還元材比低減を目指したコークス反応特性の 制御と課題

下山 泉*

Research Prospect on Coke Reactivity aiming at Low RAR Blast Furnace Operation

Izumi SHIMOYAMA

Synopsis : Recent research progress on coke reactivity and its control are discussed. Based on a review of coke behavior in a blast furnace, the importance of increase in coke reactivity in the temperature range of $<1127\text{K}$ is emphasized. The rate of the reaction between coke and CO_2 is affected by carbon structure, heating conditions and catalyst, and its effect on coke degradation is also discussed. Research interests and application of highly reactive coke and its contribution to the realization of highly effective blast furnace operation are also mentioned.

Key words: coke; reactivity; Boudouard reaction; CSR; CRI; catalyst.

1. 緒言

近年における地球環境問題への関心の高まりと鉄鋼需要の増大を背景に、高炉での還元材比 (RAR) 低減と石炭資源高騰、劣質化への対応は、コークス製造技術における重要な課題となっている。従来、高炉における低還元材比操業の実現のためには、高強度、大粒径といった高品位コークスを用いる技術が必要との認識が一般的であったが、最近では反応性の高いコークスの使用による還元材比の低減技術が注目され、実高炉での高反応性コークス使用試験において好成績が報告されたことも相まって、大きな期待が寄せられている^{1,2)}。こうした背景のもと、鉄鋼協会において「高強度・高反応性コークス製造技術研究会」が組織され、高反応性コークスの製造、使用に伴うさまざまな課題について研究が進められ、基礎的な知見も深まりつつある。

本稿では、コークスの高炉内での反応挙動およびその支配因子を概括したうえで、反応性評価、反応性の制御方法および研究の課題や意義についてまとめるが、コークスの反応性に関する知見については、よく整理された総説¹⁻⁶⁾があるので、本稿は上記研究会における検討内容も含めた最近の成果および重要な事項に関する考察を中心に述べる。

2. 高炉内におけるコークスの反応挙動

高炉内において、コークスは、熱源、還元材、通気通液

維持のための充填材、溶融鉄への浸炭源としての機能を持つ。このうちの還元材としての機能にコークスの反応が大きく関与する。

コークスの反応性という場合、通常、以下の2つの反応が考慮の対象とされる。

(1) 式は、Boudouard反応またはソリューションロス反応と呼ばれる反応で、(2) 式の反応とともに鉄鉱石の還元に参加する CO 、 H_2 ガスを生成する反応であるが、高炉においては炉内に供給される H_2O が限定的であるため (1) 式の反応が主として考慮される ((1), (2) の反応を合わせて広義のソリューションロス反応と呼ぶこともある)。

高炉内における温度とガス組成 ($p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}$) の状態を模式的に Fig. 1 に示す。高炉内におけるコークスの反応挙動は、おおむねその置かれた温度と雰囲気によって支配されると考えられるが、コークスの高炉内挙動を概括すると、以下ようになる。まず、コークスは炉頂から装入される際に落下衝撃による破壊を受ける。鉱石と交互に層状に装入されたコークスは炉内を下降しながら炉下部から上昇してくるガスと熱交換して温度が上がり、 400°C 前後から Fe_2O_3 の還元が始まるが、(1) 式の反応が始まる 900°C 前後まではコークスは主に磨耗による劣化を受けるのみである。約 900°C 付近から (1) 式の反応が活発に起こることは高炉内ガスの分析からも明らかになっているが、 900°C から 1200°C の間では FeO の Fe への還元速度と (1) 式の速

Fig. 1. Schematic illustration of temperature and gas composition in a blast furnace.

度の温度依存性がほぼ同じであることから、この領域では還元反応によって生成するCO₂が(1)式の駆動力となっていると考えることができる⁷⁾。この温度域内では、高炉の高さ方向の温度が(1)式の反応開始温度付近(通常900~1000°C)においてほぼ一定となる「熱保存帯」が形成されることが知られているが、これは大きな吸熱反応である(1)式の反応に必要な熱を炉下部からの限られたガス顕熱とFeOのCO還元による発熱により供給する必要があるため、ある程度の高さ(滞留時間)が必要になるためと考えられる。Fig. 2には、この段階までの温度域における高炉内のガス組成例を、Boudouard平衡、酸化鉄の還元平衡とともに示した⁸⁾。800°Cから1200°Cの間では、ガス組成は、ほぼ両者の平衡の間に存在することが示されている。1200°C付近からは鉱石の溶融が始まり、通気性の悪い「融着帯」が形成されるが、FeOの還元は依然として進行しており、温度の上昇とともにCOによるガス還元から(3)式の固体還元に移行する。なお、この反応はFeO+CO→Fe+CO₂と(1)式の反応が同時に起きていると理解することもできる。

還元反応がほぼ終了するのが、約1450°C付近であり、そこまでの温度域における(1)式および(3)式の反応によって、コークスのCが主として消費されるが、コークスの脆弱化を進行させる度合いはCO₂との反応のほうがFeOとの反応に比べ大きいことが知られている⁹⁾。これは、FeOとの反応がコークスの表面に限られた反応であるのに対し、CO₂との反応は、コークス内部までのC消費によりコークスの反応部が多孔質化するためと考えられている。

還元反応がほぼ終了した後は、Feへの浸炭が進行して融着帯下面で溶融物が滴下を開始する。浸炭過程でもコークスが消費されるが、浸炭もFeOとの反応と同様にコークス表面で進行するため、コークス強度に与える影響は小さいと考えられる。この温度以上、レースウェイに至るまで

Fig. 2. Reduction condition obtained by the vertical sonde of a commercial BF.

の領域では、高炉内はほぼCOで満たされ、コークスのCO₂との反応はほとんど起こらない。しかし、灰分、スラグ中に含まれる鉄以外の金属酸化物との反応によるC消費、およびコークス中のN, S, 灰分の揮発は進行する。レースウェイでは、約2200°Cの雰囲気ではコークスが燃焼し、生成したCO₂とCの速やかな(1)式の反応によりCOを生成するが、レースウェイに至らない高炉中心部のコークスの一部は、高炉下部にできる炉芯を構成し、ゆっくりと更新される。以上の過程において、コークスの粉化は、融着帯以上の領域での反応により劣化したコークスがレースウェイに至るまでの滴下帯を下降する際、およびレースウェイ内部の2カ所で主に起こるといわれている。

3. コークス反応の特性と評価

高炉におけるコークスの反応に関する研究は、当初は高炉内現象の理解と定量的評価のための速度論的評価が多くなされ、1970年代から、反応によるコークスの劣化に関する検討が盛んになった。近年では、反応性制御による高炉操業の改善を目指した検討が増えつつある。ここでは、それらの知見に基づき、基本的な反応特性と評価方法をまとめる。

(1)式で示されるコークス反応のメカニズムは、炭素上の活性なサイトとCO₂が反応し、COガスと表面含酸素中間体を生成した後、その含酸素中間体からCOが脱離して活性サイトを再生する、と考えられており、反応速度は以下の例のようなLangmuir-Hinschelwood型の式として表現される^{10,11)}。(k₁, k₂, k₃は定数, pはガスの分圧)

$$\text{rate} = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 p_{\text{CO}} + k_3 p_{\text{CO}_2}} \cdots \cdots (4)$$

この式より明らかなように、反応速度は反応生成物であるCO濃度による阻害効果を受け、COの共存により反応速度が低下することは実験的にも観測されている¹²⁾。

しかし、高炉内の温度域における反応速度は、(4)式で

Fig. 3. Arrhenius plot of carbon gasification reaction.

示される化学反应速度以外の影響も受ける。Fig. 3は温度による反応速度の変化のアレニウスプロット¹³⁾を模式的に示したもので、反応は、低温側から反応速度律速、細孔内拡散律速、境膜内拡散律速となるといわれている。反応速度律速領域では、拡散速度が相対的に速く、理想的には反応ガスがコークスの内部まで十分に拡散されるので、塊が均一に反応する。一方、境膜内拡散律速の場合には、コークスの化学反应速度が多少変化しても全体の反応速度には影響がなく、反応速度が十分に速いため塊表面に到達したCO₂は直ちに反応してしまい、塊表面での反応しか起こらず塊内部の反応は起こらない。細孔内拡散律速領域では、両者の中間となり、コークス塊内に反応率分布ができることとなる。コークスが反応すると、その部位で炭素の侵食が起こり構造が脆弱化するため、このような反応形態の違いは重要である。それぞれの律速領域となる温度については、過去には、反応律速は約1100℃以下という見解もあったが、1100℃でも塊内に反応率分布ができることが明らかとなっており、現在では反応律速は900℃以下、境膜内拡散律速は1400℃以上、と考えるのが一般的と思われる。実際、高炉から採取したコークスでも塊内に反応率分布ができていることが認められており¹⁴⁾、少なくとも高炉における主たる反応領域においてはコークス塊内に反応率分布ができることを前提として考える必要がある。なお、拡散を考慮する場合には、反応により1分子のCO₂から2分子のCOが発生することによる反応分子のコークスへの接近を阻害する流れの効果も考慮する必要がある。

なお、(2) 式のコークスとH₂Oとの反応は(1) 式よりも速度が速く、低温でも起こりやすい。ただし、1500℃以上ではほとんど差がなくなるとされている¹⁵⁾。

以上のように反応性と一口に言ってもその挙動はガス組成および温度、拡散条件の影響によって変わってくるため、反応性評価のための条件の設定、得られた結果の解釈の際には、その影響を考慮しなければならない。

コークスの反応特性の代表的な評価方法としては、JIS反応性指数¹⁶⁾と、CRI (Coke Reactivity Index)¹⁷⁾がある。JIS反応性は、0.85~1.7 mmに粉碎したコークス試料10 gをCO₂気流中、950℃で反応させたときの反応ガス組成から、 $ReI = CO / (CO + 2 \times CO_2) \times 100$ により求めるもので、粉碎試料を用いることで粗大な気孔や亀裂の影響を除いた条件で、化学反应律速に近い条件で測定を行う点に特徴がある。CRIは、コークスの反応後強度CSR (Coke Strength after Reaction) を測定するために行う事前反応の際の反応性を表すもので、1970年代に開発^{18,19)}された方法が最近ISO化された。ISOの測定条件では、19~22.4 mmに整粒したコークス200 gを1100℃で2時間、5 L/minのCO₂気流下で反応させたときの重量減少率をもって反応性の指数とするものである。この条件では、塊内に反応率分布ができ、化学反应速度の違いの影響も現れることが知られており、化学反应すなわち炭素質構造や触媒の影響と気孔構造の影響を分離して評価することは困難である。なお、CRI測定後の試料をI型ドラムに装入し、600回転後(20 rpm)の塊(10 mmまたは9.5 mmふるい上)の比率が反応後強度CSRである。

化学反应律速条件下における反応速度に影響を及ぼす因子としては、炭素材料の構造および触媒作用が挙げられる。炭素材料の構造としては分子構造、結晶構造、活性点の濃度、表面積の影響が重要である。分子構造については、芳香族構造の端面(黒鉛微結晶のLa方向端面)の炭素が芳香族網面内の炭素よりも反応しやすいことがコークスを試料とした試験結果から報告されているが²⁰⁾、これは、芳香族構造端面に存在するC-H結合(あるいは不對結合の場合も想定される)が芳香族網面内にあり周囲の炭素に固定された状態で存在する炭素(構造欠陥も生成しにくい)よりも反応活性が高いという点から理解できる。脂肪族型の炭素原子があればさらに活性が高いことが期待されるが、石炭熱処理物のNMRなどの結果²¹⁾からはそれほど多くの脂肪族炭素の存在は期待できない。ただし、少量であっても反応の開始点となりうる可能性は存在するであろう。コークス中の黒鉛微結晶の大きさに関しては、活性点が芳香族のエッジ部に多く存在することを考えればLaの大きな構造で反応性が低下するはずであるが、一般にLaが大きければLcも大きくなるため、Lcと反応性の相関について報告されている例が多い。表面積については大きいほうが、活性点の数も多くなると推定されるため、反応性が高くなると予想されるが、より正確には活性点の量を問題にする必要がある。しかしながら、活性点の定量方法は確立されていないため活性表面積という形での評価が試みられているのが現状である^{22,23)}。なお、表面積のような表面物理的構造については、気孔構造とも関連があるため、気孔内拡散律速領域における反応速度にも影響を与える。

触媒の存在による反応性の向上に関しては、多くの金属種が触媒作用を示すことが知られており、特に、アルカリ

金属、アルカリ土類金属、遷移金属の活性が高いことが知られている^{1,24,25)}。特にFeについては、詳細な検討があり、金属の触媒効果が高いが、酸化鉄の状態でも触媒作用を示すことが報告されている²⁶⁾。石炭中の灰分にも触媒効果をもつ金属種が含まれていることから、灰の組成と反応性の関係についての検討例も多く、特に灰中の K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 が強い影響を持つため、これらの量を考慮して反応性CRIや反応後強度CSRを評価する試みが報告されている^{4,27)}。さらに、最近では、灰分の元素組成だけではなく鉱物組成からみた触媒効果の検討と、反応を通じた形態変化に関する報告もある²⁸⁻³⁰⁾。また、(1)の反応は、ガスと固体との反応であるため触媒金属の分散状態が反応活性に影響する。一般には、同じ金属の含有量であれば、粒子が細かく分散しているほど活性が高くなる。また、高活性発現のためには、金属と炭素質、ガスの接触機会も十分に確保されていなければならない。こうした触媒の効果を高炉操業に活かす目的で、最近では、安価でかつ高炉に定常的に装入されるCaやFeの触媒作用を利用しようという研究の報告が増加している。なお、アルカリの触媒作用については、高炉内反応メカニズムの点からの検討が多く報告されている。高炉内では高温部でのアルカリ含有化合物の分解と低温部での凝縮によりアルカリが循環濃縮される領域があり、コークスに対し約5%程度の濃度まで濃縮されていることが知られている。一般にアルカリ濃度は1000°C以上の領域で高くなる (Fig. 4)³¹⁾といわれているため、この温度域での反応について議論する場合には、アルカリの触媒効果を考慮することが必要である。

4. コークス反応性の制御

コークスの反応性を制御するためには、3章に述べた諸因子を制御することが基本となる。しかし、工業的生産プロセスの操作因子が3章に述べた因子にどのように影響して反応性に影響を及ぼすかについては不明確な点も多い。操作因子の効果に関する個別の報告については野村の総説¹⁾に譲り、ここでは3章に述べた因子への操作因子の影響を中心に反応性の制御手段について考察する。

石炭種が1100°Cにおける反応性に与える影響については、低Roで反応性が高く、 $Ro=1.2\sim1.4$ で極小になることが報告され、また、 Ro 大ほどコークスのLcが大きくなっていることも観測されている^{1,32)}。一方、 Ro の増大とともにコークスの異方性組織の大きさが拡大することが報告され (Fig. 5)³³⁾、異方性組織が大きい組織ほど、1100°Cにおける反応性が低いことが認められている (Fig. 6)³⁴⁾。異方性組織が大きいほど、炭化段階での炭素の配向が発達していると考えれば、 Ro が大きいほど反応性が低下することは定性的には理解できる。また、異方性組織の界面が分子レベルの微細気孔として反応分子の拡散に寄与する可能性

Fig. 4. K+Na concentration and temperature in BF.

Fig. 5. Relationship between Ro and coke texture.

1) Flow type texture 2) Coarse mosaic texture 3) Fine mosaic texture 4) Isotropic texture from inert macerals 5) Isotropic texture from reactive macerals

Fig. 6. Change in coke texture in gasification reaction.

も指摘できよう。しかしながら異方性組織と反応性に関する定量的な相関関係は確立されておらず、今後の課題の一つである。なお、組織ごとの反応性については、脱灰処理により反応性の序列が変化すると報告もあり³⁵⁾、それぞれの組織における灰分の触媒作用についても注意が必要である。特に、コークス中には灰分が濃縮している部分があることが報告されており³⁶⁾、灰分の濃縮と光学的組織との関係は不明であるものの、不融性のイナート質はコークス化過程で他の組織と混ざり合うことがないためイナート質の挙動に灰分の影響が特異的に現れる可能性も考えられる。一方、流動性の影響は流動性が小さいほど反応性が高くなるとされているが、これは気孔構造と炭素構造の差によるものと考えられている。

乾留条件の反応性への影響については、熱処理度が高くなるほど（炉温高、熱処理時間大）反応性が低下する傾向が報告されている³⁷⁾。この関係は炉幅方向での反応性の分布にも影響を与え、炉壁近傍のコークスに比べて、炭化室中心部のコークスのほうが熱処理度が下がるために反応性が高くなることが認められているが、熱処理度の増大に伴いLcが増大する傾向で説明されている³⁸⁾。

気孔構造制御の観点からは、装入嵩密度を上げることにより気孔率を低下させ、CRIを低下させる方法が報告されているが、反応性への影響はあまり大きくない。石炭を圧密して炭化室に装入するスタンプチャージ法によればコークスの気孔率が下がるが、低Roの石炭を用いた場合にはかえって反応性が上がるといわれ⁴⁾、低Ro炭を使用した低気孔率コークスである成形コークスでも同様に高反応性であることから、通常のコークスの範囲では反応性には気孔構造よりも石炭種の影響のほうが相対的に大きいものと考えられる。

なお、緻密で結晶性の高い熱分解炭素をコークス表面に析出させることで反応性を低下させる提案がなされており、CH₄ガスからの熱分解炭素析出³⁹⁾、タール吹込みによる熱分解炭素析出⁴⁰⁾により、反応速度を低下させCSRを向上させたとの報告がある。この方法は、緻密な熱分解炭素による細孔の閉塞の効果と、表面を被覆した熱分解炭素が高結晶度で低反応性であることによる効果の両者が作用しているものと考えられる。

以上のように炭種や熱処理度により炭素質構造を制御した場合の反応性への影響はLcで示される炭素構造の結晶性の視点で定性的には理解できるが、その他の因子も考慮した定量的な制御法の確立は今後の課題と考えられる。

触媒添加による反応性の向上に関しては、近年、CaとFeの触媒効果を利用してコークスの反応性を向上させ、高炉の熱保存帯温度の低下を狙った一連の研究が報告されている¹⁾。コークスへの触媒の導入法として、石炭と触媒を事前混合して乾留する方法と、乾留後のコークスに触媒を担持する方法を検討し、どちらの方法でも反応性の向上

を認めており⁴¹⁾、また、実機コークス炉を用い、Caを多量に含む石炭を配合したコークス⁴¹⁾、酸化鉄を配合したコークス（フェロコークス）⁴²⁾を試験的に製造し、反応性の高いコークスが得られることの実証も行われている。

5. 反応性制御における研究課題と期待

近年注目されている高反応性コークスの製造、使用技術がもたらす効果については、以下の2種類の期待が持たれている。すなわち、①高反応性化による反応後強度向上、②高反応性化による高炉還元材比の低減、である。ここでは、それぞれの考え方を概括するとともに、研究課題と研究への期待についても述べてみたい。

5.1 コークス高反応性化による反応後強度向上への期待

高炉下部でのコークスの劣化が高炉の効率的操業にとって重要であるとの視点から、コークスの反応後強度に関する多くの検討がなされてきた。その成果として、反応後強度CSRの測定法が考案され、実高炉における有用な指標の一つであると認識されている。しかし、CSRの特性に関する理解が深まるにつれ、CSR測定値の解釈に関する課題も指摘され、反応後強度向上のための新たな考え方も提案されている。

その一つが、コークス高反応性化による反応後強度向上への期待である。従来の考え方では、コークスの反応性CRIが高くなるほど、反応後強度CSRが低下するため（Fig. 7）⁴³⁾、コークスの反応性は低い方が好ましいとの考え方があった。Fig. 7の関係が得られるのは、反応量が多くなるほどコークス基質の残存量が減ることによりコークスが脆弱化するためと考えられるが、これに対し、実際の高炉では、コークスの反応量はほぼ一定（20～35%）であり、高CRIの領域では、コークスを過剰に反応させすぎているため、必要以上にCSRでの評価が下がってしまうとの指摘がある。高炉においてコークスの反応量が限定されてくるのは、高炉内ではコークスは還元ガスの供給源以外の役割も担っているため、通常の操業では、コークスの約20～35%が還元ガスの発生によって消費され、約5%が鉄以外の酸化物の還元、約5%が溶融鉄への浸炭に消費され、残りの55～70%が高炉下部での燃焼による熱供給のために消費される。このような熱的、化学的バランスを保ちながら、炉下部でコークスが燃焼消費されることによって、高炉内の移動層の荷下がり維持されることが高炉操業にとって必要であるため、コークスの反応量が制約を受け、高炉内での反応量は実質的にコークスの反応性には影響を受けない。高炉内での反応量がコークスのCRIによらないことは、LKABの炉高8.2 m試験高炉において、CRI=19.9～38.2のコークスをバスケットに入れて装入し、炉内を冷却後に回収して反応量を評価した結果、反応量がほとんど同一であったことによっても確認されている⁴⁴⁾。その

Fig. 7. Relationship between CRI and CSR.

ためコークスの反応後強度は、一定の反応量における反応後強度を評価するほうが好ましいとの見解が広がりつつある。このような考え方に立てば、反応の絶対量は問題ではなく、反応性の違いにより塊内の反応パターンが変化することのほうが重要になると考えられる。すなわち、コークスの反応性が高ければ反応が塊膜内拡散律速に近くなるため表面での反応が増える結果、コークスの内部の反応率が低下し、部分的に反応を受けた脆弱層が減少して一定の反応率では高反応性コークスのほうが反応後強度が高まる可能性があるとするもので⁴⁵⁾、高反応性コークスの使用により、炉下部での粉生成が抑えられたとする報告もある⁴⁶⁾。ただし、化学反応性を向上させるということはより低温から反応が起こることも意味するため、反応律速の領域を完全になくすことは困難とも考えられ、コークスの劣化メカニズムについてはさらなる検討が必要である。

5・2 コークス高反応性化による高炉還元材比低減への期待

コークスの強度が向上すれば、高炉の操業が安定化し効率的な操業が可能になることで還元材比の低減が可能になることは経験的にも知られていることなので、5・1で述べた意味での反応後強度の向上がもたらされれば、それにより高炉還元材比の低減に寄与することが期待できる。

さらに、近年着目されているのが、高炉熱保存帯温度の低下による還元材比の低減である。コークスの化学反応速度が向上すれば、反応開始温度も低下し、それによって高炉の熱保存帯温度の低下が期待できる。この効果による還元材比低減の詳細なメカニズムについては他に譲るが²⁾、熱保存帯温度低下により、FeOとFeの還元平衡がより低CO/(CO+CO₂)側に移動し、より多くのCOが還元に利用されてCO₂分圧が高くなる条件でも還元を進行させることができるようになるためと考えることができる。最近では、高Ca炭配合高反応性コークスを用いた実高炉試験の結果、高炉内熱保存帯温度低下^{1,47)}、還元材比の低減が報告^{1,41)}されるなど活発な研究が進められている。

なお、こうした効果の発現のためには、低温におけるコークスの化学反応速度を上げることが直接寄与するため、5・1で述べたような律速段階の変化による反応後強度への影響に関する議論は重要ではないが、ある程度の強度の確保は必要である。また、(1)式の反応促進が起きたとしても、鉱石の還元促進も同時に達成されなければ単に炉頂におけるCO濃度が上がるのみであり、コークスの反応性向上とともに鉱石の被還元性向上も重要であるとの指摘がある^{8,48)}。なお、反応開始温度は(1)式の反応の平衡による制約を受けるため、現状の高炉内ガス組成では700℃程度が下限と考えられる。

5・3 コークスの反応性制御における研究課題と期待

以上のような高反応性コークスへの期待は端的にいえば、高強度（高反応後強度）かつ高反応性のコークスを製造することへの期待といってよいであろう。従来の技術では、反応性を高めると強度が低下してしまう、という傾向が一般的であるので、高強度・高反応性コークスは、従来技術に対する挑戦ともいえる。そこで、コークスの反応性に関する研究課題と最近の挑戦および今後の期待についても述べておきたい。

まず、前提として、反応性の制御を考えるにあたっては比較的低温の化学反応律速域での反応性を向上させることが重要になることを確認しておきたい。5・2で述べた高炉熱保存帯温度低下効果への期待についても比較的低温での反応性向上が重要であるし、何より、高温の表面拡散律速域では、化学反応性を高めたところで見かけの反応性やコークスの劣化機構にあまり違いを及ぼさないと予想されるからである（ただし、1500℃の反応でも反応性の高いコークスのほうがより表面反応が増え、塊内部の反応率が低下するとの報告もある⁴⁹⁾）。すなわち、そもそも高炉内での反応量が限られている（<35%）コークスの反応のうちでもその初期の反応が重要になるということである。ただし、反応による強度劣化を考える際には、さらに反応が進んだ段階も考慮が必要で、塊内反応率分布の検討は重要

であろう。現状では、律速段階の変化に基づく反応様式の変化については定性的な理解にとどまっており、さらなる現象の解明が必要と考えられる。

コークスの化学反応性を高めるために低炭化度（低Ro）の石炭を原料に配合することは、4章にも述べたとおり、炭素構造制御の観点から合理的方法と考えられる。石炭資源の有効利用の観点からも低炭化度炭の使用は望ましいものではあるが、通常的使用方法では生成するコークスの常温強度が低下してしまうため実用面での課題は多い。常温強度維持のためには、低炭化度炭とともに、コークス強度を向上させる効果を持つ強粘結炭を増使用して強度の維持を図る方法が一般的であるので、効率的な強度向上技術が求められる。このような強度改善の例としては、反応性の高い低炭化度炭を核粒子として、その周囲に強粘結炭を被覆した造粒粒子を配合炭に添加することで強度低下を抑止するアイデアが提案され、実機試験によって強度を維持しながら高反応性が達成できることが確認された例があるが⁵⁰⁾、さらなる技術開発が必要である。高強度・高反応性コークス製造技術研究会では、高強度化という課題に対し、粘結性向上に寄与する成分の製造およびコークス強度発現機構⁵¹⁻⁵⁴⁾、低炭化度炭の効率的な使用⁵¹⁾、などの分野で成果が得られており、粘結炭資源の拡大という観点からも今後の発展が期待される。

触媒添加による反応性向上に関しては、反応メカニズムの検討とともに、添加方法も検討が必要である。コークスへの触媒担持法よりも石炭への事前混合法のほうが活性が高くなる例が報告されているが⁵⁵⁾、事前混合法では触媒配合により粘結性が低下し強度低下が問題となる可能性があり、炭化過程での触媒と石炭の相互作用メカニズムの解明が待たれている。高強度・高反応性コークス製造技術研究会でも、炭化過程での触媒金属の作用について、粘結性や炭素構造変化についての新たな知見が得られている^{56,57)}。また、反応活性の極限までの向上を目指して、触媒金属の分散度を上げ、反応初期の反応速度を向上させながら反応後強度を維持する触媒添加方法も検討された⁵⁸⁾。さらに、最近では、鉄鉱石と炭素材の近接配置による反応速度向上、フェロコークスの製造など、触媒効果も含めた炭素とFeの反応の制御に関わる研究も増加している^{59,60)}。なお、触媒作用を示す金属のうち、アルカリの挙動には注意が必要と考えられる。実用的な観点からの検討が少ないのは、高炉内へのアルカリ供給量が増えると作業上好ましくないためであるが、反応性を議論する際にはアルカリによる触媒作用も考慮すべきであろう。高炉内において約1000℃以上の領域に存在するといわれているアルカリ濃縮域での反応速度は、ラボにおいてアルカリ非存在下で求めた反応速度よりはかなり速くなっているはずである。その結果として、境膜内拡散律速に近づくこととなり、アルカリ濃縮域では、炭素質や他の触媒作用による化学反応速度向上の効

果が意味を持たなくなる可能性があり、反応形態にも影響を及ぼすはずである。熱保存帯温度低減を狙った反応性向上は、より低い温度域での効果に期待するものであるためアルカリの影響は小さいと思われるが、アルカリの触媒作用については未解明の点も多く、さらなる検討が必要であろう。

コークス反応後強度評価に関しての検討も今後重要性を増してくると思われる。Fig. 7からもわかるとおり、コークスが反応すれば、強度の低下は不可避である。したがって、反応率一定で考えてもコークスの強度は高いに越したことはない。CSR測定法の課題については5・1でも触れたが、反応による強度低下のメカニズムを明らかにし、それに基づいた評価手法を確立することも重要であろう。こうした観点から、CSR測定法の改良法として反応率一定下での強度評価法が試みられている^{55,61)}。これは、反応装置に重量測定装置を組み込み、反応量を監視しながら反応を進めることを可能とした装置を用い、所望の反応率のコークスを得た後、I型ドラム等で強度を評価しようとするものである。さらにこの方法を改良して、より高炉内の反応に近づけるため、同じ装置でCO/CO₂=1の組成のガスにより、一定の時間で一定の反応率が得られるように炉温を制御して反応させる、という反応方法も提案されている⁵⁵⁾。昇温過程での反応が考慮されていないことや、測定方法としての実用性には改善の余地があるが、現状ではこの方法が最も優れた反応後強度評価方法であると思われる。

ただし、実用的な強度管理においては、CSR測定において同一反応率での強度が高いコークスは常温（未反応）での強度も一般に高くなることから、常温強度で十分とする考え方もある。とはいえ、反応形態が異なれば塊内の強度の劣化は一律でないことは明らかなので、反応分布を考慮した強度劣化メカニズムの検討も重要であろう。塊内の反応率分布と強度分布を議論した例^{14,49)}、同一塊での反応前後の変化をX線CTにより計測し、塊内の反応率分布を求め、剪断破壊に耐えうる限界気孔率を求めた例がある⁶²⁾。原理的には反応速度と拡散速度から反応率分布がわかり、局所的な破壊挙動が理解できれば反応後強度の評価が行えると期待されるが、このような理論的な解明のためには、明らかにすべき多くの課題が残されていると思われる。こうした課題に対し、高強度・高反応性コークス製造技術研究会では、コークス強度、破壊現象へ反応^{63,64)}および欠陥構造⁶⁵⁾の影響、触媒添加コークスの反応挙動⁶⁶⁻⁶⁸⁾、シミュレーションによる高反応性コークスの高炉内反応の検討⁶⁹⁾を通じて反応劣化に対する知見が深まり、新たな反応後強度の評価指標も提案された⁷⁰⁾。反応形態の強度への影響に関しては、化学反応律速領域において塊内部まで均一な反応が進行した場合と反応により気孔構造変化が起こる場合の強度変化を比較し、均一反応での強度劣化が小さいことを明らかにした報告もなされた⁶⁴⁾。この結果は、低温での

反応速度増大の有効性を支持するものと考えられるが、このような知見の積み重ねによってコークスの反応と高炉内での劣化に関する理解が深まっていくことが期待されるであらう。

6. 結言

本稿では、コークス反応特性の制御と評価に関する課題について、高強度・高反応性コークス製造技術研究会において話題になった点を中心に、最近の成果も合わせてまとめた。高炉における還元材比の低減は、CO₂削減のみならず、コークス使用量の低減を通じて、石炭資源の有効利用の面でも貢献が期待されている。このような技術の実用化までにはまだ多くの課題が予想されるが、本稿がいくらかでもそうした課題の解決に寄与できれば幸いである。研究会において多くの貴重な意見を賜った三浦孝一主査、加藤健次幹事長をはじめとする研究委員、研究幹事各位ならびに本稿をまとめるにあたり助言をいただいた佐藤道貴氏、深田喜代志氏に感謝申し上げる次第である。

文 献

- 1) S.Nomura: *J. Jpn. Inst. Energy*, **87** (2008), 374.
- 2) M.Naito, S.Nomura, K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 201.
- 3) T.Miyagawa: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **58** (1979), 940.
- 4) W.Hermann: *Cokemaking Int.*, **14** (2002), No. 1, 18.
- 5) Y.Miura: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **63** (1984), 419.
- 6) 大森康男: 第116・117回西山記念講座, 日本鉄鋼協会編, (1987), 176.
- 7) H.Itaya, T.Fukutake, K.Okabe and T.Nagai: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 472.
- 8) Y.Ujisawa, K.Nakano, Y.Matsukura, K.Sunahara, S.Komatsu and T.Yamamoto: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1379.
- 9) A.Kasai, J.Kiguchi, T.Kamijo and M.Shimizu: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 697.
- 10) 鉄鋼物性値便覧製鉄編, 日本鉄鋼協会, 日本学術振興会製鉄第54委員会編, (2006), 12.
- 11) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1081.
- 12) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1427.
- 13) P.L.Walker, Jr., F.Rusinko, Jr. and L.G.Austin: *Advances in Catalysis*, **11** (1959), 133.
- 14) T.Kamijo, H.Iwakiri, J.Kiguchi, T.Yabata, H.Tanaka and M.Kitamura: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2012.
- 15) K.Takatani, Y.Iwanaga, T.Miyazaki and T.Shimoda: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S75.
- 16) JIS K2151 (1993).
- 17) ISO 18894 (2006).
- 18) S.Murakami, Y.Hara and I.Ishikawa: *Coke Circular*, **23** (1974), 82.
- 19) T.Nishi, H.Haraguchi and K.Nishimoto: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **61** (1982), 1066.
- 20) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 21) K.Kidena, K.Matsumoto, M.Nomura and K.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 127.
- 22) N.R.Laine, F.J.Vastola and P.L.Walker, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **67** (1963), 2030.
- 23) M.Kawakami, T.Ohyabu, Y.Mizutani, T.Takenaka and S.Yokoyama: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 581.
- 24) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1781.
- 25) H.Yamashita and A.Tomita: *Hyomen (surface)*, **28** (1990), 66.
- 26) Y.Ohtsuka, Y.Kuroda, Y.Tamai and A.Tomita: *Fuel*, **65** (1986), 1476.
- 27) R.Toshimitsu, M.Hattori, H.Ishiguro, Y.Ohshima and S.Matsumura: *Ironmaking Conf. Proc.*, (1994), 71.
- 28) K.Kazuberns, S.Gupta, D.French, R.Sakurovs, B.Lindblom, M.Hallin and V.Sahajwalla: *AIST Ironmaking Proc.*, (2008).
- 29) M.Grigore, R.Sakurovs, D.French and V.Sahajwalla: *Int. J. Coal Geology*, **75** (2008), 213.
- 30) M.Grigore, R.Sakurovs, D.French and V.Sahajwalla: *Energy Fuel*, **23** (2009), 2075.
- 31) 重見彰利: 製鉄ハンドブック, 地人書館, 東京, (1979), 155.
- 32) T.Ishihara, Y.Yoshino and K.Dobashi: *Coke Circular*, **26** (1977), 249.
- 33) K.Uebo, S.Aizawa and S.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 618.
- 34) T.Miyagawa, M.Saga and H.Tanihara: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **56** (1977), 337.
- 35) Y.-H.Huang, H.Yamashita and A.Tomita: *Fuel Proc. Technol.*, **29** (1991), 75.
- 36) K.Morishita, D.Anraku, T.Tachihara, H.Murakami, T.Yamamoto and T.Takarada: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 152.
- 37) 木村英雄, 藤井修治: 石炭化学と工業, 三共出版, 東京, (1977), 295.
- 38) K.Nishioka and S.Yoshida: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 343.
- 39) Y.Shigeno and J.W.Evans: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1078.
- 40) K.Uebo, K.Inoue and K.Nishioka: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 73.
- 41) 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.
- 42) S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 823., S.Nomura, H.Terashima, E.Sato and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 849.
- 43) W.Hermann: *Cokemaking Int.*, **9** (1997), No. 1, 35.
- 44) M.Lundgren, L.S.Ökvist and B.Björkman: *Steel Res. Int.*, **80** (2009), 396.
- 45) T.Nishi, H.Haraguchi and Y.Miura: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 43.
- 46) S.Watakabe, K.Takeda and K.Igawa: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 8.
- 47) S.Nomura, H.Ayukawa, H.Kitaguchi, T.Tahara, S.Matsuzaki, M.Naito, S.Koizumi, T.Nakayama, Y.Ogata and K.Yamaguchi: *Proc. 4th Int. Cong. on the Sci. and Technol. of Ironmaking*, (2006), 359.
- 48) A.Babich, D.Senk and H.W.Gudenau: *Ironmaking Steelmaking*, **36** (2009), 222.
- 49) T.Nishi, H.Haraguchi and T.Okuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1869.
- 50) H.Fujimoto, K.Fukada, T.Anyashiki and I.Shimoyama: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 857.
- 51) R.Ashida, M.Morimoto, Y.Makino, M.Pattarapanusak, K.Miura, K.Kato and K.Ota: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 240.
- 52) K.Ueoka, K.Koyano, T.Takanohashi, K.Fukada and K.Ota: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 218.
- 53) K.Koyano, K.Ueoka, T.Takanohashi, K.Fukada and K.Ota: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 224.
- 54) M.Sugano, S.Karino, M.Katoh, K.Hirano, K.Mashimo, K.Uebo and K.Masaki: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 230.
- 55) S.Nomura, M.Naito and K.Yamaguchi: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 831., S.Nomura, M.Naito and K.Yamaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 9.
- 56) N.Kannari, K.Takakusagi, J.Ozaki, Y.Harada, D.Anraku and H.Fujimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 249.
- 57) A.Sharma, K.Uebo and Y.Kubota: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 280.
- 58) H.Orikasa, T.Kyotani, I.Shimoyama and D.Anraku: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 272.
- 59) M.Shimizu and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 694.
- 60) T.Anyashiki, K.Fukada and H.Fujimoto: *JFE Gihō*, (2008), No. 22, 20.
- 61) G.Danloy, J.Delinchant, U.Janhnsen and E.Lictard: *Revue de Métallurgie-CIT*, **106** (2009), 48.
- 62) H.Fujimoto, S.Itagaki, I.Shimoyama, K.Fukada and T.Ariyama: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1198.
- 63) H.Hayashizaki, K.Ueoka, T.Ogata, Y.Yamazaki, Y.Matsushita, H.Aoki, T.Miura, K.Fukuda and K.Matsudaira: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 460.
- 64) H.Hayashizaki, K.Ueoka, M.Kajiyama, Y.Yamazaki, K.Hiraki, Y.Matsushita, H.Aoki, T.Miura, K.Fukuda and K.Matsudaira: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 593.
- 65) K.Hiraki, H.Hayashizaki, T.Ogata, Y.Yamazaki, Y.Matsushita,

- H.Aoki, T.Miura, K.Fukuda and K.Matsudaira: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 313.
- 66) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, M.Nishimura and M.Kubota: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 103.
- 67) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, S.Miura, M.Nishimura, K.Kato, S.Nomura, K.Kunitomo and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 288.
- 68) Y.Yamamoto, Y.Kashiwaya, S.Miura, M.Nishimura, K.Kato, S.Nomura, K.Kunitomo and M.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 297.
- 69) H.Nogami, T.Yamamoto and K.Miyagawa: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 319.
- 70) N.Hakiri, M.Sakai, S.Nomura and S.Aizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 305.