

ノート

土状黒鉛と無煙炭の鑑別

佐々木俊文

1. 緒言

土状黒鉛と無煙炭とは天然において比較的近接した地域で産出し、又有機成因説によるとその根源物質は同種のものであると云われるところから両者は一見類似の性状を呈している。従って両者を鑑別する場合には石炭化過程或いは人造黒鉛の黒鉛化工程に見られるような連續的な性状の変化があるのか否かと云う問題点が先ず考えられる。そこで世界各地から輸入された比較的多数の試料について上記の問題点と鑑別法について検討した。

試験は 黒鉛構造に着目するX線回折法及び 天然黒鉛や石炭の各種別に適用されている工業分析値による方法について行なった。

2. 試料

用いた試料は 161 点 31 銘柄であるが、これを産地・銘柄別に分類すると Table 1 及び 2 に示すとおりである。なお品名は輸入申告名によっている。従って分析結果が申告と異なったものもある。又土状黒鉛と無煙炭との両方に申告されたものに遠徳産がある。

Table 1. Samples (1) Amorphous graphite

Origin or Brand	Country	Number of Sample
Bongmyung (鳳鳴)	S. Korea	7
Wolmyung (月明)	"	6
Ontoku (遠徳)	"	9
Hoon (報恩)	"	1
Kaisen	N. Korea	2
A-ESP	Mexico	1
Hung-Kuk* (興国)	S. Korea	1
unknown		4

* Classified to anthracite by X-ray Diffractometry

この他参考品としてマダガスカル島産リン状黒鉛、発光分析用黒鉛粉末（リン状）日立化成製 HSG - P2 及び瀝青炭（奔別産）を用いた。

3. 実験方法

3.1 試料調製

試料は、粉状、塊状及びそれらの混合状態にあるものなど粒度はさまざまである。ミキサーミルを用いて 100 μ 以下に粉碎し以下の試験に供した。

3.2 予備試験

粉碎前の試料についてその外観的な特徴、簡単にテストできる物理的な特性などを調べた。

3.3 X線回折

結晶性を比較するために層状構造である黒鉛結晶の C 軸方向即ち (002) 面、銅管球における 2 θ が 26.5° 附近的ピークを下記の測定条件で測定した。

この場合ピークの回折強度（高さ H で表わす）と半値巾 (W) との比 H/W 及び H とバックグラウンド (B) との比 H/B を指標にとる。H/W は結晶性の程度を表わし H/B は結晶性部分と非晶質その他散乱 X 線など所謂バックグラウンドとの関係を表わすが、測定条件の変動による影響が H や H/W よりも少ない。

しかし何れにしろ H/W, H/B 共測定条件による数値の変動は免れ得ない。そこで、内部標準を用いて H を比較する方法や結晶子の大きさの測定、面間隔の測定などによるのがより望ましいが H/W 又は H/B による方法と比較すると操作が稍複雑であり、又土状黒鉛と無煙炭との鑑別には後述するように必ずしも定量的でなくともよいので、簡単なこれらの指標を用いた。測定条件は次ぎのとおりである。

装置：X線回折装置 D2 型（理学電機製）

対陰極：銅 フィルター：ニッケル

管電圧：35KV 管電流：20mA

計数フルスケール：20,000cps 時定数：1 sec

ダイバージェンススリット：1°

レシービングスリット：0.15m/m

Table 2. Samples (2) Anthracite Coal

Origin or Brand	Country	Number of Sample
Hamtae (咸太)	S. Korea	9
Pung-zeun (豊殿)	"	8
Kangwon (江原)	"	4
Yangsung (長省)	"	3
Chanja (将子)	"	1
(恩城)	"	1
Sansindo (三神洞)	N. Korea	3
Ryumonton (竜門)	"	1
Taisi (太西)	China	10
Loyang (洛陽)	"	6
Yangchuan (陽泉)	"	8
Chincheng (晋城)	"	4
Hongay	N. Vietnam	43
Souchang	U. S. S. R	4
Donetz	"	3
Natal	S. Africa	2
Canmore	Canada	2
Maro* (馬老)	S. Korea	2
Ontoku* (遠徳)	"	5
Unknoun*	"	1
Unknoun*	N. Korea	1
Unknoun	China	2
"	Korea	2
"	South Africa	8
"	Canada	1
天草魚貫	Japan	1
漆生礪石	"	1
埴生	"	2
山陽	"	2
田川	"	1
楢山	"	1

* Classified to Amorphous graphite by X-ray Diffractometry

スキャニングスピード： 2°/min

チャートスピード： 2 cm/min

検出器： シンチレーションカウンター

又黒鉛化の程度を知るために(002)面の面間隔(d_{002})を測定した。この測定には上記の測定条件のうちスキャニングスピードを1/4°/min 時定数4 secに変えて操作しシリコンを内部標準として用いた。

3・4 工業分析

一部の試料についてJIS M8812(石炭類およびコークス類の工業分析方法)にしたがい、水分、灰分、揮発分を定量した。又これらの値から固定炭素、燃料比及び無水無灰ベース(純炭ベース)の固定炭素を算出した。

4. 結果及び考察

4・1 予備試験

土状黒鉛及び無煙炭について観察した外観、硬度、条痕色、脆さなどの性状をTable 3に示す。これは試料を手にとってみた場合に待に分析的手段を用いて可能な予備的なテストとして利用できる。慣れてれば、銘柄によっては、これだけで誤りなく鑑別できる場合もあるが、これらの性状は平均的な性状であってこの両者の中間的なまぎらわしいものも存在するので注意しなければならない。

とりわけ、特徴的な性状を挙げると土状黒鉛のモース硬度は表に示すとおり1～2であるため紙に書くことができ、その条痕色は所謂、鉛筆と同様鉛黒色である。これは黒鉛に由来する特性である。これに対し無煙炭はモース硬度が3～4で紙に書くことはできないが、その粉末はカーボンの如き黒色を呈する。

4・2 X線回折

4・2・1 (002)面の図形の比較

土状黒鉛、無煙炭及び瀝青炭の(002)面の回折ピークの図形をFig 1に示す。ピークの大きさ、黒鉛以外の無機成分ピークの有無に関し若干異同はあるが、全部の試料についてそのパターンは図に示すとおり変わりない。これによると土状黒鉛は明瞭な結晶性を示すのに対して無煙炭はブロードな盛り上りを示すにすぎない。一方瀝青炭は極めて僅かに盛り上りが認められる程度である。

これらの場合図に示すように 型石英のピークが黒鉛と重なった位置に存在することが多いので、これを区別しなければならない。

すなわち

1) 土状黒鉛のピークの頂点は2°が26.4°～26.5°に存在するが、型石英は26.5°～26.6°である。従って26.5°を境としてみればどちらのピークか見分けられる。

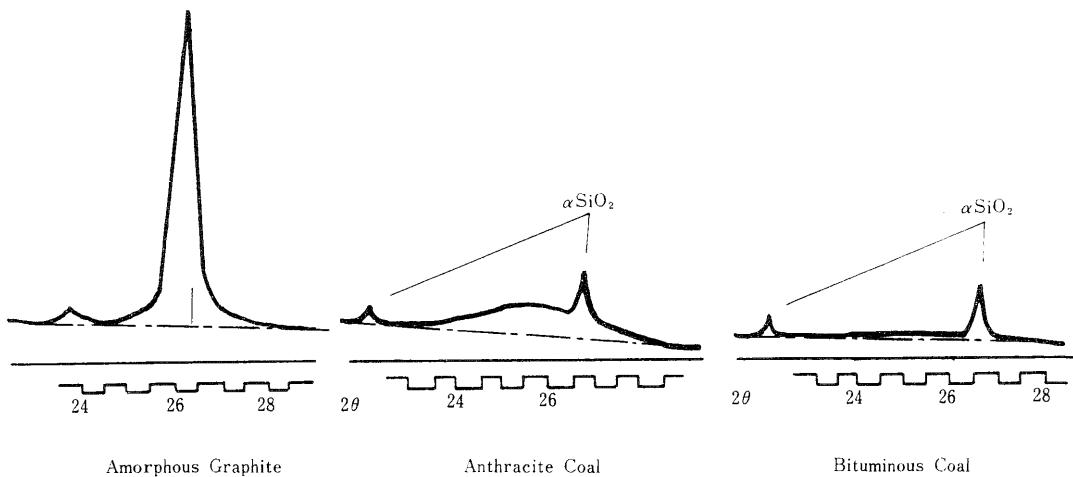


Fig. 1 X-ray Diffraction Peaks (002) spacing

Table 3. Preliminary test

Sample \ test	gloss	moh's hardness	Drawing test on a paper	Brittleness	Size	grinding
Amorphous Graphite	dull	1 ~ 2	leaden black	positive	mostly powder	flaky
Anthracite Coal	clear	3 ~ 4	black	a little or no	powder ~ lump	no or hardly flaky

又その場合、土状黒鉛よりも 型石英のピークの大きさは小さい。

2) 無煙炭の場合にはプロードな图形であるが、そのピークの頂点に相当する位置は 25.5° 附近で、型石英及び土状黒鉛のそれよりも低角度側にあるので、このような图形から区別できる。

3) 型石英は 2° が 20.8° の位置に存在する第2ピークとの共存関係からその存在とおよその大きさを知り得る。

4) 一般に灰分が多い程 型石英の回折強度が大きい場合が多い。これは灰分が多い程炭質の黒鉛としての結晶性に寄与する部分が少くなるのとは逆の関係にある。一般に粉状の試料の場合には灰分が多く、又銘柄によってX線図上では一定の無機成分を示すので、灰分を測定し、X線回折によりその組成を知れば、型石英についての情報が得られる。

以上の(002)面の图形の比較によても、土状黒鉛と無煙炭とは定性的に判別できる。

4・2・2 H/W 及び H/B の比較

全部に試料について測定した結果、土状黒鉛のH/Wは18以上 H/Bは9以上、無煙炭のH/W、H/B共1以下を示した。H/WはH/Bよりも更に小さい。従って土状黒鉛と無煙炭との差は明瞭で、両者の中間的なものは表われなかった。

土状黒鉛についての測定結果の一部をTable 4に示す。

又同一試料について当所と横浜税關におけるX線回折装置で測定した結果の相違はTable 5のとおりである。両者の装置の主な相違は検出器で、当所はシンチレーションカウンターであるのに対して横浜税關はGMカウンターである。後者の場合、前者よりもバッケグラウンドが小さいことがわかる。

4・2・3 d₀₀₂ の測定

結晶性の程度を知るために数種の試料について求めたd₀₀₂をTable 6に示す。土状黒鉛のd₀₀₂は3.36 Å程度で、これらの値からフランクリンP値を求めるとき0.2~

Table 4. Results of X-ray Diffractometry

Brand	H	W	B	H/W	H/B
Bongmyung (鳳鳴)	16.0	0.45	1.05	35.5	15.2
"	17.8	0.5	0.95	35.6	18.7
"	12.2	0.5	1.0	24.4	12.2
Wolmyung (月明)	12.4	0.5	0.9	24.8	13.7
"	10.4	0.5	1.0	20.8	10.4
"	15.6	0.4	1.0	39.	15.6
Kaisen	16.6	0.5	1.15	33.2	14.4
"	15.6	0.5	1.05	31.2	14.1
A-ESP (Mexico)	13.7	0.5	0.65	54.8	21.1
Ho-on (報恩)	12.3	0.4	1.1	30.1	11.2
Ontoku (遠徳)	8.95	0.45	0.8	19.9	11.2
"	9.6	0.5	1.0	19.2	9.6
"	10.0	0.5	1.0	20.0	10.0
"	12.3	0.55	1.1	22.2	11.2
Maro (馬老)	11.2	0.5	1.1	27.9	10.2
"	11.6	0.5	1.1	23.2	10.5

Count full Scale is 40,000cps

Table 5. Comparison of Data Obtained by X-ray Apparatuses

	Customs Laboratory	H	W	B	H/W	H/B
Sample 1	A	13.2	0.48	1.08	27.5	12.2
	B	13.2	0.5	1.45	26.4	9.1
Sample 2	A	19.6	0.4	1.0	49.0	19.6
	B	17.0	0.5	1.5	34.0	11.2
Sample 3	A	10.4	0.5	1.0	20.8	10.4
	B	10.9	0.55	1.4	19.8	7.7

A : Central Customs Laboratory

B : Yokohama Customs Laboratory

0.4程度となる。これは石油コークスを約2500で、黒鉛化した人造黒鉛の値に匹敵する。リン状黒鉛の場合にはdoo2及びP価が更に小さくなり、黒鉛化が完全結晶の方向に進んでいることを示す。一方無煙炭の場合には構造単位のランダムな配列を表わすものと考えられるが、プロードなそのピークの頂点に相当する位置はおよそ3.5である。

4・3 工業分析

土状黒鉛と無煙炭の一部の試料について行なった工業分析の結果をTable 7及び8に示す。

Table 6. Spacing , d002 and Frankliris P Value of Graphite

	d002 Å	P Value
Bongmyung (鳳鳴)	3.361	0.29
Wolmyung (月明)	3.364	0.35
Ontoku (遠徳)	3.362	0.31
Maro (馬老)	3.358	0.21
Kaisen	3.368	0.42
A-ESP (Mexico)	3.365	0.35
Madagascar. Flake	3.355	0.11
Hitachi Kasei HSG-P2 Flake	3.350	0.00

4・3・1 水分

土状黒鉛と無煙炭とを比較するためにFig 2に示した。なおたて軸にX線回折によるH/Wをとった。この結果によると土状黒鉛は水に対する親和性が小さいと考えられる。

4・3・2 灰分

Fig 3に比較図を示した。これによると灰分により、土状黒鉛と、無煙炭とを区別できない。灰分は産地、銘柄や粉状であるか否かにより相違がある。上状黒鉛のX線強度との関係を見ると、一般的に灰分が多い程、H/Wは小さくなる傾向がある。

灰分が多いものは約30%も含まれ、相対的に純炭質の示す値を減少させ、又灰分が少ないものとの灰分差が大きいので、その影響は無視できない。

4・3・3 挿発分

Fig 4に比較図を示した。一般に土状黒鉛は無煙炭よりも挿発分が小さい。しかしこれだけで判別は困難である。

4・3・4 固定炭素

Fig 5に比較図を示した。挿発分と同様土状黒鉛は無煙炭よりも一般に固定炭素が大きいが、判別は困難である。又無水無灰ベース（純炭ベース）の固定炭素の比較図をFig. 6に示した。この場合は両者の傾向は一層明瞭になるが、判別には矢張り困難性がある。

4・3・5 燃料比

Fig. 7に比較図を示した。この場合もFig. 6同様、傾向は明瞭であるが、判別には難点が伴う。

4・3・6 工業分析値の相関図

工業分析値は相互に数値上影響を及ぼし合っているので、その全体の相関図をFig. 8に示した。これによると、土状黒鉛と無煙炭の双方共、夫々、或る傾向を持った折線の変化があり、これと異なった変化を示す場合は、産地や、性状の特異性を示していると考えられる。

Table 7. Results of Proximate Analysis. (1) Amorphous Graphite

Sample	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon	Fuel Ratio	Fixed Carbon anhydrous, non ash base
Bongmyung (鳳鳴)	0.44 %	11.95 %	4.87 %	82.74 %	17.0	94.4 %
Wolmyung (月明)	0.53	16.37	4.20	78.90	18.8	94.9
Kaisen	0.52	11.26	5.18	83.04	16.0	94.1
A-ESP (Mexico)	0.66	10.27	8.90	80.17	99.0	90.0
Ontoku (遠遠)	0.40	18.60	3.70	77.70	20.9	95.4
Maro (馬老)	0.76	30.07	5.67	63.50	11.2	94.6

Table 8. Results of Proximate Analysis (2) Anthracite Coal

Sample	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon	Fuel Ratio	Fixed Carbon anhydrous non ash base
Hamtae (咸太)	4.41 %	15.39 %	5.77 %	74.43 %	12.9	92.8 %
Kangwon (江原)	3.72	28.52	4.81	62.95	13.1	92.9
Pung-Jeon (豐豎)	3.47	26.71	5.46	64.36	11.8	92.1
Taesi (太西)	1.25	33.66	9.25	85.84	9.3	90.2
Loyang (洛陽)	2.26	20.03	11.72	65.99	5.6	84.9
Hongay No. 5	1.36	4.49	7.82	86.33	11.0	91.6
Donetz	2.30	14.04	8.89	74.77	8.4	89.3
Souchang	1.86	17.66	9.58	70.90	7.4	88.1
Natal	1.76	10.10	13.34	74.80	5.6	84.8
Cammore	0.73	8.83	13.10	77.34	5.9	85.5
Bituminous Coal Honhetsu	2.68	10.53	44.05	42.74	0.97	50.7

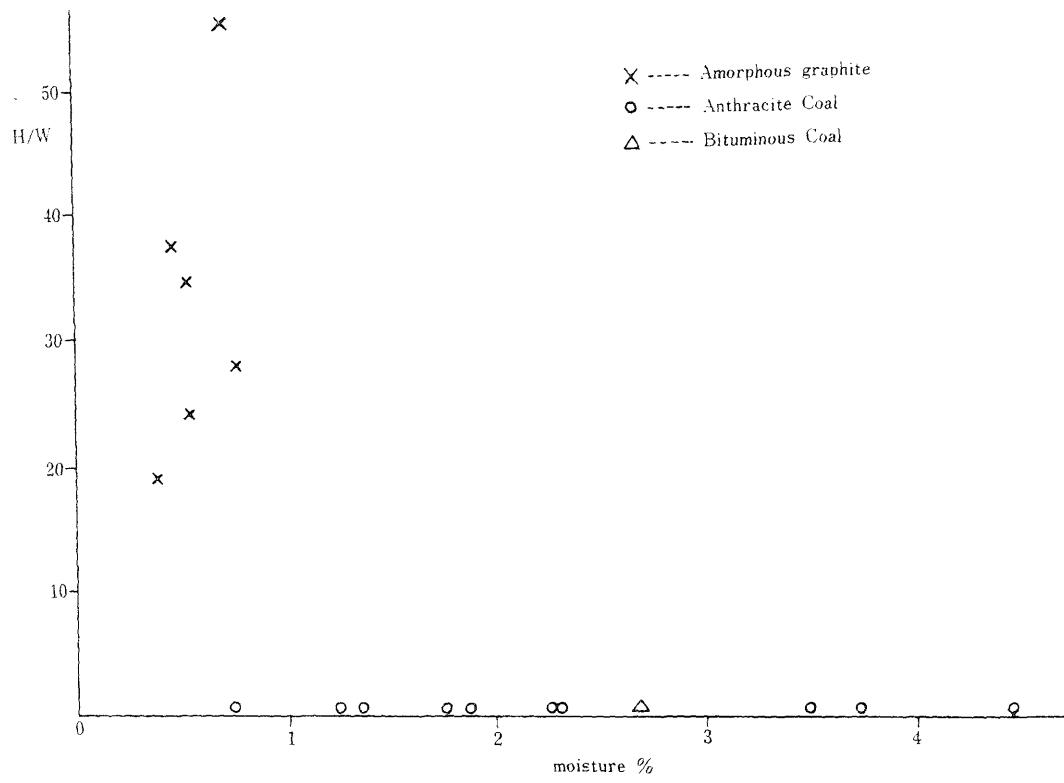


Fig.2 Moisture -X - ray Diff. Intensity H/W

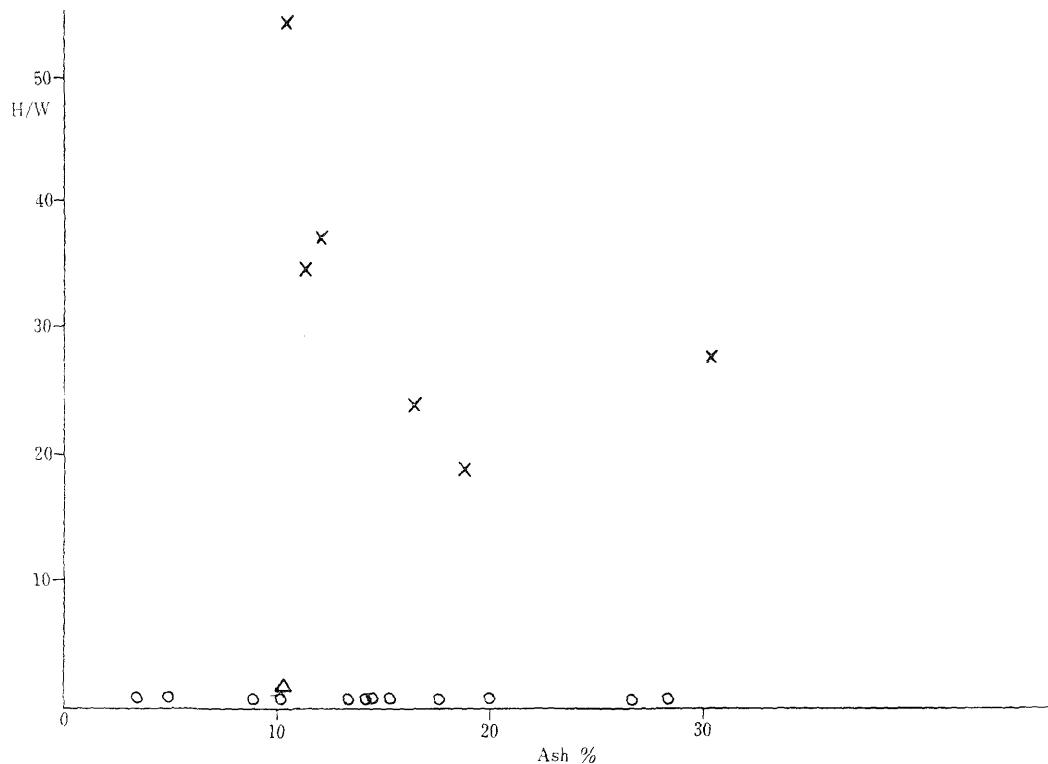


Fig.3 Ash - X - ray Dif. Intensity H/W

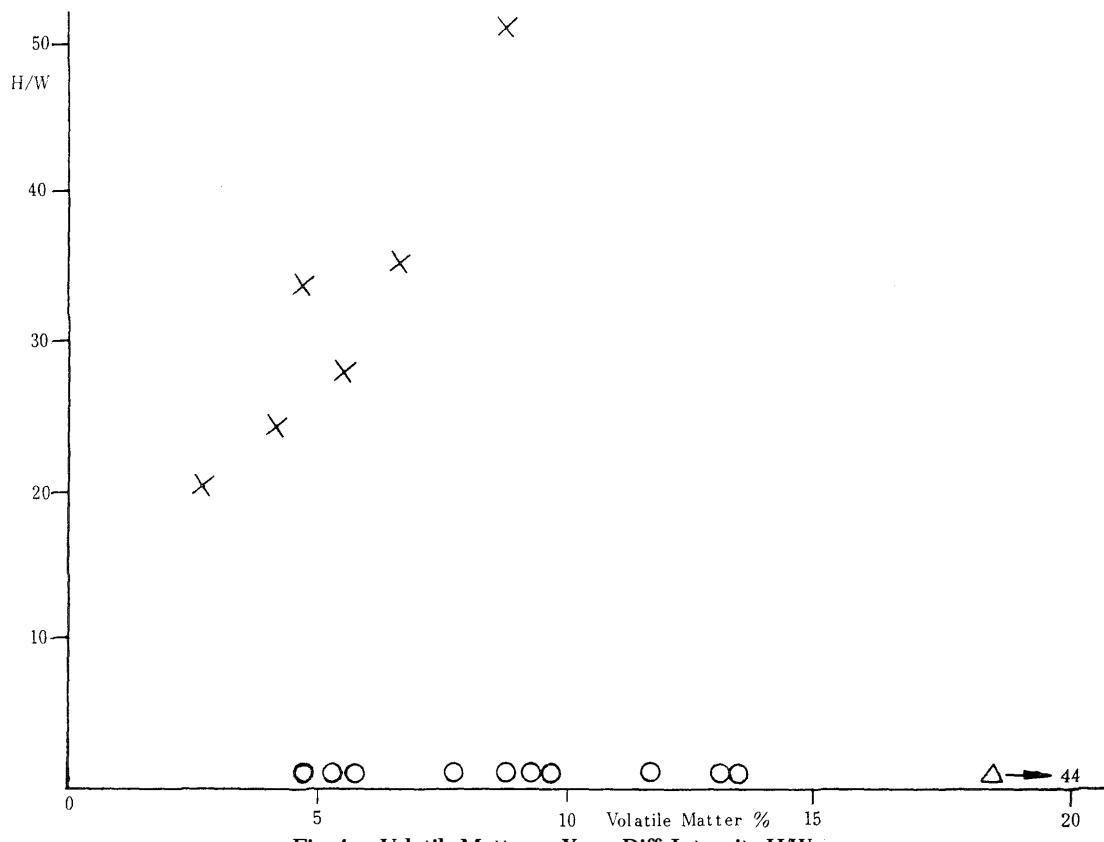


Fig. 4 Volatile Matter - X-ray Diff. Intensity H/W

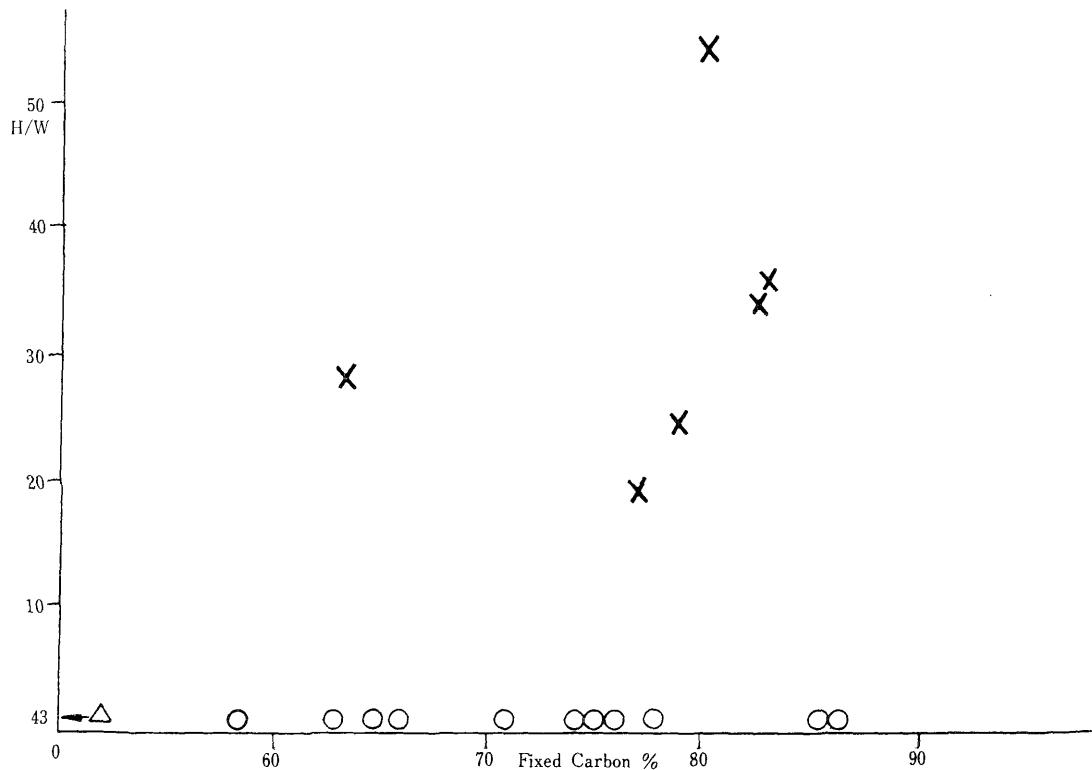


Fig. 5 Fixed Carbon - X-ray Diff. Intensity H/W

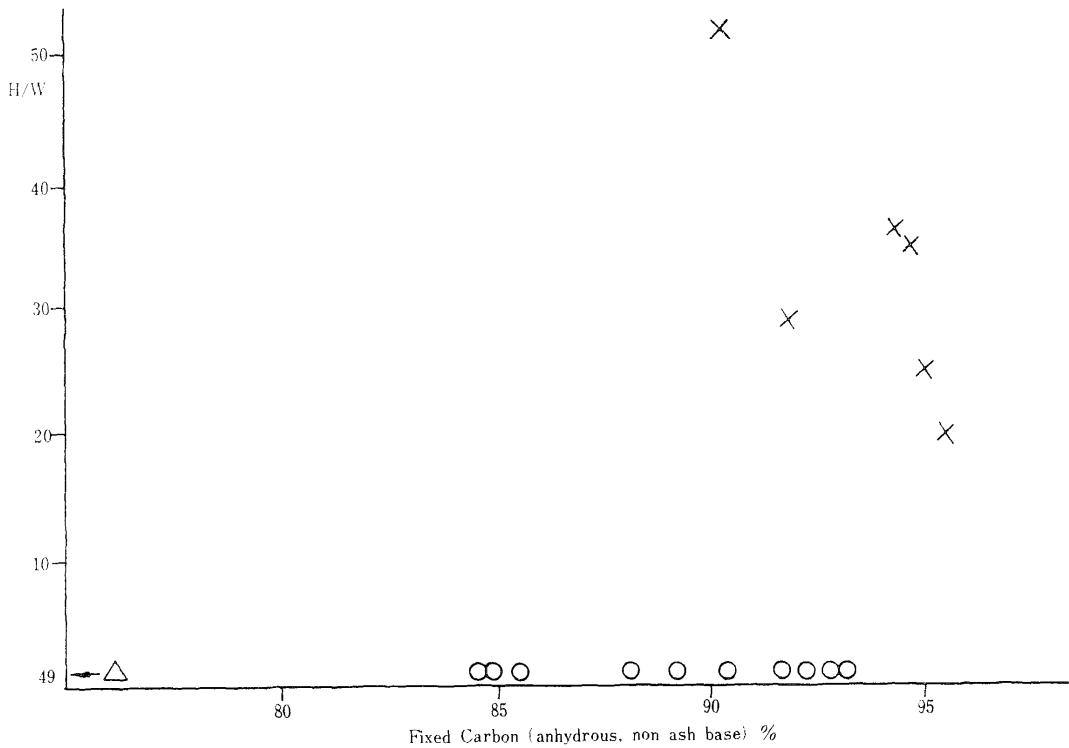


Fig. 6 Fixed Carbon (anhydrous, non ashbase) - X-ray Diff. Intensity H/W

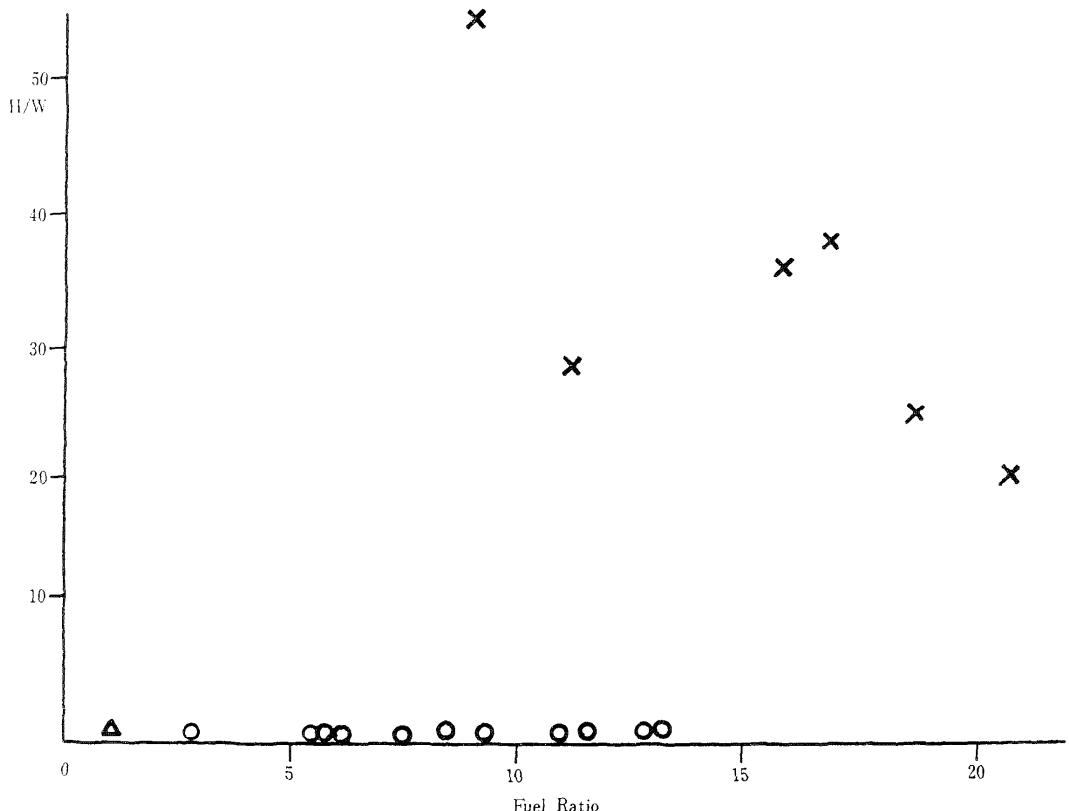


Fig. 7 Fuel Ratio - X-ray Diff. Intensity H/W

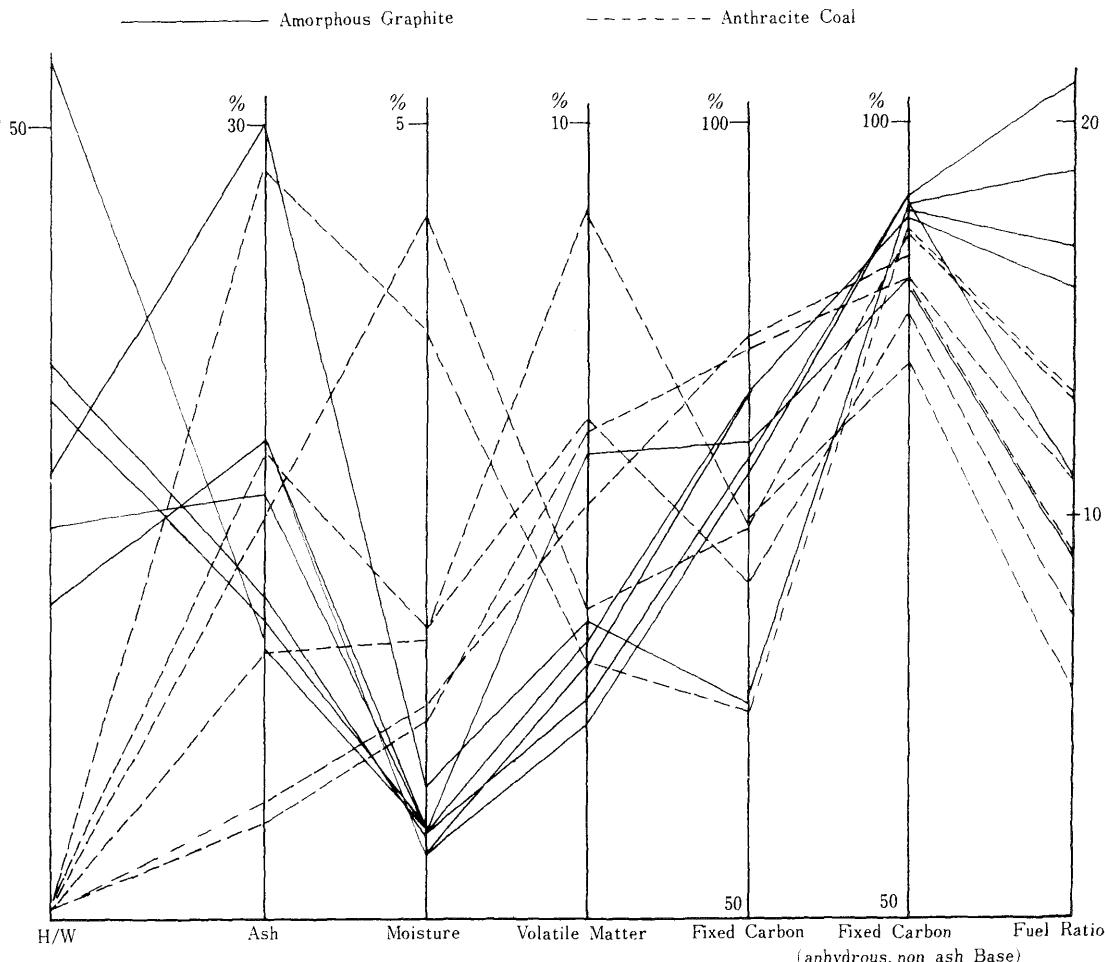


Fig. 8 Relative diagram of results obtained by proximate analysis

5. 結論

土状黒鉛と無煙炭とを鑑別するためには、X線回折によるとその相違は明瞭である。しかも、地質的な要因は明らかでないが、両者の中間的な結晶性を有するものは無かった。工業分析値による場合は両者の傾向は認められるが、判別するためには充分でないと考えられる。石炭の各炭種の区別が燃料比などによっているのは、分析法の簡便さばかりでなく、石炭の本質が複雑で又連續的な変化をしているためと考えられるが、土状黒鉛との鑑別の場合は黒鉛としての結晶性に直接的に着目すれば充分である。

産地・銘柄との総括的な関連を述べると、同一産地・銘柄で、X線回折による鑑別の結果が、土状黒鉛と無煙炭とに分れたものはなかった。

従って申告が、両者にわたった遠徳産のものは全部土状黒鉛と同じ性状を示した。従来、産地や採掘後の技術的な問題から、土状黒鉛と無煙炭とは商品的に混同されて扱われていると云われてきており、その点に関しては筆者自身不確定要素のあることは否定できないが、用いた試料に関する限り、産地・銘柄は鑑別上傍証となり得ると考えられる。

おわりに、揮発分定量装置を借用し、且つ助言をいただいた地質調査所の永田松三氏、試料の提供や種々御教示をいただいた関税局、荒川、八丁、有沢各鑑査専門官、東京税關井上分析官、当所、天満分析官及び実験の一部に御協力いただいた横浜税關越前技官、当所武藤技官に感謝いたします。

文 献

- 1) 八丁直義 : 稅關分析月報 6 P45
- 2) 野田 , 稲垣 , 藤沢 : 工化 64 1370 (1961)
- 3) 穴戸 , 本間 : 日化 86 798 (1965)
- 4) H. Akamatu, H. Inokuchil, H.Takahashi, Y. Matsunaga : Bull . Chem . Soc . Japan 29 574 (1956)
- 5) Kirk-Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology 2nd Ed . Vol . 4 P304
- 6) 船坂 , 横川 : 石炭化学
- 7) JIS M8812

Discrimination Between Amorphous Graphite And Anthracite Coal

Toshifumi Sasaki

Central Customs Laboratory

531 Iwase Matsudo City, Chiba Pref.

Received Apr. 10, 1970