

No.69

溶剤抽出フラクショネーション法による構造分析に基づく 石炭・粘結材のコークス化挙動予測の試み

(京都大)○蘆田 隆一、高島 健人、三浦 孝一
(神戸製鋼所)奥山 憲幸、濱口 眞基、宍戸 貴洋

Prediction of Coking Behavior of Coking Coals and Binder through Characterization Utilizing High Temperature Solvent Fractionation

○Ryuichi ASHIDA, Kento TAKASHIMA, Kouichi MIURA
(Department of Chemical Engineering, Kyoto University)
Noriyuki OKUYAMA, Maki HAMAGUCHI, Takahiro SHISHIDO
(Coal and Energy Technology Department, Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd.)

SYNOPSIS: Steel industries need to increase the use of low-grade coals in coke making due to the recent rapid increase in coking coal price. To do so, it is necessary to effectively use binders, and it is desired to develop a theory on how to mix coals and binders effectively. In this work the coal fractionation method proposed by the authors was applied to characterize coals and binders. Nine different-rank coals and two binders (HPC developed by Kobe Steel and ASP) that were heat-treated at 400°C in advance were separated into three fractions having different molecular weight by solvent extraction at 350°C. The chemical and physical properties of each fraction were found to be almost independent of the coal and binder types. Based on the results, it was clarified that the thermoplastic behaviors of the mixture of several coals and binders and the strength of their resulting coke can be correlated to the relative abundance of the fractions in the mixture. It is therefore possible to determine an appropriate mixing ratio of coals and binders to obtain high-strength coke. This approach can be expected as a new mixing theory which is applicable even to the low-grade coals that have not been used and newly-developed binders.

1. 緒言

製鉄用コークスの原料となる良質な石炭の枯渇が懸念されるなか、コークス原料に占める劣質な石炭の割合は今後ますます増加すると予想される。劣質な石炭をコークス原料とするには、粘結材と複数の石炭の効果的な配合が重要になると考えられるが、現在石炭配合法は経験的手法を用いており、劣質炭や粘結材にも適用できる構造特性に基づいた配合理論は確立されていない。石炭・粘結材配合の最適化を図るためには、石炭、粘結材両方の構造特性を評価できる新たな手法が必要となる。

本研究室では、これまでに、350°C 以下における無極性溶剤による石炭の抽出により、石炭を分解することなく分子量の異なる複数の成分に分離する溶剤抽出フラクショネーション法を提案し、それが石炭の新たなキャラクタリゼーション法となりうることを示した¹⁾。本研究では、提案法により分離した各成分の構成割合から原料炭や粘結材を特徴づけ、それから配合炭のコークス化挙動やコークス強度を予測する新たな手法の開発を目指した。

2. 実験

石炭として C: 83~92% の 9 種類の石炭を、粘結材として一般炭を無極性溶剤で熱時抽出して製造した

高性能粘結材 (HPC)²⁾ とアスファルトピッチ (ASP) を用いた。これら石炭、粘結材を一度 400°C まで加熱し熱分解の進行度を合わせた試料をフラクショネーション実験に供した。

フラクショネーション実験には溶剤流通型の抽出装置を用いた。抽出操作の詳細は前報¹⁾のとおりであるが、一度の抽出操作で、高温で抽出され室温においても溶剤に可溶である成分 (Soluble)、高温で抽出されるが室温では固体として析出する成分 (Deposit)、抽出温度でも抽出されない成分 (Residue) に、石炭および粘結材が分離される。ここでは、抽出を 350°C で実施した。

3. 結果と考察

石炭および粘結材の各フラクシオンの割合を Fig. 1 に示す。抽出される成分 (Soluble、Deposit) の割合は F 炭が 6 割弱、A 炭が 2 割強などと石炭によって大きく異なった。また、粘結材は石炭よりも抽出成分の割合が大きく、ASP では 8 割、HPC では 6 割強にも達した。このように石炭と粘結材の間だけでなく、石炭間、粘結材間でも、フラクシオンの構成比が大きく異なった。

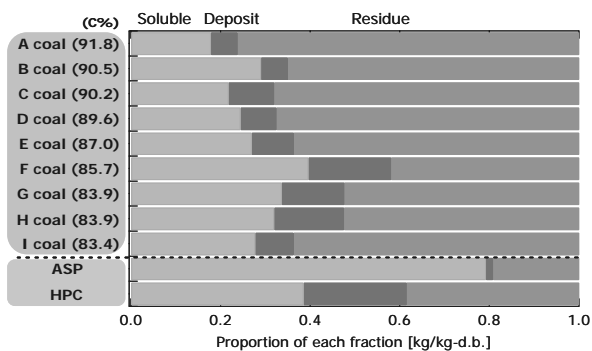


Fig. 1 Composition of the coals and binders.

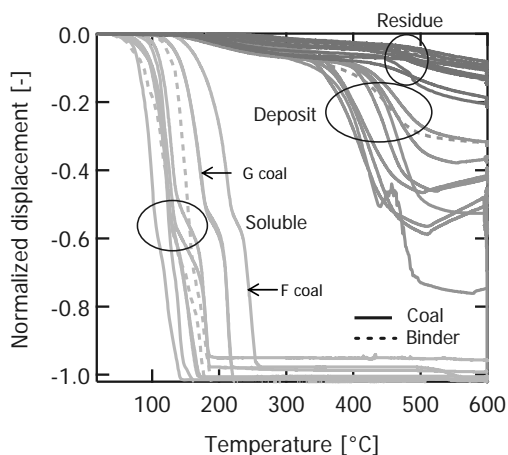


Fig. 2 Thermomechanical analysis curves.

各フラクションの元素分析、分子量分布測定、熱重量、熱機械分析から、各フラクションの性状はその由来が石炭か粘結材にかかわらず、ほぼ同じであることがわかった。例として、Fig. 2 に各フラクションの熱機械分析曲線を比較した。ほとんどのSolubleは100~200°Cという比較的低温で顕著な軟化溶解性を示し、その挙動はもとの石炭、粘結材の種類にあまりよらなかった。Depositはいずれの石炭、粘結材のものであっても同様に400°C付近以上で軟化溶解した。一方、いずれの石炭、粘結材のResidueも全く溶解性は示さなかった。

以上より、石炭、粘結材、配合炭のコークス化挙動、コークス強度は各フラクションの割合の違いによって説明できる可能性が示唆された。

そこで、3~4種類の石炭、あるいは4~5種類の石炭/粘結材から成る配合炭の各フラクションの構成比と、それらから製造されるコークスの強度との関係を調べた。配合炭の各フラクションの構成割合とコークス強度(DI: ドラム指数、大きいほど強度が高い)の関係をFig. 3に示す。図より、Solubleの割合が多くResidueの割合が少ない配合炭ほどコークス強度が高い傾向がみられる。さらに、三角図を用いて各成分の構成割合とコークス強度(DI)の関係を検討した(Fig. 4)。図より、3つのフラクションの構成割合とDIに相関が見られ、Soluble: 30%、Deposit: 12%、Residue: 58%あたりで最大のDIとなった。

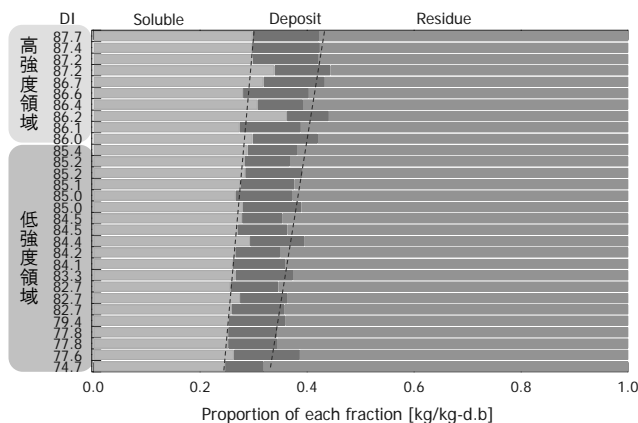


Fig. 3 Composition of mixtures of coals and binders arranged in DI order.

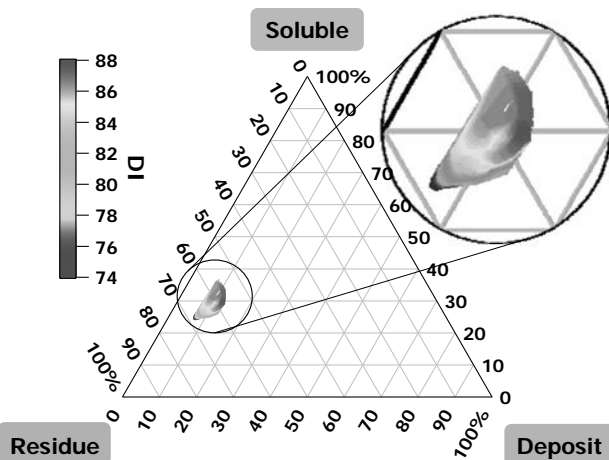


Fig. 4 Contour plot of DI on a ternary diagram of the three fractions.

以上より、3つのフラクションの割合を調整して石炭および粘結材を配合することにより、望ましい強度のコークスが得られる可能性が示された。

4. 結言

溶剤抽出フラクションネーション法によって、石炭および粘結材を、原料種に性状が依存しない複数のフラクションに分離し、その構成割合から石炭と粘結材の配合試料の軟化溶解挙動や得られるコークスの強度を合理的に予測できることを示した。この手法により劣質炭の使用割合の増加に対応して粘結材を効率的に利用できるようになるだけでなく、同手法は使用する種類が拡大しつつある石炭そのものの新たな配合理論としても期待される。

【謝辞】

本研究はNEDO事業「環境調和型製鉄プロセス技術開発(COURSE50)」の一環で実施されたものである。

【参考文献】

- 1) Ashida R. *et al.*, *Fuel*, **87**, 576-582 (2008)
- 2) 奥山憲幸ら, 神戸製鋼技報, **56**, 15-22 (2006)