

氏名	はやしぎき ひでゆき 林 崎 秀 幸
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成31年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学位論文題目	コークス強度の支配因子と気孔の形成過程に関する研究
指導教員	東北大学教授 青木 秀之
論文審査委員	主査 東北大学教授 青木 秀之 東北大学教授 猪股 宏 東北大学教授 塚田 隆夫

論文内容要旨

第1章 緒論

製鉄用コークスは、高炉内での通気性・通液性維持のためのスペーサーの役割があり、コークスにおける最も重要な管理品質は強度（耐粉化性）である。高炉の高効率操業および石炭資源の有効活用の観点から、コークス強度の支配因子の解明が求められている。そこで本論文では、コークス強度の支配因子および気孔の形成過程について検討した。第2章では、コークスの強度に影響を及ぼす因子に関する既往の文献についてまとめた。第3章では、ソリューションロス反応 ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$) によるコークス強度の低下に着目し、コークス強度の支配因子について検討した。第4章では、コークス強度に大きな影響を及ぼす気孔の形成過程について調査した。第5章では、添加物による気孔の形成過程および石炭の膨張率の変化について検討した。第6章は本論文の結論である。

第2章 コークスの強度に影響を及ぼす因子に関する既往の研究

コークスの強度に影響を及ぼす因子に関する既往の研究をまとめた。まず、高炉内でのコークスの役割について概要を述べ、コークスの強度評価方法および粉化機構について既往の研究をまとめた。次に、非微粘結炭の使用の拡大を目的としたプロセスの発展の概要を示した。さらに、コークスの強度に影響を及ぼす因子として、コークス微視組織の機械的物性、亀裂、気孔およびそれぞれの制御に関する既往の研究をまとめた。最後に、高炉内でのコークスの強度低下に関する既往の研究をまとめた。

第3章 ソリューションロス反応によるコークスの強度低下の支配因子の解明

ソリューションロス反応によるコークス強度の低下に着目し、強度低下の主要因子について検討を行った。まず、医療用 X 線 CT を用いて工業的に用いられている CSR 条件下でのソリューションロス反応前後のコークスを撮影し、劣化層と粉化量の関係について検討した。その結果、ソリューションロス反応によりコークスの見かけ密度が 0.7 g/cm^3 以下に低下した劣化層が I 型回転強度試験により粉化していることが示唆された。

また、ソリューションロス反応前後のコークス微視組織の弾性係数を、ナノインデンテーション法を用いて測定し、ソリューションロス反応がコークス微視組織の機械的物性に与える影響について評価した。さらに、ソリューションロス反応によるコークスの弾性係数の低下と測定領域の元素組成の関係を検討するために、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いて試料の表面の元素分析を行った。その結果、ソリューションロス反応による質量減少率の増加に伴い、コークス微視組織の弾性係数は低下することが示された。これは、微視組織の内部に存在する nm オーダーの細孔が増加したためと考えられる。また、反応律速を想定した条件下 (1173 K) では、化学反応律速と気孔内拡散律速の遷移領域を想定した条件下 (1373 K) よりも質量減少率が低いにも関わらず、化学反応律速と気孔内拡散律速の遷移領域を想定した条件下よりも弾性係数の低下が大きいことが示された。化学反応律速状態では、反応速度が小さいため化学反応律速と気孔内拡散律速の遷移領域よりも反応ガスが細孔内部に侵入したためと考えられる。さらに、不活性成分由来の組織の弾性係数の低下は、活性成分由来の組織の弾性係数の低下よりも大きいことが示された。これは活性成分由来の組織中に偏在する灰分の触媒作用の影響が考えられる。

さらに、ソリューションロス反応前後のコークスの光学顕微鏡写真に対して画像解析およびイメージベースモデリングを用いた応力解析を行い、ソリューションロス反応に伴う気孔壁厚さの減少などの気孔の変化および微視組織の機械的物性の低下がコークスの強度に及ぼす影響について検討した。気孔壁が画像の上部から下部に連結しており、かつ気孔壁が薄い領域で高いミーゼス応力を示すことが明らかになった。また、質量減少率の増加に伴い、気孔壁厚さおよび気孔壁の連結性が低下することで、最大ミーゼス応力が大きく増加した。また、破壊の起点となる引張強度を越える応力が発生した面積の割合は、引張強度を反応後の 16 MP とした反応前のコークスのヒストグラムの場合よりも、引張強度を反応前の 20 MPa とした反応後のコークスのヒストグラムの場合の方がより大きく増加した。以上のことから、ソリューションロス反応によるコークス強度の低下は、微視組織の機械的物性の低下よりも、気孔の変化の影響が大きいことが明らかになった。

第 4 章 コークスの気孔の形成過程の評価

コークスの強度に大きな影響を及ぼす気孔の形成過程について、底面加熱炉および μ フォーカス X 線 CT を用いた実験手法により調査した。本手法は、底面加熱炉を用いて石炭充填層試料を加熱し、試料上部が $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、試料下部が $550 \text{ }^\circ\text{C}$ になった段階で急速冷却し、その後、 μ フォーカス X 線 CT を用いて石炭層からコークス層ま

での多数の高空間分解能な断面画像（空間分解能 20 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ または 9.1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ）を非破壊かつ連続的(温度間隔で 0.15 $^{\circ}\text{C}$ 相当)に撮影するものである。本手法を用いることで、気孔の形成過程が以下の 4 つの段階に分類できる。1) 粗大な石炭粒子の内部からの気孔が生じる初期気孔形成過程, 2) 気孔成長, 石炭の膨張, 粒子間空隙の充填, 気孔率の低下が生じる初期軟化溶融層, 3) 気孔率が最大気孔率まで増加する中期軟化溶融層, 4) 気孔径および気孔率が低下し, 気孔数密度が増加する末期軟化溶融層である。コークスの気孔の形成過程が 4 つの段階に分類できることがわかり, 高強度コークスの製造のためには, 膨張率だけでなく, 軟化溶融層内でのガス圧差によって生じる膨張および圧縮による物質移動が大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

第 5 章 添加物が膨張率および気孔の形成過程に及ぼす影響

添加物によって気孔の形状が変化する過程, 添加物中の膨張率の増加に有効な成分の特定およびその成分が石炭に及ぼす機構について検討するために, 第 4 章で開発した底面加熱炉および μ フォーカス X 線 CT を用いた実験手法により, コールタールピッチを添加した際のコークスの気孔の形成過程について検討した。その結果, コールタールピッチを石炭に添加することで, 初期気孔形成過程から中期軟化溶融層が低温化し, 中期軟化溶融層の温度域が拡大した。これにより, 低温から石炭の粒子間の空隙が充填され, 気孔の成長・合体が促進されることにより, 気孔の形状が改善したと考えられる。

さらに, コールタールピッチ中の膨張率の増加に寄与している炭化水素を特定し, その作用機構を明らかにするため, コールタールに含まれる炭化水素の試薬を石炭に添加した際の石炭の膨張率を測定し, 最大膨張率に着目した評価を行った。その結果, 分子量 152.19–178.23 の多環芳香族炭化水素および脂肪族炭化水素を石炭に添加した場合は, 最大膨張率はほとんど変化しなかった。分子量 178.23–378.47 の多環芳香族炭化水素を石炭に添加した場合は, 最大膨張率が増加した。さらに, 含窒素芳香族炭化水素を添加した場合, 最大膨張率の変化幅は同じ分子量の多環芳香族炭化水素と同程度であった。含酸素芳香族炭化水素である anthraquinone を石炭に添加することで最大膨張率が著しく低下し, 移行性水素を有する水素化した多環芳香族炭化水素を用いた場合, 多環芳香族炭化水素を用いた場合と比較して, 石炭の最大膨張率は大きく増加した。また, 石炭分子の凝集体構造との立体障害が小さい平面性を有する多環芳香族炭化水素は, 非平面性の多環芳香族炭化水素よりも, 最大膨張率の増加割合は大きかった。

また, 沸点が高い多環芳香族炭化水素を用いたほうが, 沸点が低い多環芳香族炭化水素を用いた場合よりも石炭の最大膨張率の増加割合が大きい傾向があった。これは, 沸点が高い多環芳香族炭化水素を用いた場合, 幅広い温度域で石炭と相互作用するためであると考えられる。

石炭に添加した際の最大膨張率の増加割合が大きい coronene の場合, 550 $^{\circ}\text{C}$ での石炭の芳香族伸縮振動と脂肪族伸縮振動のピーク強度比が増加し, 石炭に添加した際に最大膨張率が大きく低下した anthraquinone の場合,

550 °C での石炭の芳香族伸縮振動と脂肪族伸縮振動のピーク強度比が低下した。これらのことから、芳香族伸縮振動と脂肪族伸縮振動のピーク強度比が石炭の膨張性に影響を及ぼしたと考えられる。

第6章 結論

本論文では、イメージベースモデリングを用いた数値解析、ナノインデンテーション法を用いた弾性係数の測定、底面加熱炉および μ フォーカス X 線 CT を用いたコークスの気孔の形成過程の観察などの各種実験手法を用いて、コークス強度の支配因子と気孔の形成過程に関して検討した。ソリューションロス反応によるコークス強度の低下は、反応による気孔の変化が主要因子であることを明らかにした。また、気孔の形成過程は、4つの段階に分類され、石炭の軟化溶融およびガス圧によって、気孔率、気孔数密度、気孔径が変化することを明らかにした。また、添加物によって気孔の形成過程が低温から進行し、気孔の形状が改善されることを示した。さらに、添加物中のコークス強度の増加に寄与する有効成分について明らかにした。

論文審査結果の要旨

本論文は、コークスの強度の支配因子および気孔の形成過程を明らかにしたものである。製鉄用の材料であるコークスは高強度である必要があり、高炉の高効率操業および劣質な石炭資源の有効活用の観点から、コークス強度の支配因子を解明し、劣質な石炭を多量に配合した条件での高強度なコークスの製造技術を開発することが工学的に強く望まれている。コークス強度の支配因子については、多くの研究例があるものの、強度の支配因子を制御するためのコークスの製造条件および高炉内でのコークスの反応が強度の支配因子に及ぼす影響について、十分な理論化が行われていない。本論文は、コークス強度の支配因子および気孔の形成過程について数値解析および各種実験手法により検討したものである。

論文は全6章構成であり、査読付き論文3報、審査中の論文1報分を含む、計4報分の内容である。

第1章は総論であり、研究の背景および目的を述べている。

第2章では、コークスの強度に影響を及ぼす因子に関する既往の研究をまとめている。

第3章では、ソリューションロス反応 ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$) によるコークス強度の低下に着目し、コークス強度の支配因子について検討している。ナノインデンテーション法を用いてソリューションロス反応による機械的性質の変化を測定し、さらにイメージベースモデリングを用いたコークスの応力解析を実施することで、ソリューションロス反応によるコークス強度の低下は、微視組織の機械的性質の低下よりも、気孔の変化の影響が大きいことを明らかにしている。

第4章では、強度に大きな影響を及ぼすコークス中の気孔の形成過程について、底面加熱炉および μ フォーカスX線CTを用いた実験手法により検討している。気孔の形成過程を高空間分解能かつ細かな温度間隔で観察することで、コークスの気孔の形成過程が4つの段階に分類できることがわかり、石炭の膨張率だけでなく、軟化溶解層内でのガス圧差によって生じる膨張および圧縮による物質移動が、気孔の形成過程に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。

第5章では、添加物による気孔の形状の改善を目的とし、第4章で開発した底面加熱炉および μ フォーカスX線CTを用いた実験手法により、添加物が気孔の形成過程に及ぼす影響を検討している。添加物により低温から石炭の粒子間の空隙が充填され、気孔の成長・合体が促進されることにより、気孔の形状が改善することを明らかにしている。さらに、添加物に含まれる炭化水素の試薬を石炭に添加した際の膨張率を測定することで、水素化した多環芳香族炭化水素および分子量178.23–378.47の多環芳香族炭化水素が、石炭の膨張率の増加に寄与する成分であることを明らかにしている。また、その成分が石炭に及ぼす機構について明らかにしている。

第6章は総括であり、各章の成果をまとめている。

以上の検討から、本論文は劣質な石炭を多量に配合した条件での高強度なコークスの製造技術の発展に貢献するものであるため、工学的に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。