

© 1992 ISIJ

論 文

## 鉄鉱石の流動層還元におけるスティッキングの発生機構とその防止法

宮川 一也\*・上條 綱雄\*・出口 幹郎\*<sup>2</sup>

## Sticking and Its Prevention in Fluidized Bed Reduction of Iron Ores

Kazuya MIYAGAWA, Tsunao KAMIJO and Mikio DEGUCHI

## Synopsis :

Reduction of iron ore in a fluidized bed is limited by the agglomeration tendency of the bed particles, which causes defluidization. This defluidization is called 'Sticking phenomenon'.

In this paper, experimental studies using a batch-fluidized bed reactor are carried out to clarify the mechanism and the prevention method of sticking.

Following results are obtained.

1) Metallic iron whiskers which are generated on the surface of iron ore entangle the other particles and lead to sticking.

2) Sticking can be prevented by the carbon coating which restrains the growth of metallic iron whiskers.

3) If the metallic iron whiskers should grow, sticking can be prevented by controlling the ratio of iron ore particles with whiskers below 50%.

**Key words :** fluidized bed; defluidization; agglomeration; sticking; fine ore; metallic iron whisker; iron powder; carbon coating; mixing of non-sticking powder.

## 1. 緒 言

粉状の鉄鉱石を直接利用する流動層還元には Elred<sup>1)</sup>, Plasmasmelt<sup>2)</sup>, CIG 法<sup>3)</sup>等の熔融還元製鉄法の予備還元プロセスや H-Iron 法<sup>4)</sup>, Nu-Iron 法<sup>5)</sup>, FIOR 法<sup>6)</sup>, KKI 法<sup>7)</sup>等の還元鉄製造プロセスがある。しかし、粉鉄鉱石の流動層還元において、還元途中で鉄鉱石が凝集し、非流動化 (Defluidization) に到る、いわゆるスティッキング現象<sup>8)9)</sup>のため、FIOR 法を除いて実機規模の工業化に成功した例は少ない。スティッキングはシンタリング<sup>10)11)</sup>とも呼ばれており、鉄粉の焼結現象の一種とも考えられていたが、その発生原因と機構についてはいまだ不明確な点が多い。

そこで、本報では、回分式小型流動層による基礎実験<sup>12)~14)</sup>によってスティッキング現象の発生原因と機構について検討し、その結果を基に安定した流動層還元を行うためのスティッキング防止法について考察する。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

実験に用いた回分式流動層の概略を Fig. 1 に示す。本装置は電気炉による外熱式で反応管の内径 50 mm の流動層反応器であり、アルミナボールを充填したガス予熱炉を備えている。ガス分散板には孔径 45  $\mu$ m のステンレス製メッシュフィルターを用いた。この分散板の下側の中央部に直径 10 mm のパイプが接続され、その上側にストッパーがついている。ガス供給系には N<sub>2</sub> 用と還元ガス用の 2 系統があり、瞬時に切り替えることができる。流動層内の温度は分散板の上 10, 30 mm の 2 点で上方から垂直に挿入した熱電対で測定した。

## 2.2 限界還元率の評価

還元実験は以下の要領で行った。まず、上部ホッパーから所定量の鉄鉱石を投入し、N<sub>2</sub> で流動化する。その後、流動層内が所定温度に達した後、還元ガスに切り替え、

平成 3 年 11 月 8 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 8, 1991 ; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

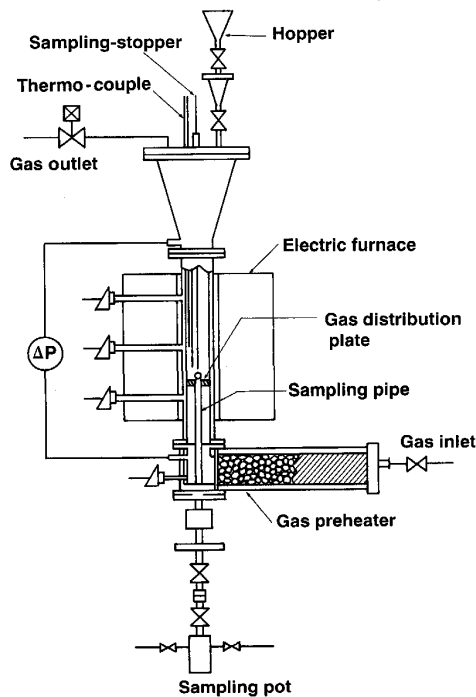


Fig. 1. Experimental apparatus for fluidized bed reduction.

10 min 毎にストッパーを引き上げて流動層内から試料 2~3 g を採取する。スティッキング検知後すぐに電気炉を停止し、還元ガスを  $N_2$  に切り替えてスティッキング発生時の状態を保持して  $N_2$  冷却する。この還元率をスティッキングが発生する限界の還元率とした。スティッキングが生じない場合は 2 h で実験終了した。

### 2.3 スティッキングの検知法

スティッキングは、流動状態を反応管の差圧と流動層内温度から検知した。すなわち、反応管の上下間の差圧は、流動化状態では単位断面積当たりの鉄鉱石のホールドアップ重量に等しいが、非流動化によって急激に低下する。また、流動化状態では固体粒子の混合によって流動層内温度が均一であるが、非流動化状態になると、ガスの予熱温度が電気炉の温度より低いいため流動層下部の温度が上部の温度より約  $10^\circ C$  低くなる。これら、差圧と温度の変化からスティッキングを検知した。

### 2.4 スティッキング機構の検討

スティッキングの発生原因を検討するために、8種類の鉄鉱石、鉄粉、炭素被覆鉄鉱石を用いて還元実験を行った。以下に各実験の条件を示す。

8種類の鉄鉱石の組成を Table 1 に示す。基準とした実験条件は、熔融還元製鉄法の予備還元における石炭ベースの還元ガスによる気泡流動層還元<sup>15)</sup>を想定して、還元温度  $850^\circ C$ 、ガス組成  $CO/H_2 = 80/20\%$ 、ガス流

Table 1. Chemical composition of iron ore.

Kind of ore	Chemical composition (mass%)						
	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S
A	62.31	0.46	5.82	1.26	0.15	0.13	0.024
B	66.43	0.17	3.29	1.21	0.07	0.03	0.035
C	67.89	0.34	0.58	0.79	0.01	0.02	0.0074
D	68.06	0.17	1.05	0.29	0.02	0.01	0.0054
E	68.75	0.07	0.75	0.37	0.09	0.06	0.0039
F	62.04	0.46	4.38	2.66	0.11	0.19	0.015
G	62.89	0.30	5.15	2.74	0.05	0.11	0.0048
H	56.85	18.57	2.96	3.68	1.51	3.55	0.0051

Table 2. Ultimate analysis of coke.

C	H	N	S	Ash
81.0	0.4	0.9	0.5	12.0

速  $0.4 \text{ m/s}$  とした。還元実験の試料重量は  $500 \text{ g}$  とし、鉄鉱石は  $45\sim 500 \mu\text{m}$  に整粒して用いた。一例として、鉄鉱石 A の平均粒径 (重量平均) は  $120 \mu\text{m}$  であり、最小流動化開始速度 ( $u_{mf}$ ) は  $0.08 \text{ m/s}$  である。

焼結現象に起因する非流動化を検討するために、ガス流速  $0.2\sim 0.6 \text{ m/s}$ 、層内温度  $600\sim 800^\circ C$  で  $N_2$  雰囲気鉄粉の流動層を用いた加熱実験を行った。鉄粉には、水アトマイズ法で製造した重量平均径約  $70 \mu\text{m}$  の鉄粉を用いた。

スティッキングにおよぼす炭素被覆の影響を調べるために、鉄鉱石 A を原料にして炭素被覆鉄鉱石を製造した<sup>16)</sup>。実験条件は 8 種類の鉄鉱石を用いた還元実験の場合と同じである。

### 2.5 スティッキング防止法

スティッキングにおよぼす異種粒子添加の影響を検討するために、鉄鉱石 A に粉コークス、鉄鉱石 F、石灰石粉を添加して還元実験を行った。粉コークスの組成を Table 2 に示す。偏析を防止するために、粉コークスは最小流動化開始速度が鉄鉱石とほぼ同じになるように、粒度を  $150\sim 200 \mu\text{m}$  (平均粒径  $175 \mu\text{m}$ ) に整粒した。石灰石粉の場合も同様に偏析を防止するために、石灰石粉の懸濁水溶液に鉄鉱石を浸漬し、乾燥して表面に付着させた。

## 3. 実験結果

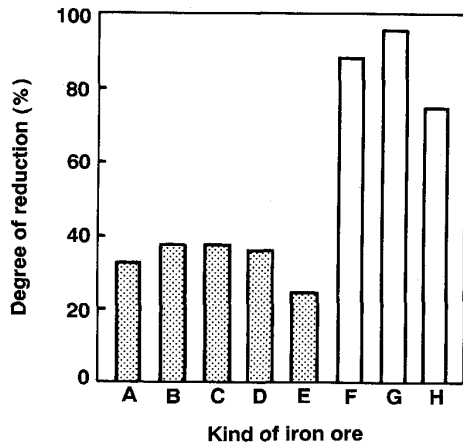
### 3.1 スティッキングにおよぼす繊維状金属鉄の生成の影響

8種類の鉄鉱石を用いた還元実験の結果を Fig. 2 に、鉄鉱石銘柄とスティッキングが発生する限界の還元率の関係を Table 3 に示す。これらよりスティッキングを生じる鉄鉱石と生じない鉄鉱石に大別でき、スティッキングは還元率  $30\sim 40\%$  で生じることがわか

る。走査型電子顕微鏡で還元後の鉄鉱石粒子を観察すると、スティッキングした鉄鉱石 A, B, C, D, E の表面には鋭利な突起物の形成が認められたが (Photo. 1-a)), スティッキングしなかった鉄鉱石 F, G, H には認められなかった (Photo. 1-b)). この突起物は、全

体の還元率から考えて、ウスタイトから繊維状に成長した金属鉄<sup>17)18)</sup>であるとみなすことができる。

そこで、鉄鉱石 A について金属鉄が生成しない条件 (ガス組成 CO/CO<sub>2</sub> = 50/50%, 還元温度 900°C) で流動層還元したところ、スティッキングせずに安定な流動を 2h 維持できた。このときの到達還元率は 27% であり (Fig. 3), Photo. 1-c) に示すように突起物の形成は認められなかった。これより、この突起物は繊維状金属



Temp. 850°C  
gas velocity 0.40m/s  
CO/H<sub>2</sub> = 80/20 vol%

■ sticking  
□ non-sticking  
(reducing time=120min)

Fig. 2. Difference of sticking tendency among kinds of iron ore.

Table 3. Relationship between sticking and degree of reduction.

Kind of ore	Degree of reduction (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
A	○	○	○	×	×	×	×	×	×
B	○	○	○	×	×	×	×	×	×
C	○	○	○	×	×	×	×	×	×
D	○	○	○	×	×	×	×	×	×
E	○	○	○	×	×	×	×	×	×
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○
H	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ : Non-sticking × : Sticking

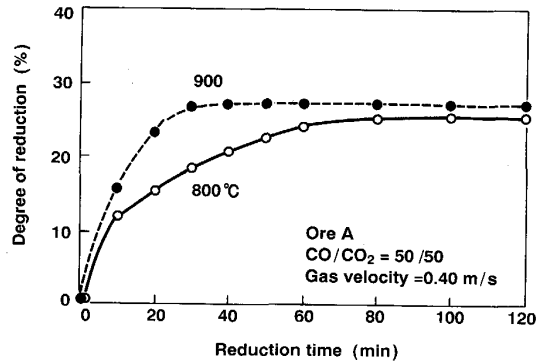


Fig. 3. Reduction behavior of iron ore in the condition of low reducing potential.

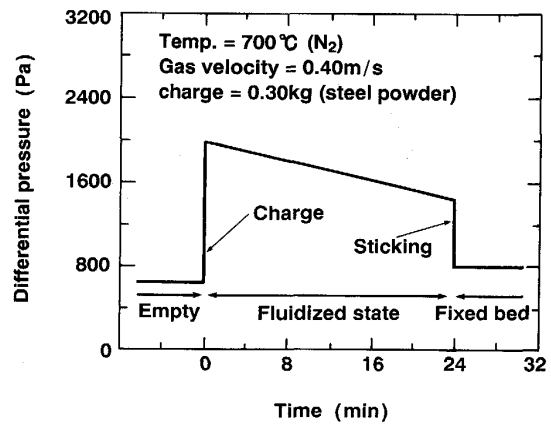


Fig. 4. Change of differential pressure in fluidized bed.



a) Ore A : Sticking at R = 35% (850°C, CO/H<sub>2</sub> = 80/20 vol%)  
 b) Ore F : Non-sticking R = 94% (850°C, CO/H<sub>2</sub> = 80/20 vol%)  
 c) Ore A : Non-sticking R = 26% (900°C, CO/CO<sub>2</sub> = 50/50 vol%)  
 (R : Degree of reduction)

Photo. 1. Variation of surface morphology after reduction in fluidized bed.

鉄であり、鉄鉱石 A~E のスティッキングは繊維状金属鉄の作用によって生じたと推定される。

鉄粉を  $N_2$  雰囲気中で  $700^\circ C$  に加熱した流動層に装入した時の差圧変化を Fig. 4 に示す。差圧は鉄粉の投入直後から徐々に低下し、最後に非流動化に到った。このときの差圧の低下速度 ( $\Delta P/\Delta t$ ) に及ぼす流動層温度、流動化ガス流速の影響を Fig. 5 に示す。通常、鉄粉粒子が凝集していくと流動化している粒子が減少するため、流動層の差圧は低下していく。そこで、差圧の低下速度を鉄粉粒子の凝集速度と見なして整理すると、凝集は層内温度に比例し、ガス流速に逆比例することがわかる。鉄粉は、従来の研究<sup>10)</sup>にもあるように、焼結によって粒子同士が凝集し、非流動化したものとみなせる。

しかし、鉄鉱石 F, G, H では還元率 90% 以上の粒子表面が完全に金属化した状態でも凝集せずに安定な流動が維持されたが、その理由は次のように考えられる。鉄鉱石の場合、還元の進行にともなって多孔質化し、見掛け密度が鉄粉に比べて小さくなるので、流動化し易い。さらに、粒子表面に  $SiO_2$  や  $Al_2O_3$  等の脈石が存在することにより、粒子表面の金属鉄の比率が小さくなり、金属鉄の焼結による粒子同士の凝集が生じにくかったものと考えられる。この脈石の凝集阻害作用によって鉄鉱石 F~H はスティッキングを生じなかったと推定される。しかし、繊維状金属鉄が生成する場合は、脈石量が鉄鉱石 F とほぼ等しい鉄鉱石 A (T. Fe と FeO の分析値から算出して、各々 11.4 と 11.0%) がスティッキングを生じていることから、脈石の阻害作用では凝集を抑制できなかったものと考えられる。

以上のことから、鉄鉱石の流動層還元におけるス

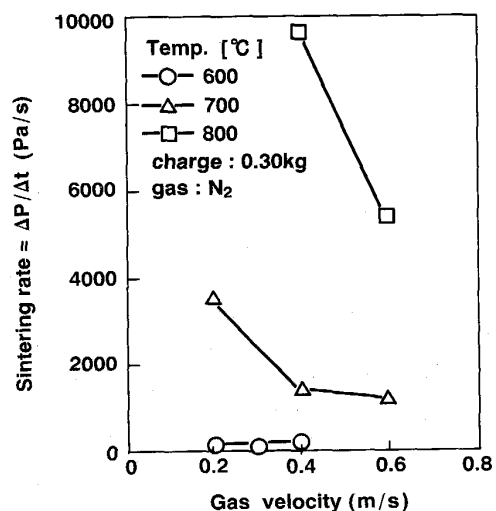


Fig. 5. Effect of gas velocity on sintering of iron powder in fluidized bed.

ティッキング現象は、金属鉄の焼結に起因する現象ではなく、Photo. 1 に見られる繊維状金属鉄が絡み合う機械的作用によるものであることがわかる。

そこで、本報では繊維状金属鉄による非流動化をスティッキング、金属鉄の焼結による非流動化をシンタリングと呼ぶ (Fig. 6)。

繊維状金属鉄が絡み合っ流動化しにくくなる現象を、最小流動化開始速度の変化から検討した。鉄鉱石 A を  $850^\circ C$  で還元し、還元率 35% でスティッキングしたものを解砕し、 $100\sim 300\ \mu m$  の整粒した試料と、同じ粒度の還元前試料の最小流動化開始速度を常温で測定した (Fig. 7)。繊維状金属鉄が発生している還元後試料の方が還元前試料よりも流動化開始速度が高くなっていることから、この差は繊維状金属鉄による流動化阻害作

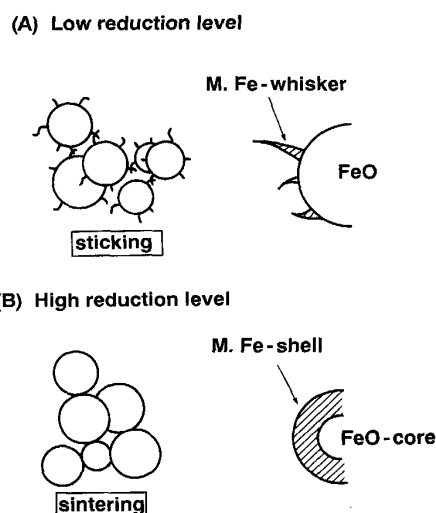


Fig. 6. Classification of defluidization (Sticking and sintering).

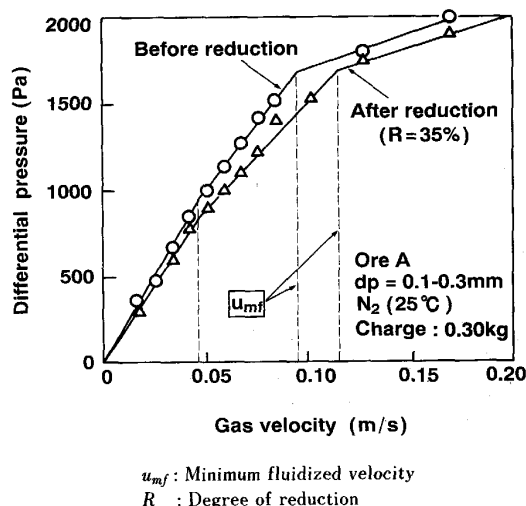


Fig. 7. Effect of particle surface state on fluidization.

用を表しているものとみなせる。

### 3.2 スティックングにおよぼす炭素被覆の影響

鉄鉱石粒子の表面を炭素被覆<sup>7)</sup>することで流動層還元ができることが知られている。本実験で用いた鉄鉱石の炭素被覆法は、気相熱分解による炭素析出反応を利用しており、炭素皮膜の厚みはほぼ均一で、炭素被覆量に比例するとみなせる。粒径 120  $\mu\text{m}$  の鉄鉱石において、3.5% の炭素被覆量は約 3.4  $\mu\text{m}$  の厚みの炭素皮膜となる。

スティッキングに及ぼす炭素被覆量の影響を Fig. 8 に、還元後の鉄鉱石粒子の表面状態を Photo. 2 に示す。炭素被覆しない場合は、長い繊維状金属鉄が成長している。しかし、炭素被覆量 2.5% では炭素皮膜を突き破って、短い繊維状金属鉄が生成し、3.5% では繊維状金属鉄の生成は認められない。また、炭素被覆量 2.5% ではスティッキングが生じたが、3.5% では生じなかった。このことから、炭素皮膜により繊維状金属鉄の生成が抑

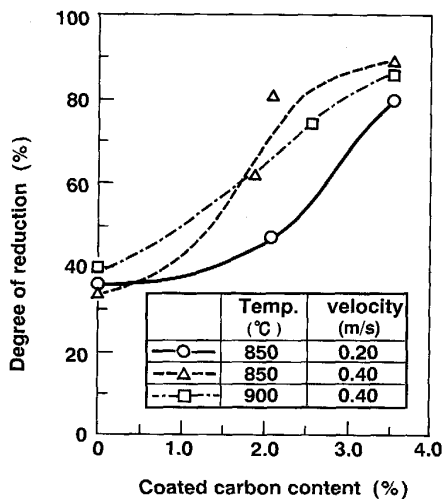


Fig. 8. Effect of coated carbon content on sticking of reduced iron ore.

制され、スティッキングが生じなかったことがわかる。

### 3.3 スティックングにおよぼす異種粒子添加の影響

鉄鉱石 A に対し、粉コークスおよび鉄鉱石 F を添加して還元したときの、各々の添加量とスティッキングが発生する限界の還元率の関係を Fig. 9 に示す。鉄鉱石 A に対して、粉コークスは 35% 以上、鉄鉱石 F は 50% 以上添加することにより、スティッキングを完全に抑制することができた。

粉コークス添加、鉄鉱石混合、ならびに炭素被覆鉄鉱石の還元実験における還元後試料の凝集状態を Photo. 3 に示す。粉コークス添加の場合、コークス粒子と共に鉄鉱石粒子が結合した擬似粒子のような凝集体が認められる。鉄鉱石混合の場合も、同様である。炭素被覆量 2.5% の炭素被覆鉄鉱石の場合でも、スティッキングが生じる以前に採取した試料中に同様の擬似粒子は確認できた。

ここで、流動層内の全粒子数に対する個数割合 ( $[\text{コークス粒子の個数}]/([\text{鉄鉱石粒子の個数}]+[\text{コークス粒子の個数}])$ ) に換算すると、コークス添加率 35% はほぼ 50% に相当し、個数基準では鉄鉱石 F の場合と同じ値

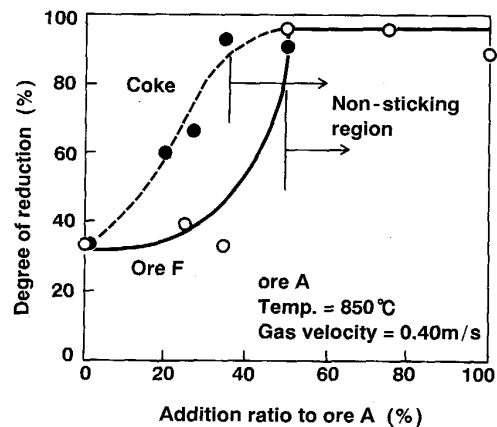
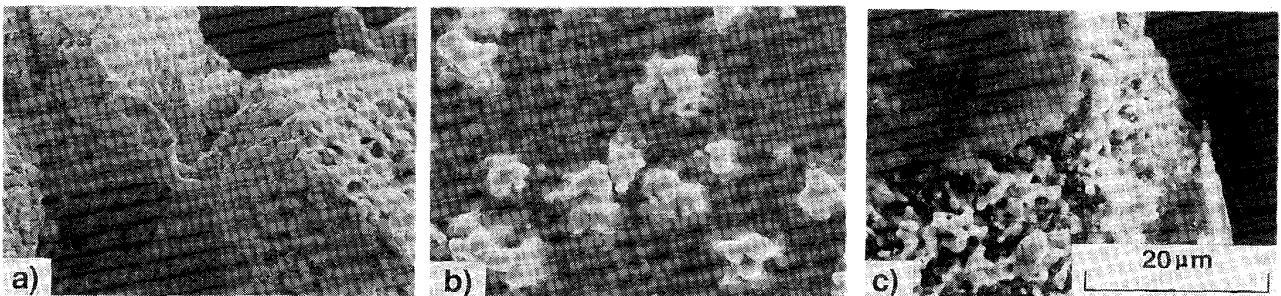
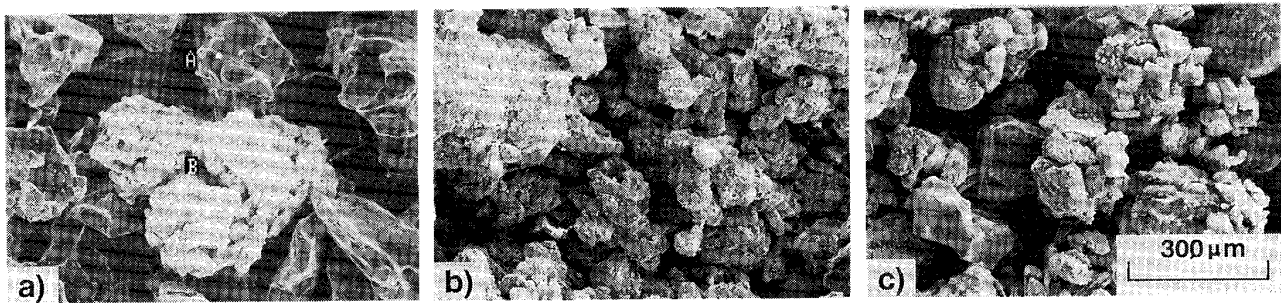


Fig. 9. Prevention of sticking by addition of non-sticking material.



Ore A Temp. = 850°C CO/H<sub>2</sub> = 80/20 vol%  
 a) Without carbon coating  
 b) Carbon coating 2.5% -C  
 c) Carbon coating 3.5% -C

Photo. 2. Restricting effect of carbon coating on growth of Fe-whisker.



a) Addition of coke (35 wt%)  
 b) Addition of ore-F (50 wt%)  
 c) Carbon coating (3.5 wt%)

Photo. 3. Agglomerates grown up in fluidized bed.



Photo. 4. Effect of CaO powder addition on growth of Fe-whisker (Ore-A, CaO powder=10%).

になる。このことから、個数割合で全体の 50% 以上の粒子に繊維状金属鉄が発生すると、スティッキングが生じるとみなすことができる。

石灰石粉を付着させた場合、Photo. 4 に見られるように石灰石粉の層を越えて繊維状金属鉄が成長し、還元率 35% でスティッキングが生じた。すなわち、微粉の単純な表面付着はスティッキングの抑制には効果がないことがわかる。

## 4. 考 察

### 4.1 繊維状金属鉄の生成

繊維状金属鉄の成長の機構について、Nicolle<sup>18)</sup>の  $Fe^{2+}$  過飽和の理論によれば、ウスタイトの還元過程における  $Fe^{2+}$  の固相拡散速度と還元速度の関係から、生成する金属鉄相の形状の違いは以下のように説明される。

(1) 固相拡散速度が還元速度に比べて十分大きい場合、 $Fe^{2+}$  の粒子内部への拡散によって大きな  $Fe^{2+}$  過飽和領域が形成され、臨界濃度を超えると一気に繊維状に金属鉄が析出する。

(2) 還元速度が固相拡散速度に比べて十分大きい場合は、 $Fe^{2+}$  の過飽和領域が小さく、シェル状に金属鉄相

が形成される。

Photo. 3 に見られるように円錐形の繊維状金属鉄が生成していることから、本実験条件の還元では、上記の機構(1)ほどではないが、固相拡散速度の方が還元速度よりも大きい状況であると考えられる。

次に、炭素被覆の繊維状金属鉄生成の抑制効果について検討する。Photo. 3 を基に直径  $100 \mu m$  の粒子に底辺  $4 \mu m$ 、高さ  $10 \mu m$  の円錐形の繊維状金属鉄が 12 本生成し、 $Fe^{2+}$  の飽和領域が粒子表面から  $10 \mu m$  と仮定すると、 $Fe^{2+}$  のウスタイトに対する過飽和度は 0.6% となる。小林ら<sup>17)</sup>と同様に、Li らの<sup>19)</sup>式

$$RT \cdot \ln [C/C_0] = PV, \quad C/C_0 = 1.006$$

$R$ : ガス定数 ( $J/K \cdot mol$ ),  $T$ : 温度 ( $K$ ),  $P$ : 析出物に対する圧力 ( $Pa$ ),  $V$ : 析出物のモル体積 ( $m^3$ ),  $C$ : ウスタイト中の  $Fe^{2+}$  濃度 ( $mol/m^3$ ),  $C_0$ : ウスタイト中の  $Fe^{2+}$  の飽和濃度 ( $mol/m^3$ )

から析出物が受ける圧力を繊維状の成長を引き起こす金属鉄析出の応力とみなして求めると、 $850^\circ C$  で約  $8.0 MPa$  となる。 $1000^\circ C$  以下で生成する低温気相熱分解炭素は強度で  $58 \sim 98 MPa$ 、基材との接着強度で  $9 \sim 17 MPa$  であり<sup>20)21)</sup>、金属鉄析出の応力に比べて十分に大きいため、炭素被覆によって繊維状金属鉄の成長が抑制できたものと考えられる。

スティッキングの発生に及ぼす鉄鉱石のアルミナ含有量とイオウ含有量の影響を Fig. 10 に示す。 $Al_2O_3/Fe$  が 0.02 以上の鉄鉱石では、繊維状金属鉄が生成せず、スティッキングは生じていない。このことから繊維状金属鉄の発生は鉄鉱石中のアルミナ含有量に大きく依存することがわかる。重松ら<sup>22)</sup>によれば、ウスタイトにアルミナを添加すると、ウスタイト中にハーシナイト (Hercynite) が晶出し還元を促進する。したがって、アルミナ含有量の大きい鉄鉱石では、ハーシナイトの還元促進効果によって還元速度が  $Fe^{2+}$  の固相拡散速度より

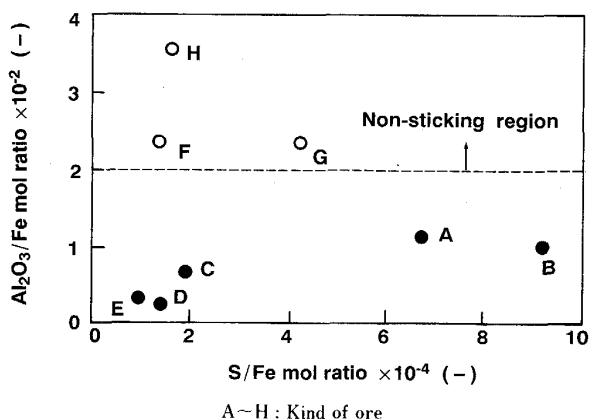


Fig. 10. Effect of slag composition on sticking.

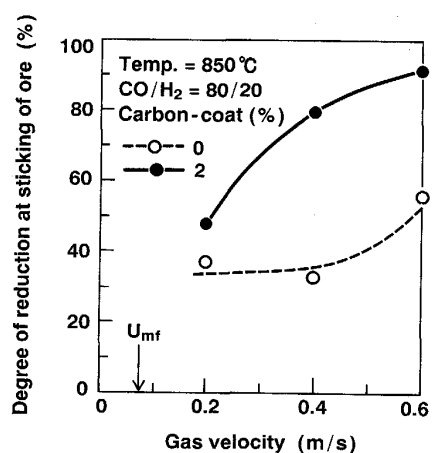


Fig. 12. Effect of gas velocity on sticking.

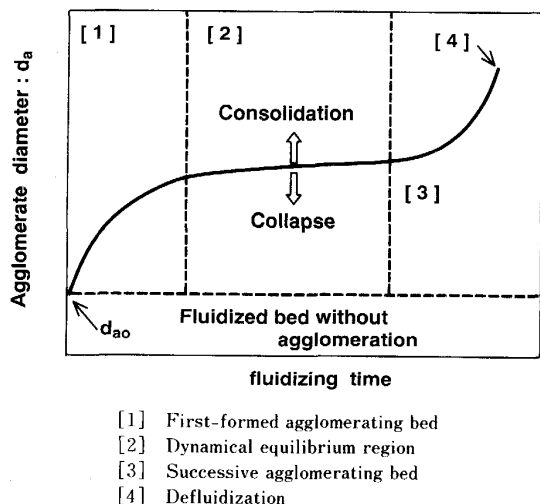


Fig. 11. Growth model of agglomerates in a fluidized bed.

大きくなり、シェル状に金属鉄相が形成され、繊維状金属鉄は生成しないので、スティッキングは生じないと考えられる。

本実験条件の範囲では、明瞭なイオウの影響はみられなかった。しかし、従来の研究では鉄鉱石中のイオウ由来のガス状イオウの影響<sup>23)</sup>について報告されており、今後の課題と考えられる。

#### 4.2 スティッキング防止

関口ら<sup>24)</sup>の凝集モデル (Fig. 11) によれば、流動層において粒子の凝集作用と崩壊作用が平衡して、擬似粒子化した凝集体の流動層が形成できると考えられる。その崩壊作用は流動層内での気泡の上昇による混合・攪拌と凝集体同士の衝突からなる。

この考え方を異種粒子添加による還元実験の結果に適用すれば、流動層内での繊維状金属鉄を発生した粒子の個数割合が全体の 50% 以下の割合では、Fig. 11 の [2]

の領域における上記平衡状態にあり、50% を超えると、最小流動化開始速度に相当する粒径以上に凝集体が成長し、Fig. 11 の [4] の位置における非流動化状態に到る。

このように凝集作用を低下させてスティッキングを抑制する方法として、繊維状金属鉄を発生しない鉄鉱石や粉コークス等の異種粒子の添加が有効であることを確認した。

崩壊作用を高めてスティッキングを抑制する方法として、流動化ガス流速の増加の影響を検討した。スティッキングに及ぼす流動化ガス流速の影響を Fig. 12 に示す。流速の増加にしたがって、限界還元率は上昇しているが、いずれもスティッキングしている。河野ら<sup>25)~27)</sup>によると気泡流動層の場合、流動粒子に作用する力は最小流動化開始速度の 7~8 倍程度でほぼ一定になるので、ガス流速を 0.6 m/s (最小流動化速度 0.08 m/s に対して約 8 倍) 以上にしても、完全にスティッキングを抑制することはできないと推定される。したがって、ガス流速増大で完全にスティッキングを抑制するためには、気泡流動化領域を越えて、乱流流動化あるいは高速流動化の領域<sup>28)</sup>で流動層を操作し、粒子運動が不活発な低速域を作らないことが必要であると考えられる。

## 5. 結 言

鉄鉱石の流動層還元におけるスティッキング現象の発生原因とその機構を明らかにするため、回分式小型流動層による還元実験を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) スティッキング現象は還元の進行にともなって生成する繊維状金属鉄が絡み合うことによって生じることがわかった。

2) 繊維状金属鉄の生成はアルミナ含有量の増大ある

いは鉄鉱石表面の炭素被覆によって抑制することができる。

3) スティックングを防止するためには、繊維状金属鉄を生成した粒子の割合が50%以下にする必要がある。その方法として、繊維状金属鉄を発生しない鉄鉱石を混合するかあるいはコークス等の異種粒子の添加が有効である。

## 文 献

- 1) E. Bengtsson and B. Widell: *Iron Steelmaker*, **9** (1981) Oct., p. 30
- 2) S. Santen, J. Skoberg, S. Erikson and B. Johanssen: *AIME Annual Convention in Pittsburg* (1985年9月)
- 3) 林 洋一: *鉄鋼界*, **34** (1984) 6, p. 76
- 4) R. A. Lubker and K. W. Bruland: *J. Met.*, **12** (1960), p. 321
- 5) T. F. Reed, J. G. Agarwal and E. H. Shipley: *J. Met.*, **12** (1960), p. 317
- 6) J. W. Brown, D. L. Campbell, A. L. Saxton and J. W. Carr, Jr.: *J. Met.*, **18** (1966), p. 237
- 7) K. Mori, M. Onoda, R. Watanabe, R. Sugioka and K. Kaji: *Conf. of SEAIISI, Singapore* (1984年9月)
- 8) J. F. Grandsen, J. S. Sheasby and M. A. Bergougnou: *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, **66** (1970) 105, p. 208
- 9) 大蔵明光: *鉄と鋼*, **57** (1971), S8
- 10) J. G. Agarwal and W. L. Davis, Jr.: *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, **62** (1966) 67, p. 101
- 11) J. H. Siegell: *Powder Technology*, **38** (1984), p. 13
- 12) 足永武彦, 篠原克文, 小野田守: *材料とプロセス*, **1** (1988), p. 129
- 13) 宮川一也, 上條網雄, 出口幹郎: *材料とプロセス*, **1** (1988), p. 130
- 14) 宮川一也, 上條網雄, 出口幹郎: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 118
- 15) 森 憲二, 篠原克文, 竹中芳通, 上條網雄: *化学装置*, **28** (1986)6, p. 99
- 16) 篠原克文, 足永武彦, 上條網雄, 出口幹郎, 宮川一也, 竹中芳通: *材料とプロセス*, **1** (1988), p. 131
- 17) 小林睦弘, H. W. グーデナウ, W. G. ブルヒャード, H. C. シューファー: *鉄と鋼*, **71** (1985), p. 1102
- 18) R. Nicolle and A. Rist: *Metall. Trans. B*, **10** (1979), p. 429
- 19) J. C. M. Li, R. A. Oriani and L. S. Darken: *Zeitschr. Phy. Chem. Neue Folge*, **49** (1966), p. 271
- 20) 小島 昭, 大谷杉郎, 新藤一浩, 井上高志: *日本化学会誌*, (1982), p. 396
- 21) 小島 昭: *化学工学*, **52** (1988), p. 647
- 22) 重松信一, 岩井彦哉: *鉄と鋼*, **73** (1987), p. 2243
- 23) 林 昭二, 北川幹根, 井口義章: *材料とプロセス*, **2** (1989), p. 119
- 24) 関口 勲, 辻本広行: シンポジウム「新しい粉体材料の流動層プロセッシング」(1988年11月)
- 25) H. O. Kono, A. Soltani-ahmadi and M. Suzuki: *Powder Technology*, **52** (1987), p. 49
- 26) H. O. Kono and C. C. Huang: *DOE/MC/23249-2397* (1987)
- 27) H. O. Kono and C. C. Huang: *DOE/MC/23249-2502* (1987)
- 28) 堀尾正毅: *化学装置*, **28** (1986)6, p. 27