

討 2 成型炭配合法による非粘結性炭材の活用

神戸製鋼所 材料研究所 岩切治久, 北村雅司
 関西熱化学 研究所 阿部利雄, 西田清二
 加古川工場 山本 勲

1. 緒 言

成型炭配合法は新日鉄八幡のコーク炉で稼動して以来、国内の8コークス工場で採用されている。神鋼グループでは、1976年関西熱化学加古川工場で実用化され、成型炭の配合効果が最大となるように成型炭にする石炭を選択的に使用する集中配合法を実施している。この結果、大型高炉に要求されるコークス品位を確保するとともに、強粘結炭使用量の削減、非粘結性の石炭や炭材の使用によりコスト低減に大きな役割をはたしてきた。

成型炭配合法の強度向上機構、非粘結性炭材の利用に関しては、すでに多くの報告がある¹⁻⁷⁾。ここでは、神鋼グループでこれまでに得られた成型炭配合効果、配合の法則性を明らかにし、さらに非粘結性炭材を使用する上での知見を取りまとめて報告する。

2. 成型炭配合法の強度向上効果

Fig.1に通常法および成型炭配合法における DI_{15}^{30} と配合炭の流動度との関係を示す。成型炭配合法では石炭化度支配領域において $\Delta DI=1.0\sim 1.5$ の強度向上を示し、流動性支配領域は低流動度側へ移動している。生成したコークスの気孔率は通常法に対して3~5%低下し緻密なコークスとなっている。成型炭はFig.2に示すように石炭の軟化溶解温度域で膨張し粉炭部分を圧密する。嵩密度0.7kg/lの粉炭に膨張時の体積比が130%になる成型炭を30%配合した場合粉炭部分の平均嵩密度は

0.76kg/lになると推定される。成型炭部分を含めた装入炭の嵩密度は0.85kg/lとなり、Fig.3に示す嵩密度と DI_{15}^{30} の関係から推定すると $\Delta DI=1.3$ 程度となる。したがって成型炭配合による DI 向上効果はおもに圧縮された成型炭と成型炭の膨張による粉炭部分の嵩密度向上によるものと考えられる。嵩密度向上を効果的に利用するために、石炭を選択して成型炭に配合する集中配合法では非選択配合(同一配合)よりもさらに強度の向上がはかれる。すなわち、接着性の劣る石炭を選択的に成型炭に配合することにより接着性を選択的に改善し、一方で嵩密度の低い粉炭部分を相対的に高い強度にすることで成型炭配合効果を最大に出来ると考えられる。Fig.4に成型炭を一定の配合内容にして粉炭部分の配

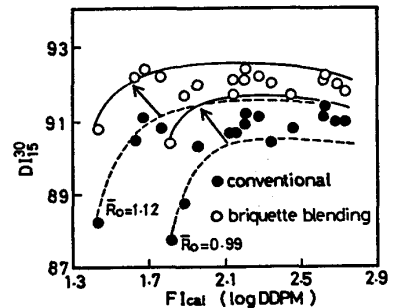


Fig.1 Relationships between DI_{15}^{30} and fluidity index of coal (70kg/ch oven, 30% briquette)

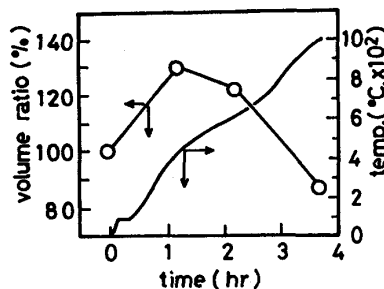


Fig.2 Change of briquette volume during carbonization

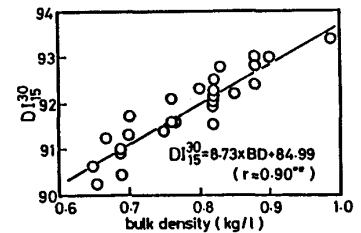


Fig.3 Relation between bulk density of charge and DI_{15}^{30} (20kg/ch oven)

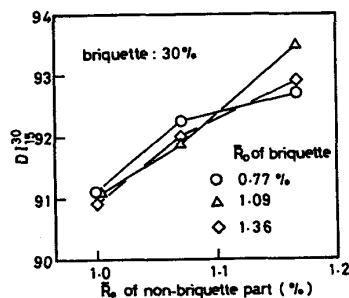


Fig.4 Relation between DI_{15}^{30} and R_b of non-briquette part (1.5kg/ch oven)

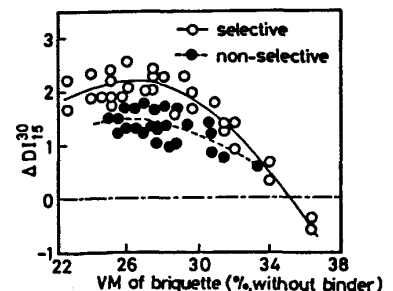


Fig.5 Relation between VM of briquette and ΔDI_{15}^{30} (70kg/ch oven, 30% briquette)

合を変化させた結果を示す。DI₁₅³⁰は粉炭部分の性状(R₀)によって決まり、成型炭の性状にはほとんど影響されていない。成型炭配合効果を成型炭性状からみると Fig.5 のようになり、集中配合と同一配合の強度差(ΔDI≒0.5)は粉炭部分の強度差と考えられる。したがって成型炭配合法によるDI₁₅³⁰の向上は装入炭の嵩密度向上効果と、集中配合時の粉炭部分が相対的に強度が高くなるためと結論される。Fig.5に示すように集中配合効果は成型炭の性状(VM)によって変化する。VMが高い場合には成型炭の内圧が高く、過度に膨張した成型炭部分が多孔質化して脆弱なコークス構造となるためと考えられ、成型炭部分の性状には最適範囲(VM=24~28%)がある。

RSIも成型炭配合法により強度の向上が認められ、実炉では成型炭を30%配合した場合、通常法に比べて4~5%の向上が認められている。Fig.6に成型炭配合法、通常法における嵩密度とRSIの関係を示す。いずれも嵩密度が高くなるに従ってRSIが高くなる。同じ嵩密度では成型炭配合法が高い値を示し、成型炭配合法では、RSIの向上に嵩密度以外の効果があり、成型に使用しているバインダーの影響が考えられる。

PDA等のピッチ類を弱粘結炭に20%添加しコークス化した時の異方性組織割合の変化を Fig.7に示した。当社でバインダーとして用いているPDAはSRC, CTPに比較して効果は小さいが異方性組織を増加させる作用がある。またPDAを単に石炭に添加した場合と成型炭のコークス歩留を比較すると成型炭の方が0.4~0.8%高い。このことは乾留過程で成型炭の内圧が高く揮発分が一部液相として成型炭に残り、溶融成分が増加したことを示す。したがってRSIの向上は嵩密度向上による気孔率の低下と成型炭内の溶融成分の増加およびPDAによるコークス組織の改善によるものである。

3. 非粘結性炭材の利用

3.1 コークス組織、構造の変化

(1) 気孔構造

非粘結性炭材を添加したコークスの構造は炭材の粒度によって変化する。粗粒の場合は、基質となるコークス組織が、粗粒の炭材を結合する形でコークス構造を形成し、一方微粒の場合は基質となるコークスの気孔壁中へ分散し、厚い気孔壁が形成される。この気孔壁の状態は炭材のVMにより変化し、低VMの場合は緻密な気孔壁が形成されるが、高VMでは気孔壁は多孔質化する。Fig.8は非粘結性炭材の粉碎粒度と気孔率の関係を示したもので、粘結炭では粒度に影響されにくいのに対し、微粒にな

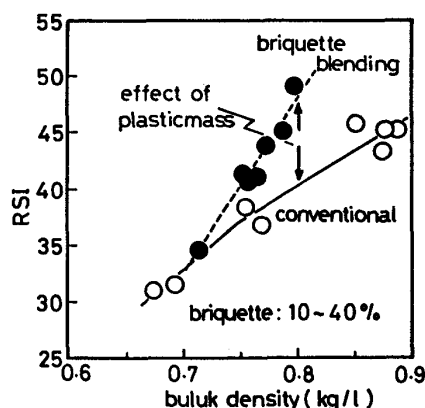


Fig. 6 Relation between bulk density of charge and RSI (20kg/ch oven)

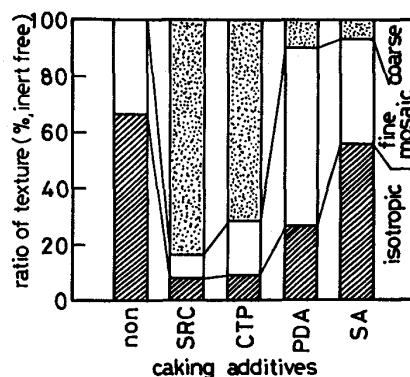


Fig. 7 Change of coke texture by caking additives to West Wallsend coal

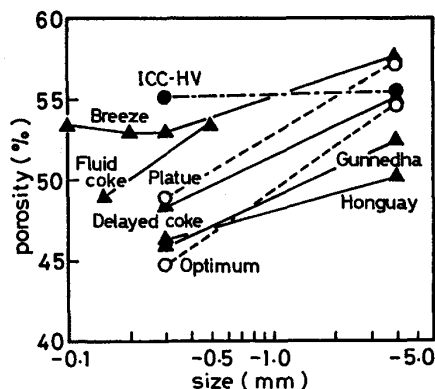


Fig. 8 Effect of size of coal and non-coking materials on porosity of coke (1.5kg/ch oven)

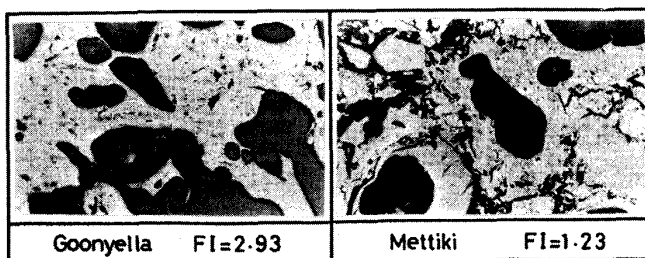


Photo. 1 Micropograph of coke

ると気孔率が低下し炭材が気孔壁中に分散し気孔壁が厚くなるのに対応する。VM量の多い炭材でも同様の傾向であり、微粒化することにより脱ガスが容易になったためと考えられる。さらに微粒炭材の気孔壁内への分散状態は基質となる石炭の流動性に影響される。この一例としてPhoto 1に流動性の異なる石炭に0.1 mm以下に粉碎したブリーズを添加したコークスの構造を示す。流動性の低い石炭では気孔壁内に不定形の細かい気孔が発生し、Fig. 9に示すように、流動性の低い石炭の場合には、10 μ程度のマイクロポアが増加し、ブリーズの粒度が細くなるに従って増加する。

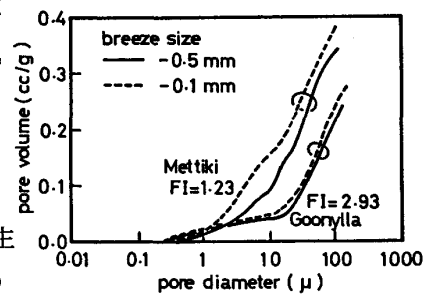


Fig. 9 Micro-pore distribution of coke

流動性の高い石炭では10 μ程度のマイクロポアも少なく炭材の粒度の影響

も受けにくい。この現象は石炭表面にあるブリーズ粒子が軟化溶融した石炭粒子相互の接着性を防げる作用によるもので比表面積の大きい微粉ほど石炭粒子の接触面積を低下させるためである。流動性の高い石炭では粘性が低いためブリーズ粒子間隙から浸出しやすくこのような気孔壁構造になりにくい。

(2) コークスの異方性組織

Fig.10にVMの高い非粘結炭を添加して生成したコークスの異方性組織割合を示す。図中破線は石炭の歩留を考慮して単味炭の組織割合から求めた計算値を示す。実測値は計算値に対し等方性、粗粒モザイク組織が増加、流れ、微粒モザイクの減少など異方性の低次化が見られる。さらに非粘結炭の粒度を小さくすると、とくに微粒モザイク

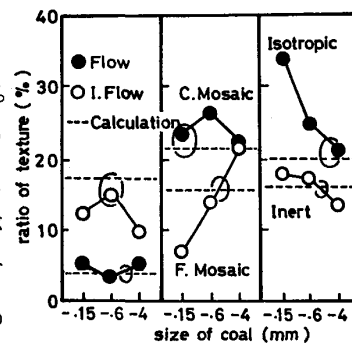


Fig.10 Effect of HV non-coking coal addition on coke texture

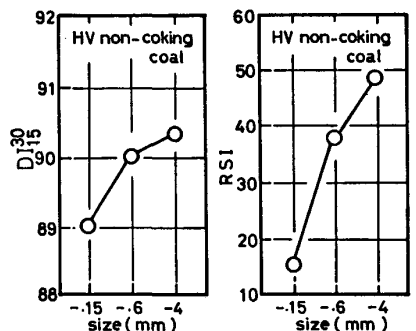


Fig.11 Effect of crushing size of HV non-coking coal on coke strength (20kg/ch oven, conventional method)

減少が促進される。高揮発分非粘結炭は多量の酸素を含有し、乾留生成

物が粘結炭部分に作用して異方性組織の形成を阻害するものと考えられ接触面積の大きい微粒子ではこれが促進される。微粉碎した高VM非粘結炭を用いるとFig. 11に示すようにコークス強度が著るしく低下する。揮発分の低い炭材はコークス異方性組織には特に影響を及ぼさない。

3.2 微、非粘結炭の利用

Fig.12に微非粘結炭炭種とコークス強度の関係を示す。微、非粘結炭を成型炭に全量添加した集中配合法はいずれの炭種においても高い強度を示した。軟化溶融性を示す微粘結炭(CSN \geq 1)はリアクティブ量60%まではこれに比例してD₁₅³⁰が高くなる。非粘結炭ではリアクティブ量との関係はあまり見られない。このことは成型による接着性改善が石炭中に軟化溶融成分が存在する場合において有効が大きいことを示している。非粘結炭の中で酸素含有量の高いCallide (O_{diff}=22.5%)炭や風化炭のGunnedha炭では圧密による接着効果は小さく、さらに含有する酸素が成型炭中に共存する粘結炭の軟化溶融性、異方性組織の形成を阻害すると考えられ、このような石炭を使用する場合は接着力の強い強粘結炭との組み合わせあるいは水素供与性のあるピッチなどを添加し溶融分量の増加と異方性組織の展開を促進させることが必要である。

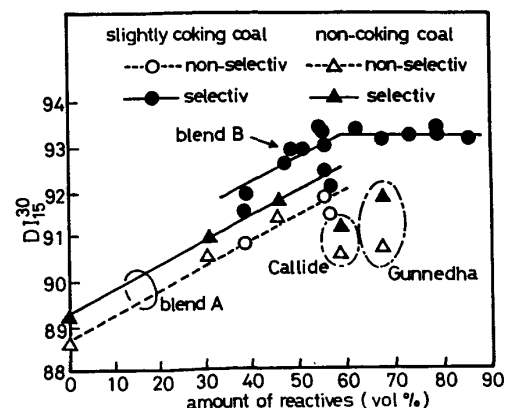


Fig.12 Relation between amount of reactives and D₁₅³⁰ (70kg/ch oven)

加古川工場では成型炭集中配合法により高揮発分非粘結炭を最大6%使用した実績があり、同時に使用した石油コークス6%と合わせて非粘結性炭材12%使用し、同時に高いコークス強度を維持できた。

3.3 コークスブリーズの利用

コークスブリーズのようなVMの低い炭材は微粉碎することにより気孔壁に分散し気孔壁を厚くするとともに、ブリーズ粒子周辺に発生するクラックが減少し、Fig. 13に示すように DI_{15}^{30} は粒度が細くなるに従って高くなる。一方、RSIは粒度-0.15mm付近に最適な粒度があり、Fig. 8で示したマイクロポアの増加により、コークスの反応性が高くなり微粒側で強度が低下したと考えられ、コークス構造をいかにコントロールするかがブリーズ利用のポイントである。Fig. 14にブリーズを粉炭側あるいは成型炭に添加した場合のブリーズ量とコークス強度の関係を示す。 DI_{15}^{30} 、RSIともブリーズを粉炭側に添加した場合が高い強度を示すとともに、強度も低下しにくい。この傾向は高揮発分非粘結炭とは逆であり、圧密による効果だけではブリーズ周辺に発生するマイクロクラックを抑制するには十分でないと考えられる。

実炉でコークスブリーズを使用した実績を、Table 1に示す。弱粘結炭をブリーズと置換した結果、コークス強度はとくに変化なく、ブリーズ2%までは使用が可能であった。また、ブリーズ添加により、生成したコークスの粒径(ワーフ前)は若干大きくなる傾向であった。これは、ブリーズ添加により①コークス層の収縮量の減少、②ブリーズ周辺のマイクロクラックの生成が内部応力を低下させたためと考えられる。

4. 結言

成型炭配合法における配合技術に関し、成型炭配合法の強度向上機構を実験的に検討し、成型炭配合の効果は(1)嵩密度向上による接着性改善とコークスの緻密化、(2)バインダーを含めて粘結成分の増加に依存することを明らかにし、成型炭配合効果を最大に発揮できる集中配合法を確立した。また、非粘結性炭材を利用する技術についても検討し炭材の種類によって使用法を変える必要のあることを明らかにした。当社では成型炭配合法を重要な事前処理技術と考えており、以上得られた知見をもとに一層の有効活用をして行く所存である。

5. 文献

- (1) 井田: コークスサーキュラー, 22(1973), 197
- (2) 奥原, 他: コークスサーキュラー, 24(1975), 312
- (3) 佐々木: コークスサーキュラー, 25(1976), 98
- (4) 桐谷, 他: コークスサーキュラー, 28(1979), 20
- (5) 西岡: 第18回鉄鋼製錬研究懇談会資料(1982)
- (6) 荒牧, 他: 第72回コークス特別会(1982)
- (7) 阿部, 他: 第46回燃料協会大会発表論文集(1979), 252

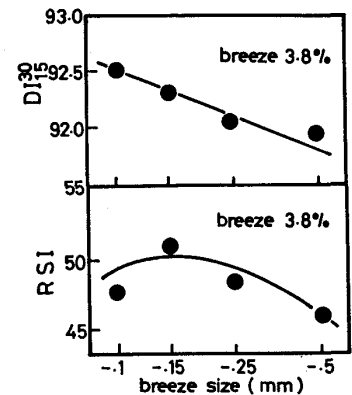


Fig.13 Effect of breeze size on coke strength (70kg/ch oven)

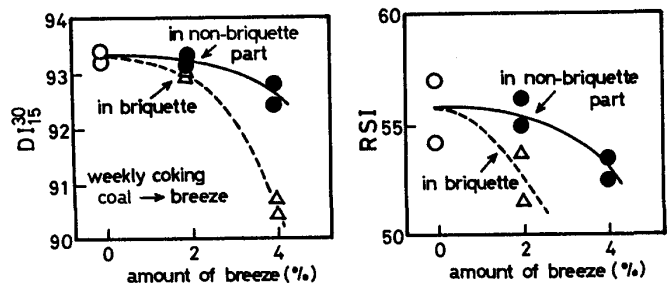


Fig.14 Relation between amount of breeze and coke strength (250kg/ch oven, briquette: 22.5%)

Table 1 Coke quality at commercial plant

		weekly coking coal 1.8% → breeze		weekly coking coal 2% → breeze	
		bace	breeze addition	bace	breeze addition
DI_{15}^{30}		93.9	94.1	93.8	93.5
RSI		71.5	71.1	68.3	68.2
coke size	wharf	57.3	59.8	62.6	63.9
	cutter	46.0	48.8	51.3	51.3