電極用コールタールピッチのねつ合温度における酸素消費量

角 田 康 五 郎*

Oxygen Consumption of Coal Tar pitch for Artificial
Electrode at a Mixing Temperature.

by Yasugoro Tsunoda

(Tokai Electrode manf. Co. Tanoura Plant)

Oxygen consumptions of twelve coal tar pitches varying their characteristics for artificial electrode were studied at 240°C. Pitches were put in sealed ampoules with sufficient air for oxydation and heated in an electric thermostat. The oxygen consumed with pitch was determined by analysis of the gas after reaction in the ampoule with a gaschromatograph with a column of active charcoal.

All of pitches consumed above 3×10 mol of oxygen per unit gram of pitches. The relation between the characteristics of pitches and their oxygen consumptions was not distinctly observed. Therefore the reactivity of pitch with oxygen may be depend upon the origin of raw coal and the manufacturing process.

The coking values of typical hard and soft pitches after oxydation were also measured and it was confirmed that oxygen in air promoted the condensation polymerization of pitches and increased their coking values from initial 51 and 45 to 67 and 69, respectively.

1. 緒 言

黒鉛電極の製造にはねつ合という工程がある。ここではコークスで代表される所謂フィラー粒子とピッチで代表される所謂バインダー物質とが高温において均一に混合され、生成物はつぎの押し出し成形にまわされる。

したがって、ねつ合ではバインダーはフィラー粒子の表面を均一にぬらしながら粒子間の空隙を埋め、その一部がフィラー粒子の表面空隙に浸透する一方、その混合物が押し出し成形に適当な粘度まで重縮合する必要がある。

従来までのねつ合に関する研究では、ピッチの使用量¹⁻⁴⁾ フィラーの粒度分布⁴⁾、ねつ合条件⁴⁻⁶⁾ などと、ねつ合物の押し出し所要圧力^{3,5)}、成形物¹⁾、その焼成および黒鉛化物の特性^{2,6,7)} との関連を論じねつ合の後期にかなりの粘性の増加と、ねつ合条件の差により製品および半製品の特性の変化とが見られることから、この操作中にピッチの重縮合が行なわれていることが推論されている。

このピッチのねつ合中の重縮合の機作に関しては山口の報告⁸⁾ があり、同氏はねつ合時に空気の吹込みを行な

い、それから製造した黒鉛材の熱膨張係数のねつ合時間に対してプロットした曲線が、空気の吹込みを行なわない場合のものと相似形であるが、かなり原点の方にずれることを見出し、これよりピッチの重縮合に対して、ねつ合器の雰囲気がその重縮合速度を促進していると考え、あらかじめねつ合前にイオウあるいはジニトロナフタリンなどの酸化剤を加え、これらの酸化剤が空気と類似の効果のあることを見出し、雰囲気(酸素)がねつ合に影響あることを確かめている。

本報では、これらの報告より一歩進めて、ねつ合中の雰囲気の定量的な作用を明らかにすることを目的として、特性値の異なる種々のピッチ単体の高温における酸素の消費量をガスクロマトグラフにより測定し、加熱時間と酸素消費量およびその酸化ピッチのコークス価(以下C.V.と略記)との関係について検討を行なった。

なお、ねつ合温度は通常 100~250°C であるが、本報では、その効果を強張するために上限に近い 240°C で実験を行なった。

2. 実 験

2.1 試料の調整

試料ピッチは Table 1 のような殊性のコールタール

* 東海電極製造株式会社 田浦工場

Table 1 ピッチの特性

試料番号	銘柄	水分 (%)	揮発分 (%)	灰分 (%)	固定炭素 (%)	遊離炭素 (%)	軟化点 (°C)
P 1	A社中	0.46	55.95	0.12	40.15	20.7	80.1
P 2	B社中	0.42	60.20	0.11	39.26	19.7	83.0
P 3	C社中	0.23	67.28	0.07	32.42	13.7	82.0
P 4	D社中	0.35	63.85	0.35	35.44	18.9	82.0
P 5	〃	0.18	66.00	0.40	33.42	12.0	70.5
P 6	E社中	0.16	68.80	0.05	31.79	17.5	67.5
P 7	〃	0.38	66.64	0.13	32.85	13.0	77.8
P 8	〃	0.30	58.26	0.08	31.25	15.4	80.1
P 9	〃	0.10	65.55	0.03	34.32	14.0	80.7
P 10	E社硬	0.27	60.65	0.11	38.96	20.5	94.0
P 11	F社中	0.12	73.34	0.07	27.46	7.3	76.0
P 12	F社硬	0.04	60.71	0.08	39.17	24.8	87.7

ピッチで、これをメノウ乳鉢で微粉碎し、塩化カルシウム上で2昼夜乾燥した。表中水分、揮発分、灰分、固定炭素、遊離炭素の測定は JIS 法、軟化点は JIS 環球法によった。

2.2 実験装置および実験方法

2.2.1 酸素消費量の測定

12~14 cc のガラス試験管に精秤した微粉碎試料 0.03 g を採り、開放した一端を手早くガスバーナーで溶封し、これを試料とした。なお、あらかじめ予備実験を行ない、封管中の酸素量がピッチによって消費されるよりも多いことを確かめた。

この封管を $240 \pm 2^\circ\text{C}$ の電熱加熱空気浴恒温槽中で所定の時間加熱した。加熱終了後の試料は直ちに恒温槽より取出し、放冷した後、水中にて封端を破り、注射器にて内部のガスを採取し、これをガスクロマトグラフにかけた。酸素の定量は半価幅×intensity の検量線を用い、封入した空気中の窒素を内部標準として行なった。なお、検量線作製の際、後述するカランおよびこの条件の採試が定量条件を満足することを確かめた。

使用したガスクロマトグラフおよび分析条件はつぎの通りである。

分 析 器：島津ガスクロマトグラフ GC-1B 型
試 料：2 cc

キャリアーガスおよび流量：He 50 cc/min

カ ラ ン：活性炭 4.5 m

カ ラ ン 温 度： 20°C

室 温： $5 \sim 15^\circ\text{C}$

ブリッジ電流：200 mA

デテクター温度： 20°C

記録計レンジ：16 mV (酸素消費多い時 4~8 mV)

チャート速度：10 mm/min.

2.2.2 CV の測定

加熱時にピッチは管壁に薄い膜状に溶融した状態にあるから、CV の測定試料は、酸素定量後の試験管を割り、管壁のピッチをかきとり、これをメノウ乳鉢で 50 mesh 下に微粒砕してから、2昼夜塩化カルシウム上で乾燥した。この試料 0.3 g を内径 5 mm、長さ 12 cm の石英円筒に入れ、円筒石英管電熱加熱炉中で、窒素を通して $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 950°C まで上げ、さらにこの温度で1時間保持しほぼ恒量とした。焼成後の試料はさらに窒素中で放冷し、秤量した。CV は焼成後の重量の元の重量に対する百分率で示した。

2.3 実験結果

P1~P3 の酸素未反応率の経時変化は Fig. 1 の通りである。P4~P12 は Fig. 1 と大差なく、かつこれを 1 g 当りの酸素消費量に換算したものを Fig. 2~6 に集めてあり、これから容易に酸素の減少速度は推測出来るので省略した。酸素未反応率は封入した量に対する反応後の酸素の mol 百分率で示した。

つぎに軟化点の最も高い P10 と遊離炭素量の最も少ない P11 の代表的な硬軟両ピッチについて、一定の容積 (200 cc) の試験管中に装入するピッチ量を変えるこ

Fig. 1 P1,2,3 の酸素未反応率の経時変化

Fig. 2 P1,2,3 の酸素消費量

Fig. 3 P4,5 の酸素消費量

Fig. 4 P8,10 の酸素消費量

Fig. 5 P6,7,9 の酸素消費量

Fig. 6 P11,12 の酸素消費量

と反応時間を変えることにより、種々の酸化程度の異ったものを作製して、その CV を測定した。

P10, P11 の各々について、ピッチ 1g 当りに換算した酸素消費量の経時変化を Fig. 7,8 に、またこの酸化ピッチの CV を酸化時間に対してプロットしたものを Fig. 9,10 に示した。

なお、Fig. 7~10 において曲線上の g 数はそれぞれ封管中に装入したピッチの試料量である。

Fig. 7 P10 の酸素消費量

Fig. 8 P 11 の酸素消費量

Fig. 9 P 10 の酸化時間による CV の変化

Fig. 10 P 11 の酸化時間による CV の変化

3. 実験結果の考察

3.1 銘柄別のピッチの酸素消費量

Fig. 1 から分るようにこの温度においてはピッチは封入した酸素の 60% を最初の 30 分間位の間に消費し、それ以降も反応速度は落ちるが徐々に酸化されて、3 時間後には 80~90% の酸素を消費してしまう。(P 4~12 もほぼ同様)

この銘柄別のピッチの酸化性とその特性とを関連づけるため、Fig. 2~6 においてまだかなり酸素の消費速度の大きい 1 時間後と、ほぼ平衡に達した 3 時間後との酸

素消費量を読み取り、これをピッチの軟化点、遊離炭素量、ベンゼン可溶-石油エーテル不溶分、石油エーテル可溶分とに対しプロットして、Fig. 11~16 の結果が得られた。なお、Fig. 2~6 の 30 分の値はバラッキが大きいため用いなかった。

図中同一 maker のものは同一の記号で表示したが、一社一製品のものは特に区別しなかった。

これらの図より、ピッチの諸特性とその酸化性との間には 1 次的な関係はなく、これらの諸特性よりピッチの酸化性を推定するのは困難であることが分る。また P 1~12 のピッチは国内の代表的ガス、化学、製鉄会社の

Fig. 11 軟化点と 1 時間後の酸素消費量との関係

Fig. 12 軟化点と 3 時間後の酸素消費量との関係

Fig. 13 遊離炭素量と 1 時間後の酸素消費量との関係

Fig. 14 遊離炭素量と3時間後の酸素消費量との関係

Fig. 15 ベンゼン可溶-石油エーテル不溶分と1時間後の酸素消費量との関係

Fig. 16 石油エーテル可溶分と1時間後の酸素消費量との関係

製品を包含しているが、これらの製造業種間のピッチの酸化性の差違も明瞭でない。これは同一の特性値を示しても、原料炭、製造法などの相違で、その組成と分子量分布などが大きく変ることに起因するものであろう。

なお、Fig. 13~14 でE社のものは遊離炭素量に対してその酸化性はかなり一定の関係 (P7の例外を除いて) があるように思われる。このことに関してはここでは詳しく触れないが、ピッチ中の遊離炭素部分の方がベンゼン可溶部分に対して酸素の消費が多いことがその後の研究で知られており¹²⁾、このこととの関連性を示唆して興味深い。このことについては後日機会を見つけてさらに

詳細に述べたいと思う。

なお、例外的なものとしてはF社のピッチがあり、これは軟化点で約 12°C 、遊離炭素量で 17.5% 違う P11, P12 の軟、硬2種のピッチがほぼ同一の酸化性を示している。このピッチはこの酸化性の他にも他の電極特性への関与でも異常値を示すことが多く、特殊な製造法を示唆している特異なピッチである。したがって CV の測定に軟ピッチの代表として P11 を選んだことは必ずしも妥当ではなかったが、これ以上の検討は行なわなかった。

しかしながら、ピッチの銘柄別の酸素消費量の差は、全体の絶対値に比べてはるかに小さいことは明記すべきことである。

また酸化の程度を量的に当てみると、ピッチの平均分子量として 400 をとると (勿論ピッチの軟、硬、銘柄によりかなり変ることが予想されるが) 1g 当りのピッチは $2.5 \times 10^{-3}\text{mol}$ となり、これを Fig. 2~6 の酸素消費量 $3.5 \sim 4.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ と比べるとかなり小さい。したがって、これらピッチの全部についてピッチ 1mol は酸素の 1mol 以上を消費していると考えて大過なからう。

酸化の機作については本報では触れないが、この加熱処理後の封管が室温でかなり減圧になること、酸素と窒素よりかなり retention time の長い所に微量の無知物質 (水ではなく、確認せず) が検出されること、および封端に微量の水分が凝縮することなどが観察されている。高分子物に対する酸素の橋かけについては一般に脱水素による C-C 結合の増加が考えられているが、この場合も酸化ピッチが通常の方法では測定できなくなるほど軟化点が上昇することや、水分の生成することなどが同一の機作による架橋反応を暗示している。ただし P1~P12 において消費された酸素は $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-4}\text{mol}$ で、これに相応する水は $2.9 \sim 3.6\text{mg}$ であるのに、封管の一端を破り、塩化カルシウム上で恒量まで静置した後の減量 (ほぼ水分と考えられる) が 2mg 以下であるから、側鎖の酸化および全体の体積の減少する方向 (O-O 結合による架橋、カーボニル基の生成など) への反応も若干行なわれているものと考えられる。この酸化の機作に対しては以上の結果のみより断定することは危険で、その解明にはさらに詳細な検討が必要であらう。

なお、生成する水分の定量には PEG (ポリエチレングリコール) などの高温カランと水分の混入のない探試法とにより検討を行なったが、定量的条件は掴めなかった。

また、本報の実験では封管を用いているので、反応初期で約 0.9 気圧の加圧下 (240°C の加熱による上昇分)

であること、および反応中酸素の供給がないために時間の経過につれて酸素量が減少して行くことなどから、開放器中で常圧の空気が絶えず流通している上に各種の粒度のフィラーが共存している実際のねつ合器の反応とはかなり異なっているであろう。

しかしながら、従来考えられている以上にピッチは酸素と反応し易いものであることが結論できる。

3.2 ピッチの酸素消費量と CV との関係

ピッチの CV の向上に関してはジニトロナフタリンなどの酸化剤を用いる方法⁹⁾や塩化アルミなどの縮合剤を用いる方法^{10,11)}などが知られている。前述したようにねつ合中には酸素によるピッチの重縮合が行なわれ、これが酸化剤など同一機作であることが分っているから、当然空気酸化によっても CV は向上しなければならぬ。このことは従来はねつ合の進行につれて、それより成形したものの見掛け比重（したがってピッチの CV）が高くなるという経験的な事実より推察されていたが、これを定量的に検討した報告はない。Fig. 7~10 はこの間の検討結果である。

Fig. 7,8 において 200 cc の封管中の酸素量は約 1.6×10^{-3} mol であり、これは Fig. 2~6 から予想される 1 g 当りの酸素消費量 2.5×10^{-3} mol よりかなり少ない。このため 1 g 以上装入した 1, 2, 4 g のおのおのの酸素消費量は 4, 2, 1 の比率で小さくなり、封管中の酸素の残存は殆んどない。ピッチ量が 0.5 g 以下の場合には加熱時間の増加につれて平衡に向って徐々に酸素の消費が増大して行く。

このようにして作製した Fig. 7,8 の酸化程度の異なる各点のピッチの CV を酸素消費量に対してプロットすると Fig. 17,18 の結果が得られる。

Fig. 17,18 より酸素消費量と CV とは、そのピッチに特有な曲線関係にあるように思われる。P 10 の硬ピッチでは酸素の消費量が 2×10^{-3} mol/g. pitch までは CV は未処理の 51 より 67 へとほぼ直線的に上昇し、それ以上になるとほぼ一定値を示す。P 11 の軟ピッチ

Fig. 17 P 10 の酸素消費量と CV との関係

Fig. 18 P 11 の酸素消費量と CV との関係

では 2.5×10^{-3} mol/g. pitch までは比較的速く、それ以後ではゆるやかに CV は上昇して、本報の実験範囲では未だ一定値に達していない。その屈曲点および最高値はそれぞれ 65, 69 であった。以上のように P 10 の硬ピッチは P 11 の軟ピッチよりも、ピッチ自体の CV は 6 程度高いが、酸化による CV の上昇率は軟ピッチの P 11の方が大きいので、加熱時間を延長することにより P 11 の CV を P 10 と同程度か、あるいはより高くすることができる。

したがって、電極の製造に当っては CV の高い原料を選択する代りに、ねつ合条件を severe にするか、架橋し易いピッチを使うかして、重い緻密な電極を製造できることが分る。

また、実際の電極の製造において、ピッチ自体の CV は通常 45~50 であるのに、焼成物（コークスの煅焼温度以下の温度まで焼成したもの）より計算したピッチの CV は通常 56~65 と 10 程度の向上がみられている。これは従来までは電極内部のピッチの気化損失が外側のコークスにより防がれているためと解釈されているが、山口の報告⁹⁾などにより実際のねつ合中にかなりの空気酸化が行なわれている証拠があるから、この二つの効果が加わったものであろう。事実筆者は他の研究においてねつ合時間の延長による CV の向上を確かめている¹²⁾。電極のねつ合には通常 100~180°C 間が最適であることが知られており、これは本報の条件よりもかなり mild であるが、一方ピッチに対して約 4 倍量のフィラー粒子の存在による反応表面の増加と、はげしいかきまぜが伴うので、本報のような静置の条件よりもかなり空気酸化に有利と考えられる。

なお、CV の向上する原因としては低沸点留分の脱出による高沸点成分の濃縮現象が最も考え易いが、本報の条件では封管中のピッチ量はその容積の 2% 以下を占めるに過ぎず、ピッチの低沸点留分は反応の極めて初期に気化し、その後は平衡状態を保持すると考えられるか

ら、加熱時間の進行につれて CV の向上することからしてこの原因によるものは無視してよいと思う。

なお、D. McNeil¹³⁾ らは空気吹込みによるピッチの改質について報告しているが、それには吹込み時間の増加に伴ってピッチ中のピリジン可溶ベンゼン不溶分あるいはピリジン不溶分の増加することが述べられている。

このように空気酸化の前後のピッチの各組成の収支がピッチの酸化性を究めるために非常に重要であり、この点については後報においてさらに詳細に触れたいと思う。

付 記

本研究は筆者が技術研究所在勤中に研究したもので、終始御指導いただいた東京大学教授 祖父江寛先生、技研所長 富田彰博士 ならびに実験に協力していただいた君塚一彦助手に厚く感謝の意を呈する。なお、実験中ピッチの諸特性は当社茅ヶ崎工場の測定によるもので、担当の石尾右哉課長ならびに東弘太郎技術員ならびに発表を許可された当社上司の方々の御厚意にも厚く感謝の意を呈する。

文 献

- 1) 岡田, 竹内 東海電極技報 **18**, No. 2 12 (1957)
- 2) 岡田, 竹内 *ibid.* **19**, No. 1 6 (1958)
- 3) 岡田 工化 **63**, 2071 (1960)
- 4) 岡田 *ibid.* **63**, 2080 (1960)
- 5) 岡田 *ibid.* **63**, 2077 (1960)
- 6) 山口 工化 **63**, 225 (1960)
- 7) 竹内, 岡田, 東海電極技報 **19**, No. 2 1 (1958)
- 8) 山口 工化 **63**, 221 (1960)
- 9) 山田 *ibid.* **62**, 1330 (1959)
- 10) A. Darney Conf. on Industrial Carbon and Graphite Soc. Chem. Ind. (London) (1958)
- 11) U.S.P. 2, 478, 654 他
- 12) 未発表
- 13) D. McNeil, L.J. Wood. Conf. on Industrial Carbon and Graphite. Soc. Chem. Ind. (London) (1958)

(38-3-12)

カーボンブラシの並列電流分布特性

伊藤 欣二郎*・阿野 利一*

Current Distribution Characteristics of Parallel Carbon Brushes

by Kinjiro Ito, and Riichi Ano
(Fuji Electric Mfg. Co., Ltd.)

Synopsis

When operation of electric machines, current flowing through their carbon brushes is not always uniform, and the heavy loaded brush is apt to be destroyed. A non uniform current distribution may be caused by the quality of electrographitic brushes.

The current distribution factor are compared with gas Permeability of carbon materials, then a close relation between them is found.

The method of experiments and results shall be shown in this report.

I. ま え が き

大容量の回転電気機械はスリップリング・整流子の集電電流が多いため、ブラシを多数並列に使用することが少くない。ブラシを多数並列に使用すれば、並列ブラ

シ間の電流不平衡が必ず生じ、特にリングの周辺速度が高くなるほどこの現象は著しくなり、過大電流の流れたブラシの過熱、接続ヒモの焼損、ブラシ摩耗の不均一などの弊害が発生する。またブラシが金属黒鉛質のときにはさらに異常膨張を生じ、直流機ブラシならば整流不良にいたる。

* 富士電機製造株式会社