

懸濁液の粘性評価手法を用いた 配合炭の流動度推定モデル

松井 貴*・井川 勝利*・反町 健一*

New Prediction Model of Fluidity of Blended Coal Based on Viscous Behavior of Suspension

Takashi MATSUI, Katsutoshi IGAWA and Kenichi SORIMACHI

Synopsis : A new model for estimating the maximum fluidity (MF) of blended coal was developed. MF is the common logarithm of maximum fluidity with the Gieseler plastometer. This model is characterized by the viscous behavior of a suspension. In the model, the heated coal during carbonization was regarded as a suspension composed of melted coal, non melted coal, and the solidified coke.

The viscosity of the suspension (η) was evaluated by Mori and Ototake's equation, which included the viscosity of the solvent (η_s) and the volume fractions of solid (S). The volume fraction of solid at the MF temperature was assumed as the total inert value of the coal. The temperature dependence of η_s was determined by Andrade's equation. The viscosity of the suspension of blended coal were calculated from the values of each single coal. The relation between fluidity and viscosity was obtained by Morotomi et al. using the standard substance of polybutene.

The calculated fluidity of two component coal with a small overlap in the melting temperature range agreed well with the measured value. Good agreement with measured values supported the validity of this model.

Key words : maximum fluidity ; mathematical model ; blended coal ; suspension ; viscosity ; volume fractions of solid.

1. 緒言

冶金用コークスは複数種の石炭を混合した、いわゆる配合炭を原料として製造される。コークス炉に装入された石炭粒子は350~500°Cで軟化溶融現象を呈して流動性を示すが¹、この時、内部からの発生ガスによる膨張作用を受けて粒子間が融着する。その後、500°C近傍で再び固化して塊状化し、コークスケーキを形成する。このため配合炭の流動性はコークス強度を制御する重要な因子と位置づけられている^{1,2)}。

一般に石炭の流動性はギースラープラストメーターで測定された最高流動度³⁾の対数値、MFで評価されるが、ここで軟化温度の異なる石炭を配合した場合のMFの評価が問題となる。現在、鉄鋼各社での配合炭のMF推定法としては、各単味炭のMF値を加重平均する方法が採用されている。しかし、得られた数値が実測値に比べ高めになる傾向があること、さらに配合炭を構成する単味炭の炭化度の分布が広い場合には計算値と実測値とのずれが拡大する方向にある等の問題がある。一方、配合炭を構成する各単味炭の流動度曲線の重ね合わせによる配合炭のMFの推定方法⁴⁻⁶⁾が報告されているが、炭化度の大幅に異なるケースでは推定精度に問題が残る。このほかに、配合炭のビトリニットの反

射率の分布、及びイナート含有量から配合炭の流動性を推定する方法⁷⁾等も報告されているが、やはり同様の問題が懸念される。

軟化溶融時の石炭は溶融部分、未溶融部分及び発生ガスが共存した気固液混合相を形成しているため、ギースラープラストメーターでの測定値は複雑な状態の粘度を表していることになる。このため、溶融温度、粘度及びイナート含有量等の異なる種々の石炭を混合した配合炭のMFを精度よく推定することは困難で、未だその推定法は確立されていない。今後は石炭の需給事情により非微粘炭の配合率が増加し、これにともなって配合炭の炭化度の分布が拡大すると予想されることから、配合炭の流動度を精度よく推定する方法の開発が望まれていた。

本研究では、配合炭の流動性を推定するために、石炭の軟化溶融状態として懸濁液を仮定したモデルを作成し、配合炭の流動性を懸濁液の粘度として解析した結果を報告する。

2. 実験方法と実験結果

石炭の炭化度 \overline{Ro} はFig. 1に示すようにギースラープラストメーターでの最高流動温度と相関があり、 \overline{Ro} が高いほど

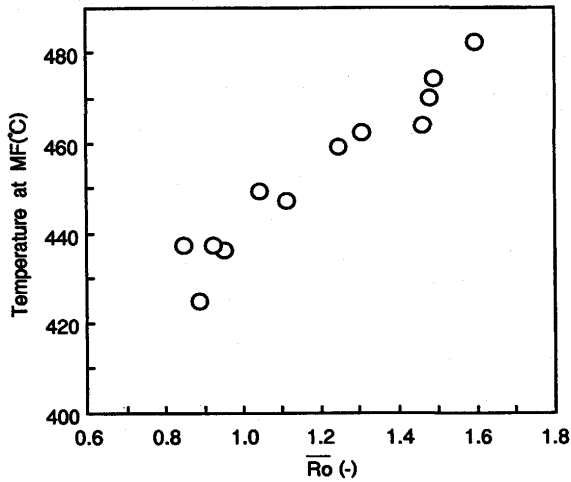


Fig. 1. Relationship between reflectance(\overline{Ro}) and temperature at MF.

Table 1. Specific value of single coal.

	MF (-)	softening point (°C)	temperature at MF (°C)	solidifying point (°C)	\overline{Ro} (%)
coal A	4.31	383	425	463	0.863
coal B	2.44	409	460	483	1.283
coal C	4.04	388	434	466	0.985
coal D	2.68	390	438	460	0.839

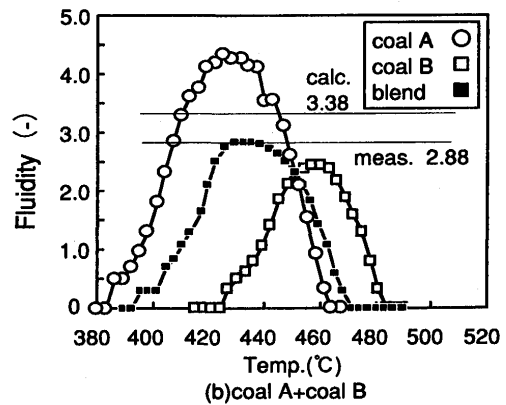
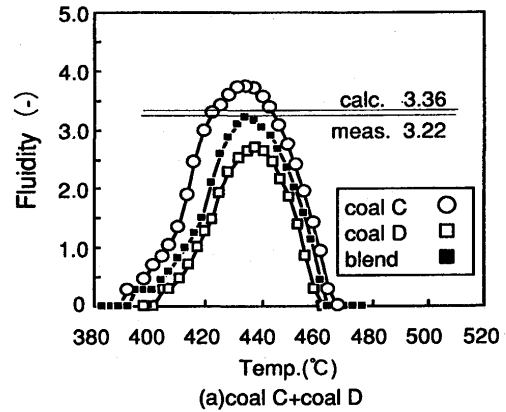


Fig. 2. Fluidity of blended coal and single coal.

最高流動温度が高くなる。そこで、各単味炭の流動温度域の差が配合炭の流動性に及ぼす影響を実験的に調査した。実験にはTable 1に示す流動度既知の4種単味炭を用い、これらを1:1の重量比で配合しギースラープラストメーターで流動度を測定した。Fig. 2に配合炭の流動度曲線、MFの測定値と加重平均値、及び各単味炭の流動度曲線を示した。ここでギースラープラストメーターで測定された流動度($F/ddpm$)の対数値をFluidityとする。各単味炭の炭化度 \overline{Ro} の差はケース(a)で0.15、ケース(b)で0.42となっているため、炭化度差の大きいケース(b)では流動温度域の重なりがケース(a)よりも小さくなっている。この結果、ケース(b)において加重平均値と実測値の差がケース(a)より大きくなったものと推定される。今回の実験結果より、配合炭の流動度を推定する場合、配合炭を構成する各単味炭の流動温度域の重なりを評価することが重要であると考えられる。

3. 配合炭流動度推定モデル

3.1 懸濁液を想定した流動度推定モデルの考え方

本モデルの概念図をFig. 3に示す。乾留前は容器内に充填された球形の石炭粒子を想定した(段階1)。これらの粒子は加熱によって粒子表面から徐々に溶融していく(段階2)。石炭は昇温にともないガスを発生するため、ガスと未溶融成分が溶融成分中に存在する状態となる。そこで溶融成分

中にガスが共存する層を溶媒とみなすと、溶融状態の石炭は懸濁液と考えることができる(段階3)。そこで、懸濁液の粘度推定式を用いて石炭の流動性の推定を行うことにした。

懸濁液の粘度推定式についてはA.Einsteinの式⁹⁾をはじめ、種々の報告がなされている⁹⁻¹¹⁾。その中で、特に高固相率下での粘度の推定精度が他の式に比べ優れていると考えられる森らの式¹⁰⁾を基礎式として用いることにした。

森らによると粘度 η_L の溶媒中に、粒子半径 d の粒子が懸濁している場合の懸濁液粘度 η は(1)式で表される。

$$\eta = \eta_L (1 + d \cdot Sr / \phi) \dots\dots\dots (1)$$

ここで Sr は単位容積当りの粒子の比表面積である。また ϕ は固相比率 S と極限固相比率 g_{scr} を用いて(2)式で表される。

$$\phi = 1/S - 1/g_{scr} \dots\dots\dots (2)$$

ここで極限固相比率とは懸濁している粒子層が連続的かつ定常的なせん断変形を生じうる極限の固相率であり、本モデルでは等径粒子の最疎充填(等軸晶系充填)時の充填率0.52を採用した。また、球形粒子の場合には、容積と表面積平均径の関係から、粒径分布に関係なく(3)式が成立する。

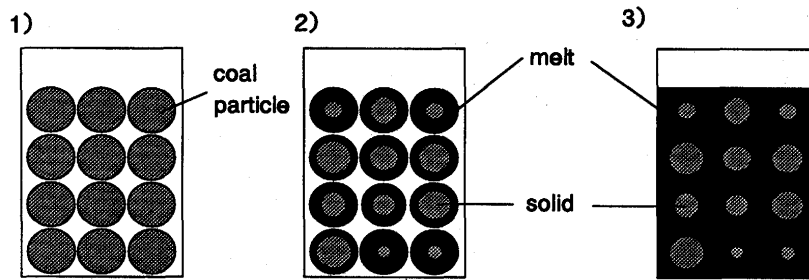


Fig. 3. Concept of MF calculation model.

$$d \cdot Sr = 3 \dots\dots\dots (3)$$

そのため、(1)式は(4)式で記述される。

$$\eta = \eta_L \{1 + 3 / (1/S - 1/0.52)\} \dots\dots\dots (4)$$

(4)式により、溶媒粘度と固相比率から懸濁液の粘度が算出できる。

次に、粘度とギースラップラスタメーターで得られる流動度Fの換算については、諸富らがポリブテンの標準溶液を用いて算出した(5)式¹²⁾を採用した。

$$\log F = K1 \cdot \log \eta + K2 \dots\dots\dots (5)$$

ここでK1, K2は定数である。

各単味炭では溶融温度範囲が異なるため、ギースラップラスタメーターでの流動開始温度、流動停止温度(以下それぞれ軟化点、固化点と称する)も異なっている。本モデルでは、まず単味炭の流動度の測定結果に基づいて、各単味炭の固相比率と溶媒粘度の温度関数を求める。尚、モデルで取り扱う溶媒粘度は発生ガスの影響も含んだ見掛けの溶媒粘度になる。次に配合炭の固相比率を各単味炭の加重平均で、また溶媒粘度はS.Arrheniusの式¹³⁾で算出し、この値を用いて配合炭の粘度を各温度で計算する。Fig. 4に本モデルの計算フローを示す。以下、各部分について詳細に報告する。

3・2 単味炭の流動度の温度関数推算方法

各単味炭の状態(固相比率、溶媒粘度)は以下の仮定に基づき温度の関数として計算する。

(1)ガス放出による体積減少は無視する。

(2)粒子は周囲から均一に溶解していくため、固相比率Sは粒子半径dで決定される。

(3)最高流動温度(流動度が最大になる温度)ではイナート成分以外はすべて溶融している。

(4)軟化点、固化点での固相比率は等径粒子の最疎充填時の充填率0.52とする。

温度Tにおける固相比率 S_T は粒子半径を用いて(6)式により計算する。

$$S_T = (d_T/d_0)^3 \dots\dots\dots (6)$$

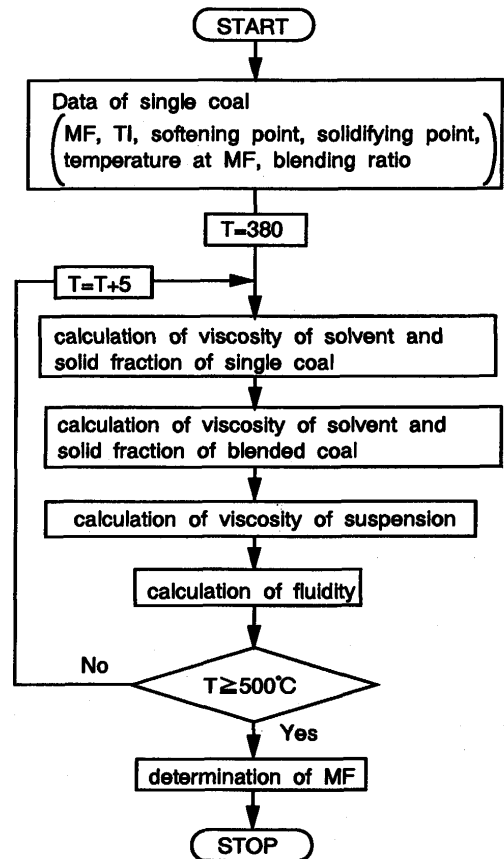


Fig. 4. Calculation flow of MF.

ここで、 d_T は温度Tでの粒子半径、 d_0 は溶融前の初期粒子半径である。粒子半径の変化速度については温度の一次式とし(7)式で計算する。

$$d_T = A \cdot T + B \dots\dots\dots (7)$$

ここでA, Bは定数であり軟化過程(軟化開始から最高流動温度まで)と固化過程(最高流動温度から固化完了まで)でそれぞれ異なる。軟化過程においては軟化点と最高流動温度での粒子半径を、固化過程では固化点と最高流動温度の粒子半径を用いてそれぞれ定数A, Bを算出する。

軟化点、固化点及び最高流動温度での溶媒粘度(それぞれ $\eta_{L,me1}$, $\eta_{L,so1}$, $\eta_{L,MF}$)は固相比率の計算値、及び流動度の実測値を用い(4)~(5)式で計算する。溶媒粘度の温度変化

は(8)式に示すE.Andradeの式¹⁴⁾に基づき、軟化過程、固化過程についてそれぞれ計算する。

$$\eta_{L,T} = C \cdot \exp(Ea/RT) \dots\dots\dots (8)$$

ここでCは定数、Eaは活性化エネルギー、Rは気体定数である。CとEaはともに軟化点、固化点及び最高流動温度での溶媒粘度の数値から算出する。

3・3 配合炭の流動度の推算方法

配合炭の固相比率 S_{all} は単味炭 i の固相比率 S_i と配合率 R_i から(9)式により求める。

$$S_{all} = \sum_{i=1}^N R_i \cdot S_i \dots\dots\dots (9)$$

一方、異なる粘度の液体を混合したときの粘度 η_L は(10)式に示すS.Arrheniusの式で計算される¹³⁾。

$$\log \eta_L = \sum_{i=1}^N R_i \cdot \log \eta_{L,i} \dots\dots\dots (10)$$

したがって、配合炭の溶媒粘度 $\eta_{L,all}$ は各単味炭の溶媒粘度 $\eta_{L,i}$ 、溶融比率 L_i 、配合率 R_i 、及び配合炭の溶融比率 L_{all} から、(11)式で求める。

$$\log \eta_{L,all} = \frac{\sum_{i=1}^N (L_i \cdot R_i) \log \eta_{L,i}}{L_{all}} \dots\dots\dots (11)$$

ここで溶融比率は溶融成分の割合を示し、次式で表す。

$$L_i = 1 - S_i \dots\dots\dots (12)$$

$$L_{all} = 1 - S_{all} \dots\dots\dots (13)$$

系全体の粘度 η_{all} は系全体の固相比率 S_{all} と溶媒粘度 $\eta_{L,all}$ を用いることにより(14)式で計算する。

$$\eta_{all} = \eta_{L,all} \left\{ 1 + \frac{3}{1/S_{all} - 1/0.52} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

得られた粘度を(5)式を用いて流動度に換算する。この操作を380~500°Cで繰り返し計算を行い、その最大値の対数値をMFとする。

3・4 モデルの検証

3・4・1 単味炭への適用

モデルを用いて単味炭(coal B)の流動度計算を行った。結果をFig. 5に示す。流動度曲線の計算値は実測値とよく一致していることがわかる。この結果から石炭の粒子半径の温度変化を温度の一次式で、溶媒粘度の温度変化をE.Andradeの式で表すことの妥当性が確認された。また、Fig. 5には固相比率、溶媒粘度の計算結果を示しているが、溶媒粘度は最高流動度を示す温度域で $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 程度になると計算された。

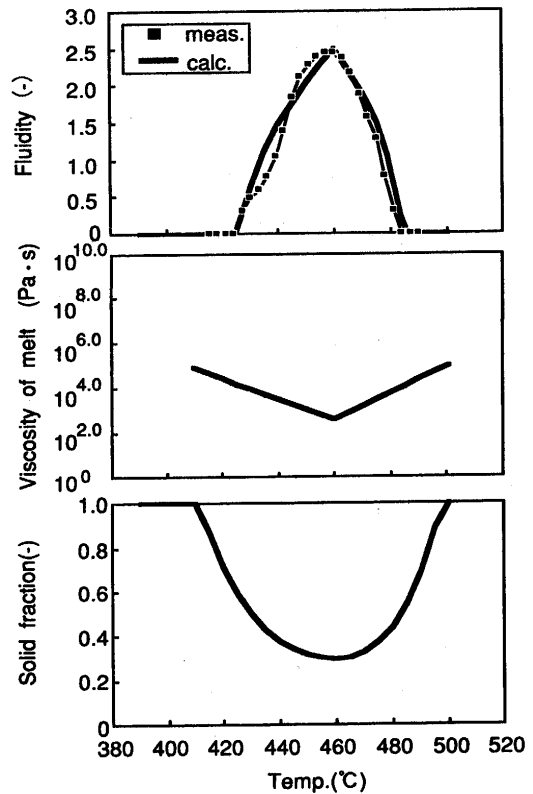


Fig. 5. Changes of fluidity, viscosity of melt and solid fraction(coal B) with temperature.

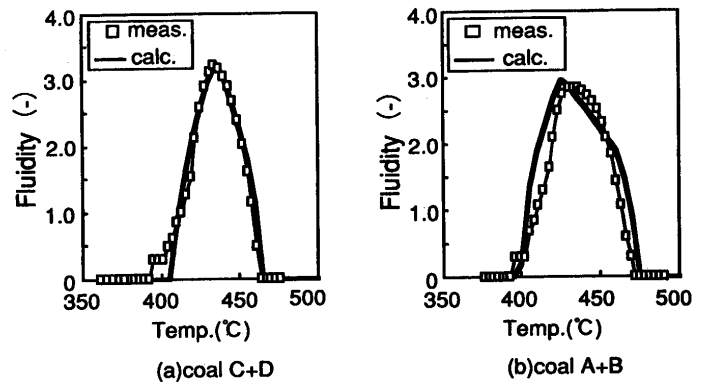


Fig. 6. Comparison of calculated fluidity with measured fluidity in binary blend.

3・4・2 2 銘柄配合炭への適用

2 銘柄配合実験の結果について本モデルを用いて計算を行った。結果をFig. 6 (a) (b)に示す。2 銘柄の軟化温度域が概ね重なっているケース(a)では流動度曲線の実測値と計算値がほぼ一致している。

また、2 銘柄の軟化温度域の重なりが小さいケース(b)においても流動度曲線の実測値と計算値は概ね一致している。また、今回得られたMF値を従来の加重平均値と比較しTable 2に示した。本方法の方がMF値の推定精度が高いことがわかり、本モデルにより配合炭の流動度の温度変化を精度よ

く推定することが可能であることが確認された。

3.4.3 多種銘柄配合炭への適用

実操業で使用している流動度既知の単味炭10~16種類を配合し流動度の測定と本モデルでの計算を行った。Table 3に各配合炭の性状を示す。炭化度の分布については \overline{Ro} の標準偏差 $\sigma_{\overline{Ro}}$ で表現した。尚、非微粘炭の定義としては $\overline{Ro} < 0.7$ 、または $MF < 1.0$ の石炭とした。Fig. 7にMF値の計算値と実測値との比較を示す。加重平均のMF値は実測値に比べ高い値となっている。一方、本モデルではMF1.8~2.5の範囲において実測値と概ね一致している。Fig. 8にMFの計算値と実測値との差の絶対値 ΔMF と非微粘炭配合率の関係を示す。加重平均法では非微粘炭配合率の増加、すなわち炭化度分布の拡がりにともない ΔMF が増大しているが、本モデルでは非微粘炭配合率0~15%の範囲において ΔMF が0.1以下である。これらの結果をTable 4にまとめた。本モデルでは ΔMF の平均値、標準偏差ともに、加重平均値に比べ大幅に低減されており、本モデルによる配合炭のMF推定精度の向上が確認された。

4. 結言

石炭の軟化溶融状態を懸濁液とみなし、固相比率と溶媒粘度から配合炭の流動度を推定するモデルを新たに構築した。

モデル内では石炭粒子径は温度の一次式に従って変化するものとし、得られた粒子半径の値から石炭の固相比率を求めた。また、溶媒粘度の温度変化はE.Andradeの式に従うものとしてモデル化を行った。この結果、単味炭の流動度曲線の温度変化は実測値と計算値で良好な一致を示した。

Table 2. Comparison of the accuracy of different prediction methods of MF.

	meas.	present model		conventional model	
		calc.	ΔMF	calc.	ΔMF
coal C+D	3.22	3.24	0.02	3.36	0.14
coal A+B	2.88	2.98	0.10	3.38	0.50

Table 3. Property of blending coal.

Blend No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
\overline{Ro} (%)	1.14	1.13	1.10	1.11	1.07	1.10	1.12	1.09	1.07	1.07	1.10	1.09	1.09	1.14	1.09	1.09	1.07	1.09
$\sigma_{\overline{Ro}}$	0.34	0.31	0.31	0.21	0.23	0.23	0.3	0.33	0.21	0.18	0.25	0.26	0.24	0.17	0.27	0.25	0.24	0.23
Volatile matter(%)	28.3	28.5	29.5	27.7	28.9	28.5	28.3	28.7	28.5	29.0	29.0	27.4	28.6	27.2	29.5	29.3	29.5	29.0
Ratio of slightly coking coal (%)	12.0	11.0	11.4	9.0	11.0	7.0	8.5	15.0	4.5	3.0	7.0	7.0	9.0	0.0	5.0	4.0	7.0	8.0
The number of coals	16	16	14	14	15	13	14	12	16	15	14	13	15	10	13	14	14	16

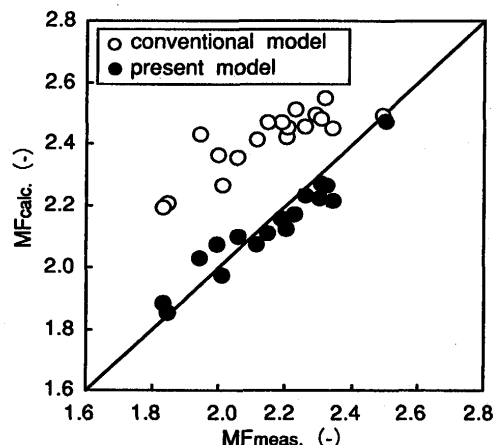


Fig. 7. Comparison of calculated MF with measured MF in actual plant mixture.

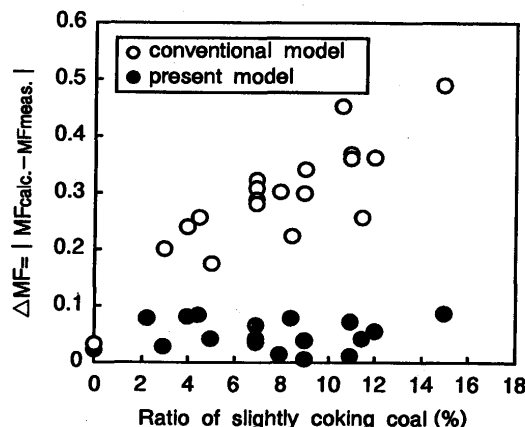


Fig. 8. Relationship between ratio of slightly coking coal and ΔMF .

Table 4. Comparison of the accuracy of different prediction methods of MF(in the tests of blended coal containing 10 to 16 different single coals).

	$\overline{\Delta MF}$	$\sigma_{\Delta MF}$
present model	0.04	0.05
conventional model	0.28	0.10

$\overline{\Delta MF}$: Average of ΔMF

$\sigma_{\Delta MF}$: Standard deviation of ΔMF

溶融温度範囲の重なりが少ない2銘柄配合において、本モデルより得られた流動度と温度の関係は実測値と良く一致し、MF値の実測値と推定値との差 Δ MFも従来の加重平均法における0.50から0.10に減少した。

多種銘柄配合炭においても推定値と実測値はよく一致し、 Δ MFの平均値が加重平均法の0.28から0.02まで減少した。さらに Δ MFのばらつきも0.10から0.05まで半減しており、MF推定精度の大幅な向上が確認された。これらの結果から本モデルの妥当性が裏付けられ、石炭の軟化溶融状態を懸濁液として評価することの有効性が確認された。

記号

A,B,C,K1,K2	: 定数
d	: 石炭の粒子半径(m)
F	: ギースラープラストメーターでの流動度(ddpm)
Fluidity	: ギースラープラストメーターでの流動度の対数値(-)
S	: 固相比率(-)
L	: 液相比率(-)
N	: 配合する単味炭の種類
R	: 気体定数(J/mol·K)
Ea	: 活性化エネルギー(J/mol)
Ri	: 配合比率(-)
g _{scr}	: 極限固相比率(-)
Sr	: 単位容積当りの粒子の比表面積(1/m)
TI	: 石炭中のイナート含有率(-)
Ro	: ビトリニットの平均最大反射率(%)
MF	: ギースラープラストメーターでの最高流動度の対数値(-)

η	: 粘度(Pa·S)
ϕ	: 固相比率と極限固相比率で示される関数
添字	
i	: 各単味炭
all	: 配合炭
L	: 溶媒
MF	: 最高流動温度
mel	: 軟化開始温度
sol	: 固化温度
T	: 温度T
0	: 初期状態

文献

- 1) 松原健次, 諸富秀俊, 宮津 隆: コークスサーキュラー, 28 (1979), 115.
- 2) 山本亮二, 中谷源治, 名取好昭, 小西信明, 板垣省三: 鉄と鋼, 71 (1985), S15.
- 3) JIS M8801-1979, 石炭類の試験方法
- 4) 船曳佳弘, 佐藤信吉, 村上幸雄, 鈴木喜夫, 板垣省三, 水沢正敏: 材料とプロセス, 1 (1988), 978.
- 5) 中島龍一, 長谷部新次, 船曳佳弘, 松村 進, 平岡英伸: 材料とプロセス, 2 (1989), 1003.
- 6) 伊藤茂雄, 小松利幸, 佐藤孝紀: 材料とプロセス, 2 (1989), 1005.
- 7) 佐々木昌弘, 美浦義明: コークスサーキュラー, 35 (1986), 225.
- 8) A.Einstein: Ann. Physik, 19 (1906), 286.
- 9) J.Robinson: J.Phys. Colloid Chem., 53 (1949), 1042.
- 10) 森 芳郎, 乙竹 直: 化学工学, 20 (1956), 488.
- 11) 矢木 栄, 乙竹 直: 工業化学雑誌, 61 (1958), 267.
- 12) 諸富秀俊, 鈴木喜夫, 宮津 隆, 志村 勝: 燃料協会誌, 53 (1974), 779.
- 13) 石川鐵弥: 混合液粘度の理論, 丸善, (1968), 102.
- 14) 中川鶴太郎: レオロジー, 岩波全書, (1978), 114.