

## 学位論文題名

Analysis and Modeling of Coal Softening and Resolidification  
under Rapid Heating

(急速加熱下における石炭の軟化溶融および固化過程の解析とモデル化)

## 学位論文内容の要旨

現在、鉄鋼石の還元に必要なコークスは、高価な粘結性炭を回分式室炉において低速(約3K/min)で約1273Kまで加熱することにより製造されているが、廉価な非、微粘結性炭を使用できないこと、高温加熱のために多量のエネルギーを消費すること、需要変動に柔軟に対応できないこと等の問題点を抱えている。また、室炉の寿命は約30~40年であり、わが国で戦後建設されたコークス炉は来世紀初めにはリプレースの時期を迎える。そこで、上記の問題点を克服した新規なコークス製造プロセスの開発が急がれ、1996年国家プロジェクトが開始された。このプロジェクトは、原料石炭として粘結炭ばかりでなく非、微粘結性炭を使用すること、および加熱操作の工夫ならびに操作の連続化により融通性に富む省エネルギープロセスを開発することを目的とする。しかしながら、石炭の軟化溶融および固化に関するこれまでの知見は粘結性炭に関する経験的なものが多く、主に低速加熱条件下でプロセスを操作することを目的に蓄積されたので、新規プロセス設計に不可欠な急速加熱を想定した条件に適用するのは難しい。そこで、本研究は、急速加熱下での石炭の軟化溶融と固化特性を独自の手法により定量的に測定し、結果に基づいてモデルを構築してこれらの過程を解析し、新しいコークス製造法について工学的設計基準を明らかにすることを目的として行われたもので、本論文はこれに関する一連の研究を纏めたものである。

本論文は、以下の6章から構成される。

第1章では、本研究の背景および既往の石炭炭化反応中の粘度変化記述モデルおよび粘度測定手法の問題点を指摘し、本研究の目的を記述している。

第2章は、微粘結性から強粘結性炭に分類される6種類の石炭をそれぞれ円盤状ペレットに成型して試料とし、新規に設計、製作した針入膨張度計により広い操作条件、すなわち広範囲の加熱速度、保持温度、窒素ガス加圧下で、針入度と膨張度の経時変化を測定した結果について述べたものである。まず、針入度と膨張度が加熱速度に強く依存し、低速加熱したときには軟化溶融性を示さない石炭でも急速加熱すると軟化溶融性を呈するようになることを明らかにしている。さらに、測定結果を運動方程式により解析し、石炭の見掛け粘度を計算した結果、粘度は軟化溶融時の操作条件に依らず $10^4 \sim 10^{12}$  Pa·sの範囲で

変化し、Andrade 式により求めた見掛け活性化エネルギーは  $400\text{kJ/mol}$ 以上となることを明らかにし、粘度変化が物理変化ばかりでなく、熱分解や炭化反応などの化学変化も反映したものであると結論している。

第3章は、既往の研究と第2章の結果に基づいて、軟化溶融過程は、石炭が軟化溶融物を中間生成物としてセミコークに転化する化学反応に支配されると想定し、軟化溶融物を定性、定量した結果を記述したものである。DSC, NMR, 溶媒抽出法により軟化溶融物の定性を試みた結果、最後者が軟化溶融性ともっとも密接に相関できることを示している。すなわち、針入膨張実験と同じ条件で得た試料のピリジン抽出成分収率を測定した結果、加熱中の各温度における抽出収率は加熱速度が大きいほど大きく、抽出収率の増減は粘度の増減に良く対応することを明らかにしている。さらに、抽出成分から成型したペレットを試料として針入膨張実験を行い、軟化溶融時において抽出成分が石炭より温度依存性が小さな粘度を有する液体として挙動することを確認し、上記ピリジン抽出成分を軟化溶融物として定義できることを提示している。

第4章では、前章で明らかにした軟化溶融物の生成反応機構と反応速度定数を決定するために、熱分解、炭化反応中に併発する揮発成分の発生速度特性を検討した結果について述べている。すなわち、針入膨張実験と同じ条件で石炭ペレットを加熱したときの揮発成分の放出によるペレット質量の経時変化を測定し、揮発成分の放出が加熱速度が大きいほど高温側で起こり、最終揮発成分収率は加熱速度には依存しないことを明らかにしている。さらに、測定結果が簡単な併発逐次反応モデルにより説明できることを明らかにし、このモデルと解析により決定した反応速度定数を用いて上記ピリジン抽出成分収率の経時変化も説明して、モデルの妥当性を明らかにしている。

第5章は、前章までの成果に基づいて、針入度の経時変化を推算できる簡単な数学モデルを構築し、これにより石炭の見掛け粘度変化に対する加熱速度の影響を定量的に、説明、把握できることを明らかにしている。このモデルは、第2章の結果に基づいて、針入度の経時変化の推算に瞬時定常状態運動方程式を適用したものである。すなわち、これに含まれる見掛け粘度を、石炭ペレットが液体の軟化溶融成分と固体の未反応石炭、セミコーク、灰分粒子から構成されるスラリーと仮想し、固液成分組成を第3, 4章で決定した反応モデルと操作条件から与え、既存のスラリー粘度式から求めて、針入度を推算するものである。推算結果が測定結果、とくに見掛け粘度変化に対する加熱速度の影響を良く説明できることを明らかにしている。

第6章では、本研究成果と総括し、今後の研究課題を記述している。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 忠 俊  
副 査 教 授 石 井 邦 宜  
副 査 教 授 伊 藤 博 徳  
副 査 教 授 服 部 英  
副 査 助 教 授 林 潤 一 郎

## 学 位 論 文 題 名

### Analysis and Modeling of Coal Softening and Resolidification under Rapid Heating

(急速加熱下における石炭の軟化溶融および固化過程の解析とモデル化)

わが国における次世代コークス製造プロセスの開発研究では、これまでの高価な粘結性炭を安価な微粘結性炭により補完することが主目標の一つである。

本論文は、これに関連し、急速加熱下での粘結性および微粘結性石炭の軟化溶融ならびに固化特性を著者らが開発した装置により系統的に測定し、結果に基づいて数学モデルを構築して、これらの過程を定量的に評価することを目的として行われた一連の研究の成果を纏めたものであり、その主要な成果は、つぎの点に要約される。

- ① 軟化溶融ならびに固化特性を定量的に測定できる針入膨張度計を独自に開発し、これにより低速加熱下では軟化溶融性を示さない微粘結性石炭も、急速加熱によりこれを呈することを発見している。
- ② 石炭の見掛け粘度針入膨張度の加熱経時変化を針の落下に関する運動方程式に基づいて初めて定義し、これに基づいて軟化溶融および固化過程が石炭の物理変化ばかりでなく、化学変化を反映したものであることを明らかにしている。
- ③ 軟化溶融変化と最も良く対応する化学変化はピリジン抽出分量の変化であることを明らかにして、抽出成分の加熱経時変化を簡単な熱分解ならびに炭化反応速度モデルにより説明し、モデルに含まれる定数が石炭の種類により異なることを明らかにしている。
- ④ 以上の研究成果を総括して針入度の経時変化を推算できる数学モデルを構築し、これにより石炭の見掛け粘度変化に対する加熱速度の影響を説明、把握できることを明らかにしている。

これを要するに、著者は、石炭の軟化溶融と固化特性を独自の手法により測定し、

結果に基づいて数学モデルを構築し、軟化溶融と固化過程を速度過程として定量的に説明することに成功しており、石炭反応工学ならびに石炭化学工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。