

コークス製造のための低温乾留技術 の展望

展 望

持 田 勲*・光 来 要 三*

Future Production of Blast Furnace Coke at Lower Temperature

Isao MOCHIDA and Yozo KORAI

1. 我が国における石炭資源の位置と 新しい工学の創造

我が国の製鉄業は好況を謳歌している一方、長期的には高炉製鉄の将来が危惧されている。コークス炉/高炉の組合せに対する高額な設備投資、世界の鉄鋼生産基地としての地位の喪失、国内鉄需要の飽和がその理由と考えられている。こうした発想の根源には我が国の産業構造を重厚長大のハードな重化学工業から情報通信金融レジャーを中心とするソフト型産業への転換が必然という考えが強く影響している。

しかし 21 世紀における我が国の生活環境基盤の整備や開発途上国の成長を予見すれば、むしろ大規模な鉄需要に対して、地球上に賦存する資源の有限さを考えれば徹底した省資源、省エネルギーを実現する画期的製鉄技術開発を着実に進めておくことが現在世界一の水準を誇る我が国鉄鋼産業の任務と銘すべきであろう。同時に我が国の産業経済の広がりやを考慮すれば、製鉄業の生産性向上に加え、高付加価値製品の開発、経営多角化は不断に進めなければならない。一方で世界のエネルギー供給も現状での量拡大は困難であり、流体エネルギーの確保も人類の課題である。地球環境への影響を考えれば省エネルギーが不可欠である。こうした背景から我が国のコークス炉/高炉の製鉄技術の将来は、

- ①我が国が世界の鉄鋼生産基地の地位の維持に努力するか
- ②コークス炉/高炉技術に向上の余地はあるか
- ③コークス炉/高炉製鉄が製鉄業の高付加価値多角化の基盤となり得るか
- ④我が国産業構造において製鉄業はいかなる役割を果たすか
- ⑤我々のエネルギー資源の将来構想への貢献に強く依拠する。

2. 我が国鉄鋼産業の将来像

筆者らは、製鉄業の多角化が、鉄鋼生産を基本とする基盤産業の垂直水平型であるべきと考えている。大規模な鉄鋼生産は大量の鉄鉱石、石炭を原料とした高温、多エネルギー消費型の産業であるから、鉄鋼と同時にエネルギー、化学原材料の生産が可能である。つまり鉄鉱石の還元（製鉄）、炭素鋼の製造（製鋼）に、石炭の転換が組み合わさって、石油を代替する流体燃料、ガス燃料を中心とするエネルギー源生産、一酸化炭素、水素、アンモニア、芳香族化合物、炭素材料を中心とする化学素原料生産および顕熱回収とガス燃料燃焼による電力の大量供給を目的とする大規模複合産業を発展させることができよう。さらに、こうした原材料、エネルギーの分野から未来型高付加価値産業への展開も可能となる。

3. 高炉コークス製造技術の発展と課題

高炉は大量にかつ均質な銑鉄を製造する優れた装置であるが、良質なコークスを不可欠としている。現在使用されている室炉は、一定範囲の特性の石炭から良質なコークスを効率よく製造する装置で、長い歴史を持っている。コークス炉技術の先進国が英→独→米→日と移転するとともに、加熱方式、装入炭管理、配合炭利用技術、コークス顕熱回収の技術が開発・実用化されてきた。

一方、石炭乾留で副生するガス、タールはおのこの製鉄所における重要なエネルギー、一定規模の石炭化学あるいは炭素材原料として高度利用されているが、先進国においては石油に比較して小規模である。こうした室炉式コークス製造法の現状を将来に向けて飛躍させる方向を模索する時期が到来している。

室炉の限界を列挙すれば、

- ①炉壁温度は 1 200°C 以上の高温である。
- ②装入炭に許容範囲がある。

平成 2 年 9 月 5 日受付 (Received Sep. 5, 1990) (依頼展望)

* 九州大学機能物質科学研究所 工博 (Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen Kasuga 816)

Key words : coke oven ; blast furnace coke ; formed coking process ; coking coal ; carbonization.

- ③生成物の性状の選択幅が狭い。
- ④コークス炉容量に対する生産性が低い。
- ⑤作業環境が劣悪。

こうした限界は、

- ①高額な炉建設コスト
- ②原料炭の限定
- ③タール収量が極めて限定的
- ④巨大なエネルギー消費

などの室炉コークス製造の問題点を産みだしている。

コークス製造の将来は、これらの問題点を解決することにより拓けることになろう。つまり、コークス製造の次世代技術の目標は、

- ①低温高品質コークス製造
- ②ガス・タール増産型乾留
- ③熱回収技術の徹底
- ④石炭需給に対応した炭種構成に対する柔軟な乾留プロセス

- ⑤事前事後処理も含めた連続密閉型乾留となる。

これらの目標が達成できれば、コークス炉の建設費は低価格となる。同時に鉄鋼産業は乾留石炭量を大幅に増大し、大量のエネルギー、化学原料を同時に供給できるので、鉄、エネルギー、化学原料を融合した新産業コンビナート¹⁾の投資対象となろう。

Table 1 に示したように米、豪、中、ソ連の巨大石炭供給国は環太平洋に位置しているので、石炭フローを通して太平洋諸国と我が国の通商の拡大が期待できる。

我が国の現有コークス炉は先進国中最も高効率で操業されており、1 億 t の粗鋼生産に十分な能力を有している。したがって、当面は補修技術の向上もあいまって、現存のコークス炉で充足している。しかし、コークス炉設備能力の近い将来 (10 年後) の老朽化の進行、新興鉄鋼産業国家の新鋭コークス炉の操業および地域環境へのいっそうの配慮に対処するためには、新型炉の開発研究も早急に開始すべきであろう。

Table 1. Demonstrated coal reserve in the world (bituminous coal and anthracite).

Country or area	Reserve (10 ⁸ t)	Mineable (10 ⁸ t)
USSR	22 990	1 088
China	23 106	990
Other Asia	325	21
South America	166	27
USA	6 957	1 320
Canada	306	35
East Europe	1 783	317
West Europe	4 284	302
India	1 119	126
South Africa	1 326	584
Other Africa	1 185	55

From IEC report in 1986

4. 石炭溶融・タール生成・溶融着の機構

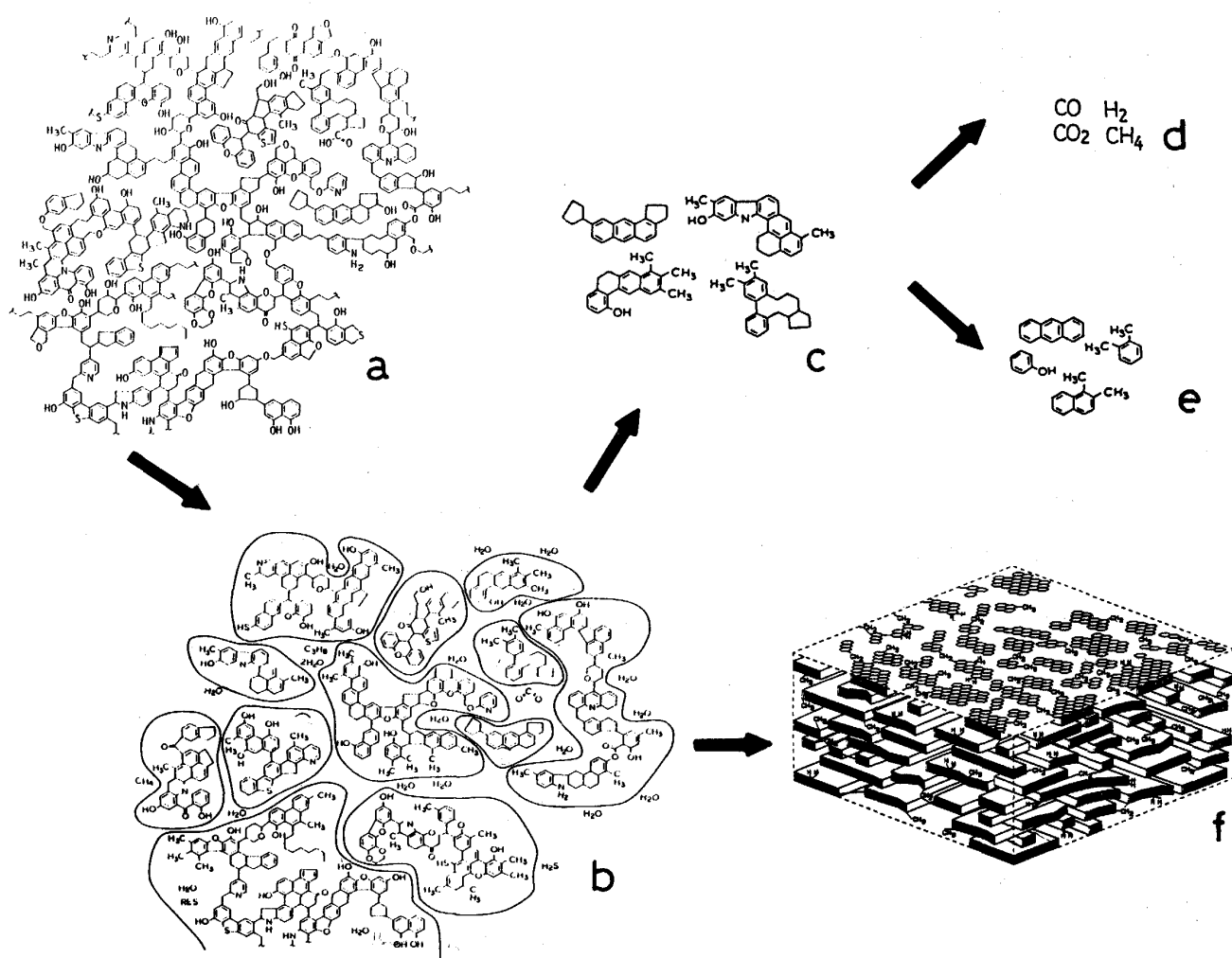
石炭乾留の初期過程に進行する石炭の解重合反応は、石炭溶融、粘結、タール生成を支配するので、この反応の制御が乾留反応設計の第一の基礎である。石炭解重合反応は、Fig. 1 a に示す構造²⁾を有する石炭有機部分中の低分子量成分の融解、高分子量成分の熱分解、安定化によって進行すると想定されている。石炭を加熱すると石炭中の比較的弱い化学結合がラジカル開裂し、水素付加などにより安定化されて、低分子量炭化水素を生成する (Fig. 1b) と同時に、ラジカル再縮合、脱水素により巨大芳香族分子が成長する。前者がタールであり、後者は液相を呈し芳香族分子がネマティック積層してセミコークス前駆体である炭素質液晶 (メソフェーズ) を形成する³⁾。石炭の溶融、異方性組織の展開、粒子融着の程度は、石炭化度とおおむね対比できるが、根本的には石炭構造の詳細が支配している。石炭の溶融は、基本的には芳香族高分子の構造単位への開裂と生成ラジカルの水素受容安定化を単位反応とするので、構造単位間結合強度、高分子鎖凝集状態、石炭構造成分の水素供与性、溶解力⁴⁾が支配することになる。したがって、水素供与剤の添加は石炭液化で認められるように、解重合を著しく促進する⁵⁾。現在、非溶融炭の使用は極めて限定されているが、石炭液化を想起すれば、その原料炭としての大規模利用も可能である。

さらに温度を上げて熱分解を続けると、タール (Fig. 1c) はさらに分解して、ガス状ならびに油状炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素を生成しつつ、主に無置換芳香族炭化水素で構成されるピッチを与える。

一方、炭素質液晶は約 550°C で固化し、700~800°C で水素、メタンを揮発した後、1 200°C に至る熱処理により黒鉛構造を発達させて収縮し緻密なコークスとなる⁶⁾ (Fig. 2)。ここでコークスの黒鉛構造は最高到達温度のみならず炭素質液晶の芳香族分子の積層秩序を反映しており、コークスの機械的強度、反応性は液晶の配向性と固化時の揮発分発生と粘度変化に強く影響される⁷⁾。

一方タール、ピッチは石炭の解重合によって生成した低分子量芳香族化合物であり、その質および量は解重合反応の促進により向上できる。現行の室炉では炉頂部の高温領域をタールが通過する時の熱分解により、芳香族化と同時に縮合反応も進行する。

石炭中の化学結合、分子凝集の理解が深まるのと相まって、解重合、抽出技術に進歩が認められる。石炭の膨潤性は古くから認められ、膨潤炭塗料が市販されている。最近、石炭の膨潤現象を石炭高分子の凝集と結び付けて、水素結合、イオン架橋結合、電荷移動結合など石炭高分子を物理的に束縛している結合の解放を実現している。THF (テトラヒドロフラン)、キノリンなど石



a : Coal b : Depolymerized coal c : Tar d : Gas e : Oily products f : Mesophase
Fig. 1. Structural change and products during pyrolysis of bituminous coal.

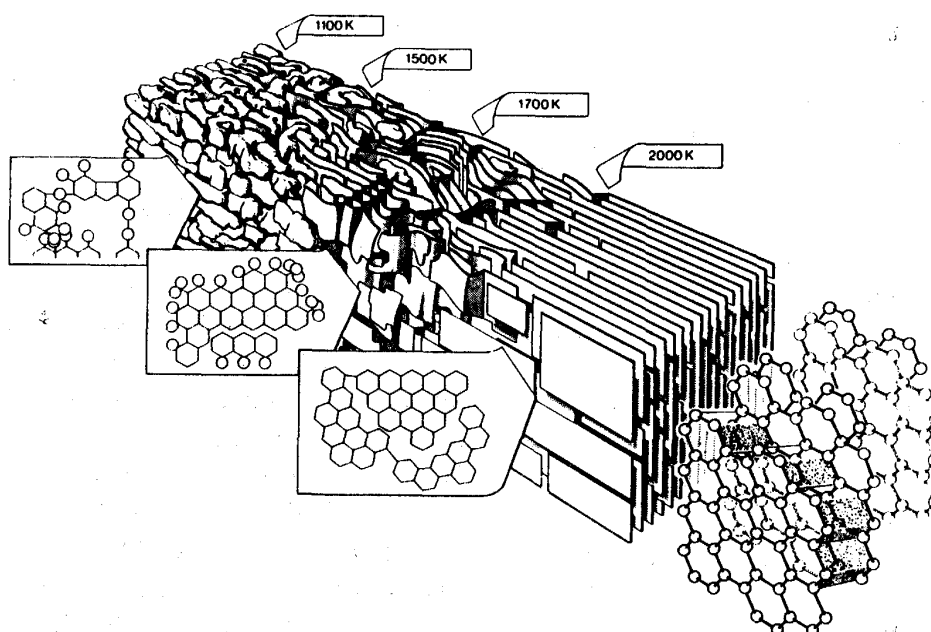


Fig. 2. Structural change of coal during the carbonization and calcination.

炭塊中に侵入した極性分子が高分子鎖間に介入して、石炭の熔融を促進することが認められた。一方、メチルピロリドン/二硫化炭素混合溶媒は、室温で最高 60% にも達する高い抽出率を与えることが報告された⁸⁾。抽出物が高分子量成分を含有することから、石炭高分子の凝集が一部解放されて抽出されたと考えられる。また、石炭粒子内に含浸された水素供与性溶剤は、石炭粒子の気流層の熱分解において、タール収率の増大をもたらすことも報告されている⁹⁾。液化と同一の現象であるが、バルクの液相を形成せずに石炭の粒子内で解重合を促進することが興味深い。

石炭化学に蓄積された新しい知見を生かした新しい石炭乾留法が発想されるべき時期が到来している。

5. コークス強度発現の機構

コークス強度の増強、反応性制御には、石炭の解重合反応とともに炭化 (～600℃)、仮焼 (600～1300℃) 過程の影響も大きい。解重合した石炭粒子の融着、炭化収縮、炭素層面積層、黒鉛化が炭化および仮焼過程で進行するからである。つまり、生成コークスの密度、粒子融合、黒鉛化程度等、コークスの強度、反応性に影響する因子が炭化および仮焼過程で決められる¹⁰⁾。炭化および仮焼過程の条件としては、圧力、昇温速度、温度ならびに石炭粒子の圧密が最も重要な因子である。したがって、コークス炉温の最低下限は、

①高炉使用可能なコークスが形成されうる下限温度

②必要な昇温速度を実現する温度

③粒子融着のための圧密ならびに炭化圧力

を探索することになる。つまり高炉使用可能なコークスの最低物性水準を設定した後、その物性を発現できる炉温ならびに圧力条件を決めることになる。筆者らの経験では 700～750℃ の仮焼でコークスの緻密化により強度の大幅な増大があり¹¹⁾、さらに高温の仮焼により強度は漸次向上する。必要コークス強度を 50 kgf/cm² 程度とすれば、上記の 700～800℃ で必要強度が発現できる。

コークスの反応性も仮焼温度に強く影響されるが、反応性の低下を目的とせず、ガス化反応による強度低下が防止できれば、目標が達成できるわけで、ガス化によるコークスコアの多孔化を防止できればよい。つまりコークスの微視的高密度化によってコークスの反応後強度が維持できるであろう。

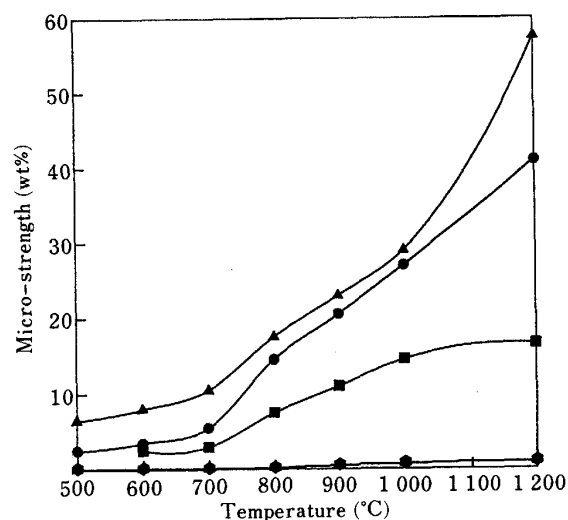
コークス強度発現の過程を微視的に追ってみると

①石炭粒子の溶融着による密着と高密度充填によるセミコークス強度発現

②揮発分発生による多孔化

③セミコークスを形成する炭素層面の拡大、高分子化によるコークス強度発現

④炭素層面の拡大と積層成長に伴う収縮による強度発現とき裂生成に伴う強度低下



● Coal cliff ▲ Goonyella ■ Green hills ○ Newdell

Fig. 3. Changes of micro-strength during the heat-treatment.

①, ②の過程は炭化時, ③, ④の過程は仮焼時に進行する。

上述のコークス強度を低下させる要因を整理し、西岡らは、室炉で製造されたコークスの引張強度が、多孔体の強度推算式に基づいて、次式で表せることを報告した¹²⁾。

$$\sigma = Fv \cdot MI \cdot \exp(K \cdot P)$$

ここで σ : 引張強度

Fv : 欠陥に関する項

MI : 基質強度に関する項

K : 常数

P : 気孔率

であり、 MI の基質強度の項にはマイクロ強度が、 Fv の欠陥に関する項には膨張率を導入すると、良い相関が得られることを示した。

これに関連して、著者らは基質強度を規定する構造因子を追跡した¹³⁾。仮焼温度域では基質強度に対応するマイクロ強度が炭素原料および熱処理温度により大きく変化し、また、同一熱処理温度でも積層成分の多い配向性の高いコークスでは炭素基質強度が高いことを見出した (Fig. 3)。また、特に 600～1000℃ での炭素の基質強度は、固化時の炭素結晶子の配向性を反映し配向性を決定する初期重合様式に依存すると推定した。すなわち、積層成分の割合が大きく良く配向していれば、炭素分子間の結合 (重合) が炭素基質の広い領域にわたり比較的低温で達成されるのに対し、積層成分の割合の小さい炭素では同一領域に炭素分子間の結合が展開するのに易黒鉛化性の炭素より高温を要する。この結果、600～1000℃ で同一温度で熱処理した炭素では、積層成分割合の大きい易黒鉛化性炭素の方が高い基質強度を発現すると推定した。

仮焼による炭素層面の成長には構成層面の秩序積層（光学的異方性組織として認識される）が必要とされるが、Fig. 2 に示した炭化仮焼時の炭素の構造変化が容易に推移するように、炭化時に積層配向が十分達成されなければならない。

このように仮焼過程で生成するコークスの特性は炭化過程では決定される。一方、粒子間結合が形成されていなければ仮焼しても基質（粒子内）強度が増大してもコークス塊全体の強度は拡大しない¹¹⁾。

こうして仮焼時に達成される強度は炭化時に実現している強度と構造を引き続くことになる。仮焼の最高到達温度とコークス物性の関連は広く調べられているが、炭化時に実現できる構造因子の改善により、コークス物性がどの程度改善できるかは明らかではない。また、仮焼法がコークス物性に及ぼす影響もこれまであまり調べられていない。ニードルコークスでは仮焼途中で冷却工程を挿入すると微小き裂が多数発生し大きなき裂は発生しないことが報告されている¹⁴⁾。

一方、炭化法がセミコークス強度に大きく影響することが広く知られている¹⁵⁾。石炭粒子の高密度充填、加熱成型、熔融性の適正化、ならびに炭化昇温速度、炭化圧力が、石炭粒子の融着緻密化の要因であり炭化後セミコークスの強度を支配する。

昇温速度は石炭の解重合融着に強く影響することは先に述べた。現行室炉は、熱伝導性の低い石炭、コークス内の伝熱が昇温速度を決めるので、炉壁温度が低いほど、昇温速度が小さくなる。特に室炉中心で昇温速度が小さくなり、時として溶融・融着不足となる。室炉におけるこの問題を回避するためには、石炭の熔融性を向上させることが必要である。また室炉内の温度分布は石炭溶融ゾーンの移動によるコークス密度の炉中心方向への低下をもたらす¹⁶⁾。

一方、石炭を予熱し、溶融状態で室炉に装入するか、溶融石炭を熱間で成型後装入する場合には、室炉内での伝熱は重要でなくなる。ここでは、石炭および解重合物の輸送の工学が再検討されなければならない。

6. コークス製造法研究の現状

6.1 室炉乾留

現在稼動している室炉式コークス炉に関する研究は、主として操業コスト低減と補修技術向上による炉寿命の延長対するものである。前者に関して特筆されるのは、乾留熱量低減の観点から、乾留時間の短縮あるいはプログラム加熱、さらには最高乾留温度を低減した場合のコークス品質に対する影響について調べたものである¹⁷⁾。その結果、ドラム強度は平均乾留温度 850°C であれば高炉用コークスの基準をクリアできるとしている。また、乾留時間を短縮するので大幅な生産性の向上が達成できるとしている。しかし、炉中心の低温域で生

成したコークスは、揮発性の炭化水素をかなり含んでおり、窯出しの際黒煙を生じる可能性があり、実用化前に改善されなければならない。

一方、西ドイツでは、いわゆるジャンボコークス炉といわれる炉幅が 550 mm の室炉が稼動を開始した¹⁸⁾。さらに 600 mm の炉幅を有する室炉の実用化の可能性も報告されている¹⁹⁾。炉幅拡大により生産性の向上、装入、押出回数の低減による環境保全が期待されるが、一般に室炉では炉壁からの距離が増すにつれ品質は劣化する。露口らはコークス品質におよぼす炉幅の影響について調べ²⁰⁾、同一温度での炉幅拡大は、一炉当たりのコークス生産性の低下をもたらし、粘結性の低い原料炭を使用した場合には炉中心部分のコークス強度の低下が著しいとしている。粘結性の高い石炭を安定して供給できる地域ゆえに実現できる技術といえよう。

6.2 連続式成型コークス製造法

日本鉄鋼連盟では、1978 年から約 10 年間、連続式成型コークス製造法確立のための研究をおこなった²¹⁾。ここでは、

- ①一般炭を大量に使用できること
- ②環境に与える影響が小さいこと
- ③生産量に対する自由度が大きいこと

を主な目的として開発がおこなわれた。本プロセスで最も重要なポイントはシャフト炉を使用した乾留方法にあるといえよう。室炉では炉壁を通しての間接加熱方式であるのに対し、加熱ガスによる直接加熱方式を採用し、均質なコークス製造を可能とし、同時に乾留時加熱パターンを制御可能とした。乾留時の加熱パターンは、加熱初期は昇温速度を速くしブリケットの粘結を促進し、固化後は昇温速度をおさえき裂生成、割れを防止する二段加熱の方策が採用されている。乾留をひとつの反応容器でおこなうことは室炉と同じであるが、コークスの移動に併せて炭化、仮焼過程に分離し、それぞれ最適化されている。

原料石炭のフレキシビリティ、環境対策、需要に対するフレキシビリティは、製造業一般に、今後避けて通れない重要な課題であり、これらを可能とした連続式成型コークス製造法が確立された意味は大きい。炉建設費の低減、送風量の抑制、コークス性状制御、粘結炭の利用の可能性などの究明により、室炉を置き換えることができる。

7. 新しいコークス製造フロー

筆者らは、目標達成のために、Fig. 4 に示すような多段階乾留プロセスを考案した^{22)~25)}。このプロセスにより、THF 溶タール分収率 25%、ガス収率 20%、成型コークス引張強度 80~120 kg/cm² を仮焼最高温度 700~750°C で達成できた。

ここで提案した多段コークス製造法の各ステップの化

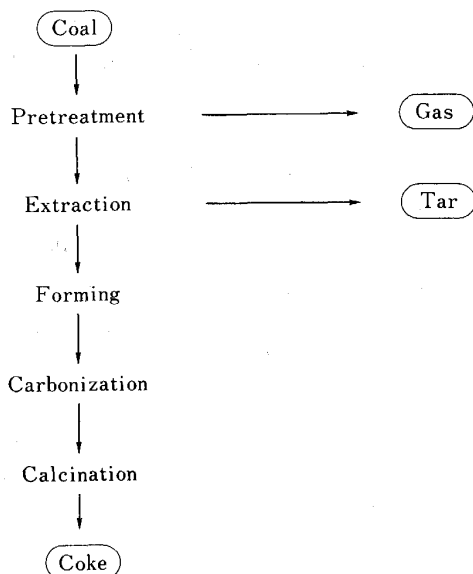


Fig. 4. Flow diagram of the multi-stage formed coking process.

学原理を解説する。

7.1 石炭溶融解熱処理ステップ

前述したように粘結炭を加熱すると低分子量成分の溶融と同時に高分子中の比較的弱い化学結合から順にラジカル開裂し、分子間あるいは分子内で水素移動やラジカル再結合が起きながら解重合が進行する。従って解重合が適当に進行した時点で、溶媒抽出をすれば溶媒可溶タールが採取できる。

ここで石炭全体の解重合が進行していれば溶媒不溶分でも熱溶解性を付与されていることは、メソフェーズ球晶の場合と同様である。このステップでタール収率ならびに残渣成分の溶解性向上には、石炭全体の解重合反応を十分に進める必要がある。反応条件については加圧、高速昇温が有効で、石炭中の溶媒となる低分子成分の保持、ならびにラジカル生成と水素移動のタイミング調整により解重合が進行する。非微溶融炭は、常圧低速昇温の室炉でのコークス製造においては、配合量が限定されているが、本コークス製造においては加圧高速昇温により溶解性が促進されるので、原料炭として使用できる炭種が拡大する。さらに芳香族水素供与性溶剤（ピッチを水素化した芳香族溶剤）と共予熱処理を施せば、石炭の解重合、液化が進行し、高収率タールと高強度成型コークスを得ることができる。また、その残渣も十分な解重合を受けているので十分な溶解性と光学的異方性組織展開能を付与されている。水素供与溶剤の添加は、風化炭からのタール収率向上にも極めて有効である。結果の一例を Table 2 に示した²²⁾。

石炭溶融時の雰囲気ガスの影響は興味あるところである。50 kgf/cm² 程度の水素圧が石炭の水素移動液化において有効であることは証明されている²⁶⁾。本提案の

Table 2. Yield of solvent extracted from the preheated blended coal.

	Gas	THFS	THFI (wt%)	PyS	PyI
Fresh coal ¹⁾	5	15	80	20	75
Weathered ²⁾	6	13	81	17	77
+4HFL ³⁾ (30wt%)	5	39	56		

1) Blend coal of five coals 2) Weathered coal for 3 years

3) Tetrahydrofluoranthene (4HFL) 4) HTT : 450°C-10 min

ように添加剤量を極力抑制したい場合には、水素圧の適用は有効である。ただしこの場合石炭と気相水素との反応後、水素ガスの回収、石炭由来の揮発分からの分離、再利用を考えておく必要があり装置的には複雑となる。

7.2 タール回収

実験室的にはベンゼン、THF を使用してタールを抽出回収しているが^{22)~25)}、工業的には減圧薄膜蒸留、超臨界抽出ということになる。ここで強力な抽出ほど、残渣の溶解性は小さくなることに留意しておく必要がある。

7.3 成型

現時点では抽出残渣を再粉碎、常温高压成型している。これによって高いコークス強度が得られているが、粉碎せず、さらに熱エネルギーの有効利用のため、タール回収後、高温のままただちに加熱圧密成型することが望ましい。残渣の熱反応は進行しないが、軟化する温度域での安定な成型が可能であろう。

7.4 成型炭化、揮発分回収

成型炭の炭化によりコークスに強度が発現する。解重合を受けた残渣は熱溶解性を付与されており、適当な炭化昇温速度で炭化することにより石炭粒子が溶融する。本提案の多段階コークス製造法によって調製した成型コークスの強度を Table 3 に示した。原料炭、熱処理条件、タール回収法に強度は依存するが、いずれにしても本乾留法によって相当の強度が得られる。

Fig. 5 に模式的に示したような考案に基づき、揮発分が多く、溶解性の高い残渣については緩慢な昇温で、溶解性の低い残渣については急速な昇温により、残渣粒子の融着と高密度化が達成できる。原料炭の選択、解重合およびタール回収の程度に応じた昇温速度を選択する必

Table 3. The strength of formed coke.

Heat rate ¹⁾	THFI			PyI
	Weathered		Fresh	Fresh
	3	10	3	3
HTT	kgf/cm ²			
600-2	30	40	50	60
700-3	40	75	85	115
800-3	40	85	105	135
1000-2	90 ²⁾			

1) Heating rate in carbonization (°C/min)

2) Co-carbonization with 4HFL (30%)

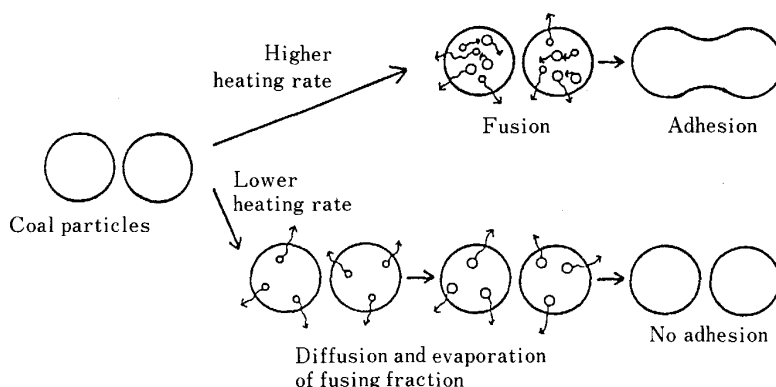


Fig. 5. Effects of the heating rate on the adhesion extent of coal particles.

要がある。炭化圧力も溶融性向上には有効であるが、炉温を考えると、加圧雰囲気はむずかしい。容器内炭化つまり鍋焼き方式の炭化は検討に値しよう。ただしこの過程で発生するタール分の回収にも留意しなければならない。

7.5 仮焼工程

高密度成型、粒子間融着によって本提案の仮焼コークスは高強度を発現する。したがって、仮焼工程は最高温度を $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ とする以外はそれ以前の工程と異なり工夫が必要とは思われない。最高温度での滞在時間は成型コークスの強度、反応性に影響するので、要求される強度、反応性と生産性とを調和させることになる。

7.6 顕熱回収

800°C で仮焼した成型コークスの顕熱は現行の CDQ により回収し、回収した熱は石炭の乾燥あるいは予熱に供することも、発電熱源にすることもできよう。

8. 石炭の事前処理の目標

石炭の多段コークス製造においてタール収率を向上する際、幾つかの問題点がある。その第一はタール収率の向上が生成コークス中の灰分の著しい増大をもたらすことである。従って原料石炭中の灰分を減少することの意義が大きい。選炭の生産性向上が課題である。第二は石炭の溶融性向上である。前節に記したように予熱時に液化溶媒を添加すれば石炭の解重合を進めることができるが、予熱前に石炭高分子間の凝集を解放、さらには部分解重合を進めることは添加溶媒の質および量に関する負荷を大幅に削減できる。架橋金属イオン²⁷⁾、水素結合、電荷移動結合の溶媒和による解放、水素結合官能基の除去²⁸⁾²⁹⁾、エステル/エーテル結合の開裂、アルキル化などがその手段である³⁰⁾。こうした事前処理は石炭の初期溶融を向上し、石炭高分子と水素供与成分との接触効率化が可能である。

9. 新コークス炉の発想

本乾留法は Fig. 3 に示したとおり、予熱、タール回収、

成型、炭化、仮焼の 5 ステップからなる。一連のプロセスとしては予熱、タール回収を一セットに、炭化、仮焼を一セットに考えるのが妥当である。

予熱、タール回収について、著者らはこれまで、主として石炭液化工程にならって、石炭のスラリー予熱 ($\sim 450^{\circ}\text{C}$)、加温下の溶剤抽出を念頭においてきた。液化においてこれらのステップはパイロットプラント規模で実証されているが、コークス製造の工程として妥当かどうか、経済性等、慎重な検討が必要である。少なくともフラッシュ蒸留などにより、タールは回収すべきであろう。

予熱法としては、充填移動床が考えられる。石炭を熱溶融状態まで加熱すると、高粘度ちょう密融体のハンドリングと生成タールの回収に工夫が必要となる。

気流層乾留はフラッシュパイロリシスとして、多くの報告例がある。通常、残渣はチャーとして回収しているが、メソフェーズ球体として回収できれば、本乾留にも適用可能である。石炭粒子の融着は、気流の乱れを誘引するので、粒子一個一個を独立に予熱、溶融性増強、タール放出を設計することになる。著者らが数種の非溶融炭をチューブボム内で加熱したところ、粒子はほぼ独立しており、成型炭化により高強度コークスが製造できたので、石炭の選択あるいは事前処理により、気流層予熱は可能と思われる。現在のところタールの回収は主として炭化過程になっている。最適条件の探索が必要である。炭化・仮焼に現行のコークス炉を利用するとすれば、予熱処理炭を①直接、もしくは②成型後装入することができよう。前者は一種のスタンピング装入、後者は全量成型炭装入に相当する。残渣の溶融性が十分であれば、装入密度の向上により現行の炭化昇温速度で、十分な強度が $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ で発現しよう。ただし壁温 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ の操業で生産性・エネルギー消費の節減がどの程度可能か、炉壁が耐えられるかは検討しなければならない。

一方、予熱成型炭をすでに大型パイロットプラントで実証済みの移動床シャフト炉²¹⁾³¹⁾で直接加熱して炭化仮焼すれば昇温速度の制御が容易であり、成型炭と均一

加熱可能であるので、最高温度 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ で十分の強度が期待でき、生産性も高いであろう。こうして残渣の溶解性が相当低くても炭化昇温速度を大きく制御すれば強度を向上できるので、溶解性の低い石炭の利用あるいは抽出するタール回収を最大とできよう。

後述するように高炉内での仮焼を考えれば、炭化で 50 kgf/cm^2 の強度をもつコークスを高炉に装入することを検討すべきである。

前述したように残渣の粘結性を十分に高くできるか、あるいは加熱成型によって圧密が達成できれば、 600°C でも上記の強度が期待できる。こうして必要炉温は 600°C ということになり、コークス炉を鉄製とすることができ、炉の建設費を大幅に節約できよう。

10. 石 炭 配 合

室炉コークス製造において、乾留特性の異なる石炭を多種配合して原料炭コストを節減すると同時に、供給制約を解除しつつ、優れたコークスを製造できたことは我が国コークス製造技術の成果のひとつである。新しい乾留方法においても石炭配合によりプロセスの円滑な操業、原料炭コストの節減、コークス特性の設計が可能であろう。粘結不足の石炭に由来する残渣は、一般的には粘結性不足と予想されるが、粘結性の高い石炭由来の残渣との配合により、前者に対して水素供与性溶剤の添加等、特別処理を施すことなく成型炭とすることができよう。

一方、粘結不足の残渣粒子は、予熱炉では一種のイナータ充填物として、熔融物の円滑な輸送を可能とする役割が期待できる。

11. 高炉におけるコークス挙動と 高炉内でのガス化

高炉には粒度調製されたコークスと焼結鉱とが交互に層状に装入される (Fig. 6)。

高炉上部はコークス、鉄鉱石の加熱ゾーンであり、下部で発生する大量のコークス燃焼ガスの通路でもある。高炉から発生するガスの組成は CO_2 に富む発熱量の極めて低いガスである。これまで高炉内の 1000°C 付近でコークスの CO_2 との反応による強度低下がコークス物性として重要視された。これはガス化反応により、コークスが多孔性となり、微粉化が顕著におこり、高炉内での圧力損失増大、空気流通減少、炉温低下、出鉄量低下を招くとされ、耐 CO_2 反応性の高いコークスが求められてきた。しかし、問題は反応量ではなく反応後のコークス構造で、反応後も多孔化していないコークス粒が残存すればよいことになる。従って高炉内でのコークスの挙動を明らかにして、より合理的な操業を考案すべきである。

高炉上部の有効利用法は以下の二法がありえよう。一

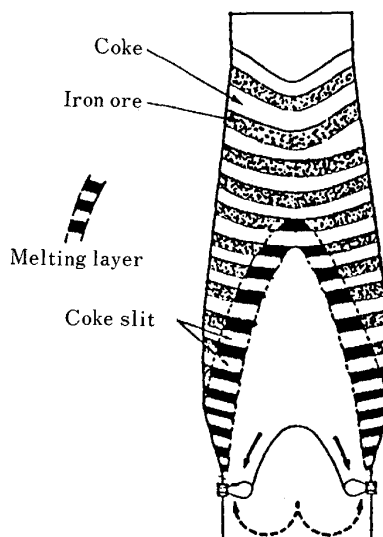


Fig. 6. Cut of blast furnace.

つはコークスの仮焼ゾーンとしての利用、もう一つは積極的なガス化ゾーンとして利用する方法である。前者の仮焼ゾーンとしての利用は、コークスの温度上昇による強度増大と酸化反応による損耗による強度低下との競合となる。コークス損耗のパターンが強度低下の程度を主として決めよう。すなわち多孔質コークスでは内部も細孔を通して外表面と同様損耗し、コークス塊全体の強度低下、粉化をもたらす。一方、細孔のない緻密なコークスでは外表面のみの損耗がおこり、コークス塊全体の強度は仮焼温度の上昇とともに増大する。上述の成型コークスであれば極めて高密度高強度で異方性組織が発達しているので、強度低下はないと期待できる。つまり出発コークスの寸法を十分大きくしておけば、反応性は問題でなくなる。本研究の成型コークスは、この意味で理想的である。

ガス化ゾーンとしての利用は、出鉄量を犠牲にして生成高炉ガスの高カロリー化することを目的とする。成型コークスの外皮ガス化に加えて、ガス化しやすいチャーをコークスあるいは鉄鉱石に混在させて積極的にガス化し、生成ガスのエネルギー (付加価値) を高める。極めてガス化反応性の高いチャーであれば、高炉のより上部の他のコークス鉄鉱石が初期の形状を維持している状態で完全にガス化消滅してしまうので、微粉化による圧損失増大は大きくないと予想できる。

こうして高炉から排出される高カロリーガスは、ガス発電により大量の電力供給が可能となる。もちろん、合成ガスとして化学原料とすることも可能になる。日米の協同により大規模なガス化発電パイロットプラントの運転が始められている³²⁾。ここで高炉をガス化炉と考えれば、発電所建設費も大幅に節減できよう。

12. 大量タールの高度利用

ここで提案した炭化法により生成するタールは、1億tの銑鉄に対して数千万tに達する。これは我が国の石油消費量の15%にも達する。必然的に化学原料に加えて、液体燃料としての利用を発想しなければならない。芳香族化合物を主体とする液体燃料は高深度の水素化精製が必要であるが、ここで副生するピッチは高級炭素材メソフェーズピッチの原料として最適である。芳香族化学原料の大量供給ももちろん可能である。精製ピッチからメソフェーズピッチを経て調製される高強度炭素繊維は鉄鋼とその長所を補完し合って新しい材料体系を形成しよう。

13. 結 語

発展目標を失った産業はいずれ発展途上国に移転されて、工業先進国から消えていくのは歴史の数えるところである。鉄鋼産業は2000年を超える古い産業であるが、人類の要求を満たしながら今日に至るまで、留まることなく発展し続けてきた。常に明日になにができるかを根本的に追求して今日に至ったというべきである。筆者らには今日の鉄鋼生産には依然として飛躍すべき課題が少なくないと思えるので、明日へ大胆な飛躍の追求により、新しい産業形態が拓けると確信している。コークス製造も鉄鋼産業のそうした基本課題のひとつであり、我が国にとどまらず、人類に対して巨大な資源エネルギー材料の供給を確保する有力なアプローチのひとつである。本説での提案は研究室での小規模な実験の段階である。多方面に渡る多種の研究の必要なことは言をまたないが、コークスを考える明日に向けての発想の一助となれば幸いである。

本論文の一部は新日本製鉄株式会社の奥原捷見氏に終始ご教示をいただいた。日本鉄鋼協会特定基礎研究会“石炭の炭化反応機構部会”および“コークス製造のための乾留制御部会”での討論から少なからぬ御示唆を頂戴した。併せて謝意を表する。

文 献

- 1) 古沢健一: 化学工学, **50** (1986), p. 152
- 2) J. H. SHINN: Fuel, **63** (1984), p. 1187
- 3) I. MOCHIDA, Y. KORAI, H. FUJITSU, K. TAKESHITA,

- Y. KOMATSUBARA and K. KOBAYASHI: Fuel, **60** (1981), p. 1083
- 4) I. MOCHIDA: Inter. Conf. on Coal Sci., Dusseldorf (1981), p. 580
- 5) I. MOCHIDA, A. TAKARABE and K. TAKESHITA: Fuel, **58** (1979), p. 17
- 6) H. MARSH and B. MENENDEZ: Introduction to Carbon Science, ed. by H. MARSH (1989), p. 52 [Butterworth]
- 7) 持田 勲, 安藤 隆: 燃料協会誌, **58** (1979), p. 321
- 8) 飯野 雅, 熊谷 淳, 伊藤 攻: 燃料協会誌, **64** (1985), p. 210
- 9) 三浦孝一, 前 一広, 橋本健二: 燃料協会誌, **69** (1990), p. 721
- 10) 西 徹: 燃料協会誌, **58** (1979), p. 926
- 11) 持田 勲, 光来要三, 本島直樹: 燃料協会第85回コークス特別会要旨集 (1988), p. 6
- 12) 西岡邦彦, 吉田周平, 播木道春: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 358
- 13) 光来要三: 石炭の炭化反応部会報告書 (日本鉄鋼協会編) (1989), p. 152
- 14) M. KAKUTA, H. TANAKA, J. SATO and K. NOGUCHI: Carbon, **19** (1981), p. 347
- 15) 持田 勲, 長山勝博, 光来要三, 藤津 博: コークスサーキュラー, **33** (1984), p. 99
- 16) 西岡邦彦, 吉田周平: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 343
- 17) 西岡邦彦, 井上恵三, 三浦 潔: 燃料協会誌, **68** (1989), p. 138
- 18) W. ROHDE, D. HABERMEHL and K. G. BECK: Ironmaking Proc., **45** (1986), p. 113
- 19) R. BECKMAN, H. BONNEKAP and G. WINZER: Ironmaking Proc., **45** (1986), p. 119
- 20) 露口亨夫, 高橋公道: 燃料協会誌, **67** (1988), p. 676
- 21) 奥原捷見: 炭素原料の有効利用 (CPC 研究会編) (1983), p. 105
- 22) 持田 勲, 光来要三, 本島直樹: 燃料協会第83回コークス特別会要旨集 (1987), p. 29
- 23) 持田 勲, 光来要三, 田崎雅之: 燃料協会第82回コークス特別会要旨集 (1987), p. 9
- 24) I. MOCHIDA, N. MOTOSHIMA and Y. KORAI: Fuel, **69** (1990), p. 780
- 25) I. MOCHIDA, N. MOTOSHIMA, Y. KORAI and H. NAKAGAWARA: Fuel, **69** (1990), p. 784
- 26) I. MOCHIDA, R. SAKATA and K. SAKANISHI: Fuel Proc. Tech., 印刷中
- 27) I. MOCHIDA, T. SHIMOHARA, Y. KORAI, H. FUJITSU and K. TAKESHITA: Fuel, **62** (1983), p. 659
- 28) J. W. LARSEN: Japan-US Seminar on Chemistry of Coal Liquefaction, Salt Lake City, Extended Abst. (1982), p. 35
- 29) 持田 勲, 下原孝章, 光来要三, 藤津 博, 竹下健次郎: 燃料協会誌, **62** (1983), p. 246
- 30) 伊藤博徳, 大内公耳: 燃料協会誌, **57** (1979), p. 158
- 31) 美浦義明, 奥原捷見: 燃料協会誌, **61** (1982), p. 169
- 32) 上田雅美, 藤原万喜夫: 燃料協会誌, **67** (1988), p. 961