

触媒表面担持高反応性コークスの特性

野村 誠治*・北口 久継*²・山口 幸一*³・内藤 誠章*

The Characteristics of Catalyst-coated Highly Reactive Coke

Seiji NOMURA, Hisatsugu KITAGUCHI, Kouichi YAMAGUCHI and Masaaki NAITO

Synopsis : The development of production and utilization technology of highly reactive coke is significant in order to improve blast furnace reaction efficiency. In this report, the characteristics of catalyst-coated highly reactive coke produced by 'post-addition of catalyst to coke' method were investigated. First, the catalytic effect of Fe and Ca on graphite and deashed coke during the C-CO₂ reaction was investigated. Fe and Ca addition increased the reaction rate and decreased the reaction beginning temperature. Secondly, it was shown that the reaction rate of Fe or Ca coated coke was kept high until the weight loss reached 10 percent. This means that the catalytic effect is maintained high in the thermal reserve zone of the blast furnace. Furthermore, it was proved that 70% of the catalyst coated on the coke surface still remains after drop impacts and it is considered that the loss of catalyst during coke handling and transportation is small. Catalyst-coated highly reactive coke seems to be promising to improve blast furnace reaction efficiency.

Key words: coke reactivity; catalyst; ironmaking; cokemaking; reaction efficiency; blast furnace; thermal reserve zone.

1. 緒言

高炉製鉄法において高炉内反応効率向上技術の開発は、還元材比が低下し炭酸ガス抑制効果が期待できるという点で極めて重要である。高炉内反応効率向上技術として、反応性（ここでは $C+CO_2=2CO$ のソリューションロスによるCO₂ガス化反応を指す）が高いコークスの使用により、高炉内熱保存帯温度を低下させ、還元材比を低下する方法が提案されており^{1,2)}、高反応性小塊コークスを実高炉で使用した結果、炉内反応効率が向上し³⁾、熱保存帯温度が低下する⁴⁾ことが報告されている。しかしながら、実高炉で使用可能な高反応性小塊コークスを工業的な規模で製造する方法は確立されていない。そこでわれわれは、実高炉で使用可能な高反応性コークス製造を目的とし、触媒担持によるコークス反応性向上をめざして検討してきた。

石炭やチャーのCO₂ガス化触媒に関する研究例は従来から数多くあり^{5,6)}、灰分がCO₂ガス化反応に及ぼす影響⁷⁻¹⁰⁾、および、NaやK¹¹⁻¹³⁾、Li¹⁴⁾等のアルカリ金属、Ca^{12,15,16)}、Ba¹¹⁾等のアルカリ土類金属¹⁷⁾、Fe^{11,18,19)}、Ni^{11,20)}等の遷移金属の触媒活性序列やメカニズム等について詳細な検討結果が報告されている。一方で、高炉熱保存帯温度・ガス雰囲気において、高炉用コークスへの触媒担持による反応性向上効果、熱保存帯温度低下効果を定量的に検討した例はあまりない。

また、触媒をコークスに担持させる方法としては、大きく分けて①「乾留後担持」法（または乾留後コークス改質法；乾留後コークスに触媒溶液を付着させる方法）と②「石炭と触媒の事前混合」法（石炭と触媒を乾留前に混合し、混合物をコークス炉で乾留してコークスとする方法であり、石炭の炭種選択により灰組成を調整する方法も含まれる）の二つがある²¹⁾。われわれはまず②について検討し、高Ca含有炭配合およびその他の石炭の配合調整により、従来並の冷間強度(DI¹⁵⁰₁₃)を持つ高反応性塊コークスの製造が可能である事を実機コークス炉で確認し、高Ca含有炭配合コークスを実高炉（北海製鉄（株）室蘭第二高炉）で全量長期連続使用し、還元材比が低減することを確認した²¹⁾。一方で②は、(a)触媒という異物を石炭と事前混合して乾留する事によるコークス冷間強度(DI¹⁵⁰₁₃)低下の懸念、(b)塊コークス内部への余剰な触媒担持に伴う高炉装入物元素バランス変化、スラグ量増加の懸念という課題もある。

これに対して①「乾留後担持」法では触媒を後付けするので、冷間強度への影響はないと考えられる。その一方で、触媒はコークス表面のみに担持されるので、反応進行に伴う反応界面のコークス内部への移動による触媒効果消失の懸念があるが、この点について知見はない。反応進行に伴う触媒活性そのものの低下すらも報告されている²²⁾。さらに、コークスハンドリング過程（搬送、落下等の物理的衝

平成17年11月15日受付 平成18年4月19日受理 (Received on Nov. 15, 2005; Accepted on Apr. 19, 2006)

* 新日本製鉄（株）環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

* 2 新日本製鉄（株）先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation)

* 3 新日本製鉄（株）大分製鉄所 (Oita Works, Nippon Steel Corporation)

撃)における触媒剥離の懸念があるが、この点についても検討例はない。

そこで本論文では、まず、高炉用コークスへの触媒担持による高炉熱保存帯温度・ガス雰囲気における反応性向上効果、熱保存帯温度低下効果について検討した。さらに、コークス表面担持触媒の触媒効果持続性、および物理的衝撃による剥離性について検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 触媒担持による高炉用コークスの反応性評価

高炉用コークスは不純物(灰分)を多く含む不均質なCなので、まず純粋Cへの触媒担持効果の評価を行うためグラファイトを用いて反応性向上効果を評価した。次に、純Cに近い状態として触媒効果のC基質差を評価するため脱灰コークスを用いた。さらに、灰分含有による触媒効果差の評価をするため脱灰炭コークスと未処理炭コークス(すなわち高炉用コークス)の比較を行った。

2.1.1 グラファイトへの触媒担持

まずグラファイトへの触媒担持によるCO₂反応性向上効果について検討した。試料としては高純度のグラファイト(TIMREX KS150-600SP, Ash<0.5%, 150~300 μ m)を用い、所定量の試薬を純水に溶解させた触媒溶液をグラファイト(10g)上に均一に全量滴下し、スパーテルによりさらに混合し、120°Cで12時間以上乾燥した。乾燥後、容器に試薬が付着している場合は、少量の純水で溶解してグラファイトと再度混合し、乾燥した。触媒担持量を求めるため、調整試料の金属元素(M)およびCの分析を行い、M/Cの割合を求めた。金属元素の分析はICP(誘導結合プラズマ)発光分析法、Cの分析は燃焼-赤外吸収法により行った。

触媒元素としてはFeおよびCaを対象とした。鉄塩としては[Fe(NO₃)₃·9H₂O]試薬(関東化学特級)を用いFe/C(モル比)で0.02, 0.002, 0.0002を狙って担持した。またカルシウム塩としてはCa(NO₃)₂試薬(関東化学特級)を用いCa/C(モル比)で0.002を狙って担持した。Table 1に触媒担持したグラファイトの分析値より求めた触媒担持量を示す。計算値と分析値は良く一致していることがわかる。

2.1.2 脱灰炭コークスおよび未処理炭コークスへの触媒担持

次に、脱灰処理炭と脱灰処理しない未処理炭を乾留したコークスを炭材として触媒を担持した。A炭(Table 2)を脱

灰処理したものと、未処理のA炭(-150 μ m)を各々乾燥し、赤外加熱炉(管状)により窒素雰囲気中(2NL/min), 10°C/minで900°Cまで加熱し、5分保持後窒素中で急冷し、コークス試料を調整した。コークス試料は-300 μ mに粉碎し、グラファイトと同様の方法でFe(NO₃)₃水溶液を用いてFeを担持した。また脱灰処理はSamarasと同様の下記の方法²³⁾で行った。

①PE製ビーカー(300cc)に20gの石炭(-150 μ m)と200ccの5N HCl水溶液(濃塩酸の2倍希釈)を入れ、60°Cにて1h攪拌した後濾過し、暖かい蒸留水で洗浄する。

②固形分を200ccの22N HF(フッ酸試薬原液)と混合し、再度60°Cにて1h攪拌、洗浄、濾過する。

③200ccの濃塩酸と混合、再度60°Cにて1h攪拌、洗浄、濾過する。

2.1.3 熱天秤による反応性評価

グラファイトおよび脱灰炭/未処理炭コークスへの触媒担持による効果を評価するため、熱天秤(島津TG-50)により反応ガス中で重量減少を測定した。測定条件は、試料量20mg, ガス流量50cm³/min, 昇温速度10°C/min, 加熱温度:室温~1000°Cである。反応開始温度は、便宜上、重量減少速度が0.00025min⁻¹を常に上回る最低温度とした。

反応ガスはCO₂100%を標準条件としたが、Fe担持グラファイトについては、CO₂/CO=98.5/1.5, 90/10, 50/50, 20/80の条件で、またCa担持グラファイトについては、CO₂/CO=50/50の条件でも検討を行った。

2.2 触媒表面担持塊コークスの反応性評価と触媒効果の持続性評価

次に、乾留後担持法により塊コークス(円柱状コークス)表面に触媒を担持し、高炉熱保存帯雰囲気における反応性を評価した。また、粉コークスおよび実機小塊コークス表面に触媒を担持し、工業的に用いられている反応性評価指数(JIS反応性指数, CRI)も併せて評価した。さらに、触媒表面担持円柱状コークス、触媒表面担持小塊コークスを用いて触媒効果の持続性を評価した。

Table 1. The measured amount of the catalyst coated on graphite.

| Catalyst | Metal/C (mol/mol) | |
|----------|-------------------|----------|
| | target | measured |
| Fe | 0.02 | 0.016 |
| Fe | 0.002 | 0.0020 |
| Fe | 0.0002 | 0.00025 |
| Ca | 0.002 | 0.0020 |

Table 2. Characterization data for the coals used.

| Coal | Proximate analysis (mass % db) | | Total dilatation (vol. %) | Maximum fluidity (log MF/ddpm) | Mean reflectance (%) | Major ash component (mass %) | | | | | | | |
|------|--------------------------------|-----|---------------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|
| | VM | Ash | | | | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Na ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO |
| A | 23.5 | 8.6 | 91 | 2.78 | 1.21 | 1.25 | 0.87 | 0.45 | 52.56 | 34.13 | 4.66 | 2.07 | 0.71 |
| B | 24.0 | 8.9 | 104 | 2.94 | 1.18 | 0.45 | 0.93 | 0.70 | 59.29 | 30.40 | 3.49 | 0.62 | 0.46 |
| C | 35.5 | 9.4 | 30 | 2.17 | 0.75 | 0.42 | 1.03 | 0.62 | 61.97 | 24.80 | 5.10 | 1.68 | 0.83 |

2・2・1 円柱状コークス試料への触媒担持

実験には、①触媒溶液に浸漬して触媒を担持させることが可能な程度の大きさがあり、かつ②マクロ熱天秤で反応中の重量変化を追跡することが可能な程度に小さいコークス試料とするため、φ10mm×L15mmの円柱状のコークス試料を用いた。

まず配合炭 (Coal B 70%, Coal C 30%(Table 2), 粉碎粒度は-3mm 80%) を装入密度 830 dry, kg/m³ で亜鉛鉄板製の装入缶 (炉幅 420mm; 炉長 600mm; 炉高 400mm) に装入して試験コークス炉内に入れ、実コークス炉におけるフリー温度 1250°Cでの炭中昇温パターンに合うように電気発熱体の温度を調整し、18.5h乾留した²⁴⁾。乾留後コークスの DI^{150, 25)}は 81.3, CRI²⁶⁾は 25.6, JIS 反応性指数²⁵⁾は 14.4であった。乾留後コークスは、胴の部分から φ10mm×L15mmの円柱状の試料をコアボーリングにより切り出して実験用試料とした。

また各種試薬 (CaCl₂, CaCO₃, CaO, Fe(NO₃)₃)を用い、0.2~1.0 Ca-mol/L (0.8~4.0 mass% Ca)および 0.02~1.0 Fe-mol/L (0.11~5.5 mass% Fe)の水溶液を調整した。調整した溶液に、円柱状コークス試料を 5分間浸漬した後乾燥し、反応試験用の試料とした。

2・2・2 マクロ熱天秤による円柱状コークス試料の反応性評価

実験には、マクロ熱天秤 TGA51H (島津製作所)を用い、円柱状コークス試料は Mo製のセルにのせて装置内に設置した。系内を充分窒素パージした後、所定温度 (1050, 1100, 1150°C)まで窒素雰囲気中で 50°C/minで昇温し、5分間保持後、反応ガスに切り替え、60分間反応させた後冷却した。反応ガス組成は、高炉熱保存帯でのガス組成に近い CO₂/CO=50/50とした。また、重量減少率 5%までの重量減少率変化から初期反応速度を求めた。

2・2・3 粉コークスおよび小塊コークスへの触媒担持

実験条件を Table 3 に示す。ここで、Test 2は CaCl₂の水溶液、Test 3は微粒生石灰の懸濁液、Test 4は Fe(NO₃)₃の水溶液である。また、Test 5は、Feダストのスラッジを所定濃度に希釈したものである。生石灰と Feダストの組成および平均粒径を Table 4 に示す。ここで平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津, SALD-3000S)を用いて測定した。

触媒を担持させる試料としては、高炉に近い地点での触媒担持を想定し、CDQ、搬送、カッター、篩い等でスタビライズされている実機小塊コークスを用い、①粉コークス (JIS 反応性測定用試料; 0.85~1.70 mm) および②

20mm小塊コークス (CSR 測定用試料; 20±1 mm) を調整した。粉コークス試料は、約 30g を触媒液の入った 100cc のビーカー中に入れ、5分間ガラス棒で攪はん後、取り出して乾燥した。乾燥後の試料は、0.5mmの篩いで篩った後、JIS 反応性指数を測定した。また 20mm小塊コークス試料は、Test 2, 3では 200g を触媒液の入った 2000cc の蓋付き容器内に入れ、5分間回転攪はん後、取り出して乾燥した。Test 4, 5では 10リットル程度の容器内にコークス試料を入れ、攪はん器で 5分間攪はんした後、乾燥した。乾燥後の試料は、そのまま CRI 試験に用いた。

2・2・4 JIS 反応性指数および CRI 評価

コークス表面への Fe, Ca 触媒担持が工業的に用いられている反応性評価指数に及ぼす影響について検討した。触媒を担持した粉コークス試料は、950°Cでのコークスの CO₂ガス化初期反応速度に相当する JIS 反応性指数²⁵⁾ (R_cI: Reactivity Index: 0.85~1.7mmのコークス試料 10g を CO₂雰囲気中 950°Cで反応させた際の反応管出口 CO濃度 (CO) と未反応の CO₂濃度 (CO₂=100-CO) より、R_cI=CO/(CO+2CO₂)×100)を測定した。また、触媒を担持した 20mm小塊コークス試料は、塊コークスの反応性 (CRI; Coke Reactivity Index: 20mmの塊コークス試料 200g を CO₂雰囲気中 1100°Cで 2h 反応させた後の重量減少百分率²⁶⁾を測定した。

2・2・5 大型熱天秤型反応装置による小塊コークスの反応性評価

実験には、大型熱天秤型反応装置²⁷⁾を用いた。本装置では、反応管底部より反応ガスを導入し、試料と反応管の全重量を天秤で測定する事により重量変化の連続測定が可能である。触媒を担持した 20mm小塊コークス試料 (Table 3 の Test 1, 3, 4) 200g をレトルト内に装入し、1100°Cまで窒素ガス雰囲気中で昇温した後、反応ガスに切り替え、所定時間反応させた後冷却した。反応ガス組成は、高炉熱保存帯でのガス組成に近い CO₂/CO=50/50とした。

Table 3. Experimental condition of the catalyst coating to coke.

| Test | Dissolved or dispersed substance | Concentration | Dipping period (min) |
|------|-----------------------------------|--------------------|----------------------|
| 1 | No addition | - | - |
| 2 | CaCl ₂ | 1.0 mol-Ca/l | 5 min |
| 3 | CaO powder | 10% (1.8 mol-Ca/l) | 5 min |
| 4 | Fe(NO ₃) ₃ | 0.2 mol-Fe/l | 5 min |
| 5 | Fe dust | 10% (1.0 mol-Fe/l) | 5 min |

Table 4. Ash component and mean size of CaO powder and Fe dust.

| | Component (mass %) | | | | | | | | | | | | | mean size (μm) |
|------------|--------------------|-----|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|------------------|-----|-----------------|----------------|
| | T-Fe | FeO | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Na ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | MnO | SO ₃ | |
| CaO powder | - | - | 0 | 0.1 | - | 0.7 | 0.3 | 0.1 | 64.6 | 0.8 | - | - | 0.2 | 11 |
| Fe dust | 56.4 | 4.1 | 0.055 | 0.04 | 0.021 | 6.2 | 2.1 | - | 8.6 | 1.3 | 0.3 | 0.3 | 0.018 | 15 |

2.2.6 コークス表面担持触媒の担持状態評価

コークス表面担持触媒の担持状態を評価するため、大型熱天秤反応装置による反応性評価試験での反応前後の試料 (Table 3の Test 3, 4) を樹脂で埋め込み、水を使用せずに油のみで研磨した後、EPMAによりFeおよびCaのマッピングを行った。

2.3 コークス表面担持触媒の物理的衝撃による剥離性評価

ここでは高炉に近い地点での触媒液散布による触媒担持を想定し、2.2.3で用いた20mm小塊コークスにFeダストのスラッジ (Table 4, スラリー濃度20%) を散布して触媒を担持し、物理的衝撃による触媒の剥離性を評価した。まず、触媒担持小塊コークス約400gを2mの高さから鉄板上に所定回数 (1, 3, 6, 10回) 落下させ、落下毎の重量変化を測定した。次に、衝撃により剥離した粉 (-4.75mm) を全量回収し、剥離粉の重量および灰分、触媒未担持コークスの灰分から、コークスに残留している担持触媒の重量を求めた。また、衝撃付与前後コークスのCRIおよびJIS反応性指数を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 触媒担持による高炉用コークスの反応性向上効果

3.1.1 触媒担持グラファイトの反応性

(1) Fe担持グラファイト

Fe担持グラファイトのCO₂雰囲気中での重量減少曲線をFig. 1に示す。触媒無添加時の1000°Cでの重量減少率は約0.3%であるのに対し、Fe担持グラファイトは約900°C以上で急激な重量減少が見られ、Feが触媒として機能していると考えられる。また、Feの担持量が多いほど、重量減少率が大きい。Fe担持グラファイトは担持量に関わり無く反応開始温度は約830°Cとなり、触媒無添加時の910°Cと比べて大幅に反応開始温度が低下した。

次に、CO₂にCOを混合し熱天秤実験を行いCO₂ガス化反応に及ぼすCO濃度の影響を検討した。Fe担持グラファイトの場合 (Fig. 2), CO 1.5~50%の範囲では0%の時よりも反応活性が向上した。特にCO 1.5~10%では930~970°Cの、50%では900~930°Cでの反応速度が上昇していることがわかる。さらにCO 80%では反応が起こりにくくなっている。Feの場合、CO₂とCOの比率、反応温度によって鉄化合物の形態がめまぐるしく変化する事が示されており¹⁸⁾、鉄化合物の形態により触媒効果が異なるためこのような差異が生じたと考えられる。また、Fig. 1でFe/C=0.002, 0.016の場合、Fig. 2でCO%=0, 1.5, 10, 50の場合、950~970°Cで重量減少が50~80%に到達した点で重量減少の低下が飽和する傾向がみられる。これは、反応の進行とともに炭素残存量が減少して鉄の凝集が促進され、触媒-炭素接触面積が低下して触媒単位重量あたりの活性が急激

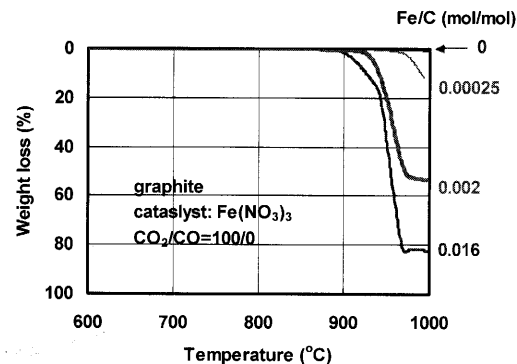


Fig. 1. The weight loss of Fe-coated graphite during the C-CO₂ reaction.

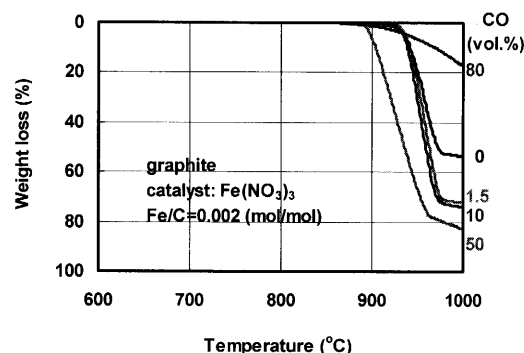


Fig. 2. The effect of CO on the weight loss of Fe-coated graphite during the C-CO₂ reaction.

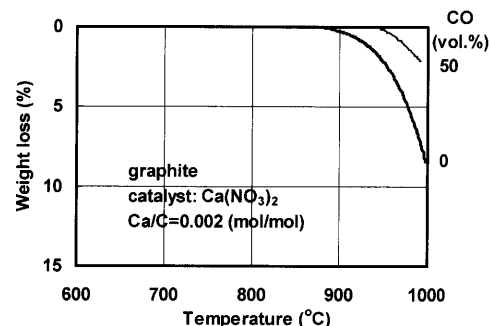


Fig. 3. The effect of CO on the weight loss of Ca-coated graphite during the C-CO₂ reaction.

に低下するため²⁸⁾と考えられる。いずれにしても、COを含む高炉熱保存帯雰囲気に近いガス組成で触媒活性が向上している点は興味深い。

(2) Ca担持グラファイト

Ca担持グラファイトの重量減少曲線をFig. 3に示す。Ca担持グラファイトは約900°C以上で急激な重量減少が見られ、反応ガス組成がCO₂/CO=100/0での反応開始温度は839°Cであった。一方で、反応ガス中にCOが入ることにより反応開始温度は上昇し、反応速度が低下した。これは、CO濃度が上昇すると、CaによるCのCO₂ガス化反応触媒メカニズムと考えられているCaO-CaCO₃サイクル¹⁶⁾において、炭酸化合物のCによる還元反応(CaCO₃+C→CaO+2CO)の進行が抑制されるためと考えられる。

Table 5. The changes in ash component of coke by deashing and Fe-coating (*calculated value).

| | Coke ash (mass % db) | Inorganic constituents in coke | | | | | | |
|----------------|----------------------|--------------------------------|---------|----------|-------------|----------------|------------------|----------------|
| | | Before Fe coating | | | | | After Fe coating | |
| | | Ca (mass %) | K (ppm) | Na (ppm) | Fe (mass %) | Fe/C (mol/mol) | Fe (mass %) | Fe/C (mol/mol) |
| Coal A | 10.41 | 0.128 | 500 | 177 | 0.390 | 0.00093 | 0.87 * | 0.00196 * |
| deashed coal A | 0.28 | 0.003 | 5 | - | 0.050 | 0.00011 | 0.53 | 0.00114 |

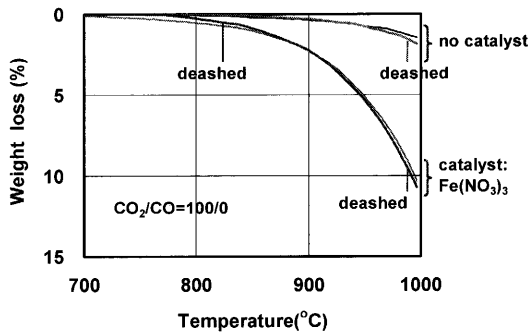


Fig. 4. The effect of Fe-coating and deashing on the weight loss of coke (carbonized from coal A) during the C-CO₂ reaction.

3.1.2 触媒担持脱灰炭コークスおよび未処理炭コークスの反応性評価

(1) コークスの灰組成

Table 5に、灰分およびコークス中化学成分分析値を示す。脱灰処理により、97.3%の灰分が除去されたことがわかる。また、CO₂ガス化反応の触媒効果があるとされているCa, Feについては、脱灰前の濃度はそれぞれ0.128%, 0.390%であり、影響は無視できない。一方、脱灰炭コークス中のCa, Fe濃度はそれぞれ30 ppm, 500 ppmまで低下している。K, Naは脱灰前200~500 ppmから脱灰後は数 ppmのオーダーまで低下しており、触媒作用はほとんど無視できると考えられる。また、脱灰炭コークスの担持前後のFe濃度変化より、触媒担持量は、0.00103 mol-Fe/mol-C (約0.5 mass% Fe相当)と推定される。(ここで、未処理炭コークスの担持後Fe濃度については、未処理炭コークスと脱灰炭コークスでFe担持量は同じと仮定し、担持前Fe濃度に脱灰炭コークスでのFe担持量を加えて求めた。)

(2) 重量減少挙動

脱灰炭および未処理炭コークスのCO₂ガス化反応における重量減少曲線をFig. 4に、また反応開始温度をTable 6に示す。図中でdeashedは脱灰処理したものを示している。

脱灰炭コークスでは、Fe担持により反応開始温度が135°C低下する事がわかる。脱灰炭コークスでは灰分の影響をほとんど無視できるので、反応開始温度の低下はグラフアイトの結果と類似で純Cへの触媒担持効果によるものと解釈できる。

また、未処理炭コークスでも同様にFe担持により反応開始温度が88°C低下し、灰分を含む通常の高炉用コークスにおいても触媒担持効果により反応開始温度が低下していると考えられる。

Table 6. The changes in the reaction beginning temperature of coke by deashing and Fe-coating.

| | Reaction beginning temperature (°C) | | |
|----------------|-------------------------------------|----------------|------------|
| | no treatment coke | Fe coated coke | difference |
| Coal A | 833 | 745 | 88 |
| deashed coal A | 848 | 713 | 135 |

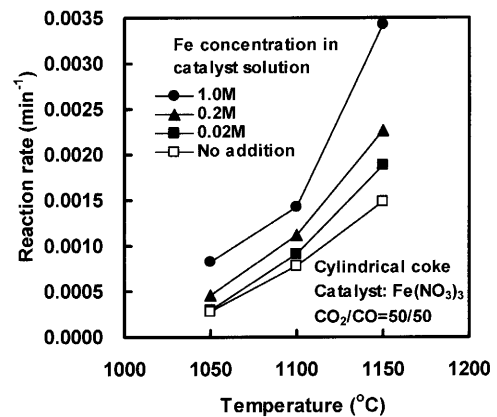


Fig. 5. The relationship between temperature and reaction rate of Fe-coated cylindrical coke (CO₂/CO=50/50).

一方で、未処理炭コークスと脱灰炭コークスでは重量減少挙動に大きな差はみられない。これは、触媒効果を有する灰分を含有している未処理炭コークスの方が反応性が高くなるとの試験前の予想に反するものであった。この理由としては、脱灰処理に反応性低下効果(触媒である灰分の除去)と反応性向上効果(脱灰により石炭の粘結性が失われ生成するコークスのマイクロ気孔が増加する)の両方があるためと考えられるが、詳細については今後さらに検討する必要がある。

ここでコークス試料調整温度は900°Cなので、厳密には900°C以上の反応温度域では熱分解による重量減少の影響が混在している可能性があるが、反応開始温度はいずれも900°C以下なので結果の解釈に与える影響は小さいと考えられる。

3.2 触媒表面担持塊コークスの反応性評価と触媒効果の持続性評価

3.2.1 触媒担持円柱状コークスの初期反応速度

まず、触媒種、触媒液濃度、反応温度が触媒担持円柱状コークスの初期反応速度に及ぼす影響について評価した。Fig. 5より、Fe担持により円柱状コークスの初期反応速度が向上することがわかる。またFig. 6に、コークス中Fe濃度と反応速度(1100°C)の関係を示す。触媒溶液中Fe濃度

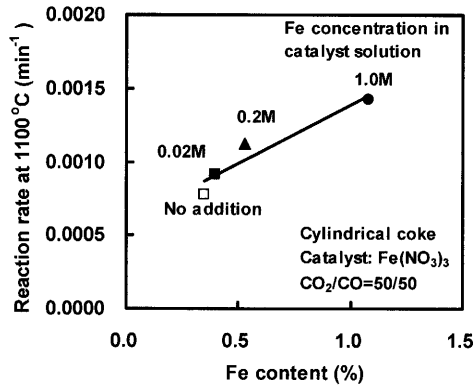


Fig. 6. The relationship between Fe concentration in coke and reaction rate.

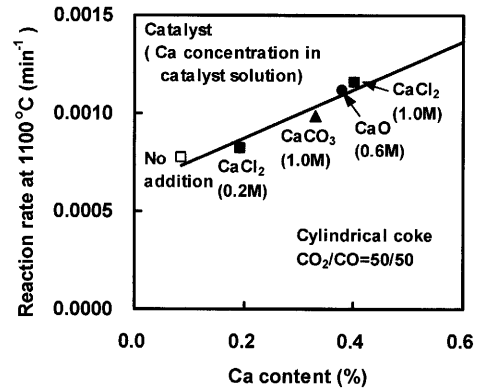


Fig. 8. The relationship between Ca concentration in coke and reaction rate.

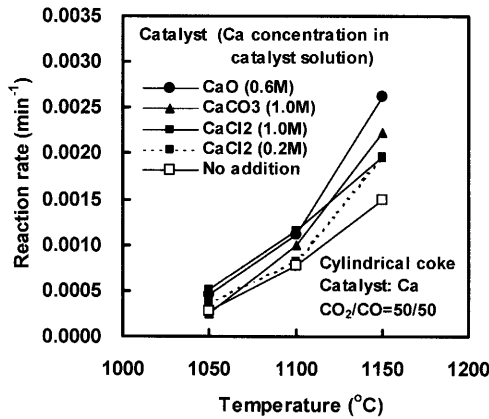


Fig. 7. The relationship between temperature and reaction rate of Ca-coated cylindrical coke ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$).

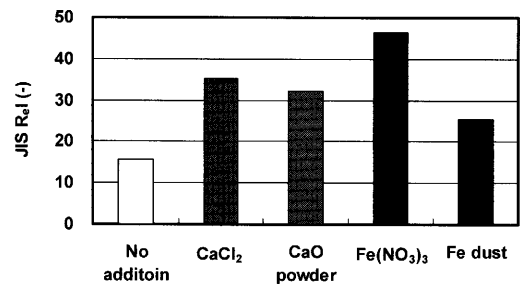


Fig. 9. The effect of various catalysts on the JIS coke reactivity index of the catalyst-coated coke breeze.

が高いほど、コークス中Fe濃度が高く、初期反応速度が向上することがわかる。また、Fig. 7より、Ca表面担持円柱状コークスは、Ca溶液を調整する際のCa塩の種類に依存せず初期反応速度が向上することがわかる。またFig. 8より、コークス中Ca濃度が高いほど初期反応速度が向上することがわかる。

3・2・2 触媒担持粉コークス、小塊コークスのJIS反応性指数およびCRI

次に、コークス表面への乾留後触媒担持により、高炉用コークスの CO_2 反応性を工業的に評価する指数（JIS反応性指数およびCRI）がどの程度変化するかについて調査した。Fig. 9, Fig.10に示すように、各種触媒液の添加によりJIS反応性指数、CRI共に大きく向上し、JIS反応性指数は無添加時(15.6)に比べて10~30、CRIは無添加時(26.7)に比べて5~13ポイント向上することがわかる

3・2・3 コークス表面担持触媒の触媒効果持続性

Fig.11にFe担持円柱状コークスの重量減少曲線を示す。図より、反応初期においては重量減少は時間に比例するが、重量減少率が大きくなると重量減少速度が次第に低下する傾向が見られる。同様に、触媒担持小塊コークスの重量減少曲線(Fig.12)より、触媒(Fe, Ca)表面担持の場合、重量減少率10%程度までは重量減少は時間に比例するが、その

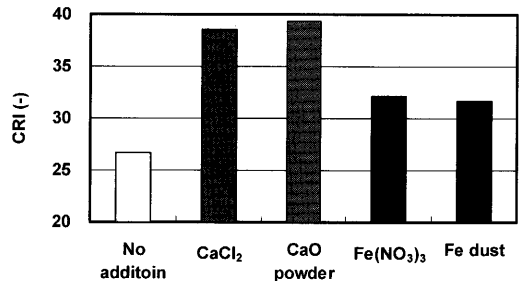


Fig. 10. The effect of various catalysts on CRI of the catalyst-coated nut coke.

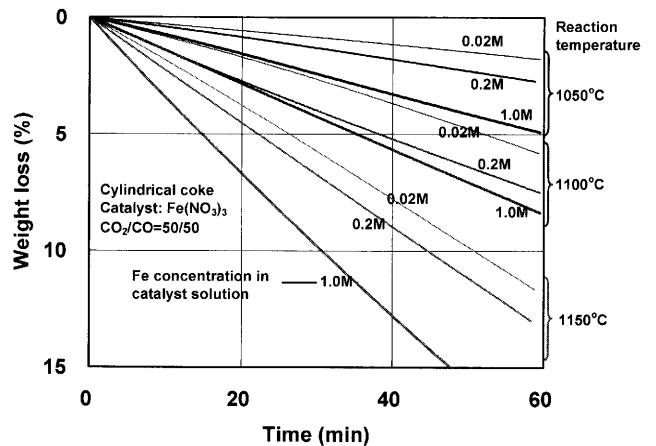


Fig. 11. The weight loss of Fe-coated cylindrical coke during the C- CO_2 reaction.

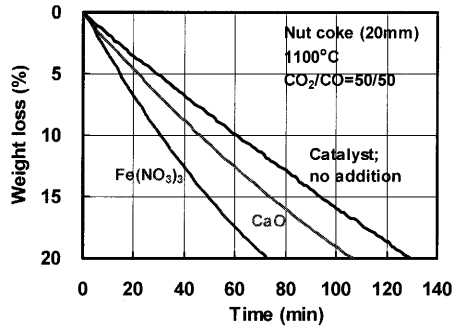


Fig. 12. The weight loss of the catalyst-coated nut coke during the C-CO₂ reaction (CO₂/CO=50/50).

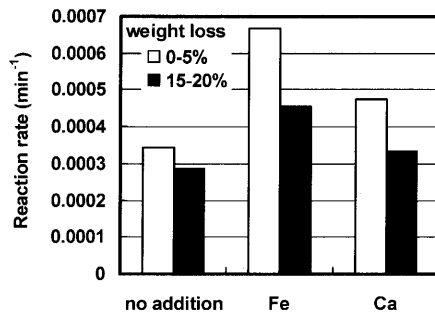


Fig. 13. The reaction rate of catalyst-coated nut coke.

後重量減少速度は徐々に低下する傾向にあることがわかる。Fig.13に、重量減少率0~5%および15~20%における反応速度の比較を示す。Fe、Ca表面担持の両方とも重量減少率が15~20%の方が反応速度は低下しているが、それでも無添加時に比べるとまだ大きい反応速度を示す。

Fig.14(a), (c)に触媒担持小塊コークスのEPMA写真を示す。反応前のコークスでは、FeおよびCaはコークス表層にのみ担持されており、付着層の厚みはおよそ0.05~0.2mm程度である。このことから、触媒表面担持コークスでは、触媒無添加コークスに比べると反応部位が触媒が担持されている表面に集中し、反応の進行とともに触媒が担持されていない場所に反応が移り触媒効果が低下すると考えられる。その一方で、Fig. 14(b), (d)に示すように20%反応後コークスにおいても表層に触媒が残留していることから、この時点では触媒担持部のCO₂ガス化反応は完全には終了していないと考えられる。このため、重量減少率15~20%の時点においても触媒効果持続性があり、触媒表面担持コークスの反応速度が未添加時よりも高く保たれていると推定される。

高炉内におけるコークスのソリューションロス反応量はコークス質量のせいぜい20%であり²⁾、中でも特に熱保存帯温度低下に寄与するのは初期の反応性であることから、乾留後担持法により調整した触媒担持コークスは十分な触媒効果持続性があると判断できる。今後は、乾留後担持法により調整した触媒担持コークスの反応後強度についての検討が必要である。

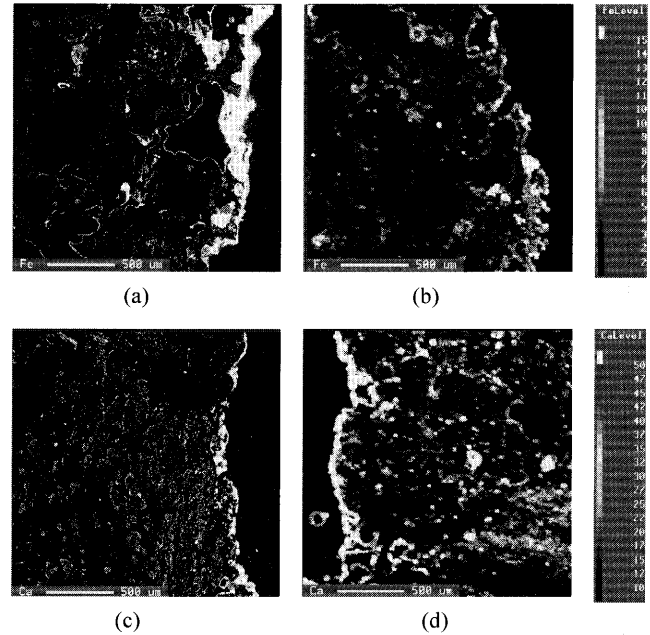


Fig. 14. (a) The distribution of Fe for the Fe-coated nut coke (before reaction). (b) The distribution of Fe for the Fe-coated nut coke (after reaction). (c) The distribution of Ca for the Ca-coated nut coke (before reaction). (d) The distribution of Ca for the Ca-coated nut coke (after reaction).

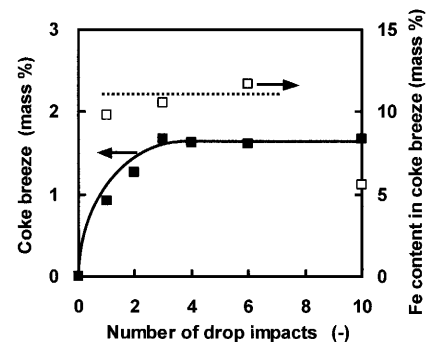


Fig. 15. The effect of drop impacts on the mass percentage of coke breeze evolution and the Fe content in the coke breeze.

3.3 コークス表面担持触媒の物理的衝撃による剥離性

Fig.15に落下衝撃回数と発生コークス粉率(-4.75mm)およびコークス粉中のFe濃度の関係を示す。落下衝撃回数の増加に伴い発生粉率は増加するが、3~4回程度の衝撃で発生粉率は飽和(約1.6%)する。一方、コークス粉中のFe濃度は、ばらつきがあるものの衝撃6回までの平均は約11mass%程度である。落下衝撃によりコークスは表面から粉化すると考えられるので、この事はコークス表面においてFe触媒はコークスに対して平均11mass%で担持されている事を示している。ここで、粒径20mmの小塊コークスへのFe付着量は平均0.6mass%であったので、①Fe触媒は表面から平均11mass%で均一に担持されており、②コークスの見掛比重~1(g/cm³)と仮定すると、Fe触媒の厚みは0.185mmとなり、先のEPMAにおける観察結果と

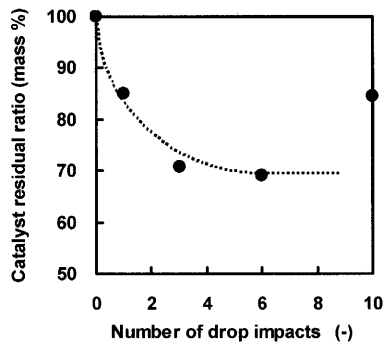


Fig. 16. The effect of drop impacts on the catalyst residual ratio.

Table 7. Effect of drop impacts on the reactivity (JIS Rel and CRI) of Fe-coated nut coke.

| | JIS Rel (-) | CRI (-) |
|-------------|-----------------------------|---------|
| No addition | 15.6 | 26.7 |
| Fe coated | before drop impacts | 20.6 |
| | after 10 times drop impacts | 19.2 |

オーダーが一致する。

表面担持触媒のコークスへの残留率という視点で整理すると、Fig.16に示すように、2m×10回の落下衝撃を加えても触媒残留率（衝撃後コークスの触媒保持量の初期触媒担持量に対する比）は70%程度あることがわかる。これは、落下衝撃による表面粉化が飽和するためであり、落下衝撃により容易に粉化する表面脆弱層よりも内部まで触媒が担持されている事を示唆している。このように内部まで触媒が担持されている理由は、溶液やスラリー状で散布された触媒が容易に侵入、付着可能な凹みや粗大気孔がコークス表面に存在するためと考えられる。

この事は、スタビライズを十分に受けていない場所（実機プロセスではコークス炉に近い場所）で触媒を表面担持させた場合、衝撃粉化による触媒剥離が今回試験よりも大きくなる可能性を示唆している。その一方で、逆にスタビライズをしすぎて表面が過度に滑らかなコークスでは、触媒が付着する凹みがないため、物理的衝撃により触媒が容易に剥離しやすくなる可能性をも示唆している。実機で触媒担持を行う場所については十分考慮が必要といえるが、今回用いた実機小塊コークスでは物理的衝撃による触媒剥離がある程度抑制されている事から、コークスカッターから高炉コークス庫の間での触媒担持が好ましいと考えている。

以上より、コークス表面に担持させた触媒はコークスのハンドリング過程（搬送、落下等の物理的衝撃）で剥離する懸念があったが、今回用いた小塊コークスでは物理的衝撃により粉化するコークス表面脆弱層よりも内部まで触媒が担持され、物理的衝撃後も70%の触媒が残留する事がわかった。またTable 7に示すように、衝撃付与後コークスのCRIおよびJIS反応性指数は、衝撃付与前に比べると若干低下したが、触媒担持前に比べると高く、反応性向上

効果がある事が確認された。

4. 結言

乾留後担持法により調整した触媒表面担持高炉用コークスの反応性向上効果、コークス表面担持触媒の触媒効果持続性、および物理的衝撃による剥離性について検討し、以下の知見を得た。

(1) グラファイト、脱灰炭コークス、高炉用コークスへのFe、Ca触媒担持により高炉熱保存帯温度、ガス雰囲気において反応性が大きく向上し、CO₂ガス化反応開始温度は低下する。

(2) Fe、Ca触媒表面担持コークスは、重量減少率10%程度までは重量減少は時間に比例するが、その後重量減少速度は徐々に低下する。一方、重量減少率15-20%においてもFe、Ca触媒表面担持コークスの反応速度は無添加時に比べると高いことから、高炉内で熱保存帯温度低下に必要な触媒効果持続性はあると考えられる。

(3) 物理的衝撃により粉化するコークス表面脆弱層よりも内部まで触媒は担持されており、衝撃付与後も70mass%の触媒が残留し、反応性向上効果がある。

今後は、乾留後担持法により調整した触媒表面担持コークスの反応後強度、高炉内反応シミュレーターを用いた熱保存帯温度低下効果についての検討を行う予定である。

文 献

- 1) M.Naito, K.Yamaguchi, H.Ueno and A.Okamoto: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1036.
- 2) M.Naito, A.Okamoto, K.Yamaguchi, T.Yamaguchi and Y.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 357.
- 3) T.Nakayama, K.Anan, M.Shirakawa, Y.Inoue and M.Naito: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 128.
- 4) N.Morishita, M.Higuchi, Y.Inoue, T.Haga, Y.Matsuoka, N.Konnno, S.Matsuzaki, M.Naito and T.Deno: private communication, (1995).
- 5) P.L.Walker, Jr. (eds): *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, (1968), 287.
- 6) J.Lahaye and P.Ehrburger (eds.): *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991), 383.
- 7) E.Hippo and P.L.Walker, Jr.: *Fuel*, **54** (1975), 245.
- 8) M.Sakawa, Y.Sakurai and Y.Hara: *Fuel*, **61** (1982), 717.
- 9) H.Fujita, M.Uba and S.Nishida: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **61** (1982), 301.
- 10) T.Kyotani, K.Kubota, J.Cao, H.Yamashita and A.Tomita: *Fuel Process. Technol.*, **36** (1993), 209.
- 11) A.Tomita, T.Takarada and Y.Tamai: *Fuel*, **62** (1983), 62.
- 12) K.Miura, K.Hashimoto and P.L.Silveston: *Fuel*, **68** (1989), 1461.
- 13) T.Takarada, S.Ichinose and K.Kato: *Fuel*, **71** (1992), 883.
- 14) B.P.Jaran and Y.K.Rao: *Carbon*, **16** (1978), 175.
- 15) J.T.Sears, H.S.Muralidhara and C.Y.Wen: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **19** (1980), 358.
- 16) D.Carzorla-Amoros, A.Linares-Solano, C.Salinas-Martinez de Lecea, T.Kyotani, H.Yamashita and A.Tomita: *Carbon*, **30** (1992), 995.
- 17) T.Yamada and T.Homma: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **58** (1979), 11.
- 18) Y.Ohtsuka, Y.Kuroda, Y.Tamai and A.Tomita: *Fuel*, **65** (1986), 1476.
- 19) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 20) A.Tomita, Y.Ohtsuka and Y.Tamai: *Fuel*, **62** (1983), 150.
- 21) S.Nomura, H.Ayukawa, H.Kitaguchi, T.Tahara, S.Matsuzaki,

- M.Naito, S.Koizumi, Y.Ogata, T.Nakayama and T.Abe: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 316.
- 22) X-Z.Sha, T.Kyotani and A. Tomita: *Fuel*, **69** (1990), 1564.
- 23) P.Samaras: *Carbon*, **29** (1991), 1181.
- 24) S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *Fuel*, **83** (2004), 1771.
- 25) Japanese Industrial Standard JIS K 2151 (1993) : Methods for Testing of Coke.
- 26) N.Nakamura, Y.Togino and M.Tateoka: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1978), 1.
- 27) H.Yokoyama and K.Kunitomo: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 978.
- 28) H.Yamashita and A.Tomita: *Hyomen*, **28** (1990), 66.