

FT-IRを用いたコークス炉の連続ガスモニタリングシステムの開発

西藤 将之*・金橋 康二*・藤岡 裕二*・齋藤 公児*・植木 誠*²・石原口 裕二*²

Development of Continuous Monitoring System with FT-IR for Gas Generation Behavior in Coke Oven

Masayuki NISHIFUJI, Koji KANEHASHI, Yuji FUJIOKA, Koji SAITO, Makoto UEKI and Yuji ISHIIHARAGUCHI

Synopsis : A continuous monitoring system for gas generation in coke oven has been established with the Fourier-transform infrared spectroscopic analyzer (FT-IR) as a detector. Coke oven gas (COG) was sampled in an ascension pipe by a pump. COG, passed through traps for removing tar and mist, was led to the detector located about 20 m from the sampling position. COG was monitored with 50 times dilution by nitrogen gas because the concentrations of component gases are too high for the FT-IR measurement.

Using this system, the COG of a coke oven was measured continuously for about 20 h. By monitoring the generation behavior of COG, it was possible to characterize the details of the coking reaction in a coke oven. It was shown that different combinations of coals result in different COG generation behavior.

Key words: gas monitoring system; FT-IR; coke oven; coke oven gas.

1. 緒言

コークス炉ガス(COG)は、石炭をコークス炉で乾留する際に副生物として発生するガスである。コークス炉は一般に100基程度の窯で構成されるが、各窯で発生したCOGは上昇管を通り、アンモニア水などでタールやミストを除去した後集められ、ガスホルダーへ導かれる。その時のガス組成は、一般にTable 1に示すような平均組成であることが知られている¹⁾。製鉄所内において、さまざまな設備を稼動する燃料ガスとして利用されているが、このときのガス組成や発生量の変動は燃焼カロリー(エネルギー)に直接影響する。そのため、製鉄現場では、コークス炉から発生するガスの全体を把握(通常1回/日、平均組成)して、カロリーの管理がなされている。COGは製鉄所におけるエネルギーであり、発生量(熱量)を減少することなく操業することが重要である。

一方、最近では製鉄用のコークスの製造において、これまで劣質とされていた安価な石炭の利用拡大²⁾にともない、COGの組成や発生量に変化が生じてきている。すなわち、使用する石炭とガス発生量との関係が、揮発分量を基本としていた従来の知見とは異なることが顕在化してきている。これらの詳細を明らかにするためには実コークス炉におけるCOGの発生挙動を連続してモニタリングする手法を確立し、乾留途中における発生挙動を詳細に解析する必要があると考えられる。

これまで、実コークス炉ガスの実測については、捕集ビンやバッグなどによる断続的なサンプリングによる検討³⁾や小型の試験炉を用いた乾留反応解析⁴⁾などが報告されている。しかし、これらはいずれもCOG自身に着目するものでなく、コークス品質や操業管理の最適化のための検討であり、COG発生挙動を詳細に捕らえるには至っていない。また、COGに関する発生予測を検討した報告⁵⁾もあるが、コークス炉段ごとの操業データの解析であり、窯毎の詳細については明らかにされていない。いずれにしても、連続して発生する実コークス炉におけるCOGを数秒から分オーダーの時間間隔で、簡便に測定する技術は確立されていない。

ところで、著者らは石炭の乾留時の発生ガスを連続的に

Table 1. Gas composition of COG.

Gas	concentration (v/v %)
CH ₄	28~32
H ₂	42~51
C ₂ H ₆	trace
C ₂ H ₄	1~3
CO ₂	2~5
CO	5~8
N ₂	3~13
O ₂	0.1~0.3
H ₂ S	0.75
NH ₃	1.1
HCN	0.15

平成16年7月13日受付 平成16年10月27日受理 (Received on July 13, 2004; Accepted on Oct. 27, 2004)

* 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 (Advanced Technology Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

*² 新日本製鐵(株) 八幡製鐵所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

測定するモニタリングシステムを開発し、これによる各石炭のガス発生機構をその石炭の持つ化学構造の熱的な反応の結果から類推できることを見出した⁶⁾。本法は、検出器にFT-IRを使用しており、発生ガスの変化を数秒~10s程度で把握することが可能である。大気圧下で石炭乾留発生ガスの測定ができるなど簡便であることに加え、装置も小型であるなどの特徴を有している。

そこで、本研究ではこのシステムの適用を検討し、実コークス炉から発生するCOGの連続モニタリングを実施した。実コークス炉から直接ガスを連続採取し、これをコークス炉端に設置したFT-IRにて着目すべき成分ガスを同時かつ連続測定できるシステムとして新たに構築し、石炭のコークス炉への装入からコークス押し出しまで発生するガスを実際に測定した。さらに本報では、得られたガスの発生挙動からコークス炉における反応の解析を試みた。今回、石炭の性状が大きく異なる2種類の配合時のCOGが実測できたので、その結果について以下報告する。

2. 実験システムおよび測定操作

本研究で使用した測定システムの概略をFig. 1に示す。システムはガスサンプリング部、希釈部、ガス検出部からなる。以下に各々について詳細を述べる。

2.1 ガスサンプリング部

COGのサンプリングは、コークス炉上部のガス導管である上昇管からポンプにより一定量を連続吸引した。上昇管のガス流れ（下方から上方）に垂直に内径約20 mmのSUS製パイプを上昇管径の中央部に開口が固定されるよう

に設置し、約3 m後方で内径4 mmの管に接続して、約20 m先のコークス炉中段の測定システムにCOGを導入した。上昇管からのガス採取にあたっては、精製前のCOGにはガスと同時にタールやミストが含まれることが考えられる。これらが直接分析セル内を通過するとガスセルの窓に付着し、赤外線透過に著しく影響することが考えられたため、セル前段にこれらを除去するトラップを設けた。

2.2 希釈部

Table 1に示した通り、COGの構成するガスのうち、エネルギー管理にかかわる主な成分については、水素以外はFT-IRによって測定可能である。そこで、本システムによるガス検出濃度の上限値について各成分の標準ガスにより調べた。その結果、後述するように、最も吸光度が大きいCO₂で約2%程度であることが明らかになった。COGのガス成分濃度は最大で数十%程度になることから、そのままのガスでは検出上限を超えることが予想される。そこで、サンプルガスに窒素を一定量混合し、定量が可能になる濃度まで希釈する希釈部を設けた。

2.3 ガス検出部

本システムではガス検出にFT-IRを用いた。これは、FT-IRの有する以下の特徴による。すなわち、①大気圧下でガス測定が可能②試料ガスを連続的に分析セル内に導入することで容易に連続測定が可能③コークス炉端に設置が可能（卓上型で比較的小型の設備、100 V電源などの一般的なユーティリティで使用可、現場作業時の振動に耐えうる）などの特徴である。本実験で使用したガスセルは、光路長が10 cmと一般的なガスセルと同タイプであるが、ガスの滞留を極力少なくするため、ガス出入口は対向にした。

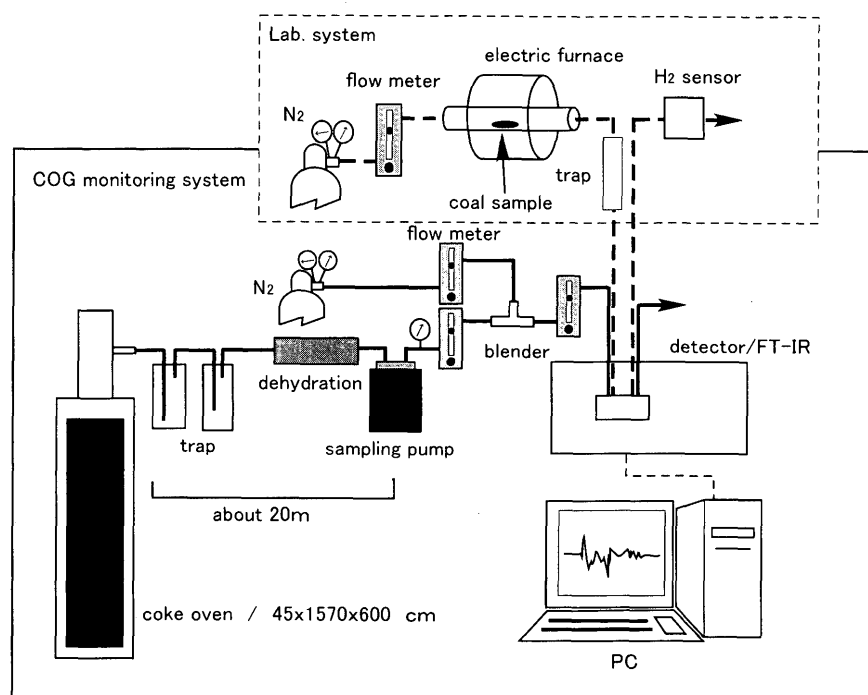


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

3. 結果および考察

3.1 ガス希釈条件の検討および検量線の作成

COGを模擬したTable 2に示した標準ガスを用いて、窒素ガスによる希釈条件を検討した。標準ガスと希釈の窒素のガス圧はポンプによるCOGのサンプリングと同等の0.1 MPaとし、フローメーターによる流量制御により希釈を行った。測定条件を、測定成分の中で最も赤外線の吸収が強いCO₂ (2362 cm⁻¹)の2%濃度の標準ガスの透過率が、5%以下にならないように設定することにした。その結果、50倍を希釈条件に設定すれば各ガス成分を良好に定量できることがわかった。

さらに、窒素によるCOGの希釈をしたときの本法の定量性を確認するために、同COG模擬の標準ガスにより検量線を作成した。希釈倍率を30~100倍としたときの各成分の検量線をFig. 2に示す。各ガス成分とも検量線は良好な直線性が得られ、今回設定したCOGを50倍に定量希釈して測定する際の精度も十分であることが確認された。以後、各ガス成分の濃度はこの検量線を用いて求めた。ここで求めたガスの測定条件を以下にまとめる。

【ガス採取】

ダイアフラム式ポンプ

採取ガス流量5 mL/min, 圧力0.1 MPa

【ガス測定】

FT-IR (日本電子製SPX60), 検出器: TGS

測定分解能 4cm⁻¹, スキャン速度4 mm/s

測定ガス流量 250 (5+245-N₂) mL/min, 圧力0.1 MPa

積算回数: 2回

測定間隔: 60 s

3.2 COGの連続モニタリング

Fig. 1のシステムを用い、前節の条件により、実コークス炉の一窯について(新日鐵八幡製鐵所第5コークス炉)、連続測定を行った。このときのコークス炉の炉壁平均温度は約1030°Cである。COGの測定は、配合I(粘結炭比77%)および配合II(同60%)の二つの水準の配合石炭について実施した。

3.2.1 発生ガスの同定

COGを測定した際の赤外線吸収スペクトルの一例をFig. 3に示す。吸収ピークの波数位置よりCH₄, C₂H₆, CO, CO₂, C₂H₄と同定できた。C=3以上のガスは、相対的に発生量が少ないため、今回確認するには至らなかった。また、この図から明らかなように3000 cm⁻¹帯および1500 cm⁻¹帯にH₂Oの吸収も検出できたが、タール除去に用いる水トラップの影響があるため、測定値の信頼性は低く定量的な議論はできないことから、今回は測定成分から除外した。

3.2.2 モニタリング結果

配合IおよびIIの石炭について、装入からコークス押し出しまで連続モニタリングしたときの結果をFig. 4および

Table 2. Composition of standard gas for calibration.

Gas	concentration (v/v %)
CH ₄	30.1
C ₂ H ₆	1.9
C ₂ H ₄	2.1
CO ₂	2.0
CO	8.3
N ₂	balance

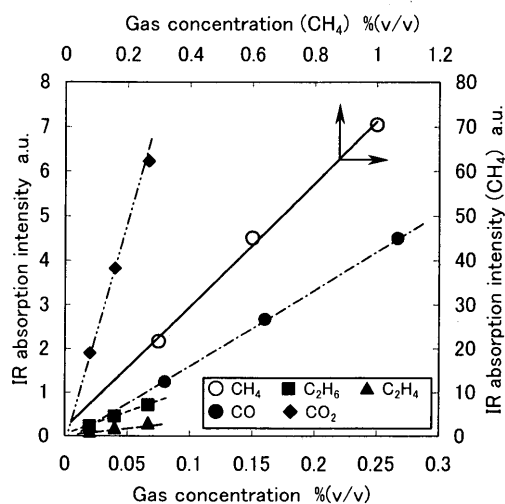


Fig. 2. Calibration curves.

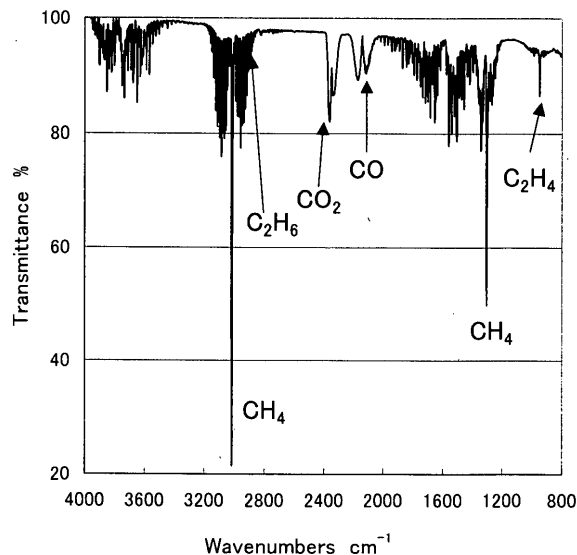


Fig. 3. Example of infrared spectrum of COG.

Fig. 5に示す。両配合とも、装入直後はガス組成が激しく変動しているのが分かる。0.5 h後にはこれらの変動が落ち着き、乾留が安定的に進行していると思われる。さらに、15 hを過ぎて再び組成が大きく変動しているのがわかる。このタイミングは、いわゆる火落ちと呼ばれる乾留終了の指標とほぼ等しいことがわかった。各ガス成分について見てみると、配合の違いによるCOG組成の違いが確認できた。各ガスの発生については以下のように考察できる。

CH₄: 安定な乾留が開始されてから5%程度の範囲では

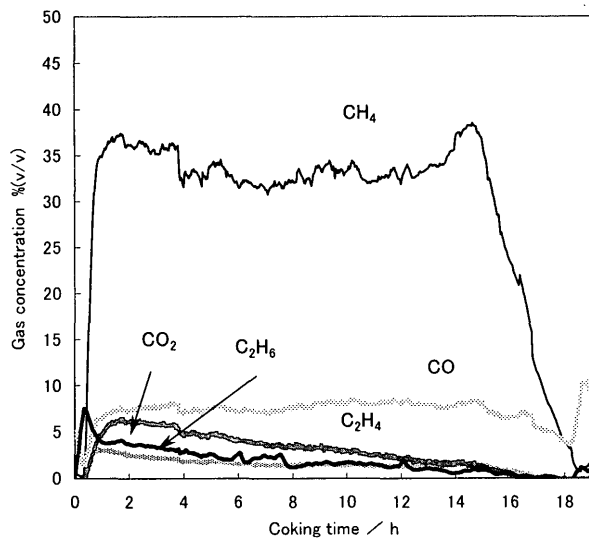


Fig. 4. Result of continuous gas monitoring of the coke oven (combination I coal).

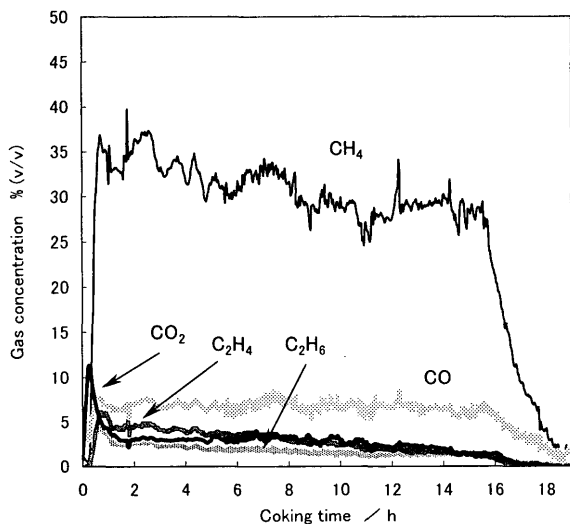


Fig. 5. Result of continuous gas monitoring of the coke oven (combination II coal).

ば一定の値を示した。乾留終期では配合Iについては乾留開始14h後に一時発生割合が高くなった後に急激に濃度は下降しCH₄の発生が終了したことを示している。一方、配合IIではその傾向は小さい。これらは、粘結炭、非微粘結炭の特徴を示すものと考えられるが、その機構解明は今後の検討課題である。

C₂H₄：安定な乾留状態になった後は、徐々に濃度が低下する傾向を示した。これは、吉野らが報告している120kg試験炉による1100°C加熱の発生挙動⁴⁾と類似しており、彼らは二次的な熱分解によるものと考察している。すなわち、今回の実験の結果から、スケールの異なる実コークス炉においても、同様の乾留反応が進行していることが予測できる。

C₂H₆：COGに占める平均の割合は0.5%程度と微量であ

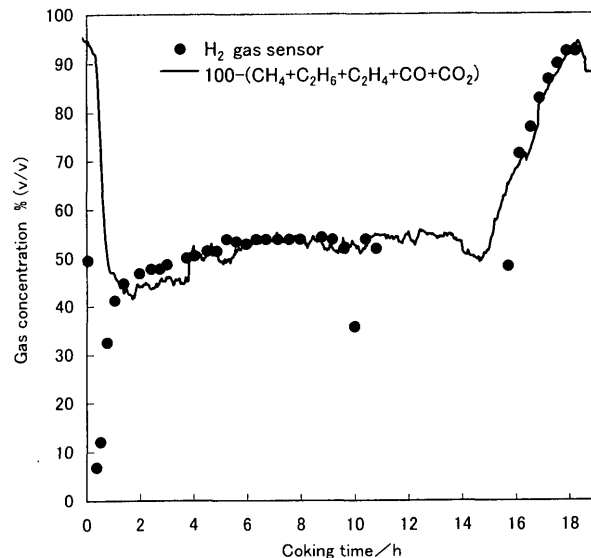


Fig. 6. Comparison of the measured value of hydrogen by a H₂ sensor and the value except measured gases by FT-IR.

るが、乾留状態が安定した直後には約3%と高い濃度のC₂H₆が発生していることがわかった。その後、他のガスと同様に徐々に減少していき、乾留終了時からさらに急激に減少する。これは、C₂H₆はC₂H₄よりもさらに熱分解を受けやすい⁷⁾ことから、炉中心部に近い石炭から発生したC₂H₆は、炉内を通過する際にCH₄やC₂H₄の安定ガス、一部は固着Cまで二次的に分解されたと考えられる。

CO：乾留開始後、初期に一旦急激に濃度が上昇した後低下し、その後は濃度ほぼ一定で乾留終了まで推移する。初期の急激な濃度の上下は、装入時に石炭とともに巻き込んだ空気により一部の石炭が燃焼したためであると考えられる。

CO₂：COと同様に、装入時の巻き込み空気存在による石炭の燃焼の結果、最初期段階で一時的な濃度の上昇が見られる。乾留が進行するにしたがって濃度が低下していくのは、炉内の還元雰囲気が強くなるに従って、COに還元していくためであると考えられる。

3.2.3 水素の発生挙動

本システムでは、ガス検出器として用いているFT-IRが水素に対して検出感度を持たないため、直接のモニタリング測定はできない。そこで、10分間隔で希釈前のCOGをシリンジで採取し、これをオフラインで設置した水素ガスセンサーで定量した。このとき前節で測定したガスの割合を100%から差し引くことにより求めた値をあわせて結果をFig. 6に示した。両者の挙動は平均の誤差5%以内でほぼ一致することから、乾留中に水素を直接モニタリングしなくても、本システムによる他ガスのモニタリングによって、石炭乾留中の水素の発生挙動も把握することが可能であることが示された。さらに、これは検出原理の異なる水素センサーとのクロスチェックでもあり、本システムによ

Table 3. Analytical results of gas generated from coal (laboratory).

	v/v %					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	H ₂
Combination I	26.5	4.5	0.5	5.9	2.8	58.9
Combination II	24.6	6.1	0.7	7.8	3.9	56.0

るガスモニタリングの定量性が十分であることを実証するものである。

3.3 ラボによる配合石炭試料の熱分解ガス測定

コークス炉での発生ガスについて詳細を調べるために、ラボによる実験で実コークス炉で用いた配合石炭と同じ二種類の配合炭について、その発生ガス挙動を調べた。

両配合石炭試料を150 μ m以下になるように粉碎し、その50 mgを実験に供した。

石炭試料は、石英ボートにのせて石英炉心管内に設置し、窒素により十分にガス置換をした後、電気炉により窒素気流のまま、実コークス炉における石炭の平均加熱速度に近い5°C/minの条件で1000°Cまで加熱した。このときの窒素の流速は、60 mL/min、圧力は0.1 MPaとした。

3.3.1 発生ガスの測定

Fig. 1のラボシステムにより、各石炭の乾留によるガス発生をモニタリングした。発生ガス量についてガス成分ごとにTable 3に示した。その結果、配合が異なることによる発生ガス挙動の違いが確認できた。

著者らのこれまでの検討で、粘結炭は非微粘結炭と比べてCH₄およびH₂の発生量が多いことが確認されている。さらに、乾留によるガス発生は、その石炭の持つ化学構造を反映した結果になることを、NMRによる石炭の化学構造解析の結果などから明らかにしている⁶⁾。今回の結果からも、粘結炭比の高い配合I試料からの発生ガスは、配合IIのそれと比較して、H₂の発生量が多いことが読み取れる。石炭を配合した場合においても、石炭の持つ化学構造は維持されると思われ、乾留発生ガスはそれぞれの石炭の加成であることが考えられるが、これらについての詳細は別途報告の予定である。

3.3.2 COGモニタリング結果との比較

Fig. 4およびFig. 5のCOGのモニタリング結果から、装入後17hを乾留終了と見なし、この時間までの各ガスの面積を発生ガス組成として求めた。結果をTable 4に示す。Table 3のラボ実験における同配合炭の熱分解発生ガスのそれと比較するとそれぞれの配合石炭試料において、各成分ガスについて両者はよい一致を示した。すなわち、実炉における乾留とラボスケール実験における石炭乾留では、発

Table 4. Analytical results of gas generated from coal (coke oven).

	v/v %					
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	H ₂ *
Combination I	28.2	0.9	2.7	4.1	1.8	60.0
Combination II	26.9	1.1	2.5	8.2	3.5	57.5

* A value which subtracted the rate of the gases measured from 100%

生ガス組成はほぼ一致し、両者の反応系内では同様の熱分解反応が起きていることが推測できる。ただし、C₂H₆は熱的に分解されやすく、実炉内ではCH₄やC₂H₄に二次的に分解していると考えられる。

4. 結言

実コークス炉におけるCOGの発生挙動をモニタリングできるシステムをFT-IRを検出器に用いて検討した。その内容は以下の通りである。

(1) COGの採取はサンプリングポンプで行い、約20 mの搬送距離で検出器に導く。途中に、タールやミストを除去するトラップを設けることで、検出器への影響を抑えることができた。

(2) COGそのままではガス濃度が高く、FT-IRでのガスの定量は困難であった。そこで、窒素ガスによる50倍の希釈をすることにより、良好にCOGを連続測定することができた。

(3) 乾留途中の発生ガスの推移は、石炭の熱分解によるガス発生挙動と発生したガスが二次的に分解・反応した結果を合わせたものと考えられる。

以上の結果から、本法により、実コークス炉から発生するCOGの各成分について、時間分解能良く、簡便に連続測定することができた。COGの挙動を連続的にモニタリングすることにより、コークス炉内で進行する反応の詳細を解析することができ、配合の違いによるCOG発生挙動解析など定量的な考察が可能である。

文 献

- 1) 新版燃料便覧(増補), 燃料協会編, コロナ社, 東京, (1977), 353.
- 2) Y.Okuno: *Met. Technol. (Jpn.)*, **71** (2001), 1074.
- 3) K.Imai, M.Tatsuta and T.Kitamura: *Fujitetsu Giho*, **4** (1954), 162.
- 4) Y.Yoshino, K.Tsuchihashi and Y.Komatsu: *Coke Circular*, **35** (1986), 232.
- 5) Y.I.Fujishima and H.Tanabe: *Coke Circular*, **34** (1985), 181.
- 6) M.Nishifuji, Y.Fujioka and K.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 388.
- 7) 第4版化学便覧基礎編II, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1984), II-324.