

示差熱天秤法による液体および固体燃料の 燃焼評価における問題点

堀 昭三*, 澤 則弘*, 稲村一郎**

(平成元年 8 月 31 日受理)

Several Problems Combustible Evaluation on Liquid and Solid Fuels with Differential Thermal Analys Apparatus

Shozo HORI*, Norihiro SAWA* and Ichiro INAMURA**

Abstract—An experimental research is performed to clarify the combustion characteristics of liquid and solid fuels by the methods of a differential thermal analysis. There are many problems which are obtained from the experimental results by the above mentioned methods.

In this paper, we shall indicate and discuss the noteworthy points about the combustible evaluation on liquid and solid fuels with the differential thermal analysis.

There are factors to consider as follows : new or used goods of the sample pan and holder, volumes of the sample and reference materials, interactions of ST and RT by combustion, time constant of the balance, up-stream of air in the furnace, etc.

1. まえがき

示差熱・熱重量測定装置 (炉は自作, DTA増幅度変更) を用いて, 示差熱・熱重量測定による, 液体および固体燃料の着火と燃焼特性の測定を実施してきた。熱天秤を用いて燃料の着火おくれ, 着火温度, 燃焼速度, 燃焼率, 燃焼期間等の燃焼特性を測定した数多くの報告がある^{(1)~(6)}。しかし, 筆者らは本方法を内燃機関の燃焼室を想定した燃料燃焼の評価に適用するにあたり, かなりの問題点があることを知った。そこで, 常に同一のベースラインを得, 同一基準の下に判断・解析するために, 試料容器の影響, 試料重量の決定とその影響, また燃焼反応を伴う場合の示差熱分析 (DTA ; Differential Thermal Analysis), 試料側温

度 (ST ; Sample Temperature), 参照側温度 (RT ; Reference Temperature) および熱重量分析 (TG ; Themogravimetry) の解釈に際しての留意点を明らかにし, 実験基準の確立を試みた。そこで得られた結果と, 若干の考察について報告する。

2. 実験装置および実験方法

本実験に用いた熱分析装置を Fig.1 に示す。(a) は示差熱天秤 (TG-DTA) の原理を示す概略図で, 試料が加熱されたときの重量, 試料と標準物質の温度差および試料温度の時間的変動を同時に記録できるものである。(b) に自作した電気炉を示す。炉は内部の温度分布を均一にするためかなり大型とし, 試料ホルダにかか

* 茨城大学工学部機械工学科 (日立市中成沢町)

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 昭和電工(株)総合技術研究所 (東京都大田区)

Technical Research Laboratory, Showa Denko K.K., Tokyo 146, Japan

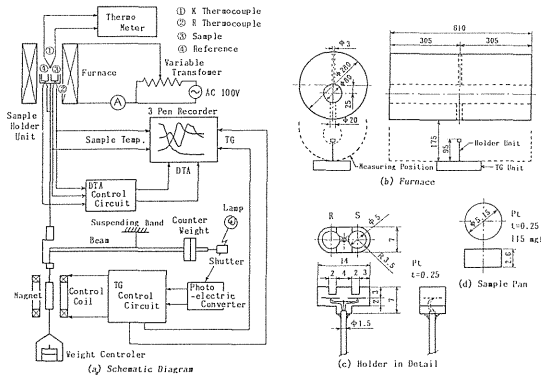


Fig. 1 Experimental apparatus

る上昇気流の影響を少なくするため横型とした⁽⁷⁾。炉内上部温度 (FT) を測定するため、炉内部に上から10 mm突き出したK熱電対を用いた。(c)に試料ホルダ部の寸法を示す。(d)の試料皿がのる2個の円盤の裏側にR熱電対が取り付けられていて、試料温度およびS側とR側の温度差を検出する。

スライド・トランスにより電流値を監視・調節し炉内上部温度を600から900°Cまで50°C間隔で設定した。試料ホルダ上の各試料皿に試料および基準物質(α-アルミナ、本実験範囲では安定物質)をそれぞれ入れ、電気炉を所定の計測位置(Measuring or Start position)に降ろし加熱を開始する。炉の横から試料の着火および燃焼挙動を観察すると共に、試料の重量(TG)、温度(ST)および基準物質との温度差(DTA)の変化を3ペンレコーダに記録し、必要あればストップ・ウォッチでその時間を測定した。なお、代表的なものについては高速度ビデオに録画し、燃焼観察の補助とした。

供試試料は液体燃料としてA重油および固体燃料として太平洋炭(微粉炭200mesh)とした。液体試料を試料皿に入れる方法は、動物用の注射器と注射針を使い、先端を平らに研磨し、液滴重量と表面張力が釣り合いを失ったとき自然落下するようにして、試料重量を一定量にし、2滴を入れた。微粉炭は試料皿山盛りとし、ピンセットで二回実験台に軽くぶつけ、そのあと縁一杯の摺切りとした。それらの平均重量はA重油=17.7 mgf, 石炭21.1mgfである。試料皿はホルダにS側・R側と2個乗るが、熱容量の差が出ないように同一重量に調整した。実験は同一条件において、それぞれ10回以

上繰り返し行ない、データの正確さをめざした。

3. 実験結果と考察

3.1 TG-DTAによる燃焼解析

Fig.2にA重油, Fig.3に石炭の代表的な曲線を示す。

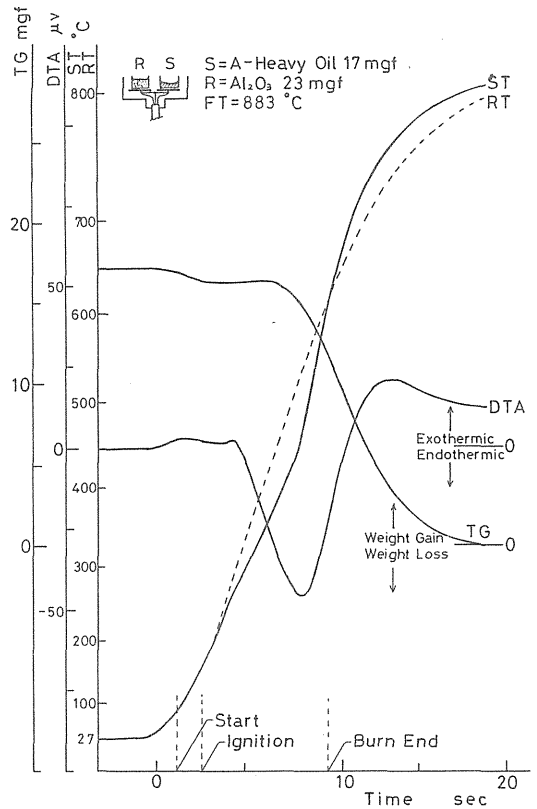


Fig. 2 General behaviors of thermal analysis on A-heavy oil

Fig.2のDTA曲線は若干の着火おくれのあと、A重油蒸発潜熱のために吸熱して一度大きく下がり、燃焼がはじまると発熱のために上昇する。このDTA曲線はSTとRT(装置を改造してRTも記録できるようにした)の温度差を拡大して示したものである。Fig.3のDTA曲線は試料の熱容量のため吸熱するので少し下がり、着火・有炎燃焼開始と共に発熱・上昇し、有炎燃焼が終了し無炎(赤熱)燃焼に移る間、少し下がりまた無炎燃焼する間上昇し、燃焼終了すると下がる。石炭はA重油と違って、いわゆる2段燃焼(揮発分と固体分の燃焼)をすることがわかる。

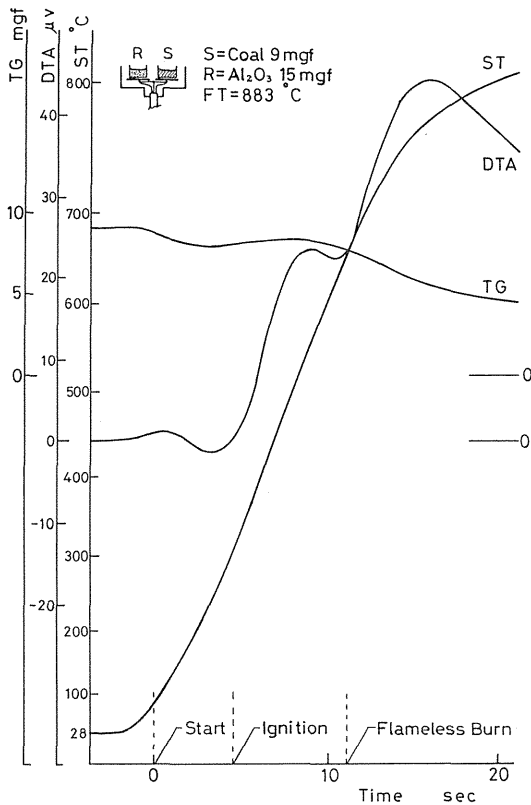


Fig. 3 General behaviors of thermal analysis on coal

TG曲線は変曲点が燃焼開始或いは終了を示し、傾斜が燃焼速度を表す。ST曲線はその間の試料皿底の温度の変化を示し、燃焼挙動と温度との関係を表す。また時間軸(X軸)には目視による燃焼現象を記入してある。このように示差熱天秤を利用して、燃料の燃焼状態の概要を知ることができる

3.2 計測条件による影響

(i) 電気炉とその周辺

自作の横型電気炉 [Fig.1(b)] を用いたが、炉内は高温(500~900°C)のため上昇気流、対流、外乱等を受け易く、炉内温度が安定しづらい。そのため炉の両端にステンレスの金網(30mesh)を取り付け、ホルダ挿入口の隙間をグラスファイバのパッキングで埋めた。これにより、炉内温度はほぼ安定し、ホルダ挿入後における上昇気流のTGへの影響も取り除かれた。

(ii) 試料ホルダと試料皿

Fig.4には試料皿に何も入れないで、炉のなかに入れたとき(炉を降下)のST, DTAおよびTGの応答を示す。本来TG, DTA曲線には変化が生じないはずであるが、TGは一度下がってもとへもどり、DTA曲線は一度

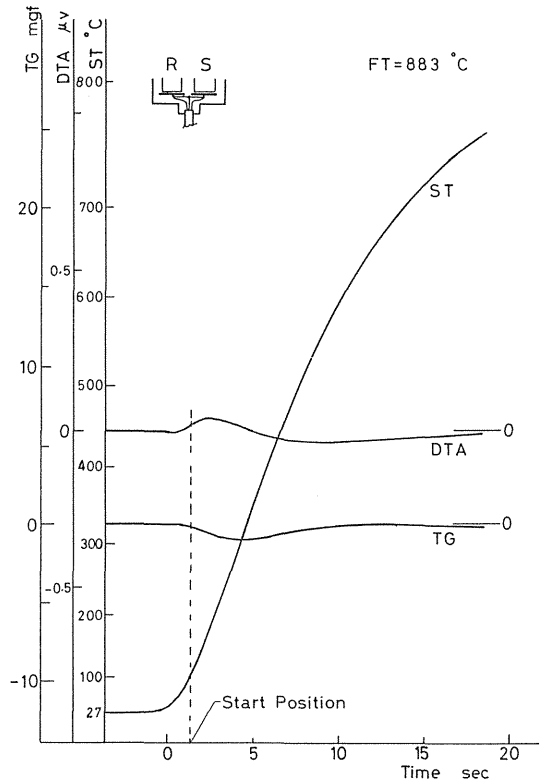


Fig. 4 Effects of empty sample pans on behaviors of thermal analysis

上がって、ゆっくりもとへもどっている。TGの下がる理由は炉のホルダを挿入する穴に起こる上昇気流の影響で、この影響を小さくするため、炉に上述の対策を行なった。次にDTA曲線にみられるのはS側とR側に温度上昇の差があることを意味し、これはS側とR側の熱容量の差や炉内温度の不均一などに起因するものと思われる。したがって、試料皿は熱容量を同一にするため、同寸法、同重量にする必要があり、1000番の研磨紙で研磨して0.0数mgf以内の重量差にして使用し、電気炉の温度分布の影響を取り除くためには、ホルダの炉内位置を少しずつ変えて、零を示すよう追いかむことが必要である。なお、ST曲線は熱容量のため多少

上昇が遅れるが、試料温度を表していると考えてよい。また、ST軸の温度が対数目的になっているのは、装置の都合でリニアライザを使っていないからである。

(iii) 試料皿の新旧による影響

Fig.5は同一重量の試料皿の新旧による温度上昇の

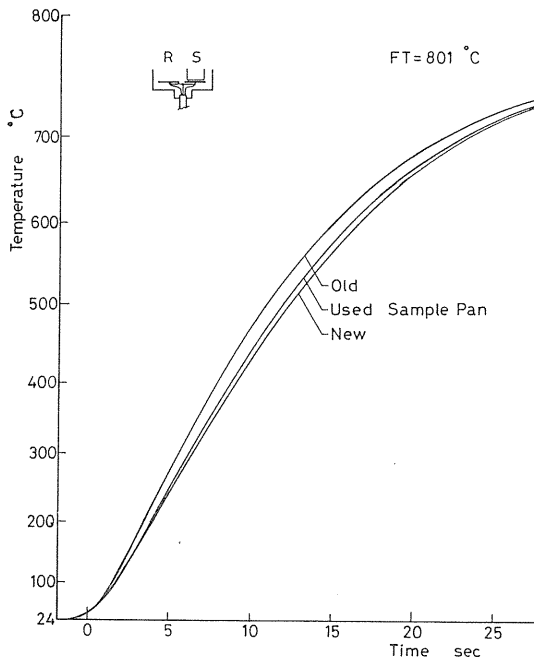


Fig. 5 Heating effects of used and new sample pan with same weight

違いを調べたものである。古いものほど温度上昇が大きい。試料皿はFig.1(d)に示すような寸法の白金製であり、新品は銀白色の金属光沢をしているが、使用したものは古い皿ほど酸化皮膜がつき光沢を失い、黒ずんだ茶色になっている。この色が濃いほど吸熱性が増すためと思われる。このことはデータを示していないが、古い試料ホルダにも言えることである。

Fig.6に試料皿新旧の違いによるDTAに対する影響およびR側の質量がS側に及ぼす影響について示す。新品の試料皿が一番影響が少なくベストであることが示されている。また、R側にアルミナをのせた場合を併記しているが、R側は基準物質の熱容量のため温度上昇が遅れ、S側のみが温度上昇し、次いでR側が追従して行く、結果としてDTA曲線が上に大きく凸になっている。

(iv) DTAに対する基準物質質量の影響

Fig.7は基準物質の量がDTAに及ぼす影響について

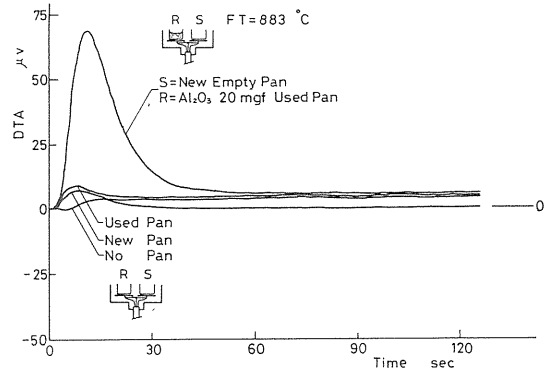


Fig. 6 Effects of used new sample pans on DTA curves

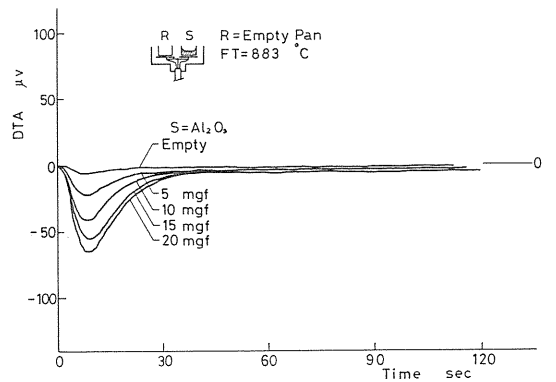


Fig. 7 Effects of Al_2O_3 amounts on DTA curves

調べたものである。試料の量に比例して熱容量が増すのでDTA曲線が下で下がる。

(iii),(iv)から言えることは、ホルダ、試料皿については加熱したときDTAの基準線が零より動かないようなものを選ぶことが必要で、基準物質質量は試料物質との昇温速度を初期で一致する量とすることがベストと推論される。

(v) 試料と基準物質の充填について

データとして差がないので特に示さないが、試料と基準物質の充填の状態によってDTAのベースラインが変化するので、一定の詰め方をする必要がある。なお、基準物質(この実験では α -アルミナ)はメーカ指定のものを、石炭の粒度は実験中同一のものを使用するよう留意すべきである。

(vi) 炉温(FT)とSTについて

縦方向の炉内温度分布を測定し, FTとSTの差を最小にするような位置にFT用の熱電対をセットする必要がある。なお, 試料の燃焼によって影響される位置はさげなければならない。

(vii) 試料の燃焼によってDTAに表れる影響

Fig.8に石炭燃焼のS側とR側の相互干渉について

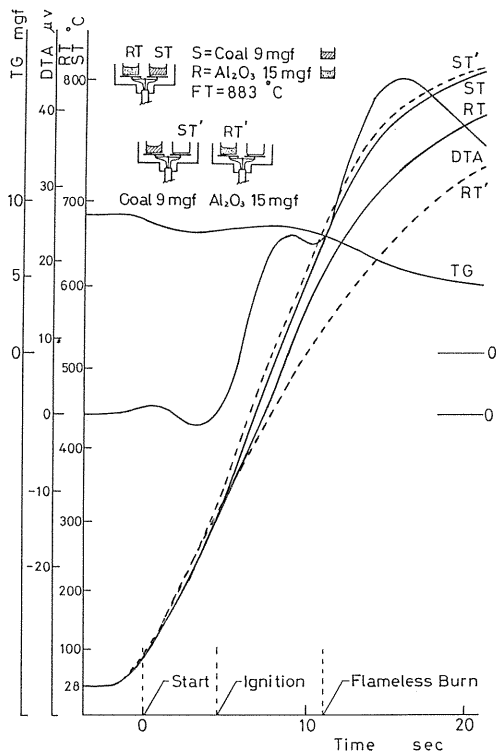


Fig. 8 Interactions between ST and RT caused by sample fuel burn

の代表的な測定結果を示す。一般測定データ(実線)とST' (破線 参照側に石炭を入れ, 試料側は空)およびRT' (破線 参照側にアルミナを入れ, 試料側は空)の単独測定データを併記したものである。このグラフによれば, 記録されたDTA(ST-RT)の値は反対側に何も載せない場合のDTA'(ST'-RT')よりかなり小さくることがわかる。これは燃焼による発生熱量の全てがSTの昇温に使われるのではなく, すぐ隣にある温度の低い基準物質に, 一部吸収されてしまい, RTが上昇し, 結果としてDTAが減少したことになると思われる。

(viii) 試料量の影響

Fig.9にSTに対する石炭量の影響を示す。試料の量が多いほど, 昇温が遅れる。燃焼による到達温度はほ

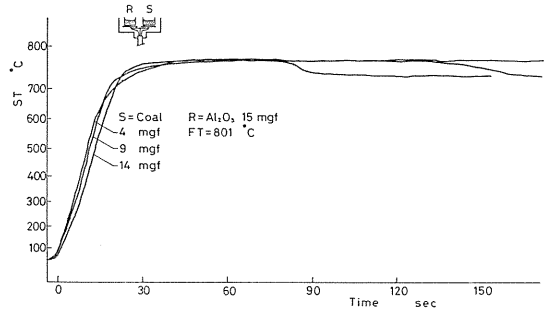


Fig. 9 Effects of coal quantity on ST curves

ぼ一定だが, 量が少ないほど早く温度が低下する。Fig.10はDTAに対する石炭量の影響を示す。試料量の多少によりかなりの違いを生じ, しかも量が多いほど2段燃焼を示す山がはっきりと示され, 固体燃焼終了が遅いことがわかる。

これらにより, 試料量は一定にすべきで, (iv)で述べたように初期昇温を基準物質と合わせる量とすることが望ましい。

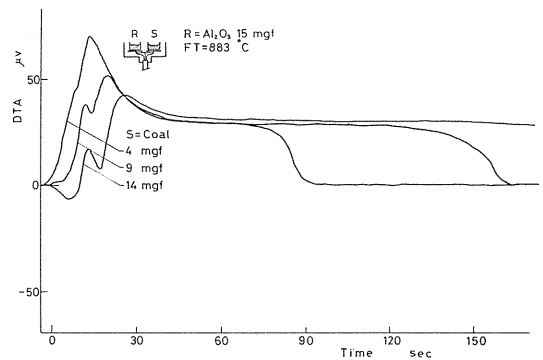


Fig.10 Effects of coal quantity on DTA curves

(ix) その他考慮すべき事柄

(a) TG測定において, 燃焼速度を決定するとき, 天秤の応答時定数について考慮をばらう必要がある。試料ホルダに重りを載せることにより, 簡単に時定数の測定ができる。

(b) この実験においては, 試料を急速に加熱する

必要がある。予定温度に加熱した炉に試料を入れる方法に、天秤を動かすことは振動の面で考えられないので、炉を動かすことになる。炉の昇降装置に工夫をこらし、短時間に降下し、振動の少ないものを使用する。

- (c) TGデータに試料燃焼のロケット効果による振動の影響があるので、感度を適切に選定する必要がある。
- (d) DTAデータはその値が単なる電圧差なので、 μV で表してあるが、温度に換算するとき、熱電対の起電力の非直線性に注意を払う必要がある。たとえば、 $20^{\circ}C$ におけるDTA $100\mu V$ は $16.8^{\circ}C$ の差を示すが、 $800^{\circ}C$ では $8.2^{\circ}C$ の差でしかない。
- (e) 燃焼現象なので空気流動に注意を払い、できるだけ一定の条件で実験をする事が望ましい。
- (f) 示差熱・熱重量測定装置の使い方の原則は、比較的昇温がゆっくりの場合における物質の熱的性質を調べることが目的であると思う。それを急速加熱し、燃料の燃焼特性の測定に使うことは、多少の無理がでるようであるが、新しい代替燃料の燃焼特性を調べるため、既知の燃料と比較することには有用な手段である。

4. あとがき

熱分析装置を液体および固体燃料の燃焼現象の解析に応用するに当たって、実際に扱ってみた経験を基にして、どのような点に注意を払わなければならないかを述べた。これら細心の注意を払うならば、燃焼評価の方法として有用なものと思われる。

参 考 文 献

- (1) 上出ほか3名：機械学会北海道支部25期総会講演論文集, 842-1, (1989), 121
- (2) 伊東ほか2名：船用機関学会36回学術講演会前刷集, (S-60-春期), 59
- (3) 伊藤ほか2名：北大・工 研究報告, 129, (昭61), 3
- (4) 青木・浅井：船用機関学会誌, 15-2, (1980-2), 138
- (5) 宮島ほか2名：公害, 21-5, (1986), 35
- (6) 嶺山・淡井：日本船用機関学会誌 24-1, (1989), 44
- (7) 神戸博太郎編：熱分析, 講談社サイエンティフィク, (1975)