

コークスケーキと炉壁間に発生する クリアランスの数学モデル

主代 晃一*・松井 貴*・花岡 浩二*・井川 勝利*・反町 健一*

Mathematical Modelling of Clearance between Wall of Coke Oven and Coke Cake
Kouichi NUSHIRO, Takashi MATSUI, Kouji HANAOKA, Katsutoshi IGAWA and Ken-ichi SORIMACHI

Synopsis : The mathematical model was developed for estimating the clearance between the wall of coke oven and the coke cake. The prediction model is based on the balance between the contraction force and the coking pressure. The clearance begins to generate when the contraction force exceeds the coking pressure in this model. Contraction force is calculated in consideration of the visco-elastic behaviour of the thermal shrinkage of the coke. Coking pressure is calculated considering the generation and the dispersion of the gas in the melting layer. The relaxation time of coke used in this model was obtained by load test applied dilatometer. The clearance was measured by laser sensor and internal gas pressure was measured at 1/4 width away from wall, in 40kg test oven. The clearance calculated during the coking process were in good agreement with the experimental results, which supports the validity of the mathematical model. The model enables us to quantitatively understand the effects of coal properties, such as mean reflectance and maximum fluidity on the clearance formation.

Key words : coking ; modelling ; coking pressure ; contraction force ; clearance ; thermal shrinkage ; visco-elasticity.

1. 緒言

コークス炉の高齢化に伴いその炉命延長の観点から、炉壁レンガの損傷を招くコークス排出時の押詰りの抑制に関する研究が行われている。実炉操業においてはコークスの炉幅方向の収縮量¹⁾や乾留中の内部ガス圧と収縮量²⁾を管理することにより円滑な押出が行われており、コークスケーキと炉壁間のクリアランスの管理が押詰りを防止する上で重要である。

クリアランスに関する実験結果としては、Addes³⁾は炉幅方向収縮量には膨張圧が関係するとし、有馬ら⁴⁾は軟化溶融層の膨張圧が消失した後にクリアランスが発生するとしているように、コークス収縮と軟化溶融層の膨張の観点からの報告が多い^{1)~7)}。

従来、クリアランス管理のための推定モデルとしては、炉内の膨張・収縮量の総和より算出する方法⁶⁾、実験から得られた見掛けのコークス線収縮係数を用いて膨張圧消失時点からのクリアランスを算出する方法⁷⁾が提案されている。しかしながら、これらの方法では膨張・収縮の相互作用が力学的に扱われておらず、膨張圧と収縮挙動の関係が必ずしも明瞭になっているわけではない。

そこで気固液3層が共存する状態での石炭の膨張とコークスの収縮を力学的に考慮したクリアランス推定モデルを

提案するとともに、コークスの収縮挙動の実験値との比較によりその妥当性を検討した。

2. クリアランス推定モデル

2.1 モデルの概念

コークス炉での石炭乾留中には炉壁側にまずコークス層が形成され、その内側に軟化溶融層、粉炭層が存在する。軟化溶融層は膨張し、コークス層は収縮しようとする。膨張圧が大きい場合クリアランスが小さくなる結果¹⁾を考慮し、Fig. 1に示すように、コークス層は軟化溶融層とコークス層

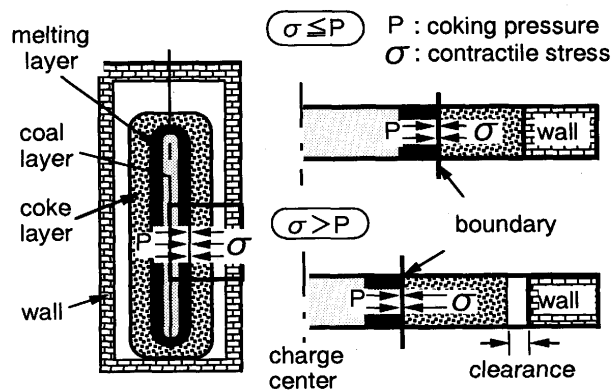


Fig. 1. Modelling of clearance generation.

の境界に向って収縮すると仮定すると、この部分に石炭の膨張圧(P)とコークスの収縮力(σ)が作用することになる。そこで炉幅方向の一次元の力のバランスを想定し、収縮力が膨張圧を上回った時点からクリアランスが発生するとした。

2.2 モデル構成

Fig. 2 にクリアランスの計算フローチャートを示す。本モデルは伝熱モデル、ガス発生量推定モデル、膨張圧推定モデル、クリアランス計算モデルからなる。

2.2.1 伝熱計算モデル

石炭の層内の温度分布は、Fourierの熱伝導方程式(1)式を基本式とし、前進差分法で求めた。

$$C\rho(\partial T/\partial t) = (\partial/\partial X)\{\lambda(\partial T/\partial X)\} \dots\dots\dots(1)$$

ここで熱伝導度λの温度依存性を考慮するために(2)式で定義される変換温度φと(3)式で定義されるエンタルピーHを用いて(1)式を線形化し(4)式を用いた。

$$\lambda = \partial\phi/\partial T \dots\dots\dots(2)$$

$$C = \partial H/\partial T \dots\dots\dots(3)$$

$$\partial H/\partial t = (1/\rho) \cdot (\partial^2\phi/\partial X^2) \dots\dots\dots(4)$$

さらに、距離刻み、時間刻みは次式を満足する条件で決定し伝熱計算を行った。

$$(\Delta t \cdot \lambda) / \{C \cdot \rho \cdot (\Delta X)^2\} \leq 1/2 \dots\dots\dots(5)$$

2.2.2 ガス発生速度計算モデル⁷⁾

乾留中には石炭の熱分解によりメタンや水素などの種々のガスが発生する。三浦⁸⁾、榎木⁹⁾らが測定した各温度にお

Table 1. Mathematical functions of the gas generation

gas	$f_g(T)$
H ₂	$9.23 \times 10^{-9} \times T - 6.03 \times 10^{-6} (653 \sim 1003K), -11.96 \times 10^{-9} \times T + 15.23 \times 10^{-6} (1003 \sim 1273K)$
CO	$10.45 \times 10^{-9} \times T - 5.68 \times 10^{-6} (543 \sim 873K), -13.80 \times 10^{-9} \times T + 15.50 \times 10^{-6} (873 \sim 1123K)$
H ₂ S	$400.0 \times 10^{-9} \times T - 189.2 \times 10^{-6} (473 \sim 523K), -400.0 \times 10^{-9} \times T + 229.2 \times 10^{-6} (523 \sim 573K)$
CO ₂	$35.64 \times 10^{-9} \times T - 21.50 \times 10^{-6} (603 \sim 773K), -37.88 \times 10^{-9} \times T + 35.34 \times 10^{-6} (773 \sim 933K)$
CH ₄	$66.70 \times 10^{-9} \times T - 41.55 \times 10^{-6} (623 \sim 723K), -33.35 \times 10^{-9} \times T + 30.78 \times 10^{-6} (723 \sim 923K)$
C _n H _m	$66.67 \times 10^{-9} \times T - 41.53 \times 10^{-6} (623 \sim 743K), -61.54 \times 10^{-9} \times T + 53.72 \times 10^{-6} (743 \sim 873K)$
NH ₃	$100.0 \times 10^{-9} \times T - 67.30 \times 10^{-6} (673 \sim 773K), -100.0 \times 10^{-9} \times T + 87.30 \times 10^{-6} (773 \sim 873K)$
tar	$80.00 \times 10^{-9} \times T - 45.84 \times 10^{-6} (573 \sim 673K), -53.33 \times 10^{-9} \times T + 67.30 \times 10^{-6} (673 \sim 823K)$

ける単位温度当たりの熱分解ガス発生量を、温度に関する2本の1次式で近似しTable 1に示すように $f_g(T)$ と定式化した。これに昇温速度を掛けることによりガス発生速度Gは(6)式のように表される。

$$G_g = W \cdot f_g(T) \cdot (\partial T/\partial t) \dots\dots\dots(6)$$

$$G = \sum G_g \dots\dots\dots(7)$$

2.2.3 膨張圧計算モデル⁷⁾

石炭乾留時に加熱壁に加わる膨張圧の発生機構を模式的にFig. 3のように考え、加熱壁でのガス圧が大気圧とすれば膨張圧Pは軟化溶融層内の圧力に等しく軟化溶融層での圧力損失 ΔP_M とコークス層の圧力損失 ΔP_{coke} の和として次式で与えた。

$$P = \Delta P_M + \Delta P_{coke} \dots\dots\dots(8)$$

圧力損失はDarcyの法則を用いて算出する。

$$\Delta P = R \cdot Q \dots\dots\dots(9)$$

すると軟化溶融層の圧力損失は(10)式で表される。

$$\Delta P_M = (D \cdot G_M) R_M \dots\dots\dots(10)$$

ここで、水蒸気は石炭層で発生するが、軟化溶融層は通気抵抗が大きいので炭芯層を抜けるものとして ΔP_{coal} で評価し、また軟化溶融層で発生するガスはコークス層及び石炭層の通気抵抗に応じてそれぞれの層に流れるとして分配比Dを計算し軟化溶融層の圧損を求める。

コークス側の圧力損失は次式のように各区間でのガス流量と通気抵抗の積を積算して得られる。

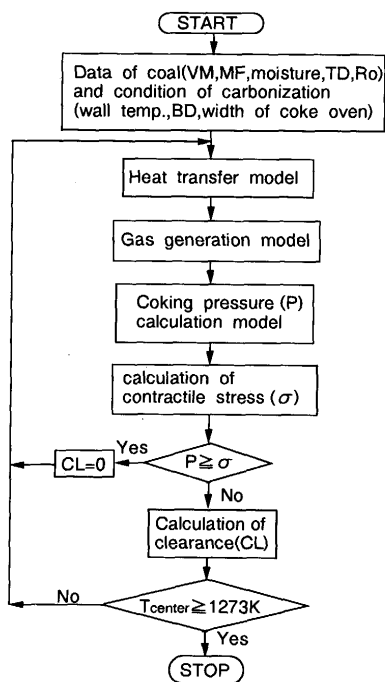


Fig. 2. Calculation flow of clearance.

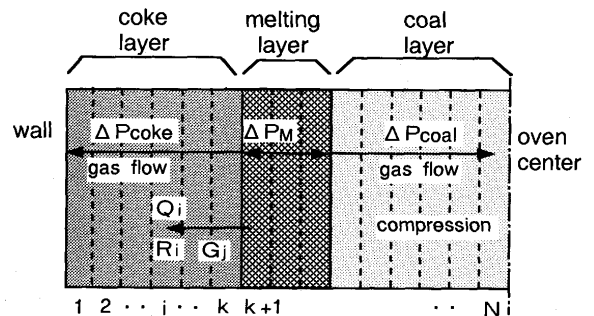


Fig. 3. Schematic diagram of generation of coking pressure.

$$\Delta P_{\text{coke}} = \sum_{i=1}^k (Q_i \cdot R_i) \quad \dots\dots\dots (11)$$

また、区間 i でのガス流量は軟化溶融層からコークス層側へ分配流出されたガス流量と軟化溶融層から区間 i までに発生したガス流量の和とする。

$$Q_i = D \cdot G_M + \sum_{j=1}^k G_j \quad \dots\dots\dots (12)$$

2.2.4 コークス収縮量の計算

Meyerが高温ディラトメーターで測定したコークスの線収縮係数 β の一例を¹⁰⁾Fig. 4 に示す。773~873Kの範囲で生じる一次収縮と873~1173Kの範囲で生じる二次収縮が存在する。一次収縮のピーク値 β_1 は揮発分VMの増加により上昇する。一次収縮は主にコークス中の残留VMの散逸によるものであり、二次収縮は主に水素の離脱による密度の増加が原因とされており、二次収縮での石炭銘柄間の差は一次収縮に比較して小さい¹¹⁾。

本モデルでの収縮量は、Fig. 4 の β を 4 領域に分割し、(13)式のように温度の一次関数として近似し、区間 i での温度 T_i における収縮量 $S_i(T_i)$ を(14)式で算出し、合計することにより求めた。なお一次収縮のピーク温度はビトリニットの反射率 \overline{R}_0 とともに若干上昇するが実用配合炭の範囲内では上昇幅は小さいのでピーク温度は一定とした。

$$\beta(T) = aT + b \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$S_i(T_i) = \Delta x \cdot \int_{T_s}^{T_i} \beta(T) dT \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで(13)式の a, b は(15)式の β_1 を用いた(16)~(19)式のように与えた。

$$\beta_1 = (-1.36 + 0.244 \cdot VM) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{領域 1 } a = \beta_1/40, b = -19.33 \cdot \beta_1 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\text{領域 2 } a = (10^{-4} - \beta_1)/60$$

$$b = 14.55 \cdot \beta_1 - 13.55 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\text{領域 3 } a = 2.1 \times 10^{-6}, b = -17.19 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\text{領域 4 } a = -1.39 \times 10^{-6}, b = 17.29 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (19)$$

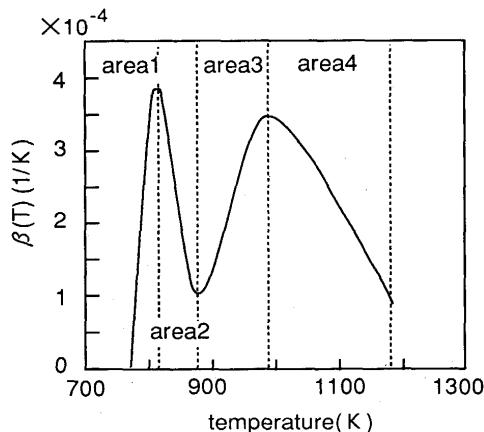


Fig. 4. Contraction coefficient of coke¹⁰⁾.

2.2.5 収縮応力の計算

コークス層はDaintonの報告によればMaxwell型の粘弾性体と考えられるため¹²⁾、応力緩和現象を考慮する必要がある。この場合の一般式は

$$(\partial \epsilon / \partial t) = (1/E) \cdot (\partial \sigma / \partial t) + \sigma / (E \cdot \tau_M) \quad \dots\dots\dots (20)$$

である。 τ_M は一定歪条件下での応力緩和において、初期応力が $1/e$ 倍に減衰するまでの時間(緩和時間)である。(20)式を歪一定($\epsilon = \epsilon_0$)として解くと

$$\sigma = E \exp(-t/\tau_M) \epsilon_0 \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる。(21)式においてコークスの収縮を歪として収縮応力 σ を計算する。

コークス層の緩和時間について青木らはWaters¹⁴⁾、Dainton¹²⁾の実験値より300sと仮定して計算を行っているが¹⁵⁾、本研究では応力一定条件下での歪速度の測定を行い、(22)式より緩和時間 τ_M を導出した。

$$d\epsilon/dt = \sigma / (E \tau_M) \quad \dots\dots\dots (22)$$

ヤング率についてはFilonenkoらの実験値¹⁶⁾を用いて石炭の最高流動度MF¹⁷⁾の関数として与え(Fig. 5), 気孔率の補正を行った¹⁸⁾。またヤング率の温度依存性もFilonenkoらの実験値を用いて定式化した。

コークス層の全歪 ϵ_{coke} は(14)式より次式で表される。

$$\epsilon_{\text{coke}} = \sum_{i=1}^k \int_{T_s}^{T_i} \beta(T) dT \quad \dots\dots\dots (23)$$

ここでコークス層内では拘束条件がないとすると、各区間の応力 σ は等しくなり、 ϵ_{coke} は次式で表される。

$$\epsilon_{\text{coke}} = \sum_{i=1}^k (\sigma / E_i(T_i) \exp(-t/\tau_M)) \quad \dots\dots\dots (24)$$

よって、収縮応力は次式で求められる。

$$\sigma = \epsilon_{\text{coke}} / \left\{ \sum_{i=1}^k (1/E_i(T_i) \exp(-t/\tau_M)) \right\} \quad \dots\dots\dots (25)$$

2.2.6 クリアランス計算

a) 軟化溶融層とコークス層が共存する場合

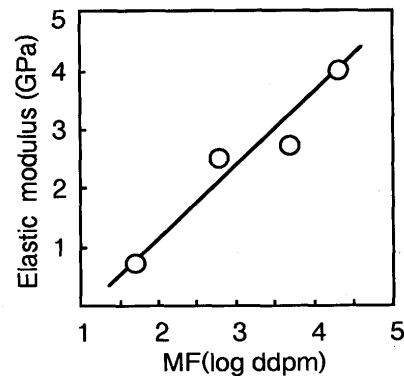


Fig. 5. Relationship between elastic modulus and maximum fluidity (MF).

(25)式から求めた収縮応力と(8)式から求めた膨張圧を比較し、

$\sigma \leq P$ の場合、コークスケーキは膨張圧によって炉壁に押しつけられるため、クリアランスは0と考えられる。

$\sigma > P$ の場合、クリアランスは各コークス区間の収縮量の総和であり(27)式で表される。

$$CL_i(T_i) = \Delta X \cdot \int_{T_{CLi}}^{T_i} \beta(T) dT \dots\dots\dots (26)$$

$$CL = \sum_{i=1}^k CL_i(T_i) \dots\dots\dots (27)$$

b) コークス層のみ存在する場合

軟化溶融層が存在せず、コークス収縮量の計算のみとなる。炉中央部の収縮が開始すると、中央部に亀裂が生じ、炉壁から炭芯までのコークスの重心に向かって両側から収縮を開始し、コークス収縮量は炉中央部間隙CL_cと炉壁部のクリアランスCLへと分配する。

$$CL = \sum_{i=1}^k CL_i(T_i) \dots\dots\dots (28)$$

$$CL_c = \sum_{i=k+1}^N CL_i(T_i) \dots\dots\dots (29)$$

ここでkはコークス重心区分、Nは区間の総数である。

3. 実験方法及び結果

3.1 コークス層の応力緩和時間

収縮力の算出に際し用いられるコークス層の緩和時間を求めるため、石炭の膨張率測定用ディラトメーターを用いて歪速度の測定を行った。装置の概略図をFig. 6に示す。0.42mm未満に粉碎した配合炭を内径8mmのディラト管に装入し高さ90mm、嵩密度が775kg/m³となるように充填した。電気炉の温度が523Kになった時点でディラト管を炉内に装入し、30min保持した。昇温速度5K/minで923Kまで昇温し、20min保持した。この後上部から荷重を加えピストンの変位を記録し、荷重と歪速度の関係から緩和時間を求めた。荷重はピストンに50~120kPaの圧力が加わるように調整した。 \bar{R}_0 は1.13で一定とし、MFが2.34~2.95の範囲で実験を行っ

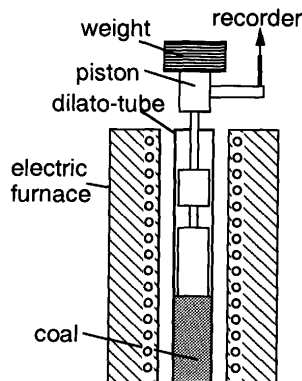


Fig. 6. Experimental apparatus for measurement of relaxation time.

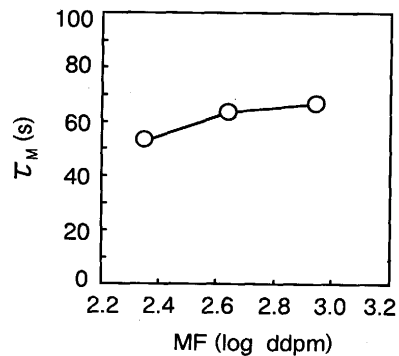


Fig. 7. Relationship between maximum fluidity (MF) and relaxation time (τ_M).

た。緩和時間の算出には(22)式を用いた。

Fig. 7に測定結果を示す。MFの上昇とともに緩和時間は増加するが、MF2.7以上で飽和する傾向が見られた。

3.2 クリアランスの経時変化

クリアランスの経時変化測定は、Fig. 8に示すようにレーザー変位計を用い、非接触で行った。乾留は40kg乾留炉に小型模擬炉(190W×114L×120Hmm)をセットしTable 2に示す条件で行った。小型模擬炉の側壁には40L×10Hmmの測定用穴を開け、この部位のコークスケーキ面とレーザーセンサーとの距離をX-Yテーブルで走査することにより測定した。また内部ガス圧の測定は炉壁から47.5mmの位置にステンレスパイプ(外径6mm)を挿入して行い、温度測定用の熱電対は中央部に挿入した。

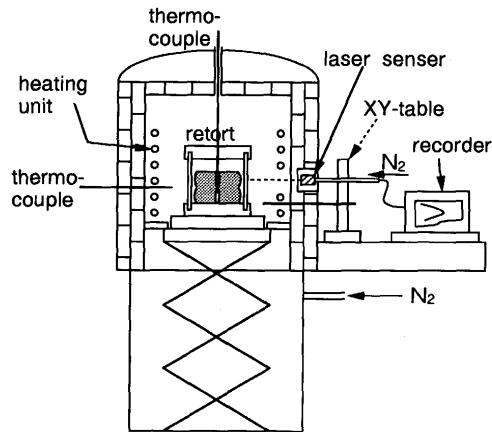


Fig. 8. Experimental apparatus for clearance measuring device.

Table 2. Experimental conditions.

Wall temp.	1323K
Coking time	4.3h
Coal properties	\bar{R}_0 1.13(%) MF 2.64(log ddpm) TD 74% VM 28.5%
Bulk density (moisture)	725(9%) kg/m ³ 775(6%) kg/m ³

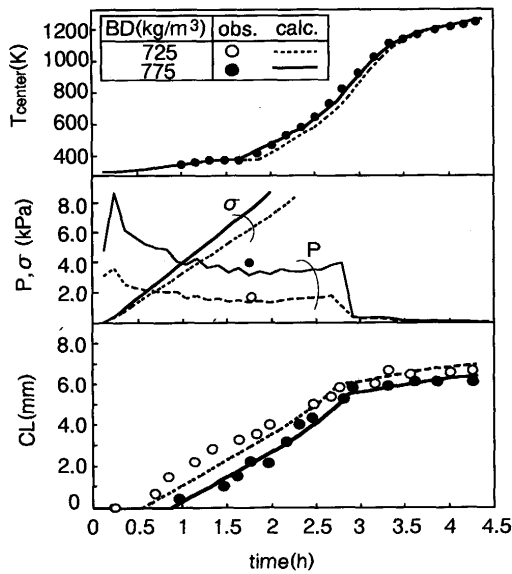


Fig. 9. Comparison between observed temperature of coke center (T_{center}), coking pressure (P), clearance (CL) and calculated value, and calculated contractile stress (σ) during carbonization.

Fig. 9 にクリアランスの測定実験結果を示す。

4. モデルの検証と考察

4.1 クリアランス経時変化及び膨張圧の検証

モデルの計算条件としては、区間幅を炉壁と炭芯の区間のみ1.5mm, それ以外を2.0mmとし、タイムステップは420sとした。計算結果をFig. 9に示す。炭芯温度、膨張圧、クリアランスとも実験値と計算値はよく一致している。ここで計算上の膨張圧に対し実験値は最大内部ガス圧であるが、これは軟化溶融層内の圧力と考えれば、本モデルにおいては両者は同一概念となる。

クリアランス発生時期は本モデルでは収縮応力が膨張圧を上回った時点であるが、計算値と実測値はほぼ一致している。嵩密度725kg/m³の場合で乾留開始から40min, 775kg/m³の場合で1hであり、膨張圧存在中からクリアランスが発生することが確認された。

4.2 石炭性状の影響の検証

嵩密度を775kg/m³とし配合炭の品位としてMFを2.5~3.16, \bar{R}_o を1.05~1.13の範囲で変化させて乾留を行った場合の最終クリアランスの計算値と実測値をFig.10に示す。両者は良い対応を示し、本モデルの妥当性が確認できた。

4.3 モデルによるシミュレーション

Fig.11にMF, \bar{R}_o を変化させた時のクリアランス(以下CLと記す)の計算結果を示す。ここで ΔMF は基準MF値からの変化量を示す。 \bar{R}_o の上昇に伴ってCLは小さくなり、MFの変化に対してCLに最大値が現われる。この原因について考察する。 \bar{R}_o の変化に対してはその上昇に伴ってVMが減少

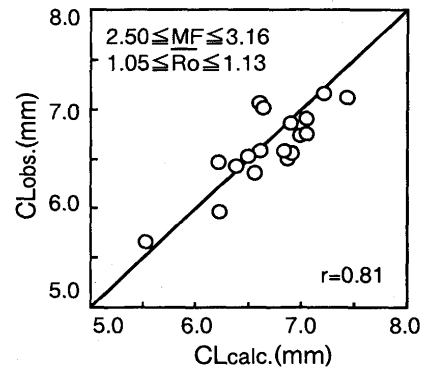


Fig. 10. Comparison between observed clearance ($CL_{obs.}$) and calculated one ($CL_{calc.}$) at various MF and \bar{R}_o .

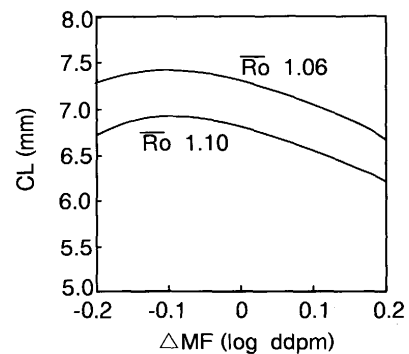


Fig. 11. Relation between clearance and ΔMF .

し、コークスの β_1 が減少すること、及び軟化溶融層の通気抵抗が上昇し膨張圧が増加することによりCLの発生時期が遅くなることがCLの小さくなる原因と考える。またMFの変化に対しては、MFの上昇に伴い、膨張圧は増加するが、同時に緩和時間およびヤング率の増加に伴い収縮応力も増加するため両者のバランスが問題となる。Fig.12にCL発生時期に及ぼす ΔMF の影響を示す。 ΔMF が-0.1付近までは膨張圧の増加分よりも収縮応力の増加分の方が大きいため、CL発生時期は ΔMF の増加とともに早まる。しかし、-0.1以上では膨張圧の増加分が収縮力の増加分を上回るためクリアランス発生時期が遅れる。このためCLに最大値が現われると考えられる。

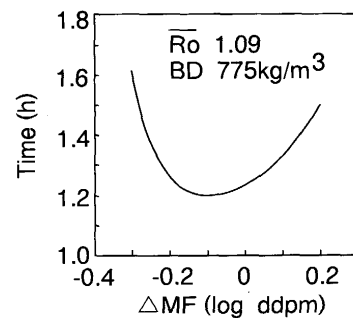


Fig. 12. Effect of MF on the time of clearance generation.

5. 結言

石炭乾留時のコークスケーキと炉壁間のクリアランスを推定することを目的として、膨張圧と収縮力を考慮した数学モデルを提案し、実験値との比較によりその妥当性を検討した。その結果、本モデルによるクリアランスの計算結果は実測結果と良く一致し、モデルの妥当性が確認された。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) デイラトメーターでの荷重試験により求めたコークス層の応力緩和時間 τ_M は40~70sであり、MFの増加とともに τ_M は飽和する傾向が認められた。

(2) レーザー変位計を用いてクリアランスの経時変化を測定した結果、炭芯が固化する以前にクリアランスが発生する場合もあり、また石炭の装入嵩密度が高いとクリアランス発生時期が遅くなること等が明らかとなった。このことはモデル計算による予測値と定量的に良く一致していた。

(3) シミュレーションの結果、 \overline{Ro} の上昇に対しクリアランスは小さくなり、MFを変化させた場合、クリアランス発生時期の違いによりクリアランスに最大値が現われることが明らかとなった。

記号

BD	: 石炭嵩密度 (kg/m ³)
C	: 石炭の比熱 (J/(kg·K))
L	: 炉壁部クリアランス (m)
CL _c	: 炉中央部間隙 (m)
D	: 軟化溶融層で発生したガスのコークス層側への分配比 (-)
E	: ヤング率 (Pa)
f	: 各種ガス発生速度関数 (m ³ /kg·K·s)
G	: ガス発生速度 (m ³ /s)
H	: エンタルピー (J/kg)
k	: コークス層の区間数 (-)
MF	: ギーセラー最高流動度 (log ddpm)
N	: 区間の総数
P	: 膨張圧 (Pa)
ΔP	: 圧力損失 (Pa)
Q	: ガス流量 (m ³ /s)
R	: 通気抵抗 (Pa·s/m ³)
\overline{Ro}	: ビトリニットの平均反射率 (%)
S	: コークスの収縮量 (m)
T	: 温度 (K)

T _{center}	: 炭芯温度 (K)
T _{CLi}	: $\sigma=P$ となったときの区間 i の温度 (K)
T _s	: 収縮開始温度 (K)
TD	: 石炭全膨張率 (-)
t	: 時間 (s)
VM	: 石炭の揮発分 (%)
W	: 石炭の重量 (kg)
X	: 距離 (m)
β	: 線収縮係数 (1/K)
β_1	: 一次線収縮係数のピーク値 (1/K)
λ	: 熱伝導度 (W/(m·K))
ε	: 歪 (-)
ρ	: 密度 (kg/m ³)
σ	: 応力 (Pa)
τ_M	: 緩和時間 (s)
ϕ	: 変換温度 (W/m)

添字

coke	: コークス層
g	: ガス種
i	: 区間番号
j	: 区間番号
M	: 軟化溶融層

文 献

- 1) V. I. Adde: 52nd Ironmaking Proc. (1993), p.303 [AIME]
- 2) M. te Lindert and J. Tilma: 46th Ironmaking Proc., (1987), p.313 [AIME]
- 3) 有馬 孝, 野村誠治, 坂輪光弘, 奥原捷晃: 材料とプロセス, 5 (1992), p.54
- 4) 陽田 潔, 山本武一, 園部昭彦: 材料とプロセス, 6 (1993), p.954
- 5) M. Sakawa, H. Haraguti and K. Shiraiishi: Int. Conf. Coal. Sci. Proc., (1991), p.536 [elsevier]
- 6) N. Uyemura, H. Mabuse, T. Nakano and S. Nishida: 45th Ironmaking Proc., (1986), p.453 [AIME]
- 7) 花岡浩二, 井川勝利, 藤井徹也: 材料とプロセス, 5 (1992), p.50
- 8) 三浦隆利, 深井 潤, 松林久雄, 大谷茂盛: 鉄と鋼, 71 (1985), p.1872
- 9) 榎木義夫, 藤島一郎, 田辺仁志: コークスサーキュラー, 34 (1985), p.181
- 10) C. Meyer: Gluckauf-Forschungshefte, 42 (1981), p.233
- 11) D. Merrick: 43rd Ironmaking Proc., (1984), p.287 [AIME]
- 12) A. D. Dainton: Fuel, 41 (1962), p.279
- 13) 中川鶴太郎: レオロジー, (1978), p.157 [岩波全書]
- 14) P. L. Waters: Fuel, 41 (1962), p.41
- 15) 青木秀之, 佐藤洋司, 三浦隆利: 化学工学論文集, 90 (1993), p.647
- 16) Yu. Ya. Filonenko and V. N. Sharipov: Khimiya Tverdogo Toplive, 12 (1978), p.104
- 17) 山口 潔, 丸山勝久, 木村英雄: コークスサーキュラー, 30 (1981), p.184
- 18) 杉辺英孝, W. Klose: 鉄と鋼, 71 (1985), p.S19