

## 論 說

## コークスの反応性について

(昭和 27 年 10 月本会講演大会にて講演)

谷 村 熙\*・大 守 明\*\*

## STUDY ON THE REACTIVITY OF COKE

*Hiromu Tanimura, Prof. Dr. Eng. and Akira Omori*

## Synopsis:

This research was performed to confirm what factors would affect the reactivity of coke and thereby to clarify the nature of the reactivity. Various kinds of coke were prepared in the oven of Mitsubishi Kasei Co. The reactivity of these samples was examined at 1000°C. The reactivity with other properties of coke being compared the following results were obtained:

1. The higher the reactivity of coke, the higher the electrical resistance.
2. The reactivity of coke varied proportionally with the ability of coke to absorb moisture.
3. The reactivity of coke was in inverse proportion to the "dye" adsorption of coke.
4. No correlation was noticed between the reactivity of coke and the following properties:— the ash content, the amount of fixed carbon, porosity, ignition temperature or combustibility of coke.
5. The lower the reactivity of coke, the sharper the X-ray diffraction pattern. This pattern was similar to that of pure graphite.

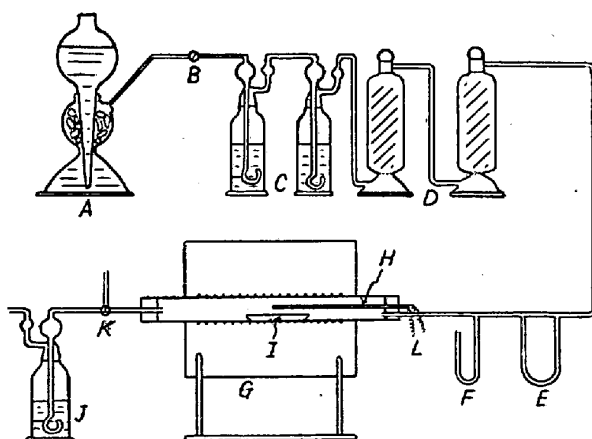
It was concluded from above facts that the lower the reactivity of coke, the more similar the crystal structure of the carbon to that of graphite.

## I. 緒 言

コークスの反応に就ては今迄に多くの研究があるが、コークスの諸性質と反応性との関係に就ては未だ十分に研究されているとは云えない。よつて筆者は数種の鑄物用コークスの気孔率、固定炭素、電気抵抗、吸湿性、染料吸着性、着火温度、燃焼性、X線廻折を調べ、これ等と反応性との関係を求めた。かくして反応性を左右する因子を知ることにより反応性の本質を明らかにすべくこの研究を行つた。

## II. 反応性の試験法

反応性の測定装置を第1図に示す。キップの装置により発生した  $\text{CO}_2$  を濃硫酸、塩化カルシウムにより洗滌乾燥し、これを先ず電気炉内の磁性管に 100cc/min の



- |             |               |
|-------------|---------------|
| A: キップの装置   | G: ニクロム線電気爐   |
| B: 流量調整用コック | H: 熱電對        |
| C: 濃硫酸      | I: 試料         |
| D: 鹽化カルシウム  | J: 濃硫酸        |
| E: 流量計      | K: ガス採集用三方コック |
| F: 壓力計      | L: 溫度計        |

第1圖 反応性測定装置

\* 九州大學教授工博

\*\* 九州大學工學部

第1表 コークスの分析値と反応性

コークス 番号	灰 分	揮 発 分	硫 黄	固 定 炭 素	反応性 $CO/CO+2CO_2 \times 100\%$							
					10~28mesh				<150mesh			
					700°	800°	900°	1000°	700°	800°	900°	1000°
1	13.22	1.12	0.84	85.66	0.1	0.4	1.4	5.6	0.5	1.6	6.3	21.4
2	12.10	1.54	0.76	86.36	0.3	0.4	1.6	8.0	0.4	1.6	9.3	30.4
3	13.56	1.56	0.38	84.88	0.1	0.3	1.2	5.7	0.5	1.6	6.7	23.2
4	13.94	1.20	0.38	84.86	0.2	0.4	1.1	6.0	0.4	1.3	6.0	21.6
5	16.78	1.61	0.71	81.61	0.2	0.4	1.6	10.2	0.4	1.8	8.6	35.9
6	19.32	2.55	0.83	78.13	0.2	0.5	2.1	15.2	0.4	2.2	12.5	40.7
7	17.52	1.95	0.63	80.53	0.2	0.3	1.4	7.4	0.3	1.2	6.8	29.7
8	19.36	1.55	0.59	79.09	0.1	0.4	2.0	13.0	0.5	1.7	9.7	34.5
鱗状 黒鉛									0.4	0.6	0.9	3.4

割合で送り炉内のガスが 99.8% 以上  $CO_2$  になつてから炉の温度を上げた。電気炉は 30 分で 700°C, 1 時間 20 分で 1000°C に達せしめた。コークスを粉碎して 10~28mesh 又は <150mesh に篩別し乾燥したものを磁性ポート (80×10×6mm<sup>3</sup> の内容積, 10~28mesh で, 2.7g, <150mesh で 3.5g を入れ得る) に入れて炉内に置かれている。この試料と反応して出来たガスを採集しヘンベル瓦斯分析装置で分析した。反応性は Bähr<sup>1)</sup> の用いた  $CO/CO+2CO_2 \times 100\%$  を以て表わした。実験に用いたコークスの分析値及び各温度に於ける反応性を第1表に示す。

第1表に見る如く実験温度 700°, 800°, 900°C の場合には揮発分, 灰分共に多い No6 のみが他に比して可成り高い値を示しているが, 他はコークス別に反応性の差があまりよく出ていない。温度を 1000°C にするとコークスの種類による反応性の値の差がよく示されている。従来反応性の測定温度は 900°C 附近で行われて来た<sup>2)3)4)</sup>が, 使用温度に近くもあり且コークス間に差が大きく表われることから 1000°C を測定温度とすることがよいと考える。又この結果固定炭素, 揮発分, 灰分と反応性との間には特に関係が見られないことも知られた。

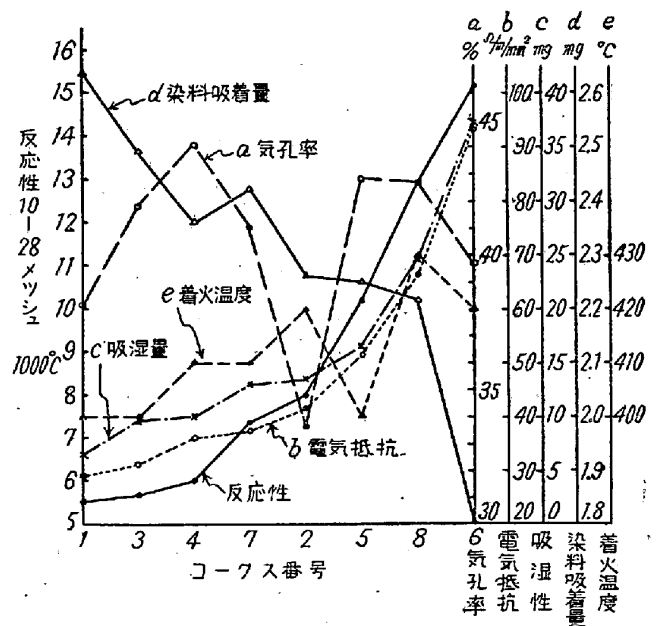
### III. コークスの反応性と諸性質との関係

コークスの反応性と種々の性質との関係につき実験結果を以下に述べる。

#### a) 気孔率との関係

6~10mesh と <150mesh の各コークスにつき水と比重燐を用いて見掛比重と真比重を測定しこれからコークスの気孔率を算出した。気孔率の大きい事が直ちに反応性の良い事を意味しない事は既にいわれている<sup>5)</sup>が本実験でも第2図の (a) に示す如くこの両者の間には本

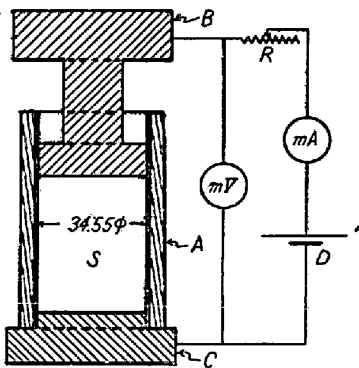
質的な関係は認められない。然し粒度が小さくなつたときの反応性の増加割合に差異があるから二次的因子としては作用するものと思われる。



第2図 コークスの反応性と諸性質との関係

#### b) 電気抵抗との関係

コークスの炭化温度が高くなり炭化時間が長くなると電気抵抗が減少する事が報告されている。<sup>4)6)7)</sup>よつて電気抵抗を測定して反応性との関係を調べた。測定に用いた装置及び配線は第3図の如きもので鋼管Aの内側にセルロイド板を巻いて絶縁し, 65~100mesh に篩別した試料を 80mm の高さ迄入れて B C 間の電気抵抗を測定し, Ω/m/mm<sup>2</sup> で表わした。この粒度を選んだ理由は 10~28mesh では B C 間に加える荷重 300kg の為に破碎されて誤差を生じ易く, 又 <150mesh では試料のつまり方に不同を生じ誤差が大きくなるからである。



A: 鋼管 R: 可變抵抗  
 B: プランジャー mV: ミリボルトメーター  
 C: 窓 mA: ミリアンメーター  
 D: 電池 S: 試料層  
 第3圖 電氣低抵抗測定裝置

第2圖の (b) に示す如く反応性との間には略々比例的な關係が成り立つ事が分つた。比較の爲に測定した鱗狀黒鉛は <150mesh のもので  $6.5\Omega/m/mm^2$  で同じ粒度のコークスの最低電氣抵抗の約 1/6 と云う小さい値を示した。

コークス中に含まれる灰分は電氣の不良導體であるから灰分による影響も幾分は考えられるけれども、この實驗ではコークスの灰分と電氣抵抗の間には何等關係は示されていない。よつてコークス中の炭素の構造が石墨の構造に近づくにつれて電氣抵抗が小さくなり、反応性も又悪くなるものと思われる。又 Davis<sup>7)</sup> の如き揮発分との關係はこの實驗では認められなかつた。

c) 吸湿性との關係

10~28mesh と <150mesh のコークスを 110°~120°C で2時間乾燥後、底に水を入れた密閉器中に5昼夜放置して(平均氣温 25°C 平均水蒸氣圧 24.06 mmHg) 吸湿量を求め  $mgH_2O/gcoke$  で表わした。Reynolds<sup>8)</sup> は低温コークスでは原炭の品位の低いものは吸湿性が高く出るが高温コークスではこれが原炭の品位には殆んど關係がない。又コークスの生成温度が 800°C 以上では生成温度を上げると吸湿性を減ずると報告している。この實驗に用いた各コークスは原炭の配合はそれぞれ異なるものであるが生成温度や時間を同一にした高温コークスである。第2圖の (c) に示す如く、反応性が大きくなると吸湿性はこれに略比例的に増す。又第2表に示す如く <150mesh と 10~28mesh の吸湿量の比は吸湿性の悪いコークスほど大きい。

今田氏<sup>9)</sup> が活性炭による濕潤空氣の吸着實驗に於いて述べている如く炭素の吸湿は水分が小毛管に凝縮液化する物理的吸着によつて起ると考えられるので、吸湿性の

第2表 コークスの吸湿量

コークス番 號	吸湿量 mg/g		b/a
	a 10~28mesh	b <150mesh	
1	6.5	20.4	3.14
2	13.7	23.9	1.74
3	9.8	23.3	2.38
4	10.1	18.6	1.84
5	16.5	24.9	1.51
6	37.0	51.5	1.39
7	13.1	21.3	1.63
8	24.8	36.0	1.45
鱗狀黒鉛	—	9.5	—

良いコークスはかゝる小毛管を多数に持つており、粉碎による吸湿量の増加が吸湿性の悪いコークスほど大きくないものと考えられる。

以上の点から反応性の悪いコークスほど小毛管が少く吸湿量も又少い。尙こゝにいう小毛管とは先に實驗した氣孔率の測定方法では測定出来ぬほど小さい毛管のことである。又黒鉛は非常に小さい吸湿量を示した。

d) 染料吸着性との關係

コークスの染料吸着性をゲンチアナヴァイオレットを用いて測定した。一定量の乾燥したコークス Cg (10~28mesh では 40g, <150mesh では 20g) に水 200cc を加えてコークス中の空氣を迫出し、染料の標準液 (1l 中にゲンチアナヴァイオレット 2g を溶解した液) Sc を加えてスクリューで 30 分間攪拌した後 2000rpm の遠心分離機でコークスを沈澱せしめた。上澄液を溶解量既知の比色液と比色してコークスの吸着した染料の量を知つた。吸着量は  $\{2S - D(S + 200)\} / Cmg/g$  で表わされる。こゝに D は上澄液 1l 中に残つている染料の g 数である。

<150mesh のコークスの染料吸着量と反応性との關係は第3表及び第2圖の (d) に示す如く反応性が悪い

第3表 コークスの染料吸着量

コークス番 號	染料吸着量 mg/g		b/a
	a 10~28mesh	b <150mesh	
1	0.28	2.64	9.43
2	0.32	2.26	7.06
3	0.13	2.49	19.15
4	0.08	2.36	29.50
5	0.37	2.25	6.08
6	0.27	1.80	6.67
7	0.35	2.42	6.91
8	0.24	2.22	9.25
鱗狀黒鉛	—	4.10	—

ほど染料吸着量は多い。鱗狀黒鉛は 4.1mg/g で最大の吸着量を示した。染料の吸着は物体の表面積とその物体

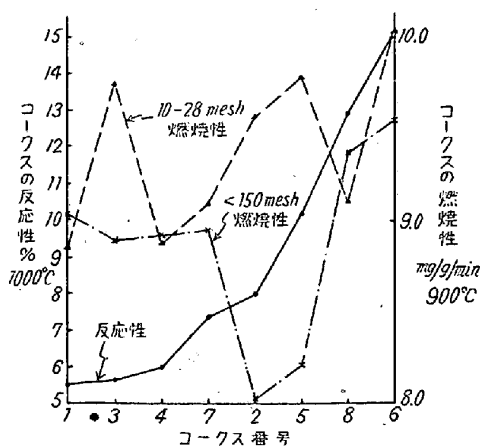
の性質とに左右される。10~28mesh と <150mesh の吸着量の比は 6~30 倍で吸湿量のそれが 1.4~3.5 倍であつたのに比べて非常に大きい。故に前述の小毛管は染料分子の直径より小さいであろうと考えられる。又コークス中の炭素は黒鉛化が進むにつれて結晶構造は二次元格子から石墨構造に漸進的に変化することは既に報告されている<sup>10)</sup>。その結果染料の持つ六角網との近似性が大きくなり、その平面片の端にある原子は石墨に近い構造を持つているコークス中の炭素の六角網平面片の端にある残基との結合力を増すものと考えられる。即ち反応性の悪いコークスは黒鉛化が進んでおり、染料の吸着性も大きいものと考えられる。

e) 着火温度との関係

コークスを一定の速度で加熱し急に温度上昇が激しくなる温度を着火温度とする方法<sup>11)12)</sup>が多く用いられている。筆者は熱天秤を用い、3分10°Cの割合で<150meshの試料0.7gの温度を上げ、試料の重量の減少が急に現われる温度を着火温度とした。第2図の(e)はそれを示したものである。図に見る如く着火温度と反応性との間にはあまり関係は認められない。

f) 燃焼性との関係

コークスの燃焼性に就ては既に報告されている<sup>13)14)</sup>がこの実験では熱天秤を用い、900°Cに保つた炉中に試料1gをタンマン坩堝に入れて釣り、その重量減少を測定し燃焼性をmg/g/minで表わした。第4図にその値を反応性と比較したが両者の間に何等の関係も認められな

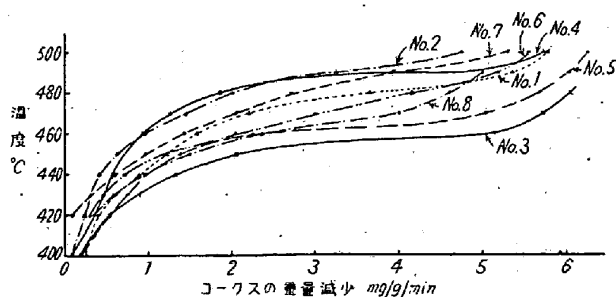


第4図 反応性と燃焼性との関係

い。又 <150mesh の反応性は 10~28mesh のその 3~6 倍であつたが、燃焼性ではむしろ 10~28mesh の方が細粒のものよりも高い値を示している。即ち燃焼性はこの実験の範囲では粒度との間に関係が認められなかつた。これを考えるに燃焼速度は O が CO<sub>2</sub> に燃える反応の速さで、これが CO<sub>2</sub> が CO に還元される速度

に比べて速いので試料の物理的条件にはあまり左右されなかつたと思われる。本実験の結果では燃焼性はCO<sub>2</sub>の還元される反応性とはあまり関係が無かつた。大島氏<sup>15)</sup>やGolovati<sup>16)</sup>のいう如く灰分の中にある或種の元素の融媒的作用に大きく影響するのかも知れない。

<150mesh の各コークス 1g を着火温度から上の種々の温度で約 30 分間一定に保ちその重量減少を測定した結果を第5図に示す。



第5図 コークスの燃焼と温度との関係

P. Bardenheuer<sup>17)</sup>の云う如く、450°C 附近から急に重量減少が増し、500°C 附近からその増加率は次第にゆるやかになる。黒鉛の場合第4表に示した如く580°Cま

第4表 <150mesh の鱗状黒鉛の燃焼性

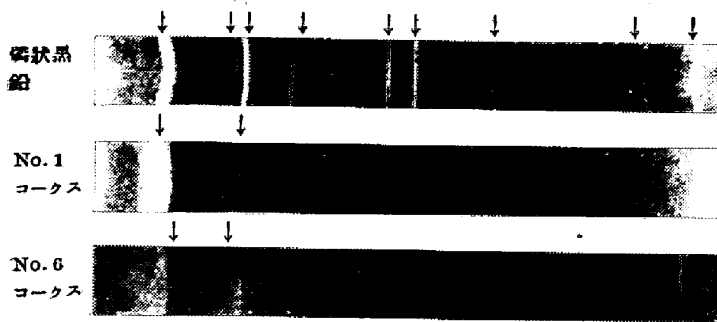
温度 °C	580	600	620	640	660	680	700
減量 mg/g/min	0.55	0.70	1.15	2.50	4.12	6.85	9.03

では殆んど重量減少は起らぬが、700°C ではコークスの900°Cに於ける減量と略々同程度となる。反応性の場合には黒鉛は1000°Cで最も反応性の悪いコークスの1/6の値しか示さぬのであるから、反応性と高温に於ける燃焼性との間には特筆すべき関係はないと云うべきである。

g) X線分析との関係

コークス中の炭素の結晶状態を調べる為に Debye-Scherrer 法によりX線分析を行つた。一般にコークス中の炭素の構造は六角網平面片をなしており、種々の異なつた大きさの平面片の周囲にいろいろの残基がついて更に複雑化している。且炭化度の微視的な不均一性に対応していろいろに異なつた大きさを持つた六角網平面片が互に平行に層状に積重なつていて、これらの各単位網平面片は一つの共通な層平面では不規則な傾向をとつている<sup>10)</sup>。

第6図は鱗状黒鉛、No.1, No.6 のX線廻折写真である。反応性のよい No.6 では石墨の廻折線が薄く且巾が広く石墨以外の結晶からの廻折線が多く認められるが



第 6 圖 塊状黒鉛とコークスの X 線廻折線  
(矢印は石墨からの廻折線)

反応性の悪い No. 1 では石墨の廻折線は比較的強く出ている。これはコークスの反応性が悪くなるに従って炭素の構造は二次元格子から石墨構造に近ずき、個々の六角網平面片が大きくなりその端にある残基の数を減ずる為であると考えられる。

#### IV. 結 論

以上の実験結果から次のことが結論された。

1. コークスの灰分、揮発分、固定炭素、気孔率などは少くとも反応性を左右する主要な因子ではない。
2. 電気抵抗は反応性を減少するに従って減少する。コークス中の炭素の結晶構造が石墨の構造に近づくに従い結晶の電気抵抗が減少する為である。
3. 吸湿性は反応性を減ずるに従って減少する。それは反応性の悪いコークスほど湿分を凝縮液化する様な小毛管が減る為であると考えられる。
4. 染料吸着量は反応性の悪いコークスほど多い。コークスの結晶構造が石墨に近くなるほど染料の構造に近づくので、これに染料が吸着され易くなると考えられる。
5. この実験では着火温度、燃焼性と反応性との間には関係は認められなかつた。
6. 反応性の悪いコークスの結晶構造は石墨に近く、反応性の良いコークスは然らざる事が X 線分析より分つた。
7. コークスの電気抵抗、吸湿性、染料吸着性などを測定することによりコークスの反応性を略推測することが出来た。

附記：本研究は文部省科学研究費の補助を得て行つたものであり、又各種コークス試料は三菱化成黒崎工場より提供されたものでここに感謝の意を表する。

(昭和 29 年 1 月寄稿)

#### 文 献

- 1) H. Bähr: Stahl und Eisen, 1924, Bd. 24, S. 1.
- 2) D. A. Reynolds and J. D. Davis: Ind. Eng. Chem. Analytical Ed. 1936, Vol. 8.
- 3) W. J. Müller und G. Jandl: Brennstoff-Chemie 1938, Bd. 10, S. 45.
- 4) H. Koppers and A. Jenkner: Fuel in Science and Practice, 1932, Vol. 11, p. 416.
- 5) 大島, 福田: 工業化学雑誌, 昭 3, Vol. 31, p. 1221.
- 6) K. Arndt und W. Fehse: Z. Elektrochemie, 1922, Bd. 28, S. 376.
- 7) J. D. Davis and H. S. Anvil: Ind. Eng. Chem., 1935, Vol. 27, p. 1196.
- 8) D. A. Reynolds: Ind. Eng. Chem., 1934, Vol. 26, p. 732.
- 9) 今田房雄: 九州大學工學彙報. 昭 19.9, Vol. 19 第 2 號
- 10) 現代膠質學の展望, 第一集: 無晶形炭素の構造の研究
- 11) C.R. Holmes and J.D. Davis: Ind. Eng. Chem., 1936, Vol. 28, p. 484.
- 12) J. J. S. Sebastian and M. A. Mayers: Ind. Eng. Chem., 1937, Vol. 29, p. 1118.
- 13) A. L. Boegehold: A.F.A., 1927, Vol. 37, p. 148
- 14) H.M. Finnieston: Iron and Steel Inst., 1940, 90A.
- 15) 大島, 福田: Fuel in Science and Practice, 1932, Vol. 11, p. 135.
- 16) R. N. Golovati: Fuel in Science and Practice, 1940, Vol. 19, p. 206.
- 17) P. Bardenheuer und G. Thanheiser: Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst., 1934, Bd. 5, S. 13.