

化学課資料

601

No. 18

石炭類の工業分析法および
発熱量測定法

地質調査所技術部化学課

昭和36年12月

石炭類の工業分析法および
発熱量測定法

永 田 松 三

地質調査所技術部化学課

昭和 36 年 12 月

目 次

1.	総 論	-----	1
2.	試 料	-----	1
3.	工業分析法	-----	1
3.1	水分の定量法	-----	1
3.1.1	要 旨	-----	1
3.1.2	装 置	-----	1
3.1.3	操 作	-----	2
3.1.4	許 容 差	-----	2
3.2	灰分の定量法	-----	2
3.2.1	要 旨	-----	2
3.2.2	装 置	-----	3
3.2.3	操 作	-----	3
3.2.4	許 容 差	-----	3
3.3	揮発分の定量	-----	4
3.3.1	要 旨	-----	4
3.3.2	装 置	-----	4
3.3.3	操 作	-----	4
3.3.4	許 容 差	-----	4
3.4	粘結性の標示	-----	5
3.5	固定炭素の算出法	-----	5

4.	発熱量の測定法	5
4.1	要 旨	5
4.2	装 置	5
4.3	試薬および助燃剤	6
4.4	操 作	7
4.5	水当量の測定法	8
4.6	補 正	8
4.6.1	ガンピ紙およびニッケル線の熱補正	8
4.6.2	生成熱の補正	8
4.6.3	ベックマン温度計の補正	9

1. 総 論

石炭類はその構造が複雑であるために分析方法も物理的、化学的な方法と多種に亘るがここでは、炭質とその分類および用途を知る目的で一般に行なわれる工業分析法、すなわち水分、灰分、揮発分を定量しこれより固定炭素を算出する方法と、あわせて発熱量を測定する方法について述べる。

ここでいう石炭類とはセン石、無煙炭、瀝青炭、亜瀝青炭、カッ炭（亜炭を含む）の炭種である。

2. 試 料

試料はあらかじめ室内乾燥、または乾燥装置（35℃以下）で乾燥を行なったものについて粒径3mm以下にして、縮分し、^{注1)}60メッシュ以下に粉碎したものを恒湿試料^{注2)}とする。

注1. 縮分方法は二分器によるか、円錐四分法などによる。JIS M 8811（1959）を参照

注2. 恒湿装置は飽和食塩水と共存する湿気を含む空気（相対湿度75%）を保持できる容器、例えばなるべく気温の変動の影響をうけない容器である。恒量になるまでの日数はその試料の炭化度、厚さなどによりことなるが水分10%以上の亜炭の場合は約10～20日、水分5～10%の場合は約7日位、5%以下は約2～3日位である。

3. 工業分析法

3.1 水分の定量法

3.1.1 要 旨

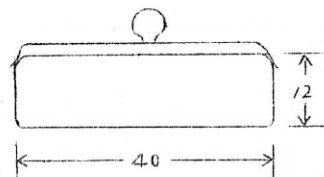
試料を107℃で1時間乾燥したとき、その減量の試料に対する百分率をもって水分とする。

3.1.2 装 置

- a) 乾燥器 試料容器をそう入後底部で測った温度を107°±2℃に調製保持しまたその温度はそう入後10分以

第1図 乾燥容器

単位 mm



内にもとの温度に回復し得る。

b) 乾燥容器 (第1図参照)

3.1.3 操 作

乾燥器を $107 \pm 2^\circ\text{C}$ にあらかじめ昇温し、試料 1g を重量既知の乾燥容器にヒョウ取りし、表面を平らにし、乾燥容器のフタを開き乾燥器内にそう入し、60分後に乾燥器より取り出し、容器にフタをしてデシケータにうつし冷却後ただちに重量をはかって、乾燥減量を算出し、水分(%)を求める。

この操作は2回繰り返して行ない平均値を求め、もとの2回の測定値が3.1.4の許容差をこえる場合は再分析を行なう。

$$\text{水分}(\%) = \frac{\text{乾燥減量}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 100$$

3.1.4 許 容 差

水分 (%)	許 容 差 (%)
5以下	0.30
5.1~10	0.50
10.1以上	0.70

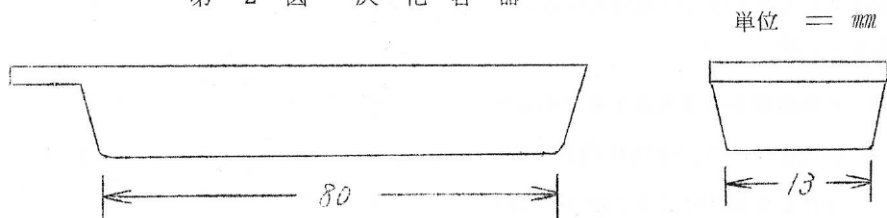
備考1. 加熱乾燥による重量減少から水分を算出する間接法は、常に石炭の酸化により分析値にカタヨリを生ずる。この傾向はとくに高水分の低炭化度炭に著るしい。これを防止するため不活性ガス(窒素)を通ずる方法が望ましい。カッ炭などの水分10~15%で酸化などの影響から1.5~2%程度水分測定値は低く出るといわれる。

3.2 灰分の定量法

3.2.1 要 旨

試料を空气中で 800°C に加熱灰化し、残留する灰の量の試料に対する百分率をもって灰分とする。

第 2 図 灰 化 容 器



3.2.2 装 置

- a 電気炉 炉内の通風量が大きく、シャク熱帯が十分広いものでそう入した試料容器（マッフル炉）器の底部で測った温度が800±10℃に調整保持し、3.2.3で規定した速度で昇温しうるもの。
- b 灰化容器 ウワグスリ付^{製1)}磁性（第2図参照）
- c 熱電対温度計 熱電対は白金-白金ロジウム（PR）線を用いる。

3.2.3 操 作

試料1gを灰化容器にヒョウ取し、室温にした電気炉にそう入し、炉のトビラを少しあけ電気炉の温度を約30～60分間にかけて800℃まで昇温し、恒量となるまで800±10℃に約1時間保持する。

灰化の困難なセン石、無煙炭類、あるいは高灰分の石炭については、白金線を用いて試料を飛散せぬように時々攪拌し完全に灰化する。

灰化が終了したら灰化容器をとり出し、最初は冷たい金属板上で10分間、ついでデシケーター内で15～20分間冷却し、ただちに重量をはかって灰量を求める。

この操作は2回行ない平均値を求める。その2回の測定値が3.2.4の許容差をこえる場合は再分析を行なう。

$$\text{灰分}(\%) = \frac{\text{灰量}(g)}{\text{試料}(g)} \times 100$$

3.2.4 許 容 差

灰 分 (%)	許 容 差 (%)
1.0以下	0.30
1.01～2.0	0.40
2.01 以上	0.50

備考1. 測定される灰分量は、石炭に含まれるもとの鉱物質とはことなつたものである。結合水の脱水、炭酸塩の分解などで低くでる。鉱物質はその鉱物質の組成によってことなるが全国平均値の補正率1.08を灰分量に乗じたものが一般に用いられている。

備考2. 灰化温度の800±10℃の意味は次のようなことである。CaCO₃の分解は500℃から始まり約800℃で終了する。CaSO₄の分解は単独で1200℃以上からはじまるがAl₂O₃、Si、Feなどが共存すると800～850℃で分解がはじまる。

3.3 揮発分の定量

3.3.1 要 旨

試料を92.5℃に7分加熱したとき、減量の試料に対する百分率を求め、これから同時に定量した水分を減じたものをもって揮発分とする。

3.3.2 装 置

a タテ型管状電気炉（第3図参照）

試料そう入後3分以内にもとの温度に回復しうるもの。

b 白金ルツボ（第4図参照）

容量10ml、重量は約1.8gあるものを用いる。

c 熱電対温度計 3.2.2による。

3.3.3 操 作

電気炉をあらかじめ92.5℃に保ち試料約1gを白金ルツボにヒョウ取し、ルツボにフタをして、ルツボの底を軽く3～4回たたき試料層の厚さを一定にする。つぎに電気炉にそう入し3分以内に92.5±2.0℃に温度が回復することをたしかめ、そう入後正確に7分間加熱する。

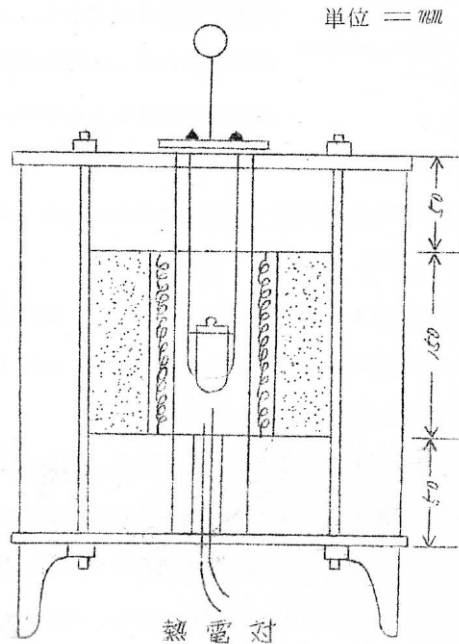
加熱後ただちに金属板上で1分間、ついでデシケータ内で20分間冷却し重量をはかって加熱減量を求める。

この操作は2回繰返し正しい平均値を求め、その2回の測定値が3.3.4の許容差をこえる場合は再分析を行なう。

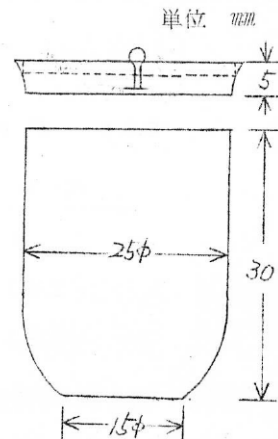
$$\text{揮発分 (\%)} = \frac{\text{加熱減量 (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100 - \text{水分\%}$$

3.3.4 許 容 差

第3図 タテ型管状電気炉



第4図 白金ルツボ



加熱減量(%)	許容差(%)
50.0 以下	0.50
50.1 以上	0.70

第 5 図 粘 結 性 の 標 示



備考 1. 試料は加熱によって飛散することがある。すなわち加熱後ルツボのフタがはずれているかルツボのフタに灰が付着しているときは、備考 2 の処理によって再分析を行なう。

備考 2. 水分 5% 以上の場合はつぎの予備処理を行なう。

- (i) 試料にアルコールを数滴加えて湿潤させたのち 20 分間放置。
- (ii) 試料を 149 μ 以下に微粉碎する。
- (iii) 試料を成型して錠剤型とする。
- (iv) 試料を 90.0℃ 以下にて次第に昇温させ 6 分間予熱する。

3.4 粘結性の標示

揮発分の測定後の試料のコークスボタンの状態によって粘結の度合を(第 5 図参照)非粘結、弱粘結、粘結、粘結やや膨脹、粘結膨脹に分類し標示する。

3.5 固定炭素の算出法

$$\text{固定炭素(\%)} = 100 - \{ \text{水分(\%)} + \text{灰分(\%)} + \text{揮発分(\%)} \}$$

4. 発熱量の測定法

4.1 要 旨

ボンブ熱量計(恒容)によって試料を燃焼せしめ、その間の温度上昇を測定し、試料 1 g に対する cal(20℃) 数を求め、総発熱量をもって発熱量とする。

4.2 装 置

- a 燃研式 B 型熱量計(第 6 図参照)

b ベックマン温度計

0.01度目盛のもので、計量法の検定に合格したもので補正を行なう。

c 酸素用圧力計

酸素用圧力計は60mmのものを使用する。

d 点火線

点火線は径、約0.1mm、長さ、約100mmのニッケル線を使用する。

e 燃焼ザラ

燃焼ザラは白金製
(ニッケルクロム
鋼製または石英製)
のものでその上部の
内径 27 ± 2 mm、底部
の内径 23 ± 2 mm、深
さ 13 ± 2 mmのもの。

f ハカリ

内筒水ヒョウ量用。
感量1g、ヒョウ量
4~5kgの卓上用、
上ザラハカリ。

g 錠剤成型機

径 10 ± 1 mmの錠剤が
点火線とともに成型さ
れる。

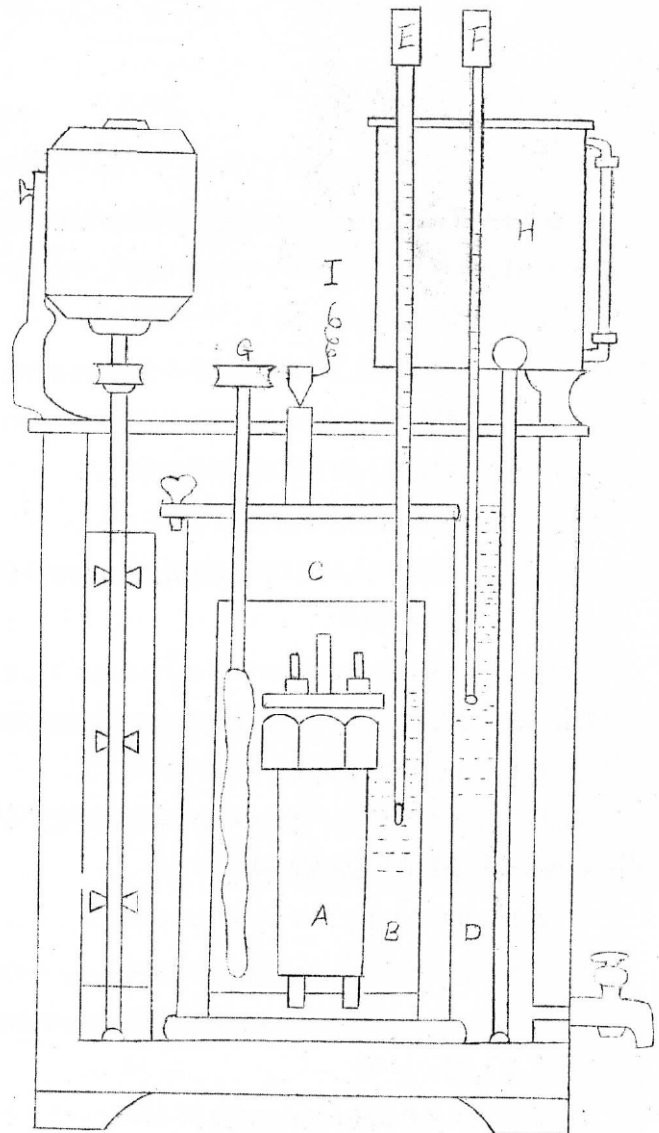
4.3 試薬および助燃剤

a 酸素

燃焼に使用する酸
素は可燃性物質を含
まない純度の高いも
のを使用する。

b 安息香酸

第6図 燃研式B型熱量計



水当量測定には資源技術試験所認定の熱量標定用安息香酸を使用する。

c. 包紙

ガンピ紙またはインデアンペーパーなどの薄手均質のものを約60mm角とし、食塩飽和溶液を入れた恒湿器に保存する。

4.4 操 作

試料約1gをピョウ取し、これを重量既知のガンピ紙に包んで、点火用ニッケル線を巻きつけてその両端をポンプ(A)のフタの点火用電極に接続し、試料を包んだガンピ紙は燃焼皿に入れ、フタを密閉しポンプ内に圧縮酸素を徐々にそそう入して約25¹⁾²⁾mmHgとする。つぎに内筒(B)にあらかじめ水を約2kg入れ、その水温はベックマン温度計が0~1°Cの示度になるよう調製する。

中間筒(C)に内筒(B)をそそう入して、その内筒にさきに準備したポンプ(A)を定置する。そのとき中間筒およびポンプの点火用電線を接続する。フタを締めて外そう(D)の定位置におき水を満してフタをする。内筒用(E)³⁾、外そう用(F)ベックマン温度計をそれぞれさし込みつぎに内筒カクハン機(G)をとりつけその回転数は毎分約800回に調節し、加温水ソウ⁴⁾(H)から外そう中に熱水を注入して、外そう水を内筒水との温度差を0.1°C以内にしてカクハンを継続する。

毎分温度計を読んで上昇の割合が一定になったら測定を開始し、試料点火前に毎分、温度計を軽くたたいて示度を0.001°Cまで読み、それが連続3回一定となればその温度を記録し、試料に点火装置(I)を通じて点火する。内筒温度計が上昇しはじめたならば、直ちに加温水ソウの注水弁を開いて90°C以上の熱水を外そうに加え、内筒と外そうの温度差を0.3°C以内になるように調節する。⁵⁾

その後、内筒と外そうの温度差を0.1°C以内に保ち、毎分温度計を読んで3回連続同一温度を得たときその温度を記録して測定を終了する。

測定終了後の熱量計ポンプは静かにガスを放出して、残留酸素の有無を検する。もしこれらの認められたときの測定は無効である。

この操作は2回繰り返して行ない、2回の測定値の差が50 cal/g 以内ならば、その平均値を求める。50 cal/g 以上の場合は再分析を行なう。

$$\text{発熱量 (cal/g)} = \frac{\text{上昇温度 (°C)} \times \{ \text{内筒水量 (g)} + \text{水当量 (g)} \} - \text{発熱補正 (cal)}}{\text{試料 (g)}}$$

注1) ポンプの気密は点検し、酸素のもれないようにする。もしもれのある場合は

一旦酸素を放出して締めなおし、再び酸素を入れる。

注2) 試料が難燃性の場合、例えばセン石、無煙炭、高灰分の石炭は酸素の圧力を30～40%まで入れる。

注3) 内筒用のベックマン温度計は4.7によって補正を行なっておく。

注4) 加温水ソウは試料をヒョウ取する前に水を満たし、スイッチを入れて加温しておく。

注5) 試料の種類により上昇温度がことなるので注意しながら注入弁を開き、内筒上昇温度と0.1℃以内で上昇させる。

4.5 水当量の測定法

水当量の値は熱量計の熱容量に当量である水の量である。

安息香酸1～1.2gを重量既知のニッケル線とともに錠剤として重量をはかって4.4と全く同様に操作する。この操作は5回繰り返して行ない、80g以内で一致した5個の値の平均値をもって所要の値とする。

$$\text{水当量}(g) = \frac{\{\text{安息香酸の発熱量}(\text{cal/g})\} \times \{\text{安息香酸の重量}(g)\}}{\text{上昇温度}(\text{℃})} \quad \text{—内筒水量}(g)$$

備考1. 熱量計内部の部品を補修または更新したとき。室温が3℃以上変化し、ベックマン温度計の基点を更新した場合は水当量を測定しなければならない。

4.6 補正

4.6.1 ガンピ紙およびニッケル線の燃焼熱の補正

ガンピ紙の1gについての発熱量をあらかじめ求めておいて、本試験に使用したガンピ紙の重量を乗じた値を補正值とする。

ニッケル線の補正は通常は行わないが、行なう場合はニッケル線1gにつき775calである。

4.6.2 生成酸の熱補正

硫酸生成熱は試料中のイオウがポンプ内で燃焼し、亜硫酸ガスを生じ、その亜硫酸ガスがさらに酸化されて硫酸を生ずるときの生成熱である。これはイオウの0.01g(試料1gの1%)に対して22.6calに相当するもので、こゝではイオウ1%以上の試料には補正を行なう。

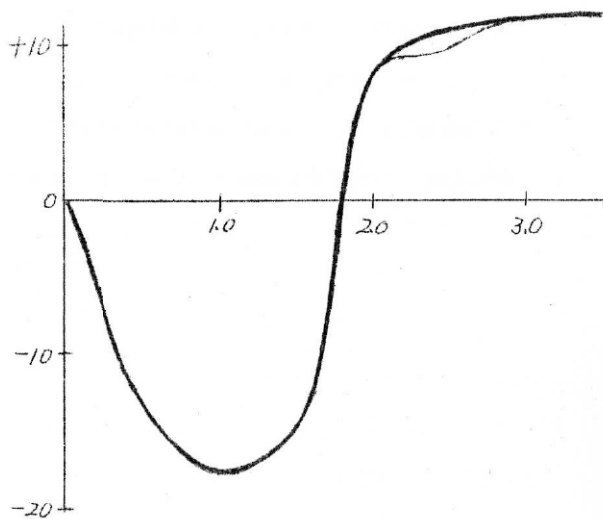
備考1. 硫酸生成熱のほか硝酸の生成熱の補正も行なうべきであるが10cal以下のため省略する。

4.6.3 ベックマン温度計の補正

通常市販のベックマン温度計は、計量法の検定に合格したものでも誤差が大きいので、円筒用は必ず補正を行なうこと。

ゲーリュサック補正法がもっとも簡便である。ベックマン温度計の水銀糸を約0.5℃に相当する長さ(ℓ)に切断し、温度計の管内を移動して0.5℃毎に水銀糸の長さ(ℓ)をその温度計の示度によって測定する。各区間の長さ(ℓ)の平均値(m)を求め、各区間における偏差(Δℓ=m-ℓ)を出し、各区

ベックマン温度計
補正值グラフの一例
(3.0℃以下略)



間のΔℓを0℃の方から順次加算する。かくて得られた値がそれぞれ0.5, 1.0, 1.5, ----- 5.5℃における補正值である。

ベックマン温度計の補正值表の一例

区 間	上端の読み ×10 ³	下端の読み ×10 ³	長さ(ℓ) ×10 ³	Δℓ=m-ℓ ×10 ³	Σ(Δℓ) ×10 ³	0.5℃ごとの補正值 ×10 ³
0~0.5	527	000	527	-13.6	-13.6	-14
0.5~1.0	1019	501	518	-4.6	-18.2	-18
1.0~1.5	1510	1000	510	+3.4	-14.8	-15
1.5~2.0	1992	1502	490	+23.4	+8.6	+9
2.0~2.5	2513	2001	512	+1.4	+10.0	+10
2.5~3.0	3013	2502	511	+2.4	+12.4	+12
3.0~3.5	3514	3000	514	-0.6	+11.8	+12
3.5~4.0	4005	3500	505	+8.4	+20.2	+20
4.0~4.5	4518	3998	520	-6.6	+13.6	+14
4.5~5.0	5022	4496	526	-12.6	+1.0	+1
5.0~5.5	5518	5000	518	-4.6	-3.6	-4
5.5~6.0	6000	5490	510	+3.4	-0.2	-0

$$m = 513.4$$

参 考 文 献

1. J I S M 8 8 1 2 (1 9 5 9)
“石炭類およびコークス類の工業分析法”
2. J I S M 8 8 1 4 (1 9 5 9)
“石炭類およびコークス類の発熱量測定方法”
3. 伊木貞雄 “石炭及其試験法”丸善 (1 9 4 1)

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和36年12月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135

