石炭組織学の立場からみたコークス 強度推定法の問題点

—昭和44年10月1日石炭科学会議講演—

九州大学理学部 高橋良平・永井利明

1. 緒 言

実験室的に簡単に実施できる精度の高いコークス強度推定法があれば現場の日常作業管理、あるいは挿入炭配合管理などに対し、はかり知れない利益をもたらすことはいうまでもない。

コークス強度推定法は各国で研究され、わが国でも、城¹⁾などの研究があるが、石炭組織学的方法に立脚した推定法は U. S. Steel その他二、三の研究所で開発され、現在もお引続き検討されていて、かなり実用化されてきている。これらの方法に刺戟され、城、奥原、高橋は八幡製鉄所に入荷する各国炭種の性状を調べて、組織学的なコークス強度推定法の適否を検討し独自の簡便法を発展して、充分満足すべき結果がえられた*。しかしながら、低石炭化度炭、とくに国内炭を輸入炭に加えてコークスを作るばあいには、推定値と実測値の間にはかなりの誤差を生じ、開発した簡便法はなお十分だとはいいがたかった。本論では、篩分分別した綱上、綱下を検討しながら組織成分とコークス強度との直接、間接的な関連、および組織成分よりコークス強度を推定する方法の問題点を検討する。

2. 石炭組織学的コークス強度推定法概説

石炭組織を構成する微細組織成分 (Maceral) には数種のものがありおのおのはその物理・化学成分を異にするが石炭加熱時に熔融・流動するものを活性成分、しからざるものを不活性成分に大別することができるマセラルの性状は石炭化にともなって変化し、活性マセラルも終わりには不活性になるが、石炭化度に対応するマセラルの活性度=膠結力を求め、石炭中に共存する活性：不活性成分の量比を勘案してその石炭からえられるコークス強度を推定するというのが本推定法の骨子である。本来、強度推定に当たっては各活性成分の膠結力はその都度各マセラルについて測定してコークス強度を算定すべきであるが、一般に石炭活性成分

の90%以上が Vitrinite であるのでこの膠結力を求めて全活性成分の総合膠結力とする方法がとられているし、さらに Virinite の膠結力についてもすでに多くの資料があり、とくに Ammosov の詳しい測定値が発表されているので、普通には Virinite タイプの分布を求めるだけで膠結力分布を求めコークス強度をこれをもとにして算定するという方法がとられている^{1)~5)}。算定に当たっては、

Composition-Balance-Index(Inert Index)と Strength Index の二つのパラメーターを計算し Iso-Tumbler Index Curve 図にプロットして求めるが Schapiro, Harrison らの結果ではタンブラー強度 25mm 指数の計算値と実測値は驚くほどよく一致し、日常の作業管理や混炭量の決定などに実用されている。

さて、筆者の1人高橋は、八幡製鉄所コークス研究室と協同で同所に入荷する各国産原料炭についてこの方法が妥当であるか否かを検討し、新たに等潰裂強度線図を作成した。これはタンブラー強度25mm指数よりも潰裂強度15mm指数の方が実用性が高いことが認められているためである。Inert Index, Strength Index は従来の方でそのまま計算し、15mm指数図にプロットするものであるが、各種外国炭および北松炭の計算値と実測値の関係を検討すると 相関係数は

Fig. 1 Diagram showing relationship between Strength Index, Inert Index and Drum Index (>15 mm)

* 城博、奥原捷晃、山口徳二、高橋良平：「石炭組織学的方法によるコークス強度推定法」を昭和40年10月、九州鉱山学会にて奥原が講演

$r=0.95$ ($n=66$) であり高度に有意で強い相関々係を示していることがわかった。なお、両パラメーターを計算するに当たっては日本炭特有の Degradinite は従来実験の結果に従って活性成分とし Vitrinite 量に換算して計算した。なお、この方法でコークス強度を推定するにしても原炭のマセラル分析、Vitrinite タイプの分布などかなりの時間と熟練を要する検鏡作業が前提となるので、短時間で測定できる揮発分と Vitrinite タイプ分布の関係を求めてテーブルを作成し、マセラル分析と揮発分から両パラメーターを算定できるように簡便化した。ただし、この図の欠点は 90—94 の 15 mm 指数値の範囲は非常に広く、かなり細かい所まで読みとることができるが、70 以下の指数のばあいには間隔が狭くなるために判読でかなりの誤差がでてくることである。しかしながら、実際問題としてはクリティカルな強度は 85 以上でありそれ以下のものではたとえその指数が 71 であろうが 73 であろうと適・不適を判定するのには支障はなく、この欠点も致命的な欠陥にはなりえないと考えている。ただ、このような図示上の欠陥とは別に西九州、北海道、筑豊などの国内弱粘結炭のコークス強度はこの方法による計算値とは大差があり、またこれらの炭種と輸入炭の混炭からつくったコークスの強度でもかなり偏差がでているので、このランクの石炭化度炭に適用できない理由を求めるため篩上、篩下コークス片を試料として改めてこの推定法を検討した。

3. Vitrinite 加熱時の行動と篩上・篩下コークス

上記のようなコークス強度の組織学的な解析は一応理論的に正しいと思われ、加熱炭の顕微鏡像ともよく一致している⁶⁾。とくに挿入原炭の粒度をかえるという単に物理的な変化だけでコークス強度が変化する現象などは、他の論理よりもよりよく説明できる。しかしながら、この方法でも前述のように、低石炭化度炭コークスの推定値と実測値に大きな誤差がおきているので、その原因を求めるためまずコークス化過程を再検し、この方法の適応限度を検討することとする。

石炭粒を加熱する時の顕微鏡像の変化についてはすでに本誌に 2 回にわたって報告しているので^{6,7)} 詳細はくりかえさないが、Vitrinite 粒の気泡発生、熔融、流動、固化（結晶様子の晶出）は著しい顕微鏡像の変化である。気泡発生は熔融、流動がまだ顕微鏡的にあらわれない温度段階で始まり、また大粒の Vitrinite に最初にみられるので、石炭の Micro-pore に包蔵されている遊離ガス、吸着ガスの逸散がまず第一におこるために気泡が生ずると思われる。ついで組織成分の熱

分解による脱ガス作用が引きつづいて気泡発生はますます盛んとなり、熔融、流動がこれにつづき、その後固化作用が行なわれてコークス化の主要はおわると考えている。Taylor はコークス化過程で球状体 (Spherical body) が認められると報告しているが⁸⁾ 筆者の国内・外炭のコークス化ではまだ確認したことがないのでこの球状体が普通のコークス化過程で必ず生成されるものか否か明らかでないし、また上記諸変化のいずれの段階でおこるのかさだかではない。しかし、固化段階で晶出する結晶様子の配列、あるいはその異方性の状態は、やはり球状体らしいものが生成し、これがまだよく流動しえない Vitrinite の中を動いたとした方が解釈しやすい像を示しているので Spherical body が石炭化のどこかの段階で生成されると推測して*。気泡は上記のように脱ガス作用でできたものであるが、その後の乾留の進行によってタール、ピッチなどの低分子のものがこの気泡の周辺あるいはその中までに滲出し、これが球状体となる可能性はないであろうか。ピッチコークスと全く同じ顕微鏡像を示す部分が気泡周辺にとくに多くできていることはこの推定を支持するものと思われる (Photo. 3, 4)。

さて、ある石炭化度範囲に限ると低石炭化度の Vitrinite は高石炭化度のものより、よりよく流動することはプラストメーター試験によって知られている。したがって熔融・流動して不活性成分をセメントし、ネットワークを作る難易だけからいえば低石炭化度のものほどすぐれている。ただし、いうまでもなくコークスの強度は壁・孔隙の性状、両者の配列などによって左右されるので、ある石炭化度炭から最強のコークスを作るための活性成分、不活性成分の適性量化は各石炭化ごとにあるにちがいない。全炭種にわたってこれを実測した Ammosov の値は、したがって妥当であると判定すべきであるし、またこれを使った Composition-Balance Index, または Strength Index は当をえた指数と考えるべきであろう。

さて、イトマン、高島炭、およびおのおのを 50% 混炭して缶焼きコークスを作り潰裂強度を求めると Table 1 の結果がえられた。このうち 25~15mm, 15~6mm, -6mm の三試料を固結研磨し、比較検討した。

検鏡結果はつぎのとおりである。

1) イットマン

* ピッチコークスの球状体を検討しておられる本田英昌からも重要な示唆を頂き、筆者の考えに御討論を頂いた。記してここに氏に感謝の意を表します。

Table 1 潰 裂 強 度 試 験

試 料	回 転 数	粒 度 (%)						
		+50	+38	+25	+15	+ 6	- 6	loss
Itmann	30	24.40	73.70	89.25	92.20	94.40	4.90	0.70
	150	4.15	43.40	75.00	80.40	83.45	14.35	2.20
高 島	30	4.45	15.70	32.45	59.55	88.10	11.80	0.10
	150	0	0	6.55	30.30	72.59	25.45	1.60
Itmann 50(%) 高 島50(%)	30	23.25	60.30	85.85	90.35	94.00	5.80	0.20
	150	4.30	34.90	70.30	78.40	83.15	15.60	1.25

a) 25~15mm

不活性成分として多量の Fusinite 片, Micrinite Sclerotinite が含有され, これを活性成分が十分に熔結して厚い壁を作り, 孔隙は均等に配列している。壁には小桿状の結晶様子がさまざまな方向でモザイク状に配列し強い異方性を示すが, これらより輝度, 異方性も高く幅の広い結晶様子*がかなりの量分布する。これは Micro-banded でありバンドとバンドの間がはなれているものが多いがヘヤークラックは必ずしもこれとつながって発生してはおらず, むしろ無関係に小桿状, Micro-banded 状結晶様子をきっている (Photo. 1, 2)。

b) 15~6 mm

コークス壁の性状および孔隙の状態は, 25~15 mm のものと全く同じであり 15~6 mm の粒度ランクになった差異が認められない。コークス粒周辺をみても不活性成分と熔結セメント部の所がきれて, 外縁壁となったとも思われず, 組織検鏡の結果からは 15~6 mm 粒度にならねばならない組織的必然性はみとめられなかった (Phot. 3~5)。

c) -6 mm

不活性成分片が微層状結晶様子片である。前者は活性分にセメントされていないものが大部分でコークス壁がこわれる際に結合力がよくて, この部分でコークス壁がわれ, 遊離して篩下におちものである。一方微層状結晶様子片は活性成分であり, 本来不活性成分をセメントするものであるが微層状の結晶様子の発達によすぎたため厚くな

りすぎ却って, 層面で剥離して篩下に落ちたものである (Photo. 6)。

2) 高島炭

a) 25~15mm

高島炭には Micrinite は皆無であり Fusinite はきわめて少なく, またその他の不活性成分も少ないのと, 活性成分がよく熔融, 流動しているため, ネットワークは均質であるが壁はうすく, 孔隙はイトマンのそれよりも大きい。したがって当然のことながら 25mm 指数, 15mm 指数は低い。壁には微粒の結晶様子しか晶出せず*, 局所的には, 等方性の部分も認められるが, 孔隙の周辺には輝度が高く, 異方性の強い部分が生成し, さらに, ごくまれに微層状結晶子がみとめられる。

b) 15~6 mm

コークス壁, 孔隙の性状は 25~15mm のものと差異は認められない。またコークス塊周辺壁が内部の壁と差異がないのは, イットマンのばあいと同様であり, 組成上からは 15~6 mm になった理由は検鏡では判然としない (Photo. 7, 8)。

c) -6 mm

イトマンの -6 mm と異なり, とくに破碎されやすいもの, 脆いものからなっているわけではなく, +6 mm のものと同じネットワークをもつコークス片であるが, 壁部には微粒結晶様子の晶出が悪く, また壁も薄いものが多い (Photo. 9)。

3) イットマン高島混合炭コークス

a) 25~15mm

* いわゆる grossflächig Anisotropiebereich⁹⁾である。

* いわゆる feinkörniger Anisotropiebereich⁹⁾

イトマンに由来する結晶様子の多い部分と高島炭の陰微晶質セメント部から構成されているが、その混在の仕方はきわめて複雑であり、いずれかが片寄って混在する部分は高島炭あるいはイトマンと同じ像を示す。両者がうまく混融しているばあいの方がむしろ少ないが、偏在していても結晶子をうまく陰微晶質部がセメントしている。コークス塊縁辺部には高島炭の薄壁部かイトマンの微層状結晶子部が多い。

b) 15~6 mm

前記同サイズのものと同様、組成的には25~15 mmのものと差異は認められない。

c) -6 mm

Fusinite などの不活性成分を膠結物不足でよくセメントしていないもの、あるいは Fusinite に微層状の結晶子がついたものが多い。またきわめて薄壁の細片が多いが、これらは高島炭の薄壁と同時に高反射輝度、異方性の強いイトマン薄壁部である (Photo. 10~12)。

上記でわかるように、イトマンおよび混合炭では不活性成分と活性成分の熔解・凝結の不十分なもの粉化し 6 mm 篩下物となっているほか活性成分のうち微層状結晶子も層面より剝離して篩下物になっている。前者は活性成分：不活性成分比の大小に由来するものであり、コークス強度推定法の本質的なものであるが後者は結晶子の性状に関するものであって活性-不活性成分の条件以外の問題である。また、高島炭の篩下物は必ずしも篩上物と組成的に変わらず活性-不活性成分の良否によって招来されたとは思われない。したがって組織学的強度推定法はイトマンの例の第1だけが篩下となるようなコークス強度を推定する時に限って妥当であって高島炭のばあい、あるいは本来膠結剤として働くべき活性成分が巨大結晶様子となったために却って粉化をおこすようなコークスのばあいには適応されないということができよう。

既述のように、高島炭では不活性成分が少ないため壁は切質ではあるが薄く、孔隙が大きいためドラム試験機で攪拌される際には壁部の弱所から割れていくのではなく、それよりもマクロのオーダーの弱線……収縮亀裂、押し出しの際の亀裂……から割れるものと判断される、事実イトマン、高島の25~15mm、15~6mmの肉眼外形を比較すると、イトマンコークス塊は楕円形~円形を示すのに対し高島コークス塊は柱状形をなし、とくに15~6 mmはみな多角形長柱状であるが、これは明らかに収縮裂罅にそって細片化した柱

状片である。このことから明らかなように、不活性成分-活性成分がよく膠結して強固な壁部をつくるか否かのほかに生成コークスに収縮亀裂ができやすいか否かによってもコークス細片化の程度が左右される。したがってコークス強度推定法にこの収縮度のファクター(亀裂発生難易度ファクター)を加味しなければ十分な結果を期待できないことは明らかである。ただし、Strength-Index, Composition-Balance Index は各石炭化度ごとの活性-不活性成分適正量比の実測をもとにして計算されたものであり、実測値の内容には表現はされていないけれどもすでに収縮亀裂、巨大結晶様子化の剝離などが総合値として含まれていると考えなければいけない。そこで、概念として含まれているこれらの値をどのように表現し、活性-不活性成分比の総合値からとり出して強度推定法をくみなおしていくかが問題となるが、裂罅生成の難易も結晶子剝離化もすべてコークス固結時における結晶様子の問題に帰せられる。換言すればコークス強度の一要因は結晶様子の性状によるということができよう。コークスが固化するばあいには原炭の石炭化度に応じて、何ら結晶様子の晶出しないもの、陰微晶質のもの、小粒状、小棒状あるいは層状結晶様子が陰微晶質基地に混在するものなど種々雑多であり、まして数炭種を混炭したばあいにはこれらがさらに複雑に組合わさるので結晶様子の性状配列を予測し上記の数値をひきだすことはまことに困難である。しかし、一般的には、針状~小棒状結晶様子、層状結晶様子はコークス底面に平行に配列しているものが多いので、陰微晶質、非晶質のものに比べると結晶様子がよく発達しているものの方が底面に垂直に働く収縮力に対して抵抗力は強く、裂罅の発達は少ないであろう。微層状をなお大型の結晶子になると剝離性が著しくなり収縮に際して弱線として働くことはありうるので、原炭の石炭化進捗に伴いコークス壁抵抗に小→大→小の経移はあらわれようが、巨視的にみれば結晶様子晶出部と陰微晶質~非晶質部を区別測定し、収縮亀裂との関係を求めれば上述ファクターのある程度の定量化は可能ではないかと思われる*。両者の関係資料はまだよく揃っていないが**従来の亀裂発

* 吉田雄次は亀裂の発生と成長に関する研究を行ない、亀裂発生因子がコークスの強度と密接な関係をもっていることを明らかにしている¹⁰⁾。

** 1次亀裂、2次亀裂とも挿入原炭の組織が均一なために生じるので、石炭組織成分の含有比率を知れば指状亀裂発生状態、ないしはコークス強度は求められるという岩崎の主張には賛成しがたい¹¹⁾。

1

2

7

8

3

4

9

10

5

6

11

12

1.	イトマン	25~15mm : ×125	Fusinite をよく膠結する Cell には小桿状、微層状結晶様子が晶出している。pore も小さい。
2.	イトマン	25~15mm : ×125	層状大型結晶様子 (gross flächig), 1 部は薄壁をなす。
3.	イトマン	15~6 mm : ×125	孔隙周辺に晶出した微層状結晶様子と、割れ易い薄壁。
4.	イトマン	15~6 mm : ×125	孔隙周辺の微層状結晶様子には明瞭な流理構造が著しい。
5.	イトマン	15~6 mm : ×125	周辺部のコークス組織、よく熔結し、孔隙も比較的小さいが大孔隙の所にすでにクラックが生じている。
6.	イトマン	- 6 mm : ×125	微層状結晶様子の所で粉化している。壁は比較的薄い。
7.	高島	15~6mm } : ×125	壁、孔隙の状態とも25~15mmのものと差異はない。壁には微粒の結晶子が晶出している。
8.	高島	15~6mm }	
9.	高島	- 6 mm : ×125	よく流動したために壁は薄く、また孔隙は大きい。少量のインナートが散在している。
10.	混炭	- 6 mm : ×125	イトマンの Fusinite をイトマン、高島の活性成分で膠結しているが、不十分のために粉化したもの (半クロスニコル)
11.	混炭	- 6 mm : ×125	両炭種の活性成分がよく混合していないので高島炭由来の薄壁部で粉化したもの
12.	混炭	- 6 mm : ×125	両炭種活性成分の不足部分で炭質頁岩をよくセメントできず粉化している。

生に関する研究を、再度結晶様子の面から追求すればコークス強度推定法適応の限界を知ることができ、ひいてはこの推定法をより完全にすることができよう。

4. 結 論

コークス強度を組織学的に推定する方法は各国で研究されているが、筆者らも同じような観点から推定法を検討し、独自の簡便法を開発してかなりの成果を収めることができた。しかしながら低石炭化度を原炭としてコークスを作るばあい、とくに国内炭をコークス原炭としたばあいには、潰裂強度15mm指数の実測値と計算値に大きな偏差があらわれ、開発した方法になお不完全さのあることを認めざるをえなかった。そこで、この推定法の根本となった活性成分不活性成分の質・量比がコークス強度を決定するものか否かを15mm篩上・篩下物について検討し、つぎのような結果をえた。

- 1) 活性成分-不活性成分の量的関係によってコークス強度の大勢はきまるが、活性成分そのものの固化(結晶化)の性状が強度にも著しく影響する。
- 2) 収縮裂罅生成の難易など、石炭組織成分の熱行動よりマクロな要因も強度に大きくあらわれている。

- 3) 陰微晶様〜非晶様質なコークス壁よりも結晶様質壁は収縮しにくくクラックは生じにくい。現在の所収縮裂罅生成度の数値を見出しえないが、この数値をくみこめばコークス強度推定法はより精度の高いものになろう。

文 献

- 1) N. Schapiro & R. J. Gray; *Proc. of the Illinois Mining Inst.*, 68 th Year, 83~97 (1960)
- 2) N. Schapiro, R. J. Gray & G. R. Eusner, *Blast Furnace, Coke Oven and Row Materials Committee, Proc.* **20**, p. 89~112 (1961)
- 3) N. Schapiro & R. J. Gray, *Joar. Inst. of Fuel.* **37**, 6, p. 234~242 (1964)
- 4) J. A. Harrison; *Proc. of the Illinois Min. Inst.* 96 th Year, p. 17~43 (1961)
- 5) J. A. Harrison, *Illinois Geol. Survey Circ.* **366**, p. 1~20 (1964)
- 6) 高橋良平, 燃協誌, **41**, 418 (1962)
- 7) 高橋良平, 竹下健次郎: 燃協誌, **43**, 444 (1964)
- 8) G. H. Taylor, *Fuel*, **40**, 6, p. 465~472 (1961)
- 9) H. Freund, *Handbuch der Mikroskopie in der Technik*, Bd II, Teil 1, (1952)
- 10) 馬場有政編, 石炭科学の進歩, 第2集, p. 169~214 (1956)
- 11) 馬場有政編, 石炭科学の進歩, 第2集 p. 142~145 (1956)

Some Problems on Coke-strength Standing on the Coal Petrology

by Ryohei Takahashi and Toshiaki Nagai

(Kyushu University)

SYNOPSIS :-Quantitative prediction method of coke-strength from coal petrographic analysis of row coals has been developed in many countries and is still being improved. One method developed by N. Schapiro of the U. S. Steel Corp. is really worthy and indeed in use for the routine works. In agreement to the N. Schapiro's method, we have studied the same subject using all the kinds of imported and domestic coals, and made the expedient diagram for calculation of coke-strength. It is, however, not enough for the cokes produced from the low rank coals. We reinvestigate,

therefore, "Gefüge" of the screened coke under the microscope, taking the quantitative-, and qualitative relationships between reactive and inert macerals into consideration, which are considered to play definite roles on coke-strength. The results obtained may throw a light on the the problem, whether prediction of coke-strength from coal petrographical analysis is available for all cokes produced from all sorts of coals.

They are summarized as follows;

- 1) Coke-strength is primarily affected by the quantitative and qualitative relationships be-

tween reactive and inert macerals. The character and distribution of crystallites in cell-walls of cokes, however, have an influence indirectly upon strength of cokes.

2) Shrinking crack has a tendency that occurs more easily in amorphous or microcrystalline cell-wall than in well crystallized one. The

crack is of macroscopic order and occurs independently from the sort of macerals.

3) Evaluation of crack-genesis is not yet established, but coupling the value with the one from coalpetrographical analysis, the prediction of coke-strength may become more accurate and usefull for the routine cokemaking work.