

# 反応を伴う異相系複合材料の強度評価と推算法

研究代表者 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 三浦隆利

共同研究者 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 准教授 青木秀之

共同研究者 高知工科大学工学部知能機械システム工学科 准教授 両角仁夫

## 1. 緒言

鉄鋼業は日本の消費電力の約1割を占める産業であり、その低コスト・高効率化はCO<sub>2</sub>排出削減、多大な経常利益による日本産業の活性化などにつながり、非常に大きな効果をもたらす。鉄鋼業において最もエネルギーを消費する工程として高炉操業が挙げられるが、その効率を左右するのは高炉内の通気性を保つコークスの強度である。したがって、高強度なコークスの生産は鉄鋼業の生産性の向上につながる。しかしながら、コークスは気孔率が約50 %である多孔質脆性材料であり、かつコークス生成機構が非常に複雑な化学反応を伴うため、理論的な強度因子の解明は難しいとされてきた。

高炉内では各種反応によってコークスの強度は低下する。例えば、CO<sub>2</sub>によるガス化反応、熔融FeOとの接触還元および熔融メタルとの接触浸炭によるものが主なコークス強度の低下を引き起こす要因として挙げられる。その中でもCO<sub>2</sub>によるガス化反応はレースウェイ内において粉発生を引き起こし、発生粉が炉芯中間部まで移動・蓄積してしまうため、炉下部の通気性を著しく低下させ [1]、安定操業および高効率操業の妨げとして大きな問題となっている。CO<sub>2</sub>反応によるコークスの強度低下を検討した例としては、CO<sub>2</sub>反応後にドラム試験を行い、強度評価した研究 [2-5]や引張試験により評価した研究 [6]が行われているが、コークスマクロ組織、反応性および強度の関係は明確にされてはいない。

そこで、本研究では均質化法を用いた理論的な材料力学的評価と化学反応シミュレーションを融合させた新たなマルチスケールシミュレーターを開発し、コークスのミクロ的な気孔構造を考慮し、ガス化反応を伴う高炉内でのコークスの強度低下を再現することを試みた。

## 2. 数値解析方法

### 2.1 支配方程式

本研究では、コークスガス化反応であるC-CO<sub>2</sub>反応を解析するため、コークス粒子内へのCO<sub>2</sub>の拡散現象を解析する。CO<sub>2</sub>濃度分布に応じて反応が生じることによりコークス基質の重量が減少するとし、反応後のコークスに対して計算上の仮想的な材料試験を行うことにより、反応の進行による強度低下現象を把握することを試みている。それぞれの解析には、均質化法から導出された支配方程式を有限要素法により離散化を行い、濃度場および応力場を数値解析により算出し、コークスのミクロ的な気孔構造がガス化反応を伴う高炉内でのコークスの強度低下に対して与える影響について検討する。均質化法を適用した弾性問題の支配方程式および拡散方程式の導出は、寺田ら [7]の方法に準じている。

### 2.2 化学反応

#### 2.2.1 コークス塊内の拡散問題および反応の取り扱い

2成分系の気相拡散係数  $D_{12}$  [m<sup>2</sup>/s]は、以下の Chapman-Enskog の式で算出することができる。

$$D_{12} = 0.1883 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_{r,1}} + \frac{1}{M_{r,2}} \right)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (1)$$

ここで、 $T$ はガス温度 [K],  $M_{r,i}$ はガス種 $i$ の分子量 [kg/kmol],  $P$ はガスの圧力 [kPa],  $\sigma_{12}$ は衝突する分子の特性直径 [ $10^{-10}$ m],  $\Omega_D$ はLennard-Jones12-6ポテンシャルによる衝突積分 [-]を表す. 詳細なCO<sub>2</sub>およびCOのパラメータは, 文献 [8]を参考にし, CO<sub>2</sub>およびCOの混合ガスの分子拡散係数を式(1)から算出する.

コークス基質内細孔の有効拡散係数は以下の分子拡散係数とKnudsen拡散係数の両方を考慮することが可能なSingle pore diffusion model を用いて算出する.

$$D_{\text{eff}} = \frac{\eta}{\tau} \left( \frac{1}{\frac{1}{D_{\text{CO}_2, \text{CO}}} + \frac{1}{D_{\text{Kn}}}} \right) \quad (2)$$

ここで、 $\eta$ は気孔率 [-],  $\tau$ は細孔の屈曲度 [-],  $D_{\text{eff}}$ は有効拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $D_{\text{Kn}}$ はKnudsen拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]を表す.  $\tau$ で表される屈曲度は気孔率 $\eta$ に依存して変化することが知られている. つまり, 反応が進行し気孔率が大きくなるにつれて細孔は直線に近づく. 気孔率依存した屈曲度の決定方法には議論の余地があるが, 今回はRosner and Tandon [9]が提案した屈曲度を用いた.

$$\tau = \eta^{-0.416} \quad (3)$$

また, Knudsen拡散係数は温度および細孔径に依存し, 次式で算出可能である.

$$D_{\text{Kn}} = 3.067 r_e \sqrt{\frac{T_g}{M_{r,i}}} \quad (4)$$

ここで、 $r_e$ は細孔径 [m] を表す. 本研究では, バルクからコークス塊への拡散はコークス基質に存在する気孔で生じるものとする. 細孔径 $r_e$ は, コークス基質の表面積および気孔体積を用いて次式から算出する.

$$r_e = 2 \frac{V}{S} \quad (5)$$

ここで、 $S$ はコークス基質内の細孔表面積 [ $\text{m}^2$ ],  $V$ は気孔体積 [ $\text{m}^3$ ]である. コークス基質内の反応後の細孔表面積は, 初期細孔表面積, 気孔率および反応率からRandom pore model [10]を用いて算出する.

$$S = S_0(1-X) \sqrt{1 - \frac{4\pi L_0(1-\eta_0)}{S_0^2} \ln(1-X)} \quad (6)$$

ここで、 $S$ は反応率 $X$ の時の細孔表面積 [ $\text{m}^2$ ],  $S_0$ は初期の表面積 [ $\text{m}^2$ ],  $\eta_0$ は初期気孔率 [-]を表す。また、 $L_0$ は細孔長 [ $\text{m}$ ] を表すパラメータであり、次式で与えられる。

$$L_0 = \frac{\psi S_0^2}{4\pi(1-\eta_0)} \quad (7)$$

ここで、 $\psi$ は細孔構造を表すパラメータ [-] であり、次式で与えられる。

$$\psi = -\frac{1}{\ln(1-\eta_0)} \quad (8)$$

### 2.2.2 コークス基質における反応の取り扱い

C-CO<sub>2</sub>ガス化反応の反応速度は、宮坂ら [11]の反応速度式を用いた。

$$R = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 p_{\text{CO}_2} + k_3 p_{\text{CO}}} \quad (9)$$

$$k_1 = \exp\left(27.201 - \frac{35900}{T}\right) \quad (10)$$

$$k_2 = \exp\left(14.240 - \frac{18350}{T}\right) \quad (11)$$

$$k_3 = 10.3 \quad (12)$$

$k_1$ ,  $k_2$ および $k_3$ は反応速度定数 [ $1/\text{atm}$ ],  $p_{\text{CO}}$ および $p_{\text{CO}_2}$  はCOおよびCO<sub>2</sub>のガス分圧 [ $\text{atm}$ ],  $T$ は温度 [ $\text{K}$ ],  $R$ はコークス基質の重量減少速度 [ $\text{wt\%/hr}$ ]である。気相はCO<sub>2</sub>およびCOのみから構成されると仮定し、拡散方程式から算出されたCO<sub>2</sub>分率から $p_{\text{CO}_2}$ および $p_{\text{CO}}$ を算出し、式(9)よりコークス基質の重量減少を算出する。

コークス基質の弾性係数は気孔率によって決定されるとし、円形状の気孔がコークス基質内に等間隔に存在する場合の気孔率と弾性係数の関係を均質化法により算出し、最小二乗法により気孔率と弾性係数 $E$  [ $\text{GPa}$ ]の関係を以下の式で整理した。

$$E = a \exp(b\eta^2 + c\eta + d) \quad (13)$$

ここで、 $a$ ,  $b$ ,  $c$  および $d$  は定数で $a = 30.6648$ ,  $b = -2.55261$ ,  $c = 0.851856$  および $d = 2.1319$  の値であり、 $\eta$ は気孔率 [-] である。上式を用いて反応後のコークス基質の弾性係数を算出する。ただし、コークス基質の気孔率が80 %以上の場合は、コークス基質内の連結性がないと見なし、初期のコークス基質の一万分の一の弾性係数を与え、気相領域とする。

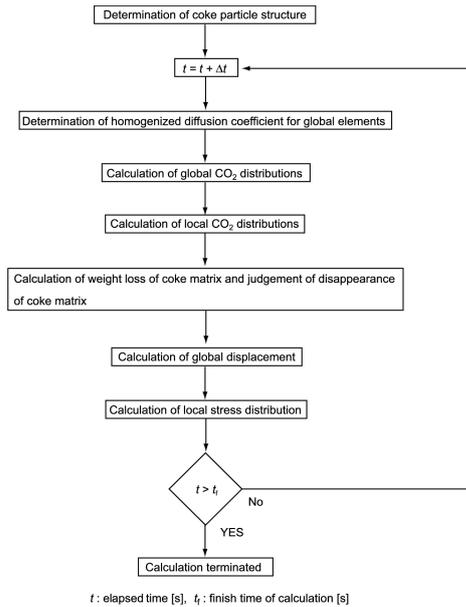


Fig. 1 Flowchart of simulation

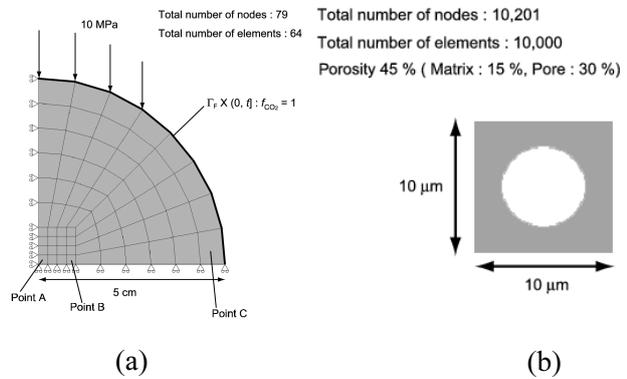


Fig. 2 (a) A Schematic diagram of boundary conditions for global analysis (b) Coke microstructures for local analysis

## 2.3 計算方法

### 2.3.1 計算の流れ

Fig. 1に計算の流れを示したフローチャートを示す. コークス基質内の気孔形状を定め, コークスミクロ構造を決定する. コークス基質は定めたマイクロ構造が繰り返された構造として仮定し, 計算を開始する.

まず, CO<sub>2</sub>濃度分布を算出するにあたって, 均質化拡散係数を算出する. 次に算出した均質化拡散係数を用いてマクロスケールの支配方程式を解き, マクロスケールにおけるCO<sub>2</sub>濃度分布を算出する. 算出したマクロスケールのCO<sub>2</sub>濃度分布を用いてミクロスケールのCO<sub>2</sub>濃度分布を算出する. 算出したミクロスケールのCO<sub>2</sub>濃度分布に基づき, C-CO<sub>2</sub>反応(C + CO<sub>2</sub> → 2CO)によるコークス基質の重量減少を算出する. 反応によるコークス基質の重量減少に基づいて気孔率を算出し, 気孔率が80 %を越える場合はコークス基質を消失させ, 気相領域とする.

コークス基質の重量減少を算出後は, 設定した境界条件下で均質化法を適用した弾性問題の解析を行う. まず, 特性変位および均質化弾性係数を算出した後, マクロスケールの弾性問題の解析を行う. 算出したマクロスケールの変位場を用いて, ミクロスケールの変位を算出し, ミクロスケールの応力場を算出する.

拡散方程式において時間微分項に関してはクランク・ニコルソン法により離散化を行った. 解析では, 時間増分および終了時間をあらかじめ定めて, 終了時間に達するまで計算を行う.

### 2.3.2 問題設定および解析条件

マクロ領域におけるCO<sub>2</sub>の拡散方程式および弾性問題に対する問題設定について述べる. Fig. 2 (a)にマクロ解析の境界条件に関する概略図を示す. マクロ解析では, 直径10 cmのコークス粒子を考え, その四分の一領域を解析対象とする. コークス粒子が酸化剤であるCO<sub>2</sub>中にある状態を想定し, コークス粒子表面のCO<sub>2</sub>分率をディリクレ条件として与え, マクロ領域のCO<sub>2</sub>濃度場を算出する. ただし, コークス粒子温度はガス温度と等しく, 温度分布は均一であると仮定している. さらに, 10 MPaの荷重を想定した圧

縮試験の境界条件を与えて、弾性問題を解くことにより反応によるコークスの剛性の低下を逐次把握している。ただし、設定した弾性問題の解析結果は、反応によるコークスの剛性の低下を逐次把握することを目的とした仮想的なものであるため、算出された変位は解析条件に影響を及ぼさない。マイクロ解析において、図中の要素中心であるPoint A - Cを解析結果の参照点とする。

次に今回、解析対象としたコークスのマイクロ構造について述べる。Fig. 2 (b)に解析対象としたコークスマイクロ構造の概略を示す。コークスマイクロ構造は $100 \text{ mm}^2$ の大きさで単一の気孔を中心に持ったものであり、マクロ領域内に繰り返し配置されるとしている。マイクロ構造内の気孔率は45 %とし、そのうち30 %が気孔だけの領域、残り15 %はコークス基質内に均一に存在するとしている。

### 3. 結果と考察

Fig. 3にコークス粒子における $\text{CO}_2$ 濃度場の経時変化を示す。解析結果よりおよそ25 s程度の経過時間でコークス粒子中の $\text{CO}_2$ 分率が一定となった。Fig. 4に1753 Kのコークス粒子温度を想定した参照点における経過時間と反応率、気孔率および均質化拡散係数の関係を示す。経過時間と反応率、気孔率および均質化拡散係数の関係を見ると、時間経過と共にコークス粒子が反応することにより反応率、気孔率が上昇し、均質化拡散係数が増加する傾向を示している。経過時間の初期には、参照点によって $\text{CO}_2$ 濃度分布が生じているので、反応率、気孔率および均質化拡散係数の挙動が異なる。しかしながら、本解析では、およそ25 s程度でコークス粒子全体に $\text{CO}_2$ が拡散し分率が均一となるため、その後の経過時間に対する反応率、気孔率および均質化拡散係数の挙動が参照点に依らずほとんど一致する。これは本解析条件が化学反応律速となっていることを示している。Fig. 5に1753K のコークス粒子温度を想定した参照点における経過時間と最大ミーゼス応力、平均ミーゼス応力および均質化弾性係数の関係について示す。時間の経過に伴い、最大応力、平均応力および均質化弾性係数は減少する。これは反応に伴いコークス基質が消失するため、剛性が低下し、たわみやすくなるためである。したがって、同一の試験体が反応によって強度が低下する場合、基質の応力低下は強度低下と見なすことができ、均質化弾性係数と同様に強度低下の指標として判断することができる。経過時間に伴う応力の低下は、緩やかであり、本解析のような化学反応律速の場合であると、反応によって大きく応力分布は変化しないことが示されている。つまり、化学反応律速条件となるようなコークスガス化反応を想定した場合、コークス基質において反応速度がほぼ同一であるならば、ミクロ的な構造が異なるコークス間での反応後の強度の序列は反応前のコークス強度とほぼ同じ序列であると考えられる。

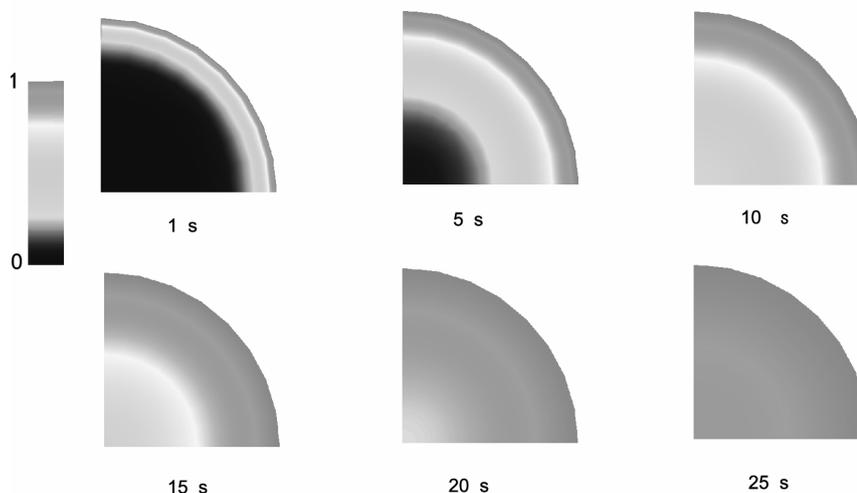


Fig. 3 Distributions of  $\text{CO}_2$  mass fraction in global analytical domain

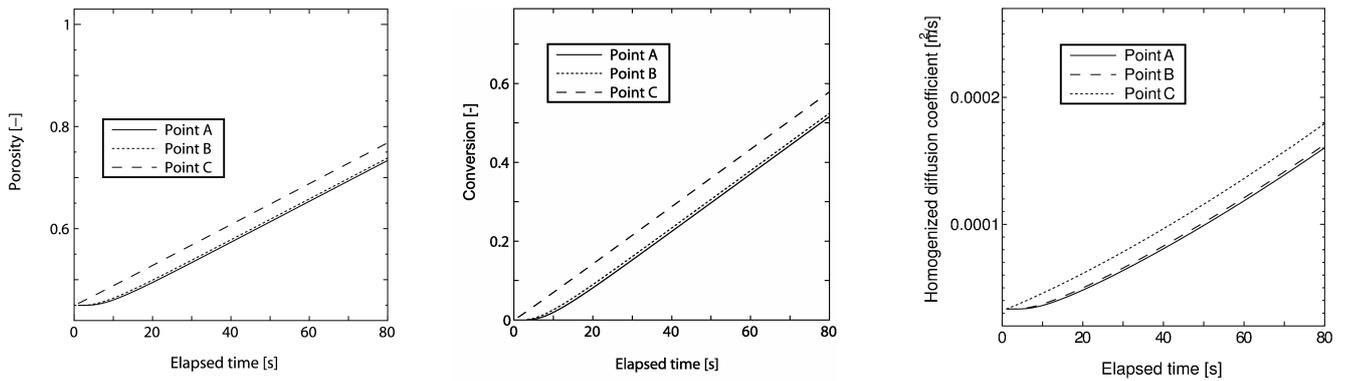


Fig. 4 Histories of conversion, porosity and homogenized diffusion coefficient modulus in unit cells of reference points

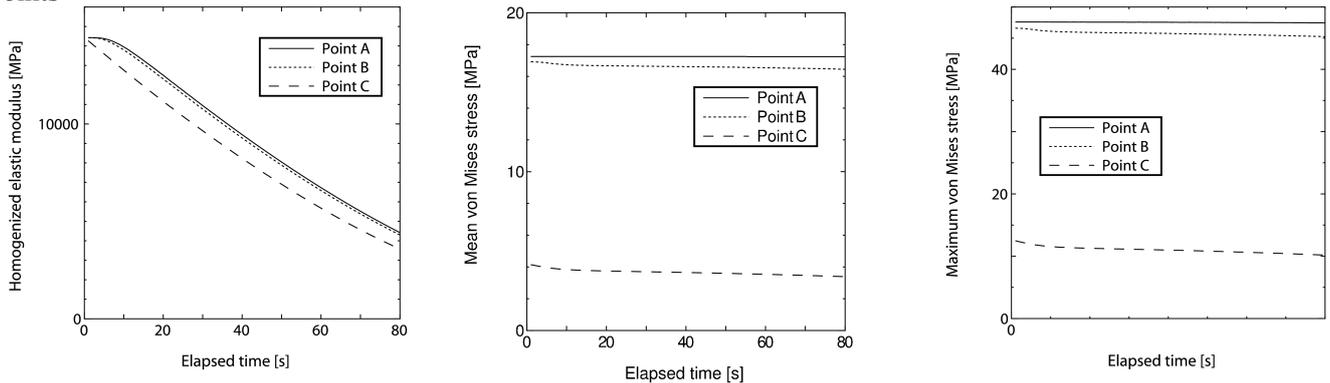


Fig. 5 Histories of maximum von Mises stress, mean stress and homogenized elastic modulus in unit cells of reference points

#### 4. 結言

本研究では均質化法を用いた理論的な材料力学的評価と化学反応シミュレーションを融合させた新たなマルチスケールシミュレーターを開発し、コークスのミクロ的な気孔構造を考慮し、ガス化反応を伴う高炉内でのコークスの強度低下を再現することを試みた。

1753K のコークス粒子温度を想定した参照点における経過時間とミクロ領域の反応率、気孔率および均質化拡散係数は増加する傾向が示し、最大ミーゼス応力、平均ミーゼス応力および均質化弾性係は減少する傾向を示した。また、化学反応律速条件となるようなコークスガス化反応を想定した場合、反応速度がほぼ同一であるならば、ミクロ的な構造が異なるコークス間での反応後の強度の序列は反応前のコークス強度とほぼ同じ序列であることが示唆された。

以上の傾向は、反応によるコークスの強度低下に起因したものであり、コークスのミクロ構造を考慮したマルチスケールな現象を再現できたと考えられる。今後は、様々な条件下で本シミュレーターを活用することが期待される。

#### 参考文献

- [1] 山口一良, 鶴野建夫 : 高炉レースウェイ内におけるコークス劣化機構および劣化しにくい性状, 鉄と鋼, Vol. 85, No. 8, pp. 578–584, 1999.
- [2] 西徹, 原口博, 西本慶二 : 高炉用コークスのCO<sub>2</sub> 反応後強度試験法, 燃料協会誌, Vol. 61, No. 668, pp. 1066–1073, 1982.
- [3] 西徹, 原口博, 美浦義明 : 塊コークスのCO<sub>2</sub> 反応による品質劣化, 鉄と鋼, Vol. 70, No. 1, pp. 43–50, 1984.
- [4] 西徹, 原口博, 奥原捷晃 : 高温でのCO<sub>2</sub> との反応によるコークス強度劣化, 鉄と鋼, Vol. 73, No.

- 15, pp. 1869–1876, 1987.
- [5] 西徹, 原口博, 奥原捷晃 : CO<sub>2</sub> との反応によるコークス強度低下の予測, 鉄と鋼, Vol. 76, No. 5, pp. 675–682, 1990.
- [6] 山本哲也, 花岡浩二, 坂本誠二, 下山泉, 井川勝利, 武田幹治 : コークスの表面破壊強度およびCO<sub>2</sub> 反応前後での引張強度に及ぼす気孔構造の影響, 鉄と鋼, Vol. 92, No. 3, pp. 206–212, 2006.
- [7] 寺田賢二郎, 菊地昇 : 計算力学レクチャーシリーズ① 均質化法入門, 丸善, 2003.
- [8] 化学工学会(編): 化学工学便覧, 丸善, 第6 版, 1999.
- [9] D. E. Rosener and P. Tandon : Prediction and correlation of accessible area of large multiparticle aggregates, *AIChE J*, Vol. 40, pp. 1167–1182, 1994.