

## 石炭乾留時の熱分解ガス及び水蒸気の流動解析 論文

埜上 洋\*・中島 宏幸\*<sup>2</sup>・三浦 隆利\*<sup>3</sup>

## Analyses of Pyrolytic Gas and Steam Flow during Carbonization

Hiroshi NOGAMI, Hiroyuki NAKASHIMA and Takatoshi MIURA

## Synopsis :

The outflow rates of pyrolytic gas are measured in a small-sized coke oven which is heated from only one side. The pyrolytic gas flows out only from the heated side until the heated wall temperature reaches 1000 K, the flow-out direction of the pyrolytic gas then switches over, and most of the pyrolytic gas flows out from the insulated side.

A one-dimensional mathematical model is developed to estimate the pyrolytic gas behavior including the conservation equations of mass and energy and the releasing rates of pyrolytic gases. The flow patterns of pyrolytic gas from the heated and the insulated sides and the temperature distribution in the coke oven are well estimated comparing with the experimental ones. The total coking period is estimated being longer than the case without the gas flow since the pyrolytic gas flow having a lower temperature decreases the heat transfer rate at the heated side. Furthermore, in case of wet coals containing 10% moisture, the coking time is lengthened by about 3% than that of dry coal because the heat is consumed as the latent heat of evaporation on the higher temperature side in the boiling zone.

**Key words :** coke ; coal ; coking period ; mathematical model ; pyrolytic gas flow ; steam flow ; carbonization.

## 1. 緒 言

コークス炉操業における近年の技術課題としてコークス品質の向上及びその安定化, 乾留効率や副産物回収効率の向上などが挙げられる。中でも石炭の乾留過程で発生する副産物の熱分解ガスは, 水素, パラフィン類, エチレン, タールなどエネルギー源, 工業原料として有用な成分を含む。そこで, これらを製鉄所内のエネルギー源, 発電用燃料あるいは化学工業の原料として有効に使用することによりコークス炉操業の最適化を図る試みがなされてきた。コークス炉内に充填された石炭粒子は周囲からの加熱により充填層状態から軟化熔融状態を経て多孔質物質へと変化するため, 炉内の Permeability (充填層中あるいは多孔質物質中の流体の流通能) は大きく変化し, 炉内で発生した熱分解ガスの流動状態は非常に複雑なものとなる。同時にこの熱分解ガスの流動により炉内伝熱特性も左右される。熱分解ガス中の有用成分の効率的な回収あるいは乾留時間の短縮などコークス炉操

業の最適化を図るためには, 乾留過程における石炭層内の熱分解ガスの挙動を定量的に把握する必要がある。

一方, 乾留速度を高める方法としては, 装入炭を炉外で事前処理する調湿炭装入法や予熱炭装入法が知られているが, 調整作業を炉装入直前に行うため大容量の乾燥機, 予熱機が必要となり, また酸化や発塵等の問題も生じる。このため新たな方法として通気性の悪い軟化層に囲まれた未乾留部分で発生する水蒸気を有効に抽気する方法 (STEX 法<sup>1)</sup>) が提案された。この STEX 法の効果や抽気孔の設計条件の検討, さらに既存コークス炉の熱効率の検討を行うには, 水蒸気流れ挙動やその影響を明らかにする必要がある。

近年ではコークス炉内の伝熱解析を行うための基礎的研究として, 乾留過程における石炭層の熱物性値や熱分解ガスの発生挙動の測定<sup>2)3)</sup>が行われ, コークス炉内の伝熱解析<sup>4)5)</sup>, 水蒸気流れに関する研究<sup>6)7)</sup>も報告されるようになっている。

そこで本研究では熱分解ガスの効率的な捕集法や乾留

平成 3 年 11 月 8 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 8, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* 東北大学大学院 (現: 東北大学素材工学研究所) 工博 (Graduate School, Tohoku University, Now Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

\*<sup>2</sup> 東北大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Tohoku University, Now Kawasaki Steel Corporation)

\*<sup>3</sup> 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

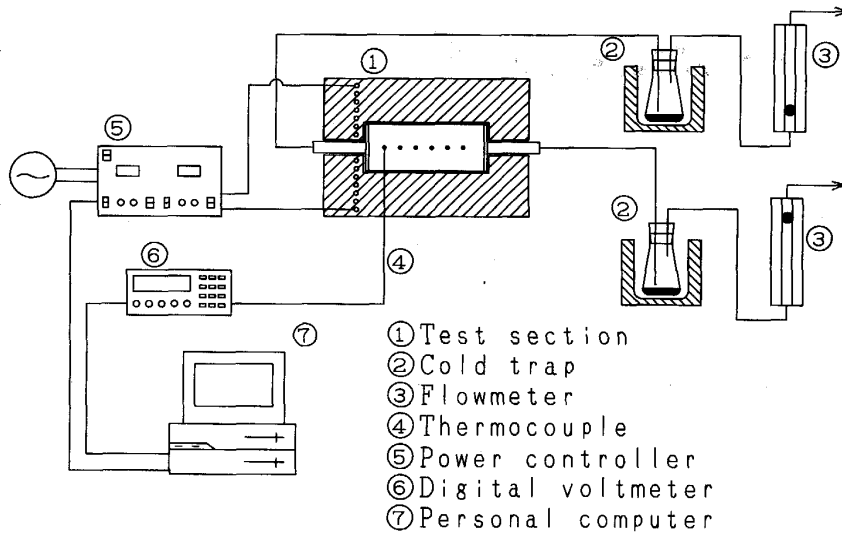


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

効率を高める方法を探索するための基礎として、1) 乾留過程において発生する熱分解ガスの流出量を測定し、2) 乾留過程における石炭層内の熱分解ガスの流動解析を行い、さらに3) 熱分解ガス及び4) 水蒸気流れ挙動が炉内の熱移動に及ぼす影響の検討を行った。

## 2. 乾留過程における石炭の熱分解ガス流出量の測定

### 2.1 実験装置および方法

石炭の乾留過程において発生する熱分解ガス流出量測定の実験装置の試料容器部分の概略図を Fig. 1 に、その詳細図を Fig. 2 に示す。試料容器は内径 41 mm、試料充填部長さ 90 mm、肉厚 2 mm のステンレス・スチール製円筒形である。試料容器の蓋の部分には熱分解ガス排出用の穴が開けられ、この部分には石炭の膨張による流出を防ぐ目的でステンレス・スチール製の 200 mesh の金網が設置されている。試料として用いた石炭は 1.6 mm 以下に粉碎したものを、一旦篩分けによって 0~0.25, 0.25~0.59, 0.59~1.19, 1.19~1.6 mm の4つの粒径範囲に分割し、各粒径のグループを当重量ずつ混合したものである。この試料石炭を試料容器に充填し、小型の電気炉内で端面から加熱する。本測定においては試料石炭として Witbank 炭(分析値 Table 1)を用い、試料の充填密度は  $760 \text{ kg/m}^3$  である。また試料容器端面の加熱速度は毎分 3 K とした。加熱側端面及び断熱側端面から流出する熱分解ガスの流量については、コールドトラップで水分及びタール分を捕集した残りの成分の総流量を流量計で測定した。試料内部の温度分布は、試料充填容器の中心軸上に加熱側の蓋からの距離 5, 20, 35, 50, 65, 80 mm の6ヶ所に円筒容器側面から熱電対を挿入して測定した。各熱電対の出力は、一定時間ご

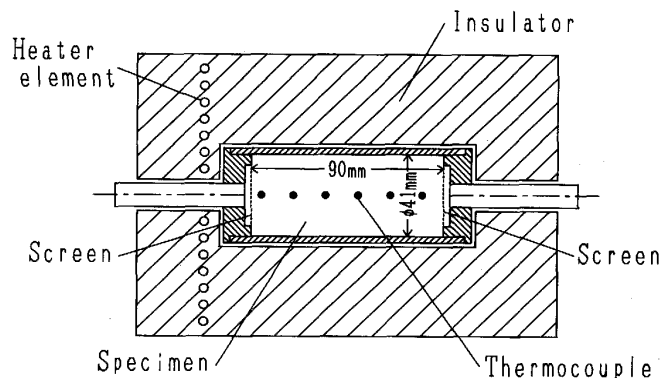


Fig. 2. Detail of test section.

Table 1. Properties of Witbank coal.

Proximate analysis (wt%-db)	Ash	7.2
	Volatile matter	34.3
	Fixed carbon	58.5
Ultimate analysis (wt%-d. a. f)	Carbon	83.6
	Hydrogen	5.1
	Nitrogen	2.2
	Sulfur	0.7
	Oxygen	8.4
Gieseler plastometer	Softening Temperature [K]	672
	Resolidification Temperature [K]	729
	Maximum fluidity [ddpm]	30.9

とにスキャナーを介してデジタルボルトメータに読み込み、温度データに変換された後にパーソナルコンピュータに取り込まれフロッピーディスク上に記録される。また、5 mm の位置の熱電対は試料の加熱制御用熱電対と兼用し、この熱電対の指示温度に基づいてパーソナルコンピュータで電気炉への出力を制御することで加熱側端面の昇温速度は一定に保たれる。

### 2.2 測定結果

Fig. 3 は加熱側及び断熱側端面から流出する熱分解

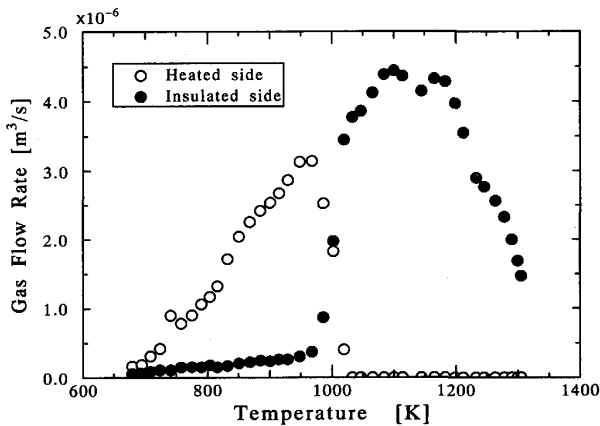


Fig. 3. Flow rate of pyrolytic gas from heated and insulated side with temperature.

ガスの流量を加熱側端面の温度に対して点綴したものである。壁面温度が軟化温度に達した直後より熱分解ガスは両端面から流出し始め、ガス流出初期には大半が加熱側端面から流出し、断熱側端面からは総流出量の約 10% 程度となる。加熱側からの流出速度は約 970 K でピークを迎え、1030 K を超えるとガスの流出量は本測定で使用した流量計では測定不能な程度まで減少する。この時点で熱分解ガスは断熱側から大部分流出し、その速度は温度とともに徐々に増加する。断熱側からの流出量は約 1100 K でピークを迎え、その後徐々に減少する。

2.3 考察

Nogami ら<sup>8)</sup>によれば、乾留過程の石炭充填層の Permeability は以下のように変化する。充填層状態である軟化開始温度付近までは、水分等により凝集していた粒子が加熱による水分、熱分解ガスの放出により徐々に分散するため、Permeability は徐々に増加する。その後軟化開始温度付近で軟化溶融のため一旦急激に減少するが、乾留進行と共に再び増加する。さらに温度を上昇させると約 1000 K をピークに収縮現象により空隙率が低下し Permeability は再び減少する。

以上の Permeability の変化を考え合わせれば、乾留過程における熱分解ガスの流出速度が先に述べたような挙動を示す理由として以下の原因が考えられる。熱分解ガスの流出初期から壁面温度が 900 K 程度に達するまでは、試料内に石炭層、軟化溶融層、コークス層が同時に存在している。この温度範囲では石炭層の Permeability の方がコークス層のそれよりも大きくガスの流通能が高いにも関わらずコークス層側（加熱側）端面からのガスの流出が支配的である。これは石炭の熱分解反応が主に軟化溶融、再固化温度以上、即ち熱分解ガスの発生が軟化溶融層のコークス層側で起こることから、熱分

解ガスは試料内で最も Permeability の低い軟化溶融層を通過することができずにコークス層側から放出されることになる。一方加熱側の端面温度が 1000 K を超えた温度領域では試料内の軟化溶融層は消失し全てコークス化する。またコークス層の Permeability は 1000 K を超える温度領域で、乾留温度の上昇と共に減少するため、加熱側の Permeability が断熱側よりも小さくなり、よりガスの流通能の高い断熱側からの熱分解ガスの流出が支配的になるものと考えられる。

3. 熱分解ガス流れ挙動の推算

3.1 解析方法

本研究で用いた小型乾留炉内の温度分布は、構造上容器側壁からの伝熱により二次元の様相を呈する。このため炉内の移動現象解析には二次元モデルが必要不可欠であるが、ここでは簡略化のため温度分布のみを二次元解析し、ガス流れ挙動は一次元で評価した。解析における主な仮定として、1) 解析における熱移動は伝導伝熱のみを考慮する、2) 乾留炉内のガス流れは Darcy 則に従う。3) 空隙内のガスは理想気体とする等を導入すると、乾留過程における炉内の熱及び物質移動を表現する基礎式は以下のように表される。

エネルギー収支式

$$(Cp\rho)_s \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda_s \cdot \text{grad } T) \dots\dots\dots (1)$$

物質収支式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho_g) + \text{div}(\rho_g u) = \dot{m} \dots\dots\dots (2)$$

化学種 *i* の保存式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon\rho_g f_i) + \text{div}(\rho_g f_i u) = \dot{m}_i \dots\dots\dots (3)$$

ここで、*i* = Air, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Tar である。石炭充填部の熱伝導率は深井ら<sup>9)</sup>によって提案された有効熱伝導度の実験式：

$$\lambda_{eff} = \lambda_c \exp\{A(T - T_c)\} \dots\dots\dots (4)$$

で与え、また熱容量は(4)式及び(5)式で表される有効熱拡散率<sup>2)</sup>より見かけの熱容量として(6)式で求めた。

$$\chi_{eff} = \begin{cases} \chi_{c1} \cdot \exp\{A_1(T - T_{c1})/T_{c1}\} & (T < T_{c1}) \\ \chi_{c1} \cdot (\chi_{c2}/\chi_{c1}) & (T_{c1} < T < T_{c2}) \\ \chi_{c2} \cdot \exp\{A_2(T - T_{c2})/T_{c2}\} & (T > T_{c2}) \end{cases}$$

但し

$$D = (T - T_{c1}) / (T_{c2} - T_{c1}) \dots\dots\dots (5)$$

$$(Cp\rho)_{app} = \lambda_{eff} / \chi_{eff} \dots\dots\dots (6)$$

尚、式中の各パラメーターを Table 2 に示す。

物質収支式中の熱分解ガスの生成速度に関しては、生

Table 2. Parameters of  $\lambda_{eff}$  and  $\kappa_{eff}$ .

	$\lambda_{eff} [W/m \cdot K]^{(9)}$	$\kappa_{eff} [m^2/s]^{(2)}$	
		1	2
Critical value	0.177	$8.72 \times 10^{-8}$	$1.69 \times 10^{-7}$
$T_c [K]$	735.7	692.0	779.0
$A [-]$	$1.247 \times 10^{-3} (T < T_c)$	$-3.28 \times 10^{-2}$	4.07
	$3.854 \times 10^{-3} (T_c < T)$		

Table 3. Parameters in equation (7).

$i'$ th species	$j'$ th reaction	$f_{ij} [-]$	$k_{ij} [1/s]$	$E_{ij} [kJ/mol]$
H <sub>2</sub>	1	1.000	$7.15 \times 10^{-2}$	52.74
CO	1	0.500	$2.17 \times 10^0$	68.23
	2	0.500	$5.50 \times 10^0$	103.81
CO <sub>2</sub>	1	0.315	$1.07 \times 10^4$	100.05
	2	0.685	$5.17 \times 10^0$	69.48
CH <sub>4</sub>	1	0.265	$1.70 \times 10^5$	128.09
	2	0.271	$5.45 \times 10^3$	115.95
	3	0.464	$1.15 \times 10^0$	61.95
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	1.000	$5.12 \times 10^5$	131.02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	1.000	$2.53 \times 10^0$	59.44
H <sub>2</sub> O	1	1.000	$1.67 \times 10^0$	51.91
Tar	1	1.000	$1.17 \times 10^9$	160.32

成する熱分解ガスが H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Tar の 8 成分からなるとして、三浦ら<sup>10)</sup>によって測定された生成速度式を用い次式で与える。

$$\frac{d\nu_i(T)}{dt} = \sum_j f_{ij} \cdot k_{ij} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ij}}{RT}\right) \cdot (1 - \nu_{ij}(T)) \dots\dots\dots (7)$$

但し  $i$  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。また同一ガス種の生成に関与する反応数は、Campbell ら<sup>11)</sup>の報告を基に CO と CO<sub>2</sub> は 2 反応、CH<sub>4</sub> は 3 反応とし、他のガス種については単一の反応とした。尚、式中の反応パラメータを Table 3 に示した。

一方、炉内のガス流れは Darcy 則に従うとしてガスの流速は次式を用いて算出する。

$$u = -(K/\eta) \text{ grad } P \dots\dots\dots (8)$$

式中の混合ガス粘度  $\eta$  は、Hirshfelder の式<sup>12)</sup>から各化学種の粘度を求め、これを基に Wilke の式<sup>12)</sup>より算出した。また石炭層の Permeability 及び空隙率は測定結果<sup>8)</sup>を基に Fig. 4 の温度依存性を持つものとした。

以上の基礎式群を完全陰解法によって差分近似し数値計算を行った。また解析アルゴリズムには SIMPLE 法<sup>13)</sup>を用いた。Fig. 5 に、解析対象の模式図を示す。温度場の計算領域は乾留炉とその周囲の断熱材を含む  $\phi 160 \text{ mm} \times 190 \text{ mm}$  円筒形であり、この領域を軸方向に 95 分割、半径方向に 40 分割した。流れ場の解析領域は炉内の石炭充填部分 ( $\phi 41 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ ) とし、各セルの温度は温度場で求めた半径方向の温度分布を平均して

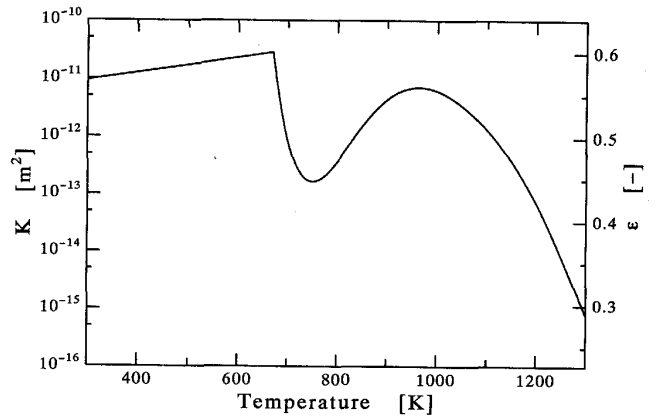


Fig. 4. Variations of permeability and porosity with temperature.

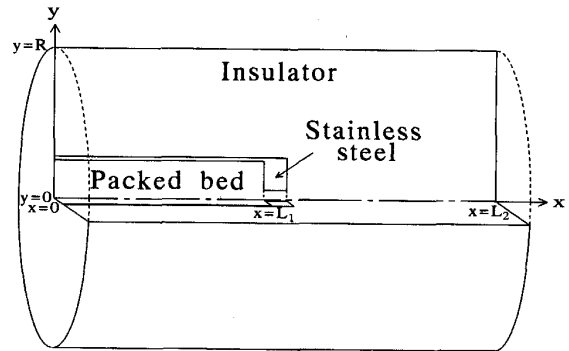


Fig. 5. Schematic diagram of computational area.

与えた。初期条件は計算領域内の温度は室温で一定、石炭層内の空隙は大気圧で空気が満たされているものとした。また充填密度は実験時と同様に  $760 \text{ kg/m}^3$  とした。温度場の境界条件は加熱側端面の温度を毎分 3 K で一定昇温し他端面は断熱、流れ場の境界条件は計算領域の両端が大気圧で常に一定であるとした (Table 4)。

3.2 解析結果

Fig. 6 に炉内温度分布の経時変化を示した。このように実験値と解析値は良好に一致している。乾留初期において実験値と若干の差異が生じているが、これは実験の開始時の温度制御の不安定性によるものである。

Fig. 7 に試料の両端面からの熱分解ガスの放出量の経時変化を示す。但し解析結果は実験と同様に水分及びタール分の流出量を差し引いた値である。乾留前期には加熱側端面から、また後期には断熱側端面からが支配的になるという熱分解ガス流出の傾向は良好に一致し、各端面からの総流出量も実験値と 5% 以内で一致している。しかしながら解析における熱分解ガスの生成反応は実験のそれよりも緩慢に進行し、流出方向が切り替わる時間も遅れている。これは三浦ら<sup>8)</sup>が測定に用いた乾留

Table 4. Initial and boundary conditions.

I. C.	$T = T_i, P = P_0$ $P_{Air} = P_0, P_i = 0$ $u = 0$	
B. C.	$T = T_i + Bt$ $\partial T / \partial x = 0$ $\partial T / \partial y = 0$ $P = P_0$ $P = P_0$	at $x = 0$ at $x = L_2$ at $y = 0, R$ at $x = 0$ at $x = L_1$

Table 5. Initial and boundary conditions.

I. C.	$T_s = T_g = T_i, P = P_0$ $P_{Air} = P_0, P_i = 0$ $u = 0$	
B. C.	$T_s = T_g = T_i + Bt$ $P = P_0$ $\partial T_s / \partial x = \partial T_g / \partial x = 0$ $P = P_0$	at $x = 0$ at $x = L_1$

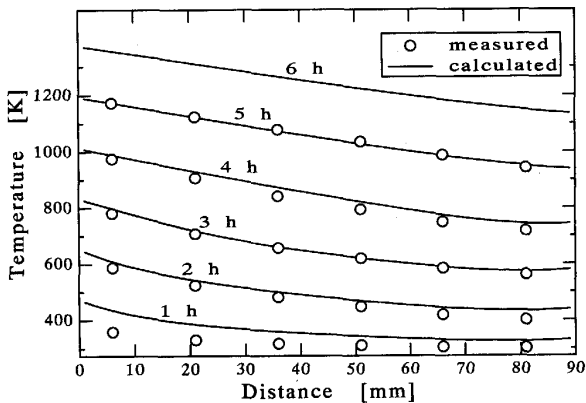


Fig. 6. Comparison of measured and calculated temperature distribution.

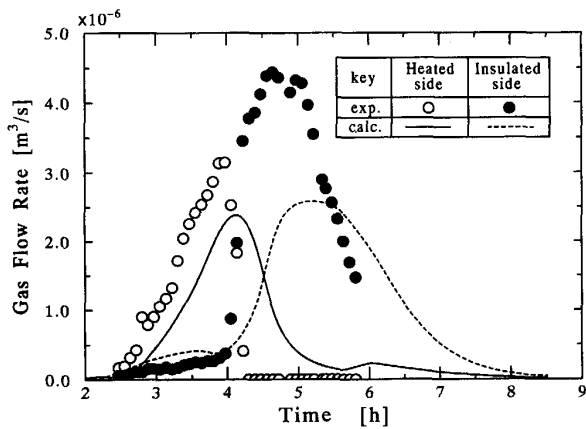


Fig. 7. Comparison of measured and calculated flow rate of pyrolytic gas.

炉の形状や乾留方法等の違いにより生成速度に差異が生じたことや、解析で用いた Permeability の値が所定の温度まで乾留した試料を一旦室温まで冷却した後に測定されたものであるため、乾留時の熱間の Permeability の値と若干異なる可能性があることなどが原因と考えられる。しかし簡略化したモデルを用いても熱分解ガスの流出の傾向、流出量に関しては良好に再現できることが示された。

#### 4. 炉内伝熱に及ぼす熱分解ガス流れの影響

上述のように乾留炉内で発生する熱分解ガスは乾留状

態により流出方向を変化させながら炉外へと流出し、炉内の温度分布に大きな影響を与える。ここでは前節で用いた解析モデルを用いて熱分解ガス流れが炉内伝熱に及ぼす影響を検討する。

#### 4.1 解析方法

本研究で用いた小型乾留炉では容器側壁からの伝熱量が大きく、実炉における一次元加熱が実現できていない。そこで対流伝熱による影響を詳細に検討するために温度場における解析領域も炉内の石炭充填部とし、一次元の熱移動を考える。また解析は伝導伝熱のみを考えエネルギー収支式として(1)式を用いたモデルと、対流伝熱を考慮した(9)、(10)式を用いたモデルとの比較を行った。

$$\epsilon C p_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + \text{div}(C p_g \rho_g u T_g) = \text{div}(\epsilon \lambda_g \cdot \text{grad } T_g) + a_p h_p (T_s - T_g) \dots\dots(9)$$

$$(C p \rho)_{app} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \text{div}(\lambda_{eff} \cdot \text{grad } T_s) + a_p h_p (T_g - T_s) \dots\dots(10)$$

(9)、(10)式の右辺第2項は気固熱交換項であり熱伝達係数  $h_p$  は白井の式<sup>14)</sup>を用いて算出した。また混合ガスの熱伝導率は Eucken 式<sup>12)</sup>により純気体の値を求め、それを基に Wassilijewa 式<sup>12)</sup>により算出した。尚、初期・境界条件は Table 5 に示した。

#### 4.2 解析結果

Fig. 8 に対流を考慮したモデルと無視したモデルによる炉内温度分布の比較を示す。加熱側端面へ熱分解ガスが流出する乾留開始 5.5 時間までの間では (Fig. 9), ガス流れによりコークス層の温度上昇が抑制されていることが分かる。一方、断熱側では 4.5 時間後より流出量が増大し伝熱が促進されている。また乾留前期の温度上昇の抑制や熱分解ガスによる熱量の持ち出しにより全体の乾留時間は増加する傾向を示している。

### 5. 炉内伝熱に及ぼす水蒸気流れの影響

通常の湿炭装入の場合、コークス炉に装入される石炭の湿分は、8~12% の範囲で変動し、操業及び品質管理上問題となる。一方、通気性の悪い軟化溶解層が内部の未乾留部分で発生する水蒸気の排出を防ぐため、乾留効

率を低下させる。ここでは乾留炉で発生する水蒸気の流れ挙動が炉内伝熱に及ぼす影響を解析により検討する。

5.1 解析方法

水蒸気流れ挙動を解析するに際し新たに以下を仮定する。1)水分によって充填層の物性値及び空隙率は変化しない、2)水分の温度は充填層温度に一致する、3)ガス種としては空気と水蒸気を考え、熱分解ガスは考慮しない。エネルギー収支式には蒸発潜熱の項を付加した

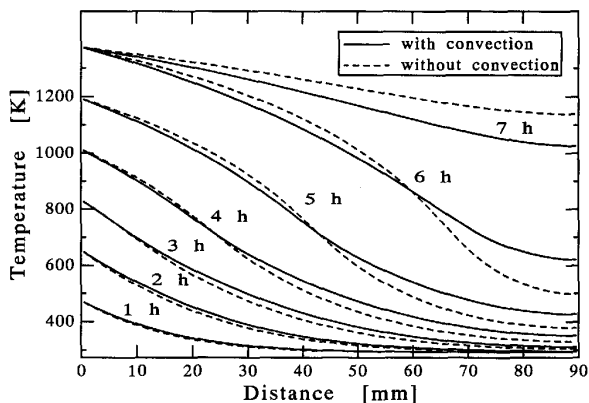


Fig. 8. Variation of temperature distribution with and without convection.

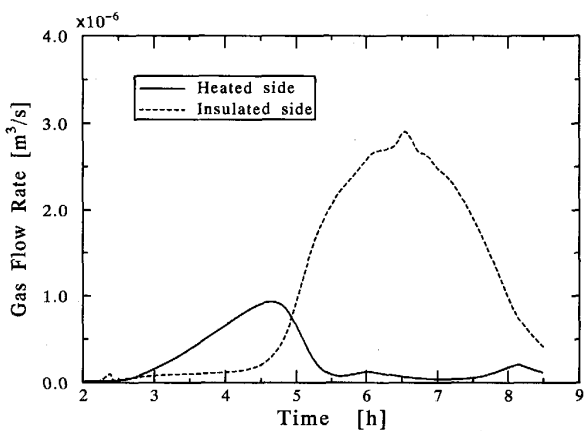


Fig. 9. Calculated flow rate of pyrolytic gas with temperature (with convection).

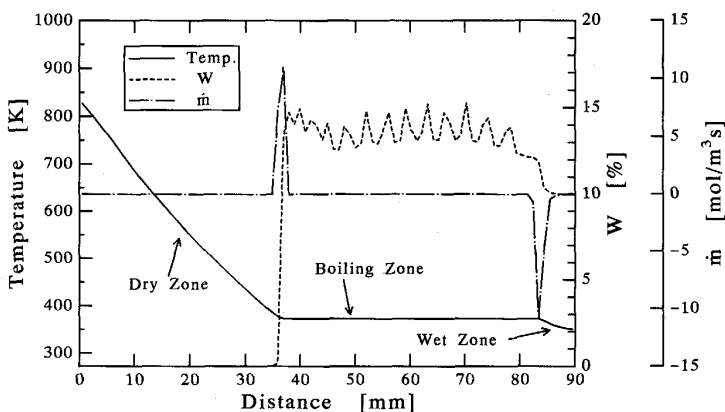


Fig. 10. Distribution of solid temperature, moisture content and evaporation rate after 3 h.

(11), (12)式を用いた。

$$(C_p \rho)_app \frac{\partial T_s}{\partial t} = \text{div}(\lambda_{eff} \cdot \text{grad } T_s) + a_p h_p (T_g - T_s) - \Delta h_{vap} \dot{m}_{vap} \dots \dots \dots (11)$$

$$\epsilon \rho_g \frac{\partial h_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g u h_g) = \text{div}\left(\epsilon \frac{\lambda_g}{C_{p_g}} \cdot \text{grad } h_g\right) + a_p h_p (T_s - T_g) + h_{H_2O} \dot{m}_{vap} \dots \dots \dots (12)$$

蒸発及び凝縮速度は固相温度及び含水率により炉内を以下のような3領域に分け算出した。

- 領域 I : Wet zone ( $T_s < T_b$ )
- 領域 II : Boiling zone ( $T_s = T_b, W > 0$ )
- 領域 III : Dry zone ( $T_b < T_s$ )

領域 I においては, Antoine の式及び状態式により飽和密度  $\rho_{H_2O}^*$  を, また Chu らの式<sup>15)</sup>により物質移動係数  $k_f$  を求め次式によって蒸発, 凝縮率を算出した。

$$\dot{m}_{vap} = k_f a_p (\rho_{H_2O}^* - \rho_{H_2O}) \dots \dots \dots (13)$$

また固相温度が沸点温度となる領域 II では, 伝熱量が全て蒸発潜熱に費やされるものとし, 沸点以上となる領域 III では, 蒸発, 凝縮とも起こらないものとした。

初期条件は空隙内の蒸気は飽和密度, 含水率  $W$  は 10wt% とし, 境界条件は前節と同様の条件とした。

5.2 解析結果

Fig. 10 に乾留開始3時間後における充填層温度, 含水率及び蒸発率の炉内分布を示す。炉内の沸騰領域の加熱側では高い伝熱量によってかなりの蒸発が起こっており, 凝縮量のピークは領域 II の低温部側に集中している。また沸騰領域の含水率は若干脈動しているものの, 14% 前後で一定となっている。この脈動は, 蒸発及び凝縮面を計算格子全体で評価しているため蒸発, 凝縮率が不連続となるためである。

Fig. 11 に蒸発, 凝縮面位置及び領域 II の推移を,

Fig. 12 には両端面から排出される水蒸気流量の経時変化を示した（上軸は加熱側端面温度）。Fig. 11 に示されているように、蒸発面は時間と共にほぼ一定の割合で移動し、蒸発が伝熱量に律せられていることが分かる。一方加熱側端面温度が軟化開始温度に達し炉内に軟化溶解層が形成される乾留開始約 2.2 時間後から凝縮面は急激に移動する。また領域 II はこれに伴い増加し、炉内の約 60% を占めるようになる。これは Fig. 12 から分かるように軟化溶解層の形成により加熱側への流路が遮断され低温部側のみへと水蒸気が流出するためである。また凝縮面が断熱側端面に達する 3 時間後より断熱側からの水蒸気の排出が起きていることから、低温部側に流れる発生水蒸気はほぼ全量が領域 I の石炭層で凝縮していることが考えられる。

Fig. 13 には初期含水率が 10% の場合と、含水率が 0 つまり乾燥炭を使用した場合の炉内の温度分布の経時変化を示した。湿炭を用いた場合、凝縮のために炉内全

体が 100°C に達する時間は短縮するが、伝熱量が水分の蒸発潜熱に費やされ、乾留時間は増加する傾向を示す。このため炉内全体が 1300 K に達する時間は約 4% 増加する。Fig. 14 は炉全体の反応速度及び反応率の経時変化を示した。湿炭を用いた場合には、反応速度も緩慢となりピークの時間も遅れ、この結果乾留がほぼ終了する反応率が 90% となるまでの時間は約 3% 長くなること分かる。

次に断熱側端面を不透過性とし従来の炉のように軟化溶解層によって未乾留部分を閉空間とした場合と、STEX 法のように蒸気を排出する場合との比較を行った。Fig. 15 には両方法による温度分布の経時変化を示した。従来の方法では発生した水蒸気が軟化溶解層を通過し、加熱面側へと流通するために温度上昇が抑制され、乾留時間も増加することが分かる。実炉においては、この水蒸気流れによる温度上昇の抑制が乾留偏差の要因となると思われる。また反応率の経時変化 (Fig. 16) を見ると、乾留時間は 2% 減少しており、STEX 法によ

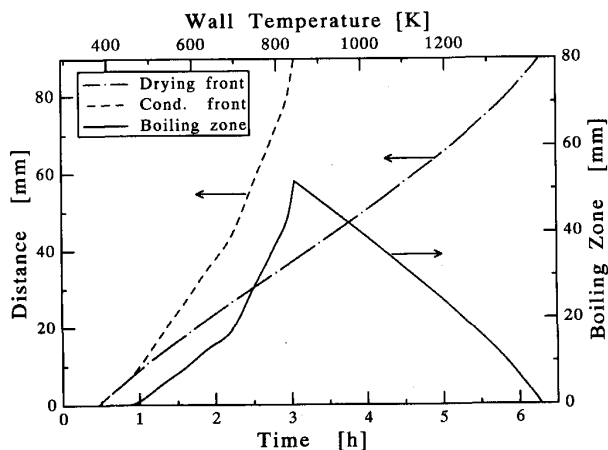


Fig. 11. Transition of drying and condensation front with time.

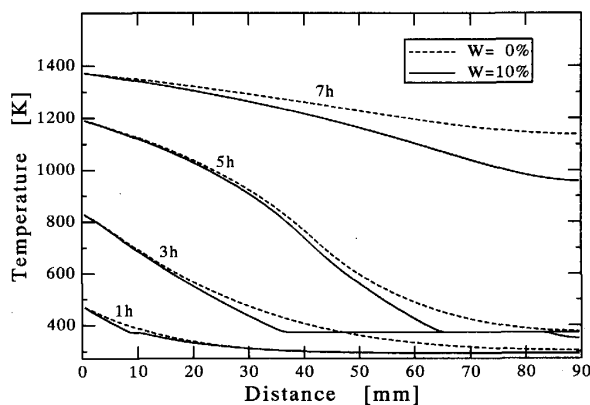


Fig. 13. Variation of temperature distributions using dry and wet coal.

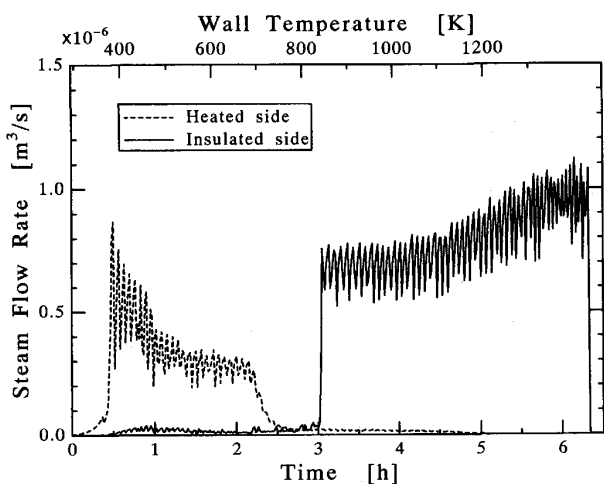


Fig. 12. Variation of steam flow rate with time.

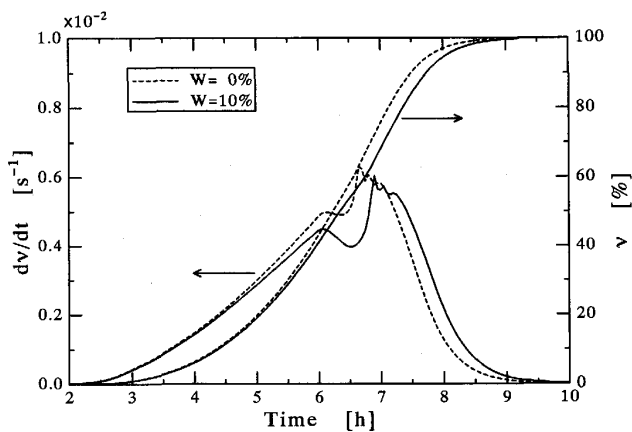


Fig. 14. Variation of reaction rate and fraction of reaction with time.

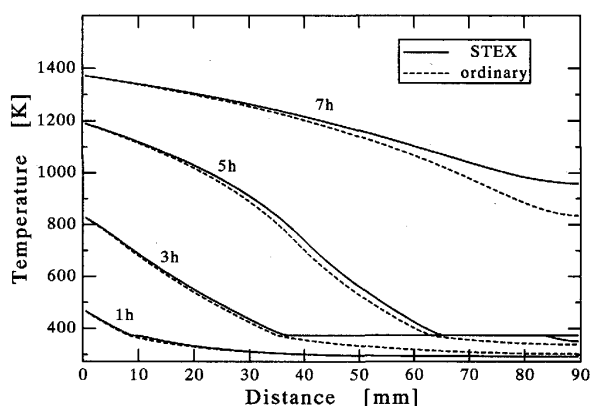


Fig. 15. Variation of temperature distribution by STEX and ordinary carbonization.

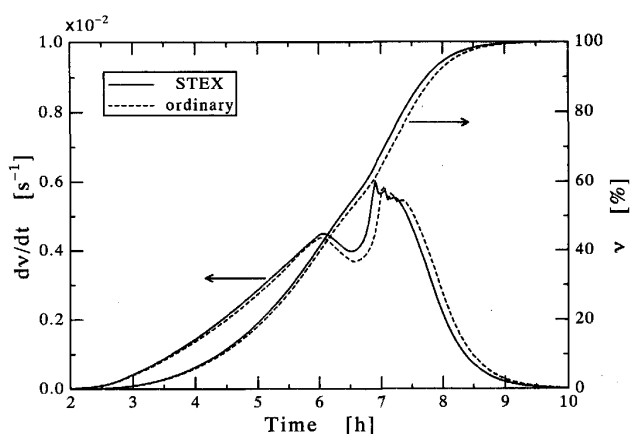


Fig. 16. Variation of reaction rate and fraction of reaction with time by STEX and ordinary carbonization.

り乾留が促進されることが示唆される。またコークスが高温に維持される時間が増加するため、コークス品質に関しても向上すると考えられる。

## 6. 結 言

本研究では、乾留過程における石炭層からの熱分解ガス流出挙動の測定を小型乾留炉により行った。その結果、石炭層から流出する熱分解ガスは乾留前期には加熱側端面からの流出が支配的であり、乾留後期になると断熱側端面からの流出が支配的になることが示された。一次元モデルを用いた炉内熱分解ガス流れ挙動の解析では熱分解反応速度に関する若干の差異があるものの、熱分解ガスの流出挙動を良好に再現できることが示された。また本モデルを用いた解析により熱分解ガス及び水蒸気流れにより乾留時間が増加することが示された。しかし

STEX 法のように発生ガス挙動を操作することでも乾留効率を向上させることが可能と考えられる。

## 記 号

$a_p$ : 比表面積 [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ],  $A, A_i (i=1, 2)$ : 温度係数 [—],  $B$ : 昇温速度 [ $\text{K}/\text{s}$ ],  $C_p$ : 比熱 [ $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ],  $C_{p\rho}$ : 熱容量 [ $\text{J}/\text{m}^3\cdot\text{K}$ ],  $E$ : 活性化エネルギー [ $\text{J}/\text{mol}$ ],  $f$ : モル分率 [—],  $f$ : 発生ガス体積分率 [—],  $h$ : エンタルピー [ $\text{J}/\text{mol}$ ],  $h_p$ : 熱伝達係数: [ $\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ],  $k$ : 頻度因子 [ $1/\text{s}$ ],  $k_f$ : 物質移動係数 [ $\text{m}/\text{s}$ ],  $K$ : Permeability [ $\text{m}^2$ ],  $m$ : 発生ガス生成速度 [ $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ ],  $\dot{m}_{vap}$ : 蒸発速度 [ $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ ],  $P$ : 圧力 [ $\text{Pa}$ ],  $R$ : ガス定数 [ $\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ ],  $t$ : 時間 [ $\text{s}$ ],  $T$ : 温度 [ $\text{K}$ ],  $u$ : 速度 [ $\text{m}/\text{s}$ ],  $W$ : 含水率 [wt%],  $\epsilon$ : 空隙率 [—],  $\eta$ : 粘度 [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ],  $\alpha$ : 熱拡散率 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $\lambda$ : 熱伝導度 [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ],  $\nu$ : 反応率 [—],  $\rho$ : 密度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $\Delta h_{vap}$ : 蒸発潜熱 [ $\text{J}/\text{mol}$ ]

添え字

\*: 飽和, Air: 空気, *app*: 見掛け, *b*: 沸点,  $C, C_i (i=1, 2)$ : 遷移点, *eff*: 有効, *g*: 気相,  $\text{H}_2\text{O}$ : 水, *i*: ガス種, *s*: 固相

## 文 献

- 1) 西岡邦彦, 井上恵三, 三浦 潔, 吉田周平, 佐地孝文: 材料とプロセス, 4 (1991), p. 145
- 2) 三浦隆利, 深井 潤, 大谷茂盛: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 336
- 3) 小島紀徳: 石炭の炭化反応機構 (日本鉄鋼協会特定基礎研究会石炭の炭化反応機構部会編) (1989), p. 60
- 4) 西岡邦彦, 吉田周平, 播木道春: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 358
- 5) 深井 潤, 三浦隆利, 大谷茂盛: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 629
- 6) V. R. Voller, M. Cross and D. Merrick: Fuel, 62 (1983), p. 562
- 7) K. Miura, K. Inoue, K. Takatani and K. Nishioka: ISIJ Int., 31 (1991), p. 458
- 8) H. Nogami, H. Sato, J. Fukai, T. Miura and S. Ohtani: Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (1991), p. 633 [Elsevier Science Publishing]
- 9) 深井 潤, 三浦隆利, 大谷茂盛: 化学工学論文集, 11 (1985), p. 418
- 10) 三浦隆利, 深井 潤, 松林久雄, 大谷茂盛: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1872
- 11) J. H. Campbell and D. R. Stephens: ACS, Prep. Div. Fuel Chem., 21 (1976), p. 94
- 12) R. C. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids, third edition (1977) [McGraw-Hill]
- 13) S. V. Patanker: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow (1980) [McGraw-Hill]
- 14) 白井 隆: 東工大紀要, 8 (1962), p. 5
- 15) J. C. Chu, J. Kalil and W. A. Watteroth: Chem. Eng. Prog., 49 (1953), p. 141