

(論文)

ハイパーコール利用コークス製造技術

Coke Making Technology Using Hyper-coal



宍戸貴洋*
Takahiro SHISHIDO



堺 康爾*
Koji SAKAI



奥山憲幸*
Noriyuki OKUYAMA



濱口眞基*
Maki HAMAGUCHI



小松信行*
Nobuyuki KOMATSU

Hyper-coal (HPC) is an ashless coal, which is made by applying solvent de-ashing technology. Coal is extracted with coal derived recycling solvent, which consists mainly of 2-ring aromatics, at 360-400°C, and insoluble coal including ash is removed by gravity settling. We can feature the Hyper-coal as an ashless, high heat value (8,500kcal/kg) coal. In addition, we found that Hyper-coal has an excellent thermoplasticity. Therefore, Hyper-coal can be used as an additive to improve coke strength of the coal blend that contains a lot of non-slightly caking coal.

まえがき＝当社では永年にわたり石炭液化プロセスの技術開発を推進してきており、オーストラリアにおいて石炭処理量 50 トン/日のパイロットプラントを運転してきた実績を有している。このプロセス開発の中で確立された技術の一つに、石炭液化油中から灰分や未反応物などの溶剤不溶成分を重力沈降により除去する溶剤脱灰技術があり¹⁾、この溶剤脱灰技術を展開して、新たに無灰炭 (Hyper-coal, 以下ハイパーコールあるいは HPC という) 製造プロセスの開発を進めている。本プロセスは、石炭由来の 2 環芳香族溶剤中で石炭の溶剤可溶成分を加熱抽出し、溶剤不溶成分と分離することでハイパーコールと溶剤不溶成分である副生炭を製造するものである。とくにハイパーコールは、無灰であることに加えて優れた軟化溶解性を有しており、多くの用途が開発されつつある。

本稿では、ハイパーコールの製造技術、およびそのコークス用途への展開例について紹介する。

1. ハイパーコール製造プロセス

プロセス開発の詳細については既報²⁾を参考いただき、ここではプロセスの概要紹介にとどめる。図 1 にハイパーコールの製造原理³⁾を示す。

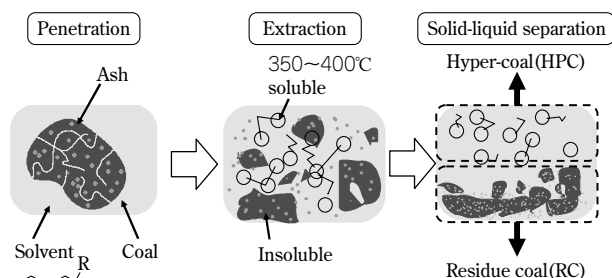


図 1 ハイパーコール製造の原理
Fig. 1 Principle of Hyper-coal production

石炭は分子同士が複雑に絡み合った凝集構造であり、2 環芳香族主体の溶剤と混合した場合でも、室温では石炭可溶成分の抽出率はわずかである。しかし、350 ~ 400°C に加熱することによる溶剤自身の溶解力の増加、および石炭分子の凝集構造の緩和に伴い、より高い抽出率で溶剤可溶成分が得られる。溶剤可溶成分と不溶成分および灰分を含むスラリーは、沈降分離などの方法で固液分離し、無灰化処理した溶液、および不溶成分 (灰分も含む) が濃縮した懸濁スラリーに分けられる。それぞれの分離成分は後段で蒸発処理を行って溶剤を分離回収し、ハイパーコールと副生炭 (Residue coal, 以下 RC という) が製造される。このコンセプトを基にハイパーコールの連続製造プロセスを構築し、製造技術の開発を進めてきた。図 2 にハイパーコール製造プロセスのフロー図を、また図 3 に現在プロセス開発に活用している石炭処理量 0.1 トン/日規模のハイパーコール連続製造設備 (Bench Scale Unit, 以下 BSU という) の全景写真を示す。ハイパーコールの製造プロセスは、1) スラリー調製/脱水工程、2) 抽出工程、3) 固液分離工程、4) 溶剤回収工程より構成されている。原料石炭は、溶剤と混合してスラリー化し、抽出槽に送られて 350~400°C において溶剤可溶成分が抽出される。抽出スラリーは固液分離工程で沈降処理され、清澄化されたオーバフローと、溶剤不溶成分や灰分が濃縮したアンダフローが得られる。これらの生成液からは、後段の溶剤回収工程でフラッシュ蒸留などの手法で溶剤留分が分離回収され、ハイパーコールと副生炭が製造される。回収された溶剤留分はナフタレンやメチルナフタレンなどの 2 環芳香族化合物で構成されており、循環使用される。この 2 環芳香族化合物は基本的な構造が石炭の構成分子と類似していることから石炭との親和性が高く、比較的高い抽出率が得られる。また抽出工程では石炭自身の分解により少量の 2 環

*技術開発本部 石炭エネルギー技術開発部

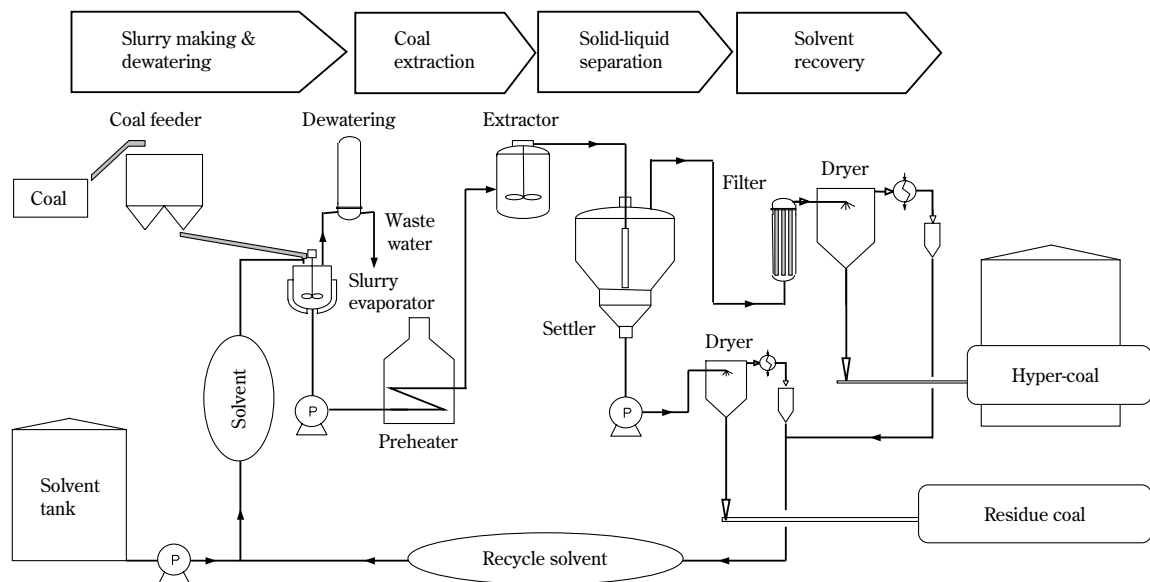


図2 HPC プロセスフロー
Fig. 2 Schematic flow diagram of Hyper-coal process

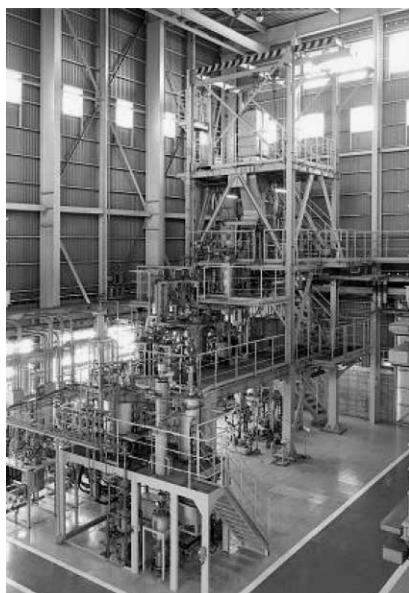


図3 0.1t/d HPC 連続製造試験装置
Fig. 3 0.1t/d HPC Bench scale unit

芳香族化合物が生成されるため、溶剤の外部補填は不要であり、溶剤の完全循環が可能である。

2. ハイパーコールの特徴

コークス用原料炭として用いられている A 炭、および火力発電用一般炭の B 炭を原料とし、BSU を用いてそれ

ぞれのハイパーコール (HPC-A, HPC-B) を製造した。表 1 に原料石炭、ハイパーコールおよび副生炭の性状を示す。ハイパーコールは無水、無灰であり、さらに高い発熱量を有している。ハイパーコールはまた、優れた着火性や燃え切り性を持つことから、高効率なガスタービンコンバインド発電システムへの適用も期待できるクリーンな燃料としての特徴を有している⁴⁾。なお、副生炭は灰分が濃縮しているものの、多孔質で着火性が良く、微粉炭火力発電やセメント用の原燃料としての活用が有効である。ハイパーコールおよび副生炭について、代表的な特徴および用途を表 2 に示す。

A 炭, B 炭, およびそれぞれの石炭から得られた HPC-A, HPC-B の軟化溶解性をギーセラー流動度法 (JIS M8801) により測定した結果を図 4 に示す。原料炭の A 炭は、約 400~470℃ の比較的狭い温度範囲で高い軟化溶解性を示す。また一般炭の B 炭はほとんど軟化溶解しない。これに対してハイパーコールでは、HPC-A, HPC-B とともに約 250℃ の低温から軟化が始まり、ギーセラー流動度計の測定上限 (logMF=4.78) を超える高い流動性を示している。このような優れた軟化溶解性は、軟化溶解性を示さないあらゆるランクの石炭を原料としても発現することを確認している⁵⁾。ハイパーコールは、石炭を構成する分子凝集構造を熱的に緩和し、その高次構造から解放されて溶剤中に移行した分子からなる。これらの

表 1 原料炭およびハイパーコールの分析結果
Table 1 Properties of raw coal and Hyper-coal

Sample	Moisture	ash (wt%)	VM (dry base)	Fuel ratio	C	H	N	S	Odif.	H/C	Heat value (kcal/kg) gross	Thermal plasticity*			
												ST (°C)	MFT (°C)	RT (°C)	logMF (logddpm)
Coal A	2.3	6.0	35.6	1.6	84.7	5.4	2.3	0.6	7.1	0.76	7,720	388	443	474	3.07
HPC-A	0.0	0.1	45.0	1.2	85.6	5.6	2.2	0.7	6.0	0.79	8,490	226	380-442	486	>60,000
Residue coal	0.0	15.7	23.6	2.6	80.8	4.2	2.2	0.7	12.1	0.62	6,900	Appeared no thermoplasticity			
Coal B	2.9	12.2	36.2	1.4	82.9	5.5	2.0	0.6	9.1	0.80	6,920	413	434	446	0.78
HPC-B	0.1	0.1	51.4	0.9	84.8	5.8	1.9	0.6	6.9	0.82	8,580	258	369-442	478	>60,000
Residue coal	1.6	22.1	22.2	2.5	82.8	4.3	2.0	0.7	10.2	0.62	6,060	Appeared no thermoplasticity			

*Gieseler plastmeter (JIS M8801), ST: Softening temperature, MFT: Maximum fluidity temperature, RT: Resolidification temperature.

表2 ハイパーコールおよび副生炭の特徴と用途

Table 2 Characteristic and application of Hyper-coal and residue coal

	Hyper-coal	Residue coal
Characteristic	Moisture free	Moisture free
	Ash : 200-5,000ppm	Ash : 5-25%
	High heat value (>8,500kcal/kg)	High ignition ability
	Excellent thermal plasticity	High heat value
	High reactivity	High reactivity
Application	Fuel for power generation in gas turbine & coal fired plant	Fuel for coal fired plant
	Binder for coke making	Reduction agent for metallurgical refining
	Reduction agent for metallurgical refining	
	High performance carbon materials	
	Catalytic HPC gasification	

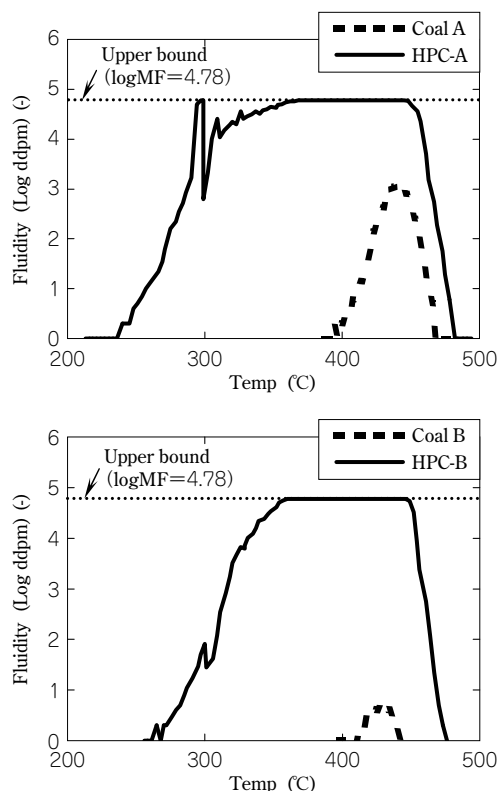


図4 ハイパーコールの軟化溶融特性

Fig. 4 Thermoplasticity of raw coal and Hyper-coal

分子は溶剤を除去することによって再度固体となるが、元の石炭のような複雑な高次元構造に戻ることはない。分子同士の拘束力が比較的に弱いので、より低い温度で分子の自由度が増し、高い軟化溶融性を発現するものと考えられる。

3. コークス用粘結材としての可能性

高炉におけるコークスの役割を図5に示す。鉄鉱石を還元して銑鉄を製造する高炉において、鉄鉱石とコークスが交互に層をなすように高炉内に供給される。コークスは、鉄鉱石の還元材や熱源としての機能のほかに、高炉内の通気性を確保するスペーサとしての役割を担う。とくに銑鉄の製造効率向上やCO₂削減の観点から、近年では低還元材比での操業が求められており、コークス投入量を低減しても炉内通気性を十分に確保できる高強度

コークスの適用が重要である。

高炉用コークスは、強粘結炭から非微粘結炭といった種々の原料炭を適宜配合して製造されるが、高強度コークスを製造するには、粘結性や炭化特性に優れた強粘結炭を多く配合する必要がある。しかし強粘結炭は高価なうえに資源的な限定もあり、非微粘結炭などの劣質炭の配合比率を上げることが重要な課題となっている。ただし、粘結炭の配合比率を下げて非微粘結炭の比率を上げると、配合炭の流動性や粘結性が不足し、所期の強度を有するコークスを製造することは困難であり、それを補う高性能粘結材の添加が必要となる。

ハイパーコールは高い軟化溶融性を有しており、コークス用粘結材としての適用可能性が示唆されているが⁶⁾、本稿では試験規模を上げ、充填量300kg規模のコークス試験炉を用いて缶焼き試験を行った。焼成条件は、配合炭粒径3mm以下、ハイパーコール粒径0.15mm以下、水分7.8%、嵩(かさ)密度800[kg/m³]、焼成温度1,050°C(約16時間)で行い、ドラム強度指数(DI¹⁵⁰₁₅, JISK2151)による強度評価を行った。

まず、粘結炭を主とした配合におけるハイパーコールの添加効果を調べた。配合炭として2銘柄の強粘結炭(C炭, D炭)、および準強粘結炭(E炭)、非微粘結炭(F炭)の計4銘柄のコークス用配合炭(表3)を用い、まず、C, D, E, F炭の配合比率を15:26:34:25とした基準配合-1(以下、Base-1という)のコークスを製造した。また、E炭に代えてHPC-A,あるいはHPC-Bを10%まで添加したコークスを製造した。図6にハイパーコール添加量とコークス強度の関係を示す。Base-1のドラム強度(DI¹⁵⁰₁₅)は83.1となり、高炉用コークスとして適用できるコークス強度を示しているが、ハイパーコール添加量の増加に従いコークス強度が増し、10%添加においてDI¹⁵⁰₁₅=87程度を示すに至った。

つぎに、非微粘結炭を多量に用いた配合に対するハイ

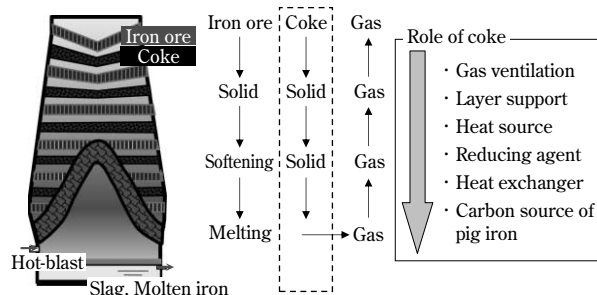


図5 高炉におけるコークスの役割

Fig. 5 Role of coke in blast furnace

表3 コークス用配合炭の分析結果

Table 3 Properties of blending coal

Sample	VM	Ash	Ro	TI	logMF
	[wt%] (dry basis)		[%]	[%]	[logddpmm]
Coal C	19.4	10.0	1.48	28.5	2.15
Coal D	21.7	10.0	1.27	24.3	1.79
Coal E	32.7	8.4	0.89	18.6	3.56
Coal F	26.4	10.1	0.96	37.7	1.89

パーコールの添加効果について調べた。ここでは非微粘炭配合量を50%まで高めた基準配合-2 (C:D:E:F=15:30:5:50, 以下 Base-2 という) に対し、強粘結炭 (D炭) に代えて HPC-A, あるいは HPC-B を10%添加した場合のコークス強度を比較した (図7)。Base-2 では $DI_{15}^{150}=75.2$ と高炉では適用困難な低いコークス強度となるが、ハイパーコールを添加することで著しく強度が増し、 $DI_{15}^{150}=85$ 以上を示した。ドラム強度向上度 (ΔDI) は、粘結炭を多く配合した Base-1 で $\Delta DI=+4$ 程度、非微粘炭を多く配合した Base-2 では $\Delta DI=+10$ 程度であり、強度改善効果としては Base-2 の方が高い。

Base-1 および Base-2 に対し、ドラム強度指数評価と同様にハイパーコールを10%添加した配合炭のギーサーカーブを図8に示す。いずれの場合もハイパーコール添加により軟化溶解性が向上し、軟化溶解性が乏しい Base-2 に対する向上効果が強く現れている。Base-2 に対するコークス強度向上度が高いことのゆえんと考えられる。

基準配合炭、およびこれにハイパーコールを5%添加した配合炭を SUS 製の配管を用いた容器 ($\phi 20\text{mm}$) に充填 (嵩密度 $800[\text{kg}/\text{m}^3]$) し、炭化過程中的各温度における形態変化を比較した写真を図9に示す (本図は共同研究者である (独) 産業技術総合研究所から提供いただいた)。基準配合炭において、加熱温度 400°C 程度では石炭粒子はまだバラバラに崩壊し、充填時の円筒形態を維持できていないが、ハイパーコールを添加した場合は 300°C 程度でも形態が維持されている。また、これら乾留過程におけるコークスの見かけ密度は、熔融初期段階から一貫してハイパーコールを添加した方が高くなっている。これは、ハイパーコールは、コークス用配合炭よりも低温で軟化溶解することによって配合炭の実質充填密度を増加させるとともに、粒子同士の面接触と融着を促進する効果を発揮するものと考えられる。

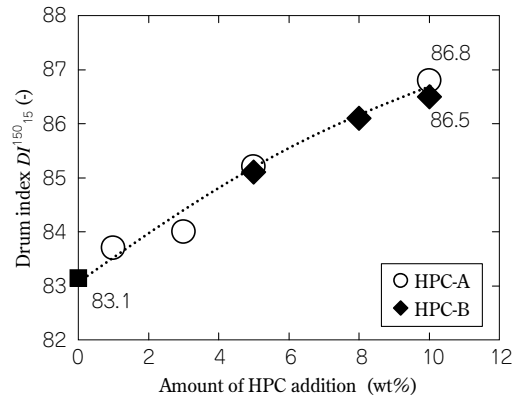


図6 ハイパーコール添加量とコークス強度の関係
Fig. 6 Relationship between HPC additional rate and coke

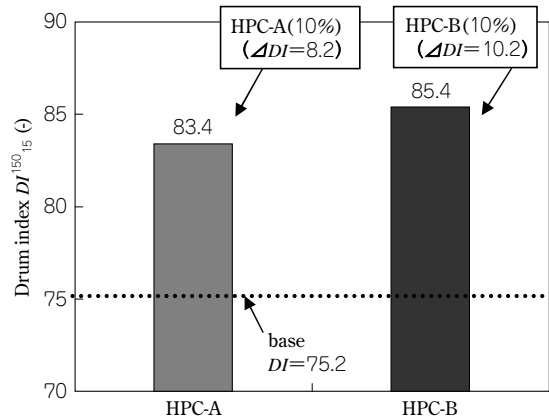


図7 非微粘炭多量配合に対するハイパーコール添加の効果
Fig. 7 Effect of Hyper-coal in high ratio slightly-caking coal blending

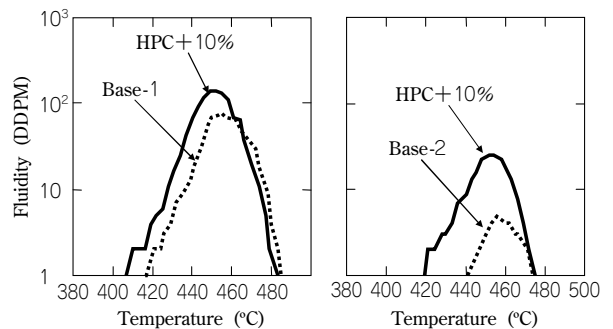


図8 HPC 添加による配合炭軟化溶解性の変化
Fig. 8 Change in thermoplasticity by HPC addition

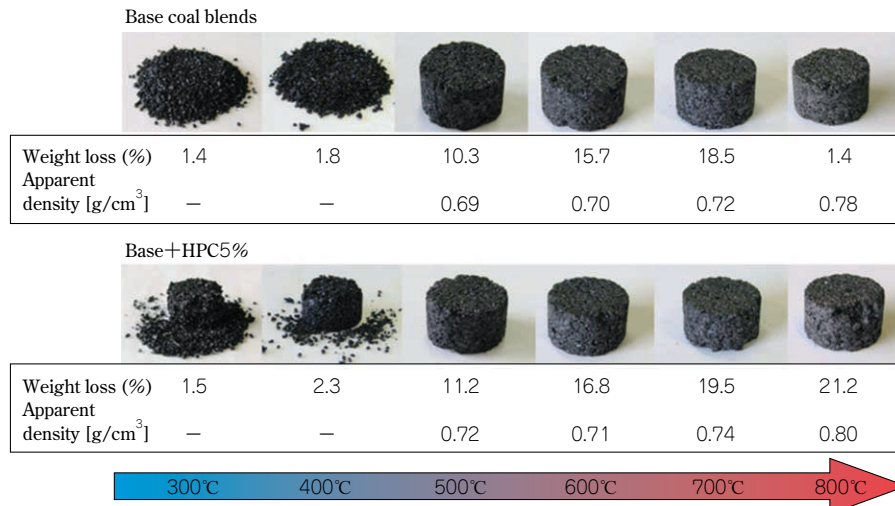


図9 HPC 添加による炭化挙動の影響
Fig. 9 Influence of carbonization behavior by HPC addition

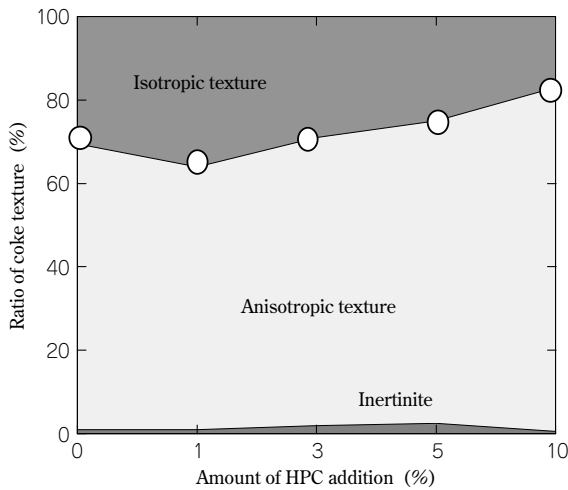


図10 ハイパーコール添加によるコークス組織構造の変化
Fig.10 Change in coke texture by HPC addition

図10に、Base-1に対して得られたハイパーコール添加によるコークスの光学的異方性組織構成の変化を示す。ハイパーコール添加量の増加に従い、コークスの異方性組織が発達していることが認められる。このことから、ハイパーコールは配合炭の軟化溶解性を増加させるだけでなく、周辺炭との相互作用によって液相炭化を促進する効果も発揮するものと考えられる。

4. コークス製造の工業化イメージ

ハイパーコールは、通常の高強度配合に対してコークス強度をさらに向上させる効果を示すが、従来では十分な強度が得られない非微粘炭配合比率の高い配合条件でより強い強度向上効果を発揮する。また、ハイパーコール自身はコークス用には適用できない一般炭を原料とすることができるため、コークス製造における原料炭コストの低減と資源対応幅の拡大をもたらすことができると考えられる。図11にハイパーコール製造プラントを製鉄所内に設置した場合の工業化イメージを示す。ハイパーコールの原料には製鉄所内にある自家発電用の一般炭を用い、コークス用配合炭としては非微粘炭の配合比率を増加させた配合とする。また、副生炭は自家発電用燃料やセメント原燃料として利用することができる考えられる。

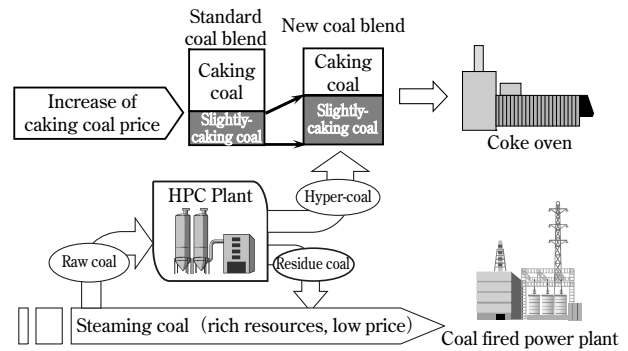


図11 ハイパーコールの事業イメージ
Fig.11 Future aspect of Hyper-coal business

むすび＝ハイパーコールは、コークス用粘結材として優れた特性を有することがわかった。これを利用することによって従来以上の高強度コークスの製造や、非微粘炭を多量に配合した高炉用コークスの製造が可能となると期待される。

なお本稿は、平成14年度から19年度にかけて行われた(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、NEDOという)の委託研究「石炭エネルギー開発事業 石炭利用次世代技術開発調査 ハイパーコール利用高効率燃焼技術の開発」の一環として実施した研究開発の成果の一部を紹介したものであるが、現在は、新たなNEDO事業である「環境調和型製鉄プロセス技術開発(COURSE50)」において、高炉内における鉄鉱石水素還元を実現させるために必要な高強度コークス製造技術に活用すべく研究開発を進めている。

参考文献

- 1) 嶋崎勝乗ほか：日本エネルギー学会誌，78(10)，(1999)，pp.807-826.
- 2) 奥山憲幸ほか：R&D 神戸製鋼技報，Vol.56, No.2 (2006)，pp.15-22.
- 3) N. Okuyama et al.：Fuel Processing Technology, Vol.85 (2004)，pp.947-967.
- 4) 廣川雅俊ほか：日本機械学会 年次大会講演論文集，2007(3)，pp.81-82.
- 5) N. Okuyama et al.：Coal Preparation, 25 (4)，295 (2005).
- 6) 奥山憲幸ほか：鉄と鋼，92 (3)，(2006)，pp.213-222.