

論 文

ソリューションロス反応に起因する塊内強度分布
を考慮した高炉内コークス粒径変化の推定

上條 綱雄*・岩切 治久*・木口 淳平*²
矢場田 武*²・田中 英年*³・北村 雅司*⁴

Estimation of Coke Degradation in the Blast Furnace Considering the Strength Distribution in the Lumpy Coke by Solution Loss Reaction

Tsunao KAMIJO, Haruhisa IWAKIRI, Junpei KIGUCHI, Takeshi YABATA,
Hidetoshi TANAKA and Masaji KITAMURA

Synopsis :

The deadman coke was sampled by the core probe from Kobe No. 3BF at shutdown. On the basis of the sampling results, the decrease of coke size by solution loss reaction was evaluated from the coke degradation model considering the strength distribution.

The main results obtained are as follows.

- 1) The coke size decreases by the degradation of reacted layer near the coke surface by solution loss reaction.
- 2) The accumulation of fine coke in the deadman is derived from the solution loss reaction zone rather than the raceway by evaluating temperature hystory. This affects the permeability in the blast furnace.
- 3) The decrease in coke size calculated from the coke degradation model, which takes into account the critical strength of 20×10^5 Pa, results in the average of 10×10^{-3} m and is similar to the sampling results in the blast furnace. Consequently, this model is possibly applied to the criterion of estimating coke degradation in the blast furnace.

Key words : coke ; core probe ; simulation ; solution loss reaction ; tensile strength ; reactivity ; blast furnace.

1. 緒 言

低成長下における製鉄コストの徹底的な低減のために高炉に必要な原料品質基準を、炉内挙動に基づいて合理的に見直すことが要求されている。

解体調査以降、稼動中高炉でのベリーゾンデ¹⁾、羽口ゾンデ²⁾などの各種センサーを用いた高炉下部領域での調査が行われ、下部での気体、液体、固体相互の関係や炉上部との関連性が明らかになりつつある。

一方、高炉内に存在する粉の挙動に注目し、羽口部レースウェイ奥の粉率分布と炉況との関係³⁾、ベリー部での粉の蓄積とコークス熱間性状 (CSR) との関係⁴⁾、また

基礎的に充填層内の粉の流動特性からコークス粉の蓄積の検討⁵⁾などがなされているものの、コークス粉の発生、消滅機構を含め高炉内でのコークス粒径低下の機構は十分解明されているとはいえない。

羽田野ら⁶⁾は小型熱間性状試験 (SL) を基準にした実験室的検討から、ソリューションロス反応による性状評価モデルを導き、高炉内の粒径変化を推定している。原ら⁷⁾は燃焼粉化性試験装置により反応が伴う粉化性を調べた。

著者らは、高炉内コークス劣化機構に基づく適正で真に必要なとするコークスの品質を把握するために、休風時に羽口部より炉内コークスを採取し、高炉内で発生した

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 20 日受付 (Received Mar. 20, 1987)

* (株)神戸製鋼所 材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所 神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.)

*³ (株)神戸製鋼所 鉄鋼生産本部生産技術部 (Technology Administration Department, Iron & Steel Production Division, Kobe Steel, Ltd.)

*⁴ (株)神戸製鋼所 技術情報企画部 (Technical Information & Planning Department, Kobe Steel, Ltd.)

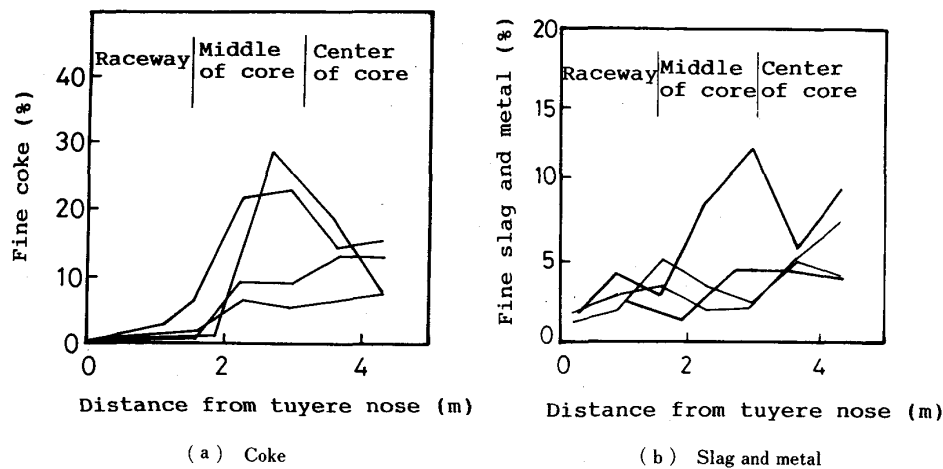


Fig. 1. Radial distribution of fine at tuyere level.

コークス粉の移動状況とコークスの劣化状況を調査した。

その結果をもとに、ソリュージョンロス反応によるコークス塊内反応率分布、および実験室的な強度分布の検討から、高炉内のコークス粒径変化を推定するモデルを作成した。

2. 高炉内調査

2.1 試験方法

神戸 No. 3 BF において、1984 年 12 月から 9 回にわたり羽口部より炉の中心部まで挿入できる炉芯ゾンデを用いて、予定休風時に高炉内容物を採取した。炉芯ゾンデの構造は、非水冷式鋼管で内径 0.2 m、長さ 7.8 m、試料採取口として 0.12×0.3 m のポケットを 7 箇所設けてある。試料は採取後 N₂ 冷却する。

採取試料はスラグ、メタル、コークスおよび -3×10^{-3} m 粉に分離した後、 -3×10^{-3} m 粉中の炭素量と M.Fe 量を分析し、コークス中の灰分は炉内中間部の塊コークスの平均値 12% に代表させて -3×10^{-3} m コークス粉量を求める。

コークスの履歴温度は X 線回折像より求めた結晶子 (L_c) から推定し、試料には -3×10^{-3} m コークス粉と、採取コークスの平均粒径に近い $20 \sim 25 \times 10^{-3}$ m のコークス塊を用いた。

コークス塊内部の半径方向の反応率分布は、I 型ドラム試験機 (0.13 mφ×0.7 m, 30 rpm) を用い、回転によりコークス表面から均一に粉化するものとして、 $20 \sim 25 \times 10^{-3}$ m のコークス約 0.2 kg を 50~10 000 回転させ、50 回転ごと、1 000 回転以上は 2 000 回転ごとに試料を取り出し、ふるい分析によりコークス平均粒径を測定し、そのたびごとに発生した粉の灰分量と TiO₂ 量の収支か

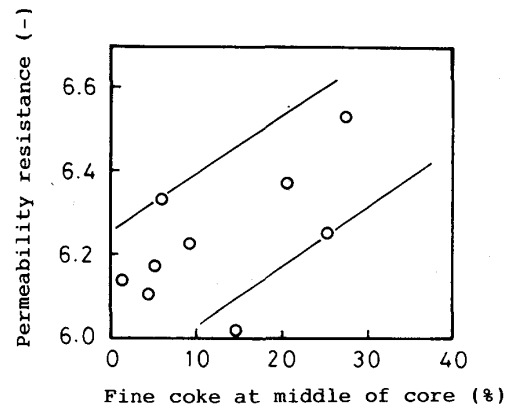


Fig. 2. Relation between amount of fine coke at middle of core and permeability resistance.

ら反応率を換算し求めた。

2.2 炉内粉率分布

羽口レベルにおける -3×10^{-3} m 粉の半径方向の分布を Fig. 1 に示す。高炉の半径方向を羽口先から 1.5 m のレースウェイ部、1.5~3 m の炉内中間部、3 m から炉中心までの炉内中心部の 3 個所に分割すると、コークス粉率は炉内中間部から増加し始め、特に、2~3 m の領域では調査期間中 5~30% の間で変化している。また、スラグ、メタル量も大きく変化し、中間部で粉の蓄積の高い時期は通気抵抗が高くなる傾向がある。

2.3 炉況に及ぼす粉蓄積の影響

コークス粉の蓄積が炉況に及ぼす影響を、炉内中間部の -3×10^{-3} m コークス粉率と通気抵抗指数 (K 値) との関係で調べ Fig. 2 に示す。通気抵抗指数は (1) 式で表される⁸⁾。

$$K \propto \frac{P_b^2 - P_r^2}{V_{Bosh}^{1.7}} \quad \dots \dots \dots (1)$$

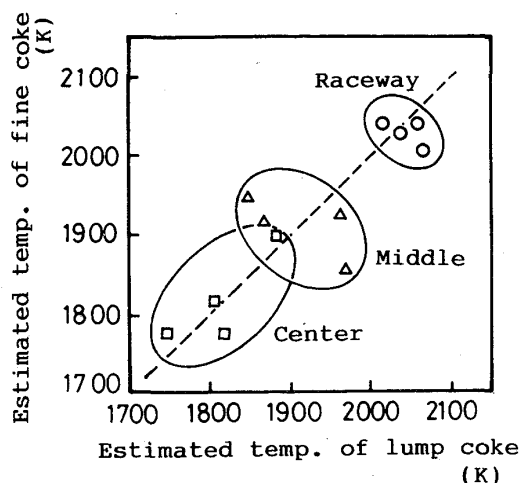


Fig. 3. Relation between estimated temperature of lump coke and fine coke.

ここで, P_B : 送風圧 (Pa), P_T : 炉頂圧 (Pa), V_{Bosh} : ボッシュガス量 (Nm^3/s) である.

Fig. 2 より, 炉内中間部の粉率が低下すると通気抵抗も低下することから, 炉芯部充填層内の粉の蓄積状況と関係のあることがわかる. なお, 調査期間中の羽口風速は $210\sim 230 \text{ m/s}$, 微粉炭吹込み量は鉄鉄 1 t 当たりほぼ 80 kg で一定であった.

3. コークス粉の蓄積機構

炉芯部へのコークス粉の蓄積機構を, (1) 同一サンプリング位置におけるコークスの塊と粉の履歴温度差, (2) 未燃微粉炭の存在量, から推定する.

3.1 結晶子から推定したコークス履歴温度

Fig. 3 にコークスの塊と粉の結晶子から推定した履歴温度の関係を示す. レースウェイ部では $2000\sim 2100 \text{ K}$, 炉内中間部の羽口先から $2\sim 3 \text{ m}$ の領域では $1850\sim 1950 \text{ K}$, 炉内中心部では $1750\sim 1900 \text{ K}$ の範囲にある. この中で, レースウェイ部と炉内中心部ではコークス塊と粉の温度差は同程度で, ほぼ同じ履歴を経てきたとみなすことができる. しかし, コークス粉量の変動が大きい中間部では塊と粉の温度は図中の $1:1$ の案分線からのずれが大きくなり, 両者の履歴が必ずしも同一ではないことがうかがえる.

そこで, 炉芯内へのコークス粉の移動について検討した. レースウェイ部から採取した履歴温度 2050 K のコークス粉と高炉装入前のコークス粉および 1850 K のコークス粉を混合して, 見掛け上推定される履歴温度を Fig. 4 に示す. レースウェイ部のコークス粉の混合率が増加すると, 見掛け履歴温度は急激に増加し, 50% 以上の混合率では 2000 K を超えてレースウェイ部と同程

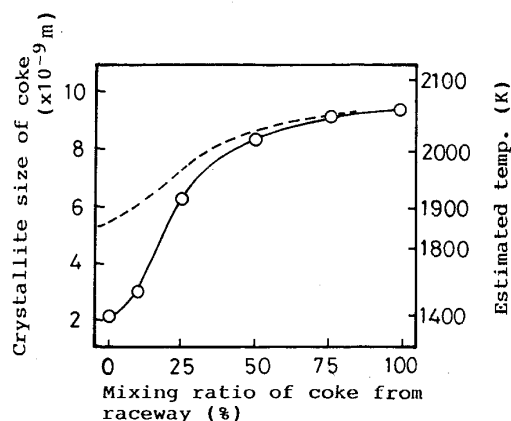


Fig. 4. Effect of mixing of coke from raceway on apparent change of crystallite size of coke.

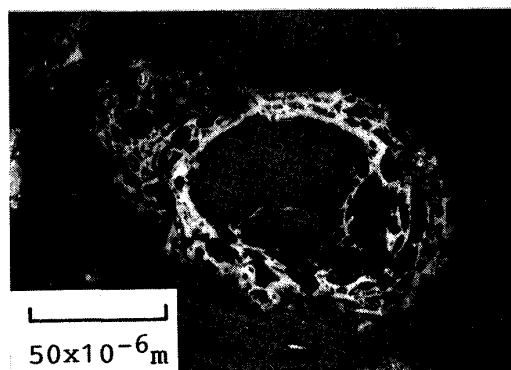


Photo. 1. Micrograph of unburned pulverized coal in the blast furnace.

度になる. Fig. 3 で中間部の粉の見掛け履歴温度が塊より約 100 K 高い約 1950 K の場合について, レースウェイ部の粉の混合率は Fig. 4 の関係 (破線) から, 1850 K の粉に約 25% 混合していることが示される.

3.2 未燃微粉炭

微粉炭の多量吹込みにより発生すると考えられる未燃微粉炭の蓄積状況を調査した.

高炉内から採取した試料の $1\times 10^{-3} \text{ m}$ 粉を浮選してメタル, スラグを取り除き, 偏光顕微鏡観察による形態分析と, 気孔のあるスラグと区別するために, EPMA による組成分析から未燃微粉炭の同定をした.

微粉の石炭を $1\sim 10^4 \text{ deg/s}$ の昇温速度で 1273 K まで N_2 雰囲気中で急速加熱した結果⁹⁾によると, 石炭中の揮発分の急激な発生と膨張により石炭粒子が中空のバルーン状になる. 昇温速度が早いほどバルーンの殻である気孔壁中に小さな二次気孔が形成され, 気孔壁はより薄くなる.

高炉内での石炭粒子の昇温速度は不明であるが, ほとんど燃焼を受けずに急速加熱された微粉炭 (チャー) は

形態, EPMA による Al, Si, Ca の分析結果からみて Photo. 1 のような組織をしているとみなすことができる。

炉内半径方向のバルーン状の微粉炭は炉内中間部で、 $-3 \times 10^{-3} \text{ m}$ コークス中に 0.3% 認められるだけであった。

以上の結果から、炉芯部のコークス粉はレースウェイ部より温度の低い滴下帯もしくはその上部で発生し、降下してきたものが大半であると推察される。

4. コークス粉の発生機構

Fig. 5 に、採取コークスの平均粒径に近い $20 \sim 25 \times 10^{-3} \text{ m}$ のコークス塊内の半径方向反応率分布を示す。コークス塊の表面近傍では平均で 30~40% 程度反応した組織が残存している。これは、40% 以上反応した部分が塊表面から剥離したことを示唆している。さらに、無次元半径 0.8 以内の中心領域ではほとんど反応していないことから、高炉内での反応は表面反応、すなわち拡散律速段階の温度域に相当する融着帯近傍でのソリュージョンロス反応が支配的であると考えられる。

実験室的にガス化したコークスの気孔壁にはマイクロポ

アが増加し、顕微鏡下の反射率が低下する。これを利用して、コークスの粒度別の組織観察結果によると (Fig. 6), 全般的に炉内中心部のコークスほど未反応部が増加しており、Fig. 5 と合わせると高炉内の昇温パターン、半径方向のソリュージョンロス量分布の影響が認められる。

レースウェイ部ではコークス中灰分の還元揮発により気孔壁にピットが形成される熱的に劣化した組織が多い。温度が低く、灰分の還元揮発の少ない中間および中心部では粉コークスはいずれの領域でも反応が著しい。これはソリュージョンロス反応により生成したコークス塊の反応層が表面剥離したかもしくは粒径に依存した反応速度の違いによる結果であろう。

5. 高炉内コークス粒径変化の推定

炉内サンプリング結果より、高炉内のコークスの劣化に対してソリュージョンロス反応が大きく影響していることが明らかになった。そこでこの結果をもとに、ソリュージョンロス反応による高炉内コークス粒径変化をコークス物性および高炉内条件から推定した。

5.1 モデルの構成

高炉 2 次元ガス流れモデル¹⁰⁾とソリュージョンロス反応モデルにより高炉内の CO_2 濃度、温度等を推定す

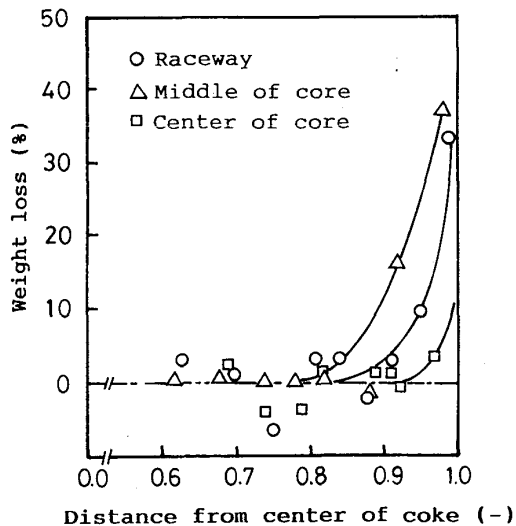


Fig. 5. Radial distribution of weightloss loss in lump coke from tuyere level.

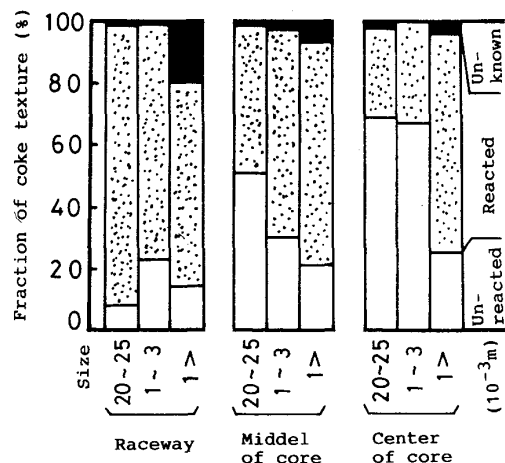


Fig. 6. Comparison of reacted coke texture between lump and fine coke at tuyere level.

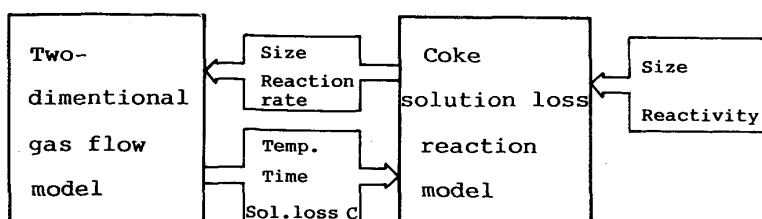


Fig. 7. Relation flow between BF simulation model and coke solution loss reaction model.

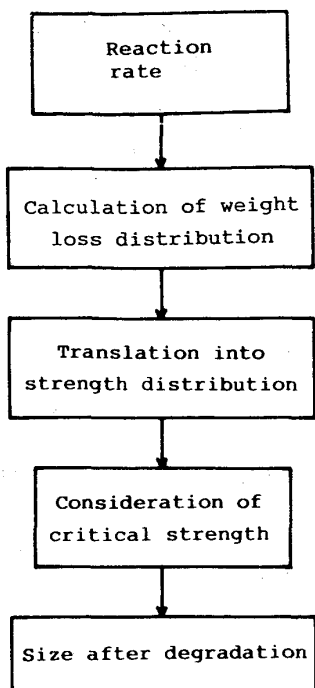


Fig. 8. Concept flow of coke degradation model.

るための思考フローを Fig. 7 に示す。コークス性状のパラメーターは粒径および反応速度であり、それぞれコークス種類により変化する。

ここで得られる高炉内条件を用いるソリューションロス反応による粒径推定モデルは Fig. 8 の構成となつてゐる。CO₂ との反応によりコークス塊内に反応率分布が生じ、それに伴い強度分布が生ずる。その結果、限界強度以下になつた反応層は炉内を降下中に表面より剥離する状況をシミュレートしている。

5.2 粒径推定モデル

5.2.1 コークス塊内反応率分布

小林ら¹¹⁾のコークス粒内拡散モデルをもとにして、コークス塊内の反応率分布を求める。

前提条件は小林らとほぼ同一である。

(1) 酸化の化学反応速度、ガスの粒子内有効拡散係数は同一温度の反応過程で一定

(2) ガスの細孔内拡散は分子拡散

(3) コークスの粒子径は反応中一定で、反応率が 100% でも見掛け上不变

(4) 粒子内は等温、等圧

コークスの化学反応速度式は、N₂ の多い高炉中で比較的良く適用できる¹²⁾ TURKDOGAN-VINTERS の式¹³⁾ ((2) 式) を用い、反応速度定数 K_1 および吸着平衡定数 K_2 は $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ のコークスについて実験室的に求めた。反応ガス組成は CO-CO₂ 系: $P_{\text{CO}_2} = 0.2, 0.4, 0.6,$

1.0, CO₂-N₂ 系: $P_{\text{CO}_2} = 0.2, 0.6$ とし、反応温度は 1223 K, 1273 K, 1323 K および 1373 K である。

$$R_M^0 = \frac{K_1(y - y_e)}{1/P + K_2(1 - y)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 K_1 : 反応速度定数 ($\times 10^{-2}/60 \text{ mol/kg} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$), K_2 : 吸着平衡定数 ($\times 10^{-5}/\text{Pa}$), y : CO₂ モル分率 (—), y_e : CO₂ のブルドワ平衡モル分率 (—), P : 全圧 ($\times 10^5 \text{ Pa}$)

粒内における CO₂ ガス濃度分布を与える式は (3) 式で、

$$\frac{d^2y}{dX^2} - \frac{1}{(1+y)} \left(\frac{dy}{dX} \right)^2 + \frac{2}{X} \left(\frac{dy}{dX} \right) = \phi^2 f(y) \dots (3)$$

$$\phi = R(x/D_e)^{1/2}$$

$$x = 60 \cdot Rg \cdot T \cdot \rho_a \cdot P^2 \cdot K_1$$

$$f(y) = (1+y)(y-y_e)/[P(1/P + K_2(1-y))]$$

$$X = r/R$$

得られた CO₂ 濃度分布を用いて、任意の位置の反応速度 $R_{M,r}^0$ を (2) 式で求める。t(s) 後の半径方向微小部分の炭素消失量 $\Delta V_{r,i}$ は

$$\Delta V_{r,i} = 1 - \exp \left[- \int_0^t R_{M,r}^0 dt \right] \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式を円周方向に積分すると、塊内の反応率分布が得られる。ここで、 R : 粒径 (m), r : 塊内の位置 (m), D_e : CO₂ の細孔内有効拡散係数 (m^2/s), ρ_a : コークスの見掛け密度 (kg/m^3) である。ただし、 D_e は気孔率によらず一定である。

速度定数および吸着平衡定数は、コークス反応性 (RI) 28.9% の A コークスで

$$K_1 = \exp(14835 - 20687 \times 10^3/T)$$

$$K_2 = \exp(-10816 + 15185 \times 10^3/T)$$

また、RI が 37.8% の B コークスは

$$K_1 = \exp(16316 - 21994 \times 10^3/T)$$

$$K_2 = \exp(-24055 + 31986 \times 10^3/T)$$

である。

Fig. 9 に $20 \times 10^{-3} \text{ m}$ の球状に切り出した A コークスの反応率曲線の実測値と計算値を示す。気孔率の影響も含め、実測値とほぼ一致している。

Fig. 9 の中の 1323 K, $P_{\text{CO}_2} 0.6 \times 10^5 \text{ Pa}$, 反応前の気孔率 45.4% のコークスを 20% まで反応させた場合の塊内の反応率分布の計算値と、I 型ドラムにより表面粉化させて求めた実測値との関係を Fig. 10 に示す。反応温度が低いので塊内部まで反応が進行し、表面層の反応率はあまり高くない。

5.2.2 コークス塊内強度分布

コークス塊内の反応率分布に対応した各微小部の強度

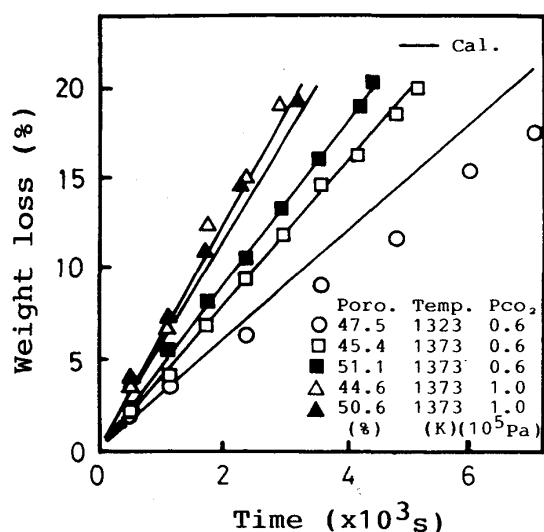


Fig. 9. Reaction curve of coke pellet.

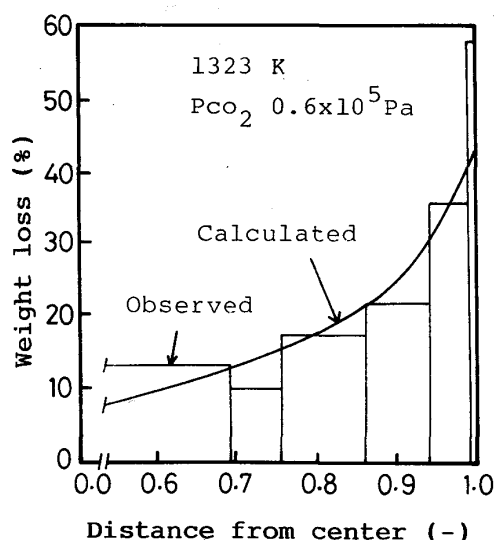


Fig. 10. Radial distribution of calculated and observed weight loss in coke.

を反応後の引張強度で推定した。ディスク状のコークス ($20 \times 10^{-3} \text{ m}\phi$, $7 \times 10^{-3} \text{ mt}$) を内部に反応率分布が生じないと考えられる化学反応律速段階の 1173 K , CO_2 $8.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ 中で所定反応量まで反応した後に間接的方法による引張強度を測定した。

コークスの引張強度 S_i (Pa) は、

$$S_i = \frac{2P'}{\pi \cdot l \cdot R'}$$

で表される¹⁴⁾。ここで、 P' : 荷重(N), R' : 試料径(m), l : 試料厚さ(m)である。

各反応率で得られた引張強度を WEIBULL プロットした結果を Fig. 11 に示す。確率 $[\ln \ln(1/(1-P))]$ と引張

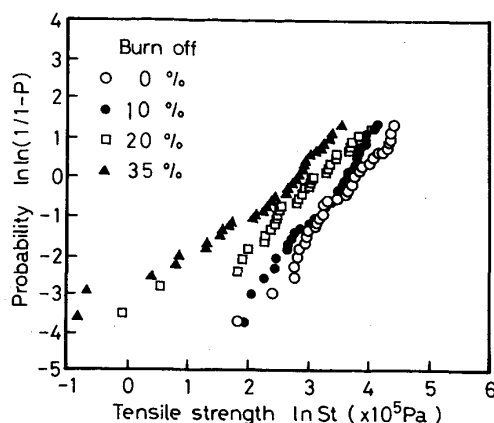


Fig. 11. WEIBULL plot of tensile strength of coke disc after reaction.

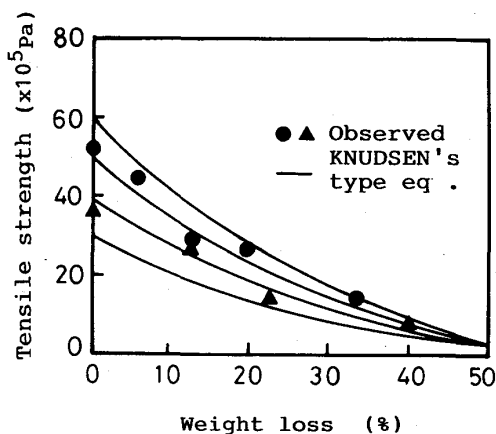


Fig. 12. Relation between weight loss and tensile strength after reaction.

強度 ($\ln S_i$) の間にはおよそ直線関係が成り立つ。したがって WEIBULL 分布¹⁵⁾に従うものとして整理し、代表値として確立密度関数の最大値 (並数) を用いた。Fig. 12 に反応量と反応後の引張強度の関係を示す。

反応による気孔率の増加を到達した反応量で置き換え、反応後の気孔率を $(P_0 + \beta \cdot r_i)$ とした。反応率が 60% に到達した微小部は強度 0 Pa すなわち自己崩壊¹⁶⁾すると仮定し気孔のない微小部分の強度を $S_{i0} \left(1 - \frac{r_i}{0.6}\right)$ として、KNUDSEN 型の式¹⁷⁾にあてはめ、(5)式を導いた。

$$S_i = S_{i0} \left(1 - \frac{r_i}{0.6}\right) \exp[-\alpha(P_0 + \beta \cdot r_i)] \dots (5)$$

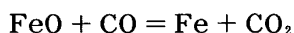
ここで、 S_{i0} : 気孔率 0% 時の引張強度 (Pa), r_i : 微小部の到達反応率 (—), P_0 : 反応前の気孔率 (—), α, β : 定数, である。Fig. 12 には (5) 式より求めた反応量 0% の引張強度が 60×10^5 , 50×10^5 , 40×10^5 , $30 \times 10^5 \text{ Pa}$ のコークスの反応量と引張強度の関係を実線で示した。

5・2・3 限界強度

Fig. 5 で羽口レベルのコークス表面の反応率が 30～40% であることより、大型高炉に装入されるコークスの引張強度が 60×10^5 Pa で、表面の反応率が 30% である場合、Fig. 12 から明らかなように 20×10^5 Pa 程度となりこれを限界強度とみなすことができる。すなわち、これ以下の強度になった反応層は羽口レベルに到達するまでにコークス塊表面より剥離（粉化）していく。本モデルでは劣化層の粉化を静的に取り扱い、反応中は劣化層の剥離は起こらず、反応後に限界強度以下の強度となった劣化層が粉化するとした。

5・3 高炉内粒度変化の推定

高炉モデルで設定している 1273 K 以上の直接還元域において、



の反応の組合せであるならば¹⁸⁾、コークスは高炉内で CO_2 ガスのソリューションロス反応のみにより劣化すると仮定できる。

高炉モデルとソリューションロス反応モデルにより得られた高炉内条件と、炉頂で実測した粒度分布を用い、A コークスの平均粒度変化を粒度推定モデルで求めた。Fig. 13 に炉内高さ方向の模式図で示す。ここで、コークスは炉の中心を降下し、ソリューションロス反応量は約 20% である。

同時に、加古川製鉄所 No. 1 BF の解体調査結果と、炉内サンプリングによる 5×10^{-3} m 以上の塊コークスの平均粒度も示している。 CO_2 ガスによる反応劣化で平均粒度は 10×10^{-3} m 近く低下し、サンプリング結果

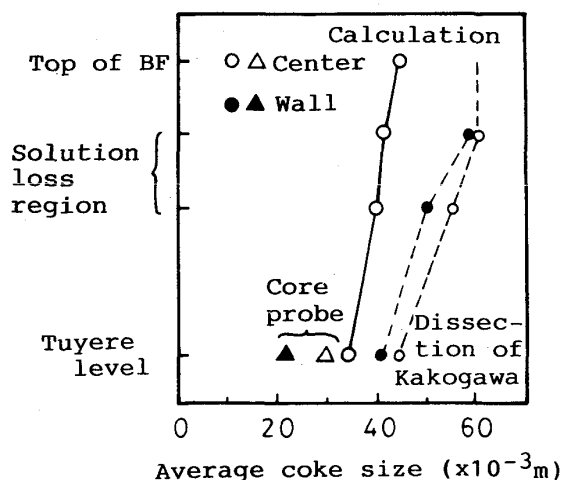


Fig. 13. Comparison of calculated coke size with sampled ones.

の中心部の値に近い。また、解体調査結果での粒度低下傾向と類似し、融着帯以下での大幅な粒度低下を本モデルで説明できることがわかる。したがって、本モデルはドラム強度、反応性、反応後強度、粒度などを総合的に評価する方法として活用できる。

5・4 粉化に及ぼす反応性の影響

高炉内のソリューションロス炭素量は、熱補償等の操業上のアクションによりコークスの反応性にかかわらずあまり大きく変化しないことから、コークスの平均到達反応率もほぼ一定であると考えることができる。すなわち、コークスの粉化性は同一反応量で比較する必要がある。

高炉内条件下で、化学反応速度が遅い A コークスと速い B コークスについて、粒度 40×10^{-3} m、見掛け密度 1000 kg/m^3 、反応前の引張強度 50×10^5 Pa、到達反応量 20% で同一の場合の塊内反応率分布と強度分布を Fig. 14 に、反応機構の模式図を Fig. 15 に示す。

B コークスの方が A コークスより表面反応になるため、粒度は反応後低下するが、反応した領域である反応

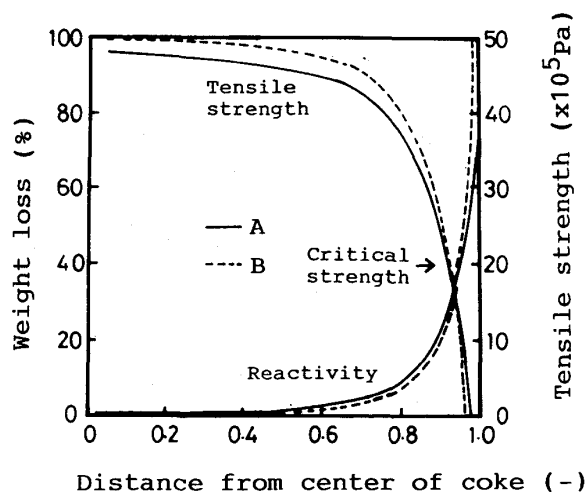
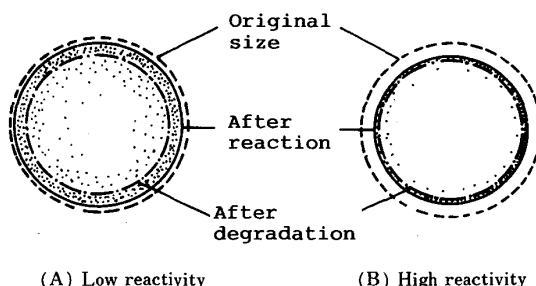


Fig. 14. Weight loss and strength distribution in the section of coke after 20% reaction.



(A) Low reactivity (B) High reactivity

Fig. 15. Schematic drawings of reaction model.

劣化層の幅は狭い。限界強度を $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ とすると、反応途中での表面更新を考慮しなければ、破壊後粒径は B コークスの方がわずかに大きい。

コークスの反応劣化は、コークス偏光組織成分に起因するとの報告¹⁹⁾もあるが、本モデルで取り扱ったように、均質な組織で引張強度が高ければ、反応性の高いコークスでも粉化しにくいコークスとして高炉で使用できることが推察される。

6. 結 言

炉芯ゾンデによる高炉内コークス性状調査から、

(1) コークスの粒径低下は、塊表面近傍のソリューションロス反応による粉化に起因する。

(2) 粉の履歴温度の推定から、炉芯内部に蓄積した粉はレースウェイよりむしろソリューションロス反応により発生した粉が大部分であり、高炉の通気性に影響を及ぼすことが明らかになった。

これらの結果をもとに、ソリューションロス反応による高炉内コークス粒径変化を推定するモデルを作成した。このモデルから、塊内反応率分布とそれから導びかれる塊内引張強度分布が得られる。

(3) サンプルング結果から得られた限界引張強度 $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ を用いると、羽口レベルまでに平均粒径で約 $10 \times 10^{-3} \text{ m}$ 低下し、炉内での粒径変化に近いことがわかった。すなわち、粒径推定モデルはコークス品質評価法として活用できる。

(4) コークスの粉化は反応劣化層の幅とその強度に依

存しており、反応性が高くても劣化層の強度を保持すれば高炉で使用できることが推察される。

文 献

- 1) 金森 健, 森下紀夫, 内田雅敏, 平尾藤一, 土井勇次, 宮辺 裕, 藤原 稔: 鉄と鋼, **68** (1982), S 784
- 2) 武田幹治, 田口整司, 福武 剛, 加藤治雄, 池田義俊, 才野光男, 中井歳一: 鉄と鋼, **72** (1986), S 70
- 3) 北村雅司, 岡本晋也, 上條綱雄, 佐藤 忠: 神戸製鋼技報, **34** (1984), p. 11
- 4) 野見山寛, 小島正光, 網永洋一, 中村文夫, 岩永祐治, 南沢 勇: 鉄と鋼, **70** (1984), S 73
- 5) 山岡秀行: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 44
- 6) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1365
- 7) 原 行明, 土屋 勝: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 30
- 8) 第3版鉄鋼便覧Ⅱ (日本鉄鋼協会編) (1979), p. 221 [丸善]
- 9) L. H. HAMILTON: Fuel, **60** (1981), p. 909
- 10) 大塚喜久, 田村繁彦, 小西正躬, 小野玲児, 堀 隆一: 鉄と鋼, **71** (1985), S 886
- 11) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1090
- 12) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1081
- 13) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Carbon, **18** (1970), p. 39
- 14) 平松良雄, 岡 行俊, 木山英郎: 日本鉱業会誌, **81** (1965), p. 1024
- 15) 山口梅太郎: 岩石力学入門 (1973) [東大出版会]
- 16) 館 充, 張東植, 鈴木吉哉, 桑野芳一, 中村成子: 東京大学生産技術研究所報告, **30** (1983), p. 192
- 17) F. P. KNUDSEN: J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), p. 376
- 18) 鞭 巖, 森山 昭: 冶金反応工学 (1972), p. 257 [養賢堂]
- 19) 岩切治久, 米田徳蔵, 中村 力, 北村雅司: コークスサーキュラー, **32** (1983), p. 127