

高温での CO₂ との反応によるコークス強度劣化

論 文

西 徹*・原口 博*・奥原 捷晃*

Deterioration of Coke Strength by CO₂ Gasification at High Temperature

Tetsu NISHI, Hiroshi HARAGUCHI and Toshiaki OKUHARA

Synopsis :

The deterioration of coke in the blast furnace has been evaluated as the change in coke size due to reaction between coke and CO₂ gas. To clarify the deterioration mechanism, a series of experiment has been carried out at each reaction temperature using apparatus for high temperature CO₂ reaction.

The findings obtained are as follows :

(1) The deterioration of coke by CO₂ gasification reaction was largely changed with the temperature for CO₂ reaction.

(2) Reaction up to 1 300°C : Due to the selective reaction by the anisotropic texture of coke, reaction proceeded to the central core of the lump and weight loss affected the decrease of coke strength.

(3) Reaction between 1 300°C and 1 500°C : Coke lump reacted uniformly on its surface, thereby holding very low reaction rate in the core of the coke lump. Weight loss did not affect the decrease of coke strength.

(4) As CO₂ reaction below 1 300°C decreased remarkably the coke strength, if weight loss caused by the reaction lower than 1 300°C could be decreased, this countermeasure would become an important method for the control of coke deterioration.

(5) A good quality coke at high temperature showed uniform microstructure and high reactivity with CO₂ gas at pore-wall.

Key words : coking; ironmaking; coke; reaction; microscopy; strength after reaction.

1. 緒 言

高炉の解体調査以降、コークスの熱間性状が重要視されはじめた。高炉内高温部におけるコークスの性状については、主に CO₂ との反応性^{1)~3)} について検討されている。しかし、実用上は高炉高温部における通気・通液性の面から、高炉下部における粒度維持が重要である。これに関する研究としては、原ら⁴⁾、羽田野ら⁵⁾、館ら⁶⁾、ARENDT ら⁷⁾、重野ら⁸⁾、上条ら⁹⁾ および岩永ら¹⁰⁾ の研究がある。

原らは、燃焼粉化装置を用い、1 100~1 200°C でのコークスの反応を論じ、コークスのような多孔固体における気・固反応をモデル化し、この反応の進行は、コークスのマクロ構造ならびに組織の CO₂ との反応選択性に関係しており、これらの特性値との関連の解明の研究が必要であるとのべている。羽田野らは、ソリューション・ロスによるコークスの粒径変化をコークスと CO₂ との

反応による基礎研究と高炉炉内のガス濃度分布より炉内におけるガス化反応量を推定し、これをもとにコークスの粒径変化を検討している。館らの研究は、コークスの種類をかえ 1 400~1 500°C での反応量と反応後強度との関係を検討している。また、ARENDT らの研究は、1 050°C での CO₂ 反応によるコークスの強度変化を、重野らの研究は、1 100°C での反応後摩耗強度を、上条らの研究は、1 050~1 100°C での CO₂ 反応によるコークス塊内反応率分布と反応後の引張強度との関係を、岩永らの研究は、1 100°C での CO₂ 反応衝撃粉化を検討し、コークスの粉化速度へのガス化反応モデルの組込みを検討している。

著者らは、コークス塊と CO₂ との反応によるコークスの粒径変化を高炉炉内のソリューション・ロス反応が関与する 1 100~1 500°C の温度範囲でとらえ、その細粒化のメカニズムをコークスの基礎特性（構造と組織）を因子として表現し、

昭和 57 年 9 月・59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 9 日受付 (Received Mar. 9, 1987)

* 新日本製鉄(株)製鉄研究センター (Ironmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

(1) 温度によるコークスの細粒化機構の変化

(2) コークスの基礎特性が細粒化機構に及ぼす影響

に重点をおいている。この研究の一環として、すでに反応後強度測定装置 (CSR) を使用した、1100°C での検討結果を報告¹¹⁾ した。今回は、より高温における CO₂ 反応性測定装置 (～1500°C) を使用して、1500°C までの温度範囲で実験・解析を行った結果をまとめた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に示す高温反応性測定装置を使用した。反応後試料の強度測定は CSR 用の I 型ドラムを使用した。

2.2 試料コークス

本研究に用いたコークスは、Table 1 に示すような DI_{15}^{150} : 82.3～87.3, CSR: 39.2～75.3, JIS 反応性: 7.0～54.0 (AG), 気孔率: 28.5～53.6% の性状の 8 種である。

2.3 実験条件

コークス粒度, 試料量は, 20±1 mm, 200 g である。

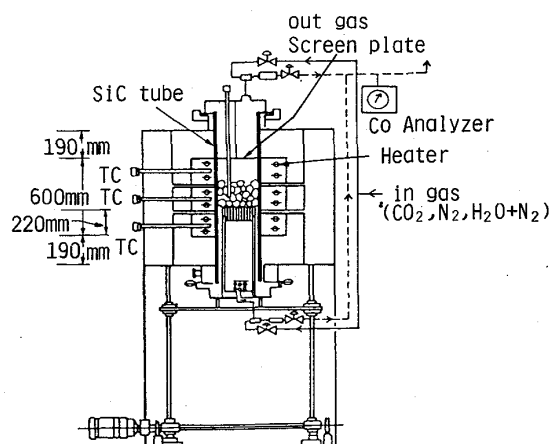


Fig. 1. Apparatus for high-temperature CO₂ reaction.

Table 1. Properties of experimental coke.

Sample	DI_{15}^{150}	CRI	CSR	JIS reactivity (AG)	MSI (%)	Apparent specific gravity (g/cm ³)	Porosity (%)
A	85.3	26.8	61.5	25.3	30.9	0.99	48.4
B	84.6	29.3	61.6	28.0	33.1	1.05	44.7
C	83.7	35.1	52.7	54.0	25.1	1.12	41.4
D	83.8	29.9	39.2	33.0	31.1	1.31	31.1
E	87.3	18.6	75.3	9.5	30.4	1.05	46.2
F	82.3	22.7	63.0	7.0	29.3	0.91	53.6
G	87.0	15.0	73.3	14.5	38.8	1.57	28.5
H	84.8	28.4	62.9	32.0	21.3	1.03	46.1

Note: MSI (Micro strength index) CRI (Coke reactivity index)
CSR (Coke strength after reaction)
AG (CO% measured by gas-analyzer)

Table 2. Conditions for the coke gasification.

Heating pattern	Gas composition and volume		
	Temp. (°C)	CO ₂ (Nl/min)	N ₂ (Nl/min)
RT ~ 800°C: 10°C/min	RT ~ 1300	0.5	4.5
800 ~ 1200°C: 2°C/min	1300 ~ 1400	3.75	1.25
1200 ~ 1500°C: 7°C/min	1400 ~ 1500	1.0	4.0

1) 定温反応は、950～1500°C の範囲で温度および反応量と反応後強度の関係について検討した。なお、反応量を変化させる場合は CO₂=5 Nl/min で反応時間を変化させた。

また、RI=0 の熱処理条件は、所定の温度に到達後、各コークスについて RI=30% 時の反応時間と同じ時間その温度で保持した。H₂O 反応に関しては、H₂O 分圧 0.5 (N₂ 分圧 0.5) とし、他の条件は CO₂ 反応の場合と同様である。

2) 昇温反応のためのヒートパターンおよびガス組成を Table 2 に示した。

ヒートパターンには通常高炉装入物の評価試験に用いられている高炉内を想定した条件を採用し、ガス組成は高炉内での各温度区分ごとのソリューション・ロス量が一般的に言われている水準になるように決めた。

2.4 実験操作

粒度 20±1 mm のコークス 200 g をるつばにいれ、2.3 に示した条件でコークスを反応させ、反応後の全重量および粒度分布を測定した。その後、I 型ドラムに入れ 600 回転した後、試料コークスの粒度分布 (篩目 15, 9.52, 5.3 mm) を測定した。その結果を次の式に代入し、反応量と反応後強度を算出した。

$$\text{反応量 (RI)} = \frac{200(\text{g}) - \text{反応後重量}(\text{g})}{200(\text{g})} \times 100(\%)$$

$$\text{反応後強度 (I}_{10}^{600})$$

$$= \frac{\text{I 型ドラム処理後} > 9.52 \text{ mm 重量}(\text{g})}{\text{反応後重量}(\text{g})} \times 100(\%)$$

3. 実験結果

3.1 高温 (～1500°C) におけるコークスの CO₂ 反応劣化 (定温反応)

Table 1 に示した A コークスについて CO₂ との反応状況を見るため、反応時間を 20～180 min の間で変化させ、反応量、反応後強度の変化状況を調べた。

1) 反応時間と反応量: Fig. 2 に反応時間と各温度別反応量 (RI) との関係を示した。塊コークスと CO₂ との反応は反応温度が高くなると RI が急激に増加する。

2) 反応量と反応後強度: Fig. 3 に反応量と反応後強

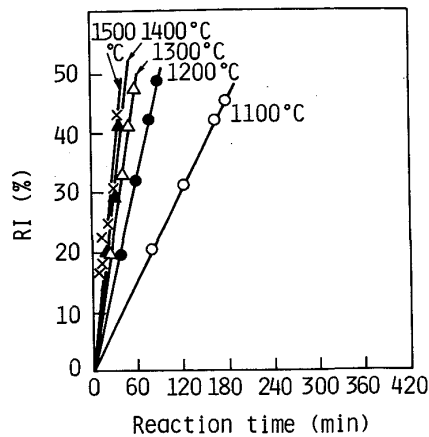


Fig. 2. Relationship between reaction time and weight loss (RI).

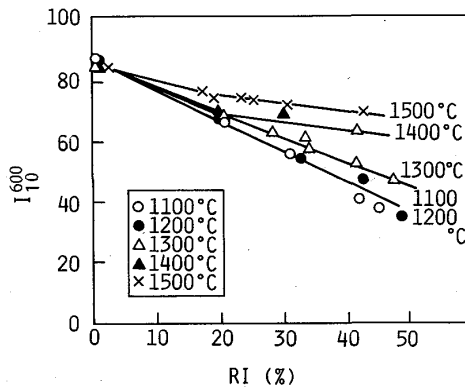


Fig. 3. Relationship between weight loss and strength after reaction.

度 (I_{10}^{600}) との関係を示した。反応量が増大するといずれの温度でも強度は低下するが、反応温度が高くなるにしたがって反応量増加による強度低下は小さくなる傾向にある。

3) 反応温度と反応後強度および粒度: Fig. 4 に反応温度と反応後強度 (I_{10}^{600}) との関係を示した。この図は各反応温度において、 $RI=0, 20, 30, 40\%$ と一定量反応させてその関係を求めたものである。 CO_2 反応後強度は 1100°C 前後で最も低く、しかも、反応量増加による強度低下幅も大きい。一方、 1300°C 以上では高温になるほど、反応後強度は上昇し、しかも、反応量による差異も小さくなる。

Fig. 5 に反応温度と平均粒度との関係を示した。 CO_2 反応後の塊コークスの平均粒度は温度が高くなるほど小さくなるが、I 型ドラム処理後の平均粒度は逆に温度が高くなるほど大きくなる。

4) CO_2 反応と H_2O 反応との比較: Fig. 6 に示すよ

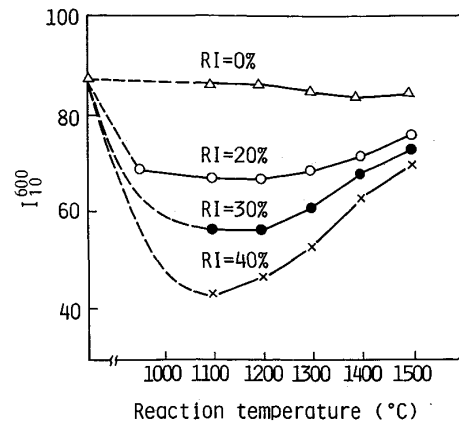


Fig. 4. Relationship between reaction temperature and strength after reaction.

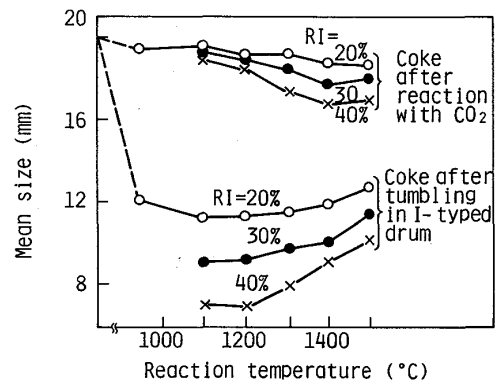


Fig. 5. Relationship between reaction temperature and mean size.

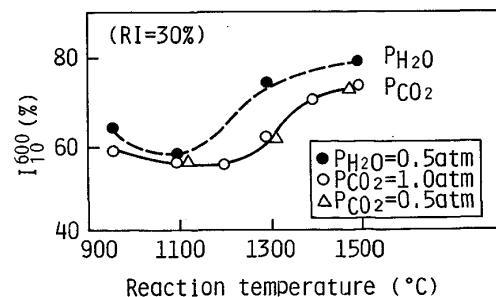


Fig. 6. Comparison of strength of coke after CO_2 and H_2O reaction.

うに H_2O 反応後強度も 1100°C 前後に極小値があるが、 $1100\sim 1500^\circ\text{C}$ の全範囲で H_2O 反応後強度は CO_2 反応後強度に比べて高い。 Fig. 7 に反応後および I 型ドラム処理後の $+9.52\text{ mm}$ 塊コークスの気孔率と反応温度との関係を示した。反応温度が高くなるほど反応後および I 型ドラム処理後の $+9.52\text{ mm}$ 塊コークスの気孔率の増加は少なくなるが、 H_2O 反応と CO_2 反応とを

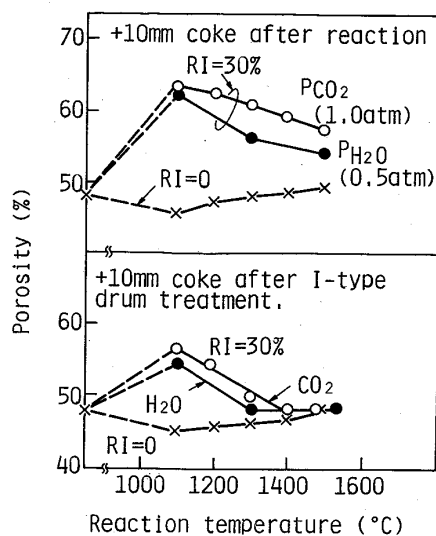


Fig. 7. Comparison of porosity of coke after CO_2 and H_2O reaction.

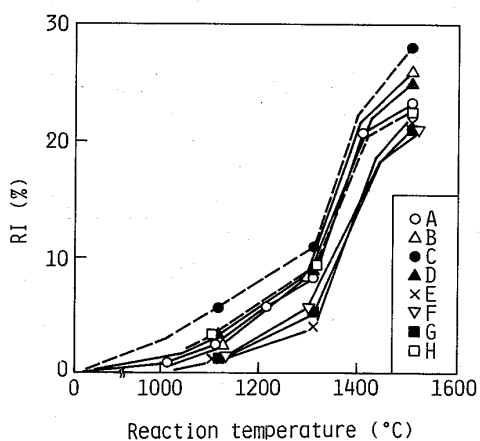


Fig. 8. Gasification of coke on heating.

比べると前者の方が気孔率の増加は少ない。これは、温度が高くなるほど塊表面部のみが反応し、かつ、 H_2O 反応は CO_2 反応に比べてその傾向が顕著であることより、 H_2O 反応の方が、 CO_2 反応に比べて塊内部に反応が進行しにくいことを示している。このため H_2O 反応後強度が CO_2 反応後強度に比べて反応後強度が高くなっている。

以上、反応後強度の面から見ると高炉内でのコークスの反応劣化は CO_2 反応劣化で評価しておけば間違いのないものと考えた。

3.2 高炉内条件下によるコークスの CO_2 反応劣化

Table 1 に示した 8 種コークスについて昇温反応 ($\sim 1500^\circ\text{C}$) を行い反応量、反応後強度の変化状況を調べた。

1) 昇温過程での反応量: Fig. 8 に示すように、

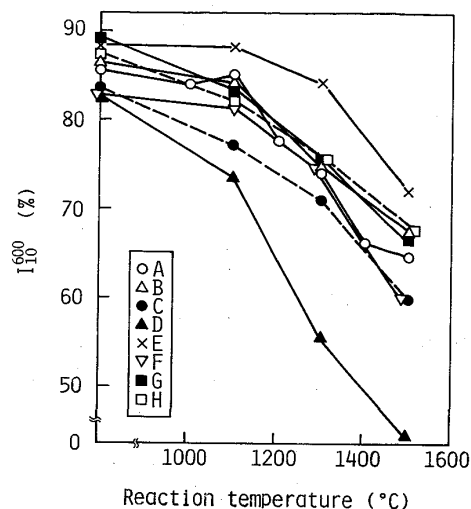


Fig. 9. Relationship between reaction temperature and I_{10}^{600} .

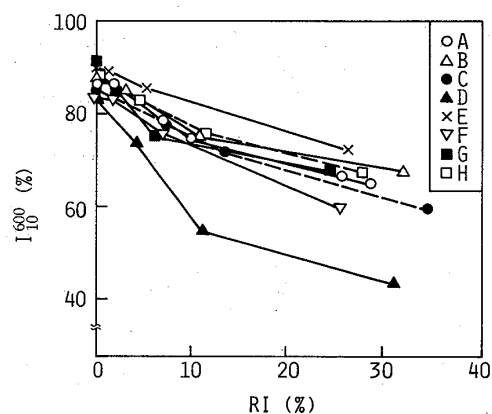


Fig. 10. Relationship between RI and I_{10}^{600} .

1100°C で 2~7%, 1300°C で 5~13%, 1500°C で 24~34% であり、反応性の高いコークスはいずれの温度領域でも反応量が多い。

2) 反応量と反応後強度: Fig. 9 に昇温過程での温度と強度との関係、Fig. 10 に反応量と強度との関係を示した。温度が高くなり反応量が増加するにつれて強度は低下するが、同一反応量でもコークスの種類によって強度に差が認められる。

4. 考 察

4.1 コークスの反応形態

コークスの CO_2 との反応に伴う強度低下現象が反応温度によって異なることから塊コークスの反応形態について検討した。

1) 気孔率の変化: Fig. 11 に反応後および I 形ドラム処理後の +9.52 mm コークスの気孔率の関係を示し

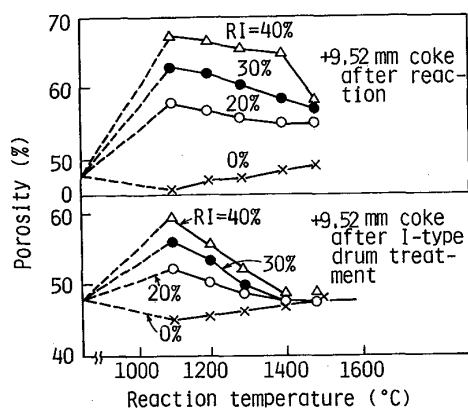


Fig. 11. Relationship between reaction temperature and porosity of coke.

た。RI=0% で熱処理のみのコークスは温度が高くなると気孔率が多少高くなる傾向を示している。

一方、CO₂ 反応を受けたコークスの気孔率は反応量が多いほど高くなるが、反応量を一定にすると反応温度が高いほど気孔率は低くなる。I 形ドラム処理後の +9.52 mm コークスについてみると、1300°C までは熱処理のみのコークスに比べて反応量が多いほど気孔率は高いが、1400°C 以上では RI=20~40% のコークスでも反応の多少にかかわらず熱処理のみのコークスとほぼ同等の気孔率を示している。

以上のことから、温度が高くなるにしたがって、反応は塊コークス表面に集中し、反応を受けた部分の劣化が進み I 形ドラム処理で摩耗しやすくなる。反面、塊コークス内部は反応温度が高くなるにしたがってほぼ未反応の状態に保たれるものと判断される。

2) コークス塊の反応モデル：気孔率の変化状態より塊コークスと CO₂ との反応進行過程を Fig. 12 に示すような単粒子反応モデル¹¹⁾ で検討した。

その結果の一例を Fig. 13 に示す。この図は RI=30% の場合で、A 部は CO₂ との反応によるガス化のため消滅した部分、B 部は反応後は塊状を保っているが I 形ドラム 600 回転後 -9.52 mm に粉化してしまう部分、C 部は I 形ドラム回転後も塊状を保っている部分である。なお、図中 A, B, C 部の数字は各部のガス化率 (Gi)¹¹⁾ を示した。ガス化率は 1100°C では B 部が約 30%, C 部が約 20% であるが、温度が高くなると、特に C 部のガス化率は低くなり、1400°C 以上では 5% 以下となる。また、B 部は I 型ドラム 600 回転で粉化した部分のガス化率を示すものであるが、温度が高くなるほど粉化した部分のガス化率は低くなっている。これはコークスの高温劣化によるものと推定される。

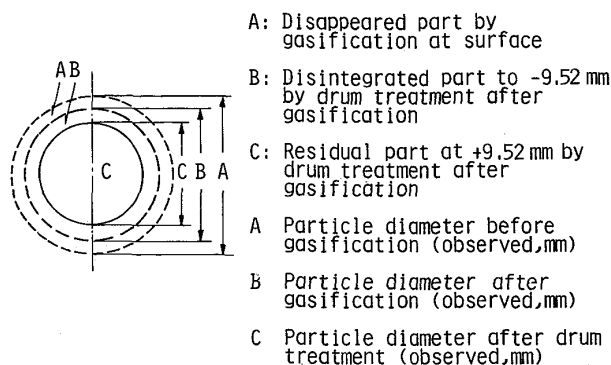


Fig. 12. Reaction model of a single particle coke.

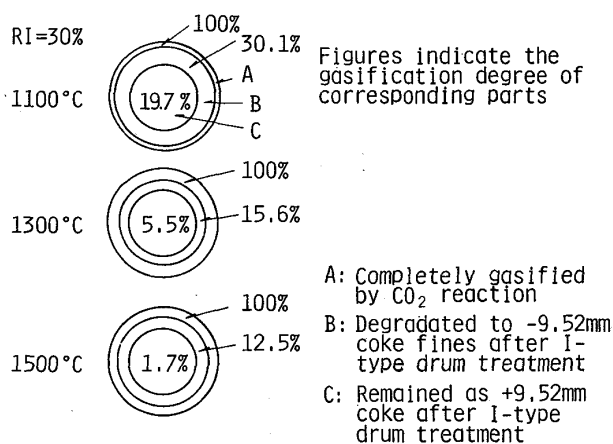


Fig. 13. Reaction model of lump coke with CO₂ gas.

Table 3. Reactivity of each coke texture (%).

Temp. (°C)	Weight loss (%)	Isotropic	Fine mosaic	Coarse mosaic	Fibrous	Leaflet	Fragment fusit
1000	24.6	42.2	62.7	0	0	0	33.9
1600	23.8	20.8	32.5	17.6	0	15.3	30.5

以上の解析からも、温度が高くなると塊表面近傍の反応が優勢になり、塊内部では反応の進行が非常に遅くなっていることが証明される。

3) CO₂ との反応に対するコークス組織の選択性^{12)~16)}：コークスの光学的異方性組織と CO₂ との反応における温度の影響を 1000°C と 1600°C で比較した。Table 3 は両反応温度ともほぼ同じ反応量 (約 24%) を与えたときの各組織別の反応率を示したものである。この結果によると 1000°C では等方性、微粒モザイク組織などが選択的に反応されるが、1600°C になると 1000°C では反応しにくい粗粒・モザイク、葉片状組織も反応していることがわかる。

4) コークス種類の差による反応形態の差：Table 1

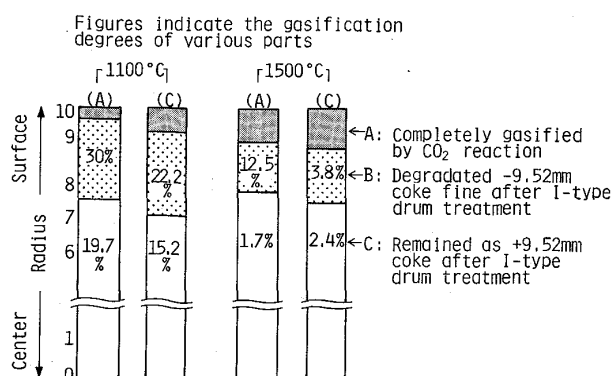


Fig. 14. Difference of reaction state for each coke.

に示す A, C コークスで検討した。Fig. 14 に塊コークスの CO₂ 反応の進行状況を示した。この図から明らかなように 1100°C では試料 C は A に比べて塊表面からの反応が顕著に進行しているとともに、1500°C で比較すると I 形ドラム処理によつて -9.52 mm に粉化する B 部のガス化率が試料 A は 12.5% であるのに対し C は 3.8% と極端に低い。

試料 C は A に比べ未反応芯モデル形¹⁷⁾ の反応進行状況を示すが、熱的劣化の影響も大きい。これは、C コークスは A コークスに比べ気孔壁の反応性は高いが、気孔率が低く CO₂ が塊内部まで侵入しないためおよび気孔壁の強度が低いと判断される。

以上、述べた 1)~4) の点から CO₂ との反応によるコークスの強度低下は温度別の反応形態によつて次のように整理できる。

(1) 1300°C までの反応: コークスの異方性組織の選択反応により、反応が塊内部まで進行し、反応量が強度低下に影響する。

(2) 1300~1500°C 間での反応: コークス塊は表面から均一に反応し、反応部はガス化消滅するとともに、コークス塊内部は未反応状態を保つ。さらに高温処理されることによつてマイクロストレングスが向上し、気孔率が低下するため反応量が直接強度低下に影響しない。

4.2 コークスの反応劣化におよぼす反応履歴の影響

1500°C までの昇温過程で測定された反応に伴うコークスの強度低下から、各温度領域 (RT~1100, 1100~1300, 1300~1500°C) での反応後強度の低下幅 [ΔI , 例 $\Delta I = I_{10}^{600}(RT) - I_{10}^{600}(1100)$] と反応量 [ΔRI , 例 $\Delta RI = RI(1100) - RI(RT)$] との関係を求め Fig. 15 に示した。各温度領域での反応後強度の低下幅は RT~1100°C および 1100~1300°C 間の反応では反応量が多いほど大きくなっている。一方、1300~1500°C 間の反

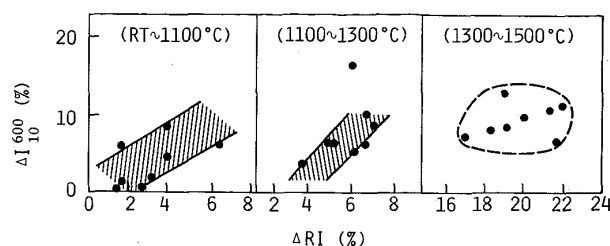


Fig. 15. Relationship between RI and ΔI_{10}^{600} .

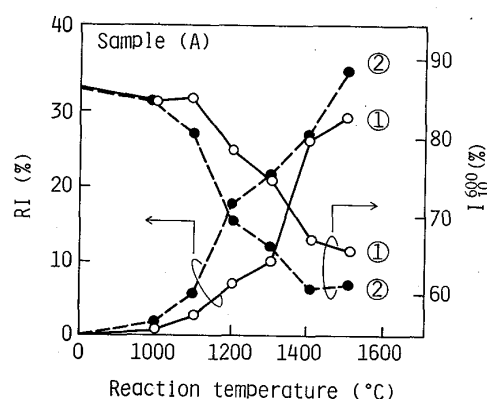


Fig. 16. Change of I_{10}^{600} for two different gasification by CO₂ in the heating up conditions.

応では、 ΔI と ΔRI との間には一定の関係が認められない。

これまで述べた点からコークスの CO₂ との反応に伴う強度低下は 1300°C 近辺の温度域を境にして差異のあることが明らかになった。そこでコークスの反応劣化におよぼす反応履歴の影響をみるため、Table 1 の試料 A を用いて実験を行い Fig. 16 に示すような結果を得た。Fig. 16 の①は Table 2 の条件で、②はヒートパターンは Table 2 の条件で、雰囲気気条件は RT~1500°C まで CO₂=1.5 Nl/min, N₂=3.5 Nl/min で得られた結果である。

この結果から、昇温過程における反応で、1400°C までの累計反応量は同じでも、1300°C までの反応量が多いほど 1400°C での反応後強度は低くなる。その後さらに 1400~1500°C 間の反応量を変化させても強度の変化はわずかであり、二つのケースの強度差は 1300°C 付近までの反応によつて生じた強度低下をそのまま維持している。

君津 3 高炉での CSR 評価試験時¹⁸⁾ に炉腹部サンプラーを使用し炉内コークスを採取、コークスの粒度分布と +15 mm コークスを使用して炉内温度推定を行つた。Fig. 17 に炉腹部コークス (+15 mm) の推定温度と -3 mm 粉コークス含有量との関係を示した。推定温度が低

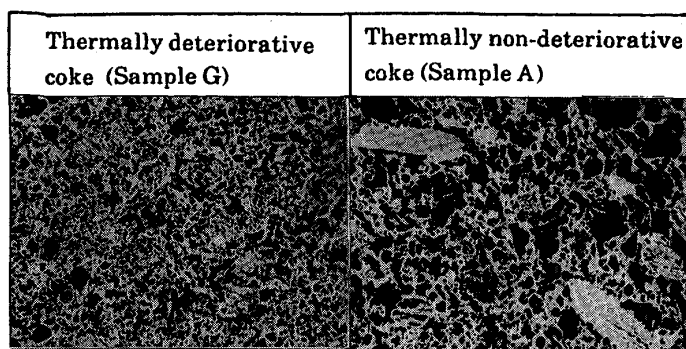


Photo. 1. Relationship between thermal deterioration and coke structure before treatment.

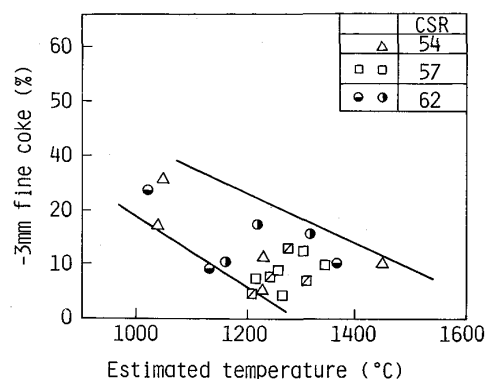


Fig. 17. Relationship between estimated temperature and -3 mm fine coke content.

いものほど粉コークス量が多くなる傾向がみられる。

これらの結果より、昇温反応条件下のコークスの劣化は 1300°C 以下の反応履歴に大きく影響されることが明らかであり、高炉内におけるコークスの CO_2 との反応劣化は、 1300°C 近辺までのソリューション・ロス量を少なくすることによって抑制できる可能性がある。

4.3 コークス品質と CO_2 反応後強度との関係

Fig. 3 に Table 1 の試料 A を用いて求めた反応温度別の反応量 (RI) と反応後強度 (I_{10}^{600}) の関係を示した。いずれの温度でも強度と反応量は、 $I_{10}^{600} = b - a \cdot RI$ の関係がある。また、温度と a, b の係数との関係を調べてみると温度が高くなると a, b の係数とも小さくなる傾向が認められる。ここで、 a を反応劣化指数 b を熱的劣化指数と定義した。 a が小さいほど反応劣化の小さいコークスであるが、(1) 1100°C では、JIS 反応性が低いほど a は小さい。(2) 1300°C 以上になると、JIS 反応性および気孔率が高いほど a が小さい。これは、高温になると反応形態が境膜拡散律速へと変わるため気孔壁の反応性が高いものほど表面反応が強く進行し塊内部はほぼ未反応状態に保たれるためと推定される。 b が大きいほど熱的劣化の小さいコークスであるが、 b は

$1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲では JIS 反応性と MSI が低く、気孔率が高いほど大きい。しかし、温度が上昇しても b が低下しないコークスもある。Photo. 1 に熱的に劣化するコークスと、しないコークスの顕微鏡下での構造を示した。熱的に劣化しないものは、するものに比べて、コークスのマイクロ構造が均一であることがわかる。

4.4 $\sim 1500^\circ\text{C}$ までの高温における熱間性状の優れたコークスについて

高炉内でコークスがソリューション・ロス反応をうける 1500°C までの範囲での熱間性状について検討した。反応劣化は気孔壁の反応性が大きく影響し、低温 (1100°C) では反応性が低いものほど反応劣化は小さいが、高温 ($1300, 1500^\circ\text{C}$) では反応性が高いものほど反応劣化は小さい。これは温度によつてコークスと CO_2 との反応形態が変わるためであり、化学反応律速領域では反応性の低いものが反応劣化は小さいが、気孔内拡散および境膜拡散律速では反応性の高いものほど塊表面からの反応が著しく進行し塊内部の反応を遅らせるため、反応劣化は小さくなるものと判断される。熱的劣化は反応性の低いものほど小さいが、同一のコークス品質でもコークスのマイクロ構造の均一なものほど熱的劣化は小さい。熱間性状の優れたコークスとは CO_2 反応劣化および熱的劣化の小さいものであるが、マイクロ構造が均一で、構造物として一定の強度を有し、気孔壁の性質としては反応しやすいコークスであると考えられる。

5. 結 言

高炉高温部におけるコークスの挙動に対して重要な役割を持っている CO_2 によるコークスの反応劣化について検討し、次のような結果を得た。

1) コークスの CO_2 との反応による劣化は、 CO_2 と反応するときの温度によつて大きく異なる。

2) 1300°C までの反応：コークスの異方性組織の選択反応性によつて、反応がコークス塊内部まで進行し、そのため、反応量がコークス強度低下に影響を及ぼす。

3) 1300°C から 1500°C までの反応: コークス塊は, 表面から均一に反応, 塊内部はあまり反応しない状態に保たれるため, 反応量がコークス強度低下に影響しない.

4) 反応によるコークスの強度低下に対しては 1300°C 付近までの反応が支配的である.

5) コークスの CO₂ による反応劣化は 1300°C 以下での CO₂ との反応量に依存するため, この温度領域における反応量を減らすことができれば, これが高炉内のコークスの劣化抑制の手段となりうる.

6) 熱間性状の優れたコークスとしてはマイクロ構造が均一で, 一定の構造強度を有し, 気孔壁の反応性が高いものが望ましい.

文 献

- 1) 藤田英夫, 聖山光政, 西田清二: コークス・サーキュラー, **29** (1980), p. 218
- 2) 藤田英夫, 聖山光政, 西田清二: 燃料協会誌, **61** (1982), p. 109
- 3) 木庭敬一郎, 坂田康二, 井田四郎: コークス・サーキュラー, **28** (1979), p. 311
- 4) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1810
- 5) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1365
- 6) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 488
- 7) P. ARENDT, W. ROHDE and R. WARTMANN: Proc. Ironmaking Conf., **44** (1985), p. 207
- 8) 重野芳人, 洪 明在, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **70** (1986), S43
- 9) 上条綱雄, 北村雅司, 岩切治久, 中村 力: 鉄と鋼, **72** (1986), S44
- 10) 岩永祐治, 高谷幸司: 鉄と鋼, **72** (1986), S909
- 11) 西 徹, 原口 博, 美浦義明: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 43
- 12) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村秀雄: 燃料協会誌, **49** (1970), p. 744
- 13) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村秀雄, 本田英昌: 燃料協会誌, **48** (1969), p. 920
- 14) J. W. PATRICK, M. J. RAYNOLDS and F. H. SHAW: Fuel, **52** (1973), p. 198
- 15) 小嶋鴻次郎, 西 徹, 山口徳二, 仲摩博至, 井田四郎: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 570
- 16) 宮川亜夫, 嵯峨三男, 谷原秀太郎: 燃料協会誌, **56** (1977), p. 337
- 17) 井本立也: 化学工学 (1969), p. 23 [日刊工業社]
- 18) Y. ISHIKAWA, M. KASE, Y. ABE, K. ONO, M. SUGATA and T. NISHI: AIME, Ironmaking Proceedings, **42** (1983), p. 357