Original Paper

Special articles : Recent Cokemaking Technology

特集 : コークス品質制御技術

Estimation of Pyrolytic Carbon Deposition Rate

Yuko NISHIBATA, Kouhei OOTA, and Masaru NISHIMURA

(Received May 11, 2011)

石炭性状、炉温からのコークス炉カーボン付着の評価

西端裕子, 大田晃平, 西村 勝

It is well known that the excessive deposition of pyrolytic carbon on coke oven walls causes some troubles such as increase of pushing force during discharging of coke from coke chamber and damage to the oven walls. A purpose of this study is to clarify the influence of coal properties and temperature on carbon deposition rate on oven wall. The effect of the volatile mater, pyrolysis gas components of coal and the temperature of the wall on carbon deposition rate was quantitatively examined. By using this empirical formula, the correlation of calculated carbon deposition rate and change of pushing force was confirmed.

Key Words

Carbon, Coke oven, Coal, Pushing force

1. 緒 言

近年, 原料炭価格の高騰, また環境問題として粉塵対策やCO₂排出量削減など, コークス炉の操業上, 様々な課題が挙げられている。一方で国内コークス炉は老朽化が進み, 新コークス炉の建設が行われてきてはいるものの, 老朽化したコークス炉では品質制御の前提として安定操業が重要な課題となっている。コークス炉老朽化対策として, 炉体の補修方法¹⁾²⁾, 老朽化に対応する操業方法の検討³⁾とともに, コークスの炭化室からの押出性をスムーズに保つことが必要とされている。押出時の抵抗が大きくなり, 押出機にかかる電力(押出電力)が設定値を超え, 押出機による押出しが不可能となる詰り窯が発生すると, 生産性の低下のみならず, 炉体負荷の増大による炉壁の損傷・変形を来し, ついては炉寿命の低下につながる。

押出性の阻害要因は大別すると, 炉体に関するもの^{4)~6)}とコークスケーキに関するもの^{7)~9)}があげられる。前者は, 炉壁のゆがみ, 炉壁レンガの欠損, カーボン付着量および剥離が, 後者にはコークスの収縮率低下, 亀裂の増大, ケーキ強度の低下が挙げられる。

上述のように詰り窯の発生は, 炉壁損傷の原因となるため, コークス炉の安定操業のために, 炉体の状態管理が重要となる。そこで, 本報では, 特に炉壁へのカーボン付着速度の推定を目的に, カーボン付着の評価試験装置を独自に作成し, 石

炭性状および炉温のレンガへのカーボン付着速度に対する影響について調査した。さらに実操業に本検討で作成したカーボン付着量推定式を適用し, 装入炭性状および炉温からカーボン付着速度を評価し, 押出電力に対する影響について調査した。

2. 実 験

2.1 試 料

使用した試料の主な性状をTable 1に示す。9種の石炭と1種の石油系ピッチ(ASP)を用いた。風化炭のカーボン付着に対する影響をみるために, Coal GをAir雰囲気中1時間, 150℃で熱処理しCoal G'も作成した。加熱時の減量と発生ガス量については島津製の熱天秤とガスクロマトグラフを組み合わせた装置を用い, 800℃までの加熱で減少する重量変化(TG)と発生するCO, CO₂, CH₄の量を定量した。

2.2 カーボン付着試験

Fig. 1に示すように, 内径15 mmの試験管に0.5 mm以下に粉碎した石炭試料を充填嵩密度(B.D.)約0.73 g/cm³で充填し, その上部に珪石煉瓦片を吊り下げた。下段を300℃, 上段を750, 850, 900および950℃のいずれかの設定温度に保持した炉にこの試験管を装填し, 上段のレンガ温度が設定温度に達した後, 試料充填部である下段の温度を850℃まで60℃/

* 1 Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.
2-30, Ohama-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0095, Japan

* 1 関西熱化学(株) 研究開発センター
〒660-0095 兵庫県尼崎市大浜町2-30

Table 1 Properties of used coals in experiments

Coal	ASH dry%	VM dry%	TI* ¹ vol%	TG-GC analysis					Ultimate analysis			
				TG* ² dry%	CO	CO ₂	CH ₄	Rg* ³	C	H	N	O
					mg/g-coal				d.a.f.%			
Coal A	10.3	15.6	32.6	11.9	4.0	5.5	24.7	0.72	90.6	4.2	1.9	2.7
Coal B	9.6	19.6	32.0	15.6	4.9	3.9	30.9	0.78	88.8	4.9	1.5	4.0
Coal C	8.0	25.1	22.9	21.2	8.5	3.7	39.6	0.76	86.4	5.2	2.1	5.8
Coal D	9.5	27.8	13.8	22.7	8.4	5.9	36.7	0.72	88.3	5.5	2.1	3.4
Coal E	13.2	27.9	50.2	24.2	18.5	20.6	22.8	0.37	82.0	5.0	1.9	10.5
Coal F	8.6	31.7	15.9	27.6	9.7	6.8	31.6	0.66	85.1	5.5	1.6	6.6
Coal G	11.6	18.8	23.8	13.6	6.7	4.0	41.7	0.80	88.8	5.3	2.4	4.6
Coal G'	11.6	18.8	24.0	13.5	7.5	4.9	41.2	0.77	-	-	-	-
Coal H	10.4	18.7	23.9	15.2	6.1	3.3	35.2	0.79	88.8	5.1	2.0	3.3
Coal I	8.8	36.6	16.1	30.2	15.9	9.5	40.6	0.61	81.0	5.7	2.1	10.0
ASP	0.3	39.0	23.0	34.4	1.4	1.4	35.0	0.93	85.9	5.7	1.5	1.4

*1 Total inerts *2 Heat weight loss at 1123K *3 $Rg = CH_4 / (CO + CO_2 + CH_4)$

Fig. 1 Experimental apparatus for evaluation of carbon deposition

minで昇温させ10分間乾留後取出した。窒素気流中で室温まで自然放冷させた後、珪石煉瓦片を取り出し、重量を測定した。この操作を5回繰り返し記録した。

3. 実験結果および考察

3.1 石炭性状とカーボン付着速度

Fig. 2に、上段の温度を850℃として行った試験での6種の石炭Coal A～F、およびASPの乾留回数と珪石煉瓦単位面積あたりのカーボン付着量との関係を示す。乾留回数の増加とともにカーボン付着量は直線的に増加している。しかし試料によりカーボン付着量は異なり、特にASPのカーボン付着量

Fig. 2 Carbon deposition on brick piece for various coal samples at 1123K

は大きい。これらの近似直線の傾きから、乾留1回あたりの珪石煉瓦単位面積に付着するカーボン量を求め、カーボン付着速度kCDとした。

カーボン付着速度推定に関しては、これまで多くの検討が行われており^{9)～13)}、一般的に揮発分が高いほどカーボン付着速度は大きくなることが知られている。また、同じ揮発分でも酸素含有率が低くタール収率が高い石炭ほどカーボン付着速度は大きいといわれ¹³⁾、我々の過去の検討でもCOやCO₂などの発生ガスが少ないと付着速度は大きくなることを確認している¹¹⁾。

ところで、我々はコークス強度を推定するための指標として原料石炭に対する独自の指標を用いている¹⁴⁾¹⁵⁾。これは、具体的には石炭の加熱減量と、加熱時発生ガス中のCO、CO₂、CH₄の発生量比をそれぞれ指標化したものである。これらは石炭加熱時の発生ガスの量および質を表している指標であり、この二つの指標からコークス化性を評価できるため、日常操業における配合管理や石炭試料の評価に使用している。カーボン付着量もまた、ガスの量と質が関係していると考えられるため、この二つの指標からカーボン付着量の推定を行うことを試み、kCDとこれら石炭性状との関係を調べた。

Fig. 3に試料の熱分解ガスの発生量を表す加熱時減量(TG)と上段の温度850℃でのkCDとの関係を示す。TGが大きい石炭ほどカーボン付着速度kCDが大きい傾向が確認できる。また、同じTGでもTable 1に記載した式(1)で表せるメタン比(Rg)が0.7以下と小さい試料Coal E、Coal FはkCDが小さくなる傾向があることがわかる。さらに強制酸化させた試料Coal G'では酸化前の元試料Coal Gと比較してRgは低下し、kCDが小さくなっていることも確認できる。ガス発生量が同程度でも、COやCO₂などカーボンには関与しない成分が多いガスの場合には、カーボン付着速度は小さくなる。

$$Rg = \frac{CH_4}{CO + CO_2 + CH_4} \quad (1)$$

Fig. 3 Relation between heat weight loss (TG) and rate of carbon deposition (kCD) at 1123K

Fig. 5 Relation between carbon deposition rate kCD at 1123K and activation energy Ea

3.2 レンガ温度とカーボン付着速度

レンガ温度とkCDの関係を調査したところ、従来の知見^{9) 10) 12)}同様に、温度が高いほどkCDは大きくなることが確認できる。しかし、石炭の種類によりその影響は異なっており、ASPは石炭と比較すると温度依存性が大きいことが確認できる。そこでkCDに温度依存性がみられたため、kCDを式(2)のようなアレニウス型の式で表すことができるかどうか確認した。なお、カーボン付着反応は、活性化エネルギーの異なる種々の反応が並列的に起こっているものと考えられ、本来は単一の反応とみなすべきものではないが、今回は単一の反応として近似することを試みた。

$$kCD = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (2)$$

kCD: カーボン付着速度 [mg/cm²·time]

A: 頻度因子 [mg/cm²·time]

Ea: 活性化エネルギー [J/mol]

R: 気体定数 8.31 [J/mol·K]

T: 絶対温度 [K]

Fig. 4に温度の逆数と、その温度での各試料のkCDの対数値との関係を示す。ASPを含むほとんどの試料で温度の逆数とkCDの対数値との間には直線性が認められ、カーボン付着速度はアレニウスの式で表せることが確認できる。

この直線の傾きと切片から各試料の活性化エネルギー(Ea)と頻度因子Aを求めた。Fig. 5にCoal A～FおよびASPの

kCDとEaの関係を示す。石炭の種類に依らずカーボン付着の活性化エネルギーはほぼ一定であるという報告^{9) 12)}もあるが、今回の実験結果では、石炭の種類によりEaは異なった。今回、粘結材を含む広範囲の性状の石炭を試料として用いたため、Eaの差が大きく、違いが明確になったのではないかと考えている。ASPを除くとkCDが大きい石炭ほどEaは小さい傾向が確認できる。

3.3 カーボン付着速度推定式

Coal A～Fの6種の石炭とASPのEaおよび頻度因子Aと試料性状との関係を調べた。式(3)を用いて算出したイナート補正した加熱時減量TGiとEaとの関係をFig. 6に示す。

$$TGi = \frac{TG}{(100 - TI)} \times 100 \quad (3)$$

Fig. 6よりTGiが37%付近でEaは極小をとることがわかる。タールの発生量はC = 85daf%で極大となることが知られているが¹⁶⁾、今回試験に使用した石炭中、Eaが最も低く極小に近いCoal FのC daf%も約85%であり、タールの生成量が多くなるような試料が、Eaも低くなるものと考えられる。石炭化度を表す指標であるC daf%に依存するタールの発生量と同様の傾向がみられるEaもまた石炭化度に依存すると考えられる。加熱減量も石炭化度と相関がみられる指標であるが、高イナート炭の場合、石炭化度に対し加熱減量が低くなってしまいう傾向がある¹⁷⁾ので、単純な加熱減量ではなくイナート補

Fig. 4 Arrhenius plot for carbon deposition tests

Fig. 6 Relation between TGi (heat weight loss adjusted with TI) and activation energy Ea

正を行った TGi との相関が見られたのではないかと考えている。しかし今後さらに検討を進めていきたい。

一方、TGi と頻度因子 $\ln A$ との関係を Fig. 7 に示す。頻度因子 A もまた、TGi = 37% 付近で極小を示す。この TGi と頻度因子 A の関係から相関式を作成し、これを用いて算出した頻度因子 A の推定値と実際の値との差と Rg との関係を調べたところ、Fig. 8 に示すように Rg が大きい試料ほど頻度因子 A の推定差は大きくなる傾向がみられた。Rg を用いて補正することで、カーボン付着に関与するような成分の量を考慮できるのではないかと考えられる。

以上、カーボン付着速度は TGi と式 (2) で算出する発生ガス組成比 (Rg) およびレンガ温度を用いて整理できることがわかった。そこで、これらの関係からカーボン付着速度推定式を作成した。

$$kCD = f_1(TGi, Rg)e^{-\frac{f_2(TGi)}{RT}} \quad (4)$$

4 レベルの温度において、Coal A ~ F の 6 種の石炭および ASP のこの式を使用して求めた kCD 推定値と実測値との関係を Fig. 9 に示す。推定値と実測値はよく一致していることが確認できる。

一例として式の作成には使用しなかった石炭試料、Coal H, I の 4 レベルの温度でのこの推定式を使用して求めた推定カーボン付着速度と実測のカーボン付着速度との関係を Fig. 10 に示す。推定値と実測値の傾向は一致しており、この推定式を使用することで、カーボン付着速度を予測できるものと考えられる。

次に、石炭配合時のカーボン付着への加成性が成立するか

Fig. 7 Relation between TGi and frequency factor $\ln A$

Fig. 8 Relation between pyrolysis gas components Rg and difference of frequency factor $\ln A$ from its estimation by TGi

Fig. 9 Relation between calculated kCD and observed kCD

Fig. 10 Relation between calculated kCD and observed kCD

どうか確認するため、Coal G (▲) と Coal I (●) を 50% ずつ配合した試料 (×) のレンガ温度 850℃ でのカーボン付着速度についても調べ、同じく Fig. 10 に示す。推定値と実測値はよく一致しており、配合炭についてもカーボン付着速度推定式は成立する。

3.4 カーボン付着速度推定式の実操業への応用 (カーボン付着速度と押出電力)

コークス炉の老朽化に伴い炉壁の歪みやレンガの欠損などがみられる。とくに炉壁表面の欠損部などに付着したカーボンは押出時の抵抗に大きく影響を及ぼしていると考えられる¹⁸⁾。ここで、炉壁の表面状態と押出電力との関係の模式図を Fig. 11 に示す。いわゆる空窯とは、石炭を装入せずに放置することであるが、このときに炉壁に付着したカーボンを焼き落とす作業などが行われる。この作業後、それまで炉壁に付着していたカーボンの多くが除去され、炉壁の荒れた部分やレンガ目地の切れた部分など欠損箇所が露出することになる (Fig. 11-①)。このような欠損箇所に装入された石炭がそのまま充填されコークス化すると、押し出し時に大きな抵抗を示すようになり、押出電力は高くなる。

このような炉壁の欠損した部分は他の部分よりも高温になりやすく、また表面の粗い部分にはカーボンが付着しやすい¹⁹⁾ため、こうした欠損箇所には優先的にカーボンが付着し、乾留を繰り返すことで、炉壁表面の平滑化が進む (Fig. 11-②)。それに伴い押し出し時の抵抗は徐々に低下していき、押出電力は低下する。

炉壁へのカーボンの付着がさらに進行すると、その部分が

Fig. 11 Image of carbon deposition on coke oven walls and change of electrical pushing force in repetition of coke discharge after carbon removal

Fig. 12 Change of pushing force after carbon removal

張り出し、炉壁表面に凹凸が生じるようになり (Fig. 11-③)、押し出し時の抵抗は再び上昇するようになる。このように、カーボン付着量の成長速度は押し出し抵抗の変化と関連していると考えられる。実際のコークス炉での64窯分の一ヶ月の押し出し電力データから、空窯後の窯出回数とその窯出回数での押し出し電力最大値の平均値との関係を調べた。その一例をFig. 12に示す。押し出し電力の推移は、Fig. 11の模式図と同様、空窯直後の押し出し電力は大きい徐々に低下し、その後上昇する傾向を示している。そこで、押し出し電力の推移から実炉におけるカーボン付着速度を評価することを考えた。押し出し電力上昇時のデータは、カーボン剥離などの影響でばらつきが大きいので、押し出し電力低下期間の変化を対象にして、低下の傾向線として、下に示す近似曲線、式(5)をあてはめた。図から低下期間の最終点(窯出回数)を読み取るのは困難であるため、押し出し電力が低下する期間内で、窯出回数と押し出し電力の相関係数が最も高くなる最終点をまず見出し、その近時曲線から最適なADおよびk1を導出した。なお、押し出し電力値は装入量の影響を受けることから、通常装入量の時のデータのみを用いた。このようにして求めたある時期の装入炭平均性状、炉温およびk1をTable 2に示す。

$$\text{近似式 } P = AD \cdot \text{EXP}(k1 \cdot n) \quad (5)$$

Table 2 Operation conditions and pushing force Reduction rate k1 after carbon removal

	VM dry%	TGi -	Rg -	Temperature K	k1 kW/time
I	28.1	30.6	0.69	1,360	0.0036
II	28.3	28.9	0.69	1,356	0.0032
III	28.1	30.2	0.68	1,352	0.0022
IV	28.8	30.5	0.66	1,401	0.0126
V	28.3	30.6	0.65	1,405	0.0120
VI	27.2	29.1	0.66	1,402	0.0082

P: 押し出し電力値 (kW)

AD: 炉壁状態値 (kW)

k1: 押し出し電力低下指数 (kW/time)

n: 空窯後窯出回数 (time)

このk1は、カーボン付着速度と関係していると考えられ、まずはこのk1を求めた同期間での装入炭の平均性状値や平均炉温との関係を調べた。

装入炭の揮発分とk1との関係をFig. 13に示す。今回解析した期間では揮発分とk1に相関はみられない。IIとVの装入炭の揮発分は同程度あるが、k1は大きく異なっており、装入炭の揮発分だけでは、カーボン付着量と関係するk1は推定できないことがわかる。

一方、炉温とk1との関係をFig. 14に示す。炉温が高いほどk1は大きくなる傾向が確認できるが、IVとVIのように炉温が同程度でもk1に差がみられる場合もあり、炉温だけでも

Fig. 13 Relation between volatile matter of charged coal and pushing force reduction rate k1

Fig. 14 Relation between coke oven temperature and pushing force reduction rate k1

k_1 の推定は困難である。

そこで、前記式(4)のカーボン付着速度推定式を用いて算出した装入炭の k_{CD} と k_1 との関係を調査しFig. 15に示す。 k_{CD} と k_1 は高い相関を示しており、試料の加熱時減量、メタン比およびレンガ温度を因子としたカーボン付着速度推定式より、実炉でのカーボン付着による押出電力の変化速度を推定できることが確認できた。

$$k_1 = f_3(k_{CD}) \quad (6)$$

装入炭揮発分が同程度であったIIとVの期間の実際の空窯後押出回数と押出電力との関係をそれぞれFig. 16, 17に示す。図に式(6)を用いて推定した k_1 から求めた押出電力の減少曲線も同時に示す。カーボンの付着速度の小さい場合(II)も大きい場合(V)も、推定曲線と実際の押出電力値はよく一致しており、今回作成した付着カーボン推定式を用いて実操業での押出電力の変化が推定できた。この推定式を用いて、カーボン付着量の急増を防止するような操業管理を行ってい

Fig. 15 Relation between calculated rate of carbon deposition k_{CD} and pushing force reduction rate k_1

Fig. 16 Change of pushing force after carbon removal in the case of low k_1 (ex. period II)

Fig. 17 Change of pushing force after carbon removal in the case of high k_1 (ex. period V)

くとともに、今後はカーボン付着による押出電力変化の推定を個々窯の変化にも展開することで、炉壁溶射補修時期の決定や高サイクルでの押出電力の上昇速度の推定などに活かすことも期待できる。

4. 結 言

独自に作成したカーボン付着速度測定装置による試験により、カーボン付着速度は試料の加熱時減量、発生ガス組成比、およびレンガ温度の関数で推定できることを確認した。さらに、この推定式を用いて実操業でのカーボン付着速度を推定し、押出電力の変化を推定できることが確認できた。

文 献：References

- 1) 稲益裕修, 高山信輝, 材料とプロセス, **15**, 65(2002) : Inamasu, H., Takayama, N., *CAMP-ISIJ*, **15**, 65(2002)
- 2) 野口敏彦, 阿波靖彦, 中嶋淳, 筒井康志, 境田道隆, 横溝正彦, 材料とプロセス, **19**, 146(2006) : Noguchi, T., Awa, Y., Nakajima, A., Tutui, Y., Sakaida, M., Yokomizo, M., *CAMP-ISIJ*, **19**, 146 (2006)
- 3) 山本哲也, 下山泉, 庵屋敷孝思, 深田喜代志, 馬場真二郎, 材料とプロセス, **20**, 876(2007) : Yamamoto, T., Shimoyama, I., Anyashiki, T., Fukada, K., Baba, S., *CAMP-ISIJ*, **20**, 876(2007)
- 4) 稲益裕修, 高山信輝, 材料とプロセス, **14**, 856(2001) : Inamasu, H., Takayama, N., *CAMP-ISIJ*, **14**, 856(2001)
- 5) 愛澤禎典, 上坊和弥, 吉田周平, 材料とプロセス, **20**, 877(2007) : Aizawa, S., Uebo, K., Yoshida, S., *CAMP-ISIJ*, **20**, 877(2007)
- 6) 入江敬介, 安部郁, 杉浦雅人, 境田道隆, 材料とプロセス, **23**, 66(2010) : Irie, K., Abe, T., Sugiura, M., Sakaida, M., *CAMP-ISIJ*, **23**, 66(2010)
- 7) 主代晃一, 松井貴, 花岡浩二, 井川勝利, 反町健一, 鉄と鋼, **81**, 625(1995) : Nushiro, K., Matsui, T., Hanaoka, K., Igawa, K., Sorimachi, K., *ISIJ*, **81**, 625(1995)
- 8) 愛澤禎典, 上坊和弥, 近田司, 材料とプロセス, **14**, 855(2001) : Aizawa, S., Uebo, K., Chikada, T., *CAMP-ISIJ*, **14**, 855(2001)
- 9) 城本義光, 松岡宏, 太田進, 燃料協会誌, **48**, 732(1969) : Shiromoto, Y., Matsuoka, H., Oota, S., *Nenryo Kyokaishi*, **48**, 732(1969)
- 10) 永田眞資, 西岡邦彦, 吉田周平, 鉄と鋼, **69**, S42 (1983) : Nakata, M., Nishioka, K., Yoshida, S., *ISIJ*, **69**, S42 (1983)
- 11) 出原久嗣, 北原彰, 西田清二, 燃料協会誌, **63**, 253 (1984) : Izuhara, H., Kitahara, A., Nishida, S., *Nenryo Kyokaishi*, **63**, 775(1984)
- 12) 上坊和弥, 近田司, 吉田周平, 材料とプロセス, **15**, 69(2002) : Uebo, K., Chikata, T., Yoshida, S., *CAMP-ISIJ*, **15**, 69(2002)
- 13) 中川朝之, 加藤健次, 内藤誠章, 石炭科学会議発表論文集, **43**, 105(2006) : Nakagawa, T., Kato, K., Naitou, M.,

- Sekitan Kagaku Kaigi Ronbun Happyou Ronbunshu*, **43**, 105 (2006)
- 14) 朝田真吾, 西村勝, 上村信夫, 岩切治久, 神戸製鋼技報, **41**, 3 (1991) : Asada, S., Nishimura, M., Uemura, N., Iwakiri, H., *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS*, **41**, 3 (1991)
- 15) 朝田真吾, 西村勝, 上村信夫, 日エネ誌, **73**, 279 (1994) : Asada, S., Nishimura, M., Uemura, N., *J. Jpn. Inst. Energy*, **73**, 279 (1994)
- 16) 馬場有政, 照井秋生, 本田英昌, 吉田雄次, 太刀川正一郎, 鈴木正臣, 川村昭雄, 石炭化学工業, (産業図書株式会社), p. 100 (1960) : Baba, A., Kawamura, A., Honda, H., Yoshida, Y., Tachikawa, S., Suzuki, M., Kawamura, A., (Sekitan Kagaku Kougyou), p. 100 (1960)
- 17) 朝田真吾, 谷端律男, コークスサーキュラー, **35**, 90 (1986) : Asada, S., Tanibata, R., *Coke Circular*, **35**, 90 (1986)
- 18) 中川朝之, 有馬孝, 加藤健次, 安藤真, 材料とプロセス, **15**, 766 (2002) : Nakagawa, M., Arima, T., Katou, K., Ando, M., *CAMP-ISIJ*, **15**, 766 (2002)
- 19) 横山貴司, 松平寛司, 西村勝, 稲益裕修, 材料とプロセス, **17**, 64 (2004) : Yokoyama, T., Matsudaira, K., Nishimura, M., Inamasu, H., *CAMP-ISIJ*, **17**, 64 (2004)
-