

配合炭の膨脹性の推定

有馬 孝*・野村 誠治*・福田 耕一*

Estimation of Dilatation of Coal Blend

Takashi ARIMA, Seiji NOMURA and Koichi FUKUDA

Synopsis : With the aim of developing a model for estimating coking pressure of coal blend, the effect of coal type and carbonization conditions on gas permeability in softened coal layer was investigated. Then the reason why gas permeability becomes low when coal softens was discussed.

It turned out that it is necessary for estimating the gas permeability to estimate the specific volume of coal blend and the estimation method of the specific volume of coal blend was developed. It was found that the specific volume of coal blend at a temperature can be estimated by calculating a weighted mean value of the specific volume of component coal at the temperature and multiplying the value by an inert factor corresponding to the ratio of coal exceeding its maximum dilatation temperature.

Key words : coking pressure ; gas permeability ; caking property ; specific volume.

1. 緒言

コークス炉において石炭乾留中に石炭軟化層が膨脹し炉壁に及ぶ圧力を膨脹圧と呼んでいる。欧米においては、膨脹圧によるコークス炉炉壁の損傷例が多数報告されており¹⁾、膨脹圧はコークス技術の最大課題のひとつとなっている²⁾。我国においては、コークス炉の膨脹圧は、従来、問題にならないレベルであったが、原料炭事情の変化と石炭事前処理設備の普及に伴う装入炭嵩密度上昇から、許容限界を越えることが懸念されている。このため、既設コークス炉の延命を図るために膨脹圧の制御が重要な課題となってきた。

一方、次世代コークス炉の開発³⁾においても、装入炭嵩密度向上と乾留速度向上から増大が予測される膨脹圧の抑制が必須の技術である。

膨脹圧は炭種により大きく異なることが知られており⁴⁾、従って、石炭配合により制御できる可能性が考えられる。著者らは、膨脹圧の発生原因は石炭軟化層のガス透過係数が低いことにあると考え、ガス透過係数を用いて単味炭の膨脹圧経時変化を推定するモデルの開発を進めてきた^{5,6)}。しかし、石炭配合による膨脹圧の制御のためには、配合炭の膨脹圧を単味炭の性状と乾留条件から推定することが必要であり、そのためには配合炭のガス透過係数の推定技術が必要である。

ガス透過係数の測定は種々試みられてきたが⁷⁻⁹⁾、配合炭

のガス透過係数の推定について検討された例は見当らず、また、石炭軟化層のガス透過係数が低い原因自体が明確にされていない。

そこで、本報告では、まず、ガス透過係数の炭種と乾留条件による変化を検討して石炭軟化層のガス透過係数が低い原因について考察した。その結果、配合炭のガス透過係数の推定には膨脹による比容積変化の推定が必要であることが判明したので、配合炭の比容積の推定方法を検討した。

2. 実験方法

2・1 ガス透過係数の測定

ガス透過係数は既報^{6,9)}に従い、Fig. 1 に示す装置を用いて測定した。3mm以下に粉碎した石炭を内径10.9mmの細管に所定の高さと嵩密度で装入し、石炭体積を一定に保って3°C/minの昇温速度で加熱して乾留し、石炭軟化層内ガス圧を測定した。ガス圧の測定は、内径1mm、外径2mmのステンレス管を細管側壁より挿入して行った。石炭としては平均反射率0.87~1.65の単味炭を用いた。

乾留条件のガス透過係数への影響としては、嵩密度の影響が大きいので、嵩密度の影響を調査した。石炭粒度が細かいと粒子間の相互作用の影響が無視できなくなる恐れがあるので¹⁰⁾、コークス炉装入炭に近い3mm以下100%の粒度で実験を行った。

石炭軟化層内部のガス流速が圧力勾配に比例するとした

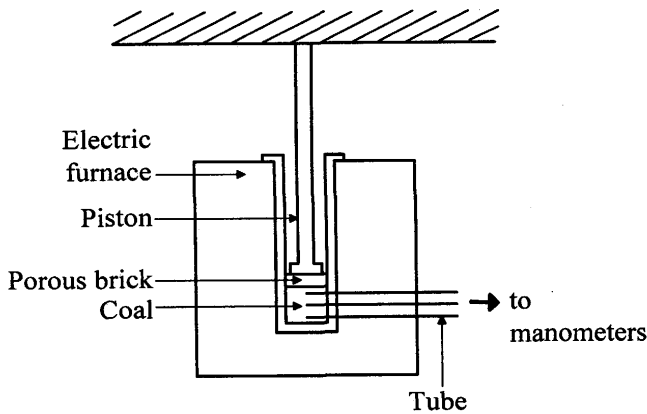


Fig. 1. Apparatus for gas permeability measurement.

Darcy則(1)式と、マスバランス式(2)式から石炭軟化層内ガス圧分布を示す(3)式を導いた⁶⁾。ガス透過係数とガス発生速度は高さ方向で一定と仮定し、管半径方向へのガス流れは無視した。

$$u = (K/\mu) (dP_0/dX) \dots\dots\dots (1)$$

$$G = \rho (du/dX) \dots\dots\dots (2)$$

$$P = (\mu V) (L^2 - X^2) / 2K\rho \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 u は流速[m/s]、 K は透過係数[m²]、 μ はガス粘度[Pa·s]、 P は圧力[Pa]、 X は管底からの高さ[m]、 G は単位体積当りのガス発生速度[kg/m³s]、 ρ はガス密度[kg/m³]、 L は層厚[m]を表す。(3)式を用いて測定されたガス圧の最大値からガス透過係数の最小値を推算した。

ガス粘度の値は 1.25×10^{-5} [Pa·s]と仮定した。ガス発生速度はvan Krevelenら¹¹⁾の測定値を用いた。ガス密度は理想気体の状態方程式から算出した。ここで、発生ガスの分子量は、発生ガス中のタールとその他のガスの比を1:1(揮発分28%の石炭の500°Cまでの重量減少は約16%で、そのうちタールが約8%、それ以外のガスが8%であった)、分子量をそれぞれ300および25と仮定した。

2・2 比容積の測定

JIS M8801の膨脹性測定装置を用い、3mm以下に粉碎した石炭を細管に粉体のまま所定の密度(通常0.8g/cm³)で装入して3°C/minの昇温速度で加熱して乾留し、膨脹率を測定した。この最大膨脹率から最大比容積 V_0 (最大膨脹時の石炭の見掛け体積と充填した石炭重量の比)[cm³/g]を算出した。

膨脹率でなく比容積を用いたのは、膨脹開始温度以下の石炭粒子やイナート粒子についてもその見掛け密度の逆数として定義できることと、装入石炭重量をベースとしているのと配合炭の値の加算計算に便利なのがその理由である。

平均反射率0.70~1.55の単味炭とそれらの2銘柄配合について測定を行い、加成性を検討した。

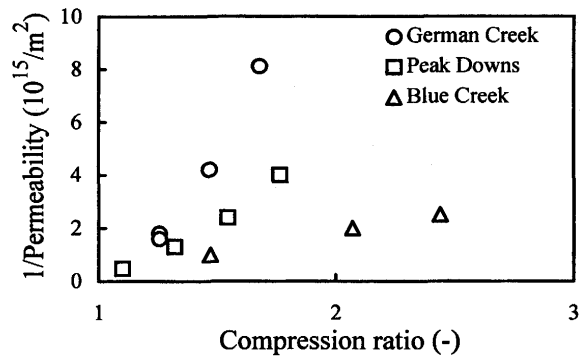


Fig. 2. Relation between gas permeability and compression ratio.

3. 実験結果と考察

3・1 炭種と石炭嵩密度のガス透過係数への影響

ガス透過係数を石炭の嵩密度を変えて測定したところ、ガス透過係数の最小値は嵩密度の増加により大きく低下した。また、その密度による変化率は炭種により異なっていた。

石炭は、自由に膨脹できる場合は炭種と加熱条件によって決る一定の比容積にまで膨脹する¹²⁾。ガス透過係数を測定する場合、石炭は一定の容積の中に閉じこめられている。また、コークス炉においても、石炭軟化層は、その両側にコークス層と未軟化の石炭層とが存在しているため、自由に膨脹はできない。従って、自由に膨脹できる場合と比較すると圧縮されていることになる。その結果、最小ガス透過係数が低下すると考えられる。そこで、(4)式で定義される圧縮比 C を導入した。

$$C = V_0/V \dots\dots\dots (4)$$

V_0 は自由に膨脹できる場合の最大比容積であり、膨脹性測定装置で測定した膨脹率から算出した。 V はガス透過係数測定時の比容積であり、充填した石炭の嵩密度の逆数である。

圧縮比が1のときは石炭が自由に膨脹できる条件でありガス透過係数が高いが、石炭嵩密度が上昇し圧縮比が高くなると通気抵抗が増大すると考え、圧縮比と最小ガス透過係数の逆数(通気抵抗に相当)との関係を調べると、Fig. 2に例を示すように、よい直線関係が得られた。ガス透過係数 K と比容積 C の関係は S, B を定数として(5)式の形に表せる。

$$1/K = S(C-1) + B \dots\dots\dots (5)$$

B は自由に膨脹できる場合のガス透過係数の逆数に相当する。また、直線の傾き S は、炭種によって異なり、Fig. 3に示すように、石炭化度の高い石炭ほど大きい。

これらの結果から、ガス透過係数の変化機構を以下のように考えることができる。石炭粒子が軟化し膨脹すると、

石炭充填層全体が膨脹しようとする。石炭層全体が自由に膨脹できる場合は、粒子間の空隙が狭くならないのでガス透過係数は低下しない。石炭層全体が膨脹を妨げられている場合は、石炭粒子は粒子間の空隙に膨脹していくことになり、粒子間空隙の体積が減少するため、ガス透過係数が低下する。

石炭嵩密度が一定でも、膨脹性が大きい石炭の場合の方が、石炭粒子が粒子間空隙により入り込むため、ガス透過係数低下が大きい。

高石炭化度炭は嵩密度が上昇して圧縮比が高くなったと

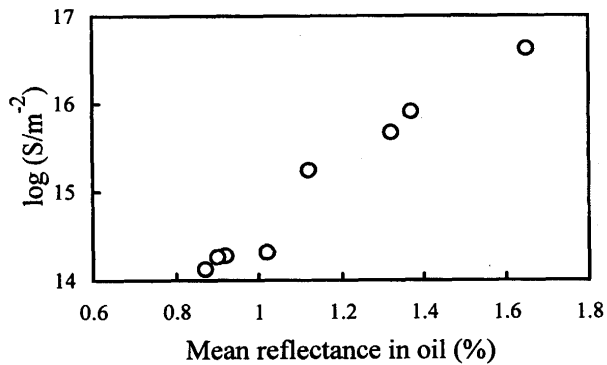


Fig. 3. Relation between S and reflectance of coal.

きの通気抵抗増加率が大きい。Fig. 4は石炭粒子を電気炉内で自由膨脹できる条件で3°C/minで500°Cまで乾留して得られたセミークスの断面を撮影したものであるが、高石炭化度炭は気孔が小さい。従って軟化時の気泡も小さいと判断され、気泡内外の圧力差は気泡径に反比例する¹²⁾ことから、気泡内ガス圧が高いものと考えられる。このように高石炭

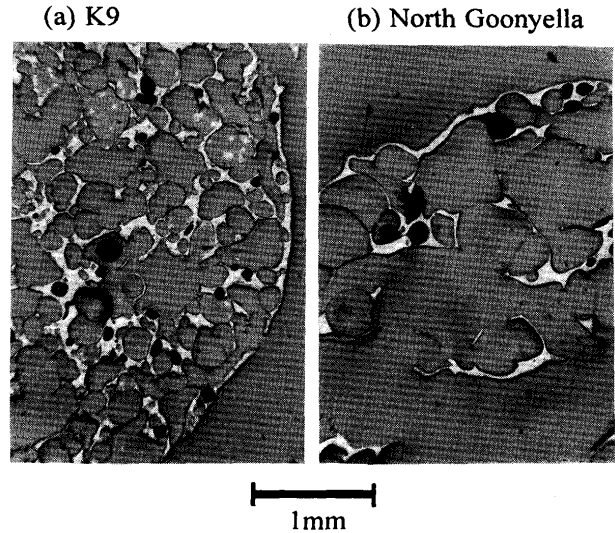


Fig. 4. Pore structure of semicokes.

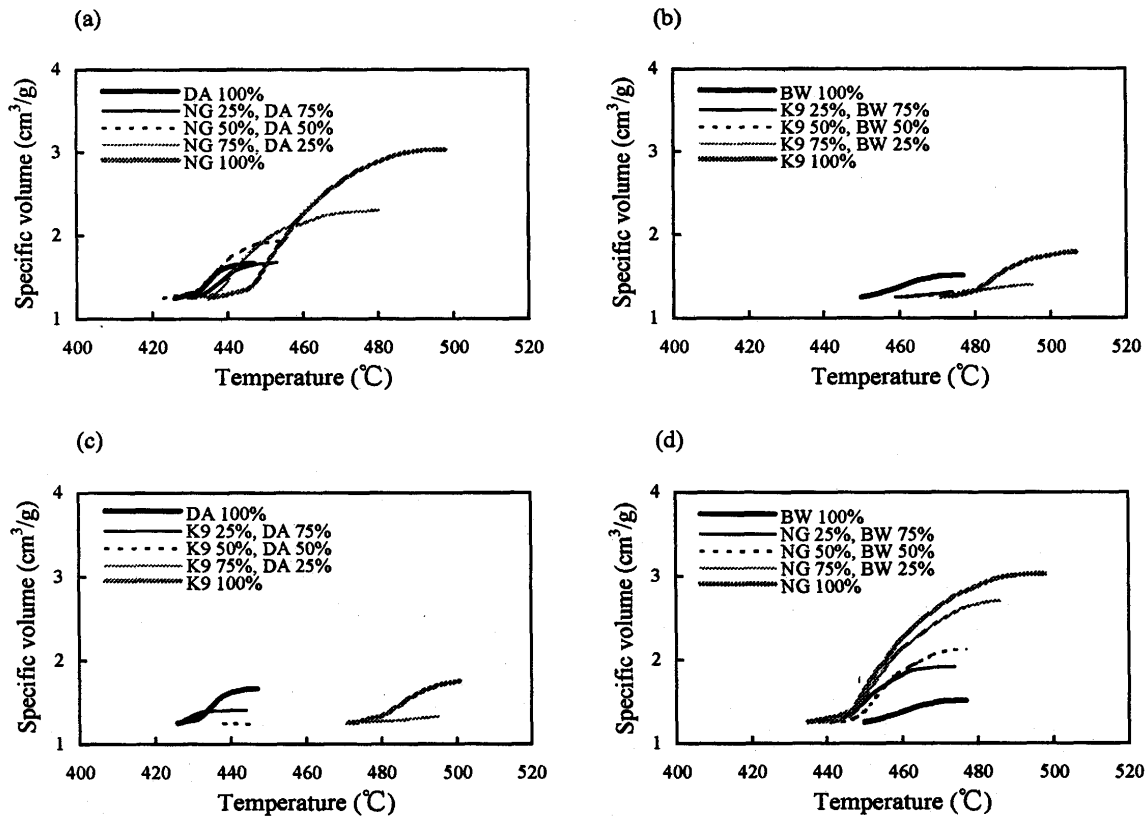


Fig. 5. Change in specific volume with temperature: (a) Daiyon (DA)+North Goonyella (NG), (b) Black Water (BW)+K9, (c) Daiyon (DA)+K9, (d) Black Water (BW)+North Goonyella (NG).

化度炭は粒子内気泡の圧力が高いため、石炭層全体としての膨脹を妨げられた際に石炭粒子が粒子間空隙により膨脹していくので、粒子間空隙体積が低下し、ガス透過係数が低下すると推察される。

3・2 配合炭の比容積の推定

前節の結果から、配合炭の比容積を推定できれば、配合炭のガス透過係数が推定できる可能性があるといえる。膨脹率や比容積には加成性がないことが知られており、単味炭性状から配合炭の挙動を推定する方法を開発する必要がある。van Krevelenら¹³⁾は配合炭の膨脹率推定方法を検討しているが、実用化には至っていない。彼らは、膨脹開始温度以下および再固化温度以上の石炭は他の石炭の膨脹を低下させると考えているが、この点についての実証はなされていない。また、ある温度における膨脹率が、その温度の状態だけでなく、より低温での挙動にも影響されるとしているのは不自然である。そこで、配合炭の比容積推定の基礎検討を行った。

結果の例をFig. 5 に示す。より低石炭化度の石炭の配合割合が25%の場合は、van Krevelenら¹³⁾の場合と同様に、配合炭の膨脹開始温度と最大膨脹温度は、近似的に、各石炭の軟化開始温度および最大膨脹温度の加重平均値に一致している。より低石炭化度の石炭の配合割合が50%と75%の場合は、最大膨脹温度は、低石炭化度炭の最大膨脹温度に一致している。

比容積の推算方法を検討するため、(6)式で定義されるイナートファクターφを算出した。

$$V(T) = \phi \sum V_i(T) X_i / 100 \dots\dots\dots (6)$$

ここで、V(T)とV_i(T)はそれぞれ配合炭と単味炭iのT°Cにおける比容積、X_iは単味炭iの配合率[mass%]を示す。φの算出において、膨脹開始温度以下の石炭粒子の比容積としては、石炭粒子の見掛密度の逆数を用いた。

配合炭が最大比容積に達した時点におけるイナートファクターφの値をTable 1 に示す。表中、component 1 は配合炭中のより低石炭化度の石炭で、component 2 はより高石炭化度の石炭である。

低石炭化度炭の配合率が75%および50%の場合、低石炭化度炭の最大膨脹温度で配合炭の膨脹は停止し、イナートファクターはほぼ1である。すなわち、その温度までは比

Table 1. Inert factor.

Component 1	Component 2	Blending ratio of component 1		
		75 %	50 %	25 %
N Goonyella	K9	0.82	0.71	0.83
Black Water	K9	0.97	0.93	0.83
Daiyon	K9	0.99	1.02	0.77
Black Water	N Goonyella	1.06	0.99	1.04
Daiyon	N Goonyella	0.94	0.99	0.89

N Goonyella: North Goonyella

容積に加成性があり、高石炭化度炭は膨脹開始温度以下でも他の石炭の膨脹を妨げていない。低石炭化度でも最大膨脹温度は450°C前後であり、この温度では高石炭化度炭でも、膨脹していないとはいえ軟化状態にはなっており、イナート粒子のように表面にガスの流路となるような凹凸をもった状態ではないと推測される。しかし、低石炭化度炭が最大膨脹温度に達して再固化すると、再固化炭のネットワークができるため、以後軟化層全体としての膨脹は不可能になる。

なお、North GoonyellaとK9の配合の場合は、イナートファクターが1以下になっている。この原因は明らかでないが、K9の粒子内ガス圧が高いため、North Goonyellaの粒子を圧縮することがその機構として推察される。

低石炭化度炭の配合率が25%の場合、低石炭化度炭の最大膨脹温度を越えても配合炭は膨脹を続け、イナートファクターは1以下になっている。すなわち、低石炭化度炭の割合が少ないため再固化炭のネットワークが不完全で軟化層全体としての膨脹が続くが、最大膨脹温度を越えた石炭はイナートとして振舞い他の石炭の膨脹を低下させる。なお、Black WaterとNorth Goonyellaの場合は、両者の最大膨脹温度が非常に近いので比容積に加成性が成立している。

イナートファクターとイナートとして挙動する粒子の割

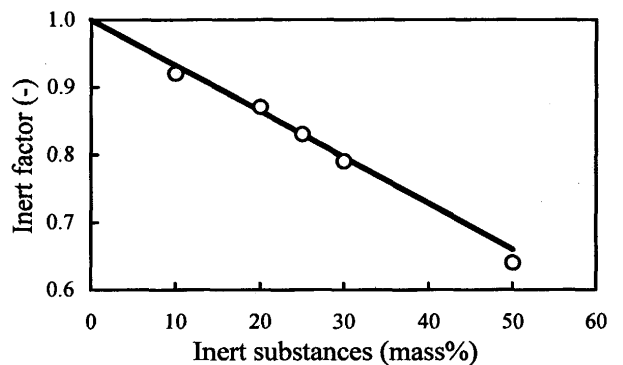


Fig. 6. Inert factor.

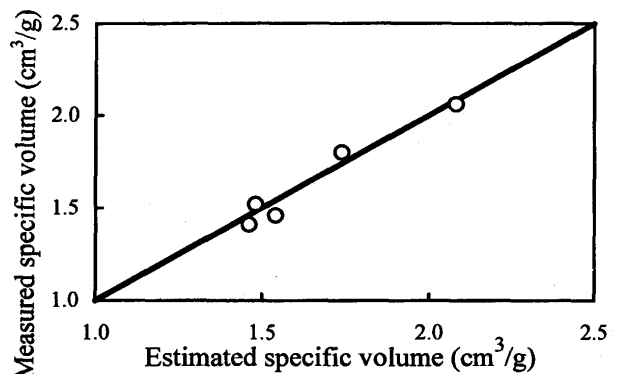


Fig. 7. Estimation of specific volume.

合との関係はFig. 6に示すようになった。

以上をまとめると、配合炭の比容積は、各石炭のその温度での比容積の加重平均値を算出し、最大膨脹温度を越えた石炭はイナートとして扱い、その割合に応じたイナートファクターを掛けることにより推定できる。この方法を用いて、多銘柄配合炭の比容積の推定を行い、実測値と比較した。Fig. 7に示すように良好な一致を示した。

ただし、ガス圧の高い石炭を含み、かつ、その石炭が高いガス圧を発生する温度まで配合炭が膨脹する場合は、石炭粒子間の圧力バランスを考える必要がある。

また、今回の結果から、高膨脹圧炭が高いガス圧を発生する温度まで膨脹を続ける低石炭化度の石炭ないしは、最大膨脹温度の低い石炭を配合することにより、高膨脹圧炭を含む配合炭の膨脹圧を低下させることができる可能性があるといえる。

4. 結論

ガス透過係数の炭種と嵩密度による変化を検討し、石炭軟化層のガス透過係数が低い原因として、軟化層全体としての膨脹が制約されているため、石炭粒子が粒子間空隙に膨脹していくので、粒子間空隙体積が減少し、軟化層のガス透過係数が低下するという機構を提案した。

配合炭のガス透過係数を推定するためには、配合炭の比

容積を推定する必要がある。配合炭の比容積は各石炭のその温度での比容積の加重平均値を算出し、最大膨脹温度を越えた石炭の割合に応じたイナートファクターを掛けることにより推定できる。

今後さらに石炭粒子間の圧力バランスを考えた解析を行っていく必要がある。

文 献

- 1) 例えば, J.F.McDermott and R.L.Rueckl : Iron & Steelmaker, 13 (1986), 51.
- 2) W.Rohde, D.Haberehl and V.Kolitz : Ironmaking Conf. Proc. AIME, 47 (1988), 135.
- 3) K.Nishioka : Proc. 1st Int. Congr. on Sci. and Techno. Ironmaking, ISIJ, Tokyo, (1994), 378.
- 4) R.Loison, P.Foch and A.Boyer : Coke : Quality and Production, Butterworths, London, (1989), 396.
- 5) 野村誠治, 有馬 孝, 奥原捷晃 : 材料とプロセス, 5 (1992), 1077.
- 6) S.Nomura and T.Arima : Proc. 1st Int. Congr. on Sci. and Techno. Ironmaking, ISIJ, Tokyo, (1994), 384.
- 7) 三浦隆利 : 石炭の炭化反応機構, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1989), 31.
- 8) K.Miura and K.Nishioka : Cokemaking Int., 4 (1992), 45.
- 9) 野村誠治, 有馬 孝, 奥原捷晃 : 材料とプロセス, 5 (1992), 92.
- 10) R.Loison, P.Foch and A.Boyer : Coke : Quality and Production, Butterworths, London, (1989), 94.
- 11) D.W.van Krevelen : Coal, Elsevier, Amsterdam, (1961), 267.
- 12) 野村誠治, 有馬 孝, 奥原捷晃 : 材料とプロセス, 4 (1991), 1108.
- 13) D.W.van Krevelen, F.J.Huntjens and H.N.M.Dormans : Fuel, 35 (1956), 462.