

原 報

1. 石炭の粘結性 (第2報)

舟 阪 渡, 横 川 親 雄, 須 賀 操 平

鬼 頭 義 恕, 栗 屋 哲 郎

Study on the Caking Property of Coal. (II)

*Wataru Funasaka, Chikao Yokokawa, Sohei Suga,
Yoshiyuki Kito and Tetsuro Awaya*

(Kodama Laboratory)

The caking coal (Miike, Sakito and Shin-Yubari) and non- or feebly caking coal (Namazuda, Bibai and Kaho) were tested by rational analysis and extracted with boiling pyridine, benzene and cyclohexanon at ordinary pressure and benzene under pressure.

The absorption of I_2 by the original coal and the extracted residual coal was investigated.

The reactivity index for alkaline permanganate was measured on the pressure-benzene extracted residues.

The following results were obtained:

(1) Contents of cellulose and lignin in the caking coal were less than the non-caking coal. It may be thought that the former should be higher rank than the latter.

(2) The amount of extract with various solvents, except pyridine, was parallel to caking power.

(3) The reactivity index for alkaline permanganate to the caking coal was less than that the non-caking coal.

(4) The I_2 absorptive capacity of the extracted residues depended chiefly on the kind of solvents. Excepting the case of pyridine, the amount of extracts related to the absorptive capacity of each residue. Particularly, in the case of extraction with pyridine, the absorptive capacity of its residue was abnormally greater than in the other solvents. As the reason of this fact, it may be thought that pyridine has penetrated

more strongly on coal surface and made it more porous. Remarkable differences between the caking and non-caking coal were not confirmed in these experiments.

緒 言

一般に粘結炭はその加熱過程に際して一度熔融状態を経てコークス化するものとされている。この熔融状態の生成に所謂石炭ピッチメンが重要な役割を果すものと考えられている。この点から既に古くより Wheeler, Bone 及び Fischer 等の諸氏により、粘結成分の探求が主として溶剤抽出法によつて行われて來たが、これらピッチメンの如何なる溜分が特に粘結性を支配するかについてすら、未だ定説と云ふべきものがない。これは各研究者により試料石炭及び實驗方法が異なる以外に、石炭そのものの複雑性によるものと考えられる。即ちこれ等石炭が比較的小量の結合剤、即ちピッチメンによりその全体の大半が膠着されること、又著しく孔性の炭化物、即ちコークスが出来ることが、單にコークス生成温度より遙かに低い温度で抽出されるピッチメン含量如何のみに支配されると考えることに難點があると思われる。

この点について既に Barash, Foxwell 及び Mott の諸氏により、溶剤抽出の不溶性部分の粘結性に對する重要性が強調されて來た。例えば Barash¹⁾氏は石炭の粘結性試験で Campredon 法を用いる際に、添加する不活性物質の孔性とその膠着性に著しい影響を及ぼすことから、石炭の抽出残渣の孔性或は吸着性が粘結性を支配するものであらうと推論した。しかし石炭の熔融過程の變化は單にこれ等抽出残渣の表面状態のみならず、その内部構造或はその化學的組成そのものに差異があるだらうと考えられ、新村氏によれば、本邦炭の粘結性を支配する性質としてその γ 化合物の含量の外に、 α 化合物の酸素含量が關係することがあげられている。

我々はこの觀點から、本邦産の比較的粘結性の強い三池炭、崎戸炭、新夕張炭（今後簡單の爲に粘結炭と記載する）及び比較的粘結性の弱い鯉田炭、美唄炭、嘉穂炭、（不粘結炭）について種々の有機溶剤による抽出を試み、そのピッチメン含量を比較し、更に抽出残渣の孔性を沃度吸着試験より比較し、又夫々の酸化反應性を検討した。

實 驗 方 法

(i) 工業分析及び示性分析

試料は凡て60メッシュ以下のものを使用し、工業分析は常法により、示性分析は賀田氏⁸⁾の方法、メトキシル基測定は Zeisel⁴⁾の方法によつた。

(ii) 溶 剤 抽 出

各試料10gを採り、溶剤としてピリジン鹽基（130～140° 溜分で、主としてピコリンと思われる）、ベンゼン及びシクロヘキサノンを用い、窒素氣流中に於てソックスレー装置で抽出を行つた。抽出後残渣は水蒸氣蒸溜して溶剤を驅逐し、真空乾燥してその減量から抽出量を求めた。又加壓ベンゾール抽出では、試料50gにベンゾール225gを加え、オートクレーヴで各2時間抽出し、3回宛抽出を行つた。温度は230°Cから260°C迄漸次上昇せしめて行つた。

(iii) 抽出残渣の酸化反應性⁵⁾

試料としてベンゼン加壓抽出残渣の60～100メッシュのものを使用し、その0.5gを500ccのボルベンに採り、N. NaOH溶液50cc、N. KMnO_4 溶液200ccを加え、約10分間で沸點迄上昇せしめ、湯浴上にて1時間一定の攪拌装置の下で反應せしめた。反應終了後、直ちに濾過、冷却して、濾液を500ccに稀釋し、0.1N 蔞酸10cc中に滴加して試料0.5gにより消費されたN. KMnO_4 溶液のcc數を以つて酸化反應性指數とした。

(iv) 沃度吸着試験

原炭及び各抽出残渣の約0.3gを採り、これに0.100, 0.050, 0.025, 0.010Nの各濃度の沃度水溶液20ccを加え、2時間振盪して約20時間放置し、残渣を分離した後、滴定して吸着沃度量を求めた。

實驗結果及び考察

(i) 工業分析及び示性分析

第1表及び第2表にこれ等の結果を示した。各炭共、燃料比は大差ないが、粘結炭は不粘結炭に比し、水分が少い。ピチュメンは稍粘結炭に多く、セルローズ、リグニンは共に不粘結炭に多く、炭化度の低いことを思わせる。しかしセルローズ%として灰分の可溶部分が含まれ、セルローズの絶對量を表わすとは考えられない。フミン酸は各炭共殆んど無く、又メトキシル基の値は不同で、リグニン量と平行的な關係のないことは興味がある。

第1表 試料炭の工業分析結果

試料	水分%	揮發分%	固定炭素%	灰分%	燃料比	コークス性狀
三池	1.04	41.27	47.19	10.50	1.14	強粘結
崎戸	1.08	39.29	51.19	8.44	1.30	〃
新夕張	1.60	39.01	48.48	10.91	1.24	〃
鯉田	3.00	39.50	54.62	2.88	1.38	凝結
美唄	3.55	43.69	50.01	2.95	1.26	〃
嘉穂	2.17	38.19	54.53	5.11	1.43	弱粘結

第 2 表 試料炭の示性分析及メトキシ基測定結果

試 料	ベンゼン・ アルコール 抽出 ピチユメン %	72%硫酸處 理 セルローズ %	1%苛性ソ ーダ處理 フミン酸 %	鹽素可溶質 リグニン %	殘 炭 質 %	メトキシ 基 %
三 池	4.99	0.39	0.72	1.44	92.46	0.44
崎 戸	5.13	0.89	0.89	0.83	92.26	0.29
新 夕 張	6.47	0.98	0.51	1.00	90.94	0.27
鯉 田	4.35	1.42	1.14	4.04	89.05	0.21
美 唄	3.28	2.09	2.21	2.34	91.08	0.29
嘉 穂	4.59	2.05	1.31	1.92	90.13	0.50

(ii) 溶 剤 抽 出

ピリジン、ベンゼン及びシクロヘキサノン抽出の結果を第3表に、加壓ベンゾール抽出の結果を第4表に示した。ピリジン抽出の場合を除き、何れも粘結性と抽出量とは平行的関係があり、特に加壓ベンゾール抽出の場合は顯著である。又溶剤の種類により、その抽出量の傾向が必ずしも一致していない。

第 3 表 ピリジン、ベンゼン及びシクロヘキサノンによる常壓沸點抽出結果

抽出條件：

ピ リ ジ ン 石炭：溶剤=1：10 抽出時間 30 hrs

ベ ン ゼ ン 石炭：溶剤=1：10 抽出時間 40 hrs

シクロヘキサノン 石炭：溶剤=1：7.5 抽出時間 45 hrs

	抽 出 率 % (無 水 無 灰 炭 基 準)					
	三 池	崎 戸	新 夕 張	鯉 田	美 唄	嘉 穂
ピ リ ジ ン	12.4	8.7	14.1	17.7	20.2	22.6
ベ ン ゼ ン	3.5	4.2	5.5	1.1	3.4	2.9
シ ク ロ ヘ キ サ ノ ン	15.7	10.5	9.9	—	—	—

第 4 表 ベンゼン加壓抽出結果

抽出條件：

抽 出 溫 度 230~260°C, 石 炭：溶剤=1：4.5

各 回 抽 出 時 間 2 hrs * 抽出殘渣の重量より算出

試料	抽出量 %				* 抽出残渣 %
	一回	二回	三回	總抽出量	
三池	10.67	3.74	1.53	15.94	82.97
崎戸	9.05	2.34	1.83	13.22	85.80
新夕張	7.41	2.79	1.06	11.26	86.42
鯉田	4.02	1.42	0.59	6.03	92.44
美唄	4.69	1.46	0.46	6.61	93.10
嘉穂	4.78	1.57	1.32	7.67	94.44

(iii) 抽出残渣の酸化反応性

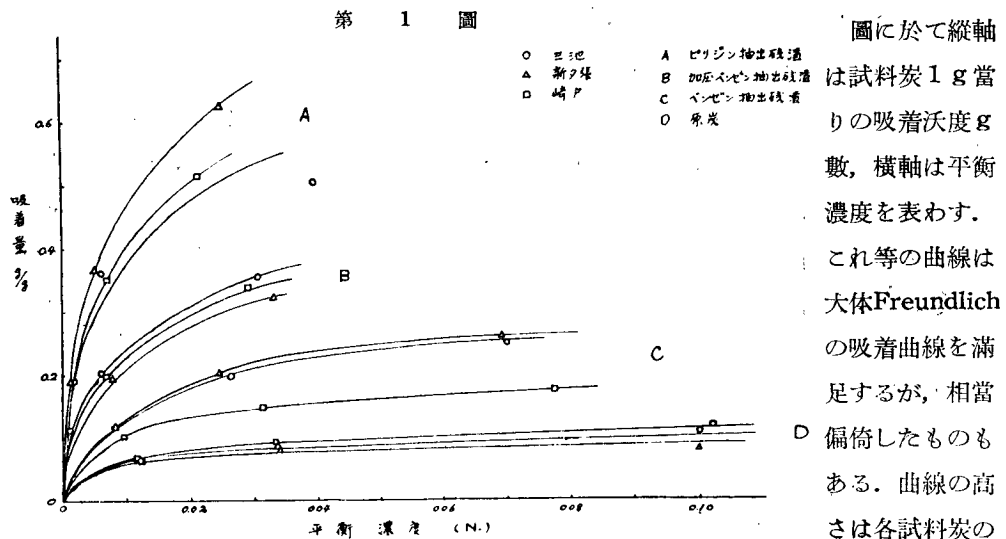
第5表に過マンガン酸カリ指數を示した。各炭は略その燃料比が同一であるに拘らず、その残渣、即ち、フムス質の酸化反応性は明確にその炭化度の差異を示している。即ち、粘結炭は不粘結炭に比して過マンガン酸カリ指數が小である。

第5表 加壓ベンゼン抽出残渣の酸化反応性

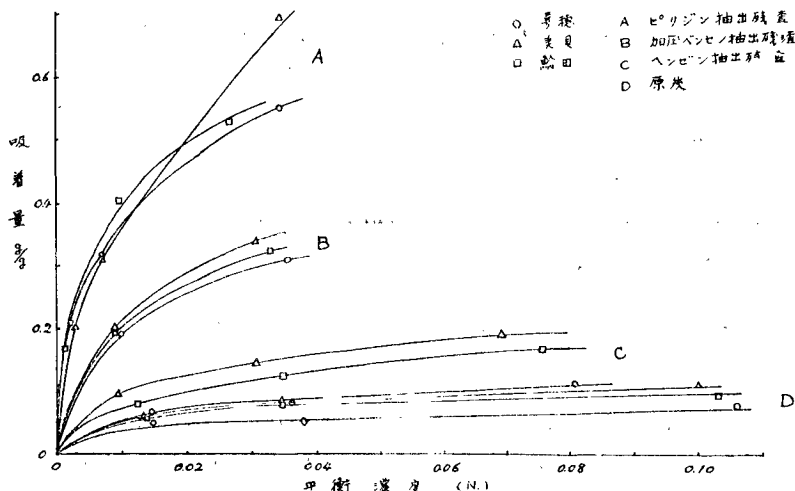
	三池	崎戸	新夕張	鯉田	美唄	嘉穂
N.KMnO ₄ cc 0.5 g 試料(無水無灰)	42.7	41.7	34.6	55.5	70.6	51.7

(iv) 沃度吸着試験

第1圖及び第2圖に原炭及び各抽出残渣の吸着曲線を圖示した。



第 2 圖



表面積或は孔性に主として支配されると考えられる。各抽出残渣の吸着曲線は夫々の抽出溶剤の種類により各群に別かたれる。しかし抽出による吸着量の増加は、必ずしも抽出量の多少

によつていない。例えばピリジン抽出残渣の場合には、加圧ベンゾール抽出残渣に比し、抽出量が少いにかゝらず、吸着量は遙かに多い。これはピリジンの石炭に對する作用が加圧ベンゾールの作用に比し強烈で、その表面組織がより多孔性にされる爲と考えられる。その他各炭種による吸着量の變化には一定の關係なく、又粘結炭、不粘結炭の間にはみるべき差異は認められない。

總 括

本邦産の比較的粘結性の強い三池、崎戸、新夕張の各炭、及び比較的これの弱い鯉田、美唄、嘉穂の各炭について、工業分析、示性分析、溶剤抽出、各抽出残渣の酸化反應性及び沃度吸着試験の各實驗を行つて次の様な結果を認めた。

(i) 溶剤抽出によつて得られる各ピッチメニ量は、溶剤の種類により必ずしも一定しないが、大体その粘結性と平行的な關係がある。

(ii) 抽出残渣の過マンガン酸カリ指數は、粘結炭及び不粘結炭の炭化度の差を明瞭に示し、前者は後者に比し小である。

(iii) 沃度吸着試験では、粘結炭、不粘結炭の間で明瞭な差異は認められない。

文 献

- 1) M. Barash, J. Soc. Chem. Ind., 1929, 48, 174 T, 265 T.
- 2) 新村唯治：燃研報告，第14號。
- 3) 賀田立二：燃研報告，第10號。
- 4) 化學實驗學，基本操作篇 I，512頁
- 5) W. Francis, Fuel, 1933, 13, 133.

(昭和25年12月15日受理)