

石炭急速加熱処理時の石炭配合と処理温度が コークス強度向上に及ぼす影響

松浦 慎*・佐々木 正樹*・加藤 健次*²・中嶋 義明*³

Effects of Coal Blend Type and Preheating Temperature in Coal Rapid Preheating Process on Coke Strength

Makoto MATSUURA, Masaki SASAKI, Kenji KATO and Yoshiaki NAKASHIMA

Synopsis : In order to develop a coal preheating process, the effects of coal type and preheating conditions on coke strength were investigated. The blended coal of poor-coking coal 50% and coking coal 50% were preheated rapidly and carbonized by laboratory scale test. The following results were obtained.

- (1) As a result of investigation of three kind of poor-coking coal, the rapid preheating treatment improves coke strength irrespective of coal type.
- (2) It was found that rapid preheating treatment of coal improves coke strength in the case of coal blend which consists of six kind of coal.
- (3) The preheating condition to raise the coke strength has been revealed as follows; first of all, coal has to be heated up to 330–400°C; secondly, it is necessarily to prevent fault heating of coal over 400°C.

Key words: coal; coke; SCOPE21; rapid preheating; coke strength; coking property.

1. 緒言

SCOPE21プロセスは、事前処理として石炭を急速加熱処理し、高温予熱した石炭を乾留することで生産性とコークス化特性を向上させることが特徴である¹⁻³⁾。コークス製造用石炭を加熱した場合、一般に400°Cから500°Cの温度範囲で石炭が軟化溶解して流動性を示すことおよび軟化溶解温度範囲で加熱速度を増加させると石炭の流動性が向上することが知られている⁴⁾。しかし石炭が軟化溶解を開始する温度より低い温度範囲で加熱速度を大幅に変化させた場合の、石炭性状およびコークス強度に及ぼす影響について研究された事例は見られない。そこで、前報では、(1)急速加熱処理による石炭性状への影響、(2)石炭の急速加熱処理によるコークス強度への影響について検討を行った。その結果、石炭を急速に加熱する事で事前処理工程における石炭の熱分解反応が抑制されるとともに石炭分子の凝集構造が緩和されることで石炭分子の運動性が向上するため、軟化溶解温度領域での石炭の軟化溶解性が向上しコークス強度が向上するというコークス強度向上メカニズムを提案した⁵⁾。

今回、急速加熱時の石炭の軟化溶解性を改善する加熱処理条件を決定するために、石炭の配合条件や粒子毎の到達温度がコークス強度に及ぼす影響について検討した結果を

報告する。

2. 実験方法

2.1 石炭試料

(1) 供試石炭の性状

実験に使用した非微粘結炭(A, B, C, D)と粘結炭(E, F, G, H, I)の工業分析値とギーセラー流動性を Table 1 に示す。また、通常用いられるコークス用原料炭のビトリニットの平均最大反射率($\overline{R_o}$)とギーセラープラストメータによる最高流動度(MF)の座標に今回実験に用いた石炭をプロットして Fig. 1 に示す。なお、図中の太線で囲まれる範囲は SCOPE21 プロセスにおいて定義する非微粘結炭領域であ

Table 1. Analyses result of the sample.

Coal	Proximate analysis		Gieseler Plastometer
	VM (dry%)	ASH	MF log(MF/ddpm)
Coal A	35.0	8.4	2.00
Coal B	33.2	7.3	0.95
Coal C	34.3	8.3	1.00
Coal D	37.3	6.3	0.78
Coal E	19.7	9.1	2.28
Coal F	23.5	8.1	2.32
Coal G	23.9	9.4	1.69
Coal H	22.8	9.5	1.74
Coal I	34.0	7.1	3.82

平成16年1月5日受付 平成16年6月21日受理 (Received on Jan. 5, 2004; Accepted on June 21, 2004)

* 新日本製鐵(株)名古屋製鐵所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi Tokai 476-8686)

*2 新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター (EPC, Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鐵(株)大分製鐵所 (Oita Works, Nippon Steel Corp.)

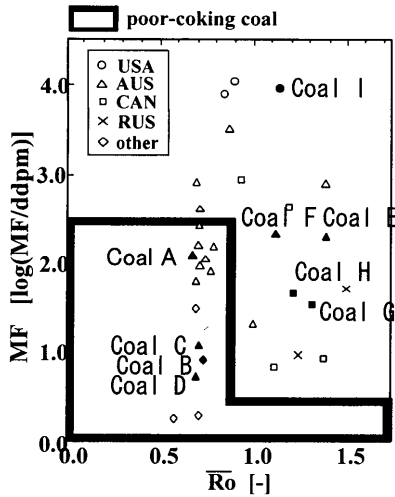


Fig. 1. Relation between maximum fluidity of coal and mean maximum reflectance of vitrinite.

る。

(2) 試料の調整

実験には非微粘結炭と粘結炭を1種類ずつ各々50%配合した試料(以下2銘柄配合炭と略す)と、非微粘結炭50%と5種類の粘結炭を各々10%ずつ配合した試料(以下多銘柄配合炭と略す)を使用した。石炭は最大粒径が1.5mmになるように粒度を調整し、下記の配合炭とした。

- ① 2銘柄炭配合試験では、非微粘結炭として(A), (B), (C)の3種類を使用した。粘結炭には(F)を使用した。
- ② 多銘柄炭配合試験では、非微粘結炭として(A), (B), (D)の3種類を使用した。粘結炭には(E), (F), (G), (H), (I)の5種類を使用した。

(3) 急速加熱処理方法とコークス強度評価

急速加熱処理による石炭粒子の到達温度(以下、石炭到達温度と略す)は、粒子とガス間の熱伝達を考慮した伝熱モデルを作成し、計算により推定した。石炭到達温度は300°Cから400°Cの範囲で変更させ、加熱速度は平均1×10⁴°C/minであった。急速加熱炭から製造したコークスのうちコークス強度が最も高い条件と、ベース条件(石炭到達温度250°C)との比較を行った。

2.2 試験方法

2.2.1 ラボスケール石炭加熱試験装置

試験装置の模式図をFig. 2に示す。急速加熱を行う気流塔の寸法はφ65mm, H8,000mmであり、加熱ガスとしては、LPGの燃焼排ガスとN₂ガスを混合し、加熱ガスのO₂濃度を1%以下にしたものを用いた。気流塔内のガス温度は、8カ所に設けられている熱電対で測定した。急速加熱処理を行った石炭(以下急速加熱炭と略す)90kgを幅400mm, 長さ600mm, 高さ600mmの電気炉を用いて乾留した。

2.2.2 石炭の急速加熱処理方法とコークス強度評価方法

石炭の急速加熱処理は次の手順で実施した。まず流動層乾燥分級機にて石炭の乾燥と250°Cまでの予熱を行い、

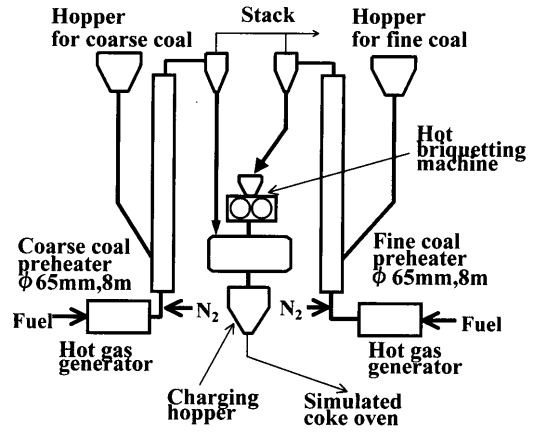


Fig. 2. Experimental apparatus for the laboratory scale test.

0.3mmを分級点として微粉炭と粗粒炭を分離した後、それぞれ気流塔投入ホッパーへ搬送し、気流塔で急速加熱処理を行う。急速加熱処理した微粉炭はロールコンパクターで熱間成形を行い、急速加熱処理した粗粒炭と混炭機にて混合する。混合した急速加熱炭を移動式ホッパーで乾留炉まで搬送し、乾留炉上部の装入口から装入しコークスを製造した。乾留炉のヒーター温度は1250°Cで乾留期間中一定となるよう制御した。石炭層の中央に設置した熱電対が950°Cに達した時点を乾留終了と定めた。コークスはN₂雰囲気です式消火し、室温まで冷却させた後に、コークス強度を測定した。

コークス強度は、以下の方法で測定した。コークス強度を測定するコークスサンプルについて、落下強度試験(JISK2151)で用いるシャッター試験機を使用して2m×3回の衝撃を与えた後に、コークスサンプルを回転強度試験(JISK2151)のドラム試験機で150回転させた後、篩い目15mmで篩い分け、15mmの篩い上に残存したコークス試料の質量割合をドラム強度DI¹⁵⁰₁₅として評価した。

2.2.3 石炭到達温度推定方法

急速加熱炭の粒子温度は、粒子とガス間の熱伝達を考慮した伝熱モデルを作成し、計算により推定した。気流塔内の固気比は0.2と小さいことから、伝熱モデルでは石炭粒子を単一粒子として取り扱った。

今回、粒径1mm以下の粒子については粒子内は均一温度として取り扱い、粒径1mm以上の粒子については球の中心と表面の間を5分割し、非定常熱伝導方程式を解くことで粒子内部の温度分布を求め、5点の平均値を石炭到達温度とした。

石炭粒子に関するエネルギー収支式を(1)式に、石炭粒子の運動方程式を(6)式に示す。

$$C_p m_p \frac{dT_p}{dt} = \pi D_p^2 h_c (T_g - T_p) \dots\dots\dots (1)$$

$$Nu = 0.76 Re_p^{0.65} \quad (30 < Re_p < 400) \dots\dots\dots (2)$$

$$= 2 + 0.54 Re_p^{1/2} \quad (Re_p < 30) \dots\dots\dots (3)$$

$$Nu = \frac{h_c D_p}{\lambda_g} \dots\dots\dots (4)$$

$$Re_p = \frac{D_p |U_g - U_p| \rho_g}{\mu_g} \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{dU_p}{dt} = \frac{3\mu_g}{4\rho_p D_p^2} C_D Re_p (U_g - U_p) - g \dots\dots\dots (6)$$

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.132 Re_p^f) \dots\dots\dots (7)$$

(0.01 < Re_p < 20) f = 0.82 - 0.05 log₁₀(Re_p)

$$= \frac{24}{Re_p} (1 + 0.194 Re_p^{0.831}) \quad (20 < Re_p < 737) \dots\dots\dots (8)$$

$$= 0.44 \quad (737 < Re_p) \dots\dots\dots (9)$$

- C_p : 石炭粒子比熱 [kJ/kg·K]
- m_p : 石炭粒子質量 [kg]
- T_p : 石炭粒子湿度 [K]
- Nu : ヌッセルト数 [-]
- D_p : 粒子径 [m]
- h_c : 熱伝達係数 [W/m²·K]
- λ_g : 熱伝導率 [J/m·s·K]
- T_g : 雰囲気ガス温度 [K]
- Re_p : 粒子レイノルズ数 [-]
- U_p : 粒子速度 [m/s]
- C_D : 抵抗係数 [-]
- μ_g : ガス粘度 [Pa·s]
- ρ_p : 石炭粒子密度 [kg/m³]

3. 結果と考察

3.1 2銘柄配合炭のコークス強度評価

非微粘結炭と粘結炭を1種類ずつ各々50%ずつ配合した条件で、急速加熱炭から製造したコークスと同一配合の石炭を250°Cまで加熱し製造したコークス(ベース条件)のDI¹⁵⁰₁₅を比較した。その結果をFig. 3に示す。

非微粘結炭としては(A), (B), (C)の3種類を使用した。いずれの非微粘結炭を使用した場合でもDI¹⁵⁰₁₅はベース条件と比較して3.3ポイント~5.5ポイント向上した。各非微粘結炭のコークス強度向上効果に差が生じるのは、非微粘結炭の石炭分子を構成している芳香族成分や非芳香族成分の分子構造が異なる事や、さらにそれらの凝集構造の違いにより、急速加熱処理により生じる石炭分子の凝集構造の緩和の程度が異なるためであると推察される。今回使用した非微粘結炭はTable 1に示した様に、最高流動度(log(MF/d dpm))は1~2の幅広い範囲であり、他の非微粘結炭を使用した場合にも同程度のDI¹⁵⁰₁₅向上効果が得られるものと考えられる。

3.2 多銘柄配合炭のコークス強度評価

多銘柄配合条件で、石炭の急速加熱処理によるDI¹⁵⁰₁₅向

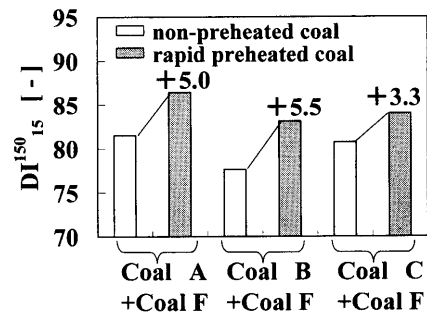


Fig. 3. Drum index DI¹⁵⁰₁₅ of the cokes from rapid preheated coal and non-preheated coal.

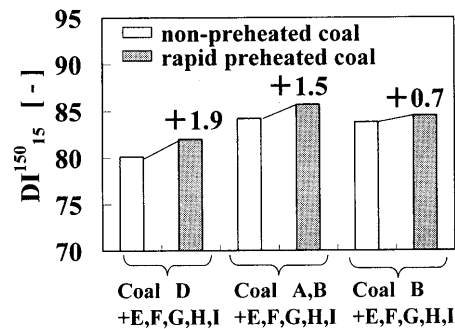


Fig. 4. Drum index DI¹⁵⁰₁₅ of the cokes from rapid preheated coal and non-preheated coal.

上効果の検証を行った結果をFig. 4に示す。

多銘柄配合の条件でも2銘柄配合の場合と同様に急速加熱炭から製造したコークスのDI¹⁵⁰₁₅は向上した。ベース条件と比較して0.7~1.9ポイント向上しているが、多銘柄配合条件でのDI¹⁵⁰₁₅向上代は2銘柄配合の場合と比較して小さくなった。この理由として、多銘柄配合でのベース条件のDI¹⁵⁰₁₅が2銘柄配合の場合よりも高いため、DI¹⁵⁰₁₅の向上効果が飽和する傾向にある事と、もうひとつは軟化溶解温度の範囲が異なる石炭を配合した場合に、一方が軟化溶解するとき相手の石炭が未溶解あるいは再固化の状態にあるとコークス強度が低下する可能性があり、このことから2銘柄配合の場合と比べて多銘柄配合ではその傾向が大きくなり、急速加熱による向上効果が相対的に小さくなる事が考えられる。

2銘柄配合では品位の低いCoal Bの方がCoal Aよりも強度向上代が大きいことから類推すると、他銘柄配合ではCoal Bの方がCoal A+Bよりも強度向上代が大きくなると推測されるが実際には逆の結果になっている。これはCoal Bと配合炭中の他の石炭との相互作用の差によると推察される。

急速加熱効果は、ベースのDIが高い場合と配合銘柄が増加する場合に、その効果代が縮小する傾向にあるといえるが、0.7~1.9ポイントの向上効果があれば実機プロセスでもその効果を享受できると考えられる。

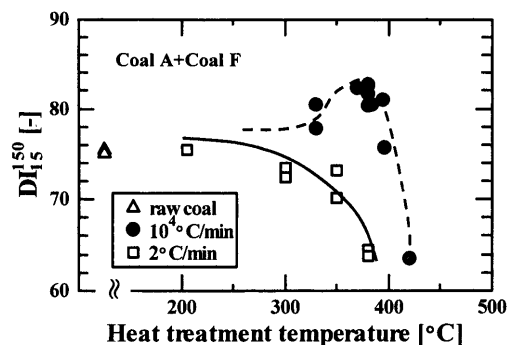


Fig. 5. Effect of heating rate and temperature on DI_{15}^{150} .

3.3 急速加熱処理温度のコークス強度への影響

(1) 加熱条件のコークス粒度への影響

石炭の急速加熱処理によりコークス強度を向上させる処理条件としては、急速加熱時の①加熱速度、②石炭到達温度が重要である。Fig. 5に示すように、加熱速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件と急速加熱した $10^4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の2条件のコークス強度を比較すると、急速加熱($10^4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)で石炭到達温度を $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ とした場合にコークス強度が向上している。

さらに、 400°C 以上に加熱するとコークス強度は低下する。

急速加熱処理によるコークス強度の向上が $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で発現し、特に $330\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にピークが存在し最適加熱温度が存在する理由については、前報⁵⁾にて以下の様に推定している。すなわち、この温度領域で生じる石炭分子の凝集構造緩和現象が、その後の軟化溶融性の向上に結びつくという考え方である。この知見に基づくと、石炭到達温度が 300°C 以下の石炭については急速加熱処理による石炭改質効果が十分に発現しないと考えられる。一方、石炭到達温度が 400°C 以上の石炭は事前処理の段階ですでに軟化溶融を開始しており、過加熱された状態にある。このため、その後のコークス化の過程では石炭粒子が十分に軟化溶融せず粒子同士の接着力が低下を招き、最終的なコークス強度の低下につながると考えられる。

以上より、コークス強度を向上させる処理条件としては急速加熱時の加熱温度を $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲にする必要がある。

一方、実プロセスのように粒度分布を持つ石炭では粒度毎に石炭加熱温度が異なることが予想される。

そこで、本報告では実機化のために重要となる粒度毎の石炭加熱温度をシミュレーションを用いて推定しコークス強度への影響を検討した。

(2) 石炭到達温度の推定

初期条件として加熱ガス温度を 400°C から 600°C まで 50°C ずつ変えた場合の粒径毎の石炭到達温度を推定した。シミュレーションで使用した石炭の粒度分布には、実験で使用した石炭粒度分布の実測結果の一例を使用した。Fig.

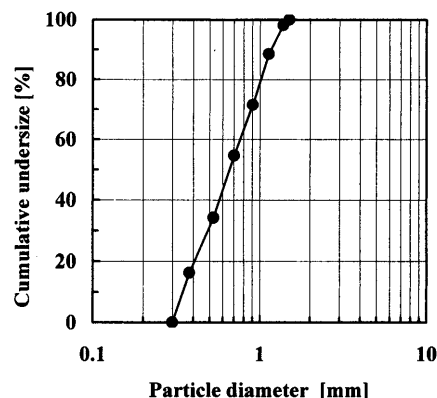


Fig. 6. Coal size distributions.

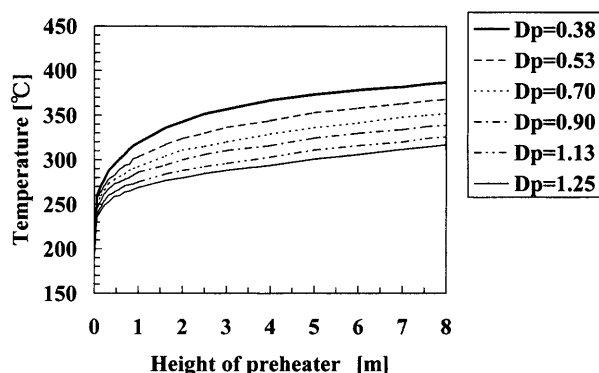


Fig. 7. Simulation results of coal temperature for each particle size.

6に実測結果を示す。続いて加熱ガス温度を 500°C とした場合のシミュレーション結果をFig. 7に示す。粗粒になるほど石炭粒子とガス間の熱伝達係数が小さくなるため、粒子が加熱されにくい。このため、例えば加熱ガス温度が 500°C の場合、粗粒炭中の細粒成分である $D_p=0.38\text{ mm}$ と粗粒成分である $D_p=1.25\text{ mm}$ の石炭到達温度を比較すると、気流塔の出口(高さ 8 m 位置)において最大 75°C の差が生じている。また、粒子径 0.38 mm の微粉が粒子温度 380°C 付近で頭打ちになっているのはガス温度が気流塔の高さとともに低下しているためである。

Fig. 8に加熱ガス流量 20 m/s 、石炭投入速度 90 kg/h とした場合の加熱ガス温度と石炭到達温度の関係を示す。加熱ガス温度の上昇により、石炭到達温度が上昇するとともに粒子温度分布も拡大している。これは微粉炭の温度上昇が粗粒炭の温度上昇に比べて大きいためである。この理由として、気流塔内の高さ方向の熱伝達係数とガス-石炭粒子間の温度差に着目して検討した結果を以下に示す。気流塔下部ではガスと石炭粒子の温度差が大きく熱交換がスムーズになされる状況であり、粒径が小さいほど熱伝達係数が大きいので加熱されやすい。一方気流塔の上部では石炭の移動速度が終末速度に近づくので粒径が Re 数の粒径依存性が弱まり、熱伝達係数に与える影響が小さくなる。このため気流塔上部では微粉と粗粒の加熱速度が同程度となる

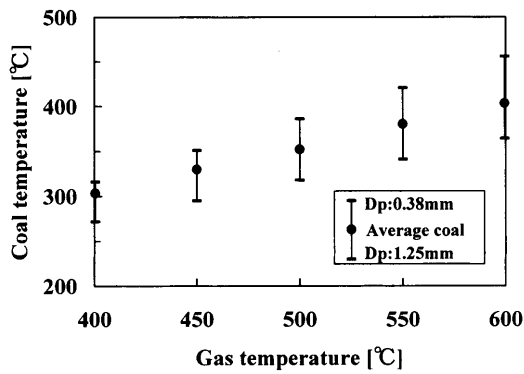


Fig. 8. Relation between gas temperature and coal temperature.

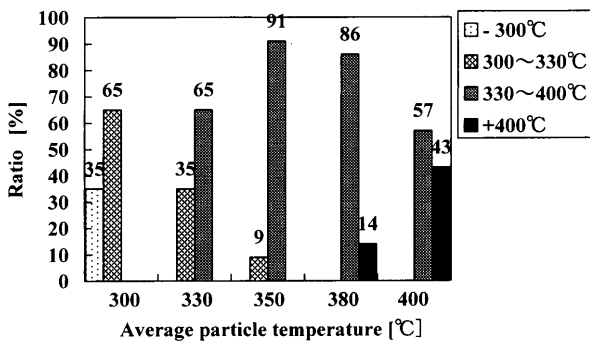


Fig. 9. Distribution of coal particle temperature of preheated coal.

と考えられる。従って平均の石炭到達温度を上げる目的でガス温度を上げると気流塔下部において粒径の小さい粒子ほど過加熱される傾向となり、結果として温度分布が拡大することになる。例えば加熱ガス温度が400°Cの場合には、微粉側で316°C、粗粒側で272°Cとなり温度分布は44°Cとなった。このとき粗粒部分は300°C以下であり急速加熱効果のためには加熱不足の温度領域である。一方、加熱ガス温度が600°Cの場合には微粉側で456°C、また粗粒側で364°Cまで加熱され温度差が92°Cまで拡大しており、微粉部分が過加熱されていることがわかる。

そこで、加熱不足、あるいは過加熱の石炭粒子の割合が加熱条件によりどのように変化するかについて検討した。

石炭到達温度を(1) 300°C以下、(2) 300~330°C、(3) 330~400°C、(4) 400°C以上の4区分に分け、各区分の石炭が全体に占める割合を求めた結果をFig. 9に示す。平均粒子温度が300°Cの場合、石炭全体のうち65%しか300°Cに到達していないのに対して、平均粒子温度が330°Cと350°Cの場合にはすべての粒子が300~400°Cの範囲に加熱されていることが分かる。また、平均粒子温度300°Cと350°Cを比較すると平均粒子温度350°Cの場合に330~400°Cに加熱されている石炭の割合が高いことが分かる。一方、平均粒子温度を380°Cとした場合には330~400°Cに加熱される割合は86%と高いが、400°C以上に過加熱される粒子が14%存在している。さらに、平均粒子温度400°C

まで加熱させると全体の43%が過加熱される結果になった。これらの結果は、Fig. 5で示されるような、急速加熱処理によるコークス強度の向上効果が300~400°Cの範囲で発現し、330~400°Cにピークを有し、400°C以上ではコークス強度が低下するという結果を良く説明していると考えられる。

今回使用したラボスケール試験設備による実験では、急速加熱によるコークス強度向上効果を得るための最適な石炭到達温度は360°Cであると考えられる。

以上より、急速加熱処理によるコークス強度向上効果を十分に得るための加熱条件としては、粒度分布をもつ石炭の各粒子の到達温度を330°Cから400°Cとすることが重要であり、400°C以上に加熱された石炭粒子が増加するとコークス強度が低下するおそれがあることが分かった。

これらの結果から、実機のプロセス仕様を検討する場合には、粒度分布が広く加熱されにくい粗粒炭の加熱が均一に行われるように気流塔の塔径、塔高、ガス流速を検討することと、微粉炭の過加熱を抑制するための加熱ガス温度を検討することが重要である。

4. 結言

(1) 非微粘結炭と粘結炭を1銘柄ずつ各々50%ずつ配合し、急速加熱処理を行いコークスを製造した。3種類の非微粘結炭について検討し、すべての非微粘結炭について急速加熱処理によるコークス強度向上効果を確認した。

(2) 6種類の石炭を配合した多銘柄配合条件での急速加熱処理によるコークス強度向上効果を確認した。

(3) 粒子毎の石炭到達温度をシミュレーションで推定し、急速加熱条件とコークス強度向上効果について検討した。その結果、急速加熱処理によるコークス強度向上効果を十分に得るための加熱条件としては、石炭到達温度を330°Cから400°Cの範囲とすることが重要であり、400°C以上に加熱された石炭粒子が増加するとコークス強度が低下することが分かった。

本研究は石炭生産・利用技術振興費補助金の石炭燃焼技術開発(石炭高度転換コークス製造技術)に係る研究の一環として実施されたものであり、ここに関係各位に感謝の意を表します。

文 献

- 1) K.Nishioka: Proc. 1st Int. Cong. on Science and Technology of Iron-making (ICSTI '94), ISIJ, Tokyo, (1994), 378.
- 2) S.Kubo: Proc. 3rd Int. Cokemaking Cong., CRM, Liege, (1996), 279.
- 3) K.Nishioka: Proc. 3rd Int. Cokemaking Cong., CRM, Liege, (1996), 285.
- 4) D.W.van Krevelen: Coal, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1961), 289.
- 5) M.Matsuura, M.Sasaki, K.Saito, K.Kato and I.Komaki: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 565.