

荷重および雰囲気加圧下における石炭の中低温乾留

板垣 省三*・鈴木 喜夫*・深田 喜代志*

Low and Medium Temperature Carbonization under Loading and Pressurization

Shozo ITAGAKI, Nobuo SUZUKI and Kiyoshi FUKADA

Synopsis : A new cokemaking process carbonizing at low and medium temperature under loading and pressurized conditions has been developed. The productivity and quality of coke in this process were studied by a mathematical simulation model and test ovens with loading and pressurized condition.

Following results were obtained :

(1) As compared with qualities of conventional coke, approximately the same qualities could be obtained by low and medium temperature carbonization under loading and pressurized conditions.

(2) In addition to optimum values of loading and pressurization, direction and timing of loading and pressurization during the carbonization are also important to improve coke qualities.

(3) Evaluation by the simulation model indicated that the same productivity of coke in comparison with conventional oven was expected by decreasing coal layer thickness and increasing bulk density of charged coal even at low and medium temperature carbonization.

Key words : coke ; low and medium temperature carbonization ; load ; pressurization ; coke quality ; coke productivity ; coal layer thickness ; bulk density.

1. 緒言

日本ではコークス炉は1965年から1980年までに多く建設され、コークス炉寿命を35年とすると21世紀初頭にはコークス不足が生じると推測される。コークス炉の更新には多大な投資が必要であり、集中的に更新が発生した場合には大きな経営問題となると指摘されている¹⁾。次世代のコークス炉としては、原料費の低減、設備費の低減、生産弾力性の向上のために煉瓦使用量の少ない中低温乾留プロセスが、また、省力化、環境対策のために連続式プロセスが考えられる。中低温乾留プロセスでは最高到達温度の低下および加熱速度の低下により、コークス強度が下がり、CO₂反応性が高くなり^{2,3)}、生成コークスの高炉での使用が制限される可能性がある。

コークス強度および反応性に影響する因子としては、コークスの密度、粒子の熔融結合状態、黒鉛化度などがある。石炭配合や炭化過程での圧力、加熱速度、最高到達温度および石炭粒子充填密度などによりそれら因子を制御する可能性が示唆されている⁴⁾。たとえば、持田ら⁵⁾は石炭の予熱、抽出、成型などを組み合わせた多段乾留プロセスを、岩切⁶⁾は炭化室壁の熱伝導度を高くし石炭層の400~500℃の昇温速度を大きくする室炉プロセスを提案し、中低温乾留でも

高強度なコークスの製造可能性を示した。角南ら⁷⁾は加圧下で石炭を熱処理することによるコークス強度向上の可能性を示した。加藤ら⁸⁾は、油圧プレスを用いて作成した圧密ケーキを室炉式コークス炉内に装入することにより、高強度コークスを製造することを検討した。高炉部門では酸素高炉の開発研究が進められ、低強度コークスの使用可能性が示唆されている⁹⁾。

これらを背景に筆者らは、コークス品質は現状程度もしくは若干低い程度を目標とし、中低温加圧乾留法の開発を検討している。中低温乾留プロセスとしては、粉炭の堅型または横型移動層に荷重圧をかけて連続的に乾留することを想定している。また荷重圧のみではなく雰囲気圧も補助的にかけることを想定している。本報告ではバッチ式の荷重圧乾留炉を用いて、温度、荷重圧がコークス製造に及ぼす影響を検討した。荷重圧乾留試験に先立ち、乾留炉の概略温度および石炭層厚を決定するために予備検討として無荷重圧下での中低温乾留による乾留温度とコークス品質の関係検討および伝熱シミュレーションモデルによる石炭層厚と生産性に関する検討も行った。雰囲気圧乾留の効果についてもコークス強度測定が可能な試験規模で若干の検討を行った。

2. 実験方法

2・1 中低温乾留法の予備検討

2・1・1 中低温乾留試験

乾留は20kg乾留試験炉を用いた。石炭を充填したSUS製乾留缶(板厚5mm;内寸法(mm):横272,奥行258,高さ350)を炉内に装入し,両横より炉壁温度一定にて加熱し,石炭コークス層の最低温度部分の最高到達温度(以下単に最高到達温度という)が[炉壁温度-100℃]に到達した時点で炉から排出冷却した。炉壁温度は700, 800, 900, 1000℃の4水準とした。最高到達温度が600~800℃のコークスを中低温乾留コークス, 900℃のコークスを高温乾留コークスとした。中低温乾留コークスを高温乾留コークスと同じ最高到達温度の900℃に再乾留したコークスも製造した。石炭配合, 装入条件は同一条件で行った。石炭配合性状は平均最大反射率($\bar{R}_o$):1.10%, 最高流動度(MF):200ddpmであり, 装入条件は, 装炭量:20kg, 嵩密度:0.75t/m³, 水分:8%である。

乾留コークスの性状としては, JIS気孔率, JISドラム強度, マイクロ強度¹⁰⁾およびJISCO₂反応性を測定した。

2・1・2 伝熱シミュレーションモデルによるコークス炉生産性の検討

既報¹¹⁾のコークス炉一次元伝熱シミュレーションモデルを用い(但し, 石炭層表面温度を境界条件とした), 乾留温度, 石炭層厚(既報のモデルでは炉幅に相当), 石炭層の嵩密度および予熱温度とコークス生産性との関係を調べた。乾留温度としては石炭層表面温度をプログラム昇温にて500から800℃, 600から900℃, 700から1000℃まで昇温させる方法と石炭層表面温度を900℃, 1000℃の一定にて乾留する方法を検討した。石炭層厚は100から200mm, 嵩密度は0.75から0.90t/m³, 予熱温度は室温の25℃から200℃の範囲を検討した。乾留時間はコークスの中心温度が700℃に到達した時間とした。

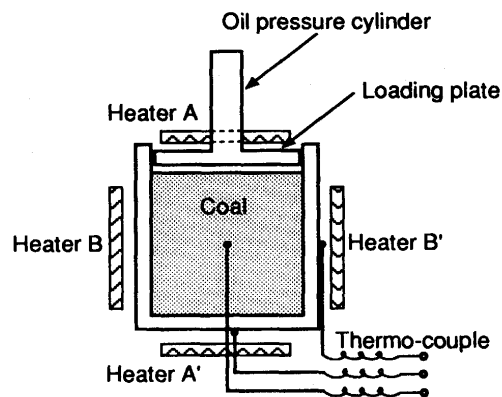
2・2 加圧乾留試験

石炭の中低温加圧乾留法として, 乾留過程にて荷重圧および雰囲気圧を変更させ乾留試験を行った。

2・2・1 荷重圧下での乾留試験

乾留試験はFig. 1に示すような荷重圧可変乾留炉を用い, 荷重方向, 荷重値および荷重付加時期と乾留温度の影響について調べた。石炭を充填して炉内に装入するSUS製乾留缶は厚さ4mm, 内寸法(mm):横200, 奥行200, 高さ200(石炭充填高さ)である。荷重は上面のSUS平板(厚さ15mm)にて高さ方向にのみ, かけることができる。加熱は左右より横方向に, または上下より高さ方向のどちらかが可能である。

はじめに荷重方向と加熱方向は平行又は垂直とし, 乾留缶または平板の加熱側表面温度1000℃, 乾留時間6h, 石炭配合性状は一定($\bar{R}_o$ =1.10%, MF=200ddpm)にて乾留試



Heating method A(//): Heater A-A'
B(⊥): Heater B-B'

Fig. 1. Test oven with loading equipment.

験を行った。

次に, 荷重方向と加熱方向を平行とし, 荷重値は0から0.50MPa, 荷重付加時期は0-3, 1.5-4.5, 3-6, 0-6hの各条件で乾留試験を行った。乾留時間は6h, 乾留缶または平板の加熱側表面温度はプログラム昇温し, 配合炭品質は $\bar{R}_o$ =1.10%, MF=200ddpmにて乾留を行った。

生成コークスについては, コークス歩留, 粒度, 気孔率, JISドラム強度, マイクロ強度, JISCO₂反応性, 2000℃熱間ドラム強度¹²⁾, コークス組織を測定した。なお, 塊コークス内の石炭層表面側(頭部), 石炭層中心側(足部)および両者の中間部(胴部)のコークス品質ばらつきもあわせて測定した。

2・2・2 雰囲気ガス加圧下での乾留試験

乾留試験は内容積7lの雰囲気圧可変乾留炉を用いた。石炭を充填したSUS製缶(厚さ3mm, 内寸法(mm):横240, 奥行240, 高さ120)を炉内に装入後, 昇温加圧する。雰囲気圧力は窒素ガスにて制御する。

雰囲気圧力値は0.1から0.4MPa, 加圧時期は0-3, 1.5-4.5, 3-6, および0-6hである。乾留時間は6h, 温度はプログラム昇温(0.05K/s)にて室温から600℃又は900℃まで昇温し, 石炭配合性状としては $\bar{R}_o$ =1.10%, MF=200ddpm, 装炭量5kgにて乾留試験を行った。

コークス性状は荷重圧変更乾留試験と同一項目を測定した。

3. 結果および考察

3・1 中低温乾留法の予備検討

3・1・1 中低温乾留法

乾留温度とコークス性状の関係および中低温乾留コークスの再乾留効果をFig. 2に示した。コークスの最高到達温度の向上にともないドラム強度の向上, JIS反応性の低下が認められる。また, 中低温乾留コークスを900℃に再乾留する

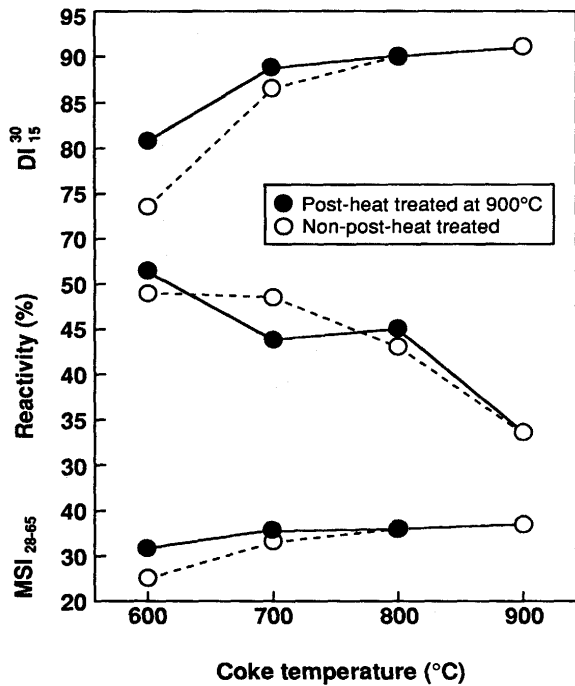


Fig. 2. Effect of coke temperature and post-heat treatment on properties of coke.

ことによりある程度コークス品質の向上が認められるが、その効果は最高到達温度が700°Cを境にして異なり、600°Cでは小さい。最高到達温度の低いコークスは炉壁温度を低くしているため昇温速度が小さく石炭粒子の軟化溶融性が低下するためと考えられる。コークス強度として DI_{15}^{30} で高温コークスより1程度低い値は必要とすると無荷重では最高到達温度として800°C、高炉内での再熱処理効果を考慮すると700°Cが必要である。加圧による強度向上あるいは高炉内での再熱処理効果を期待してシミュレーションモデルによる乾留終点の判定温度は最高到達温度700°Cとした。

3.1.2 伝熱シミュレーションモデルによるコークス炉生産性の検討

伝熱シミュレーションモデルによる中低温乾留法における石炭層表面温度、石炭層厚および予熱温度のコークスの生産性におよぼす影響をFig. 3に示した。3.1.1項で述べたように石炭層最低温度部分(石炭層中心)が700°Cに到達した時点を経済終点とした。生産性は加熱面積当たりの石炭処理量にて評価した。よく知られているように、石炭層表面温度が低いほどコークスの生産性は低下するが、石炭層厚を薄くするあるいは予熱温度を高めることにより生産性が向上する。石炭層表面温度ができるだけ長い時間低い温度に保つ方が設備上望ましいと考えて乾留初期と末期で300°Cの温度差をつけたプログラム昇温も検討した。

通常コークス炉の炉幅450mm、乾留時間20hでの生産性0.0045kg/(m²s)に対し、Fig. 3に示すように加熱パターン HP_{800}^{500} のような石炭層表面温度が低い場合でも石炭層200mm、予熱温度100°Cで0.0051kg/(m²s)となり同等の生産性を確保できる。石炭層を100mmと薄くするとさらに生産性

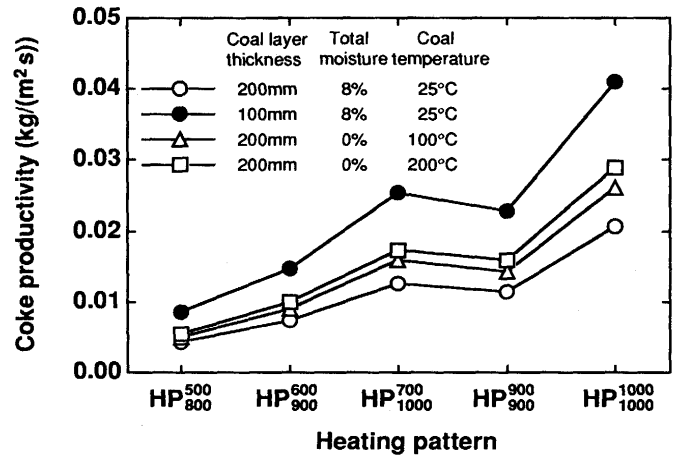


Fig. 3. Influence of heating pattern on coke productivity (Calculated).

HP_i^j : Heating pattern, T: Coal layer surface temperature (°C)
 t : Time (s), t_c : Coking time (s)
 $T = T_1$ when $0 \leq t \leq (1/6)t_c$
 $T = T_1 + 2(t - (1/6)t_c)(T_2 - T_1)/t_c$ when $(1/6)t_c \leq t \leq (2/3)t_c$
 $T = T_2$ when $(2/3)t_c \leq t \leq t_c$

は向上するが、コークス粒径が小さくなる可能性があるため荷重圧乾留炉の石炭層厚は200mmとした。

3.2 中低温乾留法における加圧条件のコークス品質への影響

3.2.1 荷重圧のコークス品質改善効果

石炭の膨張率は揮発ガス排出面積の小さいJIS法の金属容

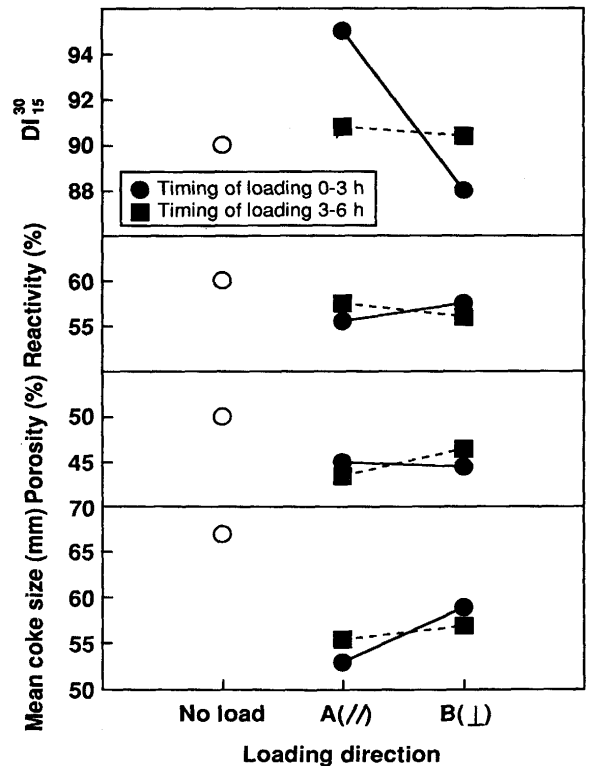


Fig. 4. Effect of loading directions on properties of coke.

Coking time: 6h

器を用いた方法では高膨張率石炭の場合、荷重が増加すると最初は膨張率が増加し、更に荷重が増加すると飽和するが、揮発ガス排出面積の大きい多孔質容器を使用して膨張率を測定すると、荷重の増加につれ膨張率が小さくなり¹³⁾、軟化溶融層と揮発ガス排出面積の比率如何によっては膨張を抑制可能である。

乾留過程の荷重が充填密度の向上ばかりでなく軟化溶融時の膨張抑制によるコークス強度向上も期待して荷重圧の検討を行った。

石炭乾留における加熱面に対する荷重方向のコークス品質への影響をFig. 4に示した。乾留過程で加熱方向と平行に荷重を加える方法が効果的であり、その効果は後期よりも前期の方が大きい。加熱方向に垂直に荷重を加えると、乾留初期では生成した薄いコークス層へ垂直に荷重が加わり亀裂が発生するため、また乾留後期では乾留初期に生成したコークス層が壁を形成し、粉炭層あるいは軟化溶融層に荷重が加わらないためにコークス強度が低いと考えられる。荷重方向と同一方向に加熱した場合の荷重圧力値とコークス性状の関係をFig. 5に示した。荷重圧力値の増加に伴いコークス性状が向上している。スタンプ装入ではさほど気孔

率が低下していないのに対し、荷重圧乾留にて気孔率が大きく低下したのは充填密度向上効果ばかりでなく石炭の膨張抑制効果があることを示していると思われる。しかし、荷重圧には最適値が存在し、大きすぎるとコークスが破壊

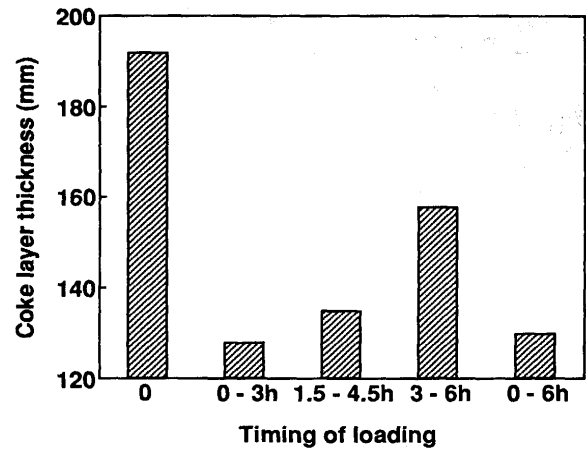


Fig. 6. Effect of timing of loading on coke layer thickness.

Coking time: 6h, Load: 0.125MPa

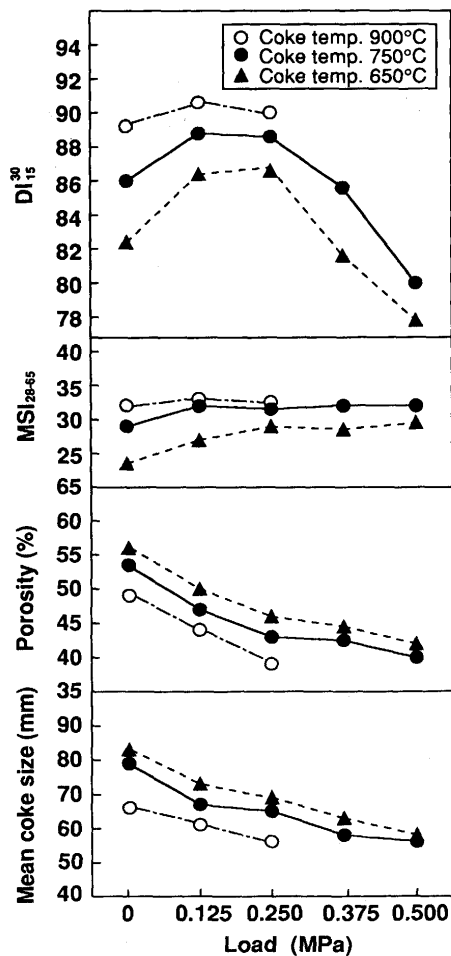


Fig. 5. Effect of load on properties of coke.
Coking time: 6h, Ro: 1.10%, MF: 200ddpm Timing of loading: 0-3h

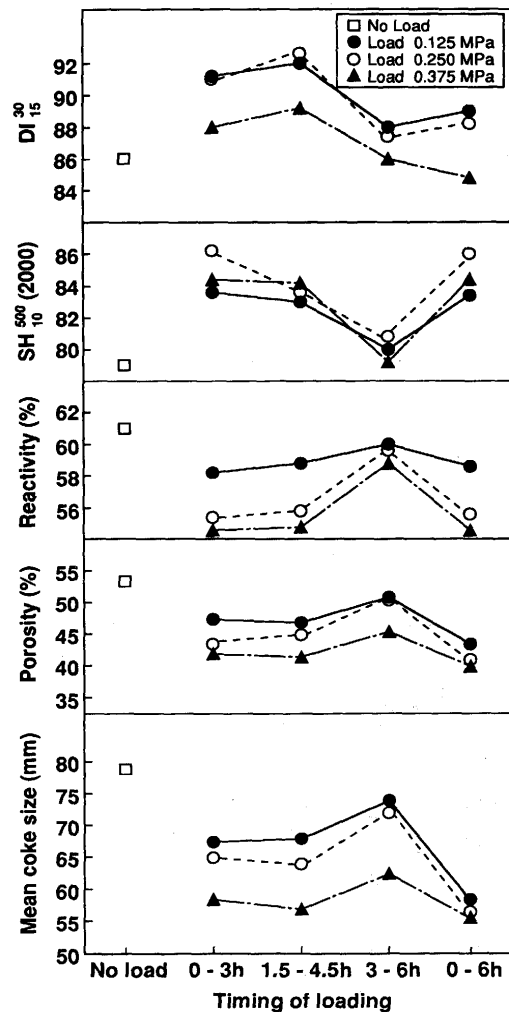


Fig. 7. Effect of timing of loading on properties of coke.
Coking time: 6h, Coke temperature: 750°C, Ro: 1.10%, MF: 200ddpm

されるものと考えられる。荷重乾留コークスは無荷重乾留コークスに比較しコークスの気孔径が小さく緻密なコークスであるが、高次の異方性組織の増加は認められなかった。なお、乾留加熱パターンの影響では、乾留温度が高いほどコークス強度及びマイクロ強度が高く、荷重効果は乾留温度が低いほど大きくなる傾向を示した。

石炭乾留過程での荷重時期とコークス性状の関係をFig. 6, 7に示した。乾留後のコークス層厚は荷重時期により異なり、乾留初期および全期荷重では荷重圧により石炭層の圧縮および膨脹が抑制され圧密化されるが、後期荷重では圧密効果は小さいことが確認された。コークス性状の改善効果は、乾留過程のどの時点で荷重を加えても、無荷重に比較し気孔率が低下し、コークス性状の向上が認められた。しかし、乾留後期よりも前期または中期に荷重を加える方が効果的である。後期荷重では生成コークスに応力が加わり内部に亀裂が発生し、コークス強度が低下すると考えられる。荷重圧力値の最適値は常温ドラム強度と2000℃熱間ドラム強度では異なる値を示した。荷重圧によりコークスの基質強度が向上するが、マクロ亀裂が発生し粒径は小さくなり、常温ドラム強度はマクロ亀裂が2000℃熱間ドラム強度は基質強度が支配的に影響するためと考えられる。

また、コークス層内の品質のばらつきとして、塊コークスの頭部、胴部および足部のコークス性状比較をFig. 8に示した。荷重を加えたコークスは、無荷重に比較し、コークス層は薄くなり、全ての部位にて気孔率が低下およびマイクロ強度が向上し、コークス塊内のばらつきは小さくなる傾向を示した。

3.2.2 雰囲気気圧のコークス品質改善効果

石炭の乾留過程でのガス雰囲気圧力値および雰囲気圧力パターンのコークス性状への影響をFig. 9, 10に示した。雰囲気圧力値の増加によりコークス歩留り、コークス強度の向上及びJIS反応性の低下などコークス性状の向上が認められた。石炭の熱分解を加圧雰囲気下で行うと常圧では系外

に排出される一次分解生成物が粒子内に閉じ込められ縮重合反応を起こすため、コークス歩留りの向上及び生成コークスの高次の異方性組織の生成が促進されコークス性状が改善したと推察される。Fig.10におけるNo Pressure(0.10 MPa)のコークス組織成分構成は等方性組織58%、モザイク

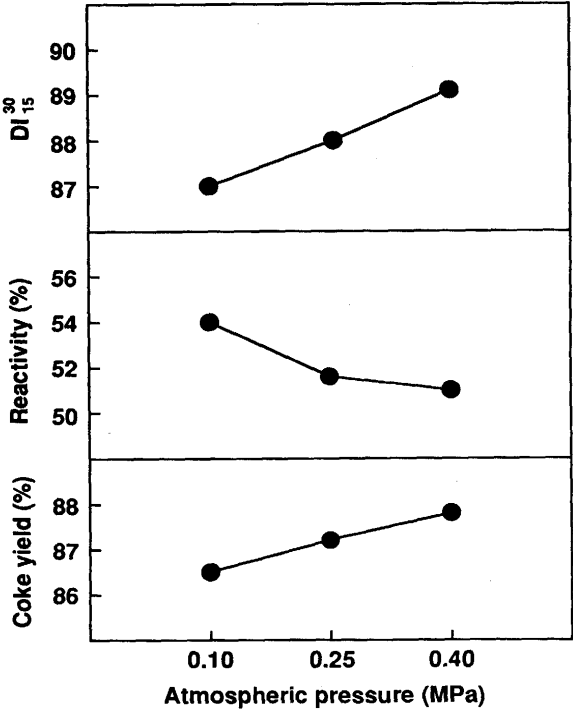


Fig. 9. Effect of atmospheric pressure on properties of coke.
Coking time : 6h, Coke temperature : 600℃

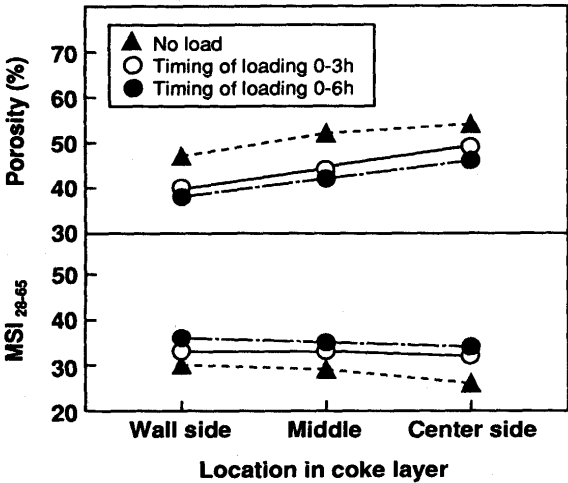


Fig. 8. Comparison of coke properties in coke layer.

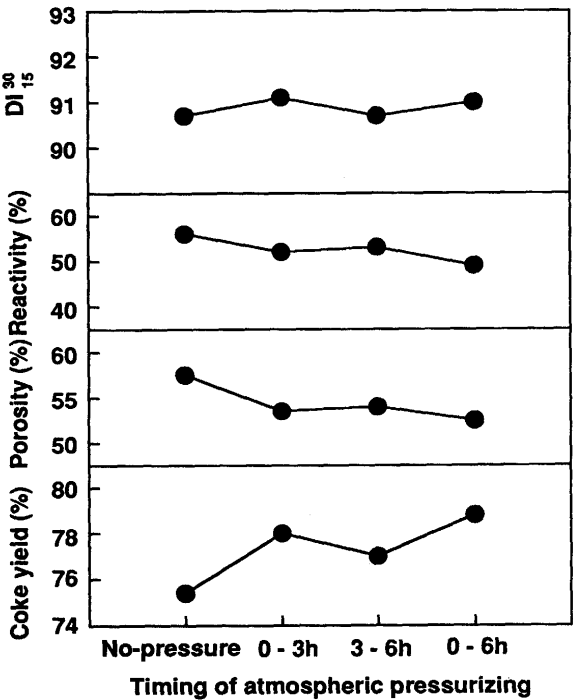
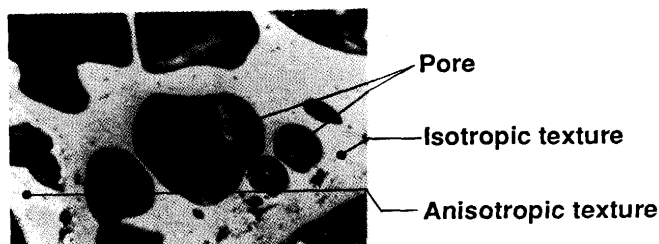
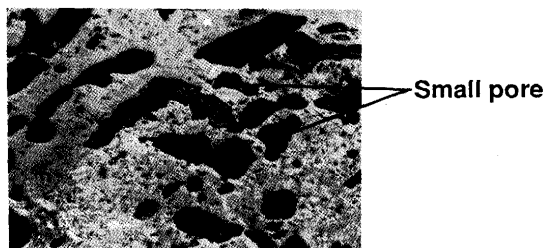


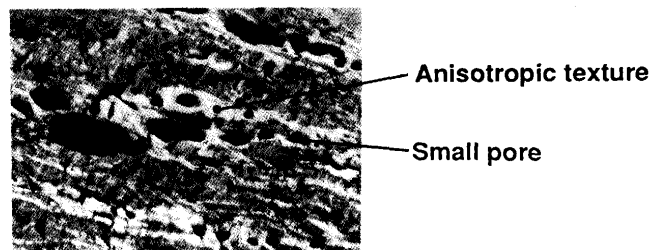
Fig. 10. Effect of timing of atmospheric pressurizing on properties of coke.
Coking time : 6h, Coke temperature : 750℃, Atmospheric pressure : 0.25MPa



No.1 Conventional coke



No.2 Coke with loading (0.24 MPa)



No.3 Coke with high atmospheric pressure (0.25 MPa)

100 μm

Fig. 11. Micrograph of coke.

組織38%, 繊維状組織4%に対し、全期加圧(0.25MPa)のコークスは等方性組織43%, モザイク組織48%, 繊維状組織9%であり高次の異方性組織の増加が認められた。

また、雰囲気圧力パターンとしては、乾留過程全期に加圧する方法が最もコークス性状が改善されるが、乾留初期の熱分解過程で加えた方が、後期よりも効果的であることが確認された。

なお、通常コークス、荷重圧コークスおよび雰囲気圧コ

ークスの偏光顕微鏡写真をFig.11に示した。荷重圧コークスは通常コークスに比較し気孔径が小さく、気孔率も低く緻密であるのに対し、雰囲気圧コークスは光学的異方性組織の発達が促進されることが特徴的である。

4. 結言

加圧下における石炭の中低温乾留挙動の検討を行い、以下の結果が得られた。

(1) 中低温乾留法でも乾留過程で加圧(荷重圧、雰囲気圧)することにより通常コークスとはほぼ同等なコークスを製造可能であることを確認した。

(2) 石炭層への加圧条件には荷重方向は加熱方向と同一方向が、また荷重圧、雰囲気圧の付加時期は乾留初期が適当であることを明らかにした。

文 献

- 1) 滝沢 譲：鉄と鋼, 78 (1992), p.969
- 2) 山本保典, 有馬 孝, 奥原捷晃：材料とプロセス, 1 (1988), p.1004
- 3) 岩切治久：材料とプロセス, 3 (1990), p.992
- 4) 持田 勲, 光来要三：鉄と鋼, 77 (1991), p.471
- 5) 持田 勲, 光来要三, 本島直樹：燃料協会第83回コークス特別会要旨集, (1987), p.29
- 6) 岩切治久：鉄と鋼, 78 (1992), p.1314
- 7) 角南好彦, 酢谷 潔：燃料協会第22回石炭科学会議論文集, (1985), p.197
- 8) 加藤友則, 小泉国平, 藤村武生, 斎藤 汎, 根本謙一, 那須敏幸, 古賀 実：燃料協会第75回コークス特別会要旨集, (1983), p.51
- 9) Y. Ohno, H. Hotta, M. Matsuura, H. Mitsufuji and H. Saito: Process Technology Conference Proc., AIME, Penn., (1989), p.195
- 10) 福山辰夫, 宮津 隆, 奥山泰男, 木村英雄, 白石 稔：燃料協会誌, 47 (1968), p.607
- 11) 鈴木喜夫, 板垣省三, 山本亮二, 長谷部新次：鉄と鋼, 71 (1985), S844
- 12) Y. Okuyama, S. Itagaki, T. Isoo and T. Shiode: Preprint of 1st Int. Cokemaking Congress, Essen, (1987), C4[Gluckauf GmbH]
- 13) 鈴木喜夫, 板垣省三, 三谷成康, 武富洋文, 根本謙一：材料とプロセス, 2 (1989), p.912