



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	石炭の粘結性
Author(s)	武谷, 愿; 久郷, 昌夫
Citation	北海道大學工學部彙報, 1, 205-216
Issue Date	1948-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40434
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_205-216.pdf



石炭の粘結性*

教授 武 谷 愿

助教授 久 郷 昌 夫

Caking Propensity of Coal

Prof. Gen Takeya

Assist. Prof. Masao Kugô

In this paper an attempt has been made to cover the literature dealing with the caking propensity of coal and the authors' views on the subject are described according to the following items:

1. Introduction
2. Definition of caking propensity
3. Relation between coal rank and caking propensity
4. Coal constituents and caking propensity
5. Coal extracts by organic solvents
6. Formation of coke
7. Difference between caking and non-caking coal
8. Variation of caking propensity by experimental methods
9. Summary and conclusions.

目 次

1. 緒 言	206
2. 粘結性の意味	203
3. 炭化度と粘結性	207
4. 石炭組成分と粘結性	208
5. 有機溶剤による石炭抽出物	209
6. コークス化機構	210
7. 粘結炭と非粘結炭の差異	211
8. 粘結性の人工的増減	212
9. 要 約 と 結 論	214

* 本稿は著者の一人(久郷)が昭和21年10月より昭和22年7月に至る期間に大学院特別研究生として行つた調査と研究の一部を骨子とする。

1. 緒 言

製鐵工業に附隨して發達したコークス工業は、その歴史が古いだけにコークス生成の化學に於ても現在迄に内外多數の研究者が活潑な研究を行つて來たのであるが、石炭自體の組成、構造が極めて複雑であり未だ充分明かにされてゐない爲に、石炭の粘結性、或はコークス化機構に關しても多くの異なる見解を生じ、今日尙定説を見るに到つてゐない。

著者等は、北海道産石炭の特性研究並びに日本製鐵輪西製鐵所と北海道炭による製司コークスの製造に關し共同研究を始めるに當り、從來の諸家の研究結果を考察して石炭の粘結性に對する著者等の見解を一應取纏めてみたのである。

2. 粘 結 性 の 意 味

粘結性と言ふ語は意味を明かにして用ひなければ紛糾し誤解を招くおそれがある。事實從來の著述、研究報告の中にもあまり明確でない使用を屢々見受けるのである。

著者等の此處で述べようとする粘結性(caking propensity)とは、石炭粉末が乾餾の行程の中で軟化状態(plastic state)を経て、最後に一樣均一なコークス塊(uniform coke mass)を生成し得る性質を指す事にする。之に對して生成コークスの強さを多少なりとも加味した言葉に粘結力(caking power)、或は更に一層強さに關する内容を持つ言葉としてコークス化力(coking power)等が用ひられ、Campredon-Grey 法¹⁾、Barash 法²⁾、Meurice 法³⁾、Burdekin 法⁴⁾、Slater⁵⁾ 法等の試験法は何れも生成コークスの強度に多少なりとも關係し、agglutinating power を表現するものと考へられる。又商品としてのコークスの強度(耐破碎性、耐摩耗性)に主眼を置いて、石炭(コークス原料炭)の粘結性と云ふ言葉が屢々用ひられる。此の場合には agglutinating power の如き石炭の特性の他に、コークス製造の際の乾餾條件に由來する生成コークス中の歪の程度、分布、並びに之等に基づく龜裂度等も重要な因子となる。商品コークスの強度試験法としては、周知の通り落下試験法、ドラム試験法等があり、之等の試験指數と關聯してコークス原料炭等の粘結性が論ぜられてゐる。

粘結炭が乾餾に際して示す性質として軟化、膨脹、膨脹壓等があり、Lambris⁶⁾ 氏の言葉を其のまま借りれば、粘結炭は

- (1) 單に熔融し、膨脹、膨脹壓の何れも示さぬもの
- (2) 熔融、膨脹するが膨脹壓を示さぬもの
- (3) 膨脹壓を示す石炭は必ず熔融膨脹する

等の3種に類別出来るが、之等の諸性質及びその度合は必ずしも個有のものではなく、乾餾條件等により差異を來すものである。著者等は本文に於て、軟化状態を経て均一なるコークス塊を作り得る性質のみに關して粘結性と云ひ、他の諸性質には觸れてゐない事を、上記の様な強さを含めた言葉と區別せずに使用する事より起る紛糾を避けるために、最初に斷つておく次第である。

3. 炭化度と粘結性

粘結する石炭は褐炭より瀝青炭、無煙炭に到る炭化度系列中、瀝青炭の範囲に入るものに限られるものである。又瀝青炭の凡てが粘結するわけではない事も周知の通りである。

Simmersbach⁷⁾氏は石炭中の水素並びに酸素含有量が粘結性に重大なる関係を有し、酸素含有量大なるものは軟化せずとし、Rhead⁸⁾氏は石炭中の炭素含有量と粘結性と関係ありとし、有機成分中炭素量約60%の石炭より粘結性が現はれ始め、70%にて最高に達し、それ以上になると粘結性は却つて低下し、85%にて消失すると述べ、更に新村氏⁹⁾はポリデン抽出残渣 α 部の酸素含有量が粘結性に影響する事を説明してゐる。此の酸素含有量の小なる事、或は炭素含有量の大なる事等は何れも石炭の炭化度の進行せる事を示すものであり(第一表、第二表)、又Fischer, Schrader¹⁰⁾氏等はリグニン説に於て、根元植物中のリグニンが炭化行程中 CH_3COOH , CH_4 , H_2O , CO_2 等を放出しつつフミン酸、フミン質へ變化して行くとして此の點に觸れてゐる。又石炭は炭化度により酸化の難易に差異があり、若年炭程酸化によるフミン酸の生成量が多く、此の

第一表
炭種による元素組成傾向

炭 種	C	H	O+N
亞 炭	65	5	30
褐 炭	74	5	21
瀝 青 炭	86	5	9
無 煙 炭	96	2	2

(各炭種の1例を示したもの)

第二表

Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sowie elementar-zusammensetzung der aus Kohlen mit zunehmendem Inkohlungsgrad isolierten Komponenten.

Komponente	Flüchtige Bestandteile	Elementaranalyse, bezogen auf Reinkohle				
		C	H	O	N	S
Vitrit	18.6	78.5	5.2	13.9	1.3	—
Durit	39.4	80.8	5.1	11.8	1.3	—
Fusit	22.6	84.7	3.9	9.7	1.1	—
Vitrit	33.0	80.5	5.3	11.5	1.3	—
Durit	34.5	80.8	4.8	12.4	1.0	—
Fusit	20.3	87.2	3.8	7.2	1.0	—
Vitrit	29.7	87.2	4.6	5.0	3.2	—
Durit	26.7	88.0	4.6	5.0	2.4	—
Fusit	14.0	90.7	3.4	4.1	—	—
Vitrit	11.9	90.8	4.0	3.3	1.9	—
Durit	10.8	90.0	3.9	4.7	1.4	—
Fusit	7.2	93.9	3.0	2.5	0.7	—
Vitrit	6.5	94.2	3.6	1.2	0.8	0.2
Fusit	6.3	94.5	3.5	0.9	0.3	0.8

(Kreulen: Grundzüge d. Chemie u. Systematik d. Kohlen, S. 54)

生成フミン酸量より石炭の炭化度を決めようとする方法がWheeler¹¹⁾, Francis¹²⁾, Olin¹³⁾氏等により提唱されてゐる。今之等の中 Kreulen¹⁴⁾氏が、 1 cm^3 の石炭の 240°C に於けるフミン酸生成量と此のフミン酸生成の温度係数の積である數量を以て定義した Huminsäurefaktor (H_{faktor})を、炭化度の異なる80種の石炭に就て測定し粘結性と對比した結果(第三表)

第三表

Huminsäurefaktor	Kokscharakter
360—200	sandig
200—120	sandig, mit Schmelzungen
120—50	geschmolzen
50—5	aufgebläht
5—1	Übergang zu Pulver
Unter 1	Pulver

を見るに、粘結性は H_{faktor} の或範圍のものみに現れる。

Kreulen 氏は H_{faktor} を以て炭化度に直接關係のある數値であるとしてゐるが、之によると炭化度の或範圍のもののみが粘結すると云ふ事がわかる。

以上の結果を綜合するに、石炭の粘結性は石炭の炭化度と密接なる關係があり、瀝青炭中にて粘結炭は炭化度の或る一定範圍のものに限られるものである事が了解される。

4. 石炭組成分と粘結性

前述の如く石炭の粘結性は石炭の軟化状態に關係するもので、膨張の有無に拘らず、乾留に際し軟化状態に至る間にその特性が現はれる。

而して石炭質をフミン質とピチューメンの2部に分ければ、後者はタール、石油、ピッチ等と同様均一なコークス塊を生成する性質を有してゐるが、前者はそれ自身單獨では粘結性能がないものである。

石炭の粘結成分の研究の歴史については岡氏⁵⁰⁾、Simmersbach⁵⁴⁾ 氏等の著書に詳述されてゐる。今此の中興味あるものの二、三を拾つて見ると、Rau¹⁵⁾ 氏は石炭質中のタールが炭素又は炭素に富む物質に分解し、之が石炭粒子間の結合作用を行ふと述べ、又 Simmersbach⁵⁶⁾ 氏は Rau 氏に反對して、コークス化に際しては石炭が熔融すると云ひ、石炭中の炭素形態に種類があり、粘結炭と非粘結炭との炭素形態は連続的に變化した隣接形態で、之等の炭素形態は一定の條件の下に互に轉移し得るものであると説明してゐる。之等も後述する様に粘結性が乾留條件により左右される事を説明せんとしてゐるものである。

その後 Lechatelier¹⁶⁾ 氏は、Simmersbach 氏同様粘結性は石炭の 350°~400°C 間の熔融状態に歸結すると述べてゐる。

19世紀末に至り石炭の溶剤抽出研究が行はれ出してからは、粘結成分の研究は抽出による粘結成分の分離に集中され、先ず、De Marsilly¹⁷⁾ 氏に始まり種々の有機溶剤、例へばエーテル、アセトン、石油エーテル、ベンゾール、キノリン、アニリン、ピリデン、フェノール、テトラリン等が石炭成分の抽出に使用され、石炭の粘結成分は此の溶剤抽出成分なりとする説が盛んになつたのである。

その中特に有名なのは Fischer, Broche¹⁸⁾ 氏等と Bone¹⁹⁾ 氏等との加壓ベンゾール抽出、及び Wheeler¹⁹⁾ 氏一派のピリデン抽出であるが、此のピリデン抽出によるγ部は加壓ベンゾール抽出の全抽出物に略々相當する²⁰⁾と云はれてゐる。而して Fischer 氏等は Oelbitumen が粘結成分にして、Festbitumen が膨脹成分なりとしたのに對し、Bone 氏は、Fischer 氏の Festbitumen に相當するベンゾール可溶分中の III 又は IV 部が粘結成分であるとし、實驗結果の相違を來した¹⁹⁾。此の相違については Broche²¹⁾、Adge-Lymcker²²⁾ 氏等により種々説明されてゐるが、溶剤抽出機構が未だ充分に明かでない現在、此の兩者の相異の原因を明確に斷定することは困難と思はれる。しかし之は後述する抽出の説明と共に著者等の粘結成分に對する見解の一論據とも云へる。

更に抽出残渣が粘結性に主役を演ずるとなす説がある。Broche, Schmitz²³⁾ 氏等は Vitrit の加圧ベンゾール抽出残渣に Durit 抽出物を加へ加熱した所、Vitrit 特有の膨脹を再現したのに對し、Durit 抽出残渣に Vitrit 抽出物を加へても膨脹を示さず、又 Barash⁶⁹⁾ 氏も非粘結炭の抽出残渣に粘結炭の抽出物を加へても粘結しないが逆の場合には粘結するといふ結果を示した。Parr, Hadley²⁴⁾ 氏等は粘結炭のフェノール抽出を行ひ、その抽出物を、一旦酸化したる抽出残渣に加へて乾留した所、粘結性が減退したと報告してゐる。之等の研究によれば石炭の溶劑抽出残渣は、それ自體の單獨加熱では軟化状態を経たる均一なるコークスを生成しないにも拘らず、石炭の粘結性に大きな影響を及ぼす事が了解される。

著者等も抽出残渣の性質の粘結性に對する役割の大きい事を信ずるものである。即ち抽出物を粘結性成分となす説においても、立證方法として、抽出物を抽出残渣に混合して粘結性の有無並びに程度を検討してゐる以上、石炭組成の大半を占める残渣部の性質が粘結現象に關與してゐる事は否定出來ず、之等の方法を以て抽出部分のみが、粘結性を決定するか否かを確言することは出来ない。事實、例へば新村²⁵⁾ 氏は γ 部の含有量 10% 前後を境にして粘結性に大差あることを認めつつ、 α 部の酸素含有量も亦看過出來ない因子であると述べ、Foxwell²⁶⁾ 氏、Bunte²⁷⁾ 氏等も軟化期間中に分解する β 部がコークス生成に主要なる關係を有すると述べてゐる如き報告がある。

かく述べ來つてみると、石炭の溶劑抽出研究に於ては、抽出物が存在しないならば、即ち抽出残渣(所謂フミン質)單獨では、粘結しないと云ふ事實以外に、何等石炭組成分と粘結性との關係に對し寄與し得る所がなかつたのであらうか。此の疑問については更にコークス化機構の項において述べるが、其の前に著者等は溶劑抽出により石炭から抽出されるのは如何なる物質で、如何なる性質のものであるかを検討する必要があると思ふ。

5. 有機溶劑による石炭の抽出物

元來石炭中のピチューメンと呼ばれる成分は、根元植物の中に含有されてゐた樹脂、蠟、等より變化して出來たものと云はれ、溶劑抽出により之を詳細に研究した Cockram, Wheeler²⁸⁾ 氏、Crussard²⁹⁾ 氏、新村²⁵⁾ 氏、Kuznetsoff³⁴⁾ 氏等により、ピチューメンには炭化水素、樹脂物質の存在する事が認められてゐる。然るに Fischer, Peter, Cremer³⁰⁾ 氏等が、平均粒度 0.001 mm の μ -Kohle に對しベンゾール常壓抽出を行つた結果、抽出量は 6~8% の少量であつたにも拘らず、抽出物を酸化した處、アンモニアに溶解し更に酸によつて沈澱するフミン酸が得られた。元來フミン質は、炭化度の進行と共に主としてフミン酸の變化したものであると云はれ、フミン質の酸化によりアルカリ可溶のフミン酸の生成が認められてゐるのであるが、前記の實驗及び其の後の多くの研究からフミン質も亦抽出され得る事が判明し、結局石炭が有機溶劑により分散せしめられると推論されるに至つたのである。

更に Pertierra³¹⁾, Pott, Broche³²⁾ 氏等による抽出溶液の粘度の測定から、石炭がコロイド溶液と

なる事が説かれ、Kreulen³³⁾氏は抽出物を一種の Organosol であるとし、之は油相分散媒と分散相から成るが、ピチューメンは分散媒及び保護質 (Schützkörper) となり、フミンが分散相のミセル核 (Micellkern) になると説いてゐる。以上の説によれば、溶剤抽出に際し、元來の樹脂又は蠟等から變質した所の所謂ピチューメンは、溶剤で溶解すると共にフミン分散の分散媒となるものであるから、抽出温度に於ける溶剤の界面張力と共に、分散媒たるピチューメンの性質、並びに量が分散相となるフミンの量に影響するものであるが、それと同時にフミン質の巨大分子としての分子量等も全抽出量を左右する因子となつて來るものと思はれる。尙近年膠質化學の立場から石炭の研究が次第に行はれ、フェノール、ピリデン等による抽出量の多い原因に對する研究³⁵⁾が行はれてゐる。然し未だ抽出機構の明かでない事は前述の通りである。

更に分散相となるフミン質について述べれば、之は比較的小分子のフミンと云はれており、此の小分子フミンの生成は、炭化度の或る程度までの進行と共に増加するものではないかと考へられる。つまり前に石炭の粘結性は炭化度と關係ある事を述べたが、此處に炭化度と關係する石炭組成分の一として小分子フミンと云ふものが考へられるわけである。

かく石炭の抽出に際しては元來のピチューメンの外に、フミンも亦抽出されるもので、その抽出量 (即ち分散量) は前述の如く溶剤の種類、ピチューメンの量と質、フミンの性質、分子の大きさ等の外に、フミン中におけるピチューメンの分布状態等も關係するものと推察され、フミンの分散現象は極めて複雑微妙なるものである事が考へられる。更に云へば、溶剤により分散されるフミンは溶剤の種類によつて一定されるものではなく、前記の如き因子の外に、抽出條件によつても當然支配されるであろうから、抽出されたものの性質はその條件により、それまでに抽出積算されたものの平均性質と云ふ事で、他の條件が凡て同一であつても抽出時間等により、量的に、又質的に差異があり得る筈である。

此の見地より前記の Bone, Fischer 兩氏の實驗結果について考へれば、兩者の相違は前述の諸研究者の云ふ如く、實驗條件の相違に基く抽出物の性質の差異による事と當然考へられるのであるが、彼等が夫々粘結又は膨脹成分としたものは、加壓ベンゾール抽出物中他の輕質溶剤には比較的不溶の部分である事より見て、相當量のフミン質の存在が推測されるのである。而して今粘結性に對し重要因子たるべき成分を、炭化度と共に變質を受けた比較的小分子のフミンとするならば、更に又此の種のフミンが、從來の抽出研究に於て抽出部と残渣部に跨つて分子の大きさに従ひ連續的に一連の分布状態をとるものと假定するならば、兩者相違の事情が首肯され得るのではなからうか。

6. コークス化機構

コークス化機構に關しても多くの研究者^{36), 37), 38)}により研究がなされてゐる。コークス生成の經過を簡単に云へば、石炭粉末がガスを放出しつつ軟化し、時には膨脹し、遂には固化して均一なるコークスを作るのである。之等の段階の中最も論議されるのは軟化に至る過程並びにその原因で

ある。

先ず軟化に際し、石炭粒子全體が單一物質の如く熔融するか否かについて議論があつた。Audibert⁽³⁹⁾氏も嘗ては石炭全體熔融説を唱へたが、前述の如くフミン質自體は一般に熔融現象を示さないものであるから、此の見解は支持されなかつた。之に對し Mott, Wheeler⁽³⁷⁾, 新村氏等⁽³⁶⁾は、軟化状態に入る以前において石炭から熔離した油狀物質が、石炭粒子を濕潤(wetting)し粒子相互を密着せしめると述べてゐるが、何れにせよ軟化状態の生成には液狀物質の生成が不可缺の條件である事は明かで、Stadnikoff⁽⁴⁰⁾氏その他多くの研究者により支持されてゐる所である。新村氏⁽³⁶⁾は石炭の完全なる濕潤には油狀物質 5% を必要とすると報告してゐる。此の油狀物質が石炭粒子を濕潤し、更に他の石炭質を分散(ミセルにか?)せしめ、次いで軟化状態(ゾル形成か?)に至り、更に之が分解して均一なるコークス生成に至ると考へられる。Adge, Winter⁽⁴¹⁾氏は此の石炭の軟化性から石炭は organogel でなければならぬとさへ結論してゐる。然らば粘結に不可缺な此の油狀物質は、Mott, Burgess, Wheeler⁽⁴²⁾氏等の云ふ如く、或一定の化合物の熔離(liquate)によつて生成されるのか、或は石炭中の或る部分が軟化温度に於て分解又は解重合し液狀たる程度の小分子物質となつて生成されるのか、については又大いに論議がある。Warren⁽⁴³⁾, Atkinson⁽⁴⁴⁾氏等は後者を支持してゐる。之等は石炭の加熱速度による粘結性の變化、生成物の相違等に關する研究として興味があり、一部後述するが、本論ではないので省き別の機會に述べ度いと思ふ。

7. 粘結炭と非粘結炭の差異

非粘結炭は、粘結炭において見られる上記の如き軟化状態を有しないものと考へられるが、然らば炭質上の如何なる相違により軟化状態を有しないのであるかが明かにされねばならない。之に對し Audibert⁽⁴⁵⁾氏は、軟化温度 T_r , 膨脹温度 T_p , 揮發分の發生が顯著となる温度 T_b , 並びに分解速度等から石炭の種類を論じて一つの見解を與へてゐる。即ち乾餾に際して熔融し、その熔融温度以上にて活潑なる分解を示す成分が存在し、急速に熔融温度以上に加熱される場合にはコークスを生成するが、徐々に加熱される場合には充分に分解して熔融温度に達する前に既に熔融性を喪失するに至る。又加熱率を規定した場合の粘結性の有無は、 $T_b - T_r$ の温度間隔の大小と、その間に於ける分解速度が主要なる因子であるとする。而して此の T_b は炭化度合の進行と共に高くなり、若年炭では屢々 200°C 以下であるが、コークス原料炭になると約 300°C 以上で T_b は T_r の上にある。之より若年炭(非粘結炭)では熔融温度以下における分解速度が大きくて熔融状態への到達が妨げられ、他方炭化度の進み過ぎた石炭(非粘結炭)は T_r が高温部に移り、遂には熔融現象を呈しなくなると説明してゐる。

炭化度と粘結性の項に於て、粘結炭は瀝青炭の或る一定の炭化度合のものに限られる事實を、結果論的に觀察したのであるが、此處において粘結炭の特性が或る程度現象的に説明されてゐる。確かに炭化度の低いもの程低温部における分解度が大きく、炭化度の進行と共に分解の顯著に生起

する温度が高温部に移行する事は、多くの研究者並びに著者等の北海道炭に就ての實驗⁵⁷⁾によつても認められるのである。

今炭化度合の進み過ぎた半瀝青炭又は無煙炭の如くピチューメンの含有量が微量であるか、又は皆無で、且炭素形態もグラフアイトに近い石炭の場合の非粘結性は論外とし、若年非粘結炭が軟化状態を示さないのは、此の軟化温度以下において既に著しい分解を示す現象そのものの爲に、(1) 油状物質による濕潤が妨害されるのか、(2) 油状物質自身が分解し揮發し去るのか、(3) 生成した油状物質が他の部分に吸収され減少して、粒子の濕潤包被を妨げる等の原因によるものか、或は又此の低温部における分解現象そのものの爲ではなく、比較的低温部にて分解の度合の大であるといふ現象に示される如き、石炭質自體の質的差異に基づくのであるかと云ふように、理由は様々に考へられる。之に對し著者等は今迄述べ來つた諸種の事情により後者の見解をとりたいと考へる。即ち主としてフミン質の質的の差により若年粘結炭の場合には生成油状物質によるフミン質の或部分の分散が充分に行はれない、換言すれば此の油状物質により分散され得るフミン質の量が少ない爲め、所謂軟化状態を呈するに至らないのではないかと考へる。

更に油状物質生成について考察を續ければ、Bunte⁵⁰⁾氏はザールの粘結炭を用ひ、軟化温度以下の温度範囲で豫熱による α , β , γ 部の變化を觀察し、250°C附近にては β , γ の重合が行はれてピリデン不溶物の増加となり、更に高温にては α 部のピリデン可溶物への變質が起り、 $\beta + \gamma$ 部が増加したる事を認めた。又 Warren⁴⁷⁾氏の實驗からも、油状物質の生起は Burgess, Wheeler 氏等の云ふ如き、或る一定の組成の物質が熔離すると云ふ程簡單なものではなく、所謂 α , β , γ 部は軟化温度以下にて既に熱變化を受けるものであり、その度合は各部の質並びに外部條件に因るものであつて、各部が微妙な相互關係の下に變質しつつ軟化状態に至るであらう事が推察される。尙非粘結炭から粘結炭まで炭化度が連続的に變化してゐるような同一炭層一列の試料炭に就いて實驗すれば、粘結、非粘結炭の成分的差違、機構上の相違がわかると思ふ。

要するに粘結炭は、その炭化度合に基づき、ピチューメン、フミン共に石炭の粘結を可能ならしめるが如き(非粘結炭と異なる)特性を持つた炭化段階にあり、其の特性とは熱分解現象に現れる如き粘結炭と非粘結炭の組成成分の連続的變化の上に於ける差異である。之等の特性を有する粘結炭はコークス化に際し、抽出實驗に見られたる如く、油状物質の量と質が、分散せしめられるフミン質の性質と共に相關聯しつつ、然かもその時の加熱速度等の外部條件に相當に支配されながら、軟化状態を呈するに至るものと云ひ得るであらう。

8. 粘結性の人工的増減

石炭の粘結性は前述の如く、乾餾諸條件、殊に加熱速度により、大きな影響を受けるものである事は古くから知られており、從つて粘結性の比較には一定條件にて加熱する必要がある事は論をまたない。此の點は前にも觸れたのであるが、要は Warren⁴⁸⁾氏の言葉による preplastic state に於

ける (1) 解重合による液状物質の生成速度, (2) 生成物の揮發速度, (3) 分解速度, (4) 分解並びに解重合物質等の二次重合速度, 更に (5) 之等の溫度係數の相對的大小等が, その石炭の成分的特性となつて粘結性に關係して來るものであらう。

更に石炭を酸化する時粘結性が減退し, 還元する時粘結性の増大する事が云はれてゐる。之に對する考察をなす事により, 前に述べ來つた著者等の粘結性に對する見解に對し, 更に裏付をなし度いと思ふ。

Lambris⁴⁶⁾, Boudouard⁴⁷⁾, Bone⁴⁸⁾, Dennstedt, Bunz⁴⁹⁾, Davis⁵⁸⁾ 氏等は酸化により粘結性の減退する事を認めたのである。之に對し一方 Rose, Sebastian⁵¹⁾, Adge, Winter⁵²⁾ 氏等は, 或る一定の酸化はコークスの *Agglutinating Index* を増すと述べてゐるが, 之はコークスの強度と關係しており, 後述する理由に基づくものと考へる。

酸化による粘結性減退の理由として Mott, Wheeler 氏等は油狀物質による石炭粒子の濕潤 (wetting) が, 粒子表面の酸化皮膜の爲めに障害される結果によると述べてゐる。然しながら酸化は單に粘結性のみならず膨脹性, 膨脹壓をも減退せしめ, 又 Davis 氏等によれば軟化狀態中に於ける plasticity, 並びに生成コークスの強度にも相當の影響を持つものである事, 更に Bone 氏等によれば石炭に吸着された酸素の多くは乾窒に際し CO_2 , H_2O として比較的低温にて大部分放出される事等より見れば, 前記の Mott 氏等の説は疑問であらう。Foxwell⁵⁶⁾ 氏は抽出物 (殊に炭化水素, 樹脂類) よりも抽出残渣の方が酸化され易いと述べてゐる。又 Parr, Hadley⁵⁴⁾ 氏等によれば酸化炭のフェノールによる抽出量は原炭の夫よりも少量であつた。此の場合原炭のフェノール抽出量は 40% に達する多量であつた事から, 相當量のフミン質が抽出されてゐる事と想像されるが, 酸化による抽出量の減少は, フミンの酸化によるフェノール抽出量の減退と考へられ, 酸化はピチューメンよりフミン質に一層大きく影響してゐるものであらう。

而して Kreulen⁶⁰⁾ 氏が, 125°C , 2 時間の空氣酸化により粘結性に相當の變化を認めたにも拘らず, 此の時のフミン酸生成量は痕跡程度の微量であつたと報告してゐる事から, 酸化の主體がフミンとしても, 粘結性に影響するフミンの酸化の程度はフミン酸生成に至る程度迄進む必要はないものと考へられる。

新村⁵⁵⁾ 氏等の高壓水素添加による粘結性の増大の際には, γ 部は増量し α , β 部の酸素含有量が減少してゐる。Maurice⁵³⁾ 氏によれば還元條件が常壓で, 水素添加と云ふ程のものでないにも拘らず粘結性が改善されてゐる。然して酸化と還元とは逆作用であり石炭に對する効果も亦逆であらう。之を炭化度合と結びつけて考へると, 或る範圍の瀝青炭に就いて云へば, 酸化は炭化度を逆行させ, 還元は炭化度を進行せしめたのと同じの効果と結果を示してゐる。即ち炭化行程の主體の中には脱酸素作用があり, 逆に云へば還元作用があるわけである。但し前記の如く酸化は炭化度を進めたのと同じの作用を石炭に及ぼすと説く人がある。が, 之は膨脹性石炭の場合には酸化により膨脹性が減少して緻密なるコークスを生成し, 炭化度の一層進行した石炭よりのコークスと一見類似する事

から起る見解と考へる。Maurice, Teskey⁵³⁾ 氏等は炭化度系列中 most fusible state なる段階を定義し、最も安定な此の状態に相當する炭化度の石炭が最良の粘結性を示し、之より炭化度の高、低、何れの方へも粘結性が減退すると述べてゐるのは興味ある表現法と考へる。蓋し此の most fusible state に於ては、ピチューメン、フミン質の何れも、其の質的、量的關係において軟化状態の形成に最も適當したる如く案配された状態にあるものであり、酸化されれば此の状態から若年炭側に、又若年炭を還元すれば此の状態の方に移行すると同一の効果を、結果的にもたらすのであると考へる。

9. 要約と結論

石炭の粘結性は、脱酸素作用と並行して進む炭化行程と密接なる關係があり、瀝青炭中或一定の炭化度範囲のもののみが粘結するものである事を先ず結果論的に述べた。

溶剤抽出法による粘結性成分分離の研究は種々錯綜した結果を示したが、結局抽出物のみならず抽出残渣の性質も亦粘結性決定の因子たる事を否定し得ない結果となり、フミン質の質的差異も粘結性に影響する因子である事の暗示を與へたものと考へ得る。即ち溶剤抽出物には元來のピチューメン(樹脂、蠟等より變質したるもの)の外に、フミン質の或種のものも亦抽出され含まれるものであり、此の溶剤抽出に際して抽出され易きフミン質は、乾餾行程中においても、又油狀物質に分散され易く、軟化状態に至る傾向に促進的な役割をなすものと考へるものである。

粘結炭と非粘結炭の相違は極めて劃然たる區別があるわけではなく、非粘結炭より粘結炭に到る變化は連続的なものであつて、その熱分解現象を比較すると、非粘結若年炭にては揮發分發生の顯著なる温度は比較的低温にあり、炭化度の進行と共に此の温度は高温となる。著者等は非粘結若年炭の非粘結性は、低温部における比較的大なる分解現象そのものが軟化、粘結状態の形成を阻害するによるのではなく、かく熱分解現象の中に差異を結果として招來するような石炭質、主としてフミン質の相違(粘結炭と異なる特性)に基くものであらうと考へた。

又酸化、還元による粘結性の減少、増進等は、主としてフミン質の變化に因るものと考へ、酸化は炭化を逆行、還元は進行せしめる作用に相當する効果を呈すると共に、炭化度合により特質づけられるフミン及びピチューメンの質、並びに量が、相關的に軟化状態生成に重要な役割を有するものであらうと推論した。

尙軟化状態生成に稀釋劑或は分散媒として不可缺の役割をなす油狀物質の生成は、單に一定成分の熔離と云ふ様な言葉で表現される程簡單なものではなく、ピチューメン、フミン質共に軟化温度以下にて既に熱變化を受けるものであつて、(1) 石炭の解重合による液狀物生成の速度、(2) 生成物の揮發速度、(3) 石炭質の分解速度、(4) 分解並びに解重合生成物の二次的縮合(或は重合)速度、並びに(5) 之等の諸反應の速度の温度係數等が適當に調和されてゐる事が、油狀物質生成に對し必須條件であり、又此の様な理由から加熱速度等の外部條件が粘結性に大きな影響を有する原因ともなると考へる。

要するに分散媒として、或は Maurice 氏の言ふ稀釋劑として、ピチューメンが粘結性に不可欠であることは明かであるが、之により分散せしめられる炭化度に基因するフミン質の特性も亦、粘結性に對する因子として極めて重要なものであると考へる。

本文は粘結性に關し文献を擧げて冗説し過ぎた感があるが、之は粘結現象そのものが極めて複雑であると共に、粘結性に關する立證方法が既にかなり主觀的、且經驗的である爲めに、色々の意味において多少共獨斷的となる事を免れないのであり、著者等もその見解の因つて來る所を出來得る限り詳細に述べる事が必要であると考へた結果に他ならない。

而して諸所に著者等の見解を少々強調し過ぎた様に思はれるが、之に對しては各方面の批判を得ることが出來れば幸ひである。

(昭和 23 年 3 月 28 日)

文 献

- 1) Fuel, 2, 42 (1923).
- 2) Fuel, 6, 532 (1927).
- 3) Fuel, 2, 305 (1923).
- 4) Phys. Chem. Survey of Nat. Coal Ref., Paper No. 8 (1927).
- 5) Fuel, 6, 82 (1927).
- 6) Brenn. Chem., 9, 341 (1928), 12, 181 (1931).
- 7) Koks-Chemie, 3 Aufl., S. 40 (1930).
- 8) Iron & Coal Trades Rev., Apr., 3 (1903).
- 9) 燃協誌, 14, 198 (昭 10).
- 10) Brenn. Chem., 3, 65 (1922), Ges. Abh. zur Kenntnis d. Kohle, 7, (1922/23).
- 11) J. Chem. Soc., 2467 (1928), 586 (1933).
- 12) Fuel, 12, 128 (1933).
- 13) Ind. Eng. Chem., 28, 74 (1936).
- 14) Grundzüge d. Chemie u. Systematik d. Kohlen, 68 (1935).
- 15) Stahl u. Eisen, 446 (1914).
- 16) Vom Kohlenstoff, S. 73; Simmersbach, Koks-Chemie, 3 Aufl., S. 32 (1930).
- 17) Ann. Chem. Phys. 66, Ser. 3, 167 (1862).
- 18) Brenn. Chem., 5, 299 (1924), 6, 33 (1925).
- 19) Bone & Himus: Coal its Constitution and Uses, p. 163~180 (1936).
- 20) Kester, Fuel, 10, 278 (1931).
- 21) Brenn. Chem., 6, 349 (1925), Ind. Eng. Chem., 18, 838 (1926), 21, 1295 (1929).
- 22) Teer u. Bitumen 27 (1929); 岡: 石炭, 368 頁 (昭 14).
- 23) Brenn. Chem., 13, 81 (1932).
- 24) Fuel, 4, 38, 49 (1925).
- 25) 燃研報, 第 14 號 (昭 7).
- 26) Fuel, 3, 277 (1924).

- 27) Fuel, 12, 222 (1933).
- 28) J. Chem. Soc., 700 (1927).
- 29) Fuel, 9, 177 (1930).
- 30) Brenn. Chem., 13, 364 (1932), 14, 181 (1933).
- 31) Fuel, 13, 23 (1934).
- 32) Grückauf, 69, 903 (1933).
- 33) Grund. d. Chem. u. Syst. d. Kohlen, Kapitel 13, 107~120 (1935).
- 34) Fuel, 16, 114 (1937).
- 35) Agde & Hubertus, Fuel, 16, 291 (1937).
- 36) 新村, 燃協誌, 8, 172 (昭4).
- 37) Mott & Wheeler: Quality of Coke, 326 (1939).
- 38) Brenn. Chem., 15, 241 (1934).
- 39) Fuel, 6, 131, 182 (1927).
- 40) Chemie der Kohlen, (1931), Ind. Eng. Chem., 27, 72 (1935).
- 41) Brenn. Chem., 15, 126 (1934).
- 42) J. Chem. Soc., 132 (1914).
- 43) Ind. Eng. Chem., 27, 72 (1935).
- 44) Ind. Eng. Chem., 29, 840 (1937).
- 45) Fuel, 5, 229 (1926).
- 46) Gas u. Wasserfach, 76 (1933).
- 47) Bull. Soc. Chem., 5, 365 (1909).
- 48) Coal its Constitution and Uses. p. 197 (1936).
- 49) Angew. Chem., 1825 (1908).
- 50) Fuel, 12, 222 (1933).
- 51) Fuel, 11, 284 (1932).
- 52) Brenn. Chem., 15, 40 (1934).
- 53) Fuel, 13, 242 (1934).
- 54) Koks-Chemie, 3 Aufl., Allg. Teil. (1930).
- 55) 燃協誌, 12, 1371 (昭8).
- 56) Koks-Chemie, 3 Aufl., 31 (1930).
- 57) 未發表.
- 58) Ind. Eng. Chem., 28, 1346 (1936).
- 59) 岡: 石炭, 第7編, 340~390頁, (昭14).
- 60) Brenn. Chem., 8, 241 (1929).