

ガスモニタリングによる石炭の乾留反応の解析と コークス炉発生ガスの連続測定

Characterization of Generation Gas Behavior During Coking Reaction and Continuous Monitoring of COG Using Gas Monitoring System

西 藤 将 之*
Masayuki NISHIFUJI
植 木 誠
Makoto UEKI

藤 岡 裕 二
Yuji FUJIOKA

齋 藤 公 児
Koji SAITO

石原口 裕 二
Yuji ISHIHARAGUCHI

抄 録

石炭のコークス化過程におけるガス発生挙動の解析技術として、赤外線吸収法を利用した連続ガスモニタリングシステムを構築した。このシステムを用いることにより、石炭の加熱分解にかかわるガス発生挙動について室温から1000℃にわたる広い温度範囲をモニタリングすることが可能となり、反応の進行をリアルタイムで把握することができた。また、本システムを製鉄現場のコークス炉に隣接して設置し、石炭の挿入から押し出しまでに発生するCOGの連続測定を行った。この結果、コークス炉内で進行する乾留反応の詳細を解析することができ、使用する石炭の配合の違いによるCOGの発生挙動の差について定量的に明らかにすることができた。

Abstract

A new monitoring system for gas generation behavior during coking reaction has been established. This system is great effective in detailed characterization of coal pyrolysis, because it is able to monitor continuously the reaction with in-situ to high temperature (more than 600℃). Furthermore, coke oven gas (COG) was measured directly for about 20 hours using this system. By monitoring the generation behavior of COG, it was possible to characterize the details of the coking reaction in a coke oven. It was shown that different combinations of coals result in different COG generation behavior.

1. はじめに

近年、鉄鉱石、石炭、副原料などのいわゆる製鉄原燃料の多様化が著しい。多様化の背景として、良質な原燃料の枯渇や製造コストの削減などの観点から、従来劣質として敬遠されていた安価な原燃料の使用が拡大していることがあげられる。さらに、廃プラスチック^{1,2)}などの廃棄物の処理を目的に、製鉄用設備を用いて原燃料とともに効率的に処理する技術も実用化され、このような以前は廃棄物とされていたものも、もはや重要な製鉄原燃料と言える状況になっている。

これら多様化する製鉄原燃料をより効率的に利用するためには、性状の詳細な把握、および実プロセスでのパ

フォーマンスや反応の評価などが重要になってくる。しかし、これまでの検討では実験に使用している試料や条件などが限定されており、実プロセスでの処理を含めた系統的な検討には至っていないなど不十分な点が多い。このような問題は、原燃料の多様化にともない、今後も拡大するものと思われる。

一方、原燃料を扱う製鉄プロセスには、原燃料を高炉において銑鉄を製造する工程の他、原燃料を高炉で処理するために必要な前処理プロセスも含まれる。これらに関わる反応は高温での処理が中心であり、そのほとんどにおいて反応途中でガスを生成する。従って、反応と密接に関係するガスの発生を解析することにより、反応の進行を把握できるとともに、プロセスにおいてどのようなガスが排出さ

* 先端技術研究所 研究企画グループ マネージャー 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2259

れるかなどを予測することができるようになる。そこで筆者らは、これらガスの出入りを伴う高温での反応をモニタリングでき、さらに実プロセスまでも測定できるシステムを構築した。

本稿では、特に石炭の熱分解反応(乾留)に関して筆者らが検討したモニタリングシステムについて述べ、これを用いて検討した実験室実験での乾留に伴う発生ガスの変化³⁾、および、実プロセスへの適用の例としてコークス炉から発生するコークス炉ガス(COG)を測定した結果⁴⁾について報告する。

2. 石炭の乾留時の発生ガスモニタリング

コークス工程では、1000℃に熱せられたコークス炉内で石炭は乾留される。石炭は温度上昇に伴い軟化、溶融、再固化の過程を通じて最終的に高炉操業に供するに十分な強度を有するコークスとなる。このときの軟化状態やその開始温度はコークス化を目的とした石炭を評価する指標として旧来からの粘度測定⁵⁾や核磁気共鳴分光法(NMR)などによる化学構造の変化をとらえた結果⁶⁾が利用されているが、600℃を超える高温域についての情報についてはその変化を直接観察できるような方法がなく、従って再固化に至るまでの全反応を完全に把握するには至っていない。

一方、石炭のコークス化過程について、発生ガス測定により解析した研究^{7,8)}もあるが、実験に用いられた石炭の種類は限定されており、熱分解の条件も軟化溶融近傍の400~500℃程度までのものがほとんどであって、石炭の再固化が完全に終了する高温域までの系統的な検討はなされていない。

これらの研究においては、ガスクロマトグラフィー(GC)が一般的にガス測定法として用いられている⁹⁾。しかし、この方法では単位時間における平均的なガス濃度の変化が断片的に捉えられるだけであり、連続して進行するコークス化反応の個々の素反応を詳細に把握することは困難である。また、ガスの検出器として質量分析計を用いる

手法も一般的であるが、タールやミストを含む発生ガスの導入には工夫が必要な上、雰囲気も制限される。さらには、分析装置にとっては劣悪な環境といえる屋外の製鉄設備への設置を考慮すれば、真空系を必要とし、取り扱いが煩雑な装置である本法は適していない。

そこで、本研究では1000℃までにわたる高温までの発生ガス反応解析が可能で、さらには測定時の装置設置の制約の少ない検出器としては赤外分光光度計(FT-IR)を選択し、これを中心としたモニタリングシステムを構築した。

2.1 ガスモニタリングシステムの構築

本実験で使用したモニタリングシステムの概略を図1に示した。システムは試料加熱部、ガス搬送部、ガス検出部からなる。各部は内径1mmの管により接続し、管状電気炉を用いて石英製の炉心管内に設置した試料を加熱する。発生ガスをキャリアガス(N₂)検出部に導入して連続測定した。FT-IRによるガス測定は10秒間隔で行った。

石炭から発生するガスとして、水素ガス(H₂)も考えられる。しかし、FT-IRでは測定できないため、H₂に高い感度を有する半導体(SnO₂)式の水素ガスセンサを使用した。本システムにおいては、発生ガスを簡便に測定する目的で、このガスセンサを、FT-IRに直接に配置する方式とした。以下に、システムの詳細を検討した結果、およびこれを用いて石炭の乾留ガスの発生挙動を調べた結果を述べる。

2.2 ガス測定条件の検討

2.2.1 IRガスセルの改良

発生したガスの挙動をそのまま測定するためには、検出器への導入、および検出器内でのガスの滞留を極力避ける必要がある。また、発生ガスをFT-IRと水素ガスセンサを直列して測定する本システムでは、FT-IRのガス測定部(測定セル)でのガス流れがそのまま水素ガスセンサでのH₂測定に影響を与える。これらの理由から、FT-IRで利用

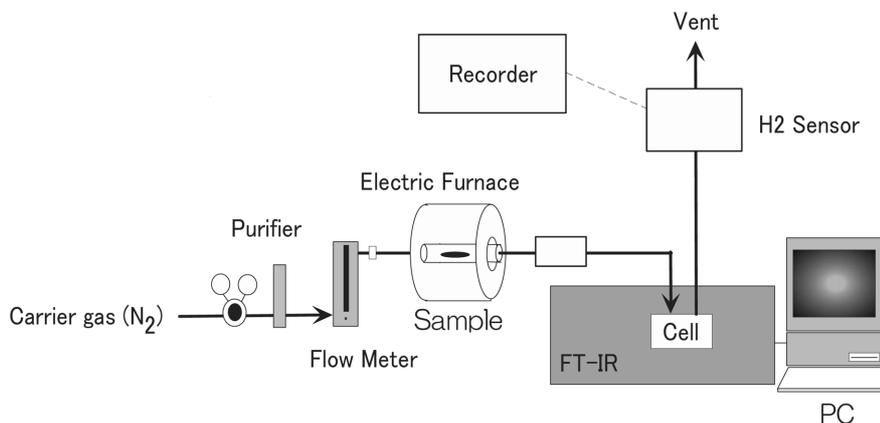


図1 ガスモニタリングシステムの概略
Schematic diagram of experimental system

される市販のガスセルは一般にガスフローでの測定用には設計されていないため、本実験ではそのままでは使用し難い。

そこで、ガスの走流を妨げにくい構造のFT-IRの測定ガスセルについて検討した。光路長を2cmとし、さらにガス流れに対する影響を少なくするためにガスの入側と出側を対称な位置に設けた改良型セル(図2)を作成し、これを実験に使用した。光路長10cmの市販のガスセルと、本改良型セルを用いたときの各ガスのピーク形状を図3に比較して示した。このときの各ガスは、それぞれ1mlのガスを測定系内にシリンジで一気に入れ、キャリアガスの条件は60ml/minである。その結果、改良型セルの測定ではFT-IRのガス検出感度はランバートベールの法則に従い減衰するものの、十分に測定が可能な検出感度が得ら

れることが分かった。また、ガスセンサによるH₂測定についても、検出ピークのテーリングが抑えられ、時間分解能が向上した。このことから、以後の実験ではこの改良型測定セルを使用することとした。

2.2.2 キャリヤーガス条件

キャリアガスの条件はガスの圧力、流量によって調整した。本実験においては、ガス発生時のin-situ情報を把握するべく測定セル内のガスの滞留をなるべく避けるため、ガス搬送を速くすることが望ましい。そこで、図1のシステムにおける最大流速を測定しこれを搬送条件とした。その結果、キャリアガスの流速は60ml/min(ガス圧:0.15MPa)となり、測定中はこれが一定に保たれるようにフローコントローラで制御した。

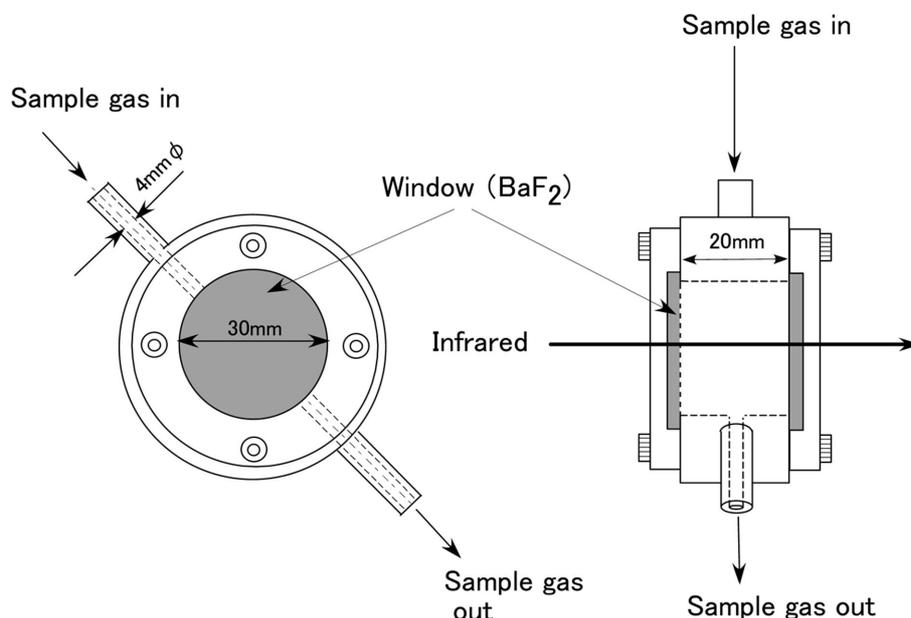


図2 ガス測定用セルの概略
Schematic diagram of improved IR cell for gas monitoring

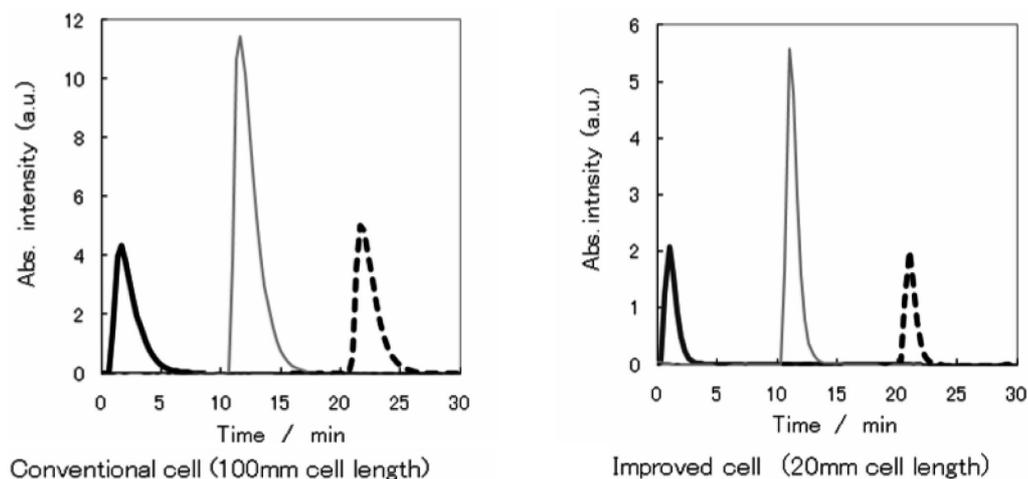


図3 測定ガスピーク形状
Plug flow profiles of standard gases

表 1 石炭試料の化学組成 (w%)
Chemical compositions of samples (w%)

Coal	C	H	N	O	S	Ash	
Go	79.4	4.60	1.76	4.23	0.84	9.45	(Si 4.62, Al 2.68, Ca 0.23)
Wi	73.4	4.44	1.81	10.25	0.85	8.55	(Si 2.44, Al 2.52, Ca 2.04)

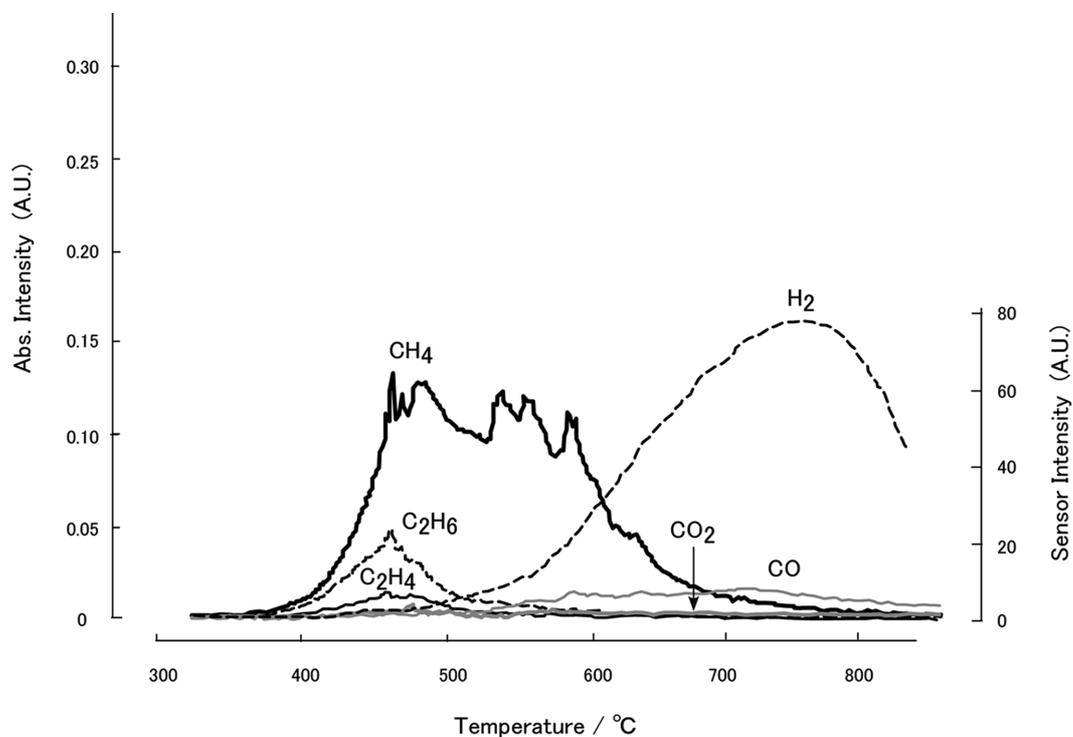


図 4 乾留により発生したガスのプロファイル (Go炭)
Plug flow profiles of gases generated from Go coal

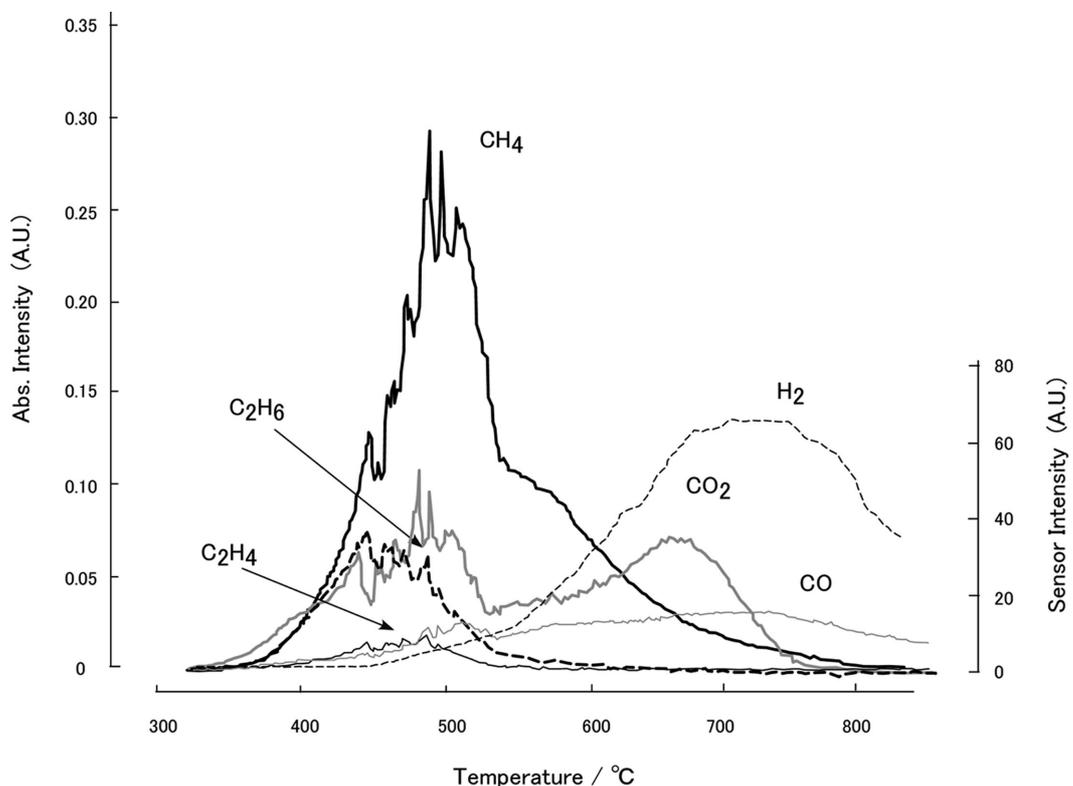


図 5 乾留により発生したガスのプロファイル (Wi炭)
Plug flow profiles of gases generated from Wi coal

2.3 石炭の加熱実験

本実験では、供試料としてコークス性状が大きく異なる Goonyella (Go) 炭, Witbank (Wi) 炭の2種類の石炭を選んだ。実験に際しては、これらを100mesh以下の粉体にしたものを使用した。表1に両石炭の化学組成を示す。

これらGo, Wi炭を加熱した際に発生するガスの挙動を調べた。その結果を図4, 図5にそれぞれ示した。

2.3.1 ガスモニタリングシステムの正確さ

石炭の熱分解によるガス発生は、同時に石炭自身の重量が減少することを意味する。このことを利用し、本ガスモニタリングシステムの正確さをマテリアルバランスの観点から検証した。石炭の重量減少は、Go, Wi炭それぞれを3℃/minで700℃まで加熱して熱重量測定した。そのパターンを図6および図7に示す。

石炭を加熱した場合、揮発分としてガスの他にタールが発生するが、揮発分に占めるタールの発生率はGo炭の場合は約20%, Wiでは約40%程度でガス発生が重量変化には支配的であると考えられる。また、700℃までの温度域で発生するガス成分の中で、石炭試料の重量変化に最も影響するものは比重や発生総量からCH₄であると考えられる。以上のことを考慮して、両石炭のCH₄発生と熱重量分析(TGA)による重量変化の測定結果を比較すると、両者は良い一致を示した。このことから、本システムで測定されるガスの挙動は石炭の熱分解反応の結果をそのまま測定できていることが確認され、定量的に反応を解析することが可能であることが明らかとなった。

2.3.2 連続ガスモニタリング結果による熱分解反応の推定

測定した石炭の発生ガス挙動(図4, 図5)から、各熱分解反応の推定を試みた。以下、各温度域でのガス発生機構について考察結果を示す¹⁰⁾。

(1) 300～600℃

石炭の軟化溶融、再固化が起こるこの温度域では、多種のガスの発生が同時に起こっていることが確認された。ガス発生はGo炭と比べてWi炭の方が低温から始まっており、流動性評価における軟化溶融開始温度とほぼ一致している。一方、石炭の再固化は約500℃でほぼ終了するが、その後もガス発生は継続している。

低級炭化水素のCH₄およびC₂H₆は550℃までは脂肪族側鎖が分解して生成されたものが支配的であると考えられることができる。それ以降は、芳香族性のメチル基が分解によりCH₄になって発生してきたと推察できる。600℃程度までGo炭からはCH₄の発生ピークが認められるが、Wi炭では550℃近傍から急激に発生がなくなっている。Go炭に芳香族性のメチル基が多く存在することによる差と思われる。

また、この時Wi炭ではCH₄発生に対応してCO₂が発生

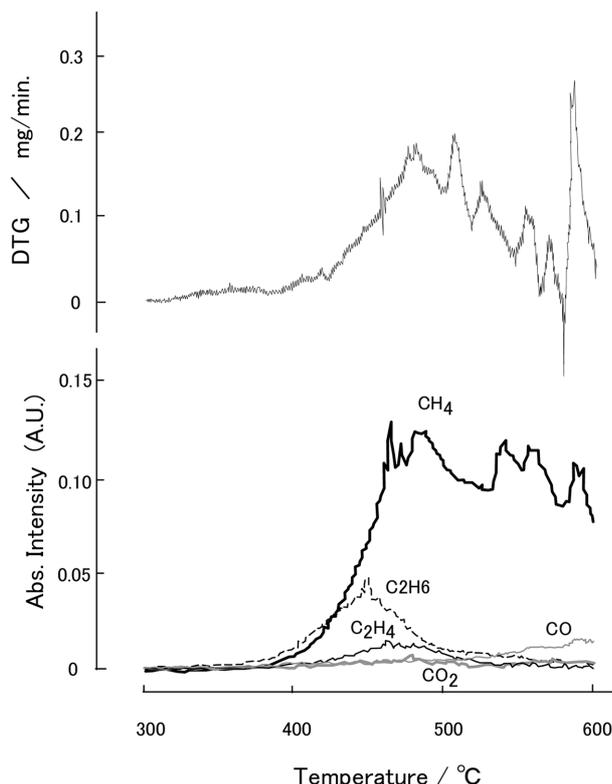


図6 ガス発生挙動と重量変化(TGA)の比較(Go炭)
Comparison of profile between gas monitoring and TGA (Go coal)

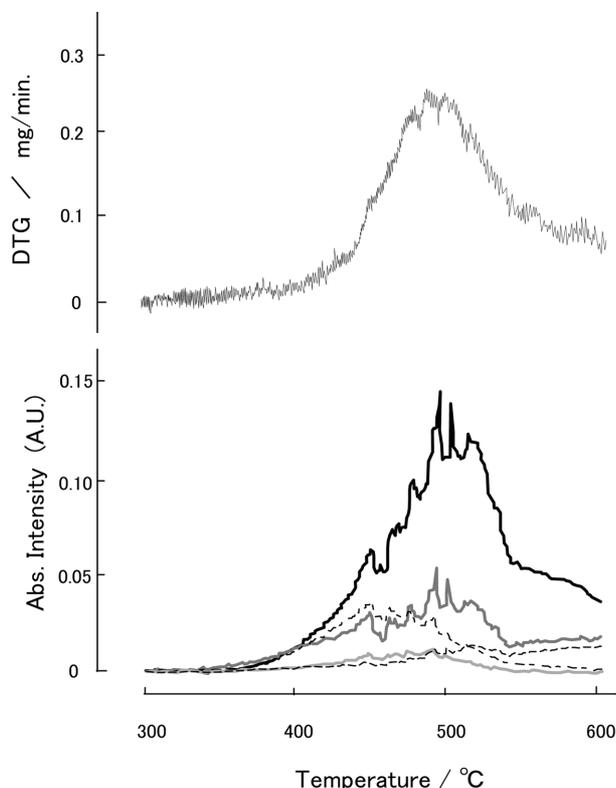


図7 ガス発生挙動と重量変化(TGA)の比較(Wi炭)
Comparison of profile between gas monitoring and TGA (Wi coal)

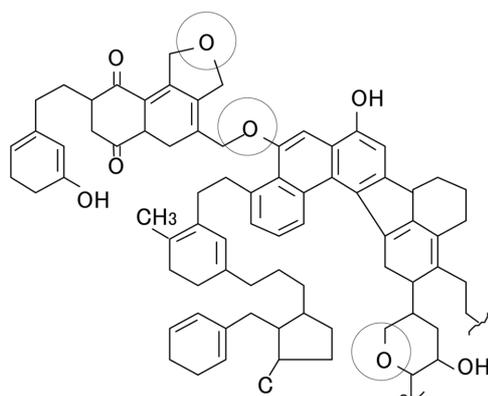


図8 Shinnの石炭モデル(一部)
Shinn's coal model (partial)

している。Wi炭にはO/Cの比較からも、例えば図8に示したShinn¹¹⁾が提唱している石炭構造のモデルにあるような脂肪族側鎖とOを介した部分が多く含まれていることが予想できる。上記の現象は、このような部分の解裂反応が進行した結果を示しているのではないかと考えることができる。なお、この場合、COとしてではなくCO₂として発生する理由は、反応系内への一部の巻き込み（リーク）酸素による酸化反応が進行するためであると思われる。

(2) 600 ~ 800℃

石炭の再固化が進むこの温度域では、主なガス成分は、CH₄、CO₂、COそしてH₂である。CH₄は600℃以下の温度域より引き続き発生し、徐々にその量が少なくなっている。

この温度域においてもCO₂の発生挙動は両石炭間で大きく異なることが分かった。CO₂は元素組成からもWi炭がより発生量が多いのは妥当であると考えられるが、その発生挙動は400~550℃のCH₄発生を伴う温度域と、700℃程度の二つの温度域に大きなピークを持つことが明らかとなった。高温側のピークはエステル分解および石炭中に含まれる炭酸カルシウムの分解による脱炭酸反応を示していると考えられる。

H₂は両石炭種とも700℃近傍にピークを持つ発生挙動を示した。再固化過程における芳香環の縮合が進む結果放出されたH₂であると考えられる。

2.3.3 石炭の加熱実験のまとめ

性質の異なる二種の石炭を用いて行った加熱実験では、それぞれのガス発生挙動に違いがあることが明らかとなり、その発生温度や発生量からガスの素反応や石炭の化学構造などを解析できる可能性が示された。

3. コークス炉ガスのモニタリング

最近では製鉄用のコークスの製造において、安価な石炭の利用拡大にともない、COGの組成や発生量に変化が生

じてきている。すなわち、使用する石炭とガス発生量との関係が、揮発分量を基本としていた従来の知見とは異なることが顕在化してきている。これらの詳細を明らかにするためにはコークス炉におけるCOGの発生挙動を連続してモニタリングする手法を確立し、乾留途中における発生挙動を詳細に解析する必要があると考えられる。

これまで、コークス炉ガスの実測については、捕集ビンやバッグなどによる断続的なサンプリングによる検討¹²⁾や小型の試験炉を用いた乾留反応解析¹³⁾などが報告されている。しかし、これらはいずれもCOG自身に着目するものでなく、コークス品質や操業管理の最適化のための検討であり、COG発生挙動を詳細に捕らえるには至っていない。また、COGに関する発生予測を検討した報告もあるが、コークス炉段ごとの操業データの解析であり、窯毎の詳細については明らかにされていない¹⁴⁾。いずれにしても、連続して発生する実コークス炉におけるCOGを数秒から分オーダーの時間間隔で、簡便に測定する技術は確立されていない。

そこで、本システムの諸条件を新たに検討したのち、コークス炉から直接ガスを連続採取し、石炭のコークス炉への装入からコークス押し出しまでに発生するCOGを実際に測定した。

さらに本報では、石炭の性状が大きく異なる2種類の配合時のCOGの実測結果からコークス炉における反応の解析を試みた結果を述べる。

3.1 発生COGの直接測定

コークス炉は一般に100基程度の窯で構成されるが、各窯で発生したCOGは上昇管を通り、アンモニア水などでタールやミストを除去した後集められ、ガスホルダーへ導かれる。その時のガス組成は、一般に表2¹⁵⁾に示すような平均組成であることが知られている。

これらを考慮して、新たに構築した測定システムの概略を図9に示す。システムはガスサンプリング部、希釈部、ガス検出部からなる。各部設置の様子を写真1に示した

表2 一般的なCOGの組成 (vol%)
Chemical compositions of typical COG (vol%)

Gas	Concentration (vol%)
CH ₄	28-32
H ₂	42-51
C ₂ H ₆	Trace
C ₂ H ₄	1-3
CO ₂	2-5
CO	5-8
N ₂	3-13
O ₂	0.1-0.3
H ₂ S	0.75
NH ₃	1.1
HCN	0.15

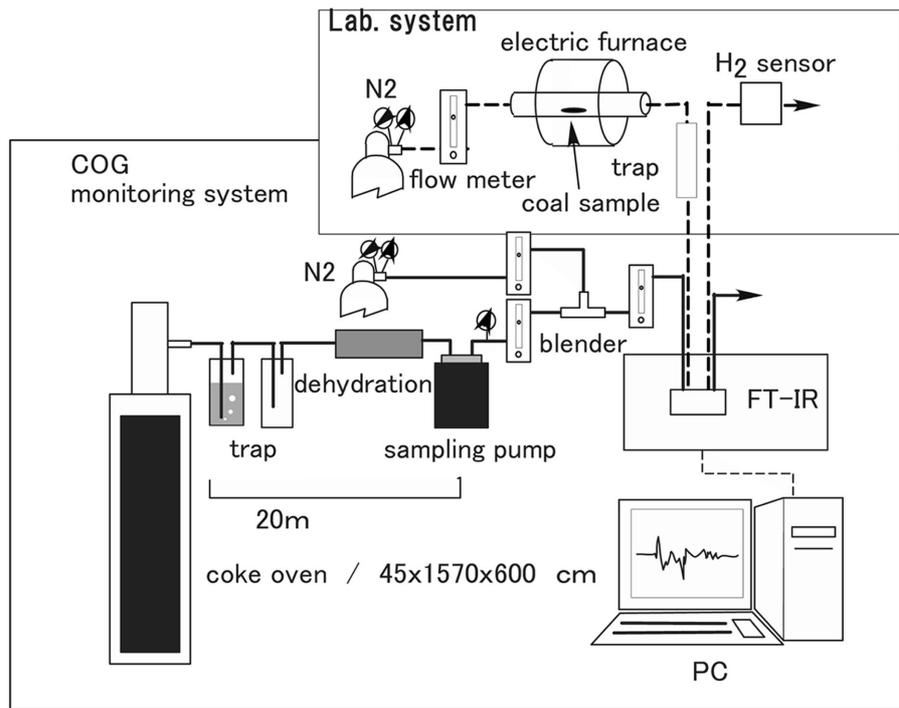


図9 COGモニタリングシステムの概略
Schematic diagram of COG monitoring system

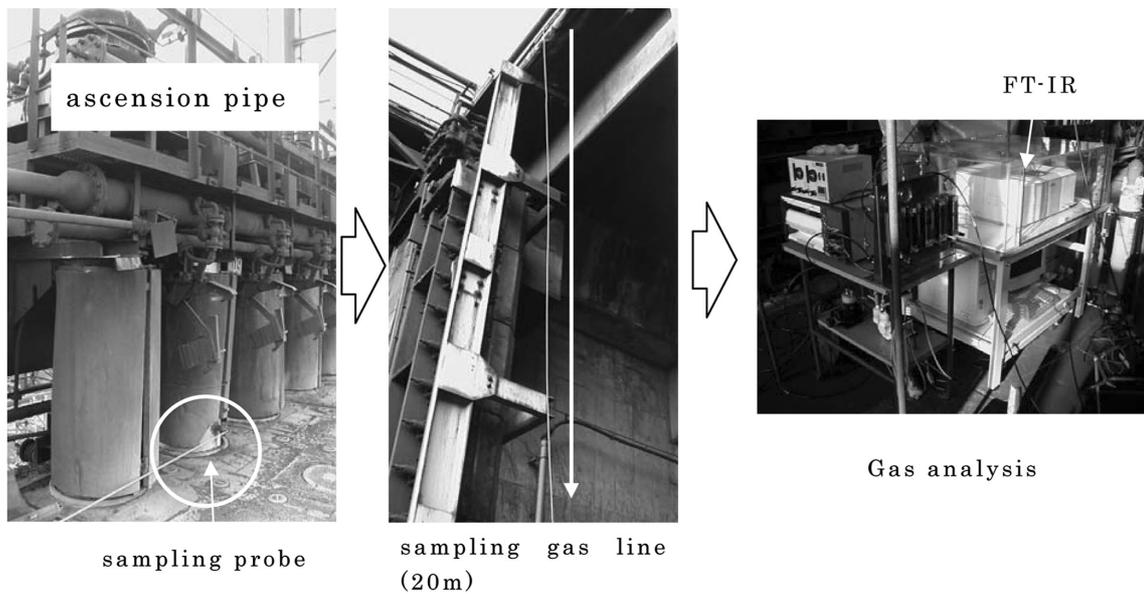


写真1 COGのサンプリング
COG sampling

が、以下詳細を述べる。

3.1.1 ガスサンプリング部

COGのサンプリングは、コークス炉上部のガス導管である上昇管からポンプにより一定量を連続吸引した。上昇管のガス流れ（下方から上方）に垂直に内径約20mmのSUS製パイプを上昇管径の中央部に開口が固定されるように設置し、約3m後方で内径4mmの管に接続して、約

20m先のコークス炉中段の測定システムにCOGを導入した。上昇管からのガス採取にあたっては、精製前のCOGにはガスと同時にタールやミストが含まれることが考えられる。これらが直接分析セル内を通過するとガスセルの窓に付着し、赤外線透過に著しく影響することが考えられたため、セル前段にこれらを除去するトラップを設けた。

3.1.2 希釈部

表2に示した通り、COGの構成するガスのうち、エネルギー管理にかかわる主な成分については、水素以外はFT-IRによって測定可能である。そこで、本システムによるガス検出濃度の上限値について各成分の標準ガスにより調べた。その結果、後述するように、最も吸光度が大きいCO₂で約2%程度であることが明らかになった。COGのガス成分濃度は最大で数十%程度になることから、そのままのガスでは検出上限を超えることが予想される。そこで、サンプルガスに窒素を一定量混合し、定量が可能になる濃度まで希釈する希釈部を設けた。

3.1.3 ガス希釈条件の検討および検量線の作成

COGを模擬した標準ガスを用いて、窒素ガスによる希釈条件を検討した。標準ガスと希釈の窒素のガス圧はポンプによるCOGのサンプリングと同等の0.1MPaとし、フローメーターによる流量制御により希釈を行った。測定の条件を、測定成分の中で最も赤外線の吸光が強いCO₂ (2362cm⁻¹)の2%濃度の標準ガスの透過率が、5%以下にならないように設定することにした。その結果、50倍を希釈条件に設定すれば各ガス成分を良好に定量できることがわかった。

さらに、窒素によるCOGの希釈をしたときの本法の定量性を確認するために、同じCOG模擬の標準ガスにより検量線を作成した。希釈倍率を30~100倍としたときの各成分の検量線を図10に示す。各ガス成分とも検量線は良好な直線性が得られ、今回設定したCOGを50倍に定量希釈して測定する際の精度も十分であることが確認された。以後、各ガス成分の濃度はこの検量線を用いて求め

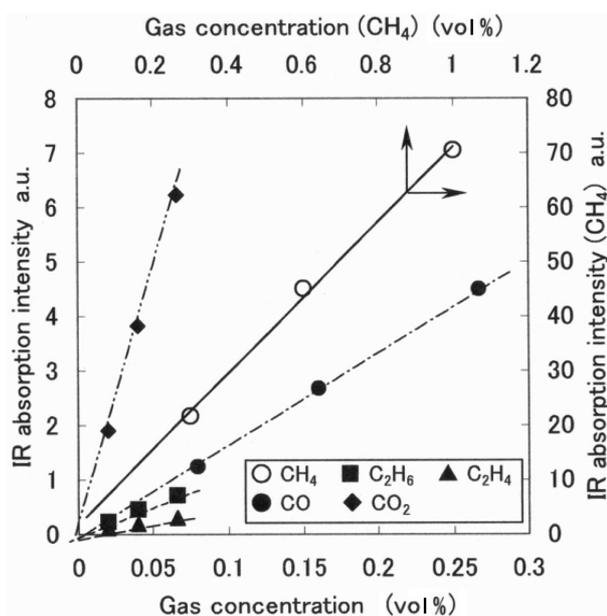


図10 各ガスの濃度とIR吸収強度(ピーク面積)との関係[検量線]

Calibration curves

た。ここで求めたガスの測定条件を以下にまとめる。

【ガス採取】

ダイアフラム式ポンプ

採取ガス流量 5 ml/min, 圧力 0.1MPa

【ガス測定】

FT-IR (日本電子製 SPX60),

検出器: Triglycine sulfate (TGS)

測定分解能 4 cm⁻¹, スキャン速度 4 mm/s

測定ガス流量 250(5+245-N₂)ml/min, 圧力0.1MPa

積算回数: 2回

測定間隔: 60 s

3.2 発生COG挙動の解析

3.2.1 COGの連続モニタリングと発生ガスの同定

図9のシステムを用い、前節の条件により、コークス炉の一窯(新日本製鐵八幡製鐵所第5コークス炉)について連続測定を行った。この際、配合I(粘結炭比77%)および配合II(同60%)の二つの水準の配合石炭についてCOGの測定を行った。

COGを測定した際の赤外線吸収スペクトルの一例を図11に示す。吸収ピークの波数位置よりCH₄, C₂H₆, CO, CO₂, C₂H₄と同定できた。C=3以上のガスは、相対的に発生量が少ないため、本実験では確認するには至らなかった。また、この図から明らかかなように3000cm⁻¹帯および1500cm⁻¹帯にH₂Oの吸収も検出できたが、タール除去に用いる水トラップの影響があるため、測定値の信頼性は低く定量的な議論はできないことから、測定成分から除外した。

3.2.2 COGモニタリング結果

配合IおよびIIの石炭について、装入からコークス押

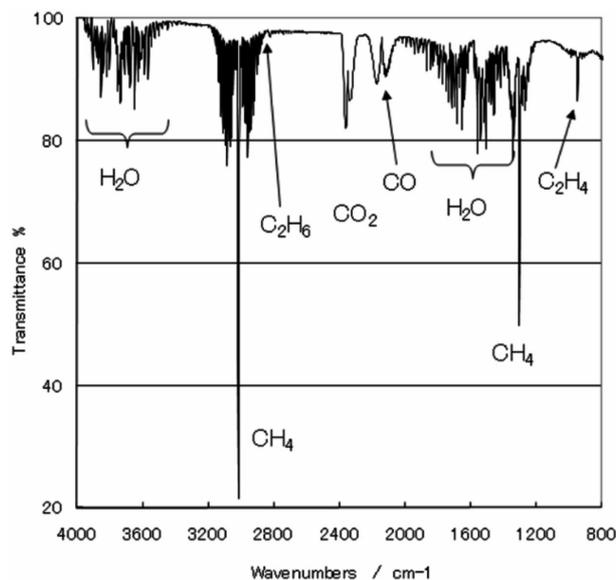


図11 COGのIRスペクトルの一例(装入後15時間)
Example of infrared spectrum of COG

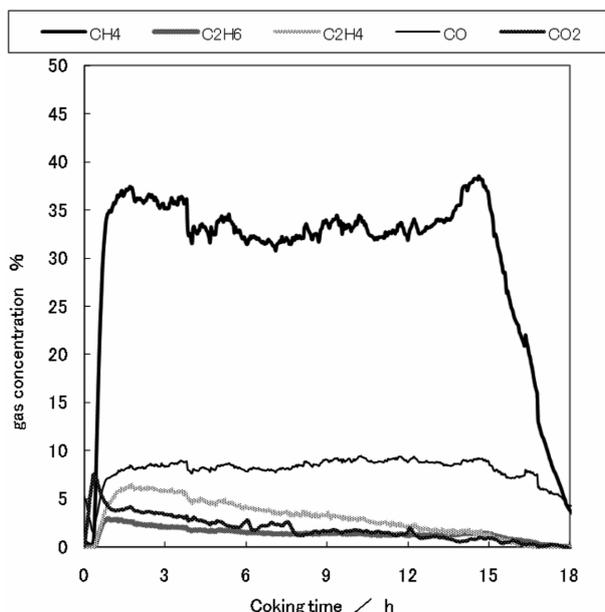


図12 発生COGの連続モニタリング(配合Ⅰ)
Result of continuous gas monitoring of the coke oven
(combination I coal)

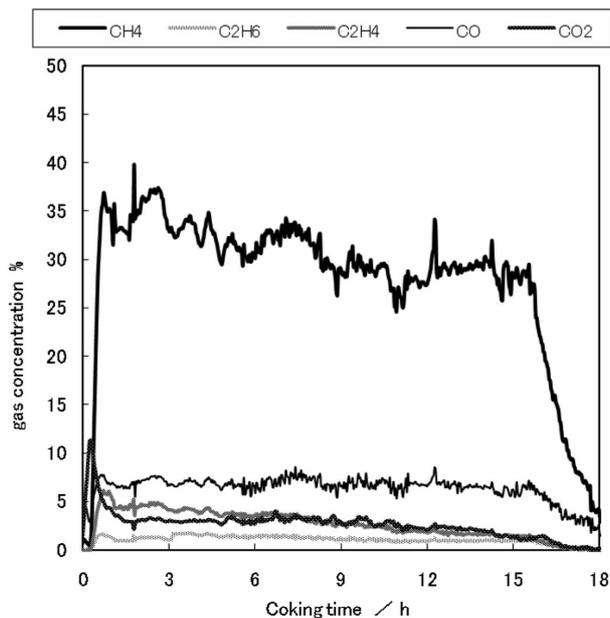


図13 発生COGの連続モニタリング(配合Ⅱ)
Result of continuous gas monitoring of the coke oven
(combination II coal)

し出しまで連続モニタリングしたときの結果を図12および図13に示す。両配合とも、装入直後は水(水蒸気)の発生が確認でき、このときは他のガス発生はほとんど見られなかった。水の発生の終了とともに各ガスの発生が確認できるようになり、約30分後には安定な乾留状態になっていると思われる。さらに15時間を過ぎて組成が大きく変動しているのがわかる。このタイミングは、いわゆる火落ちと呼ばれる乾留終了の指標とほぼ等しいことがわかった。各ガス成分について見てみると、配合の違いによるCOG組成の違いが確認できた。各ガスの発生については

以下のように考察できる。

CH₄ : 乾留開始直後から3時間過ぎにかけて徐々に濃度は低下し、その後ほぼ一定の値を示した後、乾留終期では配合Ⅰについては乾留開始14時間後に一時発生割合が高くなった後に急激に濃度は下降しCH₄の発生が終了したことを示している。一方、配合Ⅱではその傾向は小さい。これらは、粘結炭、非微粘結炭の特徴を示すものと考えられる。

C₂H₄ : 安定な乾留状態になった後は、徐々に濃度が低下する傾向を示した。これは、吉野らが報告している120kg試験炉による1100℃加熱の発生挙動¹³⁾と類似しており、彼らは二次的な熱分解によるものと考察している。すなわち、本実験の結果から、スケールの異なるコークス炉においても、同様の乾留反応が進行していることが予測される。

C₂H₆ : COGに占める平均の割合は0.5%程度と微量であるが、乾留状態が安定した直後には約3%と高い濃度のC₂H₆が発生していることがわかった。その後、他のガスと同様に徐々に減少していき、乾留終了時からさらに急激に減少する。これは、C₂H₆はC₂H₄よりもさらに熱分解を受けやすい¹⁵⁾ことから、炉中心部に近い石炭から発生したC₂H₆は、炉内を通過する際にCH₄やC₂H₄の安定ガス、一部は固着Cまで二次的に分解されたと考えられる。

CO : 乾留開始後、初期に一旦急激に濃度が上昇した後低下し、その後は濃度はほぼ一定で乾留終了まで推移する。初期の急激な濃度の上下は、装入時に石炭とともに巻き込んだ空気により一部の石炭が燃焼したためであると考えられる。

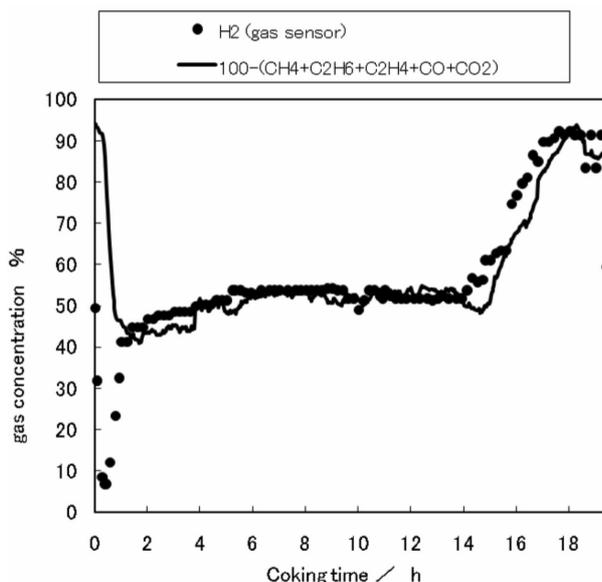


図14 水素実測値とFT-IRで測定したガス濃度を差し引いた値との比較
Comparison of the measured value of hydrogen by H₂ sensor and value except measured gases by FT-IR

CO₂ : COと同様に、装入時の巻き込み空気存在による石炭の燃焼の結果、最初期段階で一時的な濃度の上昇が見られる。乾留が進行するにしたがって濃度が低下していくのは、炉内の還元雰囲気が強くなるに従って、COに還元していくためであると考えられる。

H₂ : ガス検出器として用いているFT-IRが水素に対して検出感度を持たないため、本システムでは直接のモニタリング測定はできない。そこで、10分間隔で希釈前のCOGをシリンジで採取し、これをオフラインで設置した水素ガスセンサで定量した。このとき水素以外の測定ガスの割合を100%から差し引くことにより求めた値をあわせて図14に示した。両者の挙動は平均の誤差5%以内でほぼ一致することから、乾留中に水素を直接モニタリングしなくても、本システムによる他ガスのモニタリングによって、石炭乾留中の水素の発生挙動も把握することが可能であることが示された。さらに、これは検出原理の異なる水素ガスセンサとのクロスチェックでもあり、本システムによるガスモニタリングの定量性が十分であることを実証するものである。

3.3 コークス炉発生ガスと実験室による配合石炭試料の熱分解ガスとの発生挙動比較

コークス炉での発生ガスについて詳細を調べるために、コークス炉で用いた配合石炭と同じ二種類の配合炭について、実験室による実験でその発生ガス挙動を調べた。両配合石炭試料を150μm以下になるように粉碎し、その50mgを図1の実験室システムにより、各石炭の乾留によるガス発生をモニタリングした。発生ガス量についてガス成分ごとに表3に示した。その結果、配合が異なることによる発生ガス挙動の違いが確認できた。

また、図12および図13のCOGのモニタリング結果から、装入後17時間を乾留終了と見なし、この時間までの

表3 配合炭の乾留発生ガス測定結果(実験室)(vol%)
Analytical results of gas generated from coal (Laboratory)(vol%)

Coal	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	H ₂
Combination I	26.5	4.5	0.5	5.9	2.8	58.9
Combination II	24.6	6.1	0.7	7.8	3.9	56.0

表4 配合炭の乾留発生ガス測定結果(実炉COG測定)(vol%)
Analytical results of gas generated from coal (Coke oven)(vol%)

Coal	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	H ₂
Combination I	28.2	0.9	2.7	4.1	1.8	60.0
Combination II	26.9	1.1	2.5	8.2	3.5	57.5

各ガスの面積を発生ガス組成として求めた。結果を表4に示す。表3の実験室実験における同配合炭の熱分解発生ガスのそれと比較するとそれぞれの配合石炭試料において、各成分ガスについて両者はよい一致を示した。すなわち、実炉における乾留と実験室スケールにおける石炭乾留では、発生ガス組成はほぼ一致し、両者の反応系内では同様の熱分解反応が起きていることが推測できる。ただし、C₂H₆に関しては、熱的に分解されやすいことから、コークス炉内ではCH₄やC₂H₄に二次的に分解していることが考えられる。

3.4 COGの直接モニタリング結果のまとめ

COGのコークス炉での直接モニタリングを検討した結果、以下の知見を得た。

(1) COGの採取は上昇管より行い、搬送距離をサンプリングポンプにて約20mを搬送し、検出器であるFT-IRに導入した。検出器への影響を抑えることを目的に、途中にタールやミストを除去するトラップを設けるシステムとすることでCOGの直接モニタリングが可能となった。

(2) COGそのままではガス濃度が高く、FT-IRでのガス定量範囲を超えた。そこで、窒素ガスによる50倍の希釈をすることにより、良好にCOGを連続測定することができた。

(3) 乾留途中の発生ガスの推移は、石炭の熱分解によるガス発生挙動と発生したガスが二次的に分解、反応した結果を合わせたものと考えられることができる。

(4) COGの挙動を連続的にモニタリングすることにより、コークス炉内で進行する反応の詳細を解析することができ、配合の違いによるCOG発生挙動の挙動解析など定量的な考察が可能である。

4. 結 言

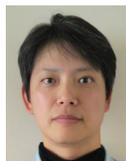
試料を電気炉で加熱し、発生するガスをキャリアーガスにより直接FT-IRおよび水素ガスセンサの検出器に導入して連続測定する発生ガスモニタリングシステムを確立した。このシステムを用いることにより、石炭の加熱分解にかかわるガス発生挙動を室温から1000℃にわたる広い温度範囲をモニタリングすることが可能となり、反応の進行をリアルタイムで把握することができた。また、性状の異なる二種の石炭について本システムで得られたガス発生挙動の詳細を検討した結果、その発生温度や発生量からガスの素反応や石炭の化学構造などを解析できる可能性が示された。

さらに、本システムを用いて製鉄現場のコークス炉に設置しCOGを連続測定することを試みた。この結果、本法により炉内で進行する反応の詳細を解析することができ、配合の違いによるCOG発生挙動の挙動解析など定量的な考察も可能であった。

製鉄プロセスは、石炭乾留（コークス）以外にも高温での反応が多く、その化学反応の詳細は不明な点が多い。本システムは今後様々なプロセスに利用可能と思われる。

参考文献

- 1) 大垣陽三:日本エネルギー学会誌. 81, 74(2002)
- 2) 近藤博敏 ほか:日本エネルギー学会誌. 81, 81(2002)
- 3) 西藤将之 ほか:鉄と鋼. 89, 994(2003)
- 4) 西藤将之 ほか:鉄と鋼. 91, 299(2005)
- 5) JIS M8801-1993 石炭類の試験方法
- 6) Saito, K. et al.: Annual Reports on NMR Spectroscopy. 44(2001)
- 7) Juntgen, H. et al.: Fuel. 47, 103(1968)
- 8) van Krevelen, D.W.: Coal. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981, p.266
- 9) 宝田恭之 ほか:鉄と鋼. 82, 388(1996)
- 10) Mae, K.: Journal of the Japan Institute of Energy. 75, 167(1996)
- 11) Shinn, J.H.: Fuel. 63, 1188(1984)
- 12) 今井一彦 ほか:富士製鐵技報. 4, 162(1954)
- 13) 吉野良雄 ほか:コークス・サーキュラー. 35, 232(1986)
- 14) 植木義夫 ほか:コークス・サーキュラー. 34, 181(1985)
- 15) 化学便覧基礎編 II. 第4版. II-324, 1984



西藤将之 Masayuki NISHIFUJI
先端技術研究所 研究企画グループ マネージャー 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2259



藤岡裕二 Yuji FUJIOKA
先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博



齋藤公児 Koji SAITO
環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 部長 工博



石原口裕二 Yuji ISHIHARAGUCHI
八幡製鐵所 製鉄部 マネージャー



植木 誠 Makoto UEKI
八幡製鐵所 製鉄部 マネージャー