

コークス製造における溶剤処理炭の粘結性 補填材としての評価

西 徹*・白石 勝彦*・美浦 義明*
植松 宏志*³・米 靖弘*⁴

Evaluation of Solvent Treated Coal as Caking Addition for Coke Manufacture

Tetsu NISHI, Katsuhiko SHIRAISHI, Yoshiaki MIURA,
Hiroshi UEMATSU, and Yasuhiro YONE

Synopsis :

Tests were conducted on SRC (solvent refined coal) both in a test coke oven and commercial coke ovens to evaluate SRC as an additive in coke making. Our findings are as follows :

1) The addition of SRC to coal charges makes it possible to produce coke suitable for use in large-size commercial blast furnaces even if the original coal charge has low DI_{15}^{150} and CSR.

2) Compared with other coal charge pretreatment methods, the addition of 7-8% SRC can produce the same coke quality as that obtained from BBCP (Briquette-blend coking process) and the addition of 2-3% SRC can produce the same coke quality as that obtained from the coal preparation control process (CPCP).

3) Noncoking coal can be used for up to 20% of the coal charge under the condition that the amount of SRC addition is equal to half of non coking coal. As mentioned above, it has been ascertained that SRC is very effective as a caking additive. The reason is that SRC contributes to change pore texture and improves the optical texture of the coke produced. It has been also proved that coke strength (DI_{15}^{150}) of coal charges which include SRC can be estimated by applying the SI-CBI method based on coal petrology.

1. 序 言

高炉用コークスの原料炭資源については、長期的にみて、(1)良質粘結炭の不足、価格高騰に対処するための非微粘結炭多量活用技術の開発、(2)原料炭全般にみられる流動性低下傾向に対するコークスの品質維持対策の確立、について検討されている。すなわち、石油系、石炭系の各種人造粘結剤の製造および利用に関する研究が、各所で進められている。石油系粘結剤については、本質的に化学構造上の特徴からみて改質工程が必要であり、また一部のものを除き、高イオウ分であるため、高炉用コークス原料としては、石炭系粘結剤に比べ不利である。したがって新日鉄では、長期対策としてはイオウ分が低く、かつ原料石炭としては褐炭、亜瀝青炭など未利用炭素資源を幅広く利用できる石炭系粘結剤に着目し

て研究を進めている。

石炭系粘結剤については、米国 Gulf 社の SRC (Solvent Refined Coal) 法が¹⁾²⁾、世界でも早くから研究されもつとも開発の進んだ方法である。新日鉄では、三井石炭液化グループとの共同研究によつて、SRC のコークス原料としての利用研究を行つている。

今回、三井コークス工業(株)大牟田工場にある、5 kg/h ベンチプラントおよび 5 t/d パイロットプラントで製造した SRC 試料を用い、粘結性補填剤としての評価試験を、試験用コークス炉および実炉によつて行つたので報告する。

2. SRC の製造条件および性状

2.1 製造条件

5 kg/h ベンチプラントで製造した SRC 10 種、5 t/d

昭和 57 年 3 月 23 日受付 (Received Mar. 23, 1982)

* 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*2 新日本製鉄(株)生産技術研究所 工博 (Process Technology R&D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

*4 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Manufacturing conditions and main properties of SRC.

Sample	Coal	Deashing	Solvent*	Proximate analysis (% d)		Elementary analysis (% daf)					SP (°C)	Solvent analysis (%)					Plant
				Ash	VM	C	H	N	S	O		HS	HI	TS	TI	QS	
SRC-1	Miike	no-ash	C	0.6	49.7	87.9	5.8	1.2	1.4	3.7	176	10.5	36.6	51.0	1.9	5kg/t Bench-plant	
-2		"	C+P	0.7	53.6	87.8	6.2	1.1	1.5	3.4	176	21.5	32.3	45.7	0.5		
-3		ash	C	8.0	44.9	87.9	5.8	1.3	1.4	3.6	164	12.5	31.4	45.1	11.0		
-4		"	C+P	6.8	47.8	87.7	6.1	1.1	1.5	3.6	166	20.5	26.2	43.6	9.7		
-5	Millmerran	no-ash	C	0.6	60.1	88.0	6.0	1.5	1.0	3.5	104	22.0	47.9	29.7	0.4	"	
-6		"	C+P	0.8	65.2	87.0	6.7	1.3	1.3	3.7	110	40.5	31.7	27.0	0.8		
-7		ash	C+P	21.7	53.7	83.0	7.1	1.2	1.6	7.1	122	34.8	18.9	17.3	2.0		
-8	Morwell	no-ash	C+P	0.1	63.3	86.8	6.7	1.0	1.4	4.1	114	34.7	34.0	30.2	1.1	"	
-9		ash	C+P	2.6	60.5	86.6	6.4	1.1	1.2	4.7	107	38.0	22.5	20.8	18.7		
-10		"	C	3.3	53.7	87.4	5.6	1.2	1.0	4.8	138	24.0	28.2	32.8	15.0		
-11	Kentucky No.14	ash	C	15.8	41.7	86.3	5.7	1.7	3.0	3.3	173	5.8	44.2	32.5	17.5	Gulf CO	
-12		no-ash	C	0.5	51.6	87.3	6.0	2.2	0.7	3.8	156	7.1	48.0	44.7	0.2	50t/d P. plant	
-13	Millmerran	no-ash	C	1.0	53.1	87.7	6.0	1.8	0.5	4.0	183	10.5	40.0	47.9	1.6	5t/d P. plant	

*C: Coal-derived solvent, P: Petroleum-derived solvent

パイロットプラントで製造した SRC 1 種およびタコマ市にある Gulf 社の 50 t/d パイロットプラントで製造した SRC 2 種の製造条件を Table 1 にまとめて示す。5 t/d パイロットプラントは使用溶剤およびガスを循環できるようになっており、また製造条件としては反応圧力が高く、水素消費量が多い特徴がある。5 kg/h ペンチプラントでは、溶剤として、石炭系溶剤としてタール中の初留点 233°C のものに一部石油系溶剤 (C 重油) を混合 (約 10%) した場合も実験した。比較のため、共有する灰分を除去したものと、除去しない含灰 SRC† を調整した。また、Gulf 社 50 t/d パイロットプラントの場合の製造条件は不明である。

2.2 SRC の性状

Table 1 に 13 種の SRC の性状をまとめて示した。5 t/d パイロットプラント試料は、5 kg/h ペンチプラント試料に比べ、製造条件の違いのため軟化点が高く、HS 分が少なく、TI・QS 分が多いという特徴がある。元素分析値より水素と炭素の原子数比 H/C、酸素と炭素の原子数比 O/C を計算し、コールバンド上での位置付を行い Fig. 1 に示した。また、Fig. 1 にはこれら各

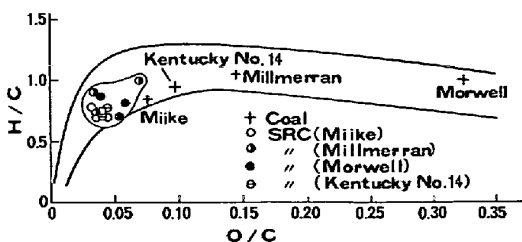


Fig. 1. Coal band.

† 溶剤処理炭を本論文では便宜上含灰 SRC と定義して使用した。

SRC の製造に用いた原料石炭の元素分析値から求めた三池、モーウェル、ミルメランおよびケンタッキー No. 14 の各石炭の位置も併記した。各原料石炭の O/C は大きく異なるにもかかわらず、その石炭から製造した SRC の O/C は、炭種間で大差なく、SRC の生成反応は主に脱酸素反応によつていられる。また、SRC はコールバンド上では粘結炭の範囲に入つている。

3. 粘結性補填剤としての評価

3.1 SRC の利用形態

粘結性補填剤の利用法としてつぎの 4 種の場合について検討した。

- ①原料炭全体の粘結性低下時における粘結性の補填効果
- ②石炭量不足時における非粘結炭配合可能量
- ③特定銘柄炭との置換可能量
- ④他の事前処理法との比較および SRC 併用効果 (事前処理法: 成型炭配合法, 分級粉碎法)

3.2 実験方法

乾留試験は、小型電気乾留炉 (SOC)³⁾ および実炉で行つた。

1) SCO 乾留試験

Table 2 に示すように流動性の異なる基準配合炭 3 種 (I-III) を使用した。SRC は Table 1 に示した SRC 1~12 を使用し、添加量は、3, 6, 9% とした。一方、非粘結炭配合試験、特定銘柄炭との置換試験の場合、SRC の添加量は 6% とした。乾留条件は、つぎのとおりである。

- ・装入炭粒度: 単味炭, 非粘結炭; -3 mm 85%
粘結剤; -3 mm 100%

Table 2. Base blend and their main properties.

No.	Blending ratio (%)						Proximate analysis (% d)		T.S (%)	TD (%)	log MF	CBI	SI
	Itmann	Gooryella	P/D	S B/W	Takashima	Wittbank	Ash	V.M					
I	15	23	20	15	17	10	8.0	27.8	0.64	25	1.91	1.55	4.61
II	15	15	15	20	15	20	7.7	28.4	0.72	16	1.77	1.69	4.38
III	15	15	10	25	10	25	7.6	28.1	0.63	7	1.54	1.83	4.23

- 装入炭水分：8%
- 装入密度：0.72 t/m³
- ヒートパターン (炉壁温度)：800°C 装入 → 800°C
 C → 1 100°C → 1 150°C → 1 150°C (フリー
 ー温度 1 250°C, 炉幅 430 mm のコークス炉炭柱
 中心温度の昇温曲線に合わせた.)

2) 実窯試験

粘結性補填剤使用の第1の目的は、装入炭の流動性不足を補う点にあるので、実窯試験の配合に際しては流動性支配領域の配合炭 (Y-1, H-1, T-2) に選んだ。また、特定石炭との置換使用および非微粘結炭との併用に関する実験については、通常のコークス強度が得られる配合炭 (Y-2, H-2) を基準に選んだ。これらの考え方に基づいて選定した配合炭を CBI-SI 等強度線図上にプロットしたのが Fig. 2 である。Table 3 にこれらの配合炭の性状を示した。これらの各配合炭は 前述の

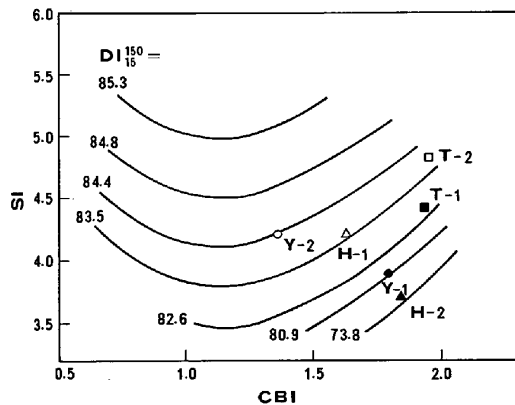


Fig. 2. Base blend for commercial oven tests on CBI-SI diagram.

Table 3. Main properties of base blend.

No.	Proximate analysis (% d)		T.S (%)	TD (%)	log MF	CBI	SI
	Ash	V.M					
Y-1	8.5	27.9	0.7	36	1.99	1.81	3.91
Y-2	8.4	28.5	0.7	41	2.59	1.39	4.24
T-1	8.9	26.5	0.7	34	1.08	1.93	4.42
T-2	9.1	24.5	0.7	36	1.26	1.95	4.83
H-1	9.2	28.2	0.6	27	1.85	1.84	3.71
H-2	8.4	28.0	0.6	33	2.00	1.63	4.22

Table 4. Carbonizing conditions of commercial oven test.

	Y. coke work	H. coke work
Oven width	400 mm	400 mm
Oven length	13400	13200
Oven height	4000	4000
Flue temp.	1200°C	1180°C
Coking time	15 h. 40 min.	14 h. 45 min
Soaking time	6 h. 45 min.	2 h. 30 min

SCO 乾留試験における、基準配合炭に比べかなり広範囲の性状をもつものである。SRC は、5 t/d パイロットプラントで製造した SRCM を使用し、添加量は 5, 10 %とした。一方、非微粘結炭配合試験および特定銘柄炭との置換試験の場合は SRC の添加量は 10% とした。実窯試験の乾留条件を Table 4 に示した。

3) 石炭、コークスの性状試験

配合炭は、工業分析、粘結力指数、膨張率、最高流動度、組織分析値を求めた。生成コークスについては、工業分析、粒度分布、ドラム強度、CO₂ 反応後強度 (CSR), JIS 反応性、マイクロストレングス、気孔率を求めた。

3.3 実験結果

1) 小型電気乾留炉による試験

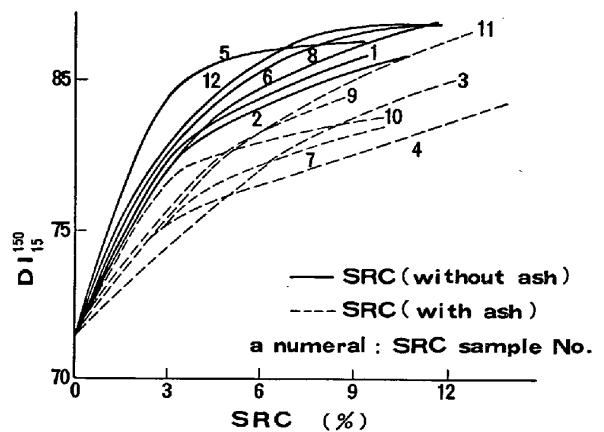


Fig. 3. Relations between DI₁₅₀ and the added quantity of various kinds of SRC.

(1) 粘結性補填効果

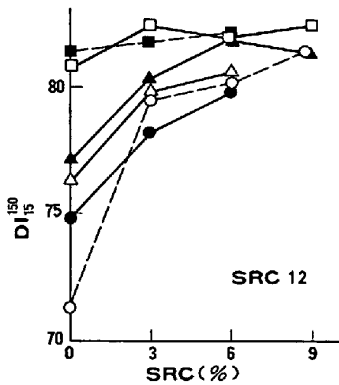
基準配合Ⅲへ SRC 1~12 を添加した場合の生成コークスの DI_{15}^{150} をまとめて Fig. 3 に示した. この結果から, つぎのようなことがわかる.

①SRC 3% 添加により, DI_{15}^{150} はかなり上昇し, 6, 9% 添加では, やや効果が少くなる.

②SRC の方が効果が大きく, 含灰 SRC の添加量の約半分で同一の効果がえられる.

③溶剤に石油系溶剤を混合して製造した SRC も石炭系溶剤のみを用いた場合と大差は認められない.

Fig.4 には SRC を添加した装入炭の品質レベル(最高流動度で識別)を変えた場合の生成コークスの DI_{15}^{150} と SRC 添加率の関係を示した. この場合, 前述の標準配合へホンゲイ炭, ミラー炭を配合して流動度の調節を行うとともに, 八幡製鉄所コークス工場の装入炭 (T-No. 1系, No. 3系) も併用した. また, SRC は SRC-12



No.	Blended coal	log DDPM	DI_{15}^{150}	Key
1	Blend Ⅱ	1.54	71.4	○
2	Blend I + Hongay 6%	1.18	74.8	●
3	" + Miller 6%	1.48	76.4	△
4	Blend Ⅱ	1.77	77.1	▲
5	T. No.1 coal charge	2.36	80.8	□
6	" 3 "	2.56	81.6	■

Fig. 4. Relations between DI_{15}^{150} and the added quantity of SRC for various levels of coke strength.

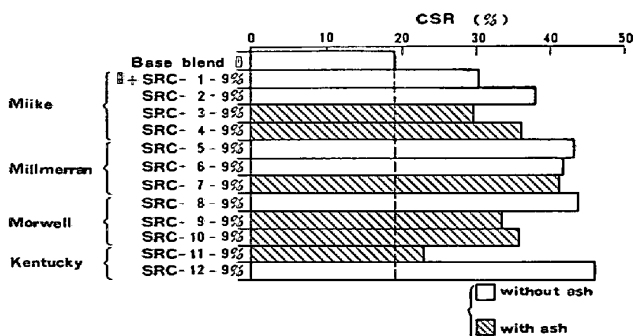


Fig. 5. CSR

1種類のみを用いた. Fig. 4 からわかるように装入炭の強度水準が低いもの程, SRC の添加効果が大きい. 同時に, Fig. 5 に示すように SRC を添加するとコークスの熱間性状 (CSR) が大幅に上昇する.

(2) 非粘結炭の利用

非粘結炭の種類により差があるが, 非粘結炭 6% 添加に対して, 無灰 SRC 3% 添加で DI_{15}^{150} , CSR とともに現状レベルを確保できる.

(3) 特定銘柄炭との置換

低揮発分米炭, 国内高流動性炭を SRC で置換することにより, コークス品質は向上する.

2) 実炉試験結果

八幡コークス工場および広畑コークス工場での試験結果を一括して示す.

(1) 粘結性補填効果

Fig. 6 に示すように, 装入炭強度および CSR 水準の低いものほど SRC の添加による向上幅が大きくなっている.

(2) 非粘結炭の使用

Fig. 7 に示すように, 非微粘結炭 20% を SRC 10% とともに Y-2 70% と配合すると, DI_{15}^{150} は向上し, CSR も基準レベルを確保できる.

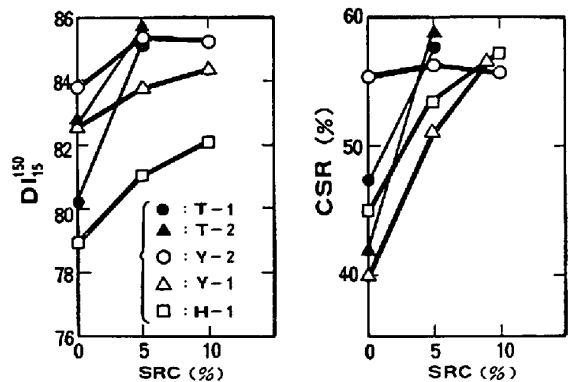


Fig. 6. Effect of SRC on DI_{15}^{150} , CSR.

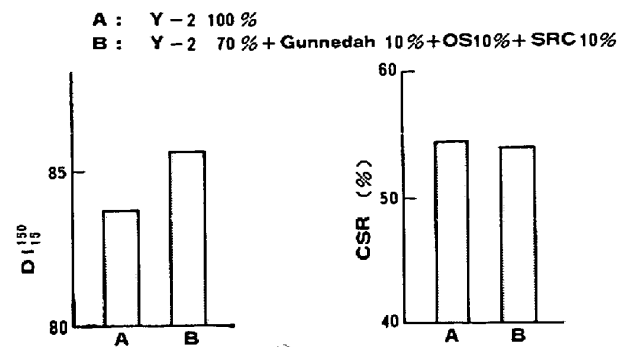


Fig. 7. Test results using non-coking coal.

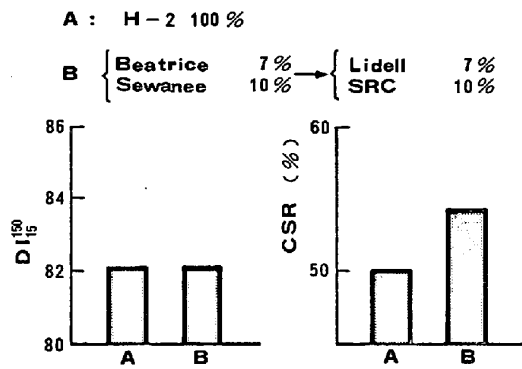


Fig. 8. Effect of substitution from L,M V.M. American coal to SRC.

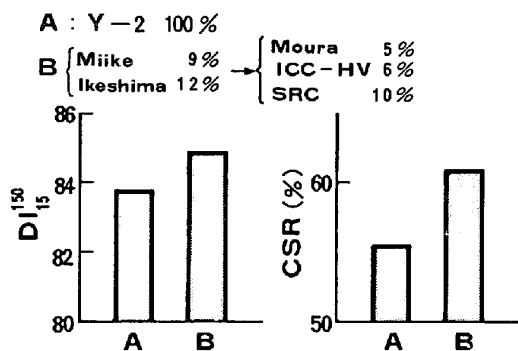


Fig. 9. Effect of substitution from Japanese coal to SRC.

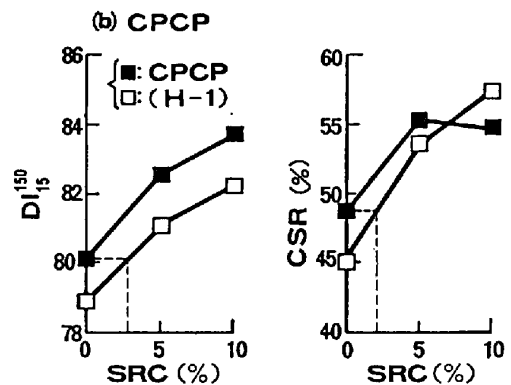
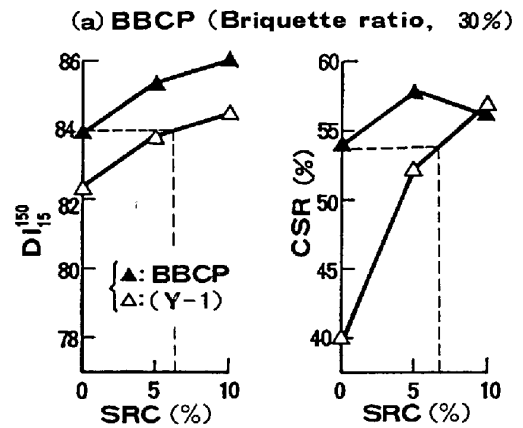


Fig. 10. Comparison between pre-treated method and SRC addition.

(3) 特定銘柄炭との置換

現行配合炭中、低揮発分米炭 (L米炭) および国内高流動性炭はコークス品質維持上重要な石炭である。しかし、L米炭は価格面で、国内高流動性炭は価格と供給量の面で問題があり、この両者石炭と SRC との置換を検討した。

各置換の具体的配合は、今回選定した配合炭中のL米炭および国内高流動性炭を全量カットし、SRC の添加量は 10% と設定した、置換例で検討した。

Fig. 8, 9 に示すように低揮発分米炭 17% を豪州弱粘結炭 7% と SRC 10% とに置換すると CSR は向上し、DI₁₅₀ も基準レベルを確保できる。一方、国内高流動性炭 21% を豪州 5%、高揮発分米炭 6% と SRC 10% で置換すると、DI₁₅₀、CSR とともに向上する。

(4) 事前処理法との比較および併用効果

Fig. 10 に示すように、成型炭配合法 (成型炭 30% 配合) の効果は SRC 6~7% 添加、分級粉砕法は SRC 2~3% 添加の効果に相当する。成型炭配合法および分級粉砕法と SRC 添加を併用すると、通常の粉炭に SRC を添加した場合と比較して CSR に関しては添加効果はほぼ同じであるが、DI₁₅₀ に関しては併用した場

合の方が大きい。

4. SRC 添加装入炭から製造したコークスの品質推定

以上の結果から SRC を装入炭に配合すれば、コークスの強度および CO₂ 反応後強度 (CSR) が大幅に向上することがわかった。しかし、その添加効果は、装入炭性状によつてかなり変化するようである。

そのため SRC 添加装入炭からのコークス強度 (DI₁₅₀) の推定および SRC 添加によるコークス品質改善の機構について若干の検討を行った。

4.1 SRC 添加装入炭の冷間強度 (DI₁₅₀) の推定

新日鉄では石炭の組織分析 (マセラル含有量、ビトリニットの反射率分布) の結果から CBI (Composition Balance Index) -SI (Strength Index) 方式で生成コークスの強度を推定する方法⁴⁾ を使用しており、粘結剤を添加した場合のコークス強度を推定するためにも CBI-SI 方式の概念を SRC へ適用することを試み⁷⁾ ている。したがって今回はこの考え方に準じて石炭への SRC の添加効果を検討した。

1) SRC の OI (Optimum Inert), SI の推定

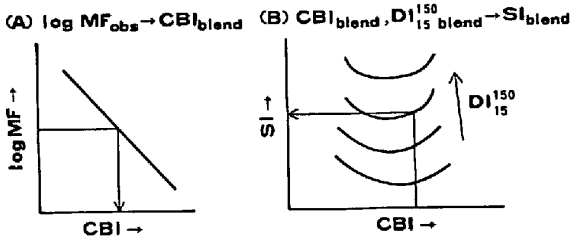


Fig. 11. Procedure for estimating CBI and SI of coal-SRC blend.

SRC の OI, SI を推定する手順はつぎのとおりである。

①SRC を含まない石炭のみの混合炭について (a) log DDPM-CBI 関係図 (Fig. 11-A) (b) CBI-SI 等強度曲線 (Fig. 11-B) を作成する。

②Fig. 11 が SRC 添加装入炭へ適用できるものとして SRC 添加装入炭の CBI, SI を求める。

(i) SRC 添加装入炭の流動度 (log DDPM), および乾留試験による生成コークスの DI_{15}^{150} を測定する。

(ii) log DDPM より Fig. 11-A で SRC 添加装入炭の CBI を求める。

(iii) CBI と DI_{15}^{150} より Fig. 11-B で SRC 添加装入炭の SI を求める。

③SRC 添加装入炭の CBI, SI 値および使用した単味炭の CBI, SI, TI (Total Inert) 値を次式に代入して SRC の OI と SI を求める。

$$\left\{ \begin{aligned} \text{CBI(装入炭)} &= \frac{(\sum TI_i \cdot x_i + TI_{\text{SRC}} \cdot x_{\text{SRC}})}{\{(\sum TI_i / \text{CBI}_i) \cdot x_i + \text{OI}_{\text{SRC}} \cdot x_{\text{SRC}}\}} \\ \text{SI(装入炭)} &= \frac{\{(\sum (1 - TI_i) \cdot SI_i \cdot x_i + (1 - TI_{\text{SRC}}) \cdot SI_{\text{SRC}} \cdot x_{\text{SRC}})\}}{\{\sum (1 - TI_i) \cdot x_i\} + (1 - TI_{\text{SRC}}) \cdot x_{\text{SRC}}} \end{aligned} \right.$$

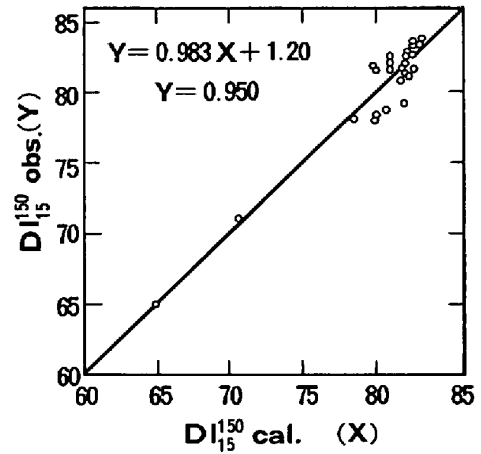


Fig. 12. Relationship between observed DI_{15}^{150} and calculated DI_{15}^{150} .

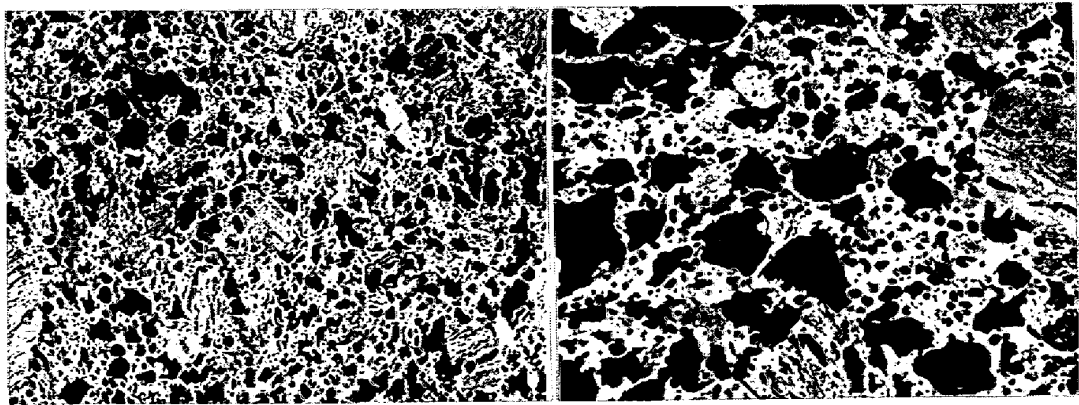
ただし

- CBI(装入炭), SI(装入炭) : SRC 添加装入炭の CBI, SI
- $\text{CBI}_i, \text{SI}_i, \text{TI}_i, x_i$: 単味石炭の CBI, SI, TI, 配合割合
- $\text{SI}_{\text{SRC}}, \text{TI}_{\text{SRC}}, x_{\text{SRC}}$: SRC の SI, TI (=0), 配合割合
- OI_{SRC} : SRC の Optimum Inert

2) SRC 添加装入炭コークスの DI_{15}^{150} 推定

以上の手順で求めた SRC の特性値 (OI : 83.2, SI : 4.1) を用いて, SRC 添加装入炭の CBI, SI を求め, 等強度線図より強度を推定する。この方法により推定したコークス強度と実測コークス強度との関係を Fig. 12 に示す。

Fig. 12 に示したデータは, 2回にわたる実炉テストの結果である。この結果からみて, SRC の配合に関しても石炭の配合の場合と同様に CBI-SI 方式が適用できるものと判断される。



(1) H-1 (2) H-1+SRC 10%
Photo. 1. Change of coke-structure by added SRC.

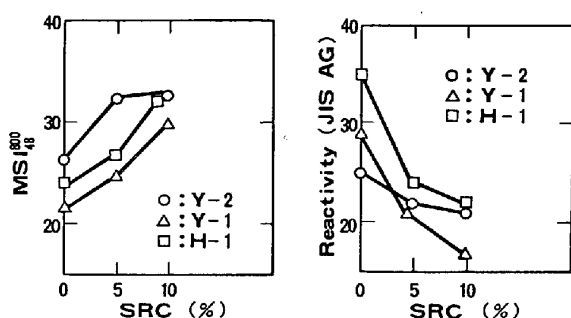


Fig. 13. Effect of SRC addition on MSI, Reactivity.

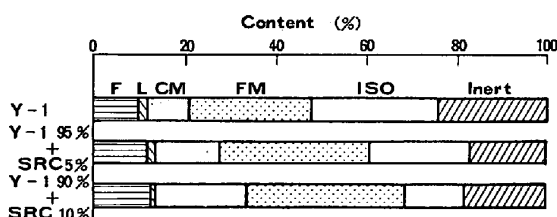


Fig. 14. Optical texture of coke.

4.2 SRC 添加によるコークスの品質改善機構

実炉生成コークスの気孔構造を Photo. 1 に、マイクロストレングスおよび JIS 反応性の変化を Fig. 13 に、またコークス異方性組織の変化を Fig. 14 に示す。Photo. 1 よりわかるように、SRC を 10% 添加することにより、気孔径が大きくなっているが、気孔壁も厚くなっている。一方、マイクロストレングス指数も SRC 添加により向上する。

すなわち、SRC 添加によるコークス強度の向上は、壁の厚みの増加による構造強度の向上と気孔壁の強度の向上によるものと考えられる。一方、Fig. 13 からわかるように SRC の添加により、等方性組織が減少し、モザイク組織が増加することによって、JIS 反応性が低下し、その結果、CSR が向上したのと考えられる。

5. 結 言

5 kg/h ベンチプラントおよび 5t/d パイロットプラ

ントで製造した SRC 試料を用い、コークス製造用粘結性補填剤としての利用の可能性について、小型乾留炉および実炉による検討を行った。その結果、つぎのようなことがわかった。

1) 品質レベルの低い装入炭でも SRC を添加すれば、 DI_{10}^{100} が 84 以上、CSR 55 以上を確保できる。

2) 非粘結炭 2 : SRC 1 の割合で混合すれば粘結性は同程度になり非粘結炭を 20% 使用可能である。一方、特定銘柄の置換についても、米炭 17% を SRC 10% と豪州炭 7% と置換可能であり、高流動性国内炭 21% を SRC 10%、豪州炭 5%、高揮発分米炭 6% と置換可能である。

3) 事前処理法に関しては、SRC 6~8% 添加は成型配合法（成型炭 30%）に相当し、SRC 2~3% 添加は分級粉砕法に相当する。また、事前処理法との併用は、 DI_{10}^{100} に対して効果的である。

4) この添加効果は、SRC 添加による生成コークスの気孔構造の変化と光学的異方性組織の改善によるものと考えられる。また、SRC を添加した装入炭においても、石炭組織学的方法を用いた CBI-SI 方式の準用によって、生成コークスの強度（ DI_{10}^{100} ）を推定することができる。

以上、SRC は粘結性補填剤として十分使用できることを実験試験によって確認した。

終わりに、SRC 試料の提供をいただいた三井石炭液化(株)に感謝します。

文 献

- 1) D. L. KLOPPER: Solvent Processing of Coal to Product a de-ashed Product, PB 167809 (1965)
- 2) ERDA R & D Report No. 53 Solvent Refind Coal Process Vol. III. Pilot Plant Development Work, Part 3. May. (1977)
- 3) 白石勝彦, 山口徳二, 西 徹, 有馬 孝: コークス・サーキュラー, 30 (1981), p. 239
- 4) 小島鴻次郎: 燃料協会誌, 50 (1971), p. 894
- 5) 小島鴻次郎, 西 徹: 第 70 回コークス特別会講演要旨集 (1981, 4. 9)