三池炭の酸化に関する研究 (I)

酸化過程における工業的諸性質の変化

— 昭和 33 年 1 月 20 日受理 —

三池合成工業株式会社 中 込 闌・吉 田 晋
松 浦 保・杉 村 秀 彦

要旨：—三池炭の乾留用炭としての性質を改良する目的で、従来比較的良好に研究された酸化法をとりあげた。

その始めとして三池炭の酸化過程における性質の変化を知るために攪拌式酸化装置を用い、温度、時間、粒度、ボタン指数、酸当量、鹼化当量、燃料比などについての関係を明らかにしこれにより酸化炭製造の際の最適条件を求めた。また、粘結性の戻り現象には酸化反応と共に熱的变化も考慮すべきことを述べた。

I 緒 言

1) 三池炭は乾留用炭としては、いわゆる溶融成分がきわめて多く、加熱時の流動性が大き過ぎてコークスの強度は低い。

① したがって何らかの処理により、石炭の流動性を下げるか。

② 難または非流動性の物質を加えて装入炭の流動性を調節しなければならない。

2) 石炭の加熱流動性は大体粘結成分と称せられる物質の含有率に比例するものであるが、石炭を長時間貯蔵しておくときは、その粘結性が減少することは古くより知られている。この原因は空気による酸化であることが確められ、これに関する研究もきわめて多い¹⁾。

3) 石炭を空気酸化すると粘結力を失うことを利用する現象を工業的に応用することが、低温乾留の予備処理法として利用されている²⁾³⁾。

4) 酸化炭を配合する研究は Kühlwein ら⁴⁾が指摘し、三池炭についての岩崎博士の研究⁵⁾もあり、工業的にはフランスにおいて実施されている⁶⁾。

5) 著者らは三池炭の改質の研究の手はじめとしてこの酸化法に注目し、従来発表された研究に基づき、

(1) 石炭の酸化過程における工業的諸性質の変化

(2) 酸化の際の石炭組織の変化

(3) 酸化炭配合のコークス強度におよぼす影響について検討した。これらについて順次報告する予定

であるが、今回は (1) 点について述べる。

II 石炭の酸化現象

1) 酸化により何故石炭の粘結性が低下するかは現在ほとんどわかっていない。これは石炭の酸化反応が解明されていないためである。

2) わずかに酸化した石炭でも溶剤による抽出量は非常に少ない⁷⁾。それで粘結性の低下は粘結成分であるビチンローメンの酸化による破壊と考えられるが、実際にビチューメンを抽出して酸化するときわめて酸化し難い⁸⁾。

したがって、ビューメンが酸化するためであるとの説明はなし難い。

3) これに対して Wheeler はフムス質が酸化されビチューメンにぬれ難くなるのが原因であると考えた⁹⁾。

しかし、これは溶剤を変えても抽出量に変化のないこと、ベンゾールなどによる吸着にて測定した表面積（すなわちベンゾールにぬれる面積）が減少していないこと、乾留によるタール（ビチューメンの一部が分解して生じたものと考えられている）などの量が著しく少ないなどの事実は

(1) ビチューメンが酸化前のままで存在している

(2) フムス質が溶剤にぬれ難くなつた

などの推定を甚しく困難ならしめるものである。

4) 最近では、石炭をビチューメンとフムス質にわけて考えないで連続的に考えるようになった。そうすれ

第 2 表 A 空 気 中 で 処 理

粒 度 mesh	比 重	温 度 °C	時 間 min	ボ 指 タ ン 数	酸 当 量	鹼 化 当 量	鹼/酸 化当 量/量	工 業 分 析 結 果					
								水 分	灰 分	揮分 発	固定 炭素	全イ オウ	燃比 料
40以下	全炭	150	60	5	14,260	3,050	0.1214	1.20	6.50	41.11	51.19	—	1.25
〃	〃	175	60	4½	7,920	1,980	0.250	1.23	6.46	40.53	51.98	—	1.28
〃	〃	200	60	2½	3,860	1,320	0.351	1.42	6.35	39.39	52.84	1.74	1.34
〃	〃	225	60	1½	2,009	1,070	0.512	1.88	6.23	38.68	53.21	—	1.37
〃	〃	250	60	1½	2,260	826	0.366	1.92	6.81	37.29	53.98	1.69	1.45
〃	〃	275	60	2	2,340	734	0.314	2.31	6.90	35.78	55.01	—	1.54
〃	〃	320	60	2	3,320	748	0.225	2.25	6.43	35.92	55.40	1.73	1.54
〃	〃	350	60	1½	4,800	—	—	4.08	7.34	29.51	59.07	1.73	2.01
〃	〃	150	30	4	18,500	—	—	1.19	7.17	41.14	50.50	1.77	1.23
〃	〃	150	120	3½	16,100	—	—	1.27	7.04	41.09	50.60	1.82	1.23
〃	〃	175	30	4	13,600	—	—	1.09	7.28	40.83	50.80	1.75	1.24
〃	〃	175	120	3½	7,010	—	—	1.53	7.01	39.61	51.85	1.75	1.31
〃	〃	200	30	4	8,920	1,985	0.222	0.96	6.73	40.17	52.14	—	1.30
〃	〃	200	120	1½	2,860	1,120	0.392	1.49	6.74	38.54	53.23	—	1.38
〃	〃	225	30	3	4,320	1,650	0.382	1.13	6.70	39.41	52.76	—	1.34
〃	〃	225	120	1½	2,050	7.85	—	1.77	6.66	36.74	54.83	—	1.49
〃	〃	250	30	1½	3,790	—	—	1.34	6.93	37.78	53.95	1.75	1.43
〃	〃	250	120	1½	2,570	6.29	0.245	2.42	7.04	35.02	55.52	—	1.58
〃	〃	275	30	2	—	—	—	1.30	6.95	36.90	54.85	1.75	1.49
〃	〃	275	120	1½	—	—	—	2.79	6.98	33.85	56.38	1.78	1.67
40~60	全炭	250	60	1½	3,700	—	—	1.08	5.48	38.65	54.79	1.63	1.43
60~100	〃	250	60	1½	3,480	—	—	1.78	6.71	36.63	54.88	1.76	1.50
120~200	〃	250	60	1½	2,640	—	—	1.38	6.92	36.05	55.65	1.94	1.54
200以下	〃	250	60	0	2,060	—	—	2.77	9.62	31.51	56.10	1.74	1.78
40以下~125	〃	210	30	2	23,700	—	—	1.00	3.56	42.15	53.29	1.40	1.26
〃	〃	250	30	2½	5,940	—	—	1.30	3.67	40.12	54.91	1.41	1.37
〃	〃	250	60	1½	3,800	—	—	1.77	3.56	38.24	56.43	1.41	1.48
〃	〃	250	120	1½	3,240	762	0.235	2.35	3.54	36.89	57.22	1.40	1.55
〃	〃	300	30	1½	9,840	—	—	1.07	3.64	39.95	55.34	1.40	1.39
〃	1.25~1.30	200	30	2	14,200	—	—	1.25	3.90	40.44	54.41	1.44	1.35
〃	1.25~1.30	250	30	2	5,090	—	—	1.43	9.06	38.71	55.80	1.43	1.44
〃	1.25~1.30	250	60	1½	3,060	—	—	2.10	4.17	36.36	57.37	1.44	1.58
〃	1.25~1.30	250	120	1½	2,700	666	0.247	2.77	4.28	35.10	51.85	1.42	1.65
〃	1.25~1.30	300	30	2	7,920	—	—	1.59	3.94	37.48	57.00	1.43	1.52

第 2 表 B 窒 素 気 流 中 で の 処 理

粒 度 mesh	比 重	温 度 °C	時 間 min	ボ 指 タ ン 数	酸 当 量	鹼 化 当 量	鹼/酸 化当 量/量	工 業 分 析 結 果					
								水 分	灰 分	揮分 発	固定 炭素	全イ オウ	燃比 料
40以下	全炭	175	60	5	2,177	2,480	0.114	1.07	6.70	41.35	50.88	—	1.23
〃	〃	200	60	5½	14,260	2,640	0.185	1.07	6.99	40.98	50.96	1.73	1.24
〃	〃	225	60	5	10,900	2,640	0.242	1.07	6.66	41.39	50.88	—	1.23
〃	〃	250	60	5	7,900	1,650	0.208	1.10	7.01	41.33	50.56	1.75	1.22
〃	〃	275	60	6	7,120	2,090	0.294	1.05	6.87	41.52	50.56	—	1.22
〃	〃	300	60	5½	4,320	1,410	0.326	1.07	6.83	40.04	52.06	1.74	1.30
〃	〃	350	60	6	12,300	—	—	0.95	7.10	38.17	53.78	1.76	1.41
〃	〃	175	30	5	19,950	—	—	0.98	7.04	41.31	50.67	1.78	1.23
〃	〃	175	120	5½	19,950	—	—	1.21	7.14	49.15	50.50	1.81	1.03
〃	〃	200	30	6	19,000	3,050	0.161	1.01	6.82	41.12	51.05	—	1.24
〃	〃	200	120	6½	12,000	3,170	0.264	1.01	6.97	41.17	50.85	—	1.24
〃	〃	225	30	5½	14,360	3,770	0.263	0.89	6.80	41.32	50.99	—	1.23
〃	〃	225	120	5	9,510	3,170	0.333	0.94	6.80	40.90	51.36	—	1.26
〃	〃	250	30	5	13,000	—	—	0.96	7.09	41.23	50.72	1.78	1.23
〃	〃	250	120	5	9,220	2,640	0.286	0.99	6.96	40.69	51.35	—	1.26
〃	〃	300	20	5	6,170	—	—	1.00	7.10	40.52	51.38	1.79	1.27
〃	〃	300	120	4	4,710	—	—	0.92	7.04	39.27	52.77	1.80	1.39

第2図 ボタン指数の変化

第3図 酸当量の変化

第2図および第3図に処理時間とボタン指数および酸当量との関係を示した。酸化温度により異なるが、この結果よりすれば大体において酸化反応の反応速度は比較的早く、60分以後においては割合におそくなる。したがって実験温度範囲では処理時間を60分とすればほぼ反応は完結に近いと考えられる。

それで以下の諸変化については60分処理の場合について考察を進めた。

(2) 試料粒度の影響

試料炭を篩いわけ、各粒度別試料について 250°C、60分加熱酸化した時のボタン指数、酸当量と石炭粒度との関係は第4図に示したとおりで粒度が小なる程反応はよく進み、200mesh以下ではボタン指数は0になる。すなわち微粉分は表面積が大きく、反応速度が大であり、かつ酸化皮膜が粒子全体におよぶからであろうと推察される。

第4図 粒度と酸当量およびボタン指数

(3) 比重別試料の酸化状態

比重 1.25 以下のものと、1.25~1.30 のものとを酸化した結果を第5図および第6図に示す。

第5図 比重別試料の時間による変化 (処理温度 250°C)

第6図 比重別試料の温度による変化 (処理時間30分)

これより比重 1.25 以下のものは、比重 1.25~1.30 のものに比し酸化され難いことが推測されるがこれについては後報にて詳細に述べる。

（4） 酸当量とボタン指数との関係

第7図に示したように酸当量とボタン指数との間には相関々係がある。ボタン指数が小さい時に酸当量がバラックのは、ボタン指数の測定精度が酸当量に比べて低いためである。

（5） 加熱温度と燃料比

処理温度と燃料比との関係は第8図に示すように温度が高くなるにつれて燃料比は増加する。

これは酸化の進むにつれて揮発分が著しく減少する

第7図 酸当量とボタン指数

第8図 加熱温度と燃料比

（処理時間 60分）

ことを示すもので、酸化炭の乾留の場合に、液状生成物の収量が低下する点と関係がある。

窒素気流中で加熱した場合は空気酸化の場合と異なり、275°C まではほぼ原炭と同一であるが、それ以上は急激に燃料比が大となる。275°C 以上で熱反応が激しくなることを示すものであろう。

（6） 加熱温度とボタン指数との関係

1時間所定温度にて処理した時のボタン指数の変化は第9図に示すごとくである。

第9図 処理温度とボタン指数

（処理時間 60分）

本曲線は岩崎博士の研究結果¹⁶⁾とは低温部では多少異なっているが、高温部ではほぼ同じで 220°C 附近で最低値となり、300°C 附近では多少大きくなるが、350°C では再び小さくなる（窒素気流中では 350°C でもさがない）。この現象はいわゆる粘結性の回復として相当論ぜられたところであるが、その原因についてはほとんど不明である。だが高温（三池炭では 250°C 以上）の酸化現象には

① 酸素の反応による変化

② 熱による石炭の変質（解重合、炭化）

の両者を同時に考慮しなければならないと思う。

（7） 処理温度と酸当量および酸化当量との関係

処理温度と酸当量および酸化当量との関係は第10図に示すごとくである。酸当量は 225°C 附近（これはボタン指数の極小点とほぼ等しい）に極小がある。

酸化当量対酸当量の比は、225°C にてきわめて明ら

第10図 加熱温度と酸当量および鹼化当量
(処理時間 60分)

第11図 鹼化当量と水分

かな極大点を示す。酸価ならびに鹼化価は、これらの当量の逆数となるので、この比は鹼化基1に対する遊離酸として測定し得る酸基の数を現わす。すなわち、この比が大きいということは、石炭分子の内部にある可鹼化基に対して、表面にある酸基が多いことを示す。

225°C以下では酸化による遊離酸の生成反応が主としておこり、225°C以上ではこの表面にある酸素が減少し、相対的に結合酸の酸素が増加する(絶対量は結合酸の酸素も減少する——鹼化当量の増大はなお継続するから)

8) 鹼化当量と水分との関係

鹼化当量と工業分析の水分値との関係を示したのが

第11図である。空気酸化の場合には水分値の高いものは鹼化価(鹼化当量の逆数)も高い。換言すれば石炭分子に捕捉され、酸として定量される酸素量の大きいものは水分も大である。工業分析における水分は石炭表面上に吸着した H_2O 分子の量を近似的に測定しているものと考えられるので、この大きいことは

- ① 内部表面積の大きいこと(物理的因子)
- ② 石炭分子の極性基のために、 H_2O 吸着層が厚くなること(化学的因子)

が考えられる。

水分は鹼化当量が1,500以上では原炭と大差ないから、物理的にも、化学的にも余り変化していないようであるが、1,500以下では甚しく変化する。

これは明らかに225°C附近を境にして、この上下で反応による石炭の物理的、化学的变化が質的に異なることを示すものであつて、前項で推定した事実と一致する。

(9) 処理方法によるボタン指数の変化

石炭の空気酸化の場合における粘結性の戻り現象については岩崎氏¹⁶⁾は表面に酸化被膜を生じ、酸素の石炭粒子内への拡散が妨げられ内部が酸化しないとしている。これに反して神谷氏¹⁷⁾は高温における酸化は表面のみでなく内部まで本質的に変質するとしているが、上記のごとく、高温の場合には酸化以外の反応が起ると考えられるので次のごとき実験を行なつた。

比重1.25以下の部分の粒度別試料について、まず250°Cで1時間空気酸化し、次にこれを N_2 気流中で350°C処理した場合のボタン指数の変化を第12図に示した。

これによれば酸化時の粘結性(ボタン指数)の戻り現象は必ずしも酸化にて起るのではなく、同様の現象が N_2 気流中でも認められる。

したがつて粘結性の戻り現象は加熱によつても起るものであると推定される。

すなわち、戻り現象は熱変化が酸化反応に優先した結果であろう。

VI 結 論

以上の実験結果から次のような結論を得た。

(1) 三池炭を酸化して、流動性を下げる目的では220~250°Cで30~60分間((40mesh以下の粒度)処理しなければならない。

(2) 石炭の酸化は粒度が小さいものほど早い。

なおこの時、酸化炭のボタン指数は粒径ならびに温度に応じた一定値があつてそれ以上に酸化を進めることは困難である。

第12図 処理方法によるボタン指数の変化

I 250°C 1時間 空気酸化

II Iの酸化炭をN₂気流中で350°C 1時間処理

したがって工業的処理の場合には、本法により期待し得る限度に問題がある。

(3) 比重によつて酸化性に差異がある。これは組織成分に基づくものであるが、詳細は後報にて述べる。

(4) 酸化すれば揮発分は著しく減少するので、乾

留生成物の収量も甚しく低下することが予想される。

(5) 高温における酸化の場合には粘結性の回復現象が認められるが、これに対しては酸化作用の他に熱的作用を考慮する必要がある。

終りに本研究の発表を許可せられた、三池合成株式会社に対し感謝致します。

文 献

- 1) たとえば, H. H. Lowry, *Chemistry of Coal Utilization*, 1, 627.
- 2) 同上, p. 814.
- 3) R. G. Minet, *A.G.A. Proceedings*, p. 914 (1955).
- 4) F. L. Kühlwein Abramsky, *Glückauf* 45, 873, 881 (1939).
- 5) 岩崎高雄他, コークスの研究, 4, 281 (1953).
- 6) 日本語版グリュックアウフ, 1, 518 (1952).
- 7) M. Orchin G. Golumbic, J. E. Anderson and H. H. Storch, *Bureau of Mines Bulletin* 505 (1951).
- 8) 長谷 章, 燃協誌, 27, 133 (1948).
- 9) Wheeler, *The Quality of Coke*, p. 329 (1939).
- 10) 岩崎高雄他, コークスの研究, 4, 255 (1953).
- 11) 神谷佳男, 燃協誌, 33, 423 (1954).
- 12) 野尻正信, 石炭懇談会にて発表 (1955.2).
- 13) H. H. Lowry, *Chemistry of Coal Utilization*, 1, p. 346 (1947).
- 14) 多和田寛, 石炭懇談会における発言 (1955.2).
- 15) 樋口耕三他, 燃協誌, 33, 366 (1954).
- 16) 岩崎高雄他, コークスの研究, 4, 255 (1953).

Mild Oxidation of Miike Coal by Air (1)

On the change of industrial qualities of perplastic coal in its oxidation process.
by Tadashi Nakagome, Susumu Yoshida, Tamotsu Matsuura & Hidehiko Sugimura
(Miike Gosei Chemical Industry Co., Ltd.)

SYNOPSIS :—The mild oxidation method is often employed for the qualitative transformation of perplastic coal into one fit for dry distillation. Miike Coal, the major object of our study, being typical perplastic coal, we have studied how we can transform it qualitatively with this method; the results of the study are to be published in this journal one by one. Here in this paper, we publish, as our first report in this field, the results of our examination of such conditions of temperature, time and granularity, as exert influences upon the process of oxidation, along with the results of our study in the change of, and the interrelationship among the indexes used for the industrial utilization of coal, such as coke button number, acid equivalent, saponification equivalent, and fuel ratio.

Major findings in the study are as follows:

- (1) The heat of more than 250°C causes oxidation phenomenon and weak pyrometamorphism, the latter of which is observable, so we have realized, even in the phenomenon that has hitherto been just called "mild oxidation."
- (2) In the early stage of pyrometamorphism, the plasticity of coal recovers partly. So one may observe such recovery when he raises the heat for oxidation up over 250°C.
- (3) As the diminution of coal plasticity has its constant values according to the conditions of temperature and granularity, it cannot be made to step over a certain fixed limit, however one may prolong the time of oxidation process. Therefore, so long as the practically available coal is concerned, we cannot but conclude that the perplastic coal is more or less limited in the possibility of transmutation because of its uncontrollable granularity.