

||||| 論 文 |||||
|||||

“이 논문은 1988년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음”

주물용 코우크스와 무연괴탄의 가스화 반응과 강도에 관한 연구

조 남 돈, 김 중 훈

A Study on Gasification Reaction and Strength of Foundry Coke and Lump Anthracite Coal

Nam-Don Cho, Jong-Hoon Kim

Abstract

The gasification reaction rates by CO_2 in $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ of various compositions in the temperature range of 900-1200°C were measured for foundry coke and anthracite lump. The data for the rates was analyzed with Langmuir-Hinshelwood rate equations for the gasification of carbonaceous specimens. The values of the apparent activation energies of the reactions obtained from these data were ranged to be 47-99 and 73-128Kcal/mol respectively for foundry coke and for anthracite lump. The major contribution to decrease in tensile strength was shown to be attributable to the enlarging of the macropores in the coke and that of crack in the anthracite lump. Under the same experiment of the gasification of foundry coke, the rate of form coke was increasing as the addition of Fe_2O_3 increases.

1. 서 론

CO_2 가스에 의한 코우크스 및 무연괴탄의 가스화 반응은 많은 분야에서 공업적으로 이용되고 있다. 그 중에서도 현재 400여대의 큐폴라가 국내에서 조업중에 있으며, 연료로 주물용 코우크스나 무연괴탄이 연간 약 10만톤 정도 소비하고 있으나, 이들의 가스화에 관한 이론적 연구는 아직 진행되지 않고 있다.

한편 외국에서도 고로용 코우크스의 거동에 관한 연구는^{1~16)} 이루어져 왔으나 코우크스 재료자체가 복합재료의 일종으로서 복합구조 및 복합효과의 문제 때문에 코우크스의 합리적인 평가 기준등은 아직도 중요한 기초적 연구과제로 남아 있는 실정이다. 특히 주물용 코우크스인 경우에는 사용 실적에 대하여 검토할 뿐이며 무연괴탄에 관한 연구는 거의 수행되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 등온적 조건하에서 주물용 코우크스와 무연괴탄의 가스화 반응과 강도를 비교 조사하고 이 반응으로 인한 강도의 변화 요인과 산화철 첨가 영향을 조사 하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 시료준비

본 실험에 사용된 시료는 시판되고 있는 주물용 코우크스와 무연괴탄으로 이들의 조성은 Table 1과 같다.

시료의 크기는 지름과 높이를 각각 12mm로 절단하여 disc형으로 준비하였다.

성형 코우크스인 경우, 200mesh 이하로 분쇄한 후 점결제인 tar를 약 2wt.% 그리고 산화철 분말의 함유량을 각각 0.85, 1.05 및 1.25wt.%로 배합하여 50ton유압press에서 가압력 약 1200kgf/cm²로 압축 성형한후 약 1200°C 온도에서 4시간 정도 진

Table 1. Characteristic values of coke and anthracite samples(wt.%).

Sample	Fixed carbon	Ash	Volatile matter	Porosity
COKE	90.7	8.4	0.9	34.9
ANTHRACITE	87.5	8.6	3.7	—

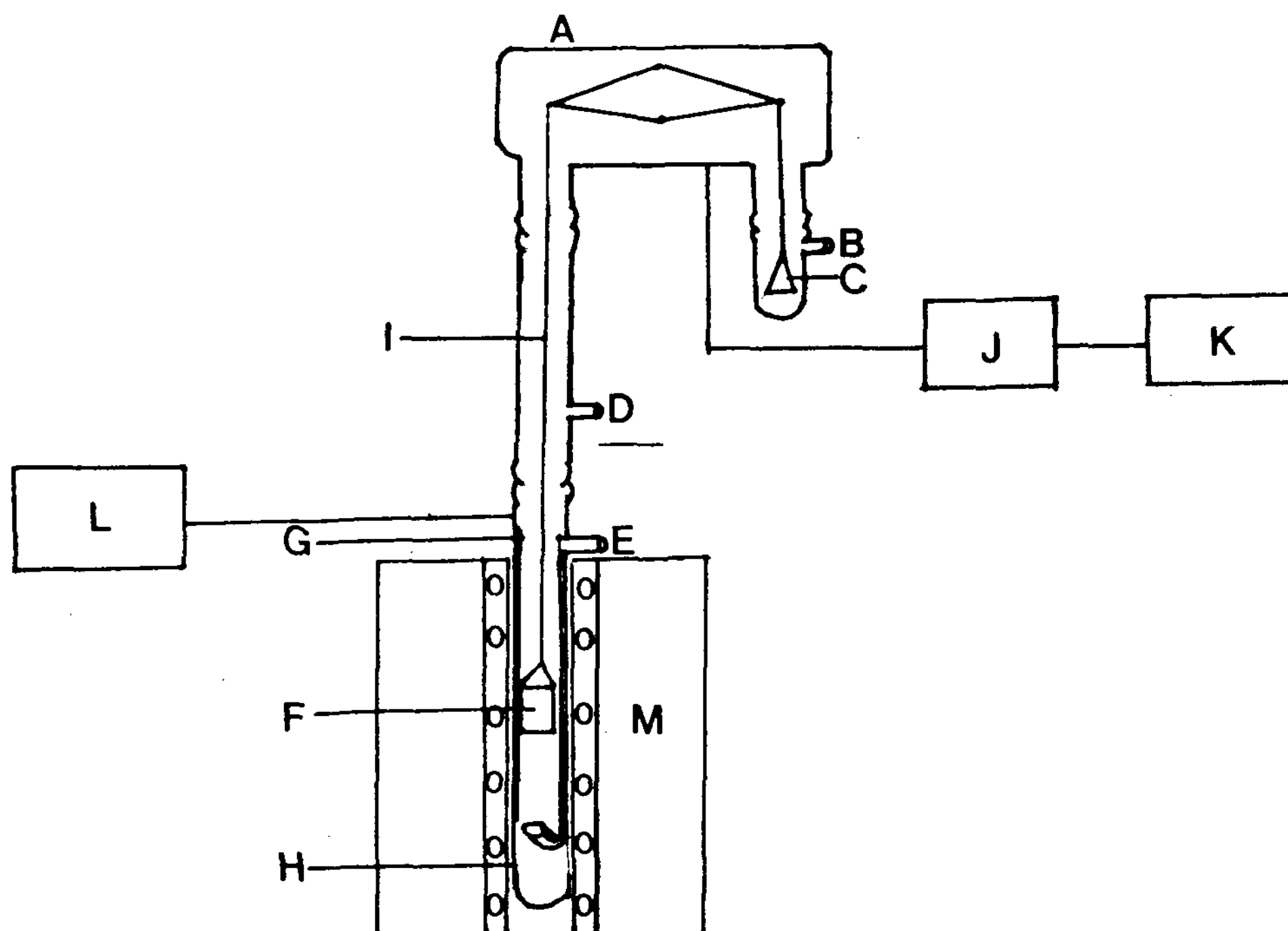
공내에서 소결하여 시료로 사용하였다.

2-2. 실험장치

반응이 일어나는 동안 시료의 중량변화를 측정할수 있는 실험장치를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 본 실험장치는 관상가열장치부와 중량측정부 및 각종 가스 배관부로 구성되었다. 가열로는 승강장치가 부착된 관상전기저항로(발열체는 Silicinit임)이며, 온도제어는 Mullite관(안지름 55mm ϕ)내의 균열대(약 140mm) 위치에 Pt/Pt-13%Rh

열전대를 삽입하고 PID 자동 온도조절장치에 연결 하여 조절하였으며 고온에서의 오차는 지시온도의 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 범위였다.

백금선에 매달은 시료는 반응관내 균열대에 위치하도록 주의하였으며, electronic microbalance (Cahn 1000)의 weighing unit의 정전압 장치를 통하여 직류전압을 걸어 중량 변화의 신호를 unit front pannel에 연결하여 자동적으로 X-Y recorder에 기록하였다. 가열에 앞서 표준분동을 사용하여 이 중량변화량에 대한 weighing unit의 신호의 중



- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| A : weighing unit | H : mullite tube |
| B : N ₂ gas inlet | I : Pt-Wire |
| C : tar | J : unit front pannel |
| D : gas outlet | K : recorder |
| E : mixture gas inlet | L : temperature controller |
| F : specimen basket | M : tube electric furnace |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

량변화값을 구하였고 이 중량변화의 측정정도를 향상하기 위하여 실험개시시 매회 실시하였다. 이때 측정정도는 $5 \times 10^{-4}g$ 이내였다.

청정장치를 통과시킨 CO, CO₂ 및 N₂가스는 혼합비율에 맞추어 각각의 flowmeter에서 수동으로 조정하였으며, 가스의 혼합이 잘 되도록 gas mixer를 통과시킨후 가열되면서 반응관내에 들어 가도록 가스 통로관을 반응관내 상부로부터 하부로 송입되도록 고안하였다.

2-3. 실험방법

완전히 건조시킨 시료의 중량을 측정후 weighing unit의 lever에 걸려있는 백금제 basket(미세한 구멍이 많이 뚫린것임)에 담아 가열로 안에 장착하고 반응가스가 누출되지 않도록 mullite관을 완전히 밀폐시켰다. 가열하면서 불활성 분위기를 만들기 위하여 N₂가스를 약 30분간 600ml/min.로 유입시켜 반응관내의 공기를 N₂가스로 대체하고 gas chromatography(shimadzu GC-9A)로 잔류산소가 없는 것을 확인한후, 목표반응 온도까지 승온시켜 약 30분간 유지시킨 다음 중량변화가 없는 것도 확인하였다. 큐폴라 예열대 하부와 용융대 중간과 유사한 온도 영역인 900~1200°C 범위에서 반응가스를 flowmeter의 needle valve로 수동조정하면서 Table 2.와 같은 가스조성으로 등온적 조건하에서 반응실험을 실시하였다. 이때 반응가스의 변환에 소요된 시간은 약 20초 이내였고 유량의 정확도는 $\pm 10ml/min.$ 였다. 반응온도는 각각 900, 1000, 1100 및 1200°C의 실험온도에서 약 3시간 동안 반응실험후 3방향코크를 사용하여 반응가스를 잠그고 N₂가스만 통과시키면서 상온까지 냉각시켰다.

한편 시료의 비교 강도는 Instron 실험기에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 가스화 반응속도

코우크스 및 무연피탄중의 탄소와 CO₂ 가스와의 가스화 반응에 대한 질량기준의 반응속도 R은 (1)식으로 나타낼수 있다.¹⁾

$$R = -(1/W)dW/dt \dots\dots\dots (1)$$

단, R : 질량기준의 반응속도(min.⁻¹)

W : 코우크스중 탄소량(g)

초기탄소량을 W₀로 하고 R를 일정하게 취하여 (1)식을 적분하면 (2)식으로 된다.

$$\ln(W/W_0) = -Rt \dots\dots\dots (2)$$

실험결과에서 Pco₂가 40.52KPa인 경우, ln(W/W₀)와 t의 값을 plot한 결과는 다음과 같다. 즉 Fig. 2는 코우크스의 가스화 반응결과이고, Fig. 3은 무연피탄의 경우이다.

이들 그림으로부터 알수 있는 바와 같이 ln(W/W₀)는 t는 거의 직선적으로 나타나는 것으로 보아 식(2)에 의하여 계산될수 있는 반응속도 R의 값은 이들 직선의 기울기로부터 구할 수 있다. 그리고 반응속도 R은 반응온도가 상승하거나 또는 Pco/Pco₂비가 감소할수록 크게 나타났다. 그러나 900°C에서는 Pco/Pco₂비의 변화에 따라 R값은 별로 크게 영향을 받지 않았으나 1000°C이상에서는 그 영향이 커졌다.

특히 1100°C에서 R값의 차이가 크게 나타났으며 Pco₂가 20.26KPa인 경우나 Pco₂가 60.78KPa인 경우 그 경향은 유사하게 나타났으며 Pco₂가 클수록 R값이 크게 나타났다.

이상과 같은 결과는 Pco₂가 증가할수록 탄소에 산소흡착이 증가함과 동시에 활성점의 수가 증가하여 가스화 반응속도가 증가되고 CO가스가 증가하면 탄소의 활성점이 봉쇄되어 결국 가스화 반응

Table 2. Experimental CO₂ gas partial pressures, Pco/Pco₂ ratios and gas flow rates.

Pco ₂ (KPa)	Pco/Pco ₂	Gas flow rates(1/min.)		
		CO	CO ₂	N ₂
20.26	0.25	32	128	480
	0.5	64	128	448
40.52	0.25	64	256	320
	0.5	128	256	256
60.78	0.25	96	384	160
	0.5	192	384	64

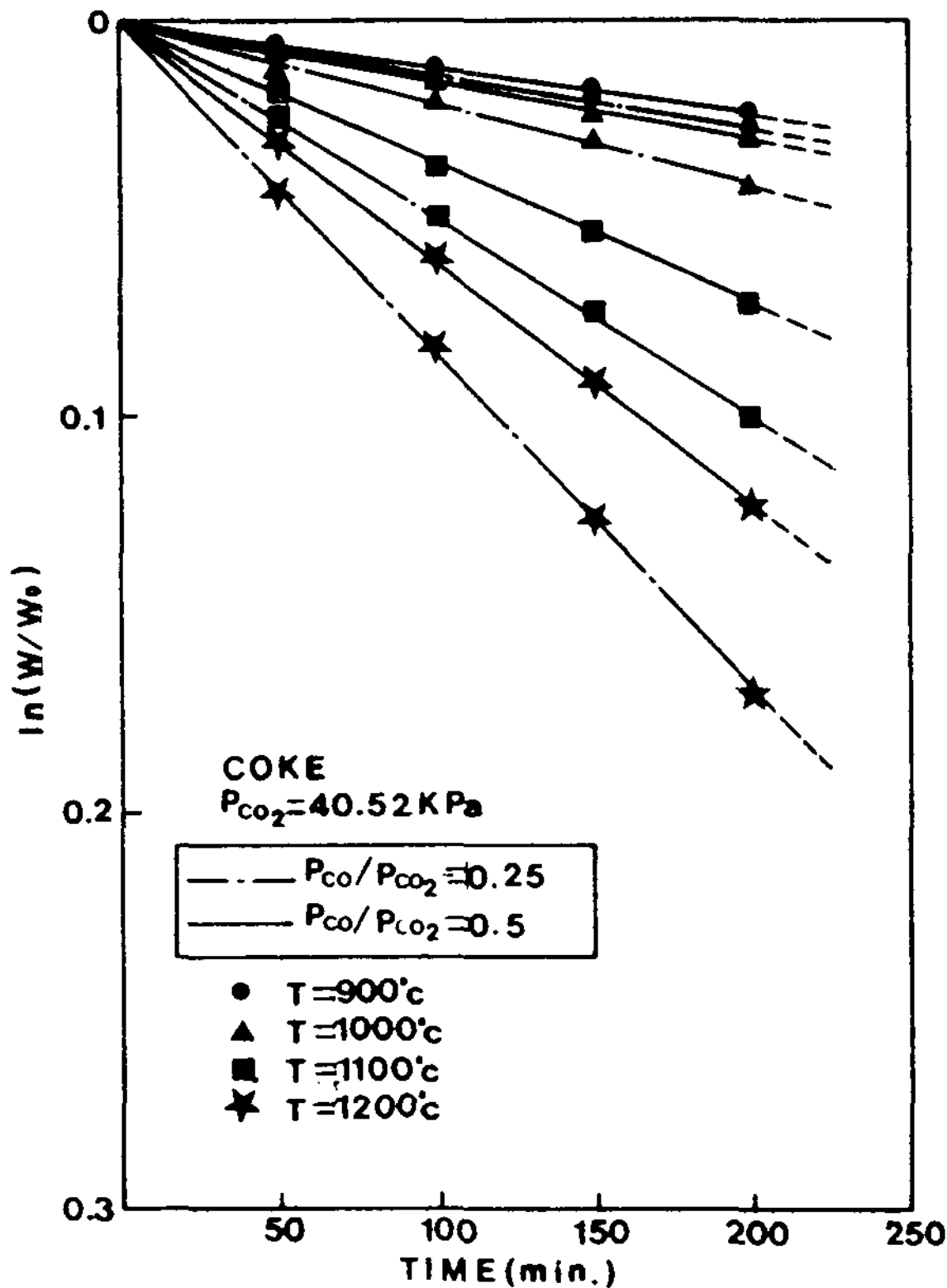


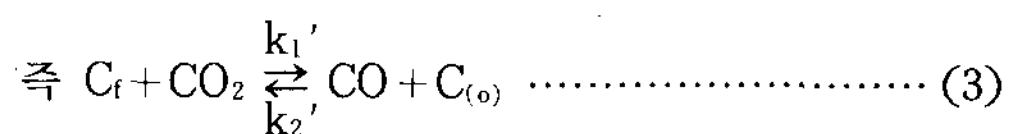
Fig. 2. Plot of $\ln(W/W_0)$ against time at various reaction temperatures(foundrycoke, $P_{CO_2} = 40.52$ KPa).

이 지연된다는 보고¹⁰⁾와 일치하고 있다.

특히 코우크스의 경우가 무연피탄의 경우보다 반응속도가 더 큰것은 코우크스가 기공률이 크고 고정탄소함량이 높은 것이 그 원인이라고 생각된다.

3-2. 겔보기 활성화 에너지

확산과 질량이동의 영향이 없을때 CO와 C의 반응이 기공표면에서 화학적 반응에 의하여 지배되는 경우 S. Ergun¹⁷⁾에 의하면 C와 CO₂의 가스화 반응 $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$ 은 다음과 같은 소과정으로 이루어진다.



단, C_f = 흡착하지 않은 활성점

$C_{(o)}$ = 산소원자를 흡착한 활성점

k_1' = 반응(3)의 정반응속도상수

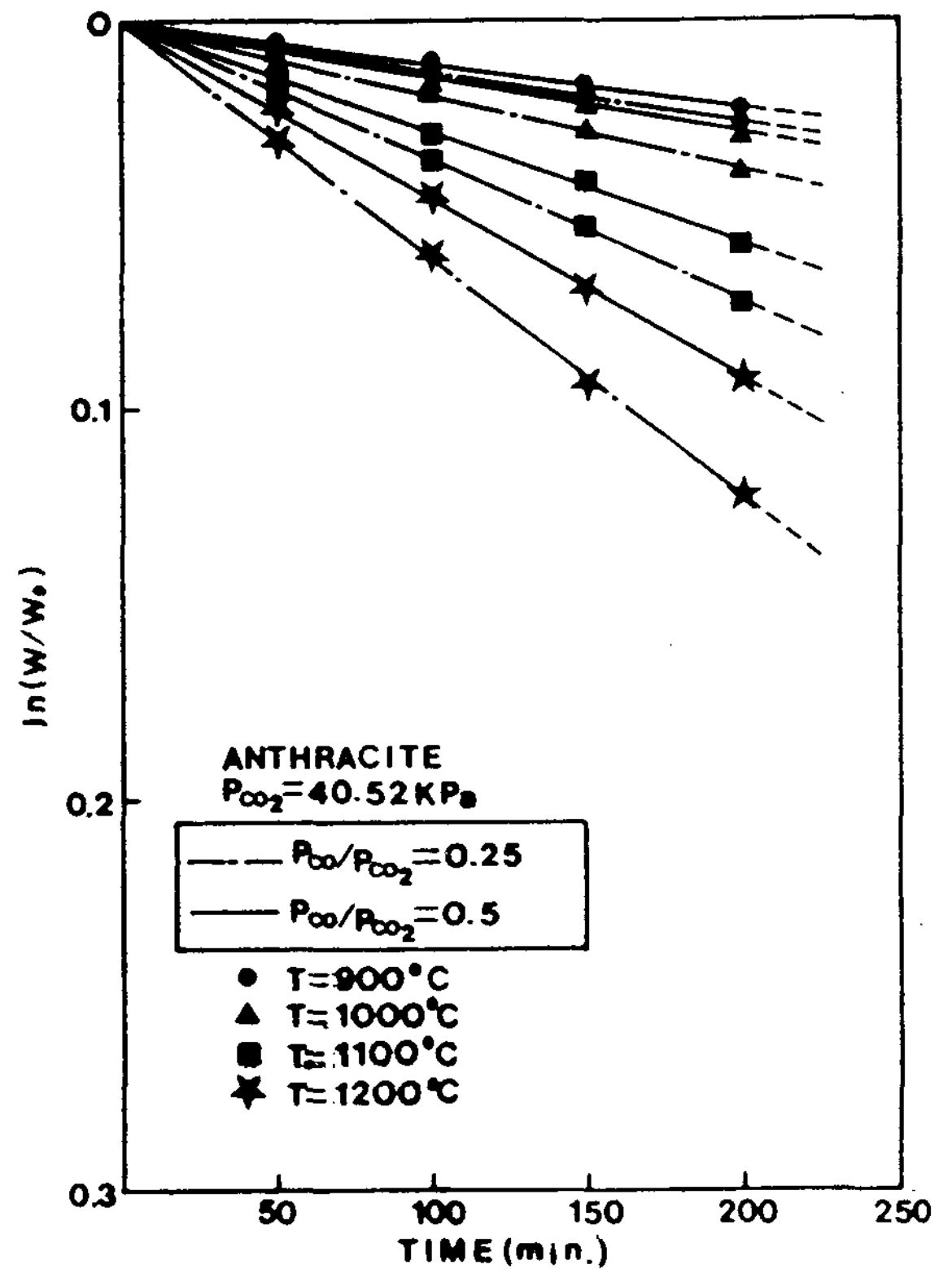


Fig. 3. Plot of $\ln(W/W_0)$ against time at various reaction temperatures(anthracite, $P_{CO_2} = 40.52$ KPa).

k_2' = 반응(3)의 역반응속도상수

k_3' = 반응(4)의 반응속도상수

탄소의 가스화에 의한 감량이 아주 크지 않은 범위에서는 $n=1$ 로 계산한다.

탄소단위중량당 산소원자의 흡착속도를 r_1 , 이탈속도를 r_2 라고 하면 이것은 각각 (5) 및 (6)식으로 주어진다.

$$r_1 = k_1' P_{CO_2} [C_f] \quad (5)$$

$$r_2 = k_2' P_{CO} [C_{(o)}] + k_3' [C_{(o)}] \quad (6)$$

단, $[C_f]$, $[C_{(o)}]$: C_f 및 $C_{(o)}$ 의 중량 농도

흡착초기를 빼고 흡착 및 이탈속도가 같다면 $[C_{(o)}]$ 는 시간적으로 일정하게 되므로 $r_1 = r_2$ 로 놓아 다음식을 얻는다.

$$[C_{(o)}] = \frac{k_1' P_{CO_2} [C_f]}{k_1' P_{CO_2} + k_2' P_{CO} + k_3'} \quad (7)$$

여기서 $[C_f]$ 는 $[C_f]$ 와 $[C_{(o)}]$ 의 합이다. (1)식에서 정의한 질량기준의 반응속도 R로서 이것을 정리하면 (8)식으로 된다.

$$-dw/dt = k_3' [C_{(o)}] W$$

$$= \frac{k_1' k_3' P_{CO_2} [C_t]}{k_1' P_{CO_2} + k_2' P_{CO} + k_3'} W$$

$$\therefore R = \frac{K_1 P_{CO_2}}{1 + K_2 P_{CO} + K_3 P_{CO_2}} \quad (8)$$

단, $K_1 = k_1' [C_t]$

$K_2 = k_2' / k_3'$

$K_3 = k_1' / k_3'$

이 Langmuir-Hinshelwood 속도식의 속도상수 K_1 , K_2 및 K_3 를 계산하기 위하여 (9)식과 같이 정리하였다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K_1} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} \right) + \frac{K_2}{K_1} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) + \frac{K_3}{K_1} \quad (9)$$

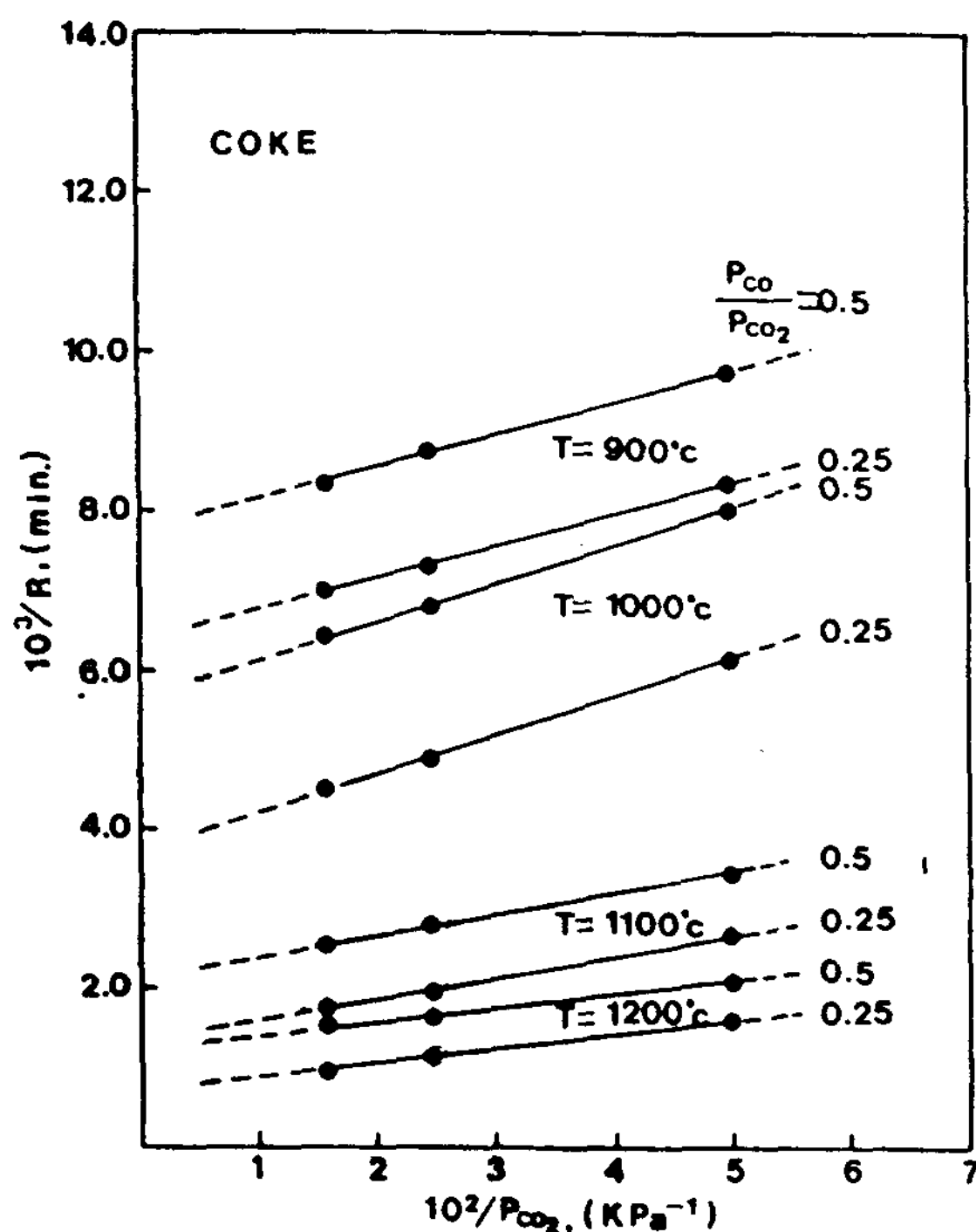


Fig. 4. Plot of $1/R$ against $1/P_{CO_2}$ (foundry coke).

3-1에서 구한 반응속도 R 의 값의 역수에 대하여 $\frac{1}{P_{CO_2}}$ 의 값을 plot한바 코우크스인 경우는 Fig. 4에 무연괴탄의 경우는 Fig. 5와 같다.

이 직선의 기울기와 절편으로 부터 가스화 반응이 활발히 진행되는 온도인 1000, 1100 및 1200°C에서 Langmuir-Hinshelwood 속도상수 K_1 , K_2 및 K_3 의 값을 Table 3과 같이 계산할 수 있었다.

이 고정된 P_{CO}/P_{CO_2} 비에 대한 값들을 plot하여 얻은 직선관계는 (9)식과 잘 일치하고 있다.

원칙적으로는 K_2 와 K_3 는 고유속도상수의 비의 함수이므로 코우크스의 물리적 화학적 성질이 다

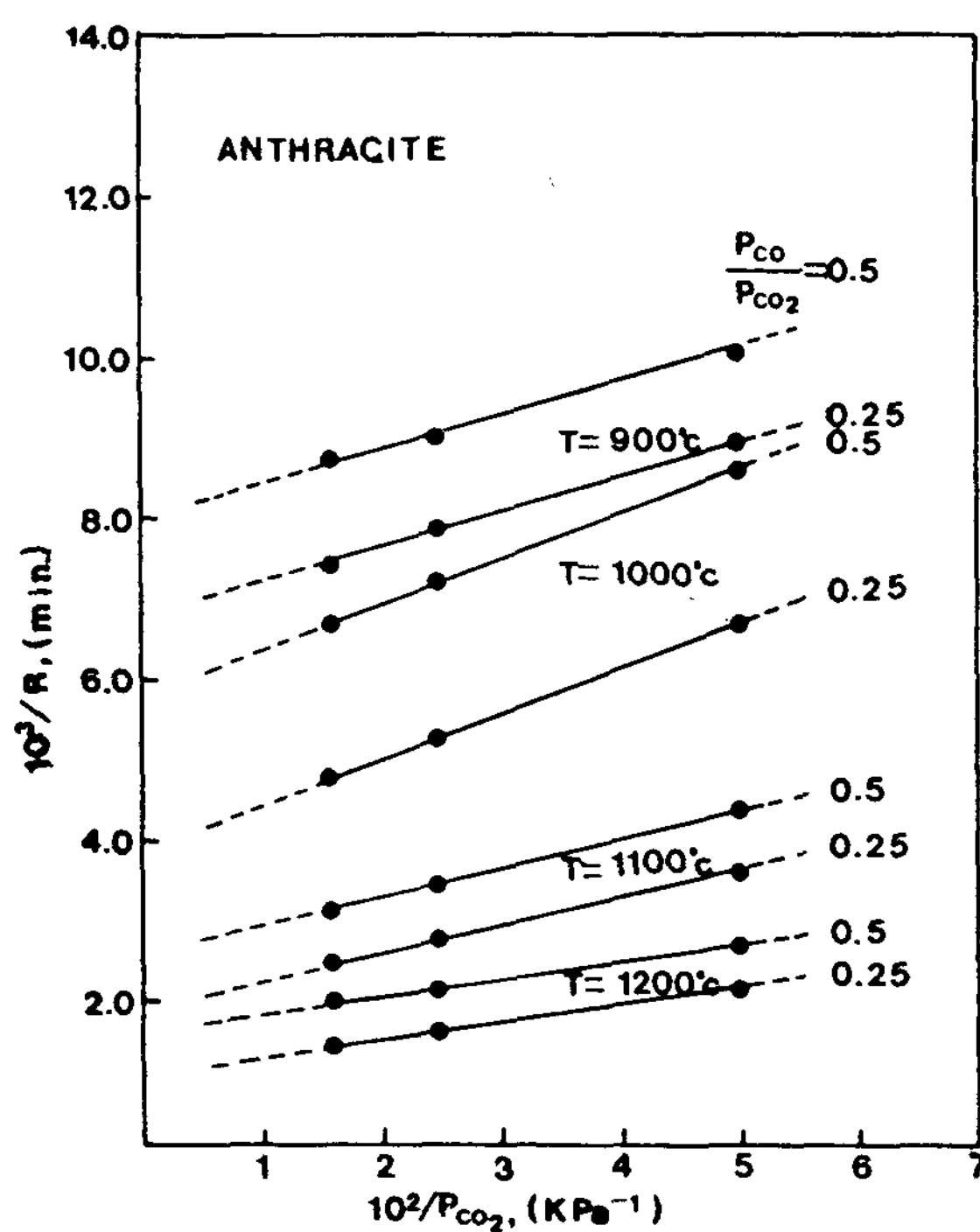


Fig. 5. Plot of $1/R$ against $1/P_{CO_2}$ (anthracite).

Table 3. Langmuir-Hinshelwood rate constants estimated from Figs. 10, 11.

TEMPERATURE(°C)	$K_1(\text{min}^{-1}\text{Pa}^{-1})$	$K_2(\text{Pa}^{-1})$	$K_3(\text{Pa}^{-1})$
COKE			
1000	2.08×10^{-8}	1.58×10^{-4}	3.80×10^{-5}
1100	3.82×10^{-8}	1.25×10^{-4}	1.98×10^{-5}
1200	5.56×10^{-8}	1.11×10^{-4}	1.11×10^{-5}
ANTHRACITE			
1000	1.79×10^{-8}	1.37×10^{-4}	3.54×10^{-5}
1100	2.81×10^{-8}	0.79×10^{-4}	3.37×10^{-5}
1200	4.07×10^{-8}	0.77×10^{-4}	2.44×10^{-5}

른 상태에서는 K_2 와 K_3 값이 일정하지 않을 것이다. 따라서 Langmuir-Hinshelwood 식에서 K_1 , K_2 및 K_3 는 각각의 시료에 대하여 실험적으로 얻어지는 값이다.

Table 3.의 값은 다음과 같이 일치되는 속도상수의 온도의존성을 나타내고 있다. 즉

K_1 값은 온도가 증가하면 증가된다.

K_2 값은 온도가 증가하면 감소된다.

K_3 값은 온도가 증가하면 감소된다.

이러한 K_2 및 K_3 는 코우크스 특성에 따라 다르며 일반적인 속도상수라고는 볼수 없다.

전술한 각 반응단계의 속도상수 k_1' , k_2' , k_3' 를 Arrhenius type으로 나타내면 다음과 같다.

$$k_1' = A_1 \exp(-E_1/RT)$$

$$k_2' = A_2 \exp(-E_2/RT)$$

$$k_3' = A_3 \exp(-E_3/RT)$$

따라서

$$K_1 = A_1 [C_i] \exp(-E_1/RT)$$

$$K_2 = (A_2/A_3) \exp[(E_3 - E_2)/RT]$$

$$K_3 = (A_1/A_3) \exp[(E_3 - E_1)/RT]$$

로 된다.

Fig. 6과 Fig. 7같이 코우크스와 무연피탄에 대하여 $1/T$ 에 대한 $\ln K_i (i=1, 2, 3)$ 을 plot 하여 각각 반응단계에 해당하는 겉보기 활성화에너지를 이 두그림의 직선의 기울기로부터 구하여 Table 4에 나타냈다.

Table 4. Values of apparent activation energies (KJ mol^{-1}) estimated from Figs. 8, 9.

COKE			ANTHRACITE		
E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3
57.16	46.92	99.34	83.19	73.21	128.12

Table 4로 부터 겉보기 활성화에너지는 E_2 , E_1 , E_3 의 순서로 크고 코우크스의 경우가 무연피탄의 경우보다 작았다. 따라서 1000, 1100, 1200°C 온도 범위에서 코우크스의 가스화 반응속도가 무연피탄의 경우보다 큰것으로 생각된다.

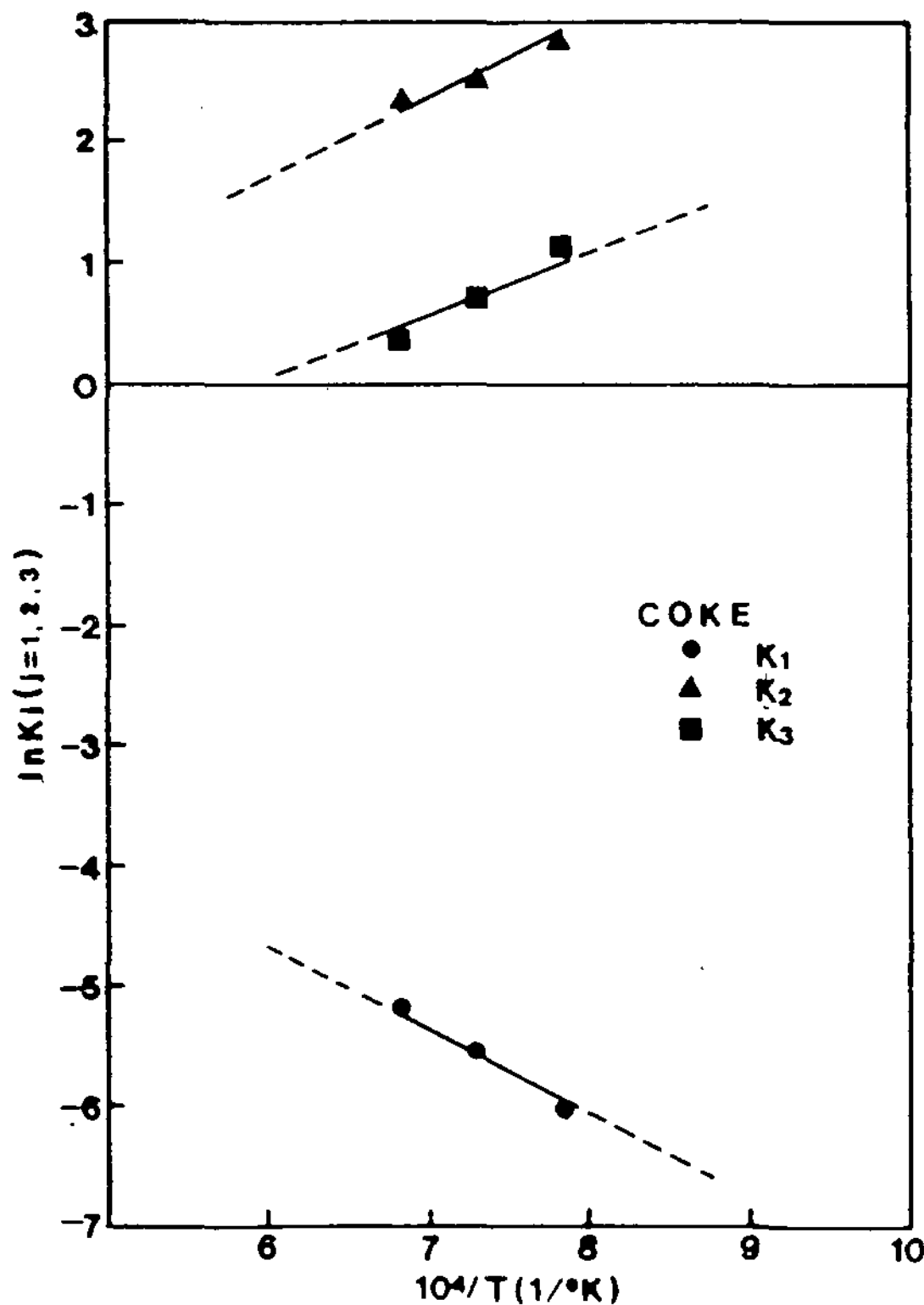


Fig. 6. Plot of $\ln K_i (i=1, 2, 3)$ against $1/T$ (foun-dry coke).

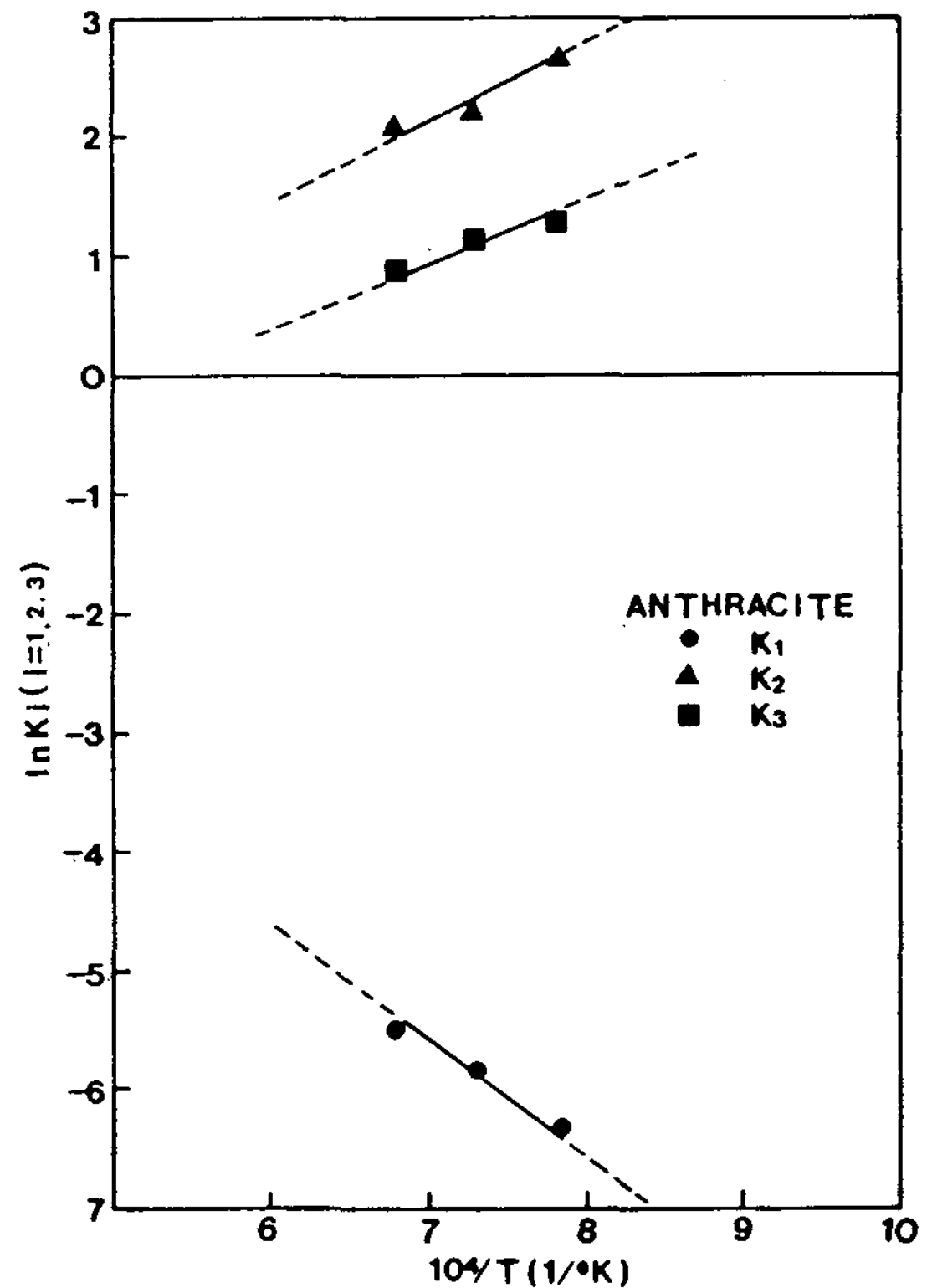


Fig. 7. Plot of $\ln K_i (i=1, 2, 3)$ against $1/T$ (anthracite).

3-3. 인장강도의 변화에 대한 고찰

코우크스와 무연피탄의 파괴하중은 전술한 가스화 반응실험후 그 시료들을 Instron실험기에 의하여 측정하였다. 이 값을 Brazilian법¹⁸⁾에 의하여 인장강도로 환산하였다.

$$\text{즉 } P = 2w/\pi DT$$

단, P = 인장강도(Kg/cm²)

w = 지름방향의 파괴하중(Kg)

D = 시료 disc의 지름(cm)

T = 시료 disc의 두께(cm)

Fig. 8은 P_{CO}/P_{CO_2} 비가 0.25인 경우로써 P_{CO_2} 에 대하여 인장강도를 plot 한바 가스화 반응후 코우크스 경우가 무연피탄의 경우보다 인장강도 감소가 작게 나타났다. 한편 Fig. 9는 P_{CO}/P_{CO_2} 비가 0.5인 경우로써 Fig. 8과 유사한 경향을 나타내고 있다.

이상 P_{CO_2} 가 증가할수록 거의 직선적으로 인장강도가 감소하는 원인을 규명하기 위하여 Fig. 10은 코우크스의 전자현미경 조직사진이고 Fig. 11은

무연피탄의 외형사진을 나타내었다.

코우크스의 경우 가스화 반응이 증가되면 기공의 크기가 증대되어 인장강도가 낮아진다는 것을 알수 있었고 무연피탄의 경우는 가스화 반응후 인장강도 감소는 균열에 의한 것으로 생각된다.

3-4. 산화철(Fe_2O_3) 첨가의 영향

Fig. 12은 반응온도가 1100°C인 등온적 조건하에서 P_{CO_2} 가 40.52KPa인때 Fe_2O_3 함유량을 0.85, 1.05 및 1.25wt. %로 첨가한 성형 코우크스의 $\ln(W/W_0)$ 와 t 의 값을 plot 한 결과이다.

이 그림으로부터 알수 있듯이 Fe_2O_3 함유량이 증가할수록 반응속도 R 의 값이 크게 나타났으며 특히 0.85와 1.05wt. %에서 반응속도 R 의 값이 차이가 크게 나타났다.

Fe_2O_3 함유량이 증가하거나 P_{CO}/P_{CO_2} 비가 감소할수록 반응속도 R 의 값이 크게 나타났는데 이러한 경향은 P_{CO_2} 가 20.26KPa인 경우나 P_{CO_2} 가 60.78KPa인 경우에 유사하게 나타났으며 P_{CO_2} 가

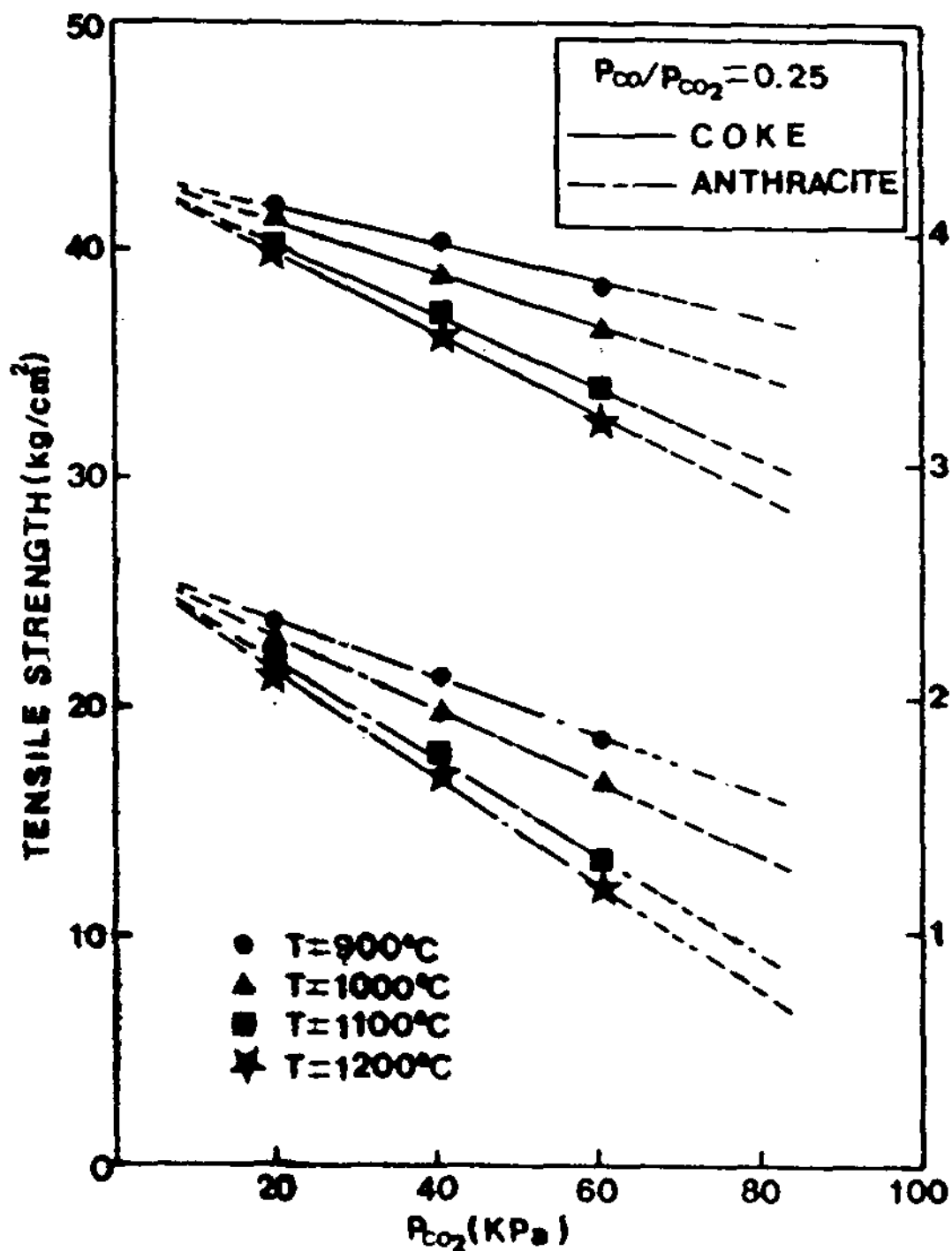


Fig. 8. Plot of the reduction of tensile strength against P_{CO_2} at various reaction temperatures (reaction time = 200min., $P_{CO}/P_{CO_2} = 0.25$).

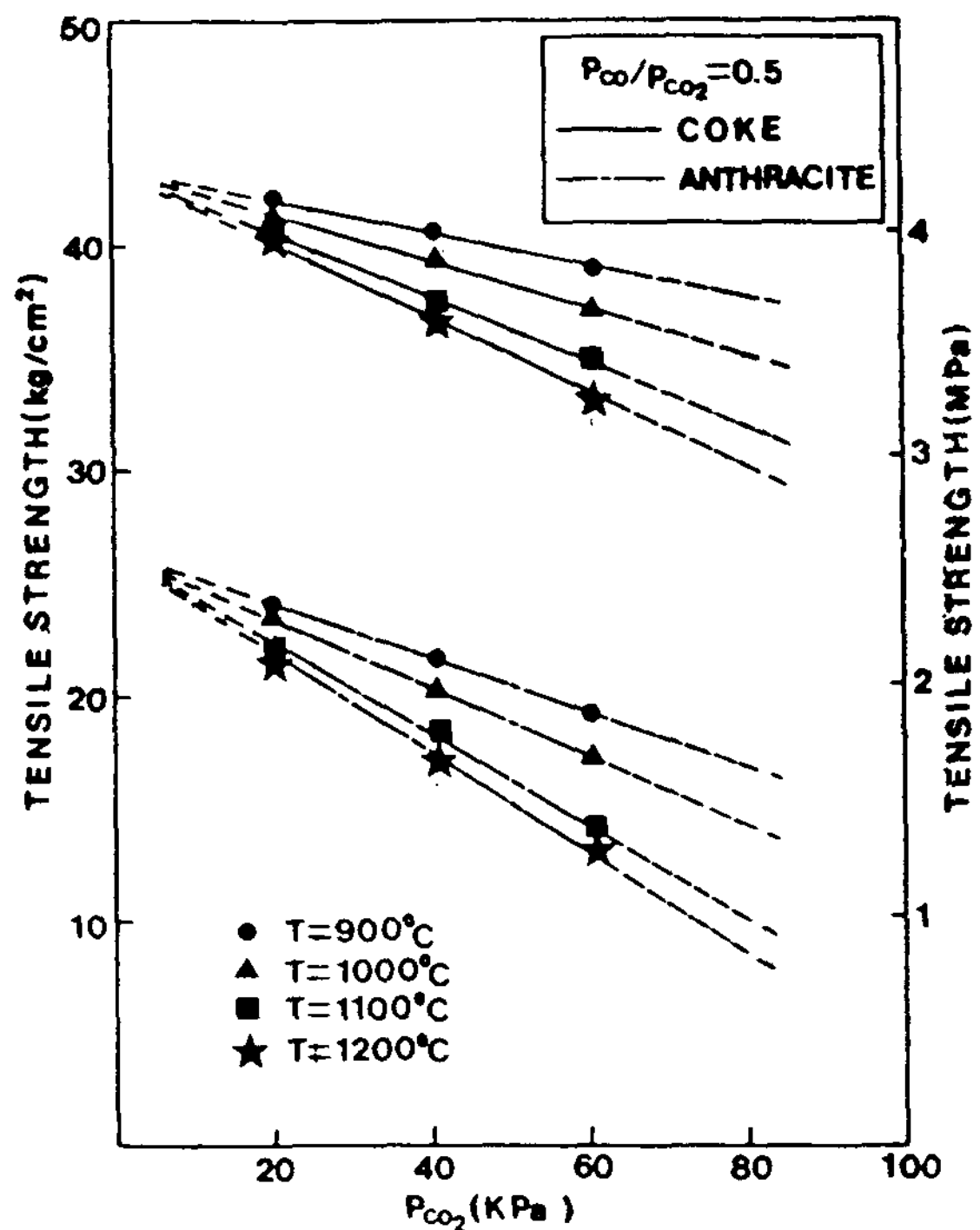


Fig. 9. Plot of the reduction of tensile strength against P_{CO_2} at various reaction temperatures (reaction time = 200min., $P_{CO}/P_{CO_2} = 0.5$).

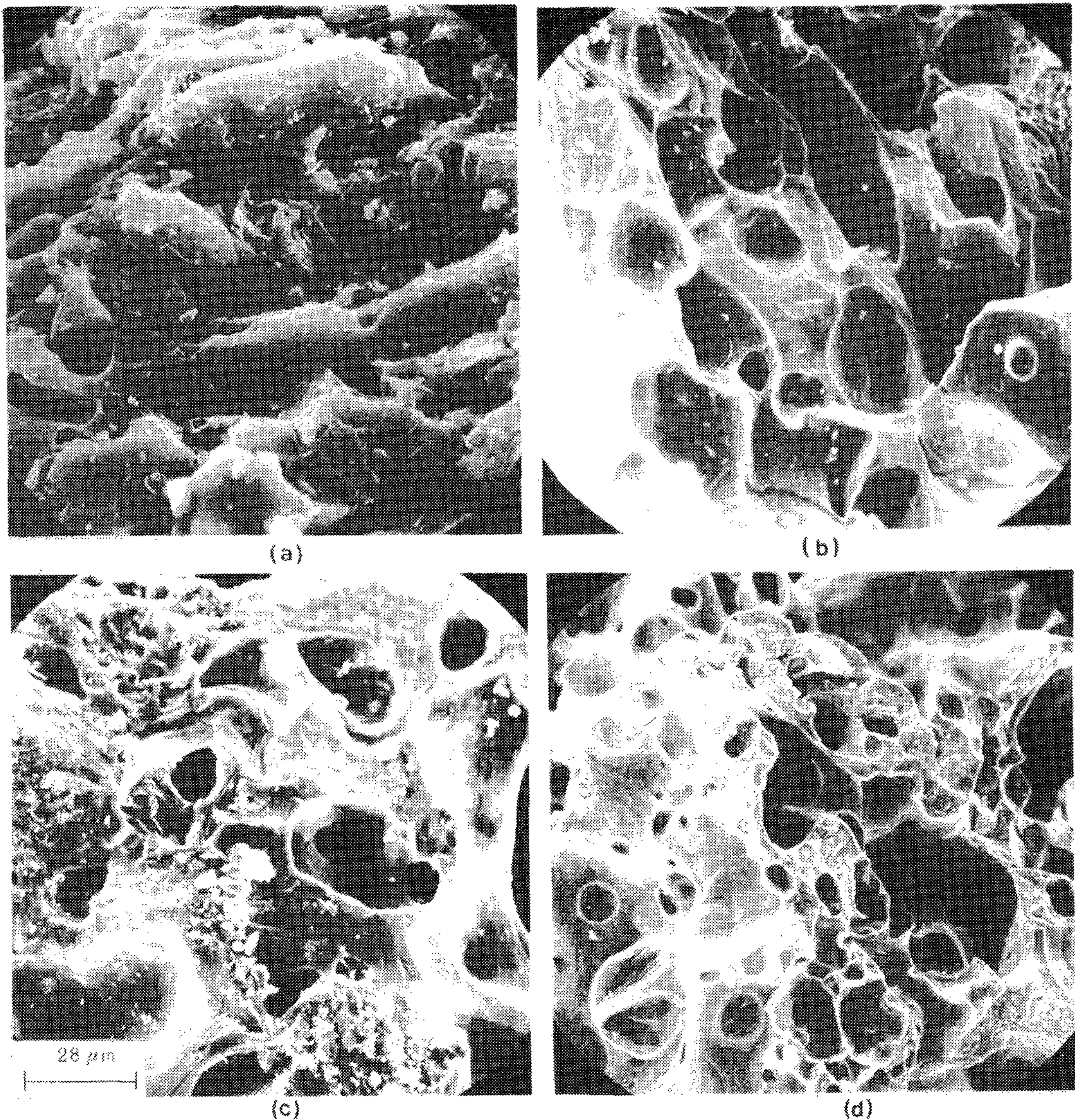


Fig. 10. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of reacted coke (reaction time=200min., $P_{CO}/P_{CO_2}=0.25$, $P_{CO_2}=60.78$ KPa).

(a) 900°C

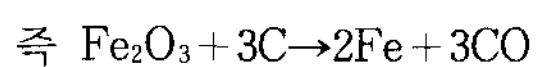
(b) 1000°C

(c) 1100°C

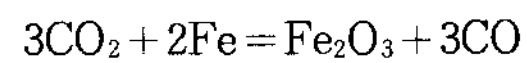
(d) 1200°C

클수록 R의 값이 크게 나타났다.

이상의 가스화 반응속도가 증가하는 요인은 산화철이 시료중의 탄소에 의해서 직접 환원에 의하여 Fe 및 CO 가스로 되어 C가 소비되는 것이 주요한 원인으로 생각된다.



여기서 생성된 Fe는 아래식과 같이 CO_2 가스에 의해서 다시 산화철이 된다.



이와같은 반응이 순환적으로 일어나므로써 가스화 반응이 촉진되는것으로 생각된다. Vastola¹⁹⁾ 등은 C- CO_2 반응의 경우 Fe가 촉매로 작용한다는

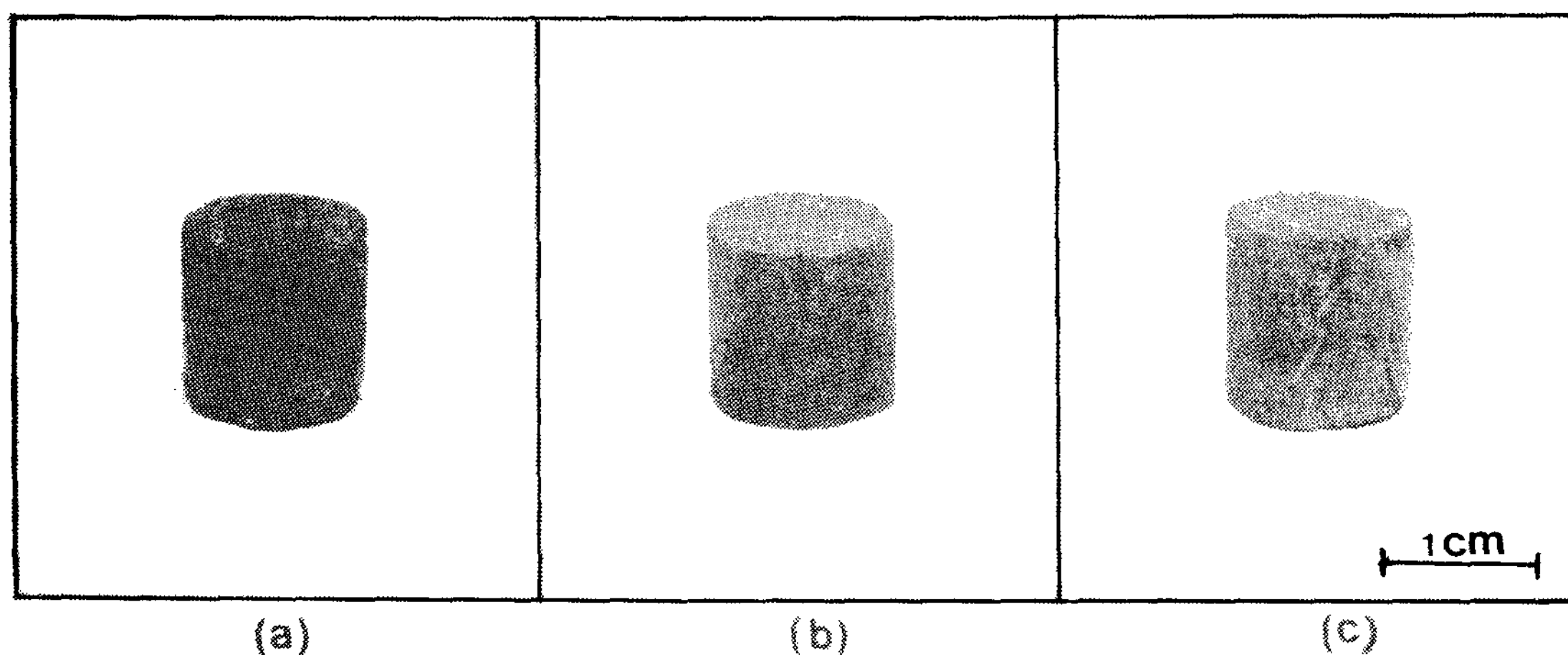


Fig. 11. Appearances of cracking surfaces of reacted anthracite lump.

(reaction time=200min., $P_{CO}/P_{CO_2}=0.25$, $P_{CO_2}=60.78$ KPa)

(a) 1000°C

(b) 1100°C

(c) 1200°C

보고도 있다.

Fig. 13은 반응온도가 1100°C인 등온적 조건하에

서 P_{CO}/P_{CO_2} 비가 0.25 및 0.5인때 Fe_2O_3 함유량을 0.85, 1.05 및 1.25wt. %로 첨가한 성형 코우크스의 가스화 반응실험후 그 시료들을 3-3에서 기술한

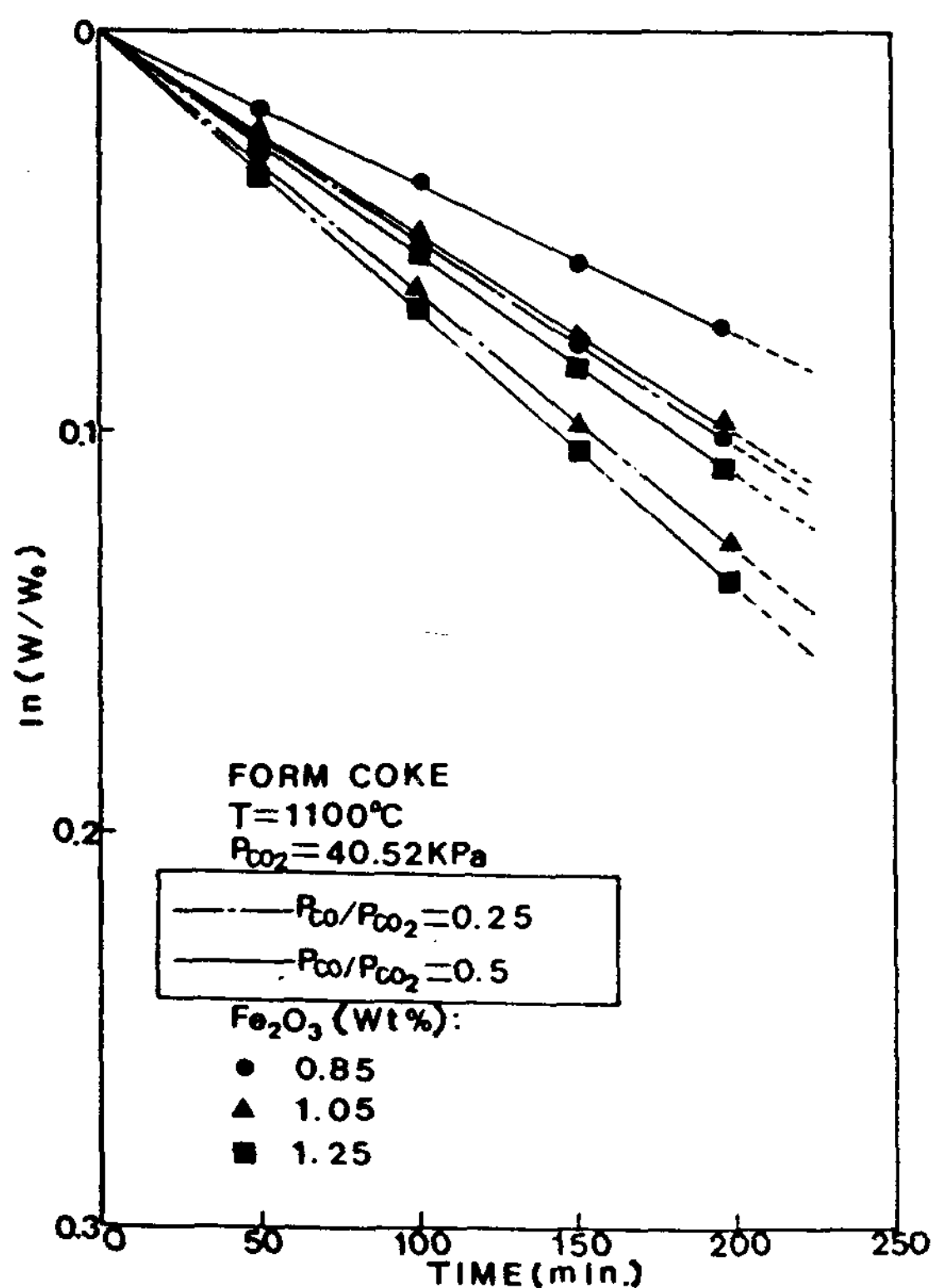


Fig. 12. Plot of $\ln(W/W_0)$ against time with various Fe_2O_3 contents.(form coke, $P_{CO_2}=40.52$ KPa)

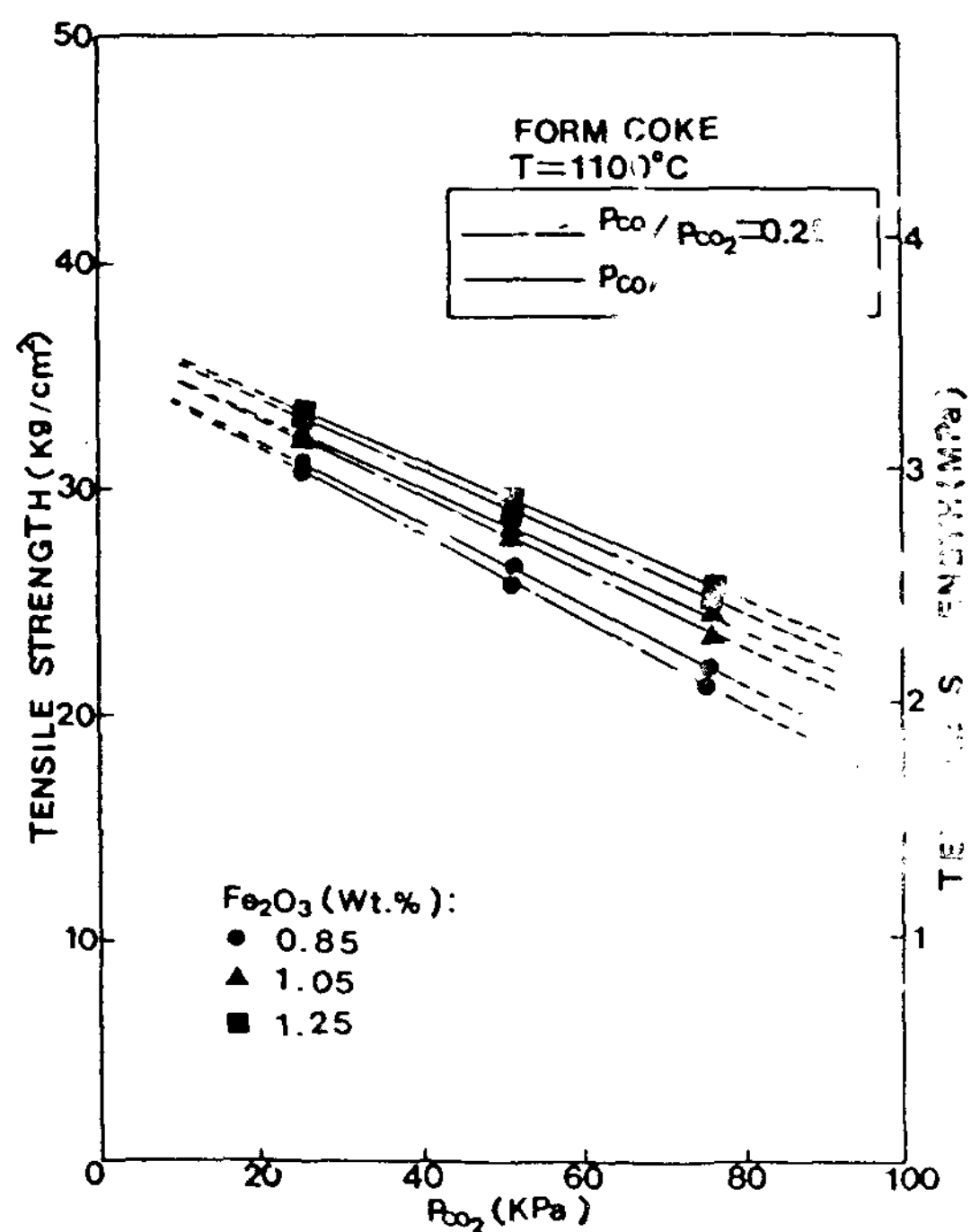


Fig. 13. Plot of the reduction of tensile strength against P_{CO_2} with various Fe_2O_3 contents. (form coke, reaction time=200min., $T=1100^\circ\text{C}$)

시험방법으로 인장강도를 계산한 다음 P_{CO_2} 에 대하여 인장강도를 plot한 실험결과이다.

그림에서 보면 Fe_2O_3 함유량이 적을수록 인장강도 감소는 크게 나타났으며 P_{CO_2} 가 증가할수록 거의 직선적으로 인장강도가 감소했다.

한편 동일한 실험조건하에서 성형코우크스는 P_{CO_2} 가 증가할수록 무연피탄의 경우보다는 작게 나타났다. 그 원인은 코우크스 경우보다 성형코우크스가 기공률이 큰것이 원인이라고 생각된다. 실질적인 코우크스 제조에 대한 문제를 해결하기 위해서는 고압열간 압축 성형방법으로 성형코우크스를 제조하면 보다 효과적인 강도를 갖는 성형코우크스를 얻을수 있으리라 생각된다.

그러나 본 논문에서 얻은 실험결과는 Fe_2O_3 가 코우크스의 제조시 가스화 반응이나 인장강도에 중요한 역할은 할수 있다는 가능성을 제시하였다고 생각된다.

4. 결 론

큐폴라에 사용되는 주물용 코우크스와 무연피탄의 가스화 반응과 반응후의 강도에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 높을수록, Fe_2O_3 함유량이 증가할수록 전체적으로 반응속도가 증가하였다. 그러나 $900^\circ C$ 인 경우보다 $1000^\circ C$ 이상에서 급격히 증가하였다.

반면에 인장강도는 감소하였다.

2. P_{CO}/P_{CO_2} 비가 작은 경우 또는 P_{CO_2} 이 큰 경우 반응속도가 증가하였고 동시에 인장강도가 감소하는 경향이 코우크스, 무연피탄순으로 크게 나타났다. 특히 코우크스에서는 고정탄소 함량이 크고 기공의 확대가, 무연피탄에서는 균열의 발생이 그 원인이다.

3. 가스화 반응의 Langmuir-Hinshelwood 속도 상수 K_1 , K_2 및 K_3 의 값들은 온도가 증가할수록 K_1 은 증가하고 K_2 , K_3 는 감소한다.

4. 겉보기 활성화에너지값은 코우크스가 무연피탄보다 작은것으로 보아 코우크스의 반응속도가 큰 것을 알수 있다.

참 고 문 헌

1. E. T. Turkdogan and J. V. Vinters : Carbon 18(1970). pp. 39-53.
2. Seiji Taguchi and Kyoji Okabe ; Tech. Report (Kawasaki steel corp.) 2(1970) 358-366.
3. Kenjiro Kanbara, Tomoro Hagiwara and Akitoshi Shigemi ; Tetsu-to-Hagane 62(1976) 535-546.
4. Yasuto Shimomura, Kiyosi Nishikawa and Shunsuke Ariono ; Tetsu-to-Hagane 62(1976) 547-548.
5. Minoru Sasaki, Michiharu Hatano and Masao Watanabe ; Tetsu-to-Hagane 62(1976) 559-579.
6. Kantaro Sasaki, Michiharu Hatano, Masao watanabe ; Tetsu-to-Hagane 62(1976) 580-591.
7. Saburo Kobayashi and Yasuo Omori ; Tetsu-to-Hagane 63(1977) 1081-1089.
8. Saburo Kobayashi and Yasuo Omori ; Tetsu-to-Hagane 64(1978) 187-195.
9. Michiharu Hatano, Tomio Miyazaki and Yuji Iwanaga ; ISIJ Trans. 20(1980) 292-300
10. O. A. Aderibigbe and J. Szekely ; Ironmaking and Steelmaking No. 1(1981) 11-19.
11. O. A. Aderibigbe and J. Szekely ; Ironmaking and steelmaking No. 9(1982) 130-135.
12. M. Alam and T. Debroy ; Ironmaking and Steelmaking, 12(1985) 203-208.
13. Neil Murdie, Ian A. S. Edwards and Harry Marsh ; Carbon, 24(1986) 267-275.
14. Shiro Matsumoto and Philip L. Walker, JR ; Carbon, 24(1986) 277-285.
15. Isao Mochida and Yoshihiko Sunami ; Tetsu-to-Hagane, 71(1985) 1589-1595.
16. J. M. Alin : Revue Geneal Thernique Francaise, (March, 1974) 217-232.
17. Sabri Ergun ; J. Phys. Che., 60(1956) 480-485.
18. J. C. Jaeaer and N. G. W. Cook ; Fundamentals of rock Mechanics, Chapman and Hall Ltd (1971)
19. F. J. Yastola and P. L. Walker Jr., J. Chim. Phys., 58, 20(1961)