

特別講演

□第177回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演
(2019年3月20日)

資源・環境調和型鉄鋼プロセスの 基礎研究

Fundamental Studies on Iron and Steel Processing
in Consideration of Resources and Environment

碓井建夫 大阪大学
名誉教授
Tateo Usui



*脚注に略歴

1 はじめに

大学卒業から50年、すなわち大学院に進学して、本格的に研究の道を歩み始めてから丁度半世紀を経た節目の年に、お陰様で、日本鉄鋼協会の学術における最高の賞である西山賞を受賞しました。多くの恩師・諸先輩方のご指導、ご鞭撻、同僚・研究室のスタッフのご協力、ご支援、卒業生のご研鑽の賜物と感謝しています。

ここでは、学協会の運営、産官学共同研究への参画 (Table1) などにも触れつつ、50年間のライフワークの要点を述べたい。なお、タイトルで鉄鋼製錬とせずに鉄鋼プロセスとしたのは、酸化鉄のガス還元という固／気反応の縁で、鋼のガス浸炭の研究にも関与した (Table1中の2002~2010) ことによっている。

2 略歴と初期の研究

1965 (S40) 年3月に大阪府立茨木高等学校を卒業、同年4月に大阪大学工学部冶金学科 (第1志望は建築学科; 趣味の工作、設計より) に入学。教養課程で図学と設計製図を受講し、図学のノート講義の立体幾何に感銘を受け、いい評価もいただいた近江宗一教授が、1967 (S42) 年7月に新設の冶金学科第11講座 (冶金設備工学講座; “設計のできる冶金屋を育てる研究室”との案内) に配置換えとなられ、筆者の上記第1志望のような漫然としたイメージと既に学びつつあった冶金学の接点であろうとの思いから、直ちに門を叩いた。(Ramsey著の古典流体力学の数百頁に及ぶ英文専門書が貸

与され、1日1頁の解読が課された。その後、このレポートは修士課程進学後の自主科目で単位認定を受けた。) 1968 (S43) 年4月に研究室正式配属になり、「高炉や転炉内の輸送現象解析」もあり、前者が希望であったが、近江教授より「円管内の脈動流れ」のテーマが与えられ、実験装置の製作とデンマーク製熱線風速計の英文マニュアルの解読に着手し、1969 (S44) 年3月に卒業。同年4月より大学院 工学研究科 冶金学専攻 修士課程に進学し、同テーマの推進により、1971 (S46) 年3月の修士課程の修了前後に、2回、日本機械学会関西支部にて「普通講演」を行った。同年4月より博士課程に進学し、円管内脈動流れについて空気と水の圧力、速度の測定と理論解析を引き続き行い、博士課程3年次の年に同学会の本部・各支部で5編の「論文講演」(フルペーパーを事前提出して、「論文講演」としての審査を受け、合格すると、講演時に事前質問にも応える。参考:「普通講演」後に論文投稿してもよいが、いずれにしても、投稿前の「講演」が義務付けられていた) 発表を行い、2年程度の期間を経て、「日本機械学会論文集」に順次掲載^{1,5)} されるとともに、「第2報 乱流の場合の理論」²⁾ を中心とした5報の研究成果に対して1977 (S52) 年4月、同学会より日本機械学会賞が授与された。この研究と並行して、脈動流れによる酸化鉄ペレットの還元促進の机上計算も行っており、1973 (S48) 年12月に「鉄と鋼」に2報^{6,7)} 掲載された (脈動流れ下の還元速度の計算から、“収支抵抗”の必要性が判明し、定常流れ下の還元計算でも1報を執筆)。同月の学位論文の発表会時点での掲載論文数はこの2報だけで、教室内の決まり事には1報不足とのコメントもあったが、機械学会の内容だけで充分足りているとのことで、1974 (S49) 年

* 1969年大阪大学工学部冶金学科卒業、1974年同工学研究科博士課程修了 (工学博士号取得) 後、同大学工学部 助手、講師、助教授、教授を経て2010年定年退職。直ちに福井工業大学に教授として2年間奉職。2012年より5年間大阪大学接合科学研究所招聘教授。2013年よりブラジル・オーロプレット連邦大学客員教授。

Table1 List of Main Collaborative Research Projects joined.

	〔主査（敬称略）〕	筆者の役割
1978～1982	日本鉄鋼協会・日本金属学会・日本学術振興会 鉄鋼基礎共同研究会 高炉内反応部会〔東北大・大森〕 山	委員
1988～1992	日本学術振興会 製鉄第54委員会 還元反応検討WG〔九大・小野〕	委員
1989～1993	特定基礎研究会 充填層中の気・固・液移動現象部会〔東北大・八木〕	委員
1991～1994	基礎研究会 鉄鋼業における炭酸ガス抑制対策研究部会〔東大・小宮山〕 C グループリーダー・委員	
1991～1994	共同研究会 製鉄部会 製鉄技術検討会〔東北大・徳田〕 山	委員
1993～1996	特定基礎研究会 4流体の移動現象研究会〔東北大・八木〕 山	委員
1995～2000	高温プロセス部会 還元反応研究グループ〔九大・小野・村山〕	委員
1995～2000	高温プロセス部会 炭酸ガス抑制製鉄プロセス研究グループ〔阪大・碓井〕	
1996～1999	新塊成鉄の基礎研究会〔北大・石井〕①	幹事・WG世話人・委員
1997～2000	高炉下部機能強化研究会〔東北大・八木〕	幹事・委員
1997～2002	鉄鋼業環境保全技術開発基金 焼結排ガス中ダイオキシン抑制対策技術（SDD） 研究会〔東北大・葛西〕 山	委員
1999～2004	科学技術庁－文部科学省 科学技術振興調整費 総合研究 エネルギー半減・環境 負荷ミナマムを目指した高炉の革新的製鉄反応に関する研究〔北大・石井〕	委員
2000～2003	高温プロセス部会 鉄鉱石－ガス－炭素間反応研究グループ〔名工大・井口〕	委員
2000～2003	高温プロセス部会 炭酸ガスミナマム製鉄研究グループ〔阪大・碓井〕	
2000～2002	日本学術振興会 製鉄第54委員会 21世紀製鉄研究会〔九大・清水〕	委員
2000～2001	難焼結性鉄鉱石の塊成化プロセス工学調査研究会〔阪大・碓井〕②	
2001～2004	多孔質メソモザイク組織焼結研究会〔阪大・碓井〕 山 ③	
2002～2005	CO ₂ 発生ミナマム化を目指した高炉限界現象の制御研究会〔九大・清水〕	委員
2002～2010	大阪府立産業技術総合研究所 大阪府中核的研究事業 省エネルギー型新規熱処 理法の開発に関する研究 等 推進委員会 委員長	
2003～2006	日本学術振興会 製鉄第54委員会 バイオマスウェイト高度利用研究会 〔京大・岩瀬〕	委員
2003～2006	高温プロセス部会 製鉄プロセスにおけるスクラップの有効活用方法 研究グループ〔阪大・中里（小野）英樹〕	委員
2005～2008	複合造粒・層設計焼結研究会〔東北大・葛西〕④	副主査
2008～2012	グリーンエネルギー製鉄研究会〔北大・柏谷－東大・月橋〕 山	委員
2009～2013	低炭素焼結技術原理の創成研究会〔東北大・葛西〕⑤	副主査
注：記載のないものは、母体は「日本鉄鋼協会」		
山：日本鉄鋼協会より「山岡賞」（共同研究）受賞		
アンダーライン：塊成鉄製造に関する研究会		

3月に無事、「円管内脈動流れとそれによる酸化鉄ペレット還元反応促進効果に関する基礎的研究」のテーマで工学博士の学位を得た。当時、冶金学教室では、コース博士の年限内の学位の取得は、筆者が初めてとのことで、現在の期間短縮などは思いも及ばない時代であった。ここで、冶金学教室と表現したのは、1896（M29）年5月（父の誕生年月と一致し、父50才の時の子ゆえ、筆者にとって年代計算も容易）の官立大阪工業学校設立から始まる工学部の歴史⁸⁾で、現在に至るまで最も教室名の改称が多く、どの時期にどんな名称か、いつ

2学科に分かれて、さらに改称し、いつ一教室に戻ったか煩雑であるという事情による。

博士課程修了後の1974（S49）年4月より、大阪大学工学部にて助手に任用され、1983（S58）年1月講師、1987（S62）年4月助教授を経て、1995（H7）年11月教授に昇格。その間、近江教授は1986（S61）年3月に定年退官、その後、講座名は「反応制御工学」に改称され、1988（S63）年11月、森田善一郎教授が「鉄冶金学講座」から「反応制御工学講座」に配置換えとなられ、1990（H2）年4月から2年間、第38代日本鉄鋼

協会会長も務められた後、1994 (H6) 年3月に定年退官。その後、1997 (H9) 年4月の大学院重点化に伴い、筆者は「材料エネルギー理工学講座 (反応プロセス工学領域)」担当となった。教室主任関係では、材料開発工学科長を2回、応用理工学科長を1回、退職直前の2年間マテリアル生産科学専攻長を務めた。また、2002 (H14) 年6月～8月 (70日間)、文部科学省短期在外研究員として、ドイツRWTHアーヘン大学に滞在し、“鉄鋼プロセスにおけるCO₂削減に関するミニシンポジウム”の開催と、ヨーロッパ各地の大学・研究機関訪問ならびに研究討論を行った。2010 (H22) 年3月定年退職、同年4月大阪大学名誉教授の称号を授与された。

2010 (H22) 年4月～2012 (H24) 年3月の2年間、福井工業大学工学部機械工学科に教授として勤務 (「工業熱力学」の講義では、学生時代に学んだ「化学熱力学」を復習しながら、機械系と材料系での対象の違いと数式の扱い方の違い、という2点に興味を持ちつつ、“教えることは2度学ぶこと”も実感した)。2012 (H24) 年4月～2017 (H29) 年3月の5年間、大阪大学接合科学研究所より招聘教授の称号付与。また、2013 (H25) 年9月より半年間、ブラジル連邦共和国・オーロプレット連邦大学 (UFOP = Universidade Federal de Ouro Preto ; 1876年にSchool of Minesとして創設) に、Assis教授の招きにより客員教授として滞在し、教育・研究交流を開始した。その後も、2014年5月にポルトアレグレにてABM (ブラジル

金属学会) 主催のSteelmaking Seminar – Internationalに基調講演・パネラーとして招かれ、直前の1ヶ月をUFOPに滞在し、同大学内に設置された材料系連合大学院: REDEMAT (Rede Temática em Engenharia de Materiais) におけるシンポジウム参加・講演発表や集中講義を行うなど、折々の物理的な交流とインターネットによる交流を続けて、現在も日伯の懸け橋を担っている。

3 講演項目と一部概要

2006年3月の本会学術功績賞受賞時の「特別講演」で報告した研究成果は、前報「ふえらむ記事」⁹⁾に掲載済みであるので、その項目はTable2に列挙 (出典も明記) し、そこに含まれなかったもの、およびそれ以降の主な研究成果について、概要を述べたい。ただし、最近の研究は従前の研究と関連して発展させているので、重複する部分もある。

3.1 塊成鉱のガス還元反応モデル

1994年に「鉄と鋼」誌上で解説: 「塊成鉱のガス還元速度論 (その1) 塊成鉱のガス還元反応モデル」³⁸⁾として、当時までの知見を詳述しているため、2章と関連して収支抵抗、酸化鉄ペレットに対するガス還元モデルについて振り返るとともに、焼結鉱に対する新規6界面モデルの概要を述べる。

Table2 Research Topics in the Previous Report⁹⁾ on Special Lecture for Gakujutsu Kouseki Prize.

- (1) 焼結プロセス—褐鉄鉱の使用—〔鉄鉱石予備処理: 塊成化〕^{10, 11)}
- (2) 塊成鉱の被還元性に及ぼす気孔径の影響〔高炉シャフト部での気固反応〕¹²⁾
- (3) 酸化鉄の被還元性に及ぼすスラグ浸透の影響〔高炉軟化・融着帯での気固液反応〕^{13, 14)}
- (4) 初期乾燥充填層の液流れ挙動とホールドアップ推算式〔高炉滴下帯〕^{15, 16)}
- (5) 酸化性ガスを利用したFe-C-Si合金のC, Siの酸化挙動〔溶鉄予備処理〕¹⁷⁾
- (6) 溶鉄のCa脱硫・脱酸平衡〔製鋼〕¹⁸⁾
- (7) 溶融鉄合金中窒素の解離反応速度〔2次精錬〕¹⁹⁾
- (8) 鉄スクラップ中トランプエレメントの蒸発除去〔鉄スクラップ処理〕^{20, 21)}
- (9) Fe-Cu系混合スクラップからのFe, Cuの分離・回収〔廃棄物の再資源化〕²²⁻²⁴⁾
- (10) 石炭乾留ガスによる酸化鉄の予備還元〔溶融還元プロセスの予備還元〕²⁵⁻²⁸⁾
- (11) 新規炭材内装塊成鉱の開発〔石炭乾留から着想した(10)の関連発展研究〕²⁹⁾
- (12) 木質系バイオマスを用いた酸化鉄の還元〔(11)の展開研究〕³⁰⁾
- (13) 高温水素含有混合ガスからの水素分離材料の開発〔排ガス等の再資源化〕³¹⁾
- (14) 燃焼過程におけるダイオキシン類の生成と抑制〔鉄鉱石焼結プロセス、廃トランス再資源化、ゴミ処理等〕³²⁻³⁵⁾
 - a) 高温燃焼過程におけるダイオキシン類生成³³⁾
 - b) ダイオキシン類生成濃度に及ぼす塩素源および塩素形態の影響³²⁾
 - c) 燃焼排ガス水中インジェクションによるダイオキシン類簡易除去³⁵⁻³⁷⁾

3.1.1 酸化鉄ペレットのガス還元モデル

(1) 一界面未反応核モデル^{6,7)}

気孔率のあまり大きくないペレットのガス還元では、反応がトポケミカル（同心球状）に進行し、未反応核モデルが適用できる。酸化鉄ペレットに対して、当初、化学反応律速、粒子内拡散律速などの単一の律速過程を当てはめる研究報告があったが⁶⁾、森山ら³⁹⁾、Spitzerら⁴⁰⁾により、ガス境膜内拡散、粒内拡散、化学反応の3過程の混合律速とする解析が確立され、さらにClair⁴¹⁾は反応管内の還元ガス流に注目してthe resistance due to the rate of gas flow（のちに原ら⁴²⁾はこれを収支抵抗と表現した）を3過程の混合律速に付加した。ただし、収支抵抗の必要性については、支持する報告⁴²⁾と支持しない報告があり、定かでなかった。

その後、筆者ら^{6,7)}は酸化鉄ペレットの脈動流れ下の還元速度の計算において、脈動の周波数・振幅を極限まで増大させた場合、反応管内に供給された水素流量（mol H₂/s）以上の還元速度（mol H₂/s）になることから、“収支抵抗”の必要性が判明した。一界面未反応核モデルの模式図をFig.1³⁸⁾に示すが、ガス境膜内拡散、粒内拡散、化学反応の3過程の混合律速とする数式については、文献を参照されたい^{6,38)}。これを用いた定常流れ下の還元計算でも、Fig.2⁶⁾に示すように、高流量では、収支抵抗を考慮しても（実線）考慮しなくても（破線）、水素還元速度 $-n_{H_2}$ （mol H₂/s）にあまり差がないが、低流量域では収支抵抗を考慮しない場合、不自然な結果となる。すなわち、流量を0としても、還元が進行する計算結果が得られる。これは、ガス境膜内拡散を表す無次元数であるシャーウッド数 $Sh = 2r_0k_f/D$ は層流域の単一球に対して次式で表され

$$Sh = 2 + B \cdot Sc^{1/3} \cdot Re_p^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

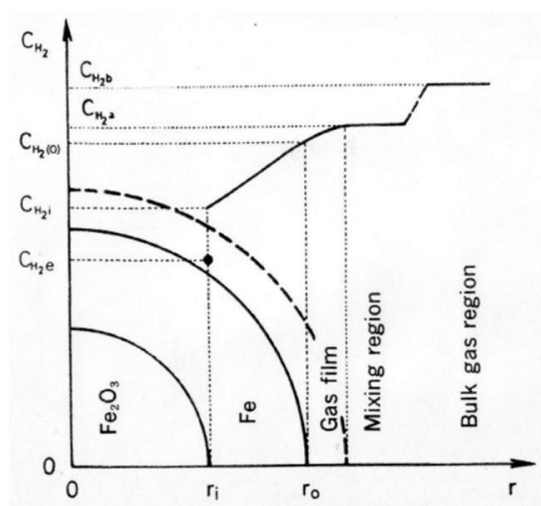


Fig.1 Gas concentration distribution profile of the unreacted-core shrinking (UCS) model for one interface³⁸⁾.

右辺第1項の2は、無限の空間におかれた単一球への分子拡散による物質移動の寄与を表す項⁴³⁾であり、現実の反応管は有限、その中の水素量も有限であることから、不自然な結果が得られている。これに対して、収支抵抗を考慮した計算では、流量が低くなるほど還元初期の値が平衡値における最大還元速度 $-n_{H_2 \max}$ に近づくという合理的な結果が得られる。ここで、B：定数（Frösslingの実験結果⁴⁴⁾：0.552、Ranz & Marshallの実験結果⁴⁵⁾：0.60、筆者らの理論解析⁴⁶⁾：0.654、筆者らの実験結果⁴⁷⁾：0.58）、D：拡散係数、 k_f ：ガス境膜内物質移動係数、 Re_p ：粒子径基準のレイノルズ数、 r_0 ：ペレット半径、Sc：シュミット数。

その後、反応管径と流量によって収支抵抗の寄与の程度が異なることを実験により明らかにしたが、詳細については文献48)を参照されたい。

(2) 3界面未反応核モデル^{38,49)}

ヘマタイト（h）のガス還元反応がトポケミカルに進行する場合、最大でマグネタイト（m）、ウスタイト（w）、鉄の4相がFig.3（a）のように生成することを数式モデルで表現したもので、実験室規模の還元反応や高炉、シャフト炉内の固気還元反応に適用されている⁵⁰⁾。

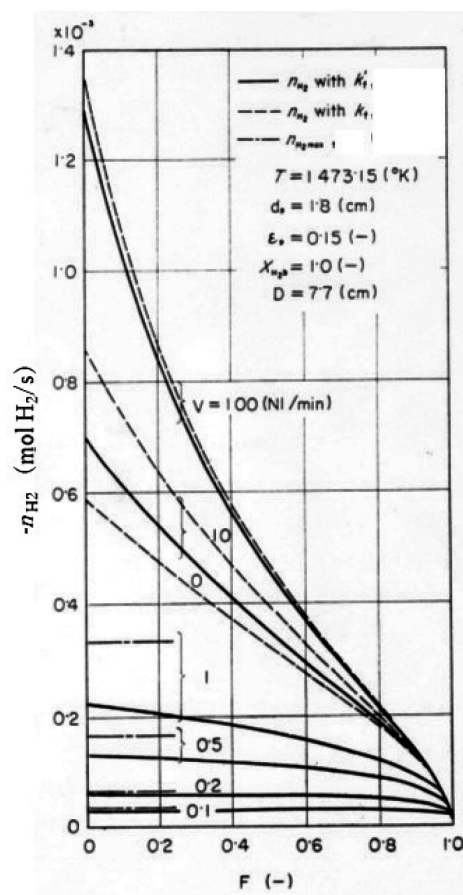


Fig.2 Relation between $-n_{H_2}$ and F at a given flow rate V .
 F : fractional reduction

(3) 多段反応帯モデル^{38,51)}

ウスタイトペレットの鉄への還元のような一段の反応において、ペレットが多孔質な場合、反応帯が生成する。このような固気反応に対する一段の反応帯を考慮したモデルとして、中間モデル⁵²⁾やグレインモデル^{53,54)}などが報告され、筆者らもウスタイトペレットの鉄への還元実験を行い、その数式モデルを検討した⁵⁵⁾。その結果、中間モデルと類似の擬定常近似解析により、十分な精度で、還元速度と粒子内の反応挙動を表せることが明らかになった。

実際の酸化鉄ペレットでは、還元反応は多段階の反応帯を形成しながら進行する。還元途中の試料の断面観察を踏まえて、Fig.3 (b) に示す「多段反応帯モデル」⁵¹⁾が提唱された。

この数式モデルでは、各反応帯に対して中間モデルと類似の式を適用して連立して解析している。

(4) 固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル⁵⁶⁾

塩基性ペレットでは還元後期にウスタイト微粒子の周りを緻密な鉄層が取り囲み、被還元酸素の固相内拡散が反応を律速して、還元の進行が非常に遅くなる。この現象を取り込んで、Fig.3 (c) に示す「固相内拡散を考慮した多段反応帯モデル」⁵⁶⁾が提唱され、各種実験条件において、(3) および (4) のモデルとの比較・検討がなされた⁵⁷⁾。

(5) 固相内拡散を考慮した3界面モデル^{58,59)}

3界面未反応核モデルにおいて、肉眼で鉄相と見做していた領域中に、顕微鏡観察でウスタイト微粒子の周りを緻密な鉄層が取り囲んで鉄相と見立てていた部分が存在していたの

で、(4) で述べた固相内拡散の影響は非常に大きいため、この効果だけを付加してFig.3 (d) に示す「固相内拡散を考慮した3界面モデル」を提唱した。塩基性ペレット単一粒子の水素還元実験結果との比較をFig.4に示す。なお、各種水蒸気分圧の H_2 - H_2O 混合ガスによるペレットBHの還元データと本モデルおよび固相内拡散を考慮した多段反応帯モデルとの比較検討結果については文献60を参照されたい。また、自溶性ペレットのシャフト炉内での還元遅れを、本モデルにより模擬した移動層における計算結果をFig.5に示す⁶¹⁾。炉の出口 $z=0$ において、3界面未反応核モデルに従う酸化鉄ペレットではちょうど還元が終了する計算条件下で、固相内拡散による反応停滞が起こるペレットでは、ウスタイト微粒子径(半径 r_c)の増加とともに、炉出口から排出されるペレットの還元率が低下していくさまが見て取れる。

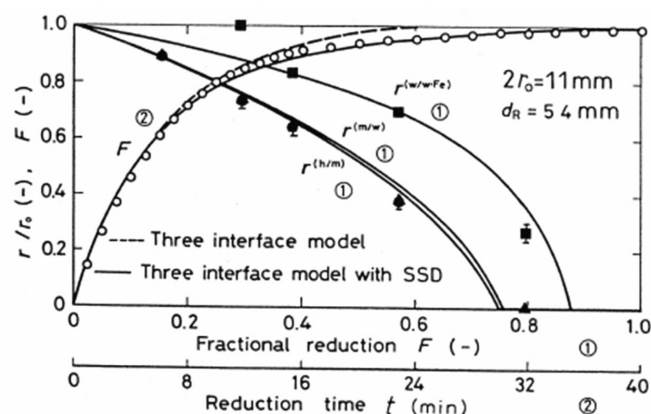


Fig.4 Variation of boundary radii with fractional reduction ($r-F$) and reduction curve ($F-t$) for the fluxed pellet³⁸⁾ [$T = 1273$ K, $V_{H_2} = 10$ L/min (s.t.p.)].

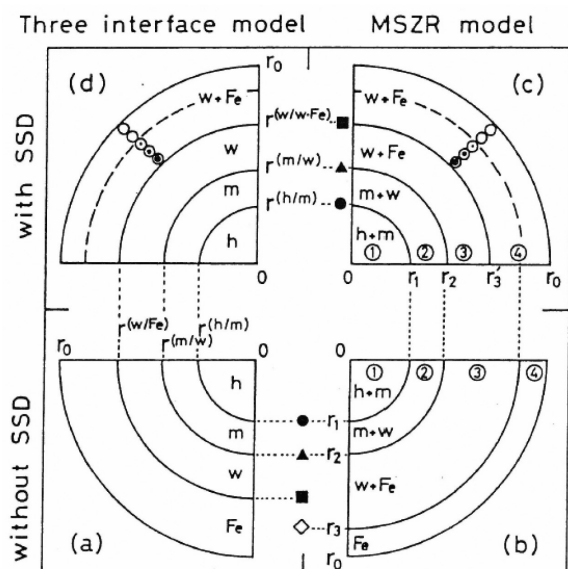


Fig.3 Comparison of four reaction models:³⁸⁾ (a) Unreacted-core shrinking model for three interfaces, (b) Multi-stage zone-reaction (MSZR) model, (c) MSZR model with considering solid-state diffusion (SSD), (d) Three interface model with considering SSD. (h: hematite, m: magnetite, w: wustite)

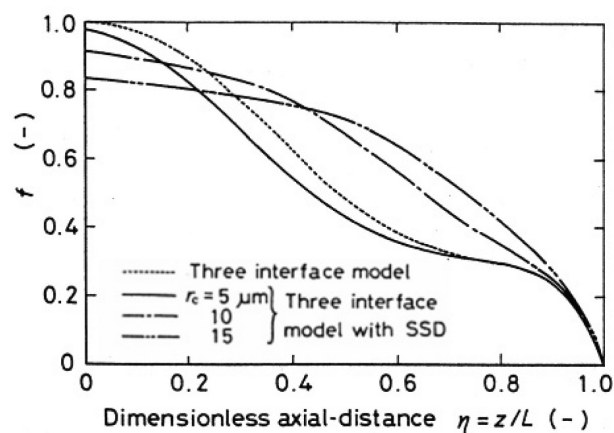


Fig.5 Variation of local fractional-reduction f in a moving bed of fluxed pellets with axial distance z ;⁶¹⁾ [$T = 1273$ K, $V_{H_2} = 400$ L/min (s.t.p.), Reactor diameter: $d_R = 83$ mm, Pellet diameter: $2r_0 = 11.2$ mm, Effective length of reactor: $L = 1.5$ m, Pellet feed rate: $V_s = 0.56$ kg/min, Void fraction of moving bed: $\varepsilon_b = 0.54$].

3.1.2 焼結鉍のガス還元モデル

(1) 3界面未反応核モデル

当初、焼結鉍のガス還元に対しても、3界面未反応核モデルを適用して、モデル中の速度パラメータ値も求めてきた。実験に用いた実機焼結鉍試料の性状を Table3 に示す⁶¹⁻⁶⁷⁾。還元ガスとして CO-CO₂-N₂ 混合ガスを用いた。結果の一例を Table4 に示す⁶²⁾。この速度パラメータ値を用いて、Fig.6 に破線で示す温度・ガス組成を高炉に模擬した実験条件の下で、還元曲線を求めたところ、Fig.7 の点線で示した計算値が得られ⁶¹⁾、実線で示した実測値とのずれが認められた。これを報告した 1997 年当時、4 成分系カルシウムフェライトの還元についての認識がなく、すべて酸化鉄であると見なした解析であったためと考えられ、新たなモデルの必要性を感じていた。

(2) 焼結鉍のガス還元挙動

同様に、還元ガスとして CO-CO₂-N₂ 混合ガスを用いた。N₂ 濃度は 55 vol % 一定とし、還元ガス比： $GR = V_{CO} / (V_{CO} + V_{CO_2}) = p_{CO} / (p_{CO} + p_{CO_2})$ を適宜変更した。ここで、 p は分圧、 V は流量を表し、総流量は 10 L/min (s.t.p.) 一定とした。Fig.8 に $GR = 0.20$ 一定とし、ヘマタイトからマグネタイトへの還元段階において、途中で還元温度を上昇した場合の還元率の時間変化を示す⁶⁴⁻⁶⁶⁾。試料は組成のばらつきを緩和するために、0.5 g に砕いた試料を 10 個集めて、1 サンプルとした。Fig.8 (a) から、還元温度 $T = 723$ K では、還元率が 60 % 程度で停滞するが、1173 K まで昇温していくと、昇温につれ、再び還元が進行し、還元率が 115 % 程度まで上昇している。Fig.8 (b) には 973 K で還元後、1173 K まで昇温した結果を示しているが、類似の還元挙動が見られる。この図から、10 個集めて、1 サンプルとしても、試料のばらつきは非常に大きく、Fig.8 (a) のように昇温後、100 % を超えることもあ

る。焼結鉍製造の際の冷却段階で生成される鉍物相に及ぼす酸素分圧の影響について、Hsieh ら⁷¹⁾ が実験室的に研究しており、その結果から判断すると、焼結機内で酸素分圧がある程度高いところでは、マグネタイト相とスラグ相が少なく 4 成分系カルシウムフェライト相とヘマタイト相が多いことになり、酸素分圧が比較的低いところでは逆になると考えられる⁶⁶⁾。この知見と Fig.8 (b) は合致して、973 K で到達した還元率が高い (ヘマタイト相の比率が高い) ものは、1173 K に昇温後の還元率も高い (4 成分系カルシウムフェライト相の比率が高い) 結果となっていることが分かる。還元が停滞した時の還元率を F_i と表示すると、各還元温度に対して Fig.9

Table4 Rate parameter values in the UCS model for three interfaces for reduction of Sinter B packed in a fixed bed with CO-CO₂-N₂ gas mixture⁶²⁾.

Rate parameters	Expression	Temperature range (K)
$k_c^{(h/m)}$	exp (0.676 – 2290/ T)	773 ~ 1073
	exp (19.3 – 22100/ T)	1073 ~ 1273
$D_e^{(m)}$	exp (–2.34 – 544/ T)	773 ~ 1273
$k_c^{(m/w)}$	exp (9.61 – 9460/ T)	973 ~ 1273
$D_e^{(w)}$	exp (–0.443 – 2110/ T)	
$k_c^{(w/Fe)}$	exp (11.8 – 13500/ T)	1073 ~ 1273
$D_e^{(Fe)}$	exp (0.508 – 971/ T)	

k_c : Chemical reaction rate constant (cm/s),
 D_e : Intra-particle effective diffusivity (cm²/s)

Table3 Chemical analysis and physical properties of the sinter used⁶²⁾.

(a) Chemical analysis (mass%)												
Sinter	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	(Fe ₂ O ₃)	(Fe ₃ O ₄)	(FeO)
A	57.08	5.07	8.78	5.46	1.91	1.37	0.83	0.36	0.102	(65.84)	(14.71)	(0.507)
B	56.95	6.11	9.25	5.33	1.97	1.40	0.31	0.68	0.123	(62.44)	(17.72)	(0.611)
(.) : calculated by an assumption ^{63, 68)}												
(b) Physical properties												
Sinter	SI		RDI		Apparent density		True density*					
	(%)		(%)		[g / (sinter-cm ³)]		[g / cm ³]					
A	90.4		31.3		3.8		4.59					
B	90.9		36.1		3.6		4.58					

SI : Shutter index, RDI : Reduction degradation index, * Calculated

のように纏められた⁶⁴⁻⁶⁶⁾。これより、 $GR=0.20$ においては、還元温度約1003 K以下では4成分系カルシウムフェライトは還元されず、 F_I は約0.7となった。Fig.10に例示したような、還元温度と還元ガス比を共に変えた実験から、4成分系カルシウムフェライトの還元が起こらない領域を求めた結果、Fig.11が得られ、4成分系カルシウムフェライト還元の可否の判定は微妙ではあるが、擬平衡線として次式を得た⁶⁷⁾。

$$T=1030-10.2GR-801GR^2 \quad (873 \leq T \leq 1023\text{K}) \quad \cdots (2)$$

ここで、擬平衡という表現を用いたのは、Fig.10に示すように $T=973$ Kにおいて還元ガス比 $GR=0.33$ から0.20に切り替えると、再酸化しているが、なかなか元の値までは低下せず、4成分系カルシウムフェライトの還元過程で、固溶していた成分の一部がスラグ相へ拡散するという報告⁷²⁾ から、完全な可逆過程ではないことを踏まえている。Fig.12には、本結果を含めた酸化鉄と4成分系カルシウムフェライトのCO-CO₂混合ガス還元の平衡図を示す。

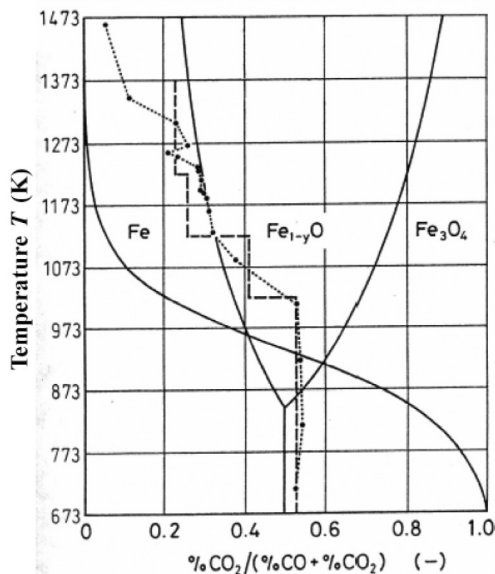


Fig.6 Stepwise dashed line shown in the equilibrium diagram of iron oxides reduction with CO-CO₂ gas mixture is previously reported experimental conditions which simulate blast furnace conditions⁶¹⁾. Dotted line shows a variation of gas composition with temperature measured in a blast furnace^{69,70)}.

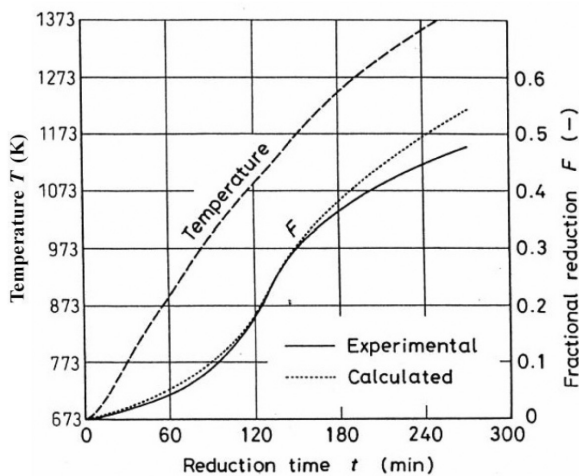


Fig.7 Comparison between measured and calculated reduction curves under simulated blast furnace conditions, shown in Fig.6 as the stepwise dashed line⁶¹⁾. The calculated reduction curve by the UCS model for three interfaces. Total flow rate: 20 L/min (s.t.p.), mole fraction of N₂ = 0.55 in CO-CO₂-N₂ gas mixture, Sinter B.

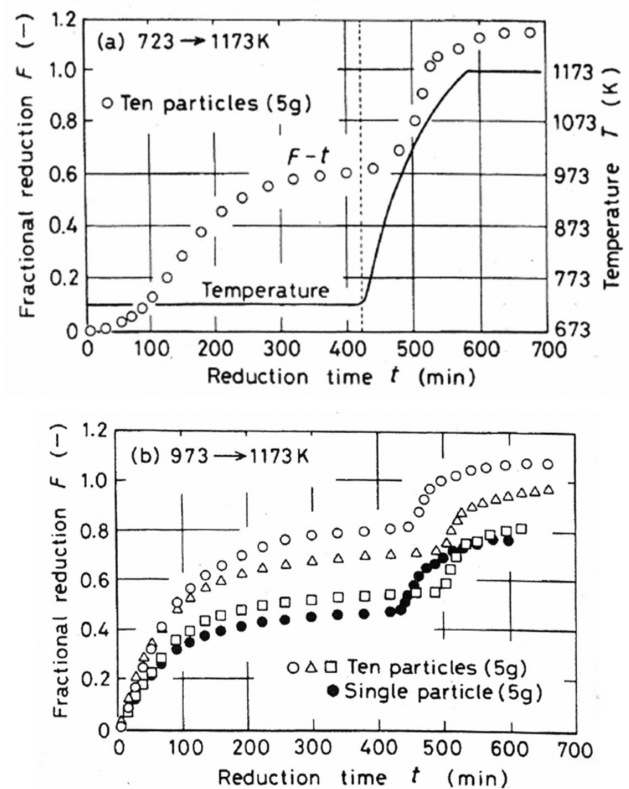


Fig.8 Reduction curves obtained at predetermined constant temperatures and then under rising temperature conditions up to 1173 K. [h → m, $GR = 0.20$, Sinter A]⁶⁵⁾.

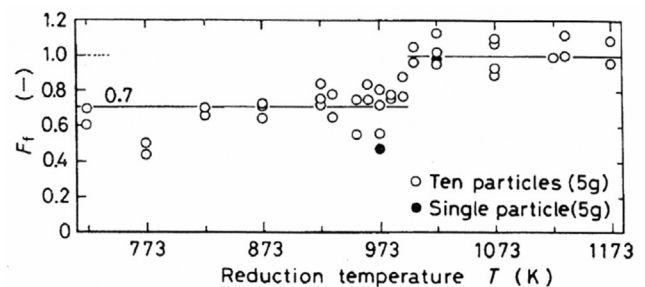


Fig.9 Final fractional reductions F_I as a function of reduction temperature. [h → m, $GR = 0.20$, Sinter A]⁶⁵⁾.

(3) 6界面未反応核モデル^{76,77)}

酸化鉄と4成分系カルシウムフェライトが混在した焼結鉱に対して、Fig.12の平衡図を念頭に、6界面未反応核モデルをFig.13のように作成した。これは、3界面未反応核モデルを拡張する形で、数式を組み立てるが、そこに含まれる化学反応速度定数と粒内有効拡散係数の評価が問題となる。Table4⁶²⁾に示した3界面未反応核モデルを適用して得られた値を、酸化鉄相に対してはそのまま用い、4成分系カルシウムフェライト相に対しては、対応する酸化鉄の場合の値の1/2と仮定した。Fig.7について再計算した結果をFig.14に示す。本モデルによる計算結果は、3界面未反応核モデルによる計算結果より、実験値に少し近づき改善されている。ただし、本モデルは、高炉内熱保存帯領域のウスタイト／鉄平衡

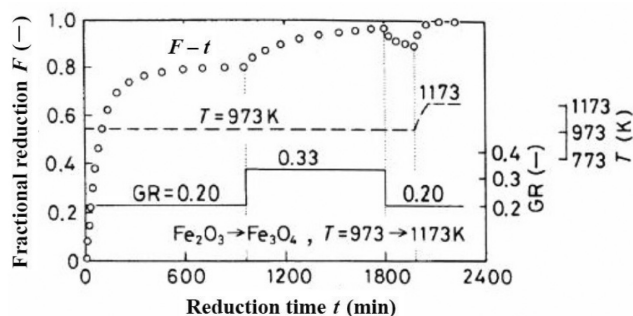


Fig.10 Long term reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature, and then under step rising and falling CO concentration and afterwards rising temperature conditions (Sinter A)⁶⁷⁾.

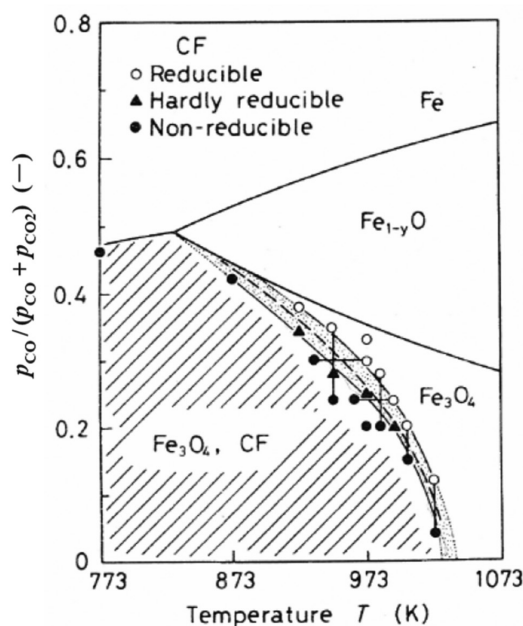


Fig.11 Irreducible region⁶⁷⁾ of quaternary calcium ferrite (CF) in commercial sinter (hatched region) and "quasi-equilibrium line" given by Eq.(2) (Dashed line).

付近で、還元反応の停滞が起こっている現象ならびにそこでは4成分系カルシウムフェライトのウスタイト段階 (CFw) から鉄段階 (CFf) への還元は起こらないことと関連して、ますます重要性が増大している。すなわち、一つは、SiO₂の還元阻害効果を、4成分系カルシウムフェライト中に取り込んで抑制できることから、4成分系カルシウムフェライトをより多く生成する焼結鉱製造の志向（これは、低品位鉄鉱石の活用に繋がる）と、もう一つは、高反応性コークスと高反応性焼結鉱の組み合わせによる熱保存帯温度低下の志向（これは、高炉の還元材比削減に直結する）に対して、高炉内での焼結鉱の還元速度の解析に本モデルが威力を発揮し得る。

3.2 炭材内装ペレットの還元^{29,30,78)}

筆者らは、鉄浴式溶融還元の前処理としての、石炭乾留（揮発分を取り除いて、チャーを鉄浴炉に投入することを前提）の生成ガスによる酸化鉄の予備還元（鉄浴炉に投入することを前提）実験を行ってきたが〔Table2中の研究項目 (10)〕、この知見から、部分乾留したチャーを炭材とする炭材内装塊成鉱を提案した〔同研究項目 (11)〕。また、炭材に木炭を用い、やはり部分乾留して用いた〔同研究項目 (12)〕。これらは、部分乾留する際の、乾留最高温度 $T_{c,max}$ を境に、その温度までは変化がないが、 $T_{c,max}$ を越えると残留揮発分の放出が始まり、固気反応により、還元が促進されることを明らかにした。部

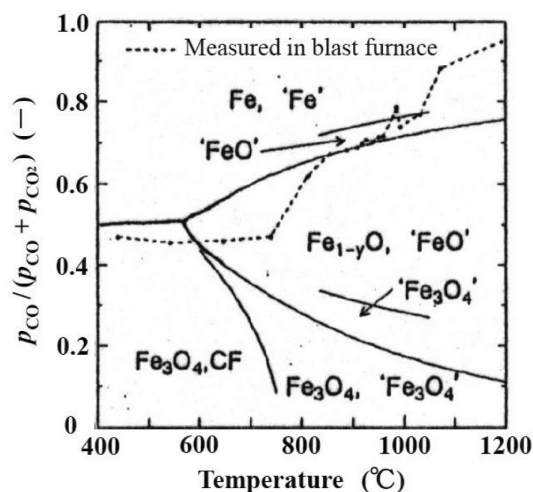


Fig.12 Equilibrium diagram of iron oxides and quaternary calcium ferrite (CF) reduction with CO-CO₂ gas mixture⁷³⁾ and a variation of gas composition with temperature in a blast furnace (-----)^{69, 70)}.

CF/'Fe₃O₄' reported by Usui, et al. [see Fig.11 and Eq.(2)]⁶⁷⁾, 'Fe₃O₄/'FeO' and 'FeO'/'Fe' reported by Maeda, et al.^{74,75)}.

Reduction steps of quaternary calcium ferrite :

CF (= 'Fe₂O₃') → 'Fe₃O₄' → 'FeO' → 'Fe', where, 'Fe₂O₃', 'Fe₃O₄', 'FeO' and 'Fe' are hematite, magnetite, wustite and iron stages of CF, respectively.

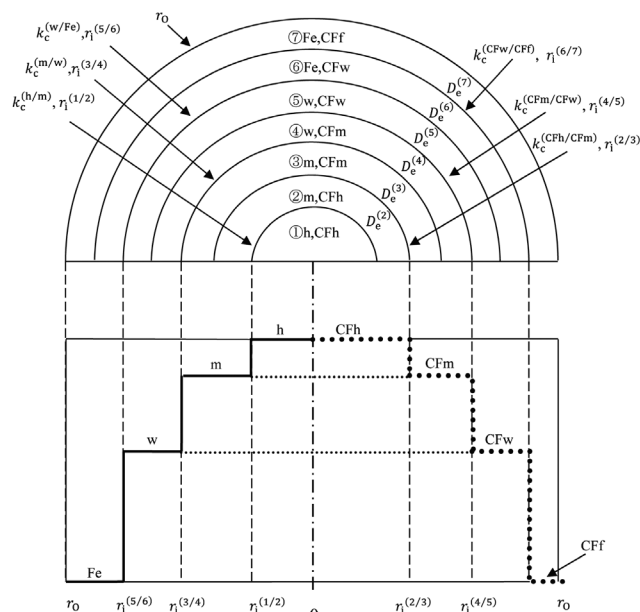
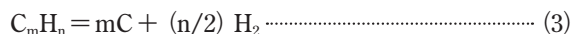


Fig.13 Schematic view of the unreacted-core shrinking model for six interfaces in the reduction stages from hematite, magnetite, wustite to iron both for pure iron oxide and quaternary calcium ferrite (CF) ; ⁷⁶⁾ the lower left and right separately show the concentration profiles for pure iron oxide and CF, for simplicity. Hematite, magnetite, wustite and iron along the reduction steps of iron oxide phases are expressed by h, m, w and Fe; in a similar way, the symbols CFh, CFm, CFw and CFf are abbreviations for hematite, magnetite, wustite and iron stages of CF, respectively.

分乾留木炭は、部分乾留チャーよりも反応性に富むことも明らかにした。総まとめ、および、炭材の反応性と乾留ガス（バイオガス）量相互の最適点などについても報告している⁷⁸⁾。

3.3 鋼のガス浸炭における省資源⁷⁹⁾

筆者らは、鋼のガス浸炭プロセスにおける炭化水素系ガスの省資源化に着目して、浸炭雰囲気ガスから、過剰となる水素を選択的に除去するトータルプロセスの開発に取り組んでいる。浸炭の化学反応は



であるから、Cが鋼の浸炭に使われただけ、 H_2 が余剰となるが、浸炭条件の安定化のために、浸炭炉内のガス雰囲気の制御が重要となる。通常の操業では、炭化水素系ガスを大量に流すことにより、所定のガス雰囲気に保っており、資源の過剰消費と炭酸ガスの多量排出を伴う。

基礎研究としては、Table2中の研究項目 (13) の水素分離材料の開発を行った³¹⁾。実験室規模の浸炭炉に水素を選択的に除去できるフィルター状のエレメントを取り付けた実験も、Table1中の2002～2010年に大阪府立産業技術総合研究所で実施している⁷⁹⁾。

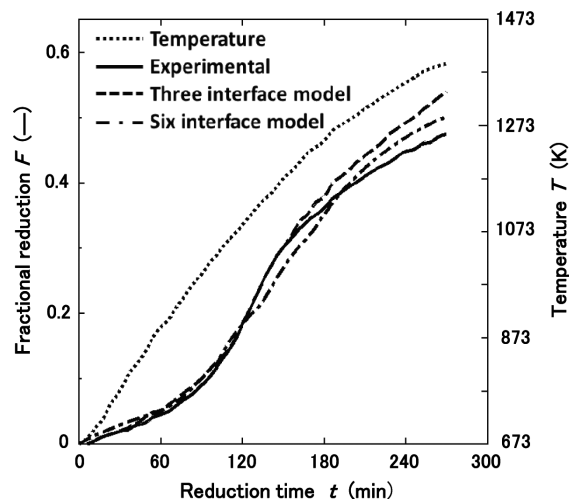


Fig.14 Comparison between measured and calculated reduction curves⁷⁷⁾ under simulated blast furnace conditions which is shown in Fig.6 as the stepwise dashed line. Total flow rate : 20 L/min (s.t.p.), mole fraction of $N_2 = 0.55$ in $CO-CO_2-N_2$ gas mixture, Sinter B.

4 おわりに

50年にわたる研究活動を、各位のご指導、ご鞭撻、ご協力、お励ましのお陰様で、恙なく進めることができ、感謝いたしております。大阪大学入学時の顛末は最初に述べましたが、色々な巡り合わせにより、今日に至りました。2006年の第4回世界製鉄会議では、丁度、本会理事・高温プロセス部会長を務める時期に日本開催となり、組織委員長ならびに実行委員長として、製鉄分野の産学協力の下、本会事務局の絶大なサポートも得て、文部科学省補助事業として、当時の過去最高の賑わいで、多彩な企画も加えて実り多い事業となりました。ご協力いただいた各位に、改めてお礼申し上げます。その後も現在まで、何とか大病もせず、現職を離れても現役を貫くことが出来ました。

最後に、ご指導いただいた、恩師、故近江宗一先生、故森田善一郎先生には心より御礼申し上げます。また、同僚で先輩の谷口滋次先生、後輩の井口 学先生、当時の研究室スタッフの小野英樹先生、小西宏和先生、長年研究をサポートいただいた、技術専門職員の柳井良夫様、川端弘俊様、後輩かつ「新日鐵（製鉄プロセス）共同研究講座」招聘教授の内藤誠章様、同講座特任講師の西村恒久様には、それぞれの場面で大変お世話になり、感謝申し上げます。当時の住友金属工業株式会社 技監で大阪大学 客員教授の丸川雄浄先生には、主にTable2中の研究項目 (14) を中心に、製鋼反応分野も含めて新たな切り口の研究に導いていただき、有難うございました。その受け皿などで、冶金学教室内の「材料エネルギー理工学大講座」にて、原茂太先生、田中敏弘先生にも大変お世

話になり、有難うございました。冶金設備工学、反応制御工学、反応プロセス工学と続いた研究室に在籍の卒業生、研究生など関係された皆様にも、ご協力に感謝いたします。

おわりに、実機焼結鉱試料等のご提供をいただいた新日本製鐵株式会社（現、日本製鉄株式会社）に謝意を表します。

参考文献

- 1) 近江宗一，碓井建夫：日本機械学会論文集，41（1975）342，546.
- 2) 近江宗一，碓井建夫：日本機械学会論文集，41（1975）347，2030.
- 3) 近江宗一，碓井建夫，布川道夫，平崎修一：日本機械学会論文集，41（1975）347，2043.
- 4) 近江宗一，碓井建夫，田中納美，外山雅雄：日本機械学会論文集，41（1975）349，2632.
- 5) 近江宗一，碓井建夫：日本機械学会論文集，41（1975）352，3542.
- 6) 近江宗一，碓井建夫：鉄と鋼，59（1973）14，1888；Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 16（1976）2，77.
- 7) 近江宗一，碓井建夫：鉄と鋼，59（1973）14，1902；Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 16（1976）2，85.
- 8) 高杉英一，阿部武司，菅真城 編著，碓井建夫：大阪大学の歴史，第3章，工学部編，大阪大学出版会，（2009），86.
- 9) 碓井建夫：ふえらむ，11（2006）8，503.
- 10) 中里英樹，米澤俊也，碓井建夫：鉄と鋼，89（2003）5，559.
- 11) H. Ono - Nakazato, K. Okada and T. Usui：ISIJ Int., 45（2005）4，569；鉄と鋼，92（2006）9，539.
- 12) A. Zulkhairi, 川端弘俊，中里英樹，碓井建夫：材料とプロセス，15（2002）4，730.
- 13) 中本将嗣，中里英樹，川端弘俊，碓井建夫：鉄と鋼，90（2004）1，1.
- 14) M. Nakamoto, H. Ono - Nakazato, H. Kawabata, T. Usui and T. Tanaka：ISIJ Int., 44（2004）12，2100.
- 15) H. Kawabata, Z. Liu, F. Fujita and T. Usui：ISIJ Int., 45（2005）10，1466；鉄と鋼，92（2006）12，885.
- 16) H. Kawabata, K. Shinmyou, T. Harada and T. Usui：ISIJ Int., 45（2005）10，1474；鉄と鋼，92（2006）12，893.
- 17) K. Taguchi, H. Ono - Nakazato, T. Usui and K. Marukawa：Metall. Mater. Trans. B, 34（2003）6，861.
- 18) K. Taguchi, H. Ono - Nakazato, D. Nakai, T. Usui and K. Marukawa：ISIJ Int., 43（2003）11，1705.
- 19) H. Ono - Nakazato, T. Koyama and T. Usui：ISIJ Int., 43（2003）3，298.
- 20) H. Ono - Nakazato, K. Taguchi, Y. Seike and T. Usui：ISIJ Int., 43（2003）11，1691.
- 21) K. Taguchi, H. Ono - Nakazato and T. Usui：Resources Processing, 51（2004）3，158.
- 22) K. Taguchi, H. Ono - Nakazato and T. Usui：ISIJ Int., 46（2006）1，29.
- 23) H. Ono - Nakazato, K. Taguchi, D. Kawauchi and T. Usui：Mater. Trans., 47（2006）3，864.
- 24) K. Taguchi, H. Ono - Nakazato and T. Usui：ISIJ Int., 46（2006）5，633.
- 25) T. Usui, T. Yokoyama, T. Nakahashi and Z. Morita：Ironmaking Conference Proceedings, The Iron and Steel Society of AIME, Dallas, 52（1993），389.
- 26) T. Usui, T. Yokoyama, T. Ohyama, T. Nakahashi, M. Nonaka and Z. Morita：Metallurgical Processes for the Early Twenty- First Century, Proceedings of The Second International Symposium on Metallurgical Processes for the Year 2000 and Beyond and the 1994 TMS Extraction and Process Metallurgy Meeting, ed. by H.Y. Sohn, Vol. I (Basic Principles), TMS, San Diego,（1994），693.
- 27) N. Inoue and T. Usui：Proc. 2nd International Meeting on Ironmaking, 1st International Symposium on Iron Ore and 5th Japan - Brazil Symposium on Dust Processing - Energy- Environment in Metallurgical Industries, ABM, Vitoria, 1（2004），643.
- 28) T. Usui, N. Inoue, T. Watanabe, T. Yokoyama, T. Oyama and Z. Motita：Ironmaking Steelmaking, 31（2004）6，479.
- 29) 小西宏和，碓井建夫，山下敦史，東和宏：鉄と鋼，92（2006）12，802.
- 30) 小西宏和，碓井建夫，原田武士：高温学会誌，34（2008）1，14.
- 31) 小西宏和，西村広，碓井建夫，片山巖：高温学会誌，34（2008）3，123.
- 32) 川端弘俊，碓井建夫，丸川雄浄，原茂太，中里英樹，田中敏宏：廃棄物学会論文誌，13（2002）4，184.
- 33) H. Kawabata, T. Usui, K. Marukawa, S. Hara, T. Tanaka and H. Ono - Nakazato：ISIJ Int., 43（2003）3，461.
- 34) H. Kawabata, T. Usui, H. Ono - Nakazato, M. Tanabe, K. Marukawa, S. Hara and T. Tanaka：Resources Processing, 51（2004）1，56.
- 35) H. Kawabata, B. Yabunaka, M. Tanabe, T. Usui, K. Marukawa, S. Hara and T. Tanaka：J. Material Cycles and Waste Management, 9（2007）1，80.
- 36) 碓井建夫，原茂太，川端弘俊：水中のダイオキシン類 吸着除去方法，日本国特許 第3658624号，（平成17年3月25日）

- 37) 碓井建夫, 原茂太, 丸川雄浄, 川端弘俊, 谷博喜, 齋藤祐亮, 出口博文: ダイオキシン類の分離除去装置, 日本国特許 第3802308号, (平成18年5月12日)
- 38) 碓井建夫, 内藤誠章, 村山武昭, 森田善一郎: 鉄と鋼, 80 (1994) 6, 431.
- 39) 森山昭, 八木順一郎, 鞭巖: 日本金属学会誌, 29 (1965) 5, 528; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 7 (1967) 6, 271.
- 40) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), 726.
- 41) H.W.St.Clair: Trans. Metall. Soc. AIME, 233 (1965), 1145.
- 42) 原行明, 土屋勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969) 14, 1297.
- 43) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons, (1960), 303.
- 44) N.Frössling: Gerl. Beitr. Geophys., 52 (1938), 170.
- 45) W.E.Ranz and W.R.Marshall: Chem. Eng. Prog., 48 (1952) 3, 141; 48 (1952) 4, 173.
- 46) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 63 (1977) 10, 1633; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 22 (1982) 8, 593.
- 47) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, 1105; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 22 (1982) 8, 600.
- 48) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 南出行信: 鉄と鋼, 67 (1981) 11, 1943; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 23 (1983) 1, 81.
- 49) R.H.Spitzer, F.S.Manning and W.O.Philbrook: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), 1715.
- 50) 内藤誠章, 村山武昭, 碓井建夫: 鉄と鋼, 80 (1994) 8, 581.
- 51) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 68 (1982) 6, 592.
- 52) M.Ishida and C.Y.Wen: AIChE J., 14 (1968), 311.
- 53) I.Szekely and J.W.Evans: Metall. Trans., 2 (1971), 1691.
- 54) 原行明: 鉄と鋼, 57 (1971) 9, 1441.
- 55) 碓井建夫, 近江宗一, 山村英二: 鉄と鋼, 72 (1986) 9, 1263; ISIJ Int., 30 (1990) 5, 347.
- 56) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 3, 363.
- 57) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 6, 546.
- 58) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章, 神谷寛: 鉄と鋼, 67 (1981) 12, S735; Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 22 (1982), B8.
- 59) 近江宗一, 碓井建夫, 内藤誠章: 高炉内現象とその解析, 高炉内反応部会報告書, 日本鉄鋼協会, (1982), 199.
- 60) T.Usui, M.Ohmi, T.Ohkata, Y.Kawaguchi, Y.Yamaoka and Z.Morita: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong., ISIJ, Nagoya, 1 (1990), 83.
- 61) T.Usui, M.Ohmi, M.Naito, H.Kamiya, Y.Oshima and Z.Morita: Proc. of The Julian Szekely Memorial Symposium on Materials Processing, ed. by H.Y.Sohn, J.W.Evans and D.Apelian, TMS, Boston, (1997), 67.
- 62) T.Usui, M.Ohmi, S.Hirashima and Y.Oshima: Proc. 5th Int. Iron Steel Cong., The Iron and Steel Society of AIME, Washington, D.C., Book 3 [= Process Technology Proceedings, Vol.6], (1986), 545.
- 63) 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和: 鉄と鋼, 73 (1987) 15, 1956.
- 64) T.Usui, M.Ohmi, N.Kitagawa, S.Kaneda, H.Kawabata and Z.Morita: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong., ISIJ, Nagoya, 1 (1990), 99.
- 65) T.Usui, M.Ohmi, S.Kaneda, M.Ohmasa and Z.Morita: ISIJ Int., 31 (1991) 5, 425.
- 66) 碓井建夫, 近江宗一, 北川伸和, 金田真司, 川端弘俊, 森田善一郎: 鉄と鋼, 77 (1991) 8, 1251.
- 67) 碓井建夫, 川端弘俊, 藤森敏夫, 福田功, 森田善一郎: 鉄と鋼, 78 (1992) 7, 982.
- 68) 林秀高, 井上勝彦, 吉岡邦宏, 高橋佐: 鉄と鋼, 68 (1982) 11, S738.
- 69) 下村泰人, 杉山 喬: 私信, (1982.7)
- 70) 杉山 喬, 須賀田正泰: 製鉄研究, (1987) 325, 34.
- 71) H.Hsieh and J.A.Whiteman: ISIJ Int., 29 (1989) 8, 625.
- 72) 中沢孝夫, 佐々木 稔: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, 112.
- 73) 碓井建夫, 檜垣 研: 材料とプロセス, 7 (1994) 2, 1027.
- 74) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, 75 (1989) 3, 416.
- 75) 前田敬之: 九州大学博士論文, (1992), 65.
- 76) 碓井建夫, 中室泰浩, 西雅宏, 内藤誠章, 小野英樹, P.S.Assis: 材料とプロセス, 25 (2012) 2, 603, CD-ROM.
- 77) 碓井建夫, 中室泰浩, 西雅宏, 内藤誠章, 小野英樹, P.S.Assis: 鉄と鋼, 100 (2014) 2, 294; ISIJ Int., 55 (2015) 8, 1617.
- 78) T.Usui, H.Konishi, K.Ichikawa, H.Ono, H.Kawabata, F.B.Pena, M.H.Souza, A.A.Xavier and P.S.Assis: Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2018, Article ID 3807609, (2018), 1.
- 79) 水越朋之, 石神逸男, 横山雄二郎, 碓井建夫: 熱処理, 54 (2014) 4, 205.

(2019年5月8日受付)