



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭のコークス化に関する研究：酸化による粘結性減退現象に対する考察
Author(s)	久郷, 昌夫
Citation	工学部研究報告, 8, 159-193
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40432
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_159-193.pdf



石炭のコークス化に関する研究

(酸化による粘結性減退現象に對する考察)

久 郷 昌 夫

The Caking of Bituminous Coal

(Decrease of the caking power due to oxidation)

Masao KUGO

Abstract

In this paper, the considerations on the decrease of caking power of bituminous coal due to oxidation were presented as follows:

1) There was never any relation between the oxygen contents of coals oxidized or hydrogenated after oxidation and the fluidity of these coals measured by a Gieseler plastometer.

2) Most of the oxygen combined with coal substance due to oxidation was expelled as CO_2 and H_2O up to the beginning of plastic state in carbonization.

It would be evident from the above facts that the decrease of caking power of bituminous coal due to oxidation does not depend on the increase of oxygen itself, but on the deoxygenating processes, as shown by the evolution of CO_2 and H_2O , of the coal substance oxygenated, which occurred during oxidation as well as during carbonization.

3) It is well known that some polymers more easily polymerize in the presence of oxygen than in the absence of oxygen.

4) The effects observed by oxidation of bituminous coal which are the decrease of tar yield and of caking power, have been found in case of decrease of the rate of heating and of addition of sulphur, boric acid and the other compounds.

According to these facts, it would be a reasonable consideration that the decrease of caking power should be attributed to the condensation reaction (three dimensional cross linking) due to the active free radicals by fission of the oxygen-containing outer-groups of the coal units to expel the oxygen as CO_2 and H_2O , which had been formed in the process of oxidation.

Moreover, the results obtained in this experiment to the effects that the increasing amounts of pyridine-extracts of the caking coals heated above 300°C to the plastic state

gradually decreased with the increase of oxidation time. should also be attributed to the same condensation reaction to convert the constituents dispersed in the carbonization process of the original coal to much larger units, that they are no more able to disperse into pyridine.

Thus, it would be concluded that the decrease of the constituents dispersed in the liquid constituents during the plastic state owing to this condensation reaction, followed by oxidation, might be responsible for the decrease of caking power of bituminous coal.

目 次

I 緒 論	
1. ま え が き	160
2. 従来行われた酸化に関する諸研究	161
II 実験並びにその結果	
1. 酸 化 実 験	165
1) 空 気 酸 化	
2) 硝 酸 酸 化	
3) 電 解 酸 化	
2. 還 元 実 験	167
1) 水 素 還 元	
2) 電 解 還 元	
3. プラストメーターによる測定	168
4. 酸化炭の乾溜に伴う抽出量の變化	170
III 考 察	
1. 従来行われた各研究者の研究とその見解	173
1) R. A. Mott 氏の説	
2) Berkowitz 氏の説	
3) そ の 他 の 説	
2. 実験結果の考察と見解	179
1) 軟化熔融時における流動度と元素組成	
2) 酸化炭のピリジン及びベンゼン抽出量	
3) 酸化炭の酸化及び乾溜過程における重縮合反應の例證	
4) 重縮合反應の性格	
5) 乾溜過程と石炭化過程	
IV 結 言	

I. 緒 論

1. ま え が き

石炭の粘結性に関して、殊にその粘結機構に関する従来の諸説において、酸化により減退する粘結性に對する説明が屢々試みられて來ている。それは酸化により減退し、適當な還元により増進する粘結現象が充分説明されなければ石炭の粘結現象を充分説明したとはいえない程この兩現象は周知の事實であることによる。

筆者は前報¹⁾において、乾溜過程中、軟化熔融状態及びそれ以下の温度における石炭質の熱変質に對し抽出結果などから考察を加え、脱酸素に伴う縮合反應（純粹の意味の芳香族環縮合ではない）について論述し、高酸素含有炭の非粘結である理由について一部論及した。本報告では酸化による粘結性減退現象に對する考察を行うのであるが、その見解は後述する如く、前報での、この脱酸素に伴う重縮合反應を基盤としており、従つて本報告は前報と繼續するものである。

更に本報告の末尾に、石炭化過程と乾溜過程の差異の一部にもふれたが、これに關しては後報で考察を展開する豫定のものである。

従つて本報告のみで全體の結論が導かれるものでなく、前述の如く繼續研究の中間報告的性格のものである。

前報と本報告とでは、低石炭化度非粘結炭と粘結炭の相異から粘結と非粘結、即ち粘結性の本質にふれんと試みておるものであり、無煙炭などの高石炭化度炭の非粘結性にはその理由のより簡單と考えられることより觸れていない。

2. 從來行われた酸化に關する諸研究

貯藏中の石炭が大氣により酸化（風化）され、發熱量、粘結性、又は、コーグス化性に影響すること、及び自然發火の問題に關連して、石炭の酸化の問題は古くから研究され、1909 年からアメリカの Bureau of Mines でも種々な研究がなされてきている。

石炭は常温においても大氣により徐々にではあるが、連續的に酸化を受けるもので、その場合温度の高い程、その酸化反應速度が大きいことは勿論である。又炭質によつても酸化に難易があり、一般に高石炭化度炭程酸化速度のおそいことが認められている。²⁾

酸化問題に關して最初に重要な研究をなしたのは Richter³⁾ といわれ、又 Threlfall⁴⁾ は 1896~1908 年に New South Wales Royal Commissions に關係して自然發火の問題について風化に關する研究を行つてゐる。1934 年までのこれらの諸研究は、Robert, Junkner⁵⁾ によりまとめられている。

1909 年 Mahler⁶⁾ は 25~30°C で酸化し、 H_2O , CO_2 , CO の生成を認め、Parr⁷⁾ は Illinois 炭で 40°, 60°, 80°, 115°C の温度で酸化の實驗を行い、低温における酸化の第一段階においては CO_2 の發生はなく、石炭質中の不飽和組成が常温においても酸素と親和性を有し、これが酸素と結合してフミン酸類似の物を生成することを述べ、その場合水の存在は如何なる温度においても、酸化を促進すること、又酸素中では 120°C、空氣中では 135°C で、 CO_2 , H_2O を發生しながら酸化が急激に進行することを認めた。

Bone⁸⁾ は元素組成の類似した Durham Coking Coal と Barnley Hard Steam Coal に對して行つた 45~120°C 間の詳細な酸化實驗では、80°C 以下では石炭質への酸素の吸着は徐々に、 CO_2 の發生は殆ど起らぬが、80°C 附近から反應は急速に増大し、100°C 以上では、 CO_2 , H_2O の規則的な發生を認めた。又 90 メツシュ以下の試料炭で 107~9°C で 3~4 週間連

續乾燥空気を循環しての實驗結果では CO_2 , CO 兩方發生し, 100 時間經過後では Durham coal では CO_2/CO の比が大體一定であつた。以上より酸化の初期を除いては, 炭素の二つの酸化物は主として, 石炭質のある組成分の酸化によつて生じた “oxygenated complex” の二次的熱分解によつて生ずるものとした。もつともこの事實は Barnsley Steam Coal では Durham Coking Coal におけるほど明白でなく, 且つ前記の如く兩者は元素組成が近似しているにかかわらず, 同一時間以内に吸着された酸素量が Durham Coal の方が少なかつた事實を認めている。

何れにしても, 低温における石炭質と酸素の反應は複雑であるが, 大體において, 石炭が物理的に酸素を吸着する段階と, 比較的不安定な Coal-oxygen-complex を生成し, 石炭が重量を増加する段階と, この complex が分解して CO_2 , H_2O と少量の CO を生成する, 即ち石炭がその重量を減少する段階が考えられる。然もこれらの段階は必ずしも, 別々に階段的に起るものではなく, 同時に生起することも考え得るのである。なおこの場合, 第一段階即ち酸素の吸着作用が他に比し遙に速く, 従つて他の反應の反應速度が酸素の消費の律速段階と考えられている。^{9) 10)}

Parr¹¹⁾ の實驗では, 酸化による石炭の重量増加は 12 % 位で, 200°C 以下の溫度では消費酸素の半分が石炭に残り, 他の半分が CO_2 , H_2O , CO となると述べられており, これらの中, 前の條件では, Coal-oxygen-complex 中の酸素が放出された炭素, 水素より多いことを示し, 後の場合では, CO_2 , H_2O , CO の發生速度と Coal-oxygen-complex の生成速度が同一であることを意味していると考えられた。

然らば, この Coal-oxygen-complex の正體は何であるかという問題になると, これはまだ, はつきりしていないようである。

Wheeler¹²⁾ によれば, とにかく, 不安定であるといわれているが, 又その生成の溫度以下では, かなり安定であり, 又一定の化學組成のものでないとも考えられている。¹³⁾

Donnelly は, この complex は 200°C 以下では安定で, その性質は生成の條件, 及び炭種によつて異ると述べているが, 大體石炭質のいわゆる初分解溫度以下の溫度で分解し, CO_2 , CO , H_2O あるいはもつと複雑な生成物¹⁴⁾ を生ずるものといわれている。更に, この complex は炭素¹⁵⁾ あるいは木炭¹⁶⁾ が空気に曝された時生成するものと類似しているともいわれ, 炭化水素あるいは他の有機物が酸化される時生成される過酸化物と共通性があるともいわれている。¹⁸⁾ 又この complex が石炭粒子表面を覆うと, 酸化の速度がおそくなり, この complex 層が酸化に對し, 抵抗性のあることが認められている。¹⁵⁾ 酸化反應は固一氣相界面で起るが, 内部表面も關係するもので,¹⁹⁾ 大きいブロックの場合 40 年で表面から 2 吋,²⁰⁾ 數千年で 50 呎²¹⁾ といわれている。

何れにせよ, 酸素と石炭の反應は, 一般の氣一固相反應におけると同様, 接觸面積, 酸素の濃度, 溫度などの各條件に左右される外, 水分並に以前に受けた酸化の程度により, 又石炭質

により、その度合に差異があるものである。なおこの石炭化度と酸化の難易の問題に関しては、Wheeler²²⁾ は石炭質中の比較的反應性に富む外側基群の多寡に歸しているが、一方近來の石炭の微細構造に関する研究の結果では、石炭質の内部表面積が石炭化度と共に變化することが知られており、²²⁾ 従つて酸化表面としてのかかる表面積の差異も當然考慮に入れられるべきであろう。

一方粘結性に関する酸化の研究をみると、Boudouard²³⁾ は 100°C で空氣酸化を行い、石炭質中のセルローズ組成分からフミン酸が生成し、粘結力が完全に消失したと述べており、又 Rose, Sebastian は Pocahontas No. 3 炭に對し、80°C で酸化を數日間實施し、元素組成の變化から、Parr¹¹⁾ と同様、酸素と反應した全酸素の半分しか石炭中に殘存せず、又 Agglutinating power が酸化により最も著しく減少したことを認めた。然し、この場合 agglutinating index も、炭種によつては、酸化時間と共に、一時上昇した後降下するものもあり、且 agglut. index の低下と石炭質中の酸素量との間には、何等關連性が認められなかつた。つまり、酸素が増しても agglut. index が變らず、又酸素量は殆ど同一であるのに agglut. index が急激に低下する場合も現れたのである。

石炭の膨脹度、膨脹壓等も酸化により影響を受け、²⁵⁾ 又ある程度の酸化はコークス工業における炉内の危険な膨脹壓を減退せしめることも見出されている。Agde, Winter²⁵⁾ は Rose, Sebastian 同様に、ある種の石炭の agglut. index は酸化により上昇することを認め、又高揮發分の、軟化熔融狀態時における流動度の高い石炭は、ある程度の酸化により工業上のコークス化性が改善されるとされている。²⁷⁾

U. S. Bureau of Mines では、この粘結炭の酸化に對して、おそらく現象的研究としては、從來行われたものの中、最も組織的と思われる研究を行つている。即ち Schmidt²³⁾ などは 30°C で Pittsburgh 炭、高揮發分炭、コークス用炭等について、一定濕度の酸素を循環させて酸化し、大體消費酸素の 11~7% が CO_2 として現れ、又酸化の初期に CO_2 の多いのは包藏 CO_2 が現れるものであらうとしている。乾餾生成物、コークス性狀などに對する酸化の影響を検討し、コークスの收率、並びに強度が増加し、タールの收率が減少することを認め、タール生成成分が酸化により乾餾中分解してコークスとなるような變化を受け、このタールの分解物がコークス強度を増大せしめていると説明している。一方酸化炭、並びにタール、コークス等は原炭からのものと元素組成的には大差なく、ガスは酸化炭では CO_2 の増大が顯著で、 H_2O , CO の増大は見られず、従つて酸化中石炭に固定された酸素は主として、 CO_2 として放出されるとし、元素分析、ガス分析等から計算された酸素収支は、 CO_2 として 10.9%, CO 18.4%, H_2O 53.9%, タール 10.2%, コークス 6.6% となつている。又軟化熔融時における諸性質の變化を Davis のプラストメーター、並びに Modified Agde Damm 法で試験し、酸化により、軟化熔融溫度、收縮區間の縮少を認め、且つこれらは何れもコークス強度を増大せしめる因子であり、Davis, Hanson²⁹⁾ が微細な不活性物質を Pittsburgh 炭に混合した場

合と類似の結果即ち軟化熔融時の流動度の減少、コークス強度の増大を來すもので、緩慢な酸化は過剰な熔融粘結成分を破壊するのであると述べている。

更に Schmidt³⁰⁾ 等は酸化反應により消費される酸素量と酸化時間との關係、酸素濃度と酸素消費割合、溫度の影響などを數式化し、又乾餾生成物に對する酸化の影響を研究し、一定條件下における酸素消費率、一定酸素消費の下における乾餾生成物性状に對する影響を検した。それによると、酸化によるコークス強度の低下は、石炭化度の高いもの程早く現れる傾向を認め、又タール收率は酸化とともに急激に低下し、最も鋭敏に酸化程度を示し、1%の消費酸素の増加はタール平均收量の16%を低下させ、これに相當するコークスの收量増加は0.3%であつた。ガスは酸化と共に僅量増加し、主としてCO₂に現れ、一方生成水の増加が大きく、一般に水の收量の少い高石炭化度炭程その増加が大きく、アムモニヤも酸化と共に増收された。なおタール中でもタール酸の收率がタール自體より減少度が大きく、一方タール輕油、全芳香族、ピッチ等はタール自體より減少度が少なかつた。以上の結果は後述する著者の見解に對し重要な根據となつたものである。

Jung³¹⁾ は Gieseler のプラストメーターを使用して、6つの Lower Silesian Coal に對して、20°, 60°, 100°Cでの酸化が、軟化熔融範圍を短縮すること、流動度を低下することを認め、この流動度の低下を酸化の指針とした場合、20~100°C 間では約10°Cの酸化溫度の上昇は酸化速度を2倍に増大せしめるとしている。

Lambert³²⁾ は105°Cで24時間と48時間酸化した石炭を Sheffield Laboratory Coking Test Apparatus で試験し、強粘の高膨脹度炭 (Gray-Kampredon agglut. index 23) は初軟化、初膨脹、最終膨脹の溫度が一定値上昇し、agglut. index, 收縮率、全膨脹、眞膨脹が著しく低下したのに對し、中粘の膨脹炭 (agglut. index 16) は膨脹度が5%低下した外は何等認め得べき變化はなかつたとしている。

更に Brewer³³⁾ は, Agde-Damm の dialatometer, Davis, Gieseler 等のプラストメーターを使用して酸化による軟化熔融狀態時における諸性質の變化を測定したが、この實驗は前述の如く、高揮發分、高流動度炭はある程度の酸化によりコークス化性が改善される事實、並びに低揮發分炭の炉中における危険な膨脹壓を減少せしめる効果などに關連してなされたものである。Brewer は Davis のプラストメーターによる最高抵抗値がある種の石炭では酸化により一旦最高値を示し、更に酸化が進むと次第に減少して行く現象に對し、酸化は、強いセミコークスを作るに必要であるより餘分な粘着組成分を破壊するもので、同一の効果は不活性物質の添加、あるいは異種炭の配合により、又は400°C以下に豫熱することによつて得られるとし、このことは化學的觀點から同一とはいえないが、外部に現れる物理的効果は正に同一であると述べている。

その後 Brewer³⁴⁾ は Bureau of Mines における粘結炭の酸化に關する實驗結果を總括的に報告しているが、その中特に興味あるのは、常溫酸化したものと、99.3°Cで酸化したもの

を比較し、適当な係数を使用することにより、兩者換算し得ることを示し、常温酸化も 99.3°C の酸化も、その石炭の agglut. value に與える影響は同一性質のものとしていることである。

以上で、大體石炭の酸化に関する從來の諸研究の中の主なるものを拾つたが、何れも酸化により粘結性としては減退することが示されている。

但し強度を含めた粘結力の概念では酸化により一時上昇するものもあるが、これは更に他の條件が加味された場合であり、純粹な意味の粘結性、たとえば流動度等では明かに酸化により減少のみが現れるのであり、その理由として、Schmidt, Brewer は簡単に粘結成分の破壊と述べているが、その本質的問題に關し考察を加えて行くのが、この論文の目的である。

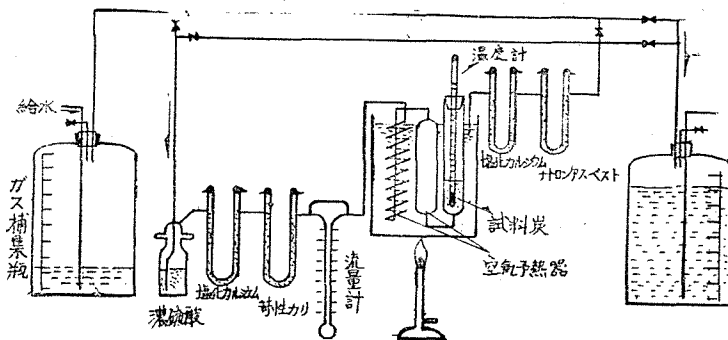
即ち酸化による粘結性の減退は、かく古くから明かにされておるので、前に述べた如く粘結性の本質に關する研究、更に粘結機構にふれる見解では、この問題が充分説明されるものでなければならないのであり、且つこれを究明することは結局粘結性の本質にふれて行くことになる。

なお酸化に關する本邦における研究としては、伊木氏³⁴⁾ 下村氏³⁵⁾ の研究があり、伊木氏は風化炭の乾留試験の結果、コークス量の増大、ガス及び水分の増加、ガス中には CO_2 、 CO の量が増加すること、又タール、並びにコークスの膨脹度の減少等を認めており、下村氏は 170°C の空氣酸化を行い、元素分析の結果より酸素量の増大を認め、又ビチューメンの分解點は酸化時間と共に高くなり、又コークス化開始溫度は酸化の溫度の高い程、又時間の長い程高くなると述べている。

II 實驗並びにその結果

1. 酸化實驗

酸化は夕張特粉炭を試料とし、空氣酸化、試薬酸化、電解酸化を行つた。



第1圖 酸化裝置

1) 空氣酸化

空氣酸化は第1圖に示される裝置を使用して實施した。酸化反應は食塩飽和沸騰水中に挿入された反應器中で行わしめたので、酸化溫度は $93\sim 97^{\circ}\text{C}$ であり、空氣は一方の容器より濃

硫酸、塩化カルシウム充填吸収瓶を通過した乾燥空気を酸化管に送入し、更に酸化後、塩化カルシウム充填U字管で脱水、並びに苛性加里浸漬アスベスト充填U字管で炭酸ガス除去後受器に取り、この空気を更に循環使用し、酸化終了後、空気を分析して、消費全酸素量を算出し、酸化反応によつて生じた水、炭酸ガスは塩化カルシウム管、苛性加里管の増量から測定した。

試料炭はプラストメーターにより流動度を測定する必要上 35 メツシユ以下に粉碎して使用し、1回の使用量は 30 gr で、空気送入割合は約 300 c.c./分 とした。なお酸化炭の一部を元素分析し、結果は第 1 表に示した。

第 1 表 空気酸化における結果

試料番號	酸 化		重量減少 %	生 成		消費酸素 %	消費酸素の中石炭に固定した酸素 %
	溫度 °C	時 間		H ₂ O %	CO ₂ %		
0—1	94	3	—0.19	0.54	0.51	1.12	—
0—2	95	5	0.70	0.89	1.03	1.24	33.0
0—3	95	8	0.85	1.25	1.08	1.38	—
0—4	96	10	0.86	1.38	1.12	1.40	39.3
0—5	96	15	1.85	1.80	1.58	1.45	46.9
0—6	96	16	2.06	1.82	1.63	1.47	—

元 素 組 成 (無水、無灰基)

試料名	C	H	N	O+S
夕張炭	86.3	6.1	1.5	6.1
0—2	86.1	6.1	1.4	6.4
0—4	85.2	6.0	1.4	7.4
0—5	85.4	6.0	1.3	7.3

この結果では、3時間の酸化の場合を除いて凡て重量が減少しており、前述の既往の研究に示された如く、最初に酸素の石炭質への結合が主として起り、その後脱水、脱炭酸の形で脱酸素が盛んになることを示している。又消費酸素の中石炭質に結合するものは、酸化時間と共に増大し、15時間で大體半分が石炭質に結合してきている。

2) 硝 酸 酸 化

35 メツシユ以下に粉碎した試料炭 20 gr を三角フラスコ中の 10 % 硝酸 200 c.c. 中に投入し、恒温槽中で 30°C で酸化した。酸化時間は 1.5, 3, 6 時間で、結果を第 2 表に示した。

第 2 表 硝酸酸化の結果

試料番號	酸化時間	重量減少 %	元 素 組 成 (無水、無灰ベース)			
			C	H	N	O+S
N-O—1	1.5	2.04	84.6	6.1	1.4	7.9
N-O—2	3	5.70	84.5	5.9	1.5	8.1
N-O—3	6	6.58	84.6	5.7	1.7	8.0

硝酸酸化では重量減少度が、空気酸化に比し大きく、且つ酸素増加度も大きい。石炭質の炭素量は酸化時間により大差なく、水素が逐次減少している。このことは硝酸酸化では水の生成の比較的多いことを推察せしめる。

3) 電 解 酸 化

電解液として 2-N の NaOH 溶液を、陽極として銅板、陰極として炭素棒を使用し、電流密度 0.3 A/cm^2 で 35 メツシュ以下の試料炭を恒温槽中 30°C で電解酸化した。酸化時間は 8, 16, 32 時間で、結果は第 3 表に掲げた。

第 3 表 電 解 酸 化 の 結 果

試 料 番 號	酸化時間	重量減少 %	元 素 組 成 (無水, 無灰基)			
			C	H	N	O+S
E-O—1	8	4.02	84.3	5.9	1.1	8.7
E-O—2	16	7.76	84.6	5.7	1.2	8.5
E-O—3	32	9.51	85.0	5.6	1.3	8.1

この場合では、酸化時間と石炭質中の酸素量の増大は逆であり、水素が酸化時間と共に逐次減少の傾向がある。

2. 還 元 實 験

1) 水 素 還 元

前記の空気酸化に使用した装置を使用し空気の代りに水素を通じ、以上の酸化炭の還元を行つた。従つて還元温度は $95\sim 98^\circ\text{C}$ であり、試料は約 10 gr で、水素の流通速度は約 300 c.c./分 で、還元時間は大體水の生成のなくなるまで繼續した。觸媒を使用したものもあり、その場合の觸媒は銅觸媒である。還元したものの元素分析結果を第 4 表に示す。

第 4 表 水素氣流還元したものの元素組成

試 料 番 號	還元試料	觸 媒	C	H	N	O+S
HR-1	0—2	使 用	87.5	6.1	1.2	5.2
HR-2	0—4	使 用	85.3	6.2	1.3	7.2
HR-3	0—5	ナ シ	87.3	6.4	1.3	5.0

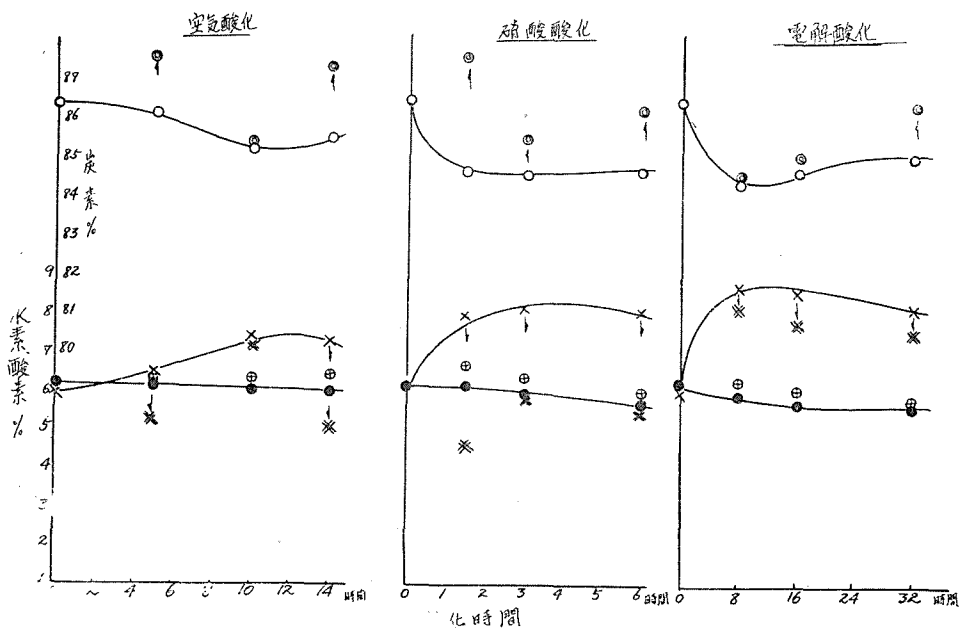
以上の結果を第 1 表の結果と比較すると、相當程度脱酸素が行われていることがわかり、その脱酸素程度は酸化による酸素量の増加とはこの場合では直接関係が見られない。

2) 電 解 還 元

2 N- NaOH 溶液を使用し、陽極黒鉛、陰極水銀を用い、電流密度 0.3 A/cm^2 で、電解酸化、並びに硝酸酸化した試料を恒温槽中 30°C で電解還元し、還元時間は酸化時間と同一とした。その元素組成は第 5 表に示し、なお以上の結果をまとめて第 2 圖に掲げた。

第 5 表 電觸還元したものの元素組成

試料番 號	試料名	C	H	N	O+S
ER-1	N-O-1	87.5	6.6	1.4	4.5
ER-2	N-O-2	85.4	6.3	1.5	6.8
ER-3	N-O-3	86.1	5.9	1.6	6.4
ER-4	E-O-1	84.5	6.2	1.2	8.1
ER-5	E-O-2	85.0	6.0	1.3	7.7
ER-6	E-O-3	86.3	5.8	1.4	6.5



第 2 圖 酸化炭及びその還元炭の元素組成

酸化炭 { ○ 炭 素
× 酸 素
● 水 素
還元炭 { ◎ 炭 素
酸 素
⊕ 水 素

第 2 圖の結果より、酸化により増大する石炭中の酸素は酸化時間と必ずしも比例的でなく、ある時間後ではむしろ低下している。又還元結果では、還元後の酸素の低下の少ないものが必ずしも還元の困難性を示すものではない。それはこの還元が酸素含有量の變化のみを期待しているので、還元程度が凡ての試料に對して必ずしも同一でないからである。還元により原炭より炭素量が増大し、酸素量が減少しているものがあるのは、還元中の CO_2 の生成によるものであろう。

3. プラストメーターによる測定

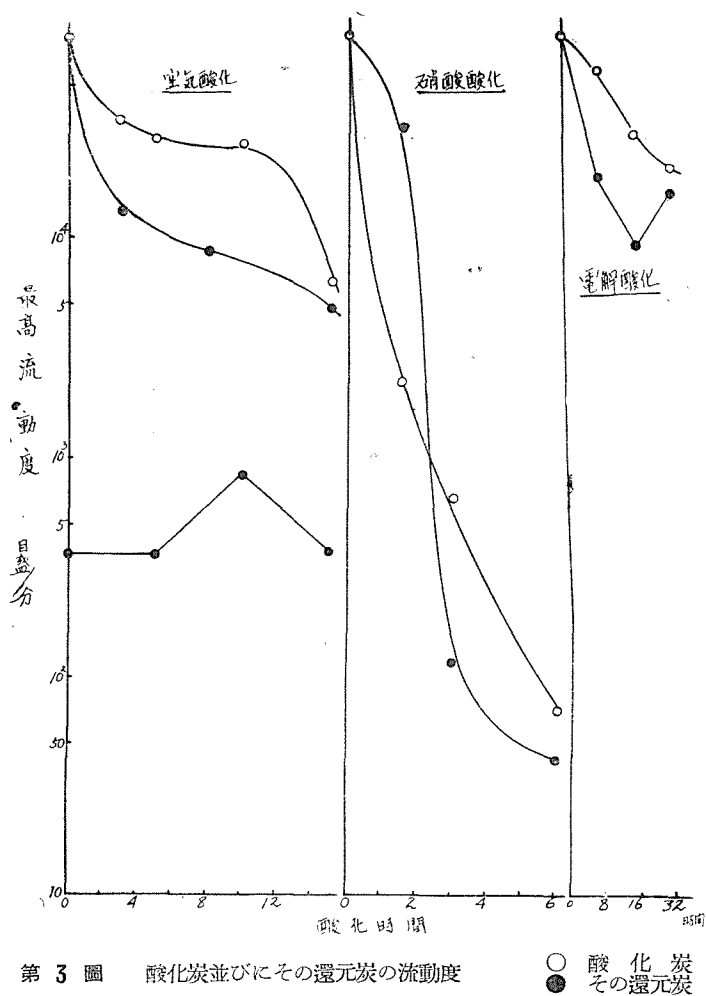
以上の酸化、並びに酸化後還元した試料等を Gieseler のプラストメーターを使用して軟化熔融状態中の諸性質を測定した。その結果は第 6 表であり、なお最高流動度の値を第 3 圖に

圖示した。

第 6 表 酸化及び酸化後還元試料の軟化熔融性狀

試料名	初軟化點 °C	熔 融 點 °C	最 高 流 動 點		固 化 溫 度 °C	終 點 °C	軟化熔融 範圍 °C
			溫 度 °C	流 動 度 目盛/分			
夕張炭	356	403	429	83,400	456	464	53
0-1	367	406	430	34,200	458	466	52
0-2	365	405	430	28,500	455	464	50
0-3	370	410	430	26,900	456	464	46
0-4	370	409	430	26,000	456	467	47
0-5	376	414	431	6,350	450	462	36
N-0-1	375	404	430	2,180	450	459	46
N-0-2	375	420	432	660	444	459	24
N-0-3	392	428	431	70	441	458	17
E-0-1	362	404	429	58,200	460	470	56
E-0-2	370	405	429	29,800	456	465	51
E-0-3	370	404	430	20,700	454	463	50
HR-0*	367	412	432	13,250	458	467	46
HR-1	375	421	431	360	448	460	27
HR-2	362	417	430	840	441	454	24
HR-3	367	409	431	4,900	451	458	42
HR-4*	365	413	432	8,830	456	465	43
HR-5*	367	419	431	375	439	451	20
ER-1	360	409	432	32,100	456	469	47
ER-2	375	421	429	112	436	454	15
ER-3	395	—	431	42	—	454	—
ER-4	380	415	432	18,750	451	465	36
ER-5	375	411	432	9,100	451	463	42
ER-6	374	414	434	15,780	462	473	48
夕張-1*	358	404	432	71,500	458	467	54
夕張-2*	360	417	432	360	446	461	29

*註： HR-0； 試料 0-1 を無觸媒で氣流水素還元したもの
 HR-4； 試料 0-3 を無觸媒で氣流水素還元したもの
 HR-5； 試料 0-5 を觸媒（5%）添加氣流還元したもの
 夕張-1； 夕張原炭を無觸媒にて氣流還元したもの
 夕張-2； 夕張原炭を觸媒（5%）添加し氣流還元したもの



これによれば、既往の各研究者の結果通り、酸化と共に流動度が減少しており、中でも本実験条件下では、硝酸酸化が最も著しく流動度を低下せしめている。しかし第2表にも示した如く、硝酸酸化で最も石炭中の酸素が増大しているわけではない。又還元したものは、この場合では、硝酸酸化1.5時間行つたものを電解還元した場合を除いて、凡て却つて流動度は低下してきている。しかしこれらの場合の還元では第4,5表並びに第2圖の示す如く、相當脱酸素されているのである。なお觸媒添加の上、還元した場合は、その觸媒自身の作用により、前報¹⁾に述べた如く、流動度を低下せしめるので、原炭に觸媒を加えて酸化炭の場合と同様に水素氣流還元を行つたのに対しプラストメーターによる流動度を測定したものとの比較が必要であつた。その比較では、酸化したものの方が、非酸化炭よりやや高いものもある。これは觸媒として加えられたもの自體の流動度に及ぼす影響の大きいことを示しているものと解される。

4. 酸化炭の乾餾に伴う抽出量の變化

以上の如く、酸化による軟化熔融状態中の諸性質の變化について實驗したが、更に内部的

観察を行う目的で、酸化炭を $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で所定温度まで乾溜した後、ソックスレー抽出器を使用して、ピリヂン、ベンゼン抽出を同一試料に付各々別個に行い、乾溜に伴う抽出量の變化状態を検討した。試料炭はやはりタ張炭を使用し、65メツシュ以下に粉碎したものをを用いたが、装置は前報¹⁾におけるものと同一である。なおこの乾溜に使用された酸化炭は、第1圖の装置と略々同様のものであるが、油浴を使用して、 150° 、 200°C で酸化を行つたものであり、且つ空気が循環しないで試料層通過したものは大氣中に放出せしめた。

なおこの實驗を行つた時期には、まだ筆者の研究室にプラスチックが設備されていなかったもので、酸化炭の粘結性の判定には膨脹度の測定を行つた。即ち直徑 12m.m. の石英管中に65メツシュ以下の試料炭 3 gr を入れ、その上に 100grの直徑10m.m.の鋼棒を挿入し、 500°C まで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で電気炉中で乾溜し、膨脹を鋼棒の上昇耗數で決定した。更に乾溜後、管中より取出した試料を 35, 65メツシュで篩分し、その篩下量率をもつて粘結度の判定の1資料とした。結果を第7表に示すが、なお比較のため非粘結炭である美唄炭の場合の結果も併記した。

第7表 試料酸化炭の粘結度

試料番號	酸化温度 $^{\circ}\text{C}$	酸化時間 hr.	最高膨脹度 m.m.	最低膨脹度 m.m.	篩 通 過 率	
					35メツシュ	65メツシュ
タ張原炭			28.0	6.4	10.0	4.3
OX- 1	150	1	14.0	7.4	3.4	1.0
OX- 2	150	2	7.0	5.5	4.0	2.0
OX- 3	150	3	3.5	2.5	10.0	6.6
OX- 4	150	6	—	-2.5	2.0	0.8
OX- 5	200	1	—	-1.5	22.1	12.8
美唄炭	—	—	—	-5.0	5.3	3.8
美唄炭*	—	—	—	-4.6	15.9	12.3

* $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で乾溜したもの。

先ず酸化による粘結度の減退程度をみると、35, 65メツシュ通過率で示される未熔融部分は、OX-1, 2, 4では原炭より逆に低下している。これはある程度の酸化により、タ張炭の如き高膨脹度炭ではかえつてコークスが密になつたことを示し、OX-4で又低下しているのは、完全な収縮炭になつた場合も、荷重のためコークスが密になつたためと解される。

このことは美唄炭がタ張原炭よりかえつて少い35, 65メツシュ通過量率を示すことにも示されている。しかし、かかる石炭も $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度では未熔融部分がずつと大きくなつてきている。

大體以上の結果から、OX-4, 5では非粘結と呼ばれる状態まで酸化されたものと見做し

得るものとする。

以上の試料についての乾溜並びに抽出結果は第8表並びに第4, 5圖に掲げた。

これによると、酸化の進行と共に、未乾餾炭のピリヂン抽出量、及び乾餾過程の300°C以上において現れるピリヂン抽出量の増大の度合が段々減少し、殆ど非粘結であるOX-4, 5では、非粘結炭である美唄炭と同一傾向となつてゐる。

又ベンゼン抽出量は未乾餾試料では、酸化と共に増大し、乾餾過程では、OX-1, 2 何れも原炭より300°C以上では増大しており、X-1, 2では原炭より何れも低下している。

第 8 表 酸化炭の乾溜、並びに乾溜後の抽出結果

試料番號	乾溜溫度	重量減少 %	活 性 炭 吸 %	鹽化カルシウム吸収 %	發生ガス c.c.	抽 出 量		
						ベンゼン	ピリヂン	分 散 フミン
タ 張 原 炭	—	—	—	—	—	4.0	21.2	17.2
	250	0.96	0.34	0.22	0	11.8	22.3	10.5
	300	1.44	0.56	0.72	0	7.3	22.5	15.2
	325	1.50	0.64	0.87	0	3.0	23.5	20.5
	350	1.91	0.95	1.04	7	3.9	24.0	20.1
	375	2.50	0.95	1.35	13	3.2	25.0	21.8
	400	2.60	1.18	1.49	52	3.3	31.0	27.7
	425	3.13	1.15	2.07	61	3.5	32.5	29.0
	450	4.69	1.30	3.40	110	3.4	33.0	29.6
OX- 1	—	—	—	—	—	4.6	18.6	14.0
	300	1.44	0.21	0.39	8	7.2	17.9	10.7
	350	2.30	0.24	0.83	17	8.9	18.7	9.8
	400	3.24	0.36	0.90	26	9.0	20.6	11.6
OX- 2	—	—	—	—	—	5.7	18.2	12.5
	300	1.43	0.18	0.34	4	2.2	17.2	15.0
	350	1.82	0.21	0.59	10	5.7	17.3	11.6
	400	3.09	0.33	0.73	28	6.9	17.3	10.4
OX- 3	—	—	—	—	—	6.0	17.6	11.6
	300	1.31	0.17	0.33	5	1.1	14.3	13.2
	350	1.81	0.20	0.55	10	1.2	14.6	13.4
	400	3.04	0.29	0.71	27	1.3	15.1	13.8

試料番號	乾溜溫度	重量減少 %	活 性 炭 層 吸 収 %	鹽化カルシ ウム吸収 %	發生ガス c.c.	抽 出 量		
						ベンゼン	ピリヂン	分 散 フミン
OX- 4	—	—	—	—	—	7.0	15.0	8.0
	300	1.28	0.14	0.33	0	2.1	14.4	12.3
	350	1.80	0.18	0.53	10	2.2	15.0	12.8
	400	3.01	0.25	0.67	28	2.4	15.2	12.8
OX- 5	—	—	—	—	—	7.0	11.7	3.7
	300	1.08	0.07	0.30	0	2.1	12.9	10.8
	350	1.88	0.10	0.54	15	2.4	13.8	11.4
	400	2.98	0.25	0.58	30	2.6	14.8	12.2
美 唄 炭	250	1.67	0.04	1.41	0	1.6	14.6	13.0
	300	1.87	0.16	2.08	2	1.9	14.7	12.8
	350	3.21	0.23	2.25	34	2.3	13.5	11.2
	400	4.43	0.30	3.13	42	3.0	14.7	11.7

註 「分散フミン」とはピリヂン抽出量とベンゼン抽出量の差を示す。

以上の實驗結果に對する考察は後述する。

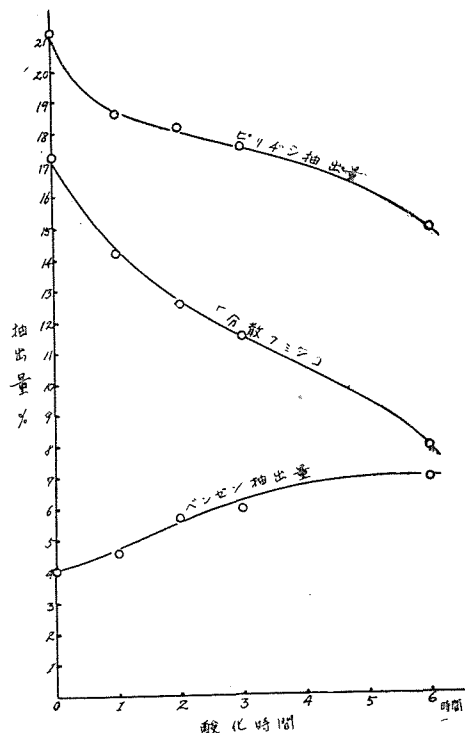
III 考 察

以下に酸化による粘結性の減退現象に對する考察を試みるのであるが、このことは、前述の如く、粘結性の本質の究明に資することが極めて大きいのであるから、筆者の實驗結果の考察と結論に行く前に、從來の研究者たちの諸説の中、主なるものを紹介し、筆者の見解を併せ加え、つづいて從來の諸成果、論議などを勘案しつつ筆者の考察を進めて行く。

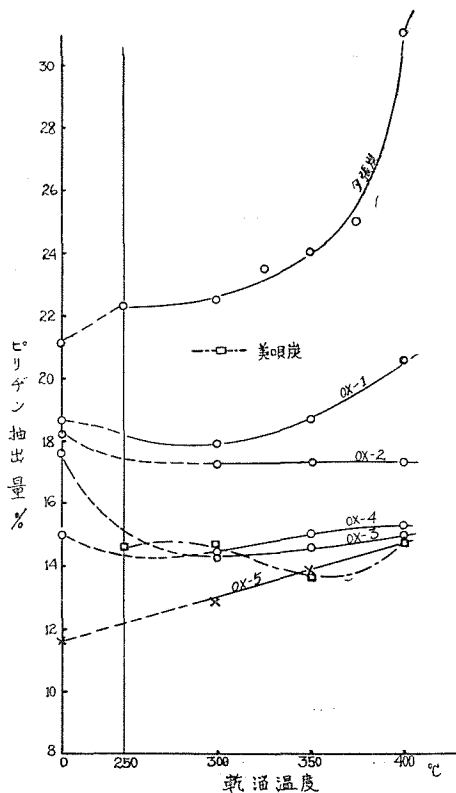
1 從來行われた各研究者の研究とその見解

1) R. A. Mott 氏の説³⁷⁾

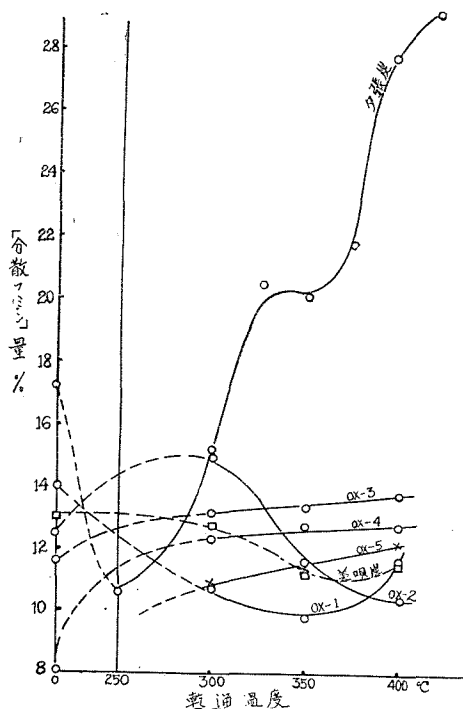
Mott の説は「濕潤性」と「表面流動」が根幹をなしており、古い説の中でも最も組織的なものの一つである。Mott はその以前に盛んに唱えられた粘結成分説、即ち抽出成分に粘結成分を歸せしめんとする考え方に対して、Barash³⁸⁾と殆ど軌を一にして、粘結性に關し、石炭の非抽出部分の性状も又影響力を持つものであると唱えた。Mott は r -部、加壓ベンゼン抽出物、あるいはタールの如き、原石炭より炭素及び水素に富む部分は“binder”として粘結現象に重要な役割をなすものであるが、この“binder”が作用する乾餾時における石炭の固形部分の「濕潤性」が粘結性に對し必要な因子であるとした。即ち石炭の乾餾時に生じた「油分」(Mott は“oil”と呼んでいる)が石炭粒子表面を浸潤し、表面のみならず内部龜裂をも閉塞させて、その中に蓄積したガスの逃失を防止する結果、壓力を生ぜしめ、この壓によつて、Beilby



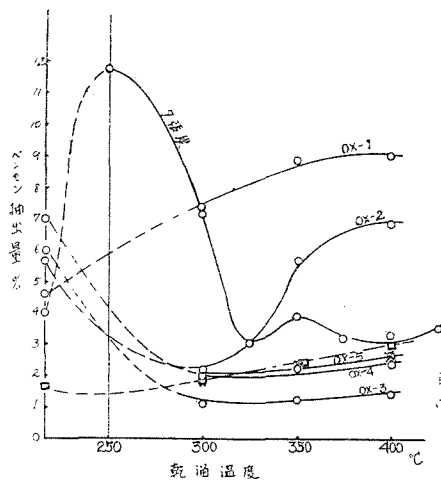
第4圖 酸化炭の抽出量



第5圖の1 夕張炭及びその酸化炭の乾燥過程におけるピリジン抽出量の變化



第5圖の2 夕張炭及びその酸化炭の乾燥過程における分散フミン量の變化



第5圖の3 夕張炭及びその酸化炭の乾燥過程におけるベンゼン抽出量の變化

の銅に対する観察に倣い、「表面流動」が生起し、龜裂の表面の分子が流動状態におけると同一の性質を持ち得る自由度に達し、加えて表面張力作用が氣孔の閉塞を助長する結果、更に膨脹が促進され、それが更に龜裂の面積を増大して氣孔の壁厚を減少させ、遂には「表面流動」が石炭粒子内部表面分子の相當な範圍にまで及ぶに至る。かくして Mott のいう、第1次 “plasticity” が各石炭粒子を通じて殆ど一様になり、個々の粒子の外部表面での油分 (“oil”) の吸着と内部膨脹は近接した石炭粒子表面を接觸させて元來の粒子間の空間をなくし、初膨脹の溫度で均一な “plastic column” が得られるとしている。即ち Mott の説での重要點は「濕潤性」であり、パラフィン油によつて各種石炭の濕潤性を試験したところ、高含酸素の石炭では、低含酸素のものより濕潤性が少く、完全な濕潤に多量の「油分」が必要であつた。又 Mott, Allison³⁹⁾ の實驗では、89~85°Cの石炭では充分なコークスの生成に4%, 83~82°Cの石炭ではその2倍、更に80°Cの石炭ではその3倍量の油分が必要であつた。更に、濕潤は吸着に先行し、吸着は溶解に先行するものであり、しかも溶解には化學組成の類似した溶劑が溶解力の大きい理から、石炭から放出された「濕潤材」(原石炭より炭素、水素多く、酸素は少い)は當然低酸素含有炭ほど有効に濕潤を行い得るのであり、一方吸着された「油分」は高炭素含有炭ほど高温にまで保持され、ガス發生に有効であるとしている。即ち、石炭粒子層の軟化熔融状態は膨脹現象と直結するものであり、個々の粒子の第1次の plasticity は、その石炭質の熱分解と關連性を持ち、第2次の plasticity の開始は石炭粒子間間隙の充塞に基づくものであるとした。非粘結炭では、その高含酸素量のため、濕潤が困難であり、従つてガスの逃失を抑制して、内部ガス壓を生起せしめるような閉塞が生起しない場合では軟化熔融状態が生起しないと考えたのである。又この閉塞に有効な油狀物質とは、石炭質の熱分解の結果生ずるタール並びに原炭中に存在した樹脂及び炭化水素であるとしている。

なお酸化による粘結性減退現象に關しては、酸化のため、石炭表面の濕潤性が低下し、その結果粘結性が低下すると述べている。

以上が Mott 説の要點であるが、石炭の酸化は當然粒子表面から生起するので、表面の性質の變化が粘結性に及ぼす影響は確に考慮されるべきである。又 Radspinner, Howard⁴⁰⁾によると、酸化炭と非酸化炭では、表面の水による濕潤性には大きい相異があり、酸化炭は非常に容易に濕潤されることを認めている。更に Yohe, Harman⁴¹⁾ も又 150°C での空氣酸化の場合が最も酸素含有量多く、且つ吸濕性が最大であつたと報告している。

かかる吸濕性の増大は石炭構成單位體(分子的概念の)の含酸素外側基群の増加に基づくものと豫想されるのであり、Karavaew⁴²⁾ も酸化によるこの吸濕性の増大は、 $-OCH_3$ 基の減少に關連して $-OH$ 基、 $=CO$ 基、 $-COOH$ 基などの増加によるものと推論している。従つて酸化炭では、逆に炭化水素など酸素含有量の少い、いわゆる Mott の「油分」に對しては濕潤され難くなることは當然考えられる。

唯この説の問題點は、いわゆる「油分」は外部から配合された形のものでなく、石炭質か

ら、乾溜過程に生成するものであるから、濕潤という現象に對し、機構的に明確な概念の把握が困難である。更に Mott は 420°C まで加熱した石炭をエチルエーテルで抽出して保有油分を検出し、その量が高炭素含有炭ほど多い ($76.5\%\text{C}$ 炭で 0.9% , $86\%\text{C}$ 炭で 4.9%) としているが、この必要な油分がエチルエーテル可溶部であるとすれば、それだけでガスを保有して、「表面流動」を惹起せしめる程度の壓を生ぜしめるものとしては輕質すぎるのではないかとの疑念を生ずる。これに對しては、やはり油分により分散せしめられる組成成分も含めた流動性組成成分の概念が有利となるのであり、且つその場合では「表面流動」という考え方は必ずしも必要ではなくなる。特に筆者の最も普通に使用している夕張炭の如き高流動度粘結炭では、「表面流動」の概念のみで軟化熔融狀態を説明することに無理を感じる。

2) Berkowitz 氏の説⁴³⁾

Berkowitz の考え方は、Mott の説に非常に類似しているが、前に指摘した Mott の濕潤に伴う氣孔閉塞によるガス壓の發生に關する少々無理な點を巧みに改良している。即ち、石炭の微細構造に關する從來の研究結果、特に濕潤熱、水分含有量がコークス用炭で最小値を示すこと、そしてこれらの値が氣孔率と比例することから、コークス用炭では氣孔率が最小であること。コークス用炭では R. E. Franklin の眞比重の測定結果からガス、蒸氣などの出入困難な氣孔が多いこと。以上 2 つの點から、1) 加熱により生成した分解生成物が石炭の氣孔内に充滿し、2) かかる氣孔内の蒸氣分子の外部への擴散による逸散が前述の理由からコークス用炭では必ずしも容易でない、3) 従つて溫度上昇と共に氣孔内でガス壓が生じ、この壓力は溫度上昇と共に、即ち、内部でのガスの發生、膨脹と、そのガスの外部への逸散の不均衡性と共に上昇する。4) かかる壓力の上昇と共に、氣孔がこの内壓に耐えられなくなり、且つ加熱に伴う石炭質の熱振動の結果、その抗張力が減少する。以上の結果、内壓が抗張力以上になつた點で膨脹が起るものとしている。

更に Berkowitz は石炭が軟化熔融狀態においてもなおその氣孔の存在する事實から、いわゆる從來の粘結成分説に反對の立場をとり、軟化に對しては、石炭を重合物と見做し、一般重合物に見られる如く、流體としての分子移動ではなく、制限された 2 次元方向における分子の再配列に因る移動性に基づく變形を考へており、しかも、かかる變形は石炭質が蒸氣吸着を行うことにより更に容易となるもので、軟化には必ずしも液相成分の存在が必要とされないと述べている。

この説によると、粘結炭と非粘結炭の質的差異は、無煙炭では、そのミセル間結合力が強力であるのみならず、氣孔の中でも蒸氣、ガスなどの出入容易なものが多く、且つ揮發分が少いため、前記の如き内壓の發生を欠き、ひいては膨脹が起らず粘結現象が生起しない。一方低石炭化度炭では、その氣孔が多過ぎること及び蒸氣の流通容易の氣孔が多く、そのため内壓の發生がなく、従つて粘結も起らない。結局内壓の發生、即ち膨脹ひいては粘結するためには、1) 石炭の氣孔率と、それらの氣孔中からのガスの逃失の難易 2) 必要な期間中での揮發分

の発生量 3) 気孔よりの逸散ガス分子の大きさ, 形 (これはガスの気孔より外部への逸散の難易に關係する) が主要因子であるとしている。

確かに Berkowitz の考え方は Mott の欠點を補足してなかなか巧みな説明であるが, 水素添加による粘結性の増大には, 揮發分の増量によるとし, 酸化による減退現象には気孔構造の開裂のためであると簡単に片づけている。

この説でも, 前の Mott 説に對して述べたと同様に, 軟化熔融以後では, 殆ど石炭粒子の識別困難な夕張炭の如き高流動度粘結炭に對してはやはり問題點が残る。それは實際のコークス化では石炭粒子層を乾溜するのであり, Berkowitz の説では石炭粒子個々の状態が問題にされておるのであり, その間の相異に注意すべきであろう。確かに, 夕張炭の如きものでも, 個々の粒子を單獨に乾溜した場合では大きい變形あるいは流動は起らない。筆者は2枚の板ガラス間に35メツシュ程度の夕張炭粒子を散布し CO_2 氣流中で乾溜し, 擴大鏡下で觀察したが粒子個々は若干膨脹し變形したが, いわゆる流動は生じなかつた。これは石炭塊を乾溜した場合にも流動の起らぬことから當然ともいえようが, 石炭粒子個々が分散している場合と, 粒子層で, しかもある加壓下に乾溜される場合の差異が問題であつて, 筆者の實驗で單に板ガラス上に蒸氣, 凝縮したタールは石炭粒子層中では更に別の作用, 換言せば層中にある期間保持され, 外觀的には粒子の軟化, 内部的にはある組成分の分散に役立つものと考ええる。従つて, 少くも高揮發分, 高流動度炭粒子層としての軟化熔融状態の生起には, その溫度で液相であり, 且つある特定組成分がそれに分散するようなものの存在が必要であると考えられる。歐米の研究において, 多く研究資料となる中, 低揮發分, 中, 低流動度コークス用炭では, 必ずしも一見したところ, かかる液相組成分の存在を必要としなくても粘結現象の説明がなされる如くに見えるが, 高流動度粘結炭と低流動度粘結炭との粘結機構が異なるものであるか否かは今のところ筆者は明言出来ないが, 粘結機構が同一原理によるものとして, 一般粘結機構を組立てんとする立場からいえば, Berkowitz の説はなお不充分であり, Berkowitz 自身も斷つていように, 化學的, 組成的考慮が取り入れられなければ充分とはいひ難いものであろう。

Berkowitz は粘結の主體を石炭粒子個々の膨脹ににおいてはるのであるが, 低流動度コークス用炭の粘結には, 粒子個々の膨脹による粒子間相互の接觸は相當の重要性を持つものと考ええることは容易に首肯されるのであるが, 1) K. B. S. その他類似の方法による石炭粒子層における膨脹實驗では, 夕張炭の如き高流動度炭では, 石炭粒子層全體が比較的大きい流動性を呈し, 劇しく發生するガスに抵抗層を形成し, 沸騰類似の現象が見られること, 2) 揮發分30~20%程度のコークス用炭に見られる大きい膨脹並びに膨脹壓は, 軟化熔融層がガス透過に極めて大きい抵抗層を形成することを意味し, かかる大きい抵抗性は粒子間が極めて密に充填接合されていることを示すこと, などはいずれも前述の如く軟化熔融状態における液相組成分の存在を否定し得ないものと考ええる。

Spooner⁽⁴⁾ は石炭の揮發分, 及び元素組成, 殊に水素と酸素から統計的に粘結炭の限界を

示し、高石炭化度炭の粘結の限界点としては、水素 4.2 % の点であることを認め、且つこの水素 4.2 % の限界は、やはり Spooner⁴⁵⁾ の結果による熱分解によるタールの生成の限界点であることを示した。Spooner は膨脹度 $\propto$ 水素 - 4.2 の式を得、その機構的説明として Berkowitz 又は Mott 説によるタールの存在の必要性を述べた。即ち Berkowitz 説では内圧發生の原動力たる比較的高分子のガスあるいは蒸気であるタール分の限界が粘結の限界であり、Mott 説では氣孔閉塞用「油分」としてのタール限界が粘結の限界となる理で、これからみれば兩者の説を有利に導いているかの如く見える。しかし又一面から見れば、タールの發生を見なくなつた石炭質の化學的、組成的な性質上の變化に本質的な究明點を見出すことの必要性を示しており、殊に Spooner は膨脹度の抑制因子として石炭質中の酸素量を上げ、膨脹度 $\propto$ 水素 - 4.2 / (酸素)³ の式を終局に導いているが、この分母の酸素因子を單に物理的現象から、即ち氣孔の量的、質的因子としてのみ説明することは、石炭質自身に酸素含有量と共に變る種々な大きい性質上の差異の存在を認める筆者には必ずしも充分に納得されない。

たとえば、化學的石炭質組成研究に重點をおいている Krevelen⁴⁶⁾ などの行つた、石炭質の熱分解特性曲線から分解における活性化エネルギーを算出し、この活性化エネルギーと揮發分の關係において、活性化エネルギーは揮發分 50 % までは減少し、それ以下 30 % 程度までは逆に増大して行き、30 ~ 20 % 間では再び低下するが、その後又上昇すること、並びにセルローズ、リグニン、ポリテン、ポリステレン、ポリインデン、シクロヘキサン、デベンゾアンスロンなどと褐炭並び各種石炭の活性化エネルギーを比較し、軟化熔融狀態を生じ得る瀝青炭では環縮合のない芳香族特性が比較的強いと結論していることは、粘結現象に關し、石炭質の化學組成、構造的面における考慮の重要性を示しているものである。

3) その他の説

新村氏⁴⁷⁾ は石炭の粘結性は γ - 部の量と、 α - 部の酸素含有量に支配されると述べ、前記 Mott の場合も酸素による濕潤性の低下がいわれ、又前記の Spooner⁴⁴⁾ の統計的膨脹度の因子の計算でも酸素が膨脹に負に働くことが示されているなど、石炭の粘結性の問題に關しては、石炭質中の酸素が屢々問題になつてきている。

これらに對し、含酸素量の大きい石炭では、酸素の存在により石炭構成單位體（ミセルかあるいは分子のか明かでないようと思われる）間の結合力が強められる結果、熔融が生起しない、つまり分解が熔融に先行する結果軟化熔融狀態が起らず、従つて粘結が生起しないとなす考え方がある。又井上氏⁴⁸⁾ の紹介によれば、H. L. Riley は酸化により石炭分子に酸素原子が附加されると、分子相互間の結合力は強化され、その結果全體がいわゆる Mobile System から Rigid system に移行する。従つて加熱熔融時の分子の熱運動が抑制される結果粘結力が減退すると述べられている。この考え方では、たとえば、ピリジン抽出などにおける抽出機構が、石炭構成單位體（ミセル的）間の結合力に逆らつて、これを弛緩し分散せしめるという考え方によるのが正しいとすれば、美唄炭などの低石炭化度非粘結炭に比し、夕張炭などでは抽出量

が多いことは、この単位體間結合力が夕張炭では美唄炭より小さいことを意味し、単位體間結合力の大小による粘結機構の説明を證據立てることになる。又井上氏の紹介の Riley の報告（筆者は生憎原文をみる機会を得ない）では分子間相互の結合力となっており、その場合抽出機構が分子分散であり、且つ分子間結合力が抽出に影響するものとするれば、その場合も抽出結果は立證的結果である。しかしこれらの點は未だ抽出機構そのものが充分明かでないので見解の確立は困難であるが、抽出機構と粘結性間の關連性としては興味あるものと考えられ、筆者の今後の研究題目の一つと考えている。

しかし、酸素に基づく単位體間結合力の増大という言葉に大きい問題點が存する。即ち單に単位體間において酸素含有基か、あるいは複合體の形において存在する酸素のために単位體間のファンデルワール力が増強されるものとするならば、石炭質中の酸素あるいは酸化により附化された酸素は今問題になる軟化熔融狀態の直前まで石炭中に存在し、その軟化熔融を阻止する力を發現しなければならぬ筈のものである。ところが、前報¹⁾においても述べたように、石炭の乾餾過程において、含酸素量の多い石炭ほど、450°C附近までの酸素脱却率が大きく、又酸化により生成された酸素複化合物は石炭の分解溫度（この溫度は殆ど軟化熔融溫度に近い⁷²⁾）より少々低い溫度までに分解して CO_2 、 CO 、 H_2O ⁴⁹⁾、又場合によつてはもつと複雑な分解生成物⁵⁰⁾もつくるといわれている。減壓下では 200°C である程度の分解が起り CO_2 、 CO 、 H_2O の發生をみており、Lefebvre, Faivre⁵⁹⁾ は酸化炭を 350°C まで加熱した場合、保有された酸素の殆ど全部が CO_2 、 CO 、 H_2O として放出されたことを確めている。

従つて、酸化炭の乾餾過程において軟化熔融狀態近くまでの溫度において、酸化時石炭に保有された酸素は殆ど再び放出されるものとするれば、軟化熔融狀態開始時においても酸化時に増加した酸素により石炭質構成単位體間における結合力が増強されている結果、軟化熔融が阻止されるとなす見解には疑問が持たれてくる。それ故、ここでむしろ問題として注目すべき點は、酸化の場合では、一たん石炭質中に保有された酸素が再び CO_2 、 CO 、 H_2O として脱却される過程であるべきで、前記の Schmidt³⁰⁾ などの酸化炭の場合におけるタール收率の減少などの結果などをも勘案して、筆者は以下に述べる見解を持つに至つた。

2 實驗結果の考察と見解

1) 軟化熔融時における流動度と元素組成

既に第 6 表、及び第 3 圖に示した如く、酸化により Gieseler のプラストメーターによる流動度は減少しており、中でも硝酸酸化が最もその低下度が著しい。しかし第 2 表の元素分析結果に示される如く、硝酸酸化による石炭中の酸素の増大が特に他の場合に比し大とはなっていない。

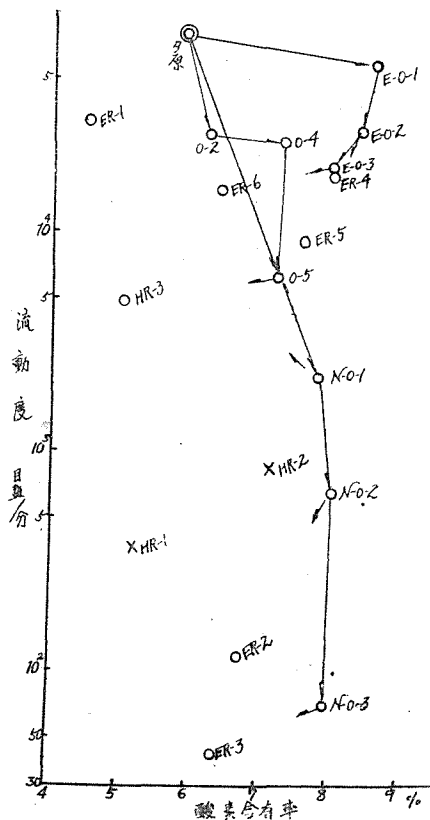
一方水素氣流還元したものは第 4 表、及び第 2 圖に示される如く還元前のものに比し相當酸素が減少しておるにもかかわらず、第 3 圖に示される如く還元したものは凡て還元前のもの

より流動度が低下している。

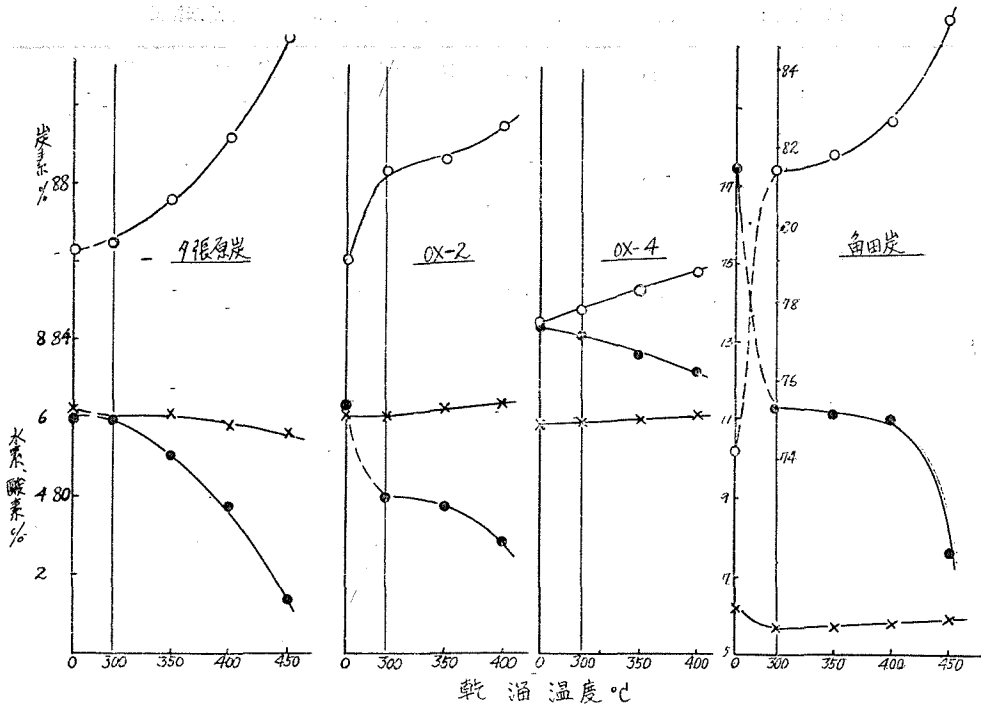
又電解還元した場合も、硝酸酸化1.5時間のものが酸素も下り流動度が上昇した場合を除いては凡て酸素量が減少しているにもかかわらず流動度は低下している。即ち第6圖に示す如く、酸素量と流動度の間には何等の関係も認められないことは前記 Rose²³⁾, Sebastián の結果と同一である。このことは石炭の粘結性は石炭中の酸素含有量そのものに影響されるものでなく、酸化過程、並びに還元過程中において起ると考えられる石炭質自體の變質と、酸化後の乾餾過程において酸化炭の示す熱變質と非酸化炭のそれとの差異に着目されねばならぬことを明かにしている。

即ち、單に石炭構成單位體間の結合力の増大が酸化の結果として生じ、その結合力増大が直接粘結性を減退させるとする考え方の不合理性を明かにしている。

更に、以上の酸化炭の中、空氣酸化5,15時間のもの、並びに非粘結炭である角田炭を乾餾した場合の元素組成の變化を第9表並びに第7圖に示したが、その中空氣酸化15時間のものの乾餾に伴う脱酸素率が他に比し少い。このことは酸化過程中において長時間酸化したものの酸素は、乾餾過程においても、比較的脱却され難い状態になつてゐることを意味し、即ち酸化過



第6圖 酸化炭の酸素含有量と流動度



第 7 圖 乾溜時における元素組成変化

○炭素
×水素
●酸素

程での關心事は單に酸素量そのもののみでなく、酸化過程中における石炭質のある種の變質であることを示している。一方5時間、空氣酸化したものの場合では、400°Cにおける酸素量は夕張原炭のそれよりむしろ少い、しかし軟化熔融状態中の流動度は酸化炭が低いのであるから、これも單に酸素量そのものの量が問題になるのではなく、この場合では、石炭より酸素含有量が多かつた酸化炭が、乾溜過程の400°Cでむしろ酸素量が原炭に比し少くなつたその乾溜過程における石炭質の熱變質に留意すべきであることを示している。

酸化過程で CO_2 , CO , H_2O などの發生することは前に記したが、今空氣酸化した試料炭を水素氣流還元した場合の發生 CO_2 、及び消費水素量を第8圖に示すが、この場合酸化時間の長い程 CO_2 の發生量も多く、一方消費水素量は逆に低下している。これは前記の酸化の進行と共に乾溜過程における脱酸素率が減少したことと同様に、酸化時間の経過と共に酸化過程中における CO_2 , H_2O などの放出を伴う變化により、石炭質が比較的安定化された状態に向つていることを示し、又流動度を更に低下させる本實驗条件下での水素還元では CO_2 などが酸化、乾溜過程と同様に發生していることは、酸化により粘結性を低下せしめる石炭質の變質は直接的には酸化、及び乾溜過程中における CO_2 , CO , H_2O などとして酸素が脱却される際の化學反應に歸因するものではないかとの推論が導かれる。

第 9 表 タ張炭とその酸化炭及び角田炭の乾溜過程における元素組成

試 料 名	乾溜温度 °C	元 素 組 成 (無 水 無 灰)			
		C	H	N	O+S
タ 張 炭		86.3	6.1	1.5	6.1
	300	86.5	6.0	1.3	6.1
	350	87.6	6.1	1.3	5.0
	400	89.2	5.8	1.2	3.8
	450	91.8	5.6	1.2	1.4
O — 2		86.1	6.1	1.4	6.4
	300	88.4	6.1	1.4	4.0
	350	88.6	6.3	1.3	3.8
	400	89.5	6.4	1.2	2.9
O — 5		84.5	5.9	1.2	8.4
	300	84.8	5.9	1.1	8.2
	350	85.3	6.0	1.0	7.7
	400	85.8	6.1	0.9	7.3
角 田 炭		74.2	6.2	2.1	17.5
	300	81.4	5.7	1.7	11.3
	350	81.8	5.7	1.5	11.1
	400	82.7	5.8	1.4	10.1
	450	85.3	5.9	1.3	7.6

2) 酸化炭のピリジン、及びベンゼン抽出量

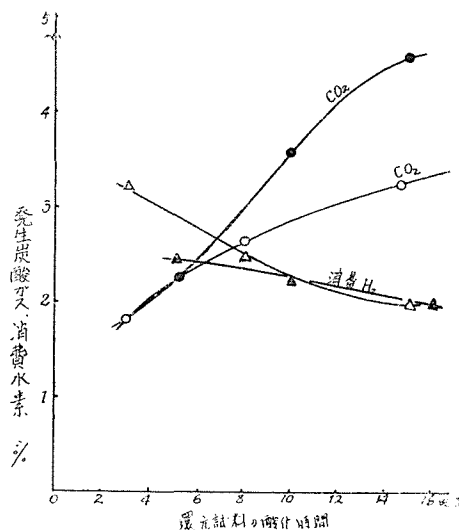
先づ第4圖の酸化炭自體の抽出結果では、ピリジン抽出量とベンゼン抽出量の差である「分散フミン」量は酸化時間と共に著しく低下し、一方ベンゼン抽出量は逆に増大している。これは Voítova⁵³⁾, Koppers⁵⁴⁾ が酸化により溶剤による溶解量が減少したのを認め、又ある溶剤では増加することが認められた結果⁵⁵⁾と一致している。

Fischer⁵⁶⁾ などは40時間のベンゼン抽出で7.5%, エチルアルコールで1.5%の石炭が、110°C, 30日間の酸化でベンゼン抽出量0.03%, アルコール抽出量7.4%となつたことを認めている。筆者の實驗では酸化は6時間までの結果であるので、Fischer の30日の結果とは比較すべくもないが、更に長時間酸化すれば Fischer の結果の如く低下して来るものであろう。この Fischer の結果では、アルコール抽出量は酸化後増大しているが、原炭からのものはアムモニヤに溶解しないが、酸化炭からのアルコール抽出物はアムモニヤに溶解し、兩者の質的差

異が認められている。いずれにせよ酸化により抽出物の量並びに質にも變化が現れるのであり、酸化による石炭質變化の例證でもある。

第4圖で「分散フミン」が酸化と共に減少しているのは、前述の如くピリジン抽出機構が石炭構成ミセルの溶劑への解膠による分散とすれば、酸化によるミセル間結合力の増大が抽出量を減少せしめるものとも考えられるが、今まで述べてきた如く、粘結性に關しては、ミセル間結合力説に否定的立場をとる筆者は、抽出機構に關しても、酸化によるピリジン抽出量の減少はミセル間結合力増大によるものとする説に對しては疑問を有し、特に夕張炭の如き高揮發分、高流動度粘結炭に對してはかかる説は適當でないとの見解を有しており、從來の筆者の粘結性に關する報告に述べて來たことも關連し、酸化によるピリジン抽出量の減少は、酸化過程において石炭構成單位體（分子的）中の比較的小單位體が大單位化することによるものと考ええる。そしてその機構としては、酸化時に附加結合して酸素により生じた、多分單位體周邊の酸素含有外側基群が CO_2 , CO , H_2O などとして脱酸素的分解を行う時に生ずる遊離基に基づく重縮合によるものと考ええる。これについては更に詳細に後述する。

ベンゼン抽出物が本實驗條件下で酸化とともに増大しているのは、前報で述べた如く、ベンゼン可溶部の如き比較的小單位體が約 $100^{\circ}C$ での酸化では、石炭質からの熱的熔離で促進される事と、酸化による石炭構成單位體內結合の開裂により、比較的小單位體が生成する等が考えられる。一方 Fischer の30日間の結果では減少しているのは、蒸發並びに更に酸化される結果として他の部分と同様重縮合を生起して再び大單位化されるものと考えられる。このことは又ベンゼン可溶部の如き比較的小單位體はピリジン抽出物の大半を占める「分散フミン」に



第8圖 酸化炭の還元時における發生炭酸ガスと消費水素

▲ } 觸媒を使用した場合
● }

比し、比較的酸化による重縮合の生起し難い部分であることをも示している。

更に乾餾途次における抽出量の變化状態をみると、ピリヂン抽出量では、 300°C 以上に現れる抽出量の増大が酸化と共に減少し、OX-2以上の酸化炭では減少のみが現れている。これも前述の如く酸化過程における重縮合と、乾餾過程における重縮合の結果、抽出量の増大が現れないものと考えられ、OX-3, 4では非粘結である美唄炭と近似した傾向を有しており、酸化の結果による 300°C 以上でのピリヂン抽出量、即ち「分散フミン」の増大が現れないことが、直接的に軟化熔融状態阻止の方向に働いているものと見る事が出来る。

ベンゼン抽出量では、OX-1, OX-2において 300°C 以上で増大しているのは、酸化後の乾餾の際における熱作用により炭素間結合が開裂し比較的小單位のものが生成されるが、更に酸化が進行した場合 (OX-3, 4) 等では重縮合のみが強く現れる結果と考える。従つて圖からも明かな如く、OX-1, 2ではOX-3以上に比して、ピリヂン抽出量は 300°C 以上でも少々増大傾向が存在するが、その中ベンゼン可溶部が相當大きいので、その差の「分散フミン」としては酸化度合による差は 300°C 以上においても明かでない。しかしOX-1, 2等に見られる 300°C 以上に現れる増大しているベンゼン抽出物は元來石炭質に存在したとみなされるものとは異つたもので、酸化とこれに伴う乾餾過程において生成するものと考えた方が無理がないと思われる。即ち、OX-1, 2等では酸化後乾餾した場合、酸化中酸素が結合した個所において、乾餾中の加熱により、その酸素が CO_2 , H_2O 等として脱却される際に炭素—炭素結合が開裂し比較的小單位體が形成されるが、それが更に酸化したOX-3以下では酸化過程において重縮合が生起すると共にそれが安定化し、乾餾中のこの程度の加熱では開裂し得なくなる爲最早ベンゼンによつては抽出され得ないものとする。何れにしても第5圖の結果は酸化とその後の乾餾過程における縮合と結合開裂の複雑な關係を示すものと見る事が出来る。

更に興味ある事は原炭より膨脹により示される粘結度 (この試料は前述の如くプラスチック使用以前のもの) では明に低下しているOX-1, 2等が $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ の如き軟化熔融状態初期と考えられる温度範囲において、比較的小單位體と目されるベンゼン抽出量が原炭の場合に比し著しく多い事である。これはかかる小單位體組成分、恐らく軟化熔融状態温度範囲では液相と見られるものも、その量の多寡のみでは粘結度 (流動度も含めて) を支配するに至らない場合のある事を示しており、前報で、かかる小單位體組成分は軟化熔融状態の生起には必要ではあるが、量的には左程多い量は必要とされないと述べた事と一致しており、一方流動度等の粘結性は關係する要素が極めて複雑で、單に抽出により示されるものの量のみならず、それらの性状及び非抽出部の性状も考慮に入れられなければならぬ事を示している。

3) 酸化炭の酸化及び乾餾過程における重縮合反應の例證

前報において、軟化熔融状態並びにそれ以下の温度における脱酸素に基づく縮合反應、本報では酸化炭の場合に對し酸化、及び乾餾過程における一度石炭質に結合した酸素が再び脱却

される際における重縮合反応の存在について述べたが、更に、ここで他の実験結果その他からその可能性について確認して行く。

酸素による重縮合反応については、タール、あるいは油中に懸濁したピッチ等に空気吹込をなす場合重縮合が起り重質部分が沈澱して来る事が認められており⁵⁷⁾、又一般に大気中の酸素が重縮合反応に大きい役割をなす事がいわれている。即ち Bawn⁵⁸⁾によれば、Staudinger, Urich は methyl acrylate が 100°C の加熱において、空気の存在する場合のみに重合が起る事を認めており、同様な結果が vinyl acetate, vinyl bromide 等にも起り、又 Barnes⁵⁹⁾は酸素と数多くの vinyl monomers 間の相互作用の性質を検討した結果、凡ての場合先づ酸素が吸収され又 peroxide の存在が認められており、これは石炭の酸化の場合と類似している。更に Bawn によれば、 $CH_2=C \cdot R_1R_2$ のような簡単なオレフィンでは酸素は直接 2 重結合につくが、 α -メチレングループを持つものでは、酸素の反応点はこの反応性に富む α -メチレングループであることを示し、結局酸化により生成される peroxide あるいは分子内の水素を抽出することによつて、活性な遊離基をつくり、これが 2 次反応によつて、branching と cross linking を起し、重合が反覆されるものであり、酸素の根本的役割は活性な遊離基を生成することと、その供給を維持することで、開裂 (fission) と cross linking を生起するもので、酸素は觸媒としての作用ではプロセス中では結合を起すものであると述べている。

石炭質もその元素組成からも 2 重結合の存在が推知され、又芳香族環を主體とし、それに側鎖の存在することも一般に認められている。従つて前述の Bawn の酸素による重合方式は、石炭質にも適用されることの可能性の大きいことが窺われる。又前項で述べた酸化によるベンゼン可溶部の増大は、酸化による炭素結合の開裂による小單位體の生成と述べたのは酸化による重合と共に起る開裂 (fission) であり、OX-1, 2 に見られた 300°C 以上でのベンゼン可溶部の増大は、酸化により生成した酸素化合物が、かかる温度で分解し CO_2 , H_2O 等を発生すると共に起る開裂の結果と見做されよう。

前報で、Warren⁶⁰⁾の研究で、preplastic state における加熱速度の低下によりタール収率が減少したことを述べ、又前に Schmidt²⁹⁾の結果で、酸化によりタール収率が減少することを述べた。然も加熱速度の低下も、酸化と共に軟化熔融状態における流動度を減少させるものである。従つてこのことからタール収率を減少させる効果と粘結性を減退させる効果の密接な関連性が窺知されるのであるが、加熱速度の低下によるタール収率の減少に関しては、筆者は縮合期間における経過時間の長いために、縮合（脱酸素に関連する）度が進行する結果であるとの見解を述べたが、酸化によるタール収量の減少に對しても酸化期間及びその後の乾餾過程における酸素の脱却に因る重縮合によるものと考えることができる。そのことは、Schmidtの結果では、酸化の場合タール中でもタール酸の収率減少が大きいことが示されておることにより、即ち含酸素外側基群の作用が暗示されることから首肯される。なお酸化によるタール収量の減少に関しては Donnelly⁶¹⁾等も酸素が石炭の 47%消費されたときタールが 17%から

3.2%に減少したことを報告している。

更にこの重縮合反応を證據づけるものとしては、石炭に或種のものを添加して乾餾した場合の結果がある。即ち、Lambris⁶²⁾、Lessing⁶³⁾等は前者は硼酸、後者は硫黄等を石炭に加えた場合にタールが減収されることを報告しており、Michot-Dupont⁶⁷⁾法として知られているものに軽質タール収量増加のため醋酸カルシウム、炭酸ソーダ、鐵等をコークス原料炭に加える方法がある。

一方 Bunte⁶⁴⁾等はガス流法を使用して上部シレジア炭の軟化熔融性を試験し、コークス添加、ピリジン蒸気による處理、窒素氣流中での豫熱等におけると同様、1%の硼酸添加がガス抵抗値を著しく低下せしめたことを認め、又筆者も前報¹⁾で硫黄、酸化鐵、苛性ソーダ、有機物ではクレアチン、ステアリン、ロゾール酸、ガラクトーゼ等を石炭に添加した場合プラストメーターによる軟化熔融状態における流動度が酸化の場合と同様に低下したことを記述した。即ちこの場合でもタール収率減少と粘結性減退が同時に現われており、これらに對しては、Berkowitz、Mott等の説の如くタール収率の減少に基づく膨脹壓の源泉たる氣孔内内壓の減少とか、氣孔の開裂に歸するよりは、兩者即ちタール減収と粘結性減少を同時に生起せしめる本質的原因として、前記の重縮合反応がかかる添加物の作用により促進されると考えた方が最も合理的であると見る。

特に、硫黄が酸化と同様に、膨脹壓、膨脹度を大きく減少させることは、古く、Lambris⁶⁵⁾により認められており、著者も膨脹度、流動度が硫黄に最も著しく低下せしめられることを報告した。Bawn⁶⁸⁾は硫黄も酸素と同様に重合を促進するものとし、その場合も methylenic hydrogen で起ると述べ、結局硫黄も酸素と同一の元素グループに屬し、その外殻に二つの不對電子を持つものであるから、2重結合への作用は酸素と同一であることが豫期されると述べておる。

又ゴムの和硫の際、分子間に硫黄による cross linking が形成されるが、この反應は金属酸化物、脂肪酸等により加速されて cross linking が増大することが認められておる⁶⁹⁾。

これらは硫黄の重縮合作用を立證するものであると同時に、前述の酸化鐵、苛性ソーダ、あるいはロゾール酸、クレアチン等の粘結性に對する影響の原因として考えた重縮合反應を證據立てるものとしてよいと考える。

4) 重縮合反應の性格

これまでの記述で、重縮合といい cross linking といい甚だ曖昧な言葉を使用して來たが、これは引用文献での言葉をそのまま使用したためで、ここでその内容について少しく考察を加える。既に Bawn の酸素による重合機構についての記述にもあつた如く、その反應の本質は cross linking であり、元來石炭中に存在した酸素、殊にそれが石炭構成單位體(分子的)の外側基として存在する場合並びに酸化により結合した酸素により生成した外側基群が CO_2 、

H_2O あるいは CO として分解する場合に生ずる遊離活性基により単位體同志が連鎖結合するもので、その場合の結合體は3次元的なものになることが充分考えられる。

もつとも酸化の場合では過酸化物、あるいは酸素複化合物といわれ酸素の結合した状態は未だ明かでないが、その吸湿性の増大からも親水性の含酸素基の生成が豫期され、又芳香族多環縮合體も酸化により環開裂により含酸素基を生ずることも周知であり、従つて Karavaew⁴²⁾ も述べている如く、 $-OH$ 、 $-CO$ 、 $-COOH$ 基等の生成が推知される。

一方低石炭化度炭の場合では、フミン酸の存在する亜炭、褐炭等では當然であるが、フミン酸を含有しない亜瀝青炭以上でも外側基としての含酸素基の存在に對しては一寸疑問が持たれるが、樋口氏⁶⁷⁾のフミン酸の研究では、フミン酸の中性塩溶液の中で、イオン化し得るカルボキシル基量の異常に少いことから數箇乃至數十箇のカルボキシル基の中唯一つのみが酸としての性質を現わすことを述べていることから、フミン酸の存在が認められなくても、かかる含酸素外側基群の存在は否定されないし、且つ亜瀝青炭程度のものの元素組成割合、殊にその含酸素量からも、凡ての酸素が核間架橋結合、又は核内酸素として存在するとは考えられず、更に石炭の乾餾過程において $200^{\circ}C$ 程度の低温より CO_2 、 H_2O 等の發生することそのものが含酸素外側基群の存在を示していることになる。

更に井上氏⁶⁸⁾の紹介によれば、Riley, Gibson, Blayden 等の一連のX線的研究において粘結炭ではビチューメン、ピッチにおけるように、軟化熔融状態においてc軸の大きさが増大することから、平板状分子の重なり度が増加すると考え、一方低石炭化度炭では、かかるc軸の大きさが増大せず、3次元的に連鎖した構造が考えられることが述べられている。この事實は筆者の今までの考え方によれば當然の歸結で、非粘結炭では酸素含有外側基群により、乾餾過程の軟化熔融状態及びそれ以前において前記機構により3次元的な単位體間の cross linking を生じ、その大單位化（大分子化）により、 $300^{\circ}C$ 以上においてのピリジン抽出量の増大が減少する如くに、液相組成成分への分散性が減少し軟化熔融度が低減して來るものと考えられる。一方粘結炭ではかかる cross linking が極めて少く、従つて分散性が必要程度存在して石炭粒子間接合が充分行われ且つ分散相における単位體の移動性の容易さからc軸の大きさの發達が現われるもので、従つて、この現象は、粘結、非粘結炭の相異の内部觀察に過ぎないといひ得るものであり、筆者の見解を立證していることになる。

Smith⁶⁹⁾も有機物からの炭化物のX線的研究とガス吸着から、メリツト酸、メチレン化フミン酸等の酸素量多いものからの炭化物は少いものからの炭化物に比し結晶構造に關し、ヂメンジョンが一定で、酸素の少いものはc軸に沿つて生長する亂層構造を持ち、酸素の多いものからの炭化物の表面積の大きいのは高度の多孔性3次元の cross linking 結合構造による可能性を指摘している。

筆者はかかる cross linking を低石炭化度非粘結炭では乾餾過程に、酸化炭では酸化過程及び乾餾過程に起るものと考えているが、Storch⁷⁰⁾等は溫和な水素添加による粘結性の増

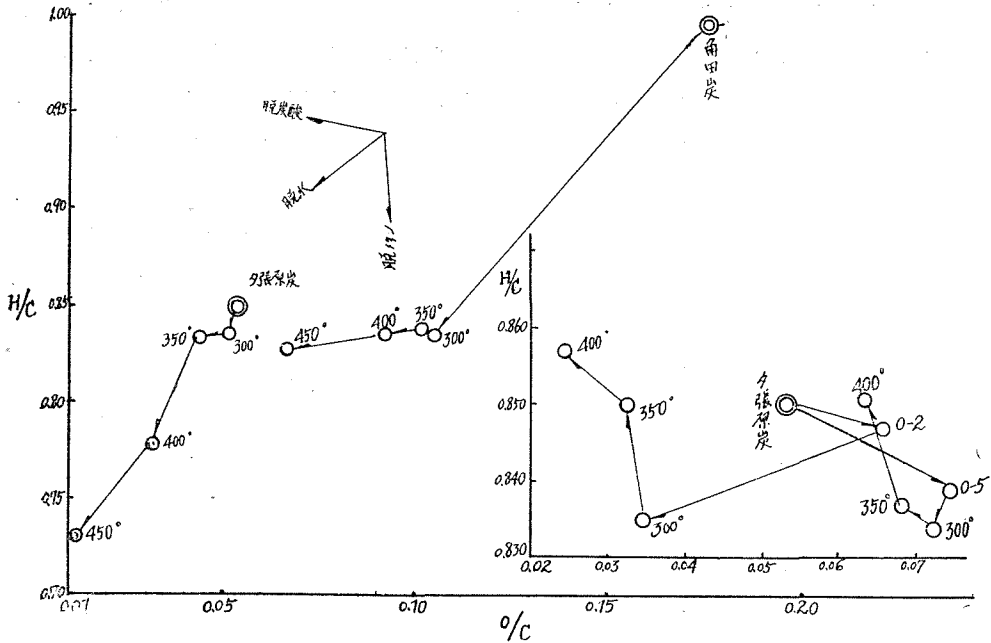
大, 酸化により破壊された粘結性の水素添加による回復に對し, 酸化は hydroperoxide あるいは peroxide を生成し, これが Autoxidation chain reaction を生起する。硫黄は酸素と同一の効果を持ち, 亞瀝青炭中に酸素含有量が比較的多いのは酸素架橋結合として存在するもので, これがその重合構造に3次元特性と高分子量とを與えるものであり, 水素添加ではこの酸素架橋結合をとばし, 又これを乾餾する場合は, ミセル運動を促進しコークス構造中で新しい炭素炭素結合を生成すると述べている。しかし筆者は還元による粘結性の向上は, 脱酸素による cross linking を行わざるように, 即ち分解, 分裂側鎖の箇所が直ちに水素により飽和され, 従つて遊離活性基の生成しないように脱酸素された場合に, その後の乾餾過程において最早含酸素外側基群による cross linking が起らず結局粘結性が増大するものと考え, Storch 等の石炭中の酸素架橋結合には重點をおかず, 3次元的重縮合構造はむしろ酸素含有外側基群による乾餾過程における単位體間の cross linking によるものとする。

5) 乾餾過程と石炭化過程

以上で乾餾過程における非粘結炭の含酸素外側基群による重縮合, 及び粘結炭の酸化試料の酸化並びに乾餾過程における同様の重縮合反應の内容的性格を明かにしたが, 第9圖に夕張原炭, 酸化炭及び非粘結角田炭の乾餾過程における元素組成の變化を Krevelen⁷¹⁾ の圖表になり $H/C-O/C$ 座標に描いてみた。これによると, 夕張炭とその酸化炭及び角田炭では明かにその變遷過程に差異が示されている。即ち, 夕張原炭では 300°C まではその變質の方向性から主として脱水的變化とみることが出來, 350°C 以上では芳香族環縮合の若干の進行度を示す H/C 値の減少が見られるのに對し, 酸化炭では 300°C までは脱水が主體で, それに若干の脱炭酸が伴うものと見ることが出來るが, 350°C 以上では芳香族環縮合を示す H/C 値の減少が全然現われていない。又角田炭では 300°C までは主に脱水反應であり, 350°C 以上でも又酸化炭同様に芳香族環縮合の發達が認められない。このことは明かに酸化炭及び非粘結亞瀝青炭では軟化熔融溫度附近までには芳香族環縮合が殆ど生起せず, 従つて前記の如く大分子化反應としては脱酸素反應に基因する cross linking を主要な反應と見ることが出來る。

一方石炭化行程, 少くも亞瀝青炭から粘結炭への變化は, 軟化熔融狀態の生起を阻害するような構造をとる cross linking を伴う脱酸素による縮合過程とは異つた性格のものでなければならぬ。

Krevelen⁷¹⁾ の $H/C-O/C$ 圖で示されるヴァイトレンバンドでは, 非粘結亞瀝青炭と高揮發分粘結炭との變遷過程では殆ど脱炭酸線に沿うものであり, 筆者の夕張, 眞谷地, 芦別, 赤平, 角田各炭の元素分析値よりの $H/C-O/C$ 値を第10表に示したが, 非粘結角田炭より, 弱粘結赤平, 芦別炭等への變遷過程では, 脱炭酸的で H/C 値は若干上昇し, O/C 値は相當度減少している。なお夕張炭等では H/C 値がやや低下しており, 弱粘結炭に比し若干の芳香族環の發達を示してはいるが, 第10表の揮發分量で, 角田, 夕張炭兩者に殆ど差の認められぬことは, その芳香



第 9 圖 夕張炭とその酸化炭及び角田炭の乾溜時における H/C, O/C 値の変化

第 10 表 工業分析並びに元素分析結果

試料炭名	水 分	揮 發 分	C	H	O+N+S	H/C	O+N+S/C	流 動 度 (目盛/分)
夕 張 炭	0.90	47.00	86.3	6.1	7.6	0.85	0.006	80,000以上
眞 谷 地	1.77	46.24	85.6	6.2	8.2	0.87	0.072	23,000
芦 別	2.17	46.67	82.7	6.5	10.7	0.94	0.097	3,800
赤 平	2.64	46.20	79.8	6.8	12.6	0.102	0.118	120
角 田	5.91	47.10	74.2	6.2	19.6	1.00	0.176	非 粘 結

族環の發達の差も左程大きいものでないことが窺われる。何故ならば、石炭、少くも亞瀝青炭以上のものでは揮發分量を支配する因子は芳香族環數であることは炭化水素類の熱分解特性から容易に推知出来るものであるからによる。高橋氏⁷³⁾の有機化合物の炭化殘量に関する實驗で、酸と水酸基のエステル化が炭化殘量の増大に寄與することを述べており、又酸化はコークス收量を増大せしめること等より、酸素が炭化殘量の増大に一役演ずることが推知される。しかしこの酸素による炭化量の増大は左程大きいものでなく、芳香族環が極めて大きい影響を持つことは石炭の揮發分量の變化過程からも窺われ、高橋氏も又述べている。従つて角田炭と夕張炭等の間に揮發分量に大差がないのは角田炭の酸素量に富むコークス收率増大條件が、夕張炭における若干の芳香族環の發達差により打消されていると見る事が出来る。

かく非粘結亞瀝青炭より高揮發分粘結炭への移行は、芳香族環の發達よりは、酸素の減少過程に主體が置かれ、しかもその脱酸素は乾餾時における如く水素の脱却を伴う脱水によるものでなく、即ち水素の抽出により生ずる活性基に因る cross linking が伴われないもので、主として脱炭酸としての形で行われ、その際活性遊離基が比較的生起しない形で行われるものであろう。

唯この石炭化過程は、單に CO_2 , CO 等の脱炭酸の形で脱酸素されれば cross linking が生起しないのか、あるいは又開裂箇所を直ちに飽和するような還元雰囲気のもとで石炭化が進行したと考へべきかに問題が残る。

この問題に關しては更に後報において論及する豫定であるが、弱粘結炭をオートクレープ中の苛性ソーダ水溶液中で加熱處理する時粘結性が改善される事實⁷⁴⁾、又 Krevelen が常壓乾餾は石炭化過程と著しく異なる元素組成遷移状態をとるが、加壓水下での加熱處理ではやや石炭化過程と類似することを述べている。

これらは、いずれも加壓水下では酸素が脱水の形で脱却されることが阻止されると見做される一般的反應條件の理より、前述の石炭化過程と乾餾過程が、脱酸素が脱水の形か、脱炭酸の形かにその差を有するとの見解を證據づける一例とも見做される。

なお苛性ソーダ處理の場合、苛性ソーダ自體も又脱炭酸としての脱酸素に無關係ではないことも窺知される。たとえば、安息香酸の Na 塩の乾餾では CO_2 の脱却が行われベンゼンとなるが、 Ca 塩ではベンゾフェノンの如き縮合物が生成すること等はその邊の事情を暗示するものと考ええる。

かくして乾餾過程の、殊に軟化熔融状態以下の温度範囲では、含酸素量の大きい石炭では、脱水的脱酸素傾向が著しく、軟化熔融状態の生起を阻止するような cross linking による大分子化が主として生起するのに對し、かかる石炭の粘結炭への石炭化過程では、酸素が主として脱炭酸の形で除去され cross linking 的縮合が比較的少く、かくして酸素の或程度減少せしめられた石炭では、乾餾に際して、低温部における cross linking が少く、分散性フミンの増大が熱作用により惹起し、軟化熔融状態を生起する。即ち粘結現象を呈するに至るものと考ええる。

IV 結 言

酸化による粘結性の減退現象に對する筆者の見解を

1) 石炭中の酸化により添加した酸素量と、粘結性（プラストメーターにて測定される軟化熔融状態での流動度の如き、生成コークスの強度には無關係な性質）の間には何等關係の見出されないこと

2) 酸化中に石炭質に結合した酸素の大部分が、乾餾過程において CO_2 , CO , H_2O 等として脱却されること

等より、粘結性を減退せしめるのは、石炭中に酸化により導入された酸素そのものによるのではなく、一旦石炭質と結合した酸素が再び、 CO_2 、 CO 、 H_2O 等として脱却される過程にその原因が存在するとの見解に立つた。

更に 1) 酸素による一般有機化合物の重縮合が惹起され易いこと 2) 乾餾過程における加熱速度の低下はタール収率を減少させると同時に粘結性も減退させること 3) 硫黄、硼酸、苛性ソーダ、酸化鉄及びクレアチン、グルコース、等の含酸素外側基群を有する有機物が粘結性を減退させること、並びに硫黄、硼酸等ではタール収率の減少が認められていること、4) 酸化により粘結性は減退するが、同時にタール収率、殊に酸性油分の減少が著しいこと等より、酸化による粘結性の減退は酸化により生成した石炭質單位體（分子的概念）の含酸素外側基群が、酸化過程中、並びに乾餾過程中において CO_2 、 CO 主として H_2O 等として脱酸素される際生ずる遊離活性基による單位體間の cross linking に基づく大單位化（大分子化）によるものと推論した。

更に酸化炭の加熱乾餾過程におけるピリジン、ベンゼン抽出量を検討したところ、非酸化炭において $300^{\circ}C$ 以上に現われるピリジン抽出量の増大度が、酸化の進行と共に減少し、殆んど非粘結程度にまで酸化されたものは、非粘結美唄炭と同様に $300^{\circ}C$ 以上でのピリジン抽出量の増大が殆ど現われて来ていない。従つて酸化に基づく粘結性の減少は、石炭質構成單位體の中、乾餾過程、特に軟化熔融状態中において分散媒である液相成分に分散し、その温度において比較的小單位體となるものが、前記の cross linking により軟化熔融状態以前において大單位化されることによるものと考ええる。この考え方は、筆者の従来より述べて来ている、粘結性の主要因子としての、軟化熔融状態中における分散媒としての液相成分とそれに分散する分散性フミンによる流動相の作用を認める立場に立つている。

しかし、酸化等により變化する石炭粒子表面の性質、あるいは氣孔率、及びその形状の變化等により起る粘結性の變化はそれを無視するものではない。筆者はそれらの因子がそれぞれ相俟つて粘結性の上に現われて来るものと考えるが、要はその因子としての重點度の問題である。

筆者としてはなお研究途上にあるこれらの問題に關し中間報告としての本報を敢えて發表し、各方面の批判を待つものである。

最後に、本研究に多大の御指導、御援助を賜つている武谷愿教授、實驗に助力を得た近藤清二、林茂兩君に深甚の謝意を表すると共に、研究資金面に種々御援助を得ている富士製鐵、室蘭製鐵所前所長香春三樹次氏、研究課長久田清明氏に對しても感謝の意を表する次第である。

（昭和27年4月日本化學會年會口頭發表）

引 用 文 献

- 1) 久郷昌夫: 北大工業報, 第6號, 112頁(昭和27年)
- 2) Wheeler, R. V., J. of Chem. Ind., 50, 335 (1931)
- 3) Dingler's Polytechnisches Journal, Vols. 190, 193, P. 51 and 195, P. 315; Coal its Const. and Uses, Chap. 12, P. 195 (1939)
- 4) Threlfall, R., J. of Soc. Chem. Ind., 28, 759 (1909); Coal its Const. and Uses, Chap. 12, 195 (1939)
- 5) Robet, J. and Junkner, A., International Coal Carbonization (1934)
- 6) Compt. rend., 150, 1521 (1910); Coal its Const. and Uses, 197 (1939)
- 7) University of Illinois Bulletin, Nos., 17 (1908), 46 (1911); Coal its Const. a. Uses, 198 (1939)
- 8) Bone, W. A. and Himus, G. W., Coal its Const. and Uses, Chap. 12, P 200 (1939)
- 9) Yohe, G. R. and Harman, C. A., J. Am. Chem. Soc., 63, 555 (1941)
- 10) Tideswell, F. V. and Wheeler, R. V., J. of Chem. Soc., 127, 125 (1925); Chem of Coal Uti., Chap. 18, 653 (1945)
- 11) Parr, S. W. and Milner, R. T., Ind. Eng. Chem., 17, 115 (1925); Fuel, 5, 298 (1926)
- 12) Wheeler, R. V. J. Chem. Soc., 113, 945 (1918)
- 13) Schmidt, L. D., Chem. of Coal Uti., Chap. 18, 653 (1945)
- 14) Donnelly, T., of Soc. Chem. Ind., 47, 1T, 139T, 189T (1928), 38T, 101T (1929)
- 15) Schmidt, L. D., Chem. of Coal Uti., Chap. 18, 654 (1945)
- 16) Langmuir, I., J. of Am. Chem. Soc., 37, 1154 (1915)
- 17) Rhead, T. F. E. and Wheeler, R. V., J. of Chem. Soc., 103, 461 (1913)
- 18) Burgoyne, J. H., Proc. Roy. Soc., A 175, 539 (1940); Chem. of Coal Uti., 654.
- 19) Thiessen, R., Ind. Eng. Chem., 24, 1032 (1932)
- 20) Graham, J. I., Trans. Inst. Mining Engrs., 58, 32 (1919)
- 21) Porter, H. C. and Fieldner, A. C. U. S. Bur. Mines, Tech. Paper, 35 (1914)
- 22) Maggs, F. A. P., Proc. of Conf. on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes, (London) (1944); Franklin, R. E., Trans. Farad. Soc., 45, 274 (1949); Dulhunty, J. A. and Penrose, R. E., Fuel, 30, 109 (1951); Malhebre, P. Le. R., Fuel, 30, 99 (1951); Zwietering, P., Cele, A. P. and Van Krevelen, D. W., Fuel, 30, 203 (1951).
- 23) Boudouard, Bull. de la. Soc. Chem., 5, 365 (1909); Coal its Const. and Uses, 197.
- 24) Rose, H. J. and Sebastian, J. J. S., Fuel, 11, 284 (1932)
- 25) Lambris, G., Gas- und Wasserfach, 176, 1 (1933)
- 26) Agde, G. and Winter., Brenn. Chem., 15, 46 (1934)
- 27) Schmidt, L. D., Elder, J. L. and Davis, J. D., Ind. Eng. Chem., 28, 1364 (1936)
- 28) " Ibid, 28, 1345 (1936)
- 29) Davis, J. D. and Hanson, O. G., Ind Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 328 (1932)
- 30) Schmidt, L. D. and Elder, J. L., Ind. Eng. Chem., 32, 249 (1940)
- 31) Jung, G., Glickauf, 71, 1141 (1935); Chem. of Coal Uti, 225.
- 32) Lambert, J. L., Gas World, 102, No. 2644, Coking sec., 44(1935); Colliery Guardian, 150, 715 (1935)
- 33) Brewer, R. E., Holmes, C. R. and Davis, J. D., Ind. Eng. Chem., 32, 930 (1940)
- 34) Brewer, R. E., Reynold, D. A., Steiner, W. A. and van Gilder, R. D. Ind. Eng. Chem., 40, 1243 (1948)

- 35) 伊木貞雄, 燃協誌, 85號, 1092 (昭 4)
- 36) 下村孝次, 燃協誌, 125號, 150 (昭 8)
- 37) Mott, R. A., The Quality of Coke, 328 (1939)
- 38) Barash, Gas J., Coal Competition No., Nov., 1925.
- 39) Allinson, J. P. and Mott, R. a., Fuel, 12, 267 (1933)
- 40) Radspinner, J. A., and Howard, H. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 566 (1943)
- 41) Yoke, G. R. and Harman, C. A., J. of Am. Chem. Soc., 63, 555 (1941)
- 42) Karavaw, N. M., Chem. Abs., 32, 6031 (1938)
- 43) Berkowitz, N., Fuel, 28, 98 (1948)
- 44) Spooner, C. E., Fuel, 30, 193 (1951)
- 45) Spooner, C. E., J. Inst. Fuel, 11, 134 (1937), 22, 13 (1943)
- 46) Van Krlvelen, D. W., van Heerden, C and Huntjens, F. J., Fuel, 30, 253 (1951)
- 47) 新村唯次, Fuel, 12, 204 (1933)
- 48) 井上勝也, 燃研報, 66號 (昭27)
- 49) Francis, W. and Wheeler, R. V., J. of Chem. Soc., 2958, (1927); Coles, G. and Graham, J. I., Fuel, 7, 721 (1928), 12, 304 (1933); Bangham, D. H. and Bennett, J. G., Fuel, 19, 95 (1940)
- 50) Smith, R. C. Tomarelli, R. C. and Howard, H. C., J. of Am. Chem. Soc., 61, 2398 (1939)
- 51) Tideswell, F. V. and Wheeler, R. V., J. of Chem. Soc., 117, 794 (1920), 127, 125 (1925)
- 52) Lefebvre, H. and Faivre, R., Compt. rend. 203, 881 (1936), Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 566 (1943)
- 53) Voitova, E. V., Brenn. Chem., 16, 21 (1935)
- 54) Koppers, H. H., Fuel, 12, 52 (1933)
- 55) Agde, G. and Winter, A., Brenn. Chem., 15, 46, 64 (1934)
- 56) Fischer, F., Peter, K. and Cremmer, W., Brenn. Chem., 14, 187 (1933)
- 57) Crussard, M. L., Fuel, 9, 177 (1930)
- 58) Bawn, C. E. H., The Chem. of High Polymer, 61 (1949)
- 59) Barnes, C. E., J. of Am. Chem. Soc., 67, 217 (1945)
- 60) Warren, W. B., Ind. Eng. Chem., 27, 72, 1350 (1935), 30, 136 (1938)
- 61) Donnelly, J. T., Foot, C. H., Nielson, H. and Reilly, J., J. Chem. Ind., 47, 1, 139, 189 (1928), 48, 38, 101 (1929)
- 62) Sambris, G. and Ball, H., Brenn. Chem., 19, 177 (1938)
- 63) Lessing, R. and Banks, M. S., J. Chem. Soc., 26, 2344 (1924).
- 64) Bunte, K. and Imhof, H., Gas- und Wasserfach, 821, 805 (1939)
- 65) Sambris, G., Gas- und Wasserfach, 176, 1 (1933)
- 66) Ind. Eng. Chem., 44, 2444 (1952)
- 67) 樋口耕三, 石炭評論, 第3卷, 第8號, 482 (1952)
- 68) 井上勝也, 燃協誌, 31卷, 308號, 563 (昭27)
- 69) Smith, J. D., J. of Chem. Soc., 923 (1952); Fuel Abst., 11, 6, 31 (1952)
- 70) Orchin, M., Golumbic., Anderson, J. E. and Storch, H. H., U. S. Bur. Mines, Bull., No. 505, 15 (1951); Chem. Abst., 46, 4768 (1952)
- 71) Van Krevelen, D. W., Fuel, 29, 269 (1950)
- 72) 久郷昌夫, 北大工紀要, 第8號, 第3用, (一) (昭25)
- 73) 高橋治男, 日化誌, 69卷, 7—9號, 97 (昭23)
- 74) 君島武男, 工化誌, 46卷, 332 (昭18)