



高炉製鉄プロセスの基礎研究概況と今後の展開

石井 邦宜*・八木 順一郎*²

Basic Research on Ironmaking Process in Blast Furnace and Development in Near Future

Kuniyoshi ISHII and Jun-ichiro YAGI

Synopsis : For the last decade, ISIJ organized several collaborative committees in the field of ironmaking such as “Transport phenomena of four fluids”, “Enhanced processing technology in lower part of BF”, “Advanced approach to intelligent agglomeration”, and so on. From 1999, new research project for innovative ironmaking reaction has started to aim at halving energy consumption and load for environment of BF by the promotion of Science and Technology Agency of Japan. Advanced research results of those collaboration were introduced and the significance of basic research has been discussed.

Key words: innovative ironmaking; blast furnace; advanced basic research; energy saving; development in near future.

1. 緒言

鉄は人類の高度文明社会を支える必要欠くべからざる素材であることは広く認められており、また、21世紀においても、その素材としての有用性が継続することは明らかである。しかし、生産プロセスにおいては、高温において酸化鉄を炭素で還元するため、膨大なエネルギー消費とCO₂の放出を伴う。したがって、省エネルギー、環境保全型製鉄へと改良していくことが、次世代社会に貢献するために必要と考えられている。この目標を達成するには、新プロセスの開発、省エネルギーやエネルギー有効利用技術の開発、現行プロセスの高効率化、等の方法が考えられる。わが国における製鉄プロセスの研究は上記のどの分野にも関連して幅広く進められているが、本稿においては、主として原料、燃料関係も含めて、現行高炉法に関連した基礎研究について、概況を説明する。

2. わが国における製鉄研究の推移

わが国の製鉄技術は昭和30年代以降、高度成長期における大型化、高生産操業、その後の低成長期における高効率、省エネルギー型操業を経て、21世紀を展望する環境適応型操業を目指した操業へと変化してきている。現在、なお、環境適応性は十分に満足されているとは言えず、今後、高品質で安価な製品の供給とともに資源の持続的利用も視野に入れた技術開発が期待されている。

ところで、高炉内現象を解明するための努力は古くから行われてきたが、Rist線図¹⁾やKitaevの理論²⁾によって、理想的な状態における基本的特性を表現することに成功し、

操業解析に利用されている。しかし、高炉のもつ不均一性を理解し、高炉の操業改善ならびに制御に応用するための研究は1970年代に行われた商業高炉の解体調査により、始められたと考えてよいであろう。その後の高炉の研究には次の5つの方法が活用されている。

- 1) 実験室的な小規模実験による現象解明（反応速度、原料性状などの要素研究）
- 2) コールドモデルによる物理的現象解明（装入物分布、流体の流れ、固体、粉体の挙動などの要素研究）
- 3) 大型ホットモデルによる伝熱、反応解析（燃焼、伝熱などプロセス的研究）
- 4) 実炉、試験高炉における測定（不均一性、操業特性などプロセス的研究）
- 5) 数学的モデルによるシミュレーション（相互作用、分布など要素の組み立てによるプロセスの研究）

これらのうち、3)、4)は大学ではほとんど不可能であり、1)、2)の例を除きほとんど企業中心に進められたが、1)、2)、5)については、大学と企業の両方で進められてきた。

これら研究手法からも理解できるように、製鉄プロセスのように超大型プロセスは一朝一夕にして完成されるものではなく、新しい着想がイメージされてから、多くの研究者、技術者が、基礎的な要素研究、開発研究、さらには、パイロットテスト等に長期間努力を続けた後、やっと実用化されるという特性がある。したがって、単独研究より、特定のテーマを定めた共同研究により、より効率的に開発基礎力を高めることができる。

日本鉄鋼協会においても、高炉の解明は重要な研究テーマとして位置づけられ、1977年～82年には東北大学旧選鉱製鉄研究所大森教授の指導のもとに、日本金属学会およ

平成13年2月19日受付 平成13年3月12日受理 (Received on Feb. 19, 2001; Accepted on Mar. 12, 2001)

* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-13 Nishi-8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

* 2 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

び日本学術振興会の共催のもとに鉄鋼基礎共同研究会高炉内反応部会が運営された。この部会の研究目的は、実炉の解体調査結果の総合的検討を中心に高炉の装入物分布、融着帯の形状、レースウェイの挙動、コークスや鉱石の反応速度、炉芯の構造、流体力学的解析法等を調査することであり、最終的には英文の著書、Blast Furnace Phenomena and Modellingに成果がまとめられている³⁾。本部会の活動により、高炉内の各機能の基本的特性やそれらの有機的結合が明らかにされており、現在でも、高炉研究の最良の著書になっている。

この研究成果を基礎として、高炉炉下部における移動現象のメカニズムを明らかにし、高微粉炭吹込みの科学的説明を目指して、1989年特定基礎研究会充填層中の気・固・液移動現象部会（主査：東北大・八木）が設置された。本研究会は高温における多相流の流動、伝熱、および微粉炭燃焼の理論的・実験的研究を行うことにより、高炉炉下部現象の理解を深め、結果として、4流体モデルの提案と総合的シミュレーションの方法論、および、必要な要素研究の項目を明確にした⁵⁾。

1991年には製鉄部会内に製鉄技術検討会（主査：東北大・徳田）が設けられ、若手企業技術者、大学研究者を中心にわが国製鉄技術の動向、問題点などの洗い直し、21世紀をにらむ技術課題の抽出などが行われた⁴⁾。21世紀の鉄鋼業が魅力あるものとして存在し続けるには、いっそうの努力が必要であり、環境や資源対応力、生産弾力性、スクラップ問題、労働力確保・技術伝承など、今日でも残されている多くの課題が解決されるべきものとして指摘されている。技術的な課題としては、交換型炉底、パーマナント出鉄口、同羽口、耐火物レス炉体、超高微粉炭比操業、発電と組合わせた熔融還元法、などが提案され注目された。検討会では基礎研究の重要性も指摘されており、当時結集されたエネルギーは、今日の製鉄研究を支える大きな力となっている。

1993年には4流体の移動現象研究会（主査：東北大・八木）が設立され、3年間研究活動を実施した。この研究会は流体力学、反応工学、伝熱工学など幅広い基礎工学の手法を活用し、高炉における、4相（ガス、充填粒子、液体、粉体）の運動と伝熱現象に関するメカニズムおよび速度の研究、関連する物性値の測定、プロセスを記述する数学的モデルの開発等の研究を行い、気・固・液・粉体の異相間相互作用を含めた各相の挙動を検討することにより、炉下部現象の解明に役立てた⁶⁾。

一方、わが国では豪州産鉄鉱石をベースに使用することから、ヨーロッパに比してスラグ比の高い操業が行われてきた。しかし近年、微粉炭の多量吹込み操業が指向されるようになって、スラグ量の低減と焼結鉱品質の向上がいっそう要求されている。さらに今後は焼結に不向きな難焼結性の豪州・高結晶水鉱石が多くなり、ブラジル鉱石も微粉

化すると予想されており、資源の劣質化は確実視されている。1996年にはこのような背景のもとに、新塊成鉱の基礎研究会（主査：北大・石井）が発足した。従来にない塊成鉱の組織・構造とその特性を制御する技術を開発するプラットフォームとして、研究の基盤づくりとシーズ発掘が進められた。第1グループでは組織形成過程の物理化学、状態図、構成鉱物相の構造解析などが行われた。第2グループではそれら組織と化学的性質・反応性、強度などが実験やモデルにより研究された。第3グループでは新しい塊成鉱の評価法、造粒や塊成化プロセスの解析、新鉱石接合技術の提案に向けた基礎的研究を展開した⁷⁾。詳しくは後述する。

1997年には高炉炉下部機能強化研究会（主査：東北大・八木）が設立され、高炉の融着帯以下のコークス充填層の降下挙動、炉芯コークスの更新、液体、粉体の移動・蓄積、炉芯における低温発生の原因、高温域におけるソリューション・ロス反応、コークス・微粉炭共存系での燃焼等の研究が進められた。これらの研究には、実験技術的にも新しい考え方による目的にかなった試作装置や測定方法の開発等が行われ、コークスや微粉炭の反応特性、粉体や液体のホールドアップの測定法、スタチックおよびダイナミックホールドアップの分離、通液性の異なる充填層界面での液流れ、炉芯更新と液体の蓄積・排出の関係、炉芯の低温化に及ぼすスラグ中FeOの還元の影響、三次元非定常モデルによる炉内予測等、新しい研究成果が報告⁹⁾されているので、次節で紹介する。

上述した日本鉄鋼協会研究会および日本学術振興会製鉄第54委員会の研究成果をもととし、1999年には科学技術振興調整費による、「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製錬反応に関する研究」（リーダー：北大・石井）という大型の共同研究プロジェクトがスタートし、現在継続中である^{11,12)}。

現行高炉はエネルギー効率の面であらゆる製鉄プロセスより勝っているが、安定操業を指向する分だけ、理想的な水準に達していない。高炉内現象は複雑系であり解明が十分進んでいないことも理由の一つであるが、大型化の代償として制御性が犠牲にされているからとも考えられる。一方、高炉の使用エネルギーは巨大であり、日本全体のエネルギー消費の6~7%を占めるので、そのエネルギー削減のもつ社会的意義は大きい。そこで、高炉内の還元、ガス化、浸炭、スラグ化などの諸反応を抜本的に速めて高炉をコンパクト化し、制御性を高めて安定操業を実現する。さらに、炉内を低温化して脈石から鉄中に還元移行する不純物量を低減して精製工程の工数削減、使用エネルギー、発生スラグの減少をはかる。すなわち、エネルギー使用量、CO₂発生量、鉄中不純物量、スラグ発生量の4つを半減するコンパクト製鉄法の実現を標榜して基礎研究を行うプロジェクトである。このプロジェクトには大学とともに企業も実際

に研究に参加し、成果をあげることが求められている点が特徴である。

コークス関連の研究会としては、1977年から日本鉄鋼協会特定基礎研究会で、石炭・コークスに関する基礎的研究が進められ、主として、石炭の配合条件やコークスの強度に関する有効な知見が得られている。1990年には、コークス製造のための乾留制御部会（主査：九大・持田）が設立され、急速加熱による非微粘結炭の利用方法が提案された。これは現在進行中の国家プロジェクト、次世代コークス炉開発(SCOPE-21)の基礎となっている。1994年には新コークスプロセス工学研究会（主査：東北大・三浦）が発足し、石炭の加熱過程における物理的、化学的変化のメカニズムを解明し、定量化することにより、上記プロセス開発に寄与するとともに、その学術的基盤を示している⁸⁾。1999年には、石炭粒子の粘結機構の解析研究会（主査：東北大・三浦）が設立され、コークス製造、石炭燃焼、石炭転換（液化、ガス化）等幅広い石炭利用技術の基礎となる石炭の軟化溶融、熱分解反応、炭化反応などの解明の基盤確立に向けて活動している。

製鉄関連の基礎共同研究は日本鉄鋼協会の他に日本学術振興会製鉄第54委員会でも行われている。日本学術振興会の性格上、資金を投入した共同研究はなされていないが、それまでの基礎研究を学術的にまとめて新技術に引き継ぐ役割を果たしており、協会活動の基盤を形成するものとして重要である。最近10年の間に、破壊力学検討WG、還元反応検討WGが1988年～1992年に、その後継研究会として高炉内微粉炭燃焼研究会とコークス研究会が1993年～1996年の間に活動を行った。微粉炭燃焼の研究は、2000年11月、Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operationとして出版されている¹⁰⁾。

しかし、紙数の関係でこれら研究会の活動紹介は割愛した。

3. 高炉下部機能強化研究会の活動

この研究会は前節で述べたとおり、充填層中の気・固・液移動現象部会、および、4流体の移動現象研究会などの成果を引き継ぎ、1997年4月に活動を開始した。この研究会の目的は、高炉の炉芯を中心とする高炉下部における熱・物質の移動現象を解明することにより、高機能化を実現することであり、1)微粉炭、コークスの燃焼に伴う粉体の発生、2)充填層中の粉体の運動、3)炉芯粒子の運動を含む充填粒子の運動、4)充填層中の融体の運動、5)炉芯の伝熱メカニズム、6)総合的数学モデル開発の6つのWGをベースにして活動し、それぞれにおける現象解明、メカニズムと速度の追及とともに、得られた結果が数学的モデルに組み入れられるように成果の表現に努力している。以下に各グループの研究内容と成果を紹介する。

Table 1. Physical and chemical properties of cokes.

| | Strength test | | Reactivity test | | Ash |
|--------|---------------|-------|-----------------|--------|-------|
| | CSR | DI | CRI | JIS-RI | |
| A-Coke | 57.6% | 84.2% | 30.3% | 38.8% | 12.6% |
| B-Coke | 66.2% | 86.4% | 26.2% | 21.8% | 10.9% |
| C-Coke | 55.8% | 84.5% | 34.2% | 57.8% | 9.9% |

A-Coke: Metallurgical coke, B-Coke: High hot strength coke, C-Coke: Formed coke
 CSR: Coke Strength after Reduction (1100°C), DI: Drum Index (Room temp.)
 CRI: Coke Reaction Index (1100°C), JIS-RI: JIS Reaction Index (950°C)

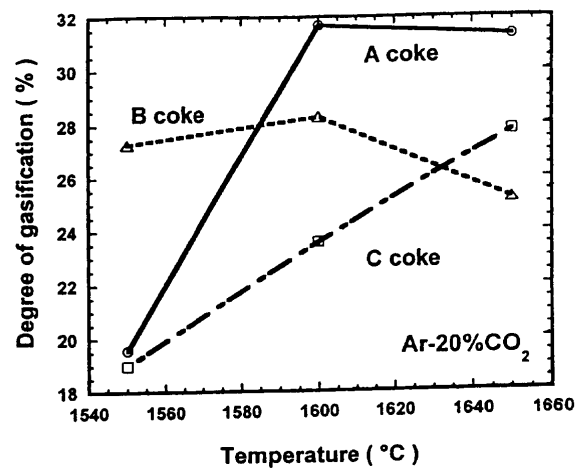


Fig. 1. Temperature dependence of coke gasification.

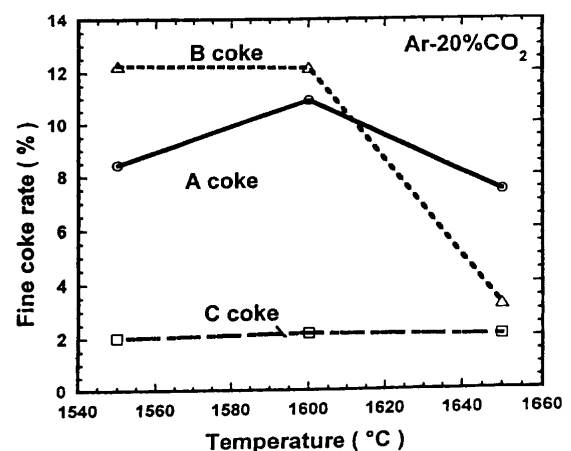


Fig. 2. Fine coke rate of three different cokes at different temperature.

- 1) 第1WG（微粉炭、コークスの燃焼に伴う粉体の発生、消費）（神鋼・松井，北大・柏谷，豊橋技科大・成瀬）

反応性の異なるコークスを使って、ガス化反応機構と粉体の発生の関係を調べるため、O₂とCO₂ガスを使って種々の温度でガス化反応の実験とI型タンブラー試験により粉化性を調べている。CO₂によるガス化反応はコークスの強度を低下させ粉の発生を促進すること、また、反応温度を上昇させると粉の発生量は低下するという結果が得られている(Table 1, Fig. 1, 2)。特に、レースウェイや炉下部での反応挙動を検討するため、従来よりさらに高い温度域で実験が行われている。また、反応速度式にLa等のコー

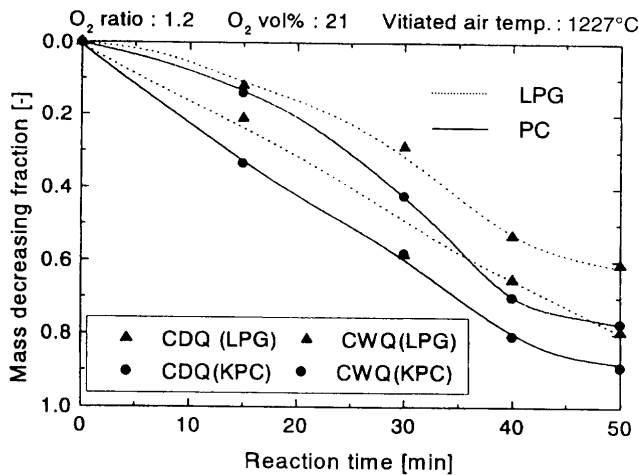


Fig. 3. Change of mass decreasing fraction of coke in LPG and PC.

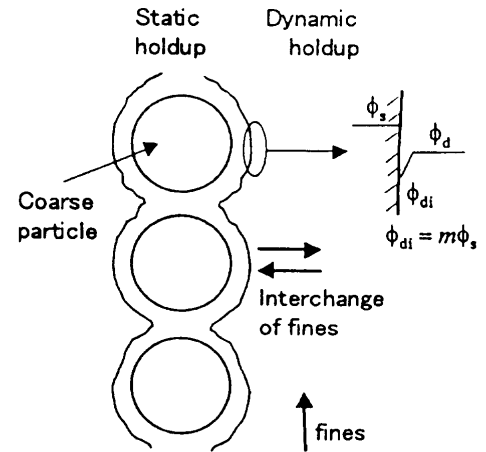


Fig. 4. Flow model of fines.

クスの特性による変化を取り入れた新しい速度式を考えている。一方、レースウェイ内で微粉炭が存在する場合のコークスの反応性を調べるため、コークス表面温度、コークスの質量減少率の測定ならびに微粉炭灰の付着、凝集について観察が行われている(Fig. 3)。この研究は高PCI化におけるコークスの反応速度の研究に不可欠であるが、現象が非常に複雑であり、現在、アッシュの影響が定性的に得られた段階である。微粉炭燃焼については、炭種により、網目状燃焼とバルーン状燃焼に大別でき、速度に影響を及ぼす。

2) 第2WG (不均一充填層における粉体の非定常蓄積)
(川鉄・武田, 鹿大・樋高, 九大・草壁)

炉下部における粉体の非定常蓄積は炉内のガス流れに強く影響する因子であるので、そのメカニズムを解明することが期待されている。本WGでは、充填層中における粉体が静的ホールドアップと動的ホールドアップとして存在するので、その非定常的交換を速度論的に表現することを目指している。その概念図をFig. 4に示した。コークス粒子とコークス粉を使った実験データがFig. 5に示すように整理されている。この結果より、次式が得られる。

$$k_x a = 1 / \{ 1.5 \times 10^{-4} [(G_g / G_k) d_k^{-0.2}]^{-3.0} + 4.0 \}$$

このように、新しい測定値に基づく、粉体蓄積挙動のメカニズムと速度が提出されている。

ここで、 $k_x a$: 見かけの粉体蓄積速度(s^{-1}), G_g, G_k : ガスと粉体の供給速度($kg/m^2 \cdot s$), d_k : 粉体の粒径(m)。

3) 第3WG (非等温充填層内の液流れ) (日新・大楠, 名大・板東, 阪大・碓井)

充填層中の液流れは静的ホールドアップと動的ホールドアップにより支配され、移動層の場合には静的ホールドアップが充填粒子の移動により運ばれるので、全体としての液流れに影響する。この現象が高炉下部における溶融

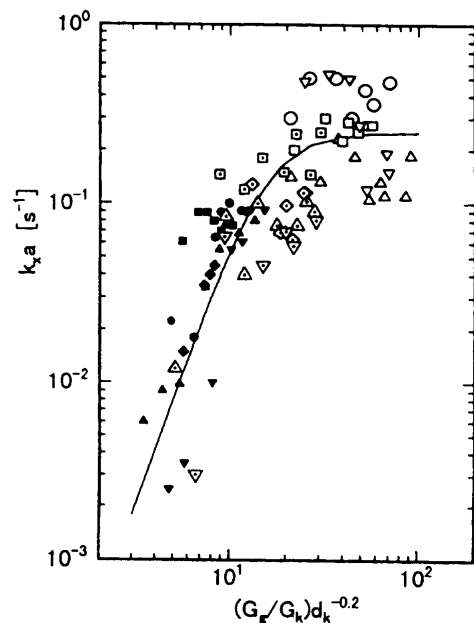


Fig. 5. Correlation for transfer coefficient of powders.
 H = 1m; $d_p = 2.85$ mm; $d_k = 75$ μ m; G_k [$kg m^{-2} s^{-1}$]: \circ 0.1, \bullet 0.6
 H = 1m; $d_p = 2.85$ mm; $d_k = 125$ μ m; G_k [$kg m^{-2} s^{-1}$]: \triangle 0.1, \triangle 0.3, \blacktriangle 0.6
 H = 2m; $d_p = 2.85$ mm; $d_k = 125$ μ m; G_k [$kg m^{-2} s^{-1}$]: ∇ 0.1, ∇ 0.3, \blacktriangledown 0.6
 H = 1m; $d_p = 2.85$ mm; $d_k = 210$ μ m; G_k [$kg m^{-2} s^{-1}$]: \square 0.1, \square 0.2, \blacksquare 0.6
 H = 1m; $d_p = 2.85$ mm; $d_k = 375$ μ m; G_k [$kg m^{-2} s^{-1}$]: \diamond 0.2, \blacklozenge 0.6

スラグやメタルの流れを支配する一つの重要な因子である。また、液の充填粒子との濡れ性により、液流れがかなり影響を受けるので実炉内の液流れを知るには濡れにくい系における実験を行うことが重要である。

テフロンコーティングしたガラスビーズ、フッ素コーティングした鋼球($\theta = 90^\circ$)を使った静的および動的ホールドアップの測定が行われており、その結果の一例として、Fig. 6に移動層における静的、動的および全ホールドアップの測定値を示した。濡れ性の相違による変化が得られている。他方、炉芯への液の流れこみを考える場合、小さい充填粒子の領域へどのように液が流れ込むかを確認するための実験が行われている。その結果、濡れる系においては

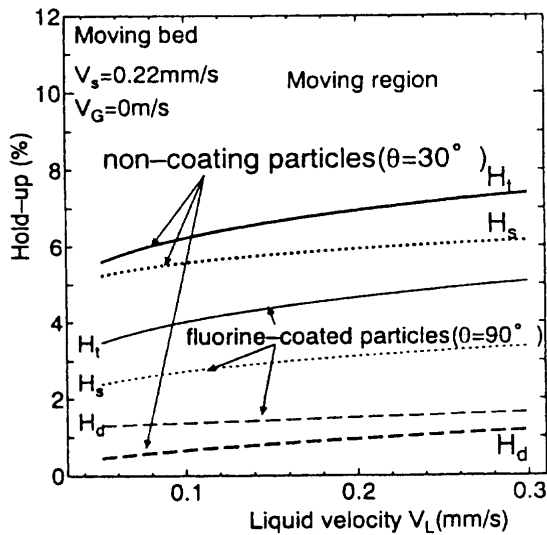


Fig. 6. Influence of wettability on hold-ups in moving bed.

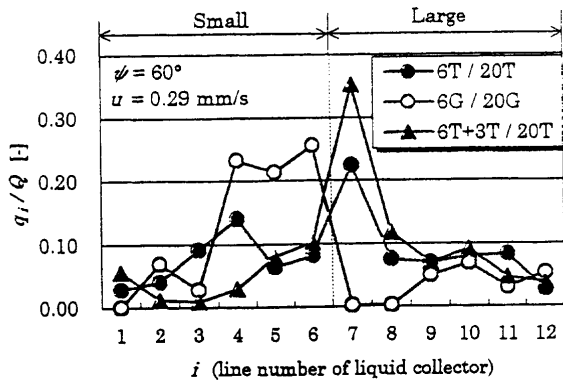


Fig. 7. 1-D distribution of liquid flow rate for different particle material.

小粒子を充填した炉芯の内側に流れ込むが、濡れにくい系においては、大粒子を充填した炉芯の外側に液が流れやすくなっている (Fig. 7)。この現象も炉芯の液流れに影響する要因である。

4) 第4WG (炉芯充填粒子の更新挙動) (NKK・佐藤、室工大・高橋)

炉芯の更新挙動を解明するため、液体の蓄積、排出による炉芯充填粒子の運動が検討され、Fig. 8に示されている結果が、コールドモデル実験により確認されている。炉芯にかかる荷重により、炉芯の浮沈が決まってくると考えられるので現在、応力解析が進められている。

5) 第5WG (炉芯伝熱挙動WG) (新日鐵・内藤、九大・西岡、名大・桑原)

炉芯の温度については、かなり低い値が測定値として報告されており、論理的に説明することが求められている。周囲が高温に囲まれた領域に低温部が発生する条件として、内部に吸熱要因があること、外部の高温域からの伝熱速度が小さいことが低温発生の原因として要求される。FeOの固体炭素による還元反応の吸熱が低温の原因になる

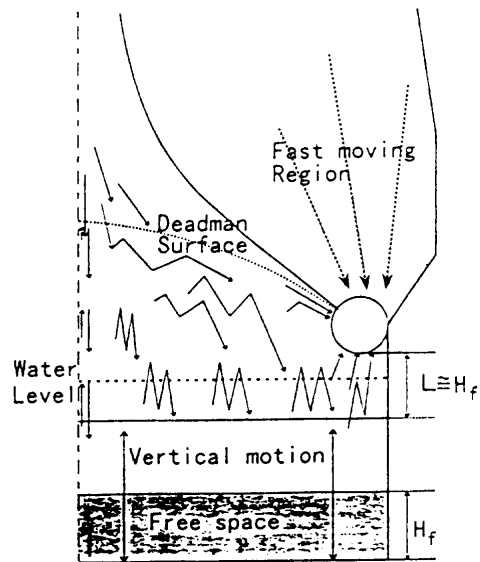


Fig. 8. Schematic diagram representing particle motion for deadma renewal through storage/drainage of water.

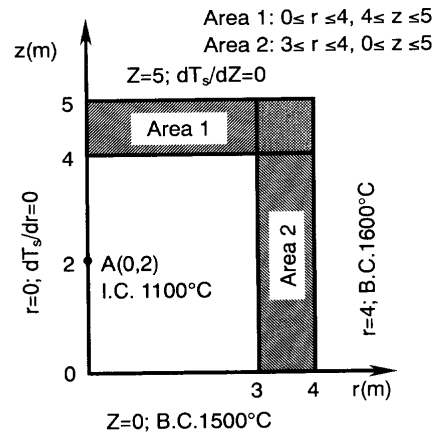


Fig. 9. Endothermic reaction area.

Table 2. Reaction area.

| Case | Endothermic reaction area |
|------|---------------------------|
| 0 | None |
| 1 | Area 1 |
| 2 | Area 2 |
| 3 | Area 1 + Area 2 |
| 4 | All |

という考え方で、まずFig. 9およびTable 2に示す条件のもとで、対流、および、伝導伝熱を考慮して炉芯内の温度上昇を推算した結果Fig.10のようになり、加熱しにくいことがわかった。そこで、異相間、気固、固液強制対流伝熱係数の測定が試みられた。その中で気固間伝熱係数は従来から使用されていたRanz-Marshallの式よりかなり低い値が得られているが、固液間については従来の研究に近い値となっている。現在は凝固を伴う固液間伝熱の研究に進んで

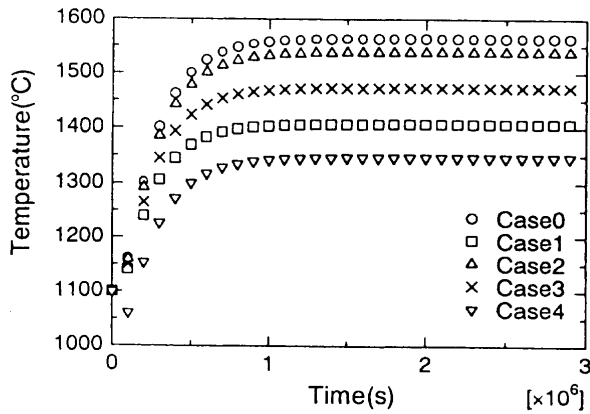


Fig. 10. Variation of coke temperature at position A with time. (Conduction heat transfer only. $Q/100$)

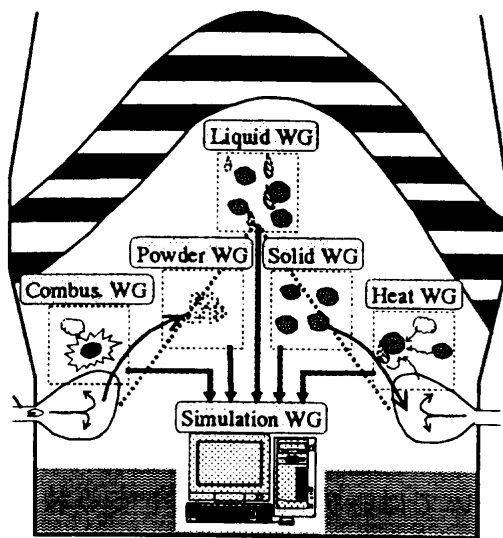


Fig. 11. Constitution of working groups.

いる。

6) 第6WG (総合シミュレーション) (住金・山岡, 東北大・埜上, 八木)

高炉全体にわたる三次元非定常シミュレーションモデルを開発し、高炉炉下部の三次元的非定常現象のシミュレーションを行うことを目的としている。今後の改良は主として炉下部現象の記述精度を改善することにより、他のWGの研究成果を取り込んでいくことにしている。Fig.11に概念を示した。まず、第1に粉体および液体については静的および動的のホールドアップを分離して取り扱えるようにする。つぎに融着帯におけるスラグ、溶鉄の熔融開始とホールドアップの概念に基づく流下開始を考慮する。固体鉄酸化物/還元鉄の軟化・熔融は温度と反応率の関数として取り扱う。ここで、最も困難な問題は空間率の変化をどのように表現するかということになる。微粉炭の多量吹込み時にレースウェイでのコークスの燃焼はどのように影響を受け、コークス充填層に供給される微粉の量を推算する方法を第1WGの検討結果から作成し、炉内における局所的蓄積挙動を推算する。炉芯の更新、伝熱については基本的メ

カニズムがほぼ得られているので、これに基づき総合モデルとは別に炉床流動・伝熱モデルを作成しコールドモデルの測定値のシミュレーションを試み、モデルの妥当性を検討する。その後、総合モデルに組み入れることを検討する予定である。

4. 新塊成鉱の基礎研究会および科技厅プロジェクトの活動

4.1 新塊成鉱の基礎研究会の活動

高炉は、①原燃料の炉内への積み方 (装入物分布制御)、②原燃料の性質 (反応性と強度)、そして、③羽口からの送風 (温度、成分、燃料吹込み) 以外に制御方法をもたない。したがって、コークスと塊成鉱は強度と反応性の改善をつねに心掛け、原料の変化にあわせて製造方法を工夫し、かつ製造コストの削減をはかる必要がある。例えば、焼結鉱の強度は酸化鉄、カルシウムフェライト、スラグからなる構成相と気孔の組織によって決定されるので、これらを生産技術として制御するためには、各相の強度物性、製造に伴う成分変化と組織の形成過程、組織分布・予亀裂・残留応力と強度の関係、など最先端の課題について研究することが必要である。反応性を制御するには、マクロには各相の組織定量、熱力学的平衡関係、速度式の表式、化学反応速度定数および輸送物性、履歴効果などであり、ミクロには反応の微視的 (構造的) 機構、異種原子の各相内での配置、気孔と欠陥構造などがある。さらに、それらをプロセスに仕上げて制御するには、反応工学、化学工学、計算解法、制御など工学と理学の全般にわたる研究が必要である。

新塊成鉱の基礎研究会では以上の多岐にわたる内容を3つのワーキンググループに託して研究が進められた。

1) 第1WG (塊成鉱の組織形成) (九大・村山, 中島, 前田, 名工大・井口, 東北大・中村, 新日鐵・中野, 日新・富田)

塊成鉱の望ましい特性を予測し、そのための組織・構造と形態はいかにあるべきかを検討し、その視点に立って組織・構造の新たな制御法を基礎的に研究した。鉱石上に石灰石を載せて加熱しレーザー顕微鏡を用いて焼結反応を直接観察したところ、酸化鉄は石灰石中に速く拡散し界面より内部で熔融が始まることがわかった。焼結鉱の被還元性や強度を左右する鉱物相の一つである多成分系カルシウムフェライトの生成には Al_2O_3 の存在が不可欠で、 Al_2O_3 が多いほど多成分系カルシウムフェライトが増加することが見いだされた。今後、カルシウムフェライト系融液の凝固パスが明らかにされれば、以上の事実とあわせて多成分系カルシウムフェライトの組成と組織を制御することが可能になるものと思われる。

熔融凝固過程を経ないセメントによる鉱石接合について

は、常温圧潰強度と鉱石粉の粒子形状、サイズ、脈石量とその種類の関係がわかってきた。養生速度の改善を通じて生産性の向上に結びつけばコールドボンドペレットが実用化される可能性もある。

一方、新塊成鉱の主役としてイメージされている炭材内装鉱（ペレット）の反応モデルが研究された。還元とガス化反応は均一次反応、再酸化はガス境膜内拡散と再酸化生成物層内ガス拡散の混合律速と仮定して一界面未反応核モデルで記述したところ実験結果をほぼシミュレートすることができた。実際にプロセス化する段階では、伝熱が重要になることから、モノカルシウムフェライトの熱物性値が測定された。熱伝導率はCaOやヘマタイトより小さく、1000°Cまでは温度とともに減少し以後一定値を示すこと、比熱はCaOやヘマタイトとほぼ同程度であることが明らかとなった。

2) 第2WG（塊成鉱の組織・構造と特性）（阪大・碓井，北大・佐々木，東北大・長坂，東大・相澤，月橋，NKK・野田，神鋼・松村）

塊成鉱の組織・構造と物理的・機械的特性、還元、軟化・溶融などの反応特性との関係について、①組織・構造既知の塊成鉱を用いて、反応挙動を実験的に明らかにする、②実験データを整理し、好ましい組織・構造について考察する、③塊成鉱の組織・構造と性質の関係をモデル化する、④好ましい組織・構造を明らかにする新しい手法を開発する、ことを目的に研究が行われた。

塊成鉱の組織と組成の評価については、EPMA無作為走査全面分析法が新たに研究された。定量を厳密に行えば酸化鉄、カルシウムフェライト、スラグ各組織の量、組成分布、各相間の平衡関係などを自動定量できる可能性が示された。また、この方法により、Al₂O₃は焼結鉱中のカルシウムフェライトに50%以上濃縮していることが明らかとなり(Fig.12)、カルシウムフェライトの組成設計が高温性状改善には不可欠であることが明らかとなった。

還元鉄溶融時のスラグ分離や滴下現象のシミュレーションとして行われた鉄漏斗を用いた合成スラグの実験では、液相線温度よりはるかに低い融液生成開始温度で滴下が生じ(Fig.13)、その初期融液組成は試料中に生成した共晶組成に相当することが明らかとなった。また、Al₂O₃濃度一定の場合、スラグのホールドアップは塩基度=1近傍で極小値を示す、Al₂O₃増加はホールドアップ増を招くなど、これまでより一歩踏み込んだ知見が明らかになりつつある。

焼結鉱は気孔率だけで気孔構造を表現できず、強度の理論評価が困難であった。これを解決するため、孔、クラック、第2相、介在物などが存在している複雑材料の剛性や強度を平均的な力学量として解析するために開発されてきたマイクロメカニクス手法の適用が考えられた。しかし、焼結鉱は①弾性変形ばかりでなくクリープ・粘性変形も起きるので局所的な応力、歪みなどの情報が必要、②気孔が

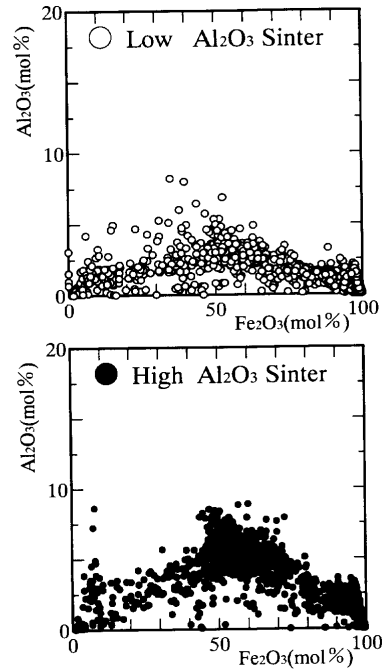


Fig. 12. Variation of Al₂O₃ as a function of Fe₂O₃ content.

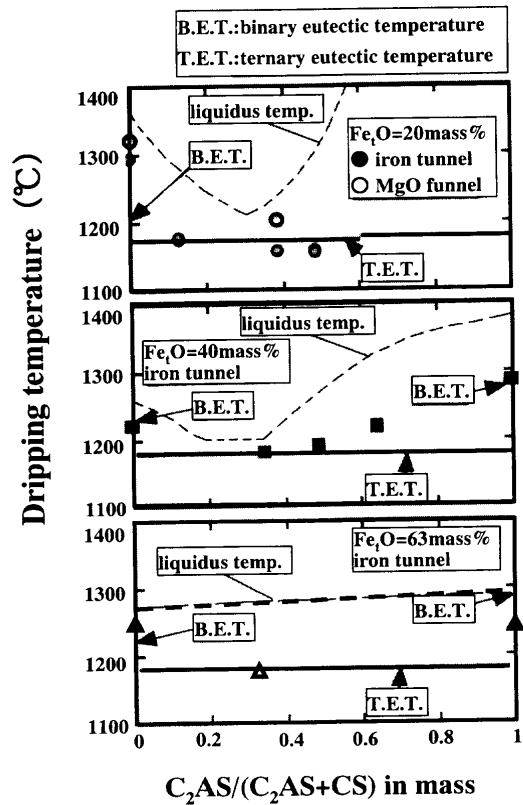


Fig. 13. Effect of Fe₂O₃ content and exchange ratio of C₂AS for CS on the dripping temperature of Fe₂O₃-C₂AS-CS slag.

三次元的に複雑な形をしている上、変形に伴って相互作用を生じる、などのため適用性に疑義があった。それを克服するため、マルチレベルモデル手法の適用が新たに提案された。現在、実際の焼結鉱組織をイメージコンバータで取

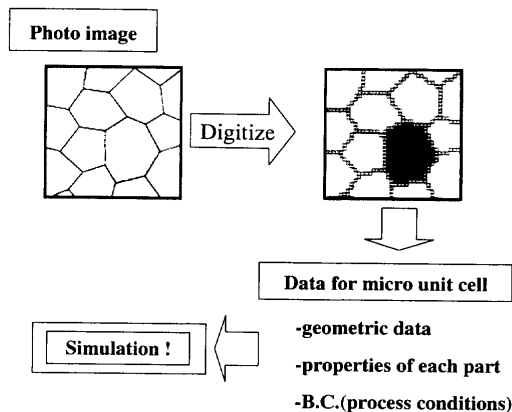


Fig. 14. Automatic determination of a unit-cell to be used for multi-level modeling.

Table 3. Rate constant of H₂ or CO reduction for FeO, 2FeO·SiO₂, and CaO·FeO·SiO₂ at 900°C.

| | [mol/(s·m ³ ·atm)] | |
|--------------------------|-------------------------------|----------|
| | H ₂ | CO |
| FeO | ≥30 | ca.10 |
| 2FeO·SiO ₂ | ca. 0.4 | ca. 0.06 |
| CaO·FeO·SiO ₂ | ca.0.6 | ca. 0.06 |

り込んでユニットセル化して表現し、焼結鉱各部位の構造の分布とセル内部の応力、歪み、変位分布等を対応させて実験結果を説明する段階まできている(Fig.14)。

現行の焼結過程に精度良く適用できるCaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃状態図が空気より低い酸素分圧下で研究された。液相領域は大気下より高酸化鉄側へ拡大し、カルシウムフェライト系融液域は狭くなった。これらのことは、組織・構造を制御するには塊成鉱の製造過程における組成と雰囲気を制御することが不可欠であること、少なくとも通気性を確保して偏流を生じさせないこと、が重要であることを示唆している。

塊成鉱の還元挙動を定式化する前提として、ヘマタイト、カルシウムフェライト、モデルスラグ、それらの混合物である焼結鉱のガス還元挙動が研究された。スラグを除く3つの鉱石のH₂, CO, H₂+COによる還元挙動はいずれもリストモデルに従うことが明らかにされた。しかし、2FeO·SiO₂, CaO·FeO·SiO₂などのモデルスラグの還元は化学反応速度が大きいいため(Table 3), リストモデルから大きく偏倚することが明らかとなった。各相の還元速度の合成としてトータル還元モデルを構築する場合、記述が複雑化する恐れがある。

3) 第3WG (塊成鉱の新評価法, 接合法) (東北大・葛西, 高橋, 加納, 杉山, 秋大・大友, 名大・桑原, 住金・星, 川鉄・主代)

①塊成鉱組織・構造の新しい評価法の提案, ②塊成化メカニズムの把握と現象の定量化, ③新しい接合・塊成化シーズの探索, ④造粒プロセスの解析と評価, を目的に基礎的な立場から研究された。

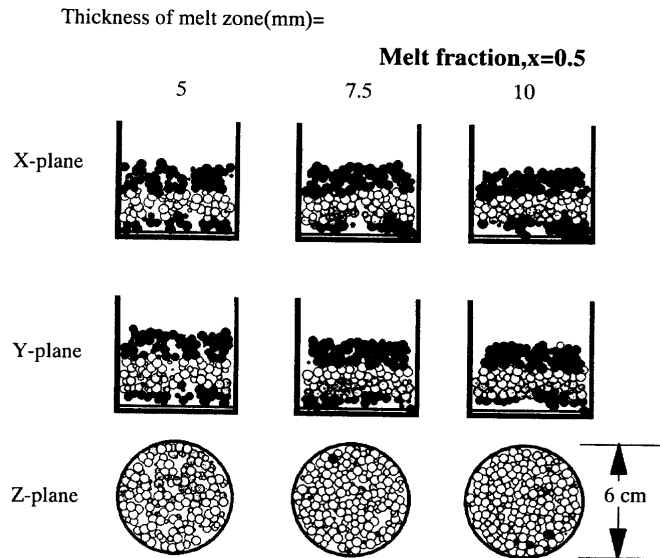


Fig. 15. Final structures of sintered bed obtained from 3D simulation at different thickness of melt zone and $V_b=20$ mm/s.

塊成鉱の物理的, 化学的性質を原子レベルで解析することを目的として, 多成分系カルシウムフェライトのX線構造解析が行われた。多成分系カルシウムフェライトは三斜晶系に属し, 天然に存在するAenigmatiteなどと類似した極めて複雑な鉱物で, 幅広いイオン半径, イオン価の原子を収容する能力を有し, そのためSiO₂, Al₂O₃, MgOの固溶範囲も非常に広いことがわかった。これは, これまでにない元素を添加して焼結鉱の多成分系カルシウムフェライトの組織や性状を改善できる可能性を示したもので注目される。

焼結進行中の小型焼結試験機内の充填構造の変化がX線CTスキャン法によって直接観察された。コークス, CaO, 非通気性物体のいずれかが偏析しても近傍に空隙が形成される。大きな空隙形成の直前には通気阻害が原因となって構造変化が一時遅延するが, 空隙形成後はその遅れが回復する。このように, 焼結はモザイク状に進行していると考えられ, シンターケーキの構造形成に本質的な影響を与えていることがわかった。一方, 様々な鉄鉱石と石灰石間の同化性が熱分析法により研究された。ピソライト鉱石は高品位鉱石にくらべ融液との反応が低温から進行することが明確に把握でき, 各種鉱石およびドロマイトなど副原料の同化性を半定量的に評価するツールとして熱分析法が有効であることが示された。鉱石をCaO-Fe₂O₃系融液で接合して坑折力を測定した研究では, 接合界面の強度, 接合に際して生じた鉱石自体の変質, など複雑な要因を材料科学的に解析するための方法論が検討された。

また, シンターケーキの歩留を左右する擬似粒子のクラスタリングについて研究するため鉱石種や融液性状を変えてルツボ実験が行われた。その結果, 充填構造に与える影響は, 大きい方から融液流動性, 融液量, 核鉱石気孔率の

順であることが明らかにされた。一方、擬似粒子のクラスタリング過程をシミュレーションするため、燃焼反応とガス流れを考慮した三次元粒子要素法(DEM)モデルが新たに開発された(Fig.15)。計算結果は擬似粒子周囲の融液割合と溶融領域の厚さがクラスタの大きさや形成速度を支配することを示し、実際の焼結過程をほぼ説明しうるものとなっている。同様な計算は造粒過程の解析にも適用され、これまでにない鉄鉱石造粒過程の理論解析が今後実現する可能性がある。

この他、新たな鉱石接合法として、アルミドロスと鉱石の混合物を燃焼合成法で塊成化する方法が検討され、自己発熱により鉱石の接合が十分可能であることが示された。また、非焼成塊成鉱の製造、性状についてのFSも行われた。

4.2 革新的コンパクト高炉を目指す活動—科技厅プロジェクト「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製鉄反応に関する研究」

本プロジェクトは、使用エネルギー量、CO₂排出量、銑鉄中不純物量、およびスラグ排出量の4つを半減して革新的な新製鉄システムを実現するため、従来の考え方にとらわれずに、金属工学的、熱力学的、反応工学的な視点から新しいアプローチを試み、抜本的なエネルギー利用を可能にするシーズ技術と新プロセスの原理提案に資する新理論の創出を目標に基盤的・体系的な研究を実施するものである。

目標実現のプロセスは、以下である。

- ① 鉱石を低温で高速還元させ、これによりCOガスの利用率向上をはかる。還元平衡の制限はコークスガス化反応とのカップリングでクリアする。
- ② 還元鉄の浸炭溶融とスラグ溶融を早めて高炉を低温化する。
- ③ 低温化によりメタロイドの還元を抑制し銑鉄中不純物元素を極少化する。
- ④ 鉄鉱石の改質、塊成化のための燃料や石灰石など添加助剤を極少化する。

これらを解決するため、プロジェクト内に以下の4つ分科会を設けて研究を行っている。

- 第1分科会：還元とガス化反応の高速化に関する研究
- 第2分科会：鉱石、石炭原料の性状最適化に関する研究
- 第3分科会：還元鉄とスラグの溶融温度低下に関する研究
- 第4分科会：新製鉄法のモデル化および反応解析に関する研究

- 1) 第1分科会（研究機関：北大、豊橋技科大、東北大、名工大、金材技研）

還元反応および炭素ガス化反応速度を高速化し、反応効率を格段に向上させるためには、還元と炭素ガス化反応のカップリング現象の利用、水素の有効利用、多孔質軽量かつ比表面積の大きい鉱石の使用、適切な触媒成分の使用、

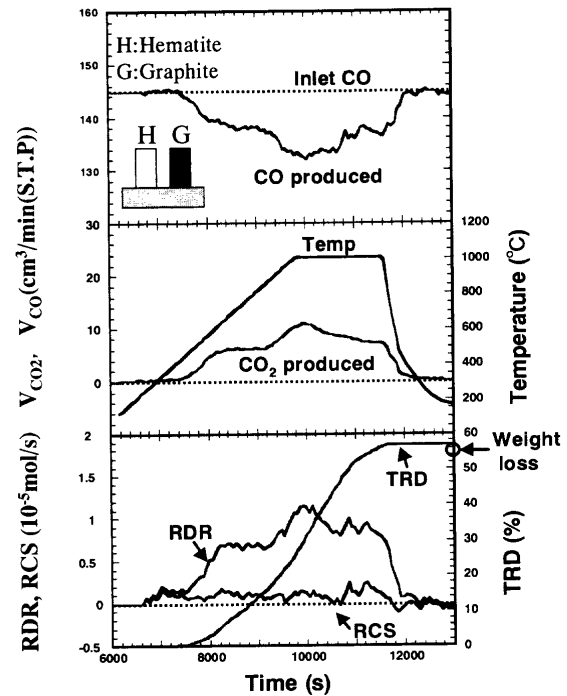


Fig. 16. Relation between V_{CO} , V_{CO_2} , RDR (rate of reduction), RCS (rate of solution-loss), TRD (reduction degree) and time. (subtend, 1.2 mm, CO)

溶融還元の促進・活用、などが考えられる。

カップリング反応の機構と速度論：気固反応領域の還元を高効率（高ガス利用率）で行うには、炭材のガス化反応を低温域でカップリングさせ還元平衡の制約条件をクリアする必要がある。実際にカップリング現象がどの様に生じるのかを明らかにするため、ヘマタイト板と黒鉛板の間に隙間を空けて対向させ、間にCOガスを流通させて還元速度とガス化速度を測定した。結果をFig.16に示す。約400°Cから始まる還元反応に伴って、熱力学的には不可能な炭材のガス化反応も生じている。このとき、還元とガス化の化学親和力(A)と反応速度(V)の積和(ΣAV)は正であり、カップリングが生じている可能性がある。現在さらに精密な実験が続けられている。

炭素ガス化反応の高速化と反応開始温度の低温化：炭素の反応性は還元のパートナーとしてのガス化、還元鉄の低温溶融のための浸炭、熱発生と炉下部蓄熱のための燃焼、のいずれの場合にも決定的要因となる。各種炭材の反応性を吸蔵COガス量で評価して比表面積(RSA, mol-CO/g-sample)とし、ガス化速度との関係を求めた(Fig.17)。炭材によって両者の関係は異なり、反応性の絶対評価には未知の因子が関係していることを示唆する結果となった。

溶融還元の微視的機構：鉱石の最終還元を担う溶融還元は極めて速く、かつ浸炭を伴う場合が多く複雑である。現在、溶融スラグの分離滴下挙動を漏斗法により定量化中である（既出Fig.13）。

気固還元のメゾ機構と細孔デザイン：粒子内のガス流通

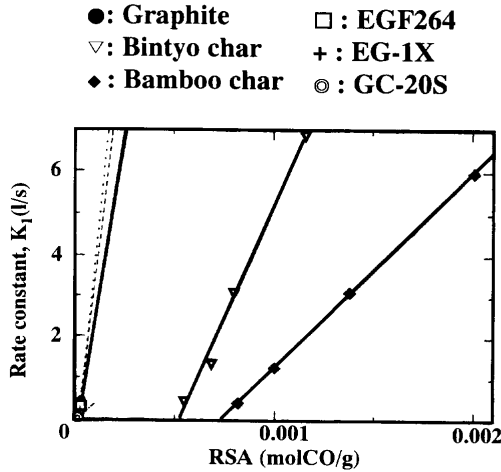


Fig. 17. Relationship between rate constant, K_1 and RSA.

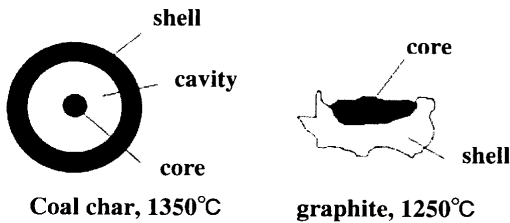


Fig. 18. Difference of melting behavior between iron ore-coal char composite pellet (1350°C) and iron ore-graphite composite pellet (1250°C).

や微細気孔を通じた反応サイトへのガス拡散機構をメゾスケールで解明するため、炭材内装ペレットの還元・溶融挙動を実験的に整理している。鉬石-石炭チャー複合ペレットでは1350°Cでも還元鉄の溶解は生じないが、鉬石-グラファイト複合ペレットでは1250°Cの低温で還元鉄は浸炭溶融する(Fig.18)。炭材により還元鉄の焼結と浸炭に寄与する細孔構造が異なることを示しているように思われる。

還元ナノ機構から見た酸化鉄成分の設計：原子電子レベルの還元機構を明らかにするため、イオン注入法で異原子添加と還元ガス注入を行い、電子顕微鏡 (Fig.19参照) でその変化過程を観測し、異原子の配位と異方性、還元ガスの選択性、酸素イオン除去に伴う格子の雪崩現象、など、還元や触媒作用のナノ機構が解明進行中である。

2) 第2分科会 (研究機関・九大, 東大, 新日鐵, 神鋼)

粉粒体状の原料を接合改質して、望ましい反応性と機械的性質を発現するように、装入物の化学組成、組織、気孔構造を制御しプロセス化するために、現象の熱力学的解明、界面現象の解明、反応速度の定式化、組織や強度の予測法、低エネルギー・低助剤接合のシーズ探索、などの基礎研究を行っている。

相変化を考慮に入れた鉬石接合速度の定式化：溶融、拡散、濡れなどによる鉬石の接合について、随伴する溶融凝固、析出、固化などの相変化を接合速度に取り入れて定式

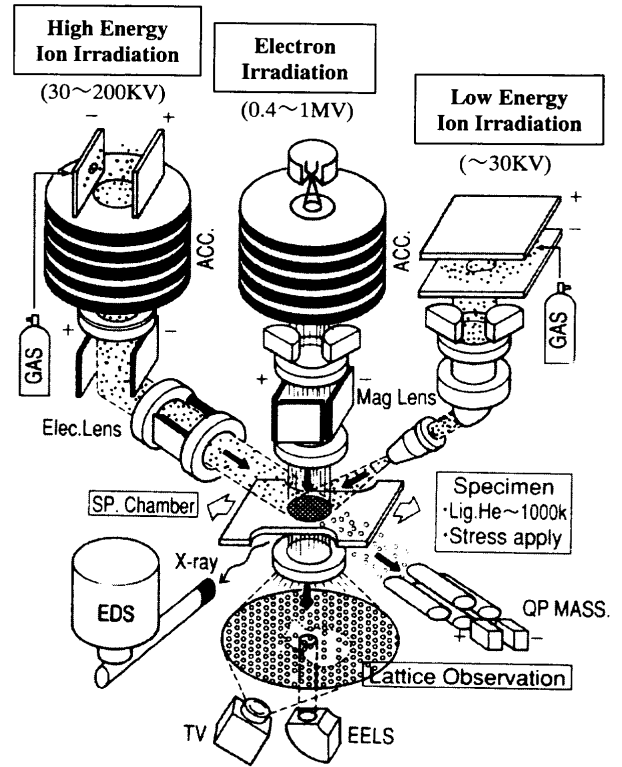


Fig. 19. Schematic drawing of high-voltage transmission electron microscope for *in-situ* analysis/evaluation of atomic structures and atom motions.

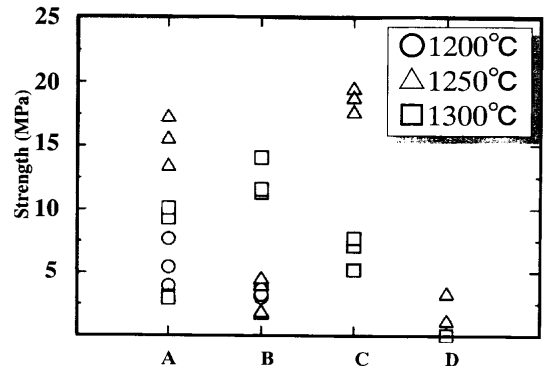
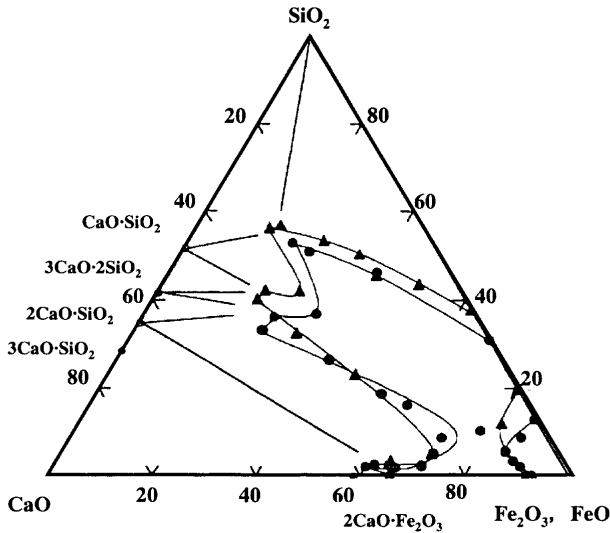


Fig. 20. Relationship between flux and strength.

化するための研究を行っている。Fig.20に $Fe_2O_3-CaO-SiO_2$ 系フラックスで接合した鉬石対の坑折強度を比較した。 SiO_2 を含まないフラックスで接合したAが最も強いと評価でき、接合部の組織との関連が検討されている。

酸化物溶融相の組織形成と強度：溶融凝固に伴う組織形成過程を明らかにする基礎として、関連する状態図が研究されている。Fig.21は Al_2O_3 添加によりスラグと共役な液相領域が低塩基度側、低酸化鉄側に拡大したことを示している。今後、凝固組織形成の理論的考察に応用される見通しである。さらに、Fig.14で示した手法に基づき、破壊強度の理論的計算が行われている。

脈石成分と気孔構造の最適化：被還元性および高温性状に最適脈石組成、塩基度、気孔構造が高炉シミュレー



1300°C $P_{O_2}=1.8 \times 10^{-8}$ atm
 : CaO-SiO₂-Fe_xO-5mass%Al₂O₃ system
 : CaO-SiO₂-Fe_xO system

Fig. 21. Comparison of liquidus lines at 1300°C with $P_{O_2}=1.8 \times 10^{-8}$ atm.

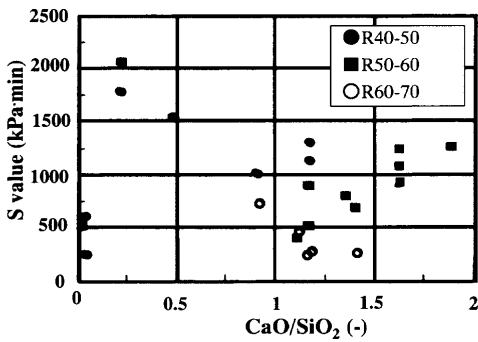


Fig. 22. Relation between CaO/SiO₂ of pellet and S value.

シオン実験から明らかにされつつある。Fig.22は熔融滴下時に観測されるS値とペレット塩基度(=CaO/SiO₂)の関係を表す。S値は1<塩基度<1.5で最低値を示しており、高塩基度は必ずしも必要でなくメカニズムの解明が次の課題である。

石炭と鉱石接合体の高強度化・高密度化：超高速還元を実現するため、石炭と鉱石の接合界面で反応が連鎖的に進行するハイブリッド塊成体について研究している。Fig.23は石炭をバインダーとした鉱石接合体の強度と気孔率の関係を表す。総体として常温の圧潰強度は気孔率に支配されているが、マイクロには接合界面と基質の強度を炭種が決定している様子が読みとれる。

3) 第3分科会 (研究機関：東工大、京大、阪大、川鉄、日本鉄鋼協会)

高炉の低温操業を目指し、浸炭、スラグ熔融、湯流れ、排滓などを維持するため、スラグ熔融と分離、メタル浸炭、など基本現象に及ぼす影響因子の解明を行い、低温熔融プロセスにかなうスラグ組成、融点と諸物性などについて探

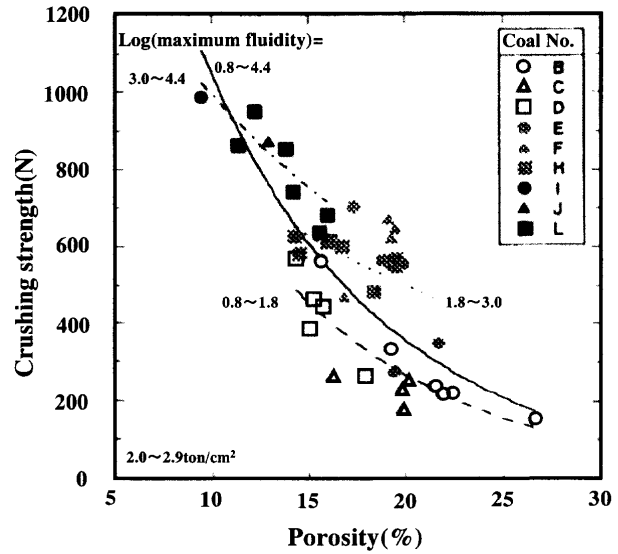


Fig. 23. Relationship between crushing strength and porosity for different coal and hot briquetting temperature.

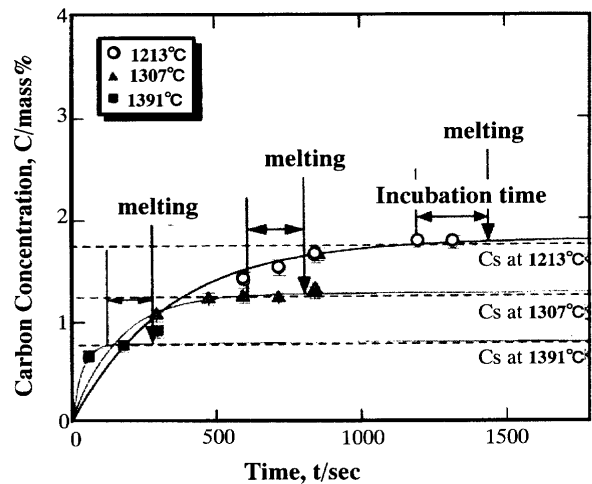


Fig. 24. Time dependence of carbon concentration at the surface of sample thickness=0.46±0.02 mm at 1213, 1307, and 1391°C.

索を行う。

熔融現象の微視的機構：スラグの熔融機構、還元鉄の固体浸炭、ガス浸炭による熔融の低温化などについて研究する。Fig.24は金属鉄板(厚さ0.5mm)のCO浸炭曲線である。浸炭速度はγFe中のCの拡散と気固界面における浸炭化学反応の混合律速として解析された。固液分配を満たすだけのC供給に時間を要することから融液の生成には潜伏期間が見られた。なお、これらメカニズムは温度と金属鉄厚さの影響を受けるものと解釈されている。また、高温X線回折装置を用いてスラグの熔融機構が研究され、構造変化の面から始めて明らかにされつつある。

スラグ-メタル分離温度低下のための熱力学：スラグ熔融温度や還元時のスラグ-メタル分離温度を低下せしめるために、CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO系の複数相の同時平衡

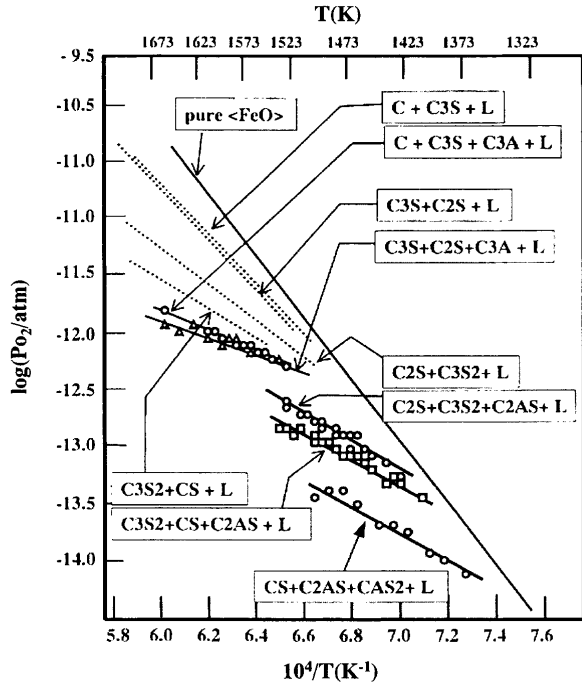


Fig. 25. Relation between $\log P_{O_2}$ and $1/T$.

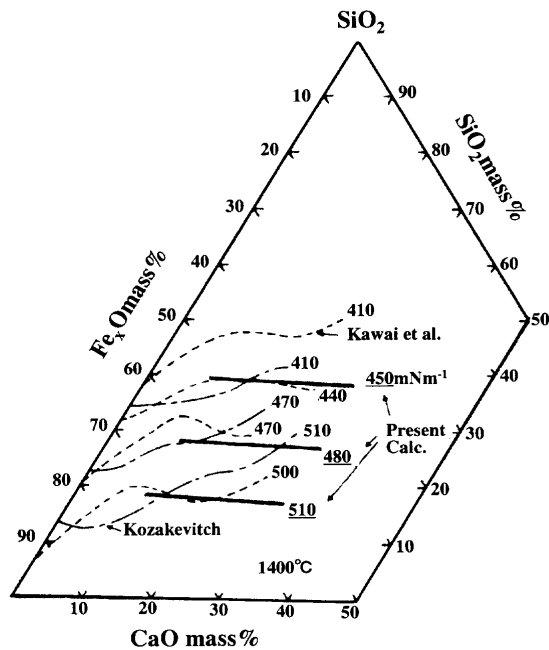


Fig. 26. Surface tension of molten $CaO-SiO_2-Fe_xO$ ($Fe+Fe_2O_3$) slag.

関係および各成分の活量が測定されている。Fig.25はその一例である。低塩基度、 Al_2O_3 濃度の高いほど平衡酸素分圧は低い。今後、スラグ融点低下のための新成分系が発見される可能性もある。

製鉄スラグ物性値の計算法：低温化で最も問題になる排滓過程を支配する溶融スラグの粘性・流動性、溶鉄や固体酸化物とスラグの濡れ性、反応速度に関する表面張力、界面張力、粘性など、物性値の推算を高精度で可能にするためのモデルの確立を目指す。Fig.26は表面張力の推算値

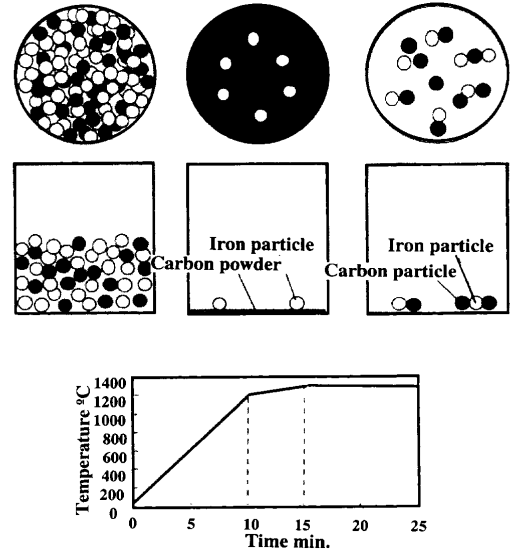


Fig. 27. Relation between temperature and time.

と実測値の比較を表す。計算はButlerの式をイオン性の融体に適用可能なように改良し、これを珪酸塩にまで拡張した。この際、過剰自由エネルギーの導出と Fe^{3+} の取り扱いに工夫を加え、ほぼ実測値の説明に成功している。なお、高温還元の際に問題となる液相出現温度のレーザー顕微鏡による測定や脈石成分比による還元速度の整理など、新視点からの研究も行われている。

還元鉄の高速浸炭と界面現象：浸炭速度を支配すると考えられる炭材と還元鉄の接触状態や量的・幾何学的配置などの確率的メカニズムを明らかにするためにモデル実験を行っている。Fig.27は実炉で想定される両者の接触状態をモデル化したもので、浸炭凝集が速やかに起きる条件を明らかにしようとしている。

熱力学・物性・状態図データベースの構築：製鉄技術の革新的発展に不可欠な熱力学的データ、物性データを整備し、データベース化する研究が始まっている。

4) 第4分科会（研究機関：東北大、名大、NKK、住金）

複雑系反応器である高炉は、炉内で多元系多相反応が交錯して生じるため、不安定化しやすく、また、影響因子の定量的効果が明確でない。これを解明するため、計算機上に仮想新製鉄法システムの部分反応モデルと全体モデルを構築し、プロセス変数に及ぼす相互の影響について解析する。なお、これを各分科会の研究成果の評価と方向付けを的確に行うツールとしても利用する。

エネルギー半減製鉄プロセスの影響因子解析：低温高速反応場を新多流体モデルとして捉え、多流体（気、液、粉、固）間の流動、反応、伝熱などエネルギー半減コンパクト高炉に影響する因子について解析する。Fig.28は三次元数学モデルによる炉内温度分布計算の一例である。三次元的な特徴は羽口先で見られ、高温燃焼帯が飛び石状に形成されているのがわかる。

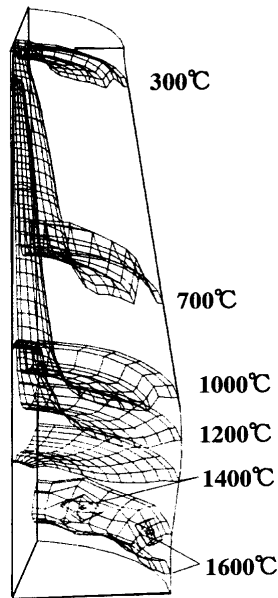


Fig. 28. Calculated temperature distribution of 3-D simulation.

熱移動と相変化連成系のマイクロ反応解析：鉬石の新しい低エネルギー接合プロセスの構築を目標に、接合局部の熱移動、相変化、反応を連成させたマイクロプロセスモデルの研究が実験、モデル両面から進められ、良好に接合が進行する鍵は界面現象にあることが明らかになりつつある。

高酸素、高水蒸気燃焼域のマクロ反応解析：エネルギー半減コンパクト高炉について羽口先燃焼を適正に維持するという観点からマクロプロセス解析が行われている。その結果、羽口先風速は微粉炭の燃焼よりもむしろ炉芯の着熱確保、荷下がり確保、コークスの粉化抑制、などの点から決定されるべきことがわかってきた。

充填層における広域・低温・高速燃焼の解析：コークス充填層内の反応と運動を局部モデルで捉え、装置の幾何学的形状や配置が反応、伝熱、粒子の劣化挙動、燃焼場の形状と安定性、などに及ぼす影響について実験的、理論的に解明する。一例として、粒子の集合破碎理論をコークスの粉化速度モデルに適用し、衝撃条件とコークス性状だけから任意の部位における粒度分布の経時変化が予測できるようになってきた。

5. 近い将来への展望

環境問題は多種類の問題を抱えているが、中でも炭酸ガス問題は、鉄鋼業が石炭ベースのエネルギー多消費型産業である限り、その存続にかかわる重大な問題である。1997年の地球温暖化防止京都会議の議定書は2008年から5年間の温室効果ガスの年平均排出量を、1990年に比べ日本に6%（先進国全体で5%）削減することを義務付けている。この目標を達成するためには、鉄鋼業、特に製鉄プロセス

における炭酸ガス放出削減が必須の条件である。この問題を中心に当面環境問題全般に製鉄分野で取り組むべき問題として、次のような項目が考えられる。

- 1) 製鉄技術の改良による効率改善（高炉炉心の活用等）
- 2) スクラップ使用による使用エネルギー低減と炭酸ガス放出削減
- 3) 高炉のスラグ比の低減による効率改善
- 4) 水素系エネルギーの使用可能性の検討
- 5) 結晶水を含有する低品位鉬の活用技術
- 6) プラスチック類の処理による環境保全への貢献
- 7) 焼結プロセスからのダイオキシン放出削減
- 8) 高炉法の優れた充填層プロセス技術の転用
- 9) 他産業との共生によるエネルギーのカスケード利用
- 10) 製鉄所の低レベルエネルギーの民生利用

製鉄プロセスの研究は上記以外にも、未解明の問題が数多く残されており今後の技術開発が期待されている。特に、環境問題の解決には、従来の研究の延長線から遠く離れているような研究とも、場合により、幅広く結びつく必要があり、また、エネルギー問題に代表されるようにシステム全体として効果を評価することが要求されている。

6. まとめ

共同研究を中心にして、わが国製鉄分野における極く最近の基礎研究を振り返ってみた。1950年代の熱力学的研究、1960~70年代の速度論的研究、1970~80年代の化学工学的研究、そして、1990年代の炉工学的研究、と基礎的蓄積を消費しながら少しずつ応用的な色彩を強めていった製鉄研究は、2000年代に再び基礎へ回帰するかのように見える。それは、物性の重視であり、これまでにない新しい手法を用いた状態図などの熱力学的研究であり、結晶構造学的反応論であり、マイクロ移動現象論であり、色々なスケールですべてを見通せる数学モデルであったりしている。それは環境や劣質鉬石への対応はこれまでと次元を異にする困難な問題であり、プロセスそのものの変革がせまられており、そのためには、過去の蓄積や異分野からの借り物だけではブレイクスルーできないからである。本文で述べた科技厅プロジェクトもそうであるが、2001年度に発足する、難焼結性鉬石の事前処理を目的とした「多孔質メソモザイク組織焼結」研究会も、その視点なくしては成功しないであろう。分野を挙げていっそうの努力が要求される。

文 献

- 1) A.Rist and N.Meysson: *J. Met.*, **19** (1967), 50.
- 2) B.I.Kitaev, Y.G.Yaroshenko and V.D.Suchkov (translated from the Russian by M.M.Page and H.Simons): *Heat Exchange in Shaft Furnace*, ed. by P.A.Young, Pergamon Press, Oxford, (1967).
- 3) *Blast Furnace Phenomena and Modelling*, ed. by Y.Omori, Elsevier

- Applied Science Pub. Ltd., London, (1987).
- 4) 魅力ある製鉄技術を求めて，製鉄部会製鉄技術検討会編，日本鉄鋼協会，東京，(1993).
 - 5) 高炉炉下部における移動現象，充填層中の気・固・液移動現象部会編，日本鉄鋼協会，東京，(1992).
 - 6) 高炉内における4流体の流動と伝熱，4流体の移動現象研究会編，日本鉄鋼協会，東京，(1996).
 - 7) Advanced Approach to intelligent Agglomeration—新たなる鉱石接合技術へのプロローグ—，新塊成鉱の基礎研究会編，日本鉄鋼協会，東京，(1999).
 - 8) 石炭の加熱下現象と理論モデル—コークスプロセスの新たな展開—，新コークスプロセス工学研究会編，日本鉄鋼協会，東京，(1997).
 - 9) 高炉炉下部機能強化研究会第7回研究会：私信，(2000).
 - 10) Advanced Pulverized Coal Injection Technology and Blast Furnace Operation, ed. by K.Ishii, Pergamon-Elsevier Science Ltd., Oxford, (2000).
 - 11) エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製錬反応に関する研究，科学技術庁振興調整費による科学技術総合研究第2回合同分科会：私信，(2000).
 - 12) エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製錬反応に関する研究，科学技術庁振興調整費による科学技術総合研究第3回合同分科会：私信，(2000).