HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化鉄触媒添加コークスの反応挙動
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), 288-296 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.96.288
Issue Date	2010-05-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/75171
Type	article
File Information	Tetsu-to-Hagane 96(5)_ 288-296 (2010).pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

論 文

鉄 と 鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 96 (2010) No. 5

酸化鉄触媒添加コークスの反応挙動

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

Reaction Behavior of Coke with Iron Oxide Catalyst

Yuichiro YAMAMOTO, *Yoshiaki* KASHIWAYA, *Seiji* MIURA, *Masaru* NISHIMURA, *Kenji* KATOU, *Seiji* NOMURA, *Masahiro* KUBOTA, *Kazuya* KUNITOMO 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, we are going to use the catalytic effect on the coke gasification. It is important to clarify the mechanism of coke gasification concerning to the coke microstructure and pore. In this study, the coke gasification was analyzed using μ-X-ray CT (Computed Tomography). The optimum conditions for the image processing of the data from the X-ray CT were obtained through the comparison with the cross section of the coke embedded in a resin. Nondestructive observation became possible. To improve resolution of the nondestructive observation, the sample shape was changed from spherical to cylindrical one and the observation conditions were adjusted to an optimum one. It was found that the resolution of the nondestructive observation of cylindrical sample was better than that of spherical sample. Using high precision μ-X-ray CT, the position of the catalyst added and the reaction behavior became clear. Furthermore, using new developed image processing of the data from the μ-X-ray CT, macroscopic reaction behavior of the catalyst became clear.

Key words: coke gasification; iron oxide catalyst; μ-X-ray CT; coke degradation; nondestructive analysis; integrated image processing.

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負っているが，とりわけ，コークスの反応開始温度は，高炉内のリザーブゾーンの温度の形成に大きな役割を演じていることから，高炉の消費エネルギーを減少させるための重要な制御因子として各方面で精力的に研究されている[1]。

著者らは前報[2]において，マイクロX線CT (Computed Tomography)[2–4]を用い，高温におけるコークス内部の組織・気孔がガス化反応によってどのように変化するのかを非破壊で調査するための解析方法を開発した。この手法によって得られた画像は蛍光塗料を添加した樹脂を真空中でコークス中に含浸させた試料[5–7]から得られた画像と比較し，その精度を確認した。

前報[2]においては球状試料を用いて反応させ，マイクロX線CT測定を行った。その結果，試料の中心と周辺の厚さの違いからX線の吸収に差が生じてしまい，マイクロX線CT測定の精度にバラツキが生じ，マクロな範囲において鮮明な画像を得るに至らなかった。

また，反応性を上げるために添加した酸化鉄触媒がCT撮影に悪影響（炭素に比較して鉄のX線吸収係数は，約68倍大きい）を及ぼすため，さらなる解像度の向上が必要とされた。そこで，本報告においては，吸収係数の差の改善として試料形状の変更を行い，添加触媒の影響を考慮として，電流・電圧などのマイクロX線CTの測定条件の変更を行った。また，樹脂埋め試料の研磨法についても改善を行った。

コークスガス化反応に対する触媒効果については以前，柏谷ら[8,9]によって報告されているが，本報では反応率に対する促進効果に加え，組織・気孔構造における変化をマイクロX線CT画像によって調査した。

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（現：新日本製鐵（株））(Student of Graduate School of Engineering, Hokkaido University, now Nippon Steel Corporation, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo 060–8628)
＊2 北海道大学大学院工学研究科（現：京都大学）(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 (Enviroment & 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）(Enviroment & Process Technology Center, Nippon Steel Corporation, now Nippon Steel Technoresearch Corporation)

2. 実験

2・1　試料および作成方法

本報告では野村らが開発したフェロコークス[10]を使用した。原料炭としてA coalを用いて成型した。Table 1にA coalの石炭性状，Table 2に各試料に添加した酸化鉄触媒の割合を示した。酸化鉄触媒は，鉄分67.9%のペレット製造用原料（便宜的にPF (Pellet Feed)と略す）であり，成型混合時での粒径は約10～50 μmである。Table 3に添加した酸化鉄触媒の組成を示した。製造方法の詳細は，前報[10]に示した。Fig. 1はSample 1, 3のX線回折の結果である。Sample 1では炭素以外にQuartz (SiO_2)および微量のマグネタイト (Fe_3O_4)が存在し，Sample 3ではSample 1の成分に加えて金属鉄(Fe)，ウスタイト(Wustite, FeO)，マグネタイト(Magnetite, Fe_3O_4)が存在していることがわかる。また，存在する鉄分はほとんどが金属鉄の状態である。このフェロコークスをFig. 2(b)に示すように円柱状に削り出した。前報[2]においてはFig. 2(a)に示すように球状に削り出してマイクロX線CT撮影を行ったが，上述のように試料厚さの違いからX線吸収に差が生じ，試料中心と周辺部で解像度に差が生じたため，Fig. 2(b)のように変更をした。試料が球状の場合，樹脂埋め試料の断面写真と同一の断面を探し出す際にはx,y,z方向に解析画像をミクロンオーダーで動かして探す必要があったが，円柱状に変更することによってZ方向に動かすだけで探し出すことが可能となった（このとき，試料底面の微少な傾きは補正する必要がある）。

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

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

Table 2. Contents of iron oxide catalyst.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
A coal (mass%)	100	90	70	50
PF* (mass%)	0	10	30	50

*PF: Pellet Feed

Table 3. Chemical compositions of iron and iron oxides in coke samples.

	PF (%)	Chemical composition (mass%)				MFe/T.Fe (%)
		T.Fe	M.Fe	FeO	Fe_2O_3	
Sample 1	0	1.47	0.56	0.37	0.89	38.1
Sample 2	10	9.06	6.63	0.85	2.53	73.2
Sample 3	30	27.03	19.74	4.30	5.64	73.0
Sample 4	50	43.23	28.83	7.83	11.89	66.8

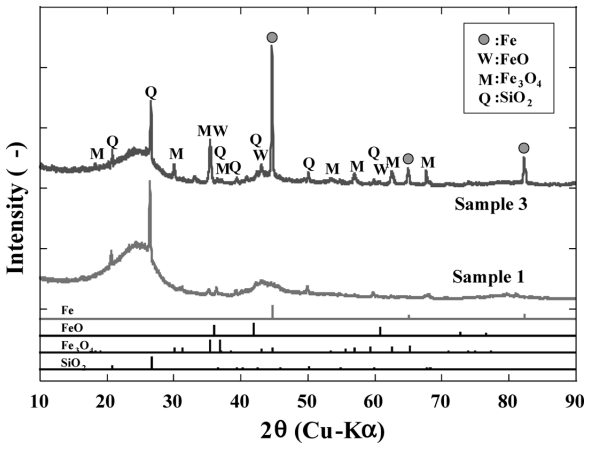

Fig. 1. Results of XRD analysis of samples 1 and 3.

Table 4に試料サイズ，見かけ密度などの条件と実験結果の一部であるガス化率（GD: gasification degree, (1)式）を示す。なお，本報告においては主にSample 1および3を使用して，反応前後における組織・気孔構造変化を解析した。

$$GD(\%)=\frac{\Delta W}{W_o}\times 100 \quad \cdots\cdots(1)$$

ここで，Wは試料中の炭素の質量を表し，W_oは初期炭素質量を，ΔWは，実験前後における試料の質量の差を表す。また，PF%は，酸化鉄触媒PFの質量分率である。

2・2　実験装置および方法

著者らは前報[2]において試料を20 mmϕの球状に削り出して反応ガスを炉下部から導入してガス化を行った。本報

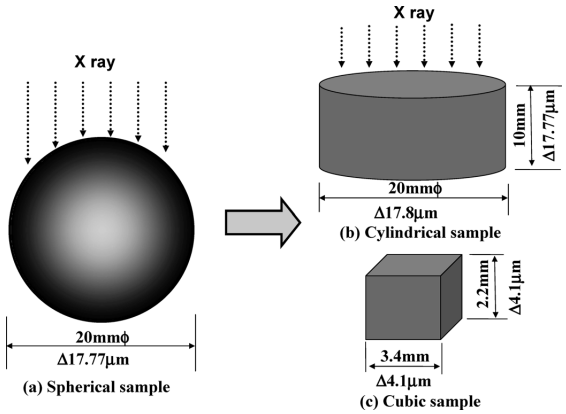

Fig. 2. Modification of sample shape for increase of the resolution of X-ray CT.

Table 4. Experimental conditions and gasification degree obtained in the present experiment.

	PF %	Wo (g)	D (mm)	L (mm)	V (cm^3)	ρ (g/cm^3)	Temp. (^{0}C)	GD (%)
Sample 1	0	2.61	21.02	9.72	3.3713	0.7727	1100	12.8
Sample 2	10	3.10	21.08	9.7	3.3836	0.9151	1100	14.9
Sample 3	30	4.15	21.02	9.7	3.3644	1.2339	1100	18.0
	30	4.19	21	10	3.4653	1.2097	1250	50.2
Sample 4	50	5.17	21	9.8	3.3926	1.5257	1100	41.8

GD: Gasification Degree, D: Diamter, L: Length, V: Volume

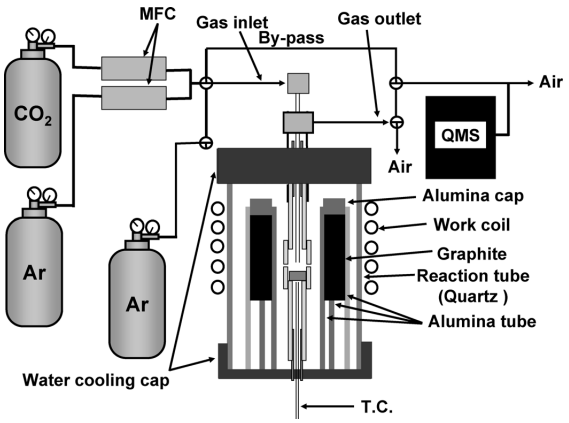

Fig. 3. Experimental apparatus.

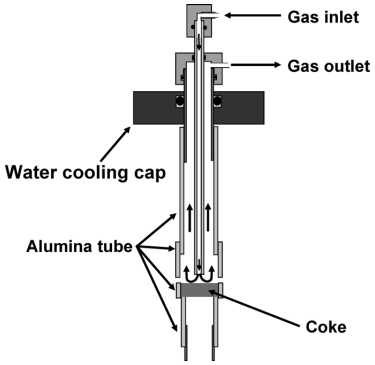

Fig. 4. Illustration of reactor and cylindrical coke on the alumina tube.

告では上述したように試料形状を円柱状(20 mmϕ×10 mmH)に削り出して上部から反応ガスを吹付けて，上端面から一方向に反応が進行するようにガス化実験を行った(Fig. 3)。Fig. 3に本研究に用いた実験装置の模式図を示す。また，Fig. 4は，Fig. 3の反応管内部の試料保持用るつぼとガス導入管およびガス排出管の模式図を示している。反応ガスの線速度は132 cm/sで，試料上部約5 mmのところからガスを吹付けることができる。

試料はあらかじめ実験前にマイクロX線CTによって測定される。これを本研究では，「反応前測定」と呼ぶ。マイクロX線CT装置は前報[2]と同じ装置を用い，同様の測定方法で行った。装置の特徴および仕様の詳細は前報[2]で示した。なお，本研究における測定条件は，電圧60 kVまたは100 kV，電流100 μA，測定間隔17.8 μm (Fig. 2(b))である。また，一部は酸化鉄触媒の位置を特定するため，最高精度撮影を行えるように小さな直方体試料(3.4 mm×3.4 mm×2.2 mm)を用いて，測定間隔4.1 μm (Fig. 2(c))で行った。「反応前測定」の後，試料を反応管内にセットし，真空ポンプを用いて管内を真空に引き，ガス漏れがないことを確認した後，高純度のArで置換した。置換後，Arガス気流中で所定の温度まで昇温し一定に保持した。

一方，反応ガス(Ar–30%CO_2)はバイパスにおいてガス流量調整器(MFC)を用いて一定(1000 N cm^3/min)した。同時に四重極質量分析計(QMS)の較正を行った。温度が安定してからバイパス中に流していた反応ガスを反応管内に導入し，ガス化反応を開始させた。反応ガスは装置の上部から導入し，反応後のガスは，二重管の外側を上昇し，中段キャップの側面に取り付けられたガス排出口より排出した(Fig. 3, Fig. 4)。

実験時間は一律3600秒とした。これは，1100°Cでの反応率が約10～20%なるよう予備実験で決定したものであるが，一部では，反応率を変化させるため1250°Cで反応させた。所定の時間経過後に反応ガスはバイパスに戻し，同時に別経路からArガスを反応管内に流して，反応を停止させて冷却した。バイパスに戻された反応ガスは，再度ガス流量，ガス組成が測定される。冷却後，試料の「反応後測定」として，質量測定およびマイクロX線CT測定を行い，その後試料を樹脂埋めし，紫外線照射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[5–7]と同様である。

試料のガス化率は，試料の質量変化から得られると同時に，QMSによるガス分析結果からガス化反応速度(RCS, %/min)，ガス化率(TCS, %)が得られる。本研究では，ガス分析の結果が試料の質量変化に合うようにガス分析の較正を行ってデータの整合性を保っている。

3. 結果と考察

3・1 マイクロX線CT画像の信頼性（樹脂埋め試料の断面画像との比較）

3・1・1 CT画像における問題点と解決法

前報[2]において得られた結果で，反応後のマイクロX線CT画像と比較対照用として撮影した反応後の樹脂埋め写真を比較すると，マイクロX線CT画像のコークスの周辺部の各組織が不鮮明となり，組織変化を正確に検出できていないことが挙げられた。これは，試料が球状であったことからX線吸収に対して中心部で大きく，周辺部では小さくなるため空気と炭素のX線吸収の差が小さくなってしまうためであると考えられる。

これらのことはX線の透過厚さが大きく異なる試料に対して精度よく測定することは非常に難しいということを示している。さらに，樹脂埋め写真と同一平面を探し出すという点で球状の場合x,y,z方向にCT画像を動かして探す必要があり，数十マイクロのズレでも気孔・組織の画像が変わってしまうという問題点も挙げられた。これらの問題点を回避するため本研究では球状から円柱状に変更した。このことにより，マイクロX線CT画像を樹脂埋めした試料の断面画像に合わせる際には試料底面（または上表面）に対して平行にZ方向へのみ動かすことで容易に探し出すことが可能となった。

3・1・2 樹脂埋め試料断面の問題

マイクロX線CTの断面像は，試料の最大直径に対してミクロンオーダー（装置の分解能の範囲内）でその平坦さは保証されている。しかしながら，樹脂埋め試料の研磨面は，狭い領域ではその平坦さはある程度保証されているが，長範囲になるとその平坦さは低下する（研磨の方法によっては，試料ごとに微妙に異なる）。また，研磨面の外側に行くにつれてダレが生じてしまい，断面全体に渡って平面にならないということも挙げられる。

この問題は，これまで最大約±30 μmの高低差が存在していたものが，高性能の自動研磨機によって研磨することで，±2 μm以内にその差を改善することができた。

3・2　触媒添加コークスの解析

前報[2]においては触媒として酸化鉄の粉末を試料表面にふりかけ，コークス気孔内に添加した。本研究においては初めから原料炭に所定量の酸化鉄を混合し試料コークスを作成した。Fig. 5に1100°Cにおいて，触媒の添加率に対するガス化反応率の変化をプロットした。ガス化反応率(GD%)は，(1)式で表されるように質量減少量を初期質量から添加した鉄触媒量を引いたコークス中の正味の固定炭素質量で割ったものである。触媒を添加すると，添加量に応じて反応率は上昇した。触媒添加による反応率の上昇は，約30% PFまでは比較的緩やかであるが，それを過ぎると急激に上昇する。

Fig. 6はSample 3の触媒添加率が30% PFの試料の反応後の樹脂埋め写真(a)と，マイクロX線CT画像(b)の比較である。解像度は，Sample 1に比較して，触媒の鉄が多く存在していることから低下しているが，上述の改善策と測定電圧の調整などによって前報[2]の結果に比較して大きく進歩した（詳細は，後述）。

しかしながら，Fig. 6(a)の樹脂埋め試料の断面写真にみられるように，白枠で囲んだ組織の内，“E” で示した組織は，CT画像において気孔と判定される結果となった。これは，鉄触媒を透過するX線強度に調整したため，鉄分の少ない（またはほとんどない） 組織においては，空気との間で吸収係数の差がなく，気孔との区別がマイクロX線CTにおいて付きにくくなったためであると考えられる。特に興味深いことは，気孔と判断された組織は，樹脂埋写真でみる限り緻密な炭素で構成されているが，ただ大きな発泡の生成に起因しているため，気孔壁が薄い組織となっているところである。この種類の組織を除くとおおむねCT画像は樹脂埋め組織の断面と合致しており，その分解能は500 μm前後であることがわかった。また，触媒を添加していないSample 1では，前報[2]の分解能500 μmに対して，約100 μmに向上した。

Fig. 7は反応前後におけるSample 3の同一断面をCT画像で比較したものである。その反応率は18%である。反応前に非常に入り組んだ形状をしていた気孔 “1” が，反応後には滑らかな気孔となりそのサイズも拡大していることがわかる。また，組織 “2” に関しては，反応前にはそれほど顕著な気孔はなかったにもかかわらず，全体的にガス化が進行して大きな気孔が形成していることがわかる。この理由として “2” の領域の中に特に白くみえる点状の組織があり，反応前に鉄触媒が集中していたものと考えられる。この触媒の影響でこの領域において反応が加速されたものと思われる。CT画像において，このように輝度の高い点が鉄に関係したものかどうかを調べ次節に述べた。

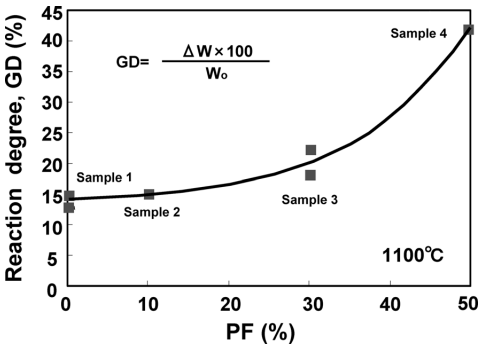

Fig. 5. Change of gasification degree with the addition of catalyst (PF%).

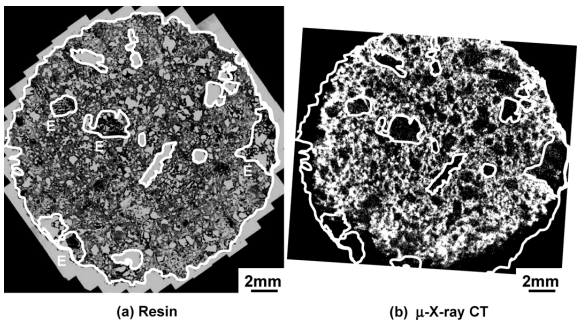

Fig. 6. Comparison of cross section of sample 3 between resin and μ-X-ray CT after reaction (temp.: 1100°C, GD: 18%, catalyst 30%).

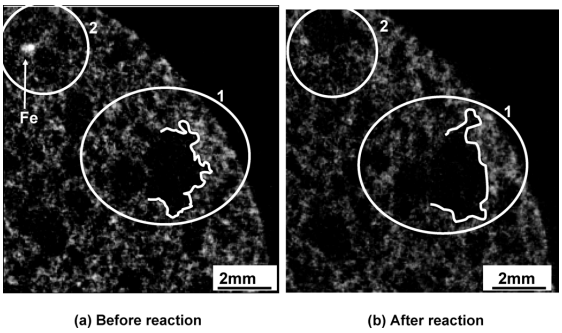

Fig. 7. Comparison of cross section of sample 3 before and after reaction (temp.: 1100°C, GD: 18%, catalyst 30%).

3・3　添加触媒のマクロな挙動調査

3・3・1　CT画像の輝度調節による鉄含有組織の抽出

Fig. 8はSample 3を小さく加工（3.3 mm×3.4 mm×2.2 mm, Fig. 2参照）し，SEM-EDSで観察・分析したものである。

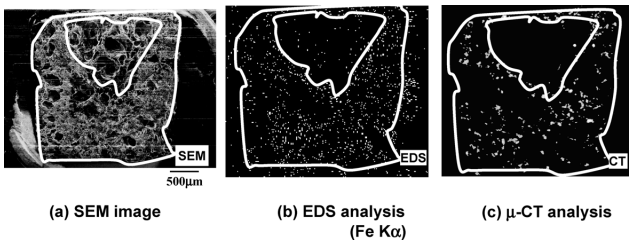

Fig. 8. Observation of sample 3 in maximum resolution before reaction.

これは，マイクロX線CTの最大の分解能で測定し添加された鉄の挙動をどこまで分析できるか確かめる目的で行ったもので，詳細は別報[11]に述べるが，本研究ではマイクロX線CTで得られる画像において鉄が多く存在する組織が得られるかどうか確認するため，同試料を用いた。Fig. 8(a)はSEM像でありFig. 8(b)は，EDSによる鉄の特性X線像(FeKα)である。切り出した試料には，白線で囲んだ逆三角形で示される領域において鉄分がほとんど含まれていないイナート組織が存在している（表面は，発泡組織のようにみえるが，下部組織は緻密なイナート組織であることをCTにて確認）。図には示していないが，この領域はAl, SiおよびOが多く存在するため灰分としてムライトが多く存在する領域でもある。反応後の組織（他の論文で発表予定）をみると，反応前に表面にわずかに存在する炭素分がすべて反応によって消失し，ムライト質に覆われたイナート組織が露出していた。反応前のEDS分析でもその存在は，確認されることから，分析に用いられる電子線はコークスの表面からかなり深いところまで到達し（数百ミクロン），各元素の特性X線も検出されるものと考えられる。

Fig. 8(c)は，CT画像をEDS分析の領域と合わせるため3D構築した後，表面から数十ミクロンの画像を積算して，輝度の強いところ（白くみえる部分）を強調したものである。EDSによる鉄の分布とは完全に一致しないが，マクロな分布（たとえば白線で囲んだ領域では，輝度の高い組織がないなど）は，非常によく一致しており，CT画像の調整によって輝度の高いところを抽出すると，ほぼ鉄の濃度の高いところを特定できることがわかった。

3·3·2 積算画像による調査

Fig. 9は，3D構築したマイクロX線CT画像の積算方法を示している。コークスのような複雑で不規則な構造を持つ材料において特性を解析する場合，以下の2つの異なる手法を適宜用いることが重要であると考えられる。(1)ミクロな組織の違いが反応速度にどのように影響しているか，と同時に(2)ある領域で平均化された特性が，反応速度にどのように影響しているか，である。前報[2]において解析を進めてきた手法は，上記(1)の考え方に基づいて行われた。加えて本研究では，(2)の平均化による組織の特徴づけを行い反応速度に与える影響（反応後にどのように

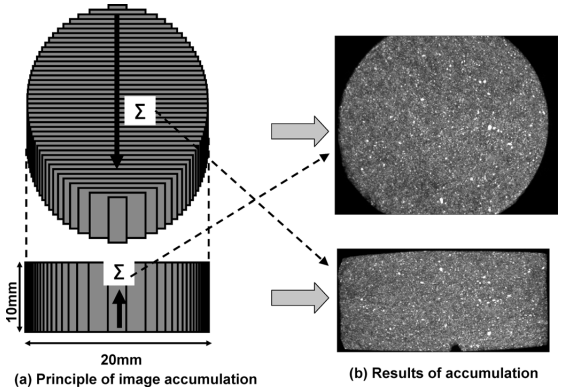

Fig. 9. Illustration of the summation of planes in different directions.

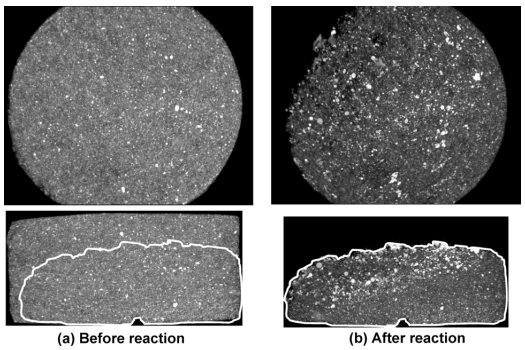

Fig. 10. Result of image summation of sample 3 before and after reaction (temp.: 1250°C, GD: 50.2%).

組織が変化したか）を主に調査した。本研究では，直径20 mmϕの試料のCT画像をFig. 9(b)に示すように，底面方向に積算または側面方向に積算して，1個の試料の平均的な特性を解析した。つまり，反応後の試料では上表面（ガス吹付け面）に近い部分が反応によって炭素量が減少している可能性が高い，しかし，個々の切断面上は，緻密な組織があったり，大きな気孔が集中して存在したりするため，局所的な組織・気孔構造の影響を受けており試料全体の反応特性を知ることが難しい。そのため，ある一定の領域で画像を積算しマクロな特性を明らかにしようとするものである。

Fig.10は，Sample 3の反応前後の積算画像をそれぞれ底面方向（上図）と側面方向（下図）の2方向に対して比較したものである。なお，試料は反応後の変化を顕著に表すために，Sample 3を1250°Cまで昇温したものを使用した。(a)は反応前の試料の積算画像で，(b)は反応後の試料の積算画像である。ガス化反応によって反応表面からコークス中炭素分が消費されていることがわかる。また，反応後の試料中には，灰分および添加された触媒が，ある場所に集中して存在しているようにみえる(Fig.10(b))。しかしながら，側面積算画像は，観察している方向に対して反応界面が斜めに傾いている場合にも，試料の中心部にあるようにみえるので，3D画像において回転させながら，その位置

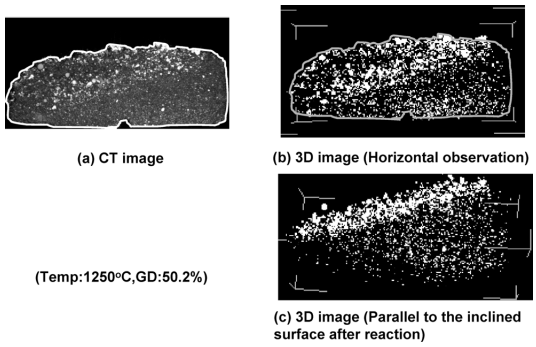

Fig. 11. Extraction of Fe catalyst using μ-X-ray CT.

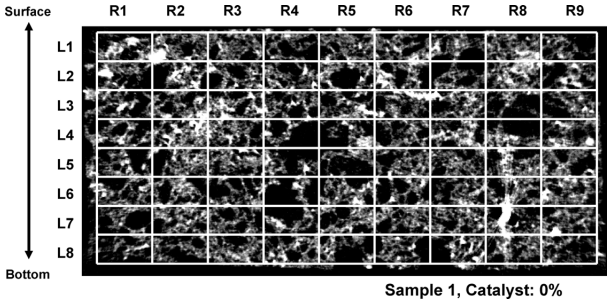

Fig. 12. Vertical section of the CT image of the sample 1 before reaction.

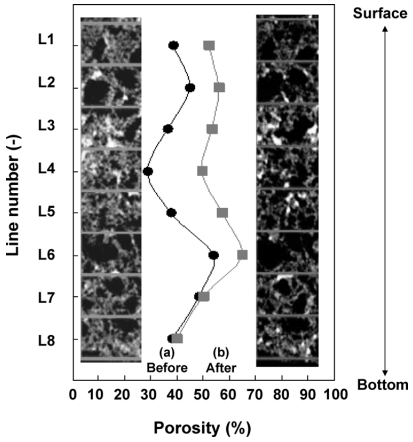

Fig. 13. Variation of porosity at the third row of sample 1. (a) Before reaction. (b) After reaction.

を確かめる必要がある。

Fig.11は，Fig.10(b)の反応後積算画像中の輝度の高い部分を3D構築し，反応表面の観察角度を変更したものである。Fig.11(a)は，Fig.10(b)と等しい。(b)は3D構築したものを，(a)と同じ角度で観察したもので，(c)は，観察方向と反応後の表面が平行になるように調整したものである。Fig.11(c)からわかるように，明らかに輝度の高い部分は，灰分および添加された鉄触媒に対応し，反応後表面に取り残されていることがわかる。また，本研究では，コークスが静止した状態で反応させているため，このように反応後の表面に灰分や触媒が蓄積しているが，実際の高炉内では移動する過程で，ほとんどが表面から落下するものと思われる。

これらの積算画像における強度(intensity)は，現在のところ相対的な値であり，気孔率に直接結びつけることはできないが，今後標準物質の導入（たとえばアルミナるつぼの密度との比較）などによって炭素の気孔率に結びつけることが可能であると考えられ，今後の研究課題である。しかしながら，反応前後の比較においては，同じ試料，同じ測定条件で観察しているので，反応後の気孔率変化などは検出可能であると考えられる。

3・4　種々の方法による気孔率変化の測定

3・4・1　垂直断面からの評価

Fig.12は，反応前の試料コークスの中心位置における垂直断面を切り出したものである(Sample 1)。画像処理によって気孔率を求めるため，便宜的に縦方向に8分割(L1~L8)，横方向に9分割(R1~R9)にした。それぞれの箇所を画像処理によって二階調化を行い，前報[2]と同様に気孔率を測定した。

まず，Sample 1に関して，反応前後で各セルごとに気孔率を求めた。Fig.13は，3列目(R3)における各行の気孔率の変化を反応前後で示し，同時に抜き出した画像と合わせて比較した。縦軸が行番号に対応し，横軸が気孔率である。(a)で示される曲線（および●マーク）が反応前の気孔率の変化で，(b)で示される曲線（および■マーク）が反応後の気孔率である。全体的にみてもわかるように，反応前の気孔率が高いところでは，反応ガスが十分に拡散して，反応が進んでいる箇所が多くみられ，反応上表面付近で顕著に反応し，試料下部ではほとんど反応していない。反応ガスを上部から吹き付けているため，反応ガスが下部まで到達していないと考えられる。

反応前後の気孔率をそれぞれ，ε_0, ε_1とし，初期の見かけの体積をV_0，炭素の密度をρ_{coke}とすると，試料中の炭素初期質量は(2)式で表され，反応後の炭素質量は(3)式で示される。これらの式を用いると，ガス化反応率は(4)式のようになる。Fig.12に示される断面において，(4)式を当てはめ(L1, R1~L8, R9)までのすべての反応率を求めてTable 5に示した。Table 5よりすべての反応率の平均を求めると，約11.1%となった。重量変化から得られる試料全体の反応率は12.8%であり，近い値となった（Table 5においてマイナスに転じている箇所があるが，これは同じ断面としても多少の位置のばらつきが原因しているものと考えられる）。

$$\text{Before reaction:}\quad (1-\varepsilon_0)\times V_0\times\rho_{coke}\ \text{(g)} \cdots\cdots(2)$$

$$\text{After reaction:}\quad (1-\varepsilon_1)\times V_0\times\rho_{coke}\ \text{(g)} \cdots\cdots(3)$$

$$\text{Gasification degree:}\quad \frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}{(1-\varepsilon_0)}\times 100\ (\%) \cdots\cdots(4)$$

Table 5. Results of reaction degree for each cells.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	AVE.
L1	6.18	-0.87	21.7	17.1	1.11	6.44	21.7	19.1	18.4	12.6
L2	3.91	5.18	20.4	6.73	11.7	10.7	5.55	-1.66	13.97	8.34
L3	3.32	3.93	26.7	0.59	1.32	8.17	-0.13	6.32	1.36	6.29
L4	17.8	3.18	29.2	40.5	-1.61	2.45	19.4	32.6	17.7	17.9
L5	24.5	-7.12	31.5	20.6	17.0	10.6	3.75	-0.21	24.6	13.7
L6	5.97	30.8	23.6	25.1	4.76	2.07	-0.21	2.96	10.6	11.6
L7	23.1	12.4	3.30	17.2	1.51	11.7	4.61	-3.04	1.28	7.48
L8	36.2	-3.13	2.60	9.78	21.6	17.7	10.9	9.81	-2.37	10.9
AVE.	15.1	5.56	19.8	17.2	7.19	8.74	8.21	8.25	10.7	

Ave. GD 11.1%

(Sample 1 GD:12.8%, Catalyst: 0%)

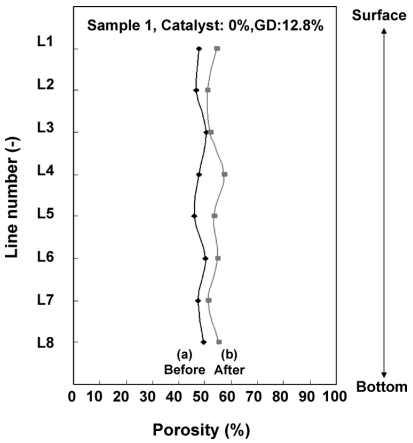

Fig. 14. Average porosity in each line for sample 1. (a) Before reaction. (b) After reaction.

同様の手法で，各列で気孔率を求めたものを，各行ごとに平均してFig.14に示した。縦軸が各行数番号で，横軸が平均の気孔率である。反応後の気孔率が反応前に比べて上昇しているのがわかるが，Fig.14はFig.13に対して，全体の平均であり，反応界面から試料下部まで平均的に反応しているようにみえる。これは，コークスの組織は非常に複雑で，特定の領域（Fig.12が一垂直段面であること）は，大きな気孔が存在していたり，緻密な組織が存在しているためばらつきが大きいため，試料全体には当てはまらないということを意味している。このことからすべての縦断面に対してFig.13のような結果が求められるとはいえなく，各列ごとにそれぞれ異なった挙動を示す。しかし，平均したグラフをみるとFig.14のような結果になり，試料一断面の傾向が明らかになるものと思われる。しかしながら，Fig.14で示される一断面の平均もまた，試料全体の傾向に対しては，ある程度狭い領域の特性によって左右されており，全縦断面の平均で議論しなければならない（後述）。

Fig.15に反応前のSample 3の垂直断面画像を示した。2列目の一部を拡大して輝度の強い部分を抽出して(b)に示した。輝度の強い部分は鉄触媒や鉄分の多いスラグ分と考えられ，この部分に比較的大きい触媒が存在しているとみられる。次に，2列目(R2)の気孔率の変化をFig.16に示した。Fig.15に示すもともと気孔の大きな(L4, R4)や(L3, R7)のような箇所はTable 6に示すように反応前後においてガス化率は高くなっているが，そのほかに(L4, R2)のような触媒が目立って存在する箇所とその周りの反応率が高くなっていることが確認された。これは，添加触媒がガス化反応を促したと考えられる。次に，上述(Fig.14)と同様に，各行の気孔率の平均をとってFig.17に示した。(a)の曲線が反応前の気孔率の変動で，(b)の曲線線が反応後の気孔率の変動である。鉄触媒添加コークスでは，試料の下部の方までほぼ均一に反応しているようにみえるが，上述のように試料全体の平均値も合わせて比較しなければならないと思われる。

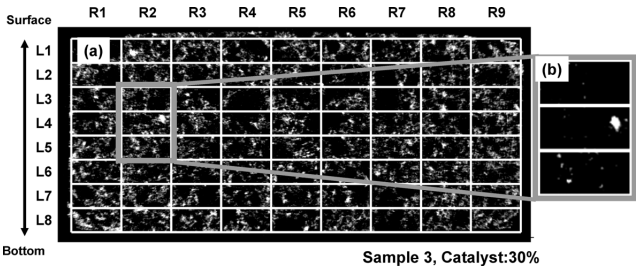

Fig. 15. (a) Vertical section of the CT image of the sample 3 before reaction. (b) Emphasizing the position of iron catalyst.

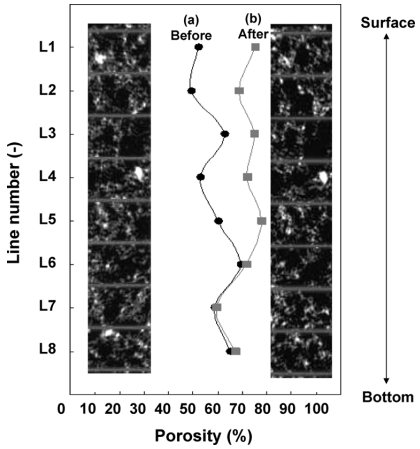

Fig. 16. Variation of porosity at the second row (R2) of sample 3. (a) Before reaction. (b) After reaction.

Table 6. Results of reaction degree for each cells.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	AVE.
L1	20.2	-0.35	17.5	28.0	24.0	48.1	1.26	20.1	1.11	17.5
L2	16.8	38.4	16.1	3.09	26.8	51.5	0.487	5.34	9.40	18.7
L3	0.654	32.8	24.6	2.17	0.934	36.9	31.0	25.2	30.7	20.6
L4	34.2	40.8	15.2	32.2	34.3	45.9	16.1	15.8	19.40	28.1
L5	21.8	44.3	4.71	1.57	50.4	55.6	33.2	47.8	-2.01	29.07
L6	0.83	7.67	4.43	41.7	39.3	53.4	26.9	53.2	-1.50	25.5
L7	1.60	1.93	28.4	34.3	30.3	14.0	43.9	22.1	-1.21	19.77
L8	1.10	6.40	9.10	27.2	17.0	26.6	30.3	21.9	0.241	15.6
AVE.	12.1	21.5	15.0	21.3	27.9	41.5	22.5	26.4	8.27	

Ave. GD 21.9%

(Sample 3 GD:18%, Catalyst: 30%)

Sample 1の反応前の気孔率（約50~60%）に比べて，Sample 3の反応前の気孔率の値（約60~70%）が全体的に

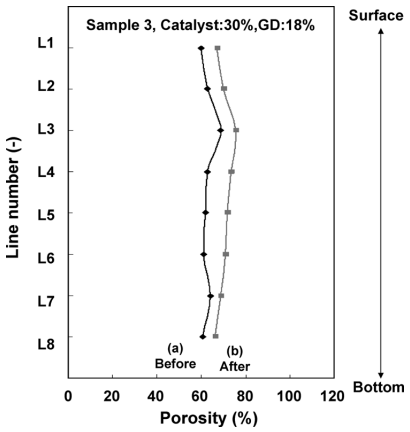

Fig. 17. Average porosity of each line. (a) Before reaction. (b) After reaction.

高くなっているのは試料に触媒が30%含まれていることから輝度調節の際に輝度の薄い組織などが抜け落ちてしまったからだと考えられる。しかし，それぞれの試料において反応前後の比較をした場合，試料の持っている特性はキャンセルされ，(3)式で得られる反応率にはそれなりの意味が出てくる。たとえば，(3)式より(L1, R1～L8, R9)までのすべての反応率をTable 6に示し，そこからすべての反応率の平均を求めると，約21.9%となり，重量変化から得られる試料全体の平均値は18%であり，近い値となった。

3･4･2　積算画像からの評価

Fig.12およびFig.15からわかるように，一部取り出した断面から気孔率を求めると，局所的な組織のばらつきの影響を受けることがわかった。しかし，全画像に対して画像処理を行うことは，実質的に膨大な時間がかかり現実的ではない。そこで，先に述べた積算画像を用いて評価を行う方法を検討した。積算画像は，全体の組織を重ね合わせているため気孔の判別ができないが，積算画像の輝度値から比較的容易に，炭素組織の変化を抽出できることがわかったので以下に説明する。

Fig.18はSample 1の反応前の積算画像である。各セルにおいて，画像処理ソフトで輝度分布を求め，すべてのピクセルの合計をピクセル数で割って，セルごとの平均値を求めた。さらに，L方向(R1～R9)の平均を求め，反応前後の比較をFig.19に示した。Fig.19の曲線(1)が反応前の平均Intensityの変化で，曲線(2)が反応後の平均Intensityの変化である。

Intensityが高い方向は，炭素の見かけ密度が高く，気孔率が低いことを表し，Intensity が低い方向は，高気孔率を表している。

Fig.18ではFig.19の結果より判断すると反応上表面で大きく反応して炭素が減少していることがわかる。一方，試料下部ではあまり反応していないということがわかった。これは全体的にみて上部から吹付けた反応ガスが下部まで

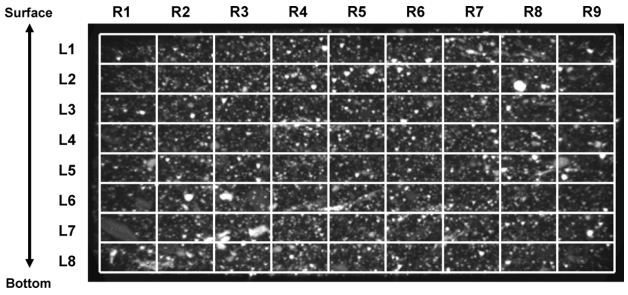

Fig. 18. Summation of the side plane for obtaining the average reaction degree.

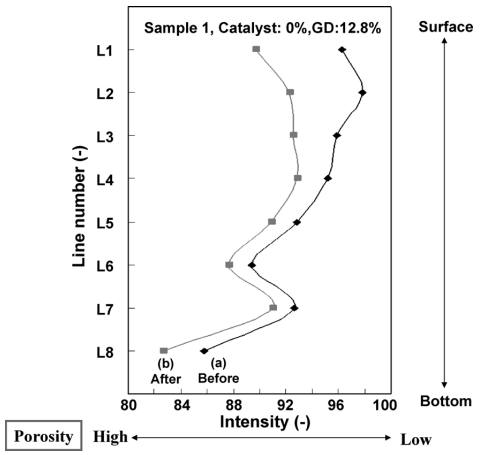

Fig. 19. Average brightness in each vertical section. (a) Before reaction. (b) After reaction.

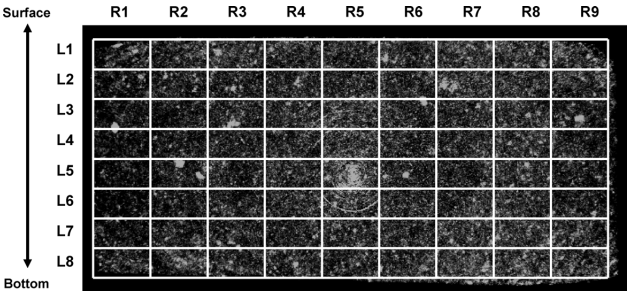

Fig. 20. Summation of the side plane for obtaining the average reaction degree.

拡散せずに主に上部で反応したということを意味する。

同様に，Fig.20にSample 3の反応前の積算画像を示した。また，Fig.21に積算Intensityの変化を示した。試料の深部まで全体的に反応が進行していることがわかる。これは添加触媒が試料全体で作用したためと考えられる。

これらは触媒の反応促進機構と密接に関係しており，その詳細は別報[11]示した。

4. 結言

本研究では，実験的に作られたフェロコークスを使用して，触媒未添加および触媒添加フェロコークスを用いてガ

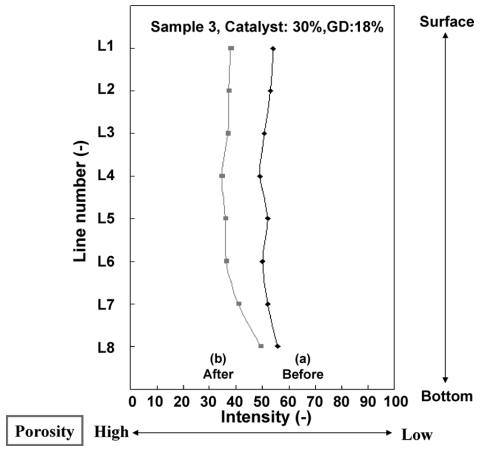

Fig. 21. The average brightness in each vertical section. (a) Before reaction. (b) After reaction.

ス化実験を行い，反応前後のコークス内部の気孔・組織構造の変化を，前報[2]で確立したマイクロX線CTを用いた非破壊観察法を用いて解析した。また，マイクロX線CTの新たな機能として，輝度の調節方法，積算画像の使用を考案し，添加した触媒の挙動を調査した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 鉄触媒無添加の試料に対しては，分解能100 μm，鉄触媒添加の試料に対しては約500 μmと精度が向上した。その結果，添加した鉄触媒の反応前後における挙動が明らかになった。

(2) 積算画像処理を行うことによって，マクロな範囲において鉄触媒の添加位置が把握できるようになり，反応前後の触媒の挙動が明らかとなった。

(3) 画像処理による気孔率の変化から反応率を求める手法を確立した。その結果，局所的な反応挙動だけでなく，全体的な反応挙動も合わせて解析することが必要であることがわかった。

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) NEDOプロジェクト「革新的製鉄プロセスの先導的研究」報告書 (H18～H20).
2) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, M.Nishimura and M.Kubota: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 103.
3) H.Fujimoto, K.Fukada, T.Anyashiki and I.Shimoyama: *CAMP-ISIJ*, **20** (2007),624.
4) T.Tanaka: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **13**, (2008), 483.
5) Y.Kashiwaya, M.Takahata, K.Ishii, K.Yamaguchi, M.Naito and H.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 259.
6) Y.Kashiwaya, H.Takamaru and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 819.
7) H.Takamaru, Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 472.
8) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
9) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 440.
10) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 849.
11) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, S.Miura, M.Nishimura, K.Kato, S.Nomura, M.Kubta, K.Kunitomo and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 113.