石炭のコークス化過程における光学的異方性組織の改善 (I)

粘着炭の共炭化

—1979. 3. 30 受理—

九州大学生産科学研究所* 持田 勲, 森山 清治,
松岡 秀一, 前田 恵子,
藤津 博, 竹下 健次郎

University of Newcastle upon Tyne** Harry Marsh

1. 緒 言

大型高炉用コークスは高炉内での操業に耐える強度を有することが必須である。この強度は物理的および化学的な要因からなっているが、いずれにしてもコークスの構造と密接に関連している。構造因子のうち偏光顕微鏡によって観察されるコークスの光学的組織は、高炉内での二酸化炭素との反応と密接に関連しているとされている。この反応によって引き起こる多孔質化は、高炉内の機械的な粉化に対する抵抗力を減少させる。この化学反応は石炭の不活性質に由来する組織や溶融着不良の部分でおこりやすく¹⁾、等方性コークスは一般に異方性コークスに比較して二酸化炭素との反応性が高いため、粗粒状モザイク構造や流れ構造などの異方性組織が、高炉内の熱間コークス強度に対する重要な成分であると指摘されている²⁾。一方、石炭からのコークスの光学的組織構造は、石炭化度により大略決定され、強粘結炭が異方性組織のよく発達したコークスを与えるのに対して、低炭化度炭からのコークスはほとんど等方性に留まる³⁾⁴⁾。したがって、低炭化度炭を高炉用コークス源として利用する際には、これらの石炭から異方性組織を誘導することが要求されよう。実用上の見地から、炭化時に粘結剤を添加する研究は広く試みられているが、異方性組織の誘導についてはあまり注意が払われていない。真田らは、石炭と重質油の混合炭化を試み、ある種の石炭に対して

異方性組織が誘導できることを報告し、両者の相溶作用の見地から、石炭を膨潤化せしめるためには芳香族構造の発達した重質油の使用を提案している⁵⁾。

一般に、異方性組織を誘導するためには、適当な炭化反応性と炭化中間体構造をもって、液相状態を経て炭化が進行するように反応条件を設定する必要がある。このような観点からすれば、低石炭化度炭から、炭化条件の設定によっては、大きな異方性組織を展開せしめることが可能なはずである。本報では、炭化条の調節、炭化触媒もしくは共炭化剤の添加による粘着炭の炭化反応制御を行ない、生成コークスの異方性組織の改善を検討した。粘着炭は主として等方性コークスを与えるが、炭化時には溶融するので、上述の考察から、異方性の誘導は非溶融炭に比較して容易と推定できる。なお、著者らは、各種石炭との共炭化における各種添加剤の効果については別に報告している⁷⁾。

2. 実 験

2.1 試 料

石炭は、粘着炭に属する三池炭を使用した。灰分9.0%，揮発分38.3%，固定炭素52.7%，元素分析値C：82.7，H：5.9，N：1.3，S：0.8，O：9.3，軟化点353℃，ビトリニット成分90%である。

使用した触媒 (AlCl₃)、炭化水素 (ナフタレン、アントラセン、ピレン、アセナフチレン、デカサイクレン、ジヒドロアントラセン) は市販品 (東京化成、和光、アルドリッチ) をそのまま用いた。また、重質油は、エチレンタールピッチ (ET (興亜石油))、クレハピッチ (KP (呉羽化学工業))、A200ピッチ (Ash-land)、溶剤精製炭 (SRC) の4種を用いた。ETは

* 九州大学生産科学研究所 福岡市東区箱崎

** Northern Carbon Research Laboratories,
School of Chemistry, University of
Newcastle upon Tyne

Table 1 Properties of pitches

analyses pitch	C (%)	H (%)	H/C	H _a	H-NMR H _a	H _o	H _r
ET ¹⁾	92.8	7.3	0.95	0.50	0.36	0.12	0.02
KP-BS ²⁾	94.0	5.1	0.65	0.76	0.17	0.06	0.01
A 200 ³⁾	91.6	4.9	0.64	0.58	0.28	0.11	0.03
SRC-BS ⁴⁾	88.2	6.5	0.88	0.53	0.27	0.18	0.02
H-Py ⁵⁾	92.5	5.8	0.75	0.64	0.25	0.10	0.01
H-A 200 ⁶⁾	76.0	7.7	1.2	0.14	0.37	0.38	0.11

- 1) ethylene tar pitch 2) Kureha pitch-benzene soluble
 3) Ashland pitch 4) SRC-benzene soluble
 5) hydrogenated pyrene 6) hydrogenated Ashland pitch

全てベンゼン可溶分 (BS) であるが, KP, A200 および SRC は BS をそれぞれ 35%, 70%, 60% 含む。水素化ピレン (H-Py) および水素化 A200 ピッチ (H-A200) は, ピレンあるいは A200 を Li-エチレンジアミン系による Birch 還元法 (前報⁹⁾ と同様に, Reggel らの方法) によって得た。これらの元素分析値および NMR データを Table 1 に示す。

2.2 炭化

三池炭 (<150 μ) 1~5 g を石炭単味あるいは添加剤 (0.05~2.0 重量比) と混合し, バイレックス管 ($\phi 30 \times 300$ mm) に入れ, 炭化管長の 1/3 を電気炉外に保持し, 窒素気流下で熱処理した。昇温速度 150~3,600 $^{\circ}\text{C/hr}$ で加熱し, 600 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持した。得られた炭化物は水洗後, アセトン, ベンゼンで洗浄, 乾燥し, コークスを得た。

2.3 偏光顕微鏡観察

得られた炭化物はポリエステル系樹脂に埋め込み, 常法に従って研磨後, ライト社製オルソルックス反射偏光顕微鏡により, 直交ニコル下で組織を観察した。実験に使用した三池炭では異方性組織と等方性組織とが共存しているので, 異方性単位の寸法とともに異方性領域の広がりも観察した。コークスの構造単位の寸法による分類は種々試みられているが^{4)10)~12)}, 本報では活性質に由来する組織を次のように分類した。

- { 等方性 (I)
 微小モザイク (M_f) : 3 μ 以下
 中粒モザイク (M_m) : 3~10 μ
 粗粒モザイク (M_c) : 10~100 μ
 流れ (F) : 100 μ 以上

2.4 X線回析

炭化物を小ルツボに入れ, さらに, それを, 石油系コークスで充たした大きなルツボ中に置き, 1,250 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間仮焼後, アルゴン気流下 2,500 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間黒

鉛化処理し, CuK α 線を用い, 学振法に¹³⁾準じて結晶子の高さ Lc および格子定数 Co を求めた。

3. 結 果

3.1 石炭単味の炭化

3.1.1 粒度の影響

三池炭を粉碎して粒度の異なる 3 種の試料を作り, 石炭単味のコークス化を行ない, その光学的組織の大きさを比較した。昇温速度は 1,200 $^{\circ}\text{C/hr}$ とした。3mm 以上の塊状炭では, 等方性組織も混在するが, 大部分微小モザイク組織である。150 μ 以下の粉炭では, 微小モザイク組織もあるが, 異方性単位は塊炭よりさらに小さく, 大部分は等方性であった。なお, 粉炭を 300 kg/cm² の圧力で成型しペレット状の塊炭として炭化しても, 異方性組織の展開の程度は大差なかった。

3.1.2 昇温速度の効果

昇温速度を 150 $^{\circ}\text{C}$ から 3,600 $^{\circ}\text{C/hr}$ に変化させ, 三池粉炭についてその効果を調べた。150 $^{\circ}\text{C/hr}$ では全面等方性組織であったが, 600 $^{\circ}\text{C/hr}$, 1,200 $^{\circ}\text{C/hr}$ では部分的ではあるが微小モザイク組織がみられた。しかし, 3,600 $^{\circ}\text{C/hr}$ では 1,200 $^{\circ}\text{C/hr}$ の場合よりも幾分寸法の小さい微小モザイク組織であった。石炭のコークス化においても, ピッチの場合と同様, 昇温速度の上昇により配向性が幾分改善されたが, ある種の強粘結炭でみられるような流れ組織¹²⁾¹⁴⁾には至らなかった。

3.2 石炭の接触炭化

著者らは, ピッチや芳香族炭化水素の炭化において, 塩化アルミニウムの共存が生成コークスの収率や配向性, 黒鉛化性を一般に向上することを報告した¹⁵⁾。本報では, 三池粘着炭 (粉炭) の炭化において塩化アルミニウムの添加効果を昇温速度の効果と併せて検討し, 結果を Fig. 1 と Table 2 にまとめた。いずれの昇温速度の場合にも, 塩化アルミニウム量の増加によって, 異方性組織の領域が増し, 触媒量が 0.5 重量比以

Fig. 1 Effect of AlCl_3 amount on carbonization of Miike coal (x 140)

heat-treatment condition : 1200°C/hr , $600^\circ\text{C}-2\text{ hr}$

AlCl_3 amount (wt ratio) : (a) 0, (b) 0.5, (c) 2.0

Table 2 Effect of catalyst on carbonization of Miike coal

AlCl_3 amount (wt. ratio)	0	0.05	0.2	0.5	1.0	2.0
heating rate ($^\circ\text{C/hr}$)						
150	I	I		I, Mf		
600	I(Mf)	I(Mf)	I(Mf)	I, Mf		
1,200	I(Mf)		I(Mf)	Mf(I)	Mf(I)	Mf
3,600	I		I(Mf)	I, Mf		

Figures in parenthese refer to the small portion of the structure.

上になると、微小モザイク組織が広い領域に認められるようになった。特に、昇温速度 $1,200^\circ\text{C/hr}$ の場合は Fig. 1 に示すように、改善効果は顕著で、触媒無添加のときには上に述べたように三池粉炭から生成するコークスは主として等方性組織であったのに、触媒 0.5 モル比添加により一部等方性組織も残るが 8 割以上の領域が微小モザイク組織を示した。さらに触媒量を 2 モル比に増加すると、等方性組織（不活性質等方性を除く）は消失し、全面微小モザイク組織となった。触媒添加により展開するモザイク粒の大きさは触媒量の増加によって影響されず、いずれの場合も数ミクロン程度にとどまった。

3.3 三池炭と芳香族炭化水素との混合炭化

著者らは、さきに、溶剤精製炭 (SRC) のベンゼン不溶分 (B I) を種々のピッチのベンゼン可溶分 (B S) と共炭化すると、B S と B I 間の成分の相性の違いにより、コークス組織が異なることを報告した¹⁰⁾。石炭の場合も、炭化水素やピッチ類の添加によって、溶融状態が修飾されて生成コークスの組織の変

化が期待される。三池粉炭について、種々の炭化水素との混合炭化によって生成したコークスの組織を Fig. 2, 3 と Table 3 に示す。ナフタレン、アントラセン、ピレンは単独では炭化しないが¹⁷⁾¹⁸⁾、昇温速度 $1,200^\circ\text{C/hr}$ で三池炭と共炭化すると、大部分の領域は等方性であるが部分的に微小モザイク組織が出現した。特にピレンでは、0.3 重量比添加でも微小モザイクが一部現われ、他二者に比較して効果が大きい。しかし、この場合、コークス収率は非常に低いので、炭化水素は結果的には炭化することなく、ほとんど全て逸散したと思われる。ここで用いた非還流の高速昇温の場合には、炭化水素の見掛け沸点が高めになり溶融域が石炭の軟化溶融域と幾分重畳し、炭化条件に影響をもつことは可能であろう。特に高沸点のピレンでは、低軟化点を有する三池炭と溶融域がかなり重畳し、その影響が大きいものと考えられる。これはピレンの石炭炭化能と関連している¹⁹⁾。

ナフテン水素を保有する化合物は、単独では炭化しない点では上述の芳香族炭化水素と共通しているが、

Fig. 2 Co-carbonization of Miike coal with aromatic hydrocarbons (x140)
 heat-treatment condition : (a)-(e) 1200°C/hr, (f) 150°C/hr, 600°C-2 hr hydrocarbon
 and mixing ratio (wt ratio) : (a) naphthalene 1, (b) anthracene 1, (c) pyrene 1,
 (d) acenaphthylene 1, (e) acenaphthylene 2, (f) decacyclene 1.

その添加効果はずっと大きい。三池炭をハイドロピレンと昇温速度150°C/hrで共炭化すると、0.5重量比添加においてもコークスの大部分の領域が微小モザイク組織となり、1.0重量比では生成コークス全面が異方性化し、さらに2.0重量比添加では異方性単位が大きくなり、粗粒モザイク組織へ変化した。このときのコークス収率から、ハイドロピレンはほとんど変化していないことになる。ジヒドロアントラセン添加(1.0重量比)によっても、Fig. 3に示すようにコークス全面が異方性化した。

アセナフチレンおよびデカサイクレンは単独で炭化し、異方性流れ構造を与える炭化水素であるが、石炭

との反応性も高い²⁾。三池炭との共炭化では、Fig. 2に示すように昇温速度150°C/hrで微小モザイク組織が広い範囲にわたって出現した。特にデカサイクレンでは、0.3重量比添加ですでにコークス全面が異方性組織となり、1.0重量比添加では粗粒モザイク組織も出現した。アセナフチレンの系では、昇温速度1,200°C/hrで異方性単位がさらに大きくなり、2.0重量比添加でコークス全面の光学組織は中粒モザイクとして分類されよう。

3.4 接触混合炭化

3.3で述べたように、アントラセン、ピレンの添加は三池炭コークスの組織にわずかな影響しか与えなか

Fig. 3 Co-carbonization of Miike coal with hydrogenated pyrene or anthracene. (x 140)
 heat-treatment condition : 150°C/hr, 600°C-2 hr
 hydrocarbon and mixing ratio (wt ratio) : hydrogenated pyrene (a)0.5, (b) 1, (c) 2,
 dihydroanthracene (d) 1

Table 3 Cocarbonization of Miike coal with aromatic hydrocarbons

hydrocarbons	heating rate (°C/hr)	amount of hydrocarbon (wt. ratio)				
		0.1	0.3	0.5	1.0	2.0
naphthalene	1,200				I(Mf)	
anthracene	150	I	I	I	I	
	1,200		I	I(Mf)	I	
pyrene	1,200	I(Mf)	I(Mf)	I(Mf)	I(Mf)	I(Mf)
dihydroanthracene	150				Mf	
H-Pyrene	150			Mf(I)	Mf	Mc
acenaphthylene	150			I(Mf)	Mf(I)	Mf(I)
	1,200			I(Mf)	Mf(I)	Mm(I)
decacycene	150		Mf(I)	Mf(I)	Mf, Mc(I)	Mf(I)

Figures in parentheses refer to the small portion of the structure.

Fig. 4 Co-carbonization of Miike coal with hydrocarbon in the presence of AlCl_3 (x140)
 heat-treatment condition : 1200°C/hr , 600°C -2 hr coal : AlCl_3 : hydrocarbon (wt ratio) : naphthalene (a) 1/1/1,
 anthracene (b) 1/1/1, pyrene (c) 1/0.5/1; (d) 1/1/0.5; (e) 1/1/1; (f) 1/2/1; (g) 1/2/2

ったが、次に塩化アルミニウムを加えて、石炭との共炭化による組織の改善を計った。石炭、塩化アルミニウム、炭化水素の3種混合系での炭化結果をFig. 4とTable 4に示す。混合比1:1:1のとき広い領域で異方性組織の展開が認められる。炭化水素がナフタレンの場合中粒モザイク、アントラセン、ピレンの場合流

れ組織が広く認められた。しかし、この場合でも等方性組織が幾分残存している。塩化アルミニウムあるいは炭化水素を減少させた1:0.5:1, 1:1:0.5の混合系では異方性単位が小さくなり、主として微小モザイク組織となった。塩化アルミニウムを2倍量に増した1:2:1および1:2:2の系では、コークス中に等方

Fig. 5 Co-carbonization of Miike coal with pitches (x 140)

heat-treatment condition : (a)-(f) 150°C/hr, (g) and (h) 600°C/hr, 600°C-2 hr
pitch and mixing ratio (wt ratio) : ET (a) 1 ; (b) 2, KP-BS (c) 1 ; (d) 2,
SRC-BS (e) 1 ; (f) 2, A 200 (g) 2, H-A 200 (h) 2

Table 4 Cocrarbonization of Miike coal with hydrocarbon in the presence of AlCl_3

hydrocarbon	heating rate ($^{\circ}\text{C/hr}$)	coal : AlCl_3 : hydrocarbon (wt. ratio)					
		1 : 0.5 : 1	1 : 1 : 0.5	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 2
naphthalene	1, 200			Mm, I			
anthracene	150	Mf, I	Mf, I				
	1, 200	Mf, I	Mf (I)	Mf (I)	Mm(I)		
pyrene	1, 200	I, Mf	Mf, I	F, I	Mc, I	Mc, Mf	F, Mf
H-pyrene	150			Mf, I			

Figures in the parenthèse refer to the small portion of the structure.

性組織は認められず、コークス全面が異方性化し、粗粒モザイクや流れ組織が出現した。炭化水素としてハイドロピレンを用いた場合、塩化アルミニウムを添加すると微小モザイクと等方性組織が混在し、3.3で述べた塩化アルミニウム無添加の系よりも異方性組織の発達の程度が低下した。

3.5 三池炭と重質油との混合炭化

三池炭と重質油との混合炭化の結果をFig. 5に示す。ET, KP-BS, SRC-BSのいずれの重質油との混合炭化においてもほぼ全面微小モザイク組織を示し、炭化水素+塩化アルミニウムの場合と比較すると、同一混合比では等方性領域は著しく減少している。重質油の添加量を増すと、いずれのピッチの場合も異方性単位が大きくなった。一方、A200ピッチとの共炭化では、2.0重量比の添加でコークス全面が流れ組織を示した。H-A200の添加によっても流れ組織を示した。混合炭化において出現する異方性単位の大きさは、同一混合比の下で、 $\text{ET} < \text{KP} \approx \text{SRC-BS} < \text{A200}$ の序列となる。SRC-BS+塩化アルミニウムの混合添加では、等方性組織が増大し、芳香族炭化水素の場合²⁰⁾とは逆の結果となっている。

3.6 共炭化物の黒鉛化性

前述のとおり、熔融粘着性の三池炭について各種添加剤との共炭化を行ない、顕微鏡下での組織構造に新たな変化を見出し、両者の相互作用の発現が明らかになった。この相互作用はX線回析によっても示されている。生成コークスの黒鉛化性はFig. 6およびTable 5に示してあるが、三池炭単味では $2\theta = 26.2^{\circ}$ を中心としてブロードなピークを描き、 L_c 100 Å程度の難黒鉛化性炭素である。アセナフチレンおよびデカサイクレンは $2\theta = 26.5^{\circ}$ 付近に鋭いピークを示すが、石炭とこの化合物との共炭化物は $2\theta = 26.4^{\circ}$ 付近の1本のピークからなり、黒鉛化性からみても、石炭と炭化水素が相互作用しながら均一系を実現し、共炭化したこと

Fig. 6 X-ray diffraction profile of co-carbonization of Miike coal heat-treatment (2500°C)
 (1) Miike coal, (2) acenaphthylene,
 (3) Miike coal : acenaphthylene (1 : 1),
 (4) Miike coal : pyrene (1 : 1),
 (5) Miike coal : pyrene : AlCl_3 (1 : 1 : 1),
 (6) Miike coal : AlCl_3 (1 : 1)

Table 5 X-ray diffraction data of cokes from cöcarbonization of Miike coal (2,500°C)

sample	mixing ratio	Co (002) (Å)	Lc (002) (Å)	optical structure
Miike	none	6.811	120	I
acenaphthylene	none	6.728	850	F
decacyclene	none	6.725	> 1000	Mc
Miike : AlCl ₃	1	6.725	520	Mf
Miike : py	1	6.823	100*	I
Miike : py : AlCl ₃	1	6.762	320	F, I
Miike : Ace	{ 1 2	6.749	260	Mf
		6.735	380	Mf
Miike : Deca	{ 1 2	6.741	390	Mf
		6.730	460	Mf

* double component peak

を示している。

三池炭と塩化アルミニウムの系では、顕微鏡下では微小モザイク組織であるにもかかわらず、Lcは520 Åとなり、易黒鉛化性炭素の生成を示している。一方、三池炭に一部微小モザイクの出現したピレン添加系では、回折ピークは $2\theta = 26.2^\circ$ との二つに分裂しており、黒鉛化性からみると、ピレンも石炭の一部と反応して、生成コークスの易黒鉛化性に寄与しているといえる。

4. 考 察

ピッチ類を含む有機化合物の炭化における光学的異方性組織の出現機構は、Brooks-Taylor によって提唱された多環芳香族化合物の縮合とその積層による液晶メソフェーズ形成の段階的な過程である^{21)~26)}。後者は球晶の出現、成長、合体のステップからなり、異方性組織の寸法はこれらステップの相互関係により決まる。これに対して、石炭コークスにおける異方性組織の出現はこのステップによらないと考える向きもある⁴⁾。しかし、無煙炭あるいは準無煙炭（前者は1,500°C付近まで基本異方性(Basic Anisotropy)を維持する。後者は500°C付近で基本異方性から葉状組織(Domain)に転移する。)を除いて、多くの石炭では異方性組織の展開が一系列の炭化温度に対して、段階的に発達するものであるから、観察される初期異方性体が球形をとっていないといえども、ピッチの炭化と同様のステップからなると考えるべきであろう。実際、初期異方性体の形状は炭化系の条件によって強く影響されるものであり、ピッチ類から生じる初期異方性体にしても種々の形態をとると報告されている^{21)27)~30)}ので、石炭のみが真球の球晶を与えないわけではない。

上述の機構で光学的に等方性の石炭から光学的異方性体が出現し成長するためには、巨大分子の再配列が必要であり、これを実現する分子移動には、液相で炭化が進行することが必須である。さらに、炭化過程においては熱縮合も進行し、炭化系の粘度が上昇し、最終的には固体に転換されるので、粘度の上昇が分子の再配列積層と調和する必要がある。このような基本的な議論から、石炭の異方性出現機構を考察すれば、石炭は炭化時に溶融するか溶融しないかという範疇によってまず分類しなければならないと考えることが適切である。本実験で使用した三池炭は高流動度炭として考えられるものであるから、炭化過程において液相状態を経ている。したがって、この石炭から良好な異方性構造が展開しないのは、ピッチの場合においてすでに報告している³¹⁾³²⁾ように、炭化速度、炭化中間体、共存炭化物等の因子が適切でないためである。本研究では、これらの因子を昇温速度、触媒、共炭化によって制御を試みたと言換えることができよう。

高昇温速度の異方性展開に対する好影響は Patrick ら⁴⁾ によってすでに報告されている。本実験でも一般にその傾向が認められた。急速昇温のため、石炭揮発分の一部が炭化時まで保持され、また主たる炭化反応の進行温度が高くなり、炭化マトリックスの粘度を低く維持できるので、再固化過程に際して異方性出現に有利となったのであろう。

塩化アルミニウム触媒は芳香族炭化水素の縮合反応を促進する際にナフテン環構造を生成し、このような炭化中間体が異方性展開には有利である³¹⁾。著者らは芳香族炭化水素、エチレンタール、高硫黄含有減圧残渣油から、同触媒が異方性流れ構造を生成せしめるこ

とを報告している¹⁹⁾²⁰⁾。三池炭について、部分的ではあるが異方性組織の展開が促進されていることは同一の理由と考えられる。しかし、ここで異方性単位の寸法は微小モザイクの範疇にとどまった。構成分子の分子量の大きい SRC やギルソナイトピッチでは、塩化アルミニウム触媒を用いると異方性組織は展開するが、寸法はむしろ縮小する¹⁹⁾。この場合、単独で炭化しうる比較的分子量の大きい成分の炭化反応性が、触媒の添加により過大となり、大きな異方性単位の出現が困難となると想定されたが、三池炭の場合も同様の理由のために、微小モザイクにとどまったと考えられる。

共炭化による炭化性の改善は添加物を添加するだけで炉の変更も必要とせず、添加物自身もコークスに変化すれば、触媒のように不純物となることもなく最も好ましい方法といえる。添加剤の役割は、炭化系に共存することによって炭化時の種々の要因を制御することにある。本研究に使用した添加剤は 1) 共炭化してコークスになるもの、2) 炭化前に蒸発あるいは昇華しそれ自身はほとんどコークスにならないが、炭化系に共存する間に石炭と相互作用する、ふたつの場合が考えられる。本研究では、塩化アルミニウム共存下でのピレン等の芳香族炭化水素、あるいは無触媒下でのアセナフチレン、デカサイクレン、SRC、A 200 ピッチが前者の例であり、ピレン、水素化ピレンが後者の例である。いずれにしても、異方性組織の展開に適した液相炭化条件をこれらの添加剤が作り得ることは、ピッチ成分のベンゼン可溶分および不溶分の共存化の場合と共通しており、この機構についてはすでに報告している¹⁹⁾。ナフテン環構造をもつ添加剤が共炭化剤として優れていることもピッチ共炭化の場合と共通している。炭化前に系外に放出される添加物でも、石炭の炭化性に影響することができることは一見奇異であるが、ピレンもしくはハイドロピレンが常圧下で石炭とかなりの収率でキノリン可溶に転換できる¹⁹⁾こと(いわゆる石炭液化反応)を併せて考えれば、これら添加物の共存によって石炭が炭化前に改質され、炭化性が向上することも可能であり、多くの SRC が原炭よりも大きな異方性組織を展開すること²¹⁾に対応していると考えられる。

易黒鉛化性構造の生成は一般に異方性組織の展開とは軌をひとつにしているので、上の議論を適応させることができよう。

本研究では異方性の展開の程度を顕微鏡の全視野を観察する定性的判断に依拠したが、添加剤の効果を完

全に把握するためにはポイントカウンターを用いる定量的判断が今後は必要であろう。

本研究では粘着炭である三池炭を対象としたが、将来、製鉄用コークス原料として、その利用が待望されるものは、非粘着瀝青炭、風化炭、亜瀝青炭などの炭化時に溶融しない炭種である。著者らは、これらの石炭についても適当な添加剤との共炭化により異方性組織の展開が可能であることを見出し²⁴⁾、今後の研究によって製鉄用コークス原料としての利用を期待したい。

文 献

- 1) R. R. Adair, E. H. Boulton, and H. Marsh, *Fuel*, **51**, 57 (1972)
- 2) 宮川亜夫, 嵯峨三男, 谷原秀太郎, 燃協誌, **56**, 337 (1977)
- 3) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 燃協誌, **49**, 744 (1970)
- 4) J. W. Patrick, M. J. Reynolds and F. H. Show, *Fuel*, **52**, 198 (1973)
- 5) H. Marsh, *Fuel*, **52**, 205 (1973)
- 6) 熊井順二郎, 山口 潔, 丸山勝久, 木村英雄, 真田雄三, 燃協誌, **55**, 164 (1976); 真田雄三, 燃協誌, **57**, 3 (1978)
- 7) A. Grint, U. Swietlik and H. Marsh, *5th London Carbon and Graphite Conference*, 226 (1978), London; I. Mochida, K. Amamoto, K. Maeda, K. Takeshita, and H. Marsh, *ibid.*, 237 (1978), London; I. Mochida, H. Marsh and A. Grint, *ibid.*, 245 (1978), London
- 8) I. Mochida, K. Kudo, K. Takeshita, R. Takahashi, Y. Suetsugu and J. Furumi, *Fuel*, **53**, 253 (1974); 持田 勲, 泊康則, 岩永喜陽, 前田恵子, 竹下健次郎, 燃協誌, **54**, 994 (1975)
- 9) L. Reggel, R. Raymond, S. Friedman, R. A. Freidel, and I. Wender, *Fuel*, **37**, 126 (1958)
- 10) B. Alpern, *Brennstoff-Chemie*, **37**, 194 (1956)
- 11) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 燃協誌, **49**, 744 (1970)
- 12) J. W. Patrick, M. J. Reynolds, *Carbon*, **13**, 509 (1975)
- 13) 日本学術振興会第117委員会, 炭素, (36), 25 (1963)
- 14) F. Goodarzi and D. G. Murchison, *Fuel*, **57**, 273 (1978)
- 15) 持田 勲, 鍛治憲孝, 葉山泰弘, 前田恵子, 竹下

- 健次郎, 石油学会誌, **19**, 750(1976); I.Mochida, K.Maeda and K.Takeshita, *Fuel Processing Technology*, **1**, 103 (1977/1978)
- 16) I.Mochida, K.Amamoto, K.Maeda and K.Takeshita, *Fuel*, **56**, 49 (1977); **57**, 225 (1978); 持田 勲, 天本和馬, 前田恵子, 竹下健次郎, 燃協誌, **56**, 187 (1977); 石油学会誌, **20**, 1025 (1977)
- 17) P.L.Walker, Jr. and A.Weinstein, *Carbon*, **5**, 13 (1967)
- 18) H.Marsh, T.Dachille, J.Malvin and P.L.Walker, *Carbon*, **9**, 159 (1971)
- 19) 持田 勲, 財部明郎, 竹下健次郎, 燃協誌, **57**, 729 (1978); I.Mochida, A.Takarabe, K.Takeshita, *Fuel*, in press. (1979)
- 20) I.Mochida, K.Kudo, N.Fukuda and K.Takeshita, *Carbon*, **13**, 135 (1975)
- I.Mochida, S.Inoue, T.Ando, K.Maeda and K.Takeshita, *Carbon*, **15**, 9 (1977)
- 21) J.D.Brooks and G.H.Taylor, "Chemistry and Physics of Carbon"(Edited by P.L.Walker, Jr.), Vol. 4, p.243, Marcel Dekker, New York (1968)
- 22) E.Fitzer, K.Mueller and W.Schaefer, "Chemistry and Physics of Carbon", (Edited by P.L.Walker, Jr.), Vol. 7, p.237, Marcel Dekker, New York (1971)
- 23) H.Marsh, *Symposium on Petroleum derived carbon*, **20**, 432 (1975)
- 24) J.L.White, *ibid.*, 440 (1975)
- 25) I.Mochida, K.Maeda and K.Takeshita, *Carbon*, **15**, 17 (1977)
- 26) J.M.Guet, F.Rousseaux and D.Tchoubar, *5 th London International Carbon and Graphite Conference*, 296 (1978)
- 27) H.Honda, Y.Yamada, S.Oi and K.Fukuda, *11 th Conference on Carbon*, Extended Abstract, American Carbon Society, 219 (1973)
- 28) K.J.Huttinger, *Carbon*, 1972 Barden-Barden, Abstract, **5**, (1972)
- 29) C.A.Kovac and I.C.Lewis, *13 th Conference on Carbon*, American Carbon Society, **199**, (1977)
- 30) I.Mochida, H.Miyasaka, H.Fujitsu and K.Takeshita, *Carbon*, **15**, 191 (1977); 持田勲, 宮坂仁一, 藤津 博, 竹下健次郎, 炭素, (92), **7**, (1978)
- 31) I.Mochida, E.Nakamura, K.Maeda and K.Takeshita, *Carbon*, **13**, 489 (1975); **14**, 123 (1976)
- 32) 持田 勲, 竹下健次郎, 石油学会誌, **20**, 183 (1977)
- 33) M.Jeffery, H.Marsh, I.Mochida and E.Scott, *14 th Conference on Carbon* (1979)
- 34) I.Mochida and H.Marsh, *14 th Conference on Carbon* (1979)
-

Modifying Optical Texture of the Coke from Miike Coal.

Isao MOCHIDA, Seiji MORIYAMA, Hideichi MATSUOKA, Keiko MAEDA,
Hiroshi FUJITSU, Kenjiro TAKESHITA,* and Harry MARSH**

(Industrial Science of Kyushu University* and University of Newcastle upon Tyne**)

SINOPSIS :—Modifying optical texture of the coke from Miike coal of powdered form, which gave, singly carbonized, an isotropic coke, was investigated by applying the variable carbonization conditions, a carbonization catalyst and co-carbonization with some hydrocarbons and pitches. A rapid temperature-rise was favourable to develop fine mosaic texture in a rather limited area of the coke. Aluminum chloride was effective to carbonize carbonaceous materials, the degree of anisotropic development in the produced coke being influenced by the amount of the catalyst. Pyrene showed little modification ability as a co-carbonizing partner, whereas hydropyrene was a powerful agent to produce fine to coarse mosaic texture according to mixing ratio of 0.5 or 2.0 (mole ratio), respectively, although the former compound was not carbonized singly. Acenaphthylene and decacyclene which gave, singly carbonized, flow texture were also effective, the latter agent being quite powerful probably because of its high coke yield. Co-carbonization of hydrocarbons assisted by aluminum chloride could be effective to develop better anisotropy from fine to flow texture according to the amount of aluminum chloride and the hydrocarbons. Co-carbonization activities of several residual oils were also examined. Some of them are quite powerful to develop the flow texture by the mixing ratio of 1 to 2. The development of anisotropic texture from the fusible coal is discussed from the viewpoint of carbonization mechanism where the mesophase formation is possibly influenced by the heating rate, the catalyst, and the co-carbonizing partners.