コークスのリン酸—重クロム酸による酸化

—昭和41年1月12日受理—

京都大学工学部 横 川 親 雄
細 川 健 次
武 上 善 信

I. 緒 論

リン酸—重クロム酸による酸化（以下湿式酸化と呼ぶ）はカーボン類の炭化、黒鉛化の過程における構造変化を研究する場合の有力な手段の一つとして広く知られている。H. L. Riley ら^{1)~3)}は多くのカーボン類をこの酸化剤を用いて酸化し、酸化速度が黒鉛化の進行とともに増大することを認めた。赤松ら⁴⁾、杉山ら⁵⁾および須賀⁶⁾も同様の実験を行なったが、これら諸研究の一致した結論によるとカーボン類の湿式酸化に対する抵抗はカーボン類の結晶（グラファイト型の平板を想定する）の層間架橋によるもので、架橋密度が小さくなるにつれて結晶子が酸化液中に分散しやすくなるために全体として酸化速度が大になると理解されている。本田ら⁷⁾は各種石炭化度の石炭について湿式酸化性と石炭の構造との関係を論じたが、この際にあつても高石炭化度炭ではカーボン類の場合と同様の解釈が成立することを認めている。

石炭のコークス化過程における諸性質（X線回折像⁸⁾⁹⁾、反磁性¹⁰⁾、比重¹¹⁾、内部表面積¹²⁾など）の変化は粘結性あるいはコークス化性の問題に関連して多くの研究がある。湿式酸化性の変化に関するものとしては川名¹³⁾の研究があるが、この場合には1,000~2,000°Cの温度範囲についてのみ実験が行なわれており、1,000°C以下の実験がない。

本研究は各種石炭化度炭について、その炭化過程における湿式酸化性の変化を追跡し、その特徴をコークス化性との関連において考察しようとするものである。

II. 実 験

1. 試料石炭

試料石炭は中郷褐炭を除いていずれも製鉄用コークス製造に用いられる原料炭であつて、その分析値を一括して Table 1 に示した。

Table 1 Analysis of coals used (daf. %)

Coal	C %	H %
Nakago	72.0	5.70
Ōnoura	81.5	5.87
Cessnack	82.2	6.33
Syakanoo	82.4	5.87
Futago	82.4	6.21
Ioujima	82.6	6.06
Miike	83.3	6.10
Yūbari	83.7	6.38
Wharton	87.0	5.55
Yatake	89.5	5.03
Page	90.1	4.96
Futago-R	78.6	5.47

2. コークスの調製

i) 実験室調製：石炭の熱分解には Gray-King の装置¹⁴⁾を用いた。風乾試料（80 Tyler mesh 以下）15 g を加熱速度 5°C/min.（電位差計式自動温度調節器による）で所定温度（400, 500, 600, 700, 800 および 1,000°C）に達せしめ、その後この温度に 1hr 保持した。

ii) 缶焼：富士製鉄株式会社広畑製鉄所において稼働中のコークス炉内で常法に従つて調製した。

iii) 酸化試料の調製：コークス塊を粗粒にまで破碎して無作意に各部から少量ずつをとり、鉄製乳鉢中でさらに粉碎して Tyler 篩を用いて 100~200, 200~250, 250~300 および 300 mesh 以下の4部に分割した。篩別に際しては微粉が付着して混入することを避けるため、篩下が認められなくなるまで長時間手動で篩別を続けた。

3. 酸化装置ならびに操作

酸化装置ならびに実験操作は本田ら⁷⁾のものに準じ

た。乾燥試料 $50 \pm 3 \text{ mg}$ (100~200 Tyler mesh, 粒度の影響の項参照) を精秤し, 酸化剤* 10ml を加えて酸化した。加熱浴には水またはトルエンを用い, それぞれ 150min または 90min 反応を継続した。反応中 5min ごとにビューレットの読みを記録し, その度に反応容器を振盪した。

4. 酸化性の表示

所定時間酸化を継続したのち得られたガス量を標準状態に換算し, 生成したガスがすべて CO_2 であると仮定してガスになった炭素の量を求めた。この炭素量の試料コークスに含まれていた全炭素量 (コークスの元素分析値の表示は省略する) に対する百分率を求めて酸化性とした。

一般に湿式酸化は見掛け上零次反応として進行する。しかし酸化性が著しく大であつたり逆に小であるものにあつては, Fig. 1 に模型的に示したように零次反応から離反する傾向がみられる。しかしその離反の程度は著しいものではなく, 一定時間 (150 または 90min) ののちのガス量を基準として酸化性を比較することを妨げるものではない。また試料量を 50~100mg の間に変動させた場合にも, 同様の表示法を用いて全く一

Fig. 1 Typical oxidation processes

* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20g を比重 1.70 のリン酸 100ml に溶解し, 防湿装置をつけて保存してある。

** 試料粒を真球と考え, 2つの Tyler 篩の網目の径の平均値を平均粒径として計算した値。

致した結果が得られた。

5. 粒度の影響

数種の石炭およびコークス試料について, 相対酸化性と試料の幾何学的外部表面積**との関係を Table 2 に示した。

目尾炭, 夕張炭, 双子缶焼コークスにあつては, 相対酸化性と相対幾何学的外部表面積との間に良好な一

Table 2 Effect of particle size

Sample	Particle size*	Relative external surface area**	Relative oxidation rate***	Temperature coefficient****
Nakago Coal	I	1.0	1.0	1.4
	II	1.6	1.1	—
	III	2.6	1.2	—
	IV	—	1.5	—
Syakanoo Coal	I	1.0	1.0	2.1
	II	1.6	1.6	2.1
	III	2.6	2.2	—
	IV	—	5.0	2.5
Yūbari Coal	I	1.0	1.0	2.7
	II	1.6	1.7	2.3
	III	2.6	2.0	2.3
	IV	—	3.6	2.3
Yatake Coal	I	1.0	1.0	2.5
	II	1.6	1.0	—
	III	2.6	1.1	—
	IV	—	3.4	2.5
Page Coal	I	1.0	1.0	2.2
	II	1.6	1.2	2.0
	III	2.6	1.2	2.1
	IV	—	5.3	2.5
Ōnoura Coke (1, 200°C)	I	1.0	1.0	—
	II	1.6	1.2	—
	III	2.6	1.6	—
	IV	—	5.4	—
Futago Coke (1, 200°C)	I	1.0	1.0	—
	II	1.6	1.7	—
	III	2.6	1.9	—
	IV	—	—	—
Page Coke (1, 200°C)	I	1.0	1.0	2.1
	II	1.6	1.4	2.1
	III	2.6	1.5	2.1
	IV	—	3.6	2.0
Page-Ōnoura Coke (1, 200°C)	I	1.0	1.0	—
	II	1.6	1.4	—
	III	2.6	1.6	—
	IV	—	3.4	—
Page-Futago Coke (1, 200°C)	I	1.0	1.0	—
	II	1.6	1.5	—
	III	2.6	1.8	—
	IV	—	4.8	—

* I 100~200 Tyler Mesh
II 200~250
III 250~300
IV 300~unper.

** Calculated from the mean diameter of particles.

*** Ratio of the amounts of gas evolved after 150min. oxidation at 100°C.

**** Ratio of the amounts of gas evolved after 90 min. oxidation at 110°C and 100°C.

致がみられる。これに対して中郷炭およびページ石炭では酸化性は 100~300mesh の粒度範囲内で外部表面積にほとんど無関係に一定であり、ページ缶焼コークスにあつては 200~300 mesh の範囲内で一定となる。しかし、いずれの試料についても 300 mesh 以下に粉碎したものでは酸化性は著しく大きい。一方ヨウ素吸着法によつて求めた内部表面積* と酸化性との間には全く相関関係が認められなかった。また酸化性の温度依存性（温度係数）は粒度に無関係であつた。

湿式酸化は固一液不均一系反応であるから、酸化性は試料と酸化剤との接触可能面積ならびに酸化剤の拡散速度に関係する。上述の一連の結果からも、酸化性を支配する物理的要因は複雑であつて個々の試料の性格によつて異なることがうかがわれるが、異種試料間の湿式酸化性を比較するには、同一粒度の試料について得られた数値を用い、上述のような事情を考慮に入れて考察する以外に適当な手段がないように思われる。以上のような観点から、以下の実験においては最も調製しやすい 100~200mesh の粒度範囲の試料を用いることとした。

* Amount of Carbon which was converted into carbon dioxide in percent. water bath, 150min.

Fig. 2 Variation of oxidizability of coal by rank

○ Water bath 150min. ● Toluene bath 90min.
* Amount of carbon which was converted into carbon dioxide in percent.

Fig. 3 Variation of oxidizability by carbonization

- * 試料 3g を N/10 ヨウ素-エタノール溶液に浸漬し、吸着平衡に達したときの吸着ヨウ素量を求め、単分子吸着として求めた値（表示は省略）。
- ** 双子炭をピリジン抽出した残渣炭。抽出量22%。
- *** ショ糖を250~300°Cであらかじめ炭化し、これを原料とした。

III. 実験結果および考察

1. 石炭化度と湿式酸化性

試料石炭(100~200 mesh)を水蒸気浴の温度で酸化した場合の湿式酸化性を石炭化度(daf %)に対して点綴すると Fig. 2 のようになる。この図はさきに本田ら⁷⁾が示したものと異なることはないが、本実験に供した試料炭の性格を示すために掲げた。C 82%附近に極小がみられるが、石炭化過程における石炭の構造ならびに化学反応性の変化に関する知見に従つて判断すると、この点を境にして酸化性を支配する因子が異なるものと考えられる。

2. コークス化過程における湿式酸化性の変化

中郷、大ノ浦、Cessnack、目尾、双子、夕張、Wharton、矢岳、Page、双子-R**およびショ糖炭***を 400~1,000°C で熱分解して得たコークスの湿式酸化性の変化状況を Fig. 3 に示した。

中郷炭はいわゆる化学反応性が大きいので酸化性も大であるが、400°C までの熱分解によつて酸化性は著しく低下する。600°C に酸化性の極小があり、それ以後酸化性は増大す

るがその程度は弱粘結炭と比較して強い。この状況はシヨ糖炭のそれに類似している。大ノ浦, Cessnack, 目尾の3者はきわめて酷似した変化状況を示す。これら弱粘結炭の特徴は酸化性が全体的に小さく、極小値以後の酸化性の増大が著しく困難なことである。中郷炭のように石炭化度が極端に低いものにあつては、400°C以下の低温においてその基本構造体自体の分解が起こり、基本構造体同志を結合していた架橋部分をも含めて新しい基本構造体が形成され、これが炭化過程にある程度整理されるために1,000°C附近までに比較的速かな酸化性の増大がみられるのに対し、弱粘結炭にあつてはその基本構造体自体が比較的熱に安定であつて架橋密度も高かつ強固であるために酸化性が小さく、また熱処理による酸化性の向上も弱いものと考えられる。一般に弱粘結炭と褐炭以下の石炭あるいはシヨ糖炭とを比較すると、後者からのカーボンの方が黒鉛化しにくい、1,000°Cまでの変化は上述のようであると思われる。

つぎに双子、夕張などの粘着炭についてみると、500°C以上の炭化温度領域において酸化性に著しい変動が認められる。すなわち、酸化性を処理温度に対して点綴すると図示したようなジグザグな線が得られる。これらの図形は100~200°C間隔で測定した点を機械的に結びつけたものであるから、酸化性の変化が実際に図示されたとおりであると主張するわけではないが、いずれの測定値についてもその再現性*はきわめて良好であるから、酸化性の変化に乱れがあることは確実に指摘できる。このような特徴はビリジン抽出残渣炭(双子-R)においてもみられる。

Wharton, 矢岳, Pageなどの強粘結炭では炭化による酸化性の低下が著しく、また極小点以後の酸化性の増大も著しい。すなわち、全体としてシャープな曲線を示すが、粘着炭にみられたような不規則な変動はみられない。

つぎに粘着炭双子および夕張炭にそれぞれ等量のPage炭を混合して得たコークスについての結果をFig.3に示す。図より明らかなように、強粘結炭を配合すると粘着炭に特有の酸化性の不規則な変化はみら

れなくなる。

以上のように、石炭の熱分解過程における酸化性の変化は全体的にみてRileyら²⁾がさきに指摘したような経過をたどるが、これを詳細にみると石炭の種類によつてその状況は異なり、褐炭、弱粘結炭、粘着炭および強粘結炭というように石炭を分類するとそれぞれの群についてその特徴を明確に指摘することができる。特に粘着炭にみられる特異現象、ならびにこの特異現象が強粘結炭と混炭することにより消滅することは、コークス化性の問題と関連して興味がある。

井上ら⁹⁾は石炭の熱分解過程をX線回折法で追求め、夕張炭コークスでは結晶子の大きさが熱分解過程に不規則な変化を示すのに対し、米国強粘結炭ではこのようなことはなく、また両者を混炭することによつて夕張炭にみられた特異現象が消滅することを認めている。この井上らが観察した現象は本実験で認めた現象と同傾向のものであり、おそらく相互に関連するものであると考えられる。

一般に500~800°Cの温度領域では、半成コークス(固化温度まで加熱されたコークス)の基本構造体に残留している不安定な構造が新しくC—Cあるいは—O—結合を作りながら解消され、しだいにrigidな立体構造をとるような変化が起こると理解されている。湿式酸化性の変化状況も粘着炭のそれを除いてこのような解釈で説明し得るものである。弱粘結炭あるいは強粘着炭にあつては、半成コークスが比較的安定であるために、この温度領域では全体の性格に急激な変化をおよぼすような分解を起こさないが**、粘着炭にあつては、全体的な変化の方向は同じであつても、この温度領域のある温度において全体の性格に影響をおよぼすような激しい変化をする構造部分が含まれているものと思われる。

このような半成コークスの不安定構造を具体的に論じることは至難であるが、粘着炭の特徴である高水素含有量に着目して説明することができよう。著者らの見解^{15)~17)}によると、瀝青炭は芳香族構造を主体とする基本構造体とそれらを連絡する脂環族構造部分とからなり、半成コークス生成過程(第一次熱分解過程)の主要な反応は脂環族構造部分の熱分解であると理解される。瀝青炭の基本構造体は上述のように芳香族構造を主体とするが、その水素含有量から判断して脂環族構造およびアルキル側鎖を含むもので、このような基本構造に含まれる比較的安定な水素に富んだ構造部分は粘着炭にあつて最も多いと考えられる。このような構造部分の多くは半成コークスに残留すると

* 石炭より新しくコークスを調製し、同様の測定を繰り返しても同じ結果を得た。

** 弱粘結炭の基本構造体は熱的に粘着炭のそれより不安定であり、強粘結炭のそれは粘着炭のそれより安定であろう。しかし、弱粘結炭にあつては半成コークスが生成する段階で不安定部分がほとんど整理されてしまっていると考えられる。

考えられ、その量もまた粘着炭の場合に最も多いと考えられる。このような構造部分は 500~700°C で急激な分解を起こすと考えて差支えなく、本来半成コークスの基本構造体としての性格をもっていた部分に本質的な変化が起こるためにコークス全体の性格に著しい変化が起こると理解できる。強粘結炭と混炭すると、半成コークスの基本構造が強固な強粘結炭のそれに近くなり、不安定部分の密度が減少することと相まって、湿式酸化性あるいは結晶子の大きさの変化に影響をおよぼすほどの本質的な変化を起こさなくなるのであろう。

3. コークス強度と湿式酸化性

缶焼コークス 7 種についてそのドラム試験の結果と湿式酸化性を対比して Table 3 に示した。混炭割合はいずれの場合にも日本炭 60%, Page 炭 40% である。

Table 3 Mechanical strength and oxidizability of cokes

Coke*	Drum Index 15mm %	Oxidizability**
Ōnoura	66.6	2.54
Futago	53.2	2.03
Ioujima	49.9	2.25
Page	92.6	5.56
Ōnoura-Page	91.0	3.70
Futago-Page	91.6	3.60
Ioujima-Page	91.6	4.05

* Prepared in a cun in a commercially operating coke oven.

** Amount of gas evolved from 50mg of coke after 150min. oxidation at 100°C (ml).

混炭コークスの酸化性は単味コークスのそのの算術平均に近い値となり特に顕著な変化はないが、ドラム強度 15 mm 指数は混炭の場合に著しく向上している。したがって、コークス強度と湿式酸化性との間に相関々係を指摘することはできない。しかし、前項に示したように粘着炭が半成コークスから高温コークスに変化する段階に不規則な変化を起こすことは、粘着炭のコークス化性が悪いことと関連していると思われ、半成コークスから高温コークスに変化する段階の構造上の履歴が高温コークスの強度に影響をおよぼすものと考えられる。

IV. 総 括

原料炭を主とする石炭 11 種を選び、単味あるいは混

炭して 400~1,000°C で熱分解した。得られたコークスをリン酸-重クロム酸酸化(湿式酸化)し、熱分解過程における酸化性の変化について考察した。結果の概要はつぎのようである。

1) 一般にコークスの湿式酸化性は 600~800°C で極小となり、酸化性-熱分解温度曲線は U 字型となる。

2) 酸化性の変化を詳細にみると、石炭の種類によって異なり、石炭を褐炭、弱粘結炭、粘着炭および強粘結炭というように分類すると、それぞれの群についてその特徴を明確に指摘することができる。

3) 粘着炭は特異な挙動を示し、湿式酸化性-熱分解温度曲線はジグザグになる。

4) 粘着炭の特異な現象は強粘結炭を混炭することにより消滅する。

5) 湿式酸化性とコークス強度(ドラム指数)との間には直接の関係は認められないが、熱分解過程における湿式酸化性の変化履歴はコークスの強度に影響をもつものと考えられる。

V. 謝 辞

石炭試料の入手、缶焼コークスの調製ならびにその強度試験について、富士製鉄株式会社広畑製鉄所化工部コークス課の諸氏の御厚意を受けた。ここに付記して謝意を表する次第である。

文 献

- 1) H. E. Blayden, H. L. Riley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 159T (1935)
- 2) A. E. Balfour, H. E. Blayden, A. H. Carter, H. L. Riley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **57**, 1 (1938)
- 3) H. L. Riley, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 1011 (1938)
- 4) H. Akamatsu, H. Takahashi, K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 27 (1951)
- 5) 杉山幸男, 長坂克己, 工化, **56**, 81 (1953)
- 6) 須賀操平, 石炭関連物質の炭化に関する研究(学位論文)(1959)
- 7) H. Honda, Y. Hirose, *Fuel Lond.*, **37**, 323 (1958)
- 8) H. E. Blayden, J. Gibson, H. L. Riley, *Proc. Conf. Ultra-fine Structure of Coals and Cokes*, **76**, London (1944)
- 9) 井上勝也, 安孫子満男, 工化, **59**, 37 (1956)
- 10) 本田英昌, 大内公耳, 燃協誌, **33**, 579 (1956)
- 11) R. E. Franklin, *Trans. Farad. Soc.*, **45**, 274 (1949)
- 12) C. G. Cannon, M. Griffith, W. Hirst, *Proc.*

- Conf. Ultra-fine Structure of Coals and Cokes, *Fuel Lond.*, **41**, 209 (1960)
 131, London (1944)
- 13) 川名善男, 燃協誌, **33**, 237 (1954)
- 14) G. M. Himus, *Fuel Testing*, p. 88 (1932)
- 15) 横川, 渡部, 梶山, 武上, 燃協誌, **39**, 590 (1960);
- 16) 武上善信, 横川親雄, 梶山 茂, *ibid.*, **40**, 620 (1961)
- 17) 横川親雄, 梶山 茂, 武上善信, 燃協誌, **42**, 176 (1963)

Oxidation of Cokes by Potassium Bichromate-Phosphoric Acid

by Chikao Yokokawa, Kenji Hosokawa & Yoshinobu Takegami

(Department of Fuel Chem., Faculty of Eng., Kyoto Univ.)

SYNOPSIS:—In order to elucidate the structural change of coke by pyrolysis various kinds of cokes, prepared at different temperatures (400 to 1,000°C) from coals of various ranks (carbon content, 70 to 90%) were oxidized by potassium bichromate in concentrated phosphoric acid at 100 or 110°C. The rate of carbon dioxide evolution was measured and the oxidizability of cokes was compared. The general mode of change in oxidizability by pyrolysis was the same as that reported by A. B. Balfour et al, i.e. it reaches minimum at a temperature of 700 or 800°C. The oxidizability of coke becomes higher as the rank of the parent coal increases. In the cases of strongly agglutinating coals (Futago and Yūbari) the oxidizability of coke fluctuates widely in the carbonization temperature range of 500 to 800°C. These fluctuations were diminished when these coals were carbonized after mixing with strongly coking coal. Although there was no direct relationship between oxidizability and mechanical strength (Drum index), it might be concluded that the change of the oxidizability during carbonization process has a fatal effect on the mechanical strength of the final coke.