石炭の乾溜および燃焼における組織変化

(宇部炭につきマイクロラジオグラフィ的研究)

—昭和29年3月15日受理—

山口大学工学部 松山英太郎

要旨: 非粘結性の宇部炭につき真空乾溜と空气中加熱分解の過程において、その顕微鏡的構造の変化をマイクロラジオグラフィで追求した。これによつて全体的収縮、部分的収縮による裂目の発生、鉱物粒子あるいは灰の軟化、熔融、蒸散などの微細構造の変化が順序的にみられる。試料片の厚さは約3mm、一定温度にて加熱分解後その組織写真をとり次に温度を高くして同様のことを同一試料片につき数回反復した。温度範囲は600~1600°C間の数段階で行つた。

I 緒 言

石炭の大部分は直接燃焼による発熱用および乾溜用として消費されており、燃焼においてはその第一段階として乾溜が行われ、ついでコークス化した部分が続いて灰化して行く。その過程については、それぞれの工業目的に応じ多方面の観点から数多くの研究がある。しかしいずれの場合においても相当量が試料として採取される。石炭はその成因により微視的に不均一であり、特に本邦炭のごとく生成年代が若く夾雑鉱物量の多いものにおいて甚だしい。そのため工業実験では信頼し得る平均値を得るため特に偏らない試料の採取方法に意が用いられている。

一面において石炭の微細構造の顕微鏡的研究は不断に続けられThiessen や Stachらの名著が刊行されている。このような肉眼のおよび顕微鏡的構造を有する石炭の各部が炭化または燃焼過程において、いかに変化するかに関する研究は稀である。その理由はもちろん実験上の困難にあつて、粘結炭のごときは乾溜開始と前後し流動性を帯びたり、その間の追及が妨げられ直ちにコークス構造を調べることになる。非粘結炭ではこの点比較的好都合になる。よつて筆者は宇部炭について薄片試料を用いて乾溜および燃焼における組織変化の追求を試みた。顕微鏡観察によつてはこの目的に適しない。すなわち研磨仕上げせられた試料面は加熱分解によつて失われ、樹脂含浸の補強をして再研磨すれば異なる部分が表面に現われまた反復加熱による歪も起るなどの欠点がある。

X線透過法すなわちラジオグラフィによるとこの困難は避けられるが、得られる構造は主として原子量大きくX線吸収能大なる含有鉱物によつて生じ有機物質はほとんど透明である。原生植物の堆積に際しては必ず

鉱物の介入があり、その分布はそのまま堆積状態を示し二次的に発生する鉱物結晶も元の構造と関連をもっている。この方法で得られる組織によつても石炭の乾溜に伴う収縮あるいは固定炭素、反応性、灰の生成状況、その軟化、熔融などの実際工業と関連ある点がみられると考えこの方法を採用した。

マイクロラジオグラフィについて。

X線透過写真は要するに影写真であつて、像の鋭さはX線の焦点の大きさおよび試料フィルム間の距離に逆比例し厚さ1mmの試料片と直径1mm程度の焦点では容易に1ミクロンの解像が得られるが、フィルム引き伸しに際し銀粒子の粗さが障害となる。新しい方法ではないが、最近この目的に用いる超微粒子X線フィルムの製造により普及し始め、イーストマン会社の応用写真広告中にもこのみだしがみられ、すでに1000倍の写真も発表されている¹⁾。また電子顕微鏡の技術を応用した1ミクロン以下の小焦点X線管も製作され、これによつて試料X線管間の距離の短縮や試料をフィルム面より遠ざけて拡大した影の像を作ることが可能となつた²⁾。遺憾ながらわが国においてはこのフィルムは利用できず、金属の研究にも普通乾板が使用され、その倍率は16の程度である³⁾。

II 実験方法

a. 試料 試料は宇部沖之山五段炭を採つた。その性状は大山の著書⁴⁾に詳述されており、その炭層の肉眼的構造のスケッチは該著書⁵⁾にある。この各部より採つて顕微鏡試料片作成法に従い炭層に直角な面を作つた。厚さは目的と試料の性質に応じて多少調節し最大0.5mm、最小0.18mm、普通0.3mmとして、これを直接フィルム面に密着させた。

b. 乾溜、燃焼 乾溜は真空中において行い、1050°C

1A. $\times 13$, COAL

1B. 600°C CARBONIZED

1C. 1050°C CARBONIZED

2A. $\times 13$, COAL

2B. 600°C CARBONIZED

2C. 1400°C CARBONIZED

3A. $\times 9$, COAL

3B. 600°C CARBONIZED

3C. 1050°C CARBONIZED

4A. $\times 20$, COAL

4B. 600°C CARBONIZED

4C. 1050°C CARBONIZED

5A. $\times 20$, COAL

5B. 950°C ASH

5D. 1400°C CARBONIZED

石炭と乾溜および燃焼後の組織写真

6A. $\times 20$, COAL

6B. 750°C ASH

7. $\times 1200$, ASH 8A. $\times 13$, COAL

8B. 950°C ASH

8C. 1050°C ASH

9A. $\times 20$, COAL

9B. 950°C ASH

9C. 1050°C ASH

10A. $\times 13$, COAL

10B. 750°C ASH

10C. 1050°C ASH

11A. $\times 20$, COAL

11B. 750°C ASH

11C. 1250°C ASH

石炭と燃焼後の組織写真

まではニクロム線巻管状電気炉中にて、1600°Cまでは内径0.5mmのカーボン抵抗管中にて加熱した。排気にはいづれも油拡散ポンプを使用した。ガスの発生多く真空度は油廻転ポンプだけの場合と大差がなかった。細部の変化を追うため試料は一片づつ処理し撮影加熱を反復した。ガスの発生と試料片の混同とを避けるため同時加熱をしなかった。表裏逆に撮影されただけで試料の対応する部分を見出すのに困難を生ずる場合もあった。所要温度に達してから10分間自動調節により5°C以内の一定温度に保った。試料片は層に直角に切つてあるため乾溜による面の曲りは小であつたが面内では収縮率が層により異なるため強く彎曲することがあつた。

燃焼および灰の加熱は試料片を石英ボートに乗せて一定温度に熱せられたニクロムまたはタンタル線巻管状電気炉中に挿入した。温度回復後30分おいて取り出した。試料片を炉中に挿入すれば直ちに発生ガスは燃焼するが炭化物の温度は徐々に上昇して炉の温度より高くはならない。乾溜の場合より時間を長くしたのはなるべく低い温度で灰の軟化あるいは蒸散の効果をみるためである。使用した最高温度は1250°Cであつた。灰は静かに硝子板に移しコロジオンで固定後剝離した。凝固中は収縮を続けるが粒子の分解または圧縮はなかつた。しかし一度固まつたものはエーテルで溶解できない、膨潤により解体が起る。それで撮影後は固定したままで再加熱した。コロジオンは爆発的に燃焼し去り灰の崩潰は起らない。灰の加熱の雰囲気には窒素のごとき不活性ガス、弱酸化性または還元性が考えられるが、ここでは同一試料片の変化を目的としたため採用しなかつた。乾溜試料片は固定炭素によつて形体が保存されるが、灰ではその一部分がボートに融着しても原形のまま取り出すことが不可能となり、反復加熱中に失敗に終ることが多い。

c. 写真 プロセス乾板より多少粒子が小さいので、35mm陽画フィルムを使用した。X線フィルムに比し感度は $1/10$ 以下であるがコントラストは充分である。銅対陰極のX線管を低い電圧15kVで使用した。対陰極面のタンゲステン蒸着は連続短波長の混入を多くしコントラストを減少せしめる。フィルムの引き伸しは普通の引伸器によつた。顕微鏡写真器は光度は強いが銀粒子が出易い。

Ⅲ 実験結果

試料片はいずれも同一のなるべく細かい温度階段で変化を追うことが望ましいが、あるものは1600°Cに達するまで大きな変化なく、またあるものでは700°Cの

低温度で形がくずれ取扱いに難易があり、その結果は肉眼観察で予想できないことが多い。マイクロラジオグラフにでる組織は顕微鏡におけると同様に千差万別で一定の型に分類し難い。観点の差により色々の特長が得られる。ここでは多数の写真中より興味あると思われる特長あるタイプのもの少数を代表として示すにとどめ、温度範囲についても変化の少ない部分を除き1試料片につき3枚を原則とした。倍率については同一であれば相互比較に便であるが、写真の大きさを統一しこの中に要点を出すため9, 13, および20倍の3種を用いた。

宇部炭の最も明瞭な構造は層状の暗炭と均質な輝炭とであり、その差はラジオグラフ上に最も明瞭にでる⁶⁾。輝炭はX線にほとんど透明であるが灰は多くの場合暗炭と同程度のかさをもつていて見掛け比重小である。灰分工業分析の指定温度750°Cで作つたものは容易に細かく分解する。写真7に油浸顕微鏡による1200倍の像を示してある。粒子の大きさはほぼ一定で約1ミクロン、一個づつに分散し易く色は帯黄あるいは帯赤色である。輝炭の灰は時には大きく収縮して木炭灰のごとくなり全く取扱いのできないものもある。他の写真は全部ラジオグラフでほとんど暗炭部に属し部分的には輝炭も含まれている。写真1より4までは乾溜の状態、5より11までは空気中加熱による灰の状態を示している。

写真1Aはシエール層に接した粗くて顕著な層構造をもつた部分であつて、灰分の多い暗い層と灰分が少なく明るい層とが交互に重なつている。1Bは600°Cに乾溜後の状態である。明るくて揮発分の多い部分は収縮大なる結果、縦に大きい裂目を生じている。縦の収縮率は約20%である。横方向においては暗い層で支えられ全体としての収縮はほとんどない。黒い鉍微粒は未だ原形を保っている。1Cは1050°Cにおける状態である。横の裂目には変化なく縦の収縮は少し増して25%となり水平に新しい裂目が発生している。黒い鉍微粒は軟化して球形に近づく。1400°Cにおいては低融点の部分ははげしく蒸散して難溶融の部分を分裂させて樹枝状となる。非粘結炭は乾溜に際し、木炭のごとく裂目を作る状態がこれによつて明らかとなり、これが反応性を助勢するものと考えられる。

写真2Aは層構造が肉眼的に薄い部分であつて、1Aに似た層の部分が示してある。2Bは600°Cにおける状態で上例に似た裂目を生じているが比較的均質なるためその間隙は小である。収縮は縦に14%横に13%でほとんど差がない。2Cは1400°Cにおける状態で収縮は

多少増して縦に19%, 横に20%, 裂目その他の変化は少ない。

写真3 Aには縦に平行な黒線があり写真1および2の裂目に相当するものが地下において発生し、ここに鉍物質が沈着したものである。研磨面は裂目が直角にあるものは線の巾は小さくて黒く、裂目が傾くとともに広く薄くなり遂に認められなくなる。3 Bは600°Cにおける状態であつて縦横に裂目ができている。見掛け収縮率はやや小で10%である。3 Cに示す 1050°Cにおいてもさらに 1600°Cにおいても裂目には変りなく、黒い粒は一旦球形をなし 1600°C では蒸散の結果小点を残すのみとなる。

写真4 A もやはり層構造の薄い部分で上辺には輝炭部もみえる。右下端のごとき大きい鉍物粒が点々と存在し、このものは 1400°C に達しても変形が認められない。収縮率は600°Cにおいて横18%, 縦22%, 1050°Cにおいてはそれぞれ24%および27%である。下右端の大きい粒の附近にはこれに沿う収縮に伴う流れと裂目とがみられる。他の黒い粒は写真1および3中のものと同一経過をたどる。輝炭に属するものの中には前報文⁹⁾に示したような輪郭のぼけた薄い雲のごとき吸収部があることがあり 1600°C の高温においても消失しない。収縮率は比較的大きく一例を示すと600°, 1050°および 1600°C においてそれぞれ15%, 26%, 28%であつた。

写真5 A は層構造の薄い部分で小粒子がかなり一様に分散している。画面の都合で水平層が縦においてある。950°Cにおいては燃焼後灰の一部は5 Bのごとく融合し、他の部分においても粒子の形はぼけて原炭との対応をみるのがむずかしい。

写真6 A も層構造の薄い部分でやはり水平層が縦においてあり750°C, 6 Bのごとく凝集を起している。軟化点の最も低い例である。次に軟化点の高い灰の数例を示す。

写真8 Aは粗い明瞭な層構造を示す部分で、8 B, 950°Cの写真から軟化点の低い部分が高い層の間に存在しここに裂目を作ることがわかる。この部分の収縮率は横18%, 縦15%である。1050°Cでは横方向の変化なく縦は18%となる。しかるに上下の黒い層では収縮は数%に過ぎない。

写真9 Aは8より約5mm距てた不均一度の少ない部分であつて9 B, 950°Cにおいて収縮による網目状の間隙がみられる。見掛けの収縮率は横7%, 縦14%である。A, B, Cともに黒い粒が円に近いのは、フィルムがほとんど透明であるため露出過度となり像がぼけた結果である。

写真10 Aは約3cm巾にはほぼ同構造を有する層構造の明らかな部分である。灰には水平に走る裂目ができ、横の収縮率は950°Cにおいて14%, 1050°Cにおいて27%, 縦の見掛けの収縮率はそれぞれ21%および26%である。

写真11 Aにおいて中央の中間調の部分はシニールと石炭層間の中間層で褐色を呈している。左端透明部は炭層、右端暗部はシニール層である。研磨し難く厚さは少し大きく0.5mmとした。11 B, 750°Cには揮発物を失なつて灰の粒子がはつきり現れている。1000°Cにおいては大した変化はなく、1250°Cにおいては11 Cのごとく凝集した微小構造を失い同時に空洞を作る。この灰は試料片の端が少々石英ボートに融着しただけでほぼ原形のまま取除くことができたが、普通の灰は1050°Cと1250°Cの間においてボート面に透明な膜を作るかあるいは一部のみ硝子化して融着し難溶融の部分はこの中に骨格となつて残る。

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勞をとられた同社五阿彌学君に深厚な謝意を表する。

文 献

- 1) A. Engström, *Disc. Farad. Soc.*, Spectroscopy, molecular Structure and optical method of investigating cell structures, p. 427 (1950).
- 2) V. E. Cosselt & W. C. Nixon, *J. Appl. Phys.*, 24, 616—623 (1953).
- 3) 西山善次, 山本政一, 応用物理, 22, 218—226 (昭28).
- 4) 大山剛吉, 宇部炭の性状・ガス化と燃焼 (コロナ社) 1—290頁, (昭27).
- 5) 同 書 6頁.
- 6) 松山英太郎, 燃協誌, 31, 262—267 (昭27).

Change of Structure of Coal in Carbonization and Oxidation (Microradiographic Study of Ube Coal)

By Eitaro Matsuyama

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University)

SYNOPSIS:—By heating repeatedly thin specimens of coal in vacuum or in air successive changes of micro-structure of the non-coking Ube coal were investigated microradiographically. The series of the microradiographs of typical samples have been reproduced on which the characteristic shrinkages formed in carbonization, and the softening, sintering, melting and the evaporation of the mineral inclusions of various origins and shapes in the chars and in the ashes may be seen. The temperature of heating ranged from 600° to 1600°C.

U.D.C. 541.066 : 662.74

コークスの加熱に伴う内部構造と酸化反応性の変化について

—昭和23年12月10日受理—

資源技術試験所 川 名 善 男

要旨: 中山亜炭, 三井美唄炭, 矢岳炭および鴻基無煙炭によりつくられたコークスを 1000~2000°C の範囲にて熱処理を加えた場合におけるコークスの水分, 灰分, 比重, 着火温度, 酸化の活性化エネルギーおよび湿式酸化速度の変化を系統的に調べ, コークスの酸化反応性と内部構造との関係について若干の考察をのべた。

I 緒 言

コークスの反応性がコークスのもつ内部表面積, 表面の活性度などの界面の物理的性質, コークスの一次的結晶学的構造, 灰分の接触作用などに支配されるものと考えられる。これらの性質はいずれも熱によつて著しい変化を受けるのでコークスの反応性は加熱によつて著しい影響をうけるものである。従来, コークスの反応性と關聯してコークスの内部構造の変化に関する研究は主として 1000~1100°C 以下の温度で行われており, 一方, 炭素質の黒鉛化性の観点からは主として 2000°C 以上の変化に注目されているが 1000~2000°C の温度範囲におけるコークスの内部構造と反応性の変化についてのわれわれの知識はきわめて乏しい。実際にコークスが燃焼, ガス化, 冶金などに使用される場合に主目的のために 1000°C 以下の温度で 사용되는ことはほとんどなく専ら 1000°C~2000°C の範囲で使用される。従つてこれらの温度範囲において

1つのコークスが熱によつてその内部構造と反応性が如何なる変化を示すかは重要かつ興味ある問題であろうと考える。

著者は炭化度の異なる中山亜炭, 三井美唄炭, 矢岳炭, および鴻基炭の4種を選び, これらをまず 950°C にてコークス化し, さらにこれらのコークスを 1000~2000°C までに減圧加熱処理した場合の水分, 灰分, 比重, 着火温度, 酸化の活性化エネルギーおよび湿式酸化速度の変化を系統的に調べ, 内部構造の変化と酸化反応性の変化との関係について若干の考察を試みたので報告する。

II 試料コークスの調製

原炭として中山亜炭, 三井美唄炭, 矢岳炭および鴻基炭の四種を選び 20~60 メッシュに粉碎し, なるべく灰分を少くするためにベンゼン, 四塩化炭素比重液にて中山亜炭 および 矢岳炭は比重 1.4 以下, 三井美唄炭 1.45 以下, 鴻基炭 1.5 以下の部分を採取しエレマ炉にて