

製鋼用黒鉛電極向けピッチニードルコークス Pitch Needle Coke for Graphite Electrodes in Steelmaking

1. はじめに

ピッチコークスはコールタール蒸留における蒸留塔の塔底から抜き出される軟ピッチを原料として、約 450℃以上の温度で炭素化して製造される、最大径が約 20mm 程度の黒色の目視可能な空孔・クラックを有する炭素質物質である。ピッチコークスは灰分を殆ど含まず、この点は同じ炭素質であるが石炭を乾留して製造する製鉄のための冶金用コークスとは大きく異なる。

19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて、アルミニウムの電解精錬・塩化ナトリウムの電解などが工業化され、純度の高い炭素電極の需要が大きくなった。このため石炭を原料とする冶金用コークスでは無く、室炉を用いてコールタール由来のピッチを原料とする灰分の極めて少ないピッチコークスの製造が始められた。その後、1968 年に日鐵化学工業（現在は日鉄ケミカル&マテリアル(株)）が米国のルーマス社の技術を導入してディレドコーキングによる製造法を確立した。

一方で 20 世紀初頭の近代産業発展に伴い、特殊鋼の需要が急拡大した。この需要に応えるため電炉製鋼の技術が発展し、炉容積拡大、高電力操業が進められ、第二次世界大戦後には鉄スクラップから普通鋼が生産されるようになった。

電炉製鋼で使用される製鋼用人造黒鉛電極（図 1 参照）の骨材にはピッチコークスよりも高純度で結晶構造が発達した石油由来ニードルコークスのみが使用されていた。そのような状況の中、1980 年に日鐵化学工業と三菱化成（現在はそれぞれ、日鉄ケミカル&マテリアル及び三菱ケミカル(株)）がそれぞれコールタール由来軟ピッチ中の炭素結晶構造発達を阻害する成分の工業的除去・精製に成功して、世界で初めてコールタール由来のピッチニードルコークスの工業的規模での生産が開始されるに至った。

の工業的規模での生産が開始されるに至った。

2. ピッチニードルコークスの製造方法

ピッチニードルコークスの製造フローを図 2 に示す。

2.1 タール蒸留

ピッチニードルコークスの原料となるコールタールは石炭を乾留した際に得られ、主に鉄鋼生産に使用される冶金用コークス製造時に副産物として生産される。

発生したコールタールは蒸留され、ナフタレン類、タール酸類、タール塩基類、クレオソート油、軟ピッチ（沸点：300℃以上）に分留、生産される。各製品のおおよその生産比率はナフタレン類：10%、タール酸類：5%、タール塩基類：5%、クレオソート油：10%、軟ピッチ：70%となる。

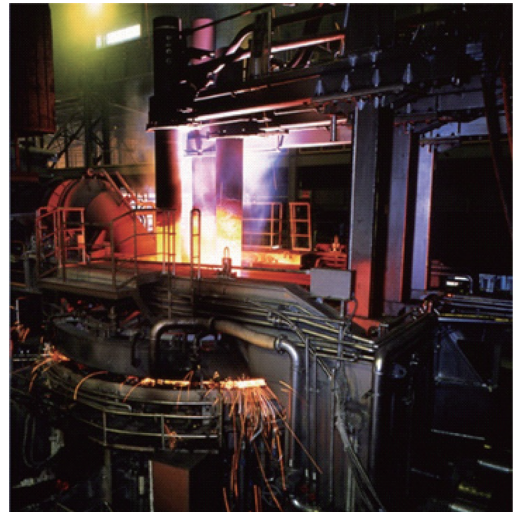


図 1 製鋼用電炉及び人造黒鉛電極
Electric furnace for steelmaking and graphite electrode

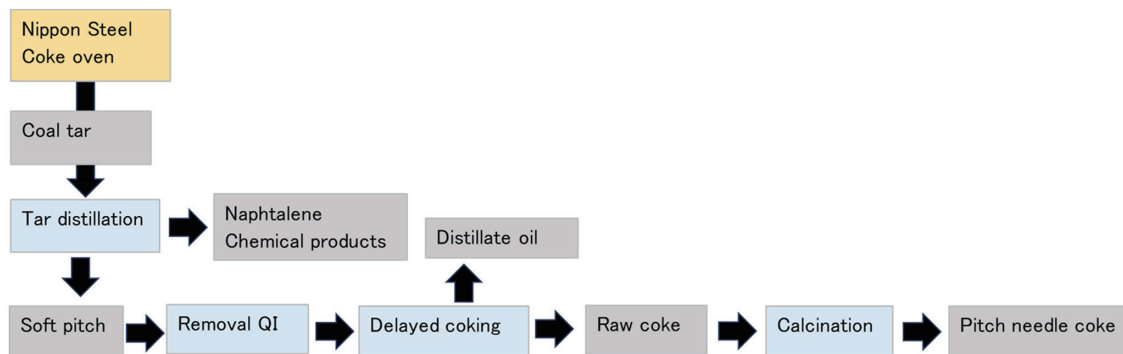


図 2 ピッチニードルコークス製造フロー
Pitch needle coke manufacturing flow

ている。

2.2 ディレードコーキング

コールタールは多環縮合芳香族の混合物であり、炭素化すると結晶性の高い炭素が得られる。ところが、コールタール中には結晶の発達を阻害する不定形炭素であるキノリン不溶分 (QI) が存在し、結晶の発達を阻害する。この QI を工業的に除去する方法が開発されて初めて電気製鋼用黒鉛電極の骨材に使用できるピッチニードルコークスの生産が可能となった。

日鐵化学工業が独自で開発した軟ピッチから QI を工業的に除去する前処理工程を経て、加熱管炉で約 450～500℃程度に加熱されて反応器 (ディレードコーカー) に装入される。ディレードコーカーでは装入された重質成分が熱分解重縮合反応を経て炭素化して生コークスとなる。炭素化しない油分と共に発生ガスがディレードコーカー上部から溜出し、分溜塔に送られる。分溜塔では必要に応じて溜分油を分けて回収される。ディレードコーカーは通常 2 基あり、生コークスで満たされたら次のコーカーに切り替えて原料が装入される。生コークスで満たされたディレードコーカーはスチームにて未反応の油分を追い出した後に水を装入して冷却する。生コークスは、冷却されたコーカーの上下の天板を取り外し高圧のジェット水で切り出したのち取り出される。

2.3 煅焼

コーカーから切り出された生コークスは、揮発分を 5～10% 含有しており、これを除去するために約 1400℃ で熱処理 (煅焼) を行う。

煅焼の過程において 150℃ までは生コークスに含まれる水分 (7～12%) の乾燥が行われる。次に約 800℃ まで加熱により生コークス中の揮発分の蒸発、炭化水素の分解 (メタン、水素ガス発生) 及び燃焼が起こる。また、この間にコークスの大きな収縮が起こる。さらに 800℃～1400℃ までの昇温過程で脱水素とコークスの酸化が起こり、約 1400℃ までにコークス中の水素は 0.05% まで低下する。

3. ピッチニードルコークスの品質特性

ピッチニードルコークスの一般的な標準品位を表 1 に示す。

図 3 に QI を除去した原料から製造されるピッチニードルコークスと比較対象として QI を含有した原料から製造さ

表 1 ピッチニードルコークスの標準品位
Standard quality of pitch needle coke

Real density (g/cm ³)	2.14
Moisture (%)	0.1
Ash (%)	0.05
Volatile matter (%)	0.1
Fixed carbon (%)	99.8
C. T. E	1.0
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)	1.0

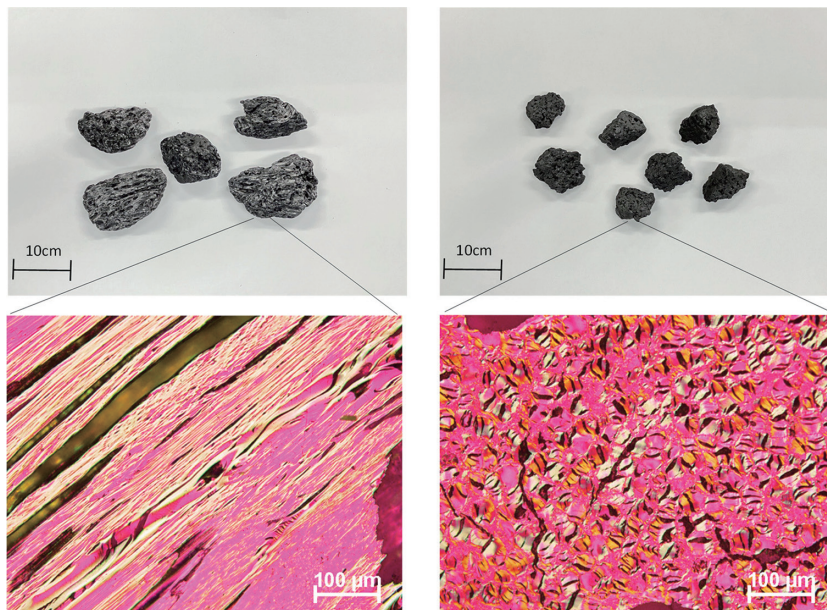


図 3 コークス外観と偏光顕微鏡観察結果
左：ピッチニードルコークス 右：ピッチコークス
Pitch needle coke appearance and polarizing microscope observation results
Left: pitch needle coke Right: pitch coke

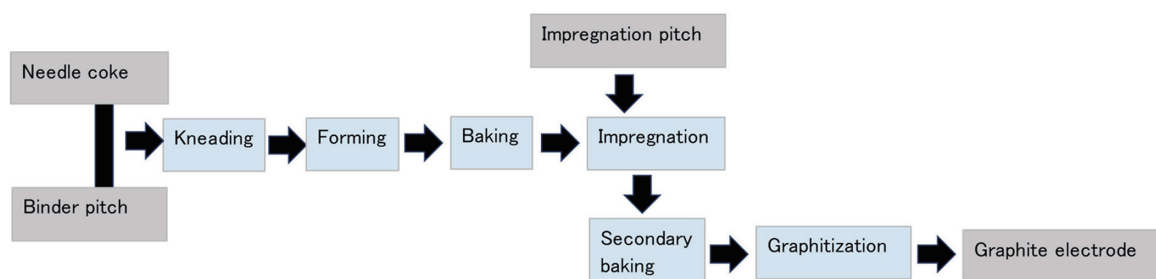


図4 製鋼用黒鉛電極の製造フロー
Graphite electrode manufacturing flow

れるピッチコークスの外観及び偏光顕微鏡を用いた結晶構造観察結果を示す。

ピッチニードルコークスは銀灰に光る黒色で数ミリメートルの空孔やクラックが観察される。また、偏光顕微鏡の観察から、ピッチコークスはQIに結晶発達を阻害されたモザイク構造が観察されるのに対してピッチニードルコークスの結晶が配向している事が確認できる。

4. 電気製鋼用人造黒鉛電極について

製鋼用人造黒鉛電極は高温で使用されるので、その骨材コークスは結晶構造が発達している石油由来及びピッチニードルコークスが用いられている。

図4に製鋼用黒鉛電極の製造フローを示す。製鋼用人造黒鉛電極はニードルコークスを骨材としてバインダーピッチと配合する。配合割合は電極サイズなどによって調整されるが、ニードルコークス:75%前後、バインダーピッチ:25%前後と言われている。配合したニードルコークスとバインダーピッチは約150℃で混練し、ペースト状となる。このペースト状の混練物を押出成型して、電極の原型となる円柱状の生成型体を得る。この段階で生成型体中のバインダーピッチは揮発成分を多く含むため、約900℃で焼成を行い、バインダーピッチを炭素化する。焼成の過程でバインダーピッチが揮発し、密度が低下する。低下した密度を回復させるため、焼成後の空隙にピッチを含浸する工程と含浸したピッチを炭素化する二次焼成を行う。二次焼成まで行った半製品である焼成体を約3000℃で黒鉛化して製鋼用黒鉛電極は製造される。

製鋼用人造黒鉛電極は電気炉でアーク放電を行い、スクラップを熔融するために使用されている。過酷な条件で使用されており、使用時の電極先端は3000℃以上の高温に晒される。このため、主原料となるニードルコークスの品質、特に熱膨張係数が重要視されている。原料であるコールタールの多環縮合芳香族の特性を生かし、ピッチニードルコークスは石油由来ニードルコークスに比較して結晶構造が発達しており黒鉛化後に得られる製品の熱膨張係数が低い特徴を有している。

5. ピッチニードルコークスの品質改善

製鋼用人造黒鉛電極を製造する際、約3000℃の熱処理が行われる黒鉛化工程では従来は間接通電式のアチソン炉が使用されてきた。アチソン炉は1900年代に開発され、黒鉛化設備として今でも幅広く使用されている。1960年代に焼成が終了した半製品に直接通電して短時間で黒鉛化を行うLWG (Lengthwise Graphitization Furnace) 炉の採用が始まり、現在では人造黒鉛電極の黒鉛化工程ではLWG炉が主流として採用されている。

LWG炉導入に伴い、急速に昇温・加熱される事でパフティングと呼ばれる不可逆の熱膨張を生じる事が、電極の密度低下に繋がり品質課題となった。

ピッチニードルコークス、石油由来ニードルコークス共にパフティングを抑制した製品が開発されており、2000年代に大幅にパフティングを改善したピッチニードルコークスが新日鐵化学 (現在の日鉄ケミカル&マテリアル) で開発され、広範囲で使用されるに至っている。

6. 最後に

製鋼用黒鉛電極を使用する電炉製鋼は、スクラップの再資源化に止まらず、CO₂削減にも大きく貢献すると見込まれており、ピッチニードルコークスも電炉製鋼を支える素材として大きく貢献している。製鉄副産物であるコールタールを出発原料にピッチニードルコークスがこれからも製鉄産業を支える事を期待されている。

お問い合わせ先
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
コールケミカル事業部 炭素材部
TEL 03-3510-0322