

乾留時の石炭単一粒子膨張挙動の解析

滝澤 陽一*・木村 隆之*・樋口 健太郎*・両角 仁夫*²
青木 秀之*²・三浦 隆利*²・上坊 和弥*³・福田 耕一*⁴

Analysis of Coal Swelling Behavior during Carbonization

Youchi TAKIZAWA, Takashi KIMURA, Kentarou HIGUCHI, Yoshio MOROZUMI,
Hideyuki AOKI, Takatoshi MIURA, Kazuya UEBO and Koichi FUKUDA

Synopsis : The swelling behavior of a softening coal particle during carbonization was numerically analyzed. In this study, since the swelling of a coal particle was caused by the growth of bubbles in the coal particle, the bubble growth due to the inflow of volatile matters to the bubbles was calculated involving nucleation, coalescence in the coal particle and emission of bubbles to particle outside during the softening stage. The production of volatile matters was evaluated by the FLASHCHAIN model.

The pyrolysis experiment of a coal particle was carried out and the expansion behavior was photographed. Then, the swelling ratio was obtained. The calculated results of swelling ratio differed from experimental results because the gas evolution from coal particle was incorrect. In addition, the secondary decomposition of tar and the model of the coal softening behavior were required for the accurate prediction of the swelling behavior.

Bubble growth rate was assumed to be the function of viscosity in this study. In order to understand the effect of the viscosity on swelling ratio, the variation of swelling ratio of the coal with viscosity change was investigated by varying assumed viscosity. The swelling ratio calculated with low viscosity was low because bubble nucleation was decreased by low viscosity. The swelling ratio with high viscosity was inhibited because high viscosity leads to low bubble growth rate. The property of softening coal, which is difficult to measure, can be estimated by more accurate analysis.

Key words: pyrolysis; coal particle; swelling; bubble.

1. 緒言

世界的な鉄鋼需要の高まりとともに主要製鉄国の粗鋼生産量は増加している。一方で原料である鉄鉱石や石炭の価格は高騰しており、製造コストの削減が求められている。そこで、現在、コークス製造プロセスにおいて使用されている高価な粘結炭の代わりに安価な非微粘結炭の有効活用が求められている。しかし、コークス製造時に非微粘結炭の使用量を増加させると、石炭乾留時の溶融・膨張が阻害され、コークス炉に充填された石炭粒子間の接着が不十分となり、製造されるコークスの強度が低下する。

高炉でのコークスの役割として、鉄鉱石を溶融させる熱源や酸化鉄を還元する還元材などがある。中でも高炉の安定操作を行う上で最も重要な役割の一つとして還元ガスや溶融鉄の流路を確保するスパーサーがあげられる。強度の低いコークスを高炉に投入した場合、二酸化炭素との反応やレースウェイ付近で飛散した他のコークスとの接触により摩耗が起こり、コークス粉が生成する。コークス粉がコークス間の空隙に堆積すると、流路の閉塞を招き高炉操

業に支障をきたす。

コークスは気孔率が50%前後の多孔質物質であり、その強度は内部の気孔構造に大きく依存する。コークス内の気孔は軟化溶融時に形成した気泡に由来するものと石炭充填時の初期の空隙が石炭の膨張によって埋まらずに残ったものに起因すると考えられる。したがって、コークス強度の発現を検討する際、軟化溶融時の石炭粒子の膨張挙動を明らかにすることが重要である。

そこで、本研究では軟化溶融時における石炭粒子内部の気泡の成長を考慮した石炭単一粒子膨張挙動の解析を行い、石炭単一粒子の膨張率の測定結果と比較した。さらに、軟化溶融時の物性や熱分解により生成するガスが粒子内の気泡の成長に与える影響について検討した。

2. 実験

石炭単一粒子の膨張挙動の観察を行った。試料には重量10mgの石炭粒子を用いた。用いた石炭粒子の物性値をTable 1に示す。石炭粒子として、粘結炭であるGoonyella

平成17年9月27日受付 平成18年1月10日受理 (Received on Sep. 27, 2005; Accepted on Jan. 10, 2006)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, 6-6-07 Aoba Aaramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

* 2 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

* 3 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate R&D Lab., Sumitomo Metal Industries Ltd.)

* 4 新日本製鐵 (株) 環境・プロセス研究開発センター (Environment & Process Technology Center, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Main characteristics of coals studied.

Coal	VM	Ash	C		H	N	S	O	ST ¹⁾	MFT ²⁾	RT ³⁾
	[mass% dry]		[mass% daf]						[°C]		
Goonyella	24.4	8.5	88.0	4.9	1.9	0.5	4.7	406	457	496	
Warkworth	34.2	13.8	84.7	5.9	1.8	0.6	7.0	391	433	460	
Enshu	35.9	8.2	76.8	4.8	1.5	0.3	16.6	396	431	459	
Witbank	32.9	8.0	82.7	4.5	2.2	0.6	10.0	412	432	446	

1) Softening temperature of Gieseler fluidity, 2) Gieseler maximum fluidity temperature, 3) Resolidification temperature of Gieseler fluidity

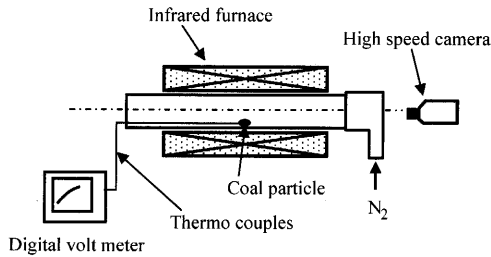


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

炭と非微粘結炭である Warkworth 炭, Enshu 炭, Witbank 炭を用いた。

Fig. 1 に実験装置概略図を示す。石炭粒子を赤外線ゴールドイメージ炉 (真空理工製 RHL-P610) 内に設置した石英ガラス製反応器の中央に置き, 窒素雰囲気下で加熱した。加熱中の石炭粒子の温度は粒子近傍に設置したグラファイト粒子内に挿入した K 型熱電対により得られる温度とし, 昇温速度は 10, 100°C/min とした。加熱時の石炭粒子の膨張挙動はハイスピードカメラ (フォトロン製 FASTCAM-Rabbit-3) により撮影した。撮影した石炭粒子を画像解析し, 粒子の膨張率を求めた。ここで膨張率は加熱前と加熱中の石炭粒子の投影面積の平方根の比とした。また, 加熱後の石炭粒子断面の気孔および気孔壁の状況を顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ昇温速度 10, 100°C/min で加熱したときの Goonyella 炭の膨張挙動を示す。いずれの昇温速度の場合でも, 粘結炭である Goonyella 炭は粒子全体にわたり大きく膨張している。なお, 本実験において観察された軟化熔融温度域は Table 1 に示す工業分析値と異なるが, これは昇温速度が大きいため熔融温度域が高温側へシフトしたためである¹⁾。10°C/min の条件では約 430°C に達したとき粒子上部に熔融部位が現れ粒子の膨張が開始した (図中矢印)。その後 450°C 以降で粒子は大きく変形し, 成長した熔融部位が崩壊して揮発分を放出する様子が観察された。100°C/min で加熱した場合は 10°C/min に比べ, 高い温度 (約 450°C) で熔融が開始するものの 460~500°C において熔融がより進行して粒子全体が丸く膨張した。そ

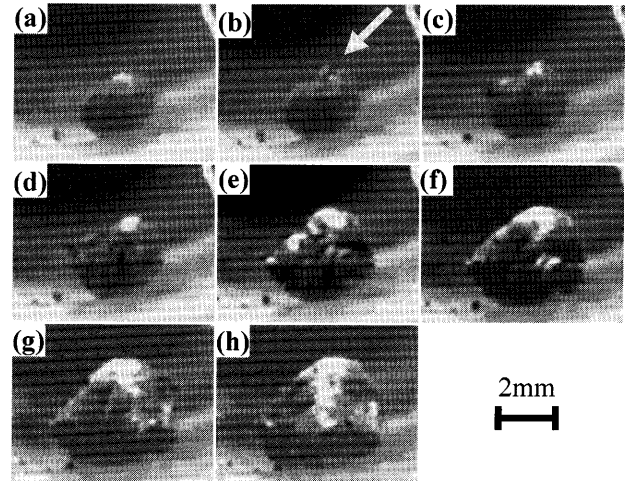


Fig. 2. Swelling behavior of a Goonyella coal particle during pyrolysis at the heating rate of 10°C/min; (a) 420°C, (b) 430°C, (c) 440°C, (d) 450°C, (e) 460°C, (f) 470°C, (g) 480°C, (h) 490°C.

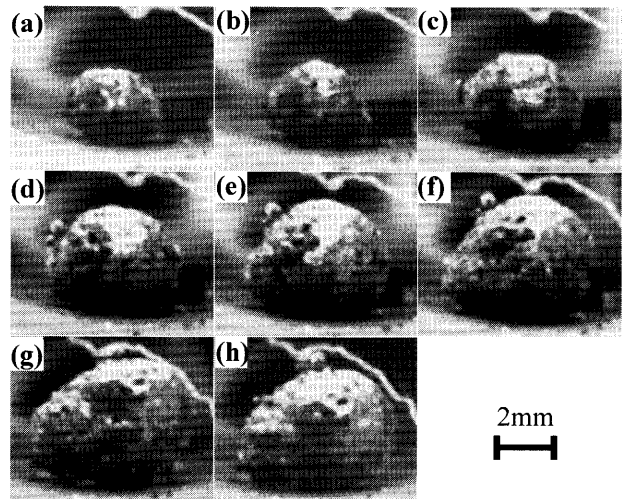


Fig. 3. Swelling behavior of a Goonyella coal particle during pyrolysis at the heating rate of 100°C/min; (a) 480°C, (b) 490°C, (c) 500°C, (d) 510°C, (e) 520°C, (f) 530°C, (g) 540°C, (h) 550°C.

の後, 540°C 以降において石炭粒子は収縮した。軟化熔融に伴い発生した熱分解ガスは粒子表面から粒子外へ放出される。このとき, 表面に気孔が形成される。軟化熔融層は流動性が高いため, 気孔はふさがれる。しかしながら, 100°C/min で加熱した場合は, 再固化反応が進行して, 軟

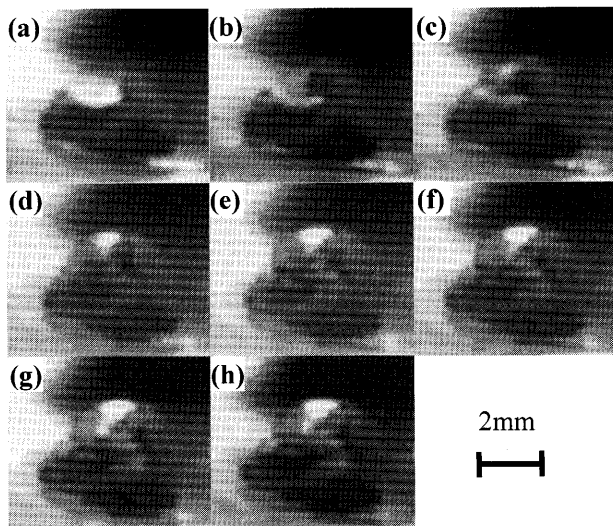


Fig. 4. Swelling behavior of Enshu coal particle during pyrolysis at the heating rate of 10°C/min; (a) 410°C, (b) 420°C, (c) 430°C, (d) 440°C, (e) 450°C, (f) 460°C, (g) 470°C, (h) 480°C.

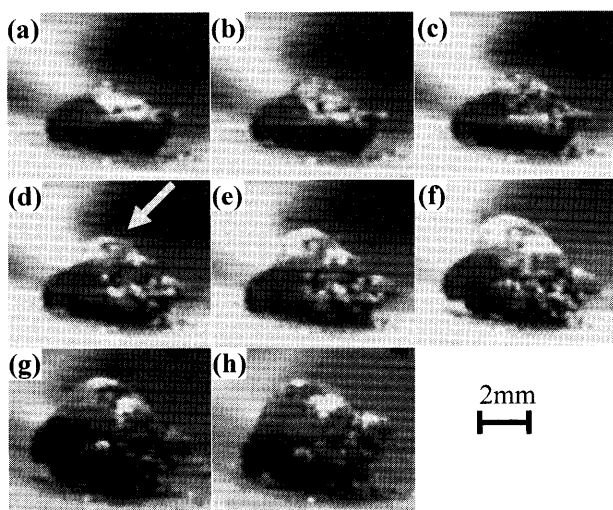


Fig. 5. Swelling behavior of Enshu coal particle during pyrolysis at the heating rate of 100°C/min; (a) 440°C, (b) 450°C, (c) 460°C, (d) 470°C, (e) 480°C, (f) 490°C, (g) 500°C, (h) 510°C.

化溶解層の流動性が低下するため、気孔がふさがれず、ガスの放出がこの開気孔を通して起こる。そのため、粒子内部のガス圧が低下し、石炭粒子が収縮したと考えられる。

Fig. 4および Fig. 5にそれぞれ昇温速度 10°C/minと 100°C/minで加熱したときの Enshu 炭の膨張挙動を示す。非微粘結炭である Enshu 炭ではいずれの昇温速度においても Goonyella 炭の様な粒子表面全体に及ぶ溶解や球状の膨張は見られなかった。10°C/minでは、430°C付近において粒子上部にわずかに溶解部位が形成した後、石炭粒子は丸みをおび膨張した。粒子内部で溶解が起こり、気泡が成長したため、粒子壁面が押し広げられ粒子は丸みをおびたと考えられる。一方、100°C/minでは、470°Cにおいて図中矢印付近に溶解部位が形成し、溶解部位の成長とともに粒

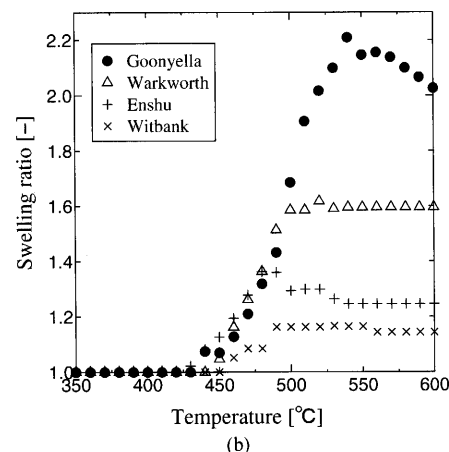
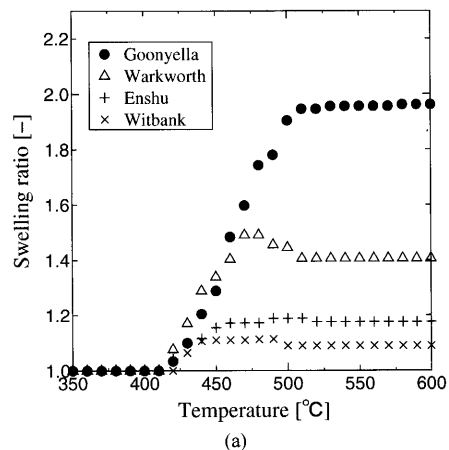


Fig. 6. Swelling ratio for Goonyella, Enshu, Witbank and Warkworth coal at (a) 10°C/min and (b) 100°C/min.

子が丸く膨張した。

Fig. 6に撮影した膨張時の石炭粒子の画像から求めた膨張率を示す。いずれの炭種でも昇温速度を増加させることにより膨張率が増加した。これは昇温速度の増加により加熱時に石炭粒子内において軟化溶解状態となり粘弾性を持つ部位（以下、溶解液相）が増加し²⁾、石炭粒子内での気泡の発生・成長が起こる領域が増えるため、粒子の膨張が促進されたためである。また、非微粘結炭である Witbank 炭、Enshu 炭、Warkworth 炭の3種はそれぞれ異なる膨張率を示している。これは3種の石炭の軟化溶解状態の違いに依存している。Witbank 炭では、他の2種に比べ粒子表面が溶解し膨張が起こる様子は見られず、主に粒子表面に発生した亀裂が押し広げ、粒子が丸みを帯び膨張した。一方、Enshu 炭、Warkworth 炭では Goonyella 炭ほどではないが粒子表面の一部が溶解し、その部分が膨らみ膨張の様子が観察された。これらより、乾留時の石炭の溶解量や溶解液相の分布などの石炭粒子内の溶解挙動が、石炭粒子の膨張率に大きな影響を与えることがわかった。

Fig. 7に昇温速度 10, 100°C/minで熱分解反応を行ったときの Goonyella 炭と Enshu 炭の粒子断面の顕微鏡写真を示す。図中の白い部分が石炭であり、この白い部分に囲ま

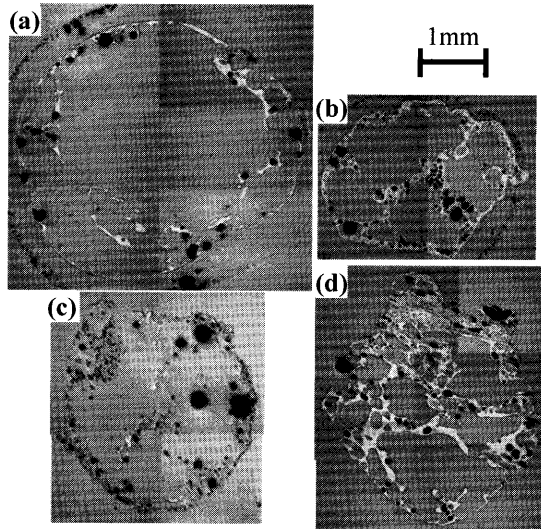


Fig. 7. Photographs of coal particle cross-section; (a) Goonyella, 10°C/min, (b) Enshu, 10°C/min, (c) Goonyella, 100°C/min, (d) Enshu, 100°C/min.

れた部分が石炭内に形成した気孔である。Goonyella炭とEnshu炭ではEnshu炭の方が粒子壁が厚く残っている。Enshu炭の10°C/minと100°C/minを比較すると、10°C/minでは粒子壁の部分に小さい気孔が形成している。これは100°C/minの場合にはガスの生成速度が大きく、気泡へのガスの流入速度が大きいため、気泡の大小にかかわらず成長・合体が一斉に起こるのに対し、10°C/minではガスの流入速度が小さいため、流入面積の大きな気泡ほどガスの流入量が大きくなり、小さい気泡に比べ優先的に成長し、大きな気泡とともに小さい気泡が残ったものと考えられる。一方、Goonyella炭の場合では10、100°C/minのいずれの条件ともに石炭粒子内に大きな気泡が形成し、粒子壁が非常に薄くなっている。また、Fig. 6におけるGoonyella炭の膨張率を見ると他の石炭に比べ、10、100°C/minで膨張率はいずれも2.0程度の値となっており昇温速度の増加による膨張率の増加が小さい。これは粘結炭であるGoonyella炭が昇温速度の小さい10°C/minでも石炭粒子内全体で軟化熔融が起こっているため、昇温速度を増加しても気泡の成長が起こる熔融液相の増加が少ないため、他の非微粘結炭に比べ膨張率の増加量が少なくなったと考えられる。

4. 数値解析

石炭単一粒子の熱分解反応に伴う膨張挙動の解析を行った。解析において石炭粒子を1辺が2mmの立方体とした。本解析は大きく分けて2つのモデルから成る。1つは石炭の熱分解反応に伴う揮発分生成モデルであり、もう1つは石炭粒子内における気泡の成長に伴う粒子膨張モデルである。

4.1 熱分解反応

本解析では石炭の熱分解反応にFLASHCHAINモデル³⁾

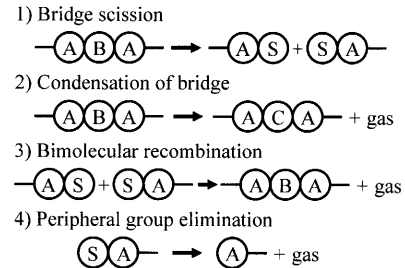


Fig. 8. Reaction mechanism of FLASHCHAIN model.

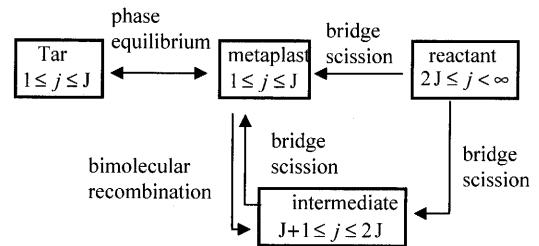


Fig. 9. Schematic diagram of the reaction mechanism in FLASHCHAIN model.

を用いた。FLASHCHAINモデルは石炭の構造を芳香核(A)、不安定な脂肪族の連結であるブリッジ(B)、安定な芳香族の連結であるチャー(C)、末梢基(S)の4種の基本構造に分類し、石炭をブリッジまたはチャーにより連結された直鎖状の高分子の集合体であると仮定する。そして、熱分解はFig. 8に示す4種の素反応により生じていると仮定している。ここで連結された芳香核の個数が1~J個のものをmetaplast、J+1~2Jのものをintermediate、2J以上のものをreactantと分類し、熱分解反応によりFig. 9に示す変化が起こるとした。文献値³⁾からJ=5とした。

FLASHCHAINモデルで考慮する4種の反応に伴い、ガス成分としてH₂O、H₂、CO、CO₂が生成する。さらにSerioら⁴⁾が提案した反応速度式を用いてCH₄の生成量を推算する。ここで、CH₄は不安定なブリッジ(B)が安定なチャー(C)になる縮合反応に伴い生成するとした。

このモデルではタールをmetaplastの蒸気であると仮定しており、タールとmetaplastの気液平衡からタールの生成量を推算した。また、本解析では、Fig. 9に示す熱分解素反応の活性化エネルギーに後藤ら⁵⁾が提案した値を用いた。

4.2 気泡成長に伴う粒子膨張

揮発分の発生に伴う気泡核の生成は高分子の発泡モデルを用いて推算した。熔融部において揮発分が過飽和状態となった後、Coltonら⁶⁾のモデルに従い気泡核生成速度Jを求める。

$$J = zN \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) c_G^l \dots \dots \dots (1)$$

発生する気泡核の粒子内における位置は乱数を用いて与えた。

粒子内の気泡*i*への溶融液相からのガスの流入速度はOhから⁷⁾のモデルを用い、ガスの溶融液相と気泡内のモル濃度差を駆動力として式(2)から求められる。

$$\frac{dM_G^g(i)}{dt} = 4\pi R D \text{Sh}(c_G^l - c_G^g(i)) \dots\dots\dots (2)$$

気泡内でのガス濃度は気泡内で一定とすると式(3)で表せる。また、溶融液相内でのガス濃度は式(4)で与えられる。

$$c_G^g(i) = \frac{P_G^g(i)}{H} \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{dc_G^l}{dt} = \frac{\rho_0}{m_l} \left(\frac{dY_G}{dt} - \sum_{i=1}^n \frac{dM_G^g(i)}{dt} \right) \dots\dots\dots (4)$$

気泡は溶融液相に存在するため気泡内には常に溶融液相の蒸気であるタールが蒸気圧で存在しているとし、気泡*i*へのタールの流入速度はガスの流入速度とRaoultの法則から次式により求める。

$$\frac{dM_{t_j}^g(i)}{dt} = \frac{f_{t_j}^g(i)}{f_G^g(i)} \frac{dM_G^g(i)}{dt} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、タールのモル分率は式(6)で表される。

$$f_{t_j}^g(i) = \frac{f_{m_j}^l P_j^{\text{sat}}}{P^g(i)} \dots\dots\dots (6)$$

ガスとタールが気泡内に流入し、気泡内のガス圧が上昇し気泡の成長が起こる。このとき、気泡成長は粘性抵抗を受ける。従って、軟化溶融時の石炭溶融液相の粘度が低いものほど気泡成長速度は大きくなる。気泡の成長速度は気泡界面の圧力の釣り合いから式(7)で与えられる^{7,8)}。

$$\frac{dR(i)}{dt} = \frac{R(i)}{4\mu} \left(P^g(i) - P^l - \frac{2\gamma}{R(i)} \right) \dots\dots\dots (7)$$

気泡の成長速度式と気体の状態方程式(8)を解くことで、各タイムステップでの気泡の半径を求める。

$$P(i) \left(V(i)_t + \frac{dV(i)}{dt} \Big|_t \Delta t \right) = \left(M^g(i)_t + \frac{dM^g(i)}{dt} \Big|_t \Delta t \right) R_g T \dots\dots\dots (8)$$

粒子の膨張は、Fig.10に示す粒子壁面上の点が粒子内の気泡成長に伴い移動するものとし、式(9)により表す。

$$x_b(j) \Big|_{t+\Delta t} = x_b(j) \Big|_t + \frac{R(i)^2}{|x_b(j)_t - x(i)_t|^2} \frac{dR(i)}{dt} \Big|_t \Delta t \times I(i, j) \dots\dots\dots (9)$$

気泡間相互作用はキャビテーションの分野において研究されており、液体が粘性や圧縮の影響を受けないとき、気泡核から*r*の位置における移動速度を*u*とすると、これら

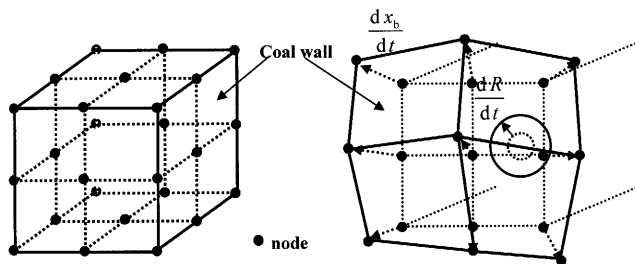


Fig. 10. Schematic diagram of nodes on coal wall and nodes movement with bubble growth.

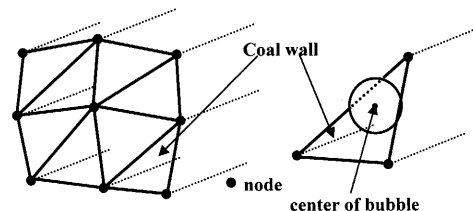


Fig. 11. Two dimensional triangular mesh on coal wall and bubble escape from coal particle.

には式(10)のような関係がある⁹⁾。

$$u = \frac{R^2}{r^2} \frac{dR}{dt} \dots\dots\dots (10)$$

式(10)を厳密に満たすとすると、気泡*i*の成長により気泡*j*内に速度分布が生じ、気泡*j*は変形する。本解析では変形した気泡*j*は即座に球状に戻ると仮定し、気泡の移動は気泡の中心座標のみで考えることとした。

気泡の粒子外への放出は、Fig.11に示すように粒子壁面を三角形メッシュを用いて表現し、気泡が粒子壁面から半分以上でたときに粒子外へ放出されたとする。このとき、気泡内に含まれていた揮発分はすべて粒子外へ放出するとした。

気泡核の生成は溶融液相内のガス濃度が過飽和となり、ある濃度以上になったときに起こる。気泡核の周囲では気泡へガスが流入するためガス濃度が低下し、気泡核が生成しない気泡核生成不可能領域が形成される。本解析では稲森ら¹⁰⁾が提案した次式を用い気泡核生成不可能領域を推算した。

$$V_{cb}(t) = \frac{20\pi \{ P^g(t)R(t)^3 - P^g(0)R(0)^3 \}}{3R_g T (c_G^l - c_G^g(t))} \dots\dots\dots (11)$$

溶融液相の体積から気泡核不可能領域の体積を引くことで、核生成が起こる体積を求めた。

4・3 解析条件および方法

Table 2に本解析の解析条件を、Table 3に用いた物性値の式を示す。解析のフローチャートをFig.12に示す。常微分方程式の数値解法にはRunge-Kutta法を用いた。なお、石炭溶融液相の粘度の算出する際には、FLASHCHAINモデルを用いた熱分解の解析から得られるmetaplastの質量

Table 2. Numerical conditions.

Initial particle size	2mm × 2mm × 2mm
Initial bubble radius	1×10 ⁻⁹ m
Heating rate	10, 100 °C/min
Atmospheric pressure	101.3 kPa
Coal density	1300 kg/m ³
Liquid pressure	101.3 kPa
Frequency of nucleation	10 ⁵ 1/s

Table 3. Estimation equations of physical properties of coal.

Viscosity of liquid phase, μ [Pa s]	$\frac{1 \times 10^{-11} \exp(45000/R_g T)}{(1 - W_M)^{-1/3} - 1}$ ($T = T_{sol}$, constant $T > T_{sol}$)
Diffusivity of gas in liquid phase, D [m ² /s]	$\frac{1 \times 10^{-11} T}{\mu^{1/2}}$
Solubility of gas in liquid, H [Pa mol/kg]	$\frac{2.828 \times 10^{12} \exp(314/T)}{\rho^i}$
Surface tension, γ [Pa m]	0.03

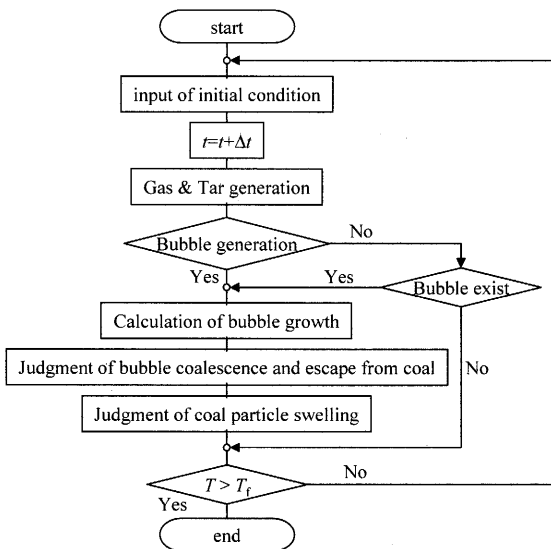


Fig. 12. Flow chart of coal particle swelling computation.

分率を用いた。

5. 数値解析結果および考察

5.1 石炭熱分解

Fig.13に Witbank炭を昇温速度 10°C/minで昇温したときに生成するガス成分の生成速度の解析値と三浦らによる実験値¹¹⁾を示す。図から、CH₄とH₂の解析値は実験値の生成温度域をほぼ表現できているがその生成量を過小に見積もっている。ガスの生成量を過小に見積もっている原因として、本解析ではタールの2次分解を考慮していないことが考えられる。一方COは生成する温度域に差異が見られた。解析においてCOは安定な架橋であるチャーが形成さ

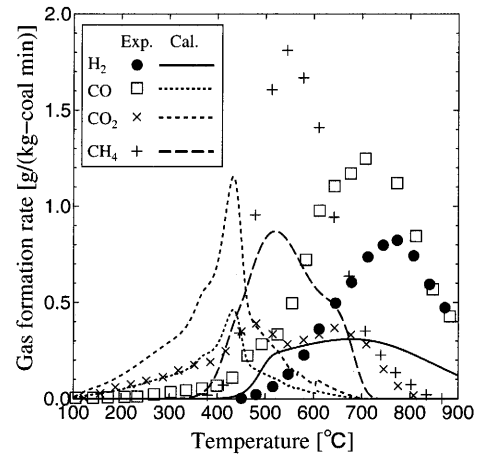


Fig. 13. Gas formation rate at 10°C/min for Witbank coal.

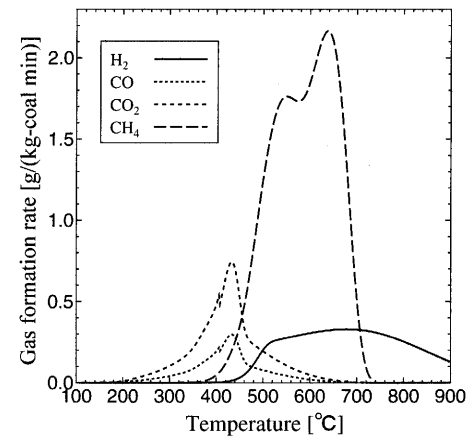


Fig. 14. Gas formation rate at 10°C/min for Goonyella coal.

れる際に放出されるとしているが、実験結果からチャー生成反応はより高温において起こると考えられる。

本解析では加熱時の石炭粒子内では一様に軟化溶解が起こると仮定しており、これは粘結炭のGoonyella炭の加熱時に見られた石炭粒子全体にわたり軟化溶解した状態に近い条件であると考えられる。Fig.14にGoonyella炭を昇温速度 10°C/minで昇温したときに生成するガス成分の生成速度の解析値を示す。Goonyella炭のガス生成速度の実験値が存在せず比較できなかったが、Goonyella炭のガス生成量が実験と異なっていることを考慮して、Goonyella炭における石炭粒子の膨張に対する粒子内部の気泡成長の影響を検討する。

5.2 石炭粒子の膨張

Fig.15にGoonyella炭を昇温速度 10, 100°C/minで昇温したときの膨張率の解析結果と実験結果を示す。実験値と解析値のいずれも、100°C/minで昇温した場合には10°C/minで昇温した場合に比べわずかに遅れて石炭粒子の膨張が始まり、その後100°C/minで加熱した場合には急激に膨張し、10°C/minの場合の膨張率を超えて膨張しており、実験値と解析値は同様の傾向を示している。また、解析結果を見る

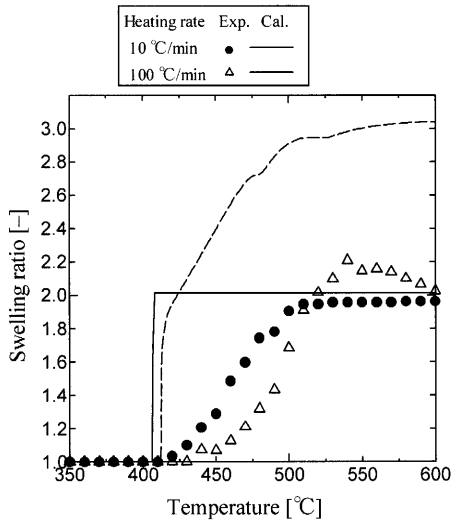


Fig. 15. Comparison between experimental swelling ratio and calculated one in Goonyella coal.

と膨張開始時に膨張率が急激に上昇している。

本解析ではガス生成を過小に見積もっていたが、石炭粒子の膨張率の解析値は実験値よりも大きな値を取る場合があった。これは解析において、石炭粒子外への揮発分の放出が粒子内の気泡の粒子外への放出のみ起こると仮定しているため、軟化溶融液相のガス濃度が過剰に見積もられ気泡の成長速度が大きくなるためである。また、膨張率の急激な上昇は、400°C付近において石炭粒子内に発生した気泡の成長が急激に進行したためである。

以上より、乾留時の石炭粒子内部における気泡核の発生、成長および合体を算出することで、数値解析により石炭単一粒子の膨張を表現できることが示された。今後、熱分解に伴うガス生成とともに石炭粒子表面におけるガスの拡散を検討することで、膨張挙動の開始温度や膨張率の精度の向上が期待される。

5.3 膨張率に対する粘度の影響

気泡の成長は気泡内圧力の上昇により溶融液相を押し広げて起こるため、式(7)に示すよう気泡の成長速度は溶融液相の物性値に依存する。そこで溶融状態での気泡成長に対する溶融液相の粘度の影響を検討した。

Fig.16に Goonyella炭を昇温速度 10°C/minで昇温したときの膨張率に及ぼす粘度の影響を示す。解析において粘度は Ohらの提案した式により与えられる値 μ_0 に対して 5% ずつ変化させた値を用いた。また、気泡の初期配置を乱数を用いて変更した場合の解析を行った。粘度を Ohらのモデルより与えられる値よりも低くすると膨張率は減少した。一方、粘度を高くしても膨張率に大きな変化は見られなかった。Fig.17に粘度が異なる場合の石炭粒子内における気泡生成機構の模式図を示す。粘度を低くすると、粘度による流動抵抗が小さく、気泡成長速度が大きくなる。気泡が成長すると気泡核生成不可能領域が大きくなり気泡核の発生が抑制される。一方、粘度を高くすると、多くの気

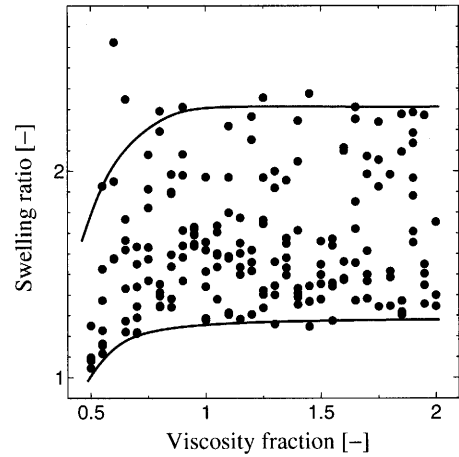


Fig. 16. Swelling ratio calculated with various viscosity in Goonyella coal at 10°C/min.

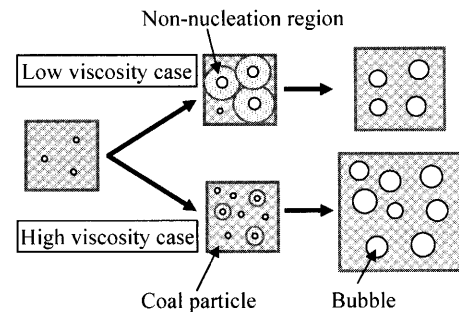


Fig. 17. Difference of bubble formation with viscosity.

泡核が生成する。本解析において粒子内に発生した気泡は、成長・合体を繰り返しその大半が粒子外へと放出される。したがって、粘度が高くなるにつれて気泡の発生数が増加するとともに、成長初期段階での合体・放出が起こるようになるため、膨張率への影響は小さくなる。よって、石炭軟化溶融時の粘度は気泡成長速度だけでなく、その後引き続き起こる気泡核生成にも影響を与えるが、粘度が高い場合には、気泡核の発生が容易な場合には膨張率に及ぼす粘度の影響は小さい。

6. 結言

石炭単一粒子の熱分解実験を行い、軟化溶融時の石炭粒子膨張率の測定を行った。粘結炭である Goonyella炭は粒子表面により広い溶融部位を持ち生成したガスを放出しながら大きく膨張した。一方、非微粘結炭である3種の石炭の中では、表面に溶融が見られるものほど大きく膨張した。また、昇温速度の増加により石炭の軟化溶融挙動が促進され、粒子の膨張率が増加した。

軟化溶融時における石炭粒子内での気泡成長を考慮した石炭単一粒子膨張挙動の解析を行い、石炭粒子の膨張挙動に及ぼす石炭内部の気泡生成の影響を検討した。解析結果は石炭熱分解反応に伴うガス生成を過小に見積もるもの

の、石炭粒子内部の気泡の成長・合体を評価し、石炭粒子の膨張挙動を表現することができた。また、石炭粒子の膨張率に及ぼす溶液液相の粘度の影響を検討した。粘度を低くした場合、気泡核生成が抑制され膨張率が低下した。一方、粘度を高くした場合、気泡核は大量に生成するものの、成長初期において気泡の合体や石炭粒子外へ放出されるようになり膨張率の変化がみられなくなる。今後、石炭熱分解におけるガス生成の反応速度定数及び石炭粒子表面からのガスの拡散を検討することで膨張率の精度向上が可能である。また、石炭粒子の昇温過程における軟化溶融挙動のモデル化および軟化溶融時における石炭物性値の推算法を検討することで、軟化溶融の起こりにくい非微粘結炭の解析への拡張が望まれる。

本研究は劣質炭対応型コークス化技術研究会（平成14～16年、日本鉄鋼協会、主査：三浦孝一教授（京都大））における研究成果をまとめたものであり、謝意を表す。

記号

c	: モル濃度	[mol/m ³]
D	: 軟化溶融相内のガスの拡散係数	[m ² /s]
f	: モル分率	[-]
ΔG	: 核生成における活性化エネルギー	[kJ]
H	: ヘンリー定数	[Pa mol/kg]
I	: 単位ベクトル	[-]
J	: 気泡核生成速度	[1/m ³ s]
k_B	: ボルツマン定数	[-]
M	: 気泡内でのガスモル数	[mol]
m_j	: 鎖の長さ j の metaplast のモル数	[mol]
m_i	: 石炭粒子の初期重量	[kg]
MW	: 分子量	[g/mol]
N	: アボガドロ数	[1/mol]
P_0	: 大気圧	[Pa]
P	: 圧力	[Pa]
P_j^{sat}	: 鎖の長さ j の metaplast との蒸気圧	[Pa]
R	: 気泡径	[m]
R_g	: 気体定数	[J/molK]
Sh	: シャーウッド数	[-]

T	: 温度	[K]
T_f	: 最終到達温度	[K]
T_{sol}	: 再固化温度	[K]
t	: 時間	[s]
Δt	: タイムステップ	[s]
u	: 気泡中心の速度	[m/s]
V	: 気泡体積	[m ³]
V_{cb}	: 気泡核生成不可能領域	[m ³]
W_M	: metaplast の質量分率	[-]
x	: 気泡中心座標	[-]
x_b	: 粒子表面の節点の座標	[-]
Y_G	: ガスの生成量	[mol]
z	: 核生成における頻度因子	[1/s]

ギリシャ文字

γ	: 表面張力	[Pa m]
μ	: 粘度	[Pa s]
ρ_0	: 石炭密度	[kg/m ³]

添え字

l	: 溶融部における値
g	: 気泡内における値
G	: 揮発分
m_j	: 鎖の長さ j の metaplast
t_j	: 鎖の長さ j の タール

文 献

- 1) 鷹薮利公, 吉田貴紘, 飯野 雅, 加藤健次: 石炭粒子の粘結機構の解明とモデル化, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2001), 23.
- 2) 鷹薮利公, 加藤健次, 深田喜代志: 石炭の加熱下現象と理論モデル, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997), 107.
- 3) S.Niksa and A.R.Kerstein: *Energy and Fuels*, **5** (1991), 647.
- 4) M.A.Serio, D.G.Hamblen, J.R.Markham and P.R.Solomon: *Energy and Fuels*, **1** (1987), 138.
- 5) K.Goto, A.Inomata, H.Aoki and T.Miura: *J. Jpn. Inst. Energy*, **76** (1997), 125.
- 6) J.S.Colton, N.P.Suh: *Polym. Eng. Sci.*, **27** (1987), 500.
- 7) M.S.Oh, W.A.Peter and J.B.Howard: *AIChE J.*, **35** (1989), 775.
- 8) M.A.Shafi and R.W.Flumerfelt: *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997), 627.
- 9) 加藤洋治: キャビテーション, 槇書房, (1979), 24.
- 10) K.Inamori, K.Hayama, M.Takada, M.Ohshima and M.Tanigaki: *Seikei-Kakou*, **11** (1999), 194.
- 11) 三浦孝一, 友部 齊, 藤澤拓司, 芦田隆一, 小松義文, 上坊和弥: 石炭粒子の粘結機構の解明とモデル化, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2001), 79.