

## 煉炭中の硫黄分固定法

——(本稿は燃料研究所長の發表許可を得たるものなり)——

賀田立二

緒方九洲男

### 【要旨】

現在家庭用としての煉炭の使用は含有硫黄による臭氣の發散により著しく阻害せられ居るを以て之が除去に就き研究せる結果工業的に實施容易なる方法により殆んど硫黄分の全量を灰中に固定せしめ全く無臭の煉炭を製造するを得たり、本硫黄固定法の理論と實際とに就き説明し本邦煉炭工業の發達に資せんとす

本研究の詳細に就ては他日發表の機會ある可きを以て茲には成る可く理論を省きて平易に實驗の概要を記述し本硫黄固定法の應用に資せんとせり

### 一、緒言

家庭燃料としての煉炭の需要は最近著しく増加し一ケ年製造數量二〇萬噸を越え之を本邦消費木炭量に比すれば其の一割以上に當れり、數年前に於ては家庭用煉炭類は劣質燃料として特殊の場所にのみ使用せられ品質に於て到底良質家庭燃料たる可き可能性なきが如く考へられたるも其後次第に品質の改良行はれ其の特性を認めらるゝと共に經濟的家庭燃料として知らるゝに至れり、然れ共猶現在に於ける家庭用煉炭の品質は種々の點に於て木炭類に劣れる事爭ふ可からず、今其の重なる相違を示せば次の如し

一、灰分多量にして發熱量の劣れる事

二、着火困難なる事

三、燃焼中硫黄分による惡臭を放つ事

各種の市販家庭用煉炭中の灰分量は普通一五—二〇%内外なるも灰分多き無煙炭を原料とせるか又は多量の粘土を用ひたる孔明煉炭等に於ては三〇%内外を有するもの少なからず、従つて其の發熱量も木炭類に比し劣れるもの多し、故に煉炭製造者の立場より云へば灰分少く熱量に富める製品を產出する様努む可きものなるも之を消費者の立場よりすれば熱量に相當する丈け廉價に購入し得る

に於ては灰分の多量は煉炭又は灰分の取扱上稍々不便なるのみにして使用上に於ては大なる缺點に非ず

又現今製品の八割餘を占むる孔明煉炭、豆煉炭の主原料たる各種無煙炭類の着火温度は攝氏四〇〇—五〇〇度にして一般木炭類の着火温度二六〇—三〇〇度に比すれば著しく高し、又石炭の低温乾餾製品たる半成骸炭類の着火温度も三三〇—四〇〇度にして木炭類に比すれば稍々高し、故に無煙炭を原料とせる煉炭中には木炭粉、天然木炭、亞炭乾餾粉、硝石等を配合し着火温度の低下に努め居れるも煉炭類の着火困難なる事は燃焼装置の改善により防ぎ得可きを以て家庭燃料としては必ずしも大なる缺點に在らず、現に豆炭類の燃焼に當り丈高き焔爐を用ひて通風を良好ならしめ或は普通の火鉢の底面又は側面より通氣を行ひ燃焼を容易ならしむるが如き又孔明煉炭に於ても夫々適當なる燃焼装置考案せられ容易に燃焼せられ居れり、殊に孔明煉炭の如きは燃焼の始めに當り着火稍々困難なりとするも一旦着火するに於ては數時間に亘り其のまゝ連續燃焼するが故に假令着火の始めに於て木炭類に比し不便なりとするも之が使用上殆んど手数を要する事なし

煉炭燃焼中生ずる亞硫酸瓦斯による惡臭は多年全く無臭の木炭を慣用せる本邦家庭に於ては其の少量に就ても敏感にして此等に對し著しく嫌惡せらるゝ傾向あり、又亞硫酸瓦斯の發生は室内に於ける金屬を腐蝕するのみならず人體にも有害なるを以て保健上の見地よりするも努めて除去するを要す

斯かる理由により現在の家庭用煉炭類が木炭類に比し品質劣り改良を要する主なる點は含有硫黄による臭氣の發散を防止する事にある可く之により煉炭の家庭用方面に於ける需要は著しく増進せらる可し、本研究は斯かる目的により之が除去に就て行へるものにして現在製品の品質を高め眞に家庭用燃料たるの名に背かざらしめんと欲するものなり

## 二、煉炭の燃焼温度並に燃焼状態

煉炭中の硫黄分は燃焼により亞硫酸瓦斯として發散し惡臭を放ち且有害なるが之を防ぐには硫黄分を灰中に固定し不揮發性物質に變ずるにあり、煉炭中の硫黄分の揮發度は燃焼状態の差により影響せらるゝを以て硫黄固定試験を行ふに際し先づ煉炭の燃焼温度並に燃焼状態を明にするを要す、普通孔明煉炭が燃焼の始めに惡臭強きを以て之を暫く屋外に放置せる後室内に取入るゝが如きも孔明煉炭が低温度に於て多量の亞硫酸瓦斯を發散するものにして温度と密接の關係あるを例示せるものなり

温度測定には孔明煉炭及千歳煉炭を用ひたるが此等の工業分析並に發熱量次の如し

昭和四年四月

春季特別會講演記事

煉炭中の硫黄分固定法

賀田立二

緒方九洲男

四一六

|      | 工業分析  |       |        |        | 總熱量<br>カロリー |
|------|-------|-------|--------|--------|-------------|
|      | 水分    | 揮發分   | 灰分     | 固定炭素   |             |
| 孔明煉炭 | 一・八四% | 六・四六% | 二〇・七〇% | 七一・〇〇% | 六、二五〇       |
| 千歳煉炭 | 四・三八  | 一三・四二 | 一九・九一  | 六二・二九  | 五、九一五       |

# A、孔明煉炭燃焼試験

供試孔明煉炭は研究所附近の商店より購入せるものにして直徑四寸、重量九五五瓦を有せり、之を第一圖に示せるが如き鐵製焔爐内に裝置し少量の木炭を着火劑として燃焼せしめたり、燃焼に際し溫度測定のためサーモカッブルを挿入し其の尖端を煉炭の上面より約一寸三分の位置に保ち着火後一五分後に溫度の測定を開始し以後各一五分毎に指示溫度を測定せるが該溫度の變化は第二圖の曲線に示すが如し、但し本試験並に次に行へる千歳煉炭の燃焼試験に於ても燃焼中焔爐の下方通風口は全開せり

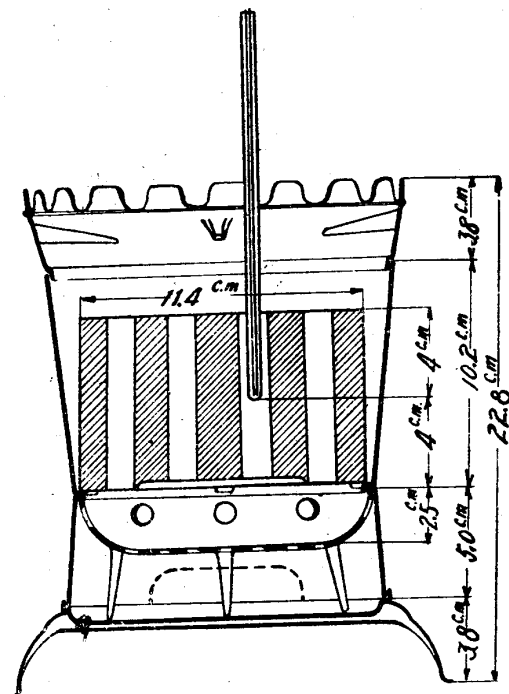
# B、千歳煉炭燃焼試験

孔明煉炭の場合と比較せんが爲め同一焔爐を用ひ千歳煉炭の燃焼試験を行へり、本煉炭は大阪製炭合資會社の製品にして斷面千鳥形をなし品質優秀なるを以て名あり、燃焼せる煉炭量は八〇八瓦にして前記孔明煉炭に比し一五%餘の重量を減ぜるも煉炭間の空隙多き爲め孔明煉炭の場合に比すれば著しく嵩張り焔爐内に山形をなせり、燃焼の始めには孔明煉炭の際と等しく少量の木炭を使用しサーモカッブルの尖端を炭の上面より約一寸七分の位置に保ち全く孔明煉炭の場合と同様に溫度の測定を行ひ此等と比較せり

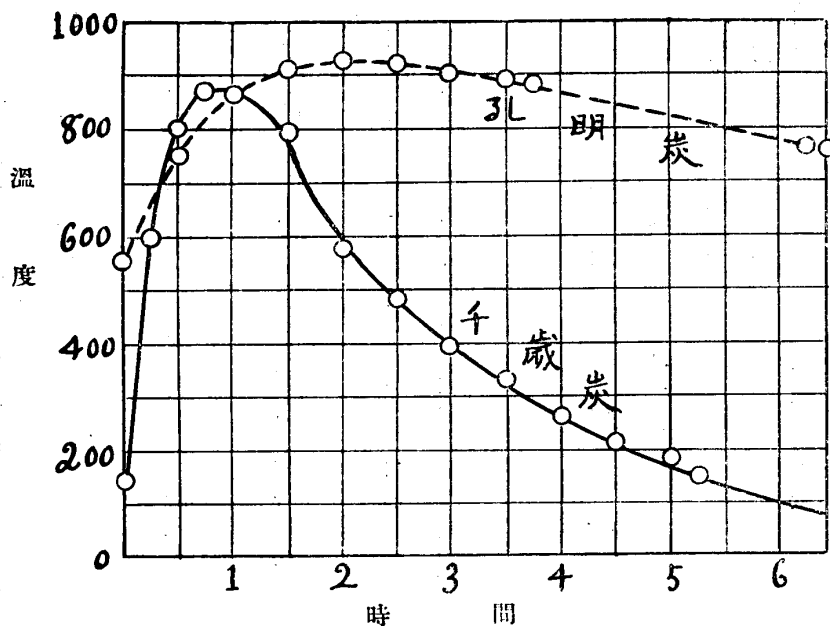
此等兩種試料炭の燃焼に際しては少しも空氣の調節を行はざりしを以て得たる曲線は大體煉炭自身の燃焼狀態を示すものなるが曲線に示すが如く孔明煉炭の燃焼は極めて徐々に行はるゝに反し千歳煉炭は着火後急激に燃焼行はれ一時火力旺盛なるも永續せずして短時間の後著しく溫度の下降を示す

即ち孔明煉炭は着火後約二時間にして九二〇度の最高溫度を示し其後更に三時間を経過するも猶八五〇度内外の高温を保てるに反し千歳煉炭の場合には着火後約四五分にして八七〇度の最高溫度を示し其後三時間にして三〇〇度内外に降れり、孔明煉炭及千歳煉炭の採取試料の總熱量を比較するに孔明煉炭に比し千歳煉炭の發熱量稍々低く且つ試料採取量も稍々少量なるも其の差は僅少にして本曲線の差は此等總熱量によるに非ずして全く煉炭の性質の差に原因せるを示す、現今相當消費せらるゝ文化炭、皇國炭、豆炭の如

第一圖 燃 燒 裝 置



第二圖 燃燒溫度曲線



きは千歳煉炭に比すれば夫々炭質を異にせるを以て燃焼速度も之と合致せざる可きも普通の燃焼方法に在りては孔明煉炭に比し急激に燃焼す可き事明かなるを以て加熱の目的に應じ適宜燃焼空氣量調節の必要なる事を知り得可し、孔明煉炭が燃焼空氣量の調節を行はずして永く均一なる溫度を保持し得るは燃焼中常に同一形狀を保ち加熱表面積の變化少きによる

斯くの如く孔明煉炭が長時間に亘り均一なる溫度を出すは之が使用上最も有利なる特質にして現在孔明煉炭が他種煉炭に比し多量に製造せらるゝ重なる原因の一なり

本燃焼試験成績により普通煉炭類の燃焼溫度は大約七〇〇—九〇〇度の間に在るを知るを得可し

### 三、燃焼溫度差による無煙炭類並に市販煉炭類の硫黃固定量の増減

各種燃料の燃焼に際し灰分中に固定せらるゝ硫黃量は燃焼溫度の高低並に燃焼時間の長短に影響せらるゝを以て固定硫黃量の測定

に於ては此等の條件を明にするを要す、本研究に當りては先づ現今煉炭原料として使用せらるゝ無煙炭類並に市販煉炭類の固定硫黄量を明にする必要あるを以て前試験結果に基き七〇〇度、八〇〇度及九〇〇度の燃焼溫度に於て此等固定硫黄量の増減を見たり  
試料の燃焼法は六〇目篩を通過せる試料炭二瓦を磁製皿に入れ電氣マッフル爐内にて燃焼せしめたり、此の際試料炭は空氣との接觸を一樣ならしむる爲め成る可く薄層として燃焼せしむ、燃焼溫度は爐の上部よりサーモカップルを挿入し其の尖端を燃焼試料の上部五・〇纏の位置に保ちて測定せり

次の各試料の灰分は同一試料に就き連續して夫々七〇〇度、八〇〇度及九〇〇度に燃焼し作りたるが其の加熱狀態次の如し  
七〇〇度燃焼のものは試料を常溫よりマッフル爐内にて加熱し五三分にて七〇〇度に達し以後同一溫度に調節し加熱開始後二・五時間にて生成灰分を取出せり

八〇〇度燃焼のものは七〇〇度にて新試料を装入し其後二二分にて八〇〇度に達せしめ以後同一溫度に調節し試料装入後二時間にて生成灰分を取出せり

九〇〇度燃焼のものは八〇〇度にて新試料を装入し其後二四分にて九〇〇度に達せしめ以後同一溫度に調節し試料装入後二時間にて生成灰分を取出せり

常に斯かる同一加熱狀態を繰り返して得たる灰分中の硫黄量を定量せり、各試料の分析並に硫黄定量結果次の如し  
本試験に於ける硫黄測定法は石炭又は煉炭に就てはエシユカ法を用ひ灰分中の硫黄測定に就ては灰分を炭酸曹達の飽和液にて處理し濾液を鹽酸酸性となし硫酸バリウムとして定量せり

| 品 種     | 工業分析 |      |       |        | 總熱量<br>カロリー | 備 考     |
|---------|------|------|-------|--------|-------------|---------|
|         | 水分 % | 灰分 % | 揮發分 % | 固定炭素 % |             |         |
| 一、平壤無煙炭 | 三・五  | 一三・八 | 四・九   | 七七・六   | 六、二八〇       | 江東炭坑産   |
| 二、大嶺無煙炭 | 二・八  | 三〇・七 | 八・〇   | 五八・六   | 五、五二        |         |
| 三、鴻基無煙炭 | 二・五  | 九・七  | 六・三   | 八〇・九   | 七、三六        |         |
| 四、天然木炭  | 一〇・八 | 一〇・六 | 二五・四  | 五三・二   | 五、二一七       | 支那山西省産  |
| 五、孔明煉炭  | 一・八  | 二〇・七 | 六・六   | 七二・〇   | 六、三五〇       | 川口町にて購入 |

第九號

前記各試料中に含まるゝ硫黄%並に各燃焼温度に於ける固定硫黄量次の如し

| 品 種     | 原炭硫黄% | 燃焼温度七〇〇度 |       |                |           | 燃焼温度八〇〇度 |       |                |           | 燃焼温度九〇〇度 |       |                |           |
|---------|-------|----------|-------|----------------|-----------|----------|-------|----------------|-----------|----------|-------|----------------|-----------|
|         |       | 灰分%      | 灰中硫黄% | 全硫黄に對する固中揮發硫黄% | 試料炭中揮發硫黄% | 灰分%      | 灰中硫黄% | 全硫黄に對する固中揮發硫黄% | 試料炭中揮發硫黄% | 灰分%      | 灰中硫黄% | 全硫黄に對する固中揮發硫黄% | 試料炭中揮發硫黄% |
| 一、平壤無煙炭 | 〇・四二  | 一五・五九    | 〇・三〇  | 一一・四一          | 〇・六六      | 一五・五三    | 〇・二九  | 一〇・二二          | 〇・三七      | 一五・三九    | 〇・三三  | 八・六二           | 〇・三二      |
| 二、大嶺無煙炭 | 〇・三三  | 三三・六八    | 一・二九  | 八〇・〇八          | 〇・一〇      | 三二・四三    | 一・三三  | 七四・三四          | 〇・一三      | 三二・四〇    | 〇・七一  | 四三・八七          | 〇・三〇      |
| 三、鴻基無煙炭 | 〇・五六  | 一〇・九五    | 〇・四四  | 八・六〇           | 〇・五二      | 一〇・六八    | 〇・四一  | 七・九三           | 〇・五三      | 一〇・八〇    | 〇・三三  | 六・三六           | 〇・五二      |
| 四、天然木炭  | 〇・二七  | 二二・四四    | 一・二五  | 三三・九九          | 〇・二五      | 二一・七三    | 一・〇八  | 四六・九三          | 〇・一四      | 一一・五六    | 〇・八六  | 三六・八二          | 〇・一七      |
| 五、孔明煉炭  | 〇・六九  | 三三・七〇    | 一・六一  | 三三・九七          | 〇・三三      | 三二・九九    | 一・三二  | 三八・〇四          | 〇・四三      | 三〇・九六    | 〇・八五  | 三三・八二          | 〇・五一      |
| 六、豆 炭   | 〇・六一  | 二三・三三    | 一・六九  | 三〇・六八          | 〇・三〇      | 二二・八九    | 一・六〇  | 四四・七九          | 〇・二六      | 一四・六八    | 一・四四  | 三三・九三          | 〇・四〇      |
| 七、文化炭   | 〇・五〇  | 一五・五五    | 二・一〇  | 六六・二五          | 〇・一七      | 一五・二五    | 一・七一  | 五二・八一          | 〇・二四      | 一四・六四    | 一・七五  | 五〇・六五          | 〇・三五      |
| 八、皇國炭   | 〇・三九  | 九・八七     | 一・二二  | 三七・七六          | 〇・一八      | 一一・五〇    | 〇・六八  | 二六・九七          | 〇・三二      | 九・九五     | 〇・三三  | 一〇・九六          | 〇・二六      |
| 九、千歳炭   | 一・〇五  | 二六・三三    | 三・九八  | 九九・六七          | 〇・〇〇      | 二二・六七    | 四・五五  | 八七・七〇          | 〇・一三      | 二〇・二二    | 三・九七  | 七六・一一          | 〇・二五      |

本分析に於ける灰分、硫黄分の計算は總て無水炭に就き行へるものなり、得たる結果を更に曲線にて比較すれば第三圖の如し  
本試験の結果により灰分中に於ける硫黄固定量は燃焼温度の上昇と共に著しく減少するを知る、而して一般に固定硫黄量の大なるものは温度による影響も大なり、故に固定硫黄量を増加せしめんとせば成る可く低温度にて燃焼せしむるを有利とす

高温度に於て固定硫黄量の減するは主として生成せる硫酸石灰の分解に原因するものなり、硫酸石灰は高温度に於て硫酸石灰と生石灰 (CaSO<sub>4</sub> + CaO) の形に變じ此等は八〇〇—一、〇〇〇度にて分解する事 Grengs (1915) 及 Glasenapp (1908) 兩氏により發表せられ居れるが (Landolt Birstein; Tabellen, 5 Auf., B. I, 519) 後記せる實驗結果によるも硫酸石灰の分解に原因する事明かなり  
硫黄固定量を各試料に就き類別するに千歳炭及大嶺無煙炭最大にして文化炭、豆炭、天然木炭、孔明煉炭、皇國炭之に次ぎ平壤及

昭和四年四月

春季特別會議演記事

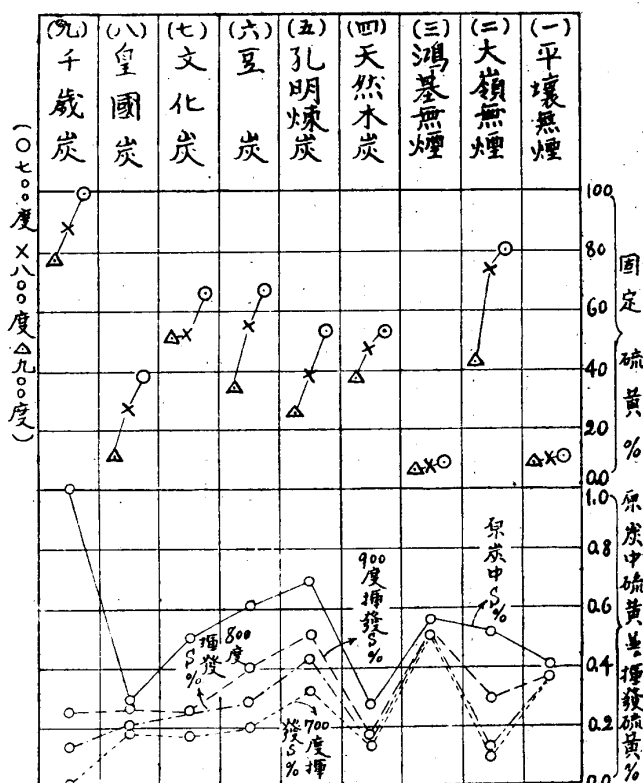
煉炭中の硫黄分固定法

賀田立二

緒方九洲男

四二〇

第三圖 硫黄固定曲線



壤無煙炭との灰の成分を分析比較せり

灰成分の比較により灰分中に多量の石灰を含めるものは硫黄固定量多きを知る、而して同時に多量の無水硫酸の存在は此等が灰分中に硫酸石灰として含有せらるゝ事を窺知し得可し、前表に於て千歳炭及平壤無煙炭よりの灰分中には相當多量の酸化鐵を含めるが此等は硫酸鹽として存在せざる事は石灰中の硫化鐵は大氣中にて加熱すれば容易に分解して酸化鐵及亞硫酸瓦斯を發生する事並に本試験に於ける平壤無煙炭の固定硫黄量に乏しき事により明かなり

鴻基無煙炭最少なり、揮發硫黄量は原炭中の硫黄%と固定硫黄%とに關係するが千歳炭の如きは原炭中に一・〇五%の多量の硫黄分を含むに拘はらず固定硫黄量多きが爲め揮發硫黄%は普通市販煉炭類に比し最も少し  
煉炭原料として無煙炭類の硫黄%を比較するに天然木炭は全硫黄並に揮發硫黄共少量なるが平壤、大嶺、鴻基無煙に就ては此等は全硫黄量に大差なきに拘はらず大嶺無煙炭は他の二種に比し著しく固定硫黄量多きが爲め揮發硫黄分少し  
各種加工燃料の揮發硫黄に就ては千歳炭最少にして文化炭及皇國炭は大差なく豆炭、孔明煉炭は前者に比し稍多し  
硫黄固定と灰の成分、煉炭の硫黄固定量の相違と灰の成分との關係を明にせんが爲め前記試験に於て最も多量の硫黄分を固定せる千歳炭並に大嶺無煙炭と硫黄固定量の少量なる平

以上試験の結果により市販煉炭類の硫黄固定の状況を明にすると共に現今行はるゝが如き石灰添加法により略全硫黄量の六―八割を灰中に固定せしめ得るを知れり又燃焼温度に就ても特別の注意を要するを明にせり

#### 四、煉炭中の硫黄固定試験

前記試験に於て現今市販煉炭類に於ける硫黄固定の状況を知りたるが本項に於ては現在使用せらるゝ石灰其他の固定剤により現在の固定量以上に有効なる方法を見出さんとせり

##### A、消石灰又はマグネシヤによる固定試験

石灰の配合は燃焼に際し石灰中の硫黄分と化合して高温により分解し難き硫酸石灰を生じ硫黄固定に有効なる事は現在多數に使用せられ實證せらるゝ處なるが石灰の灰の成分として石灰又はアルカリ酸化物を含む時は固定硫黄量の多き事により古くより知られたるゝ、又マグネシヤは硫黄定量法として一般に用ひらるゝエシユカ合劑其他に於て硫黄固定に有効なる事知られ居れり

本試験には前記工業分析に示せる平壤江東炭坑無煙炭及大嶺無煙炭を使用し粘結劑として次の如き組成を有する粘土を添加せり

|      |      |      |      |     |      |      |
|------|------|------|------|-----|------|------|
| 無水珪酸 | 礬土   | 酸化鐵  | 石灰   | 苦土  | アルカリ | 灼熱減量 |
| 五九・二 | 一〇・七 | 五・五七 | 一・五三 | 一・五 | —    | 九・五  |

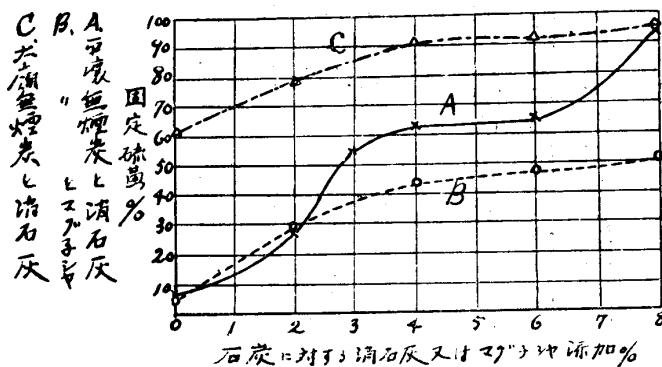
本試験に於ては試料炭に對し粘結劑として一〇％の粘土を混合し更に固定劑として化學用消石灰又はマグネシヤを種々の分量に添加して其の影響を見たり、各配合原料は一時に就き二五目篩通過のものを使用し混淆したる後原料の五％餘の水分を添加し充分攪拌したる後平方糲約一〇〇疋の加壓により煉炭を製せり、生成煉炭は直徑二・八糲、高さ約三・〇糲の圓筒狀をなし之を截斷して試料片を造り夫々灰分及灰中固定硫黄％を測定し之より全固定硫黄量を算出せり、此際煉炭の燃焼温度は七〇〇―九〇〇度にして燃焼時間一〇時間なり

煉炭の燃焼には瓦斯マッフル爐を用ひたるを以て燃焼瓦斯による硫黄分の影響に就き試験し殆んど補整の要なきを知れり  
試験結果は第四圖の曲線に示すが如し

曲線に示すが如く平壤無煙炭に消石灰を添加せし場合には消石灰四％にて全硫黄量の六三％、八％にて九四％を固定し得たるが大嶺炭に於ては既に炭自身の燃焼に際し約六二％、の硫黄分を固定し四％添加せる場合は九〇％にして更に消石灰を増加すれば多少の



第四圖 硫黄固定曲線



固定硫黄量を増加するも大なる變化なし、平壤無煙炭と大嶺無煙炭との間に石灰添加量の差あるは大嶺無煙炭は炭自ら石灰を含有せるによる事前記せるが如し

本實驗結果より見れば平壤江東無煙炭の際には石灰に對し八%の消石灰を添加せる時最高硫黄固定量を示せるに大嶺無煙炭にては四%にて足る、消石灰に代ふるにマグネシヤを用ひたる場合はA、B曲線の比較により明かなる如く二%添加の場合は消石灰の際と大差なきも更にマグネシヤの添加量を増加するも固定硫黄量の増加少く消石灰使用の場合と相當の差あり、即ちマグネシヤは硫黄固定劑として消石灰に比し劣れるを示す

#### B、炭粒の大小による硫黄固定量の影響

同一分量の硫黄固定劑を用ふるも原料炭の粒の大小により硫黄固定量に變化なきを保し難きを以て前試驗に於けると同一方法により消石灰八%、粘土六%を用ひ平壤無煙炭の粉末度を一時に就き五—一〇、一〇—二〇、二〇—三〇、三〇—五〇、五〇目以上に變化せしめ試験せるに殆んど粒の大小による影響を見ざりき、此の理は試料無煙炭は煉炭製造中更に粉碎せらるゝを以て前記せるが如き均一なる粉末度を示さざるによるも石灰中の硫黄分が直接石灰と化合するに非ずして先づ亞硫酸瓦斯に變じ煉炭質中を通過する際硫酸石灰を生成するによるとも解釋するを得可し

#### C、粘土添加量の差による硫黄固定量の影響

孔明煉炭製造の際に於ける添加粘土は粘結劑として使用せらるゝものなるを以て煉炭製造に必要な最少量を用ふるを可とす可し、此の際粘土の性質によりては其の組成の一部たる石灰以外に硫黄固定作用をなすもの存するに非ざるかを思ひ平壤江東無煙炭を原料とし前記せるが如き品質を有する粘土の添加量を種々の割合に變化して試験せるが硫黄固定量の變化なかりき

#### D、炭酸曹達及エシユカ合劑による硫黄固定

硫黄の定量分析法に於て炭酸曹達及マグネシヤを二の割合に配合せるエシユカ合劑の使用は一般に知らるゝ處なり、此の際石灰中の硫黄は此等の硫酸鹽又は硫化物となりて固定せらるゝが既に述べたるが如くマグネシヤのみの場合は其の效果石灰に劣れるを

以て本試験に於ては平壤江東無煙炭に種々の割合に炭酸曹達又はエシユカ合劑を配合せる場合並に消石灰八%と此等の固定劑を配合せるものに就き試験せり、本結果は大體消石灰のみによる場合と大差なく加ふるに炭酸曹達は石灰に比し高價なる不利あると吸濕性に富み石灰の如く粘結力を有せざるが爲め生成煉炭脆弱なるの缺點あり、硫黃固定劑として推奨す可きものに非ず

#### E、硫黃固定劑として消石灰と炭酸石灰との比較

現在硫黃固定劑としての石灰は消石灰の他炭酸石灰即ち石灰石粉使用せられ居れり、而して特に脱臭劑として販賣せらるゝものゝ内には工場に於ける炭酸石灰の廢物等を利用せるもの多きが炭酸石灰は加熱により生石灰に變じ同時に亞硫酸瓦斯と化合し酸化せられて硫酸石灰に變ず可きを以て炭酸石灰の量を消石灰に比し分子量の増加に相當する丈け多量に添加すれば其の効果は同様なる可しと考へらるゝも之を實地炭酸石灰を用ひて試験せり

配合せる石灰石は東京府下青梅産にして炭酸石灰分七四%を含有せり、然るに分子量の割合により消石灰八%は炭酸石灰約一一%に相當するを以て前記石灰石の純度に於ては約一五%に當れり、故に平壤無煙炭一〇〇瓦に對し粘土五瓦、水分六瓦を加へ次の割合に石灰石粉を混じ得たる煉炭を燃焼せしめ灰分中の硫黃分を定量し之より固定硫黃%を計算せり、成績次の如し

|               | (一)  | (二)  | (三)  | (四)  |
|---------------|------|------|------|------|
| 原炭に對する炭酸石灰添加% | 七・〇  | 一一・〇 | 一五・〇 | 二〇・〇 |
| 全硫黃に對する固定硫黃%  | 六二・〇 | 六五・三 | 六六・八 | 六八・七 |

本試験の結果によるに石灰石による硫黃固定量は約六五—六九%にして猶石灰石量を増すも硫黃固定量は著しく増加せざる可し炭酸石灰が消石灰に比し稍々硫黃固定量少き感あるが炭酸石灰は加熱の初期に於ては直接煉炭の燃焼により發生する亞硫酸瓦斯と化合するも赤熱下に於て炭酸瓦斯を發生して生石灰に變じ亞硫酸瓦斯に作用す可し、消石灰の場合に於ても略之と同様の反應行はれ初めは消石灰として後は生石灰として亞硫酸瓦斯と作用す可きが亞硫酸瓦斯と炭酸石灰との反應速度は消石灰との反應に比し稍々微弱なるを以て全體として硫黃固定量を減するなる可し

斯くの如く消石灰は炭酸石灰に比し稍々多量の硫黃分を固定するのみならず其の量僅少にて足り且炭酸石灰に比し粘結力を有するを以て煉炭配合劑として石灰石類に比し有利なりと認む

昭和四年四月

春季特別會講演記事

煉炭中の硫黄分固定法

賀田立二、緒方九洲男

四二四

F、消石灰に炭酸バリウム添加による硫黄の固定

バリウム鹽は硫酸基の定量法として廣く使用せられ硫黄固定劑として屢々使用さるゝを以て消石灰のみにより固定困難なる硫黄分を更に少量の炭酸バリウムを添加し固定せしめんとせり、本試験の結果は消石灰のみの場合に比し稍々有效なるも固定硫黄量の増加著しからず

G、硫黄固定に於ける添加石灰の助劑として酸化鐵、二酸化マンガン又は酸化亞鉛の使用

前記せるが如く適量の消石灰の配合のみによりては固定困難なる約二〇%の硫黄分の固定に就き各種の實驗を行ひたるも其の效果なかりしが消石灰を配合せる煉炭を低溫より高溫に除々に加熱し各溫度に於ける石灰中の硫黄量を定量比較せるに揮發硫黄分の大部分は六〇〇度内外迄の加熱の際生ずる事を知れり、即ち斯かる溫度に於ては燃燒により生ずる亞硫酸瓦斯の一部は消石灰と化合し難き事を知りたるを以て次の如き方法により此等揮發硫黄分を固定せしめ得るに非ざるかを考へたり

(一)、五—六〇〇度附近に於て容易に硫化物を造り易き物質を添加して先づ揮發硫黄分を捕集しもし斯かる硫化物が高熱により分解し易きものなれば之を再び安定なる硫酸石灰に變ぜしむ

(二)、加熱により發生する亞硫酸瓦斯を酸化せしめ無水硫酸となすを得ば亞硫酸瓦斯の場合よりも煉炭中の石灰と容易に化合し硫酸石灰を生じ以て硫黄の固定を容易ならしむべし

(一)に就ては其の目的を達する事能はざりしも (二)に就ては現今接觸硫酸法に於て行はるゝ處なるを以て該方法に接觸劑として用ひらるゝものゝ内比較的廉價に且つ容易に求め得可き酸化鐵、二酸化マンガン並に酸化亞鉛に就き試験せるに次の如き好結果を示せり

添加せる酸化鐵、酸化亞鉛又は二酸化マンガンは何れも化學用の粉末を用ひ表示せるが如き割合にて混淆し煉炭を作りたる後電氣爐を用ひ八〇〇—八五〇度にて一四時間燃焼せしめ生ぜる灰中の硫黄分を定量せり

A、助劑としての酸化鐵及酸化亞鉛

| 原 料   |     |       |        | 煉炭分析(無水試料に就き) |       |        |        |
|-------|-----|-------|--------|---------------|-------|--------|--------|
| 平壤無煙炭 | 粘 土 | 消 石 灰 | 硫黄固定助劑 | 灰 分 %         | 硫 黄 % | 灰中硫黄 % | 固定硫黄 % |
| 100   | 五   | 八     | 0.0    | 118.67        | 0.837 | 1.677  | 28.119 |

B、助劑としての二酸化マンガ

|    |     |   |   |      |     |       |      |      |        |
|----|-----|---|---|------|-----|-------|------|------|--------|
| 二、 | 100 | 五 | 八 | 酸化鐵  | 一・〇 | 二四・九  | 〇・四四 | 一・七九 | 九八・五   |
| 三、 | 〃   | 〃 | 〃 | 同    | 三・〇 | 二六・一八 | 〇・四六 | 一九七九 | 一二・六二  |
| 四、 | 〃   | 〃 | 〃 | 酸化亞鉛 | 一・〇 | 二四・九三 | 〇・四六 | 一・七七 | 九三・六四  |
| 五、 | 〃   | 〃 | 〃 | 同    | 三・〇 | 二五・四六 | 〇・四九 | 二・〇四 | 一〇八・四六 |

| 平壤無煙炭 |     |    |     | 原料        |       | 煉炭分析(無水試料に就き) |       | 灰中硫黃% |  | 固定硫黃% |
|-------|-----|----|-----|-----------|-------|---------------|-------|-------|--|-------|
| 一、    | 100 | 粘土 | 消石灰 | 硫黃固定助劑    | 灰分%   | 硫黃%           |       |       |  |       |
| 二、    | 〃   | 〃  | 〃   | 二酸化マンガン・〇 | 二三・九三 | 〇・三六四         | 一・四〇七 |       |  | 八一・四四 |
| 三、    | 〃   | 〃  | 〃   | 同 三・〇     | 二四・四二 | 〇・三六七         | 一・三四三 |       |  | 八九・三六 |
| 四、    | 〃   | 〃  | 〃   | 同 五・〇     | 二五・五九 | 〇・三五五         | 一・二八〇 |       |  | 九三・二七 |
|       |     |    |     |           | 二六・九八 | 〇・三八八         | 一・〇九〇 |       |  | 八七・〇六 |

此等の試験により酸化鐵、酸化亞鉛又は二酸化マンガンの添加が石灰のみの場合に比し著しく有効にして此等により殆んど全硫黄量を固定し得たるを知るべし

表Aに於て固定硫黄%の一〇〇%以上を示せるものあるはエシユカ法により煉炭中の硫黄%が實際より少量を示せるか又は灰分中の硫黄定量結果が實際量より多量なるに原因す可し、エシユカ法が不完全にして定量中硫黄の一部が揮散する事は既に内外に於ける多數の報告により明かなるが灰中の硫黄定量に際しても硫酸バリウムの沈澱に際し灰中の無機物其他が含有せられ之が爲め硫黄を實際量より多量に示す事發表せられ居れり

前記實驗を確かめんが爲め更に略同一實驗を繰り返したるに略同一結果を示し酸化鐵及酸化亞鉛を用ひたる際同様一〇〇%以上の硫黄固定量を示せり

前表に於て硫黄%の一〇〇%を越ゆるは添加せる鐵分又は亞鉛分と關係を有する如く思はるゝが表示せる原炭中の硫黄%は消石灰のみの場合の%を基礎とし之より鐵又は亞鉛を添加せるが爲めに生ずる硫黄%の減少割合を計算し定量數と比較するに殆んど一致し居れり、又エシユカ法により生ずる硫酸バリウムの沈澱を少量の濃硫酸にて處理したる後溶液を稀釋し加温放置後測定を繰り返すも

昭和四年四月

春季特別會講演記事

煉炭中の硫黄分固定法

賀田立二、緒方九州男

四二六

殆んど重量の變化を見ざるが鐵又は亞鉛を添加せる煉炭の灰中の硫黄定量による硫酸バリウムを同様に處理すれば少量の重量減を生じ之より計算せる硫黄固定量は殆んど一〇〇%を示せり、即ち鐵又は亞鉛を添加せる場合は灰分中の硫黄測定に際し此等の微量が硫酸バリウム中に夾雜さるゝ虞れあるを示すものなり

本試験に於て消石灰と共に酸化鐵を用ふるの有效なる事を認めたるが次に平壤無煙炭一〇〇に對し粘土五%、酸化鐵五%を使用し次に示すが如く消石灰の割合を變化せしめて煉炭を製し灰中の固定硫黄量を見たり

| 原料炭に對する酸化鐵%    | (一)   |       |        |       |
|----------------|-------|-------|--------|-------|
|                | (一)   | (二)   | (三)    | (四)   |
| 原料炭に對する消石灰%    | 五     | 五     | 五      | 五     |
| 全硫黄に對する灰中固定硫黄% | 二     | 四     | 六      | 八     |
|                | 七六・九五 | 九八・九六 | 一〇一・四九 | 九三・九一 |

本試験結果により酸化鐵五%に對し消石灰四、六、八%を加へたる場合は殆んど固定硫黄量に差なく大部分の硫黄を固定せるを知る可し

更に消石灰、酸化鐵、二酸化マンガン、酸化亞鉛の亞硫酸瓦斯に對する作用を知らんが爲め石英管中に試料約一瓦を石綿に混じて装入し之を電氣爐中にて加熱しつゝ約三%の亞硫酸瓦斯を含める乾燥空氣を通じ溫度の上昇と共に通過氣體中に含まるゝ亞硫酸瓦斯量の増減を測定し此等の物質が硫黄固定劑として有效なるを明にせり、而して酸化鐵、二酸化マンガン、酸化亞鉛は加熱の際亞硫酸瓦斯を酸化し無水硫酸を造る接觸作用をなすものなり、斯かる接觸劑としては白金、鐵、クローム、ニッケル、コバルト、マンガン、銅等の酸化物及硫酸鹽知らるゝも最も安價にして容易に得らるゝは酸化鐵なりとす

次に市場にある重なる無煙炭數種に就き硫黄固定試験を行ひ所要消石灰並に酸化鐵量を測定せり

# A、原料無煙炭の分析

| 原料無煙炭 | 工業分析 |      |       |      | 硫黄%  | 總熱量<br>カロリー | 產地   |
|-------|------|------|-------|------|------|-------------|------|
|       | 水分%  | 揮發分% | 固定炭素% | 灰分%  |      |             |      |
| 一、鴻基  | 一・八〇 | 七・五九 | 七六・八九 | 二・三三 | 〇・六五 | 六、五九        | 佛領印度 |

|       |      |      |      |       |      |      |      |
|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
| 二、振興  | 一・六九 | 八・七〇 | 七・六二 | 二・三九  | 〇・七二 | 六・六六 | 支那   |
| 三、大寶面 | 三・三六 | 五・七二 | 七・七一 | 一七・三三 | 〇・六九 | 五・七五 | 朝鮮平壤 |
| 四、三神洞 | 四・三五 | 九・〇一 | 九・〇七 | 一五・八七 | 〇・七五 | 五・六九 | 同    |

## B、硫黄固定量

原料無煙炭  
無煙炭に粘土五%  
のみを加へたる煉  
炭の硫黄固定%

適量の消石灰を添加せる煉炭

適量の消石灰及酸化鐵を添加せる煉炭

| 原料無煙炭 | 硫黄固定% | 石炭に對する<br>石灰% | 硫黄固定% | 石炭に對する<br>石灰% | 石炭に對する<br>酸化鐵% | 硫黄固定% |
|-------|-------|---------------|-------|---------------|----------------|-------|
| 一、鴻基  | 四三・一二 | 四             | 九四・五三 | 四             | 一              | 九九・三六 |
| 二、振興  | 二九・二二 | 五             | 九五・二二 | 五             | 一              | 九九・四五 |
| 三、大寶面 | 九・七九  | 五             | 九二・四四 | 五             | 三              | 九九・六九 |
| 四、三神洞 | 一六・〇二 | 五             | 九五・七六 | 五             | 三              | 九八・〇〇 |

前記各原料は當研究室にて得たる少量の試料に就き行ひたるものなるを以て單に此等のみにより各無煙炭の品質を知り之が配合を決定し能はざるは云ふを俟たず、各試料共石灰のみを添加せる際の固定硫黄量が先に行へる平壤江東無煙炭等の場合に比し稍々多量の感あるが此等は試製煉炭の燃燒溫度の影響によれるが如し

## 五、結 論

本硫黄固定試験に關聯して煉炭中の硫黄の性質を各組成に區分すると共に此等が加熱の際に如何なる變化をなすか又此等と添加石灰、酸化鐵等との間に如何なる反應を生ずるかに就き研究せるも本報告には此等を省略せり

本試験により煉炭中の硫黄の固定量は燃燒溫度及時間に影響せらるゝを以て常に此等の點に留意するの必要なるを知れり、而して煉炭の製造に於ては適量の消石灰と少量の酸化鐵又は他の酸化物を添加すれば殆んど全硫黄量を灰中に固定し得るを明にせり  
本試験結果の實施により今後家庭用煉炭の脱臭は完全に行はれ益々需要を増加し得可きを信するが更に孔明煉炭製造の場合等に於ては煉炭に添加せらる可き粘土其他の不燃質量の減少を計り發熱量高き良質煉炭を安價にて供給し眞に良質家庭用燃料たるの名に負かざらん事を切望する次第なり

(終)

本研究に對し所長大島博士の指導に對し深く謝意を表す、猶本研究に従事せる劣質炭研究室諸氏の多大なる努力を感謝す

春季特別會議演記事

煉炭中の硫黄分固定法

賀田立二、緒方九洲男

## 附 記

本研究發表後硫黄固定方法並に固定劑に就き問ひ合せ多きを以て一般製造者の爲め要點を記載せり

## 一 無臭孔明煉炭製造順序

(一) 先づ原料無煙炭の粘結に必要な最少粘土量を定めたる後石灰及粘土の配合割合は變せずして之に硫黄固定劑として添加する消石灰の量のみを變化せしめ數種の煉炭を製造す、此の際消石灰の分量は原料炭一〇〇に對し二、四、六、八位の割合を可とす可し

(二) (一)の方法により得たる各煉炭を燃焼せしめ燃焼中生ずる臭氣を比較すれば消石灰を幾何添加せる際臭氣最も少きかを知り得可し、斯くして脱臭に必要な消石灰量を知るが此の際臭氣に於て殆んど差なきに於ては灰含有量を増加せしめざる爲め成る可く消石灰の少量を用ふ可し

(三) (二)により求められたる消石灰を含む配合原料數種を造り消石灰にて固定し得ざる硫黄分を作用せしむる爲め更に之に少量の酸化鐵を加ふ可し、酸化鐵の配合量は原料炭一〇〇に對し〇・五、一・〇、一・五、二・〇、二・五附近とし(二)に述べたると同様に處理して煉炭の全く無臭となる際の鐵量を決定す可し

(四) 消石灰を添加せるが爲め最初決定せる粘土量を減じ得可き場合ある可きを以て再び此等の點を試験し無臭煉炭の製造と共に成る可く含有灰分の減少に努む可し

(五) 酸化鐵は成る可く微粉とし煉炭中に均一に配合せしむるを要す、故に豫め所要量の酸化鐵及消石灰をよく粘土と混和せしめた後充分原料炭と混濁せしむるを有利とす可し

(六) 酸化鐵は天然に赤鐵礦として産出し、又旋盤屑其他の鐵粉類を濕し大氣中に放置するか又は加熱すれば容易に得らる可し、煉炭配合品としては必ずしも良質品を必要とせざるを以て土地の事情に應じ成る可く安價なるものを求む可し