自然発火抑制のための炭壁注入剤の研究*

——その抑制作用について——

正 会 員 大 塚 一 雄**

Studies on the Depressor of Spontaneous Combustion

Kazuo ÔTSUKA

For the effective use of depressors which are injected into coal face for the purpose of repression of spontaneous combustion, the thermal character and the behaviour of them on the process of spontaneous combustion were clarified by the differential thermal analysis. Distinctive curves were obtained in these experiments. The author analysed them and concluded as follows:

1. The thermal differential analysis is very effective and appropriated as an estimating means of repressing action of depressors.

2. From the repressing action, depressors are classified as follows:-

(1) Water-releasing type. (2) Self-decomposing type. (3) Incombustible material type.

3. An excellent substance for depressor indicates an endothermic reaction before ignition of coal, continues the reaction for a good while and possesses a large peak of reaction.

4. From estimation by experiments until now, endothermic reaction of an inorganic substance which obtained the superior depressing results, is caused by (A) release of containing water, for example, moisture and water of crystallisation, and (B) thermo-chemical characters of the substance, for example, thermal dissociation, fusion, sublimation and transition.

5. If we combine a D.T.A. curve of coal with that of depressor by the method of superpose, the compound curve approximately coincides with a D.T.A. curve which was obtained in the state both substances coexisting.

1. は し が き

炭鉱坑内で発生する自然発火を抑制するため、自然発火過程の進行を妨げる何らかの物質を炭壁に注入し、それらの物理的、化学的な作用を利用して炭層を不燃化せしめることを根本的な考え方として、これまで数多くの実験を行ない、数回にわたって発表した^{1,2)}。その結果、石炭の着火温度を上昇せしめる効果から、2,3の型に分類できる自然発火抑制剤として使用しうる各種の物質について、その抑制作用の本質を明らかにできれば、i) 自然発火抑制のため炭壁注入剤として使用できる物質の抑制作用にもとづく系統的分類、ii) 抑制効果を知る実験²⁾によつて得られた種々の知見と関連させて注入剤の合理的、経済的な使用の方法の選択、iii) 新しい有効な注入剤の発見などに役立てられる。

本論文では、抑制剤の熱的性質を知り、それらが実際に使用された時、試料全体の熱的变化過程を知ることから、自然発火抑制のための炭壁注入剤のどのような性質が抑制効果をあらわすものであるか、抑制効果がどのようなにあらわれるかを明らかにするため、示差熱分析装置を用いて実験し、その結果を解析したものである。

2. 実験の方法と試料

石炭の熱分解過程を解明し、その反応性を知るためには、従来熱天秤³⁾が主に用いられた。これは一定の割合で変化する環境温度の下で石炭自体におこる変化を重量変化の形で知る方法であり、単位時間における重量変化率を反応速度なる語であらわすことができ、各種の石炭の反応性を定量的に比較できる利点をもつが、それらの反応がいかなる性質のものであるかを知ることが困難であり、抑制剤を混入させた時、反応性の比較はできてもその時の反応が石炭の燃焼過程を助長するものであるかどうかの判断がむづかしい。筆者は示差熱分析法を採用し、特に反応性の究明と物質の定量に利用できるといわれているこの方法⁵⁾の特徴と性質を利用し石炭の反応性と抑制剤の抑制作用を解明しようとした。

本装置での試料容器はニッケル製の直径 30mm、高さ 10.5mm の円筒で蓋がとりつけられると、本体にはそれぞれ試料挿入孔、標準物質装填孔、加熱温度（炉温）測定用熱電対および標準物質を挿入するための小孔がある。熱電対は単複両方に 0.5mm φ のアルメル—クロメル線を用い、試料と標準物質* との温度差の測定には、横河製反照型検流計（感度 2×10^{-10} A）とランプスケールとを用いた。加熱炉は横型移動式で三田村式常圧減圧

* 昭和37年4月21日受理

** 工博 秋田大学助教授 鉱山学教室

兼用真空示差熱分析炉である。

実験にあたっては、試料の粒度を 80~200 mesh に調整し、試料容器内の小孔中に熱電対に損傷をあたえないように均一かつ密に充填した。試料容器は加熱炉の中心に設置し、一定の加熱速度になるように電圧を絶えず調整した。本実験では 1min ごとの炉温の上昇と検流計のフレを読みとり、実験終了後この記録から示差熱曲線を描いた。この実験において曲線のピークの性状に影響する因子の中で特に重要なものは、加熱速度と試料の充填法とである。このうち後者は充分注意して試料の粒度と重量を一定にできれば、大体解決されるが、前者を一定にすることは極めてむづかしく、数回の空試験により使用電圧と加熱温度との関係をもとめておかねばならない。筆者の場合は、先に行なつた各種の実験と同一条件とするため加熱速度を 5°C/min になるように前もつて電圧調整の方法を決めた。筆者の場合、研究の目的から、比較的低温下における石炭および抑制剤の熱的性質が明らかにさるべきであるので、実験は環境温度が 400°C に達した時に終了とした。

本実験に用いられた試料炭は、磐崎炭、新磐崎炭および夕張炭、注入剤としては、フライアッシュ、ベントナイト、炭酸亜鉛、硫酸、塩化アンモンおよび塩化マグネシウムなどで、これらのうち、薬剤自体の示差熱曲線を得ようとする時は、塩化マグネシウム、硫酸および塩化アンモンなどは、熱的に中性なアルミナを 1,500°C で前処理したもので 25% にうすめて用い、実験装置の損傷を防ぎ結果の適確な表示につとめた。一方、注入剤は石炭試料に 25% (重量) だけ使用した場合を主とし、それらの量の多少がどのように影響するかを知るため、塩化アンモン、炭酸亜鉛、硫酸およびベントナイトなどを 40% (重量) 使用した時の例をあげた。更に、一度、自然発火過程 (酸化蓄熱過程) を経た試料と熱的变化をうけていない試料とをくらべて、抑制剤の抑制作用がどのように変つているかを知るために硫酸、炭酸亜鉛、塩化マグネシウムおよび塩化アンモンを 25% だけ使用した試料について示差熱曲線の比較を行なつた。

3. 実験結果とその考察

本実験では、上記の目的を達成するため、(1) 石炭単独試料、(2) 抑制剤として使用した無機物質や薬剤、(3) 注入剤と共存している石炭試料、(4) 抑制剤の抑制効果を知るための実験に使用し、一度 400°C 以上の温度まで加熱された試料、すなわち抑制剤と共存する状態で一度 400°C まで温度が上げられ、熱的な過程を経た試料などについて示差熱分析を行ない、それらについて示

差熱曲線を描いた。さらに、いわゆる“かさねあわせの方法”を用いて (1), (2) の曲線を合成すれば、(3) における実験を行なわなくても、同一条件下での示差熱曲線を明らかにでき、薬剤や物質の抑制作用を推定しうるものと考えこれを行なつた。

示差熱曲線は、普通横軸に温度 (炉温)、縦軸に試料と標準物質との温度差をあらわす検流計のフレの大きさをとる。筆者の場合、フレは横河製、万能型分流器によって¹⁾に縮小された値である。示差熱曲線は、また横軸を基準とし、それより上に発熱をとり下側に吸熱をとつてゐる。その反応量はその時のピークの面積による²⁾。

3.1 原炭の示差熱曲線

石炭自体が環境の温度変化に応じてあらわす熱的性質を知り、同時に各種の物質や薬剤について得られた示差熱曲線との関連において、その物質の抑制剤としての機能を明らかにする目的でまず原炭の示差熱曲線を作つた (第 1 図)。石炭のおおのについて反応量に差はあるが、いずれも、炉温 100°C 付近から吸熱反応をあらわしはじめ 120°C 前後で最高になる。吸熱反応のピークは夕張炭において最も小さく、ほとんどその形を認めることがむずかしいほどであるが、磐崎炭、新磐崎炭では、相当の大きさを示し、これらのピークは工業分析上の水分**による吸熱反応と推定される³⁾。この磐崎炭と新磐崎炭のピークの大きさの差は、先の報告⁴⁾での、一定の加熱速度、一定の風量の下での温度上昇の状態をあらわす曲線の炉温 100°C 付近における変動の差異および温度上昇速度曲線⁵⁾における環境温度 100°C 付近での横軸への接近、すなわち温度上昇速度の低下などの原因となつてゐる。

示差熱曲線上の任意の一点で、その曲線に引かれた切線の勾配の大小から、その瞬間における試料の反応速度を推定するものとすれば、それが石炭の反応性をあらわす指標の一つとなり、吸熱反応から発熱反応にうつる時期の反応速度は、磐崎炭、新磐崎炭のそれに対して夕張炭の方が小さく、それらの間にその温度での酸素に対する反応性に差があるとしてよい。

第 1 図 石炭の示差熱曲線

* 本実験では市販のアルミナを 1,500°C に熱処理したものを用いた。

** 工業分析の結果、水分はそれぞれ夕張炭 1.5%, 磐崎炭 7.0%, 新磐崎炭 11.0% 程度である。

3・2 注入剤として用いられる物質の示差熱曲線

無機物質の熱的性質を知り、その抑制作用の機構や大小を推定し、石炭の示差熱曲線とかさねあわせて注入剤を使用した状態における示差熱曲線を得る目的で注入剤の基剤となる無機物質の示差熱曲線を画いた(第2図)。

この図から、いわゆる無機物質と無機薬剤の間の熱的性質に大きな相違のあることがわかる。フライアッシュ、ペントナイトなどのいわゆる無機物質は、環境温度の変化に応じ熱的な反応にあらわれる変化に乏しく、吸熱のピークも発熱のピークもそれ程大きくない。特にフライアッシュは、自然発火過程の進行にマイナスに働くと考えられる吸熱反応がほとんど見られず、150°Cの環境温度を越えた所で小さな発熱のピークが認められる。抑制効果を知る実験¹⁰⁾でフライアッシュを自然発火系全体の50%程度用いても、ほとんど着火温度を上昇させるような働きが見られず、かえって着火温度を低下させるような結果を示したし、試料の温度上昇速度の観測¹¹⁾にあつても、それがほとんど原炭と変わりがなかつたことなどがここに得られた示差熱曲線の解析によつて明らかになる。一方、ペントナイトでは70°C付近からはじまつて160°C付近で最高点をもつ吸熱反応が目立つ。これは、70°C付近で、それが保有する水分を放出しはじめ、蒸発熱の奪取によつて温度上昇速度に影響し抑制作用をあらわすように働くことができる物質であることを示す。この両者は環境温度が400°Cになつてもそれほど大きな発熱反応を現わさないいわゆる不燃物で、これらを抑制剤として使用することは吸熱反応による抑制作用よりも、炭層中の灰分を増加させ、自然発火系全体の比熱や熱伝

導率を変化させて、その不燃化をねらうという点で意味があるものと考えられる。

炭酸亜鉛は大きな吸熱のピークを2個所にもつ。その一つは、環境温度が100~150°Cの範囲におけるもので、基点の両側に200mmづつきざまれたランプスケールからスケールアウトしてしまうほど大きく、示差熱曲線をその前後の曲線の推移から外挿して完成させれば、最高点は140°C付近にある。他の一つは、環境温度が220°C付近からはじまり260°C付近に最高点を見る。これらのピークは高さが相当に高いが、その幅はせまく鋭い形をもちすなわち瞬間的に大きな吸熱反応をあらわすことを意味する。これらのうちの前者は30°Cの恒温槽に3日間放置すれば急激に小さくなるいわゆる水分に基づく吸熱のピークであり、後者はその物質に特有な物理化学的性質に基因する。塩化アンモンでは、低温側の吸熱が2個所で認められる。最も低い温度でのそれは、最高点が135°C付近にあり、その高さはそれほど目立たないが、60°C前後から150°C付近まで及ぶその広いピークで、第2のピークは95°C付近に最高点をもつ鋭いのがり方を示すものである。抑制作用の本質をなすと考えられる吸熱反応は360°C付近に最高点をもち、ピークの高さも幅も相当に大きい。この場合もピークはスケールアウトしたので外挿法でその形を推定した。高温側の吸熱反応は、比較的ゆるやかな反応速度で進み、最高点に近づくにつれてその速度を大きくし発熱反応への転移も極めて迅速である。大きな吸熱のピークがあらわれはじめる温度が300°C付近にあるということは、たとえ、そのピークは大きくても、石炭のように200~250°C程度の着火温度をもつ物質の自然発火を抑制するための炭壁注入剤として十分な抑制効果を期待する時に、石炭層内での着火現象の出現する時期に対して作用の出現がおそすぎるのではないかと思われるが、しかし、一度着火の状態に達しても大きな抑制作用のため、その現象の進展がおさえられることも考えられる。

硫安の示差熱曲線では、水分の放出に基づく低温側の吸熱反応の幅が高さに比して大きく、広い温度範囲をしめ、その最高点は120°C付近にある。物理化学的性質にもとづく吸熱反応は、塩化アンモンにくらべて高い温度ではじまり、最高点に達する温度はほとんど同じ370°C付近であり、全体として形はするどくなるが高さは小さい。さらに390°C付近の環境温度で高温側第2の吸熱反応が見られる。

塩化アンモンや硫安を使用した時、試料の温度上昇の状態を追跡した曲線で環境温度が相当高温に達して——硫安の方がややおくれて、すなわち、高い環境温度で見られるが——横軸に平行になり、その間自然発火系内の温度がほとんど変化なく推移することを知つた¹²⁾。なお、自

第2図 各注入剤単独の場合の示差熱曲線

然発火系内での温度上昇速度という点から考えると、一時、可成り大きい値をとって進みかけるが、一定の環境温度でその値を急に小さくし、ほとんど $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 前後の値しかとらなかつたことも知っている¹³⁾。これらの事実は高温側の吸熱反応のあらわれ方と深い関係がある。

塩化マグネシウムの示差熱曲線のはかのどの注入剤のものとも異なつた形を示す。吸熱反応は極く低い環境温度(50°C 付近)で見られる小さいピークにはじまる。硫酸や塩化アンモンの例におけるごとき本質的な抑制作用の基礎となる吸熱反応は 110°C 付近からあらわれはじめ、 154°C 、 195°C 、 240°C と3つのピークをもち 300°C 前後までつづく。更に 310°C 付近にも小さいピークが見られ、実験で得られた曲線の大部分が、すなわち、 370°C 付近まで曲線が吸熱側にある。塩化マグネシウムは低い環境温度で、相当長期にわたって抑制作用をあらわし、試料内部での蓄熱すなわち温度上昇を阻止する性質をもっている¹⁴⁾。この事実も上の示差熱曲線から明確に推しはかれる。

3.3 示差熱曲線の合成

石炭の示差熱曲線と注入剤のそれとを同一の基線の上に書き、吸熱の場合を－、発熱の場合を＋として算術的に加え算を行う、いわゆる“かさねあわせの方法”を用いて、両者の合成を行なつて見た。

その結果を、塩化マグネシウムと磐崎炭、炭酸亜鉛と新磐崎炭について示した(第3, 4図)。ここには、それぞれを単独に使用した時の示差熱曲線と両者の合成曲線と実際に両者が共存する試料について得られた曲線の3つの曲線を同じ基線の上に示してある。両者共存の時の試料は特に断らないかぎり注入剤を25%使用した時であり、合成に使用した示差熱曲線は、それぞれ前述の試料について得たものである。

磐崎炭と塩化マグネシウムとについて得られた合成曲線は、両者共存のものについて得られた示差熱曲線にく

第3図 示差熱曲線の合成の結果(新磐崎炭に炭酸亜鉛を使用した時)

第4図 示差熱曲線の合成の結果(磐崎炭に塩化マグネシウムを使用した時)

らべ、試料の乾燥の程度から来る 100°C 付近における吸熱に差があり一見してピークのあらわれ方が逆の傾向をもつように見えるが、ピークのあらわれる温度すなわち抑制作用のあらわれる環境温度がほとんど一致し、その時の吸熱のピークの大きさも合成曲線から推測でき、しかも、この事実が前に報告した試料の温度上昇速度の変化とおおよそ一致する¹⁵⁾。

新磐崎炭と炭酸亜鉛についての合成曲線を作るにあたって、用いられた炭酸亜鉛は、純粋な化学薬品用のものを 30°C 内外の恒温槽で72 hr乾燥したもので、この試料についての曲線は、第2図に画かれた曲線にくらべて、低温側のピークが極めて小さくしかあらわれていないのが注目される。合成曲線と実験の結果得られた曲線とくらべると、使用量の多少にもとづくピークの大小は別にして、ピークのあらわれる温度すなわち抑制作用のあらわれ方、その機構が全く一致するものであることがわかる。

以上のごとく極めて簡単な操作によつて、石炭と抑制剤の2つの示差熱曲線の合成を行えば、それによつて得られた合成示差熱曲線から注入剤を使用した状態における抑制作用の機構を実際に抑制剤と石炭とが共存する試料について、実験を行なわなくても推定でき、注入剤が使用された時の自然発火系内における温度変化の状況、抑制効果などを充分に知ることができる。

3.4 注入剤を使用した時の石炭の示差熱曲線

注入剤と石炭とが共存する状態における各石炭試料について実験によつて求められた示差熱曲線を第5, 6, 7図に示した。

フライアッシュ使用の場合の示差熱曲線では、フライアッシュだけの示差熱曲線からもわかることであるが、どの石炭についても、低温側しか見られない吸熱のピー

第5図 磐崎炭に各種の注入剤を使用した時の示差熱曲線

第6図 新磐崎炭に各種の注入剤を使用した時の示差熱曲線

第7図 夕張炭に各種の注入剤を使用した時の示差熱曲線

クは他のどの注入剤にくらべても小さくなっている。

ベントナイトの場合は、低温側で吸熱があらわれる温度は他の注入剤にくらべてわずかに高い方に移っているが、その大きさは大きくなっている。したがって、これらの注入剤の使用量を多くし、使用の方法を適切にすれ

ば自然発火の抑制効果もかなり期待できる。しかも、これらの物質を用いた時の発熱側の曲線が石炭のそれにくらべて、低い位置にあり全体としての反応が小さくなっていることも注目される。

炭酸亜鉛の場合は、どの石炭についても合成によつて得られた曲線と吸熱のピークのあらわれ方を同じにし、その大きさがそれぞれ異なる程度である。前述の結果と関連させて考えれば、炭酸亜鉛の水溶液を炭壁に注入し、その雰囲気内で乾燥をまつとすれば水に基因する低温側の吸熱反応も相当に大きくなり且つ物理化学的性質にもとづく吸熱反応のあらわれる温度も、200°C前後と比較的低温で、その反応の結果として ZnO 、 CO_2 などの不燃物や不活性ガスを放出するなどの点から考えて、大きな抑制効果を期待でき有効な抑制剤たりうる。

硫安を用いた時の示差熱曲線は、水分の放出にもとづく低温側の吸熱のピークも他の注入剤にくらべて、それ程小さいものではないが、本質的な抑制作用の根源となる高温側の吸熱のピークの大きさが他の抑制剤に比して著しい。ただ、その時の吸熱反応が250°C前後の高温になつてあらわれはじめるものであり、それはいわゆる石炭の着火温度¹⁶⁾を越え、燃焼の現象をあらわははじめるようになってからである。

塩化アンモンについては、硫安に似た形の曲線が得られる。ただこの場合は、190°C前後で小さい吸熱のピークが認められるところに特徴がある。抑制作用の本質と考えられる高温側の吸熱のピークは硫安にくらべて小さく、それがあらわれる温度も硫安より低い。また吸熱反応は最初その速度が小さく300°C付近までは、比較的小さい勾配を示すが、それ以後では急激に速度を増す。このように、硫安や塩化マグネシウムが、注入剤として使用され石炭と共存するときの曲線も、これらの薬剤だけについて得られた曲線と極めてよく似た熱的環境における変化を示している。塩化アンモンや硫安のように高温で大きな抑制作用をあらわす物質は、低温ですぐれた抑制作用をあらわすほかの注入剤と混用することによつてかなりの成果が期待される¹⁷⁾。

磐崎炭と塩化マグネシウムの場合についての曲線は、その形が極めて不規則で、230°C付近までそのほとんどが吸熱側にある。この場合は、低温側の水分放出(主として付着水分)にもとづく吸熱反応と塩化マグネシウムがもっている結晶水の放出にもとづく吸熱反応がすぐづいてあらわれるため、ピークの高さはそれほど大きくはないが、幅が広く相当長時間にわたっている。このことは、塩化マグネシウムを用いた試料についての温度上昇速度曲線と酸化蓄熱の状態を追跡した曲線の経過に対して明快な根拠をあたえ、抑制剤としてもつとも好ましい性質と考えられる。

3.5 注入剤の使用量が異なる時の示差熱曲線の比較

これまでの実験から、注入剤によつては、その使用量の差で抑制効果すなわち着火温度上昇率や抑制作用の状態すなわち温度上昇速度曲線に、それぞれ、違いがあることがわかつた¹⁸⁾。それらの状況を示差熱曲線によつて確認すべく、ペントナイト、炭酸亜鉛、硫酸および塩化アンモンについて、使用量が系全体の25%、40%と異なる時の試料について実験をした(第8, 9, 10, 11図)。

第8図は夕張炭にペントナイトを用いた時のもので、ペントナイトを25%だけ使用した試料についても、40%使用の試料についても、それらの示差熱曲線は全般的に云つてほとんど相違が認められない。このことは、ペントナイトを夕張炭に用いる時、使用量が試料全体の25%、40%と異なつてもその抑制効果にはほとんど差があらわれて来ないであろうことを意味し、すなわち、40%程度ではその抑制効果が変らないことを示す。第9図以下は、いわゆる無機薬剤についての例で硫酸を磐崎炭に用いた時の低温側にほとんど差がないのをのぞけば、高温側の本質的な抑制作用の基礎とも見られる吸熱反応には、いずれも使用量によるちがいが、はつきりあらわれ、その抑制効果に差があることがわかる。これらの事実については前に報告した¹⁹⁾。

3.6 一度、400°C以上の環境温度まで熱変質をうけた試料についての示差熱曲線

いわゆる、酸化、蓄熱、燃焼の過程を経て400°C程度の温

↑ 第8図

注入剤の使用量が異なる時の示差熱曲線の比較(夕張炭とペントナイト)

← 第9図

注入剤の使用量が異なる時の示差熱曲線の比較(磐崎炭と硫酸)

第10図 注入剤の使用量が異なる時の示差熱曲線の比較(磐崎炭と炭酸亜鉛)

第11図 注入剤の使用量が異なる時の示差熱曲線の比較(新磐崎炭と塩化アンモン)

度におかれた試料について作られた示差熱曲線と熱変質をうけていない抑制剤—石炭共存の試料についての示差熱曲線との間のちがいを究明して、用いられる抑制剤の抑制作用の持続性についての解明に役立てようとした。

ここでは、磐崎炭に塩化アンモン、新磐崎炭に塩化マグネシウム、夕張炭および新磐崎炭に炭酸亜鉛をそれぞれ25%づつ使用した時の試料について示差熱曲線を作

第12図 石炭と注入剤とが共存する熱変化後の試料についての示差熱曲線

つた(第12図)。

図におけるいずれの曲線も、第5, 6, 7図の相対応する曲線にくらべて、全く異なつた形をとるようになり、その曲線の経過はむしろ石炭だけの示差熱曲線に近くなつていて低温側の吸熱、高温側の発熱のそれぞれについてピークのあらわれ方、大きさなどが異っているだけにすぎず、使用された注入剤による影響は全く認められなくなっている。これらの事実と3・4にのべた事実をあわせ考えれば、特に無機薬剤が化学的にその形を保っている間中、抑制剤としての効果をあらわすものといふことができる。

4. 結 論

以上の実験結果を総括した結論は次のようである。

1. 抑制剤として使用される物質の抑制作用について明確な予測をする手段として示差熱分析法が極めて有効な方法であることが明らかとなつた。

2. 抑制作用の本質的なものから考えても、先に区分した²⁰⁾無機薬剤についてあやまりでなかつたことが次のように明らかとなつた。

i) 比較的低温で大きな吸熱反応が持続され、抑制作用を営む水分放出型。

ii) 石炭層内でいわゆる着火の現象がみとめられる前後の比較的高い温度で大きな吸熱反応を示して抑制作用を営む自己分解型

iii) 灰分の増加と系全体の熱伝導率や比熱を変化せしめるだけで、いわば不燃物としての作用で抑制作用を営む不燃性物質型

3. 抑制剤としてすぐれた物質とは、吸熱反応が試料が着火の状態に達する以前の低い温度であらわれ、ピークが大きく、持続時間の長い物質であるといふことができる。

4. この実験から、いわゆる無機物質には、大きな吸熱反応のあらわれる原因が次の2つであることがわかる。

i) 物質自体の保有する水分、例えば付着水分又は結晶水などの放出に基因するもの、ii) 物質の熱化学的性質、例えば熱解離、結晶形の転移などにもとづくものなどで、前者は試料内部で着火の現象が認められるより前の比較的低温であらわれ、後者は試料がいわゆる燃焼の状態に達した瞬間の急激な温度上昇によつてあらわれる。

5. 石炭と注入剤とについて得られた別々の示差熱曲線をかさねあわせの方法にしたがつて合成を行えば、注入剤を石炭試料について使用した場合に得られた示差熱曲線とほとんど一致する曲線が得られる。したがつて、石炭と物質の個々について示差熱曲線を得、それを合成すれば物質を注入剤として使用した時の自然発火系の熱的性質を推定でき、その物質が抑制剤として有効であるかどうかの判定を容易に行える。

第 1 表

		ベントナイト	塩化マグネシウム	炭酸亜鉛	硫 安	塩化アンモン
ピーク面積 (cm ²)	低温	7.02	60.62	51.92	6.84	2.02
	高温	—		—	—	2.70
	計	7.02		100.16	28.18	61.52
底辺 (cm)	低温	5.0	11.5	5.0	8.1	3.8
	高温	—		4.8	9.0	1.9
	計	—		—	—	7.8
ピーク高さ (cm)	低温	3.5	9.7	24.0	1.6	0.9
	高温	—		23.0	17.3	4.8
	計	—		—	—	21.3
面積の比	低温	20.06	62.5	21.6	42.8	22.4
	高温	—		21.0	16.3	5.6
	計	20.06		42.6	59.1	28.9
最大ピーク温度 (°C)	低温	160°C	154°C 195°C 248°C	145°C	120°C	135°C
	高温	—		260°C	370°C	195°C
	計	—		—	—	360°C
ベントナイトと高さの比	低温	1	3.1	1.1	2.1	1.1
	高温	—		1.0	0.8	0.3
	計	1		2.1	2.9	1.4

示差熱曲線と温度軸は 10mm=20°C とした。

6. 注入された物質特に無機薬剤は化学的にそれ自体の形を維持しつづける間中その抑制作用をあらわしつづける。

7. 示差熱分析の結果を用いて、注入剤の抑制効果を比較するため、ピークの面積、ピークのあらわれる温度およびベントナイトの場合を1とした時の面積と高さの比などを求めて第1表に示した。

謝辞 本実験を行うにあたり種々御高説を賜り御指導をいただいた本学赤尾教授、常磐炭礦保安部寺田部長をはじめ保安部各位、更に終始変らぬ御鞭達をいただいた北海道大学磯部教授、橋本助教授をはじめ鉱山科各位に対し深堪なる謝意をあらわす。さらに本研究は文部省科学研究費によつて行われたものである。

参 考 文 献

- 1,2) 筆者：常磐技報、保安篇特輯(自然発火対策報告)第1号～第7号、昭和32年
- 3) 筆者：自然発火抑制のための炭壁注入剤の研究—薬剤の抑制作用について、常磐技報 保安篇特輯, No. 7, 昭和35年10月
筆者：自然発火抑制のための炭壁注入剤の研究(II)—主として抑制作用について 同上 No. 8, 昭和36年4月
- 4) Van Krevelen: Coal science, Elsevier 1957, p. 287 & p. 317
波止・鈴木：常磐炭礦城鉱業所 自然発火研究会にての講演
- 5) 日本化学会編：実験化学講座4・固体物理化学、丸善
- 6) S. Speil: U.S. Bur. Mines, Tech. paper, 1945, No. 664 p.1~37
- 7) Van Krevelen: 前出
- 8), 9), 10), 11), 12), 13), 14), 15) 筆者：前出
- 16) 筆者：常磐技報 保安篇特輯(自然発火対策報告), 昭和32年7月
筆者：二, 三の無機薬剤が石炭の着火温度に及ぼす影響について日鉱誌. Vol. 74, No. 837. 昭和33年3月
- 17) 筆者：石炭の着火温度におよぼす無機混合薬剤の影響, 常磐技報 保安篇特輯 No. 4, 昭和34年9月, p. 13
- 18) 筆者：同上, および筆者前出(16)
- 19) 筆者：前出(1), (2)
- 20) 筆者：前出(3)