

© 1986 ISIJ

# 回分式流動層による炭素付着鉄鉱石のガス化・還元挙動

技術報告

渡辺 良\*・篠原 克文\*・足永 武彦\*

小野田 守\*<sup>2</sup>・森 憲二\*<sup>3</sup>

## Gasification and Reduction of Iron Ore Coated with Carbon by Use of a Batch Type Fluidized Bed Reactor

Ryo WATANABE, Yoshifumi SHINOHARA, Takehiko ASHIE,  
Mamoru ONODA and Kenji MORI

### Synopsis :

A new combined process of residual oil thermal cracking and iron ore reduction is under development. Fine iron ore is used as fluidized medium and is coated with petroleum coke in the thermal cracking process. The iron ore coated with the coke is fed to a fluidized-bed reactor where the coke is gasified with steam and oxygen to produce reducing gas, and then the iron ore is reduced with the reducing gas in another fluidized-bed reactor.

This paper summarizes experimental results of gasification and reduction by use of a batch type fluidized-bed reactor.

Reducing gas with high hydrogen content was generated and sulfur in the petroleum coke was effectively removed during gasification. The iron ore coated with 4wt% coke was rapidly reduced with hydrogen gas without occurrence of sticking at a temperature of 900°C. The degree of reduction reached 95% in 10 min at 850°C and a pressure of 5 kg/cm<sup>2</sup>.

### 1. 緒 言

わが国をはじめ先進諸国では 1973 年のオイルショック以降、石油価格の高騰により重質燃料油から石炭への転換が進み、石油製品の需要構成は、中・軽質油の割合が増加している。また長期的には原油の重質化が進行するとみられることから、重質油から中・軽質油分を回収する分解技術の重要性が高まっている。重質油分解技術としては、接触分解、熱分解、水素化分解などがあるが、熱分解法は触媒を必要とせず、重質油中の硫黄や重金属分の影響を受けにくいことから欧米においては接触分解に次いで広く実施されている。しかし熱分解法では多量の石油コークスが副生し、高硫黄の重質油を処理した場合、石油コークス中に多量の硫黄が含有され、その利用面で制約を受けるため、日本では低硫黄重質油を対象に数例が稼働しているにすぎない。そこでこの副生コークスの有効利用をはかり、熱分解法の経済性をより高めることを目的として、重質油の熱分解法と副生コーク

スを利用した還元鉄製造法を組み合わせた新しいプロセス (KKI プロセス) を開発中である<sup>1)~3)</sup>。

本プロセスは流動層による熱分解工程で、粉状鉄鉱石を熱媒体として重質油を熱分解し、副生する石油コークスを鉄鉱石表面に析出させ (以後これを炭素付着鉄鉱石と称す)、次工程でその石油コークスを還元剤として鉄鉱石を還元するものである。低硫黄の重質油を処理する場合、還元工程にはロータリーキルン方式が採用され、高硫黄重質油の場合には、効果的な脱硫をはかるため、流動層還元方式が用いられる。流動層還元を採用した場合のプロセスフローの概要を Fig. 1 に示す。熱分解工程で石油コークスによつて被覆された鉄鉱石は還元鉄製造工程に供給され、ガス化流動層で被覆コークスはスチーム+酸素によりガス化され、発生ガスは水、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S が除去された後、還元流動層での還元ガスとして利用される。還元鉄はホットブリケットされて成品となる。

本報では本プロセスの還元鉄製造工程におけるガス化・還元の適正条件を把握するため、実験室規模の回分

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 4 月 23 日受付 (Received Apr. 23, 1985)

\* (株)神戸製鋼所化学研究所 (Chemical Industry Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所エンジニアリング事業部 (Engineering Division, Kobe Steel, Ltd.)

\*<sup>3</sup> (株)神戸製鋼所技術情報企画部 工博 (Technical Information & Planning Department, Kobe Steel, Ltd.)

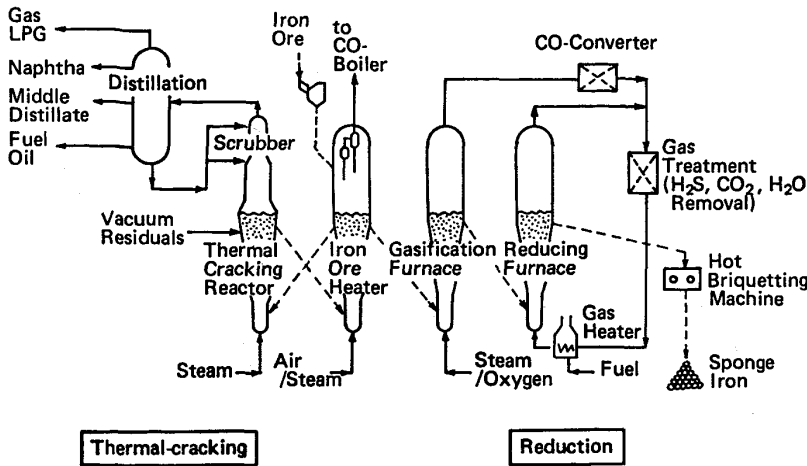


Fig. 1. Flowsheet of KKI process.

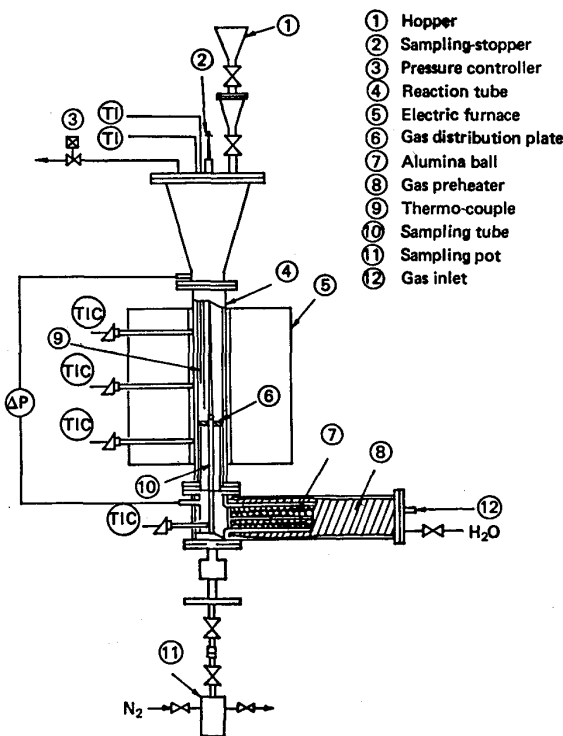


Fig. 2. Experimental apparatus for fluidized bed gasification and reduction.

式流動層装置を用いた、炭素付着鉄鉱石のガス化、還元実験結果について報告する。

## 2. 実験方法

実験に使用した回分式流動層装置の概要を Fig. 2 に示す。本装置は圧力 9 kgf/cm<sup>2</sup>G までの実験が可能である。反応管は内径 50 mm の耐熱鋼製で、下部に多孔質セラミックのガス分散板が設けられている。反応管は外部電気炉によって加熱される。反応管下部にはアルミナボールを充填したガス予熱管が接続されている。ガス化実験で使用するスチームは、ガス予熱管に水を直接定量

供給することにより得た。供試試料は 1 回の実験で 500 g を使用し、所定温度、圧力で実験ガスを反応管に流通させておき、その中に一度に装入した。反応管内の試料の流動化状態は反応管上下間の差圧変動によって検知している。実験途中での試料採取はガス分散板中央に設けられたサンプリング孔を介して、炉下部にセットした試料びんにより行い、1 回に数 g を採取して組成分析に供した。排ガスはフィルター、圧力調整弁を経て排出され、連続式ガス分析計 (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>: 赤外線式, H<sub>2</sub>: 熱伝導式, H<sub>2</sub>S: 紫外線式) によって組成を定量した。また常圧での実験には本装置と同寸法の石英反応管を持ち、内部流動化が目視観察できる流動層装置を使用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 ガス化実験

本プロセスにおけるガス化の目的は H<sub>2</sub> ガスを主体とする還元ガスを得ることと、鉄鉱石を被覆している石油コークス中の硫黄を鉄鉱石側に移行させることなくガス側へ除去することにある。

ガス化実験に供した炭素付着鉄鉱石の性状を Table 1 に示す。C-16 はクェート油減圧残渣および Rio Doce

Table 1. Physical and chemical properties of iron ore coated with carbon.

	C-14	C-16
Chemical composition (%)		
T. Fe	59.26	54.65
FeO	22.13	22.86
M. Fe	0.19	1.03
C	13.98	16.15
S	0.87	1.64
True density (g/cm <sup>3</sup> )	3.63	3.34
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.68	1.63
Size distribution (%)		
-149 μm	93.2	
-74 μm	54.6	
-44 μm	10.4	
Mean size (μm)	71	92

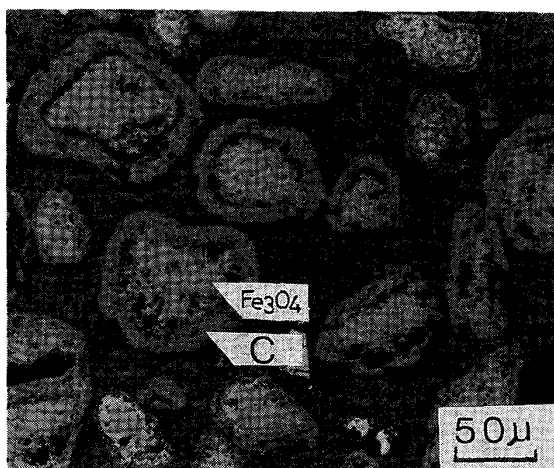


Photo. 1. Microscopic cross-section of iron ore coated with carbon.

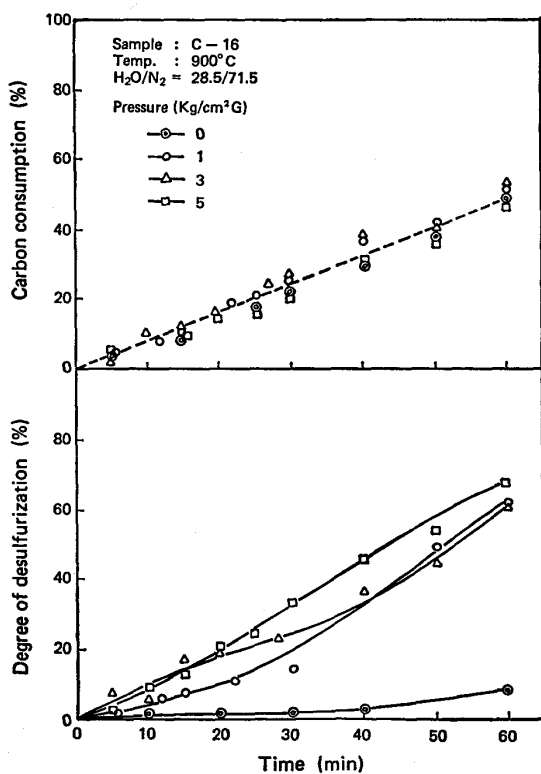


Fig. 3. Effect of pressure on carbon consumption and desulfurization at gasification.

鉄石を用いて回分式熱分解炉で製造したもので付着炭素量 16% に対し、1.6% の高い硫黄含有率を示している。C-14 は中東混合油減圧残渣を熱分解パイロットプラント<sup>4)</sup> によつて処理して得られたものである。Photo. 1 は C-14 の顕微鏡写真で、厚さ 10 μm 程度の石油コークス層によつて鉄鉱石粒子が被覆されており、硫黄はこのコークス層中に濃縮されている。

付着炭素のガス化はスチームと窒素の混合ガスによつ

て行い、反応部での空塔ガス線速度は 20 cm/s とした。この線速度は、常圧の石英反応管による実験での観察結果から適正な流動化状態が 12 cm/s~25 cm/s の範囲にあつたことから選定されたものである。Fig. 3 はガス化時の反応圧力が炭素消費速度（ガス化速度）および脱硫速度に及ぼす影響をみたものである。なお炭素消費率および脱硫率は以下のように定義した。

$$\Delta A = \left( 1 - \frac{A_p}{A_f} \cdot \frac{B_f}{B_p} \right) \times 100$$

$\Delta A$  : 炭素消費率もしくは脱硫率 (%)

$A_f$  : 供試試料中の C もしくは S の含有率 (%)

$A_p$  : ガス化中採取試料の C もしくは S の含有率 (%)

$B_f, B_p$  : 供試試料および採取試料の全鉄 (%)

この図からわかるように、ガス線速度一定の条件下では圧力の上昇に伴つて、送入されるスチーム量も増加しているにもかかわらず、ガス化速度は圧力の影響をほとんど受けない。脱硫は常圧ではほとんど進行せず、高圧側で進行している。ガス化と還元を連続的に行う本プロセスでは両工程での圧力を一致させる必要があり、後述のように還元過程は 5 kgf/cm<sup>2</sup>G が適正圧力とみなせることから以下のガス化実験はこの圧力下で行つた。

Fig. 4 はガス化速度、脱硫速度におよぼす温度の影

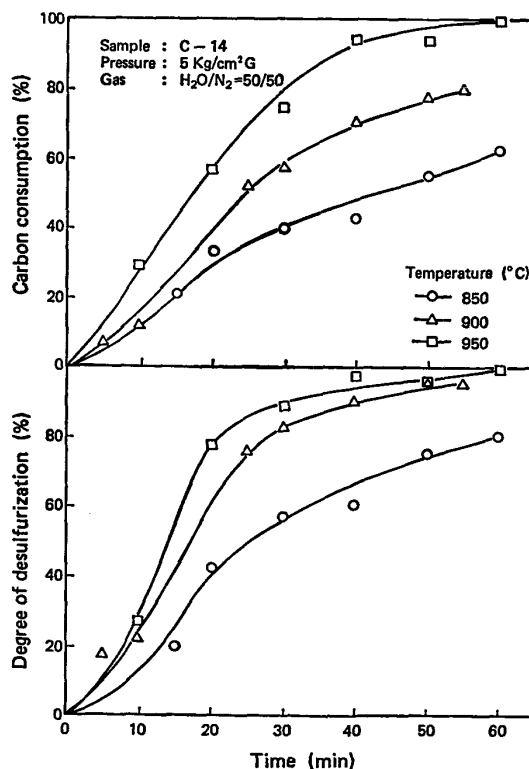


Fig. 4. Effect of temperature on carbon consumption and desulfurization at gasification.

Table 2. Gas composition at gasification with 50% steam and 50% nitrogen.

Sample	Temp.(°C)	Elapse time (min)	Gas composition (dry base, vol%)					Gas composition (dry base, N <sub>2</sub> free vol%)			
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
C-14	850	30	5.19	0.38	2.91	0.27	91.08	58.20	4.26	32.63	3.03
		40	5.35	0.46	3.16	0.30	90.64	57.14	4.91	33.75	3.20
C-14	900	20	12.73	1.62	5.82	0.62	78.77	59.97	7.63	27.65	2.92
		30	9.04	1.26	5.36	0.56	83.58	55.04	7.67	32.64	3.41
C-14	950	20	14.67	2.57	8.53	0.65	73.25	54.85	9.61	31.89	2.43
		30	10.77	2.07	6.77	0.44	79.81	53.35	10.25	33.54	2.18
P. C.	850	20	3.75	1.44	1.12	0.39	93.60	58.56	17.80	17.49	6.09
		30	5.81	1.99	2.10	0.46	89.64	56.07	19.21	20.27	4.44
P. C.	900	50	10.88	3.15	5.08	0.59	80.30	55.22	15.99	25.78	2.99
		60	9.04	2.49	4.11	0.55	83.81	55.83	15.83	25.38	3.40

P. C.; Petroleum Coke

響をみたものである。予備実験の結果、980°C以上になると、スティッキングによる流動化停止が認められたので、実験温度は950°Cを最高温度とした。850°C~950°Cの範囲では高温になるほどガス化速度は増大するが、脱硫速度は900°Cと950°Cではあまり差が認められない。ガス化時の排ガスの安定時におけるドライベースおよびN<sub>2</sub>を除外した計算上のガス組成をTable 2に示した。また表中には参考としてフルードコーカーによって得られた石油コークス単味のガス化結果も示した。炭素付着鉱石のガス化では温度の上昇とともに発生ガス中のCOの比率が上昇している。石油コークス単味の場合と炭素付着鉱石の場合を比較をすると、CO<sub>2</sub>/CO比が石油コークス単味の場合著しく大きい。このことは付着炭素のガス化に際しては、共存する鉄鉱石が触媒的に作用し、シフト反応(CO+H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)が促進されることを示唆している。シフト反応の平衡関係は次式で表され、

$$\log \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = -1.34 + 1427.0/T$$

この式に900°Cでの炭素付着鉱石のガス化時のP<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=1.4を代入して平衡時のP<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub>を計算すると4.7であり、実測値の900°C、30min経過時のP<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>CO</sub>が4.3であることからかなり平衡に近いことがうかがえる。ガス化時の鉱石側の組成は還元率として1%程度の変化に留まっており、ほとんど変化はない。流動層還元用の還元ガスとしてはCOガス比率が高いほど炭素析出による操業上のトラブルが予想されることから、H<sub>2</sub>/CO比の大きな還元ガスを得られる炭素付着鉱石のガス化は有利であると言える。

炭素のsteamによるガス化反応は大きな吸熱を伴うため、その熱補填としてsteamに酸素を添加して発生する燃焼熱を利用する必要がある。そこでsteam量を一定にし、窒素と酸素を置換するかたちで一定ガス線速度下でのガス化実験を行った。Fig. 5にガス化速度および脱硫速度に及ぼす酸素添加量の影響を示した。ガス

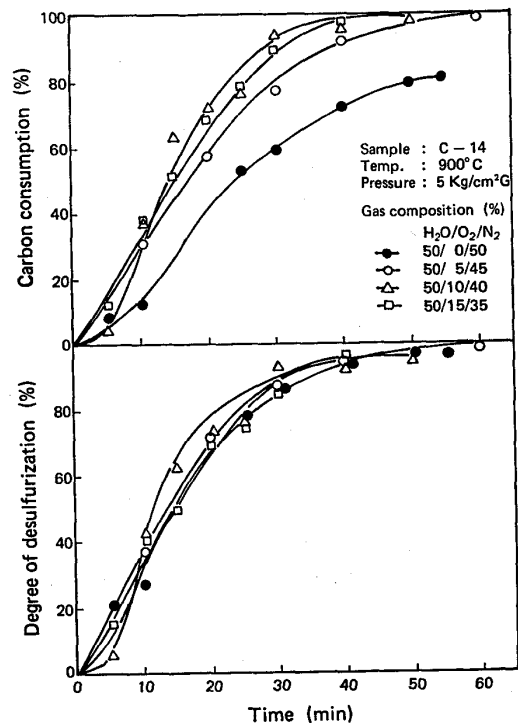
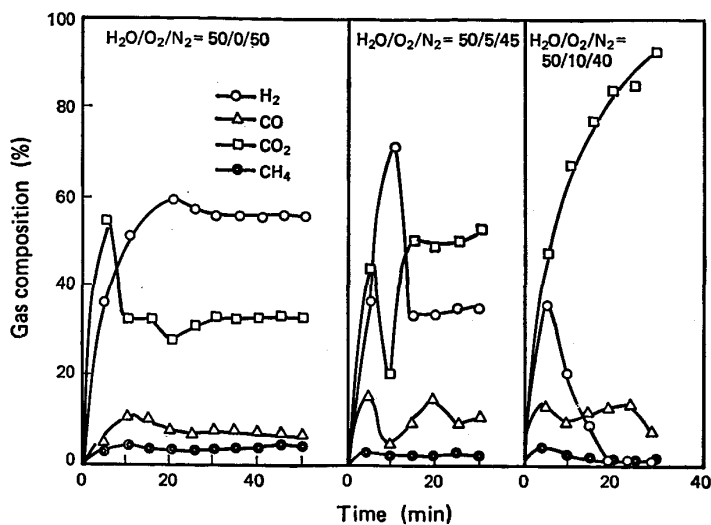


Fig. 5. Effect of oxygen addition on carbon consumption and desulfurization at gasification.

化速度は酸素添加量の増加に伴い増大するが、添加量が多くなるほどガス化速度への影響は小さくなる。脱硫速度への酸素添加の影響は小さい。酸素添加時の発生ガスの組成をN<sub>2</sub>除外で示したのがFig. 6であるが、添加量10%ではH<sub>2</sub>濃度は急激に低下し、CO<sub>2</sub>濃度が急上昇する結果となっており、発生ガス中の還元性ガス比率を維持するためには炭素付着鉱石/酸素量の比に制限があることがわかる。なおガス化開始直後のガス成分の変動は付着した石油コークスに残留する揮発分の反応による。Fig. 7は900°Cにおけるガス化実験で経時的に採取した全サンプルの炭素含有率と硫黄含有率の関係を示したものである。黒ぬりのマークは酸素無添加の場合、白ぬきマークが酸素添加の場合である。酸素添加の場合、炭素消費にみあつた硫黄の除去が進行しているが、酸素無添加では炭素の消費率以上の脱硫が進行して



C-14, 900°C, 5 kgf/cm<sup>2</sup>G

Fig. 6. Effect of oxygen addition on gas composition at gasification.

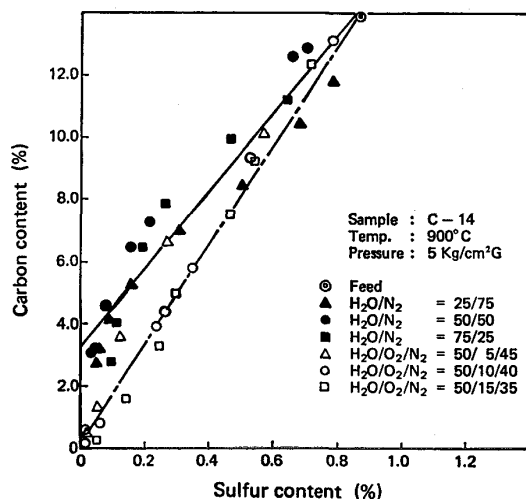


Fig. 7. Relationship between carbon content and sulfur content of iron ore coated with carbon at gasification.

いることが読みとれ、発生ガス中の H<sub>2</sub> 濃度が高い方が脱硫には有利であることを示唆している。次の還元工程での鉄鉱石粒子のスティッキングを防止するためには、ガス化後の炭素付着量を 4% 程度残留させておくことが有効である<sup>5)</sup>が、Fig. 7 より 4% 炭素量に相当する硫黄含有率は 0.1~0.3% であり、ガス化過程で 60~80% の脱硫が可能であることがわかる。

### 3.2 還元実験

流動層による鉄鉱石還元プロセスでの最大の課題に、スティッキング防止がある。実用化されている流動層還元プロセスにおけるスティッキング回避は、もつばら還元温度の制限によつてなされている。たとえば HIB プロセス<sup>6)</sup>では 700°C、FIOR プロセス<sup>7)</sup>では 780°C を還元温度の最高値としている。本プロセスでは、鉄鉱石表

Table 3. Physical and chemical properties of iron ore coated with carbon.

	C-4	C-5
Chemical composition (%)		
T. Fe	64.34	66.01
FeO	24.37	26.83
M. Fe	0.05	0.18
C	4.05	5.82
S	0.40	0.34
Mean size (μm)		
	70	49
True density (g/cm <sup>3</sup> )		
	4.20	4.35
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )		
	1.75	1.82

面を石油コークスで被覆しておくことでスティッキングを防止し、より高温での還元反応を可能とし、還元速度の増大による生産性の向上をねらいとしている。

還元実験ではガス化工程から炭素付着量約 4% で供給されるものとして、あらかじめ鉄鉱石に回分式および連続式パイロットプラントで 4% 程度炭素を付着させたものを供試試料とした。その試料性状を Table 3 に示す。C-4 はクェート油を使用して回分式熱分解炉で、C-5 は中東混合油を使用してパイロットプラントで製造したものである。還元ガスはボンベガスの H<sub>2</sub> を使用した。実験圧力は 0~7 kgf/cm<sup>2</sup>G とし、ガスの空塔線速度は 40 cm/s とした。ガス化時のガス線速度の 2 倍としたのは H<sub>2</sub> ガスの粘度が N<sub>2</sub> の約 1/2 であることから同程度の流動化を得るために 2 倍のガス量を流した。また線速度一定の条件下で圧力、温度を変化させた場合、鉱石量に対するガス量も変化するため反応速度に及ぼす温度、圧力の効果は物質収支上の条件が交絡した形となるが、同程度の流動化状態を得ることを優先させて同一流速下での実験を行つた。Fig. 8 は還元速度および脱硫率に及ぼす圧力の影響を示したものであるが、いずれも圧力が上昇するほど反応速度は増大している。しかし圧力 5 kgf/cm<sup>2</sup>G 以上で反応速度向上の効果が飽

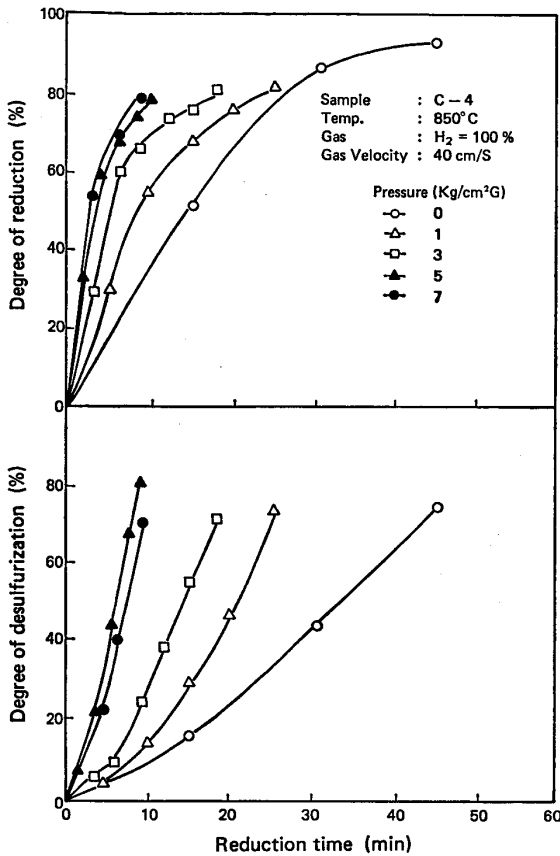


Fig. 8. Effect of pressure on the rates of reduction and desulfurization.

和する傾向が認められることから以後の実験は圧力 5 kgf/cm<sup>2</sup>G に設定して行つた。別途、物質収支の影響を確認するためガス量(標準状態換算)一定下で圧力を変化させた場合の実験も行つたが、傾向は同様であつた。Fig. 9 は還元速度に及ぼす温度の影響を示している。還元率 80% 程度までは高温になるほど還元速度も大きくなるが、700~750°C では高還元率側で還元停滞現象が認められ、90% 以上の高還元率に達するのは 550~600°C の方が早くなつている。一方 Fig. 9 に示した脱硫速度との関係では、600°C 以下では全く脱硫が進行しない。また 700°C 以下の低温還元物が再酸化に対して非常に活性であることから、還元温度としては 850°C 程度が最適温度と考えられる。

Fig. 10 は炭素付着鉄鉱石の C-5 と炭素を付着させていない原料鉄鉱石の Rio Doce 鉄鉱石の 750°C および 850°C における還元曲線を比較したものである。炭素付着のない鉄鉱石では、850°C において還元率 70% 程度で、750°C においては還元率が 80% を越えた時点でスティッキングが発生しているのに対して、炭素付着鉄鉱石ではいずれの温度でもスティッキングを生じることなく高い還元率が得られている。Photo. 2 に両者の 850

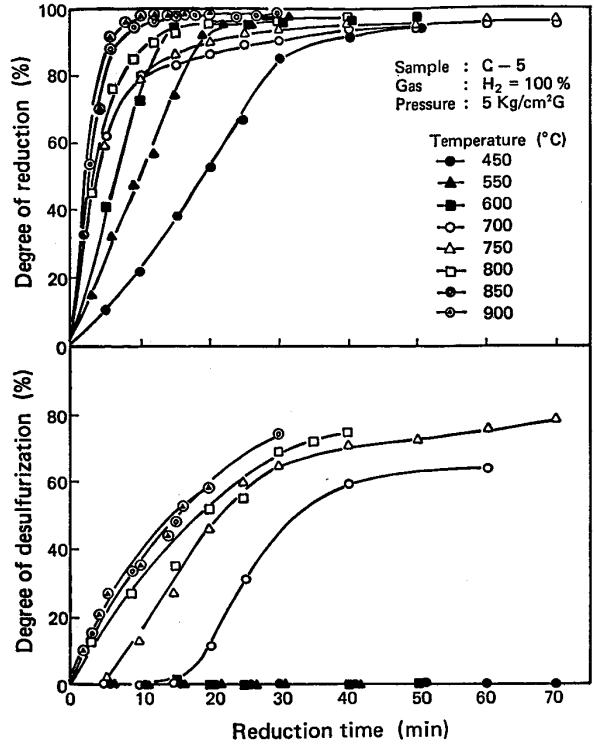


Fig. 9. Effect of temperature on the rates of reduction and desulfurization.

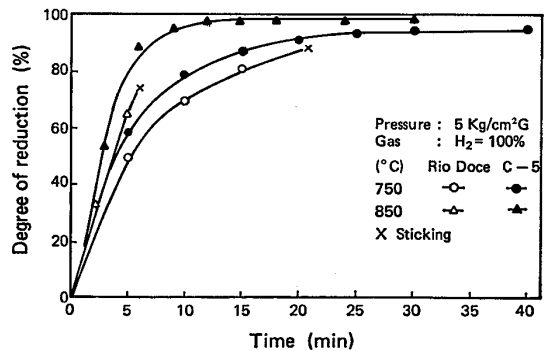


Fig. 10. Comparison of reduction curves between iron ore coated with carbon (C-5) and ordinary iron ore (Rio Doce).

°C 還元後の試料の電顕写真を示す。

#### 4. ガス化時の脱硫に関する検討

本プロセスでは付着炭素のガス化時に、硫黄分を鉄鉱石側に移行させることなく、H<sub>2</sub>S ガスとして除去することが重要なポイントになることから、脱硫に関する若干の考察を加える。

石油コークス中の硫黄の存在形態は複雑で必ずしも全容が解明されているわけではないが、硫化物(R-S-R': R, R' はアルキル基)、環状硫化物、スルホン酸類、チオフェン類などの石油に含まれる硫黄の形態<sup>9)</sup>に類似したものと考えられ、H<sub>2</sub> による C-S 結合の切断が脱硫の

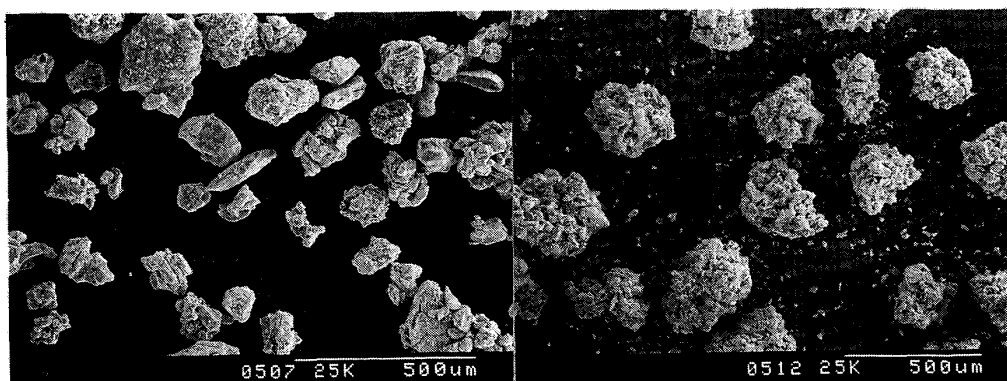


Photo. 2. SEM image of particles after reduction comparing iron ore coated with carbon and ordinary iron ore.

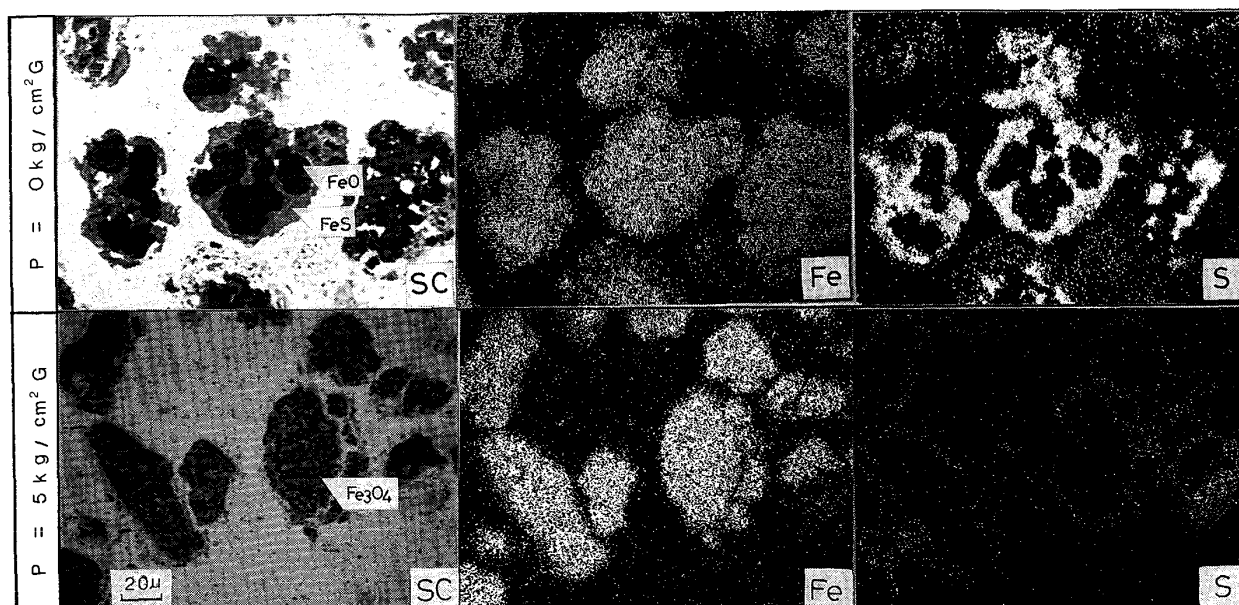
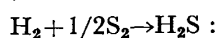


Photo. 3. Sulfur distribution after gasification at pressures of 0 kgf/cm<sup>2</sup>G and 5 kgf/cm<sup>2</sup>G observed by EPMA.

基本とされる。石油コークス中の硫黄は H<sub>2</sub>S ガスとして系外に除去されるが、共存する鉄鉱石側の状態によっては系外に除去されず鉄鉱石側に移行する場合がある。Fig. 3 で述べたように、常圧でガス化を行うと脱硫がほとんど進行せず、高圧になるほど脱硫が向上するのは以下に述べる理由によるものと考えられる。

Fig. 11 は 900°C における Fe-S-O 系での S, O のポテンシャルと各鉱物相の安定領域<sup>9)</sup>を示したものであるが、この図中には次式の平衡関係



$$\log K = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{S}_2}^{1/2}} = -2.58 + 4720/T$$

において、ガス化時の実測の P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> を代入して P<sub>S<sub>2</sub></sub> を推定し、その領域をハッチ部で示した。この P<sub>S<sub>2</sub></sub> の

領域は Fe および FeO の一部が硫化して FeS となることを示しているが、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は硫化されることはない。また Fig. 3 で述べたように付着炭素のsteamによるガス化速度は圧力に無関係にほぼ一定であるから、発生する H<sub>2</sub> ガスもほぼ一定とみなせるので、H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O にのみ着目すればガス化炉内の P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> は圧力に比例して大きくなる。今次式の平衡関係から、



$$\begin{aligned} -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \\ = -57250 + 4.48T \log T - 2.21T^{1.0} \end{aligned}$$

各圧力下におけるガス化時のガス組成分析値から求めた P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> に応じて P<sub>O<sub>2</sub></sub> が計算できる。圧力 0, 1, 3, 5

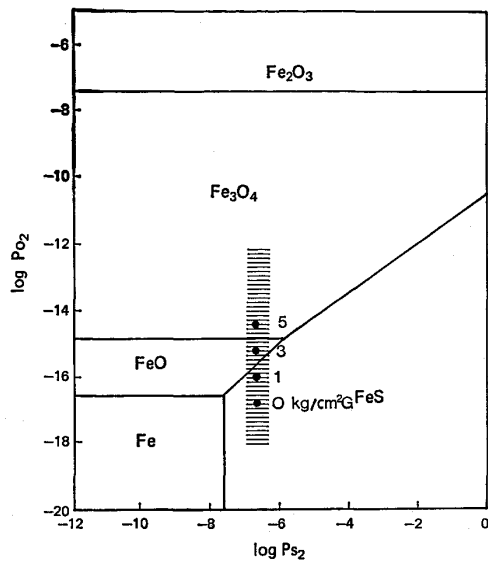


Fig. 11. Sulfur-Oxygen-potential-diagram for system Fe-S-O at 900°C.

kgf/cm<sup>2</sup>G における安定域での  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  はそれぞれ 0.25, 1.0, 2.57, 6.14 であり, その時の  $P_{O_2}$  を Fig. 11 中に・印でプロットした. これからもわかるように圧力 0 kgf/cm<sup>2</sup>G においては  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  は Fe まで還元できる領域にあり FeS を形成する可能性が大きい. 圧力が高くなるにつれ  $P_{O_2}$  も上昇するので鉄鉱物は高次の酸化物側で安定し, 硫化されなくなり, 硫黄は H<sub>2</sub>S として系外に除去される. 鉄鉱石側への硫黄の移行をガス化後の試料の EPMA による観察で確認したのが Photo. 3 である. 圧力 0 kgf/cm<sup>2</sup>G でのガス化後試料では硫黄は鉄鉱石周辺に濃縮されており, X線回折によつて FeS と確認できる層を形成してる. 一方 5 kgf/cm<sup>2</sup>G でのガス化後試料では, 硫黄の一部は残留コークス中に存在するものの, FeS の形成はほとんど認められず, 脱硫が効果的に進行していることを示している.

## 5. 結 言

高硫黄含有重質油の熱分解と副生石油コークスを利用

した還元鉄製造を組み合わせたプロセスにおいて, 流動層を還元鉄製造工程に適用した場合の基本的課題について回分式流動層実験装置によつて検討した結果, 以下のような特徴ある知見が得られた.

(1) 熱分解工程で鉄鉱石表面に析出させた石油コークスを流動層でスチームによりガス化することにより, 高濃度の H<sub>2</sub> ガスが得られるとともに, 硫黄は鉄鉱石側に移行することなく H<sub>2</sub>S として効率よく除去できる.

(2) 還元工程では 4% 程度の付着炭素を鉄鉱石上に残留させることで 900°C までの高温域でのスティッキングを効果的に防止できる.

これらの結果は次段階のガス化/還元連続式パイロットプラントの運転条件に採用され, 良好な品質の還元鉄を連続的に得ることができた.

なお, 本研究は「重質油対策技術研究組合」のテーマのひとつとして興亜石油, 出光興産と共同で開発を進めてきたものの一部である.

## 文 献

- 1) K. MORI, T. MORIMITSU and R. IJIRI: Crude Oil Cracking Conference, The Chinese Petroleum Society (1981) Oct.
- 2) K. MORI, D. KANEKO, M. TANIUCHI, T. MORIMITSU and R. IJIRI: Pan-Pacific Synfuels Conference, The Japan Petrol. Inst., Tokyo, 2 (1982) Nov., p. 574
- 3) Heavy oil processing hand book (RAROP 編) (1982) [The chemical Daily Co., Ltd.]
- 4) K. MORI, M. ONODA, R. WATANABE, R. SUGIOKA and K. KAJI: SEAISI '84 Conference at Singapore (1984) Sep.
- 5) 金子伝太郎, 森 憲二, 竹中芳通, 中西敦彦, 亀岡義文: 鉄と鋼, 68 (1982), S778
- 6) Direct reduced iron (The Iron & Steel Society of AIME 編) (1980)
- 7) R. M. SMAILER: Society of Mining Engineer of AIME, Denver, Colorado (1981) Nov.
- 8) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰: 石炭と重質油 (1980) [講談社サイエンティフィック刊]
- 9) H. RAUSCH: Stahl Eisen, 95 (1975) 26, p. 1266
- 10) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1976), p. 201 [日刊工業新聞社]