酸化鉄ペレットのガス還元速度とその反応 操作解析への応用

小 野 陽 一* 村 山 武 昭**

1. ま え が き

資源、エネルギー、環境等の問題から、近年、高炉によらない製鉄法、すなわち直接製鉄法に関する研究がさかんに行われるようになった⁽¹⁾⁽²⁾。実際に Midrex 法、Purofer 法などのシャフト炉法あるいは、Hyl 法などの固定層法による還元鉄の生産が行われるようになり、これら反応装置の設計、操作条件の決定、制御を目的とし、反応装置内の種々の現象の解明が試みられている⁽³⁾。とくに、酸化鉄ペレットのガス還元速度については、この反応が主反応であるため、かなり多くの研究がなされている。また、最近、高炉にもペレットが大量に装入されるようになっており、ペレットの還元速度の解明は高炉炉内反応の解析や制御のためにも重要である。

気固系非触媒反応操作全般の研究概況については森山⁽⁴⁾によって、鉄鉱石の還元速度や製錬反応操作の研究概観は徳田⁽⁵⁾、八木⁽⁶⁾によって、また気固相反応モデルの概要については朝木⁽⁷⁾によってまとめられているが、ここでは酸化鉄ペレットのガス還元について行った著者らの研究^{(8)~(26)}を主体に最近の研究の状況を述べる。

2. 酸化鉄ペレット単一球の還元速度

酸化鉄のガス還元反応は不均一反応の中でもとくに反応機構が複雑であり、気固反応の代表的な研究対象として広範な研究がなされている^{(27)~(31)}。近年、新しい還元反応装置解析の基礎として還元速度を定量的に表わす速度式、すなわち還元モデルに関する研究がさかんに行われるようになった^{(27)(28)(32)~(35)}。ここでは、それらのモデル、その速度パラメータの決定法、また、そのモデルを反応装置解析へ応用する際の問題点について述べる。

(1) モデル

酸化鉄ペレットの還元モデルとしては、未反応核モデル(1 界面モデル⁽²⁷⁾、多界面モデル⁽³²⁾、非等温モデル⁽³⁶⁾を含む)、中間モデル⁽³³⁾、グレインモデル⁽³⁵⁾⁽³⁷⁾、並列モデル⁽³⁴⁾が主なものとしてあげられる。このうち未反応核モデルは、鉄鉱石ペレットのガス還元反応の多くがマクロな意味でトポケミカルに進行することや、その簡便さから、広く一般に使用されている。しかし、ペレットが多孔質な場合には、化学反応とガス拡散とが同時に進行しているいわゆる反応帯ができるため、未反応核モデルでは表わせない場合もある。また、未反応核モデルでは高還元率領域における還元速度をうまく表わせない場合がある⁽³⁸⁾。

反応帯ができる場合のモデルとして、中間モデル、グレインモデル、並列モデルがある。並列モデル⁽³⁴⁾は非定常状態を考慮したモデルで、計算に長時間を要し、実際の現象を解析することができない。グレインモデル⁽³⁵⁾⁽³⁷⁾は、ペレットの形状ならびにペレットを構成している粒子の形状を考慮した擬定常モデルで、かなり厳密なモデルではあるが、反応操作解析への応用を考えた場合には複雑すぎる。未反応核モデルに近似できる場合もあり、未反応核モデルの速度パラメータの物理的意味を説明するのに役立つと思われる。なお、グレインモデルでも構成微粒子については化学反応律速の未反応核モデルを適用している。

中間モデル⁽³³⁾は、グレインモデルの特殊な場合(グレインモデルで、外形が球で、ペレットを構成している粒子の形状が板であるとした場合と同じ)であり、解析解が得られており、計算も容易である。しかし、酸化鉄ペレットのガス還元は、843 K 以上では $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ と 3 段階を経て進行する。近江⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾によってその適用例が報告されているが、中間モデルは多段階化した場合に反応装置解析への応用が難しい。一方、未反応核モデルの場合、多界面モデル⁽³²⁾でも反応装置解析への応用が容易である。

酸化鉄ペレットを H_2 あるいは CO で還元し、還元途

* 九州大学教授；工学部鉄鋼冶金学科

** 九州大学助教授；工学部鉄鋼冶金学科
Rate Expressions of Gaseous Reduction of Iron Oxide Pellets and their Application to the Analysis of Bed Reactor Operations ; Yōichi Ono, Takeaki Murayama (Faculty of Eng., Kyushu Univ., Fukuoka)
1981 年 4 月 21 日受理

中の切断面を観察すると、反応初期のものでは界面が比較的シャープであり、トポケミカルに反応が進行しているが、反応後期には反応帯ができ、界面が不鮮明になる。この現象からみると、未反応核モデルより他のたとえば中間モデルの方が現象にあっていると考えられる。しかし、場合によっては高還元率領域で著しい還元停滞を示すことがある。そのような場合、須賀田ら⁽⁴¹⁾、井口ら⁽⁴²⁾、あるいは近江ら⁽⁴³⁾が観察したように、ウスタイトの個々の粒子が生成した緻密な鉄によって囲まれ、還元ガスを通さないようになり、孤立したウスタイト粒子が点在するようなこともある。このような場合には、鉄中の酸素の固相拡散も考慮に入れる必要がある。このような状況が生じる場合には、その部分だけを区切って別のモデルで解析することも考えられる。また、ペレットの作成条件(化学組成、構成粒子の粒度、焼成条件など)を調節し、高還元率領域で還元停滞を生じないようなペレットを作る必要があると思われる。

酸化鉄ペレットを還元する場合、多かれ少なかれ膨張収縮を伴う。Trushenski ら⁽⁴⁴⁾は焼結指数などのパラメータを導入し、これを考慮に入れたモデルを提出しているが、計算が複雑すぎて、現時点ではまだ実用的ではない。著者ら⁽¹²⁾も未反応核モデルを用いて反応時の体積変化の影響について検討したが、たとえば生成物層内有効拡散係数の値が体積変化後の生成物層の有効拡散係数の値に近いという点を除けば、還元時の体積変化を元の体積の2倍程度までは無視して解析しても影響が無いようである。還元時の体積変化の影響の研究については、ほかにも報告^{(45)~(48)}があるので文献を参照されたい。

酸化鉄ペレットのガス還元では、その反応熱のため、反応の進行に伴いペレット内の温度が変化することが知られている。著者らも含め、若干の研究者が非等温モデルを考案し検討を行っている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽³⁶⁾⁽⁴⁹⁾。単一球による実験ではペレット内の温度変化はかなり大きい、充填層内での反応では還元ガスの濃度が低下することが多く、ペレット内の温度差はあまり大きくないと考えられる⁽²⁰⁾⁽²²⁾。単一球の実験で速度パラメータを決定する際にはこの点をチェックする必要がある。

Turkdogan ら⁽⁵⁰⁾が報告しているように、還元機構は複雑であり、普遍的なモデルは無く、局所的にしかモデルは適用できないというのが現実である。現時点では反応装置解析への応用を考えた場合、酸化鉄ペレットの還元が多段階反応であることなどの理由で未反応核モデルが妥当なモデルといえよう。しかし、未反応核モデルは、気孔率、細孔構造、構成粒子のサイズならびに形状などの物理的性状⁽²⁵⁾と脈石や添加酸化物の組成と存在状態などの化学的性状によって速度パラメータの値が異なること、高還元率領域では適用できない場合がある⁽³⁸⁾ことなど、解決を要する問題が多々ある。

気孔率が高い場合でも未反応核モデルが見掛け上適用できる場合が多い⁽²⁵⁾。また、未反応核モデルで近似できる場合、他のグレインモデルや中間モデルの速度パラメータと未反応核モデルの速度パラメータには相関がある⁽¹⁶⁾ので、今後はその相関を求める研究も必要であろう。より厳密なモデルを導出し、そのモデルと未反応核モデルの速度パラメータの相関を求め、実際の反応装置解析には未反応核モデルを使用するのが好ましいと考えられる。また、いろんなモデルの適用限界を明確にしておくことも、そのモデルを応用する上で重要なことである。

(2) 速度パラメータの決定法

(i) 未反応核モデル(一界面モデル)

未反応核モデルの速度パラメータの決定には一般に Yagi and Ono の混合律速の解法⁽⁸⁾が使用されている。次にその方法について簡単に述べる。

一般に、ガス境界内物質移動過程、生成物層内ガス拡散過程、界面化学反応過程を考慮に入れた未反応核モデルの積分形の速度式は次のように表わされる。

$$\frac{(C_A^b - C_A^e)t}{r_0 d_0 f} - \frac{1}{3k_f}(3 - 3f + f^2) = \frac{r_0}{6D_s}(3f - 2f^2) + \frac{1}{(1 + 1/K_e)k_c} \quad (1)$$

$$\text{なお,} \quad f = 1 - (1 - F)^{1/3} \quad (2)$$

式(1)中、速度パラメータは、ガス境界内物質移動係数 k_f 、生成物層内有効拡散係数 D_s 、化学反応速度定数 k_c である。還元実験で得られる還元率曲線をもとに、式(1)の左辺を $3f - 2f^2$ に対してプロットすると、未反応核モデルがあてはまれば、その関係は直線となり、その直線の傾きから D_s 、切片から k_c の値を求めることができる。

しかし、通常の還元実験の場合、反応初期に不活性ガスから還元ガスへの切り換えが不十分のため反応が遅れたり、あるいは反応熱の影響を受けて、理論通りに反応が進行しない場合もある。反応熱の影響は反応の駆動力を下げ、反応を遅くすれば軽減できる。反応初期の遅延現象を考慮した場合の速度パラメータの決定法については、近江ら⁽³⁸⁾あるいは著者ら⁽¹⁵⁾の報告がある。

(ii) 多界面未反応核モデル

ヘマタイトを CO あるいは H_2 で還元する時、843 K 以上では還元は $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO \rightarrow Fe$ の段階を経て進行する。これを考慮に入れたのが Spitzer ら⁽³²⁾の多界面未反応核モデル(以下、多界面モデルと略称する)である。原ら⁽⁵¹⁾はこのモデルを簡便な形に直した。また、原ら⁽³⁶⁾は多界面モデルの非等温の場合についてもモデルを提出している。多界面モデルには、ガス境界内物質移動係数 k_f 、生成物(Fe_3O_4 , Fe_xO , Fe)層内有効拡散係

数 D_{s_m} , D_{s_w} , $D_{s_{Fe}}$, 各反応界面における各段階の化学反応速度定数 k_{c_m} , k_{c_w} , $k_{c_{Fe}}$ が含まれている。これらの速度パラメータの決定法としては, (1)還元ガスを調整して反応を1段階ずつ進行させ, 段階ごと還元を行い, 1界面モデルの速度パラメータの決定法を利用して求める方法⁽⁹⁾, (2)ヘマタイトを直接鉄まで還元し, 還元率曲線に合うように速度パラメータを決定する方法(パラメータフィッティング法)⁽⁵²⁾, (3)ヘマタイトを直接鉄まで還元するが, 還元途中のペレットを切断し, 各反応界面の位置ならびにその時間変化を調べ, それに合うようにパラメータを決定する方法⁽³⁸⁾がある。(1)の方法は手間がかかるが健全な方法といえる。ただし, 段階ごと還元で速度パラメータを決定する際と, 一度にヘマタイトを鉄まで還元する場合とで反応の進行状況(たとえば反応熱の影響)が異なることがあり, 得られたパラメータをそのまま使用することができない場合もある。ただ, その場合でも反応熱の影響は非等温モデル⁽³⁶⁾を使用することにより解消することができる。反応装置内での反応を考えると, 還元のポテンシャルが低い場合が多く, 等温モデルが十分使える。このように反応操作解析への応用を考えた場合には段階還元で求めた速度パラメータの値は比較的問題が少ない。一方, (2), (3)で求めたパラメータは, とくに H_2 還元では反応熱の影響をかなり受ける⁽¹⁴⁾ので, 得られたパラメータには反応熱の影響が含まれている可能性が強く, そのまま反応装置解析に応用できるかどうか疑問が残る。

また, 通常, 多界面モデルの速度パラメータは常圧下で求められているが, 高圧下での還元操作への適用性について, いくつか研究^{(52)~(54)}が報告されているが, まだ明確ではない。

(iii) 中間モデル

中間モデル⁽³³⁾では, 還元率 F と界面位置 ζ_m の関係ならびに反応時間 θ_v と ζ_m の関係は次のように与えられる。ただし, 次の式は生成物層ができた後の段階に対する式である。

$$F = 1 - \zeta_m^3 + \frac{3\zeta_m}{(\phi')^2} [\phi' \zeta_m \coth(\phi' \zeta_m) - 1] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \theta_v = & \frac{k_v (C_A^b - C_A^e) t}{C_{so}} = 1 + \left(1 - \frac{D_{so}}{D_s}\right) \ln \frac{\zeta_m \sinh \phi'}{\sinh(\phi' \zeta_m)} \\ & + \frac{\phi'^2}{6} (1 - \zeta_m)^2 (1 + 2\zeta_m) + \frac{D_{so}}{D_s} (1 - \zeta_m) \\ & [\phi' \zeta_m \coth(\phi' \zeta_m) - 1] + \frac{1}{N_{sh}} \frac{\phi'^2}{3} (1 - \zeta_m^3) \\ & + \frac{\zeta_m}{N_{sh}} [\phi' \zeta_m \coth(\phi' \zeta_m) - 1] \end{aligned} \quad (4)$$

ここで, D_s は生成物層内有効拡散係数, D_{so} は反応帯内有効拡散係数, k_v は体積基準の化学反応速度定数である。式(3), (4)を用いて還元データをもとにパラメータ

フィッティング法で D_s , D_{so} , k_v の値を求めることができる。この方法で中間モデルの速度パラメータの値を求めた例としては, 近江ら⁽⁴⁰⁾ならびに著者ら⁽¹⁶⁾の研究がある。近江ら⁽⁴⁰⁾はパラメータの値を求めるにあたり, 還元途中の試料の切断面の形態も参考にしている。

Thiele 数 ϕ' が大きい時(10以上), 中間モデルと未反応核モデルの速度パラメータには次の関係が成り立つ⁽¹⁶⁾。

$$\sqrt{k_v D_{so}} = k_c (1 + 1/K_e) \quad (5)$$

従って, Thiele 数が大であるという条件付ではあるが, 中間モデルの速度パラメータから未反応核モデルの化学反応速度定数の推測が可能である。

(iv) グレインモデル

固体反応物の形状が球の場合, グレインモデルの速度式⁽³⁵⁾は次のように与えられる。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \dot{r}_A = 0 \quad (6)$$

$$\dot{r}_A = a k_r (1 + 1/K_e) (1 - F_\ell)^{1-1/F_g} (C_A - C_A^e) \quad (7)$$

ここで, a は反応物層の比表面積, k_r は化学反応速度定数, F_ℓ は局所(構成微粒子一個の)還元率, F_g は固体反応物を構成している微粒子の形状係数(平板状の時 $F_g=1$, 円柱状 $F_g=2$, 球状 $F_g=3$), D_s は粒内有効拡散係数である。このモデルの速度パラメータの決定法については Sohn ら⁽³⁵⁾の報告がある。彼らは特殊な場合を利用して速度パラメータを決定する方法を示している。たとえば, 化学反応律速の場合を応用すれば, F_g , k_r の決定が可能となる。

ここで, 式(7)において,

$$\begin{aligned} F_g &= 1 \\ a k_r (1 + 1/K_e) &= k_v \end{aligned} \quad (8)$$

と置けば, 形式上中間モデルとグレインモデルは一致する⁽¹⁶⁾。従って, k_r が既知であれば k_v が推定できる。また, その逆も可能である。

(v) 素過程の研究

以上述べたモデルで, 熱移動過程を除けば, 求める必要があるパラメータは, ガス境膜内物質移動係数, 粒内有効拡散係数, 化学反応速度定数である。これらの値を還元実験結果から直接求める方法についてはすでに述べたが, このほかに, 還元実験以外の実験で求める試みもなされている。次に各パラメータごとにその方法を述べる。

(a) ガス境膜内物質移動係数 k_r

混合律速の解法で速度パラメータを決定するには k_r の値を推算する必要がある。この k_r の値の推算については, St.Clair⁽⁵⁵⁾, 原ら⁽⁵⁶⁾, 近江ら⁽⁵⁷⁾, 高橋ら⁽⁵⁸⁾, 小野ら⁽¹¹⁾の研究がある。 k_r の推算式としては Ranz ら⁽⁵⁹⁾

の式に代表される無次元相関式⁽⁶⁰⁾があるが、還元反応のように反応速度が速い場合、反応によって生成したガスで還元ガスが希釈されるため、Ranz らの式にこの希釈効果を加味したものが使用される。

$$Sh = 2\tau_0 k_g / D_{AB} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (9)^{(59)}$$

$$1/k_f = 1/k_g + (4\pi r_0^2) / Q_T \quad (10)^{(55)}$$

式(9)が Ranz らの式である。また式(10)の右辺第 2 項が生成ガスによる還元ガスの希釈の影響を表わす式であり、St.Clair⁽⁵⁵⁾によって考案され、原ら⁽⁵⁶⁾によって収支抵抗と名付けられ、近江ら⁽⁵⁷⁾、高橋ら⁽⁵⁸⁾、小野ら⁽¹¹⁾によって実験的に検討されている。

(b) 粒内有効拡散係数

粒内有効拡散係数の値を還元実験以外の実験で求める試みもなされている。実験の方法として、カニスター法⁽⁶¹⁾と隔膜法⁽⁶²⁾がある。

カニスター法は、高温下で、直接、有効拡散係数を測定する方法で、Olsson ら⁽⁶³⁾、高橋ら⁽⁶¹⁾によって測定が行われている。高橋ら⁽⁶¹⁾はこの方法で H_2 - H_2O 系ガスの還元鉄層内有効拡散係数を測定し、混合律速の解法で求めた値と良く一致することを報告している。しかし、この方法は高温での実験のため、試料接着部の気密性などの問題があり、実験に高度の技術を必要とする。また、カニスター容器内外で圧力差を生じるため、その点の検討も今後必要である。

一方、隔膜法は Wicke ら⁽⁶²⁾が考案した方法であり、比較的低温で実験が行われ、試料の両面で圧力差をなくすることができる。この方法による測定は武田ら⁽⁶⁴⁾によってなされている。

粒内有効拡散係数の推算の方法についても、parallel pore model⁽⁶⁵⁾、random pore model⁽⁶⁶⁾、dusty gas model⁽⁶³⁾⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁸⁾など、多くのモデルが提出されているが、まだ普遍的なモデルは導出されていない。

粒内有効拡散係数は試料の細孔構造に依存する。細孔内ガス拡散が主として分子拡散によって行われるとすると、粒内有効拡散係数 D_s は次のように表わされる⁽⁶⁹⁾。

$$D_s = D_{AB} \varepsilon \xi \quad (11)$$

ここで、 D_{AB} は A-B 系ガスの分子拡散係数、 ε は気孔率、 ξ は迷宮度である。 ξ は物理的には試料単位長さあたりの実際の拡散距離の逆数として定義される⁽⁶⁹⁾。この ε, ξ が細孔構造を表わす因子である。 D_s/D_{AB} すなわち ε と ξ の積を diffusibility と呼ぶ。 ξ の値は還元温度や試料の作製条件などに左右されるので、いちいち測定によらねば決定できない。従って、種々のモデルで予測するのは困難である。

隔膜法などで ξ を決定する場合、還元中あるいはその前後で細孔構造が変化する場合には、この方法で求めた ξ から精度よく D_s を推算することはできない。したが

って現時点では、 D_s は混合律速の解法など直接還元モデルを使用して求める方が良いであろう。

中間モデルやグレインモデルでは反応帯内有効拡散係数 D_{so} を見積る必要があるが、中間生成物層ならびに生成物層によって ξ の値がそれほど変化しなければ、反応帯内各所の気孔率を推算することにより式(11)から D_{so} を求める方法が考えられるが、この点についてはさらに検討を要する。

(c) 化学反応速度定数

還元モデルの複雑化にともない、化学反応速度定数を還元データ(たとえば還元率曲線)から還元モデルを使用して求めることが困難になってきている。化学反応律速になるように実験条件を設定し、化学反応速度定数を決定する試みもなされている^{(70)~(73)}。しかし、化学反応律速の条件を設定することはかなり困難であり、まだ満足な結果は得られていない。たとえば井上ら⁽⁷²⁾は、ちみつなウスタイト板を還元し、混合律速の解法を応用して化学反応速度定数の値を求めている。薄くてちみつなウスタイト板を用いることにより、粒内拡散過程の反応への寄与の程度は下げられるが、ガス境膜の影響を無視することはできない⁽⁷²⁾。井上ら⁽⁷²⁾はガス境膜の影響も考慮しているが、彼らが求めた化学反応速度定数の値($Fe_xO \rightarrow Fe$ 段階、CO 還元、1273 K で約 $1 \times 10^{-3} m \cdot s^{-1}$)と著者ら⁽¹⁶⁾が中間モデルならびにグレインモデルを利用しパラメータフィッティング法で求めた値($k_{rFe} \cong 7 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$)とは 1~2 桁、オーダーが異なる。モデルは異なるが、同じくパラメータフィッティング法で求めた Trushenski ら⁽⁴⁴⁾の値(1273 K への外挿値、約 $4 \times 10^{-5} m \cdot s^{-1}$)は著者らの値と同じオーダーである。このほか、種々の試みがなされているが、まだ信頼できる値は求められていない。このように、モデルならびに測定方法とも、今後検討する必要がある。モデルによって化学反応速度定数の表現が変わるが、各モデル間には、たとえば式(5)や式(8)のような関係があり、最終的には真の化学反応速度定数が求められれば、各々のモデルの化学反応速度定数はおおそ推算できる。今後、この真の化学反応速度定数の決定方法の開発が待たれる。

(3) 単一粒子の反応速度式の反応操作解析への適用上の問題点

反応操作解析へ単一粒子の還元反応速度式を適用するにあたり、問題となるのは反応装置内が非等温であることであろう。この非等温性に起因する問題点を列記すると次のようになる。

(1) 適用するモデルは広範囲の温度域にわたって適用可能であることが望ましい。温度によって反応様式が異なると解析が複雑になる。

(2) 反応物や中間生成物の組織が温度によって異なる

かどうか。たとえばウスタイトのような中間生成物の生成温度と鉄への還元温度が異なる場合、その影響があるかどうか。

(3) 中間生成物の生成温度が同じでも、中間生成物が受ける熱履歴の違いによって中間生成物層の組織に違いが生じないか。たとえばシャフト炉で酸化鉄が還元されるとき、chemical reserve zone ができ、ウスタイトの状態では保持される場合、保持される温度、時間によってウスタイト層の細孔構造に変化が生じ、その後の反応段階に影響を及ぼすことが考えられる⁽⁷⁴⁾。

(4) 通常、速度式のパラメータを求める実験は等温で行われるが、得られたパラメータを非等温反応の解析に使用できるか。

(5) 実際の操業は多成分ガス中で行われる。従って、単成分系ガスでの実験でチェックしたモデルや速度パラメータが使用できるかどうか。

(1)の問題については、たとえば酸化鉄ペレットのCO還元の場合、1273 K では未反応核モデルが良くあてはまるが、1073 K では還元停滞を生じ未反応核モデルの適用が難しい例(図1⁽²⁶⁾)がある。この点はまだ説明されておらず、今後検討を加える必要がある。(2)の問題については、中間生成物の生成温度によって後の還元速度が異なるという報告⁽⁷⁵⁾もあるが、ペレットの銘柄によっては、その影響が認められないという報告(図2⁽²³⁾)もあり、今後、ペレットの化学組成や作製条件とも合わせて検討の必要がある。(3)の点についても同様で、影響がある場合(図3⁽²³⁾)と無い場合がある。これも(2)の場合と同様の検討が必要である。(4)の問題は(1)~(3)と関連しているが、還元様式が温度によって極端に変わらなければ、そのまま使用してもさしつかえないようである⁽²³⁾。(5)の問題については著者ら⁽²⁴⁾も検討を加えたが、CO-CO₂-N₂系、H₂-H₂O-N₂系(図4⁽²⁴⁾)ともN₂濃度が高くなるにともない、式(5)の関係から

図1 $\text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ 段階の還元速度に及ぼす温度の影響⁽²⁶⁾。(純ヘマタイトペレット, 質量約 3.5×10^{-3} kg, 直径 1.2×10^{-2} m, CO 濃度 90~100%, ガス流量 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1}$).

図3 ウスタイトの 1273 K 保持時間と $\text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ 段階の還元速度の関係⁽²³⁾(硫酸滓ペレット, 質量(ヘマタイト時)約 4.6×10^{-3} kg, 直径 1.3×10^{-2} m, ガス流量 $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1}$).

図2 ウスタイトの生成温度と $\text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ 段階の還元速度の関係⁽²³⁾(硫酸滓ペレット, 質量(ヘマタイト時)約 4.9×10^{-3} kg, 直径 1.3×10^{-2} m, ガス流量 $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1}$).

図4 未反応核モデルの化学反応速度定数 $k_{c\text{Fe}}$ に及ぼす N_2 濃度の影響⁽²⁴⁾.

予測される値(図中実線)より化学反応速度定数の値が少し小さくなる傾向にあり, 単にガス拡散係数が N_2 濃度によって異なることだけでは説明できず, ペレットの細孔構造ともあわせて今後検討の必要がある. また, 多成分系の場合, 水性ガス反応やメタンの生成分解反応などの副次反応も伴うので, これらの反応速度についての研究も今後必要である.

このほか, 通常の研究は大気圧下で行われるが, 高圧操業への適用を考えた場合, 大気圧下での研究結果が応用可能かどうかという問題もある.

3. 単一粒子還元速度式の反応操作解析への応用

反応装置としては, 固定層, 移動層(シャフト炉), 流動層があげられるが, ここでは固定層, 移動層の場合について述べる. 流動層の場合については, 天辰ら⁽⁷⁶⁾の回転流動層についての研究など, いくつかの報告があるので, 研究状況については文献⁽⁷⁷⁾を参照されたい.

(1) 固定層反応装置における酸化鉄ペレットのガス還元の解析⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾

酸化鉄固定層のガス還元では, 排ガス組成や還元率の経時変化, 層の各レベルにおけるガス組成と還元率の変化が認められ, 広範囲にわたる還元条件が含まれており, 固定層還元実験は, 酸化鉄単一粒子について考案されたモデルの適用性を調査する格好の手段でもある.

酸化鉄固定層のガス還元の解析法としては, 大きく分けて, 層全体を 1 次反応式で解く方法⁽⁷⁸⁾, 層を構成している 1 個の粒子に等温 1 界面モデル(あるいは非等温未反応核モデル)を適用して解く方法⁽²⁰⁾⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾, 同じく多段反応モデルを適用して解く方法^{(18)(81)~(83)}がある. 嶋村ら⁽⁷⁸⁾は 1 次反応式および Mckewan 式の適用性を調査し, 「還元率曲線の整理法としては, ある程度利用の可能性はあるが, 得られた定数(指示値)は装置解析ならびに操業解析の基礎となるパラメータにはなり得ない」と述べている. 層を構成している 1 個の粒子に 1 界面モデルを適用した解法としては, 森山ら⁽⁸⁴⁾の厳密解法ならびに八木らの数値解法⁽⁷⁹⁾がある. 八木ら⁽⁷⁹⁾は比較的層高が低くガス流速が速い場合について実験し, 理論と良く一致することを示している. また非等温モデルによる解析も行っている. 村山⁽²⁰⁾は層軸方向に温度勾配がある場合についても解析を行い, 比較的層高が低くガス流速が速い場合には測定値と計算値が良く一致することを示した. しかし, 層高が高い場合や, 還元ガスの流速がそれほど速くない場合には, 図 5⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾に示すように, 排ガス中の CO_2 濃度が Fe_2O_3/Fe 系の平衡ガス濃度より高くなることもあり, その場合は広範囲にわたるガス濃度にあてはまる多段反応モデルを使用すべきであ

図 5 層排ガス中の CO_2 濃度 X_{CO_2} および層平均還元率 $\bar{F}$ の経時変化⁽¹⁸⁾(硫酸鉄ペレット, 層質量 0.4 kg , ペレット直径 $1.08 \times 10^{-2} \text{ m}$, 層高 $8.4 \times 10^{-2} \text{ m}$, 反応管径 $5.46 \times 10^{-2} \text{ m}$, ガス流量 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1}$).

る. 多段反応モデルを適用した例としては, Spitzer ら⁽⁸¹⁾, Osman ら⁽⁸²⁾, 相馬⁽⁸⁵⁾, 天辰ら⁽⁸³⁾, 著者ら⁽¹⁸⁾, 近江ら⁽³⁸⁾の報告がある. 相馬⁽⁸⁵⁾は Spitzer ら⁽³²⁾の多界面モデルに比してガス拡散過程が簡略化されている 3 界面並列還元モデルを設定し解析を行っている. 天辰ら⁽⁸³⁾はそのモデルを応用し, 層半径方向で充填粒子の粒度が異なる場合の解析を行っている.

Spitzer ら⁽³²⁾が考案した多界面モデルを適用した例としては, Spitzer ら⁽⁸¹⁾, Osman ら⁽⁸²⁾, 著者ら⁽¹⁸⁾, 近江ら⁽³⁸⁾の研究がある. Spitzer ら⁽⁸¹⁾および Osman ら⁽⁸²⁾は多界面モデルの速度パラメータの値を固定層還元実験の測定値に合うようにパラメータフィッティング法で定めている. そのため, その速度パラメータには層の粒子充填構造等の影響が含まれる恐れがある. 著者ら⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾は多界面モデルの速度パラメータを段階ごと還元により別に求め, 固定層還元の解析を試みた. その一部を図 5⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾に示す. その結果, (反応管径/粒子径)の比が小さい場合(この場合, 約 4), 排ガス濃度の経時変化や層平均還元率曲線については, 管壁近傍の高空隙率領域の影響を無視して解析してもさしつかえないが, 層内の還元率分布を求める場合には, この点を考慮する必要があることがわかった⁽¹⁸⁾⁽²¹⁾. このほか, 固定層還元の理論解析例としては, 後藤ら⁽⁸⁶⁾の層内の不均一充填構造を考慮した解析がある.

(2) 移動層(シャフト炉)における酸化鉄ペレットのガス還元の解析⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾

移動層における酸化鉄の還元については, 近年, 理論と実験の両面から研究が進められるようになった. 理論解析についてみると, 酸化鉄の還元速度を記述するのに 1 次式を使用したもの⁽⁸⁷⁾, 1 界面モデルを使用したもの⁽²⁰⁾⁽²²⁾⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾, グレインモデルを使用したもの⁽⁹⁰⁾, 非等温モデルを使用したもの⁽⁹¹⁾, 多段反応モデル(多界面モデル)を使用したもの^{(19)~(21)(51)(92)~(101)}があげられ

図6 排ガス中の CO_2 濃度 X_{CO_2f} の経時変化⁽¹⁹⁾(硫酸鉄ペレット, ペレット直径 1.16×10^{-2} m, 反応管径 5.46×10^{-2} m, 反応帯の長さ 0.13 m, 粒子降下速度 1.3×10^{-5} m $\cdot$ s $^{-1}$, ガス流量 6.8×10^{-5} m 3 (STP) $\cdot$ s $^{-1}$).

図7 層内還元率分布⁽²¹⁾(図6に対応する).

る。現在では、簡便さ、適用範囲の広さから多界面モデルが主として使用されている。また、層のモデルとしては、熱と物質の両方の移動を考慮したもの⁽⁹³⁾⁽⁹⁸⁾⁽¹⁰⁰⁾、層内の不均一粒子充填構造を考慮したもの⁽⁹³⁾がある。解析は主として定常状態のみを取り扱った例が多いが、著者ら⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾、天辰ら⁽⁹⁵⁾は非定常状態の解法も示した。著者らが等温移動層における酸化鉄ペレットのCO還元について行った解析結果の一例を図6⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾に示す。図6には層から排出される CO_2 ガス組成の経時変化を示した。図のように測定値と計算値が良く一致している。ただ、この実験では、(反応管径/粒子径)の比が約4と低

いため、管壁の影響を考慮する必要がある場合があった。そこで近似的に管壁の影響を考慮したモデル⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾を設定し解析を行った。その結果の一例を図7⁽²¹⁾に示す。このモデルを用いると図のように良く測定値を再現できる。

このほか、最近では高圧還元についての報告⁽¹⁰¹⁾もある。

通常、酸化鉄の還元速度は単一粒子についてモデル式が考案され、その速度パラメータが決定される。これを層の解析に用いる際にはさらに、粒子の充填構造、温度分布、流速分布、圧力分布等を考慮に入れた充填層のモデルが必要である。従って、ペレットの還元速度式の反応操作解析への適用性は、充填層のモデルの良否によっても左右されるので、充填層のモデルについての研究も重要である。

4. あとがき

以上、酸化鉄ペレット単一粒子の還元速度式についての従来の研究から、それを応用した固定層、移動層の解析まで、今後の問題点を含めて概説した。酸化鉄の還元に関する研究は反応装置の設計や操作条件決定などのために必要であり、昔から研究は進められてはいるが、まだ不明確な点が多い。特にモデルが複雑化の中で、そのパラメータの決定法の開発など、まだかなりの問題が残されている。今後の研究の方向として、還元反応の各素過程を詳細に調査し、各素過程の数式モデルやモデルに含まれる速度定数を決定し、それを還元反応全体のモデルの中に組込んでいく方向が考えられる。しかし、現時点では素過程だけを取り出して調査することは難しいし、また素過程が取り出せる場合でも、それを還元反応全体のモデルに組み込む場合に、素過程の数式が厳密になるほど全体のモデルを複雑化せざるを得ないようになる。モデルが複雑になりすぎると反応操作解析への応用という面では不利である。モデルを単純化し、単純なモデルと複雑なモデルの関係を求めて、実際には単純なモデルを使用することになると思う。研究の方向としては上記の方向が良いと思われるが、素過程の研究が不十分な今、素過程の研究を進めると同時に上記の研究の方向とは逆の方向、つまり全体のモデルを単純なモデルから複雑なモデルへと開発を進め、その各々のモデルの速度パラメータを決定する手段を開発し、モデル間ならびにそのモデルのパラメータ間の関係を調査し、何が素過程であるか、また、それが素過程であるとする、その速度パラメータはどの程度の値になるかを知ること重要なことと言えよう。

ここではペレットの還元速度について述べたが、高炉への応用を考える場合、焼結鉱の還元速度についての研

究も重要である。焼結鉄は形状、大きさが不規則であることや溶融生成相を含んでいて組織が複雑であることなどのため、その速度論的解析はペレットの場合よりも一段と困難であると思われるが、基本的な研究の方法には変りはないと思われる。

〔記号表〕

a : 比表面積
 C_A, C_A^b, C_A^e : ガスAの濃度, バルク濃度, 平衡濃度
 C_s, C_{so} : 固体反応物の濃度, 初期濃度
 D_{AB} : A-B 2成分系分子拡散係数
 D_s, D_{s_i} : 粒内(i 層内)有効拡散係数
 D_{so}, D_{so_i} : 反応帯内有効拡散係数
 d_o : 被還元酸素濃度
 $F, \bar{F}, F^*$: 還元率, 層平均還元率, 局所還元率
 $f=1-(1-F)^{1/3}$: 生成物層の相対厚さ
 K_e : 平衡定数
 k_c, k_{c_i} : 未反応核モデルの化学反応速度定数
 k_f, k_g : それぞれ収支抵抗を含めた, Ranzらの式で求まるガス境界膜内物質移動係数
 k_r, k_{r_i} : グレインモデルの化学反応速度定数
 k_v, k_{v_i} : 中間モデルの化学反応速度定数
 $N_{Sh}=r_o k_f/D_s, N_{Sh}'=r_o k_f/D_{so}$
 Q_T : ガス流量
 Re : レイノルズ数
 r : ペレット半径方向距離
 r_o : ペレット半径
 Sc : シュミット数
 Sh : シャーウッド数
 t : 時間
 X_{co_2} : 層排ガス中のCO₂濃度
 $\dot{\gamma}_A$: 反応速度
 ϵ, ϵ_i : 気孔率
 ζ_m : 生成物層と反応帯の境界を示す無次元化半径
 θ_v : 無次元化反応時間
 ξ, ξ_i : 迷宮度
 $\phi=r_o\sqrt{k_v/D_s}, \phi'=r_o\sqrt{k_v/D_{so}}$: Thiele数
 添字など
 A: CO または H₂, B: CO₂ または H₂O
 i=h, m, w, Fe
 h: Fe₂O₃, m: Fe₃O₄ または Fe₂O₃→Fe₃O₄
 w: Fe₂O または Fe₃O₄→Fe₂O
 Fe: Fe または Fe₂O→Fe

文 献

- (1) 西田信直: 鉄と鋼, **62**(1976), 705.
- (2) 近藤真一: 第59・60回西山記念技術講座, 製鉄技術の最近の進歩, 日本鉄鋼協会, (1979), 63.
- (3) 志垣一郎, 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男, 西田礼二郎: 東北大選研集報, **32**(1976), 32.
- (4) 森山 昭: 東北大選研集報, **26**(1970), 133.
- (5) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, **56**(1970), 1899; Trans. ISIJ, **13**(1973), 350.
- (6) 八木順一郎: 還元研究会資料(1979).
- (7) 朝木善次郎, 近藤良夫: 電気化学および工業物理化学, **43**(1975), 352.

- (8) T. Yagi and Y. Ono: Trans. ISIJ, **8**(1968), 377.
- (9) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **63**(1977), 1099; Trans. ISIJ, **18**(1978), 579.
- (10) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **63**(1977), 1229; Trans. ISIJ, **18**(1978), 776.
- (11) 小野陽一, 上甲忠嗣: 鉄と鋼, **63**(1977), 1785.
- (12) 村山武昭, 小野陽一: 九大工学集報, **52**(1979), 833.
- (13) 村山武昭, 石松節生, 沢村企好: 鉄と鋼, **63**(1977), 1090.
- (14) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **61**(1975), S.4.
- (15) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **67**(1980), 1478.
- (16) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **66**(1980), S.57.
- (17) 沢村企好, 石松節生, 村山武昭: 鉄と鋼, **59**(1973), 1879.
- (18) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **64**(1978), 1509.
- (19) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **64**(1978), 1518.
- (20) 村山武昭: 九州工業大学修士論文(1974).
- (21) 村山武昭: 九州大学学位論文(1978).
- (22) 沢村企好, 村山武昭: 鉄と鋼, **59**(1973), S.291.
- (23) 村山武昭, 姉川哲典, 小野陽一: 鉄と鋼, **64**(1978), S.464.
- (24) 吉原隆史, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **66**(1980), S.58.
- (25) 洪田勝彦, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **65**(1979), S.614; Trans. ISIJ, **20**(1980), B305.
- (26) 村山武昭, 小野陽一, 洪田勝彦, 川上 潔: 鉄と鋼, **67**(1981), S.32.
- (27) 森 一美: 鉄と鋼, **50**(1964), 2259.
- (28) R. H. Spitzer, F. S. Manning and W. O. Philbrook: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 726.
- (29) 森山 昭, 八木順一郎, 鞭 巖: 日本金属学会誌, **29**(1965), 528.
- (30) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大選研集報, **26**(1970), 83.
- (31) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, **57**(1971), 1597.
- (32) R. H. Spitzer, F. S. Manning and W. O. Philbrook: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1715.
- (33) M. Ishida and C. Y. Wen: AIChE J., **14**(1968), 311.
- (34) 原 行明: 鉄と鋼, **57**(1971), 1441.
- (35) H. Y. Sohn and J. Szekely: Chem. Eng. Sci., **27**(1972), 763.
- (36) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, **60**(1974), 1261.
- (37) J. Szekely and J. W. Evans: Met. Trans., **2**(1971), 1691.
- (38) 近江宗一, 碓井建夫: 日本金属学会会報, **19**(1980), 23.
- (39) 近江宗一, 碓井建夫, 神谷 寛, 福田全平: 鉄と鋼, **66**(1980), S.607.
- (40) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **65**(1979), S.6.
- (41) 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), 574.
- (42) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65**(1979), 1692.
- (43) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, **66**(1980), S.2.
- (44) S. P. Trushenski, Kun Li and W. O. Philbrook: Met. Trans., **5B**(1974), 1149.
- (45) 八幡製鉄東京研究所: 学振54委資料, No.54-1088, (1967.10.17).

- (46) N.C.Scrivner and F.S.Manning : AICHE J., **16** (1970), 326.
- (47) J.Szekely, J.W.Evans and H.Y.Sohn : *Gas Solid Reactions*, Academic Press New York, (1976), 78.
- (48) 井口義章, 牧 章, 井上道雄 : 鉄と鋼, **61** (1975), 925.
- (49) R.Takahashi, J.Yagi and Y.Ōmori : Trans. ISIJ, **14** (1974), 26.
- (50) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters : Met. Trans., **2B** (1971), 3175, 3189.
- (51) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一 : 鉄と鋼, **62** (1976), 315.
- (52) 黒豆伸一, 高橋礼二郎, 高橋愛和 : 鉄と鋼, **66** (1980), 23.
- (53) 原 行明, 土屋 勝 : 学振 54 委資料, No. 54-1415, (1977.7.27).
- (54) 高橋礼二郎, 黒豆伸一, 高橋愛和 : 鉄と鋼, **66** (1980), 336.
- (55) H.W.St. Clair : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1145.
- (56) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一 : 鉄と鋼, **55** (1969), 1297.
- (57) 近江宗一, 碓井建夫 : 鉄と鋼, **59** (1973), 1888.
- (58) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男 : 東北大選研彙報, **30** (1974), 109.
- (59) W.E.Ranz and W.R.Marshall : Chem. Eng. Progr., **48** (1952), 141.
- (60) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot : *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, (1960), 409, 570.
- (61) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男 : 東北大選研彙報, **31** (1975), 98.
- (62) E.Wicke and R.Kallenbach : Kolloid-Z., **97** (1941), 135.
- (63) R.G.Olsson and W.M.Mckewan : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1518; Met. Trans., **1** (1970), 1507.
- (64) 武田幹治, 後藤 廣, 小林三郎, 大森康男 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿・一般講演概要, (1978.10月), 332.
- (65) D.J.Scott and F.A.L.Dullien : AICHE J., **8** (1962), 113.
- (66) N.Wakao and J.M.Smith : Chem. Eng. Sci., **17** (1962), 825.
- (67) C.N.Satterfield and P.J.Cadle : Indust. Eng. Chem. Fundamentals, **7** (1968), 202.
- (68) R.D.Gun and C.J.King : AICHE J., **15** (1969), 507.
- (69) 大森康男, 八木順一郎 : 金属製錬反応速度, 日本金属学会, (1972), 41.
- (70) N.A.Warner : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 163.
- (71) H.K.Kohl and B.Marinček : Archiv.Eisenhüttenw., **36** (1965), 851; Helv. Chem. Acta, **48** (1965), 1857.
- (72) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和 : 東北大選研彙報, **31** (1975), 118, 127.
- (73) J.Gerlach, H.Probst and D.Neuschütz : Archiv. Eisenhüttenw., **36** (1965), 543.
- (74) M.W.Pepper, K.Li and W.O.Philbrook : Can. Metall. Q., **15** (1976), 201.
- (75) 松下幸雄, 徳田昌則 : 鉄と鋼, **51** (1965), 651.
- (76) 天辰正義, 高本 泰, 相馬胤和 : 鉄と鋼, **66** (1980), 1995.
- (77) 近藤真一 : 鉄と鋼, **60** (1974), 1542.
- (78) 嶋村鉄郎, 照井敏勝, 大森康男, 三本木貢治 : 鉄と鋼, **56** (1970), 1594.
- (79) 八木順一郎, 高橋礼二郎, 大森康男 : 鉄と鋼, **57** (1971), 1453; 東北大選研彙報, **27** (1971), 187; Trans. ISIJ, **14** (1974), 17.
- (80) H.E.Barner, F.S.Manning and W.O.Philbrook : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 897.
- (81) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook : *Process Simulation in Iron and Steelmaking*, Gordon and Breach, New York, in Press, (1966), 85.
- (82) M.A.Osman, F.S.Manning and W.O.Philbrook : AICHE J., **12** (1966), 685.
- (83) 天辰正義, 相馬胤和 : 鉄と鋼, **61** (1975), 22.
- (84) 森山 昭 : 化学工学, **34** (1970), 1308.
- (85) 相馬胤和 : 鉄と鋼, **54** (1968), 1431.
- (86) 後藤 廣, 八木順一郎, 大森康男 : 還元研究会資料, (1977).
- (87) S.I.Privalov, V.N.Timofeev and B.A.Bokovikov : TAL in English, **1** (1960), 4.
- (88) 八木順一郎, 森山 昭, 鞭 巖 : 日本金属学会誌, **32** (1968), 209.
- (89) 森山 昭 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 162.
- (90) J.W.Evans and S.Song : I & EC Process Design Devel., **13** (1974), 146.
- (91) M.Ishida and C.Y.Wen : I & EC Process Design Devel., **10** (1971), 164.
- (92) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 618.
- (93) J.Yagi and J.Szekely : Trans. ISIJ, **17** (1977), 569.
- (94) J.T.Tsay, W.H.Ray and J.Szekely : AICHE J., **22** (1976), 1064.
- (95) 天辰正義, 相馬胤和 : 鉄と鋼, **62** (1976), S. 383.
- (96) 柳谷敏夫, 大森康男 : 学振 54 委資料, No. 54-1399 (1977.1.25).
- (97) 柳谷敏夫, 八木順一郎, 大森康男 : 鉄と鋼, **67** (1977), S.7.
- (98) 原 行明 : 鉄と鋼, **64** (1978), S.69.
- (99) T.Yanagiya, J.Yagi and Y.Ōmori : Ironmaking & Steelmaking, (1979), 93.
- (100) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一 : 鉄と鋼, **62** (1976), 324.
- (101) 高橋礼二郎, 古藪幸夫, 石井正夫, 石垣政裕, 高橋愛和 : 鉄と鋼, **66** (1980), 1985.