



| | |
|------------------|---|
| Title | 石炭のコークス化に関する研究 : 軟化熔融状態に関する考察 |
| Author(s) | 久郷, 昌夫; Kugo, Masao |
| Citation | 北海道大學工學部彙報, 6, 112-138 |
| Issue Date | 1952-09-01 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/40489 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 6_112-138.pdf |



石炭のコークス化に関する研究

(軟化熔融状態に関する考察)

久郷昌夫

(昭和27年2月27日受理)

Contribution to the Problem of the Caking of Bituminous Coal

(Plastic State)

Masao KUGO

In this investigation some discussions for the plastic state of caking coal, which is the most important factor to investigate the caking phenomena, carried out as follows:

I. Relations of the plastic properties to the hardness of coking coal.

Some relations between them have been found by Davis and Brewer, but the relations were only phenomenal ones as shown by volatile matter or carbon content of the coal; the relations had no value to resolve the fundamental problems which would exist between them, and it would be impossible, in future, to find the absolute ones, because of the fact that the hardness of coke mainly depends upon the fissures and strains induced in coke during carbonization.

However, it was concluded that the inducing period of fissures and strains was the plastic state owing to the results obtained by this experiment.

II. Influences of the rate of heating upon the plastic properties.

It has been found that the maximum resistance and its temperature measured by the gas-flow method and Davis plastometer, and maximum fluidity and its temperature by Gieseler plastometer ascended with rising of the rate of heating, the same as the results obtained in this investigation. Furthermore, it was observed that the fluidity measured by Gieseler plastometer increased when the temperature was maintained for one hour at 300° to 350°C on way of heating, and it descended in case of the maintaining above 350°C.

To resolve the questions related to the facts described above, some discussions were done by means of the results obtained by the experiments in which there were the pyridine- and benzene-extraction of the coals heated up to each temperature from 250° to 425° at the various rates of heating, 2 to 20°C/min., and the hypotheses proposed by Warren and Bunte.

III. Dispersing medium in the plastic state.

The subject in this article is whether the liquid materials during the plastic range, which is dispersing medium, are only of liquated ones or decomposed products from the coal substances. In view of this point, the possibility of existence of both liquids was considered and it was recognized that the quantity of the liquid produced from the thermal decomposition of coal substances was enough to form the plastic state.

IV. Relation of thermal decomposition of coal substances to the plastic state.

The important role of the dispersible humin produced from the thermal decomposition of coal substances to induce the plastic state was recognized from the results obtained in this investigation. Furthermore, on the plasticity curves obtained by the maintaining of temperature at the fore part of

plastic state, 390° to 410°, it was observed that at the later part of the maintaining, the fluidity decreased, but when the temperature was risen after the maintaining, the fluidity again increased.

This fact shows that in the plastic state the various constituents of coal gradually decompose depending on their thermal stability to produce relatively smaller units. When iron ore was added to the coal, the decrease at the later part of the maintaining was considerably larger than that in case of no addition. This large decrease would suggest that the substance added promotes the aromatic ring condensation accompanied with the thermal decomposition of the coal components to reduce the fluidity during the plastic state.

V. The condensation reaction of coal components during the period below the plastic state.

Owing to Lambris' result, that the increase of coke yield in case of addition of boric acid to coal was found and the higher the oxygen content of coal, the more was the increase, as well as Schauster's one, and the rate of dehydration from 250° to 425° in this experiment, the condensation was reasonably considered to be a sort of deoxygen one. This hypothesis would be supported by the decrease of fluidity of the coal added with the organic substances such as galactose, creatine and stearic acid and the high rate of deoxygen of the coal heated up to 450°C by Porter and Taylor.

VI. Role of β -fraction to the caking properties.

It would be recognized that the role played by β -fraction to induce the plastic state of caking coal is of very importance according to the facts as follows:

- 1) β -fraction might be considered to be of the most sensible one to the condensation reaction below the plastic state owing to its highest oxygen content.
- 2) Considerable amount of β -fraction was retained up to the plastic state, in spite of its deformation due to the condensation.
- 3) The fluidity of coking coal considerably decreased in case of the pyridine-extraction of coal.

I. 序 説

石炭の粘結過程における軟化熔融状態 (plastic state) の研究は、plastic state 自体が粘結現象の基礎である爲、最も重要であり、この plastic state における諸性質に關する、直接的、間接的研究が Audibert¹⁾ 始め實に多くの研究者²⁾ により行われており、又 Brewer³⁾ が極めて詳細にまとめている。

元來この粘結現象の研究、或は粘結力の測定等は、粘結現象そのものが平衡状態におけるものでなく、遷移状態のもので、繼續している石炭質の熱變質の結果として、變化しつつある諸性質、即ち膨脹・收縮・ガス壓・粘性或は流動性と云つたものを測定しているのであり、従つて測定される諸性質は當然その時の條件により著しく左右されるものである。換言せば、潤滑油とかグリース等における場合と異つて、石炭の plastic state における諸性質は、その温度の上昇するにつれ、又或一定温度に保持されている期間中においても、その組成と共に一定ではない。

粘結炭は一旦 plastic state まで加熱し、再固化(コークス)化したものは、その固化温度以上に再加熱しても再び plastic state を生起しない事は周知であり、例えば鹽素酸加里、硫黄等が加熱され、より以上耐熱性のものへと變化して行く如くに、石炭も更に熱に安定な残渣物の新しい混合物に變つて行くのであり、遷移状態のものである事を明示している。

更に石炭自身の熱傳導率の低い事は、各種測定の困難性を増大せしめている。即ち試験試料全体を均一な温度にする事、従つて試料全体を同一條件におく事が極めて困難であり、熱源からの遠

近によつて現れる温度差が避けられず、正確な測定を阻止する結果となつている。

Brewer³⁾は“plasticity”の語と“石炭の plasticity”について次のように説明している。即ち石炭が plastic material であるか否かに對しては議論の餘地は確に存在する。然し瀝青炭(粘結炭)が適當な条件下で加熱された時、屢々 plastic, viscous そして elastic flow を呈し、又時によりこれ等の2つ或は3つの混合した流動状態を呈するものであり、瀝青炭の工業的コークスは全体としての plastic flow の結果であり、それによつて石炭粒子界面が充たされ、表面張力効果によつて結合するもので、plastic flow の法則からも、装入石炭中に或は又上部に充分な或壓力が働かなければ流動は起らぬとしている。又石炭粒子並びに石炭粒子をブリケットにしたものの中における plasticity の存在の證據として、Davis, Mott⁴⁾等の Pargate Seam Coal の1吋角のものを 360°C, 380°C に加熱した時の膨脹實驗を上げ、その場合生じた pores が石炭の bedding plane に平行に再配列していた事實を上げ、更に Mott, Wheeler⁵⁾氏等の South Wales からの Two Foot Nine Seam Coal (C 89%, H 4.6%) の 60 メッシュのものを 3t/□" の壓力でブリケットにしたものを加熱し、顯微鏡下にその研磨面を觀察した例を上げている。

後者の Mott の實驗は、同氏が“Wetting theory”と共に“Surface flow”説を唱えた場合の例證實驗であつて、wetting により中に包藏されたガス壓が“surface flow”の原動力であるとしているものである。

又 plastic state における石炭の“熔融”と云う問題に關しては、コークス中で元の石炭の粒子が識別出来るものが多く⁶⁾、場合により判別困難なものもある。これは使用された石炭の粒度によると同時に、その石炭の性質によるものであり、plastic state 中において分散媒となる液相物質並びにこれに分散して分散相となる成分と、その他の固相を保持する組成成分との量比によつて定まるものと考えられ、石炭全体が眞の熔融をなすものでない事は、Griffin, Storch⁷⁾並びに Ball, Curtis⁸⁾等の直接觀測からも明かであり、従つて、plastic state において液相成分、並びにこれに分散する組成成分の多い石炭において、その粒度が細かい場合、全体が熔融しているかの觀を呈し、逆の場合は、單に石炭粒子間が結合劑によりセメンティングされているに過ぎないような外觀を呈する事が容易に想像される事である。

何れにしても、この plastic state においては、石炭粒子層として或種の流動性を呈し、その流動性は石炭種により、又加熱條件等により Rheological には Brewer³⁾の云う如く、plastic, viscous 或は elastic flow, 又はそれらの混合した状態となり、更に温度上昇並びに経過時間と共に熱分解を受け固化(コークス化)して行くものである。

II. コークス強度と軟化熔融状態における諸性質

plastic state 中における諸性質の研究は竟畢生成コークスの性状との關連性によりて試みられたと云つてもよいが、此の目的の爲に行われた種々の實驗の結果は必ずしも満足すべきものではなかつた。即ち Davis⁹⁾は tumbler test の1吋, shatter test の1.5吋の強度指數と agglutinating power が

最も比例的關係があり、Laying-Hathorn test による窒素抵抗ともかなりの關係がある事を認め、一方同氏の plastometer による結果と強度との關係は餘り明白に示されず、同氏の最初豫想した¹⁰⁾、石炭の plastic state の終末期、即ちコークス化する直前最も“sticky”なものの程コークスの強度が大きいと云う事實は、必ずしも實驗結果によつてこれを裏付ける事が出来なかつた。これに對し同氏は、高精度のものは、ガスの大きい泡を中に包藏したまま固化する爲多孔質となり弱くなると述べ、この點が plastometer 或は窒素抵抗の最高値がコークスの強度と完全には比例的でない原因としている。又窒素抵抗による gas flow 法と同氏の plastometer によるものとの關係が完全には比例的でない事も認め、gas flow 法では after shrinkage のないものが最高抵抗値が大きく現れる爲であるとし、最高抵抗値は plastometer 法の方が正確な結果を與えるとしている。

Brewer, Atkinson¹¹⁾ は 900°C で 18 時のレットでコークス化したコークスの shatter test で 3.81 cm 以上の %、tumbler test では 2.54 cm 以上の % で示される強度との平均強度と、Davis plastometer による plastic range の廣さとの間に、強度はこの range の小さい程大きく、又 Agde-Damm dilatometer による收縮期間の小さい程強度の大きい事を見出している。

然しこれ等も、揮發分、或は炭素含有量等に示される石炭化度と強度との關係を更に深く掘り下げたとは云え、矢張り現象的關連性に過ぎず、根本的なものはまだ得られていない。

工業コークスの強度は、乾餾過程中に生成されたコークスの龜裂並びに歪の程度とその分布状態等に支配される場合が多く、然もそれ等が乾餾條件によつて著しく左右されるものであるから、plastic state における諸性質が強度を支配する以上の如き諸要素と直接關係を持ち得るか否かが、強度との關連性を決定づける素因となる筈である。

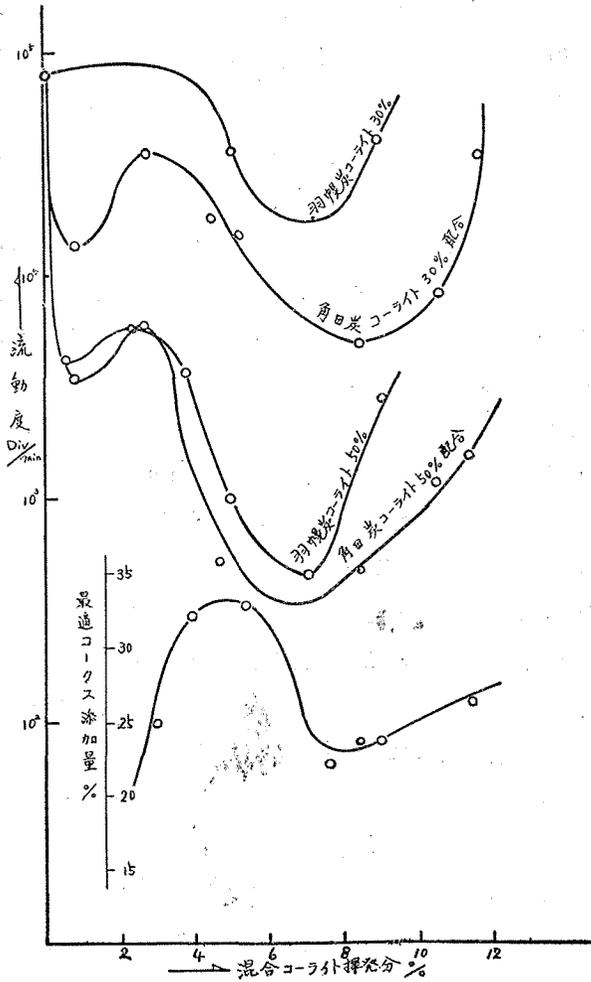
龜裂そのものが強度にあまり影響しない場合には即ち小型實驗室の裝置で生成されたコークス等においては或種の關係が強度と plastic state における性質との間に存在する事は認められる¹²⁾。又本邦炭の著名な粘結炭である大夕張、夕張、三池炭等は所謂指狀龜裂が多く、強度は目録法ドラム試験では何れも 85 以下で低いとされているが、その龜裂を考えない、即ち或程度粉碎し、龜裂、歪等を取去つた個々の粒子の硬さは極めて堅く、第 1 表に示す如く、一般に Gieseler の plastometer での流動度の大きいもの程強度が大きいのである。従つてかかる意味の強度では plastic state 中での流動度と云う性質と直結した一つの關係を示している。

又この流動度は配合、殊に plastic state における流動度を低下せしめる如き物質の配合の場合等においては、その配合量の目安としては重要なもの

第 1 表 1100°C 乾餾コークスの
マイクロストレンジス

| 試料名 | マイクロストレンジス* | 最高流動度 |
|------|-------------|-----------|
| 大夕張 | 3.71/25.1 | 100,000以上 |
| 夕張 | 2.79/22.6 | 90,000 |
| 神威 | 0.98/14.8 | 3,800 |
| 砂川 | 0.39/9.9 | 14,000 |
| 茂尻 | 0.32/5.4 | 2,270 |
| 上歌志内 | 0.22/2.9 | 1,700 |
| 輸入炭 | 0.10/2.6 | 48 |
| 美唄 | 0.09/0.3 | 非粘結 |

* マイクロストレンジスの測定は、富士製鐵、久田・城本兩氏によるもので、測定方法は 20~30 メッシュのコークスを鋼球を入れた廻轉鋼管中で粉碎後、30、50 メッシュで篩分し、30 メッシュ篩上 % を分子に、30~50 メッシュ間の % を分母に書いたもの。



第1圖 揮発分量の異なるコアライト配合の場合の流動度の變化と最適配合量

である。第1圖に夕張炭に角田炭のコアライト、特にその揮発分含有量の異なるものを配合した場合の流動度低下状態を、30%、50% 配合量の場合と、夫々の揮発分含有量のコアライトをその強度が最大である時、即ち最適配合割合の場合の配合量とを示した。これによれば、同一配合量で流動度の低下の大きい揮発分のコアライトの場合、その最適配合量は少なく、逆の場合は多くなつており、流動度と配合割合は或る関係にある事がわかる。唯此の場合、流動度測定の場合の各揮発分量のコアライトは、著者の研究室において、小型廻轉釜で調製し30メッシュ以下を配合したのに対し、最適配合量の結果は富士製鐵室蘭製鐵所での罐燒の結果である爲、少し結果にづれが現れている。

此の場合も、配合量と云う點から見た強度と Gieseler plastometer による流動度との間に存在する関連性を明示したものである。

然し前に述べた如く、龜裂・歪等を含めたコークス強度と直結せしめられる

如き plastic state における或特定の性質はまだ発見されていず、將來も亦かかる plastic state において示される現象的性質のみから根本的解決策としての手段は発見されそうもない。と云うのは、龜裂等の問題は單に plastic state 中における現象的或特定の性質のみと結びつくと思つたものではなく、更に深く本質的に、或は微視的に固体の結晶の問題として考えなければならない問題であるからである。

然し唯本邦炭の如き指狀龜裂により強度が決定されるような石炭の、その龜裂の發生時期或はその胚胎の時期と云つたものは、當然その發生原因の追求に極めて重大なものであるが、その時期については著者は既に plastic state においてであるとの見解を述べた¹²⁾。

その根據として次の實驗事實を上げる事が出来る。

1. 実験結果の1

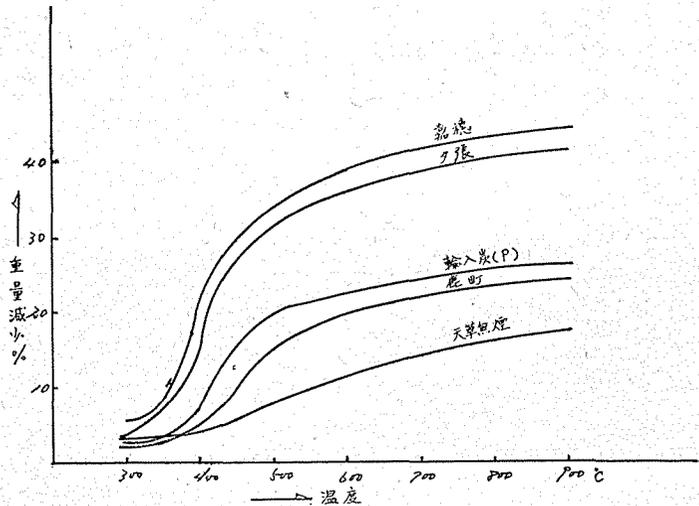
大島-福田式熱天秤による第2表の各種石炭の熱分解曲線(温度上昇率 5°C/min) (第2圖)を見るに, plastic state 以後, 即ち大体

500°C 以上における揮発分量は殆ど差がない. この事は如何にその石炭の揮発分量に差があつても, plastic state 以後の揮発分量に差がない事を示し, 嘉穂・夕張等のコークスに現れる指状龜裂の原因は plastic state 以後における揮発分の相異によるものでない事を明かにしている. この點に關しては, 石炭ミセルが第二義的 van der Waal の力によつて結合しているとせば, その單位体間の空隙は 3~4.5 Å 程度のものであり, これがコークス化した時, 即ち黒鉛化により, 或は炭素-炭素結合の場合においては單位体間の空隙が 1~1.5 Å であり¹³⁾, 且つ結晶の大きさそのものが石炭よりグラファイ

トが小さい¹⁴⁾からコークスのそれも石炭より小さいと考えられ, 従つて揮発分の放出による容積收縮を除いても容積收縮が當然起るべきである事は看過すべきでないと考える.

第2表 試験炭の工業分析

| 試料炭名 | 固定炭素 | 揮発分 | 灰分 | 水分 | 備考 |
|---------|-------|-------|-------|------|------------|
| 嘉 穂 | 47.42 | 39.79 | 10.52 | 2.28 | 弱粘 |
| 夕 張 | 45.08 | 39.88 | 13.56 | 1.48 | ドラム指数80~83 |
| 鹿 町 | 65.42 | 24.76 | 8.90 | 0.82 | 〃 90~ |
| 輸入炭 (P) | 73.48 | 17.46 | 7.68 | 1.38 | 〃 92~ |
| 天草無煙炭 | 54.96 | 11.24 | 32.18 | 1.62 | |



第2圖 各石炭の熱分解曲線

2. 実験結果の2

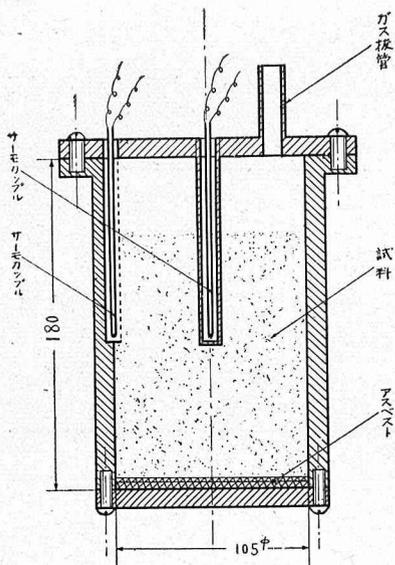
前記試料炭(65メッシュ以下)を100gを, 直径80cm, 高さ110cmのレトルトにて, 容積比重0.8g/cc, 加熱速度5°C/min, 加重0.023kg/cm²で乾留した場合¹⁵⁾, plastic state 以後と考えられる温度範囲における收縮は, 第3表の如くで, 指状龜裂の多い夕張炭において測定の方(上下方向)における收縮に特に大きい値が出ていない. この事は前実験の結果を裏書していると考えられる.

第3表
500°Cにおける收縮

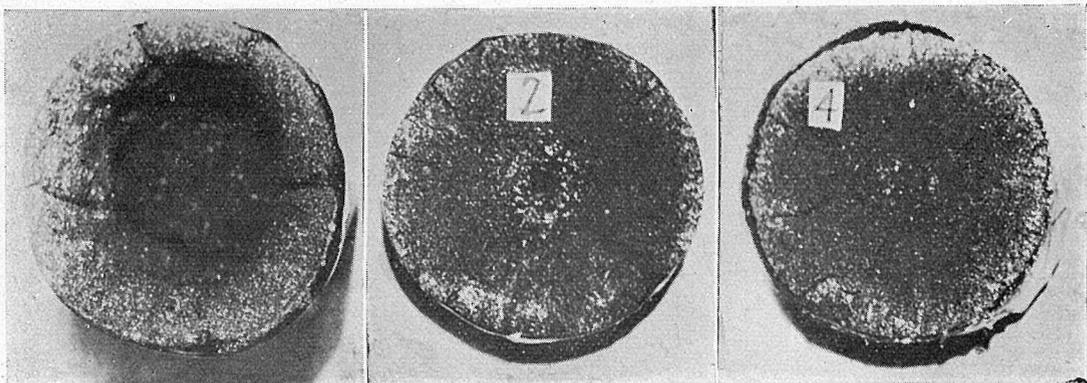
| 試料炭 | 收縮 (mm) |
|---------|---------|
| 嘉 穂 | 1.4 |
| 夕 張 | 0.0 |
| 輸入炭 (P) | 0.6 |
| 鹿 町 | 0.3 |

3. 実験結果の3

第3圖の如きレットトを使用し、レットト内外の温度を計測し、レットト外側温度を4~5°C/minで、900°Cまでの各段階まで加熱し、その断面を撮影したものが第4圖である。此の場合使用した石炭量は700gで、粒度は65メッシュ以下である。同圖のNo.1は外側温度400°C、中心温度297°Cのもので、外側が凝結状態にあり、中央部は試料粉炭そのままである。No.2は外側温度605°C、中心温度395°Cで、中心が plastic state 開始初期に當り、No.3は外側温度700°C、中心温度497°Cで、中心部が plastic state を経過した直後のものである。No.1~3において、主要龜裂は plastic state 中のものにも生じている事がわかり、殊にNo.2,3の比較において、中心部が plastic state 前のものに比し、後者は収縮を示しており龜裂も明確化されている。



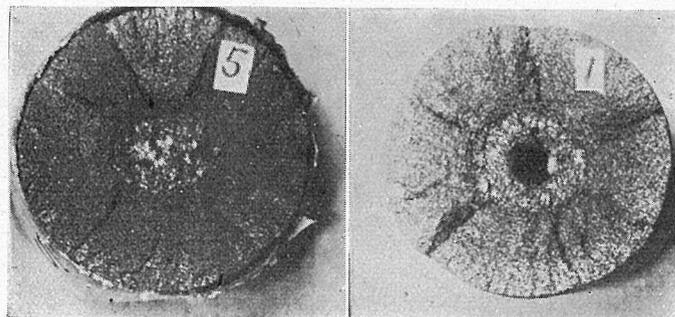
第3圖 乾餾レットト



No. 1

No. 2

No. 3



No. 4

No. 5

| No. | 外側温度 | 中心温度 |
|-----|-------|-------|
| 1 | 400°C | 297°C |
| 2 | 605 | 395 |
| 3 | 700 | 497 |
| 4 | 903 | 740 |
| 5 | 898 | 885 |

第4圖 コークス断面圖

之等は X 線的研究, 並びに濕潤熱の曲線¹³⁾等から 400~500° 間, 即ち plastic state のものが再固化する時收縮の起る事實が示されているのと一致する. この際龜裂は明確な形として現れているが, この收縮は主としてタール分を含む揮發分の發生と, 芳香族環縮合体の生長に基因するものと考えられるので, その龜裂の胎胚は plastic state 中に生ずるものと云い得る.

No. 4 は外側温度 803°, 中心温度 740°C, No. 5 は 898°, 885°C のもので, 兩者の比較において, No. 5 には明かに全体的收縮が起つてゐる事が認められる. この 700°C 以上における收縮は, コークスの電氣傳導度がこの温度以上において急増する事¹⁴⁾, 並びに X 線的研究からも黒鉛化に伴う結晶の再配列の結果生起するものである事が知られている.

以上よりしても, 400~500°C 間の收縮, 即ち揮發分の發生と芳香族環縮合の二次元面への發達に伴う收縮により龜裂が發生し, 700°C 以上のガスの放散に伴う黒鉛化結晶の生長による收縮によりその龜裂が發達するものとする.

殊に石炭種による揮發分量の相異は, plastic state 中に發生する揮發分量により差異が決定されるのであるから, 當然高揮發分粘結炭では plastic state から再固化の際における收縮が多い筈であり, 従つて當然龜裂も多い事になる. 唯高揮發分弱粘結炭, 例えば砂川, 嘉穂等においては實驗 2 の場合等において初軟化温度より收縮のみが大きく現れて來る結果¹²⁾よりしても, 單に揮發分の多寡のみが龜裂と直接關係するか否かは疑問であり, そこには矢張 plastic state 中における流動度等も關係して來るものと考えられる. 何れにしても龜裂の胎胚は plastic state と考える事は間違いない事實としてよからう.

著者は既に, Gieseler plastometer による流動度とコークス強度の間に關連性は認められない事, 即ち流動度は同一であつてもコークス強度に大きい差のあるものがあり, 唯此の場合 plastic range の温度が, 強度の高い, 中・低揮發分炭においては高く, 且つこの性質は流動度と共に石炭化度と或關連性のある事を報告している²⁶⁾. 即ち高炭化度粘結炭ではその熱分解温度と共に, その plastic range も高温であり, この事は高炭化度炭程熱的に安定化している事を意味し, 又 Bone²⁶⁾も石炭化度の進行と共に芳香族環化の進んでいる事を, 過マンガン酸加里で酸化した場合のベンゼンカルボン酸の收量から, 又 Krevelen²⁷⁾は H/C—O/C 線圖から石炭化度の進行と共に芳香族環の縮合の進行する事を示している. 又 X 線でも高炭化度炭程 2 次元炭素 6 原子環構造の發達している事が認められており, かかる石炭化度による質的相異と, 後述する plastic state における熱分解の様相から, 再固化(コークス化)の際における巨視的結晶構造に或差異の起る事が豫想されるのであり, この差異が龜裂状態の相差に基づく強度の差を, 石炭化度の異なる粘結炭からのコークスに招來するものと考えられ, この事も龜裂の胎胚は plastic state であると云い得る根據でもある. これについては後報において報告する.

III. 軟化熔融状態に及ぼす加熱速度の影響

plastic state における諸性質の研究において、その研究方法が如何なるものであつても、これらの諸性質が加熱速度によつて著しく影響を受ける事は周知である⁶⁾。

Davidson¹⁷⁾ は Foxwell の gas-flow 法の装置を改良し、250°C まで急速加熱し、そこから 1, 3, 5°C/min の実験を Scotland と England 炭 12 試料について行い、plastic state の開始温度は加熱速度に無関係であるが、plastic state の終末温度並びに最高抵抗値が加熱速度と共に上昇する事を認めている。Roga¹⁸⁾ も同様の結果を得、これはビチューメン物質が分解する前に熔融する爲であるとしている。又 Bleibtreu, Jung¹⁹⁾ 等も Gieseler plastometer を用い 2~4°C/min の実験で同様の結果を得、Gieseler²⁰⁾ も 1, 3, 6°C/min で実験し、軟化温度は殆ど變らぬが、軟化の温度範囲、固化温度、殊に流動度の増大を認めている。

著者も第 4 表の石炭について、Modified Gieseler plastometer を用い 2.5, 5, 7°C/min の実験を行い、第 5 表並びに第 5 圖の結果を得た。

第 4 表

| 試料炭名 | 工業分析 | | | | 元素分析 | | | | |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| | 水分 | 灰分 | 揮発分 | 固定炭素 | C | H | N | S | O |
| 夕 張 | 1.48 | 13.56 | 39.88 | 45.08 | 81.91 | 5.37 | 3.15 | 0.36 | 9.21 |
| 眞 谷 地 | 2.10 | 13.76 | 39.84 | 44.30 | 73.48 | 6.31 | 3.46 | 0.26 | 16.49 |
| 輸入炭 (S) | 1.84 | 6.44 | 22.38 | 69.34 | 87.35 | 4.42 | 3.10 | 0.72 | 4.42 |

第 5 表 加熱速度を變化した場合の軟化熔融状態における諸性質の變化

| 試料名 | 加熱速度 °C/min | 初軟化 温度 °C | 熔融温度 °C | 最高流動點 | | 固化温度 °C | 終 點 °C | 軟化熔融 範圍 °C |
|----------------------|----------------|-----------------|------------|-----------|----------------|------------|-----------|------------------|
| | | | | 温 度 °C | 流動度 Div/min | | | |
| 夕 張* | 2.5 | 364 | 403 | 431 | 44,700 | 455 | 463 | 52 |
| | 5.0 | 365 | 412 | 444 | 52,000 | 478 | 493 | 66 |
| | 7.5 | 365 | 420 | 462 | 55,500 | 488 | 500 | 68 |
| 夕張炭 + 30% コークス | 2.5 | 362 | 408 | 439 | 22,094 | 459 | 472 | 51 |
| | 5 | 364 | 419 | 441 | 42,850 | 476 | 487 | 57 |
| | 7.5 | 366 | 420 | 448 | 54,510 | 482 | 492 | 62 |
| 眞 谷 地 | 2.5 | 362 | 408 | 439 | 22,094 | 459 | 472 | 51 |
| | 5.0 | 364 | 419 | 441 | 42,850 | 476 | 487 | 57 |
| | 7.5 | 366 | 420 | 448 | 54,510 | 482 | 492 | 62 |
| 輸入炭 (S) (風化炭) | 2.5 | 384 | 429 | 446 | 117 | 459 | 475 | 30 |
| | 5.0 | 399 | 445 | 465 | 390 | 481 | 500 | 36 |
| | 7.5 | 400 | 449 | 471 | 545 | 481 | 501 | 32 |
| 輸入炭 (S) | 2.5 | 390 | 426 | 442 | 715 | 464 | 474 | 18 |
| | 5.0 | 392 | 443 | 470 | 1,830 | 491 | 505 | 38 |
| | 7.5 | 390 | 447 | 472 | 3,580 | 497 | 512 | 50 |

* この場合 Gieseler plastometer の重錘を 10 g に減少して測定したもの。

この結果は、大体上記各研究者の結果と一致しており、初軟化点は殆ど変化はないが、融点・最高流動度並びにその温度・固化・終点温度何れも上昇して来ている。この場合は、加熱速度が大きい程、メタルバス温度と石炭層中温度の間に差が現れ、従つて内部諸反応が外部温度に追隨出来ぬ爲、各温度が高温側に移行する事もその一因である。

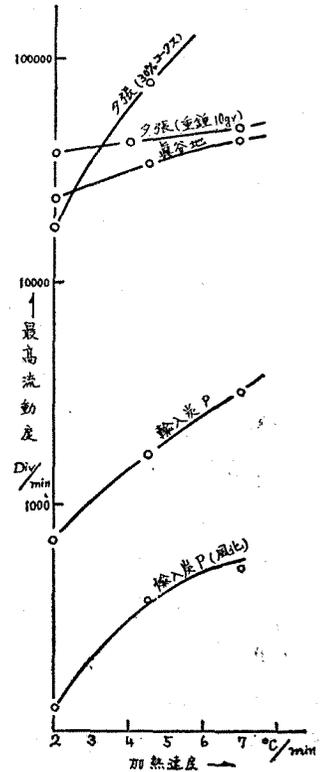
かかる結果に對し、Gieseler²⁰⁾は徐加熱の場合、生成されるガス、タール蒸気が石炭粒子層から逃失する充分な時間があり、一方急加熱では、これらがより長い温度範囲に亘つて石炭と接觸して残り、plastic stateを發現する。この事がコークス化の速度が速い時、コークスの品質が良くなり、又室窓の加熱面上のコークスが常により微密で、加熱速度の最も低い室窓の中心部においてのものより、よりよく熔融状態を呈している事實と一致すると述べている。

Brewer²¹⁾はこれと異り、加熱速度により揮發分の組成も異り、急速加熱の場合、plastic materialの割合が増加し、又高炭化度炭は高温までplasticであり、plastic stateが終つた後の揮發分の量がより少なく、これがコークス品質の改善になると述べている。

又Macura²²⁾は彼のplastometerを使用して加熱速度の研究を行い、前述の諸實驗同様、最高流動度、及びその温度、固化温度が上昇し、結局plastic rangeを表わす温度範囲が擴大し、又或種の石炭では加熱速度の増大は、揮發分發生の最高割合の温度が高温側に移り、又1つの試料では逆に降下した事を報告している²³⁾。

かく加熱速度がplastic stateの諸性質に影響する事は、Mott, Wheeler²⁴⁾等が石炭乾留の最も重要な期間、即ちplastic state中で、最も重要な物理的・化學的變化が生起する、即ち石炭の一次熱分解がこの間に起ると述べ、又粘結炭の軟化は石炭質の分解を意味すると断定²⁵⁾している事、殊に熱分解の顯著な温度範囲がplastic state初期にある事、並びにplastic state中の揮發分の量と最高流動度との間にも或関係の見られる事等から著者も既に、兩者の密接な關連性については報告している²⁶⁾。更に前記Macuraの實驗並びに著者の實驗²⁶⁾においても、加熱速度の上昇が揮發分發生の最高割合の温度を高温側に移行させており、plastic stateも同様高温側にづれる事は石炭質の熱分解とplastic stateの關係を裏付けている。

加熱速度に基づくplastic stateにおける諸性質が單にGieselerの述べた如く、熱分解の結果生成したタール分の蒸發、残留問題のみに歸因するものか否かを検討してみるに、Juettner, Howard²⁷⁾は石炭の薄層を加熱し、蒸發物をガスのmolecular mean free path以内に液体空氣凝縮器において、極力生成物の2次熱分解を防止する装置で、加熱速度の影響を検討し、加熱速度の大きい場合、凝縮物の收量の多い事を認め、他にも加熱速度の上昇がタール收率を増大する事が認められている²⁸⁾。



第5圖 加熱速度を變化した場合の最高流動度

Warren²⁹⁾ は Pittsburgh seam coal (V.M. 33.6, F.C. 57.0, 灰分 7.5, 水分 1.9, C 77.4, H 5.2, O 7.3, N 1.6, S 1.5) の試料炭で 540~1000°C までは加熱速度の増大と共に、タール收率が増加し、ガス、コークスが減少する事を認め、タールに對し

$$Y = a \log R + b$$

Y; タール收率(焼入炭重量に對し) R; 加熱速度 °C/min a, b; 恒數

の式を出している。彼は加熱速度の増大と共にタール收率の多いのは、液狀生成物の蒸發速度の溫度係數が2次分解の反應の溫度係數より大きい爲、即ち高速度加熱では、分解より蒸發が速い爲であるとし、これが Stadinikoff 等により粘結力に強調されている液狀生成物の solvent action を弱め、引いてはタールの分解生成物の石炭の粒子間のセメンティング作用を減退させ、粘結力に影響するのでであると述べ、Gieseler²⁰⁾ の場合と逆である。これは石炭種により加熱速度の速い方がコークス強度に有利な場合と不利の場合がある事を示している。

その後、Warren³⁰⁾ はガス收率の検討の爲、加熱速度を plastic state を中心に前後、pre-, postplastic range に分け、その各々について検討し、ガス收率は加熱速度によつては變化しないが、その組成は、preplastic range の加熱速度により大きい影響を受け、この區間の加熱速度の速い場合、ガス中に水素が多く、逆の場合水素が少なく、炭化水素が多い事、又コークス強度は加熱速度のおそい方が高い事等を認め、結局石炭は plastic state 以前でも或熱變化を受けるものであり、この變化は“molecular rearrangement”で、この rearrangement により分子が安定化され、300°C 以上の分解點で、ガス狀、液狀生成物を生成するのであるが、この分解點まで急速加熱するとの“rearrangement”の餘裕が充分なく、液狀生成物が多くなるとしている。

引続き Warren³¹⁾ は plastic state 以下の pre-plastic range (340~350°C) における加熱速度が、各生成物の收率に著しく影響する事實に對し、次の如く説明した。即ち石炭は加熱に際し、異つた熱係數を持つた種々な型の反應を受けるもので、第1の反應は石炭を比較的小さい單位に解重合し、これにつづいて解重合した構造單位体の周邊から、水或はガスが放出され、溫和な分解が起る。更に少し高温になると、即ち彼の所謂“sensitive” range で解重合した單位体が反應し、多分縮合によつて、より大きい單位体になる。この場合の縮合反應は比較的反應速度の遅い反應であるから、この範圍内の有効時間、即ち加熱速度により左右され、急速加熱の場合においては、溫和な分解と、これに伴う蒸發によつて充分放散され得る溫度まで比較的小單位体のまま残留するものの數が低加熱速度の場合より多く、低加熱速度の場合には、この“sensitive range”内で比較的多くのものが、より大きい單位体に縮合する機會が多く、この縮合單位体は劇しい分解を受けなければ蒸發し得ないので、必然的にコークス收率が多くなり、この“sensitive range”以上の高温では、蒸發が劇しいので、ガス・液・固体生成物の最後の分布はこの範圍内で起つた縮合の程度により支配されると述べている。

又 Fieldner³²⁾ も preplastic range 内で長時間豫熱せば plastic state 中での流動度が減少し、熔融

温度が上昇する事を認め、流動度の減少は Warren と同様、熱に對しより安定な、より大きい分子に變る爲としている。

これに對し、1929年に既に Paar³³⁾は、石炭の明白な軟化の起る温度より以下において起る反應が重要であり、それ以上の高温における反應に大きい影響力を持つ事を強調し、乾留における石炭の“conditioning stage”として 300°C 以下の低温部における time factor の重要性を喚起している。

此處で Warren の説について少し附言する。と云うのは、彼の説の中、解重合並びにこれに伴う温和な分解によつて比較的小單位体(その單位も Warren によれば、それより高温即ち石炭質の分解時期において蒸發し得る程度のものであるが)になるものは石炭質の或特定の部分と考えられ、この單位体が徐加熱の場合、縮合度が進行すると、分解温度範囲或は plastic state において熱分解小分子化により液相となるものが少なくなり、之等はその分解階段では小分子化としては側鎖の炭化水素ガスを放出する程度で本体は引續き芳香族環縮合過程に入る。

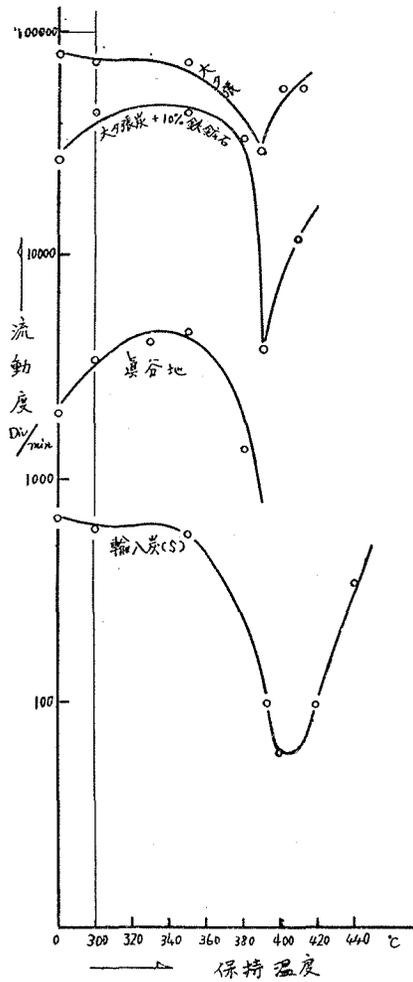
一方解重合した場合も、前記程小單位体となり得ない成分も、縮合過程で縮合が進行すると次の分解段階で、小分子化により液状生成物を生成する事が阻止される傾向になり、炭化水素ガスの發生と芳香族環縮合に進むと云う風に見るべきで、かく考えると、徐加熱でタール收量の減少する事、並びにガス中に炭化水素の多い事も説明される。

さて更に、低温反應が重要である事が明かにされたが、どれ位の低温までが影響を plastic state にまで及ぼすかを検討するに、Longchambon³⁴⁾は 105°C で何等影響のない事を認め、Schläpfer³⁵⁾は 150°C で 20 分加熱してコークス化性が低下し、或石炭では 200~250°C まで 15~20 分間加熱してコークス化性が完全に消失する事を認めている。又 Audibert¹⁶⁾は 350°C で 4 $\frac{1}{2}$ 時間加熱した時膨脹が増大し、低温では粘結力には何等影響がなく、350°C で始めて主要となると報告し、Bunte⁶⁶⁾等は 350°C で 20 時間、400°C で 2 時間豫熱した時粘結力が完全に消失する事を認めている。

これらはその供試石炭質の相異により異なる事は、その plastic state が炭質によりその温度範囲を異にする事からも容易に想像される事であるが、大体において 250°C 以上において顯著に影響すると考えられる。唯此處で注目すべきは、Audibert が 350°C、4 $\frac{1}{2}$ 時間處理したものが膨脹が増大している事である。

著者が Gieseler の plastometer を使用しての實驗結果を示すと第 6 圖の如くである。試料炭は大夕張、眞谷地並びに輸入炭(S)で、加熱途中 plastic state までの各温度に 1 時間保持した場合の最高流動度を示した。これによると高揮發分炭である大夕張、眞谷地炭共に 300~350°C まではその間の温度保持により plastic state における流動度は増大しており、370°C 以上では低下し、大体その石炭の plastic state 開始附近の温度での温度保持により最も低下が著しく、更に高温即ち plastic state 内に入ると流動度の低下が減少している。輸入炭(S)等の高炭化度炭では 300~350°C の温度保持による流動度の増大は現れず、それ以上の温度での低下は極めて顯著である。

この結果に對しては前記 Warren の説明がよく當はまる。即ち 350°C 以下の温度では解重合が行われ、従つてこの間で充分解重合を行わせた結果、流動度が増大し、350~400°C 間では縮合の結



第 6 圖 各温度に 1 時間保持した場合の最高流動度

果流動度は低下し、それ以上の温度では低下が漸次減少するのは、plastic state に入ると、熱反応も分解反応の方の割合が縮合反応より多くなる結果であると考えられる。尚輸入炭において 300~350°C 間の温度保持により流動度の増大の見られないのは、石炭化度の進行、即ち石炭化行程における重縮合の進行の結果、解重合の進行も高揮発分炭程容易でない結果と見る事も出来る。

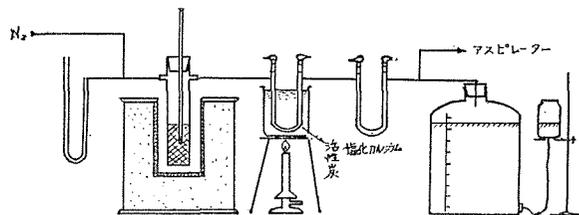
これに對して、Bunte⁸⁶⁾ の實驗結果を見ると更に詳細に内部觀察をなし得る。即ち彼は Saar gas coal “Heinitz” (V.M. 34.5%, 灰分 1.9%, 水分 1.3%, C 85.4%, H 5.5%, O+N 8.3%, S 0.8%) のもので、約 35 g (400 メッシュ以下) を窒素置換後 15 mm 真空の石英管中で所定温度のメタルバスで豫熱し、これを 50°C でピリジン抽出を連続 10~11 回、その抽出物を Soxhlet 装置でクロロホルム抽出し、所謂 α , β , γ 並びに γ_1 , γ_2 , γ_3 に分けた。

その結果では 250°C に豫熱した時 $\beta + \alpha$ が減少し、250~300°C までは $\beta + \gamma$ は増加し、350°C からは急激に低下した。又 γ 並びに γ_1 は 2 時間豫熱の時は 250~400°C 間では連続的に漸増している。

著者は真空乾燥した夕張炭 (65 メッシュ以下) を使用して、第 7 圖の如き装置を使用し、2~20°C/min の加熱速度を以つて所定温度まで加熱した後、soxhlet 装置を用いてピリジン並びにベンゼン抽出を行い、又所定温度まで 5°C/

min で加熱した後、所定温度に保持した試料に付き同一實驗を行つた結果を第 5 表並びに第 8~10 圖に示す。第 8 圖に付き見るに、全般的に見て、250°C まではピリジン抽出物とベンゼン抽出物の差即ち分散フミン (以後「分散フミン」とする) は何れの場合も明かに減少しており、徐加熱の場合は 300°C 以上、急加熱の場合は 350°C 以上で増大する傾向が現れて來ている。全ピリジン抽出物量は 2°C/min の場合を除き 300°C 以上で増大の傾向を示している。

更に 2°C/min と 5°C/min の場合を比較すると、5°C の場合は 2°C の場合に比し、300°C 以上の温度における「分散フミン」量並びにベンゼン抽出量で示される軽質部共に多量である。この事が第 5



第 7 圖 乾餾装置

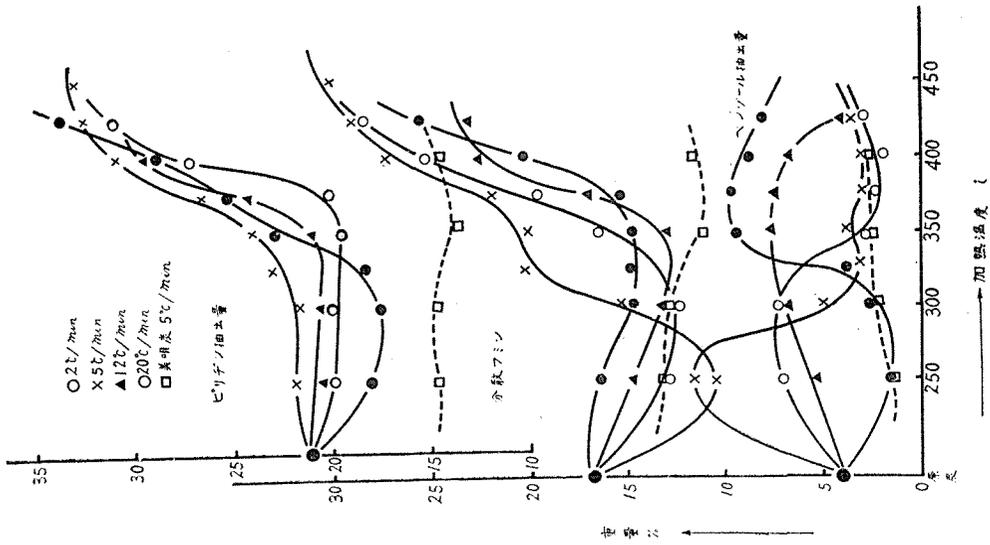
第 5 表

| 加熱温度 °C | 温度 上昇率 °C/min | 活性炭 吸着量 % | 鹽化カルシ ウム吸着量 % | ガス発生量 cc | 重量減少量 % | ベンゼン 抽出量 % | ピリヂン 抽出量 % | 「分散フ* ミン量」 % |
|------------|---------------------|-----------------|---------------------|-------------|------------|------------------|------------------|--------------------|
| 250 | 2 | 0.30 | 0.49 | 0 | 0.78 | 7.2 | 20.2 | 13.0 |
| 300 | 2 | 0.37 | 0.49 | 0 | 0.87 | 7.6 | 20.2 | 12.6 |
| 350 | 2 | 0.87 | 1.05 | 0 | 1.68 | 3.0 | 19.6 | 16.6 |
| 375 | 2 | 1.21 | 1.15 | 15 | 2.26 | 2.7 | 20.2 | 17.5 |
| 400 | 2 | 1.27 | 1.26 | 28 | 2.60 | 2.0 | 27.3 | 25.3 |
| 425 | 2 | 1.43 | 3.80 | 115 | 5.70 | 2.9 | 31.3 | 28.4 |
| 250 | 5 | 0.34 | 0.22 | 0 | 0.96 | 11.8 | 22.3 | 10.5 |
| 300 | 5 | 0.56 | 0.72 | 0 | 1.44 | 7.3 | 22.5 | 15.2 |
| 325 | 5 | 0.64 | 0.87 | 0 | 1.50 | 3.0 | 23.5 | 20.5 |
| 350 | 5 | 0.95 | 1.04 | 7 | 1.91 | 3.9 | 24.0 | 20.1 |
| 375 | 5 | 0.95 | 1.35 | 13 | 2.50 | 3.2 | 25.0 | 21.8 |
| 400 | 5 | 1.18 | 1.49 | 52 | 2.60 | 3.3 | 31.0 | 27.7 |
| 425 | 5 | 1.15 | 2.07 | 61 | 3.13 | 3.5 | 32.5 | 29.0 |
| 450 | 5 | 1.30 | 3.40 | 110 | 4.69 | 3.4 | 33.0 | 29.6 |
| 250 | 12 | 0.00 | 0.49 | 0 | 0.56 | 5.4 | 20.3 | 14.9 |
| 300 | 12 | 0.02 | 1.01 | 0 | 1.12 | 7.2 | 20.7 | 13.5 |
| 350 | 12 | 0.64 | 0.85 | 5 | 1.44 | 7.8 | 21.0 | 13.2 |
| 375 | 12 | 0.90 | 0.96 | 10 | 1.70 | 7.5 | 24.4 | 16.9 |
| 400 | 12 | 0.89 | 1.46 | 27 | 2.75 | 7.0 | 29.5 | 22.5 |
| 425 | 12 | 1.01 | 1.50 | 33 | 3.00 | 4.0 | 27.0 | 23.0 |
| 250 | 20 | 0.00 | 0.87 | 0 | 0.80 | 1.7 | 18.3 | 16.5 |
| 300 | 20 | 0.01 | 1.05 | 0 | 1.15 | 2.8 | 17.8 | 15.0 |
| 325 | 20 | 0.83 | 0.95 | 3 | 1.85 | 3.7 | 18.5 | 14.8 |
| 350 | 20 | 1.05 | 1.13 | 3 | 2.20 | 9.5 | 23.0 | 13.5 |
| 375 | 20 | 1.14 | 1.51 | 25 | 2.45 | 9.6 | 25.0 | 15.4 |
| 400 | 20 | 1.32 | 1.65 | 36 | 3.25 | 9.0 | 29.4 | 20.4 |
| 425 | 20 | 2.34 | 2.26 | 140 | 5.75 | 8.4 | 34.0 | 25.6 |
| 原炭 | — | — | — | — | — | 4.0 | 21.2 | 17.2 |

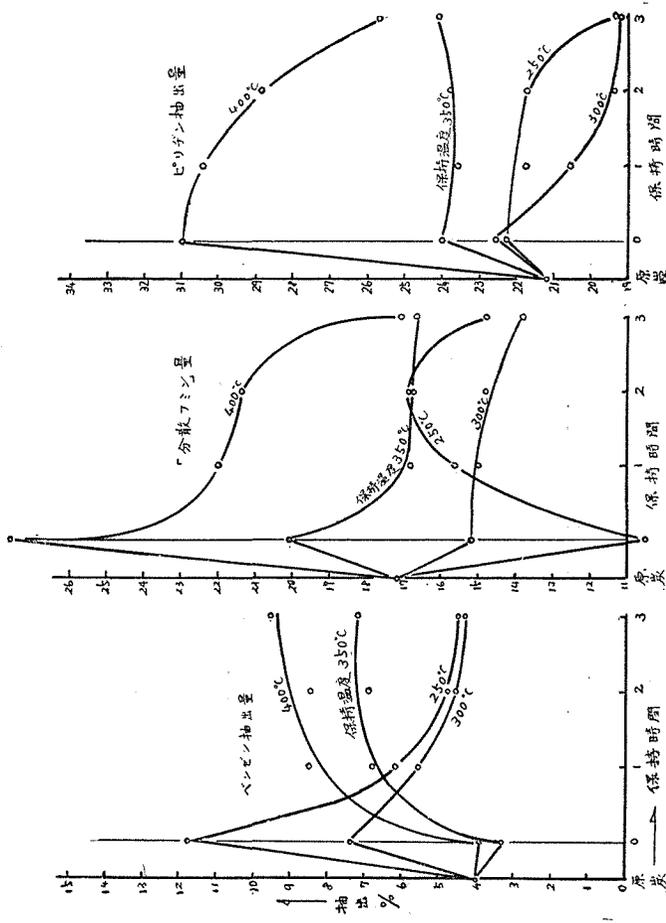
温度保持の場合

| 保持温度 °C | 保持時間 hr | 活性炭 吸着量 % | 鹽化カルシ ウム吸着量 % | ガス発生量 cc | 重量減少量 % | ベンゼン 抽出量 % | ピリヂン 抽出量 % | 「分散フ* ミン量」 % |
|------------|------------|-----------------|---------------------|-------------|------------|------------------|------------------|--------------------|
| 250 | 1 | 0.04 | 1.12 | 0 | 1.14 | 6.2 | 21.8 | 15.6 |
| 250 | 2 | 0.06 | 1.30 | 0 | 1.21 | 4.8 | 21.7 | 16.9 |
| 250 | 3 | 0.11 | 1.32 | 0 | 1.30 | 4.5 | 19.3 | 14.8 |
| 300 | 1 | 0.50 | 1.29 | 0 | 1.85 | 5.6 | 20.6 | 15.0 |
| 300 | 2 | 0.50 | 1.33 | 0 | 1.89 | 4.6 | 19.4 | 14.8 |
| 300 | 3 | 0.65 | 1.44 | 0 | 1.97 | 4.4 | 19.2 | 14.8 |
| 350 | 1 | 0.11 | 2.62 | 10 | 3.06 | 6.8 | 23.6 | 16.8 |
| 350 | 2 | 0.85 | 3.64 | 60 | 4.86 | 6.9 | 23.8 | 16.9 |
| 350 | 3 | 1.26 | 4.08 | 88 | 5.47 | 7.2 | 24.0 | 16.8 |
| 400 | 1 | 1.23 | 3.96 | 58 | 5.42 | 8.5 | 30.5 | 22.0 |
| 400 | 2 | 1.66 | 4.15 | 89 | 5.97 | 8.4 | 28.9 | 21.4 |
| 400 | 3 | 1.76 | 4.20 | 115 | 6.15 | 9.6 | 25.7 | 18.1 |

* 「分散フミン」とはベンゼン抽出量とピリヂン抽出量の差を示す。



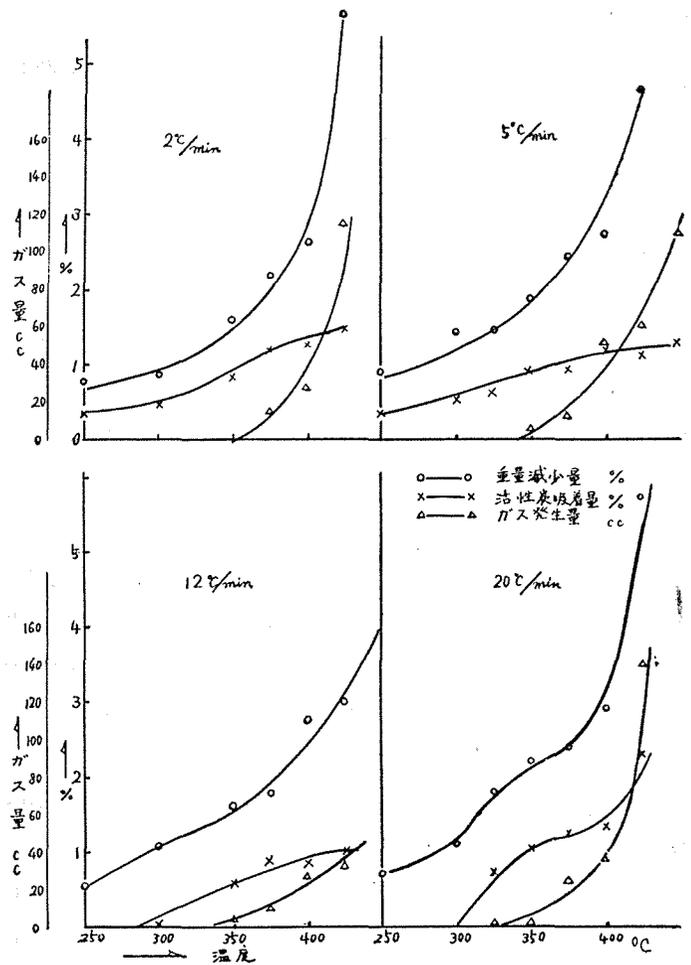
第8圖 加熱速度を變化した場合の抽出量



第9圖 250~400°C間に保持した場合の抽出量

圖に示された如く、5°Cの方が2°Cより plastic state における流動度が大きい原因と考えられるが、その理由は第8圖に示される如く、250°Cまでの縮合反應區間を經過する時間が2°C/minの方が長い爲、その縮合度が進行する結果と見做される。

Bunte³⁶⁾は250°Cまでの $\alpha + \beta$ の減少を $\alpha + \beta$ の大分子への重合と見ており、300~350°Cでの増大では、この重合は繼續するが、一方 α 部から新に可溶部が生成され全体として増加すると考え、この間の α 部の變化は化學的ではなく、物理的なもので、單に50°Cにおけるピリジン抽出によつて石炭質を解膠し、分散せしめるよりは300~350°Cの豫熱により熱的にその解膠が促進される結果、抽出量が増大するものとしている。本實驗においてもガスの發生は第10圖から明かな如く350°C以上



第10圖 2~20°C/minで加熱した場合の重量減少量・活性炭吸着量・發生ガス量

であり、分解を伴わざる熱變質である事を示している。唯12, 20°C/minの場合ガス發生が350°C以下で現れているのは、急加熱の爲、爐溫過高による石英筒壁面の局部過熱による結果と思われる。此處で注目すべきは、第9圖に示される如く、5°C/minで300°Cまで加熱した後、溫度保持した場合、ピリジン全抽出量並びに「分散フミン」、ベンゼン抽出量共に減少している。この事は第6圖の300°Cで1時間保持の場合流動度の増大する事と矛盾するかの如く見える事である。流動度の測定は2.5°C/minで加熱された場合であり、第9圖の條件と異つており、この事は低温部の縮合部を速く經過した場合、300°C程度で溫度が保持されると再び縮合のみが進行する事を示し、即ち300°C以下の低温部における縮合反應はその溫度係数が少なく、極めて速度の低い反應であり、一方300~350°Cの解膠反應は溫度係数の大きい反應である事が察知される。350°Cでの溫度保持では、ピリジン全抽出量では殆ど變化なく、ベンゼン抽出量の増大する事から、「分散フミン」の更に小分子化が溫和な分解と共に起つている事がわかる。400°Cでは全抽出量は急激し、一方ベンゼン抽出量

が増大してゐる事から、熱分解により「分散フミン」が小分子化されると共に縮合が顯著に起り減少して行く事を示している。従つて 350°C 以上における温度保持における第 6 圖の流動度の減少は、分解に伴う縮合反応の結果による「分散フミン」の大分子化である事を示し、300°C 以下の縮合反応とはガスを伴う分解反応と併起する點においては稍々異なるものである如き觀を呈している。

更に 5°C/min の場合 250°C までベンゼン抽出量が著大し、「分散フミン」量が激減しているのは、この間の温度により石炭質に比較的ゆるく縮合していた輕質部 (γ 相當部) が熔離した爲、即ち常態では soxhlet 装置によりベンゼン抽出されざるものも、この間の熱作用によりベンゼン抽出され得る如く、Bunte の言によれば解重合したと見られ、一方 2°C/min の場合、そのベンゼン抽出量の増大が 5°C/min 程著しくないのは、この低温部に長時間経過する結果、石炭質から解重合した輕質部が更に縮合して大分子化される結果と思われる。一方の 2°, 5°C/min の場合の 300~350°C 間の「分散フミン」の増量は、5°C/min の場合はその全抽出量の増大の示す如く新しく α 部からの生成によるものもあるが、大部分は石炭質から解膠(熔離)した輕質部の縮合による大分子化に基づくものである事が示されており、従つて 350°C まではピリデンに抽出され得る $\beta + \gamma$ 部について考へれば、Bunte の豫想した如く一貫して縮合區間であり、ベンゼン抽出部の如き輕質部は、その熔離後縮合するもので、その熔離に熱と時間を要する爲外見上は 250~350°C 間に縮合が大きく現れるものと考へられる。従つて 300~350°C 間の全ピリデン抽出量の増大は明かに α 部からの新生成によるもので、これが 300~350°C 間の保持の場合の流動度の増大を來すものである。

Warren の述べた “sensitive range” はこの試料炭では 370~390°C 附近までで、同氏の 340~350°C より高い、事實同氏は解重合期間とこれに伴う溫和な分解により小分子の生成される事を述べておるが、これは分解に伴う事からも、又第 9 圖の 350~400°C にかけてベンゼン抽出物の増大する事からも、實際の小分子化は 350°C 以上で起るもので、350°C までの解重合では前述の如く 250°C 附近までの縮合の程度により左右される α 部からの若干の「分散フミン」の増量が起る程度である。又第 8 圖の非粘結炭(美唄)の結果を見るに、全然「分散フミン」の増量が生起しない。これは $\beta + \gamma$ 部の縮合の大きい事を示し、且つ α 部からの「分散フミン」の生成も生起しない事を意味し、この事が、非粘結と粘結炭の質的相異として極めて重要な因子であり、「分散フミン」の増量が如何に plastic state の生起に必要な要素であるかを示すものである。

尙 12, 20°C/min の場合、350°C 以上でベンゼン抽出物量の多いのは、急速加熱の爲、輕質部の熔離並びにこれに伴う縮合が間に合わない爲であり、この輕質部の plastic state 内における量の多い事もかかる急速加熱の場合の流動度の増大の原因と考へられ、従つて 5°C/min の場合と流動度増加の原因が稍々異なつて來る事になる。従つて同様に流動度を増大させたにしても、その生成コークスの性状は相當異なる事が豫想される。

尙加熱速度のコークス強度に及ぼす影響は、以上の熱變化を考慮に入れると相當複雑であり、唯原則的に加熱速度の上昇は plastic state における流動度を増大せしめるものであるとしても、強度に及ぼす影響は石炭種により、その強度を支配する因子も同一でない事からも、一樣でない事は豫

知されるのである。

Atkinson, Davis³⁷⁾の實驗結果でも、加熱速度を1~2°Cに上昇した場合、Illinois coalでは13%強度は増大し、Pittsburgh Seam Coalでは12%低下し、他の2つは全く變化しなかつたと報告している事からも明かである。

要するに350°Cまでは、β+γ部の縮合區間であり、この縮合は爾後の熱反應に影響を與えるものであり、α部も元來抽出されない部分であるからその變質は不明であるが、β部と同質と考えられる事からも300°C附近までは矢張縮合が生起している事が推測され、この變質が又300~350°C間におけるα部からの熱解離による「分散フミン」の増大に影響する事が考えられ、350°C以上では所謂ガスを伴う分解と共に小分子化が行われると同時に、縮合反應が優性となり、殊に370°C以上で顯著となる事が以上の實驗事實より明かにされている。

IV. 軟化熔融状態における分散媒

plastic state中における諸性質に對する plastic range以下の低温における熱反應が重要である事が明かにされたが、plastic stateの生起には、Mott⁵⁾のWettabilityとSurface flow説²⁴⁾によるも、又Kreulen³⁸⁾、Atkinson³⁷⁾、Lahiri¹³⁾の云う石炭の膠質學的見地からのミセル分散説によるも、その温度においてフミンを分散せしめる分散媒である液相成分の存在が必要である。この液相成分は石炭質の熱分解による所産であるか、新村氏³⁹⁾による單なる熔離によるものであるかに1つの問題がある。若し單なる熔離による生成物とすれば、原炭中に存在する際に相當低分子のものであり、所謂γ部程度のものであろうし、又加壓ベンゼン抽出物の“solid bitumen”においても、その融點は120~240°C⁴⁰⁾程度のものである。第8圖によるベンゼン抽出物の結果を見ても、plastic state以下の温度における方が概して多量で、plastic state初期と考えられる400°C附近でも5°C/minの場合で3%程度であり、既存のもの蒸發・縮合が認められ、一方第9圖並びにBunteの結果より400°C程度では分解により輕質部の生成される事が確認されている。夕張・眞谷地・輸入炭(S)についてベン

第6表 溶剤抽出による流動度の變化

| 試料炭 | 溶 劑 | 抽出時間 hr | 抽出量 % | 最高流動度 Div/min | 試料炭 | 溶 劑 | 抽出時間 hr | 抽出量 % | 最高流動度 Div/min |
|-------|-------|------------|----------|------------------|--------|------|------------|----------|------------------|
| 夕張(1) | — | — | — | 46,000 | 眞谷地 | — | — | — | 24,000 |
| 〃 | ベンゼン | 8 | — | 21,000 | 〃 | ベンゼン | 5 | 2.1 | 3,780 |
| 〃 | 〃 | 〃 | — | 30,000 | 〃 | 〃 | 8 | 2.7 | 3,300 |
| 〃 | 〃 | 14 | — | 35,300 | 〃 | 〃 | 14 | 2.9 | 2,500 |
| 〃 | 水 | 5 | — | 31,650 | 〃 | 水 | 5 | — | 3,400 |
| 〃 | 〃 | 8 | — | 33,400 | 〃 | 〃 | 10 | — | 5,000 |
| 〃 | 〃 | 14 | — | 25,000 | 〃 | 〃 | 15 | — | 3,480 |
| 夕張(2) | — | — | — | 90,000 | 輸入炭(S) | — | — | — | 715 |
| 〃 | ベンゼン | 5 | 4.16 | 41,200 | 〃 | ベンゼン | 5 | 1.25 | 440 |
| 〃 | 〃 | 9 | 4.28 | 38,000 | 〃 | 〃 | 6 | 1.30 | 307 |
| 〃 | アルコール | 5 | 1.24 | 71,400 | 〃 | 〃 | 8 | 1.37 | 320 |
| 〃 | 〃 | 14 | 4.02 | 60,000 | 夕張(1) | ピリヂン | 7 | 7.79 | 536 |
| | | | | | 〃 | 〃 | 20 | 9.79 | 314 |

ゼン並びにピリジン抽出したものについて Greseler plastometer を使用して plastic state における流動度を測定した結果を第 6 表に示す。ベンゼン抽出したものは、全体として明かに流動度の低下が認められたが、その程度は大きいものではなく、水で同一条件で処理したものと同一程度であり、且つ規則性を欠いている事、又 Bunte の実験で $\alpha + \beta$ のみでも粘結性が相當現われておる事等より、液相をなし plastic state において分散媒となる成分は、元來原炭中に存在するものと、熱分解による所産のものと両方とも存在の可能性がある、且つその量は第 8 圖のベンゼン抽出量のみにて全部と判断する事は勿論不可能であり、且つ一旦冷却して後の抽出であるから、冷却途中における蒸発・縮合が考えられるので、それのみでは正確ではないが、大体として左程多量は必要でなく、熱分解の所産のもので充分と考えられる。

V. 軟化熔融状態と熱分解

更に問題になるのは、plastic state と熱分解の關係である。これについては既に報告しているが²⁶⁾、今此處で、單に液相物質の生成のみで plastic state が生起されるものとせば、Bunte の結果でも、又第 8 圖の結果よりでも、ベンゼン抽出量は 2^o, 5°C/min の場合、250~300°C 間で最大であるから、この間に plastic state が生起してもよい筈であるにかかわらず、390°C 以上に始めて生起し、且つ石炭質の初分解點以上の温度で開始される事、並びに流動度の加熱速度による變化等から、熱分解とそれに伴う「分散フミン」の増大が plastic state の生起に直接關係する事が考えられ、主体が熱分解であればこそ、plastic state 以前の加熱速度の相異による熱變質の差により plastic state 中の諸性質が影響を受けると見るべきである。従つて Lahiri¹³⁾ の云う如き單なる isocolloid 的見方は當を得ていないと考える。

Mott²⁵⁾ も plastic state は石炭質の熱分解に直結すると云い、Atkinson³⁷⁾ も同様であるが、今迄述べた plastic state 以前における問題の熱作用は、Audibert¹⁶⁾ は plastic state におい熔融する組成成分が熔融する前に熱分解を受ける爲と述べ、Atkinson も同様の言葉を用いているが、この熱分解は plastic state における程劇しいものでなく Warren の云う縮合にあたる事になる。

前に 390°C 以上即ち plastic state に入つてからの保持の場合、350~390°C 間の保持の場合著しく流動度が低下して來るのに對し、再び低下が減少して行く事を示したが、更に第 11 圖に保持による流動度の變化狀況を示す。試料は大夕張炭並びにこれに 10% 鐵礦石を配合した場合のものである。390, 395, 400, 410°C に 1 時間保持した場合のもので、何れも保持初期においては引続き流動度の上昇が現われている。これは測定温度がメクルバス中のものである爲、保持後も石炭層温度は暫く引続き上昇する事にもよると思われるが、400, 410°C の場合、或期間後流動度は低下し始め、保持後再び温度上昇せしめると流動度が上昇して來ている。保持期間中の後期における流動度の低下は、主として熱分解に伴う 2 次反應としての芳香族環縮合反應によるものであらうと想像され、その後の温度上昇による流動度上昇は、更に高温にて再び熱分解を受け小分子化されるものの存在を示しており、従つて熱分解を受ける組成成分は各温度において熱分解を受け得る、即ち熱に對する

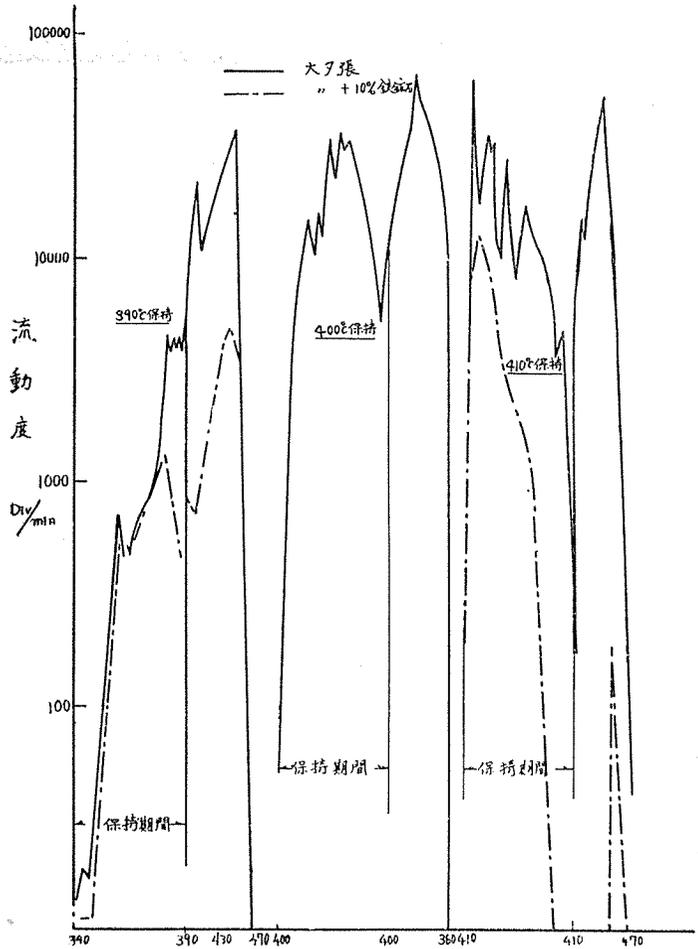
安定性が異なるものが混在している事を示している。殊に鐵鑛石 10% 添加の場合 410°C 保持で、その開始ど固化して流動性を失つたものが 450°C 付近で再び流動度のピークを表すのは、かかる温度で分解により流動化を呈する組成成分の存在する事を如實に示すものである。

又 390, 410°C で鑛石添加の場合、保持期間の流動度の低下が著しい事は、この期間における縮合反応を促進する事を示しており、この事は Riley¹¹⁾ が X 線の研究から、セルローズ、リグニンの無灰物の場合、無機物の添加は、黒鉛結晶の c 軸デメンションには何等變化を與えぬが、a 軸デメンションには僅かの變化を與える事を認め、結局芳香族縮合が起る場合の核の生成が添加の一義的作用であると述べている事は非常に興味があり

り、この plastic state 間における芳香族環の縮合發達が最後におけるコークス中の結晶に影響する事を示している。

尙鑛石添加の場合、保持初期における流動度の上昇度が低い事、殊に 395°C の場合の結果から、かかる添加物は preplastic state 或はそれ以前の段階における縮合反応をも促進せしめている可能性が示されている。

以上より少なくとも、大夕張等における高流動度・高揮發分炭においては、plastic state は熱分解と直結するものであり、各種の組成成分が連続的に熱分解を受け、分解による小分子化と、これに伴う縮合による大分子化が同時に生じつつ流動状態を呈して行くものである事を示している。



第 11 圖 軟化熔融状態中に 1 時間温度保持した場合の Gieseler plastometer 流動度曲線

V. 軟化熔融状態以前における縮合反応に対する考察

Warren²⁹⁻³¹⁾の記した“sensitive range”内の縮合がタール収率の減少よりして小単位体の縮合としているのが、粘結性の見地よりすれば、plastic stateにおいて、分散媒としての液相組成並びにこれに分散する「分散フミン」等もこの縮合に重要な関係を有する事を述べて来た。

Lambris⁴²⁾は石炭に硼酸を加えた場合、コークス収率増大した事を報告し、Schauster⁴³⁾もリグニンに水酸化鉄を保有せしめたものは、リグニン炭・水の収量増加し、タール・ガスの収率の減少を認めている。又著者が各種有機・無機物を添加した場合石炭の膨脹度が變化する事²⁶⁾、又 Gieseler plastometerにて測定すると第7表の如く plastic stateにおける流動度が著しく變化する事を認めた。これらは、前述の如く plastic state内における縮合反応を促進するものか、それ以前の Warrenの述べた preplastic state内か或は更に低温における縮合を促進するものかの問題がある。

Lambrisは硼酸添加の場合、酸素含有量の多い石炭程その影響の著しい事から、主として-OHグループと関係がある事を述べている。従つて主として酸素を含む外側基群による縮合が主因でなからうかと考えられ、前記 Schauster⁴³⁾の實驗でも添加の場合水の生成量が増大している事もその例證と考えられる。殊に第7表に示す著者の實驗において、ガラクトーゼ、レゾルシン、クレアチン等の有機化合物の添加による流動度の低下等に對しては plastic state中での芳香族環縮合の促進と云うよりは、酸素の関係する、即ち脱酸素を主体とする縮合によるものと考えた方が無理ではない。殊にナフチルアミン、デフェニールアミン等では逆に流動度の上昇が見られる事よりも、芳香族環そのものの影響ではない事は明かである。

更に低温における縮合が脱酸素を主体とするものでないかと思われるのは、第10圖の250°から425°Cにかけての脱水状況(重量減少量と活性炭吸着量の差)で、これによれば250°Cから300°Cにかけ漸増し、350°C以上で稍々大きく水分の生成があり、尙350°C以上に發生するガスの大部分はCO₂、COであるから脱酸素は益々大きく400°から450°Cの plastic state中にも續いている。更に Porter, Taylor⁴⁴⁾等の實驗では、即ち硝酸ナトリウムと硝酸カリウム(m.p. 220°C)を用い、ガラス球の中で0.5~100 mmの真空で250, 350, 450°Cの各温度に連続的に保持した場合の450°Cまでの脱酸素状況を見ると第8表の通りで、又 Clark, Wheelerも同様の結果を出しており兎に角 plastic stateまでには石炭中の酸素の過半が放出されてしまい、然も低石炭化度炭程その脱酸素率が大である。

又高橋氏⁴⁵⁾によれば、各種有機化合物の炭化による炭化残量の實驗の結果、單位体の重合物の炭化残量は重合度より單位体構造の反応性が本質的に重要であり、水酸基の多いのみでは炭化條件とならず、酸のみでも炭化するが、水酸基が酸基の存在により炭化に有利となり、兩者のエステル化反應が炭化の一原因となるものであり、分子中の一部の水酸基が變化を受けると、残りの水酸基もとれ易く、脱水を起し、脱水個所が官能個所の増加の爲重合し易くなり、炭化する事を認め、又環状構造の多價アルコールは普通多價アルコールの炭化性のないものに比し大きい炭化性を示し、環状構造が炭化に有利と述べている。この結果は、揮發分とコークス量の關係に示唆を與えるもの

第7表 夕張炭に對する添加物による軟化熔融状態の變化

| 添 加 物 | 添加量 % | 初軟化點 °C | 融 點 °C | 最高流動點 | | 固化點 °C | 軟化熔融 範圍 °C |
|---------------------------------|----------|------------|-----------|-----------|----------------|-----------|------------------|
| | | | | 溫 度 °C | 流動度 Div/min | | |
| 夕 張 炭 | | 373 | 411 | 430 | 17,000 | 459 | 48 |
| Fe ₂ O ₃ | 5 | 377 | 423 | 438 | 1,670 | 451 | 28 |
| " | 7 | 382 | 421 | 435 | 199 | 441 | 20 |
| " | 10 | 388 | 427 | 432 | 90 | 437 | 10 |
| S | 2 | 388 | 421 | 434 | 674 | 451 | 30 |
| " | 5 | 418 | — | 435 | 17 | — | — |
| K ₂ S | 5 | 392 | 421 | 432 | 483 | 445 | 24 |
| Na O | 5 | 385 | 413 | 432 | 11,975 | 454 | 41 |
| ZnO | 5 | 380 | 412 | 432 | 6,050 | 454 | 42 |
| Na ₂ CO ₃ | 5 | 385 | 414 | 435 | 4,280 | 452 | 38 |
| " | 10 | 385 | 419 | 435 | 1,190 | 455 | 36 |
| CaCO ₃ | 10 | 385 | 414 | 432 | 2,340 | 452 | 38 |
| Na ₂ SO ₄ | 5 | 375 | 409 | 433 | 12,750 | 455 | 46 |
| NaOH | 5 | 397 | 422 | 430 | 190 | 436 | 14 |
| ク レ ア チ ン | 5 | 378 | 412 | 432 | 2,980 | 450 | 38 |
| ス テ ア リ ン 酸 | 5 | 385 | 417 | 433 | 1,910 | 451 | 34 |
| ロ ゴ ー ル 酸 | 5 | 382 | 414 | 432 | 1,970 | 450 | 36 |
| ガ ラ ク ト ー ゼ | 5 | 390 | 417 | 432 | 4,330 | 451 | 34 |
| カゼイン酸ソーダ | 5 | 378 | 411 | 432 | 7,190 | 453 | 42 |
| ナフチルアミン | 5 | 378 | 409 | 430 | 36,600 | 457 | 48 |
| デフエニールアミン | 5 | 375 | 407 | 433 | 28,550 | 451 | 44 |

第8表 450°Cまでの加熱における脱酸素量

| 炭 種 | New River West Virginia | Pittsburg | West Frankfort Illinois | Sheridan country, Wyoming | |
|--------|----------------------------|-----------|----------------------------|------------------------------|-------|
| 水 分 | 0.60 | 0.93 | 2.07 | 5.93 | |
| 揮 發 分 | 21.60 | 33.02 | 35.21 | 41.47 | |
| 灰 分 | 3.23 | 9.07 | 9.17 | 6.45 | |
| C | 89.30 | 85.25 | 80.91 | 74.94 | |
| H | 4.88 | 5.45 | 5.14 | 5.26 | |
| O | 3.60 | 5.59 | 10.89 | 16.93 | |
| 揮 發 分 | 22.42 | 36.69 | 39.70 | 47.35 | |
| 脱酸素量 | H ₂ Oとして % | 2.00 | 3.80 | 7.37 | 11.23 |
| | CO ₂ " % | 0.32 | 0.25 | 0.77 | 3.10 |
| | CO " % | 0.12 | 0.13 | 0.34 | 1.02 |
| 計 | 2.44 | 4.18 | 8.48 | 15.35 | |
| 脱酸素率 % | 70.6 | 83.1 | 84.8 | 100.3* | |

* 100%以上であるのはかかる多水分炭の水分定量法に誤差があつた結果と考える。

で、石炭の乾餾過程において含酸素外側基による縮合の重要性を明かにしている。尙この脱酸素縮合に關しては更に改めて報告する豫定である。唯石炭の揮發分の多寡、即ちコークス量が石炭化度の進んだもの程多い事に對しては、コークス量が單に含酸素基の縮合のみとせば、含酸素量の多い低石炭化度炭程多い筈であるのに、事實はその逆である事は芳香族環の發達度合がコークス量を決定してある事を意味し、乾餾過程中 plastic state までに起る此の縮合と石炭化過程中での同じく脱酸素を伴うが、主として芳香族環の發達と考えられるものとは極めてその性質が異なる事を明かにしており、もし plastic state までの熱變化が石炭化過程と同一のものであれば、生成コークスの性狀に差が現われて來ない筈であるからである。

此の脱酸素を主とする縮合は plastic state 中までも繼續的に行われているものである事は、その脱水狀況からも明かであり、従つて 300~350°C 間の解膠作用による「分散フミン」の増大は α 部からの生成により、 β 部即ち元來の「分散フミン」の縮合による減少がかくされてある事の可能性は前に述べたが、200°C までの顯著な縮合作用が 300~350°C 間の解膠作用の度合に影響を與え、この解膠度並びに 350°C 以上 plastic state までの溫和な分解を伴う縮合作用の度合が、plastic state 間における熱分解の様相に大きい支配力を持つものである。

又炭化度の低い石炭程、その揮發分の多い事からも、外側基が多く且つ側鎖も長く、含酸素量も大であるから、酸素に關係する縮合反應が多い筈であり、従つて第 9 圖の非粘結炭(美唄)の各温度のピリジン抽出に見られる如く、「分散フミン」の増大が加熱中に現われず、従つて plastic state が生起せず粘結が起らないと見做し得る。

VI. 粘結性に對する β 部の役割

Bunte³⁶⁾ は β 部は 400°C 近くで始めて分解しているかの如くに見えるが、これは α 部からの生成により外見上かくされている事の可能性を述べ、Foxwell⁴⁶⁾ も 380°C で β の増加、400°C 以上で分解する事を認めており、一方 Illingworth⁴⁷⁾ は β は 300°C 以下で分解し始め 400°C で完結するとし、Horloyd, Wheeler⁴⁸⁾ 等は β は 250~350°C の豫熱では減少し、300~320°C 間で僅か増加し、この場合の石炭の分解温度は 320°C なので、300~320°C 間の増加は α 部からの分解によるものであり、又 350°C までの豫熱による重量減少は水分を除いて 1.74% で極めて小さいので、この間は分解ではなく重合であり、従つて β の眞の分解は石炭の顯著な分解温度まで始まらないと述べている。

著者の加熱に伴う「分散フミン」の消長については前に既に述べた。此處で取上げる問題は所謂 β 部即ち石炭中に元來存在する「分散フミン」に對してである。Mott²⁵⁾ も石炭中の或特殊な組成成分も plastic state までに熱變化を受けるものである事、即ち石炭の低温における抽出により得られた特定の組成成分の量のみで 350~500°C 間での粘結成分の量を推定する事は無理であり、それらの組成成分の熱に對する安定性を注目すべきである事を述べている。

石炭の粘結成分に對する Bone⁴⁹⁾, Wheeler⁵⁸⁾, Fischer⁴⁰⁾ 等の従來の説も、粘結炭の粘結力とその石炭の特有成分との間の關係において判斷された實驗事實であり、従つてその事實は勿論その有

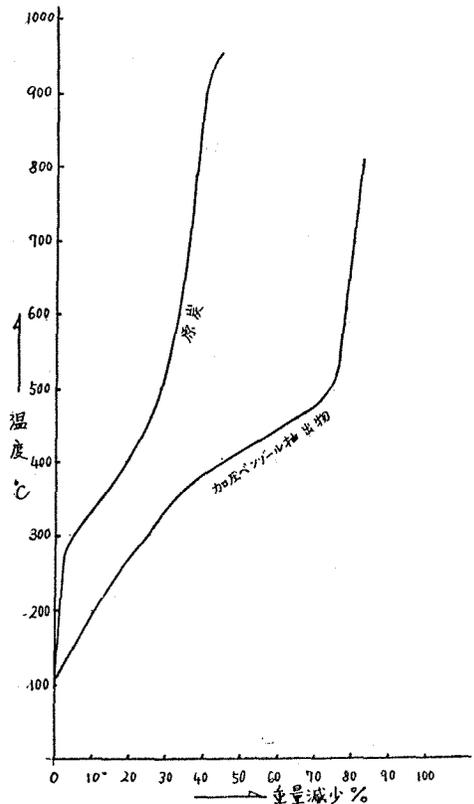
意義性は認められるべきである。

換言すれば、これまで述べて来た所により、plastic state の生起に對してピリジン等に抽出され得るような所謂「分散フミン」の加熱による増大が極めて重要な事が明かにされたのであるが、著者並びに Bunte の實驗においても、加熱途次における「分散フミン」の現象的變化を觀察したもので石炭固有のβ部そのものの變化とは云えないかもしれないし、前記の Horloyd, Foxwell の實驗でもβ部とは本来の意味の、即ち石炭中に元來あるβの變化についてであるか否かが問題である。即ち粘結性に對する plastic state 附近における「分散フミン」量の重要性を指摘したが、この量が元來の石炭中のβ部の量と直結するものか否かを検討してみる必要を云いたいのである。

Fischer, Broche⁴⁰⁾等の加壓ベンゼン抽出の“Solid bitumen”の融點と分解點は炭種により異なるが、夫々 123~230°C, 156~300°C 以上であり、Biggs⁵⁰⁾の μ -coal の Soxhlet 式加壓ベンゼン抽出したもののエーテル可溶・不溶部の軟化點が夫々 100~120°, 300~350°C であり、従つて分解點は更に高温の筈である。

著者の大島-福田熱天秤による加熱ベンゼン抽出物と原炭との熱分解曲線を第1圖に掲げたが、これからもわかるように、又 Crussard⁵¹⁾の實驗においても、抽出物は原炭中における場合より融點、分解點が低い事が認められ、又 Fischer, Peter, Cremer⁵²⁾等の μ -coal の實驗で、加壓ベンゾール抽出物を石油エーテル、又はエチルエーテルで抽出した場合、4.5%、6.7%に對し、原炭から直接抽出する場合、0.9、3.5%に過ぎず、従つて抽出物も原炭中では相當の力で結合してある事を述べておる事からも抽出された後の状態よりも原炭中においては、より熱的に安定な事が察知される。殊に前記 Biggs のエーテル不溶部が可溶部より融點が遙に高い事、即ち「分散フミン」質の方が輕質部より融點並びに分解温度の高い事が當然豫想されるし、一方第8圖の「分散フミン」の變化を見ても、5°C/min 等の場合の 250°C までの減少も輕質部の熔離の爲のものであり、且つこの部分も 300°C 以上では重縮合により又大分子化されて行くものであるから、α部からの「分散フミン」の増大は當然相當存在するとしても、元來のβ部の存在が無視され得る程度のものでない。従つて plastic state における「分散フミン量」に影響する石炭中に元來存在するβ部の量は大きいものと云い得る。

更に別の角度からβを見るに、前述の如く加熱速



第12圖 夕張炭とその加壓ベンゼン抽出物の熱分解曲線

度、或は添加物により plastic state における諸性質が左右され、然もこれは plastic state 以前における脱酸素を主体とした縮合反応の程度により大きく支配されるものである事を述べたが、今 α , β , γ 各部の酸素含有量を検するに第9表に示される各研究者の値は何れも β 部において最大である。又

第9表 α , β , γ 部の酸素含有量

| 実験者 | Bunte ⁵³⁾ † | Bakes ⁵⁴⁾ | | Wheeler, Clark ⁵⁵⁾ |
|------------|------------------------|----------------------|------|----------------------------------|
| | | O | | O |
| | O+N | 輝炭 | 暗炭 | |
| α | 4.3~11.7 | 9.0 | 9.4 | 10.41 |
| β | 9.7~14.3 | 11.0 | 10.6 | 14.26 |
| γ_1 | 2.8~8.2 | 4.4* | 4.4* | 4.56 |
| γ_2 | 8.7~10.4 | 8.3* | 8.4* | |
| γ_3 | 12.5~14.0 | 11.8* | 8.9* | |

* O+N+S の値を示す。

† Bunte の結果はガス、コークス炭4種の平均値を示す。

Bunte⁵³⁾ の結果よりも炭化度の進行と共に β 部の減少の著しい事が認められており、従つて石炭化過程においても變質を受け易い部分であり、且つその含酸素量の多い事からも、plastic state 以下の温度における脱酸素による縮合反応を受ける度合の大きい事が豫知される。一方粘結性はかかる plastic state 以下における條件に微妙に影響される事から、かかる plastic state 以下において變質し易い β 部が粘結性に果す役割と云うものが推測され又第6表の如く、ピリジン抽出を行つた場合、その抽出時間と共に plastic state における流動度の減少の著しい事等も、原炭中の分散性フミン、即ち β 部の粘結性に及ぼす影響力の大きさを示している。更に plastic state における分解により非分散組成成分を互に連結して固化するものは、當然分散媒並びに分散相となつていたものの残渣でなければならぬ事は明かであり、つまり如何に plastic state を生起しても、蒸發せずに残留して石炭粒子間をセメンティングするものがなければならない筈である。今 Bunte⁵³⁾ の抽出による各成分の白金ルツボによる揮發分測定結果をみるに第10表の如くで、 β 部が最も揮發分少なく、即ち炭化残量の多い事を示している。つまり β 部が分散して石炭質の非分散質粒子間を流動した後、分解固化する場合固形残渣を残して粒子間の連結を充分強固に行い得ることになり、かかる意味からも、即ち plastic state の生起そのものに重要であるばかりでなく、その後の再固化に際して實際的にセメンティング固形残渣の多いと云う効果も有する事は、間違いなく粘質現象に對する β 部の果す役割の大きさを暗示しているものである。

第10表 各成分の揮發分量

| 試料炭* | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------|------|------|------|------|
| α | 34.1 | 27.0 | 26.5 | 18.1 |
| β | 19.9 | 19.2 | 20.2 | 17.8 |
| γ_1 | 76.4 | 94.9 | 95.2 | 95.7 |
| γ_2 | 74.8 | 72.7 | 73.3 | 73.4 |
| γ_3+4 | 49.8 | 48.4 | 49.3 | 50.1 |

* 試料 1 ガス用炭 揮發分 34.1%
 2 弱粘炭 " 28.4
 3 ガス用炭 " 28.2
 4 コークス用炭 " 17.6

VII. 結 言

以上主として plastic state 生起に對する觀察を、加熱速度の變化により起る plastic state 中の諸性質を基として、plastic state 以下における各種熱變質に言及して行つた。然し本報告で述べた推論に對してまだ裏付けの足りない部分がある事は確かで、これに對しては後報により別の角度から實驗事實を基にして論及する豫定である。

従つて改めて此處に綜括的結論を述べない。

終りに臨み、多大の御指導を賜つた武谷愿教授、並びに實驗に御盡力を得た林茂君に深甚の謝意を表する次第である。

文 献

- 1) Audibert, E.: *Fuel*, 5, 229 (1926), 6, 131, 182 (1927), 8, 225 (1929).
- 2) Mott, R. A.: *Fuel*, 12, 13, 98, 232, 236, 258, 294, 330, 371, 412 (1933), 13, 237, 356 (1934).
- 3) Brewer, R. E.: *Chem. of coal Utilization*, I, chap. 6, 161 (1945).
- 4) Davis, R. G. and Mott, R. A.: *Fuel*, 12, 330 (1933).
- 5) Mott, R. A.: *Fuel*, 12, 412 (1933).
- 6) King, G.: *Fuel*, 10, 529 (1931).
- 7) Griffin, H. K., and Storch, H. H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 280 (1937).
- 8) Ball, A. M., and Curtis, H. A.: *Ibid*, 2, 137 (1930).
- 9) Davis, J. D.: *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1269 (1933).
- 10) Davis, J. D.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3, 43 (1931).
- 11) Brewer, R. E., and Atkinson, R. G.: *Ibid*, 8, 433 (1936).
- 12) 武谷愿・久郷昌夫: 北大工彙報, 第1號, 205 (昭和23年).
- 13) Lahiri, A.: *Fuel*, 30, 241 (1951).
- 14) Riley, H. L.: *Gas World, Coking Sect.*, CVII, 118 (1937).
- 15) 久郷昌夫: 北大工彙報, 第5號, 1 (昭和26年).
- 16) Audibert, E.: *Fuel*, 5, 229 (1926), 6, 185 (1927); Audibert, E., and Delamas, L.: *Fuel*, 6, 131, 182 (1927), 8, 232 (1929); Hofmeister, B.: *Glückauf*, 68, 405 (1932); Foxwell, G. E.: *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1161 (1925).
- 17) Davidson, W.: *Fuel*, 9, 489 (1930).
- 18) Roga, B.: *Przemysl Chem.*, 15, 305 (1931), *Chem. of Coal Utilization*, Chap. 6, 213 (1945).
- 19) Bleiben, H., and Jung, G.: *Glückauf*, 70, 773 (1934).
- 20) Gieseler, G. K.: *Glückauf* 70, 178 (1934).
- 21) Brewer, R. E.: *Chem. of Coal Utilization*, Chap. 6, 224 (1945).
- 22) Macura: *Oel, Kohle, Erdoel Teer*, 14, 1097-1107 (1938), 15, 1 (1939).
- 23) Macura: *Ibid*, 15, 45 (1939).
- 24) Mott, R. A., Wheeler, R. V.: *Quality of Coke (London)*, 264 (1939).
- 25) Mott, R. A.: *Fuel*, 12, 412 (1933).
- 26) 久郷昌夫: 北大工紀要, 第8冊, 第3號(一), 116 (昭和25年).
- 27) Juettner, J. B., and Howard, H. C.: *Ind. Eng. Chem.* 26, 1115 (1934).
- 28) *J. Phys. Chem.*, 28, 1082 (1924), *Brenn. Chem.*, 15, 1 (1934).
- 29) Warren, W. B.: *Ind. Eng. Chem.*, 27, 72 (1935).
- 30) Warren, W. B.: *Ibid*, 27, 1350 (1935).
- 31) Warren, W. B.: *Ibid*, 30, 136 (1938).
- 32) Fieldner, A. C.: *U. S. Bureau of Mines, Information Circ.* 6992, 44 (1938); *Chem. of Coal Utilization*, Chap. 19, 840 (1945).
- 33) Paar, S. W.: *Ind. Eng. Chem.*, 21, 164 (1929).

- 34) Longchambon, L. : *Comp. rend.*, 204, 1487-9, 1743 (1937), *Chem. of Coal Utiliz.*, Chap. 19, 856 (1945).
- 35) Schläpfer, P. : *Schweiz, Ver. Gas-Wasserfach, Monats-Bull.*, 11, 316 (1931); *Chem of Coal Utiliz.*, Chap. 19, 856 (1945).
- 36) Bunte, K., Brückner, H. and Simpson, H. G. : *Fuel*, 12, 222 (1933).
- 37) Atkinson, R. G., Brewer, R. E., and Davis, J. D., : *Ind. Eng. Chem.*, 29, 840 (1937).
- 38) Kreulen, J. W. : *Grund. d. chem. u. syst. d. Kohlen*, Kap. 13, 107 (1935).
- 39) 新村唯治 : *燃協誌*, 77, 172 (昭和4年).
- 40) Fischer, F., Broche, H., and Strauche, J. : *Brenn. Chem.*, 6, 33 (1925); *Fuel* 5, 466 (1926).
- 41) Blayden, H. E., Gibson, J., Riley, H. L., and Taylor, A. : *Fuel*, 14, 25 (1940).
- 42) Lambris, G., and Ball, H. : *Brenn. Chem.*, 19, 177 (1938).
- 43) Schauster, F. : *Brenn. Chem.*, 18, 316 (1937).
- 44) Porter, H. C., and Taylor, G. B. : *Proc. Am. Gas Inst.*, 9, 234 (1914).
- 45) 高橋治男 : *日化誌*, 69卷, 7~9號, 97 (昭和23年).
- 46) Foxwell, G. E. : *Fuel*, 3, 317, 345 (1924).
- 47) Illingworth, S. R. : *Fuel*, 1, 65 (1922).
- 48) Horloyd, Wheeler : *J. Chem. Soc.*, 3197 (1928).
- 49) Bone, W. A. : *Coal; its const. and uses* (London), 168-180 (1936).
- 50) Biggs, B. S. : *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1020 (1936).
- 51) Crussard, M. L. : *Fuel*, 9, 177 (1930).
- 52) Fischer, F., Peters, K., and Cremer, W. : *Fuel*, 12, 390 (1933).
- 53) Bunte, K. : *Fuel*, 11, 400 (1932).
- 54) Bakes, W. E. : "The Action of Solvents on Coal" p. 115, *Coal; its const. and uses*, Chap. IX, 166 (1936).
- 55) Clark, A. H., and Wheeler, R. V. : *J. chem. Soc.*, 103, 1704-15 (1913).
- 56) Bone, W. A. : *Coal its const. and uses*, 181 (1936).
- 57) Krevelen, D. W. : *Fuel*, 29, 269 (1950).
- 58) Cockram, C., and Wheeler, R. V., : *J. chem. Soc.*, 854 (1931).