

論 文

UDC 662.749.2 : 628.5 : 669.046.545.2 : 662.933 : 66.022.3 : 66.074.32

高温処理および酸浸出処理によるコークス中のりん,
その他の不純物の除去*金子恭二郎**・前田 正史**・佐野 信雄***
大塚 一**・松下 幸雄***Removal of Phosphorus and Other Impurities from Cokes by
Heating and LeachingKyojiro KANEKO, Masafumi MAEDA, Nobuo SANO
Hajime OHTSUKA, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

One of the means to produce low phosphorus stainless steel is the removal of phosphorus from ferrochromium, which is its main source into the steels. In view of the fact that 70% of phosphorus in ferrochromium comes from cokes used as the reducing agent, the technical possibility to remove phosphorus and other impurities from various cokes has been studied in the present work by heating at elevated temperatures under argon at atmospheric and reduced pressures and followed by leaching into various acid solutions.

It was found that as the temperature was raised, phosphorus, sulfur, and nitrogen originally incorporated in coke matrix were gradually eliminated, following the initial decomposition of those included in inorganic minerals. At the same time, aluminum, calcium, and iron were removed as metallic vapor, silicon remaining in cokes as silicon carbide to the last.

Acid solutions dissolved only inorganic phosphorus and sulfur.

1. 緒 言

最近、焼結工程で発生する NO_x の問題を解決するために始められたコークス高純化の研究は高温処理の方向でその成果が報告されている^{1)~5)}。これらのなかで吉永ら⁴⁾はコークスを 1200~2200°C で高温処理した結果、窒素が低濃度まで減少すると同時に、灰分および硫黄なども同様に低減することを報告している。しかし、これらの著者たちはいずれもコークス中のりんの挙動については述べていない。

一方、高純度特殊金属の製造の現工程を顧みたととき、還元剤として使用するコークスの高純化によつて得られる利点は大きいと考えられる。たとえば、窒素、硫黄、りんなどの不純物を極低濃度まで除去することにより、その材質が著しく向上することが判明しているステンレス鋼の場合、その原料である高炭フェロクロム中のりん

は約 70% がコークスに由来する。この場合、もしコークス中のりんが予備処理によつて容易に低濃度まで除去できれば、以後の工程でのりん対策は非常に容易になるか、あるいは、まったく必要となくなる可能性も生じる。同様に、コークスの予備処理によつて窒素、硫黄なども同時に除去できれば、さらにコークス高純化の利点は大きくなる。

この観点に立ち、すでに片山⁶⁾は高温下のコークス中のりんの除去の可能性について減圧下で実験を行ない、コークス中りんの約 50% が除去されるとの知見を得ている。

著者らはコークス高純化のための基礎研究として、コークスの高温処理および酸性水溶液浸出処理を行なつたので、その結果をここに報告する。なお実験条件は高温処理の場合、アルゴン雰囲気 1 気圧および減圧下 (約 10^{-2} torr), 1300~2000°C で、また酸処理の場合、塩

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 7 月 7 日受付 (Received July 7, 1978)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

酸, 硝酸, 硫酸の水溶液, 60°C であり, それぞれコークス中の各元素の挙動を調査した.

2. 実験方法

高温処理には高周波誘導加熱装置を用いた. 石英反応管 (内径 5 cm) 内に挿入した内径 1.5 cm, 深さ 4.0 cm のグラファイトるつぼ中に 1.41~2.0 mm に整粒したコークス試料を 2 g 加えた. 1 気圧下アルゴン雰囲気中の実験では約 0.5 l/min の Ar を流した. 所定温度到達までの時間は 1 気圧下の実験では 4~15 min 減圧下のときは 50 min であった. 測温は二色高温計を使用した. るつぼ中のコークス表面ではるつぼ壁の近傍と中心部で温度差が生じたので, 中心部をコークス温度とした. 浸出処理実験は 60°C にした恒温槽中に内径 3.5

cm の密閉ガラス反応管を浸し, ガラス管内に 0.074~2.00 mm に整粒したコークス 1 g と酸水溶液 20 ml を入れ, Ar を少量通した. 浸出処理後, コークスをロ紙を用いて洗浄し, 乾燥後秤量して分析に供した.

コークス中各元素の分析は JIS M 8813 および 8815 に準じて行ない, 粉末ブリケット法蛍光 X 線分析の検量線を作成し, 以後は後者の方法によつた. しかし, 窒素はセミマイクロケルダールガス化法および微量のりんはモリブデン青吸光光度法によつた.

3. 実験結果および考察

3.1 コークス中の不純物の分布

実験に供した 4 種類の製鉄用コークスの分析成分を Table 1 に示す. 各コークスの産地はビッグベンはおー

Table 1. Compositions of cokes used for the experiments (%).

Coke	P	N	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Ash	H ₂ O
Big Ben	0.059	1.84	0.63	8.10	3.91	0.42	0.38	13.4	3.60
Yu-toku	0.062	1.44	0.38	7.38	3.81	0.80	0.45	13.7	0.71
Indian ridge	0.045	1.23	0.75	6.73	4.00	—	—	14.1	1.36
B-Coke (mixed with oil coke)	0.037	0.70	1.03	6.56	4.30	—	—	12.9	0.26

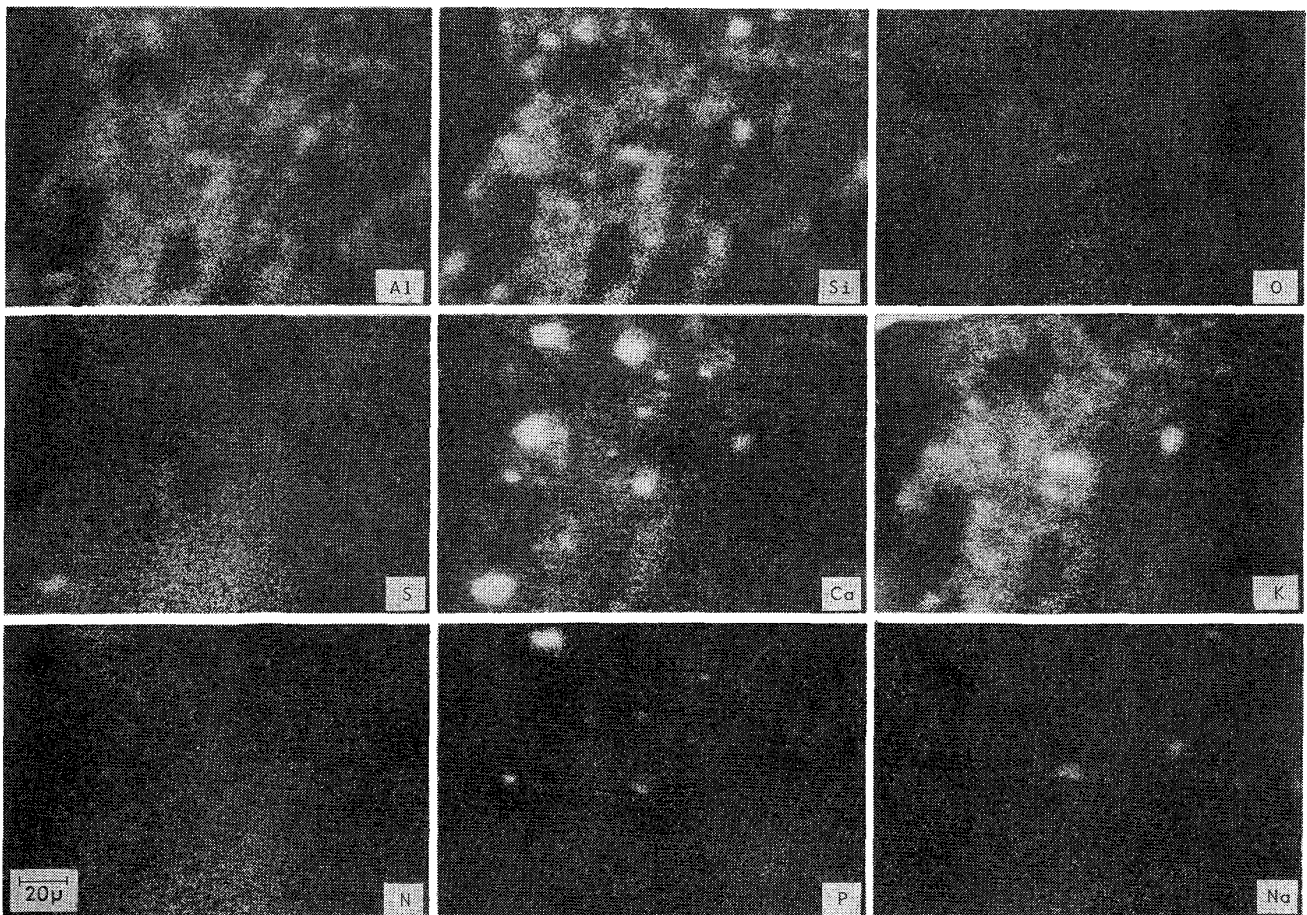


Photo. 1. X-ray images of Big Ben coke before heat treatment.

オーストラリア，夕特は北海道（夕張），インディアンリッジは北アメリカ，Bコークスは石炭コークスと石油コークスの配合コークスである．コークス中の不純物の分布をEPMAで調べた結果，ビッグベン，インディアンリッジおよびBコークスはカルシウムとりんとの分布については類似のX線パターンを示したが，夕特コークスのみいくらか異なつた分布をしていることがわかつた．ビッグベンコークスの特性X線像を示したPhoto. 1中のりん，カルシウムの分布に注意すると，りんはカルシウムと共存しており，無機化合物のりん酸カルシウムとして存在している⁷⁾ことを示唆している．一方，Photo. 2の夕特コークス中のりんの分布を見ると，マトリックス中に分布し，必ずしも無機化合物ではないように思われる．石炭中に有機りんが存在することは明確には証明されていないが⁸⁾，コークスのりん分析のための灰化過程で約

5～12%のりんが揮散するという報告⁹⁾もあり，有機りんが存在する可能性は大きい．硫黄は根源植物に由来し石炭質と化合して均一に分布する有機硫黄と，外部から混入した無機質おもに黄鉄鉱硫黄と硫酸塩硫黄の無機硫黄からなる⁹⁾といわれ，Photo. 1および2では，カルシウムと共存した無機硫黄とマトリックスに分布した有機硫黄が見られる．また窒素はコークス中ではピリジン，ピロール，カルバゾール，インドールなどの化合物として含まれ，炭素と原子的に結合しており¹⁰⁾，Photo. 1および2においてマトリックスに均一に分布している．灰分成分のシリコン，アルミニウム，カルシウムは外部から混入した無機質であり脈石状に分布している．

3.2 高温処理による不純物の除去

Fig. 1はビッグベンおよび夕特の両コークスをAr 1 atm下の各温度で処理したときのコークス中のりんの減

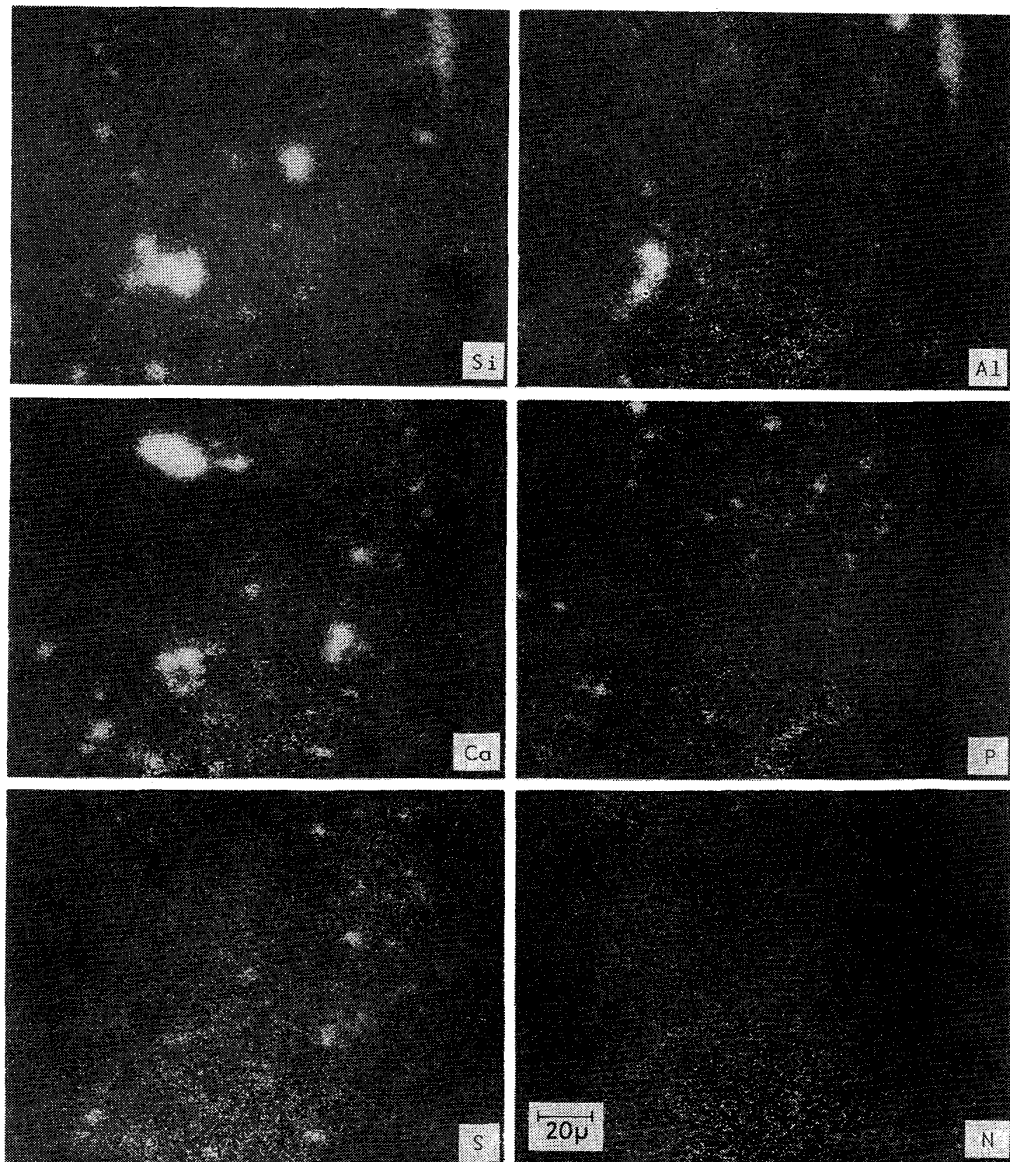


Photo. 2. X-ray images of Yu-toku coke before heat treatment.

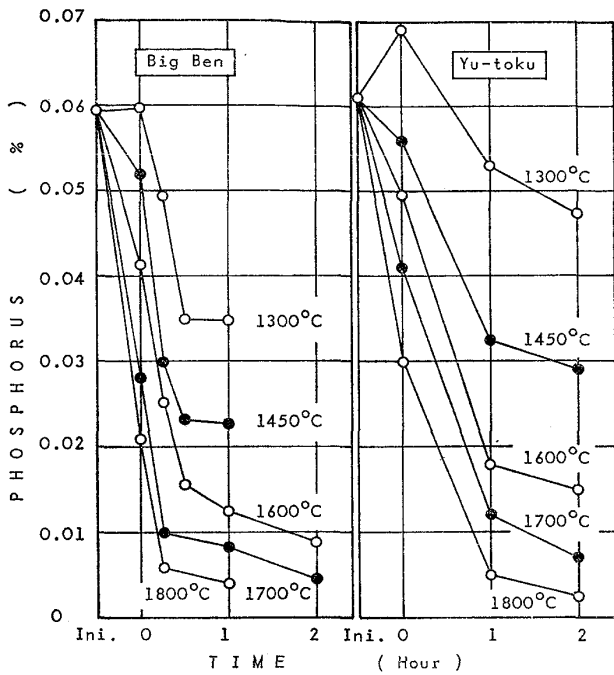


Fig. 1. Dephosphorization of cokes at various temperatures under 1 atm argon flow.

少を各時間について追跡した結果である。ビッグベン中のりんは 1300°C で 40% 程度除去され、温度の上昇とともに脱りんが促進され 1600°C 以上で 0.01% 以下に下がっている。一方、夕特炭コークス中のりんをビッグベンの脱りんと同一温度で比較した場合、1700°C までではかなり脱りんされにくく、りんレベルはより高くな

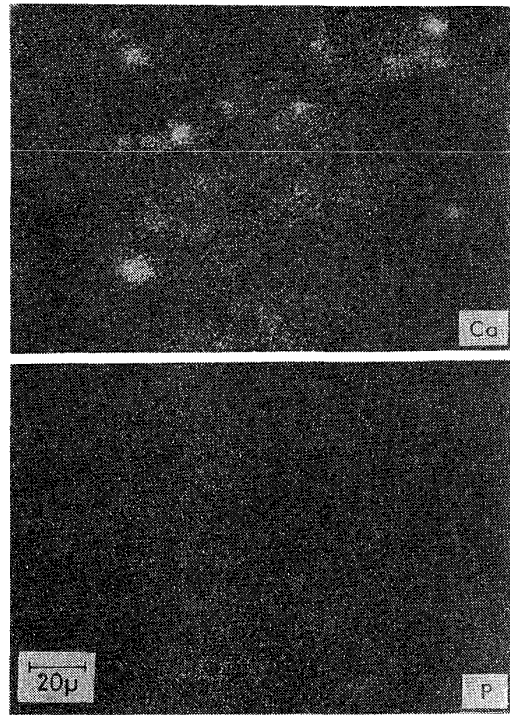


Photo. 3. X-ray images of Big Ben coke heat-treated at 1500°C for 1 hour.

つているが、高温になるにしたがつてビッグベン中のりんレベルに近づき、1800°C で同一レベルまで脱りんされている。この脱りん挙動のちがいを 1500°C で 1h 熱処理した両コークスのりん分布を示したPhoto.3(ビッグベン) および Photo. 4(夕特) によつて見ると、いず

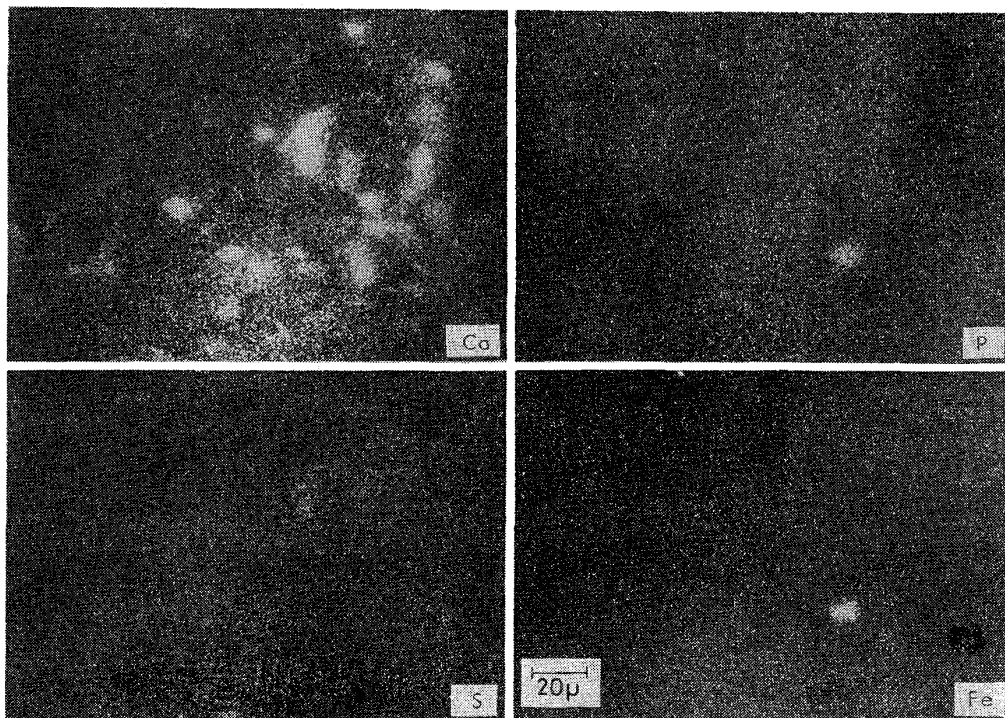


Photo. 4. X-ray images of Yu-toku coke heat-treated at 1500°C for 1 hour.

れのコークスともカルシウムと共存する無機りんが消失し、マトリックス中あるいは還元された鉄に吸収されたりんが残存している。Photo.1 および 2 で見たように、ビッグベン炭は地質年代的には夕特炭よりも古く、石炭の無機化が進行しているため、石炭中のりんも無機化合物のりん酸塩に転化し、高温処理により、りん蒸気として容易に還元除去されるものと考えられる。

Fig. 2 は 4 種類のコークスを 1300 および 1500°C の減圧下 (10^{-2} torr) で脱りんした結果である。同図には夕特およびビッグベンの 1 atm 下、1500°C、1 h の処理結果も示した。各コークスとも脱りんは 30 min から 1 h で終了し、インデアンリッジ、ビッグベン、B コークス、夕特の順で脱りんされやすい。1 atm 下の脱りん挙動と比較すれば、各コークスとも減圧下の方が脱りんされている。これは当然のことながら 1 気圧下よりも減圧下の方が気相中のりんの物質移動速度が大きいことによるが、後述 (Fig. 7) するように 1500°C、減圧下 (10^{-2} torr) では鉄が気相中に蒸発除去されるため ($P_{Fe} \approx 10^{-2}$ torr at 1500°C), りんは Photo. 4 に示されたようにはコークス中の鉄に吸収されることがないことも重要な要因と考えられる。

Fig. 3 はビッグベンコークスの 1 気圧下および減圧下の各温度における脱硫結果である。その他のコークスについても減圧による脱硫効果は見られず、温度の上昇に

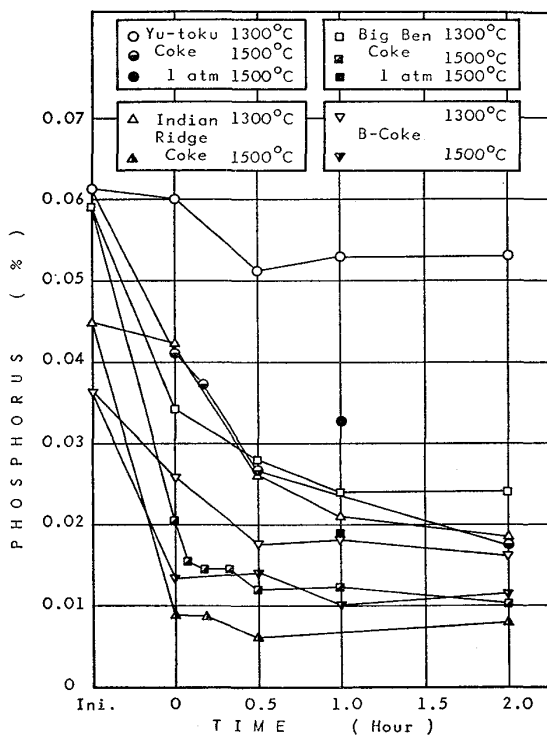


Fig. 2. Dephosphorization of various cokes heated under 1 atm argon flow and 10^{-2} torr.

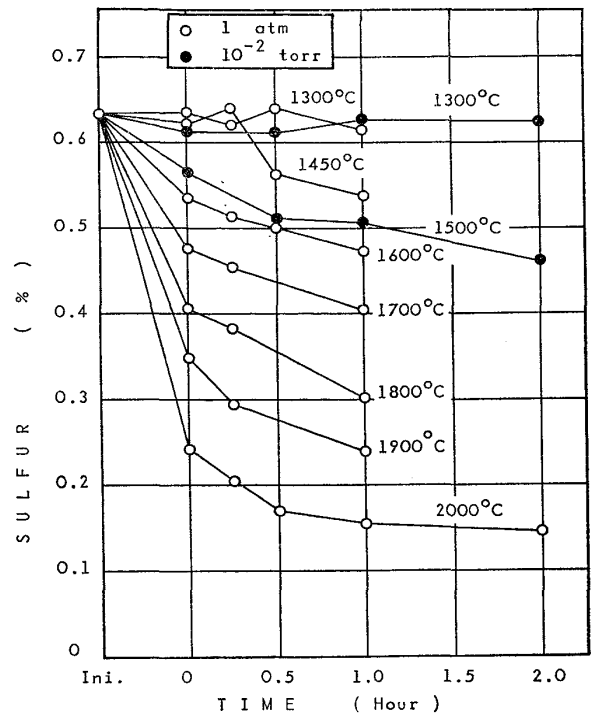


Fig. 3. Desulfurization of Big Ben coke heated under 1 atm argon flow and 10^{-2} torr.

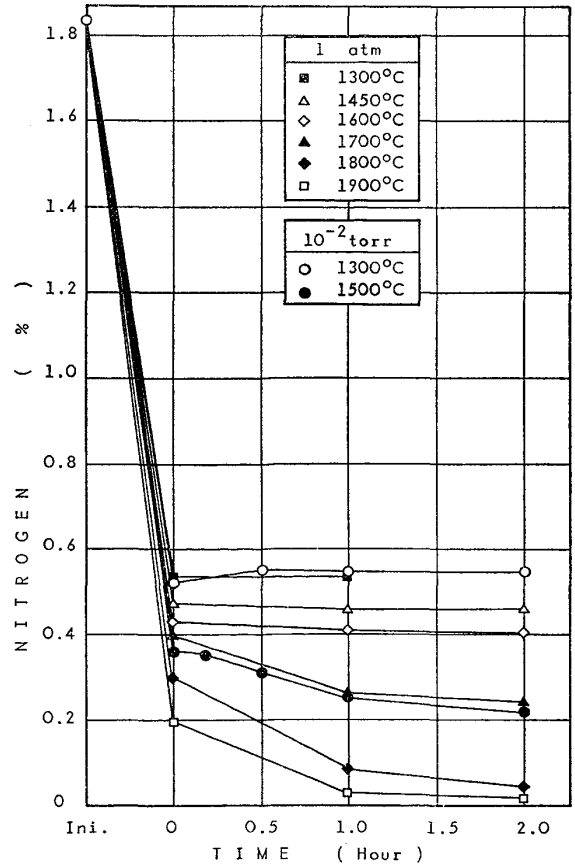


Fig. 4. Denitrogenization of Big Ben coke heated under 1 atm argon flow and 10^{-2} torr.

伴って脱硫が進行しているが、1900~2000°Cでも0.15%程度の硫黄が残留した。これを吉永ら⁴⁾の結果と比較すると、各温度ごとの脱硫率はほぼ一致している。

Fig. 4はビッグベンコークスを1 atm および減圧下で脱窒した結果である。ビッグベンは減圧下の場合が1 atm 下よりもよく脱窒されているが、しかし、夕特コークスでは減圧による脱窒の相違がない結果が得られた。ビッグベンコークスは1300~1600°Cでは所定の温度到達時にほとんど脱窒が終了するが、1700°C以上では脱窒はわずかながら時間とともに進行している。これらの結果を1 atm 下、タンマン炉中で脱窒した鈴木ら³⁾の結果と比較すると、彼らの初期窒素濃度が0.94%でビッグベンコークスと異なるにもかかわらず、各温度における残留窒素濃度がほぼ一致している。

Fig. 5は4種類の各コークスの減圧下、1300 および1500°Cの脱窒結果である。この場合、夕特コークスを除いた各コークスの脱窒挙動は初期窒素濃度に関係なくほとんど一致し、夕特コークスに比較して脱窒が進行している。前述したように、コークス中の窒素は有機化合物として存在し、また夕特炭は他の3種類の石炭に比較

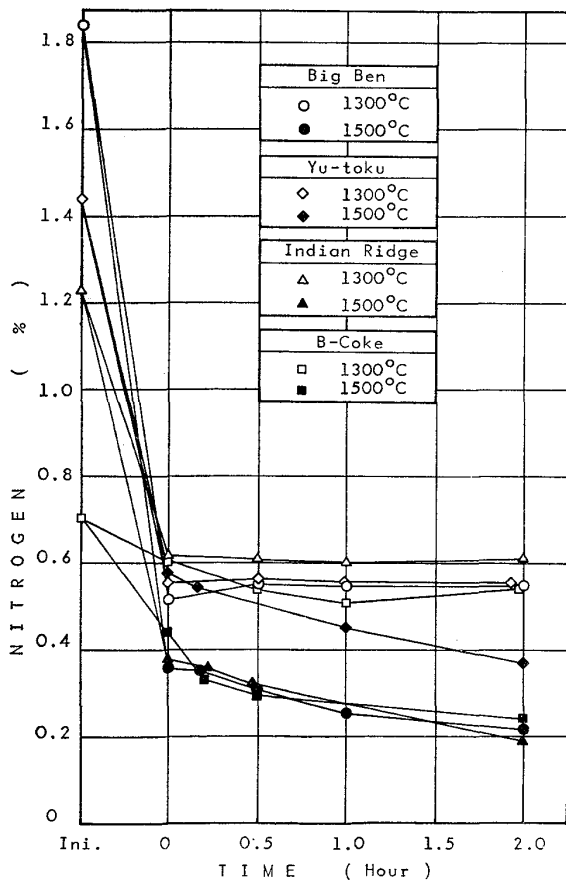


Fig. 5. Denitrogenization of various cokes heated under 10^{-2} torr.

して地質年代的に新しいため無機化が遅れていると考えられる。コークスの高温処理は、後述するように (Fig 9), コークスの無機化 (グラファイト化) を進行させるが、夕特コークスが脱窒されにくい理由は、コークス・マトリックス中で無機化していないりんおよび硫黄が高温処理後も残留するのと同様に、夕特コークスの強固な有機結合のためと考えられる。

Fig. 6は1 atm 下、1 h 熱処理したビッグベンコークスの重量損失、および各コークスの1 atm 下、1 h 処理したときのコークスの残留灰分をそれぞれ示している。4種類のコークスの1600°C, 1 hの熱処理の結果はBコークス: 13.2%, 夕特: 14.7%, インデアンリッジ: 15.6%, ビッグベン: 14.9% となつてBコークス以外はほぼ同一であつた。しかし、処理温度を上げるにしたがつてビッグベン、インデアンリッジ、夕特、Bコークスの順番で重量損失は小さくなつた。減圧下の重量損失を1 atm 下と比較すると、1500°Cでは1800°C程度に相当して減量した。これらの結果を木村ら¹¹⁾のタンマン炉中の実験と比較すると、彼らは1700°C, 3 hで夕張炭、鋳物用、製鉄用の各コークスが14.0~16.4%重量損失すると報告しており、本実験とはほぼ一致している。しかし彼らは同時にイットマン炭コークスの重量損失が上記の3種類のものよりいくらか少なく、やや異なる

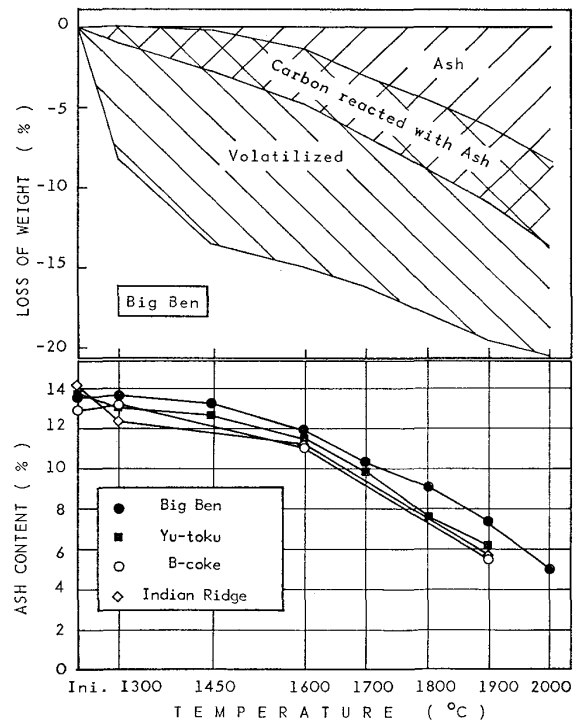


Fig. 6. Loss of weight of Big Ben coke heated for 1 hour under 1 atm argon flow and decrease in ash contents of various cokes heated under 1 atm argon flow for 1 hour.

つた重量損失挙動をしていると述べ、その理由として、
 イットマン炭の石炭化度の進行と、それにもなう熱的に安定なカーボン構造の生成を推察している。しかし、
 本実験の結果は逆に重量損失はビッグベン、インデア
 リッジ、夕特炭の順に少なくなり、重量損失は地質年代
 的な古さだけでない他の未知の因子にも影響される可
 能性を示している。

また、重量損失については、揮発成分の占める割合は
 大きく、1600°C 以上でも7.5~10%の重量減を引き起
 こしている。揮発成分として考えられる物質は、灰分還
 元のために使用した炭素量のなかに含まれていないアル
 カリ金属酸化物還元のための炭素量 (~1%)、脱窒素量
 (~1.4%)、脱硫黄量 (~0.3%) などがあるが、メタン
 および重炭化水素のコークスからの分解にもとづく揮
 発⁹⁾ も大きな部分を占めると考えられる。

各コークスの 1 atm 下、1 h 処理したときのコークス
 中の残留灰分は、処理温度が 2 h でも 1 h の量とほとん
 ど変わらず、また木村ら¹¹⁾ は 3 h に保持しても変化しな
 かつたことを報告しており、脱灰反応は 1 h でほぼ終了
 していると考えられる。各コークスの処理温度による灰
 分量の変化は B コークスが 1300~1600°C で他のコ
 ークスに比較してやや大きく減少しているほかは、ほぼ同
 一の軌跡で高温になるにしたがつて減少している。

Fig. 7 はビッグベンのアルゴン気流中 1 h 熱処理後の
 灰分中の成分のうち、シリコン、アルミニウム、カルシ

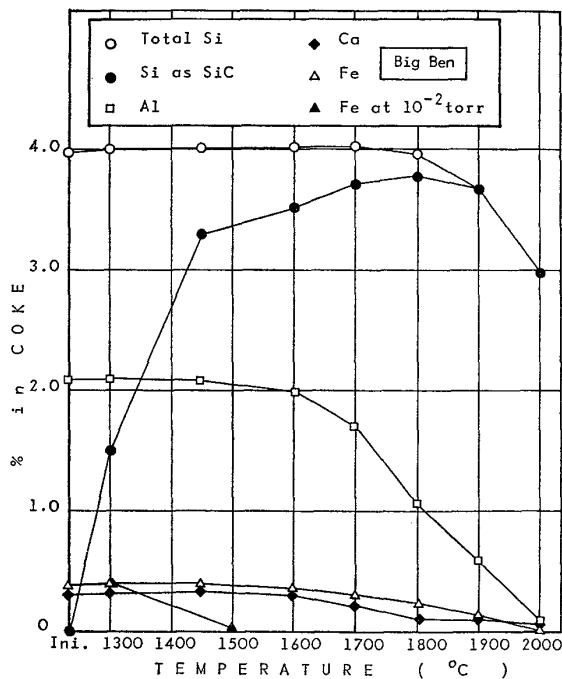


Fig. 7. Ash components of Big Ben coke heated under 1 atm argon flow for 1 hour.

ウムおよび鉄について分析した結果であり、減圧下の鉄
 についても示してある。各元素の濃度は蒸発除去による
 重量損失を考慮して初期重量に対する重量%とした。各
 元素の変化は、シリコン、アルミニウム、カルシウム、
 鉄とも 1600°C の温度までほとんどそのまま残留して
 おり (1 atm)、この温度領域での灰分減少は Photo. 1
 で見られたアルカリ金属の蒸発除去によるものと考えら
 れる。しかし処理温度が 1700°C 以上では、アルミニ
 ウム、カルシウムおよび鉄が減少し始める。一方、シリ
 コンはコークスと反応して酸化物から炭化物になり、1900
 °C 以上ではじめてコークスから除去され始め、このた
 めに炭化けい素は高温での灰分中の主要な成分になつて
 いる。

以上のコークス中灰分の脱灰挙動を熱力学データ<sup>12)~
 14)</sup>と比較しながら考察する。Fig. 8 はカルシウム、シリ
 コンおよびアルミニウムの各酸化物について一酸化炭素分
 圧を 10⁻⁵ atm として、グラファイト共存下で平衡する

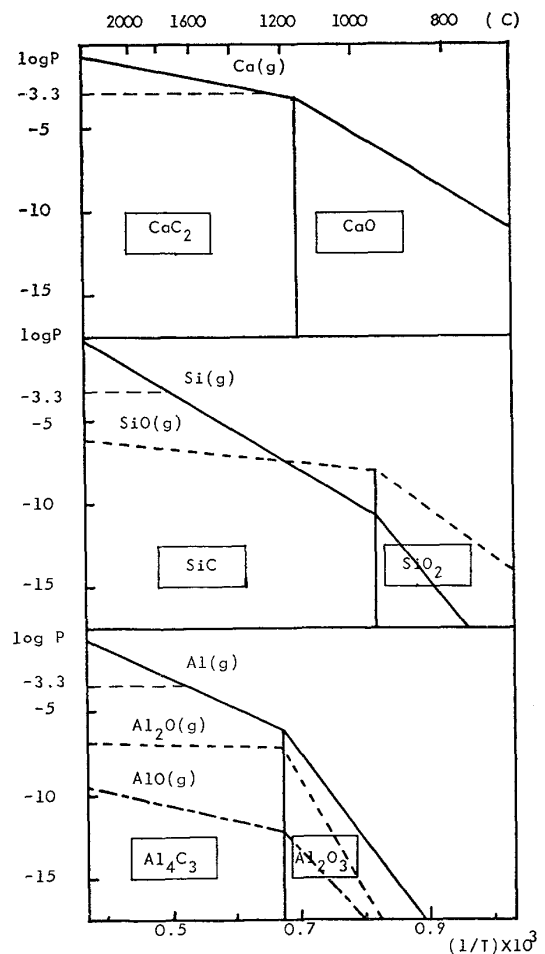
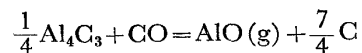
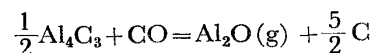
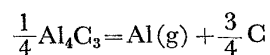
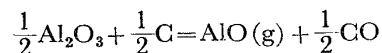
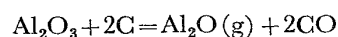
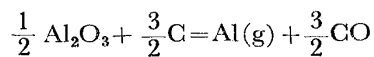
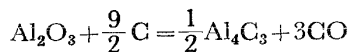


Fig. 8. Vapor pressures of various gaseous species equilibrated with metallic oxides and carbides coexisting with carbon and carbon mono-oxide ($p_{CO} = 10^{-5}$ atm).

炭化物および気相中化合物の蒸気圧を温度の関数として示したものである。例えば、アルミニウム化合物の場合はずぎの反応が示されている。



同図によれば実験温度領域 (1300°C 以上) では炭化物が安定な固相であり、各金属は炭化物の分解による金属蒸気の蒸発によつて除去される。また同結果を Fig. 7 の各元素の挙動と比較すると、元素が除去し始める温度はシリコンは~1800°C、アルミニウムは~1650°C、カルシウムは~1650°C であり、これらの温度の金属の蒸気圧を Fig. 8 から読み取れば、シリコン、アルミニウムともに~10^{-3.3} atm になりカルシウムも近い値を示すことから、蒸発除去は金属の種によらずこの程度の蒸気圧を持つようになると活発になると考えられる。また、一酸化炭素分圧 10⁻⁵ atm は考慮している温度ではその源である酸化物がほぼ消失していると考えられること、さらにこの場合に重要な炭化物の分解蒸気圧は P_{CO} に依存しないことから、最も実際の圧力として選んだ。鉄の挙動はすでに述べたように、比較的低温から還元されて金属としてコークス中に残留するが、鉄の蒸気圧が前述した~10^{-3.3} atm を示す 1700°C 以上で蒸発除去され始めている。また Fig. 7 では鉄が減圧下、1500°C でほとんど除去されていることも、低温で鉄が金属として残留していることを示している。

Fig. 9 は各温度で 1 h 処理したビッグベンコークスの X 線回折結果である。熱処理前のコークスに現われた 2θ=26.6° の回折はコークス中のシリカの (101) 面のものであるが、この回折線は 1300°C の処理によつて消え、シリカが炭化物に変化し始めること (Fig. 7) と対応している。回折強度は温度上昇とともに強く鋭く変化していくが、回折角度はほぼ 26° から変化していない。これはコークスカーボンの C 軸方向の結晶子の大きさが温度上昇にもなつて成長していく反面、C 軸方向の間隔距離が 3.43 Å (天然グラファイト: 3.35 Å) とほとんど一定であることを示している。本多ら¹⁵⁾および木村

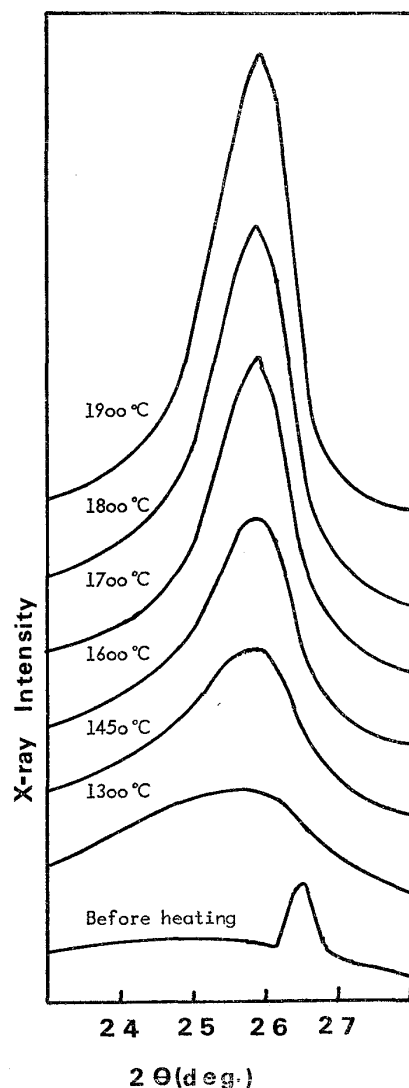


Fig. 9. Profile of the line (002) diffraction for Big Ben coke heated for 1 hour at each temperature (Cu Kα, 30 kV, 25 mA).

ら¹¹⁾によれば、コークスカーボンの結晶の成長は 1500~2000°C 付近から急激に増大する。しかし、彼らは 2000°C 程度の温度領域でも、まだグラファイト化の中間段階にあると報告している。ビッグベンコークスの場合にも、前述したコークス中の不純物の挙動に見られたように、カーボンは温度上昇にもなつて不純物との有機的な結合を漸次破壊して無機物に変化した。しかし、有機的に結合している不純物も残り、完全なグラファイト化の中間段階にあることを示している。

3.3 酸浸出処理によるりんおよび硫黄の除去

Fig. 10 は酸浸出処理による脱りんの結果である。a) 図はビッグベンおよび夕特コークスを各時間ごとに硝酸処理した結果であるが、6 h 以後では脱りんは終了し、ビッグベンでは 60% 脱りん率が得られている。硝

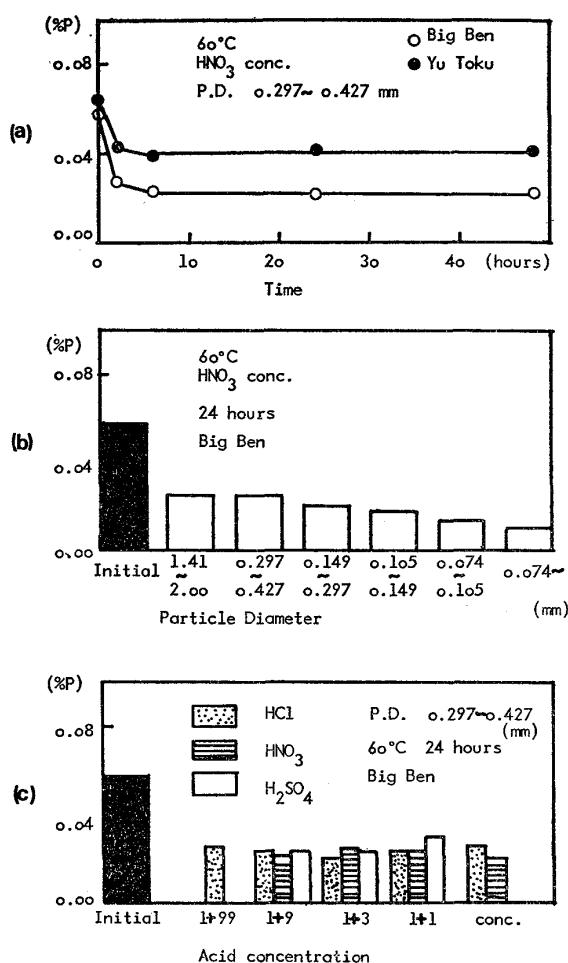


Fig. 10. Dephosphorization behaviors of cokes in different kinds of acids, a) Big Ben and Yu-toku cokes treated by nitric acid with time, b) effect of particle size on dephosphorization of Big Ben coke treated by nitric acid for 24 hours, and c) comparison among various treatments of Big Ben coke using hydrochloric, nitric and sulfuric acids for 24 hours.

酸で 24 h 処理したときのビッグベンコークスの特性 X 線像は Photo. 1 の処理前コークスと比較して, カルシウムと共存するりんが脱りんされ, マトリックス中のりんのみ残されていることを示した. このことから酸浸出処理によつて除去されるりんは無機化合物のりんであると推定され, 高温処理の場合と同様に, ビッグベンと比較して夕特コークス中の脱りんがあまり進行しないことと一致している. b) 図はビッグベンコークスの脱りんの粒度依存性を調べた結果である. 粒径が小さくなるにしたがつて脱りん率が上昇することが示されている. c) 図は塩酸, 硝酸, 硫酸の濃度変化によるビッグベンコークスの脱りんを比較したものである. 脱りんが使用した酸の種類と濃度によらないことを示している.

コークス中の硫黄については酸の種類および処理時間によらずにビッグベンでは初期値 0.63% から 0.52% 程度に, 夕特では 0.38 から 0.35% 程度に脱硫された. 西ドイツ工業規格 (DIN 51724: 固体燃料試験, 硫黄の定量) によれば, コークスを 0.06 mm 以下に粉碎し, 塩酸あるいは硝酸で処理して浸出した硫黄を無機硫黄とし, 有機硫黄は全硫黄と無機硫黄の差とするとされている. 本実験の結果を同規格によつて計算すればビッグベン中の無機硫黄は 17%, 夕特コークスでは 8% ほど存在することになり, Photo. 1 および 2 で示された硫黄の分布と一致した傾向を示している.

4. 結 論

- 1) コークス中の不純物のなかで, 無機化合物として存在するりんおよび硫黄は 1300°C の高温処理あるいは酸浸出処理によつて除去可能である.
- 2) 灰分成分は高温処理によつて還元されて蒸発除去されるが, けい素は炭化物になりコークス中に残る.
- 3) コークスを高温処理すれば温度の上昇とともにコークスの無機化が進行し, 有機的に結合しているりん, 硫黄, 窒素も除去され始めるが, 1500°C~2000°C ではコークスは無機化の中間段階に留まり, 若干の有機的不純物もコークス中に残留する.

最後に, 本研究のために適切な助言を与えられた新日本製鉄生産技術研究所, 片山裕之氏, ドイツ工業規格をご教示された川崎製鉄技術研究所, 針間矢宣一氏に感謝いたします.

文 献

- 1) 吉永真弓, 西岡邦彦, 久保敏彦: 鉄と鋼, 60 (1974), S 22
- 2) 吉永真弓, 角南好彦, 久保敏彦, 松田 佑: 鉄と鋼, 60(1974), S 23
- 3) 鈴木駿一, 安藤 遼, 吉越英之, 山岡洋次郎, 長岡清四郎: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2775
- 4) 吉永真弓, 一伊達稔, 松野二三朗, 久保敏彦: 鉄と鋼, 63(1977), S 520
- 5) 佐々木稔, 肥田行博, 榎戸恒夫, 伊藤 薫: 鉄と鋼, 64(1978), S 91
- 6) 片山裕之: 特許公報, 昭 52-105902
- 7) A. K. MOITRA, S. P. BANERJEE, and N. N. CHATTERJEE: J. and Proc. Inst. Chem., 29 (1957), p. 302
- 8) 藤森利美, 武末知義, 石川 馨: 燃料協会誌, 52 (1973), p. 108
- 9) 木村英雄, 藤井信治: 石炭化学と工業[三共出版] (1976),
- 10) 大屋正明: 化学と工業, 24(1973), p. 1497
- 11) 木村英雄, 白石 稔, 小泉啓治: コークスサーキュラー, 18(1969), p. 91

-
- 12) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS, and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (1967)
- 13) JANAF Thermochemical Tables: 2nd Ed., Ed. by D. R. STULL and H. PROPHET, Nation Bureau of Standard, Washington D.C., (1971).
- 14) Thermochemistry for Steelmaking, I and II, ed. by J. F. ELLIOTT M. GLEISER, and V. BAMAKRISHNA, Addison Wesley Pub., (1963)
- 15) H. HONDA, K. EGI, S. TOYODA, Y. SANADA, and T. FURUTA : Carbon, 1 (1964), p. 155
-