



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

コークスプロセスの研究開発を通じて

Through the Research and Development of Cokemaking Process

林崎秀幸 日本製鉄（株） 技術開発本部
プロセス研究所 製鉄研究部
Hideyuki Hayashizaki 主幹研究員

1 はじめに

この度、「躍動」にて研究内容を紹介させて頂く機会を頂き、感謝申し上げます。著者は、大学4年生での研究室配属から、日本製鉄（株）の製鉄研究部所属の現在まで14年間一貫して、石炭・コークス分野の研究開発に従事している。石炭・コークスの研究開発に従事する切っ掛けは、講義内容や人柄に魅かれ東北大学の三浦隆利名誉教授の研究室への配属を希望し、先生から高炉内でのコークスの重要性や取り組むべき課題がまだまだ多いことを伺い、卒論の研究テーマに選んだことである。その後、学生時代から高強度・高反応性コークス製造技術研究会（日本鉄鋼協会、主査：三浦孝一京都大学）に参加させて頂き、コークス工場のダイナミックさ、働く方々の熱意に魅かれ、鉄鋼業を志望する決め手となった。

本稿では、これまでの研究開発の取り組みの中で、ナノインデンテーション法とイメージベースモデリングを用いたコークス強度の支配因子に関する研究^{1,2)} および底面加熱炉と μ フォーカスX線CTを用いた気孔の形成過程に関する研究^{3,5)} について紹介する。

2 コークス強度の支配因子に関する研究^{1,2)}

コークスは、高炉内での通気性・通液性維持のためのスパーサーの役割があり、高炉の安定かつ高効率の操作のためには、粉化しにくい高強度のコークスが必要となる。高炉の高効率操作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。コークスの強度はコークス微視組織の機械的物性と欠陥の2つの因子の影響を強く受けると考えられている⁶⁾。さらにコークス強度に関係する欠陥は、亀裂と気孔に大別される。

JIS K2151に規定されているドラム強度指数といったコー

クス強度評価法は、実用的な各種指数が得られる一方で、コークスの包括的な強度評価法であるため、コークス微視組織の機械的物性、気孔、亀裂などが強度に与える影響を分離して評価することが困難である。コークス強度および石炭資源の対応力の向上のためには、材料力学的手法を用いてコークスの強度に影響を及ぼす各種因子を分離して評価する必要がある。

そこで高炉内の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、強度低下の主要因子について検討を行った。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⁷⁾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¹⁾。その結果、Fig.1 に示すように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。また、ガス吸着法によりソリューション反応前後でnmオーダーの細孔の増加が確認しており、コークス微視組織の弾性係数の低下は微視組織の内部に存在するnm

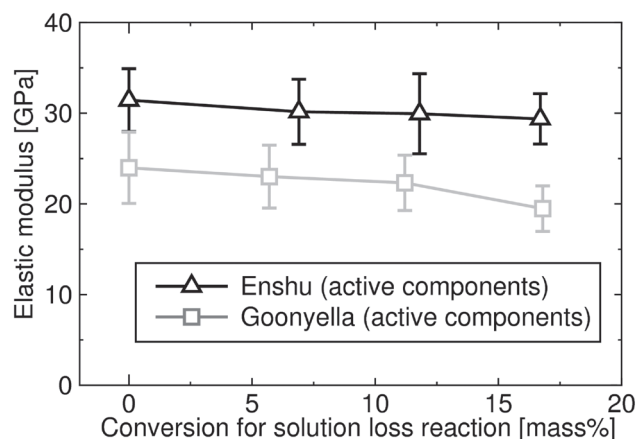


Fig.1 Relationship between conversion for solution loss reaction and elastic modulus in active components at 1173 K¹⁾.

オーダーの細孔が増加したためと考えられる。また、化学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。化学反応律速条件では、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、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⁸⁾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²⁾。その結果、Fig.2に示すように、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。破壊の起点となる引張強度を超える応力が発生した面積は反応前のコークスの応力分布で、反応後の引張強度16MPaを超えた面積の割合よりも、反応後のコークスの応力分布で、反応前の引張強度20MPaを超えた面積の方が大きかった。この結果から、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と推察される。

本研究は、光学顕微鏡写真を基にした二次元の解析であるが、近年、NMRガスイメージング法⁹⁾および μ フォーカスX線CT^{10,11)}を用いた三次元のコークスの解析が盛んに行われている。コークスの三次元解析は、気孔および気孔壁の複雑な繋がりを表現できるだけでなく、非破壊での内部観察を前

提としているため、解析領域を確保しやすい点、同一試料で反応前後や強度測定前後の測定が可能である点で、二次元解析に比べ大きなメリットがある。今後、コークスの三次元解析により、コークス強度を左右する気孔の特徴や破壊の起点となる箇所の特定が可能になると考えられる。

3 気孔の形成過程に関する研究³⁻⁵⁾

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³⁾。気孔は、石炭充填層が加熱された際に石炭粒子が軟化溶解し、膨張することによって形成される。本手法は、底面加熱炉を用いて、石炭充填試料を乾留し、乾留途中の石炭充填層を急冷し、樹脂埋め研磨し光学顕微鏡により観察したHaysらの検討事例¹²⁾を参考にしている。Haysらの手法では、切断研磨によって観察断面の間隔が広く(温度間隔では数十℃相当)、気孔率や気孔径は詳細な温度間隔では明らかにされていない。本手法は、急冷後に、 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高空間分解能な多数の断面画像(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℃相当)に撮影するものである。Fig.3に、400℃ から490℃に相当する位置の粘結炭の石炭充填層のX線CT画像を示す。またFig.4に、観察結果から得られたコークスの気孔形成過程の概念図を示す。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ことできる。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解層、3) 気孔率が最大気孔率まで増加する中期軟化溶解層、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解層

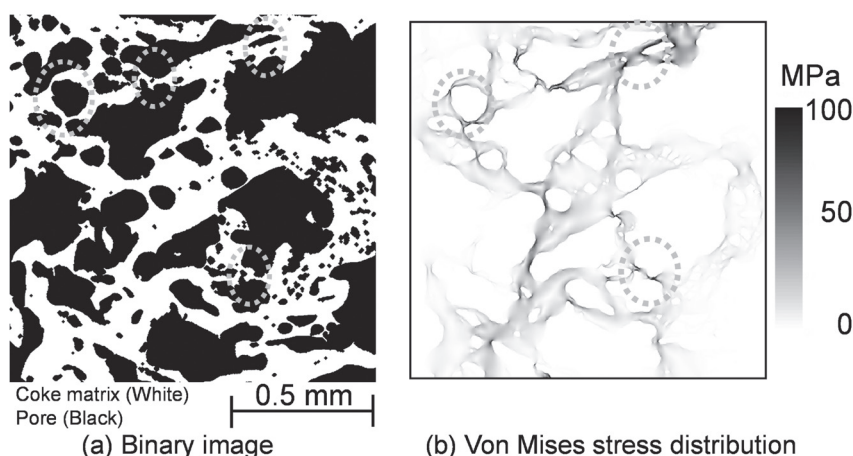


Fig.2 Binary image and von Mises stress distribution in microscopic structure of coke before solution loss reaction²⁾.

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、石炭の膨張率だけでなく、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。

さらに、コールタールピッチによって気孔の形状が変化する過程の解明するために、上述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⁴⁾。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することを明らかにした。これにより、コールタールピッチの添加により、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。

本研究は、1976年のHaysらの検討¹²⁾を参考にし、観察装置を光学顕微鏡からμフォーカスX線CTに変更することで、気孔率や気孔径の変化を詳細な温度間隔で明らかにした

ものである。京都大学の三浦孝一名誉教授も著書¹³⁾で述べているが、石炭の分析や構造の検討、ならびにその利用に関する研究は100年以上も前から行われてきており、すでに多くの事柄が明らかにされてきている。長年にわたって石炭に関わっていると、“新しい事実を発見した”、“新しい方法を開発した”といわれるもののほとんどが二番煎じ、三番煎じにすぎないことを認識せざるを得ないことを経験する。過去の優れた研究成果の全容を把握することは不可能に近いが、多くの先達の努力の結晶の一端を学ぶことは、同じことを繰り返さないという意味だけでなく、それらの取り組みを踏まえ、資源動向の変化や分析技術の高度化により、新たな知見を見つけ出すことで、実操業への貢献に繋がる重要なことと考えている。

また、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の特定するために、コールタールピッチ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⁵⁾。その結果をFig.5に示すが、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

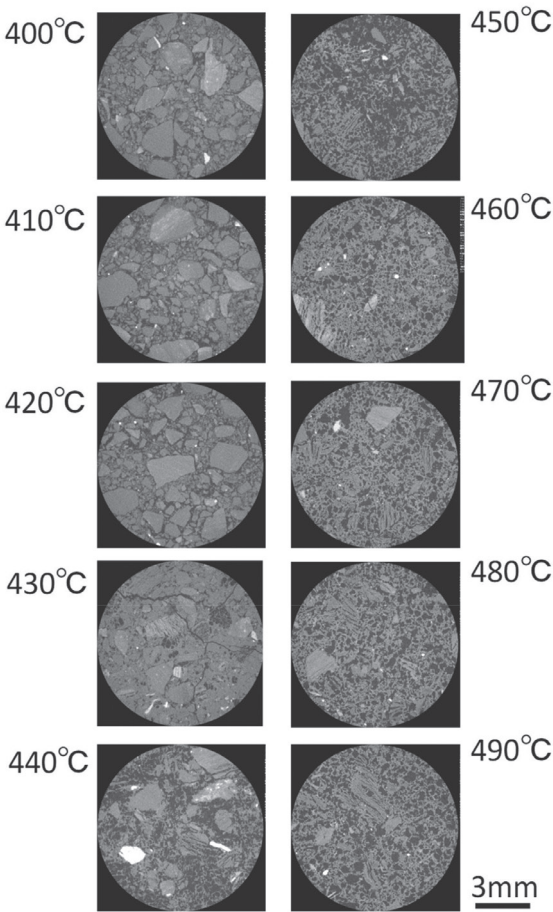


Fig.3 CT images of horizontal cross section in temperature range of 400°C–490°C³⁾.

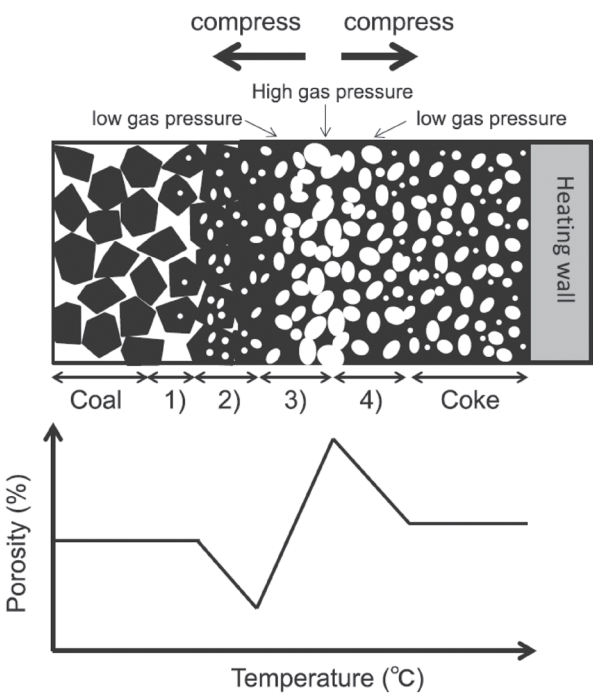


Fig.4 The schematic diagram of coal thermoplastic layer³⁾.

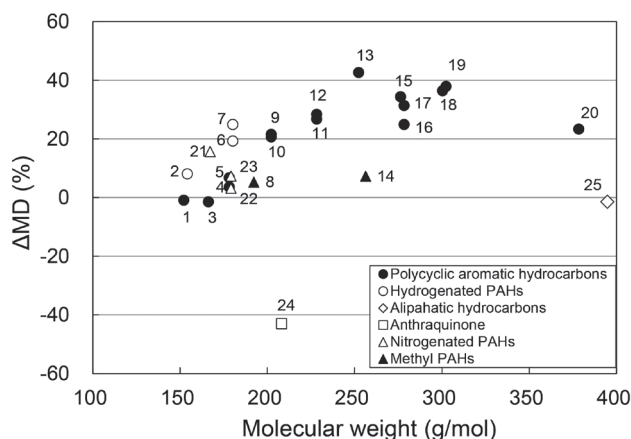


Fig.5 Relationship between the molecular weight of the added reagent and the ΔMD for Coal A⁵⁾.
 ΔMD : difference in maximum dilatation of coal between non-addition and addition.

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場合、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。

本研究により、コールタールピッチ中の膨張率の増加に寄与している有効成分の特定することができたが、石炭の分子構造にどのように作用し、膨張率が増加しているのかは不明である。今後、石炭の分子構造と石炭の物理性状の関係について明らかにし、石炭の分子構造に基づいた石炭の利用技術を開発することが重要になると考える。

4 おわりに

上記の取り組みにより、コークス中の気孔が強度に大きな影響を及ぼすこと、気孔の形成過程およびコールタールピッチによる気孔の改善については提示することができたと考えられるが、コークス強度および石炭資源の対応力の向上など実操業への貢献という観点では道半ばである。また、資源劣質化、良質資源の寡占化に対応した技術開発に加え、カーボン負荷

の少ない原料選択、高炉効率化に向けたコークス品質の向上など CO_2 削減に向けた技術開発の重要性が高まっている。これらの課題については、資源拡大・省 CO_2 対応コークス製造技術研究会（日本鉄鋼協会、主査：鷹野利公 産総研）で産官学一体となって取り組んでいる。著者らも本研究会に参画しており、引き続き技術開発に邁進する所存であり、皆様のご指導、ご支援を賜りたい。

参考文献

- 1) 林崎秀幸, 上岡健太, 尾形知輝, 山崎義昭, 松下洋介, 青木秀之, 三浦隆利, 福田耕一, 松平寛司: 鉄と鋼, 95 (2009) 6, 460.
- 2) 林崎秀幸, 上岡健太, 梶山真嗣, 山崎義昭, 平木健一, 松下洋介, 青木秀之, 三浦隆利, 福田耕一, 松平寛司: 鉄と鋼, 95 (2009) 8, 593.
- 3) H. Hayashizaki, Y. Kubota, T. Arima, K. Uebo and S. Nomura: ISIJ Int., 54 (2014) 11, 2477.
- 4) 林崎秀幸, 上坊和弥, 野村誠治, 齋藤泰洋, 松下洋介, 青木秀之: 材料とプロセス, 31 (2018), 612.
- 5) H. Hayashizaki, K. Kanehashi, K. Uebo, S. Nomura, Y. Saito, Y. Matsushita and H. Aoki: ISIJ Int., 59 (2019) 8, 1404.
- 6) 窪田征弘, 野村誠治, 有馬孝, 加藤健次: 鉄と鋼, 96 (2010) 5, 328.
- 7) W. Oliver and G. Pharr: J. Materials Research, 19 (2004) 1, 3.
- 8) K. Terada, T. Miura and N. Kikuchi: Computational Mechanics, 20 (1997) 4, 331.
- 9) 齋藤公兎, 国友和也, 福田耕一, 加藤健次, 古牧育男: 鉄と鋼, 88 (2002) 10, 651.
- 10) K. Hiraki, Y. Yamazaki, T. Kanai, A. Uchida, Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, T. Miura, S. Nomura and H. Hayashizaki: ISIJ Int., 52 (2012) 11, 1966.
- 11) 窪田征弘, 上坊和弥: 日本エネルギー学会誌, 95 (2016) 7, 548.
- 12) D. Hays, J. W. Patrick and A. Walker: Fuel, 55 (1976) 4, 297.
- 13) 三浦孝一: 石炭の科学と技術, 日本エネルギー学会編, コロナ社, (2013), 90.

(2019年11月28日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻 教授

則永 行庸

林 崎さんは、高炉メーカーにおける気鋭の кокс 研究者である。若手とはいえ、熱工学の名門である東北大学三浦隆利・青木秀之研究室での卒業研究以来、14年間の長きにわたり、一貫して石炭の кокс 化現象の解明に取り組んできた、言うなれば、筋金入りの本物の石炭研究者でもある。

今回紹介された研究は、кокс 強度を支配する因子や石炭乾留に伴う気孔生成過程に関するもので、最先端の機器と解析手法を駆使した画期的なものだ。石炭の軟化溶解と再固化が進行する温度域において、気孔の形成過程を、これまでにない温度と空間分解能で明らかにした。

私は林崎さんと、共同研究、学会、鉄鋼協会研究会での議論を通じて10年来のお付き合いさせていただいている。柔らかい物腰で温和な人柄だが、研究に関しては決して妥協やあいまいさを許さない芯の強さがある。私は、林崎さんとの議論の中で、分析の「精度」や収率の「定義」等、自然科学研究において要求される緻密さや厳密さにおいて自身の至らないところを指摘され、汗顔することがしばしばある。

кокс 研究に関しては、私の好きな「反応」という化学の視点にも必要に応じて包含して、これからも、кокс 強度発現機構の解明に邁進して欲しいと思う。そして、製鉄の限界までの高度化と技術展開を実現し、鉄鋼

業の発展のため突き進んで欲しい。

このように、半ば手放しでエールを送りたいところだが、石炭への激しい逆風は、もはや看過できない。前途のある若手研究者、技術者にとって、これまでの延長線上で明確な長期ビジョンを描くことが難しい局面だ。岐路に立たされているといってもいい。

欧州委員会は、新たなサステナビリティ戦略として「サーキュラー・エコノミー・パッケージ」を採択、循環型経済システムの構築を目指している。その一環として、CRM (Critical Raw Materials: 重要な原材料) のリストを作成し、現在27 鉱物を選定している。その中には、кокс 原料炭も含まれる。

これからの循環型経済においても、しばらくの間、原料炭は重要な役割を果たし続けると捉えることもできるが、時代の流れは、想定以上に急かもしれない。製鉄の低炭素そして脱炭素化は避けては通れない課題であり、従来技術の延長線上での改善も限界に近づきつつある。кокс 研究の深化はもちろん進めなければいけないが、製鉄プロセスにおける新たな機軸の創出にも挑むしかない。

構造を規定できない複雑天然化合物である石炭の кокс 化現象の解明に挑み、石炭の物性や反応性の理解に顕著な貢献をした実績のある林崎さんなら何でもやれる。

JFEスチール(株)スチール研究所 製鉄研究部 主任研究員

松井 貴

林 崎さんの印象は、とにかくまじめでよく勉強している、そして常に前向きな青年、というものでした。前кокс 研究会でテーマに関してお話しした際、教科書レベルから論文まで、кокс に関するものはあらかた頭に入っているようで、すごく感心したのを覚えています。

実際、林崎さんのこれまでの研究内容も、кокс の本質、王道に行くものです。кокс は多くの気孔を含む多孔質体であり、その強度は、基質自身の強度と、気孔の量、サイズ、形状に依存することはわかっていましたが、кокс 強度の測定は工業的なドラム試験が一般的で、基質、気孔の影響を分離して定量的に評価するのは困難でした。これに対し林崎さんは、基質に関してはナノインデンテーション、気孔に関しては μ フォーカスX線CTという新しい武器を用いて、定量的評価、見える化にトライされています。また、石炭の膨張性を向上させるための添加剤の研究も精力的に行っておられ、その方向性を明確化されたのも最近の大きな成果です。これらは、三浦隆利先生、青木秀之先生に師事し、基本を十分身につけられていたからこそだと思います。ですから、次は応用問題、先人の思いつかなかった内容、成し遂げ

られなかった課題に取り組んでいただきたいです。

先日COP25のニュースで報道されたように、地球温暖化ガスの問題では、我々кокс 研究者の命ともいえる石炭が矢面に立たされています。現在は石炭火力発電に注目が集まっていますが、それが鉄鋼業でのкокс に移るのは時間の問題かもしれません。これを踏まえ、「資源拡大・省CO₂対応кокс 製造技術」研究会を立ち上げ、バイオマスの使用や省エネに取り組んでいますが、どうしても既存のプロセスや考え方から脱却し切れていないのが実情です。今回はI型研究会ですが、この中で何とか突破口を見つけ、II型研究会、そして実用化へつなげて行かなければならず、これからの10年は日本のкокс 研究者にとってまさに正念場になります。現在、研究者として知力体力気力とも充実した時期にある林崎さんには、既存の制約条件にとらわれることのない、新たな提案を期待します。単なる思い付きではなく、種々の条件を考慮した合理的、かつ大胆で緻密なアイデアを出していただきたいと思います。日本製鉄の一研究者ではなく、日本のкокс 研究を引っ張って行く第一人者となるよう高い志を持ち続けてください。