

極小角および小角散乱による 750°C までの 製鉄冶金用コークス生成過程での階層構造変化その場観測

In-situ Observation of Hierarchical Structure during Coking in Steel Making Process up to 750°C both using Ultra-small-angle and Small-angle Scattering

森田 剛, 鈴木 肯匡, 西里 健太
Takeshi Morita, Sakitada Suzuki, Kenta Nishisato

千葉大学
Chiba Univ.

石炭の細孔表面は階層的な凹凸粗さを持ち、これは小角散乱から見出された。また、この階層的な凹凸粗さはフラクタル構造の概念で理解され、石炭の軟化溶解時に物理構造(細孔構造)が変化し、細孔表面でのナノメートルオーダーの凹凸粗さやランダムさが変化することが知られており、これらは「表面フラクタル次元」の変化として定量的に議論される。この知見を軟化溶解性などコークス用として優れた品質を持つ石炭種の特定や、逆に、コークス生成用としては低品位な石炭の品質を評価する新しい指標として適用することを目指している。さらに、極小角散乱までを測定することにより、製鉄用コークスに求められる高強度・高反応性を示す炭素構造について、細孔構造における質量フラクタルの概念から世界に先駆けて理解することを目指し、より使用量の少ないコークスの生成過程の探索を試みるものである。従前の測定法では、熱処理した石炭を一旦室温に戻した状態でしか測定が行えなかったが、本研究では、その場測定に取り組むこととし、750°C 付近までの初期的な結果を得ることに成功した。

キーワード： 製鉄, コークス, コーキングコール, 軟化溶解, 再固化

背景と研究目的：

製鉄プロセスにおいて、高炉での還元反応に対し、石炭から生成されたコークス(製鉄用コークス)が用いられる。製鉄用コークスには、石炭を加熱炉において加熱し、軟化溶解させ、再固化することで得られる多孔質の固体が用いられる。このため、製鉄用コークス生成に用いる石炭には、加熱時に軟化溶解すること、さらに、多孔質体として再固化する「特別な性質(れき青炭の一部)」が必須となっている。一方で、石炭全体の資源量は豊富であると言われているが、この製鉄用コークス生成に用いることができる冶金用コークス生成に適した石炭の資源量は極めて逼迫しており、他国での必要量の増大から適切な確保が難しくなり価格も高騰している。

Schmidtらにより、石炭の細孔表面は階層的な凹凸粗さを持つとされ、これは小角散乱から見出された[1]。また、この階層的な凹凸粗さはフラクタル構造の概念[2]で理解され、石炭の軟化溶解時に物理構造(細孔構造)が変化して、細孔表面でのナノメートルオーダーの凹凸粗さやランダムさが変化することが知られており[3]、これらは「表面フラクタル次元」の変化として定量的に議論される[4]。本研究では、その場(in-situ)測定に取り組むこととし、すなわち、コークス生成と同じ加熱途中の高温条件下で直に測定することを目指した。これは、正確なデータの取得と系統的な研究実施において極めて重要である。

本課題では、製鉄冶金用コークス生成に用いられる典型的な石炭に対する実験を行った。コークス冶金用石炭である粘結炭を選定し、室温から750°Cまで昇温し測定を行うことで、コークス生成過程で生じる構造変化過程全ての段階で観測を行った。本課題では、その場測定にて、室温から750°C付近までの表面フラクタル次元の変化に対し、初期的な結果を得ることに成功した。

実験：

SPring-8のBL19B2の光学系を用いて測定を実施した。製鉄過程で利用されるコークスの生成過程を高温条件下その場測定にて観測した。これは、加熱後冷却し室温に戻しての測定ではなく、in-situ測定にて加熱過程に直にシグナルを取得し、確かな試料条件の下で測定を実施した。X線エネルギーはBL19B2の標準である15 keV程度とした。吸収係数は試料の状態が昇温中で刻一刻と変化するため、計算値や室温での値を利用するのではなく、加熱中その場測定で取得した。

本課題では、製鉄冶金用コークス生成に用いられる典型的な石炭に対して実験を行った。コークス冶金用石炭である粘結炭を選定し、室温から750°Cまで昇温し測定を行うことで、コークス生成過程で生じる構造変化過程全ての段階で観測を行った。室温から100°C程度での水分の気化、100°Cから300°C程度で軟化溶解に伴う表面フラクタル構造の変化、400~500°C程度で軟化溶解状態が完了し、500°C程度以上で再固化と空隙などの質量フラクタル構造の変化が予測想定され、各々についてその場観察で観測を目指した。先行実験の結果に従い、キャピラリー直径は1.0 mmを選定し、露光時間は2秒とした。同条件で0.7 mm径のキャピラリーも試したが、どちらでも可能であったことから、高温下で試料からの発生ガスの抜けがより可能な1.0 mmを選択した。これより太い場合、試料の吸収が過大になる可能性がある。露光時間に関しては、1秒や5秒も確認したが、1秒では十分なS/Nは得られないと判断し、5秒では検出器がsaturationする可能性が確認された。

室温付近から750°Cまで昇温し、昇温速度は10°C/分とした。試料温度はプログラム温度調節器により制御した。治具が黄銅製であったことも含め、高温域まで高精度に温度制御することが可能であった。温度は細管型のJタイプ熱電対にて測定した。室温から500°C程度までで溶解が完了し、500°C程度から再固化が開始され、750°C程度でほぼ完了することが文献等[4]から分かっており上記の温度域、特に、750°Cまでの測定を実現させた。

高温条件でin-situ測定を行うため、キャピラリーを保持するための特別な治具を用いた。窓部にはダイヤモンド窓を設置し、試料の温度が周辺空気にさらされ下がらないよう工夫した。また、治具材質には熱伝導に優れる73黄銅を用いた。一方で、さらに安定した測定を実施し周囲への熱対策として、セルの周りをステンレス製のパイプで覆い、輻射熱を遮断する対策を講じる必要性も今後の課題として上がった。

キャピラリーの中心をビームのセンターに設置するため、試料水平位置をスキャンさせ、スキャンプロファイルから中心位置を決定した。また、加熱中にキャピラリーが動かないよう、治具下部と上部にキャピラリーを固定するチューブと貫通穴を付けたねじをそれぞれ設置した。試料雰囲気は、試料粉末はキャピラリー内の底部にわずかに入っており、しかも若干の陽圧となるため(封はしないため、圧はかからない)通常の空気雰囲気の問題なかった。石炭からタール様のおいが若干出るため、局所排気装置を持ち込み排気を行ったが全く問題ない程度であった。

時間分解測定は、大坂 恵一 先生に特別に作成頂いたプログラム機能を用いて実施した。室温から750°Cまでを露光時間2秒等間隔にて時間分解測定を実施した。図1に実験時の装置を示す。

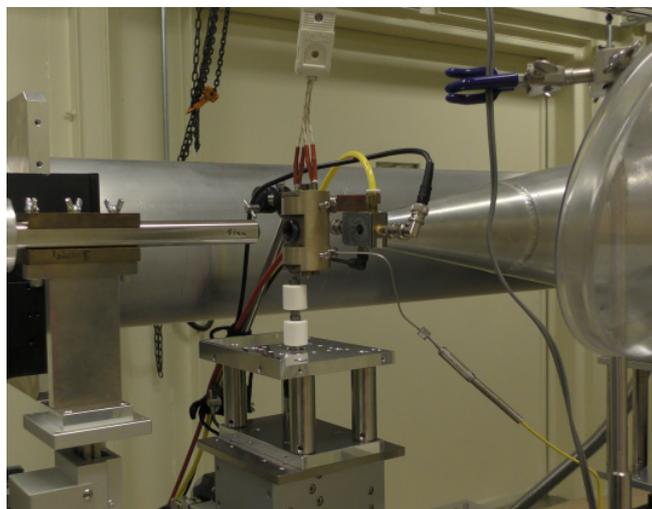


図1. 実験に用いた高温治具と装置

結果および考察：

図2に得られた散乱プロファイルから求めた表面フラクタル次元の温度依存性を示す。十分な温度分解能を有し、高精度に表面フラクタルや表面粗さの情報について、その温度依存性が求められていると考えられる。本測定により、500°C以上での情報について、その場測定により初めて得ることに成功した。特徴的に、(1) 室温から100°C程度で水分の気化によると理由付けされる[4]、温度上昇に伴う表面フラクタル次元の増加、(2) 150から350°C程度で逐次的な軟化溶融に伴う表面フラクタル構造変化のなだらかな減少傾向、(3) 400~450°C付近での軟化溶融による急激な減少、(4) 軟化溶融状態が完了し、500°C程度以上での再固化に伴い上昇する逆転現象、さらに、(5) 500°C以上での表面構造の変化が乏しいと思われるほぼフラットな変化、との温度依存性が得られた。なお、500°C以上の高温域で既報[4]と異なる温度依存性が得られた。本測定では、前述の通り、温度安定性や測定安定性において課題が見出された。今後、再現性の確認を行う必要がある。

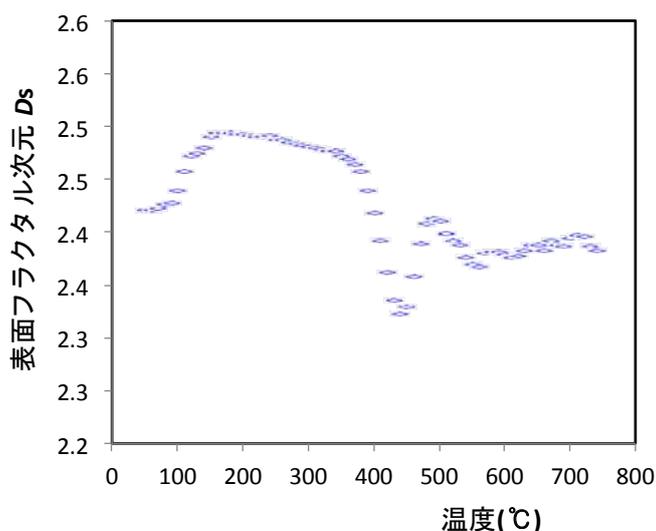


図2. 表面フラクタル次元 D_s の温度依存性

今後の課題：

今回、極小角による質量フラクタル次元の解析には至らなかった。表面の情報に加えコークスの性質に重要な質量フラクタルによる細孔構造解析が望まれる。また、基本的には実験は高い質で実施されたと思われるが一部改善点を見出した。さらに、今回は最も典型的な冶金用コークスを生成する石炭種が測定対象となったが、冶金用コークスとしての性質に乏しい石炭種を別途検討することで、冶金用として必要な性質や代替種の選定に対して有用な情報を与えられる可能性もある。

謝辞：本研究は新日鐵住金(株)および日鉄住金テクノロジー(株)の委託を受けて実施している「小角 X 線散乱法を用いたコークス細孔表面のフラクタル次元の評価」の一環として行われた。本課題の実施に際し、新日鐵住金(株)の上坊 和弥 氏と日鉄住金テクノロジー(株)の中川 朝之 氏にお世話になった。謝意を表す。

参考文献：

- [1] H. D. Bale and P. W. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 596(1984).
- [2] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- [3] D. Avnir (edited), *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1989.
- [4] T. Nakagawa, I. Komaki, M. Sakawa, K. Nishikawa, *Fuel*, **79**, 1341(2000).