酸化鉄ペレットのガス還元速度解析への 未反応核モデルの適用性

小 野 陽 一* 村 山 武 昭**

1. はじめに

高炉や直接製鉄の炉内反応の解明や制御のためには、その主反応である鉄鉱石、焼結鉱、ペレットなどの還元反応の速度論的解析、とくにできるだけ多様な操作条件に対応できる還元の数式モデルを構築することが必要である。

酸化鉄を含めて金属酸化物のガス還元速度論的解析は、普通、未反応核モデルにもとづいて行われているが、それはこのモデルが簡単なわりには実験結果を比較的良く表現できるからである。しかし、ペレットや焼結鉱のように多孔質になると、酸化物の内部へ還元ガスが浸透し、内部でも反応が起るため、未反応核モデルが適用できなくなる恐れがある。

そのような多孔質ペレットの還元速度を記述するために、中間モデル⁽¹⁾、並列モデル⁽²⁾、グレインモデル⁽³⁾などが提案されているが、これらのモデルは非常に複雑であり、 Fe_2O_3 のガス還元のように幾段階かの反応が逐次的に進行する場合に適用することは、数学的困難さとはもとより、計算に多額の費用を要し、必ずしも実用的とは言えない。そのため、疑問を残しながらも、 Fe_2O_3 ペレットのガス還元には依然として未反応核モデルが使われている。

ここでは、多孔質ペレットの還元にも未反応核モデルを適用することを前提として、その場合の問題点と適用限界を多孔質ペレットの還元モデルとの比較によって明らかにし、さらにその問題点に対する対策を検討し、それを具体的に応用した例について述べる。

* 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

Applicability of Unreacted-core Model to Kinetic Analysis of Gaseous Reduction of Iron Oxide Pellets; Yoichi Ono, Takeaki Murayama (Faculty of Eng., Kyushu Univ., Fukuoka)

Keywords: unreacted-core model, kinetic analysis, gaseous reduction, iron oxide pellet porosity, multi-component gas, Wen's model, Thiele's modulus

1986年9月22日受理

なお、酸化物ペレットのガス還元の数式モデルとそれらに含まれる速度パラメータの決定法については、著者らの既報⁽⁴⁾で詳しく述べられているので、ここでは詳細は省略する。

2. 還元の進行様式と数式モデル

ペレットや焼結鉱の還元はそれを構成する鉱物の種類とその形態、気孔率、細孔構造および鉱物グレインと気孔との分布など固体反応物側の要因と還元ガスの種類と組成、還元温度、圧力などの還元条件に応じて異なった進行様式を示す。還元の数式モデルは、厳密には、その進行様式に最も適合したものを使用しなければならない。

そこで、まず、還元の進行様式とそれを決定する要因について、概念的に述べる。

(1) 固体反応物の細孔構造の影響

固体反応物が同じでも、その細孔構造の違いによって、図1の(a)～(c)に示すような3つの場合が考えられ

図1 還元の進行様式。

る。ここでは、還元ガスの種類、温度などの還元条件は同じで、また固体生成物は多孔質であるとする。

(a)は反応物が緻密で還元ガスがその内部に侵入できない場合で、反応は反応物と生成物の境界面で起る。この場合、トポケミカルな反応様式と呼ばれる。(c)は反応物が非常に多孔質な場合で、還元ガスは反応物の内部深くまで侵入することができる。還元ガスは反応物の細孔内を通して内部に向けて拡散していくと同時に、途中でその一部が酸化物との反応によって消費される。還元ガスは細孔内の拡散抵抗と反応による消費のために、内部に向けて進むにつれ、その濃度が低下する。したがって、反応速度は内部にいくにつれて小さくなり、局所還元率も小さくなる。このような反応様式を非トポケミカル反応、あるいは、均一反応という。(b)は(a)と(c)の中間の気孔率の場合で、反応は反応帯と呼ばれるある幅を持った領域内で起る。気孔率が比較的小さくて拡散抵抗が大きいため、反応帯内で還元ガスの濃度は平衡濃度まで低下し、反応帯より内側ではガスはあっても反応は起らない。このような場合を準トポケミカル反応と呼ぶことがある。

還元ガスとの接触面積は(a)<(b)<(c)の順に大きくなるので、固有の反応性が同じであるなら、すなわち、同一反応条件の下での単位面積あたりの反応速度が同じであるなら、この順で総括反応速度も大きくなる。

(2) 固体反応物の反応性の影響

図1の(d)~(f)は固体反応物の細孔構造が同じでも、

反応物の固有の反応性が異なると、化学反応速度と細孔内のガスの拡散速度との相対的な大小関係によって反応様式が異なることを示したものである。

(d)は化学反応が拡散にくらべて著しく速い場合で、鋭い反応界面ができ、反応界面に到達した還元ガスはそこで直ちに反応して、その濃度は平衡濃度になってしまい、反応界面より内側では反応は起らない。このとき、生成物層内のガスの拡散が律速となる。このように反応物が多孔質な場合にもトポケミカルになることがある。(f)は逆に拡散に比べて反応が著しく遅い場合で、還元ガスが内部に向けて拡散していく途中で反応によって消費される割合が小さいために、還元ガスの濃度変化が緩慢で、反応は均一反応的に起る。(e)は(d)と(f)の中間の場合で、反応帯ができて反応はそこで起る。総括反応速度は、図1に示した還元ガスの濃度分布を比較すればわかるように、(d)>(e)>(f)の順に小さくなる。

以上のことより、反応様式は化学反応の速度と細孔内のガスの拡散速度との相対的な大小関係によって決定されることがわかる。

図2は気孔率の異なる2種類の純 Fe_2O_3 ペレットの $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスによる段階ごと還元(1273 K)の進行状況を示したものである⁽⁵⁾。(a)と(d)、(b)と(e)、(c)と(f)を比較すると、いずれも気孔率の大きい後者の方が幾分反応界面がぼけていることがわかる。また(e)と(c)を比較すると、反応物の気孔率はほとんど等しいにもかかわらず、(c)の方が界面がぼけている。これは、 Fe_xO の反応性が

図2 純 Fe_2O_3 ペレットの $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスによる段階ごと還元(1273 K)の進行状況($r_0 \cong 0.62 \times 10^{-2}$ m).
(a) $\epsilon_h=0.20$ (b) $\epsilon_m=0.33$ (c) $\epsilon_w=0.46$ (d) $\epsilon_h=0.40$ (e) $\epsilon_m=0.47$ (f) $\epsilon_w=0.58$

Fe_3O_4 のそれよりも小さいためである(図5参照)。

さて、未反応核モデルは図3に示すように、反応がトポケミカルに起こることを前提としている。したがって、未反応核モデルが厳密にあてはまるのは、図1の(a)と(d)の場合、すなわち反応物が緻密であるか、あるいは生成物層内拡散律速の場合に限られるが、酸化鉄ペレットや焼結鉄の還元では、このような条件にあてはまるケースはほとんどない。我々はこの条件をゆるめて、図1の(b), (e)のいわゆる準トポケミカル反応にも未反応核モデルを適用したいわけであり、その場合にどのような問題が生じるかを調べてみたい。

図4は種々の気孔率の Fe_2O_3 ペレットの $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスによる段階ごと還元速度のデータ⁽⁵⁾の混合律速の解法⁽⁶⁾

図3 未反応核モデル。

図4 多孔質な純ヘマタイトペレットの $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスによる段階ごと還元における $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}$ 段階の混合律速プロット。

図5 多孔質な純ヘマタイトペレットの $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスによる段階ごと還元(1273 K)のデータに未反応核モデルを適用して求めた化学反応速度定数と気孔率の関係。

による解析(混合律速プロット)の例である。図のように、気孔率が高くても混合律速プロットの直線性は非常に良好で、未反応核モデルが良くあてはまっているように見える。図5はそのようなプロットの切片から得られた化学反応速度定数 kc と反応物の気孔率との関係⁽⁵⁾を示す。図のように、 kc は気孔率の増加にともなって増加している。このことは、このような多孔質な酸化鉄ペレットの還元データに未反応核モデルの速度式があてはまっても、それはあくまでも見かけ上のことであり、求まった速度定数 kc の値も見かけ上の値であることを示しており、この値がこの実験の場合とは異なった還元条件の場合にも応用できるかどうか不安が残る。

上述の例からもわかるように、未反応核モデルの適用の基準については、混合律速プロットの直線性の良否だけから判断するのは危険であり、多孔質ペレットの還元モデルと比較することにより、問題点を明確にする必要がある。

3. 多孔質ペレットの還元への未反応核モデルの適用性

多孔質ペレットの還元においても、条件によっては未反応核モデルが近似的に適用できる場合があること、またそれはどのような条件の場合かということを、多孔質ペレットの還元モデルから理論的に検討してみよう。

多孔質ペレットの還元モデルとしては、原理的には問題があるが、比較的簡単で、解析解が得られている中間モデル⁽¹⁾を使うことにする。

中間モデルでは、固体反応物の気孔内にガスが侵入し、還元ガスは内部に向けて拡散していくと同時に、その一部は酸化物の還元で消費されるとするもので、図6に示すように、粒子の表面で還元が終了するまでの第1段階と、表面で還元が終了して還元生成物の殻ができ、それが中心に向けて成長する第2段階とに分けられる。

図6 中間モデル(多孔質酸化鉄の還元モデル)。

第1段階では、反応は均一反応的に進行し、還元率 F と反応時間 t との関係は式(1)で表わされる。

$$F = E_f k v (C_A^b - C_{Ae}) t / [C_{So} \{1 + (D_{So}/k_f r_o) (\phi' \coth \phi' - 1)\}] \quad (1)$$

ここで、 ϕ' は Thiele 数で、式(2)で定義される。

$$\phi' = r_o \sqrt{kv/D_{So}} \quad (2)$$

E_f は有効係数と呼ばれ、式(3)で与えられる。

$$E_f = 3(\phi' \coth \phi' - 1) / (\phi')^2 \quad (3)$$

式(1)に示すように、第1段階では F と t の関係は直線になる。第2段階では、 F と t の関係は式(4)と式(5)で与えられる。

$$F = 1 - \zeta_m^3 + \{(\phi' \zeta_m) \coth(\phi' \zeta_m) - 1\} \{3\zeta_m / (\phi')^2\} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & kv(C_A^b - C_{Ae}) t / C_{So} = 1 + (1 - D_{So}/D_s) \ln \{ (\zeta_m \sinh \phi') / \sinh(\phi' \zeta_m) \} + (\phi'^2/6) (1 - \zeta_m)^2 (1 + 2\zeta_m) \\ & + (D_{So}/D_s) (1 - \zeta_m) \{ (\phi' \zeta_m) \coth(\phi' \zeta_m) - 1 \} \\ & + (D_s/k_f r_o) (\phi'^2/3) (1 - \zeta_m^3) \\ & + \zeta_m (D_{So}/k_f r_o) \{ (\phi' \zeta_m) \coth(\phi' \zeta_m) - 1 \} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $\zeta_m = r_m/r_o$ 、 $\phi = r_o \sqrt{kv/D_{So}}$ 。また、ペレット内の固体反応物の濃度分布は式(6)で与えられる。

$$\frac{C_s}{C_{So}} = 1 - \frac{\zeta_m \sinh(\phi' \zeta)}{\zeta \sinh(\phi' \zeta_m)} \quad (6)$$

総括反応速度 $\dot{n}$ は式(7)で考えられる。

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_o^2 (C_A^b - C_{Ae})}{\frac{1}{k_f} + \frac{r_o(r_o - r_m)}{D_s r_m} + \frac{3r_o^2}{kv E_f r_m^3}} \quad (7)$$

ここで、

$$E_f = 3(\phi'' \coth \phi'' - 1) / (\phi'')^2 \quad (8)$$

$$\phi'' = r_m \sqrt{kv/D_{So}} \quad (9)$$

一方、未反応核モデルでは総括反応速度 $\dot{n}$ は式(10)で与えられる。

$$\dot{n} = \frac{4\pi r_o^2 (C_A^b - C_{Ae})}{\frac{1}{k_f} + \frac{r_o(r_o - r_i)}{D_{er i}} + \left(\frac{r_o}{r_i}\right)^2 \frac{1}{kc(1 + 1/Ke)}} \quad (10)$$

また、還元率 F は式(11)で与えられる。

$$F = 1 - (r_i/r_o)^3 \quad (11)$$

ここで、式(7)と式(10)、式(4)と式(11)で、それぞれ対応する項を比較すると、式(12)、(13)、(14)の関係式が得られる⁽⁷⁾。

$$De = D_s (r_m/r_i) (r_o - r_i) / (r_o - r_m) \quad (12)$$

$$kc = (r_m/r_i)^2 (\coth \phi'' - 1/\phi'') \sqrt{kv D_{So} / (1 + 1/Ke)} \quad (13)$$

$$r_m = r_i \{1 - 3(\phi'' \coth \phi'' - 1) / (\phi'')^2\}^{-1/3} \quad (14)$$

さて、式(12)～(13)からわかるように、未反応核モデルと中間モデルのパラメータの間の関係は、反応速度と粒内拡散速度との相対的な大小関係を表わす指数である Thiele 数 ϕ'' あるいは ϕ' に依存する。

$\phi'' > 100$ のとき、式(12)～(14)より

$$De = D_s \quad (15)$$

$$kc = \sqrt{kv D_{So} / (1 + 1/Ke)} \quad (16)$$

$$r_m = r_i \quad (17)$$

となり、中間モデルと未反応核モデルは形式上一致する。しかし、この場合でも、式(16)からわかるように、 kc は反応層内のガスの有効拡散係数 D_{so} に依存する。 D_{so} はペレットの細孔構造に依存するので、たとえば気孔率が異なれば、 D_{so} したがって kc もそれに伴って変化する。また、多成分系ガスによる還元の場合、ガスの種類や組成によってガスの分子拡散係数が変化するので、それに応じて kc も変化する。したがって、 $\phi'' > 100$ の場合でも、多成分系ガスによる還元の場合には、 kc の値を拡散係数補正をして使用する必要がある。

図7には固体反応物の濃度分布の ϕ' の値による変化を示した。図のように、 $\phi' = 100$ の場合には、 C_s/C_{so} の変化が急で、反応界面がシャープであるが、 ϕ' が小さくなるにつれて、 C_s/C_{so} の変化はなだらかになり、たとえば $\phi' = 5$ の場合には界面が広がり不鮮明となっている。 $\phi' = 10$ 程度であれば、 C_s/C_{so} はかなり急になり、界面の広がりもそれほど大きくない。

図8には De/D_s と F の関係、図9には $kc(1 + 1/Ke) / \sqrt{kv D_{So}}$ と F の関係、図10には r_m/r_i と F との関係を示した。いずれの場合も、 ϕ' が十分に大きいときは1

図7 ペレット内固体反応物濃度分布(中間モデル、 $\zeta_m = 0.8$)。

図8 De/Ds と F の関係. 図9 $kc(1+1/Ke)/\sqrt{kvDs_0}$ と F の関係. 図10 r_m/r_1 と F の関係.

にほとんど等しく、しかも還元率 F に依存せず、式(15)～(17)が成り立つが、 ϕ' の値が小さくなると、1からずれてきて、しかも F によって大きく変化するようになり、未反応核モデルの適用性が悪くなる。また、反応の進行にともなって r_m が小さくなるため、 ϕ' が大きくなると、 ϕ'' は反応の進行にともなって小さくなる。したが

って、反応の終了点近くでは未反応核モデルからのずれが大きくなる。

酸化鉄ペレットの還元データの解析によると、一般に、 $\phi'=10$ 程度でも、未反応核モデルによる混合律速プロットの直線性はかなり良く、データのばらつきを考慮に入れば、未反応核モデルがあてはまるかのようにみえる。ちなみに、図4の場合の ϕ' の値は10前後である。この場合、注意しなければならないことは、上述のように、そのような場合に混合律速の解法によって求めた kc や De の値はあくまでも見かけの値で、そのペレットの固有の値とみなすことはできないということである。もっとも、こういった事情を理解した上で、単なるパラメータとして使用するのであれば問題はないと思われる。なお、中間モデルのパラメータの値および ϕ' の値は著者らが別報⁽⁸⁾で示した方法によって実験データから比較的容易に求めることができるので、それらの値を求めて、未反応核モデルを適用した場合の近似の程度を知った上で、未反応核モデルを適用することが望ましい。

4. 反応速度定数の気孔率による変化

図5に示したように、多孔質酸化鉄ペレットの還元データに未反応核モデルを適用して求めた反応速度定数 kc はペレットの気孔率によって変化する。

ϕ' が十分に大きいときは、前述のように、 kc は式(16)で表わされる。式(16)中で Ds_0 は、細孔内のガス拡散が分子拡散とみなせるときは、式(18)で表わされる。

$$Ds_0 = D_{AB}\varepsilon\xi \quad (18)$$

ここで、 ε と ξ はそれぞれ反応層の気孔率とラビリンス係数である。式(18)を式(16)に代入すると式(19)が得られる。

$$kc = \sqrt{kvD_{AB}\varepsilon\xi} / (1 + 1/Ke) \quad (19)$$

これより、反応層の気孔率 ε の増加にともなって、 kc が大きくなることがわかる。

また、 kv はグレインモデル⁽³⁾との比較から、ペレットを構成しているグレインが板状の場合は式(20)で表わされる。

$$kv = akr(1 + 1/Ke) \quad (20)$$

ここで、 a は反応物の比表面積、 kr はグレインモデルの反応速度定数である。式(20)を式(19)に代入すると、式(21)が得られる。

$$kc = [akrD_{AB}\varepsilon\xi / (1 + 1/Ke)]^{1/2} \quad (21)$$

ここで、 ξ が ε によらずに一定であるとする、式(22)の関係が得られる。

$$kc \propto \sqrt{\varepsilon} \quad (22)$$

図11には、NiO ペレットの H_2 還元データの混合律速プロットによる解析結果⁽⁹⁾をもとに、 $kc/\sqrt{\varepsilon}$ vs. a

図 11 $kc/\sqrt{\epsilon}$ と反応物の比表面積 a の関係 (NiO ペレットの H_2 還元反応速度に及ぼすペレット比表面積の影響)。

のプロットを行った結果を示した。ただし、ここでは、 ϵ として、反応層の気孔率の代わりに反応物の気孔率を使用した。図中の直線はデータ点を通して引いた勾配 $1/2$ の直線であるが、式 (22) の関係が成立することを示している。このように、多孔質ペレットの還元データに未反応核モデルを適用して求めた反応速度定数 kc はペレットの気孔率、比表面積といったペレットの細孔構造に依存するもので、その物理的意味は多孔質ペレットの還元モデルによって説明できることがわかる。なお、上述のように、多孔質ペレットの還元では細孔比表面積の寄与を考慮に入れる必要がある。

5. 多成分系ガスによる還元の際の反応速度定数のガス組成による変化

式 (21) において、ペレットの細孔構造がガス組成によって変らなければ、 kc は $D_{AB}^{1/2}$ に比例する。

$$kc \propto \sqrt{D_{AB}} \quad (23)$$

多成分系ガスの場合には、 D_{AB} の代りに D_m が使用される⁽¹⁰⁾。

$$kc \propto \sqrt{D_m} \quad (24)$$

ここで、 D_m は式 (25) で定義されるもので、

$$1/D_m = (1/D_{Am} + 1/D_{Bm}Ke) / (1 + 1/Ke) \quad (25)$$

式 (25) 中の D_{jm} ($j=A, B$) は Stefan-Maxwell の式⁽¹¹⁾ をもとに、式 (26) で与えられる。

$$1/D_{jm} = \sum_{k=1}^n \frac{(X_k - X_j N_k/N_j)}{D_{jk}} \quad (j=A, B) \quad (26)$$

純粋な還元ガス A による還元で求めた反応速度定数を kc_A とおくと、多成分系ガス中での還元速度定数 kc_A は式 (23), (24) より式 (27) のようになる。

$$kc_A = kc_A \sqrt{D_m/D_{AB}} \quad (27)$$

式 (25), (26) からわかるように、 D_{jm} したがって D_m は

図 12 H_2-N_2 混合ガスによる酸化鉄 (Fe_xO) ペレットの還元におけるみかけの化学反応速度定数 kc と N_2 濃度との関係。

図 13 H_2-N_2 混合ガスによる酸化鉄 (Fe_xO) ペレットの還元。

ガスの組成によって変化するので、 kc_A もガスの組成によって変化する。

図 12 に、ウスタイトペレットの H_2-N_2 混合ガスによる還元の場合の kc_{H_2} と N_2 濃度との関係を示した⁽¹⁰⁾。

図のように、 kc_{H_2} の値はガスの組成によって変化している。図 13 には、この場合の還元率曲線の未反応核モデルによる解析結果を示した⁽¹⁰⁾。図のように、 kc_{H_2} に拡散係数補正を施せば、還元率曲線を良く再現できることがわかる。

6. あとがき

多孔質ペレットのガス還元速度解析に未反応核モデルを適用する際の問題点を明らかにし、それに対する対策を示した。

まず、未反応核モデルの適用限界を知る目的で、多孔質ペレットの還元モデルの 1 つである中間モデルとの比較を行った。その結果によると、Thiele 数 ϕ' が未反応核モデルの適用性を判定する 1 つの基準となる。 ϕ' が 100 以上であれば、未反応核モデルが適用できる。

しかし、その場合でも、反応速度定数 kc は反応層の細孔内のガスの拡散係数の影響を受けるため、純 H_2 や

純 CO による還元で求めた kc の値を多成分系ガス中での還元に応用する場合には拡散係数補正が必要である。

また、 kc はペレットの細孔構造にも依存し、ペレットの比表面積や気孔率などに左右される。

$\phi' = 10 \sim 100$ の場合でも、見かけ上は未反応核モデルが適用できるが、中間モデルから推測される未反応核モデルのパラメータ kc 、 De は一定ではなく、 ϕ' と還元率 F によって変化する。

未反応核モデルは簡便なモデルであるが、その適用に際しては、中間モデルで解析して Thiele 数 ϕ' を求めて、その適用性を調べておいた方がよい。

記号

- a : 比表面積
 $C_A^b, C_{Ao}, C_A^i, C_A^s$: それぞれガス A のバルク濃度, 平衡濃度, 界面濃度およびペレット表面濃度
 C_A^m : $r = r_m$ における A の濃度
 C_s : 固体反応物の濃度
 C_{so} : 固体反応物の初濃度
 C_s^s : ペレット表面における固体反応物濃度
 D_{AB}, D_{jk} : それぞれ A-B, j-k 2 成分系ガスの分子拡散係数
 D_{jm} : 多成分ガス中の j 成分の 2 成分系相当拡散係数
 De : 未反応核モデルの生成物層内有効拡散係数
 D_s, D_{so} : 中間モデルのそれぞれ生成物層内および反応層内有効拡散係数
 d_o : 被還元酸素濃度
 E_f, E_t : それぞれ式 (3), (8) で定義される有効係数
 F : 還元率
 $f = 1 - r_1/r_o = (1 - F)^{1/3}$: 生成物層の相対厚さ
 Ke : 平衡定数
 kc : 未反応核モデルの化学反応速度定数
 kc_A : ガス A による還元 kc
 kc_A^s : 純 A ガスによる還元 kc

kr : グレインモデルの化学反応速度定数

kv : 中間モデルの化学反応速度定数

N_j : j 成分のモル流束

$\dot{n}$: 総括反応速度

r : ペレット半径方向距離

r_i : 未反応核半径

r_m : 反応層外半径

r_o : ペレット半径

t : 反応時間

X_j : j 成分のモル分率

$X_{N_2}^b$: 気相バルクの N_2 のモル分率

x : 表面からの距離

ギリシャ文字

$\phi = r_o \sqrt{kv/D_s}, \phi' = r_o \sqrt{kv/D_{so}}, \phi'' = r_m \sqrt{kv/D_{so}}$: Thiele 数

$\zeta_m = r_m/r_o$: 無次元反応層外半径

ε : 気孔率

ε_j : j 層の気孔率

ξ : ラビリンズ係数

添字など

A : 還元ガス, B : 還元生成ガス

h : Fe_2O_3 , m : Fe_3O_4 , w : Fe_2O , Fe : Fe

文 献

- (1) M. Ishida and C. Y. Wen : AICHE J., 14(1968), 311.
- (2) 原 行明 : 鉄と鋼, 57(1971), 1441.
- (3) H. Y. Sohn and J. Szekely : Chem. Eng. Sci., 27(1972), 763.
- (4) 小野陽一, 村山武昭 : 日本金属学会会報, 20(1981), 775.
- (5) 小野陽一, 村山武昭, 洪田勝彦 : 学振 54 委資料, No. 54-1497(1979, 7, 25).
- (6) T. Yagi and Y. Ono : Trans. ISIJ., 8(1968), 377.
- (7) 村山武昭, 小野陽一 : 鉄と鋼, 71(1985), S819; Trans. ISIJ, 26(1986), B89.
- (8) 村山武昭, 小野陽一 : 鉄と鋼, 72(1986), S15.
- (9) 上甲忠嗣 : 九州大学修士論文 (1976).
- (10) 村山武昭, 吉原隆史, 小野陽一 : 鉄と鋼, 68(1982), 2253.
- (11) R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot : Transport Phenomena, John Wiley & Sons, (1960), 570.