

北海道工業開発試験所技術資料

第 14 号

資源リサイクル研究特集号

平成4年7月

工業技術院
北海道工業開発試験所

はじめに

資源リサイクルに対する考え方は、時の経過とともに変化してきた。以前は、「資源の有効利用」という考えに重きがあった。しかし最近では、「環境問題」と言う観点から注目されるようになってきている。また、リサイクルの関心は、企業ないしはローカルなレベルから、社会全体あるいはグローバルなレベルへと変化してきた。さらに、対象となる資源は、これまでは産業廃棄物などの比較的素性の分かっている単一に近いものであったが、それが複雑で、難処理で、二次公害生成物の発生の危険性がある物などへと、資源リサイクルの対象物と処理法に対する質的な変化も伴ってきている。即ち、より高度な処理技術と社会レベルでのトータルシステムとしての評価が求められるようになった。それと同時に、処理に対する経済的価値観も以前とは異なってきていると言える。

一方、資源リサイクルシステムはまだ未熟であり、それぞれの対象物についての処理システムの確立が求められている。また、製品が高品位、高性能をめざす一方で、それが最終的にゴミとなることを考えて、設計、製造、流通及び消費の各段階に対応した総合的方策が必要である。このような中であって、これら廃棄物を社会問題の一つとして考えるとき、それぞれの対象物に対する処理技術の受け皿を用意しておくことは重要なことであり、そのことは国立研究所が行う大きな責務の一つであると考えている。

当所では設立以来、資源及び環境の両面から種々の対象物に対して、多くのリサイクル関連研究を行ってきた。それは廃自動車ダスト、都市ゴミ、バガス、木質廃材、高分子廃棄物、農産廃棄物、廃油スラッジ、石炭燃焼残渣などであり、これらを流動層技術、コージェネレーション技術、セラミックス合成技術、吸着材製造技術など、当所が有する技術ポテンシャルによって、エネルギー、ファイブセラミックス、高性能吸着材へと転換し、再利用するものである。

本技術資料は、廃棄物に対する上述の見方の変遷を踏まえ、当所で行われた再資源化に関する研究成果を今一度、見直し、とりまとめたものである。最近、この種の調査研究は学協会など、公的機関からの報告書が多く見受けられる。また、工業技術院の資源研究総合推進会議においても「廃棄物の再資源化の調査研究」が行われ、その報告がなされている。本書は、それらの報告書と目的を同じくするが、ここに掲載した研究成果が、廃棄物の再資源化を促し、資源の有効利用と廃棄物発生の低減や環境の保全に役立て得れば幸いである。そして、当所では今後に進める資源リサイクル研究に役立てたいと考えている。

廃自動車ダストの処理と有効利用

出口 明, 新川 一彦, 細田 英雄, 武内 洋

研究概要

廃棄された自動車処理にはシュレッダーマシンを用いた大規模な粉碎処理が行われ、良質な鉄骨が回収される一方で、プラスチック、ゴムなどが主体とするシュレッダーダストが年間に約100~120万トン発生している¹⁾。ダストを単に燃焼処理すると塩化水素などの有害ガスが高濃度で発生すること、処理コストの面から現状では埋立処理が行われているが、埋立地の確保が困難であり、なんらかの処理技術の確立が緊急の課題である。

そこで、ダストからのエネルギー回収が可能かを調べるためにダストの工業分析を行ったところ、試料によって違いはあるが可燃分である揮発分と固定炭素分は合わせて53~67%で、発熱量は3,600~5,200 kcal であり、焼却あるいはガス化の原料として扱えることがわかった²⁾。本稿では、流動層を用いたダストの部分燃焼ガス化および発生ガスによる発電の研究概要について述べる。

図1に、ダスト処理能力480kg/dayを有するベンチスケールのガス化発電試験装置のフローシートを示す。ガス化は空気のみでダストの一部を燃焼し、その熱でガス化を行う部分燃焼ガス化方式を採用した。ダストは塩素や硫黄分を含んでおり、ガス化によって塩化水素と硫黄化合物が高濃度で発生するので炉内に石灰石などの吸収剤を投入して炉内での同時吸収を行った。炉内で吸収しきれない塩化水素は、湿式法で除去した。ガスは除湿、除塵器およびバッファータンクを経てガスエンジン発電装置に送られ、発電に供される。

部分燃焼ガス化で生成した可燃性ガス中には水素、一酸化炭素、メタン、エチレンおよびエタンなどが含まれたが、ダスト供給量に対する部分燃焼空気比が減少するにつれて、これら炭化水素の組成割合が増加して発熱量の値は増加した。しかし、層内温度を維持するため、また、層内を

安定な流動状態に保つために最適操作条件が決まる。本試験では、層内温度700~800℃、空気比0.28~0.4の条件で、生成ガス発熱量は1,500~2,000 kcal / N m³であった。ダストはガス化することにより、塩化水素が8,000 ppm以上、硫黄酸化物は約5,000 ppm以上の高濃度で発生するので、ガスの無公害化が重要な課題である。そこで、石灰石を炉内に連続的に投入して、それら有害ガスの同時吸収試験を行った。その結果、カルシウム分の供給モル比 (Ca / S + Cl₂) が4~5で塩化水素、硫黄酸化物とも約80%の除去率を得た。環境基準値内の濃度に除去しきれない塩化水素はさらに湿式法により40 ppm以下に低減することができた。

ガスエンジン発電試験ではエンジンに加圧した生成低カロリーガスを供給し、エンジン駆動に必要なエネルギーを与えた。この加圧方式を用いると低カロリーガスでも不可変動に対応でき、定定した状態で発電試験を行うことができた。発電効率は約23%で、ダスト1トン当たり約500kWの電力が得られる。この電気をシュレッダー設備あるいはガス化プロセスの電源として利用すると、ダストの処理コストを減らすことができる³⁾。また、ガスエンジン排ガス中の窒素酸化物の濃度は、酸素濃度16%換算で100 ppm以下の値であった。

[掲載誌名: INDUST vol. 5 No. 9 1990]

引用文献

- 1) 日本経済新聞, 1990年6月24日
- 2) 出口明, 細田英雄, 新川一彦, 武内洋, 鈴木智
化学工学協会 第54年会要旨集, p. 112 D 104 (1989)
- 3) 鈴木智, 前河涌典, 新川一彦, 出口明, 三浦正勝, 細田英雄, 武内洋
北海道工業開発試験所特別研究報告書 No. 52号
1991

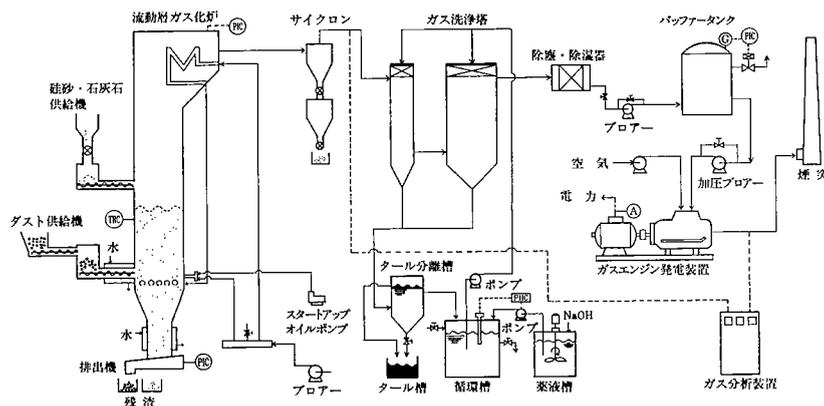


図1 シュレッダーダストのガス化・発電試験装置フローシート

都市ゴミ熱分解油（プラスチック系油）の流動燃焼

出口 明, 細田 英雄, 三浦 正勝, 平間 利昌, (故) 西崎 寛樹

研究概要

都市ゴミを熱分解して貯蔵性のある燃料に転換する技術の開発研究を工業技術院の大型工業技術制度（大型プロジェクト）の一環として行ってきた。東京夢の島に建設された22 t/dの熱分解実験プラントからは熱分解生成物としての炭化物（チャー）とプラスチック系油およびセルローズ系油が得られた¹⁾。当所ではこれらの熱分解生成物を燃料としての適用性を検討しており、熱分解で得られたプラスチック系油の燃料としての適用性を確認するため、燃焼性および燃焼排ガスの無公害化などについて灯油および重油と比較しつつ検討した。

プラスチック系油（以下P油と呼ぶ）および比較実験のために用いた重油3種1号（C重油）と灯油の性状分析値をTable 1に示す。P油はC重油と比べて水分と灰分の含有率が高く、塩素を含んでいる。また、粘度が高く、常温ではワックス状である。蒸留試験により求めた蒸留曲線ではP油は灯油より初留点が低く、留分範囲が広い特徴を持っている。

本研究では、P油をチャーなど他の燃料と混焼すること、あるいはP油中の塩素含有率が高い場合のHCl対策²⁾などを考慮して、流動燃焼による実験を行った。実験装置の概略をFig. 1に示す。燃焼炉本体の断面は0.25m×0.25mの正方形で高さはガス分散板から排気口まで3.5mである。P油は常温でワックス状で固化しているのを予熱タンクで約60℃に加熱して流体化し、スラッジ分を目開き0.25mmのろ過ネットで取り除いた。供給機にはプランジャーポンプを使用し、配管もラインヒーターで一定温度に加熱した。層内への噴射にはコーキングなどのトラブルを避けるため種々改造の上、最終的に2流体型ノズルを用いた。

実験条件は、層温度 t_b が800℃および900℃であり、流動層高 L_f は約0.5mである。また、流動化ガスの空塔速度は1.7~2 m/s、P油の供給速度は7.6kg/hrであり、噴射ノズルからの空気流量は3.3~6.7 N m³/hrである。

実験では、P油の燃焼性を評価するために燃焼排ガス中の残余酸素濃度とCO濃度の関係を測定し、灯油およびC重油の結果と比較した。その結果、残余酸素濃度が約2%のときのCO濃度は油種による差はあまり認められず、約1,000 ppmと高濃度であった。しかし、残余酸素濃度が層温度 t_b 800℃で約3%以上、900℃で約4%以上であれば

Table 1 Analyses of oil

		Plastics oil	Fuel oil (3-1)	Kerosene
Combustible	(wt%)	88.5	>99.89	
Moisture	(wt%)	11.0	< 0.1	
Ash	(wt%)	0.4	0.007	
.....				
Ultimate analyses	(wt%, daf)			
C		80.1		
H		11.2		
O		8.1		
N		0.16	0.15	
Cl		0.23		
S		0.19	1.16	<0.05
.....				
Metals	(am)			
Al		86		
Fe - total		84		
Pb		1.7		
Cr - total		<2		
Zn		16		
As		< 0.5		
Cd		< 0.1		
Hg - total		0.023		
Sn		<10		
.....				
High heating value	(kcal/kg)	9,540	10,550	11,000
Viscosity	246(50℃)	75.84(50℃)	75.84(50℃)	
Specific gravity	(15/4℃)	0.938	0.926	0.8
Residual carbon	(wt%)	4.2	5.64	

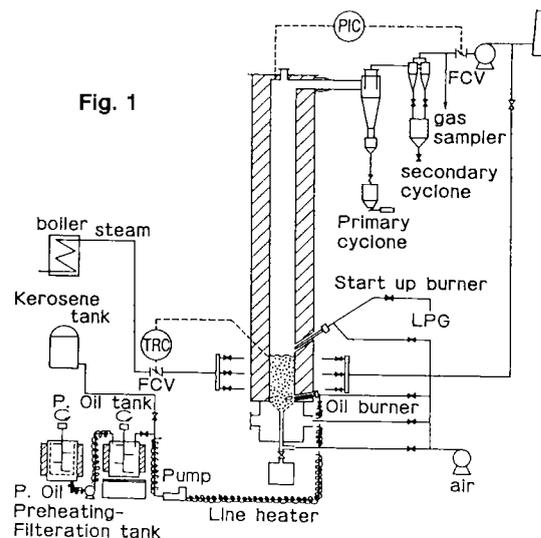
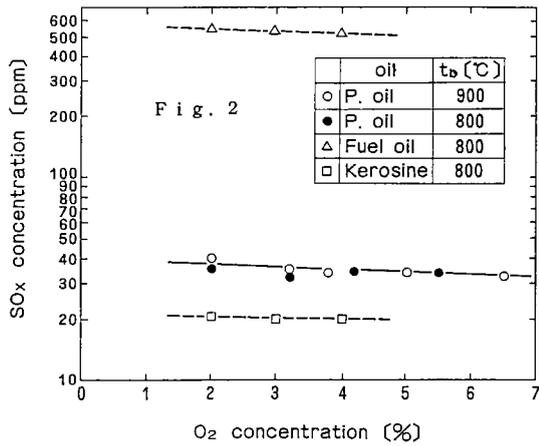


Fig. 1



CO 濃度を100 ppm 以下に抑制することができた。なお、CO と同時に H₂ と CH₄ の濃度を測定して未燃損失熱量を求め、P 油の燃焼効率を計算した。その結果、残余酸素濃度が 2% 以上では 99% 以上になり、ほぼ完全燃焼状態であることがわかった。Fig. 2 に残余酸素濃度と SO₂ 濃度の関係を示す。

SO₂ の発生量は燃料中の硫黄含有率と直接的な相関関係を持っているので、P 油の SO₂ 発生量は C 重油のそれよりも著しく少なくなっており、残余酸素濃度が 3% のとき 40 ppm 以下であった。

以上の結果、CO の発生量は灯油、C 重油に比べて多いが、残余酸素濃度が 2% 以上で燃焼効率が 99% 以上になった。NO_x 発生量は層温度 800°C で 130 ppm 以下、SO_x は 40 ppm 以下であり HCl 濃度は 70 ppm 以下であった³⁾。

プラスチック系油は常温では固化状態で粘度が高いが、層内噴射までの供給に適応した配慮を行えばボイラー用などの燃料として使用が可能である。

[掲載誌名：燃料協会誌 vol. 63 No. 12 1984]

引用文献

- 1) 古江俊樹, 玉田孝二郎, 西本義英, 島田一成, 吉岡達夫, 化学工学協会第16回秋季大会要旨集, p. 74, SB-309 (1982, 豊田)
- 2) 出口明, 河内山康司, 細田英雄, 平間利昌, 三浦正勝, (故) 西崎寛樹, 堀尾正毅, 燃協誌, 61, 1109 (1982)
- 3) 出口明, 細田英雄, 三浦正勝, 平間利昌, (故) 西崎寛樹, 化学工学協会室蘭大会要旨集, p. 33, A 117 (1983)

都市ごみ熱分解チャーの流動層燃焼

細田 英雄, 出口 明, 三浦 正勝, 平間 利昌, (故) 西崎 寛樹

本研究は、22 t/d の都市ごみ熱分解実験プラント¹⁾で製造されたチャー (500℃) を、一辺が0.25 m の正方形断面で、分散器から排気口までの高さ3.5 m の流動層装置で燃焼実験を行った。

チャーは目開き15mmのフルイでふるい分けし、フルイ下の成分を実験用試料とした。そのときの組成分析を Table 1 に示す。家庭用アルミ箔の混入が目立つ。工業分析、元素分析を Table 2 に示す。

Table 1 Composition of char

Glass	1.1 wt%
Juice can	1.3
Aluminum foil	5.8
Metal	1.0
Rubble	2.1
Others*	88.7

* contains combustible component

Table 2 Analysis of char

Moisture	6.6 wt%
Ash	56.5
Combustibles	36.9
Ultimate analysis [wt%, daf]	
C	72.5
H	3.1
N	1.7
O + S	21.2
Cl	1.5
High heating value	2,500kcal/kg
Stoichiometric air	2.8Nm ³ /kg
Bulk density	0.24g/cm ³

チャーの流動層燃焼に際して安定操作の面から、層内への夾雑物の蓄積を防止することが重要である。本装置では、逆円錐型分散器を取り付け、更に流動媒体を定量供給する工夫を行ったが、夾雑物抜き出し口に石、金属片などが架橋して抜き出し口を塞ぎ、層低部に蓄積した。このようなトラブルによって、本実験の継続可能時間は1日当り4時間程度であった。このことから、定常的に夾雑物抜き出しやすい分散器が必要である。

チャー中には、アルミ箔が大量に含まれていることから、アルミニウムが燃焼炉内で一旦熔融して燃焼排ガスに同伴され、サイクロン入口 (500℃以下) および一次サイクロン内 (450℃) で凝固し、内壁に付着する。このことから、排気系統にアルミニウムの回収ゾーンを設置するなどの対策が必要である。

燃焼実験結果を Table 3 に示す。ここで、全空気量に対する一次空気の比が零は単段燃焼方式、0.67および0.75は二段燃焼方式である。二段燃焼法ではCOの発生量が多くなった。これはフリーボードの温度降下が大きくなり二次燃焼が起こりにくいためである。NO_x発生量は、単段燃焼で1,000 ppmと比べて多く、これを抑制するためには、二段燃焼法などの適用が不可欠である。チャー、溢流灰、サイクロン灰、およびサイクロン入口に付着した固形分の無機物 (とくに重金属) の分析結果を Table 4 に示す。チャー中に含まれる元素を、溢流灰と飛び出し灰に含まれたまま排出された重量比率を計算すると、融点が450℃以下のPb, Zn, Hg, Snの捕集率は、いずれも50%以下

Table 3 Results of combustion experiment

Run No.	1	2	3	4	5	6
Bed temperature, °C	890	880	885	895	880	900
Feed rate of char, kg/h	26.4	26.7	31.2	37.3	33.9	36.0
Superficial gas velocity, m/s	2.1	1.7	2.2	1.7	2.4	2.5
Ratio of primary air to total air, —	0	0	0	0	0.75	0.67
O ₂ conc. in flue gas, %	5	7	7.5	1.5	5	7
Combustion efficiency, %	95.3	92.4	95.5	88.2	86.9	85.2
NO _x conc. in flue gas, ppm	1,000	1,000	900	450	420	300
CO conc. in flue gas, %	0.61	0.13	0.03	1.05	0.72	0.80
SO ₂ conc. in flue gas, ppm	0	0	0	·	<5	<3
Combustibles content in primary cyclone ash, %	2.1	2.4	3.7	7.1	7.5	7.7
HCl conc. in flue gas, ppm.	40	40	·	20	65	80
Cl ₂ conc. in flue gas, ppm	·	·	1.3	·	0.2	0.1

* not measured.

Table 4 Inorganic elements in char, ashes and solid material stuck to the cyclone

		Char	Overflow ash	Cyclone ash(I)	Solid material stuck to the cyclone entrance
Cl	(%)	2.25	0.82	4.20	3.16
Al	(%)	9.53	2.34	14.0	58.5
Ca	(%)	10.9	12.4	18.4	7.14
Mg	(%)	0.91	0.33	2.04	0.85
Na	(%)	1.60	0.80	1.89	0.70
K	(%)	0.86	0.63	1.33	0.62
Fe(II)	(%)	0.94	0.49	1.34	0.65
Fe(III)	(%)	0.59	1.35	1.04	0.36
Cu	(%)	0.13	0.05	0.32	0.31
Pb	(%)	0.08	0.02	0.04	0.05
Cr	(%)	0.03	0.12	0.03	0.02
Zn	(%)	0.93	0.16	0.79	0.40
As	(ppm)	9.3	8.5	5.0	1.4
Cd	(ppm)	12.4	1.61	24.5	15.3
Hg	(ppm)	0.14	0.02	0.08	0.24
Sn	(ppm)	92	48	66	20

である。残りの50%以上は排ガスに同伴して排出される可能性がある。また、排出灰の投棄法についても、十分な配慮をすべきである。

[掲載誌名]

燃料協会誌, 第62巻第678号, p. 841, 1983

文 献

- 1) 古江俊樹他, 化学工学協会第16回秋季大会, p. 74
SB-309 (1982)

含油スラッジ廃棄物の流動層による無公害燃焼処理技術

細田 英雄, 出口 明, 武内 洋, 三浦 正勝, 鈴木 智, 平間 利昌

含油スラッジ廃棄物の無公害処理のためのプロセス・システムの開発に関する実験を流動層燃焼装置で行った。含油スラッジ廃棄物は、Table 1 に示したように水分と残渣分が多くてカロリーが低い、その上に硫黄ならびにタンカーなどの海水洗浄に起因すると考えられる塩素を高濃度に含んでいる。したがってプロセスの開発にあたっては、安定な連続燃焼操作が可能であること、ならびに SO₂、HCl 発生量の低減をはかることなどを重視した。

流動化粒子には珪砂、石灰石、サンゴ礁石灰石 (Coral Reef Rock: CRR) の 3 種を用いた。珪砂は安定燃焼操作を探索し、無対策時の SO₂ と HCl の発生量を確認する実験に用いた。焼却炉は、一辺が 0.3 m の正方形断面で分散器から排気口までの高さは 3.25 m である。スラッジ供給機には 2 軸スクリー式、ならびに鉄錆や小石などの残渣類を炉低部から連続的に抜き出すのには、パイプスリット型の空気分散器を使用した。

連続燃焼実験の結果、装置では残渣類の層内蓄積もなく安定な燃焼状態を持続できた。流動化粒子に珪砂を使用した場合の残余酸素濃度 C'o₂ と排ガス組成の関係を Fig. 1 に示す。C'o₂ が 5% 以上では、燃焼効率は 99.5% 以上になり、燃焼に伴い発生する CO、SO₂ および HCl 濃度は、それぞれ 500、9,500、1,200 ppm であった。

石灰石と CRR による SO₂ と HCl の同時吸収実験を行った。Ca/(S + Cl₂) 供給モル比と SO₂ および HCl の炉内除去率の関係を Fig. 2 に示す。供給モル比が 3 以上で、石灰石による SO₂ 除去率は約 80%、CRR では約 85% になり、いずれも除去率はほぼ一定になった。これらの値は石炭 FBC の場合¹⁾ よりもやや低い。一方、HCl 除去率は供給モル比の増加と共に、わずかながら高くなり、モル比が 3 の時 CRR で約 55%、石灰石で 45% になった。SO₂ の除去率に比べてかなり低いが、都市ごみのストーカー燃焼における除去率²⁾ より高い。

除去率と C'o₂ の関係を Fig. 3 に示す。SO₂ 除去率は C'o₂ による影響は小さいが、HCl 除去率は C'o₂ が高くなると低下した。なお、石灰石および CRR を供給した場合の NO_x と CO の発生量は珪砂の場合と等しかった。

以上の結果から、含油スラッジ廃棄物の流動層燃焼法は無公害処理法として有効であるばかりでなく、スラッジ燃料としたボイラーとしての利用も可能である。

[掲載誌名]

燃料協会誌, 第 66 巻第 9 号, p. 791, 1987

文 献

- 1) 塩見一, 川崎技報, No. 68, p. 1 (1978)
- 2) 四阿秀雄, 清掃技報, No. 4, p. 34 (1978)

Table 1 Analyses of oily sludge used

Combustibles	(wt%)	30 - 39
Moisture	(wt%)	16 - 20
Incombustibles	(wt%)	45 - 50
High heating value		3,000 - 3,500 (kcal/kg)
Sulfur	(wt%)	9 - 11
Chlorine	(wt%)	0.4 - 0.8

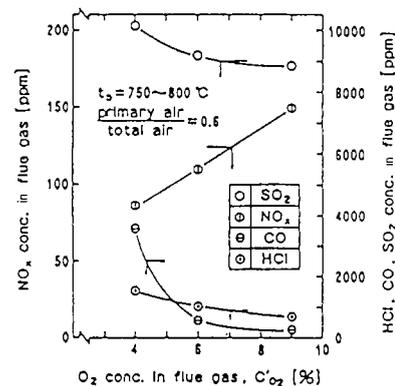


Fig. 1 Relation between the composition of flue gas and residual O₂ concentration

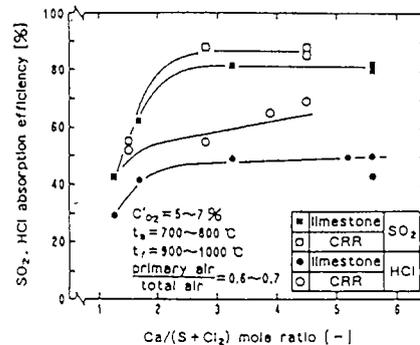


Fig. 2 Relation between absorption efficiencies and feed rate of absorbents

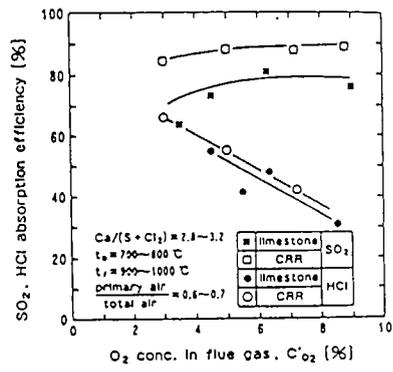


Fig. 3 Effect of residual O₂ concentration on absorption efficiencies

廃タイヤの流動熱分解について

新川 一彦, 細田 英雄

研究概要

タイヤをそのまま熱処理して粉化容易な性状に転ずるとともに、含有する鋼線を完全に分離する一連のプロセスを開発することを目的として基礎実験を行い、実用化の指針となる知見をみいだした。

タイヤの種類は多く、同一規格のものについても摩耗度の相違により表面形状は一定ではない。本実験では使用した流動層の容量を考慮に入れ、タイヤの最厚部であるトレッド、ショルダー部分のみを切りとり、縦の方向に真中から切断したものを試料とした。

図1に装置の概略を示した。流動層は径150mmφ、流動化ガスは空気を使用した。層内の温度調節は電気外部加熱と伝熱媒体である流動化用の砂の供給量を制御して行った。

円筒籠に試料を入れ、上部を金網で蓋し、450℃に加熱調節した層内に吊り下げて所定時間毎に取り出し、籠の中の残物を秤量し、粉化率を下式によって求めた。

$$\Phi (\text{粉化率}) = \frac{\text{試料重量} - \text{残留物重量}}{\text{試料重量}} \times 100$$

図2に重量と粉化時間との関係を示した。一般的に現象は二段に分かれており、一段目は熱伝導律則であり、二段目においてタイヤの剝離、粉化がおきることがわかった。仕込タイヤの重量を W (kg) とすれば $dw/d\theta$ (θ は加熱時間) は W によらず、ほぼ一定値となり近似的に $\theta_{100} = \Sigma W + \theta_0$ の関係が成立する。 θ_0 は昇温に要する代表時間、 θ_{100} は $\Phi=100$ に外接した100%粉化の所要推定時間である。

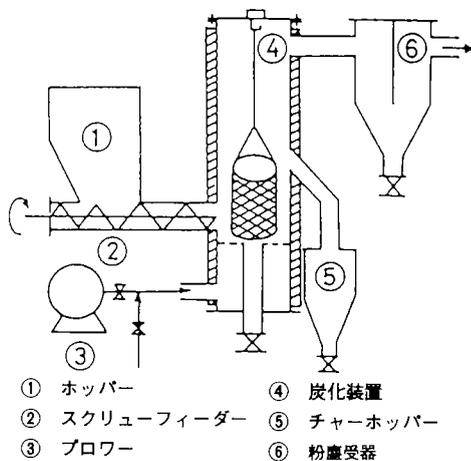


図1 実験装置

図3に温度と粉化時間との関係を示したが、400℃以下では急激に粉化時間が長くなる。また、炭化物の粒径は温度の低下につれ大きくなり、その影響は375℃近辺より顕著に表れる。本実験の結果より、タイヤ一本についての見掛けの粉化時間、即ち、鋼線が分離可能となるに要する滞留時間の大略を知ることができた。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第15号, 昭和52年3月

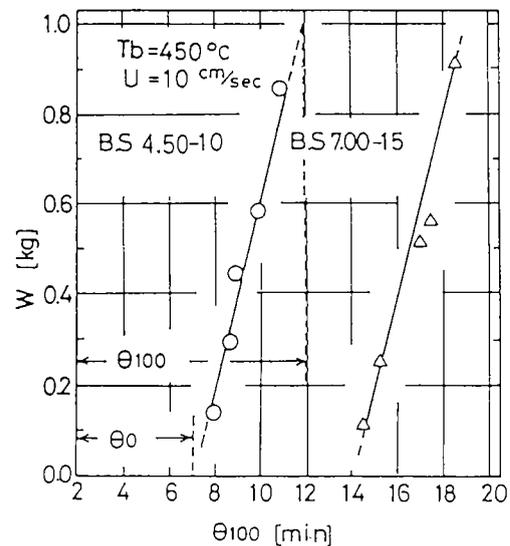


図2 タイヤ重量と粉化時間の関係

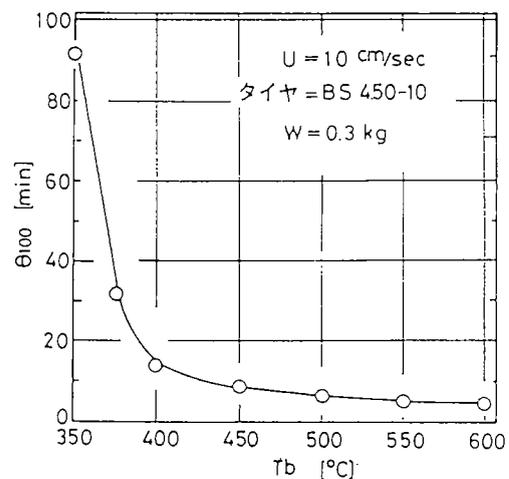


図3 粉化時間と処理温度

攪拌流動層によるタイヤ廃棄物の処理

新川 一彦, 細田 英雄

研究概要

廃タイヤから熱分解油の回収など、その有効利用を目的として規模の異なる二種類の媒体流動層によって熱分解実験を行い、実用化の指針となる知見を得た。

装置構成の概要を図1に示した。大型トラック用のタイヤを破碎して試料とした。実験に用いた流動層の径は150mm ϕ と300mm ϕ である。流動化ガスはそれぞれ250℃程度に予熱した空気を用いた。流動、伝熱媒体としてタイヤの熱分解残渣である乾留粉を用いた。供給試料は層内で熱分解し、熱分解残渣は溢出管より層外に排出される。熱分解による発生ガスは、含有固体残渣を分離したのち、水冷却熱交換器によって凝縮して油分を回収した。

実験は流動化空気による不完全燃焼によって分解熱を供給し、層内温度350~550℃の範囲で行った。図2に生成物の収率と分解温度との関係を示した。分解生成油の収率を大きくすることを目的とすれば、450℃近傍が最適操作温度であり、回分実験による結果¹⁾と一致する。生成油の収率は原料に対して40~50 wt %、生成ガスは20~30 wt % である。乾留粉はタイヤ中のカーボンブラック含有量にほぼ、一致しており、みかけ密度は0.25~0.3 g/cm³であり、

硫黄含有量は2.1~2.5%であった。生成油の比重は0.91~0.95、硫黄含有量は1.3~1.5%である。生成ガス中の硫黄は、ほとんど H₂S の形をとっている。

実験の結果、十分高い精度で運転が可能であったが、本装置を実用化するにあたっては、層内に蓄積する針金を排出する技術の開発が課題として残された。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第15号, 昭和52年3月
化学工学, 38, 385 (1974)

参考文献

- 1) Bureau of Mines Report, No. 7302, Sept. (1969)

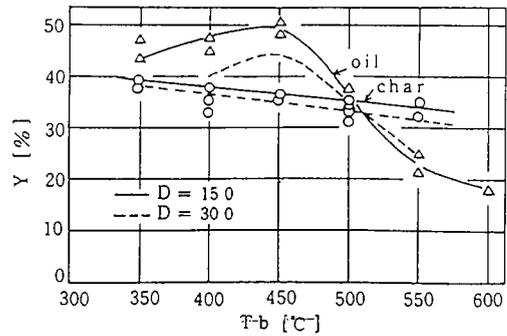


図2 乾留温度と収率との関係

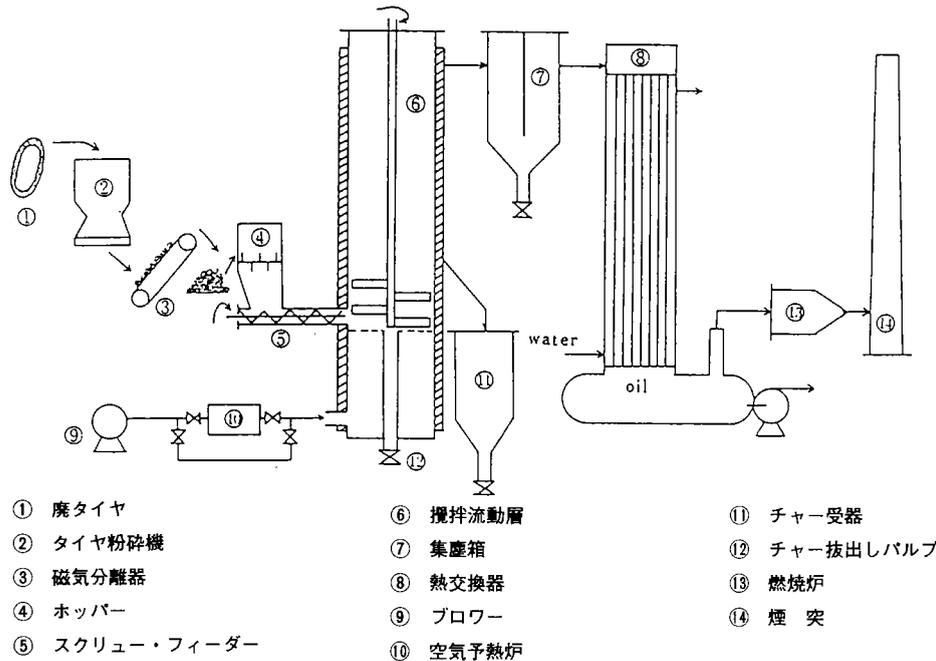


図1 実験装置フローシート

現形廃タイヤの流動乾留

新川 一彦, 細田 英雄

研究概要

破碎した廃タイヤを原料とする流動熱分解は、破碎コストの比重が大きいことと、破碎時に発生する騒音防止の対策に問題が残されていた。また、前処理としてビートワイヤーの破砕片を磁選により除去するが、その除去率は約99%ではあるけれども、長期連続運転では状況に応じて取り出しが必要である。それらの対策として破碎工程を必要としない現形廃タイヤ流動熱分解装置の開発に着目し、装置開発に必要な基礎データを求めた。

図1にフローシートを示す。炉本体は径800mmφ、下部攪拌機付きの流動炉である。流動層内には上下方向に連続して循環するタイヤ移動用チェーンを設けている。これにはフックが付属しており、このフックにタイヤを懸架し、熱分解装置内を一周する間に分解が終了するよう移動速度を制御する。

流動化ガスには空気を使用した。給排口よりフックに懸架されたタイヤは層上部の予熱ゾーンを通過し、層内で分解され最終的にビートワイヤーのみが残留し、フックに懸架されたまま排出口まで上がってきて取り外される。予熱ゾーンを通過してから層内に入れた場合と、予熱無しで入れた場合について、層内温度450、500、550℃の3点について層内滞留時間と崩壊率との関係を求めたのが図2である。500℃の場合と450℃では100%崩壊するのは約4分

程度差があるが、550℃と500℃ではほとんど差は認められず500℃が最適操業温度と考えられた。また、予熱効果もかなりあることがわかった。層内温度500℃、予熱時間12分の操業条件で5分毎に供給し、約20本(5.60-13廃タイヤ)処理したが、層内に異常は認められず酸素反応率もほぼ、100%に近かった。

実験結果から、破碎工程なしでも十分連続運転が可能であり、工業化の可能性のあるものと考えられた。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第15号, 昭和52年3月

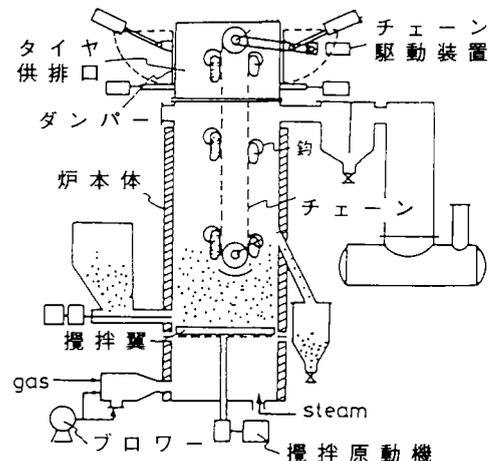


図1 廃タイヤ流動熱分解フローシート

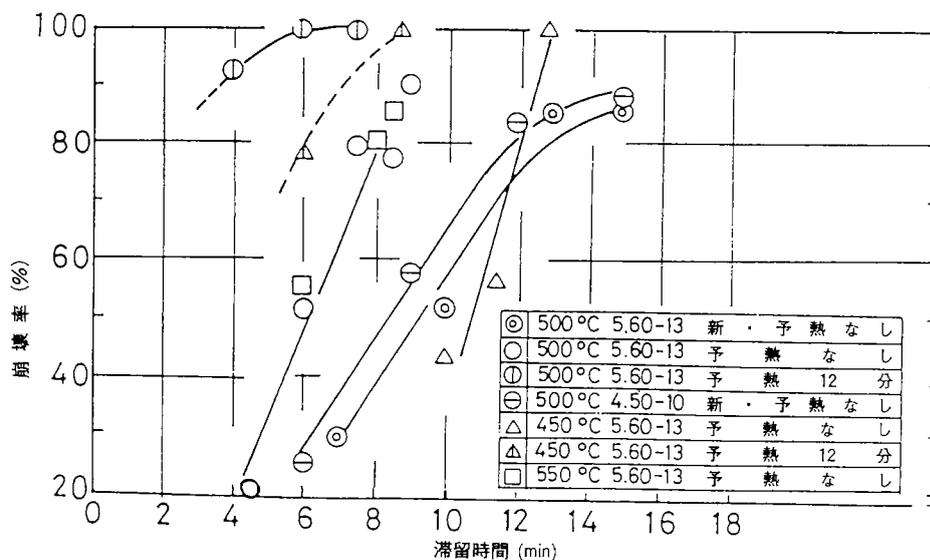


図2 層内滞留時間と崩壊率の関係

廃タイヤを原料とする活性炭の製造

細田 英雄, 新川 一彦, 石橋 一二

研究概要

現在、廃タイヤの処理問題がクローズアップされているが、その処理が困難であることから、十分な有効利用法がない。そこで当所では流動層による廃タイヤ熱分解残渣より、活性炭の製造を試みたところ、良好な結果を得た。

炭化装置は径155mmφ、高さが750mmの連続自然式流動層を用いた。炭化温度は450℃とした。この時の炭化物の収率は36%が得られ、得られた炭材を粒径0.5~1.0mmに整粒したものを賦活用炭材とした。

賦活炉は石英製で、径40mmφ、高さ530mmの回分式流動層である。賦活ガスは全水蒸気で1.5g/min、試料は30gとした。天然ゴムNRの賦活温度は800、850、900℃で合成ゴムSBRは850℃のみについて行った。また、炭化物の塩酸洗浄についても検討した。洗浄は濃度5~7%のHClに一昼夜浸し水洗い乾燥後、試料とした。

図1に賦活時間と炭材からの賦活物の収率との関係を示した。各炭材とも賦活時間の経過とともに収率は低下し、賦活温度が高いほど収率は低い。

図2に賦活時間とメチンブルー吸着量との関係を示した。850℃においては、いずれも賦活時間120minでメチンブルー吸着量は最大値を示し、NR、SBR無処理のもので230mg/g、HCl処理では265mg/gに上昇している。これは脱灰効果によるものと思われる。800℃においては賦活時間150minで最大値を示し、反応速度が遅い。また、900℃では早い時間に反応が進むが、いずれもメチンブルー吸着量の値は小さい。点線は工藤¹⁾らが行った石炭からの賦活物である。

図3に賦活時間と内部表面積との関係を示した。内部表面積においても、メチンブルー吸着量と同じような傾向を

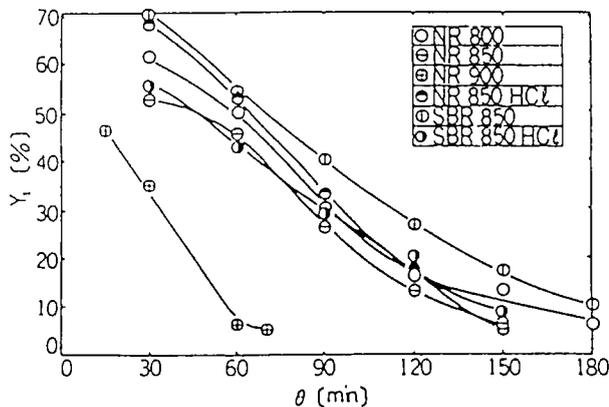


図1 賦活時間と収率

示した。

賦活時間120minではNRのHCl処理とSBRは850mg/gと、ほとんど同じ値であり、SBRのHCl処理は90minで最大値を示した。点線は石炭からの賦活物である。

水銀圧入式ポロシメーターによる細孔分布の測定結果はSBRの賦活物は10,000Å以下の細孔が発達しており、更にNRはSBRよりも細孔が拡大されており、両賦活物とも液相用として十分使用できるものと考えられる。

NR、SBRとも賦活温度850℃、賦活時間90~120minが適当と考えられ、十分実用に供し得る活性炭が得られることがわかった。特にSBRは各種の成分からなっており、処理もやっかいなことから、活性炭への適用は有効な利用法と考えられる。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告、第8号、昭和48年3月

参考文献

- 1) 工藤ら、日化24年会予稿集(1971)

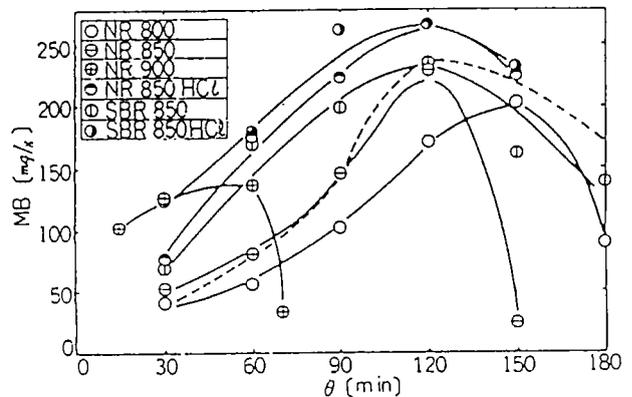


図2 賦活時間とメチンブルー吸着量

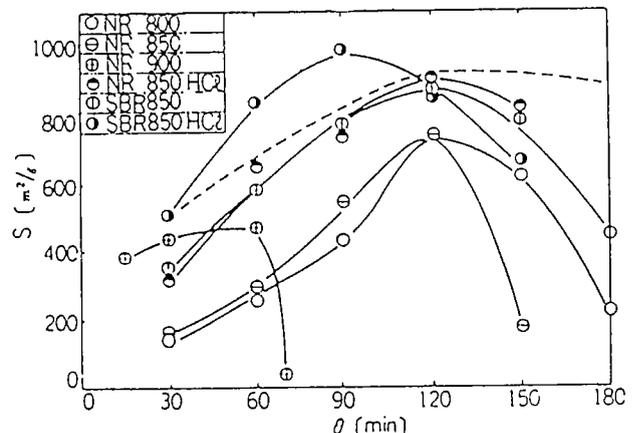


図3 賦活時間と内部表面積

フィリピン産樹木および林産廃棄物を原料とする 活性炭の製造 (第1報) 流動化法による破碎活性炭

石橋 一二, 新川 一彦, 野田 良男, 細田 英雄, 池畑 昭

研究概要

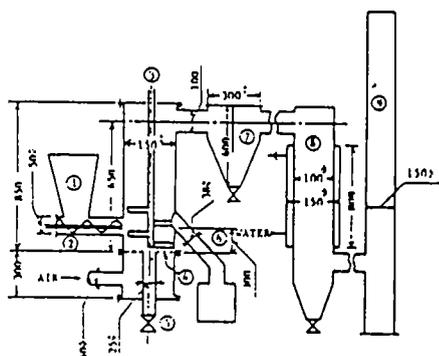
熱帯産樹木および林産廃棄物の付加価値利用を図る目的で、フィリピン産樹木9種類およびココナツ廃棄物 (Coir-Dust) を対象に、流動化法による粉末活性炭の製造法および生成活性炭の性能について基礎的検討を行った。粉碎乾燥した試料 (粒径0.2~2.0mm) を連続流動炭化炉で炭化し、次いで二種類の回分型流動賦活炉で水蒸気賦活を行い、各工程における温度、反応時間、生成物の収率および性能を調べ、最適製造条件を求めた¹⁾。全試料は420℃~430℃で炭化が進行し、収率10~36%を得た。また賦活温度850~900℃、収率約30% (炭化物比) で得られた賦活物が最大性能値を示し、内部表面積1,000~1,500m²/g、メチレンブルー吸着量200~370mg/g、ヨウ素吸着量900~1,200mg/gであった。

[掲載誌名]

木材学会誌27巻6号498~506 (1981)

文 献

1) 石橋一二他: 燃協誌, 553号, 52, (1973)



1. Hopper
2. Screw feeder
3. Paddle stirrer
4. Perforated plate
5. Char take-off valve
6. Over flow pipe
7. Dust collector
8. Heat exchanger
9. Stack

Figure 1 Fluidized Bed Carbonizer.

Table 1 Wood Samples.

Common Name	Botanical Name	Family
Apitong	<i>Dipterocarpus grandiflorus</i> Blando	Dipterocarpaceae
Mayapis	<i>Shorea spumata</i> (Turez) Dyer.	Dipterocarpaceae
Tangile	<i>Shorea polysperma</i> (Blanco) Merr.	Dipterocarpaceae
Palosapis	<i>Anisoptca thurifera</i> (Blanco) Vid.	Dipterocarpaceae
Malabayabas	<i>Tristania pelawan</i> Merr.	Myrtaceae
Kaatoan Bangkal	<i>Anihocephalus chinensis</i> Lamk	Rubiaceae
Bakauan	<i>Rhizophora candelaria</i>	Rhizophoraceae
Ipil-ipil	<i>Leucaenaglauca</i> (L.) Benth.	Leguminosae
Kakauate	<i>Gliricida sepium</i>	Leguminosae

Table 2 Proximate Analysis of Raw Materials.

Sample Species	Moisture (wt%)	Ash (wt%)	VCM (wt%)	FC (wt%)
Apitong	9.71	0.94	83.71	5.64
Mayapis	12.48	0.03	80.10	7.39
Tangile	9.97	0.28	85.24	4.51
Palosapis	9.41	0.91	85.89	3.79
Malabayabas	11.16	0.41	77.72	10.71
K. Bangkal	11.68	0.76	77.19	10.37
Bakauan	10.66	1.12	74.30	13.92
Ipil-ipil	21.07	0.28	71.18	7.47
Kakauate	10.72	0.87	75.92	12.49
Coir-Dust	15.93	6.44	53.97	23.66

VCM : Volatile combustible matter

FC : Fixed carbon

Table 3 Proximate Analysis of Chars.

Sample Species	Moisture (wt%)	Ash (wt%)	VCM (wt%)	FC (wt%)
Apitong	7.41	3.69	23.94	64.96
Mayapis	1.18	1.56	15.01	81.25
Tangile	9.42	1.46	24.90	64.22
Palosapis	7.28	3.87	18.75	70.10
Malabayabas				
<i>T_b</i> 420℃	7.30	3.70	14.90	74.10
<i>T_b</i> 430℃	5.00	2.40	10.20	82.40
K. Bangkal	1.07	6.60	19.18	73.15
Bakauan				
<i>T_b</i> 430℃	2.20	5.10	20.30	72.40
Ipil-ipil	2.26	3.78	17.16	76.80
Kakauate				
<i>T_b</i> 430℃	3.30	3.80	14.40	78.50
Coir-Dust				
<i>T_b</i> 420℃	6.60	9.60	31.00	52.80

VCM : Volatile combustible matter

FC : Fixed carbon

木質材料廃棄物を原料とする流動化法による活性炭の製造法に関する研究 (第1報)

石橋 一二, 野田 良男, 細田 英雄

研究概要

輸入品目第2位(3,500億/年)に達した木材は, 目的製品の生産に重点がおかれるため, 原木の30%におよぶ廃棄物処理法が重要な問題となっている。これら廃棄物利用法の一環として, 我々はこれら廃材を公害防止の目的から, 公害防止用資材として注目されている活性炭製造法について検討した。活性炭は従来, ガス, 溶剤, などに優れた吸着性を有している。我々は従来から, 各種の原料から流動化法による活性炭の製造を行って来た¹⁾²⁾。通常ガス吸着性を有する活性炭と, 液相用活性炭に分類した場合に分け方はなく, たとえば液相用としては単に表面積が大きければよくなく, 吸着質の分子径を考慮した細孔を有することも必要な条件である³⁾。しかしながら活性炭は, 原料の種類や, 炭化, 賦活工程によって著しい性能の差もあり, かつ, 特定の性能値が良好であっても, 基礎研究から工業化に至って目的製品が得られないこともある。このことは製造条件と活性炭の物性, また原料の安定供給, 工業化への装置配慮などに関連した研究が少ないためである。我々は石炭系を初めとする各種原料について, 流動化法による炭化, 賦活試験を行った。特に炭化方法は, 空気を使用した燃焼熱により温度を制御した方法を取り, 簡単で非常に経済的な方法である。さらに流動賦活により, パルプ廃棄物中の樹皮, および鋸屑などからヤシガラ炭をしのぐ, 内部表面積2,000m²/g, メチレンブルーでは500mg/g以上の活性炭を得ることができた。

[掲載誌名]

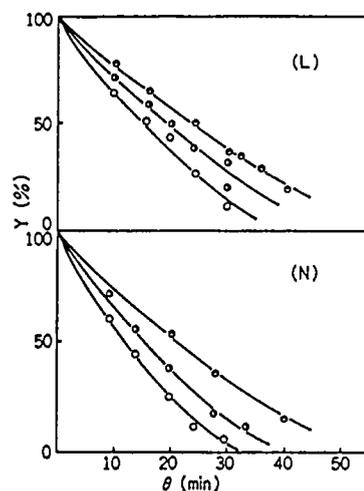
紙パ技協誌29 [4] 188~194 (1975)

表1 Proximate analysis of wood wastes

Sample	Moisture (%)	Ash (%)	VCM (%)	FC (%)
L. H.	8.20	3.10	72.50	20.30
N. H.	8.10	2.20	78.50	19.30
K. R.	5.00	0.53	82.62	16.85
K. H.	5.00	0.53	82.62	11.88

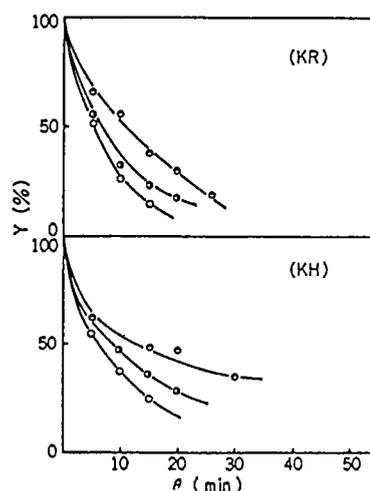
文 献

- 1) 石橋一二他: 燃協誌52, 553号, (1973)
- 2) 工藤一至他: 燃協誌52, 553 (1973)
- 3) D. Graham, J. Phys. Chem, 59, 896 (1955)



(L) Sample: Activation temperature
(N) Sample: ● 800°C, ◐ 850°C, ○ 900°C

図1 Correlation between yield of activated chars Y and reaction time θ .



(KR) Sample: Activation temperature
(KH) Sample: ● 800°C, ◐ 850°C, ○ 900°C

図2 Correlation between yield of activated chars Y and reaction time θ .

ヘムロックを原料とする活性炭の製造法

石橋 一二, 野田 良男, 三井 茂夫, 薄葉 芳郎 (三藤鉄工 KK)

研究概要

米国製ヘムロック鋸屑を流動炉および平炉によって炭化物を製造した¹⁾。炭化装置のフローは図-1に示した。製造した炭化物を用いて小型回分式流動賦活装置で賦活試験を行った結果、収率～賦活時間の関係では、賦活温度の高いほど、その反応速度は大きい。また流動炭化は平炉炭化物に比べ、反応速度は大きい傾向を示した。図-1に流動炭化装置を示した。図-2, 3に流動化法による炭化物(R炭材)及び平炉から得られた炭化物(H炭材; 以下R, Hと略記する。)の賦活生成物の性能値を示したが非常に吸着量が高い。Rは流動炭化装置で得られた炭化物, Hは平炉による炭化物を表します。賦活生成物は従来の市販品に比べMB吸着量, 内部表面積は約2倍に近い値を示した²⁾。炭化物の工業分析及び粒度について表-1に示した。これらの異常に高い数値についての原因は目下原料を含めた検討を行っている。これらの結果からヘムロック鋸屑を出発原料とする流動化法による活性炭製造法の工業化への一部の基礎資料になると考える。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第8号, 123~127 (1973)

表-1 炭化物の工業分析及び粒度

	原料	製品	備考
工業分析	灰 分%	0.53	無水ベース
	揮発 分%	82.62	〃
	固定炭素%	16.85	〃
粒度	メッシュ20上%	6	タイラー
	220 ~ 60%	88	標準 ※
	60下%	6	31

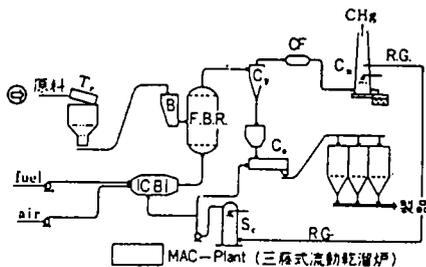


図1 流動炭化装置

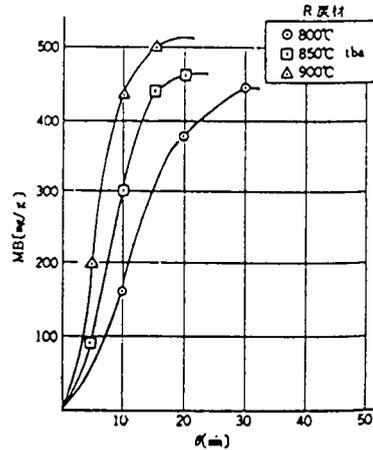


図2 賦活時間とメチレンブルー吸着量との関係 (R炭材)

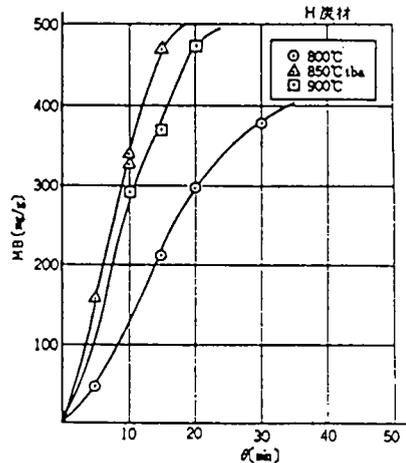


図3 賦活時間とメチレンブルー吸着量との関係 (H炭材)

文献

- 1) 木材廃材の新しい処理法, 紙パ技術協会誌46年4月号, p. 55
- 2) 石炭を原料とする工業用吸着材の製造法, 日化23年会要旨集, 石橋, 野田, 三井

プラスチック廃棄物の利用法に関する研究 ポリ塩化ビニル (PVC) 廃棄物より活性炭の製造

石橋 一二, 野田 良男, 三井 茂夫, 高倉 一郎 (日本ゼオン)

研究概要

塩化ビニルパイプ廃棄物を原料¹⁾とする流動化法による活性炭の製造に関する実験を行った²⁾。図-1に連続媒体流動反応装置を示す。流動化法による塩化ビニルパイプ廃棄物の製造試験は例がなく、装置に付着を防止と流動層の伝熱効果等を考慮し流動媒体に豊浦砂を使用した。媒体砂と試料の特性を表-1に示した。また表-2には連続媒体流動反応装置の操作温度と揮発分の変化と試料の状況を示した。表-3には熱処理温度と収率・カサ密の変化および脱塩素、工業分析等を示した。生成物の吸着性能は市販粉末活性炭と比較して、メチレンブルー吸着量280mg/g、内部表面積1,000m²/g、全細孔容積0.6ml/gと極めて良好な吸着性能を有する活性炭を得た。また、そのときの収率は、石炭系および木質系の流動化法による結果と比べ30%以上と同等の結果であった。また参考的に行った重金属の吸着では水銀 (Hg) が市販粉末活性炭と同等であり、特にカドミウム (Cd) については4倍以上の吸着性能が得られた。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第8号, 150~154 (1973)

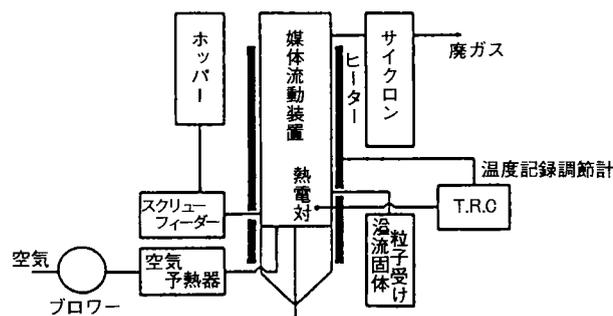


図1 連続媒体流動反応装置

表1 試料・媒体の性状

性状	試料	豊浦砂 (流動媒体)	ポリ塩化ビニル (PVC)
粒径 [%]		0.19	2×5.5φ
カサ密度 [g/c.c.]		1.50	0.75
真比重 [-]		2.50	1.35
発熱量 [kcal/kg]		—	5.140
塩素 [wt%]		—	52
揮発分 [%]		—	91.2(Dar)
固定炭素分 [%]		—	8.8
Umf [cm/sec]		3~4	—

表2 連続流動層の操作温度と飲料の特性

操作温度 (°C)	塩化ビニルの性状	揮発分残量 (wt%)	媒体 (砂) との付着状況等
200 温度	殆ど変化せず	90.1	付着せず
250 °	膨張し、多孔質	83.7	著しく付着し、塊状となる
300 °	同上、同上 (純黒色)	69.2	殆ど付着せず
350 °	同上、同上 (金属光沢的黒色)	55.5	付着せず、分※容易
385 °	同上	53.1	同上
420 °			燃焼を始める 砂は赤褐色に変化する。

表3 原料・炭材の工業分析

tbc	Y ₁ %	ρ _s g/ml	S _m ² /g	Cl %	W %	VC _m %	Ash %	FC %
原料		0.542	—	520	0.20	74.85	9.37	15.58
490 °C	40	0.240	18.0	0.7	1.43	48.81	8.93	40.78
600 °C	62	0.244	30.0	0.2	3.63	8.70	12.97	74.70

文 献

- 1) 荒木他, 化工第36年会要旨集
- 2) 石橋他, 日化26春季大会要旨集

養豚センター排泄物の処理に関する研究

石橋 一二, 野田 良男, 三井 茂夫, 佐々木信子 (片倉チッカリン), 矢本有季朗 (矢本商事)

研究概要

流動化法による活性炭の製造法とこれを養豚の排泄物に対する処理について行った。実験に使用した原料は、茨城県玉川農協養豚センターの排泄物をロータリードライヤーで水分を9.5%程度に乾燥し2mm以下のものを使用した。表-1に乾燥原料・炭化物の工業分析を示す。図-1に炭化装置(乾留炉)を示す。また図-2には、乾燥原料及び炭化物の空気雰囲気での熱重量曲線(TG)を示した。炭化装置で得られた炭化物を用いて水蒸気賦活試験を行った。賦活生成物は収率と賦活時間の関係は豚ふん原料のみについて示したが800℃で50min, 840℃では40min, 900℃では20min程度であった。MB吸着量は800℃で $\approx 148\text{mg/g}$, 850℃で 160mg/g , 900℃で 180mg/g であった。また内部表面積と賦活時間の関係は賦活温度850, 900℃では $900\text{m}^2/\text{g}$ の値を示した。その他カラム試験など種々の実験結果より豚排泄物の炭化物は他の木質系とほぼ同様に取扱い、活性炭原料として十分価値のあるものであることを示した。図-3に賦活時間とメチレンブルー吸着量との関係を示したが、反応時間は他の木質系と比較してやや早い傾向を示した。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第8号, 108~113 (1973)

表1 工業分析結果

	W %	VCM %	FC %	Ash %
原料	9.5	6.91	15.7	5.7
炭化物	3.7	23.5	54.2	18.6

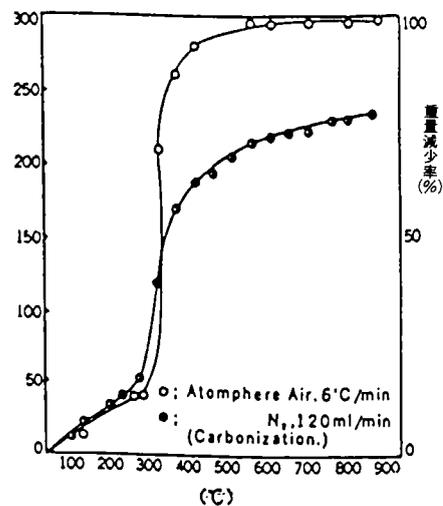


図2 熱天秤による分解曲線

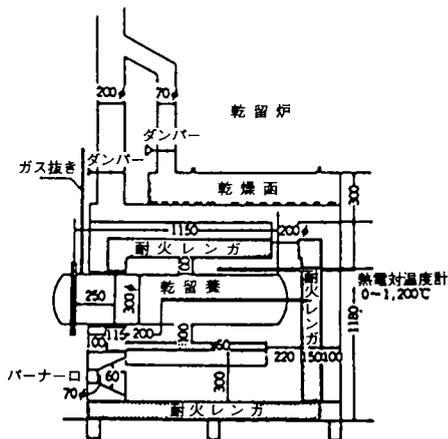


図1

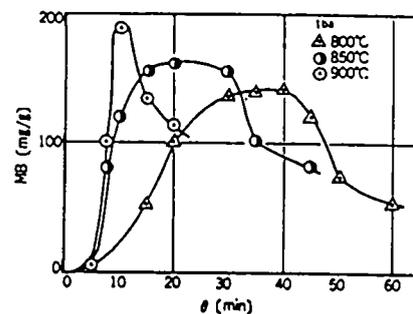


図3 MB- θ

文献

- 1) 日化24年会要旨集, 石橋, 野田, 三井
- 2) 化工35年会要旨集, 新川, 細田, 三井

パルプ廃棄物の利用法

石橋 一二, 野田 良男, 細田 英雄, 三井 茂夫, 紺谷 雅文 (王子製紙苫小牧工場)

研究概要

パルプ工場の沈澱粕, パークを原料とし, 流動層による炭化, 賦活法の活性炭製造試験を行い工場廃棄物の利用の資料を得ることを検討した。パークからはよい活性炭が得られたが沈澱粕からのものは劣っていた。図-1にパークを原料とした炭化装置を示した。図-2には賦活装置を示した。炭化物を用いて賦活試験を行い得られた賦活生成物の吸着特性を調べた。従来の試験方法のメチレンブルー吸着試験, 内部表面積等について, 沈澱粕・パークを原料とした賦活生成物の吸着特性を調べた。

(その1)(その2)流動化法によって製造した活性炭を用いABSの吸着除却試験を行った結果, パークのものは市販品と同等またはそれ以上の品質であったが, 沈澱粕からのものは市販品と同等またはそれ以下であった。(その3)表-1にクロム吸着試験結果を示した。鍍金工場で使用されるクロム(Cr^{+6})の吸着除去試験を行ったが, 結果はピッツバーグCALが若干効果があったが, パーク, 沈澱粕についてはクロムに対し30倍量の活性炭を添加しても効果がみられなかった。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第8号, 128~137 (1973)

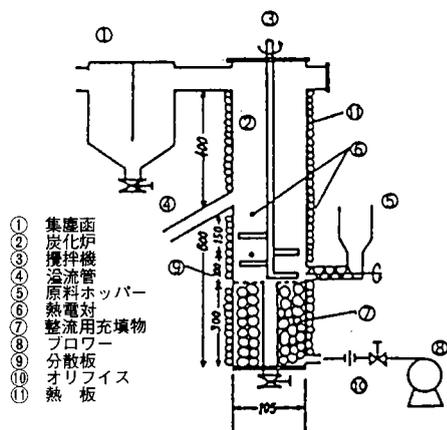


図1 炭化装置

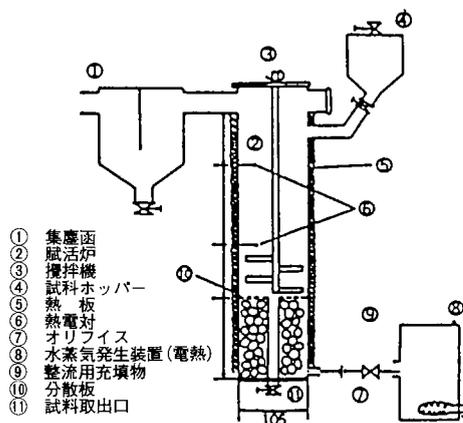


図2 賦活装置

表1 クロム吸着試験結果

(a) クロム初濃度 50ppm

	活性炭 添加率 (ppm)	クロム残存 濃度 (ppm)	クロム 除去率 (%)
パーク	25	51.5	-3.0
	50	49.5	1.0
No. 12	100	48.8	2.4
オルガノ	100	46.5	7.0
C A L	300	47.5	15.0

(b) クロム初濃度 10ppm

	活性炭 添加率 (ppm)	クロム残存 濃度 (ppm)	クロム 除去率 (%)
パーク	100	—	—
	200	—	—
No. 12	300	10.9	-9.0
沈澱粕	100	—	—
	200	—	—
No. 20	300	10.9	-9.0
オルガノ	100	7.8	22.0
	200	6.7	33.0
C A L	300	6.0	50.0
白サギ	100	9.3	7.0
	200	9.8	2.0
D	300	8.5	15.0

重質油分解残渣を原料とする活性炭

石橋 一二, 野田 良男, 三井 茂夫, 高倉 一郎 (日本ゼオン)

研究概要

1, 300℃付近の高温によるナフサ分解プラントより廃棄されるカーボンスラッジの有効利用として流動層による炭化・賦活を行った。カーボンスラッジは水分42%ほど含有しているため天日乾燥後, さらに90℃にてバット乾燥を行い原料とした。さらに8メッシュ以下の粉末状に粉碎して用いた。炭化装置は図-1に示した。内径155mmφ, 層高300mm, 分散板は孔径2mm, 開孔比1%のものを使用した。生成物の性能評価としてMB吸着量および内部表面積で評価した¹⁾。

試料の炭化時については, 予備酸化処理を行った後更に炭化試験を行った。表-1にカーボンスラッジ炭化時の収率及び工業分析値を示した。また表-2には固定床炭化物と流動層炭化物の比較を示した。その結果, MBは最大吸着量約500mg/gで, 内部表面積は1,600m²/gの値が得られ, 非常に高性能のものが得られた²⁾。メチレンブルー吸着量と内部表面積の関係を作図した結果を図-2に示した。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第8号, 145~147 (1973)

表1 カーボンスラッジ炭化時の収率及び工業分析

試料	原料よりの収率 (%)	工業分析値			
		水分%	揮発分%	灰分%	固定炭素%
原料	—	5.90	37.50	0.87	55.73
200℃炭化物	58.30	1.10	33.00	0.87	65.03
270~300℃炭化物	43.80	1.25	26.00	1.01	71.74
400℃炭化物	38.70	1.57	16.50	1.92	80.01

表2 固定床炭化物と流動床炭化物の比較

炭化物の種類	試活条件	MB (mg/g)	S (m ² /g)
固定床350~400℃ 5時間, 乾留物粒径32メッシュ以上	900℃; 120min	5	61
固定床350~400℃ 5時間, 乾留物粒径32メッシュ以下	900℃; 60min	22	142
流動床400℃	900℃; 45min	395	1,680

文献

- 1) 石橋一二他: 燃協誌, 553号, 52, (1973)
- 2) 石橋一二他: 日本化学会, 第24年会要旨集

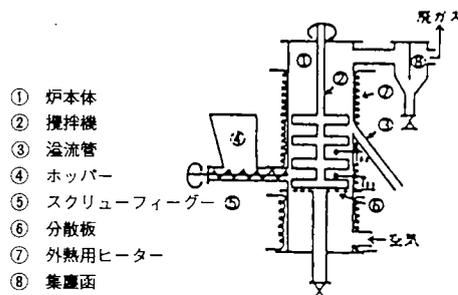


図1 炭化装置

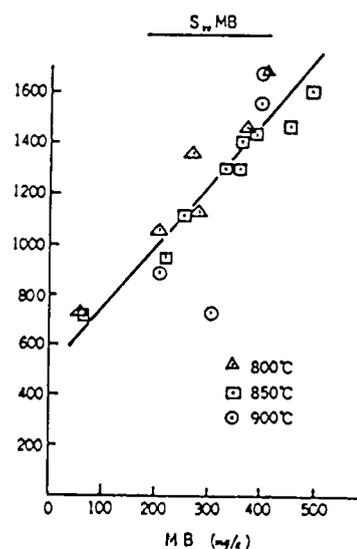


図2 メチレンブルー吸着量 (mg/g) と内部表面積 (m²/g) の関係

熱天秤による北海道産木材の熱分解特性

野田 良男, 石橋 一二

研究概要

北海道産木材24種の芯材部を熱天秤を用いて熱重量分析 (TG-DTA) ¹⁾²⁾ を, 窒素ガス気流中で室温から900℃まで求め, 木タール量および炭化物収量について調べた結果下記の点が明らかになった。図-1 に道産木材 (シラカバ) の TG-DTA 曲線を示した。大内らの方法によりタール量を求めた。図-2 には TG-DTA 曲線と DTG 曲線を示し, 同じ科の木材について重ね書きし, 分解のパターンを比較検討した結果下記のことが判った。

- 1) 木タール量は, 広葉樹で42.1~67.8%, 針葉樹47.0~51.3%, 南洋材39.8~55.4%であった。
- 2) 広葉樹の科で分類したブナ, バラ, マメ科は他のカバノキ, カエデ, ケヤキ科に比べ炭化物収率はやや, 高い傾向を示した。また, 針葉樹と広葉樹の炭化物収率を比較すると, 針葉樹がやや高い値が得られた。
- 3) 各試料とも, 木タール量は42.0~68.0%であるため, その有効の利用が今後の課題である。また TG-DTA 曲線より求めた各温度での炭化物収率は, 活性炭製造用原料の熱分解操作条件に重要な基礎資料になるものと考えた。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第31号, 35~45 (1983)

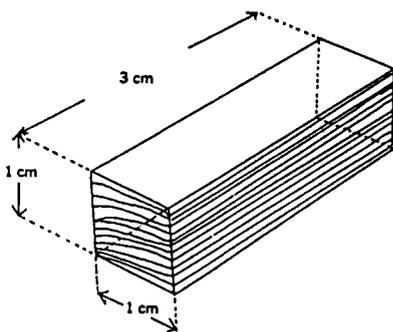
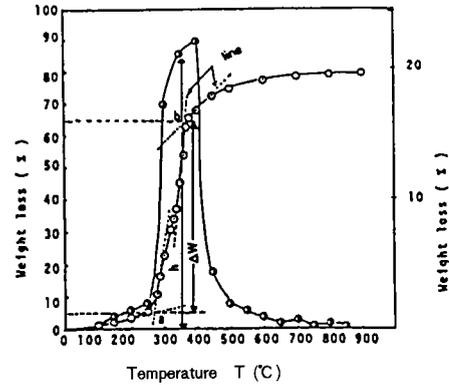
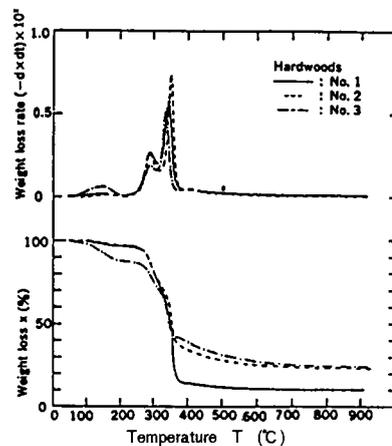


Fig. 1 Sample



Sample Name: Shirakaba
Sample Weight: 1g
Heating Rate: 5°C/min
Flow Rate of Nitrogen: 100ml/min

Fig. 1-1 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods. by Ohuchi, Handa, Fuel, 38, 429, (1959)



Sample Name: 1: Buna. No. 2: Mizunara. No. 3: Kuri
Sample Weight: 1g
Heating Rate: 5°C/min
Flow Rate of Nitrogen: 100ml/min

Fig. 2 Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry Curve of Woods

文 献

- 1) 大内, 本田: Fuel, 38, 429 (1959)
- 2) 大内, 本田, 持田: 燃協誌, 40, 845 (1961)

木質系廃棄物の利用法に関する研究 (1)

木材を原料とする活性炭の構造

野田 良男, 山田 勝利, 石橋 一二

研究概要

都市ゴミ中に占める木質系廃棄物の量は年々上昇している。この中で建築用廃材の量は増加の一途を辿っている。例えば札幌市だけでも約7万t/年もの廃材が排出され、大部分は未利用のままである。

このため国土の狭い我が国では、埋立てによる処理は、環境保全上からも問題が多く、首都圏等においても緊急課題の一つとして検討されている。

当所では、これまで長年、廃棄物処理の研究を進めているが、この中で工業用吸着剤、廃タイヤ処理技術等多くの研究が報告されている^{1)~3)}。

本研究では、廃材の出発原料である各種木材について、高付加価値化を目的に工業用吸着剤の製造方法について検討し、廃材処理法の基礎資料とした。図-1に昇温速度5℃/minの木材の熱重量曲線を例示した。

原料は建築用材として多量に使用される北海道産トドマツ、ブナ等6種類と輸入南洋材2種類を用いて、流動化法による活性炭製造方法について調べた。表-1

この実験結果から、収率・性能等から建築廃材について利用の可能性が高いことがわかった。表-2

[掲載誌名]

産業公報, 26 [5] 377~383 (1990)

表1 木材の種類

一般名	科名	学名
トドマツ	マツ科	<i>Abies sachalinensis</i> MASTER
カラマツ	マツ科	<i>Larix leptlepis</i> GODRD
ブナ	ブナ科	<i>Pogon crenata</i> Blume
ナラ	ブナ科	<i>Quercus mongolica</i> FISH. bar. <i>grosseserrata</i> REHDER et. WILSON
ニレ	ニレ科	<i>Ulmus davidiana</i> bar. <i>Japonica</i> (REHD) NAKAI
ハリエンジュ	マメ科	<i>Robinia pseudoacacia</i> Linn.
アピトン*	フタバガキ科	<i>Shorea squamata</i> (Turey) dyer
タギーレ	フタバガキ科	<i>Shorea polysperma</i> (Blanco) Merr.

* Tropical Wood Species (Philippines)

文 献

- 1) 石橋一二他: 燃協誌, 52 (533), 336 (1973)
- 2) 石橋一二他: 木材学会誌 Vol. 27, No. 6, p. 498~506 (1981)
- 3) 細田英雄他: 木材学会誌 Vol. 29, No. 2, p. 175~179 (1983)

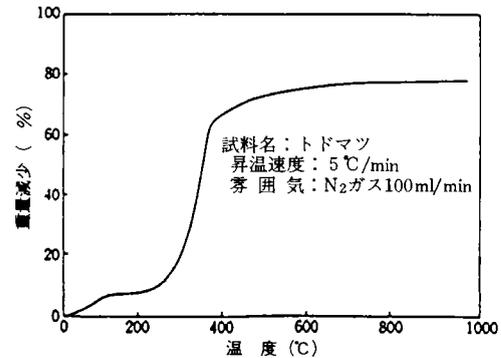


図1 熱重量曲線

表2 賦活物収率30%におけるメチレンブルー吸着量 (mg/g) 及び内部表面積 (m²/g)

試料名	賦活温度 (°C)	賦活時間 (min)	MB (mg/g)	S (m ² /g)
トドマツ	850	30	180	1000
	900	12	200	1100
カラマツ	850	38	150	800
	900	23	200	1000
ブナ	850	40	220	980
	900	30	230	1100
ナラ	850	41	180	750
	900	28	200	1000
ニレ	850	25	260	1050
	900	17	270	1150
ハリエンジュ	850	50	170	800
	900	35	200	920
アピトン	850	20	285	1000
	850	17	265	1200

木質系廃棄物の利用法に関する研究 (2)

木材を原料とする粒状活性炭の製造

野田 良男, 山田 勝利, 石橋 一二, 斉藤 勝, 峰村 伸哉 (北海道立林産試験場)

研究概要

多量の木質系廃材処理法の一環として、出発原料である木材を用い流動法による活性炭の製造を試み、基礎資料を求めた¹⁾。

本報では、活性炭の汎用化を考慮して粒状活性炭の製造法について検討した²⁾。

試料は、トドマツ、カラマツ木炭の微粉したものをそれぞれ調製し2種類の試料を用いた。

調製した炭化物は、造粒試験用バインダーとしてパルプ廃液、ワットルタンニン木タール及び軟質ピッチを用いてヘンシェル型混合機及びターンテーブル型造粒機で造粒した。

原料炭化物の工業分析とバインダーの性状および造粒炭化物の分析値等を表-1, 2, 3に示した。

賦活方法は水蒸気を賦活ガスとした流動賦活装置で賦活し、物性、吸着性能を調べた結果以下4点の事を確認できた。

- 1) 4種類のバインダーによって造粒した炭化物のかさ密度 $[\rho_b]$ は0.45~0.50 g/mlであり、炭化物収率は $[Y]$ およそ88.00%であった。
- 2) 賦活温度850℃, 900℃での賦活時間 $[\theta]$ と造粒炭化物の重量減少率は、賦活時間の増加とともに直線的に減少した。
- 3) 各賦活生成物のメチレンブルー吸着量と内部表面積値は、かさ密度と収率ともに相関が認められた。
- 4) バインダーは、パルプ廃液、木タール、ワットルタンニンをを用いた造粒物の賦活生成物は性能が優れており、特に木材の炭化(薪炭工業・炭窯)時に副生成物として得られる木タールは、副生成物の有効利用およびコストが安価であるため有用と考えた。

[掲載誌名]

産業公害, 26 [6] 458~463 (1990)

表2 バインダーの性状

試料名	性状	混合比 (%)
軟ピッチ	軟化点: 104.2℃ 石炭乾留コークス製造工場副製品 (新日鉄室蘭化成工場)	10
パルプ廃液 (SP)	全固形分濃度 (%) 48 有機分 (%) 63 無機分 (%) 37	5
タンニン	ワットルタンニン 固形分粉末91% 荒川化学社製	5
木タール	カラマツ等針葉樹の下川町森林組合木炭工場副製品 固形分39%	5

表3 造粒炭化物の炭化収率・工業分析

試料名	炭化収率 (%)	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	かさ密度 (g/ml)
KRPG	88.68	1.08	2.38	15.08	81.46	0.39
TRPG	88.88	1.05	2.26	20.39	76.30	0.44
KRT	86.34	1.02	4.16	14.57	80.25	0.52
KRTN	87.77	1.06	1.50	16.01	81.43	0.47
KRL	88.67	1.03	5.88	13.06	80.03	0.51

表1 炭化物の工業分析

試料名	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)
カラマツ	10.92	1.27	27.12	60.69
トドマツ	6.10	1.81	20.49	71.60

文献

- 1) 石橋一二他: 燃協誌, 52 (553), 336 (1973)
- 2) 石橋一二他: 紙パ技協誌: 29 (4) 188~194 (1975)
- 3) 石橋一二他: 木材誌: Vol. 27, (6) 498~506 (1981)
- 4) 細田英雄他: 木材誌: Vol. 29, (2) 175~179 (1983)

都市ごみ熱分解残渣物の活性化に関する研究

回分型流動賦活装置による試験

野田 良男, 山田 勝利, 石橋 一二, 四方 信夫 (日立プラント建設株式会社)

研究概要

廃棄物中の都市ごみの占める割合は32,954千t/1977であり¹⁾, これらの処理法についてさまざまな研究が進められてきた²⁾³⁾。本稿では都市ごみの熱分解法によって得られる残渣分を浮選処理等によって金属を除いた残渣分を用い⁴⁾, 流動化法による賦活を行い活性炭の製造を試みた。図-1に示す。都市ごみからの活性炭の製造法はスタンフォード大学PBレポートに報告されているのみであり⁵⁾, わが国での研究例は見当たらない。我々は既にプラスチック廃棄物のポリ塩化ビニル, ポリアクリルニトリルなどを用い, 流動化法による活性炭の製造法について研究を行った⁶⁾。

図-2に賦活装置を示した。本法では性能等が低くても, 例えばごみ処理装置の廃水に使用する程度の活性炭の製造を試みた結果を表-1に示した。

[掲載誌名]

産業公害, 19 [2] 136~140 (1983)

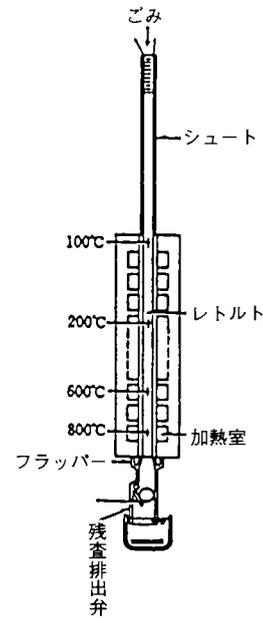


図1 外熱型熱分解装置

表1 賦活用原料

測定項目	測定値
pH	9.0~9.2
強熱残渣分(%)	45.0~45.3
メチレンブルー吸着量(mg/g)	25
内部表面積(m ² /g)	44
ヨウ素吸着量(mg/g)	22

参考文献

- 1) 通産省立地公害局監修: 産業と公害, 通産資料調査会刊, 共立出版 (1977)
- 2) 嶋田吉英, 西崎寛樹, 山口達明, 山本真: プラスチック廃棄物の有効利用, 三共出版 (1979)
- 3) 産業廃棄物の内外における再資源推進術実例, 産業公害, 15 (4), 304 (1979)
- 4) 浅川ほか1名: 日立評論, 61, No. 2, p.125 (1979)
- 5) M. K. Stevenson, J. O. Leekie, R. Ebaseen: Stanford Uni., Preparation and Evaluation of Activated Carbon Produced from Municipal Refuse, PB-22-1172
- 6) 石橋一二他: 燃協誌, 52, (553) 336 (1973)

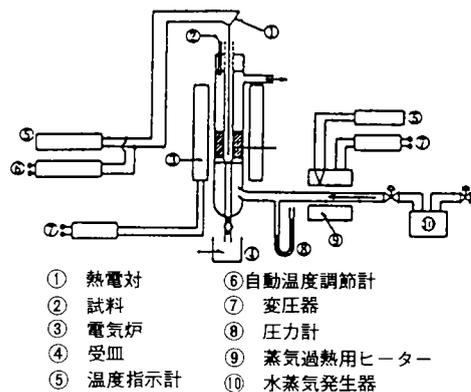


図2 小型回分式流動賦活装置

C・Fパルプを原料とする活性炭の製造

石橋 一二, 野田 良男, 渋谷 梅吉 (本州製紙 KK)

研究概要

工場廃棄物の有効利用の1つとして、釧路工場C・Fパルプ(クラリファイヤースラッジ)について流動層による乾留物を賦活用炭材として、小型回分式流動層を用い水蒸気賦活を行った。試料はスラッジ(水分78~80%)をニーダーで混和後、球形整粒機で造粒し、回分式流動層乾燥機で水分14~15%に乾燥したものをを用いた。表-1に造粒した試料の粒度分布および工業分析値を示した。図-1に炭化装置を示し、図-2に賦活装置を示した。賦活装置は石英反応管を用い、反応管は直径40mmφ、中心部に分散板を設置し、温度の制御は外熱式で行った。尚試験用炭化物を用いた賦活試験効果は、炭化物の製造温度が低い方が良好であった。賦活温度および時間は850℃で20~30minが最適であった。賦活生成物を酸処理することにより内部表面積およびMB吸着量は増大した。図-3に酸処理した後賦活した生成物の内部表面積と賦活時間の関係を示した。結果は市販品と同等以上の活性炭を得ることができた。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第8号, 138~143 (1973)

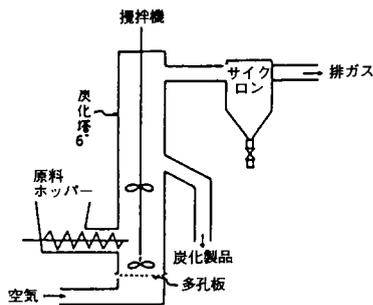


図1 炭化装置

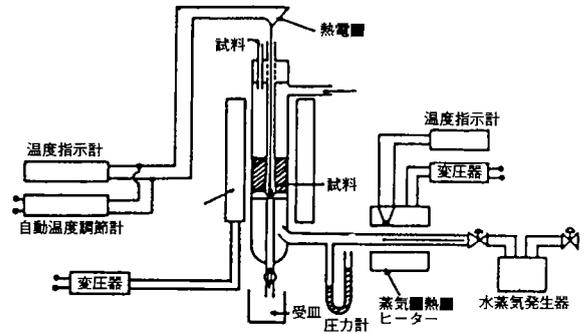


図2 小型回分式流動賦活装置

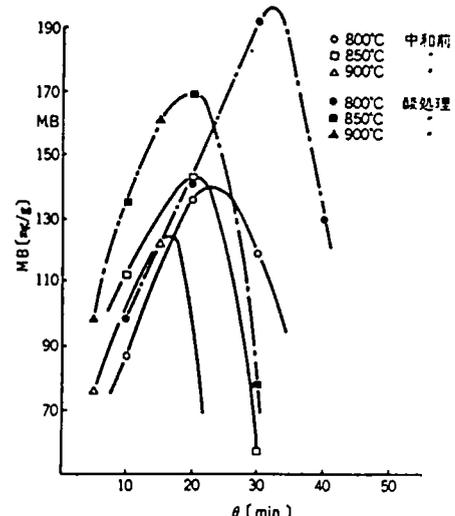


図3 MB-θ 中和前後比較 炭化条件 500℃

木質系廃棄物のガス化とガス化発電の検討

三浦 正勝, 新川 一彦, 鈴木 智, NISTメンバー

研究概要

木質系廃棄物を利用するガス化発電システムは経済性を持つことはかなり困難である。しかし、石油資源が乏しく無電化部落の多い東南アジアなどでは、国の無電化部落の解消計画などのサポートがあれば実現が可能であり、国内においても立地条件によっては実現の可能性は高いものとする。

本報告は、Table 1 に示す鋸屑やコプラミールなど南国産の木質系廃棄物を原料に、水蒸気によるガス化実験を行い、ガス化温度における生成ガス量 (Fig. 1 参照)、ガス組成および発熱量などを概観している。さらに、空気をガス化剤とした場合の部分燃焼法による連続ガス化実験を行い検討している。木質物質のガス化については、メタノール合成等による燃料油の製造、発熱量が約 2,500 kcal/Nm³ 以上のガス製造、高温状態で生成ガスを利用するものなどが報告されている。

ベンチ規模の流動層で木質系廃棄物を連続ガス化した結果、部分燃焼法による生成ガスの発熱量は Fig. 2 に示すように低カロリーである。しかし、加圧供給によってガスエンジンを起動でき、その駆動力によって発電して地域的なエネルギーとして使用できる可能性を認めた。

木質系原料から燃料ガスを生成する場合、ガス化装置の設計と安定運転に関しては、

- (1) 流動化粒子の選択
- (2) 空気比を 0.1~0.5 で運転するのに必要な空気流量の制御とその流量で流動化状態を維持できる粒子径の選定
- (3) 適正なガス分散器の設計と原料に適した供給器の設計

などが重要である。

特に、媒体に使用する粒子の選択を誤ると、クリンカーが発生して連続運転が不能となる。

水蒸気ガス化の生成ガスは、H₂ と CO が多く、部分燃焼法によるガスの 2~3 倍の発熱量を示す。

鋸屑などの部分燃焼法による生成ガスの発熱量が、約 1,100 kcal/m³ 以上ではエンジンを補助燃料なしで駆動でき、その運転状態は良好であった。

[掲載誌名]

燃料協会誌第68巻第9号 (1989)

Table 1 Properties of raw materials used for gasification

Sample	Saw dust	Cassava bagasse	Copra meal	Coir dust
Moisture (wt%)	8~38	13.9	8.4	14.8
Volatile matter (wt%)	86~89	86.1	80.6	70.5
Fixed carbon (wt%)	8.4~12.9	11.6	13.8	19.6
Ash (wt%)	0.5~2.2	2.6~3.2	5.1~5.6	8.3~9.9
Ultimate analysis				
C (wt%)	50.0	44.8	48.8	51.5
H (wt%)	6.8	6.8	4.5	5.8
O (wt%)	42.7	45.8	40.7	34.3
Ash (wt%)	0.5	2.6	5.1	8.3
Heating value (kcal/kg)	4,370~4,470	4,230	4,730	4,090
Bulk density (g/ml)	0.24~0.63	0.35	0.57	0.10

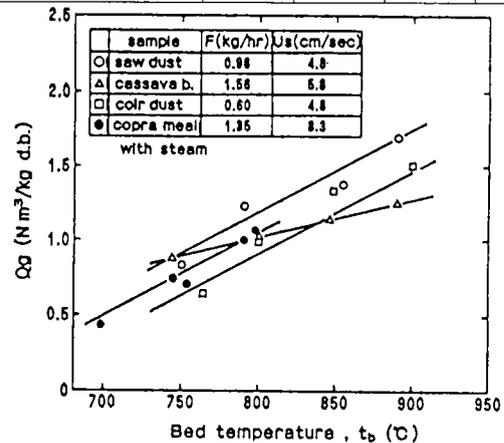


Fig. 1 Effect of bed temperature on volume of produced gas (Qg) in steam gasification

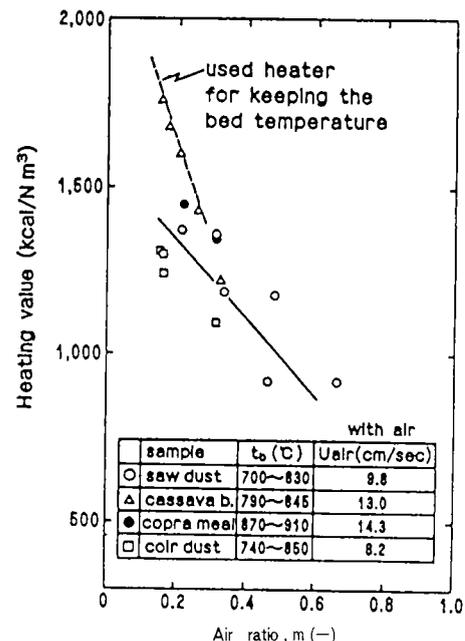


Fig. 2 Correlation between air ratio, heating value of produced gas, and bed temperature

含油スラッジ廃棄物からの流動層による 熱分解油分回収技術

三浦 正勝, 出口 明, 武内 洋, 細田 英雄, 鈴木 智, 平間 利昌

研究概要

原油貯蔵タンク、製油所や火力発電所などの貯油タンク、輸送タンカーなどからは、点検、清掃時に鉄錆や砂泥を含むワックス状の含油スラッジが多量に排出される。この発生量はタンク容量の1%以上にも達するといわれている。

本報は、流動層を用いた部分燃焼・熱分解方式による油分回収法の有効性をベンチスケールならびに中間規模の装置を使って検討している。2種の含油スラッジ (Table 1) について、層内温度や流動化ガスの酸素濃度などの操作条件が油分の回収率と回収油の性状に与える影響などについて検討し、以下の結果を得た。

- (1) 流動層の温度が500~600℃の範囲では、安定した状態で油分を回収することができる。低粘度の油分の回収率は50~60%、常温で固化するワックス状油分の回収率は13~24%であった。層温度が高くなると、油分回収率は低下するが回収油分の比重、動粘度は小さくなり軽質化された。
- (2) 回収油の動粘度は、流動化ガス中の酸素濃度が高いほど小さくなり、油質が向上した (Fig. 1 参照)。
- (3) 低沸点油分の硫黄含有率は、原料スラッジの約70%に低減されていた。
- (4) 流動化粒子に天然ゼオライトまたは石灰石を使用した場合は、けい砂に比べて回収油は軽質化されている (Fig. 2 参照) が、ガス化率が高まり油分回収率は低くなった。
- (5) 含油スラッジの熱分解に必要な熱分解所要熱量を推算し、390~530 kcal/kg・sludge の値を得た。
- (6) 熱分解排ガスは、有害ガスや可燃物を含むので排出残渣とともに無公害燃焼処理する必要がある。

[掲載誌名]

燃料協会誌第66巻第8号 (1987)

Table 1 An example of analysis of oily sludge used

		NK-A	NK-Bu
Combustible	(wt%)	94.1	92.3
Moisture	(wt%)	3.8	2.7
Ash	(wt%)	2.1	5.0
Residual carbon	(wt%)	3.9	7.1
Sulfur	(wt%)	1.8	2.2
High heating value	(kcal/kg)	10,700	10,300

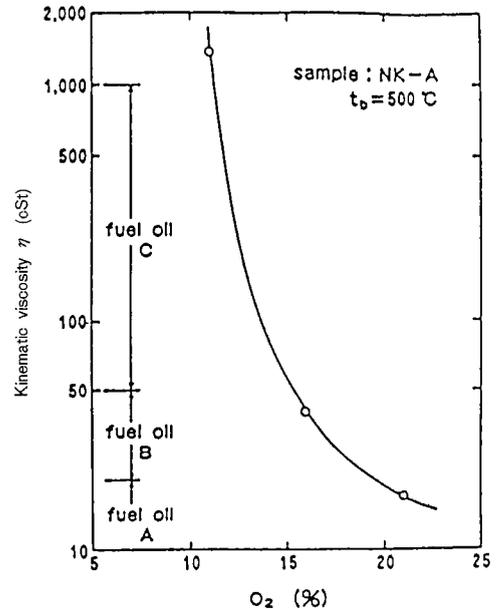
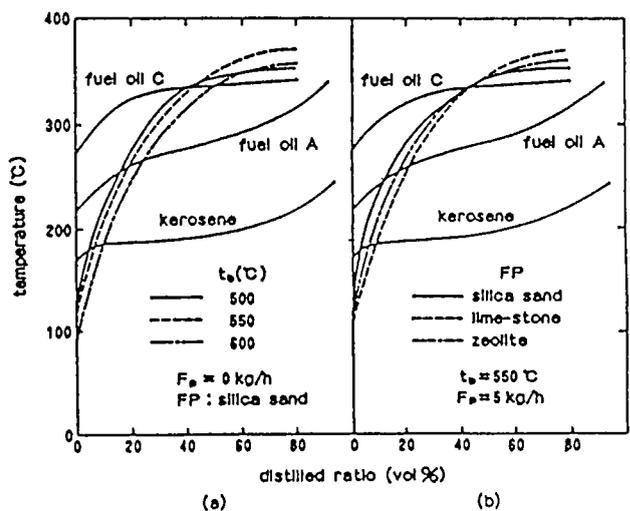


Fig. 1 Correlation between the concentration of oxygen in the feed gas and kinematic viscosity (at 50°C) of the recovered oil



(a) Effect of bed temperature.

(b) Effect of the kind of fluidized particles.

Fig. 2 Distillation curve of the recovered oil

南国農産廃棄物カサーバ・バガスのガス化

三浦 正勝, 新川 一彦, (故) 西崎 寛樹, V. P. Arida, NISTメンバー

研究概要

石油危機, 省エネルギー, 資源節約のため植物資源や廃棄物をエネルギー変換し, 有効利用することは世界的な研究課題の1つでもある。

本報は, 国際研究協力事業の一環として都市及び産業廃棄物の熱分解による資源化についてフィリピン国と共同研究を行い, フィリピンのセルロース系の産業廃棄物である Cassava Bagasse の水蒸気によるガス化実験 (545~920℃) を National Institute of Science and Technology (NIST) で行い, その研究結果をまとめたものである。

ガス化実験装置の概略を Fig. 1 に示す。

流動層は, 内径60mm, 高さ530mmのステンレス製, 分散板は孔径1mm, 開孔比2%である。原料の工業分析値については Table 1 に示す。流動化ガスは, 水蒸気を用いた。ポンプで水を約210℃の oil bath 中に供給し, その後の流通経路をヒータで300℃以上に加熱して水蒸気を発生させた。試料の供給は回分式で行い, 1回の供給量は5gまたは10gとした。実験温度は610~920℃である。試料はホッパーのボールバルブの開閉により瞬時に供給し, その後発生するガスは Tedler bag に捕集し, ガス量は体積膨張によって排除した水量から求めた。

Fig. 2 に, 層温度と試料1g当りの各種ガスの収率との関係を示す。高温ほどガス生成量は増加する。Fig. 2中に, Beck^{1) 2)}らによる他の原料からのガス総収量を示した。ガスの総収量は, ガス化温度によって異なるが原料1g当り0.2~1リットルであった。CO, CH₄, H₂などの可燃性ガスを60%以上含むガスは, 点火による燃焼テストは良好である。

[掲載誌名]

木材学会誌 Vol. 30, No. 4, p. 340~345 (1984)

Table 1 Analysis of samples.

	Cassava bagasse*
Moisture	13.2%
Volatile matter	74.8
Ash	2.6
Fixed carbon	9.4

* Particle size : 16-32 mesh.

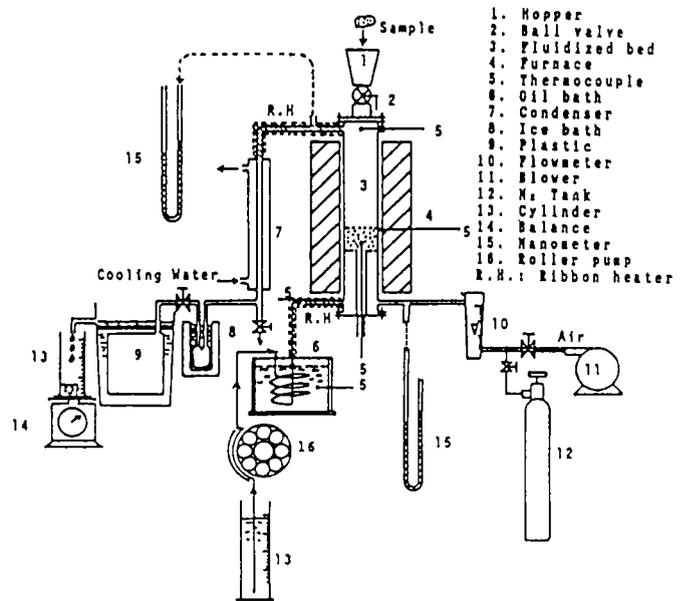


Fig. 1 Schematic diagram of gasification apparatus.

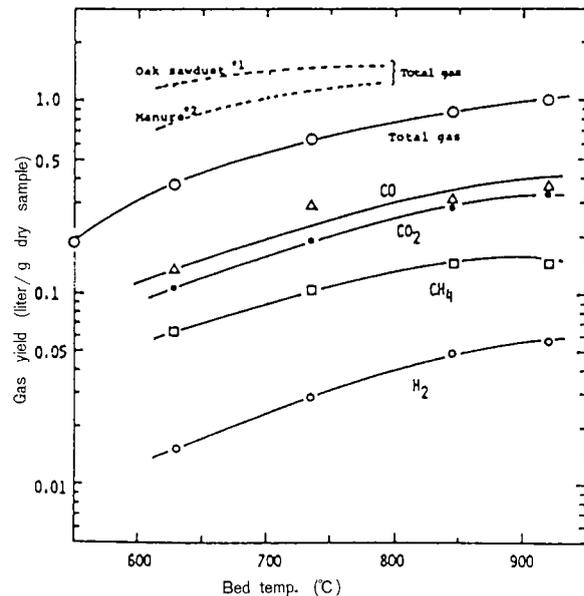


Fig. 2 Relationship between bed temperature and product gas yield from dry cassava bagasse.

文献

- 1) Beck, S. R. and Wang, M. G., Ind. End. Chem. Process Des. Dev., 19, 312 (1980)
- 2) Beck, S. R., Huffman, W. J., Landeen, B. C. and Halligan, J. E., ibid., 18, 328 (1979)

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解

森田 幹雄, 広沢 邦男

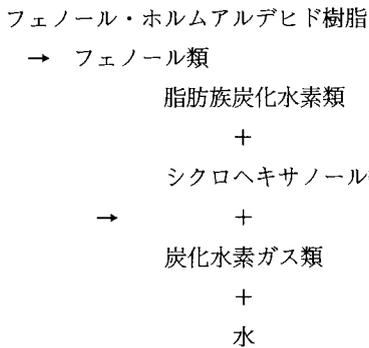
研究概要

フェノール樹脂廃棄物の処理方法の一つとして、塩化亜鉛触媒存在下でフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解をオートクレーブを用いて検討した。

反応条件の検討と水素化分解生成物中のフェノール類を同定し、反応の進行にともなうガス、液状生成物への転化率と生成するフェノール類の量的変化から、塩化亜鉛存在下におけるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解反応経路を考察した。

液状生成物に含まれるフェノール成分は、フェノール、2-, 3-, 4-メチルフェノール、2,6-, 2,4-, 3,5-, 2,3-, 3,4-ジメチルフェノール、2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-トリメチルフェノールであった。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂は、大略以下に示す逐次的な経路で水素化分解されると考えられた。



[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第17号, P 30, 1978

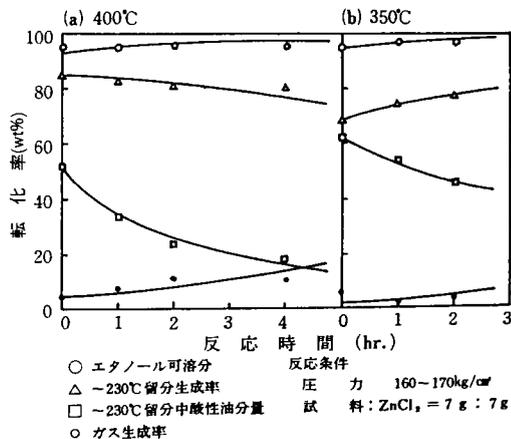


図 反応時間の影響

表 ノボラックとレゾール樹脂の反応性の比較

反応条件	ノボラック レゾール	
温度: 350°C		
時間: 2hr.		
反応圧: 130~140kg/cm ²		
試料: ZnCl ₂ =7g:7g		
樹脂	ノボラック	レゾール
転化率	96.4	96.1
~230°C 留分生成率	74.7	81.2
~230°C 留分中酸性油分量 (vol%)	53	46
ガス生成量 (wt%)	6.9	2.3
酸性成分組成 (mol%)		
フェノール	43.4	37.8
2-メチルフェノール	16.7	15.2
3-+4-メチルフェノール	22.6	24.4
2,6-ジメチルフェノール	1.7	2.0
2,4-ジメチルフェノール	7.1	8.7
3,5-ジメチルフェノール	2.7	4.5
2,3-ジメチルフェノール	1.7	2.2
3,4-ジメチルフェノール	0.8	1.3
2,4,6-トリメチルフェノール	0.9	1.1
2,3,6-トリメチルフェノール	0.6	0.6
2,3,5-トリメチルフェノール	1.8	2.1
ガス組成 (mol%)		
CH ₄	11.3	13.8
C ₂ H ₆	5.7	3.3
C ₃ H ₈	31.3	37.2
i-C ₄ H ₁₀	36.1	36.8
n-C ₅ H ₁₂	11.7	6.6
i-C ₅ H ₁₂	11.7	6.6

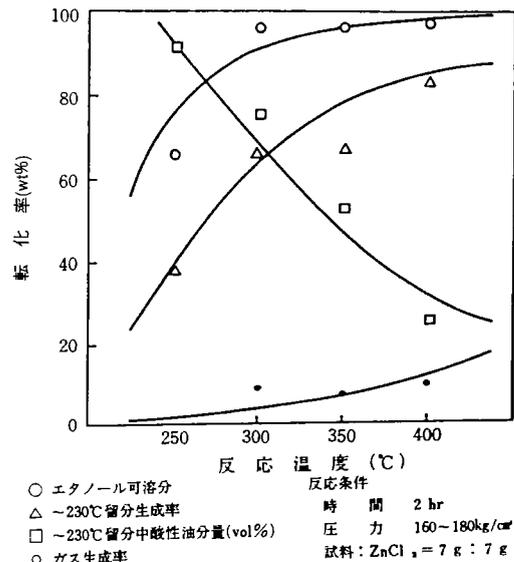


図 反応温度の影響

ポリプロピレンの水素化分解

森田 幹雄, 中田 善徳, 広沢 邦男, 三井 茂夫

研究概要

水素化分解法により, ポリプロピレン系廃棄物を再利用可能な製品へ転化するための基礎的検討を行った。

ガソリン留分中で分子構造が分枝状である炭化水素系成分は, 耐ノッキング性に富むことが知られている。

ポリプロピレンは規則的な分枝状分子構造を持つことから, その水素化分解生成物の分子構造も分枝状に富んでいることが予測され, 良質のガソリンとしての利用が期待される。

このような観点から, 本研究ではポリプロピレンを接触分解して良質のガソリンへ転化することを試みた。

反応温度400℃, 反応時間30分, 反応圧力100kg/cm²のような比較的穏やかな水素化分解反応条件下でポリプロピレンはガスと液状物に水素化分解され, 液状生成物は高いオクタン価を示すことが確認された。これによりポリプロピレン系廃棄物を高オクタン価ガソリンに転化して再利用できることが分かった。

また, 水素化分解生成物をガス成分, ガソリン成分, 重質油成分に便宜的に分類してポリプロピレンの水素化分解過程を考察すると, 逐次的な分解反応として整理できた。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第15号, P 90, 1977

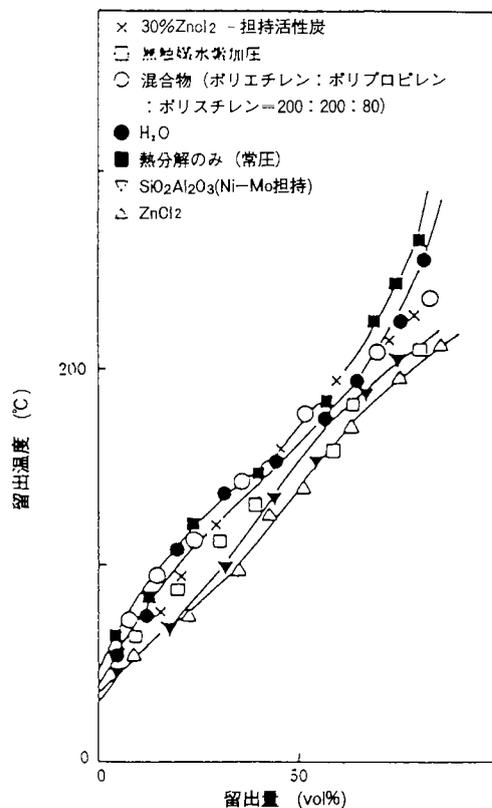


図 水素化分解生成油蒸留曲線

表 5 回転式オートクレーブによる実験結果

実験番号	触媒条件	反応温度	反応圧力	反応時間	ガス化率	液状物中へ200℃留分	エタノール不溶分	ベンゼン不溶分	~200℃留分比重	オクタン価	F I A 法オレフィン量	F I A 法芳香族量
1	試料対触媒 ZnCl ₂ (2 : 1)	℃	kg/cm ²	分	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	15/4℃		Vol%	Vol%
2	SiO ₂ - Al ₂ O ₃ (Ni - Mo) (10 : 1)	450	140	30	91.1	96.9	4.5	4.4	0.6585	67	2.7	—
3	ZnCl ₂ 担持活性炭 (20 : 1)	450	120	40	15.1	76.8	7.1	4.6	0.7148	82	19.6	—
4	H ₂ O (2 : 1)	450	190	30	18.3	69.3	1.7	1.1	0.7533	86	39.2	—
5	無触媒(水素)	440	210	30	—	94.3	—	—	0.7214	77	15.4	—
6	無触媒	450	25	30	14.2	74.2	0.9	0.7	0.7526	82	35.9	—
7	ZnCl ₂ ☆ (2 : 1)	450	150	30	16.7	76.2	1.1	1.2	0.7584	35	—	36.6

☆ ポリエチレン (200g)、ポリプロピレン (200g)、ポリスチレン (80g) の混合物

メラミン樹脂の水素化分解

広沢 邦男, 森田 幹雄

研究概要

メラミン樹脂廃棄物の処理と有効利用に関する基礎研究の一つとして、金属酸化物（主に酸化ニッケル）の存在下でメラミン樹脂をメタンとアンモニアへ水素化分解するための反応条件を検討した。

メラミン樹脂の水素化分解反応は、約200℃から始まり、350℃では90%以上が分解された。メタンやアンモニアなどのガス状物質への転化反応は、300℃以上の温度で急激に進行するようになり、反応温度が高い場合ほど増加した。

反応水素圧力も高い場合ほど分解は進行し、ガス状物への転化率も増加した。

酸化ニッケル存在下では、反応温度400℃、反応時間5時間で樹脂のほぼ100%が水素化分解され、このときの反応水素量は試料重量に対して14%、ガス状物への転化率は68%であり、37%のアンモニアと31%のメタンが生成した。

メラミン樹脂の水素化分解を、エタノール可溶成分、ガス状成分への転化率で表せば、図に示すように反応の進行とともに両者とも、いったん増加するが、さらに反応が進行するとエタノール可溶成分は減少し、ガス状成分は一層増加している。このことからメラミン樹脂は、一度エタノール可溶な部分水素化された低分子変成オリゴメラミン樹脂化合物に転化し、これがさらに水素化分解されてメタンとアンモニアに転化する逐次反応であると考察される。

水素化分解法によって、メラミン樹脂を効率的にアンモニアとメタンに転化でき、これらは再度利用可能なことが明らかになった。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第17号, P 36, 1978

参考文献

- 1) 工業調査会編“プラスチック” vol. 27, 6, (1976)
- 2) 村橋俊介, 小田良平, 井本稔編集“プラスチックハンドブック” 朝倉書房 (1969)
- 3) 岩倉義男, 垣内弘“近代工業化学” 第17巻 朝倉書房 (1966) P 220, P 340
- 4) 本田ら“用水と廃水” vol. 15, No. 6, 691, (1973)
- 5) 山田ら“用水と廃水” vol. 15, 706, (1973)

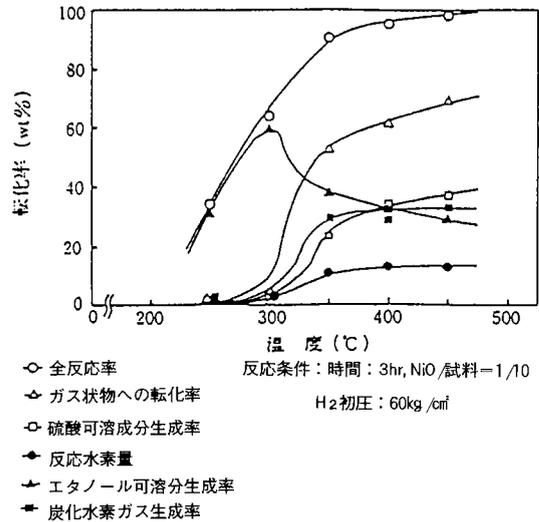


図 反応温度の影響

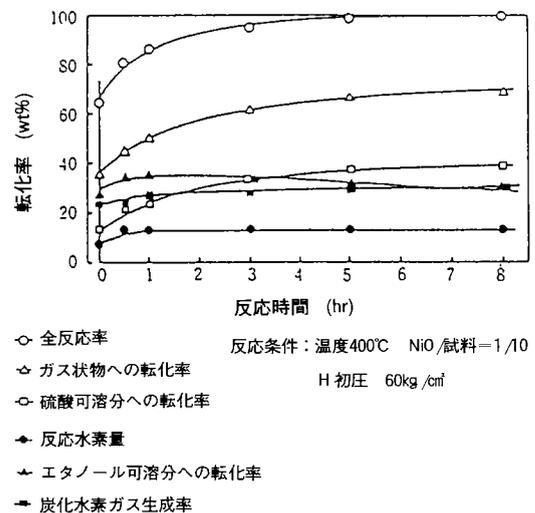


図 反応時間の影響

有機系廃棄物の油化

— セルロースの水素化分解 —

広沢 邦男, 森田 幹雄

研究概要

我々が日常排出する都市系廃棄物は、埋立、燃焼処理されているのが大部分である。しかし、その品別組成をみると、可燃分が75—90%にも達しその60—70%は紙類、厨芥類、草木類等のセルロース系物質や、炭水化物類で占められていて、年々増加の傾向にある¹⁾。これらは廃棄物といえども貴重な有機系資源であり、これらから再利用可能な物質の回収が重要視され種々の研究開発がおこなわれている²⁻⁵⁾。

著者らは、都市系廃棄物中のセルロース系物質を油やガスに転化するための基礎的知見を得ることを目的として、セルロース(木綿)の水素加圧下における接触分解を試み、このための活性な触媒の探索ならびに転化率や生成物の分布に与える反応諸条件の影響、反応生成物の性状等について検討した。

セルロースを水素化分解し、高カロリーのガスと油に転化するための触媒として炭酸ナトリウム・酸化ニッケル混合触媒が、試験した金属酸化物、塩化物のなかで最も効果的な触媒活性を示すことが明らかとなった。

Table An example of a hydrocracking result of cellulose

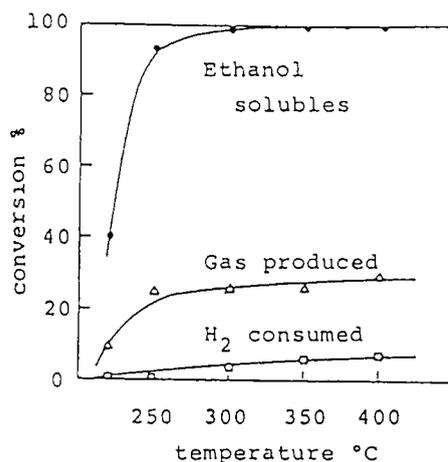
React. condition	
React. temp. :	350°C
React. time :	3hr.
H ₂ initial press. :	50kg/cm ²
Catalyst :	Na ₂ CO ₃ : NiO=1(g) : 2(g)
Sample :	10(g), H ₂ O : 10(g)
Result	
Conversion	99.9% (of sample wt.)
H ₂ consumed	5.5%
Gas produced	27.3%
Oil recovered	27.3% (heavy oil) 2~4% (light oil)
Gas component	
(mol %): CH ₄	49.9
C ₂ H ₆	2.8
C ₃ H ₈	3.1
C ₄ H ₁₀	2.1
CO	9.8
CO ₂	32.0
Combustion heat :	9000 kcal/Nm ³
Properties of oil	
Elemental analysis of heavy oil	
C :	83.4%
H :	9.1%
O :	7.5% (diff.)
C _{14.8} H _{18.4} O	
Combustion heat :	7000 kcal/kg

この触媒下では多量の水の存在がセルロースの水素化分解を促進することも明らかとなり、その水素化分解機構として、まず炭酸ナトリウムの作用により加水分解されて低分子物質に転化し、この低分子物質が酸化ニッケルの作用により水素化されて水素に富むガスや油状物質に転化するものと推測された。水素化分解水素圧は、50kg/cm²程度でセルロースは、効果的にガスと油に水素化分解され、反応温度は250°C以上が適当であった。

生成した油は炭素、水素、酸素から成り、反応温度300°C以上で得られた油は、酸素含量が少なく高発熱量を示した。

[掲載誌名]

燃料協会誌, 59巻, 634号, (1980)



React. condition

Time 5 hr. , Sample 10 g

H₂ initial press. 50 Kg/cm²

Na₂CO₃ : NiO = 1 g : 2 g

H₂O 10 g

Fig. Influence of reaction temperature

文 献

- 1) 吉田邦夫, 西崎寛樹, 熱管理と公害, 28, No. 9 ~ No. 11 (1976)
- 2) 科技庁資源調査所編, “廃棄物の回収・利用・処理の最適システム的设计に関する調査”, 資料第16号 (1971)
- 3) 北海道工業開発試験所報告, 第15号 (1977)
- 4) 同 上 第17号 (1978)
- 5) D. V. Gupta, K. L. Kranish. and A. H. Weiss, *Ind. Eng. chem., process Des. Dev.*, 15, 256 (1976)

ポリスチレンの水素化分解

広沢 邦男, 森田 幹雄, 三井 茂夫

研究概要

ポリスチレン樹脂廃棄物の処理方法の一つとして、無触媒下および塩化亜鉛存在下でポリスチレン樹脂の水素化分解をオートクレープを用いて検討した。

反応諸条件の検討と水素化分解生成物中の $\sim 180^\circ\text{C}$ 留分(アルキルベンゼン類)を同定し、反応の進行にともなうガス、液状物への転化率とアルキルベンゼン類の量的変化から無触媒下ならびに塩化亜鉛下におけるポリスチレン樹脂の水素化分解反応経路を考察した。

無触媒下におけるポリスチレン樹脂の水素化分解(反応温度 400°C , 反応水素圧 $100\text{kg}/\text{cm}^2$, 反応時間3時間)では、90%以上がエタノール可溶成分に転化し、その大部分は液状物質である。液状物質中の $\sim 180^\circ\text{C}$ 留分量は、約60%でその主成分はエチルベンゼン(約60%), トルエン(約28%)であった。

一方、塩化亜鉛存在下では、上記と同じ条件下でエタノール可溶分は95%と増え、 $\sim 180^\circ\text{C}$ 留分量も70%と増加した。主成分はエチルベンゼン(約50%)とベンゼン(約40%)であり、無触媒の場合と比較して $\sim 180^\circ\text{C}$ 留分中のベンゼン含量が顕著に増加した。

無触媒下におけるポリスチレンのアルキルベンゼンへの水素化分解反応は、大略、以下の逐次的な経路で進行すると推定された。

ポリスチレン

熱

→ 不飽和アルキルベンゼン

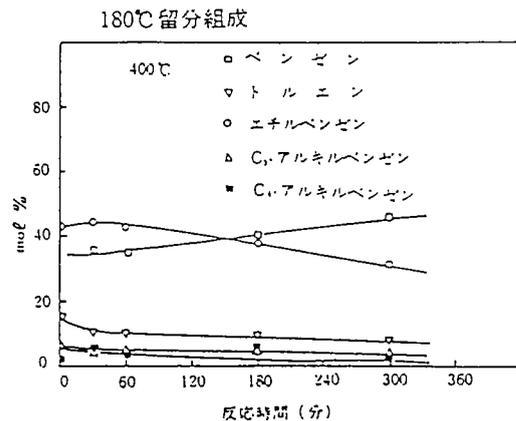
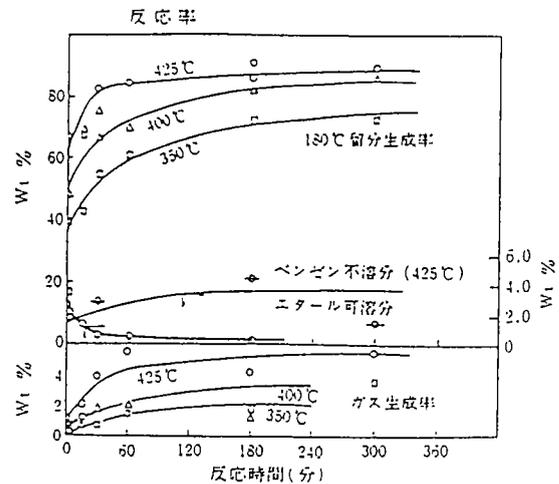
水素

→ アルキルベンゼン

一方、多量の塩化亜鉛存在下でのポリスチレンの水素化分解反応は、カルボニウムイオン機構に従って進行するものと推定された。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第15号, P 79, 1977



反応条件

水素反応圧 $100\sim 110\text{kg}/\text{cm}^2$

反応温度 425°C , 400°C , 350°C

試料/塩化亜鉛 = 7 (g) / 7 (g)

図 反応時間の影響

参考文献

- 1) 例えば, S. L. Madorsky, "Thermal Degradation of Organic Polymers," Interscience Pub, Inc. New York (1964)
- 2) H. Staudinger and A. Steinhofner, Ann. 511, 35 (1935)
- 3) 武未知行, 石油誌, 14 (1), 44 (1971)
- 4) 森田幹雄, 広沢邦男, 日化, 1975, 1555; 日化, 1976, 1259
- 5) R. Simha, L. A. Wall and P. J. Blatz, J. Polymer. Sci, 5, 615 (1950); J. Polymer. Sci, 6, 39 (1951)

ポリエチレンの熱分解蒸留

森田 幹雄, 広沢 邦男, 西崎 寛樹, 三井 茂夫

研究概要

ポリエチレン廃棄物処理法の基礎研究の一つとして熱分解蒸留法について検討した。

500℃以下でのポリエチレンの熱分解反応では、分子内ラジカル移動と水素移動反応によって説明される炭素・炭素結合のランダム切断が進行するためその分解生成物は炭素数分布の大きいn-パラフィンを主成分とする飽和炭化水素類とn, 1-オレフィンを主成分とする不飽和炭化水素から成る混合物として得られる。

このために、ポリエチレンを特定成分にまで選択的に熱分解させることは極めて困難であり、分解生成物の回収と再利用を意図した場合にはさらに分離精製や二次的な処理が必要になると考えられる。

本研究では、熱的な作用のみによってポリエチレンを特定な範囲の成分留分にまで熱分解させるための試みの一つとして、熱分解によって留出してくる重質油成分を再度反応釜にもどして定量的に軽質油分まで分解させることを単蒸留的な熱分解法で検討し、また、広範囲の沸点留分として蒸気状態で留出する熱分解生成物を直接多段充填塔に導き、順次分縮させて比較的整った留分として分別する熱分解蒸留法を検討した。さらに、分解条件の相違による分解生成物の性状の相違についても比較検討した。

熱的作用のみによって、ポリエチレンを低分子量の化合物にまで分解でき、かつ熱分解して留出する多成分の分解生成物を順次分縮させることによって、熱分解と同時に比較的整った沸点留分として分離できることが明らかになった。また、ポリエチレンの熱分解生成物は、直鎖状のパラフィンと1-オレフィンが主成分であることを確認した。これらの直鎖状化合物は工業原料としても利用価値が高い。

[掲載誌名]

北海道工業開発試験所報告, 第15号, P 38, 1977

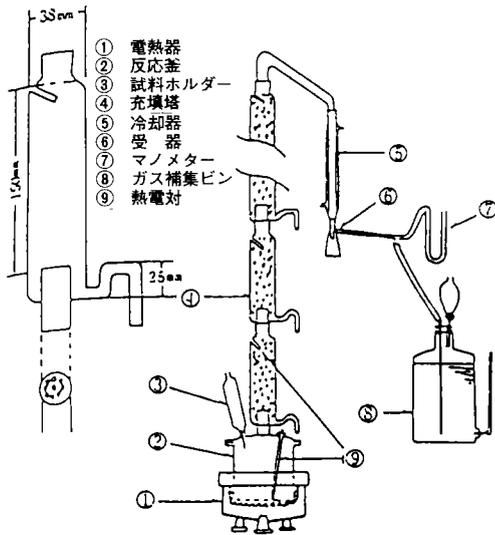


図 多段充填塔型熱分解装置

表 多段充填塔型熱分解法の場合の物質収支^{wt%}

Xx. No.	300℃	275℃	250℃	225℃	200℃	15℃	ガス生成量
1	500℃	19.1	4.6	6.5	5.5	11.3	38.7
2	475℃	18.7	5.5	8.2	8.2	11.9	36.2
3	450℃	30.8	8.5	6.5	8.3	11.2	29.6
4	425℃	26.3	4.6	3.1	12.2	12.1	36.4
5	還流						
	425℃	—	13.1	8.4	6.3	18.3	47.1
6	450℃	225℃	200℃	150℃	100℃	60℃	15℃
		60.7	7.5	5.9	9.3	6.3	2.6
							7.7

* Ex. No.5の実験は最下部充填塔において、300℃で分縮する成分を再度反応釜にもどし、熱分解させた。

* Ex. No 6は、No3の場合と同一熱分解温度度の実験であり充填塔の設定温度を下部より、225℃, 200℃, 150℃, 100℃, 60℃に設定した。

表 多段充填型熱分解分縮油性状

熱分解温度	分縮温度	パラフィン量	オレフィン量	吸着法による直鎖状物量	平均分子量
		Vol%	Vol%	Wt%	
500℃	300℃	固型物にて測定不可		46.6	233
	275℃	41.8	58.2	39.2	222
	250℃	17.9	82.1	52.5	211
	225℃	30.2	69.8	53.0	203
	200℃	16.6	83.4	58.2	189
	15℃	17.0	83.0	39.4	147
425℃	300℃	固型物にて測定不可		50.9	225
	275℃	68.1	31.9	29.3	211
	250℃	41.4	58.6	55.6	199
	225℃	33.9	66.1	51.1	199
	200℃	40.2	59.8	53.3	179
	15℃	43.5	56.6	68.5	140
425℃ 還流	275℃	55.4	44.6	48.2	208
	250℃	48.4	51.6	40.3	191
	225℃	45.8	54.2	45.6	191
	200℃	44.4	55.6	59.1	175
	15℃	43.9	56.1	62.1	142

籾殻からの SiO₂ の製造及びその性状

中田 善徳, 鈴木 正昭, 奥谷 猛, 菊地 昌伸*, 秋山 建夫** (*株)IMC, **池田物産(株)

研究概要

Si は、クラーク数（地表の元素の組成比）25.8%の元素で地表には酸素に次いで多く存在する元素である。従って、自然界には、多くの形で存在している。多くの場合は、岩石中に他の鉱物と混在したり、固溶体を形成しているが、SiO₂の純粋な鉱物として水晶、トリジマイト、石英、メノウ等が知られている。

SiO₂ は、鉱物以外にある種の植物に多く含まれている。その代表的な植物は、ケイ藻、稲、トクサ等で、一般には、ケイ酸植物と呼ばれている。この中で稲は、中国、インド、タイ、日本等のアジアの国々で食料として栽培されている。米の生産にともなって排出される籾殻には、乾燥籾殻中13～29 wt %の無機成分が含まれ、この87～97 wt %が SiO₂ である。

籾殻は、もともと腐れにくいことから、堆肥など、田畑に還元することも困難であり、農業用資材として簡単な利用の他、有効に利用されていないのが現状である。一方、籾殻中の SiO₂ は、石英やケイ石などと異なり、反応性がよい¹⁾という特徴を利用して、SiC ウィスカー^{2),3)}、金属シリコン⁴⁾、人工石英ガラスなどの原料としての四塩化ケイ素^{5),6)}の製造の研究が行われている。しかしながら、籾殻中の SiO₂ を利用してウィスカーなどの製造の研究が行われているにもかかわらず、この SiO₂ について詳細に検討された例は少ない。最近、バイオマスの有効利用として、籾殻中に71～87 wt %含まれるセルロース等の有機質を燃焼して、熱源や発電に利用する試みが多くなり、灰 (SiO₂) が大量に排出されるようになった。本研究では、籾殻中の SiO₂ の有効利用のための基礎的知見を得るのを目的として、籾殻中に71～87 wt %含まれるセルロースなどの有機質を燃焼により取り除いた後の灰の化学成分、結晶相の同定、表面積、形態などの性状と燃焼温度の関係について検討した。また、市販の SiO₂ 試薬とも比較した。

400～1500℃の籾殻の燃焼により得られた灰の性状を調べた。図に示したように籾殻中の SiO₂ は籾殻の外及び内表皮に局在していた。籾殻粉末（粒径125 μm 以下）の800℃以下の温度での燃焼により生成した籾殻灰中の SiO₂ は非晶質であった。この灰の平均20 μm の径を持つ粒子は2～5 μm の径の小粒子の集合体であった。900℃以上の燃焼温度では、籾殻灰中の SiO₂ はクリストバライトと少量のトリジマイトから成っていた。灰の粒子表面は熔融し、

粒子は互いに結合していた。粒径は40～60 μm であった。籾殻灰中に含まれているカリウムが SiO₂ 粒子表面の熔融を引きおこし、非晶質 SiO₂ からクリストバライトへの結晶化を促進することがわかった。

[掲載誌名]

日本セラミックス協会学術論文誌, 97(8), 842-49(1989).

引用文献

- 1) 奥谷 猛, ファインセラミックス, 7, 24-32 (1986).
- 2) J.-G. Lee and I. B. Cutler, Am. Ceram. Soc. Bull., 54, 195-198 (1975).
- 3) N. K. Sharma, W. S. Williams and A. Zangvil, J. Am. Ceram. Soc., 67, 715-720 (1984).
- 4) L. P. Hunt, J. P. Dismukes, J. A. Amick, A. Schei and K. Larsen. J. Electrochem. Soc., 131, 1683-1686 (1984).
- 5) P. K. Basu, C. J. King and S. Lynn, AIChE Journal, 19, 439-445 (1973).
- 6) T. Okutani and Y. Nakata, "High Tech Ceramics", Edited by P. Vincenzini, Elsevier (1987) pp. 511-516.

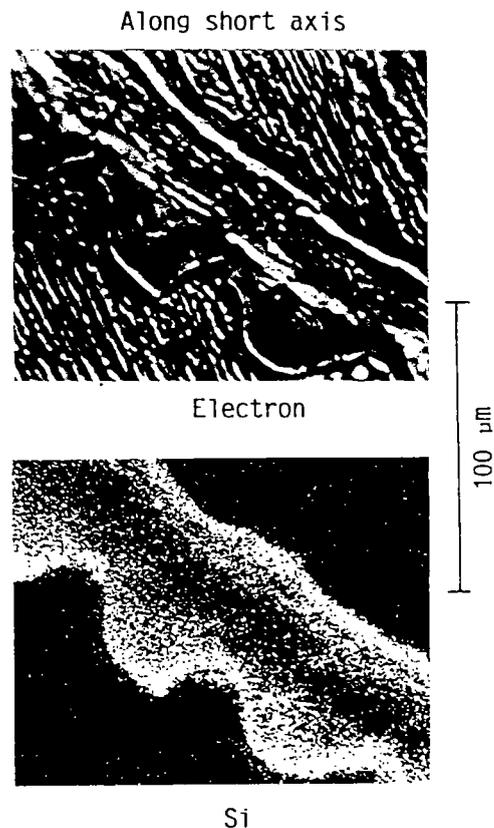


Fig. 1 Electron microprobe X-ray images of cross section of rice hull.

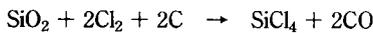
籾殻灰からの SiCl₄ の製造 (第 1 報)

奥谷 猛, 中田 善徳

研究概要

籾殻中の無機成分の87-97 wt % は非晶質の水和した形態のシリカ (SiO₂) と少量のアルカリなどの元素からなっている。籾殻中の SiO₂ 水和物として籾殻の表皮細胞とクチクル層の間に蓄積されたものである。SiO₂ の形態は籾殻中の有機成分が燃焼により焼失した後も表皮細胞の細胞壁の形態を示している。この SiO₂ は微粒子, 大細孔容積, 易粉碎性, 大表面積のため高反応性であると推定されている。これらの点よりもっとユニークな特色として毎年の稲作により再生産されることをあげることができる。

もし籾殻中の活性な SiO₂ を容易に効率よく高純度化できるなら, この SiO₂ は高純度シリコンを原料とする半導体やファインセラミックスの様な先端産業のシリコン原料として利用することができるであろう。シリコンの高純度方法の一つに SiO₂ を C の共存下 Cl₂ と反応させ, SiCl₄ に変換し, この SiCl₄ の沸点が57.6℃であることを利用し, 蒸留によって高純度化する方法がある。



本研究では, 籾殻中に含まれる活性な SiO₂ とセルロースなどの有機質の不活性ガス中の熱分解により生成した C の混合物の塩素化により SiCl₄ を容易に且つ効率よく製造する方法について検討した。

塩素化反応は, Cl₂ が流せる TG 装置を用い, 籾殻を Ar 気流中900℃ 1時間処理して得た籾殻くん炭 (SiO₂: 45.3 wt %, C: 53.6 wt %, SiO₂ は非晶質), 籾殻を空気気流中900℃ 1時間燃焼させ得た籾殻灰 (SiO₂ 95.2 wt %) と活性炭の混合物 (SiO₂ / C = 0.85 wt / wt), 市販 SiO₂ (純度99.999 wt %, 非晶質) と活性炭及びグラファイトの混合物, α-SiC の塩素化挙動を調べた。

TG 結果を図 1 に示した。籾殻くん炭の塩素化反応性が最も高いことがわかった。図 2 には籾殻くん炭, α-SiC, 市販 SiO₂-活性炭混合物の等温塩素化実験結果を示した。籾殻くん炭の塩素化反応速度が高いことが明らかである。等温塩素化反応過程の炭素の挙動を追跡した結果から, C が塩素と反応し, 塩化炭素を生成し, これが SiO₂ と反応するものと推定できた。また, 籾殻くん炭の塩素化反応性が高いのは, SiO₂ と C が同じ籾殻から調製され, その結果 SiO₂ と C の分散性が良いためと推定された。

[掲載誌名]

"High Tech Ceramics", Ed. by P. Vincenzini, Elsevier (1987) pp. 511-16.

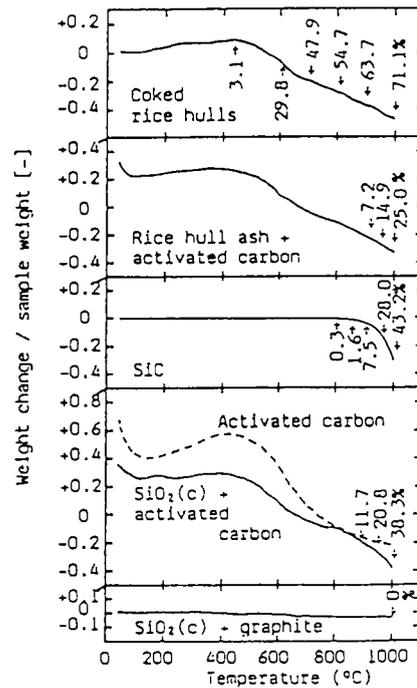


Fig. 1 weight changes of coked rice hulls, rice hull ash + activated carbon mixture, SiC, SiO₂ (c) + activated carbon mixture, activated carbon and SiO₂ (c) + graphite mixture in Cl₂ at 100 ml/min and a heating rate of 5 °C/min.

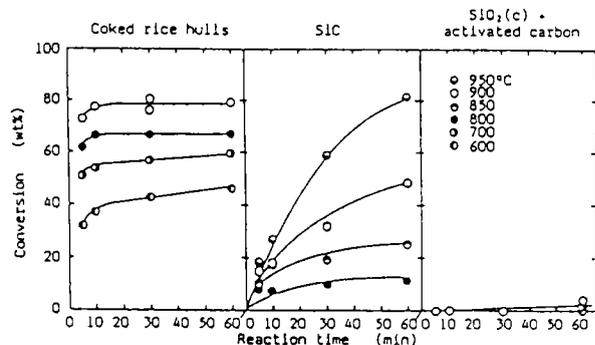


Fig. 2 Conversion vs. time curves for chlorination of coked rice hulls, SiC and SiO₂ (c) + activated carbon mixture.

籾殻灰からの SiCl_4 の製造 (第2報)

…アルカリ及びアルカリ土類金属塩の籾殻 燃焼灰の塩素化反応に及ぼす添加効果

奥谷 猛, 中田 善徳, 石川 和裕*, 武田 健次* (*北海道曹達株)

研究概要

四塩化ケイ素 (SiCl_4) は、沸点が56.7℃で蒸留操作により容易に高純度化することが可能である。従来、高純度 SiCl_4 は、高純度 SiO_2 に変換され、人工石英や微細シリカの原料として利用されてきたが、近年、これら高純度 SiO_2 の他に、 SiC や Si_3N_4 などファインセラミックスをCVDで製造する際の原料ガスとして用いられるようになってきた。

SiCl_4 は、現在、 SiO_2 の還元により製造される金属ケイ素をHClにより塩素化し SiHCl_3 を製造する際に副産物として得られており、これが工業的に用いられている。これらの方法の他に省エネルギー的な方法として、1000℃以上で SiO_2 とCの混合物に直接 Cl_2 を作用させて SiCl_4 を製造する方法がある。 Cl_2 は腐食性ガスで高温で工業的に取り扱うことは難しいが、現在、チタンの精錬に1000℃で工業的に Cl_2 が取り扱われている。¹⁾

籾殻中に含まれるシリカは、鉍物の SiO_2 よりも高活性であることが知られている。²⁾我々は、このことに注目し、籾殻中の SiO_2 から1000℃以下の温度の塩素化により SiCl_4 を製造する研究を行っている。前報³⁾では、籾殻の不活性ガス中での熱分解により製造した籾殻くん炭 (SiO_2 とセルロースの不活性ガス中での熱分解により生成したCとの混合物) の塩素化反応により、900℃で約80%の SiO_2 が SiCl_4 へ転化することを明らかにした。

籾殻に含まれる SiO_2 を利用する場合、集荷が問題となる。現在、籾殻中71~87 wt %のセルロース等の有機質は燃料として東南アジア地域で利用されている。従って、籾殻灰が多量に入手し易くなってきた。

本研究では、籾殻燃焼灰を効率よく塩素化し、 SiCl_4 を製造することを目的とし、Si-O結合を切断したり、 SiO_2 と反応しやすいアルカリ及びアルカリ土類金属塩を籾殻燃焼灰に添加し、 SiO_2 に対する添加効果について検討した。実験は、籾殻の燃焼残渣である籾殻灰をカリウム化合物のようなアルカリ及びアルカリ土類の添加物の共存下、600~1000℃の温度範囲で塩素化した。これらの添加物は、塩素化状態下では、塩化物に変化していた。結果を表に示した。カリウム化合物は籾殻灰の塩素化反応を促進した。他のナトリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ及びアルカリ土類化合物は、塩素化反応を阻害した。

SiO_2 の塩素化に対するカリウムの促進効果は、 SiO_2 格子中の K^+ イオンの拡散が SiO_2 格子の乱れを引き起こし、塩素などの塩素化反応種 (塩化炭素) が SiO_2 格子中を拡散しやすいためであると推定することにより説明された。他の元素の阻害効果は、 SiO_2 格子の乱れがないことで説明された。なぜなら、それらの元素のイオン半径は、 K^+ のよりも小さいからである。また、 SiO_2 とCの接触点を塩化物の熔融物がおおってしまうために阻害効果があるのであるものと推定された。

[掲載誌名]

日本セラミックス協会学術論文誌, 99(4), 315-19(1991).

引用文献

- 1) 日本化学会編, “化学便覧応用編改訂3版”, 丸善(1980) P. 289.
- 2) P. K. Basu, C. J. King and S. Lynn, *AIChE Journal*, **19**, 439-45 (1973).
- 3) T. Okutani and Y. Nakata, “Preparation of SiCl_4 from Rice Hulls” in *High Tech Ceramics*, Edited by P. Vincenzi, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1987) P. 511-16.

Table Effect of alkaline and alkaline earth metal salt additives on chlorination of ash of rice hulls at 900°C for 1 hr.

Sample	Additive (10wt% for SiO_2)	Conversion (wt% for SiO_2)
Ash-2	K_2CO_3	1.3
Ash-2+C	—	47.9
〃	K_2CO_3	79.5
〃	KCl	79.9
〃	KHSO_4	82.1 (81.9)
〃	KOH	76.9
〃	KNO_3	80.4
Ash-3+C	—	49.2
〃	KHSO_4	70.2
〃	Li_2CO_3	22.9
〃	Na_2CO_3	32.5
〃	MgCO_3	18.9
〃	CaCO_3	18.2
Silica sand+C	—	8.7
〃	KHSO_4	26.2
Commercial SiO_2 + C	—	7.4
〃	KHSO_4	53.8

籾殻灰からの SiCl_4 の製造 (第3報)

…フーリエ変換光音響分光法によるアルカリ及び アルカリ土類金属塩添加籾殻灰の塩素化反応機構の分析…

奥谷 猛, 中田 善徳, 日野 雅夫

研究概要

四塩化ケイ素 (SiCl_4) は、高純度ケイ素化合物として気相反応法やイミド分解法により、 SiC 、 Si_3N_4 粉体の製造用の原料として利用されている。前報¹⁾においては籾殻中に含まれる活性な SiO_2 と炭素(C)の混合物を塩素化することにより SiCl_4 を製造する際、カリウムが塩素化反応促進効果を示すことを明らかにした。その作用機構として、 1.52 \AA のイオン半径を持つ K^+ が SiO_2 に入り込み、 SiO_2 格子を歪め、その結果、塩素化反応種 (気相の塩化炭素) の SiO_2 格子内の拡散を容易にするために促進効果が観察されたものと推察した。一方、 Na 、 Mg 、 Ca 金属塩の場合、各金属のイオン半径は、 K^+ よりも小さく、 SiO_2 格子を塩素化反応種の拡散を容易にするほど歪めない。さらに、塩素化反応状態下では塩化物になり、各塩化物は、 800°C 以上で熔融状態となるため、 SiO_2 と C の反応活性点をおおい、 Cl_2 との接触を妨げるために塩素化反応妨害効果が観察されたものと推定した。

従来の赤外吸収スペクトルを測定する方法は、粉体や非晶質固体などの強散乱性試料の測定、さらに、光学的に不透明な物質の測定には不適である。本研究で取り扱っている籾殻灰と C の混合物は、粉体でしかも黒色であるため従来の IR スペクトル測定は不可能である。しかしながら、このような試料に赤外光が照射されると、試料に取り込まれた光エネルギーの一部は試料内部に熱を発生させる。引き続き起こる熱拡散により熱エネルギーの一部は、周囲の気体に伝達され、周囲の気体に粗密波を生じさせる。この粗密波を高感度マイクロフォンや圧電素子で検出することにより、従来の赤外分光法では測定できなかった試料の化学結合に関する情報を得ることができる。この方法は光音響分光法 (PAS)²⁾ と呼ばれる方法である。近年、この PAS にフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を組み合わせることによって、より高精度で測定時間の短縮ができる FT-IR/PAS³⁾ が注目されている。

本報告では、籾殻燃焼灰の SiO_2 の反応挙動を調べるために塩素化反応前後の籾殻燃焼灰の FT-IR/PAS により、アルカリ、アルカリ土類金属塩の塩素化反応促進効果及び阻害効果の作用機構について検討した。その結果、構成酸素原子が四面体の角を占めている SiO_2 の赤外振動の全対称 SiO_4 伸縮振動 (ν_1) と非対称 SiO_4 縮重伸縮振動

(ν_3) の相対比は、 SiO_2 ネットワークの構造変化を示しているものと考えられた。塩素化反応前の ν_1/ν_3 比は、Ash-1 では 0.44、Ash-2 では 0.63、市販 SiO_2 では 0.48、ケイ砂では 0.72 であった。表に塩素化反応後の ν_1/ν_3 比を示した。塩素化反応前後の SiO_2 の ν_1/ν_3 の結果から、 K^+ が増加するほど、 ν_1/ν_3 が増加し、塩素化反応が促進された。 Na^+ 、 Mg^{2+} と Ca^{2+} の添加による SiO_2 の ν_1/ν_3 は、 K^+ の場合よりも小さく、それらの添加物は塩素化反応を促進することはできなかった。塩素化反応下で生成した KCl 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 は 900°C で熔融した。

[掲載誌名]

日本セラミックス協会学術論文誌, 99(8), 709-11(1991).

引用文献

- 1) 奥谷 猛, 中田善徳, 石川和裕, 武田健次, セラミックス論文誌, 99, 315-19 (1991).
- 2) 沢田嗣郎, “光音響分光法とその応用--PAS”, 学会出版センター (1982).
- 3) 落合周吉, 日本電子ニュース, 23 (No. 2), 26-29.

Table ν_1/ν_3 of reaction residues of chlorination and conversion of SiO_2 to SiCl_4 of rice hull ashes, commercial SiO_2 and silica sand.

Exp. No.	Sample	ν_1/ν_3	Conversion (wt%)
1	Ash-1	0.70	60.4
2	Ash-1+KCl	0.73	71.7
3	Ash-1+KHSO ₄	0.73	70.4
4	Ash-1+NaCl	0.59	56.7
5	Ash-1+MgBr ₂	0.53	55.3
6	Ash-1+CaCl ₂	0.47	45.8
7	Ash-1+C	0.69	81.0
8	Ash-1+C+KHSO ₄	0.72	87.9
9	Ash-2+C	0.59	47.9
10	Ash-2+C+K ₂ CO ₃	0.76	79.5
11	Ash-2+C+KCl	0.71	79.9
12	Ash-2+C+KHSO ₄	0.76	82.1
13	Ash-2+C+KOH	0.81	76.9
14	Ash-2+C+KNO ₃	0.79	80.4
15	Commercial SiO_2 +C	0.38	7.4
16	Commercial SiO_2 +C+KHSO ₄	0.57	53.8
17	Silica sand+C	0.64	8.7
18	Silica sand+C+KHSO ₄	0.80	26.2

北海道工業開発試験所技術資料
第14号

平成4年7月20日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 (011) 857-8417

印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 (011) 531-4711
