わが国におけるコークス製造技術の変遷と 関連する基盤研究

真田 雄三*

Research and Development History of Coke Manufacturing in Japan

Yuzo SANADA*

Synopsis : Since iron smelting furnace process of ore with charcoal started in 1881 at Kamaishi, Iwate, Japan, coke manufacturing from coal was attempted by using various ovens, that is, Beehive-, Copee-, Semet-Solvay-, Koppers-, and Kuroda-oven. Manufacturing of coke with verified quality for blast furnace is dependent upon the nature of coal as a starting material. This review concerns with mainly carbonization characteristics of coal with respect to the coal science up to about 2000.

Particular attentions are paid to the following topics.

- ・ Thermoplasticity including coking and caking properties of coals.
- ・ Mesophase, which is governing the performance of coke in blast furnace, appearing between coal and coke during carbonization.
- ・ Coalification as a natural carbonization and carbonization on heating.
- ・ Reflectance and some physical properties of coal as quality control parameters.

Persons at the dawn of coke industry in Japan are introduced at the attached section.

Key words: coke manufacturing; coke oven; coal; carbonization; coalification.

1. はじめに

日本近代製鉄の父といわれる大島高任が南部藩領内の大橋（現在の岩手県釜石市）において、1858年にわが国で初めて近代的な洋式木炭高炉によって鉄の製造に成功してからおよそ150年を経過した。2008年には日本鉄鋼協会などで150周年記念式典が行われた。この時期に、本誌において石炭・コークスに関する特集が企画されたことは大変意義の深いことである。

わが国では古くから“たたら”吹きと呼ばれる砂鉄と木炭を原料に和鉄の生産が行われてきたが、鉄鉱石を鉄源とする溶鉱炉方式の生産プロセスが出現したことは画期的なことであり、まさにわが国近代化の幕開けとなったとみることができる。溶鉱炉において鉄鉱石の還元材に木炭を使用して鉄を大量生産するには限界があることはすでにヨーロッパの例をみても明らかで、わが国においてもコークスの使用が早くから検討された。本稿ではわが国におけるコークス製造技術の変遷と関連する基盤研究について振り返ってみた。

2. コークス製造技術の変遷

まず、コークスの製造と製鉄への適用について概略を振り返ってみる¹⁾。12~13世紀頃英国において鉄1t製造するのに木材24ft³も必要としたが、この製鉄用木材の代替に石炭が使用されたとの記録が残されている。1610年にドイツで木炭を用いた溶鉱炉が発明され、この木材を石炭に置き換えることに成功した(Dudley 1620)。また石炭を乾留窯で乾留してタールを得ることに成功した(Becher 1665)。このような技術の発展・変遷を経て、1735年Darby父子がコークスを用いた製鉄法に成功し近代製鉄の原形が確立したとみられる。Table 1にコークス製造技術に関連する石炭工業の年譜を、またTable 2に黎明期におけるわが国の同じ分野の年譜を示した²⁾。

わが国における製鉄の生産技術の始まりは、実質的には1881年に釜石で木炭高炉が操業されたときとみられる。使用されたコークス炉として初期のビーハイブ炉、コッペー式炉、ハルデー式炉、ソルバー式炉などを経てコッパース式、黒田式、オットー式ならびにカールスチル式炉などの現在稼働しているコークス炉へと変遷をみた。

使用した石炭についてみると1894年には北海道夕張炭を使用してコークスの製造が試みられた。1909年にビー

ハイブ炉で三池炭・二瀬炭を使用してコークス製造が始まったが、高炉の操業に耐えられる良質のコークス製造は容易ではなく、中国から開らん炭が輸入された。八幡製鉄所では九州の鹿町炭（強粘結炭）の使用が検討された。

1936年に北海道産出の高揮発分炭を低温乾留して得られるコーライトの生産・配合試験が輪西にて実施され、1949年にコーライト法は成功した。戦後（1948年）米国・カナダ炭の輸入が始まった。

1967年、八幡にて成型炭全量装入試験が行われ、1969年に福山にてコークス生産性・品質向上を目的として乾燥炭装入試験が行われた。1969年に室蘭にて成型コークス製造試験が行われ、1974年に成型コークスの高炉試験がなされた。1975年に君津第3高炉にて燃料比431 kg/tの当時の世界記録達成が報告され、わが国の当該生産技術が世界に認められ現在に至っている³⁾。

コークス製造技術に関して、選炭、コーライト配合、スタンピング、配合粉碎・粒度調整・オイリング、石炭組織

分析に基づく配合理論、乾燥炭・予熱炭装入、成型炭装入、成型コークス、粘結材添加などの課題についての研究開発が強力に進められ、石炭中の灰分の低減、水分の調整・乾燥、微粉炭の塊成化、非・微粘結炭の高速熱分解・乾留などに多くの成果が上がった³⁾。これらの技術を駆使し、わが国においてCMC (coal moisture control) プロセス、DAPS (Dry-cleaned and Agglomerated Precompaction System) プロセス、SCOPE21 (Super Coke Oven for Productivity and Environmental enhancement toward the 21st century) プロセスが開発され、実機運転が行われていることは周知のとおりである⁴⁾。

3. 黎明期における石炭研究—製鉄技術との関連において

20世紀初頭、わが国では石炭から製鉄用のコークスを製造することはやさしい技術ではなかった。1904～1910年頃の官営製鉄東田第1高炉の操業においても決して平坦な道ではなかったが、いろいろな苦労がなされた結果一貫製鉄技術が確立された。このときの総括として高炉構造の適正化とともに原料となる石炭からコークスを製造することについて学問的・技術的な欠落が指摘されていた。この操業に深くかかわった野呂景義（農商務省技師で後に釜石・八幡製鉄所顧問）は“高炉の操業にあたって苦難の道を歩み、多くの失敗を重ねた原因は本邦原料に経験なき外国人に設計・操業を依頼したこと”と述懐している⁵⁾。わが国でも原料炭のコークス化特性を調査・研究する必要性が叫ばれた頃、世界を見渡すと、石炭の市場が拡大するに従って石炭品質を決める分析法の確立と石炭の本質を究明することを目的に国立の研究所が各国で設立された時期と符号する。

石炭科学勃興期には大学においてもすでに著名な研究者が活躍していたがわが国をはじめ世界の主要各国における

Table 1. A chronological table on cokemaking and related technology (world).

年	内容
1711	Newcomen が石炭燃料エンジンを発明
1739	石炭に関する成書Clayton著‘石炭乾留の科学的研究’出版
1769	Wattによる石炭動力の蒸気機関が動力源として用いられ、石炭が躍り出る
1778	Chavanneがタールピッチを成型炭粘結材に應用、成型コークスの原型となる
1788	楊炭乾留法でタールを製造
1800～	タール由来の化学工業—18世紀までは大部分のタールは廃棄されていた 石炭乾留によるコークス、タール、ガスを含めた石炭化学工業が勃興
1845	Hoffmannがベンゼンを発見
1850～	英国において発展したBeehive炉(徐熱方式)に対して、粘結性の劣るヨーロッパ中部炭に應用可能なドイツシャウムブルグ並びにフランスサン・ラチェンス半開塞式Pawels-Dubochet式室炉(急速加熱方式)が出現
1852	Semetが側面加熱方式の乾留炉を開発
1856	Perkinによるアニリン赤色染料 ‘Mauve’ の発明 近代合成化学の始祖
1860	Francois-Rexrothが直立炎道を付設した石炭乾留炉開発し、近代コークス炉となる
1860～1880	Copee, Carves, Semet式乾留炉開発 加熱炎道を改良し、炉幅を狭くして乾留時間を短縮し、副産物回収可能にする
1872	Ottoによる副産物回収式炉の開発
1881	Otto-Hoffmann蓄熱式コークス炉への発展 Hilgenstock(1895)による改良型
1883	Simons-Carvesコークス炉に熱交換炉を併設
1892	Semet-Solvay Semet-Solvay炉の開発
1906	Parker 低温乾留炉による無煙燃料(Coalite)の開発
1907	Ries 室炉式コークス炉開発
1909	Koppers 蓄熱式室炉の開発
1922	Koppers-Becker Koppers-Becker式コークス炉の開発
1930～	低温乾留タールの水素化 Lurgi, Koppers方式を応用した人造石油工業への展開 低温乾留炭からの合成ガス化 Fisher-Tropsch合成反応による軽油製造
1934	Runge フェノール、アニリン、キノリン、ピロールの発見

Table 2. A chronological table on cokemaking and related technology (Japan).

	年	会社・工場	内容
コークス炉	1871	大阪造幣局	Beehive炉
	1890	古河鉱山深川工場	Beehive炉
	1892	三池炭鉱横須浜	Beehive炉
	1894	釜石鉱山	Beehive炉
	1896	三池炭鉱	Copee炉
	1897	大阪倉密工業	Beehive炉
	1897	筑豊コークス製造	Beehive炉
	1898	大阪倉密工業	Semet-Solvay炉
	1905	古河コークス製造所	江守式炉
	1907	八幡製鉄	Semet-Solvay炉
	1912	三池炭鉱	Koppers炉
	1912	東京ガス大森工場	Koppers炉
	1912	三菱牧山がい炭製造所	Solvay炉
	1918	西部ガス小倉工場	黒田式コークス炉
	1919	八幡製鉄	黒田式コークス炉
副産物	1900～		下村式乾留炉にてコークス配合用乾留炭(X炭)後に無煙燃料へ 低温タールは水素添加精製して液体燃料合成に
	1881		タール由来フェノールが伝染病コレラの消毒液に木材防腐用クレオソート
	1901	東京ガス	タール蒸留工業
	1906	大阪ガス	タール蒸留工業
	1907	八幡製鉄	タール蒸留工業 三井系化学会社にてタール由来の化学工業を展開

Table 3. Major national laboratories for coal research

国名	年	内容
ドイツ	1913	Kaiser-Wilhelm Instituts für Kohlenforschung, Müllheim (1949年にMax-Planck Kohlenforschungへ引き継がれる)
フランス	1920	The Station of Essis at Montucon CECHAR
英国	1911	Home Office Experimental Station
	1918	Fuel Research Station at Greenwich British Coal Utilization Research Association (BCURA), British Coke Research Association (BCRA)
米国	1910	Central Experimental Station, Bureau of Mines, Pittsburgh
日本	1917	燃料研究所 農商務省(1952年に資源技術試験所となる)

国立研究所の設立状況は Table 3 のとおりである⁶⁾。

van Krevelenはこの時期(1910~1935)を“Coal Research in the Classical Period”と位置づけている⁷⁾。ドイツの Kaiser-Wilhelm 研究所 Fischer 初代所長は 1913 年開所式の挨拶で“石炭はいろいろな有機化合物が複雑に混ざり合った固体燃料である。したがって有機化学的研究手法にて解明をしていかねばならない”と述べている⁸⁾。

なお石炭科学に関する専門誌として *Brennstoff Chemie* (独) は 1920 年に、*Fuel, Journal of The Institute of Fuel* (英) ならびに燃料協会誌 (日) は 1922 年に発刊された。燃料協会誌の第 1 巻 1 号にすでに‘石炭の化学的構造の研究に関する知見’が掲載され示唆に富んだ提言がなされている。

石炭科学はその後急激な発展をみることになるが、van Krevelen (1993) の名著 “Coal Typology-Physics-Chemistry-Constitution” にて石炭を深く理解するためには地質学、岩石学、古生物学、有機化学、物理学、高分子化学、物理化学などの学問領域にまたがった知識を必要とすると強調している。さらに、石炭中の無機鉱物質 (灰分) の挙動をみるための無機化学、構造解析手段としての機器分析化学も加えねばならない。Fig. 1 に高揮発分瀝青炭にほぼ対応する石炭の骨格構造である縮合芳香構造族環のサイズについて戦前の主として有機化学的な研究から得られた結果と戦後急速に発展した XRD, IR, NMR など種々の機器分析法を駆使して得られた結果を年次順に示した⁹⁾ (注：図中の人名はモデルの提出者)。

石炭は H/C 原子比 (水素と炭素の原子数比) が小さく巨大な芳香族環構造から構成されているが、有機化学的な古い手法で得られた縮合環数がおおよそ 20 にも及んだ概念は 1960 年くらいを境に機器分析化学の成果が取り入れられて次第に修正され、現在は数環程度の構造単位体が重合した高分子が骨格を構成していると理解されるようになった。併せて実際に反応が起こっている高温下で石炭がコークスに変化していく様子に、たとえば X-ray CT 法, pulse NMR 法, NMR micro imaging 法など ‘その場観察’ (*in-situ* 法) が適応されるようになり粘結性の発現機構やコークス化過程に関してきめの細かい議論が可能となった⁴⁾。

1920~1990 年代に投稿された石炭・コークスに関係する

Fig. 1. Chronological change of average number of aromatic rings in coal structure model.

Table 4. The number and the field of papers published in *Journal of the Fuel Society of Japan* (1922–1992).

分類	論文数
1. 石炭の構造と性質	163
1.1 石炭の基礎性状	73
1.2 石炭成分のクロマト分離	11
1.3 分光成分による構造解析	41
1.4 石炭の基礎性状	27
1.5 石炭の熱反応	11
2. 石炭の熱分解反応	79
2.1 熱分解・水素化反応	21
2.2 熱分解生成物およびその利用	24
2.3 低温乾留	31
2.4 オイルシェールの乾留	3
3. コークス	233
3.1 コークス製造用原料炭・人造粘結炭・改質炭	42
3.2 コークス化機構	62
3.3 コークス製造-コークス炉とその操業・強度推定	75
3.4 コークス品質	54

〔注〕：小項目の論文数は内数
石炭・コークスに関係がある研究分野別分類として以上の分類のほかに酸化、液化、ガス化、炭素材料、燃焼の各分野にまたがったものもあるがここでは省略した。

研究論文は、主として燃料協会誌に掲載されている。燃料協会は 1922 年に設立され 1992 年に設立 70 周年を迎え、それを機会に掲載論文にみられる研究動向の変遷がまとめられている (Table 4)¹⁰⁾。

過去 70 年間に同誌に掲載された論文総数は 1667 編に及ぶが、おおよそ 30% が石炭・コークス関係の論文であり、かつ 1922 年以降ほぼ切れ目なく論文が掲載されており、他の分野にみられる時代、時代に急増急減していることと対照的である。わが国の研究者、技術者が先輩から後輩へと終始切れ目なく研究、技術開発に対して研鑽されてきたことがうかがえる。

4. 石炭からコークスへー乾留過程の現象解明

すでに述べたようにわが国の初期の高炉用に供するコークス製造用の石炭は地元で産出する三池炭、二瀬炭、夕張炭などであったが、必ずしも所期の目的を達する高品質のコークスが得られず、やむを得ず木炭で再代替したり、中国から輸入した本溪湖炭、開らん炭でコークスを製造した時期 (1906~1910) もあった。鹿町炭などの強粘結炭が選定

され得られたコークスをもって高炉の操業がなされたが、資源的に大きな制約があった。下村孝太郎は高揮発分・高流動性炭（夕張炭）を低温乾留して配合するX炭（コーライト）法を開発し石炭に配合してコークスを製造する試みがなされた³⁾。

この手探りの時期を脱却し、高品位のコークスの製造技術を確立するためには“石炭の粘結性”“コークス炉中での石炭の反応挙動”についての基礎研究の必要性が叫ばれた。1944年に出版され、今や古典となった伊木貞雄の成書『石炭』に以下のような記述がみられる¹¹⁾。粘結成分とは加熱によって軟化溶融し炭粒を粘着するがごとき成分で、また石炭は貯蔵中に風化により粘結性が減少する。石炭に部分的水素添加すれば多量のビチューメン（後述）が生成し粘結性は増加する。乾留に際しつき固めれば（粘結成分が粒子表面に浸み出して）固きコークスを得るとの記述がみられる。溶剤抽出残渣が粘結力をもはや示さないことを指摘してビチューメン説の有力基盤となっていることを紹介している。

本節ではコークス化の機構解明を目的として行われてきた石炭性状に関する研究を概括する。空気を断って石炭を加熱していくと石炭は熱分解が始まり、タール、ガスを放出し後に無機物を含んだ炭素主体の固体物質が残る。コークス化過程の特徴によって石炭を区分すると、コークス化過程が一貫して粒子の固相で起こる非粘結炭ならびに無煙炭と、コークス化過程の途中でいったん軟化しさらに膨張して粒子の原形をいったん失った後に再び硬化し団塊状の多孔質コークスを残す粘結炭に分けることができる。“粘結炭とは加熱下で石炭が軟化溶融状態、さらに分解、膨張、収縮を経て元の粒子同士が強固に凝結し硬いコークス塊を与える石炭、すなわち粘結成分を有する石炭”と定義される。

原理的に、現在の形式の室炉式コークス炉に投入する原料石炭は粘結炭が主体でなければ操業ができない。最適な性状を持った粘結炭をいかに選択・選別するか、または適切でない原料を予備的な処理を施したり添加物を加えたりするかが、コークス技術開発に携わる研究者・技術者の一貫した挑戦課題であった。これらを通じて石炭科学そのものが大きく発展したとみることができる。これは石油精製技術が原油から蒸留・分別、熱ならびに接触分解して不純物の少ない白油を得ることに関連した装置、操業、触媒、プロセス開発の歴史と符合する。

まず、原料石炭の性状のうち粘結性について、粘結性の大小、膨張性の度合を指すcaking property（粘着性）と残渣コークスの強度を指すcoking property（コークス化性）に分けて考えてみる（以下4・1～4・3の大筋は参考文献¹²⁾の記述を引用し、そこに著者の意見を加えたものであることをお断りする）。

4・1 石炭の粘着性（軟化・溶融性）

軟化・溶融性を支配する粘結成分が石炭中に含まれ、適当な溶剤にてそれを抽出・分別することができるとの考えで1910年代から研究が活発に行われた。

Wheeler (1913)は石炭をピリジンについてクロロフォルムで系統的に抽出・分割し、クロロフォルムに可溶な γ 成分—ビチューメンに対応—が粘着性を示すとしたいわゆるビチューメン説である。Wheelerの下に留学した新村ら(1932)がわが国の多数の石炭について同じ手法により調べ、 γ 成分の量が粘着性を支配し、 γ_1 が粘着性、 $\gamma_2+\gamma_3$ （Wheelerの $\gamma_3+\gamma_4$ に相当）が膨張作用を示すとした。ピリジンのような石炭に対して強力な抽出作用を示す極性溶媒は、その分子構造中のヘテロ原子（ピリジンでは窒素原子）に孤立電子対を持っており溶質分子（石炭）との間で電子の授受が起こることが特徴である。したがって、ピリジンを用いる抽出に対して単に溶剤可溶成分と不溶成分に分かれるだけでなく、不溶成分の一部もコロイド的に分散し見かけ上可溶成分になったり、抽出後可溶成分と不溶成分を合計すると100%以上になって使用した溶媒が物理的・化学的に取り込まれたりする溶媒和がある。これを避けるために、Fischer (1925)、Bone (1924～1928)らは非極性のベンゼン加圧抽出を行い、得られる抽出物ビチューメンをエーテルによって固形および液状ビチューメンに分割する方法を提案した。Fischerは液状ビチューメンを粘着成分と考えたが、一方、Boneは固形ビチューメンを粘着成分であると主張した。

上記の碩学の徒らは当時石炭の成因について、石炭の根源植物と考えられる木材を構成する主成分のセルローズまたはリグニンのどちらから石炭ができたのか—いわゆる石炭成因に関するセルローズ説とリグニン説—の学説論争にもかかわっており、さらに多くの研究者もこれらの輪に加わって多面的な実験と激しい討論がなされたが、これらを通じて石炭科学が大いに発展したことは忘れてはならない。

既述のように溶剤抽出は全く物理的な分割ではなく、たとえば抽出物と残渣を再び混合しても元の石炭の性状を再現できないこと、抽出残渣を軽度水素化すると擬似ビチューメンが得られる一方、抽出物の緩慢な酸化によって再生フミン酸が得られ、両者の間には本質的な化学構造の差があるのではなく、単に構成単位体たる分子の重合度の相違であると認識され、粘着成分を特定しようとする研究は1950年代以降下火になったとみられる。

石炭の軟化温度以下の予熱によっても抽出量が増加することも古くから観察されていた。したがって、上記のビチューメンに温和な熱分解によって生成するものも含めて粘結成分だとの考えるほうがより現実的である。ここで抽出操作が単に物理的な分離だけではなく、弱い結合（水素結合、凝集結合など2次結合）の切断も起こった結果分離してくるもの、低温タールになるような構造部分も含めて

広い意味でビチューメンと理解したほうが妥当であるとの考えがその頃から芽生えてきている。すなわち、軟化とは単なる熔融現象を指すのではなく熱分解も一部含んでいるといえる。van Krevelen (1957)によって提唱されたメタプラスト (metaplast) もこの線上にあると見られ、現在も多くの石炭科学者はこのような立場に立っているといえよう。メタプラスト説は石炭からコークスが生成する中間過程で可塑成分を想定した反応論的なモデルと位置づけられる。

4・2 粘結機構

Mott (1925), Wheelerらは熔融温度で上記の広い意味での液相のビチューメンが石炭粒子のみならず各粒子の炭層面の間の亀裂にも吸着されて亀裂が縫合し、気・液・固相からなる可塑体ができるとの湿潤説を唱えた。塊状の石炭粒子からは多孔性のコークスができるが、粉状の石炭を低速加熱すると表面が酸化されて湿潤性が低下する。

これに対してBerkowitz (1948)は石炭やコークスの微細構造についての研究を参照して、加熱下で生成した蒸気が内部表面の境界を潤滑剤の役を受け持って可塑性を増進するのであって、必ずしも熔融した液状成分が存在しなくてもよいとする潤滑説を唱えた。Dryden, Griffithら (1954)は上記の湿潤説、潤滑説のほかLahiri (1951)の提唱したイソコロイド説など諸説を勘案して粘結機構を以下のように説明した。

- ・熱分解によって石炭を軟化させる液状物質の生成
- ・石炭中に低分子量部分の溶解
- ・熔融または熱分解によって可動性を持つ表面フィルムが生成し、骨格を形成する石炭構造単位体にたいして潤滑作用を示す

井上は当時新しく導入されたレオロジー的研究から石炭の粘弾性—ヤング率、内部粘性—を定量的に求め、粘結性との関連について考察した¹³⁾。馬場(1946)は石炭構成単位体間の2次結合力(たとえばvan der Waals力)に着目し粘結機構を説明できるとの概念をすでに提唱した。粘結炭ではこのような1次結合に比べて弱い2次結合部分が多く、加熱によって運動エネルギーが大きくなると自由に動き回る単位体が多くあるために軟化する。これに対して非粘結炭では結合力が強い上に極性基によるより強い水素結合、酸素架橋結合など酸素の寄与が大きく単位体は容易には動き得ない。この考えは溶剤抽出量、酸化による軟化性の減退、軽度の水素添加による水として酸素の除去などの実験事実を矛盾なく説明できる。

炭素繊維は現在重要な工業材料の一つであり、紡糸した出発原料の可融性高分子PANファイバー、ピッチファイバーを焼成する前工程としての不融化、安定化プロセスは炭素繊維製造の極めて重要な工程であるが、上に述べた石炭関連の基礎知見が大きく貢献してきたことを付言する。

4・3 石炭の膨張性と膨張圧

乾留過程を経てコークスが形成される際、石炭の膨張特

性は最終的なコークス性状に影響を与える。Berkowitz (1950)は膨張度を支配する因子は石炭中の気孔容積と気孔中の隘路、膨張を示す温度範囲での潜在的揮発分の量、揮発する低分子の大きさと形を挙げた。褐炭や無煙炭は気孔が発達しているので揮発する分子はあまり抵抗を受けずに外に放出されるが、粘結炭では気孔が少なくかつ局部的に隘路も多いため大きな膨張性を示すとした。孔隙容積や内部表面積、内部表面における水の特性など石炭微細構造の研究は、この方面に大きく寄与した。

膨張性と膨張圧は必ずしも比例しないが、これらは石炭粒子の融着や実炉におけるレンガ壁面への押力にも深く関係するが、特に後者は強粘結炭のみでコークスをするのがまれになって研究は下火となった。

4・4 石炭の流動性と粘結性、コークス化挙動

前節までに述べた石炭の軟化流動特性は、今から50年以上も前に言われてきたことである。しかし、より広範囲な石炭、たとえば日本、欧州、アメリカ大陸、ゴンドワナ大陸(豪州など)由来では生成年代、根源植物の相違や生成環境条件の差異があるのでコークス化の詳細な過程を調査・研究することは現在でも重要な課題である。現役の関係者が寄り集まって日本鉄鋼協会のプロジェクト研究が行われ、本分野は著しく進捗した。その10年間の成果が“Structure and Thermoplasticity of Coal”として刊行された¹⁴⁾。

この中で、飯野・鷹背らは石炭の軟化溶解するモデル‘Continuous Self-Dissolution Model’を提案している¹⁴⁾。石炭に対して強力な溶媒CS₂/NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone)を含む種々の溶剤で分別し、各フラクションをそれぞれ軽質分～重質分に対応づけて硬く凝集した構造が系内で自己溶解が起こり易動成分の増加、併せて凝集構造の緩和が進む結果石炭が軟化溶解していくと考えた。複雑な現象を二者択一的に捕捉するほど実際には単純なものではなく、前節までに述べた粘結性成分に関する古典的研究もそれなりに多くの示唆を今も与えていることを強調したい。劣質な石炭のコークス化機構解析とコークスの強度評価(劣質炭対応型コークス化技術研究会報告書)¹⁵⁾において化学的な見地のみならず機械的・物理的なアプローチ、最新の機器分析技術が取り込まれ幅広く当該分野の問題解決、進展を図ってこられたことは特記されよう。さらに続くこれからの研究はこのような基盤に立ってより一層磨きをかけられることが期待される。

5. 炭化とコークス化

5・1 石炭化と炭化

石炭は根源植物中の酸素、水素が抜け炭素成分が長い時間を経て濃縮して生成したと考えられている。いわゆる石炭化反応(Coalification)によって亜炭、褐炭から瀝青炭を経て無煙炭へと進行していく。一方、石炭を乾留してコーク

Fig. 2. H/C change during coalification or carbonization.

スを得るのに主流となる反応が炭化反応(Carbonization)である。炭化反応も炭素濃縮反応の一種であるが、両者は必ずしも同じ反応の軌跡をたどらない。Fig. 2は石炭化度の異なる一連の日本炭ならびに外国炭とそれらを500°Cまで熱処理した際のH/C（水素と炭素の原子数比）の軌跡を示した¹⁶⁾。石炭化（自然炭化と呼ばれることもある）と炭化の軌跡が明らかに相違している。両者が同じ反応経路をたどらないため非・微粘結炭から良質のコークスを乾留・炭化などの熱的な単純手法では得られないことがわかる。

5・2 炭化初期過程における光学異方性を有する中間相—メソフェーズ—

粘結炭から得られたコークスの研磨面を偏光顕微鏡観察すると光学的異方性を示す組織構造が観察される。非粘結炭から得られたコークスではこのような光学的異方性はみられない。この光学的異方性組織について詳細な研究がBrooks, Taylor (1965)によって行われた。彼らは特定の石炭について光学的異方性を示す組織が観察されること、タールピッチを420°C前後の炭化初期段階にいて同じく光学的異方性を示す相が生成することを発見した。すなわち光学異方性メソフェーズ（mesophase中間相）である¹⁷⁾。

炭化初期過程（400°C前後）にて熱処理したピッチの表面を研磨して偏光顕微鏡で観察すると光学的に等方性であるピッチの母相から加熱によって光学異方性を有する球体が生成してくることが観察される。この球体はFig. 3に示すように液晶の一種でお互いに平行に積み重なった扁平な芳香族縮合環からなる分子や分子集団（ラメラ）で構成され1軸性負号結晶である。詳細は文献17)に譲るがラメラの積層方向は石膏検板つき偏光顕微鏡下で試料を回転することによって生じる多色性の変化から判定できる。生成直後の液晶球体は積層欠陥のない単一球体（固体の単結晶に相当）である。このメソフェーズ球体の発生は液相炭化の胚芽状態に対応する。

Fig. 3. Lamellae arrangement model for mesophase sphere.

Fig. 4. Schematic illustration of stacking structure and cracks in pitch-coke.

保持時間または温度の上昇とともに単一球体は次第に成長し、隣り合った球体同士が合体して異方性の組織は大きくなっていくが、同時に積層構造の乱れが発生し、積層欠陥を有する複雑な組織構造の炭素体（コークス前駆体）を与える。この炭化初期過程で形成された積層構造の乱れや欠陥はそのままコークスの組織に引き継がれる。さらに800~1000°Cの高温に至るとこの組織に亀裂（積層方向に平行または垂直に）が発生するが炭化初期のメソフェーズの組織構造はそのままである（Fig. 4）¹⁷⁾。この組織構造はコークスの機械的強度、反応性などの諸特性を決定的に支配することを強調したい。

Riley (1953)らはX線回折から粘結炭の軟化温度付近で分子の重なり方向を示すc軸の大きさがいったん極大値を示すが、石炭中のγ成分、ピッチ中の高沸点成分（縮合多環芳香族化合物）ならびに大きな平板状の染料分子も同じ温度領域で同様の挙動を示すことを早くから観察している。すなわち石炭の軟化温度付近、言い換れば炭化初期段階での扁平な芳香族縮合環の積層に関するRileyの知見はメソフェーズが生成・成長の過程でみられることと極めてよく符号する。

メソフェーズをピッチ母相から分離すると揮発分15~20%の強粘結炭と同程度の値を有する。著者はこの点に着目して石炭、石油系それぞれのピッチから人造粘結炭が合成できることを提案した^{18,19)}。

石炭にピッチ、改質ピッチ（人造粘結炭）を添加すると石炭粒子が膨潤し溶解していくか、または溶剤分子が付加するようなソルボリシス溶解が起こりその結果石炭構成体

(分子) の易動度が上昇し十分に再配列できるなど光学異方性組織が大きく展開していくことが観察され、ひいてはコークス化のメカニズムさらにはコークスの組織改善を検討するのに有用な情報が得られる。石炭やピッチの種類によって両者の相互作用に大きな相違があることが知られている。したがって、この偏光顕微鏡観察によって炭種、ピッチの選定の指針を得ることになる。

5・3 コークスの光学異方性組織

コークスにおいても種々の偏光を有する組織構造が観察されるが、この組織はコークスの特性と深くかかわりあっている。コークスの研磨面を偏光顕微鏡で観察すると微粒モザイク、粗粒モザイク、繊維状、葉片状などいろいろな組織を観察することができる。この光学異方性組織は光学的に等方性であった原炭から前節で述べた同じ原理で発達したものであるが、石炭の種類に大きく依存する(Fig. 5)²⁰⁾。組織はコークス強度、CO₂反応性とも関連するので異方性組織構造の発達状況は多くの情報を与えてくれる。

5・4 石炭組織学と反射率

石炭の肉眼観察からさらに顕微鏡観察をし、石炭を学問の対象としてはじめて体系化したのは英国のStopes (1919)である。顕微鏡による観察は石炭研究の源流であるといえよう。彼女は石炭の組織成分をビトリット、クラリット、ドリット、ならびにフジットに分類した。現今は微細組織成分(マセラル)にまで再分類され、石炭の配合ならびにコークス化に関する多くの有用な情報をあたえてくれる。もとより石炭は肉眼レベルでも顕微鏡レベルでもまた分子レベルでも非常に複雑で多くの成分からできているが、本質を究めるためにもまたコークス化挙動を深く理解するためにも他の研究手段との複合化によって一層の深化が期待される。その一例として、反射率と石炭の構造特性指数の関連についてみる。

石炭科学において以前は工業分析値から得られる固定炭素、揮発分量が石炭化の指標として表示されることが多かったが、石炭科学の進展に伴って石炭中の鉱物質(灰分)を除いた純炭分中の炭素含有量C%(dry mineral matter free basis, dmmfまたはdafと略記される)で表すことが多い。石炭中の炭素含有量がもっとも基礎的な尺度となっているのは化学構造をよく反映しているからにほかならないが、一方反射率(石炭研磨面の油中における最大平均反射率)も石炭化度を示す極めて重要な指標である。すなわち、石炭を代表する微細組織成分であるビトリニットを対象にした反射率の測定は現在のコークス製造現場で最も基本的な評価尺度となってきたことは当然の帰結であるといえよう。現在でもコークス化のパラメータとして物理量ではなく単なる尺度も数多く使われているが、反射率は明確な物理量として物質の構造と密接な相関がある。

反射率とともに吸収指数がわかれば屈折率が求められる。物質の化学構造と屈折率(*n*)は極めて密接に関連して

Fig. 5. Microtexture of coke.

いることが多くの純物質についてすでに知られている。ここに着目して石炭構造の最も基礎となる構成全炭素中の芳香族炭素の比率(*f_a*)が求められることが発表され石炭科学は大きく発展した²¹⁾。*f_a*は工業分析で求めている固定炭素の根幹であることはいうまでもない。

$$\frac{R_M}{C} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_C}{d}$$

$$= R_C + \frac{H}{C} R_H + \frac{O}{C} R_O + \frac{N}{C} R_N + \frac{S}{C} R_S + f_a \varphi (C_a) \cdots (1)$$

$$n = \varepsilon^{1/2} \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \cdots \cdots \cdots (3)$$

ここで、*R_M*は分子屈折、*R_C*、*R_H*、*R_O*、*R_N*、*R_S*、はそれぞれ、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄の原子屈折、*M*は炭素単位構造の分子量、*M_C*は炭素単位構造の炭素原子当たりの分子量、*C*、*H*、*O*、*N*、*S*は炭素単位構造の、それぞれ、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄の原子数、*d*は密度、*n*は屈折率、*f_a*は芳香族炭素分率、*C_a*は石炭単位構造の芳香族炭素数、*N_A*はアボガドロ数、*α*は分極率、*ε*は誘電率、*φ(C_a)*は芳香族構造などによる補正項の芳香族炭素当たりの値である。
屈折率は式(2)、(3)で表される比誘電率(*ε*)、分子分極率(*α*)との関係式も導かれており複雑な構造を有した石炭

Fig. 6. Concept of coal blending technology.

の本質がより明確になるのでこの分野の研究が一層発展することを期待したい。

最近相田は石炭の誘電率の測定を試み温度の上昇に伴う特異点を見だし、この特異点がGieseler流動特性と深くかかわっていることを報告している²²⁾。

5・5 コークス化にあたっての配合理論

戦前まではコークス強度を支配するのは原料石炭中のビチューメンのみであるとするビチューメン説が支配的であった。それに対して粘結成分であるビチューメンだけではなく熱的に不活性な繊維質部分もコークス強度を支配するモデルが城(1947)によって提案されている(Fig. 6)²³⁾。

昭和30年代に入ってオーストラリア、カナダから原料炭が輸入されるようになり、幅広い石炭を取り扱うため配合に関して科学的手法の導入が望まれるようになってきた。

そこで登場したのが石炭組織学の応用である。石炭組織成分の分析で求められる不活性成分量を、最高コークス強度を得るために必要な最適不活性成分量で割った値—組織平衡指数(CBI)—が提案されている。同一銘柄の石炭中においても微細組織成分のコークス化特性は異なっているのでビトリニット、エクジニット、イナーチニットなど微細組織成分の分布割合も併せて測定し銘柄選定、異種石炭との配合指針とするSchapiro(1961)らによって提案された組織平衡指数CBIも組織分析の結果をもとにしている。

研磨した石炭粒子の平均反射率 R_0 とGieseler流動度で求められる最高流動度Max.Fluidityの相関図上で国内外の多数の石炭データがプロットされ、これらの石炭同士の配合指針が得られ、現場で広く活用された²⁴⁾。これは顕微鏡での観察を完全自動化することで多数の検体のデータが得られるようになったことと連動したことで深くかかわって

Table 5. Change in hydrogen donating property by weathering (mgH/g-coal).

Coal	Ha(original)	Ha(weathered.)
Peakdowns	0.11	0.02
Newdell	0.02	0.01

いる。

6. 今後の展望—石炭科学とコークス製造

わが国における化学の源流は宇田川榕菴の‘舎密開宗’(1837)で、その中で宇田川は化学とは対象とする物質の本質・本性を究め、いろいろな変化たとえば生命事象も化学事象としてとらえることができるとしている。現在われわれは化学変化を原子・分子レベルで理解していく世界に浸っている。筆者らもこのような立場から(純物質を取り扱う有機合成化学者からは相手にされなかったけれども)炭化初期(380~430°C)における石炭、ピッチ中の水素移動について調べたことがある。石炭の炭化初期過程で石炭はその結合構造中の特定サイトが切断、再結合を繰り返し次第にコークスに変わっていくが、切断して生成したラジカルが系内分子の水素を捕捉できればラジカルが安定化し比較的分子状態で系の再配列が可能となる。一方このような捕捉されるような水素がなければ直ちに再重合が起こって乱れた構造の炭素骨格のままコークスになるであろうと考えた。このような石炭中に捕捉されやすい水素、すなわち移動可能水素量(H^*)を実測すると~0.1 mg/g coalと極めて少ないが、 H^* は石炭化反応はもとより配合石炭のコークス化に対する相性、ごく軽度の酸化(風化)などにも鋭敏に変化し、従来の分析手段では判別できないことに対しても優れたパラメータとなることを示した(Table 5)^{25,26)}。

これは生理活性物質の量が人間の体重に比べてごく微量であっても体調を大きく支配するのとある意味と符合する。¹H-NMRで求められるスピン—格子緩和時間も同様にきわめて鋭敏なパラメータであることもわかっている。今後機器分析(特にin-situ法)の発達、計算機援用の構造解析、反応解析などで得られる結果は当該分野の発展に寄与していくものと期待される。本特集号でもこれらの分野の研究業績が発表されることは意義深いことである。

一方、西洋医学に対して東洋医学が今見直されているように複雑な構造を有する石炭がコークス化の過程で多数の反応が逐次・併発する膨大な素反応を俯瞰的に総括的に記述できる新しい体系の樹立が強く希望されるところである。

7. 終わりに

本稿では、1881年にわが国で本格的にスタートした高炉法製鉄技術に深くかかわりあった石炭コークス製造の基

盤研究ならびに技術の進歩について概括した。黎明期の手探りでピーハイブ炉を使って石炭からコークスを焼く時代からみると、現在は技術的にも大きく進歩したことは多言を要しない。基盤研究の分野におけるたとえば組織分析、有機化学的アプローチ、機器分析法の石炭への応用などによって得られた結果の集積が製造技術に反映されたことは高く評価されよう。

本稿で過去に数多くの当該分野の研究論文から著者が独断的に取り上げ紹介したが、およそ半世紀以前に行われた研究においても当時の研究者の発想が今でも決して陳腐なものでないことが改めて痛感される。最先端の研究機器や手法をここに注入することによって一層の磨きがかかることを期待したい。

また、ここで忘れてはならないことは研究対象としてたゞ一種類の石炭試料を取り上げても石炭は複雑な構造、性状を有しておりその究明には自ずと限界がある。一連の石炭化度の異なる標準資料を選定し多くの研究者が共通試料として採用し、それぞれの得意な手法で得られた結果を突き合わせ、より深く石炭の本質を深め、かつ反応挙動を記述することである。我国においては1970年代“石炭技術研究所によって調整し提供された原炭ならびに500°Cまでの熱処理、炭化試料”(通称ヤヨイ会試料)が広く配布され実験に供された¹⁶⁾。1980年以降では“Penn State Coal Sample Bank”“Argonne National Lab's Premium Coal Sample Program”²⁷⁾がわが国の研究者にもなじみが深く、本稿でもそこから得られた成果を一部紹介した。

21世紀は地球環境問題の解決なくして持続可能な社会を維持できないといわれている。現在石炭、鉄鋼関連の工業からは大量のCO₂を放出しているが、これをいかに削減するかさらに一層前進するために英知を集めていかなければならない。100年先のあるべき姿を予測し一步一步と歩を進められることを期待したい。

本原稿を作成するに当たって新日本製鐵(株)技術開発本部加藤建次、有馬孝両博士にご協力を賜りました。ここに厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 大内公耳：石炭エネルギー読本，大内公耳，真田雄三共編，オーム社，東京，(1982)，1.
- 2) 前出文献¹⁾から作成.
- 3) 特別報告書No. 24：わが国における製鉄技術の進歩，日本鉄鋼協会，東京，(1977)，1，103.
- 4) 加藤建次：炭素の事典，伊与田正彦，榎 敏明，玉浦裕共編，朝倉書店，東京，(2007)，283.
- 5) 前出文献³⁾：17.
- 6) 真田雄三：北大125年史論文・資料編，北海道大学，札幌，(2003)，392.
- 7) D.W.van Krevelen: Coal 3rd ed., Elsevier, New York (1993), & Y.Sanada: *Energy and Fuels*, **16** (2002), 3.
- 8) K.H.van Heek: *Fuel*, **79**, (2000), 1.
- 9) Y.Sanada: *Energy and Fuels*, **16** (2002), 3.
- 10) 創立70周年記念特集号，燃料協会70年の歩み，*J. Jpn. Inst. Energy*, **71**, (1992)，917.
- 11) 伊木貞雄：石炭，潮文閣，東京，(1944)，131.
- 12) 吉田雄次：石炭科学の進歩，馬場有政編，白亜書房，東京，(1956)，169.
- 13) 井上勝也：石炭科学の進歩，馬場有政編，白亜書房，東京，(1956)，193.
- 14) I.Komaki, S.Itagaki and T.Miura, (ed.). Structure and Thermoplasticity of Coal, Nova Sci. Publ., New York, (2003).
- 15) 劣質炭対応型コークス化技術研究会報告書：日本鉄鋼協会，東京，(2005).
- 16) 特別報告書，石炭化および炭化初期段階における諸性状の解明と日本炭の特徴，石炭技術研究所，東京，(1973)，71.
- 17) 大谷杉郎，真田雄三共著：炭素化学の基礎，オーム社，東京，(1980)，129.
- 18) Y.Sanada, J.Kumai, T.Furuta and H.Kimura: *Bull. Jpn. Petroleum Inst.*, **14** (1972)，174.
- 19) Y.Sanada, T.Furuta, J.Kumai and H.Kimura: *Bull. Jpn. Petroleum Inst.*, **16** (1973)，409, 746, 902.
- 20) 前出文献⁴⁾：273.
- 21) D.W.van Krevelen: Coal, Elsevier, Amsterdam, (1961)，350.
- 22) 相田哲夫：学振第148委員会第114回研究会資料，(2008)，11.
- 23) 城 博，奥原捷晃，西 徹：石炭利用技術用語辞典，燃料協会編，コロナ社，東京，(1983)，65.
- 24) Y.Okuyama, T.Miyatsu, H.Sugimura, and M.Kumagai: *J. Fuel. Soc. Jpn.*, **49** (1970)，736.
- 25) T.Yokono, T.Uno, T.Obara and Y.Sanada: *Iron Steel Inst. Jpn.*, **26** (1986)，512.
- 26) Y.Sanada: *J. Jpn. Inst. Energy*, **79** (2000)，416.
- 27) K.L.Smith, L.D.Smoot, T.H.Fletcher and R.J.Pugmire: The Structure and Reaction of Coal, Plenum, New York, (1994).
- 28) 下村 明：コークダイジェスト，**107**, (1976)，14.
- 29) 公害資源研究所60年史(1981)より引用
- 30) www.kigs.jp 北九州イノベーションギャラリーより引用 (2009年6月)

付録：(1) わが国コークス工業の先達者と業績

わが国のコークス工業の発展と高炉操業技術の確立に多くの先達者の非常な苦勞があつてはじめて今日があることを忘れてはならない。

下村孝太郎は大阪舎密工業の技師(後に同社社長，同志社大学総長)として副産物回収式のソルバー炉を導入し一切外国からの技術導入せずに建設ならびに操業に決死の覚悟で望んだことはつとに有名な話である。この間の艱難辛苦された様子について英文で書かれた手紙が残っている²⁸⁾。その訳文を付録(2)に掲載した。黒田泰造(Fig. 7a)はヘアピンフリューを発明して黒田式コークス炉法を確立した。黒田式は後に改良を加えられ日鉄式として国内外で広く採用された。伊能泰治はコークス品質管理技術の確立に貢献，新村唯治(Fig. 7b)ならびに城博，馬場有政(Fig. 7c)は石炭粘結成分の溶剤抽出と配合理論，改質石炭(膨潤炭)の製造に，下村 明(Fig. 7d)は石炭膨張性測定装置(KBS装置)の開発で広く知られている。

燃料協会の中に黒田泰造，新村唯治の肝いりで，コークス関連の研究者，技術者の専門部会がコークス部会として発足したのが1952年で，当初56社，160名の参画をみた。歴代の部会長は初代の黒田に引き続き2代伊能泰治，3代長谷場七郎，4代堤正文そして5代木村英雄と引き継がれた。現在のわが国コークス工業技術水準は世界の最先端に

(a) 黒田泰造

(b) 新村唯治

(c) 馬場有政

(d) 下村 明

Fig. 7. Portraits of distinguished cokemaking engineers

あるが、このような偉大な先人達の賜物であることは銘記しなければならない。(写真の出典：公害資源研究所60年史²⁹⁾ならびにインターネット³⁰⁾)

付録：(2)わが国コークス工業の恩人“下村孝太郎の手紙” (原文は英語で書かれている)

16門の副産物回収式コークス炉を有する私どもの工場はヨーロッパの技術者の助けなくしては日本人の手だけで仕上げることは考えも及ばなかったでしょう。私はほとんど他からの助けを得ないで炉の建設、スタートから運転にまでこぎつけました。建設費は25万円かかりました。私は自分の持っている化学・物理・数学のすべての知識を集めて仕事にかかりました。建設の間毎日唯一つの考えは自分の手で炉を建設して、自分の手でそれをスタートし、運転するということだけでありました。政府、特に八幡製鉄所の技術者のなかには大きな危惧の念を持っていた人も多かったのです。これはもっともなことで、炉の建設は非常にむずかしいものである上にその運転を敢行した日本人は今まで誰一人もいなかったからであります。普通ならばそのような場合には必ずヨーロッパの技術者(経験者)を招へいしたことでありましょう。万一私が失敗すれば、それは私にとって死よりもっと悪い結果になります。すなわち生命のみならず私の信用も共に永久に失われてしまうか

らです。

炉の乾燥には60日を要しました。その間に総額1,500円分の薪と石炭を燃やしました。昨年10月26日の朝私は心に死を決しながら妻と2人の子供に別れを告げて出かけました。私はその少し前に3,000円の生命保険をかけました。

それは私が万一のことがあった時あとに遺った3人の家族が当分の間生きてゆけるためでした。私の愛する妻、可愛い明(注一3歳)とその妹の赤ん坊は私の心の中の悲壮な決心は何も知らずに、いつものように笑みをふくんで送り出してくれたのでした。ただ妻にはその日からあと20日間位は工場に泊まりこみになるので帰宅できないことだけを伝えて置きました。

この20日の間私は毎夜僅かに2時間だけしか眠りませんでした。深い心配と乾燥中の炉の点検は私を眠らせませんでした。私は痩せました。一夜訪ねて来てくれた私の友人はあまりにひどいやつれ様にびっくりしていました。

しかしむずかしい仕事は一つ一つ円満に片付いてゆきましたので嬉しく思いましたが、さて最も危険な時が近づいて参りました。一夜私は2人の助手を呼び寄せて、彼らに命を賭してくれるかと尋ねました。一人は“私は先生のためなら命を捧げます”と答えましたが他のもう一人は無言のままでした。それでいよいよスタートの朝(注一明治31年11月3日)、すべての職工を遠くの安全な場所に避難させた後、自分は最も危険な場所に立ち、一人の助手をしてガス栓を開かせて反対側からその燃焼の具合をしらべました。(注一本炉は水平焰道式である。)第1の炉はうまく点火されて爆発は起こりませんでした。もし私が充分な注意を怠り、築造に一つでも不備な点があったら全装置は爆発して私もろとも粉々になったかもしれないのであります。

第2の炉も無事点火できました。引き続き一つ一つ円満に点火できてゆきました。実は16の炉が全部無事スタートするまで本当の安心はできないのでありますが、第8の炉の点火を無事に終えて、あとの分について自信がでた時、私は自分の部屋に走り帰り、喜びと満足の感で声をあげて泣きました。そして神に感謝致しました。神は乾燥期間中好天候を保ってください、睡眠不足と多忙で痩せ衰えた肉体にもしっかりと強い精神力を与えてくださったのです。

かくて大仕事は無事安全と満足のうちに終わりました。機械類も皆スムーズに運転をはじめました。

16門すべてがスタートした時、社長の外山氏がこられ、多くの職工の前で感慨深く眼に涙をうかべて無言のまま私の手を固く握りしめられました。

かくて私の仕事は終わりました。私は死には致しませんでした。それから私は健康を急激に回復し、今は前とおりに元気になりましたからご安心ください。(原文は東京在住の服部教授あて、訳はご子息の下村 明工学博士による)