

TG-DSC を用いた低温域での石炭の酸化および水分吸着による発熱特性評価

橋本 一輝*, 櫻木 潔, 大高 円, 山口 哲正, 牧野 尚夫

Estimation of the Heat Generation Characteristics by Oxidation and Water Adsorption of Coal at Low Temperatures Using TG-DSC

Kazuki Hashimoto*, Kiyoshi Sakuragi, Maromu Ohtaka, Akimasa Yamaguchi and Hisao Makino

Received 8 October 2024; Accepted 12 February 2025

Heat generation characteristics by oxidation and water adsorption of dry coal were estimated at low temperatures (40–80°C) by using a highly sensitive thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TG-DSC) apparatus for three types of coal. Oxidation heat could be adequately estimated even at the low temperature of 40°C, where had not been accurately measured in the past. The relationship between the amount of water adsorption and the water adsorption heat was approximated by a convex upward curve with intercept of 0, which didn't depend on coal type and ambient temperature. Comparison of the oxidation and water adsorption heat of dry coal showed that the water adsorption heat had a significant influence on the self-heating, especially in the temperature range around 40°C, which was the initial stage of self-heating. In addition, under conditions where dry O₂ or wet N₂ was supplied to dry coal, the total amount of oxidation and water adsorption heat was the largest at the low temperature of 40°C.

Keywords: TG-DSC, Low-temperature oxidation, Water adsorption, Self-heating, Coal.

1. 緒 言

微粉炭火力発電所ではエネルギーセキュリティ確保や燃料費削減の観点から亜瀝青炭をはじめとした低品位炭の利用拡大が進んでいる。一方、低品位炭は自然発熱性が高いものが多いため、貯炭場などでの自然発熱現象による火災の可能性が従前以上に懸念される。

低温域における石炭の自然発熱による昇温特性を評価する代表的な手法として、R70 試験がある。R70 試験は雰囲気温度を試料温度に追従させることで、断熱条件下にある石炭の昇温特性（おもに 40～70°C）を評価する試験であり[1]、著者らは本試験が貯炭パイル内のホットスポットの昇温特性を模擬できると考え、本試験による石炭の昇温特性評価を実施してきた[2]。しかし、本方法では石炭の昇温に関わる詳細な反応や微視的な発熱、吸熱現象までは把握することができず、自然発火のメカニズム解明や効果的な対策の検討のためには、より基礎的な検討が必要となる。

石炭の自然発熱時の昇温特性には、酸化反応と水分の吸脱着が大きく影響していると考えられる。石炭の主要な発熱要因として第 1 に考えられている石炭の酸化発熱

に関しては[1–7]、Beamish らが R70 試験を用いて、40～70°C において、さまざまな石炭を対象に、乾燥炭へ乾燥酸素を供給した際の昇温特性を評価し、石炭のランク、粒子径などの因子が石炭の昇温特性に影響をおよぼすことを報告している[1]。Sujanti らは乾燥した褐炭を対象にワイヤーバスケット試験を実施し、石炭堆積物のサイズが大きくなるほど、低い雰囲気温度で酸化発熱により発火に至ることを報告している[3]。そのほかにも、Kelemen らが乾燥した石炭の酸化発熱機構に着眼した研究を実施している[4]。

第 2 の発熱要因としては、石炭への水分吸着（石炭表面への水分の吸着および水蒸気の凝縮）による発熱の寄与が報告されている。水分吸着による発熱に関連して、雨が降った後に日射が強いと石炭の発熱の危険が増すことが 1929 年に Miyagawa らにより報告されている[8]。Miura らはこの報告から、石炭への水分吸着による発熱現象に着目し、たとえば、約 38°C の乾燥した褐炭に絶対湿度が露点 38°C（以降では 38°C_dp のように表記）の飽和空気が接触すると 60°C 以上まで昇温することを報告している[9]。一方、石炭中水分が脱着（石炭表面に吸着した水分の脱離および水の蒸発）する際には吸熱が生じるため、水分は石炭の自然発熱による昇温を抑制する側にも作用する[10,11]。すなわち、石炭の自然発熱による昇温特性は、発熱現象である酸化反応、石炭への水分吸着、吸熱現象である水分の脱着の熱的なバランスによっておおよそ決定されると考えてよい。これより、低温域

一般財団法人電力中央研究所
〒 240-0196 神奈川県横須賀市長坂 2-6-1
Central Research Institute of Electric Power Industry
(2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan)
* Corresponding Author kazuki-h@criepi.denken.or.jp

における石炭の自然発熱による昇温特性を詳細に解明するためには、発熱および吸熱要因を個別に明らかにする必要があり、特に昇温に寄与する酸化および水分吸着による発熱特性（発熱速度や発熱量）を定量的に評価することが重要になる。

石炭の酸化発熱、水分吸着による発熱の測定については、TG-DSC装置（示差熱・熱重量同時測定装置）を用いた検討がなされている。Miuraらは褐炭2種および瀝青炭を対象に50~150°Cの温度範囲においてTG-DSC装置を用いた酸化発熱測定を実施しているが[6]、50°Cの低温域では発熱速度および、発熱速度の時間積分から算出される発熱量は十分に解明できていない。本温度域では酸化発熱速度は緩慢であり、発生する熱量も微量であることから、貯炭時に想定される低温域（40~80°C）において酸化発熱量を定量するには装置の感度面で課題があると考えられる。一方、MiuraらはTG-DSC装置を用いた水分吸着による発熱の測定にも取り組み、酸化発熱と比較した際に水分吸着による発熱の寄与が大きい温度域が存在する可能性を報告している[12,13]。しかし、実施された温度条件は100°C以上の高温域が大半であり、実際の石炭貯蔵時の自然発熱を把握するためには酸化発熱と同様に低温域（40~80°C）での水分吸着による発熱特性を評価する必要がある。

以上から、本報では石炭の自然発熱現象をより実際の貯炭場に近い温度雰囲気下で把握することを目的とし、微小な発熱を計測可能な高感度TG-DSC装置を導入することで、従来正確な熱量の評価が困難であった低温域（40~80°C）において乾燥炭の酸化発熱特性を明らかにする。また、石炭への水分吸着による発熱に着目し、本温度域においてさまざまな湿度条件下での乾燥炭への水分吸着による発熱特性を把握し、雰囲気温度や湿度条件が水分吸着による発熱特性におよぼす影響を明らかにする。さらに、乾燥炭における酸化と水分吸着による発熱特性が自然発熱におよぼす影響を詳細に比較する。

2. 実験方法

2.1 石炭性状

本報では、自然発熱性を示す指標として用いられるO/C[14]を参考にして、発熱のリスクが高いと考えられる亜瀝青炭1種（A炭）、リスクが中程度だと考えられる瀝青炭1種（B炭）、リスクが低いと考えられる瀝青炭1種（C炭）を試料として用いた。Table 1に各石炭試料の工業分析および元素分析値を示す。各試料のO/Cは、A、

B、C炭の順にそれぞれ0.23、0.11、0.06である。また、TG-DSC装置を用いた既往の研究においては微粉碎した試料を用いており[6,12,13]、本報においてもこれらに準じて微粉試料を用いることとした。各石炭をハンマーミルで全量微粉碎した後、篩分けにより212 μm以下の粒子を実験用のサンプルとした。

さらに、石炭試料への水分吸着特性を把握するため、ガス/蒸気吸着量測定装置（マイクロトラック・ベル製、BELSORP-max）を使用して一定の温度雰囲気下における相対湿度と水分吸着量との関係（水分吸着等温線）を測定した。水分の吸着等温線は厳密には雰囲気温度によって変化するものの、一般には水分の吸着特性は相対湿度で決定され、温度の影響は小さいと考えられている[15]。そこで本報では、各温度における水分吸着量の目安を把握するために、雰囲気温度を常温である25°Cで代表して水分吸着等温線を取得した。

25°Cにおいて測定した各試料の水分吸着等温線をFig. 1に示す。試料によって各湿度での水分吸着の様相が異なった。25°C、水蒸気飽和時（約98%RH）における水分吸着量の順序はA、B、C炭の順であり、今回用いた石炭においては、O/Cの順序と同じ傾向であった。

2.2 発熱特性の定量方法

本報では、低温域における石炭の自然発熱現象を詳細に把握するために、反応器の周囲360°に熱検出用センサが備えられた高感度TG-DSC装置（SETARAM製、CALVET Pro TG-DSC）を使用して、酸化発熱と水分吸着

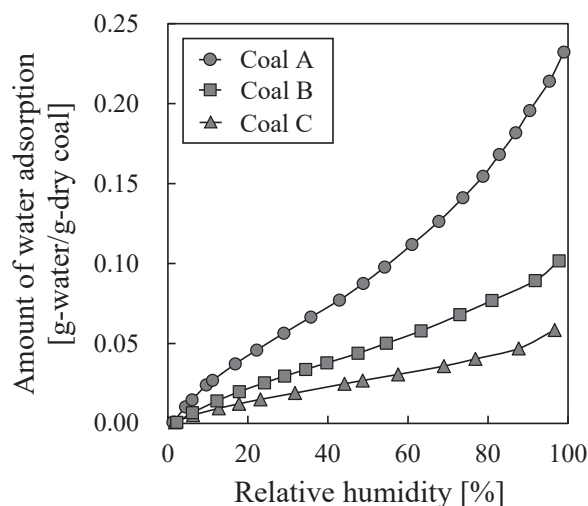


Fig. 1 Adsorption isotherms of water vapor at 25°C

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coals

Coal	Proximate analysis [wt%]					Ultimate analysis [wt%, d.b.]				
	Moisture _{a,b}	Ash _{d,b}	VM _{d,b}	FC _{d,b}	FR	C	H	N	O	S
Coal A	12.5	2.7	51	46.3	0.91	69.9	5.0	0.9	21.5	0.0
Coal B	5.7	8.9	42.6	48.5	1.14	72.9	5.2	1.6	10.9	0.5
Coal C	2.1	13.4	32.5	54.1	1.66	73.5	4.8	1.6	6.3	0.4

a.b.: air-dried basis d.b.: dry basis

による発熱を定量した。

測定する温度域については、R70 試験時の石炭の初期温度[1]に倣って、雰囲気温度の下限温度を 40°C とし、40, 50, 60, 70, 80°C の 5 条件を対象に発熱特性を評価した。なお、特定の条件（雰囲気温度 80°C）において各石炭の酸化発熱量を 3 回ずつ測定したところ、いずれの試料においてもばらつきの範囲は平均値に対して 3% 未満であり、本測定の再現性が良好であることを確認している。そのため、本報では各条件につき 1 回ずつ測定を実施することとした。

2.2.1 酸化発熱実験

石炭の酸化発熱特性は以下のように定量した。微粉炭試料約 10 mg（乾燥重量基準）を上部が開放されたアルミニウム製の容器へ充填し、107°C において乾燥 N₂（50 cm³/min）下で乾燥した後、所定の雰囲気温度へ降温し、温度が安定するまで静置した。その後、雰囲気ガスを乾燥 N₂ から乾燥 O₂ に切り替え、試験開始とした。DSC により発熱速度を測定し、酸化発熱量は、試験開始 3 時間における発熱速度曲線の面積（発熱速度の時間積分値）から算出した。

2.2.2 水分吸着実験

本報では Miura らが実施した TG-DSC 装置を用いた方法[12,13]を参考にして、石炭への水分吸着による発熱特性を定量した。試料約 5 mg（乾燥重量基準）を容器へ充填し、所定の雰囲気温度において乾燥 N₂（50 cm³/min）下で試料重量が安定するまで事前乾燥した。その後、雰囲気ガスを乾燥 N₂ から湿潤 N₂ へ切り替え、試験開始とした。TG により測定される重量変化から水分の吸着量を算出し、DSC により水分吸着による発熱速度を測定した。また、水分吸着による発熱量は発熱速度曲線の面積から算出した。湿潤 N₂ を供給する時間は水分吸着に要する時間を十分に確保できるように 1.5~3 時間の範囲で実施した。本報で設定した湿度条件と各雰囲気温度における相対湿度は Table 2 に示す通りである。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化発熱特性

A 炭を用いて 40, 60, 80°C における酸化発熱速度を測定した結果を Fig. 2 に示す。乾燥 O₂ の供給後、酸化発熱による発熱速度のピークを有した。これは、初期の発熱速度に相当し、以後このピークの絶対値を最高発熱速度と呼ぶことにする。最高発熱速度を示した後は徐々に

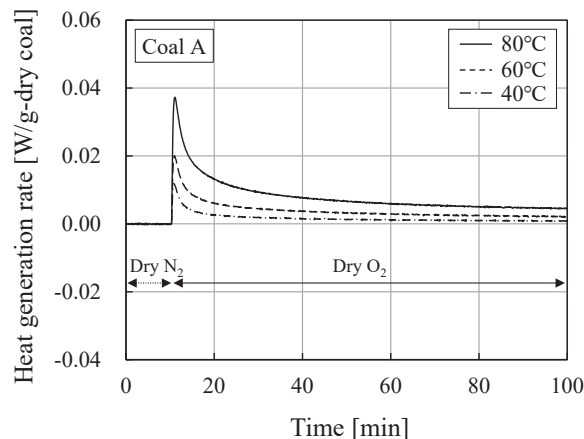


Fig. 2 Results of exothermic rate curves obtained from oxidation experiments

発熱速度が低下する傾向であったが、発熱自体は継続した。本実験により、これまで精度よく酸化発熱を検出できていなかった低温の 40°C においても十分に酸化発熱特性を評価することができた。また、雰囲気温度が高いほど、最高発熱速度と発熱速度曲線の面積から算出される発熱量が増加しており、これは既報と同様の傾向であった[6]。各石炭における雰囲気温度と最高発熱速度、酸化発熱量との関係を Fig. 3 (a), (b) にそれぞれ示す。Fig. 3 (a) から、最高発熱速度については、40~60°C までは炭種によらず同程度であったが、70°C 以上になると炭種による差異が現れた。一方、Fig. 3 (b) から、酸化発熱量については、40°C から炭種による差が明確に現れており、高温ほどその差が顕著になった。70°C 以上の酸化発熱速度と低温域（40~80°C）における酸化発熱量の結果から本報で用いた石炭の酸化発熱性の順序は A, B, C 炭の順であり、O/C の順序と合致した。

3.2 水分吸着による発熱特性

A 炭を用いた水分吸着実験により得られた雰囲気温度 80°C、絶対湿度 30°Cdp（30 g/m³）のガス流通時の重量変化および発熱速度曲線の例を Fig. 4 (a), (b) にそれぞれ示す。乾燥した試料に対して湿潤 N₂ を供給することにより、水分の吸着が生じて、重量が増加するとともに発熱が生じた。また、水分吸着が終了した（試料重量が安定した）ことを確認した後、再度乾燥 N₂ を供給することにより、水分の脱着が生じて重量が減少するとともに吸熱が生じた。発熱時には初期の発熱速度に相当する発熱

Table 2 Relative humidities at different temperatures and humidities

Temperature [°C]	Relative humidity [%]				
	10°Cdp	20°Cdp	30°Cdp	40°Cdp	50°Cdp
40	18	34	59	-	-
50	-	21	37	-	-
60	-	13	23	-	-
70	-	9	15	26	-
80	-	6	10	18	28

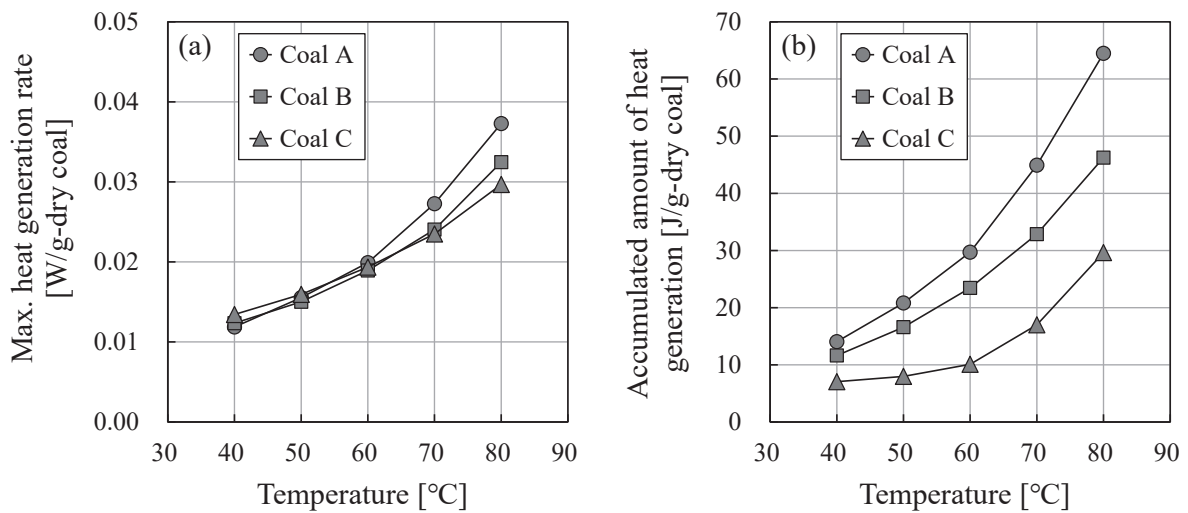


Fig. 3 Effect of temperature on oxidation characteristics. (a) max. heat generation rate, (b) accumulated amount of heat generation

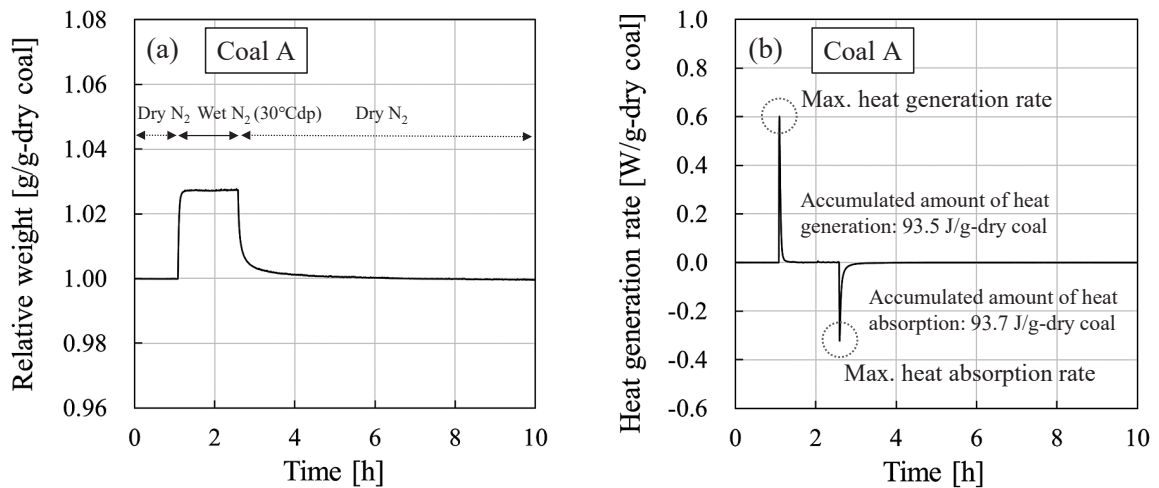


Fig. 4 Examples of weight change and exothermic rate curves obtained from water adsorption experiments at 80°C

速度（正）のピークを有し、吸熱時には初期の吸熱速度に相当する吸熱速度（負）のピークを有した。酸化発熱実験の結果と同様に、これらのピークの絶対値をそれぞれ最高発熱速度、最高吸熱速度と呼ぶことにする。また、吸着時、脱着時いずれにおいても水分の吸脱着が終了（試料重量が安定）した際には、発熱、あるいは吸熱が終了し、発熱速度はベースラインへ戻った。脱着時の傾向としては、吸着時と比べて重量の変化速度が小さく、かつ最高吸熱速度は最高発熱速度よりも小さかった。一方、発熱速度曲線の面積から算出される水分吸着による発熱量と脱着による吸熱量は同等の値であった。以降では、発熱因子となり得る水分吸着現象に着目して検討を進めた。

A 炭を対象に雰囲気温度を 80°C に固定して、絶対湿度を 20, 30, 40°Cdp (17, 30, 40 g/m³) と変化させた際の水分吸着による重量変化および発熱速度を測定した。各条件において得られた重量変化および発熱速度曲線を

Fig. 5 (a), (b) にそれぞれ示す。同じ温度条件下においては、湿度が増加することで、水分吸着量が増加し、水分吸着時の最高発熱速度、発熱量も増加することが明らかになった。

ガス中の絶対湿度を 20°Cdp (17 g/m³) に固定して、雰囲気温度を変化させた際の水分吸着による重量変化および発熱速度を測定した。20°Cdp に固定した際の各温度での相対湿度は Table 2 に示す通りである。各雰囲気温度における、試料重量が安定した際の各石炭への水分吸着量、水分吸着による発熱量および最高発熱速度を Fig. 6 (a), (b), (c) にそれぞれ示す。Fig. 6 (a), (b) から、同じ温度、湿度条件下においても、炭種によって水分吸着量および吸着による発熱量が異なり、水分吸着量の多い石炭ほど水分吸着による発熱量が大きかった。この炭種による水分吸着量の順序は水分吸着等温線から得られた水分吸着量の順序と同様であり、各湿度条件における水分吸着量は吸着等温線から読み取れる水分吸着量とおおむね合致し

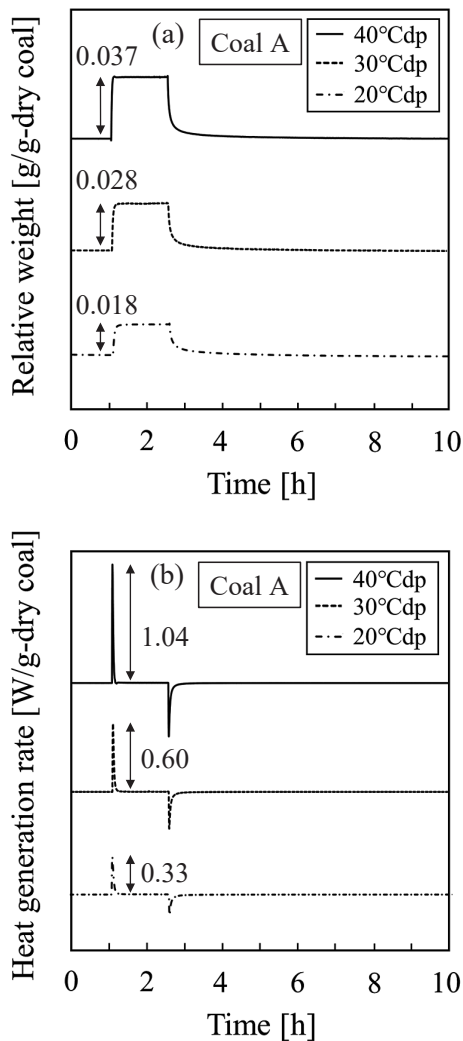


Fig. 5 Results of weight change and exothermic rate curves obtained from water adsorption experiments at various humidities (80°C)

た。石炭への水分吸着プロセスについては、Charrièreらが、瀝青炭を用いた場合に低湿度から70%RH程度までは親水性官能基（含酸素官能基）への水分吸着およびそれに伴う水分子のクラスターでの水分であり、湿度が75%RH程度以上になると微小な細孔内に水分が毛管現象により取り込まれると報告している[16]。本条件では、いずれの雰囲気温度においても40%RHを下回る相対湿度であることから、おもに含酸素官能基への水分吸着が生じていると考えられる。また、Fig. 6 (a), (b)では、いずれの石炭においても雰囲気温度の上昇に伴い、水分吸着量および吸着による発熱量が低下した。20°Cdpに絶対湿度を固定した条件下では、雰囲気温度の上昇により相対湿度が低下するため、石炭が保持できる水分量が低下したと考えられる。一方、Fig. 6 (c)の最高発熱速度については、雰囲気温度の上昇に伴い、水分吸着量ほど顕著な低下は示さなかった。ここで、雰囲気温度40°Cに対する80°Cでの水分吸着量、最高発熱速度の比率をそれぞれTable 3に示す。いずれの炭種においても、40°Cから80°Cへの昇温により水分吸着量は3割未満まで低下

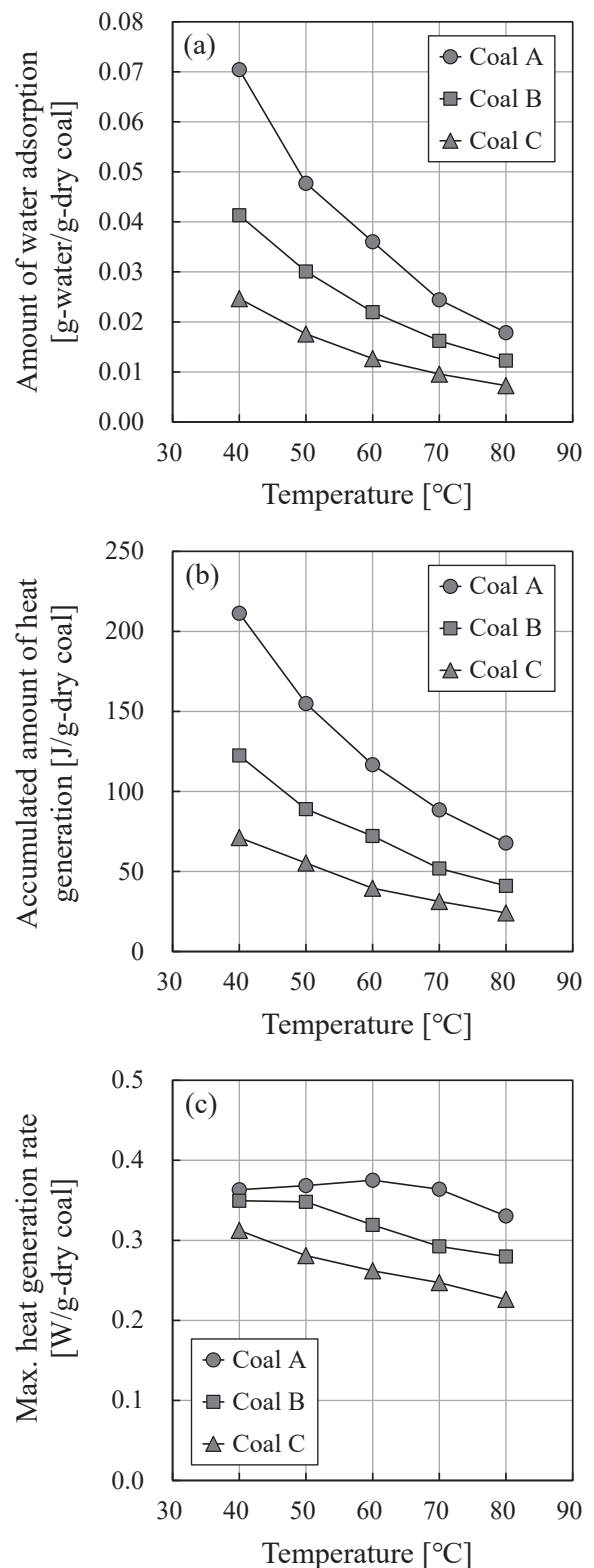


Fig. 6 Effect of temperature on water adsorption characteristics at 20°Cdp (17 g/m³). (a) amount of water adsorption, (b) accumulated amount of heat generation, (c) max. heat generation rate

しているのに対して、最高発熱速度の比率は約7~9割であり、温度上昇によって最高発熱速度は水分吸着量ほど低下していないことがわかる。このことから、石炭への水分吸着による発熱速度は水分吸着量以外の因子の影響

Table 3 Ratio of amount of water adsorption and max. heat generation rate at 80°C to those at 40°C

Coal	Amount of water adsorption [%]	Max. heat generation rate [%]
Coal A	25.4	90.9
Coal B	29.7	80.1
Coal C	29.5	72.4

も受けることが示唆された。

本報で用いた試料のうち、もっとも水分吸着量が多かった A 炭を用いて、30°Cdp (30 g/m³) においても、各雰囲気温度での水分吸着による重量変化および発熱速度を測定した。同条件で得られた試料重量が安定した際の水分吸着量、水分吸着による発熱量および最高発熱速度を Fig. 7 (a), (b), (c) にそれぞれ示す (参考として 20°Cdp におけるそれぞれの結果もあわせて示す)。Fig. 7 (a), (b) から、いずれの雰囲気温度においても、20°Cdp から 30°Cdp へと絶対湿度を増加させると水分吸着量と吸着による発熱量が増加しており、各雰囲気温度で水分吸着量を 20°Cdp の結果と比較すると、30°Cdp の結果は約 1.3~1.7 倍であった。Fig. 7 (c) から、最高発熱速度についても、各雰囲気温度で 20°Cdp の結果と比較すると、約 1.7~1.9 倍であり、20°Cdp と 30°Cdp での水分吸着量の差異がおおむね反映された結果となっている。また、20°Cdp と 30°Cdp での結果のうち、① 40°C, 20°Cdp と 50°C, 30°Cdp, ② 50°C, 20°Cdp と 60°C, 30°Cdp, ③ 60°C, 20°Cdp と 70°C, 30°Cdp の条件では、Table 2 に示すようにそれぞれの相対湿度がおおよそ合致しており、水分吸着量も同程度であった。これらの結果に着目すると、いずれも吸着による発熱量は同程度であったが、最高発熱速度は雰囲気温度が高い条件の方が明確に大きかった。このことから、水分吸着量と同じ場合には、発熱速度は雰囲気温度が高いほど大きくなるのが本実験から明らかになった。

発熱速度の温度依存性をより明確にするために、A 炭に対して、各雰囲気温度における水分吸着量が同等程度になるように、各温度域での露点 (絶対湿度) を調整して試験を実施した。乾燥状態から約 0.05 g-water/g-dry coal 水分を吸着させた際の各温度での露点条件と水分吸着量の実測値を Table 4 に示す。また、Table 4 の条件における水分吸着による発熱量および最高発熱速度をそれぞれ Fig. 8 (a), (b) に示す。Fig. 8 (a) から、水分吸着量が同程度の場合には、水分吸着による発熱量も同程度であったが、Fig. 8 (b) から、水分吸着量が同程度の場合には、高温ほど最高発熱速度が増加し、40°C での最高発熱速度に対して 80°C でのそれは約 5.7 倍になった。この比率は、固定した水分吸着量や炭種の影響もあると思われるが、本報で対象とした 40~80°C の低温域においては、水分吸着による発熱速度の温度依存性は大きいといえる。以上より、水分吸着による発熱速度はおもに水分吸着量と雰囲気温度により決定されることが明らかになった。

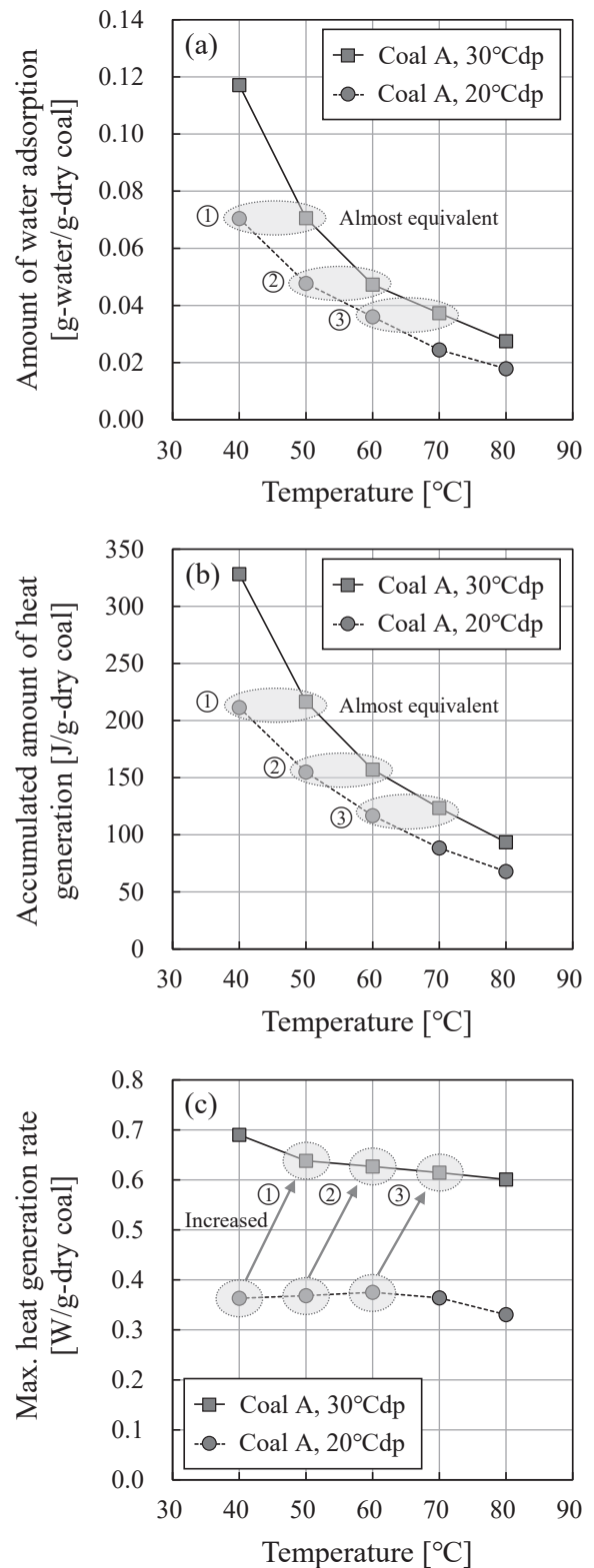


Fig. 7 Comparison of water adsorption characteristics at 20°Cdp (17 g/m³) and 30°Cdp (30 g/m³). (a) amount of water adsorption, (b) accumulated amount of heat generation, (c) max. heat generation rate

前述した各測定により得られた水分吸着量と水分吸着による発熱量との関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 から、水分吸着量と水分吸着による発熱量との関係は切片が 0 であり、かつ上に凸の緩やかな曲線形状で近似することがで

Table 4 Dew point conditions for adjusting amount of water adsorption to 0.05 g-water/g-dry coal and measured values of amount of water adsorption at each temperature

Condition		Measured value
Temperature [°C]	Dew point [°Cdp]	Amount of water adsorption [g-water/g-dry coal]
40	10	0.048
50	20	0.048
60	30	0.047
70	40	0.052
80	50	0.049

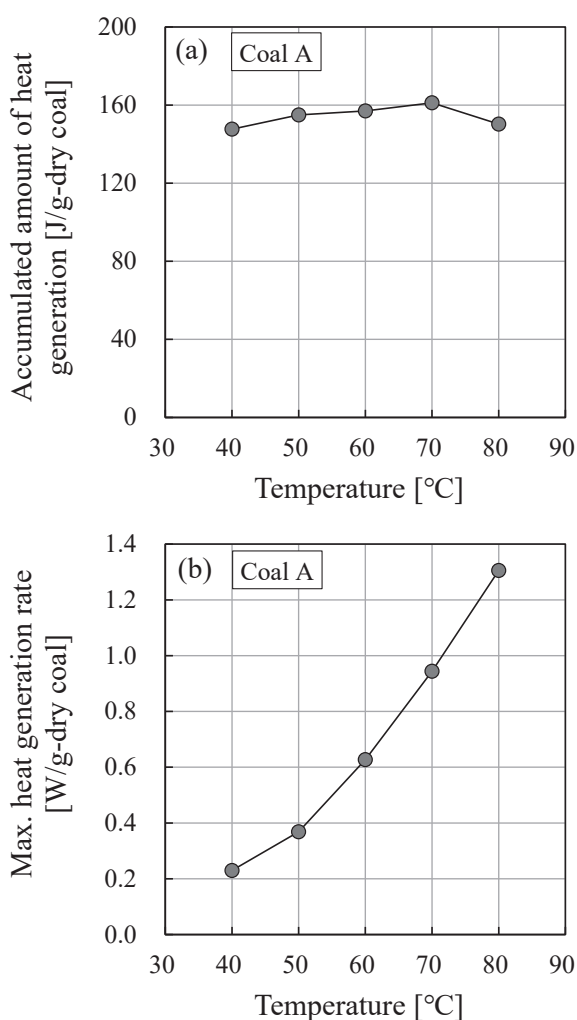


Fig. 8 Effect of temperature on water adsorption characteristics when amount of water adsorption was approximately 0.05 g-water/g-dry coal. (a) accumulated amount of heat generation, (b) max. heat generation rate

きた。なお、Miuraらの報告においても、褐炭1種を対象に70°C 雰囲気下で湿度を5条件変化させた際に同様の曲線形状が得られており[13]、本結果では炭種、雰囲気温度によらずに1本の曲線で表されることを明確にした。同近似曲線の傾きは単位水重量あたりの吸着による

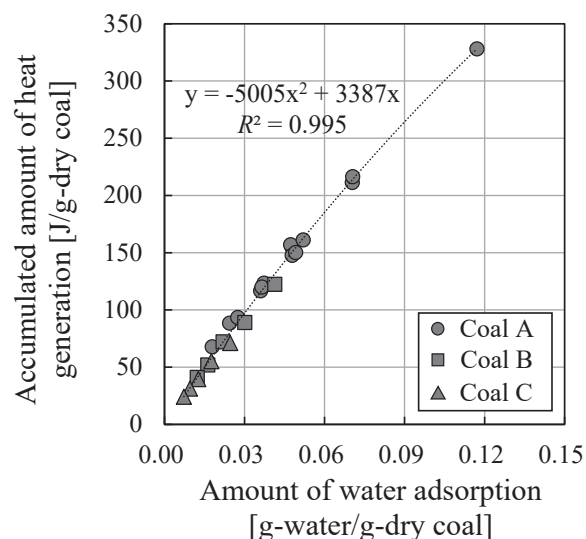


Fig. 9 Relationship between amount of water adsorption and accumulated amount of water adsorption heat

発熱量 J/g-water としてとらえることができ、上に凸な曲線であることから水分吸着量が小さい範囲、すなわち乾燥炭への水分吸着の初期段階ほど単位水重量あたりの発熱量が大きくなることになる。したがって、水分吸着の初期段階に相当する含酸素官能基に第一層として吸着するような結合力の強い水分の吸着時ほど水分吸着による発熱量が大きくなる可能性が示された。今後さらに水分吸着しやすい石炭や高湿度条件における試験を実施し、より幅広い水分範囲における特性を把握する予定である。

3.3 酸化および水分吸着による発熱特性が自然発熱におよぼす影響評価

本報で得られた酸化発熱特性と水分吸着による発熱特性を比較した。Fig. 3 (a) と Fig. 6 (c) から酸化発熱速度と水分吸着による発熱速度を比較すると、酸化発熱速度がもっとも大きかった A 炭 80°C の結果に対して、20°Cdp での水分吸着による発熱速度は 6~10 倍程度であり、80°C 以下の温度範囲において水分吸着による発熱速度は酸化発熱速度よりも顕著に大きく、水分吸着が低温域での石炭の急速な昇温に寄与することが示された。さらに、Fig. 3 (b) と Fig. 6 (b) から酸化発熱量と水分吸着による発熱量を比較すると、40°C では、いずれの石炭においても水分吸着による発熱量の方が顕著に大きいが、50°C 以上ではその差が徐々に小さくなり、80°C では、酸化発熱量と水分吸着による発熱量が同等程度になった。今回の水分吸着実験では乾燥試料に対して湿潤ガスを供給しているため、水分吸着による発熱が大きくなる条件で評価したことはなるが、発熱の初期に相当する 40°C 付近の温度域においては、石炭への水分吸着による発熱速度および発熱量が自然発熱におよぼす影響が大きいことが示された。

ここで酸化発熱現象と水分吸着による発熱現象は独立して生じると報告されているため[12,13]、A、B、C 炭において乾燥 O₂ 雰囲気下で得られた酸化発熱量と 20°Cdp

の湿度下で得られた水分吸着による発熱量を合計（総発熱量と定義）して Fig. 10 (a), (b), (c) にそれぞれ示す。Fig. 10 (a), (b), (c) から、いずれの炭種においても、乾燥炭へ乾燥 O₂、または湿潤 N₂ を供給する条件下では、総発熱量は下に凸な曲線となり、40~80°C の範囲では、低温の 40°C において総発熱量がもっとも大きくなることが示された。

以上より、水分吸着による発熱速度は酸化発熱速度よりも顕著に大きく、水分吸着は即座に完了すると考えられる。石炭へ水分が吸着した際に生じる発熱量については、Fig. 9 から推定することが可能である。貯炭時の石炭中水分の変動を把握することは難しいが、あらかじめ受け取りベースにおける現状の水分量を測定しておき、同石炭の水分吸着等温線を測定することにより、湿度変動時に生じ得る水分吸着量を算出し、水分吸着による発熱の危険性を予測することが可能になると考えられる。今後、乾燥炭へ湿潤 O₂ を供給した際の自然発熱現象に加え、湿潤炭における自然発熱現象を解明することで、より精緻な自然発熱性の評価を可能とする予定である。

4. 結 言

3 炭種を対象に高感度 TG-DSC 装置を用いて、低温域 (40~80°C) における乾燥炭の酸化発熱および水分吸着による発熱を測定し、これまで精度よく酸化発熱を検出できていなかった低温の 40°C においても十分に酸化発熱特性を評価可能にするとともに、さまざまな湿度条件で水分吸着による発熱特性を明らかにした。水分吸着量と水分吸着による発熱量との関係においては、炭種、雰囲気温度によらずに切片が 0 であり、かつ上に凸の緩やかな曲線形状で近似できることを明確にした。また、乾燥炭の酸化発熱と水分吸着による発熱を比較したところ、特に発熱の初期に相当する 40°C 付近の温度域においては、石炭への水分吸着による発熱速度および発熱量が自然発熱におよぼす影響が大きいことを明らかにできた。さらに、乾燥炭へ乾燥 O₂、または湿潤 N₂ を供給する条件下での発熱特性を評価することにより、40~80°C の範囲では、酸化発熱と水分吸着による発熱の合計量（総発熱量）は 40°C においてもっとも大きくなることがわかった。

[謝辞] この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP16002）の結果得られたものです。

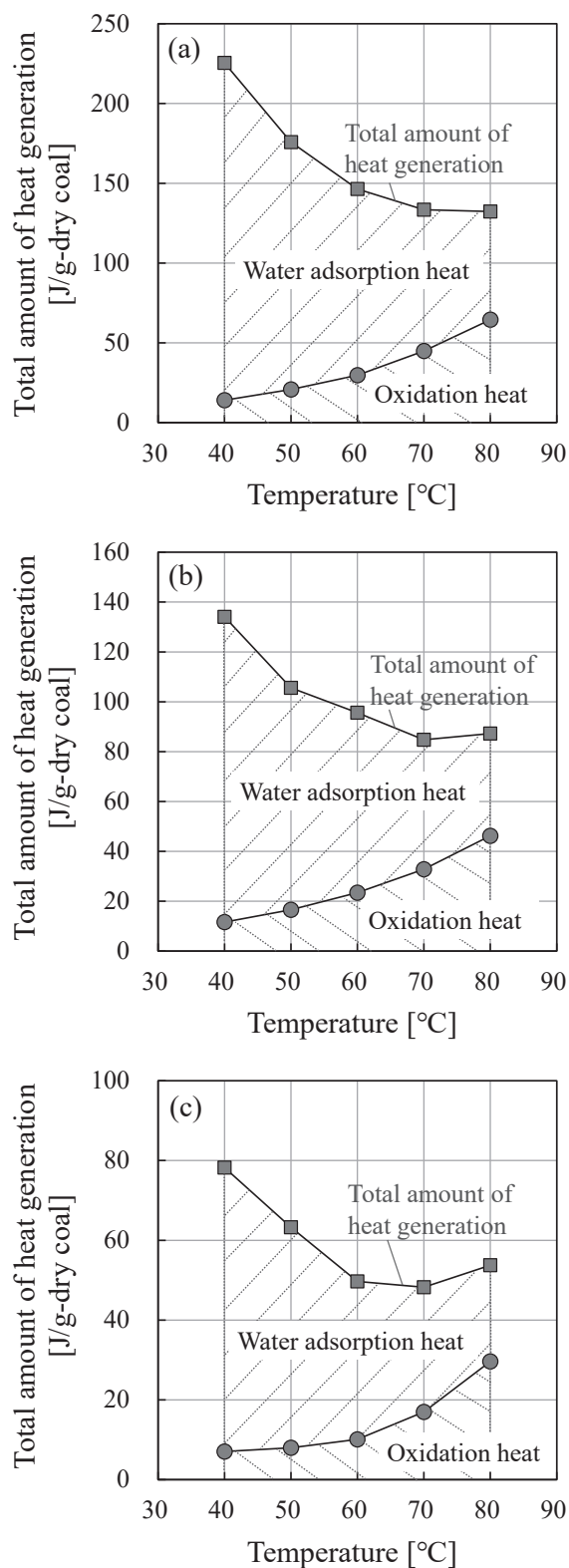


Fig. 10 Relationship between temperature and total amount of heat generation. (a) Coal A, (b) Coal B, (c) Coal C

References

- [1] B. B. Beamish, M. A. Barakat, J. D. St George, Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects, *Thermochim. Acta* 362 (2000) 79–87.
- [2] Y. Hata, T. Takahashi, K. Sakuragi, A. Yamaguchi, K. Saito, K. Norinaga, Analysis of low temperature-oxidation mechanism for coal by using high resolution solid state NMR and gas analysis, *Tetsu-to-Hagané* 108 (2022) 693–702.
- [3] W. Sujanti, D. K. Zhang, X. D. Chen, Low-temperature oxidation of coal studied using wire-mesh reactors with both steady-state and transient methods, *Combust. Flame* 117 (1999) 646–651.

- [4] S. R. Kelemen, H. Freund, Oxidation kinetics of Illinois No. 6 coal in air between 295 and 398 K, *Energy Fuels* 3 (1989) 498–505.
- [5] Y. Wang, X. Zhang, Y. Sugai, K. Sasaki, Determination of critical self-ignition temperature of low-rank coal using a 1 m wire-mesh basket and extrapolation to industrial coal piles, *Energy Fuels* 31 (2017) 6700–6710.
- [6] K. Miura, H. Ohgaki, N. Sato, M. Matsumoto, Formulation of the heat generation rate of low-temperature oxidation of coal by measuring heat flow and weight change at constant temperatures using thermogravimetry–differential scanning calorimetry, *Energy Fuels* 31 (2017) 11669–11680.
- [7] M. A. Smith, D. Glasser, Spontaneous combustion of carbonaceous stockpiles. Part II. Factors affecting the rate of the low-temperature oxidation reaction, *Fuel* 84 (2005) 1161–1170.
- [8] I. Miyagawa, Y. Yamada, J. Inaba, Study on spontaneous combustion of coal (First half), *Nenryo Kyokai-shi* 8 (1929) 776–800.
- [9] K. Miura, Adsorption of water vapor from ambient atmosphere onto coal fines leading to spontaneous heating of coal stockpile, *Energy Fuels* 30 (2016) 219–229.
- [10] T. X. Ren, J. S. Edwards, D. Clarke, Adiabatic oxidation study on the propensity of pulverised coals to spontaneous combustion, *Fuel* 78 (1999) 1611–1620.
- [11] Y. Kadioğlu, M. Varamaz, The effect of moisture content and air-drying on spontaneous combustion characteristics of two Turkish lignites, *Fuel* 82 (2003) 1685–1693.
- [12] T. Muangthong-on, J. Wannapeera, H. Ohgaki, K. Miura, TG-DSC study to measure heat of desorption of water during the thermal drying of coal and to examine the role of adsorption of water vapor for examining spontaneous heating of coal over 100°C, *Energy Fuels* 31 (2017) 10691–10698.
- [13] K. Miura, Simulation of spontaneous heating of a small fixed bed of dried coal exposed to a flowing wet air stream, *Energy Fuels* 33 (2019) 6148–6160.
- [14] Central Research Institute of Electric Power Industry review 46 (2002).
- [15] D. J. Allardice, D. G. Evans, The-brown coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal, *Fuel* 50 (1971) 236–253.
- [16] D. Charrière, P. Behra, Water sorption on coals, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 460–467.