

触媒担持高反応性コークスの反応後強度

野村 誠治*・内藤 誠章*・山口 幸一*2

The Post-reaction Strength of Catalyst-doped Highly Reactive Coke

Seiji NOMURA, Masaaki NAITO and Kouichi YAMAGUCHI

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 post-reaction strength of catalyst-doped highly reactive coke was investigated. The reaction between coke and CO₂ was stopped at the weight loss of 20% and the reaction temperature was adjusted so that the reaction lasted for a constant period. In this experimental condition, the reaction temperature of highly reactive coke was lower than that of normal coke, which corresponds to the decrease in the thermal reserve zone temperature in blast furnace. First, a decrease in reaction temperature made the reaction of the catalyst doped nut coke more homogeneous, which increased the post-reaction strength of the highly reactive coke produced by post-addition of catalyst to coke method, however, decreased that of the highly reactive coke produced by pre-addition of catalyst to coke method. Secondly, the post-reaction strength of catalyst-doped highly reactive coke produced by post-addition of catalyst to coke method became equal to or greater than that of normal coke. The kinds of catalysts and the catalyst adding method affects the porosity distribution of coke after reaction and hence the post-reaction strength of coke to a great extent. Suitable selection of catalysts and its addition method to coke leads to the highly reactive coke with post-reaction strength greater than that of normal coke. Catalyst-doped highly reactive coke seems to be promising to improve blast furnace reaction efficiency.

Key words: coke reactivity; catalyst; ironmaking; cokemaking; post-reaction strength; CSR; 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が、その中でも反応性が高いコークス（ここではC+CO₂=2COのソリューションロスによるCO₂ガス化反応を指す）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^{1,2)}が有望と考えられている。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、触媒担持による高反応性コークス製造技術の検討を行っており、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³⁾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^{4,5)}について検討を行い、Fe, Ca触媒を表面に担持したコークスの触媒効果持続性は高く、かつコークス表面に物理的に担持させた触媒の付着性も十分高い事を明らかにする³⁾とともに、高Ca含有炭配合により製造した高強度・高反応性塊コークスを実高炉（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⁴⁾。

一方、高炉用コークスの重要な管理指標として使用され

ている熱間反応後強度指標(CSR)^{6,7)}という視点で見ると、一般的に高反応性コークスのCSRは低い。これは、CSRが反応時間一定(2h)後のコークス試料にI型試験機で冷間衝撃を加えた時の耐衝撃粉化性であるため、同一冷間強度で比較すると反応率(CRI)が高いほど必然的にCSRは低下する事になり、CRIが高い高反応性コークスはCSRという指標では不利に評価されるためである。このため、高反応性コークス使用により高炉内でのコークス粉発生量が増加し、高炉内の通気が悪化するのではないかと懸念があり、この事が高反応性コークスの実高炉使用への一つの障壁となっている。

その一方で、高炉内でのソリューション量はほぼ一定なので、コークスの耐衝撃粉化性は同一反応量での評価が必要であるとの指摘がされている⁸⁻¹⁰⁾。西ら^{11,12)}は、CO₂ガス化により粉化しにくいコークスの条件として、未反応芯モデルで反応が進行するコークス（コークスの基地の反応性が大きく、気孔率の小さいコークス；例 成型コークス）と均一相モデルで反応が進行するコークス（気孔率が大きく、気孔壁が厚く、反応性が低いコークス）を提案している。渡壁らも定温ガス化条件下において高CRIほどコークス塊内半径方向のガス化率勾配が大きく粉化しにくい事を示している¹⁰⁾。これに対して山口ら⁹⁾は、反応性が異なる各種

平成18年6月28日受付 平成18年9月8日受理 (Received on June 28, 2006; Accepted on Sep. 8, 2006)

* 新日本製鐵（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 293-8511)

*2 新日本製鐵（株）大分製鐵所 (Oita Works, Nippon Steel Corporation)

コークスを昇温ガス化条件下で20%まで反応させた後、I型試験機180回転の衝撃を付与して耐衝撃粉化性を評価し、CRIが低いコークスと高いコークスの耐衝撃粉化性が向上する事を示している。さらにこの理由として、CRIの低いコークスはCO₂ガス化反応が粒子表面に集中するため、CRIの高いコークスはCO₂が粒子内部にまで侵入して反応が粒子全体に分散されるためであると指摘している。これは西らの指摘^{11,12)}とは異なるが、ガス化条件の差(定温ガス化と昇温ガス化)が原因であると述べられている。

このように、高反応性コークスの反応後の塊内のガス化率分布については諸説があるものの、反応率一定条件での評価では高反応性コークスの方が耐衝撃粉化性が向上する可能性が指摘されている^{8,9)}。渡壁らは実高炉においてコークスのCRIアップにより炉芯採取サンプルの粉率が低下した事を報告しており¹³⁾、この事は反応率一定条件において反応後強度を評価する方が実高炉での現象を正しく評価できる事を示唆している。

しかしながら、触媒担持により製造した高反応性コークスの反応後強度を反応率一定条件において系統的に評価した例はない。またさらに、実際の高炉では高反応性コークス使用により熱保存帯温度が低下するので、反応温度の影響も考慮する必要があるが、反応温度と反応率が触媒担持高反応性コークスの反応後強度に及ぼす影響についても明らかになっていない。反応後のコークスは表面から内部に向かって反応率分布(気孔率分布)が存在する事が報告されており^{8,11,14-16)}、高温ほど反応は塊表面に集中する反面、塊コークス内部はほぼ未反応の状態に保たれ^{10,12)}、逆に低温では反応ガスは粒内に拡散しやすく¹⁷⁾反応様式がより均一反応に近くなる¹⁸⁾事が指摘されている。高反応性コークスの反応後強度の評価には、塊内のガス化率分布への寄与が大きい反応温度の影響についても考慮する事が重要であると考えられる。

そこで本論文では、触媒担持高反応性コークスを対象とし、反応率、反応時間、反応温度の三つのパラメーターのうち二つを固定した条件で反応試験を実施し、触媒担持高反応性コークスの反応後耐衝撃粉化特性についての検討を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 コークスへの触媒担持

まず初めに、石炭・触媒事前混合法と乾留後担持法の両方で触媒担持高反応性コークスを調整した。

(1) 石炭・触媒の事前混合法

石炭・触媒事前混合法においては、石炭と触媒化合物の混合試料を電気加熱式試験コークス炉^{19,20)}で乾留して高反応性コークスを製造した。混合試料は、A炭10%、B炭10%、C炭10%、D炭20%、E炭50%(Table 1)の配合炭(粉

Table 1. Characterization of the coals used.

Coal	Proximate analysis (mass % db)		Total dilatation (vol.%)	Maximum fluidity (log MF/ddpm)	Mean reflectance (%)
	VM	Ash			
A	18.0	9.7	44	1.08	1.64
B	20.9	9.6	107	2.60	1.43
C	25.4	10.6	242	3.74	1.23
D	24.4	8.8	117	2.97	1.20
E	36.7	9.3	43	2.23	0.76

砕粒度-3mm 85%)に、触媒化合物(Na₂CO₃, Fe₃O₄, 微粒生石灰(CaO)³⁾)を2.5質量%外数で添加・混合する事により調整した。この試料を、水分4%に調整後、装入密度850 dry, kg-coal/m³で垂鉛鉄板製の装入缶(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。

(2) 乾留後担持法

次に、触媒がコークス塊内に均一に分布するコークスと表面のみに担持されたコークスを、同一の触媒液を用いて乾留後担持法により調整した。予備試験の結果、コークス塊内部まで触媒液を浸透させるには真空脱気が好ましい事が判明したため、本試験では真空脱気法を採用した。実験には、実機製造コークスを20±1mmに整粒した試料を用い、①真空中で触媒液に60分間浸漬(dipped in vacuum)、②常圧中で触媒液に10分間浸漬(dipped in atmospheric pressure)した試料を調整した。ここで、触媒液としてはNaCl水溶液(Na 1M)、Fe(NO₃)₃水溶液(Fe 0.9M)、およびCaCl₂水溶液(Ca 1M)を用いた。

2.2 コークス冷間強度評価

コークスの冷間強度は、20±1mmに整粒した試料200gをI型試験機(φ130×L700mm)に入れ、600回転(20rpm×30分)の衝撃を加えた後の9.5mm篩上重量の初期重量に対する百分率(I型強度指数; I₁₀⁶⁰⁰)により評価した。

2.3 反応後耐衝撃粉化性評価

(1) 反応時間、反応温度一定での反応後耐衝撃粉化性評価

通常CSR測定試験^{6,7)}が反応時間、反応温度一定での反応後耐衝撃粉化性評価に相当する。ここでは、20±1mmに整粒したコークス試料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(CRI: Coke Reactivity Index)、および熱間反応後強度(CSR: Coke Strength after Reaction: 上記反応後試料にI型試験機で600回転の衝撃を加えた後の9.5mm篩上重量の反応後重量に対する百分率)を測定した。

(2) 反応率、反応温度一定での反応後耐衝撃粉化性評価

次に、CSR試験装置を用い、CO₂雰囲気中1100°Cにおいて、重量減少百分率が20%になるまで反応させ、耐衝撃粉化性を評価した。反応時間は、通常の測定条件

Table 2. The comparison of the CSR test and the macro thermobalance test.

	CSR test	Macro thermobalance test
Sample	20±1mm, 200g	
Reaction atmosphere	CO ₂ 100%	any CO ₂ /CO ratio (CO ₂ /CO=50%/50% in this paper)
Reaction temperature	1100°C	any temperature
Reaction time	2h (or any reaction time in this paper)	any reaction time
Weight loss	The weight is measured after the reaction. (Weight loss (%) = CRI)	The weight loss is recorded during the reaction. (The reaction was stopped at the weight loss of 20% in this paper)
Strength after reaction	+9.5mm after 600 revolutions in the I-type tester	

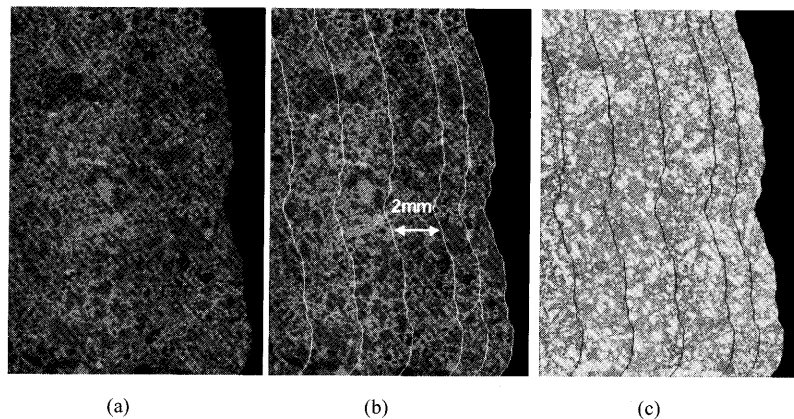


Fig. 1. The measurement of porosity distribution in coke by an image analysis, (a) synthesized photomicrograph, (b) area separation, (c) binary image processing.

(1100°C, 2h)における反応率を元に、重量減少が反応時間に比例すると仮定して設定した。

また、高炉熱保存帯雰囲気に近いガス組成(CO₂/CO=50/50)において、反応率一定(20%)で反応させた後の耐衝撃粉化性を評価するため、大型熱天秤型反応装置²¹⁾を用いて反応試験を行った。通常のCSR評価方法と今回の評価方法の比較をTable 2に示す。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。コークス試料200gをレトルト内に装入し、まず目標温度まで窒素ガス雰囲気中で昇温した。その後、反応ガス(CO₂/CO=50/50)に切り替えて重量減少の経時変化を測定し、重量減少率20%に到達した時点で反応ガスを窒素ガスに切り替えて冷却し、反応を終了させた。また反応温度は1000°Cから1200°Cの範囲で設定した。

反応後コークスについては、I型試験機600回転後+9.5mm割合で耐衝撃粉化性を評価し、反応ガス組成に応じてCSR(WL20%, CO₂/CO=100/0)またはCSR(WL20%, CO₂/CO=50/50)と表記した。

(3) 反応率、反応時間一定での反応後耐衝撃粉化性評価

さらに、高炉熱保存帯雰囲気に近いガス組成(CO₂/CO=50/50)において、反応率、反応時間一定で反応させた後の耐衝撃粉化性を評価した。反応時間一定で反応率20%となるような温度条件を決定するため、まず1100°Cで触

媒無添加コークスを重量減少率が20%になるまで反応させた。この時反応時間は、131分であった。次に、各種高反応性コークスの反応速度と反応時間の関係がアレニウス式に従うと仮定し、反応時間が131分となるような反応温度を決定し、この温度近傍において各種高反応性コークスを重量減少率が20%になるまで反応させた。反応後コークスについては、I型試験機600回転後+9.5mm割合で耐衝撃粉化性を評価し、反応率20%一定、反応時間(reaction time)一定を示す意味でCSR(WL20%, Time=const., CO₂/CO=50/50)と表記した。

2.4 コークス塊内気孔率分布評価

反応によるコークス塊内の反応率分布を評価するため、画像解析法により気孔率分布評価を行った。まず反応前、反応後のコークス試料(20mmの小塊コークス試料)を樹脂埋め研磨し、連続して縦方向4領域、横方向4領域(合計16領域)を光学顕微鏡(対物2.5倍)で撮影した後、16領域を結合して大画面写真を合成した(Fig. 1(a))。この画像を、粒子外周部から半径方向に所定ピッチ(外側から順に、0.25, 0.25, 0.5, 1, 2, 2, 2, 2mmの8層)で領域分割して画像解析ソフトによりグレースケール処理をし(Fig. 1(b))、各領域毎に二値化して(Fig. 1(c))画像解析気孔率を求めた。画像解析法により求めた気孔率の絶対値は二値化条件設定により変動するので、JIS法により測定した実測気孔率と画像解析法で求めた気孔率の比を補正係数とし、各領域毎

Table 3. The concentration of Na, Fe and Ca in coke, CRI and CSR.

Catalyst		key	Catalyst concentration in coke (mass%)			CRI (-)	CSR (-)	
Substance	Addition method		Na	Fe	Ca			
No addition		■	0.03	0.38	0.13	27.4	61.4	
Na	Pre-addition	●	1.11	-	-	55.0	19.4	
	Post-addition	dipped in vacuum	▲	0.59	-	-	34.6	54.5
		dipped in atmospheric pressure	◆	0.27	-	-	30.6	58.7
Fe	Pre-addition	◎	-	2.41	-	47.0	7.6	
	Post-addition	dipped in vacuum	▲	-	2.44	-	49.4	33.0
		dipped in atmospheric pressure	◆	-	1.02	-	46.5	40.5
Ca	Pre-addition	○	-	-	1.70	60.4	0.9	
	Post-addition	dipped in vacuum	△	-	-	1.22	35.4	58.5
		dipped in atmospheric pressure	◇	-	-	0.49	39.2	49.1

Catalyst		key	
Substance	Addition method		
No addition		■	
Na	Pre-addition	●	
	Post-addition	dipped in vacuum	▲
		dipped in atmospheric pressure	◆
Fe	Pre-addition	◎	
	Post-addition	dipped in vacuum	▲
		dipped in atmospheric pressure	◆
Ca	Pre-addition	○	
	Post-addition	dipped in vacuum	△
		dipped in atmospheric pressure	◇

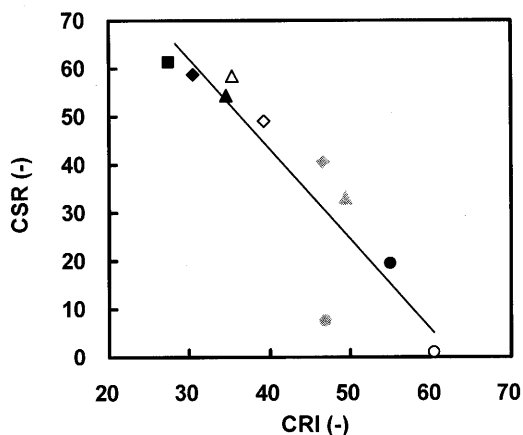


Fig. 2. The relationship between CRI and CSR.

の画像解析気孔率に補正係数を乗じて補正した。また、画像解析は二個の粒子について行い、平均値を求めた。コークスをガス化した場合、塊の表面では反応によって消失する部分があると報告されているが、ガス化率が低いほど消失部分厚みは薄い¹¹⁾。本報告では反応率が20%と低く、かつ反応率が同一であることから、消失部分がないと仮定して解析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 反応時間、反応温度一定での反応後耐衝撃粉化性

Table 3に実験に使用したコークス中のNa, Fe, Ca濃度を示す。当初予想通り、真空中浸漬により製造したコークス中の触媒元素濃度の方が常圧中浸漬により製造したコークス中よりも高くなった。また、Table 3にCRIおよびCSRの測定結果を、Fig. 2にCRIとCSRの関係を示す。図中で、実線は最小自乗法による近似直線である。図より、CRIが

Catalyst		key
Substance	Addition method	
No addition		■
Na	Pre-addition	●
	Post-addition (dipped in atmospheric pressure)	◆
Fe	Pre-addition	◎
	Post-addition (dipped in atmospheric pressure)	◆
Ca	Pre-addition	○
	Post-addition (dipped in atmospheric pressure)	◇

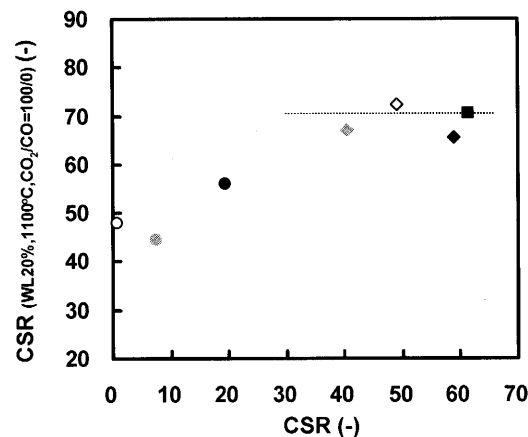


Fig. 3. The relationship between CSR and the strength after the reaction (1100°C, CO₂/CO=100/0) stopped at the weight loss of 20%.

高いほどCSRが低下する傾向にあり、特に石炭・触媒事前混合法により製造したコークスはCRIが高くCSRが極めて低いことがわかる。CSR試験法は反応時間一定の試験法であるため、反応率が高い触媒担持高反応性コークスの反応後耐衝撃粉化性(CSR)は必然的に低下する。

3.2 反応率、反応温度一定での反応後耐衝撃粉化性

Fig. 3にCSRと反応率一定(20%)、反応温度一定(1100°C)における耐衝撃粉化性CSR (WL20%, 1100°C, CO₂/CO=100/0)の関係を示す。CSRが低い事前混合法の場合はCSR (WL20%, 1100°C, CO₂/CO=100/0)が触媒無添加時に比較して低いが、触媒無添加時との差は20~25ポイントであり、CSRでの差(40~60ポイント)に比べると差は小さい事がわかる。また、乾留後担持の場合のCSR (WL20%, 1100°C, CO₂/CO=100/0)は触媒無添加時と変わらない事がわかる。また、Fig. 4に示すように、反応率一定(20%)、反応温度一定(1100°C)における耐衝撃粉化性は、反応雰囲気CO₂雰囲気と高炉熱保存雰囲気に近いガス組成(CO₂/CO=50/50)雰囲気ではほぼ

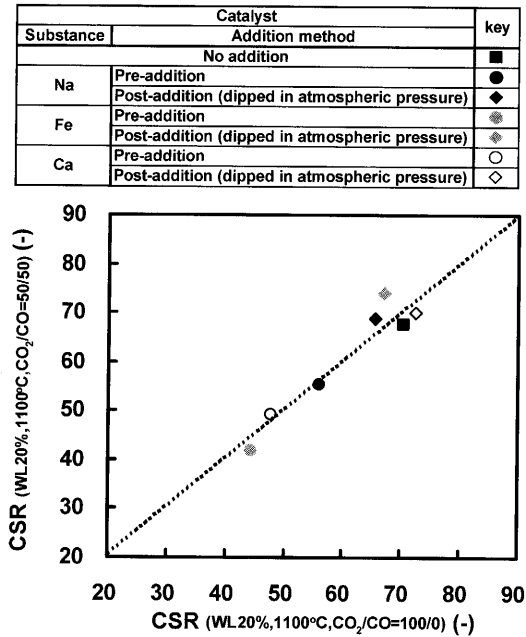


Fig. 4. The relationship between the strength after the reaction (1100°C, $\text{CO}_2/\text{CO}=100/0$) stopped at the weight loss of 20% and the strength after the reaction (1100°C, $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20%.

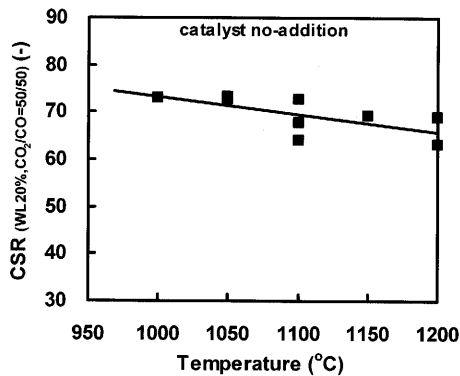


Fig. 5. The relationship between the reaction temperature and the strength after reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20% (catalyst no addition coke samples).

同じである事がわかる。

次に、反応温度と反応率一定(20%)における耐衝撃粉化性(CSR (WL20%, $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$))の関係を Fig. 5~Fig. 8 に示す。触媒無添加コークスの場合、 $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$ の雰囲気において1200°Cから1000°Cの範囲では反応温度が低下するとCSR (WL20%, $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$)が向上する事がわかる(Fig. 5)。西ら¹²⁾は、 CO_2 100%雰囲気、反応率20%一定条件において同様の温度範囲で反応温度が低下すると耐衝撃粉化性(今回と同じI型試験機で600回転の衝撃を加えた後の9.5mm篩上重量の反応後重量に対する百分率)が若干向上する事を示しており、今回試験により高炉内熱保存帯に近いガス組成においても同様の傾向が確認された。また、事前混合法のFeとCaの場合(Fig. 6)は、反応温度が低下すると耐衝

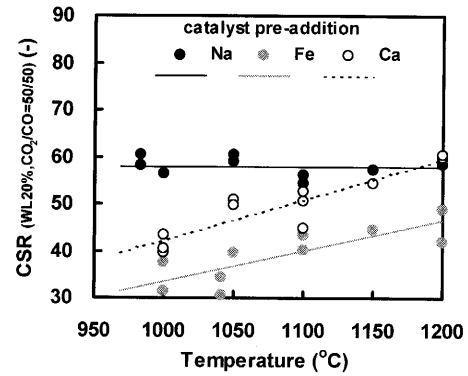


Fig. 6. The relationship between the reaction temperature and the strength after reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20% (catalyst pre-addition coke samples).

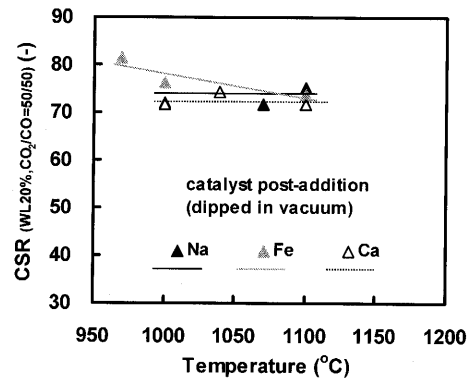


Fig. 7. The relationship between the reaction temperature and the strength after reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20% (catalyst post-addition (dipped in vacuum) coke samples).

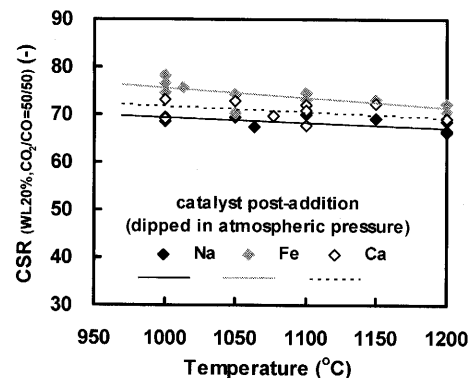


Fig. 8. The relationship between the reaction temperature and the strength after reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20% (catalyst post-addition (dipped in atmospheric pressure) coke samples).

撃粉化性が低下するが、乾留後担持の場合は、Na・Fe・Caいずれの触媒においても、真空担持(Fig. 7)、常圧担持(Fig. 8)の両方とも、反応温度が低下すると耐衝撃粉化性が若干向上する傾向が見られる。

また、反応後コークスの塊内気孔率分布を Fig. 9~Fig.

15に示す。いずれのコークスにおいても、反応温度が低下すると塊内気孔率分布は緩やかになることがわかる。これは、CO₂が内部まで侵入して反応が粒子全体に分散され、塊内半径方向のガス化率勾配が小さくなっている事を示している。

これより、乾留後触媒担持法で製造した高反応性コークスは、低温で反応様式が均一反応に近くなり^{9,11,12,17,18}、この変化は反応後耐衝撃粉化性を向上させる方向に働いてい

ると推察される。

事前混合法で製造したコークスは、Table 4に示すように、触媒無添加コークスと比較して冷間強度が低い。これは、軟化溶融しないイナート物質である触媒を添加した事により石炭粒子の膨張および接着が抑制されたためと考えられる⁵。このようなコークスでは、低温での反応によりコークス内部まで反応ガスが拡散するようになると、触媒粒子近傍の比較的脆いコークス部分が選択的に反応し、衝撃に

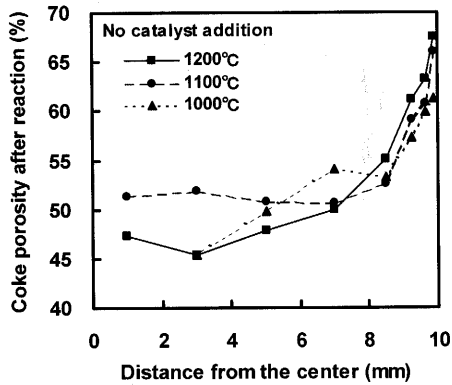


Fig. 9. The porosity distribution in coke after reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% (catalyst no-addition coke samples).

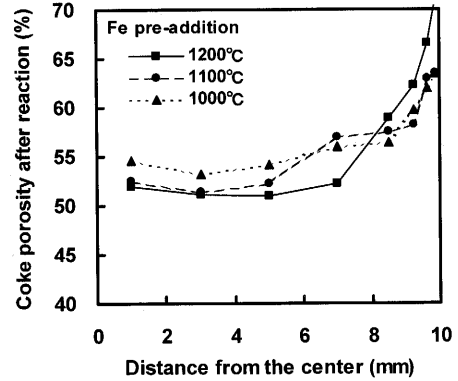


Fig. 12. The porosity distribution in coke after reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% (Fe pre-addition coke samples).

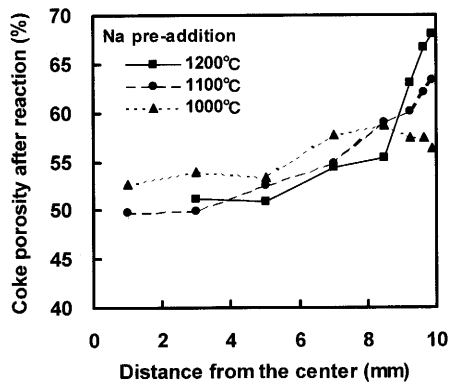


Fig. 10. The porosity distribution in coke after reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% (Na pre-addition coke samples).

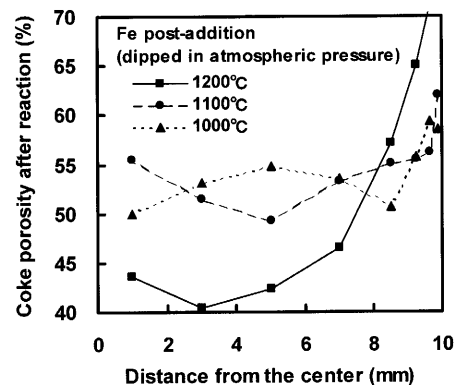


Fig. 13. The porosity distribution in coke after reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% (Fe post-addition (dipped in atmospheric pressure) coke samples).

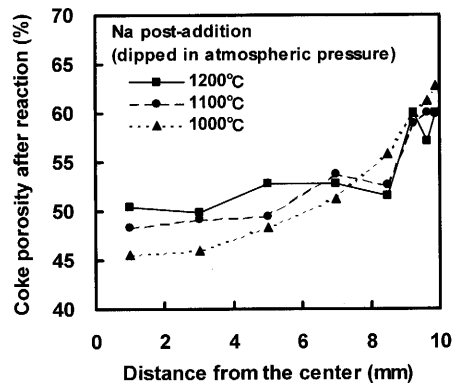


Fig. 11. The porosity distribution in coke after reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% (Na post-addition (dipped in atmospheric pressure) coke samples).

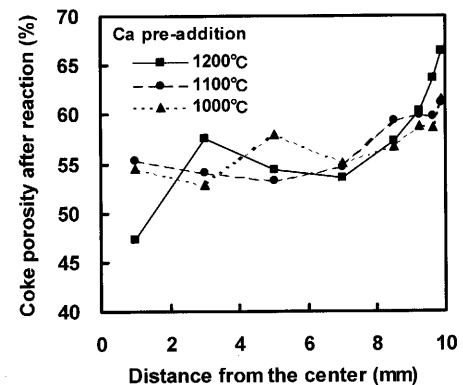


Fig. 14. The porosity distribution in coke after reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% (Ca pre-addition coke samples).

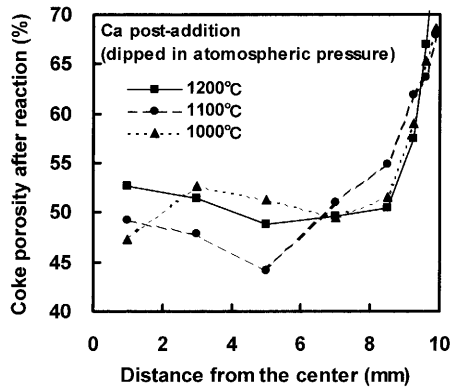


Fig. 15. The porosity distribution in coke after reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20% (Ca post-addition (dipped in atmospheric pressure) coke samples).

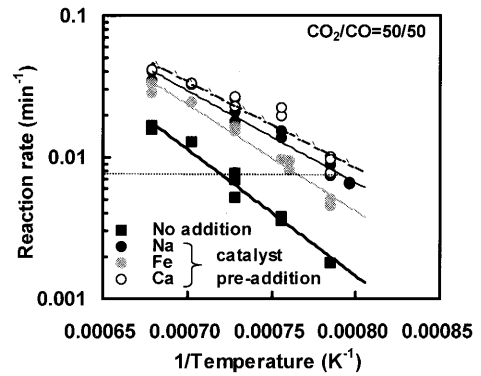


Fig. 16. The relationship between the reaction temperature and the reaction rate during C- CO_2 reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$, catalyst no addition and pre-addition coke samples).

Table 4. The characteristics of no-catalyst addition and catalyst pre-addition coke.

Catalyst	Catalyst addition method	Ash (mass%, db)	I_{10}^{600} (-)	Apparent density (g/cm^3)	True density (g/cm^3)	Porosity (%)	JIS coke reactivity index (-)
No addition	No addition	11.61	87.6	1.08	1.89	42.6	22.6
Na_2CO_3	Pre-addition	13.79	82.9	1.01	1.87	46.1	50.8
Fe_3O_4	Pre-addition	14.27	82.8	1.02	1.90	46.3	63.6
CaO	Pre-addition	14.60	85.8	1.03	1.92	46.2	65.7

Table 5. Experimental condition and result in the post-reaction coke strength evaluation test after C- CO_2 reaction ($\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$) stopped at the weight loss of 20% under constant reaction time.

Catalyst		key	Target; weight loss 20%, reaction time 131 min		
Substance	Addition method		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction time (min)	$\text{CSR}_{\text{WL20\%, Time=const.}}$
No addition		■	1100	131	67.7
Na	Pre-addition	●	983	155	60.5
	Post-addition	dipped in vacuum	▲	1070	137
dipped in atmospheric pressure		◆	1081	136	67.5
Fe	Pre-addition	⊙	1041	126	30.5
	Post-addition	dipped in vacuum	▲	969	116
dipped in atmospheric pressure		◆	1022	131	71.3
Ca	Pre-addition	○	1000	131	40.4
	Post-addition	dipped in vacuum	△	1039	134
dipped in atmospheric pressure		◇	1059	121	71.7

より破壊する基点となる欠陥が増加すると考えられる。このように触媒事前混合法の場合、低温反応による反応様式の均一化は反応後耐衝撃粉化性を低下させる方向に働く可能性があるといえる。一方事前混合法でもNaの場合は反応温度が低下しても耐衝撃粉化性は低下せず、冷間強度が低いにもかかわらずFeおよびCa触媒事前添加コークスに比べるとCSR, CSR (WL20%, 1100 $^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CO}=100/0$)とも高いがこの理由については不明であり、今後の検討が必要である。

3.3 反応率, 反応時間一定での反応後耐衝撃粉化性

Fig.16に反応速度の反応温度依存性の一例を示す。反応温度と反応速度の関係はアレニウスプロットでほぼ直線になっていることがわかる。この結果を基に、所定時間(131分)で重量減少率が20%に達するような反応温度を

求め、この温度近傍において反応率20%まで反応させたところ、Table 5に示すように実際の反応時間はほぼ目標値に近い値となった。また、表からわかるように、触媒担持コークスでは無添加時よりも反応温度が低い条件で反応試験を実施しており、これは実高炉で熱保存帯温度を低下させた操業条件に相当している。

Fig.17にCSRと反応率一定(20%)・反応時間一定における耐衝撃粉化性(CSR (WL20%, Time=const., $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$))の関係を示す。事前混合法では無添加時に比べてCSR (WL20%, Time=const., $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$)が低下するが、乾留後担持法においては、真空担持と常圧担持のいずれの場合においてもCSR (WL20%, Time=const., $\text{CO}_2/\text{CO}=50/50$)は、無添加時とほぼ同等かそれ以上である事がわかる。

Fig.18~Fig.20に、反応率一定(20%)・反応時間一定での

Catalyst			key
Substance	Addition method		
No addition			■
Na	Pre-addition		●
	Post-addition	dipped in vacuum	▲
		dipped in atmospheric pressure	◆
Fe	Pre-addition		⊙
	Post-addition	dipped in vacuum	△
		dipped in atmospheric pressure	◇
Ca	Pre-addition		○
	Post-addition	dipped in vacuum	△
		dipped in atmospheric pressure	◇

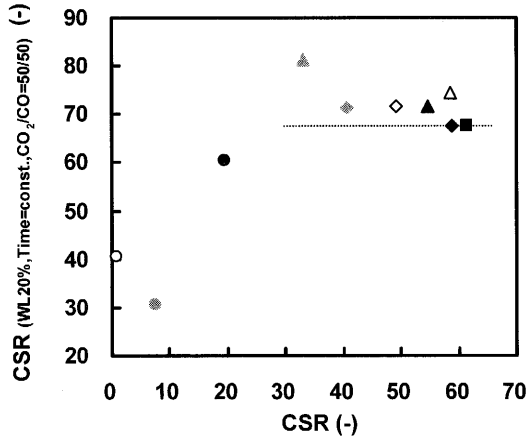


Fig. 17. The relationship between CSR and post-reaction coke strength after C-CO₂ reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% under constant reaction time.

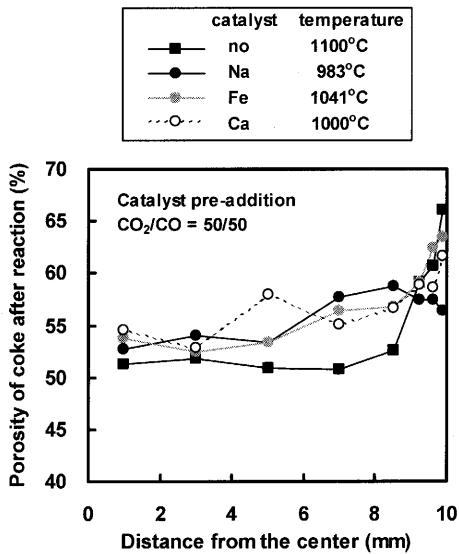


Fig. 18. The porosity distribution in coke after C-CO₂ reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% under constant reaction time (catalyst pre-addition coke samples).

反応後コークスの気孔率分布の一例を示す。触媒無添加コークスに比べると、触媒事前混合法 (Fig.18)、乾留後触媒担持法 (真空中浸漬 (Fig.19)、常圧浸漬 (Fig.20)) のいずれの場合においても、程度の差はあるが反応後コークスの塊内半径方向気孔率分布は緩やかになり、低温での反応により反応様式が均一反応に近づく事がわかる。この中でも、真空中浸漬 (Fig.19) は他と比べて反応様式がより均一反応に近づいているが、この理由は下記のように推察される。

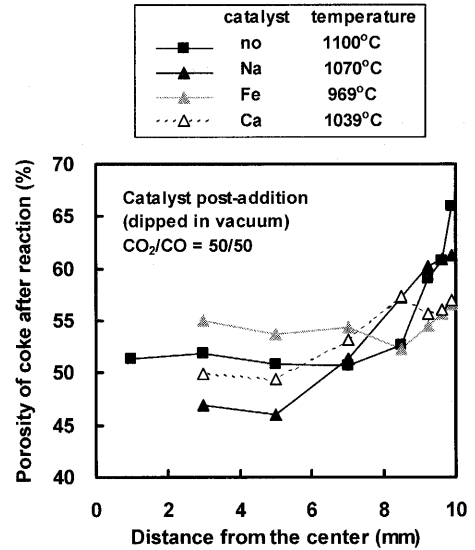


Fig. 19. The porosity distribution in coke after C-CO₂ reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% under constant reaction time (catalyst post-addition (dipped in vacuum) coke samples).

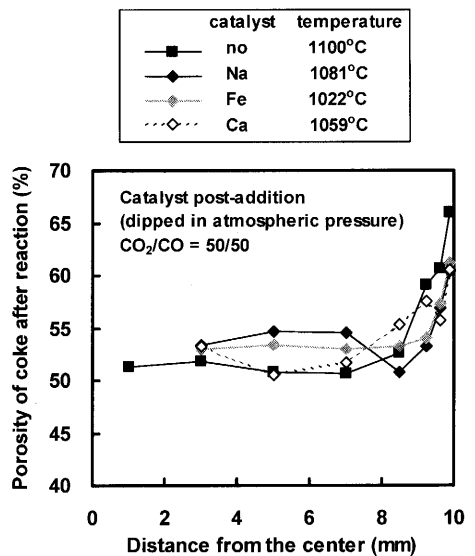


Fig. 20. The porosity distribution in coke after C-CO₂ reaction (CO₂/CO=50/50) stopped at the weight loss of 20% under constant reaction time (catalyst post-addition (dipped in atmospheric pressure) coke samples).

真空中浸漬の場合、反応前のコークスに触媒液を真空中で担持させるため、コークス内部に担持されている触媒はコークス表面と気孔を通じてつながっている。このため、反応ガスが容易に触媒担持部まで侵入し、触媒により反応が活性化されてさらに気孔が拡大してガスの拡散を容易にするため、大気中浸漬と比べると内部まで反応が進行しやすいと考えられる。

また、Fe真空中浸漬の場合、気孔率分布は塊内ではほぼ均一でありNaやCaよりも反応様式がさらに均一反応に近づいている。この理由の一つは、反応温度がより低温であるためと考えられるが、もう一つの理由は、反応雰囲気

気ガス組成におけるFe触媒活性の特性にあると考えられる。通常、塊内部に向かうに従い、拡散抵抗により反応ガスであるCO₂濃度が低下するために塊内部の反応速度は低下するが、C-CO₂反応系においては反応生成物であるCOが反応を阻害²²⁾するため、塊内部ではさらに反応が阻害されると考えられる。これに対してFeの場合は、ある程度COがある方が逆に触媒活性が高い事が知られており³⁾、塊内部ではCOにより逆に反応が促進されて均一な気孔率分布になった可能性も考えられる。

Fig.17に示すように、同一触媒元素で比較すると真空浸漬におけるCSR (WL20%, Time=const., CO₂/CO=50/50)は常圧浸漬の場合よりも高い。この事は、適切な触媒担持方法を選択すれば、触媒添加により反応速度を上げてより低温で反応させる事により、反応様式が均一反応に近くなり、反応後耐衝撃粉化性が向上する可能性を示唆している。

以上のように、反応率、反応時間一定条件で反応後耐衝撃粉化性を評価した場合、乾留後触媒担持コークスの反応後耐衝撃粉化性は通常コークスと同等かそれ以上になる場合もある。一方で、触媒の担持方法、触媒種類により反応後のコークス塊内気孔率分布は大きく異なり、結果として反応後耐衝撃粉化性に大きな影響を及ぼす事が明らかとなった。触媒担持コークスを実高炉で使用する上では、触媒担持方法および触媒種類が反応後コークス耐衝撃粉化性に及ぼす影響について詳細に検討する事が重要である。

一方、反応時間(2h)・反応温度(1100°C)一定のCSR試験法は、通常コークスレベルの反応性であれば高炉内でのコークス反応粉化を表す指標であり、操業に有効な指標である⁷⁾が、反応時間一定の試験法であるため、必然的に高反応性コークスは反応後耐衝撃粉化性(CSR)が低下する評価となる。触媒担持高反応性コークスのように極めて反応性が高いコークスについては、今回のように反応率、反応時間一定の試験方法で評価する必要があると考えられる。

4. 結言

触媒担持高反応性コークスを対象とし、反応率、反応時間、反応温度の三つのパラメーターのうち二つを固定した条件で反応させたコークスの反応後耐衝撃粉化特性についての検討を行い、以下の結論を得た。

(1) 触媒担持高反応性コークスは、反応温度の低温化により反応様式が均一反応に近づき塊内半径方向のガス化率勾配が小さくなるが、乾留後触媒担持法ではこの変化が反応後耐衝撃粉化性を向上させる方向に作用する一方で、

触媒事前混合法では低下させる方向に作用する。適切な触媒担持方法選択により、反応様式を均一反応に近づけて反応後耐衝撃粉化性を向上させられる可能性がある。

(2) 実高炉に近い条件(反応率・反応温度一定または反応率・反応時間一定条件)で反応させた場合、乾留後触媒担持コークスの反応後耐衝撃粉化性は通常コークスと同等かそれ以上になる場合がある。

(3) 触媒種類、担持方法により反応後コークスの塊内気孔率分布は大きく異なり、結果として反応後耐衝撃粉化性に大きな影響を及ぼす。

以上のように、触媒種類、担持方法の適切な選択により、触媒担持高反応性コークスは通常コークスレベル以上の反応後耐衝撃粉化性を示す事が示唆された。今後、高炉内反応シミュレーターを用い触媒担持高反応性コークスの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) S.Nomura, H.Kitaguchi, K.Yamaguchi and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 481.
- 4) 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.
- 5) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: accepted by *Tetsu-to-Hagané*, (2006).
- 6) S.Murakami, Y.Hara and I.Ishikawa: *Coke Circular*, **23** (1974), 82.
- 7) N.Nakamura, Y.Togino and M.Tateoka: *Ironmaking Steelmaking*, **5** (1978), 1.
- 8) T.Kamijo, H.Iwakiri, J.Kiguchi, T.Yabata, H.Tanaka and M.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2012.
- 9) K.Yamaguchi and T.Uno: *J. Jpn. Inst. Energy*, **78** (1999), 760.
- 10) S.Watakabe and K.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 467.
- 11) T.Nishi, H.Haraguchi and Y.Miura: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 43.
- 12) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 13) S.Watakabe, K.Takeda and K.Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 8.
- 14) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
- 15) K.Saito, K.Kunitomo, K.Fukuda, K.Katoh and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 651.
- 16) H.Fujimoto, S.Itagaki, I.Shimoyama, K.Fukuda and T.Ariyama: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1198.
- 17) K.Takatani and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 594.
- 18) M.Kawakami, K.Murayama, M.Shibata, T.Takenaka and H.Toda: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 252.
- 19) K.Shiraishi, T.Yamaguchi, T.Nishi and T.Arima: *Coke Circular*, **30** (1981), 239.
- 20) S.Nomura, T.Arima and K.Kato: *Fuel*, **83** (2004), 1771.
- 21) H.Yokoyama and K.Kunitomo: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 978.
- 22) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1427.