

# 成形炭乾留時の内部亀裂発生機構

渡壁 史朗\*・原 義明\*・武田 幹治\*・板谷 宏\*

Mechanism of Inner Crack Generation of Formed Coke during Carbonization

Shiro WATAKABE, Yoshiaki HARA, Kanji TAKEDA and Hiroshi ITAYA

**Synopsis :** The inner crack of formed coke (FC) causes degradation of coke particles during the transportation and results in low permeability in the blast furnace. Mechanism of inner crack generation of FC during carbonization was investigated by in-situ observation using of a furnace equipped with X-ray generator. The in-situ observation of formed coke elucidated that the inner crack was generated at the semi-coke temperature region with decrease of the radial temperature gradient. The crack was observed at the high heating rates or at the heating patterns with keeping temperature above the re-solidification temperature of FC. Thermal stress analysis indicated that the plastic strain at the re-solidification remains and causes the inner crack at the decrease in temperature gradient. The heating pattern with small temperature gradient at the re-solidification temperature was suggested to prevent inner crack generation.

**Key words :** coking ; formed coke ; crack ; inner crack ; X-ray ; strain ; thermal stress ; coal briquette ; temperature gradient ; heating pattern.

## 1. 緒言

現在稼働中の高炉用コークス炉のほとんどは21世紀初頭には寿命を迎えるとされており、これに替わるべき次世代コークス炉の開発が必要とされている。高炉4社による連続式成形コークス製造技術に関する共同研究(以後、鉄連共研)が行われ<sup>1)</sup>、室炉式コークス炉の代替としての可能性が検討された。本成形コークス製造法は、非微粘結炭の多量使用、連続式で発塵、発煙などの環境問題が少ない製造設備にできるなどの利点を有している。

しかし、多数の成形コークスの内部に亀裂が存在することが認められている<sup>2)</sup>。亀裂を内包するコークスは搬送中に内部亀裂を起点として割れるものが多く、高炉貯骸槽での平均粒径は0.03~0.04mまで低下する。高炉で使用した場合には粒径低下による通気、通液性の悪化、生産性の低下が引き起こされる。高炉での多量使用が可能な成形コークスの製造には、内部亀裂の発生機構の解明と、亀裂発生を防止する条件を明らかにする必要がある。

乾留中のコークスの亀裂発生に関しては、従来から乾留中の室炉コークスの熱応力解析<sup>3)</sup>や、成形コークスの熱衝撃破壊<sup>4)</sup>について研究が行われている。また、最近ではX線CT (computed tomography)を用いた乾留中の成形炭内部の観察を行い、成形炭乾留時の加熱パターンと亀裂発生との関係が検討されている<sup>5)</sup>。しかし、これらの研究は乾留中の成形コークスの内部亀裂発生条件の現象的な知見に留まって

おり、内部亀裂の発生機構の解明はなされていない。

本研究では、X線による試料内部の透過観察が可能な電気炉を用いた実験により、乾留中の成形炭内部亀裂の発生条件を見出し、この内部亀裂の発生機構を熱応力解析により明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2・1 成形炭乾留中のその場観察実験

乾留中の成形炭内部のその場観察には、X線発生装置(発生電圧100kV)を備えた縦型のタンマン炉を用いた。装置の概略をFig. 1に示す。炉の発熱体は黒鉛製、炉芯管は高アルミナ質で、常用使用温度1973K、最高使用温度2073K、最高昇温速度0.167K/sである。装入後の試料直上に相当する位置の雰囲気温度を熱電対で測定して、加熱制御を行った。以下、この熱電対で測定した温度を炉温と呼ぶ。また、炉下部に試料昇降装置が設置してあり、昇温中の試料装入が可能である。

単体の成形炭試料を所定の加熱パターンで乾留し、X線による内部亀裂の連続観察と、成形炭の温度分布測定を別々の実験で行った。炉温が所定温度に達した後に、成形炭を昇降装置で炉内に装入し、以後所定のパターンで成形炭を加熱した。また、乾留で発生した揮発分を排出するため、実験中は炉芯管内に流量 $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ のArガスを流した。X線透過画像をVTR(video tape recorder)で録画し、ビデオ

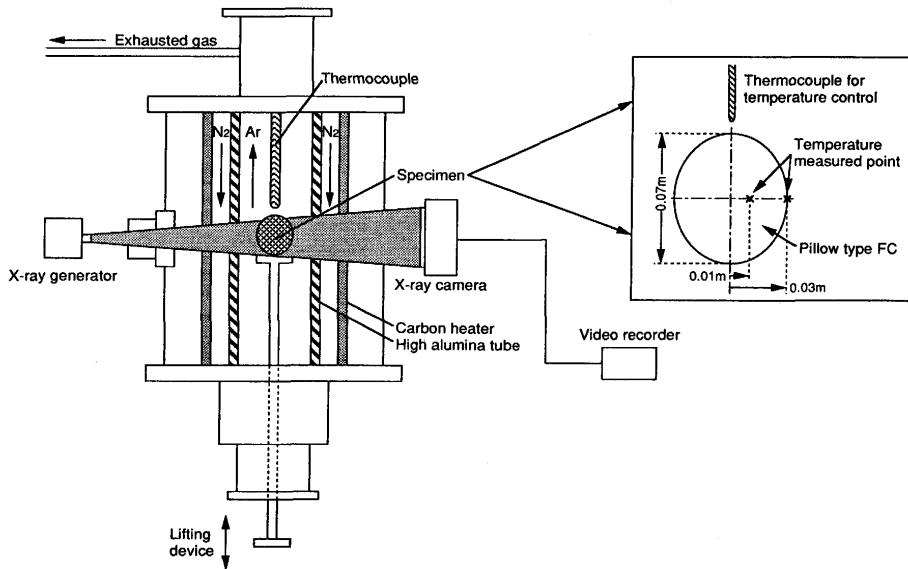


Fig. 1. Schematic view of experimental apparatus.

オテープの画像から肉眼で内部亀裂発生時刻を同定した。また、亀裂進展速度の測定など詳細な解析には画像解析を用いた。乾留中の成形炭内部と表面温度の変化は、内部亀裂発生の観察実験とは別に同等の試料を用いて測定した。成形炭内部に埋め込んだ熱電対と試料表面に圧着した熱電対で、加熱中の成形炭内部温度、および表面温度を測定した。熱電対の設置位置をFig. 1に付記した。熱電対は直径 $5 \times 10^{-4}$ mのインコネルシース熱電対を使用した。

揮発分(VMdb)が20.1, 24.8, 28.6%の3種類の配合炭を成形炭原料とし、双ロール法<sup>9)</sup>で製造した成形炭(0.070m $\times$ 0.060m $\times$ 0.035mのピロー型<sup>6)</sup>)を試料として用いた。

今回の実験では2種類の加熱パターン、A, Bを用いた。加熱パターンAは、連続炉における加熱パターン<sup>7)</sup>を基準にしたものである。まず所定温度(以後、保持温度)まで0.083 K/sで昇温し、その温度で5400s保持した後に1203Kまで0.033 K/s, 1393Kまで0.083K/sで昇温するパターンである。保持温度は963, 873Kの2水準(以後、それぞれ加熱パターンA-1, A-2)とした。また、加熱パターンBでは昇温速度の影響を明らかにするため、一定の昇温速度で加熱した。昇温速度は0.033, 0.067, 0.083, 0.133, 0.167K/s(以後、それぞれ加熱パターンB-1, B-2, B-3, B-4, B-5)である。加熱パターンBでは試料装入時の初期炉温を室温とし、加熱パターンAでは実機の炉頂温度を想定して623Kとした。ただし、試料の装入速度が必ずしも一定にならなかったため、装入時の炉温が変動する場合があった。最終乾留温度は全ての実験で1393Kとした。

## 2・2 熱応力解析

成形炭の乾留プロセスにおける、相変態と熱応力発生メカニズムとの関係を明らかにするため、汎用解析プログラム(MARC)による熱応力解析を行った。本プログラムでは、

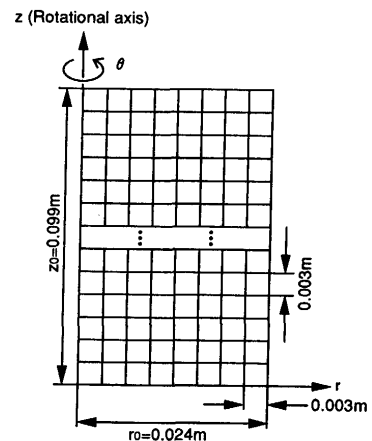


Fig. 2. Calculational mesh of cylindrical model.

伝熱および温度場データを用いた線形、非線形の応力計算が可能である。成形炭を軸対称円柱形と仮定した簡略化した形状を用いて、コークス化の進行に伴う応力状態を2次元軸対称モデルで検討した。

対象としたモデルの形状は、Fig. 2に示したように $\phi 0.048$  m $\times$ 0.099mで、1辺0.003mの正方形メッシュから成る長方形を回転したものである。円柱の直径は、実験で用いた成形炭の中央断面の面積相当径である。以後、回転軸方向をz方向、半径方向をr方向、回転方向を $\theta$ 方向と呼ぶ。輻射加熱時の温度変化の計算結果が、加熱パターンA-1の場合における测温結果に一致するように輻射率を決定した。初期条件は、試料温度が293K、雰囲気温度が715Kとした。炉芯管内壁の輻射とArガスの対流熱伝達によって、試料表面から加熱されるとした。対流熱伝達係数は、強制対流による円柱への熱移動式<sup>8)</sup>により与えた。

熱応力解析では、有限要素法を用いて非定常の伝熱計算

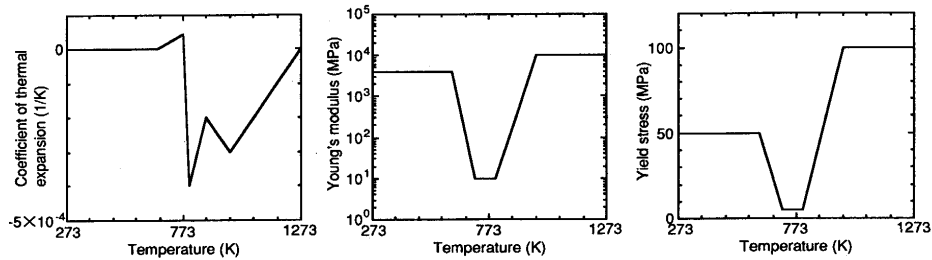


Fig. 3. Properties of coal and coke used in calculation.

を行い、その結果を用いて応力計算を行った。伝熱計算では、まず熱伝導方程式にガラーキン法を適用して有限要素法に展開し、後退差分で時間について積分した。応力計算では、線形領域では応力と変位などの関係式を変位法で代数方程式にして解き、非線形領域ではNewton-Raphson法で繰り返し計算を行った。インクリメント毎の収束判定は、最大残差荷重(残差荷重は最小化されるべき不釣合力)と最大反力との比で行った。

物性値のうち、成形コークスについてのデータが得られている熱伝導率<sup>9)</sup>、比熱<sup>10)</sup>、比重、およびポアソン比<sup>11)</sup>についてはその値を用いた。その他の線膨張係数、ヤング率、降伏応力については通常の石炭、コークス<sup>12,13)</sup>の値を用い、軟化相については同様の挙動を示すと考えられる木材やゴムなどの値<sup>14)</sup>を考慮して定めた。線膨張係数の温度変化は、文献<sup>15,16)</sup>によった。ヤング率、降伏応力は相依存とし、相内での温度依存性はなく、各相間で直線的に変化するとした。また、温度や加工硬化による固化後コークスの剛性変化は内部亀裂発生には影響を与えないと考えられるため、降伏後の加工硬化は考慮しなかった。各相の境界温度は、軟化開始が663K、終了が798K<sup>17)</sup>とした。また、線膨張係数は、軟化溶融相で正(膨張)、コークス相で負(収縮)である。比重とポアソン比は温度によらず一定とした。また、相変態時のエンタルピー変化は考慮しなかった。計算に用いた線膨張係数、ヤング率、降伏応力の温度依存性をFig. 3に示す。

### 3. 実験結果

#### 3.1 加熱パターンと内部亀裂発生との関係

各実験で加熱後の成形炭の重量減少を測定し、重量減少率が成形炭揮発分と1%以内で一致していたことから、各実験で乾留が完了したことを確認した。

VM=24.8%の成形炭について、各加熱パターンを用いた場合の亀裂発生時点を一括してFig. 4に示す。図中に亀裂発生時点を●で示した。加熱パターンA-1、A-2ではいずれも温度保持に入ってから数分で亀裂が発生した。また、成形炭の装入温度を293Kとして加熱パターンB-1~B-5を用いた場合、昇温速度が0.033、0.067K/sの場合は亀裂は発生しなかったが、0.083、0.133、0.167K/sでは873~973Kの温度

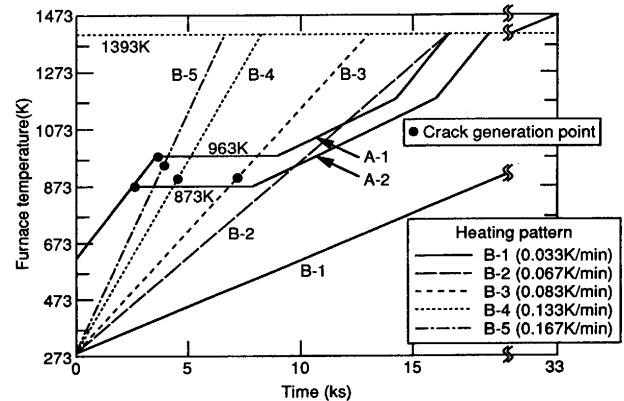


Fig. 4. Relationship between heating pattern and initiation of inner crack (● inner crack initiation point).

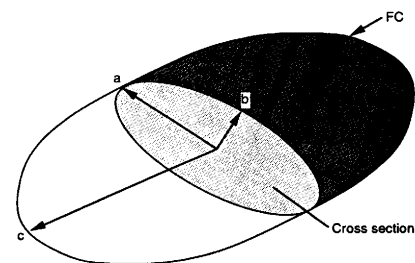


Fig. 5. Schematic illustration of formed coke.

域で亀裂が発生した。

なお、加熱パターンA-1(試料装入温度623K)を用いて成形炭揮発分を変化させた場合は、揮発分によらず温度保持に入ってから数分で亀裂が発生した。

乾留後のコークス内部をX線透過観察した結果、内部亀裂の形状は面状であることがわかった。Fig. 5に模式的に示したように、a、b、c軸をそれぞれ0.060、0.035、0.070m長さの方向に平行に定義すると、ほとんどの実験において亀裂はab平面上で中心からa軸方向に半径の約1/3程度の地点で発生し、その後a軸に沿って中心の方向に進展した。亀裂進展の様子を画像解析した結果、亀裂長さの進展速度は約 $6.17 \times 10^{-5}$ m/s、亀裂の幅の進展速度は約 $1.0 \times 10^{-6}$ m/sであった。また、発生後約600sで亀裂の進展は停止した。

### 3・2 成形炭内部温度と内部亀裂発生との関係

前節の実験結果において、B-3~5のように昇温速度が大きい加熱パターンを用いた場合には、加熱中の成形炭内の温度勾配が増大する過程で亀裂が発生し、温度勾配が大きいことによる熱応力が亀裂発生の原因であると考えられる。一方、加熱パターンA-1, A-2では0.083K/sで昇温している途中ではなく、加熱温度の保持直後に亀裂が発生している。後述するように、この場合は成形炭表面の昇温速度が減少して内部の温度分布が均一になる過程で亀裂が発生しており、温度勾配によって生じた熱応力によるものではない。鉄連共研で用いられた加熱パターンは、再固化以後の昇温速度を一定値以下に抑えて、成形炭の収縮割れを防ぐことを目的とした加熱パターンである<sup>18)</sup>が、加熱温度の保持直後に亀裂が発生したことは、昇温速度の変化が亀裂発生の一因となり得ることを示唆している。

亀裂が発生しなかった場合(B-1)と、発生した場合(A-1)についての成形炭中心と表面の温度、および表面と中心間の温度勾配の時間変化をそれぞれFig. 6, 7に示す。B-1の場合、温度勾配の変化が少なく、最初から均一な温度分布となっており内部亀裂は発生していない。それに対して、A-1では初期温度が高いために加熱初期に増大した成形炭内部の温度勾配が、加熱温度保持によって急激に減少し、温

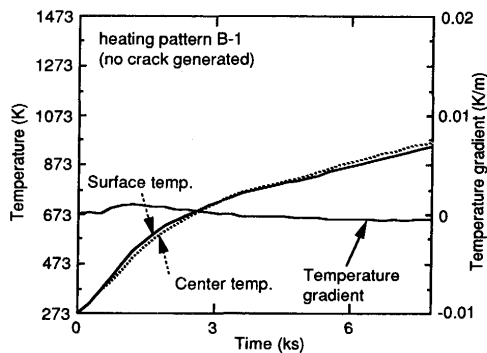


Fig. 6. Surface and inner temperature change during carbonization (heating pattern B-1).

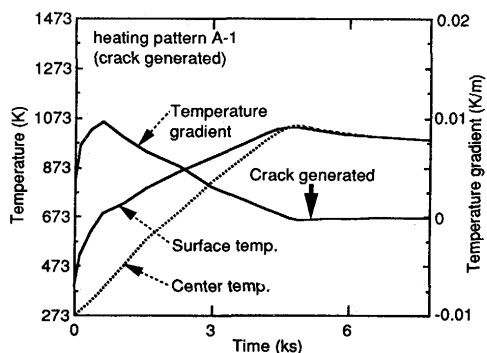


Fig. 7. Surface and inner temperature change during carbonization (heating pattern A-1).

度分布がほぼ均一となった状態で内部亀裂が発生した。すなわち、室温から一定値以上の定昇温速度で加熱した場合は、加熱とともに増大する温度勾配によって熱応力が発生し、内部亀裂にいたるのに対して、加熱パターンA-1, 2の場合は、装入温度が高いために成形炭内温度勾配が装入直後に増大するが、その過程では内部亀裂の発生はなく、温度保持によって温度勾配が減少した時点で内部亀裂が発生した。後者における内部亀裂発生機構を熱応力解析によって以下に検討した。

## 4. 考察

### 4・1 温度保持前後までの熱応力発生機構

Fig. 8に、熱応力解析による、z方向の中心面上における中心近傍点と表面での最大主応力の時間変化を温度変化と併せて示す。ここでの中心近傍点とは、後述するように乾留実験で温度保持後に引張り応力が発生した点で、中心から半径の約1/3離れた場所である。応力値は正が引張り、負が圧縮であり、応力の主方向は、乾留前半がr方向、後半がz,  $\theta$ 方向にほぼ一致した。また、実験で内部亀裂が発生した時間を図中に示した。

Fig. 8に示した例の場合、温度保持前までの応力の発生状況を見ると、表面が軟化溶融開始温度である663Kになるまでは応力はほとんど発生しない。試料の各点で、再固化開始温度である798Kを越えると応力が発生し、中心に近いほ

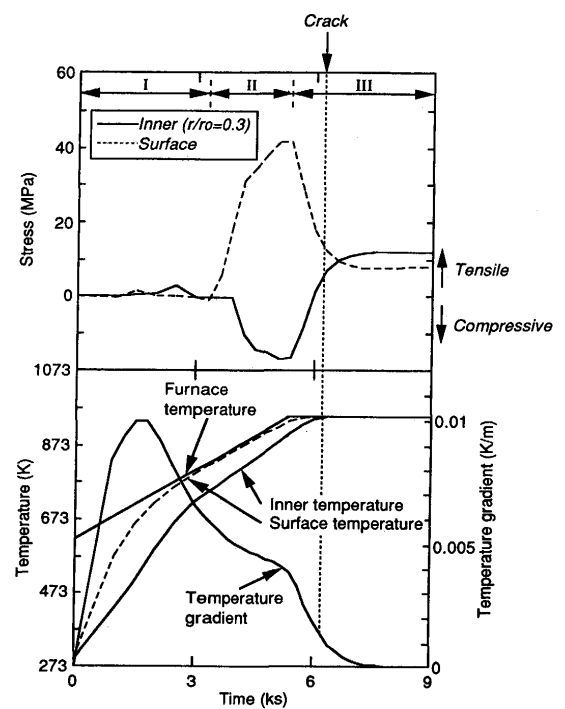


Fig. 8. Stress and temperature change at the surface and the inner point ( $r/r_0=0.3$ ) during carbonization (calculation).

ど圧縮応力が増大し、表面では引張り応力が増大する。このような成形炭の内部と表面での応力の発生機構は、以下に示す如く3段階に分けられる。

#### I期：軟化溶融相域

基質のヤング率が低いために応力はほとんど発生しない

#### II期：セミコークス相域(大温度勾配期)

表面から軟化溶融相の再固化が始まり、各メッシュは収縮しようとする。温度分布を考えると、 $z$ および $r$ 方向では表面に近いほど高温となっているため、表面に近いほど大きく中心方向へ収縮しようとして引張り応力が増大する。それに対して、中心ではそれ以上の収縮領域がないため、外側からの圧縮が蓄積され、圧縮応力が増大する。実際の成形コークスでは引張り応力の増加中に表面で亀裂が発生して応力が緩和されると考えられる。

#### III期：セミコークス相域(小温度勾配期)

全体の温度勾配が減少し、II期で発生した応力はいずれも減少する。しかし、温度保持に入って均一な温度分布になったにもかかわらず、中心近傍では引張り応力が生じ、それに応じて表面に圧縮応力が作用する。乾留実験で内部亀裂が発生した場所の発生時間における応力計算値が約6MPaの引張り応力であることから、この中心近傍の引張り応力が内部亀裂の発生原因であると考えられる。この応力発生機構について次節以降で考察する。

### 4・2 亀裂発生に到る内部応力

Fig. 9に、加熱パターンA-1, B-1, B-3, B-4を用いたときに成形炭内部に発生する最大主応力の加熱温度に対する変化と、実験で内部亀裂の発生が確認された時点とを示した。亀裂の発生が見られたA-1, B-3, B-4では873~973Kの範囲で引張り応力が発生しており、亀裂発生時の応力はいずれも6~10MPa程度である。この引張り強度はNechaevら<sup>12)</sup>による室炉コークスについての値(973Kで約5MPa)とほぼ一致している。それに対して、亀裂が発生しなかったB-1では引張り応力は発生しなかった。

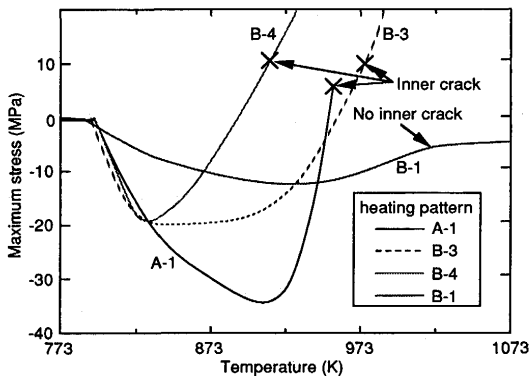


Fig. 9. Maximum stress appeared during carbonization using heating pattern A-1, B-1, B-3, B-4 (calculation).

### 4・3 温度勾配減少時における熱応力発生機構

温度保持前後からの表面での引張り応力の減少、中心近傍での引張り応力の増加が生じる機構を明らかにするため、成形炭内部のひずみの変化について調べた。以下の図中において、ひずみの符号は正が伸び、負が収縮を表す。

Fig.10に、成形炭内部( $r/r_0=0.3$ )における、 $r$ 方向のひずみの時間変化の計算結果を応力および温度の時間変化とともに示した。成形炭内部が再固化温度になる直前まで収縮ひずみが生じるが、この点が再固化温度に達した時点で一時的に伸びひずみに転じ、その後再び単調に収縮する。 $z$ ,  $\theta$ 方向ではこの伸びひずみの生成はない。この $r$ 方向の伸び変形は成形炭内部のあらゆる場所で再固化温度到達時に生じる。温度分布が緩和した時点で引張り応力を発生した中心近傍の点では、伸びひずみが発生したときに降伏して塑性ひずみが生じる。この塑性ひずみが温度保持前後における中央部付近での引張り応力の発生原因となる。この引張り応力の発生機構をFig.11に模式的に示した。

まず、温度保持前後では、表面と熱源との温度差が減少するために、表面の温度上昇が小さくなるのに対し、中心に近いほど熱伝導が遅れるため温度勾配が減少する。

加熱中の変形がすべて弾性ひずみである場合、全体が均一な温度となった時点では熱応力は発生しない。しかし、塑性変形をとともう場合には、降伏限が低い軟化溶融相で生成した塑性ひずみが、温度勾配が減少、あるいは消失した時点でも残留する。ある部分に塑性伸びひずみが存在していると、この部分は弾性変形時よりも外側に变形した状

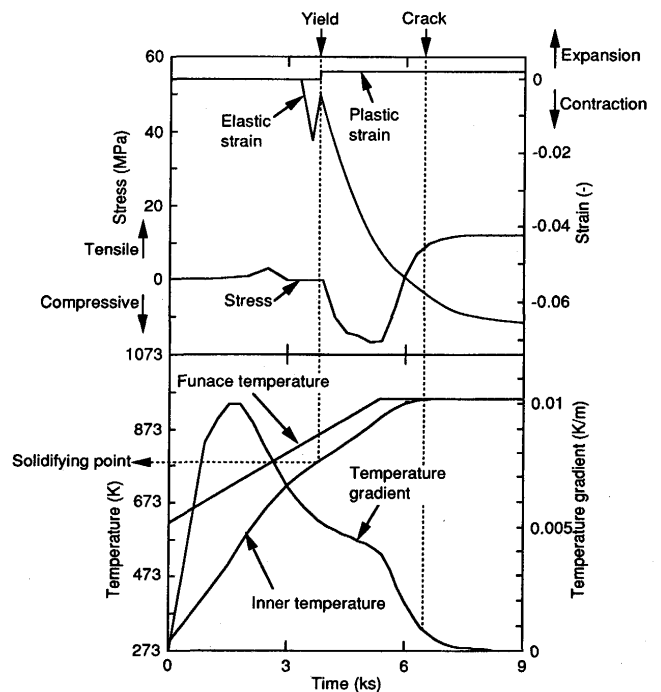


Fig. 10. Stress, strain and temperature change at the inner point ( $r/r_0=0.3$ ) during carbonization (calculation).

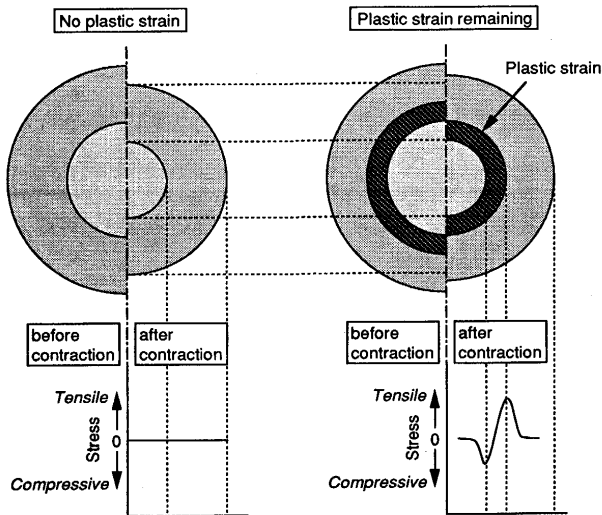


Fig. 11. Schematic diagram of stress generation mechanism due to the decrease in temperature gradient.

態となっている。そのため、この塑性ひずみ分が周りの要素が加熱前の状態に戻ろうとするのを妨げ、表面方向に隣接する要素との間に引張り応力が、中心方向に隣接する要素との間に圧縮応力が発生することになる。

成形炭やコークスのような脆性材料においては、引張り強度は圧縮強度に比べて1桁近く低いことが知られており、乾留実験において、温度勾配減少時に内部亀裂が発生した現象は、この機構で発生した内部の引張り応力によると考えられる。

内部の引張り応力発生の原因となる伸びひずみは、再固化界面での剛性の違いによって生じると考えられる。すなわち、再固化温度に達した境界面の内外では剛性が急激に変化しているため、剛性の低い内周部の変形が剛性の高い外周部の変形によって拘束される。その場合の内周部の周方向の変形量が、自由変形における変形量よりも大きいため、収縮温度域であっても半径方向に伸びることがわかった。

再固化時の塑性ひずみが内部亀裂の発生原因になることを考慮して、温度勾配と内部亀裂との関係を以下に考察する。温度保持等の加熱速度減少による入熱量の低下や、コークス化による成形炭の熱伝導率増加のために、内部の昇温速度が表面に比較して相対的に大きくなって、成形炭中の温度勾配の減少が生じると考えられる。鉄連共研で用いられた加熱パターンでは、内部が再固化する温度以上に保持温度を設定したために、塑性ひずみを生じる温度域では大きな温度勾配が残留していた。そのため再固化時の剛性の変化によって塑性ひずみが発生し、温度勾配消滅時に残

留していた塑性ひずみのために生じた引張り応力によって内部亀裂が発生した。したがって、内部亀裂あるいは破壊を防止する加熱パターンとしては、成形炭内部が再固化する温度域で温度勾配が小さい加熱パターンを用いることが有効であると考えられる。

## 5. 結言

乾留中の成形炭内部亀裂の発生機構を明らかにするため、乾留実験と熱応力解析を行い、以下の知見を得た。

(1) 電気炉を用いた乾留実験の結果、昇温速度が大きい、あるいは昇温速度が途中で減少する加熱パターンを用いた場合に、成形炭内部に亀裂あるいは成形炭の破壊が発生した。亀裂発生時の内部温度はセミコークス相温度域内であり、内部の温度勾配が急激に減少する過程であった。

(2) 乾留初期に増大した温度勾配が再固化温度以後に減少すると、再固化時に剛性の変化によって生じた塑性ひずみが周囲の弾性変形を妨げるため、引張り応力を生じて亀裂の発生に到る。

(3) 以上の内部亀裂発生機構によると、内部亀裂あるいは破壊を防止する成形炭の乾留方法として、成形炭内部が再固化する温度域で温度勾配が小さい加熱パターンを用いることが有効であると考えられる。

## 文 献

- 1) 奥原捷晃：鉄鋼界，(1984)，86.
- 2) 聖山光政，塚本正雄，上村伸夫，西田清二：鉄と鋼，**69** (1983)，S804.
- 3) 佐藤洋史，三浦隆利，有馬 孝：化学工学論文集，**17** (1991)，1146.
- 4) 佐藤千之助，車田 亮，川又清弘，奥山泰男，磯尾典男：茨城大学工学部研究集報，**34** (1986)，135.
- 5) K.Ikeda, I.Komaki and T.Okuhara: Ironmaking Conference Proc., (1992), 593.
- 6) B.C.Young: US DOE Rep., (1992), 396.
- 7) 奥原捷晃，桜井 哲，西 徹，油田耕一，仲摩博至，西原信義，齊藤 力，吉見克英：製鉄研究，**299** (1979)，19.
- 8) 城塚 正，平田 彰，村上昭彦：化学技術者のための移動速度論，オーム社，(1966)，238.
- 9) S.Badzioch, D.R.Gregory and M.A.Field: Fuel, **43** (1964), 267.
- 10) A.A.Agroskin, E.I.Goncharov, L.A.Makeev and V.P.Yakunin: Coke and Chemistry, **5** (1970), 7.
- 11) T.E.Easler, R.C.Bradt and P.L.Walker, Jr.: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), 118.
- 12) Yu.A.Nechaev and N.S.Gryaznov: Koks i Khimiya, (1974), 28.
- 13) Yu.Ya.Filonenko, V.I.Eremov and V.N.Sharipov: Koks i Khimiya, (1975), 16.
- 14) 国立天文台編：理科年表
- 15) 深井 潤：化学工学，**53** (1989)，397.
- 16) 奥原捷晃，山口徳二，下川靖夫，真田 貢：コークスサーキュラー，**25** (1976)，312.
- 17) 鉄鋼便覧第3版，日本鉄鋼協会編，丸善，(1979)，169.
- 18) 奥原捷晃，西 徹，仲摩博至，原口 博：材料とプロセス，**65** (1979)，S584.