

# 魚津埋没林に依る炭化行程に関する研究

石炭化と吸着性に就いて

塚 島 寛

On the coalification in the Wood of the Submerged Forest of Uodu :—  
Liquid phase Adsorption on the artificial coal.

Hiroshi TUKASIMA

The author has been investigating on the Coalification in the Wood of the submerged Forest of Uodu. The relation between liquid phase adsorption and coalification index of artificial coal of the wood, is researched by using the methylene blue and acetic acid.

- I. On the condition of this coalification's degree, adsorption of artificial coal perhaps has no relation to coalification index.
- II. Adsorption of the methylene blue on the artificial coal is smaller than acetic acid, because of the splute molecular diameter, and artificial coal specific surface area (surface capillary distribution), does not act on coalification index.

## 緒 言

魚津埋没林は埋没後約 5000 年乃至 10000 年を経過していると云われ、泥炭化以前の石炭化過程の研究試料として重要なものである。著者は其の埋没杉材を用いて石炭の生成過程と、人工的に高温高圧で石炭化して得た人造石炭の性状等に関して研究を続けて来たが、特に人造石炭の吸着能と炭化度との関係に就いて若干の結果を得たから報告する。

石炭の生成、構造等の研究に於いて近時化学的方法より物理的方法がより多く用いられる傾向にあり、例えば石炭の吸着性より炭化度を知らんとするが如きである。その他非常に興味ある問題が多く採り上げられている。

従来石炭の炭化度の表示法として純炭の炭素量、炭水素比、揮発分量、燃料比、水分等多数のものが用いられているが、吸着性と炭化度との関係に就いて京大舟阪教授等の天然石炭に関する報告がある。著者は炭化指数、炭化温度、炭化速度指数を一定にして得た人造石炭の吸着能を測定した。

## 試料及び実験方法

試料は昭和28年7月新採掘の埋没樹杉林樹根を用い色相は茶褐色を呈し、此の丸鋸屑を篩分けし60~100メッシュのものを用いた。其の組成は右田氏の木材標準分析法依り分析し其の結果は表-1に

表-1 埋没樹杉材樹根の組成(%)

組 成	樹 根 C	組 成	樹 根 C
水 分	16.3	全 セ ル ロ - ズ	48.5
灰 分	0.78	α - セ ル ロ - ズ	30.3
冷 水 抽 出 分	1.4	β - セ ル ロ - ズ	9.4
温 水 抽 出 分	2.9	γ - セ ル ロ - ズ	8.8
ア ル カ リ 抽 出 分	13.9	リ グ ニ ン	35.8
ベンゼンアルコール抽出分	2.8	粗 蛋 白	0.83

本試料を粉碎して用い100メッシュ以下の微粉は除去して用いない様にした。又水を溶媒として用いるので試料が浮いて溶液中へ分散が不十分になるのでアルコール、ベンゾール等溶混合液で試料の抽出分を除去した後、温湯でよく洗滌し大氣中に放置乾燥したものについて吸着能を測定した。此の試料の水分は別に105~110°Cで恒量になる迄乾燥して求め、吸着実験での試料採取量の無水量への換算に用いた。

#### a) メチレンブルー脱色力

試料約0.3~0.5gを採り水50ccを添加して0.002%メチレンブルー溶液を加えよく混合攪拌して後約6時間放置し上澄を採り比色計で其の濃度を測定した。結果の表示は無水試料に対する吸着量をg/gで示した。

#### b) 醋酸吸着量

試料約0.3~0.5gを採り0.01N醋酸50ccを添加してよく攪拌混合を行い24時間、時々振盪して放置後上澄一定量を取り0.01N NaOHで滴定し吸着量を求めた。結果の表示は無水試料に対する吸着量をg/gで示した。

### 実験結果及び考察

メチレンブルー(M.B.)及び醋酸に依る吸着量は表-6に示したが大体0.002~0.0002g/g程度で炭化温度が高くなると吸着量は低下する様であるが、炭化指数に依る差異は僅かしか認められない。次に或る一定濃度で溶質分子が単分子層として石炭表面を蔽うものと仮定すると、その吸着量から石炭の比表面積は次式に依り求められる。

$$\text{比表面積} = \frac{\text{分子断面積} \times \text{Loschmidt 数} \times \text{吸着量}}{\text{分子量}}$$

醋酸に就いては、Hilton A. Smith<sup>8)</sup>及びR. B. Herley<sup>9)</sup>がカーボン黒に対する脂肪酸の吸着に用いているAdam<sup>9)</sup>の醋酸分子の断面積20.5sq.Åを用い次の如く求めた。

$$S_1 = \frac{20.5 \times 6 \times 10^{23} \times x/m}{60 \times 10^{16}} \approx 2.1 \times 10^7 \times x/m \text{ (cm}^2\text{)}$$

$m$ は試料の重量、 $x$ は吸着された溶質の量、 $S_1$ は醋酸吸着量より求められた比表面積である。又醋酸の分子量は60とした。

メチレンブルーに就いては其の分子半径 $17 \times 10^{-8}$ cmより

$$S_2 = \frac{\pi \times 17^2 \times 6 \times 10^{23} \times x/m}{320 \times 10^{16}} \approx 17 \times 10^7 \times x/m \text{ (cm}^2\text{)} \dots\dots\dots(1)$$

$S_2$ はM.B.吸着量より求められた比表面積である。M.B.の分子量は320とした。

又Smith<sup>10)</sup>に依れば、分子半径を $r$ とすれば  $2r = \frac{3}{S_2} \dots\dots\dots(2)$

が示され、別にメチレンブルー分子に就いてPaneth<sup>11)</sup>は吸着実験より

$$2r = \frac{3}{x/m} \times 10^{-7} \dots\dots\dots(3) \quad \text{を示している。依つて(2)式に(1)式の} S_1$$

を代入すると

$$2r = \frac{3}{17 \times 10^7 \times x/m} \dots\dots\dots(4)$$

依つて此の(4)式で示される $2r$ を(3)式で示される $2r$ と比較すれば1/17となつてとなつてゐる。故に(1)式の分子量を17倍すれば(3)式に一致する。又メチレンブルー分子は吸着の際17分子が一団となつて行動することも当然推察される。依つて

示した。

人造石炭は前報に述べた如く<sup>5)</sup> Bergius 法に依り試料 50g を水 500cc と共に内容 1 l のオートクレーブの中に納め炭化温度 200°C 及び 250°C, 炭化速度指数 55° で各炭化指数に於いて炭化を行い得た人造石炭の性状を次に示した。炭化条件, 収量等は表-2 に, 工業分析結果は表-3 に, 示性分析結果は表-4 に, 元素分析結果は表-5 に示した。

表-2 炭化条件, 収量 (%)

炭化温度 °C	200				250			
炭化指数	1.73	5.27	6.69	11.30	2.50	5.73	8.92	15.10
炭化開始温度 °C	18.0	12.2	12.5	16.0	2.5	2.2	6.5	3.5
炭化速度指数	55	55	55	55	55	55	55	55
生成物色相	褐色	茶褐色	黒褐色	濃黒褐色	濃黒褐色	濃黒褐色	黒色	黒色
収量 %	79.47	71.93	69.57	66.22	55.48	57.08	55.52	55.84
炭化時間 hr	8	32	40	72	8	24	40	72

表-3 工業分析結果 (%)

炭化温度 °C	200				250			
炭化指数	1.73	5.27	6.69	11.30	2.50	5.73	8.92	15.50
水分	44.95	43.89	51.84	43.42	4.12	3.85	3.76	3.54
灰分	0.13	0.23	0.10	0.18	0.45	0.39	0.45	0.55
揮発分	44.26	45.02	36.98	39.72	58.59	58.14	56.65	54.76
固定炭素	10.66	10.86	11.08	16.68	36.84	37.62	39.14	41.15
燃料比	0.24	0.24	0.30	0.42	0.63	0.65	0.69	0.75

表-4 示性分析結果 (%)

炭化温度 °C	200				250			
炭化指数	1.73	5.27	6.69	11.30	2.50	5.73	8.92	15.50
水分	49.16	50.69	63.00	58.74	4.30	3.91	3.73	3.70
灰分	0.17	0.17	0.16	0.10	0.44	0.39	0.47	0.52
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 抽出分	9.09	17.14	19.83	22.00	35.35	38.39	39.73	33.09
セルロース	44.01	23.79	16.40	6.40	微量	0.62	0.84	1.14
フミン酸	4.58	4.19	2.94	0.35	微量	微量	微量	0.60
リグニン	42.32	54.88	60.83	71.25	64.65	60.34	59.43	65.77
フムス炭	trace	trace	trace	trace	微量	微量	微量	微量

表-5 元素組成 (%)

炭化温度 °C	200				250			
炭化指数	1.73	5.27	6.69	11.30	2.50	5.73	8.92	15.50
炭素分	59.70	65.15	66.77	70.72	73.30	73.33	75.74	75.94
水素分	6.16	5.85	5.98	5.72	5.54	5.53	5.64	5.66
酸素分	33.86	28.71	26.95	23.34	20.54	20.58	17.94	17.75
窒素分	0.11	0.12	0.14	0.12	0.18	0.18	0.21	0.13
灰分	0.17	0.17	0.16	0.10	0.44	0.38	0.47	0.52

$$S_2 = \frac{\pi \times 17^2 \times 6 \times 10^{23} \times x/m}{320 \times 17 \times 10^6} \approx 1 \times 10^7 \times x/m \text{ (cm}^2\text{)}$$

実際に得た値を此等の式に代入して  $S_1$ ,  $S_2$  を求めると表-6 に示す如くである。

表-6 吸着量及び其れより求めたる比表面積

炭化温度 °C		200				250			
炭化指数		1.73	5.26	6.69	11.30	2.50	5.73	8.92	15.50
醋酸	吸着量 g/g	0.00125	0.00117	0.00120	0.00121	0.00088	0.00067	0.00065	0.00050
	比表面積 $S_1$ , cm <sup>2</sup> /g	$0.263 \times 10^5$	$0.246 \times 10^5$	$0.252 \times 10^5$	$0.254 \times 10^5$	$0.185 \times 10^5$	$0.141 \times 10^5$	$0.137 \times 10^5$	$0.105 \times 10^5$
メチレンブルー	吸着量 g/g	0.00068	0.00054	0.00056	0.00059	0.00035	0.00029	0.00030	0.00016
	比表面積 $S_2$ , cm <sup>2</sup> /g	$0.068 \times 10^5$	$0.054 \times 10^5$	$0.056 \times 10^5$	$0.059 \times 10^5$	$0.035 \times 10^5$	$0.029 \times 10^5$	$0.030 \times 10^5$	$0.016 \times 10^5$
$S_2/S_1$		0.26	0.22	0.22	0.23	0.19	0.21	0.22	0.32
燃料比		0.24	0.24	0.30	0.42	0.63	0.65	0.69	0.75

醋酸, M. B. 其々に就いて炭化温度, 炭化指数に依る大きい差は認められない。又  $S_2/S_1$  も殆ど一定である。醋酸分子の断面積は M. B. 分子の断面積に比して極めて小さい。従がつて醋酸分子の通過は許すが, M. B. の通過は許さない様な径の毛細管が試料中に存在するとすれば当然  $S_2/S_1$  の値が異つて来るであろう。即ち  $S_2/S_1$  の値の大きいもの程  $2 \times \sqrt{20.5/\pi} \sim 17 \times 2 \text{ \AA}$  の範囲の毛細管に富むと考えられる。然かるに本実験では殆ど一定の値が得られ試料の表面毛細管径の差異が少いと云う結果が得られた。然かし液相吸着に依り求められる比表面積は, 試料吸着剤の真の比表面積であるのみならず溶媒, 溶質及び吸着剤表面の化学的特性にも支配されるもので絶対的な値を与えるものではない。只相対値としての意味を持つ。

又燃料比との関係は表-6 に示したが吸着量の減少と共に燃料比は高くなっていく。

## 結 言

炭化速度指数 55°, 炭化温度 250°C, 200°C で得た人造石炭の醋酸及びメチレンブルーに依る吸着能を調べ其の炭化指数に依る変化の有無を調べた。又其の吸着量より比表面積を求め炭化指数との関係を調べた。其の結果吸着能は非常に低く本炭化条件程度では炭化指数に依る吸着量の差異は殆ど見られず此れより求められた比表面積も殆ど変らなかつた。

本研究に就いて御教示御便宜を賜つた早大, 阿部先生, 本学, 野路浅岡両先生に厚く感謝する。

## 文 献

- 1) 塚島寛他, 工化誌, **57**, 69 (1954); 本誌, **5**, 54 (1954); 日化第七年会発表 (1954) 日化第9年会発表 (1956); 本誌, **7**, 39 (1956)
- 2) 舟阪渡, 須賀操平, 梶山茂, 化学と工業 **4**, 235, 289 (1951); 燃協誌, **32**, 27, 228, (1953)
- 3) 舟阪渡, 須賀操平, 野崎迪郎, 工化誌 **55**, 348 (1952)
- 4) 右田伸彦著, パルプ及製紙工業実験法 P. 28 (1950)
- 5) 本誌 **7**, 36 (1956)
- 6) 鮫島実三郎著, 物理化学実験法 p. 423 (1941)
- 7) 鮫島実三郎著, 現代膠質学の展望, 第1集, 250 (1948)



- 8) Hilton A. Smith and R. B. Herley, *J. Phy. & Colloid Chem.* **53**, 1409 (1949)
- 9) Adam, *The Physics and Chemistry of Surface* p. 24 (1938) Oxford Univ Press.
- 10) Smith, Thornhill & Bray, *I. E. C.* **33**, 1303 (1941)
- 11) Paneth & Thimann, *Ber.* **57**, 1215 (1924) Paneth & Rada *Ber.* **57**, 1221 (1924)