

天然コークス燻石のX線的研究

松 山 英 太 郎

1. 緒 言

本邦産の代表的石炭についてX線廻折の定量的測定を行ない自然炭化によつてできた黒鉛結晶の形状と加熱によつて受けるその変化とを研究していたが燻石(センセキ)として知られている火山岩の突入によつて変質しコークス化した石炭とこれと同一炭層と属し変質を受けていない部分の試料とについてX線的に多少詳細にその構造をしらべたので、地質学的に論ぜられているその成因に関する一資料とし、又この天然コークスと工場又わ実験室にて造られるものとの差を明かにする目的をもつてこれに関する部分のみをまとめて報告とする。

この試料は三井山野礦業所第三坑杉谷五尺原の産である。広く燻石と稱せられているものは変質の程度により炭化が進むにしたがいチクラ、オコリ、ハシリと筑豊地方の方言で区別されている。この試料の外観は多少黒鉛状の灰白色を呈しところどころに石灰鹽類の白粉が見える。緻密で見かけ比重は1.85、ほぼ直角に層状に剝離する性質がある。その成分については次の報告がある、水分5.0%、揮発分5.6%固定炭素75.6%灰分13.5%硫黄0.48%発熱量6700 cal。変質を受けない部分は弱粘結性瀝青炭に属しその比重は1.60で成分は次の如く記されている、水分2.2%灰分10%揮発分⁽¹⁾38%固定炭素50%硫黄0.2%発熱量7200 cal。まず変質試料について廻折寫真に現れる特長を見た後に変質を受けない部分が加熱分解によつて変化する様子をしらべ、他の数種の石炭及び炭化物についてえた結果とを合せて考察する。

2. 實 験

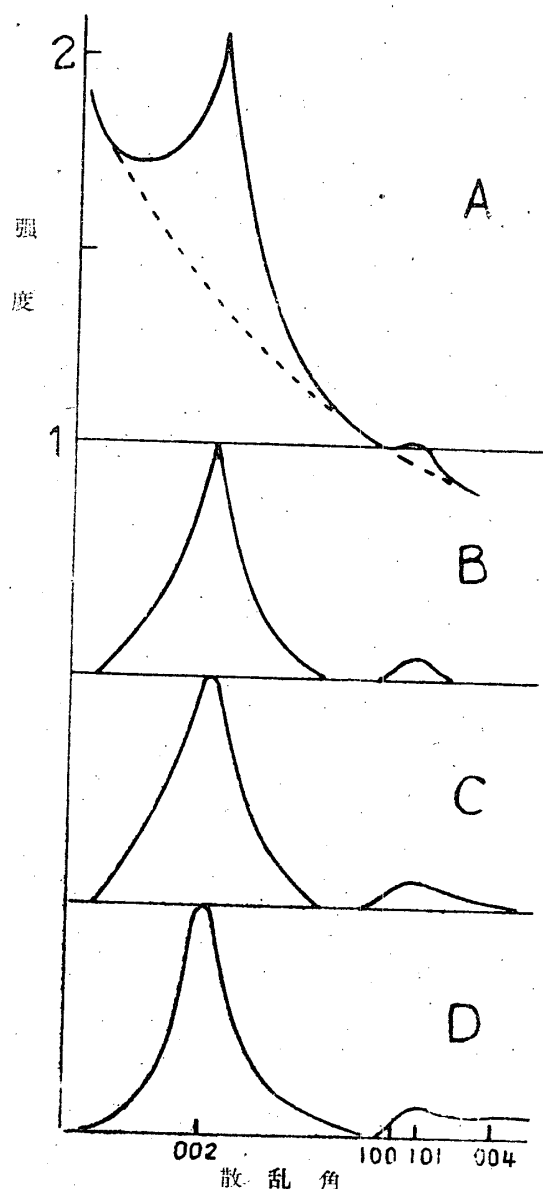
本学部機械工場で作成したX線管を使用した。この金属管球は直径4cmの銅管をもつて作られその底部はそのまま90°型銅対陰極となる。三方に窓があり、これより焦点までの距離は2cmである。電力は30KV、10mAで厚さ0.015mmのニツケルフィルターを使用した。⁽²⁾英国X-ray analysis groupの規格に準じて製

作した青銅製カメラを使用した。フィルムは内拡法でカメラの内面に固定され直径90.0mmである。この軸を水平位置において撮影する。別にほぼ同構造の直径65mmのカメラ三個を用いて予備実験には同時撮影を行なつた。試料となる石炭是一片の塊について見ても輝炭部、暗炭部、炭母等の区別が肉眼的にも明瞭である。又同じ炭層中ではその生成植物の種類と部分、沈澱状態の差等によつて一般には組織は甚だしく異なるのである。たとえ肉眼的に均質と見られる部分をとつてしらべてもX線写真上には鑛物質によるラウエ班点の出現、散乱強度等にかなりの差を見るのである。それで一つの結論に達するためには各種のカメラを使用し露出時間を変えてなるべく多くの記録をえ、その中から代表と思われるものを選定してこれを更に精密測定する外はない。試料はめのお乳鉢で直径0.25mmの土壤用篩を通過する程度の粉末とし、これを極めて少量のコロデオで潤して硝子毛細管より射出して直径0.7mmの棒に成形する。多くの場合試料は廻転せしめない。この方が鑛物質の粗大粒子が少数のラウエ班点を生じ連続廻折線と識別されて都合の良いことが多かつた。フィルムの黒さをX線の強さに換算するためにフオノモーターで廻転する直径12cmのセクターによつて標準濃度をフィルムの上辺1.5cmの部分に中心より等しい距離へだてて左右の両側に二組記録する。これを用いて普通の方法によつて強さを求める。光電池読取式測微光度計を使用した。光電池前面のスリットはフィルム上に於て巾0.1mm高さ1mmの面積に相当し、検流計の読取は0.2mm毎に行つた。試料の加熱は磁製ボートに入れて油廻転ポンプで排気される真空電気炉中に行なつた。1000°C以上に加熱する場合には試料をニクロム線を巻いた直径7mmの磁製管中に入れ、これを真空電気炉中に挿入した。外部電気炉を1000°Cに保ち内部抵抗巻線の電流を加減すれば電線の溶融温度まで上昇せしめることができる。温度測

定にはフィルム消失型光高温計を使用した。

3. 実験結果と考察

燧石の廻折像の強度分布曲線を第一図 A に示す。横軸にはフィルムに沿つて測つた距離がとつてある、但し紙面を省略するため原点は中心と一致していない。角度を記入する代りに最下段の線上に黒鉛結晶の (002) (100) (101) (004) 線の位置が示してある。このうち (101) は α と



第1図 強度分布
A, B : 三井山野、燧石
C : 三池炭、コークス
D : シーメンス、アークカーボン

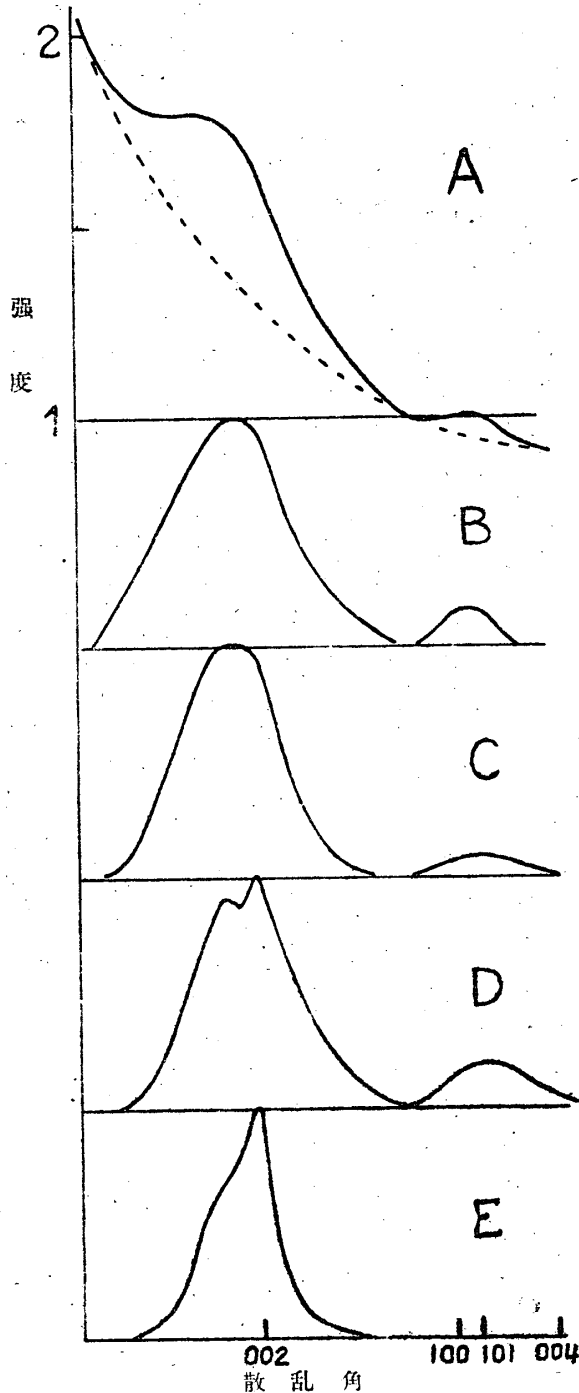
軸と交る面によるものであつてこの結晶の層状の重なるの不整の度が増すに従つて弱くな

り無結晶形炭素では消失するものである。縦軸には相対強度がとつてある。この強さのスケールは黒鉛の (002) 線附近の極大と (100) 線附近の極大との間にある (100) の左側の極小の点を単位とする。破線の曲線を背景の強さとする。この曲線の曲りはフィルムの黒さと距離とを取つたときの方が小さいので、この上で形を決定してから強度曲線上にうつしてある。この破線より上の部分をとつたのが第1図 B である。但し第1図 C 曲線以下と第2図、第3図の同種の曲線との比較を容易にするために (002) の頂点の高さが揃うように換算して描いてある。

第1図 B 曲線を見ると (002) の山は中央に進むに従つて傾斜は急となり頂点はとがっている。この頂点に当る部分は直径 65mm のカメラでとつたフィルムでは一様な濃さの線と見えたが直径 90mm のカメラでわ極めて細いラウエ斑点が連つてできていることが認められた。その位置は測定の実差内で黒鉛 (002) 線と一致する。この曲線から判断すると燧石内の黒鉛粒子の大きさは均一ではなくその中には異常に成長して尖鋭な廻折線を与える程度の大きさのものも相当含まれている。

第1図 C はコークスの曲線である。この試料は本学部四分の一トン石炭瓦斯発生炉で普通の高温乾溜法に従つて三池粉炭より作られたものである。上の B 曲線に近い形をしているが半ば以上の部分では傾きが B よりも小さくその頂点は多少丸みを帯びている。アーク燈用カーボンはコークスより少しく黒鉛化の進んだものと思われるので比較のためこれをしらべることとし、数種のカーボンの寫眞をとつた結果、炭素廻折像は簡単ではなく不純物の線が見えたものもあつたのであるがシーメンス製では炭素以外の線は認められず曲線の形が最も單純で結晶均一であると思われたので、これを第1図 D に示しておく。上の C 曲線より山の幅はせまく傾きは著しく急であるが誤差曲線に近い形をしている。(100) の部分の山に続いて (004) の山が現れている。比較的純粹な原料を 2000°C 附近の高温において結晶を發達させるとこの様に誤差曲線に近い形を保ちながら山の幅が縮小して行くものと見られる。

次にこの燧石試料と同じ坑内で採取された変質を受けていない部分が高温において如何に変化するかを調べて見る。第2図A及Bは第一図



第2図 強度分布

- A, B : 三井山野炭
- C : 全 800°C 加熱
- D : 全 120°C 加熱
- E : 全 1350°C 加熱

と同様にして得られた加熱を受けない曲線である。(002)の山に続いて(100)の部分に山があり、典型的な無晶形炭素の廻折像の分布曲線である。山の二分の一の高さに於ける中とそれよ

り計算される黒鉛結晶のa軸及c軸方向の大きさも瀝青炭の標準の値に近い⁽³⁾。第2図Cはこの試料を800°Cに6時間おいた後粉碎してから成形したもつからえた曲線である。(002)線の位置にほぼ等しく狭い線が現れている。加熱温度を更に高くすればこの線が明瞭になることが予想されたので1350°Cに2時間熱した。第2図Eはこの試料より得た曲線であつて問題の線は著しく強くなつている。これに次いで強い線が(100)線との間のほぼ中央に出ている。これについてはあとで述べる。その次に強い線はちょうど(100)線的位置にあり、その巾は(002)線と同程度である。このような一致から見ると一部の結晶が異常に発達したように見えるが、このフィルムの背景上には多くのあまり強くない線が密に出ている部分があるのでこれ等のうちの或るものが相当の強度をもつてちょうど(002)及(100)線的位置に重つて出る恐れがないとわ云えない。そのため第2図Eでは曲線が複雑になるので(100)線の附近は除いてある。これ等の線のうちで特に強いのは上に記したものでその閃角は17°29'であつた。この線は1200°Cの試料では出なかつたが、燧石では弱の強さで認め得る。この線の位置はMahadevan⁽⁴⁾に依つて印度石炭にて測定され、松永によつて熊野炭及人造黒鉛では中強、褐炭では弱、泥炭では弱の強さで測定され、閃角17°0'乃至18°1'の値をもつものに相当する。これについての説明はないがピリヂン抽出残渣に現われ、その抽出中には現われず、瀝青炭及褐炭の灰分では認められていない。

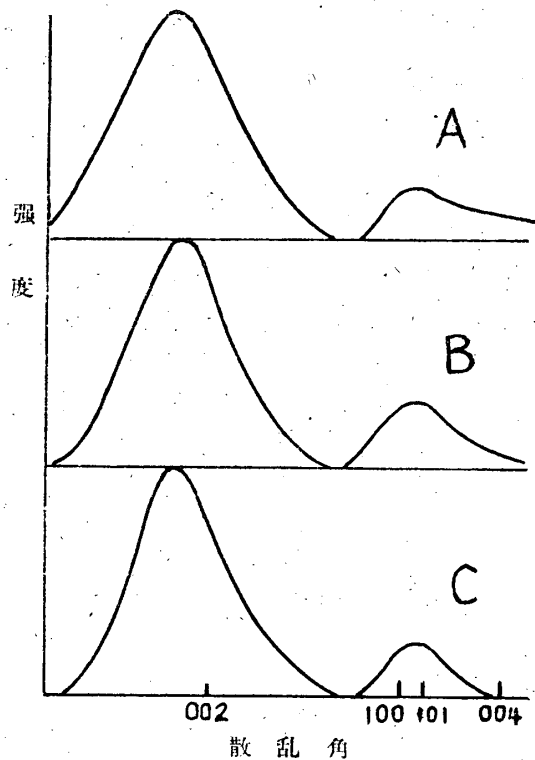
1200°Cは石炭中のすべての鑛物質が溶解する温度であり又黒鉛化が初まろうとしてa軸及c軸方向の結晶の大きさが段階的に増す温度でもある。ここに現われた著しい強さの変化はこれ等に原因するところがあるろう。上の結果より見るとこの石炭が真空中で短時間高温によつてできた状態と自然変質によつてできた燧石の状態とはかなりの違いがあることが明かで、高温乾溜炉のコークスに最も近いのである。燧石が天然コークスと稱せられるのは誠にもつともである。その成因については恐らく1000°C附近の加熱によつてできたものと考えられているが、ここでえた結果はこれと一致する。高温乾

溜炉と多少異なるところは高温持続時間がより長く、温度はそれよりも少し低く高压に保たれたがために石炭中に含まれていた無機塩類の作用も働いて結晶の成長がより不均一になつた点であろう。石炭中に分散する鑛物質は乾溜瓦斯の発生、その成分、黒鉛結晶の成長、粘結性等に関与すると思われるがこの状態とコークス化の途中に起る変化に関する我々の知識は甚だとぼしい。

一般に鑛物質は石炭の主成分をなすC,H,O,NよりもX線の吸収率が大きい元素を含むために薄片として透過寫眞をとればその分散状態を明瞭に観察することができる。最近超微粒子の乾板を用いて透過寫眞をとりこれを拡大して見る方法の応用が種々試みられつつある。その拡大率は100倍に達している。本実験に関連して石炭を1mmの厚さに研磨して市販の微粒子フィルムを用いてこの方法を試みたが、直接見れば一様な薄い雲のような吸収部は拡大によつて極めて微細な粒子の集落よりなることを知つた。然し加熱すれば粘結性炭は多孔質のコークスとなり、不粘結性炭は脆くなりこれらで薄片試料を作ることの困難さのために未だまとまつた結果をうるに至らない。

第3図Aは上の例と同様に1200°Cで焼いた蔗糖でえられた曲線である。これは粘結してコークスとなることは瀝青炭に等しいが痕跡の灰分を含むのみである。(002)、(100)、(104)線の部分に巾の広い廻折が出てゐる。この他にもう一つ(110)線の附近にある。(002)の山の形は誤差曲線に甚だ近い。このことは強さの対数と中心からの距離の二乗とをとつてグラフを作ると広い範囲にわたつて直線に近くなることによつて確かめられた。この山の頂点は(002)線より多少中心の方にかたよつてゐる。この点については多くの報告があつて黒鉛の面間隔3.40Åに対し3.5Å乃至3.7Åの値がえられている。

黒色褐炭の例として宇部沖ノ山の石炭の曲線を第3図Bに示してある。この試料の成分は水分10%灰分14%揮発分39%固定炭素37%硫黄分1.4%発熱量5600calで不粘結性である。かなりの灰分を有するにもかかわらず曲線は正常で三井山野炭に出た特別の線は現われない。(002)の山のすれは上と同程度である(100)



第3図 強度分布
 A: 蔗糖、1200°C 加熱
 B: 宇部炭、1200°C 加熱
 C: 三池炭、1200°C 加熱

線附近の山はほぼ対称的であり(004)に向つての広がり認められない。

第3図Cも同じ温度でえた三池山本原産の瀝青炭の曲線である。この成分は水分0.9%灰分10%揮発分37%固定炭素52%硫黄4.6%発熱量7600calと稱せられ強粘結性である。多少黒鉛状の灰白色を帯び均質軟強性で粉砕し難く小さい凹凸状の破面を生じる。0.25mmの篩を通過する粉を真空ボート中で熱すると300°Cまでは原形を保ち400°Cに達すると弱く凝結し500°Cに於て流動性に富む液体となりほぼ同時にコークス化する。これを上の三曲線と比較すると(002)の山の巾は最もせまく、又これより中心に近い部分の小角散乱の強さは最も小さい。複雑な構造をもつ残留化合物は大部分分解し去つて黒鉛結晶の成長はうながされている。

4. 結 語

天然コークス又は燧石と稱せられている筑豊地方に産する火山変質炭はその外観が緻密でコークスの多孔質とは著しく異なつてゐるがX線的には高温乾溜コークスに近い構造をもつてゐる。黒鉛(002)線附近の強度分布曲線は三角形

に近い山をなしその頂点は(002)線の位置に一致する。

この燻石試料と同じ炭層中で変質を受けていない部分を1200°Cで真空乾溜すると黒鉛(002)線の位置に強い線が重なつて現れた。然しその両側の曲線は全く燻石の曲線に一致した。1350°Cではこの線が断然強くなり附近の曲線の部分は弱くなつた。同時に(001)線の位置にも細い廻折線が出た。純粋なアークカーボン、蔗糖コークス、三池瀝青炭及宇部黒色褐炭の炭化物では曲線の形は誤差曲線に近く黒鉛結晶は比較的均一であることを示している。然かるに燻石及これと同質の石炭の人工炭化物ではその大きさ不均一であつてその中には異常に発達した結晶が含まれていることが示されている。

終りにX線管の製作に際し御指導を賜つた東北大学高速力学研究所枝本勇雄教授と試料の斡旋と有益な注意を与えられた宇部興産株式会社中央研究所五阿弥学君とに厚く感謝する。

文 献

- (1)岡新六, 石炭, 昭和14年
- (2)Anon, J. Sci. Instr., 23, 34, (1946)
- (3)H. F. Blyden, H. L. Riley, J. A. C. S., 62, 180 (1940)
- (4)松永義明, X線, 1, 6 昭15
- (5)G. L. Clark, J. A. Howsmon, Ind. Eng. chem., 38, 1257 (1946)
- R. Smoluchowski, C. M. Lucht, J. M. Hurd, J. Appl. phys., 17, 864 (1946)

圓管内層流温度分布の一解析

村 川 勝 彌

無次元化するために $\theta = (t - t_0) / t_0$,
 $x = r/R$, $z = Z/L$ とすれば 流速分布は $w =$
 $2\bar{w} \{1 - (r/R)^2\} = 2\bar{w}(1 - x^2)$
 $\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{2\bar{w} R^2}{aL} (1 - x^2) \frac{\partial \theta}{\partial z}$ (1)
 $(\theta) = 0$ (2)
 $z=0$

$(\theta) = F(Z)$ (3)
 $x=1$
 $(\partial \theta / \partial x) = 0$ (4)
 $x=0$
 $\theta = y(x) \cdot e^{in\pi z}$ (5)

$y = a_0 x^\rho + a_1 x^{\rho+1} + a_2 x^{\rho+2} + a_3 x^{\rho+3} + \dots$ (Frobeniusの方法).

$\therefore y = A [y]_{\rho=0} + B [\partial y / \partial \rho]_{\rho=0} = A (1 + 1/2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot in\pi x^2 / L + \dots) + B [ln x (1 + x^2 / 2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot in\pi / L + \dots) - x^2 / 2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot in\pi / L + \dots]$

(4)より $B=0$, (2)より(5)式中の $i \sin n\pi z$ の項だけが残る。

$\therefore \theta = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(n\pi z) \{-1/2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi x^2 / L + 1/8 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi x^4 / L + 1/288 \cdot (\bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L)^3 x^6 + \dots\}$

(3)を Fourier 級数に展開して A_n を求めると

$A_n = \frac{2 \int_0^1 F(\lambda) \sin(n\pi\lambda) d\lambda}{\{-1/2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L + 1/8 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L + 1/288 \cdot (\bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L)^3 + \dots\}}$

$\therefore \theta = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sin(n\pi z) \int_0^1 F(\lambda) \sin(n\pi\lambda) d\lambda \frac{\{-1/2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi x^2 / L + 1/8 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi x^4 / L + 1/288 \cdot (\bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L)^3 + \dots\}}{\{-1/2 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L + 1/8 \cdot \bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L + 1/288 \cdot (\bar{w} R^2 / a \cdot n\pi / L)^3 + \dots\}}$