焼成工程におけるピッチの炭化歩留†

(昭和39年11月11日受理)

竹 内 雍*

成形された未焼成カーボンを焼成すると粘結剤の炭化が起こるが、このときの粘結剤の炭化歩留 $C_f(\%)$ は焼成条件が等しくても粘結剤の銘柄や量で変り、さらに骨材コークスの配合やその銘柄でも変わるのでこれらの影響を除いて粘結剤間の差を比較したり、あるいはこれらの条件による C_f の推定を行なうことは容易でない。

本報告では中ピッチおよび硬ピッチの C_f を、未焼成カーボンの全空隙に対して粘結剤が占める容積比 $x(\%)$ で整理した結果、骨材の配合や銘柄の影響の少ない次式がえられた。

$$C_f = (C_{f0} + kx_0) - kx \equiv A - kx \quad (x=55\sim 82\%)$$

ここに A はピッチに特有な値で 122~132 となった。 k は 0.8 の一定値となり、また C_{f0} は $x \leq x_0$ における C_f の一定値で、実験した範囲では 79~81% となった。

$x > x_0$ での C_f の低下は、コークス化時の容積変化(主として熱膨脹と熱分解による発泡)でピッチの一部が詰め粉中に追し出されるためと考えられる。したがって C_f を左右するものはピッチの固定炭素の大小のほか加熱にともなう容積変化が挙げられる。

1 ま え が き

粘結剤として用いられたピッチの炭化歩留は黒鉛材のカサ比重や物理特性に影響を与えるので^{1,2)}、黒鉛材の製造上重要な数値と思われる。しかし粘結剤の炭化歩留は、ピッチの固定炭素の値が測定法で大きく変るように^{3,4)}、未焼成カーボンの性質や焼成条件によって変りまだ明確でないことが多い。

この方面の研究としては高密度黒鉛の製造において骨材の配合、ピッチの添加量等による炭化歩留の変化を述べた Nathans の報告⁵⁾ や、炭素製品の製造におけるピッチの炭化歩留を検討した著者らの報告⁶⁾ がある。このほか山田はジニトロナフタリン等を添加して粘結剤の炭化歩留を上げた結果を報告している⁷⁾。

ここでは市販のタールピッチや、それを実験的に処理してえられた硬ピッチを粘結剤として用いて、骨材コークスの銘柄や配合の変化、あるいはピッチ量による炭化歩留の変化を検討し、未焼成カーボンの性質との相関を試みた結果を報告し、炭化歩留に影響を及ぼす諸因子について考察する。

2 実験および結果

焼成後の粘結剤の炭化歩留 C_f は、未焼成カーボン中に存在する粘結剤の重量に対する焼成後の残量の比で、便宜上パーセントで表わし、骨材コークスの焼成による重量変化を無視して^{※1)}(1)

† 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5報)」とする。

* Yasushi TAKEUCHI 東京大学生産技術研究所: 港区麻布新竜土町。

- 1) 竹内, 岡田, 工化 68, No. 7 (1965).
- 2) 岡田, 竹内, Proc. of 4th Carbon Conf. (1960) p. 657.
- 3) 園田, 炭素 1(4), 6 (1950).
- 4) S. W. Martin, H. W. Nelson, Ind. Eng. Chem. 50, 33 (1958).
- 5) M. W. Nathans, USAEC Report COO-202 (Sep. 2, 1954).
- 6) 竹内, 岡田, 東海電極技報 18(2), 7 (1957).
- 7) 山田, 工化 62, 1330 (1959) 他。

※1 焼成温度を 1100°C 前後とみるとコークスは 1200°C 辺までか焼されているので、酸化による損失がない限り骨材コークスの重量減はないと考えられる。

式で求められる。

$$C_f = 100[(100+p)r-100]/p \quad (\%) \quad (1)$$

ここに p は骨材 100 部あたりの粘結剤の量, r は未焼成カーボンと焼成カーボンの重量比である。

いままでの報告^{1,8)} からピッチの銘柄, ピッチ量, 骨材の配合等による C_f の変化を拾い, 図 1~3 に示した。

これらは異なる時期に行なわれた結果であるが、焼成条件はほぼ等しいと思われる。表 1 は実験条件をまとめたものである。

図 1 から一般に M ピッチを用いた方が G ピッチを用いた場合よりも炭化歩留が大きく、特に p の大きい範囲ほどその差が顕著になることがわかる。しかし C_f の上限は G で 79%, M で 81% で、固定炭素⁹⁾から期待されるほどの差はみられず、また焼成後のカサ比重が最大となる $p=22\sim 25\%$ における差よりもはるかに小さい。

図 2 ではピッチ間の差よりも骨材による C_f の差の方が顕著である。

図 3 ではピッチ間の差は固定炭素の差^{1,9)}と若干異なるが、軟化点の上昇につ

図1 ピッチ量, ピッチ銘柄(M, G)による C_f の変化(実験1)

図2 骨材コークス(A, C), ピッチによる C_f の変化(実験2)
ピッチ 白: G, 黒: M

8) 竹内, 田中, 山田, 工化 68, 1026 (1965).

9) 竹内, 山田, 工化 68, 437 (1965)

図3 硬ピッチを使用した場合の C_t の変化

□: I, △: M, ▽: C, ○: G
 白印: $p=30$, 黒印: $p=25$

表1 実験条件

No.	I	II	III	IV	V
コークス銘柄 骨材コークス配 合 粒: び粉	C 60:40	C, A 50:50	C a) 40:60 b) および 60:40	C 60:40	C 60:40
ピッチの銘柄	G, M	G, M	G, M, I, C (硬ピッチ)	G	G, M, I, C
ピッチ量	13~60 (12段階)	22~35 (5段階)	a) 30, b) 25 (一定)	13~55 (16段階)	26 (一定)
捏和	140℃~ 25分	140℃~ 30分	—	130℃~ 30分	—
試片寸法 (mm)	120×220 ×60	65×65 ×350	60φ×120	Iに同じ	30φ×60
焼成 備 考	約 1100℃ まで 5℃/hr	—	—	—	—
(引用文献)	1)	8)	1)	2)	1)

れて C_t も上り、 C_t の上限は 78% 付近で、図 1, 2 の結果に近い※2。

3 考 察

焼成後とり出したカーボンの表面に詰め粉が附着していることがあるが、これは粘結剤が素材から押し出されて詰め粉との境界付近でコークス化したためと考えられる。詰め粉の付着量がピッチ量で変り、あるピッチ量以下では付着せず、それ以上ではほぼピッチ量に比例した付着量を示すこと²⁾、それが C_t の変化とよい対照を示すこと²⁾ は焼成中の粘結剤の移動を証明するものである。

このような移動がないようにして焼成条件と同じような加熱速度で粘結剤を加熱すると炭化歩留は図 1~3 の最大の C_t に近くなると考えられる※3。したがって粘結剤が詰め粉の中に詰めた素材中に留まらず、加熱中にそれ自身の熱膨張およびその後のコークス化時の膨張により素材から押し出される量が C_t を左右するものと考えられる。

いま未焼成カーボン(カサ比重を d_g ※4(g/cm³)), 1g 中の骨材コークス, ピッチ, 空隙の容積をそれぞれ v_F , v_B , v_a とすると

※2 元素分析値では C=90~93% であるから、約 1 割の C は全く炭化せずに除かれることになる。

※3 粘結剤ピッチだけを加熱した場合は炭化価の上限は中ピッチで 70% 前後、硬ピッチで 80% 前後となった。
 (竹内, 未発表資料および文献 4))

※4 見掛密度, 慣例的にこう呼ばれる。

$$v_g = v_F + v_B + v_a \equiv [(100+p)/100] (1/d_g) \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} v_F &= 1/\rho_F \\ v_B &= (p/100)(1/\rho_p) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となる。ここに ρ_F , ρ_p は骨材コークスおよびピッチの真比重である。また、 v_a は粒子間の空隙のほか、粒子内の気孔も含めた容積を表わす。

以上より未焼成カーボン中の空隙に対するピッチの容積比 $x\%$ は次式で表わされる。

$$x = \left(\frac{100 v_B}{v_B + v_a} \right) = \frac{(p/\rho_p)}{[(100+p)/100 d_g] - (1/\rho_F)} (\%) \quad (4)$$

未焼成カーボンの体膨張係数は $60 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 前後¹⁰⁾であり、骨材コークス, ピッチのそれはそれぞれ 9×10^{-6} , $4 \sim 6 \times 10^{-4}$ ¹⁰⁾であるから、 x は当然高温になるほど大きくなると思われるが、常温における値を求めて x 対 C_t の関係を図 4, に 5 示した※5。

図4 中ピッチにおける x 対 C_t の関係

	骨材	ピッチ	No.
○	C	G	I, II
●	C	G	IV
△	A	G	II
▲	C	M	II
	A	M	II

図5 硬ピッチにおける x 対 C_t の関係

	○	△	□	■	▽	▼
ピッチ	G	M	I	I	C	C
p (%)	30	30	30	25	30	25

---: 図4の G, M 中ピッチの線

10) 竹内, 岡田, 東海電極技報 19 (1) 6 (1958).

※5 $\rho_F = 2.02 \sim 2.05$, $\rho_p = 1.27 \sim 1.31$ (実測値) とした。

いずれの場合も

$$\left. \begin{aligned} C_f &= (C_{f0} + kx_0) - kx = A - kx, \text{ ただし } x_0 < x < 0.82 \\ C_f &\leq C_{f0} \quad (x < x_0) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

となり、 k は0.8となった。G, Mの中ピッチに関しては

$$C_f = 122 - 0.8x \quad \pm 3(\%) \quad (6)$$

で大体整理できる(図4)。

(4)をみると x に大きな影響を与えるものは d_g と p があるが、図2でAとCコークスによる C_f の差はAコークスのカサ比重が小さいためと考えることができる。またこの関係から大きくはずれた点をみると実験I, IIで $p > 34\%$ 、および $p < 19\%$ の場合である。ピッチ量が多い場合は骨材粒子同志がはなれていてそのため焼成途中で軟化したピッチが容易に詰め粉中に移ってしまう結果、(6)式の関係からははずれたものと解される。一方またピッチ量が少ない場合には素材内部の空隙が外部に通じているため粘結剤の蒸発が促進され C_f が低下したものと解される。

しかしこのような点を除けば大体(5)式で整理され、特に骨材の配合が異ってもかなりよく一致することは注目される。

C_f の低下がこのように粘結剤が加熱時膨張し、まず骨材コークス間の空隙や骨材粒子内の気孔を満たした後、外に噴出すると考えると、 C_f が低下しはじめる x (x_0 , 中ピッチで50~55%)は粘結剤の膨張係数と、コークス化時の膨張に関係があることになる。

G, Mのピッチを25°C/hr程度でコークス化すると容積で150~200%のピッチコークスがえられる。素材の膨張は数%とみられるので¹⁰⁾、 x (室温)にこの補正を加えるとほぼコークス化時には $x=100\%$ となり、素材からの粘結剤の噴出が起こることになる。

硬ピッチの場合は図5のようにCピッチからの硬ピッチでは

$$C_f = 128 - 0.8x \quad (7)$$

Iピッチから作られた硬ピッチでは次式で表わせる。

$$C_f = 132 - 0.8x \quad (8)$$

Gピッチからの硬ピッチは(6), (7)の中間にあり、軟化点の上昇とともに不連続な変化がみられるが、その他は中ピッチの差がそのまま C_f の差にあらわれている。したがって(5)式のAはピッチに特有なもので、その大小は骨材の銘柄や配合が変わっても x が同じ場合の C_f の大小を表わすことになる。

結局粘結剤として硬ピッチを用いた場合の C_f の変化は、中ピッチに比して低沸点分が除去されたための炭化歩留の向上が直接の原因であるが、図5の結果からみるとこれらの実験で x が変わったため予想以上に大きな変化があらわれたものと解される。

なお炭化歩留が素材の結合に与える影響を考えてみると、単に C_f が高いだけでは十分でなく、粒子間にとどまってコークス化

したいいわゆるバインダーコークスが機械的強さを支配すると考えられるので、たとえば骨材粒子の気孔率の高いAコークスでは予想以上の量のピッチを加えたものがむしろ望ましい機械的強さを与えるものと思われる。

またび粉配合量の多い場合 $x=82\%$ 付近にくるものが多いが、この辺は d_g あるいは p の変動で C_f の変化も大きく、素材の性質が粘結剤により敏感に変わることを示している。このような場合は C_f の高い粘結剤の使用は特に機械的強度の点で有効と考えられる。

つぎにたとえば骨材の配合が変わる場合の C_f の変化を考えてみる。実験IIIにおける原料(中ピッチ)の C_f は、G, Mとも図5に示したように実験I, IIにおける同じピッチの C_f と関係づけられる。したがって同じ粘結剤で焼成条件が同じなら d_g から x を算出すると C_f を予想できることになる。

たとえばHaderら¹¹⁾がその報文中で述べている C_f の値は約60%であるが、型こめ成形した未焼成カーボンで $d_g=1.70$, 20インチ黒鉛電極素材で $d_g=1.65$, $\rho_c=2.05$ (平均), ピッチ量をそれぞれ34%, 30%, $\rho_p=1.30$ (平均)とすると x は0.87(型こめ成形品), 0.77(電極)となり、(5)あるいは(6)式から $C_f=52\sim 58\%*$ (型こめ成形品), $C_f=60.5\sim 66.5\%$ (電極)となり、ほぼ上記の値に近い結果がえられる。A. von RagoB¹²⁾は黒鉛電極製造では $C_f=60\sim 67\%$ と報告しており、これらも妥当な値とみられる。

結局粘結剤の炭化歩留は骨材の配合から必要とされる添加量によっても、また粘結剤の銘柄によっても変わるが、炭化時の条件(環境および加熱速度)が変わらない限り図4, 5のように主として未焼成カーボンの性質に着目することにより骨材や粘結剤の添加量の影響が除かれて粘結剤の銘柄だけの影響が求められる。

したがって粘結剤の一部が加熱中に詰め粉中に移動することを考慮すれば、炭化歩留 C_f と固定炭素は必ずしも一義の関係がないこともうなづけよう。

なお加熱条件による C_f の変化については別に報告したい。

本研究にあたり御教示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郎助教授に深謝の意を表します。また研究遂行上御援助戴いた東海電極製造(株)に感謝します。討論戴いた同社の岡田純工博, 小島千尋氏に心から御礼申し上げます。

11) R. N. Hader, et al., *Ind. Eng. Chem.* 46, 1 (1954).

*6 $x > 0.8$ では x のわりに C_f がひくく、(5)式からはずれものがあるが、 $x=0.87$ まであてはまるとしてこの場合算出した。

12) A. von RagoB, *Berichte des Stahlbergs Ausschusses* 613 (6) (1955).