

解説

研究会成果報告 - 40

研究会I「資源拡大・省CO₂対応 コークス製造技術研究会」の活動報告

Activity Report of “Cokemaking Technology for Low CO₂ Emission and High Quality while Extending Available Resources”

鷹薮利公

Toshimasa Takanohashi

産業技術総合研究所
臨海副都心センター
所長代理

1 はじめに

製鉄プロセスは膨大なエネルギーを必要とするプロセスであり、CO₂削減が地球規模の課題となっている今日、製鉄プロセスの果たす役割は重要である。コークス製造に関連してCO₂を削減するためには、高炉での低還元材比操業等の低CO₂負荷操業を支える高品質な(粉発生の少ない強度の高い)コークスを製造すること、並びにコークス製造におけるエネルギー消費を低減することが望まれている。

前研究会である「新規コークス製造プロセス要素技術研究会」(2015-2017)では、将来の良質原料炭の枯渇に対応すべく、褐炭、亜瀝青炭等の劣質炭を使用するプロセスの要素技術の研究開発を行った。そこで本研究会では、これらの技術を活用し、劣質炭を使用したコークス製造技術の浸透を前提に、将来の大幅なCO₂削減につながるためのシーズ技術の探索・開発をめざし、①高品質(高強度)コークス製造に適する劣質炭改質技術の理論探索研究、②褐炭やバイオマス等の未利用炭素資源への利用拡大、特にカーボン負荷の小さい炭素資源活用研究、③CO₂削減に資する新たな乾留方法の基礎研究、を推進した。

本研究会は、高温プロセス部会ロードマップ(低品位炭改質・利用技術、省エネ・低炭素)にも沿う、学術的・技術的に重要な中長期的課題解決のための研究活動である。以上のような背景をもとに、2018年8月に研究会I「資源拡大下の省CO₂コークス製造技術」の設立を提案し採択いただいた。研究会の期間は2019年3月1日～2021年2月28日の3年間であり、メンバーは以下の通りである。

主査：鷹薮利公(産業技術総合研究所)

幹事長：上坊和弥(新日鐵住金、現、日本製鉄)

副幹事長：松井貴(JFEスチール)

研究委員：青木秀之(東北大学)、蘆田隆一(京都大学)、シャーマ・アトゥル(産業技術総合研究所)、坪内直人(北海道大学)、野中寛(三重大学)、則永行庸(名古屋大学)、林潤一郎(九州大学)、森本正人(産業技術総合研究所)

企業運営幹事(設立時)：松枝恵治(新日鐵住金、現、日本製鉄)、花岡浩二(JFEスチール)、竹中尚一(関西熱化学)、小野洋平(三菱ケミカル)、今川卓也(日本コークス工業)

企業研究幹事(設立時)：愛澤禎典、林崎秀幸(新日鐵住金、現、日本製鉄)、松井貴(JFEスチール)、西端裕子(関西熱化学)、穴戸貴洋(神戸製鋼)、安楽太介(三菱ケミカル)

企業委員(設立時)：今野沙緒梨(新日鐵住金、現、日本製鉄)、土肥勇介(JFEスチール)、木村雄貴(関西熱化学)、和田祥平(神戸製鋼)、長嶋祥大(三菱ケミカル)

本研究会の目的は、高炉コークス使用やコークス製造における省エネ・省CO₂に寄与するコークスの製造技術にむけた研究開発を実施するため、以下の3つの研究項目を設定した。

- 1) 劣質炭を処理して高強度コークスを製造する改質シーズ技術の原理原則を追及・理論化し、より効率的な条件や効果の高い条件を追求する。
- 2) より低品位な褐炭等を利用可能にする技術、カーボン負荷の小さいバイオマスを利用する技術等、未利用炭素資源の資源化拡大を図る。
- 3) 炭素負荷を低減した条件でも高強度コークスが製造可能な乾留技術、コークス製造に対するエネルギー消費を低減する乾留技術等の新しい乾留技術のシーズを探究する。

本研究会では、研究対象が関連する以下の3テーマでグループを組織し、グループ単位で議論を活性化しつつ、効率的に研究を推進した。①改質技術の深化によりコークス使用

でのCO₂削減につながる高強度コークス製造技術、②コークス製造における省エネ・省CO₂となるバイオマス等の原料化技術、③省エネ・省CO₂乾留技術、の3グループに分けて研究を推進した。

なお、この研究会の成果の詳細は、2023年3月9日に開催された日本鉄鋼協会春季講演大会時の最終報告会にて報告され、さらにはISIJ Internationalの2023年9月特集号でまとめて掲載されるので、そちらをご覧ください。本稿では、本研究会に参画した研究委員の成果のトピックスを紹介する。

2 炭素資源改質グループの成果

2.1 溶剤改質処理技術のバイオマスへ適用

本項では、バイオマスをアップグレードするための溶剤改質法について検討し、アップグレードされたバイオマスを、原料炭や石炭由来のバインダーの代わりに使用する可能性を評価した。

(1) バイオマスの溶剤改質

石炭の溶剤改質プロセスをバイオマス改質に適用した。バイオマスを1-メチルナフタレン (1-MN) 溶剤で320, 350, 380, 400, 420°Cで2時間溶剤処理し、ヘキサン洗浄法を用いて溶剤処理した試料から1-MNを除去し、バイオマス改質炭を得た (図1)¹⁾。アップグレードバイオマス (UB) 試料のH/C比とO/C比は、コークス製造プロセスで使用される原料炭と近い値であり (図2)¹⁾、バイオマスの化学構造が変化したものと考えられる。

(2) バイオマス改質炭のバインダーとしての利用可能性

石炭への改質バイオマス炭の添加の効果を検討した。バイオマス改質炭を乾留したコークスの強度は粘結炭由来コークス (強度=4.0 MPa) と同等であった (図3)。粘結炭へのバ

イオマス改質炭の添加はコークス特徴に悪影響を与えなかった。また、非粘結炭に添加すると強度が大幅に向上した。本研究は、バイオマス改質炭がコークスの特性に影響を与えることなくコークス製造に使用できることを実験的に示した。溶剤のアップグレード機能は、溶剤を再使用しても影響がないことを確認した。

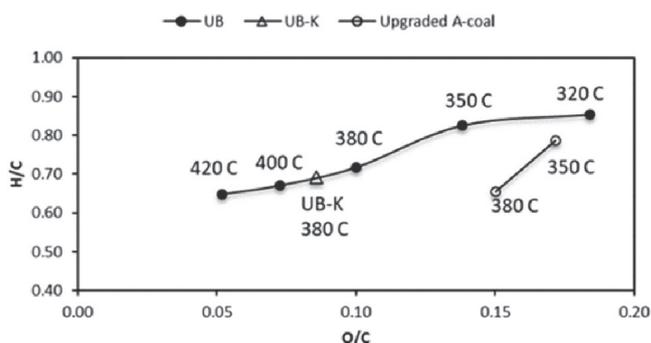


図2 溶剤改質の処理温度と改質バイオマスのH/CおよびO/C

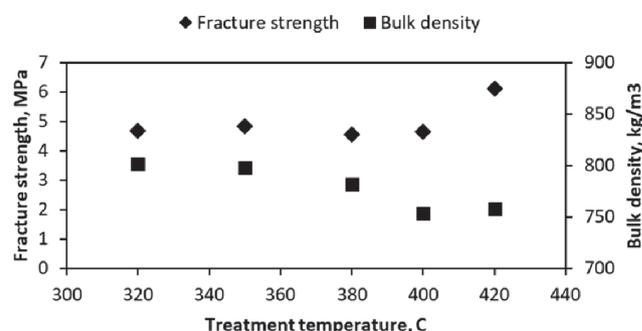


図3 各温度で処理した改質バイオマスから得られたコークスの強度と密度

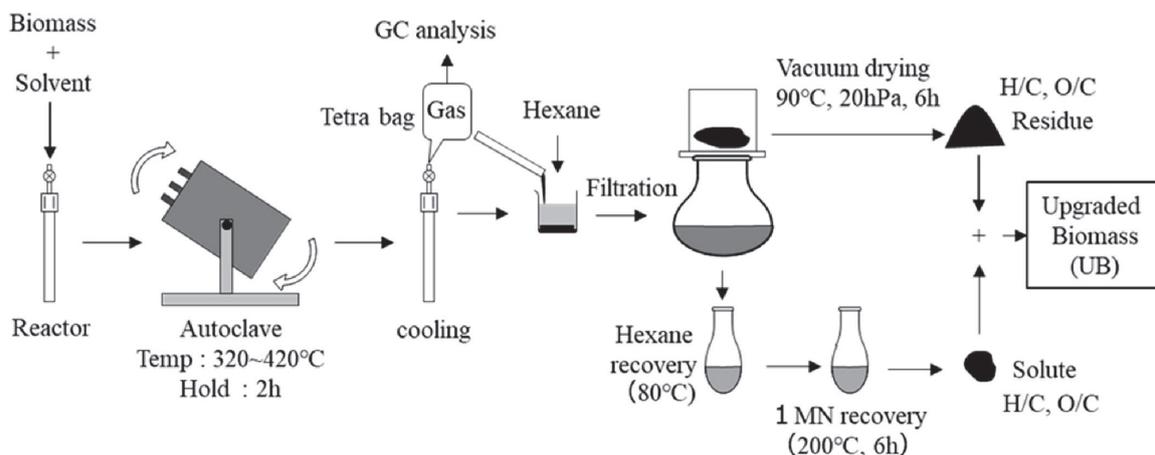


図1 1-MN 溶剤による溶剤改質処理の試験方法

2.2 共炭化処理改質技術

本項では、350℃程度の改質温度で、溶融状態かつ不揮発性の重質油や廃プラスチックを常圧で使用できる溶媒とし、上述の溶媒処理と同様にバイオマス低分子量成分に富む物質に変換することを試みた。ここで、重質油や廃プラスチックは分離回収をして再利用することはせず、バイオマス由来の改質物とともにコークス原料とすることを想定している。

バイオマス廃棄物をコークス原料化する方法として、重質油や廃プラスチックと350℃程度において常圧で共処理する方法を提案した(図4)。スギと重質油、あるいはスギとポリスチレンの共処理により、コークス強度を向上させるバインダーとして機能する物質を製造することに成功した(図5)。共処理においては、スギ由来の酸素が無機ガスとしてより多く除かれるなど、重質油やプラスチックとの相互作用が認められた。スギとポリスチレンの共処理においては、スギだけでなくポリスチレンの分解が促進され、その結果、軟化溶融性に優れた、バインダーとしての性能の高い物質を得ることができた。

2.3 石炭熱分解時の水素転換反応機構と含酸素官能基分解機構

本項では、石炭熱分解時のガス発生特性と固体化学構造の分析を定量的に行い、結果を統合解析することにより、移行性水素の発生および転換機構を解明することを目的とした。軟化溶融・固化が進行する500℃までの温度において、芳香族環縮合反応に伴い生成する水素が移行性水素の生成源であるという仮定を起点として、この水素の転換経路を考察し、軟化溶融発現に寄与する移行性水素の新規定量法の確立を試

みた。

質量分析計を用いた石炭熱分解のオンラインガス分析、そして、固体NMR, FT-IR, XPS、元素分析等の固体化学構造分析を駆使し、これらの結果を統合解析することによって、分析結果を統合し、軟化溶融に寄与する移行性水素量を見積もった(図6)。その結果、本研究によって得られた成果は、以下のようにまとめられた²⁾。

1. 石炭熱分解時の芳香族環成長に伴い生成する水素を移行性水素の一部であると仮定してその転換経路を考察し、軟化溶融に寄与する移行性水素を定量する新たな手法を提

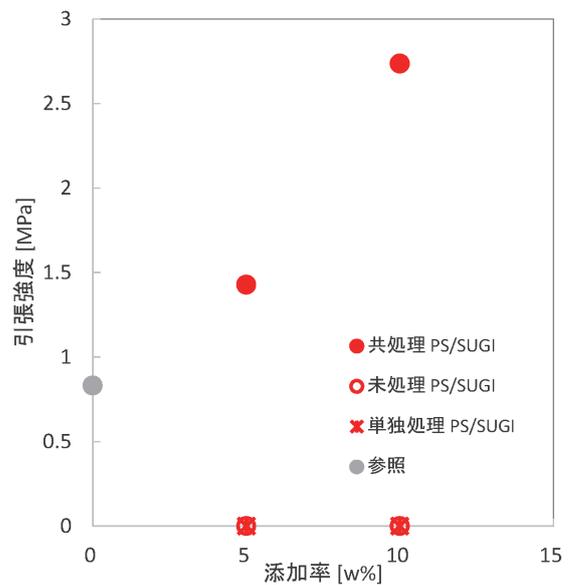


図5 研究成果の一例(スギ(SUGI)とポリスチレン(PS)の共処理物をバインダーとして利用した際のコークスの強度) (Online version in color.)

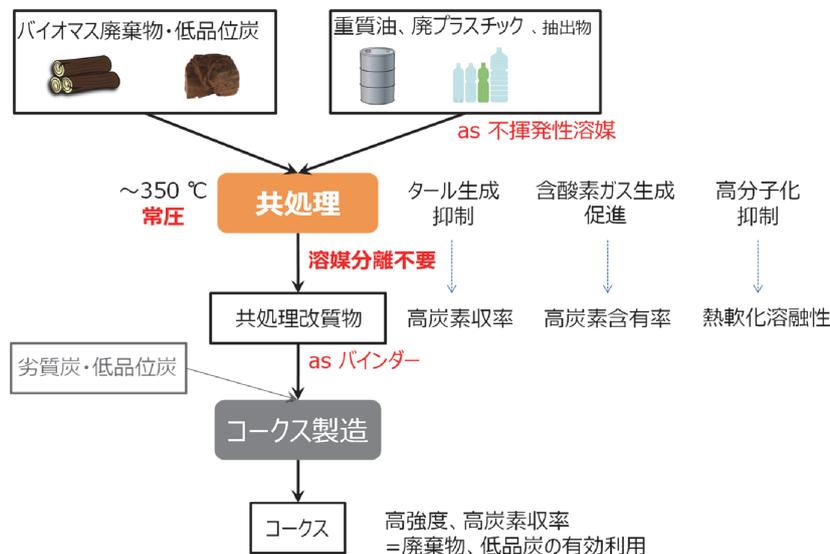


図4 共処理提案法のコンセプト (Online version in color.)

案した。

- 提案法を粘結炭、非粘結炭に加えて、褐炭とバイオマスにも適用した。
- 粘結炭、非粘結炭、褐炭の移行性水素量はそれぞれ、3.5~4.0, 1.3~2.3, 1.4 mol/kg-coal、一方、バイオマスの移行性水素量は同様の解析手法では、含酸素官能基の分解機構が複雑であること等から評価に至らなかった。
- XPSによる含酸素官能基の定量結果に基づいて、脱水縮合以外に水を生成する水素化脱酸素反応機構を検討した。
- バイオマスでは、移行性水素および含酸素官能基分解の定量化に対し、主成分であるヘルロース・セミヘルロースの分解反応機構の考慮が必要であることが示唆された。
- 3で述べたように、軟化熔融する粘結炭と軟化熔融性を示さない非粘結炭とで移行性水素量に明確な差があることが明らかにした。

これらの基礎知見に基づいて、石炭等のコークス原料乾留時における、固相、液相内での水素の移動に着目したより定量的なコークス化反応の理解が進むことが期待できる。今後のカーボンニュートラルに向けた新規炭材のコークス利用技術の発展にも、本研究で得られた炭材乾留時熱分解機構解析技術が活用されることも期待できる。

3 バイオマス資源活用グループの成果

3.1 バイオマス・低品位炭混合物からの成型コークス製造

本項では、バイオマスの粉碎性を飛躍的に向上させる低温熱分解（トレファクション）に続いて粉碎、熱間成型および

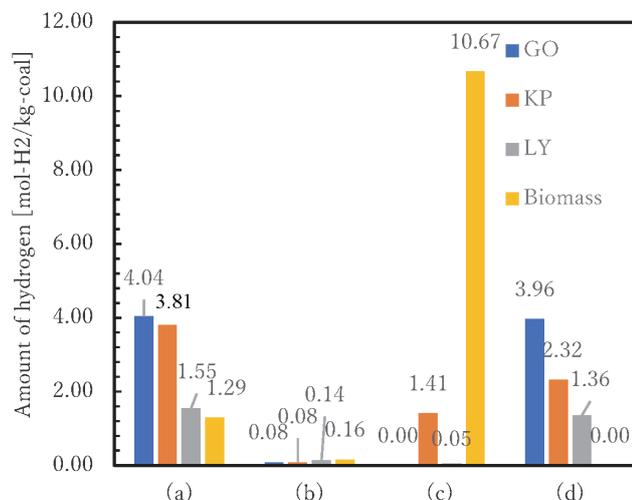


図6 GO（粘結炭、瀝青炭）、KP（非粘結炭、亜瀝青炭）、LY（褐炭）、バイオマス（スギ）の500℃までの熱分解における水素量の分布 (a) 芳香族クラスターの成長によって生成された水素、(b) 水素分子として気相への放出、(c) 水の形成に消費される水素、(d) 移動性水素（差分で計算）²⁾ (Online version in color.)

炭化のシーケンスを適用することによって木質バイオマス単味ならびに木質バイオマスと非微粘結炭の配合物から高強度コークスを製造するための基礎知見を得ることを目的として実施した。

トレファクション温度 (T_t)、熱間成型温度/圧力、炭化温度をそれぞれ225-325℃、200℃ /128 MPaおよび1000℃として調製したコークスの引張強度を図7³⁾に示す。強度は、粉碎（トレファクション後）の程度によらず $T_t=275℃$ で最大（17-32 MPa）であり、この結果によってバイオマス単味から高強度コークスを製造できることを示した。コークスはスギに特有のハニカム構造を反映した破断面構造を有すること（図8）、コークス構成粒子間の結合・合一が600℃の温度で進行し、これにより強度が著しく増大することも明らかにした³⁾。トレファクションしたスギを非微粘結炭と配合し、上記シーケンスを適用してコークスを調製した⁴⁾。コークス強度はスギ、非微粘結炭（単味）から調製したコークスの強度をそのまま反映したが、配合比によらず9-28 MPaの範囲内にあった。非微粘結炭およびスギに由来する粒子が炭化時 (> 600℃) に結合することも明らかにした。

スギ由来コークスの反応性を制御することも試みた。トレファクションにおいて生成する有機酸、フェノール類、フラン類および水（酸性水）を用いてトレファクション済のスギを洗浄することによってアルカリ・アルカリ土類金属を96-98%除去した。コークスの強度はこの処理によって増大する一方、反応性は著しく低下した。CO₂を酸化剤とするガス化においてガス化率が50%、99%に達するのに要する時間は、洗浄によってそれぞれ20倍、45倍に延長した⁵⁾。

コークスと有用化学物質を併産するプロセスを検討した。スギに少量（~0.7 wt%）の硫酸を添加してからトレファク

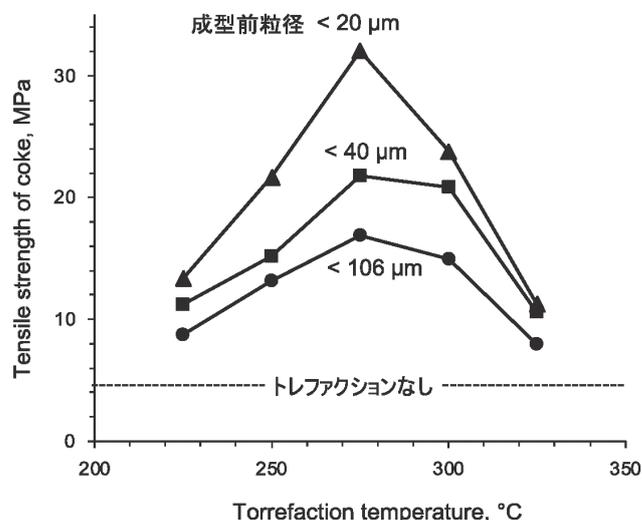


図7 トレファクション処理したスギから調製したコークスの引張強度

ション処理すると、スギ中セルロースの1/3が無水糖（レボグルコサン、レボグルコセノン）に転換し、同時にリグニン、ヘミセルロース由来のフェノール類、フラン類の収率も増大した。トレフアクション後のスギからは20 MPaを超えるコークスを調製できた^{6,7)}。

3.2 リグニンの高性能粘結材としての利用可能性

本項では、市販、企業より提供、三重大学独自の方法で取得したリグニン20種類以上について、リアルビュー機能を備えた示差熱重量同時測定装置（日立ハイテクサイエンス、STA7200RV）を用いて分析し、熱重量減少曲線を取得するとともに、加熱に伴うサンプルの様子を撮影した。一般に入手

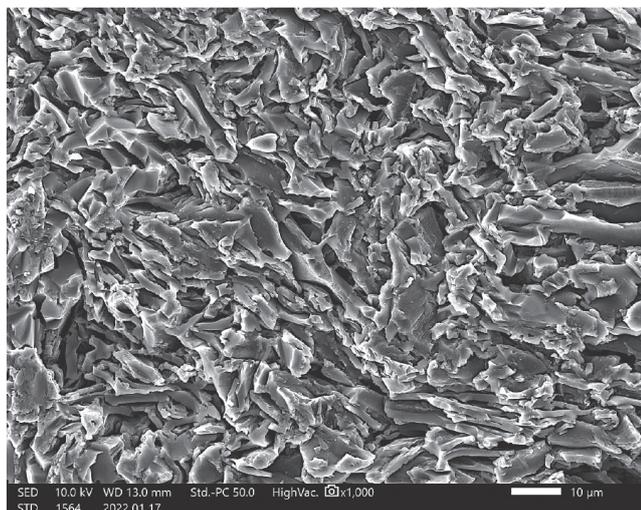


図8 275°Cでトレフアクション処理したスギから調製したコークスの破断面写真

できるリグニンは、全温度領域において固体であったのに対して、三重炭のフェノール類⁸⁾やtert-ブチルアルコール⁹⁾を用いて取り出したリグニンは液状になり、原料炭の可塑温度域においても液状を維持することを初めて見出した。しかし配合炭粉末（粘結炭：一般炭＝1：1）に対して、各種リグニンを3%、10%添加して焼成したところ、リグニンの流動性の有無によらず、総じてコークス強度は著しく低下した。図9に3%添加時の間接引張り強度を示す¹⁰⁾。また、ギーセラ流動度法によっても、リグニンは石炭の軟化溶解性を低下させることが確認され、液状になるリグニンがむしろより低下させる傾向が認められた。

前述の通り、リグニンは原料炭の流動性を低下させ、コークス強度も低下させる傾向が確認されたため、可塑性のない一般炭の成型用バインダーとしての利用可能性を検討することとした。主として針葉樹クラフトリグニン（BiopivaTM199、UPM Biochemicals社）について、成型温度、リグニン添加量などのコークス強度に対する影響を調査した。図10に温度依存性、並びにリグニン添加量の依存性を示す¹⁰⁾。冷間成型では、目標の5 MPaを超える間接引張り強度のコークスを得ることは難しく、成型温度が高い方が高密度・高強度となる傾向が認められた。また、180°Cの熱間成型（150 MPa、10 min）において、添加10%でコークス密度が1.6 g/cm³を超え、5 MPaを超える強度を得ることに成功した。それ以上の添加は効果がなく、50%添加では大きく低下した。平均粒径がさらに小さい石炭粉末を用いたとき、コークス強度は増大したが、成型時に亀裂が生じやすくなった。また、同一熱間成型条件で4種のリグニン添加を試験し、針葉樹クラフトリグニンが最も優れていた。熱流動性を有するリグニンでは、熱流動性

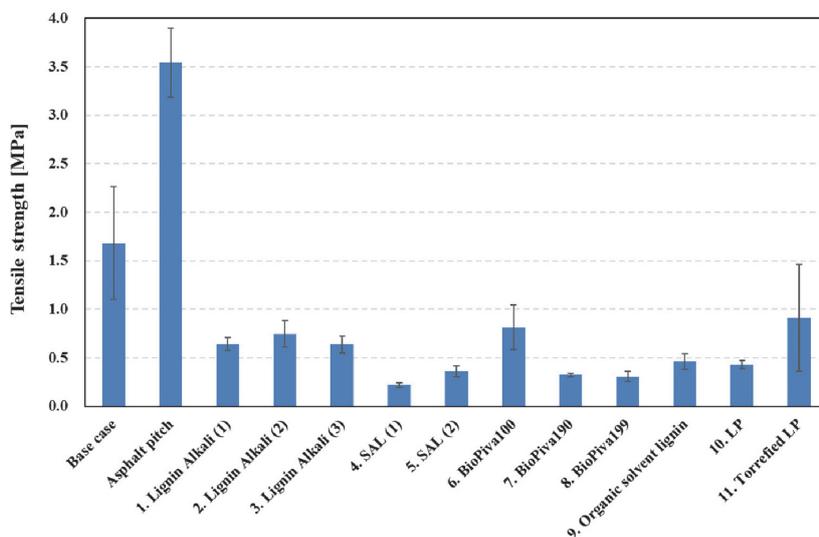


図9 原料炭と一般炭の混合粉末（1：1）に各種リグニンとアスファルトピッチを3%添加したコークスの圧壊強度¹⁰⁾ (Online version in color.)

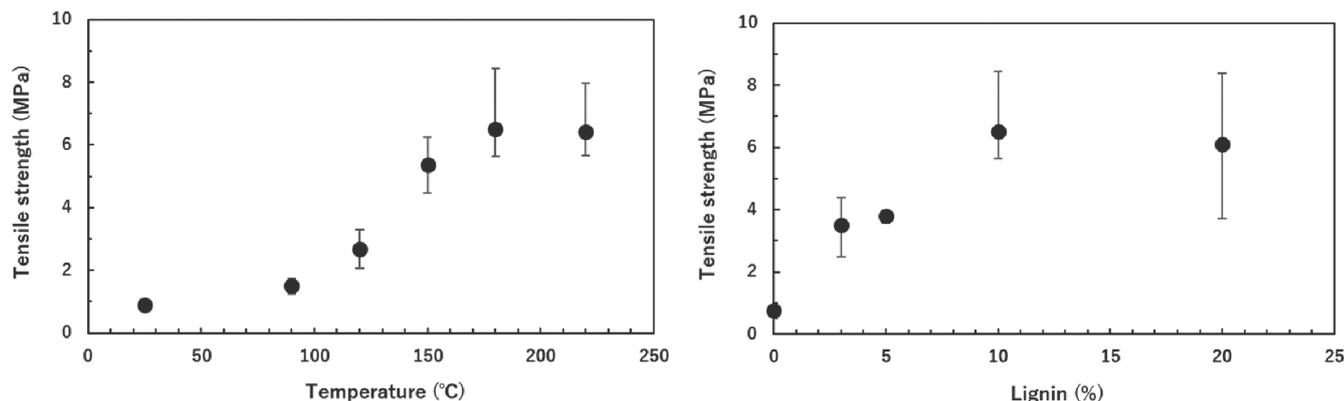


図10 熱間成型で製造した成形コークスの引張強度に及ぼすプレス温度(左)およびリグニン含有量(右)の影響¹⁰⁾

よりむしろ揮発分の多さが負の影響を与えた可能性がある。

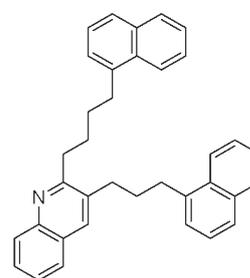
4 乾留技術グループの成果

4.1 高圧乾留機構

過去の研究により、急速昇温と高圧条件は低分子量成分の熱的挙動に影響を及ぼすことが示唆されているが、その効果の程度は、石炭が複雑な混合物であるため、定量的に予測できない。そこで、本項では、低分子量成分のモデル化合物を合成し、その熱的挙動を調べることで急速昇温と高圧条件の影響を明らかにすることを試みた。

モデル化合物として図11に示す分子(2-(4-(naphthalen-1-yl)butyl)-3-(3-(naphthalen-1-yl)propyl)quinoline; $C_{36}H_{33}N$)を既往の手法¹¹⁻¹³⁾を応用して高純度で得ることに成功した。沸点は521°C(直鎖パラフィン換算、蒸留ガスクロ)で、コロネン($C_{24}H_{12}$)の沸点525°Cにほぼ相当する。図12に、窒素気流中0.1または1.0 MPa、昇温速度3, 10, 50°C/minにおける合成モデル化合物の熱重量変化挙動(熱天秤)の重量減少挙動を示す。一般的なコークス製造条件である0.1 MPa, 3°C/minでは、揮発は250°Cから始まり370°Cまでに完了した。一方、0.1 MPaの10, 50°C/min、または1.0 MPaでは昇温過程における揮発速度が抑制されており、昇温速度が速く高圧ほど、より高温域まで残存した。結果として、昇温速度を3から10°C/minに上げる効果と、圧力を0.1から1.0 MPaに上げる効果はほぼ同じであることがわかった。生成物の化学構造解析により熱分解機構を明らかし、モデル化合物の有用性を確かめた。

合成モデル化合物が石炭中の低分子量成分を代表すると仮定すると、急速昇温と高圧条件がコークス品質に及ぼす機構は次のように説明できる。石炭の熱可塑温度域である370~460°Cにおいて、低分子量成分はラジカルを安定化させ、高分子量成分の架橋反応を抑制するための水素供与体として



$C_{36}H_{33}N$
 分子量: 479.7
 沸点: 521°C (SimDis)

図11 石炭中の低分子量成分に対する合成モデル化合物

働き、軟化溶解性が維持されることで良質なコークスが生成される^{14,15)}。一方、低分子量成分が不足するとラジカル再結合反応が起こり、軟化溶解性が低下して品質の悪いコークスとなる。そのため、370°C以上の温度における低分子量成分の量が軟化溶解性およびコークス特性に大きく影響する。一般的なコークス製造条件である0.1 MPa, 3°C/minでは、低分子量成分は370°Cに達する前に完全に揮発し、水素源が失われる。急速昇温条件(10°C/min以上)または高圧条件(1.0 MPa)では、一部の成分が370°C以上でも残留し、コーキング反応に関与する。残留した低分子量成分は水素供与体として機能し、石炭の軟化溶解性を増加させる。また、低分子量成分がコークス化反応の反応物となるため、コークス歩留りが増加する。

4.2 新規乾留制御技術

本項では、非微粘結炭を多く含む成型炭から低温で現状並み(高炉に適用できるコークスの強度3~4 MPa)¹⁶⁾の高強度コークスを製造可能な加圧乾留条件(加熱速度、急速加熱温度域、圧力など)の解明に取り組む一方、バイオマスを配

合した成型炭への適用に関する検討も行った。

微粘結炭 (45 mass%) と非粘結炭 (40 mass%) を多量配合した成型炭から低温 (800°C) で高強度コークスを製造可能な加圧乾留条件の特定研究に取り組んだところ、図13に示すように、急速加熱 (10~40°C/min) の温度域が広がると (室温 → 450~600°C)、石炭粒子が相互に軟化接着した箇所が増加して、コークス強度は増大することが見出された。加熱速度の影響に関しては、急速加熱過程での到達温度が500°Cを上回ると顕著になり、その効果は速度の増加で増大することが明らかとなった。圧力に関しては、本実験 (常圧~1 MPa) では、圧が高くなると強度は直線的に大きくなり、最適条件でのコークス強度は約9 MPaに上った。

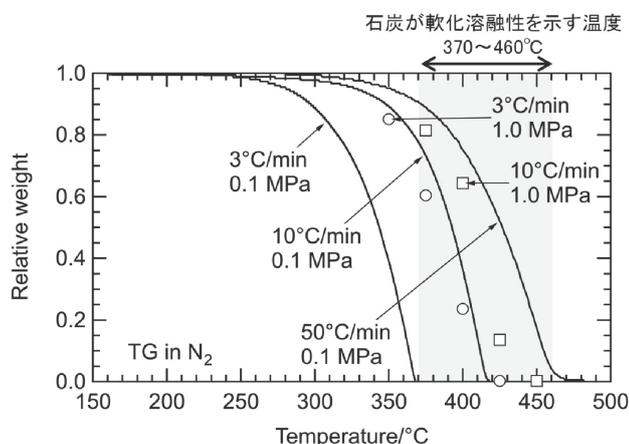


図12 急速昇温と雰囲気圧力が低分子量成分の熱重量減少挙動に及ぼす影響

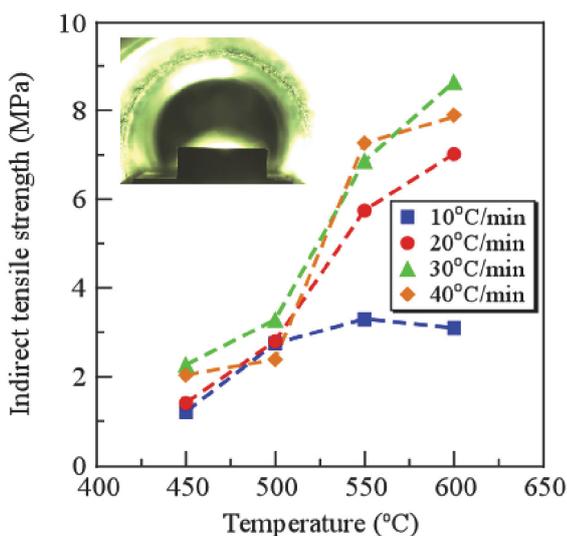


図13 非微粘結炭を多量配合した成型炭の加圧乾留で製造した800°Cコークスの間接引っ張り強度に及ぼす急速加熱温度域の影響 (配合比 (重量比): 粘結炭/微粘結炭/非粘結炭 = 15/45/40、乾留条件: 室温から450~600°Cまで1 MPa下10~40°C/minで急速加熱、その後、800°Cまで常圧下3°C/minで低速加熱) (Online version in color.)

次に、バイオマスならびに改質バイオマスを配合した成型炭を使用し、高強度コークスを製造可能な最適条件と配合比の検討を行った。尚、改質バイオマスはスギ木粉を1-メチルナフタレン中380°Cで2h処理 (~4 MPa) した後、可溶分と残渣を一緒に回収し、これを減圧蒸留ならびに減圧乾燥して得た。最初に、バイオマス配合試料を1 MPa下で乾留した結果、図14に示すように、急速加熱の温度範囲や加熱速度が大きくなるとコークス強度は増加し、最大強度は前者が室温~600°C、後者は40°C/minのときに得られた。この条件下におけるコークス強度は、石炭のみ配合した場合に比べ下がるが、乾留条件の制御で4 MPa以上は保持できることが判明した。改質バイオマスの配合試料では、未処理バイオマスの場合と比較し、強度低下の程度が小さくなり、また、圧力の増加で強度は顕著に増加した。さらに、改質バイオマスの配合比 (例えば、粘結炭/微粘結炭/非粘結炭/改質バイオマス = 0~11.25/0~33.75/0~30/25~100 mass% ratio) を増大させると、6~12 MPaの高強度コークスを製造できることが明らかとなった。

4.3 新規成型物乾留時の膨張・収縮機構

石炭に半炭化バイオマスを配合した際のコークス乾留時の強度発現機構を解明することを目的として、損傷モデルを用いた数値解析を実施し、コークスの強度の予測を試みた。また、本数値解析を実施する上で必要となる石炭および半炭化バイオマスの膨張・収縮挙動を、TMAを用いて測定し、熱分解の反応の進行に伴う線収縮係数の定式化を試みた。

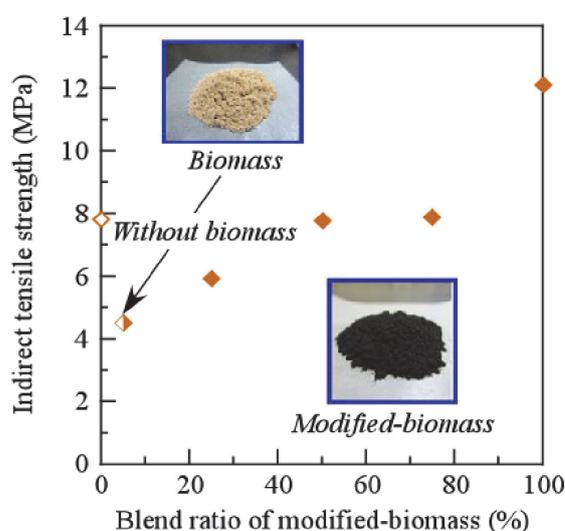


図14 成型炭の加圧乾留で得た800°Cコークスの間接引っ張り強度に及ぼす改質バイオマスの添加の影響 (配合比 (重量比): 粘結炭/微粘結炭/非粘結炭/改質バイオマス = 0~11.25/0~33.75/0~30/25~100、乾留条件: 室温から600°Cまで1 MPa下40°C/minで急速加熱、その後、800°Cまで常圧下3°C/minで低速加熱) (Online version in color.)

石炭の充填層成型体については、既知の膨張・収縮挙動が観察された。一方、半炭化バイオマスについては、測定の結果、特異な挙動を示したため、整理したところ、膨張ひずみは材料そのものの熱膨張ひずみと圧縮成型時の応力の緩和に伴う膨張ひずみで構成され、それらは温度依存の関数で表されること、収縮ひずみは熱分解に伴う揮発分の放出により発現し、石炭および半炭化バイオマスそれぞれの異なった反応率依存性で整理できること、これら両者のひずみを考慮することで熱間成型体の膨張・収縮挙動を説明できる可能性が示された。そこで、時系列順に1) 材料そのものの熱膨張現象、2) 応力の緩和に伴う膨張現象、3) 熱分解による収縮現象、が生じるものとし、TMAのデータを用いて1), 3), 2)の順に各ひずみを定式化した。その結果、半炭化バイオマス圧縮成型体乾留時の膨張・収縮挙動を1)は温度依存性、2)は指数関数、3)は反応率で相関できることがわかった。これらの3つのひずみの和により、半炭化バイオマスの膨張・収縮挙動を再現することができたため(図15)、ひずみを線膨張係数の形で表し、場所により温度や昇温速度の異なる円柱状の半炭化バイオマス配合石炭成型物の損傷解析を実施した(図16)。数値解析の結果、ひずみに大きな差異が生じる半炭化バイオマス領域と石炭領域の界面で大きな熱応力が発生し、損傷が進展するため、配合率が増加するほどコークスの強度(弾性係数)の低下が大きくなる結果となった。一方、研究会の別グループ(九大・林教授ら)の実験結果においては、ある半炭化バイオマス配合率のときに強度が最大となる結果が観察された。これは配合炭圧縮時に、石炭粒子と比較して柔らかい半炭化バイオマス粒子が変形しやすく、昇温時の微視領域での力学的な挙動が作用していることが予想された。このため、配合炭圧縮時の石炭および半炭化バイオマス粒子の

変形挙動を考慮する必要性が示唆された。

5 まとめ

本稿では、「資源拡大・省CO₂対応コークス製造技術」研究会で得られた成果をトピックスとして紹介した。それぞれ3グループで得られた成果を以下にまとめて示す。

①炭素資源改質グループ

溶剤改質による石炭改質技術をバイオマスに適用し、軽質成分が多いものの、処理物は劣質炭同様に改質(H/C, O/Cの改善)すること、コークス化時の圧壊強度は原料炭と同等強度が得られることを示した。また溶剤改質を常圧で行う

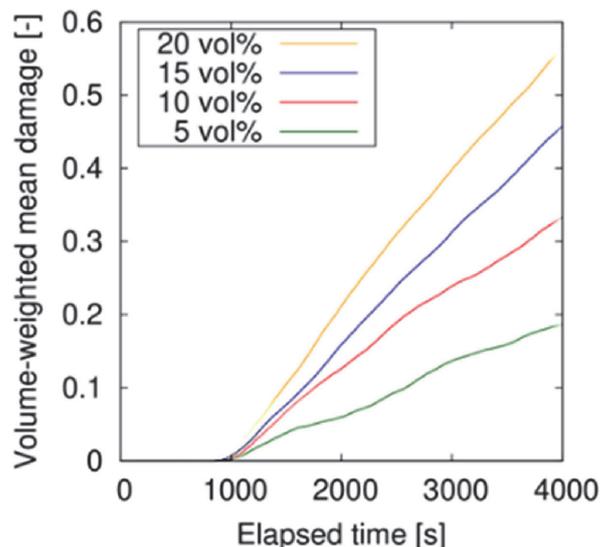


図16 試料の平均損傷度の経時変化 (Online version in color.)

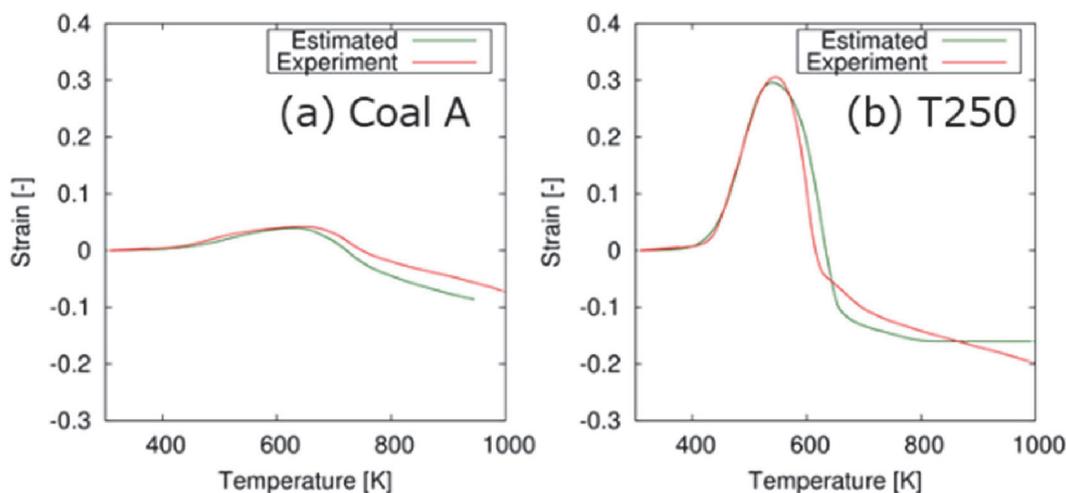


図15 昇温速度10K/minにおける(a)石炭、(b)250℃半炭化バイオマスの膨張・収縮挙動の実験値とフィッティング結果の比較 (Online version in color.)

手段として、新たにバイオマスと廃プラや重質油との共処理を提案し、炭素化収率およびコークス強度向上の効果を確認した。石炭構造解析技術では、加熱時の芳香族環成長に伴う水素生成とその転換経路（気相水素、水素化脱酸素反応消費）を考慮した移行性水素量評価方法を確立し、粘結炭と非粘結炭の間に明確な差があることを提示、褐炭・バイオマスの構造解析も実施した。

②バイオマス資源活用グループ

木材から取り出した各種リグニンの特性を調査し、加熱時に軟化溶解挙動を示すリグニンが多数あることが認められた。単純配合や原料炭との成型バインダーでは石炭の軟化溶解性や乾留コークスの強度低下を招く一方、一般炭との成型炭のバインダーとしては有効で工業リグニンでも10%程度添加できる可能性が示された。低品位炭とバイオマスからの成型コークス製造の検討では、低品位炭と半炭化処理した木質バイオマスの微粉碎物の混合物に対して、熱間成型-炭化処理により、何れの配合割合でも高強度なコークスが製造できることを明示した。

③乾留技術グループ

低温乾留・雰囲気加圧下乾留の影響を検討し、高速昇温、加圧乾留及び改質バイオマス（～5%）の組合せることで、800℃でも高強度コークス（～10MPa）が製造できることを確認した。また合成したモデル化合物により、高圧下では加熱中に揮発する低分子成分が石炭の熔融温度域まで残存し、残存した成分が他成分と反応することで環化に寄与し溶解性が改善することが示唆された。石炭・半炭化バイオマス成型物の加熱・乾留特性を熱天秤・熱機械分析装置により調査し、発生するひずみを3つに分解し定式化することで膨張収縮挙動を評価可能とした。

本研究会で示したバイオマス改質・活用技術は、将来のカーボンニュートラル社会が地球規模で求められるようになってきた現在、炭素材料であるコークスを製造する技術として大きな意義を有する。この技術をさらに効率化することや、他の脱炭素資源への拡大へと研究を深化していくことを提案する。さらに水素を還元剤とする革新高炉に適したコークス要件を備えることや、低炭素副産材の回収なども網羅した、より広い視野で、将来社会に共存できるコークス製造技術の学術的検討を進めていくことを提案する。

最後になりましたが、本稿は本研究会委員皆さまによる成果であり、それを代表して私の方から紹介させていただきました。本研究会に携わってこられた委員皆さまのご尽力に心より感謝申し上げます。また、本研究会をご推薦、ご支援い

ただきました日本鉄鋼協会 高温プロセス部会、並びにコークス部会の関係者皆さまに、深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) A. Sharma, K. Uebo and T. Shishido : ISIJ Int., 63 (2023) 9, 1519.
- 2) L. Zhang, Y. Uehara, M. Nakamura, C. Choi, C. Liu, H. Machida, H. Hayashizaki, Y. Kawai, Y. Hata and K. Norinaga : ISIJ Int., 63 (2023) 9, 1441.
- 3) A. Wibawa, U.P.M. Ashik, S. Kudo, S. Asano, Y. Dohi, T. Yamamoto, Y. Kimura, X. Gao and J.-i. Hayashi : ISIJ Int., 62 (2022), 1629.
- 4) A. Wibawa, U.P.M. Ashik, S. Kudo, S. Asano, X. Gao and J.-i. Hayashi : Energy Fuels, 36 (2022), 9121.
- 5) A. Wibawa, U.P.M. Ashik, S. Kudo, S. Asano, Y. Dohi, T. Yamamoto and J.-i. Hayashi : ISIJ Int., 63 (2023) 9, 1545.
- 6) F. Wei, S. Kudo, S. Asano and J.-i. Hayashi : Energy Fuels, 36 (2022), 6949.
- 7) F. Wei, S. Kudo, S. Asano and J.-i. Hayashi : J. Anal. Appl. Pyrolysis, 167 (2022), 105658.
- 8) M. Funaoka : Polymer International, 47 (1998), 277.
- 9) Y. Shiraki, T. Goto and H. Nonaka : Biomass Conversion and Biorefinery, 11 (2021), 937.
- 10) H. Nonaka, T. Tomono, Y. Nagashima and M. Kitao : ISIJ Int., 63 (2023) 9, 1539.
- 11) D. E. Scott : Ph.D. thesis, University of Alberta, (2019) .
- 12) D. E. Scott, M. D. Aloisio, J. F. Rodriguez, M. Morimoto, R. J. Hamilton, O. Brown, R. R. Tykwinski and J. M. Stryker : Adv. Synth. Catal., 363 (2021), 4720.
- 13) Q. Guo, L. Liao, W. Teng, S. Ren, X. Wang, Y. Lin and F. Meng : Catal. Today, 263 (2016), 117.
- 14) M. Nomura, K. Kidena, S. Murata, S. Yoshida and S. Nomura : Molecular Structure and Thermoplastic Properties of Coal. In Structure and Thermoplasticity of Coal, ed. by I. Komaki, S. Itagaki, T. Miura, Nova Science Publishers, Inc., New York, (2005), 1.
- 15) A. H. Clemens and T. W. Matheson : Fuel, 74 (1995), 57.
- 16) 宮川亜夫, 藤嶋一郎 : 燃料協会誌, 54 (1975), 983.

(2023年6月2日受付)