

論 文

乾留過程における石炭層の有効熱拡散率に
及ぼす測定法の影響三浦 隆利*・深井 潤*²・大谷 茂盛*Effects of Measuring Method on the Effective Thermal Diffusivity
of Packed Coal Column during Carbonization

Takatoshi MIURA, Jun FUKAI, and Shigemori OHTANI

Synopsis:

The effective thermal diffusivity (κ_{eff}) of pulverized coal is measured by two different methods; one is "continuous heating method", and the other is "modified periodic heating method" in which the continuous heating is overlaid with periodic heating. Results with each method are similar in the temperature lower than about 750K. Above 750K, the temperature dependency on κ_{eff} is different at each method. The estimation is made on the measurement errors based on the temperature dependency of thermal properties, the heating rate and the endothermic reaction by numerical calculation. It is found that κ_{eff} is measured with high accuracy by modified periodic heating method. κ_{eff} is characterized in three temperature regions between 400 and 1100K; in the first region, κ_{eff} is constant, in the second, κ_{eff} increases rapidly with temperature and in the third, κ_{eff} increases slowly.

1. 緒 言

大型コークス炉の合理的設計および運転を行うには、コークス炉内の伝熱解析が必要となる。これは石炭層の正確な熱物性値を適用することによって始めて可能になる。石炭層の熱物性値は、従来から非定常熱流法を適用し測定されてきたが、各研究者により測定値が異なり、信頼すべきデータが見当たらないのが現状である。この原因として、①測定法の相違、②試料充填容器寸法、③加熱速度の変化および④反応熱の大小等により測定値に影響を与えることが挙げられる。

そこで本研究では、熱拡散率に影響を与える上記①～④を数値実験により検討した。測定法としては連続加熱法¹⁾と周期加熱法を連続昇温過程に適用した方法(連続昇温・周期加熱法²⁾)の2方法である。また後者の方法による石炭層の有効熱拡散率も合わせて示した。

2. 測定原理

連続加熱法の測定原理については、既に報告¹⁾しているので省略し、周期加熱法を連続加熱場に適用する方法を簡単に述べる。Fig. 1 に示すような無限円柱の壁面温度を正弦波状に変化させた場合、円柱内部へ進むに従って温度波の振幅は減衰し、位相も遅れる。試料の熱物性値が測定時間間隔内で一定であれば、円柱内の熱伝導

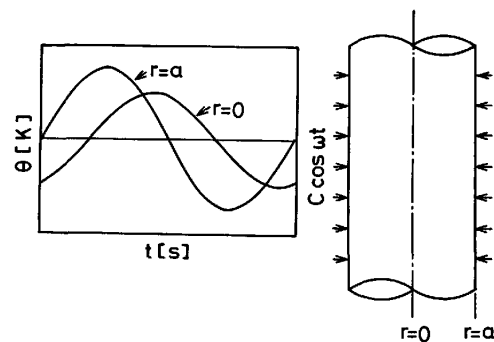


Fig. 1. Measuring principle of periodic heating method.

方程式、初期および境界条件は(1)～(4)式で与えられる。

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

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

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

$$r=a : \theta = C \cdot \cos \omega t \dots \dots \dots (4)$$

時間を十分大きくとれば、 $r=0$ における温度 θ は

$$\theta(r=0, t) = C \cdot \eta \cdot \cos(\omega t - \phi) \dots \dots \dots (5)$$

となり、 $F_0 = \kappa t_p / a^2$ なるフーリエ数を導入すれば、振幅減衰率 η および位相差 ϕ は、

$$\eta = \left\{ (\text{ber} \sqrt{2\pi/F_0})^2 + (\text{bei} \sqrt{2\pi/F_0})^2 \right\}^{-1/2} \dots \dots (6)$$

$$\phi = \tan^{-1} (\text{bei} \sqrt{2\pi/F_0} / \text{ber} \sqrt{2\pi/F_0}) \dots \dots (7)$$

とおける。すなわち、円柱状試料表面を一定周期 $t_p (=$

昭和 58 年 4 月 19 日受付 (Received Apr. 19, 1983)

* 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)

$2\pi/\omega$) で正弦波状に加熱し、中心部における温度波の振幅減衰率 η あるいは位相差 ϕ を測定すれば、(6)あるいは(7)式より熱拡散率 κ を得ることができる³⁾。一般には熱電対の較正を要しないという利点から ϕ の測定から κ が求められており⁴⁾、本研究でもそれに従った。また、Fig. 7 に示すように連続昇温・周期加熱法で用いた熱電対保護管は試料容器径の約 5% と比較的大きいため、絶縁管が試料内温度場に及ぼす影響は無視できないと考えられる。そこで、絶縁管の挿入によつて生じる測定値の誤差を数値計算によつて推算したところ、 η より ϕ による測定の方が誤差は小さいという結果を得ている⁵⁾。

以上の原理を用いて熱拡散率を連続昇温過程下で測定する場合、試料内の温度波には連続昇温による非周期成分が加わるが、周期成分のみを取り出せば、(5)~(7)式が成立することは、式の加成性の原理から容易に導出できる。

3. 数値実験による誤差の推算

3.1 熱物性値の温度依存性の影響

両測定法共に熱物性値一定と仮定しているが、石炭層のように熱物性値に温度依存性がある場合には測定原理上の誤差を生じる。そこで、この影響を検討するため、各熱物性値が温度によつて(8)式のように変化すると仮定して測定法による相対誤差を推算した。

$$\left. \begin{aligned} \lambda(\theta) &= \lambda_0 \exp \{ \alpha(\theta - \theta_0) / \theta_0 \} \\ \kappa(\theta) &= \kappa_0 \exp \{ \beta(\theta - \theta_0) / \theta_0 \} \\ Ch(\theta) &= Ch_0 \exp \{ (\alpha - \beta)(\theta - \theta_0) / \theta_0 \} \end{aligned} \right\} \dots (8)$$

試料内の熱伝導方程式は(9)~(12)式で示される。

$$Ch(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(\theta) r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \dots (9)$$

$$\begin{aligned} \text{I.C. } t=0 : \theta &= \theta_0 - B \frac{a^2 - r^2}{4\kappa_0} \\ &+ \left[C \frac{\text{ber}(\xi r) \text{bie}(\xi a) + \text{ber}(\xi a) \text{bei}(\xi r)}{\text{ber}^2(\xi a) + \text{bei}^2(\xi a)} \right] \dots (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{B.C. } r=0 : \partial \theta / \partial r &= 0 \dots (11) \\ r=a : \theta &= \theta_0 + Bt + [C \cdot \cos \omega t] \dots (12) \end{aligned}$$

ここに ber, bei はケルビル関数³⁾、 $\xi = \sqrt{\omega \kappa_0}$ であり、(10)および(12)式中の [] の項は周期加熱法を適用する時に加えられるものである。(10)式は(9)式中の熱物性値および初期温度を一定として、(9)、(11)および(12)式から求まる $t \rightarrow \infty$ における厳密解である。(9)~(12)式をクランク・ニコルソン法により差分近似し、数値計算により求まる温度 θ_{obs} から、両測定原理に基づいて熱拡散率 κ_{obs} を求めた、一方、(8)式に基づく平均熱拡散率 $\bar{\kappa}$ は(13)式により求まる。

Table 1. Calculation conditions for numerical experiment.

| | θ_0 [K] | λ_0 [W/mK] | κ_0 [m ² /s] | B [K/s] | a [m] | C [K] | t_p [s] |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|--------------|---------------|------------|--------------|
| Continuous heating method (Fig. 2) | 720 | 0.12 | 1.2×10^{-7} | 0.05 | 0.02 0.005 | — | — |
| Periodic heating method (Fig. 3) | | | | | 0.005 | 0.25 | 20 |

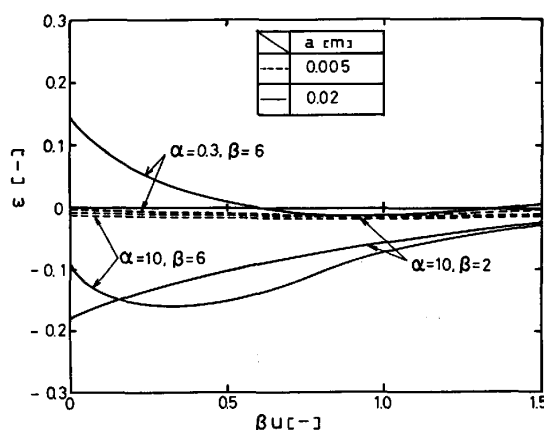


Fig. 2. Variation of relative error caused by α and β with temperature — continuous heating method—.

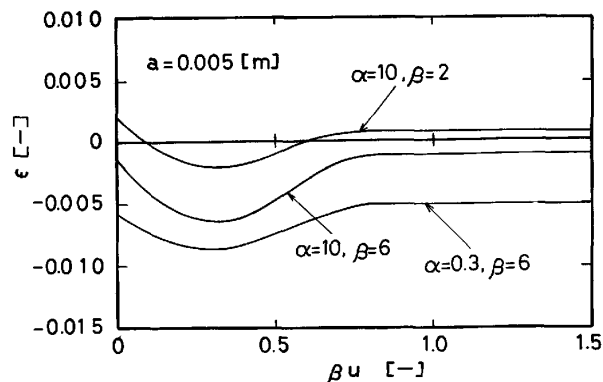


Fig. 3. Variations of relative error caused by α and β with temperature — modified periodic heating method—.

$$\bar{\kappa} = (1/\Delta t) \int_0^{\Delta t} (2/a^2) \int_0^a \kappa(\theta) r dr dt \dots (13)$$

従つて、推算による相対誤差 ϵ (以下相対誤差と呼ぶ) は(14)式より算出される。

$$\epsilon = (\kappa_{\text{obs}} - \bar{\kappa}) / \bar{\kappa} \dots (14)$$

数値実験条件は Table 1 中の値を用いた。

その結果の一例として Fig. 2 に連続加熱法の場合を、また、Fig. 3 に連続昇温・周期加熱法の場合を示す。横軸の βU は、(8)式の指数部である。既報¹⁾⁶⁾ の石炭層の熱物性値より $\alpha=0.3 \sim 10$ および $\alpha=2 \sim 6$ という温度係数値が得られているので、両測定法による相対誤差を $\alpha=10$ と $\beta=6$ 、 $\alpha=10$ と $\beta=2$ および $\alpha=$

Table 2. Effects of specimen size on temperature difference between center and wall side ($B=0.05$ k/s).

| $\kappa \times 10^6$ [m ² /s] | 0.139 | | 0.278 | | 0.556 | | 1.11 | |
|---|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| a [m] | 0.005 | 0.02 | 0.005 | 0.02 | 0.005 | 0.02 | 0.005 | 0.02 |
| $\Delta\theta$ [K] | 2.25 | 36 | 1.13 | 18 | 0.56 | 9 | 0.28 | 4.5 |

0.3 と $\beta=6$ の 3 条件に対して計算した. Fig. 2 中実線は試料半径 $a=0.02$ m の場合, 破線は $a=0.005$ m の場合である. これより試料径が小さくなれば, 相対誤差は 2% 以下に減少し, 熱物性値が温度依存性を有する物質の場合, 試料径を大きくすることは余り好ましくないと考えられる. これは, Table 2 に示した試料内の温度差 (定速昇温法¹⁾ を用いて算出) をみても明らかである. つまり熱物性値が温度依存性を有する場合, 試料径を大きくすれば試料内温度差が大きくなり, 不均一な熱物性値を有するために測定される熱拡散率の誤差も大きくなる. なお, 同一の α に対し β が増加するほど相対誤差は大きくなるので, $\alpha=0.3$, $\beta=2$ の場合は省略した.

一方, Fig. 3 に示す連続昇温・周期加熱法の場合には, Fig. 2 中の破線の場合と同一条件でありながら, さらに相対誤差が減少し 1% 以内という計算結果を得ている. 従つて石炭層の κ_{eff} のように温度依存性のある物質の測定においては, その温度依存性に基づく相対誤差を 1% 以内にするには, 試料径を 5 mm 以下にして連続昇温・周期加熱法を適用する必要がある. なお, 連続昇温・周期加熱法では, 以下の検討においても容器半径 a を 5 mm にしているが, これは側壁に 0.675 K の温度振幅を加えると中心部で 0.07 K ($\kappa=1.67 \times 10^{-6}$ m/s の場合) に減衰してしまい, デジタル・ボルトメータの分解能 (0.025 K) を考えると, 温度測定精度上これ以上大きな容器は使用できないためである.

3.2 加熱速度の影響

連続昇温条件下であつても, 試料が吸発熱を伴う場合は電気炉の制御限界を越えることもあるため, 一定速度で加熱されているとは限らず, 昇温条件がしばしば変化することとなる. そこで, 昇温速度が徐々に減少する場合を例として両測定法の相対誤差を推算した. 任意の温度 θ_0 まで一定昇温速度 B で加熱した後 (初期条件), 昇温速度が時間の 2 次関数に従い減少するとして, 試料表面の境界条件を定めた. したがつて (12) 式は (15) 式に置換される.

$$r=a : \theta = \theta_0 + Bt - (p/3)t^3 + [C \cdot \cos \omega t] \dots (15)$$

(9)~(11) 式および (15) 式を用いて温度分布を数値計算し, 3.1 と同様な方法で相対誤差を推算した. なお,

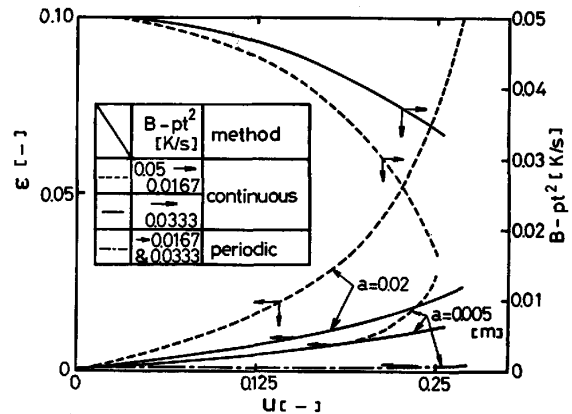


Fig. 4. Effect of heating rate on relative error ($\kappa=0.001$ m²/s and $\theta_0=400$ K).

(9) 式中 Ch および λ の温度依存性は無視する. また (15) 式中の p 値は $u=(\theta-\theta_0)/\theta_0$ が 0 から 0.25 まで上昇した時, 昇温速度 $B-pt^2$ が 0.05 K/s の 1/3 あるいは 2/3 に減少するように定めた.

その結果の一例を Fig. 4 に示す. 計算条件は $\kappa=2.78 \times 10^{-7}$ m²/s, $\theta_0=400$ K である. 右側の縦軸は昇温速度を示し, 連続加熱法において初期の昇温速度から $u=0.25$ で昇温速度が 1/3 あるいは 2/3 まで減少した場合を破線あるいは実線でそれぞれ示す. また, 昇温速度の変化に基づく相対誤差を試料半径が 0.005 m と 0.2 m との場合について併せて示した. この際, 試料半径を減少しても昇温速度が 1/3 まで徐々に減少する場合には相対誤差が約 2.5% にも達している. 一方, 連続昇温・周期加熱法では, 昇温速度が 1/3 あるいは 2/3 に減少しても相対誤差は温度によつてほとんど変化せず約 0.1% 以下であり, 連続加熱に伴う非周期成分が十分に除去されていることがわかる. 従つて, 昇温速度が変化する場合には, 連続昇温・周期加熱法を用いる必要がある.

3.3 反応熱の影響

3.1 において熱物性値の温度依存性に伴う相対誤差を検討したが, 石炭層のように反応熱を発生する場合にも誤差が生じると考えられる. 山下⁷⁾ は石炭の熱分解中の総括比熱が 1/5 に減少する場合を報告している. そこで, (16), (17) 式のような総括比熱の概念⁸⁾ を用いて反応熱が両測定法に及ぼす影響を検討した.

$$\left(C_p + H \frac{\partial v}{\partial \theta} \right) \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \dots (16)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{I.C. } t=0 : \theta &= \theta_0 - B \frac{a^2 - r^2}{4\kappa} \\ &+ \left[C \frac{\text{ber}(\xi r) \text{bei}(\xi a) + \text{ber}(\xi a) \text{bei}(\xi r)}{\text{ber}^2(\xi a) + \text{bei}^2(\xi a)} \right] \dots (17) \\ \text{B.C. } r=0 : \partial \theta / \partial r &= 0 \\ r=a : \lambda \partial \theta / \partial r &= q_0 + [q_1 \cos \omega t] \end{aligned} \right\}$$

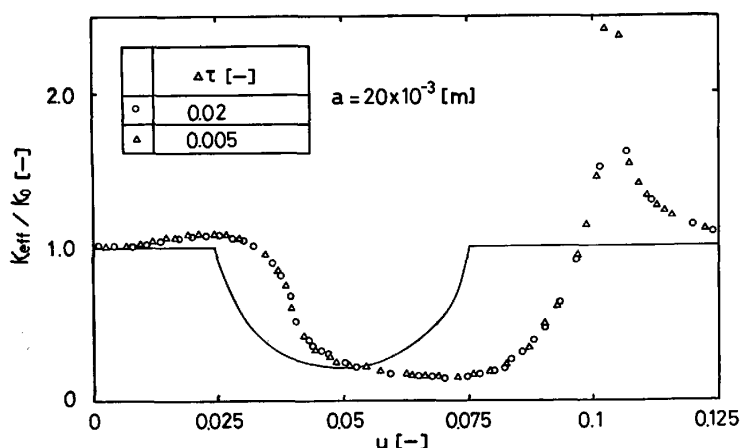


Fig. 5. Effect of reaction heat on estimated value of κ_{eff} -continuous heating method-.

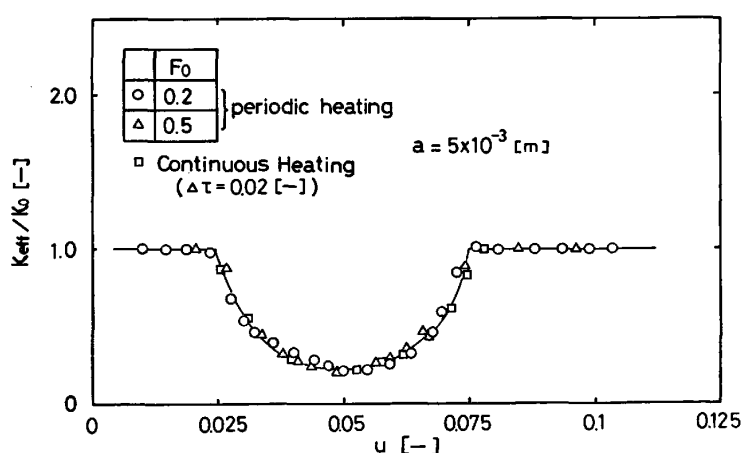


Fig. 6. Effect of reaction heat on estimated value of κ_{eff} .

ここで、 C_p 、 ρ および λ は温度によらず一定とし、 q_0 および q_1 は試料壁面に加えられる熱流束である。また、反応率 ν は(18)式のように温度の関数と仮定し、(19)式で示される κ_{eff} を $\kappa_0(=\lambda/C_p\rho)$ の約1/5まで減少させた。

$$\nu = \begin{cases} \frac{(\theta - \theta_s)^2}{(\theta_m - \theta_s)(\theta_f - \theta_s)} & \theta_s \leq \theta \leq \theta_m \\ \frac{(\theta - \theta_f)^2}{(\theta_m - \theta_f)(\theta_f - \theta_s)} & \theta_m \leq \theta \leq \theta_f \end{cases} \quad \dots (18)$$

$$\kappa_{\text{eff}} = \lambda / \{ \rho (C_p + H \partial \nu / \partial \theta) \} \quad \dots (19)$$

ここに θ_s が反応開始温度、 θ_m は反応速度 $(\partial \nu / \partial t)$ が最大になる温度($\theta_m = (\theta_s + \theta_f) / 2$)であり、 θ_f は反応終了後温度である。なお、 κ_{eff} は(18)、(19)式によりFig. 5およびFig. 6中の実線で示すような変化を呈する。

(16)~(18)式を用いて差分近似解を得て、その温度分布から両測定法に基づいて熱拡散率を算出した。計算条件は、 $\theta_0 = 660\text{K}$ 、 $\lambda = 0.582\text{W/mK}$ 、 $C_p = 2.08\text{kJ/kgK}$ 、 $\rho = 1000\text{kg/m}^3$ 、 $H = 122\text{kJ/kg}$ 、 $q = 100\text{W/m}^2$ であり、 q_0 は反応が生じない温度範囲($\theta < \theta_s = 676.5\text{K}$)において試料壁面が 0.05K/s なる加熱速度で昇温する($q_0 =$

$aC_p\rho B/2$)ように与えた。

Fig. 5およびFig. 6に $u_s = 0.025$ および $u_f = 0.075$ とした場合に推算される κ_{eff} をプロットした。縦軸は $\kappa_0(=\lambda/C_p\rho)$ で κ_{eff} を除いた値を示す。Fig. 5は連続加熱法を用いた場合で、温度サンプリング時間間隔は 0.005 および $0.02(\Delta\tau = \lambda\Delta t/C_p\rho a^2)$ である。測定値は実験から相当はずれ、 $u = 0.025$ 付近でわずかなピークが、さらに $u = 0.1$ 付近で大きなピークが現れ、吸熱反応でありながら発熱反応も共存するかのよう観察される。これは、試料内に比較的大きな温度差があるため、同時に吸熱反応が生じず、加熱速度も試料側面と中心とは異なり、算出される熱拡散率変動しやすくなるためである。従つて、試料径が大きい場合($a = 2 \times 10^{-2}\text{m}$)には、サンプリング時間間隔 $\Delta\tau$ を減少しても、測定値にはほとんど影響しない。

一方、Fig. 6に試料半径を減少させ、連続昇温・周期加熱法および連続加熱法を用いた場合の推算例を示した。連続昇温・周期加熱法の場合には、加熱周期つまりフーリエ数 F_0 を 0.2 から 0.5 に変化させてもほとんど κ_{eff} に影響を与えず、反応開始温度から終了温度までの κ_{eff} は実線と余り相違していないことが分かる。

また、連続加熱法の場合の κ_{eff} を□印で示したが、これも実線とはほぼ一致している。これは試料径を減少させたことにより、試料内温度差が減少し、試料内で吸熱反応がほぼ一斉に生じるためである。従つて反応熱を伴う伝導伝熱問題では、試料内温度差を減少する必要がある。つまり、試料径を減少すれば、測定法による差はほとんど生じなくなる。

4. 実験装置および方法

連続加熱法の測定装置は、既に報告¹⁾しているのを省略し、連続昇温・周期加熱法の測定について述べる。測定部の詳細を Fig. 7 に示す。石炭粒子充填容器 (SUS 304) の外表面にアスベストと耐熱セメントを厚さ 2mm

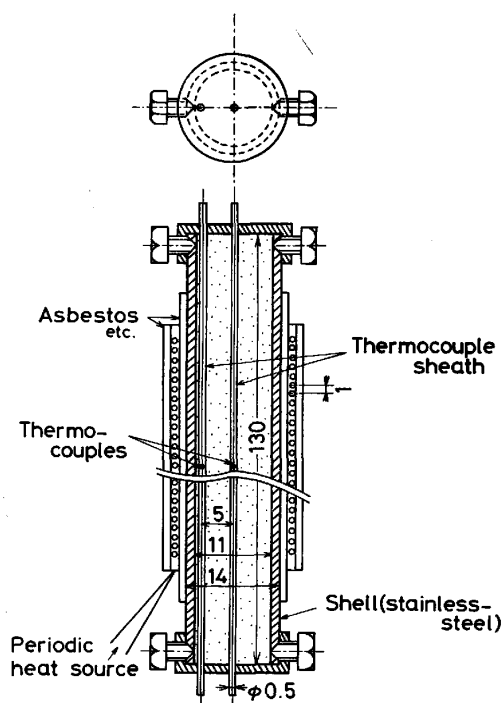


Fig. 7. Details of packed column -modified periodic heating method-.

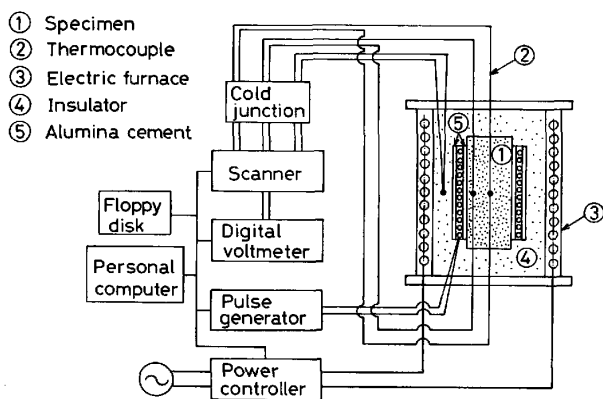


Fig. 8. Schematic diagram of experimental apparatus -modified periodic heating method-.

程度塗布した上から、 $\phi 0.2$ mm のクロメル線を 1 mm 間隔に巻き、それを周期加熱用ヒーターとした。さらにその上に耐熱セメントを塗り、ヒーター部分を絶縁した。また、この充填容器の中心と壁面付近 ($r=5$ mm) に、高アルミナ質絶縁管 (内径 0.2×外径 0.5mm) で保護したアルメル・クロメル熱電対 ($\phi 0.15$ mm) を設置した。

測定装置の概略を Fig. 8 に示した。パルス発生器により周期加熱用ヒーターに一定周期で電流を流して試料を周期的に加熱しながら、電気炉によつて任意の速度で炉内を昇温させる。電気炉は外径 51×内径 45×長さ 500 mm の SUS 304 管の周りに絶縁材 (セラミックウール) を介して、カンタル線 ($\phi 1.0$ mm) をコイル状に巻き付けたものである。試料内の 2 本の熱電対出力は一定時間間隔 (1 s 以上) ごとにデジタル・ボルトメータを介してパーソナル・コンピュータに取り込まれ、さらにフロッピー・ディスクに記憶される。一方、電気炉内の温度制御は炉壁近傍に設置した熱電対の出力をコンピュータに取り込み、パワー・コントローラーを介して PID 制御した。なお、デジタル・ボルトメータの入力の切り換えはコンピュータの指示に従いスキャナー (50 ms/点) が行う。周期加熱用ヒーターの発熱量は約 25~30 W であるが、試料を周期的に加熱し始めると試料温度は急激に上昇し、その間の熱拡散率の測定は困難である。測定開始温度は試料径および加熱周期により異なるが、本実験では 420~450 K であつた。熱拡散率の算出は複雑であるので、実験終了後パーソナル・コンピュータを用い、連続昇温による加熱成分を最小 2 乗法、FIR・ハイ・パス・フィルタ⁹⁾ を用いて除去し、周期成分のみの温度波から有限フーリエ変換¹⁰⁾ を施し位相差を算出した²⁾。

5. 実験結果および考察

Hongay, Hunter Valley, Goonyella, Itmann, Zhaozhong の 5 種類の粉体層に対してそれぞれの方法により有効熱拡散率 κ_{eff} の測定を行つた。測定条件は、1.65 mm 以下に篩分けした石炭粒子を 393K で、連続加熱法においては 10 h、連続昇温・周期加熱法では 0.5 h 乾燥後、加熱速度 180 K/h で測定した。連続昇温・周期加熱法では加熱周期を 30 s とした。なお、両測定法の乾燥時間は異なるが、連続加熱法で Hunter Valley 炭の有効熱拡散率を乾燥時間を変えて (0~10 h) 測定したが、ほとんど差違がみられなかつた。

両測定法による κ_{eff} の測定結果の一例を Fig. 9 に示す。炭種は Goonyella 炭、連続昇温・周期加熱法の

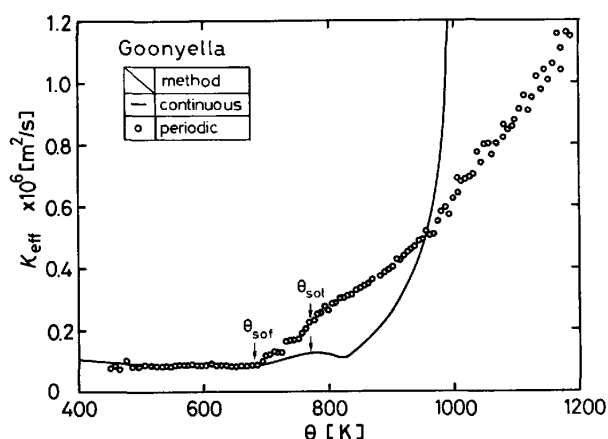


Fig. 9. Comparison of results measured by each method ($B=0.05$ K/s and $\rho_{app}=841$ Kg/m³).

測定温度範囲は、450 K~1 200 K である。図中の θ_{sof} および θ_{sol} はそれぞれ軟化および固化温度を示すが、軟化点までの両測定法による κ_{eff} はほぼ一定している。それ以上の温度では、全く様相を別にした。特に固化点経過後、連続加熱法においては極小点を示した後、急激な κ_{eff} の増加がみられる。一方、連続昇温・周期加熱法では、固化点付近で若干急激な増加を示し、その後増加割合は鈍り温度と共に単調に増加し、その勾配は連続加熱法の場合と比べ小さい。この原因として以下の点が考えられる。すなわち、3節で示したように①石炭層の熱物性値の温度依存性、②加熱速度の変化および③反応熱の発生に基づく誤差などがある。これらの推算誤差がそれぞれの測定に重なり合つて2法の測定結果に差が生じたと思われる。また、これらの解析から、試料径を同一にすれば両測定法による測定結果に大きな差は生じないという結果を得ている。一方、粉炭層の温度を測定するには、試料容器径および熱電対間距離は充填粒子径の10倍および5倍以上各々必要である。しかしながら、連続加熱法の場合には、試料内温度分布を求める必要があり、4本以上の熱電対を試料内に挿入するので、連続昇温・周期加熱法と同様に小径の試料容器を用いて連続加熱法により κ_{eff} を測定する場合には、粉体の充填層伝熱の観点から試料内の温度変化を精度良く測定し得ないことになる。比較的大きな容器径を用いる連続加熱法では、この条件を満たすことになるが、連続昇温・周期加熱法では、この条件を満足していない。それにもかかわらず、Fig. 9 から明らかなように、両測定法によつて測定される κ_{eff} は、反応の伴わない 750 K 以下でほぼ等しい値を示した。これは本実験では 1.65 mm 以下の粒子径を4分割し等量ずつ充填するので、多少この条件が緩和され、試料内の温度変化を精度良く測定できたことを示すと思われる。750 K 以上では石炭層はコークス化

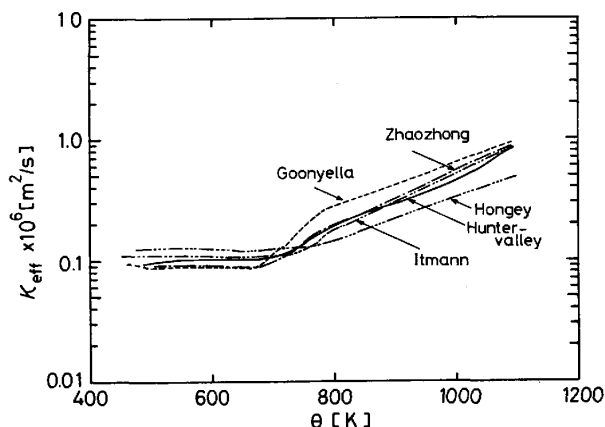


Fig. 10. Effect of temperature on κ_{eff} with various coals.

し、空気層を介して粒子が存在するのではなく、固体の中に空隙が存在する、いわば多孔質化しているため、容器径の影響は減少し、反応熱の影響が大きくなるものと考えられる。

Fig. 10 に5種の石炭層に対し連続昇温・周期加熱法により κ_{eff} を測定した結果をまとめて片対数上で示した。450~1 100 K の間の κ_{eff} は、Hongay 炭を除いて次式で近似される。

$$\kappa_{eff} = \begin{cases} \kappa_{c1} \exp\left(A_1 \frac{\theta - \theta_{c1}}{\theta_{c1}}\right) & 450 < \theta \leq \theta_{c1} \\ \kappa_{c1} \left(\frac{\kappa_{c2}}{\kappa_{c1}}\right) \left(\frac{\theta - \theta_{c1}}{\theta_{c2} - \theta_{c1}}\right) & \theta_{c1} < \theta \leq \theta_{c2} \\ \kappa_{c2} \exp\left(A_2 \frac{\theta - \theta_{c2}}{\theta_{c2}}\right) & \theta_{c2} < \theta < 1100 \end{cases} \dots\dots\dots (20)$$

ここに、 θ_{c1} および θ_{c2} は上記各式の乗り換え点、 κ_{c1} および κ_{c2} はそれぞれ θ_{c1} および θ_{c2} における κ_{eff} 、また A_1 、 A_2 は各式における温度係数である。 θ_{c1} および θ_{c2} は軟化・溶解・固化という物理的变化に対応して決定すると考えられる。このような2つの遷移温度が粘結炭に対し観察されるのも3節で示したように連続昇温・周期加熱法によると比較的精度良く測定できるためである。一方、無煙炭である Hongay 炭は、軟化・溶融・固化を示さないため、一つの遷移点しか示さない。しかもこの遷移点は他の粘結炭の2つの遷移点の中間の温度に相当している。 θ_{c1} および θ_{c2} は乾留過程における石炭の軟化等の物理的变化により相当影響されていることは明白であるが、その物理的意味を示すことは現状では困難である。各測定結果に対して非線形最小自乗法を用いて決定した(20)式のパラメータ値および(20)式から推算される熱拡散率の分散 σ^2 を Table 3 に示す。Fig. 10 に示すように $\theta < \theta_{c1}$ における κ_{eff} はほとんど一定であり、 A_1 の値は $A_2(\theta > \theta_{c1})$ に比し非常に小さい。 θ_{c1} は

Table 3. Measured results of effective thermal diffusivity for five kinds of coal.

| | Hongay | Itmann | Goonyella | Zhaozhong | Hunter-Valley |
|---|--------|--------|-----------|-----------|---------------|
| Fixed carbon [wt% dry base] | 82.8 | 75.0 | 66.3 | 57.8 | 56.5 |
| Softening temperature [K] | — | 703 | 680 | 667 | 676 |
| Maximum fluidity temperature [K] | — | 757 | 733 | 715 | 707 |
| Solidification temperature [K] | — | 773 | 771 | 749 | 727 |
| ρ_{app} [kg/m ³] | 880 | 840 | 841 | 850 | 851 |
| $\kappa_{c1} \times 10^6$ [m ² /s] | 1.24 | 1.07 | 0.858 | 0.872 | 1.02 |
| $\kappa_{c2} \times 10^6$ [m ² /s] | — | 1.71 | 2.53 | 1.69 | 1.90 |
| θ_{c1} [K] | 757 | 731 | 676 | 692 | 704 |
| θ_{c2} [K] | — | 796 | 782 | 779 | 798 |
| $A_1 \times 10^2$ [—] | 9.56 | -1.64 | -7.29 | -3.29 | 12.2 |
| A_2 [—] | 2.93 | 4.27 | 3.23 | 4.07 | 3.32 |
| $\sigma^2 \times 10^2$ [—] | 0.49 | 0.18 | 4.24 | 0.30 | 0.89 |

Goonyella 炭以外の粘結炭では、軟化温度と最高流動度を示す温度との間に位置し、また θ_{c2} は固化温度より 10 ~ 70 K 大きいことを示していることがわかる。

6. 結 論

乾留過程における石炭層の有効熱拡散率の測定にあつて、連続加熱法および連続昇温・周期加熱法を用い、以下の事実を数値実験により明らかにした。

(1) 昇温速度が変化するとき、連続加熱法では試料半径を減少しても相対誤差が大きく、電気炉の制御はより正確に行う必要がある。一方、連続昇温・周期加熱法では昇温条件の変化の影響は無視し得る。

(2) 試料径を小さくすれば、試料の熱物性値の温度依存性および反応熱の発生が κ_{eff} の測定値に与える誤差は無視し得る。従つて連続昇温・周期加熱法の方が精度が高いと判断された。

(3) 両測定法による測定結果は、750 K 以下ではほぼ一致しているが、それ以上の温度で全く温度依存性に対する傾向を別にした。これは、上記(1)、(2)の影響が相互に絡み合っているためである。

(4) 連続昇温・周期加熱法により、5種類の石炭について測定された κ_{eff} は、次式で相関されることがわかつた。

$$\kappa_{c1} \exp\left(A_1 \frac{\theta - \theta_{c1}}{\theta_{c1}}\right) \quad 450 < \theta \leq \theta_{c1}$$

$$\kappa_{eff} = \kappa_{c1} \left(\frac{\kappa_{c2}}{\kappa_{c1}}\right)^{\left(\frac{\theta - \theta_{c1}}{\theta_{c2} - \theta_{c1}}\right)} \quad \theta_{c1} < \theta \leq \theta_{c2}$$

$$\kappa_{c2} \exp\left(A_2 \frac{\theta - \theta_{c2}}{\theta_{c2}}\right) \quad \theta_{c2} < \theta < 1100$$

ここに θ_{c1} は軟化温度と最高流動度を示す温度の間に存在し、約 750 K 以下の値を示し、 θ_{c2} は固化温度より 10 ~ 70 K 大きい温度であり、 κ_{c1} および κ_{c2} は各温度における有効熱拡散率の値である。

記 号

- a : 試料半径 [m]
- $A_i (i=1, 2)$: (20) 式における温度係数 [—]
- bei, ber : ケルビン関数 [—]
- B : 昇温速度 [K/s]
- C : 温度振幅 [K]
- Ch : 熱容量 ($\equiv C_p \rho$) [kJ/m³K]
- C_p : 比熱 [kJ/kgK]
- F_0 : フーリエ数 ($\equiv \kappa t_p / a^2$) [—]
- H : 反応熱 [kJ/kg]
- p : 昇温速度の時間係数 [K/s³]
- $q_i (i=0, 1)$: 熱流束 [W/m²]
- r : 半径方向距離 [m]
- t : 時間 [s]
- t_p : 加熱周期 ($\equiv 2\pi/\omega$) [s]
- u : 無次元温度 ($\equiv \theta - \theta_0$) / θ_0) [—]
- α : 熱伝導度の温度係数 [—]
- β : 熱拡散率の温度係数 [—]
- ϵ : 相対誤差 ($\equiv (\kappa_{obs} - \bar{\kappa}) / \bar{\kappa}$) [—]
- η : 振幅減衰率 [—]
- θ : 温度 [K]
- κ : 熱拡散率 [m²/s]
- λ : 熱伝導度 [W/mK]
- ν : 反応率 [—]
- ρ : 密度 [kg/m³]
- σ^2 : (20) 式による推算値と実験値との分散 [—]
- τ : 無次元時間 ($\equiv \kappa t / a^2$) [—]
- ϕ : 位相差 [—]
- ω : 角速度 [s⁻¹]

添 字

- o : 初期
- app : 見掛け
- $c, c_i (i=1, 2)$: 遷移点
- eff : 有効
- f : 反応終了
- obs : 測定値
- s : 反応開始

文 献

- 1) 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) 6, p. 538
- 2) 三浦隆利, 深井潤, 大谷茂盛: 化学工学論文集, 9 (1983), p. 129
- 3) 川下研介: 熱伝導論 (1971), p. 57 [オーム社]
- 4) 抜山四郎: 熱 (1969), p. 100 [養賢堂]
- 5) 三浦隆利, 深井潤, 丹野庄二, 大谷茂盛: 化学工学論文集, 9 (1983), p. 642
- 6) 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
- 7) 山下安正, 大内公耳: 燃料協会誌, 49 (1970), p. 890
- 8) 杉山幸男, 架谷昌信: 化学工学, 28 (1964), p. 355
- 9) A. S. OPPENHEIM and A. G. PIERSOL 著, 伊達玄訳: デジタル信号処理 (1975) p. 195 [コロナ社]
- 10) J. S. BENDAT and A. G. PIERSOL 著, 得丸英勝訳: ランダムデータの統計的処理 (1977), p. 296 [培風館]