

UDC 669.162.16 : 662.66

解 説

石炭の性状と製鉄用コークス*

木 村 英 雄**

Properties of Coal and Metallurgical Coke

Hideo KIMURA

1. は じ め に

わが国における内容積 5 000m³ 級という高炉の超大型化の出現、酸素富化高圧操業、コークス比平均 432 kg という低下記録および炉高 7m を超える大型コークス炉の建設、多銘柄にわたる原料炭配合と調整技術など、主原料である鉄鉱石やコークス用原料炭の大部分を海外よりの輸入によつて附加価値をつけているわが国鉄鋼業が示す技術の優秀性、産業発展の努力は、いずれをとつてみてもまた環境保全問題を含めても世界的であるといえよう。

しかしながら、昨今における世界的なエネルギー問題に端を発した経済問題を反映して粗鋼減産がクローズアップされ、昭和 48 年に達成された粗鋼約 1.2 億 t の最高時からの低下を余儀なくされており、これらに対する諸対策が打ち出されているが、わが国における現在的大型高炉製鉄方式の優位は、その経済性、マスプロ性、立地性からみて将来ともにゆるぎないものと思われる。

一方、大型化した大型高炉に要求される製鉄用コークスの安定した品質確保は、高炉操業上きわめて重要であり、特に最近では高炉解体時におけるコークスの高温性状の研究結果から羽口附近におけるコークス強度が重要視されている。高炉の炉況安定化のために必要なコークス強度の保持は、コークスの均質性状、均一粒度維持とともに重要であるが、コークス強度維持に必要な強粘結炭の絶対量の確保は、世界的にみて約 11 兆 t といわれる石炭埋蔵量の中で原料炭は約 1~2 割程度とみられているだけに将来大きな問題を抱えている。海外よりの強粘結炭の絶対量確保を含めて、将来ますますコークス用原料炭の大量輸入に依存しなければならないことは、原油輸入確保対策と同様であるが、加えて、将来における輸送費の上昇、労働問題から予想される炭坑、港湾ストなどの影響も考えられ、わが国に輸入される原料炭のコスト上昇は避けられない気運にある。ちなみに、わが国

に保有される原料炭は、三池、夕張、赤平炭に代表される高流動性弱粘結炭を主体とするもので、これらを加えて高々 1 000~1 200 万 t 程度である。

これらの情勢をふまえて、わが国のとるべき原料炭対策としては次のようなものがあげられる。

- 1) 原料炭輸入ソースの多様化
- 2) 海外資源の協同開発
- 3) 原料炭使用範囲の拡大対策（一般炭、成型炭の利用）
- 4) 強粘結炭の節減対策
- 5) 流動性低下対策（人造粘結炭、バインダーの利用）

現在コークス工業においては、以上の諸対策にそつて新しいコークス製造技術の開発およびコークス炉の高能率化、作業環境改善のための努力が進められている。そもそも石炭は炭素、水素、酸素を主成分とする有機質の固体でありかつその生成環境のゆえに若干の無機物を含んでいる。しかも、石炭化度による差異および石炭組織による石炭自身の差異との両面性を具備している。すなわち織物における横糸と縦糸との相互関係にあることも加わつて、種々の物理的、化学的性状を示すので、これらの諸対策を進めるに当つては、石炭の持つ諸性状をよく理解してこれを充分に活用することが重要である。

石炭および石炭のコークス化に関する研究、報告は極めて多く貴重な興味ある結果もあるが、これらの詳細を論ずることは膨大な量に達するので、ここではコークス製造に関連あると思われる 2, 3 の性状について述べる。

2. 粘結性とコークス化性

石炭の粘結性とは、石炭質を構成している溶剤抽出によつて抽出される低分子部分と抽出されない高分子部分とが、熱的に軟化溶融領域において相互に融解作用をいとなみ、その結果として相互に融着し粘結する性質であり、コークス化性とは、以上の粘結現象によつて、乾留炉によつてコークスを製造した場合に、強度の高いコー

* 昭和 53 年 6 月 2 日受付 (Received June 2, 1978) (依頼解説)

** 公害資源研究所 理博 (National Research Institute for Pollution and Resources, 3-1-1 Kawaguchi 332)

クスとなる性質であると解釈される。従つて、粘結性があるかないか、またコークス化性が良いか悪いかは、いずれもそれらの性質の程度の差ということになる。

コークス化性は、石炭自身が持つ本質的な粘結性のほかに、外部要因としての粒度、嵩密度、加熱速度、加熱温度、圧力などの乾留条件、配合における相性および乾留炉による影響が複雑に加味されてくることになる。しかし、いまだにまだその本質は明らかではない。

2.1 粘結性¹⁾²⁾

粘結性は石炭の石炭化度や石炭組織の両者に大きな関係がある。C80~90%の石炭を粘結炭と称するように、粘結炭を加熱すると350~500°C附近で熱可塑性を示して軟化溶解し、流動性、膨張性を示した後に粘結し再固化してコークスになる。粘結性の高い石炭でも、かならずしもコークス強度が高くないというところに問題がある。

実験室的な測定法には、1) 熱軟化性を測定する方法、2) 再固化により生成したコークスの性状を測定する方法、3) 直接観察する方法などがある。

1). 熱軟化性による方法

- a) 膨張性、①下村式 KBS 法、② Audibert-Arnu のジラトメーター法 (JIS, ISO 規格)
- b) 流動性、① Gieseler の プラストメーター法 (JIS, ISO 規格として審議中)、Davis 法、ソ連法 (Y 指数)
- c) 通気抵抗性、① Foxwell 法

2). ルツボコークスの性状による方法

- a) るつぽ膨張試験法 (ボタン法, JIS, ISO)
- b) Compredon 法
- c) Lessing 法 (燃研法) (旧 JIS)
- d) Gray-King 法 (イギリス, ISO)
- e) Roga 法 (JIS 規格として現在検討中, ポーランド, ISO)

3). 直接観察する方法 (高温顕微鏡法)

わが国で常用されている一般的な測定法は、ボタン法、プラストメーター法およびジラトメーター法である。現在、および将来における流動性低下対策、一般炭利用対策の一環として、配合炭への人造粘結炭、バインダーなどの利用があるが、この場合にも、上記の方法および Roga 法などで試験されている。

2.2 コークス化性¹⁾²⁾

コークス化性の判定法には種々あるが、次のように2大別される。もちろん粘結性との因果関係もあるので、粘結性測定によつても大略の傾向を判定しうる。

1). 実際にコークスを製造して強度を試験する方法

イ) 実験室的

- a) 小型レトルト法 (JIS)
- b) かん焼法 (JIS)
- c) Nedelmann 法 (LCT 試験)

ロ) 現場的

- a) 試験炉 (250 kg 炉)
- b) 実際のコークス炉

2). 実験室的に強度を予測する方法

- a) 揮発分と最高流動度による方法
- b) 粘結成分と繊維質部分による方法 (城の理論)
- c) 新しいコークス強度推定法 (顕微鏡によるマセラル分析と反射率とを組み合わせた方法、現在測定法のみが JIS 化のために審議中)

実際に必要とされる強度の高いかつ均質なコークスを製造するためには、これらの実験室的なデータのみではかならずしも充分ではなく、どうしても現場的に 250 kg 試験炉あるいは本窯試験を行ない、実際に近いコークスを製造して、その強度をチェックしなければならない場合が多い。すなわち一般的には、試料、乾留条件が同一の場合、試料量がより多いほど、より実際のコークス炉によるコークス強度に適合する値が得られるとされている。

従つて、コークス化性による実際のコークス強度を考慮する場合には、できるだけ多くの実験室的な粘結性、コークス化性に関する諸指標を集積して、これらの平均的な像から総合的にしかも従来の経験的な結果をも加味して判断することが、現状では重要であるといえよう。

このような観点から、現在のコークス工業においては、原料炭の水分、灰分、揮発分、硫黄分、プラストメーター、ジラトメーター、反射率、微細組織成分および試験炉による強度などが、総合的判断のためのパラメーターとして利用されている³⁾⁴⁾。

3. コークス化機構

3.1 低分子部分の量と質

石炭が軟化溶解状態にある時に示される流動性を中心にして、コークス化機構についてさらに検討してみる。

石炭の構造は、まだ詳細は明らかではないが、現在では石炭を構成する単位構造中に含有される芳香族縮合環数は、褐炭クラスで1環、亜瀝青炭クラスで2~3環、粘着炭クラスで3~5環、強粘結炭で4~8環、無煙炭で10~30環程度であるとみられており、流動性のもつとも高いタ張炭クラスがもつとも均質な構造をとつていると考えられている。

石炭化度と最高流動度との関係は、一般に C86% のタ張炭附近で極大値を示し、日本炭は同一石炭化度の外国炭よりも高い値を示す特徴がある。C86% 附近に極大値を示す他の性質としては、ピリジンおよびクロホルム抽出量、抽出物の分子量、一次タール量、赤外線吸収スペクトルの脂肪族 CH 水素による比吸光係数 (K 2920) などがある。すなわち流動度が、これらの諸性状と密接な関係にあるということは、とりもなおさず粘結性が石炭中に含有されている低分子部分の量に影響があ

ることを示しているに他ならない。

一方、新村⁵⁾、WHEELER⁶⁾は溶剤抽出による抽出物が多いほど、すなわち低分子物の量が多いほど石炭の粘結性が良好であり、 γ 化合物の量が石炭の軟化溶融現象に支配的であるという考え方を述べている。BROCHE⁷⁾はまた、粘結炭から溶剤抽出により低分子物を除去した抽出残渣に非粘結炭からの抽出物を添加した場合には粘結するが、非粘結炭からの抽出残渣に粘結炭からの抽出物を添加してもかならずしも粘結するとはかぎらないことを指摘している。従つて粘結性は、抽出物の量のみに支配されるばかりでなく、抽出残渣の性質にも支配されることが考えられる。一方、城らは石炭の構成成分を繊維質部分と粘結成分とに大別して、前者の性状もまたコークス化性に対して支配的な影響を与えることを明らかにしているが⁸⁾、ほぼ同様の考え方であるといえよう。

大内らはまた、石炭化度の低い石炭では 400°C 以下に一次タール生成量が多いが、粘結炭になると 400~450°C 附近に多いことから、石炭化度が進むに従つてタールが高沸点化していることすなわち重質化していることを明らかにしている⁹⁾。従つて石炭化度が進み粘結炭クラスになると、低分子部分の熱安定性が上昇することになり、低分子部分の量とともにその性質自身もまた粘結性を支配していることになる。

結局流動性は、溶剤抽出によつて抽出される低分子部分と抽出残渣である高分子部分との量および質によつて、さらに両者間の融解にもとづく相互作用によつて決定づけられることになる。

以上の観点に立つて石炭を低分子部分と高分子部分とに大別して、ごく定性的にコークス化について考察してみると次のようになると考えられる。

a) 非粘結炭クラス

低分子部分の量も少なくかつ平均分子量も小さいので加熱により留出はするが、一方の高分子部分は量も多く分子量も比較的大きい。加熱によつて量的に多い含酸素官能基の分解による架橋構造をつくりやすいために、高分子部分が低分子部分に融解しがたい。従つて、石炭全体が軟化溶融状態にはならず、流動性を呈しないかあるいは呈してもごく低いものとなる。

b) 粘結炭クラス

石炭化度が進むと、低分子部分の量が増加し分子量も大きくなつて芳香族性を増加する一方、高分子部分は加熱により分子鎖が切れて低分子化するとともに低分子部分との相互融解も起るようになる。従つて石炭全体が軟化溶融状態を呈するようになり流動性が高くなつてくる。

特に夕張炭附近の粘着炭クラスで最高流動度を示すのは、低分子部分と高分子部分との構造単位が極めて類似した均質構造をとっている。その上溶剤で抽出される低分子部分の量も最大でかつ熱安定性もあるので、高分子

部分との融解量がより多くなる。従つて、全体的に均質な軟化溶融状態を呈しかつより高温まで長時間高流動性状態を保持するようになり、均質な構造を持つたコークスが得られる。

c) 強粘結炭クラス

低分子部分は芳香族性を増大して融点も上昇し熱安定性が大きくなるので、高温領域まで分解せずに溶融状態が保持される。一方高分子部分も低分子部分に融解はするが、高分子部分の基本構造単位の芳香族縮合環が発達しておりかつ低分子部分の含有量も少ない。従つて全体的に高分子化しており、粘性が高くなっているため、流動性が急激に低下するようになる。このような状態では、低分子部分の高分子部分に対するバインダー効果が最大となり、分解ガスの発生にもとづく気孔の発生量が少なくかつ固化収縮過程における重縮合による芳香族縮合環の増大と3次元構造の生成に起因する収縮も少ないので、結果的に亀裂が少なく強度のもつとも高いコークスが得られるようになる。

3.2 光学的異方性構造 (メソフェース)

石炭の流動性は、高々 500°C までの炭化初期段階においてみられる性状変化であるが、その最高流動度は一般に 450°C 前後にある。この温度附近はコークス化性に対して重要な意味を有することを、筆者は顕微鏡下における光学的異方性構造の発達状況から明らかにしている¹⁰⁾。すなわち石炭、コールタールピッチ、ナフサタールピッチおよび標準物質としてのフェノール樹脂などを対象として、軟化溶融領域における光学的異方性を示す球体 (Spherical body) の発生機構について検討した。この球体の発生機構は最近では中間相という考え方からメソフェース (Mesophase) と呼ばれているが、炭化初期段階におけるメソフェースの生成機構について検討した結果、有機高分子をコークス化する場合に、もちろん熱的に軟化溶融する性質を示すことが必要であるが 450°C 附近におけるメソフェースの生成状況が重要であり、これが以後の 1200~1300°C 処理によるコークスの性状に重大な影響を及ぼすことを明らかにした。すなわち、高温処理してコークスとかカーボンを製造する場合に、これらの性状の基本的な姿は 450°C 前後において生成される異方性構造の差異によつて、すでに決定づけられるという興味ある結果を明らかにしている。もちろん、軟化溶融しないものは、等方性構造となる。

一般にアスファルトやピッチ類などの有機物を熱処理した場合に、420°C 附近の軟化溶融領域において分解、重縮合に伴う芳香族縮合環の環生成反応を起こし、一種の液晶 (Liquid crystal) と考えられる光学的異方性のメソフェースが生成される。メソフェースの単一球体は図1のように、芳香族縮合環の平面分子が球体の主軸に対してお互に平面的に積み重なりあつて層状構造を持つたもので、光学的に異方性を示す¹¹⁾。この生成したメソ

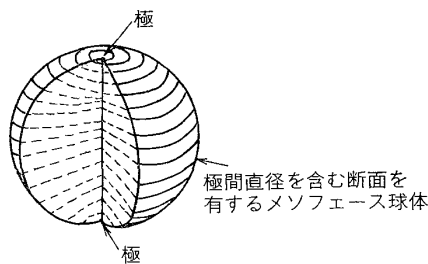


図 1 メソフェース球体の構造

フェースは処理温度の上昇、保持時間の延長により、お互に合体し成長していき、最終的にはコークスあるいはカーボンとなる。しかもメソフェースの生成は、出発物質である有機物の組成による差異および温度、時間などの処理条件による差異によつて、すなわち、いわば生れと育ちによつて種々異なつたものとなること、その上、ここで生成されたメソフェースの素地は以後のコークス化やカーボン化においても大きな変化を考えないという重要な事実を明らかにした。

例えば、図 2 に示すように種々の出発物質を熱処理した場合におけるメソフェースの球体生成の温度と保持時間の関係は異なり、3,5 ジメチルフェノール樹脂では低

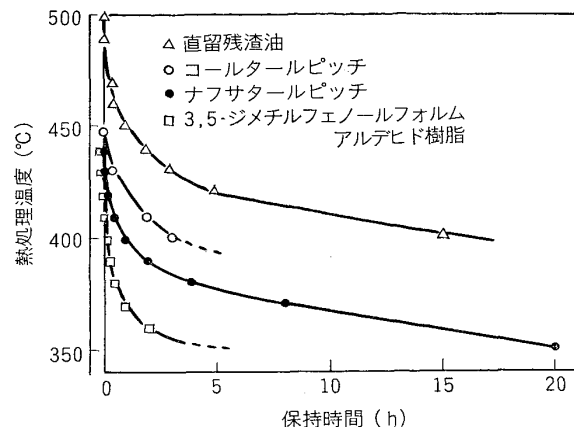
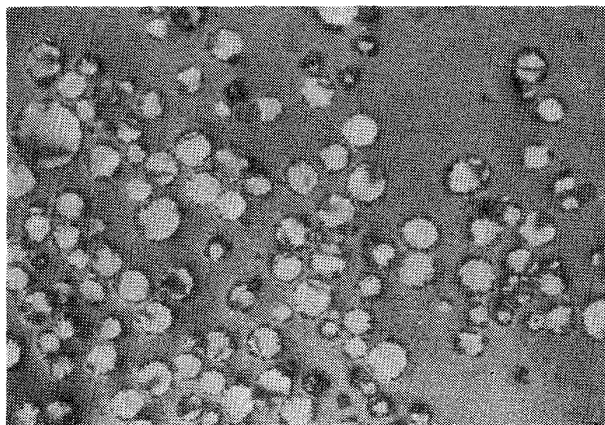


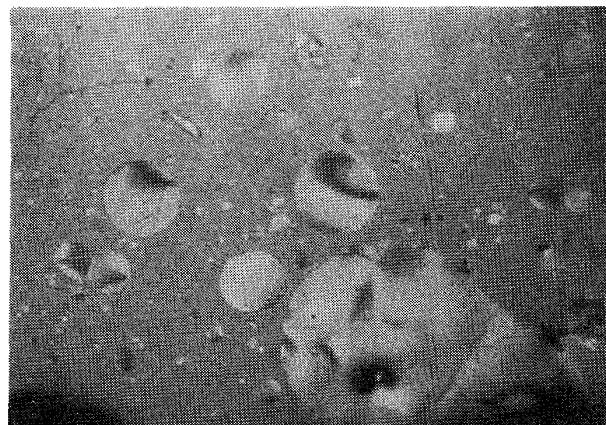
図 2 各種出発物質のメソフェース球体生成の温度と保持時間の関係

温、短時間で出現するが、コールタールピッチ、直留残渣油ではより高温側にずれている¹⁰⁾¹²⁾。ちなみに軟化溶解領域を有しない木材やフェノール樹脂では、球体の発生はみられずに等方性構造となる。

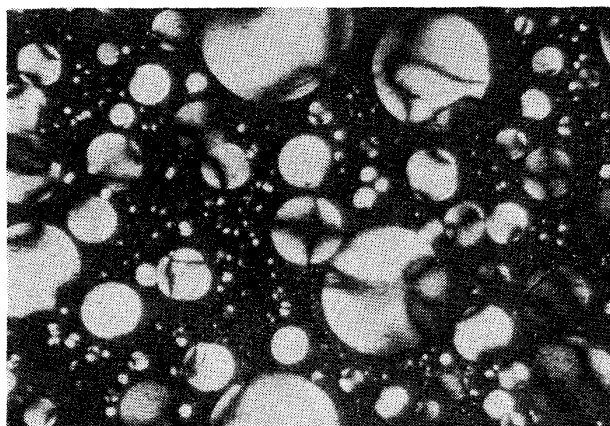
メソフェースの生成状況に関する顕微鏡写真例を示すと写真 1 のとおりで、出発物質の組成による差異が明らかである。



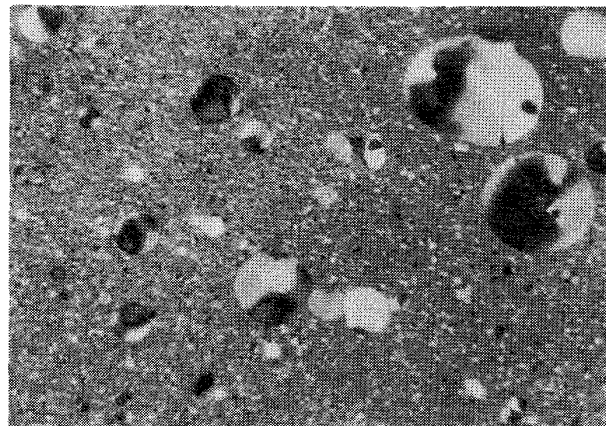
1. コールタールピッチ (410°C-4h 処理)



2. ナフサタールピッチ (400°C-1.5h 処理)

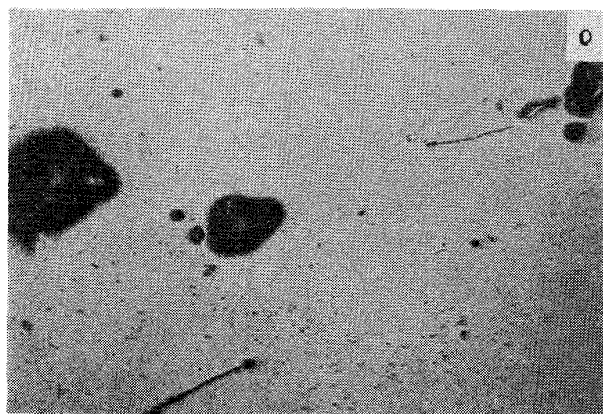


3. ポリ塩化ビニル樹脂 (430°C-1h 処理)

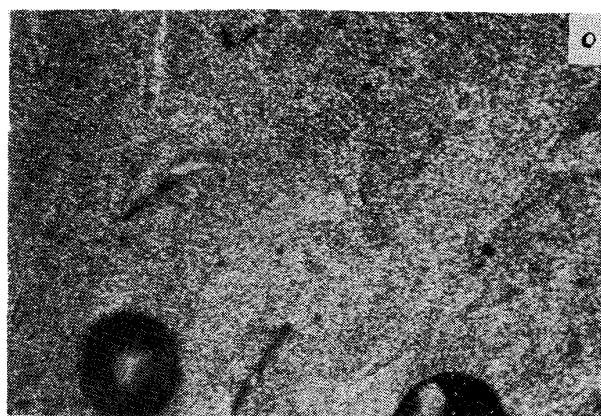


4. プロパン脱湿アスファルト (430°C-4h 処理)

写真 1 種々の物質のメソフェース球体の生成状況 (×250)



1. 美唄炭 (等方性構造)



2. 夕張炭 (微粒状モザイク構造)



3. 西川内炭 (繊維状構造)



4. イットマン炭 (葉片状構造)

写真 2 石炭化度の差異による光学的異方性構造 (500°C 処理, $\times 150$)

これらの詳細については略すが、前述した考え方は 400~1 200°C 領域における石炭化度の差異による光学的異方性構造の差異についても認められる。すなわち石炭のメソフェースについて概要を示すと次のとおりである (写真 2)。

a) 太平洋炭, 美唄炭 (C81.1%, VM 47.2%, daf) のとき、低石炭化度炭で、熱的に軟化溶融領域を有しないか、ほとんど少ないビトリニットでは、400~1 000°C のいずれの温度でも異方性構造はみられずに、前述したようにすべて等方性構造を示す。外国炭の場合でも、例えばニューデール炭でも同様である。従つて乾留後に得られる低石炭化度炭のビトリニットよりのコークスは、いずれも等方性構造をとることになる。

b) 三池炭, 夕張炭 (C86.2%, VM 41.6%, daf) のとき石炭化度が中程度の高流動性粘着炭よりのビトリニットでは、異方性構造が出現する。その特徴としては、400°C 附近の分解がやや始まつたところでは出現せずに、少なくとも 450°C 附近において認められること、きわめて微細な異方性球体の集合体である微粒状モザイク構造を示すことなどである。同様の構造はモウラ炭, サウザンベル炭などにおいても認められる。しかもいずれも 1 000°C における著しい変化はみられない。

c) さらに石炭化度の高い西川内炭 (C89.8%, VM 23.8%, daf), ミッチェル炭のビトリニットでは、450°C 附近において微粒状モザイク構造とともに、一部に脈状異方性を有する繊維状構造がみられる。これらの異方性構造は、500°C, 1 000°C でもそれほど大きな変化はなく、高々微粒状モザイク構造が大きくなり粗粒状となるか、一部に方向性を持ち異方性が揃つてくるかあるいは繊維状構造がやや発達する程度である。

d) 石炭化度がさらに高くなつて低揮発分強粘結炭であるイトマン炭 (C90.7%, VM 18.9%, daf) のビトリニットでは、やはり 400°C 附近では等方性構造であるが、450°C 附近で微粒状モザイク構造、繊維状構造とともに、特徴的な幅の広い帯状異方性を有する葉片状構造が出現するようになる。これらの構造もまた 1 000°C になつても若干発達する程度である。

e) 無煙炭では、軟化溶融しないので、このような異方性構造はとらずに、全体的に単一異方性構造を示すにすぎない。

結局、石炭化度の差異によつて等方性構造 (Isotropic texture), 2) 微粒状モザイク構造 (Fine mosaic texture), 3) 粗粒状モザイク構造 (Coarse mosaic texture), 4) 繊維状構造 (Fibrous texture), 5) 葉片状構造 (Leaflet

texture), 6) 単一異方性構造 (Mono anisotropic texture) をとること¹³⁾, 450°C 附近の乾留の初期段階において生成されるこれらの異方性構造の挙動が, 以後の炭化の進行をすなわちコークス化を決定づけることなどが基本的に認められた。

ピッチ類で認められるような大小の微小異方性球体を有するメソフェースに対して, 石炭が持つ第一の特徴は酸素含有量であるといえる。すなわち等方性構造を示す低石炭化度炭に続いて, 粒状モザイク構造として異方性が認められるようになる領域の石炭は, 酸素含有量が5%以下の粘結炭クラスからである。石炭の場合, 主としてOH基によつて代表される含酸素官能基の存在が一定量以上あると, 軟化溶融領域における粘度が高く, 一部に架橋構造をとりやすい形をとるために, 前述したような異方性構造の差異を生ずるものと考えられる。また一方では含酸素の複素環化合物たとえばジフェニレンオキサイド, フランのごとき環内酸素の存在が, 芳香族縮合環の再配列による多環化への障害となる方向へ進むものと考えられる。同様のことは硫黄, 窒素などについてもいえるわけで, 有機化合物の炭化, 黒鉛化におけるマイナス要因として, 筆者はいわゆる O・N・S 障害なるものを指摘したところである¹⁰⁾。

粘着炭クラスの夕張炭が, 乾留の初期段階において光学的に均一な微粒状モザイク構造を示すということは, 前述したように夕張炭が構造的にも组成的にも比較的均質な基本単位体によつて構成されていることを示唆している。

これらのメソフェースの挙動は, 前述した低分子部分と高分子部分との量および質の差異にまた石炭の本質的な化学構造の差異にも関係するもので, 特に強粘結炭の場合, 含酸素官能基の減少に関係あるとともに, 高分子部分における基本単位体の芳香族縮合環数にも関係があり, 少なくとも3~4環程度以上のものの存在が重要であるといえる。

以上はいずれの場合も, 組織学的に石炭本質の均質部分であるビトリニットについて石炭化度による差異という観点から述べてきたところであるが, コークス化に際しては他の微細組織成分であるマセラルの影響も加味されてくることは当然である。例えば, 石炭化度と微細組織成分との両面性を加味した場合の揮発分は D. W. VAN KREVELEN によれば, 図3のとおりである¹⁴⁾。

エクジニットは, 図4のようにその熱的性質が活性成分であるビトリニットと同様の傾向を示すので¹⁵⁾, ほぼ同様の異方性構造が出現してくる。

イナーチニットは, 熱的に軟化溶融領域を有しないので, 等方性構造を示すことになる。従つて, 低石炭化度の非粘結炭, 高石炭化度の無煙炭およびオイルコークス, 粉コークス, 半成コークスなどとともにコークスの気孔壁中に残存することになる¹⁶⁾。イナーチニットではな

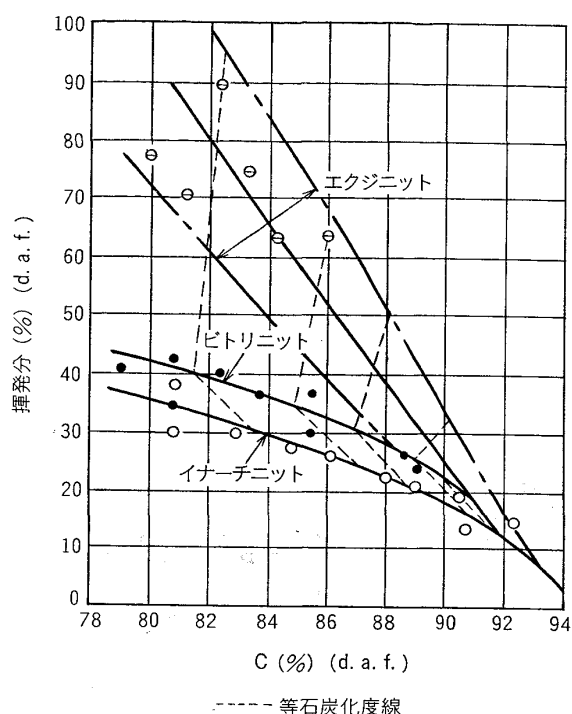


図3 マセラルの炭素含有量と揮発分

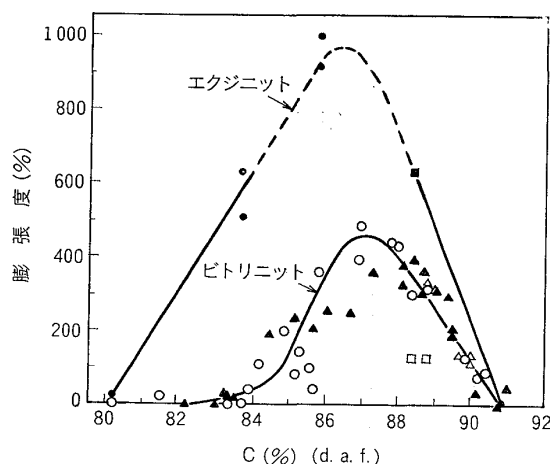


図4 マセラルの炭素含有量と膨張度

いが, ビトリニットやエクジニットが酸化あるいは風化された場合は, やはり等方性構造をとるようになり, 結果的にはイナーチニットとともにコークスの気孔壁中に残存することになる。コークス強度にも影響してくる。

結局, 石炭およびマセラルが 450°C 附近の乾留初期段階において示す異方性構造の差異および特徴をよく知っておくことは, 以後のコークス構造を基本的に理解しコークス化性や強度を予知する上にきわめて重要である。現在, 石炭化度を示す指標となる反射率の測定法は, もう1つの石炭の性状を示す微細組織成分であるマセラルの測定法とともに JIS 化するべく, 鉄鋼連盟が事務局となつて検討が進められている。

4. 製鉄用コークスの製造技術

現在までに実施あるいは、研究開発されつつある種々のコークス製造技術をまとめて示すと、次のとおりである¹⁷⁾¹⁸⁾。

- 1). 現在のコークス炉を使用する方法
 - a) 粒度調整法（炭種別に、イナート含有割合別に系列粉碎）
 - b) SOVACO法（Burstlein 法ともいう、選択粉碎法）
 - c) オイリング法（クレオソート油、重油などの 0.1～1% 添加）
 - d) 粘結剤添加法（ピッチバインダー、石油ピッチ、改質炭、人造粘結炭、SRC などの 2～5% 添加）
 - e) 不活性物配合法（半成コークス、粉コークス、石油コークス、無煙炭、一般炭などの配合）
 - f) 予熱炭装入法（200～250°C の予熱または乾燥、水分 5% 以下、プレカーボン法）
 - g) 成型炭装入法（装入炭の一部成型（30%）または全量成型）
 - h) 膨潤炭法（石炭+タールなどの溶剤処理により製造）
 - i) 溶剤処理炭法（石炭+タールあるいは石油重質油などの溶剤処理により製造、STC 法、ソルボリス法）
 - j) 人造粘結炭法（石油重質油の熱改質により製造）
 - k) スタンピング法
 - l) 粉鉱石、石灰石、マグネシウムなど配合法（フェロコークス、カルクコークス、マグコークス）
- 2). 現在のコークス炉によらない方法
 - a) 冷間成型コークス法（成型法、乾留法は種々、一般にピッチバインダーなどの粘結剤使用）
 - b) 熱間成型コークス法（成型法、乾留法は種々、一般にバインダーは不使用）

以上のように、わが国においては世界的にみても多種類にわたる石炭の配合によるコークス製造技術が進歩発展しており、石炭の粘結性、コークス化性など基礎的性状をふまえたコークス品質の向上、一般炭の利用、低流動性対策などの一環として、種々の観点に立つた独自の優れた研究開発が進められている。現在実際に採用されあるいは注目されている主なる技術は、粒度調整法およびこれに準ずる方法、粘結剤添加法、予熱炭装入法（作業環境改善にもつながりパイプチャージ法の併用がある）、成型炭装入法（特にわが国では、城らによつて開発された特徴のある成型炭一部装入法がある）、溶剤処理炭法、人造粘結炭法（ちなみに、この名称は公資研において最初に発明されて命名された）などで、これらにより、またいくつかの併用によつて、装入炭の低流動性、高イナート対策、非粘結炭、微粘結炭などの一般炭の利用対策などによる強粘結炭の節減とコークス強度改善とともに

に、1 炉当りの装入密度の増大によるコークス炉の生産性の向上が図られている。

現在のコークス炉によらない均一コークス製造法である成型コークス法もまた注目されている²⁾。本法は一般炭の利用、作業環境の改善による環境保全への期待、装置の連続化、自動化も可能となるプロセスであるので、わが国はもとより世界各国において、その研究開発が進められている。かつて筆者も参加して科学技術庁資源調査所においても調査が行なわれたことがある。マスプロ性、経済性を考慮しながら、成型法および成型炭乾留炉の技術開発、成型コークスを一部あるいは全量代替使用による高炉試験を進めて、その将来への可能性について検討しておく必要がある重要なテーマの一つであるといえる。このためには一協会を母体とした共同研究開発を進展させることが必要であるが、現在この動きが出つつあり注目されるところである。

5. 製鉄用コークスと高炉

高炉とコークスとの関係は高炉操業上もつとも重要な事項の一つであるので、多くの貴重な報告があり¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾、筆者の説明するところではないが、ここでは最近におけるコークス組織の考え方から主に述べてみる。

製鉄用コークスの一般的性状は、申すまでもなく JIS に規定されているように、水分、灰分、硫黄分、磷分などの分析値および、粒度、強度、反応性などの性質があるが、高炉におけるコークスの役割として大竹は、1) 燃焼による熱源、2) 還元剤、3) 高炉炉内における通気性維持のためのスパーサー、4) 特定の温度ゾーンを形成して鉄鉄、スラグに熱を与える熱交換媒体となるなどの 4 機能が期待されることを示している²⁰⁾。従つて、日常管理におけるコークスの品質基準としては、特に全硫黄 0.6% 以下、灰分 10～12%、ドラム強度 DI_{10}° 91～93%、 DI_{10}° 81～84% および粒度（例えば平均粒度 50 mm 48～53%）が重要視されている。

一般に、コークス強度が高いほど出鉄比が高くかつコークス比が減少すること、コークス強度が高く平均粒度が大きいほど通気性が良好となることが明らかにされており、しかも高炉が大型化すればするほど DI_{10}° 92% 以上、 DI_{10}° 83% 以上の強度の高いコークスが要求されている。

一方、最近高炉解体時や試験炉による炉内コークスの性状や位置の変化、および羽口コークスの挙動などの追求結果から、種々、多くの興味ある知見が報告されている¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾。

詳細は省略するが、まず高炉内におけるコークスの性状は全体的にみて炉頂からシャフト下段附近までは変化が少なく、それ以降から変化が始まること、もつとも変化が激しいところはレースウェイ附近であることが明らかにされている。

表 1 高炉炉内の位置的コークス組織の変化 (洞岡 No. 4 高炉)

高 炉 内 位 置	コークス組織の変化状況
シャフト部 { 上 段 中 段 下 段	・変化なし ・フジニットおよび弱粘結炭由来の等方性構造がソリューション・ロス反応により表面部分が部分的に変質している。 ・コークス表面の変質がさらに進み、表面より 3mm 位まで選択的反応により気孔が大きくなっている。
朝 顔 部	・表面の劣化が非常に大で、コークス内部でも弱粘由来の等方性構造あるいは準強粘クラスのフジニット構造が選択的に消失しコークス気孔壁中に空洞を生じている。
羽 口 間	・朝顔部と同様な現象を示している。ただ特異な現象として等方性構造部分に SiO_2 の還元揮発によると考えられる斑点組織が認められる。
レースウェイ内	・コークス表面はもとより内面まで選択的に気孔壁が切れ、消失しているものがあって、コークスは多孔質となり、ぜい弱なコークス組織となっている。
炉 床 部	・場所によって違うが、スラグなどが侵入し、コークス気孔壁は切れるとともに薄くなっている。

一般に、強度はシャフト中段下部附近から低下が始まり、下段附近から炉壁側コークスの強度が低下しており、粒度は、シャフト中段附近から次第に小さくなり、特にレースウェイ附近における粉化現象が大きく、コークス中のアルカリ分布が炉中心部および下段部の高温域において濃度が高くなっている。これらの性状変化の程度は、勿論装入前のコークスの性状によるところが大きい。が、操業条件の差によっても異なることが示されている。

以上の結果から、常温における性状ばかりではなく、高温性状が問題となり、例えば CO_2 反応後強度としての熱間強度、熱間におけるマイクロストレングス、反応性、X線、アルカリアタックなどの性状変化が追求されるようになってきたことは周知のとおりである。

次に、最近高炉内におけるコークス組織の変化が追求されるようになってきたが、前述した光学的異方性構造に関するメソフェースの基礎的考え方との関連から、高炉内におけるソリューション・ロス反応を受けて劣化するコークス強度、粒度の低下を把握する上において、最近におけるもつとも興味あるテーマであるといえよう。

井田らは、高炉内における位置的コークス組織の変化について表1を示しており²³⁾、コークス組織は炉内を降下する間に選択的にソリューション・ロス反応を受けて多孔質化し脆弱になり、かつ炉内での摩耗あるいはレースウェイ内での衝撃なども加わって粉化現象を起すこと、非粘結炭、弱粘結炭に由来する等方性構造あるいはフジニット部分はもつとも化学的に弱くソリューション・ロスを受けやすいこと、準強粘結炭や強粘結炭に由来する異方性構造がもつともソリューション・ロス反応に対して抵抗が強いことなどを明らかにしている。すなわちもつとも激しい物理的および化学的反応が起る羽口附近におけるコークスの気孔壁は、一般に強粘結炭に由来する繊維状構造や葉片状構造を示す異方性部分が主流を占めるようになり、この部分がもつとも物理的に強くかつ化学的に反応性が低いということが言えそうである。

結局、高炉における羽口附近のコークスの挙動を知る上に、前述したコークス化性との関連における異方性構造からの考え方がこれからは重要である¹⁰⁾。この事実はまた乾留におけるコークス化機構を考える上でも、また将来対策として一般炭の利用を考え、人造粘結炭、改質炭を始め、SRC、ソルボリシスピッチなどの各種バインダーの製造および効果的利用を考える上でも、さらには高炉に最適な成型コークスの製造を考える上にも重要な示唆を与えていることを強調しておきたい。

6. お わ り に

現状における石炭化度と石炭組織成分との両面性を有する石炭の一般的な粘結性およびコークス化性について、また最近におけるコークス製造技術および高炉炉内におけるコークスの挙動などについて、その概要を述べたが、いずれも長い歴史と貴重な経験との積み重ねを有する石炭の性状および優れたわが国コークス工業における技術開発の一端をみたにすぎない。

製鉄業の発展とともに発展してきたコークス工業は、将来ますます発展するものと予想されるが、世界的なエネルギー問題を反映して、コークス用原料炭の確保はもとより価格の上昇が避けられない気運にある。加えて、輸入炭の増加により将来ますます揮発分、流動性の低下および熱軟化性において不活性成分であるイナータ成分含有量の相対的な増加が考えられる。従って、これらの対策として、また一般炭の利用拡大対策として成型炭装入法および各種粘結剤添加法や成型コークス法をも含めた種々のコークス製造技術の開発が必要である。

特に、高炉炉内における熱間コークスの挙動の知見から石炭およびコークスの異方性構造に関する究明が必要で、このことはとりもなおさず乾留におけるコークス化機構との関連における基礎的な解明が重要であるといえよう。

現在、以上のような観点から、日本鉄鋼協会において原料炭の基礎物性を、石炭の基礎的性状と高炉炉内にお

けるコークスおよび羽口コークスの性状との関連において調査研究が産・学・官協同の下に推進されているが、今後の発展が期待されるところである。

文 献

- 1) 木村英雄: 第 22 回西山記念技術講座, (1973), p. 56, [日本鉄鋼協会]
- 2) 木村英雄, 藤井修治: 石炭化学と工業, (1977), p. 257, [三共出版]
- 3) 木村英雄, 宮津 隆: 鉄と鋼, 58(1972), p.158, コークスサーキュラー, 20 (1971), p. 33
- 4) 美浦義明: 燃協誌, 57 (1978), p. 384
- 5) 新村唯治: 燃研報告, 第 14 号 (1932)
- 6) R. V. WHEELER, et al., J. Chem. Soc., 103, (1913), p. 1704, (1931), p. 854
- 7) H. BROCHE, et al., Brenn. Chem., 13 (1932), p. 81
- 8) 城 博: 燃協誌, 26(1947), p. 89, 製鉄研究, 253 (1965), p. 6159
- 9) 大内公耳, 本田英昌: 燃協誌, 40 (1961), p. 845
- 10) 木村英雄, 真田雄三, 菅原幸子, 古田 毅, 杉村秀彦, 熊谷光照: 燃協誌, 49 (1970), p. 752
- 11) 本田英昌: 石油誌, 13 (1970), p. 934
H. HONDA, H. KIMURA, Y. SANADA, S. SUGAWARA, and T. FURUTA: Carbon, 8 (1970), p. 181
Y. SANADA, F. FURUTA, H. KIMURA, and H. HONDA: Fuel, 52 (1973), p. 143
- 12) Y. SANADA, T. FURUTA, H. KIMURA, and H. HONDA: 10th Biennial Conf. on Carbon, GS-210, Bethlehem, U. S. A. (1971)
- 13) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 本田英昌: 燃協誌, 48 (1969), p. 920, 49 (1970), p. 744
- 14) D. W. van KREVELEN, et al.: Coal Science, (1957), p. 236
- 15) M. T. MACKOWSKY, 木村英雄訳: 燃協誌, 52 (1973), p. 178
- 16) 木村英雄: コークスの研究, コークス・シリーズ 5, (1956), p. 12, [日刊工業]
- 17) 木村英雄: 石油誌, 16 (1973), p. 373
- 18) 龍田光雄: 第 22 回西山記念技術講座, (1973), p. 90, [日本鉄鋼協会]
- 19) 中村直人: コークス・サーキュラー, 25 (1976), p. 32
- 20) 大竹康元: 第 33, 34 回西山記念技術講座, (1975), p. 47, [日本鉄鋼協会]
- 21) 館 充: 試験溶鉱炉第 26 次操業報告, 8 月 (1975), [東大生産研]
- 22) 井田四郎, 西 徹, 中摩博至: 燃協誌, 50 (1971), p. 645
- 23) 井田四郎: 燃協誌, 56 (1977), p. 217