



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

コークス化および石炭の浸透現象の理解を目指して

With a View Toward Comprehension of Coking and Permeation Behavior

土肥 勇介

Yusuke Dohi

JFE スチール (株)

スチール研究所

主任研究員 (副課長)

1 はじめに

まず、伝統ある鉄鋼協会の学会誌である本誌に、記事を掲載して頂く機会を頂戴したことに深く感謝申し上げる。本企画「私の論文」の目的は、先般 ISIJ International に投稿させて頂いた、拙著「A NOVEL MEASUREMENT METHOD FOR COAL THERMOPLASTICITY : PERMEATION DISTANCE¹⁾」に関して、読者の皆様に興味を持って頂き、ご理解を助けるのに役立つ情報をご提供することであり、研究のきっかけや行間を埋める解説等を自由に記述するようにご依頼頂いた。その目的を達成する前段階として、著者の研究対象である石炭およびコークスを皆様にご紹介する必要があると直感した。製鉄業、特に高炉の操業において必要不可欠なコークスではあるが、どのような現象を経て石炭からコークスが形成されるのか、ご存知の方は少ないのではないだろうか。そもそも、製鉄業界にいながら、鉄以外を研究対象としていること自体が少々珍しいと言える。そこで、貴重なこの場をお借りして、まずは石炭およびコークスについて、皆様にご紹介させて頂きたい。その後、僭越ながら、当該論文で開発、提案した「浸透距離評価法」の解説、および今後の発展性に関して簡単に述べさせて頂きたい。

2 石炭とコークス

2.1 石炭からコークスへの変化

石炭は、化石燃料の代表格であることから良く知られている通り、太古の植物の化石である。工業的に使用される石炭は、一見すると単なる黒色の岩石である。しかし、顕微鏡を

通して観察すると、極めて多様な組織で形成されていることが分かる。それらミクロな組織には植物の繊維質の形態をそのまま残す物もあり、石炭が植物を起源とする有機物であることを認識できる。

一方のコークスは、石炭同様の黒色もしくは銀色で、スポンジのような多孔質体である。高炉用のコークスは、平均粒径が約50mm、気孔率が約50%程度であり、石炭を粉碎して粉粒状 (一般的に3mm以下80wt%以上) に調製してからレンガ造りのコークス炉に装入し、約1000℃まで乾留 (空気を遮断して蒸し焼き) して製造される。昇温に伴う挙動を追うと、石炭は約350~500℃の範囲でガスやタールを発生しながら一旦熔融する。その際、石炭粒子は発泡し、粒子同士が相互に融着し合う。500℃近くになると再固化し、塊状のセミコークスが形成される。さらに温度が高くなるにしたがって、収縮して焼き締め、堅牢なコークスが得られる。石炭は、コークスに転換する過程で、有機物から無機物へと劇的な変化を遂げるのである。

冶金学専攻であった著者は、コークス研究の世界に入った当初、昇温すると液化し、その後気化せずに再び固化する物質があることに驚愕したことを覚えている。また、発泡して粒子同士が融着し合う現象をなかなかイメージできなかった。この現象を的確かつ極めて親しみやすく説明しているのが、西岡氏の名著「太陽の化石 : 石炭」²⁾ である。ここで、西岡氏による、粉状の石炭の塊成化現象の表現を、そのまま引用してご紹介させて頂く。「石炭は、350~500℃に加熱しますと軟化熔融状態になるとともに、熱分解ガスの発生により発泡し、カルメラ状に数倍膨らみますので、金網の上の餅のように粒子同士の合体を達成できる。」著者は、この表現のお

* [今回の対象論文]

土肥 勇介, 深田喜代志, 山本哲也, 松井貴, 角広行, 下山 泉 : 「A Novel Measurement Method for Coal Thermoplasticity : Permeation Distance」, ISIJ International Vol.54 (2014), No.11, pp.2484-2492 (第26回澤村論文賞受賞)

かげで、石炭粒子の発泡・融着に伴う塊成化現象を、鮮烈にイメージできた。加えて、石炭の溶ける性質（軟化溶融特性：Thermoplasticity）が、コークスを製造するための必要条件であり、高炉にとって最重要なコークスの強度を決定づける因子であることを十分に理解できた。読者の皆様にも、石炭のコークス化現象とは、金網の上の餅がくっつく現象である、とご想像頂ければ、ご理解の一助になるのではないだろうか。

2.2 石炭の軟化溶融特性評価法

さて、石炭粒子が溶けて塊成化し、コークスとなることを前節でご説明したが、実は、いかなる石炭でも溶ける性質を有するわけではない。瀝青炭と呼ばれる炭素割合が約80～90%（d.a.f.）の石炭のうちの一部が、軟化溶融特性を示し、コークス製造用の石炭となり得る。すなわち、高強度なコークスを製造するためには、軟化溶融特性を適正に評価し、原料とする石炭を適切に選択、配合する必要がある。そのため、従来より石炭の軟化溶融特性の評価に関する種々の研究がなされ、石炭の選択、配合技術が開発されてきた³⁻⁶⁾。

石炭の軟化溶融特性の評価法としては、JIS M8801のギーセラープラストメータ法やジラトメータ法が今でも一般的に利用されている。例えば宮津らは、高強度コークスの製造には、Fig.1のとおり、配合炭のギーセラープラストメータ法による最高流動度（MF：Maximum Fluidity）が200 ddpm以上、常用対数値（logMF）で2.3以上必要であることを明らかにした⁵⁾。この結果に基づき横軸にビトリニット平均反射率（石炭化度Ro：JIS M8816）、縦軸に最高流動度を取り、石炭の分類を行ったFig.2の評価マップ（通称：M.O.F. ダイアグラム）

が、その利便性と有効性から広く受け入れられ、実操業に大いに活用されてきた。

極めて有用なM.O.F.ダイアグラムではあるが、問題も指摘されてきた。それが、高流動性炭（logMFで概ね3.0を超

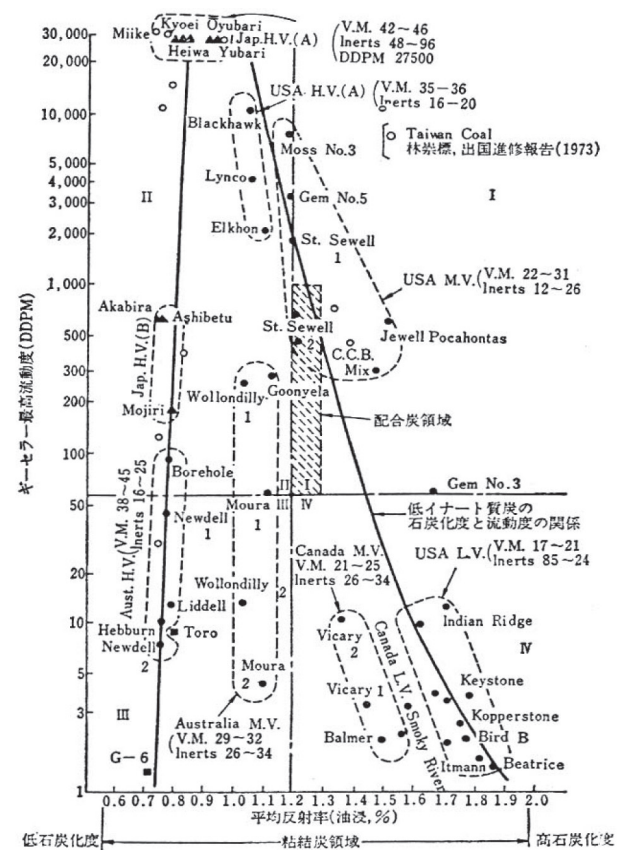


Fig.2 M.O.F. diagram⁵⁾.

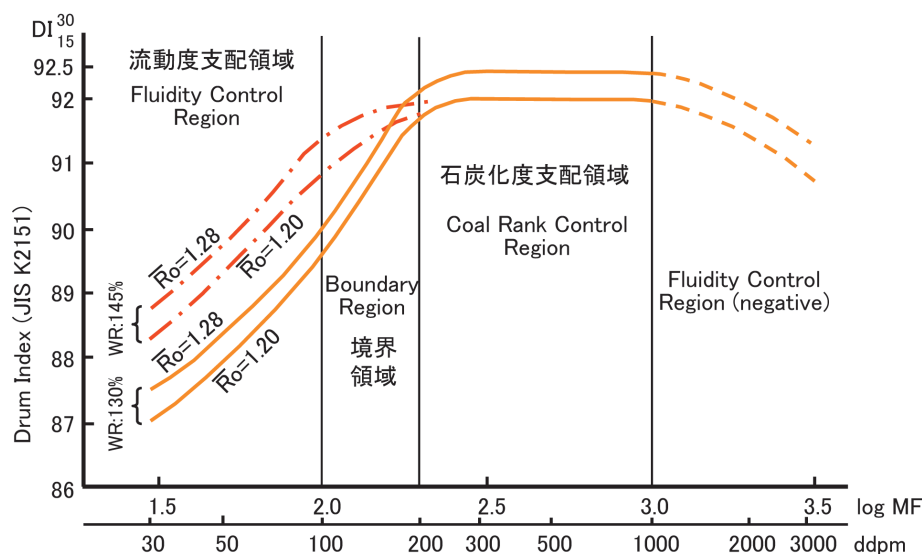


Fig.1 Relationship between fluidity of coal blend and coke strength⁵⁾.

える石炭)の評価である。高流動性炭は、高強度コークスを製造するうえで必要な、溶けて融着する性質が強いと見なされる。一方で、単体で乾留すると多孔質で脆弱な構造を形成することが知られている。すなわち、高い流動性がコークス強度に及ぼす影響は、相反する効果が報告されており、これまで十分には明らかにされてこなかった。この不明点の解明が、当該論文の研究を始めたモチベーションである。

3 原著論文の解説

3.1 浸透距離評価法の開発

著者らは、高流動性炭の評価に問題があるのは、ギーセラープラストメータ法による高流動性炭の測定に問題があるためと考えた。ギーセラープラストメータ法は、回転粘度計に類する軟化溶融特性の評価法である。円筒容器に充填した石炭試料の中心に配置した攪拌棒に一定トルクを加えつつ、

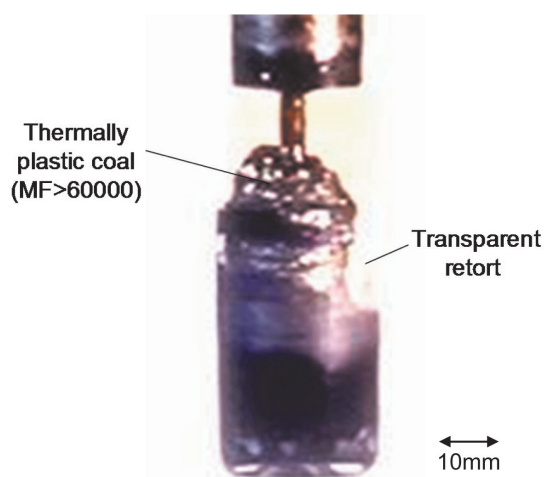


Fig.3 Weissenberg effect observed in transparent Gieseler retort⁶⁾.

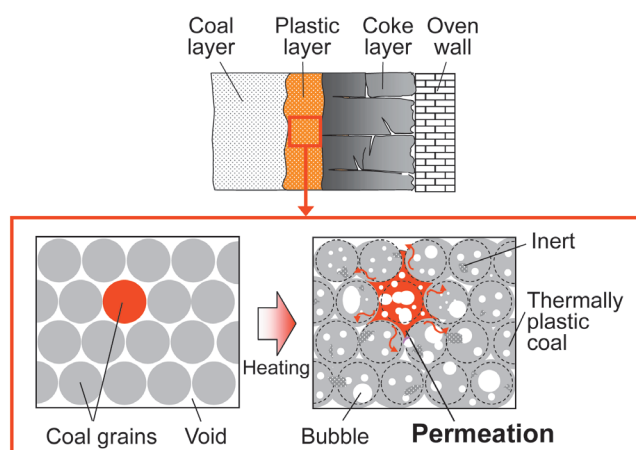


Fig.4 Conceptual diagram of coal thermoplasticity in coke oven.

試料を加熱し、溶融時の攪拌棒の回転数 (ddpm) を流動度 (Fluidity) として測定する。この測定法の問題点の1つに、石炭が攪拌棒に巻き上がる現象 (Weissenberg 効果) により攪拌棒が空転する現象が挙げられる。この現象は、透明な円筒容器を用いた高流動性炭の流動度測定で、諸富らにより可視化された (Fig.3)⁷⁾。すなわち、高流動性炭のMF値の信頼性には疑問があった。

そこで、従来法の問題点を踏まえて開発した、新しい石炭の軟化溶融特性の評価方法が「浸透距離評価法」である。そのコンセプトは、攪拌棒を必要としない測定法であって、Fig.4に示すとおり、コークス炉内での石炭の軟化溶融現象を模擬した条件下で、軟化溶融特性を評価することである。実験的にコークス炉内条件を再現する方法を試行錯誤した結果、Fig.5のように、容器内に試料石炭を充填し、その上に石炭が浸透する領域としてガラスビーズの充填層を配置し、上部からの荷重による拘束条件下で試料石炭を昇温し、石炭がガラスビーズ層に浸透した距離の最大値 (以下、最大浸透距離) を測定する方法を考案した。

3.2 開発指標の有効性

Fig.6に、種々の石炭銘柄に対して測定した最大浸透距離とlogMFとの関係を示す。最大浸透距離はlogMFと概ね正の相関関係を示すが、logMFが約3.0を超える範囲で、傾向から大きく外れる石炭銘柄が存在することを確認した。すなわち、最大浸透距離は、従来の粘結性評価法では正確に評価できない高流動性炭の軟化溶融特性の較差を検出可能であることが分かった。

そこで、最大浸透距離がコークス強度に及ぼす影響を明らかにするため、logMFがほぼ等しく最大浸透距離の異なる高流動性炭を配合炭中に配合、乾留して得たコークスの強度を調査した。高流動性炭の最大浸透距離とコークス強度の関係を Fig.7に示す。高流動性炭の最大浸透距離が長いほど、コー

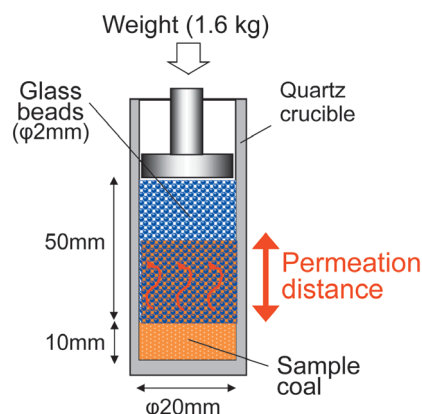


Fig.5 Schematic diagram of measurement apparatus.

クス強度が低下することを発見した。また、コークスの顕微鏡観察 (Fig.8) の結果、最大浸透距離の長い高流動性炭を含む配合炭由来のコークスは、最大浸透距離の短い石炭を含むコークスに比べて、気孔壁が薄い傾向を示すことを確認した。

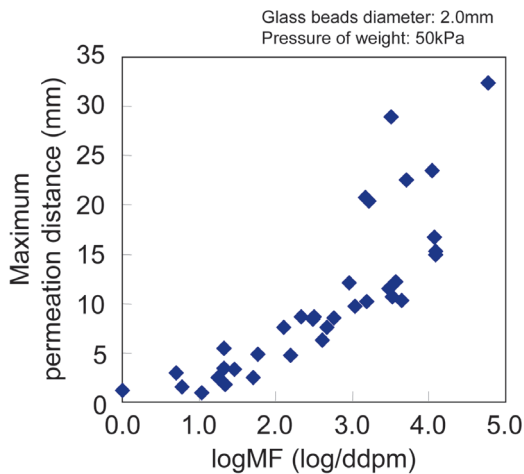


Fig.6 Comparison between maximum permeation distance and Gieseler maximum fluidity (MF).

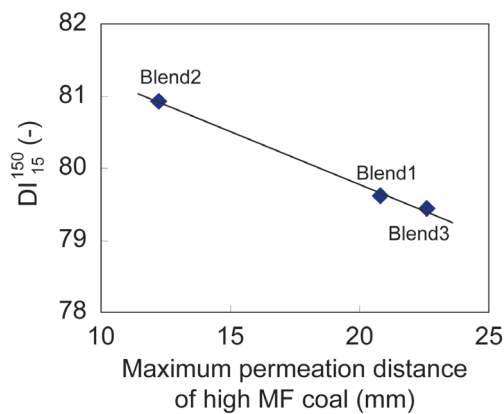


Fig.7 Effect of maximum permeation of high MF coal on coke strength. (Blend1-3)

3.3 浸透現象に基づくコークス化挙動の新概念

以上の結果を踏まえ、軟化熔融状態にある高流動性炭の挙動を考察した結果をFig.9に模式的に示す。Fig.9 (a) は、最大浸透距離の長い石炭を含む配合炭から形成されたコークス構造である。最大浸透距離の長い石炭は、周辺の粒子間空隙、すなわち空孔に広がるように浸透する。浸透後、薄い気孔壁が形成され、最大浸透距離の長い石炭の初期位置に粗大な連結気孔が形成される。その結果、コークス強度の低下を招くと考えられる。前述の金網の上の餅でイメージした場合、餅が膨れすぎて、薄くすかすかになり、脆弱な構造を形成したと解釈できる。一方、Fig.9 (b) は、最大浸透距離の短い石炭を含む配合炭から形成されたコークス構造である。最大浸透距離の短い石炭の場合、長い場合と比較して、周辺の空孔への浸透が少なくなる。その結果、相対的に厚い気孔壁が形成され、粗大な気孔の生成は抑制されと考えられる。既往の研究でも、コークス強度の主要な支配因子は気孔構造であり、気孔壁厚みの減少に伴いコークス強度が低下することが明らかにされている^{8,9)}。したがって、浸透後に形成する気孔壁厚みの違いが、高流動性炭の最大浸透距離がコークス強度に及ぼす影響を理解するうえで、極めて重要であることが分かった。

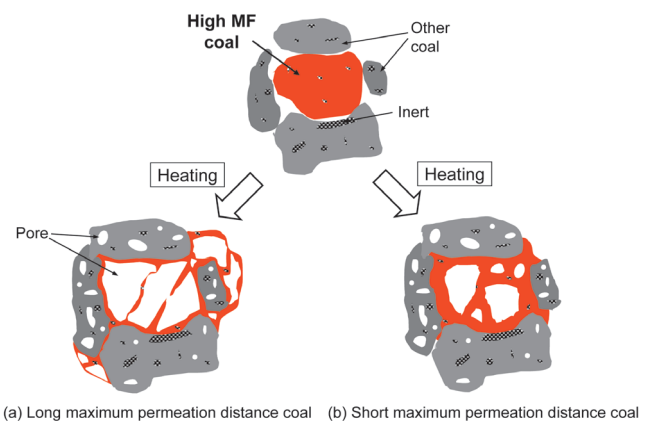


Fig.9 Schematic illustration of behavior of long and short maximum permeation distance coal.

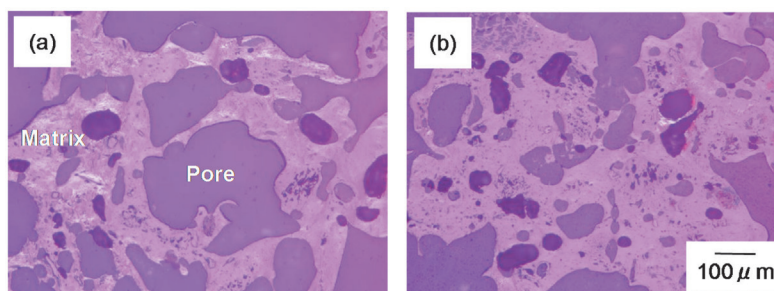


Fig.8 Polarizing microscope images of coke structure. ((a) Blend1, (b) Blend2)

以上より、開発した浸透距離評価法は、従来法では検出できなかった高流動性炭のコークス強度への影響度の違いを評価できるため、有効かつ重要であることが明確となった。本開発法を適用することで、従来以上に効果的な銘柄評価による石炭選択、配合技術の高度化が達成され、ひいては石炭資源の有効活用と高強度コークスの製造が期待される。

4 おわりに

石炭のコークス化現象に関して、拙いながらご説明した。さらに、当該論文にてご提案した浸透現象に着目した新たな軟化熔融特性の評価法「浸透距離評価法」、および浸透現象に基づくコークス化挙動の新しい概念をご紹介した。読者の皆様に、多少なりとも石炭・コークスに関して興味をお持ち頂けたなら幸甚である。

本研究の成果は、複雑怪奇で研究対象として取り扱いにくい石炭のコークス化現象を、様々なアプローチから明らかにして来られた先人のコークス研究者、技術者の膨大な知見の蓄積のおかげであると強く感じる。現代のように測定技術があまり無い時代から、想像力を働かせ、工夫を凝らして研究されてきた諸先輩方に対して、深い感謝と尊敬の意を表したい。一方で、コークス化現象にはまだまだ未解明な部分が多く残されている。末筆ながら、コークス化現象の理解を深化

させ、社会さらには次世代へと浸透させていくコークス研究者の使命に対し、微力ながら全力を尽くす決意を表しつつ、結びとしたい。

参考文献

- 1) Y.Dohi, K.Fukada, T.Matsui, T.Yamamoto, H.Sumi and I.Shimoyama : ISIJ Int., 54 (2014), 2484.
- 2) 西岡邦彦：太陽の化石：石炭，アグネ技術センター，(1990)，203.
- 3) 城博：燃料協会誌，26 (1947)，1.
- 4) N.Schapiro and R .J.Gray : Journal of the Institute of Fuel, 37 (1964), 234.
- 5) 宮津隆，奥山泰男，鈴木喜夫，福山辰夫，森高：日本鋼管技報，67 (1975)，125.
- 6) S.Nomura, T.Arima and K.Kato : Fuel, 83 (2004), 1771.
- 7) 諸富秀俊，鈴木喜夫，宮津隆，志村勝：燃料協会誌，53 (1974)，779.
- 8) 西村勝，松平寛司，朝田真吾：鉄と鋼，82 (1996)，431.
- 9) 齋藤泰洋，松尾翔平，金井鉄也，外石安佑子，内田中，山崎義昭，松下洋介，青木秀之，野村誠治，林崎秀幸，宮下重人：鉄と鋼，100 (2014)，140.

(2016年5月31日受付)