

被覆造粒炭添加による新コークス製造法の開発

藤本 英和*・深田 喜代志*・庵屋敷 孝思*・下山 泉*

Development of New Cokemaking Process by Blending of Coal Particles Coated by Caking Coal

Hidekazu FUJIMOTO, Kiyoshi FUKADA, Takashi ANYASHIKI and Izumi SHIMOYAMA

Synopsis : New cokemaking by blending of agglomerated coal particles was developed for making high strength and high reactivity coke. Agglomerated coal particles were produced by coating the slightly caking coal particles with caking coal particles. In the case of conventional cokemaking process, at the high blending ratio of the slightly caking coal, coke reactivity is raised, however, coke strength reduces. Cracks can be easily generated at the interface between coke textures, because the slightly caking coal particles have low fluidity at the carbonization and the semi-coke has high contraction.

The slightly caking coal particles (1–5 mm) coated with the caking coal were carbonized in coal blend. From microfocus X ray CT images, the generation of the cracks at the interface between coke textures was not observed. When the ~ 0.5 mm of $R_o=1.1\%$ caking coal was used as a coating coal and the slightly caking coal (MF value; 2 dpm) was used as a central coal, coke strength and coke size were enhanced. At 1373–1773K, the CO_2 reaction rate of the coke blended with 20% agglomerated particles was higher than that of coke without adding agglomerated particles.

Key words: new cokemaking process; agglomeration; particles coated by caking coal; slightly caking coal; caking coal; CO_2 reactivity; coke strength; microfocus X ray CT.

1. 緒言

高炉での低還元材比、高出銑比操業が指向される中で、コークスに期待される品質とは高強度で高反応性であることと考えられる¹⁾。一方で、コークス原料コストおよび銘柄制約の面から安価で低品位な非微粘炭の使用増が求められる。

非微粘炭の多配合下で従来の石炭配合法により高強度で高反応性のコークスを製造するには、イナーター含有量の高い非微粘炭を微粉砕し、さらにコークス強度補填に粉砕した粘結炭を配合する必要があった^{2,3)}。非微粘炭を微粉砕するのは、乾留中に非微粘炭由来コークス組織と周囲の粘結炭由来コークス組織との界面に発生する熱応力を小さくするためである。また、石炭を粉砕するとコークス中に均一分散するため、コークス構造体として均一な構造となる。しかし、石炭を微粉砕するとキャリーオーバーや窯当り装入炭量の低下が懸念され、非微粘炭の増使用が期待できない。さらに、従来法では配合炭中に粘結炭が均一に分散されるため、結果としてコークス全体の基質強度を上昇させることになるが、粘結炭の使用量が増加することになる。このため、原料コストの上昇や反応性の向上幅の小さいことが懸念される。

非微粘炭を添加するとコークス強度が低下する原因とし

て、非微粘炭は軟化溶解しにくく膨張性が乏しいことに加えて、乾留に伴う収縮量が非微粘炭由来コークス組織と周囲のコークス組織との間で大きく異なり、界面に非接着界面や微細亀裂が生成するためと考えられる。そこで、非微粘炭周囲にコークス強度向上効果があり膨張性の高い粘結炭を高密度に配置させることができれば、非接着界面の融着性を高めることが可能で微細亀裂の発生を抑制することができるのではないかと考えた⁴⁾。この考え方では、コークス強度補填には非微粘炭周囲にのみ粘結炭を添加することになる。非微粘炭周囲に粘結炭を配置させる方法として、核となる非微粘炭表面に被覆材となる粘結炭が付着した被覆造粒炭を石炭に配合すれば良いと考えられ、新たなコークス製造法を開発するに到った。

本論文では、造粒炭添加コークスの品質に関する基礎的検討および CO_2 反応性と反応後強度に関する結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 造粒炭の製造方法

造粒炭の製造は Fig. 1 に示す手順に従って製造した。1~5 mm に整粒した 4 kg-dry の非微粘炭と水溶性バインダーを事前混合し、非微粘炭表面にバインダーを十分塗布

平成 18 年 6 月 1 日受付 平成 18 年 8 月 23 日受理 (Received on June 1, 2006; Accepted on Aug. 23, 2006)

* JFE スチール (株) スチール研究所 製銑・環境プロセス研究部 (Ironmaking & Environmental Process Research Dept., Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

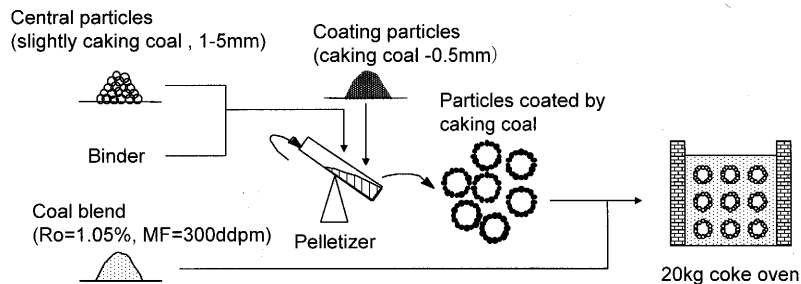


Fig. 1. Schematic diagram of new cokemaking process.

Table 1. Properties of central coal particles and coating coal particles.

		Ro(%)	MF(ddpm)	Total inert(%)
Slightly caking coal	Coal A	0.70	150	20
	Coal B	0.70	2	20
	Coal C	0.68	1	32
	Coal D	1.55	20	18
Caking coal	Coal E	1.10	3000	33
	Coal F	1.37	200	30

Table 2. Conditions of coal agglomeration experiments.

Diameter	1200mm
Angle of inclination of pan	42°
Revolution number	15rpm

Table 3. Carbonization conditions.

Carbonization temperature	1373K
Carbonization time	6hours
Coal moisture	8%
Bulk density (Base coke)	750kg m ⁻³
Bulk density (New coke)	780kg m ⁻³

した。バインダーは造粒炭重量に対し7%添加した。次に、微粉粘結炭を1 kg-dry添加してパンペレタイザー(1200mmφ)により被覆造粒した(非微粘炭, 粘結炭, バインダーを同時に混合した場合, 造粒炭同士あるいは粘結炭同士の凝集した粒度分布の大きい粒子群が製造される⁵⁾)。造粒に用いた石炭の性状をTable 1に示す。実験はバッチ式で行い, 目視で微粉の粘結炭が被覆されたと考えられるまでペレタイザーを回転させた。Table 2にペレタイザーの運転条件を示すが, 造粒時間は粘結炭を添加してから約5分である。造粒炭は, 真空乾燥機により水分を8%に調整して乾留試験に用いた。

2.2 石炭乾留試験

全量が粒径-3mmとなるように粉碎した単味炭を準備し, 平均最大反射率(Ro)が約1.05%, 最高流動度(MF)が300 ddpm, 全イナータ量が32%となるように配合したものを配合炭とした。配合率20%で造粒炭が添加された配合炭を乾留缶(320 mmW×300 mmL×300 mmH)にドライベースで16kg装入し, 乾留試験を行った。乾留条件をTable 3に示す。石炭充填密度は造粒炭無添加のベースでは750 kg m⁻³とした。造粒炭を20%添加した場合は, 石炭粒度分布幅の広がりや重力装入時に嵩密度が上昇することを考慮して^{6,7)}780 kg m⁻³とした。コークスは窒素気流中で乾式消火した。

2.3 コークスの粒径, 強度測定

コークスを乾留缶から取り出し, 2mの高さから落下衝

撃を与えた後のコークス粒度分布よりコークス粒径を評価した。平均粒径は加重平均値から算出した。コークスの強度評価はJIS K2151に従い, 粒径50~75 mmのコークスに対してドラム強度(150回転, 15 mm指数)を測定した。気孔率測定はJIS K2151に従った。

2.4 コークスの反応性評価

コークスは高炉下部に到るまでにソリューションロス反応で約20%重量減少すること, 融着帯上部温度が1373Kであり, ここでの反応劣化が炉下部での粉化に影響を及ぼすと考えられる。そこで, 小型CO₂反応試験装置によりCRI(Coke Reactivity Index)を測定した⁸⁾。また, 塊コークスの反応は, 320 mmφ×700 mmHのステンレス製反応管に粒径50~75 mmのコークスを3 kg装填し, 反応温度は1373K, 下部から流量50 L min⁻¹でCO₂(100%)ガスを流通させて行った⁹⁾。反応率が20%一定となるように反応時間を調整した。さらに, 融着帯下部の反応を想定して, 反応温度1573, 1773Kの高温反応も評価した。25 mmφ×15 mmHに切り出したコークスを高周波加熱炉に6個充填し, 所定温度まで窒素中で昇温。所定温度に加熱されたCO₂(100%)ガスを窒素から切り替えて上部から10 L min⁻¹で流通させて反応率が20%一定となるまで反応させた。

3. 結果と考察

3.1 造粒炭の性状評価

Fig. 2に核となる非微粘炭と被覆材となる粘結炭を7:3の割合で造粒したときの造粒炭の外観図を示す。核粒径は1~3 mm, 被覆材粒径は-0.25 mmとした。外観写真より10 mm程度の粗大な造粒炭は生成されていないことがわかる。Fig. 3に造粒炭断面写真の一例を示すが, 核とバインダーを事前に混合したことにより, 被覆材が核周囲に均一に圧密被覆された構造となることがわかった。Fig. 4に造

粒炭と核の粒径分布を示すが、造粒炭の粒径分布は核の粒径分布に依存し、ブロードな分布とならず粒径が少し拡大することがわかった。核に予めバインダーを塗布しているため、微粉の粘結炭が非微粘炭表面に被覆され、粘結炭同士の凝集が起こりにくいと推察される。また、非微粘炭同士の凝集もペレタイザーの回転による剪断を受けるため、容易に破壊されると思われる。粒径1.4~4.0mmの造粒炭を200個選び断面観察を行ったが、造粒炭同士の凝集粒子

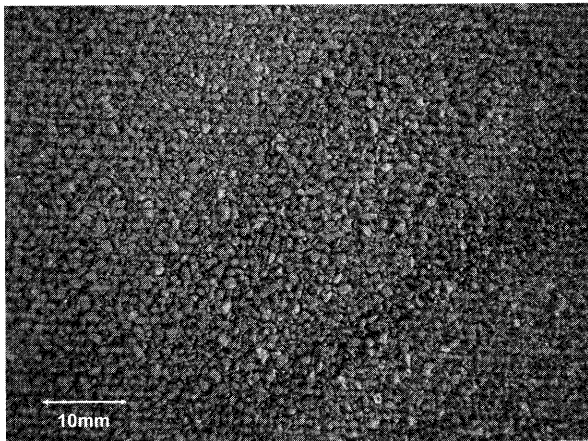


Fig. 2. Photo of particles coated by caking coal.

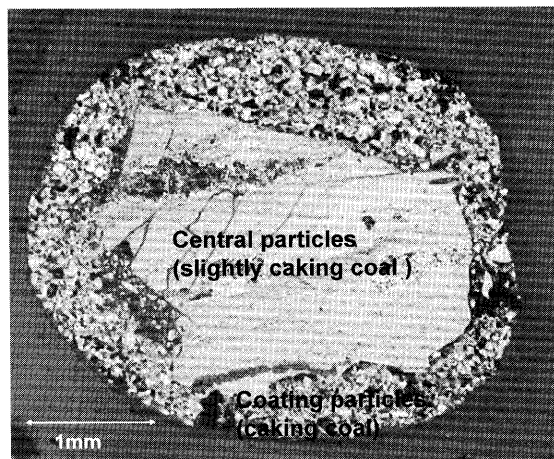


Fig. 3. Sectional view of particles coated by caking coal.

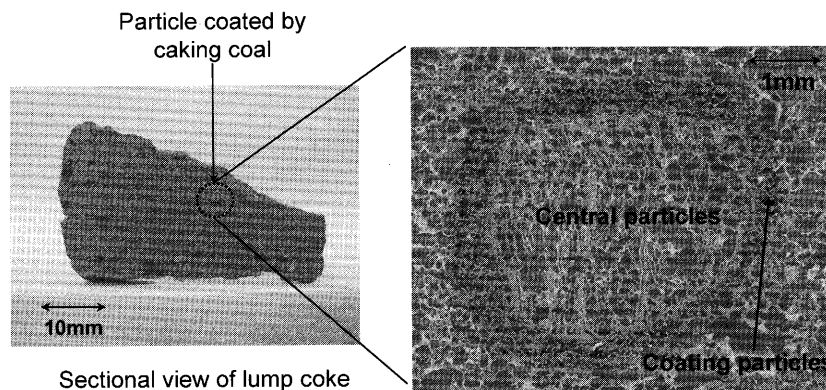


Fig. 5. Polarization microscopic photo of coke derived from coated by caking coal.

は2個、被覆材同士の凝集粒子はわずか2個しか存在しないことを確認した。

3.2 非微粘炭周囲の構造欠陥に及ぼす被覆材の影響

非微粘炭に高反射率炭を被覆した造粒炭を添加した場合の造粒炭由来コークス組織の偏光顕微鏡写真をFig. 5に示す。非微粘炭周囲に異方性の発達した粘結炭由来コークス組織が存在し、非微粘炭周囲に非接着界面の生成のないことが分かる。

非微粘炭周囲の欠陥構造に及ぼす粘結炭被覆の効果を確認するため、径12mmの黒鉛るつぼに粒径約4mmの非微粘炭Coal Aを配合炭に埋め込み、3°C/minで800°Cまで加熱した。Fig. 6a, bにマイクロフォーカスX線CT断層写真(東芝製TOSCANER-30000 μ hd)^{10,11)}を示す。X線管電圧、電流値はそれぞれ70kV, 60 μ Aとした。Fig. 6aの非微粘炭を単純に添加した場合、炭素質リッチな非微粘炭と配合炭由来のコークス界面が融着している部分も観察できるが、鉍物を含有した非微粘炭は収縮率が小さいため、界面に亀裂が発生している。そこで、非微粘炭Coal Aに高反射率炭Coal Dを被覆した造粒炭のX線CT写真を観察すると(Fig. 6b)、鉍物を含有した非微粘炭周囲においても亀裂の発生が抑制されていることを確認した。

Fig. 7aに非微粘炭を中心とした通常コークスの模式図を示す。非微粘炭の添加によるコークス強度低下の原因の一

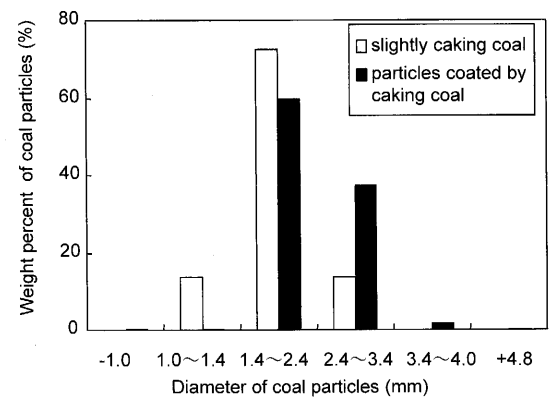


Fig. 4. Size distribution of slightly caking coal and particles coated by caking coal.

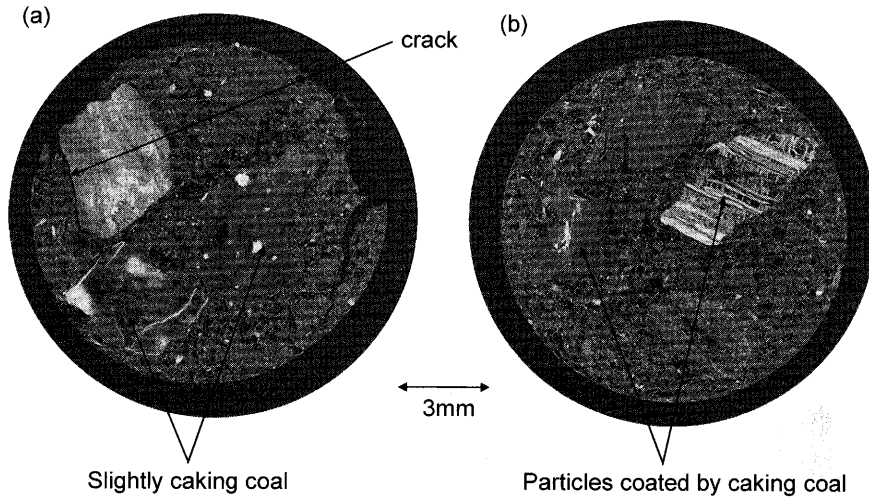


Fig. 6. Effect of coating of the caking coal particles on the generation of cracks around the slightly caking coal particles.

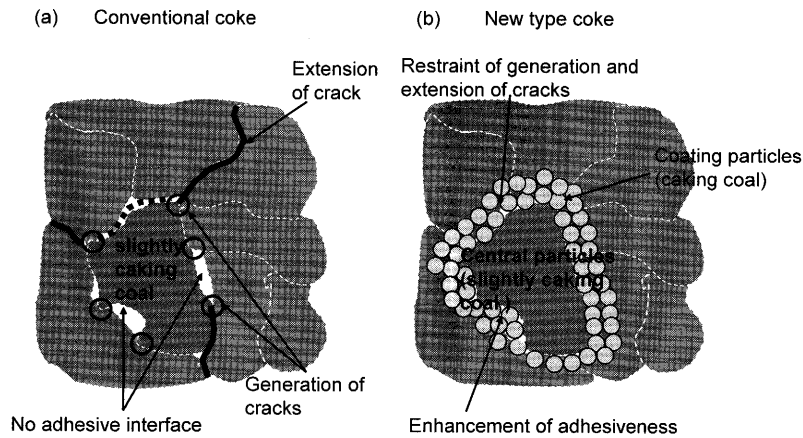


Fig. 7. Coke structure around the slightly caking coal for conventional and new type coke.

つとして構造欠陥が考えられる。非微粘炭と周囲の石炭とは収縮量の差によって非接着界面が生成する場合があります、歪な形状の欠陥となりやすい。非微粘炭粒子は不定形な形状をしており、かどばった部分を起点に熱応力や衝撃によって非接着界面を介して亀裂が進展すると推察される。そこで、Fig. 7bに示すようにコークス向上効果のある粘結炭を非微粘炭周辺に高密度に配置すれば、非接着界面での融着性を強化することが可能で、亀裂の発生と進展を抑制することができると考えられる。

Fig. 8にコークス強度に及ぼす造粒炭の添加効果を示す。Baseの配合炭の乾留結果に対し、非微粘炭 Coal Cを7%添加する(Case1)とコークス強度は大幅に低下した。強度補填に-0.25mmの粘結炭 Coal Fを3%添加する(Case 2)とコークス強度は向上したが、Baseよりコークス強度は低かった。そこで、非微粘炭と粘結炭を被覆造粒して配合炭に添加した。Case 3の結果が示すように被覆粒子を添加するとBaseの強度を維持した。被覆粒子の場合、非微粘炭表面に粘結炭が被覆されており、コークス化時に発生する非微粘炭と周囲との非接着界面での融着性が改善され、微

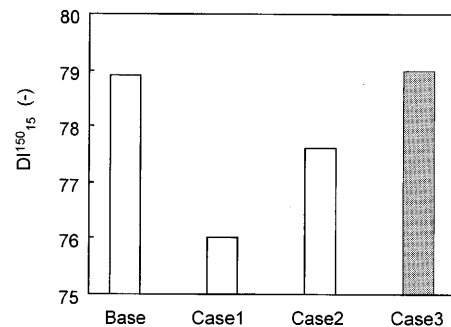


Fig. 8. Effect of the addition of slightly caking coal and particles coated by caking coal on coke strength.

細亀裂の生成が抑制されたと推察される。なお、バインダー効果を確認するため、被覆粘結炭にバインダーを添加してギーセラー流動性を評価した。無添加の場合と比較して流動曲線に差が認められないことを確認しており、バインダーの添加によるコークス強度の向上あるいは低下は小さかったものと推察される。

3.3 造粒コークスに及ぼす造粒炭品位の影響

非微粘炭周囲に粘結炭を配置すると界面での亀裂の発生

が抑制されることを確認したので、コークス品質に及ぼす核および被覆材性状の影響について検討した。

3.3.1 非微粘炭の軟化溶解性の影響

核となる非微粘炭性状の影響を検討するために、 $Ro=0.71\%$ 、 $MF=150$ ddpmの非微粘炭(Coal A)とこの非微粘炭を風化して $MF=2$ ddpmとなった非微粘炭(Coal B)を用いて造粒した場合のコークス品質を評価した。結果をFig. 9に示す。被覆材として高反射率炭(Coal D)を用い、核粒径は1~5 mm、被覆材粒径は-0.5 mmとした。平均コークス粒径は、シャッター2m落下後の粒度分布から計算した。フレッシュな非微粘炭を核にすると、粒径はやや改善するもののコークス強度は大幅に低下した。そこで、Fig.10にフレッシュな非微粘炭を核にした場合の乾留後X線CT写真を示す。乾留条件は乾留温度 550°C 、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った。核と周囲とは融着して圧密された状態になっている。しかし、核の内部に発泡してできたと考えられる粗大な空孔が観察され、気孔壁が薄くなっている。

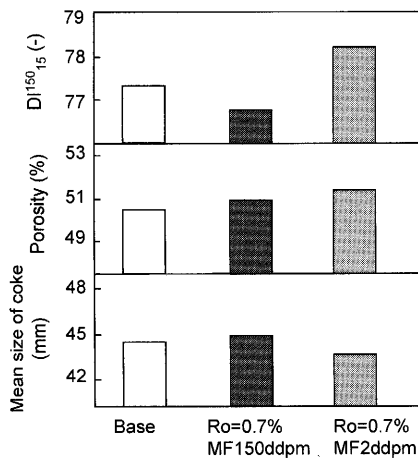


Fig. 9. Effect of the MF value of the slightly caking coal on coke properties.

Fresh slightly caking coal (MF150ddpm)

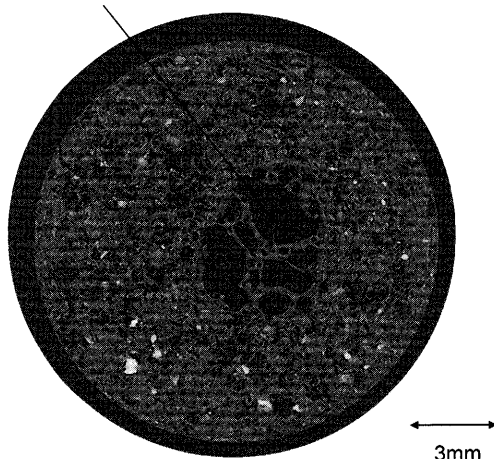


Fig. 10. X ray CT image of coke structure in the case of the addition of a fresh slightly caking coal particle coated by caking coal particles.

被覆材が核表面に圧密されて存在しているため、乾留中に核の内部圧力が上昇し、発泡したのではないかと推察される。この空孔が構造欠陥となりコークス強度が低下したものと考えられる。

3.3.2 被覆材となる粘結炭粒径の影響

被覆材の粒径とコークス品質との関係を検討するにあたり、はじめに被覆材の粒径と造粒性の関係を検討した。結果をFig.11に示す。縦軸は被覆材の付着率を示す。被覆材粒径が0.5 mm以下では核表面への付着率は高いが、-0.75 mmとなると容易に脱着することが分かった。

そこで、被覆材粒径が-0.25 mmと-0.5 mmの場合についてコークス品質を評価した。結果をFig.12に示す。核には風化非微粘炭 Coal B、被覆材には高反射率炭 Coal Dを用いた。被覆材粒径を大きくするとコークス粒径はやや小さいが、コークス強度が向上した。これは、被覆材の粒径が大きいと膨張性が高いため、被覆材由来組織の異方性の発達が高いことに加えて非微粘炭界面および配合炭由来組織との融着が良好だったためと推察される。一方、被覆材の粒径が小さいと膨張性が乏しいため、被覆材内部と界面で微細な亀裂が生じ、乾留中にマクロな亀裂が減少してコーク

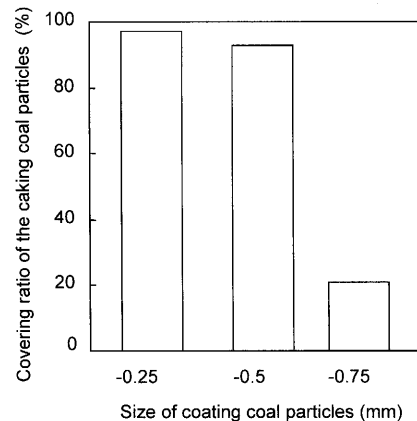


Fig. 11. Effect of size of the coating coal particle on coal agglomeration properties.

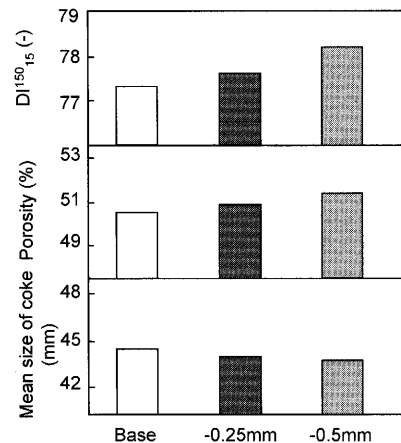


Fig. 12. Effect of the size of the coating coal particles on coke properties.

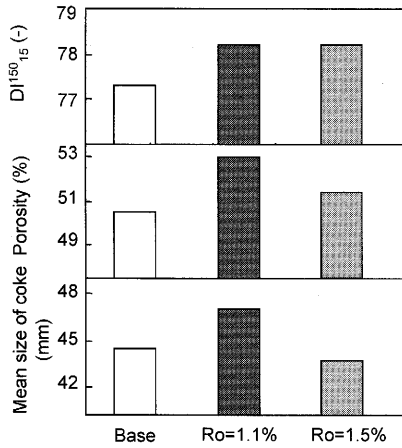


Fig. 13. Effect of the type of the coating coal particles on coke properties.

ス粒径向上と強度低下が起きたのではないかと推察される。

3.3.3 被覆材性状の影響

核には風化微粘炭 Coal B, 被覆材粒径を-0.5 mmとして, 被覆材の性状とコークス品質の関係を Fig.13に示す。被覆材として, Coal DとRo=1.10%, MF=3000 ddpmの中反射率炭 Coal Eを用いた。Coal Eを核に被覆すると造粒炭無添加のベースや平均最大反射率炭の高いCoal Dに比較して粒径の拡大効果が大きかった。ドラム強度はベースに比べて高く, Coal Dを被覆した場合と同等だった。これは, 平均最大反射率が中程度の石炭を被覆材に用いると, 非微粘炭および周囲の配合炭の軟化溶融温度範囲がCoal Eの軟化溶融温度範囲と重なりが大きくなる。このため, 非微粘炭および周囲の配合炭との融着性が高反射率炭を用いた場合に比較して向上したためと推察される。

3.4 造粒コークスのCO₂反応性, 反応粉化特性

3.4.1 コークス強度とCO₂反応性の関係

劣質な非微粘炭に粘結炭を被覆した造粒炭を通常配合炭に添加するとコークス品質が向上することを確認したので, CO₂反応性, 反応後強度について検討した。Ro=0.92および1.10%の単味炭に造粒炭を各単味炭に20%ずつ添加した場合のコークス強度とCRIの関係を Fig.14に示す。造粒炭は核としてCoal A (1~3 mm)にCoal Dを被覆して製造した。白抜きは単味炭コークスで黒点は造粒炭を20%配合したコークスである。通常石炭配合法では, コークスの高強度化に対しては粘結炭を, 高反応性化に対しては低炭化度炭やイナート含有率の高い石炭を配合する必要がある。そのため, コークス強度とCRIには負の相関が認められる。しかし, 造粒炭を添加するとコークス強度がやや向上し, CRIが3~9%上昇した。Ro=1.10%の単味コークスに対しては, CRIの上昇幅が大きかった。CRI測定では, 反応温度が1373Kで反応形態が反応律速と塊内拡散律速との境界となる。このため, CRIはコークスの気孔構造に加えてコークス組織の反応性に依存すると考えられる。

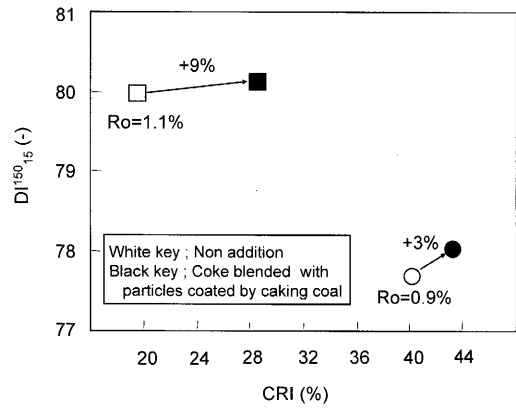


Fig. 14. Relationship between coke strength and CRI.

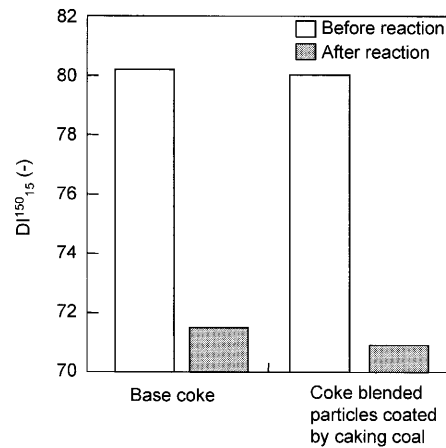


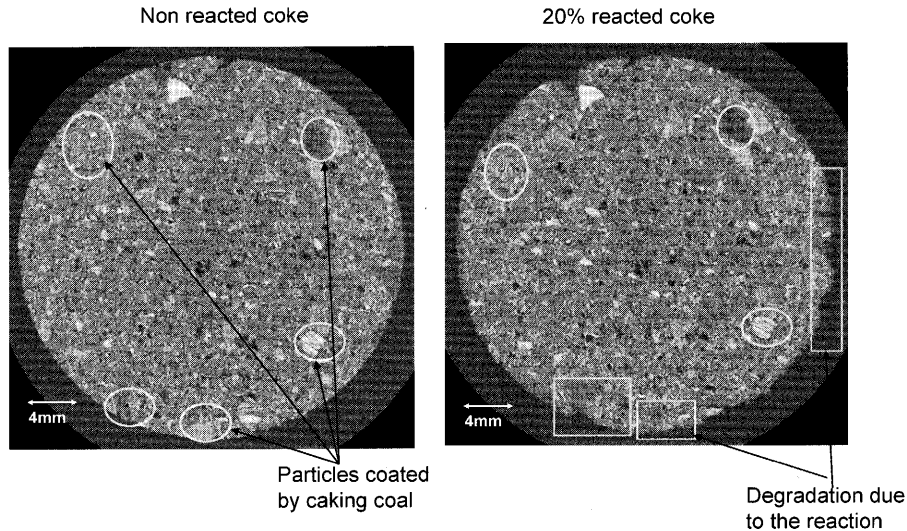
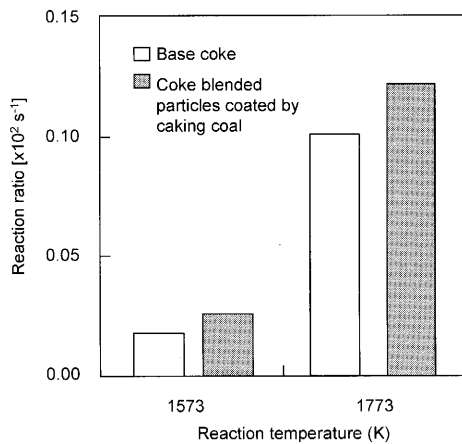
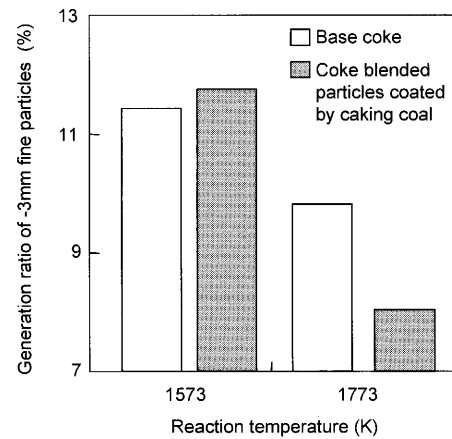
Fig. 15. Effect of blending of particles coated by caking coal on coke strength after CO₂ reaction.

Ro=1.10%のコークス組織のCO₂反応性は低く, 非微粘炭を含有する造粒炭を添加されたことが, CRIの大幅な上昇につながったと考えられる。

次に塊コークスのCO₂反応後強度を評価するため, 1373Kで20%反応した塊コークスのドラム試験を行った。Fig.15に反応前後のコークスドラム強度指数を示す。用いたコークスはRo=0.92, 1.10%の単味炭およびRo=1.05%に調整した配合炭に造粒炭を20%ずつ添加して製造した。造粒コークスのほうが反応後強度は高く, 反応劣化に伴う強度低下が小さいことが分かった。そこで, 反応前後で同じ塊コークスのX線CT撮影を実施し, 反応劣化について評価した。結果を Fig.16に示す。径が約3 mmの粒子は造粒炭由来の組織である。反応前後の断層写真を観察すると, 塊表層は反応消失していることがわかった。また, 塊表層に近い造粒炭由来の非微粘炭組織は, 多孔質化しており, 非微粘炭組織が優先的に反応し, その他のコークス組織の反応劣化が小さかったと推察される。

3.4.2 造粒コークスの高温反応性と反応後強度

反応温度1573, 1773Kにおける高温でのCO₂反応性について検討した。結果を Fig.17に示す。ベースコークスは, Ro=1.10%の単味炭コークスで造粒コークスは造粒炭を単

Fig. 16. X ray CT images of coke before and after CO₂ reaction.Fig. 17. CO₂ reactivity of coke at the high reaction temperature.Fig. 18. Coke strength after CO₂ reaction at the high reaction temperature.

味炭に20%配合したコークスである。両コークスとも反応温度1773Kの方が反応性は高く、1573、1773Kにおいても造粒コークスの方がわずかに反応性は高かった。非微粘炭由来のコークス組織の反応性は、反応温度1773Kにおいても他のコークス組織より反応速度が高い可能性がある。

反応後強度を評価するため、反応後コークスを小型タンブラー試験機に装填し、600回転後の-3mm粉の重量割合を測定した。結果をFig.18に示す。1773Kの方が1573Kよりも-3mm粉率は低かった。これは、1773Kの場合、1773Kの高温に曝されたことにより基質の強度が向上したことに加えて、反応が塊表層に限定されて反応劣化層が小さかったためと考えられる。造粒コークスとベースコークスを比較すると、-3mm粉率は1573Kでは造粒コークスの方が高かったが、1773Kでは低かった。高温における粉化挙動についての詳細な検討は今後の課題であるが、反応メカニズムと密接な関係があると考えている。

4. 結言

非微粘炭表面に粘結炭が付着した被覆造粒炭を石炭に配合する新たなコークス製造法に関する基礎的な検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 粗大な非微粘炭と周囲のコークス組織との界面に亀裂が発生しやすいことをマイクロフォーカスX線CT写真より確認したが、非微粘炭に高反射率炭を被覆すると亀裂の生成が抑制された。

(2) 核としてMFが2 ddpm程度の非微粘炭、被覆材としてRo=1.1%程度の中反射率炭、被覆材粒径を-0.5mmとすると造粒炭無添加のベースコークスに対してコークス品質の向上効果が大きいことを明らかにした。

(3) 造粒炭を20%添加したコークスは、1773K以下の反応温度であればCO₂反応速度はベースコークスより高く、コークス強度を維持しながら反応性を向上させることは可能であると考えられる。

文 献

- 1) T.Ariyama *et al.*: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 610.
- 2) H.Fujimoto, K.Fukada, I.Shimoyama and S.Itagaki: ATS, Paris, France, (2004), 78.
- 3) H.Fujimoto, K.Fukada, I.Shimoyama and S.Itagaki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 865.
- 4) H.Fujimoto, K.Fukada, I.Shimoyama and S.Itagaki: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 993.
- 5) H.Fujimoto, K.Fukada, I.Shimoyama and S.Itagaki: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 91.
- 6) H.Oiwa *et al.*: *CAMP-ISIJ*, (1983), S801, 89.
- 7) H.Yamanaka *et al.*: *CAMP-ISIJ*, (1984), S6, 6.
- 8) T.Nishi, H.Haraguchi and K.Nishimoto: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **61** (1982), 1067.
- 9) T.Miyazu, Y.Okuyama, T.Fukushima, M.Yanagiuchi and T.Izawa: Proc. Coal, Coke and the Blast Furnace, Middlesbrough, England, (1977), 66.
- 10) H.Fujimoto, K.Fukada, I.Shimoyama and S.Itagaki: *JIE*, **40** (2003), 28.
- 11) H.Fujimoto, K.Fukada, I.Shimoyama and S.Itagaki: Pittsburgh Coal Conf., Osaka, Japan, (2004).