

石炭炭化反応中のガス発生特性

松岡 浩一*・川井 仁*・熊谷 剛彦*²・千葉 忠俊*

Characteristics of Gas Evolution during Coal Carbonization

Koichi MATSUOKA, Hitoshi KAWAI, Takehiko KUMAGAI and Tadatoshi CHIBA

Synopsis : Changes in mass with time due to gas evolution during carbonization were observed for particles and a cylindrical pellet of various coals heated respectively in a thermogravimetric balance and a microautoclave. The experiments were carried out for a range of the heating rate from 1 to 50K/min, the holding temperature from 673 to 823K and the nitrogen gas pressure of 0.1 and 1.0MPa. Effects of these operating variables on the gas evolution characteristics were experimentally examined. It was demonstrated that the gas evolution characteristics depend on the heating rate and the holding temperature as well as coal nature. Moreover, the total amount of gas evolved at a holding temperature was shown to be independent of the heating rate and to increase with the holding temperature. A simple reaction model is proposed for gas evolution which assumes coal to consist of two components having different reactivities for pyrolysis ; one producing gas along with formation of semicoke via plastic intermediate and the other converting directly to gas. The model parameters were analyzed by fitting the model to the observed results and successfully utilized to explain observed results at different operating conditions.

Key words : coal ; carbonization ; gas evolution ; heating rate ; model.

1. 緒言

著者ら¹⁻³⁾は、石炭を加熱したときの軟化および固化速度過程を解明することを目的として新型針入度・膨張度計を製作し、石炭粒子を成型した円盤状ペレット試料の針入度と膨張度の経時変化を測定し、測定結果を高分子溶融体に関する運動方程式を基礎式とするモデル³⁾により解析した。このモデルは、石炭が加熱により軟化溶融物を生成し、これがセミコークに転化するという化学反応過程¹⁾や粘度変化などに関する10個のモデルパラメーターを含むが、これら

の値の決定には少なからず任意性をともない、得られた値の一義性は必ずしも十分ではなかった。

そこで、本研究では同時に決定しなければならないパラメーターの数を減ずることを目的として、炭化反応進行がガス発生を伴うことに着目し、まず熱天秤法および直接秤量法によりガス発生による試料質量の経時変化を測定した。ついで、測定結果をできるだけ簡単な反応モデルにより解析し、反応速度パラメーターを上記モデルとは別途に決定した。

2. 実験

2.1 試料

実験には、元素組成および工業分析値の異なる6種の石炭(Table 1)を100mesh以下に粉砕して用いた。熱天秤実験では、これらを十分に乾燥した粉砕粒子100mgを、また直接秤量実験では、針入度と膨張度の測定の場合と同様に、0.5gの粒子を785MPaで成型した円盤状ペレット²⁾を試料とした。

2.2 装置と方法

熱天秤実験では、試料を常圧窒素雰囲気下で室温から426Kまで7K/minで昇温し、20min保持して十分脱水した後、種々の所定温度まで50K/minで昇温し、60min保持した。他

Table 1. Relevant properties of coal samples so far used.

Coal	(Abbr.)	Ultimate Analysis					Proximate Analysis	
		C	H	O ^a	S	N	Ash	Volatiles
		[d.a.f. ^b wt%]					[m.f. ^c wt%]	
Akabira	(AKA)	80.7	5.9	10.5	0.6	2.3	4.2	40.6
Cerrejon	(CER)	82.3	5.5	10.1	0.5	1.6	1.0	37.7
Black Water	(BLW)	86.8	4.9	5.8	0.4	2.1	7.7	26.4
Gooniyella	(GOO)	87.4	4.9	5.2	0.6	2.0	7.6	26.4
Byron Creek	(BYC)	86.0	4.7	7.5	0.3	1.5	11.2	23.8
Peak Downs	(PDH)	88.4	4.9	3.9	0.6	2.1	10.0	21.4
Highway								

a; by difference, b; dry-ash-free, c; moisture-free

平成7年11月1日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 1, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 北海道大学エネルギー先端工学研究センター (Center for Advanced Research of Energy Technology, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo Hokkaido 060)

* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

方,直接秤量実験では内容積60cm³のマイクロオートクレーブを用い,内置セルに異種石炭ペレットを2個装填し,同時に加熱した。実験は窒素ガス雰囲気,圧力0.1および1.0MPa,保持温度673~823Kの条件で行った。昇温は室温から所定保持温度まで1~50K/minの種々の速度で行い,所定時間保持した後圧縮空気を吹き付けて約100K/minで冷却した。冷却後,固体残渣を秤量し,充填質量基準の質量分率を求めた。

3. 結果と考察

3・1 粉碎粒子とペレットからのガス発生

Fig. 1は, CER炭の場合を例に,昇温速度を50K/min,圧力を0.1MPaとしたときの種々の保持温度における粉碎粒子を用いた熱天秤実験とペレットを用いた直接秤量実験で観測した試料質量の経時変化を比較したものである。図中,縦軸は加熱前の質量をW₀,加熱中の質量をWとした場合の残渣質量分率(W/W₀)を,横軸は保持温度到達時刻を基準とする時刻(t)を表し,曲線は熱天秤実験による結果を,点綴印は直接秤量実験による結果を示す。図から,保持温度が723K以下のペレットの減量が粉碎粒子の減量を上回るが,773K以上では両者はほぼ一致することがわかる。この傾向は,炭種によらずほぼ同様であった。この結果に基づき,ここでは以下,針入度と膨張度の測定に用いたペレット試料について,ガス発生に及ぼす操作条件の影響を検討した結果について述べる。

3・2 ペレット試料質量変化

赤平炭ペレットを保持温度を823K,圧力を1.0MPaとして加熱したときのガス発生による減量に対する昇温速度の

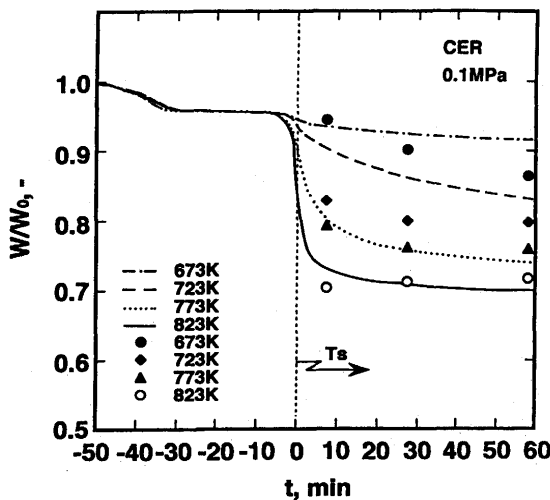


Fig. 1. Comparison between thermogravimetric and microautoclave experiments for changes in mass fraction with holding time for CER coal particles and pellets heated at 50K/min and 0.1MPa-N₂ up to various holding temperatures.

影響をFig. 2に示す。縦軸は残渣質量分率を,横軸は823Kまでは昇温時の温度を,それ以降は保持時間を表す。これを見ると,減量開始温度は昇温速度の増加にともない高温側にシフトし,減量は試料昇温中にほぼ完了することがわかる。前者の結果は,昇温速度が小さい場合ほど試料が各温度で加熱を受ける時間が長いいため,ガス発生が促進することによると考えられる。また,減量完了時の質量分率は保持温度が同じであれば昇温速度にはほとんど依存せず,同じであるが,これより求められる最終ガス発生分率はTable 1に示した揮発分率よりも小さい。

Fig. 3は赤平炭試料を10K/minで種々の保持温度まで昇温したときの結果を示したものである。図から,これらの場合の減量も昇温中にほぼ完了するが,最終ガス発生分率

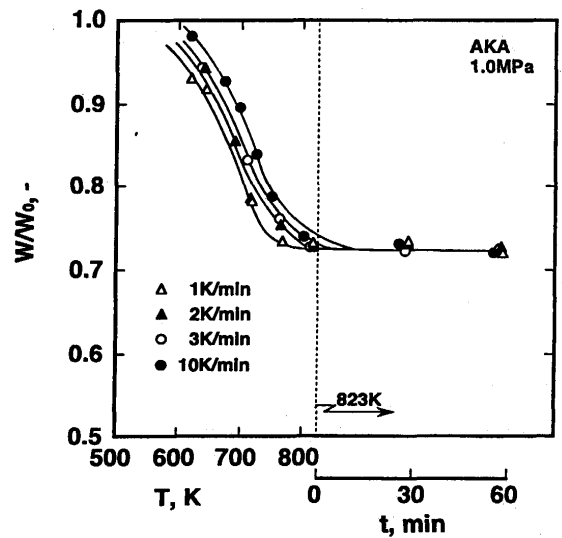


Fig. 2. Effects of heating rate on gas evolution for AKA coal pellet heated at 1.0MPa with holding temperature of 823K.

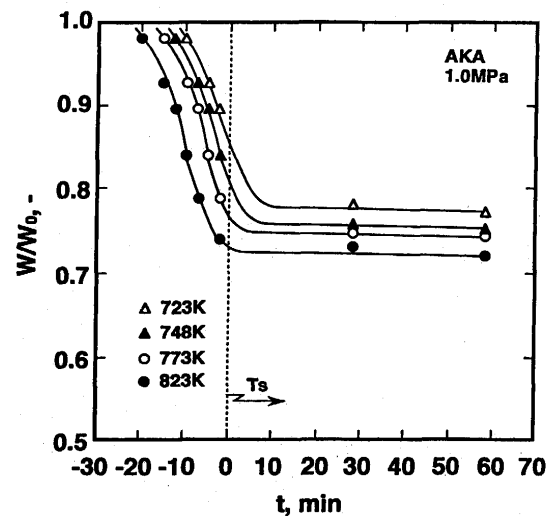


Fig. 3. Gas evolution from AKA coal pellet heated at 10K/min and 1.0MPa up to different holding temperatures.

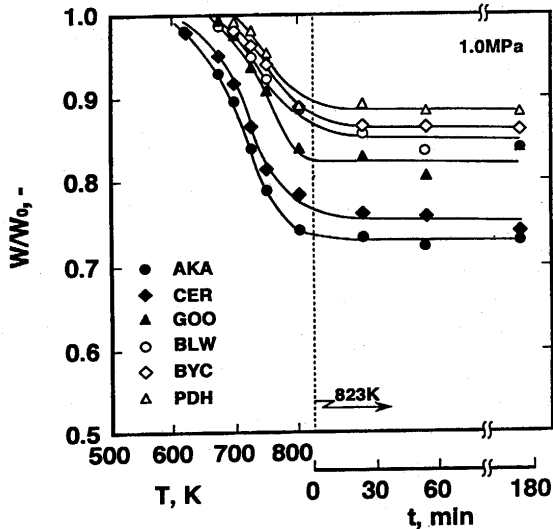


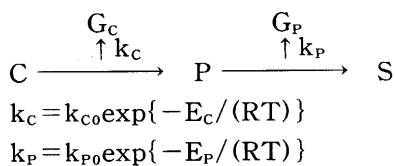
Fig. 4. Gas evolution characteristics for different coal pellets heated at 10K/min and 1.0MPa with holding temperature of 823K.

は保持温度が高いほど大きいことがわかる。

以上のような結果は、石炭種が異なってもほぼ同様であった。Fig. 4に6種の石炭について昇温速度10K/min, 保持温度823K, 保持時間180minの条件で観測した試料質量の経時変化を比較する。図から、減量の様子はどの石炭の場合でもほぼ同様であり、減量は昇温中にほぼ完了することがわかる。さらに、最終ガス発生率は工業分析の揮発分率が大きな石炭の場合ほど大きい、どの石炭の場合もそれぞれの揮発分率を下回ることが明らかである。

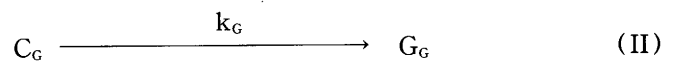
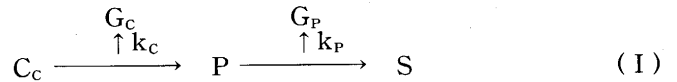
3.3 反応モデルによる解析

著者らは先に、昇温中の針入度と膨張度の経時変化の測定結果を簡単な反応モデルにより解析することを試みた³⁾。すなわち、石炭(C)から軟化溶融物(P)が生成し、Pがさらにセミコーク(S)へ転化するという、



のような1次不可逆逐次反応モデルである。本研究においても、まずこれに基づいて、PとSの生成にともなってガス(それぞれ、G_CおよびG_P)が発生すると考え、上述の反応モデルに基づいて減量曲線を解析した。その結果、初期ガス発生速度は実測値に比べて異常に大きく、またガス発生開始温度も実測値より100Kも高い値となることが判明した。これは、石炭中には結合力の甚だしく異なる部分が混在^{4,5)}し、温度により生成ガス種も異なる⁶⁾にもかかわらず、上記反応モデルでは唯一の熱分解活性化エネルギー(E_C)しか仮定していないことに起因するものと考えられる。

そこで、ここでは液化反応⁷⁾やガス化反応⁸⁾の場合と同様に低温熱分解反応を考慮し、石炭はコークス化反応においても熱分解反応性や活性化エネルギーの異なる2成分の反応種(C_CおよびC_G)から成り、これらの熱分解反応が併発してC_CからはPとガスG_Cを、C_GからはガスG_Cだけを直接生成すると仮定した、つぎのような反応モデルについて検討した：



この反応モデルに基づけば、まず試料ペレットの質量W₀は、C_C成分の質量W_{CC0}とC_G成分の質量W_{CG0}の和に等しく、

$$W_0 = W_{CC0} + W_{CG0} \quad (1)$$

と書かれる。また、C_Cはガスを生成する成分G_CとPを生成する成分C_Pから成るから、W_{CC0}は

$$W_{CC0} = W_{GC0} + W_{CP0} \quad (2)$$

であるが、ここではW_{GC0}とW_{CP0}をそれぞれ

$$\begin{array}{l}
 W_{GC0} = W_{CC0} VM_C \\
 W_{CP0} = W_{CC0} (1 - VM_C)
 \end{array}$$

と表す。さらに、Pはガス生成成分G_PおよびS生成成分P_Sから成るので、任意の時刻における質量は

$$W_P = W_{GP} + W_{PS} \quad (3)$$

と書かれるが、ここではW_{GP}とW_{PS}はそれぞれ

$$\begin{array}{l}
 W_{GP} = W_P VM_P \\
 W_{PS} = W_P (1 - VM_P)
 \end{array}$$

と表されると仮定する。いま、温度を一定とすると、時間0～tまでに発生するガス質量W_Gは、

$$W_G = W_{GC} + W_{GP} + W_{GG} \quad (4)$$

であり、W_{GC}、W_{GP}およびW_{GG}はそれぞれ

$$\begin{array}{l}
 W_{GC} = W_{CC0} VM_C \{1 - \exp(-k_C t)\} \\
 W_{GP} = \int_0^t k_P W_{GP} dt \\
 \quad = W_{CC0} (1 - VM_C) VM_P \frac{1}{k_P - k_C} \\
 \quad \quad \times [k_P \{1 - \exp(-k_C t)\} - k_C \{1 - \exp(-k_P t)\}] \\
 W_{GG} = W_{CG0} \{1 - \exp(-k_G t)\}
 \end{array}$$

と表され、固体残渣の質量分率W/W₀(=(W₀-W_G)/W₀)の経時変化は、下式で表される。

$$W/W_0 = 1 - VMxW_{c0}/W_0 \{ \{ f_c + k(1-f_c) \} \{ 1 - \exp(-k_c t) \} - (k-1)(1-f_c) \{ 1 - \exp(-k_p t) \} - W_{c0}/W_0 \{ 1 - \exp(-k_c t) \} \} \dots (5)$$

ただし,

$$k = k_p / (k_p - k_c)$$

$$f_c = VM_c / VM$$

この(5)式は、つぎのような仮定に基づいて実験結果の解析に適用した:

i) (5)式に含まれる速度定数 k_i はアレニウス式,

$$k_i = k_{i0} \exp\{-E_i / (RT)\} \dots (6)$$

で表される。

ii) $t = \infty$ におけるガス生成率 $W_c(\infty)/W_0$ をVMとすると,

$$VM = VM_c + VM_p(1 - VM_c) \dots (7)$$

と書かれるが、この値はFigs. 2~4における保持温度到達後の質量分率の一定値に等しい。

iii) ペレット内部の温度分布は無視できる。

iv) 昇温過程においても十分短い時間内では温度 T および速度定数 k_i は一定(瞬時定常状態)と仮定して(5)式を適用できる。

各モデルパラメーターは以下の手順で解析した。まず、Fig. 3に示したような、特定の石炭について昇温速度を10K/minとして種々の保持温度で得たデータを対象とし、減量の初期では低温熱分解を想定した反応(II)によるガス発生が優勢に進むと考え、減量開始温度と速度から k_{c0} と E_c の概略値を仮定する。また、保持温度付近の高温域では高温熱分解反応である反応(I)も次第に優勢になると考え、減量が急激に起こる領域の曲線から k_{c0} と E_c を、また保持温度到達後の減量速度が低下する領域の曲線から k_{p0} と E_p の概略値を仮定し、計算曲線が全領域における実測結果に適合するように f_c の概略値を与えると同時に、上記の概略値を調整した。つぎに、これらのパラメーターの仮定値を用い、同じ石炭について保持温度が823Kの場合で昇温速度が異なるFig. 2に示したようなデータに計算結果が全体的に適合するように、 f_c の値だけを昇温速度の関数として与え、他のパラメーターを微調整した。なおその際、 C_c の質量分率も石炭や昇温速度に依存するものと思われるが、現状ではこれらの詳細が不明なため、すべての場合で0.10と固定した。また、昇温過程についての逐次計算における温度幅は、3K以下にすると計算結果に差が生じないことを予め確かめ、ここではすべての場合で1Kとした。

以上のように計算した結果の実測値への適合性を、赤平炭について加熱速度が10K/minで保持温度が異なる場合

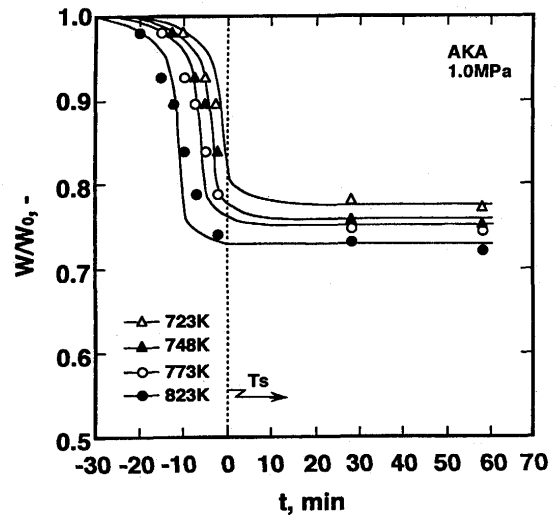


Fig. 5. Comparison of gas evolution characteristics observed for AKA coal pellet with those calculated by model.

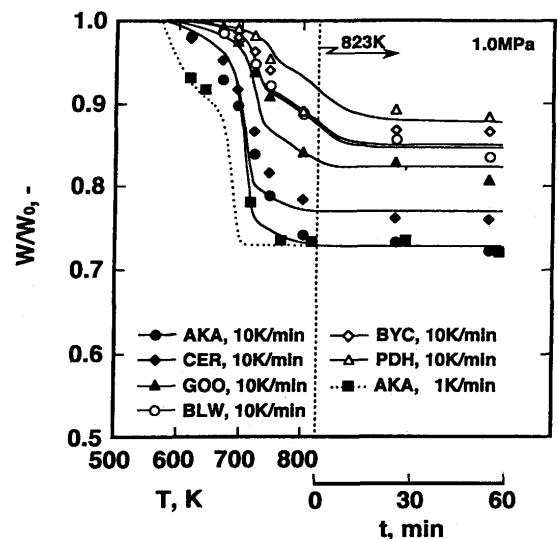


Fig. 6. Comparison of gas evolution characteristics observed with those calculated for various coal pellets and different heating rates.

(Fig. 3)を例として、Fig. 5に示す。図中、実線が計算結果を表す。同様に、Fig. 6に石炭が異なる場合と昇温速度が異なる場合の実測結果に対するモデルの適合性を示す。両図より、本反応モデルによる計算では上述のような多くの単純化仮定を用いているにもかかわらず、実測結果をほぼ記述できることが明らかである。そこで、これらの計算に用いたモデルパラメーターの値を一括してTable 2に示す。表から、(I)式の熱分解および縮合反応に関する活性化エネルギー、 E_c および E_p はそれぞれ418, 314kJ/molと、(II)式のガス生成反応の活性化エネルギー E_c (54~65kJ/mol)よりかなり大きな値となることがわかる。

Table 2. Model parameters analyzed to explain gas evolution characteristics observed.

Coal	T_s [K]	q_h [K/min]	VM [-]	f_c [-]	k_{c_0} [1/min]	k_{p_0} [1/min]	k_{a_0} [1/min]	E_c [kJ/mol]	E_p [kJ/mol]	E_a [kJ/mol]
AKA	723	10	0.23	0.60	5×10^{30}	1.5×10^{15}	1500	418	314	54
	748	10	0.24	0.65						
	773	10	0.25	0.65						
	823	10	0.27	0.70						
	823	3	0.27	0.70						
	823	2	0.27	0.70						
	823	1	0.27	0.70						
CER	723	10	0.19	0.60	5×10^{30}	1.5×10^{15}	1500	418	314	54
	748	10	0.22	0.60						
	773	10	0.23	0.60						
	823	10	0.24	0.60						
	823	3	0.24	0.60						
GOO	823	10	0.17	0.50	1×10^{30}	1.5×10^{15}	1500	418	314	59
	823	3	0.17	0.45						
BLW	823	10	0.15	0.40	1×10^{30}	1.5×10^{15}	1500	418	314	63
	823	3	0.15	0.35						
BYC	823	10	0.14	0.40	1×10^{30}	1.5×10^{15}	1500	418	314	63
	823	3	0.14	0.35						
PDH	823	10	0.12	0.20	1×10^{29}	1.5×10^{15}	1500	418	314	65
	823	3	0.12	0.15						
	823	2	0.12	0.10						
	823	1	0.12	0.10						

4. 結言

6種の石炭の粉碎粒子を試料とする熱天秤実験とペレットを試料とする直接秤量実験において、種々の条件で加熱中のガス発生特性を測定し、本実験範囲で以下のことを明らかにした。

(1) 粉碎粒子とペレットの場合では、低温度域におけるガス発生速度が異なる。

(2) 昇温速度の増加にともないガス発生開始温度は高温側にシフトする。保持温度に達した後の減量は昇温速度には依存しないが、保持温度が高いほど減量は大きい。このような特性は石炭が異なってもほぼ同様である。

(3) 石炭は比較的低い活性化エネルギーで熱分解する成分と高い活性化エネルギーで熱分解して軟化溶融物を經由し、セミコークへ転化する成分から構成されると仮定した簡単なモデルにより、上記のガス発生特性を概ね説明できる。

本研究の遂行にあたり、関西熱化学の朝田真吾氏には、有益な助言をいただいた。ここに深謝する。また、本研究費の一部は社団法人日本鉄鋼協会特定基礎研究助成によるもので、ここに感謝の意を表す。

記号

E_i : i-成分の反応の活性化エネルギー[kJ/mol]
 f_c : $=VM_c/VM$ [-]
 k_i : 反応速度定数[min^{-1}]

k_{i0} : 頻度因子[min^{-1}]
 k : $=k_p/(k_p-k_c)$ [-]
 q_h : 昇温速度[K/min]
 R : 気体定数[$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
 t : 時間[min]
 T : 温度[K]
 VM : 揮発分率[-]
 VM_i : i-成分からのガス発生分率[-]
 W : 固体残渣質量[g]
 W_{G_i} : i-成分の反応による生成ガス積算質量[g]
 添字
 C : 石炭
 C_c : 反応(I)によりPおよび G_c に転化する石炭成分
 C_G : 反応(II)により G_G に転化する石炭成分
 C_p : 反応(I)によりPに転化する石炭成分
 G : ガス
 G_c : 熱分解反応による生成ガス
 G_G : 反応(II)による生成ガス
 G_p : 縮合反応による生成ガス
 P : 軟化溶融物
 P_s : 反応(I)によりSに転化する軟化溶融物成分
 S : セミコーク

文 献

- 1) K.Matsuoka, T.Kumagai and T.Chiba: ISIJ Int., **36** (1996), 40.
- 2) 鄧 超然, 真田雄三, 千葉忠俊: 燃料協会誌, **68** (1989), 728.
- 3) T.Chiba, K.Matsuoka, S.Ikeda and Y.Sanada: Proc. of 1st Int. Congr. on Sci. & Tech. of Ironmaking, Sendai, (1994), 314.
- 4) M.A.Serio, D.G.Hamblen, J.R.Markham and P.R.Solomon: Energy and Fuels, **1** (1987), 138.
- 5) 石炭技術総覧, エネルギー総合工学研究所石炭研究会編, 電力新報社, (1993), 116.
- 6) K.H.van Heek and W.Hodek: Fuel, **73** (1994), 886.
- 7) H.Nagaishi, H.Moritomi, Y.Sanada and T.Chiba: Energy and Fuels, **2** (1988), 522.
- 8) 武田昭平, 池上真志樹, 北野邦尋, 竹澤暢恒, 千葉忠俊: 燃料協会誌, **70** (1991), 424.