

技 術 資 料

UDC 662.664 : 539.24 : 620.186

石炭の組織学的検討とその応用について*

木 村 英 雄**・宮 津 隆***

Petrographic Studies and Its Utilization of Coal for Coke Making

Hideo KIMURA and Takashi MIYAZU

1. ま え が き

石炭の組織学的な検討は、従来地質学者、基礎的な分野の研究者などの間では広く行なわれていたが、これがコークス技術者の立場からとりあげられるようになったのは比較的最近のことである。

とくに、石炭の主成分であるピトリニットの反射率の測定が可能になつてからは、これとマセラル分析を組み合わせ、少量の試料からコークス化性を推定する方法が種々検討されるようになった。この分野では AMMO-SOV¹⁾が Sundgren Test (GOST) 指数を、SCHAPIRO²⁾が Tumbler Test (ASTM) の Stability factor を推定する方式をそれぞれ報告して以来、内外で数多くの追試³⁾が行なわれている。コークス工業における、組織学的な手法の応用分野はこれ以外にも種々考えられ、現在すでに実用化され始めたものも少なくない。しかしながら、石炭の組織、マセラルの命名法、加熱時におけるマセラルの挙動など、コークス技術者にとつて必要な知識でありながら、まだなじみの薄い事項が多いために、この手法の意義が一般に十分理解されているとはいえないように思われる。

以下、本資料では第2章に組織学的な検討方法の詳細を、第3章にこの手法の応用分野の概略を述べることにする。

2. 石炭の組織学的検討

2.1 石炭と組織成分

石炭はきわめて永い地質時代を経過する間に、温度、圧力、造山運動など種々の環境下で石炭化が進行して生成されたものである。したがつて、この意味からすれば、石炭は天然の有機質の可燃性固体であるといえる。

石炭の根源植物が、その当時に繁茂した樹木質に由来

することは、疑いのない事実であるが、ただ単に樹木の幹、枝だけが石炭層を形成するに至つたのではなく、この他に枝葉、枯木、枯葉など、さらにこれらに付随する他の夾雑物、孢子、菌類、樹脂、混入された砂泥、鉱物質などが、種々様々な形で集積され、しかも水位の上下動を伴つた中で、腐朽分解されたものである。そしてこうした泥炭地におけるこれらの繰返しと造山動運との相対的な関係が、もつとも適切な環境下におかれたその場所において、長い地質時代を経過する間に、脱水、脱CO₂、脱CH₄の反応を伴い、現在の石炭層を形成したわけである。したがつてその長い遍歴の跡は、石炭化度の差異、組織成分の差異、性質の不均一性、不連続性などの原因ともなつている。

われわれが手にする石炭塊は、特殊なものを除いて、ほとんどが層状の縞状組織を呈していることが認められるが、それはその石炭が当面した過去の因果関係における結果を示しているにほかならない。肉眼的に均一と思われる輝炭*の部分でも、顕微鏡的にみると、さらに微細な組織成分によつて構成されていることがわかる。すなわち、石炭の持つ層状構成は、これらの微細な組織成分が層状に集積されていることに基因するもので、巨視的には石炭層において、肉眼的、顕微鏡にも、微視的には電子顕微鏡下において、これを認めることができる。

一般に、石炭化度が異なると、粘結性、流動性、溶剤抽出率、粉碎性など、種々の石炭の性質が異なってくることはよく知られている。しかしながら、こうした微細な組織成分の含有割合が異なってくると、石炭化度が同一であつても、それらの構造および性質が異なってくる。石炭が示すコークス化性についても同様である。

最近わが国における原料炭事情から、輸入原料炭の産地および銘柄が多種多岐にわたるにつれて、単に揮発分あるいは流動性のみでは、その石炭本質の持つコークス化性を十分に把握することが困難となつてきた。この事実は、日本炭と外国炭との組織成分上の差異に基づく場合が多い。たとえば、オーストラリア弱粘炭はほぼ同一

* 昭和46年4月12日受付 (依頼技術資料)

** 公害資源研究所 理博

*** 日本鋼管(株)技術研究所 工博

* 肉眼的な分類法のひとつで、層状で光輝ある均質な部分をいう。なお縞状で暗色の部分を暗炭という。

石炭化度の日本炭に比して、揮発分(d.a.f)*が低い特質を有するが、その理由は化学的に不活性なイナート系が多く、これに反して揮発分、水素含有量の多いエクジニット系が比較的少ないことに原因している。

結局、コークス化性の判定を行なう場合に、従来の考え方に加えて、石炭の組織成分の含有割合について検討することが必要であることを示している。

以上の関係をごく簡単に考えてみると、石炭の持つ性質というものは、丁度織物の布地模様を構成する横糸と縦糸の関係にあるということができよう。この場合に、横糸に相当するのは石炭化度であり、これは揮発分あるいは炭素含有量、流動度、X線的な結晶子の大きさなどその他各種試験によつて示される諸物性が含まれる。一方縦糸に相当するものが、石炭の組織成分である。すなわち、横糸が同一であつても、縦糸である石炭の組織成分の含有割合によつて、性質が種々異なつてくることを示している。横糸と縦糸との相互作用の結果として、その石炭が持つ平均的な性状を示すようになることを物語っている。

石炭のコークス化性を検討する場合に、まず原料炭の諸性質を知つて配合対策を考える必要があるが、これにはこうした横糸と縦糸との関係をよく理解し、よく考慮することが必要である。N. SCHAPIRO らの考え方もまた、石炭化度と組織成分の含有割合に関するデータを基本的に利用したものであるといえる。

石炭組織の分類法は、国内的にもまた国際的にもいろいろ検討されており、現状では一応の分類基準もでき上つてはいるが、前述したように天然の有機質固体ということに加えて、種々の複雑な不均一性組織を有するといった点から、今だに多少の問題点が残されている。しかし筆者の一人(木村)も関係している国際石炭組織学会(International Committee for Coal Petrology 略称 ICGP)では、審議の結果、1957年に分類基準委員会により分類基準が決定され、同時に国際石炭組織ハンドブック⁹⁾(International Handbook of Coal Petrography)として写真とともに公表発刊されている。その後1963年にも改訂出版され現在に至っている。

一方日本炭の組織成分については、(財)石炭総合研究所内の石炭組織ゼミナールから燃料協会内に石炭組織研究会が設立され、討論が重ねられた結果、1956年に日本炭のための分類基準⁹⁾が作成されている。

石炭を構成する組織的な成分としては、組織成分と微細組織成分とがあり、それぞれ細かく分類され命名されている。またわが国とヨーロッパでは、ほぼ同一で ICGP の命名法を採用しているが、アメリカの一部においては、石炭の組織成分を次のように4種類に分類しているところもある。

- 1) アンスラキシロン (Anthraxylon)
- 2) 透明アトリタス (Translucent attritus)
- 3) 不透明アトリタス (Opaque attritus)
- 4) フゼーン (Fusain)

アメリカのこの考え方は、石炭に対して植物学的な手法を取り入れたため、薄片法による透過光線下の組織を対象にしている。

最近では、U. S. Steel 社の N. SCHAPIRO を始めとして、コークス工業に関連する関係名社では、いずれもヨーロッパ風の命名法を採用している。したがつて、ここでは上記アメリカの4分類関係の考え方は、ふれないことにする。

2.2 石炭の微細組織成分(マセラル)¹⁰⁾

石炭は植物質をその根源とする有機質の固体であるので、組織的にみると微細な組織成分によつて構成されている。

岩石学においては、岩石(Rock)はミネラル(Mineral)から構成されているのと同様に、石炭組織学ではこれに対応させて微細組織成分またはマセラル(Maceral)という。たとえば、花崗岩という岩石は石英、長石、雲母などのミネラルによつて構成されているように、石炭組織成分*の一つであるクラリットはビトリニット、エクジニットなどの微細組織成分またはマセラルによつて構成されているということである。

微細組織成分であるマセラルには、10種類もあるが、かならず語尾に“一ニット”(一nite)をつけて分類されている。

国際石炭組織学会では、顕微鏡下の性質が類似しているマセラルを一つのグループにまとめて表示する方法をとっている。すなわち、マセラルおよびマセラル・グループについて示すと表1のとおりである。

これらのマセラルは、石炭を形成するに至つた根源植物のうちいずれかの部分が、石炭化にさいしその形態を残存したものである。一般に、植物組織中には分解に対して抵抗の強いものと弱いものがある。すなわち、原形質、葉緑素、セルロース、リグニンなどは分解されやすいが、角皮、孢子、樹脂などは分解され難いことを示している。表1は、石炭組織自身の性質を植物を主体として考えた分類であつて、実際に工業的利用を図る場合には、それぞれの性状を考慮に入れる必要がある。

コークス工業においてコークス化性を考慮すると、組織中には軟化溶解時に溶解する成分と溶解しない成分とがある。ビトリニットおよびエクジニット・グループはいずれも溶解成分で、イナートニット・グループは不溶解成分である。溶解成分はもちろん、石炭化度によつて

* 石炭組織成分には、ビトリット、クラリット、ドリット、フジットおよびビトリイナートニット、ドロクラリット、クラロドリットの7種類がある。前2者は肉眼的な輝炭に、ドリットは暗炭に、フジットは木質炭母に相当する。後3者はいずれも中間物である。詳細は本稿と直接関係ないので省略する。語尾に“一リット”(一rite)をつけて分類される。

* Dry ash free base, すなわち、無水無灰の状態に換算した分析値

表 1 マセラルとマセラル・グループ (1963 年)

マセラル (Maceral)	マセラル・グループ (Maceral group)	略称 (Symbol)		
1. コリニット (Collinite) 2. テリニット (Telinite) 3. (デグラディニット Degradinite)	} ビトリニット (Vitrinite)	V		
4. スポリニット (Sporinite) 5. クチニット (Cutinite) 6. アルギニット (Alginite) 7. レジニット (Resinite)			} エクジニットまたはリプチニット (Exinite or Liptinite)	E
8. ミクリニット (micrinite) 微粒状ミクリニット (Fine-grained micrinite) 粗粒状ミクリニット (Massive micrinite) 9. スクレロチニット (Sclerotinite) 10. セミフジニット (Semi-fusinite) 11. フジニット (Fusinite)				

(注) デグラディニットは、国際炭組織学会の用語としては認められているが、このようなマセラル分類表には入っていない。

異なるということは当然である。たとえば、ビトリニットは溶融成分の代表的マセラルであるが、亜炭、褐炭の一部および無煙炭のそれは、いずれも溶融しない。これに対してイナーチニット・グループは、石炭化度には関係なくいずれも不溶融成分である。

次にこれらのマセラルおよびマセラル・グループについて、写真を参考にしながら概説してみる。

1) ビトリニット・グループ (Vitrinite group)

主として植物の木質部に由来している。

植物の細胞組織を残存しているものをテリニット、細胞組織が認められないものをコリニットというが、いずれもビトリニット・グループに属する (写真 1, 2)。テリニットは、一般に石炭化度の低い石炭ほど多く認められる傾向がある。

他のマセラルに比較してより均質で、石炭を構成する有機質の主要部分を占めている。したがって、ほとんどすべての石炭中に存在する。石炭の化学構造や諸性質について研究する場合に、比重分離によつてビトリニットのみを選別分離して、これを対象とするのもこのためである。

石炭化度の差異によつて異なるが、反射光線下では淡黄色 (乾式)、灰白色 (油浸)、透過光線下では黄褐色～赤褐色にみえる。一般に石炭化度が高くなると、反射率が增大するためにより明るくなり、より淡色となつてくる。

デグラディニット (Degradinite) は、国際炭組織学会のマセラル・グループとしては入っていないが、当時わが国のこの方面の研究者の集りである石炭組織研究会では種々の検討を重ねた結果、日本炭の特徴を示すマセラルの一つとして提案したものである。現在、国際炭組織ハンドブック 1963 年改訂版には、このデグラディニットの名称は出ているが、ビトリニット・グループに入れるべき性格のものである。

デグラディニットは、ビトリニットと同様のものであ

るが、植物の木質部が微細に崩壊したものに由来する (写真 15)。テリニットやコリニットとは違つた腐食化過程あるいは堆積環境下にあつたものと考えられ、きわめて微細なものの集まりである。その色調は、ビトリニットに類似しているが、一般に共存するビトリニットよりは暗色である。

結局、デグラディニットは、日本炭のドリット*の基質をなす特徴的なもので、日本炭を理解する上に必要なマセラルであるといえる。

この基本的な概念は、ドリットを構成する他のマセラル類は微小なものの集まりであるから、テリニットやコリニットのように樹木の木質部が石炭化したものは均質でしかも比較的幅のある層状体あるいは枝状、帯状となるはずで、これらの中には容易に入りえないであろうし、少なくとも微細に崩壊したものと共存しうる可能性の方が高いであろうと考えられることから出発している。

このように微細に崩壊したという状態は、薄片法による透過光線下でよく識別することができる。

なお日本炭ばかりではなく、外国炭においても、デグラディニットといわれるべき部分をクラリット**あるいはドリット中に認めることができるので、日本類のみの問題ではないようにも思われる。

ちなみに、このデグラディニットを含めると、石炭を構成する微細組織成分であるマセラルは全部で 11 種類あることになる。

2) エクジニット・グループ (Exinite group)

エクジニット・グループはまた別にリプチニット・グループ (Liptinite group) ともいわれる。このグループのマセラルとしては、クチニット、スポリニット、アルギニットおよびレジニットの 4 種類がある。

* イナーチニット+エクジニットが 95% 以上あるものをいう。日本炭の場合は、デグラディニットが基質を構成している。

** ビトリニット+エクジニットが 95% 以上あるものをいう。

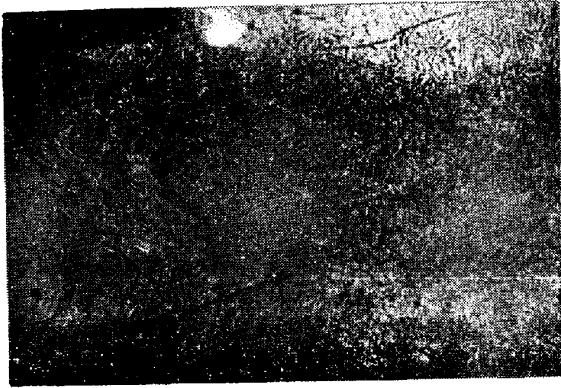


写真1 ビトリニット(テリニット)高松炭
(×200 油浸) (6/7)

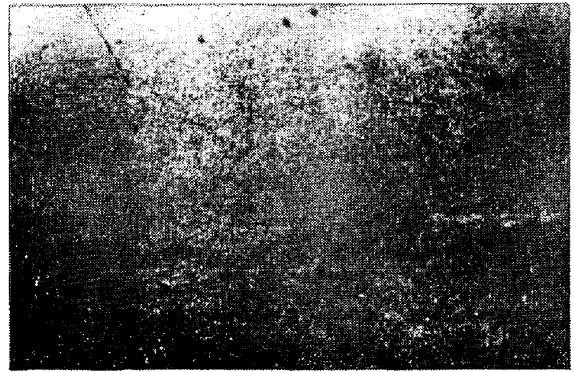


写真2 ビトリニット(V)(コリニット)イト
マン炭 (×200 油浸) (6/7)

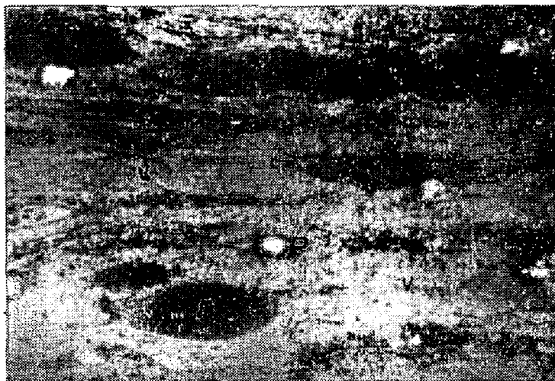


写真3 レジニット(r)と黄鉄鉱(p)小さな黒い
点は粘土鉱物, 常盤湯本炭
(×200 油浸) (6/7)

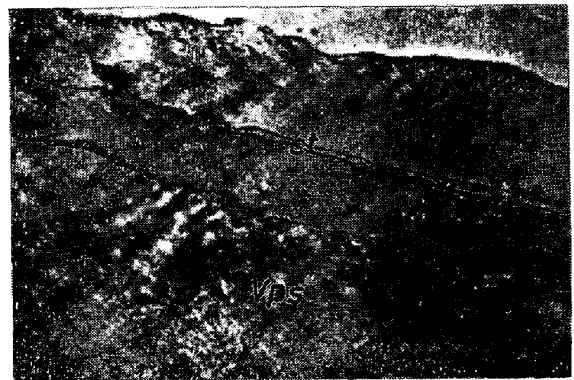


写真4 上部の細長い三本の線状のものがク
チニット(ct). 下部はシェードビト
リニット(Vps). リンコ炭
(×200 油浸) (6/7)

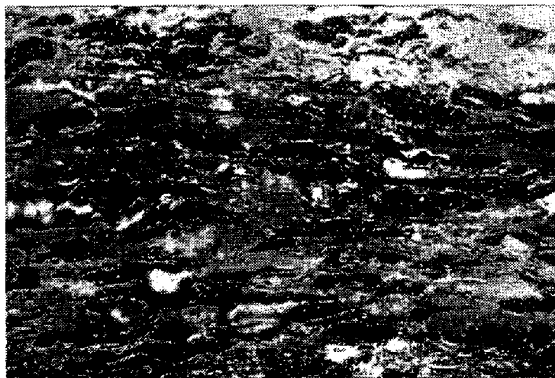


写真5 スポリニット(sp)リンコ炭
(×200 油浸) (6/7)

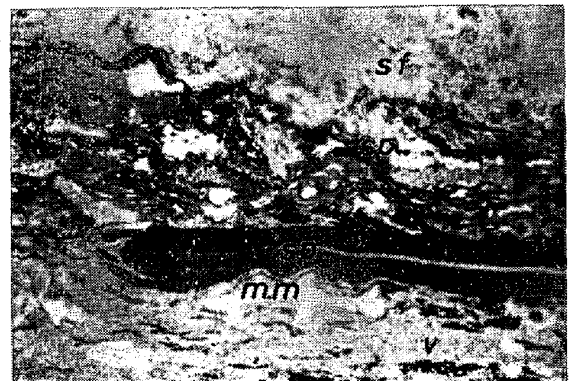


写真6 マクロスポリニット(右下方の暗灰
色の長いもの). 上部はセミフジニッ
ト(sf). デービスブレンド炭
(×200 油浸) (6/7)

クチニットは、植物の葉、小枝などの角皮に由来する(写真4)。線状または帯状で、しばしば特徴的な鋸歯状を呈するものがある。米国炭、ソ連炭中には、大部分がクチニットのみによつて構成されている石炭があり、紙状炭ともいわれている。

スポリニットは、孢子、花粉、種子に由来し、それらの原形または変形と認められるもので、やや扁平な微粒

である(写真5)。ときには大孢子に由来する大型のスポリニットを認めることがあるが(写真6)、日本炭の場合にはほとんどが微粒である(写真15)。米国炭中には、比較的多量にスポリニットを含有する石炭がある。

アルギニットは、水藻類に由来する。日本炭中にはまだ発見されていない。ヨーロッパなどにおいてみられる腐泥炭中には多く認められている。したがつて、輸入原



写真7 スクレロチニット(sc)常盤湯本炭
(×200 油浸) (6/7)



写真8 ミクリニット(微粒状(fm)のもの
と粗粒状(mm)のものがある)モーラ炭
(×200 油浸) (6/7)

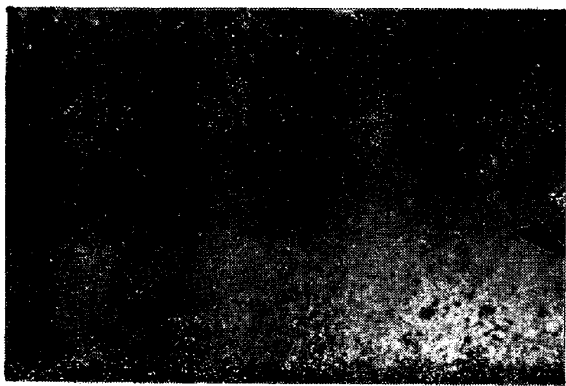


写真9 セミフジニット(sf)モーラ炭
(×200 油浸) (6/7)

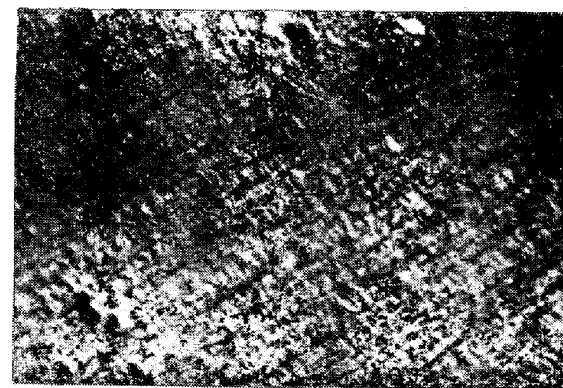


写真10 セミフジニット(写真9と同一個所で
クロズニコルにした場合、偏光組織が
よく見える)モーラ炭
(×200 油浸) (6/7)

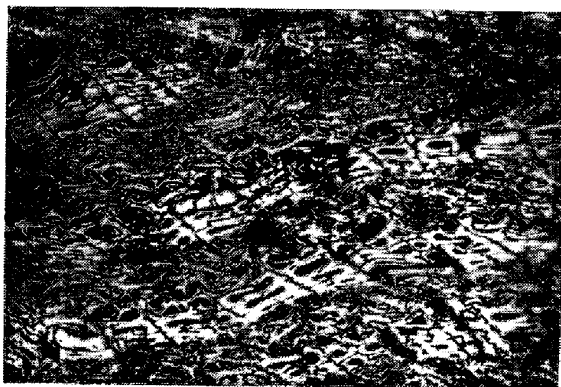


写真11 フジニット常盤湯本炭
(×200 油浸) (6/7)

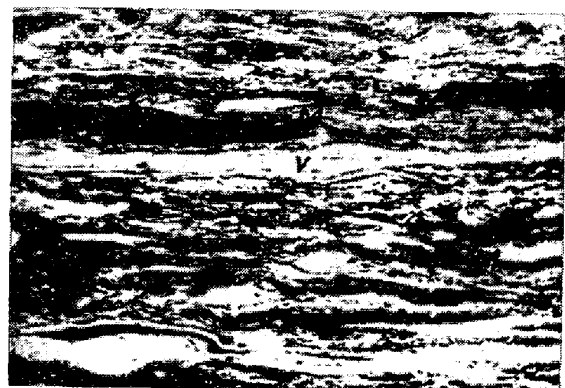


写真12 粘土鉱物(M)イットマン炭
(×200 油浸) (6/7)

料炭中でもまだ認められていないので、現在のところ、
そう問題にはならないマセラルである。

レジニットは、樹脂質に由来するもので、一般に長円
状を呈することが多い(写真3)。レジニットは、ときには
テリニットの細胞腔を埋めて認められる場合、クチニ
ットの存在する付近に特殊な形をとって認められる場合
などがある。

石炭化度によつて異なるが、一般に反射光線下では淡
灰色～黄赤色(乾式)、暗灰色～暗黒色(油浸)にみえる。
したがつて、共存するピトリニットよりは暗色を呈す
る。

以上のように、エクジニット・グループは腐食化、石
炭化の過程で、分解に対する抵抗が強いために、種々の
形で石炭中に残存したもので、その特徴的な形態と色調



写真13 シュードビトリニット(Vps)とセミフジニット(sf) ピートリス炭 (×200 油浸) (6/7)



写真14 シュードビトリニットとセミフジニット (写真13と同一個所でクロスニコルにした場合、シュードビトリニットの結晶した組織がよく見える。) ピートリス炭 (×200 油浸) (6/7)



写真15 ビトリニット(v), デグラディニット(deg), スポリニット(sp)多室のスクレロチニット(sc)も見られる。常盤湯本炭 (×200 油浸) (6/7)



写真16 ミクリニット(微粒状(fm), 粗粒状(mm)), スポリニット(sp), 左下方にビトリニット(v)の層と夾んで粘土鉱物がある。デービスブレンド炭 (×200 油浸) (6/7)



写真17 風化亀裂 イットマン炭 (×200 油浸) (6/7)

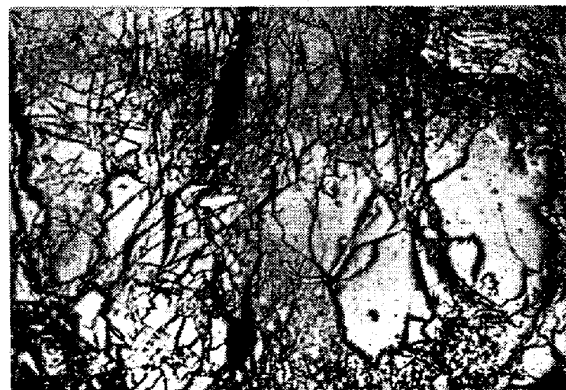


写真18 風化亀裂 イットマン炭 (×200 油浸) (6/7)

とによつて、他のマセラルとは容易に区別しうるものである。

日本炭のドリット中には、エクジニットのうちとくにスポリニットを主とするものが、比較的多いという特徴

がある。

エクジニット・グループは、石炭化度の増大に伴つて次第に淡色となり、次第に共存するビトリニットとの区別が困難となり、ビトリニット類似物質となつてくる。

輸入原料炭の場合、一般に低揮発分強粘結炭領域ではエクジニット・グループの含有割合が、きわめて少ないかほとんどないので、このようなビトリニット化現象が起こつた結果と推定される。

3) イナーチニット・グループ (Inertinite group)

このグループにはミクリニット、スクレロチニット、セミフジニットおよびフジニットの4種類がある。ミクリニットには粒状ミクリニットと粗粒状ミクリニットとがある。しかしコークス工業においては、別にこれを区別して考える必要はない。

イナーチニットという言葉が示すように、化学的に不活性なものである。したがって、これが必要以上に多いとコークス化性を悪くすることになる。ただし N. ScHAPIRO らの考え方では、セミフジニットのみは、この2/3を化学的に不活性なものとしており、残りの1/3を活性成分として取り扱っている。この原因は、セミフジニットはフジニットからビトリニットへの移化過程にあることに注目したためである。

ミクリニットは、その名が示すとおり、微細な微粒状あるいは粗粒状のもので (写真 6, 8, 16), それがないから由来されたかは、ほとんど不明である。しかし、その色調、形態、付近に分布する他のマセラルなどから推定して、スクレロチニット、セミフジニット、フジニットなどが、微細に崩壊したものであると思われる。その他エクジニットの一部あるいはビトリニットが、腐食化、石炭化に際して、特殊な条件下におかれたために生成されたとする考え方もある。

スクレロチニットは、菌類に由来する。1室のドーナツ型をしたものから2室、3室、4室さらに多室の蜂の巣状をした菌核がある (写真 7, 15)。この他に菌糸、長円形ないし不規則な形状をした網状体のものもある。一般に、日本炭中のものは外国炭に認められるスクレロチニットとは異なっており、外国炭の方が複雑な形状を示すものが多い。

セミフジニットは、フジニットとビトリニットとの中間的なもので、脈状あるいはレンズ状で、ときには破砕された形で存在する (写真 6, 9, 10)。ビトリニットとフジニットとの移化過程にある状態で認められる場合もある。一般に、植物の細胞組織が認められる。

フジニットは、植物質の木質部に由来する。しかし共存するビトリニットとは、その組織状態がまったく異なっているのが特徴的である。木炭状の細胞組織が認められるものと、これらの破砕された組織を呈するものがある (写真 11)。また糸巻状の特徴的な構造すなわち弧状構造 (Bogen structure) を示すものもある。

これらのイナーチニットは、いずれも反射光線下では淡白色～淡灰色 (乾式)、灰白～白色 (油浸) に見え、透過光線下では暗色～不透明に見える。したがって、その特徴的な形態と白色系の色調のゆえに、他のビトリニット

あるいは黒色系のエクジニット・グループとの区別が容易である。

ミクリニットを始めとしてセミフジニット、フジニットは、日本炭中には比較的少ない特徴がある。日本炭の場合のイナーチニットとしては、ほとんどスクレロチニットより構成されることが多い。

これに反して、輸入原料炭は、一般にイナーチニット・グループの存在が認められる。普通 19～25% 程度の含有割合を示すが、ときには 40～50% あるいは一部のコールクリフ炭にみられるごとく 50% 以上にも達するものがある。

イナーチニットをとくに多く含有する石炭は、オーストラリア、インド、南アフリカおよび南アメリカの諸地域である。すなわち当時は陸続きないしは同一気候であつたと考えられているいわゆる Gondwana 作用 (Gondwana formation) の及んだ地域に産出するものである。この頃は比較的乾燥した気候であつたといわれているので、この辺の事情が共通して関係したものと思われる。ちなみに、北アメリカおよびヨーロッパの石炭紀時代は、逆に温暖で多湿な気候であつたといわれており、明らかに植物質の差異および植物質の腐朽分解過程すなわち腐食化過程の差異などが認められているので、これらの影響があつたものと考えられる。

したがって、コンドワナ作用の及んだ地域からの輸入原料炭は、イナーチニット・グループの量的割合およびその形態について、さらには関連するコークス化性への影響についても、十分に考慮する必要があるといわなければならない。

4) 鉱物質

石炭中にはかならず若干の鉱物質が含有されている。これには根源植物質自身に由来するものと腐食化、石炭化の過程で石炭中に混入あるいは随伴したものがある。

輸入原料炭では、一般にその堆積規模の問題もあつて鉱物質の存在割合が少ない。石炭灰の分析値をみても、輸入炭のそれは数%にすぎないが、日本炭では一般に 10% 以上はあるのが普通である。これを 10% 以下にするためには、比重選別か選炭をすれば可能であるが、その際の歩留が問題となつてくる。

日本炭のドリット中には、鉱物質とエクジニット、デグラディニットとが細かく共存している場合が多い (写真 3, 15)。この鉱物質は主に微細な粘土鉱物であるが、顕微鏡下には乾式、油浸ともに黒色の微粒となつて認められる。最近、輸入原料炭中にも鉱物質の含有割合の高いものがみられるが、石炭を取り扱う場合には、どうしても鉱物質の存在を除外して考えるわけにはいかない。

鉱物質としては、この粘土鉱物が主であるが (写真 3, 12, 15, 16)、この他に硫化鉄 (写真 3, 7)、炭酸塩、石英など種々のものがある。

結局、石炭は組織学的について、微細な組織成分である3種のマセラル・グループと鉱物質とから構成されているということになる。

ちなみに、これを別の見方をすれば次のようにもいえることになる。すなわち、反射光線下の問題としては、基質がビトリニット(あるいはデグラディニット)でおおわれているところに黒つばいものが多いが、白つばいものが多いかという問題になる。黒つばいものが多い場合にはビトリニット+エクジニット系であり、白つばいものが多い場合にはビトリニット+イナーチニット系であるといえる。また透過光線下の問題とすれば、光を通すものと通さないものとの違いとなる。すなわち前者ではビトリニット系か、ビトリニット+エクジニット系であり、後者ではイナーチニット系であるということが出来る。もちろん、鉱物質が共存する場合にはこの影響が入ってくる。

要するに、日本炭では、基質がビトリニットかデグラディニットかの問題であり、反射光線下では白色系のイナーチニットが少なかかわりに、黒色系のエクジニットおよび鉱物質が混在していることになるわけで、輸入原料炭では、一般に鉱物質は少ないが、イナーチニットが多く混在しているという型になつている。

マセラルの一般性状については、世界各国においてそれぞれの立場から種々の研究が進められているが、中でもC. KRÖGER¹¹⁾が、ザール炭についてもつとも系統的な研究を行なつている。いくつかの例について示すと次のとおりである。揮発分は、石炭化度が上昇するとともに、いずれのマセラルでも減少するが、同一石炭化度のところでは、一般にエクジニットがもつとも多く、エクジニット>ビトリニット>イナーチニットの順となつている。この傾向は水素含有量についても同様である。一方、炭素含有量についてみると、一般にイナーチニットがもつとも高く、イナーチニット>エクジニット>ビトリニットの順となつている。またディラトメーターによる膨張収縮曲線は、ビトリニットとくにエクジニットは著しい膨張収縮曲線を描くこと、その挙動は石炭化度によつてそれぞれ異なること、イナーチニットは石炭化度に関係なくいずれも収縮曲線のみを描くことなどが明らかにされている。これらの事実は、N. SCHAPIRO¹²⁾が、ビトリニットおよびエクジニットを活性成分といい、イナーチニットを不活性成分という一つの根拠ともなつている。

なお、流動性についても同様の傾向が認められており、これらに関してはB. ALPERN¹³⁾、H. HOFFMANN¹⁴⁾の報告がある。

このような観点から、最近R. R. THOMPSON¹⁴⁾はコークス化性を考慮してマセラルを表2のように分類している。要するに、反射率をも含めて、活性成分、不活性成分および中間成分として半不活性成分の3成分に分類

表2 コークス化性を考慮したマセラルの分類
(R. R. Thompson ら)

1. 活性成分 (Reactives)……反射率が低い ビトリノイド (Vitrinoid) エクジノイド (Exinoid) レジノイド (Resinoid)
2. 半不活性成分 (Semi-inerts)……反射率が中間的 セミフジノイド (Semi-fusinoid) セミミクリノイド (Semi-micrinoid) 偽似ビトリノイド (Pseudo-vitrinoid)
3. 不活性成分 (Inerts)……反射率が高い フジノイド (Fusinoid) ミクリノイド (micrinoid) マクリノイド (macrinoid)

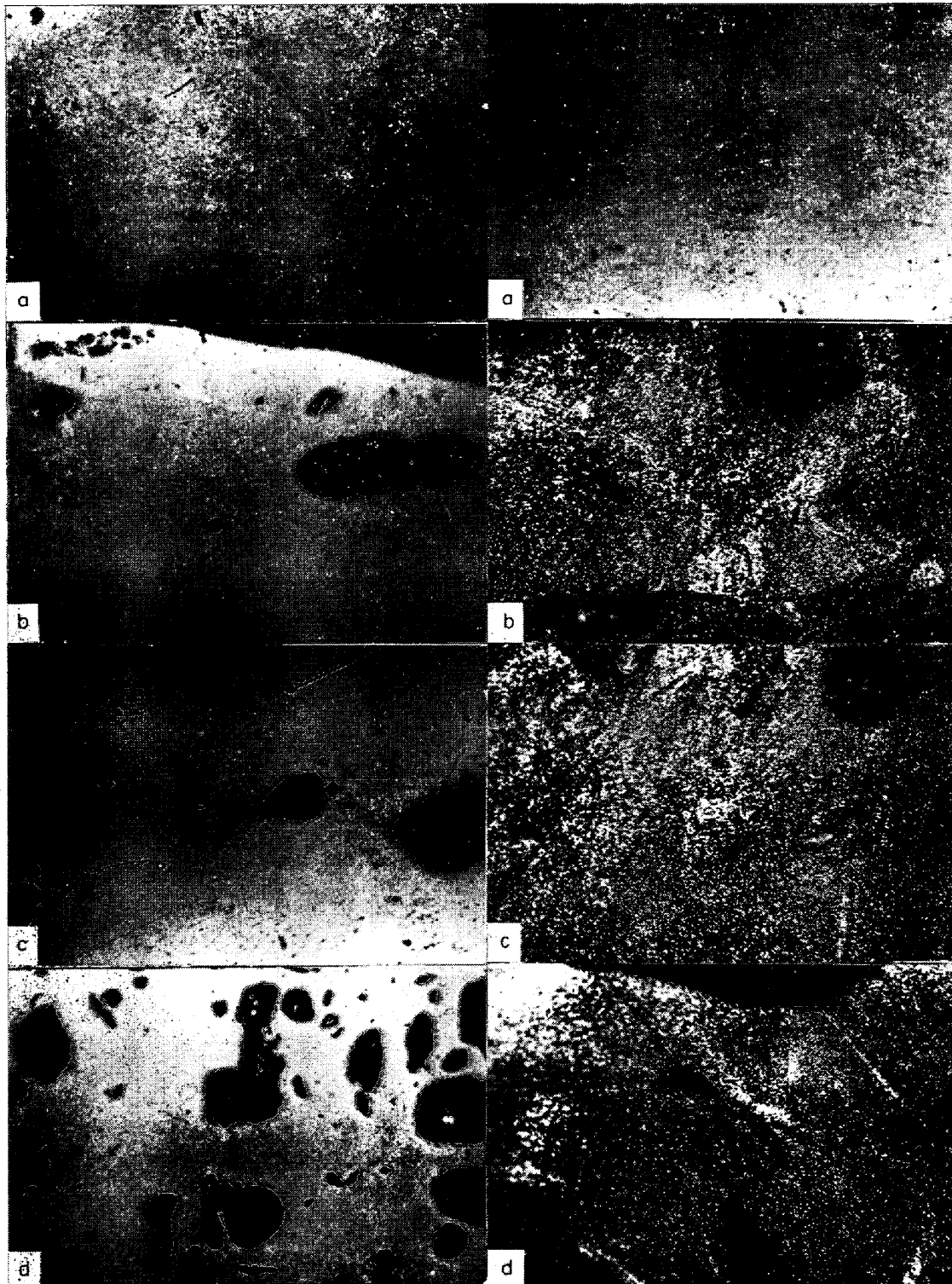
(注) 反射率の比較は、それぞれ共存した場合の比較である。石炭化度が高くなれば反射率も次第に高くなつていく。

している。また従来の“一ニット”で終るものをマセラル・シリーズ (Maceral series) といい、“一ノイド”(一noid)で終るものをマセラル・グループ (Maceral group) と区別している。これは前述したように、たとえばビトリニットはどの石炭化度の石炭中にも存在するわけであるから、これらは共通させてマセラル・シリーズとして考えるのに対して、ビトリノイドというのは石炭化度が中程度の石炭、すなわち通常のコークス用原料炭に属する瀝青炭中に存在するビトリニットに対して名付けたものである。したがつて、亜炭、褐炭クラスの非粘結炭に対してはキシリノイド (Xylinoid)、無煙炭クラスに対してはアンスリノイド (Anthrinoid) といつて基本的に区別している。しかしながらコークス用原料炭を対象としているので、実際にはビトリノイドもビトリニットと同一視して取り扱つてもならぬ差支えないといえる。将来一般炭、無煙炭などの配合割合が増加した時点においては考慮されなければならない。

一方、中間的な半不活性成分のうちの偽似ビトリノイドは、Bethlehem Steel で始めて使用されたもので、以前は活性成分として考えられていたが、コークス化過程で、事実上半不活性的にまたは不活性的性質を示すので分けて考えられるようになった。初期には交代ビトリノイドといわれていたものである。

マクリノイドは、詳細な説明はないが微粒状ミクリニットをミクリノイドというのに対して、粗粒状ミクリニットをいつているものと思われる。またスクレロチニットもこの中に含めて考えているものと思われる。

以上のように考えることによつて、コークス化性をより実際の強度に近からしめようとする努力が払われていると解釈しうる。いずれにしても、マセラルの含有割合とその反射率を測定することによつて、その石炭の石炭化度と組織成分的な位置づけを、とりもなおさず横糸と



美唄炭 (C=81.1%, VM=47.2%, daf)

夕張炭 (C=86.2%, VM=4.6%, daf)

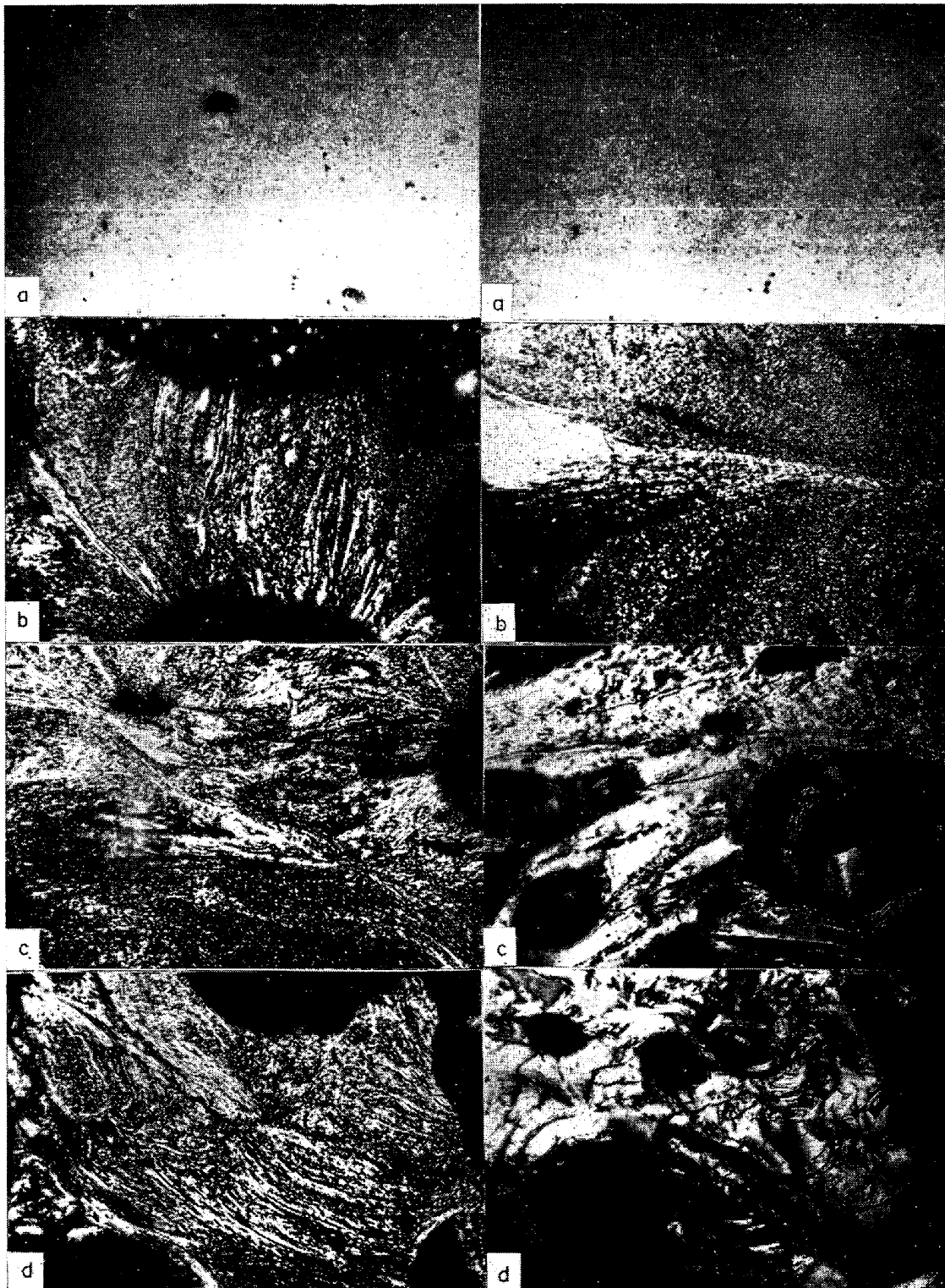
(a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 900°C

写真19 乾留の初期段階においてみられるビトリニットの等方性構造 (美唄炭, 左側) と粒状モザイク構造 (夕張炭, 右側), (反射偏光 $\times 150$)

縦糸との関係を明らかにすることが、コークス強度推定上必要であるといえる。

ちなみに、ビトリニット、ビトリノイドで示されるマセラル・シリーズとマセラル・グループの考え方は、最

近 ASTM の一つの規格案 (ASTM-D 2796(1969)) として、次に述べるマセラル分析法、反射率測定方法とともに規格化されつつある。



西川内炭 (C=89.8%, VM=23.8%, daf) イットマン炭 (C=90.7%, VM=18.9%, daf)
 (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 900°C

写真20 乾留の初期段階においてみられるピトリニットの異方性繊維状構造 (西川内炭, 左側) と異方性葉片状構造 (イットマン炭, 右側), (反射偏光 ×150)

2.3 乾留の初期段階におけるマセラルの変化

石炭化度を異にする石炭が、乾留の初期段階で軟化溶解するが、この段階でどのような性状の変化を示すかは種々の立場から多方面にわたる研究があるが、顕微鏡的

な異方性構造の変化について、とくにピッチ類にみられる球体の変化と対応させて考察したものは少ない。筆者らは、数年前よりこの方面の研究を進め、その一部についてはすでに報告してきた¹⁵⁾。

結局、400~900°C の温度領域におけるマセラルの挙動についてみると次のとおりである。

1) ビトリニット・グループ

石炭化度の差異により、光学的異方性構造に差異が認められる。すなわち、大平洋炭、美唄炭のごとき低石炭化度炭で、熱的に軟化溶融領域を有しないか、ほとんど少ないビトリニットでは、上記のいずれの温度でも、異方性構造はみられずにすべて等方性構造 (Isotropic texture) を示した (写真19の左側)。外国炭の場合、たとえばニューデール炭においても同様である。したがって、乾留後に得られるこれらの低石炭化度炭のビトリニットよりのコークスは、いずれも等方性構造をとることになる。

これに対して、三池炭、夕張炭のごとき石炭化度が中程度の高流動性粘着炭よりのビトリニットでは、軟化溶融領域において異方性構造が認められるようになる。しかもその特徴としては、400°C 付近の分解がやや始まつたところではまだ出現せずに、少なくとも 450°C 付近あるいは 410~450°C の温度範囲において認められること、きわめて微細な異方性球体と考えられるものの集合体である粒状モザイク構造 (Fine mosaic texture) を示すことなどである。この温度は、G. H. TAYLOR ら¹⁶⁾が示した瀝青炭のビトリニットについての異方性出現温度である 460~470°C よりも、やや低目となつている。このような粒状モザイク構造はサウザンベル炭、モウラ炭などにおいても、同様に 450°C 付近において認められる。しかもいずれも 900°C になつても著しい変化がみられない (写真 19 の右側)。

さらに石炭化度の高い西川内炭、ミッチェル炭では、450°C 付近において粒状モザイク構造とともに、一部に脈状異方性を有する繊維状構造 (Fibrous texture) が認められる。これらの異方性構造は、500°C、900°C でもそれほど大きな変化はなく、高々粒状モザイク構造が大きくなるか、一部に方向性を持ち異方性が揃ってくるか、あるいは繊維状構造がやや発達する程度である (写真20の左側)。

石炭化度がさらに高い低揮発分強粘結炭であるイトマン炭のビトリニットでは、やはり 450°C 付近で粒状モザイク構造、繊維状構造とともに、特徴的な幅の広い帯状異方性を有する葉片状構造 (Leaflet texture) が認められるようになる。これらの構造もまた 900°C になつても若干発達する程度である (写真 20 の右側)。

最終的な無煙炭では、もちろんこのような異方性構造はとらずに、全体的に単一異方性構造を示すにすぎない。

結局、石炭化度の差異によつて、等方性構造、粒状モザイク構造、繊維状構造および葉片状構造の3種類の異方性構造、無煙炭にみられる単一異方性構造をとること、しかも 450°C 付近の乾留の初期段階におけるこれらの

異方性構造生成の挙動が、以後の炭化の進行を左右することなどが基本的に知られた。なおこの場合に、加熱速度による影響があることは当然考えられる。

2) エクジニット・グループ

エクジニットの熱的性質は、前述したように活性成分であるビトリニットと同様の性状を示すので、ほぼ同様の異方性構造が出現するものと思われる。

3) イナーチニット・グループ

イナーチニットは、熱的に軟化溶融領域を有しないので、等方性構造を示すことになる。したがって、低石炭化度の非粘結炭、高石炭化度の無煙炭などと同様に、等方性構造を持った粒子としてコークスの気孔壁中に残存することになる。

なお、イナーチニットではないが、ビトリニットやエクジニットが酸化あるいは風化された場合も、同様に等方性構造をとるようになり、結果的にはイナーチニットとともにコークスの気孔壁中に残存することになる。すなわち、最近話題になつた輸入原料炭にみられる酸化炭あるいは風化炭の問題がこれに属する一例である。もちろん流動性も減少してくるので、この影響が入ってくることも考えられる。

一般に、有機化合物の炭化、黒鉛化において、熱分解に基づく重縮合が進み、理想的なカーボン構造をとるためには、まず第1に加熱による軟化溶融領域が形成されること、第2に組成的に芳香族縮合環が多環化構造をとりやすい形をとることなどが必要であると考えられる。

このような必要かつ十分条件が、満足された場合には理想的にはピッチ類に認められたような大小の微小異方性球体が出現することは、すでに報告してきたところである¹⁷⁾。このようなピッチ類に比較して、石炭の持つ第1の特徴は酸素含有量であるといえる。すなわち、粒状モザイク構造が認められるようになる領域の石炭は、酸素含有量が5%以下である。

石炭の場合、主としてOH基によつて代表される酸素の存在が一定量以上あると、軟化溶融領域における粘度が高く、一部に架橋構造をとりやすい形をとるために、前述したような異方性構造の差異を生ずるものと考えられる。また一方では、含酸素の複素環化合物たとえばジフェニレンオキサイド、フランのごとき環内酸素の存在が、芳香族縮合環の再配列による多環化の障害となる方向へ進むものと考えられる。

一方、夕張炭が乾留の初期段階において、光学的に均一な粒状モザイク構造を示すということは、夕張炭が構造的にも組成的にも比較的均質な単位体によつて構成されていることを示しており、これが流動性が高くしかも熱分解過程においてほとんど大きな変化を示さないということとともに注目される事実である。

結局、石炭およびマセラルが、45°C 付近の乾留初期段階において示す異方性構造の差異および特徴をよく知

つておくことは、以後のコークス構造を基本的に理解し、コークス性状や強度を予知する上に重要である。すなわち、これを逆に利用することによつて、コークスの組織構造とそのよつてきたつた履歴を明らかにすることが可能で、その他反応性、コークス強度と親和性についての考え方、配合対策、鑄物用コークスでは逆に配合割合の推定など、種々のコークス工業に利用しうることを示している。

2.4 マセラル分析方法

コークス強度を推定するための微細組織成分であるマセラルの分析方法は、反射率と同様に、米国においては ASTM D2799-5th Draft (1969) として検討されているが、わが国においてもほぼこれに準じた方法により測定されている。すなわち、筆者は、コークス化性を考慮に入れ、また N. SCHAPIRO および ASTM の規格案などを参考として、表3のように分類して、これを実施している。

要するに、日本炭に特徴的なマセラルであるデグラディニットは活性成分に入れ、G. H. TAYLOR¹⁸⁾が報告しているようにフジニット→セミフジニット→ビトリニットと移化過程にあるという事実から、偽似ビトリニットはセミフジニットの次に位置するという考え方に立つて、 $\frac{1}{3}$ セミフジニットと偽似ビトリニットを活性成分に

表3 マセラル分析におけるマセラルの分類 (1970)

A) 活性成分 (Reactivities)	
1) ビトリニット (Vitrinite)	
2) エクジニット (Exinite)	レジンニット (Resinite) クチニット (Cutinite) スポリニット (Sporinite) アルギニット (Alginite)
3) デグラディニット (Degradinite)	
B) 半不活性成分 (Semi-inerts)	
1) セミフジニット (Semi-fusinite)	
2) 偽似ビトリニット (Pseudo-vitrinite)	
C) 不活性成分 (Inerts)	
1) フジニット (Fusinite)	
2) ミクリニット (Micrinite)	{ 微粒状ミクリニット 粗粒状ミクリニット
3) スクレロチニット (Sclerotinite)	
D) 鉱物質 (Mineral matter)	

- (注) 1) 一般に、セミフジニット、偽似ビトリニットは異方性を有する。
 2) 反射率(共存)は、不活性成分>半不活性成分>活性成分。
 3) 組織は、セミフジニットはあるが、偽似ビトリニットにはない。
 4) コークス強度推定に際しては、偽似ビトリニットは全量、セミフジニットは1/3を活性成分へ入れる。
 5) 鉱物質は、次式により計算し、不活性成分に含める。
 $M. M. = 0.432 \times \text{灰分(重量\%)} + 0.22 \times \text{全イオウ(重量\%)}$
 (ただし、灰分の比重=2.5(ASTM)を使用)

入れて分類する方法をとっている。

本法の概要について示すと次のとおりである。

マセラル分析には、ドイツの Leitz 社製 Ortholux-Pol 型反射偏光顕微鏡を使用する。

この際の石炭試料の調製法および研磨法は、ASTM D 2797-70 T (1969) に規格化されているが、ほぼこれに準じて実施している。

光源：6V、30W タングステン電球

倍率：×250 (油浸、対物レンズ×25、対眼レンズ×10) 対眼レンズ中に 20 ポイントテンプレートを挿入
 測定回数：メカニカルステージを X 軸、Y 軸にそれぞれ 1.0 mm あるいは 0.5 mm 間隔に動かして 300~500 点以上測定

結果の表示：各マセラルごとの容量%を 0.1% まで計算。鉱物質は Parr の式によつて算出(比重 2.5を使用)

以上のようにして求めた石炭中の各マセラルの含有割合は、同一石炭化度であつても、それぞれ異なつておりその石炭の持つ代表的なビトリニットの性状に対してイナーチニットが種々の影響をおよぼしていること、程度を知りうることになる。すなわち前述したように、縦糸に相当する因子としてマセラルの構成状態を求めようとしたことにほかならない。なお、マセラルの性状の一例については、前述したとおりである。

2.5 反射率測定方法

コークス強度推定のための反射率測定方法は、横糸に相当する石炭化度を求めようとするものである。米国においては ASTM D2798-70 T (1969) として規格化されているが、わが国においてもほぼこれに準ずる方法で測定されている。

本法の概要について示すと次のとおりである。

測定装置(写真 21 参照)は、前述した偏光顕微鏡に光電管を用いた Mikroskop-Photometer MPE (最近では MPV を使用) をセットしたものである。また $\lambda = 525 \text{ m}\mu$ の石炭用干渉フィルターを光電管の直前におき、反射率測定を単色光下で行なうようになっている。これらの機構については K. KÖTTER¹⁹⁾, W. PCKHARDT²⁰⁾が

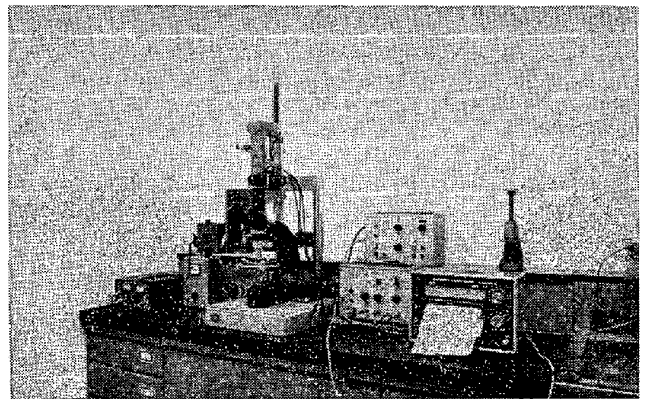


写真21 Ortholux-Pol 型偏光顕微鏡と Mikroskop photometer MPV (E. Leitz 社製)

詳細に報告している。

光源：6V, 30W タングステン電球, 電源安定装置が必要

倍率：×250(油浸, 対物レンズ×25, 対眼レンズ×10)
なお ASTM では×600(油浸)を使用

測定視野：20 μ ϕ の円形, ASTM では 5 μ ϕ 円形

射率スタンダード：約 9% 高屈折率特殊ガラス, また反は閃亜鉛鉱 (ZnS)

ASTMでも特殊ガラスを使用

測定回数：ビトリニットの最大反射率を少なくとも 100 点以上測定

最大反射率 (R_o) の求め方：

$$R_o(\%) = R_s \times J_o / J_s$$

R_o = 油浸中での求めるビトリニットの最大反射率 (%)

R_s = 油浸中での反射率スタンダードの反射率 (%)

J_o = 各ビトリニットの最大反射率における記録計の読み (mV)

J_s = 反射率スタンダードの記録計の読み (mV)

平均最大反射率 (R_{mean}) : それぞれの $R_o(\%)$ の算術平均値 (%)

以上のようにして求めた $R_o\%$ は, 石炭化度, 石炭そのものの性状によつて, その頻度曲線が異なる. 通常の場合, 反射率の分布は狭い範囲で, たとえば V_{10} を中心としてその両側に V_9, V_{11} と正規分布するが, ときには大きく広い範囲にわたつて分布することがある. この極端な例としては, 2 種混炭あるいは多種混炭である装入炭においてみられる.

それでは横糸に相当する反射率と他の性状とが, どのような関係にあるかについて試みる.

炭素含有量とビトリニットの反射率は, 石炭化度が上昇するに従つて次第に高くなる傾向がある. この関係は杉村ら²³⁾が図 1 のように示している. すなわち C 85% 付近に変移点がなく次第に高くなる曲線を描くという特徴がある. 一方, ビトリニットを 900°C までに熱処理した場合でも 400°C 付近まではほぼ一定であるが, 400°C 以上になると急激に上昇するとともに, 石炭化度の高いものの方が, より高い傾向にあることが認められている²³⁾. このような関係はまた D. W. van KREVELEN²³⁾を始めとして, S. R. BROADBENT ら²⁴⁾, D. G. MURCHISON²⁵⁾, D. CHANDRA ら²⁶⁾, T. G. GHOSH²⁷⁾ などによつても同様の結果が報告されている.

L. G. BENEDICT²⁸⁾ らは, 平均反射率と揮発分, 発熱量, ボタン指数について述べているが, このうちボタン指数のみが $R_{mean} = 1.2 \sim 1.3$ 付近に極大値があるが, その他はいずれも直線関係にあることを認めている. そのいくつかの例について示すと次のとおりである.

$$\text{揮発分 (d. a. f. \%)} = 60.65 - 25.14 \times R_{mean}(\%), \quad r = -0.96$$

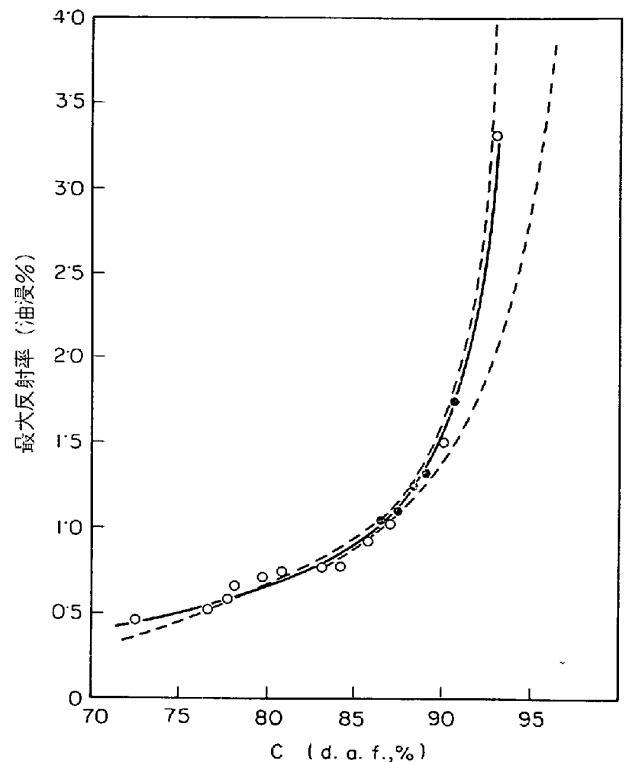


図 1 ビトリニットの石炭化度との最大反射率との関係 (杉村ら1967)

$$\text{コークス収率 (\%)} = 18.03 \times R_{mean}(\%) + 51.64 \quad (\pm 1.33), \quad r = 0.96$$

なお, 酸化炭の問題にもふれている. すなわち酸化炭揮発分 (d. a. f. %) = $58.87 - 24.56 \times R_{mean}(\pm 3.65)$, $r = -0.88$

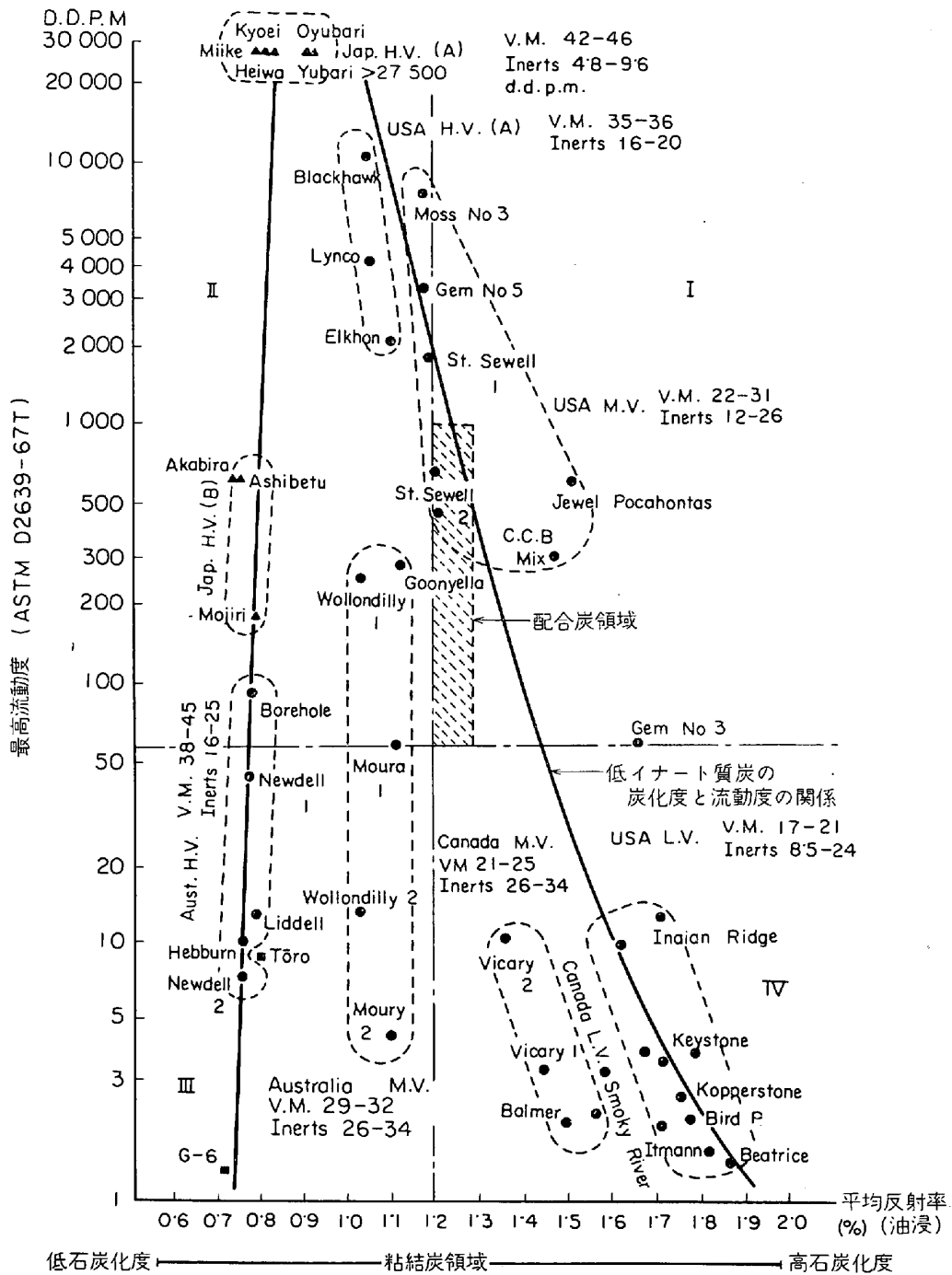
となり, 若干低下すること, しかも $R_{mean} = 0.8\%$ 以下の石炭において変化が著しいことを報告している.

N. SCHAPIRO らはまた, 最高流動度と反射率との関係を示しているが, ボタン指数の場合と同様の傾向があり, その極大値はやや低い $R_o = 1.0 \sim 1.2$ 付近にあることが認められる. わが国においては, 最近筆者ら⁷⁾が図 2 のように同様の結果を報告している. この場合の極大値は $R_{mean} = 0.8 \sim 1.0$ 付近に認められる.

一般に, C = 85% 付近において粘結性, 最高流動度, ピリジン抽出量など種々の物性の転移点が存在することから推察すれば, C = 85% 付近の反射率は図 1 より $R_o = 1.0$ 付近に相当するので, ボタン指数の場合やや高目のように思われるが, この付近から C% に対する反射率の増加が急激となるので, このような差異があるのは妥当のように考えられる.

いずれにしても, ビトリニットの反射率と石炭化度および他の粘結性に関係のある諸物性が相関連することが認められよう. N. SCHAPIRO らは, コークス強度推定のために, これらの事実を反射率という因子で代表させたことになる.

一方, ビトリニット以外の他のマセラルであるエクジ



ニットおよびイナーチニットの反射率については、D. W. van KREVELEN ら²⁹⁾が、図 3 のように示している。すなわち、石炭化度が上昇するとともに他のマセラルもまた、反射率が直線的に増大することが認められる。しかも反射率の高さの程度はイナーチニットがもつとも高く、イナーチニット>ビトリニット>エクジニットとなること、また C=91% 程度でイナーチニット>ビトリニット=エクジニットとなり、反射率の点でもビトリニット化が行なわれていることが認められる。

3. 組織学的検討の応用

コークス工業における、この手法の応用分野は種々考えられるが、現在すでに実用化されつつあるものについて、いくつかの例を述べる。

3.1 原料炭開発時における予測

近年、日本の粗鋼生産量の急激な増加に伴って、コークス比は漸減しつつあるにもかかわらず原料炭の消費量もまた急激な増加を示している。国内炭はそのすぐれた配合性のゆえに増産を望まれながら、種々の理由で生産

表 4 原 料 炭 の

産 地	Vitrinoid type 試料名	組 織 分												
		ピ ト リ ニ ッ ト												
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ア メ リ カ (U · S · A)	Beatrice												1.2	11.8
	〃												1.2	19.2
	〃												2.7	47.1
	Bird B											2.7	11.0	46.7
	〃													43.9
	Keystone												5.6	37.7
	〃												1.3	50.0
	Tams										5.4	13.5	18.8	16.1
	Indian Ridge								1.3	9.5	12.2	9.5	18.9	23.0
	〃									2.1	3.2	8.4	24.3	18.0
	〃											11.0	28.9	28.9
	〃										5.6	43.8	29.7	8.5
	〃										4.8	6.0	6.0	31.8
	Itmann										3.8	16.6	38.3	15.3
	Gem No. 3										1.4	25.7	36.6	17.6
	Jewell Poca									1.2	28.8	35.7	1.2	
	C. C. B						12.1	18.2	0	1.2	0	3.6	9.7	26.6
	Royal					3.5	12.9	8.2	0	2.3	2.3	11.7	28.0	3.5
	Davis Blend				3.0	6.0	23.9	10.0	0	0	6.0	2.0	4.0	14.0
	〃					9.7	29.3	6.5	1.1	1.1	1.1	2.2	8.7	13.0
St. Sewell						12.8	31.4	27.9	1.1					
〃						5.1	33.5	37.3	1.3					
Gem No. 5						19.6	36.9	5.4	1.1	8.7				
Moss No. 3						20.6	31.5	18.2	6.1					
Elkhen Blend					7.2	31.5	27.7	3.3						
Lynco					10.0	40.0	14.4							
Blackhawk				5.9	23.4	25.8	10.6	2.3						
カ ナ ダ	Balmer					1.1	1.1	0	2.2	0	11.0	29.6	12.0	4.4
	〃									4.8	34.9	28.8	7.2	
	Vicary								3.1	21.6	28.8	8.2	2.0	3.1
〃							1.0	11.6	32.6	19.0	3.2			
オ ー ス ト ラ リ ア	South Bulli								0.8	12.9	33.4	0.8		
	Coal cliff								23.5	32.0	2.8	1.0		
	Moura						1.0	30.9	30.0	1.9				
	〃						6.7	28.8	33.3	3.3				
	Wollondilly				2.6	16.2	24.7	7.7	0.8					
	〃					16.6	30.4	7.4						
	〃					15.6	19.1	8.5	0.7	0.7	0.7	0.7		
	Daiyon		4.9	15.6	33.1	10.7								
	Liddell		5.8	25.4	27.8	8.1								
	Newdell		9.5	44.6	16.2	5.4								
〃		6.1	39.9	23.0	1.2									
〃		11.9	45.4	11.9										
Hebburn		9.7	36.7	12.9	2.2									
日 本	夕 張		1.2	1.2	31.4	35.0	10.8							
	大 洗			3.7	40.3	31.8	3.7							
	協 平	1.2		36.2	33.7	8.8	2.5							
	三 茂		2.4	26.4	46.8	3.6								
	池 尻		10.5	35.0	22.1	5.8								
〃		7.4	42.8	33.9	4.4									
ソ 連	塔 路		3.0	36.3	46.8	4.5								
	Kuznets G6	1.4	15.2	58.1	8.3									
〃	〃 KJ-14				2.0	6.9	5.9	4.9	13.8	12.8	5.9	3.0	2.9	2.9

組 織 分 析 結 果

析 結 果				そ の 他 の 性 状									
18	19	20	計	エク ジニ ット	セミフ ジニ ット	フジ ニ ット	ミク リニ ット	鉱物 質	総イナ ート量	平均反 射率 (油浸)	揮発分 (d.a.f.)	ギーセラー 最高流動度 (ddpm)	ドラム 強度 D1 ₁₀ ³⁰
40.2	22.5	2.4	78.1	0.4	1.2	10.1	8.0	2.2	21.1	1.86	17.8	1.4	93.6
44.4	16.8		81.6	0	2.2	8.3	5.5	2.4	17.7	1.81	18.5	1.5	93.4
35.0			84.8	0.4	5.0	3.6	4.0	2.2	13.1	1.75	18.6		92.4
28.8	1.4		90.6	0	0.6	0.9	3.9	4.0	9.2	1.76	18.2	2.2	91.7
45.4	1.4		90.7	0.6	0.6		4.3	3.8	8.5	1.80	18.6		92.2
37.7			81.0	0	0.9	3.6	11.7	2.8	18.7	1.78	17.7	3.8	93.3
28.2			84.6	0	2.5	1.0	8.9	3.0	14.6	1.77	18.1		92.6
20.2	8.1		82.1	0	2.3	6.2	6.2	3.2	17.1	1.71	20.2	3.5	92.6
4.0	1.3		79.7	0	1.1	5.3	9.7	4.2	19.9	1.61	21.2	10.2	92.2
18.0	3.2		77.2	0.6	3.2	7.5	8.1	3.4	21.1	1.70	19.6	12.3	92.9
15.2			84.0	0	1.4	5.2	5.9	3.5	15.5	1.70	20.2	12.5	91.6
1.4			89.0	0		0.3	7.1	3.6	11.0	1.60	20.0		91.6
31.7	0.6		80.9	0	3.9	4.3	8.3	2.6	17.8	1.75	18.5	2.5	93.0
7.7			81.7	0	1.9	3.2	9.3	3.9	17.7	1.66	19.4	3.8	91.4
5.4			86.7	0	1.2	3.8	5.0	3.3	12.9	1.65	19.7	59	92.5
			66.9	0.4	2.6	14.6	13.2	2.3	31.8	1.50	22.4	610	92.4
3.6			75.0	7.6	3.5	3.9	7.2	2.8	16.2	1.46	27.5	320	93.6
2.3			74.7	5.1	1.6	3.6	10.9	4.1	19.7	1.43	27.8		93.4
1.0			69.9	13.8	1.8	3.0	8.3	3.2	15.7	1.28	30.3		92.3
2.2			74.9	8.0	0.9	4.3	8.9	3.0	16.8	1.27	28.9		93.2
			73.2	9.0	1.2	2.1	10.8	3.7	17.4	1.17	30.0	1 770	90.2
			77.2	9.2	0.9	2.8	6.7	3.2	13.3	1.19	29.0	650	90.9
			71.7	9.5	2.2	4.1	8.6	3.9	18.1	1.16	30.1	3 200	91.2
			76.4	10.7	1.0	5.2	3.1	3.6	12.6	1.16	30.9	7 500	90.1
			69.7	11.0	3.1	2.8	8.2	5.2	18.3	1.09	35.5	2 050	88.6
			64.4	14.8	2.5	1.8	14.0	2.5	20.0	1.04	35.2	4 000	89.7
			68.0	14.2	2.2	3.2	9.3	3.1	17.1	1.02	36.2	10 700	86.4
1.1			62.5	0	9.3	6.9	16.3	5.0	34.4	1.50	21.6	2.2	91.6
			75.7	0	2.5	2.5	14.0	5.3	23.5	1.57	20.6	2.0	91.8
0	1.0		67.8	0	8.3	4.9	13.0	5.9	29.4	1.45	24.7	3.2	91.8
			67.4	0.3	4.7	3.2	18.1	6.3	30.7	1.36	25.1	10.5	90.9
			47.9	0	6.5	7.9	31.8	5.9	49.9	1.43	23.8		89.2
			59.3		8.3	3.3	23.8	5.3	37.9	1.31	26.2		89.4
			63.8	2.3	8.2	8.9	12.4	4.4	31.2	1.10	28.8	4.5	91.2
			72.1	3.1	3.2	3.2	13.1	5.3	23.7	1.12	27.8		90.0
			52.0	3.1	8.9	4.9	30.7	6.0	43.0	1.02	31.7	260	89.2
			54.4	5.1	3.7	3.1	28.3	5.4	39.3	1.02	31.5	13.2	87.2
			46.0	4.2	2.2	4.2	38.4	5.0	49.1	1.05	30.6		86.2
			64.3	9.8	3.1	2.0	15.3	5.5	24.9	0.82	39.2		66.4
			67.1	15.1	2.8	4.1	6.0	4.6	16.9	0.80	43.3	12.9	75.0
			75.7	7.3	3.8	6.6	2.7	3.9	15.7	0.76	42.7	7.3	69.4
			70.2	7.6	3.3	1.6	12.2	5.1	21.1	0.77	42.5	45	75.3
			69.2	7.4	2.7	3.3	12.3	5.1	22.5	0.74	43.0		63.7
			51.5	18.2	3.7	3.7	8.9	4.0	19.1	0.76	44.9	10	65.8
			79.6	15.1	0.3	0.6	0	4.4	5.2	0.90	42.1	>27 500	79.0
			79.5	11.0	0.3	4.7	0.3	4.2	9.4	0.89	42.5	>27 500	81.8
			81.2	13.0	0	0.6	0.3	4.9	5.8	0.82	43.6		69.6
			80.4	14.8	0	1.1	0.3	3.4	4.8	0.80	43.5		77.9
			73.4	21.1	0	0.9	0	4.6	5.5	0.78	46.0		59.6
			88.5	7.0	0	0	0.6	3.9	4.5	0.79	44.3	186	62.6
			90.6	4.6	0	0	0.3	4.5	4.8	0.80	40.0	9.0	72.0
			83.0	4.4	1.0	1.5	4.7	5.4	12.3	0.73	42.5	1.4	58.9
			61.0	0.9	3.6	4.9	25.1	4.5	36.9	1.27	31.4		88.6

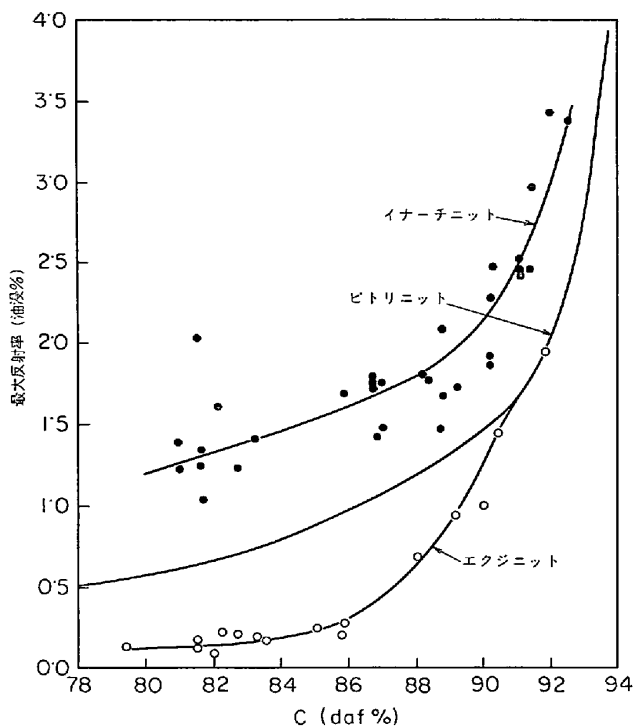


図 3. ビトリニットの炭素含有量と各マセラルの最大反射率との関係 (D. W. van KREVELEN, 1956)

は頭打ちとなつているから、今後の原料炭の必要増加分はすべて海外に仰がなければならない。日本の鉄鋼業の将来は原料炭資源開発の速度いかににかかっているとつても過言ではないであろう。

資源開発の初期にはボーリングによる炭質の判定が行なわれるが、コアサンプルは数も多く、かつ通常少量でコークス化試験は行なえないことが多いから、実験的な手段でコークス性を判定しなければならない。組織分析の手法はこのような場合にもつとも有効であると考えられる。

3.1.1 石炭化度の推定

石炭の炭化度の判定には、従来種々のパラメタが用いられてきた。石炭の基礎的な研究の分野では炭素含有量 [C%(d.a.f.)] が広く用いられているが、炭質の分類では揮発分 [VM%(d.a.f.)] および発熱量 (m.a.f.)* が用いられることが多い。ISO³⁰⁾ および ASTM³¹⁾ ではいずれも高炭化度の領域では揮発分で分類し、VM(d.a.f.) 31³¹⁾ 及至 33%³⁰⁾ 以上の低炭化度の領域では発熱量 (m.a.f.) で分類するシステムを採用している³²⁾。燃料比を用いることもある³³⁾が、分類の精度はあまりよいとはいえない。

これらのパラメタのうち、C%(d.a.f.) と VM%(d.a.f.) 間には高度の相関がみとめられる ($r = -0.978$)³⁴⁾ ので、この両者の炭化度判別力はほぼ同程度と

* 相対湿度 96~97% の雰囲気中で平衡した状態の含水無灰ベース

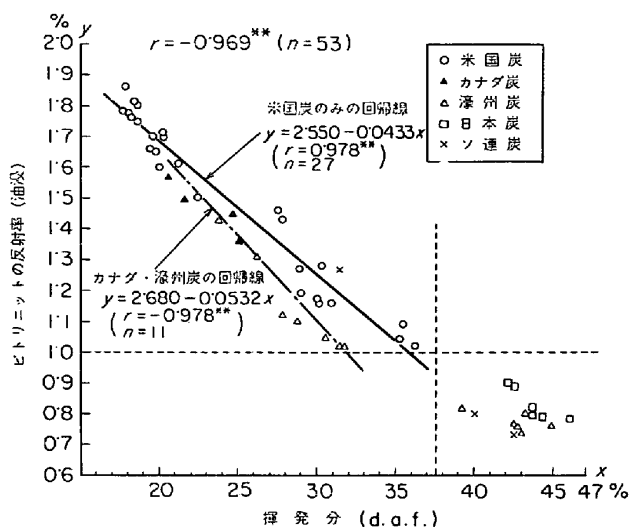


図 4. 揮発分 (d, a, f) と反射率 (ビトリニット) の関係

考えられるが、いずれもイナーチ質**量の影響をうけるために、厳密には正確な石炭化度を示さない欠点がある。図 4 は表 4 の VM(d.a.f) と反射率 (\bar{R}_o) の値をプロットしたものであるが、 $\bar{R}_o > 1$ 以上の 41 銘柄について、米国炭 27 銘柄と、カナダ・豪州炭 14 銘柄に層別すると、明らかに回帰線が異なつていことがわかる。このことはカナダ・豪州炭グループのイナーチ質量が米国炭グループ(8.5~26%) よりも著しく多い(26~34%) ために、同一炭化度ならば米国炭よりも VM (d.a.f) が低く出ることを意味している。いいかえると、米国炭とカナダ・豪州炭の VM(d.a.f.) が同一ならば、一般に米国炭の方が炭化度が進んでいるものと考えなければならない。このように VM を基準として炭化度を判定するときには、イナーチ質量を考慮しないと誤りをおかす危険がある。反射率測定値の方は、イナーチ部をさけて、ビトリニット部のみの測定をするので、このような危険性は少ない。資源開発時に実際に生じた一例をつぎに示す。

Goonyella 炭 (豪州・クイーンズランド) 中層のコアサンプルによる灰質調査の例

約 15 呎のコアサンプルを色調により、上部、中部、下部に 3 分割し、それぞれの性状を測定したところ、表 5 に示すデータを得た。

VM(d.a.f.) の値で判断する限り、炭層の上部に進むにつれて炭化度が進んでいるか、あるいは風化を受けているかのいずれかであろうと考えられ、ギーセラー流動度の値もこの判断をうらづけるものであるから、従来ならばそのような判断を下したかもしれない。しかし、組織分析の結果によれば全く逆の判断が下される。

すなわち

** 乾溜時に軟化溶融せず、ビトリニット部にくらべて揮発分がかなり低い。

表5 Goonyella 炭 (中層) の性状

試料	VM(d. a. f.)	最高流動度 (ddpm)	\bar{R}_0	活性グループ 計 (%)	イナー特質計 (%)
上部	26.88	286	1.13 ₂	60.2	39.8
中部	27.87	1630	1.13 ₃	65.0	35.0
下部	29.55	11000	1.17 ₅	79.4	22.6

表6 各 Vitrinoid ごとの Strength Index³⁵⁾

Vitrinoid type	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
Reflectance in oil (%)	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900	1.000	1.100	1.200	1.300	1.400	1.500	1.600	1.700	1.800	1.900	2.000	2.100	
Inerts vol. %	10.0	2.15	2.35	2.40	2.50	2.65	2.75	3.25	3.50	4.30	4.50	5.75	7.05	7.25	7.40	7.55	7.70	7.85	6.70	5.70

表7 Optimum inerts ratio³⁵⁾

Vitrinoid type	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ratio	4.4	4.0	3.7	3.3	3.0	2.8	2.5	2.5	2.9	3.5	4.5	6.0	8.0	10.9	13.6	16.0	18.2	20.7	23.0

a) マセラル分析のさいの観察では、上部のほうがイナー特質を多く含有しており、ビトリニット部には、とくに風化によるクラックはみとめられなかつた。

b) ビトリニット部の反射率はわずかながら下部に進むほど高く、下部の石炭化度が進んでいることを示している。

したがって、上部の VM が低く、かつ流動度が低い理由は風化あるいは石炭化度の影響ではなく、イナー特質量が多いことによるものと結論することができる。

これは一例にすぎないが、このように少量のコアサンプルのみについて炭質を判定しなければならないときには、組織分析の手法はきわめて有効であるものと考えられる。

3.1.2 単味コークス強度 (DI₁₅³⁵⁾) の推定

反射率の測定値とマセラル分析のデータからタンブラー強度を推定するための Consolidation Coal Corp. の数値表³⁵⁾ (その1部を表6, 7に示す) を使用して、ドラム強度を推定するグラフ (図5) の作成を試みた。手順はつぎのとおり、

a) Strength Index をもとめる

各試料炭ごとに実測した反射率およびマセラル分析値 (表4) をつぎの手順によつて処理する。

手順 1) 100 点の反射率測定値を表6によつて各 Vitrinoid type に分類し、それぞれのビトリニット% x_i をもとめる。

手順 2) 各 Vitrinoid type ごとに、全イナー特量に対応する係数 (a, b, ..., s) を表6からもとめ、これに上

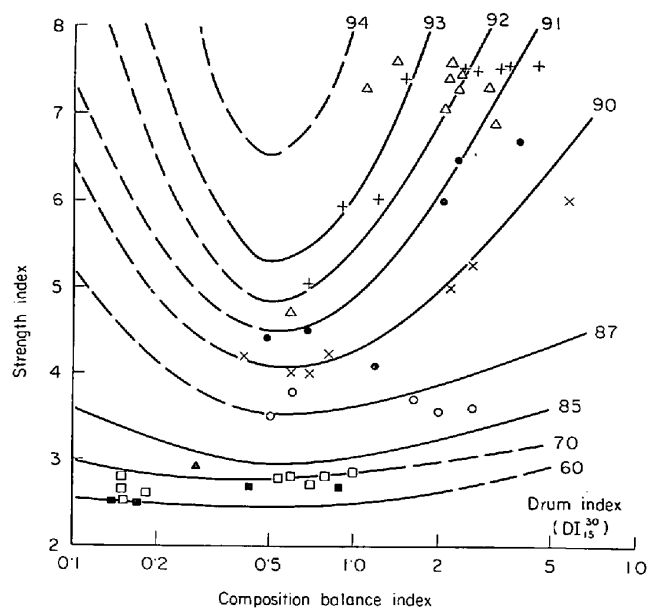


図5 Composition balance index, strength index と実測 DI₁₅³⁵⁾ の関係

記%を積算する。

手順 3) 次式によつて算出する。

$$\text{Strength Index} = \frac{ax_3 + bx_4 + \dots + nxi + \dots + sx_{21}}{\sum x_i}$$

ただし、 x_i : Vitrinoid type i におけるビトリニット%
 $\sum x_i$: 全ビトリニット%, これは 100-(イナー特%) に等しい。

たとえば、ある試料のイナー特量が 20% であつたと

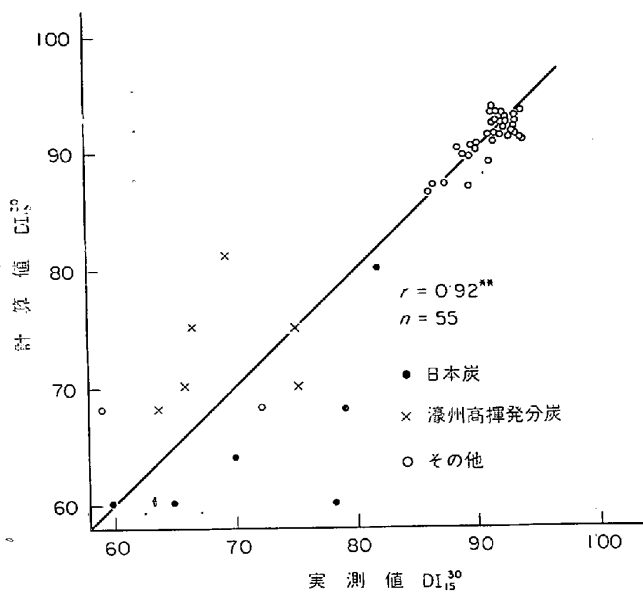


図 6 組織分析による単味コークス強度の推定値と実測値の関係

すれば、表 6 から $a = 2.20$, $b = 2.35$, ... $s = 5.00$ であるから、Strength Index はつぎのようにしてもとめられる。

$$\text{Strength Index} = \frac{2.20x_3 + 2.35x_4 + \dots + 5.00x_{21}}{100 - 20}$$

b) Composition Balance Index (C.B.I.) をもとめる

手順 1) 各 Vitrinoid type ごとに、 x_i をそれぞれ表 7 の Optimum Inerts ratio で割って集計する。

手順 2) 次式によつて算出する。

$$\text{C.B.I.} = \frac{100 - \sum x_i}{x_3/4 + x_4/4 + \dots + x_{21}/23 \cdot 0}$$

c) Strength Index を縦軸に、C.B.I. を横軸にとり各試料炭ごとの実測ドラム指数 (表 4) の等高線を引くと図 5 が得られる。

このようにして得たグラフによる $DI_{10\%}$ の推定値と実測値の関係は図 6 に示すとおりで、高度の相関はみとめられる ($r = 0.92^{**}$) もの、 $DI_{10\%} < 80$ の領域では推定の精度がわるい。とくに高流動度の (イナートの少ない) 国内炭は実測値が推定値より高く、低流動度の (イナートの多い) 濠州高揮発分炭ではこの逆の傾向を示している。このことは、タンブラー強度推定用に作られた表 6, 7 の係数が、ドラム強度推定用には適当でない—とくに低反射率領域におけるイナート質の効果を過少評価している—ことを意味している。いいかえると、タンブラー強度とドラム強度に対するイナート量の寄与の程度が異なっているために図 6 のような偏差が生じたものと考えられる。

いずれにせよ、現在の段階では、まだこのような手法による単味コークスの $DI_{10\%}$ の推測はあまり正確とはいえないが、少なくとも日本では単味コークスを冶金用に使用することはあり得ないので、この程度の予測でもか

なり有効といえるであらう。

3.1.3 配合度として使用するためのメリットの推定

表 4 に示した各種のデータのうち、ビトリニットの反射率とギーセラ—最高流動度をプロットすると図 2 のようになる。イナート量の少ない米国炭、国内炭、濠州弱粘炭のグループを結ぶと実線で示したような関係曲線が得られ、反射率 0.9~1.0 付近で流動度が最大となり、反射率がこれより高くても低くても流動度は急激に低下することがわかる。カナダ炭、濠州中揮発分炭のグループはイナート量が多い (26~34%) ために同一反射率の他のグループより流動度が低く、上記の関係曲線より下方に外れる。

一方高炉の使用に適する高強度のコークスを得るためには、配合炭として適度の石炭化度と流動性を必要とするが、その範囲は経験上、図の斜線で囲まれた領域でなければならない。石炭化度がこれ以下になるとコークスとしての固さを不足し、流動度が高すぎるとクラックが多くなり、低すぎると粒子間の接着が不良となる。したがって、配合炭として必要と考えられる流動度の下限および平均反射率の下限 (約 1.2) を基準として原料炭を 4 群に分類することができよう。すなわち図 2 の第 I, IV 象限に属する石炭は配合炭の平均石炭化度を維持するために絶対必要であり、現在のところ米国炭、カナダ炭以外にこのグループに属するものはきわめて少ない。第 I, II 象限に属する石炭は平均流動度を維持するために是非必要であり、とくに国内炭はすぐれた接着剤としての効果をもっている。将来国内炭の比率が減少する場合には、このグループの石炭の重要性はさらに増加するであろう。第 III 象限の石炭は、石炭化度も流動性も低いので、配合時の炭素源としての意味しかない。たとえば濠州弱粘炭の使用量を増加するためには、配合炭領域の対照の位置にある米国中揮発分炭を増配合するか、あるいは米国低揮発分炭と国内炭の増配合を必要とすることになる。

以上のような検討方法によれば、資源調査時のボーリングによる少量のコアサンプルのみによつて、その石炭を将来配合炭の一部として使用する際の価値を予測することが可能であろう。

3.2 入船時における品質変動の検討

輸入原料炭の銘柄数、数量は年々急増しているが、これに伴つて品質上のトラブルもまた増加している。これらのトラブルの主なものは

- (a) 選炭不完全によるボタの混入
- (b) 風化炭の混入
- (c) 混合銘柄の混合比の変動

などであるが、(b), (c) については化学分析では判別がむずかしく、コークス化試験により異常を発見される例が多い。もし本船入港前、あるいは入船直後に少量の (もちろん代表試料であることが必要であるが) 試料

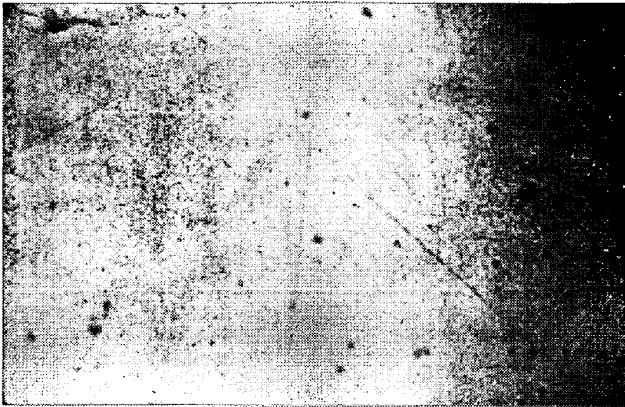


写真22 風化していない石炭のビトリニット部



写真23 風化した石炭のビトリニット部
風化による微細な亀裂がみとめられる

を手でできれば、組織分析による(b), (c)のチェックは可能である。

3-2-1 風化炭の判別

マセラル分析のさい、もし試料炭が風化していれば、ビトリニット部に風化に起因する微細なクラックが観測される(写真22, 23参照)。さらに風化が進行すると、試料面に酸化被膜が観測されることもある。これらの観察は定性的なもので、風化の程度を定量することはむずかしいが、風化の進行は一般に流動性の低下を伴うので、これらの情報を総合すれば、比較的迅速に風化によるトラブルを現場に予告することは可能であろう。

3-2-2 混合銘柄における混合比の推定

とくに米國中揮発分炭などのように、低揮発分炭と高揮発分炭をある比率で配合している場合、あるいは揮発分は同程度でも炭層の異なる数種の銘柄を混合しているような場合には、同一銘柄名であっても入船ごとにコークス化性が大幅に変動する危険性が大きく、これはVMのみではチェックできない。

この場合も3-2と同様入船前あるいは入船直後に試料が入手できれば組織分析による迅速チェックが可能である。

当社に入着したD.B.炭の実例をつぎに示す。

1963年の入荷炭2船分の反射実測値のヒストグラム

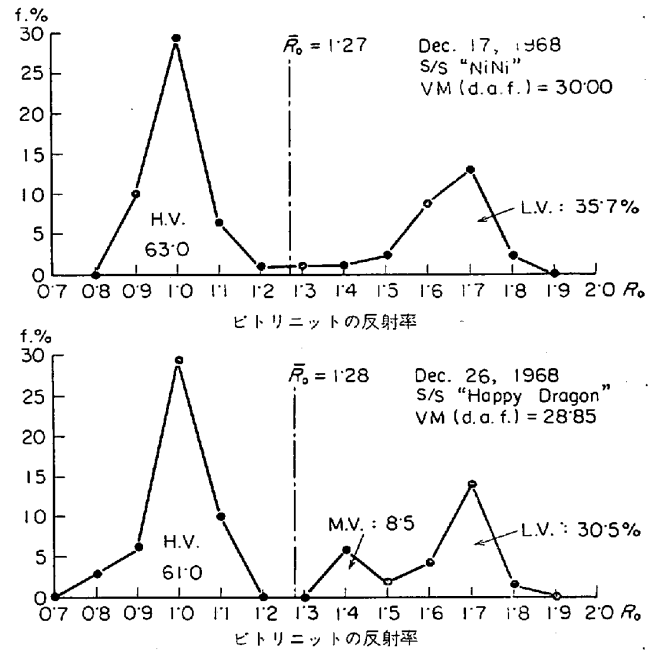


図7 D.B.炭(1968入船分)の反射率測定値のヒストグラム

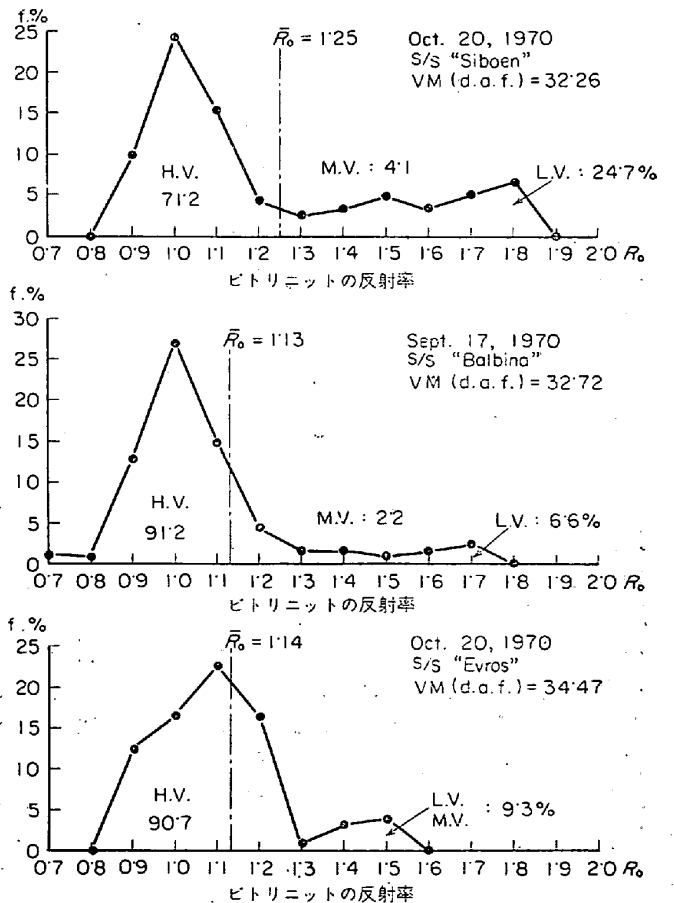


図8 D.B.炭(1970入船分)の反射率測定値のヒストグラム

は図7に示すとおりで、 $R_0 = 1.27 \sim 1.28$ であり、 $R_0 \geq 1.5$ の低揮発分炭は約30~36%、 $R_0 \leq 1.3$ の高揮発分炭

は 61~63% 程度含まれていたと考えられる*。これに対し 1970 年の入荷炭の 3 船分のヒストグラムは図 8 に示すとおりで、低揮発分炭の配合比は 5~25% 程度に低下していることがわかる。これに伴い高揮発分炭の配合比は約 90~71% にまで上昇しているため、 R_o も 1.13~1.25 に低下している。

以上はやや極端な例で、この場合は VM も 2% 以上増加しているから、分析値のみでもある程度の判別はできるが、混合炭の配合比を推定することは、組織分析以外の手段では不可能であろう。

3.3 各種の研究に対する寄与

石炭、コークスに関する種々の基礎研究あるいは開発研究の過程で、石炭、コークスの組織を観察し、分析することによりきわめて有効な情報が得られることはいうまでもない。とくに将来、米国炭ならびに国内炭の配合比率低下に伴う配合炭のコークス化性低下が予期され、しかも、コークス品質に対する要求が現在以上に苛酷になることは既定の事実であるから、このような研究手段に対する期待は今後ますます増大するものと思われる。コークス組織の観察が有効である一例をつぎに示す。

Balmer 炭の微粉碎により DI_{30}^{30} が向上した例: 写真 24 は Balmer 炭を通常の粒度 (3 mm 以下 80%) でコークス化**したときのコークス組織であるが、イナート部とピトリニット部が偏在している。写真 25 は同じ石炭をスラリー輸送のために微粉碎したのちコークス化**したものであるが、イナートとピトリニットが均等に分散融合していることがわかる。コークスの組織としては後者が望ましいことは明らかであり、 DI_{30}^{30} は 84.6 から 91.5 に向上している。

4. あとがき

以上、石炭の組織学的な検討と、その応用について述べたが、このような手法が研究の手段以外の目的で日本のコークス技術者間でとり上げられるようになったのは比較的最近のことで、まだ広く普及しているとはいえない。現在、この方法がもつとも有力であり、かつ比較的広く用いられているのは、原料炭資源開発時におけるボーリングコアサンプルのような、ごく少量の試料からコークス化性を推定したいという場合で、日常配合管理などのような、実際のコークス炉操業に活用するには、今後なお検討を要する問題 (サンプリング誤差、測定の実現精度など) が数多く残されているように思われる。本資料が今後の検討に何らかの参考となれば幸いである。

本資料の執筆にあたり、種々ご教授、ご援助を賜った石炭技術研究所杉村秀彦氏 (現三井コークス KK) に深く感謝いたします。

* 低揮発分炭と高揮発分炭のイナート量の差を考慮していないので、厳密な推定とはいえないが、混合比の変動の推定としては意味がある。

** Fuels Research Centre, Ottawa の 1000 lb 炉による。

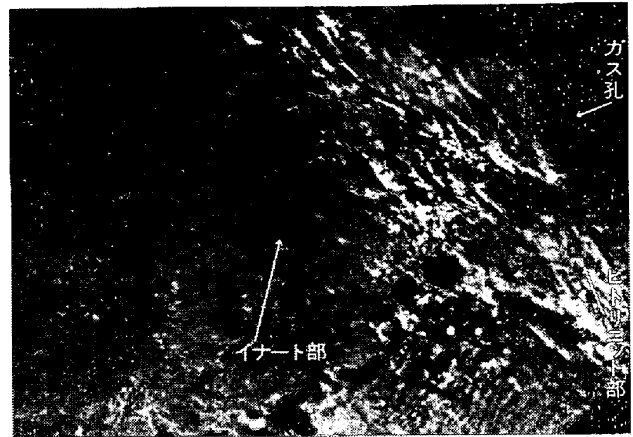


写真 24 Balmer 炭を通常粒度 (-3 mm 80%) でコークス化したもの ($DI_{30}^{30}=84.6$)
イナートとピトリニットが偏在している。

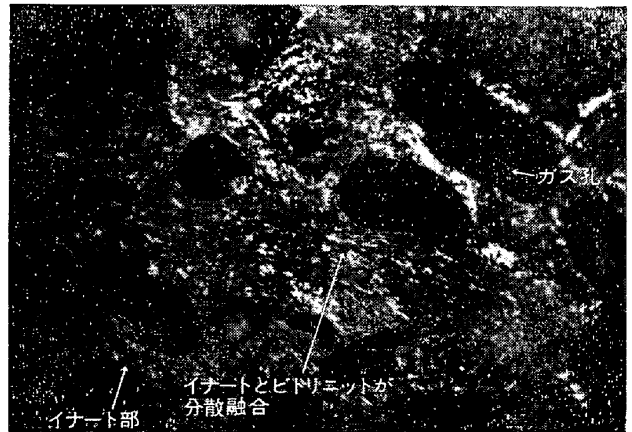


写真 25 Balmer 炭を微粉碎 (-47 μ 18.5%) したのちコークス化したもの ($DI_{30}^{30}=91.5$)
イナートとピトリニットがよく融合し、均質な構造となつている。

文 献

- 1) I. I. AMMOV, I. V. EREMIN, S. I. SUKHENKO, and L. S. OSHURKOVA: Koks i Khimina, (1957) 12, p. 9
- 2) N. SCHAPI, R. J. GRAY, and G. R. EUSER: "Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Conference" Coal, (1961), p. 89
- 3) N. SCHAPIRO, et al.: J. Inst Fuel, 37(1964), p. 234
- 4) H. R. BROWN, G. H. TAYLER, and A. C. COOK: Fuel, 42(1963), p. 43
- 5) 高橋良平, 永井利明: 燃協誌, 48(1969), p. 928
- 6) L. G. BENEDICT, R. R. THOMPSON, and R. O. WENGER: Blast Furn. Steel Pl., No 3 (1968), p. 217
- 7) 奥山泰男, 宮津隆, 杉村秀彦, 熊谷光照: 燃協誌, 49(1970), p. 736
- 8) International Handbook of Coal Petrography, International Committee for Coal Petrology, (1963)

- 9) 石炭組織研究会, 燃協誌, 37(1958), p. 597
- 10) 木村英雄, コークスサーキュラー, 19(1970), p. 88
- 11) C. KRÖGER: *Brenn. Chem.*, 38(1957), p. 147
- 12) B. ALPERN: *Congr. Chim. Ind.*, 2(1954), p. 9
- 13) H. HOFFMANN, et al.: *Brenn. Chem.*, 35(1954), p. 202, 236, 269, 298
- 14) R. R. THOMPSON and J. J. SHIGO: III L. G. Benedict and R. P. Aikman, *Blast Furn. and Steel Pl.*, 54(1966), p. 817
- 15) 木村, 真田, 菅原, 古田, 本田, 杉村, 熊谷: 燃協誌, 49(1970), p. 752
H. HONDA, H. KIMURA, Y. SANADA, S. SUGAWARA, and T. FURUTA: *Carbon*, 8(1970), p. 181
杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 本田英昌: 燃協誌, 48(1969), p. 920
- 16) G. H. TAYLOR: *Fuel*, 40(1961), p. 465; J. D. Brooks and G. H. Taylor: *Carbon*, 3(1965), p. 185; *Chemistry and Physics of Carbon*, 4(1968), p. 243
- 17) 本田, 木村, 真田, 菅原, 古田, 武田: 学振 117 委資料, 117-101-A1, 117-101-A2, 117-102-A3 (1968), 117-103-A4, 117-106-A2(1969)
- 18) G. H. TAYLOR, et al.: *Fuel*, 46(1967), p. 431
- 19) K. KÖTTER: *Brenn. Chem.*, 41(1960), p. 263
- 20) W. PCKHARDT and K. L. ROBOCK: *Brenn. Chem.*, 46(1965), p. 44
- 21) 杉村秀彦, 紫波正史, 燃協誌, 46(1967), p. 911
- 22) 杉村秀彦, 熊谷光照, 木村英雄, 本田英昌: 燃協誌, 48(1969), p. 920
- 23) D. W. van KREVELEN: *Coal*, 343(1961)
- 24) S. R. BROADBENT and A. J. SHAW: *Fuel*, 34(1955), p. 385
- 25) D. G. MURCHISON: *Bulletin of Inst. of Mining and Metallurgy*, 73(1964), p. 479
- 26) D. CHANDRA and R. L. BOND: *Internat Comm. Coal Petrology Proc.*, 2(1956), p. 47
- 27) T. G. GHOSH: *Econs. Geology*, 63(1968), p. 182
- 28) L. G. BENEDICT and W. F. BERRY: *55th Coal Science*, 55(1966), p. 643
- 29) D. W. van KREVELEN and J. SCHUYER: *Coal Science*, (1957), p. 235
- 30) ISO/TC27, 143E (1953)
- 31) ASTM: D 388-66
- 32) 似島次郎, 桜井康三, 小関清, 小林治二: 燃協誌, 49(1970), p. 881
- 33) JIS M 1002
- 34) 宮津隆: コークス技術年報, コークスシリーズ, 9, 26 (1959)
- 35) G. R. FRIEDRICH (Consolidation Coal Corp.) 私信