

氏 名	戸 田 雄 三 と だ ゆう ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 695 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	石炭および加熱炭の孔隙構造に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 鍵 谷 勤 教 授 福 井 謙 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はガス吸着法、比重法、水銀圧入法など諸方法を用いて石炭の孔隙構造を総合的に研究し、石炭化度あるいは加熱処理による孔隙構造の変化を究明したもので9章からなっている。

第1章は序論であり、石炭の孔隙構造を明らかにすることの意義を説明したのち、その研究手段として従来採用されているガス吸着法、その他の諸方法を検討して、各方法の限界を示し、これら諸方法を総合的に適用することが必要であると述べている。

第2章では石炭のマイクロポアの構造を炭酸ガス吸着法により研究している。

石炭化度の異なる一連の石炭、主として国内炭に対する炭酸ガスの平衡吸着量と吸着平衡圧との関係はいずれの場合も Dubinin 式に適合し、吸着率0.2より0.7の範囲で求めた吸着熱は7.6~6Kcal/molで、石炭の種類によらず、吸着率と吸着熱の関係が相似していることから、炭酸ガス吸着が石炭表面の化学的性質にほとんど影響されない物理吸着であるとしている。

この方法でえられたマイクロポア容積(Wo)は石炭化度(炭素%)が85%付近で最小値を示し、またこのWoは石炭中のCH結合数の増加に伴ない減少する傾向を認めている。

一方孔隙径に比例すると考えられる吸着速度ならびに Dubinin 式のB値の石炭化度による変化は、上述のWoの変化とは逆の傾向を示し、孔隙径の小さい孔の多い石炭のWoが大きいことを明らかにしている。

さらに吸着速度から求めた炭酸ガスの孔隙内拡散係数の温度変化は、この拡散が3~5Kcal/molの活性化エネルギーを要する活性化拡散であり、石炭中のマイクロポアには分子径程度の極めて微細なものが多いことを示している。

第3章ではメタノール、n-ヘキサン、水銀などを置換液体とする比重法により、石炭の孔隙構造を研究して、別に求められたヘリウム比重ならびに前章の炭酸ガス吸着法による結果と比較考察している。

いずれの石炭においても石炭の比重値は水銀 $\leq$ n-ヘキサン $<$ ヘリウム $\leq$ メタノールの順であるが、水銀

と n-ヘキサンによる値の差は極めて小であり、n-ヘキサンが入りえて (約 $5\text{\AA}$) 水銀の入りにくい (約 $30\text{\AA}$) 孔隙、すなわちトランジショナルポアーは殆んどなく、ミクロポアーが大部分であるとし、また85%以上の高石炭化度炭ではメタノールによる比重とヘリウムによる比重がほぼ等しいが、石炭化度の低い試料ではメタノールによる値の方が大きく、孔隙容積にして2~3倍にも達する場合のあることを認め、これはメタノールにより石炭が膨潤し、新しく孔隙が生じたためによるもので、この膨潤が石炭に含まれるOH基量に比例して起ることを明らかにしている。

第4章は水銀圧入法を用いて石炭のマクロポアーを研究したもので、石炭には $150\text{\AA}$ 以上の孔径のマクロポアーはほとんどなく、むしろ加圧による石炭の圧縮にもとづく見掛けの孔隙容積 V_{poro} が観測され、この V_{poro} と圧入圧との直線関係から求めた石炭の圧縮率が、別に音速によって測定された圧縮率の値と一致することを示している。

第5章、第6章、第7章はそれぞれ第2章、第3章、第4章で用いた方法を適用して加熱炭の孔隙構造を調べた結果を述べたもので、常温から 900°C までの加熱において、いずれの石炭でも 400°C まではタール分が湧出し、マイクロポアーの一部を塞ぐため、マイクロポアー容積 W_o は僅かに減少するが、 400°C より 600°C の範囲ではこのタールが除去される外、脱炭化水素、脱水素など石炭の分解が起り、新たに孔隙が生じ、 W_o が急激に増加する。さらに高温ではこの増加は鈍化し、高石炭化度炭では W_o の減少が見られる。これは石炭構造の熱収縮がこの温度範囲で起ることを反映しており、低石炭化度炭の方が高石炭化度炭よりも高温においては熱的に安定であることを示すもので、これは低石炭化度炭、高石炭化度炭をそれぞれ難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素と見做す考えとも妥当な対応を示し、メタノール、n-ヘキサンにより測定された比重の加熱による変化もこのことを裏付けている。

第8章では前章までにえられた加熱炭に関する知見にもとづき、吸着能が大きく、しかも分子篩能を持つ炭素材料の試作を行っており、賦活性炭を窒素中、 1000°C で加熱し、四塩化炭素は吸着し得ないが、n-ブタン、イソブタン等は吸着しうる孔隙径約 $6\text{\AA}$ の分子篩能を有する炭素材をえている。また均一なマクロポアーを有する炭素材料をうる目的で実験を行ない、カーボンブラックにアクリロニトリルをグラフト重合させたものを 800°C で炭化し、孔隙容積は大きくしかも半径約 $750\text{\AA}$ の孔を選択的に保有する炭素材をえている。

第9章は、以上の結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

石炭の孔隙構造は石炭の構造単位体の周辺部の構造に関連するもので、これを明らかにすることは、石炭の化学反応の場としての表面の状態を知る上で重要である。本論文はガス吸着法、液体置換法、水銀圧入法など種々の方法を総合的に適用して石炭化度の異なる石炭ならびにそれらの加熱炭の孔隙構造を明らかにしたもので、えられた成果の主なるものは次の通りである。

1. 炭酸ガスは各種の石炭表面にいずれも物理吸着され、その吸着等温線には吸着温度 $253\sim 298^{\circ}\text{K}$ の範囲で一本の Dubinin 式が適合することを認め、炭酸ガスが石炭の孔隙構造を調べる吸着ガスとして適していることを示した。またこの吸着法で求められた石炭の孔隙容積 W_o は孔径の小さい孔隙が多い程大

であり、石炭中に含まれる CH 結合の量が多い程小であることを明らかにした。

2. 比重法における置換液体としてメタノールを用いると石炭が膨潤して新たな孔隙を生ずるが、この膨潤は石炭中の OH 基の量に比例して起ることを明らかにし、メタノールを用いることにより、この活性基で入口を塞がれた孔隙の構造を知りうることを示した。

3. 水銀圧入法においては 100atm 以上の圧では石炭の圧縮が起ることを認め、圧入圧と圧入水銀容積との関係から石炭の圧縮率、ヤング率などを求めうることを示した。

4. 石炭の孔隙には n-ヘキサン分子径あるいはそれ以下のマイクロポアーが多く、低石炭化度炭には細かい孔ならびに塞がれた孔隙が多く含まれること、石炭化度85%付近の石炭の W_o が最小であることならびにより高石炭化度の無煙炭では W_o が増加することなどを明らかにした。

5. 加熱による孔隙構造の変化では、400°C までのタール分によるマイクロポアーの閉塞、400~600°C における石炭の分解による新しい孔隙の生成、より高温での石炭構造の収縮による W_o の減少などを明らかにし、高石炭化度炭は低石炭化度炭に比し、高温における熱収縮を起しやすいことを示した。

6. 石炭を原料とする活性炭を1000°Cで熱処理して、ガス吸着能が高く、しかも分子篩能を示す炭素材をえ、またカーボンブラックを均一に分散保持させた樹脂を800°Cで炭化することによって均一なマイクロポアーを有する炭素材を製造した。

これを要するに、本論文は石炭の孔隙構造について総合的に研究し、石炭化度、加熱処理温度などによる孔隙構造の変化を明確にし、さらにその孔隙構造と石炭の化学的構造との関連についても知見をえたもので、学術上、工業上寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の論文として価値あるものと認める。