

随 想

コークス製造研究の回顧と期待

竹下健次郎\*

1. はじめに

1709年、イギリスのアブラハム・ダービーがコークスによる高炉操業に成功して以来すでに275年、その間コークス製造技術のめざましい発展が今日の製鉄工業を支えてきたことは今さら多言を要するまでもない。

最近、高炉法に代わる直接製鉄法が出現し、1976年には500t/dの試験炉が新日鉄(株)の広畑製鉄所に設置され、その商業化への胎動も伝え聞くが、この方式の鍵は還元ガスの安価な供給にある。現在では石油の方が有利であつても、将来は埋蔵量の多い石炭の方が優先しよう。一方、高炉用コークスの製造には現在のところ強粘結炭が必要であるから、非粘結炭からのコークス製造技術の経済性が確立されない限り、高炉法の優位は保証されないであろう。ところで、豊富な強粘結炭に恵まれ、その単味の乾留によつても容易に高炉用コークスを製造できたイギリスやアメリカにくらべ、多種石炭の配合技術によつて優れたコークス製造を余儀なくされた日本が今や世界に冠たる製鉄王国となり得たことは、まことに皮肉であると同時に、“必要は発明の母”の格言を想起させる。

私は、実際的な技術のことはほとんど知らないが、石炭のコークス化に取り組んで15年。思いかえせば、そのスタートは昭和44年の3月であつた。たまたま川口市の資技試を訪問したとき、木村英雄課長(現、三井鉱山理事)から紹介されたBrooks and Taylorの“球晶”に関する論文に魅せられ、この研究には優秀な光学顕微鏡とその知識が必須であることを知り、帰学するや否や高橋良平教授(理学部)の扉をノックした。続いて、日鉄化学工業(株)の末次良雄氏(現、新日鉄化学常務取締役)との出会いとご示唆。さらに、俊才持田勲助教授(現、教授)の底知れぬ活力。私は良き協力者に恵まれて、コールタールピッチよりニードルコークスの展開。コークス中に展開する光学的異方性組織の分類、出現の機構、及び誘導法。高炉用コークスの特性規定。低石炭化度炭の炭化性と共炭化被修飾性の分類、などに関する一連の研究成果をあげることができた。これらの研究を進めるに当たつて、一貫して抱いていた信念は「石炭やピッチはきわめて複雑であるが、その従うところの化学原理は単純である。」「化学反応は制御できる。」このふたつであつた。私はいま、九州大学を定年退官してすでに2年余り、日に日に研究の第一線から遠ざかる今日この

頃、15年間の足跡を振りかえつていささかの愚言を呈し、執筆受託の責任を免かれたいと思う。

2. コールタールピッチよりニードルコークスの展開<sup>1)</sup>

私が前述の末次氏から「コールタールピッチからは石油ピッチからのような良質のニードルコークスを製造しにくい、その原因を研究してほしい。」という依頼を受けたのは、ちょうど例の“球晶”にとりつかれた直後であり、強烈な研究意欲に煽られた。さつそく同氏から両ピッチの恵贈をうけ、その比較分析や構造解析を行つた<sup>2)</sup>。同時に文献の蒐集と耽読を始めたが、すでに多くの研究報告があり、本田・木村・眞田氏らのいわゆる“O・N・S障害”という新知見も目に止まつた。また、ニードルコークスへの展開を阻害する因子として“キノリン不溶分(QI)”の存在と“コールタールピッチからQIを除去すればニードルコークスになる”ということも知つた。しかし私は、石油ピッチとコールタールピッチとの根本的相違点は分子構造にあると考え(もつとも、このこともすでに周知のことではあつたが)、「良質のニードルコークスを展開するためには、同一分子の中に適当な数のベンゼン環とナフテン環及び側鎖(とくにメチル基)がバランスよく存在することが必須である。」という仮説を立て、コールタールピッチといえどもそれを改質(水素化、またはアルキル化)すれば、石油ピッチに劣らぬニードルコークスを展開するであろうと考えた。さらに、異方性組織の展開を阻害するQIも改質により炭化性を改善できると考えた。そして実験してみると、水素化による改質法は予期した結果を与えたが、アルキル化の効果は全く認められなかつた<sup>3)</sup>。なおこの理由については、メチル基以外の長鎖状アルキル基は(せつかく導入しても)コークス化過程の初期段階で脱離してしまうためであると考えられる。しかも、ピッチの水素化という改質プロセスを工業的に実施することは容易ではない。他方持田氏は、“ベンゼン不溶・キノリン可溶(BI・QS)成分”が微量のベンゼン可溶分(BS)の存在で重要な役割を果たすことを見出し<sup>4)</sup>、ピッチのような複雑多様な成分に対しては成分の単純化(改質)をめざすよりも、複合成分そのものの物理的融合性ならびに化学的反応性の制御を考慮することが重要であるという、いわゆる“相性”の概念を提出して、これを見事に実証してくれた<sup>5)6)</sup>。そしてこれは、石炭のコークス化に関する研究への発火点ともなつた。つまり、いかなる石炭でも添加材と共炭化することにより、原理的には望みどおりの構造・組織を有するコークスを製造できるという確信となつた。

3. 高石炭化度炭のコークス化過程における光学的異方性組織の展開<sup>7)</sup>

石炭のコークス化過程は、室温~500°C間の“炭化前

\* 九州大学名誉教授 工博

期段階”(熱分解, 溶融, 再固化)と 500~1200°C 間で起こる脱水素・芳香族化と結晶化, 固体から分子脱離によつて引き起こされる極微小細孔の形成, ならびに熱膨張係数の差によるき裂の生成からなる“炭化後期段階”に分けられる. コークスの光学的異方性組織はコークスが固化する直前の“炭化前期段階”で決定される. また, 細孔分布などの物理構造もこの段階が重要である.

溶融炭については, ピッチと同様に, 軟化溶融, 液相の形成, メソフェーズ小球体の発生・成長・合体を経て光学的異方性組織を展開するが, 高炭化度炭の準無煙炭では“球晶機構”が成り立たず, ドメイン組織のコークスを生成する. 持田氏は, この組織展開の機構について, 英国産の Bettshanger East (BE) 炭 (C: 89.9%) を Ashland ピッチ (A240), またはデカサイクレンと共炭化し, さらに BE 炭のキノリン抽出物 (QS), 及び同不溶分 (QI) についても検討した結果から考察し, 次のように記述している<sup>\*)</sup>. 「BE 炭からは主としてドメイン組織のコークスが生成される. その機構は“球晶機構”とは違って高炭化度炭中に本来存在する“前秩序構造 (P.O.S.)”が直接ドメイン組織へ転換する機構を経由するものと考えられる. この組織の発現過程においては, P.O.S. が QS 分によつてわずかに溶融して非常に高粘度状態で分子配列の秩序が向上し, 大きな領域の配向性を有するドメイン組織となる. 高粘度のために石炭塊はわずかししか変形しない. したがつて, 石炭粒子内の一部から QS 分が取り除かれれば, その部分は基本異方性のままであるが, QS 分が残存している他の部分からは強い異方性組織への転換が可能であるので, 石炭粒子内に帯状の異方性組織が展開する. 粒子から QS 分が完全に取り除かれれば, 高い配向性を示すドメイン組織への転換は不能になり, 基本異方性にとどまる. 逆に, 過剰の QS 分が添加されれば, P.O.S. は石炭の溶融により破壊されて“球晶機構”を経て流れ組織のコークスを生成する.」と. この新たな異方性組織展開の機構はその後, カーボンファイバー用原料ピッチ調製のためのひとつの原理にも結びついた.

#### 4. 低炭化度炭の単独炭化性と共炭化被修飾性<sup>7)</sup>

従来, 高炉用コークスの原料炭としてはあまり顧みられなかつた低炭化度炭についても, その炭化性やコークス化性の改善法が研究されるようになったのは当然である. 従来より, コークス原料炭をキャラクタライズするエレメントとして, 炭素含有率, 組織成分分析, 反射率などが用いられているが, 低炭化度炭に対しても有効なキャラクタライゼーションエレメントになり得るかどうかを判定すること, あるいはさらに有効なエレメントを探索することが必須となつてきた. この種の石炭をコークス用炭として化学的に修飾して利用するためには, 成型炭配合法や成型コークス法にみられるように, 適切な添加材との共炭化によりコークス化性を改善することが必要である. したがつて, 低炭化度炭の共炭化被修飾性に対するキャラクタライゼーションエレメントを

も含めた検討がなされなければならない.

私どもは, (社)日本鉄鋼協会の“原料炭基礎物性部会”の委託テーマ「石炭の乾留反応に関する研究」の一環として, 17 種の低炭化度炭 (C: 71.8%~85.8%) のキャラクタライゼーションを試みた. これらの石炭を単独炭化した場合には“等方性”, “fine mosaic (Mf)”, “very fine mosaic (Mvf) に分類される異方性”など, 千差万別の組織構造をしたコークスが得られたが, いずれも異方性組織の展開は乏しい. ところが, これらの石炭をピッチ (A240) と共炭化したところ, Santa Caterina 炭 (C: 85.8%) や幌内炭 (C: 82.7%) では光学的異方性の発達した medium mosaic (Mm) が全面的に展開し, Lithgow 炭 (C: 80.1%), Zontag Valley 炭 (C: 73.3%) などは堅い塊コークスを与えた. また, 太平洋炭 (C: 77.8%), Callide 炭 (71.8%) などは単独炭化では粉末チャーしか与えないのに, 共炭化により塊状コークスを生成した. 一方, Illinois 炭 (C: 74.5%) のコークスでは気泡発達の程度は太平洋炭と同様であるが, 組織構造は全面等方性であり, Wandoan 炭 (C: 76.6%), Melta 炭 (C: 73.1%) の共炭化コークスもほぼ完全に等方性であつた. Callide 炭のコークス中には, 添加材に由来する“Mf 部分”が石炭に由来する“等方性部分”を包み込んでおり, 両者の相互作用は小さいと思われる. このように, 石炭の炭化性を単独炭化と共炭化によつて生成するコークスの形状から分類することができた. さらに, この分類は石炭の C/O, C/H 原子比と対応させることができた.

#### 5. おわりに

石炭科学はここ 15 年で相当発展したものの, コークス化過程はきわめて複雑怪奇である. 私はずでに刀折れ, 矢尽きた身であるが, 今後は若き研究者の英知と活力によつて, いかなる石炭からも望みどおりのコークスを自在に設計できる革新的技術が開発され, 将来にわたつてわが国の鉄鋼業世界一の座が支えられることを期待しつつ筆をおく.

#### 文 献

- 1) 持田 勲, 竹下健次郎: 化学工業, 26 (1975) 9, p. 54
- 2) 山本賢則, 竹下健次郎, 西村幸雄, 高橋良平: 燃料協会誌, 51 (1972), p. 1191
- 3) 持田 勲, 泊 康則, 岩永喜陽, 前田恵子, 竹下健次郎: 燃料協会誌, 54 (1975), p. 994 他
- 4) 小川真資, 工藤恵子, 持田 勲, 竹下健次郎, 高橋良平, 末次良雄, 古海十二: 燃料協会誌, 53 (1974), p. 257
- 5) I. MOCHIDA, K. AMAMOTO, K. MAEDA and K. TAKESHITA: Fuel, 56 (1977), p. 49
- 6) 持田 勲, 天本和馬, 前田恵子, 竹下健次郎: 燃料協会誌, 56 (1977), p. 187
- 7) 日本鉄鋼協会特定基礎研究会: 第 4 回原料炭基礎物性部会 (1980 年 4 月) 九州大学 (私信)
- 8) I. MOCHIDA, Y. KORAI, H. FUJITSU, K. TAKESHITA, Y. KOMATSUBARA and K. KOBAYASHI: Fuel, 60 (1981), p. 1083