

流動層加熱における石炭粒子の凝集

小島 紀徳*・南雲 篤郎*²

Agglomeration of Coal Particles in Fluidized Bed Heating

Toshinori KOJIMA and Atsurou NAGUMO

Synopsis : Agglomeration properties of coal in a fluidized bed was investigated to obtain a fundamental information for the design of a rapid heating unit of a newly proposed continuous coke oven.

The agglomeration causes troubles in the bed. Agglomeration temperature was defined as the temperature at which a steep temperature change was found in the bed. Effects of properties of raw coals, e.g., softening and solidification properties and fluidity, and operational conditions, e.g., heating rate, and fluidizing gas velocity, on the agglomeration temperature were investigated.

The following results were obtained :

- (1) Agglomeration temperature rose with decreasing maximum fluidity of coal, increasing coal size, and increasing gas velocity.
- (2) Agglomeration temperature was higher for the coal treated at high heating rate than that for coal treated at low heating rate.
- (3) Agglomeration temperature was well correlated with the temperature at which gas (CH_4 or H_2) production began.

Key words : agglomeration ; coking ; coal ; heating rate ; maximum fluidity ; gas production ; fluidized bed.

1. 緒言

コークス炉のリプレースは、ばく大な設備投資を必要とし、重要課題である。現状のコークス炉は、環境、労働問題、原料炭使用範囲、生産弾力性、設備費などさまざまな問題を抱えている。日本鉄鋼協会の乾留制御部会では、諸問題を解決しうる新コークス炉として石炭粉の軟化溶融温度までの急速加熱／塊化処理／均一低温加熱の3段階連続コークス製造プロセスを想定した研究が成されてきた¹⁾。

石炭の軟化温度直前(約400°C)まで急速に加熱することにより乾留時間の短縮、石炭の改質による原料炭範囲の拡大、さらにはこれまでより低温でのコークス化が期待される。本研究では大量処理、連続処理に適し、熱効率がよく、設置面積が少なく、設備費が比較的安い、などの理由から急速加熱装置として予熱炭装入法²⁾においても採用実績のある流動層を想定した。しかしながら、急速加熱の温度によっては軟化溶融性の発現により石炭粒子凝集が生じた場合、装置運転上のトラブルになると思われ、この点についての検討を行う必要がある。

一連の研究ではガス発生量³⁾、装置内凝集特性、生成予熱炭の溶融・塊化特性に対する、予熱、流動条件の影響の把握、さらには二段目およびプロセス全体との関係について

も知見を得ることを目的とした。本報告では、急速加熱部の最高加熱温度の決定および石炭の凝集特性と石炭性状、加熱条件との関係の検討を目的として、加熱速度、炭種、流動化ガス流量を変化させ、凝集温度の測定を行い、凝集に対する石炭性状、流動化ガス流量、加熱速度の影響について検討した。さらに凝集の前後の石炭サンプルの写真撮影を行った。

2. 実験方法

2・1 試料

用いた8種類の石炭の物性値をTable 1に示す。粒径範囲は590-840 μm (平均径 $d_p=720\mu\text{m}$, 200°Cにおける窒素ガスの最小流動化速度, $U_{mf}=0.181\text{m/s}$), 350-420 μm ($d_p=390\mu\text{m}$, $U_{mf}=5.32\times 10^{-2}\text{m/s}$), または297-350 μm ($d_p=320\mu\text{m}$, $U_{mf}=3.58\times 10^{-2}\text{m/s}$)とした。なお同一の流量, Q では, 400°Cにおける空塔流速 U の U_{mf} に対する比は200°Cでの値の1.8倍である。

2・2 実験装置

実験に用いた流動層反応装置をFig. 1に示す。反応器はステンレス製であり、内径41.4mm, 全長640mm, 分散板は0.5mmの穴を7個(正六角形の各頂点とその中心)有する。

平成5年2月19日受付 平成5年7月2日受理 (Received on Feb. 19, 1993; Accepted on July 2, 1993)

* 成蹊大学工学部 (Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1 Kichijouji-kitamachi Musashino 180)

* 2 成蹊大学大学院生 (現: 千代田化工建設㈱) (Graduate Student, Seikei University, now Chiyoda Co.)

分散板下部(200mm)には粒径3mmのアルミナ粒子を充填しガス予熱部とした。熱電対を分散板上の高さ, $h = 0$ cm,

Table 1. Properties of coal.

	WITBANK (WIT)	GOON-YELLA (GOO)	PEAK-DOWNS (PDH)	CERR-EJON (CER)	BYRON CREEK (BYC)	BALMER (BAL)	SARAJI (SAR)	LEMI-NGTON (LEM)
Reflectance[%]	0.79	1.02	1.26	0.62	1.09	1.18	1.34	0.73
Total inert[%]	36.8	27.3	24.7	11.6	34.7	28.0	16.3	13.4
CSN	2	9	NM	1	NM	NM	NM	NM
Proximate analysis [db%]								
ash	7.1	7.60	10.0	1.0	11.2	9.6	9.8	7.9
VM	33.5	26.45	21.4	37.7	23.8	21.4	19.6	36.0
FC	59.4	65.95	68.6	61.3	65.0	69.0	70.6	56.1
Ultimate analysis [daf%]								
C	83.9	87.36	88.4	82.3	86.0	89.6	90.0	83.5
H	5.1	4.89	4.9	5.5	4.7	4.59	4.58	5.11
N	2.2	1.95	2.1	1.6	1.5	1.54	2.22	1.89
S(combustible)	0.6	0.56	0.6	0.5	0.3	0.47	0.74	0.44
O(difference)	8.2	5.24	3.69	10.1	7.5	3.84	2.44	9.09
Gieseler plastometer(ASTM)								
softening [°C]	405	408	422	-	427	437	434	387
maximum fluidity [°C]	435	462	470	-	452	466	475	434
log(max.fluidity/ddpm)[-]	1.08	3.25	2.56	-	0.48	1.00	1.67	2.39
solidification [°C]	457	496	502	-	473	490	497	462
Dilatometer(ASTM)								
softening [°C]	400	378	NM	NM	NM	403	417	368
maximum contraction [°C]	472	421	NM	NM	NM	463	457	416
maximum contraction [%]	9	25	NM	NM	NM	26	27	30
maximum dilatation [°C]	-	493	NM	NM	NM	487	504	454
maximum dilatation [%]	-	128	NM	NM	NM	-19	22	18
total dilatation [%]	-	153	NM	NM	NM	7	49	48

- : immeasurable
NM : not measured

5 cm, 10cm, 30cmの4点に配し, 5 cmにおける温度(以下指標温度とする)により外部電気炉(長さ20cm×2, 上部電気炉出力は下部の1/4)を制御した。層内温度分布は別報³⁾に示したように凝集がない条件ではほぼ均一である。

2・3 低速昇温下における石炭粒子の凝集特性と生成ガス測定

室温で, 所定量の窒素を流しながら, 反応器内に石炭粒子を充填し, 200°Cまで3°C/minで昇温した。その後Table 2に示す昇温速度の下で温度分布を測定しながらさらに昇温した。生成ガスをガス出口から適宜採取し, ガス組成をガスクロマトグラフ(検出器-充てん剤/キャリアガスの順にFID-活性アルミナ/N₂, TCD-MS5A/Ar, TCD-Porapak Q/Heの3種類)を用いて測定した。分析対象としたガスは無機ガスとしてCO, CO₂, H₂, および炭素数4以下の炭化水素である。後述の凝集点から40°C程度昇温させた後加熱を終了, 放冷した。凝集点が判別できなかった場合は480°C程度まで昇温した。一部の実験では実験終了後, 層内粒子を取り出し, 初期粒径の2倍以上の粒径の粒子重量を測定し, 凝集物重量とした。

2・4 急速昇温下で加熱された石炭粒子の凝集特性と生成ガス測定

粒子凝集直前までの昇温速度の影響を調べるため, 所定温度までを急速に昇温した石炭の凝集特性を特徴的な2炭種について測定した(run25, 26)。所定量の窒素流通下で所

Table 2. Experimental condition and results.

No.	Coal	Bed					
Name	dp [μm]	Total moisture [%]	Amount [dry-g]	Height [cm]	Heating rate [°C/min]	Q N ₂ 25°C [cm ³ /s]	Agglomeration temperature[°C] (Agglomerate weight[g])
1 CER	320	6.1	67.5	10	5	32	480 (9)
2 BYC	320	1.4	87.5	10	5	32	465 (5)
3 WIT	320	3.2	80.9	10	5	32	440 (5)
4 PDH	320	1.0	82.4	10	5	32	415 (20)
5 GOO	320	1.0	83.6	10	5	32	395 (30)
6 GOO	390	1.1	82.7	10	2	46	400 (76)
7 GOO	920	1.1	84.8	10	2	263	396 (75)
8 GOO	390	2.2	74.2	10	5	46	400 (NM)
9 CER	390	8.1	58.8	8	4	46	No agglomeration
10 PDH	390	1.1	85.4	10	5	46	430 (5)
11 BYC	390	0.1	91.7	10	5	46	Not determined (3)
12 WIT	390	2.2	79.6	10	5	46	450 (3)
13 LEM	390	2.0	80.7	10	5	46	405 (NM)
14 SAR	390	0.6	86.1	10	5	46	420 (NM)
15 BAL	390	1.2	85.7	10	5	46	435 (NM)
16 WIT	720	3.4	84.5	10	5	159	No agglomeration
17 CER	720	6.0	73.9	10	5	159	No agglomeration
18 PDH	720	1.3	91.0	10	5	159	430 (2)
19 BYC	720	1.8	85.6	10	5	159	No agglomeration
20 GOO	720	1.6	81.8	10	5	159	405 (5)
21 GOO	390	0.9	85.5	10	5	32	390 (17)
22 WIT	390	2.9	81.1	10	5	32	440 (3)
23 GOO	390	1.3	84.4	10	5	159	440 (36)
24 WIT	390	2.5	81.9	10	5	159	No agglomeration
25 WIT	390	3.1	77.9	10	rapid(<420°C) 5(420~500°C)	46	No agglomeration
26 GOO	390	1.0	82.1	10	rapid(<380°C) 5(380~490°C)	46	420 (NM)

NM : Not measured

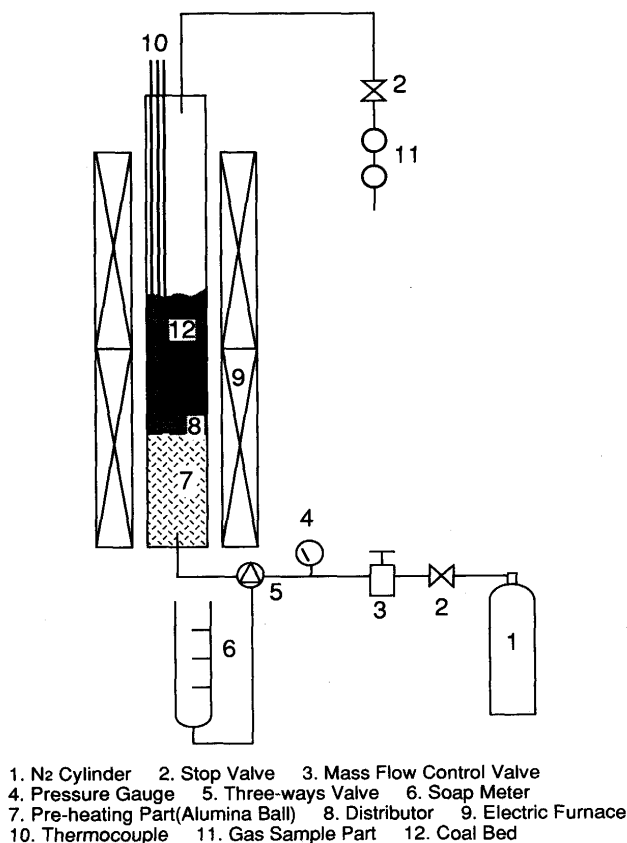


Fig. 1. Experimental apparatus.

Batch, 41.4mm i.d.

定温度(低速加熱における凝集温度以下の温度として390 μ mのWITに対し420 $^{\circ}$ C, GOOに対し380 $^{\circ}$ C) $\pm$ 5 $^{\circ}$ Cに保った層内に所定量の石炭粒子を約1.5時間かけ層内温度変化がないよう層内に投入した。投入完了後、低速加熱実験と同様に5 $^{\circ}$ C/minで昇温し、温度記録、ガス分析を行った。全実験条件の概要をTable 2に示す。

2・5 凝集に伴う石炭形状の変化

run 23と同じ条件(GOO)の実験をくり返し、温度分布およびその変化の再現性を確認するとともに、途中の3点(375, 418, 495 $^{\circ}$ C)で石炭粒子を抜き出し、写真撮影を行い、原炭と比較した。

3. 結果および考察

3・1 石炭粒子の凝集特性

Fig. 2, 3に凝集温度決定のための層内温度分布変化の例(run 7, GOO, run 10, PDH)を示す。正常に流動化しているときは層内の石炭粒子混合が良好なため層内温度はほぼ均一かつ、温度変化はなめらかであるが、層内粒子混合が悪化すると図中矢印に示すような急激な温度分布の変化が現れ、層内温度は均一ではなくなる。原因としては石炭粒子の溶融、さらに粒子間の凝集が考えられる。凝集物が

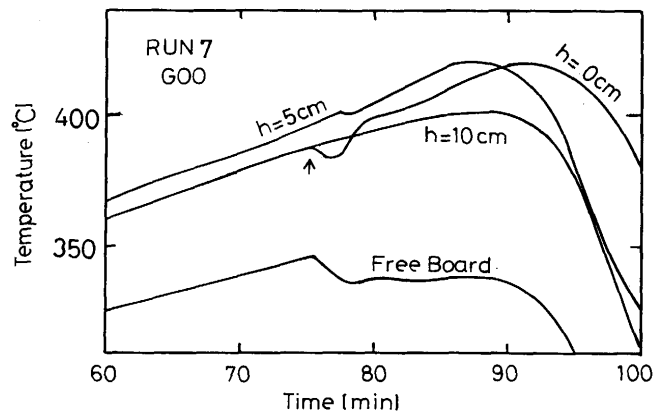


Fig. 2. Determination of agglomeration temperature (GOO).

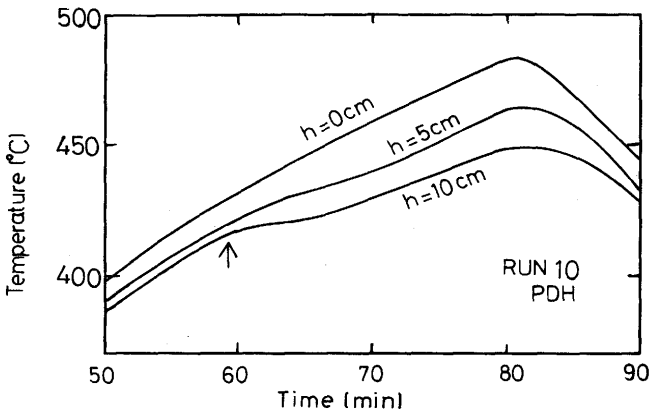


Fig. 3. Determination of agglomeration temperature (PDH).

主としてみられた分散板上0 cmの温度を凝集温度 T_{ag} とした。凝集温度および凝集物重量の測定結果をTable 2にあわせて示す。ここでNo agglomerationとは凝集の起こらなかったもの、Not determinedとは凝集は起こっていたが凝集温度が判別できなかったものである。粒子重量の測定を行っていないものはNMと記した。

何 $^{\circ}$ Cまで加熱したかの影響はあるが、一般的には最高流動度が大きい炭種、例えばGOOについては凝集物重量も多く、かつ筒全体で強固な凝集物が得られた。PDHの場合には凝集物重量は少なく、弱い凝集であった。BYCやWITのように最高流動度が小さい炭種については、粒子層内に数mmの大きさの凝集球が存在した。いずれも手で簡単につぶせる程度の強度であった。なおWITについては他に数個の粒子が相互に付着したと思われる、原炭の径の2,3倍の粒子径の粒子が多く見られた。CERは最高流動度の測定ができなかったが、凝集が見られたrun 1の場合には層下部の管壁付近にもろい凝集物が付着した。同一流動条件下(400 $^{\circ}$ Cにおける $U/U_{mf} \approx 1.8$)の凝集温度の測定結果を縦軸に、炭種の違いを表す指標として軟化温度、最高流動温度、固化温度を横軸にとった。結果の一例を軟化温度の場合についてFig. 4に示す。ここで図の直線は凝集温度とギーセラー・プラストメータで測定した軟化温度 T_{soft} (G.P.)が等しい場合を示す。炭種により、軟化温度より若干低い温度から数十度高い温度まで様々であり、よい相関は得られなかった。一方、Fig. 5に示すように横軸として最高流動度の対数を取り整理した場合に最も強い相関がみられた。流動度を測定していないCERのデータは縦軸上に配した。さらには横軸として最高流動度の対数を取り、縦軸として凝集温度と前記の3つの原炭の特性温度との差を採用した場合についても検討した。結果の一例として凝集温度と軟化温度との差を最高流動度の対数に対してプロットした結果をFig. 6に示す。いずれの場合も、最高流動度の対数に対して凝集温度をプロットした場合ほどよい相関は得られなかった。

以上、機構については検討の余地はあるものの、凝集温

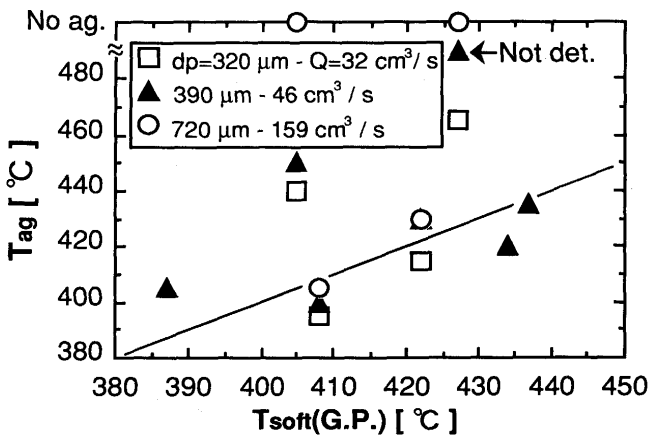


Fig. 4. Relation between agglomeration temperature and softening temperature.
No ag.; No agglomeration, Not det.; Not determined

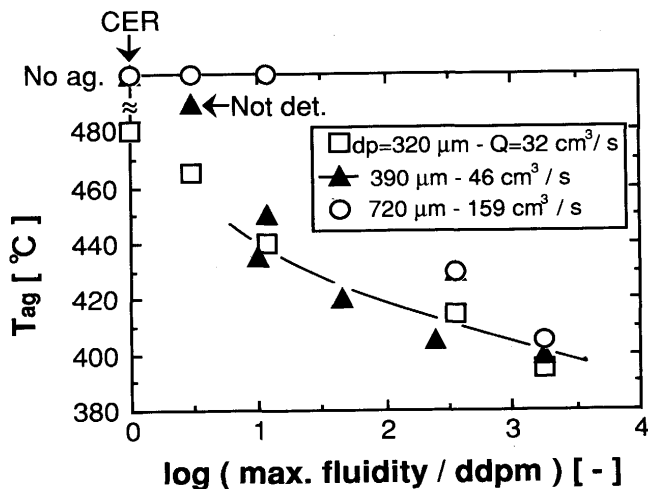


Fig. 5. Relation between agglomeration temperature and $\log(\text{max. fluidity} / \text{ddpm})$.

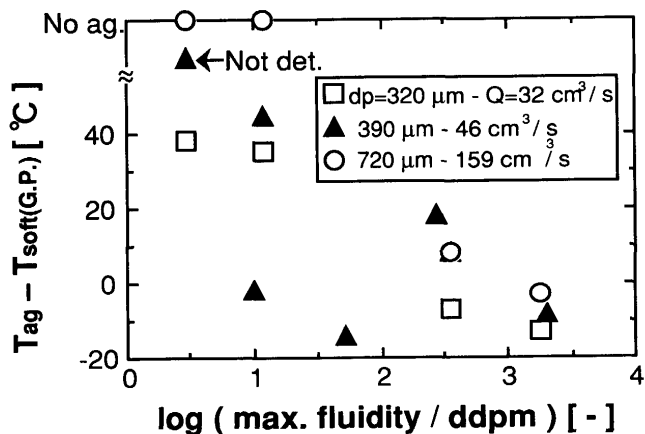


Fig. 6. Relation between $T_{ag} - T_{\text{soft}}(\text{G.P.})$ and $\log(\text{max. fluidity} / \text{ddpm})$.

度は最高流動度が大きい炭種ほど低いとの結果が得られた。溶剤への溶解性が高い低分子量化合物が石炭の溶融の原因となる^{4)~6)}とともに、キノリン抽出物量と最高流動度の間に比例関係が存在することから、横軸の最高流動度は、原炭の有する溶融特性を示していると考えられる。一方縦軸は凝集特性を示す一つの指標であると考えられ、図の相関関係は凝集が石炭粒子の溶融によることを示唆している。

Fig. 5 に示すように、 400°C における U/U_{mf} が 1.8 で一定の条件下では、粒子径が大きく、流動化ガスの絶対量が多い方が凝集温度が上昇するとの傾向が見られた。一方、Fig. 7 に示すように粒子径が同一の条件下では、流動化ガス流量が大きいほど凝集温度が高かった。すなわち、まず U/U_{mf} 、ついで粒径が凝集温度の上昇に影響する。また上記の傾向は最高流動度が小さいとき、より顕著にみられた。加熱速度については GOO では急速の方が低速の場合より凝集温度が上昇した。また WIT については高速で昇温した場合には凝集がみられなくなった。

これらの結果から、流動層予熱を行う際の最高加熱温度は石炭の分子構造や構造の変化という化学的な影響、石炭

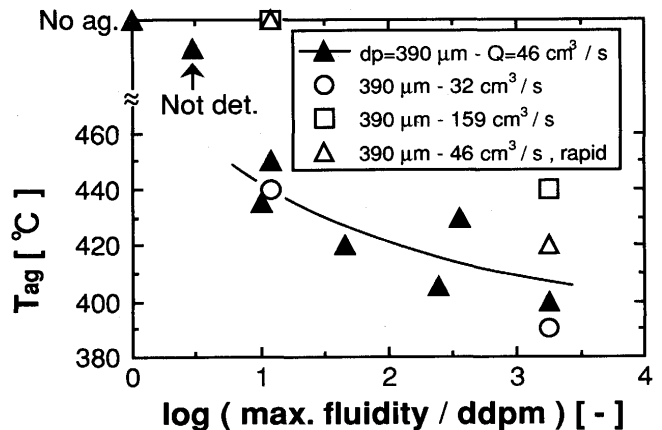


Fig. 7. Effects of gas flow rate and heating rate on agglomeration temperature.

粒子同士の剪断という物理的な影響の二つの影響を受けると考えられる。

3・2 凝集と生成ガスの関係

Fig. 8 にガス生成速度を温度に対してプロットした結果例 (run 4, PDH) を示す。ここで図を見やすくするため、 C_2H_6 、 H_2 のガス生成速度は 2 倍、 CO_2 のそれは 10 倍にして示してある。凝集温度 (415°C) 付近から炭化水素や水素の生成がみられ、温度とともに生成量が増加していく様子がわかる。またこれらのガスについては絶対値は異なるものの生成挙動は類似である。一方、二酸化炭素は 270°C 程度から発生し始め、以降、温度の上昇にもかかわらず、若干の増加にとどまっている。

各々のガスの生成速度の変化を直線近似したときの、直線と横軸との交点をガス発生温度、 T_{CH_4} 、 T_{H_2} 、と定義した。Fig. 9 と Fig. 10 に種々の炭種、条件における凝集温度とガス発生温度との関係を両者が等しいときの関係を表す直線とともに示す。

凝集の原因である石炭溶融が石炭の解重合反応に起因する⁸⁾ならば、この反応中にガスがなんらかの影響で発生し、

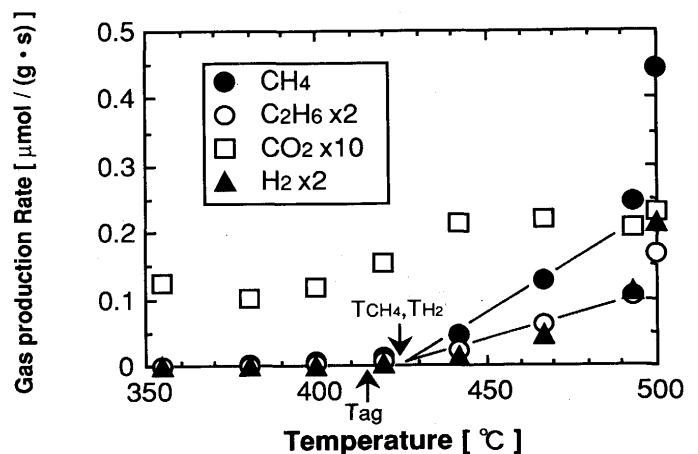


Fig. 8. Temperature variation curve of gas production rate.

PDH: $320 \mu\text{m}$, N_2 Flow: $32 \text{ cm}^3/\text{s}$

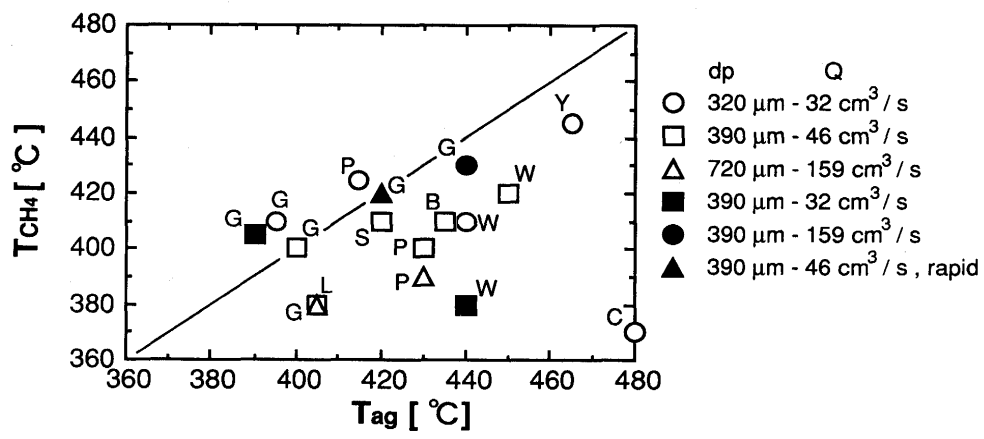


Fig. 9. Relation between CH₄ production temperature and agglomeration temperature.
G: GOO, L: LEM, P: PDH, S: SAR, W: WIT, B: BAL, Y: BYC, C: CER

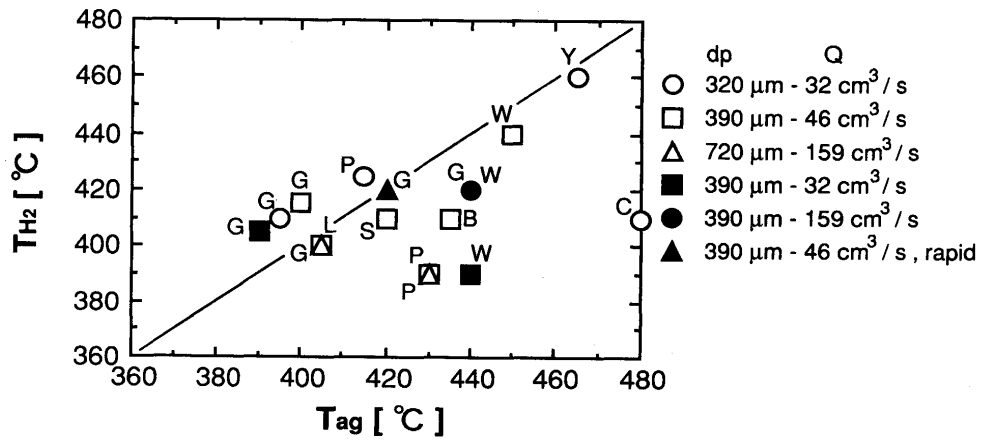


Fig. 10. Relation between H₂ production temperature and agglomeration temperature.
G: GOO, L: LEM, P: PDH, S: SAR, W: WIT, B: BAL, Y: BYC, C: CER

結果としてこれらのガス発生と凝集は関係があるものと思われる。凝集の生じる炭種については炭化水素や水素の発生しない温度範囲と非凝集温度範囲とはほぼ対応することが示唆され、凝集の指標として生成ガス発生挙動を観測す

ることの重要性が示唆された。

3・3 加熱による石炭形状の変化

次に、石炭形状と加熱温度との関係を見るため、Fig.11にGOO, 390μm, 159cm³/s, 5°C/minでの凝集実験における

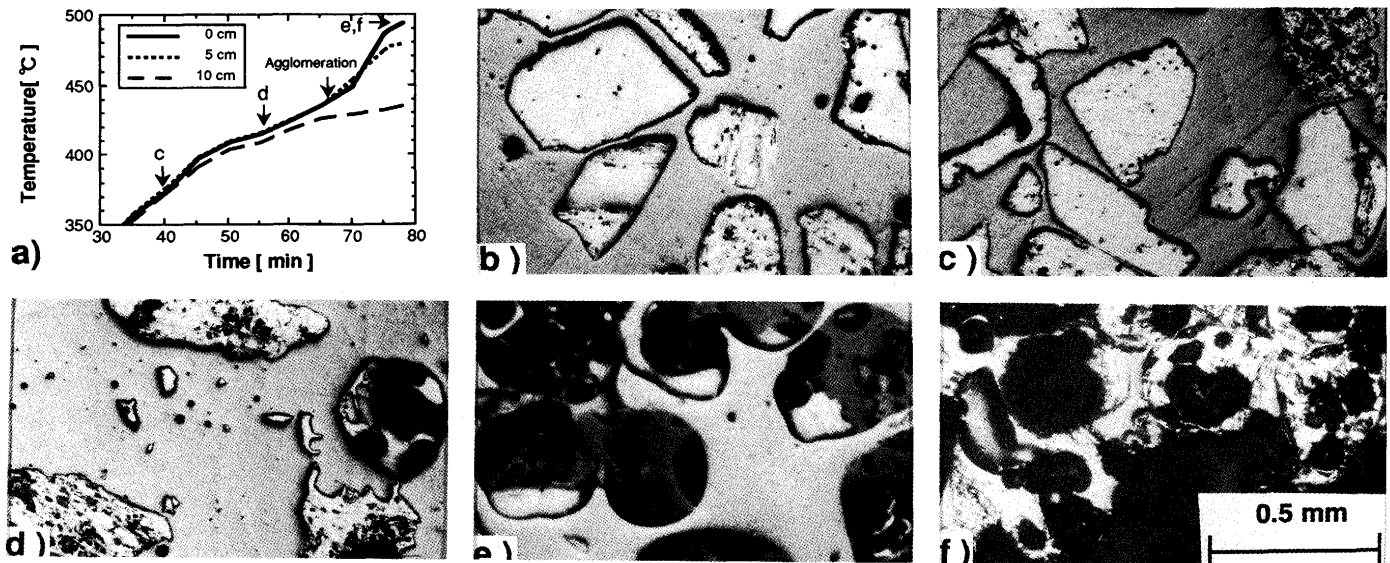


Fig. 11. Change in shape of GOO particles with heating.
a) change in temperature profile, b) raw coal, c) 375°C, d) 418°C, e) 495°C (particulate in bed), f) 495°C (agglomerate on wall)

石炭粒子の各適程における拡大写真を原炭から完全凝集物まで示す。併せてそのときの温度変化のグラフも示す。写真bは原炭で、粒子の角は鋭い。写真cは375°Cまで昇温したものであるが、原炭と大差ない。写真dは、凝集温度として特定した440°Cの手前の418°Cまで昇温したもので、粒子表面が丸みを帯びている。写真eは粒子凝集、写真fは完全凝集物(壁に付着)であり、いずれも凝集温度である440°Cを超え、495°Cまで加熱したものである。まず粒子表面の溶融が起ってから粒子間で凝集が起り、最終的に完全に凝集していくことがわかる。また、ガス流速が $46\text{cm}^3/\text{s}$ 、すなわち400°Cでの U/U_{mf} が1.8の条件で行ったrun 8では凝集温度は400°Cとなったが、この条件では粒子表面が溶融を始めたと思われる温度とほぼ対応していることがわかる。すなわち、ガス流速が低いときには粒子表面の溶融が直接凝集の原因となるが、ガス流速を上げるにより凝集を防ぎ、凝集温度が上昇したものと考えられる。

4. 結言

石炭の流動層加熱において凝集により急激な温度分布の変化が生じる温度を凝集温度と定義し、石炭性状、加熱条件、流動化条件の影響を明らかにした。また、凝集温度と

石炭物性特に凝集の原因と考えられる軟化、溶融特性および、生成ガス発生時期との関係を検討した。その結果、従来凝集に最も影響すると思われる軟化温度等よりも、最高流動度との強い相関がみられた。最高流動度が小さいほど、流動化ガス流量が大きいほど、また急速加熱を行った場合には石炭の凝集温度が上がる事がわかった。炭種ごとの最高加熱温度が決定できた。また、凝集を生成ガス発生時期から判断しうる可能性が示唆された。

本研究では(株)日本鉄鋼協会「コークス製造のための乾留制御部会」のもとでおこなわれた。住友金属工業(株)の三浦潔氏には写真撮影について協力をいただいた。氏を始め、上記部会関係各位には研究上の討議に加わっていただいた。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) コークス製造のための乾留制御(日本鉄鋼協会特基研究会コークス製造のための乾留制御部会編), (1993)
- 2) 吉田 晋, 佐藤春三: 石炭技術研究所報告, **39**(1965), p.1
- 3) 小島紀徳, 松方正彦, 南雲篤郎: コークス・サーキュラー, **41**(1992), p.224
- 4) 真田雄三: 化学工学, **45**(1981), p.555
- 5) 大内公耳: 原料炭の基礎物性部会報告書, (1982), p.1
- 6) 持田 勲, 角南好彦: 鉄と鋼, **71**(1985), p.1589
- 7) K. Ouchi, K. Tanimoto, M. Makabe and H. Itoh: Fuel, **62**(1983), p.1227
- 8) 持田 勲, 光来要三: 鉄と鋼, **77**(1991), p.471