

石炭軟化溶融時の膨張挙動のモデル化

青木 秀之*・後藤 和也*・植木 誠*・三浦 隆利*・福田 耕一*²・板垣 省三*³

Modeling of Dilatation Behavior of Packed Bed of Coal during Carbonization

Hideyuki AOKI, Kazuya GOTO, Makoto UEKI, Takatoshi MIURA, Koichi FUKUDA and Shozo ITAGAKI

Synopsis : The new mathematical model is proposed to estimate the dilatation/contraction behavior and coking pressure of packed bed of coal during carbonization. Volume fractions of gas, liquid and solid phase are determined from coal pyrolysis rate equations and the tar devolatilization is also estimated. We assume that the dilatation of packed bed of coal is caused by impermeability of plastic layer where the tar released from coal mainly exists in the void. The gas released from coal pushes the impermeable plastic layer and then the dilatation pressure is detected. The calculated result using this model is compared with one calculated using the ordinary method where the dilatation of the bed is estimated by true dilatation as a function of heating rate. The model proposed in this study can simulate the decrease of permeability caused by tar release and formation of coking pressure in the plastic layer. The coking pressure becomes large with an increase in the heating rate. On the other hand, the ordinary model predicts very large coking pressure in any heating rate. The proposed model may be a useful tool to estimate the dilatation/contraction behavior of packed bed of coal.

Key words : packed bed of coal ; coke ; carbonization ; mathematical model ; coking pressure.

1. 緒言

室炉式コークス製造法は、高炉法による銑鉄製造に欠かさない大型装置として今日まで稼働してきた。しかし、近年の円高に対抗するため、コークス製造プロセスにおいても消費熱量の低減、安価原料炭の利用拡大を目指す等、一層の合理化を推進することによって、高効率に高品質のコークス製造を行うことが要求されている。また近い将来、コークス炉の老朽化のため、急激なコークス製造能力の低下が懸念されている。さらに最近、3K問題やCO₂問題に見られる作業環境や地球環境問題に対する要求も厳しさを増しており、次世代コークス製造技術開発の重要性が高まっている。

コークス炉の操業は、従来、経験的な操業に頼ってきたが、現行のコークス製造が抱える諸問題、例えば高効率操業、コークス品質の向上等の解決を経験や試行錯誤で行うならば、膨大なコストと時間を要する。そのため、数値シミュレーションモデルによる解析が有効である。乾留過程は、石炭充填層から軟化溶融層への溶融およびコークス層への再固化、乾留反応、それに伴う熱分解ガスの発生・移動、水分・タールの移動、伝導・対流・輻射による伝熱、

コークス層の物理的性状変化など多くの現象が同時に進行する複雑な現象であり、これら全ての現象を総合的に検討できる数値シミュレーションモデルの構築が望まれる。そのための基礎として、各種熱物性値および機械的物性値の定式化が極めて重要である。

従来の石炭・コークス層に関する熱物性値の測定は国内外の研究者により測定されているものの、昇温速度や充填密度等の測定条件が限られている。この原因として、石炭は上記に示したように乾留の進行に伴い、熱・物質移動や充填構造の変化を伴うため、測定そのものが極めて困難であること、熱間での実験が通常困難なため、任意温度まで昇温後室温まで冷却して測定せざるを得ない等が挙げられる。

本研究では、石炭乾留時における熱および機械的物性値の正確な評価を目的として、石炭充填層の膨張機構のモデル化を行い、従来より石炭乾留時の熱応力解析に用いてきた膨張モデル¹⁾との比較検討を行う。

2. 理論

石炭充填層が気・液・固の三相で形成され、軟化溶融に

平成7年11月13日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 13, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

* 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

* 3 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)

伴う膨張は、溶融時に生成した液による流路の閉塞によって生じる内部応力（圧力）によって生じると仮定する。

2.1 体積分率

石炭充填層が軟化溶融する過程を、微小容積の気相、液相および固相の体積で表現すれば次式を満足する。

$$v_e = v_g + v_l + v_d + v_s \dots\dots\dots (1)$$

ここで v_e は微小要素体積(有限要素法における要素体積)、 v_l , v_d および v_s はそれぞれ液相, タールの二次分解により生じる固相および石炭粒子により形成される固相体積を意味する。各相の微小要素内質量を用いて要素の密度 ρ_e を表すと次式となる。

$$\begin{aligned} \rho_e &= \frac{\sum_j m_j}{\sum_j V_j} = \frac{m_g + m_l + m_d + m_s}{V_g + V_l + V_d + V_s} \\ &= \frac{\rho_g V_g + \rho_l V_l + \rho_d V_d + \rho_s V_s}{V_g + V_l + V_d + V_s} \\ &= \rho_g \epsilon_g + \rho_l \epsilon_l + \rho_d \epsilon_d + \rho_s \epsilon_s \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここで m_j はj相の要素内質量, ρ_j および ϵ_j はそれぞれj相の密度および体積分率である。また,

$$\epsilon_g + \epsilon_l + \epsilon_d + \epsilon_s = 1 \dots\dots\dots (3)$$

が成立する。本解析においては、 v_e を有限要素解析により評価する。 v_l は要素内タール質量 m_l とタール密度 ρ_l から、 v_d は二次分解カーボン質量 m_d とグラフアイトの密度 ρ_d から算出する。 v_s は一定として ρ_s を石炭熱分解反応率から算出する。従って気相の密度を濃度場の計算で得られる気相ガス組成から状態方程式で算出することにより、要素内気相の体積(空隙)を算出する。

2.2 熱分解

石炭熱分解により生成するガスおよびタールと熱分解で発生するタールの熱分解タールの二次分解を考慮する。反応経路の模式図をFig. 1に示す。炭種や昇温速度の熱分解反応速度に及ぼす影響を考慮することのできる反応モデルの適用が必要であるが、石炭乾留時の数K/min程度の昇温速度で良好なタールの発生量をも考慮可能であるモデルが数少ない。本解析では k_1 および k_2 の評価には、三浦らの並発一次反応式²⁾を用いる。本モデルでは、タールを含めて8種類の化学種の生成を推算することができる。またタールの

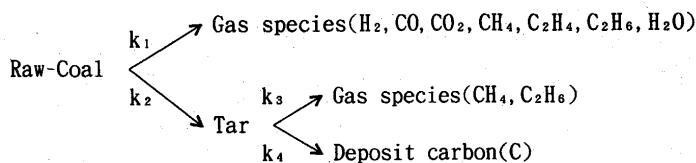


Fig. 1. Reaction path in coal devolatilization.

二次分解速度については、Niksaらの提案した石炭熱分解反応モデル³⁾におけるタールのガス化反応速度式を用いて次式で表す。

$$k_3 = 2.5 \times 10^6 v_l \exp(-31 \text{ [kJ/mol]}/RT_1) \dots\dots (4)$$

$$k_4 = 7.5 \times 10^4 v_l \exp(-22 \text{ [kJ/mol]}/RT_1) \dots\dots (5)$$

ここで T_1 は液体相の温度である。本解析ではタールを $C_{11}H_{10}$ として、これが二次分解により CH_4 および C_2H_6 各1 molおよび炭素(Deposit carbon) 8 molに転換すると仮定する。二次分解による CH_4 および C_2H_6 の生成速度は、 k_1 によって評価されるガス発生速度に加算する。

2.3 ガス流動場

石炭熱分解ガス流れはDarcyの法則に従い、ガスを理想気体、ガス流れに重力は作用しないと仮定し、状態方程式を用いて連続の式を解くことにより求められる⁴⁾。計算に用いるPermeabilityは、充填層が単一径単球で形成されていると仮定することにより、Blake-Kozeny式で表現する。

$$K = \frac{d_p^2}{150} \frac{\epsilon_g^3}{(1 - \epsilon_g)^2} \dots\dots\dots (6)$$

ここで d_p は石炭粒子の直径である。ガス相速度は得られた圧力場を基に、八木らの方法⁵⁾に従って算出する。なお、本解析では水分およびタールによって形成される液相の蒸発・凝縮および移動を無視する。

2.4 濃度場

石炭熱分解時に発生するガスは温度や昇温速度により異なる。従来の解析⁴⁾においては、全ての発生ガスを窒素としてガス流動場を解析したが、各種物性値を正確に評価するためには、タールの二次分解を考慮すると共にガス濃度の推算を行う必要がある。充填層内の化学種jの保存式は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\epsilon_g \rho_g m_j)}{\partial t} + \text{div} (\rho_g u m_j) \\ = \text{div} (D_{j1} \text{grad} \rho_g m_j) + \rho_{s0} \dot{m}_j \dots\dots (7) \end{aligned}$$

式中の D_{j1} はj成分の他の成分に対する拡散係数であり、 ρ_{s0} は石炭の初期真密度、 \dot{m}_j は化学種jのガス発生速度である。

2.5 応力場

応力場の計算は、弾性歪状態を仮定し、変形を分布物体力(内部圧力)と熱収縮を考慮した歪増分理論により有限要素法に定式化する⁶⁾。表面力を無視して要素平衡方程式を記述すると次式⁷⁾となる。

$$\begin{aligned} [K^e] \{\Delta d\} &= \{\Delta f_{th}^e\} + \{\Delta f_v\} + \{\Delta r\} \dots\dots\dots (8) \\ [K^e] &= \int_v [B]^T [D^e] [B] dV \\ \{\Delta f_{th}^e\} &= \int_v [B]^T [D^e] \{\Delta \epsilon^{th}\} dV \end{aligned}$$

$$\{\Delta f_v\} = \int_v [N]^T \{\Delta F\} dV$$

$$\{\Delta r\} = \int_v [N]^T \{F\} dv - \int_v [B]^T \{\sigma\} dV$$

ここで $[K^e]$ は弾性剛性マトリックス, $\{\Delta f_{th}^e\}$, $\{\Delta f_v\}$ は熱歪による見かけの節点荷重増分ベクトルおよび体積力による節点荷重増分ベクトルである。 $\{\Delta r\}$ は残差ベクトルであり, 次ステップに繰り越して補正することにより解の精度向上を図ることができる。熱歪増分 $\{\Delta \epsilon^{th}\}$ は Wandless の線収縮係数の実験値⁹⁾ を与える。物体力ベクトル増分 $\{\Delta F\}$ は分布物体力として, 圧力場の計算から得られる圧力差をポテンシャル勾配として考慮する。

一方, 従来モデル¹⁾においては, 石炭充填層の膨張量を真膨張率⁹⁾で評価する。この場合, 要素平衡方程式は次式となる。

$$[K^e] \{\Delta d\} = \{\Delta f_{th}^e\} + \{\Delta r\} \dots \dots \dots (9)$$

$$[K^e] = \int_v [B]^T [D^e] [B] dV$$

$$\{\Delta f_{th}^e\} = \int_v [B]^T [D^e] \{\Delta \epsilon^{th}\} dV$$

$$\{\Delta r\} = - \int_v [B]^T \{\sigma\} dV$$

ここで熱歪増分 $\Delta \epsilon^{th}$ を次式で表す。

$$\Delta \epsilon^{th} = \Delta \alpha + \Delta \epsilon^D \dots \dots \dots (10)$$

ただし $\Delta \epsilon^D$ は多孔質物質の場合, 真膨張率を用いて次式で表される。

$$\Delta \epsilon^D = (D_\beta / 100 + 1) (1 - P) - 1 \dots \dots \dots (11)$$

ここで P は気孔率, D_β は昇温速度 β における真膨張率であり,

$$D_\beta = 1.114 D_0 (\log \beta + 0.42) \dots \dots \dots (12)$$

で表される⁹⁾。 D_0 は昇温速度 3 K/min における膨張率を示す。石炭種および充填密度によって支配される D_0 を実験で決定することにより, 真膨張率を任意の昇温速度について算出することができる。

2・6 温度場

気体相と固体相の温度場を算出する。液体相については固相と局所熱平衡 (Local Thermal Equilibrium; LTE) が成立すると仮定する。本解析では, 液相の温度場に及ぼす影響は無視する。この場合, 固相および気相のエネルギー方程式は次式で表される。

$$C_{ps} \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \text{div}(\lambda_s \text{grad} T_s) + a_p h_p (T_g - T_s) \dots \dots \dots (13)$$

$$\epsilon_g C_{pg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g C_{pg} u T_g)$$

$$= \text{div}(\epsilon_g \lambda_g \text{grad} T_g) - a_p h_p (T_g - T_s) \dots (14)$$

式中の a_p は比表面積, h_p は対流熱伝達係数であり, その計算法は既報⁴⁾と同様である。固相の熱伝導率 λ_s は次式により石炭・コークス層の有効熱伝導率から気相の寄与分を差し引

Table 1. Properties of coal used in this study.

Coal	C	H	N	S	O	VM	FC	Ash	Ro[-]	T _{sof} [K]	T _{std} [K]
Goonyella	88.1	5.09	1.89	0.59	4.38	23.4	66.8	9.8	1.11	670	771

いて評価する。

$$\lambda_s = \lambda_{eff} - \epsilon_g \lambda_g \dots \dots \dots (15)$$

2・7 物性値

本解析では Goonyella 炭を対象とする。Goonyella 炭の元素分析・工業分析値を Table 1 に示す。従来モデルおよび本モデルともに石炭・コークス層の有効熱伝導率は, 三浦らの相関式¹⁰⁾から算出する。熱容量は同様に相関式から求めた熱拡散率¹¹⁾を用いて算出する。本モデルで使用する混合ガスの熱伝導率, 比熱, 粘度は既報¹²⁾に従って与える。石炭, 軟化溶融層およびコークス層のヤング率は, 両モデルともに 10MPa, 2MPa および Filonenko (d- Coal) の実験値¹³⁾を与える。ポアソン比は両モデルともに 0.3 とし¹⁴⁾, 線収縮係数は揮発分含有率 24% の Wandless の実験値⁹⁾を用いる。従来モデルに用いる真膨張率は西岡に従い 250%⁹⁾とする。本モデルで仮定するタールの密度は 879kg/m³ とする¹⁵⁾。

2・8 計算手法

解析は計算領域の軸対称性を仮定し, 三角形一次リング要素を用いて行う⁷⁾。温度場の計算は, 固相に対して軸対称非定常熱伝導方程式を Galerkin 法により, ガス相に対しては解の安定性を考慮した変形 Galerkin 法⁴⁾により有限要素法に定式化する。応力場の計算に関しては, 要素平衡方程式を全要素について重ね合わせ, 全体平衡方程式 ((8) あるいは (9) 式) を組み立てて連立一次方程式を解くことで, 変位増分, 歪増分および応力増分を求める。ガス流動場および濃度場についても温度場と同様に Galerkin 法により有限要素法に定式化する。本解析では, 非定常非線形連立方程式を解くため, 各時間ステップにおいて反復計算を必要とする。解析手順を以下に示す。

- 1) 熱分解発生ガス発生速度, タール生成・分解速度を求める。
- 2) 各相の体積分率を (3) 式の束縛条件のもとで計算する。
- 3) 各化学種の濃度場を求める。
- 4) 圧力場を計算する。
- 5) 圧力場から速度場を計算する。
- 6) 固相および気相温度場を算出する。
- 7) 応力場を計算する。
- 8) 同時間ステップにおける反復で, 前反復における各相温度と今回の各相温度の差の最大値が 0.1°C 以下になるまで手順¹⁾に戻る。
- 9) いずれの昇温条件においても, 加熱面温度の上昇が

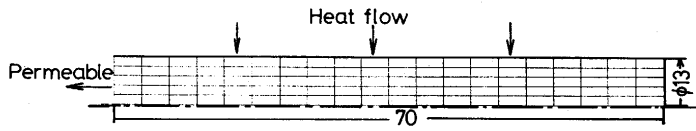


Fig. 2. Geometrical configuration of grid elements.

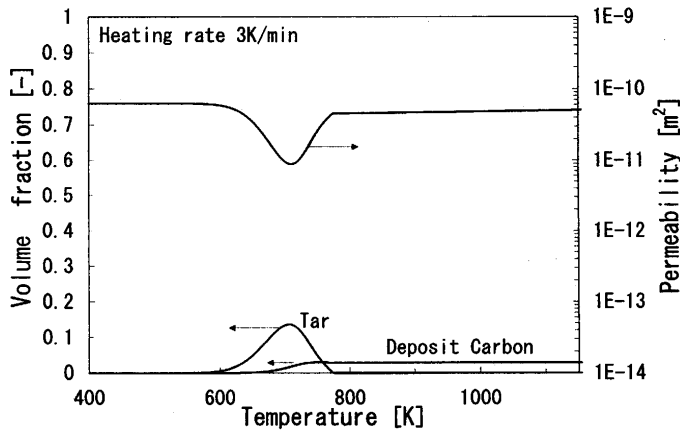


Fig. 3. Variations of volume fraction of tar and deposit carbon and permeability with temperature at heating rate of 3K/min.

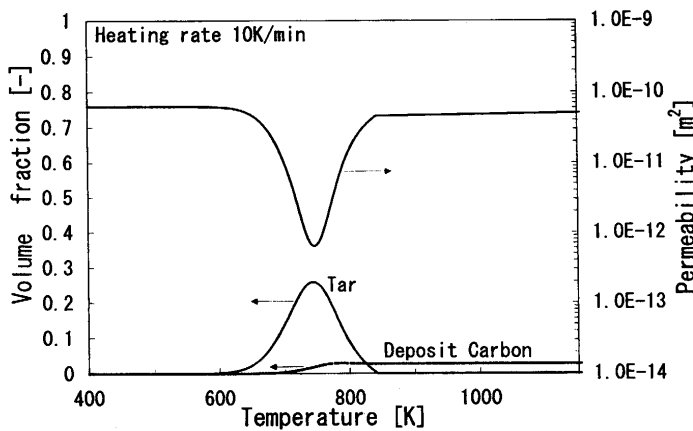


Fig. 4. Variations of volume fraction of tar and deposit carbon and permeability with temperature at heating rate of 10K/min.

1℃となるように時間を進行させ、手順①から計算する。

2・9 計算条件

計算領域をFig. 2に示す。内径φ13mm、長さ70mmの円筒容器を外周から一定昇温速度(3,10K/min)で加熱し、上下面を断熱とする。ガスは上面のみ透過可能とする。拘束条件は全面を膨張に対してのみ拘束とする。

本モデルでは石炭の粒径を仮定する。充填石炭の粒径は250μmとする。石炭の充填密度を800kg/m³とする。要素の分割については、200要素126節点で計算する。

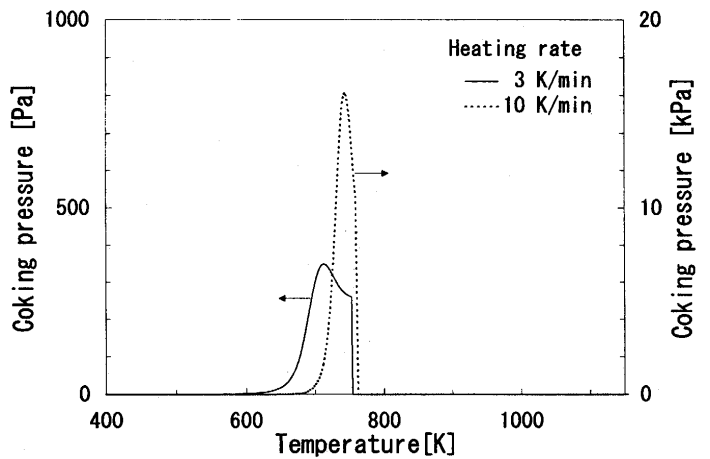


Fig. 5. Variations of coking pressure calculated with present method.

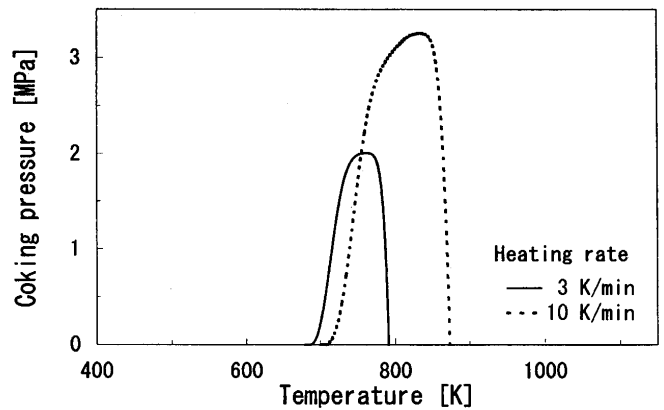


Fig. 6. Variations of coking pressure calculated with ordinary method.

3. 結果と考察

3・1 Permeabilityに及ぼす昇温速度の影響

Fig. 3およびFig. 4にそれぞれ昇温速度3Kおよび10K/minにおける液相(タール)およびデポジットカーボン相の体積分率の変化およびPermeabilityの変化を示す。3 K/minにおいて、タールの体積分率は約710Kで最大となり、その後減少している。これは低温ではタールの生成速度が大きい、温度の上昇につれて二次分解速度が大きくなるとともに生成速度が減少するためである。10K/minの条件においてもその傾向は一致しているが、昇温速度が大きいため、タールの二次分解速度と比較して生成速度が大きいため、タールの体積分率が大きくなり、最大値を示す温度も約750 Kと高くなっている。また両昇温速度条件においても、タールの体積分率が最大値を示す温度よりも低温側からデポジットカーボンが生成し始め、体積分率約3%で一定となる。Permeabilityの変化に着目すると、タールの発生とともに気相の体積分率が減少し、Permeabilityも減少する。昇温

速度が大きいほどタールの体積分率が大きいので、Permeabilityも大きな減少を示す。また、タールが消失した後は、デポジットカーボンの生成により気相の体積分率が低温時の値まで回復せず、Permeabilityもわずかながら小さい値を示している。

3・2 本モデルと従来モデルによる膨張圧推算結果の比較

Fig. 5およびFig. 6に本モデルおよび従来モデルによる膨張圧推算結果の変化を示す。膨張圧は石炭充填層端面における軸方向応力である。Fig. 5を見ると、いずれの昇温速度においても、Fig. 3およびFig. 4に示したPermeabilityの変化と膨張圧が対応しており、昇温速度が大きいほど大きな膨張圧(約16kPa)を示している。一方、従来の膨張量を真膨張率で表現するモデルでは、昇温速度が3 K/minと小さい場合においても約2MPaもの膨張圧を生じており、昇温速度10K/minの場合では約3.3MPaとなっている。

4. 結言

石炭充填層の膨張が、軟化溶融層のタールの生成によるガスPermeabilityの減少によって生じる内部圧力の上昇に起因すると仮定した石炭充填層熱応力解析モデルを提案し、膨張圧発生挙動について、従来の解析モデルと比較検討した。その結果、得られた知見を以下に示す。

(1) 軟化溶融時の充填層内タールの生成・二次分解挙動を考慮し、軟化溶融時のPermeabilityの減少および膨張圧発生機構を熱応力解析手法に応用することで解明した。

(2) 本モデルと従来モデルによる膨張圧推算結果を比較した結果、従来モデルでは昇温速度3および10K/minのいずれにおいても極めて大きな膨張圧を示した。従来モデルの妥当性は全面拘束条件での推算において証明されておらず、今後は膨張圧の正確な測定が必要である。

(3) 本モデル計算の種々の乾留条件への適用が期待されるが、より正確な膨張圧推算およびモデルの定式化を行うためには、炭種による熱分解挙動の差異を反映し、タールの生成・二次分解をも考慮可能な石炭熱分解モデルの定式化が必要である。

記号

a_p	: 比表面積 [m^2/m^3]
C_p	: 比熱 [$kJ/(kg \cdot K)$]
D_{j1}	: j化学種の拡散係数 [m^2/s]
D_0	: 昇温速度3 K/minにおける真膨張率 [%]

D_p	: 昇温速度 β での真膨張率 [%]
d_p	: 粒子径 [m]
h_p	: 対流伝熱係数 [$kW/(m^2 \cdot K)$]
K	: Permeability [m^2]
k	: 反応速度係数 [$kg/(kg-coal \cdot s)$]
m	: 質量 [kg]
m_j	: 化学種jの質量分率 [-]
\dot{m}_j	: 化学種jのガス発生速度 [$kg/(kg-coal \cdot s)$]
P	: 気孔率 [-]
R	: 気体定数 [$kJ/(kmol \cdot K)$]
R_o	: 平均最大反射率 [-]
T	: 温度 [K]
T_{sof}	: 軟化温度 [K]
T_{sid}	: 再固化温度 [K]
t	: 時間 [s]
u	: 空塔速度 [m/s]
v	: 体積 [m^3]
$\Delta\alpha$: 線収縮量増分
β	: 昇温速度 [K/min]
ϵ	: 体積分率 [-]
ϵ	: 歪 [-]
$\Delta\epsilon^D$: 膨張量増分
$\Delta\epsilon^{th}$: 熱歪増分 [-]
λ	: 熱伝導率 [$kW/(m \cdot K)$]
ρ	: 密度 [kg/m^3]
ρ_{so}	: 初期石炭密度 [kg/m^3]
添字	
d	: 析出炭素
e	: 要素
eff	: 有効
g	: 気相
j	: 化学種 j
l	: 液相
s	: 固相

文 献

- 1) 青木秀之, 佐藤洋史, 三浦隆利: 化学工学論文集, **19** (1993), 647.
- 2) 三浦隆利, 深井 潤, 松林久雄, 大谷茂盛: 鉄と鋼, **71** (1985), 1872.
- 3) S.Niksa, L.E.Heyd, W.B.Russel and D.A.Saville: 20th Symp. (Int.) on Comb., The Comb. Inst., (1984), 1445.
- 4) 青木秀之, 上野明則, 三浦隆利: 化学工学論文集, **20** (1994), 89.
- 5) 八木順一郎, 武田幹治, 大森康男: 鉄と鋼, **66** (1980), 108.
- 6) O.C.Zienkiewicz, 吉田雅夫, 山田嘉昭訳: マトリックス有限要素法, 培風館, (1984), 123.
- 7) 矢川元基, 宮崎則幸: 有限要素法による熱応力・クリープ・熱伝導解析, サイエンス社, (1985)
- 8) A.M.Wandless: J.Inst. Fuel, **44** (1971), 531.
- 9) 西岡邦彦: コークスの品質評価と生成機構解析に関する研究(博士論文), (1984), 45.
- 10) 深井 潤, 三浦隆利, 大谷茂盛: 化学工学論文集, **11** (1985), 418.
- 11) 三浦隆利, 深井 潤, 大谷茂盛: 鉄と鋼, **70** (1984), 336.
- 12) 埜上 洋, 中島宏幸, 三浦隆利: 鉄と鋼, **78** (1992), 1085.
- 13) Yu.Ya.Filonenko, V.I.Eremov and V.N.Sharipov: Koks i Khimiya, **4** (1975), 15.
- 14) 深井 潤, 橋田俊之, 鈴木和哉, 三浦隆利, 大谷茂盛: 鉄と鋼, **74** (1988), 2209.
- 15) M.E.Baltatu, J.F.Ely, H.J.M.Hanley, M.S.Graboski, R.A.Perlins and E.D.Sloan: Ind. Eng. Chem. Process Des. Rev., **24** (1985), 325.