35~70 分に示されるように反応の第 2 段階では凝相中の硫酸根が急激に増大し、図 11 において $K_3Fe(SO_4)_3$ の増大が確認される。この段階の酸素消費速度が極めて大きいのは興味深い、第 2 段階直前に赤褐色粗粒状であったものが同段階終期には半融状(濃黄色)に変化していることから、 $K_3Fe(SO_4)_3$ -KCl 系融解塩の形成による $Fe_2(SO_4)_4$ 層の除去に基づくものと考えられる。

$K_3Fe(SO_4)_3$ -KCl 融解塩の形成によって残存する酸化鉄(Ⅲ)、および塩化カリウム固相は急速に液相に移るとともに塩素生成の最も激しい第 3 段階が起るが、図 8 に見られるように、反応温度の上昇によって第 2、第 3 段階が重なる傾向がある。もとより、図 4、5 の温度依存性は図 1、2 の平衡関係とはかなりの食違いが認められ、塩素収率はむしろ鉄触媒による亜硫酸ガス酸化の三酸化イオウ収率と酷似した温度依存性を示している。すなわち、塩素生成反応は三酸化イオウ生成段階を含み、亜硫酸ガス酸化に

おけるバナジウム系融液触媒と同様に、本報告における $K_3Fe(SO_4)_3$ -KCl 系融解塩が触媒として有効に働いているものと考えられる。ただ生成した三酸化イオウが気相に移ることなく融解塩中の塩化カリウムと反応して塩素を生成する点で、硫酸製造の場合と異なっており、液中での塩素生成反応の温度依存性の差が図 7、8 に現われたものと考えられる。このような三酸化イオウを経過する反応では $K_2S_2O_7$ または $K_2SO_4 \cdot SO_3$ の存在が期待されるが、X 線的にこれを検出することは出来なかった。

本報告を通じて塩素収率が 80% を越えることは希であったが、これは反応の進行に伴って新しい固相の析出が始まって、ガスの拡散を妨げるに至るためと考えられ、KCl- K_2SO_4 - $Fe_2(SO_4)_3$ 系状態図の固相面に関係するであろうが、詳細については上記 3 成分系状態図に関する今後の研究にまきたい。

(昭和 39 年 4 月 1 日、日化 17 年会にて発表)

本邦でえられた中ピッチの炭化歩留りと黒鉛化性†

(昭和 39 年 10 月 8 日受理)

竹内 雍*・山田 稔太郎**

国産の 13 銘柄の中ピッチの炭化歩留と黒鉛化性を比較し、これらの性質におよぼすフリーカーボン (FrC) の影響を考察した。ピッチの炭化歩留りを固定炭素、レトルトでコークス化したときのピッチコークスの収率および焼成時の炭化価から判定すると、2 銘柄が特に高いほか一般に FrC の多いものは高く、またこれら三つの測定値はほぼ直線の関係で表わされた。

黒鉛化性はそのピッチから作られたピッチコークスの黒鉛化性で表わし、主として真比重から判定した結果、一般に製鉄系のピッチが良好であった。そして炭化歩留りも黒鉛化性も良好なピッチは見当らなかった。

代表的な 3 銘柄のピッチをベンゼンで抽分分離し、抽出分、FrC の炭化歩留り、黒鉛化性を比較すると、抽出分の炭化歩留りはピッチとして FrC と共存しているときは FrC の影響で高くなることが知られた。抽出分の黒鉛化性は極めて良好で銘柄間に差がなく、ピッチの黒鉛化性は FrC できまることが明らかになった。このような銘柄間の差はタールの蒸留条件よりも、それ以前の石炭配合やコークス化条件によると推定される。

1 緒 言

黒鉛材の製造には骨材として石油コークスが、また粘結剤としてタールピッチが主として用いられている。タールピッチはほとんど全部が高温タールピッチであって、使用の容易さから軟化点 70°C 前後の中ピッチが好んで用いられているようである。

このタールピッチ(以下ピッチと略称する)は石炭乾留で生成するコールタールの蒸留残分であって、メーカによってコールタールの性質や蒸留方式が異なればピッチの性質も変わるようで、また同じメーカでも常に一定の性質のものが供給されている訳でもなく原料としては不安定なものといえよう。

† 本報を「黒鉛材の製造における粘結剤の影響に関する研究(第 1 報)」とする。

* Yasushi TAKEUCHI 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新電土町。

** Jotaro YAMADA 東海電極製造(株)田浦工場：熊本県芦北郡田浦町。

ここでは国産中ピッチの炭化歩留りと黒鉛化性を比較し、それらの差異の生じる原因を考察した。

2 試 料

1955 年 8 月から 1956 年 8 月までの 1 年間に、国内のタール処理工場から市販された 13 試料を用いて同時に試験した。JIS 法およびそれに近い方法で試験した結果を表 1 に示した。

表 1 国産中ピッチの分析結果

記 号	メーカ	入手時期	軟化点 ¹⁾ (°C)	固定炭素 ²⁾ (%)	フリーカーボン ³⁾ (%)	比 重 ³⁾ (25°C)	備 考
A	富士製鉄室蘭	1956 年 3 月	65.0	34.2	26.4	1.274	
B	〃 釜石	〃 2 月	69.5	31.8	17.1	1.280	
C	川崎製鉄千葉	1955 年 8 月	70.5	33.9	20.4	1.269	
D	日本 鋼 管	1956 年 8 月	66.5	37.5	20.3	1.279	
E	富士製鉄広畑	〃 1 月	69.1	35.0	22.0	1.275	
F	八幡製鉄洞岡	1955 年 12 月	67.0	32.1	19.4	1.272	1957 年より同一となり、F は中止
G	八 幡 化 学	〃 〃	61.8	29.1	16.4	1.266	
H	東京ガス横浜	1956 年 1 月	63.0	36.9	26.3	1.284	
I	東邦ガス桜田	1955 年 8 月	63.5	40.9	31.5	1.295	1958 年頃より中止
J	大阪ガス西島	1956 年 1 月	67.2	36.4	20.1	1.289	
K	三 菱 化 成	〃 2 月	63.0	32.7	18.3	1.272	
L	三井化学三池	〃 6 月	67.0	35.1	21.6	1.274	1963 年合併、M は L に近いものになった
M	三 池 合 成	〃 1 月	71.5	41.4	28.3	1.308	

注) 1) JIS K 2407 (1958) による。軟化点は水銀法、フリーカーボンはベンゼンに不溶な成分のこと。

2) 950°C の石英管に、磁製ボートに試料 0.5 g を入れ、窒素ガス気流中にて 7 分間保持した後の減量から求めた。

4) 120°C で脱水したピッチ塊を水中に吊して測定した。

近年タール工業にみられた設備の更新(たとえばポットスチルからパイプスチルへの切かえ)あるいは製鉄工業における化成部門の分離等により現状とかなり性質の異なるものもあるかも知れないので、あらかじめお断りしておく。

3 炭化歩留りと黒鉛化性の比較試験

3.1 コークス化および力焼

中ピッチ試料 10 kg を図 1 のようにニクロム線加熱炉にすえた鉄製レトルト(内径 250 mm, 深さ 400 mm)に入れて加熱し, 160°C 付近で脱水した後フタをして 400°C まで 200°C/hr で, その後は 25°C/hr で加熱した。コークス化後は昇温しにくくなり, 最高温度は図 1 の温度計で 460~480°C となった。コークス化時にはいわゆるピッチ油が留出したが, 二三の試料は極度の膨張によりピッチの一部がふき出した。

レトルトからとり出した試料(生コークス)を黒鉛ルツボに詰めて電熱炉で 60 時間で 650°C まで加熱し, さらにカーボランダム使用電熱炉で 1100°C に力焼した。

図 1 コークス化装置

3.2 成形, 焼成および黒鉛化

力焼したコークスでは気孔や異方性の影響が大きくて熱膨張係数の比較が困難なので, 次のように成形して比較した。

力焼コークスをロールクラッシャーで粉碎し, 粒度分布を揃えてそれぞれ表 2 (a) のように配合し, もとのピッチを加えて表 2 (b) のような条件で捏和し, 型込成形を行なった。

表 2

a) 配合		粉	ピッチ	合計
粒 28~60	メッシュ	60メッシュ下		
60 部		40 部	25 部	約 1 kg
b) 捏和, 成形		成 形	試片寸法	
鉄ナベで 130°C 20 分		温度 100~110°C 圧力 110kg/cm ²	25×25×125 mm	

成形された試片を黒鉛ルツボに詰め, コークス微粉を詰め粉として加え, 1100°C まで 5 時間で加熱し, その温度に 1 時間保持して焼成した。焼成前後の試片の重量比から (1) 式を用いてピッチの炭化価 C_f を求めた^{※1}。

※1 成形した試片の焼成前後の重量を W_g, W_b とすると, $r = W_b/W_g$ として骨材のコークスは 1100°C で重量減少はないはずだから, 骨材 100 に対してピッチを p 加えると $r = \frac{100 + p \frac{C_f}{100}}{(100 + p)}$ から (1) 式がえられる。

$$C_f = \frac{(100 + p)r - 100}{p} \times 100 (\%) \quad (1)$$

焼成後の試片をさらに黒鉛化炉に詰め, 15 時間で 2560°C まで加熱した。その後 10×16×100 mm の試片を切出し, 示差法¹⁾により熱膨張係数 α (20~100°C の平均) を測定した。その後試片を粉砕してベンゼンによるピクノメータ法で真比重 D を, また X 線回折法で黒鉛結晶子の面間隔 c_0 を測定した²⁾。 c_0 の測定はターゲットに Mn を用いて電圧 35 kVP, 電流 20 mA をかけ, 発生した X 線をフィルターを用いずに試料にあてた。理学電機製背面反射法カメラを用いてピンホール径 1 mm, フィルムと試料面の距離 50 mm, 室温 16~19°C で 25~30 分の露出を行なった。フィルムの回折像のうち MnK_{α} による 006 回折環の位置より, c 軸長を求めた。これを天然黒鉛試料について NiK_{α} で測定した値と MnK_{α} による値との比で較正し, 温度補正を行なって 15°C における値を求めた。なお $\lambda_{MnK_{\alpha}} = 2.1031 \text{ \AA}$ とした。

4 結果および考察

4.1 炭化歩留りの比較

ピッチの炭化歩留りは加熱速度や加熱時の環境によりかなり大きな変化がみられるようであるが^{3), ※2}, ここでは三つの方法で炭化歩留りが求められた。それらは表 1 の固定炭素, レトルトでコークス化後のピッチコークスの収率および C_f である。これらは図

図 2 固定炭素とコークス化収率の関係

図 3 固定炭素と C_f の関係

1) 山口, 工化 62, 1305 (1959).

2) 池川, 島田, 東海電極技報 20(1), 8 (1959).

3) S. W. Martin, H. W. Nelson, Ind. Eng. Chem. 50, 33 (1958).

※2 竹内, 工化誌投稿中

2, 図3のような関係にあり, ピッチ銘柄でかなりのバラツキがあるがほぼ比例関係にあり, コークス化収率は固定炭素の約 1.5 倍, C_f はここでは固定炭素の約 1.2 倍となった。図3の×印の点はそれぞれのピッチを石油コークス (粒 60 部, 微粉 40 部) に 26 部加えて捏和し, 450 kg/cm^2 で $30 \text{ mm}\phi \times 60 \text{ mm}$ に成形したものを 100°C/hr で焼成したときの値である。表2の場合とほぼ等しい C_f となったので参考までに併記したものである※3。

これらの炭化歩留りに関する諸数値は図4のようにフリーカーボン (FrC) が多いものほど高い傾向がみられ, FrC が炭化歩留りの大小の目安になることがわかる※4。

図4 フリーカーボンと各種の炭化歩留りとの関係

4.2 黒鉛化性の比較

ピッチの黒鉛化性とは, コークス化してえられたピッチコークスの黒鉛化性で示すことにする。

真比重 D と c_0 の関係は図5のように明瞭な関係にあるので測定精度, 測定の容易さから考えて, 黒鉛化性の比較は D で十分と思われる。 D と α の関係を図6に示した。これは山口の報告⁴⁾のピッチコークスの D と α の関係とよく一致している。

これらの結果から, 黒鉛化性のよい順に拾うと i) F, G, K, E, B, C, ii) D, A, L, iii) J, H, I, M となり, 炭化歩留りの順序とはほとんど逆になった。ピッチ銘柄でこのように黒鉛化性が変わる直接の原因は FrC であることは図7から明らかで, また FrC が同じ場合の D の幅はひとくちに FrC といっても大きな差があることを示唆している。

図5 2560°C に黒鉛化したピッチコークスの面間隔 c_0 と真比重の関係

図6 α と D の関係
(コークス化時ふき出した C, H, L は除いてある)

図7 フリーカーボンと黒鉛化後の D の関係

5 二, 三のピッチのベンゼン抽出による比較

5.1 ベンゼンによる抽出分離

FrC が炭化歩留りや黒鉛化性におよぼす影響を明らかにするため FrC の多い I, M と FrC の少ない F ピッチをベンゼンで抽出分離した。試料ピッチは表1と入手時期が異なり, その性質も表3のように多少異なっているが, この程度の変動は従来他のピッチでも認められたもので問題ないと思われる。

160°C に加熱して脱水した試料 $600\sim 700 \text{ g}$ にベンゼン 2 l を加えて湯浴上で加熱かきまぜ, プフナー漏斗に移して No. 5 A の口紙で口過した。口紙上に残った分をふたたびベンゼンと加熱し,

※3 固定炭素も C_f もかなり急激な加熱を行なって求めた値であって, 実際に炭素材の製造に用いられる加熱速度ではピッチ間の C_f の差はこれより少ないと思われる。 C_f と固定炭素では測定値の意味が異なるが, 図3では直線の勾配は 1.4 で固定炭素以上に C_f の差がみられ, 一方, 図2の勾配は 0.6 でコークス化収率は固定炭素ほどはピッチ間に差がないことがわかる。なお C_f については後報する。

※4 FrC と固定炭素の関係については別に報告する (竹内, 山田, 工化誌投稿中)。

4) 山口, 工化 62, 1514 (1959)。

表3 ピッチおよびベンゼン抽出成分の分析値および元素分析値¹⁾

試料	銘柄	軟化点 (°C)	揮発分 (%)	FrC %	灰分	比重 ²⁾ 25/4	C%	H	N	O+S ⁵⁾	平均 ⁷⁾ 分子量
原料	F	70.0	67.3	19.3	0.06	1.286	92.28	4.88	0.94	1.62 0.28	—
	I	69.5	59.2	29.6 ₂	0.10	1.306	91.80	4.51	0.88	2.60 0.21	—
	M	70.5	58.1	25.4 ₀	0.10	1.316	90.85	4.55	0.86	2.90 0.84	—
抽出分	F	—	80.0	—	—	1.208 ³⁾	91.86	5.05	0.83	2.26 ⁵⁾	285
	I	—	85.0	—	—	1.228	91.50	5.51	0.81	2.18	—
	M	—	81.4	—	—	1.243	91.14	5.15	0.78	2.93	350
(カサ比重) ⁴⁾											
FrC	F	—	16.8	0.43	0.22	1.452	90.65	3.43	0.77	5.15	—
	I	—	11.9	0.48	0.34	1.499	90.31	3.26	0.43	6.00	—
	M	—	13.5	0.48	0.36	1.505	90.22	3.15	0.34	6.28	—

- 注 1) 元素分析は九州大学理学部中央分析所に依頼した。
 2) 抽出分の比重は磁製の皿にのせて水中の浮力を利用して求めた。FrC の比重はベンゼン法。
 3) 回収時一部損失を生じたので、原料と FrC からの計算値 (1.25) より低い。
 4) 10 ml のメスシリンダーに入れて測定。
 5) 原料のSはエシユカ法による。
 6) C, H, N の分析値からの差として算出。
 7) ベンゼンの氷点降下より測定。

表4 カ焼および黒鉛化後の試料の収率と特性

試料	銘柄	1200°C カ焼後				2800°C 黒鉛化後		
		収率 (%)	揮発分 (%)	カサ比重 ²⁾	真比重	カサ比重	真比重	収率 ⁴⁾ (%)
原料	F	65.3(61.9) ¹⁾	0.91	1.30	2.072	1.32	2.224(2.23) ³⁾	98.0
	I	67.8(60.2)	0.99	1.30	2.008	1.32	2.189(2.19)	98.1
	M	81.4(61.2)	1.08	1.30	2.003	1.32	2.181(2.19)	98.0
抽出分	F	52.8	0.79	1.28	2.080	1.28	2.250	98.5
	I	51.8	1.15	1.32	2.108	1.31	2.258	98.3
	M	53.2	0.74	1.33	2.096	1.34	2.252	99.2
FrC	F	79.5	0.73	1.16	1.949	—	2.169	96.0
	I	83.7	0.99	0.93	1.850	—	2.098	96.8
	M	84.6	0.89	0.94	1.828	—	2.075	96.8

- 注 1) 抽出分と FrC の収率およびそれらの含有量からの計算値
 2) 60 メッシュ下に粉砕したものの値 3) (2) 式で求めた計算値 4) 焼成品に対する黒鉛化後の収率

口過を数回くり返した後、最後にソックスレー抽出器でベンゼンにより抽出した。口液を集めて油浴上で 130°C に加熱してベンゼンを除いた。抽出分、FrC および脱水ピッチの分析値および元素分析値を表3に示した。

5.2 コークス化、カ焼および黒鉛化

抽出分および原料ピッチを 150 g あて鉄製レトルト (径 80 mm, 深さ 250 mm) にとり、20°C/hr で 600°C まで加熱した。

FrC を黒鉛ルツボに詰め、コークスを詰め粉として電熱炉で 20°C/hr で 600°C まで加熱した。

さらに、これらの生コークスを黒鉛ルツボで 1200°C にカ焼し、つぎに黒鉛化炉で 2800°C まで加熱した。収率等を表4に示した。

5.3 ピッチおよび抽出成分の組成と比重の関係

抽出分の平均分子量と元素分析値から抽出分の分子式を求める

図8 ピッチ、抽出分および FrC の C/H 比と比重の関係

(小さく示した点は Martin ら⁸⁾のデータ)

と $C_{24-26}H_{17-18}N_{0-1}O_{1/30}S_{1/30}$ となる。それゆえ 6 員環の集合とみるとその数は 6 ~ 7 個と推定される。なおここでえられた平均分子量は、香坂ら⁵⁾が大坂ガスの硬ピッチを蒸留した各留分の分子量と比重の関係にほぼ一致している。

石油製品等で問題となる C/H 比と比重の関係は図8のように Martin らの結果⁸⁾とよく一致しており、FrC にもこの関係が適用できることが注目される。

このことはタールピッチ等の比重は組成や分子量によってきまることを意味するもので、物性値として比重はきわめて重要なことがわかる。なお C/H 比から予想されるように比重の大きいものほど炭化歩留りが大きいことは表1その他から明らかである。

5.4 炭化歩留りの比較

抽出分と FrC の炭化歩留りからピッチの炭化歩留りを計算すると、表4のようにいずれのピッチでも実測値の方が大きくなっていて FrC により抽出分の歩留りが上がったことが推定できる。固定炭

素の場合も同様で、表5のように上昇の割合はコークス化の場合とはほぼ等しい。そしてピッチ間にやはり差がみられる。

表5 ピッチの炭化歩留りの計算値と実測値の比

ピッチ	F	I	M
固定炭素	1.04	1.11	1.17
コークス化収率	1.05	1.12	1.33

5.5 黒鉛化性の比較

黒鉛化後の試料の D を表4に示した。抽出分の D は X 線的に求められる完全黒鉛の D (2.26) に近く、きわめて黒鉛化性がよいことを表わしている。また原料ピッチによる差がほとんどみられない。

FrC はカ焼後と同様に黒鉛化後も D は低く、そのうえ予想通り原料ピッチにより大きな差がみられた。これはすでに 600°C カ焼後の外観でも予想されたところである。写真1に示したように F 社の FrC は膨張してピッチコークス状の外観を呈したが、I, M 両社の FrC はカーボンブラック状の外観で、カ焼に用いた容器の直径方向ですでに 10% 近い収縮がみられ、またわずかに焼結しただけであった。さらに FrC の元素分析値 (表3) をみると I, M の酸素 (およびイオウ) 含有量の多いことが注目され、抽

写真1 600°C カ焼後のフリーカーボンの外観

5) 香坂, 吉川, 工化 53, 236 (1956).

出分，原料ピッチのいずれについても酸素含有量の大小と，黒鉛化後の D の大小は逆比例の関係にあり，酸素の存在で黒鉛化が妨げられることが推察される。これは杉山ら⁶⁾ や赤松ら⁷⁾ が指摘していることと一致する。

なお原料ピッチの D は図 4 のそれぞれのピッチの D に比して高いが，これは黒鉛化温度の影響と考えられる。しかし銘柄間の差を比較するには差支えないと考えられる。

原料ピッチの D を抽出分，FrC の D から (2) 式で求めたのが表 4 のカッコ内の値である (D についてはこのように加成性が成立つことが他の場合でも認められている)。

$$D = \{x \cdot y_1 \cdot D_1 + (1-x) y_2 \cdot D_2\} / \{x \cdot y_1 + (1-x) y_2\} \quad (2)$$

ここに x はピッチ中の FrC の含有量 (割合で示す)， y_1, y_2 は抽出分および FrC のカ焼，黒鉛化後の収率， D_1, D_2 はそれぞれ抽出分および FrC の真比重である。

6 フリーカーボンの黒鉛化性に関する考察

ピッチの黒鉛化後の真比重は図 6 のように FrC と関連づけられるが，前節で述べた 3 種の他のピッチ以外でも，ベンゼン抽出分の黒鉛化性が等しいと考えると， D の広い幅が FrC の黒鉛化性をあらわすことになる。(2) 式の加成性が成り立つとして，図 6 の各 FrC の黒鉛化後の D を算出してみる。 $D_2 = 2.250$ (一定) とし， $y_1 = 0.79$ (表 5 の平均値) を用いて図 2 のコークス化収率から抽出分の収率を算出し，黒鉛化時の重量減少を 2.0% (表 5 の平均値) とすると D は表 6 のようになる。

表 6 計算で求めた国産中ピッチの FrC の黒鉛化後の D

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
2.04	2.06	2.03	2.04	2.07	2.11	2.09	1.94	1.99	1.80	2.06	1.97	1.94

さきに 4・2 で示した黒鉛化性の順序を考えると，A ピッチは FrC が多いので，全体として黒鉛化性が悪くなったが，FrC 自体は B, C, D, E (いずれも製鉄会社) と同程度の黒鉛化性を持つようである。L ピッチは M に比して黒鉛化性がよいがこれも FrC が少ないためで，FrC 自体は M と同程度の黒鉛化性となり，蒸留条件による差が FrC 量にあらわれたことを示している。J ピッチは図 6 で FrC のわりに異常に低い D を示しているが，抽出分が他の中ピッチの抽出分と同程度とすれば FrC がきわめて黒鉛化性のわるいもので，炭化歩留りから考えても変ったピッチである。

このように考えると，図 6 の関係が明らかになる。図の斜線の

6) 杉山，長坂，工化 56, 177 (1953)。

7) 赤松，高橋，炭素 2, 95 (1952)。

範囲で D の上限は黒鉛化性のよいピッチ (製鉄系の A~G, および K) に関するもので，下限は H, I, L, M 等に関するものである。

このように，製鉄工業系と化学工業および都市ガス工業系のピッチの間に，明瞭な黒鉛化性の差がみられる原因は，主として原料炭の配合やコークス炉の条件によりすでにタールで差が生じたためと考えられる※⁵⁾。1955 年の統計では⁸⁾ 原料炭の消費量が表 7 のように業種別に変っていて，製鉄工業で外国 (主として米国) の強粘結炭を 40% も配合していることが注目される※⁶⁾。また K

表 7 業種別にみた原料炭の配合割合⁸⁾

業 種	国内炭	外国炭
製 鉄 工 業	60%	40%
都市ガス工業	89	11
化 学 工 業	100	0

社は製コークスを F 社に供給する関係で原料炭配合を F 社に似せているという⁹⁾。これは K と F のピッチが似ていることの説明になる。F と G はいずれも F 社のタールを用いてポットスチルとパイプスチルで蒸留 (加熱) されたものであるが，G ピッチの炭化歩留りが小さいほかは，黒鉛化性もほぼ等しく，この程度の加熱条件の差は黒鉛化性に影響を与えないものと考えられる。

E と F のピッチはまた炭化歩留りも黒鉛化性もよく似ているが，この 2 社は原料炭の配合もコークス炉の形式も同じで⁹⁾，タール蒸留も当時ポットスチルであったことから，当然の結果と考えられる。

結局このようにタールに由来する大きな差があるので，黒鉛化性に関してはピッチについて試験して判定する以外に方法がないが，メーカの製造条件を考えるとある程度予想はつけられるので，粘結剤の選定に当っては，参考になると思われる。一方，炭化歩留りは固定炭素が簡単に測定できるので，製造上問題になる C_f でも図 3 等からある程度推定できるが， C_f はこのほかにピッチ量でも変わるので，さらに検討を要すると思われる。

(昭和 36 年 4 月 1 日，日化第 14 年会で一部を発表)

本研究にあたり御指導戴いた東京大学生産技術研究所福田義民教授および河添邦太朗助教授に深謝の意を呈します。なお研究遂行上御援助戴いた東海電極製造 (株) の上月孝雄氏，小森正治氏，黒鉛化試料の面間隔測定を行なって戴いた池川竜男氏ならびに討論戴いた岡田純，山口哲夫両博士に感謝します。

※⁵⁾ たとえば 1955 年当時 F 社ではタール中の FrC は 8%，M 社では 16% 程度であった。

8) 新村，工化 61, 1 (1957)。

※⁶⁾ 米国の Barret ピッチの FrC も非常に黒鉛化性がよい (竹内，山田，未発表資料)。

9) 燃料協会編：コークスシリーズ 4 (1953)；5 (1954)。