石炭の酸化熱と水分の関係

——坑内石炭の自然発火に及ぼす水分の影響(第2報)——

田代 襄¹ 河野 信¹

高桑 功¹

1. ま え が き

前報¹⁾において、石炭の含有水分量が減少するほど、着火温度は低くなり、常温から発火に至るまでの時間も短くなることから、石炭は乾燥状態に近づくほど自然発火しやすくなることを推定した。この報告では、石炭の固有水分が蒸発し乾燥状態に近づくにつれて酸化熱の発生量がどのように変化するかについて検討を加えた。

石炭の自然発火性を知るためには、一般に石炭の酸素消費量、着火温度あるいは酸化反応熱などが測定される。これらのうち、酸化反応熱の測定は水分の蒸発熱が自然発火に及ぼす影響も、同じ実験方法によつて求めることができるという点において好都合であるが、酸素消費量や着火温度の測定ほど簡便ではない。このため筆者らは、酸化熱量の絶対値ではなく各石炭試料の酸化熱の蓄積量の相対的な関係を測定する簡易な示差熱分析法を用いて、石炭の水分含有量と酸化熱の関係を求めた。

2. 実験装置および実験方法

石炭の自然発火は、主として酸化熱が蓄積され、石炭温度が上昇し、温度上昇に伴つて酸化が盛んになり、発生熱量が次第に増加し、石炭温度の上昇も加速されて発火に至るものである。したがつて、酸化熱が蓄積されない場合、すなわち逸散する熱が酸化熱に等しいか、より大きい場合には自然発火は発生しない。言い換えれば、酸化開始より終了までの全期間の酸化発生熱量が多くても、単位時間の発生熱量が逸散熱量より少なければ、熱の蓄積は起こらないので自然発火とはなりえない。

石炭の酸素消費量は酸化開始時に大きく、次第に減少していくことはよく知られている。このことから、酸化熱の発生量は酸化開始時に大きく、次第に減少していくものと考えられる。したがつて、単位量の石炭について考える場合熱の逸散条件が一定であれば、石炭の酸化が自然発火に至るか否かは酸化開始時に発生した熱量により決定される。ここでいう酸化開始時の期間は、単位時

間の発生熱量が単位時間の逸散熱量より大きい期間でなければならない。ゆえに、石炭の自然発火性は、ある条件において酸化開始より単位時間の発生熱量と逸散熱量が等しくなるまでの期間に蓄積された熱量で示すこともできると考えられる。

この考えに基づき次のべる実験方法によつて、酸化開始時における酸化熱の蓄積量を測定した。

実験装置は第1図に示すように、直径150mm、深さ700mmの円筒形の電気炉の中央に、内径35mm、長さ600mmのガラス製反応管を置いたもので、図に示すものと全く同じもの2組からできている。2本の反応管の中央部より下方にはガラス綿を充填し、石炭試料は電気炉の中央に位置するようにガラス綿の上に置いた。反応管と炉壁との間には、内径5mm、長さ15mの銅製蛇管があり、炉内の空間は8~28meshの川砂で充填し、2組の炉を同一温度に保つておく。反応管に入っている石炭試料は、別々の電気炉で同一温度に保たれることになる。この間、試料に一定量の窒素を連続送入し酸化を防ぐ。窒素は炉内の蛇管を通つて反応管の上部より入り、試料の充填層を通過して下部より放出される。2組の電気炉の周囲温度も室温の影響を受けないように温度調節をした。

2組の試料の中央部にそう入した熱電対を示差熱的に接続しておく。2組の電気炉内の温度平衡が保たれる

第1図 酸化熱の蓄積量の測定装置

* 1973年5月22日受理

1. 正会員 公害資源研究所北海道支所

第2図 示差熱曲線

と、2組の熱電対間の電位差はなくなるか一定に保たれる。一方の反応管の試料を試験試料として、送入している窒素を湿度および流量が等しい酸素が空気にかえ、他の試料は基準試料として窒素を流し続けると、酸化熱による温度差を生じ、2組の熱電対間の電位差を記録計に描かせると第2図のような測定結果が得られる。

第2図のABは2組の試料間に温度差がない状態が保たれていることを示している。いま、一方の試料に酸素を送入すると、酸化熱の発生のため試料間に温度差を生じ、グラフはB点から上昇を始める。グラフはほとんど直線的に上昇し、やがて上昇がおそくなり、C点において再びABと平行になり、D点から温度差は減少し、グラフは下降を始める。BC間は酸化発生熱量が逸散熱量より大きい期間で、CD間では発生熱と逸散熱が平衡しているとみることができる。D点からあとは、発生熱量が逸散熱より小さくなっている状態を示している。

ABを延長した直線を基線と考え、B点から上昇し始めC, D, E点を経て基線に戻るグラフと基線との間の面積は、石炭試料の酸化熱から逸散熱を減じた量に比例する²⁾。Cから直線ABへの垂線CHとBH, BCに囲まれた部分の面積 a は、酸化開始より単位時間当りの発生熱量と逸散熱量が等しくなるまでに蓄積された熱量 Q に比例する。したがって、 k を比例常数とすれば次の式が成立する。

$$Q = k \cdot a$$

定数 k は試料の見かけの熱伝導率、充填率によつて変わるともいわれているが、装置定数ともいわれている³⁾。筆者らは、実験装置は同一のものを使用し、試料を反応管に入れた後、5 cmの高さから板の上に50回垂直に落下させることにより充填率は変わらないとみなし、温度範囲は40°Cより120°Cまでに限定するという条件で、 k を一定とみなした。 k が一定であれば Q の値は Q/k すなわち a (mm²)で表わしても差支えない。 Q/k の値を Q_K で表わし、この値はチャートを切り取つて測定した重量から求めた。まえがきにおいてのべたように、この報文では酸化熱の量を求めるのではなく、いくつかの石炭試料の酸化熱の比を求めるだけであるので、 Q_K の単位については触れないことにする。

この報文では次の2つの実験についてのべる。

(i) 石炭試料を70°Cに保ち、いろいろな水蒸気圧の

第1表 試料炭の分析結果

試料名	炭層名	工業分析 (%)				元素分析 (%)			
		水分	灰分	揮発分	固定炭素	C	O	H	N
羽幌	羽幌本層	15.1	8.9	38.1	37.9	68.3	24.5	5.9	1.3
高松	七尺層	5.5	12.0	37.4	45.1	76.0	16.9	5.9	1.2
赤池	三尺層	3.6	7.5	39.2	49.7	78.5	14.1	6.2	1.2
伊王島	十一尺層	1.6	6.5	43.6	48.3	82.4	9.6	6.5	1.5
三池	本層	1.4	6.0	43.1	49.5	83.6	9.0	6.3	1.1

第2表 試料温度と水槽温度の組合せ

試料温度 (°C)	水槽温度 (°C)	水分含有量 (%)	試料温度 (°C)	水槽温度 (°C)	水分含有量 (%)
40	21	1.8	50	12	0.9
50	32	1.8	60	22	0.9
60	42	1.8	70	31	0.9
70	53	1.8	80	40	0.9
80	63	1.8			

窒素雰囲気中にて含有水分を蒸発減少させ、水分含有量が変化したときの Q_K の測定

(ii) 試料温度および水分含有量を変化させたときの Q_K の測定

実験に用いた試料の分析結果は第1表に示した。

3. 実験結果

2本の反応管に60~150meshの石炭試料を43 gずつ入れ、70°Cに保ち、両方の試料に一定温度の水槽を通して一定湿度にした窒素を毎分72cc流し込んだ。石炭試料の含有水分は、流し込んだ窒素の湿度によりある速度で減少し、窒素の送入開始より15時間後には蒸発量は僅かになり、15時間後と20時間後では、水分の含有量に差はないようになった。したがって、反応管中の試料の水分含有量は、窒素を通過させる水槽の温度を変化させることにより、いろいろな値に変えることができた。

窒素送入開始より18時間後、水分含有量がある値になった試料の一方に、窒素と温度、湿度および流量の等しい酸素を流し込み Q_K を測定した。酸素送入より約30分間は、試料の水分含有量は変化しないとして、酸素送入より30分後に試料を取り出し、水分含有量を測定した。乾燥試料についての測定は、試料を乾燥窒素中において107°Cに1時間保つた後70°Cに下げ、窒素の送入開始より18時間後に乾燥酸素を送入して行なつた。

高松炭、赤池炭、伊王島炭および三池炭の測定値を第3図に示した。図の縦軸は酸化熱の蓄積量に比例する数値 Q_K 、横軸は Q_K 測定時の試料の「水分含有量と固水分の比」である。この比が小さくなるほど、すなわち、水分含有量が減少するほど Q_K が増加した。これは、石炭の含有水分が蒸発減少するほど、酸化熱の発生量が増加することを意味している。

第3図と同じ実験を、高松炭を試料とし、酸素の代わりに毎分72ccの空気を送入して行なつた。測定結果を第4図に示す。この図の破線は第3図の高松炭のものであ

第3図 石炭の水分含有量と酸化熱の関係

り、酸素雰囲気での Q_K と空気雰囲気での Q_K との比は、試料の水分含有量が変化しても変わらなかった。

2本の反応管の石炭試料を $40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ および 80°C に保ち、第2表に示す温度の水槽を通過させた窒素を送入すると、18時間後の試料の水分含有量は第2表に示すように、1.8%および0.9%になった。この2種類の水分含有量の試料および乾燥試料に酸素を送入して Q_K を測定した。試料は60~150meshの赤平炭43gを使用し、窒素および酸素は毎分72cc送入した。

石炭温度を θ ($^\circ\text{C}$)として Q_K を $1/(\theta+273)$ に対して片対数方眼紙にプロットすると第5図が得られる。第5図の横軸には $1/(\theta+273)$ に対応する θ の値を記入した。この図において水分含有量の多い試料は各温度において Q_K が小さく、3試料のグラフはほぼ平行になった。

4. 考 察

試料の固有水分が蒸発し減少したときの水分含有量を「水分含有量と固有水分の比」で表わすと、この比が1.0に近い間は Q_K の増加は少ないが、乾燥状態に近づくにつれて増加割合は大きくなる。ことが第3図からわかる。この傾向は前報¹⁾の着火温度と水分含有量の実験結果とよく似たものとなった。すなわち、前報の第3図の実験結果から固有水分の蒸発減少に伴う着火温度の変化を求めると第6図となる。第6図において固有水分の少ない三池炭は固有水分に等しい水分含有量の場合と乾燥状態とで着火温度の差は小さく、はっきりした傾向は認められなかったが、固有水分の多い羽幌炭では、水分含有量が固有水分に近い場合には、水分含有量の減少に伴う着火温度の低下は僅かであるが、乾燥状態に近づくにつれて低下は急激になり、第3図の Q_K の増加傾向とよく似ていることがわかる。

「水分含有量と固有水分の比」の増加に伴う Q_K の減少は固有水分の多い石炭ほど大きな値を示した。この関係は前述の含有水分と着火温度の実験結果および前報の常温から発火に至るまでの時間（自然発火所要時間）と水分含有量の実験結果と似たものとなった。すなわち固有水分の多い石炭の自然発火所要時間は、乾燥状態では非常に短かく、水分含有量が増加するにつれて急激に長

第4図 石炭の水分含有量と酸化熱の関係

第5図 赤平炭の水分含有量と酸化熱の関係

第6図 固有水分の蒸発減少に伴う着火温度の変化

くなるが、固有水分の少ない石炭の自然発火所要時間は、乾燥状態でも短かくはならないが水分含有量が増加しても急に長くなることもなかった。自然発火所要時間が短いことは Q_K が大きいことを意味し、長い場合は小さいことを意味しているのでこれらの実験結果は似ているといえる。

第5図においてグラフの傾斜は石炭の酸化反応のみかけの活性化エネルギーを表わしている。したがって、グラフが平行であることは水分の含有量が変化しても酸化反応の活性化エネルギーは変わらないということを示している。このことから「石炭中の水分は酸化反応に対して活性化エネルギーを変化させるような役割は果たしていない」と考えることができる。

石炭の含有水分が酸化熱の発生に及ぼす影響についての研究はいくつかみられる。Bhattacharyya ら³⁾は石炭の水分含有量および空気の湿度をいろいろと変化させて石炭の酸化熱を測定し、実験開始より20時間後までに発生した熱量と石炭の含有水分の間には、明確な関係は見出せなかったとのべているが、発表された彼らの実験結果をみると、実験開始後2時間までの発生熱量は、炭種

にかかわらず、乾燥空気による乾燥石炭の酸化熱量が最大であることがわかる。伊木ら⁴⁾は、乾燥窒素気流中で105°C、48 時間乾燥させた石炭試料の酸化熱は乾燥処理をしていない石炭試料の酸化熱より大きいこと、石炭化度の低い石炭ほどその差が大きいことを示している。

石炭中の水分が酸化反応に化学的な促進作用を与えることは Jones⁵⁾らの研究に示されているが、坑内において自然発火を起こす石炭は、Jones らが実験に用いた試料のように乾燥したものではなく必ずある程度の水分を含有しているので、石炭の酸化反応に及ぼす水分の化学作用は、坑内における石炭の自然発火には大きな影響を与えてはいないとする考え方が实际的であろう。

石炭の含有水分が酸化を抑制する原因としては、Guney⁶⁾の紹介によると、A. Petrenko (1955 年) は、水分は石炭の表面に薄膜を生成し、酸素が石炭の細孔に入るのを防ぐという意見をのべている。

筆者らの実験からは Petrenko の意見を支持するような結果は得られていないが、石炭の含有水分は酸化熱の発生量を減少させる作用をしていることは認められた。

5. 結 論

石炭の固有水分が蒸発し、水分含有量が減少するにつれて、酸化発生熱の蓄積量は次第に増加していき、乾燥状態に近づくとも増加は急激となり、乾燥状態において最大となった。前報においてのべた「石炭が自然発火のために昇温し燃焼状態に至るまでの所要時間」および着火温度と水分含有量との関係についての実験結果と併せて、石炭は含有水分が蒸発減少するほど自然発火しやすくなるものと推定した。

附言 この研究を行なうについて、九州大学生産科学研究所江淵教授の御指導をいただいた。ここに厚く感謝の意を表わす次第である。

引 用 文 献

- 1) 田代襄ほか：日鉱誌 87巻，996号 (1971)
- 2) 熱温度測定と示差熱分析，化学の領域 増刊 78号，南江堂，昭和42年
- 3) K. K. Bhattacharyya (ほか)：Min. Engr., Feb. p. 274 (1969)
- 4) 伊木正二ほか：日本鉱業会，昭和45年度秋季大会分科研究会資料 E-5
- 5) R. E. Jones：Trans. Faraday Soc., Vol. 42 p. 297 (1946)
- 6) M. Guney：Colliery Guard., Jan. 26 (1968)

The Influence of Moisture on the Spontaneous Heating of Coal (2nd Report)

by Jō TASHIRO, Makoto KŌNO and Isao TAKAKUWA

The authors describe a series of laboratory experiments designed to investigate the influence of moisture on the spontaneous heating of coal on a quantitative basis.

The heat produced by the oxidation of coal at 70°C under dry and moist conditions has been measured by D. T. A. specially developed for the investigations. It has been shown that the heat released in dry oxidation is greatest, and it progressively decreases with the increase of the moisture content of coal.