

原料炭の基礎物性部会を終えて

木村英雄*

Report of Committee on Basic Physical Properties of Coking Coal

Hideo KIMURA

1. はじめに

昭和 52 年度より新たに設立された特定基礎研究会の一つとして、本部会である原料炭の基礎物性部会が発足した。本部会の設立は、昭和 52 年当時の研究委員会重要基礎研究テーマ製錬関係検討会（委員長、荒木透氏）において、鈴木驍一同委員（日本鋼管(株)常務取締役）によつて提案され、検討された結果によるものである。

現在の製鉄法の主流を占めている大型高炉では、特に強度の高い良質なコークスを必要とするので、良質なコークス用原料炭を確保することが重要である。しかしながら、全石炭資源中に占めるコークス用原料炭の埋蔵量は 20% 程度と低いので、将来、良質な原料炭の価格高騰及び供給不足の可能性が考えられる。従つて、コークス用原料炭に比較して量的に豊富に存在する一般炭の活用は、将来の鉄鋼業にとつて原料源の分散化と供給力の安定化が期待されることになりかつコスト低減につながるようになる。

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、石炭の産炭地、銘柄などの差異によつて種々性質が異なる。すなわち、石炭は石炭化度及び石炭組織による差異によつて種々基礎的な性質、熱分解特性が異なってくる。特に、一般炭の場合、その使用量が増加するとコークス強度への影響はもちろんのこと、反応性の増加をきたすので、その改質、粘結剤の添加あるいは他の新しいコークス製造法の確立などの諸対策が必要である。

以上のようなコークス製造に関連する諸問題を解決するためには、これまでに実施されてきた製造研究をさらに一歩進めて、新たなる観点からその基礎となるコークス用原料炭や一般炭の基礎物性を解明する研究や石炭の乾留挙動とコークスの高炉炉内での反応挙動などについて基礎的知見を明らかにしておく研究が必要である。この目的を達成させるためには、より新しい観点に立つた研究を導入すること、関連する大学に研究を委託して

協力を得ることによつて、産官学協同のもとに研究活動を精力的に進めることが問題解決への近道であると考えられる。本部会設立の意義もここにあるといえよう。そしてはからずも私が部会長を拝命することになった次第である。

2. 原料炭の基礎物性部会の運営

原料炭の基礎物性部会の委員は、設立当初は大学関係 6 名、国立研究所 2 名（部会長を含む）、会社関係 20 名、合計 28 名によつて構成されていた。部会の運営をより効率的に進めるために、この中に幹事長 1 名、幹事 8 名よりなる幹事会を作つて実際の運営に当たつた。なお研究活動に直接参加した大学関係の共同研究者は 20 名に達している。

本部会の研究活動は、特定基礎研究会の特別の承認を得て 5 年間にわたつて続けられたが、昭和 55 年度からは新規テーマ 2 件の追加も行つて合計 7 件としている。従つて、大学関係 9 名、国立研究所 2 名、会社関係 20 名、合計 31 名の委員となり、幹事会も幹事長 1 名、幹事 9 名によつて運営され、共同研究者は 9 名になつている。ちなみに、この間において幹事 3 名、委員 10 名、事務局 3 名のそれぞれ新旧交代があつた。

部会の運営は検討の結果次のように行うこととした。

まず幹事会において、具体的な研究項目の検討と委託大学の選定並びに必要なに応じて事前に委託大学の先生による研究概要の説明と討論などを行う。次に部会を開催して、委託大学における研究計画の説明と討論を委員全員で行い、正式に研究テーマと内容を決定する。研究計画をより効率的に推進するために、原則として年 2 回研究報告のための部会を開催して討論を重ねる。さらに普及活動のために中間報告会と研究の総括として最終報告会を開催する。

3. 研究活動

本部会の研究活動を十分に発揮させるためには、設立

昭和 58 年 4 月 5 日受付 (Received Apr. 5, 1983)

* 本会特定基礎研究会原料炭の基礎物性部会部会長
公害資源研究所 理博 (National Research Institute for Pollution and Resources, 16-3 Onogawa Yatabe-cho Tsukuba-gun 305)

目的に合致した研究項目の決定と委託大学の選定にあるので、幹事会を中心として精力的に検討を重ねるとともに現状においてもつとも要望されている項目は何かという点についてアンケート調査を実施した。さらに委託大学における研究計画の説明を受けるとともに討論を行って、その可能性について検討した。その他、研究結果を総合して比較検討する上に必要と思われたので、研究用共通試料の選定を行い、試料調整を関係各幹事に依頼した。

以上の結果、次のような3本柱を立てて、それぞれの研究項目について代表となる幹事を決定し、部会長及び各幹事を通じて委託大学への打診を行い、最終的には部会を開催して正式に7件の研究の委託を行つた。

- 1) 石炭の基礎的物性と構造に関する研究 2件
- 2) 石炭の乾留反応に関する研究 2件
- 3) コークスの反応性と強度に関する研究 3件

この間に開催した幹事会は25回、その他4回である。部会は研究報告会を含めて9回、報告会は中間報告会1回(昭和55年)最終報告会1回(昭和57年)、計2回を開催した。なお、それぞれの研究テーマに対しては、代表となる各幹事を決定し、相互の連絡を密にするとともに、報告会における座長、報告書の査読などを担当していただくという形をとつた。

1) の石炭の基礎的物性と構造に関する研究のうち、a) 石炭還元生成物の分子量と粘結性については、北海道大学大内公耳教授に担当していただいた。

石炭の乾留機構を解明するためには、まず石炭の構造を知る必要がある。キノリン抽出および温和な水素化分解を行い、溶剤可溶物の構造解析を行つた。その結果、両方法による結果はよく一致しているが、後者は芳香環の飽和が若干ある。若い石炭ではベンゼン環が主であるが、石炭化が進むに従つて芳香環数が増加し90%Cくらいで約5環程度となる。また若い石炭ではエーテル結合が多く、アルキル炭素数は日本炭のほうが外国炭より多いので、脂肪族炭素の割合が高いなどが明らかにされた。一方熱分解反応を明らかにするために、重水素および ^{13}C 置換したフェノール樹脂を作り、これを石炭のモデル物質と考えて熱分解による発生ガスの分析を行い、炭化反応機構のモデル化を試みた。更に石炭をHMPA(hexamethylphosphoramide)-Na-t-ブタノールを用いて芳香環の還元反応を行い、還元生成物の分子量分布と流動性との関係を検討した結果、ピリジンで抽出されるような低分子量部分の多い石炭ほどギーセラ流動度が高くなること、キノリン抽出を行えば、石炭化度が類似した石炭でもこの抽出量が流動度とよく比例することから石炭を区別しうることを明らかにした。

1) のうち、b) コークス化特性よりみた原料炭のキャラクターゼーションについては、北海道大学真田雄三教授に担当していただいた。

原料炭のコークス化特性を示すパラメータを、新しい機器分析、測定法を用いて求め、コークス化特性のキャラクターゼーションを図る研究である。パラメータは、核磁気共鳴(NMR)法により得られるスピナー格子緩和時間(T_1)、電子共鳴吸収(ESR)法によるラジカル濃度(N)、高温 $^1\text{H-NMR}$ によるスペクトルの線幅($\Delta H_{1/2}$)の温度依存性、9.10-ジヒドロアントラセン(9.10-DHA)のピーク強度から求めた移行可能水素量(H^*)、またX線回折法による平均層枚数、積層構造、反射率から求められる屈折率、異方性指数および電子計算機法によりえられる化学構造パラメータなど数多く採用した。これらの諸パラメータは、原料炭のコークス化性と密接に関連する可能性があることが示された。特に、炭化初期過程における水素の挙動が注目された。すなわち、アントラセンと石炭あるいはピッチ類とを熱処理して生成した9.10-DHAの量より求めた H^* は、コークスのメソフェーズ組織と密接な関係があり、石炭の酸化、配合にも関連することを明らかにした。また石炭を熱処理して発生した水素量すなわち脱水素量、 $\Delta H_{1/2}$ の温度依存性は、ギーセラ流動度に関係すること、 T_1 および N は、ピッチの配合において有力なパラメータとなることを確認した。

2) の石炭の乾留反応に関する研究のうち、a) 石炭の乾留反応の基礎研究については、九州大学持田勲教授、竹下健次郎名誉教授に担当していただいた。

石炭を乾留した際に出現するコークスの光学的異方性組織およびこれらを制御するための粘結材との共炭化、石炭の前処理による改質などについて研究した。主なる結果は次のとおりである。石炭の乾留反応において、異方性が出現する機構は、従来からG.H. TAYLORおよび筆者によつて認められていたような軟化熔融状態において異方性球晶の生成、成長、合体を経て光学的異方性組織が形成されるということの他に、炭化前にすでに形成されていた前秩序構造が炭化によつて転換され光学的異方組織が形成されるものと考え、2つの機構があるという提案をしている。共炭化による異方性組織の制御では、デカサイクレン、ハイドロピレンなどの純粋の有機化合物、石炭系ピッチ、石油系ピッチなど各種の粘結材を用いて検討した結果、生成コークス中の光学的異方性組織を展開させることが可能であることを認めた。この際、粘結材の構造が重要で、芳香族性、水素供与性が因子となつていことを明らかにした。特に、低石炭化度炭の改質については、芳香族性のかなり高い粘結材を用いても異方性組織の出現は困難であつたが、水素供与性を有する粘結材の使用によつて、光学的異方性組織が出現しうるようになることを報告している。このような結果は、従来使用が制限されていた低石炭化度炭がコークス製造用として利用しうることを示唆していることになる。

2)のうち, b) 石炭層の乾留過程における熱物性値の測定については, 東北大学大谷茂盛教授に担当していただいた。

石炭の熱物性値はコークス炉の伝熱解析に重要な指標であるが, これまでに広い温度範囲を扱った研究が少なく, 有効熱伝導度に与える諸因子の影響についても定量的な検討がほとんどなされていないのが現状であった。この原因の一つは, 軟化点以上の温度で十分再現性のあるデータが得られなかつたことにもよる。そこで, この困難な研究に対して, まず熱伝導度に影響を与える因子について検討した結果, 温度依存性, 昇温速度, 一定温度で保持する時間, 充填密度(嵩密度)があり, これらによつて変化することを明らかにした。かくして, 石炭層の有効熱伝導度の測定法として, 比較的信頼性の高い線熱源法を連続加熱場に適用する方法が開発された。この方法による測定の結果, 300~1120Kの間で良好な再現性のあるデータが得られ, 次の実験式を得た。

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_c \exp(A(\theta - \theta_c))$$

ここで, θ_c : 低温および高温領域へ遷移する温度 (720K 前後)

λ_c : θ_c における有効熱伝導度

A : θ_c の前後の温度域における温度係数

なお, λ_c , θ_c および A の各パラメータは, 石炭の固定炭素量と関係があることが判明した。

次に, 有効熱拡散率の測定では, 定速昇温法を採用しさらに連続昇温法を開発した。測定は常温から1120Kの間で0.017~0.083 K/sの昇温条件下で行つたが, その結果によると, 石炭層の有効熱拡散率は粘結炭および非粘結炭の区別なく, ほぼ同様の傾向を示し, 低温度域でその値はほぼ一定であること, 約820Kからは固定炭素が少ないほど遷移温度経過後は急激に増加する傾向を示すことなどを認めた。

3)のコークスの反応性と強度に関する研究のうち, a) コークスの反応性に関する基礎研究については, 東京大学館充名誉教授に担当していただいた。

反応性, 強度, 灰分の異なる単味炭および配合コークスについて, 低温(1050°C)および高温(1300~1500°C)においてCO₂と高反応率まで反応させて, 反応速度の反応率依存性, 反応前後の気孔容積の変化, コークスの光学的異方性組織の選択反応性などについて検討した。その結果, 反応速度は反応率の増大とともに連続的に減少するとともにコークス組織成分の選択反応の傾向が認められた。また反応の初期段階で微細気孔が発生し, 比表面積も著しく増加すること, さらに反応が進むと, 微細気孔の成長・合体が起り, 比表面積の増加も少なくなつて反応率約30%付近で最大値に達するが, それ以後は反応に従つて逆に比表面積が減少する傾向があることが明らかにされた。特に, コークスの各組織成分の反応性を定量化するとともに, その相対的比率は, 等

方性: フジツト様: セミフジツト様: 葉片状: 粗粒モザイク: 微粒モザイク: 破片状: 不完全繊維組織=9.1:4.7:2.1:1.2:1.0:0.5:0.2であることを示している。さらにコークスはCO₂との反応によつて, ある限界反応率で自壊するが, この自壊はコークスの種類によつて異なり, 通常コークスでは体積破砕的であるのに対して, 低揮発分の成型コークスでは体積粉化的であるということを明らかにしている。

3)のうち, b) コークスの強度と破砕性に関する研究については, 東北大学八嶋三郎教授に担当していただいた。

コークスの強度を単一コークス塊の破砕というもつとも基礎的な破砕実験からマクロ的に解析した。総数2000個にも及ぶ多数のサイズの異なる球形および円柱形コークス試験片を作製し, これらの空気中における常速荷重下での圧縮破砕試験を行つた結果, 単一コークス試験片の強度 S は次の実験式で示されることを明らかにした。

$$S = KV^{-1/m} \exp(-c\phi)$$

ここで, ϕ : コークス試験片の気孔率, V : 試験片の体積, k, m, c は原料炭の揮発分あるいは反射率の関数として表示される値である。また, ドラム強度が大きくなるコークスほど, 単一コークス試験片の強度, 破砕エネルギーはもとより, ヤング率, HGI, 破砕表面エネルギーが大となり, 逆にポアソン比, Work Indexは小さくなる傾向があることを明らかにしている。

3)のうち, c) コークスの破壊機構に関する研究については, 東京工業大学木村脩七教授に担当していただいた。

コークスの強度を規定する要因をミクロ的な立場から解析するために, 顕微鏡下にビッカースの圧子を圧入しそのき裂発生臨界荷重(P^*)を測定した。また微小き裂の発生はAcoustic Emission(AE)法の適用によつて観察した。その結果, P^* はコークスの微細組織と関係があり, 微粒モザイク, 中粒モザイク, 粗粒モザイク, 繊維状, 葉片状組織の順に, 組織が大きくなるに従つて分布が鋭くなりかつ P^* が小さくなることを認めた。最大振幅分布指数(b)は微視き裂が多いほど小さくなること, ワイブル指数(a)は現状ではあまり明確な関係がないことなどを明らかにしている。

以上のように, 原料炭の基礎物性に対する新たなる視点に立つた種々の興味ある研究成果が得られた。

4. 研究成果報告会

本部会は, 幹事会および部会において逐次研究成果の検討会を実施してきたが, 昭和55年に中間報告書および昭和57年に最終報告書を取りまとめ, これらの報告書を用いて昭和55年3月18日および昭和57年11月25日にそれぞれ研究成果の発表会を開催した。いず

れも 100 名にのぼる参加者があり、総合討論の場も設けたので活発な質疑が交され、この分野の発展に貢献することができた。

中間報告会では、鈴木駿一製鉄部会長より講評をいただいた、3年間の研究成果の蓄積としてレベルの高い報告があつたが、高炉側が期待する優良なるコークスの製造技術は、理論よりも実績のほうがはるかに先行しているのが現状である。従つて、将来対策として輸入一般炭を含めたコークス製造のための基礎的知見、研究手法の諸体系をまとめていただきたいという指摘があつた。

最終報告会では、石川泰コークス部会長より講評をいただいた。それぞれの研究発表に対して懇切なるコメントがあつたが、特に長年高炉をしてコークスの製造に携つて来た立場に立つた次のような示唆に富んだ指摘があつた。

現在の室炉式コークス炉は、次の世代のコークス炉を考える場合に、さらに生産性の向上、制御性の改善を必要があり、このために炉幅の拡大、石炭の予熱などによる乾留速度の増大、塊歩留りの向上およびコントロール、数式モデルによるプロセスのシミュレーションなどが期待される。石炭の乾留挙動、コークスの反応挙動の解明は極めて重要な命題であるがまた難しい研究でもある。化学的手法に加えて、研究が意外に少ない物理的手法をも取り入れて乾留機構の全体像を把握する必要がある。高炉内でのコークスの挙動がしだいに明らかになつて来ているが、この際コークスの側に立つた検討も重要で、このためには高炉研究者が討論の場に参加する必要がある。

なお、昭和 55 年 6 月 5 日第 20 回コークス部会（和歌山）において中間報告書をもとにして成果報告を行つた。

5. お わ り に

原料炭の基礎物性部会は 5 年間の活動期間を終了して昭和 57 年に解散した。

この間、昭和 56 年には IEA に対して、我が国における鉄鋼サイドのこの方面における成果の一端として、中間報告書を送付した。また乾留過程における熱物性値の測定における成果の一つとして、新しい石炭の有効熱伝導度測定に対して化学工学協会より昭和 57 年度の論文賞を受けている。

短い期間ではあつたが、宮津隆幹事長を始め幹事、委員各位の絶大なる御努力と、委託大学の諸先生と共同研究者の御熱心なる研究努力により大きな研究成果を挙げることができた。ここに幹事、委員各位並びに共同研究者に対して厚く感謝の意を表する次第である。

なお、昭和 57 年より新たに石炭のコークス化特性部会が発足したが、今後におけるこの方面の新しい発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) 原料炭の基礎物性部会中間報告書（原料炭の基礎物性部会編）（1980年3月）[日本鉄鋼協会]
- 2) 原料炭の基礎物性部会報告書（原料炭の基礎物性部会編）（1982年11月）[日本鉄鋼協会]
- 3) 日本鉄鋼協会共同研究会コークス部会長石川泰：原料炭の基礎物性部会報告講評（私信）