石炭の粘結性試験方法（ボタン法）

—ガス加熱法・電気加熱法協同実験結果—

—昭和44年4月16日第47回コークス特別会議講演*—

燃料協会 石炭・コークス類試験方法原案作成委員会

1. ま え が き

JISM 8801 および K2151（石炭類およびコークス類の試験方法）の改訂のために、燃料協会内に JIS 原案作成委員会が設置され、昭和42年3月以降21回にわたって委員会が開催された。その審議の過程で、石炭の粘結性試験方法（ボタン法）については協同実験の必要があることが認められ、以下に示す実験が行なわれた。この実験の主な目的は、JISM 8801 改訂のためにつぎの各項目に対する情報を得ることである。

(1) ガス加熱方式と電気炉加熱方式の比較

a) 母平均

b) 分析所内・所間精度

(2) ボタン指数決定方法の比較

a) 標準リンクによる方法

b) 検量線（ASTM : D 720）による方法

(3) ルツボ重量（肉厚）の効果

(4) 分析所内・所間許容差の推定

以下その実験結果について述べる。

2. 参加分析所

本協同実験に参加されたのは次の12分析所である。

(1) ガス・電気加熱2方式について実験した分析所

資源技術試験所、石炭技研、東京ガス（総研）、川鉄化学、富士製鉄（室蘭、名古屋）、日本鋼管（技研）

(2) ガス加熱方式のみについて実験した分析所

富士製鉄（名古屋）、八幡製鉄（技研）、住友金属（中研）、三菱化成（黒崎）、北炭（鹿ノ谷）

3. 供試試料

ボタン指数の範囲を考慮して次の7種類を選んだ。

奔別、赤平、鹿島、大夕張、端島、Smoky River（カナダ炭）、Jewell Pochahontas（米国炭）

4. 実験装置¹⁾

4-1 ガス加熱法

* 講演者

吉田雄次（北海道工業開発試験所）

○宮津 隆（日本鋼管(株)技術研究所）

JISM 8801 に準じ、各分析所現有のバーナー、ルツボなどを使用し、特別には装置の統一を行なわないが、熱電対と高温計は、なるべく標準計器により校正してから使用することとした。

4-2 電気加熱法

ISO 推せん規格 R 501 に規定された電気炉（Fig. 1 参照）と同様なものをメーカーに試作させ、同一寸法のもを各分析所に配布、使用することとした。ルツボはガス加熱法で用いるものと同じものを使用した。

1 refractory plate	2 second grooved plate
3 silica dish	4 refractory cylinder
5 refractory lid	6 asbestos sheet
7 aluminium case	

Fig. 1 Electrically heated furnace

5. 実験方法

5-1 因子条件

予備実験の結果、配布された電気炉は加熱昇温曲線をガス加熱の場合と等しくすることがきわめて困難で、加熱1.5分後の温度を規定どおりに800°Cに調整すると、電圧一定のままでは2.5分後に820°Cをこえ

てしまうことが判明した。加熱方式としては、電圧を常に調整してガス加熱時の昇温速度に合わせることが望ましいが、操作がめんどろで実際的ではないので、加熱初期 (1.5 分後) に 800°C にセットしたのち、その後電圧の調整はしない方式をも実験することとし、ガス加熱 1 水準、電気加熱 2 水準の比較を行なうこと

にした。なおルツボの重量の差が観測値におよぼす影響をしらべるために、各分析所はそれぞれ 4 個のルツボを用意し、試料 1 銘柄の試験に 1 回づつ使用するものとし、各データに使用ルツボ番号を記入するように規定した。これらの因子と水準をまとめると Table 1 のようになる。

Table 1 Factors and levels of the experiment

Factor \ Level		1	2	3	4
Method of heating	C	Gas heating	Electrical heating-1*	Electrical heating-2**	D_4
Weight of crucible***	D	D_1	D_2	D_3	
Method of determination	F	Standard profiles	Calibration curve		

* Voltage of the furnace is regulated during heating

** Voltage of the furnace is constant during heating

*** Weights of four crucibles are $D_1 < D_2 < D_3 < D_4$, in each laboratory

5-2 規定条件

各実験条件の組み合わせ ($C_k D_i$) ごとに 1 個のコークボタンをつくり、それぞれ 2 とおりの観測を行なうこと。ただし検量線による方法 (F_2) では、方眼紙上で実測した断面積のみを報告すること (ASTM 検量線による指数への換算は一括して解析担当者が実施する)。

観測管による方法 (F_1) ではボタン指数の判定はつぎの基準による。

a) 加熱残渣が粘結していないとき、すなわち大部分が粉状の場合……ボタン指数を 0 とする。

b) 加熱残渣が粘結してはいるが膨張していない場合……500 g のおもりを静かにのせ、ボタンが碎けないか、あるいは碎けても 2 ~ 3 個以内の固い破片に割れる場合はボタン指数を 1 とする。ボタンがくずれたり、多数の破片に割れる場合は 1/2 とする。

c) ボタンが膨張している場合……ボタンを標準輪かくの上にのせ、最大横断面積が得られるまでボタンを回し、最大横断面積にもつとも近似した標準輪かくの指数を求める。

その他の測定操作は現行の JISM 8801 に準ずるが、特記事項をつぎに示す。

a) 加熱温度の測定……ガス加熱、電気加熱いずれの場合も保ゴ管を外した熱電対の先端をルツボ底部の中心に接触させて測温すること。

b) 試料量……1.00 ~ 1.01 g とする。

c) 加熱時間……どんな場合も全加熱時間は 2.5 分以上とし、実加熱時間を記録する。

d) 実験順序……1 試料当たり 4 回の測定の実験順序はランダムイズし、明らかに失敗とわかつたとき以

外は、どんな値がでてでも (現行 JIS の許容差とは無関係に) そのまま報告し、やり直しは行なわないこと。

6. 実験結果の解析および考察

実験結果の生データは総計 1,232 個に達するので省略し、報告されたコークボタン断面積輪かくの 1 例のみを Fig. 2 に示す。これらの断面積を ASTM

Gas heating

Electrical heating

Fig. 2 An example of the series of cross-section of coke button

Fig. 3 Relationship of areas of standad profiles to swelling indexes

: D 720-65 の検量線 (Fig. 3) によりボタン指数に換算 (小数第 1 位に丸める) したのちつぎに示す解析を行なった。

6-1 ガス加熱法と電気加熱法の比較

電気加熱法において、電圧調整方式 (C_2) と電圧一定方式 (C_3) を採用した分析所は必ずしも同一ではないので、それぞれ対応するガス加熱法のデータとの比較を行なった*。

6-1-1 母平均の比較

電気加熱における 2 方式 (C_2 , C_3) と、対応するガス加熱法の各母平均 [分析所数: 5, ボタン数: 一試料当り 4 個 ($D_1 \sim D_4$), 観測方法: 2 とおり (F_1 , F_2) プール] を Fig. 4 ~ 5 に示す。電気加熱 2 方式のいずれの場合も、ガス加熱方式との母平均の差はおおむね $1/2$ 以内 (赤平炭は 1 以内) であることがわかる。分散分析も行なった (表は省略) が、方法間に有意差はみとめられない。ただし、加熱方法と分析所間の交互作用は高度に有意である。この理由は Fig. 6 に示すように、ある特定の分析所では電気加熱法が、他の分析所ではガス加熱法が有意に高い値を示しているためで、これらの分析所の装置、操作間に差があることを意味している。ただしいずれの場合も 2 方法の母平均 (銘柄プール) 間の差は 1 以内に収まっている。

Fig. 4 Comparison of mean values obtained by two methods (Gas heating and electrical heating —the voltage is regulated—)

6-1-2 精度の比較

ガス加熱 および 電気加熱方式 について、各試料ごと、各観測方法ごとに分散分析を行ない、それぞれ分析所内精度 ($\sigma_E = \sqrt{V_E}$) および所間精度

($\sigma_A = \sqrt{(V_A - V_E)/4}$) を算出すると Table 2 ~ 3 が得られる。

(1) 所内精度の比較

2 方法の所内分散 (V_{E1} および V_{E2}) について F 検定を行なうと、Table 4 ~ 5 のようになり、いくつかの試料については有意差がみとめられるが、その傾向は一定でなく、試料によつてガス加熱法の精度がよ

* たとえば、Fig. 4 と 5 の赤平炭のガス加熱法の母平均が異なっているのはそのためである。

Fig. 5 Comparison of mean values obtained by two methods (Gas heating and electrical heating —the voltage is constant—)

Fig. 6 Comparison of mean values obtained by two methods at each laboratory

い場合と、電気加熱法の精度がよい場合とがある。したがって、いずれの方法の精度がよいと一概にはいえない。

(2) 所間精度の比較

2 方法の所間標準誤差 (σ_{A1} および σ_{A2}) について、F 検定を行なうと、Table 4～5 のようになり、赤平および鹿島炭の場合にのみ有意差がみとめられる。ただし、赤平炭の場合にはガス加熱法の精度がよく、鹿島炭の場合には電気加熱法の方が精度がすぐれている。この理由は明らかではないが、赤平炭の場合に、ガス加熱と電気加熱により膨張のしかたがかなり異なる (Fig. 2 参照) ことと何らかの関係があるかも知れない。いずれにせよ、両方法の所間精度は大差ないといえよう。

6-2 許容差の推定

上記の実験結果から、各方法、各試料ごとの分析所内・所間許容差 (いずれも確率 95%) を算出すると Table 2～3 のようになる。計算は次式²⁾によつた。

(1) 分析所内許容差 (n 個のボタン間の最大差)

$$n = 4 \text{ の場合} \cdots D'_2\sigma_E = 3.63\sigma_E$$

$$n = 3 \text{ の場合} \cdots D'_2\sigma_E = 3.31\sigma_E$$

(2) 分析所間許容差 (2 分析所の、各

Table 2 Precision of the gas heating method

Method of detn.	Sample	Nos of lab.	$F_0 = V_{A1}/V_{E1}$	$\sigma_{A1} = \sqrt{(V_{A1} - V_{E1})/4}$	$\sigma_{E1} = \sqrt{V_{E1}}$	Tolerance within same lab. (95%)		Tolerance between diff. lab. (95%)
						$n=4$	$n=3$	
						$3.63\sigma_{E1}$	$3.31\sigma_{E1}$	$2.77\sqrt{\sigma_{A1}^2 + \sigma_{E1}^2/4}$
Stand. profiles (F_1)	Honbetu	12	81.846**	0.32	0.07	0.3	0.2	0.9
	Akabira	12	4.522**	0.44	0.47	1.7	1.6	1.4
	Kashima	12	26.861**	1.00	0.39	1.4	1.3	3.1
	Ōyubari	12	10.492**	0.45	0.29	1.1	1.0	1.3
	Hajima	12	120.416**	0.72	0.13	0.5	0.4	2.0
	S. River	12	12.047**	0.51	0.31	1.1	1.0	1.5
	J. Pocha.	12	36.418**	0.30	0.10	0.4	0.3	0.8
Calib. curve (F_2)	Honbetu	12	5.191**	0.15	0.14	0.5	0.5	0.5
	Akabira	12	4.702**	0.47	0.49	1.8	1.6	1.5
	Kashima	12	9.178**	1.02	0.72	2.6	2.4	3.0
	Ōyubari	12	15.220**	0.83	0.44	1.6	1.5	2.4
	Hajima	12	5.942**	0.64	0.57	2.1	1.9	1.9
	S. River	12	6.816**	0.39	0.33	1.2	1.1	1.2
	J. Pocha.	12	9.253**	0.62	0.43	1.6	1.4	1.8

Table 3 Precision of the electrical heating method

Method of detn.	Sample	Nos of lab.	$F_0 = V_{A2}/V_{E2}$	$\sigma_{A2} = \sqrt{(V_{A2} - V_{E2})/4}$	$\sigma_{E2} = \sqrt{V_{E2}}$	Tolerance within same lab (95%)		Tolerance between diff. lab. (95%) $2.77\sqrt{\sigma_{A2}^2 + \sigma_{E2}^2/4}$
						$n=4$ $3.63\sigma_{E2}$	$n=3$ $3.31\sigma_{E2}$	
Voltage is regulated (C_2)	Stand. profiles (F_1)	Honbetu	5	1.000	0.06	0	0	0.2
		Akabira	5	11.034**	0.95	0.60	2.2	2.8
		Kashima	5	22.020**	0.72	0.31	1.1	2.0
		Öyubari	5	44.566**	0.56	0.17	0.6	1.6
		Hajima	5	4.662*	0.42	0.44	1.6	1.3
		S. River	5	13.745**	0.53	0.30	1.1	1.5
		J. Pocha.	5	∞	0.22	0	0	0.6
	Calib. Curve (F_2)	Honbetu	5	5.160*	0.09	0.09	0.3	0.3
		Akabira	5	14.446**	1.00	0.54	2.0	2.9
		Kashima	5	23.554**	1.19	0.50	1.8	3.4
		Öyubari	5	23.952**	1.07	0.45	1.6	3.0
		Hajima	5	7.037*	0.79	0.64	2.3	2.4
		S. River	5	3.769*	0.34	0.41	1.5	1.1
		J. Pocha.	5	12.446*	1.11	0.65	2.4	3.2
Voltage is constant (C_3)	Stand. profiles (F_1)	Honbetu	5	1.000	0	0.11	0.4	0.2
		Akabira	5	7.316**	0.61	0.49	1.8	1.8
		Kashima	5	11.124**	0.30	0.19	0.7	0.9
		Öyubari	5	35.652**	0.40	0.14	0.5	1.1
		Hajima	5	6.900**	0.35	0.29	1.1	1.0
		S. River	5	6.817**	0.32	0.26	0.9	1.0
		J. Pocha.	5	∞	0.22	0	0	0.6
	Calib. curve (F_2)	Honbetu	5	35.719**	0.20	0.07	0.3	0.6
		Akabira	5	8.995**	0.55	0.39	1.4	1.6
		Kashima	5	2.945	0.38	0.55	2.0	1.3
		Öyubari	5	8.378**	0.75	0.55	2.0	2.2
		Hajima	5	12.182**	0.74	0.44	1.6	2.1
		S. River	5	13.505**	0.46	0.26	0.9	1.3
		J. Pocha.	5	3.774*	0.34	0.40	1.5	1.1

Table 4 F -test for the comparison of precisions of two methods

(gas heating and electrical heating —voltage is regulated—)

Method of detn.	Standad profiles		Calibration curve	
	$F_0 = \frac{V_{E1}}{V_{F2}} \text{ or } \frac{V_{E2}}{V_{E1}}$	$F_0 = \frac{\sigma_{A1}^2}{\sigma_{A2}^2} \text{ or } \frac{\sigma_{A2}^2}{\sigma_{A1}^2}$	$F_0 = \frac{V_{E1}}{V_{E2}} \text{ or } \frac{V_{E2}}{V_{E1}}$	$F_0 = \frac{\sigma_{A1}^2}{\sigma_{A2}^2} \text{ or } \frac{\sigma_{A2}^2}{\sigma_{A1}^2}$
Sample				
Akabira	1.63	4.66*	1.21	4.53*
Kashima	1.58	1.93	2.07	1.36
Öyubari	2.91	1.55	1.05	1.66
Hajima	11.46**	2.94	1.26	1.52
S. River	1.07	1.08	1.54	1.32

 V_{E1} , σ_{A1}gas heating method, see Table 2 V_{E2} , σ_{A2}electrical heating method, see Table 3

Table 5 F-test for the comparison of precisions of two methods

(gas heating and electrical heating —voltage is constant—)

Method of detn.	Standart profiles		Calibration curve	
	$F_0 = \frac{V_{E1}}{V_{E2}} \text{ or } \frac{V_{E2}}{V_{E1}}$	$F_0 = \frac{\sigma_{A1}^2}{\sigma_{A2}^2} \text{ or } \frac{\sigma_{A2}^2}{\sigma_{A1}^2}$	$F_0 = \frac{V_{E1}}{V_{E2}} \text{ or } \frac{V_{E2}}{V_{E1}}$	$F_0 = \frac{\sigma_{A1}^2}{\sigma_{A2}^2} \text{ or } \frac{\sigma_{A2}^2}{\sigma_{A1}^2}$
Akabira	1.09	1.92	1.58	1.37
Kashima	4.21*	11.11**	1.71	7.20**
Ōyubari	4.29*	1.27	1.56	1.22
Hajima	4.98**	4.23	1.68	1.40
S. River	1.42	2.54	1.61	1.39

 V_{E1}, σ_{A1} ……gas heating method, see Table 2 V_{E2}, σ_{A2} ……electrical heating method, see Table 3

Fig. 7 Relation between F.S.I. and precision within same laboratory (gas heating method)

Fig. 8 Relation between F.S.I. and precision within same laboratory (electrical heating method —the voltage is regulated—)

4 個の観測値平均間の差);

$$D_2^2 \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_E^2} / 4 = 2.77 \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_E^2} / 4$$

所内許容差を各方法ごとに図示すると Fig. 7～8 のようになる。ガス加熱、電気加熱いずれの場合も、概して検量線による場合の方が許容差が大となる傾向

がみとめられる* が、標準輪かくによつた場合でさえも、ボタン指数が 4 以上のときは現行の JIS の許容差の 1 をこえる場合が多い。このことは、現行の JIS の装置、操作を今少し厳密に規定しなければならないことを意味しているように思われる。もちろん、許容差の数値を $1\frac{1}{2}$ までゆるめることも一つの解決策ではあるが、海外の諸規格 (ASTM では $n=3$ で 1, ISO では $n=5$ で 1) との関係から 1 以上にすることは望ましくないように思われる。

所間精度はさらに不良で、ほとんどすべての場合 1 をこえ、鹿島炭では 3 をこえている。いずれにせよ ISO の所間許容差の $1/2$ と比較するとかなり大きいので、各分析所の装置操作はさらに厳密に統一する必要がある。

6-3 ルツボ重量の効果

各分析所ごとの各ルツボ ($D_1 \sim D_4$) の母平均を Fig. 9 に示す。

分析所によって、もつとも軽いルツボ (D_1) が最高値を示す場合と、逆にもつとも重いルツボ (D_4) が最高値を示す場合があり、その傾向は一様でない。ただしいずれの場合にもルツボ重量の差異による指数母平

* 検量線を用いた場合は、0.5～0.1間の数値をもとめているために、標準輪かくによる場合 ($1/2$ 単位) よりも検出感度が大となり、見掛上かえって精度がわるくなってしまう。このことは化学天秤よりも上皿天秤の方が、感度不足のために見掛上精度がよくなる場合があるのと似ている。

均の差は1/2 以内であるから、少なくとも母平均に関する限り* JIS に許容された範囲(11~12.75 g)程度のルツボ重量のパラツキは無視しても差支えなさそうである。

7. ま と め

石炭の粘結性試験方法(ボタン法)を改訂するために、7種類の試料を使用し、12分析所が参加する協同実験が行なわれた。その結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 従来のガス加熱法と、今回新たにとりあげた電気加熱法の母平均、精度間に大きな差はみとめられない。したがって改訂 JIS に電気加熱法を採用することは差支えないように思われる。

(2) 電気加熱法において、ガス加熱法の場合と全く同じ昇温曲線を得ることが困難な場合もあるが、多少昇温曲線から外れても、結果に大きな差は生じない。

(3) ルツボの重量差による指数母平均の差は1/2以内で、その他の要因による変動に比べれば無視できる。

(4) 得られたコークスボタンの指数決定に検量線を用いた場合は、検出感度が大きくなるために、通常の観測管-標準輪かく方式よりも精度が見掛上かえつてわるくなる。操作も若干めんどうなので、検量線方式を

* 所内精度の点ではなるべく肉薄の、重量の軽いものが望ましい³⁾。

Fig. 9 Effect of the difference in weight of crucible used in each laboratory

採用するのは指数が9以上の場合およびとくにボタンの形状不規則な場合に限定する方がよいであろう。

(5) 本実験における所内・所間許容差は、ガス加熱、電気加熱を問わず一般に不良で、所内許容差は現行 JIS の1をこえる場合が多く、所間許容差は ISO の1/2をはるかにこえている。したがって、今後これら2方法の装置、操作はさらに厳密に規定する必要がある。

文 献

- 1) 燃料協会石炭・コークス類試験方法原案作成委員会; “ボタン法に関する協同実験方法”(1968)
- 2) 鉱石・金属材料分析規格体系調査委員会報告書 p. 30 (1969)
- 3) 宮津隆他, 燃協誌, 47, 616 (1968)

Observations on the Determination of Free Swelling Index of Coal

—Results of Interlaboratory Experiment—

by Technical Committee for Testing of Coal and Coke,
The Fuel Society of Japan

SYNOPSIS:—It is the purpose of this paper to discuss the problems of analytical technics in relation to the difference between JIS M8801 and ISO R501.

Subjects included are as follows:

1. Difference in gas heating method and electrical heating method (ISO R501).
1.1 Comparison of mean values of two methods.

- 1.2 Comparison of precisions of two methods.
2. Effect of difference in weight of crucibles.
3. Tolerances (maximum acceptable difference of the serial test) of two methods.
4. Adoption of caribration curve for the determination of F.S.I.

It is concluded that, (1) the differences in mean values and precisions of two methods are not significant, (2) there is no difficulty for employing the electrical heating method in revised JIS M8801 and (3) the effect of difference in weights of crucibles is negligible small.