

コークス反応性制御によるシャフト炉操業制御技術

Control Technique of Shaft Furnace Operation by Controlling Coke Reactivity

岩井 祐樹 IWAI Yuki JFE スチール スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員 (副課長)
 石渡 夏生 ISHIWATA Natsuo JFE スチール 技術企画部 主任部員 (部長)
 村井 亮太 MURAI Ryota JFE スチール 知的財産部 主任部員 (副部長)・博士 (工学)

要旨

スクラップを溶解して溶銑を製造するシャフト炉 (キュポラ) は、CO₂ 排出量削減のための有効な手段である。シャフト炉操業の正確な予測および制御のためには、主な炉内反応であるコークスガス化反応速度の正確な把握および制御が重要である。本研究では、1 573~1 873 K の温度域で、CO₂、H₂O によるコークスのガス化速度を測定した。CO₂、H₂O の拡散係数を見直した結果、従来より精度の高い反応速度式が得られた。また、反応性制御のため、CaCO₃、Fe₂O₃、SiO₂ でコークス表面を被覆した場合のガス化速度を測定し、それぞれの化学反応速度定数を求めた。得られた反応速度式を用いて 1 次元数学モデルを開発し、コークス粒径や送風湿分の影響を評価した結果、精度良く予測できた。また、コークス表面被覆によるガス化制御の影響を評価し、その有効性を示した。

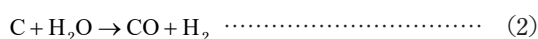
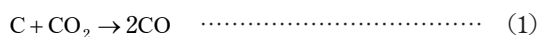
Abstract:

Shaft furnace (cupola) which is a scrap melting furnace can reduce CO₂ emission because it requires no reducing agents. It is important to accurately understand and control the coke gasification rate for prediction and control of shaft furnace operation. In this study, first, gasification rates in CO₂/N₂ and H₂O/N₂ system were measured at 1573-1873 K. Accurate reaction rate equations were obtained by modifying the diffusion coefficients of CO₂ and H₂O in conventional equations. In addition, coke surface was coated by CaCO₃, Fe₂O₃ and SiO₂ to control the coke reactivity, and the gasification rates were measured. As a result, each chemical reaction rate constant was obtained. A one-dimensional mathematical model was developed by applying the obtained reaction rate equations. As a result of calculations, the effects of coke particle size and blast moisture on the coke rate were predicted with high accuracy. In addition, the effectiveness of gasification control by coke surface coating was suggested.

1. はじめに

近年、温室効果ガスによる地球温暖化が問題となっており、鉄鋼業においても CO₂ 排出量削減が求められている。スクラップを溶解して溶銑を製造するシャフト炉 (キュポラ) は、CO₂ 排出量削減のための有効な手段である。

図 1 にシャフト炉の概要を示す。炉頂からスクラップとコークスを装入し、羽口から酸素富化した送風を行なう。コークスの燃焼熱によってスクラップを溶解し、出銑口から溶銑とスラグを排出する。シャフト炉の主な炉内反応として、コークスの燃焼反応のほか、(1)、(2) 式に示すコークスの CO₂、H₂O によるガス化反応が存在する。



これらの反応は吸熱反応であるため、熱源であるコークスの使用量に大きな影響を与える。シャフト炉操業を精度良く予測するためには、これらの反応速度を正確に把握し

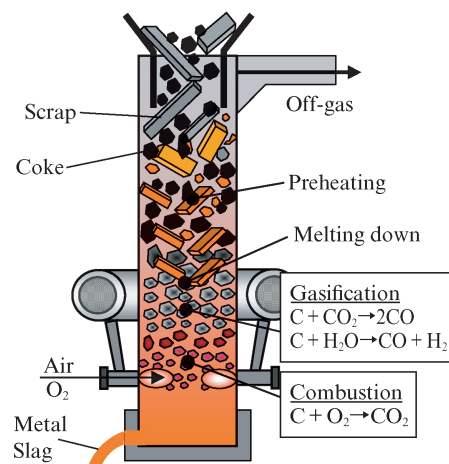


図 1 シャフト炉の概要

Fig. 1 Outline of shaft furnace

ておく必要がある。また、シャフト炉の排出ガスは製鉄所内での重要なエネルギー源であるため、これらの反応を制御できれば、排出ガスのカロリーを制御でき、所内の操業状況に応じたエネルギーバランスの変化に柔軟に対応できる。

過去に、コークスガス化速度の測定結果は多数報告されているが¹⁻⁷⁾、これらは主に 1673 K 以下の比較的低温域で測定されており、シャフト炉における主反応温度域である 1773 K 以上の高温域でのガス化速度に関する知見は十分ではない。

また、ガス化速度を制御する方法として、触媒である Ca, Fe の添加に関する知見は数多く報告されているが⁸⁻¹²⁾、同様に高温域での知見は十分ではなく、また、ガス化反応を抑制する方法に関しては、ほとんど知見がない。

そこで、本研究では、1573~1873 K の高温域で、CO₂, H₂O によるコークスのガス化速度を測定した。また、反応促進材として CaCO₃, Fe₂O₃ を、反応抑制材として SiO₂ を用い、それぞれをコークス表面に被覆した場合の反応速度を測定した。得られた速度式を用いて 1 次元数学モデルを作成し、シャフト炉操業への影響を評価した。

2. 高温域におけるコークスガス化実験

2.1 実験方法

実験装置を図 2 に示す。内径 80 mm の炉心管内を耐火物およびアルミナボール（直径 10 mm、純度 99.9%）で底上げし、その上に試料を充填した。試料として、高炉用コークスを 10-11 mm, 19-20 mm, 30-35 mm に粉碎分級したものをを用いた。試料の組成を表 1 に示す。試料を充填する際、コークス単体の充填層とした場合、本実験のような高温条件では、ガス化速度が非常に速いため、層内温度が大きく低下してしまうという問題があった。そこで本実験では、反応による温度低下を抑えながら充填層におけるガス流れを

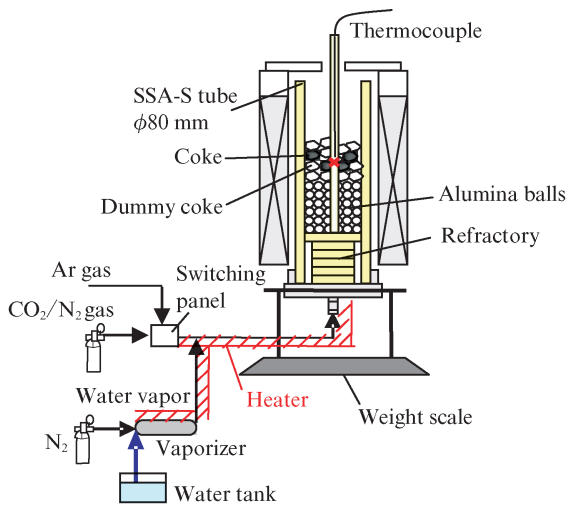


図 2 実験装置図

Fig. 2 Experimental apparatus

再現するため、コークスと同粒径のキャストブル耐火物を混合して試料充填層を形成した。試料充填後、炉下部から Ar ガスを吹き込み、所定温度まで昇温し 30 min 保持した後、反応ガスに切り替えた。反応ガスには、CO₂/N₂ 系および H₂O/N₂ 系ガスを用いた。一定温度で反応させ、反応中の重量変化を測定した。

表 2 に実験条件を示す。温度は 1573~1873 K とし、その他、装置の制約の範囲内でできるだけシャフト炉におけるガス化条件に近い条件を設定した。ここで、表に示したガス流速は、標準状態における空塔速度である。

2.2 結果と考察

各条件において得られた反応速度を図 3, 図 4 に示す。図中のプロットとエラーバーは、3 回の実験結果の平均値と標準偏差を表す。ガス化速度は、温度が高く、粒径が小さく、ガス流速が速いほど大きかった。また、図中の点線は、八木ら¹³⁾ によって提示された (3) 式に示す総括反応速度式による計算結果である。

$$R_i = \frac{\pi d_p^2 \phi^{-1} N_c \cdot 273 P x_i / 22.4 T_c}{(1/k_f + 6/d_p \rho_c E_f k_{si})} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 R_i は総括反応速度 (kgmol/m³(bed)/s)、 d_p はコークス粒径 (m)、 ϕ はコークスの形状係数 (-)、 N_c は単位層容積あたりのコークス個数 (1/m³(bed))、 P は層内圧力 (atm)、 x_i は成分 i のモル分率 (-)、 T_c はコークス温度 (K)、 k_f は境膜物質移動係数 (m/s)、 ρ_c はコークス粒子密度 (kg/m³)、 E_f は反応有効係数 (-)、 k_{si} は化学反応速度定数 (m³/kg/s) を表す。図 3 に示すとおり、CO₂/N₂ 系における計算結果は概ね実験結果よりも少し大きかった。そこで、速度式を修正し、高温域では境膜内拡散の影響が大きいことから、ここでは、CO₂ の拡散係数を見直した。拡散係数は、(3) 式の k_f や E_f の計算に使用されている。今回、Andrussow の式¹⁴⁾ によって計算した拡散係数に対し

表 1 コークスの性状

Table 1 Characteristics of coke

	Ash	VM	F.C	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃
in Coke	11.5	0.9	87.6	0.47	—	—
in Ash	—	—	—	—	55.2	26.4

表 2 実験条件

Table 2 Experimental conditions

CO ₂ /N ₂	%	35/65
H ₂ O/N ₂	%	35/65
Coke size	mm	10-11, 19-20, 30-35
Temperature	K	1573, 1673, 1773, 1873
Gas flow rate	m/s	0.13, 0.20, 0.27

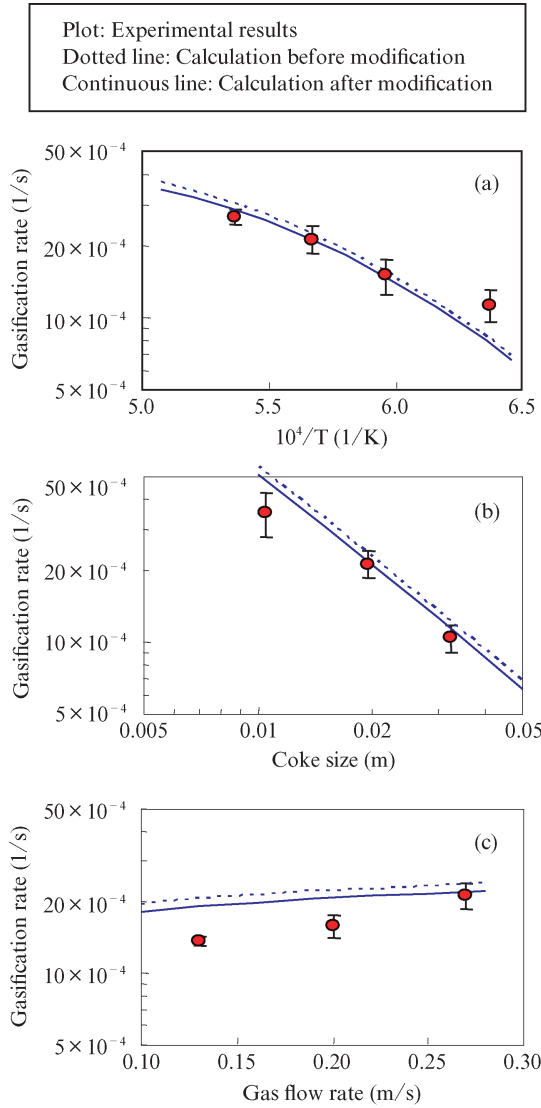


図3 (a) 温度, (b) コークス粒径, (c) ガス流速が CO₂/N₂系におけるガス化速度に及ぼす影響

Fig. 3 Effect of (a) temperature, (b) coke size and (c) gas flow rate on gasification rate in CO₂/N₂ system

て, (4) 式に示す Wilke の式¹⁵⁾ を用いて本実験におけるガス組成を反映した。

$$D_A = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{AC}} + \frac{x_D}{D_{AD}} + \dots} \dots\dots\dots (4)$$

ここで, D_A は多成分混合ガス中の A の拡散係数 (cm²/s), D_{AX} は A-X2 成分系の拡散係数 (cm²/s) を表す。得られた拡散係数を用いて反応速度を再計算した結果が図3の実線である。計算結果は実験結果に近づいた。シャフト炉では, ガス化反応が起こると炉内のガス組成は大きく変化するため, 炉内シミュレーションの際には, 各位置におけるガス組成に基づいた拡散係数を用いてガス化速度を計算するのが望ましい。

一方, 図4によると, H₂O/N₂系における (3) 式による

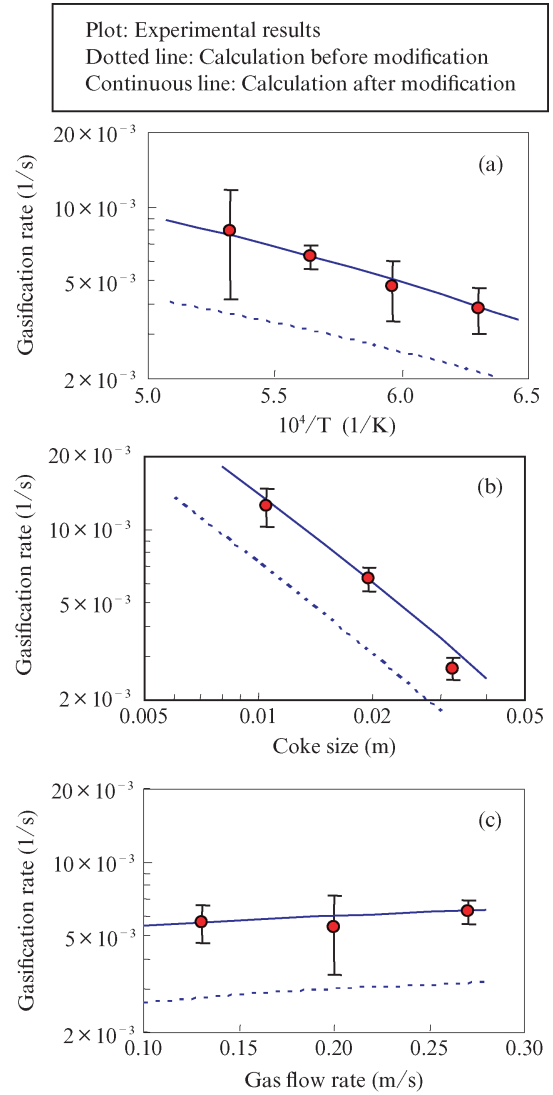


図4 (a) 温度, (b) コークス粒径, (c) ガス流速が H₂O/N₂系におけるガス化速度に及ぼす影響

Fig. 4 Effect of (a) temperature, (b) coke size and (c) gas flow rate on gasification rate in H₂O/N₂ system

計算結果 (点線) は, 実験結果よりかなり小さかった。そこで, H₂O の拡散係数を修正した。Bird¹⁶⁾ は, H₂O の拡散係数は, 他のガスと異なる傾向を示すとして, (5) 式に示す気体分子運動論に基づく対応状態原理における, H₂O の拡散係数を推定するパラメータを提案した。

$$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA}P_{CB})^{1/3}(T_{CA}T_{CB})^{5/12}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}} = c\left(\frac{T}{\sqrt{T_{CA}T_{CB}}}\right)^d \dots\dots\dots (5)$$

ここで, T はガス温度 (K), M_A , M_B は分子量 (-), P_{CA} , P_{CB} は臨界圧力 (atm), T_{CA} , T_{CB} は臨界温度 (K) を表す。定数 c , d は, ガス A, B が H₂O と無極性気体の場合は, $c=3.640 \times 10^{-4}$, $d=2.334$ である。ここでは, Andrussow の式に代わり, (5) 式を用いて H₂O の拡散係数を求め, (4)

式によって本実験におけるガス組成を反映した。得られた拡散係数を用いて反応速度を再計算した結果を図4に実線で示す。計算結果は、実験結果と良く一致した。本実験で得た知見により、高温域におけるガス化速度の高精度な予測が可能となった。

3. コークス反応性制御実験

3.1 実験方法

3.1.1 各化合物が活性化エネルギーに及ぼす影響

まず、コークスと各化合物 (CaCO₃, Fe₂O₃, SiO₂) の単純接触がガス化反応の活性化エネルギーに及ぼす影響を評価した。各試料を 150 μm 以下に粉碎して混合し、熱重量測定 (TG) を行った。実験試料として、コークス 10 mg と各化合物 5 mg を混合した。ガス化反応には、化学反応、粒内拡散、ガス境膜内物質移動の3つの反応抵抗があり、低温で化学反応律速、高温でガス境膜内物質移動律速に近づくが、本測定では、活性化エネルギーの変化を評価するため、化学反応律速になるように試験条件を設定した。まず、予備昇温として、40 K/min, N₂ ガス 1 NL/min の条件で 1073 K まで昇温し、その後、CO₂/N₂ (=30/70) 系ガス 1 NL/min に切り替え、1, 2, 5 K/min で等速昇温しながら重量変化を測定した。

3.1.2 表面被覆時の反応速度測定

次に、CaCO₃, SiO₂, Fe₂O₃ のコークス表面への被覆がガス化速度に及ぼす影響を評価した。試料として、10-11 mm に破碎、分級したコークスを用いた。150 μm 以下に分級した各化合物を水に懸濁させて濃度 33 wt% の懸濁液を作製し、懸濁液中にコークスを浸漬、攪拌した後、一昼夜自然乾燥させて被覆した。ガス化速度測定装置は図2に示したものを使用した。ガス組成は CO₂/N₂=15/85、温度は 1573, 1673, 1773 K、ガス空塔速度は 0.27 Nm/s とした。反応中の重量変化より、ガス化速度を求めた。

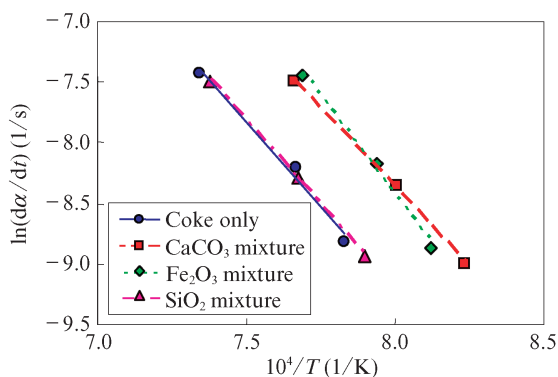


図5 低温域における化合物混合時の反応速度と温度の関係
Fig. 5 Relationship between temperature and reaction rate of coke mixed with compounds at low temperature

3.2 結果と考察

3.2.1 各化合物が活性化エネルギーに及ぼす影響

今回、反応速度の評価には Friedman-Ozawa 法¹⁷⁾ を用いた。この方法では、反応速度式の両辺の自然対数を取った (6) 式より、ln (dα/dt) と 1/T の関係を各昇温速度でプロットした直線の傾きが、活性化エネルギー E_a に対応する。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、α は反応率 (-)、t は時間 (s)、A は頻度因子 (1/s)、E_a は活性化エネルギー (J/mol)、R は気体定数 (J/K/mol) を表す。また、f (α) は α の関数であることを表す。各化合物混合時の ln (dα/dt) と 1/T の関係を図5に示す。SiO₂ を混合しても、コークス単体の場合と反応速度はほとんど変わらなかったが、CaCO₃, Fe₂O₃ を混合した場合、反応速度は上昇した。各直線の傾きより得られた活性化エネルギーは、コークス単体の場合と SiO₂ を混合した場合は、それぞれ 2.33×10⁵, 2.36×10⁵ kJ/kmol であり、大きく変わらなかったが、CaCO₃ を混合した場合は、2.19×10⁵ kJ/kmol に低下した。これは、Ca の触媒効果によるものと考えられる。一方、Fe₂O₃ を混合した場合、活性化エネルギーは 2.94×10⁵ kJ/kmol に上昇した。従来、Fe 系触媒は Fe の状態が最も活性であるとされているが、一方で、Fe₃O₄ の状態でもガス化速度は促進されたとの報告もある¹⁸⁾。本実験では、予備昇温過程での重量変化から、実験開始時点で大半が Fe₃O₄ になっていたと推定され、Fe₃O₄ が安定的な化学組成となり、酸化還元反応 (7), (8) によりガス化反応が促進されたと考えられる。

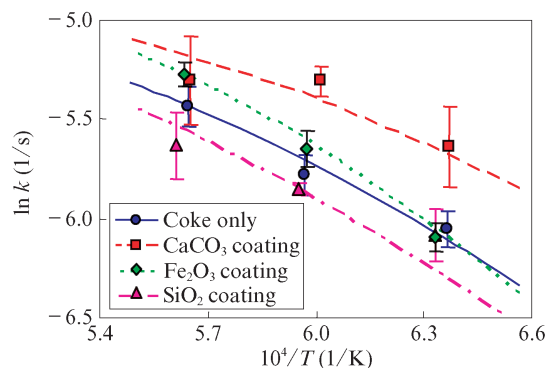
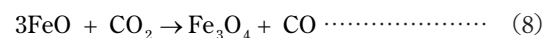
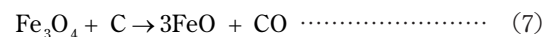


図6 高温域における化合物被覆時の反応速度と温度の関係
Fig. 6 Relationship between temperature and reaction rate of coke coated by compounds at high temperature

このうち、(7) 式の反応が律速であると推定される。この反応は高温ほど加速するため、ガス化反応も高温になるほど促進され、見かけの活性化エネルギーが上昇したと推定される。

3.2.2 表面被覆時の反応速度測定

被覆前後の試料の重量差より、CaCO₃、Fe₂O₃、SiO₂ のコークスへの被覆量を求めると、それぞれ 9、4、3 wt% であった。各化合物は、主にコークス表面や、その近傍の粗大気孔内に存在していると推定される。

各測定結果から求めた反応速度を図 6 に示す。図中のプロットが実験結果、各線が計算結果（後述）である。CaCO₃ を被覆した場合、前記 TG の結果と同様に、ガス化速度は上昇した。Fe₂O₃ を被覆した場合、ガス化速度は 1 673 K 以上で上昇したが、1 573 K では被覆なしの場合と同程度であった。これは、被覆による CO₂ ガスとの接触遮断効果が、反応促進効果と相殺したためと考えられる。また、SiO₂ を被覆した場合、ガス化速度は低下した。これは、被覆による CO₂ ガスとの接触遮断効果と考えられる。

総括反応速度式として (3) 式を用い、反応速度定数 k_s の活性化エネルギー E_a には、前記 TG で得た値を使用し、頻度因子 A をパラメータとしてフィッティングを行った。得られた k_s を (9) 式に示す。

$$\begin{aligned} k_s &= 6.2 \times 10^{10} \exp(-2.33 \times 10^5 / RT) \\ k_{s, \text{CaCO}_3} &= 8.0 \times 10^{10} \exp(-2.19 \times 10^5 / RT) \dots\dots (9) \\ k_{s, \text{Fe}_2\text{O}_3} &= 1.2 \times 10^{13} \exp(-2.94 \times 10^5 / RT) \\ k_{s, \text{SiO}_2} &= 4.4 \times 10^{10} \exp(-2.36 \times 10^5 / RT) \end{aligned}$$

(9) 式を用いて総括反応速度を計算した結果を図 6 に各線で示す。計算結果は実験値を良く表している。本実験により得たガス化速度をシャフト炉シミュレーションモデルに反映し、次章の操業予測を行った。

4. シャフト炉操業シミュレーション

4.1 計算方法

シャフト炉操業を予測するため、1次元定常モデルを作成

した。本モデルは、コークス、メタル（スクラップ）、ガスの 3 相からなり、ガス、メタル間の熱交換および炉壁からのヒートロスを考慮している。熱収支式を (10) 式に示す。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} (G_g C_{pg} T_g) + H_{gm} (T_m - T_g) + H_{gc} (T_c - T_g) + q &= 0 \\ \frac{d}{dz} (G_m C_{pm} T_m) + H_{gm} (T_g - T_m) &= 0 \dots\dots\dots (10) \\ \frac{d}{dz} (G_c C_{pc} T_c) + H_{gc} (T_g - T_c) &= 0 \end{aligned}$$

ここで、 G_g 、 G_m 、 G_c はガス、メタル、コークスの質量流量 (kg/s)、 C_{pg} 、 C_{pm} 、 C_{pc} はガス、メタル、コークスの比熱 (kJ/kg/K)、 T_g 、 T_m はガス、メタルの温度 (K)、 z は炉高 (m)、 H_{gm} 、 H_{gc} は熱伝達率 (kJ/s/K)、 q は反応熱および炉壁からのヒートロス (kJ/s) を表す。本計算では、(10) 式を Euler 法により差分して解いた。ガス化反応速度の計算には、2、3 章に示した速度式を用いた。計算区間は、羽口レベルから炉頂装入面までとした。高さ方向を 50 分割し、高さ 0~2 m に関しては、反応速度が早く、温度やガス組成の変化が大きいため、刻み幅を他の区間の半分にした。

ケーススタディとして、コークス粒径、送風湿分を変化させて計算を行い、実機操業結果と比較した。また、ガス化制御の効果予測として、CaCO₃、SiO₂ を表面被覆した場合の速度式を用いてコークス比、排ガスカロリーを計算した。

4.2 計算結果

図 7 に、コークス粒径がコークス比に及ぼす影響を示す。コークス粒径が小さくなると、ガス化速度が上昇して吸熱量が増えるため、コークス比が上昇する。図中のプロットが操業結果で、実線が計算結果である。計算結果は操業結果を良く表している。

図 8 に送風湿分がコークス比に及ぼす影響を示す。大気中の湿分は、夏と冬で 20 g/Nm³ 程度変化するため、調湿機能のないシャフト炉では、湿分の影響によりコークス比が変動する。図中のプロットが操業結果で、実線が計算結果である。送風湿分のコークス比への影響度 (=Δコークス比 (kg/t)/Δ送風湿分 (g/Nm³)) は、操業結果では 0.45 であ

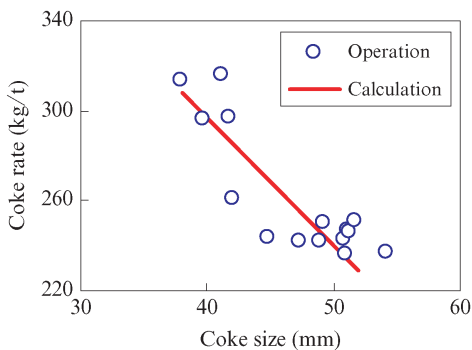


図 7 コークス粒径がコークス比に及ぼす影響
Fig. 7 Effect of coke size on coke rate

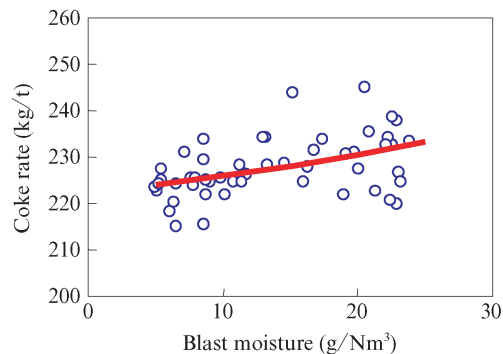


図 8 送風湿分がコークス比に及ぼす影響
Fig. 8 Effect of blast moisture on coke rate

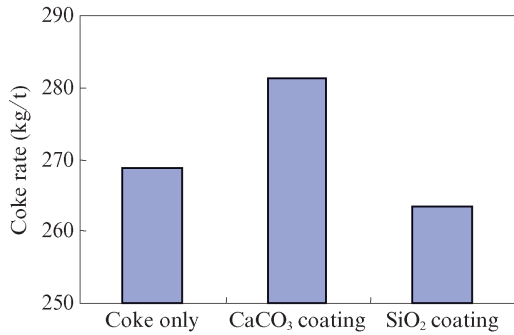


図9 反応性制御がコークス比におよぼす影響
Fig. 9 Effect of reactivity control on coke rate

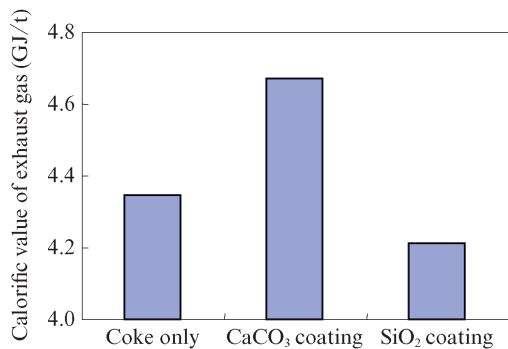


図10 反応性制御が排ガスカロリーにおよぼす影響
Fig. 10 Effect of reactivity control on calorific value of exhaust gas

るのに対して、計算結果は0.44である。送風原単位450 Nm³/tの操業で、送風湿分1 g/Nm³がすべて反応してH₂になった場合、反応吸熱量は約13 MJ/t減少する。これは、コークス比0.45 kg/t分の発熱量に相当することから、実機操業では、送風湿分はすべて反応してH₂になっていると考えられる。計算結果もこれに近い値であり、実機操業を精度良く再現できている。

次に、CaCO₃、SiO₂による表面被覆がコークス比および排ガスカロリーに及ぼす影響を計算した結果を図9、図10に示す。CaCO₃の被覆により排ガスカロリーが0.33 GJ/t上昇し、SiO₂の被覆によりコークス比が5 kg/t低減した。このことから、コークスの反応性を制御することにより、所内のエネルギー不足時には高カロリーガスを排出し、エネルギー過剰時にはコークス比を低減させて生産コストを低減するといった対応の有効性が示唆された。

5. おわりに

シャフト炉操業を精度良く予測するため、高温域におけるCO₂、H₂Oによるコークスガス化速度を測定し、総括反応速度式を修正した。また、所内エネルギーバランスの変化に柔軟に対応するため、ガス化速度制御を目的とし、CaCO₃、Fe₂O₃、SiO₂を被覆した際のコークスガス化速度を

測定した。得られた速度式を用いてシャフト炉1次元数学モデルを作成し、シャフト炉操業への影響を評価した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 実験により測定した高温域におけるガス化速度は、従来の総括反応速度式における拡散係数を修正することで精度良く再現された。
- (2) CaCO₃、Fe₂O₃、SiO₂を被覆した際のコークスガス化速度は、低温域での実験で得た活性化エネルギーを用い、高温域での実験結果に合うように頻度因子をフィッティングすることで、精度良く再現された。
- (3) 得られたガス化速度式を用いて作成した1次元数学モデルにより、実機操業におけるコークス粒径や送風湿分のコークス比への影響が精度良く予測された。また、CaCO₃、SiO₂による被覆がコークス比および排ガスカロリーに及ぼす影響を評価し、ガス化制御の有効性が示唆された。

参考文献

- 1) 宮坂尚親, 近藤真一. CO₂-H₂O-CO-H₂-N₂系における高炉コークスのガス化速度. 鉄と鋼. 1968, vol. 54, no. 14, p. 1427-1431.
- 2) 田口整司, 岡部俣児. 高炉用塊コークスのガス化反応について. 川崎製鉄技報. 1970, vol. 2, no. 4, p. 358-366.
- 3) 小林三郎, 大森康男. コークスのソリューションロス反応の化学反応速度. 鉄と鋼. 1977, vol. 63, no. 7, p. 1081-1089.
- 4) 羽田野道春, 宮崎富夫, 岩永祐治. コークスの性状変化を考慮した高炉モデル. 鉄と鋼. 1979, vol. 65, no. 9, p. 1365-1374.
- 5) 高谷幸司, 岩永祐治. 冶金用コークスのCO₂, H₂Oによるガス化反応の速度解析. 鉄と鋼. 1989, vol. 75, no. 4, p. 594-601.
- 6) Kashiwaya, Y.; Ishii, K. Kinetic Analysis of Coke Gasification Based on Non-crystal/Crystal Ratio of Carbon. ISIJ int. 1991, vol. 31, no. 5, p. 440-448.
- 7) 柏谷悦章, 石井邦宜. H₂Oによるコークスガス化反応の反応機構と速度解析. 鉄と鋼. 1993, vol. 79, no. 12, p. 1311-1316.
- 8) 柏谷悦章, 中谷庄一, 石井邦宜. コークスガス化反応に対する鉄添加の影響. 鉄と鋼. 1991, vol. 77, no. 6, p. 759-766.
- 9) Nomura, S.; Kitaguchi, H.; Yamaguchi, K.; Naito, M. The Characteristics of Catalyst-coated Highly Reactive Coke. ISIJ int. 2007, vol. 47, no. 2, p. 245-253.
- 10) Atul Sharma, 上坊和弥, 窪田征弘. Fe₂O₃とCaCO₃の添加によるコークスの炭素構造形成とガス化反応に対する影響機構. 鉄と鋼. 2010, vol. 96, no. 5, p. 280-287.
- 11) 山本雄一郎, 柏谷悦章, 三浦誠司, 西村勝, 加藤健次, 野村誠治, 窪田征弘, 国友和也, 内藤誠章. コークス中に添加された酸化鉄触媒のその場観察と反応機構. 鉄と鋼. 2010, vol. 96, no. 5, p. 297-304.
- 12) 野村誠治. Ca担持高反応性コークスの反応挙動. 鉄と鋼. 2014, vol. 100, no. 2, p. 262-269.
- 13) Yagi, J.; Muchi, I. Theoretical Estimations on the Longitudinal Distributions of Process Variables in Blast Furnace and on Its Productivity. Trans. ISIJ. 1970, vol. 10, no. 5, p. 392-405.
- 14) Andrussov, L. Z. Über die Diffusion on Gasen I. Elektrochem. 1950, vol. 54, no. 7, p. 566-571.
- 15) Wilke, C.R. Diffusional Properties of Multicomponent Gases. Chem. Eng. Progress. 1950, vol. 46, no. 2, p. 95-104.
- 16) Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. Transport phenomena. 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., 2002, 920p.
- 17) Ozawa, T. J. Applicability of Friedman Plot. Thermal Anal. 1986, vol. 31, no. 3, p. 547-551.
- 18) Ohtsuka, Y.; Kuroda, Y.; Tamai, Y.; Tomita, A. Chemical Form of Iron Catalysts during the CO₂-Gasification of Carbon. Fuel. 1986, vol. 65, no. 10, p. 1476-1478.



岩井 祐樹



石渡 夏生



村井 亮太