
流動層による鉄鉱石の還元

Reduction of Iron Ores by Fluidized Bed Process

浜田 尚夫(Takao Hamada)

要旨：

流動層を用いる直接還元プロセスでは、鉄鉱石の還元反応の性質が流動層の操作を、流動層の性質が還元操作を、互いに特徴づけるとともに大きな制約ともなる。鉄鉱石の還元反応（反応熱、平衡、最大反応率、最小ガス流量、反応モデルと律速段階、還元速度におよぼす諸因子の影響など）と流動操作（流動化現象、流動条件の制約、多段化の理論、流動層での粒子の大きさとガスの反応率など）について概説し、流動層還元プロセスの特徴と問題点について述べた。

Synopsis：

In a direct reduction process of iron ores by the use of a fluidized bed process, the behaviors of ore reduction and the operational conditions of fluidized bed are closely interrelated. In order to review the characteristics of fluidized reduction process, some explanations are given on the features of iron ore reduction (reaction heat and its equilibrium, maximum conversion, reaction rate, minimum gas rate, reaction mechanism, rate controlling step, and effect on reduction rate), and also on the features of operational condition (behaviour and limitation of fluidization, multistage system, effect of grain size and reaction rate).

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

流動層による鉄鉱石の還元

Reduction of Iron Ores by Fluidized Bed Process

浜 田 尚 夫*

Takao Hamada

Synopsis:

In a direct reduction process of iron ores by the use of a fluidized bed process, the behaviours of ore reduction and the operational conditions of fluidized bed are closely interrelated. In order to review the characteristics of fluidized reduction process, some explanations are given on the features of iron ore reduction (reaction heat and its equilibrium, maximum conversion, reaction rate, minimum gas rate, reaction mechanism, rate controlling step, and effect on reduction rate), and also on the features of operational condition (behaviour and limitation of fluidization, multistage system, effect of grain size and reaction rate).

1. 緒 言

最近原子力エネルギーの鉄鋼業における利用への関心が高まっている。これは原子力による熱エネルギーおよび電力が安価に、かつ大量に確保できるようになれば、現行の鉄鋼プロセスが変革される可能性があるからである。製鉄プロセスについては、現在の溶鉱炉—転炉プロセスよりも海綿鉄—電気炉プロセスの方が原子力エネルギーを利用できる余地が大きいので、それだけコストダウンが大きくなるという期待があるために直接還元法が問題となってくる。

原子力による熱エネルギーを直接還元プロセスに利用する場合、ガス還元方式の方が容易であり、反応装置の形式として、まずシャフト炉と流

動層およびその変形法が対象となる。シャフト炉の技術はすでにかんりのところまで開発されているが流動層による還元プロセスは、問題点が多く残されており、それだけ改善できる余地が大きい。本稿は鉄鉱石の還元反応と流動層操作の特徴および制約条件について概説し、流動還元プロセスの問題点を明らかにする。

2. 鉄鉱石の還元反応

鉄鉱石の還元反応の反応熱、平衡および反応速度などの基礎的事項について簡単に述べる。

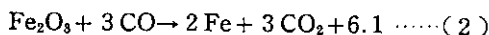
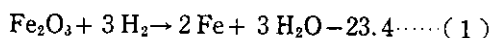
2.1 還元反応と平衡

酸化鉄には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 FeO の4種類がある。酸化鉄の還元は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$

* 技術研究所製鉄研究室主任研究員

→FeO→Feのように段階的に還元されるが、FeOの安定領域は570°C以上であるので、これ以下の温度では $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ と還元される。

酸化鉄の代表成分である Fe_2O_3 の H_2 あるいは、COによる還元反応を総括した基本式はつぎのように表わせる。(反応熱は25°C, 1 atmのモル標準反応熱, 単位 kcal)



COによる還元は発熱であるが、 H_2 による還元は吸熱である。この吸熱量の大きさは Fe_2O_3 1モルを20°Cから800°Cまで加熱するのに必要な熱量(26.8 kcal)と同程度である。

H_2 およびCOによる還元反応の平衡関係を図1に示す。この平衡関係によって、酸化鉄を還元する場合の H_2 あるいはCOの反応率(転化率)は制限される。連続式反応装置内で還元反応が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ と進行する場合について、装置1回通過あたりのガスの最大反応率(平衡反応率)を図2に示す。最大反応率はFeO→Fe段階の平衡関係にもっとも影響される。 H_2 還元においては、最大反応率は500°Cでは20%、温度が高くなると増加して、1,000°Cでは約60%である。CO還元では最大反応率は温度が低いほど

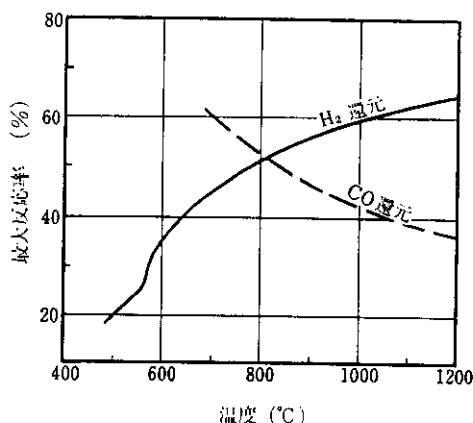


図2 装置1回通過あたりのガスの最大反応率

大きい。図1のBoudouard反応の平衡曲線の温度以下では炭素析出が起こる。 H_2 とCOの最大反応率は約800°Cにおいて等しい。

このように鉄鉱石の還元反応においては還元ガスの最大反応率が低いので、化学量論的にきまる還元ガス消費量よりも多大の還元ガスを流す必要がある。 Fe_2O_3 1モルについて H_2 あるいはCOの3モルが当量であるから、 Fe_2O_3 をFeに還元するのにFe tonあたり602 Nm³ (Fe_2O_3 tonあたり421 Nm³)の H_2 あるいはCOを消費する。この値と前述の最大反応率とから、 Fe_2O_3 をFeに還元するのに必要な還元ガスの最小流量を求めて図3に示す。これは反応の面からのガス流量の下限となるので、ガス流通型連続装置における還元ガス流量設定のひとつの指標になる。ガスの反応率が低いので、工業装置においては炉頂ガス

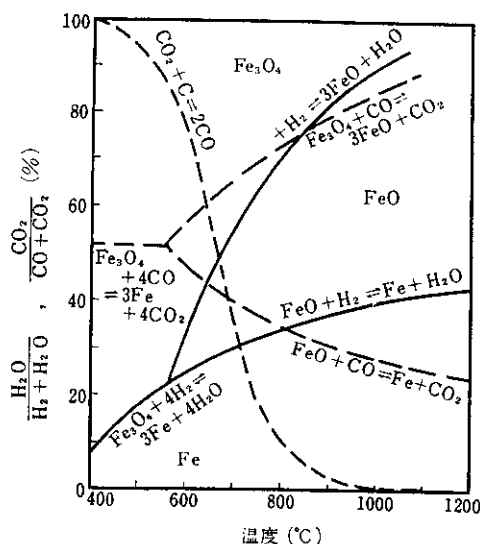


図1 Fe-O-H系とFe-O-C系の平衡図

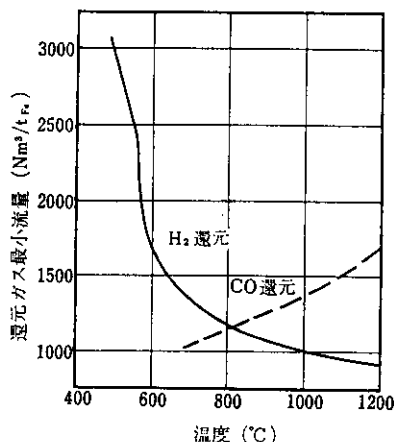


図3 還元ガス最小流量

の利用—熱の回収とガスの循環—が大きな問題となる。

2.2 鉄鉱石の還元速度

鉄鉱石（あるいは酸化鉄）のガス還元反応については種々の角度から多数の研究が行なわれ、反応の機構がきわめて複雑であることは明らかにされてきている¹⁾。ここでは総括反応速度に着目して、反応装置および操作設計上留意すべき点について述べる。

2.2.1 反応モデルと律速段階

粒子がガスと反応する場合の反応モデルとして、未反応核モデル（あるいは殻モデル、界面反応モデル）、連続反応モデル（均一反応モデル）、中間モデル（反応帯モデル、気孔モデル、粒子モデル）など多数のモデルが提出されている²⁾。密な酸化鉄の還元は表面から中心に向かって球殻状に $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ と段階的に進行するとされている。このようなトポケミカル反応の総括反応モデルとして、未反応核モデルが数式上の取扱いの容易さのために従来から広く使われてきている。

このモデルによれば、ガス境膜内拡散、気孔内拡散および化学反応の各過程を考慮するとき還元率と還元時間との間につぎの関係が成立する³⁾。

$$\theta = \frac{R_0}{3\alpha(C-C_e)} \left\{ \frac{f_s}{k_f} + 1 - 3(1-f_s)^{2/3} + 2(1-f_s) + \frac{2D_s}{R_0} + \frac{1 - (1-f_s)^{1/3}}{k_c} \right\} \quad \dots\dots(3)$$

ここに、 C ：還元ガス濃度、 C_e ：ガスの平衡濃度、 D_s ：ガスの気孔内拡散係数、 f_s ：還元率、 k_c ：化学反応速度定数、 k_f ：境膜内物質移動係数、 R_0 ：球形粒子の半径、 α ：ガス1モルと反応して生じる粒子の体積、 θ ：還元時間
鉄鉱石の還元反応では、ガス境膜内拡散抵抗は無視できる程度の大きさであり、化学反応律速あるいは気孔内拡散律速あるいは両者の混合律速としてデータの解析が行なわれる。

粒子の反応完結時間（ $f_s = 1$ となる時間）を τ

とすると(3)式からつぎの関係が得られる。

i) 化学反応律速の場合

$$\tau = \frac{R_0}{\alpha k_c (C - C_e)} \quad \dots\dots(4)$$

$$\frac{\theta}{\tau} = 1 - (1 - f_s)^{3/4} \quad \dots\dots(5)$$

ii) 気孔内拡散律速の場合

$$\tau = \frac{R_0^2}{6\alpha D_s (C - C_e)} \quad \dots\dots(6)$$

$$\frac{\theta}{\tau} = 1 - 3(1 - f_s)^{2/3} + 2(1 - f_s) \quad \dots\dots(7)$$

同じ還元率になるのに要する時間は、化学反応律速では粒子径に比例し、気孔内拡散律速では粒子径の2乗に比例する。反応温度が低い場合、粒子径の小さい場合は化学反応律速であり、高温で粒径が大きい場合とか還元率が高い場合に気孔内拡散抵抗が大きくなる。

2.2.2 還元速度におよぼす各種要因の影響

鉄鉱石の還元速度は多数の要因によって複雑に影響される。還元の各過程への温度の影響を活性化エネルギー E (kcal/mol) で示すと、界面反応過程 ≈ 15 、気孔内拡散過程 < 5 、固相内拡散過程 $= 30 \sim 37$ 、となる。しかし、鉄鉱石の還元速度は特定の温度で著しく遅くなることが知られている。このような異常現象は還元率が高いところで顕著にあらわれ、その温度は $650 \sim 750^\circ\text{C}$ および 920°C 付近で多く観察されている。

化学反応律速領域では、還元速度は還元ガスの分圧に比例して大きくなるが、気孔内拡散抵抗が大きくなるほどガス分圧の影響は小さくなる。ガス中の H_2O や CO_2 は還元速度を抑制するが、還元炉頂ガスの循環方法、反応器への熱の供給方法および還元ガスの発生法など、プロセス全体からの還元ガス成分の選定は実用装置では大きな問題である。特に温度が高い場合には還元反応とガスの分解および変成反応が重複しておこるので、還元速度におよぼすガス成分の影響は複雑になってくる。

還元速度が未反応核モデルにしたがうとすると、還元速度は粒子径の1～2乗に反比例して遅

くなる。ペレットや塊鉱石のように粒子径が大きい場合には粒径の影響は顕著にあらわれるが、流動層で一般に使われる粒径 1 mm 以下の場合には、粒子径の還元速度におよぼす影響は少ない。

2.2.3 流動層での還元速度

実験室での通常の還元実験では、粒子のガス境界の影響と鉱石充てん層の上部と下部の還元ガス組成の差の影響が還元速度にあらわれないように、鉱石量に対して還元ガス流量を過大にすることが多い。しかし実用装置ではガスの反応率の面から還元ガス流量に限界がある。特に流動層の場合には還元ガス流量は流動層の操作と密接に関係しているので還元速度におよぼす影響はきわめて大きい。回分式流動層での H_2 還元の実験データ^{4),5),6)} から作成した（還元ガス流量/鉱石量）と還元速度との関係を 図 4 に示す、各々異なった実験条件のデータにもかかわらず両者の間に強い相関がある。この図での還元率40%と90%の所要時間の比（約3.5）は、(5)式による還元率と所要時間の関係と一致している。連続式流動層の場合⁷⁾ について 図 5 に示す。

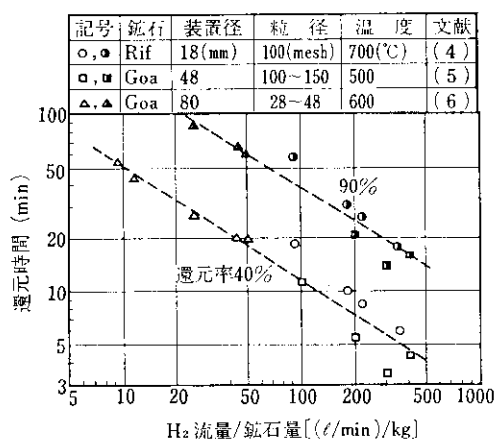


図 4 還元速度におよぼす (H_2 流量/鉱石量) の影響

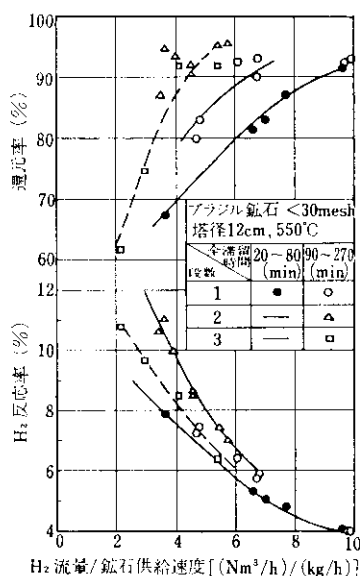


図 5 連続流動層での還元率とガス反応率の例 (文献(7)のデータから作成)

3. 流動層還元操作

流動層によって鉄鉱石をガスで還元する場合、流動層の性質が還元操作を特徴づけるとともに大きな制約ともなるので、それらの基本的問題について述べる。

3.1 流動層の性質

多孔板などの整流器を有する容器中に粉粒体を充てんし、下方から流体を通すと流量が少ない間は、粒子層は静止状態を保っている。いわゆる固定層の状態であって、粉粒体層の圧力損失は流速の 1~2 乗に比例して増加する。流速がさらに増加して、各粒子に加わる流動抵抗がちょうど重力とつり合う状態となると、粒子はお互いにわずかながら離れるので各粒子は自由に回転し易くなり、したがって層全体としては、ちょうど液体のようにきわめて流れやすくなる。この現象を流動化 (fluidization) と呼び、このときの層断面積に対する見かけの流速を流動化開始速度あるいは最小流動化速度という。流速をさらに増加していくと粒子群の運動はだんだん活発となり、あたかも液体が沸とうしているように激しく各方向に混

合しながら運動し、粒子層は静止時の高さの 1.2～1.6 倍程度に膨張する。流体が液体の場合は、粒子がほぼ均一に分散した状態に保つことができるが、気体の場合は気泡を形成し、気泡は合っしながら上昇していくので、層内は粒子の激しい混合をとまなう不均一な流動状態となる。

流動層を気固系反応に応用する場合には、長所として、①粉粒体の連続大量処理の可能性、②層内温度の均一性と制御の容易さ、③伝熱速度の大きいこと、短所として、①ガスの反応率と選択率の低いこと、②固体反応率上の不利、③装置と粒子の摩耗、④粒子の飛び出し、⑤圧力損失が大きいことによる動力費の高いこと、などが挙げられる。鉄鉱石の還元に応用する場合には、さらに長所として、粉粒体を用いるので、④還元速度面の有利性、⑤原料費の安いこと、短所として⑥還元鉄の焼結による流動化の障害をつけ加えることができる。

3.2 流動条件と生産性の限界

流動層のガス速度 U は粒子の流動化開始速度 U_{mf} より大きく、粒子の終端速度 U_t よりも小さい。 U_{mf} は U_t の 0.03～0.1 倍程度である。装置の処理能力からは、できるだけ大きい粒子を用いてガス速度 U を大きくとって、単位断面あたりの処理量を大きくすることが望ましいが、ガスの接触時間、ガスと粒子の反応率などの関係から最大粒径が決められることが多い。

つぎに粒径と生産性についての計算例について述べる。 H_2 による鉄鉱石粒子の流動化開始速度 U_{mf} (空塔基準) を白井の方法⁹⁾ によって計算し、これを標準状態 (0°C , 1 atm) に換算した流速を図 6 に示す。流動化開始速度 U_{mf} とガス速度 U との比、 U/U_{mf} が流動層での粒子の運動およびガスと粒子の接触状態などの流動化状態を表わすひとつの指標として用いられる。

流動層を $U/U_{mf} (=U^0/U_{mf}^0) = n$ で操作するとき、ガス反応率 η_R 、ガスの最大反応率 η_E に対する到達率 $x (= \eta_R/\eta_E)$ 、ガス流速 U^0 (Nm/sec) で生産できる鉄の量 w ($\text{t}_{\text{Fe}}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) と操作条件との間につぎの関係が成立する。

$$w = 5.98 x \eta_E n U_{mf}^0 \quad \cdots (8)$$

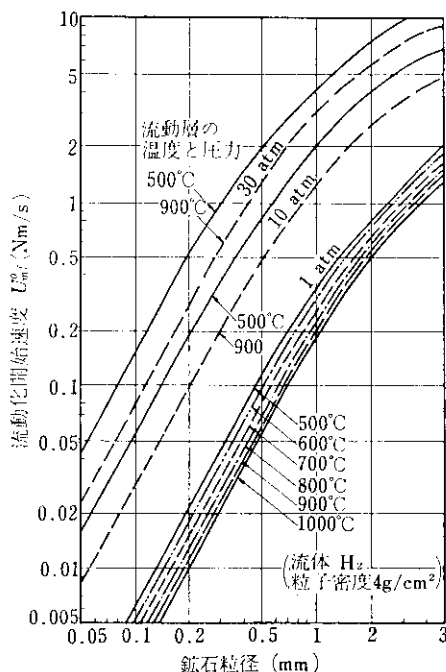


図 6 流動化開始速度と粒径・温度・圧力の関係

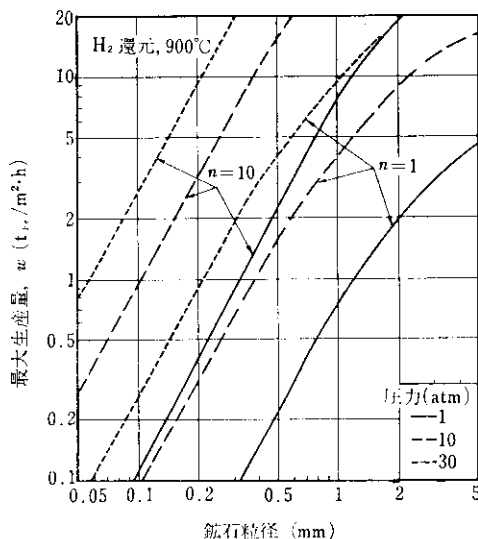


図 7 最大生産量におよぼす流動条件の制約

900°C の H_2 還元についての (8) 式の計算例を図 7 に示す。流動操作における $n = U/U_{mf}$ には

適当な範囲があるから、現行の高炉の能力 1.5～2.5 (ton/m²·h) 以上の効率をあげるためには、圧力を高くするか粒径を大きくしなければならない。流動操作の制約からは、装置の処理能力は粒径が大きいほど有利である。粒径が小さいほど、高圧が必要であるし、流動層の焼結を防ぐのに還元温度を低くして、低温で還元力の大きい H₂ の使用による還元炉頂ガスの大量循環ということになり、微粉・低温・高圧・H₂ 還元という従来の多くの流動還元法のひとつのパターンが現われてくる。

3.3 流動層の多段化

流動層内においては粒子はきわめてよく混合されていて、全体が均一になっているとみなされる。これは流動層の大きな長所であるが、鉄鉱石の還元のように粒子の反応を目的とする場合には反応不十分のまま排出される粒子の割合が問題となる。未反応粒子の排出を少なくするのに、多段流動層が用いられる。多段化によって熱量の回収をはかることもできる。

流動層全体としての粒子の平均滞留時間 $\bar{\theta}$ を同一にしておいて、流動層を仕切らない場合（段数 $n=1$ ）と、2 段、3 段、…（ $n=2, 3, \dots$ ）と多段に等分した場合とを比較する。流動層内が均一であり、投入した粒子が層内に均一に分布するまでに要する時間が全平均滞留時間 $\bar{\theta}$ に比して無視できる場合には、時間 θ 後に第 n 段目の流動層から出る粒子の頻度（排出頻度分布関数）を $E(\theta)$ のように表わすことができる^{9),10)}。

$$E(\theta) = \frac{n^n}{(n-1)! \bar{\theta}} \phi^{n-1} \exp(-n\phi) \quad \dots (9)$$

$$\text{ただし, } \phi = \frac{\theta}{\bar{\theta}}$$

粒径が均一で、粒子の飛出しがない、均一なガス組成の連続流動層での排出粒子の平均の反応率 X はつぎのようになる¹¹⁾。

$$1 - X = \int_0^{\infty} (1 - X) E(\theta) d\theta \quad \dots (10)$$

未反応核モデルによる化学反応律速の場合について、(5)、(9)、(10)式から多段の効果を計算

して図 8 に示す。平均還元率 95～99% を得ようとするとき流動層 1 段では、粒子がピストン流れの場合の 1/10～1/30 の生産量に低下することになる。流動層の多段化の効果は粒子の平均の反応率を大きくしようとするほど顕著にあらわれる。しかし、流動層の多段化には、各段間および溢流管間のバランス、粒子による閉そくなどに技術的問題が少なくない。鉄鉱石の還元のように高温かつ粒子の粘着性が強い場合には、従来の多段化の方式にとられない装置上の工夫も必要であろう。

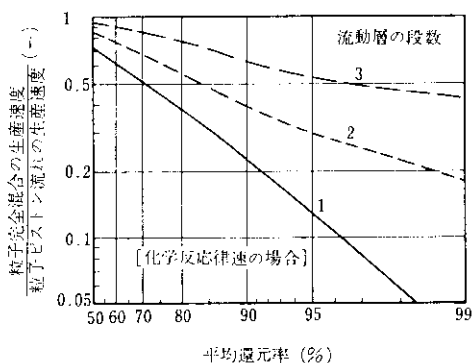


図 8 多段流動層における生産速度の比較

3.4 流動層での粒子およびガスの反応率

流動層におけるガスおよび粒子の挙動は複雑であるから、流動層でのガスおよび粒子の反応率を予測することは、かなりむづかしい問題である。国井と Levenspiel は多くの実験的事実に立脚し気泡と粒子の挙動に対して気泡層モデル (Bubbling bed model) を提唱している¹²⁾。流動層は流動化開始状態にある濃厚粒子相 (emulsion phase) 中を、cloud に囲まれた均一径の気泡が上昇していて、気泡と cloud、cloud と emulsion の間に物質移動が行なわれるとするものであり、気泡の有効径 (effective bubble size) を想定して、流動層に関するすべての量 (気泡上昇速度、気泡体積、各相への粒子の分布、各相間の物質の交換係

数など)を気泡の有効径を用いて推定することを特徴としている。このモデルによる流動層高さ方向のガスの濃度変化の関係式と、単一粒子の反応速度からの粒子側の反応についての関係式とから、物質収支が成り立つまで試行錯誤計算をくり返すことによって、連続流動層でのガスと粒子の反応率を推算することができる¹³⁾。

気泡の有効径の決め方が今後の問題として残されているが、このモデルを鉄鉱石の H_2 還元に応用した場合の計算例を図9に示す。この図から、粒径、気泡径および鉱石供給速度が、ガスと粒子の反応率におよぼす影響の一端を知ることができる。

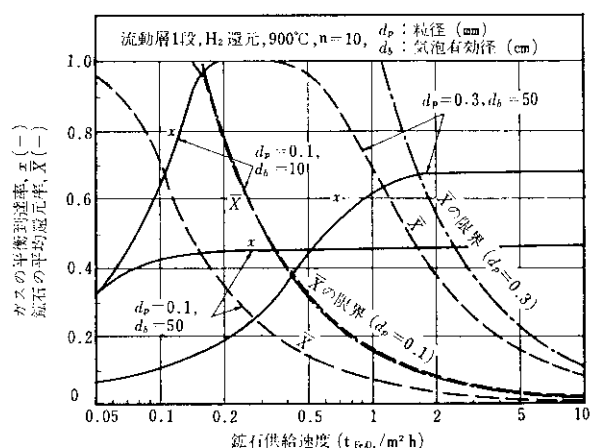


図9 Bubbling bed modelによるガスと粒子の反応率の計算例

4. 流動層を用いる直接還元プロセスの特徴と問題点

流動層を鉄鉱石の還元に応用するのに数多くの研究が行なわれている。主な流動還元法の概要を表1に示す。流動還元では流動層の性質が還元プロセスを特徴づけるが、生産速度は還元装置内の鉄鉱石の還元速度に本質的に依存する。還元速度を大きくする手段は、①高温、②高圧、③ガス組成、④粒径を小さくする、である。これらの手段を用いて連続大量生産のできる可能性の強いのは、流動層反応装置であろう。

特定の温度での還元速度の遅滞現象と粒径が大きい場合の気孔内拡散抵抗の影響を無視して、未反応核モデルの化学反応律速式にもとづく McKewan の還元速度式¹⁴⁾が適用できると仮定した場合の、生産速度—粒径—温度の関係を図10に示す。粒径が大きく気孔内拡散抵抗が大きいほど、還元速度におよぼす反応圧力の影響は小さいが、流動層に用いるような小さい粒径では化学反応抵抗が大きいため、高圧の効果が大きい。ガス組成は高温ほど成分上の制約がゆるくなる。また、500~600°Cの低温で還元した海綿鉄は、常温でも非常に活性が強く再酸化防止の手段が必要である。

表1 流動層による直接還元法の概要

方法名	規模 (t/d)	還元ガス	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	粒径 (mm)	流動層 段数	塔径 (m)	層高 (m)	ガス速度 (Nm/Sec)	ガスの 反応率 (%)	備考
H-Iron	50	H ₂	540~480	32~28	0.04~0.8	3	1.7		0.3~0.8	5	
FIOR	5	H ₂ + CO	700~800	1~4	< 2	3	0.3		1		
Nu-Iron	1.8	H ₂	650~700	4.5	< 1.7	2	0.41	上段 1.7 下段 3.6	0.45	32~36	
Onia-Novalfer	10~15	H ₂	600~700	1	0.04~1.7	2			0.2~1		
八幡・東研	1	H ₂	550	2~5	< 0.4	3	0.3	各段 0.6	0.4~0.8	10	
Battelle		H ₂	750~900	1	核 0.3~3 粉 < 0.05	1			3~10		Self-agglomerating process

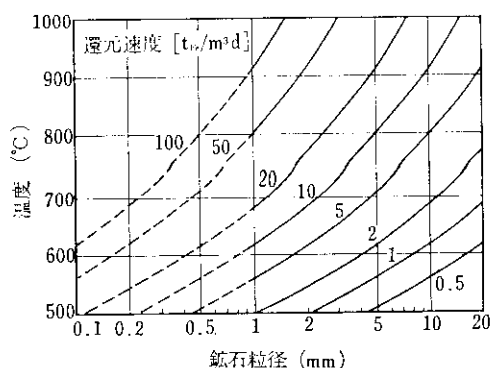


図 10 還元速度におよぼす温度と粒径の影響

ところが、普通の形式の流動層では還元の進行とともに還元鉄の焼結が起こる。焼結が起こらないで流動層が維持できる温度は、 H_2 還元では $600 \sim 700^\circ C$ 、 CO 還元では $700 \sim 900^\circ C$ が限界といわれている。 H_2 還元の低い温度では、ガスの反応率がきわめて低くガスの大量循環が必要であり、かつ、還元鉄の再酸化の問題がある。前述のように、これまでの流動還元法の多くは、微粉—低温—高圧—多段— H_2 還元の中のいくつかの特徴を持っている。これに対して、粗粉—高温—低圧—単段—混合ガス還元の中のいくつかの特徴を有する流動還元プロセスの開発が、これからの研究課題のひとつになると考えられる。

高温還元においてもっとも問題となる還元鉄の焼結の防止策として、

a) 鉄石粉とコークス、石灰、石英砂などを混

ぜる

b) 鉄石粉とコークス、石灰粉を混ぜて小粒径のペレットにする

c) 炭酸塩、 MgO などをスラリー化して鉄石粉に散布する

d) 攪拌流動層を用いる

などが考えられている。a)～c)は粘着しにくい物質を混ぜるのに対して、d)の方法は翼で機械的に流動層内を混合するので、焼結防止のほかにガスと粒子の反応率の向上などの効果が期待できる。

高温流動層を工業規模で実現するためには、焼結防止以外にも反応装置への熱の供給方法、炉頂ガスの循環方法、流動層の多段化方法、還元ガスの製造とガス成分の選定など重要な問題が多数残されており、個々の操作や装置の欠点を補いながら全体のバランスをとって、プロセス・メリットを最大限に発揮できるような、ひとつのプロセスとしてまとめていかなければならない。

5. 結 言

鉄鉄石の還元反応と流動層還元操作の基本的事項について概説した。流動層還元法については、まだ多数の問題点が残されており、その解決には今後一層の研究が必要である。還元速度のデータの引用や個々の直接還元法についての説明は省略したが、本稿が流動層還元法についての理解に少しでも役立てば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 徳田, 吉越, 大谷: 鉄と鋼, **56**(1970), 1899
- 2) 原: 鉄と鋼, **57**(1971), 1441
- 3) 森山, 八木, 鞭: 日本金属学会誌, **29**(1965), 528
- 4) S. Y. Ezz: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 709
- 5) 大蔵, 徳田, 松下: 鉄と鋼, **48**(1962), 1039
- 6) 浜田, 白井: 化学工学, **29**(1965), 995
- 7) 市嶋, 近藤, 松本, 須賀田, 中沢: 鉄と鋼, **51**(1965), 647
- 8) 白井: 流動層, (1958) [科学技術社]
- 9) 国井: 流動化法, (1962) [日刊工業新聞社]
- 10) 神谷: 化学工学, **19**(1955), 412
- 11) O. Levenspiel: Chemical Reaction Engineering, (1962) [John Wiley & Sons. Inc.]

- 12) D. Kunii and O. Levenspiel : IEC Fundamentals, 7(1968), 446
- 13) D. Kunii and O. Levenspiel : Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 30 (1968), 53
- 14) W. M. McKewan : Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), 2

