

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

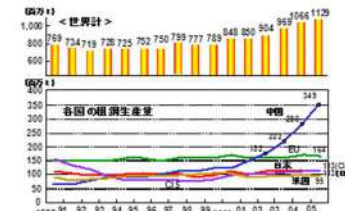


図1-1 世界の粗鋼生産量推移

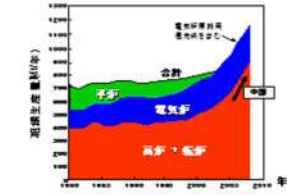


図1-2 プロセス別粗鋼生産量の推移

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

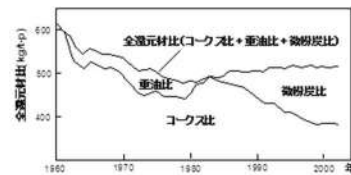


図1-4 鉄鉄1トン当りの炭材使用量

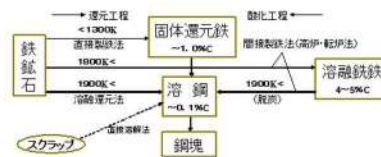


図1-5 鉄鋼製鉄法の温度による分類

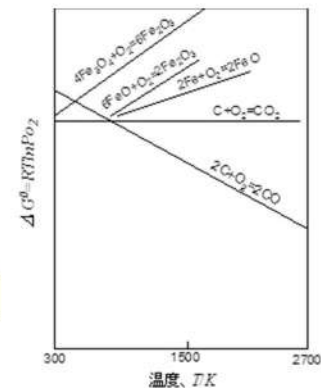
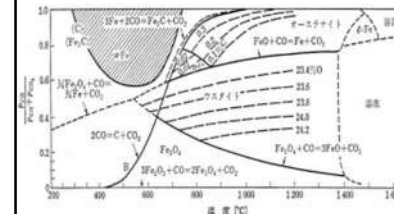
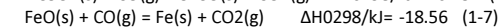
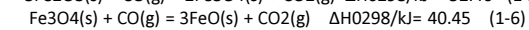
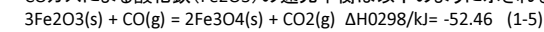


図1-6 酸化物の標準自由エネルギー

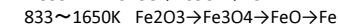
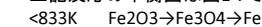
酸化鉄の還元反応



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。

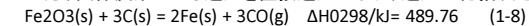


上記反応の平衡図は図1-7で示され、温度範囲により次のように還元が進行する。



(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。



高炉法

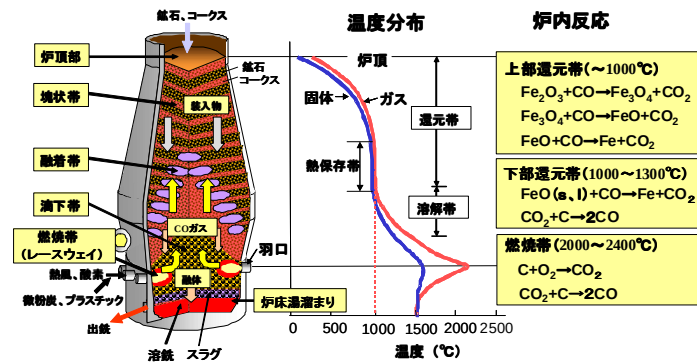
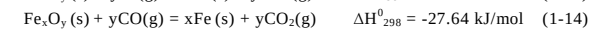
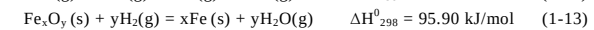
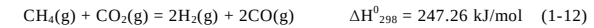
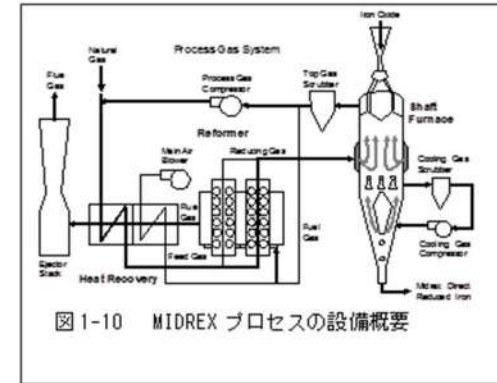


図 1-9 高炉

直接還元法



炭材内装還元法



図 1-11 FASTMET プロセスの設備概要

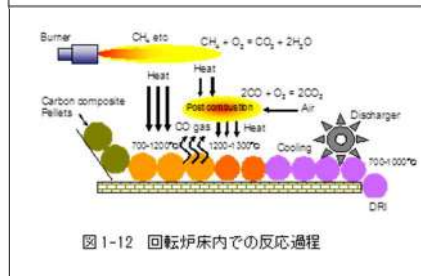


図 1-12 回転炉床内での反応過程

高炉法の概要とコークスの役割

高炉プロセスの概要は以下の通りである。

・鉄鉱石（焼結鉱／ペレット／塊鉱石）とコークスを炉頂から互いに層状に装入する。**一回当たりの装入量は、日産10,000トンを生産する高炉の場合、鉄石は約120～130トン、コークスは約30～40トンである。**

・炉下部の熱風吹き込み口（羽口）から約1200～1250℃の熱風を送風（6,000～8,000Nm³/min）してコークスを燃焼させる。

・燃焼で発生する高温の還元ガス（CO+H₂+N₂）によって鉄鉱石中の酸化鉄を還元・溶解する。

・高炉は徳利型炉腹部、朝顔部、羽口は炉周方

き込まれた熱風

・高炉上部の塊の間に鉄石の塊が落下し、

・炉腹部で昇温、空疎率の低い塊が落下し、

・融着帯は通気部の滴下帯で、溶スラグは炉下部で溶融する。

・原料は粉鉄鉱石を焼き固めた焼結鉱が主体で、他にペレット、塊鉄石がある。原料性状としては被還元性や高温性状が重要な指標となる。

・コークスは羽口で燃焼して発生するCOガスが鉄鉱石の還元材となるが、あわせて昇温のための熱源となる。**更に高炉内の通気・通液性を確保する役目があり、強度の高いコークス製造（冷間強度D_I約85%、熱間強度CSR約68%等）が要望されている。**

炉壁側

炭化室
中心側

胸部、

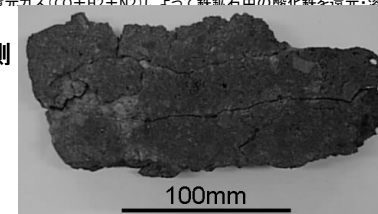
m/s)で吹

下し、そ

こ融着し、

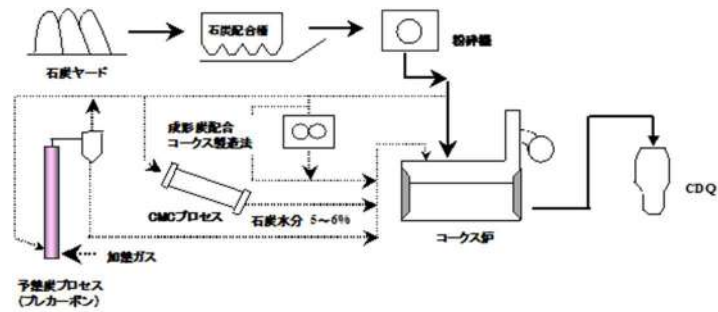
帯より下

溶鉄及び



100mm

コークス製造プロセスの概要



コークス炉

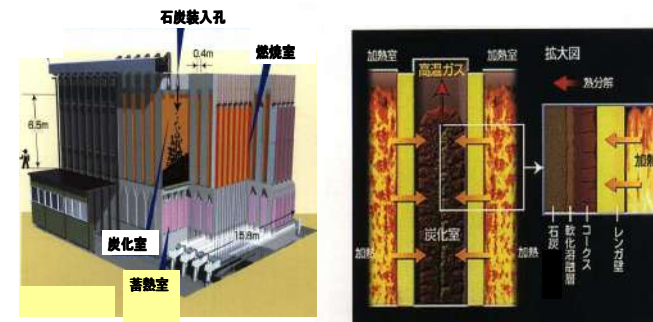


図3-4 コークス炉の概要

図3-5 コークス炉内での石炭の乾留状況

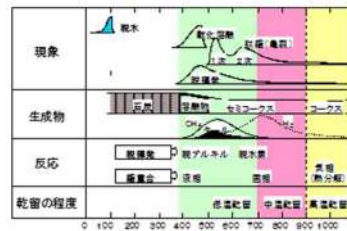


図 3-6 石炭の乾留過程における現象
および各種反応の推移

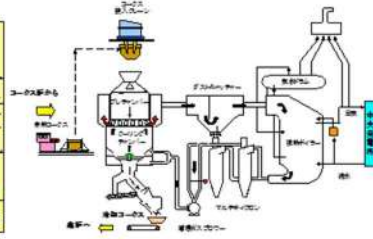


図 3-7 CDQ設備の概要

石炭のコークス化機構

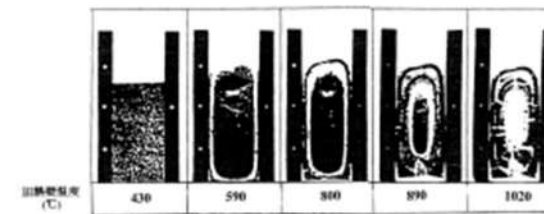


図3-8 X線CT乾留炉による石炭乾留過程の観察結果

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)

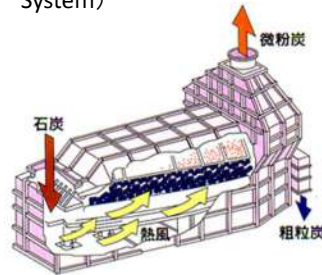


図3-10 流動層乾燥分級設備の概要

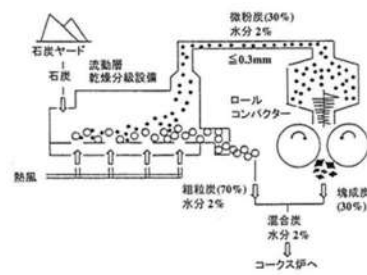


図3-11 DAPSプロセスのフロー

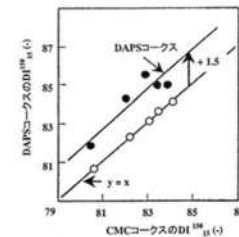


図3-12 DAPSプロセスによるコークス強度向上効果

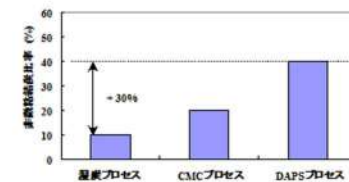


図3-13 コークス強度一定条件下での非微粘結炭比率の比較

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)

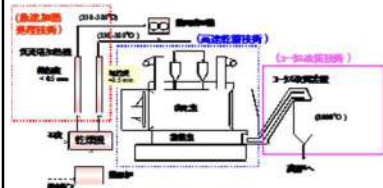


図4-1 SCOPE21コークス製造プロセスの概要

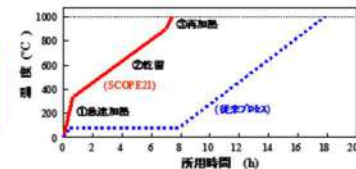


図4-2 SCOPE21と従来プロセスの乾留時間の比較

(1) 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。

(2) 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)。

(3) 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。

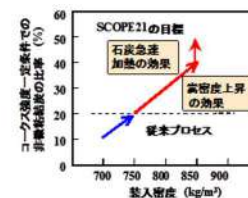


図4-3 SCOPE21のコークス品質向上効果



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

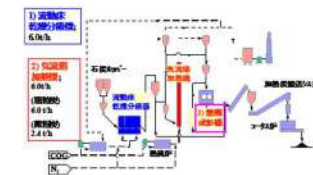


図4-4 パイロットプラントのプロセスフロー

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

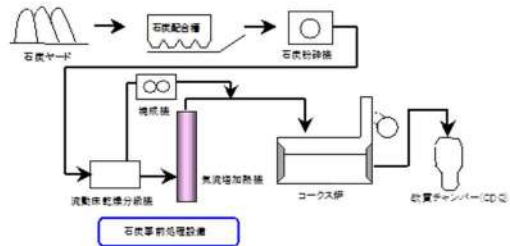
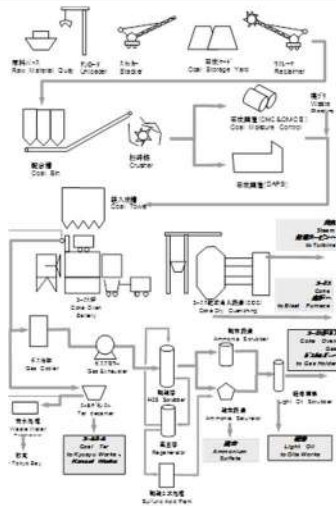


図 4-5 大分第5 コークス炉のプロセスフロー

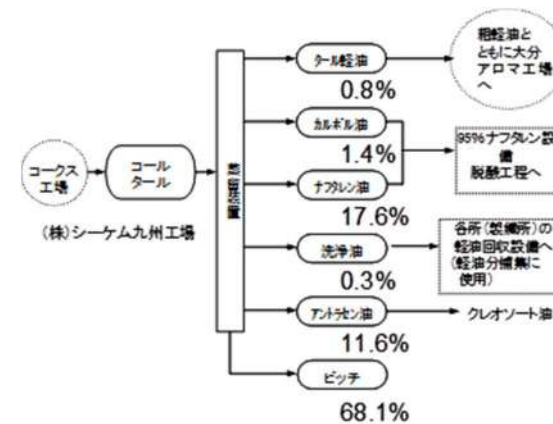
表 1.3 各種炭素材料のマテリアルバランス

鉄鉄1トン生産	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ 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	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$ 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



コールタールの蒸留による分離



ピッチコークスの製造プロセス

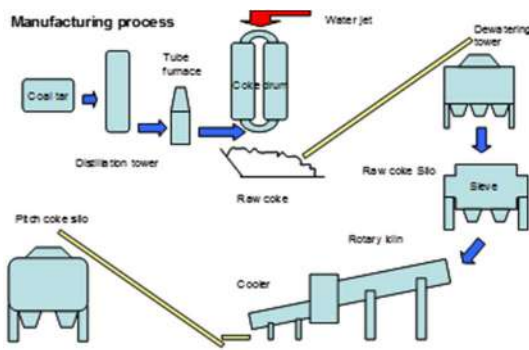


表 1.1 炭素材料及び関連材料の
世界(含日本)及び日本の年間生産/需要規模(千トン/年)

	世界	日本	
鉄鋼 粗鋼	1,330,000	119,000	08 生産
鉄鉄	927,000	86,000	08 生産
電炉鋼	413,000	25,700	08 生産
アルミニウム	39,000		08 需要
①冶金用石炭コークス	545,000	38,000	08 生産
②生石油コークス	107,500	500	08 生産
③炭焼石油コークス	20,900		08 生産
④コールタール	20,100	1,580	08 発生
⑤アルミ用陽極	17,500		08 需要
⑥カーボンブラック	9,532	865	07 生産
⑦バインダーピッチ	5,570	244	08 生産
⑧黒鉛電極	1,200	170	09 生産
⑨ニードルコークス (低熱膨張係数コークス)	900	330	09 能力
⑩活性炭	(800)	71	08 生産
⑪アルミ用黒鉛化陰極	65	30	08 能力
・炭素繊維	54	日系 33	07 能力
・LIB 負極材	20	15	08 生産
・キャパシタ	不明	1-2	
・フラーレン	不明	0,002	06 使用
・複層 CNT	不明	0,06	06 使用
・単層 CNT		0,0001	06 使用

表 1.2 主たる炭素材料の原料と用途

原料	炭素材料	主用途
石炭	①石炭コークス	高炉製鉄
石油系残渣油	②生石油コークス	燃料
石油系残渣油	③炭焼コークス (石油系、ピッチ系)	アルミ用陽極、陰極
コールタールピッチ	④コールタール	バインダーピッチ カーボンブラック原料油
石炭	⑤アルミ用陽極	アルミ精錬
バインダーピッチ	⑥カーボンブラック	タイヤ
炭焼コークス	⑦バインダーピッチ	黒鉛電極 アルミ用陽極、陰極
石油系残渣油	⑧黒鉛電極	電気製鋼
コールタール、クレ油	⑨ニードルコークス (石油系、ピッチ系)	黒鉛電極
コールタール	⑩アルミ用陽極 (黒鉛化陰極)	アルミ精錬

Delayed coker

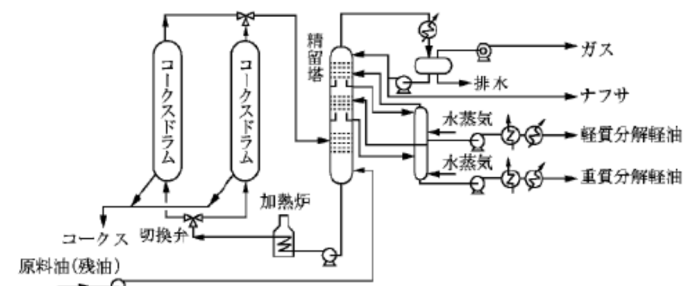


図 1.2 Delayed Coker Process

カーボンサイクル

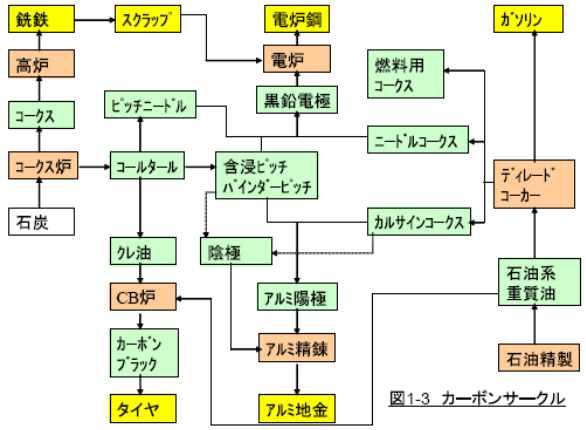


図1-3 カーボンサイクル

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

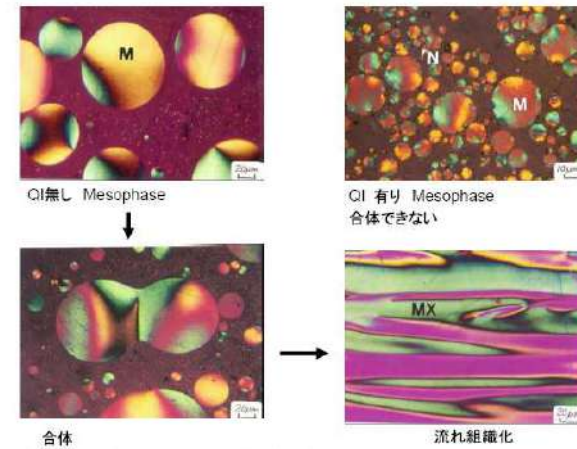
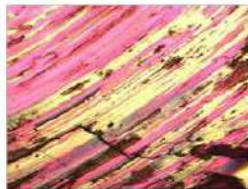
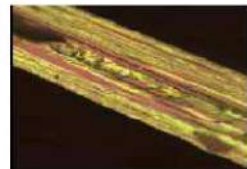


図 1.5 QI 有、無の Mesophase の発生・成長・合体

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



製鋼用黒鉛電極



アルミ用陽極



アルミ用黒鉛化陰

図1.7 各種成形炭素材 (縮尺は異なる)

電極棒の製造プロセス

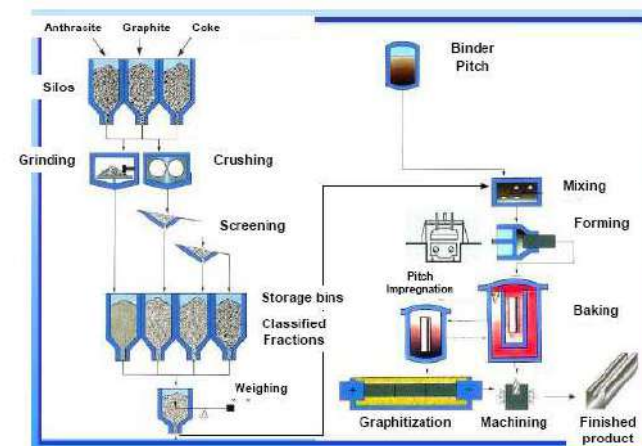
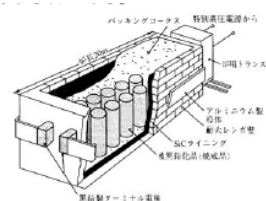
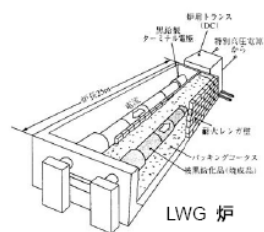


図1-8 成形炭素材製造工程

黒鉛化



Acheson 炉



LWG 炉

図1.9 黒鉛化炉構造

電気製鋼炉

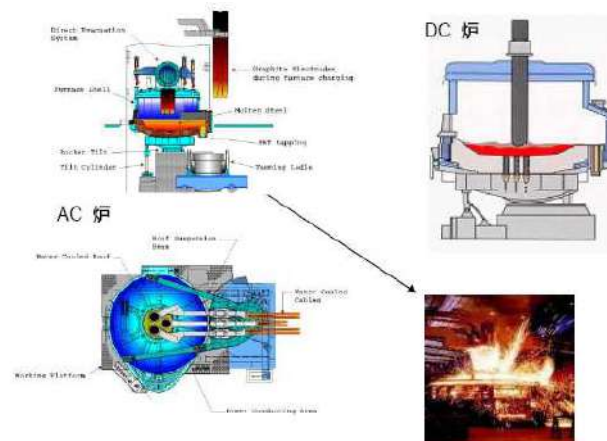


図1.10 電気製鋼炉 AC炉 とDC炉

AC 炉の操作

電極棒の消耗

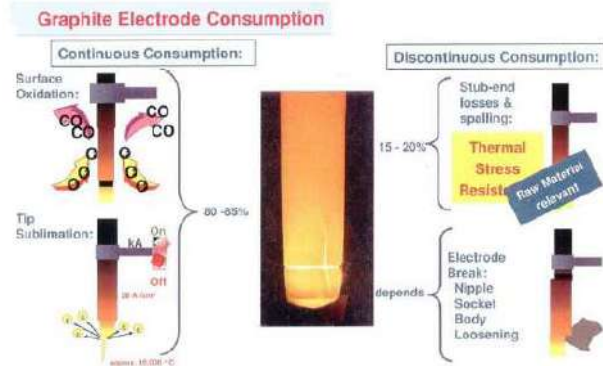


図 1.11 黒鉛電極の電気製鋼炉中での消耗

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

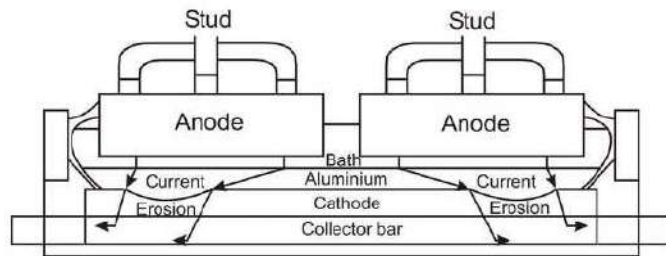


図1.12 アルミ精錬炉構造

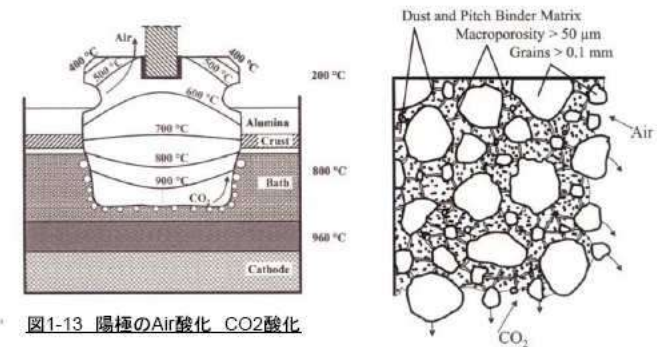
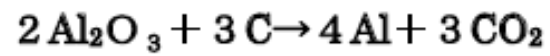
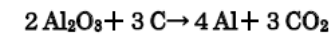


図1-13 陽極のAir酸化 CO2酸化

図1-14 選択酸化モデル



理論消耗 3 33kg-C/ton-Al

原料の変化

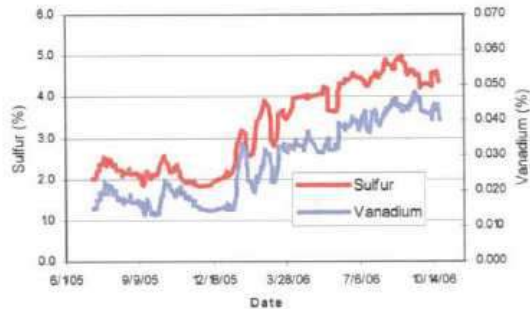


図1.16 米国アノードグレード石油コークス用
カナダ原油の硫黄、バナジウム量推移

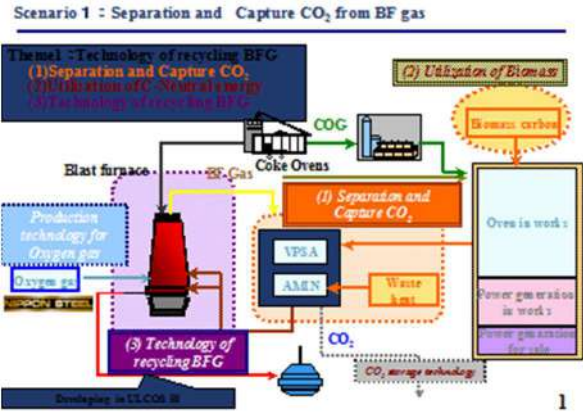
電極棒の概要

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



高炉における今後の省CO₂技術

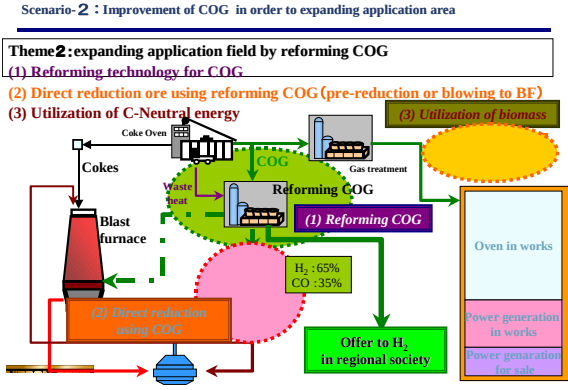


図2-7 環境調和型製鉄プロセス技術開発の概要

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

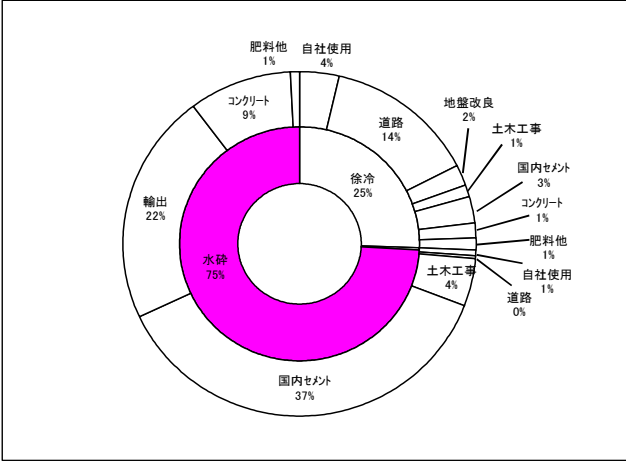


図 2-8 高炉スラグの用途

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。