

冶金コークスの燃焼性並に生成の機構に就て

(昭和 23 年 10 月及 24 年 4 月本會講演大會にて講演)

木 内 俊 二*

ON THE REACTIVITY AND FORMATION MECHANISM OF METALLURGICAL COKE

Shunji Kiuchi

Synopsis: Results of experiments on cokes and anthracites by use of thermobalance showed remarkable difference in their combustion velocities for which their activation energies were anticipated to be responsible. But experimentally obtained activation energies revealed themselves in almost equal value, resulting contradiction between anticipation and the fact. The key for solving this contradiction seems to consist in taking the frequency factor of burning carbon aggregates into account. The larger the frequency factor is, the higher is the combustion velocity.

As it is generally accepted that the combustion velocities of cokes becomes regularly smaller with an increase of their hardness and strength, it seems that common explanation exists for the two different phenomena. On this standpoint, formation mechanism of cokes was considered from the data of reactivity. The essential part of it will be growth of carbon grains, and this assumption, though apparently extrayagant, produces no conflict with what has hitherto been believed, but serves as a good means for explaining various phenomena in this field.

I. 緒 言

かつて 10~20t の小型焙焦爐による無煙炭製鐵なるものが実施せられて莫大なる努力と費用が之に傾けられた事は之に多少とも關係した人達には未だ記憶に新しい事であらう。その技術との難點については當時既に専門家から強く指摘せられたのであるが、それにも拘らずその実施を餘議なくせられた事は時勢の力である。筆者は當時かかる大計畫には直接關係したわけではないが、研究委員會に於て實施狀況の報告を絶えずきいて居たので單に學術上の興味から、一つの基礎的研究問題として難燃と稱せられた無煙炭と冶金コークスの燃焼性を本多式熱天秤により比較検討した。新日本國の誕生と共に無煙炭製鐵はその言葉すら忘れられているが、一方歐洲の一部には石炭製鐵が行はれていると言われるから、コークス以外の燃料とコークスとの比較を記録しておく事は必ずしも意義なきものとも思われない。就中無煙炭とコークスとの比較は粘結性、非粘結性にも關聯して居り、コークス生成の機構上からも興味ある問題と思つていたので無煙炭を比較材料として表題の如き實驗考察を行った次第である。

II. 實驗及び結果

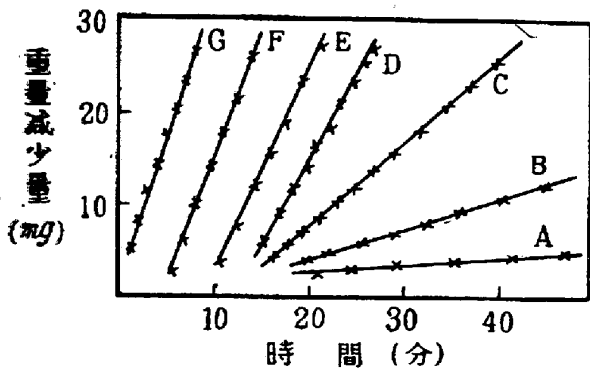
無煙炭がコークスの比較材料として意義を有するのは (1) コークスは石炭の粘結生成物にして無煙炭は非粘結なる事。 (2) 無煙炭は天然炭中最も工業分析がコークスに近似して居り、揮發分が少いから兩者の燃焼減量の比較が容易なる事。 (3) 無煙炭の着火點はコークスのそれに近い事。 (4) 何れも略同年代の植物の變質物なる事等である。もとより無煙炭もコークスもその種類性質に於て一律ではないが、此所では試料として最も性質の近いものを選ぶ事が望ましいと考えられたので、冶金コークスとしては中位のものを採用した。最良のものをもつて來ては着火點、發熱量等甚だしく無煙炭と隔つていて工合悪いからである。兩試料の性質は第 1 表の如くであつた。試料 0.2gr を豫め一定溫度に保持せる爐中に入れ十分なる自然通風の下に於て本多式熱天秤により時間と燃焼減量との關係を連続的に調べて行つた。爐温は種々に變へて實施したがその結果は第 1 圖の如きものとなる。圖では 14~20 mesh のものについて示したが、他に 0~80 mesh, 250~300 mesh の場合についても實驗し、同一傾向を認めた。溫度と燃焼速度の關係は第 2 圖とな

* 多賀工業専門學校

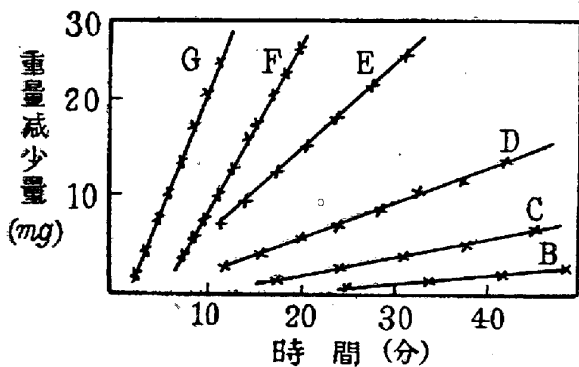
第1表 試料の性質

試料	入手先	灰分	揮発分	水分	着火点	發熱量	備考
無煙炭(A)	三 陟	17.32	4	4.8	500~550	6500	着火点測定は熱天秤による
コークス(B)	鎮南浦	16.02	<2	<1	500~550	6500	

注意 着火点は、コークスは無煙炭より現はれ方が不明瞭でこの点から言へば表の数字の示す如く全く等しいものではない。



(A) 無煙炭

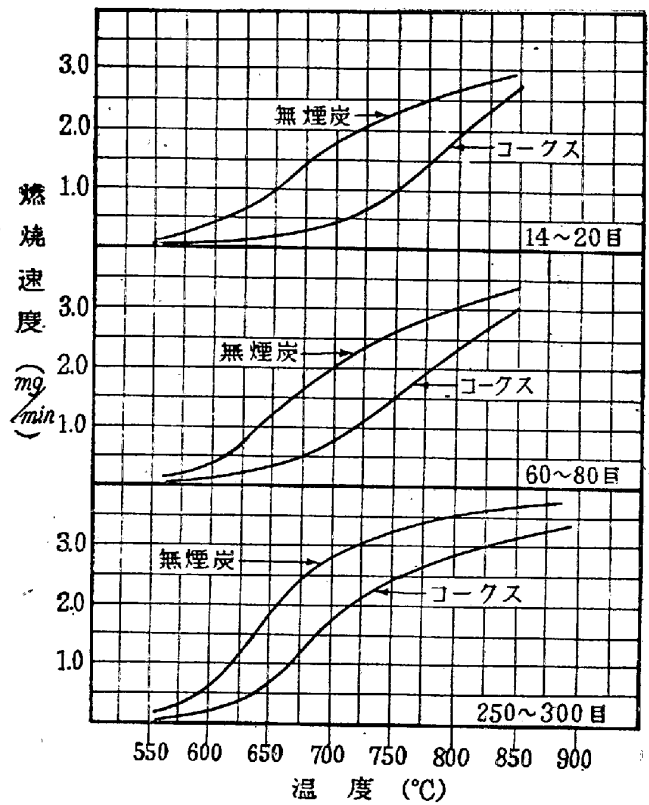


(B) コークス

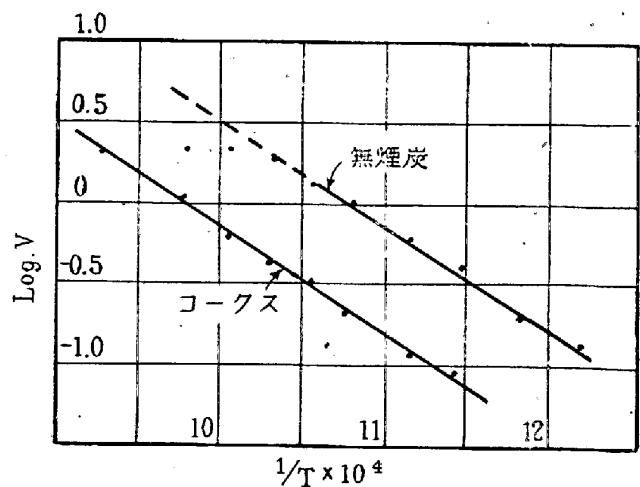
- A.....550°C E.....750°C
- B.....600°C F.....800°C
- C.....650°C G.....850°C
- D.....700°C H.....900°C

第1圖 無煙炭(A)とコークス(B)の反應量と時間の關係 (14~20メッシュ)

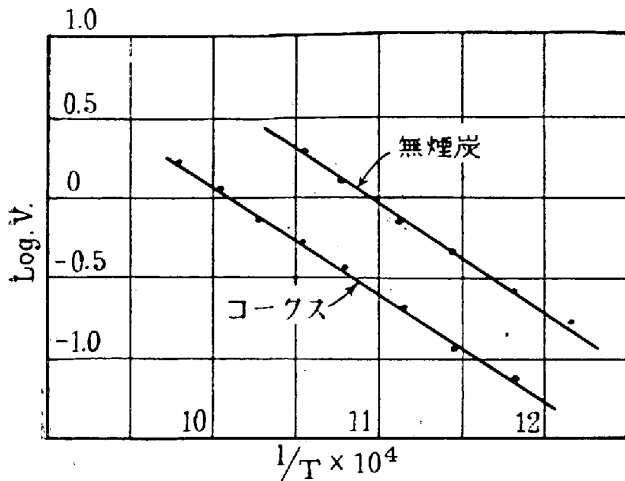
り、低温範圍に於ては²⁾アレーニウスの式から活性化エネルギーが算出出来る。上の二つの圖から明なる如く、無煙炭の燃焼速度はコークスのそれより大であるから、物理化學の教える所により、活性化エネルギーは無煙炭の方が小さいものと豫想せられる。然るに實際活性化エネルギーを出してみると第3圖の如くである。活性化エネルギーは直線が横軸となす角 α の正切に常數を乗じて得られるから圖の如く、コークスの線と無煙炭の線が平行している事はそれ等が等しい事を意味する。乃ち豫想と全く異つた結果となつた。活性化エネルギーが等しく



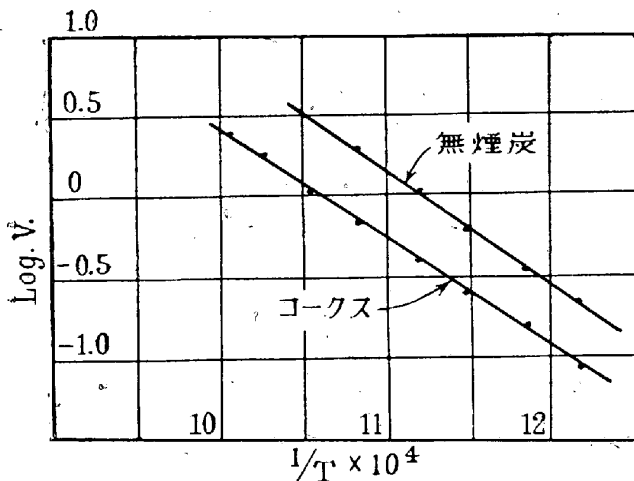
第2圖 燃焼速度と温度の關係



第3圖-A (14~20目) 活性化エネルギーの比較



第3圖-B (60~80目)
活性化エネルギーの比較



第3圖-C (250~300目)
活性化エネルギーの比較

且反應速度が異なるとすれば、アレーウスの式中の頻度係数即ち反應系に於ける衝突分子数にその説明を求める外に道がない。試料の粉碎度並に實驗狀況すべて同一で而も頻度係数が異なるという事は必然的に兩者の炭素集合状態即ちその微細構造に思を致さしめる。之について少し考察したい。

III. 頻度係数の物理的意義

現在一般に容認された學說によれば無定形炭素は石墨型配列をなす微細にして不定形な結晶粒子の不規則集合體である³⁾。又、その性質の差は主にその粒子の大小、炭素原子の配列形態に基く。特にこの中には二次元配列つまり石墨の底面のみに近いものが考えられている⁴⁾。無定形炭素も結晶であると稱する場合の結晶なる語はいささか誤解を生じ易いが、要は炭素原子が六角環狀に結合したものが基礎になつてゐるというだけで、その六角

環が集合する有様並に數は無制限であると解される。成長というも必ずしも二つの六角環が同一平面上に配列し直すとすものではなく、共通な炭素原子によつて結合されているという事に外ならない。これ又無定形と稱せられる所以である。かくの如き結晶を形成する炭素原子には二種の互に異つたものがある。即ち結晶の周縁にある炭素原子は直に酸素と結合して燃焼し得るが、内部のものは外部のものが燃焼するか又は破壊する事によつて自らが周縁に来るまでは燃焼をし得ないものと考えられる。上記の頻度係数は周縁原子について考ふべきものであつて、この大小は(従つて又燃焼速度の大小も)周縁原子の多少によつて決められるのであらう。コークスの燃焼速度が小さいのは結晶周縁原子が少いのであり、無煙炭の燃焼速度の大きいのは周縁原子が多いものと思われれる。周縁原子が少くなる爲には二結晶間に粘結成分が介在し、兩方の周縁原子の不飽和原子價を飽和し、直には燃焼し得なくすれば宜しいが、コークスの如く 1000°C という高温處理を受けたものに於ては炭素以外にこの役割を果すものは考えられぬ。その介在炭素は二つの結晶の何れとも原子價によつて結合し、兩方の格子の一部をなしていると思われる。これは、見方によつては原結晶の成長であつて、コークスの結晶は無煙炭のそれよりも成長度が大きいと考えられるのである。實際に頻度係数を求めてみると第2表の如く夫々異つた値を示している。その比 C_A/C_K の値は灰分の比のみでは到底説明がつかない程大である。

第2表 頻度係数(O)の比較

目録	種類	log C (mg/min)	C (g/min)	C_A/C_K
14 ~20	無煙炭	7.00	$C_A = 100 \times 10^2$	7.7
	コークス	6.10	$C_K = 13 \times 10^2$	
60 ~80	無煙炭	7.10	$C_A = 126 \times 10^2$	4.5
	コークス	6.45	$C_K = 28 \times 10^2$	
250 ~300	無煙炭	7.70	$C_A = 400 \times 10^2$	4.4
	コークス	6.95	$C_K = 89 \times 10^2$	

(反應面積=約 1.76cm²)

IV. 粘結に關する考察

前述の如くコークスと無煙炭は炭質に於て結晶粒成長の程度に差があり、コークスの成長度が大きであるとすれば、その硬さも又粒成長の結果現われたものであるといふ考に及ぶ事は不自然ではないであらう。即ち硬さの原因をなす粘結性と燃焼速度とは共に同一原因に支配されているのであつて、同じものを異つた二面から見ている

にすぎぬものと察せられる。一般通念として硬いコークス程着火点が高く、燃焼速度がおそいものとされているが、之に關する實驗的報文は乏しい。滿洲製鐵にて岩島氏等⁵⁾は大陸に於ける多數のコークスに就て實驗し大體之を確認しているが、此の種の研究に於てはコークスの硬度又は強度の表現が満足になし得ないのが残念である。筆者が、明瞭に硬度を異にする硬、中、軟の三種のコークスに就て熱天秤により反應速度を調べた結果は第3表の如くで、之も硬度の表現は不十分であるが、まづ硬度と反應性は逆行し、豫想した如くである。

第3表 硬度と反應速度

記號	用途別	硬度	反應速度	備考
A	キュポラ	小	大	A は揮發分多き爲か時間と反應減量の關係は直線的ならず
B	銅熔鑪	中	中	
C	鐵熔鑪	大	小	

粘結なる現象が結晶粒成長を意味するものとすれば、粘結劑と被粘結劑とは互に無關係のものと考えらるゝ事はない。兩者の相互關係が一つの重大なる條件として入つて來るわけである。粘結成分に關する研究は過去に於て盛に行はれ、その報告は莫大な數に達するが、主なものをつめても第4表の如くである。此等の研究の初期に於ては石炭中に粘結成分として他の部分から完全に分離しうる成分があるものとして行はれたものであるが、後に至つて常識上異構造とされているフミン質とピチニール質すらも本質的には別個な構造をもつものではないとさへ云われ⁶⁾、往年の意味の如き獨立した粘結成分は考へられなくなつた。此の事は結晶成長といふ事を導入して考えれば當然と考へられる。粘結成分に關聯して粘結の機構についても種々の説明が提出せられている事第5表の如くである。

然し乍ら何れも現在尙快心の説明として承認せられて

第4表 石炭粘結成分に關する諸説

年代	研究者	國籍	粘結成分
1857	Marsilly	佛	揮發性物質
1862	Marsilly	佛	溶媒抽出物
1875	Percy	英	揮發性物質
1876	Muck	獨	熔融性炭素
1890	Wedding	獨	熔融性炭素
1891	Siepmann	獨	溶媒抽出物
1897	Anderson	英	フムス質
1899	Bedeson	英	溶媒抽出物
1902	Donath	獨	蛋白質
1904	Anderson	英	樹脂物
1609	Bondouard	佛	樹脂物
1910	Rau	獨	ター
1911	Lews	英	樹脂物
"	Par-Hadley	英	溶媒抽出物
"	Wheeler	英	溶媒抽出物
1912	Parr-Olin	米	熔解性揮發物
"	Fragar Hoffman		溶媒抽出物
1913	Maillard	佛	蛋白質
1914	Simmerbach	獨	粘結性炭素
1914	Harger	英	樹脂物(ピッチ)
"	Siepmann	獨	溶媒抽出物
"	Vignon	佛	溶媒抽出物
1916	田川炭鑪	日	蛋白質
1921	Foxwell	英	抽出殘渣
1922	Illingworth	英	抽出物(γ)
1923	岡博士	日	フムス質
"	Person	英	抽出物($\beta+\gamma$)
1924	Fischer	獨	抽出物(液狀ピチニール)
"	Bone	英	(フミン型抽出物)(α)
1925	Barash	英	抽出物($\beta+\gamma$)
1926	Boosere	英	抽出物($\beta+\gamma$)
1928	Novák-Hubáček		抽出物
"	Hoffman	獨	抽出物
1929	Barash	英	抽出殘渣
"	Adge-Lymcker	獨	油狀並固狀ピチニール
"	新村氏	日	抽出物($\beta+\gamma$)
1930	多和田氏	日	抽出物($\beta+\gamma$)
1932	Broche	獨	抽出殘渣
1933	Bakes	英	抽出物及殘渣(綜合)
1948	香坂氏	日	綜合
"	武谷氏	日	綜合

第5表 粘結機構の諸説

	機 構	提 出 者(物質)
第一類	特殊物質による粘着又は湿润による	Rau (タール) Parr-Olin(熔融性揮発分) Simmerbach(炭素) Lews (ピッチ) Muck (熔融性炭素) Bakes (溶媒抽出物)
第二類	現象的説明	Audibert (1927) Dumme (1928)
第三類	膠質説	Kreulen (1935) Adge-Habert (1935) Warren (1935) Atkinson (1937)
第四類	微結晶の不規則成長	著者(熔融性揮発分)
備考	異類に属するものと雖も共通な思想が存在する事 は否定し得ない。要は何を強調するかに歸する。	

はない。假に粒成長の考に立つて諸説を見ると、湿润といふ、膠状化と云い、それ等は何れも結晶成長を容易ならしめる条件を充す現象と解され、その意味は一層明瞭となる。“無定形炭素が結晶質である”といふ現在の結論に立脚して論を進めたため、“結晶成長”という無定形炭素については奇異な言葉を用いる結果になつたが結局に於て、従來の諸説の意味を明瞭ならしめるに過ぎぬものであつて、いささかも對立した見解を表明したものではない。要するに粘結成分は分解して炭素(之が成長を助ける)と揮発分に分離するものであつて、その分解炭素が成長を助けるか否かにより、時によつては粘結性を發揮し、又場合により之を發揮しない*と考えられる。

この「場合」を支配する条件を突きこんで考へるならば加熱熔融時に或種の基をもつ有機化合物が存在する事が必要であろうが、これについては別の研究者により研究が行われている様である。

V. 結 語

無煙炭を比較材料としてコークスの反應性並に生成の機構について實驗並に考察を行ひ、尙結晶成長の概念を導入する事により粘結に關する諸現象が明になる事を述べた。

文 献

- 1) 生産技術 (1949—5月、6月)
- 2) 千谷: 燃焼と爆發 (p 34)
木内: 科學 (岩波) (1948—6月)
- 3) 瀧澤: 最新燃料工業大系. (p 128)
松井: 電氣製鋼 (16—3 號)
大島, 福田: 工業化學會誌 (1929)
- 4) O. Ruff: Z. Electrochemie (1938)
瀧澤: 最新燃料工業大系 (p 129)
- 5) 岩島: 工業化學會誌 (1947)
- 6) 香坂: 最新應用化學大觀 (II)

* 例へば1929年 Barash の研究によれば、不粘結炭及び粘結炭の溶媒抽出物は何れも加熱により熔融するが抽出残渣は非粘結で熔融しない。そして不粘結炭の残渣に粘結炭の抽出物を加へても粘結せず、粘結炭の残渣に加えれば粘結すると報じている。(岡氏, 石炭参照)。