

タール中の浮游物質と遊離炭素

西 川 榮 三

タール中に遊離炭素 (Free carbon) なる物質が含まれる事は、少しづつ瀝青質材料を取り扱つたものに周知の事柄である。通常遊離炭素の存在を検するには、タールを溶劑を以つて溶解し、その溶劑に不溶解なる灰分以外の物質を以つて遊離炭素とする。タールと同様に石油アスファルトを同様に溶劑を以つて溶解すれば、概ね其の 99.5% 以上は溶解し、遊離炭素は殆ど存在しない。故に遊離炭素の存否はタールと石油アスファルトの識別法の一つとすることが出来る。

而して通常遊離炭素は、タール中に浮游して居る粉状黒色の物質から成るものと考へられて居るが、浮游物 (Suspended material) 即遊離炭素であるか否かは多少疑問としなければならぬ。タールを取扱ふものに取つては、タール中の浮游物及び遊離炭素等について少しく考へて見るのも興味あることである。

遊離炭素 便宜上今假りに遊離炭素 (Free carbon) なる語に對して次の如く考へる。

「遊離炭素はタール中の溶劑不溶解有機物を言ふ」

かく考へた上で、タール中の瀝青を溶解すべき溶劑として如何なるものがあるかを調べて見ると、(1) 二硫化炭素 (CS_2)、(2) 四氯化炭素 (CCl_4)、(3) ベンゾール (C_6H_6)、(4) トルオール (C_6H_5 , CH_3)、(5) キツロール (C_6H_4

(OH₂)₂, (6) ピリヂン (C₅H₅N), (7) クロロホルム (CH₂Cl) 等種々の物質があつて、それ等のタールに對する溶解能力は必ずしも同じではない。其の 2~3 の例を見れば第 1 表の如くである。

第 1 表の例示する如く、使用溶劑に依つて不溶物の量に差がある。従つて遊離炭素を定義するには溶劑を定めてかゝらねばならない。北米 A.S.T.M. では溶劑として二硫化炭素を用ゐて居る。獨逸ではピリヂン或はトルオール等を用ゐて居る。二硫化炭素を溶劑とする場合には、遊離炭素は結局、タール中の非遷青質有機物であると定義すると同じことになる。即ちかく考へる時は「遊離炭素はタール中の二硫化炭素不溶解有機物」である。かくして取り出さるゝ遊離炭素は黒色炭粉様の物質で、炭素を多量に含有するものであるが、純炭素とは言へない。

第 1 表 鋪裝用タール中の各種溶劑不溶解物

タール試料	下記溶劑に不溶解物 %			
	二硫化炭素	トルオール	ピリヂン	四鹽化炭素
(1)	8.3	8.2	8.3	12.7
(2)	11.1	13.2	13.5	16.8
(3)	11.2	13.4	13.9	17.3
(4)	12.5	14.2	14.7	19.2
(5)	12.3	14.2	14.6	18.6
(7)	15.3	16.9	17.7	22.3
(8)	14.5	16.8	16.9	22.1
(11)	16.8	18.8	18.8	25.0

遊離炭素と比粘度

遊離炭素がターナル中にどの位含まれて居るか、2~3の例に依つて見ることとする。

第 2 表 鋪裝用ターナル中の遊離炭素の量

番號	比 粘 度 100°/25°C	遊離炭素 %	番號	比 粘 度 100°/25°C	遊離炭素 %	番號	比 粘 度 100°/25°C	遊離炭素 %
1	1.5	7.7	9	2.8	10.1	17	5.0	12.4
2	1.5	7.0	10	3.6	12.5	18	4.7	12.1
3	1.7	8.2	11	3.5	10.2	19	6.3	12.4
4	1.9	6.6	12	3.7	15.8	20	7.7	14.5
5	1.9	8.9	13	3.6	12.3	21	8.0	13.4
6	2.2	11.1	14	4.6	15.3	22	7.7	12.3
7	2.3	11.2	15	4.3	12.4	23	11.5	21.9
8	2.3	9.1	16	5.5	15.0	24	10.4	12.9
							12.9	16.9
							20.0	16.7

第2表は大體、試料をエンゾラー比粘度の順位にならべたものであるが、極大體の傾向から言へば、エンゾラー比粘度の高いもの程遊離炭素の量が多くなつて居る。然し、其の間にはこの順位の逆のものも屢見られる。即ち、鋪裝用ターナルの原料たるターナルの質、及び鋪裝用ターナルの製法等に従つて遊離炭素の量は變化するものであるからである。

遊離炭素と樹脂

タールを蒸留すれば、其の中の揮発成分は失はれる。蒸留温度が高ければ高い程溜出する部分の多いのは當然である。今、原タール中の遊離炭素の量を $K_0(\%)$ とし、蒸留により失はれた油分を $D(\%)$ とし、遊離炭素は全部増減なくそのまま残留タール中に残るものとすれば、残留タール中の遊離炭素の量 $K_1(\%)$ は、

$$K_1 = \frac{K_0}{1 - D_0/100} \quad (\text{遊離炭素量計算値})$$

でなければならぬ。然し之を實際に徴するに、第3表に示す如く、残留タール中の遊離炭素の實測量 $k(\%)$ は、上式による K_1 より一般に多く、蒸留温度が高くなる程其の差 $k - K_1$ は大となつて居る。このことは、タールを蒸留する際の加熱の影響により、タール中に遊離炭素が増加し、温度が高まる程、其の増加率が大きくなることを示すものである。換言すれば、タール中には加熱により、容易に分解して遊離炭素を生ずる成分が相當に含まれて居ることが分る。

第 3 表 蒸留に依る遊離炭素の増加

蒸留温度	(1)			(2)			(3)			(4)		
	計算値 K_1 遊離炭素 %	蒸留残留物 遊離炭素 %	軟化點 °C	計算値 K_1 遊離炭素 %	蒸留残留物 遊離炭素 %	軟化點 °C	計算値 K_1 遊離炭素 %	蒸留残留物 遊離炭素 %	軟化點 °C	計算値 K_1 遊離炭素 %	蒸留残留物 遊離炭素 %	軟化點 °C
0	8.39	8.4	...	10.11	10.1	4	12.4	12.4	22	12.9	12.9	28
235°C	8.6	12.52	...	10.4	12.90	11	12.7	15.5	28	13.2	17.8	33
270°C	9.6	13.89	15	11.3	14.62	25	13.6	19.1	40	13.8	21.9	41
300°C	11.3	17.83	30	12.4	16.8	37	14.3	21.7	44	14.8	26.7	48
325°C	13.7	23.42	49	14.7	23.8	61	15.8	27.1	64	15.9	31.3	66

タールの風化と遊離炭素

タールを薄層となして空气中、或は露天に曝しておくとその中の揮発成分は發散消失して、重量は減少するが、残留タール中の遊離炭素の實測量は、原タール中の遊離炭素の量と重量減少率とより算出したる計算量より遙かに多い事は第4表に示すが如くで、風化によりても遊離炭素が増加することを示して居る。このことを一般にタールの炭化 (Carbonization) と稱して居る。

第 4 表 風化に依る遊離炭素の増加

	タール (1)		タール (2)		タール (3)		タール (4)	
	計算値	實測値	計算値	實測値	計算値	實測値	計算値	實測値
原タール	8.39	8.39	10.11	10.11	12.4	12.4	12.9	12.9
日光下								
6 月	10.32	19.45	14.68	20.98	13.84	19.51	13.66	19.80
1 年	11.22	25.72	12.36	23.91	14.40	20.90	14.11	21.81
空氣中								
6 月	8.84	15.26	10.43	15.67	12.50	15.75	12.92	16.44
1 年	8.95	16.39	10.54	17.84	12.56	17.32	12.95	17.72
清水中								
6 月	10.46	15.69	12.59	17.46	12.97	18.85
1 年	10.56	15.64	12.65	16.90	13.03	18.12

タール生成の際に用ゐる爐式はレトリットの形式による遊離炭素の量の相違

假炭爐、カス・レトルト等には種々の形式がある。これ等乾燥装置の異なるに従つて、そこに生成せられるタールの質を異にし、其の中の遊離炭素の量は著しく異なる。其の1例を見るに第5表の如くである。

第 5 表	乾燥装置の差に依る遊離炭素量の相違	遊離炭素 %
乾燥装置	タール比重、25°/25°C	
直立式レトルト	1	8.43
同	2	6.56
コークス爐	3	4.33
同	4	7.09
同	5	8.03
同	6	7.44
同	7	11.17
水平式ガスレトルト	8	23.02
同	9	28.96

従つてこれ等の異つたタールを原料として鑄装用タールを製造すれば、當然それに得らるゝタール中の遊離炭素の量は異なる譯である。

遊離炭素の比重

遊離炭素の比重は次に例示する如く 1.5 位で、之を純炭素の比重と比較すれば小である。

浮遊物質

タール中には黒色粉状の浮游物質が含まれて居る。最初我々はこの浮游物質が炭素様の物質なるが爲に漠然とそのものを遊離炭素と命名したものでらしい。そしてこれを取り出さんと欲したが、タールが粘稠性の物質なるが爲に通常の方法で之を濾過して液状の部分と分離することが困難であつた。そこで溶剤を以つてタールを稀釋して之を分離することとし、かくて得られた黒色粉状のものを以つて遊離炭素とし、この遊離炭素は大體原タール中の浮游物質そのものであるかの如く考へたものでらしい。然し少しく立入つて考へて見ると溶剤が浮游物質の一部を溶解するかも知れないし、又タール中の液状物質中に溶剤不溶解成分があるかも知れない。既に前述の如く溶剤の異なるに従つてタールの溶解度が異なることから考へてもこの疑念は當然頭に浮んで來なければならぬ。

E. W. Volkman 及 E. O. Rhodes は、以上の疑念を氷解して異なる様な實驗を行つて居る。即ち、種々のタールを適當なる空隙率を有するアラシダの濾過器を以つて、 3.5 kg/cm^2 の壓力下に濾過し、濾過殘留物を π -トロロペンゾール、ベンゾール等にてよく洗滌して浮游物をほゞ其の儘の状態にて取り出すに成功して居る。其の結果を見ると次の如くなつて居る。

第 6 表 タール中の浮游物

試料番號	浮游物 % (原タール中)		浮游物除去タール中の遊離炭素 %	
	A	B	A	B
1	3.6	5.6	3.1	
2	3.4		3.4	
3	1.0		5.4	
4	1.3		6.2	
5	4.0			

6	4.2	4.2
7	5.7	6.8
8	23.9	6.5
9	28.9	8.5

第6表に依る時は、遊離炭素の量は概して浮游物の量より多く、浮游物を除きたる濾過タール中にも溶解不溶解物……即ち遊離炭素とも言ふべき部分が相當に存在することが分る。従つて遊離炭素を以つて、タール中の浮游物と考へることは總督ではなく、實際の浮游物の量は概してこれより少ないものと認めて然るべきである、

浮游物の影響

浮游物がタール中に存在するが爲にタールの性質が如何様に影響されるかは、原タールと濾過タールとの性質を比較して見れば分る。

第7表 原タール(O)と濾過タール(F)との性質比較

試料	比重 25°/25°O		浮游物試験 (7プロト・テスト 32°O)		300°O 蒸溜殘留物軟化點 °O		備考
	O	F	O	F	O	F	
1	1.154	1.145	166.5	160.7	43.5	40.1	O は原タール F は浮游物を除去せるタール
2	1.156	1.150	162.4	168.7	43.7	44.4	
3	1.175	1.172	184.6	188	49.0	49.0	
4	1.195	1.193	181.9	187.2	55.2	53.3	
5	1.207	1.202	182.1	171.2	52.0	52.2	
6	1.215	1.209	173.9	167.8	39.6	40.1	
7	1.218	1.208	183.7	186.2	51.4	56.7	

第7表によれば比重は浮游物の存在の爲に幾分高められて居る。其の稠度に對しては浮游物少き場合は、其の存在があまり甚しい影響を示して居ないが、浮游物の多い場合は浮游物の存在は、タールを幾分硬化せしめて居る。

浮游物粒子の數

上記の如くタール中の浮游物はタールの種類に依つて異なるが、其のタール 1 mg 中にある粒子の數を見るに次の如くであると言ふ。即ち其の 1 粒は甚だ微細なものであることが想像せられる。

試料	タール 1 mg 中の 粒子の數 百萬	第 8 表 浮游物粒子の數			浮游物 1 粒子の平均容積(但し 比重 = mm ³ 1.5 と假定して)
		浮游物量タール 1 mg 中 mg	浮游物 1 粒子の平 均の重量 mg	浮游物 1 粒子の平 均の重量 mg	
1	39.7	0.055	1.38×10 ⁻⁹	0.92×10 ⁻⁹	
2	53.5	0.039	0.73×10 ⁻⁹	0.49×10 ⁻⁹	
3	19.2	0.005	0.26×10 ⁻⁹	0.17×10 ⁻⁹	
4	42.8	0.014	0.33×10 ⁻⁹	0.22×10 ⁻⁹	
5	75.2	0.038	0.51×10 ⁻⁹	0.34×10 ⁻⁹	
6	114.0	0.040	0.35×10 ⁻⁹	0.23×10 ⁻⁹	
7	91.2	0.056	0.61×10 ⁻⁹	0.41×10 ⁻⁹	
8	107.0	0.244	2.38×10 ⁻⁹	1.59×10 ⁻⁹	
9	281.0	0.282	1.00×10 ⁻⁹	0.67×10 ⁻⁹	

濾過タール中の溶劑不溶解成分

前述の如くタール中の浮游物の量と遊離炭素の量とは著しく異り、濾過タール中に不溶解成分の存在することが考へら

れるが、今濾過タールを各種々の溶剤にて處理し其の不溶解成分の量を見るに次の如くである。

第 9 表 濾過タール中の不溶解成分
溶 劑

試 料	不溶解成分					石油エーテル %
	二硫化炭素 CS ₂ %	ベンゾール C ₆ H ₆ %	アセトン CH ₃ COCH ₃ %	エチル・アルコール C ₂ H ₅ OH %		
1	5.61	7.66	9.25	11.43		70.5
2	3.12	5.11	6.21	9.37		75.2
3	3.36	4.93	7.42	12.30		79.1
4	5.56	9.62	15.92	26.5		81.7
5	6.24	10.87	21.5	27.0		82.2
6	4.21	9.30	19.69	27.1		82.8
7	6.79	11.97	26.4	32.7		81.3
8	6.52	9.62	14.12	22.5		78.4
9	6.53	15.36	26.8	29.7		81.3

二硫化炭素に不溶解なる部分が濾過タール中數%存在することが分る。

要 約

上述の事實より、吾々が遊離炭素として測定して居るものは、タール中の浮游物そのものではなく、浮游物と液状成分中の二硫化炭素不溶解物質との和を表すものであることが推察される。然しながら上の例より見れば、浮游物の多いものは概して遊離炭素の多い事は事實であるから、浮游物の測定が相當に困難なる今日、直接浮游物測定を行はずして、遊離炭素の測定を行い、判断の資料とすることは差支へないが、遊離炭素即浮游物と考へることは少しく早計に失する様である。