不活性物質を添加した石炭の示差熱分析

—昭和41年1月28日受理—

大阪府立大学工学部 吉村 太・光井信二

I. 結 言

示差熱分析 (DTA) による石炭の熱分解に関する研究は多数あるが、実験装置および実験条件がまちまちであつて、実験結果も一致した見解がえられていない。

たとえば Glass¹⁾, Kröger²⁾, Gaines³⁾, Boyer⁴⁾, Weltner⁵⁾, Kessler⁶⁾ はおもに吸熱反応であるとするに対し、Breger⁷⁾, King⁸⁾, Berkowitz⁹⁾ は発熱反応であると述べ、また川名ら^{10)~12)} はコークス化過程では発熱反応もおこると述べている。

また Glass¹⁾, King⁸⁾, Weltner⁵⁾, 川名ら^{10)~12)} は石炭化度あるいは粘結性が DTA に現われるとするに対し、Kessler⁶⁾ は粘結性は DTA から判別できず、単に石炭化度の大きい場合のみ相違がみられると述べ、Berkowitz⁹⁾ は石炭化度が異なっても DTA では変化がみられないと述べている。

このように矛盾した結果は実験方法が異なるためであると解されている。

著者は既報¹³⁾で石炭の DTA では石炭の熱分解における熱的变化のみが現われるのではなく、石炭の加熱過程における熱拡散の変化も現われることを明らかにした。従来の石炭の DTA の研究では、このような熱拡散の変化について十分考慮されていないために色々の結果が生じたのであろうと考え、この点を考慮して実験した結果について述べる。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

試料は石炭化度の異なる 沖ノ山炭、杵島炭、夕張炭をそれぞれ 200 mesh 以下に粉砕し、濃塩酸およびフツ化水素酸で脱灰し、灰分の影響をできるだけ除いて用いた。これらの試料の分析結果は Table. 1 である。

2. 実験方法

DTA の装置は既報¹³⁾で用いた三田村理研製のものを使用した。

A. 標準物質、灼熱した 200 mesh 以下の石英ガラス粉末を用いた。しかし 250°C までの常圧 DTA では標準物質としてアルミナおよび活性炭も使用した。

Table 1 Analysis of coal samples

Sample	Ultimate % (d. a. f.)				Ash %
	C	H	N	S	
Okinoyama	74.6	5.9	0.8	1.0	3.8
Kijima	80.4	5.7	1.3	2.4	2.3
Yubari	85.6	6.4	1.8	0.3	0.7
extracted residue of Yubari with pyridine	83.0	6.0	1.5	0.4	1.1

B. 試料の詰め方、試料の量が多いと記録計の最大増巾 $\pm 25 \mu V$ フルスケールを用いることができないので、多くの場合試料 50mg を標準物質でサンドウィッチ状につめた。しかしこれでもなお試料が多すぎる場合は、標準物質で適当に希釈したものを 50mg サンドウィッチ状につめた。

C. 昇温速度および雰囲気、昇温速度は 5°C/min とし、装置内を減圧にして二回窒素ガスで置換したのち、常圧または減圧 (2mmHg.) で実験した。また最高加熱温度は 550°C までとした。

D. 装置の温度検定、硝酸カリウムの結晶転移点およびシュウ酸カルシウムの DTA の文献値を用いて温度検定を行なった。

III. 実験結果および考察

1. 250°C までの石炭の常圧 DTA

この場合用いた試料は飽和食塩水上に保った恒湿試料で、石炭の水分は沖ノ山炭、杵島炭、夕張炭でそれぞれ 19.6%, 3.8%, 2.1% である。これら石炭の DTA は Fig. 1 である。

石炭の DTA では約 150°C までに現われる吸熱は石炭の水分によることは疑いないが、低石炭化度の沖ノ山炭のように水分の吸着性の大きいものでは、サンドウィッチに用いた不活性物質によつて DTA の形がちがつてくる。すなわち沖ノ炭のみをつめた場合 (Fig. 1.a) は吸熱の始まる温度は約 94°C で、吸熱ピーク温度は 122°C であるが、石英ガラス粉末で 50mg をサンドウィッチ状につめた場合 (Fig. 1. b) は約 40°C から吸熱が

Fig. 1 DTA of coals at normal pressure

始まり、113°C で吸熱ピークとなる。また標準物質をアルミナとし、これで石炭をサンドウィッチ状につめた場合 (Fig. 1. c) は吸熱が始まる温度は、石炭のみをつめた場合よりやや高くなり、吸熱面積は石英ガラス粉末を用いた場合より小さく、吸熱ピーク温度は 122°C となる。これはアルミナが石英ガラス粉末よりも水分の吸着が大きいため、吸着による発熱と吸着によつて水分の脱離温度が高くなることに原因する。また活性炭を用いてサンドウィッチ状につめた場合 (標準物質は活性炭) (Fig. 1. d) はさらに異状で、約 110°C で発熱ピークが現われ、ついで 130°C で吸熱ピークとなる。この原因は活性炭の水分吸着性が非常に大きいことによると解釈される。

これらの結果から、脱水による熱的变化はサンドウィッチに用いた不活性物質あるいは石炭自身の水分の吸着性によつて影響を受ける。

杵島炭、夕張炭では石炭のみを試料セルにつめても、脱水による吸熱が小さいので (Fig. 1. e. f)、沖ノ山炭のような実験はできないが、石炭のみをつめた場合の吸熱ピーク温度は、杵島炭で 114°C、夕張炭で約 115°C で、沖ノ山炭より低い。いずれの場合も冷却曲線は大きくテーリングする。

また試料をサンドウィッチ状につめずに、試料セルの底に石英ガラス粉末をおき、熱電対先端付近に 50~

Fig. 2 DTA of coals without covering on sample at normal pressure

100 mg の石炭試料をおき、セルの上部を小穴をあけたアルミニウム板で蓋をして、水分の逸散を容易にして実験した結果は Fig. 2 である。

この場合は吸熱ピークがいずれの石炭でも 100°C 以下に現われ、沖ノ山炭では、80°C、杵島炭では約 68°C、夕張炭では約 63°C となる。また吸熱曲線はいずれの場合もテーリングして約 150°C でベースラインにもどる。

この実験からえられた石炭の脱水温度は多くの DTA 文献でみられる温度より低いが、石炭水分の脱離過程はこの実験方法によるものが最もよく示すものと思われる。

また各試料の DTA における吸熱面積は水分の多少によつて変化するが、この実験から定量的な関係は求められない。なぜなら吸熱面積は上述のように試料のつめ方でもかわるし、また装置内を窒素で置換するとき減圧にするために水分の一部 (無視できない量) が脱離するためである。

2. 250~550°C の石炭の DTA

おのおのの石炭試料は五酸化リンデシケター中に保つたものを用いた。また沖ノ山炭の二つの場合の DTA を除いては、各試料石炭に標準物質の石英ガラス粉末を種々の割合に混合し、なるべく標準セルの熱拡散と一致させるようにした。

ことに試料が粘着または膨脹する杵島炭、夕張炭では既報¹³⁾で述べたように、軟化、収縮あるいは膨脹による熱拡散の変化が DTA に現われるので、加熱によつて粘着あるいは膨脹がおこらない程度まで石英ガラス粉末を加えた。この場合石英ガラス粉末は揮発物質の吸着は小さいし、また石炭の熱分解に対して接触作用がないことは既報¹³⁾で述べた。

Fig. 3 は沖ノ山炭の DTA である。沖ノ山炭のみを試料セルにつめた場合 (Fig. 3. a) の常圧における

Fig. 3 DTA of Okinoyama coal

DTA の熱的变化は小さく、約 340°C から吸熱が始まるが、牧野らの報告¹²⁾のように 410~420°C でわずかな発熱がある。ついで約 430°C から 550°C までは吸熱であるが、加熱後の試料はややかたまって収縮し、セル壁との間にすきまが生じているので、この結果は正確でない。

しかし沖ノ山炭のみ 50 mg をサンドウィッチ状につめ、減圧 (2 mmHg) で実験した場合 (Fig. 3. b) は常圧で発熱になる温度で大きな吸熱が現われるので、常圧における分解が発熱になるとは考えがたい。発熱になる原因は、石炭水分の DTA で活性炭でサンドウィッチ状につめた場合 (Fig. 1. d) のように揮発物質が石炭自身に吸着されるためでないかと思われる。

また石炭試料を石英ガラス粉末で順次希釈して、減圧で行なった DTA (Fig. 3. b, c, d, e, f) では希釈によって石炭の絶対量が少なくなるにつれて、吸熱の始まる温度は約 210°C から約 260°C へと高くなる。これは希釈によって低温度で蒸発する物質の絶対量が減ずるので DTA に現われなくなるためである。吸熱はついで約 300°C からいちじるしくなり、412~417°C で吸熱ピークが現われる。吸熱曲線は希釈によって比較的鋭

くなるが、吸熱ピーク温度は全く変化しないので、石英ガラス粉末は石炭の熱分解に対しては接触作用がないと考えられる。

また希釈の程度が大きいほど、標準セルとの熱拡散の差は小さくなるから、DTA 曲線のベースラインへの戻りがよくなる。

希釈した試料の石炭の絶対量と吸熱面積との関係は比例的でないが、25%までの試料および 6.25% の試料については、石炭の絶対量が少なくなれば吸熱面積は小さくなる。(Fig. 3. c, d, e, f)。しかし 12.5% の試料の吸熱面積が予期される面積より異常に大きいこと、および希釈した試料はいずれの場合も石炭の絶対量から比例的に予期される吸熱面積よりも実験結果の面積が大きいことから (Fig. 3. c, d, e, f) 石炭の絶対量と吸熱面積とに比例関係のない原因は希釈によって、揮発物質の逸散が容易になるためであろうと考えられる。

また沖ノ山炭では約 512°C 付近に小さい吸熱ピークが現われる。Weltner⁵⁾はこの温度付近の吸熱はフェノール性物質の熱分解によると述べているが、沖ノ山炭試料は灰分が 3.8% 残存しているので、灰分によることも考えられ、この原因は明らかでない。

Fig. 4 および Fig. 5 はそれぞれ杵島炭、夕張炭の石英ガラス粉末混合物についての DTA である。

Fig. 4 DTA of Kijima coal

Fig. 5 DTA of Yudari coal

杵島炭 20% 混合物あるいは夕張炭 10% 混合物の試料のみを試料セルにつめたときの常圧 DTA (Fig. 4. a, Fig. 5. a) では、沖ノ山炭の常圧 DTA²⁾のような発熱となる温度はなく、杵島炭では約 270°C から、また夕張炭では約 290°C から吸熱が始まり、吸熱曲線は直線的で、550°C でもベースラインに戻る傾向はない。しかしいずれの場合も、沖ノ山炭常圧 DTA²⁾の場合と同じく、加熱後の試料は収縮して試料とセル壁との間にすきまが生じているので、正確な結果でない。

しかしこれらの石炭を石英ガラス粉末で順次希釈した試料 50mg をサンドウィッチ状につめ、減圧 (2mm Hg) で実験すると、杵島炭では約 270°C から吸熱が始まり、約 300°C から吸熱がいちじるしくなり、427°C で吸熱ピークが現われる。(Fig. 4. b, c, d)

また吸熱面積は希釈によって石炭の絶対量が少なくなるほど小さくなるが、石炭の絶対量と吸熱面積との間には比例関係はない。しかし比例関係からのずれは杵島炭では沖ノ山炭の場合より小さい。

また夕張炭では約 280°C から吸熱が始まり、約 350°C で非常に弱い発熱の傾向を示し、約 370°C から吸熱がいちじるしくなり、457°C で吸熱ピークが現われる。350°C 付近の非常に弱い発熱の原因はわからない (Fig. 5. b, c, d)。吸熱面積は Fig. 5. b, c, d の間では石炭の絶対量に大略比例的関係がある。

また杵島炭、夕張炭の場合でも希釈を大きくしても吸熱ピーク温度は変化しない。

また沖ノ山炭で約 512°C に現われた吸熱ピークはこ

れらの石炭では生じない。また従来の文献にみられるような微細の変化は本実験の DTA 曲線には現われない。

また試料のつめ方をサンドウィッチ状とせず、試料セルの底に石英ガラス粉末をしき、その上に熱電対端に接して、石英ガラス粉末で希釈した試料 100mg を入れ、セルの上部に小穴をあけたアルミニウム板をおいて、揮発物質の逸散を容易にし、減圧 2 mmHg で実験した DTA は Fig. 6 である。

Fig. 6 DTA of coals without covering on sample at 2mmHg

この場合はサンドウィッチ状につめた場合より、吸熱の始まる温度は高くなり、沖ノ山炭および杵島炭では 330°C、夕張炭では 345°C で、ついで 350°C からいずれの石炭も吸熱がいちじるしくなる。また吸熱面積はサンドウィッチ状の場合より小さくなるが、吸熱ピーク温度は変化しない。

この実験で吸熱の始まる温度が高くなり、吸熱面積が小さくなるのは、サンドウィッチ状につめた場合よりも熱電対付近に吸熱による熱が蓄積されなためと考えられる。

このように試料のつめ方によって吸熱面積がいちじるしくかわるので、熱量の定量はできない。

また石炭水分の DTA で試料の上に覆をしなかつた場合の脱水ピークは覆をした場合よりも低温側に現われることを述べたが、もし石炭中の蒸留しうる成分が吸熱ピーク温度に関係するならば、水分の脱離の場合と同じく、吸熱ピーク温度は低温側に移動するはずである。しかし吸熱ピーク温度は変化しないから、この温度は石炭中の蒸留しうる成分とは関係なく、石炭の熱分解に関係する温度と考えられる。

以上の実験結果のいちじるしい特長はベアラインの

乱れが小さいことである。これまでの DTA に関する報告ではベースラインが彎曲している場合が多く、発熱あるいは吸熱を正しく判定することがむずかしいが、本実験では判定が容易になる。

いずれにしても本実験からは 500°C までの石炭の DTA は $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 間に 1 つの大きなピークを示す吸熱であるが、吸熱曲線の巾は大きく 100°C 以上の温度範囲にわたり、特に低石炭化度の沖ノ山炭が最も大きく、吸熱反応は単一なものでない。またピーク温度は石炭化度が高くなると高温側にずれる。

このように熱的变化が明らかな石炭の DTA 曲線がえられるが、これから石炭の熱分解における熱的变化がどの程度正しく把握できるかを考えてみる。

まず第 1 に問題となるのは、常圧で吸熱の小さいものが減圧では大きくなることである。

Clegg¹⁴⁾ あるいは Gaines⁸⁾ が述べているように、石炭の DTA における吸熱はおもに揮発物質の潜熱によるとするならば、減圧では蒸発速度が常圧よりも大きいために吸熱が大きく現われたのであろうと予想することができる。このように考えると本実験でえた DTA 曲線は揮発物質の蒸発の多寡と温度との関係を示すにすぎないことになる。

しかし上に述べたように石炭中の蒸留しうる成分は吸熱ピーク温度に影響しないと思われるので、吸熱ピーク温度付近ではおもに石炭の熱分解とこれにともなう揮発性物質の逸散によると考えられる。

したがって石炭の熱分解が発熱であるか、吸熱であるかを判定するには揮発物質の潜熱を除外して考えねばならないが、本実験では熱量の定量ができないので、この考察はできない。

Gaines⁸⁾ はタールの潜熱を除けば石炭の熱分解は発熱であると述べているが、DTA から熱量を定量することはむずかしいし、ことに石炭の熱分解のように、試料の物理的状态が温度によつて変化する場合は一層正確でないから、Gaines らの推論も確実とは考えられない。他方 Krügel¹⁵⁾ の熱量計による 500°C での測定結果では石炭の熱分解は吸熱で、例外的な発熱の場合でもその程度は非常に小さい。

また従来の研究で石炭の粘結性が DTA に現われるとする報告があるが、既報¹³⁾ で述べたように試料を不活性物質で希釈しないときには、石炭の軟化あるいは膨脹による熱拡散の相違が DTA に現われるので、粘結炭と非粘結炭とでは DTA 曲線はちがつてくる。しかしこの場合の DTA 曲線の変化から石炭の熱分解機構と化学結合の変化による熱的变化を正しく論ずるこ

とはできない。

3. 夕張炭のピリジン抽出残炭の DTA

上述の実験から吸熱が揮発物質の潜熱と関係があるとするならば、石炭中に含まれる蒸発しうるピチューメンを除いた残渣炭の DTA がどのように変化するかをみるために、夕張炭のピリジン抽出残炭について DTA を行なつた。

まず 200 mesh 以下に粉碎した夕張炭をオートクレーブ中で、 150°C 、窒素気下でピリジンとかきまぜ、抽出液の色がうすくなるまで幾回も新しいピリジンととりかえて抽出を繰り返したのち、その残渣炭を脱灰したものを試料とし、上述の実験と同様に石英ガラス粉末で希釈して、減圧 (2mmHg) で DTA を行なつた (Fig. 7)。この場合ピリジンによる抽出量は約 29% であった。

Fig. 7 DTA of extracted Yubari residue at 2mmHg

抽出しないもとの石炭の DTA (Fig. 5) と Fig. 7 との異なる点は、抽出残炭では吸熱の始まる温度が約 350°C と高くなるほか、Fig. 5 で約 350°C に現われた非常に弱い発熱がなくなり、約 370°C から吸熱がいちじるしくなり、吸熱面積は抽出しないもとの石炭より小さくなることである。

いま 10% 希釈試料について、Fig. 5 と Fig. 7 から吸熱面積を比較すると、抽出残炭では抽出しないもとの石炭の約 70% になる。この値は正確なものではないが、これを用いてつぎのような推論ができる。

いま抽出物による吸熱量を単位重量あたり a とし、

また抽出残炭の α 成分による単位重量あたりの吸熱量を A とすると、 $100A/(29a+71A)=0.7$ となる。この式から $A/a \approx 2.5$ となり、 α 成分の方がピッチューメンよりも吸熱に対する寄与が大きい。

また注目すべき点は抽出残炭の吸熱ピーク温度は抽出しないもとの石炭のそれと同じことである。

石炭中の蒸留しうる成分はピーク温度に影響しないと考えられたが、抽出によつて吸熱面積は減少するので、蒸留しうる成分は多分低温側の吸熱に関係し、蒸留しないピッチューメンは α 成分と同じ温度で熱分解すると推察される。

4. 加熱減量と DTA との関係

上述で常圧 DTA が減圧 DTA に比べて、吸熱面積が小さく、吸熱ピークが明らかでないのは揮発物質の逸散速度が減圧の場合より小さいためであると予想した。

揮発物質の逸散速度は加熱重量減少速度と関係すると考えられるので、恒温試料について窒素気中常圧あるいは減圧 (2mmHg) で、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で実験した DTG (Fig. 8) を DTA と比較した。

Fig. 8 から、いずれの石炭も減圧の方が常圧の場合より低温側で減量速度は大きい、減量速度が最大になるピークの高さは沖ノ山炭、杵島炭では外圧によつ

てほとんどかわらない。この結果は予想と矛盾するが、常圧 DTA では試料が重い覆で押えられているので、熱天秤で求めた DTG に比べ揮発物質の逸散速度はいちじるしく小さく考えられる。しかし減圧の場合は試料の上部が押えられていても、セル内と外気との圧力差が大きいため逸散速度は早く、揮発物質はセルの上部から逸散するのみでなく、熱電対挿入口からも逸散し、常圧のときより逸散速度は非常に速くなると思われる。

しかし DTG および DTA のピーク温度は Table 2 のようにいずれも石炭化度が高くなると高温側にずれ

Table 2 Peak Temperatures of DTG and DTA

Coal Sample	Peak Temperature ($^\circ\text{C}$)		
	DTA		DTG
	at normal press.	at 2mm/Hg	
Okinoyama	425	375	412~417, 512
Kijima	435	415	427
Yubari	456	420	457
extracted residue of Yubari with pyridine	—	445	457

— 2mmHg, normal press.
-.-.- Yubari residue (2mmHg)
a; Okinoyama, b; Kijima, c; Yubari

Fig. 8 DTG of coals

るが、両者の温度は一致しない。この場合熱天秤では試料層がうすく開放状態であるが、DTA では密閉状態であつたり、また試料層が厚いほか、なお DTA と DTG とが同時測定でない、両者のピーク温度差は正確でない。しかし Weltner⁵⁾ が DTA と DTG とを同時測定した結果では両者のピーク温度が一致しているものは例外的であるから、石炭では DTA と DTG のピーク温度は一般には一致しないものと思われる。したがつて石炭の DTA の熱的变化は揮発物質の逸散の潜熱にのみによるものでないと思われる。

また夕張ピリジン抽出残炭の DTG のピーク温度は抽出しないもとの石炭のピーク温度より高温側にずれるが、DTA ではピーク温度の変化がないことも石炭では DTG と DTA とは同じでないといえる。

これらのことから考えると、石炭の熱分解を示すものとしては、DTG より DTA の方がよいと思われる。

IV. 結 論

以上 550°C までの石炭の DTA からえられた知見をあげるとつぎのようになる。

1. 石炭の水分脱離温度は試料のつめ方で異なるが、水分の脱離はいずれの石炭も 100°C 以下でいちじ

るしく、約 150°C でほとんど脱水すると考えられる。
また低石炭化炭は水に対する吸着性が大きいために脱水ピーク温度が高くなる。

2. 熱的に不活性な物質で石炭を希釈し、少量の試料について減圧下で実験すれば、ベースラインの乱れが少なく、記録計の最大増巾で実験ができる。この場合 400~500°C の間に一つの吸熱ピークのある単調な吸熱曲線がえられ、吸熱ピーク温度は石炭化度が高くなると高温にずれる。

3. 石炭の減圧下の DTA に現われる吸熱はおもに石炭中に含まれる蒸留しうる成分および分解によつて生じた揮発物質の潜熱によると思われるが、吸熱量の正確な定量ができないので、石炭の熱分解が吸熱であるか発熱であるかを判断することはできない。しかし石炭の熱分解は吸熱ピーク温度付近で最も激しいと考えられる。

4. DTA は熱的变化を鋭敏に示すにかかわらず、その鋭敏さのためにわずかな実験条件の違いにでも左右され、定量的測定がむずかしいので、石炭の熱分解のような複雑な反応機構の研究手段としては有効でないと思われる。

終りに実験に終始御協力をいただいた辻野早苗氏に厚く御礼申上げる。(昭和40年12月4日 燃料協会関西支部研究発表会講演)

文 献

- 1) Glass H. D., *Fuel.*, **34**, 253 (1955)
- 2) Kröger C., von Pohl A., *Brennstoff-Chem.*, **38**, 179 (1957)
- 3) A. F. Gaines, A. G. Pastington, *Fuel.*, **39**, 193 (1960)
- 4) A. F. Boyer, P. Paycn, *Brennstoff-Chem.*, **41**, 104 (1960)
- 5) M. Weltner, *Bernnstoff-Chem.*, **42**, 40 (1961)
- 6) M. F. Kessler, H. Removácková, *Fuel.*, **40**, 161 (1961)
- 7) Breger I. A., Whitehead W. L., *Fuel.*, **30**, 247 (1951)
- 8) King L. H., Kelley D. G., *Econ. Geol.*, **50**, 22 (1955)
- 9) N. Berkowitz, *Fuel.*, **36**, 355 (1957)
- 10) 川名善男, 燃協誌, **39**, 682 (1960)
- 11) 川名善男, 佐藤睦郎, 増田俊美, 山口 潔, 井関 謙, コークス技報年報, **10**, 22 (1960)
- 12) 牧野光男, 川名善男, 燃協誌, **43**, 849 (1964)
- 13) 吉村 太, 光井信二, 三谷忠由, 燃協誌, **44**, 575 (1965)
- 14) Clegg K. E., Illinois State Geol. Survey, Rept. Invest. No. 190, 30 (1955)
- 15) Krögel C., J. Jibau Das, *Bernnstoff-Chem.*, **42**, 223 (1961)

Differential Thermal Analysis of Coal Mixed with Inert Substance

by Futoru Yoshimura & Shinji Mitsui

(University of Osaka Prefecture, Department of Applied Chemistry)

SYNOPSIS:—DTA of three deashed coals ranged from 74.6% to 85.6% C on the d.a.f. basis were studied under normal or reduced pressure up to 550°C, at the rate of 5°C/min.

An endothermic change up to about 150°C at normal pressure was ascribed to the evaporation of water, but this endothermic change varied by packing method of sample into cell.

The desorption of moisture occurred considerably below 100°C, and terminated at about 150°C.

In the case of DTA up to 550°C at reduced pressure (2mmHg), coal was mixed with quartz glass powder at various ratio and this mixture was packed into cell at the state of sandwich by quartz glass powder in order that thermal diffusibility of sample

might be similar to that of reference (quartz glass powder).

The DTA of these samples indicated endothermic character, occurring endothermic peak between 400° and 500°C without fine structure, and endothermic peak shifted to higher temperature with increasing rank.

A prime cause of this endothermic change seemed to be volatilization of volatile matter and predominant decomposition of coal was considered at the neighbouring peak temperature.

The impossibility of quantitative estimation of heat change from DTA of coal showed that the utilization of DTA in the research of coal pyrolysis was rather limited.