

石炭粘結の機構

A New Formation Mechanism of Cokes from Coals.

木内 俊二 (Shunji Kiuchi)

ABSTRACT— As for amorphous carbons, it is of late generally accepted that they are not perfectly amorphous but are composed of ultra-micro-carbon crystals, the difference from so-called Crystalline matters being mainly the magnitude of each crystal which constitutes them. The author is of opinion that the grain size of cokes is larger than that of anthracites. He derived this opinion from the experiments upon their reactivity. On this stand point, he discussed the coking property of coals to the result that it must be regarded as irregular grain growth during heating and must be solved as mutually related phenomenon of binding materials and materials to be binded. He showed the reason why the X-ray analysis failed in detecting the crystalline structure not with standing they were resulted from the growth of crystal grains. He also discussed briefly the various theories ever proposed on coking property with the aid of his view.

1. 緒言： 石炭粘結に関する研究は古くして又新らしきものである。往時独断的に粘結成分をものゝ独立なる存在を仮定して一挙にこれを究明せんとした試みは遂に成功せず、現在判明している結果に基けばこれは粘結成分と被粘結物との相関性に於いて解決すべきものかと思はれる。筆者はかつて製鉄原料として無煙炭と製司コークスの燃焼性について実験せる結果、コークスの炭質は無煙炭のそれと比して結晶成長の進んだ状態にあることを指摘した。この考に基いて石炭粘結の機構を考察し、併せて諸学説との關係を考へて見たいと思ふ。

2. コークスの微細構造： 熱天秤により無煙炭とコークスの燃焼性を比較した結果によれば次の事が知れる。即ち(1)、両者の燃焼状況をみるに或定温度に於ける燃焼量は時間に比例してゐる。即ち一定温度に於ては燃焼速度は一定である。⁽¹⁾⁽²⁾ (2)、この一定なる燃焼速度は無煙炭の方がコ

ークスより明かに大なる値を有する。(而して大なる程度は温度により変る)⁽⁴⁾⁽²⁾。

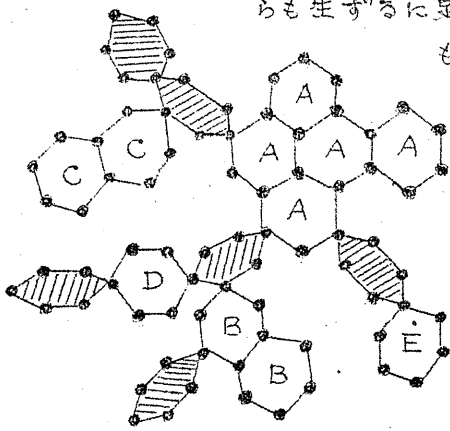
(3) 揮発分は無煙炭がやゝ高く、その量は数%あつたが、揮発分除去(1000°C 60分 石炭ガス気流中で加熱)後に於いても燃焼速度に変化を来さない。これにより無煙炭の燃焼速度の大なる理由は揮発分によるものではない。⁽⁴⁾

(4) 燃焼の活性化エネルギーは物理化学の教ふるところにより燃焼速度大なる無煙炭の方が小さいことを予期せらるゝも、計算の結果は大體等しいといふことが云へる。⁽³⁾(一般的に言ひ得るや否やは疑問であるが、これは以下の考察には影響は持たぬ)。(5) 無煙炭はコークスよりも頻度係数が大きい。燃焼速度の差はこの事實に基因するものである。而して頻度係数の大なることは結晶粒がより小なるものと考へることによつて解決せられる。⁽⁴⁾⁽⁵⁾

無煙炭、コークス等は非晶質又は無定形炭素として黒鉛や金剛石の結晶質のものと対照させているが、最近の研究はこの考に変更を加へた。⁽⁶⁾ 即ち非晶質等と考へるのは巨視的を見方であつて、これらと雖も極めて微視的に見れば皆結晶質であり、兩者の相違は結晶質の大小に帰せられる。これを図示すれば、第一圖の如くであつて、炭素原子は集合して六角環上に集まりその六角環が互に結合しているのであつて、影線を施した六角環は紙面に傾いていることを示す。従つて六角環AとBとはもはや同じ平面上にはないことになる。結晶質に関する研究はX線を用ひて行ふのが常であるが、無定形炭素が明瞭なデバイ輪を生じないことは云ふまでもない。而してデバイ輪を生じないことはそれが結晶質でないことを結論せしめるに決定的な手段となっている。故にこゝに上記の無煙炭やコークスについて考察を新にする必要があらう。

3. X線分析について: コークスについて従来行はれた多くのX線分析は粉末法によつて撮影している。この際試料を粉末としているが、必ずしも粉末とする必要はないわけである。筆者はコークス塊について実験するためコークス塊から0.5~1.0 mm程度の薄片をつくり出し、この *transmission pattern* をとつてみたところ一つのハローがみられた。然るにこの試料を150~200 meshに破砕したものについて撮影すると何物もあらはれなくなる。150~200 meshを *m/m* にすればそれぞれ0.074, 0.104となる。一体デバイ輪がハローを生ずるのは粒の大きさが0.001 *m/m* 以下で、0.001~0.01の範囲は鮮明な *ring* となり、0.01以上では *spot* を交えらるゝと考へられてゐるから上記の破砕度においてハローが消滅する理はない筈である。或ひは成分の所作かとも考へられるが明かでない。結局に於いてX線的に手摺りを

得られないのであるが、これは要するにオ一図の如く不規則に发育した結晶粒に於いては結晶粒の大きといふものゝ説明ができかねること、ハは一す
 らも生ずるに足る平行格子面を欠いてゐることによる



第一図. 無定形炭素の結晶構造

性質であるが、総ての瀝青炭がこれを示すものでないことは今更云うまでもない。もと瀝青炭がすべて粘結性を示すならば、粘結性の問題はとうに解決されていたかも知れないが、上記の平凡な事実のために今尚解決するに至らないのである。工業分析よりみれば粘結炭は一般に揮発分は15~40%、燃料比1.5~6.0、試中揮発分20~30%、燃料比2~4のものが多く、又本邦炭はこれより多少揮発分が多く30~40%の揮発分と1.5~2.0の燃料比を示し、水分は5%以下が普通でこれより多きものは好ましくないとする⁽⁷⁾。併し我々の向いたいのはこの数値が如何に粘結性を支配するかといふ未知の問題に向つてである。元素分析からメスを入れた研究も多く、オ一表の如くである。かくの如く特殊元素との関聯を主張する反面に於いて *Simmerbach* の如き揮発分並に炭化水素量には関係あるが、化学成分では予知し得ないといふ説を言するものがあり、*Anderson* も又化学成分は全一変るも粘結性異なる例をあげている⁽⁸⁾。ことを無視することはできない。要するに上記の数値が粘結性と根本的な因果関係を有するといふ断定を肯定することは難事である。粘結物質の研究はオ二表にその大要を示す通り最も力の注がれた部門であらうと思はれるが、今尚何等会心の決論を得るに至っていない現状である。

5. 石炭粘結の機構： 粘結成分の研究は現状に於いては遂に行きづまったかの感を示しているが、これと平行して粘結の機構も又大いに研究の対象となっているわけである。オ三表にこれを総括してあるが、着着はこれ

ものと考へられる。この意味からコークス等が非晶質であるとする考はあたらないが、無定形であることは極めて驚を得ているわけであつて、これを“無定形結晶”と称してもよいかと思ふ。即ち格子面は不完全で問題にならぬが、単位胞のみは持っているというわけである。

4. 石炭の粘結成分について：

粘結性は瀝青炭のみに見られる

第一表
粘結性石炭の化学成分

化学成分	含量(%)	実験者
有效水素	> 3.5	Stein
化合水素	> 1	Brockmann
炭素	60~80	Rhead
水素:酸素	> 0.55	White
酸素	4~10	
	5~15	
窒素	粘結性と平行	Donath, Maillard

第二表
粘結成分の研究年代別

年代	研究者	国籍	粘結主成分
1857	Marsilly	佛	揮発性物質
1862	Marsilly	"	溶媒抽出物
1875	Percy	英	揮発物分解炭素
1876	Muck	独	熔融炭素
1890	Wedding	"	" "
1891	Siepman	"	溶媒抽出物
1897	Anderson	英	フムス質
1899	Bedeson	"	溶媒抽出物
1902	Donath	独	蛋白質
1904	Anderson	英	樹脂物
1909	Bondouard	佛	" "
1910	Rau	独	タール
1911	Lews	英	樹脂物
	Par-Hadley	"	溶媒抽出物
	Wheeler	"	" "
1912	Parr-Olin	米	熔融性揮発分
	Frager Hoffman	"	溶媒抽出物
1913	Maillard	佛	蛋白質
1914	Simmerbach	独	粘結性炭素
	Harger	英	樹脂物(ヒッチ)
	Siepman	独	溶媒抽出物
	Vignon	佛	" "
1916	田川 炭 磁	日	蛋白質
1921	Foxwell	英	抽出残渣
1922	Illingworth	"	抽出物(δ)
1923	岡 新 六	日	フムス質
	Person	英	抽出物($\beta+\delta$)

1924	Fischer Bone	独 "	液状ビチューメン フミン型抽出物(α)
1925	Barash	英	抽出物($\beta+\gamma$)
1926	Boosere	"	" (")
1928	Navák-Hubáck Hoffman	" 独	"
1929	Barash Adge-Lymeker	英 独	抽出残渣 油状並=固状ビチューメン
1929	新村	日	抽出物($\beta+\gamma$)
1930	多和田	"	" (")
1932	Broche	独	抽出残渣
1933	Bakes 香坂 武谷	英 日 "	綜 合 " "

第三表 粘 結 機 構

種 類	機 構	提 出 者
第一類	特殊物質による粘着 又は湿润に基く	Rau (タール) Parr Olin (粘結性揮発分) Simmerbach (炭素) Lews (ピッチ) Muck (炭素) Bakes, etc. (溶媒抽出物)
第二類	特殊状態の存在に基く	Audibert (1927) Dumme (1928)
第三類	膠 質 説	Kreulen (1935) Adge-Hubert Warren Atkinson (1937)
第四類	微晶の不規則成長	着 者

を結晶成長に基くものとして説明を与へたいのである。無定形炭素が結局に於いて極微結晶体の集合であることは既に著者によって認められている。それが成長してもX線的に結晶質としての特性を示さない理由は既に述べた。従つて粘結の機構として結晶の成長説を提出することは不自然とは思はれないと思ふ。そもそも著者の結晶成長の意見はその燃焼性の研究に基いて提出せられたのである⁽⁴⁾が、燃焼性と粘結性の結果としてのコークスの強度(又は硬度)との関係は如何であらうか。これについては常識的に軟いコ

ーク又は燃焼性大で硬いものほど着火点が高く、同一温度の燃焼速度は小さいものと考へられるが、研究の結果も大体この常識の妥当なることを示している。⁽⁷⁾ 而して著者も又研究の結果、これを確認しているが、若干の例外を伴ふものである。併しながら既に結晶の成長は不規則極まるものである以上若干の例外については別個の解釈のなし得ることを信じる次第で、こゝにはそれについては論じないことにする。結局大体に於いて燃焼性と強度とは略平行しているものであるから、燃焼性からの議論を粘結性に及ぼすことの妥当性を肯定することができよう。

果して結晶成長によるものとするれば粘結成分なるものの独立な存在は否定され、非粘結物質との相関性が問題となる。石炭の粘結には揮発分の存在と、これが加熱に際して融けることが必要とされているが、熔融成分は結局分解して大部分が揮発し去ると共に、あとに分解炭素を残留するであらう。この分解炭素こそ炭素の結晶核を成長せしめ、互に別結晶を結合して強固にする役目を果すものと考へられる。もしこの分解炭素が核の成長にあつからず又別結晶間の結合をなし得ないならばその結果は粘結をしないことになるであらう。かくの如くに考へるならば、粘結成分なるものは決定的なものではなく、今もってその不明なることも当然と考へられる。これに関連して Barzoff (1929) の実験は興味あるものである。⁽⁸⁾ 彼は粘結炭並に非粘結炭について溶媒抽出を行い、当時粘結成分と目された抽出物を再度粘結炭残渣と非粘結炭残渣に加へてその粘結状況を調べたところ 第二図の如く粘結炭の抽出残渣には粘結炭の抽出物を加へた場合は勿論、非粘結炭の抽出物を加へても粘結するに對し、非粘結炭の残渣には、何れの抽出物を加ふるも粘結しないことを発見したのである。これにより氏は粘結性が抽出残渣の性質によるとなす説を提出したのであるが、著者の説を以つて説明すればよく了解がつくであらう。

6. 粘結諸説との関係について： オ三表オ一類に属するものは加熱に際して粘結成分が他の被粘結物を湿润し、又は粘着してこれが温度の上昇と共に分解して揮発分を発生することにより塊狀に固化するとなすものであつて、その條件として粘結成分の湿润性 (wetting property) 或いは粘着性 (agglutinating property) を考へている。この説は大体に於いて無理のないものと考へられるが、先に述べた如く独立なる粘結成分の殆ど否定されんとしている今日に於いて多少妥当性を欠いていることは争はれない。併しながらこの性質によつて結晶成長を容易ならしめる状態が得られると考へれば、こゝに

第二図。(抽出物+残渣)の粒結性

		残 渣	
		粘 結 炭	非 粘 結 炭
抽 出 物	粘 結 炭	○	×
	非 粘 結 炭	○	×

○---粘結 ×---非粘結

粘結成分と被粘結物との相関性が導入せられて合理的なものとなるであらう。オニ類は粘結成分といふ考を離れて単に種々の現象を究明して、或現象の性質によって粘結性を解かんとせるものと思はれるが、この特別な現象

こそ筆者の所謂結晶成長条件を充足せしめるものといふことができるのである。オニ類の膠質説は最近の考であつて *Kreulen* によれば、石炭の溶媒抽出物なるビチューメンと称せらるゝ部分は一つの *Organosol* で溶媒たる油相と分散相とから成り、油相はビチューメンで、分散相は保護ビチューメンを強く結合したフミン質であるといふ。これに基づいて溶媒抽出に於ける抽出量が溶媒の種類によって変ること並びに抽出温度の高低に支配されること等を巧に説明している。「石炭乾溜に際し熔融する現象は熔融せるビチューメンに対する小フミンの分散であり、これが分解してガスを発生し、ゴークスを残すものであつて、粘結性はビチューメンの量と質に関するものではなく、ビチューメンとフミン質相互の吸着能或は親和力によるものであらう。従つてフミン質の炭化の程度が決定因子となる。」⁽⁷⁾ これを著者をして説明せしむれば、ビチューメンに対してフミンが分散することによって結晶成長が行はれ易い状態ができ、その状態に於いて揮発分が発生して分解炭素を残留せしめると、これが既存の核と結合して核を成長せしめ、発達した結晶を結果すると考へるのである。要するにオニ類の湿潤説をつきこんで行けばオニ類に近づくのであり、而して何れもが成長の考をとり入れることにより一層明瞭にゴークス生成の機構の本質に触れることができる。オ一、オニ、オ三に分類したことは表面的な観察なのであつて、その本質は何れも共通なものと考へられる。以上の如く論じれば結晶成長を主張する著者の説は諸学説と何等矛盾するものではなく、却つてその短を補ふ役を果すものであり、又一見察飛に見えはするが、無定形炭素も又極微結晶であるとする現在の学説に若し譲りなすれば、決して無理からぬ帰結であることが了解していただけると思ふ。たゞ此所に遺憾なことは結晶成長が容易に行はれる状態を現出する条件とは何ぞといふ問題である。而してこれは筆者の現在の知識によつては答へることができないのであつて、今後の研

究に期待する材料である。

7. 結 語 : コークスの燃焼特性の実験遂行により、その微細構造を結晶成長の帰結として考へるに至ったので、これを粘結問題に拡張して、石炭の粘結機構を論じ、併せて精説との関聯を論じた。コークスの強度は結局に於いて微結晶の成長に基くと考へるものであつて、これが粘結問題研究上多少とも注意を得られれば幸である。本研究は文部省科学研究費の補助を受けた。こゝに深く謝意を表する。

文 献

- (1) 朝鮮鉱業会 秋期講演 (昭和19年9月)
- (2) 日本鉱業会誌, 64巻 725号 (1948)
- (3) 科 学 (岩波) 18巻 6号 (1948)
- (4) 多賀工業専門学校研究報告 1巻1号 (1949)
- (5) 茨城大学工学部 研究集報 2巻2号 (1950)
- (6) 大島, 福田: 日本工業化学誌 (1929), 其他
- (7) 香坂: 応用化学大観 オニ編 (丸善), 其他
- (8) 岡: 石 炭 (共立社)
- (9) 岩 島: 日本工業化学会誌 (1948)