

コークスの有効熱伝導度の測定

笠井 昭人*・村山 武昭*²・小野 陽一*²

Measurement of Effective Thermal Conductivity of Coke

Akito KASAI, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis : Effective thermal conductivity of coke was measured in the temperature range from 100°C to 1400°C by using the laser flash method. Effective thermal conductivity k of coke increased with a rise of temperature, and decreased with an increase of porosity of coke. The effect of radiation in the pore of coke on the value of effective thermal conductivity of coke was very small. The following equation was obtained for effective thermal conductivity k (W/m·K) as a function of temperature T (K) and porosity ϵ (—) of coke.

$$k = \{0.973 + 6.34 \times 10^{-3} (T - 273)\} (1 - \epsilon^{2/3})$$

Key words : coke ; effective thermal conductivity ; laser flash method ; porosity.

1. 緒言

コークスの有効熱伝導度あるいは熱拡散率は高炉内の温度分布を解析するうえで最も重要な基礎的物性値であるにもかかわらず、あまり報告されていない^{1)~3)}。従来の報告値をFig. 1に示した。田所ら¹⁾は850°Cまでの推定値を報告しているが、測定値は645°Cまでである。図のように田所らの有効熱伝導度の値は温度とともに上昇している。佐藤ら²⁾及び鈴木ら³⁾は高温熱衝撃試験装置を使用して熱拡散率の測定を行っているが、コークスの性状に関する情報が不十分のため、有効熱伝導度の値は不明である。佐藤らは1500°Cまで測定を行っており、熱拡散率は室温(約 $9 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)から温度上昇とともに低下し、400°Cで最小(約 $2 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)となり、1000°Cまでは増大し、その後は $5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 付近で上下する²⁾。鈴木らも1800°Cまで測定を行っており、熱拡散率は室温(約 $14 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)から温度上昇とともに低下し、1400°Cで最小(約 $6 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)となり、その後上昇している³⁾。田所らの値は熱拡散率に直すと、 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ の間であり、他の2者よりも小さく、温度依存性も異なっている。このほかに参考になるデータとして三浦ら⁴⁾⁵⁾の石炭の有効熱伝導度の測定がある。三浦らの値は、石炭粉充填層を用いたため、田所らの値より1桁小さくなっている。しかし、700°C付近では、コークス化のためと思われるが、田所らの値とほぼ同じ値になっている。このように測定者によって、測定値の大きさや温度による傾向が大きく異なっている。コークスは履歴温度によって

黒鉛結晶子の量が異なる⁶⁾。高温になるほど黒鉛化が進み、黒鉛結晶子の量も多くなる。黒鉛の有効熱伝導度の値は室温で130~170W/mKであり、大きく、温度の上昇とともに低下する⁷⁾。コークス中の黒鉛結晶子の量が多くなるほど、その影響が大きくなると考えられる。また、コークスは多孔質であり、その細孔構造によって有効熱伝導度の値も変わってくると考えられる。

そこで、本研究ではコークスの有効熱伝導度をレーザーフラッシュ法⁸⁾⁹⁾で測定し、コークスの有効熱伝導度に及ぼす気孔率並びにコークスの黒鉛化の影響を調査した。

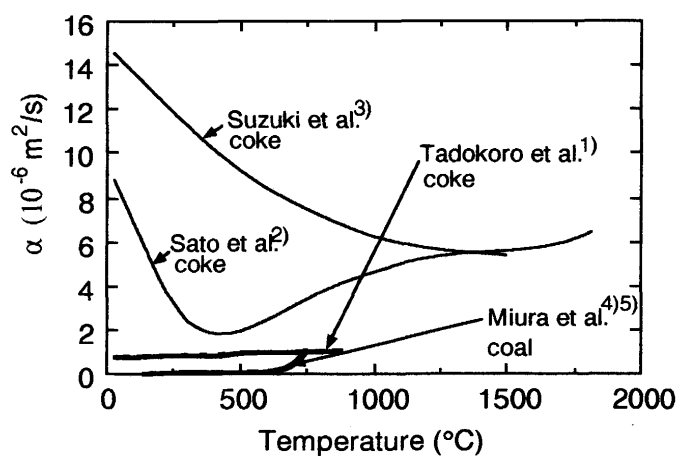


Fig. 1. Thermal diffusivities of coke and coal.

平成4年3月16日受付 平成4年9月4日受理 (Received on Mar.16,1992 ; Accepted on Sep.4,1992)

* 九州大学大学院 (現: (株)神戸製鋼所) (Graduate School, Kyushu University, now Kobe Steel, Ltd.)

* 2 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

2. 試料ならびに実験方法

2・1 測定の原理¹⁰⁾¹¹⁾

レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定の原理は以下のとおりである。厚さ L の円板状試料を断熱状態に保ち、その表面を瞬間的にレーザービームパルスで加熱し、試料裏面の温度応答を熱電対で測定する。その温度変化曲線の模式図を Fig. 2 に示す。レーザー照射後の試料裏面の時間 t における無次元化温度 $T(t)'$ は (1) 式で表される。

$$T(t)' = \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right\} \times (T_{max}' - T_0') + T_0' \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 α は熱拡散率、 T_0' は時間 t が 0 の時の試料の無次元化温度、 T_{max}' は最高到達温度である。よって、測定して得られた温度変化曲線より $t, T(t)', T_{max}'$ を読みとり、(1) 式において T_0', α をパラメーターとし、カーブフィッティングして熱拡散率を求めた。カーブフィッティングにはマルカート法¹²⁾を用いた。この時、フィッティングの誤差の標準偏差が 10% 以内の値のみ採用した。フィッティングに T_0' を含めたのは、レーザー照射時にノイズが入り、記録計でベースラインがずれることがあったためである。

最高温度の $\frac{1}{2}$ に達する時間を測定して熱拡散率を求める簡易法¹³⁾もあるが、実験が適正に行われたかどうか判断できないので、採用しなかった。

一方、有効熱伝導度 k はカーブフィッティングして得られた熱拡散率 α に比熱 C_p と見掛け密度 ρ をかけあわせることにより、(2) 式より求めた。

$$k = \alpha \rho C_p \dots\dots\dots (2)$$

2・2 試料

熱拡散率測定用試料として Table 1 に示す 13 個のコークスを用いた。No. 1, No. 2 は A 社の装入前のコークスで、No. 1 は乾式消火コークス、No. 2 は散水消火コークスである。No. 3 ~ No. 12 は実高炉の休風時に羽口からサンプラーを挿

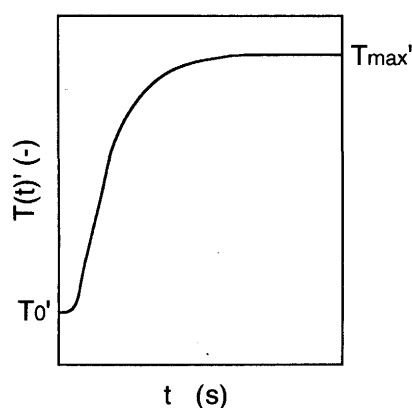


Fig. 2. Relationship between $T(t)'$ and t .

入して採取したコークスで、以下、採取場所に応じて羽口先コークス並びに炉芯内コークスと略記する。No. 3 ~ No. 8 は A 社の炉芯内コークスで、No. 9 ~ No. 12 は B 社の羽口先コークスである。No. 13 は B 社の装入前のコークスで、乾式消火コークスである。

これらの試料をそれぞれ直径約 10 mm、厚さ約 2 mm の円板状にして、熱拡散率測定用試料とした。それぞれの試料の厚さ、見掛け密度、気孔率を Table 1 に示す。但し、気孔率はコークスの真密度と見掛け密度を測定して求めた。各試料の気孔率は 37 ~ 60% の範囲内にあった。

2・3 実験装置

熱拡散率の測定には、レーザーフラッシュ法による熱定数測定装置¹³⁾¹⁴⁾を用いた。

2・4 実験方法

実験は、まず、試料を炉内に設置し、炉内を 1×10^{-3} Pa 以下の真空下で所定の温度に保持後、試料表面に上方よりレーザーを照射することにより上昇する試料裏面の温度を Pt-Pt13%Rh 熱電対 (直径 0.1 mm) で測定する事により行った。

次に、多孔質固体の熱拡散率のレーザーフラッシュ法による測定方法について説明する。多孔質試料系の模式図を Fig. 3 に示す。本研究では従来のレーザーフラッシュ法による測定方法で温度応答曲線の形状に異常がある場合があり、

Table 1. Physical properties of samples.

Sample No.	Thickness (10^{-3} m)	Bulk density (10^3 kg/m ³)	Porosity (-)
1	1.94	0.982	0.496
2	2.00	0.895	0.539
3	2.08	1.11	0.526
4	1.80	1.07	0.543
5	1.41	1.08	0.500
6	2.08	1.02	0.528
7	1.98	1.09	0.528
8	1.98	1.03	0.556
9	1.99	1.05	0.507
10	1.83	1.19	0.422
11	1.78	0.928	0.597
12	1.91	0.952	0.544
13	1.74	1.17	0.378

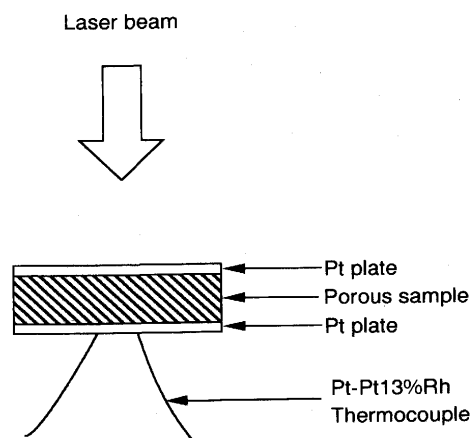


Fig. 3. Schematic diagram of main part of apparatus for measuring effective thermal conductivity of porous solid.

試料が多孔質なためレーザー光が試料内部に入っているのではないかと考え、以下の方法で実験を行った。まず、白金板に熱電対を溶接した後、その白金板を試料下面に白金ペーストで接着した。また、試料上面にも白金板を接着した。以上の方法で試料上面に白金板をはるにより試料内部にレーザー光が入ることを防ぎ、時間0で試料上面に熱量が瞬間的に与えられるようにした。但し、白金板の厚さは0.05mmである。白金板の厚さは試料の厚さに比べて十分薄く、白金の熱伝導度⁷⁾は200~1400 Kで70~100W/mKであり、コークスの熱伝導度より1~2桁大きく、白金部分の伝熱抵抗は小さいので、試料+白金板の厚さを試料の厚さとした。温度応答の測定にPt-Pt13%Rh熱電対を使用したため熱リークの影響があると考えられる。また、高温領域では放射伝熱による熱リークの可能性もある。しかし、熱電対の径が0.1mmと小さく、また温度応答曲線においても最高温度に到達後も最高温度に達するのに要する時間の2倍の時間は温度低下がみられず、上記の影響は小さいと考えられる。したがって、それらの補正¹³⁾は行わなかった。

また測定は、100℃から1400℃まで、100℃間隔で行った。ただし、比熱は文献値¹⁵⁾の内挿値を用いた。

3. 実験結果および考察

まず、温度変化曲線の測定結果とフィッティング結果の一例をFig. 4に示す。Fig. 4より実測値と計算値はよく一致していることがわかる。

次に、装入前のコークス (No. 1) の有効熱伝導度の温度依存性の一例をFig. 5に、炉芯内コークス (No. 7) の有効熱伝導度の温度依存性の1例をFig. 6に示す。Fig. 5, 6には田所らの値¹⁾を併記した。Fig. 5, 6より、測定値は850℃までは田所らの値¹⁾と同程度の値であり、それ以上の温度ではその延長線上にあることがわかる。また、有効熱伝導度は温度の上昇と共に増加しており、これは田所らの値と同じ傾向を示している。

多孔質固体の有効熱伝導度の推算式として国井の式¹⁶⁾がよく使用される。国井の推算式は気孔を円筒形と仮定しており、気孔の曲がり具合が考慮されていないという欠点があるが³⁾、ここでは国井の有効熱伝導度の推算式が適用できると仮定して以下の検討を行った。

まず、国井の推算式を用いて有効熱伝導度に及ぼす放射の影響を調べた。国井の推算式を(3)式に示す。

$$\frac{k}{k_s} = (1 - \varepsilon^{2/3}) + \frac{\varepsilon^{2/3}}{1 - \varepsilon^{1/3} + \frac{k_F}{k_s} + \left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{h_r d_p}{k_s}\right)} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 k_s は固体の熱伝導度、 k_F は流体の熱伝導度、 h_r は放射伝熱係数、 d_p は気孔直径、 ε は気孔率である。また、(3)式中の放射伝熱係数 h_r は固体表面の熱放射率を E 、温度を T とすると、(4)式で表される。

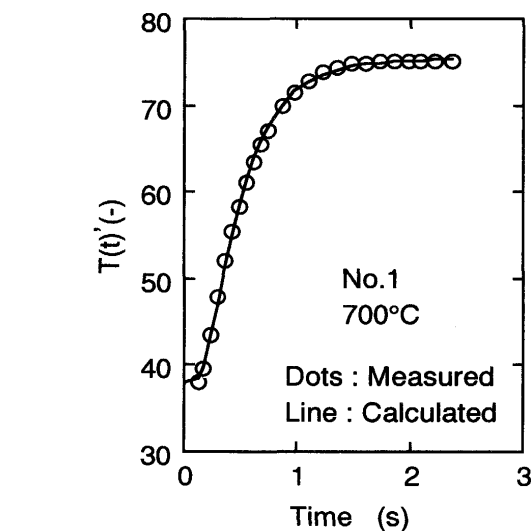


Fig. 4. Relationship between $T(t)'$ and time.

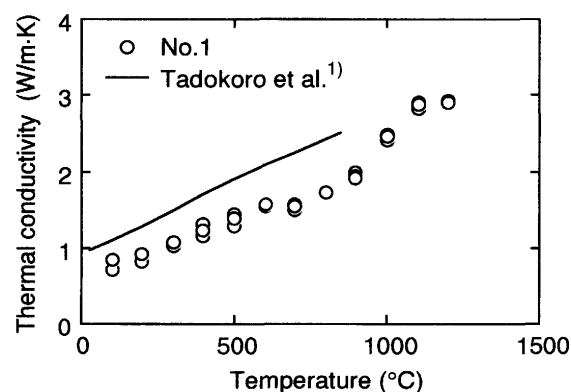


Fig. 5. Temperature dependence of thermal conductivity.

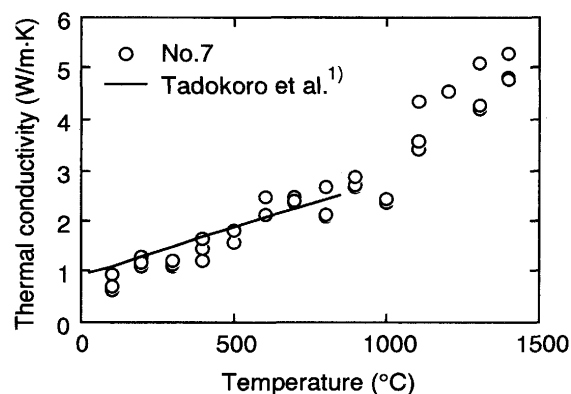


Fig. 6. Temperature dependence of thermal conductivity.

$$h_r = 0.2269 \times \frac{E}{2 - E} \left(\frac{T}{100}\right)^3 \dots\dots\dots (4)$$

(3)式において右辺を第1項と第2項に分けると、第1項が固体部分の伝導伝熱を表し、第2項がそれ以外を表すと

考えられる。そこで、 k' を(5)式で定義する。

$$k' = k_s (1 - \epsilon^{2/3}) \quad (5)$$

(3)式において固体部分の伝導伝熱の影響を表すパラメータを k_1 とすると、 k_1 は有効熱伝導度 k にしめる k' の割合で、(6)式で表される。

$$k_1 = k' / k \quad (6)$$

よって、 k_1 が1に近ければ固体部分の伝導伝熱の影響が大きく、放射の影響はほとんどないと考えられる。

この国井の推算式の有効熱伝導度 k 、気孔直径 d_p 、気孔率 ϵ にNo.1～No.8の中で最も平均細孔直径が大きかったNo.5の実測値($d_p=158\mu\text{m}$ その他の値はFig.7に表示)を代入して有効熱伝導度に及ぼす放射の影響を調べた。この時、熱放射率 E は0.9を用いた。さらに、熱拡散率の測定は高真空中で行ったので、流体の熱伝導度 k_F には0を用いた。放射の影響の計算は、まずそれらの値を(3),(4)式に代入して k_s を求め、その k_s を用いて(5),(6)式より k_1 を求めることにより行った。

その結果をFig.7に示す。Fig.7より k_1 は1400℃でも約0.98で、1に近く、コークス中の伝熱はほとんどが固体部分の伝導伝熱によるものと考えられる。よって、コークスの有効熱伝導度に及ぼす放射の影響はほとんどないと考えられる。

ここで、(3)式中の固体の熱伝導度 k_s は気孔を含まないコークスの熱伝導度であり、これは黒鉛結晶子の量が多いほど大きくなると予想される。(7)式で定義される L_c が大きいかほど黒鉛結晶子の量は多いので、次に有効熱伝導度の L_c 依存性について考慮した。コークスの粉末X線回折パターンの一例をFig.8に示す。黒鉛の(002)反射のピークはC軸方向の大きさ、つまり炭素網目平面の積み重なり厚さ、 L_c を表しており、 L_c はScherrerの式⁹⁾、つまり(7)式によって見積もることができる。

$$L_c = A\lambda / (B \cos\theta) \quad (7)$$

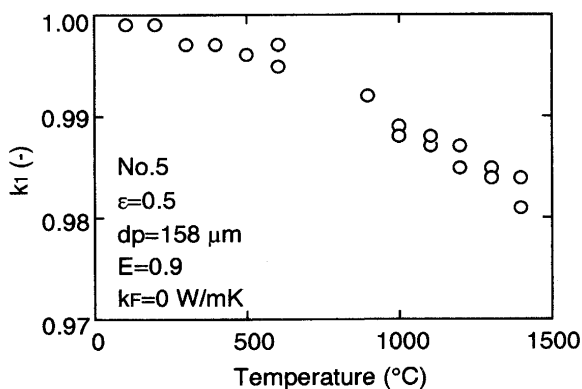


Fig. 7. Temperature dependence of k_1 .

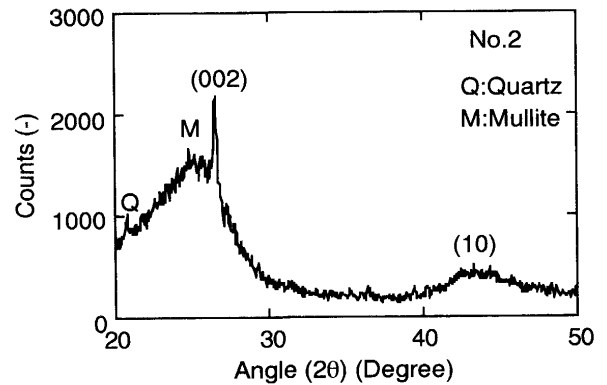


Fig. 8. X-ray diffraction pattern using $\text{CuK}\alpha$.

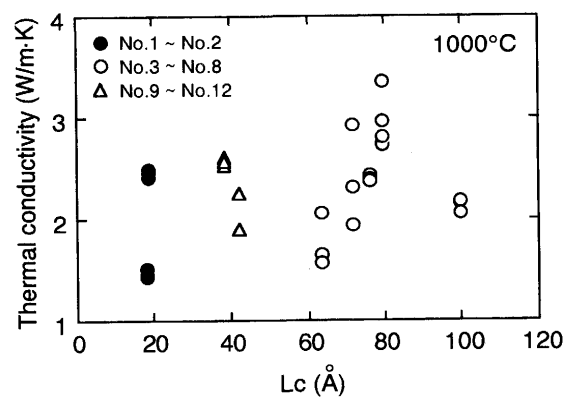


Fig. 9. L_c dependence of thermal conductivity.

そこで、粉末X線回折を行い、Scherrerの式より L_c を求めた。ここで A は回折面によって決まる定数で、この場合0.9、 λ はX線の波長、 B はピークの半価幅、 θ はピークの位置である。

まず、1000℃の有効熱伝導度の L_c 依存性をFig.9に示す。Fig.9にはNo.10, 11, 13を除く気孔率が50%程度の値のみ記した。Fig.9より、装入前のコークス、羽口先コークス、炉芯内コークスの順で、 L_c が大きくなると有効熱伝導度がわずかに大きくなっていることがわかる。しかし、ばらつきが非常に大きく、このばらつきは細孔構造による違いではないかと考えられる。

そこで、1000℃で有効熱伝導度の気孔率依存性を調べた。その結果をFig.10に示す。Fig.10よりばらつきはあるものの気孔率が大きくなると有効熱伝導度が小さくなっていることがわかる。また、同じ気孔率で比較すれば装入前のコークスの有効熱伝導度よりも炉芯内コークスや羽口先コークスの有効熱伝導度の方がわずかに大きいと思われる。これは炉芯内コークスや羽口先コークスの L_c の方が装入前のコークスの L_c よりも約3倍から4倍大きく、黒鉛化が進んでいるためだと考えられる。しかし、この程度の L_c の違いによるコークスの有効熱伝導度の差はわずかであり、Fig.10

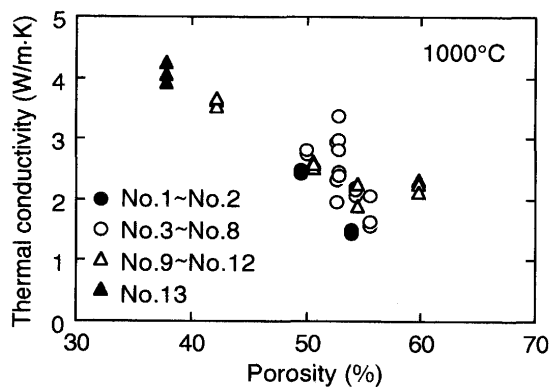


Fig. 10. Porosity dependence of thermal conductivity.

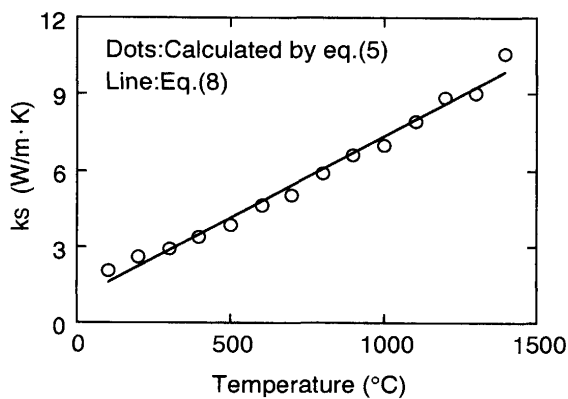


Fig. 11. Temperature dependence of k_s .

に示すように気孔率の影響の方が大きいと思われる。

コークスの有効熱伝導度に及ぼす放射と L_c の影響は小さいので、次に、(5)式を用いて固体の熱伝導度の見積りを行った。固体の熱伝導度の見積りは、測定して得られた有効熱伝導度と気孔率を(5)式の k' と ϵ に代入してそれぞれの固体の熱伝導度を求め、その平均値を求めることにより行った。その結果をFig. 11に示す。Fig. 11より固体の熱伝導度は温度の上昇と共に直線的に増加し、(8)式の温度依存式で表すことができた。

$$k_s = 0.973 + 6.34 \times 10^{-3} (T - 273) \quad (373\text{K} \leq T \leq 1673\text{K}) \quad \dots (8)$$

さらに、(8)式を用いてコークスの有効熱伝導度 k の推算法として、(9)式を得た。

$$k = \{0.973 + 6.34 \times 10^{-3} (T - 273)\} (1 - \epsilon^{2/3}) \quad \dots (9)$$

4. 結言

レーザーフラッシュ法を用いてコークスの有効熱伝導度を100°Cから1400°Cまでの温度範囲で測定し、次のような知見を得た。

1) コークスの有効熱伝導度は温度の上昇とともに大きく

なり、850°Cまでは田所らの値と同程度の値であり、それ以上の温度ではその延長線上にある。

2) コークス中の伝熱様式はほとんどが伝導伝熱であり、コークスの有効熱伝導度に及ぼす放射の影響はほとんどない。

3) コークスの有効熱伝導度は気孔率が大きくなると小さくなる。

4) コークスの有効熱伝導度 k と温度 T 、気孔率 ϵ の関係式として以下の式を得た。

$$k = \{0.973 + 6.34 \times 10^{-3} (T - 273)\} (1 - \epsilon^{2/3}) \quad (373\text{K} \leq T \leq 1673\text{K})$$

本研究は日本鉄鋼協会特定基礎研究部会「充填層中の気固液移動現象部会」(部会長 八木順一郎 東北大学教授)の分担研究であり、部会のメンバーの方には有意義なコメントを頂いたことを付記し、御礼申し上げます。また、新日本製鉄(株)の杉山喬博士ならびに住友金属工業(株)の岩永祐治博士には試料のお世話を頂き御礼申し上げます。さらに、九州大学の森克巳教授には熱定数測定装置を使用させて頂き、また岸本誠博士ならびに大学院生の金近洋二君には実験を遂行する上で有意義なコメントを頂き謝意を表します。

記 号

- A: 定数 (—)
- B: ピークの半価幅 (rad)
- C_p : 比熱 (J/kg · K)
- d_p : 気孔直径 (m)
- E: 固体表面の熱放射率 (—)
- h_r : 放射伝熱係数 (W/m² · K)
- k : 有効熱伝導度 (W/m · K)
- k_F : 流体の熱伝導度 (W/m · K)
- k_s : 固体の熱伝導度 (W/m · K)
- k_1 : 固体部分の伝導伝熱の影響を表すパラメーター (—)
- k' : (5)式で定義される有効熱伝導度 (W/m · K)
- L: 試料厚さ (m)
- L_c : (7)式で定義される炭素網目平面の積み重なり厚さ (Å)
- T: 温度 (K)
- T_{max}' : 無次元化温度の最大値 (—)
- $T(t)'$: $t = t$ の時の無次元化温度 (—)
- T_0' : $t = 0$ での無次元化温度 (—)
- t: 時間 (s)
- ギリシャ文字
- α : 熱拡散率 (m²/s)
- ϵ : 気孔率 (—)
- θ : ピークの位置 (degree)
- λ : X線の波長 (Å)
- ρ : 見掛け密度 (kg/m³)

文献

- 1) 田所芳秋, 小田二太郎: 製鉄研究, (1944) 168, p.79
- 2) 佐藤千之助, 鈴木隆之, 酒井直考, 板垣省三, 三谷成康: 茨城大学工学部研究集報, **38** (1990), p.175
- 3) N.Suzuki,S.Itagaki,S.Mitani,S.Sato and A.Kurumada: Proc. Sixth Iron Steel Congr., **2** (1990), p.234
- 4) 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
- 5) 三浦隆利, 深井潤, 大谷茂盛: 鉄と鋼, **70** (1984), p.336
- 6) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, **76** (1990), p.52
- 7) Thermophysical Properties Research Center, Purdue University: Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials Vol.1: Elements, ed. by Y. S. Touloukian, (1967), p.120,p.774 [Macmillan Co.]
- 8) 熱計測技術 (日本機械学会編), (1986), p.107 [朝倉書店]
- 9) 柴田浩幸, 太田弘道, 早稲田嘉夫: 日本金属学会会報, **30**(1991), p. 695
- 10) 松崎健: 九州大学修士論文, (1989), p. 1, p. 5, p.44
- 11) 平嶋直樹: 九州大学卒業論文, (1984), p. 5, p.12
- 12) 渡部力, 名取亮, 小国力: Fortran77による数値計算ソフトウェア, (1989), p.237 [丸善]
- 13) 太田弘道, 秋山友宏, 徐仁国, 高橋礼二郎, 八木順一郎, 早稲田嘉夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p.63
- 14) M. Kishimoto, M. Maeda, K. Mori and Y. Kawai: 2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes, (1984), p.891 [TMS of AIME]
- 15) 最新 燃料便覧 (燃料協会編), (1984), p.162, p.163 [コロナ社]
- 16) 国井大蔵: 熱的単位操作 (上), (1976), p.123 [丸善]