

論 文

UDC 669.162.16 : 662.749.2 : 669.162.263.4 : 546.31 : 669.88

アルカリ吸着によるコークスの劣化について*

張 東 植**・館 充***

Degradation of Coke due to Alkali Adsorption

Tongshik CHANG and Mitsuru TATE

Synopsis:

A fundamental study on the degradation by alkali adsorption of two coke made from ordinary (A) and specially inferior (B) coal blends, which had been used in the 26th run of the experimental blast furnace, was carried out.

Following results were obtained:

- 1) The rate of alkali adsorption at the temperature ranging from 800 to 1000°C in N₂ atmosphere depends on the initial porosity of coke.
- 2) Alkali is adsorbed by either coke and its rate near 1% of enough to generate macro-cracks. The degree of macro-crack formation increases with the increase of alkali adsorption, and it is higher in the less porous coke (A) than in the more porous one (B) under the same rate of alkali adsorption.
- 3) The presence of CO₂ in the atmosphere diminishes macro-cracks due to alkali adsorption, and the crack formation is completely prevented at some P_{CO₂} higher than 0.05~0.06 atm.
- 4) Micro-strengths of every macro-cracked coke and of coke fines generated by alkali adsorption decrease extremely.

Alkali adsorption is considered to be a cause of degradation common to all kinds of coke, but it is difficult to regard it as the cause of remarkable degradation of coke (B) in the 26th run.

1. 緒 言

高炉装入物中のアルカリは炉内を循環しながら蓄積され、高さ方向にアルカリ含量最大部のある分布を形成することが、解体調査結果から知られている^{1)~4)}。

アルカリの循環・蓄積は、炉下部高温域においてアルカリおよびアルカリ化合物がガス相へ移行し、このガスが炉内を上昇し、上部低温域で装入物に吸収され、または凝縮することによって、再び炉内を下降するというサイクルを繰返しておこる。この循環アルカリの主成分はK(カリウム)であり、その存在形態はシアン化物であるという報告がある⁵⁾。

最近の高炉解体調査結果によつて炉内でのコークスの劣化状況が知られ、それがアルカリ分布状態とよく対応していることから、劣化の一つの要因として、アルカリ存在下でのガス化反応による劣化、すなわちアルカリの触媒作用による急激なソリュション・ロス反応が、コークス基質の脆弱化をもたらすと考えられている。一方、

他の要因として、アルカリがコークスに吸着されただけで裂が発生してコークスの細粒化が起ることが考えられる。後者の劣化要因の根拠は、東京大学生産技術研究所の試験高炉第25・26次操業における劣質コークス使用時の、吹卸し後炉内残留コークスの諸調査結果⁴⁾⁶⁾から推測されたもので、アルカリ吸着によつてコークスにマクロ的・ミクロ的き裂が発生し、これが細粒化を招いたものと推察された。

本報では、とくにアルカリ吸着に焦点をしばり、これによるコークスの劣化を実験的に確認し、さらにはその結果を第25・26次操業の炉内残留コークスの諸調査結果⁴⁾⁶⁾と対応させることにより、細粒化要因を検討した。

2. 実験装置および実験条件

2.1 実験装置および方法

本研究を進めるに当たつて、試験目的に応じて4段階^{7)~10)}の実験を行なつた。

* 昭和50年10月、51年10月、52年10月本会講演大会にて発表 昭和53年6月15日受付 (Received June 15, 1978)

** 東京大学生産技術研究所 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 1-8 Yayoi-cho Chiba 280)

*** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

第1段階と第2段階ではコークスへのアルカリ吸着条件を見つけることを、第3段階と第4段階ではアルカリのコークス劣化に及ぼす定量的なデータを得ることを主眼とした。

実験装置は各段階すべて異なっており、第1段階⁷⁾¹¹⁾では横型エレマ炉を使用した。なお、第2段階⁸⁾、第3段階⁹⁾さらに第4段階¹⁰⁾で使用した装置を、それぞれ Fig. 1, Fig. 2 さらに Fig. 3 に示した。

第2段階の装置 (Fig. 1) はタンマン炉を使用し、コークスとアルカリ充填部は黒鉛るつぼを使用した。アルカリ充填部は炉の中心部にくるようにセットし、コークスはその上部の低温領域部に装入した。アルカリはニッケルるつぼに入れ、磁器製の受台にのせ、黒鉛るつぼと接触しないよう工夫した。なお、アルカリは突沸を防ぐためあらかじめ熔融冷却した。

コークスとアルカリは常温から炉内にセットし、炉内に N_2 ガスを微量流しながら加熱し、アルカリ部が沸点温度に到達してから、所定量のキャリアーガスを流し、アルカリ蒸気をコークス層に流入させるようにした。

第3段階の装置 (Fig. 2) は、長四角形の構造を有し、発熱部は上、下に二分されている。上部にはコークス試料を、下部にはアルカリを装入し、それぞれ任意の温度にコントロールできるようになっている。炉芯管は $2\frac{1}{2}$ インチの SGP を、反応管は2インチのステンレス製管を使用した。

アルカリはニッケルるつぼに入れ、アルカリ挿入装置にセットしておく。コークス試料を入れた反応管を上部発熱部にセットし、上部から N_2 ガスを微量流しながら

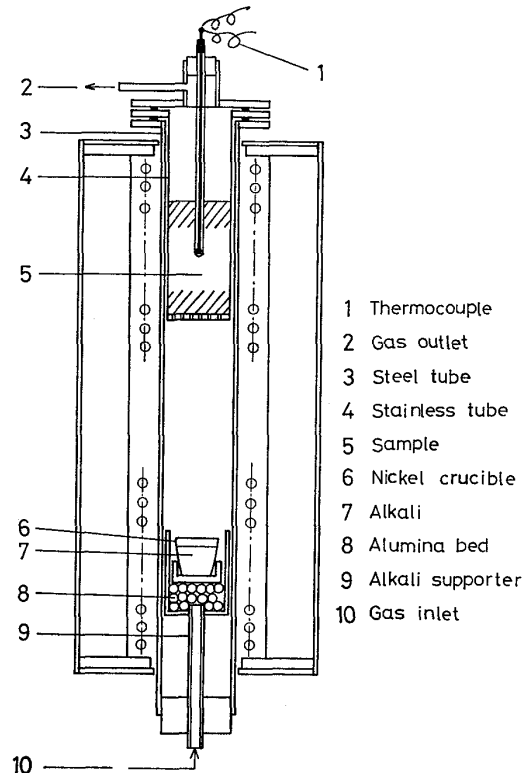


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus used in the 3rd stage.

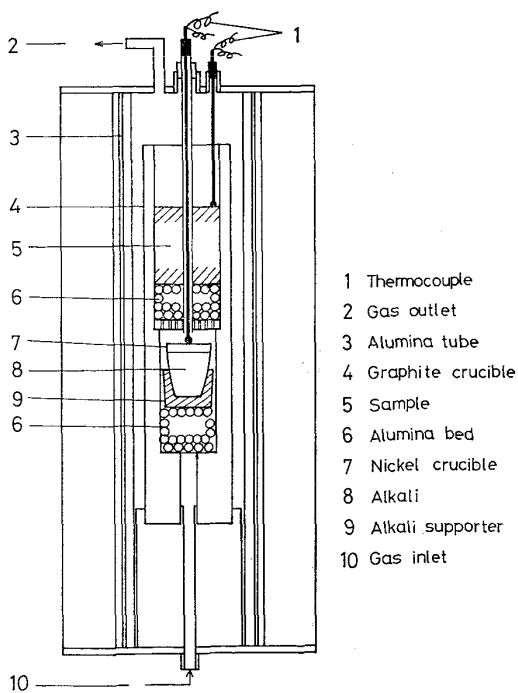


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used in the 2nd stage.

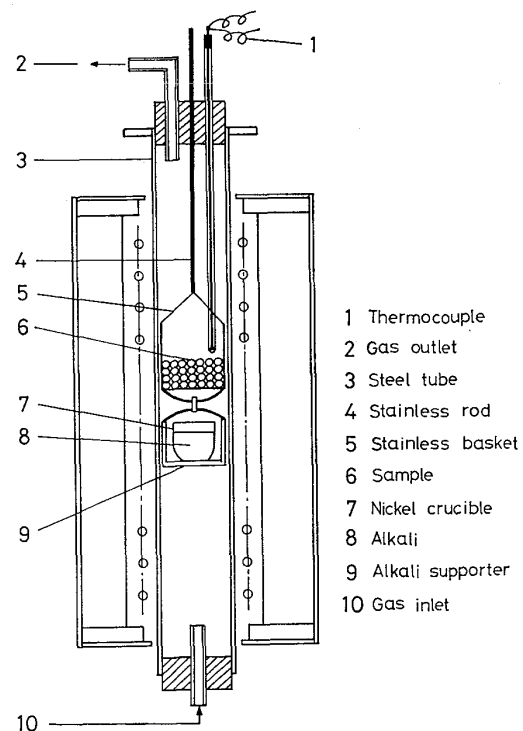


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus used in the 4th stage.

Table 1. Experimental conditions.

Stage	Coke size (mm)	Sample weight (g)	Alkali weight (g)	Alkali temperature (°C)	Coke temperature (°C)	Atmosphere (l/min)	Reaction time (h)
1	9.52~12.7	100	KCl : 10 NaCl : 10	800	1 000	N ₂ (100%), 4	0.5~1.5
2	20~25	100	KOH : 35	1 320~1 350	950~1 250	N ₂ (100%), 4	1~2
3	9.52~12.7	150	KOH : 70	1 100	730~800	N ₂ (100%), 4	<2
4	9.52~12.7	25	KOH : 50	800, 900, 1 000		N ₂ (100%), 4	1
				1 000		N ₂ +CO ₂ (CO ₂ =1~6%), 4	

上, 下部の発熱部を昇温する。系内が所定の温度に到達後, アルカリ挿入装置を下部からゆつくりと挿入し所定の位置にセットする。アルカリ充填部が再び所定温度に到達してから, ガスの流れを切り換え, 下部から所定量のキャリアーガスを流し, アルカリ蒸気をコークス層内に流入させた。

第4段階 (Fig. 3) の実験ではコークス試料を 55 mmφ のステンレス製カゴに装入して, 図の位置にセットし, アルカリはニッケルするつぼに入れ試料の直下 40mm の位置にるつぼ受皿によつて吊した。

炉内に N₂ ガスを微量流しながら加熱し, 系内が所定の温度に到達後, アルカリを吊した試料を上部よりゆつくりと挿入し所定位置にセットする。コークス充填部が再び所定の温度に到達してから, 所定量のキャリアーガスを流し, アルカリ蒸気をコークス層内に流入させた。

所定時間アルカリ流入後, 試料を上部よりとり出し, アルカリ吸着率とき裂発生率を測定した。なお, アルカリ吸着による劣化程度は, き裂発生率とマイクロ・ストレンジス指数 (以下これを MSI と記す) で評価した。

2.2 実験条件

Table 1 に各段階の実験条件を一括して示した。なお, 実験に供した試料は, 第1段階と第2段階では第52次操業で使用したB(劣質)コークスを, 第3段階と第4段階では第26次操業のA(良質), B(劣質)コークスを使用した。

第1段階では, まずアルカリ種として KCl, NaCl を採用したが, コークスに全くき裂の発生が認められなかった。

この原因として, アルカリ種の不適切さ, 装置上の制約からアルカリ部温度が 800°C までしか昇温できず, 気化アルカリ分圧が低いことが考えられた。

第2段階では, アルカリ種として KOH を採用し, その沸点 (1 320~1 350°C) まで加熱してアルカリ分圧を高めることにより, コークスへのマクロき裂 (コークス

粒子の表面から内部に入る肉眼観察で確認できる) の発生と, このき裂に起因した細粒化コークス (2~5 mm 大に破碎されたコークス粒子) が確認された。

そこで, コークス部温度とアルカリ分圧を変化させた時のアルカリ吸着率とき裂発生率との関係を求め, この関係からき裂発生のコークス温度とアルカリ分圧との対応関係を明らかにすることを目的として, 第3段階の実験を行なった。この段階でも Table 1 に示した実験条件でのみ, 確かにマクロき裂と細粒化コークスの発生が確認された。しかし, この段階で使用した装置 (Fig. 2) はアルカリ部とコークス部の中間部に低温領域が生じ, この部分の炉芯管壁にアルカリが吸着され, その吸着量が各実験ごとに変化するため, 結局コークス部への流通するアルカリ分圧のコントロールができなかつた。

このようにコークス部とアルカリ揮発部温度をそれぞれ任意に可変とし, しかもアルカリ分圧を一定にコントロールすることには装置上かなりの困難があるので, 第4段階ではアルカリを一定の分圧で流すことだけを考え, アルカリソースをコークス部の直下におき, 両者の温度を同一にしてこの問題を回避した。

第4段階では, とくに試料量を 25 g と極力減らして高さ方向のアルカリ吸着率の分布をさけるようにした。また本実験で用いたコークスの化学的成分を Table 2 に示した。

本実験に先立ち, Table 1 の第4段階の温度 800, 900, 1 000°C におけるアルカリ分圧の再現性試験を試み, この結果を Fig. 4 に示した。なお, ここにいうアルカリ分圧: P_K は, アルカリ (KOH) の蒸発速度を一定とみなしてアルカリの重量減から K (カリウム) に換算して算出したみかけの値である。

この図から明らかのようにアルカリ分圧は温度上昇に伴つて高くなるが, 同一条件下でのアルカリ分圧の再現性は悪く, どの温度についても測定値にバラツキがみられる。しかし, そのバラツキを考慮しても平均的なアル

Table 2. Chemical analysis of tested coke.

Kinds of Coke	Components			Ash composition					
	F. C	V. M	Ash	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na	K
Coke B*	83.80	1.80	14.40	54.85	6.59	27.53	2.45	0.6	2.02
Coke A**	86.58	0.98	12.44	49.18	12.94	32.13	2.49	0.39	1.24
Coke B**	86.38	1.03	12.58	49.55	13.31	32.52	2.94	0.38	1.33

* Coke used in the 25th run. ** Coke used in the 26th run.

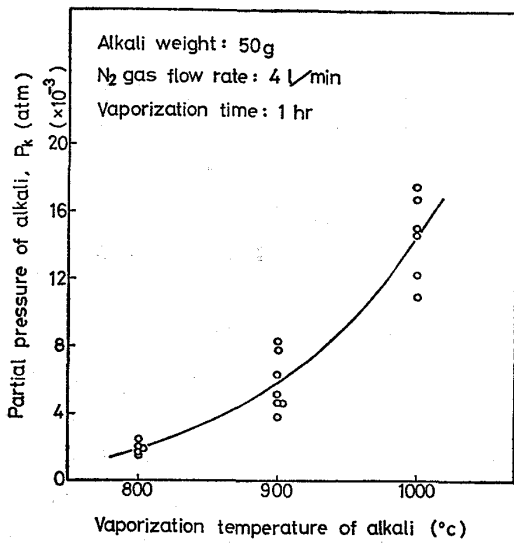


Fig. 4. Relation between vaporization temperature of alkali and partial pressure of alkali.

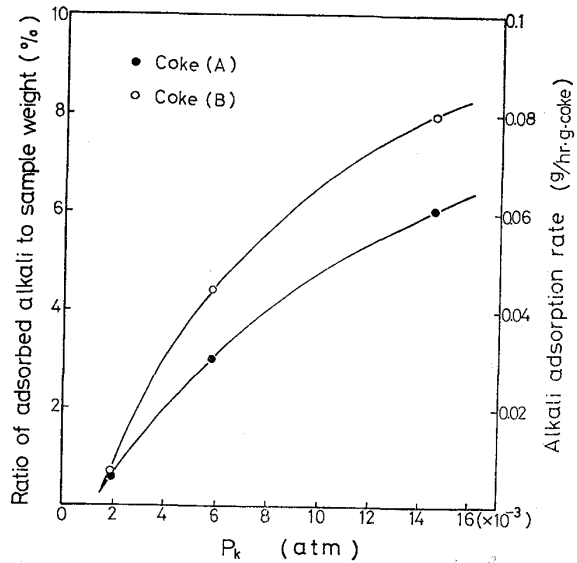


Fig. 6. Relation between P_K and alkali adsorption ratio, alkali adsorption rate.

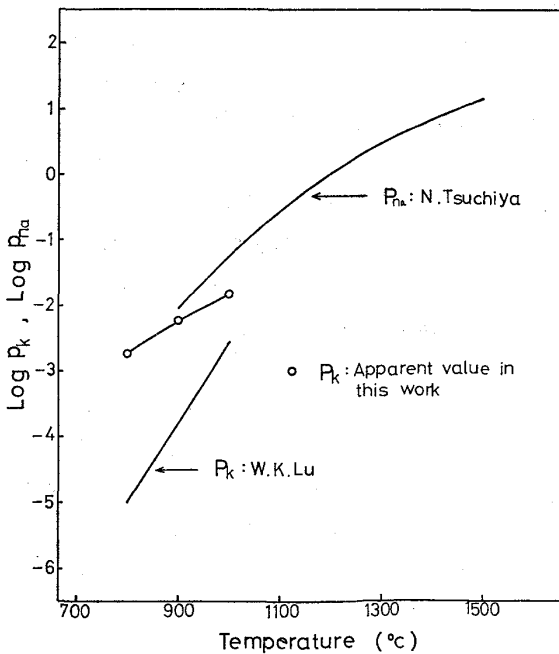


Fig. 5. Partial pressure of alkali at various temperature.

がわかる。また、このアルカリ分圧のバラツキの結果として、当然コークスへのアルカリ吸着率ならびにき裂発生率にもバラツキがみられた。したがって、本実験では同一条件で少なくとも数点の実験を行ない、得られたデータを平均して代表値とした。

また、現在までのところ高炉下部におけるアルカリ分圧を実測した例はなく、Lu¹²⁾、榎谷¹³⁾らが平衡論的に計算した例があるだけである。そこでこれらを Fig. 5 に本実験条件でのアルカリ分圧とともにプロットして対比した。この図によると本条件でのアルカリ分圧は Lu、榎谷らの平衡値の中間にあたっている。ただし実際にはコークス側にアルカリが吸着されるので、分圧はさらに若干低下するはずである。

3. 実験結果および考察

本報では、アルカリ吸着速度、アルカリ吸着率とき裂発生率との関係などについては第4段階の実験データ、アルカリを吸着した試料の顕微鏡所見は第2段階の試料、またアルカリを吸着した試料の EPMA, X 線回折および強度特性などについては第3段階の試料について

カリ分圧 (Fig. 4 の実線部) は温度依存性があること

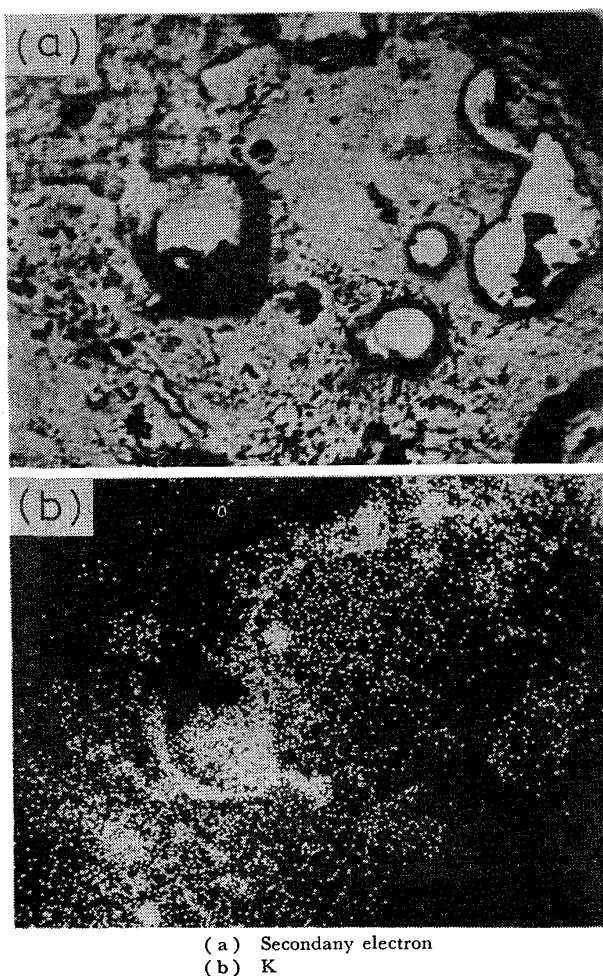


Photo. 1. X-ray image (by EPMA) of coke after adsorption of alkali by 1.93 wt % ($\times 250$).

述べる。

3.1 アルカリ吸着速度について

Fig. 6 にアルカリ吸着率およびアルカリ吸着速度のアルカリ分圧依存性を示した。ここにアルカリ吸着率とは、コークス試料の実験前後の重量差の実験前重量に対する割合を意味する。また、アルカリ吸着速度は一定とみなして、単位時間、単位重量あたりについて示した。

この図から明らかなようにアルカリ吸着率および吸着速度はアルカリ分圧に依存し、アルカリ分圧の増大に伴って増大するのがわかる。また両者はコークス種によって異なり、Bコークスの方が大きく、かつアルカリ分圧の増大に伴ってAコークスとの差が大きくなっている。

この吸着アルカリがコークス粒内のどの位置に分布するかを EPMA 観察によつて調べた結果を Photo. 1 に示した。

Photo. 1 は B コークスのアルカリ吸着率が 1.93% の場合の分布を示したもので、これからアルカリは気孔内壁部に多量に存在し、その周辺のカーボン質内部へと侵入することがわかる。このことはアルカリ吸着率（吸着

速度）がコークス気孔率に依存すること、またアルカリは当初気孔内壁部に吸着され、そこからカーボン質内部へと拡散していくことを示唆している。

事実、気孔率は B コークスが 47.7% で、A コークスでは 45.1% と前者の方が大きくなつており、この気孔率のちがいが Fig. 6 で示されるアルカリ吸着率（吸着速度）の差を生じたものと思われる。またこの結果は近藤¹⁴⁾らの報告とも一致する。

3.2 アルカリ吸着によるコークスの劣化状況

ここでは、アルカリ吸着によるコークスの劣化状況をき裂発生率で評価し、アルカリ吸着率との関係、き裂発生率の P_{CO_2} 依存性、さらにアルカリ吸着によつて劣化したコークスの強度特性などについて調査した。

3.2.1 アルカリ吸着率とマクロき裂および細粒化コークス発生率について

コークスがアルカリをある量吸着すると、マクロき裂と細粒化コークスが発生することがわかつた。

このマクロき裂を生じたコークスを実験後の全コークス粒子から肉眼観察にもとづいて選り出し、その実験前重量に対する比をマクロき裂発生率と定義してこれを求め、同様にして細粒化コークス発生率（第 3 段階における試料について）を求め、これらとアルカリ吸着率との関係を Fig. 7 に示した。これから A, B コークスはいずれもアルカリ吸着率の増大に伴って、マクロき裂発生率と細粒化コークスの発生率が増大し、しかもアルカリ

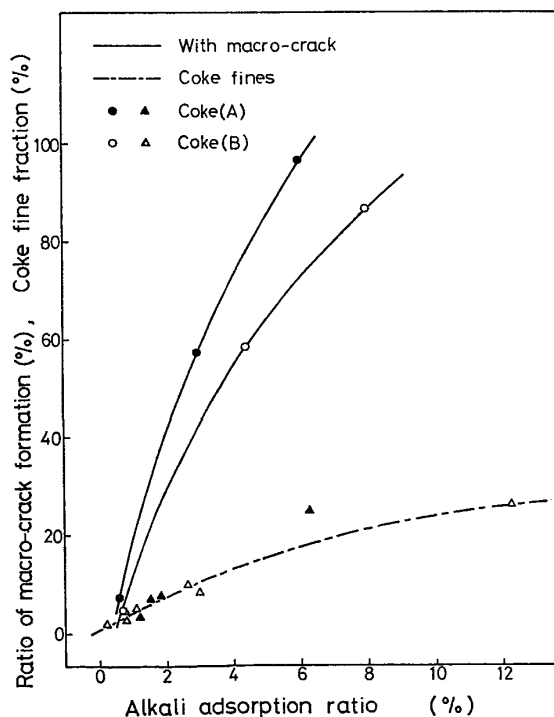
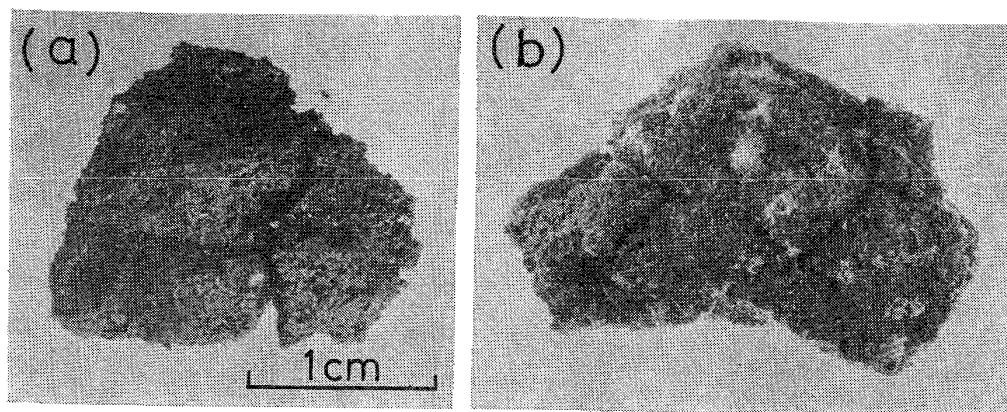
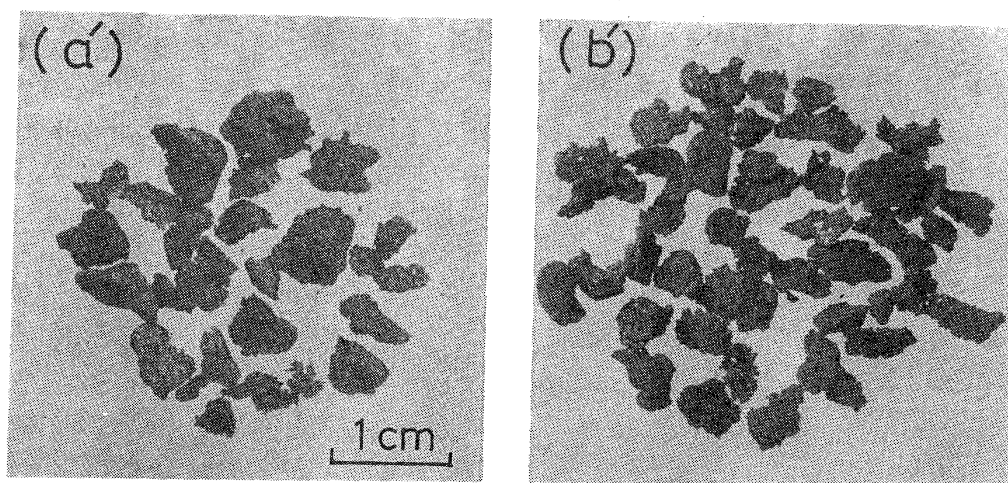


Fig. 7. Dependence of macro-crack formation, coke fine fraction on alkali adsorption.



Macro-cracked coke



Coke fines

(a), (a'): Sample obtained by this work (b), (b'): Sample obtained from cooled blast furnace contents
 Photo. 2. Generation of macro-cracks and coke fines by alkali adsorption.

吸着率が0.6% (第26次操業のマクロき裂コークスがみられた炉内残留コークスの第6層に相当するアルカリ濃度) 近傍からコークスにき裂の発生することがわかる。

Photo. 2にBコークスのアルカリ吸着によるマクロき裂および細粒化コークスの発生状況を実験試料(第2段階における試料)と炉内試料について対比して示した。

これによるとアルカリを吸着したコークスの黒色化、マクロき裂の発生状況ならびに細粒化コークスの外観は、両者ともよく似ている。またマクロき裂の特徴は、いずれの場合もコークス塊の径方向に直線的に入る形態のものと、塊の表面に沿って同心円状に入る形態のものに大別でき、細粒化コークスはいずれも扁平状に破碎した形状のものが多い。

Photo. 3にアルカリの吸着によつて劣化したコークスからマクロき裂発生コークスを除いた試料と炉内残留コークスの第9層の黒色コークス(アルカリを多量付着している)の気孔壁部のマイクロき裂の発生状況を対比して示した。このように両者のマイクロき裂の発生状況が類似していること、さらに別報¹⁶⁾でのべたようにガス化反応のみでは気孔壁内にマイクロき裂が発生しないという実験

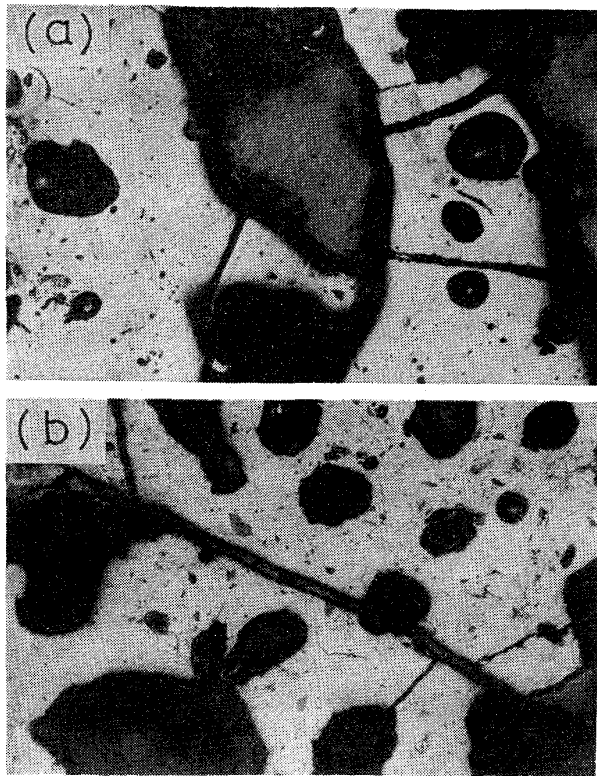
的事実からみて、Photo. 3に示したマイクロき裂はアルカリ吸着によつて生じたものであり、このマイクロき裂が内部へと生長してマクロき裂につながるものと思われる。

このようにアルカリの吸着によつて、確かに試験高炉内でみられたようなマクロき裂と細粒化コークスが再現できた。

これらからアルカリの吸着はコークスのき裂発生のおそらく一つの要因であると思われる。しかし、A、Bコークスの同一アルカリ吸着率におけるき裂発生率をみると、Aコークスの方が逆に高くなっている。したがつて、アルカリの吸着によるコークスの劣化のみによつては、第26次操業におけるA、Bコークスの明りような差⁶⁾を説明できないことになる。

3.2.2 アルカリ吸着によるコークスの劣化に及ぼす P_{CO_2} の影響

第3段階までの間に N_2 雰囲気ではき裂が発生しても、他の条件を同じにして CO_2 ガスを添加するとき裂が全く発生しなくなる現象がみとめられ、 CO_2 ガスによるアルカリ分圧の低下が推察された。そこで CO_2 ガスのこの効果が現われる限界分圧、それに及ぼすコークス



(a) : Sample obtained by this work
(b) : Sample obtained from cooled blast furnace contents

Photo. 3. Optical micrographs of micro-cracks around pores caused by alkali adsorption.

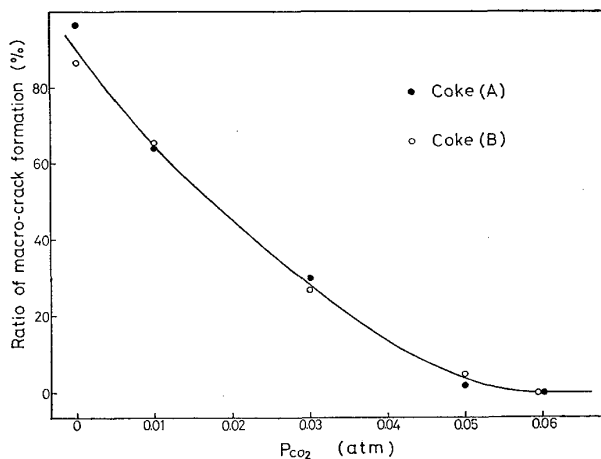


Fig. 8. Relation between P_{CO_2} and ratio of macro-crack formation at 1000°C.

の反応性 (コークス種による) の影響についての調査を行なった。

Fig. 8 は 1000°C, N_2 雰囲気中でマクロき裂の発生する条件を出発点とし, CO_2 ガスを添加していつたときの CO_2 濃度とマクロき裂発生率の関係を示したものである。この図から明らかなように, マクロき裂発生率は CO_2 ガスの添加によつて低下し, P_{CO_2} が 0.05~0.06 atm 以上になるとき裂が全く発生しなくなる。このこと

から CO_2 ガスはアルカリ金属蒸気と反応して, これを酸化し, その分圧を低下させ, アルカリ吸着を抑制する作用を持つものと思われる。

また, A, B コークスのマクロき裂発生率を比較すると両者に差がみられない。したがつて Fig. 7 でみられる A, B コークスのき裂発生率の差が CO_2 ガスの添加によつてなくなるということになり, そこに A, B コークスの反応性の差が現われているとも考えられる。

しかしいずれにしても A, B コークスの反応性の違いがアルカリ吸着によるき裂発生率の差を大きく逆転させるとは考えられない。

3.2.3 アルカリ吸着による劣化コークスの強度特性について

ここでは, アルカリ吸着によつて生じたマクロき裂発生コークス, 細粒化コークス, およびこれらを含めた実験後の混合試料についての強度特性を調べた。なお, 強度試験法としては炉内残留コークス中の細粒化コークスの MSI がとくに顕著に低かつたことから, マイクロ・ストレングス試験法を採用した。

Fig. 9 にアルカリ吸着によつて劣化したコークスの混合試料 (マクロき裂発生コークスと細粒化コークスを含む) のき裂発生率と MSI との関係を示した。これによるとき裂発生率の増大に伴つて MSI は低下し, き裂発生率はとくに MSI(+28) とよく対応する。

Fig. 10, Fig. 11 にアルカリ吸着によつて劣化したコークスからマクロき裂発生コークスと細粒化コークスの

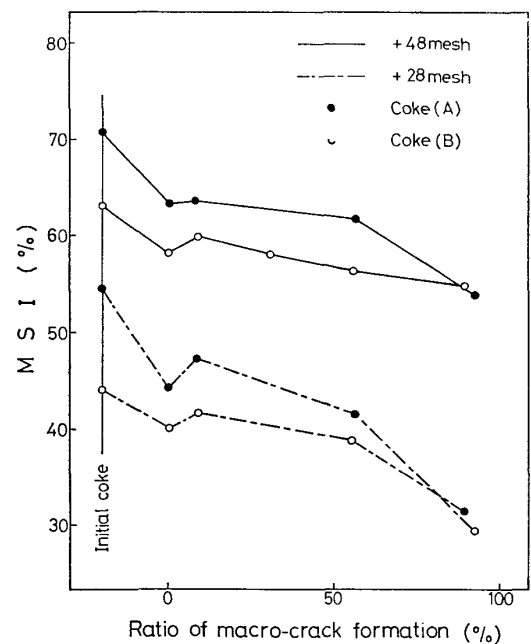


Fig. 9. Relation between ratio of macro-crack formation and MSI.

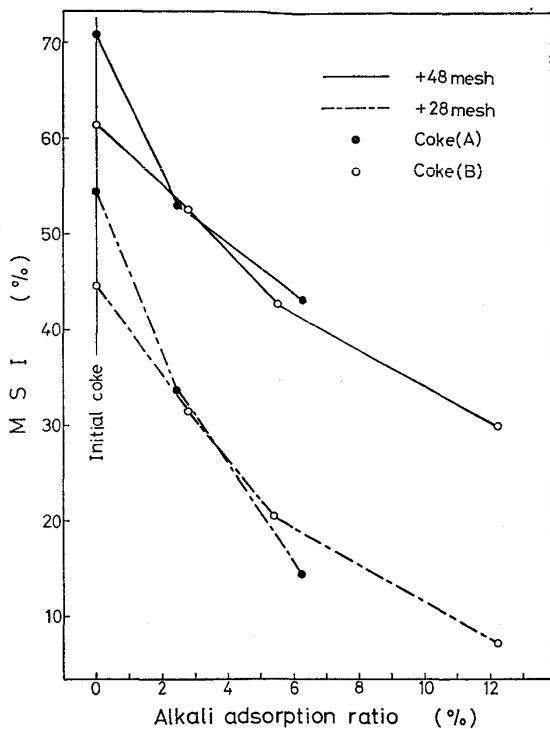


Fig. 10. Relation between alkali adsorption ratio and MSI of macro-cracked coke.

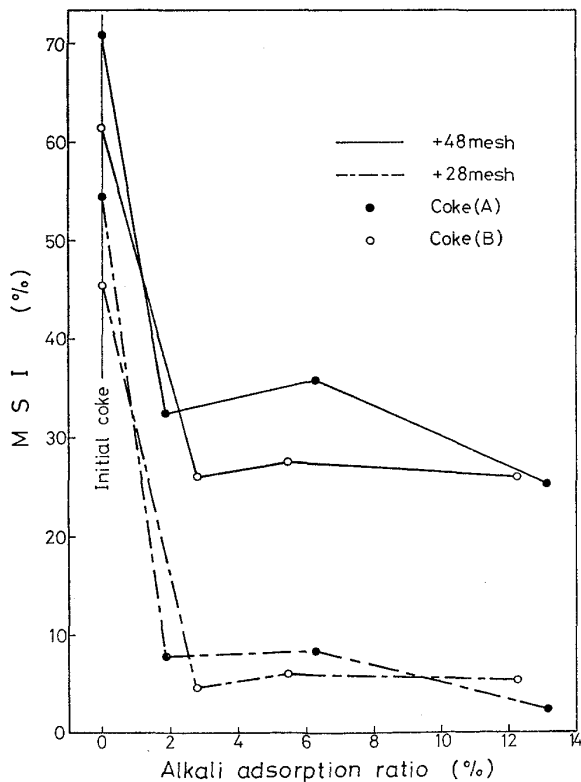


Fig. 11. Relation between alkali adsorption ratio and MSI of coke fines.

みを選び出し、それらのアルカリ吸着率と MSI との関係を示した。これらによるとマクロき裂発生コークス

は、アルカリ吸着率の増大(き裂発生率の増大)に伴って MSI は急激に低下しており、細粒化コークスの場合は、さらに MSI が低く、アルカリ吸着率とは関係なく一定値を示している。

この実験試料と炉内試料の MSI を細粒化コークスについて対比すると、例えば炉内残留コークスの第 16 層(アルカリ吸着率: 1.85%)の MSI は 27%(+28), 46%(+48)であり、実験試料のそれに比べて若干高い。このようにアルカリ吸着によつて生じたマクロき裂発生コークスならびに細粒化コークスは MSI の極端な低下をきたしたが、これは気孔壁内に発生するマイクロき裂がアルカリ吸着率の増大とともに増大するためと思われる。

3.3 アルカリ吸着による劣化コークスの X 線回折

Fig. 12 に B コークスのアルカリ吸着率が 1.93% の場合の X 線回折図を示した。図の (a) はき裂未発生コークス粒子、(b) はマクロき裂発生コークス粒子、さらに (c) は細粒化コークスを示している。

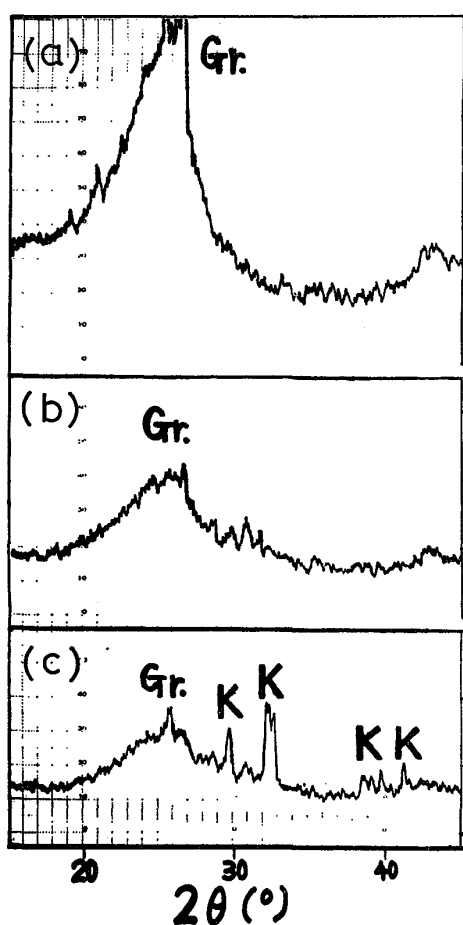
これらによるとマクロき裂の発生、さらに細粒化コークスへとアルカリ吸着による劣化が進むに従つて、黒鉛のピークがブロード化し、かつその高さが小さくなる。なおこの傾向は A コークスの場合についても同様であるが、黒鉛のピークが相対的に B コークスに比べ若干高いのが特徴的である。

コークスは一般にアルカリを吸着し、灰分とは KAlSiO_4 、炭素質部分では黒鉛と層間化合物 (C_xK) を作り、このさい「ひずみ」発生による黒鉛ピークのブロード化がおこると報告されている^{14,16,17}。

本実験試料の X 線回折では、アルカリ化合物として KAlSiO_4 は検出されず $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ が検出された。これはアルカリ種として KOH を使用したことによる影響かと思われる。

Fig. 12 の黒鉛ピークのブロード化は層間化合物の生成による「ひずみ」の発生に起因すると思われ、またこの進行とコークスの劣化程度とがよく対応していることから、アルカリ吸着によるコークスの劣化は C-K 層間化合物が生成し、その増大に伴つて「ひずみ」が大きくなつてき裂発生にいたつたものと推察される。

このようにき裂発生原因を層間化合物の生成による「ひずみ」の発生と考えると、「ひずみ」応力は同一吸着率でみると、気孔率の小さい緻密なコークスほど強く働き、アルカリの効果を受けやすいと考えられる。また、この考えは近藤らの報告¹⁸の中でもみられ、Fig. 7 の A コークス(気孔率: 45.1%)が B コークス(気孔率: 47.4%)にくらべてき裂発生率が高いのは、このことと関係するものと思われる。



Gr : Graphite K : $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$
 (a) : Coke without cracks (b) :
 Macro-cracked coke (c) : Coke fines

Fig. 12. X-ray diffraction diagram of coke after adsorption of alkali by 1.93 wt%.

いずれにしてもアルカリ吸着による劣化—細粒化は、コークス種を選ばずおこり、少なくとも $1000^\circ C$ 付近という温度域に関する限りでは、コークス一般の劣化の原因とはなりうるとしても、Bコークスの著しい劣化の原因とは考えにくいように思われる。

4. 総 括

アルカリ吸着によるコークスの劣化に関する基礎実験を行なつて、これを確認し、次のような結果を得た。

(1) アルカリの吸着は、当初気孔壁内部でおこり、そこからカーボン質内部へと拡散し、粒子全体としてのアルカリ吸着率はコークスの初期気孔率に依存するようである。

(2) アルカリはコークス種を選ばず吸着され、その1%未満の吸着によつてもマクロき裂および細粒化コークスが発生する。またそのき裂発生率はアルカリ吸着率の増大に伴つて増大し、同一吸着率で比較すると気孔率の小さいAコークスが高い。

(3) CO_2 ガスの添加は、マクロき裂発生率を低下させ、 P_{CO_2} が $0.05 \sim 0.06 \text{ atm}$ 以上になるとき裂が全く発生しなくなる。 CO_2 の存在によりアルカリ吸着によるコークスの劣化がおこりにくくなると思われる。

(4) アルカリ吸着によるマクロき裂発生コークスならびに細粒化コークスのマイクロ強度は、アルカリ吸着率の増大に伴つて、前者は急低下するが、後者は極端に低いほぼ一定値をとる。

(5) アルカリを吸着したコークスは、それによる劣化が進むに従つて、黒鉛のピークがブロード化し、かつその高さが小さくなる。

これらの結果から判断する限りにおいては、アルカリの吸着はコークス一般の劣化の原因とはなりうるとしても、第25・26次操業のBコークスの著しい劣化の要因になつたとは考えにくい。

文 献

- 1) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62(1976), p. 547
- 2) 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
- 3) 佐々木寛太郎, 羽田野道春, 渡辺雅男, 下田輝久, 横谷勝弘, 伊東孝夫, 横井 毅: 鉄と鋼, 62(1976), p. 580
- 4) 館 充, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 張 東植, 呉平男, 松崎幹康: 鉄と鋼, 62(1976), p. 495
- 5) 田口整司, 小坂橋寿光, 稲谷稔宏, 高田至康, 榎谷暢男, 高橋洋光, 奥村知男, 田川義輝: 鉄と鋼, 63(1977), A 71
- 6) M. TATE, et al.: Trans. ISIJ, 投稿中
- 7) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 61(1975), S 26
- 8) 張 東植, 鈴木吉哉, 館 充: 鉄と鋼, 61(1975), S 366
- 9) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 62(1976), S 408
- 10) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 63(1977), S 525
- 11) 張 東植, 館 充: 学振 54 委-1341(1975)
- 12) W. K. Lu: Alkali in Blast Furnace—State of Art, P. 2-1 (1973)
- 13) 榎谷暢男: 第2回鉄鋼工学セミナーテキスト, (1976), p. 9
- 14) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 62(1976), S 28
- 15) 張 東植, 館 充: 鉄と鋼, 65(1979), p. 13
- 16) R. J. HAWKINS, L. MONTE, and J. J. WATERS: Ironmaking and Steelmaking (Quarterly), (1974), 3, P. 151
- 17) N. L. GOLDSHTEIN, et al.: Stal', (1975), 11, p. 977~981
- 18) 近藤幹夫, 小西行雄, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64(1978), A 13