

# 粒子偏析の存在する 粉鉄鉱石流動層のガス還元モデル

荒木 一朗\*・村山 武昭\*<sup>2</sup>・小野 陽一\*<sup>2</sup>

A Mathematical Model for the Rate Analysis of Gaseous Reduction  
of Hematite Powder in a Fluidized Bed with Segregation

Ichiro ARAKI, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

**Synopsis :** In the case that particles of several different diameters exist in a fluidized bed, the segregation of particles is occasionally observed in the bed. Therefore, a mathematical model for the rate analysis of gaseous reduction considering the segregation in the bed was developed. The applicability of this model was confirmed by the following experiment.

Hematite powder, which was the mixture of particles of different sizes, i.e. large particle (0.50mm in diameter) and small one (0.15mm in diameter), was reduced to magnetite in the fluidized bed (21mm in tube diameter) at 700°C by 10%CO-90%CO<sub>2</sub> gas mixture. The gas flow rates were  $4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$  (STP) and  $8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$  (STP). The ratios of the superficial velocity,  $U$ , to the minimum fluidized velocity  $U_{mf}$  in the case of the large particle were 1.5 and 2.8 respectively. The fluidization phenomena of the bed were observed in the cold model experiment. In the case of  $8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$  (STP), the bubbles were observed and the particles were fully mixed in the bed. The measured fractional reduction curve agreed well with the calculated one by the bubble assemblage model, in which it was assumed that the particle was mixed perfectly in the bed. In the case of  $4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$  (STP), the bubbles were not observed and the particles were not mixed in the lower part of the bed. Under this condition, the measured fractional reduction curve agreed well with the calculated one by the model considering the segregation of the particles in the bed.

**Key words :** hematite powder ; reduction rate ; segregation ; rate analysis ; fluidized bed ; mathematical model.

## 1. 緒言

現在、新製鉄法として注目されている熔融還元法の子備還元法として流動層法がある。流動層法は、層内が十分攪拌され、層内で温度や反応率等が均一で制御が容易であると考えられている。

流動層法には、粉鉄鉱石を直接使用できるという利点もある。粉鉄鉱石の粒径は、数mmの粗粒から数 $\mu\text{m}$ の微粉まで層内に存在する。このため、粒度幅が広い試料を用いた流動層還元の研究が有山ら<sup>1,2)</sup>をはじめとして盛んになされている。また、異なる粒径が存在する流動層において、層内に粒子の偏析が起きる。層内に粒子の偏析がある流動層における層の圧力損失についての研究もYang and Kealrns<sup>3)</sup>をはじめとして数多く行われている<sup>4,5)</sup>。しかし、層内に粒子の偏析がある流動層における還元及び還元速度解析に関する基礎的研究はない。

そこで本報では、2種類の異なる粒径の粒子を用いて、層内に粒子の偏析がある流動層の層内観察を行い、層内に粒子の偏析を考慮した流動層還元の数値解析モデルの開発

を行った。

## 2. 試料

試料には、ヘマタイト試薬を用いた。試薬は数 $\mu\text{m}$ と非常に細かいので、大気中で1200°C 2時間焼結後、粉碎して、26-36meshと70-140meshにふるい分けた。平均代表径として、ふるい目の開きの最大値と最小値の相乗平均を用いた。それぞれの平均代表径は、26-36meshが0.50mm、70-140meshが0.15mmである。粒度の幅が広い試料では、層内の偏析が顕著に現れない。そこで、本報では試料としてこの2種類の粒子を混合して用いた。実験には、粒径0.15mmと0.50mmの粒子を30:70, 50:50, 70:30の重量比で混合して用いた。

## 3. 実験装置及び還元方法

実験に用いた流動層還元装置は、内径21mmのステンレス鋼製の管である。管内部には、気泡の生成を制御するため

平成8年3月25日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Mar. 25, 1996; Accepted on July 15, 1996)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\* 2九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

にステンレス鋼製の分散板を設置した。この分散板には、1mm径の孔が4mm間隔で正方配置してあり(6.25×10<sup>4</sup> holes/m<sup>2</sup>)、開口比が0.048である。また、充填した粉体が落ちないように250meshのステンレス鋼製の金網を分散板上に設けた。この分散板上に、試料を約14g装入して還元を行った。

還元の方法は次の通りである。不活性ガスとして窒素ガスを流しながら昇温し、所定の温度に達したら還元ガスに切り替えて反応させた。還元の進行中、赤外線分析装置を用いて出口ガスのCO及びCO<sub>2</sub>のガス組成を連続的に測定した。これを積分して還元率を算出した。還元の終了は、出口ガス濃度が入口ガス濃度と一致した時点とした。

還元はヘマタイトからマグネタイト段階まで行った。還元温度は700°C、還元ガス組成は10vol%CO-90vol%CO<sub>2</sub>とした。還元ガス流量は、粗粒の流動化開始流量を越える流量として4.7×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/s(STP)と8.0×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/s(STP)とした。還元ガスの空塔速度 $U$ と粗粒の流動化開始速度 $U_{mf}$ との比は、それぞれ1.5、2.8である。細粒の流動化開始速度との比は、それぞれ12.3、22.8である。以降、本報では、粗粒の場合の( $U/U_{mf}$ )の値のみを示す。流動化開始速度はWen-Yuの式<sup>6)</sup>を用いて算出した。

#### 4. 還元実験結果

還元ガス流量が、8.0×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/s(STP) ( $U/U_{mf}=2.8$ )の場合の還元実験で得られた還元率曲線をFig. 1に示す。この結果をみると、粒径0.15mmと0.50mmの粒子の還元の進行には差がみられない。粒子の単位体積当たりの還元の進行は、一般に粒径の小さい粒子が比表面積が大きく還元の進行が速いと考えられる。しかし、このガス流量での還元結果をみると粒径による還元の進行に差がみられない。これは、試料が多孔質(気孔率約30%)で、1個粒子の還元の進行に及ぼす粒径の影響が小さいためであると考えられる。異なる粒径の粒子を混合した試料の還元の進行は、各粒径ごとの還元の進行と差はなかった。

次にガス流量が4.7×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/s(STP) ( $U/U_{mf}=1.5$ )の場合の還元実験で得られた還元率曲線をFig. 2に示す。このガス流量の場合、粒径0.15mmに比べて粒径0.50mmの粒子の還元の進行が遅い。粒径0.50mmの粒子を混合した試料は、粒径0.50mmの粒子の割合が増加するに従って還元の進行が遅くなった。粒径0.50mmの粒子の還元速度が遅い理由として、層内の状態や粒子の還元速度等が考えられる。しかし、Fig. 1の結果をみると粒径による差はみられない。層内の攪拌、粒子の混合など層内の状態が還元の進行に影響していることが考えられる。Fig. 2では、還元率曲線がシグモイド型になっているが、これは、Fig. 1の場合に比べて還元ガス流量が低く実験開始時の窒素ガスから還元ガスへの切り替えの影響が現れたものと考えられる。

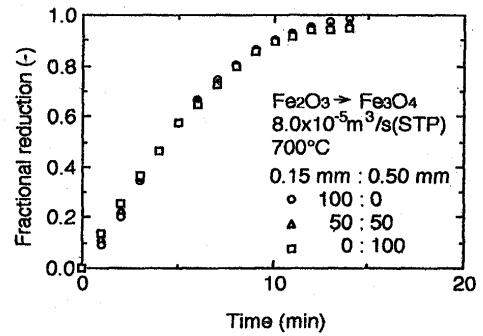


Fig. 1. Effect of the mass ratio of small particle (0.15mm) to large one (0.50mm) on fractional reduction under the conditions of  $Q=8.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}(\text{STP})$ , 10%CO-90%CO<sub>2</sub>.

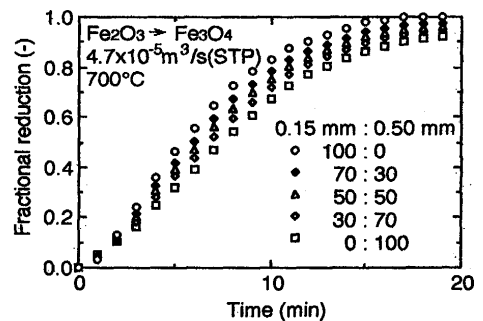


Fig. 2. Effect of the mass ratio of small particle (0.15mm) to large one (0.50mm) on fractional reduction under the conditions of  $Q=4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}(\text{STP})$ , 10%CO-90%CO<sub>2</sub>.

#### 5. 流動化状態の観察

上記のように、流動層内の状態が還元に影響を及ぼしていると思われる。この影響を明らかにするためには、層内状態の調査を行う必要がある。しかし、高温還元時に層内観察はできない。そこで、常温常圧でコールドモデルを用いて、層内状態の観察を行った。

コールドモデル装置は、内径21mmのガラス管で、内部構造が還元実験装置と同じものを用いた。これに、試料を還元実験と同じ重量約14g粒径0.15mmと0.50mmの粒子の混合割合を変えて装入し、還元温度700°Cでのガス流量と、ガス流速が同じガス流量の窒素ガスで流動化させ、観察を行った。

還元温度700°Cでのガス流量8.0×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/s(STP)と同じ線流速を得るには、コールドモデル実験では28.5×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/s(STP)のガス流量とする必要があり、このとき $U/U_{mf}=2.8$ である。この観察結果をFig. 3に示す。観察の結果、Fig. 3 a), b), c)のいずれにおいても層内には気泡が存在し、粒径0.15mmと0.50mmの粒子を50:50で混合した場合のFig. 3 b)では粒子は偏析しているが、細粒と粗粒が層の上下でそれぞれ局所的に攪拌されていた。有山らは、 $U/U_{mf}$ が6

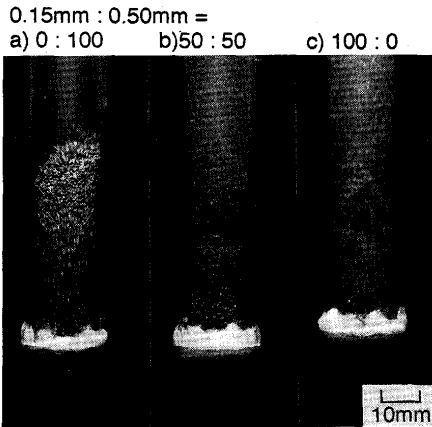


Fig. 3. Effect of the mass ratio of small particle (0.15mm) to large one (0.50mm) on fluidization at room temperature (condition:  $Q = 28.5 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

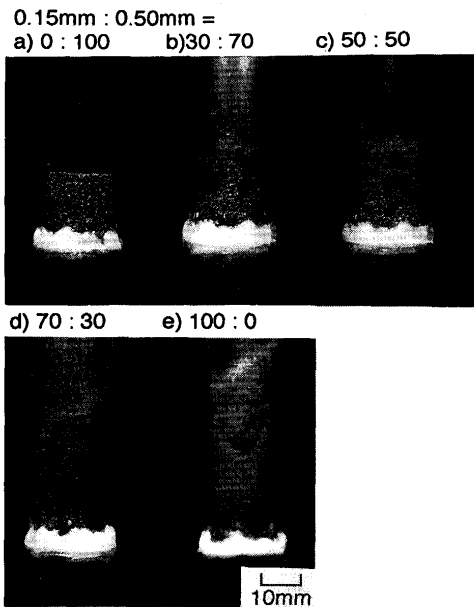


Fig. 4. Effect of the mass ratio of small particle (0.15mm) to large one (0.50mm) on fluidization at room temperature (condition:  $Q = 16.8 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

以上において流動層内が均一になると報告している<sup>2)</sup>。この程度の粒子偏析がある流動化状態での流動層還元の結果では、Fig. 1 に示すように粒径によって還元の進行に差がなかった。これは、層内に気泡が存在して、なおかつ粒子が攪拌されているため、流入する新鮮な還元ガスと粒子の気固接触が良好なためであると考えられる。

還元温度700°Cでガス流量 $4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ の場合には、 $16.8 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$  ( $U/U_{mf} = 1.5$ )のガス流量で観察を行った。その結果をFig. 4 に示す。この流量は、粒径0.50mmの粒子の流動化開始速度を越えている。しかし観察の結果、粒径0.50mmの粒子のみのFig. 4 a)の場合は層内に気泡

が存在せず、粒子の攪拌がみられない。層高が流動化開始時と同じ高さになっていた。この状態は、層内の空隙率が流動化開始時と同じで粒子の運動がなく、固定層に近い状態であった。Fig. 2 において、粒径0.50mmの粒子の還元の進行が遅くなったのは、層内で粒子の攪拌がなく、気泡による新鮮な反応ガスの層上部への供給もないためと考えられる。

粒径0.15mmの粒子を混合した場合 (Fig. 4 b), c), d)) は、0.15mmの粒子が層上部で激しく攪拌しており、0.15mmの粒子が流動化している付近の0.50mmの粒子を巻き込んで激しく運動していることが観察された。粒径0.15mmの粒子の混合割合が増加すると、攪拌される粒径0.50mmの粒子の増加が観察された。しかし、高さ方向に粒径0.50mmの粒子の割合の測定を行ったところ、粒径0.15mmの粒子と粒径0.50mmの粒子が混合している領域はほとんど無く、層下部に粒径0.50mmの粒子が存在していた。

## 6. 流動層還元の速度解析モデル

還元反応の速度解析には、従来、層内の粒子が完全混合と仮定した速度解析モデルが用いられている<sup>1,2,7)</sup>。しかし、層内に粒子の偏析がある流動層における、このモデルの適用性は明らかではない。そこで、層内の粒子の偏析を考慮した速度解析モデルの開発を行った。以下に、層内の粒子が完全混合と仮定した従来のモデルと偏析を考慮し開発したモデルを説明する。

### 6・1 気泡流動層の速度解析モデル

従来の流動層還元の速度解析には、気泡成長モデル<sup>7)</sup>を用いた。このモデルは、粒子が層内で完全混合で、ガス流れが押し出し流れである。層内では、気泡が層底から上部にかけて成長する。層内を高さ方向に気泡径と同じ高さごとにセルを分割して、各セルを気泡の部分であるバブル相、気泡の周りの粒子の部分であるクラウド相、粒子が存在するエマルジョン相の3相に区分する。j番目のセルのクラウド相とエマルジョン相の物質収支の式をそれぞれ式(1)と式(3)に示す。また、クラウド相からエマルジョン相へのガス交換によるCOのモル流束( $N_{coj}{}_e$ )を式(2)に示す。

$$S_t UC ((X_{coj-1})_c - (X_{coj})_c) = V_{scj} (R_{coj})_c + (N_{coj})_e \dots (1)$$

$$(N_{coj})_e = V_{bj} CK_{bej} ((X_{coj})_c - (X_{coj})_e) \dots (2)$$

$$(N_{coj})_e = V_{sej} (R_{coj})_e \dots (3)$$

式(1)の中の $(R_{coj})_c$ と式(3)の中の $(R_{coj})_e$ は、それぞれクラウド相とエマルジョン相の固体粒子の単位体積あたりの反応速度で式(4)と式(5)に示す。それぞれの反応の項に用いている、粒子の反応抵抗Rを式(6)に示す。

$$(R_{coj})_c = \frac{(3/r_0 \phi_s)}{R} C ((X_{coj-1})_c - (X_{coe})) \dots (4)$$

$$(R_{coj})_e = \frac{(3/r_o \phi_s)}{R} C ((X_{coj-1})_e - (X_{coe})) \dots\dots\dots (5)$$

$$R = \frac{r_o ((1-F)^{1/3} - 1)}{D_e} + \frac{(1-F)^{-2/3}}{k_c (1+1/K)} \dots\dots\dots (6)$$

軸方向に成長する気泡径の推算式は、Kato and Wenの式<sup>8)</sup>(式(7))を用いた。

$$d_{bj} = 1.4 d_p \rho_p \left[ \frac{U}{U_{mf}} \right] \frac{h_j}{2} \dots\dots\dots (7)$$

ガス交換係数 $K_{bej}$ は小林ら<sup>9)</sup>が残余曲線濃度から求めた式(8)を用いた。

$$K_{bej} = \frac{11}{d_{bj}} \dots\dots\dots (8)$$

粒径が1種類の場合の試料は、上記のように速度解析を行った。異なる粒径を混合した試料の場合は、各代表粒径ごとに解析を行い、混合割合によって重み付けして求めた。

6・2 層内の状態を考慮した速度解析モデル

層内の観察から、ガス流量が $4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)で粒径0.50mmと0.15mmの粒子を混合した試料の場合、層下部に0.50mmの粒子が攪拌されずに存在し、その上部で0.15mmの粒子が激しく流動化していた。この層の状態を速度解析モデルに考慮して解析を行った。まず層を上下に2分割して、層下部に粒径0.50mmの粒子の流動化開始時の層高と空隙率を持つ固定層があり、その上部に粒径0.15mmの粒子の気泡流動層があるとして解析を行った。概念図をFig. 5に示す。

固定層に近い状態である層下部は固定層解析<sup>10)</sup>を用いた。層下部の物質収支は式(9)で表される。ガス流れは押し出し流れとし、空隙率は流動化開始時の空隙率とした。こ

で、 $(R_{co})$ は固体粒子の単位体積当たりの反応速度である。

$$U \frac{dC}{dz} = (1 - \epsilon_{mf}) (R_{co}) \dots\dots\dots (9)$$

7. 速度解析結果と測定値の比較

上述した速度解析モデルに、熱天秤法を用いて測定した反応速度定数<sup>11)</sup>を代入して、還元反応の速度解析を行った。

試料の平均代表径が1種類の場合には、6.1に示した気泡成長モデルを用いて速度解析を行った。還元ガス流量が $8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)の場合の解析結果をFig. 6, Fig. 7に示す。これを見ると粒径0.15mmも0.50mmの粒子も解析値と測定値が良く一致している。この流量では、粒径によらず層内粒子が完全混合であると仮定した流動層として気泡成長モデルを用いて解析を行うことができた。

次に、還元ガス流量が $4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)の場合の解析結果をFig. 8, Fig. 9に示す。このガス流量の場合の速度解析値は、シグモイド型の原点補正を行い、原点をずらした。粒径0.50mmの粒子の解析値は測定値より速く、大きくずれている。このずれは、速度解析で流動層内に気泡の存在と粒子の攪拌をモデルに仮定しているためである。気泡がな

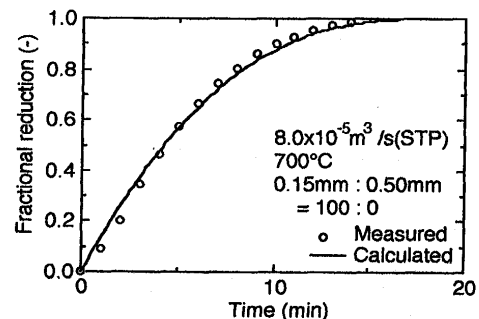


Fig. 6. Comparison of measured fractional reduction with calculated one by bubble assemblage model (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 100 : 0, Q =  $8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)).

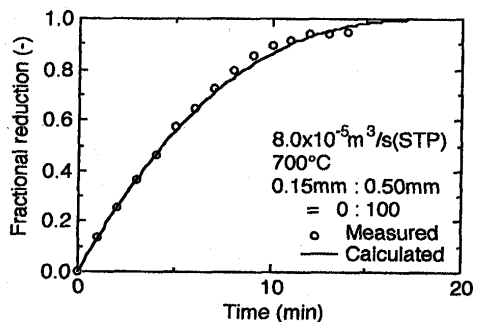


Fig. 7. Comparison of measured fractional reduction with calculated one by bubble assemblage model (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 0 : 100, Q =  $8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ (STP)).

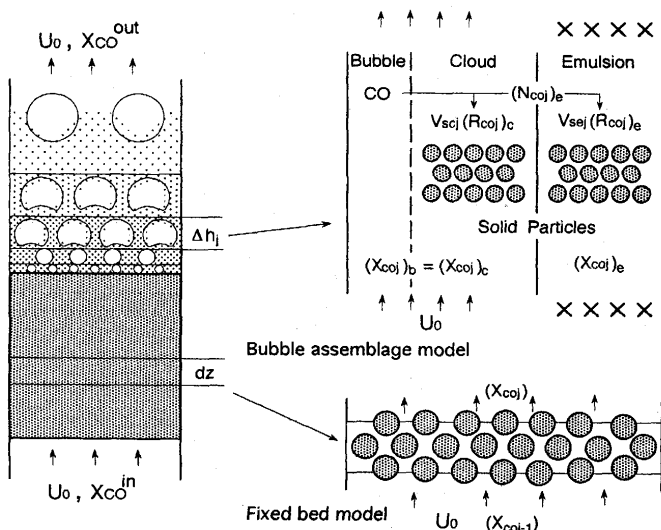


Fig. 5. The image of the model considering the particle size segregation in the bed.

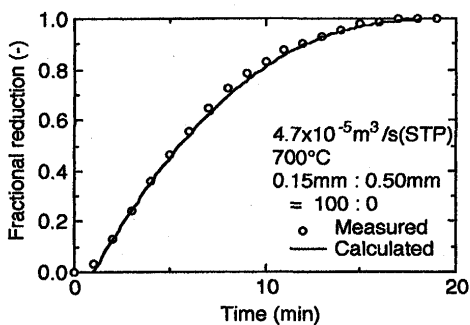


Fig. 8. Comparison of measured fractional reduction with calculated one by bubble assemblage model (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 100 : 0,  $Q = 4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

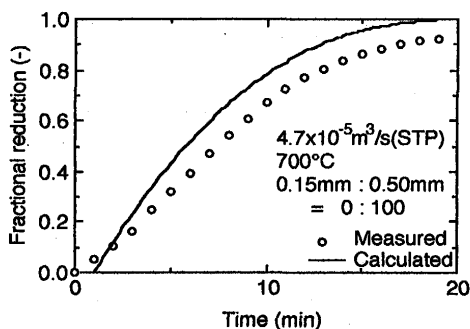


Fig. 9. Comparison of measured fractional reduction with calculated one by bubble assemblage model (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 0 : 100,  $Q = 4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

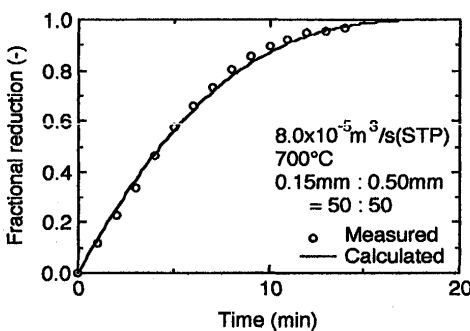
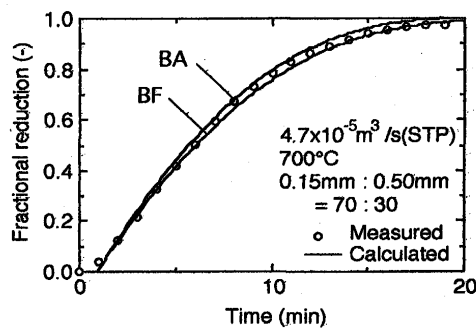


Fig. 10. Comparison of measured fractional reduction with calculated one by bubble assemblage model (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 50 : 50,  $Q = 8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

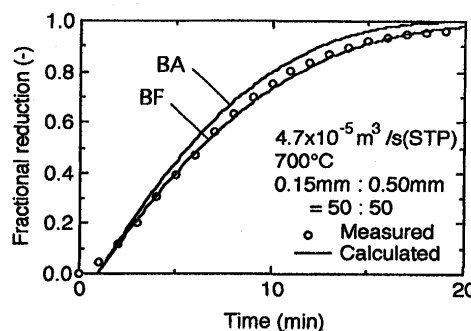
いため反応ガスは層上部まで運ばれない。また粒子の攪拌が無い層の上下で不均一になる。したがってこの場合は、層内粒子が完全混合である流動層として速度解析ができないことがわかる。

混合した試料の速度解析には、粒径ごとに気泡成長モデルを用いて速度解析を行い、重み付けを行って解析結果(BA)を得た。還元率曲線の解析値と測定値の比較をFig.10~13に示す。ガス流量が $8.0 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ の場合であるFig.10をみると、測定値と解析値は良く一致している。これは、粒径が1種類の場合の還元結果からも明らかである。還元



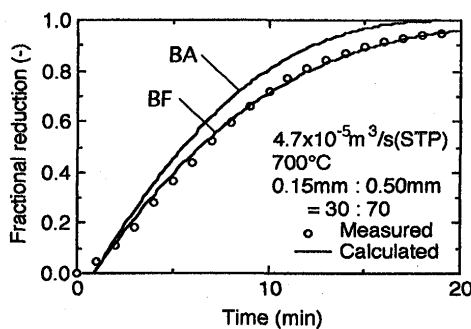
BA : Bubble assemblage model  
BF : Bubble assemblage model + fixed bed model

Fig. 11. Comparison of measured fractional reduction with calculated ones (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 70 : 30,  $Q = 4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).



BA : Bubble assemblage model  
BF : Bubble assemblage model + fixed bed model

Fig. 12. Comparison of measured fractional reduction with calculated ones (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 50 : 50,  $Q = 4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).



BA : Bubble assemblage model  
BF : Bubble assemblage model + fixed bed model

Fig. 13. Comparison of measured fractional reduction with calculated ones (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 30 : 70,  $Q = 4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

ガスの空塔流速が粗粒の流動化開始速度比で2.8を越える場合には、層内の粒子は完全混合であると仮定した還元速度解析ができる。

ガス流量が $4.7 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}(\text{STP})$ の場合の解析結果(Fig. 11~13)をみると、粒径0.50mmの粒子の混合割合が増加す

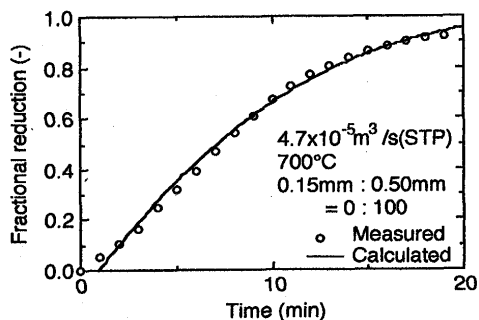


Fig. 14. Comparison of measured fractional reduction with calculated one by fixed bed model (conditions; 0.15mm : 0.50mm = 0 : 100,  $Q = 4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}(\text{STP})$ ).

るにつれて、解析値(BA)は測定値に比べて速く、ずれが大きくなっている。これは、速度解析での粒子が層内で完全混合であるとした仮定と粒径0.50mmの粒子の層内での状態の違いが原因であると考えられる。

そこで、6.2に示した層内の流動化状態を考慮した速度解析モデル(BF)で解析を行った。解析値と測定値を比較した結果をFig.11~13に示す。どの条件でも、層内の状態を考慮した解析値(BF)は測定値と良く一致した。

最後に、粒径0.50mmの粒子で還元ガス流量が $4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}(\text{STP})$ の場合を固定層であると仮定して解析を行った。解析値と測定値の比較した結果をFig.14に示す。この結果をみると、解析値と測定値は良く一致した。これらのことから、還元ガス流量のガス流速が粗粒の流動化開始速度比で1.5より小さい場合は、本報で開発した層内の状態を考慮したモデルが、層内に粒子の偏析がある場合の流動層還元解析に有効であることがわかる。

## 8. 結言

平均代表径0.15mmと0.50mmのヘマタイト粉を混合した試料を用いて流動化状態の観察及び流動層還元を行った。また、層内に偏析がある流動層の還元速度解析モデルを開発し、還元速度解析を行った。その結果、本実験からは、以下のことがわかった。

(1)層内に気泡が存在し粒子が攪拌されている場合、粒

子が完全混合であると仮定した従来の流動層還元モデルを用いて還元速度解析ができる。

(2)層下部に気泡が存在せず粗粒が攪拌されていない場合、粒子の偏析を考慮した速度解析モデルを開発し、それを用いて実験結果を解析した結果、このモデルは、このような流動層還元の速度解析において有効であることがわかった。

## 記号

$C$	: ガス濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$d_b$	: 気泡径 (m)
$D_e$	: 生成物層内拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$h_j$	: j番目のセルの分散板からの距離 (m)
$K_{bej}$	: バブル相とエマルジョン相のガス交換係数 ( $1/\text{s}$ )
$k_c$	: 見かけの界面化学反応定数 ( $\text{m}/\text{s}$ )
$(N_{co})_e$	: クラウド相とエマルジョン相のガス交換によるモル流束 ( $\text{mol}/\text{s}$ )
$(R_{co})_c$	: クラウド相の固体粒子の単位体積あたりの反応速度 ( $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ )
$(R_{co})_e$	: エマルジョン相の固体粒子の単位体積あたりの反応速度 ( $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ )
$R$	: 反応抵抗 ( $\text{s}/\text{m}$ )
$r_o$	: 粒子径 (m)
$Q$	: ガス流量 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$S_r$	: 反応管の断面積 ( $\text{m}^2$ )
$U$	: 空塔速度 ( $\text{m}/\text{s}$ )
$U_{mf}$	: 流動化開始速度 ( $\text{m}/\text{s}$ )
$V_{bj}$	: j番目のセルのバブル相の体積 ( $\text{m}^3$ )
$V_{scj}$	: j番目のセルのクラウド相の固体体積 ( $\text{m}^3$ )
$V_{sej}$	: j番目のセルのエマルジョン相の固体体積 ( $\text{m}^3$ )
$(X_{co})_c$	: j番目のセルのクラウド相のCO濃度 (-)
$(X_{co})_e$	: j番目のセルのエマルジョン相のCO濃度 (-)
$\rho_p$	: 粒子密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$\varepsilon_{mf}$	: 流動化開始時の空隙率 (-)
$\phi_s$	: 粒子の形状係数 (-)

## 文献

- 1) 有山達郎, 磯崎進市, 岩崎敏彦, 熊坂 晃: 鉄と鋼, **78** (1992), 1650.
- 2) 有山達郎, 磯崎進市, 松原真二, 川田 仁, 小林 勲: 鉄と鋼, **79** (1993), 1317.
- 3) W.-C. Yang and D.L. Kealrns: Ind. Eng. Chem. Fundam., **21** (1982), 228.
- 4) V. Thonglimp, N. Hiquily and C. Laguerie: Powder Technology, **39** (1984), 223.
- 5) K. Noda, S. Uchida, T. Makino and H. Kamo: Powder Technology, **46** (1986), 149.
- 6) C. Y. Wen and Y. H. Yu: AIChEJ., **12** (1966), 610.
- 7) 佐藤享司, 西川泰則, 植田芳信: 鉄と鋼, **70** (1984), 1362.
- 8) K. Kato and C. Y. Wen: Chem. Eng. Sci., **24** (1969), 1351.
- 9) 小林晴夫, 荒井 深, 砂川隆久: 化学工学, **31** (1967), 239.
- 10) 森山 昭: 化学工学, **34** (1970), 1308.
- 11) 荒木一朗, 前田敬之, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **82** (1996), 558.