



Title	コークス中に添加された酸化鉄触媒のその場観察と反応機構
Author(s)	山本, 雄一郎; 柏谷, 悦章; 三浦, 誠司; 西村, 勝; 加藤, 健次; 野村, 誠治; 窪田, 征弘; 国友, 和也; 内藤, 誠章
Citation	鉄と鋼, 96(5), 297-304 <a href="https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.96.297">https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.96.297</a>
Issue Date	2010-05-01
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/75170">http://hdl.handle.net/2115/75170</a>
Type	article
Note	本文中の "Kazuya KUNIMOTO"は誤植
File Information	Tetsu-to-Hagane 96(5)_ 297-304 (2010).pdf



[Instructions for use](#)

# コークス中に添加された酸化鉄触媒の その場観察と反応機構

山本 雄一郎\*・柏谷 悦章\*<sup>2</sup>・三浦 誠司\*<sup>3</sup>・西村 勝\*<sup>4</sup>  
加藤 健次\*<sup>5</sup>・野村 誠治\*<sup>5</sup>・窪田 征弘\*<sup>5</sup>・国友 和也\*<sup>5</sup>・内藤 誠章\*<sup>6</sup>

*In Situ* Observation and Reaction Mechanism of Iron Oxide Catalyst added to Coke

Yuichiro YAMAMOTO, Yoshiaki KASHIWAYA, Seiji MIURA, Masaru NISHIMURA,  
Kenji KATOU, Seiji NOMURA, Masahiro KUBOTA, Kazuya KUNIMOTO and Masaaki NAITO

**Synopsis :** The performance of coke in blast furnace (BF) used to prefer a high strength and low reactivity, generally, while the high reactivity coke commonly has a low strength. To overcome the contradiction, it is important to develop a catalyst to increase the reactivity of carbon, so that the reaction mode can be changed from chemical reaction control to diffusion control. In this study, the reaction behavior of a ferro-coke was investigated, in which an iron oxide were added into a raw coal. Using high temperature laser microscope, *in situ* observation was carried out with the ferro-coke sample ground into tetragonal shape with 3.4×3.4×2.2 mm. Behavior of catalyst in coke was clarified through the *in situ* observations. It was found that the temperature at peak of reaction without catalyst was 1270°C, while the coke with catalyst showed two peaks at 900°C and 1270°C. It was considered that redox reactions would exist in the system. The mechanism of redox reaction is shown as Eqs. (1), (2) and (3), mainly.



On the other hand, the coke gasification was analyzed using high precision  $\mu$ -X-ray CT. The optimum conditions for the image processing of data from the  $\mu$ -X-ray CT were obtained through the comparison with the cross section image of the coke embedded in the resin. Because of the smaller sample than the previous study, higher precision analysis was able to carry out.

**Key words:** coke gasification;  $\mu$ -X-ray CT; redox reaction; nondestructive analysis; high temperature laser microscope.

## 1. 緒言

高炉内におけるコークスの役割は、熱源、還元材、浸炭源、通気・通液媒体など非常に重要な役割を担っている。また、近年では、製鉄プロセスにおける省エネルギーが重要視される中で、コークスの反応性は、リザーブゾーンの温度低下に伴う還元材比低下の重要な因子であることが認識され、その重要性が明確になってきた。そのような背景を受けて、高強度・高反応性のコークスが求められているため、コークス内部の組織・気孔構造の解明が必要とされている。また、多くの研究機関で触媒による反応性向上の

研究がなされており、触媒による反応促進メカニズムを解明し、粉の発生を抑えるとともに高炉の省エネルギーに寄与するコークスを開発することが必要である。

本研究では、これまでの研究でコークスの反応前後における組織変化・気孔構造変化をマイクロX線CTを用いて非破壊で観察する方法を開発し（前々報<sup>1)</sup>）、高精度に観察するための問題点を明らかにした。その結果をもとに前報<sup>2)</sup>では、コークスの試料形状を変更し、撮影条件（加速電圧、電流）を調整することで分解能を向上させるとともに鉄触媒の反応挙動と明らかにした。

本研究の最終的な目的は高強度高反応性コークスの実現

平成21年8月25日受付 平成21年12月9日受理 (Received on Aug. 25, 2009; Accepted on Dec. 9, 2009)

\* 北海道大学大学院工学研究科学生（現：新日本製鐵株）(Student of Graduate School of Engineering, Hokkaido University, now Nippon Steel Corporation, 13 Nishi 8 Kitaku Kita Sapporo 060-8628)

\* 2 北海道大学大学院工学研究科（現：京都大学大学院）(Graduate School of Engineering, Hokkaido University, now Kyoto University)

\* 3 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

\* 4 関西熱化学（株）研究開発センター (Kansai Coke and Chemicals, Co. Ltd.)

\* 5 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)

\* 6 新日本製鐵（株）環境・プロセス研究開発センター（現：（株）日鐵テクノリサーチ）(Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation, now Nittetsu Steel Technoresearch Corporation)

である。コークス強度は、使用する原料炭と製造工程によるものが大きく、一端コークス化した後は、強度が増すことはない。まず、本報告では、反応性の改善を通してコークスの反応様式を変え、粉化を抑えることであり、今後予想される劣質原料炭の多量使用にも通じる基礎技術を確認することである。このために本研究で触媒添加による手法の研究を行ってきた。コークスの触媒としては、アルカリ触媒<sup>3-5)</sup>が一般的であったが、酸化鉄または金属鉄の触媒効果について、これまで、柏谷ら<sup>6)</sup>や野村ら<sup>7)</sup>によって報告されている。

これらのことから、本研究では、鉄（酸化鉄）の触媒効果について、反応促進機構を明らかにすることを目的とした。そのため、高温の反応中におけるコークスおよび酸化鉄触媒の挙動を直接観察することは重要であり、本実験では高温レーザー顕微鏡<sup>8)</sup>を用いた。またさらに、反応前後においてマイクロX線CT測定を行い、コークス内部の触媒の反応挙動を解明した。

## 2. 実験

### 2.1 試料および作成方法

本研究では、鉄触媒添加コークスとして、前報<sup>2)</sup>と同様にフェロコークスを使用した。原料炭(A coal)の成分分析の結果をTable 1に、また、原料炭に対する酸化鉄触媒の割合をTable 2に示した。酸化鉄は一般にペレットフィード(Pellet Feed)と呼ばれている高純度の酸化鉄で、本研究では、PFと略した。

フェロコークスの作成方法の詳細は前報<sup>7)</sup>に示した。これらのフェロコークスを3.4 mm×3.4 mm×2.2 mmの角柱に削り出した。前報<sup>1,2)</sup>においては球状や円柱状に削り出して測定間隔を17.8 μmでマイクロX線CT撮影を行っていたが、さらに解像度の向上を図るためにその測定間隔を4.1 μm（装置の実質的な最大解像度）に変更し、ミクロな範囲で解析できるように改善した。

### 2.2 実験装置および方法

著者らは前報<sup>2)</sup>において試料を直径20 mmで厚さ10 mmの円柱状に削り出して上部から反応ガスを吹付けて（線速度132 cm/s）ガス化実験を行ったが、本研究では、上述のサイズの角柱状コークスをレーザー顕微鏡の中にセットして観察した(Fig. 1)。このときのガスの線速度は6.63 cm/sである。

削り出して研磨した試料は内径が4 mm外径5 mmで高さ3 mmのアルミナ管に入れてアルミナセメントで底部を固定し、十分乾燥させた後、エタノール中で超音波洗浄した。その後、オープンで250°Cにおいてセメントの結晶水を飛ばしてガス化実験への影響を排除した。反応前測定として試料のマイクロX線CT測定<sup>1,2)</sup>を行った。装置の特徴および仕様の詳細は前々報<sup>1)</sup>に記した。なお、本研究に

Table 1. Ash content and ultimate analysis of coal (dhy basis).

	Ash (%)	VM (%)	C (%)	H (%)	N (%)
A coal	9.7	36.4	76.57	5.23	1.81

Table 2. Proportion of iron oxide catalyst.

	Sample 1	Sample 2
Coal A (%)	100	70
PF (%)	0	30

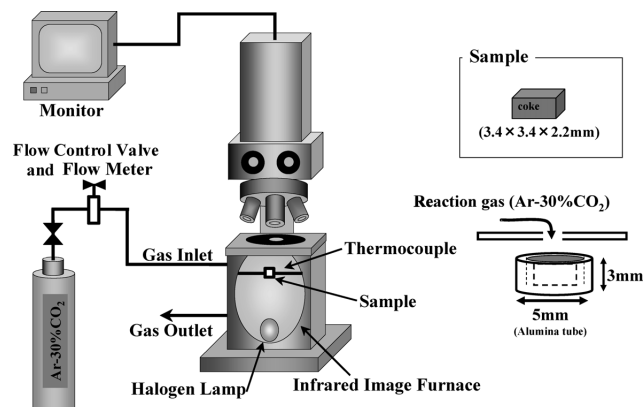


Fig. 1. Experimental apparatus.

における測定条件は、電圧40 kVまたは60 kV、電流167 μAまたは250 μA、測定間隔4.09 μmである。本研究ではアルミナ管のつぼに入れて測定したので、位置的に明確な基準ができ、これまでに増して、特定の断面を探し出すのが容易になった。

反応ガスはAr-30%CO<sub>2</sub>(total 200 cm<sup>3</sup>/min, STP)に調整した。反応ガスの線速度は上述のように6.63 cm/sで試料上部約5 mmのところ設置されている石英ガラスの穴(8 mmφ)を通して、試料上部に吹付けた。顕微鏡はモニターとつながっており、反応中の試料の様子を観察できると同時にDVD(Digital Versatile Disk)に記録した。その際に、試料の観察は特徴的な組織や気孔をマーカーとして選定し、昇温時の膨張による場所のずれを補正しながらできるだけ定位置で撮影した。また、温度の補正は、AppendixのFig. A1に示すように試料の上部に純銅片を置き、その融点によって温度校正を同時に行った。

実験条件はそれぞれ反応ガスを流したまま10°C/minで1100°Cまで昇温し、保持時間は実験目的によって0分、30分、60分とした。所定の時間経過後に反応ガスは流したまま急冷して実験を終了した。また、マイクロX線CT撮影によって、反応様式の違いを明確にする場合、できるだけ同じ反応率で比較することが望ましい。本研究では、実験時間を調整して触媒なしの試料に対して23%、触媒有の試料に対して、28.6%の試料を用いて比較した。冷却後、試料の反応後測定としてマイクロX線CT測定、試料の樹脂埋め、紫外線下における光学顕微鏡撮影を行った。蛍光

塗料含有樹脂埋め試料の作成方法は、前報<sup>1,2,9)</sup>と同様である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高温レーザー顕微鏡によるその場観察とマイクロX線CT解析

##### 3.1.1 触媒未添加コークス

Fig. 2にSample 1（触媒未添加）のSEM画像を示す。(a)が反応前、(b)が反応後のSEM画像を表している。昇温速度は10°C/minで1100°Cに達したと同時に冷却した。目的は高温における反応挙動を直接観察することであったので、昇温から冷却まで常に反応ガス(200 Ncm<sup>3</sup>/min:Ar-30%CO<sub>2</sub>)を流しながら実験した。実験後質量変化から得られた反応率は23%である（試料中固定炭素基準）。Fig. 2は、試料の全体像を低倍で観察しているため、一見大きな変化はないようにみえるが、細かく比較するとガス化反応によって表面に取り残された小粒灰分(A)や気孔が大きく開いた場所(B)などが観察される。

Fig. 3は、Fig. 2(b)の実験後の試料表面を拡大したものである。反応前に比べて反応後のほうが全体的に表面が粗くなっているのがわかる。また、小さな球体状に固まっている組織もみられた。

Fig. 4(a)~(h)は、反応前後のSEM画像((a), (h))と、高温レーザー顕微鏡による直接観察の結果である((b)~(g))。レーザー顕微鏡による直接観察では、試料や試料保持台が熱膨張によって観察中に移動する。そのため、定位置の観察は難しく、常にマニュアルで所定の位置に戻しながら観察をしている。しかし、実際には正確にもとの位置まで戻らない場合があり、示した画像がすべて同じ位置でないのはそのためである。

昇温開始前(b)から最高温度1100°C(f)に到達し、最終的に(g)で室温に戻っている。昇温中の500°Cぐらまではほとんど変化がみられない(Fig. 4(c))が、Fig. 4(d)に示される700°C付近から全体的に試料表面からの反射が変わり画像上では何らかの変化があるようにみえるが、実質上の反応はほとんど検出されない。Fig. 4(e)に示されるように900°C付近では、ガス化反応が顕著になり、反応前の光沢の目立った部分が、ガス化反応により消失しレーザーの反射率が低下しているものと考えられる。

Fig. 4(f)では、1100°Cでガス化反応が最も活発に進行しているため、大きな気孔の周辺から優先的に炭素の消失が進行し、気孔の開口部の拡大と残留した灰分の合体が進行している。一部の低融点の灰分は溶融しているものが確認されたが、後述する(Fig. 9) Sample 2の鉄触媒が30%添加された試料に比較するとそれほど多くはない。Fig. 4(g)は冷却後の試料表面を室温で観察した結果であり、(b)に比べてレーザーの反射も少なく、組織表面がガス化反応で消

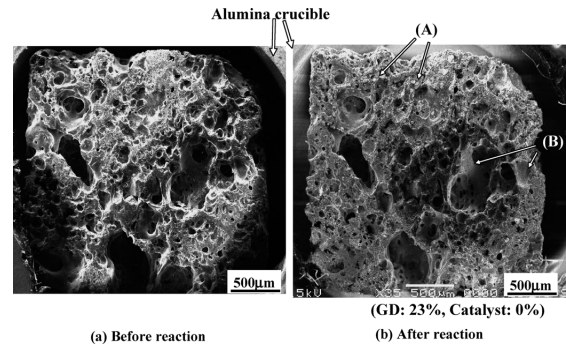


Fig. 2. SEM images of sample 1 before and after reaction. (A) Small ash particles remained on the surface, (B) opened pore after reaction.

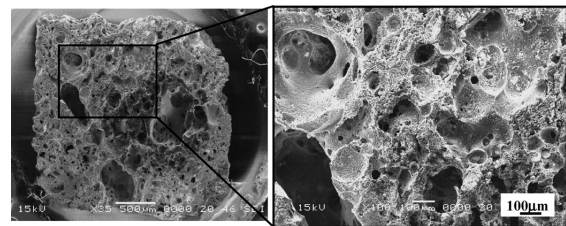


Fig. 3. SEM images of sample 1 after reaction (GD: 23%, catalyst: 0%).

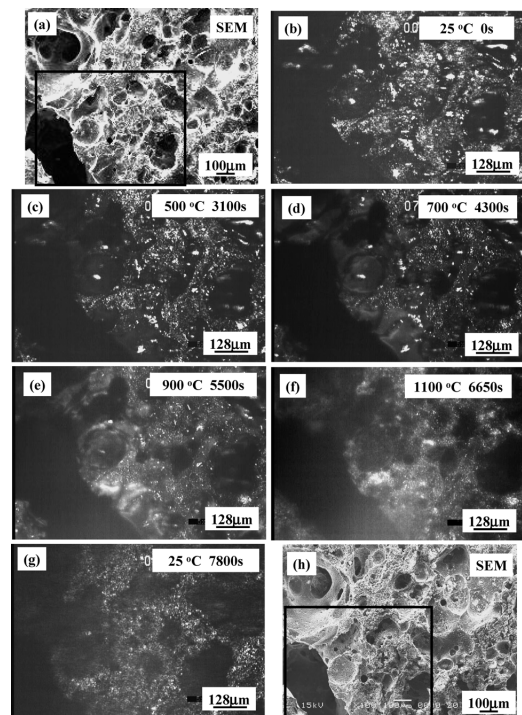


Fig. 4. *In situ* observation of high temperature behavior of coke in Ar-30%CO<sub>2</sub>. (a) SEM image before reaction, (b) 0 s, 25°C, (c) 3100 s, 500°C, (d) 4300 s, 700°C, (e) 5500 s, 900°C, (f) 6650 s, 1100°C, (g) 8100 s, 80°C, (h) SEM image after reaction.

失し粗くなっていることが原因であると考えられる。また、(h)またはFig. 2(b)のSEM画像をみると、先にも述べたが反応後に一部の灰分で小さい球体状に溶融して固まったのがみられた。これはコークスに存在している低融点のス

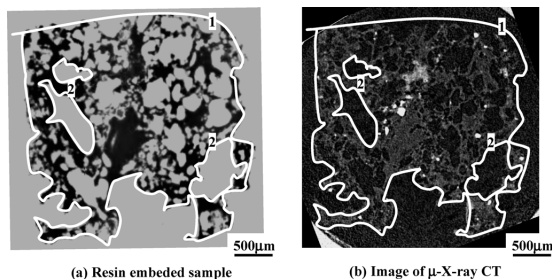


Fig. 5. Optical microscope and SEM image of sample 1 after reaction (GD: 23%, catalyst: 0%).

ラグ分が熔融して固まったものと考えられる。

次に Fig. 5(a)に反応後の樹脂埋め画像, (b)に反応後のマイクロX線CT画像を示した。先にも述べたが空間分解能を最高に近い4.09 μmで測定を行っており, 前報<sup>1,2)</sup>に比べて約50 μmの細かい気孔まで確認できるようになった。枠線1で試料の外周を示し, 枠線2で比較的大きな気孔を囲った。その他細かい気孔・組織も鮮明に映し出されていたが, わかりやすい大きな気孔に対して比較のため枠線で示した。これらのことから本実験で使用した小さな試料に対しても, マイクロX線CTによる解析が有効であることが確認されたので, 次に反応前後における変化を調査した。

Fig. 6は反応前後のマイクロX線CT画像を示している。同図は反応表面近傍の断面画像を比較したものであり, ガス化反応に伴って全体的に気孔率が上昇していることがわかる。

### 3・1・2 触媒添加コークス

Fig. 7は反応前後のSample 2 (触媒添加量30%)のSEM画像 ((a): 反応前, (b): 反応後)を示している。昇温速度は10°C/minで1100°Cに達してすぐに冷却した。反応率は28.6%であった。Sample 1に比較して反応後に試料表面に球状に固まった粒子がたくさん確認できた。これはコークスに添加した酸化鉄触媒およびコークスにもともと存在しているスラグ分が溶融し合体して固まったものと考えられる。Fig. 8に反応前後のSample 2の一部を拡大して比較した (Fig. 8(b)では, SEM観察中のガス発生が著しくノイズが多い不鮮明な画像となった)。明らかに, 溶融して凝固した組織(A)が多数点在していることがわかる。さらに, もともと気孔がない場所において大きく亀裂のように深く掘り下げられた場所(B)が観察される。また, 亀裂が生じたことでその先の組織が脱落している(C)が観察される。(D)に示される領域では気孔のさらに奥で斜めに数本の溝が確認された。また, (E)で示される領域では, 溶融して凝固した粒子の周りが大きく掘り下げられており, これらの組織は, 触媒として酸化鉄が灰分中の他の成分 (たとえば, SiO<sub>2</sub>など)と反応して, 低融点の酸化物を作り, ガス化反応を促進しているものと考えられ, 一種のRedox反応

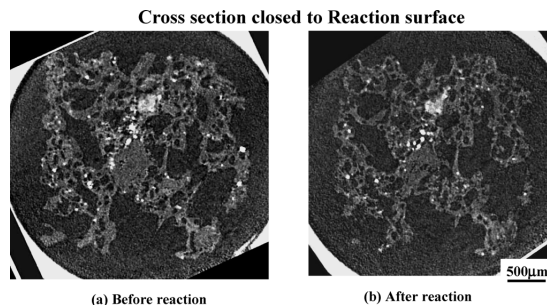


Fig. 6. X-ray CT images of sample 1 before and after reaction (GD: 23%, catalyst: 0%).

に関係しているものと思われる。反応機構の詳細について

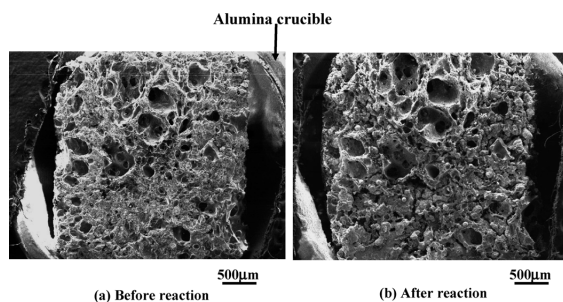


Fig. 7. SEM image of sample 2 before and after reaction (GD: 28.6%, catalyst: 30%).

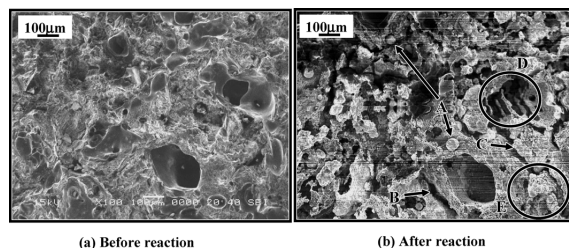


Fig. 8. SEM images of sample 2 before and after reaction (GD: 28.6%, catalyst: 30%).

は後述する。

Fig. 9 (Sample 2)は, Fig. 4 (Sample 1)と同様に実験前後のSEM観察結果 (Fig. 9(a), (h))と高温レーザー顕微鏡による直接観察の結果 (Fig. 9(b)~(g))である。Fig. 9(b), (c), (d) (室温~700°C)では変化がみられなかったが, 900°Cを過ぎた Fig. 9(e)付近から全体的に試料上表面の変化 (レーザーの反射条件の変化など)が顕著となり, (f)付近では反応によって取り残された触媒やスラグ分が集まって白く光っているのが確認された。冷却後の Fig. 9(g)には, 反応前の Fig. 9(b)に比較して反射の状態が大きく変わり, 反応によって試料表面には大きな気孔が生成していることが確認された。また, Fig. 9(h)の反応後のSEM画像では, 表面に残留する灰分や球状に凝固したものなどで覆われていることがわかった。

上記のガス化反応直接観察と並行して, 1100°Cで温度を保持して反応の様子を観察する実験を行った。このとき, いくつかの場所において溶融したスラグの発泡現象が観察

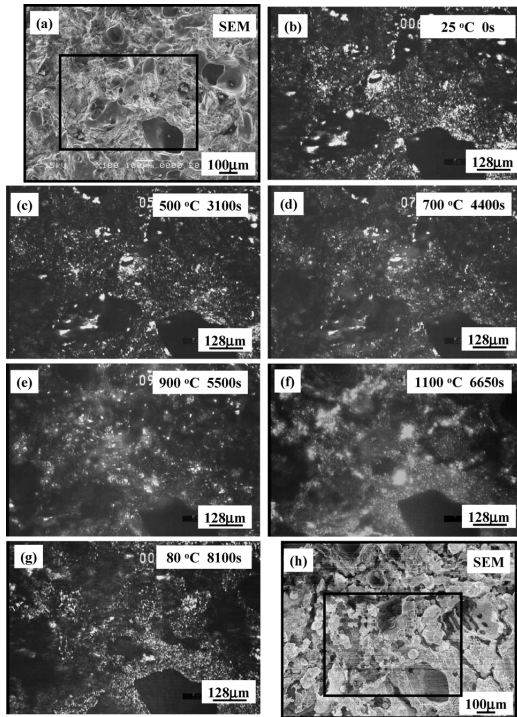


Fig. 9. *In situ* observation of high temperature coke behavior in Ar-30%CO<sub>2</sub> atmosphere. (a) SEM image before reaction, (b) 0 s, 40°C, (c) 3100 s, 500°C, (d) 4300 s, 700°C, (e) 5500 s, 900°C, (f) 6650 s, 1000°C, (g) 8100 s, 80°C, (h) SEM image after reaction.

された。この熔融スラグは、灰分と添加した酸化鉄が化合した比較的低融点の複合酸化物（たとえば、FeO-SiO<sub>2</sub>, FeO-FeS）であると思われる。Fig.10にそのときのガス化反応の様子を示した(Sample 2)。(a)は組織が破裂して収縮している様子で(b)は膨張している組織の様子である。膨張と破裂の繰り返しをする発泡現象の詳細な反応メカニズムについては後述する。

Fig.11(a), (b)はそれぞれ、Sample 2の反応後の樹脂埋め画像と反応後のマイクロX線CT画像を示している。Sample 1の触媒を添加していないものに対しては、マイクロX線CTの分解能はかなり向上し、その分解能は50µmであったが、鉄が多くなると分解能は大きく低下し、約500µmであった。これは鉄を含有する組織にX線強度を合わせるため、空気と炭素のX線吸収係数が見かけ上同じとなり区別がつかなくなるためと考えられる。実際、Fig.11の矢印で80µmと示した組織は、樹脂埋めとマイクロX線CT画像の両方で確認されており、同じX線吸収係数の材質（この場合は、鉄分が多い組織）であれば、Sample 1と同様に50µmの分解能は出るものと思われる。

上述のように鉄触媒添加試料においては、鉄分が存在する組織が主にマイクロX線CTで検出される。そこで、反応前後において鉄分が多い組織が、どのように変化しているか調査するため、表面近くの断面と試料の中心部の断面において比較した。

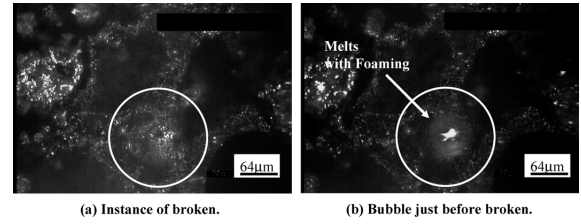


Fig. 10. Foaming phenomenon of sample 2 during reaction.

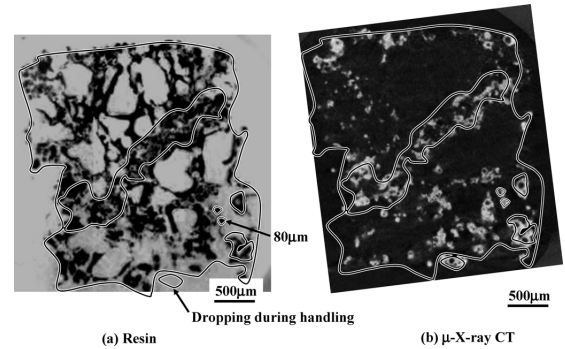


Fig. 11. Comparison of cross sectional image of sample 2 between optical microscope and X-ray CT before and after reaction (GD: 28.6%, catalyst: 30%).

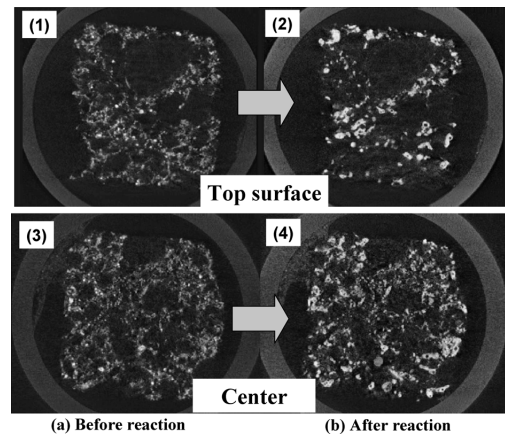


Fig. 12. Comparison of cross sectional image of sample 2 at different position from surface before and after reaction (1) Reaction surface of sample 2 before reaction. (2) Reaction surface of sample 2 after reaction. (3) center of sample 2 before reaction. (4) Center of sample 2 after reaction.

Fig.12(1)および(2)は、それぞれ試料反応表面（上面）における反応前後のマイクロX線CT画像である。同様に、Fig.12(3)および(4)は、それぞれ試料中心（上面と底面の中間）における画像である。反応前の画像に比較して反応後の画像では、鉄組織が集合しているのがわかる。反応後の試料上表面（反応面；(2)）と試料中心部(4)を比較すると、明らかに試料上面で鉄を含む組織が集合している。これは、ガス化反応で取り残された、灰分と酸化鉄触媒が、集合体したものと考えられる。試料の中心にある断面の鉄を含む組織もある程度集合体しているが、Fig.12(2)に比較するとその割合は低い。

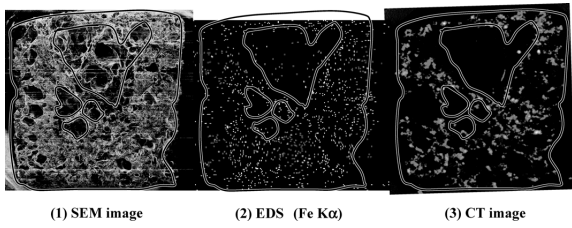


Fig. 13. Comparison of sample 2 among SEM, EDS mapping and CT images (GD: 23%, catalyst: 0%).

Fig.13(1), (2)および(3)はそれぞれSample 2のSEM画像, EDS (Fe, K $\alpha$ )マッピングおよびマイクロX線CT画像を示している。マイクロX線CT画像において, 輝度が高く(白く)見える組織に鉄が多く含まれるかどうか, EDS分析の結果と比較検討した。コークスの比較的マクロな領域においてEDS分析はあまり精度がよくない(電子線の操作幅が広くなることと, 電子線が炭素表面から深い部分まで到達し, 特性X線発生領域も広い)が, 鉄が検出されない領域は, マイクロX線CTの結果と非常によく一致している。

### 3・3 コークスの反応開始温度調査

Fig.14は, TG (Thermogravimetry)を用いて, 試料(Sample 1)をAr雰囲気中で昇温し触媒の関与する反応の開始温度を求めたものである。つまり, CO<sub>2</sub>雰囲気で行うとき, CO<sub>2</sub>と炭素の反応のみならず, CO<sub>2</sub>と金属鉄の再酸化反応や, ガス化反応の生成ガスであるCOガスの雰囲気になった場合には, 酸化鉄とCOガスの還元反応も生起する可能性があるからである。Ar雰囲気の場合には, 純粋に炭素と酸化鉄の接触による反応と考えられる。

Fig.14からSample 1の反応開始温度は860°Cであり, 反応速度が最大になる温度は, 1270°Cである。ここでDTGはTGの時間微分である。(dTG/dt=DTG)

Fig.14の結果とFig. 4に示した高温レーザー顕微鏡による直接観察はほぼ一致したが, さらに詳細に調べるため特定の場所を選択して画像を解析した。Fig.15にその結果を示す。高温レーザー顕微鏡の実験では, すべてAr-30%CO<sub>2</sub>の雰囲気で行っているため若干TGの条件と異なる。しかしながら, 900°C以下では, 炭素そのもののガス化反応は遅く, 見かけの反応は, Ar雰囲気中と大きく変わらないものと思われる。またさらに, 炭素と酸化鉄の直接反応においても, 生成ガスとして, COおよびCO<sub>2</sub>が出るため触媒の周りの雰囲気は100%Arではないと考えられるからである。Fig.15の中で“A”で示した領域の中で, レーザーの反射が強い場所(輝度が高い場所)に注目すると, 850°C (b)と900°C (c)の間で変わっているのがわかる。Fig.14では, 反応の最高温度は, 1270°Cであったが, Fig.15の高温レーザー顕微鏡の実験では, 1100°Cまでしか昇温しなかった。しかしながら, 画像からみて取れる表面

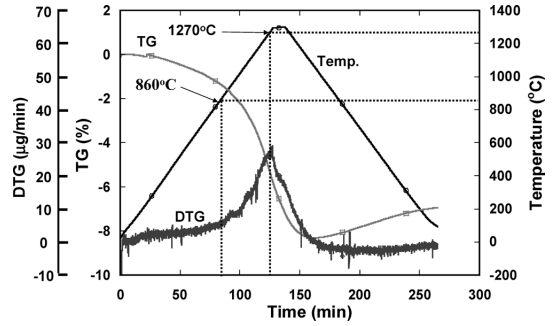


Fig. 14. Result of TG (dTG/dt=DTG) of sample 1 (Ar atmosphere).

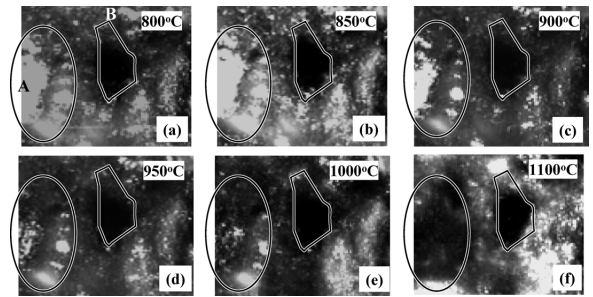


Fig. 15. Comparison of pore of sample 1 during reaction in Ar-30%CO<sub>2</sub>. (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C, (f) 1100°C.

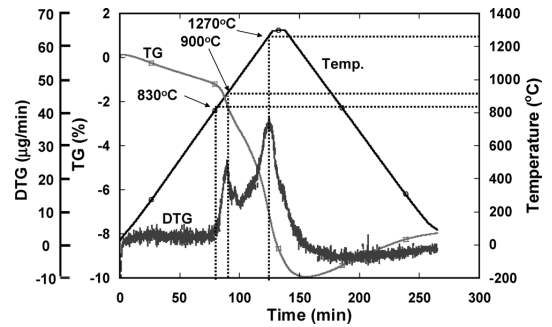


Fig. 16. Result of TG (dTG/dt=DTG) of sample 1 in Ar atmosphere.

における反応は900°Cを過ぎてから連続的に進行しているのがわかる。

Fig.16は, Sample 2のTGによる測定結果である。鉄触媒が入ると反応の挙動が大きく変化することがわかる。Sample 1 (Fig.14)では, 反応ピークは1つで, 1270°Cであったが, Sample 2では, 900°Cと1270°Cの2つのピークとなり, 低温側(900°C)に反応のピークが出現した。また, 反応開始温度は, 830°CとSample 1の860°Cから約30°C低下した。Fig.17は, Sample 1と同様に高温レーザー顕微鏡で直接観察した結果である。反応開始温度を動画の上で決定するのは難しい。上記と同様に静止画を一定間隔でキャプチャーし, レーザーの反射が変化する温度から判断した。丸枠で囲んだ領域に注目すると, Fig.17(a) 800°Cと(b) 850°Cの間で, 変化していることがわかり, TGの結果と矛盾しないことが確認された。この温度以降((c)~(f))にお

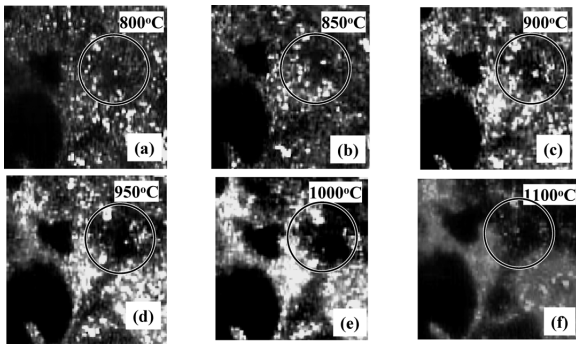
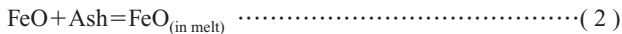
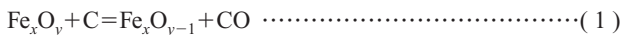


Fig. 17. Comparison of pore structure of sample 2 during reaction in Ar-30%CO<sub>2</sub> (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C, (f) 1100°C.

いて温度が上がるに従って反応が進行しているのが観察されたが、その反応様式はSample 1とはかなり異なる。つまり、反応の進行とともに、反応で取り残された灰分と酸化鉄触媒（白く光る輝度の高い部分）が成長し、集合して、表面全体に広がっていることである。

### 3・4 酸化鉄触媒の反応促進機構の考察

以上の結果をもとに添加された酸化鉄によるコークスガス化反応の促進機構を考察した（ここで、ウスタイトは、正確にはFe<sub>2</sub>Oと標記されるべきであるが、ここでは簡単のためFeOとした）。



一般的に触媒の酸化鉄は炭素と直接反応して一酸化炭素を生成する(1)式によって反応が進行するものと思われる(上記, Ar雰囲気における結果より)。その反応生成物は、実験条件(反応温度, 時間)によって異なり, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOおよびFeと考えられるが, X線回折の結果(この論文では省略)からFeOが多いものと考えられる。このFeOは、灰分と反応((2)式)して低融点の複合酸化物を作り溶融すると考えられる。

この溶融酸化鉄は、炭素と反応し、(3)および(4)式で表される還元反応を起こすと考えられる。さらに、還元された鉄は、(4)式で生成したCO<sub>2</sub>だけでなくバルクガスがCO<sub>2</sub>の場合には、(5)式で表される再酸化反応を起こし、再度(3)式、(4)式を誘発し、活発な発泡現象を引き起こすものと考えられる。

これらの反応は、Redox反応としてよく知られた反応であり、メカニズムを模式的に表したものが、Fig.18である。

Redox reaction

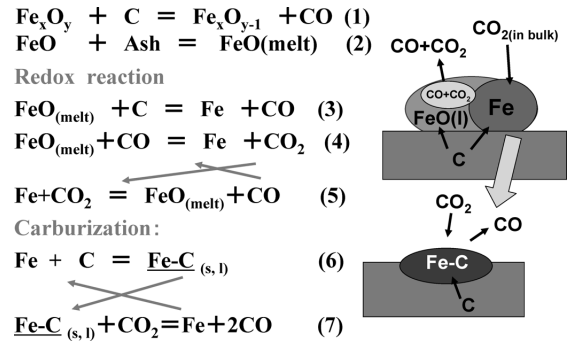
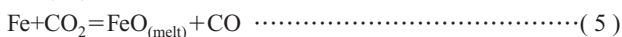
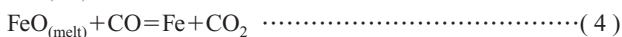
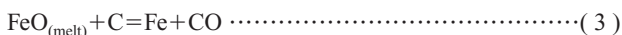
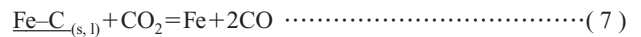
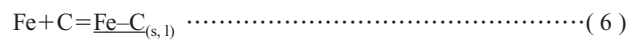


Fig. 18. Mechanisms of enhancement of gasification reaction with iron and iron oxides through a REDOX reaction accompanied by a foaming phenomenon.

Carburization :



また、生成した鉄がコークス中の炭素と反応した場合には、浸炭現象((6)式)も起き、反応温度が共晶点(1147°C)以上ならば、溶融して、上部のバルクCO<sub>2</sub>ガスによる鉄中炭素とのガス化反応(脱炭反応(7)式)と下側の炭素に接触した部分での浸炭反応((6)式)が連続して起こることによって、ガス化反応を促進する可能性があるものと考えられる。また、実験温度が融点より低くても固体浸炭は生起するので、同様のガス化反応促進機構はある程度存在するものと考えられるが、炭素飽和鉄が溶融した場合に比較すると小さいものと考えられる。

## 4. 結言

本研究では、実験室的に作られたフェロコークスを使用した。触媒未添加および触媒添加フェロコークスを用いて高温レーザー顕微鏡でガス化実験のその場観察を行い、反応中の挙動および反応前後のコークスの気孔・組織構造の変化を観察した。また、前報<sup>1,2)</sup>で確立した「マイクロX線CTを用いた非破壊観察法」を行い、反応前後のコークス内部の非破壊観察を行い、気孔・組織構造の変化および添加触媒の挙動を明らかにした。これらの結果から使用した高反応性コークスは実操業においても十分目的を達成できるものであると判断する。また、得られた結果の詳細は以下のとおりである。

(1) 試料の形状を小さくすることによって、マイクロX線CTの高分解能測定が実現し、触媒未添加コークスに対しては約50 μmの組織・気孔まではっきりと観察することに成功し、触媒添加コークスに関しては鉄分の多く含む組織に関しては500 μm、少ない組織に関しては80 μmであった。

(2) マイクロX線CT解析より、添加触媒は反応に伴って鉄組織が集合合体していることが明らかになった。



(3) 高温レーザー顕微鏡で触媒未添加コークス、および触媒添加コークスのガス化実験を行い、その場観察を行った結果、触媒を添加された組織では酸化還元を繰り返す Redox 反応由来の発泡現象が生起しており、これによってガス化反応が促進されているものと考え、メカニズムを提出した。

(5) Ar 雰囲気中で TG 測定を行った結果、触媒未添加コークスでは反応のピークが 1270°C であり、触媒添加コークスでは、反応のピークが、900°C と 1270°C の二箇所に見れた。低温側のピークは、酸化鉄触媒の反応に起因しているものと考えられる。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業「エネルギー使用合理化技術戦略的開発」における研究テーマ「革新的製鉄プロセスの先導的研究」の研究成果であることを記し、謝意を表します。

また、本研究の一部は、(社)日本鉄鋼協会 高温プロセス部会の「高強度・高反応性コークス製造技術研究会」において行われたものです。主査の三浦孝一京都大学教授をはじめ、多くの委員、幹事の方々から貴重な御意見とアドバイスをいただいたことを心より感謝いたします。

## 文 献

- 1) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, M.Nishimura and M.Kubota: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 103.
- 2) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, S.Miura, M.Nishimura, K.Katoh, S.Nomura, M.Kubota, K.Kunitomo and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 104.
- 3) K.Hashimoto, K.Miura, J.-J. Xu, A.Watanabe and H.Masukami: *Fuel*,

**65** (1986), 489.

- 4) R.J.Lang: *Fuel*, **65** (1986), 1324.
- 5) S.Kobayashi and Y.Ohmori: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1781.
- 6) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 7) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 849.
- 8) H.Takamaru, Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 472.
- 9) Y.Kashiwaya, H.Takamaru and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 819.

## 付録

Fig. A1 (a)は溶融前の銅片で、(b)は溶融後の銅滴である。銅の融点が1085°Cに対して、表示温度は1112°Cであった。したがって、実験中の試料温度は、-27°Cの補正を施している。また、空のアルミナるつぼに銅片を入れて別の較正実験も行った。その場合は表示温度とほとんど同じであっ

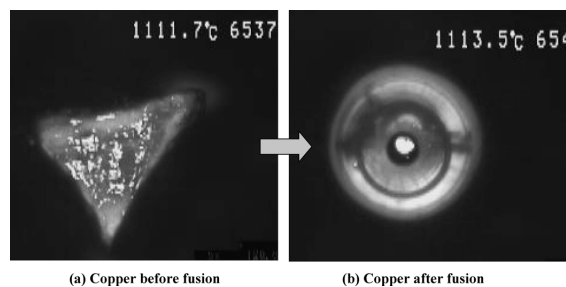


Fig. A1. Temperature calibration by the melting point of copper.

た。このように、るつぼの上部と底部、それぞれの温度較正を行い実験に供した。