

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.162.282

等温移動層における酸化鉄ペレットの CO 還元の 多界面未反応核モデルによる解析*

村山 武昭**・小野 陽一***・川合 保治***

Analysis of CO Reduction of Hematite Pellets in an Isothermal Moving Bed by Multi-interface Model

Takeaki MURAYAMA, Yōichi ONO, and Yasuji KAWAI

Synopsis:

The CO reduction of hematite pellets in an isothermal moving bed was studied theoretically as well as experimentally.

Various models for the process analysis of the isothermal moving bed were constructed for the steady and the unsteady state by regarding or disregarding the wall effect. The rate equation based on the multi-interface model and the rate parameters determined by the technique of step-wise reduction of a single hematite pellet were used in the analysis.

The results are summarized as follows;

- 1) It was found that the multi-interface model with rate parameters obtained by step-wise reduction may be used for the process analysis of a moving bed reactor.
- 2) Calculated results based on the models in which the wall effect was properly taken into account showed agreement with experimental results as to exit gas composition and the axial distribution of fractional reduction.
- 3) The wall gave noticeable effects on the exit gas composition at higher descending velocity of the pellets and on the axial distribution of fractional reduction at lower descending velocity.

1. 緒 言

著者の一人(村山)は沢村らとの共同研究で、非等温移動層における酸化鉄ペレットの H_2 還元について、一界面未反応核モデルおよび単一粒子の還元に基づいて定められた速度パラメータを使用して解析した結果と実測値が良く一致することを報告した¹⁾。しかし、実際の還元プロセスを考えた場合、還元ガスの利用率を高める必要があるが、その場合、生成ガス濃度が高くなると、反応界面の分離が起こり、一界面未反応核モデルが適用できなくなる恐れがある。ガス利用率が高い場合にも適用できる多段反応モデルを移動層の解析に適用した例として、SPITZER ら²⁾、原ら³⁾、天辰ら⁴⁾、TSAY ら⁵⁾、柳谷ら⁶⁾の報告がある。SPITZER ら²⁾ および TSAY ら⁵⁾の報告は理論解析のみであり実験上の裏付けがない。原ら³⁾は SPITZER ら⁷⁾が考案した多界面未反応核モデルを簡便

な形に書きあらため、そのモデルを小型シャフト炉の実験データ⁸⁾に適用し、解析を行なっている。しかし、その際使用された速度パラメータは実測値に合うようにパラメータフィッティングをして求められているため、層の特性(粒子の充填構造や粒子の流れ方など)の影響や、また、モデルやパラメータがどの程度彼らの使用した装置、操作条件以外の他の一般の移動層還元の解析に適用できるかということが、明らかでない。天辰ら⁴⁾は相馬⁹⁾が考案したモデルで計算した結果と測定結果とを比較している。相馬のモデルは3段の反応が鉍石の還元率については並列、ガス利用率については、直列であるとしたパラ・シリーズモデルであり⁹⁾、SPITZER らのモデル⁷⁾より簡略な近似式である。相馬のモデルは計算が容易であるという利点はあるが、6つの速度定数を固定層実験で得られた1つのガス利用率曲線から求めるため、得られた速度定数に任意性が伴う。柳谷ら⁶⁾は移動層における

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 10 月 12 日受付 (Received Oct. 12, 1977)

** 九州大学大学院 (現 九州大学工学部) (Graduate School, Kyushu University, Now Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

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

酸化鉄ペレットの H_2 還元について実験と理論の両面から研究を行なっている。ただ、彼らの場合、これは解析時に考慮されれば良いことであるが、移動層における粒子の降下が必ずしも均一でないことなどの問題がある。上記の研究はほとんどが定常状態のみを取りあつたものであり、非定常状態まで取扱つたのは非常に少なく、天辰ら⁴⁾の研究のみである。

先に著者らは、酸化鉄ペレット単一粒子の還元の簡便なモデルとその速度パラメータの決定法を確立すべく、CO-CO₂ 混合ガスによる酸化鉄ペレットの段階ごと還元を行ない、速度パラメータを求め¹⁰⁾、その速度パラメータを用いた多界面未反応核モデルが種々の CO-CO₂ 混合ガス組成での単一粒子の還元によくあてはまること¹¹⁾を示した。

ここでは実際に、CO ガスによる等温移動層還元実験を行ない、多界面未反応核モデルおよび以前に決定した速度パラメータ¹⁰⁾が、どの程度移動層解析に使用し得るか、また、それらの適用上の問題点をさぐることを目的とし、研究を行なつたので報告する。

2. 実 験

実験装置¹¹⁾²¹⁾²²⁾の概略を Fig. 1 に示した。実験装置としては、前報¹²⁾の固定層実験で使用した装置を使用した。図中 (1) は反応管 (SUS304 ステンレス鋼管、内径 5.46 cm ϕ 、長さ 140 cm) である。反応部はガス導入口 (2) と排ガス口 (3) の間の部分で長さが 13 cm ある。ガス導入口および排ガス口の部分では、反応管の周りに一列に 1 cm ϕ 間隔で 5 mm ϕ の穴が 17 個あいている。(4) は加熱炉であり、(5) の PR 熱電対をレギュレータに接続し、層内各部を 905 $\pm$ 10 $^{\circ}$ C に保つた。充填層

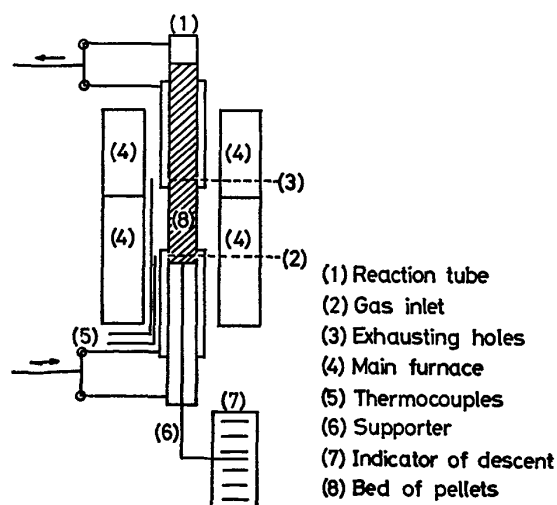


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

(8) は管壁びつたりにつられたステンレス金網かご¹⁾²²⁾にペレットを約 3 kg (層高 60~65 cm) 入れたものである。充填層を支える支持棒 (6) を VS モーターによって連続的に降下させると、次々に新しいペレット層が反応部に導入され移動層となる。支持棒が降下した距離と時間を測定すれば、粒子の降下速度 u_s が求まる。このステンレス金網かごにペレットを充填して反応管内を降下させる方法は、相馬²²⁾がペレットの向流還元 (H_2 還元) において、はじめて用いた方法で、この方法によると、ペレット径に対し、反応管径があまり大きくない場合によく生じる棚吊を防ぎ、ペレットを均一に降下させることができる。

還元を使用した CO ガスは前報¹²⁾と同様に約 1000 $^{\circ}$ C に加熱した活性炭の充填層に CO₂ ガスを通して発生させ、それを洗浄乾燥したものを使用した。

還元ガスは、Fig. 1 の反応管の二重円管の部分を通り、予熱され、ガス導入口 (2) から反応帯に入り、反応帯で反応し、排ガス口 (3) から二重円管部を通つて排出される。排出されたガス中の CO₂ 濃度を赤外線分析計で連続的に分析した。

還元実験は次のように行なつた。まず、N₂ ガスで反応管内を置換し、炉温を上げる。所定の温度まで上がった後、VS モーターの回転数を一定にし、粒子を一定速度で降下させ、CO ガスを流す。排ガス中の CO₂ 濃度が一定になつて、30~60 min 経過したところで還元を止め、N₂ ガスに切り換える。冷却後、試料を取り出し、還元状況の観察および還元率分布の測定を行なう。なお、還元時間は、後に述べる非定常モデルでの計算結果を参考にし、なるべく定常状態が得られるようにした。

使用したペレットは、硫酸滓ペレット (平均値がそれぞれ $dp=1.28$ cm, $Wp=4.4665$ g, $\epsilon_h=0.147$ のものと $dp=1.167$ cm, $Wp=3.2258$ g, $\epsilon_h=0.153$ のもの) で、前報^{10)~12)}と同じものを使用した。還元温度は 905 $^{\circ}$ C、ガス流量は 1~4 Nl/min、粒子降下速度は 4.8~33.6 cm/h とした。

3. 解 析

Table 1 に示すように、ここでは 5 種類のモデルを使用した。model 1-1, 1-2 は、層半径方向でガス・粒子とも均一とし、管壁部の影響を無視したモデルである。model 1-1 は定常状態のみを、model 1-2 は非定常状態を含めた状態を解析するためのモデルである。model 2-1, 2-2 は model 1-1, 1-2 を応用し、管壁部の影響を近似的に考慮したモデルである。model 3 は、ある程度厳密に管壁の影響を考慮したモデルであるが、このモ

Table 1. Models of moving bed used in the present work.

	State assumed	Wall effect*	Equations used
Model 1-1	Steady state	Disregarded	Eqs. (1), (2), (3), (7)
Model 1-2	Unsteady state	Disregarded	Eqs. (2), (3), (4), (14)
Model 2-1	Steady state	Regarded	Eqs. (1), (2), (3), (7), (27), (28)
Model 2-2	Unsteady state	Regarded	Eqs. (2), (3), (4), (14), (27), (28)
Model 3	Steady state	Regarded more exactly	Eqs. (2), (3), (7), (29), (30), (31)

* Effect arising from the fact that the void fraction of the bed is larger in the vicinity of the wall of reaction tube than in the central portion of the bed.

デルでは定常状態だけしか解析できない。

今回の研究で使用した装置では反応管径と粒子径の比が 10 以下と小さく、管壁の影響が大きく現われる可能性があるため、その影響の程度を調べるために管壁の影響を考慮したモデルと無視したモデルを設定した。管壁の影響を考慮したモデルでも、厳密なモデルは計算時間が長くなるし、また非定常状態の解析が困難である。そこで近似的に非定常状態をも解析できる管壁の影響を考慮したモデルを設定した。非定常状態をも解析できるモデルを設定したのは、定常状態に達するのに要する時間を知るため、そしてそれまでの還元状況の解析のためである。非定常状態をも解析できるモデルは計算に長時間を要するので、計算時間が短かくてすむ定常状態のみを解析するモデルも設定した。以下にそれらのモデルの詳細を述べる。

3.1 定常状態の解析 (model 1-1)

解析は酸化鉄ペレット単一粒子の還元反応速度式と層全体のガス側物質収支式を組み合わせで行なった。まず解析にあたり、次の仮定を置いた¹³⁾。

- (1) 層内は等温である。
- (2) ガスは押出し流れである。
- (3) 層内の空隙率は均一である。
- (4) 層軸方向の混合拡散は無視できる。

以上の仮定のもとに基礎式を設定する。まず、ガス側物質収支について(1)式が得られる。ただし、ガス導入口レベルを $Z=0$ とし、ガスの流れる方向を Z 軸の正方向とする。

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dP_{CO}}{dZ} + R_{CO} = 0 \quad (1)$$

R_{CO} は層単位体積あたりの反応速度 (CO の消費速度) である。ここで、層単位体積あたりの粒子数を Np とすると、次式が得られる。

$$R_{CO} = Np \cdot \dot{n} \quad (2)$$

ここで、 $\dot{n}$ は単一粒子の反応速度 (ペレット 1 個あたり

反応によつて単位時間に消費される CO のモル数) である。SPITZER らの提案した多界面未反応核モデル⁷⁾において、生成物層内のガス拡散を分子拡散である¹⁰⁾と仮定すると、単一粒子の反応速度 $\dot{n}$ は次のように与えられる¹⁰⁾。

$$\dot{n} = (P_{CO} - P_e^*) / (R_F + R_S^* + \lambda_d) \quad (3)$$

ただし、 $\lambda_a = R_S^* + R_T^*$, $1/\lambda_b = 1/R_F^* + 1/\lambda_a$, $\lambda_c = R_S^* + \lambda_b$, $1/\lambda_d = 1/R_F^* + 1/\lambda_c$, $P_e^* = \lambda_d [P_{CO,e}^* / R_F^* + (\lambda_b / \lambda_c) (P_{CO,e}^* / R_F^* + P_{CO,e}^* / \lambda_a)]$, $R_S^* = RT (x_i - x_j) / (D_j 4\pi x_i x_j)$, $i \rightarrow O, Fe, w, j \rightarrow Fe, w, m$, $x^0 = r_0$, $R_F^* = RT / [kc_i 4\pi (x^i)^2 (1 + 1/K_e^i)]$, $t = Fe, w, m$, $P_{CO,e}^* = 1 / (1 + K_e^i)$

各界面の移動速度は次式で与えられる。

$$\frac{dx^t}{d\theta} = - \frac{kc_t}{RT d_0^s \varphi_s^t} (1 + 1/K_e^t) (P_{CO}^t - P_{CO,e}^t) \quad (4)$$

$S = w, m, h, t = Fe, w, m$ (4)

軸方向距離 Z と時間 θ との間には次の関係がある。

$$\theta = (L - Z) / u_{ss}, \quad u_{ss} = u_s / 3600 \quad (5)$$

(5) 式の微分をとると、 $d\theta = -dZ / u_{ss}$ (6)

(6) 式を (4) 式に代入して

$$\frac{dx^t}{dZ} = - \frac{kc_t}{u_{ss} RT d_0^s \varphi_s^t} (1 + 1/K_e^t) (P_{CO}^t - P_{CO,e}^t) \quad (7)$$

境界条件は次のように与えられる。

$$\left. \begin{array}{l} Z=0 \text{ で } P_{CO} = P_{CO,inlet}, F = F_f \\ Z=L \text{ で } P_{CO} = P_{CO,fe}, x^t = r_0, F = 0 \end{array} \right\} \quad (8)$$

(1) ~ (3), (7) 式が基礎式である。

基礎式 (1) ~ (3), (7) 式は非線形の微分方程式であり、解析解が得られないので、ルンゲ・クッタ法を使用し、数値的に解いた。(8) 式の境界条件のうち、 $Z=0$ における $F = F_f$ および $Z=L$ における $P_{CO} = P_{CO,fe}$ の値はわかっていないが、層全体について総括収支をとると、定常状態では F_f と $P_{CO,fe}$ の間に次の関係式が得られる¹⁾。

$$F_f = \frac{3u_G (P_{CO,inlet} - P_{CO,fe})}{RT 4\pi r_0^3 d_0 Np u_{ss}}$$

$$= \frac{3u_G C (X_{\text{CO}_2\text{fe}} - X_{\text{CO}_2\text{inlet}})}{4\pi r_0^2 d_0 N_p u_{ss}} \dots\dots\dots (9)$$

(9)式により, F_f が決まれば $P_{\text{CO}_2\text{fe}}$ が決まる. したがって, 計算は, まず F_f を仮定し $P_{\text{CO}_2\text{fe}}$ を (9) 式によって算出し, それを初期値として $Z=L$ から $Z=0$ へ向けて計算する. $Z=0$ まで計算し, $F_{Z=0}$ を求め, 仮定した F_f の値と比較する. $F_{Z=0}$ と仮定した F_f とが一致すれば解が得られたことになる. 一致しなければ仮定がまちがっていたことになり, あらためて F_f を仮定しなおし, 一致するまで計算をくりかえす. しかし, この計算を任意に繰返していたのではなかなか収束解は得られない. そこで, 早く収束解を得る方法を考案してみた. Fig. 2, 3 にその方法を示した. 還元条件が決まると, (9)式により Fig. 2 の, たとえば, a, b, c のような直線が決まる. そして解はこの線上にある. まず (9) 式を使つてその還元条件での F_f の最大値 (A, B, C) を

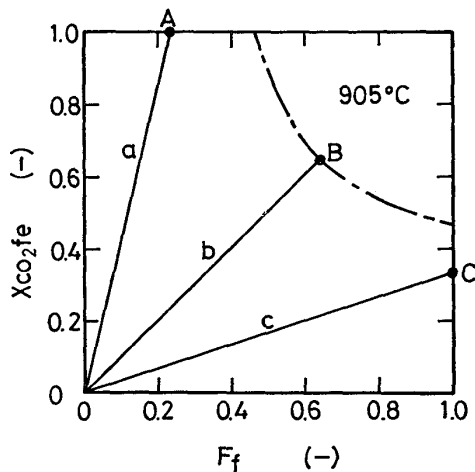


Fig. 2. Relation between CO_2 mole fraction in exit gas $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ and fractional reduction of iron ore pellets at the gas inlet level F_f in the steady state.

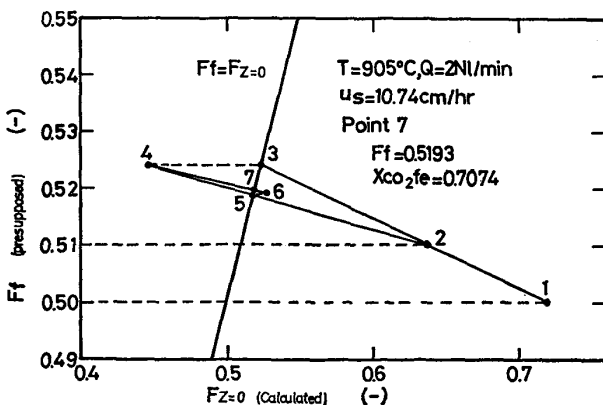


Fig. 3. Diagram illustrating a method of converging to the solution in the case of model 1-1.

求める. Fig. 2 中の一点鎖線はガスの鉱石との接触時間が無限大 (平衡) の場合の $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ と F_f の関係を与える曲線であり, FeO-Fe-CO-CO_2 の平衡関係と物質収支に基づいて計算できる¹⁴⁾. 図中, b の直線と一点鎖線との交点 B は, はさみうち法で求めた. 求める解 F_f はそれぞれの還元条件下での F_f の最大値以上にはならない. そこで, たとえば a の場合, A 点の F_f より低い任意の F_f を 2 点仮定する. Fig. 3 には, 縦軸に仮定された F_f を横軸に数値計算で得られた $F_{Z=0}$ をとり, 計算の過程を示した. $F_f = F_{Z=0}$ の時, 解が得られたことになるので, 解は $F_f = F_{Z=0}$ の直線上にある. まず, $F_f = 0.50$ と $F_f = 0.51$ を仮定して計算すると, 1 と 2 の点を得られる. 1 と 2 を結ぶ線を延長し, $F_f = F_{Z=0}$ の直線との交点 3 を得る. 点 3 の F_f より $F_{Z=0}$ を計算すると点 4 が得られる. 次に点 2 と点 4 を結び $F_f = F_{Z=0}$ との交点 5 を求める. 点 5 の F_f より $F_{Z=0}$ を計算し, 点 6 を得, 点 4 と点 6 を結び, $F_f = F_{Z=0}$ との交点 7 を得る. 点 7 の F_f より $F_{Z=0}$ を計算すると, $F_{Z=0}$ は点 7 となり解が得られる. このはさみうち法を利用すると, 通常の条件で, 最高 7 回程度計算を繰返すだけで解が得られる.

3.2 非定常状態の解析 (model 1-2)

モデル設定にあたり, 前述 (3.1) の仮定を採用する. まず, ガス側物質収支について次式が得られる.

$$\frac{\varepsilon_b}{RT} \left(\frac{\partial P_{\text{CO}}}{\partial \theta} \right) + \frac{u_G}{RT} \left(\frac{\partial P_{\text{CO}}}{\partial Z} \right) + R_{\text{CO}} = 0 \dots\dots\dots (10)$$

被還元酸素の物質収支について次式が得られる.

$$N_P \frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial \theta} - u_{ss} N_P \frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial Z} + R_{\text{CO}} = 0 \dots\dots\dots (11)$$

ここで, (10), (11) 式の特微曲線を求めると, (12), (13) 式のようになる.

$$\left. \frac{d\theta}{dZ} \right|_{I^*} = \frac{\varepsilon_b}{u_G} \dots\dots (12) \quad \left. \frac{dZ}{d\theta} \right|_{II^*} = -u_{ss} \dots\dots (13)$$

これらの式を使用して (10), (11) 式を常微分化すると, それぞれ, (14), (15) 式のようになる.

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dP_{\text{CO}}}{dZ} = -R_{\text{CO}} \dots\dots (14) \quad \frac{dC_{\text{O}}}{d\theta} = -\dot{n} \dots\dots (15)$$

ここで

$$C_{\text{O}} = \frac{4}{3} \pi d_0 (0.1111 [x^m]^3 + 0.1882 [x^w]^3 + 0.7007 [x^{\text{Fe}}]^3) \dots\dots\dots (16)$$

であるので

$$\frac{dC_{\text{O}}}{d\theta} = 4\pi d_0 \left\{ 0.1111 [x^m]^2 \frac{dx^m}{d\theta} + 0.1882 [x^w]^2 \frac{dx^w}{d\theta} \right.$$

$$+0.7007[x^{\text{Fe}}]^2 \frac{dx^{\text{Fe}}}{d\theta} \} \dots\dots\dots (17)$$

ところで、(4)式は(15)、(17)式を満足する。したがって(4)式を解けば層内の C_O の分布が得られる。

境界条件および初期条件は次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \varepsilon_b Z / u_G \text{ で } x^t = r_0 (0 \leq Z \leq L) \\ Z &= L \text{ で } x^t = r_0 \quad (\theta \geq 0) \\ Z &= 0 \text{ で } P_{CO} = P_{COinlet} (\theta \geq 0) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (18)$$

解は(14)、(4)式を(12)、(13)式の特曲線にそつて(18)式の条件下で計算すれば得られる。

3.3 管壁部近傍の影響を考慮した解析

本報の場合、(反応管径 D_{tube})/(粒子径 d_p) の比が 10 以下と小さいため、管壁部近傍の高空隙率が排ガス濃度や還元率分布に影響を及ぼすと考えられる。そこで、ここではその影響を考慮したモデルを設定し解析を試みた。

3.3.1 層半径方向空隙率分布の推定

層半径方向空隙率分布は BENENATI ら¹⁵⁾の測定結果を参考にして決めた。BENENATI ら¹⁵⁾の測定結果では、管壁に接している第1列の粒子同志の接点 r_1 のところに空隙率の極小値があり、管壁から r_1 の位置までに空隙率は 1 からこの極小値まで低下し、それより内側の層中央部では空隙率は比較的一定に保たれている。これにもとづき、ここでは、Fig. 4 に示すような空隙率分布を仮定する。すなわち層半径方向を層中央から r_1 までの領域(内部領域 I)と r_1 から管壁までの領域(管壁側領域 II)に分け、領域 I では空隙率は ε_1 で一定であるとし、領域 II では図のように直線的に変化するとする。このように仮定すると、領域 II の空隙率 ε_2 の分布は次式で与えられる。

$$\varepsilon_2 = \{\varepsilon_1 - r_1 + (1 - \varepsilon_1)r\} / (1 - r_1) \quad (r_1 \leq r \leq 1) \dots (19)$$

ただし

$$r_1 = (D_{\text{tube}} - 2\delta d_p) / D_{\text{tube}} \dots\dots\dots (20)$$

上式中 δ は、

$$\delta = \frac{1}{2} + \frac{(D_{\text{tube}}/d_p - 1) - \sqrt{(D_{\text{tube}}/d_p - 1)^2 - 1}}{2} \dots\dots\dots (21)^{15)}$$

領域 II の平均空隙率 $\bar{\varepsilon}_2$ を求めると次のようになる。

$$\bar{\varepsilon}_2 = (\varepsilon_b - r_1^2 \varepsilon_1) / (1 - r_1^2) \dots\dots\dots (22)$$

上式で $\bar{\varepsilon}_b$ は領域 I、II 全体をあわせた総平均の空隙率であり、次式で表わされる。

$$\bar{\varepsilon}_b = \frac{1}{3} (r_1^2 + r_1 + 1) (\varepsilon_1 - 1) + 1 \dots\dots\dots (23)$$

上式より領域 I の空隙率 ε_1 を求めると、

$$\varepsilon_1 = 1 - 3(1 - \bar{\varepsilon}_b) / (r_1^2 + r_1 + 1) \dots\dots\dots (24)$$

r_1 を(20)、(21)式から求め、 $\bar{\varepsilon}_b$ を測定より求めると、(24)式から ε_1 は決定できる。 ε_1 が求まれば、(19)、(22)式からそれぞれ ε_2 、 $\bar{\varepsilon}_2$ が求まる。

3.3.2 近似モデル (model 2-1, 2-2)

層半径方向を Fig. 4 に示すように 2 つの領域に分け、それぞれの領域内では層半径方向でガス・粒子とも組成は均一であるとして別々に解析し、その解を合成する。空隙率はそれぞれの領域について ε_1 、 $\bar{\varepsilon}_2$ を使用する。ガス流量は、I と II の領域の圧力損失が同じであるとし、ERGUN の式¹⁹⁾を使用して求める方法¹⁸⁾もあるが、ERGUN の式が管壁部近傍の状況にどの程度適用できるかわからない。一方、久保田ら¹⁶⁾が層内での伝熱係数を測定した結果から伝熱係数が一定とみなせる程度に層内では流速分布は均一であるとの報告をしている。そこで、層半径方向で流速分布は均一とし、それぞれの領域の流量 Q_1 、 Q_2 は空隙の比率に応じて次式のように定めた。

$$Q_1 = S_1 \varepsilon_1 Q / (S \bar{\varepsilon}_b) \dots (25) \quad Q_2 = Q - Q_1 \dots (26)$$

ただし、 $S = \pi (D_{\text{tube}}/2)^2$ 、 $S_1 = S r_1^2$ 、 $S_2 = S - S_1$

また、ガス濃度、還元率の層半径方向の平均値は次式によつて求めた。

$$F_{\text{ave}} = (F_1 S_1 N_{P1} + F_2 S_2 N_{P2}) / (S N_P) \dots\dots\dots (27)$$

$$X_{\text{CO}_2 \text{ave}} = (X_{\text{CO}_2 1} Q_1 + X_{\text{CO}_2 2} Q_2) / Q \dots\dots\dots (28)$$

ただし、 $N_P = (1 - \bar{\varepsilon}_b) / v_O$ 、 $N_{P1} = (1 - \varepsilon_1) / v_O$ 、 $N_{P2} = (1 - \bar{\varepsilon}_2) / v_O$ 、 $v_O = \frac{4}{3} \pi r_0^3$

上記のように考えると、定常、非定常どちらの場合も解くことができる。model 1-1 を使う場合を model 2-1、model 1-2 を使う場合を model 2-2 とする。

3.3.3 比較的厳密なモデル (model 3)

このモデルは YAGI ら¹⁷⁾がすでに報告しているので簡単に述べる。層内の空隙率分布は Fig. 4 の通りであるとし、 ε_1 、 ε_2 を使用する。定常状態のみを考える。ガス流量分布については ERGUN の式 [(29)式] および連続の式 [(30)式] を使用して求める。ガス濃度分布は(31)式を使用して求める。

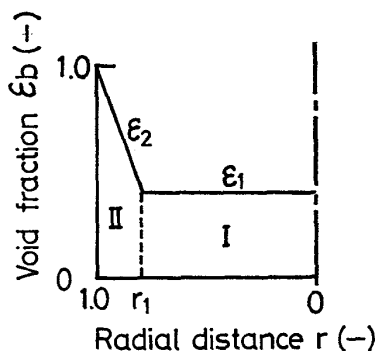


Fig. 4. Radial distributions of void fraction ε_b .

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{1}{L}\right) \frac{dP}{dZ} &= -(f_1 + f_2 |v_z|) v_z \\ \left(\frac{2}{D_{\text{tube}}}\right) \frac{dP}{dr} &= -(f_1 + f_2 |v_r|) v_r \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \dots\dots\dots (30)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon_b \rho_c X_{\text{CO}} \mathbf{v}) = \nabla \cdot [\varepsilon_b D \rho_c \nabla X_{\text{CO}}] + R_{\text{CO}} \dots\dots (31)$$

基礎式はいずれも楕円型あるいは放物線型の偏微分方程式となるので、いずれも差分化して逐次過緩和法あるいは逐次不足緩和法を用いて計算した。いずれの式も互いに流量、圧力、ガス濃度に関して影響しあうので、流量、圧力、ガス濃度、還元率の分布計算を繰返し、収束するまで行なった。層軸方向および半径方向の分割数は 20～100 とした。このモデルは、まだ管壁部への ERGUN の式の適用、ERGUN の式の型の問題¹⁷⁾ などが、完全なモデルとは言えないが、不均一構造をした移動層の解析の一応の目安になるとと思われるので使用した。

3.4 速度パラメータ¹¹⁾

速度パラメータはそれぞれ以下に示す式を使用した。ガス境膜内物質移動係数 k_f は次に示す城塚らの式²⁰⁾ を使用して求めた。

$$\varepsilon_b Sh = \varepsilon_b \frac{k_f \cdot 2r_0}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \dots\dots\dots (32)$$

各界面における化学反応速度定数 kc_t は前報¹⁰⁾ の段階ごと還元で得られた以下の式を使用して求めた。

$$kc_m = \exp(7.768 - 18.92 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (33)$$

$$kc_w = \exp(12.18 - 28.80 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (34)$$

$$kc_{Fe} = \exp(12.70 - 29.90 \times 10^3/RT) \dots\dots\dots (35)$$

各生成物層内の有効拡散係数 D_t は前報¹⁰⁾ で得られた以下に示す関係式を使用して求めた。

$$D_t = D_{AB} \varepsilon_t \xi_t \quad t = m, w, Fe \dots\dots\dots (36)$$

$$\varepsilon_m = 0.008 + 0.992 \varepsilon_h \dots\dots\dots (37)$$

$$\varepsilon_w = 0.122 + 0.878 \varepsilon_h \dots\dots\dots (38)$$

$$\varepsilon_{Fe} = 0.435 + 0.565 \varepsilon_h \dots\dots\dots (39)$$

$$\log_{10} \xi_m = 0.382 \times 10^{-2} T - 5.352 \dots\dots\dots (40)$$

$$\log_{10} \xi_w = 0.159 \times 10^{-2} T - 2.467 \dots\dots\dots (41)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.124 \times 10^{-2} T - 1.734 (T \geq 1173K) \dots\dots\dots (42)$$

$$\log_{10} \xi_{Fe} = 0.102 \times 10^{-1} T - 12.25 (T > 1173K) \dots\dots\dots (43)$$

4. 結果および考察

Fig. 5, 6 には排ガス中の CO₂ 濃度の測定結果を示した。Fig. 5 はガス流量 $Q = 3 \text{ NI/min}$ 、粒子降下速度 $u_s = 11.05 \text{ cm/h}$ の場合であるが、80 min をすぎたところから CO₂ 濃度がほぼ一定となっており、また、model 1-1 と model 1-2 の計算結果が一致しており、定常状

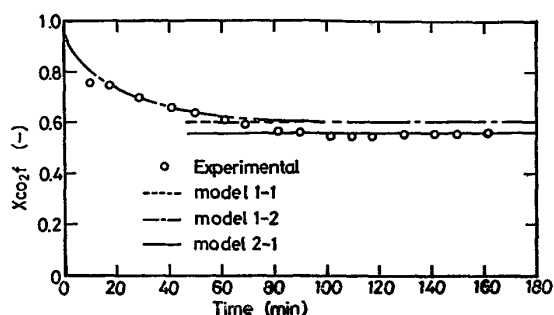


Fig. 5. Comparison of calculated curves of CO₂ concentration in exit gas X_{CO_2f} by model 1-1, model 1-2, and model 2-1 with experimental data. (Condition: $T = 905^\circ\text{C}$, $Q = 3 \text{ NI/min}$, $u_s = 11.05 \text{ cm/h}$, $r_0 = 0.64 \text{ cm}$, $\varepsilon_h = 0.147$)

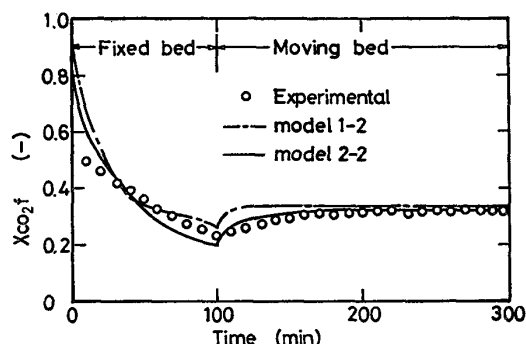


Fig. 6. Comparison of calculated curves of X_{CO_2f} by model 1-2, model 2-2, and fixed bed model with experimental data. (Condition: $T = 905^\circ\text{C}$, $Q = 4.13 \text{ NI/min}$, $u_s = 4.8 \text{ cm/h}$, $r_0 = 0.584 \text{ cm}$, $\varepsilon_h = 0.153$)

態になっているのがわかる。管壁の影響を無視した model 1-2 による計算結果もかなり測定値と一致しているが、定常状態になったところで少し測定値より高くなる。一方、管壁の影響を考慮した model 2-1 による計算結果は測定値と良く一致している。Fig. 6 には、はやく定常状態に達するように、最初はモーターを動かさずに、固定層状態で 100 min 還元し、その後モーターを動かし、移動層状態で操業した結果を示した。あらかじめ固定層状態で層内の還元率分布を移動層の定常状態での還元率分布に近づけておいたため、180 min あたりですでに定常状態になっていることがわかる。なお、はじめから移動層状態で還元した場合、この実験条件 ($Q = 4.13 \text{ NI/min}$, $u_s = 4.8 \text{ cm/h}$) では定常状態に達するのに約 330 min かかる。なお、図中の固定層状態の解析は、前報¹²⁾ の固定層のモデルを使用して行なった。また、移動層状態の model 1-2 あるいは model 2-2 による解析の初期条件として、固定層モデルの還元時間 100 min における計算結果を使用した。図に示すように、model 1-2, model 2-2 と測定値とかなり良く一致しているが、ど

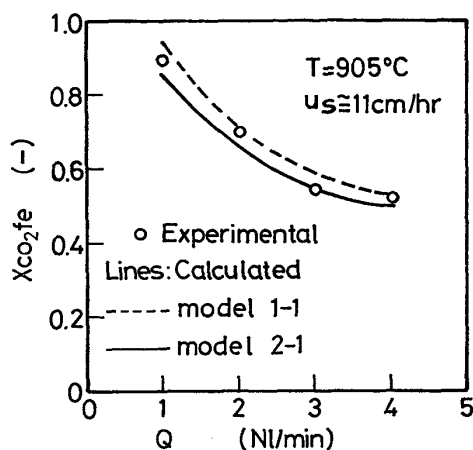


Fig. 7. Effect of gas flow rate Q on CO_2 concentration in exit gas in the steady state $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$.

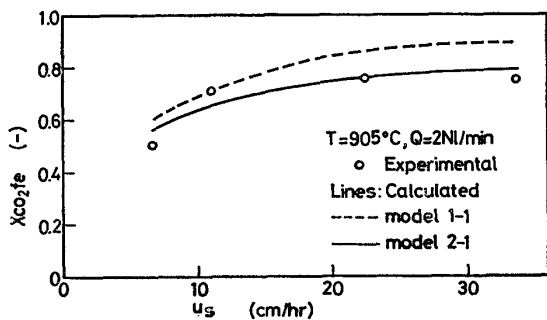


Fig. 8. Effect of descending velocity of pellets u_s on CO_2 concentration in exit gas in the steady state $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$.

ちらかと言えば管壁の影響を考慮した model 2-2 の方が測定値とより良く一致している。

Fig. 7 には定常状態における排ガス中の CO_2 濃度 $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ とガス流量 Q の関係を示した。図のようにガス流量が増加するにつれて $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ が下がっていく。図中、○印が測定値、破線が管壁の影響を無視した計算結果、実線が考慮した計算結果であるが、いずれも互いに良く一致しており、 $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ と Q との関係に及ぼす管壁の影響はあまり大きくないことがわかる。

Fig. 8 には $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ と粒子降下速度 u_s の関係を示した。 u_s が大きくなるにつれ、 $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ は高くなる。計算値と測定値を比較してみると、 u_s が小さいところでは、いずれのモデルによる計算値も測定値と一致しているが、 u_s が大きいところでは、model 1-1 による計算値の $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ は測定値にくらべてかなり高くなる。管壁部の影響を考慮した model 2-1 による計算値は u_s が大きいところでも測定値とよく一致しており、管壁部の影響を考慮に入れることが必要なことがわかる。

Fig. 9, 10 には層内還元率分布の測定結果を示した。

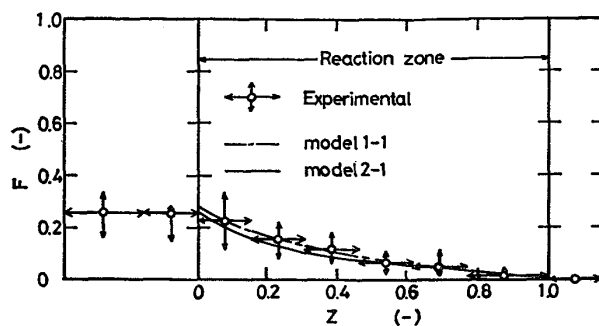


Fig. 9. Comparison of calculated curves of distributions of fractional reduction F in the steady state by model 1-1 and model 2-1 with experimental data. (Condition: $T=905^\circ\text{C}$, $Q=2\text{ NI/min}$, $u_s=22.2\text{ cm/h}$, $r_o=0.64\text{ cm}$, $\varepsilon_h=0.147$)

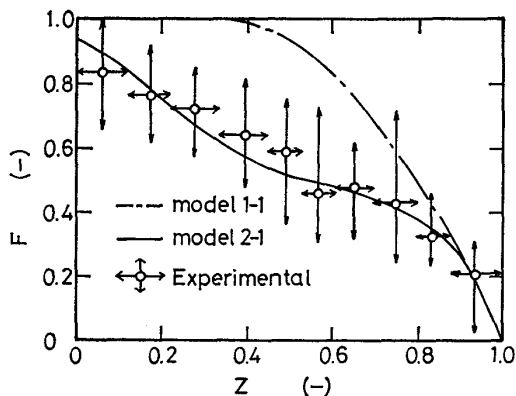


Fig. 10. Comparison of calculated curves of distributions of fractional reduction F by model 1-1 and model 2-1 with experimental data. (Condition: $T=905^\circ\text{C}$, $Q=4.13\text{ NI/min}$, $u_s=4.8\text{ cm/h}$, $r_o=0.584\text{ cm}$, $\varepsilon_h=0.153$, $P_{\text{COinlet}}=0.971\text{ atm}$, operating time: $\theta=196\text{ min}$ in a moving bed after $\theta=100\text{ min}$ in a fixed bed)

還元率の測定は前報¹²⁾と同じ再酸化法を使用して行なった。図中、横の矢印は試料を取り出した層の間隔、上下の幅は測定値のばらつき、○印は平均値を示している。また曲線は計算結果である。Fig. 9 は粒子降下速度が比較的大きい $u_s=22.2\text{ cm/h}$ の場合であり、管壁部の影響のため $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ の測定値と model 1-1 による計算値とでは Fig. 8 に示したように差が大きいが、還元率分布は層全体で還元率が低いため、測定値と model 1-1 および model 2-1 による計算値は、いずれも良く一致している。 Z が 1 より大きいところ（反応帯より上の方）では還元率はゼロであり反応していないことがわかる。 Z がゼロより小さいところ（反応帯より下の部分）では還元率が一定になっており、定常状態になっていることがわかる。Fig. 10 は Fig. 6 の実験後の層内還元率分布の測定結果である。図のように層の上部の比較的還元

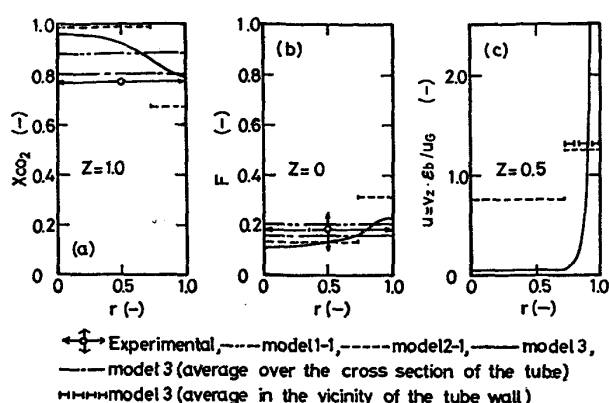


Fig. 11. Radial distributions of X_{CO_2} (a), F (b), and axial gas flow rate u (c). (Condition: $T=905^\circ\text{C}$, $Q=2\text{Nl/min}$, $u_s=33.6\text{cm/hr}$, $r_o=0.64\text{cm}$, $\epsilon_b=0.147$)

率の低い所を除き, model 1-1 による計算結果は測定値を大きく上まわっている。これは管壁部の影響によるものと思われる。管壁部の影響を考慮した model 2-1 の解は測定値と良く一致している。

なお, いずれの実験においても, 還元後取り出した試料を観察した結果, 管壁近傍半粒子径の領域で還元が急速に進行しており, 一般に層管壁側の還元率が高く, 層中央部の還元率が低い傾向にあることが認められ, 管壁部の影響が直接実験的にも確認された。

Fig. 11 には model 3 による計算結果を他のモデルの結果と一緒に示した。Fig. 11-a には排ガス口レベル ($Z=1.0$) における層半径方向 CO_2 ガス濃度分布を示した。これをみると, model 2-1 による計算結果は, 領域 I と II とで, かなり極端なガス濃度分布を与えることがわかる。しかし, 平均をとると, model 3 の平均値と一致する。この平均値は測定値にかなり近い。Fig. 11-b ではガス導入口レベル ($Z=0$) での層半径方向の還元率分布を示した。この場合, いずれも大差ないことがわかる。Fig. 11-c には $Z=0.5$ でのガス流量の層半径方向分布を示した。この図によれば, model 3 の結果からみると model 2-1 では層中央部のガス流量を高く見積りすぎていることになる。しかし, model 3 で使用した ERGUN の式が管壁部での実際の現象をよく表わしているかどうかはまだ疑問があり, model 2-1 の流量分布の仮定を否定できない。以上の諸点より, 流量分布に若干の問題があるが, model 3 と model 2-1 の結果を層平均でみた場合には測定値と良く一致しており, model 2-1, 2-2 が管壁の影響を考慮した近似モデルとして使えると結論することができる。

ここで前にもどつて, Fig. 2 をもとに若干の考察を試みる。前にも述べたように還元条件が決まると (9) 式に

より a, b, c のような直線が決まる。ここで各々の場合について考えてみる。a の場合: X_{CO_2fe} の大きな変化に対して F_f の変化は小さく, この場合, 実験において X_{CO_2f} を見ていれば定常状態の判定は容易である。なぜなら, X_{CO_2f} がほぼ一定であれば $F_{Z=0}$ もほとんど一定になっているからである。 F_f が低いので定常状態になるまでに要する時間は短い。b の場合: X_{CO_2fe} の変化に対し, F_f は同程度の変化を示す。このあたりまでは X_{CO_2f} を観察することによって定常状態の判定ができる。ただし, 解が B 点となる場合には chemical reserve zone ができるので, 定常モデルで解を求めるのは難しい。その場合, 非定常モデルを使用すれば良い。c の場合: X_{CO_2fe} の小さな変化に対し F_f は大きく変動する。この条件下では X_{CO_2f} を観察していても定常状態の判別は困難である。 X_{CO_2f} は X_{CO_2fe} とほとんどかわらなくても, $F_{Z=0}$ が F_f から大きくはなれていることもある。この条件下で高還元率を得る場合, 定常状態になるまでに要する時間は長くなる。定常状態かどうか見極めるためには, ガス濃度を高精度で測定し, 一定濃度になるのを確認せねばならぬ。非定常モデルでの解を参考にして時間を決めて実験し, 実験後, 還元率を調べてみる必要がある。

次に測定結果と Fig. 2 とをあわせて考えてみる。粒子降下速度 u_s が小さい場合とガス流量 Q が大きい場合は Fig. 2 の c に近い。たとえば Fig. 6, 10 の場合はそれである。Fig. 6 では管壁の影響を無視した model 1-2 の解も X_{CO_2f} の測定結果とかなり良く一致していた。しかし, Fig. 10 の還元率分布では管壁の影響を考慮する必要があつた。このことは, 上で述べた, c の場合には還元率は大きくかわつてもガス濃度はあまりかわらないということとよく対応している。model 2-1 で解析する場合, I, II の 2 つの領域に分けて計算するが, I と II とで還元条件が若干異なり, たとえば model 1-1 で解析する場合, Fig. 2 で c の直線であつたとすると, I, II では c の直線を上下にはさむ位置に直線がくる。I, II とも c の場合に近い条件下にあるので, I と II とで F_f が大きく異なつても X_{CO_2fe} ではあまり差がなく, 層半径方向平均をとった場合, model 1-1 で求めた X_{CO_2fe} と大差ないようになるとと思われる。逆に u_s が大きい場合は a の場合に近いが, この場合, 層半径方向でガス濃度がかなり違つていても還元率はあまりかわらないと考えられる。たとえば Fig. 9 の場合, ガス濃度の方はかなり管壁の影響を受けるが, 還元率の方はあまり影響を受けない。したがって, Fig. 8 において, u_s が大きくなるにつれて, 管壁の影響が大きくなる傾向にあ

るのは u_s が大きくなるにつれて操業条件が Fig. 2 の b から a へ移行するためであると考えられる. Fig. 7 の還元条件の大部分は Fig. 2 の b の場合に近い. この場合, 管壁の影響を F_f , $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ ともにいくらか受けるが, Fig. 7 の $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$ を見る限り管壁部の影響は小さい.

なお, 本報では層内等温の仮定をおいて解いているが温度を種々変えてモデルシミュレーションを行なつてみると, 還元条件によつて異なるが, たとえば $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$, F_f が $\pm 3\%$ で一定である温度範囲は $880 \sim 940^\circ\text{C}$ であることがわかった. 本報の実験温度 $905 \pm 10^\circ\text{C}$ は充分この範囲内にあり, 等温の仮定が妥当であると言える.

5. 結 言

等温移動層における酸化鉄ペレットの CO 還元について, 層内の還元速度を記述するために多界面未反応核モデルとそのパラメータとして段階ごと還元で求めた速度パラメータを使用して解析を行ない, 測定値と比較した. なお, ここでは, 移動層モデルとして, 定常状態のみを考えたモデル (model 1-1), 非定常状態も含めたモデル (model 1-2), 管壁の影響を近似的に考慮したモデル (model 2-1, 2-2), ある程度厳密に管壁の影響を考慮したモデル (model 3) の 5 種類のモデルを設定し, 解析を行ない, それぞれのモデルによる計算結果と測定結果を互いに比較した. その結果, 次の知見を得た.

(1) 層内の還元速度を記述するために多界面未反応核モデルとそのパラメータとして段階ごと還元で得られた速度パラメータを使用した, 多界面未反応核モデルおよび上記のパラメータの適用が妥当であることがわかった.

(2) 排ガス濃度 $X_{\text{CO}_2\text{f}}$ の経時変化: model 1-2 および model 2-2 の計算結果はともに測定値とよく一致する. しかし, model 1-2 の場合粒子降下速度 u_s が大きい時, および反応初期に測定値からのずれが大きい.

(3) 定常状態における排ガス濃度 $X_{\text{CO}_2\text{fe}}$: いずれのモデルの計算値も測定値と良く一致するが, 粒子降下速度 u_s が大きい場合, model 1-1, 1-2 の計算値は測定値より高い方にずれる.

(4) 層内還元率分布: 還元率分布測定結果では一般に管壁側の還元率が高く, 層中央の還元率が低い. 層半径方向平均でみた場合, u_s が大きい時は, いずれのモデルとも計算値が測定値と良く一致するが, u_s が小さい時は, 管壁の影響を無視した model 1-1, 1-2 の結果は測定値より高めにずれる.

(5) 管壁の影響: u_s が大きい時は排ガス濃度 $X_{\text{CO}_2\text{f}}$ に, u_s が小さい時は最終還元率 F_f に管壁の影響が顕

著にあらわれた.

(6) 管壁の影響が無い場合, 定常状態のみを解析するのであれば, 計算時間が短かくてすむ model 1-1 が, 動特性を解析するのであれば, model 1-2 が適当である.

(7) 管壁の影響がある場合は, 計算が容易な model 2-1, 2-2 が近似モデルとして有効である.

最後に, この研究に協力してくれた川内秋洋君 (現在太光炉材株式会社) に感謝します.

記 号

- C : ガス濃度 (mol/cm³)
- C_0 : ペレット 1 個の被還元酸素量 (g-atom/Pellet)
- D : 混合拡散係数 (cm²/sec)
- D_{AB} : ガス拡散係数 (cm²/sec)
- D_t : t 層内有効拡散係数 (cm²/sec)
- D_{tube} : 反応管内径 (cm)
- d_0, d_0^s : 被還元酸素濃度 (g-atom/cm³)
- d_P : ペレット直径 (cm)
- F, F_1, F_2 : 還元率 (—)
- F_{ave} : 層半径方向平均還元率 (—)
- F_f : 定常状態における $Z=0$ での還元率 (最終還元率) (—)
- $F_{Z=0}$: $Z=0$ での還元率 (—)
- $f_1 = 150\mu_f(1-\varepsilon_b)^2/(g_c d_P^2 \varepsilon_b^3)$ (atm·sec/cm²)
- $f_2 = 1.75\rho_f(1-\varepsilon_b)/(g_c d_P \varepsilon_b^3)$ (atm·sec²/cm³)
- g_c : 換算係数 (1.0133×10^6 g/cm sec²atm)
- K_e^t : 平衡定数 (—)
- kc_t : 化学反応速度定数 (cm/sec)
- k_f : ガス境膜内物質移動係数 (cm/sec)
- L : 反応帯の長さ (cm)
- N_P, N_{P1}, N_{P2} : 層単位体積あたりの粒子の個数 (1 個/cm³)
- $\dot{n}$: 粒子 1 個の反応速度 (mol/sec)
- P : 圧力 (atm)
- $P_{\text{Co}e}^t$: 平衡分圧 (atm)
- P_{Co} : CO 分圧 (atm)
- $P_{\text{Co}fe}$: 定常状態における排ガス中の CO 分圧 (atm)
- $P_{\text{Co}inlet}$: ガス導入口レベルの CO 分圧 (atm)
- Q, Q_1, Q_2 : ガス流量 (NI/min)
- R : 気体定数 (1.987cal/molK, 82.05cm³atm/molK)
- R_{Co} : 層単位体積あたりの反応速度 (mol/sec cm³)
- Re : レイノルズ数 (—)
- R_F, R_s^t : ガス拡散抵抗 (atm sec/mol)
- R_i^t : 化学反応抵抗 (atm sec/mol)
- r : 層半径方向距離 (—)
- r_1 : (20) 式で定義される層半径方向距離 (—)
- r_0 : ペレット半径 (cm)
- S, S_1, S_2 : 層断面積 (cm²)
- Sc : シュミット数 (—)
- Sh : シャーウッド数 (—)
- T : 温度 ($^\circ\text{C}$, K)
- $u = v_z \varepsilon_b / u_G$: 層軸方向流量 (—)
- u_G : ガス流速 (空塔速度) (cm/sec)
- u_s, u_{ss} : 粒子降下速度 (cm/h), (cm/sec)

v : ガス流速 (cm/sec)
 v_r : 層半径方向ガス流速 (cm/sec)
 v_z : 層軸方向ガス流速 (cm/sec)
 W_P : ペレット 1 個の重量 (g)
 X_{CO} : CO 濃度 (モル分率) (-)
 $X_{CO_2}, X_{CO_2^1}, X_{CO_2^2}$: CO₂ 濃度 (モル分率) (-)
 $X_{CO_2^{ave}}$: 層半径方向平均 CO₂ 濃度 (-)
 $X_{CO_2^f}$: 排ガス中の CO₂ 濃度 (-)
 $X_{CO_2^{fe}}$: 定常状態時の排ガス中の CO₂ 濃度 (-)
 $X_{CO_2^{inlet}}$: ガス導入口の CO₂ 濃度 (-)
 x^t : ペレット中心から界面までの距離 (cm)
 Z : 層軸方向距離 (-), (cm)
 δ : (19) 式で定義される値 (cm/pellet diameter)
 $\varepsilon_b, \varepsilon_1, \varepsilon_2$: 層空隙率 (-)
 $\bar{\varepsilon}_b, \bar{\varepsilon}_2$: 層平均空隙率 (-)
 ε_t : 気孔率 (-)
 θ : 時間 (sec, min)
 ξ_t : 迷宮度 (-)
 ρ_c, ρ_f : ガスの密度 (mol/cm³), (g/cm³)
 μ_f : ガスの粘度 (g/cm sec)
 φ_s^t : S から t へ還元される時の酸素除去割合 (-)
 $\varphi_h^m=0.1111, \varphi_m^w=0.2117, \varphi_w^e=1, \varphi_h^w=0.2993$

添 字

O : ペレット表面, Fe:Fe または Fe/Fe_xO 界面
 w : Fe_xO または Fe_xO/Fe₃O₄ 界面
 m : Fe₃O₄ または Fe₃O₄/Fe₂O₃ 界面
 h : Fe₂O₃, $S=h, m, w$,
 $t : h, m, w, Fe, 1$: 層中央領域, 2 : 層管壁側領域

文 献

- 1) 沢村企好, 石松節生, 村山武昭: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1879
- 2) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 618
- 3) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 315
- 4) 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 62 (1976) S. 383
- 5) J. T. TSAY, W. H. RAY, and J. SZEKELY: AIChEJ, 22 (1976), p. 1064
- 6) 柳谷敏夫, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), S 7
- 7) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 8) 藤木俊三: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1066
- 9) 相馬胤和: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1431
- 10) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 11) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1229
- 12) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1509
- 13) 八木順一郎, 森山 昭, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 209
- 14) 相馬胤和, 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1557
- 15) R. F. BENENATI and C. B. BROSILOW: AIChEJ, (1962), p. 359
- 16) 久保田宏, 池田 稔, 西村靖彦: 化学工学, 29 (1965), p. 611
- 17) J. YAGI and J. SZEKELY: Trans. ISIJ, 17 (1977), p. 569
- 18) 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 22
- 19) S. ERGUN: Chem. Eng. Progress, 48 (1952), p. 89
- 20) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦: 化学技術者のための移動速度論, (1965), p. 241 [オーム社]
- 21) 相馬胤和: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 296
- 22) 相馬胤和: 学振 54 委資料, No. 54-1136 (1969-7-15)