

# 亜鉛鉄還元反応を考慮したコークス充填層内 溶融還元モデル

石渡 夏生\*・原 義明\*・武田 幹治\*

Total Model with Zinc and Iron Reduction Kinetics for Simulation of a Coke Packed Bed Furnace

Natsuo ISHIWATA, Yoshiaki HARA and Kanji TAKEDA

**Synopsis** : A new mathematical model of the smelting reduction process with coke packed bed has been developed for recycling the dust containing zinc oxide.

Kinetic experiments of the zinc reduction were carried out in the temperature range between 1643 and 1823K in order to determine the rate constants and activation energy. It is observed that zinc is reduced faster for slag containing iron. The rate constant of zinc reduction by iron oxide was determined.

The mathematical model of zinc reduction is composed of one-dimensional flows of solid, liquid and gas phases. It is formulated in terms of heat and mass balances in the furnace, coupled with reduction kinetics of iron/zinc oxides and heat transfer among the components. Operation conditions of pilot plant tests with a scale of 10 tons per day are simulated with the model. It is found that the temperature and CO<sub>2</sub>/CO ratio of gas at the furnace top must be controlled by the post combustion to prevent zinc accretion.

The operation results of the pilot plant are compared with those of the simulation ones. It is confirmed that zinc and iron oxide is reduced between two stage-tuyeres and that zinc accretion at the wall of furnace top is decreased by the post combustion.

**Key words**: coke packed bed; zinc; iron; direct reduction; rate constant; mathematical model; electric arc furnace dust; zinc adhesion; post combustion; smelting reduction.

## 1. 緒言

昨今の環境問題への意識の高まりから、製鉄ダスト処理に関心が集まっている<sup>1,2)</sup>。製鉄業で発生するダストには亜鉛、鉛、鉄、クロムなどの有価金属が含まれており、貴重な2次資源である。現在、大量の製鉄ダストが焼結工場ですべて再使用されているが、焼結鉱中に亜鉛が残存して高炉操業に悪影響を与えるため、使用量が制限されている。特に電気炉ダストは多量の亜鉛、塩素、鉛を含むため処理が難しく、日本国内発生量の約40%が埋め立てされてきたが、処分場の不足が問題となっている<sup>1,2)</sup>。

電気炉ダストの処理法としては電気炉の溶鉄中へダストを吹き込むことで鉄分を再資源化する方法が行われている<sup>3)</sup>。しかし、この方法では集塵ダスト中に亜鉛が濃化し、ダスト発生量が増加するため、電力原単位や集塵設備への負荷が増加する。また、亜鉛回収を主目的とした揮発製錬として、ウエルツ法<sup>4)</sup>、DSM法<sup>5)</sup>、Slag-Fuming法<sup>6)</sup>が提案されている。これらの方法は還元力が弱いために亜鉛が残留した“鉄滓”と呼ばれる未還元スラグが発生する。この鉄滓はFe<sub>2</sub>ZnO<sub>4</sub>など難還元性物質を含み、重金属を溶出するために処理が難しく、2次廃棄物となっていた。INMETCO法<sup>7)</sup>はペレット化したダストを回転炉床炉で加

熱し、粗酸化亜鉛と還元鉄を得る方法である。しかし、回収される還元鉄は脈石と少量の亜鉛を含有するために電気炉において溶融処理が必要であり処理コストを上昇させる要因となっていた。

著者らは新たな電気炉ダスト処理方法として粉状鉱石の直接利用技術である2段羽口式コークス充填層型溶融還元法(STAR法)<sup>8-14)</sup>の適応を検討した。この処理法はコークス充填層内において金属酸化物を溶融還元し、有価金属を回収する方法であり、原理的には亜鉛および鉄酸化物を還元処理できる<sup>8-14)</sup>。しかし、新たに電気炉ダスト処理の操業設計を行うためには酸化亜鉛および鉄酸化物の還元速度の検討および炉内反応と伝熱を解析するモデルの作成が必要である。

酸化亜鉛の還元反応については阿座上らが粉状ダスト中の還元反応速度および反応機構を検討し<sup>15,16)</sup>、W. J. Rankinらが黒鉛のつぼ中において溶融状態での直接還元反応機構を検討している<sup>17)</sup>。しかし、温度と鉄酸化物の双方の影響を考慮して、溶融亜鉛の還元速度を検討した例はなく検討には不十分である。

本報では溶融亜鉛酸化物還元速度の検討とコークス充填層型溶融還元炉に関する一次元モデルの構築について報告する。また、検討結果は処理量10t/dのパイロットプラン

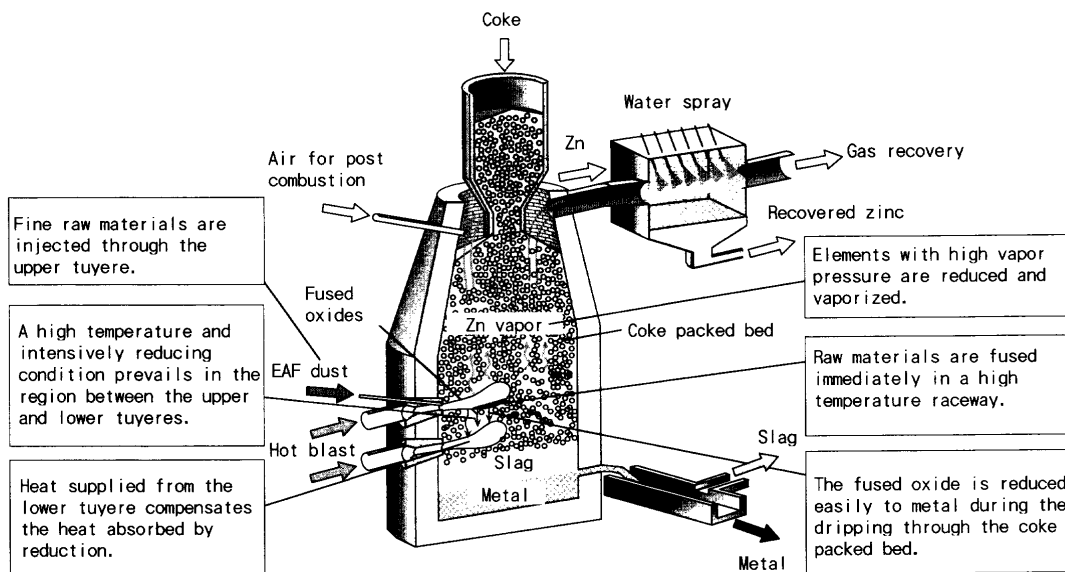


Fig. 1. Concept of the smelting reduction process for EAF dust recycling.

トにおける操業結果<sup>11-14)</sup>と比較、検証する。

## 2. コークス充填層型溶融還元法の製錬原理とプロセスフロー

コークス充填型溶融還元炉の特徴を Fig. 1 に示す<sup>8-14)</sup>。溶融還元炉は上下2段羽口を有しており、粉原料を上段レースウェイ内に直接吹き込むと同時に溶融させる。未還元スラグは上下羽口間を滴下する間にコークス中カーボンにより直接還元され、酸化亜鉛は還元揮発し、鉄酸化物はメタルになる。この還元反応に必要な熱は下段羽口の燃焼ガスと熱交換することにより供給される。生成した溶融メタルおよびスラグは出銑口より炉外へ排出される。

生成した亜鉛蒸気は排ガスとともに炉頂の亜鉛回収装置で急冷され、粗酸化亜鉛のスラリーとして回収される。得られた粗酸化亜鉛は亜鉛製錬の原料となり、排ガスは発電用燃料として利用される。炉頂には2次燃焼空気バーナーが設置されており、排ガスの温度と酸素ポテンシャルを制御することができる。

## 3. 黒鉛るつぼ中での亜鉛および鉄酸化物の還元挙動

黒鉛るつぼ中で ZnO の還元実験を行い、温度と FeO が反応に与える影響を検討した。

### 3.1 実験方法

スラグの溶解および還元は Fig. 2 に示すタンマン炉内に設置した黒鉛るつぼ中（内径 60 mm、高さ 100 mm）で実施した。また、外気を遮断するために 0.05 (m<sup>3</sup>/min) の N<sub>2</sub> を流した。あらかじめるつぼ中に高炉スラグを 200 g 入れ、実験温度まで昇温後に 1 時間保持して溶解してから、酸化物

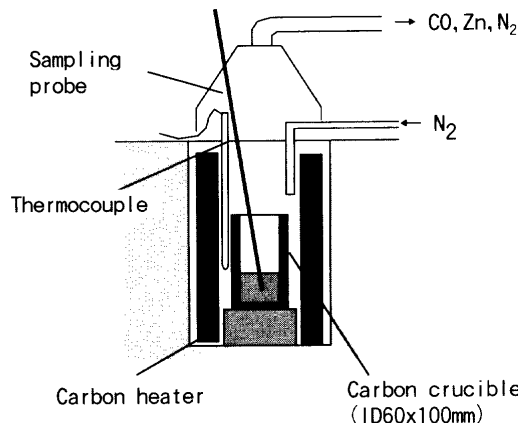


Fig. 2. Experimental apparatus of ZnO reduction in carbon crucible.

Table 1. Experimental condition of reduction.

	Temperature(K)	Slag
Case 1	1643	BF slag:200g + ZnO:50g
Case 2	1723	BF slag:200g + ZnO:50g
Case 3	1823	BF slag:200g + ZnO:50g
Case 4	1643	BF slag:200g + ZnO:50g + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :50g
Case 5	1723	BF slag:200g + ZnO:50g + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :50g
Case 6	1823	BF slag:200g + ZnO:50g + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :50g

を投入した。酸化物の溶解と反応開始を確認した時点から金属棒を定期的に挿入し、付着スラグ(1~2g)をサンプリングした。

実験中にするつぼと発熱体の間に設置した制御用温度計とスラグ中に浸漬した温度計を比較したところ、酸化物投入初期にスラグ温度が 30K 程度低下したが、溶融が完了するまでの短時間で制御用温度と同一温度まで回復した。したがって、制御温度を反応温度として採用した。

実験条件について Table 1 に示す。酸化物は特級試薬を

Table 2. BF slag composition.

(mass%)			
SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
34.4	42.3	14.3	6.8

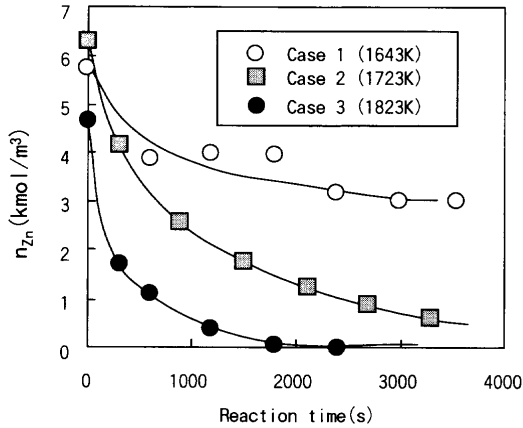
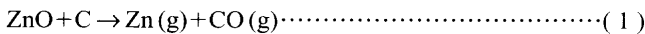


Fig. 3. Changes in the zinc concentration with time.

用い、ZnOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>両方を使用する場合は十分に混合してから Table 2 の組成の高炉スラグ中で反応させた。炉温は 1643, 1723, 1823K の 3 水準をとり、反応速度の温度依存性を検討した。

3.2 実験結果

ZnOのみを反応させた Case 1 から 3 までの  $n_{Zn}$  (kmol/m<sup>3</sup>) の変化を Fig. 3 に示す。ここで、 $n_{Zn}$  はスラグ比重を 2600 kg/m<sup>3</sup> 一定と仮定して求めた亜鉛濃度である。 $n_{Zn}$  の低下にともなって還元速度が低下していることがわかる。ZnO は黒煙るつぼ中において CO ガスを発生しながら直接還元され、揮発する。その総括反応式は(1)式のように表される。



亜鉛酸化物の直接還元速度の  $n_{Zn}$  に対する依存性を一次と仮定し、黒鉛とスラグ間の接触面積を  $A$  (m<sup>2</sup>)、スラグ体積を  $V$  (m<sup>3</sup>)、ZnO の還元速度定数を  $k_1$  とした場合、還元反応速度は(2)式で表される。(2)式を積分することにより(3)式が得られる。

$$\frac{dn_{Zn}}{dt} = -k_1 A \frac{n_{Zn}}{V} \dots \dots \dots (2)$$

$$\log \left( \frac{n_{Zn}}{n_{Zn,t=0}} \right) = \frac{-k_1 A}{V} t \dots \dots \dots (3)$$

ここで、各時刻における亜鉛濃度と初期亜鉛濃度の商を時間に対してプロットすると Fig. 4 の直線が得られる。この傾きより  $k_1$  を求め、Table 3 に示す。ここで反応界面積はるつぼ形状とスラグ体積から算出した。

次に 1723K において ZnO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物を反応させた場合の  $n_{Zn}$  と  $n_{Fe}$  の変化を Fig. 5 に示す。ここで、 $n_{Fe}$

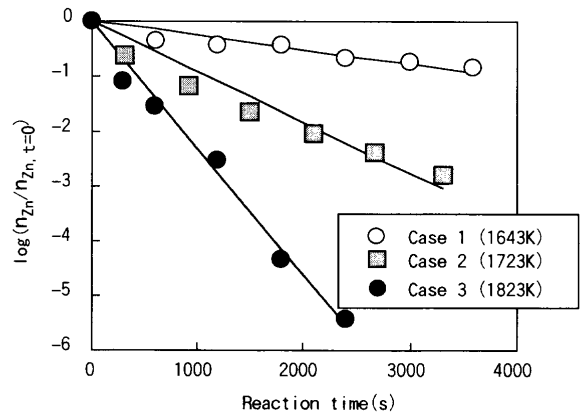


Fig. 4. Temperature dependence of zinc oxide reduction.

Table 3. Apparent rate constants of zinc reduction (case 1-3).

Temperature(K)	1643	1723	1823
ZnO reduction rate ( $k_1$ ) (m/s)	$2.5 \times 10^{-6}$	$9.0 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-5}$

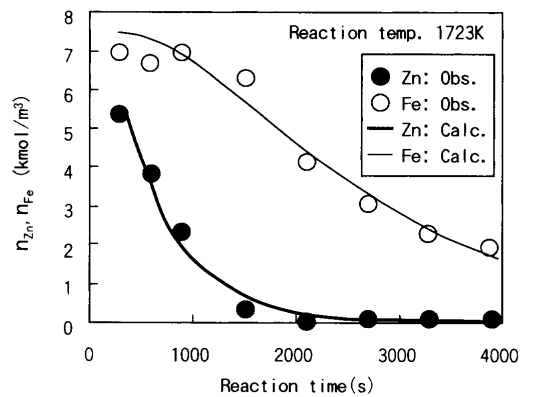
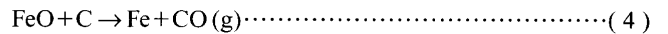


Fig. 5. Changes in the zinc and iron concentration with time (case 5).

(kmol/m<sup>3</sup>) はスラグ比重を 2600 kg/m<sup>3</sup> とした場合の鉄濃度である。

スラグ中の FeO は黒煙るつぼと反応して CO ガスを発生しながら、メタルを生成する。この反応の総括反応式は(4)式で表される。



スラグ中 FeO の直接還元速度は FeO 濃度によって、0~2 次反応に変化すると報告されている。電気炉ダストのような FeO 濃度が 10 から 30 (mass%) 以下の場合、還元速度は一次式で表される<sup>18-20)</sup>。よって、 $n_{Fe}$  は FeO の還元速度定数を  $k_2$  として(5)式で表される。

$$\frac{dn_{Fe}}{dt} = \frac{-k_2 A n_{Fe}}{V} \dots \dots \dots (5)$$

図中における ZnO の還元速度は同一温度での亜鉛単独

Table 4. Apparent rate constants of zinc and iron reduction (case 4-5).

Temperature(K)	1643	1723	1823
FeO reduction rate ( $k_2$ ) (m/s)	$3.6 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-5}$
ZnO reduction rate ( $k_3$ ) by FeO ( $m^3/s \cdot mol$ )	$2.6 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-7}$	$3.1 \times 10^{-7}$

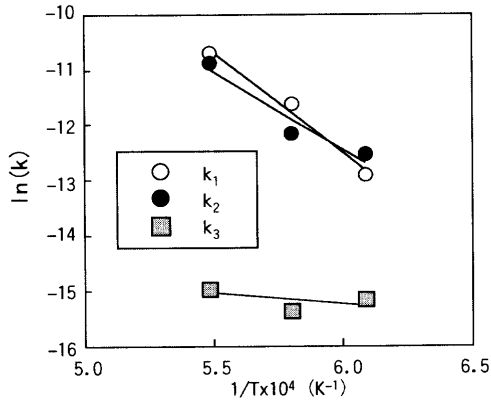
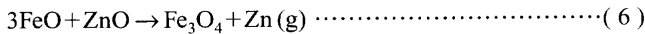
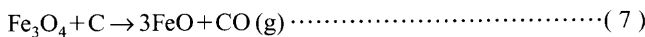


Fig. 6. Arrhenius plots of ZnO and FeO reduction.

での還元速度に比べて大きい。これは熔融スラグ中の  $Fe^{2+}$  から  $Fe^{3+}$  への変化によって、ZnOが還元される反応<sup>17)</sup>が起これ、亜鉛の還元反応が促進されるためである。この鉄酸化物の変化をFeOから  $Fe_3O_4$  への変化とすると、反応式は(6)で表される。



この反応により発生した  $Fe_3O_4$  は(7)式の反応でFeOへ還元される。



本反応のように還元中に銑鉄が発生する系では金属鉄や銑中カーボンによっても亜鉛還元反応が促進される可能性があるが<sup>17)</sup>、本条件では銑鉄生成量が少ないため無視した。

(6)式の反応はスラグ中の均一反応であるため、反応速度が  $n_{Zn}$ ,  $n_{Fe}$  の積に比例すると仮定した。鉄共存系における総括反応速度式は鉄酸化物による亜鉛還元速度定数を  $k_3$  とすると、(8)式のように表される。

$$\frac{dn_{Zn}}{dt} = \frac{-k_1 A n_{Zn}}{V} - k_3 n_{Zn} n_{Fe} \dots\dots\dots (8)$$

(5), (8)式を数値積分することで  $n_{Zn}$  と  $n_{Fe}$  の時間変化を計算した。Table 4にパラメーターフッティングにより求めた  $k_2$ ,  $k_3$  を示す。

また、 $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  について、反応速度定数と  $1/T$  との関係を示す Fig. 6に、この傾きより活性化エネルギーを求め、Table 5に示す。

Table 5. Activation energy of reduction reaction of zinc and iron.

	$k_1$	$k_2$	$k_3$
Activation energy (kJ/mol · K)	302	235	29

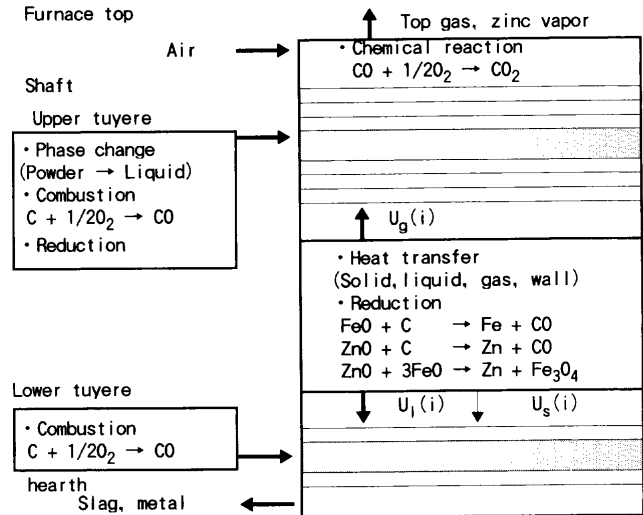
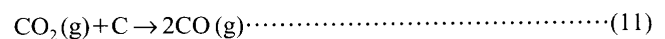
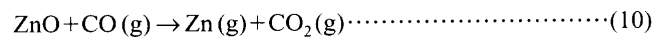
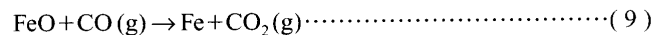


Fig. 7. Outline of the mathematical model for coke packed bed furnace with two stage-tuyere.

(4)の総括反応式で表されるFeOの直接還元反応は、るつば表面において(9)と(11)式の反応を経由して進行する<sup>18-20)</sup>。また、ZnOの直接還元反応も主に(10)と(11)の反応を経由して進行すると考えられる。



長坂らは<sup>21)</sup>熔融ウスタイトのCOガスによる還元速度を測定し、活性化エネルギーを102 kJ/mol · Kと報告している。阿座上らは<sup>16)</sup>固体ZnOのCOガスによる還元速度を測定し、活性化エネルギーを162 kJ/mol · Kと報告している。これに対して、黒鉛のソリューションロス反応の活性化エネルギーは約250 kJ/mol · K<sup>22)</sup>と報告されており、今回測定したFeO, ZnOの直接還元反応の活性化エネルギーに近く、(10)のガス化過程が律速過程であると考えられる。また、ZnOに関しては直接還元反応と鉄酸化物による還元反応が関与した複雑な系であることがわかった。

#### 4. コークス充填層型熔融還元炉の一次元モデル

##### 4.1 一次元モデルの構成

モデルはFig. 7に示すように炉体を上下に60分割した定常一次元とし、上下段のレースウェイを別セルとして取り

Table 6. Operation conditions for simulation of pilot plant for recycling EAF dust.

Blast volume (Nm <sup>3</sup> /h)	1000
Blast temperature (K)	1023
Enriched oxygen(Nm <sup>3</sup> /h)	90
Injection rate of EAF dust (kg/h)	400
Zn concentration of EAF dust(mass%)	25
Fe concentration of EAF dust(mass%)	27.7

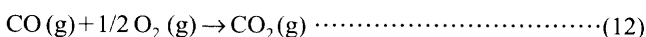
扱った。各セルでは固相、液相、気相の発生、消失項を計算し、物質収支からガス上昇速度および固体、液体の降下速度を求めた。

各相の温度は固相、液相、気相、炉壁の各相間での伝熱を考慮し、反応熱を加えた熱収支式を用いて算出した。

モデル中にとり込んだ反応は燃焼、溶融、還元反応であり、垂鉛、鉄酸化物の反応量は前述の反応速度式を用いて温度と鉄酸化物の影響を考慮して算出した。解体調査では上段レースウェイ直下に融体が集中して滴下していた。そのため、融体がレースウェイ横断面から垂直に滴下すると仮定して未還元スラグとコークス間の濡れ面積<sup>23)</sup>を算出した。

板谷らは上段レースウェイへ吹き込まれた原料が溶融と同時に一部還元されると報告している<sup>8,9)</sup>。したがって、本モデルでは小型試験炉での測定値より、上段レースウェイ内における垂鉛および鉄酸化物の初期還元率をそれぞれ40%とした。

炉頂ではバーナーより吹き込まれた空気がCOガスと(12)式の2次燃焼を起こす。



炉頂におけるガス温度は2次燃焼空気が完全燃焼するとし、炉壁への抜熱を考慮して計算した。

4・2 電気炉ダスト処理への適応

1次元モデルを用いて10t/dのパイロットプラントでの操業条件を検討した。操業の前提としてダスト組成、吹込み量、送風量を与え、出銑温度が1723~1823Kになるように酸素添加量を決めた。その操業条件をTable 6に示し、炉内温度分布および滴下スラグ中の $n_{\text{Zn}}$ と $n_{\text{Fe}}$ の変化をFig. 8, 9に示す。

溶融スラグ中の $n_{\text{Zn}}$ と $n_{\text{Fe}}$ は下段羽口到達前にゼロになっており、還元が完了していることを示している。また、融体温度が上段羽口直下において低下し、1650Kで一定となってから還元が完了するとともに上昇している。これは還元率が低い領域において燃焼ガスからスラグへの熱供給量と直接還元反応による吸熱量が等しくなり、気液間の伝熱が還元反応を律速していることを示している<sup>8,9)</sup>。

炉頂における排ガス温度は装入コークスとの熱交換によ

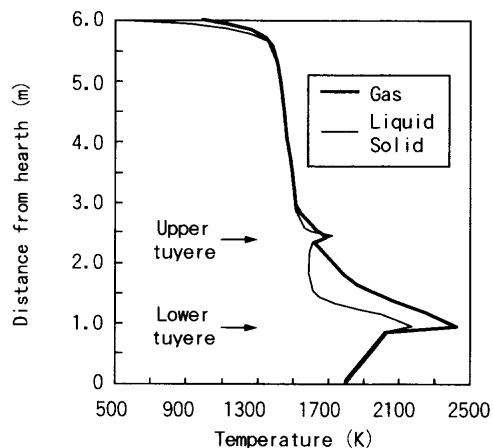


Fig. 8. Temperature profile of gas, liquid and solid phase.

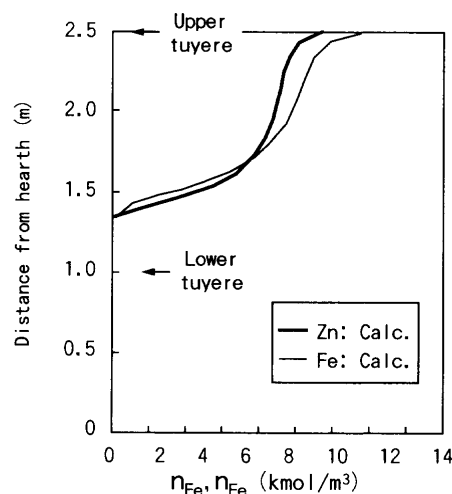
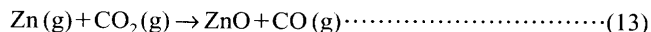


Fig. 9. Zn and Fe concentration profile of slag between upper tuyere and hearth.

り1073K以下と低く、酸化垂鉛が生成して炉壁へ付着する可能性がある。したがって、炉頂での2次燃焼により、Zn(g)を安定化させる方法について検討した。

排ガス中におけるZn(g)の酸化反応は(13)式で表され、 $\Delta G^\circ$ は(14)式で与えられる<sup>24)</sup>。2次燃焼による温度上昇およびCO<sub>2</sub>/COの変化と $P_{\text{Zn}}=0.03 \text{ atm}$ でのZn(g)-ZnO間の平衡線をFig.10に示す。ここで、燃焼後ガスのCO<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>)を2次燃焼率と定義した。



$$\Delta G^\circ = -179284 + 113.1T \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots(14)$$

この平衡線に対して、右上側がZnO安定、左下側がZn(g)安定領域である。2線の交点より、排ガス温度を1200K以上に制御することでZn(g)が安定し、ダストの付着を防止できると考えられる。そのとき、5%以上の2次燃焼率が必要になる。

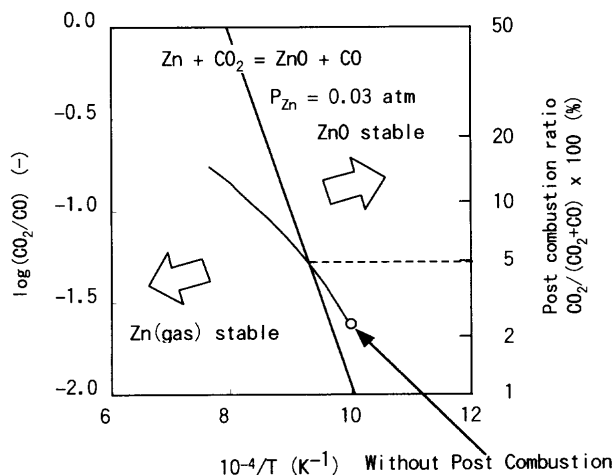


Fig. 10. Operation design of post combustion for prevention of Zn accretion at the wall of the furnace top.

Table 7. Typical example of EAF dust composition.

(mass%)						
T.Zn	T.Fe	Pb	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
27.7	25.0	3.22	3.33	2.78	2.09	2.16

Table 8. Operational conditions in EAF dust recycling tests.

Blast volume (Nm <sup>3</sup> /h)	900~1200
Oxygen enrichment (Nm <sup>3</sup> /h)	80~150
Blast temperature (K)	1023~1073
Coke rate (kg/t-dust)	1630~2430
Injection rate of EAF dust (kg/h)	200~550
Top gas temperature(K)	923~1253
Post combustion ratio(mass%)	3~20

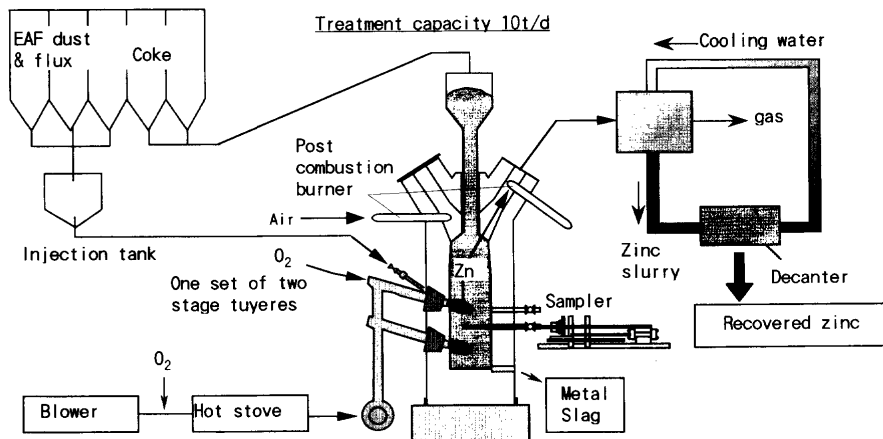


Fig. 11. Process flow of pilot plant test for EAF dust recycling.

## 5. パイロットプラント実験によるモデルの検証

### 5.1 パイロットプラント実験方法

コークス充填層炉における電気炉ダスト処理技術を確認するため、パイロットプラント実験を実施した<sup>11-14)</sup>。パイロットプラントの模式図をFig.11に示す。熔融還元炉は炉床径が1.2m、炉高が6.0mで1組の上下段羽口を備え、吹込み能力は10t/dである。また、炉頂部での付着を防止するため、炉頂およびダクト部に2次燃焼バーナーを設置している。

実施した3キャンペーンのうち、第2キャンペーン（2次燃焼バーナー未使用）と第3キャンペーン（2次燃焼バーナー使用、炉頂温度1223K以上）で、炉頂およびダクト部でのダストの付着に対する2次燃焼の効果を確認した。

コークス充填層内での還元状況を調査するために炉腹部より、水冷サンプラーを挿入して融体を採取した。サンプラーは外径60mmであり、黒鉛の受け皿を備えている。採

取したスラグは磁選処理後に分析し、上下羽口間での $n_{Zn}$ と $n_{Fe}$ の変化を測定した。

### 5.2 実験結果とモデルとの比較

#### (1) パイロットプラント操業結果

パイロットプラントは処理量約10t/dで連続3日間順調に操業し、棚つりやダクト閉塞などのトラブルは発生しなかった。電気炉ダストの組成と操業条件をTable 7および8に示す。

回収された粗酸化亜鉛およびスラグおよびメタルの組成をTable 9, 10に示す。粗酸化亜鉛中の亜鉛濃度は60mass%であり、亜鉛製錬原料として利用可能である。また、スラグ、メタル中には亜鉛、鉛などの重金属は含まれず、メタルは製鉄原料として、スラグは路盤材として利用可能である。このように本プロセスを用いることで電気炉ダストを再資源化できることが確認できた。

#### (2) 炉内スラグサンプリング結果と還元状況の検討

採取した炉内スラグ中の亜鉛、鉄濃度についてモデルでの計算結果と比較した。結果をFig.12に示す。モデルの計算結果と同様に電気炉ダストは下段羽口に滴下する前に還

Table 9. Typical example of recovered product composition.

(mass%)							
T. Zn	T. Fe	Pb	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
60.0	1.71	6.2	2.27	2.93	1.14	1.75	

Table 10. Typical example of slag and metal composition.

(mass%)			
Metal		Slag	
C	4.2	CaO	37
Si	2.5	SiO <sub>2</sub>	36
Mn	1.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
P	0.28	MgO	6
S	0.09	Fe	1.5
Zn	<0.005	Zn	<0.01
Pb	<0.001	Pb	<0.001
Cu	0.52	Cu	0.01
Cr	0.63	Cr	0.12

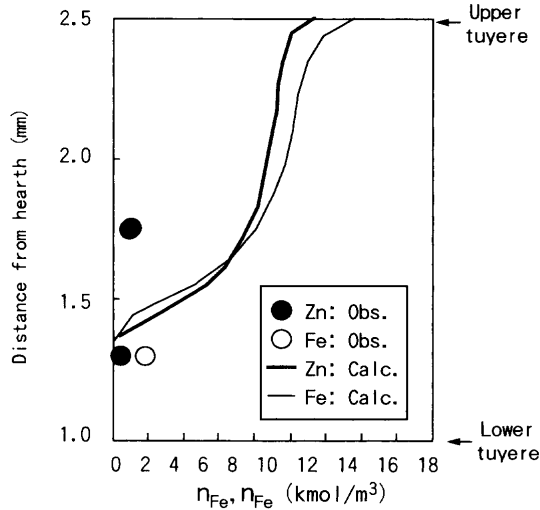


Fig. 12. Zn and Fe concentration of sampled slag between upper and lower tuyere.

元が完了しており、本モデルにより溶融還元炉の炉内状況を再現できることが確かめられた。

(3) 炉頂温度と亜鉛付着状況

第2および第3キャンペーンにおける炉頂排ガスの温度とCO<sub>2</sub>/COとの関係をFig.13に示した。図中にはZn(g)とZnOの平衡線と、2次燃焼による炉頂温度とCO<sub>2</sub>/CO変化の予測線を併記した。2次燃焼を実施した第3キャンペーンでは炉頂排ガスを1223K以上に制御し、炉頂からダクト間のダスト付着量が第2キャンペーンの1/8に減少した。つまり、炉頂排ガスの2次燃焼を行い、Zn(g)が安定するように制御することで、ダスト付着を低減できることが確認された。

6. 結言

コークス充填型溶融還元炉での電気炉ダスト処理を目的に一次元のトータルモデルを作成し、以下の知見を得た。

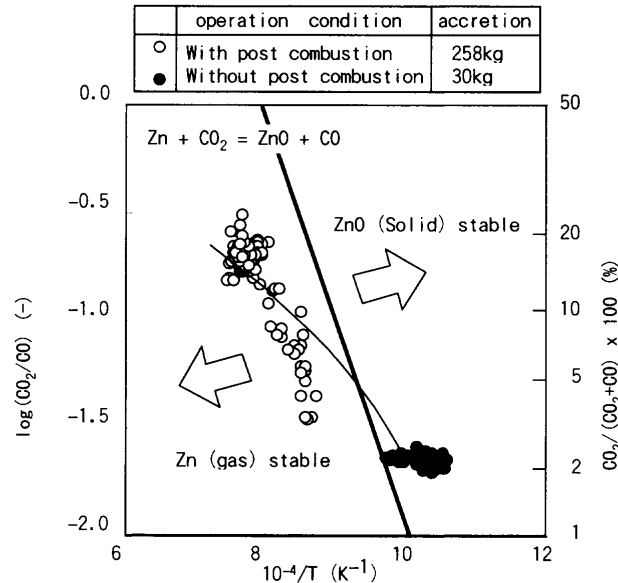


Fig. 13. Prevention of ZnO accretion by post combustion.

(1) FeOによるZnO還元促進効果を確認し、ZnO, FeO共存スラグ中での還元速度を測定してモデル中にとり込んだ。

(2) コークス充填層内溶融還元反応の一次元モデルを開発し、電気炉ダスト処理操作条件と炉頂亜鉛付着防止方法について検討した。

(3) 処理量10t/dのパイロットプラント実験を行い、溶融スラグが下段羽口前まで滴下する前にFeO, ZnOの還元が完了すること、炉頂2次燃焼により炉頂温度を1223K以上に制御することで、炉頂からダクトにかけてのダスト付着量が減少することを確認し、一次元モデルによる予測結果を実証した。

文 献

- 1) H.Sasamoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1998), 2.
- 2) 古川 武: 第35回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998), 41.
- 3) H.G.Greck and F.Treppsuh: Proc. the 10th Japan-Germany Seminar, ISIJ, Tokyo, (1999), 55.
- 4) G.Kochihira, Y.Aminaga, Y.Kawaguchi, A.Yariyama and K.Miyamoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1998), 36.
- 5) T.Watanabe, T.Okamoto and H.Takahashi: Proc. SE AISI 2000, SE AISI, Malaysia, (2000), Paper 6, Session 3.
- 6) G.G.Richards, J.K.Brimacombe and G.W.Toop: *Metall. Trans. B*, **16B** (1985), 513.
- 7) H.Matsui, R.H.Hanewald and R.R.Bleakney: Proc. SE AISI 1998, Japan Seminar, SE AISI, Malaysia, (1998), Paper 3, Session 6.
- 8) H.Itaya, S.Taguchi, K.Igawa, and T.Nozaiki: Proc. 1st Int. Chromium Steel and Alloys Cong., SA IMM, Johannesburg, (1992), 253
- 9) T.Hamada, S.Takeuchi, K.Igawa, H.Katayama, H.Itaya and K.Nakanishi: Pyrometallurgy '87 Symp., The Institute of Mining Metallurgy, London, (1987), 435.
- 10) Y.Hara, N.Ishiwata, T.Sato, S.Miyagawa, H.Itaya, M.Nomura and T.Matsumoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 18.
- 11) Y.Hara, N.Ishiwata, H.Itaya and T.Matsumoto: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 231.
- 12) N.Ishiwata, T.Sato, S.Miyagawa, Y.Hara and H.Itaya: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 980.

- 13) T.Sato, N.Ishiwata, S.Miyagawa, Y.Hara and H.Itaya: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 981.
- 14) N.Ishiwata, H.Hara and H.Itaya: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 119.
- 15) S.Itoh and T.Azagami: *Shigen-Sozai-Gakkaishi*, **108** (1992), 843.
- 16) S.Itoh, S.Nakazawa and T.Azagami: Proc. Zinc and Lead, Min. Mater. Processing Inst. Jpn., Tokyo, **95** (1995), 858.
- 17) W.J.Rankin and S.Wright: *Metall. Trans. B*, **21B** (1990), 885.
- 18) 徳田昌則：第116・117回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1987)，201.
- 19) M.Sugata, H.Sugiyama and S.Kondou: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 1363.
- 20) 向井楠宏：第146・147回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1992)，22.
- 21) T.Nagasaka, Y.Iguchi and S.Ban-ya: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 204.
- 22) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Carbon*, **8** (1970), 39.
- 23) K.Onda, K.Takeuchi and K.Oyama: *Kagaku-Kogaku*, **31** (1967), 126.
- 24) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, London, (1980), 5.