

© 1986 ISIJ

# コークスの急速加熱時の劣化機構に関する基礎的検討

技術報告

高谷 幸司\*・岩永 祐治\*2

## Fundamental Study on Thermal Degradation of Coke During Rapid Heating

Kouji TAKATANI and Yuji IWANAGA

### Synopsis :

The thermal degradation behavior of coke in the blast furnace is investigated by experiments with rapid heating and model analysis considering the intraparticle temperature and stress distributions.

It is presumed that the thermal stress is closely related to the expansion and contraction of coke during heating and there exist two types of crack in coke in the blast furnace. One is breakage with exfoliating spherical husk and the other is split from surface to inside.

### 1. 緒 言

高炉内では、炉上部から装入された装入物は炉下部から上昇してくるガスとの間で熱交換が進み加熱されるが、その状況は炉内各所で異なる。すなわち、シャフト部には装入物とガスとの温度差が非常に小さいいわゆる熱保存帯の形成が理論的に示され<sup>1)</sup>、垂直ゾンデによっても温度がほぼ一定に保たれる領域が観察されている<sup>2)</sup>。この領域より下部では羽口部へ至るにしたがって装入物およびガスの温度勾配は大きくなるとともに、両者の平均的な温度差も増加する。炉下部における急激な温度変化は装入物粒子内の温度偏差を拡大し、特にガス側の顕著な温度勾配によりこの傾向は助長されるから、通気性維持体として重要な役割を果たすコークスの熱的劣化挙動との関連性が注目される。

一方、高炉内でのガス流れが偏つたり、荷下がり不安定化してスリップが生じると、コークスが炉下部で短時間のうちに加熱される頻度は上昇する。また、順調に操業されている高炉においても、レースウェイへのコークスの供給はレースウェイ天井部のきわめて狭い領域で起こっていることが推察され<sup>3)</sup>、他の領域に比べて荷下がり速度が速く、高温度のガスで急速に加熱される可能性を示唆している。さらに最近のようにオールコークス操業下においては、コークス消費速度が増大するために、荷下がり速度が速くなりコークスの昇温速度が大きくなる状況を生み出している<sup>4)5)</sup>。

このように、高炉内ではコークスが高温度のガスで急速に加熱される要因は多い。そこで、コークスの劣化挙動について熱劣化の側面から検討した。すなわち、コークスの急速加熱実験を行い、粒子内部の温度勾配が大きくなった際のき裂発生状況を調査するとともに、コークス粒子内の熱応力解析により粒子破壊との関連性について考察した。

### 2. コークスの急速加熱実験

#### 2.1 実験方法

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。コークスは理論解析を容易とするためにグラインダーにて球形に成形し、粒子内の中心部と中間部に 3 mm φ の穴をあけて熱電対を埋め込んだ。

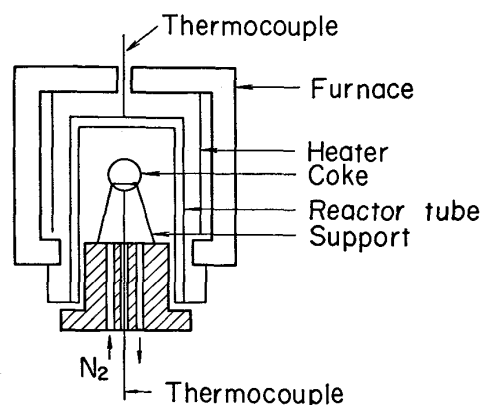


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for rapid heating of coke.

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1985)

\* 住友金属工業(株)中央技術研究所波崎研究センター (Hasaki Research Center, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

\*2 住友金属工業(株)中央技術研究所波崎研究センター 工博 (Hasaki Research Center, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries)

Table 1. Main properties of sample cokes.

(metallurgical coke)							
Ash content (%)	Apparent density (kg/m <sup>3</sup> )	Porosity (%)	Micro strength (+65 mesh%)	DI <sub>15</sub> <sup>30</sup>	WLR (%)	SIR (%)	Carbonization temperature (°C)
10.5	1081	41.0	53.8	93.5	32.4	57.1	1100

(semi-formed coke)				
Carbonization temperature (°C)	DI <sub>15</sub> <sup>30</sup>	DI <sub>15</sub> <sup>150</sup>	VM (%)	Micro strength (+65 mesh%)
520~585	91.6	77.2	8~13	33~37

実験は、反応管内温度を N<sub>2</sub> ガス中で所定温度に約 30 min 間保持した後、前述した熱電対を埋め込んだコークス球を炉内に瞬時に投入して急速加熱させ、粒子内部の温度変化を連続測定した。このとき、投入に要する時間は 2 s 以内であつた。粒子内の温度が反応管内温度にほぼ近くなつたところで実験を終了し、冷却後、き裂の生成状況を観察した。

## 2.2 供試料

実験には Table 1 に基礎性状を示す高炉用コークスを用いた。また、比較のために極端に性状の異なるものとして半乾留成型コークスについても実験を行つた。なお、半乾留成型コークスの性状を Table 1 に併記した。半乾留成型コークスについては、最終乾留温度に偏差が生じたため、その範囲を記載しておいた。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 コークス種類の影響

高炉用コークスおよび半乾留成型コークスを急速加熱したときの昇温状況の代表的な測定例をそれぞれ、Fig. 2, Fig. 3 に示す。ほぼ同一の実験条件にもかかわらず、半乾留成型コークスの方が高炉用コークスに比較してかなり昇温速度が遅い。長坂ら<sup>6)</sup>は成型炭球（固定炭素 73.5%，揮発分 19.0%，灰分 5.5%，水分 2.0%）を急速加熱すると、Fig. 3 と類似の結果が得られたことを報告している。半乾留成型コークスが完全にコークス化しておらず、粒子内の熱伝導度が小さいこと、およびコークス化にともなう反応熱のために昇温が遅れるものと考えられる。

高炉用コークスの粒子径および炉内温度の影響を次に示す。

### 2.3.2 粒子径の影響

粒子径を変えた場合の中心部の温度測定結果を Fig. 4 に示す。粒子径が大きくなるほど昇温は遅れ、炉内雰囲気温度に到達するまでの時間が長くなる。

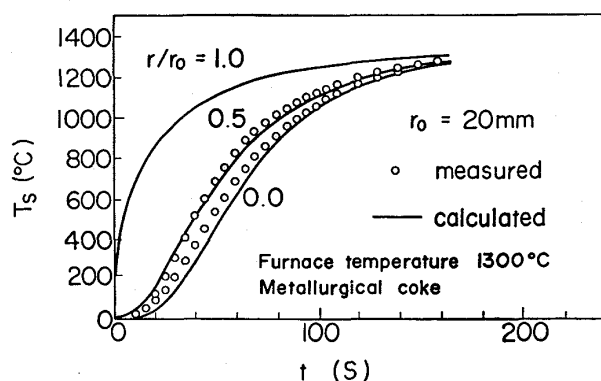


Fig. 2. Intraparticle temperature change of metallurgical coke heated rapidly.

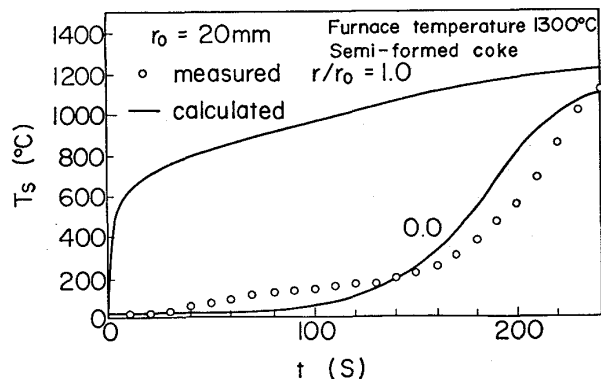


Fig. 3. Intraparticle temperature change of semi-formed coke heated rapidly.

### 2.3.3 炉内温度の影響

炉内温度を変えた場合の測定結果を Fig. 5 に示す。炉内温度が高くなると初期の昇温が速くなり、急速に加熱される傾向が強くなる。

なお、炉内温度が 1300°C 以下における実験ではき裂が発生しなかつたが 1300°C 以上になると Photo. 1 に示すようなコークス球を裂くようなき裂が観察された。

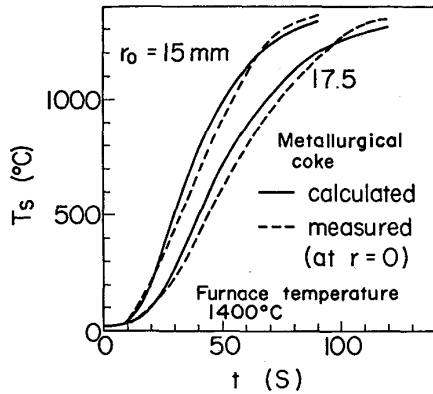


Fig. 4. Effect of coke diameter on the intraparticle temperature change.

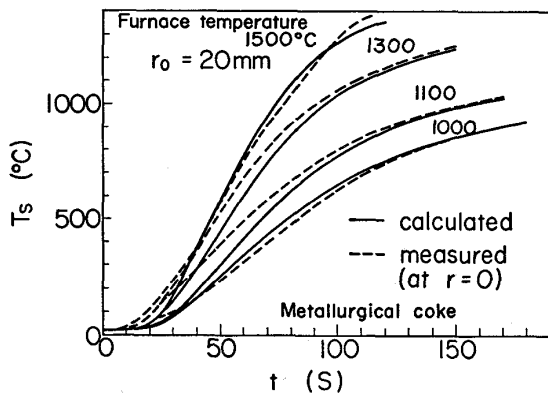


Fig. 5. Effect of furnace temperature on the intraparticle temperature change.

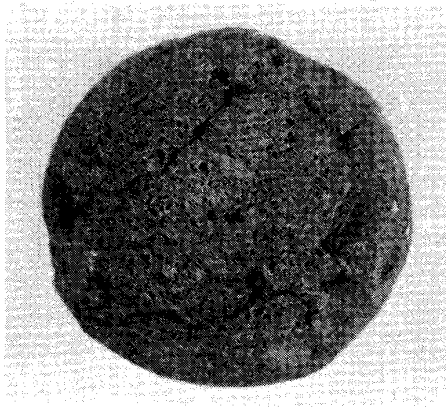


Photo. 1. Macro cracks of metallurgical coke heated up to 1400°C.

### 3. 考 察

#### 3.1 伝熱および応力解析

##### 3.1.1 基礎式

##### (1) 伝熱

Fig. 6 に示す系に対し、コークス球内の熱収支より次式を得る。

$$\frac{\partial(\rho_p C_p T_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( k_e \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{2}{r} k_e \frac{\partial T_s}{\partial r} \dots (1)$$

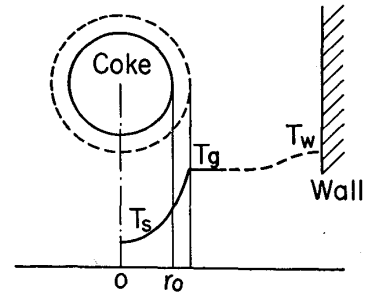


Fig. 6. Representation of temperature profile.

- ここに、 $\rho_p$  : 粒子密度 (g/cm<sup>3</sup>)
- $C_p$  : 比熱 (cal/g·K)
- $T_s$  : コークス温度 (K)
- $t$  : 時間 (s)
- $k_e$  : 有効熱伝導度 (cal/cm<sup>2</sup>·s·K)
- $r$  : 半径位置 (cm)

境界条件を以下に示す。

$$k_e \frac{\partial T_s}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = h_p (T_g - T_s) + e\sigma (T_w^4 - T_s^4) \dots (2)$$

$$k_e \frac{\partial T_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \dots (3)$$

- ここに、 $k_p$  : 境膜伝熱係数 (cal/cm<sup>2</sup>·s·K)
- $T_g$  : ガス温度 (K)
- $T_w$  : 反応管壁温度 (K)
- $e$  : 黒度 (-)
- $\sigma$  : ステファン・ボルツマン定数 (cal/cm<sup>2</sup>·s·K<sup>4</sup>)

(1)式を半径方向に 100 等分割し、(2)、(3)式の境界条件の下に、クランク・ニコルソン法により数値的に解くことにより、コークス粒子内の温度分布の時間的変化を求めることができる。なお、計算に際しては、 $T_w \approx T_g$  の仮定を設けた。

##### (2) 熱応力

Fig. 7 に示す座標系で  $\sigma_\theta = \sigma_\phi$  を考慮すると、微小要素に働く力の釣合から次の方程式を得る。

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2}{r} (\sigma_r - \sigma_\theta) = 0 \dots (4)$$

- ここに、 $\sigma_r$  : 半径方向応力 (kg/cm<sup>2</sup>)
- $\sigma_\theta$  : 円周方向応力 (kg/cm<sup>2</sup>)

また、歪み成分  $\epsilon_i$  は応力成分  $\sigma_i$  により次式で表される。

$$\epsilon_r = \frac{1}{E} (\sigma_r - 2\nu\sigma_\theta) + \int_{T_{s_0}}^{T_s} \alpha dT_s \dots (5)$$

$$\epsilon_\theta = \frac{1}{E} \left\{ (1-\nu)\sigma_\theta - \nu\sigma_r \right\} + \int_{T_{s_0}}^{T_s} \alpha dT_s \dots (6)$$

- ここに、 $E$  : ヤング率 (kg/cm<sup>2</sup>)
- $\nu$  : ポアソン比 (-)

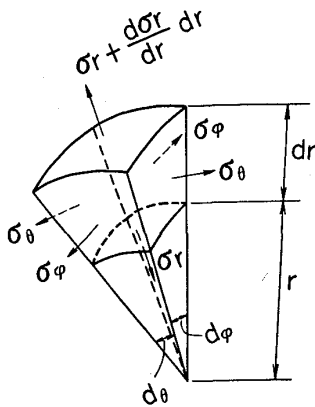


Fig. 7. Coordination system.

$\alpha$  : 線膨脹係数 (1/K)

$T_{s0}$  : 初期コークス温度 (K)

さらに, 歪み成分  $\epsilon_i$  は変位  $u$  により  $\epsilon_r = du/dr$ ,  $\epsilon_\theta = u/r$  と表すことができるので, (5), (6)式を次のように書き直すことができる.

$$\frac{du}{dr} = \frac{1}{E} (\sigma_r - 2\nu\sigma_\theta) + \int_{T_{s0}}^{T_s} \alpha dT_s \dots\dots\dots (7)$$

$$\frac{u}{r} = \frac{1}{E} \{ (1-\nu)\sigma_\theta - \nu\sigma_r \} + \int_{T_{s0}}^{T_s} \alpha dT_s \dots\dots\dots (8)$$

ここに,  $u$  : 変位 (cm)

(4), (7), (8)式を連立させて  $\sigma_r|_{r=r_s}=0$ ,  $u|_{r=0}=0$  の境界条件の下で解いて次式を得る.

$$\sigma_r = \frac{2E}{1-\nu} \left( \frac{1}{r_0^3} \int_0^{r_0} Ar^2 dr - \frac{1}{r^3} \int_0^r Ar^2 dr \right) \dots (9)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E}{1-\nu} \left( \frac{2}{r_0^3} \int_0^{r_0} Ar^2 dr + \frac{1}{r^3} \int_0^r Ar^2 dr - A \right) \dots\dots\dots (10)$$

$$u = \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{1}{r^2} \int_0^r Ar^2 dr + \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} \cdot \frac{r}{r_0^3} \int_0^{r_0} Ar^2 dr \dots\dots\dots (11)$$

ここに,  $A = \int_{T_{s0}}^{T_s} \alpha dT_s$

したがって, ある時刻におけるコークス粒子内の温度分布が定まれば, (9), (10), (11)式によりコークス粒子内の応力分布と変位が算出される.

(3) 物性値

比熱:

高炉用コークスの比熱は, AGROSKIN<sup>7)</sup> の値を用いた. 石炭のコークス化過程における比熱は種々測定されているが, 非常に複雑な挙動を示し, 十分なデータが揃っていない. そこで, 半乾留成型コークスの比熱は, 高炉用コークスのそれと等しいものとし, 実際の伝熱現象に合致するように熱伝導度を調整することにした.

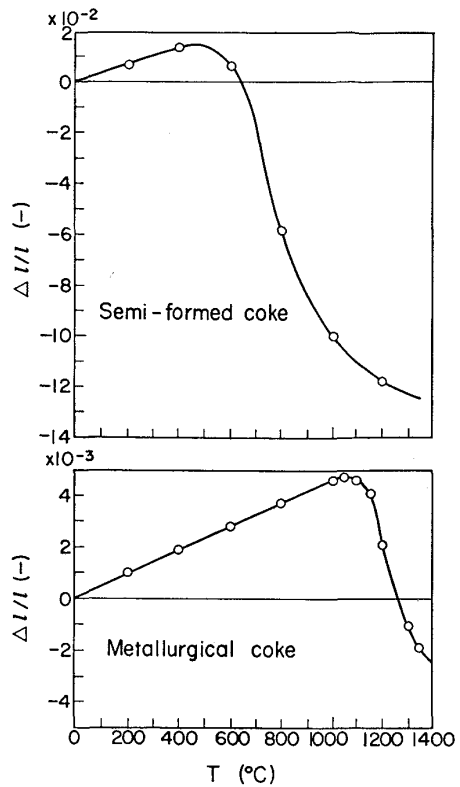


Fig. 8. Change in length of test piece.

熱伝導度:

高炉用コークスの熱伝導度は田所<sup>8)</sup> の値を用いた. コークス化過程における熱伝導度の測定は三浦ら<sup>9)</sup> によって種々の炭種についてなされているが, 半乾留成型コークスのように一度熱履歴をうけたものについての測定例はない. また, 上述したように精度のよい比熱のデータもないので, 半乾留成型コークスについては, 急速加熱実験で得られた中心部の加熱曲線に計算値が一致するようにデータフィッティング法により熱伝導度を決定し, 他の計算についてもこの値が採用できるとした.

熱膨脹率:

8 mm φ × 15 mm の大きさの試料を 5°C/min で昇温して得た値を用いた, 実測値を Fig. 8 に示す.

ポアソン比およびヤング率:

高温におけるポアソン比およびヤング率の適切な文献値は見あたらない. そこで, 常温における実測値を採用し, 高炉用コークスではそれぞれ 0.35, 9600, 半乾留成型コークスでは 0.17, 1000 で各温度一定とした.

3.1.2 粒子内温度変化の計算

急速加熱時の昇温状況の計算結果を実測値と比較して Fig. 2~5 に示す. 粒子内温度変化の傾向は実験結果とかなりよく対応しており, 粒子径および炉内温度の影響をよく表現できている.

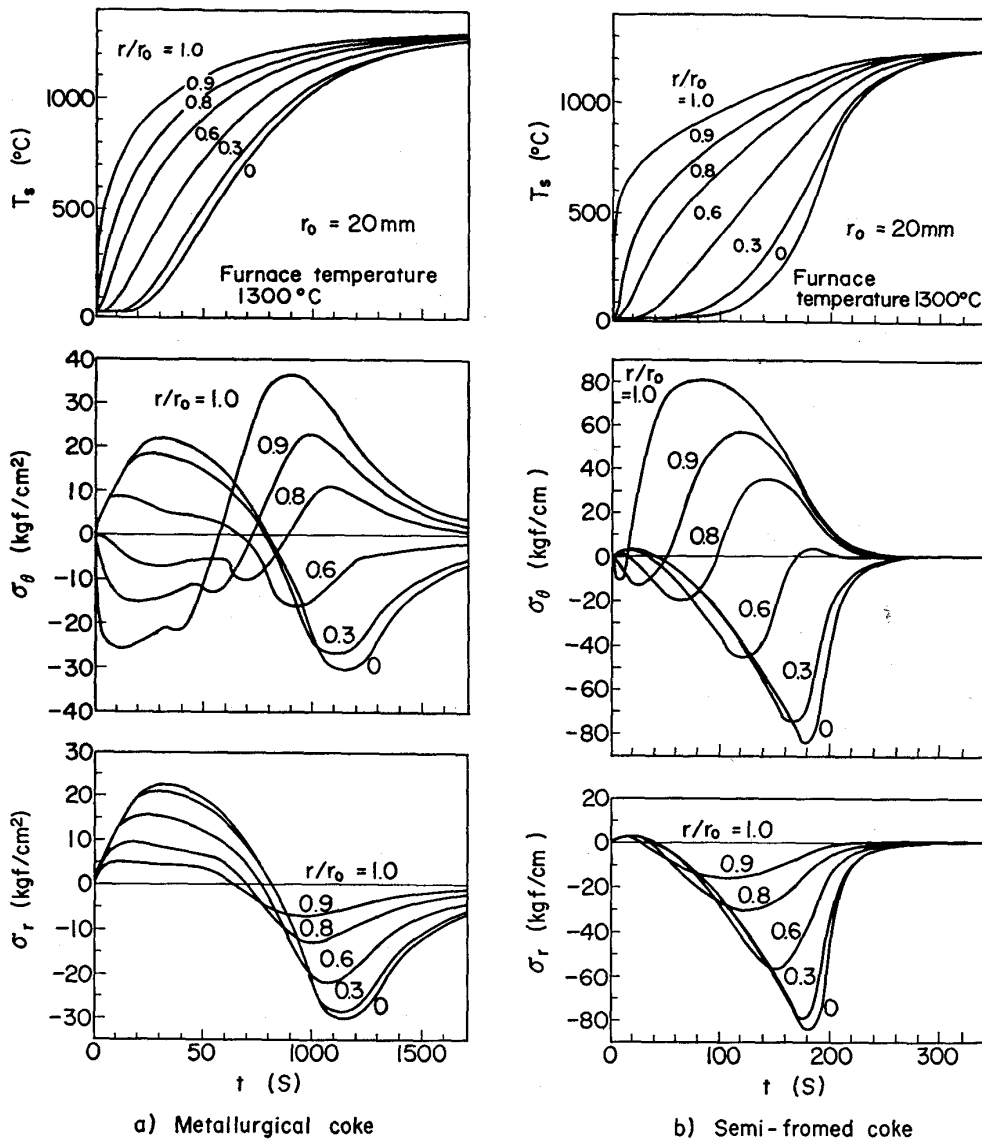


Fig. 9. Change in intraparticle temperature, tangential stress and radial stress.

3.1.3 粒子内応力分布の計算

急速加熱実験でコークス粒子に割れの発生する限界温度であつた 1300°C の炉内温度における高炉用コークスおよび半乾留成型コークスの粒子内の温度分布、円周方向応力分布および半径方向応力分布を一括して Fig. 9 に示す。

高炉用コークスと半乾留成型コークスとを比較すると、昇温速度は高炉用コークスの方が速く、粒子内の温度差も半乾留成型コークスに比べて小さい。これは前述のように、粒内の熱伝導度の違いによるものと考えられる。高炉用コークスは Fig. 8 に示したように約 1100°C まで膨張しそれ以後収縮する。一方、半乾留成型コークスは乾留温度の約 500°C で膨張から収縮に転じる。それらの温度に対応して Fig. 9 における円周方向および半径方向の応力分布が変化しており、両者とも定

性的に同一の挙動を示していることが理解できる。

3.2 コークスの熱的劣化機構

一般に Fig. 8 に示したように、コークスは乾留温度までは温度の上昇とともに膨張し、乾留温度以降は収縮する。この膨張収縮によりコークス粒子内の応力分布が支配されている。すなわち、Fig. 9 において表面温度が乾留温度に到達するまでは、円周方向の応力は粒子内部で引張応力、表面近傍で圧縮応力となる。また、半径方向の応力は引張応力となつている。つぎに、表面温度が乾留温度を越え、表面から収縮が開始すると、円周方向の応力は粒子内部で圧縮応力、表面近傍で引張応力となり、半径方向の応力は圧縮応力へと変化する。

これらの応力がコークスの引張強度以上になるとき裂発生に至るものと推察され、高炉内では次の二通りの劣化様式が予想される。一つは同心球殻状に剝離していく

割れ方であり、もう一つは裂くような割れ方である。前者はコークスの温度が乾留温度になるまでの半径方向の引張応力によつて発生し、後者は乾留温度以降の円周方向の引張応力によつて発生するものと考えられる。

#### 4. 結 言

高炉内におけるコークスの劣化挙動と深い関係があると考えられる熱劣化について、コークスの急速加熱実験を行いコークス粒子内の熱応力解析により検討し、以下の知見を得た。

(1) 急速加熱時におけるコークス粒子内の温度分布は、伝熱解析結果とよく一致し、モデルの有効性が示された。

(2) コークスに働く熱応力は、コークスの膨脹、収縮と密接に関係しており、発生した熱応力がコークスの引張強度以上になるとき裂発生に至るものと推察された。

(3) 高炉内では、剝離するような割れと裂くような割れの二通りの割れが予想される。

#### 文 献

- 1) P. REICHART: Arch. Eisenhüttenwes., 1 (1927), p. 81
- 2) 板谷 宏, 福武 剛, 岡部 俠児, 長井 保: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 472
- 3) 羽田野道春, 平岡文章, 福田充一郎, 増池 保: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 505
- 4) 入田俊幸, 磯山 正, 長谷川順三, 奥野嘉雄, 三国 修: 鉄と鋼, 67 (1981), S 775
- 5) 梶川脩二, 山本亮二, 中島龍一, 岸本純幸, 脇本一政: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 410
- 6) 長坂克巳, 郷 康司, 杉山幸男: 燃料協会誌, 40 (1961), p. 386
- 7) A. A. AGROSKIN: Koks i khimiya, 2 (1980), p. 9
- 8) 燃料便覧 (燃料協会編) (1984), p. 163 [コロナ社]
- 9) 三浦隆利, 杉山和央, 深井 潤, 高島武雄, 飯田嘉宏, 大谷茂盛: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 538