

コークス炉炭化室内のカーボン付着挙動 - 生成速度に対する粉体の影響 -

Carbon Deposition Mechanism in Coke Oven Chamber - Influence of Fine Particles on Formation Rate of Carbon Deposit -

中川 朝之^{*(1)} 加藤 健次^{*(2)} 内藤 誠章^{*(3)}
Tomoyuki NAKAGAWA Kenji KATO Masaaki NAITO

抄 録

乾燥炭操業を実施しているコークス炉の炭化室から回収した付着カーボン中には、湿炭操業の付着カーボンよりも石炭由来の粒子が多く含まれており、付着カーボン量を増加させていると考えられる。そこで本研究では、石炭乾留ガスの熱分解反応速度に対する石炭微粉の影響についてモデル実験で検討した。その結果、石炭が乾留生成ガスと共存すると、乾留ガスが単独の場合に比べて付着カーボンの生成速度が著しく増加することがわかった。また、石炭装入を想定した発塵実験を行ない、発塵率は石炭の水分や粒度、粉碎性などで変化することを確認した。これらの実験結果に基づいて、石炭微粉の影響を考慮した付着カーボン生成速度の推定式を構築した。

Abstract

Particles originated from coal are included in carbon deposits collected from coke oven chamber. The amounts of such particles are much greater in dry coal operation than in wet coal operation. In the present study, the experimental study was carried out to evaluate the influence of coal fines on the pyrolysis reaction of the coal carbonization gas. The reaction rate increases when coal fines coexist with coal carbonization gas at the temperature from 950 to 1250K. Dust generation test was also performed in the study. It was found that dust generation rate of coal charge changes depending on the coal moisture, size distribution, grindability, and so on. Furthermore, the equation for estimating pyrolysis reaction rate of carbonization gas in considering coal fines was derived based on these experimental data.

1. 緒 言

コークス炉で石炭を加熱(乾留)すると炭化水素系のガス(石炭ガス)が発生する。石炭ガスは炭化室の上部空間(炉頂空間)を通過して炉外へ排出され、後処理工程へ送られる。炉頂空間は800~900の高温雰囲気であるため、石炭ガスの熱分解反応が進行し、炭化室を構成する耐火物煉瓦の表面に、いわゆる付着カーボンが生成する。付着カーボン量が過大になると、炭化室の容積を減少させて生産性を低下させるだけでなく、コークスを炭化室から押し出す際の抵抗を増大させるなど、コークス炉の安定操業を阻害する原因となる。

コークス炉の炭化室から付着カーボンを回収して、その断面を偏光顕微鏡で観察した様子を写真1に示す。石炭ガスの熱分解反応で生成したカーボン以外に、石炭の不活性成分(イナータ成分)が認められる。このような成分は、炭化室に石炭を装入するさいの発塵で

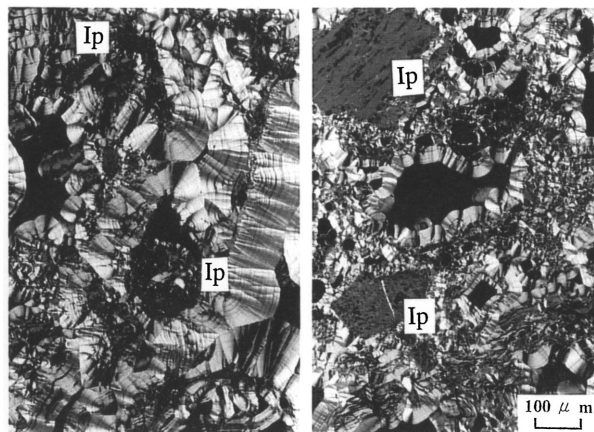


写真1 炭化室から回収した付着カーボン断面(偏光顕微鏡観察)
Polarized light micrograph of carbon deposit collected from coke oven chamber (Ip: inert component from coal)

^{*(1)} 環境・プロセス研究開発センター
製鉄研究開発部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-2137

^{*(2)} 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 主幹研究員 工博
^{*(3)} 環境・プロセス研究開発センター
製鉄研究開発部 部長 主幹研究員 工博

発生した粉体が熱分解カーボンの生成する過程で取り込まれたものと考えられる。Furusawaら¹⁾によれば、調湿炭操業(装入炭の水分6~7%)における炉頂空間の付着カーボン中には、このような石炭由来の成分が10~20%含まれており、湿炭操業(装入炭の水分9~10%)の2倍以上となっている。

石炭ガスからの熱分解カーボンの生成挙動に関しては城本ら²⁾、Nagataら³⁾、Dumayら⁴⁾によって検討されているが、粉体の影響を考慮して付着カーボンの生成挙動を検討した報告は少ない^{1,5)}。そこで、本論文では、コークス炉炭化室の炉頂空間における石炭ガスからの付着カーボン生成に対する粉体の影響についてモデル実験で検討し、生成速度推定式を構築した結果について述べる。

2. 実験装置と方法

2.1 粉体影響評価実験

実験装置の概略を図1に示す。幅140mm、横500mm、高さ600mmの乾留容器(材質:SUS304)を予め約900℃に保持しておき、その状態で容器上部の装入口から石炭を投入した。発生した石炭ガスはヒーターで保熱した水平管(50mm径)を経て熱分解炉内に導き、煉瓦片(材質:珪石、6×20×60mm)と接触させて熱分解カーボンを生成させた。

煉瓦片の上部に振動フィーダー式の粉体供給装置を設置し、予め粒度を調整した石炭を所定速度で供給した。熱分解反応で生成したカーボン量は煉瓦片の重量変化から求めた。

石炭は乾留用、粉体供給用ともに実際のコークス炉で使用する装入炭(水分5.6%、揮発分27.0%)を用いた。石炭の粒度は、乾留用は3mm以下(-3mm)成分が78%、粉体供給用は0.1mm以下(-0.1mm)成分の割合が98%になるように粉碎した。石炭の乾留時間は180分とした。

2.2 発塵性評価実験

実験には図2に示すような内径125mm、高さ2000mmのアクリル製の装置を使用した。円筒の内部に設けた吸引管を減圧ラインに接続し、予め管内に1m/sの上昇流を発生させておく。その状態で装置上部にある供給ホッパーのスライドゲートを開いて試料(石炭1kg)を投下して1分間吸引する。発塵率Rdを式(1)のように定義し、投下した石炭量と受器における回収量から求めた。

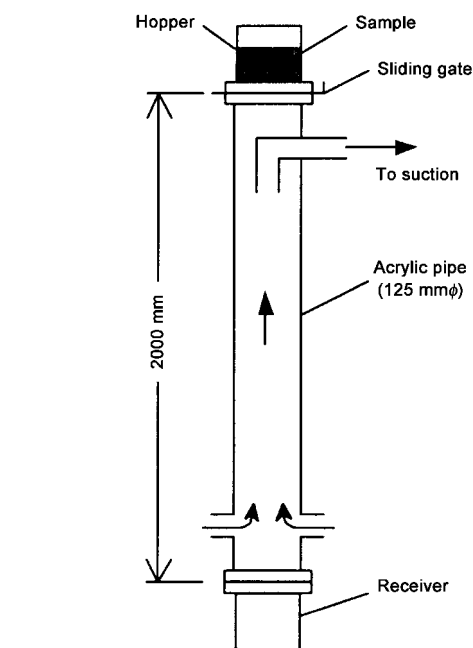


図2 粉体の発塵率測定装置
Experimental apparatus for dust test

$$Rd(\%) = 100 \left[1 - \frac{\text{試料投下量} - \text{受器回収量}}{\text{試料投下量}} \right] \quad (1)$$

石炭は粉砕硬さHGK(Hardgrove Grindability Index)⁶⁾が53~90の範囲にある銘柄を選定し、それぞれ-3mm粒度70~90%、水分0~3%、オイル添加率0~3%に調整して使用した。

3. 結果と考察

3.1 付着カーボン生成速度に対する石炭微粉の影響

3.1.1 生成速度に対する温度の影響

カーボン生成速度と温度の関係を図3に示す。石炭ガスが粉体と共存する場合(○)には、石炭ガス単独の場合(△)に比べて、カーボン生成速度は著しく増加することがわかる。また、粉体が共存する場合は900K近傍、粉体が共存しない場合は1000K近傍で生成

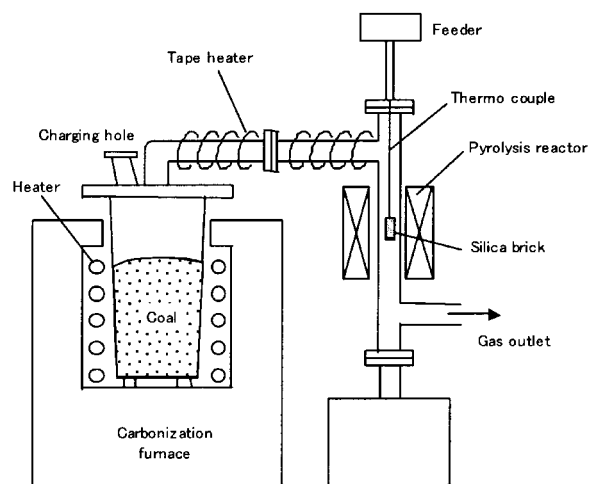


図1 カーボン生成速度の測定装置
Experimental apparatus for carbon deposition

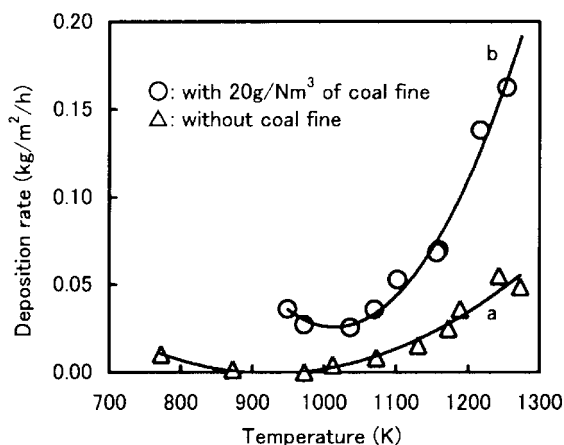


図3 カーボン生成速度に対する温度と微粉の影響
Influence of temperature and fine on carbon deposition rate

速度は最低となり、これよりも温度が高くて低くても速度は増加している。低温側で生成速度が増加するのは、熱分解反応によるのではなく、石炭ガス中のタール成分が煉瓦片表面に凝縮したためと考えられる。

3.1.2 生成速度に対する粉体濃度の影響

温度1173Kにおいて粉体濃度と附着カーボン生成速度の関係を調べた結果を図4に示す。粉体濃度が高くなるにつれて生成速度は増加している。ただし、両者の関係は直線的ではなく、粉体濃度が増加する以上に生成速度が上昇している。これは、粉体濃度が高いほど被附着面に凹凸が多くなり、反応に関与する表面積が大きくなるためと考えられる。

3.1.3 モデル実験結果と実炉測定結果の整合性

図3に示したモデル実験の結果を、調湿炭操業(装入炭水分5.7%)を行っているコークス炉の炉頂空間で測定したカーボン生成速度¹⁾と比較した結果を図5に示す。この図において、実線 a と b は、それぞれ図3に示したモデル実験結果の近似線に対応している。また、印はコークス炉における実測値であり、括弧内の数字は実測された時間(炭化室への石炭装入が完了してからの経過時間)を示している。一方、炭化室内における粉体濃度は、装入後1時間

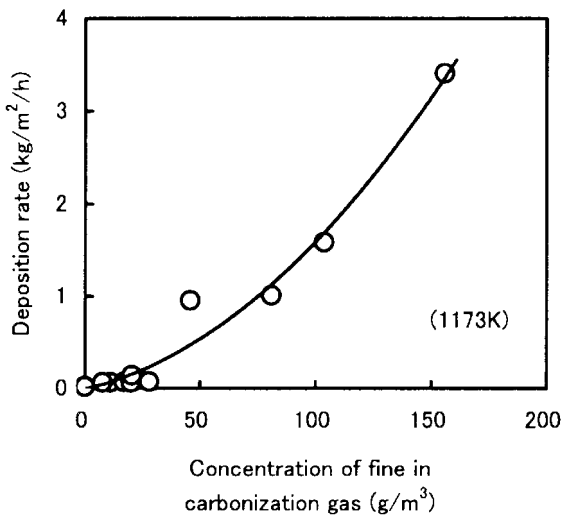


図4 カーボン生成速度に対する微粉濃度の影響
Influence of concentration of fine on carbon deposition rate

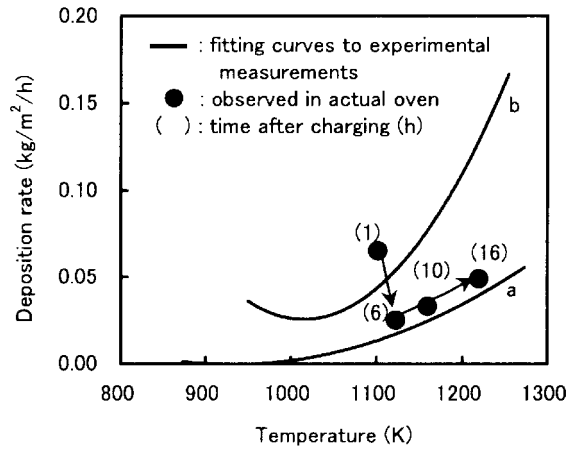


図5 実験室実験結果と実炉測定結果の比較
Comparison of experimental data with actual one

で20 g/Nm³、2時間後で5 g/Nm³であり、装入後は急激に濃度が低下する¹⁾。6時間以降では主に熱分解反応によってカーボンが生成していると考えられる。したがって、モデル実験の結果は実際のコークス炉の知見と比べて妥当な結果であると判断できる。

3.2 石炭装入時の発塵性

コークス炉の炭化室に石炭を装入するさいに微粉が発生し、これが石炭ガスからのカーボン生成速度に大きく影響することがわかった。そこで、石炭微粉の発塵挙動を定量的に把握するモデル実験を行った。すなわち、粉砕硬さの異なる4種の石炭を用いて、水分、粉砕粒度、オイル添加率を変えて発塵率Rdを測定した。実験結果を表1に示す。Rdは石炭粉砕性(HGI)、石炭粒度(-3mm%)、石炭水分(Mois)、および、オイル添加率(Oil%)の線形一次結合で表されると仮定して各項の係数を最小自乗法で求めたところ、次式が得られた。

$$Rd(\%) = 0.00[HGI] + 0.00[-3mm\%] - 0.20[Mois] - 0.22[Oil\%] - 0.99 \quad (R^2 = 0.57) \quad (2)$$

HGI: 粉砕硬さ(-)
-3mm%: 粒径3mm以下成分の重量割合(mass%)
Mois: 石炭の水分(mass%)
Oil%: 石炭に対するオイル添加率(mass%)

表1 発塵率の測定結果
Results of dust test

	Coal A (HGI: 89.6)								Coal B (HGI: 53.4)							
	0		3		0		3		0		3		0			
Moisture (%)	0		3		0		3		0		3		0			
Oil addition (%)	0		0		3		3		0		0		3			
Under 3mm (%)	71.8	79.6	88.3	69.6	79.0	87.8	78.5	77.6	71.8	81.3	89.4	70.2	78.1	88.6	77.8	80.1
Dust ratio (%)	2.33	2.93	2.90	0.40	0.74	0.79	1.08	1.11	1.09	1.27	1.31	1.02	0.96	1.67	0.45	0.60
	Coal C (HGI: 85.5)				Coal D (HGI: 54.2)											
	0		3		0		3									
Moisture (%)	0		3		0		3									
Oil addition (%)	0		0		0		0									
Under 3mm (%)	74.1	72.8	76.2	86.3	81.2		74.4									
Dust ratio (%)	2.43		1.21	1.27	1.56	1.36		0.55								

3.3 付着カーボン生成速度推定式の構築

以上の実験結果に基づいて粉体の影響を考慮した付着カーボン生成速度の推定式を作成した。

3.3.1 粉体濃度を考慮した式

図3に示した実験結果をアレニウスタイプのプロットにすると図6のようになる。直線の傾きから活性化エネルギーを求めると、粉体が共存する場合とそうでない場合に対して、それぞれ10.6 kJ/mol, 11.2 kJ/molが得られた。両者の活性化エネルギーの値がほぼ同じであることから、その平均値を用いて生成速度に対する温度の影響を次式のように表わした。

$$R_1 = k_1 \exp(-10,900 / T) \quad (3)$$

R_1 : カーボン生成速度 (kg/m²/h)

k_1 : 係数

T : 温度 (K)

一方、図4に示したカーボン生成速度と粉体濃度の関係を二次式で近似すると次式が得られる。

$$R_2(Qp) = 0.01Qp^2 + 0.593Qp + 1.98 \quad (4)$$

R_2 : カーボン生成速度 (kg/m²/h)

Qp : ガス中の粉体濃度 (g/m³)

ここで、温度の影響を表す式(3)と粉体濃度の影響を表す式(4)から、粉体濃度と温度の影響を考慮した速度式として式(5)を考えたい。ただし、粉体濃度の影響は本実験で実施した $Qp = 20 \text{ g/Nm}^3$ のときの生成速度に対する比として取り込んだ。

$$R_3 = k_2 R_1 [R_2(Qp) / R_2(20)] \quad (5)$$

R_3 : カーボン生成速度 (kg/m²/h)

k_2 : 係数

式(5)による計算値と実験結果の間には、図7に示すように良好な直線関係が認められる。したがって、式(5)は以下のように書き換えられる。

$$\ln(R_{OBS}) = 0.86 \ln[R_1 * R_2(Qp) / R_2(20)] + 10.6 \quad (6)$$

R_{OBS} : カーボン生成速度の実験値 (kg/m²/h)

3.3.2 石炭性状を考慮した式

石炭ガスからの熱分解カーボン生成速度に対する石炭の水分や揮

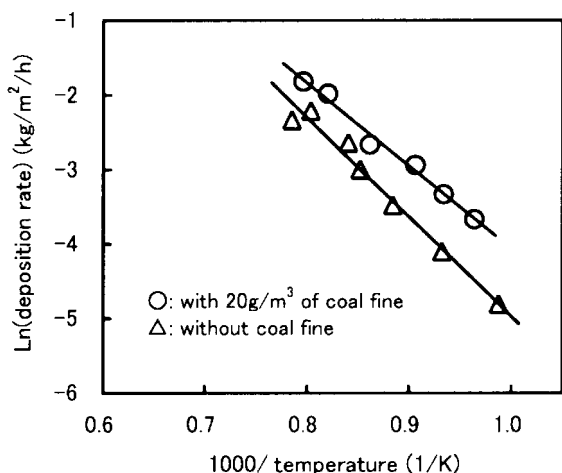


図6 カーボン生成速度のアレニウスプロット
Arrhenius plots for carbon deposition rate

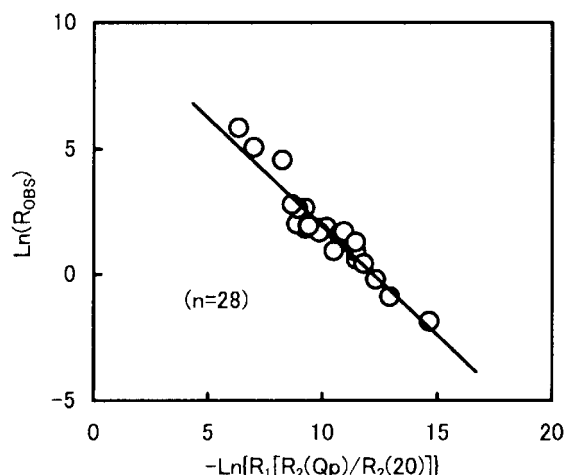


図7 式(5)の計算値とラボ実験結果との比較
Relationship between experimental data and calculation results by Equation (5)

発分の影響については、城本ら²⁾によって次式が報告されている。

$$Do = 64.5 \exp(-7,950 / T) VM(1 - 0.0476 Moiss) \quad (7)$$

Do : カーボン生成速度 (mm/day)

VM : 石炭揮発分 (mass% - dry)

T : 温度 (K)

$Moiss$: 石炭水分 (mass%)

ここで、温度一定の条件で石炭性状が変化した場合の影響を考慮する係数 C_1 を考え、本実験の石炭性状(揮発分27%, 水分5.6%)における生成速度を基準として、異なる石炭性状の生成速度を比の形で求めると、次のようになる。

$$C_1 = 0.051 VM(1 - 0.0476 Moiss) \quad (8)$$

式(8)で得られる係数 C_1 を、粉体の影響を考慮した式(6)に乗じて石炭性状と温度を考慮した式として次式を得た。

$$R_{EST} = C_1 * R_{OBS} = k_3 VM(1 - 0.0476 Moiss) * [0.01Qp^2 + 0.593Qp + 1.98]^{0.86} * [\exp(-10,900 / T)]^{0.86} \quad (9)$$

R_{EST} : カーボン生成速度の推定値 (kg/m²/h)

k_3 : 係数

一方、発塵率測定実験で求めた Rd から次式によって粉体濃度 Qp が求められる。

$$Qp(\text{g/Nm}^3) = [Rd / 100] / [3.14Ra^2V_f t_s] = 0.082Rd \quad (10)$$

Ra : 容器半径 (m)

V_f : 管内の上昇気流速度 (m/s)

t_s : 粉体の発生期間 (s)

式(2), 式(9), 式(10)より、装入時に発生する粉体の影響を考慮して付着カーボン生成速度を推定することが可能となる。

3.4 推定式による諸要因の影響検討

推定式(8)を用いて炉頂空間の付着カーボン生成速度に対する諸要因の影響を検討した例を図8(a)~(d)に示す。ただし、実際のコークス炉では温度や粉体濃度は時間とともに変化するが、計算を簡単にするために、ここでは一定値(平均値)で推移すると仮定した。

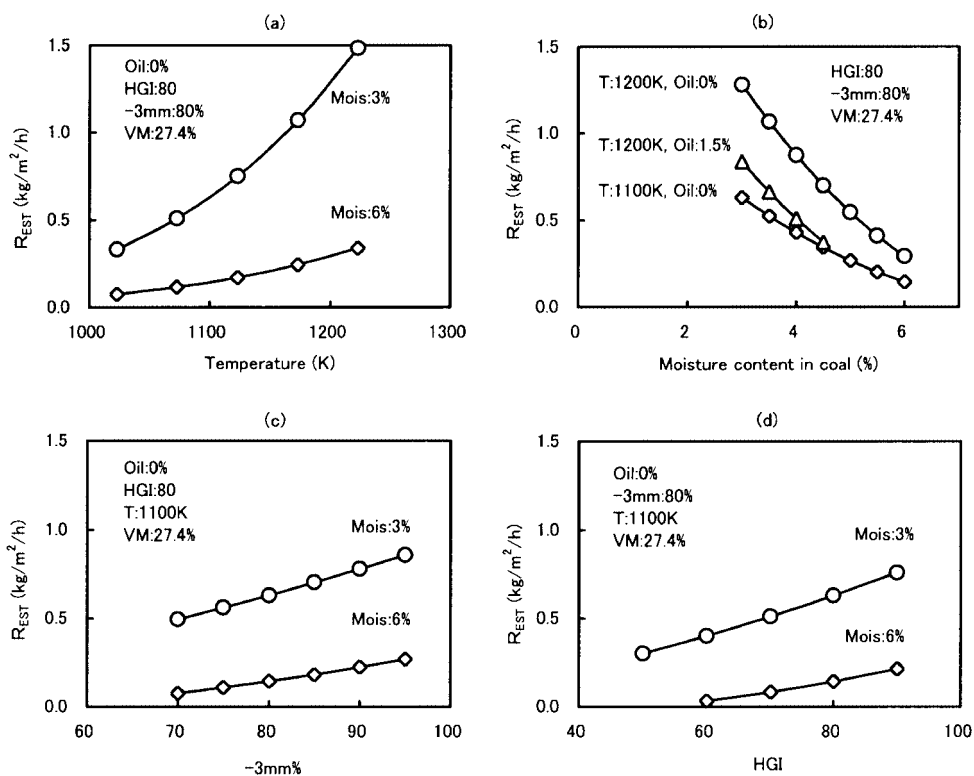


図8 カーボン生成速度推定式によるケース検討例
Evaluations of carbon formation rate by equation (9)

生成速度に対する温度の影響を(a)に示す。生成速度は温度の上昇とともに増加するが、石炭の水分が低いほどその影響は大きく、乾燥炭操業を行う場合には温度管理が極めて重要であることを意味している。

また、(b)に示すように装入炭水分が低下すると生成速度は増加するが、温度の高い方が水分低下の影響が大きい。図中にオイルを添加した場合の影響を併記したが、水分低下によって石炭の発塵率が増加するのをオイル添加で抑制すればカーボン生成速度を低減できると推定される。ただし、オイルの種類によっては石炭ガスと同様に熱分解カーボンの生成を促進するので⁷⁾、あまり多量に添加することは望ましくないと考えられる。

石炭粒度の影響を(c)に示す。粒子径3mm以下の割合(-3mm%)が多く(粒子径が小さく)なるにつれて石炭の発塵率が増加するため、カーボン生成速度は上昇する。このことは(d)に示したHGIについても同様であり、粉碎され易い(HGIの高い)石炭を多く使用すると付着カーボン中に微粉成分に由来する炭素質が増加すると予測される。

4. 結 言

コークス炉の安定操業に大きな影響を与える付着カーボンの生成速度に対して、石炭装入のさいに発生する粉体(発塵微粉)の影響について実験的に検討した。その結果、石炭ガスが粉体と共存すると、付着カーボン生成速度は粉体濃度に対して二次関数的に増加することを実験的に明らかにした。また、石炭装入時の発塵性を評価するモデル実験を行い、石炭の粉砕性、粒度、水分、および、オイル添加率で定式化した。従来から提案されている石炭ガスからの熱分解カーボン生成速度式と本実験結果を組み合わせ、石炭ガスと粉体が共存する場合を考慮した付着カーボン生成速度の推定式を構築した。

参考文献

- 1) Furusawa, A. et al.: ISIJ International. 38(12), 1320(1998)
- 2) 城本義光 ほか:燃料協会誌 48(510), 732(1969)
- 3) Nagata, M. et al.: Ironmaking Proc. AIME. 44, 505(1985)
- 4) Dumay, D. et al.: Rev. Metall. Cah. Inf. Tech. 91, 1109(1994)
- 5) Nakagawa, T. et al.: Fuel. 77(11), 1141(1998)
- 6) JIS M 8801-1979: 石炭類の試験方法
- 7) 中川朝之 ほか: CAMP-ISIJ. 18, 89(2005)