the combustion has been looked upon as a consequence of resolution into a unit of fuel, but it is stated as mechanism of combustion of higher hydrocarbon rather than solid carbon at early reaction at least. Further, upon discovery of two phenomena, one of which indicates the effect on propagation velocity in combustion zone of inorganic salt promoting the combustion of coal and the other gives the effect on decomposition reaction and the researches go on comparative study of mechanism of reaction of two kinds of typical salt on combustion of coal between coke, charcoal and coal.

字部炭のX線的研究

—昭和27年4月22日受理—

山口大学工学部 松山英太郎

要旨 字部炭は多量に低温乾溜に使用され、また燃焼の初期段階にはまず乾溜が行われるので、X線廻折によつて乾溜過程に起る黒鉛クリスタリットの成長を調べた。同一炭層中でも石炭組成ははなはだしく異り、その差は乾溜過程にも現われるので、試料としては輝炭と暗炭を選び、拡大X線透過写真によつてその構造を明らかにし、また石炭中の鉱物質の廻折線が加熱温度によつて変化すること、並びにこれが灰分の線と異なることを明らかにした。

(I) 緒 言

石炭研究にX線を応用することについては、既にその発見の2年後に透過写真が発表され、その後も各地の石炭についてこの方法で、薄片とした試料により、その構造が調べられ、本邦では岩崎重三¹⁾が初めて着手した。この radiograph 写真上には立体的な密度差、特にX線吸収の大きい含有鉱物質による模様が見られることが、肉眼および顕微鏡観察の表面的なものと異なる点である。Debye-Scherrer による結晶粉末法によるX線廻折法の応用については、Mahadevan²⁾により初めて印度炭について組織的な研究が行われてから、欧米炭についても³⁾このような研究が行われるようになり、本邦炭についての研究は多少遅れて松永義明⁴⁾により40種の石炭について調べられ、X線的に褐炭、黒褐炭、瀝青炭、無煙炭の区別が可能であることを示しており、これによると字部五段炭には瀝青炭型と褐炭型とがある。コークスについてはこれより先に大島義清、福田義民⁵⁾によつて組織的に行われている。

X線束を石炭の小試料片にあて、その背後にフィルムをおくとX線は散乱されて、この上に1つまたは数個の幅の広い同心円が廻折図として現われる。このうち、一番内側にある環は第1図黒鉛結晶の水平層面

第1図 黒鉛結晶の炭素原子配列

(0002)からの反射によつて生じる環に近く、またその外側にあるのは縦線の面(1010)よりの反射によつて生じる環に近く、石炭化が進んで炭素量を増すと共に、これらの環の幅は狭くなり、同時にその中心線の位置も多少移動して、次第に黒鉛の図に似てくる。石炭乾溜の進行と共に起る廻折図の変化もまたほぼ同様である。このことから、石炭およびそのコークスでは炭素原子の一部において既に黒鉛結晶の要素である六

角形の格子が形成されつつあるが、主として多量の水素原子がその中に介在する結果、黒鉛の結晶はいまだ不完全な状態にあるが、乾溜温度が高くなると共に黒鉛結晶は漸次完成してゆくと考えられている。この過程は有機化合物中の炭素の **aromatic condensation** であると Hofmann⁶⁾, Riley⁷⁾らによつていい表わされている。この進行速度は、物質の最初の構造によつてかなりの差を生じ、ある場合には中間的に安定な **aromatic cross-linking structure** を作ると Riley は考えている。一般的に言えば、 1000°C までは黒鉛の層平面の方向に多少成長し、 1000°C を少し越えた後に厚さの増加がやや明瞭となる。定量的には石炭の種類によつてそれぞれ特長がある。

廻折写真を見ると、その中心、すなわちX線が散乱されず直進して来た点を囲んでかなり強いかぶりがあり、外に向つて次第に濃度は減少する。石炭中には多数の複雑な有機化合物があり、それぞれ異なる角でX線を散乱し、これらが重なつてこのような背景濃度*を作るのであつて、巨大な分子は中心にきわめて近く散乱する。従つて揮発物の放出と共に濃度を減少し、黒鉛の写真では中心部はほとんど完全に透明である。これを用いて揮発物の定量をする試みはいまだないようである。しかし石炭の有機溶媒抽出物について別々に調べると、事情は多少簡単になつて、石炭に特有な γ band のごときも多少手がかりが得られる。

筆者は宇部五段炭につき次の目的をもつてX線調査をした。(1) 五段炭が低温乾溜工業に多量に消費され、また燃焼初期過程には低温乾溜が瞬間的に行われるので、その温度範囲におけるX線散乱の変化を定量的に測定する。(2) 本邦炭についてこのような測定はないので、代表的石炭数種についても同様の予備的実験をしたが、まだ結論に達するに至っていない。その原因は石炭組成の部分的変動が著しく、これに相当する変動はまた乾溜に伴うX線散乱にも現われてくることにある。それで五段炭条層の代表的部分である輝炭と暗炭とをとり、X線透過写真によりこの試料の物理的状态を明らかにする。*** (3) 含有鉱物の乾溜に伴つて起る変化をその結晶の廻折線によつて調べる。(4) 有鉱物質の乾溜進行に及ぼす影響を調べる。

(II) 試 料

五段炭層の構成は約 120 cm の厚さを有する部分につき3分の1の縮図で大山の著書⁸⁾に示されている。筆者が試料としてとつたものは、このうち輝炭層と暗

第2図 宇部五段炭

層状暗炭と貝殻状破面の輝炭よりなる。

炭層とが接する部分であつて、第2図にその写真が示してある。この上半は暗炭部で層構造を有し、水平に劈開し易く、下半は輝炭部で貝殻状劈開をなし、組織は均一である。第3図にそのX線透過写真を示す。使用したX線は $\text{CuK}\alpha$ であり、対陰極上の焦点の直線は 1 mm でフィルムはこれより 1 m 隔て直角においた。試片は層と直角に切り、その厚さは 0.5 mm とした。これをフィルムに密着してとつた透過写真は、銀粒子の大きさと、その分散の不均一とさえなければ、

1000 倍の拡大にも耐えるはずであつて、このような **microradiograph** 用微粒子フィルムが最近米国では製造されており、数百倍の写真も得られ、特に金属の組織に有効に利用されているが、ここでは普通のフィルムを使用し低倍率の観察にとどめた。第3図Aは第2図の暗炭の構造を示し、倍率は 11 である。微小な片が重なつて層構造を作っているところが明瞭に認められ、各薄片はそれぞれ明確な境界をもっている。このうち3部分が識別できる。すなわち、最も透明な片すなわち比較的純粋な炭化物よりなるものと、透過度これに次ぐものと、はなはだしく不透明なものとである。終りのものはほとんど鉱物質よりなると思われる、多少薄く分布しているところでは粒状に分離されている。この写真上で測定できた最小粒子の大きさは 0.01 mm に相当する。第3図Bに第2図の輝炭の構造を示す。倍率はAと同じで、広い範囲にわたつて均質透明

* 煤、木炭などの比較的純粋な炭素も炭素原子の結晶化傾向はなほ小なるためこれと類似の散乱をする。

*** 化学的の部分については文献(8)にくわしい。

第3図 X線透過拡大写真

- A. 第1図の暗炭部 (11X)
 B. 第1図の輝炭部 (11X)
 C. 暗炭中の鉱物粒子 (15X)
 D. 暗炭中のコロイド状鉱物 (4X, 陰画)

であつたが、特に選んで粒子の存在する部分を示した。ほぼ直線上に並んだ数個の粒はおそらく小亀裂に生成した黄鉄鉱であろう。印刷ではよく見えないが、この上にはほぼ水平に走る小粒帯があり、その大きさは 0.01 mm~0.03mm である。なお参考のために、第3図CおよびDに、暗炭中に雲状に分散する鉱物質の2例を示しておく。試片はいずれも層と平行に切り出してある。Cは倍率 15 で粒状組織の明瞭なもの、Dはコロイド状をなすものを倍率 4 で陰画で示してある。

第1表に第2図輝炭および暗炭試料の工業分析値を示す。(この品位は通常の取引炭よりは特別良質のものである。)

第1表 工業分析

	水分	灰分	揮発分	固定炭素	硫黄	発熱量
	%	%	%	%	%	cal
輝炭	11.28	6.33	44.47	37.92	1.43	6060
暗炭	9.39	11.25	46.42	32.94	2.96	6010

(広島通産局宇部石炭分析所原哲夫氏による)

(Ⅱ) 実験とその結果

a 試料の乾溜

有機物質のみによる滑らかな濃度分布の廻折写真を得るためには、有機物をそのまま保存させて、鉱物質だけをできるだけ完全に抜き取らねばならない。この目的の試薬としては塩酸および弗酸が最も適当で有効とされている^{7),9)}。試料は、粉碎して、0.25mmの土壤用ふるいを通過するものを取り、2倍容量の塩酸(38%)中に入れ、12時間80°Cに保つた。このとき、塩酸は次第に黄色を帯びてきて、特に暗炭において著しい。水洗乾燥後弗酸中で洗つて、再び塩酸で12時間処理したが、このときにも多少の着色があつた。これを水洗、真空中120°Cで乾燥し、この粉末を内径0.4mmの硝子毛管中に入れ、コロジオンで潤した後ピアノ線で押し出して棒状に成形した。この試料を粉末法によつて廻折写真を取つた結果、鉱物線は相当弱くなつてゐるが、元の強い線はなお多少残つてゐることがわかつた。次に、真空中で400, 500, 650, 800, 980°Cの各温度で乾溜炭化した後同様の酸処理をすると、急激にガスを発生し、液は直ちに黄色化を始め、第2回目の塩酸処理での着色は少なく、鉱物線は完全に除かれている。しかし、500°C以下では次第に除去困難となる。これは、自然のままでは有機物が被覆保護作用をしているが、炭化後にはこれが除かれ多孔質となり、液の浸透が容易になるためであろう。このようにして、乾溜前に鉱物質を抜き取ることがはなはだ困難であることが明らかとなり、もしこれが不完全であるとやはり乾溜炭化に触媒的に作用するであろうから、最初目的の1つとした、乾溜に及ぼす鉱物質の影響を調べることにについては、改めて研究を要することが明らかとなつた。

加熱は、0.5gの粉末試料をボートに入れ、毎分80 lの排気速度の複式廻転ポンプで排気しつつ、電気炉中でそれぞれ5時間一定温度に保つた。

b X線装置

X線装置および実験方法は、筆者¹⁰⁾が扇石の研究

に使用したものと同じである。X線は 0.02 mm のニッケル箔で濾過した $\text{CuK}\alpha$ で、X線電力は 30kV, 10mA であり、粉末法カメラの直径は 90mm であった。フィルムの黒化度とX線の散乱強度との関係を定めるために、廻転円板によつて一定比率の露出を与え、これを用いて測微光度計曲線を換算した。

c X線散乱強度分布

第4図に輝炭の散乱強度分布曲線を示す。縦軸にフ

第4図 輝炭のX線散乱強度曲線の炭化温度による変化

イルムの濃度より測定したX線の強さが対数目盛でとつてあり、横軸にフィルムの中心より外に向つて測つたX線の散乱された角(閃角の2倍)がとつてある。これには 500, 650, 800, 980°C の各温度で炭化した試料で得た4本の曲線がまとめて画いてある。フィルムの黒さはX線の強さ、露出時間および現像操作によつて定まるから、異なるフィルムで得た曲線を比較できるようにするには、ある一点における黒さを標準にとり、これに関して相対的に曲線の形を定めるを要する。そのために、曲線上にひいた線分のところの高さをいすれも1にとり、且つ曲線の重なりを避けるため一定間隔づつ上につらせてある。フィルムの中心側より右に向つて下る破線の曲線は、上に述べた背景強度の推定線であつて、この上に2つの山が見られる。左方は黒鉛では $26^{\circ}34'$ に現われる層面(0002)よりの反射線に相当するものであつて、黒鉛の線より多少左につれて極大点がある。このつれは層面の間隔が黒鉛の場合より広くなつてゐることを意味し、その原因は

第5図 暗炭のX線散乱強度曲線の炭化温度による変化

この間にはさまれている残留水素および面の凹凸にあると考えられている。右方の山は黒鉛では $42^{\circ}24'$ に現われる(1010)面よりの反射線に相当し、それとのつれは前の場合とは大きくない。

第5図に暗炭の同様な曲線を示す。一般の考えに従つて、このように廻折線がほけるのは黒鉛クリスタリットがきわめて小さいことによるものとする。第1の山の幅からは層の重なり数のすなわち結晶のc軸方向の大きさが得られ、第2の山からは横の広がり、すなわち、aまたはb軸方向の大きさが得られる。この計算式は多数発表されているが、大同小異の結果を与える。この場合は、線の幅ははなはた大で背景の濃度もかなり大きく、この推定線決定にかなりの誤差が起る。なお廻折線の拡散の原因は結晶の大きさ以外にも考えられるので、最も簡単な Debye-Scherrer の式を採用して係数は1にとつた。

$$B = \frac{\lambda}{D} \frac{1}{\cos \theta} + B_0$$

ここに、 B は頂点より $1/2$ 下の高さにおける幅rad, λ はX線波長 $\text{\AA}$, D はクリスタリットの大きさ $\text{\AA}$, θ は閃角, B_0 はカメラの構造、試料の太さなどによつて生じる幅に対する小補正項である。この結果を第6図に示す。これから次の特長がみられる。

a軸, c軸の大きさは共に輝炭の方が大きい。a軸方向の大きさはc軸方向の大きさより著しく大きい、すなわちクリスタリットは板状に成長している。a軸

* 黒鉛の層面の間隔は普通の結晶原子間隔に較べると著しく大きく、このためこの面で劈開し易く、また金属的電気伝導性を与える。この間に他種原子をはさんでサンドイッチ型結晶を作る。第1図縦線上には等間隔に原子が配列しているが、この間隔が交互に大小を繰り返せばダイヤモンドとなる。

第6図 炭化温度と炭素クリスタリットの大きさ

実線は輝炭，破線は暗炭

方向には 700°C 附近で段階的成長があるが，c 軸方向にはあまり変化がない。石炭では既に 500°C 以下で多量の揮発物の発生をみるのであるが，X 線的にはこの範囲での変化は小さく熱しない石炭とあまりちがわない。

Riley は，英米の代表的炭種および数種の有機化合物について黒鉛クリスタリットの成長曲線を得，それぞれ説明をつけているが，曲線の傾向は多様であつて，これとの比較は必ずしも適当ではなからうが，試みにこの曲線に似たものを求めるとセルローズがあり，傾向および大きさ共にほぼ一致している。宇部炭がコークス反応性⁸⁾であることは，X 線的には，1000°C 以下における黒鉛クリスタリットの成長がこのような小*であることによるといことができる。

d 鉱物質の変化

第7図に炭化温度と含有鉱物質の廻折線との関係が示してある。これは暗炭を真空炭化して，酸処理をする前にとつた廻折写真で測定したもので，線の高さは目測による濃度を表わし，相当する線と思われるものは上下の間を破線で結んである。これで見ると，常温より 400°C までの間には変化が起らないが，400°C と 500°C の間で一変する。この温度範囲は多量の揮発物の発生をみるところであり，また鉱物質では黄鉄鉱が酸素または水素の作用を受けて酸化または還元される温度である。次に 500°C より 650°C の間では変化なく，650°C と 980°C の間で一変する。800°C はこの変化の途中にあたり両方の線が重なつて現われている。この温度範囲は方解石などの炭酸塩が分解す

*宇部炭と三池炭との比較でも同様の結果となる¹⁰⁾。

第7図 炭化温度による含有鉱物質廻折線の変化

るところに相当する。左端に常温より続いて現われている強い2本の線は Mahadevan および松永(三池炭，撫順炭および産地不詳の褐炭)が灰分で測定して硫酸塩とした線と閃角が一致している。しかし硫酸塩も高温では必ずしも安定ではない。第7図の下段2段は，空気中で暗炭を焼いて得たいわゆる灰分の線で，500°C ash は同温度で焼いたもので，色は淡黄褐色であつた。900°C ash は，これを真空中で 980°C に熱し，多少灰色を呈する試料で得た線であつて，両者の間に一致した線は認められない。予期されていたとおり，石炭中に存在する鉱物質とそれを焼いた灰分とはその構造を異にする。輝炭中の鉱物質線の強さは暗炭に比して小さく，別の線は出ない。炭化の途中に起る変化もまた暗炭と同じであつた。

(IV) 結 語

沖山五段炭の暗炭および輝炭について，まつ X 線透過拡大写真によりその構造を明らかにし，次に 1000°C までの温度で真空炭化して廻折写真をとつて X 線散乱の定量的測定を行つた。暗炭は輝炭に比し黒鉛クリスタリットの成長速度やや小であつた。いずれも 700°C 附近で横縦方向の段階的成長があり，縦方向には変化が少なかった。コークス反応性の大きいことは，この黒鉛クリスタリットの小さなことで説明できる。試料中の鉱物質は，X 線にかける前に，塩酸と弗酸で完全に除いた。しかし，炭化前にこれを抜き取ることは完全には行い得なかつた。この処理をしなければ，暗炭では，炭素特有の散乱は多量の強い鉱物質線に覆われて認め難いほどであつた。輝炭中にも同種の鉱物質が存在する。コークス化過程において，これらの鉱物質は，400°C と 500°C の間および 800°C において，

その結晶を変ずる。硫酸塩の線だけは不変であつた。
灰分の延折線はこれと全く異つた位置にでる。

終りに、本研究について多大の補教を戴いた宇部興産株式会社大山剛吉博士および試料採取の労をとられた同社五阿彌学氏に深厚な謝意を表する。

文 献

- 1) C. Iwasaki, *Tech. Repts. Tohoku Imp. Univ.*, **1**, 1928, 101.
- 2) C. Mahadevan, *Ind. J. Phys.*, **4**, 1929, 79.
- 3) Th. Schoon, *Angew. Chem.*, **51**, 1938, 608.
H. G. Turner, H. V. Anderson, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, 811.
- 4) 松永義明, X線, **1**, 1940, 6.
- 5) 大島義清, 福田義民, 工化誌, **32**, 1929, 687.
- 6) B. U. Hofmann, D. Wilm, *Z. Elektrochem.*, **42**, 1936, 504.
- 7) H. E. Blayden, H. L. Riley, A. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1939, 67.
H. L. Riley, *Fuel*, **24**, 1945, 8, 43.
- 8) 大山剛吉, 宇部炭の性状と合成用ガスおよび低温タールの製造。
- 9) 岡 新六, 石炭, 1949, 552.
- 10) 松山英太郎, 山口大学工学部学報, **2**, 1941, 8.

X-Ray Study of Ube Coal

By Eitarō Matsuyama

(The Dept. of Engineering of Yamaguchi University)

SYNOPSIS :- Ube coal which is being used in large scale in low temperature carbonization was studied by X-ray powder method and by radiography. The samples examined are laminated dull coal and bright coal. The photographs and the micro-radiograms of the samples were given. The dependences of a- and c-axis dimensions of graphite-like crystallites on carbonizing temperatures were determined by microphotomicrography of the diffraction patterns, maximum temperature used being 980 °C. Both samples showed the same trends of the crystallite growth, but the growth in dull coal was slightly slower.

The schematic diffraction patterns of minerals included in the carbonized coal were also shown and discussed some structural changes of the minerals at 450 °C and 800 °C, although the silicate lines remained unchanged up to 980 °C.

北鮮における石炭化学工業

——昭和 26 年 6 月 9 日第 260 回例会講演——

野 口 研 究 所 柴 田 健 三

要旨 著者は、第 1 報において北鮮の阿吾地で実施されたルルギ式による低温乾溜および阿吾地工場の石炭液化装置を利用して行つたメタノール合成について、第 2 報においてガソリン年産 50,000 t の能力を有する石炭液化装置による一次水添について、それぞれこれまで発表されなかつた操業結果を報告すると共に、特徴ある液化反応筒の詳細を紹介し、これらの資料が低質炭を含む国内資源活用の一助となることを希望した。

第 1 報 石炭低温乾溜とメタノール合成について