

氏 名	宮 川 亜 夫 みやがわ つぎ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 700 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	アスファルトおよびピッチのコークス化性に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はコークス製造における原料炭の粘結性の不足を補うための粘結剤ないしは成型炭その他のためのバインダーなどの製鉄技術上の重要問題である粘結性補充用添加剤について、基礎から応用に亘って系統的な研究を行なった結果をまとめたものであって、6章からなっている。

第1章ではコークス製造技術の現況を概説し、粘結性補充用添加剤の開発が今後のコークス製造技術ひいては製鉄技術を発展させるための重要課題であることを述べ、本研究の位置づけを明らかにしている。

第2章では大型高炉用コークス製造においてベース炭の地位にある米国炭とその補助的な役割をなしている国内炭に対して、豪州炭・カナダ炭・ソ連炭の性状がどのように異なるかを検討している。石炭の工業分析値と250 kg 試験炉でのコークス強度との対応から石炭中の灰分が将来コークス強度に悪影響をもたらす可能性のあることを示し、乾留時における軟化溶融特性から豪州弱粘結炭などの揮発分は溶融過程を経ないで生成するもので、比較的低分子量であると考えられることを述べ、コークスの諸性状から豪州炭やカナダ炭の配合比率が高くなる時点では耐破砕性を高めるために揮発分を一定規準におくと溶融性が低下して耐摩耗性が低くなるなど強度上のバランスが問題となることを明らかにしている。さらに顕微鏡下における微細組織成分の比較から豪州炭・カナダ炭・ソ連炭にはコークス化時において軟化溶融しないイナーチニットが多く、また豪州弱粘結炭のイナーチニット成分は揮発分の高いものであることを示し、豪州炭と米国炭との化学構造上の差を加熱時の元素分析値および赤外吸収スペクトルの変化から追跡している。著者はこれらの結果を総合して今後のコークス炉装入炭の品質問題について考察し、本研究の基盤を明確にしている。

第3章では粘結性補充用添加剤として石炭系ピッチ、石油系ピッチ、減圧蒸留残渣油のストレートアスファルトおよびプロパン脱瀝アスファルトの4種の瀝青物について NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル、分子量および元素分析値を用いて平均構造体としての化学構造を調べ、さらに熱分析、粘結性指数の測定、加熱による構造パラメーターの変化などから瀝青物のコークス化性を論じている。ピッチは炭化

収率や粘結性指数が高いが、アスファルト中のアスファルテン成分や樹脂成分との比較から芳香族性、縮合度、炭化収率だけではコークス化性は判断できないことを示している。アスファルトは脂肪族および脂環族成分が多く芳香族成分の少ない構造であって、ピッチに比較して芳香核の縮合度が低く、側鎖置換度が高いこと、アスファルトは加熱によって分解留出される成分が多く、炭化物は主に樹脂成分とアスファルト成分から生じること、パラフィン分の多い飽和成分は炭化収率を低くする作用があること、石油系瀝青物は石炭系ピッチに比較して高温においてアルキル側鎖が残存しやすく、コークス化過程での縮合形態は Cata 型になりやすいことなどを明らかにしている。

第4章では瀝青物を石炭に添加したときのコークス化性とくにコークス強度について調べている。瀝青物の添加により石炭の塑性領域における流動度が大きくなり、とくにアスファルトの添加で大きくなることを示し、流動性、膨張性などの軟化特性に対する添加剤の効果は石炭の性状にかなり制約されることを明らかにし、実験室的なコークス化性の検証から、通常の装入炭よりやや粘結性の不足した混合炭に対してはアスファルト、粘結性の大きく不足した混合炭に対してはピッチのような縮合度の高い添加物で添加効果が大きいことを認め、さらに250kg試験炉を用いてやや粘結性の低い混合炭に対する添加物のコークス強度向上への効果はピッチよりアスファルトとくにプロパン脱瀝アスファルトで大きく、この効果は石炭粒子表面の接触を密にする充填効果によるものであることを示し、実験室的に認めたことを実炉的規模で確認している。また實際上重要な要因である混合偏析の許容度を知るために石炭層中での瀝青物の熱拡散性について調べ、アスファルトでは添加時の混合偏析による負の効果を熱拡散性で補うことができるが、ピッチでは混合偏析の悪影響が大きいことを示している。

瀝青物の塑性温度域での作用は石炭の熱分解生成物との化学反応によって高分子状の熱安定塑性相を形成することで軟化溶解性が改良されることにあると述べ、粘結性のやや低い石炭に対してアスファルテン成分を富化した比較的反応性の高い瀝青物の効果が大きく、粘結性の非常に低い場合には縮合度の高い瀝青物が必要であると結論している。

第5章はアスファルトの有効利用の一つとして重質化について研究したものである。金属塩化物（主に塩化アルミニウム）を触媒に用い、常温ないし200°Cでアスファルテン含有量を高めることを目的として検討し、触媒を用いることでアスファルテン成分を容易に増加でき、アスファルテン成分の増加とともに粘結性が向上すること、アスファルテン増加の反応経路を追跡し樹脂成分が重質化反応にとって重要な役割を果たしているものであることを明らかにし、さらに重質化の困難な飽和成分のモデル物質として n-ドデカンを取りあげ、これの塩化アルミニウム触媒による重質化反応機構を NMR スペクトルその他の機器分析によって調べ、重質化機構を総合的に明らかにしている。

高温反応での重質化については370~380°C、4hr前後が最適の改質条件であって、フィラーとして石炭やカーボンブラックが重縮合反応を促進させ粘結性を向上させる作用のあることを示し、アスファルト中の芳香族成分を樹脂成分化することが重質化にとって重要であることを述べている。

第6章は新しい瀝青物資源の一つであるカナダのタールサンドピッチの性状をアスファルトのそれと比較検討して、やや低分子量、低沸点の成分からなっているが、アスファルトと同様の重質油とみなしうることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は粘結性補充用添加剤として石炭に瀝青物を添加してコークス強度を向上させることを目的として、アスファルト、ピッチなどの瀝青物について化学構造などの基礎的研究から試験炉を用いての添加効果の研究に至るまで、系統的に研究したところを述べたものであって、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 米国炭と供給増加が予想される豪州炭、カナダ炭、ソ連炭との性状差を中心に検討し豪州炭等においては乾留時に軟化溶融しない不活性質のイナーチニット成分が多く、装入炭中の豪州炭等の比率の高い場合にはアスファルトやピッチなどの瀝青物を添加するなどの方法で粘結性を補充する必要があることを明らかにした。

(2) アスファルトとピッチの性状を比較検討し、ピッチはアルキル側鎖の少ない縮合度の比較的高い芳香族化合物で構成されているが、アスファルトは長鎖アルキル基で高度に置換された縮合度の低い芳香族化合物で主に構成され、平均構造パラメーターや粘結性指数などの測定結果から判断してアスファルトの溶剤分別成分中の樹脂成分やアスファルテン成分が粘結剤として有用であると結論した。

(3) 瀝青物を石炭に添加したときのコークス化性の検討から瀝青物は乾留時において石炭の熱分解で生じた溶融物と反応して高分子状の熱安定塑性相を形成すると考えられ、配合される石炭の種類によって粘結剤に要求される性質が異なり、粘結性のやや低い石炭に対してはアスファルトのような化学反応性の高い瀝青物の添加効果が高く、粘結性の非常に低い石炭に対してはピッチのような芳香核縮合度の高い瀝青物が有効であることを示し、さらに添加剤を加えたときの混合における偏析の許容度について新知見を加えている。

(4) アスファルトの重質化を目的として、塩化アルミニウム触媒を用いた改質と加熱による改質とを行ない、反応物の構造変化を詳細に検討してアスファルト中の樹脂成分が重質化ないしピッチ化に重要な役割を果たしており、芳香族成分の樹脂成分化によって重質化過程が進むことを結論している。

(5) タールサンドピーチャーメンがアスファルトよりやや軽質であるがほぼ類似の組成を持つ瀝青物であることを明らかにした。

これを要するに本論文は製鉄用コークス製造のための粘結性補充用添加剤の開発を目的としてアスファルトおよびピッチの化学構造、加熱時の挙動、石炭に添加したときのコークス化性などを系統的に研究して粘結剤としての効果を明らかにし、その使用に重要な指針を与え、さらにアスファルトの改質を試みて粘結剤としての効果を高めるとともに改質反応の化学に多くの新知見を加えているものであって工業上、学術上寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。