自然発火抑制に関する研究 (第1報)

——界面活性剤による石炭の酸化抑制*——

正会員 中 野 貫 一^{*1} 正会員 田 代 襄^{*2}
 正会員 河 野 信^{*3} 高 桑 功^{*3}

The Influence of Dilute Aqueous Solutions of

Surfactants on the Spontaneous Heating of Coal

Kan-ichi NAKANO, Jō TASHIRO, Makoto KŌNO, and Isao TAKAKUWA

The authors describe a series of laboratory experiments to investigate the influence of surfactants on the spontaneous heating of coal. The experiments have shown that suitable surfactants are able to protect coal from spontaneous heating. To decide whether surfactants be effective or not, by the Wheeler's method, we have measured the differences of spontaneous ignition temperatures between coals treated by dilute aqueous solutions of surfactants and not. Even though adhesive moisture has evaporated from the coal surface treated by dilute solution of surfactants, the coal has shown higher temperature of spontaneous ignition than not treated. We have immersed coal into dilute solution of surfactants under high pressure. But the ignition temperature was almost as equal as the samples which were immersed at atmospheric pressure.

The prospective actions of surfactant as anti-oxidant is not chemical but physical. As thin film of surfactant covers coal surface, oxygen in air can't react with coal surface. The period of spontaneous heating from room temperature to ignition temperature of the treated coal is three times longer than untreated one.

1. ま え が き

石炭坑内において石炭の自然発火を防止する方法として実用されているものに二つある。一つは石炭と空気中の酸素との接触を妨げ石炭の酸化を防止するものであり他の一つは酸化反応熱を蓄積させないで強制的に放散させる方法である。採掘跡を密閉したり、残炭を粘土や岩粉で巻くのは前者の方法であり、払の始発部に坑道を維持して通気を保つておくとか、要注意の坑道冠炭をエアーゼット等で冷却するのは後者の方法である。

密閉は採掘終了時に行なうのが望ましいが、地層のじょう乱地帯や断層ぎわの残炭に自然発火のおそれがある場合は、採掘中にモルタル、岩粉、粘土等で巻くか、セメントミルク等の注入を行なつて炭壁処理をしておかねばならない。この作業は面倒であり、かつ処理した炭壁の監視に相当な労力を必要とするので、薬剤の稀釈水溶液を炭壁に高圧注入し自然発火を抑制する方法を検討した。この方法は炭層のクラックに浸透させた薬剤の作用で、石炭と空気中の酸素が反応するのを阻止しようとする

ものである。これにより自然発火を抑制することができれば、断層ぎわや地層のじょう乱による残炭の他、払始発部、払跡の残炭、ガス抜き個所にも新しい自然発火防止方法として実用できるであろう。

上記の方法で石炭の酸化反応を阻止する場合薬品を選ぶのに二つの考え方があつた。一つは石炭の表面を何かで被覆し酸素との結合を物理的に阻止しようとするものである。このためには少量で容易に石炭表面を被覆し、石炭表面から離れにくいものを使用すればよい。界面活性剤はこの点で適当であり、過去の文献にも石炭に石鹼水を添加すれば炭酸ガスの発生量が減少するとあり¹⁾、石炭の着火温度は界面活性剤により高くなることも低くなることもある²⁾ という報告がある。

他の一つは、反応を化学的に阻止しようとするものである。石炭の化学構造はいくつか推定され発表されているが、いずれも芳香族縮合環を脂肪族側鎖で結合した形であり、自然発火の初期に酸素と結合するのは脂肪族側鎖であろうということは容易に推定できる。また、自然発火の際の温度上昇曲線は傾向としてアウレニウスの式にしたがい指数曲線となるので温度上昇を抑制するには、低温部であるほど効果がある。したがつて、化学的に石炭の酸化を抑制するには常温において脂肪族側鎖と

* 昭和41年3月14日受理、昭和39、41年本会春季大会にて発表

*1 資源技術試験所北海道支所 支所長

*2 資源技術試験所北海道支所 第2課長

*3 資源技術試験所北海道支所 第2課研究員

酸素との結合を妨げる薬品を、また、石炭の気相酸化が他の炭化水素の気相酸化反応のごとくラジカルによる連鎖反応であれば負触媒となる薬品を選べばよいことになる³⁾。

しかしながら、薬品の化学的な作用により石炭の酸化を防止しようとした研究はいくつか報告されているが⁴⁾、効果があるとはつきり報告したものは少ないし、効果があつたという研究報告は実験方法に疑問の点がある。

筆者等も種々の薬品について化学的作用を期待して実験を試みたが、有効なものは発見されなかつた。実験装置の精度を上げて、再度その検討をすすめているが、物理的な効果をもつ界面活性剤は適当なものを選べば自然発火を抑制し得ることがわかつたので報告する。

第1図 着火温度測定装置

2. 界面活性剤による着火温度の上昇

2.1 実験方法

石炭の自然発火性をしらべる方法はいくつかあるが、ここでは、実験が容易であるという理由から、ウィーラの方法をまねて着火温度を測定した。実験装置は第1図のとおりである。内径 11cm、長さ 30cm の鉄製円筒の外側にニクロム線を巻きつけて電気炉とし、その中央に試料を入れたガラス製の燃焼管径 40mm のものを置き、炉壁と燃焼管の間は砂で充填した。砂の温度が一定速度で上昇するようヒーターをコントロールしながら、試料に一定流量の空気を送入した。砂の温度上昇速度、送入する空気量は、古谷敏夫の研究報告⁵⁾を参照し、それぞれ 80°C/min、670cc/min とした。試料は 60~150 mesh の炭じん60g に薬剤を加えたものである。

この実験方法で石炭の着火温度は 200°C 前後となり、

実験誤差は $\pm 3^\circ\text{C}$ であつた。過去の文献によればウィーラの方法による実験精度はひくいものであるが、送入する空気量の変動をなくし、プログラム温度調節計により炉温を調節し、石炭試料および熱電対の位置を固定することにより、実験精度をあげることができた。

2.2 実験結果

(1) 付加水分 9% を含んだ場合 石炭60g に種々の界面活性剤の 1% 水溶液 6cc を加えた場合、すなわち試料に 0.09% の界面活性剤が含まれた場合の着火温度の変化について実験した結果の一例を第1表に示す。ウィーラの方法では試料の中に空気を強制的に通すため、試料に水分があると蒸発熱を奪われ、温度の上昇はおそくなり、着火温度は高くなる。この実験では付加水分がないときより 7°C 高くなつた。したがって着火温度の比較は、界面活性剤水溶液と同量の水を加えた石炭の着火温度を基準とした。第1表最下段の水としてあるのはこれ

である。基準値は15回、各界面活性剤については 3~5 回あて着火温度を測定し、平均値の差の検定を行ない、危険率 5% 以下で着火温度が高くなるものを有効とし、表では○印で示してある。×印は着火温度が高くないものである。着火温度の平均値は95%の信頼限界で示してある。商品名は一例であり、同一組成の界面活性剤に商品名はいくつかあるはずである。使用した石炭は赤平 9 番層のものである。第1表から適当な界面活性剤水溶液は、同量の水だけを加えたときより石炭の着火温度を高くすることがわかる。

界面活性剤の濃度を 1~0.1% に変えたとき、すなわち界面活性剤が試料中に 0.09~0.009% 含まれたと

第1表 界面活性剤による着火温度の変化

界 面 活 性 剤	商 品 名	着火温度の平均値°C	有効度	hmm
高級アルコール硫酸エステルソーダ塩	シントレックス	200.6 < m < 201.8	×	74
トデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	ニューレックス C1	203.6 < m < 205.4	○	219
ノニルフェノールポリエチレングリコールエーテル	ノニオン NS210	203.3 < m < 205.1	○	153
ポリエチレングリコールラウリン酸エステル	ノニオン L4	203.8 < m < 208.2	○	125
ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールブロックポリマー	ブロンソ 104	203.6 < m < 205.4	○	150
脂肪酸アミドスルホン酸ソーダ 混合物	ダイヤボン T	203.3 < m < 206.1	○	250
二塩基性脂肪エステルスルホン酸ソーダ	ラビゾール B30	202.4 < m < 208.6	○	149
第四アンモニウム塩類	カチオン BB	198.9 < m < 207.1	×	62
ポリオキシエチレンステアレート	ノニオン S4	203.2 < m < 206.4	○	80
〃	〃 S15	203.2 < m < 207.4	○	113
〃	〃 S6	202.5 < m < 207.5	○	125
〃	〃 S10	205.2 < m < 206.2	○	133
〃	〃 S15.4	203.6 < m < 207.6	○	140
〃	〃 S40	204.4 < m < 208.6	○	144
RCONHC ₂ H ₄ O (C ₂ H ₄ O) ₂ H	アミゼット 5C	203.3 < m < 206.1	○	180
チオグリセニルスルホン酸ソーダ	トーパリン A	202.2 < m < 203.2	×	76
〃	〃 P	201.8 < m < 202.8	×	81
アルキルケテンダイマー	ニューベルサイズ	201.5 < m < 207.5	×	75
ナトリウムアルキルサルフェート	ティオポール	203.0 < m < 207.0	○	192
蔗糖脂肪酸エステル	ニッソーエステル 7#	205.3 < m < 209.5	○	112
メチルナフタリンスルホン酸ソーダ	PAS	204.0 < m < 207.2	○	229
ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物		203.7 < m < 207.9	○	80
とアラビヤゴム粉末の混合物		201.6 < m < 202.4		90
水		母平均 m を 95% の信頼限界で示してある		
備 考

第2図 水溶液濃度と着火温度

きの着火温度の変化を第2図に示す。第2図から界面活性剤の濃度が変わると効果が変わるものと、余り変わらないものがあることがわかる。

界面活性剤を加えたときの着火温度の変化は、界面活性剤が同一のものであっても、石炭の種類、破碎方法等によつて異なり、破碎、ふるい分けした石炭は窒素中に保存しておいても、数ヵ月経過すると表面の性質が変化してくる。このため同一試料を長期にわたつて使用することをさけ、実験目的が変わるたびに新しい石炭を採取して試料としたので、測定値は各表、図の中での相対的な関係を示すだけで、他の表の測定値とは比較できない。

(2) 付加水分が変化した場合 水溶液を加えたあと水分が蒸発し、石炭が乾燥した場合、界面活性剤がどのような作用をするかを第2表に示す。界面活性剤は高級脂肪酸アミドスルホン酸ソーダを使用した。着火温度の比較は、湿度80%の恒湿槽に保存した石炭のものを基準とした。また着火温度の上昇は測定値の算術平均の比較であり、試料は炭じん100gを界面活性剤水溶液200cc中に浸し、30℃で水分を蒸発させて作った。

この結果から、付加水分が少なくなると当然着火温度は低くなるが、付加水分0の場合、すなわち加えた薬剤水溶液の水分が全部蒸発した場合でも、原石炭より充分に着火温度は高くなることがわかる。石炭を水に浸し、常温で乾燥させたものの着火温度は原石炭のそれと比較して変化はなかった。

(3) 水溶液を高圧注入した場合 界面活性剤水溶

第2表 付加水分と着火温度

付加水分%	9.00	5.25	2.50	1.50	0
界面活性剤の含有量%	0.091	0.094	0.098	0.100	0.100
着火温度の上昇℃	13	10	9	8	8

第3表 高圧注入したときの着火温度

付加水分%	3.20	1.92	1.42
界面活性剤の含有量%	0.097	0.098	0.099
着火温度の上昇℃	11	10	10

液を単に攪拌して石炭に加えるだけでなく、100気圧の水圧を24時間かけて石炭に浸透させたときの着火温度の変化を第3表に示す。使用した界面活性剤および実験条件は第2表の場合と同じである。第2表と第3表を比較すると、高圧注入するといくらか着火温度は高くなるようであるが大差はない。

3. 抑制作用

前記の実験結果から、界面活性剤の適当なものを選ぶば石炭の着火温度を高くし得ることがわかった。この理由としては次のものが推定される。

- (1) 界面活性剤水溶液は表面張力が小さいため、少量の水分でも充分に石炭表面を被覆し、酸素との接触を妨げる。
- (2) 水分が蒸発した場合でも、界面活性剤の薄膜は石炭表面を被覆し、酸素との接触を妨げる。
- (3) 石炭の低温酸化の際の中間生成物である peroxideを界面活性剤が破壊するとか、反応に必要なラジカルと界面活性剤が結合して、ラジカルを不活性にするというような化学的抑制作用

上記の三つについて考察する。

3.1 活性化エネルギーの変化

石炭に界面活性剤を作用させたときの活性化エネルギーの変化を測定した。実験装置は第3図に示すとおりで第1図の電気炉内に2本の燃焼管をおいたものである。ヒーターの温度を調節して、炉内の砂の温度を一定速度で上昇させたとき、燃焼管の中央におかれた2本の熱電対に温度差がおこらないような位置に燃焼管が置いてある。2本の燃焼管に同じ石炭試料を同量入れ、砂の温度を一定速度で上昇させながら、一方の試料に空気を、他方の試料には同じ湿度の窒素を同量送入する。空气中、窒素中で水蒸気の蒸発速度が同じであるとすれば、二つの試料が奪われる蒸発熱は等しく、電気炉から砂を介して熱伝導により受ける熱量は等しい位置においてあるので、試料間の温度差は空気中の酸素による酸化反応熱のみでおこる。いま石炭の温度を横軸に、これに対応する温度差を縦軸にとつてグラフを描けば一つの曲線が得られる。このグラフを、横軸に絶対温度の逆数、縦軸に温度差の対数をとつて書き表わせれば第4図のようなグラフになり、グラフの傾斜から試料の活性化エネルギーが求められる。

第4図は石炭を高級脂肪酸アミドスルホン酸ソーダ水

第3図 差熱測定装置

溶液および同量の水に浸し、常温にて乾燥させたものを試料として活性化エネルギーを比較したものである。界面活性剤を作用させた試料には薬剤が約 0.1% 含まれている。水に浸して乾燥させた石炭の活性化エネルギーは 90°C 以下では 10.1kcal, 110°C をこえと 16.8kcal であり、界面活性剤水溶液に浸して乾燥させた石炭は 90°C 以下では 13.3kcal, 110°C 以上では 16.8kcal であつた。どちらの試料も 100°C 付近で活性化エネルギーが変化した、これは水分の影響であろう。90°C 以下では界面活性剤を作用させた試料の方が活性化エネルギーが大きくなつた。石炭に灰分のような不活性物質を加えたときは第4図のグラフは傾斜をかえず平行移動するのみである⁶⁾ から活性化エネルギーは変わらない。90°C 以下で活性化エネルギーが大きくなつたことは、石炭が界面活性剤のために酸化しにくくなつたためと考えられる。使用した界面活性剤の熱分解温度は 120°C であるので、110°C 以上では界面活性剤が分解し効力を失うため、活性化エ

第4図 温度—温度差曲線

第5図 濡れの測定装置

ネルギーの差がなくなるものと考えられる。

3.2 濡れと有効度

以上で界面活性剤が石炭の着火温度を高くするのは、石炭の表面を被覆し酸素との接触を妨げるためと推定し得るので、界面活性剤と石炭との濡れを測定し、着火温度上昇との関係を求めた。

濡れを表わすには接触角を測定すればよいが、直接法で測定するのは実験技術が困難なため、毛管上昇の

高さを測定し、その値をもつて濡れの比較とした。測定方法は第5図に示すように、内径 4 mm のガラス管に 60~100 メッシュの炭じん 6 g を充填率が変らぬように注意して詰め、界面活性剤水溶液 25cc を満たしたビーカー中に立てた。ガラス管内の炭じんの柱を上昇した液の高さ h mm を 72 時間後に測定した。測定結果は第1表に示す。石炭の着火温度を高くする界面活性剤すなわち有効なものであつても、水に溶解しにくく分散状態になるものは h は小さくでる。したがつて濡れは悪くても着火温度は高くでるものもあるが、濡れのよいものは着火温度は高くなる。このことから界面活性剤水溶液が石炭の着火温度を高くする現象には、両者の間の濡れの難易は大きな影響を持つと考えられる。

3.3 酸素消費量の変化

界面活性剤の作用が石炭の表面を被覆し、酸素との結合を妨げるものであるならば、石炭の酸素消費量も界面活性剤により影響されるはずである。そこで酸素消費量を測定した。

測定方法は、10 l の広口試料びんに 4~20 メッシュに破碎ふるい分けした石炭 3 kg を入れ密封し、恒温槽に入れ一定時間ごとにびん中の空気を採取して分析した。分析結果の一例を第6図に示す。第6図は石炭 3 kg とこれに水 300cc を加えたもの、ポリオキシエチレンステアレート 1% 水溶液 300cc を加えたものの3試料について、酸素消費量の変化を示してある。グラフの縦軸は石炭 1 kg が 1 時間に消費した酸素量 cc を、横軸は経過時間を示してある。第6図は 40°C 恒温槽中で行なつたものであるが、60°C, 80°C で行なつた実験結果も同じ傾向を示した。これから酸素消費量は石炭のみのときがもつとも多く、界面活性剤水溶液を加えたときがもつとも少ない。この結果からも界面活性剤の酸化抑制作用は確認される。

3.4 化学的抑制作用について

界面活性剤の抑制作用に負触媒作用があるか否かは断定できない。これは界面活性剤が石炭中の脂肪酸側鎖の

第6図 酸素消費量

活性基にどのような形で反応しているかを確認することが、現在の分析技術では困難なためである。しかしながら有効であった界面活性剤の化学構造は負触媒効果を期待するのは無理であり、いくらかでも期待したアルキルケテンダイマー、リグニンスルホン酸ソーダ等は着火温度に与える影響はほとんどなく、濡れのよいものが着火温度を高くする傾向があるので負触媒効果は考える必要はないようである。

3.5 抑制作用の定量

自然発火を抑制するか否かは、温度上昇速度、酸素消費量その他の方法で推定できるが、最終的に必要なことは現場の石炭が常温から温度上昇し、燃焼状態になるまでの期間、すなわち自然発火所要日数をどれだけ長くすることができるかということである。例えば、界面活性剤水溶液が石炭の着火温度を 10°C 高くしたといっても、採掘後6ヵ月で自然発火をおこす状態の石炭の自然発火所要日数が何ヵ月に延びたかをはずきりさせなければ不十分である。

第4図のグラフから各温度での温度上昇率は界面活性剤を加えたものが常に小さいので、自然発火所要日数もおそくなることは明らかであるが、定性的にしかわからない。このため現場の自然発火にもつとも近い状態で石炭の温度を上昇させるため断熱炉を作り、 90°C より 160°C までの温度上昇速度を測定し、自然発火所要日数を計算した。この結果、赤平9番層の石炭は断熱炉内で酸素を送入したとき、 20°C から 200°C になるまでに10日を要するが、脂肪酸アミドスルホン酸ソーダを約0.1%加えると30日に延びることがわかった。

この実験は宮川一郎の方法⁹⁾をまねて行なったもので、自然発火所要日数10日と30日の相対的な関係は正しいが、宮川の実験方法、実験値の解析に疑問な点がある

ので実験内容の詳細は再検討の上稿を改めて報告する。

4. 結 論

適当な界面活性剤水溶液を炭層中に注入したり、石炭に撒布したりして、その酸化を抑制し、自然発火を防止しようという考え方が正しいことを実験により証明した。実験内容は次のとおりである。

- (i) ウィーラ型の炉により石炭の着火温度を測定し、適当な界面活性剤は着火温度を高くすることを知った。
- (ii) ウィーラ型炉を改良して、石炭の活性化エネルギーを測定し、適当な界面活性剤は活性化エネルギーを大きくすることを知った。
- (iii) 恒温での石炭の酸素消費量を測定し、適当な界面活性剤は石炭の酸素消費量を少なくすることを知った。
- (iv) 毛管上昇法で石炭と界面活性剤水溶液との濡れを測定し、着火温度上昇度との比較から、石炭との濡れがよい界面活性剤は着火温度を高くすることを知った。
- (v) 断熱炉による温度上昇速度から自然発火所要日数を推定し、界面活性剤により自然発火所要日数を長くし得ることを知った。

以上から、石炭を濡らしやすい界面活性剤の1%程度の水溶液で石炭表面を被覆すれば、石炭の酸化を抑制し、ある石炭では自然発火所要日数を3倍に延ばすことが可能であり、また抑制作用は化学的なものでなく、界面活性剤の薄膜により石炭表面を被覆し酸素との接触を妨げるためであることがわかった。

付 言

この実験は、住友石炭鉱業株式会社北海道技術研究所および日本油脂株式会社油脂研究所のご協力をいただいた。とくに赤平鉱業所鉱務課長下沢舜伍氏、油脂研究所副所長難波義郎氏にはいろいろと御教示を賜わった。ここに厚く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 氷上克之：石炭の自然発火並に風化による粉化防止法，日本鉱業会誌，**60**，711，237
- 2) G. L. Orleanskaya: Chem. Abst., 45, 8739 b
- 3) 田代・下沢：石炭の常温酸化および自然発火抑制法，採鉱と保安，**12**，5，245
- 4) A. K. Schubnikov: Chem. Abst., 56, 5034 t
A. I. Khrisanfova: Chem. Abst., 56, 5033 h
E. A. Terpogosova: Chem. Abst., 49, 4968 i
V. S. Veselovskii: Chem. Abst., 51, 18547 h
G. R. Yohe: Coal Oxidation and Antioxidant Tests, Fuel, **44**, 135
- 5) 古谷敏夫：石炭の自然発火性に関する研究，北海道鉱山学会誌，**17**，5，155
- 6) 前沢昌武：石炭の酸化性と着火温度，燃料協会誌，**30**，190
- 7) 実験化学講座，7巻，丸善
- 8) 宮川一郎：石炭の自然発火，共立出版