

石炭の乾留とコークス化機構



持田 勲*・角南 好彦*2

Carbonization of Coal and Coking Mechanism

Isao MOCHIDA and Yoshihiko SUNAMI

1. 序

高品質で均一な鉄鋼が高炉製鉄，転炉製鋼の工程を経て，大量に生産されている。この鉄鋼生産の最上流に位置する高炉の大型化操業に我が国が世界に誇る製鉄工業の基礎が置かれている。この高炉操業において，高炉コークスの果たす役割は極めて重要で，鉄鋼の品質，コストへの寄与は大きい。年間1億tに達する我が国の粗鋼生産に対して，4千万tのコークス（石炭換算約6千万t）が消費され，その規模も莫大である。我が国のコークス製造技術は第二次大戦後，多炭種配合，成型炭配合，高室炉，熱管理の技術開発により，製鉄工業の躍進を支えてきた。今後も，世界一の座を確保するために，製鉄全工程のいつそうの合理化と改善が日々要求されているが，コークス技術においても，いささかの遅怠も許されまい。英国，ドイツ，アメリカ，日本の製鉄工業の伸長と入手石炭事情により発展してきた室炉方式をもう一度基礎から見直し，今後のコークス製造技術開発の方向を眺望する時期が到来しつつあるように感じる。こうした観点からコークス製造と密接な関連のある石炭乾留の科学と技術を基礎に戻って整理するのが本稿の目的である。

2. 高炉用コークスの具備すべき品質指標

コークスは，高炉内で次の三つの役割がある¹⁾。

- ①高炉内を高温に維持する熱源
- ②鉄鉱石を還元する還元剤
- ③炉内通気，通液確保のための空隙維持体

このうち，①，②の役割は，石炭，天然ガス，重油などで代替可能だが，高温の炭酸ガス，水蒸気，融鉄の存在下で形状を維持できる高強度で安価なことを要求される③については，コークス以外に適切なものは見当たらない。このため，特に大型高炉では，高強度のコークスが必須となっている。

高炉内空隙維持のための基本品質は，コークス粒度で

ある。高炉内の衝撃，高温，酸化性ガス（CO₂ および H₂O），融鉄雰囲気での劣化に耐えた結果のコークス粒度である。

従つて，高炉用コークスの具備すべき物性としては，粒度，機械的強度，反応後強度が考えられる。

高炉関係者らは，これらの必要な品質を定量化すべく努力しているが，高炉操業には関連する要因が多く，それらが多岐にわたり交錯しているため，操業時の各コークス品質指標の寄与を正確に把握することは非常にむずかしい。しかし，高炉の棚吊りやスリップなどの経験を基に，コークス品質の管理目標値が各社定められている。

一方，近年，高炉の解体調査と粒度低下の理論解析を併せて，コークスの具備すべき品質指標が明らかになりつつある。

2.1 粒度

一般に充填層におけるガス-固体間の通気抵抗は，ガスの流速，密度，粘性，固体の空隙率と空隙の形状などが関係する。したがつて，コークス粒度の調整により，空隙率を増大し，通気性を改善する方法として，①下限粒度を上げ，平均粒度を高くする。②大塊コークスは破碎し粒度分布巾を狭くすることが提案されている。

我が国の高炉操業では，通常下限粒度は 25 mm で平均粒度は約 50 mm である。

2.2 機械的強度

コークスは，高炉への輸送途中や高炉装入時の炉頂あるいは高炉内降下時における，装入物同志の衝撃あるいは摩擦に対して抵抗できる機械的強度が必要である。この機械的強度は，試験の簡便さから，通常回転強度が使用されている。具体的な試験法としては，日本ではドラム，アメリカではタンブラー，ヨーロッパではマイカム試験が一般に用いられている。回転強度指数と高炉操業成績（送風圧，棚吊り頻度など）との相関は，熱心に検討され各高炉ごとに，目標下限値が設定されている。我が国の高炉では，通常ドラム 15 mm 指数で 92~93 に設

昭和 59 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1984) (依頼解説)

* 九州大学生産科学研究 工博 (Research Institute of Industrial Science, Kyushu University)

*2 住友金属工業(株)中央技術研究所波崎研究センター (Hasaki Research Center, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

定されている。

2.3 高温性状 (反応性, 反応後強度)

コークスは、高炉内の各位置において、鉄鉱石等の装入物の複雑な作用を受けながら、高温の酸化性ガスと反応、損耗し、その強度を劣化しながら炉下部へ降下し、最終的にはレースウェイ (燃焼帯) で燃焼する。炉下部では、鉱石類は金属およびスラグの融体となつているので、コークスが唯一の固体として、レースウェイから炉上部へ上昇するガスの通気性および炉下部に降下する融体の通液性を確保すると同時にこれらと反応する。

高炉の高温部で、コークスは酸化鉄のガス還元 ($FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$) に由来する CO_2 と反応 ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$: ソリュージョンロス反応) して CO になる。このガス化反応がコークスの劣化をもたらす主要因である。通常の操業条件では、ソリュージョンロス反応によるコークス炭素の消費は約 30% 程度である。コークスの外周から中心へ順次このガス化反応がおこれば、コークス粒径は約 12% 低下するはずだが、実際には粒径の低下はほとんどなく、多孔質化し、強度が低下する。その結果、粉化し、通気・通液抵抗が増大する。

従来、コークスの CO_2 との反応性が高温下での物性を示す尺度として使用されていたが、近年、我が国では、 CO_2 との反応後のコークス強度を測定する方法が一般化されつつある。この反応後強度の試験法は必ずしも統一されていないが、いずれも塊コークスを一定条件下 ($1100^\circ C$) で CO_2 と反応させた後、常温でその強度を測定する方法である。反応後強度が高炉内でのコークス挙動をどの程度正確に反映しているかに関しては、今後さらに検討する必要があるが、反応後強度と高炉操業成績との間に強い相関、例えば、反応後強度低下時に通気性の大きな悪化が認められるので、各社とも反応後強度の下限値を設定している。製鉄所により反応後強度の管理値は異なるが、50~55 が一般的である。

なお、JIS 反応性と高炉操業成績との対応は不十分

で、操業管理指数としては、ほとんど使用されていなかった。これは、JIS 反応性が、粉コークスの反応性 (化学反応性) を測定するもので、気孔やき裂を内包する塊コークスの反応性とその結果としての強度低下を反映しないためであろう。近年、コークスの組織 (結晶化度 L_c) と気孔率とから、反応後強度 (塊状反応性) が推定できるとの報告がある²⁾。

3. 高炉用コークスの構造と品質指標

さて、このような品質目標を満足するコークスの構造を考えるに当たり、微視構造と巨視構造に分けて考えよう。

コークスの微視構造の主因子は、炭素の結晶構造とマイクロ気孔とである。コークスは図 1 に模式的に示すように、炭素の 6 員環網目状平面が積層した結晶子 (積層厚さ $\sim 100 \text{ \AA}$) が配向する組織で、結晶子の集積の不連続部がマイクロ気孔となり、結晶子の寸法 (L_c , L_a) とその配向の程度でコークス組織が決定される。

こうした結晶子の構造がコークスの化学反応性に対応し、マイクロ気孔は、ガス拡散と関連して反応性に影響する。

結晶子の配向は、光学的異方性組織の形で顕微鏡観察される。コークスの代表的光学組織は、写真 1 に示すとおりで、偏光を照射した時、顕微鏡の分解能 (通常 100 倍) 以上の領域で結晶子配向があれば、その形状に応じて、モザイク、繊維状、葉片状組織に、なければ等方性組織に分類する。

この方法は、簡便で比較的定量性があり、しかもコーク

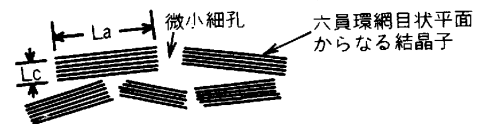


図 1 コークスの微細構造モデル

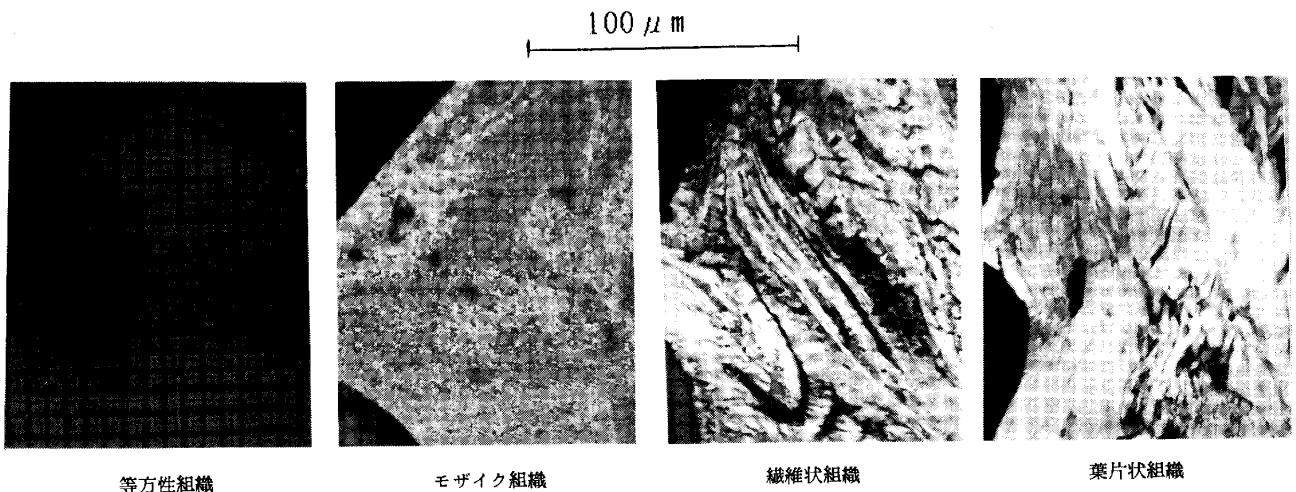


写真 1 コークスの代表的光学組織

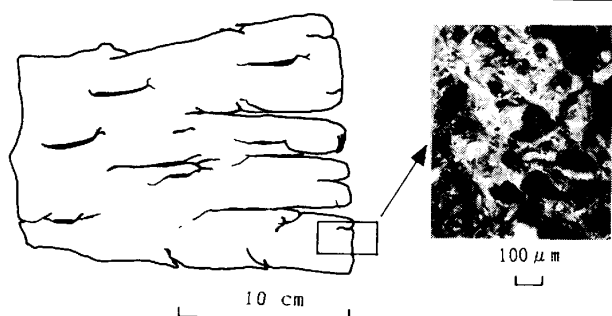


図2 コークス塊の模式図

クスの不均一性をあらわに検知でき、結果的には、コークスの反応性や強度との良い相関が得られている。仮焼時のき裂発達はこの配向に沿うことから強度との対応も期待される。なお、Åオーダーの結晶子寸法と比較すれば、 μm オーダーと巨視的なコークスの光学的異方性組織を本来極めて微視的である化学反応性と対応させることの本質的意義の解明は、今後の課題である。

巨視構造の主因子は、図2のコークスの写真及び模式図からわかるように、マクロ気孔およびき裂である。いずれも乾留再固化時に形成される。コークスの潰裂強度(DI)、反応後の強度は、これらコークスの巨視構造に大きく支配されることが容易に想像できるが、さらに本質的にはき裂や気孔の分類が強く影響するはずである。このように考えれば、反応後強度は反応性のみならず、ガス化によつて生ずる気孔やき裂形成のパターンも認識する必要が生じよう。

ガス化反応は酸性ガスとの接触によつて発生するので、ガス化反応のトータル反応性はコークス自体(結晶子)の反応性と有効接触表面積によつて決定される。後者は細孔内拡散を因子として含むので、コークスの細孔構造のみならずコークスの反応性や反応温度に依存する。

一方、コークス中の無機不純物が、ガス化反応の触媒やき裂の発生源となることが知られているので、構造指標として包含無機物も無視できない。

4. 石炭の乾留過程

4.1 乾留過程における物理的および化学的变化

乾留過程は、常温から 600°C までの熱分解炭化過程と 600°C 以上の仮焼過程に分けられる。2者の過程で、石炭の揮発分はほとんど除去される。乾留過程は原料石炭や乾留方式で異なるが、室炉式コークス炉のように比較的昇温速度が小さい場合、 100°C 付近で吸蔵ガス、吸着水が放出され、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ で生成水、タール、分解ガスの放出が始まり、 500°C まで続く。 500°C を越えるとタールの放出は終了する。この間、石炭の種類によつては軟化溶解し見かけ上液相を呈する。溶解によつて石炭粒子は融着し塊(半成コークス)となるが、溶解しない非粘結炭は粉末のまま(チャー)でコークスにはな

らない。前述した品質を有する高炉用コークスの製造に際しては、溶解は必須条件である。

タール放出後固化し、水素、メタン、COの気体を放出して、約 1000°C まで仮焼されて、前述の炭素微結晶子が配向したコークスが形成される。

軟化溶解した石炭が再固化して生成した半成コークスは仮焼過程でガスの放出と芳香族縮合環の拡大のため体積収縮する。収縮率はコークスの温度に依存するが、室炉内では、加熱面から炉芯に向かつて温度傾斜がかなりあるため、コークス塊内に収縮歪みが生じ、これが強度を上まわつた時、き裂を生ずる。コークス炉の加熱壁面から伝熱面に平行に、初期き裂が生成し、成長し、コークス塊を大きく分割し、コークス粒径を規定する。炭化室の中心に向かつて、昇温速度は遅くなり、収縮歪みは緩和されて、大きなき裂は少なくなる。

4.2 石炭の構造と炭化機構

乾留による石炭の炭化機構を石炭の化学構造との関連で考えてみよう。

石炭は、芳香族縮合環を単位構造とし、それらが側鎖で架橋された高分子構造を基本構造とする主成分とその分子間に挿入された低分子量成分とから成っている。

このような複雑な構造を有する石炭を加熱すれば、低分子量成分の一部はガスまたはタールとして揮発し、一部は軟化溶解して液相を示す。一方、高分子量成分の構造のうち、炭素鎖結合やエーテル結合などの弱い結合や官能基などは熱的に切断され、種々の成分に分解する。そのうち、低分子は系外に揮発するが、他は熱分解フラグメントとして高分子フリーラジカル(熱的切断部が化学反応性に富んでいる高分子量の遊離基)の形で系内に残留する。この高分子フリーラジカル、タールとの共存下での挙動が、乾留生成物であるコークスやチャーの性質や量を決める。

こうして石炭の乾留が進むが、その状況は原料石炭、乾留条件に強く依存する。しかし現行コークス炉では、乾留条件は大きくは変えられないので、通常原料石炭から形成される液相の粘度は、乾留温度に対してほぼ図3のような変化を示す。つまり、昇温とともに熱分解が進み、液相分の生成が続き、粘度が低下する。さらに温度

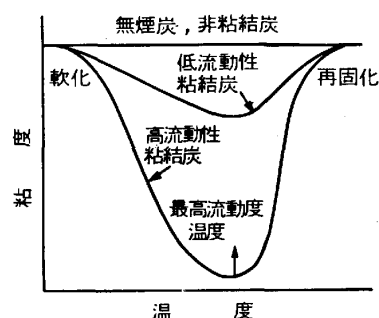
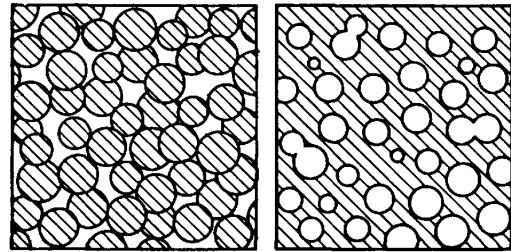
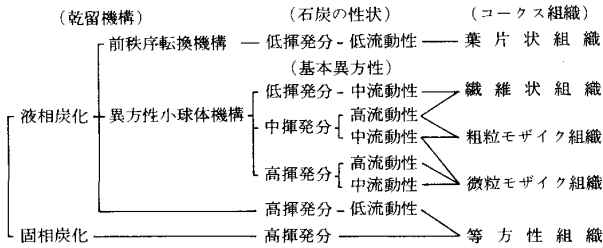


図3 加熱中の種々の石炭の粘度変化

表 1 石炭の乾留機構と生成コークスの組織の関係



a) 接着型 b) スポンジ型
図 5 コークスの気孔構造モデル

が上がると低分子成分が揮発し、高分子成分は縮合し始めるので、粘度は上昇し、最終的に固化（固化温度）して、石炭化度に応じた光学的異方性組織をもつ塊コークスが生成する。高揮発分非粘結炭は、溶融しないで固相のまま炭化し、等方性組織となる。高揮発分低流動性炭は溶融するものの、揮発分が多いため多孔質の等方性組織となる。流動性の比較的高い（粘度が低くなる）石炭は、最高流動温度に達した頃より、液相中に異方性小球体（詳細後述）が生成し始め、それらが成長し、合体し、固化時の形態に応じて、モザイク組織、繊維状組織となる。石炭化度の上昇とともに、熱分解フラグメントも多環芳香族性高分子量となり、軟化開始、最高流動度温度が上昇し、流動性が低下する。半無煙炭†になると加熱時に辛うじて軟化し、葉片状組織を与える。さらに石炭化度が上がって無煙炭になるとはや軟化も溶融もせず、したがって等方性組織のコークスとなる。

以上を表 1 に要約した。

4.3 粘結炭の粘結機構とコークスの物理構造

前述のように、石炭粒子が融着して塊状となるためには、溶融して液相状態を経るが、まず、この液相を示す機構の詳細について考えてみよう。

石炭が液相を示す機構については、次の二つが考えられている。

(i) 石炭中に含まれる高分子成分が図 4 に示した熱分解、化学分解の機構に従って解重合（構成単位へ分解すること）し、低分子量化合物として安定化され、融解し液相を呈する。このため、石炭を構成する高分子成分の熱分解反応性と、生成高分子フリーラジカルの効率的

な安定化が液相形成の重要な因子である³⁾。

(ii) 石炭中に含まれる高沸点の低分子量成分が融解して、石炭中の高分子量成分を高温で溶解する。ここでいう低分子量成分は通常クロロホルム、キノリンなどの溶解力の強い溶媒に可溶性成分と考えられ、この成分の存在量が液相粘度決定の鍵となる。

おそらく両者が寄与しているというのが真実であろう。また、後者の場合、単独では軟化溶融しない成分のうちにも、融解して液相を呈する成分の存在下で分解し溶解あるいは融解するので、良溶媒に抽出されるような低分子量成分の量のみならず、質、あるいは高分子量成分の反応性や溶解性も無視できない。石炭のような複雑な混合物では、化学反応や物理変化に際して成分同士が互いに反応の場を形成したり、反応するなど、強く相互作用し合うことに特に留意しておく必要がある⁴⁾。石炭中に含まれる不活性成分も液相粘度に大きな影響を及ぼすことも知られている。つぎに、固化後の半成コークスの重要な構造因子である細孔構造が決定される機構を考えてみよう。軟化溶融後、粘度が上昇し固化する過程で揮発分が発生すると、気孔が残留してマクロ気孔が形成される。したがって、乾留時の液相粘度の上昇と揮発分発生タイミングにより半成コークス中に残留するマクロ気孔の大きさと数（すなわち細孔構造）が決まると考えられる（図 5 b）スポンジ型）。溶融性の低い石炭では、石炭が軟化し膨脹し、粒子が融着する型で固化すると考えた方が適切な場合もある（図 5 a）接着型）。この場合、膨脹によつて埋められなかつた空隙が細孔になるので、半成コークスの密度に石炭の充填密度が影響することになる。さらに性質の異なる石炭を混合すると、流動性の高い石炭が形成する液相が、溶融性の低い石炭を溶解したりあるいは包み込み、粘結剤として働くので a) と b) の中間の場合もある。

4.4 コークスの光学的異方性組織の生成機構

コークス物性に大きな影響を与えるコークス組織は、石炭乾留中の軟化溶融過程で決定されることは先に述べたが、その生成機構について考えよう。

光学的異方性組織が生成する機構には二つある。その一つは、Brooks, Taylor⁵⁾によつて提案された機構（異方性小球体機構）であり、他は著者らが提案した機

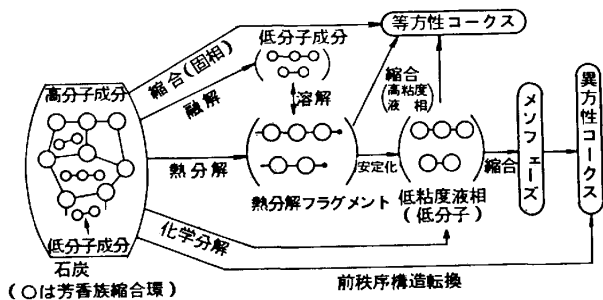


図 4 石炭の炭化機構の模式図

† 無煙炭のうち石炭化度が低く瀝青炭に近い石炭。ASTM の分類では揮発分 (dmmf) が 8~14% の石炭。

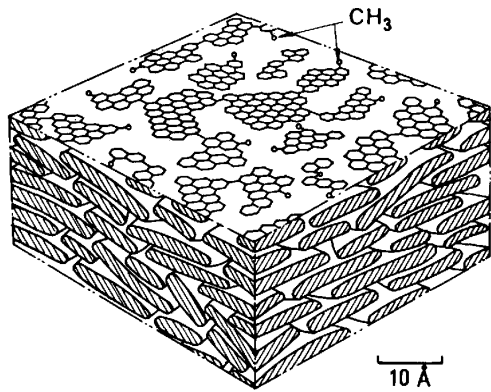


図6 メソフェーズの構成分子構造およびその集積モデル (筆者 (持田) の分子構造モデルから WHITE 博士が描いた。)

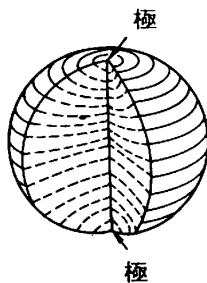


図7 メソフェーズ小球体の構造

構 (前秩序転換機構)⁶⁾である。前者は主として中～高流動性の粘結炭で、後者はわずかに軟化する低揮発分低流動性の粘結炭でそれぞれ認められている。

前者の機構は、粘結炭を加熱すると軟化溶融状態を経て異方性組織を形成するものである。すなわち、軟化溶融時、再縮合反応により生成した多環縮合芳香族化合物が図6に示すように積層配向して光学的異方性小球体 (図7参照) を形成し、非晶質状態のマトリックス相から遊離する。構成分子の配向構造にもかかわらず、小球体は流動性を保持しており一種の液晶状態にある。乾留反応の進行とともにマトリックス相の粘度が増大するが、その増加が比較的遅ければ、小球体はその数の増加とともに径も増大して成長し、さらに小球体同志が合体する。液晶相の流動性に基づき、構成分子の再配向が進み、同一の配向性をもつ領域が拡大する。この状態をメソフェーズと呼ぶ。こうして、同一の配向性をもつ領域の直径が $10 \mu\text{m}$ 以下の集合体構造をもつ組織、発生ガスにより一軸に配向した繊維状構造をもつ組織として固定される。前者がモザイク組織で、後者が繊維状組織である。

石炭が加熱により液相を呈しなかつたり (非粘結炭)、あるいは急速に粘度を増して固化すれば (高揮発分低流動性の石炭)、光学的等方性組織となる。

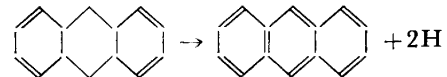
低揮発分低流動性の粘結炭を乾留すると、光学的異方性をもつ葉片状組織が生成する。このような石炭は、

原炭中に微弱な異方性 (基本異方性という) を示す部分があり、その配向性が乾留により向上し、強い光学的異方性を示すことによるもので、前秩序転換機構と名づけられている⁶⁾。

4.5 乾留中の化学反応

石炭乾留中の化学反応を更に詳しく考えてみよう。乾留中、石炭の構成分子は基本的には熱的なラジカル反応を受ける。反応は、①結合開裂によるラジカル生成、②ラジカル同士の反応、③分子・ラジカル間反応に大別される。生成コークスに対しては、石炭がこれらの反応を通して、どのような液相を与えるかが最も重要である。

加熱により軟化溶融する粘結炭では、乾留中に高分子成分から熱分解で生成したラジカルが、上述した反応により安定な低分子となり系中にとどまり、液相を形成し軟化溶融状態に大きな影響を及ぼし、ひいては生成するコークスの光学的異方性組織 (炭素の配向性) や細孔構造に影響する。その際、高分子ラジカル同士の再結合の防止と再分解による低分子化の促進に対する液相への溶解、および低分子ラジカル (特に水素原子) の付加反応による安定化とが、石炭の形成する液相の性質に対して大きな役割を果たす。前者は生成ラジカルを分散させる溶解作用であり、石炭中の液相を構成する低分子成分の役割が大きい。なお低分子成分は元来石炭に含まれる低分子成分や熱分解で生成したラジカルが安定化したものである (図4参照)。後者は、水素供与がその典型的な反応機構である。これらには、熱分解ラジカルが水素供与されて安定化し液相が形成される場合、固体の石炭が直接水素供与されて液相を与える場合がある。水素供与体は石炭自身が内蔵していることもあるし、添加剤として外部から加えるピッチ類が含有することもある。この反応に関与する水素は、石炭中に元来存在するかあるいは縮合反応により形成されたナフテン環部分が加熱により芳香族化するさい放出される水素が主であり、次のような式で示される。



以上のようにして形成された液相内で、昇温に従って縮合反応が進み、次第に巨大分子化し、粘度が上昇し最終的に固化する。

この過程で、前述のように芳香族化合物が積層して異方性小球体が生成し、その合体の程度により異方性組織が決定され、また粘度上昇時の揮発分の発生で気孔分布がほぼ決定される。ここで液相を形成する分子種の形と大きさが縮合反応性、液相粘度を決め、球晶の形成、合体の進行に強く影響する。一般には、低分子化が進み、縮合による粘度上昇が緩慢なほど異方性組織の発達は促進されると同時に、コークス密度も高くなる。

4.6 非粘結炭の炭化

つぎに軟化溶融しない非粘結炭の炭化について考えよ

う。低石炭化度非粘結炭は側鎖や含酸素基を多数含む比較的小さい縮合環からなる多核高分子構造をとっており、水素結合により凝集している。このため熱分解反応性が高く、生成ラジカルは生成直後に再結合、縮合するため、熔融相が形成されず、固相のまま炭化が進み多孔性のチャーとなる。多量の揮発分の大部分はガスで、タール分は少なく、タール中に含まれる化合物はアルキル側鎖あるいは酸素含有率が多い。

一方、高石炭化度非粘結炭（無煙炭）は極めて大きな縮合芳香族によつて構成されており、低分子成分をほとんど含まず、揮発分も少なく、従つて熔融しない。無煙炭も光学的に基本異方性を示すが、炭化時に軟化しないので葉片状異方性組織を示すことはない。しかし、3000°C に加熱すれば黒鉛構造をとる⁷⁾。

4.7 仮焼

セミークスの炭素純度を向上し、黒鉛構造に近づける工程が仮焼で、約 600°C の再固化温度から炉最高温度（～1200°C）の温度域が該当する。この過程では主として水素が脱離して、マイクロ気孔が形成され収縮すると同時に熱膨脹もおこる。層状炭素網目構造の積層したセミークスでは熱膨脹、収縮は異方的であり、これのもたらす歪みによりコークス内に微小き裂が発生する。したがつて、き裂発生には仮焼の昇温、降温速度が影響しよう。仮焼時の黒鉛化程度については現在あまり情報がないが、高分解能電子顕微鏡観察の結果からは、炭素網目面の拡大が顕著であり、それは石炭化度や乾留方法によつて決まる易黒鉛化構造に依存しよう。また黒鉛化過程の温度依存性は極めて大きい。

仮焼後の冷却方法もコークス品質に影響する。特に、水を使用すれば、高温のコークスに対してガス化反応を促進し、多孔質化を促進しよう。熱回収しなければ、エネルギーロスも大きい。現在コークス乾式消火による熱回収が進んでいる。

5. 乾留反応に影響する因子と乾留反応の制御

石炭の乾留反応は多数の物理、化学的な要因が組み合わさつて進行し、生成物を与える。乾留反応に影響する因子を、乾留反応を受ける石炭と乾留反応条件に関するものとに分けることができる。

石炭の炭化性は、石炭化度および活性成分含有率で記述されているが、同一石炭化度の石炭であつても、異なつた乾留挙動を示すこともあるので、より詳細な構造の理解が必要である。石炭が高分子からなることに注目すれば、高分子化合物のモノマーに相当する構造単位の分子構造（芳香環とナフテン環の比率や側鎖の種類など）、その分子量分布、さらには構成高分子の集合様式⁸⁾についても考慮すべきである。後者では水素結合、金属イオン架橋の果たす役割も看過できない⁹⁾。このため、石炭

を事前処理し、含酸素基や金属イオンなどを除去し、これらの結合状態を変化させることができれば大きな効果がある。これらの炭化挙動は組織成分によつて変化するので、石炭の規定には組織成分の決定が不可欠である。同時に、特定成分の濃縮あるいは分離が可能になると炭化反応の様相も一変する。

添加剤による炭化反応の制御も広く試みられている。物理的、化学的な制御が石炭と添加剤とを組み合わせる可能である¹⁰⁾。添加剤は図4に示した炭化機構に従つて石炭を溶解したり、生成ラジカルを安定化して粘結性を増強し、炭化末期の液相維持を助け、光学異方性組織展開を促進する。

乾留条件としては、乾留圧力、装入炭密度、雰囲気、昇温速度が影響する。最近、乾留初期における昇温速度の影響が重視されている¹¹⁾。石炭構造からも容易に想像できるとおり乾留反応では活性化エネルギーの異なる多種のラジカル反応が競争的、逐次的に進むので、昇温速度が大きいほど溶解性が増し、光学的異方性組織の展開に有利であるとされている。揮発分が系外に放出される状況も昇温速度によつて変化し、熔融状態に影響しよう。石炭の伝熱は小さいので、炉内伝熱が昇温速度に大きく影響する。また石炭の乾燥やコークス炉への充填密度も昇温速度へ影響しよう¹²⁾。

このように乾留反応に影響する因子が解明できれば、この反応を制御する手段が考案できる。石炭の銘柄配合の適正化、改質、添加剤の利用、昇温速度などの乾留条件による制御がその例である。一方仮焼時にも、昇温速度が因子となるが、その制御し得る幅は室炉方式を採用する限り広くない。

6. 高炉用コークス製造の現状

高炉用コークスは、ほとんど室炉式コークス炉で製造されている。室炉の主要部分は、耐火れんがでできた炭化室と燃焼室とで、炭化室の両側に燃焼室があり、これが単位となつて並列に数十配置され一つの炉団を形成している。

燃焼室は、燃料ガスを燃焼させるための多数の加熱炎道からなり、1200～1400°C になり、れんがで隔てた炭化室を加熱するようになっている。

炭化室の大きさは、高さ 4～7 m、奥行 10～17 m、幅 40～50 cm の薄い箱型で、1回の装炭量は 15～40 t である。

コークスの製造は、3 mm 以下に粉碎した原料炭を 10 数銘柄混合して、揮発分や粘結性を調整した配合炭を装炭車から炭化室に装入し、炭化室内で 15～24 h 加熱乾留する。炭化室内の石炭は、両側壁からの熱伝達で乾留されるため、乾燥 (100°C)、軟化溶解 (300～500°C) 粒子相互の合体、再固化 (500°C)、仮焼の反応が、両側壁から中心に向かつて順次進行する。これは石炭の伝熱が

悪いので、この結果生成コークス品質に偏りが生ずる。

高炉コークスとして必要な品質を確保するために、コークス製造者の取り得る手段は、原料石炭の配合、事前処理および乾留操作条件である。最も基本となるのは配合法である。古くから石炭の配合によつてコークス品質が良くなつたり、悪くなつたりする現象いわゆる“相性”が経験的に知られ、次第に経験則から理論的配合法へと進歩した。まだ不十分であるが、コークス強度確保のための、現在の配合理論の概要は次のとおりである。

粉状の石炭から塊状の高強度コークスとなるための基本条件は、コークス化過程で、石炭粒子が熔融合体できるよう適度な粘結性を持つこと、生成コークスの骨格構造が強固になるよう、炭素含有率（石炭化度）が高いこととである。この二つの要因をパラメーターとしてコークス強度を推定し、必要な強度となるような配合を選定するものである。

粘結性を示すパラメーターには、加熱時石炭の粘度の逆数を指数化したギーゼラー流動性、体積膨脹率を示すオーディベル・アルニュ膨脹率あるいは石炭組織成分とその反射率などが用いられ、後者を示すパラメーターには、揮発分、石炭組織成分の反射率などが用いられている。これらのパラメーターは互いに相関していることが多いが、現在は、コークス強度の推定精度が良いという実用的意義から石炭組織分析法が主流である。これにともない石炭組織の自動分析法が種々開発されている。

近年、コークス炉内各位置での石炭の軟化、熔融、揮発分発生、固化にともなう体積変化の現象を炉温の変化、炉内物質移動と相関させて解析し、コークス化機構を理論的に解明し、さらにコークス強度を推定する試みもあり¹³⁾、今後の展開が期待される。

装入炭の事前処理の基本は、石炭微粉碎による装入炭の均質化であるが、近年は積極的に事前処理によりコークス品質改善を狙っている。その代表が装入炭嵩密度上昇法である。具体例は、重油などを少量添加するオイリング法、炉外で炭化室と同一形状に圧密し高密度化した石炭ケーキを装入するスタンピング法、粉炭の密度(0.7 g/ml)より大きい密度(1.15 g/ml)の豆炭状に加圧成型した成型炭を一部(約30%)混合する成型炭配合法がある。また水分を除去すると嵩密度上昇(0.8 g/ml)のほかに省エネルギー効果のある乾燥炭、予熱炭(～250°C)装入法もある。我が国では非微粘結炭がかなり使用できる成型炭装入法と予熱炭装入法とが採用されている。

乾留条件制御の基本は石炭乾留中のヒートパターン制御である。石炭の粘結性は昇温速度に影響されるので適正ヒートパターンになるよう燃焼室温度の制御法が種々試みられている。その代表例にプログラムヒーティング法とポーズヒーティング法とがある¹⁴⁾。前者は乾留初期に多量の燃料を使い上昇速度をあげ、後期に燃料を節減

する方法、後者は低負荷操業時数分間の間欠燃焼で燃焼室内ヒートパターンを制御する方法である。しかしコークス炉は銑鉄の生産量に応じたコークス生産量の確保とれんが製炉体の保護が最優先のため、炉体温度を短時間に大きく変化できず、長期実施例は少ない。

7. 結 言

石炭乾留の科学とコークス化機構を中心に、最近の基礎研究と応用技術の解説を行つた。今後の製鉄工業は鉄鋼製品とならんで石炭や鉱石から派生する有機(新石炭化学)、無機(セラミックス、炭素材)製品を生産する総合エネルギー化学工業という形態に止揚するであろう。このような広範囲、多様なプロセスからなるコングロマリット(複合)工業の様相を呈する経営形態にとつては、total cost minimum/total interest maximumの追求が不可欠で、各セクションの独善と安逸は厳にいましめるべきである。コークス製造技術開発においてもこの点を看過することは許されないことを銘記すべきであろう。

本解説が、これらに少しでも役立てば幸いである。

文 献

- 1) 角南好彦: 化学と工業, 34 (1981), p. 82
- 2) 西岡邦彦, 吉田周平: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 348
- 3) 真田雄三: 化学工学, 45 (1981), p. 316
大内公耳: 原料炭の基礎物性部会報告書 (1982), p. 1 [日本鉄鋼協会]
- 4) 持田 勲, 竹下健次郎: 原料炭の基礎物性部会報告書 (1982), p. 33 [日本鉄鋼協会]
- 5) J. D. BROOKS and G. H. TAYLOR: Chemistry and Physics of Carbon, 4 (1968), p. 243 [Marcel Dekker]
- 6) I. MOCHIDA, Y. KORAI, H. FUJITSU, K. TAKESHITA, Y. KOMATSUBARA and K. KOBAYASHI: Fuel, 60 (1981), p. 1083
- 7) A. OBERLIN and G. TERRIERE: Carbon, 13 (1975), p. 367
- 8) 持田 勲, 下原孝章: 燃料協会誌, 63 (1984), p. 387
- 9) 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
- 10) I. MOCHIDA, H. MARSH and A. GRINT: Fuel, 58 (1979), p. 803
- 11) M. T. MACKOWSKY and E. M. WOLFF: Coal Science (ed. by P. H. GIVEN), Advances in Chemistry Series, 55 (1966), p. 527
J. W. PATRICK, M. J. REYNOLDS and F. H. SHUW: Carbon, 13 (1975), p. 509
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
- 12) 西岡邦彦, 吉田周平, 播木道春: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 358
- 13) 荒牧寿弘, 小島鴻次郎, 桜井義久, 坂輪光弘: コークスサーキュラー, 33 (1984), p. 35
- 14) W. ROHDE, D. STALHEM and K. G. BECK: Ironmaking Proc., 34 (1975), p. 177