© 1992 ISIJ

論 文

移動速度論による高炉内 Si 移行反応の解析

杉山 喬*・松崎 真六*²・佐藤 裕二*³Analysis of Si Transfer Reaction in the Lower Part of Blast Furnace
by Kinetics Theory

Takashi SUGIYAMA, Shinroku MATSUZAKI and Hiroji SATO

Synopsis :

Fundamental experiments and development of 2 dimensional mathematical model were carried out to clarify Si transfer mechanism in the lower part of blast furnace by the reaction kinetics theory. According to experiments and calculation results, SiO gas generation from coke and slag near the raceway zone was controlled not by equilibrium theory, but by reaction kinetics. Especially, SiO generation rate from coke is the most important factor for controlling Si concentration in molten iron. Decreasing of gas temperature in the region near raceway and improvement of permeability in the deadman is effective for the decreasing of Si concentration in molten iron.

Key words : simulation; blast furnace; SiO₂ reduction; silicon; reaction; reaction rate; kinetic theory.

1. 緒 言

溶鉄中の Si を低下させることは製鉄・製鋼工程でのコスト低減を図る上で重要な課題である。従来から溶鉄中の Si 濃度を予測する手段として高炉内でスラグ・メタルの平衡¹⁾あるいは FeO と Si の平衡²⁾が成立するとした平衡論を基礎とした検討がなされてきた。しかし稼働中の高炉の炉内サンプリング結果^{2)~4)}ではレースウェイ領域では熱力学的平衡は成立していない。そして滴下帯から湯溜りへあるいは炉下部の炉壁から炉中心にかけての温度分布、ガス流速、溶鉄の流下速度分布を考えると熱力学的平衡のみを考えた解析では炉内 Si を表しえないと考えられる。たとえ局部的に平衡論に近い現象が起こっていたとしても移動速度論的な解析を基本とすべきであろう。それによって高炉内で Si の移行反応を支配する制御要因を定量的に評価することが出来る。

移動速度論的な解析を行うには高炉内各位置での温度分布、ガス流速分布、溶鉄の流下速度分布、スラグのホールドアップ等の値を知る必要があるが従来の方法ではこれらの推定に困難がともなうので一次元の解析が主体であった⁵⁾。著者らが開発を行った高炉二次元トータルモデル (BRIGHT)⁶⁾によれば上記の値を二次元的に推定

出来、このモデルと結合することにより移動速度論による Si 反応の二次元的な解析を行うことが出来る。本報告では高炉内の Si 移動の基礎となる実験結果、Si 濃度を二次元分布として予測するための数式モデルの開発およびその計算結果について報告する。

2. 高炉内 Si 移動の実験的検討

2.1 炉内温度の影響

名古屋第一高炉・解体調査結果の炉内の Si 分布を見ると炉内の温度分布と良く対応しており、温度の影響を強く受けていることがわかる (Fig. 1)。九島ら²⁾が指摘しているように休風後の長時間滞留、P_{CO} の減少により、Si 濃度が上昇していると予想されるので絶対値については補正が必要であるが、特に高温部で高濃度の [Si] となっていることが確認された。

2.2 平衡値変化に伴う炉内 Si 変化

Fig. 1 では羽口レベルから炉床にかけて [Si] が再び減少している。この現象は [Si] が一度上昇したのちに減少したと見る事が出来る。この原因として温度低下に伴うスラグ・メタル間の平衡 [Si] の減少、P_{CO} 変化に起因しているものと考えて確認実験を行った。Fig. 2 (a) に示すように、スラグ・メタル共存下で初期条件で

平成 3 年 11 月 6 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 6, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 工博 (Process Technology Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ ニッテツ電子営業部 (Marketing & Sales Dept., NSC Electron Corp.)

平衡している [Si] をメタルに与え、まず P_{Co} を 1.0 から 0.3 に下げたときメタル中の [Si] が $P_{\text{Co}} = 0.3$ の平衡値まで上昇するかどうかを確認実験した。スラグ組成は CaO 44%, SiO₂ 36%, Al₂O₃ 13%, MgO 7.0% であり、反応管内径は 50 mmφ である。平衡値は

の反応の $\Delta G = 138\,900.0 - 92.49\,T^{(16)}$ で計算した。実炉でメタルの排出に十分な時間 3 時間保持したがメタル中の [Si] は大きくは変化しなかった (Fig. 2 (b))。次に温度条件を 1 650°C から 1 500°C まで下げメタル中の [Si] が 1 500°C の平衡まで低下するかどうかを調べた。しかし 210 分の保持後も [Si] は変化しなかった (Fig. 2 (c))。このことから一度メタル中へ取り込まれて上昇した [Si] は P_{CO} 、温度条件等の平衡値の変化によっては脱珪の可能性は少ないのではないかと推察される。この実験から平衡値が変化したとしてもスラグメタル反応の速度は後述するように遅いので [Si] は短時間ではなかなか追従しにくいということを示唆している。

2・3 SiO 発生源の確認とコークス中 SiO₂ の揮発

Si のメタルへの加圧反応経路としてガス状の SiO が溶銑中の C と反応する形が支配的であるといわれている。 SiO の発生反応速度に関し SiO_2 源がコークス中 SiO_2 とスラグ中 SiO_2 についてそれぞれ山縣⁷⁾、海老沢⁸⁾によって報告されている。この反応速度を比較すると高炉内条件で 1600°C では前者の方が 1 桁程度大きい値を持つ。この大きさを比較し確認するために Fig. 3 に示すような装置内にスラグ・メタル比コークス・メタル比を高炉とほぼ等価にした条件下で SiO ガス経路で

Fig. 2. Verification experiments for Si transfer under the equilibrium condition change.

メタル中に入る Si を比較した。装入量はスラグ 50 g, メタル 40 g ([C], 4%), 平均粒度 4 mm のコークス 40 g である。スラグ組成は CaO 45%, SiO₂ 40%, Al₂O₃ 15%

Fig. 3. Experimental apparatus for comparison of generation rate of SiO gas.

Table 1. Generation rate of SiO gas under the BF condition.

		Experiment	Calculation
SiO generation rate from SiO ₂ in coke	mol/m ³ bed·s 1 600°C	1.36×10^{-2}	$5.22 \times 10^{-2.7}$
SiO generation rate from SiO ₂ in slag	mol/m ³ bed·s 1 600°C	5.24×10^{-4}	$1.96 \times 10^{-3.8}$

とした。スラグの場合は高炉におけるコークスとの濡れ面積を恩田¹⁰⁾の式を用いて計算した値で表している。この実験では発生した SiO は全量メタル中に取り込まれるとは限らないのでオーダーの比較にとどまるが、Table 1 に示すようにメタル中の Si の吸収量から判断して SiO の発生速度はコークス中 SiO₂ からのほうがスラグ中 SiO₂ からの約 10 倍程度となった。この実験から SiO の発生源としてコークス中 SiO₂ が支配的に作用することがわかった。

コークス中 SiO₂ の SiO への揮発反応に関し高温タンマン炉による揮発実験を行った。感度を上げるために SiO₂ を 14% まで高めた High SiO₂ コークスを用い N₂ 気流中で最大 100 分間保持し、Al₂O₃ バランスから SiO₂ の変換量を推定した。灰分組成は T. Ash 21.4%，

Fig. 4. Relation between holding time and change of SiO₂ (High SiO₂ coke).

SiO₂ 14.3%，Al₂O₃ 2.6% である。Fig. 4 は SiO₂ の変化状況を時間に対して見たものである。コークス中 SiO₂ は 1800°C では 20 分程度で全量の揮発が完了し、SiO₂ に転換する SiO₂ は約 20% 程度であることがわかった。通常のコークスでもこの相対値は変わらなかった。あとは SiC への変化があり、図中で SiO₂→SiO₂ とあるのも分析で焼成しているの、物質バランスから推定すると SiO₂ 以外の形に変化していたものと推定される。その理由は実験減量値を基準にして SiO₂ が Si まで還元される反応を考慮した時に最も物質バランスの誤差が小さかったためである。レースウェイ直上の固体の降下速度はトータルモデル⁶⁾によれば 1 m/h 程度に遅くなっているため高温にさらされている時間は十分であり、コークス中 SiO₂ の SiO への移行は十分行われると考えられる。

2.4 FeO による脱珪

君津第三高炉の羽口から炉底にかけての解体調査によれば炉周辺部の高さ方向にわたり (FeO) と [Si] の濃度変化が顕著である (Fig. 5)。先にも述べたように [Si] の絶対値については問題があるとしても炉床における脱珪は (FeO) が主たる役割をはたしていると考えられ (FeO) による脱珪実験⁹⁾においてもこの事実を確認している。

しかし (FeO) が多量に存在する場合は脱珪に寄与するがそれだけ十分な (FeO) があるだろうか。仮に羽口レベルで従来検知されている [Si] が最大 1%，出鉄で [Si] = 0.3%，脱珪効率を 20%²⁾ と仮定すればこの Si を脱珪するのに必要な (FeO) は 180 kg/t pig となり、スラグ中 (FeO) で 50% 以上とならなければならない。武田ら³⁾によれば斜行ゾンデで稼働中に測定されたスラ

Fig. 5. Vertical changes of [Si] in metal and FeO in slag above tap hall level in the dissected KIMIT-SU No. 3 blast furnace.

グ中の (FeO) は多くても 15% であり、この時の [Si] = 1.0% を脱珪するのに十分ではない。光藤ら⁴⁾は羽口炉芯ゾンデの稼動中サンプリングによって羽口レベルにおける (FeO) が 2~20% の範囲で存在しているにもかかわらず [Si] は出銑と同レベルであり、羽口レベル以下での脱珪の可能性は少ないと報告している。

以上の知見から言えることは稼動中の羽口サンプリング^{2)~4)}によれば [Si] は羽口レベルでは熱力学的平衡に達しておらず、少なくとも加珪反応は平衡論ではなく速度論支配で進行するものと考えられる。羽口レベルで [Si] が高濃度で入ったとしても (FeO) が十分であれば脱珪に寄与するが (FeO) の量からみて FeO による炉床部での十分な脱珪は期待できないと考えられる。かかる見地から平衡条件変化を期待して [Si] を制御することは困難であり、低 Si を狙う技術的課題は速度論的に加珪反応をいかに抑制するかということであると考えられる。

3. 移動速度論による高炉内 Si 反応の解析

移動速度論による高炉内 Si 反応の二次元的解析（以下 Si 移動モデル）に必要な高炉内の温度分布、ガス流速分布、液流速分布等の情報は既に開発した BRIGHT⁶⁾から得ることが出来る。本研究では高炉トータルモデルと結合した反応速度と物質移動を考慮した Si 移動モデルを開発した。以下に Si 移動モデルの概要を説明する。

3.1 モデルで考慮した反応系

高炉内での [Si] はコークス、スラグ、メタル、ガスの四者が互いに反応しあうことによって決まる。Si 源はスラグ中 SiO₂ とコークス中 SiO₂ であり、Si の移行は SiO ガスによるガスメタル反応が支配的であるとい

Fig. 6. Calculation method of SiO gas reaction along gas stream lines.

われている。そこで本研究では次の 3 つの反応を速度的に解析した。

ここではスラグ・メタルの温度は固体温度に等しいとし、その温度分布は初期の条件に固定している。

反応の平衡値は (1) (2) (3) 式の ΔG から算出した。

3.2 SiO ガスの発生速度と P_{SiO} 分布

コークス灰分中 SiO₂ からの SiO 発生の反応速度 R_1 は山縣ら⁷⁾の反応速度式とコークス中 SiO₂ 濃度との関係から (4) (5) 式で表される。 $F_{\text{SiO}_2\text{C}}$ はコークス中アッシュ中 SiO₂ 濃度の一定値とした。

$$R_1 = k_1 \cdot F_{\text{SiO}_2\text{C}} \cdot \{6(1 - \epsilon) / (\pi D p^3)\} \cdots (4)$$

$$k_1 = 2.0 \times 10^4 \cdot \exp(-69000.0/RT) \cdots (5)$$

スラグ中 SiO₂ からの SiO 発生速度 R_2 は反応速度式として海老沢ら⁸⁾の式、スラグとコークスの濡れ面積 A_w は恩田ら¹⁰⁾の式を用い、SiO₂ の活量との関係から (6) (7) 式のように表される。

$$R_2 = k_2 \cdot A_w \cdot a_{\text{SiO}_2} \cdots (6)$$

$$k_2 = 3.5 \times 10^9 \cdot \exp(-101600.0/RT) \cdots (7)$$

SiO のメタルへの吸収反応 (3) の反応速度は樋谷ら¹¹⁾の報告に示された数値を用いて、小さい逆反応を省略し、反応速度式 (9) 式を導出して用いた。気液有効接触面積 A_f は馬田ら¹²⁾の式を用いた。

$$R_3 = k_3 \cdot A_f \cdot P_{\text{SiO}} \cdots (8)$$

$$k_3 = 1.22 \times 10^2 \cdot \exp(-58000.0/RT) \cdots (9)$$

炉内の SiO 濃度 Y_{SiO} の計算は反応 (1) と (2) の速度式を組み込んだ物質収支式 (10) 式によってなされる。

Fig. 7. Generation rate of SiO gas from SiO₂ in coke and slag.

同時に反応(1)の平衡 SiO 分圧を計算しながら平衡濃度を超えないような操作を加えている。平衡 SiO 分圧は反応(1)の $\Delta G = 162\,300 - 79.36 T^{15)16)}$ より計算した。SiO 濃度の二次元分布は(10)式を既に開発している高炉のトータルモデル("BRIGHT")⁶⁾により計算されているガスの流線 ψ に沿って積分することによって求めることができる。Fig. 6 に示すように羽口から出発するガスの流線に沿って Grid を横切る点を検索しながら Grid 上における SiO ガス濃度を求める。ついで同一点で SiO の吸収速度を計算し、SiO の増減を計算している。

$$Gr \cdot (\partial Y_{SiO} / \partial r) + Gz \cdot (\partial Y_{SiO} / \partial z) = G \cdot (FR_{SiO} - Y_{SiO} \cdot TFR) / (TVML + dTVML) \quad (10)$$

(10)式はコークスおよびスラグからの SiO 発生を示しており、吸収についても同様な式で計算している

Fig. 7 (a) は反応計算の前提となる高炉トータルモデル⁶⁾より計算された炉下部の固体の温度分布である。送風量 4 700 Nm³/min, レースウェイ内でコークス径 20 mm ϕ , 空間率 70% とした。コークス中 SiO₂ からの SiO 発生速度の大きな位置は温度分布に依存しているが、特に高い位置は、温度の高いレースウェイ内と炉芯内に入ったレースウェイ上部にある (Fig. 7 (b))。炉芯内に入った位置で SiO 発生速度が大きくなっている理由はコークス層の充填密度が高まることと温度が高いという条件が重なったためと考えられる。一方スラグ中 SiO₂ からの SiO 発生速度はコークス中 SiO₂ からの発

Fig. 8. Distribution of P_{SiO} caused by generation from coke and slag.

生の 1/40 程度でありかなり小さいことがわかった (Fig. 7 (c))。このことから SiO の発生はいずれの温度領域においてもコークス灰分中 SiO₂ を起源とするものが支配的であると考えられる。

コークス及びスラグの両者から発生した SiO の分圧を Fig. 8 (a) に示した。 P_{SiO} の高い位置は平衡論では温度の高いレースウェイ内に存在するが、速度論では炉芯内に入った位置に存在する。この理由はレースウェイ内では SiO の発生速度も大きいガス速度およびガスの質量速度が大きいため濃度が上昇しない。炉芯内

ではガスの質量速度が弱まりなおかつ SiO 発生速度の高いためと考えられる。また反応(1)の平衡 SiO 分圧と較べて計算 SiO 分圧が低いゾーンを反応速度支配ゾーンとして定義すると Fig. 8 (b) に示すように羽口を中心に半径 3 m 以内の領域すなわち 1700°C 以上の固体温度領域では SiO の発生は速度論で規定されることがわかった。したがってこの領域での SiO の発生を抑制するためには平衡論では P_{CO} を高めるという操作が有効であるが、速度論では P_{CO} のコントロールは有効とはならず、温度を下げることでコークス中の SiO_2 の濃度を下げることが有効手段となる。

3.3 溶鉄への加珪反応

加珪反応(3)は SiO ガスを Si 源とするガス-メタル反応と、スラグ中 SiO_2 を Si 源とするスラグ-メタル反応が考えられる。スラグ中 SiO_2 と溶鉄中 C との反応速度式は佐藤ら¹³⁾の実験結果から導いたが、この反応速度はガス-メタル反応によるものよりも 1 桁低かった。したがって滴下帯での溶鉄への加珪反応は SiO ガスを Si 源とするガス-メタル反応によってもたらされるものと考えられる。

SiO ガスを起源とするガス-メタル反応の反応速度は(9)式で計算した。(3)式の反応の平衡 [Si] は $\Delta G = -20700 - 14.55 T^{1516})$ で計算しているが 1600°C では 17% にも達することから炉内の溶鉄中の [Si] は加珪反応の平衡には達しておらずこの反応は速度支配となる。この反応速度(Fig. 9)は SiO 発生の反応速度(Fig. 7 (b)) に較べてきわめて速いことがわかる。したがって発生した SiO はただちに溶鉄中に取り込まれてしまうので、溶鉄中 Si の低減を目指すには SiO の発生反応、特にコークスからの SiO の発生を抑制することが

何よりも重要となることがわかった。

4. 高炉内の Si 濃度分布の推定

ガスの流線に沿って SiO の発生吸収反応を計算し、さらに液流れモデル¹⁴⁾から計算された溶鉄の流線に沿って吸収された Si を積分することによって溶鉄中の [Si] を推定することができる。Fig. 10 (a) は計算された高炉内の溶鉄中の [Si] の分布を示している。高炉内の [Si] は 0.1~2.0% まで分布しているが、この場合の出鉄の [Si] は 0.5% であった。レースウェイ先端では 1.0% 程度の濃度になっているが、レースウェイ先端から手前に近づくにつれて [Si] は減少している。この [Si] 分布は武田ら³⁾が斜行ゾンデによって稼働中の高炉内からサンプリングした溶鉄中の [Si] 濃度分布と良く一致するものであった。[Si] の高濃度域は羽口レベルより下の炉芯内にある。この理由はこの部分は溶鉄の滴下も少なく、ガス量も多くないためにゆっくりと加珪するためと考えられる。しかしこの部分の [Si] は高濃度であっても出鉄値に大きな影響は与えない。レースウェイ内あるいは炉芯の表層に沿った部分では溶鉄が多量に滴下するため溶鉄への移行 [Si] が多くても濃度は高くならない (Fig. 10 (b))。しかしこの部分は鉄鉄中の [Si] を最も大きく支配する部分であると考えられる。

5. 炉内 Si 分布に影響を及ぼす操業要因

つぎに高炉トータルモデル⁶⁾の計算と結合して炉内 [Si] 分布に影響を及ぼす操業要因について検討した。計算のベース条件は Fig. 7 と同じである。Fig. 11 に三

Fig. 9. Absorption rate of SiO gas to molten iron.

(a) Si in pig iron (b) Mass velocity of molten iron
Fig. 10. Distributions of Si in pig iron and mass velocity of molten iron.

(a) T_f is higher than base condition
($T_f = 2325^\circ\text{C}$, $\epsilon_d = 0.36$)
(b) Base condition
($T_f = 2157^\circ\text{C}$, Void fraction in dead man $\epsilon_d = 0.36$)
(c) Void fraction in the dead man is larger than base condition ($T_f = 2157^\circ\text{C}$, $\epsilon_d = 0.42$)

Fig. 11. Effects of dead man permeability and flame temperature (T_f) on the Si distribution in the lower part of blast furnace.

(a) Gas velocity
(b) Metal velocity
Fig. 12. Radial distribution of metal and gas velocity at 0.5 m over the tuyere level.

種類の計算条件と計算された [Si] 分布を示した。モデルは名古屋第一高炉の操業条件を用い、一部実績 [Si] 値と比較した。送風温度 200°C アップで T_f を上昇させると炉壁側の SiO 発生量が顕著に増加し、溶銑中 [Si] は大幅にアップした ((b)→(a))。また炉芯の通気抵抗を低下させると溶銑中 [Si] は低下した ((b)→(c))。Fig. 12 はこの時の半径方向のガスとメタルの流速分布を示す。炉芯の空間率 $\epsilon_d = 0.36$ と低い場合には炉芯の外側を高濃度の SiO を含んだ大量のガスと多量の溶銑が流通するのでメタルへの [Si] の移行が活発に行われる。これに対して炉芯の通気性を良好にすることはガスを炉芯の奥まで供給することになり、 SiO の高濃度領域と溶銑が通過する領域が前者に較べてずれることが低 Si につながるものと考えられる。(a) と (b) のケー

スについて計算の [Si] は実績の [Si] とほぼ一致した。

6. 結 論

高炉内の Si 移動の基礎実験および二次元の数式モデルを開発し、炉下部の Si 移動現象を速度論的に明らかにした。従来のように炉下部の平衡条件の変化を期待して Si 制御を行うことは困難であり、低 Si を狙う技術課題は加珪反応を速度論的にいかに制御するかということであろう。高炉内で SiO 分圧の高い位置は高温のレースウェイ部ではなく炉芯表層部に存在する。また SiO の溶銑への吸収反応は早く、溶銑中の [Si] の低減のためにはコークス中 SiO_2 からの SiO の発生抑制が重要である。この反応を大きく左右する要因は羽口前温度とコークス中 SiO_2 である。また炉芯部の通気性の向上はメタルの滴下領域と SiO を含むガスの主流通領域とを隔てることになり、低 Si 化に寄与するものと考えられる。

7. 今後の課題

稼働中高炉のレースウェイサンプリングによればスラグ中に (FeO) が存在し、この (FeO) が多少なりとも溶銑中の [Si] の脱珪に寄与すると考えられる ((11)式)。(FeO) が関与する反応はこのほかに溶銑中の C との反応(12)式、コークス中 C との反応があり、これらを定量的に解析することは容易ではない。しかしこの (FeO) は炉下部での反応、熱移動に重要な役割を担っており今後は上記三つの反応の同時解析が重要な課題となるだろう。

記 号

A_f : ガスとメタルの有効接触面積 ($\text{m}^2/\text{m}^3 \text{ bed}$)
 a_{SiO_2} : スラグ中 SiO_2 の活量 (—)
 A_w : コークスとスラグの濡れ面積 ($\text{m}^2/\text{m}^3 \text{ bed}$)
 D_p : コークス粒径 (m)
 FR_i : 成分 i のモル数変化量 ($\text{mol}/\text{m}^3 \text{ bed} \cdot \text{s}$)
 $F_{\text{SiO}_2\text{C}}$: コークス中の SiO_2 モル数 ($\text{mol SiO}_2/\text{Coke}$)
 G, Gr, Gz : ガス質量速度 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
 k_1 : SiO 発生の反応速度定数 ($1/\text{s}$)
 k_2 : SiO 発生の反応速度定数 ($\text{mol}/\text{s} \cdot \text{m}^2$)
 k_3 : SiO 吸収の反応速度定数 ($\text{mol Si}/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$)
 P_{SiO} : SiO ガス分圧 (Pa)
 R : ガス定数 ($= 1.987 \text{ cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$)
 R_1 : コークスからの SiO 発生速度 ($\text{mol SiO}/\text{s} \cdot \text{m}^3 \text{ bed}$)
 R_2 : スラグからの SiO 発生速度 ($\text{mol}/\text{s} \cdot \text{m}^3 \text{ bed}$)
 R_3 : メタルへの SiO 吸収速度 ($\text{mol Si}/\text{s} \cdot \text{m}^3 \text{ bed}$)
 T : 固体温度 (K)
 TFR : ガスのモル数変化量 ($\text{mol}/\text{m}^3 \text{ bed} \cdot \text{s}$)
 $TVML$: ガスのモル流量 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
 Y_{SiO} : SiO ガスのモル分率 (—)
 ε : 充填層空間率 (—)

文 献

- 1) 田村健二, 斧 勝也, 西田信直: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2635
- 2) 九島行正, 内藤誠章, 柴田 清, 佐藤裕二, 吉田 均:
鉄と鋼, **75** (1989), p. 1286
- 3) 武田幹治, 小西行雄, 田口整司, 福武 剛, 加藤治雄,
野村 真: 鉄と鋼, **73** (1987), A13
- 4) 光藤浩之, 丹羽康夫, 炭竈隆志, 牧 章, 桜井雅昭:
材料とプロセス, **4** (1991), p. 112
- 5) 田口整司, 久保秀穂, 槌谷暢男, 一藤和夫, 岡部侠児:
鉄と鋼, **68** (1982), p. 2303
- 6) 杉山 喬, 須賀田正泰: 製鉄研究 (1987) 325, p. 34
- 7) 山縣千里, 梶原義雅, 須山真一: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 637
- 8) 海老沢幸弘, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), S839
- 9) 佐藤裕二, 杉山 喬, 須賀田正泰, 下村泰人: 鉄と鋼, **71**
(1981), S81
- 10) 恩田格三郎, 竹内 寛, 小山恭章: 化学工学, **31** (1967),
p. 126
- 11) 槌谷暢男, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1927
- 12) 馬田次郎, 篠原 久, 椿原 元: 化学工学, **27** (1963),
p. 978
- 13) 佐藤清二, 徳田昌則, 大谷正康: 東北大学選鉱製錬研究所
彙報, **42** (1986), p. 33
- 14) 杉山 喬, 中川朝之, 芝池秀治, 小田 豊: 鉄と鋼, **73**
(1987), p. 2044
- 15) J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna:
Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2 (1963)
- 16) 徳田昌則, 槌谷暢男, 大谷正康: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 219