

© 1984 ISIJ

CO₂ ガスによる黒鉛およびコークスの ガス化反応におよぼすりん蒸気の影響

論文

佐々健介*・長 隆郎*²

The Effect of Phosphorus Vapor on the Gasification of Graphite and Coke in Carbon Dioxide Gas Phases

Kensuke SASSA and Takao CHOH

Synopsis :

In order to find the effect of phosphorus vapor on the gasification of graphite and coke in carbon dioxide, the gasification rates of electrode graphite and metallurgical coke in CO₂-CO-Ar gas mixture were measured in the temperature range of 900-1 000°C at atmospheric pressure. The rate of gasification decreased with increasing the partial pressure of phosphorus. Phosphorus was found to have strong retardation effect.

The experimental result were interpreted by use of Langmuir-Hinshelwood type reaction mechanism ($R = \frac{k_1 P_{CO_2}}{1 + k_1/k_2 P_{CO_2} + K_3 P_{CO} + K_4 P_P}$) and the rate constants k_1 , k_2 and the adsorption coefficients K_3 , K_4 were obtained as follows.

For electrode graphite ; $k_1 = \exp(17.78 - 65\,851.2/RT)$ (mol/min·atm·g-c), $k_2 = \exp(9.585 - 24\,578/RT)$ (mol/min·g-c), $K_3 = \exp(-13.74 + 38,108.3/RT)$ (atm⁻¹), and $K_4 = \exp(-8.53 + 43\,235.6/RT)$ (atm⁻¹), and for metallurgical coke ; $k_1 = \exp(20.49 - 68\,350/RT)$ (mol/min·atm·g-c), $k_2 = \exp(5.478 - 14\,405/RT)$ (mol/min·g-c), $K_3 = \exp(-8.30 + 23\,330/RT)$ (atm⁻¹), and $K_4 = \exp(-3.92 + 31\,704.7/RT)$ (atm⁻¹).

Activation energies for k_1 with electrode graphite and metallurgical coke are obtained 65.85kcal/mol and 68.35kcal/mol respectively.

1. 緒 言

高炉内におけるコークスのソリュージョンロス反応はその重要性から種々の混合ガス成分、あるいは温度の下で盛んに研究され、多くの知見がえられている。一般に、高炉内では循環ガス成分のアルカリ金属をはじめ亜鉛、硫黄、りんなど種々な不純ガスが炉内反応に影響することが考えられる。例えば、これら不純ガス成分のうち炉内を循環するといわれるアルカリ金属のカリウムはみずから触媒となつて、コークスのガス化反応を促進することが明らかにされている。

著者らは、すでに不純ガス、特にりん蒸気に着目し、典型的な炉内反応である酸化鉄の還元反応への影響を報告した¹⁾。これに引き続き、電極黒鉛あるいは実際に使用される製鉄用コークスを用いて、そのガス化反応におよぼすりん蒸気の影響を測定した結果、りん蒸気はアルカリ金属と異なりソリュージョンロス反応をおそくすることを発見した。そこで本報ではこの測定結果およびこれの LANGMUIR-HINSHELWOOD 型速度式による解析結果を報告する。

2. 従来 の 研 究

固体炭素は広く工業的に利用されることから、酸化性ガスとの反応に関して古くから多くの研究がなされている^{2)~7)}。このうち、一部は純粋固体炭素と CO-CO₂, H₂-H₂O 混合ガスとの反応を取り扱っているが^{2)~11)}、固体炭素あるいは気相に不純物を添加した研究もみられる^{2)~17)}。しかし、固体炭素の酸化反応におよぼすりんあるいは、りん化合物の影響に関する研究は数少ない。以下にりんが関与する研究結果を述べる。

H. SATO¹²⁾らは、種々の塩および酸の水溶液中に浸漬した後に乾燥した炭素材に酸素を化学吸着させた試料を加熱し発生する CO および CO₂ ガス量を測定した。その結果、アルカリを吸収させた試料は CO₂ の生成が促進されるが、りん酸水溶液に浸した試料は CO₂ の生成反応がさまたげられることを明らかにした。これは、りん酸成分が負触媒作用をするためであると述べている。

E. WICKE¹³⁾は電極用黒鉛の大気による燃焼機構を研究し POCl₃ ガスを添加すると燃焼反応が抑制されることを報告している。

昭和 57 年 9 月 本会講演大会にて発表 昭和 58 年 8 月 5 日 受付 (Received Aug. 5, 1983)

* 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

F. K. EARP ら¹⁴⁾は工業用炭素と黒鉛の大気による酸化反応の研究の中で、種々の塩を混入させた試料は酸化反応が促進されるが、りん酸塩とホウ酸塩の添加は反応を抑制することを明らかにした。

3. 実験装置および方法

実験装置およびりん蒸気の発生ならびに、りん分圧の調整方法は酸化鉄ペレットの還元反応に関する前報¹⁾と同じである。固体炭素試料は市販の電極用黒鉛棒を直径10 mm、厚さ2~3 mm、重さ2~3 gの円板状のものと、製鉄用コークスを一辺3~4 mmの立方体に切り出したものを用いた。ガス流速は1000 cc/minで反応部における線速度は16 cm/sでおこなった。

測定は、まず、試料を熱天秤に設置したのち、天秤炉内を真空に排気してArガスで置換した。Ar気流中で実験温度まで加熱昇温した。その後CO₂およびCOを主成分とする、所定の混合ガスを流しソリュージョンロス反応を開始するとともに、試料の重量変化量を自動記録させ反応速度を求めた。

なお、前報¹⁾でも述べたように、高炉内におけるりん分圧は 10^{-9} atmと計算されるが、本実験装置において正確に安定したりん蒸気分圧が得られるのは 3.45×10^{-4} ~ 10.80×10^{-4} atm くらいであるので、りん分圧は主に 3.45×10^{-4} ~ 10.80×10^{-4} atm とした。なお混合ガス中のCOとCO₂の分析は、実験開始直前と直後に行いガス組成の変動のないことを確認した。測定に用いた試料の物性値はTable 1に示す。

4. 測定結果

4.1 ソリュージョンロス反応におよぼすCO₂分圧の影響

まず、本研究にとって基本系となる、りんを含まない混合ガスによりソリュージョンロス反応速度を測定した。すなわち、CO₂-CO-Ar混合ガスを用い、 $P_{CO}/P_{CO_2}=1/9$ と一定に保つた条件で黒鉛円板試料(3 mm厚さ、10 mm径)のソリュージョンロス反応におよぼすCO₂分圧、 P_{CO_2} の影響を1000°C、950°C、900°Cにおいて測定した結果をそれぞれFig. 1, 2, 3に示す。これらの測定結果によれば、既往の多くの研究結果と同様に、反

Table 1. Physical properties of used carbonaceous materials.

	Density (g/cm ³)	Apparent density (g/cm ³)	Porosity (%)	Ash (%)
Electrode graphite	2.11	1.75	13	0.2
Metallurgical coke	1.92	1.01	47	11.51

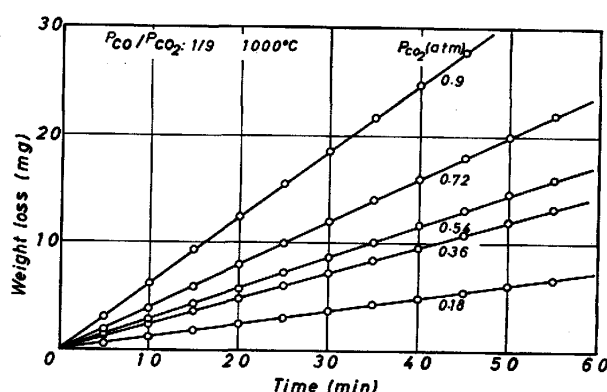


Fig. 1. Effect of CO₂ on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-Ar ($P_{CO}/P_{CO_2}=1/9$ const.) gas mixture at 1000°C.

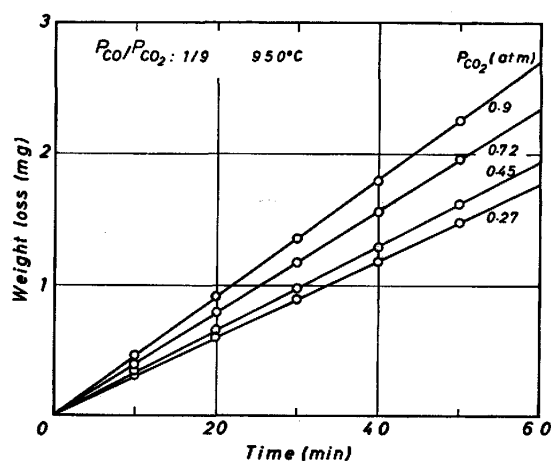


Fig. 2. Effect of CO₂ on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-Ar ($P_{CO}/P_{CO_2}=1/9$ const.) gas mixture at 950°C.

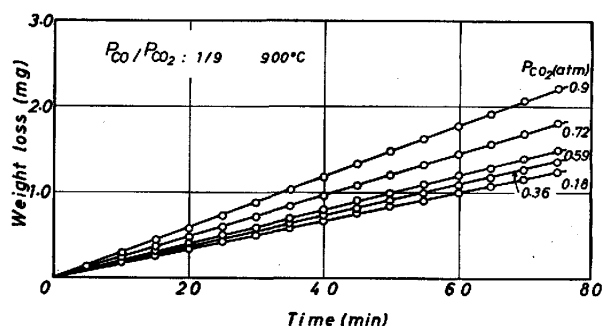


Fig. 3. Effect of CO₂ on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-Ar ($P_{CO}/P_{CO_2}=1/9$ const.) gas mixture at 900°C.

応は炭材に関しては0次反応で進行し、反応速度は P_{CO_2} の減少および温度の低下にともない低下することが明らかである。一方、温度は1000°Cであるが $P_{CO}/P_{CO_2}=1/1$ と大きくして同様に P_{CO_2} の影響を測定した結果、Fig. 4に示すようにFig. 1の測定結果と比較してソリュージョンロス反応速度は低い。

4.2 ソリューションロス反応におよぼすりん分圧の影響

次に CO-CO₂ 混合ガスにおいて $P_{CO_2}=0.9$ 気圧 ($P_{CO}/P_{CO_2}=1/9$) とし、この混合ガスにりん蒸気を添加して、黒鉛試料 (2 mm 厚, 10 mm 径) のソリューションロス反応におよぼすりん蒸気分圧の影響を測定した。まず、実験温度 1000°C における測定結果を示す Fig. 5 によれば、反応はりん蒸気を添加した場合にも炭材に関しては 0 次反応で進行するが、反応速度はりん蒸気濃度の増加にともない低下することが明らかである。また、試料を製鉄用コークスにした場合にも同様な影響がみられた。一方、実験温度をそれぞれ 950°C および 900°C とした場合のりん蒸気分圧の影響は Fig. 6 および 7 に示すように 1000°C の場合と同様に、りん分圧の増大とともに反応速度は低下している。また、これらの結果を総括してみると、りん蒸気添加の相対的影響は温度の低い場合が顕著になることが特徴的である。

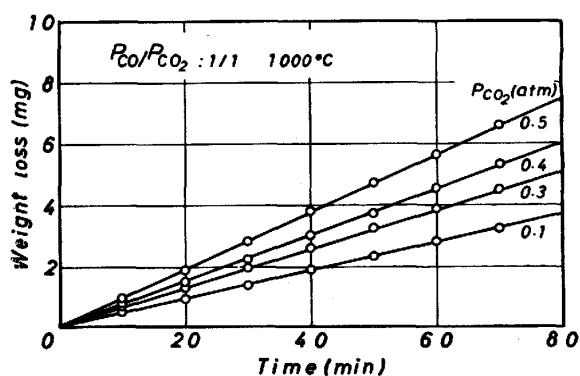


Fig. 4. Effect of CO₂ on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-Ar ($P_{CO}/P_{CO_2}=1/1$ const.) gas mixture at 1000°C.

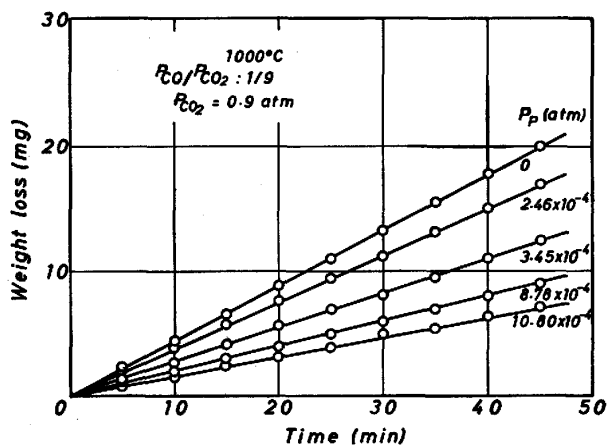


Fig. 5. Effect of phosphorus on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-P ($P_{CO_2}=0.9$ atm) gas mixture at 1000°C.

いま、Fig. 5 に示した直線の勾配および、同様に冶金用コークスの測定結果から得られる反応速度 R (mol/min·g-c) (単位質量あたりのガス化量) をりん分圧に関してプロットすると、Fig. 8 に示すように、りん分圧の

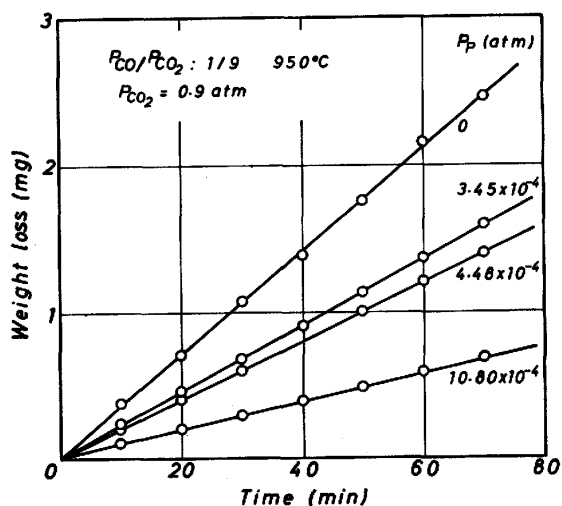


Fig. 6. Effect of phosphorus on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-P ($P_{CO_2}=0.9$ atm) gas mixture at 950°C.

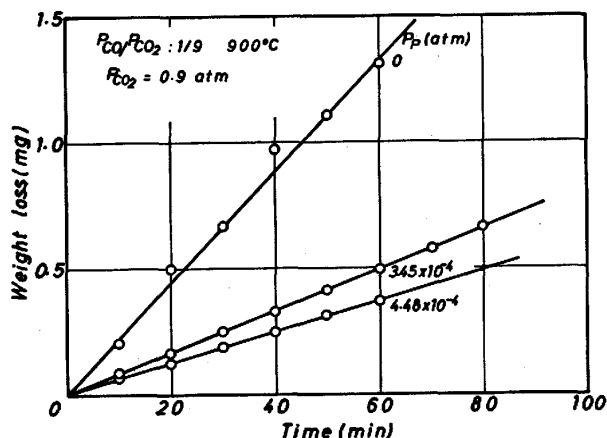


Fig. 7. Effect of phosphorus on the solution loss reaction of electrode graphite in CO₂-CO-P ($P_{CO_2}=0.9$ atm) gas mixture at 900°C.

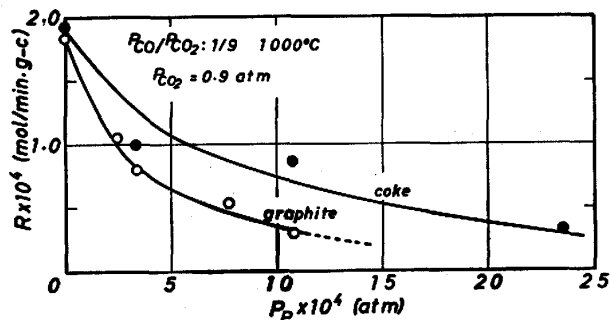


Fig. 8. Effect of phosphorus on the rates of solution loss reaction of electrode graphite and metallurgical coke in CO₂-CO-P ($P_{CO_2}=0.9$ atm) at 1000°C.

上昇ともない反応速度は低下し、特に低い分圧における影響の著しいことが明白となる。なお、黒鉛と比較してコークスのソリューションロス反応速度が大きいことについては後述する。

また、Fig. 1 と 5, Fig. 2 と 6, Fig. 3 と 7 において $P_{CO_2}=0.9$ $P_P=0$ における直線の勾配が一致しないのは、本実験のばらつきであり、その程度は Fig. 9 に示したとおりである。

5. 考 察

一般に、固体炭素の CO_2 によるソリューションロス反応において、反応は気相側境膜内の物質移動、界面での化学反応によつて進行するが、冶金用コークスのように灰分を含有する場合には、反応の進行とともに、灰分層の気孔内の物質移動も考慮しなければならないことがある。S. ERGAN³⁾によれば、1200°C 以上の高温領域では気相側境膜内の物質移動が、1100°C 以下の温度では、化学反応律速となることが明らかである。本研究では、このような点を考慮し、実験温度は1000°C 以下とし、また、予備実験でガス流量を 500~2000 cc/min と変えて測定したところ、反応速度はガス流量に依存しないことを確認した。さらに、 $P_{CO}/P_{CO_2}=1/9$ 混合ガスによる、電極用黒鉛のソリューションロス反応におよぼす温度の影響を測定した結果を Fig. 9 のようにプロットした。反応速度は、温度の上昇とともに大きくなることが明らかであり、図中の直線の勾配より、活性化エネルギーを求めると 84 kcal/mol となつた。これらのことから、気相側境膜内の物質移動の反応速度におよぼす影響は無視できると考えられる。一方、冶金用コークスについては、反応

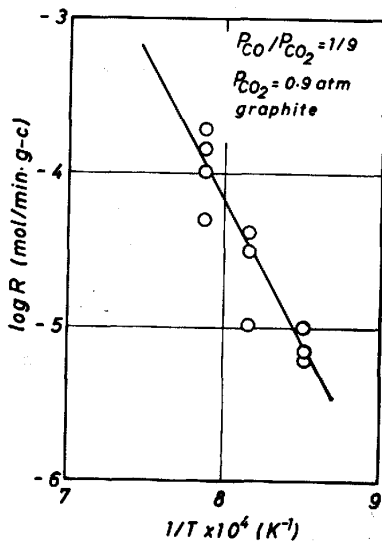


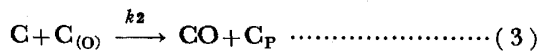
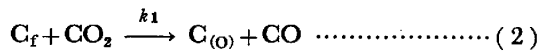
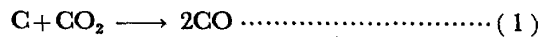
Fig. 9. Arrhenius plot for the rate of solution loss reaction.

が実験中、直線的に進行していること、および実験終了後の試料を観察したところ、灰分層の形成は少なく、試料表面は十分に炭素成分におおわれており、気孔内の物質移動についても無視できるものと判断した。

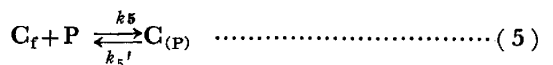
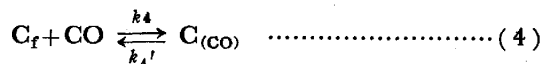
さらに、従来の研究において、アルカリを吸収させた炭素試料は、アルカリの触媒作用により反応速度が増大することが明らかにされている^{4)5)15)~17)}。あるいは、2節で述べたように、りん化合物の添加はその負触媒作用により反応が低下すること、および Fig. 8 に示したように、りん分圧の上昇ともない、反応速度は小さくなるが、特に低りん分圧において、その影響が大きいこと、また、他の測定結果をみると、低温ほどりん蒸気添加の影響が顕著に表れていることなどから判断すると、りんのソリューションロス反応におよぼす影響は吸着反応に関係していると思われる。また、既往の研究のほとんどが吸着反応を考慮した検討をしている。例えば、S. ERGAUN¹⁸⁾によれば、炭素表面に吸着した酸素原子が CO となり離脱する反応が律速過程となると述べている。

本研究結果も、以下のように LANGUMUIR-HINSHELWOOD 型の式に従つて測定結果を考察してみる。

(1)式に示すソリューションロス反応は(2)および(3)式の反応を経て進行すると考える。



さらに、混合ガス成分の炭素表面への吸着反応(4)、(5)式を考慮する。



ここで、 C_f は炭素表面での自由吸着座、 $C_{(i)}$ は成分 i を吸着した吸着座、 C は反応にあずかる炭素、 k_1, k_1' は各反応の正および逆反応の速度定数を示す。

(2)および(3)式の反応の逆反応は無視し、さらに、(2)式の反応が律速過程となるものとする。また(4)および(5)式の反応は吸着平衡が成立しているものとみなす。いま、O, CO, P 各成分でおおわれた吸着座の割合を、それぞれ $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ とし、(3)式の炭素の活量は1であるので次の式が成立する。

$$k_1 P_{CO_2} (1 - \theta) = k_2 \theta_1 \dots\dots\dots (6)$$

$$k_4 P_{CO} (1 - \theta) = k_4' \theta_2 \dots\dots\dots (7)$$

$$k_5 P_P (1 - \theta) = k_5' \theta_3 \dots\dots\dots (8)$$

ただし P_i は i 成分の分圧, $\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3$ である。
 ソリュションロス反応速度 R は, 仮定により

$$R = k_2 \theta_1 = k_1 P_{CO_2} (1 - \theta) \quad \dots\dots\dots (9)$$

で表すことができる。ここで(6)~(8)式より $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ を求め, θ を算出し(9)式に代入すると(10)式を得る。

$$R = \frac{k_1 P_{CO_2}}{1 + K_2 P_{CO_2} + K_3 P_{CO} + K_4 P_P} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ただし $K_2 = k_1/k_2$ $K_3 = k_4/k_4'$ $K_4 = k_5/k_5'$ であり, K_3, K_4 は CO および P の炭素表面への吸着係数である。

(10)式をさらに変形して(11)式を得る。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{k_1 P_{CO_2}} + \frac{K_2}{k_1} + \frac{K_3 P_{CO}}{k_1 P_{CO_2}} + \frac{K_4 P_P}{k_1 P_{CO_2}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

(11)式において, りん蒸気を添加しない場合には, 右辺第4項が無視でき, 反応速度の逆数 $1/R$ を縦軸に, 横軸に $1/P_{CO_2}$ を取つて測定結果をプロットすれば, 勾配より k_1 が, 切片より $K_2/k_1 + K_3/k_1 \cdot P_{CO}/P_{CO_2}$ が求まる。ここで, P_{CO}/P_{CO_2} の異なる測定より得られる, 各切片の値を用いて連立方程式を解くならば, K_2, K_3 を求めることができる。さらに $K_2 = k_1/k_2$ であることから k_2 の値も求めることができる。

一方, りん蒸気を添加した場合には, $1/R$ と P_P の関係をプロットすれば, 直線の勾配より K_4/k_1 が得られ, 先に求めた k_1 の値を代入すると, K_4 の値が算出できる。

Fig. 10 は, 電極用黒鉛試料を用い, P_{CO}/P_{CO_2} を

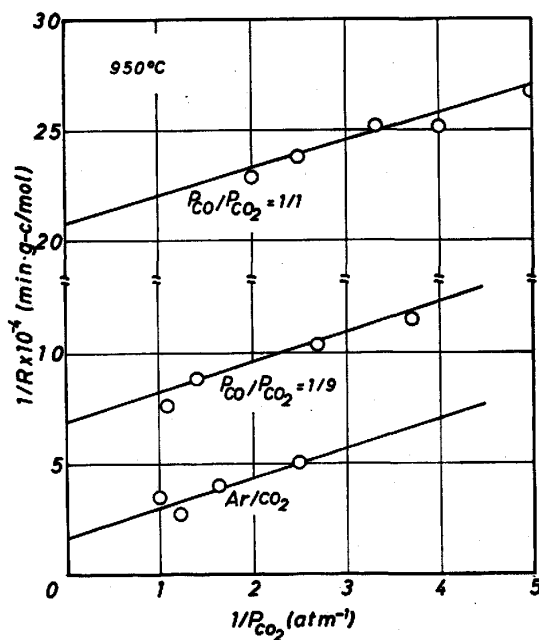


Fig. 10. Plot of $1/R$ against $1/P_{CO_2}$ for electrode graphite.

$1/1, 1/9$ とした場合の $1/R$ と $1/P_{CO_2}$ の関係を示す。それによれば, 両測定結果は, 同じ勾配を持つ直線関係で表すことができる。次に, $P_{CO}/P_{CO_2} = 1/9$ で一定にし,

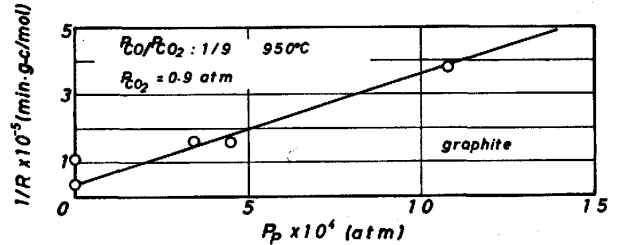


Fig. 11. Plot of $1/R$ against P_P for electrode graphite.

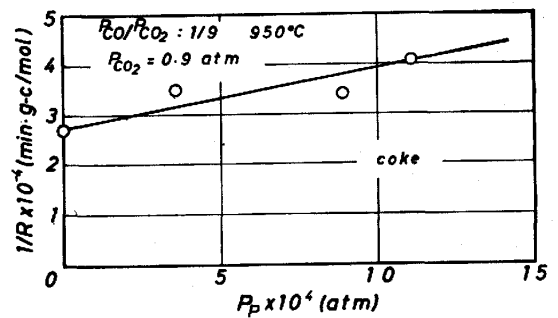


Fig. 12. Plot of $1/R$ against P_P for metallurgical coke.

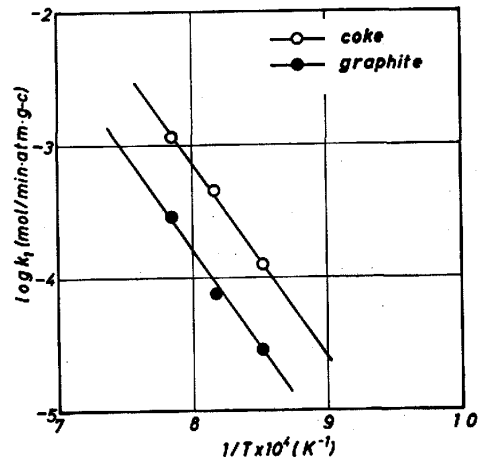


Fig. 13. Arrhenius plot for k_1 .

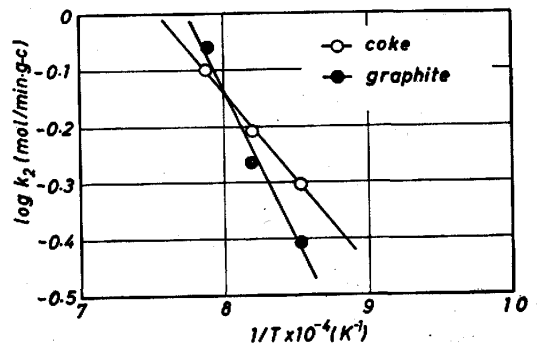


Fig. 14. Arrhenius plot for k_2 .

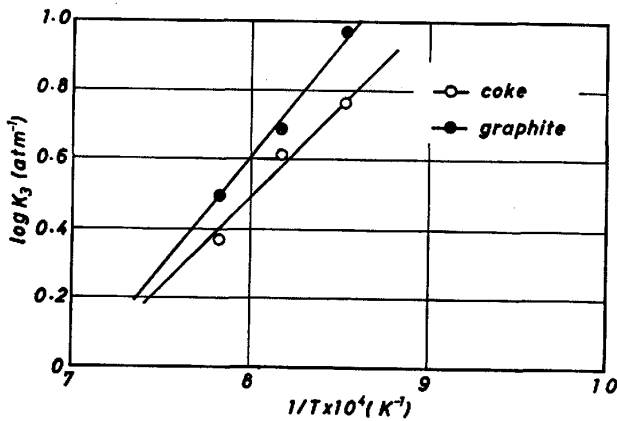


Fig. 15. Plot of k_3 against $1/T$.

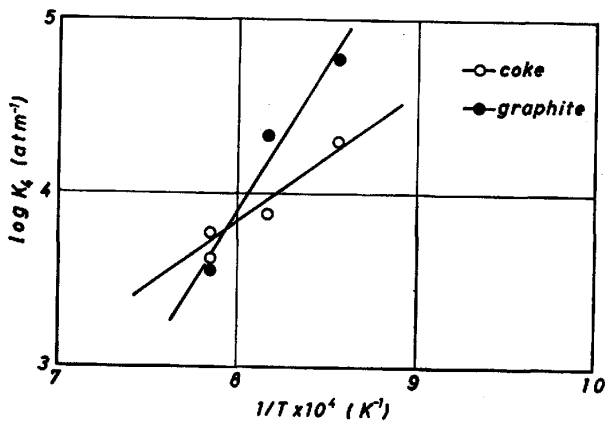


Fig. 16. Plot of K_4 against $1/T$.

Table 2. Values of rate constants (k_1, k_2), equilibrium constants (K_3, K_4), activation energies (E_1, E_2) and change of enthalpy ($\Delta H_3, \Delta H_4$).

Electrode graphite	
$k_1 = \exp(17.78 - 65851.2/RT)$	(mol/min·atm·g·c)
$E_1 = 65.85$	kcal/mol
$k_2 = \exp(9.58 - 24578/RT)$	(mol/min·g·c)
$E_2 = 24.58$	kcal/mol
$K_3 = \exp(-13.74 + 38108.3/RT)$	(atm ⁻¹)
$\Delta H_3 = -38.11$	kcal/mol
$K_4 = \exp(-8.58 + 43235.6/RT)$	(atm ⁻¹)
$\Delta H_4 = -43.24$	kcal/mol
Metallurgical coke	
$k_1 = \exp(20.49 - 68350/RT)$	(mol/min·atm·g·c)
$E_1 = 68.35$	kcal/mol
$k_2 = \exp(5.45 - 14405/RT)$	(mol/min·g·c)
$E_2 = 14.40$	kcal/mol
$k_3 = \exp(-8.30 + 23330/RT)$	(atm ⁻¹)
$\Delta H_3 = -23.33$	kcal/mol
$K_4 = \exp(-3.92 + 31704.7/RT)$	(atm ⁻¹)
$\Delta H_4 = -31.70$	kcal/mol

りん蒸気を添加した場合の電極用黒鉛試料のソリューションロス反応から求めた $1/R$ と P_P の関係を Fig. 11 に、また、Fig. 12 には製鉄用コークスについて、同様の関係を示す。ここで、前述の方法に従って、これらの図面

上から直線の勾配および切片の値を求め整理すると、 k_1, k_2, K_3, K_4 が算出できる。 k_1, k_2 に関してアウレニウスプロットすると、Fig. 13, Fig. 14 に示すように、いずれも良い直線関係が成立している。これら直線の勾配から求めた、それぞれの活性化エネルギーおよび温度依存式を Table 2 に示した。一方、平衡定数 K は(12)式の関係で表される。また、標準自由エネルギー ΔF° は(13)式で表されることから、(12)式に(13)式を代入すると(14)式を得る。

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\log K = \frac{\Delta S^\circ}{4.575} - \frac{\Delta H^\circ}{4.575T} \quad \dots\dots\dots (14)$$

したがって、 $\log K$ と $1/T$ の関係を示す Fig. 15, 16 の直線の勾配より標準エンタルピー ΔH° を求めることができる。得られた値を Table 2 に示した。

Table 2 に示すように、反応(4)、(5)の反応熱(吸着熱)はいずれも負の値となり、CO および P は炭素表面に物理吸着していることが明らかである。それゆえ、りん蒸気添加によりソリューションロス反応が低下するのは、りんが炭素表面の吸着座に吸着し、(2)式の反応に必要な自由吸着座 C_f を占めるため、吸着酸素量が減少するからである。他方、E. WICKER¹³⁾は $POCl_3$ ガスを添加すると、炭素表面における CO の CO_2 への酸化反応が抑制されるため、炭素の燃焼速度が小さくなると述べている。

いずれにしても、りん蒸気は炭材に吸着しソリューションロス反応速度を抑制することは明白である。

Fig. 8 において、コークスの方が黒鉛よりソリューションロス反応が大きいのは、P. L. WALKER ら⁴⁾⁵⁾あるいは F. K. EARP ら¹⁴⁾の報告に見られるように、りん酸塩やホウ酸塩をのぞき、試料中に含有する不純物は酸化性ガスによる固体炭素のガス化反応を促進すると述べているが、Table 1 に示すように、用いたコークスには灰分が 11.5% も含有しており、この不純物がソリューションロス反応を大きくした一つの要因であるが、また Table 1 に示すように気孔率が大きく比表面積が大きいこと、黒鉛化度が小さいことなどが原因である。

Table 2 において、 K_3, K_4 が黒鉛とコークスで異なっているのは、小林ら¹⁵⁾の研究においても冶金用コークスと成型コークスにおいて $k_2 = K_3$ の値が一致していないという報告がみられ、コークスの生いたち、炭材のちがいにより吸着平衡は異なることがあると思われるが本研究において、それを明らかにすることはできない。

次に、高炉内におけるソリューションロス反応を(10)

式により見積もつてみる。ここで必要な高炉内における CO, CO₂ の各温度における濃度は、岡部らの報告¹⁹⁾より読みとつた。また、りん蒸気分圧は前報¹⁾で推算した値 5.65×10^{-6} atm を用いた。その結果、りん蒸気を考慮しない場合の 1000, 950, 900°C における反応速度 R (mol/min·g-c) は 5.12×10^{-5} , 1.45×10^{-5} , 0.32×10^{-5} とそれぞれ得られた。一方、りん蒸気を考慮した場合のそれは、 5.04×10^{-5} , 1.42×10^{-5} , 0.31×10^{-5} となり、りんの影響はほとんどみられない。これは、りんの分圧が 5.65×10^{-6} atm と低く見積もつたためである。りん分圧の推算は、ダスト中のりん濃度より算出したものであることからすると、実際操業ではもつと高い値が予想される。したがつて、ソリューションロス反応におよぼすりん蒸気の影響は、他の温度、 P_{CO}/P_{CO_2} 混合ガスについても Fig. 8 に示したような関係が成立すると思われる。

6. 結 言

電極用黒鉛および冶金用コークスを用い、CO₂-CO ガスによるソリューションロス反応におよぼす P_{CO}/P_{CO_2} 、温度および、りん蒸気分圧の影響を測定した。その結果、りん蒸気分圧の上昇にともない、ソリューションロス反応はおそくなり、また、その影響は、りん分圧の低い所で大きいことがわかつた。さらに、りん蒸気添加の影響は、測定温度が低いほど顕著にあらわれることがわかつた。測定結果を LANGMUIR-HINSHELWOOD 型の速度式で検討したところ、りんが炭素表面に吸着し、負触媒作用をして反応をおくらすことが明らかとなつた。

文 献

- 1) 佐々健介, 長隆郎: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1113
- 2) J. GADSBY, F. J. LONG, P. SLEIGHTHOLM and K. W. SYKES: Proc. Roy. Soc., A193 (1948), p. 357
- 3) S. ERGUN: Ind. and Eng. Chemistry, 47 (1955), p. 2075
- 4) P. L. WALKER, M. SHELEF and R. A. ANDERSON: Advan. Catalysis, 11 (1959), p. 133
- 5) P. L. WALKER, F. RUSINKO and L. G. AUSTIN: Chemistry and Physics of Carbon, 4 (1968), p. 287
- 6) 川上正博, 後藤和弘, 染野檀: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 345
- 7) E. T. TURKDOGAN and J. V. VINTERS: Carbon, 8 (1970), p. 39
- 8) R. H. TIEN and E. T. TURKDOGAN: Carbon, 8 (1970), p. 607
- 9) H. D. BEYER and K. H. ULRICH: Arch. Eisenhüttenwes, 43 (1972), p. 597
- 10) 鈴木吉哉, 張東植, 本田紘一, 桑野芳一, 呉平男, 松崎幹康, 館 充: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2098
- 11) D. A. ADERIBIGHE and J. SZEKELY: Ironmaking Steelmaking, 18 (1981), p. 11; 19 (1982), p. 130
- 12) H. SATO and H. AKAMATU: Fuel, 33 (1954), p. 195
- 13) E. WICKE: 5th Sympo. on Combustion (1955), p. 245 [Reenhold, New York]
- 14) F. K. EARP and M. W. HILL: Industrial Carbon and Graphite (1957), p. 326 [Society of Chemical Industry, London]
- 15) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1081
- 16) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1781
- 17) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永裕治: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1365, p. 1509
- 18) S. ERGUN: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 480
- 19) 岡部俠児, 浜田尚夫, 渡辺昭嗣: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 764