

示差熱法による固体燃料の着火温度測定*

本 間 恒 行

山 田 哲 夫

(昭和42年10月31日受理)

The Measuring Method of the Inflammation Temperature of Solid Fuel by D.T.A.

by Tsuneyuki HONMA and Tetsuo YAMADA

Differential thermal analysis is applied in an attempt to measure the inflammation temperature of solid fuel.

As for this method, it is shown that the observed value of inflammation varies with the current direction and the flowing velocity of air stream, and the rate of heating.

The measuring conditions recommended are as follows:

- 1) The air stream must be flowed upwards.
- 2) The flowing velocity of air stream is in the range of 50 to 120 cm/min.
- 3) The heating rate is in the range of 6 to 8°C/min.

Under the above condition by this method, maximum sensitivity is about $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

1. 緒 言

固体燃料の着火温度測定法としては、試料を一定昇温速度下に加熱して、試料の急激な温度上昇点を求める方法^{1)~3)}、試料が急激な重量減少を示す温度を求める方法⁴⁾、あるいは二酸化炭素が最初に生成する温度によって決定する方法^{5),6)}など数種の測定法があげられておりそれぞれ若干の報告がされている。しかし、これらの着火温度測定法には明確な着火温度を定めにくく、個人的測定誤差が入り易い、また、測定装置や操作が複雑である、あるいは、測定に要する時間も長いなどいくつかの難点がある。筆者らは、示差熱法を応用して固体燃料の着火温度測定を試み若干の検討を加えた。この方法によれば、従来の着火温度測定法に比較して装置および操作が簡単で、しかもかなり精度の高い値が得られることがわかった。

示差熱法による着火温度の測定は、原理的には試料の急激な温度上昇点を求める方法と異なるものではなく、試料の着火による急激な温度上昇を示差熱電対を用いて明瞭に認識しようとする方法である。この方法では、従来の温度上昇法などに比べて極端に試料の量が少ないので、試料の昇温速度、空気の流速などの測定条件の相違によって測定値が変わることが予想さ

* 日本化学会北海道支部大会講演 (1967年7月28日)

れる。このため、本報告では主として測定値の誤差ができるだけ小さくなるような測定の最適条件を検討することを主眼として実験を行なった。

2. 実 験

2-1 実験装置および操作

実験装置の概略図は Fig. 1 に示す通りである。1 は加熱用電気炉、2 は反応管 (石英製、内径 30 mm) で燃焼用空気はこの反応管中を上または下から送るようになっていいる。空気は特に予熱をしていない。空気の送入には送風機 3 を用い、空気流量の調節は 4 および 5 のコックによった。流量の測定にはオリフィス流量計 6 を用いた。なお、オリフィス流量計の検定は湿式ガスメーターによって行なった。試料および標準物質は軟鉄製ブロック 7 の上部に設置し、試料の位置は電気炉の上下方向中央位置にくるようにした。軟鉄製ブロック 7 付近の拡大図を Fig. 1-(2) に示した。8 および 9 は試料および標準物質の容器で径 7 mm、高さ 2 mm、中心底部に高さ 1 mm の凸部があり、示差熱電対 10 のそれぞれの接点は、試料と標準物質との間の温度差を敏感に感ずるよう、この凸部下から接するようにした。試料は中央の凸部がほぼかくれる程度に適當にとつたが、その重量範囲は 25 ± 3 mg であった。この範囲では着火温度の測定値に対する影響は全く認められなかった。10 は示差

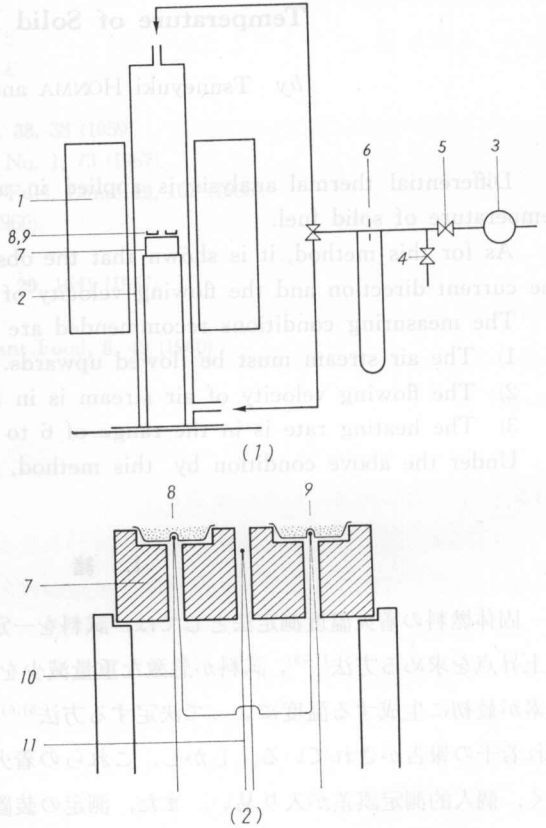


Fig. 1. Measuring Apparatus.

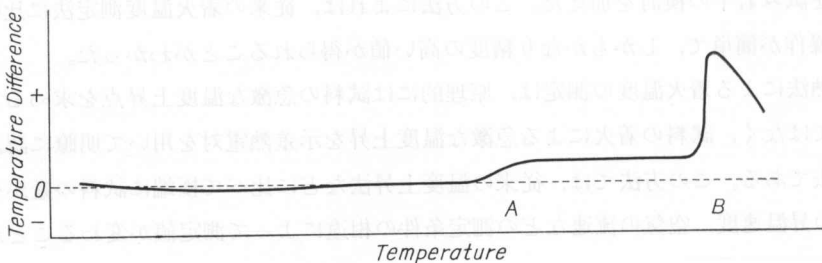


Fig. 2. Differential Thermo Graph of Coal in Air.

熱電対, 11は試料温度測定用熱電対でいずれも A-C 熱電対を用いた。試料温度および示差温度は X-Y 記録計により記録したが, 試料温度軸は 1 mV/cm, 示差温度軸は 0.2~0.5 mV/cm で記録した。

以上に述べた装置を用いて一定空気流中, 一定昇温速度で試料を加熱した場合の示差熱曲線はおおむね Fig. 2 のように記録される。図中 A 部の小さい発熱 (温度差として 2~5°C) は試料が石炭の場合に認められるもので, 弱い表面酸化によるものと考えられる。A 部の小さい発熱に対して A 部から約 50°C 高温側の B 部の発熱は非常に大きく, かつ, 示差熱曲線はほとんど垂直に立上って記録される。また, A 部の発熱直後試料を取出しても試料の表面状態はほとんど変化がないが, B 部の発熱直後の試料では表面に一部灰化した部分が認められる。固体燃料の着火の定義については種々の問題もあるが, 前記のことから考えて着火温度は B 部の発熱を示す温度をとるのがよいと考えた。

実験に用いた試料は Table 1 に示した 6 種である。1~3 は石炭, 4~5 はコークス (太平洋炭を原料として 600°C または 900°C でそれぞれ 1 時間乾留したもの), 6 は市販の木炭を用いた。

Table 1. Proximate analysis of samples

Sample	Moisture (%)	Ash (%)	Volatile mater (%)	Heating value (cal/g)
1. Taiheiyō coal	5.9	9.7	45.7	6570
2. Sumiyoshi coal	7.4	6.9	45.3	6390
3. Yubari chal	2.0	6.9	43.2	7640
4. Coke (600)	6.3	14.4	10.2	6650
5. Coke (900)	7.6	14.9	5.0	6600
6. Charcol	7.2	3.3	8.2	7570

2-2 実験結果および考察

1) 空気の送込方向

燃焼用空気を反応管の上または下から送った場合について (以下下降流または上昇流と記述する), 着火温度の測定値に対する信頼度の検討を行なった。試料には太平洋炭および夕張炭を用いた。実験は, 下降流または上昇流のそれぞれについて空気の流速および試料の昇温速度

Table 2. Differences of experimental data with air direction

Sample	Direction of air flow	Max. temp. difference (°C)	Inflammation temp. (°C)	Standard deviation (°C)
1. Taiheiyō coal	Downwards	27 37	367	10.1
	Upwards	25 27	337	4.3
3. Yubari coal	Downwards	9 13	422	5.7
	Upwards	8 9	404	3.4

を変化させ、それぞれの実験条件下における着火温度を測定した。結果を Fig. 3, Fig 4 および Table 2 に示した。Fig. 3 および Fig. 4 により明らかなように、下降流の場合は上昇流に比べ着火温度の測定値は一般に 20~30°C 高く得られている。また、空気の流速や試料の昇温速度の相違が測定値に与える影響は、下降流の場合の方が大きく、測定値の変動も下降流の方が大きい。測定値がほぼ一定の値を示す近辺 (空気流速 50~120 cm/min, 昇温速度 6~9°C/min) の測定値から無作為に 10 個の測定値を抽出して標準偏差値を求め Table 2 に示した。下降流の場合は

上昇流に比較して標準偏差値が太平洋炭では 2.4 倍、夕張炭では 1.7 倍となっており、測定値の変動は上昇流の場合の方が明らかに小さい。したがって、示差熱法を用いて着火温度を測定する場合は上昇流によって行なう方が安定した測定値が得られるものと考えられる。

下降流の場合、上昇流に比較して着火温度の測定値が高く得られるのは燃焼用空気を予熱していないためと考えられる。Fig. 1-2 に示したように、この装置では試料温度測定用熱電対は熱容量の大きい鉄製ブロック中にあり、試料の温度を直接測るようにはなっていない。しかるに、下降流の場合は予熱されていない空気が直接試料表面を冷却する。このため、熱電対の示す温度が試料の着火温度に達していても試料の温度は着火温度より若干低いものと考えられる。このことは、空気の流速が速くなるほど着火温度の測定値が高く得られていることから類推できる。また、下降流の場合は温度の低い空気を下降させる

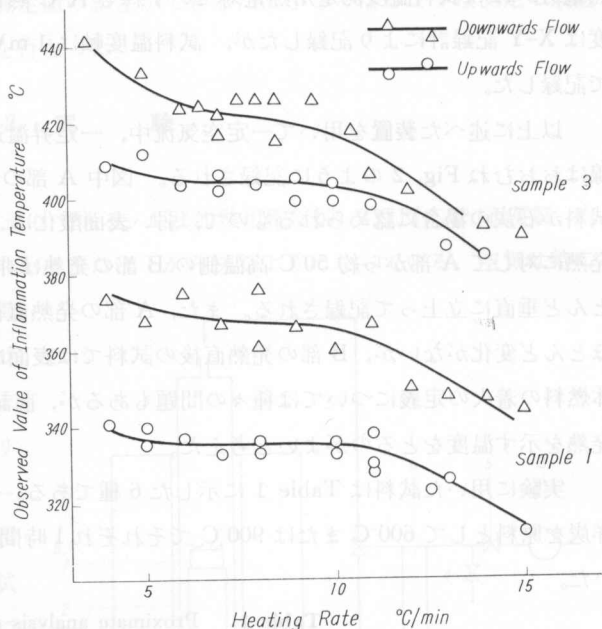


Fig. 3. Distribution of the Observed Value.

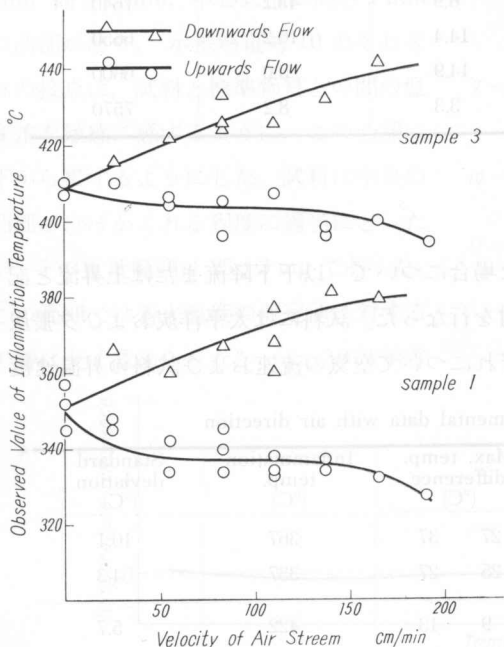


Fig. 4. Distribution of the Observed Value.

ため自然対流との関係で空気流の乱れが起り試料の表面温度が変動する原因になるであろう。これに対して上昇流の場合は、熱せられた試料容器等の支持柱周辺を空気が通過するため空気がある程度予熱されることと、空気流が試料表面に直接あたらないこととのために、試料に対する冷却効果が小さく、試料の温度は下降流の場合ほど低くならないものと考えられる。

これらの推定に対する検討を行なうために、試料温度測定部と試料の位置との間の温度差の変化を各温度について測定した。測定の結果を Fig. 5 に示した。Fig. 5 により明らかのように、下降流の場合は試料温度測定位置に比べ実際の試料位置ではいずれの条件でも低い温度を示している。一般に温度が高くなるほど、空気流速が速くなるほどこの温度差は大きくなっているが、着火温度の測定に最も関係する 350~450°C では温度差が 10~20°C にも達している。これに反して、上昇流の場合には、試料温度測定位置と試料位置との温度差は約 2°C に過ぎない。このように、下降流の場合試料位置の温度が熱電対の示す温度よりかなり低いために下降流では着火温度の測定値が高くなる

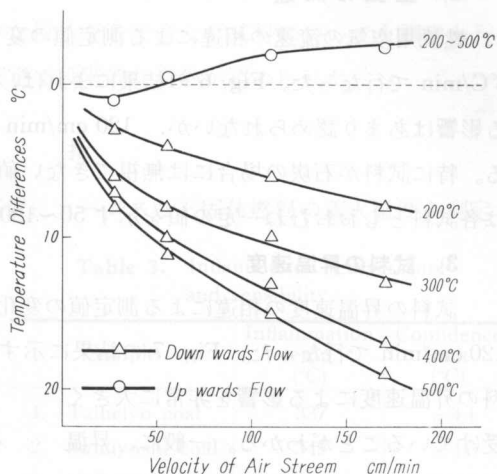


Fig. 5. Temperature Differences between the Measuring Point and the Sample Position.

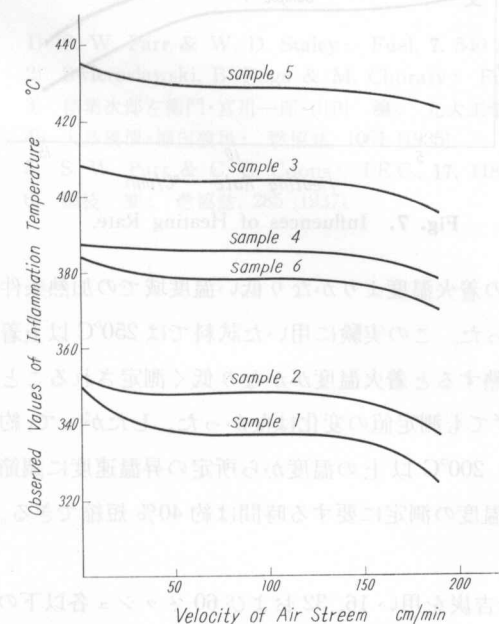


Fig. 6. Influences of Air Current.

ものと考えられる。また、測定中試料位置の温度はたえず変動して一定した値を示さなかったが、温度の変動は下降流では $\pm 3 \sim \pm 5^\circ\text{C}$ に対し上昇流では $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。この温度の変動は着火温度の測定値の変動に密接な関係をもつものと考えられる。一方、Table 2 に示したように示差熱曲線の示す最高温度差は下降流の方が若干大きく現われている。示差熱曲線の示す温度差は大きいほど着火温度の測定が容易ではあるが、上昇流の場合でも測定に支障となるほどの値ではない。

以上の結果より、本装置により着火温度を測定する場合は燃焼用空気は下から送るべきであると結論し、以下の実験はすべて上昇流について実施した。

2) 空気の流速

燃焼用空気の流速の相違による測定値の変化を Fig. 6 に示した。なお、昇温速度は 6~8°C/min で行なった。Fig. 6 の結果によれば、空気流速が小さい場合には空気流速の変化による影響はあまり認められないが、120 cm/min 以上の流速では一般にかなり低い値を示している。特に試料が石炭の場合には無視できない値になっている。したがって、燃焼用空気の流速は各試料ともおおむね一定の値を示す 50~120 cm/min の範囲で測定を行なうべきである。

3) 試料の昇温速度

試料の昇温速度の相違による測定値の変化を Fig. 7 に示した。なお、空気の流速は 50~120 cm/min で行なった。Fig. 7 の結果に示すように、示差熱法による着火温度の測定値は試料の昇温速度による影響を非常に大きく受けていることがわかる。一般に、昇温速度が速くなるほど着火温度の測定値は低い値が得られるが、昇温速度 10°C/min 以上では急に低い値となり、13°C/min 以上になると弱い表面酸化 (Fig. 2 参照) がみられる温度範囲で示差熱曲線の急激な立上りが認められることがしばしばあった。しかし、この実験で用いられた 6 種の試料については、いずれの試料でも昇温速度 6~8°C/min の範囲では測定値の変化はあまり認められなかった。このことより考えて、着火温度の測定は 6~8°C/min の昇温速度下で行なうべきものと考えられる。

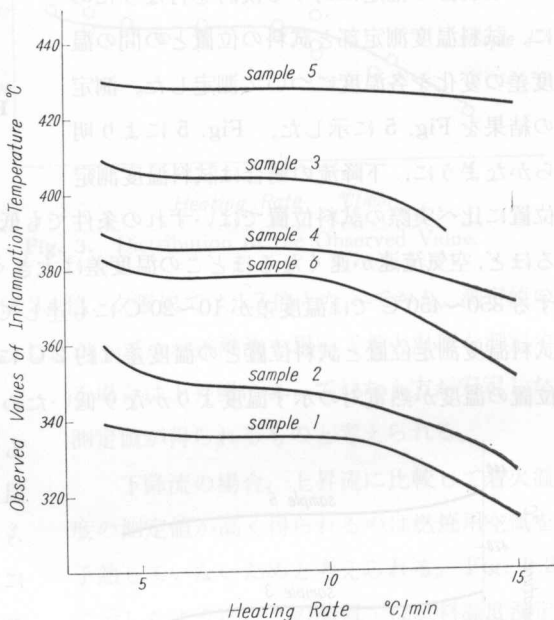


Fig. 7. Influences of Heating Rate.

前記のように、着火温度の測定値は試料の昇温速度の影響がかなり大きいですが、試料の着火温度よりかなり低い温度域での加熱条件の相違は測定値にほとんど影響が認められなかった。この実験に用いた試料では 250°C 以上着火温度付近の温度まであまり速い昇温速度で加熱すると着火温度がかなり低く測定されることがあるが、200°C までは急速に試料の温度を上げて測定値の変化はなかった。したがって、約 200°C までは速い昇温速度で試料の温度を上げ、200°C 以上の温度から所定の昇温速度に調節すればよいものと考えた。このことにより着火温度の測定に要する時間は約 40% 短縮できる。

4) 試料の粒度

試料の粒度については、太平洋炭および住吉炭を用い 16, 32 および 60 メッシュ各以下の 3 種の粒度でそれぞれ測定を行なったが、いずれの粒度でもほぼ同じ測定値を示した。上記の

粒度の範囲内では試料の粒度の相違により、着火温度の測定値は影響されないものと考えられる。なお、試料中に径1 mm以上の比較的大きな粒子を若干含んだ試料についても測定を行なったが、この場合は示差熱曲線の立上りが不安定で段階的な発熱が認められた。

3. 総 括

以上の考察の結果、示差熱法を応用して石炭、コークスなど固体燃料の着火温度を測定する場合、

- 1) 燃焼用空気は反応管の下から送り、その流速は50~120 cm/secとする。
- 2) 試料の昇温速度は6~8°C/minで行なう。
- 3) 試料の粒度は16メッシュ以下がよい。

のような条件下で測定するのが最も適当であると結論した。なお、各試料について上記の

条件で測定した実測値の99%信頼限界の値をTable 3に示した。Table 3の値によって明らかのように、この方法による着火温度の測定値は±5°C以内の範囲で信頼できるものと考えられる。

Table 3. Inflammation temperature and sensibility

Sample	Inflammation temp. (°C)	Confidence limit (°C)
1. Taiheiyo coal	337	±4.1
2. Sumiyoshi coal	349	±4.6
3. Yubari coal	404	±3.4
4. Coke (600)	386	±4.0
5. Coke (900)	427	±3.5
6. Charcoal	378	±4.8

文 献

- 1) S. W. Parr & W. D. Staley: Fuel, 7, 540 (1928).
- 2) Swietoslowski, B. Roga & M. Chorazy: Fuel, 9, 93 (1930).
- 3) 稲葉次郎左衛門・宮川一郎・山田 穰: 九大工学部彙報, 3, 138 (1928).
- 4) 大島義清・福田義民: 燃協誌, 1061 (1935).
- 5) S. W. Parr & C. C. Coons: I.E.C., 17, 118 (1925).
- 6) 国枝 繁: 燃協誌, 285 (1937).