

高炉における微粉炭燃焼に関する速度論的研究の現状

解説

八木 順一郎*・稲葉 晋一*2

Outlook of Kinetic Studies on the Combustion of Pulverized Coal in a Blast Furnace

Jun-ichiro YAGI and Shinichi INABA

1. 緒 言

微粉炭吹き込み高炉の炉内状況、操業状況を総括し、微粉炭 100 kg/t·p 程度の吹き込みは従来の高炉操業を大きく変更することなく達成できることが報告されている¹⁾。また、150 kg/t·p レベルの吹き込みでは石炭種を適当に選択すれば燃焼性は大きな問題とはならず、180~200 kg/t·p レベルの吹き込みは装入物分布をはじめとするきめ細かな技術的検討により達成可能であることが推定される。

しかし、さらに多量の吹き込みを達成するためには 39th Canadian Conference on Coal (1991)²⁾の総括で示されたように、種々の石炭のブレンド使用が必要となる。この場合には、レースウェイ内での効率のよい燃焼とともに未燃焼微粉炭の炉内蓄積状況の制御が必要となる。

そこで本稿においては、燃焼反応の速度論、羽口先での乱流燃焼挙動の解析、充填層内における微粉の挙動等に関する基礎的、理論的な検討を中心に総括する。

2. 燃焼反応速度

微粉炭の燃焼反応は Fig. 1³⁾ に示すように揮発成分の気化、気相中における揮発成分の燃焼、チャーの燃焼という三つの反応が併発的あるいは直列的に進行するプロセスである。従来これらのいずれの反応についても研究が進められているが、現在においてもそのメカニズムや速度は完全に解明されているとはいえない。しかし、その速度は高炉における微粉炭燃焼技術の基本要素の一つであるので技術改善のため有効と思われる速度論的研究を整理して紹介する。

2.1 揮発過程

S. Badzioch ら⁴⁾ は温度領域 1000°C まで、反応時間 30~110 ms、加熱速度 25 000~50 000 K/s の条件で、直径 20 μm に砕いた数種の微粉炭（弱膨張性石炭、強膨張性石炭、セミ無煙炭）について気化実験を行い、揮発分の量と揮発速度について検討している。揮発分の量は微粉炭の分析から得られる量とは一致せず、加熱速度

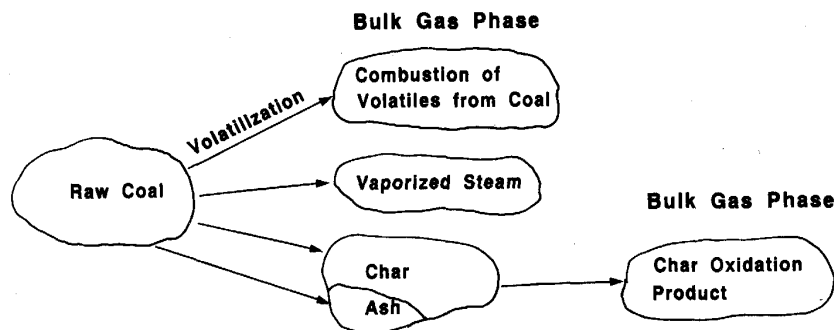


Fig. 1. Schematic illustration of pulverized coal combustion.

平成 4 年 1 月 8 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Jan. 8, 1992; Accepted on Apr. 10, 1992)(依頼解説)

* 東北大学素材工学研究所教授 工博 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所製鉄研究室室長 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

Key words: coal; combustion; devolatilization; char; combustion furnace; reaction rate; one-dimensional model; $k-\epsilon$ model; packed bed; powder.

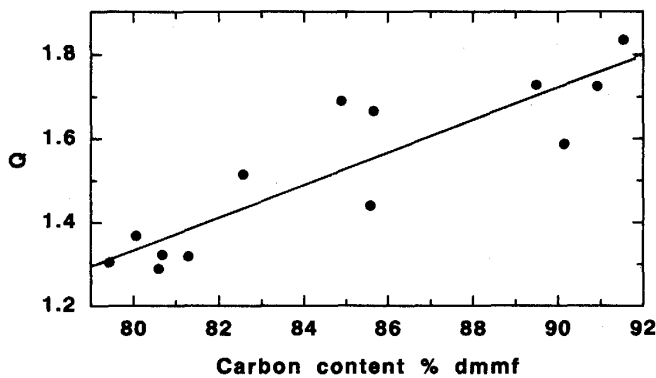
と最終到達温度によってかなり変化しており、微粉炭の分析値に基づく揮発成分の量に対する実際の揮発量の比 Q は 1.3~1.8 の値になっている。これは急速加熱、高温反応の条件下では大部分の揮発成分は微粉炭が高温に達した後形成されるので、粒子内の揮発物質間の水素の交換は容易であり、水素添加を促進するための重合やチャーの生成をおさえる効果がある。通常の微粉炭はこの作用のために必要な十分な水素を含有している。したがって、炭種にもよるが急速に高温状態に加熱すると Q の値は大きくなる。また揮発ガスの揮発成分にも当然影響している。微粉炭粒子は気化過程で軟化し、球形化する。同時に膨張し、多孔質化する。等温気化過程に対してつぎの速度式で示される一段階プロセスが提案されている⁴⁾。

$$dv/dt = k(v_{\infty} - v) \dots\dots\dots (1)$$

$$v_{\infty} = Q(1 - v_c)v_o \dots\dots\dots (2)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (3)$$

v : 時間 t までに放出された揮発分の比率, v_{∞} , v_c ,
 v_o : 固体の最大気化比率, $t = \infty$ でチャーに残存する揮発成分の分率, 工業分析による微粉炭中の揮発成分の



dmmf: dry mineral matter free basis

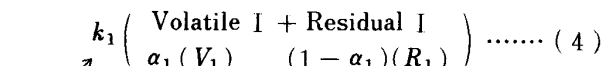
Fig. 2. Variation of the factor Q with carbon content⁴⁾.

Table 1. Coal types and the sources of the data shown in Fig. 3⁵⁾.

		VM (% d. a. f.)
BH ₁ -BH ₁₁	Badzioch and Hawksley (1970) ⁴⁾	
	BH ₁ -BH ₆ : Coal "E"- "K" (Highly swelling bituminous coals)	17.7-35.3
	BH ₇ -BH ₁₀ : Coal "A"- "D" (Weakly swelling bituminous coals)	36.1-42.0
	BH ₁₁ : Coal "L" (Semi-anthracite)	11.5
SP ₁ -SP ₃	Shapatina, et al. (1960) ⁴⁸⁾	
	Moscow district brown coal (Three different stages of devolatilization)	50.2
VK ₁ -VK ₄	Van Krevelen, et al. (1951) ⁴⁹⁾	
	VK ₁ : Brown coal	51.0
	VK ₂ : Bituminous coal, low rank	39.5
	VK ₃ : Bituminous coal, high rank	18.8
	VK ₄ : Semi-anthracite	14.2
KH	Kobayashi, Howard and Sarofim ⁵⁾	
	Pittsburgh seam bituminous coal and Montana lignite	40.7 36.2

比率 (d. a. f. 規準)

揮発過程を一段階プロセスとみなした場合、(1)~(3)式が最も実験事実を説明できるといわれている。しかし、より多くの異なる炭種に対する実験データへの適応性やパラメーター v_o , k , Q , v_c , A , E の値の統一性等を考慮すると、一般性という点ではやや劣る。例えば Q は炭素含有率に対して Fig. 2⁴⁾ に示すように変化する。また、(1)式で反応速度を表した場合、炭種による反応速度定数の違いは Fig. 3 と Table 1 に示されている。微粉炭の高温における気化過程を含むプロセスのモデル化のためには揮発過程における揮発量および揮発速度に及ぼす温度の影響を記述できる速度式が必要である。微粉炭の気化過程をつぎのような二つの競争反応で表すことが試みられている⁵⁾⁶⁾。



ここで、 α_1 , α_2 は化学量論係数であり、 k_1 , k_2 はアレニウス型の速度定数である。両反応速度の活性化エネルギーについては、 E_2 が E_1 より大きく、したがって、第一の反応は低温で支配的であり、最大到達揮発量 α_1 を与える。高温になると第二の反応が第一の反応よりも優勢になり、結果的により大きな揮発量を与えることになる。ここで、揮発による微粉炭の質量損失は次式で表される。

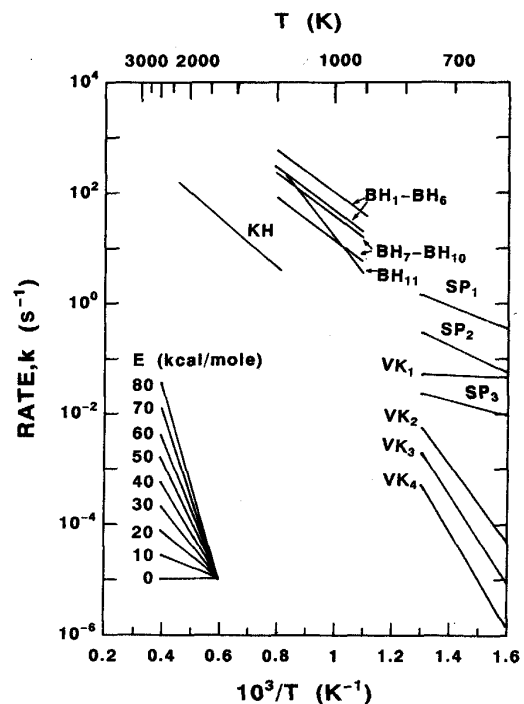


Fig. 3. Pseudo-first order rate constants obtained by different investigators⁵⁾.

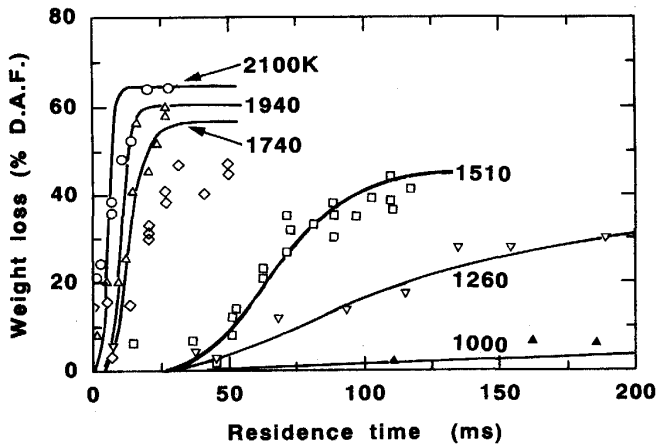


Fig. 4. Comparison of weight losses calculated by the two competing reactions scheme for volatilization of bituminous coal with experimental results. $\alpha_1 = 0.3$, $E_1 = 25$ kcal/mole, $B_1 = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_2 = 1.0$, $E_2 = 40$ kcal/mole, $B_2 = 1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ for eqs. (4) and (5)⁵⁾.

$$\Delta W = \frac{m_{v1} + m_{v2}}{m_{c.o}} = \int_0^t (\alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2) e^{-\int_0^t (k_1 + k_2) dt} dt \dots (6)$$

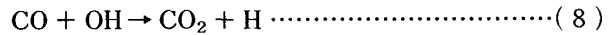
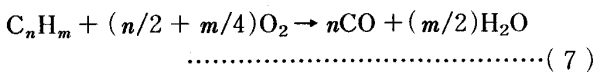
ここで、 $m_{c.o}$ は微粉炭の質量 (d. a. f. = dry ash free) である。

Fig. 4⁵⁾に Bituminous 炭の揮発過程の実験値と上式による計算値の比較を示す。よく一致していることがわかる。

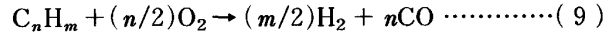
その他にも、もう少し複雑なモデルが提案されているが、実用性のあるのは上記2モデルである。

2.2 揮発ガスの燃焼

気化過程の条件により微粉炭の揮発量や成分も変化してくる。低速加熱 (10^3 K/s), 高速加熱 (10^4 K/s) のいずれの場合でも CO_2 , CO , H_2 のガス成分の他にタールや H_2O を含んでいる。その組成は炭種やガス化条件により大きく異なり、主成分である CH_4 についても高速加熱時の 0.7% から低速加熱時の 54.3% とばらついており明確な決め手がないのが現状である。メタンの空気中における燃焼火焰の伝播等についての研究が報告⁷⁾されているが、多くの素反応を考慮する必要がある。さらに、それらの素反応の反応速度は研究者によりかなり異なっており、高精度の解析を行うには不十分である⁸⁾。揮発成分の燃焼反応を総括反応速度として表現する方法も検討されている。第一の方法は Hammond ら⁹⁾により示されたもので、(7)式で示される炭化水素の部分酸化は瞬間反応で速い過程であり、酸化に対する律速段階は(8)式に示した CO の酸化反応である。



一方、炭化水素の燃焼による生成物は CO と H_2O ではなく(9)式で示されるように、むしろ CO と H_2 であるという説もある¹⁰⁾。

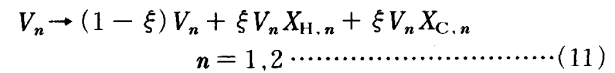


定数 m , n はチャー以外の石炭の成分をまとめたものの物質収支から C/H 比を求めることにより近似的に定めることができる。

$$dC_{\text{H}}/dt = -ATP^{0.3}(C_{\text{H}})^{0.5}(C_{\text{O}}) \exp(-E/RT) \dots (10)$$

炭化水素の種類によって反応速度も異なるが、鎖状炭化水素 $A = 59.8$, $E/R = 12.20 \times 10^3$, 環状炭化水素 $A = 2.0 \times 10^4$, $E/R = 9.65 \times 10^3$ が与えられている。ここで、 T : 温度 (K), P : 圧力 (Pa), $C_{\text{H}}C_{\text{O}}$: C_nH_m および O_2 のモル濃度 (kmol/m^3)。

Ubhayakar⁶⁾によると、微粉炭から揮発した炭化水素とは次の反応によりススと水素に分解する。



ここで、 V_n は(4), (5)式で生成した揮発成分を示す。 ξ は揮発成分のうちクラッキングにより水素とススに分解した質量分率を示す。この ξ は Ubhayakar によると f_{CO} (微粉炭供給速度/微粉炭とガス混合物の流速) の比により変化し、次式で表される。

$$\xi = 0.8[1 - \exp(-17.5f_{\text{CO}})] \dots (12)$$

この式をつかって ξ を変化させると微粉炭の揮発と気相燃焼過程における彼らの実験データは大変よく表現することができる。Fig. 5⁶⁾に計算値と実測値の比較を示す。さらに、このススの発生量のうち 10~20% は粒子内で生じ、残り 80~90% は気相中で生じたと結論づけている⁶⁾。

Fig. 6 には気化過程における揮発速度、チャーの生成量、ススの発生量の変化を示している。

2.3 チャーの燃焼反応

微粉炭を急速に加熱する時、揮発成分を放出した後に残る部分がチャーである。主成分は炭素であり、ススと残留揮発成分がわずかに残っている。このチャーと酸化性ガス (O_2 , CO_2 , H_2O 等) との反応が微粉炭の完全燃焼に必要な時間のうち大部分の時間を消費している。生成されるチャーの形状は揮発成分の放出過程により異なるが、球形に近づき、空洞の球形あるいは C 字形を呈するものも見られる。この不均一反応は温度領域により、律速段階が次のように変化する。低温域では化学反応が総括反応を律速する。やや温度が上がると、化学反応と粒子内拡散の混合律速となり、高温域になると気相中の物質移動律速となる。化学反応のメカニズムと速度を求めるには本来化学反応律速域で実験を行う必要があるが、必ずしもこれを満足しない測定もみられ、この場合には活性化エネルギーの低い値が報告されている。炭

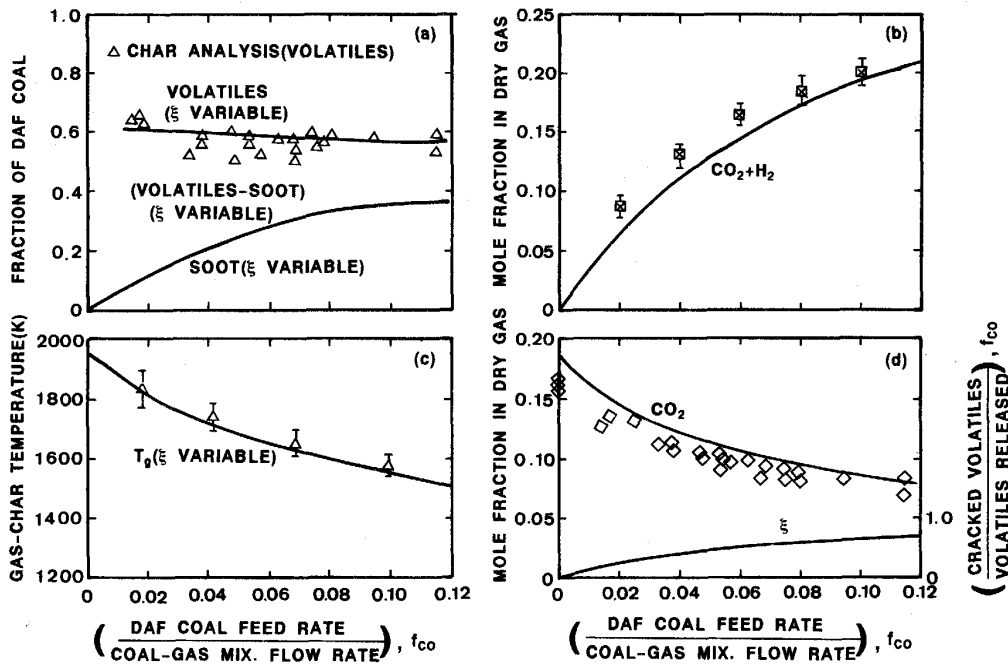


Fig. 5. Experimental data for "as received" coal and analytical curve-fitting for various cracking fractions ξ using the kinetic data in Fig. 6 at residence time $t=70$ ms. All values are plotted with the initial DAF coal mass fraction, f_{CO} , as the abscissa. (a) Volatile yields and soot, (b) Gas-Char temperature T_g , (c) CO and H₂ mole fraction in dry gas and (d) CO₂ mole fraction in dry gas; at the bottom is the empirically determined cracking fraction $\xi = 0.8 [1 - \exp(-17.5 f_{CO})]$. Input gas temperature $T_o = 1970 \pm 30$ K⁶⁾.

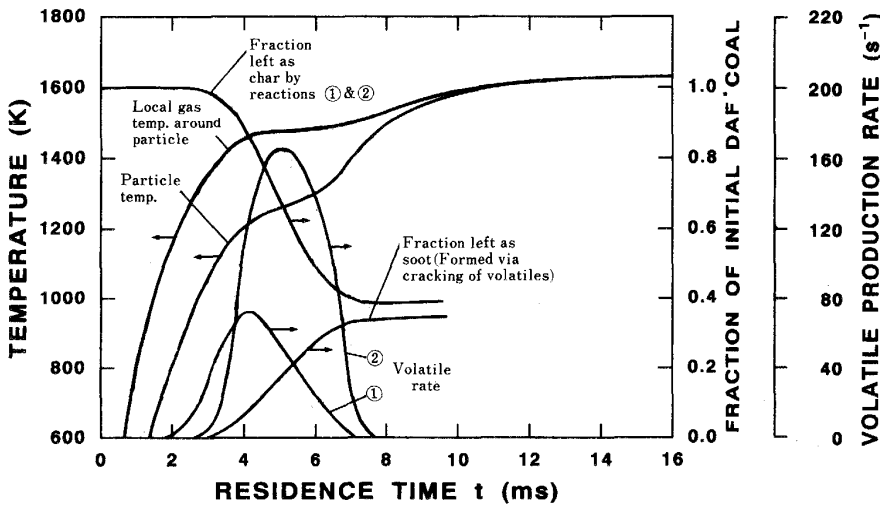


Fig. 6. An example of numerical solution to the combustion of pulverized coal. The kinetic parameters used for the two competing devolatilization are reaction 1: $E = 17.6$ (kcal/mol), $B = 3.7 \times 10^5$ (s⁻¹), $\alpha = 0.39$ (—) reaction 2: $E = 60.0$ (kcal/mol), $B = 1.46 \times 10^{13}$ (s⁻¹), $\alpha = 0.8$ (—) for eqs. (4) and (5)⁶⁾.

素の O₂, CO₂, 及び, H₂O による酸化反応の速度を相対的に比較してみると 1073 K, 10 kPa で 10⁵:1:3 の割合である¹¹⁾. 温度が上昇するとこの割合はもう少し接近することが予想されるが, かなりの濃度の O₂ が存在する限り, CO₂ や H₂O による酸化反応は O₂ による酸化反応に比べると重要ではない. しかし, 高炉内での反応を考える時, CO₂ や H₂O との反応も重要であるので以下にこれら三つの酸化反応速度について説明する.

2.4 チャーと酸素の反応

チャーと酸素の反応は見掛け上(13)式で表現される.
 $C + O_2 = CO_2$ (13)
 Parker¹²⁾ らは炭素粒子の反応は表面における化学反応と酸素の拡散過程により支配されるとし, 単位外表面積当たりの燃焼速度をつぎのように表した.

$$R_{O_2}^* = P_{CO_2} / (1/k_c + 1/k_d) \text{(14)}$$

$$k_d = 0.00544 T_s^{1/2} |117(d_p \mu \rho)^{0.37} / d_p T_s^{0.185}$$

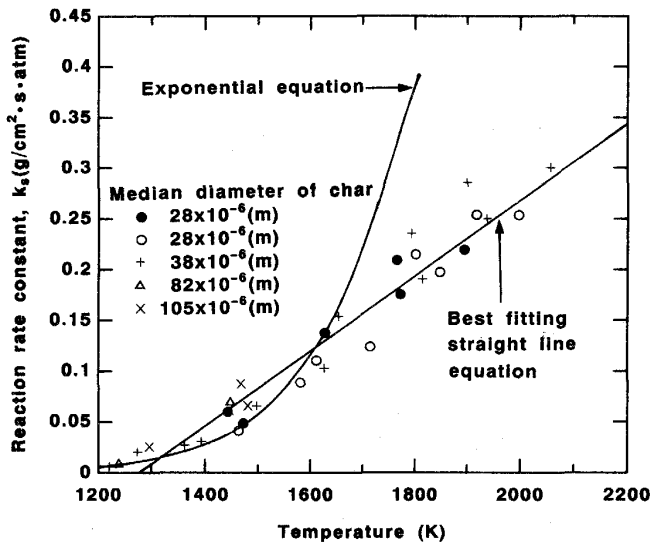


Fig. 7. Fitting lines of measured reaction rate constants¹⁵⁾.

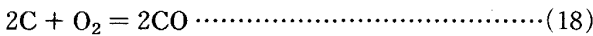
$$+ 2/d_p \} \dots\dots\dots(15)$$

$$k_c = 1.05 \times 10^{-10} T_s^{0.5} \exp(221 \times 10^4 / T_s) \dots\dots(16)$$

T_s , d_p , u , ρ は温度, 粒径, 流速, 密度で CGS 単位である. Gray ら¹³⁾, Field ら¹⁵⁾ はチャーの燃焼についても化学反応と酸素の拡散を考慮した(14)式の形式の総括反応速度の使用を推奨している. しかし, 生成ガスが CO_2 主成分の時と CO 主成分の時で拡散係数を変化させている. Arthur ら¹⁴⁾ は 730~1170 K の温度範囲で石炭チャー燃焼時の生成ガスの CO/CO_2 比を測定し, (17)式の関係を得ている.

$$CO/CO_2 = 10^{3.4} \exp(-12400/RT) \dots\dots\dots(17)$$

すなわち, 生成ガスの組成は反応温度が上昇するとともに CO 濃度が高くなっている. 通常の燃焼温度では CO の生成が支配的である. 燃焼反応のメカニズムとして(18), (19)式に示すように O_2 がチャーと反応し CO になり, CO は気相中でさらに O_2 と反応して CO_2 になると考えるのが妥当であろう.



測定値は通常(20)式の形式で表現されている.

$$R_{O_2}^* = k P_{O_2}^N = A T^N \exp(-E/RT) P_{O_2}^n \dots\dots(20)$$

n は 0~1 であるが, 通常は一次反応として取り扱われている. 実験的に A , E , N を定めているが, 測定者により異なる値が得られているので, チャーの性質および実験条件の範囲内で使用することが望ましい. Field ら¹⁵⁾ の測定した外表面積規準の反応速度の値を酸素分圧で除して速度定数 ($g/cm^2 \cdot s \cdot atm$) の値を求めた. これらの測定値は Fig. 7 に示すように 1650 K 以下では(20)式の定数として $N=0$, $n=1$, $A=8710 g/cm^2 \cdot s \cdot atm$, $E=35700 cal/mol$ で表現できたが, 1650 K 以上 2050 K までは(21)式で与えられる直線近似がもっとも

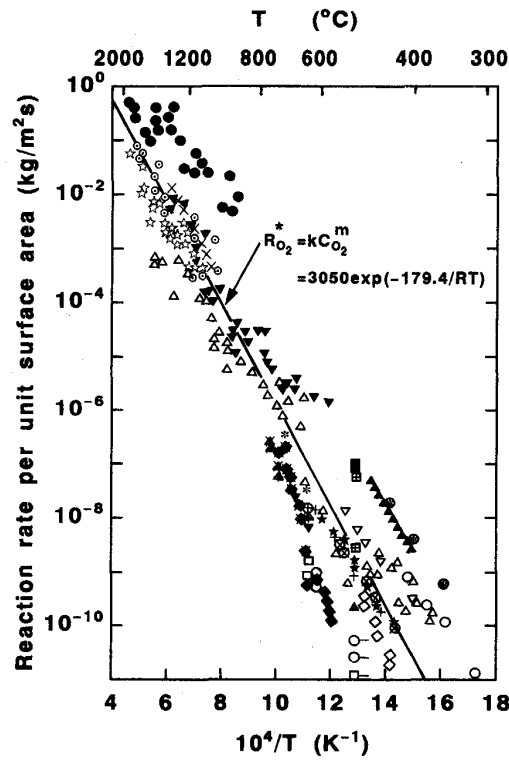


Fig. 8. Intrinsic reaction rate of various carbons at oxygen pressure of 101 kPa¹⁶⁾.

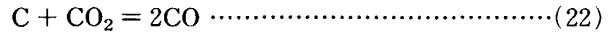
よく実測値を表している.

$$k_s = -0.49 + 3.85 \times 10^{-4} T_s \dots\dots\dots(21)$$

I. W. Smith¹⁶⁾ が整理した単位表面積当りの反応速度の炭種による相違を Fig. 8¹⁶⁾ に示した. かなりのばらつきがあり, 活性化エネルギーも 126 から 290 kJ/mol まで存在する.

2.5 チャーと炭酸ガスの反応

(22)式で表される炭材と CO_2 によるガス化反応の化学反応速度式については小林ら¹⁷⁾ の詳細な検討がある.



この研究によると, 従来提案された主要なガス化速度式は以下に示す5式である.

Turkdogan ら¹⁸⁾

$$R_{CO_2}^* = k_1 (P_{CO_2} - P_{CO_2,e}) / (1 + k_2 P_{CO}) \dots\dots(23)$$

Ergun¹⁹⁾

$$R_{CO_2}^* = k_1 P_{CO_2} / (P_{CO_2} + k_2 P_{CO}) \dots\dots(24)$$

Bayer ら²⁰⁾

$$R_{CO_2}^* = k_1 (P_{CO_2} / K_B) + k_2 (P_{CO_2} / P_{CO} - P_{CO} / K_B) \dots\dots\dots(25)$$

Gadsby²¹⁾

$$R_{CO_2}^* = k_1 P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}) \dots\dots(26)$$

Hedden²²⁾

$$R_{CO_2}^* = k_1 P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{CO}^{1/2} + k_3 P_{CO_2}) \dots\dots(27)$$

$P_{CO_2,e}$ と K_B はブルドワ反応における平衡 CO_2 濃度と平衡定数である. (23)~(25)式は k_1 と k_2 の二つの

速度定数を, また(26), (27)式は $k_1 \sim k_3$ の三つの速度定数を含んでいる. この速度定数を(28)式で表すと

$$k_i = \exp(X_{2i-1} - X_{2i}/RT) \quad (i=1\sim3) \quad \dots\dots(28)$$

小林ら¹⁷⁾が, これらの速度式に実測データを適用し, 速度式の妥当性を検討した結果によると, 速度特性を最も統一的に表現できるのは Ergun の式であるが, この式は (P_{CO_2}/P_{CO}) のみの関数であるため, N_2 ガスによる希釈減速効果を表現できない. (26), (27)式は高い精度で実験値を再現し得るが, 測定値が不十分なため著しくばらつく結果になっている. これらの式を適用するには高精度の測定が必要である. Turkdogan の(23)式はパラメータのばらつきが大きい. したがって, N_2 の多い高炉には(23)式か(26)式が適当である. 速度定数の値については小林らの文献を参照されたい¹⁷⁾.

その他にも研究者により反応速度として(29)式が使用されている場合もある.

$$R_{CO_2}^* = kP_{CO_2}^n \quad \dots\dots(29)$$

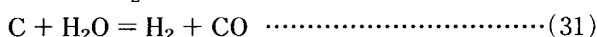
速度定数 k は単位外表面積に基づいており, アレニウス式で与えられている³⁷⁾³⁸⁾. この形式を採用すると, 境界物質移動, 粒子内拡散の影響等も考慮した総括的な反応速度式として(30)式を導出することができる.

$$R_{CO_2}^* = a_p P_{CO_2} / (1/k_f + 1/\eta k_c) \quad \dots\dots(30)$$

ここで, a_p は粒子の比表面積, k_f , k_c は境界物質移動係数, 化学反応速度定数, η は反応有効係数である. 微粉炭から生じるチャーは粒径が小さいので通常 $\eta=1$ としているが, 充填コークスのソリューション・ロス反応を取り扱う場合は, その値を考慮する必要がある.

2.6 チャーと水蒸気の反応

(30)式で与えられるチャーと水蒸気の反応はそのメカニズムが CO_2 との反応と類似している.



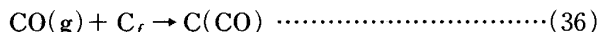
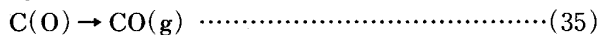
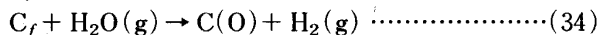
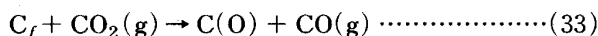
最もよく使用される速度式は(32)式で表される.

$$R_{H_2O}^* = k_1 P_{H_2O} / (1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}) \quad \dots\dots(32)$$

この反応には CO の阻害効果は現れていない. Gadsby²¹⁾ は CO 自身は阻害効果を示さず, CO が存在すると水性ガスシフト反応 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ を H_2 生成側にシフトさせるので結果的に阻害することになると説明している. (31)式の反応における速度定数 $k_1 \sim k_3$ の値は, Smoot の著書²³⁾ に与えられている. この反応のメカニズムを複雑にしているのは水性ガスシフト反応であるが, 触媒反応であり速度論的取り扱いがむづかしい場合には, 平衡を仮定することは大きな間違いをおかすことにはならないと考えられている. なお, (31)式の反応速度が1次反応で表現できるとして整理した報告もある³⁹⁾.

宮坂, 近藤²⁴⁾ は高炉におけるコークスのガス化速度を評価するため, CO_2 - H_2O - CO - H_2 - N_2 の5成分系ガスによるコークスのガス化速度を検討し, つぎのような反応機構に基づき速度式を示している. すなわち, H_2 ガ

スは反応を阻害せず, CO_2 と H_2O ガスの酸素原子が活性座に吸着する. 吸着した酸素原子が脱着して CO ガスとなる. 一方, 混合ガスのうち CO ガスだけが活性座に吸着して反応を阻害すると考える.



C_f は自由な活性座を, $C(O)$, $C(CO)$ は酸素, CO を吸着した活性座を示す. P_i を i 成分ガスの分圧 (atm) とすると速度式は(36)式で表現される.

$$R_{CO_2+H_2O}^* = \frac{k_1 P_{CO_2} + k_4 P_{H_2O}}{1 + k_2 P_{CO_2} + k_3 P_{CO} + k_5 P_{H_2O}} \quad \dots\dots(37)$$

速度定数の値は(38)~(42)式で与えられている.

$$k_1 = \exp(27.201 - 35900/T) \quad \dots\dots(38)$$

$$k_2 = \exp(14.240 - 18350/T) \quad \dots\dots(39)$$

$$k_3 = 10.3 \quad \dots\dots(40)$$

$$k_4 = \exp(22.355 - 26360/T) \quad \dots\dots(41)$$

$$k_5 = \exp(29.588 - 36760/T) \quad \dots\dots(42)$$

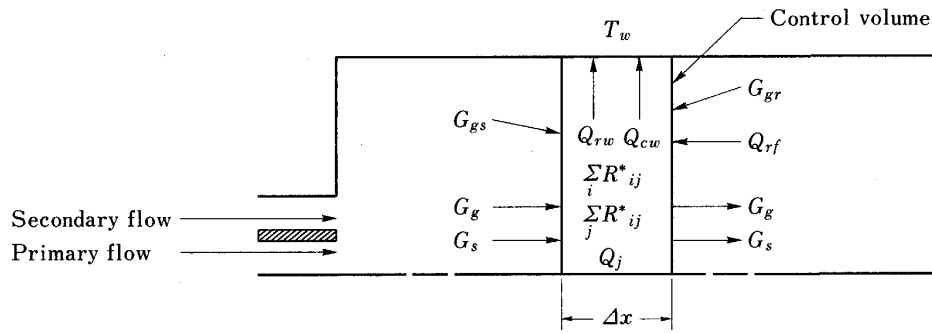
3. 微粉炭燃焼の解析

微粉炭の燃焼プロセスの解析は燃焼炉, 流動層や移動層型のガス化炉ならびに高炉のブローパイプ内およびレースウェイにおける燃焼等について試みられている. ここでは燃焼炉の一次元および二次元的解析ならびにレースウェイにおける微粉炭燃焼について従来報告されている研究を紹介する.

3.1 燃焼炉の一次元モデル

Smith ら³⁾, 鈴木ら²⁵⁾ は Fig. 9 に示すように燃焼炉内に一次元の要素を考え, つぎのような基礎式を導出している. この際注意を要することは一次流れと二次空気流(燃焼空気流れ)との混合, および, 炉内で生じる循環流を考慮する必要があることである. さらに, これに関連して, モデルにおける反応炉の直径として実炉の直径ではなく, 流体力学的な見地から流れの主順流域の直径を採用するのが妥当である. 鈴木らは, 二次元的な流れの解析から, この範囲を決めている. ガス成分の物質収支は元素について書くことにより簡略化されているが, これは加熱時に微粉炭から放出される揮発成分の組成は分析値から元素別には推定できるが, ガス組成を求めることは困難であるからである. しかし, ガス相においては局所平衡が成立していることを仮定することにより, 組成を求めている. 一方, 微粉炭粒子の粒度は燃焼反応に強く影響するので粒度範囲を分けた収支関係を考慮する必要がある. また, 微粉炭粒子は $100 \mu m$ 以下と小さいのでガスとの間には相対速度は存在しないことが仮定されている.

ガスの連続の式



- A: Effective sectional area of reactor
- G_g: Mass velocity of gas
- G_s: Mass velocity of particles
- G_{gs}: Mass velocity of secondary stream
- G_{gr}: Mass velocity of recirculating flow
- h: Enthalpy
- Q_j: Heat transferred by conduction between gas and particles j
- Q_{cw}: Rate of heat loss by convection
- Q_{rw}: Rate of heat loss by radiation
- Q_{rf}: Rate of radiative heat transfer in reactor
- ΣR_{ij}^{*}: Rate of pyrolysis and oxidation of coal/char j
- ΣR_{ij}^{*}: Rate of reaction of gas species i
- T_w: Wall temperature
- Y: Mass fraction
- α_c, α_{ch}, α_w: Mass of coal, char and moisture
- Subscript g, s, gs, gr: Gas, solid, secondary flow and recirculating flow

Fig. 9. Volume element for one-dimensional combustion model³⁾.

$$A \frac{d(G_g)}{dx} = A \sum_i \sum_j R_{ij}^* + AG_{gs} + AG_{gr} \dots \dots \dots (43)$$

i は熱分解, 酸化, 水分の気化反応を表し, j は微粉炭あるいはチャーの粒度範囲を示す。

ガス成分 k の物質収支 (C, H, N, S, O)

$$A \frac{d(G_g y_{gk})}{dx} = A \sum_i \sum_j R_{ijk}^* + AG_{gs} y_{gsk} + AG_{gr} y_{grk} \dots \dots \dots (44)$$

粒度範囲 j の粒子の連続の式

$$A \frac{d(G_s y_{sj})}{dx} = - A \sum_i R_{ij}^* \dots \dots \dots (45)$$

ガスのエンタルピー収支

$$A \frac{d(G_g h_g)}{dx} = Ah_{gs} G_{gs} + Ah_{gr} G_{gr} + A [\sum_j Q_j - Q_{cw} + \sum_i \sum_j R_{ij}^* h_{gij} + \xi \sum R_{ij}^* \Delta h_{ij}] \dots \dots \dots (46)$$

粒子のエンタルピー収支

$$A \frac{d(G_s y_{sj} h_{sj})}{dx} = A [Q_{rfj} - Q_{rsuj} - Q_{sfj} - R_j^* h_{gij} - \xi R_j^* \Delta h_j] \dots \dots \dots (47)$$

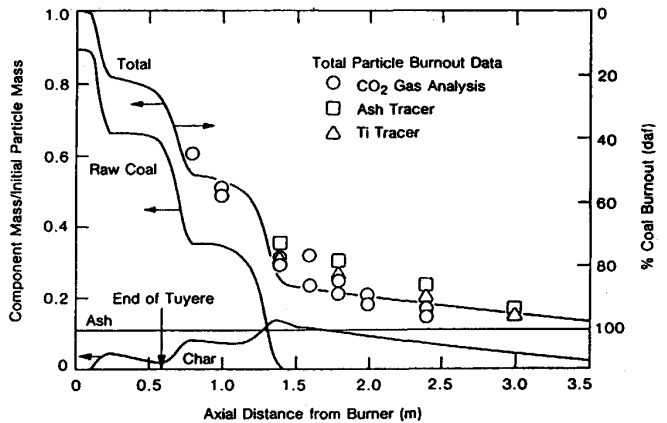
石炭の質量変化

$$\frac{d(\alpha_{cj})}{dx} = \frac{R_{cj}^*}{n_j V} \dots \dots \dots (48)$$

チャーの質量変化

$$\frac{d(\alpha_{chj})}{dx} = \frac{R_{chj}^*}{n_j V} \dots \dots \dots (49)$$

$$\frac{d(\alpha_{wj})}{dx} = \frac{R_{wj}^*}{n_j V} \dots \dots \dots (50)$$



W=100 kg/h, AR=2.0, TS=1 200°C, L=-0.583 m

Fig. 10. Comparison between the calculated and the observed data for coal combustion²⁶⁾.

粒子の数密度 $n_j = G_s y_{sj} / \alpha_j V$ で与えられる。微粉炭粒子は加熱揮発過程で膨張するのでこれを考慮すると粒子径は(50)式で与えられる。

$$d_j = d_{jo} \left[1 + \frac{\gamma(\alpha_{cjo} - \alpha_{xj})}{\alpha_{cjo}} \right] \dots \dots \dots (51)$$

α_{cjo} , α_{xj} は初期粒度 d_{jo} の粒子の初期石炭質量と残留石炭質量を表し, γ は膨張係数で通常 10% くらいである。チャーの酸化過程では粒子径は一定として取り扱う。

物性値, 速度定数の推算については Smith ら³⁾の論文に詳細に述べられている。Fig. 10²⁶⁾ にこのモデルによる計算値と実測値を比較した例を示す。測定された燃焼率は CO₂ 分析で得られた炭素の炭酸ガスへの変換率, 灰分および Ti をトレーサとして求めた燃焼率である。

バーナーから噴射された微粉炭は急速に加熱されバーナーから約 0.2 m 下流で揮発しはじめ 1.35 m の位置で生石炭は完全に消滅する. この過程で残留チャーを発生し, 揮発化の終了する 1.35 m の位置で最大となり, その後燃焼反応により減少するが, 反応性が悪く完全燃焼には長い滞留時間が必要である.

3.2 微粉炭燃焼の多次元シミュレーション

微粉炭の燃焼プロセスは固気二相流であり, 流体解析用に開発された $k-\epsilon$ モデルに固体の運動ならびに燃焼反応速度を加えて数値解析する方法が試みられている^{27)~33)36)}. 軸対象円柱座標系の場合, 質量, 化学種, 運動量, エネルギーに関する保存式は次のような ϕ に関する偏微分方程式で与えられる.

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u \phi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v \phi) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = S_\phi + S_d \dots\dots\dots(52)$$

各支配方程式中の乱流拡散係数 Γ と数値計算上ソース項とみなされる S_ϕ は Table 2³⁶⁾ に示した. S_d は微粉炭の燃焼反応に伴う真のソース項である.

微粉炭粒子はすべて球形であるとして(53)~(55)式で与えられる Lagrange の運動方程式を適用した.

$$\frac{dU_p}{dt} = G_p(U - u_p) \dots\dots\dots(53)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = G_p(V - v_p) + \frac{W_p^2}{r_p} \dots\dots\dots(54)$$

$$\frac{dW_p}{dt} = G_p(W - w_p) + \frac{V_p W_p}{r_p} \dots\dots\dots(55)$$

ただし,

Table 2. Turbulent diffusion coefficient Γ_ϕ and source term S_ϕ ³⁶⁾.

Conservation	ϕ	Γ_ϕ	S_ϕ
Mass	1	0	0
Axial momentum	U	μ_{eff}	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{eff} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu_{eff} r \frac{\partial V}{\partial x} \right) - \frac{\partial P}{\partial x}$
Radial momentum	V	μ_{eff}	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_{eff} \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu_{eff} r \frac{\partial V}{\partial r} \right) - 2\mu_{eff} \frac{V}{r^2} + \frac{\rho W^2}{r} - \frac{\partial P}{\partial r}$
Kinetic energy	k	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_k}$	$G - \rho \epsilon$
Dissipation rate	ϵ	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_\epsilon}$	$\frac{\epsilon}{k} (C_1 G - C_2 \rho \epsilon)$
Stagnation enthalpy	h	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_h}$	$\chi [I - E] + (1 - \xi_v) Q_v R_p + (1 - \xi_c) Q_c R_c$
Mass fraction	m_i	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_m}$	R_i

$$G = \mu_{eff} \left[2 \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{V}{r} \right)^2 \right\} + \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 + \left| r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{W}{r} \right) \right|^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right]$$

$$\mu_{eff} = \mu + C_\mu \rho k^2 / \epsilon$$

$$G_p = \frac{3}{4} \cdot \frac{\mu_i C_d Re_p}{\rho_p D_p^2} \quad Re_p = \frac{D_p |U - u_p| \rho_f}{\mu_f}$$

粒子の飛跡に及ぼす乱流変動の影響を考慮するため(52)式から得られる時間平均の速度に変動量を加えた値を使用している. この速度変動は平均値 0, 標準偏差 $(2k/3)^{0.5}$ のガウス分布に基づく乱数で与えられている.

微粉炭粒子の伝熱については周囲のガスとの対流伝熱, 燃焼熱および炉壁, 他の粒子, 燃焼ガスとの放射伝熱を考慮して(56)式が導出されている.

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = A_p h_c (T_g - T_p) + \xi_v Q_v + \xi_c Q_c + Q_r \dots\dots\dots(56)$$

ここで, ξ_v, ξ_c は揮発分およびチャーの燃焼熱 (Q_v, Q_c) の粒子への分配率である.

これらの式に基づき各計算格子における粒子の運動量, 質量の変化, 粒子・ガス間の伝熱量, 反応熱および反応に伴う各化学種の反応量を $k-\epsilon$ 方程式モデルの生成項 S_d として組み入れる.

$k-\epsilon$ モデルによる計算結果を Fig. 11²⁷⁾ と Fig. 12²⁸⁾ に示した. 半径方向の温度分布および壁面の放射伝熱フラックスは CCRL (Canadian Combustion Research Laboratory) での実測値とよく一致している. ガス導入口でガスに旋回 (swirl) を与える場合と与えない場合に

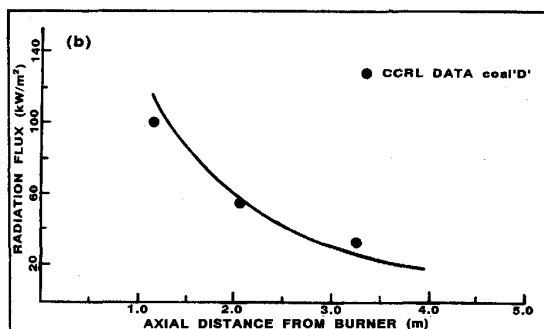
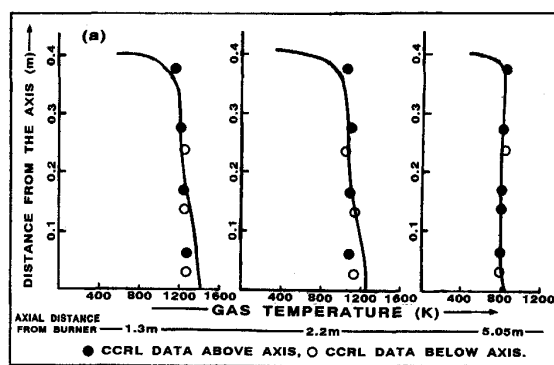


Fig. 11. Comparison of predictions from $k-\epsilon$ model with data. Temperature profiles at three downstream locations: (a) coal 'D'; wall radiation heat transfer, (b) coal 'D'²⁷⁾.

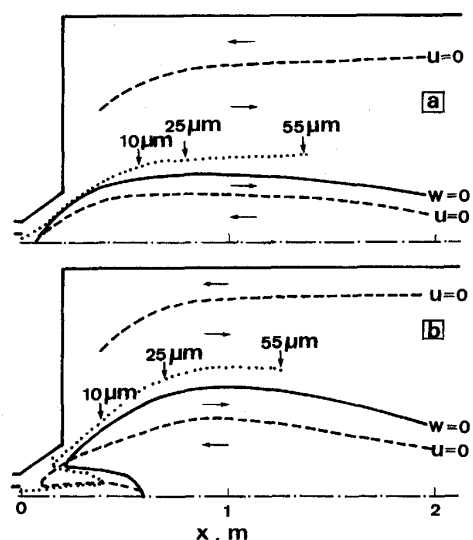


Fig. 12. Gas flow patterns and typical trajectories of 55 μm coal particles for flames (a) with, and (b), without primary swirl. --- zero-axial-velocity contour, — recirculation zone boundary, ... particle trajectory. The location of burnout for the 10 μm , 25 μm and 55 μm coal particles is indicated by the arrows²⁸⁾.

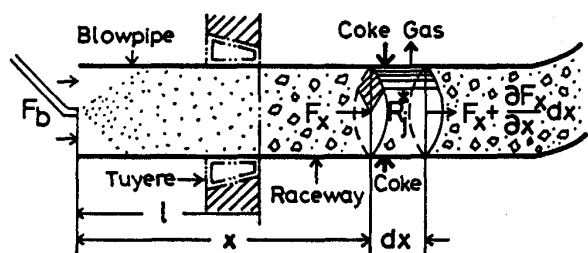


Fig. 13. Schematic view of combustion zone with the injection of pulverized coal³⁴⁾.

におけるガス流れパターンの変化および粒子の燃焼挙動についての計算結果は Fig. 12 に示されているが、旋回を与えると中心部の逆流域への流入がみられるのが特徴である。Fig. 12 において $u=0$ のラインを境にして軸方向の流れ方向が変化している。また $w=0$ のラインの中心軸側はガスの旋回運動があることを示している。

高炉における微粉炭の燃焼は 2000°C を越える超高温のレースウェイに 200 m/s 以上というスピードで吹出されるガス流との反応であるという点で燃焼炉やガス化炉による微粉炭燃焼とかなり条件が異なっている。しかし、解析の手法としては同様の方法を適用する試みがなされている。唯一の相異点は高炉内にはコークスが充填されているので、送風中の酸素あるいは反応によって生成した CO_2 は充填コークスとも反応することである。赫ら³⁴⁾は Fig. 13 に示すようにブローパイプからレースウェイ内部まで断面積不変の水平ジェット状空間

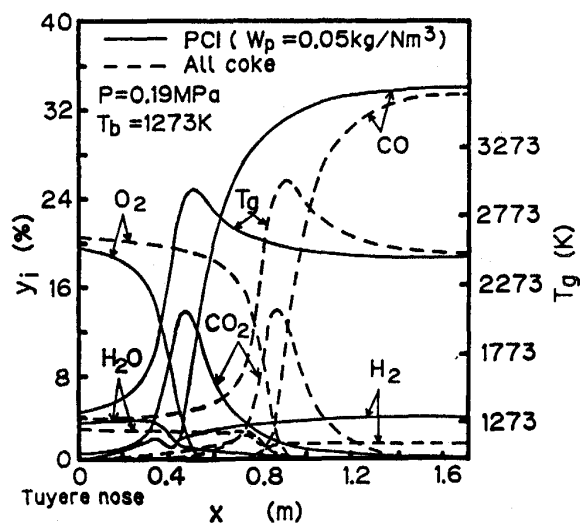


Fig. 14. Comparison of the distribution of process variables in PCI and all coke operation³⁴⁾.

を燃焼帯とみなし、ガスと粒子の運動量、物質および熱収支に基づく基礎式を導出し、温度や組成の流れ方向における分布を計算している。

このモデルにおいては、石炭の揮発分が気化する過程に Badzioch らの 1 次反応式 (1)~(3) 式を採用し、チャーおよびコークスの O_2 , CO_2 , H_2O との燃焼反応はいずれも CO および CO と H_2 を生成するとして、総括反応速度には流体境界内拡散、粒子内拡散および化学反応を考慮している。また、気相においては CO および H_2 が O_2 と反応し CO_2 , H_2O を生成する反応が組み込まれている。しかし、レースウェイ内ではガスの流れは 1 次元的ではないため、流路から垂直方向に流出する流れの割合については、2 次元高炉モデルによる数値解析結果に基づき近似的に考慮している。一方、粒子の運動はストークス、アレン、ニュートンの抵抗則で表現している。計算結果の一例を Fig. 14 に示した。微粉炭を吹き込むことにより、燃焼帯が羽口に近づき、酸素濃度の低下、 CO 濃度の上昇、温度の上昇等オールコークス操業時に比べ早く生じていることがわかる。

しかし、このモデルにおいても伝熱係数の値、粒子の反応速度等、高温、高流速の条件に適用可能な移動速度定数の整備が今後の課題として残されている。A. S. Jamaluddin ら³⁵⁾は同様の 1 次元モデルによりレースウェイ内の状況を推定している。このモデルにおいては微粉炭の気化過程に (4), (5) 式で表される競争反応モデルを採用している。Fig. 15 には揮発分 38.7% の Hunter Valley No. 1 炭を吹き込んだ場合のガス組成をシミュレーションした結果が示されている。 O_2 と CO_2 の変化はかなりよく一致しているといえる。Fig. 16 には低揮発分の Bays water 炭 (5.64%) と高揮発分の Hunter Valley No. 1 炭を吹き込んだ時のガス温度の変化をモデルから推算した結果である。高揮発分炭を吹き

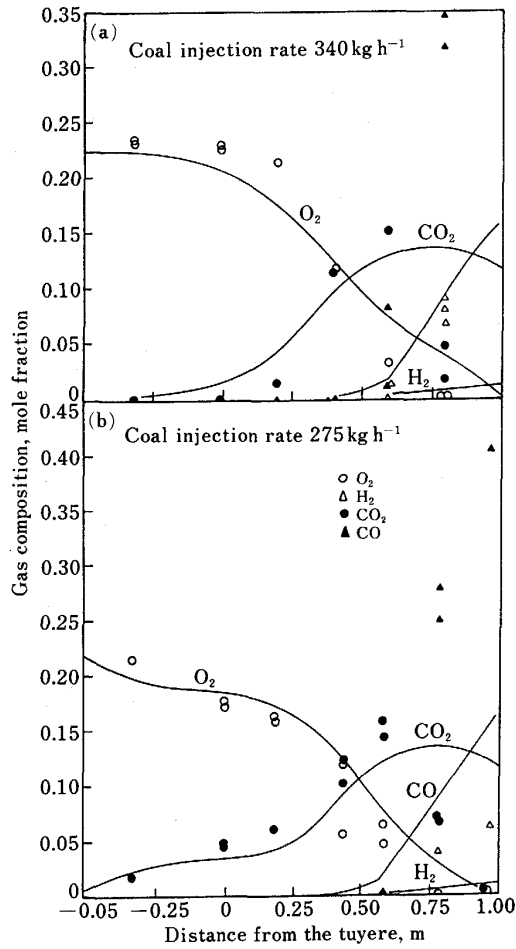


Fig. 15. Predicted and measured gas compositions with Hunter Valley No. 1 coal with two upstream injection locations³⁵⁾ from tuyere nose (a 0.625 m, b 1.05 m).

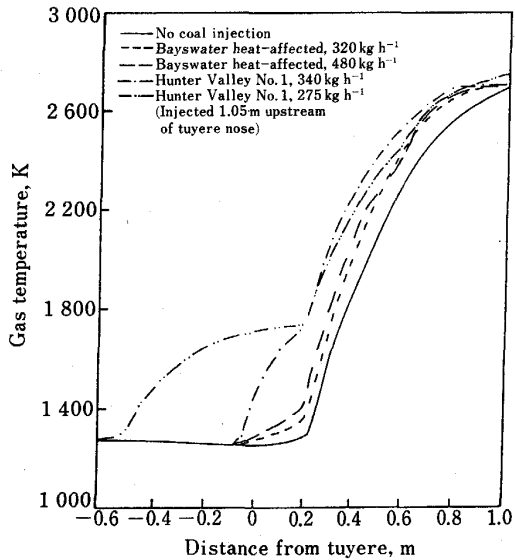
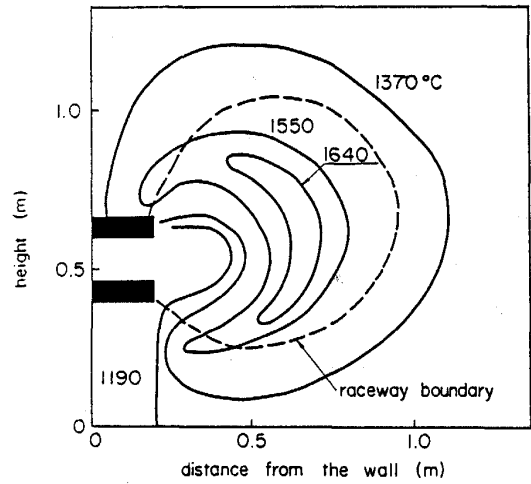
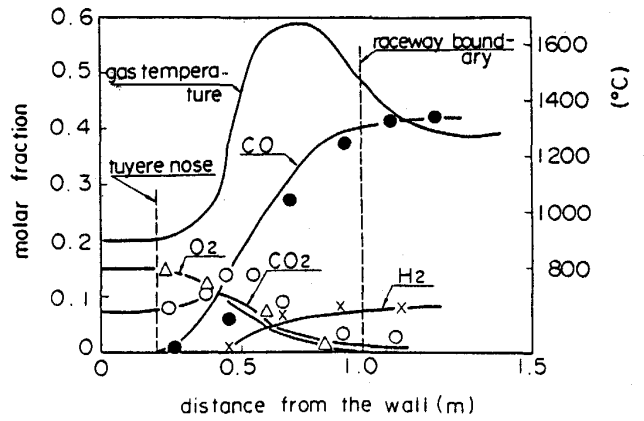


Fig. 16. Predicted gas temperatures along tuyere axis³⁵⁾.



With coal injection (50 g/Nm³, replacement ratio of coal 16%)
Fig. 17. Effect of the coal injection on the temperature distribution⁴⁰⁾.



With coal injection (50 g/Nm³, replacement ratio of coal 16%)
Fig. 18. Molar fraction and temperature distribution on the tuyere axis⁴⁰⁾.

込むとブローパイプ内で昇温が開始している。低揮発分炭の吹込みは、温度上昇がやや羽口に接近するが昇温パターンは微粉炭吹込みのない時と類似している。

流体力学的モデルに基づくレースウェイ内現象の多次元的解析は羽田野ら⁴⁰⁾により行われ、レースウェイ形状、流速分布、温度分布、ガス組成分布等が推算されている。試験炉に微粉炭を吹き込む実験を行い、温度分布、ガス組成分布について2次元モデルの計算値と比較した結果をFig. 17と18に示した。微粉炭吹込みにより最高温度域は羽口にやや近づいている。また、ガス組成については実測値と非常によい一致を示している。

三浦、桮上³⁶⁾は高炉内における充填粒子の降下運動、ブローパイプ内、レースウェイ内および充填層内におけるガスの流れに3・2節で述べたk-εモデルを適用した。また、微粉炭粒子の運動にはラグランジェの運動方程式

を使って、レースウェイ周辺の流動、伝熱現象の解析を試みている。この研究の特徴は充填粒子の降下挙動にも $k-\epsilon$ モデルを適用し、羽田野らと同様に粒子に作用する力のバランスにより、レースウェイ領域を決定している。プローブパイプ内、レースウェイ内および充填粒子層内と異なる流動条件下にある燃焼反応プロセスを統一的に解析しようとしており成果が期待される。

4. 充填層内における微粉の挙動

高炉への微粉炭の多量吹込みに関連する重要な炉内現象として、前述の高温、高流速下での高強度燃焼、および、充填層における微粉の運動、蓄積挙動がある^{41)~47)}。後者について、柴田ら⁴¹⁾は Fig. 19 に示すような実験装置を使い、充填層中に滞留する粉体によって、ガスの圧

力損失がどのように影響されるかを調べた。Fig. 20 に粉体の吹込みによる圧損の上昇の様子を示した。類似の結果は山岡⁴³⁾によっても得られている。Fig. 21 に粉体の粒径とガス流量による圧力損失の変化の測定値を示した。粉体の流動現象を表す基礎式を確立するため充填粒子とガスおよび粉体の相互作用、ならびに、ガスと粉体の相互作用について実測値に基づき検討した結果、つぎのような数学的モデルが得られた。

ガス相

$$\text{div}\{(1 - \epsilon_k)\rho_a \bar{U}_a\} = 0 \dots\dots\dots(57)$$

$$\text{div}\{(1 - \epsilon_k)\rho_a U_a \bar{U}_a\} = -\text{grad}(1 - \epsilon_k)P - (F_{g,b} + F_{g,p}) \dots\dots\dots(58)$$

$$\text{div}(\epsilon_k \rho_p \bar{U}_p) = 0 \dots\dots\dots(59)$$

$$\text{div}(\epsilon_k \rho_p U_p \bar{U}_p) = F_{g,p} + F_{p,b} \dots\dots\dots(60)$$

ガスと充填粒子の相互作用には Ergun の式を使用し、ガスと粉体粒子の相互作用 ($F_{g,b}$) には抵抗則を適用するとつぎのように表される。

$$F_{g,b} = 150\mu_a \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon \phi_p d_p} \right)^2 \frac{\bar{U}_a}{\epsilon(1 - \epsilon_k)} + 1.75\rho_a \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon \phi_p d_p} \right) \frac{|\bar{U}_a| \bar{U}_a}{\{\epsilon(1 - \epsilon_k)\}^2} \dots\dots\dots(61)$$

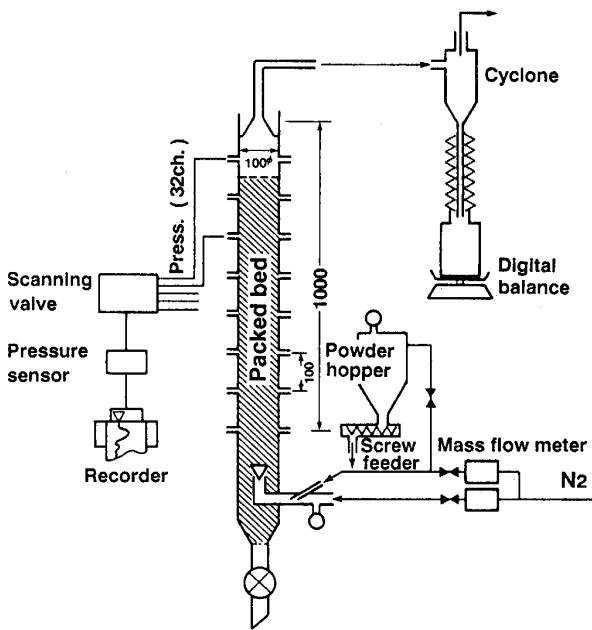


Fig. 19. Experimental apparatus⁴¹⁾.

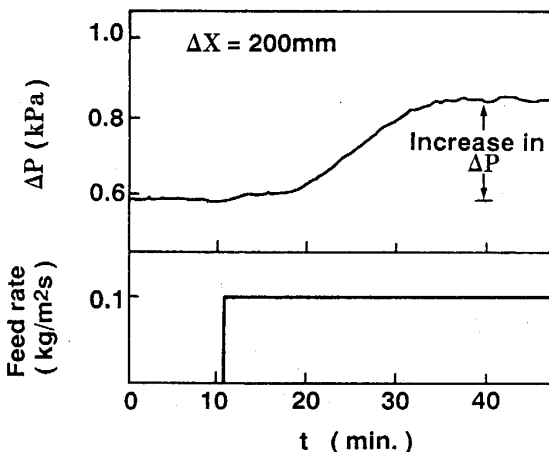


Fig. 20. Change of pressure drop with powder injection⁴¹⁾.

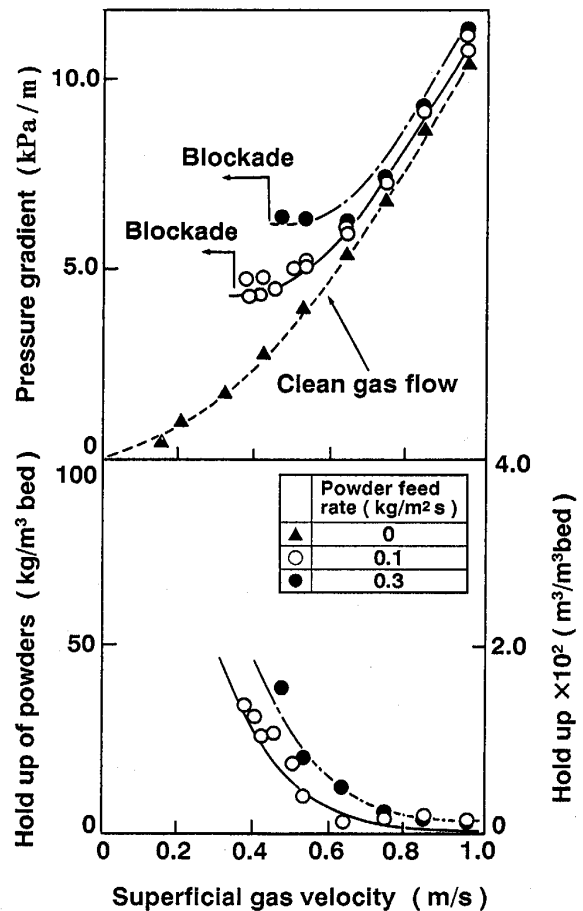
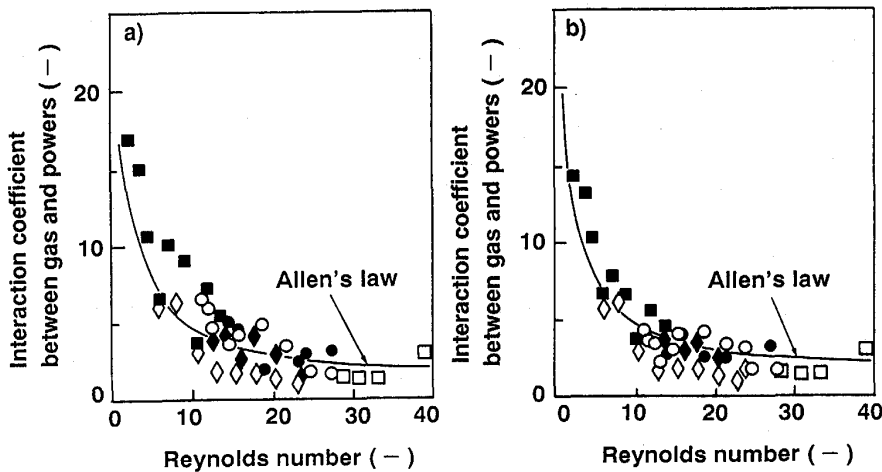


Fig. 21. Effect of powder feed rate on pressure drop and hold-up⁴¹⁾.



a) Without consideration of voidage function
 b) With consideration of voidage function
 Fig. 22. Relation between Reynolds number and interaction coefficient of gas-powder⁴¹⁾.

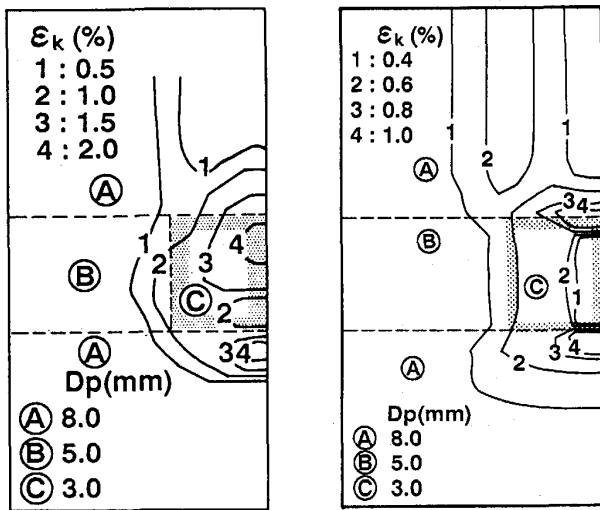


Fig. 23. Comparison between observed and computed distributions of powder hold-up in a two dimensional nonuniform packed bed⁴²⁾.

$$F_{g-p} = \frac{3C_m \rho_a |\bar{U}_a/\varepsilon - \bar{U}_p| (\bar{U}_a/\varepsilon - \bar{U}_p)}{4\phi_k \rho_p d_k} C \dots\dots\dots (62)$$

$$C_m = (1 - \varepsilon_k)^{-4.7} C_d \dots\dots\dots (63)$$

$$C_d = \begin{cases} 24/Re_p & Re_p < 1.0 \\ (24/Re_p)(1 + 0.15Re_p^{0.69}) & 1.0 < Re_p < 10^3 \\ 0.44 & 10^3 < Re_p \end{cases} \dots\dots\dots (64)$$

$$Re_p = \frac{\phi_k d_k |\bar{U}_a/\varepsilon - \bar{U}_p| (1 - \varepsilon)\rho_a}{\mu_a} \dots\dots\dots (65)$$

$$F_{p-b} = \{1/(2D^*)\} C |\bar{U}_p| U_p F_k \dots\dots\dots (66)$$

$$F_k = \begin{cases} 12.89/Fr^{1.61} & (\text{鉛直方向}) \\ 14.98/Fr^{1.33} & (\text{水平方向}) \end{cases} \dots\dots\dots (67)$$

このモデルには(63)式に示すようにガスと粉体の相互作用の項に Richardson-Zaki の空間率関数が導入されているが Fig. 22 に示すようにこの関数の導入は測定値

との一致性をかなり改善しているといえる。粉体と充填粒子との衝突による抵抗係数 F_k は実測値に基づき(67)式で整理されている⁴²⁾。山岡⁴³⁾⁴⁴⁾は粉体とガスの相互作用にも Ergun の関係を使い、粉体と充填粒子との衝突には、粒子の衝突理論を導入しているので係数等に若干の相異がみられる。この数学的モデルは1次元の実験に基づいて作られたものであるが、プロセス内における粉体の挙動については2次元あるいは3次元の解明が重要である。上述のモデルを2次元に拡張し、充填構造が不均一な充填層中における粉体の蓄積滞留挙動を推算し、実測値と比較したのが、Fig. 23 である。良好な一致が得られており、このモデルにより高炉内における粉体の挙動がある程度予測可能と思われる。融着帯の形状が W 型、逆 V 型になった場合の粉体の挙動が推算されている⁴²⁾。

草壁ら⁴⁵⁾⁴⁶⁾は光学的デバイスを使用して充填層中の微粒子の流速を直接測定することに成功し、粒子の衝突の面から粉体の流速を求めている。得られた値は柴田らのモデルで計算される値より若干大きくなると報告している⁴⁶⁾。堀尾ら⁴⁷⁾は2次元充填層に粉体と液体を流し、液体による粉体の補足効果について検討している。

5. 結 言

微粉炭のレースウェイ内の燃焼反応は、その現象の複雑さと未解明点の多いことから空洞燃焼炉による実験結果をベースに一次的解析がなされている。実際に高炉を操業する上で重要な事項は、燃焼によって生ずる熱量は勿論であるが、レースウェイから炉内へガスとともに供給される未燃焼微粉炭の量と性状の制御である。

今後、レースウェイ内、およびその周辺部のガス組成や未燃焼微粉炭の量や性状を正確に把握し、一次的解析を実操業に結び付けるたゆまぬ努力が必要である。

しかし、未燃焼微粉炭の炉内での蓄積・消滅挙動の理論的解明は緒についたばかりであり、スラグ・メタルとの反応のみならず、軟化融着帯における反応も解明され

ねばならない課題として今後の一層の努力が要請されている。

文 献

- 1) 稲葉晉一, 八木順一郎: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 1187
- 2) "Coal Injection: A Bright Future" at 39th Canadian Conf. on Coal (1991年9月)
- 3) P. J. Smith and L. D. Smoot: *Combust. Sci. and Tech.*, **23** (1980), p. 17
- 4) S. Badzioch and P. G. W. Hawksley: *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **9** (1970), p. 521
- 5) H. Kobayashi, J. B. Howard and A. F. Sarofim: 16th Symp. (Int'l.) on Combust. (1976), p. 411
- 6) S. K. Ubhayakar, D. B. Stickler, C. W. von Rosenberg and R. E. Gannon: 16th Symp. (Int'l.) on Combust. (1976), p. 427
- 7) T. Tsuboi: *J. Appl. Phys.*, **15** (1976), p. 159
- 8) L. D. Smoot, W. C. Hecker and G. A. Williams: *Combust. and Flame*, **26** (1976), p. 323
- 9) D. C. Hammond and A. M. Mellor: *Combust. Sci. Technology*, **4** (1971), p. 101
- 10) R. B. Edelman and O. F. Fortune: AIAA Paper No. 69-86, N. Y. (1969)
- 11) F. D. Skimmer and L. D. Smoot: *Pulverized-Coal Combustion and Gasification* (1979), p. 150 [Prenum Press, N. Y.]
- 12) A. Parker and H. C. Hottel: *Ind. Eng. Chem.*, **28** (1936), p. 1334
- 13) D. Gray, J. G. Cogoli and R. H. Essenhigh: *Advan. Chem. Ser.*, **131** (1974), p. 72
- 14) J. R. Arthur: *Trans. Faraday Soc.*, **47** (1951), p. 164
- 15) M. A. Field: *Combust. and Flame*, **13** (1969), p. 237
- 16) I. W. Smith: *Fuel*, **57** (1978), p. 409
- 17) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1081
- 18) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: *Carbon*, **8** (1970), p. 480
- 19) S. Ergun: *J. Phys. Chem.*, **60** (1956), p. 480
- 20) H. D. Bayer, U. Puckoff and K. H. Ulrich: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **43** (1972), p. 597
- 21) J. Gadsby: *Proc. Roy. Soc.*, **A193** (1948), p. 357
- 22) K. Hedden and A. Love: *Carbon*, **5** (1967), p. 339
- 23) F. D. Skimmer and L. D. Smoot: *Pulverized-Coal Combustion and Gasification* (1979), p. 162 [Prenum Press, N. Y.]
- 24) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1427
- 25) 鈴木富夫: 東北大学学位論文 (1986)
- 26) 鈴木富夫: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 807
- 27) F. C. Lockwood, M. A. Rizvi, G. K. Lee and H. Whaley: 20th Symp. (Int'l.) on Combust. (1984), p. 513
- 28) J. S. Truelove: 20th Symp. (Int'l.) on Combust. (1984), p. 523
- 29) P. J. Smith, T. H. Fletcher and L. D. Smoot: 18th Symp. (Int'l.) on Combust. (1981), p. 1285
- 30) P. J. Smith, S. C. Hill and L. D. Smoot: 19th Symp. (Int'l.) on Combust. (1982), p. 1263
- 31) F. C. Lockwood and A. P. Salooja: *Combust. and Flame*, **54** (1983), p. 23
- 32) F. C. Lockwood, A. P. Salooja and S. A. Syed: *Combust. and Flame*, **38** (1980), p. 1
- 33) A. S. Abbas and F. C. Lockwood: *Symp. (Int'l.) on Combust.* (1986), p. 285
- 34) 赫冀成, 桑原守, 鞭巖: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1847
- 35) A. S. Jamaluddin, T. F. Wall and J. S. Truelove: *Iron-making Steelmaking*, **13** (1986), p. 91
- 36) 埜上洋, 三浦隆利, 古川武: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 1222
- 37) G. Heynert and J. Willems: *Stahl Eisen*, **79** (1959), p. 1545
- 38) W. Peter: *Stahl Eisen*, **84** (1964), p. 979
- 39) 功刀雅長, 神野博, 鳥居秀雄: *工業化学雑誌*, **56** (1953), p. 46
- 40) M. Hatano, K. Kurita and T. Tanaka: *Ironmaking Proc.*, **42** (1983), p. 577
- 41) 柴田耕一郎, 清水正賢, 稲葉晉一, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 236
- 42) 柴田耕一郎, 清水正賢, 稲葉晉一, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1267
- 43) 山岡秀行: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 403
- 44) 山岡秀行: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2194
- 45) 草壁克巳, 山木健之, 諸岡成治, 松山久義: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1407
- 46) 草壁克巳, 山木健之, 諸岡成治: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1413
- 47) 堀尾正毅, 浜中光治, 伊東宏: *材料とプロセス*, **4** (1991), p. 1069
- 48) E. A. Shapatina, V. V. Kalyuzhnyi and Z. F. Chukhanov: *Technological Utilization of Fuel for Energy, 1-Thermal Treatment of Fuels* (1960)
- 49) D. W. Van Krevelen, C. Van Heerden and F. J. Huntjens: *Fuel*, **30** (1951), p. 253