コークス生成初期における熱応力の推算[†]

深井 潤・鈴木和哉・松林久雄

三浦隆利・大谷茂盛

東北大学工学部 付属燃焼限界実験施設^{††}

乾留過程において生成したコークス層内に発生する熱応力を推算するために、増分理論を適用した解析方法を提案した。解析には、コークス層の変形および軟化熔融層内に生じる膨張圧の影響が考慮されている。一定の昇温条件下における熱応力の経時変化を推算した結果、乾留初期において引張り応力の極大値が加熱面および再固化面付近で現れることを示し、微小亀裂の発生時期を明らかにした。また、実験により、昇温速度および負荷が塊コークスの寸法に及ぼす影響を検討した結果、それらの増加と共に、生成する塊コークスの寸法が小さくなることがわかった。これは昇温速度および負荷が大きいほど巨視的亀裂の基となる微小亀裂が乾留初期において多く発生し、それらが内部の引張り応力によって拡大するためであることを解析により示した。

緒 言

近年、コークス炉の消費熱量の低減およびコークスの品質向上を目的としてコークス炉炭化室内の熱移動および乾留反応機構が盛んに議論されている。その結果、熱効率の高い乾留方法が提案されているが^{1, 8)}、品質を予測・制御するまでには至っていない。この原因として、製造コークスの品質に影響する炉内ガス流動等の物質移動、石炭の軟化熔融・再固化等の物理的性質の変化、コークス層内の亀裂生長等の現象が十分把握されていないことが挙げられる。その中で、塊コークスの粒度および強度等の品質に直接影響する亀裂の生長機構の解明は特に遅れている¹⁰⁾。

亀裂は、温度の上昇と共にコークス層内に発達する熱応力に依って発生する。機械的な観点から見たコークス層の特徴は、①コークス層の厚みは温度の上昇と共に増加する（相変化を伴う熱応力問題に類似）、②コークス表面が反ること（大変形問題）、③機械的性質に異方性を有すること（非等方性問題）、④高温において弾塑性挙動を示すこと（弾塑性問題）および⑤炉壁が千数百度に熱せられた炭化室内に石炭粒子が挿入されるため、熱衝撃が問題となること（非定常問題）等である。このように、コークス層内熱応力の発生には、材料力学の分野において現在でも研究対象とされている多くの現象が複雑に絡み合っている。しかし、従来の研究では、無限平

板に対して微小変位を仮定して得られる解析解を用いたり^{2, 3, 6, 7, 13)}、梁の理論を応用するに留まり¹⁹⁾、このような複雑な問題を極めて簡単に扱っている。特に、コークス層の反りは上記①項目の現象が関係しているにもかかわらず¹⁶⁾、ほとんどの研究でその現象は考慮されていない。

本研究では、亀裂生長機構を解明するための基礎研究として、コークス層の厚さが時間と共に変化すること（上記第①項）を考慮に入れ、増分理論による解析を行った結果、コークス層内の応力の経時変化と同時に変形挙動（上記第②項）も推定可能となったので、その成果を報告する。さらに、亀裂の発生度に及ぼす昇温速度およびコークスに作用する負荷の影響を、解析・実験の両面から検討を加えた。

1. 解析方法

Fig. 1 に示すような 2 次元円筒座標系に対して、石炭層が下方より加熱されている場合を考える。乾留過程において発生する軟化熔融層内の膨張圧は、コークス層再固化面に均一に加わるとする。また、本研究ではコークス層領域が変化することを解析に組み入れることを目的としているので上記③～⑤の項目は考慮せず、コークス層を等方性弾性体として取扱い、体積力は無視した。増分理論に従えば、Table 1 に示した変位、歪および応力の各微小変化に対する関係式から求められる増分値を時間に対して加算することによって、それらの経時変化が得られる。この場合、時間と共に解析領域が変化するので、各時間における増分値は再固化温度（ θ_{sol} ）以上の

[†] 1986年11月27日受理

^{††} 〒980 仙台市荒巻字青葉

Fig. 1 Model for estimating thermal stress

領域について求める。また、増分理論では、荷重が作用している条件下で、熱応力の経時変化を求めることはできないので、Fig. 2 に示すような方法を用いた。すなわち、非線形熱伝導方程式に基づいて各時間における試料内温度分布を求め、無負荷条件下で各増分値を求める。この手順を繰り返せば、応力の経時変化は Eq. (1) で与えられる。

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\theta-\Delta\theta} + \Delta\sigma_{\theta} \quad (1)$$

以上のようにして得られた任意の時間 t における熱応力に荷重 p による応力増分 (σ_p) を加え、全応力とした。

$$\sigma = \sigma_{\theta} + \sigma_p \quad (2)$$

この場合も、Table 1 に示す応力-歪の関係式中熱歪の項を削除した応力-歪の関係式を用いて、荷重増分形式による計算を行った。以上の計算において、変形に伴う非線形項は考慮されていないので、歪の増分がある程度小さくなるように、時間および負荷の増分を与える必要がある。ここでは、通常の弾性問題で取り扱われている歪が 10^{-3} オーダーであることから、各ステップにおける歪を 2×10^{-3} 以下とするように、時間および負荷の各増分値を与えた。

Table 1 中の各式および時間を以下のパラメータを用いて変数変換した後、有限要素法を用いて数値計算した； $R=r/b$, $Z=z/b$, $\bar{u}=u/b$, $\bar{\sigma}=\sigma/(\lambda+2\mu)$, $\bar{p}=p/(\lambda+2\mu)$, $\tau=\kappa_{sol} t/b^2$ 。

2. 実験方法および結果

2.1 実験方法

コークス層の亀裂発生は、炭種、石炭粒度、含水率、充填密度、昇温条件等の様々な因子に影響される。本実験では、炭種、昇温速度および膨張圧の各因子の影響を明確にすることを目的として、他の因子をできる限り統一するようにした。実験装置の概略図を Fig. 3 に示す。約 350K で 1 時間真空乾燥した後 3.3mm 以下にふるい分けた石炭試料を長さ 200×幅 200×高さ 80mm のステンレ

Table 1 Thermoelastic formulation for incremental theory

i) Strain-displacement relations

$$\Delta \epsilon_{rr} = \partial \Delta u_r / \partial r, \quad \Delta \epsilon_{zz} = \partial \Delta u_z / \partial z, \quad \Delta \epsilon_{\phi\phi} = \Delta u_r / r, \\ \Delta \epsilon_{rz} = (\partial \Delta u_r / \partial z + \partial \Delta u_z / \partial r) / 2$$

ii) Stress-strain relations

$$\Delta \sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left[\Delta \epsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \left\{ e - \frac{1+\nu}{\nu} \int_{\theta}^{\theta+\Delta\theta} \alpha(\theta) d\theta \right\} \delta_{ij} \right] \\ \text{where } e = \Delta \epsilon_{rr} + \Delta \epsilon_{zz} + \Delta \epsilon_{\phi\phi} \\ i, j = r, z \text{ or } \phi$$

Fig. 2 Procedure for estimating thermal stress

ス・スチール製容器内に高さ 25mm となるように充填した。充填密度は 800 kg/m^3 に統一し、コークス炉内における膨張圧を想定して、充填層上部に 2.5kg の多孔質煉瓦 1 枚と 3.3kg のアルミナ煉瓦を 2~6 枚積載した。周囲を断熱材で覆った試料容器を電気炉上に設置し、下方から任意の昇温速度で加熱する。この際、加熱板表面の溝内に設置したクロメル・アルメル熱電対によって加熱面の温度を測定し、その温度が 1170K に到達するまで乾留した後、自然冷却した。次いで、生成したコークスを写真撮影した後、その輪郭を計算機に入力した。なお、解析の際必要となる石炭層上部の温度は、亀裂発生の実験とは別に測定した。Table 2 に本実験で使用した石炭試料の主な分析結果を示す。試料としては、揮発分の異なる石炭を用いた。

2.2 実験結果

実験結果の一例として、Fig. 4 に Collinsville 炭 を 各

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

(a) $B=0.083 \text{ K/s}$

(b) $B=0.183 \text{ K/s}$

Fig. 4 Geometric configuration of lump coke

昇温条件で加熱した場合の塊コークスの生成状況を示す。昇温速度が大きいほど、コークスを分割する亀裂が増している。一方、コークス表面に発生する小さな亀裂に関しては、昇温速度の増加と共に加熱面に発生した亀裂の数および深さは明らかに増加した。一方、固化面側では、昇温速度が小さいほど深い亀裂が観測された。この亀裂は成長段階であり、昇温速度の大きい場合はこれが成長

Table 2 Analysis of coal

	Ultimate analysis [wt%] (d. a. f)				Proximate analysis [wt%] (dry base)		
	C	H	N	S	FC	VM	ash
Peak down	89.9	4.3	1.8	0.7	70.1	20.9	9.0
South bulli	89.2	4.3	1.7	0.4	67.4	21.5	11.1
Collinsville	87.9	5.0	2.0	0.9	63.1	26.6	10.3
Moura	86.4	4.9	1.7	0.5	60.4	32.0	7.6
Daiyon	83.7	4.9	1.9	0.8	51.8	38.7	9.5

Fig. 5 Effect of heating rate on lump coke size

し塊コークスを分割したと考えられる。また、本実験条件の範囲内では、試料上部から加えた負荷が異なっても、コークス面上の亀裂の発生状況に顕著な差は観測されなかった。また、反りに関しては、いずれの条件においても、コークス層は凹型の変形を示し、昇温速度の増加あるいは負荷の減少と共に大きく反る傾向を示した。

亀裂の発生頻度を定量的に評価する方法は、まだ確立されていない。本研究でも、塊コークスの表面積および相当直径等を求めることはできたが、コークス表面および内部にある小さな亀裂に関しては、発生の判断がむずかしく、その数や深さ等を正確に測定することはできなかった。そこで、各塊コークスの加熱面の相当直径の平均 (d_{av}) を亀裂度の目安とし、昇温速度 (B) および負荷 (p) との関係を求めた。それらの結果を Figs. 5 および 6 に示す。昇温速度および負荷が大きいくほど平均相当直径が単調に減少している様子が示されている。一方、揮発分の多い炭種ほど再固化後の収縮量が大きくなるため¹⁸⁾、塊コークスがより多く発生することが予想されたが、実験では炭種による平均相当直径の顕著な差はみられなかった。この原因として、コークスの破壊強度が炭種によって異なることおよび本実験で使用した試料寸法が比較的小さいこと等が考えられ、今後の検討課題である。

Fig. 6 Effect of load on lump coke size

3. 解析結果

本計算では、試料の代表厚さ (a) を 0.025 m, 試料径 (b) を 0.2 m とした。また, $\lambda + 2\mu = 1.06 \times 10^3$ MPa, $\nu = 0.15$ とし, これらの値は温度によらず一定と仮定した。コークスの線収縮係数には Wandless が測定した揮発分 24% の石炭に対する実験結果¹⁸⁾ を用い, その収縮開始温度 (735 K) を再固化温度とした。コークス層内の温度分布は, 実験で得られたコークス層の加熱面および充填層上面の温度を境界条件として z 軸方向の一次元非定常熱伝導方程式を用いて数値計算した。その際必要となる乾留過程における石炭層の有効熱伝導度および熱拡散率には著者らの実験式^{4, 9)} を用いた。本解析では, 実炉内煉瓦壁付近の昇温速度が 5 K/min 以上であることから, 昇温速度 5 および 11 K/min の場合を解析した。

3.1 コークス層形状の経時変化

Fig. 7 に無負荷条件で昇温速度 $B=5$ K/min の場合におけるコークス層の形状および無次元主応力分布の経時変化を示す。各軸上の矢印は無次元寸法を示し, 図中の矢印は無次元応力値を示す。また, 単線は圧縮応力また二重線は引張り応力である。時間が十分経過すれば, 従来の研究¹⁹⁾ および本実験結果で観測されているように, コークス層は凹型に湾曲する (Fig. 7 (b))。しかし, そこに至るまでの過程でコークス層は, 乾留初期において一旦, 凸型に湾曲すること (Fig. 7 (a)) が予測されている。凹型の変形は, 再固化面で新しく生成するコークス層の収縮速度の方が加熱面の収縮速度より相対的に大きいため生じる現象である。しかし, 加熱面温度が再固化直後の収縮係数の極大値を示す温度付近にある場合, 加熱面側の収縮速度の方が再固化面側より大きくなるため, コークス層は凸型に湾曲する。次に, 主応力分布に注目すれば, 応力は時間の経過と共に発達している様子が示

Fig. 7 Change of coke layer geometric configuration and principal stress with time ($B=0.083$ K/s, $\bar{p}=0$)

されている。凹型に湾曲している場合, 中心軸付近では加熱面側が引張りとなり, 再固化面に近づくにつれ圧縮応力が発達している。これは, 上述の理由でコークスが湾曲する際に生じる曲げ応力である。一方, 中心軸から離れるに従って加熱面の曲率は小さくなり, 曲げ応力も減少する。したがって, この領域では, 収縮量の相違のみが作用し加熱面付近が圧縮状態, 内部が引張り状態となっている。

3.2 昇温速度および負荷の影響

Fig. 8 に, 無次元荷重 $\bar{p} = 1.96 \times 10^{-6}$ ($p = 2 \times 10^{-3}$ MPa) 昇温速度 $B=5$ および 11 K/min の場合におけるコークス層内の主応力分布の計算例を示す。Fig. 8 (b) は (a) よりも早期の解析結果であるが, 昇温速度の大きい方が応力の発達が早く, 湾曲の程度も明らかに大きい。これは, 昇温速度の増加と共にコークス層内の温度勾配が大きくなり, 加熱面側と固化面側の収縮量の差が増大するためである。一方, Fig. 7 (b) と Fig. 8 (a) を比較すれば, 負荷によってコークス層が加熱壁へ押し付けられるため, 中心軸加熱面が圧縮, 再固化面が引張りに転じて再固化面で大きな引張り応力を生じる。ここで注目されることは, わずか 10^{-6} オーダーの無次元負荷を作用させることによって, 10^{-3} オーダーの無次元応力の変化が生じることである。これより, わずかな膨張圧の相違によって, 亀裂発生の時期, 場所等が異なってくることが予測される。

Fig. 8 Effect of heating rate and load with principal stress

3.3 主応力の経時変化

上述のように、熱歪が十分発達していないコークス生成初期においては、コークス層に作用する負荷の影響は中心軸上付近に顕著に現れているので、その部分の主応力の経時変化に注目した。Fig. 9 に各昇温速度におけるコークス層中心部の加熱面および再固化面の各無次元主応力の経時変化の計算例を示す。なお、主応力は r - z 面に2つ存在するが、絶対値の大きな方をプロットしてある。いずれの昇温速度においても、加熱面側では引張り→圧縮→引張りに変化し、再固化面側では圧縮から引張りに転じその後減少している。まず、第一の再固化面の圧縮ピークおよび加熱面の引張りピークは、Fig. 7 (a) に示すような凸型のコークス層に圧力が作用することによって加熱面が加熱壁に拘束されている場合に生じる。一方、第二の再固化面の引張りおよび加熱面の圧縮のピークは、Fig. 7 (b) の場合に発生するが、コークス層が厚くなるにつれ、負荷によるコークスの変位が小さくなるため、再固化面の引張り応力は減少し、加熱面は引張りに転じる。

Fig. 9 Variation of principal stress with time

さて、コークスは複合材料および多孔質材料であるため、亀裂の発生機構を説明するためには、上述の応力分布に加え微視的な現象を加味する必要がある。まず、コークスを複合材料として捕えるならばコークスは多くの光学的異方性組織から成り立っており、特に繊維組織および葉状組織内、さらに組織境界面に微小亀裂が生じやすくなる¹²⁾。これは、結晶構造の異方性あるいは組織の収縮量の相違に基づくものであり、本解析結果のようにコークス全体の収縮量から推算した応力とは区別すべきである。次に、コークスを多孔質材料として捕えるならば、気孔は亀裂の進行を止めることもあるが、気孔壁の形状が鋭い場合、その部分に応力が集中し亀裂が発生し進行する。この場合、層内の応力が大きいほど亀裂が生成しやすい。この原動力となるのが、本研究で扱っている熱応力である。一方、本研究のようにコークスを均一物質として取扱う場合、最大主応力説に従えば、発生する最大引張り応力がコークスの破壊強度を越えたときに亀裂が発生する。従来報告されている石炭のヤング率、引張り強度等の機械的な物性値^{6, 11, 14, 15, 17)}は研究者によって相当異なっているが、それらの値を参考にすれば、 $\bar{\sigma}$ が 10^{-3} 程度でコークス層が破壊する可能性がある。したがって、少なくともこのオーダーの応力がコークス層

Fig.10 Variation of principal stress with time

内に発生すれば、亀裂は生長すると考えられる。図より、第一の加熱面側の引張りピーク値は昇温速度の影響をほとんど受けないが、昇温速度が大きいほど第二の再固化面のピーク値は大きい。したがって、まず加熱面付近で発生した亀裂はその後の引張り応力によって成長するが、その際昇温速度の増加と共に引張り応力が大きいため加熱面側に多くの亀裂を含むことが予想される。また、Fig. 8に示したように、昇温速度が大きいほど内部応力が大きいため、表面に生じた亀裂が再固化面に進行しやすくなり、より多くの塊コークスが生成すると考えられる。以上のことは、Fig. 5の実験結果と定性的に一致する。

Fig. 10に昇温速度 $B=5\text{K/min}$ において各無次元負荷を作用させた場合の無次元主応力の経時変化の計算例を示す。この場合も、第一の引張りピークは負荷にほとんど影響されていない。これは、コークス層の厚さが薄いためわずかな負荷によりコークス層が加熱壁に拘束されてしまい、その後変形しないためである。また、荷重の増加と共に曲げ応力が大きくなるため、第二のピークは負荷と共に増加している。以上より、負荷が大きいほどコークス生成初期において亀裂が発生しやすくなり、コークス内部は引張りによって巨視的亀裂に発達する確率が大きくなる。したがって、Fig. 6に示したように負荷

と共に塊コークスの寸法が減少すると考えられる。

結 言

コークス層内の熱応力を推算するために、増分理論を適用した解析方法を新たに提案し、コークス層の反りをも予測することが可能になった。さらに、昇温速度および負荷が大きいほど亀裂が発生しやすくなることを実験によって明らかにし、その原因はそれらの増加に伴ってコークス層内の熱応力が大きくなるためであることを解析により示した。本研究では、コークス生成初期の応力しか扱っていないが、これはこれ以上応力が発達すれば亀裂の進行も考慮しなければならないためである。今後亀裂の進行と共に、緒言で述べた弾塑性挙動、熱衝撃などの現象を考慮し解析することが望まれる。そのためには、従来ほとんど測定されていない高温におけるコークス層の機械的な物性値および性質を明らかにすることが必要である。

Nomenclature

a	= thickness of specimen	[m]
B	= heating rate	[K/s]
b	= radius of specimen	[m]
E	= Young's modulus	[MPa]
d_{av}	= mean diameter of lump coke	[m]
p	= pressure	[MPa]
$\bar{p}$	= non-dimensional pressure ($=p/(\lambda+2\mu)$)	[-]
R	= non-dimensional radius axis ($=r/b$)	[-]
r	= radius axis	[m]
t	= time	[s]
u	= displacement	[m]
$\bar{u}$	= non-dimensional displacement ($=u/b$)	[-]
Z	= non-dimensional center axis ($=z/b$)	[-]
z	= center axis	[m]

α	= contraction coefficient of coke	[1/K]
δ	= Kroneker delta	[-]
ϵ	= strain	[-]
θ	= temperature	[K]
κ	= thermal diffusivity	[m²/s]
λ, μ	= Lamé constant	[MPa]
ν	= Poisson's ratio	[-]
σ	= stress	[MPa]
$\bar{\sigma}$	= non-dimensional stress ($=\sigma/(\lambda+2\mu)$)	[-]
τ	= non-dimensional time ($=\kappa_{sol} t/b^2$)	[-]

<Subscripts>

p = value for pressure increment

sol = value of resolidification
 θ = value for temperature increment

Literature cited

- 1) Beck, K. - G. : *Glückauf*, 117, 568 (1981)
- 2) Bukhareva, O. F., A. M. Zagorets, G. N. Makarov and A. A. Polyakov : *Coke and Chem. (USSR)*, No. 1, 20 (1984)
- 3) Filonenko, Yu. Ya., V. I. Eremov and V. N. Sharipov : *ibid.*, No. 4, 16 (1975)
- 4) Fukai, J., T. Miura and S. Ohtani : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 11, 418 (1985)
- 5) Inoue, K. and H. Tani : *J. Fuel Soc. Japan*, 33, 587 (1954)
- 6) Klose, W. and T. Knothe : *Glückauf - Forschungsh.*, 47, 35 (1986)
- 7) Konyakhin, A. P. : *Coke and Chem. (USSR)*, No. 12, 12 (1983)
- 8) Matsubara, K., O. Tajima, N. Suzuki, Y. Okada, Y. Nakayama and I. Kata : *Tetsu-to-Hagane*, 68, 2148 (1982)
- 9) Miura, T., J. Fukai and S. Ohtani : *ibid.*, 70, 336 (1984)
- 10) Miura, Y. : *J. Fuel Soc. Japan*, 63, 882 (1984)
- 11) Miyakawa, T. and I. Fujishima : *ibid.*, 54, 983 (1975)
- 12) Mochida, I., K. Maeda, Y. Korai and K. Takeshita : *ibid.*, 61, 986 (1982)
- 13) Nechaev, Yu. A., N. S. Gryaznov, G. I. Necheava, P. Ya. Nefedov and P. I. Shashmurine : *Coke and Chem.*, No. 8, 16 (1976)
- 14) Patrick, J. W. and A. E. Stacey : *Fuel*, 54, 256 (1975)
- 15) Shiraishi, M., J. Kumai, H. Kimura and Y. Yoshida : *J. Fuel Soc. Japan*, 47, 483 (1968)
- 16) Soule, J. L. : *Bull. Soc. Franc. Mecan.*, 32, 3 (1955)
- 17) Sugimoto, H. and T. Miyakawa : *Coke Circular*, 29, 159 (1980)
- 18) Wandless, A. M. : *J. Inst. Fuel*, 44, 531 (1971)
- 19) Yamaguchi, K., K. Maruyama, N. Horie and H. Kimura : *Coke Circular*, 32, 270 (1983)

Estimation of Thermal Stress at an Early Step of Coking Process

Jun Fukai, Kazuya Suzuki, Hisao Matsubayashi, Takatoshi Miura
and Shigemori Ohtani

Res. Inst. of Comb. Eng. for Effective Use of Energy, Tohoku Univ., Sendai 980

Key Words : Thermal Stress, Carbonization, Coal, Fissure, Finite Element Method

A new method, based on the incremental theory, is proposed to predict thermal stress in the coke layer during carbonization. In this method, the deformation of the coke layer and the effect of the pressure caused in the plastic layer are considered. As a result of estimations of thermal stress variations with time at a constant heating rate, the tensile stress has a maximum value at each of the heated surfaces and the resolidification surface at the early step of carbonization, clarifying the time when microfissures are formed. The effects of heating rate and load on lump coke size are measured and it is found that the lump coke size decreases with increases of the heating rate and the load. The cause is clarified analytically that microfissures are produced easily with increases of heating rate and load and that they grow into macrofissures due to the tensile stress within the coke layer.