・5・2 4成分系カルシウムフェライトの場合⁵⁹⁾⁶⁰⁾

前田ら⁵⁹⁾⁶⁰⁾は焼結鉱中に存在する4成分系カルシウムフェライトを合成して還元し、中間生成物相は酸化鉄と同様に、マグネタイトとウスタイトであることを見だし、次の平衡関係を求めている。

$$\begin{aligned} & \text{'Fe}_3\text{O}_4\text{' + CO = 3'FeO'\text{' + CO}_2\text{:} \\ & K = \exp(2.624 - 2161/T) \quad (1109 \leq T \leq 1323) \quad \dots (66) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{'FeO'\text{' + CO = Fe + CO}_2\text{:} \\ & K = \exp(-2.785 + 2042/T) \quad (1109 \leq T \leq 1323) \quad \dots (67) \end{aligned}$$

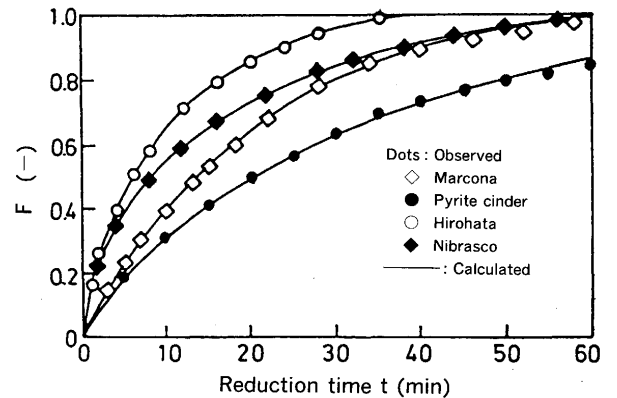
ただし、上記マグネタイトとウスタイトは、CaO、SiO₂、Al₂O₃を固溶しているため、'Fe₃O₄'、'FeO'と表示した。なお、ここで用いられた試料の組成は次のとおりである。

Fe₂O₃ 71.4, CaO 15.1, SiO₂ 5.7, Al₂O₃ 7.8mass%

4. 解析例

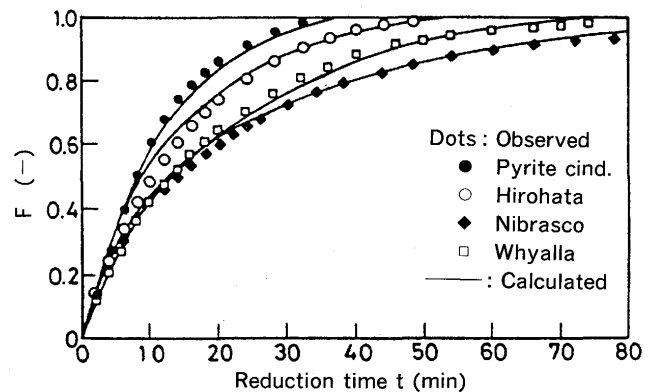
4・1 一界面モデルによる解析例⁶¹⁾

Fig. 5に種々銘柄の酸化鉄ペレット†のCO-CO₂混合ガスによる段階ごとの還元の例を示す(ここでd_R:反応管直径、V:標準状態における流量、W_h:ヘマタイト段階のペレット質量)。これを3章の物性値、諸定数を用いて混合律速プロット(一界面モデルの速度定数決定法⁶⁾⁶²⁾することによりD_e、k_cの値が算出できる。それらの値を用いて一界面モデルにより計算した還元曲線をFig. 5に示したが、実測還元曲線をよく再現していることが分かる。なお、一界面モデルは焼結鉱のヘマタイト段階から直接鉄段階までの還元⁶³⁾⁶⁴⁾や



W_h=3.3g, r_o=0.6cm, 12%CO-88%CO₂, V=2 L/min (s.t.p.), T=1273 K, d_R=3.5cm

Fig. 5. Comparison between measured and calculated reduction curves of hematite to magnetite stage.⁶¹⁾[One interface UCS model]



W_h=3.4g, r_o=0.6cm, 100%CO, V=2 L/min (s.t.p.), T=1273 K, d_R=3.5cm

Fig. 6. Comparison between measured and calculated reduction curves of hematite to iron stage.⁶¹⁾[Three interface UCS model]

†文献61または次報⁶²⁾参照

段階ごとの還元⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾にも適用されて、反応速度の解析に利用されている。

4・2 三界面モデルによる解析例⁽⁶¹⁾

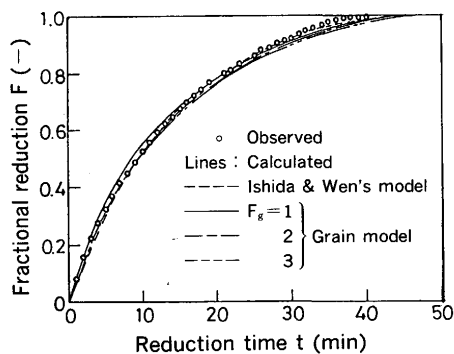
Fig. 6には、種々銘柄の酸化鉄ペレット[†]を直接鉄まで還元したデータに対して三界面モデルを用いて解析した結果を例示した⁽⁶¹⁾。速度定数には、前節に例示したような段階ごとの還元データから求めた値を使用している[†]。図のように測定値と計算値の一致は良好である。

4・3 反応帯を考慮したモデルによる解析例

4・3・1 一段の反応の場合の解析例⁽³¹⁾⁽⁶⁷⁾

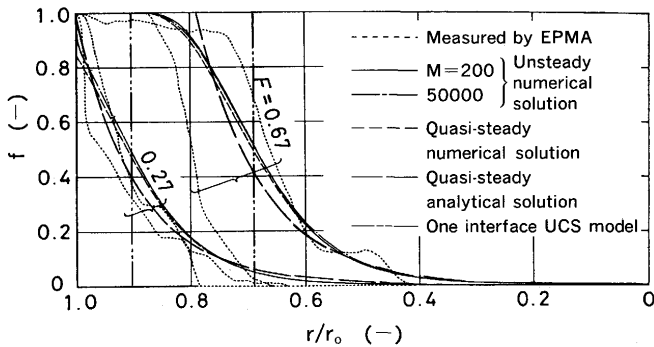
Fig. 7には、中間モデルで求めた速度定数値をグレインモデルに適用して解析した結果を示す⁽⁶⁷⁾(ここで ε_h :ヘマタイト段階のペレット気孔率)。グレインモデルでは、構成粒子の形状を表す F_g の値を1, 2, 3(板状, 円柱状, 球状)と変えて解析したが、還元曲線上ではほとんど差が認められなかった。このように、中間モデルで求めた速度定数値はグレインモデルによる解析に応用可能である。

試薬ヘマタイトペレットを1173Kにおいて、まずウスタイ



Reagent hematite pellet, $W_h=3.8\text{g}$, $r_o=0.62\text{cm}$, $\varepsilon_h=0.25$, 13.4%CO-86.6%CO₂, $V=2.6\text{ L/min}$ (s.t.p.), $T=1273\text{ K}$, $d_R=3.5\text{cm}$

Fig. 7. Comparison between measured and calculated reduction curves of hematite to magnetite stage.⁽⁶⁷⁾



Reagent hematite pellet, $W_h=3.4\text{g}$, $r_o=0.58\text{cm}$, $\varepsilon_w=0.44$, $r_g=10\mu\text{m}$, $\text{Fe}_{1-y}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$, 100%H₂, $V=5\text{ L/min}$ (s.t.p.), $T=1173\text{ K}$, $d_R=5.4\text{cm}$

Fig. 8. Comparison between measured and calculated distribution profiles of local fractional reduction.⁽³¹⁾ [Grain model]

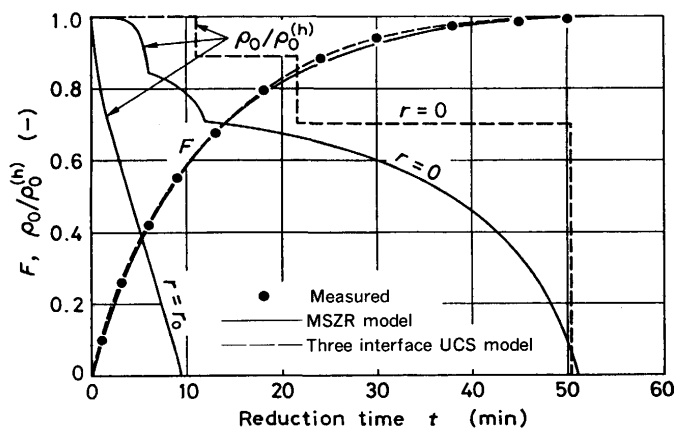
トまで予備還元して得た多孔質ウスタイトペレットについて、鉄までの水素還元途中の試料断面でのEPMA分析から得た局所還元率分布と前記各解との比較結果をFig. 8に示す⁽³¹⁾。ここで非定常数値解では、計算時間の短縮のため、被還元酸素濃度を1/M倍した。いずれの解も、実測値の反応帯の傾向をおおむね表していることが分かる。

基礎式(26), (27)に一番忠実な解は、非定常数値解の $M=1$ の場合のものであるが³、膨大な計算時間を要する。 M 値を変えた計算値の比較によると、 $M=2000$ 程度までならば誤差は許容し得る範囲内にある。(26)式で $\partial D_e/\partial R=0$ とすると計算結果はかなりずれてくるが³、 $\partial \varepsilon/\partial t=0$ としてもほとんど変わらず、また $\partial(\varepsilon C_{\text{H}_2})/\partial t=0$ とおいた擬定常数値解は計算時間が大幅に短くなるうえにずれが小さく、非定常数値解との対比から、比較的精度のよい近似解であることが分かった。また、擬定常解析解は、Fig. 8の結果と、三とおりの解析の中で、一番計算時間が短いことから、実用上優れた近似解であるといえる⁽³¹⁾。

4・3・2 多段反応の場合の解析例

(1) 多段反応帯モデルによる解析例^{(11)(13)(24)~(26)}

Fig. 9に本モデルおよび三界面モデルによる計算結果の比



Pellet BK, $W_h=2.7\text{g}$, $r_o=0.55\text{cm}$, $\varepsilon_h=0.24$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$, 100%H₂, $V=5\text{ L/min}$ (s.t.p.), $T=1073\text{ K}$, $d_R=5.4\text{cm}$

Fig. 9. Reduction curves and variation of oxygen concentrations with time.⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾

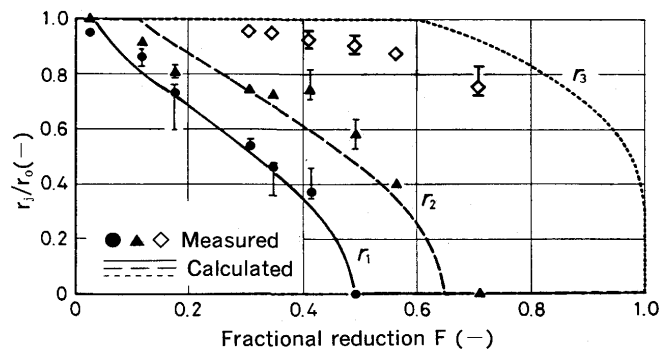


Fig. 10. Variation of boundary radii with fractional reduction; experimental conditions are the same as in Fig.9.⁽¹³⁾⁽²⁵⁾ [MSZR model]

較例を示す。ここで、各層の化学反応速度定数 $k_v^{(i)}$ と有効拡散係数 $D_e^{(i)}$ は計算結果が実測還元曲線と断面観察結果(Fig. 10参照)の両方に、できるだけよく合うように試行錯誤で決定した。どちらのモデルを用いても、還元曲線の計算値は実測値をよく表しているが、被還元酸素濃度の分布については、多段反応帯モデルの方がペレット断面観察結果に類似していると言える。ここで使用した試料は(株)神戸製鋼所製のT.Fe 67.5, FeO 0.22, SiO₂ 0.75, CaO 1.62, Al₂O₃ 0.33mass%の実験室用塩基性ペレットで、以後ペレットBKと呼ぶ。なお各種ペレットとの比較検討結果については文献28を参照されたい。

(2) 固相内拡散を考慮した多段反応帯モデルによる解析例¹³⁾²⁴⁾²⁵⁾²⁷⁾

Fig.11に計算結果と実測値との比較例を示す。還元末期まで実測値をよく表しており、式(39)中の $D_0 \Delta C_0^*$ の値はKohlらの測定値¹¹⁾とよく一致した。なお各種ペレットの還元挙動および本モデルとの比較検討結果については文献68および

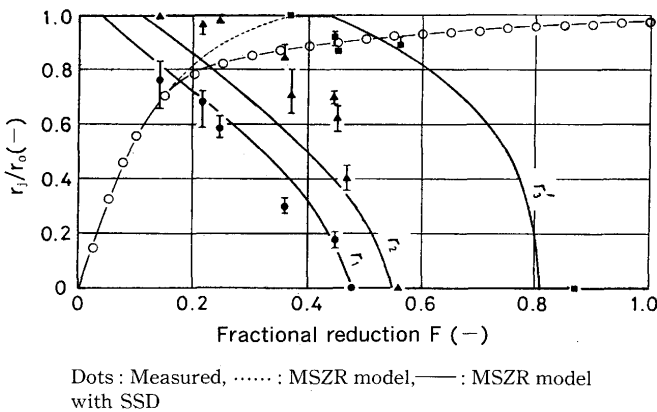
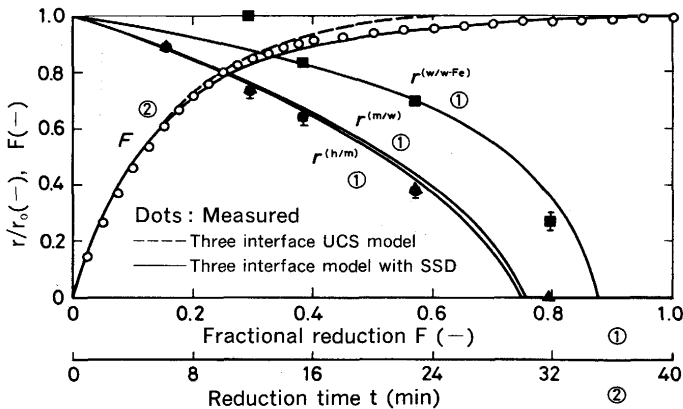


Fig. 11. Reduction curves and variation of boundary radii with fractional reduction; conditions are the same as in Fig. 9 except $T=1273K$ ($r_c=7.5\mu m$, $f_0^{(w)}=0.7$).¹³⁾²⁴⁾²⁵⁾



Pellet BH, $W_n=2.5g$, $r_0=0.55cm$, $\epsilon_n=0.18$, $Fe_2O_3 \rightarrow Fe$, 100% H_2 , $V=10 L/min$ (s.t.p.), $T=1273 K$, $d_r=5.4cm$

Fig. 12. Reduction curves and variation of boundary radii with fractional reduction ($r_c=5\mu m$, $f_0^{(w)}=0.52$).¹³⁾²⁵⁾

28, 33を参照されたい。

(3) 固相内拡散を考慮した三界面モデルによる解析例¹³⁾²³⁾²⁵⁾

Fig.12に計算結果と実測値との比較例を示す。還元末期まで還元曲線と界面半径の両実測値をよく表している。ここで使用した試料はFe₂O₃ 95.0, SiO₂ 1.67, CaO 3.33mass%の試薬を用いた塩基性ペレットで、1523Kで8h焼成した(ペレットBHと呼ぶ)。なお、各種水蒸気分圧のH₂-H₂O混合ガスによるペレットBHの還元データと本モデルおよび固相内拡散を考慮した多段反応帯モデルとの比較検討結果については文献33を参照されたい。また、佐藤ら²⁹⁾、小林ら³⁰⁾によっても本モデルの取り扱いの検討ならびに解析結果が報告されている。

5. むすび

日本学術振興会 製鉄第54委員会 還元反応検討WG (1988年~1991年, 世話幹事 九州大学 小野陽一教授)において、還元研究の現状の把握と今後の課題を検討するための討議が行われたが、その一環として、塊成鉱のガス還元に関する反応モデル、速度定数および物性定数の推奨値がまとめられ、解析例、高炉解析への適用例などとともに報告された⁶⁹⁾。本解説により、その成果⁶⁹⁾を3部に分割・再整理して、本誌を通じて読者のお手元に届け、この分野の研究発展の一助となることを願うものである。焼結鉱に対しては形状の複雑さとカルシウムフェライトの還元反応を考慮したモデルの開発が今後の研究課題として残されているが、各種塊成鉱のガス還元速度の解析に当たって、各反応モデルの特徴と限界を考慮した上で、反応挙動あるいは解析目的に応じたモデルの選択を行う参考となれば幸いである。

おわりに、還元反応検討WGにおいて、有益なご意見をいただいた委員各位に御礼申し上げます。

文 献

- 1) L. von Bogdandy and H.-J. Engell著, 森山 昭, 森 滋勝, 荒木和男 共訳: 鉄鉱石の還元 (1975), p.110 [養賢堂]
- 2) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970), p.1899
- 3) J.M.Ausman and C.C.Watson: Chem. Eng. Sci., 17 (1962), p.323
- 4) H.W.St.Clair: Trans. Metall. Soc. AIME, 233(1965), p.1145
- 5) 森山 昭, 八木順一郎, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29(1965), p.528
- 6) T.Yagi and Y. Ono: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 8 (1968), p.377
- 7) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p.1297
- 8) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57(1971), p.1596
- 9) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p.1888
- 10) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63(1977), p.1099
- 11) 近江宗一, 碓井建夫: 日本金属学会会報, 19(1980), p.23
- 12) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, 67(1981), p.1943
- 13) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章: 学振54委-No. 1579 (昭和56年11月)
- 14) 碓井建夫: 日本鉄鋼協会第17回鉄鋼工学セミナーテキスト<製鉄

- コース), (1991), p.49 (私信)
- 15) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook: Trans. Metall. Soc. AIME, **236**(1966), p.1715
 - 16) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, **60**(1974), p.1261
 - 17) M.Ohmi, M. Naitō and T.Usui: Technol. Rep. Osaka Univ., **34**(1984), p.19
 - 18) 須賀田正泰, 会田敏男, 原 行明, 近藤真一: 日本金属学会誌, **31**(1967), p.574
 - 19) M. Ishida and C.Y.Wen: AIChE J., **14**(1968), p.311
 - 20) J.Szekely and J.W.Evans: Metall. Trans., **2**(1971), p.1691
 - 21) 原 行明: 鉄と鋼, **57**(1971), p.1441
 - 22) S.P.Trushenski, K.Li and W.O.Philbrook: Metall. Trans., **5**(1974), p.1149
 - 23) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 神谷 寛: 鉄と鋼, **67**(1981), S735; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22**(1982), B8
 - 24) M. Ohmi and T.Usui: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22**(1982), p.66
 - 25) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章: 高炉内現象とその解析(高炉内反応部会報告書), (1982), p.199 [日本鉄鋼協会・鉄鋼基礎共同研究会 高炉内反応部会]
 - 26) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **68**(1982), p.592
 - 27) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **69**(1983), p.363
 - 28) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **69**(1983), p.546
 - 29) 佐藤亨司, 西川泰則, 植田芳信: 鉄と鋼, **70**(1984), p.1362
 - 30) 小林一彦, 相馬胤和: 鉄と鋼, **72**(1986), p.388
 - 31) 碓井建夫, 近江宗一, 山村英二: 鉄と鋼, **72**(1986), p.1263
 - 32) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **73**(1987), p.1323
 - 33) T.Usui, M. Ohmi, T.Ohkata, Y.Kawaguchi, Y.Yamaoka and Z.Morita: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong., Nagoya, Vol. 1, (1990), p.83 [Iron Steel Inst. Jpn.]
 - 34) 近江宗一, 碓井建夫, 中島敬治: 鉄と鋼, **66**(1980), p.449
 - 35) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, (1960), p.303; p. 570 [John Wiley & Sons]
 - 36) H. Schlichting: Boundary-Layer Theory, (1968), p.272 [McGraw-Hill]
 - 37) N. Frössling: Gerl. Beitr. Geophys., **52** (1938), p.170
 - 38) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, **63** (1977), p.1633
 - 39) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, **64** (1978), p.1105
 - 40) W. E. Ranz and W. R. Marshall: Chem. Eng. Prog., **48** (1952), p.141; p.173
 - 41) T. Usui, M. Ohmi, S. Hirashima and Y. Oshima: Process Technology Proc., Vol.6 (=Proc. Fifth Int. Iron Steel Cong., Washington, DC, Book 3), (1986), p.545 [Iron Steel Soc. of AIME]
 - 42) 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1956
 - 43) 三輪茂雄: 粉粒体工学, (1972), p.46; p.82 [朝倉書店]
 - 44) M. Leva: Chem. Eng. Prog., **43** (1947), p.549
 - 45) J. Szekely, J. W. Evans and H. Y. Sohn: Gas-Solid Reactions, (1979), p.258 [Academic Press]
 - 46) 大森康男, 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和, 大島祐: 学振54委-No.1838 (昭和62年11月)
 - 47) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird and E. L. Spatz: J. Chem. Phys., **16** (1948), p.968
 - 48) J. O. Hirschfelder, R. B. Bird and E. L. Spatz: Chem. Revs., **44** (1949), p.205
 - 49) C. R. Wilke: J. Chem. Phys., **18** (1950), p.517
 - 50) C. R. Wilke: Chem. Eng. Prog., **46** (1950), p.95
 - 51) C. F. Curtiss and J. O. Hirschfelder: J. Chem. Phys., **17** (1949), p.550
 - 52) 原 行明, 会田敏男, 近藤真一: 日本金属学会誌, **31** (1967), p.987
 - 53) L. Andrussov: Z. Elektrochem., **54** (1950), p.566; **55** (1951), p.51
 - 54) 藤田重文: 化学機械, **15** (1951), p.234; 化学工学, **28** (1964), p.251
 - 55) T. Usui, M. Ohmi and I. Miyatake: Technol. Rep. Osaka Univ., **38** (1984), p.229
 - 56) L. S. Darken and R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc., **67** (1945), p.1398
 - 57) J. F. Elliott and M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 1, (1960), p.177 [Addison-Wesley]
 - 58) J. Astier, Y. De Lassat De Pressigny and Ch. Roederer: Rev. Met., **72** (1975), p.679
 - 59) Y. Ono, T. Murayama and T. Maeda: Iron & Steelmaker, **17** (1990), p.57
 - 60) 前田敬之: 九州大学博士論文, (1992)
 - 61) T. Murayama and Y. Ono: Process Technology Proc., Vol.6 (=Proc. Fifth Int. Iron Steel Cong., Washington, DC, Book 3), (1986), p.53 [Iron Steel Soc. of AIME]
 - 62) 村山武昭, 碓井建夫, 内藤誠章, 小野陽一: 鉄と鋼, **80** (1994) No.7, 掲載予定
 - 63) 嶋村鉄郎, 照井敏勝, 大森康男, 三本木真治: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **27** (1971), p.91
 - 64) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, **70** (1984), p.504
 - 65) 森田善一郎, 碓井建夫, 川端弘俊, 近江宗一, 北川伸和, 金田真司: 学振54委-No.1900 (平成2年2月)
 - 66) T. Usui, M. Ohmi, S. Kaneda, M. Ohmasa and Z. Morita: ISIJ Int., **31** (1991), p.425
 - 67) 小野陽一, 村山武昭: 学振54委-No.1539 (昭和55年11月)
 - 68) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p.1503
 - 69) 碓井建夫, 村山武昭, 内藤誠章: 学振54委-No.1969 (平成4年7月)