論文

© 1983 ISIJ

乾留過程における石炭層の有効熱拡散率の測定

三浦 隆利*・杉山 和央*²・深井 潤*²高島 武雄*³・飯田 嘉宏*⁴・大谷 茂盛*

Measurement of Effective Thermal Diffusivity of Packed Coals during Carbonization

Takatoshi MIURA, Kazuhiro SUGIYAMA, Jun FUKAI,

Takeo TAKASHIMA, Yoshihiro IDA, and Shigemori OHTANI

Synopsis :

A conventional constant heating rate method (I) is applied and continuous heating method (II) is presented to the measurement of the effective thermal diffusivity of packed coals during carbonization.

The method (II) uses nonlinear maximum likelihood estimation from the measured temperatures and permits the measurement of the thermal diffusivity under an arbitrary heating and initial conditions. Measurement error on temperature dependence of the thermal diffusivity of coals is estimated under 5% and the end effect of measuring cylindrical vessel is negligible with a ratio of the cylinder length to diameter of above 5. Measurements are made for five kinds of coals under the following experimental conditions: temperature range of 300~1100K and heating rate of 0.017~0.083K/s. The effective thermal diffusivities of the each coal versus temperature for cases (I) and (II) show a similar tendency without distinction of caking coal and non-caking one: the values are almost constant until 820K and then increase rapidly. The rising of the effective thermal diffusivity shifts from low to high temperature as the fixed carbon content increases.

1. 緒 言

近年、多量の熱を使用する大型コークス炉において資源の有効利用および省エネルギーという観点から合理的な設計および運転を行う必要性が生じてきた。しかしながら、石炭のコークス化過程においては、吸・発熱、軟化熔融ならびに熱分解などが生じて、その伝熱過程は極めて複雑であり、粉炭層の有効熱伝導度、有効熱拡散率、比熱および吸発熱量などの熱物性値の精度ある測定と信頼性のあるデータに乏しいのが現状である。

従来の石炭の熱拡散率を測定した研究を挙げると、例えば平板状試料の両側を加熱しながら測定したBADZIOCHらの研究²⁾、熱量計を用いて発熱・吸熱を考慮したAGROSKINらの研究¹⁾そしてレーザフラッシュ法を用いた山口らの研究¹¹⁾などがある。これらの研究によつて熱拡散率のある程度の傾向は把握できるようになった。しかしながら、石炭の熱拡散率の測定として要求される次の事項を考慮すると、未だ測定法として確立されたとは

言い難いのが現状である；(1)乾留過程における各石炭の熱拡散率の相違およびそれに影響を与える諸因子の定量的関係を見出すには、多くのデータの集積が必要であるため、迅速かつ簡便な方法であること、(2)石炭の熱物性値は温度依存性に加え、その経時変化をも考慮する必要があるため、熱物性値の時間的变化を追従できる方法であること⁹⁾、(3)粘結炭に対しては、軟化・膨張・再固化という激しい物理的状态変化、タール分や還元性ガスの発生を伴う熱分解による化学的变化そして熱的变化にも耐え得るような測定法であること。

以上の(1)~(3)の条件を満足させ、しかも再現性良く測定できる方法であれば、実用的に有利であると考えられる。その方法として著者らは、円柱状試料側面を任意の昇温速度で連続加熱しながら試料内温度分布を測定することにより熱拡散率を推定する方法を開発した。吸・発熱現象を呈する物質を一定の昇温速度で加熱することが困難であるという予備実験により、本連続加熱法では、任意の初期および任意の加熱境界条件から熱伝導

昭和 57 年 4 月 19 日受付 (Received Apr. 19, 1982)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

*² 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

*³ 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

*⁴ 横浜国立大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

方程式を解析的に解き、実験値との残差の自乗和を最小にする熱拡散率を求めるという原理である。このため数値計算を用いる岡田らの方法¹⁰⁾と比べて簡易であり、市販のパーソナルコンピュータにより熱拡散率の推算が可能であり。しかも上記の(1)および(2)項を満足している。また非常に簡便な方法として広く用いられている定速昇温法³⁾⁵⁾⁷⁾に比べ挿入する熱電対の本数が多く、ある程度反応を追従し得るなどの特徴を有する。

本研究においては定速昇温法 (Case I とする) と連続加熱法 (Case II とする) とにより石炭の有効熱拡散率の測定を試みた。またその際の測定誤差に与える熱物性値の温度依存性の影響および試料寸法比 (円柱長さ/円柱直径) の影響をも検討した。

2. 測定原理

2.1 Case I 一定速昇温法—

定速昇温法の数学的解析は、CARSLAW⁴⁾によつて記述されているのでここでは簡単にふれる。Fig. 1 に示すような無限円柱の場合、一次元熱伝導基礎方程式は次式で表される。

$$\partial\theta/\partial t = \kappa(\partial^2\theta/\partial r^2 + (1/r)\partial\theta/\partial r) \quad (1)$$

$$\text{初期条件 } t=0: \theta=0 (f_0(r)=0) \quad (2)$$

$$\text{境界条件 } r=0: \partial\theta/\partial r=0 \quad (3)$$

$$r=b: \theta=Bt (\phi(t)=Bt) \quad (4)$$

以上の条件より解を求めると次式のようになる。

$$\theta(r) = B \left(t - \frac{b^2 - r^2}{4\kappa} \right) + \frac{2B}{b\kappa} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\kappa\beta_n^2 t}$$

Fig. 1. Principle of measuring method.

$$\times \frac{J_0(r\beta_n)}{\beta_n^3 J_1(b\beta_n)} \quad (5)$$

ここで β_n は、 $J_0(b\beta_n)=0$ の正根である。

$t > 0$ で円柱中心と表面 b の各位置間の温度差 $\Delta\theta$ は

$$\Delta\theta = \frac{Bb^2}{4\kappa} - \frac{2B}{b\kappa} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\kappa\beta_n^2 t} \frac{1}{\beta_n^3 J_1(b\beta_n)} \quad (6)$$

となる。式(6)の第二項は過渡状態から定速昇温状態を保つと急速に零に近づき、準定常状態に至る。よつてこの状態では、第一項のみで近似でき、式(6)を変形すると熱拡散率 κ は次式で与えられる。

$$\kappa = Bb^2/4\Delta\theta \quad (7)$$

2.2 Case II 連続昇温法—

Fig. 1 に示すように、円筒試料表面の温度を時間の関数 $\phi(t)$ とし、試料内の初期温度分布を距離の関数 $f_0(r)$ とする測定系を考え、測定時間間隔 Δt 内で熱物性値一定とすると次式が成立する。 $f_0(r)$ は r の多項式で示される。

$$\partial\theta/\partial t = \kappa(\partial^2\theta/\partial r^2 + (1/r)\partial\theta/\partial r) \quad (8)$$

$$\text{初期条件 } t=0: \theta=f_0(r) \quad (9)$$

$$\text{境界条件 } r=0: \partial\theta/\partial r=0 \quad (10)$$

$$r=b: \theta=\phi(t) \quad (11)$$

この厳密解は次式で表される。

$$\begin{aligned} \theta = & \frac{2}{b^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\kappa\beta_n^2 t} \frac{J_0(r\beta_n)}{J_1^2(b\beta_n)} \\ & \int_0^b \lambda f_0(\lambda) J_0(\lambda\beta_n) d\lambda \\ & + \frac{2\kappa}{b} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\kappa\beta_n^2 t} \frac{\beta_n J_0(r\beta_n)}{J_1(b\beta_n)} \\ & \int_0^t e^{\kappa\beta_n^2 \lambda} \phi(\lambda) d\lambda \quad (12) \end{aligned}$$

(12) 式から解を求めることは、(12) 式中の右辺第二項 (θ' とする) の収束性が悪いので、ラプラス変換することによつて解いた。さらに試料表面における $\phi(t)$ は3次のスプライン関数 ($\phi(t)=C_1t^3+C_2t^2+C_3t+C_4$) によつて近似した。その結果、 θ' は次式のように示される。

$$\begin{aligned} \theta' = & C_4 + C_3 \left(t + \frac{r^2 - b^2}{4\kappa} \right) + C_2 \left\{ \frac{2(r^4 - 4r^2b^2 + 3b^4)}{64\kappa^2} \right. \\ & + \frac{2(r^2 - b^2)}{4\kappa} t + t^2 \Big\} + C_1 \left\{ \frac{6(r^6 - 9r^4b^2 + 27r^2b^4 - 19b^6)}{2304\kappa^3} \right. \\ & + \frac{6(r^4 - 4r^2b^2 + 3b^4)}{64\kappa^2} t + \frac{2(r^2 - b^2)}{4\kappa} t^2 + t^3 \Big\} \\ & + \frac{2}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r\beta_n)}{\beta_n J_1(b\beta_n)} e^{-\kappa\beta_n^2 t} \end{aligned}$$

$$\left(-C_4 + \frac{C_3}{\kappa \beta_n^2} - \frac{2C_2}{\kappa^2 \beta_n^4} + \frac{6C_1}{\kappa^3 \beta_n^6}\right) \dots\dots\dots (13)$$

従つて上式より Δt 時間後の温度分布 $\theta_{\text{cal}}(r_i, \kappa)$ を求め、円柱内の各点の実測値 $\theta_{\text{obs}}(r_i)$ との差の自乗和

$$\sum_{i=1}^n \{\theta_{\text{obs}}(r_i) - \theta_{\text{cal}}(r_i, \kappa)\}^2 \dots\dots\dots (14)$$

が最小になるように κ の値を決定し、それを有効熱拡散率 κ_{eff} とした。この方法は、円筒表面の温度が定速で昇温し切れない場合に有用な方法であると考えられる。

3. 測定誤差

3.1 定速昇温法 (Case I) における非定常項の収束性

(6)式の右辺第二項を非定常項と考え、これによる誤差 ε を(6)式の準定常項である第一項と第二項の比として次のように定義する。

$$\varepsilon \equiv \frac{8}{b^3} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\kappa \beta_n^2 t} \frac{1}{\beta_n^3 J_1(b \beta_n)} \dots\dots\dots (15)$$

誤差 ε をフーリエ数 F_0 に対して計算した結果を Fig. 2 に示す。これによると $\varepsilon < 0.02$ を許容すれば $F_0 (\equiv \kappa t / b^2) \geq 0.7$ となり、測定上で準定常状態にみなして良いことがわかる。フーリエ数の定義から理解されるように、一定の大きさの熱拡散率をもつ試料に対して準定常状態に至る時間を小さくするためには、試料の半径を小さくすることが非常に有効であることがわかる。

ただし、本実験のように粉炭層を測定する場合は、試料粒子の大きさに対して相対的に 10 倍程度の測定空間が必要であることや測温用熱電対の設定精度を確保するために、むやみに小さくすることはできず、限界があることは言うまでもない。本実験では、半径 11.6 mm の円筒容器を用いたが、測定された熱拡散率としては、最低値に近い $0.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いて、測定開始から準定常とみなせるまでの時間を求めると約 17 min かかる。たとえば、0.05 K/s の昇温速度の場合は、室温から実

Fig. 2. Error owed to unsteady term versus F_0 number.

験開始して約 350 K 程で準定常状態になる。

3.2 熱物性値の温度依存性に伴う誤差

試料の熱物性値が温度により変化し、次式のように表されるとする。

$$\begin{aligned} \lambda(\theta) &= \lambda_0 \exp[\alpha(\theta - \theta_0)/\theta_0], \\ C_p \rho(\theta) &= (C_p \rho)_0 \exp[\beta(\theta - \theta_0)/\theta_0] \\ \kappa(\theta) &= \kappa_0 \exp[(\alpha - \beta)(\theta - \theta_0)/\theta_0] \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

熱物性値が測定時間中一定と仮定した本測定原理を試料の熱拡散率の測定にあてた場合、いかなる誤差を生じるか検討した。Case II を例にとり測定系を簡略化した。すなわち、Fig. 1 中の $f_0(r)$ を距離の 2 次関数とし、 $\phi(t)$ を時間に比例するとすれば、熱伝導方程式は次式のように示される。

$$C_p \rho(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(\theta) r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (17)$$

$$t=0: \theta = \theta_0 - B(b^2 - r^2)/4\kappa \dots\dots\dots (18)$$

$$r=0: \partial \theta / \partial r = 0 \dots\dots\dots (19)$$

$$r=b: \theta = Bt + \theta_0 \dots\dots\dots (20)$$

以上の式をキルヒホッフ変換し、克蘭ク・ニコルソン法により差分近似し温度分布を算出した。この数値計算より求まる温度を θ_{obs} とし、本測定原理に基づいて熱拡散率 κ_{obs} を求めた。一方、真の熱拡散率 $\bar{\kappa}$ は、(16)式中の $\kappa(\theta)$ を用いれば、次式より求まる。

$$\bar{\kappa} = (1/\Delta t) \int_0^{\Delta t} (2/b^2) \int_0^b \kappa(\theta) r dr dt \dots\dots\dots (21)$$

従つて、測定誤差 ε は次式より算出される。

$$\varepsilon = (\kappa_{\text{obs}} - \bar{\kappa}) / \bar{\kappa} \dots\dots\dots (22)$$

Fig. 3. Effect of α and β on measurement of thermal diffusivity.

Fig. 4. Boundary conditions for finite cylinder.

その結果を Fig. 3 に示した。横軸の $(\alpha - \beta)$ は(16)式中の熱拡散率の温度係数である。斜線部は本測定結果の熱伝導度の温度係数 α および熱拡散率の温度係数 $(\alpha - \beta)$ の範囲を示している。図示のごとく本測定法を適用した場合、高温において熱拡散率が急上昇しても (Fig. 12 中急勾配を示す熱拡散率の温度係数 $\alpha - \beta$ の値は 8 程度)、約 5% 以下であり、本測定法が乾留過程の原料炭の有効熱拡散率の測定にほぼ適用し得ると思われる。Case I を適用した場合は(7)式のように簡略化して熱拡散率を求めたため、誤差は約 9% 以下の値が求められる。

3.3 端面から熱放散がある場合の円柱寸法比の影響

Fig. 4 に示すように円筒試料表面を一定昇温させるか、あるいは一定熱流束を加え、円筒両端面から熱放散がある場合を想定すると次式が成立する。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) \dots (23)$$

$$t=0: \theta = \theta_0 \dots (24)$$

$$r=0: \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \dots (25)$$

$$r=b: \theta = \theta_0 + Bt \text{ あるいは } -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial r} = q \dots (26)$$

$$z=0: \lambda \frac{\partial \theta}{\partial z} = h_1 (\theta - \theta_\infty) \dots (27)$$

$$z=l: -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial z} = h_2 (\theta - \theta_\infty) \dots (28)$$

以上の式を熱物性値一定として ADI 法を用いて差分近似し、数値計算を行い温度分布を求め、上記と同様に本測定原理 (Case II) を適用し、(22) 式により測定誤差を推算した。一定昇温速度の場合は $B=0.05 \text{ K/s}$ として一定熱流束の場合には $q=2092 \text{ W/m}^2$ とした。 q の値は $B=0.05 \text{ K/s}$ という一定昇温速度の場合に加わる熱流束に相当する。 $l/d=5$ は本実験条件に相当する

が、熱伝達係数 h については、十分大きい値でも誤差が少なくなる条件を見出すため、強制対流時の値 ($h=580 \text{ W/m}^2\text{K}$) を採用し、本実験よりもはるかに条件を悪化させている。また石炭の熱物性値としては 673 K での λ_{eff} と κ_{eff} を用いた。熱流束および昇温速度がそれぞれ一定の場合の無次元温度分布の計算例を Fig. 5 (a) および (b) に示した。横軸は円筒中央 ($z/l=0.5$) から端面 ($z/l=1.0$) までの位置を示し、縦軸は円筒壁 ($r/b=1.0$) から他方の壁 ($r/b=-1.0$) までの位置を示す。図中の線は等温線を示している。Fig. 5 (a) に示すように、一定熱流束を加えた場合には、端面における熱放散

Fig. 5. Isothermal chart for finite cylinder at $\kappa = 1.11 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $\lambda = 0.465 \text{ W/mK}$, $l/d=5$ and $h = 580 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Fig. 6. Axial temperature distribution as a function of l/d .

により壁面上でも温度勾配を有する。しかし、いずれにしても円柱中央付近 ($z/l=0.5$) では等温線が平行になり一方 (半径方向) にのみ熱が流れていると考えられる。

Fig. 6 に中心軸方向の温度分布を $B=0.05 \text{ K/s}$ と $q=2092 \text{ W/m}^2$ および $l/d=2$ と 5 をパラメータとして示した。試料内の初期温度 (θ_0) が 673 K で一定の時点から昇温した場合の 60 min 後の温度分布である。図示のごとく l/d が 2 から 5 へと増加するにつれ、軸方向の温度が一定となる領域が広がり、端効果の影響が減少する。また一定熱流束とした場合の方が、軸方向温度分布の一定となる領域を狭めている。実際の測定系では、測定時間間隔内で加熱量がほぼ一定であると予想されるため、一定昇温速度の場合よりも一定熱流束の場合の方がより現実性を帯びると思われる。

以上の温度分布を基にして、円筒中央部 ($z/l=0.5$) に熱電対が設置された場合、算出される熱拡散率の誤差を (22) 式より求め Fig. 7 に示した。実線で示した一定熱流束の場合には $l/d=4$, $h=580 \text{ W/m}^2\text{K}$ で測定誤差は 0.6% となる。一方破線で示した一定昇温速度の場合には、 $l/d=3$, $h=580 \text{ W/m}^2\text{K}$ で 0.4% である。このように l/d が 4 以下では端効果の影響が大きくなる。後述する本測定装置は $l/d=5$ であり、しかも端面における熱伝達係数は大きくても 50 未満と考えられ、端効果は無視し得る。

4. 測定装置および方法

測定装置の概略を Fig. 8 に示した。図中には Case II で用いた測定容器③を例として示した。測定は全て図中のパーソナルコンピュータに従い以下に行つた。制御用熱電対および試料温度測定用熱電対の出力は、スキャナーを通し (50ms/点)、測定点の出力を切り換え、微小電圧計からの出力をコンピュータに取り込み、フロッピーディスクに書き込まれる。このデータから上記の測定原理により熱拡散率を算出した。Case I の場合にはフロッピーディスクを経由させることなくそのままコンピュータで測定時間間隔ごとに κ_{eff} を算出した。温度制御用熱電対の出力は 20 s ごと、試料内温度は $0.15 \text{ mm}\phi$ の CA 熱電対①を外径 $0.5 \text{ mm}\phi$ の高純質アルミナ製保護管により試料と絶縁し、4 本試料内に挿入し ($r=0, 6, 12$ そして 17 mm の位置)、それらの起電力を 1 min ごとにすべてサンプリングした。円筒試料容器③は外径 40 mm, 内径 36 mm, 長さ 200 mm のステンレススチール製管である。またヒーターとして用いるカンタル線 ($1 \text{ mm}\phi$) は円筒④の上部および

Fig. 7. End effect on measurement of thermal diffusivity.

Fig. 8. Schematic diagram of experimental apparatus.

下部では、中央部より密に巻き、端面からの熱放散による炉内垂直方向の温度分布を極力一様になるよう努めた。その結果、試料部内における軸方向温度差は 1070 K において最大でも 6 K 程度であつた。これは Fig. 5 における検討からも十分小さい誤差であると考えられる。

Case I においては壁面近傍と試料中心の 2 本の熱電対のみを用いて実験にあてた。

5. 測定結果と考察

5.1 アルミナ粒子

まず、 α -アルミナ粒子層 (300 mesh) を用いて本測定法を適用し測定した結果を Fig. 9 に示す。点線が Case I により加熱速度 0.05 K/s , 充填密度 1030 kg/m^3 で測定した場合である。またプロット点は Case II において加熱速度を $0.033, 0.067$ および 0.1 K/s と変化させた結果であるが、いずれの実験値共ほぼ一致した値を得

Table 1. Coal properties.

	Ultimate analysis			Proximate analysis		softening temp., K	solidification temp., K
	C, %	H/C	O/C	Fixed carbon content, %	Volatile matter content, %		
Hongay	93	0.466	0.0161	82.8	6.8	—	—
Itmann	90.7	0.648	0.0198	75.0	18.3	703	773
Goonyella	88	0.682	0.0375	66.3	25.9	680	771
Zhaozhong	85.3	0.779	0.0566	57.8	34.8	667	749
Hunter Valley	82.9	0.804	0.0837	56.5	35.8	676	727

Fig. 9. Variations of effective thermal diffusivity of Aluminum oxide with temperature.

Fig. 10. Variations of effective thermal diffusivity of Hongay coal with temperature.

た。アルミナ粒子層の場合には、この温度範囲で加熱により何ら反応を示さないことから、昇温速度により κ_{eff} は変化しないと思われ、本測定法の妥当性を示すと思われる。

5.2 石炭層

Hongay, Hunter Valley, Goonyella, Itmann, Zhaozhong (棗庄) の 5 種類の粉炭層に対して、Case I および Case II の方法により κ_{eff} の測定を行った。Table 1 にこれら石炭の元素および工業分析結果を示す。Case I においては、粒径が 3 mm 以下になるよう篩分けし、383K で 90 min 乾燥した粒子を充填した。一方 Case II においては、1.65 mm 以下に篩分けした粒子を 393K で 10 h 乾燥後測定を行った。脱水したのは、各原料炭の保存状態が異なることから、湿り気を

なくし各試料ともに測定条件を均一にするためである。測定結果の一例を Fig. 10 に示した。石炭種は Hongay 炭、温度は室温から 1100K までである。図中 900 K 付近から κ_{eff} が急激に増加し始める。このように κ_{eff} が急激に増加し始める温度を遷移温度と呼ぶ⁸⁾。遷移温度が存在する理由については種々考えられるが、非粘結性の Hongay 炭にも κ_{eff} の急激な変化が見られ、遷移温度と石炭の軟化・溶融・固化の間に相関がなく、粘結炭の乾留過程における微粉炭同志の固着による λ_{eff} の増加にその原因があるとは考えられない。900K より以下の温度で Hongay 炭には、吸発熱のピークはほとんど見られないという示差熱分析結果⁶⁾からは、何らの乾留反応も生じないように見える。しかし、900K 付近では脱 CO による吸熱反応そして 1000 K 付近でピークをもつ H_2 発生による発熱反応など¹²⁾が生じ、900K 以下では吸熱と発熱反応とが複合した形で示差熱分析結果に結びつき、それ以上の温度では、 H_2 発生による内部発熱反応が κ_{eff} の大きな増加に寄与していると思われる。また図中に Case I による測定結果をも合わせて示した。多少 Case II と充填密度は異なるが、同様の傾向を示した。低い加熱速度の場合(図中の破線)、比較的低い温度で立ち上がりを示したが、これは粉炭の乾燥程度の相違が一因として影響していると思われる。

Fig. 11 に Case I により 0.05 K/s の加熱速度で測定した場合の κ_{eff} をまとめて示した。室温から 700K 付近までは炭種による相違は、ほとんど見られないが、

Fig. 11. Variations of effective thermal diffusivity of coals with temperature (Case I).

Fig. 12. Variations of effective thermal diffusivity of coals with temperature (Case II).

700 K 以上では流動・固化する際の反応によると思われる炭種による差がみられる。更に高温になると、コークス化性の強弱を含めた内部発熱の様相の相違によると思われる相違が明確になる。

Fig. 12 に Case II により 0.05 K/s の加熱速度で測定した場合の κ_{eff} をまとめて示した。5 種類の石炭を用いているだけのため、明言はできないが、固定炭素量、C/H そして C/O の増加につれ、900 K 以上の高温領域において κ_{eff} の急激な立ち上がりが徐々に高温側に移行するのが認められる。図中、その固定炭素量等の序列からは、Zhaozhong 炭と Goonyella 炭の序列が逆転しているが、実験の精度的には、この付近で 5% くらいの誤差 (Fig. 3 参照) になることから、測定法自体に帰因し、明白には区別し得ない。また Hongay 炭も含め、 κ_{eff} が約 820 K で急増加し始めるが、この遷移点は 5 種類の石炭についてほぼ等しいことが認められる。これは 0.05 K/s という等しい加熱速度で昇温したことにより同様の熱分解反応が生じたためと思われる。上記のように Case II によれば、Case I と異なり試料内温度分布を追従し得ることそして一定昇温速度という制約をそれ程厳密に保持する必要がないことなどから今後各因子の相互関係を把握する上で有用と考えられる。

6. 結 言

乾留過程の石炭層の κ_{eff} を測定するため、(I) 定速昇温法を採用し、さらに (II) 連続昇温法を開発した。(I) による測定法では、定速昇温条件下で比較的簡単な装置で測定でき、(II) によると任意の昇温速度および初期条件下で測定できることを示した。その際、パーソナルコンピュータ導入による自動制御・計測を行い測定の自動化を企り、5 種類の石炭層について測定を行った。

(II) による方法で測定誤差として考えられる①熱拡散

率の温度依存性に基づく誤差に関して本測定条件下では 5% 以下でありそして②測定試料部の端効果に基づく誤差に関しては、 $l/d > 5$ でほとんど無視し得るという結果を得た。

κ_{eff} の測定結果は、約 820 K から急激な増加を示すが、石炭種によりその増加様式は異なることが認められた。この増加は発熱現象によると考えられ、その立ち上がりを開始する遷移温度は、同一の加熱速度下で 5 種類の石炭についてほぼ同一であつた。その後の急激な増加現象については定量的に表せなかつたが、固定炭素量が少ない程、遷移温度経過後直ちに立ち上がり、固定炭素量の増加につれ、急激な立ち上がりが高温側に移行した。

終わりに、本研究を行うにあたっては、日本鉄鋼協会・原料炭の基礎物性部会より研究費の助成を受けた。また実験には、三浦潔氏、田島浩人氏そして藤田尚男氏らの助力を得た。記して感謝の意を表す。

記 号

- b : 試料半径 [m]
- B : 昇温速度 [K/s]
- C_p : 比熱 [kJ/kgK]
- d : 試料直径 [m]
- $f_0(r)$: 初期温度分布 [K]
- F_0 : フーリエ数 ($=\kappa t/b^2$) [—]
- h : 熱伝達係数 [W/m²K]
- $J_n(y)$: 第一種ベッセル関数 [—]
- l : 試料長さ [m]
- q : 熱流束 [W/m²]
- r : 半径方向距離 [m]
- t : 時間 [s]
- z : 軸方向距離 [m]
- α : 熱伝導度の温度係数 [—]
- β : 熱拡散率の温度係数 [—]
- β_n : $J_0(b\beta_n) = 0$ の n 番目の正根 [—]
- θ : 温度 [K]
- θ : 無次元温度 ($=(\theta - \theta_0)/\theta_0$) [—]
- κ : 熱拡散率 [m²/s]
- λ : 熱伝導度 [W/mK]
- $\phi(t)$: 表面温度 [K]
- ρ : 密度 [kg/m³]

添字

0 : 初期

eff : 有効

文 献

- 1) A. A. AGROSKIN, E. I. GONCHAROV, L. V. LOVE-TSKII, L. A. MAKEEV, N. S. GRYAZNOV, and V. V. MOCHALOV: Coke and Chem. USSR (1968) 11, p. 3
- 2) S. BADZIOCH, D. G. GREGORY, and M. A. FIELD: Fuel, 43 (1964), p. 267
- 3) J. A. CAPE, G. W. LEHMAN, and M. M. NAKATA: J. Appl. Phys., 34 (1963), p. 3550
- 4) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids, 2nd edit. (1959), p. 201 [Oxford Univ. Press.]
- 5) Thermoelectricity, ed. by J. A. EGLI: (1960),

- p. 320 [John Wiley]
- 6) 川名善男: 燃料協会誌, 39 (1960), p. 682
- 7) 小坂岑雄, 朝比奈正, 生田史朗: 真空理工ジャーナル, 5 (1976), p. 5
- 8) 三浦隆利, 田島浩人, 三浦 潔, 大谷茂盛: 化学工学論文集, 8 (1982), p. 121
- 9) 三浦隆利, 三浦 潔, 田島浩人, 大谷茂盛: 化学工学協会北海道大会講演要旨集 (1979), B 14
- 10) 岡田昌志, 片山功蔵, 堀口 博: 日本機械学会誌, 79 (1976), p. 247
- 11) 山口 潔, 丸山勝久, 木村英雄: コークス・サーキュラー, 27 (1978), p. 119
- 12) 山下安正, 大内公耳: 燃料協会誌, 49 (1970), p. 890

統 計

鉄鋼製品価格の過去 12 年間の変動率

二度にわたる石油ショックを含む「激動の12年間」(昭和45年～57年)の鉄鋼主要製品の価格変動率は、カラートタン (2.44倍)、鋼管 (2.21倍)、冷延薄鋼板 (1.92倍) など付加価値の高い製品は比較的高く、形鋼 (1.28～1.71倍) や棒鋼 (1.24～1.59倍) など付加価値の低い製品は値上がりが少ない傾向にある。

日本経済新聞 (57. 11. 24付) より

過去 12 年間の鉄鋼製品価格の変動率