

第10講義

炭素材の鉄精錬への応用

尹 聖昊
九州大学先導物質化学研究所

製鉄の地位と現状

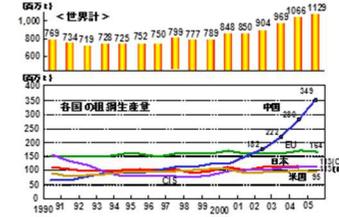


図1-1 世界の粗鋼生産量推移

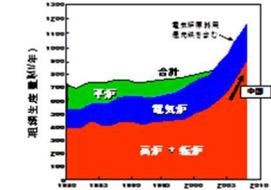


図1-2 プロセス別粗鋼生産量の推移

製鉄法	高炉法	電気炉法	直接還元法
原料	鉄鉱石+コークス+石灰石	鉄スクラップ	鉄鉱石+天然ガス
設備			
製品	鉄鉄	粗鋼	還元鉄

図1-3 世界の三大製鉄プロセス

製鉄の化学

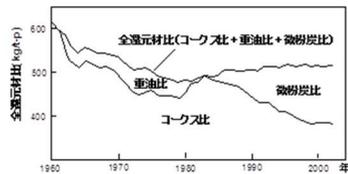


図1-4 鉄鉄1トン当りの炭材使用量

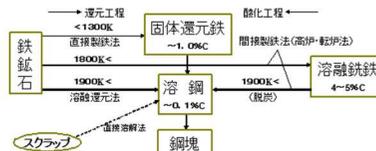


図1-5 鉄鋼製錬法の温度による分類

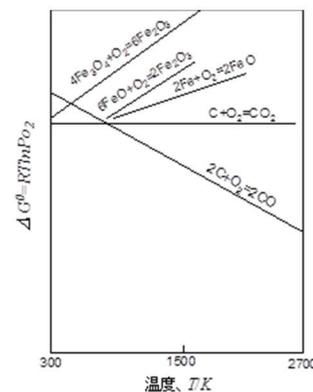
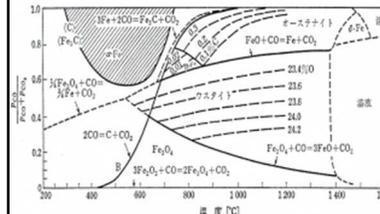
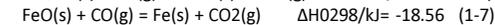
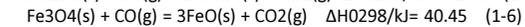
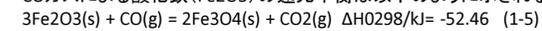


図1-6 酸化物の標準自由エネルギー

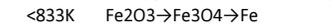
酸化鉄の還元反応



COガスによる酸化鉄(Fe₂O₃)の還元平衡は以下のように示される。

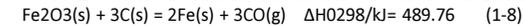


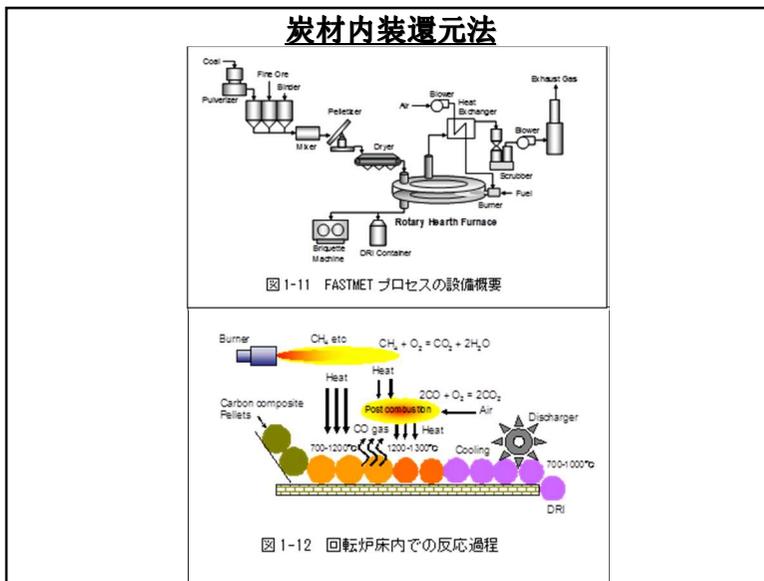
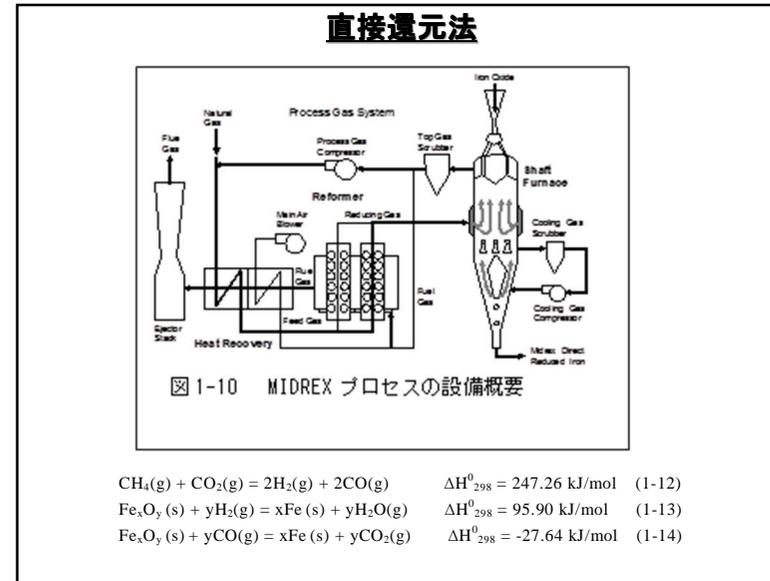
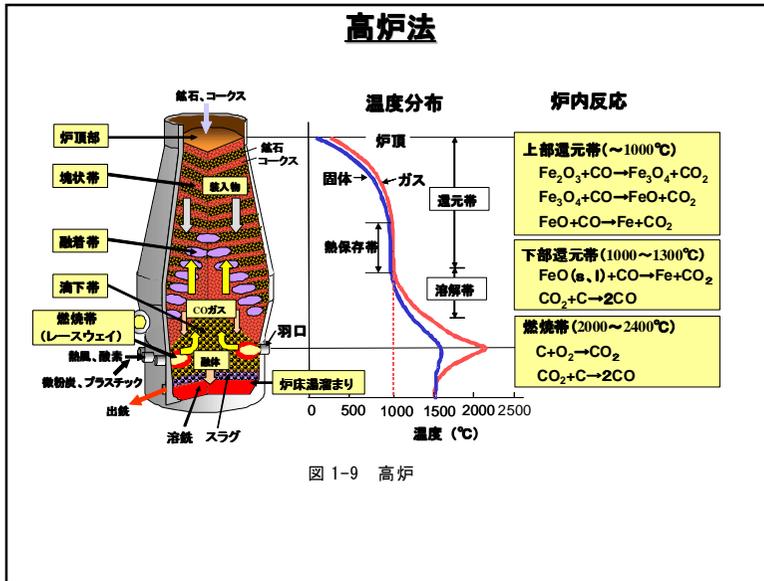
上記反応の平衡図は図1-7で示され、温度範囲により次のように還元が進行する。



(1-5)~(1-7)式のように、CO(g)による鉄鉱石の還元反応を間接還元と呼ぶ。

一方、固体炭素による還元を直接還元と呼び、還元の総括反応式は字式で示される。





コークス製造用原料としての非微粘結炭多量使用技術の開発

DAPSプロセス (Dry-cleaned and Agglomerated Precompaction System)

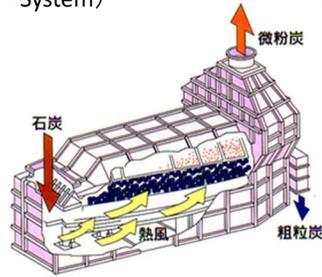


図3-10 流動層乾燥分級設備の概要

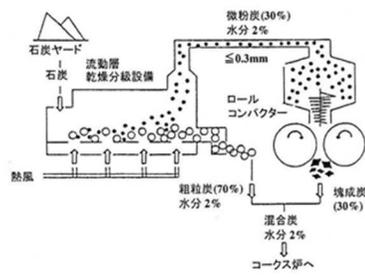


図3-11 DAPSプロセスのフロー

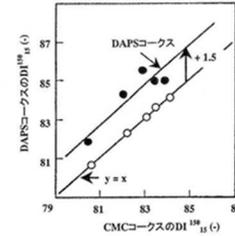


図3-12 DAPSプロセスによるコークス強度向上効果

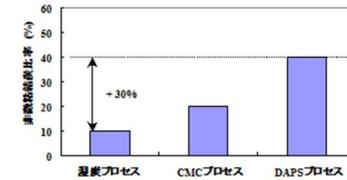


図3-13 コークス強度一定条件下での非微粘結炭比率の比較

コークス製造工程における新しい事前処理技術として、石炭を乾燥して微粉炭を分離した後、発塵性の高い微粉炭を乾燥状態で塊成化することにより、コークス強度を向上させるとともに発塵を抑制して環境対応力を高めるDAPSプロセスが開発された。
DAPSプロセスは、石炭資源の有効利用および省エネルギーに大きく貢献する技術である。

新コークス製造技術

スコープ21 (SCOPE21: Super Coke Oven for Productivity and Environmental enhancement toward the 21st century)

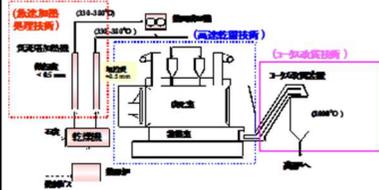


図4-1 SCOPE21コークス製造プロセスの概要

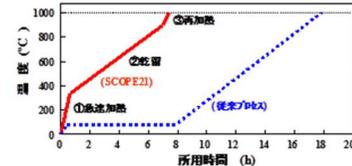


図4-2 SCOPE21と従来プロセスの乾留時間の比較

- 石炭資源の有効利用技術の開発
石炭をコークス炉に装入する前に高温(約330~380°C)に急速加熱処理することにより、低品位原料炭の粘結性を向上させる。さらに、微粉炭を塊成化してコークス強度を向上させる。その結果として、従来のコークス製造方法に比べてSCOPE21プロセスでは低品位原料炭の使用比率を上昇させる技術が検討された。
- 高生産性技術の開発
事前処理工程で高温に急速加熱処理した高温炭をコークス炉に装入することにより、コークス製造に要する乾留時間を大幅に短縮する技術が検討された(図4-2)。
- 環境対策技術の開発
乾留炉のNOx発生削減技術と乾留炉の高シール化による発熱低減技術が検討された。

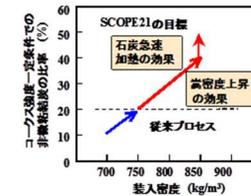


図4-3 SCOPE21のコークス品質向上効果



写真4-1 ベンチプラント試験装置の概観



写真4-4 竣工後の大分第5コークス炉外観

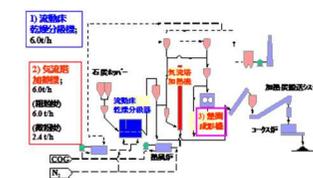


図4-4 パイロットプラントのプロセスフロー

表 4-3 大分第5 コークス炉の主な設備仕様

主要設備	仕様	
石炭事前処理設備	基本プロセス	SCOPE21プロセス
	流動床乾燥分級機	石炭処理量:155 dry-t/h
	気流増加熱機	石炭処理量:106 dry-t/h
コークス炉	塊成機	石炭処理量:34 dry-t/h ×2基
	型式	SCOPE21型低NOx炉
CDQ (Coke Dry Quenching)	炭化室	64門、炉高6.7m×炉幅0.45m×炉長16.6m
	コークス処理設備	120 t/h

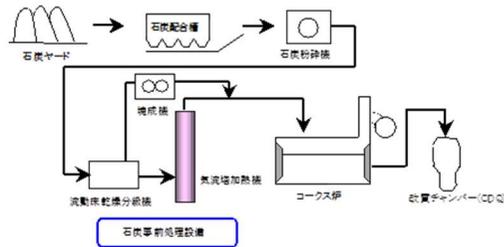
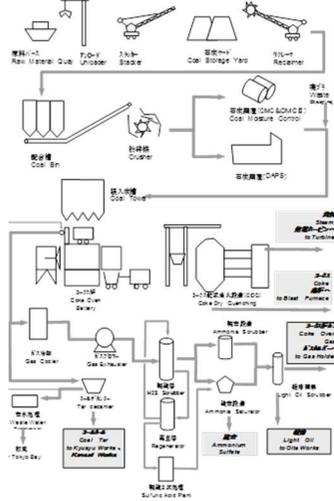


図 4-5 大分第5 コークス炉のプロセスフロー

表 1.3 各種炭素材料のマテリアルバランス

鉄鉄1トン生産	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ 化学反応の理論値 炭素 322kg 消耗 実際には コークス約 400kg 消耗
石炭1トンから	コークス 約 600-750kg 生産 コールタール 約 30-50kg 発生
コールタール1トンから	バインダーピッチ 約 0.5トン 発生
アルミ1トン生産	$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$ 電気化学的理論値 333kg 消耗 実際には陽極 約 450kg 消耗
陽極1トン製造	コークス 約 800kg 使用 バインダーピッチ 約 200kg 使用
電気製鋼1トン生産	黒鉛電極 約 2.9kg 消耗 (世界平均)
黒鉛電極1トン製造	ニードルコークス 約1トン 使用 バインダーピッチ 約 250-300kg 使用 含浸ピッチ約 100-150kg 使用

コールタール利用産業の現状と新たな展開



コールタルの蒸留による分離

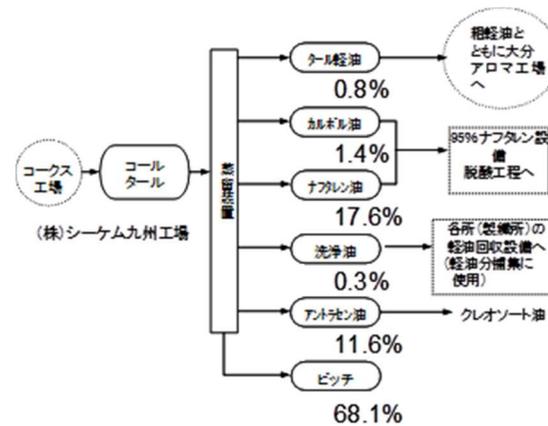


表 1.5 高付加価値炭素材の生産量。日本と世界の比較

製品名	日本 生産量(トン/年)	(日本を除く)世界 生産量(トン/年)
ピッチ系ニードルコークス	150 千	無(中国で 30 千?)
石油系ニードルコークス	180 千	570 千
メソフェーズピッチ系炭素繊維	1120	230
等方質ピッチ炭素繊維	1400	
LIB 負極材	約 15 千	約 5 千

メソフェーズピッチの形成・成長

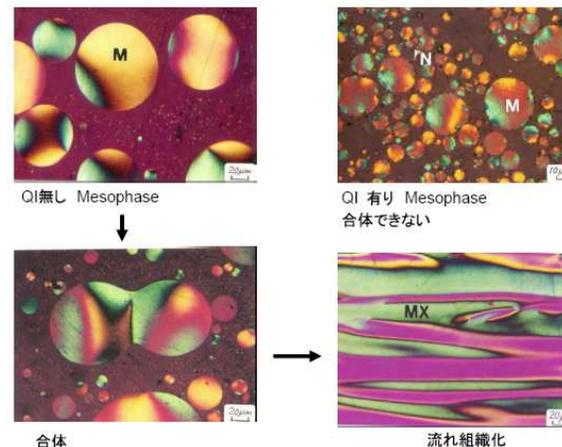
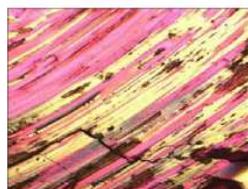
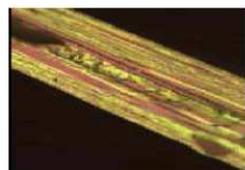


図 1.5 QI 有、無の Mesophase の発生・成長・合体

炭素材の外観と組織



ニードルコークス組織



メソフェーズピッチ系炭素繊維断面組織



ニードルコークス外観



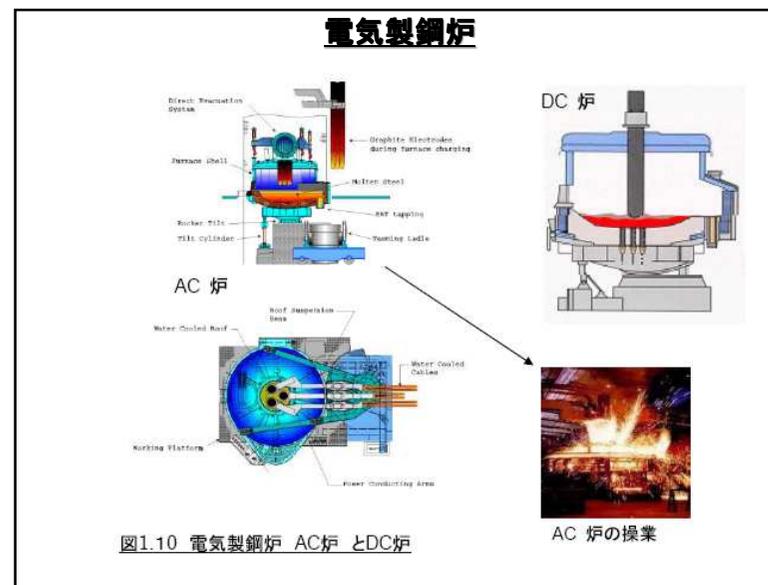
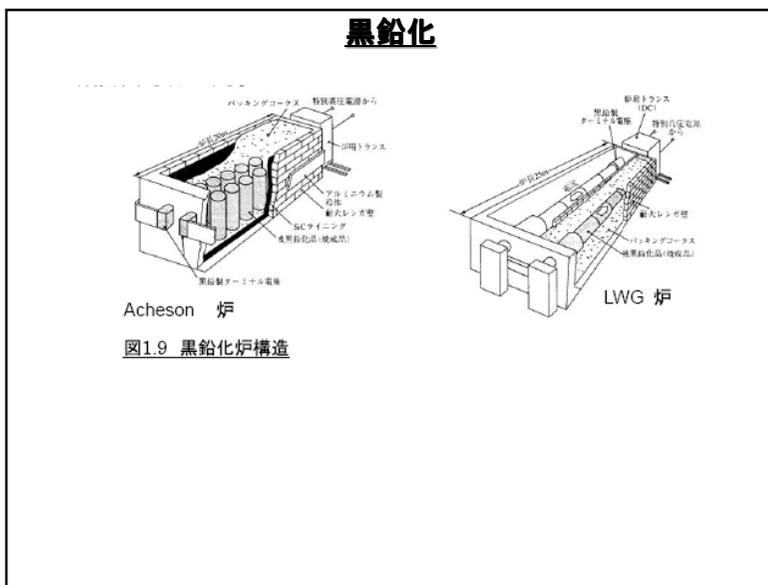
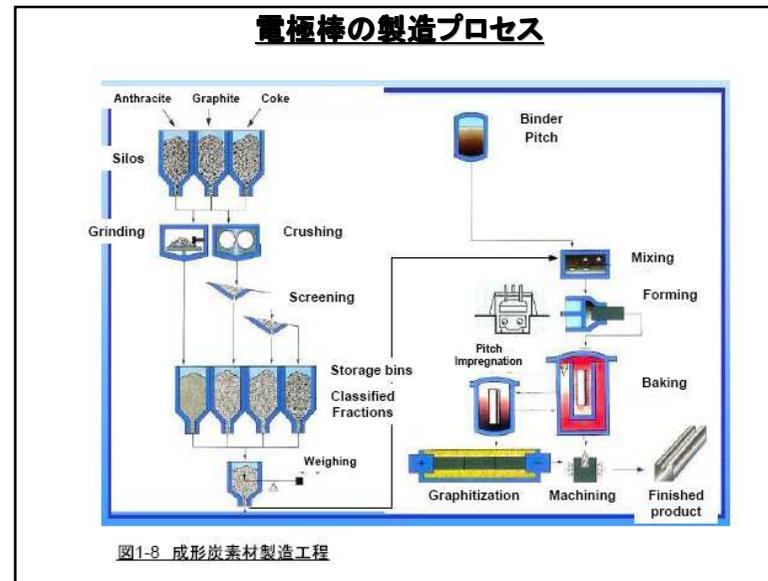
QI のあるままコークス化した
ピッチコークス 組織

図1.6 QIの有無 炭化後の組織写真

QI除去技術

表 1.6 脱 QI 技術

脱 QI 方法	原理	長所	短所
①濾過 (熱、溶剤)	熱、又は溶剤により粘性を低下させ、メッシュにて QI を捕捉	QI のみ除去可能 ピッチ中の重質分を除去しない	大型装置化困難
②遠心分離 (熱、溶剤)	熱、又は溶剤により粘性を低下させ、遠心力により QI を凝縮捕捉	QI のみ除去可能 ピッチ中の重質分を除去しない	大型装置化困難
③順溶剤 沈降分離	相溶性剤と混合後 QI を重力沈降分離		生産性は逆溶剤 法に劣る
④逆溶剤 沈降分離	非相溶性溶剤と混合後 凝縮した QI を重力沈降分離	大量処理に適する	QI 以外の重質分 も除去してしまう



電極棒の消耗

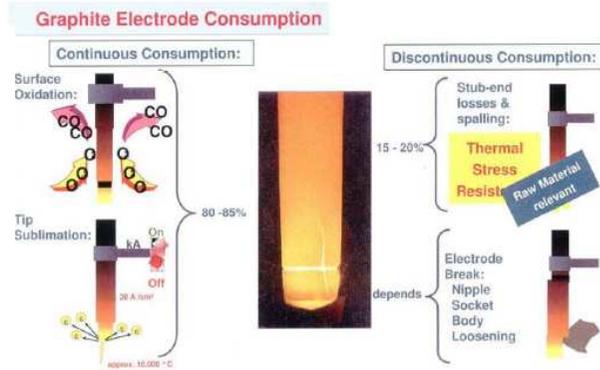


図 1.11 黒鉛電極の電気製鋼炉中での消耗

黒鉛電極の物性

表 1.8 黒鉛電極と各種材料との物性比較

材料	比重	固有抵抗 $\mu\Omega\text{ cm}$	引張り強さ Kg/cm^2	熱膨張率 $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	熱伝導率 $\text{Kcal/mh}^\circ\text{C}$
黒鉛電極	1.7	450	70	1	180
銅	8.9	1.75	2700	17	332
アルミニウム	2.7	2.83	1600	23	196
鋼	7.8	20.6	14300	12	46
タングステン	19.3	5.6		4	140
石英ガラス	2.2			0.5	1.2

アルミ精錬炉構造

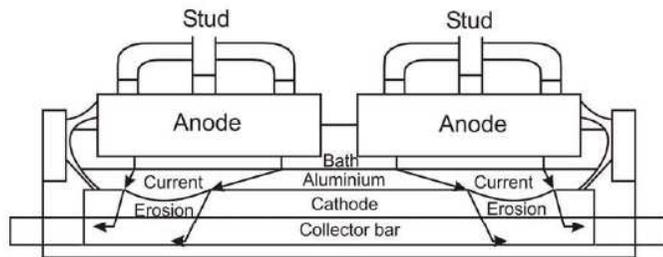


図1.12 アルミ精錬炉構造

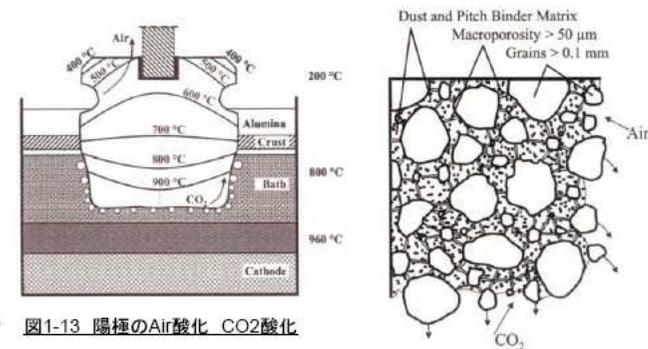
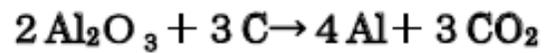
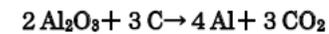


図1-13 陽極のAir酸化 CO2酸化

図1-14 選択酸化モデル



理論消費 3 33kg-C/ton-Al

原料の変化

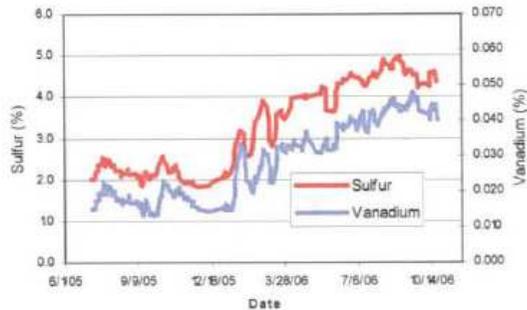


図1.16 米国アノードグレード石油コークス用
カナダ原油の硫黄、バナジウム量推移

電極棒の概要

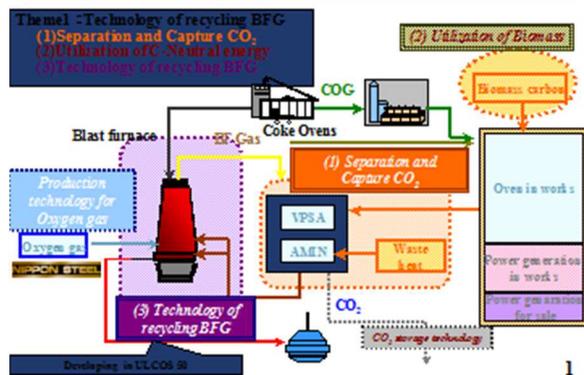
表 1.7 製鋼用黒鉛電極・アルミ精錬用陽極・陰極の概要

製品	原料	製造法	サイズ(例)	機能	消耗形態
製鋼用黒鉛電極	NC BP IP	押出成形 /振動成形 焼成/黒鉛化	円柱 径:0.5-0.8m 長:2.1-2.8m	導電材	酸化、昇華 熱応力破壊 折損 (要低熱膨張係数)
アルミ用陽極	CPC BP	振動成形 焼成のみ	角型 面:0.7×0.6m 長:1.6m	陽極 還元材	電気化学的消耗 CO ₂ 酸化、Air酸化
アルミ用黒鉛化陰極	CPC BP	押出成形 /振動成形 焼成/黒鉛化	角型 面:0.5×0.6m 長:3-3.5m	陰極	Swelling (Na 侵入 による膨潤) Wearing

NC:ニードルコークス CPC:仮焼石油コークス (レギュラーグレード)
BP:バインダーピッチ IP:含浸ピッチ

高炉における今後の省CO2技術

Scenario 1 : Separation and Capture CO₂ from BFG



高炉における今後の省CO2技術

Scenario-2 : Improvement of COG in order to expanding application area

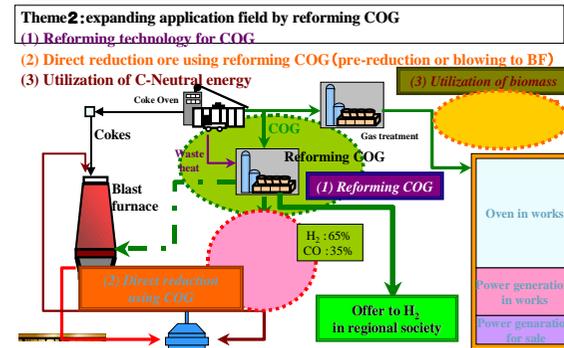


図2-7 環境調和型製鉄プロセス技術開発の概要

高炉スラグの利用技術

表2-1 高炉水砕スラグの特性と用途

特 性	用 途
急冷、微粉砕による強い潜在水硬性	高炉セメント原料 ポルトランドセメント混合材 コンクリート用混和材
軽量・内部摩擦角大	土木用材料(裏込材・覆土材・盛土材・路床材等)
SiO ₂ 溶解少→アルカリ骨材反応小・塩化物無	コンクリート用細骨材
肥料成分(CaO, SiO ₂)	珪酸石灰肥料・土壌改良材

高炉スラグの用途

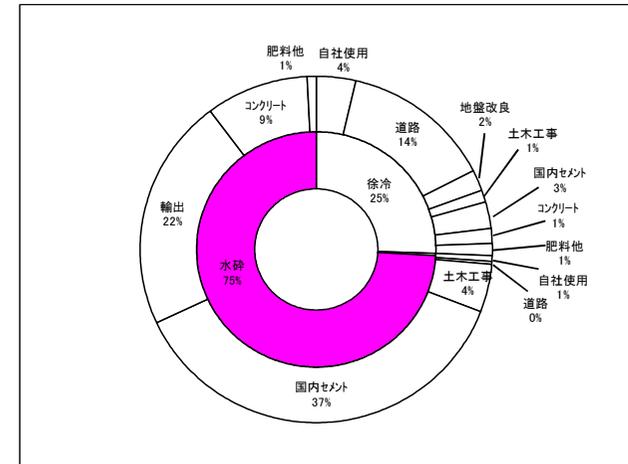


図 2-8 高炉スラグの用途

結論

- 鉄は産業を支えるもっとも重要な材料であり、その使用量は2030年以後まで続けると予測される。
- 鉄は酸化鉄の還元によって生産されており、還元剤としてのコークスは重要。
- 電炉業における電極棒の需要も増加している。
- 低品位炭を用いた高品質のコークス生産は重要である。低エネルギー・CO₂放出によるコークスの生産はさらに重要である。
- コールタールの効用は重要である。
- さらに、低品位になる鉄鉱石・石炭・原油に対する賢明な対応はますます重要になる。
- 今後さらに悪くなるコールタールや重質油に関する対応が要求される。
- この国を支えてきた鉄産業に対するより高い関心が必要な時期である。