

石炭の酸化発熱特性評価法の開発

Development of Method to Evaluate the Characteristics of Coal Oxidation and Heat Generation

内 田 宗 宏*
Munehiro UCHIDA堤 武 司
Takeshi TSUTSUMI上 坊 和 弥
Kazuya UEBO野 村 誠 治
Seiji NOMURA齋 藤 公 児
Koji SAITO

抄 録

石炭は常温でも空気中の酸素と反応して熱を発生させることが知られている。この反応熱が端緒と推定される自然発火現象は、石炭を貯蔵する設備をもつ産業において重大なリスクである。石炭試料量および試験装置の断熱方法を変化させた試験をおこない、試料量の多寡や試験条件が酸化発熱の評価に及ぼす影響を調査した。その結果、試験に使用する石炭試料量の差異によって、同じ温度条件下でも石炭の酸化反応に伴う昇温速度が異なることがわかった。石炭の発熱特性を評価するためには、対象とするプロセスに応じて石炭試料量を考慮した装置が必要と考えられる。

Abstract

It is known that coal reacts with atmospheric oxygen to generate heat even in general temperatures. In industries that have facilities to store coal, heat generation due to coal oxidation recognized as a risk-causing factor in the operation. In this study, to investigate the influence of the sample mass and the thermal insulation method for the evaluation of oxidation characteristics for coals, several tests were performed. We thereby revealed that an increase in the coal sample mass brings about a clear temperature rise even in oxidation performed at the same temperature. We therefore think that to analyze thermal characteristics by detecting the heat of oxidation of coal at low temperature, it is necessary to use a coal sample packed formed with consideration given to the coal sample mass corresponding to the target process.

1. 緒 言

コークスの原料である原料炭の全量を輸入に依存している我が国にとって、その安定確保は重要な命題である。コークスに使用できる粘結炭の埋蔵量は石炭全体の埋蔵量に対して約 1 割しかないと言われているため、資源拡大の観点から、コークスの強度を維持しつつ非微粘結炭（低品位炭）の利用を可能にする技術開発がおこなわれてきた。その結果、調湿プロセスを活用することによって、低品位炭の使用比率を上昇させつつも、コークス強度を維持しながら品質の安定したコークスを製造することが可能となってきた^{2,4)}。

一方で、石炭は空気中の酸素を取り込むことによって徐々に酸化され発熱することが一般に知られている⁵⁾。そのため、調湿した石炭を炭槽内などで多量に貯蔵した際に、

石炭の酸化による発熱速度が雰囲気への放熱速度を上回った状態が長時間継続すると、炭槽内の石炭温度が急激に上昇することが懸念される。また、低品位の石炭ほど自己酸化による発熱量が大きくなる傾向があることも知られている⁶⁾。すなわち、低品位の石炭は酸化発熱し易い傾向にあり、低品位な石炭の使用比率増加に応じて炭槽内でそれらの石炭を貯蔵する際には安全性に一層の注意を払う必要性が生じてきた。

そこで本稿では、炭槽内での石炭貯蔵安全性を評価するために、使用する試料量の大きく異なる 3 種類（数 g 程度、数 kg 程度、数百 kg 程度）の石炭を用いて酸化発熱試験を実施し、試料量の多寡や試験条件が酸化発熱の評価に及ぼす影響を明らかにした。

* プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員 博士(理工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

2. 本 論

2.1 実験方法

2.1.1 実験試料

本検討では一般的に鉄鋼業で使用されている石炭（非微粘結炭を含む瀝青炭）を実験試料とした。その代表的な石炭性状を表 1⁷⁾ に示す。

2.1.2 自然発火試験装置（Spontaneous Ignition Temperature (SIT) 試験装置）を使用した検討

SIT 試験は少量の石炭試料で自然発火性を評価することができる標準的な方法として知られている⁸⁾。装置は（株）島津製作所製の SIT-II を使用した。

試験は以下の手順でおこなった。まず、粒子径 0.25 mm 以下に調整した石炭試料を 1g 準備し、装置の試料セルに充填した。その後、試料セルを試料ホルダー室に静置し、装置内を窒素雰囲気置換した後、窒素雰囲気下で試料温度が 110℃ になるまで昇温した。試料温度が 110℃ に到達したことを確認した後、試験開始温度まで温度を下げ、試験開始温度到達後に装置内雰囲気を窒素から酸素（流量

3mL/min, 湿分：0%）に切り替えた時点で試験開始とした。試験中は装置内雰囲気温度を一定とし、石炭温度を最長 3 日間連続測定した。試験中に石炭温度が 250℃ に到達した場合、その時点で試験を終了とした。試験開始温度は 80℃、90℃ および 100℃ の 3 水準とした。

2.1.3 円筒状鋼鉄製缶（ペール缶）を使用した試験

石炭試料量を数 kg 程度に増加させた場合の影響評価には、図 1⁷⁾ に示すような円筒状鋼鉄製缶（ペール缶）を使用した試験を実施した。ペール缶（寸法：300mm 径、200mm 高さ）を用意し、缶内の底面に断熱材（新日本サーマルセラミックス（株）製、寸法：300mm 径、50mm 高さ）を敷き、その上に約 5kg の粉碎した石炭試料（平均粒子径 3mm）を高さが 100mm になるように充填した。このときの石炭試料の充填密度は約 0.8g/cm³ であった。

石炭試料を充填後、表層から深さ 60mm の中心部に熱電対を配置し、試験中の石炭充填層内の温度を測定できるようにした。石炭試料を充填したペール缶を送風型恒温器内に静置し、室温から試験開始温度（80℃）までの昇温期間中は石炭試料の酸化を防止するため、系内を窒素雰囲気

表 1 使用した石炭の性状一覧⁷⁾
Characteristics of coal used⁷⁾

Total moisture	Proximate analysis				Ultimate analysis				
	IM	ASH	VM	FC	C	H	N	S	diff. O
mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	daf., mass%	daf., mass%	daf., mass%	daf., mass%	daf., mass%
2.4	1.8	9.1	28.6	60.5	85.8	5.1	1.9	0.7	6.5

IM: Inherent moisture, ASH: Ash contents, VM: Volatile matter, FC: Fixed carbon, daf.: Dry ash free, diff. O: Differential O → diff. O = 100 - (C + H + N + S)

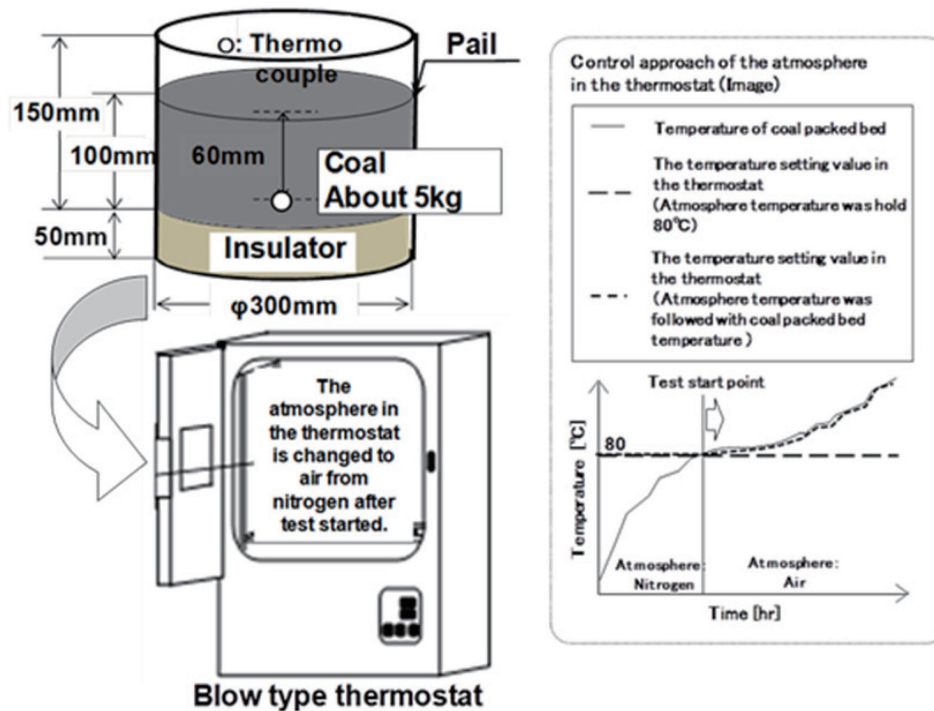


図 1 ペール缶を使用した試験の概略図⁷⁾

Figure of explanation schematic procedure of test which using pail⁷⁾

に置換した。石炭充填層内温度が 80°C に到達した状態で送風型恒温器内の雰囲気気を窒素から空気（湿分：大気湿度）へ置換した時点を試験開始とした。

空気置換後の系内は自然対流状態であり、石炭充填層への主な酸素供給は表層からの拡散である。試験では石炭充填層内温度を最長 5 日間連続測定した。試験中に石炭充填層内温度が 300°C 以上に到達した場合、その時点で試験を終了とした。試験条件は、送風型恒温器内雰囲気温度を終始 80°C 一定に保った条件 1 と、実際の貯炭状況を考慮し、周囲への放熱量を抑制するため、石炭充填層内温度の変化に応じて恒温器内温度も等しくなるように工夫し、恒温器の設定温度を制御した条件 2 の 2 条件を設定し実施した。

2.1.4 固体燃料貯蔵安全性評価装置による評価試験

数百 kg 程度と石炭使用量の多い試験では、(一財)電力中央研究所が木質ペレットの貯蔵安全性を検証することを目的に考案、製作した試験装置（以下、固体燃料貯蔵安全性評価装置と記載）を使用した。本装置は外部への放熱をできるだけ排除した均一な貯蔵場を模擬した設計となっている⁷⁾。図 2⁷⁾ に装置の構成概念図を示す。試験装置は主に①石炭試料（約 300 kg）を充填する試験装置本体（寸法：0.5 m 径、2 m 高さ）、②ガス供給部、③温度・排ガスデータ解析部（排ガスの連続分析計、石炭充填層内の温度データ収集装置（データロガー）、データ収録用 PC）から構成されている。窒素は窒素ガス供給ラインから、空気はブロワーから装置底部に供給され、装置本体の石炭充填層を通った後、装置上部から排気される。

図 3⁷⁾ に装置本体の概要および内部の温度計配置図を示す。供給ガス管の周囲にはガス用ヒーターが装備されており、設定温度のガスが供給可能となっている。装置本体の周囲にも試料用ヒーターを装備しており、装置内の石炭充填層内温度を設定温度に制御可能である。試料用ヒーター

は装置高さ方向に 5 段に分割されていて、試料用ヒーター温度を段毎に設定可能となっている。本装置は試料用ヒーター外周を断熱材で覆うことで本装置周辺の雰囲気温度の影響を受けにくくする工夫を施し、系内で発生した反応熱の外気への放熱を抑制できる構造となっている。

図 3 に示すように、5 段ある試料用ヒーターのうち、上から 2, 3, 4 段目のヒーター高さ位置の装置内中央部には温度計が格子状に配置（5 点／段）されており、石炭充填層内高さ方向の温度および水平断面の温度分布を経時的に測定できる。装置上部から排出される排ガスの CO と O_2 濃度は連続分析計（富士電機システムズ(株)製、赤外線式ガス分析計）で測定している。

試験は以下の手順でおこなった。石炭試料はペール缶を使用した試験と同じものを使用した（平均粒子径 3 mm）。本装置内に石炭試料を約 300 kg、装置上部から充填した。

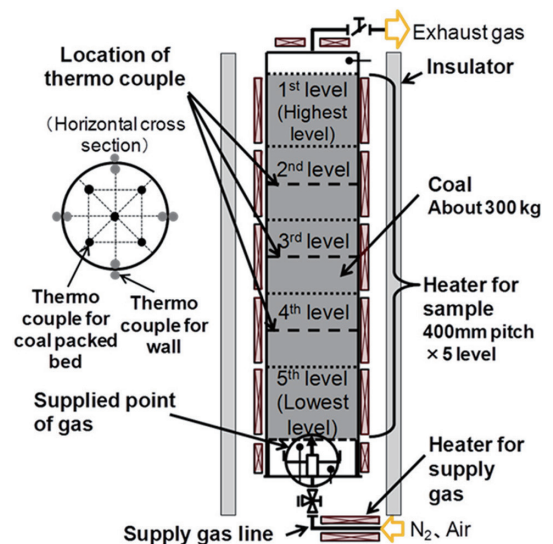


図 3 固体燃料貯蔵安全性評価装置本体の概略図⁷⁾
Schematic diagram of the inside of the device used for the test⁷⁾

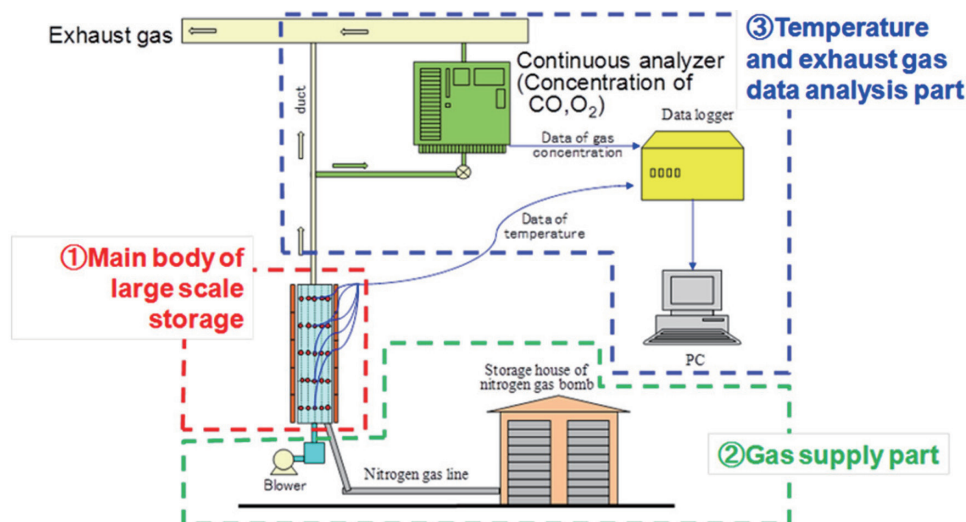


図 2 固体燃料貯蔵安全性評価装置の構成概念図⁷⁾
Configuration conceptual diagram of the evaluation device used for the test⁷⁾

このときの石炭充填密度は約 0.8g/cm^3 であった。室温から試験開始温度 (60°C) までの昇温期間中は石炭試料の酸化を防止するため、装置底部から窒素ガスを流し (流量 2L/min)、窒素雰囲気下において試料用ヒーターで各段の石炭充填層内温度が 60°C に達するまで昇温した。 60°C の試験開始温度の設定理由は、ペール缶を使用した試験で急激な温度上昇に至らなかったためである。各段の石炭充填層内温度が 60°C に到達したことを確認後、装置底部から供給するガスを窒素から空気 (流量 2L/min , 湿分: 大気湿度) に変更した時点で試験開始とした。

本試験では、実操業で石炭が炭槽内に貯炭された状態を近似しようと考えた。実際に石炭を炭槽下部から排出する際には排出口から空気が炭槽内に流入するが、それ以外のときに空気は流入し難い。そこで、空気の流量については、本装置で制御可能な下限流量値 (流量 2L/min) とした。試験は 10 日間実施した。断熱状態を再現するために、試験中は各段の全ての温度計の値を監視しながら石炭充填層内温度平均値と装置壁面温度平均値が $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内となるようにヒーター出力を調整し、石炭充填層内の温度を制御した。

2.2 結果および考察

2.2.1 SIT 試験の結果

SIT 試験の結果を図 4⁷⁾ に示す。明らかに試験開始温度

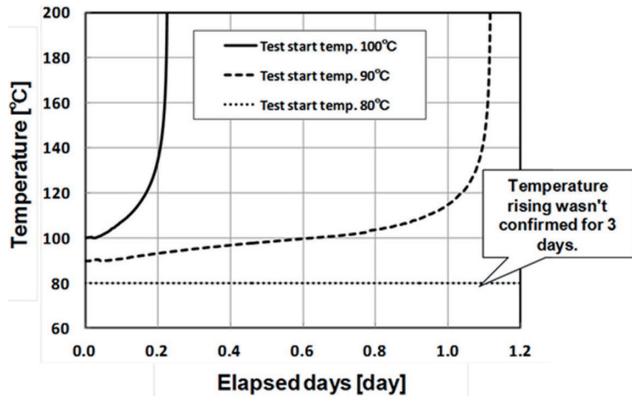


図 4 SIT 試験結果⁷⁾
Result of SIT experiment⁷⁾

の違いによって試料温度の上昇に大きな差異があることが確認された。試験開始温度が 90°C と 100°C の結果を比較すると、試験開始温度 100°C の方が、試料温度が短時間で温度上昇し始めることがわかった。対して、本試験条件下では試験開始温度が 80°C の場合は、3 日間の測定中に試料温度の上昇は確認されなかった。

2.2.2 ペール缶を使用した試験の結果

ペール缶試験における条件 1 の結果を図 5⁷⁾ に示す。試験開始温度 80°C の SIT 試験では、試料温度の上昇は確認されなかったが、本試験では、5 日間の試験期間中に石炭充填層内の最高温度は 83°C を示し、その後、雰囲気温度である 80°C に漸近するという現象が確認された。この現象は、系内で発生した酸化熱が雰囲気へ放熱されているために生じたと考えられる。そこで、系内を断熱状態にした場合の状態を調べるために条件 2 の試験を実施した。

その結果を図 6⁷⁾ に示す。図 5 で見られたような石炭充填層内温度が若干上昇した後に低下する現象は確認されず、石炭充填層内温度は試験開始後から緩やかに上昇した後、約 2 日で急激に上昇に転じ、試験開始後 2.4 日で 200°C に到達した。これは、石炭の酸化発熱特性を評価する試験装置の系内は断熱状態が必要で、試験に使用する石炭試料量の差異によって得られる結果が異なることを示している。

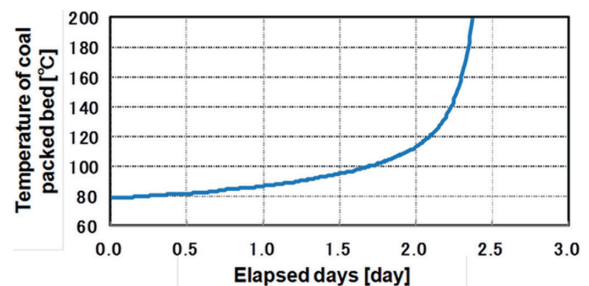


図 6 雰囲気温度を石炭充填層内温度に追従させたペール缶試験の結果⁷⁾

Test result using a pail with the atmosphere temperature was followed with coal packed bed temperature⁷⁾

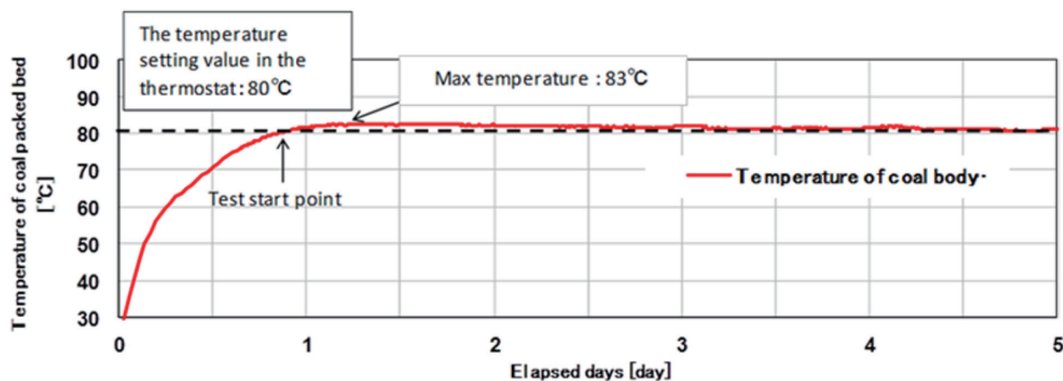


図 5 雰囲気温度を 80°C に保持したペール缶試験の結果⁷⁾
Test result using a pail with the atmosphere temperature was hold at 80°C ⁷⁾

2.2.3 固体燃料貯蔵安全性評価装置による試験の結果

固体燃料貯蔵安全性評価装置で、数百kg 程度の石炭試料を使用した試験を実施した。図 7⁷⁾に装置内の各段における石炭充填層内の温度推移を示す。少量の石炭試料を使用しておこなった試験開始温度 80℃ の SIT 試験では、試料温度は 80℃ 一定で推移 (図 4) したが、本試験では試験開始温度 60℃ の場合でも石炭充填層内の温度が徐々に上昇する現象を観測することができた。また、2, 3, 4 各段における、装置内水平方向の温度推移に関して差異はなく、ほぼ均一に温度上昇している。対して、2, 3, 4 各段の温度推移を比較すると、明らかに 4 段目の石炭充填層内温度の上昇が顕著で、表層からの深度が深い順に石炭充填層内温度の上昇程度が異なっており、石炭が貯蔵されているような積層状態では石炭充填層の高さ方向で石炭の酸化発熱に伴う昇温速度が異なることがわかる。

次に、最も顕著な温度上昇をした 4 段目の石炭充填層内部の温度推移と排ガス成分の推移の比較結果を図 8⁷⁾に示す。試験開始初期の O_2 濃度の推移をみると、 O_2 濃度が徐々に飽和に至っている。排ガス成分の推移をみると、CO 濃度は試験開始後から継続して緩やかに増加している一方で、 O_2 濃度は、試験前半の約 6 日間は横ばいで推移しているが、その後は減少に転じている。この結果から、少なくとも試験後半の石炭充填層内の温度上昇は、石炭の自己酸化反応熱が支配的であることがわかる。

以上、SIT 試験とパール缶試験からは、試験に使用する石炭試料量の差異によって得られる結果は異なり、系内の断熱状態が重要であるとの結果を得た。固体燃料貯蔵安全性評価装置による試験からは、対象とするプロセスによっては、石炭充填層の高さ方向の温度分布を加味する必要があるとの結果を得た。

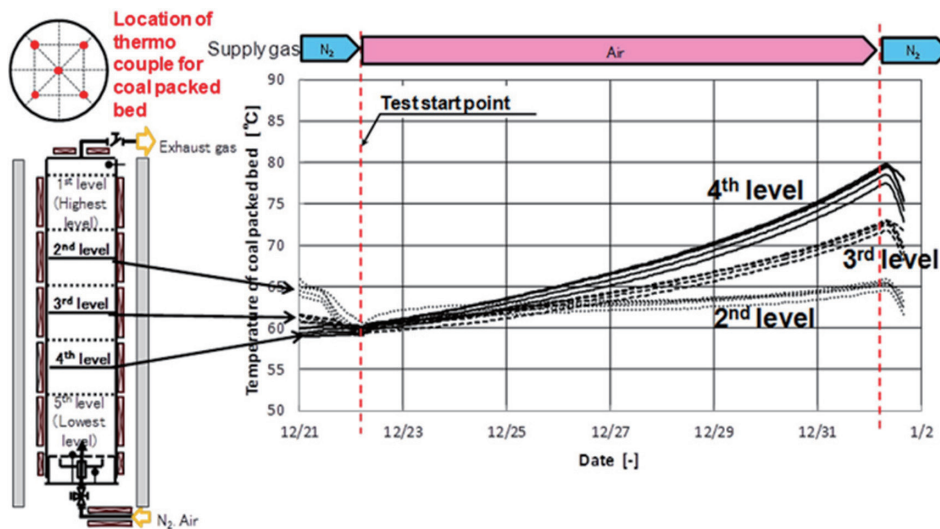


図 7 石炭充填層内温度の推移⁷⁾
Transition of temperature at each level of coal packed bed⁷⁾

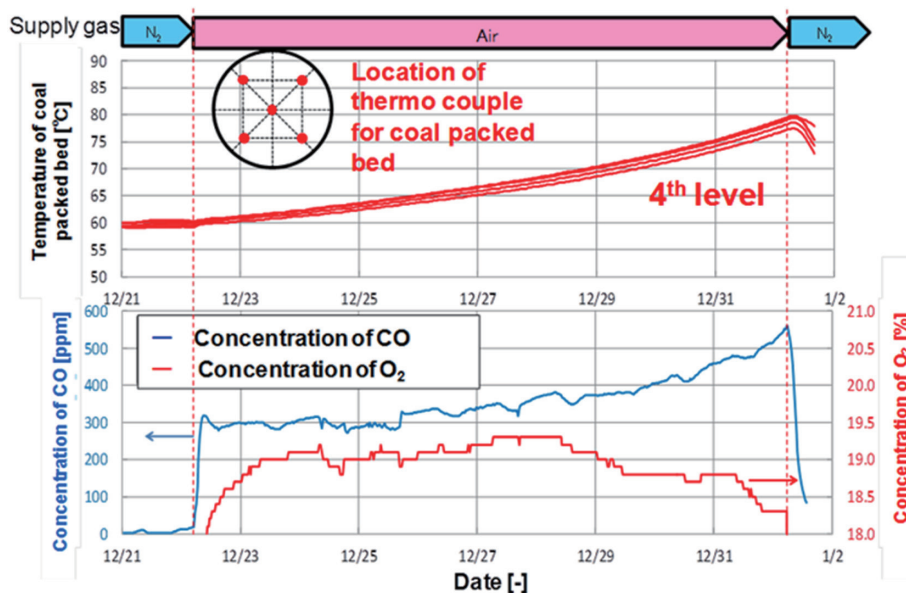


図 8 石炭充填層内部 (4 段目) の温度推移と排ガス成分の推移⁷⁾
Transition of temperature at 4th level of coal packed bed and transition of exhaust gas components⁷⁾

これらの実験の結果から、石炭貯蔵時の安全性を評価するためには、実プロセスに応じて使用する石炭試料量を考慮し、系内の断熱化を十分に施して自己酸化反応熱の放熱抑制が可能な装置が必要であるということがわかった。

3. 結 言

本検討では屋内での石炭の貯蔵安全性を評価するために、石炭試料量（数g程度、数kg程度、数百kg程度）および試験装置の断熱方法を変化させた試験をおこない、以下の知見を得た。

- 1) 試験に使用する石炭試料量の差異によって、同じ温度条件下でも石炭の自己酸化反応に伴う昇温速度が大きく異なり、SITで昇温しなかった条件でも、ペール缶では昇温傾向を示した。
- 2) 同じ石炭試料量でも、系内の断熱状態を保つことによって、周囲を初期設定温度一定で維持した場合に比べ、石炭の自己酸化反応に伴う昇温は加速、進行する。
- 3) 系内を断熱状態に維持しても、石炭層の深さ位置により昇温特性は異なることが明らかになった。

本検討では3種類の方法で石炭の発熱特性を評価し、各々の方法に長所と短所があることがわかった。試料量の少ない試験は、簡便かつ迅速に結果を得られる一方、発熱特性を過小評価する傾向がみられた。試料量の多い試験は、発熱特性を厳正に評価できる一方、結果を得るまでに多くの作業負荷と時間を要した。

コークス製造の現場では数十種類の石炭銘柄を配合して使用すると同時に、同一銘柄においても入荷毎の品質変動がしばしば観測されている。これらを安全に使用するためには、各石炭銘柄の酸化発熱特性を正確かつ速やかに評価する必要がある。そのためには、各評価方法の長所と短所を鑑み、それらを組み合わせて評価をしていく必要があると考えている。

参考文献

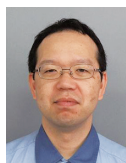
- 1) Okuhara, T., Izumiya, F., Matsuo, T., Tawara, Y.: Proc. Ironmaking Conf. 269 (1986)
- 2) Nakashima, Y., Mochizuki, S., Ito, S., Nakagawa, K., Nishimoto, K., Kobayashi, K.: Development of Techniques for Charging Dry Coal into Conventional Coke Ovens. Proc. of 2nd International Cokemaking Congress. London, UK, 1992, p.518-529
- 3) Tanaka, S., Okanishi, K., Kikuchi, A., Yamamura, Y.: Operation of Dry-cleaned and Agglomerated Precompaction System (DAPS). AIME 56th Ironmaking Conference Proceedings. 1997, p.139-142
- 4) Nishioka, K., Oshima, H., Sugiyama, I., Fujikawa, H.: Development of the Innovative Cokemaking Process (SCOPE21) for the 21st Century. Tetsu-to-Hagane. 90, 614-619 (2004)
- 5) Miura, K.: Measurement of Temperature Increase of Dried Coal on Exposure to Ambient Atmosphere. Journal of the Japan Institute of Energy. 94, 1169-1172 (2015)
- 6) Miyakoshi, H., Isobe, T., Otsuka, K.: Relationship between Heat by Oxygen Adsorption and Physico-chemical Properties of Coal. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan. 100, 643-650 (1984)
- 7) Uchida, M., Tsutsumi, T., Suzuki, H., Uebo, K., Suzuki, Y., Nomura, S., Saito, K., Doko, Y., Otaka, M., Kimoto, M., Makino, H.: Development of Evaluation Methods for Self-heating Characteristics of Coals. Journal of the Society of Powder Technology Japan. 53, 286-293 (2016)
- 8) Koseki, H., Momota, M.: Thermal Analysis and Heat Flux Measurements for Study of Material Safety. National Research Institute of Fire and Disaster, 2006, p.272-279
- 9) Kimoto, M., Ashizawa, M.: Research for Spontaneous Ignition of Woody Pellet in Storage. Energy Engineering Research Laboratory Report. No.M08022, 2009, p.19-20



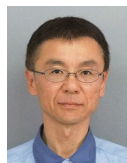
内田宗宏 Munehiro UCHIDA
プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員
博士(理工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



堤 武司 Takeshi TSUTSUMI
名古屋製鉄所 設備部 プロセス技術室
主幹



上坊和弥 Kazuya UEBO
プロセス研究所 製鉄研究部 主幹研究員



野村誠治 Seiji NOMURA
プロセス研究所 製鉄研究部長 Ph.D



齋藤公児 Koji SAITO
技術開発本部 顧問 博士(理学)