

論文

乾留過程におけるコークス層の気孔率変化の
推算三浦隆利*・深井 潤*²・松林久雄*²・大谷茂盛*Estimation of Coke Porosity Variation with Temperature during
Carbonization

Takatoshi MIURA, Jun FUKAI, Hisao MATSUBAYASHI and Shigemori OHTANI

Synopsis :

The porosity of a packed bed of coals, which is transformed into coke during carbonization process, is estimated by taking the following phenomena into account : volume change by swelling and shrinking, gas production and weight loss of the coal during carbonization reaction. The porosity is determined by the apparent density of the packed bed of coal and true density of coal. Total amount and production rate of each gas are then determined experimentally for four bituminous coals which are heated at 0.042 and 0.083 K/s from the room temperature to 1 300 K. The porosity is measured by following JIS method for four bituminous coals which are heated at 0.05 K/s from the room temperature to arbitrary temperature above solidification point. The variation of estimated coke porosity with temperature agrees well with the experimental one.

1. 結 言

石炭資源の有効利用ならびに省エネルギーの観点にたちコークス炉の合理的設計および運転を行うために、コークス炉内伝熱機構の解明が急がれている。コークス炉内における伝熱は、石炭あるいはコークスの固体相伝導伝熱、全空隙内気体相の伝導伝熱、対流伝熱および固体-固体間、気体-気体間の各輻射伝熱などが複合し、各項の寄与する割合は全空隙率および温度に大きく依存する。本研究で示す全空隙率とは、軟化熔融温度以下の石炭充填状態においては石炭粒子内細孔および粒子間空隙を含み、固化温度以上においてはコークス内に存在する気孔、き裂および外表面に発生するき裂を含むものである。一方、軟化熔融領域においては、十分に接着していない石炭粒子間の空隙、粒子内あるいは熔融相内に発生する気泡などが含まれる。軟化熔融温度以下における石炭は物理的・化学的变化をほとんど起こさないため、石炭層の伝熱機構は石炭挿入時とほとんど変わらないと考えられる。一方軟化熔融温度以上における伝熱機構はコークス内の気孔率、気孔径分布およびき裂の生成機構に関する十分な研究がなされておらず、いまだ十分解明されていない。わずかに MERRICK¹⁾ および NISHIOKA²⁾ らが気孔率の推算を試みているが、推定値との比較が不十分であつたり、気孔率の温度依存性を考慮していない

など必ずしも満足できるものではない。

コークス内気孔は、コークスの強度や反応性とも密接に関連していることが知られており³⁾⁴⁾、気孔率を推算することは伝熱機構の解明のみならず、コークスの物性に関する研究においても重要な意味を持つと考えられる。そこで本研究ではコークス内の気孔率の乾留時の温度依存性を推算する方法を開発し、その過程で必要となる熱分解時のガス生成速度をも検討し、さらに気孔率の推算結果と実験結果とを比較した。

2. 気孔率の推算方法

実炉で製造されるコークスの気孔率は炉幅方向にかなりの分布をもつ。その原因として、炉内各位置における昇温速度が相当異なつているため石炭の熱分解速度および膨脹率などの諸物性値が変化すること、試料内温度分布が極端に大きいため炉内に圧力分布を生じることなどが挙げられる。当然のことながら実炉コークスの気孔率推算ではそれらの影響を考慮する必要がある。しかし気孔率の推算方法および推算の際に用いる諸物性値の妥当性を基礎的に検討するためには、コークス内の気孔率分布が均一な場合を取り扱つた方がよいと考えられる。そこで本研究では試料内温度分布が比較的小さく、さらに各位置における昇温速度がほぼ等しい場合を考え、気孔率を推算した。この時試料内の気孔率 $P(\theta)$ は温度のみ

昭和 60 年 1 月 24 日受付 (Received Jan. 24, 1985)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

の関数で与えられ、見掛密度 $\rho_{app}(\theta)$ および真密度 $\rho_{true}(\theta)$ を用いれば $P(\theta)$ は(1)式で与えられる。

$$P(\theta) = 1 - \rho_{app}(\theta) / \rho_{true}(\theta) \dots\dots\dots (1)$$

すなわち、石炭層あるいはコークスの ρ_{app} および ρ_{true} の温度依存性を推算することができれば $P(\theta)$ を求めることができる。なお軟化溶融以前の石炭充填状態に対して(1)式で定義される $P(\theta)$ は、石炭粒子間空隙に石炭粒子内細孔を含めた全空隙率となる。

Fig. 1 に気孔率推算の概要を示す。 ρ_{app} および ρ_{true} を推算する際には、石炭の物性値として各生成ガスの全生成量 (V^* , W^*) および生成速度パラメーター (A , E および F), 真膨脹率 (D_{true}), 収縮率 (α), 固化温度 (θ_s), 有効熱伝導度 (λ_{eff}) および総括熱容量 ($(C_p \rho)_{eff}$) を与え、さらに乾留条件として充填時の見掛密度 (ρ_{app}^0) および昇温速度 (B) を与える。本研究では、石炭の各物性値を Table 1 に示すように石炭の諸性質を示す際に広く用いられている元素分析値などの関数で与えることにより、推算の際に必要なパラメーター数を極力少なくした。以下に気孔率推算方法の詳細を述べる。

まず見掛密度 ρ_{app} は、各温度における試料重量と見掛けの試料体積とから(2)式で計算される。

$$\rho_{app}(\theta) = \frac{\text{(各温度における試料重量)}}{\text{(各温度における見掛けの試料体積)}} = \frac{w(\theta)}{v(\theta)} \dots\dots\dots (2)$$

(2)式中の $w(\theta)$ の推算方法としてはメタプラストの概念を取り入れた KREVELIN らの熱分解モデル⁵⁾がある。しかし、後述する ρ_{true} の推算において各熱分解ガスの全生成量および生成速度が必要となるので、本研究では $w(\theta)$ を初期の試料重量から熱分解により発生するガスの重量を差し引くことにより求めた。熱分解ガスが1次の Arrhenius 型の反応速度式に従って発生するものとすれば、ガスの発生速度は(3)式で与えられる。

$$dv_i(\theta)/dt = \sum_j F_{ij} A_{ij} \cdot \exp(-E_{ij}/R\theta) \cdot (1 - v_{ij}(\theta)) \dots\dots\dots (3)$$

ここに i はガスの種類を示し、 j は i 種ガスの j 番目の反応を示す。すなわち同一ガス種に対して複数の反応が関与している場合には各反応を1次反応と考え、生成ガス量は各反応量の総和で与えられる。また v は反応率、 F_{ij} はガス i の全生成量に対して j 番目の反応により生ずる生成量の割合、 A , E はそれぞれ頻度因子および活性化エネルギーである。したがって試料重量は i 種ガスの全生成重量 W^* を用いて(4)式で与えられる。

$$w(\theta) = w^0 - \sum_i W^* v_i \dots\dots\dots (4)$$

次に見掛けの試料体積について述べる。見掛けの試料体積とは、再固化前の温度領域では空隙も含めた石炭充填層の体積であり、再固化後の温度領域では気孔を含めたコークスの体積を表す。一般に乾留過程における石炭層は、軟化溶融温度領域において膨脹し、再固化した後温度の上昇と共に収縮するので、見掛けの試料体積を推算するには石炭層の膨脹および収縮を考慮する必要がある。

石炭の膨脹量の測定法としては、ジラトメーター試験法が最も一般的である。しかし NISHIOKA ら⁶⁾はジラト

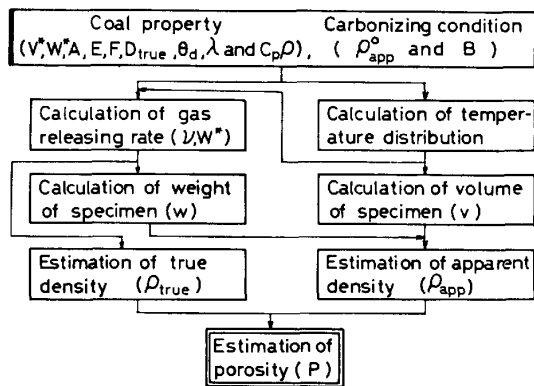


Fig. 1. The construction of the simulation model.

Table 1. Typical analysis item of coal property.

Coal property	Parameter
Released gas volume (V^*)	Content of volatile matter ($V.M.$)
Released gas weight (W^*)	Mean reflection of vitrinite (R_o)
Coefficient of contraction (α)	Weight fraction of carbon (Cwt%)
Effective thermal conductivity (λ_{eff})	Delatation (d)
Effective thermal diffusivity (κ_{eff})	
True dilatation (D_{true})	

メーター試験で得られる膨脹率 d よりも、石炭粒子間空隙および気孔を除いた石炭試料の体積を基準にした真膨脹率 D_{true} の方が石炭充填層の膨脹率の評価に適していることを報告している。本研究ではこの D_{true} を取り入れ、(5)式を用いて計算される膨脹後の見掛体積 v_{θ_s} が初期の見掛体積 v° を超過する場合、試料の見掛体積は v_{θ_s} まで膨脹するとし、超過しない場合、体積は変化しない ($v_{\theta_s} = v^{\circ}$) ものとした。

$$v_{\theta_s} = v^{\circ} \cdot (1 + D_{true}/100) \cdot \rho^{\circ}_{app} / \rho^{\circ}_{true} \dots \dots (5)$$

ここに ρ°_{app} 、 ρ°_{true} はそれぞれ初期の ρ_{app} 、 ρ_{true} を示す。本来ならば、膨脹開始から終了までの体積変化を考慮する必要がある。しかし、ペンシル状の試料を用いるジラトメーター試験結果から充填層の膨脹の温度依存性を推算するのは困難である。本研究では、試料内平均温度が固化温度に達した時に見掛体積が v° から v_{θ_s} へステップ的に変化するとした。

収縮は再固化とほぼ同時に起こるが、その際の体積変化をコークスの線収縮係数 $\alpha(\theta)$ で表せば、 $v(\theta)$ は(6)式で与えられる。

$$v(\theta) = v_{\theta_s} (1 + \int_0^{\theta} \alpha(\theta) d\theta)^3 \dots \dots (6)$$

ここに(6)式中のコークスの線収縮係数には、WANDLESS⁷⁾ が揮発分をパラメーターとして表した $\alpha(\theta)$ の測定結果を用いた。

一方、真密度 ρ_{true} の推算には、FRANKLIN⁸⁾⁹⁾ や KREVELEN¹⁰⁾ が測定した外国炭の原炭と熱処理炭の真密度、および藤井ら¹¹⁾ が測定した日本炭の真密度を水素重量分率 $\omega_H(\theta)$ との関係で整理した。つまり原炭および熱処理炭をとわず試料の ω_H を知ることができれば、 ρ_{true} を求めることが可能となる。本研究ではその関係を次の4次式で近似した。

$$\rho_{true}(\theta) = 1.03 \times 10^{-3} \cdot \omega_H^4(\theta) - 0.0189 \cdot \omega_H^3(\theta) + 0.138 \cdot \omega_H^2(\theta) - 0.532 \cdot \omega_H(\theta) + 2.23 \dots \dots (7)$$

$\omega_H(\theta)$ は、(3)式から全生成ガスの発生量を求めることにより(8)式で計算される。FRANKLIN、KREVELEN および藤井らの測定結果と(7)式から求められる真密度との標準偏差を計算した結果、測定値の95.4%は、計算値の±5%以内にあることがわかり、(7)式は十分な精度を持つと考えられる。

$$\omega_H(\theta) = (\omega_H^{\circ} - 100 \sum_k f_k \cdot W_k) / (1 - \sum_i W_i) \dots \dots (8)$$

ここで ω_H° は原炭の水素重量分率を、 k は全生成ガスのうち分子中に水素原子をもつガスを、また f_k は各ガス分子に含まれる水素の重量分率をそれぞれ示している。

上記の計算を行うにあたって必要となる試料内の温度分布は、非定常熱伝導方程式を差分近似して計算され

る。この計算の際必要となる石炭層およびコークスの λ_{eff} と $(C_p \rho)_{eff}$ は、すでに報告している λ_{eff} ¹²⁾ および κ_{eff} ¹³⁾ ($= \lambda_{eff} / (C_p \rho)_{eff}$) の実験式を用いた。見掛密度 ρ_{app} 、真密度 ρ_{true} および気孔率 P は、試料内温度分布を差分計算する際に分割した各節点領域ごとに計算し、その積分平均値を各温度における推算値とした。

3. 実験装置および方法

本推算モデルでは見掛密度 ρ_{app} および真密度 ρ_{true} の温度依存性を得るために各温度における熱分解ガスの発生量を知る必要がある。CAMPBELL ら¹⁴⁾ は褐炭を試料として各熱分解ガスの発生速度パラメーターを決定しているが、瀝青炭を主原料とする我が国のコークス事情を考えると CAMPBELL らの値を用いるには問題があると考えられる。そこで本研究ではまず瀝青炭を試料として石炭熱分解ガスの生成速度および全生成量の測定を行い、熱分解反応時の各ガス生成量に関する(3)式中のパラメーター (A 、 E および F) を決定した。さらに気孔率推算方法の妥当性を検討するためにコークスを製造し、 ρ_{app} 、 ρ_{true} および P の測定を行った。

3.1 石炭熱分解ガスの生成速度および全生成体積の測定方法

Fig. 2 に H_2O と Tar を除く6種のガス (H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 および C_2H_4) の測定に用いた装置の概略を示す。電気炉④内に100mmの高さまで石炭試料⑤を充填した(850 kg/m³) SUS 製試料容器(内径14

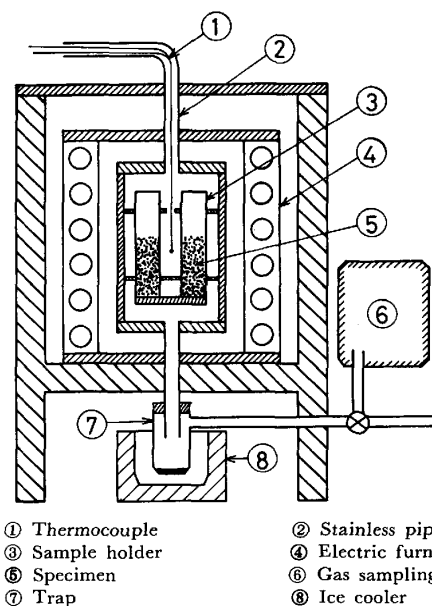


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus (H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 and C_2H_4).

$\phi \times$ 長さ 200 mm) を 4 本設置し、トレーサーとして N_2 を流しながら (約 90 ml/min), 所定の温度まで 0.042 K/s (2.5 K/min) および 0.083 K/s (5 K/min) の昇温速度で加熱した. この時発するガスを約 50 K ごとに採取し, 各温度における各ガスの生成量をガスクロによつて測定した. 本研究では炭素数が 3 以上の炭化水素の発生は少ないため, ガスクロによる測定は行っていない. また大内ら¹⁵⁾, FITZGERALD ら¹⁶⁾ および JÜNTGEN ら¹⁷⁾ の報告によれば, 炭素数が 3 以上のガスの発生重量の合計は初期試料重量の 1% 程度にしかならず, 炭素数が 3 以上の炭化水素を無視しても問題ないと考えられる. なお, 昇温速度および熱物性値が一定なる条件で得られる解析解を用いて推算される試料内の温度差 $\Delta\theta (=b^2 \cdot B/4\kappa, b = \text{試料半径}, B = \text{昇温速度})$ は, 反応開始前で 5 K ($B = 0.042 \text{ K/s}$) ~ 10 K ($B = 0.083 \text{ K/s}$) であり, その後 κ の増加¹³⁾ に伴つて温度差は減少する.

3.2 H₂O と Tar の生成速度および全生成重量の測定方法

H₂O と Tar の生成速度および全生成重量の測定は Fig. 3 に示す装置を用いた. これは Fig. 2 に示した装置では電気炉内および出口付近で H₂O と Tar が凝縮して十分に採取できないためである. 石炭試料を充填 (850 kg/m³) した試料容器 (内径 20 ϕ \times 深さ 80 mm) を電気炉⑥内に設置し, 0.05 K/s (3 K/min) なる昇温速度で所定の温度まで加熱した (最大試料温度差約 13 K). 発生したガスはステンレス製導出管④ (内径 6 ϕ) を通し, さらにアルミ製容器内で H₂O と Tar のみを凝縮させた. 採取した凝縮分の重量を測定した後, ベンゼンで希釈して分離状態にある水溶液のみをメスピペットで取り出しその重量を水の生成重量とした. さらに

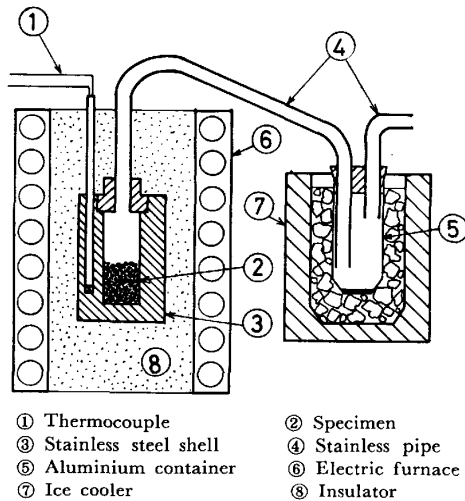


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus (H₂O and Tar).

Tar の生成量は, 全凝縮分の重量から水の重量を差し引くことによつて求めた. なおこの時, 導出管の凝縮物は Tar と考えて, その重量も考慮した.

3.3 見掛密度, 真密度および気孔率の測定

コークスは, 比較的小さな試料容器を用いてき裂が生成しないような条件下で製造し, 得られたコークスの見掛密度 ρ_{app} , 真密度 ρ_{true} および気孔率 P を測定した. 測定条件は次に示すとおりである. まず粒径が 10 mesh 以下の石炭をステンレススチール製の円筒型容器 (内径 36 \times 長さ 190 mm) に充填 (800 kg/m³) し, 試料容器を電気炉で毎分 3 K の昇温速度で加熱する (最大試料温度差約 40 K). 目的温度に達した後, 反応をすみやかに終了させるために試料容器を電気炉内からひき出し, 室温で冷却した. なお得られたコークスの ρ_{app} および ρ_{true} の測定は JIS K 2151 に従つた.

4. 石炭熱分解ガスの全生成量と生成速度パラメーター

H₂O と Tar を除く 6 種のガス (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ および C₂H₄) の生成速度および全生成体積は, 石炭化度の異なる Peak Down (揮発分 $V. M. = 20.7$), Goonyella ($V. M. = 25.0$), Moura ($V. M. = 28.7$) および Daiyon ($V. M. = 38.5$) の 4 炭種を用いて測定した. また H₂O と Tar の全生成重量の測定は同 4 炭種を含む 12 炭種について行い, 生成速度は H₂O と Tar の生成重量の多い Sufco 炭 ($V. M. = 41.4$) を用いて測定した.

Fig. 4 および 5 に 6 種のガスの生成速度の測定結果の一例として昇温速度 0.083 K/s なる条件で測定した Moura 炭の結果を, また Fig. 6 に Sufco 炭の H₂O と Tar の生成速度の測定結果をプロットで示す. 各昇温速度で測定した各ガスの生成速度を (3) 式にあてはめ

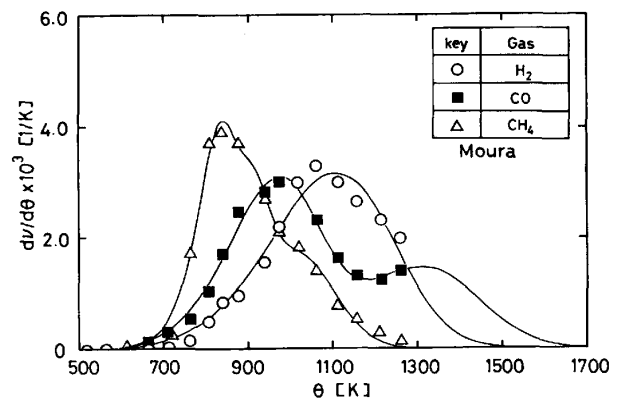


Fig. 4. Variations of the gas releasing rate with temperature (H₂, CO and CH₄).

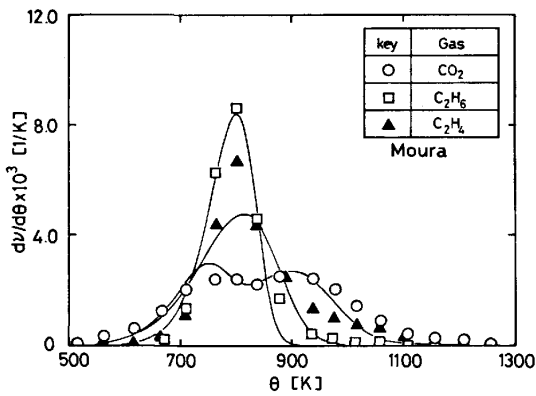


Fig. 5. Variations of the gas releasing rate with temperature (CO₂, C₂H₆ and C₂H₄).

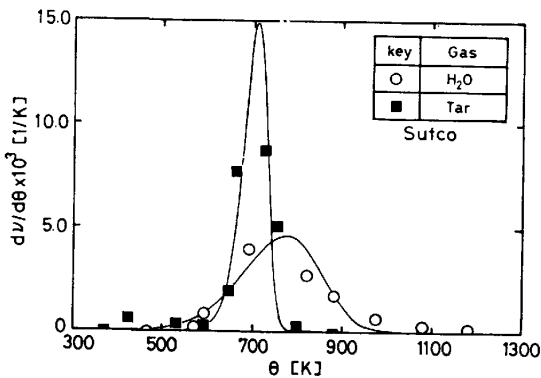


Fig. 6. Variations of the gas releasing rate with temperature (H₂O and Tar).

ることによつて、A、E および F の反応パラメーターを推算した。すなわち、測定値を \dot{v}_{exp} 、計算値を $\dot{v}_{cal}(\theta; A, E, F)$ とおけば(9)式を最小とするような A、E および F を非線形最小二乗法を用いて決定できる¹⁸⁾。

$$S = \sum \{ \dot{v}_{exp} - \dot{v}_{cal}(\theta; A, E, F) \}^2 \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 $\dot{v} = dv/d\theta$ であり、 \dot{v}_{cal} は(3)式に一定昇温 ($\theta = B \cdot t$) なる条件を代入すれば(10)式で与えられる。

$$\dot{v}_{cal} = dv_i(\theta)/d\theta = (1/B) \sum F_{ij} A_{ij} \exp(-E_{ij}/R \cdot \theta) \cdot (1 - \dot{v}_{ij}(\theta)) \dots\dots\dots (10)$$

推算には、 ν の定義からもわかるように全生成量 V^* あるいは W^* を与えなければならない。しかし、H₂ および CO については本実験装置で一定速度 (0.083 K/s) の昇温が可能な最高温度 (1300 K) に到達しても反応が終了しないため、それらの全生成量をあらかじめ与えることはできない。そこで H₂ および CO については全生成量 V^* も他のパラメーターと同時に非線形最小二乗法を用いて推算した。また同一ガス種の生成に関与する反応数は CAMPBELL ら¹⁴⁾ の報告を参考にして、CO と CO₂ については 2 種、CH₄ については 3 種とした。上記に従い、各石炭ごとの各ガスに関して A、E および F を求めたが、精度良く決定できなかつた。これは、測

Table 2. Estimated values of parameters (F, A and E).

gas	F _{ij} [-]	A _{ij} [1/min]	E _{ij} [kcal/mol]
H ₂	1.000	4.29 × 10 ⁰	12.6
CO	0.500	1.30 × 10 ²	16.3
	0.500	3.30 × 10 ²	24.8
CO ₂	0.315	6.39 × 10 ⁶	23.9
	0.685	3.10 × 10 ²	16.6
CH ₄	0.265	1.02 × 10 ⁷	30.0
	0.271	3.27 × 10 ⁶	27.7
	0.464	6.87 × 10 ¹	14.8
C ₂ H ₆	1.000	3.07 × 10 ⁷	31.3
C ₂ H ₄	1.000	1.52 × 10 ²	14.2
H ₂ O	1.000	1.00 × 10 ²	12.4
Tar	1.000	7.00 × 10 ¹⁰	38.3

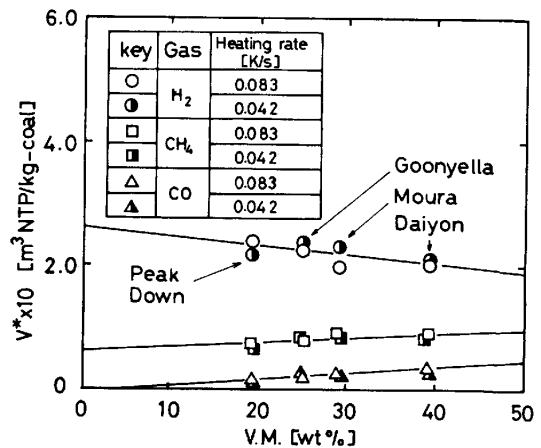


Fig. 7. Variations of the released gas volume with volatile matter (H₂, CO and CH₄).

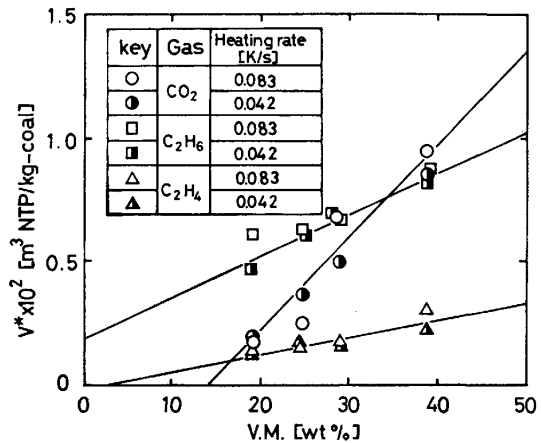


Fig. 8. Variations of the released gas volume with volatile matter (CO₂, C₂H₆ and C₂H₄).

定数の少なさと A および E の非線形性が大きいため、非線形最小二乗法の収束性が悪化したことに原因がある。そこで各ガスのパラメーター値を 4 炭種の平均値として与えた。その結果を Table 2 に示した。Table 2 のパラメーター値を(3)式に代入して生成速度を計算した結果を Fig. 4, 5 および 6 に実線で示す。計算結果から H₂ は約 1500 K まで、CO は約 1700 K まで反応

が続くという結果を得た。また複数の反応を考えたCO, CO₂ および CH₄ も含めて計算結果は測定結果によく合っており、Table 2 に示した各パラメーター値は十分妥当であると考えられる。

Fig. 7 および 8 に 6 種のガスの全生成体積 V* と揮発分 V. M. の関係をプロットで示す。なお H₂ および CO の V* は上述したごとく各反応パラメーターと同様に推算した値である。いずれのガス種においても 0.042 と 0.083 K/s 程度の昇温速度の違いでは全生成量に顕著な差は見られず、H₂ の生成量は V. M. と共に減少する傾向を、またその他のガスは逆の傾向を示していることがわかる。Fig. 9 に H₂O および Tar の全生成重量 W* と V. M. の関係をプロットで示す。H₂O と

Tar は測定量が少なかつたため多少のばらつきを示すが、いずれも V. M. と共に増加する傾向が見られる。以上のように各生成ガス量は V. M. と良好な相関関係にあるので、V* および W* を V. M. の一次関数で与えた。Table 3 に V. M. と各ガス全生成量の相関式を示す。なお Fig. 7, 8 および 9 における直線がその相関式を示す。

5. 見掛密度、真密度および気孔率の測定結果と推算結果

コークスを製造する際に用いた 4 炭種の主な分析値を Table 4 に示す。表中 D_{true} はジラトメーター試験により得られた膨脹率を用いて換算されるが、その際必要となる試験時の試料重量は一般には報告されていない。そこで NISHIOKA ら⁶⁾が 5 炭種に対してジラトメーター試験を行った際に示している条件の中で最大と最小の試料重量を用いて各炭種に対する D_{true} を求めた。したがって、(5)式から計算される v_{gs}/v° 値も幅を有する。この中で Moura 炭および Daiyon 炭の v_{gs}/v° は 1 以下 (ρ_{app}=800 kg/m³) であり、推算の際には膨脹を考慮する必要はないことがわかる。

Figs. 10, 11 および 12 に 4 炭種の見掛密度 ρ_{app}, 真密度 ρ_{true} および気孔率 P の測定結果をプロット点で、また推算結果を実線あるいはハッチングで示す。な

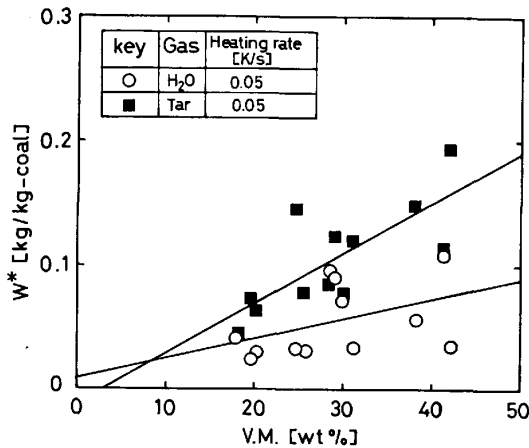


Fig. 9. Variations of the released gas weight with volatile matter (H₂O and Tar).

Table 3. Regression analysis between volatile matter and total volume or weight of releasing gas.

gas	a	b
i)		
H ₂	-1.37 × 10 ⁻³	2.57 × 10 ⁻¹
CO	1.06 × 10 ⁻³	-5.78 × 10 ⁻³
CO ₂	3.90 × 10 ⁻⁴	-5.91 × 10 ⁻³
CH ₄	7.11 × 10 ⁻⁴	6.00 × 10 ⁻²
C ₂ H ₆	1.68 × 10 ⁻⁴	1.83 × 10 ⁻³
C ₂ H ₄	7.05 × 10 ⁻⁵	-1.69 × 10 ⁻⁴
ii)		
H ₂ O	1.60 × 10 ⁻³	8.02 × 10 ⁻³
Tar	4.01 × 10 ⁻³	-1.11 × 10 ⁻²

i) V* = a · (V.M.) + b [m³NTP/kg-coal]
 ii) W* = a · (V.M.) + b [kg/kg-coal]

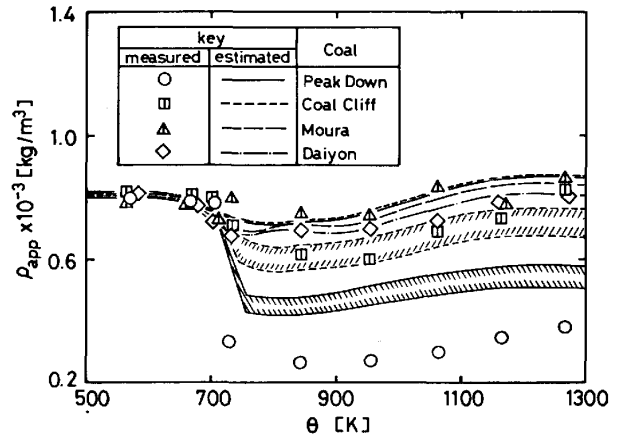


Fig. 10. Variations of the apparent density of coke with temperature.

Table 4. Analysis of coals.

	Ultimate analysis				Proximate analysis		Dilatometer analysis					
	R _o [%]	C [wt%, d. a. f.]	H	O	F.C. [wt%, dry base]	V.M.	θ _f [K]	θ _d [K]	θ _s [K]	d [%]	D _{true} [%]	v _{gs} /v° [-]
Peak Down	1.28	90.9	4.4	1.9	70.6	20.7	664	702	754	82	149-184	1.51-1.72
Coal Cliff	1.17	89.7	4.5	3.9	70.6	20.4	655	710	748	36	97-125	1.13-1.29
Moura	0.89	86.4	4.9	6.6	63.6	28.7	662	706	736	5	53-74	0.87-0.99
Daiyon	0.70	83.7	5.8	7.8	53.0	38.5	627	694	716	-2	40-60	0.81-0.93

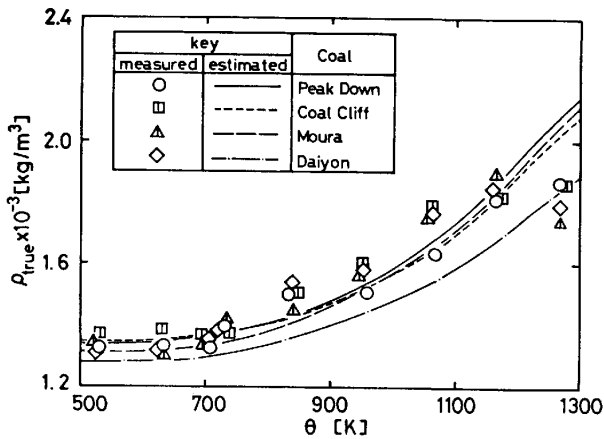


Fig. 11. Variations of the true density of coke with temperature.

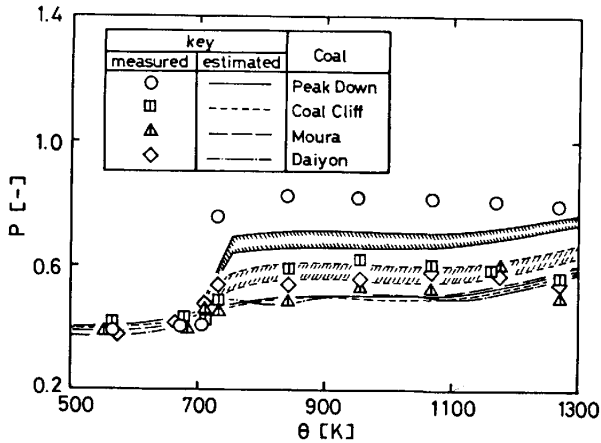


Fig. 12. Variations of the porosity of coke with temperature.

お Coal Cliff 炭および Peak Down 炭の 600~650 K 以上における実線は膨脹しない場合の推算結果、ハッチングは膨脹の影響を考慮した場合の推算結果であり、上記の理由により約 10% の幅を持つている。また軟化熔融する以前の石炭粒子状態における ρ_{app} は加熱後の試料重量を試料容器体積で割ることにより求めたものである。

Fig. 10 に示す見掛密度 ρ_{app} の測定結果は、いずれの石炭についても約 700 K から減少する傾向にある。これは熱分解ガスの急激な発生に伴い石炭重量が減少するためである。特に、Coal Cliff 炭および Peak Down 炭はこの温度領域で膨脹が起こるため、 ρ_{app} の減少が他の 2 炭種より顕著である。 ρ_{app} はその後ゆるやかに増加しているが、これは 720~780 K から始まる収縮に起因している。一方、推算値も約 700 K から減少の傾向が見られる。特に Coal Cliff 炭および Peak Down 炭においては膨脹を考慮することにより著しい減少を示し、Coal Cliff 炭では ρ_{app} の測定値の急激な減少にも

推算結果はよく追従している。また、その後の ρ_{app} のゆるやかな増加に対しても推算値は測定値と良好に一致しているといえる。一方、膨脹率の大きな Peak Down 炭においては推算値の方が測定値より多少大きい。両者とも膨脹後の傾向は同様である。本推算におけるガスの全生成量、活性化エネルギー、頻度因子あるいは収縮係数の値が不適當であれば、膨脹後の ρ_{app} の傾向にも相違が見られるはずである。したがって、推算値と測定値の差は軟化熔融領域における膨脹量および膨脹モデルの不十分さに原因していると思われる。特に膨脹量は、粒度および充填密度などにより変化することが知られており⁶⁾、本実験条件がジラトメーター試験時の条件と異なっていることが誤差の原因の一つとして挙げられる。

Fig. 11 に示す真密度 ρ_{true} の測定値は各炭種とも 600~700 K までにはほとんど変化せず、以後温度の上昇と共にしだいに増加してゆく。4 炭種とも 1200 K 以下で炭種による違いはほとんど見られなかつた。しかし 1200 K を越えると Peak Down 炭および Coal Cliff 炭では減少する傾向を示す。このような ρ_{true} の減少は FRANKLIN⁹⁾ によつても確認されている。この理由は、温度の上昇とともにコークスを形成する多環縮合体の結合が進行することにより細孔径が小さくなり、さらには水の分子より小さな He でさえも入り得ないようになる閉気孔が形成されるためである。また水と同様に分子の大きいメタノールを使用して ρ_{true} を測定した場合、石炭化度の高い石炭ほど ρ_{true} の極大値が高温側にずれることが報告されている¹⁰⁾。本研究の 4 炭種の結果にもこうした傾向が表れており、4 炭種中比較的の低い Moura 炭および Daiyon 炭では 1200 K 付近に極大を持ち、石炭化度の比較的高い Peak Down 炭および Coal Cliff 炭では 1300 K 以上に極大を持つことが予測される。

ρ_{true} の推算結果は Daiyon 炭が若干低く推算されているものの、他の 3 炭種では 1200 K 以下で測定値とよく一致している。しかし 1200 K 以上における推算結果は温度とともにさらに増加しており、測定値とは異なる傾向を示している。しかし細孔の中でも開気孔あるいは閉気孔の区別およびその孔径、長さ分布も明白ではなく、本研究のような単純なモデルでは厳密な推算は困難である。また、Daiyon 炭の ρ_{true} の推算誤差は 700 K 以下では余り見られないがそれ以上の温度では次第に増加している。 ρ_{true} の推算に影響する因子は水素原子を含むガスの生成量および水素含有量と ρ_{true} の相関式である。ガスの全生成量は実測値にもとづいて作成した相関式を用いているので誤差の原因とは考え難く、Daiyon

炭に対して水素含有量と ρ_{true} との相関式が不適當であつたことが推算誤差の主な原因であると推察される。

Fig. 12 に気孔率 P の結果を示す。推算結果は約 700 K から急増し、以後温度の上昇と共にゆるやかに増加してゆく。見掛密度 ρ_{app} および真密度 ρ_{true} 共に推算結果と測定結果の傾向が一致している。また Peak Down 炭でも変化の傾向は良好な一致を示すが、 ρ_{app} の推算結果が測定結果より多少大きいために P の推算結果は測定結果よりやや低い値をとつている。この誤差は上述のように石炭層の膨脹量がジラトメーター試験時よりも大きくなつたためであると思われるが、石炭膨脹のモデルとともに今後検討する必要がある。しかし、膨脹量の大きな石炭についても本モデルを用いれば 10~15% の誤差で気孔率を推算できることがわかる。

6. 結 言

以上本研究では乾留過程における気孔率の推算と測定を行つた。石炭化度の違いによる熱分解ガス生成量の相違さらには膨脹量および収縮量の変化などを石炭分析値と相関づけて推算し、 ρ_{app} , ρ_{true} および P を求めた。 ρ_{app} の推算値は膨脹量の大きな石炭を除けば測定値と良好に一致した。 ρ_{true} については、わずかに推算誤差を有する炭種も見られたがほぼ満足な結果を得ることができた。 ρ_{app} と ρ_{true} とから求められる P の推算値は膨脹量の小さな石炭については測定値と良好に一致し、膨脹量の大きな石炭についても 10~15% の誤差で測定値と一致した。今後本モデルの推算精度を高めるため膨脹量の推算方法も含めてモデルを再検討し、さらに熱分解ガスの生成量および生成速度などに関するデータの集積をはかることが望まれる。

本研究の研究費の一部は日本鉄鋼協会「石炭のコークス化特性部会」の援助によつていることを付記し謝意を表す。

記 号

A : 頻度因子	[1/min]
B : 昇温速度	[K/s]
b : 試料半径	[m]
$C_p \rho$: 熱容量	[J/m ³ ·K]
D_{true} : 真膨脹率	[%]
d : 膨脹率	[%]
E : 活性化エネルギー	[J/mol]
F : 発生ガス体積分率	[-]
$F.C.$: 固定炭素量	[wt%]
f : 熱分解ガス中の水素重量分率	[-]
P : 気孔率	[-]
R : ガス定数	[J/mol·K]
R_0 : ビトリニットの平均反射率	[-]
t : 時間	[s]
V : 生成体積	[m ³ NTP/kg-coal]

$V.M.$: 揮発分	[wt%]
v : 試料の見掛体積	[m ³]
v_{θ} : 膨脹後の試料の見掛体積	[m ³]
W : 生成重量	[kg/kg-coal]
w : 試料重量	[kg]
α : 線収縮係数	[1/K]
θ : 温度	[K]
κ : 熱拡散率	[m ² /s]
λ : 熱伝導度	[W/m·K]
ν : 反応率 (= V/V^* or W/W^*)	[-]
ρ : 密度	[kg/m ³]
w_H : 水素重量分率	[wt%]
(添字)	

\circ : 初期	$*$: 全量
app : 見掛	cal : 計算値
d : 膨脹	eff : 有効
exp : 測定値	f : 軟化
s : 固化	$true$: 真

文 献

- 1) D. MERRICK: Fuel, 62 (1983), p. 547
- 2) K. NISHIOKA and S. YOSHIDA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 387
- 3) 八嶋三朗: 第2回石炭のコークス化物性部会報告書 (1983)
- 4) 藤田英夫, 聖山光政, 西田清二: 燃料協会誌, 61 (1982), p. 109
- 5) H. A. G. CHERMIN and D. W. van KREVELEN: Fuel, 36 (1957), p. 85
- 6) K. NISHIOKA and S. YOSHIDA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 381
- 7) A. M. WANDLESS: J. Inst. Fuel, 44 (1971), p. 531
- 8) R. E. FRANKLIN: Trans. Farad. Soc., 45 (1949), p. 274
- 9) R. E. FRANKLIN: Trans. Farad. Soc., 45 (1949), p. 668
- 10) D. W. van KREVELEN: Coal (1961), p. 323 [Elsevier Publishing Company]
- 11) 藤井修治, 新畑俊治: 燃料協会誌, 45 (1966), p. 868
- 12) 深井 潤, 三浦隆利, 大谷茂盛: 化学工学協会秋田大会研究発表講演要旨集 (1984), p. 11
- 13) 三浦隆利, 深井 潤, 大谷茂盛: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 336
- 14) J. H. CAMPBELL and D. R. STEPHENS: ACS, Prep. Div. Fuel Chem., 21 (1976), p. 94
- 15) 大内公耳, 本田英昌: 燃料協会誌, 45 (1961), p. 845
- 16) D. FITZGERALD and D. W. van KREVELEN: Fuel, 38 (1959), p. 17
- 17) H. JÜNTGEN and K. H. van HECK: Fuel Processing Technology, 2 (1979), p. 261
- 18) 中川 徹, 小柳義夫: 最小二乗法による実験データ解析 (1983), p. 95 [東京大学出版会]
- 19) 本田英昌, 大内公耳, 広瀬保男: 日本化学雑誌, 76 (1955), p. 148