

北海道工業開発試験所技術資料

第 12 号

先端工業技術応用要覧

(昭和59年度～昭和62年度)

平成元年3月

工業技術院
北海道工業開発試験所

先端工業技術応用要覧

(昭和59年度～昭和62年度)

目次

カオリンの品質向上法	2
羽幌産ベントナイトの利用技術	4
閉回路選鉱法	6
ゼオライトの製造方法	8
メタノールから低級オレフィン等を得る触媒	10
石炭液化触媒 一天然バオライト一	12
石炭液化油の構造解析	14
石炭の液化プロセスにおける抽出残渣の利用法	16
高密度炭素状物質の製造法	18
タール油からの有用化学物質の分離法	20
ポリアクリルニトリルを原料とする活性炭	22
ポリビニルアルコールを原料とする活性炭	24
新しい原料による薬用炭	26
含薬用炭マイクロカプセル	28
重水分析装置	30
炭化硅素膜の評価技術	32
オゾンによるバイオハザード防御装置	34
廃ポリエチレンからの燃料油の製造	36
石炭灰を原料とするけい酸カリ肥料の製造法	38
プラズマ発光分析装置 (ICP) による石油中のバナジウム, ニッケルの定量	40
生, 消石灰の粒状化試験	42
石炭灰のガラス化及び発泡材	44
脈動流動層	46
熱量天秤	48
900℃まで熱重量変化と熱容量変化が同時測定できる「熱量天秤」の共同開発	50
高効率の吸収装置 (横型攪拌槽)	54
シラスバルーン製造法	56
けい酸カリ肥料製造における石炭灰の改質	58
オゾンによる下水高度処理	60
寒冷地における工場排水の高度処理 (単位装置)	62
寒冷地における工場排水の高度処理 (脱リンを目的とした吸着ろ過処理)	64
寒冷地における工場排水の高度処理 (プロセス)	66
低温下で活性の高い脱窒菌	68
迅速水質分析法	70
高感度BOD測定装置	72
含油スラッジの無公害処理技術	74
農作物障害に対するX線マイクロアナライザーの応用	76
水産加工排水の水質分析	78
スパイクタイヤの低公害対策について	80
もみがらの流動燃焼による熱利用と灰の有効利用	82
低NO _x 石炭流動燃焼装置	84
各種材料からの高級活性炭の製造法とその応用	86
寒冷地型高度水処理技術	100

Fe, Co, Ni 金属の還元雰囲気下での硫化, 塩化腐食	116
石炭液化水溶性生成物のスチームガスクロによる分析	118
石炭の迅速工業分析法 (熱天秤法)	120
有機物中の酸素の定量	122
水素同位体の分析法	124
ごみ質の分析技術	126
無機系高分子材料	128
石炭ガス化炉におけるタール防止技術	130
木質系廃棄物の熱分解ガス化・発電技術	132
多孔質アルミナの細孔径制御法	134
含油スラッジなどの処理方法	136
オゾンによるトランスファーリボ核酸の分解	138
木材熱分解と生成液中の糖の検討	140
石炭利用工業廃水の処理法	142
農産廃棄物を原料とした四塩化ケイ素の製造方法	144
鉄鉱石の高圧流動還元	146
ゾンカンラン岩を原料としたSiCの合成	148
塩素ガスによるSiC, Si ₃ N ₄ およびAl ₂ O ₃ の腐食	150
石炭液化原油の沸点分布測定のための新熱重量法	152
高周波プラズマ分析装置を用いる石炭灰の迅速分析	154
流動層熱交換機	156
フライアッシュの繊維化試験	158
塩化カリウムと石炭灰を原料とする肥料製造試験	162
含油スラッジ廃棄物の資源化技術	164
含油スラッジの無公害燃焼技術	168
直接粉末圧延による高密度焼結アルミニウム積層体の製造法	172
高周波バイアスパッタリングによる窒化チタンのコーティング	174
北開試式熱量天秤 (TG-CSC) による高分子材料の熱測定	176
分析法の迅速化の研究	178
高周波熱プラズマによるSiO ₂ ・Al ₂ O ₃ 超微粒子の合成とその触媒活性	180
モミガラ灰を原料とするSiCの製造	182
繊維状ケイ素化合物の合成	184
もみがらからのSiCl ₄ の製造	186
木酢液の精製方法と装置	188
流動層による食品の凍結	190
生物学的二段処理法による有機性廃水の処理	194
気泡塔による活性スラッジ処理	196
高性能重水分離濃縮触媒	198
きのこ製造残渣の流動炭化試験	200
FRP廃棄物の処理と有効利用	202
泥炭粒子の燃焼性	204

カオリンの品質向上法

内容の要約

製紙塗工用カオリンが要求される品質は、1) 六角・薄板状の単体粒子であること、2) カオリン以外のもの、例えば石英、硫化鉄などの不純物を含まないこと、3) 白色度が高いこと、などであるが、最も重要な条件は、4) 粒度が小さい、ことである。これを英国規格では $2\mu\text{m}$ 以下重量割合が $90\sim 100\%$ のものをコーディング1級品、 $80\sim 85\%$ のものをコーディング2級品、 70% 以下のものをコーディング3級品、そして、 $2\mu\text{m}$ 以下の重量割合が 55% 以下のものをフィラクレイと規定している。

以上の要件に照らして、白老産カオリンのこの研究にかかわる問題点は、電子顕微鏡観察で明らかのように、カオリンの結晶性は非常に良好であるが、他の外国産カオリンなどに比較して、粒径が大きいこと、板状結晶の厚さがあついである。これらの点に着目して、ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるアトリッションによって、粒径を小さくするとともに、層状結晶を剝離させ、薄板状にすることによって、製紙塗工用カオリンの品質の向上をはかることを本研究の目的とした。

ガラスビーズを用いた湿式ボールミルによるカオリンのアトリッション試験によって、次の結論が得られた。すなわち、1) コート用カオリンの粒度規格が上昇する。2) フィラー用カオリンを処理することによって、コート用カオリンの増収がはかれる。3) アトリッション後のハンター白度が上がる。4) アトリッションメディアとしてのガラスビーズ径の違いによるアトリッション効果に差異があり、この実験の場合、 $1\sim 2\text{mm}$ のものが最適である。5) 実験に使用したフィラー用カオリンをパルプの状態で数十分放置すると、フィラーの容器の下部に固く沈積し、リバブルが非常に困難になり、パルプのハンドリングは現場操業上の隘路になっている。 2.4cm 径のボールミルの試験で、アトリッションを30分程度かけると、リバブルが非常に容易になることがしられた。

詳しい内容

1 9cm径ボールミルによる試験

第1表に試験に供した鉱石の化学分析を、第2表に化学分析値から求めた鉱物組成を示した。この鉱石を65 mesh以下に粉砕し、エチルゼンセートを用いて脱パイライト浮選を行ない、次亜塩素酸ナトリウムで漂白したものを9cm径ボールミル試験の試料とした。アンドレアゼンベットによる供試料の粒度分布を第3表の未処理の項に示した。

内径9cm、内容積約400mlの磁製ボールミルにカオリン試料8g、イオン交換水87ml(パルプ濃度8.4%w/w)、ガラスビーズ(東芝CB503K、バレル研磨用、 $8\sim 16\text{mesh}$ 、 $2,380\sim 1,000\mu\text{m}$)180g、分散剤として、ピロリン酸ナトリウム溶液1ml(3.35g/lの溶液)を添加し(約0.04%溶液)、アトリッション時間を1、3、5、10、20時間とした。なお、磁製ボールミルの蓋は、アクリル製とし、ボールミル中のアトリッションの状態を観察できるようにした。

このようにしてボールミル中の流れを観察した結果から、ボールミルの回転数を毎分240回とした。

所定時間のアトリッション後、試料をボールミルから取り出し、アンドレアゼンベットによる粒度測定を行ない、この結果を第3表に示した。この表の示す結果から明らかのように、大きい粒子、すなわち $13\mu\text{m}$ のものが最初17.7%あったものが、アトリッション時間とともに漸次減少し、一方品質規格の $2\mu\text{m}$ でみると、最初65%のものが、1時間で82%、3時間で92%と急増し、10時間で98%となり、これを英国規格でみると、3級品から1級品の粒度規格となることがしられた。なお、アトリッション前の試料のハンター白度は80.0で、20時間処理した試料のハンター白度は82.7であった。

また、電子顕微鏡による観察によると、1時間、3時間、20時間と、アトリッション時間を長くとると、粒径は漸次細くなり、かつ薄板状になり、アトリッションの効果を明瞭に示している。

次に、同様の手順で、パルプ濃度を高くした時のアトリッション試験を行なった。これによると、パルプ濃度が高くなると $2\mu\text{m}$ の生成量が僅か減少するようではあるが、約 $8\sim 22\text{wt}\%$ の濃度範囲の試験では、大差がないことがしられた。

2 ガラスビーズ径の効果

前述のと同様の手法によって、ガラスビーズ径のアトリッション効果に与える影響について試験を行なった。この試験で使用したガラスビーズの径は、4種類で5.0、1.8、1.1、0.6mmである。なお、試験試料は白老で生産されているフィラーを用いた。4種類のガラスビーズの何れの場合も、アトリッション時間の長さとともに、粗粒分が減少し、

微粒分が増加することを示し、そして、いずれの場合もアトリッション効果が認められた。次に、 $-2\mu m$ 生成量について、アトリッション時間とガラスビーズ径の関係を第1図に示した。図中、 $0.6mm$ 径のガラスビーズの場合、アトリッション5時間以上になっても、 $-2\mu m$ 量は増加しないが、他のガラスビーズ径の場合は漸増する。しかし、 5 、 1.8 、 $1.1mm$ では、 $1.8mm$ と $1.1mm$ 径のアトリッション効果が高く、ガラスビーズ径の選択性があることを示された。

3 $24cm$ 径によるボールミル試験

紙の塗工試験用試料を作るために準備した内径 $24cm$ 、内容積 14.5ℓ の磁製ボールミルを用い、前項と同じフィラーのアトリッション試験を行なった。実験条件は、パルプ濃度 18.9% 、パルプ量 3ℓ 、ガラスビーズ径 $1.8mm$ 、 $7,750g$ 、ボールミル回転数毎分 80 回で、分散剤は使用しなかった。アトリッション時間を 15 分、 30 分、 1 時間、 3 時間、 5 時間とした。この試験の結果を第4表に示したが、前の試験結果と比較して、大きい径のボールミルのアトリッション効果が、若干高いようで、このことは、スケールアップの効果が期待される。

特 長

北海道南白老産カオリンの品質ならびに収率の向上について、サイクロン分級試験その他諸種の方法を試みたが、結果は必ずしも満足すべきものでなかった。そこで、ここに示したような方法によって、品質の改良を果すことができた。

応用範囲

他の鉱山のカオリン、ならびに同種鉱物の品質の向上にも応用できる。

特 許

(特願) 昭和 $54-32861$

第1表 カオリン原鉱石の化学分析(%)

SiO ₂	53.47	Na ₂ O	0.05
TiO ₂	0.66	K ₂ O	0.02
Al ₂ O ₃	20.42	P ₂ O ₅	0.07
Fe ₂ O ₃	0.03	H ₂ O(+)	9.07
FeO	0.20	H ₂ O(-)	0.66
MnO	-	Fe	6.77
MgO	0.02	S	7.99
CaO	0.07	計	99.50

第2表 カオリン原鉱石の鉱物組成

Kaolinite	51.5%
Quartz	29.3
Pyrite	14.5
Albite	0.4
Orthoclase	0.1
Ilmenite	0.4
Apalite	0.1
Rutile	0.4

第3表 粒度測定結果(%)

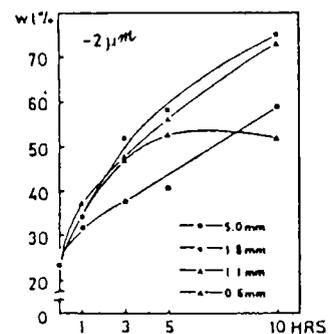
粒度 μm	アトリッション時間					
	未処理	1時間	3時間	5時間	10時間	20時間
+30	0.1	0	0	0	0	0
30-20	2.1	0	0	0	0	0
20-10	2.1	0	0.3	0	0	0
10-5	4.0	2.0	0.8	0	0	0
5-3	9.4	4.0	1.6	3.4	0	0
3-1.5	26.6	18.0	10.9	6.4	2.9	1.7
-1.5	55.7	76.0	86.4	90.2	97.1	98.3
-2.0*	65.0	82.0	92.0	93.0	98.0	100.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。

第4表 粒度測定結果(%) (ガラスビーズ径 $1.8mm$)

粒度 μm	アトリッション時間				
	未処理	0.5時間	1時間	3時間	5時間
+5	24.4	12.5	9.4	6.2	2.4
5-3	29.6	32.0	24.4	18.8	13.4
3-1.5	31.4	40.8	42.9	35.9	38.1
1.5	14.6	14.7	23.3	39.1	46.1
-2.0*	23.5	27.0	37.0	53.5	64.0

*ロージンラムラーベンネット線図より求む。



第1図 アトリッション時間と $-2\mu m$ 生成量

羽幌産ベントナイトの利用技術

内容の要約

羽幌産ベントナイト鉱床の規模は従来推定の域をでなかったがこの調査によって確定し、鉱床全体の品質性状が明らかになった。品質は全体に良好で調査対象地域の埋蔵鉱量は約60万トン、近傍地域の鉱量30万トンを合せて90万トンである。なお、この試験研究で取り扱った試料の数は約300ヶである。この鉱床は、沸石が混じった凝灰岩が層状に風化堆積したとされているので、この成因による羽幌ベントナイトの特徴があり、それは、①ところによって砂状の沸石が混入する、②全体に粘土状で、③高品質（かつ重金属を含まず）、である。従って、他所では見られないこの特徴を生かした利用法を考えるべきである。

ベントナイト原石を乾燥後微粉碎して、そのまま全量製品とすることに問題はない。この際若干の脈石が原石に混入している場合は選択破碎が可能で、微粉碎後の分級で若干品位をあげることができる。ベントナイトの他に含沸石ベントナイトを製品として生産する場合も、ベントナイトの場合と同様特に問題はないが、ベントナイト生産過程で分級した粗粒分を含沸石ベントナイトの生産工程に投入すれば良い。そこで鉱床の規模、立地条件および回収費などから、羽幌のベントナイト鉱床が経済的に開発可能であると結論した。

羽幌ベントナイトを湿式で解砕するとさらに高品位のベントナイトが回収される。含沸石ベントナイトは湿式解砕によってベントナイトと沸石の分離が容易になる。湿式解砕にはアジターか或いはボールミルを用い、沈降濃縮槽或いは遠心分離機で濃縮を行い、製品を回収すれば良い。モンモリロナイトと沸石の分離効率を高めようとするれば、サイクロン或は他の分級機械を用いれば良い。

また、ガラスビーズを用いた湿式解砕によって高純度で、しかも非常に微細な粒子とし回収（噴霧乾燥による）されるので、これの利用拡大について、2、3検討中である。また、ゼオライト原料としての利用拡大について検討したが、混入するオークリストバライトの影響を受けて、これを原料とするメリットはなかった。なお、含沸石ベントナイトは農薬用として、その効果を十分に発揮するものと考えられる。

羽幌地域に賦存するベントナイト鉱床の全容と品質および性状が明らかになった。羽幌ベントナイトの品質は良好であり、現在市販されている高純度ベントナイトに匹敵する。したがって、通常の用途向けにはもちろんのこと、高純度ベントナイトとしての利用拡大が期待される。

詳しい内容

1 羽幌のベントナイトについて

羽幌のベントナイト鉱床は、苫前郡羽幌町字上羽幌にあり、羽幌線羽幌駅の東南東約20Km、旧羽幌炭鉱の2坑南部地域に賦存している。鉱床の賦存状況は今回の調査で明らかにされたが（後述する）、それまでは南北におよそ1,000m、東西に300m、層厚4～5mといわれていた。

昭和21年から個人による小規模な採掘が行われ、その後、日本ベントナイト工業株式会社が石油掘作さく用泥水の混合材を採取する目的で、昭和33年春に、羽幌町市街に粉碎工場を設け、昭和35年までに約2,400トンのベントナイトを採掘した。ベントナイトの品質は良好で、泥水混合材としての規格品が生産されたという報告がある。昭和36年に採掘は中止され、現在未開発のまま有望な鉱床が温存されている。

今度の試験研究で取り扱った試料数はおおよそ300ヶ余りであるが、この内代表的な試料について、その特徴的な性状について報告することにする。

試料1、2、3の化学分析値を第1表に、性状試験結果を第2表に示した。化学分析値で特徴的なことは、シリカ・アルミナ比は同程度なのに、ゼオライト（試料3）のナトリウムの含有率が、他の試料の数倍である。性状試験で、水分の数値は65°Cで充分乾燥したもので、原石の水分ではない。試料2には若干のゼオライトが混入するので、陽イオン交換量値は、試料1より若干高く、試料3が最高値を示す。表中示されたメチレンブルー吸着量の56の値は、原石の最高値で、鉱床全体の平均値は45前後になるものと推測される。同様に表中示された膨潤度の18.5も原石中の最高値であり、鉱床全体の平均値は、15前後になるものと思われる。

2 利用試験

(1) 造粒試験

ベントナイトとタルクの粉末に農薬を混合し、水を加えて混練し、成型機を通して乾燥し粒状（ミニペレット）の農薬として市販されている。混合割合はおおよそ3：6：1位であろう。

羽幌ベントナイトを使用した場合の成型性、水中崩壊性がどうなるかについて、市販品のものと比較して検討した。実験に供したベントナイトは市販品10種類、羽幌ベントナイト(粗粒、中粒、微粒)、含沸石ベントナイト、キシダの試薬として販売されているベントナイトと松前産の2種類のタルクを用いた。ベントナイトとタルクの混合比を3:7として、水を加えて混練し、一昼夜放置後24メッシュのふるいで裏ごしにかけ、65°Cで乾燥した。出来上がったミニペレットは1mm角状のか粒である。次に水を入れたシャーレの中にばらまき、ペレットの崩壊性の大きいものが、農薬として都合が良いとされる。特に定量的結果はないが、これらを要約すると次のとおりである。

すなわち、以上の目的で使用されるベントナイトは、必ずしも良質のものでなくて良いし、粗粒のもので良い。

羽幌ベントナイトのように良質のものに対しては、添加量を少なくできるし、タルクの粒度の粗いものが使用できる、などの知見が得られた。

(2) 利用拡大

先に述べたように、羽幌ベントナイトは良質で重金属を含まないので、かつ湿式処理をすると、さらに高純度のベントナイトが回収されるので、医薬品、化粧品などに利用される。この場合、他の市販品よりすぐれた分散性、被膜形成性、レオロジー改質能、膨潤力を有しているものと考えられる。

鋳物用、農業土木用そして農薬用には、さほどの品質が要求されないので、含沸石ベントナイトを充当すると良い。その外なつ染塗料、水系塗料、ワックスなどの利用拡大がはかられるものと考えられる。

(3) A型ゼオライトの合成

A型ゼオライトは、一般的にはけい酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを反応させてつくられている。また天然鉱物を利用する方法としては、①カオリンを焼成し、易反応性の非晶質のメタカオリンとし、これに水酸化ナトリウムを加えて作る方法 ②酸性白土(モンモリロナイト系粘土)を硫酸で処理し、けい酸を取り出し、それにアルミン酸ナトリウムを反応させて合成する方法が知られている。今回はベントナイトを出発原料とするA型ゼオライトの合成について検討した。この結果から、ベントナイトは反応性が低いので、ゼオライトの合成原料として使用するためにはさらに検討を要すると考えられる。

特 徴

羽幌産ベントナイトは、未開発であるが、この調査によって、鉱量も充分にあり、高品質で、かつ重金属を含まないなどが明らかになった。したがって、その利用は充分に考えるべきである。とくに、ここで示されたような湿式解砕法によって、さらに高度な利用も計ることができる。

応用分野

農薬増量剤など一般的な用途の他、精製品は医薬品、化粧品などの高級品への利用

特 許

○塗工用カオリンの製造法(特許)1206771

第1表 化学分析 (%)				第2表 性状試験					
元素名	試料1	試料2	試料3	試料名	MOI	PH	CEC	MBA	SWP(重量法)
SiO ₂	73.82	74.48	71.07	試料1	5.1	9.9	75.7	56	19(7.6)
Al ₂ O ₃	14.75	13.17	12.67	試料2	3.7	9.7	92.5	32	5(2.0)
Fe ₂ O ₃	2.23	2.04	1.07	試料3	1.8	—	122.3	10	—(—)
MnO	0.03	0.03	0.02						
TiO ₂	0.01	0.01	0.11						
MgO	1.74	0.94	0.94						
CaO	0.97	1.42	0.03						
Na ₂ O	1.44	0.92	3.34						
K ₂ O	0.35	0.81	0.87						
Ig.Loss	4.54	6.03	8.76						

MOI : 水分
 PH : 水素イオン濃度指数
 CEC : 陽イオン交換容量
 MBA : メチレンブルー吸着量
 SWP : 膨潤度

閉回路選鉱法

内容の要約

鉱山における選鉱、選炭工場から排出される用廃水を循環使用する利点は廃水量が少なくなるので、総量規制に対する解決策となり得るとともに、循環水は繰り返される系の性能を低下させない程度に水質を改善すればよいのであって、廃水規制値にとらわれることはない、少なくとも廃水処理にかかる負担を軽減することができる。さらには用水の確保の難しい地域での鉱山開発で必須なことである。また冬期間、水温の高い水を循環することができ、構外に設けた装置の凍結などによるトラブル、浮選系などへの好成績が期待できる、などのことが考えられる。今後さらに他の選鉱・選炭工場においても採用されるものと考えられる。

本研究でいう閉回路系選鉱法とは前述のように用水に対して閉じられた系統であって、用廃水の循環使用による選鉱法をさす。これの理想は放流量が零であり、付着水、蒸発水のみが系外に出る系統である。これに対して従来は用水を使い捨てる開回路系である。

クローズ化によって生ずる問題は多く、またそれは対象とする鉱種と処理方法によって多種多様であるので十分に研究され、体系化される必要がある。また、現状において用水をクローズ化することは、起こり得る問題に対する対策が具体的に把握されていない以上、実行することはできないことである。

この場合に共通する問題は、1) 蓄積成分がプロセスの性能を低下させる恐れがある、2) プロセス内の流量バランスの確保など、系全体として最も効率よく安全な操業条件の解明が必要である、3) 新たに生産系とのかかわりにおいて循環水処理を考える必要がある。このような未知の効果とかシステム工学的な問題についての検討は連続的な処理のできる実験系によって長時間の連続実験で確かめることが必要である。また、このような問題解決に関する研究は少なく、用廃水をクローズ化するための検討する手立てと、見通しを得る観点からその意義は極めて大きいと考える。

以上のことから本研究は北海道南白老に産するカオリン鉱を実験例とし、その中に随伴する硫化鉄、石英などを除き製紙用カオリンを回収する閉回路系の実験プラントを作製し、廃水を循環使用した。そしてこのことによって生ずる問題の究明と、カオリン鉱閉回路系選鉱法の可能性について検討を行なった。

詳しい内容

南白老産カオリン原鉱石の化学および鉱物組成は、およそ50～65%のKaolineと、10～30%の硫化鉄、10～30%のQuartzからなる。硫化鉄はPyriteがおもであり、その他Marcasiteが認められる。

カオリン鉱から製紙用カオリンを回収する選鉱系統は一般に解砕→摩砕→浮選(磁選)→分級→漂白→沈降→戸過→乾燥の各工程を経るが、本実験プラントもこれと同様の系統を考えた。使用する装置はすべて試作したが、その製作と試験条件は基礎試験の結果を参考にした。また選鉱系統の設計は実験の行ない易さと、閉回路化の影響が短時間で現われるように配慮して、各装置の仕様と、それらの計測と制御方法を決定した。またカオリン精鉱の水洗および廃水処理沈澱物の脱水はバッチ処理とし、別に考えることにした。

本報告では、実験の行ない易さと閉回路化による効果、さらに他種鉱石への応用性を考え南白老産カオリン鉱石を試料として、これを処理する閉回路系選鉱系統を作製し、長時間の連続操業試験を行なった。そして、この結果のうち廃水の使用循環率を約50%と90%にして行なった場合についての操業試験結果をとりまとめた。

- (1) 予備試験の結果から本試験プラントにおいて安定な操業を行なうには用水量はおよそ60 l/hr、給鉱量は4～5 kg/hrで行なうと良いことがわかった。

はじめに廃水の循環使用率を約50%にして行なった実験(1)は、その前半を開回路系で実験した。この場合、廃水の中和処理に要した設定pHは7.0～9.0が良かった。そして処理水に溶存する重金属イオン濃度は満足すべき値であった。しかしナトリウムイオン、硫酸イオン等の濃度は高かった。このことが高度に閉回路化する場合の障害となることが予想された。

- (2) この場合の閉回路系試験では循環水量に占める補給水量の割合が49.3%であった。また固形物排出量の最も多いところは浮選系である。硫化鉄の除去率は全体で96.5%であるが、精鉱の水洗を行ない、溶存鉄分を補正すればさらに除去率が高くなると考えられる。またQuartzの除去率は全体で約60%であった。Kaolineの回収率は閉回路系で、約60%であったが、精鉱として回収されたKaolineは粒度が細かいところがあり、このことを考慮するとさらに回収率は高いと考えられる。また開回路系、閉回路系の両方で、得られたKaolineの品質ならびに操業状況に顕著な相違は認められなかった。

- (3) さらに用廃水の循環率を高くした場合、実験(II)は補給水量の所要水量に占める割合が一段と低くなった。この場合の循環率は87.4%と求められた。硫化鉄の除去率は閉回路系で低くなった。またQuartzのそれは約85%であった。一方Kaolineの回収率は約34%と低いが、これは浮選系での成績が良くなったことに加え、サイクロン(主選)の粗粒分を再選したことに原因する。
- (4) 閉回路系の実験終了時における循環水中に溶存する分量は、開回路系での未処理廃水中に溶存する量に比較し、実験(I)で4~6倍に、実験(II)で20~40倍に達した。この結果、実験(II)におけるKaoline精鉱中の鉄分は開回路系時に比べ、閉回路系でのそれが高く、精鉱の品質が低下した。
- (5) 以上の結果、用廃水の循環使用率が50%程度ではプロセスに与える影響は軽微であることが確められた。しかし循環率が高くなるとプロセスへの影響が現われ始め、循環するのに許容される限度のあることが明らかであった。
- (6) 次に系内に蓄積する物質と、その各工程の選鉱性におよぼす影響を調べ、考察した。そして閉回路化するのに最適な条件を見出すための知見を得た。
- (イ) はじめに廃水の循環使用率を約50%にして試験(実験(I))した。この開回路系における用水の固体濃度は1.0 l/minの流入量とした場合で3~4 wt%であった。また溶存物質については溶存鉄が3,000 ppm、TOCが800 ppm程度であった。しかしこれを閉回路系にした場合、固体濃度は約20時間後に0.5 wt%程度にまで減少し、以降その濃度が続いた。また循環水(戸過塔戸液)中の溶存鉄、TOCの濃度も同様の傾向を示し、いったんは零となり、次第に増加して30~40時間後にそれぞれ1,000 ppm、200 ppm程度となり、その後一定となった。
- (ロ) これらの濃度変化はpHの挙動と一致しており、強い相関が認められた。そしてこれらの蓄積に対する各プロセスへの影響は軽微と考えられた。すなわち浮選工程では浮鉱、尾鉱の品位、浮鉱へのPyrite回収率、Kaoline、Quartzの迷い込み率、選鉱度などから判定して、それらと蓄積との相関は認められない。さらに漂白性能と精鉱の品質についても同様であった。
- (ハ) しかしつづいて行なった循環率を約90%にまで高めた実験(II)では用水の固形物濃度、さらには循環水中の溶存物質が時間の経過とともに増加した。この場合の実験終了時における蓄積濃度はそれぞれ固形物が3~4 wt%、溶存鉄が7,000 ppm、溶存ナトリウムが11,000 ppm、TOCが1,300 ppm程度に達した。
- (ニ) これらの蓄積によって各工程の分離性能に影響が現われた。まず沈殿槽における粒子の沈降性を悪くし、溢流水の固体濃度が増加した。浮選系においては尾鉱中のPyriteの品位が主選、清掃選ともに70%ほど高くなった。これに伴ってKaolineの品位が低下し、また浮選へのPyrite回収率が減少した。これらのことから浮選性は時間の経過とともに悪くなると判断された。漂白系においても同様に試薬添加の自動制御を悪くし、その消費量を増加させ、操業管理を困難にした。また精鉱の品質もしだいに低下した。
- (ホ) 以上の工程において蓄積によって影響が顕著となり始める濃度は溶存鉄で約3,500 ppmからと考えられ、この濃度に相当する他のイオン種、TOCについてもそれぞれの濃度が求められた。しかし実際に選別に対してどの種の物質がどの程度に影響するかについては明らかでなく、今後に残された問題である。
- (ヘ) つぎに溶存ナトリウム、硫酸イオンなども濃度が高くなると閉回路化にとって障害をおよぼすようになると考えられるので、これらの除去が必要となる。しかし中和処理だけでは溶容量の大幅な低下が期待できない。この問題に対する一つの考え方として中和剤の選択、ジャロサイト生成の積極的な検討を考える必要がある。
- (ヒ) いずれにしても用廃水の再使用はプロセスに悪い影響を与えない限度において行なわれるが、この場合の系のpH管理と補給水の取扱い方、ならびに循環水処理の必要性などは安定な閉回路操業を行なうための重要な課題であり、本研究はそのことに対して、そして最適化のための知見を与えた。

特長

従来の選鉱法は開回路、すなわち用水の一過性のものであったが、これを用水の再利用による閉回路方式について検討した。実例としてカオリンの場合を試み、その最適化方法を確立した。

公害防止、省エネルギーの点からみて、優れた方法である。

応用範囲

諸種の鉱物の選鉱技術に応用し得る。

ゼオライトの製造方法

内容の要約

最近、各洗剤メーカーにおいては合成洗剤に含まれるリンが河川や湖の高栄養化の一原因物質であることが明らかになるにつれて洗剤の無リン化が思考されるようになった。それはトリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) に代替するビルダーとしてA型ゼオライトを使用しようとするのである。

これらの合成ゼオライトはけい酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムといった試薬から合成されているが、それではコストが割高になるのは避けられない。これに対して天然鉱物を出発原料とした場合には原価が非常に安い。このことから酸性白土、カオリン、真珠岩、長石などからゼオライトを合成する方法が検討され、我が国では水沢化学株式会社が酸性白土を原料とするビルダー用A型ゼオライトの企業化に成功しているが、当所ではカオリンを用い、それを焼成し非晶質にして反応性を高め、水酸化ナトリウムを加え、水熱合成法で製造する方法について検討した。

天然鉱物からのゼオライト製法としては、a) カオリン鉱物を焼成し、メタカオリンにして反応性を高めてから水酸化ナトリウムを加える。b) カオリン、火山ガラスを摩砕し、結晶構造を壊してから水酸ナトリウムを加える。の方法を採用した。

なお、カオリンだけではシリカ分が少ないので、その分をコロイダルシリカで補った。

カオリンを700℃に焼成すると無定形化し、反応性に富むようになる。しかし、高過ぎる焼成温度はP型を生成するようになる。最適処理温度は650～850℃であった。合成最適条件は試薬を出発原料とした場合とほぼ同じで、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5 \sim 0.7$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 10$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 4.0$ の範囲であった。これにより生成したホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は3.5以上であった。また、 Na_2O 濃度が高くなるとP型ゼオライトの生成量が多くなる傾向があった。

次に、火山ガラスを出発原料としてホージャサイト型ゼオライトを合成した。無定形化するために長時間原料を摩砕した。

この場合もホージャサイト型が生成したが、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比の低いX型の生成が主であった。

ゼオライトの使用目的を合成洗剤用ビルダー材に求めた場合、A型ゼオライトにする必要がある。カオリンからの合成はX、Y型の合成より容易であった。すなわち、焼成カオリンと水酸化ナトリウムのみからA型ゼオライトを合成することができ、比較的低温(50～100℃)結晶化でき、しかも熟成時間は短くてよかった。また、合成物のX線回析分析からは生成物は市販品A型と同品位(95%以上)であることを認めた。

合成物のカルシウム交換能は市販品と比較し、同等かそれ以上であることが知られた。

詳しい内容

(1) 試料

合成に使用した試料はカオリンと火山ガラスである。カオリンはコート用カオリンで、 $-2\mu\text{m}$ 80%のものを電気炉で700℃、2時間焼成した。熱処理、未処理試料の蛍光X線による分析値を第1表に示した。火山ガラスは北海道東部地区に産するもので、最大粒径2mm位の軽石質のものを含んでおり、X線回析分析によると、石英、長石類がわずかに認められる程度で、大部分は非晶質であった。これを、らいかい機で50時間砕砕し、無定形にしたものを試料とした。第2表にその化学分析値を示した。

ゼオライトの合成は水熱合成によったが、その方法は所定の出発原料組成に調整したゲル状試料を350～1,000mlのフラスコに入れ、上部をコック付ロートで封じ、所定の時間室温に放置し、熟成させた後、フラスコを恒温槽に浸し、所定の温度条件で合成(結晶化)した。この場合、加温10分後にコックを閉じて水蒸気の放出による溶液の濃度変化を防いだ。合成物は濾過洗浄し、濾液のpHが1.0になるまで水洗を繰り返し、得られたケーキを110℃で2時間乾燥して測定試料とした。恒温槽は同時にフラスコを最大6個(300ml×6)設置できる深型の構造になっており、また、これの温度調節精度は±0.2℃であった。

(2) カオリンからのホージャサイト型ゼオライト合成

ホージャサイト型ゼオライトの生成が多いのは $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$ では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 7$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.7$ では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 15$ の範囲である。アルカリ成分含有量が高く、また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が大きくなると、P型ゼオライトの生成量が増加する傾向を示した。生成したホージャサイト型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は3.5までのものが多く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比の高いホージャサイト型ゼオライトを得るためには、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 =$

0.5が適当であった。

(3) 火山ガラスからのホージャサイト型ゼオライト合成

火山ガラスを原料としてゼオライト合成を試みたが、上述のカオリンのときに良い合成条件であった $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.5$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7$ および 10 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$ の組成で、室温で24時間熟成、 100°C で24時間結晶化を行った。

いずれもホージャサイト型ゼオライトの生成が認められたが、P型ゼオライトも生成しており、また未反応の石英が残っていた。この系で生成したゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は3でX型であった。

以上のことから火山ガラスもゼオライトを合成するための出発原料となり得ることがわかった。

(4) カオリンからのA型ゼオライト合成

前述のカオリン焼成物と水酸化ナトリウムを用いて、それぞれの酸化物のモル比が $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=4.0$ になるようにカオリンの SiO_2 と Al_2O_3 の組成比は2:1であるので、出発原料中の SiO_2 および Al_2O_3 の全量をカオリンでまかなうことができた。

つぎに結晶化時間について検討した。室温での熟成時間をとらずに、 50 、 75 、 100°C の各温度で結晶化させ、結晶化時間とA型ゼオライトの生成量の関係について調べた。その結果を第1図に示した。

このことから、使用した原料中のカオリンの品位から考え、 75°C で結晶化の場合にはほぼ完全にカオリンがA型ゼオライトに転化したものと考えられる。

特長

天然鉱物(カオリン、火山灰)を原料とした、ホージャサイト型ゼオライト、ならびにA型ゼオライトの製法を検討した。その結果、市販品と同等、あるいはそれ以上の製品を得ることができた。また、より安価に得られる可能性も有している。

応用分野

触媒、分子篩、合成洗剤などへの利用

特許

○分子篩型ゼオライト (特願) 59-046185

○分子篩型ゼオライトの製造方法 (特願) 59-082269

第1表 カオリンのケイ光X線分析結果 (wt%)

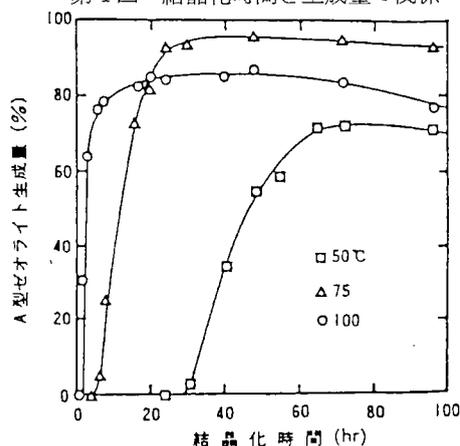
	FeS ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total	Pyrite	Kaolinite	Quartz	Total
コート用カオリン	0.33	36.65	49.81	86.79	0.13	92.79	6.62	99.74
700°Cで2時間焼成	0.25*	42.18	57.32	99.75				

*Fe₂O₃

第2表 火山ガラスの化学分析結果 (wt%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss	Total
73.28	0.18	12.88	0.75	0.68	0.04	0.18	1.14	3.49	3.30	3.58	99.50

第1図 結晶化時間と生成量の関係



メタノールから低級オレフィン等を得る触媒

内容の要約

米国モービル社の新ゼオライト触媒によるMTG反応(Methanol to Gasoline)が提案されて以来、メタノールを原料とするガソリン合成、低級オレフィン合成の研究は活発である。

当所では、メタノールの化学工業原料への途を開くことを目的とした研究を進めてきたが、その中でゼオライトにない低級オレフィン(MTO反応)ならびに分枝炭化水素(ガソリン、ジーゼル油留分)合成を可能にする触媒を見出したので、その概要をここに紹介する。

硫酸担持 ZrO_2 触媒は超強酸としてパラフィンの異性化にも活性を示すことが知られているが、当所で見出したこの触媒は、これに少量のアルミナを加えた ZrO_2/Al_2O_3 触媒である。

詳しい内容

1. 実験方法

反応装置は内径10mmの石英反応管に所定量の触媒を充填した固定床からなり、原料のアルコールは液クロ用ポンプにて所定量を予熱部に注入し、窒素ガスによる気化同伴方式で触媒と接触させた。得られた生成物のうち非凝縮性生成物はガスクロ(Ar、活性炭2mとクロモソープ102.4mとの並列方式、100℃)にて、液状生成物はガスクロ(He、OV-101 0.27mm×68m、50~250℃昇温)にて分析した。

2. 触媒

触媒は硝酸アルミニウムとジルコニウムオキソ塩化物の水溶液をアンモニア水で共沈させる方法で得た。得られた触媒は全て550℃で3時間電気炉で焼成し、14~32メッシュに粉碎したのち、触媒量の10wt%に相当する硫酸を水溶液に溶かし、この中に触媒を浸漬し、乾燥したのち、再度550℃で焼成して触媒とした。触媒の組成は90モル% ZrO_2 /10モル% Al_2O_3 に10WC%硫酸を含浸させたものが最も良好な結果を示したので以降の触媒組成はこれに固定してデータを得た。

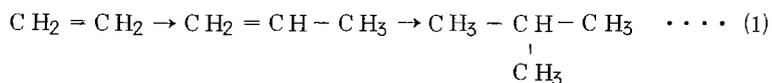
3. 実験結果

この触媒を用いて行った反応結果を第1表に示した。この結果は、反応開始後4~7時間の定常値である。

この表から分るように、メタノール自身の分解による水素や一酸化炭素の生成はほとんどみられないため、炭化水素収率は非常に高い。加えて、得られる炭化水素にはエチレンとプロピレンを除くオレフィンはほとんどみられない。また、第1表に示した油状生成物の成分を明らかにするためガスクロマトグラフ分析、質量分析、赤外分析を行ったところ、それは平均分子量156の分枝飽和炭化水素の混合物であることが分った。第1図には、その赤外スペクトルを示した。これは、流動パラフィンの持つメチレン基のC-H伸縮振動($2919cm^{-1}$)とほぼ同じ強度のメチル基に起因するC-H伸縮振動($2960cm^{-1}$)のあることを示している。つまり、流動パラフィンより多くのメチル基を持った炭化水素混合であることを示唆している。次いで、その炭素数分布を正パラフィンの保持時間と対比させたガスクロマトグラムから調べてみると、 $C_7\sim C_{10}$ と $C_{11}\sim C_{15}$ の2つに分布がみられる。前者は、その沸点範囲から考えてガソリン留分であり、後者はジーゼル油留分と見なせよう。

このように、本触媒の特長はエチレンとプロピレンを除いた生成物は分枝飽和炭化水素で、メタノールの炭化水素への選択率は非常に高いことである。この傾向は C_4 炭化水素生成物に明確にみることができ、すなわち C_4 炭化水素異性体の中で、本触媒が活性を示したのは、イソブタン生成に対するのみでノルマルブタンやブテンの生成に全く活性を示していないことから第1表に対する結論は妥当なものであろう。

次に、反応経路を調べてみた。第2図には、反応の経時変化を示した。この図から明らかなように、反応初期にはエチレンとプロピレンの収率は非常に高い。しかし、反応時間の経過とともにそれらの収率は減少し、代って、分枝炭化水素収率が増してくる。見かけ上、分枝炭化水素の生成はエチレンとプロピレンを経由する逐次反応によって進行するものと見なされる。



(1)式は本触媒の機能を良く表している。つまり、エチレンの生成とそれに引き続く不飽和結合へのメチル基付加である。生成した炭化水素が巨大分子とならずに最大炭素数が C_{15} 以下であるのは、このメチル基付加によるものと理解さ

れる。他方、エチレンの生成は全く異った触媒活性によってもたらされたとも考えられるが、仮りにエチレンはエタノールを前駆体として生成したものと考えるならば、これも原料メタノールへのメチル基付加によって進行したと考えることもできよう。これらの点を明らかにするために原料にエタノールを混合し、反応系内のエチレン分圧を高めた場合の反応生成物分布を調べてみた。あわせて、プロパノールを混合し、系内のプロピレン分圧を高めた場合も調べ、第2表にその結果をまとめた。

反応に用いた原料組成は、メタノール(Me)に対してエタノール(Et)、プロパノール(1-Pr、2-Pr)のいずれも4:1とし、反応温度は350℃、液室間速度は 2.0h^{-1} で、これをメタノール単体を原料としたときの結果と対比させた。その結果、エタノールやプロパノールを混合すると当然のことながら系内のエチレン、プロピレンの分圧は増すが、これに伴って、エタノールを混合した場合にはプロピレン収率が増し、プロパノールを混合した場合にはイソブタンならびに油状生成物収率が増している。

このことにより(1)式の妥当性が証明されたものと考えられる。

特長

メタノールを原料として、ガソリンなどを合成する研究は諸外国でも活発に行われている。この研究の成否は、一に良好な触媒の発見にあることは言うまでもない。

ここで紹介したものは、非ゼオライト系の触媒として優れた結果を得たものであり、実用触媒としても、充分可能なものであると考える。

応用範囲

メタノールからのガソリン、低級オレフィンの合成

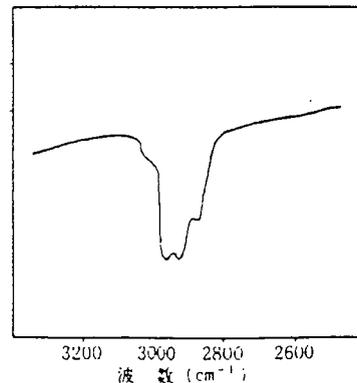
特許

○低級炭化水素の製造法 (特願) 58-034254

第1表 反応生成物

反応温度(℃)	280	320	300	350	
LHSV (h^{-1})	0.44	0.44	0.88	0.88	
反応率(%)	88.6	89.9	85.4	89.7	
選 択 率 (%)	Hydrogen	—	—	—	tr.
	DME	97.5	43.1	97.1	48.2
	Methane	—	2.0	—	4.8
	Ethylene	1.5	25.2	1.8	22.7
	Ethane	—	—	—	—
	Propylene	1.0	15.7	1.1	14.7
	propane	—	—	—	—
	i-butane	—	3.7	—	5.4
	n-butane	—	—	—	—
	油状生成物	tr.	5.8	tr.	3.7

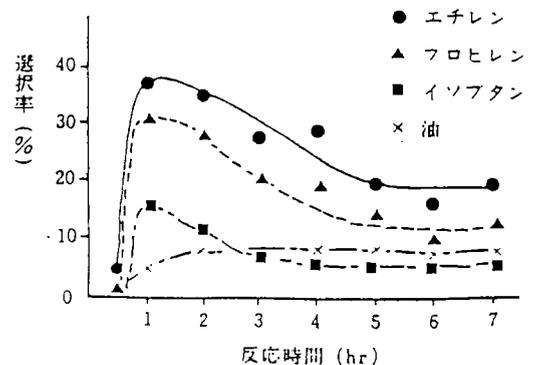
透
過
率



第1図 油状生成物の赤外スペクトル

第2表 混合原料による反応生成物(%)

原料(Me/Et.Pr)	MeOH	Me/Et	Me/1-Pr	Me/2-Pr	
反応率(MeOH)	89.0	85.1	86.1	83.0	
(Et.Pr OH)		100	100	100	
選 択 率	Hydrogen	1.3	0.4	0.1	0.2
	DME	94.1	52.3	39.9	42.2
	Methane	3.3	0.6	1.6	1.1
	Ethylene	0.7	43.6	7.0	6.5
	Ethane	—	—	—	—
	propylene	0.9	3.1	45.7	45.0
	propane	—	—	—	—
	i-butane	—	—	2.1	2.0
	n-butane	—	—	—	—
	油状生成物	—	tr.	3.5	3.0



第2図 反応の経時変化

内容の要約

鉄-硫黄系の石炭液化触媒の中で、パイライトの活性が非常に高いことを認め、また反応機構の解析からパイライトを用いた場合には、脱酸素反応が顕著であり、一次液化生成物の軽質化も同時に促進していることも明らかとなった。しかしこれらの研究で用いたのは合成パイライトであり、価格面からも実用化の面で問題となる可能性がある。

このためここでは、我が国に多量に賦存する天然パイライトを石炭液化反应用触媒として利用する目的で検討を行った。この結果を要約すると、次のようになる。

- (1) 各種鉄-硫黄混合系触媒、予備硫化触媒などの硫化鉄の形態はピロータイトであるか反応中にピロータイトになるか、いずれかであるが、その触媒活性は比較的類似している。
- (2) しかしパイライトのみはピロータイトへ変化する際に著しい触媒活性を示す。
- (3) 天然パイライトは100 mesh程度では他の鉄-硫黄系と同程度の活性ではあるが、2.0 μm 程度迄微粉砕すると石炭液化反応活性が著しく増大する。
- (4) 天然パイライトの活性は、石炭の分解のみならずアスファルト質の軽質化反応も促進し、アスファルト質が減少しオイル収率が増大する。
- (5) 天然パイライトのS/Fe比の大きいものほど油の収率が高いが、レジン分の収率など油の改質能はパイライトのS/Fe比と相関していない。
- (6) 用いた天然パイライト中では、白老産が反応率、油収率、油の性状がいずれも良い値を示した。

詳しい内容

1 各種鉄-硫黄系触媒の活性試験

石炭の液化反応は約500 Kcal/kgの発熱反応であることが知られており、第2次大戦中ドイツで行なわれた工業規模の反応筒では発熱反応によって、発生した熱の除去のために、冷水素が大量に吹きこまれていた。この発熱を検知して液化反応を知る方法が、高圧指差熱測定装置である。この装置の原理の概要を第1図に示した。

当所では、この装置を用い鉄系触媒の作用機構、活性度などについて検討を進めてきた。鉄源に赤泥を選び、硫黄を元素硫黄、硫化水素、予備硫化などの形で添加した場合の触媒活性について試験した。その結果、赤泥に硫黄を添加することによって触媒活性が増加することが分った。

添加方法によって大きな差は認められない。この方法による試験を、さらに鉄硫黄化合物にまで広げ試験した結果、合成パイライトを触媒として用いたもので330℃という低い温度で大きな発熱と水素吸収がみられ極めて高い触媒活性を有していることが発見された。

2 天然パイライトの触媒作用

実際に用いた天然パイライトは国内産9種類、スペイン産1種類で、計10種類であり、100 mesh以下に粉砕し実験に供した。この結果を赤泥-硫黄系と比較し特に活性が高いという結果は得られなかった。通常赤泥は100 mesh以下に粉砕して実験に供しているが、赤泥は凝集しているために油中では数ミクロンの粒子となって分散しているものと考えられている。このため天然パイライトも超微粉砕し平均粒径2.0 μm に調整して実験に供して見た。高圧DTAによる試験の結果発熱ピークがブロードになっているが-100 meshの場合と比較して反応開始温度が低く、広い温度領域で広範囲に液化反応が進んでいることを示している。

2.0 μm に微粉砕した天然パイライトが石炭の液化に対して高い活性を示す事をすでに述べたが、次にその作用機構、生成物の特性などを明らかにする目的で道内産2種類、岡山県産1種類、秋田県産1種類、計4種類の天然パイライトを用いて液化試験を行ない反応生成物の化学構造解析を行った。液化試験は500 mlの振とう式オートクレーブを用いて行った。まず平均2.0 μm の微粉と-100 meshの場合を比較試験したところ微粉砕することによって反応率の増加、アスファルト質の減少、オイル分の増加が認められ、微粉砕によって反応率のみならず軽質化も進んでいる事が明らかとなった。

4種類の微粉砕パイライトの試験結果を赤泥、合成パイライトと比較して第2図に示した。なお、用いた触媒はS/Fe比の順にプロットしてある。また縦軸には、それを用いた場合のオイル、アスファルト質収率を示してある。4種類の天然パイライトだけを比較するとS/Feの原子比が大きくなるにつれてオイル分収率が増加し、アスファルト質が減少しており、触媒活性とS/Feの原子比が密接に相関している事が認められる。

最後にオイル分1、オイル分2それぞれについての薄層クロマトグラフィーによりタイプ別分析を行ない天然パイライト間の作用機構を比較検討したのが第3図である。白老の天然パイライトを用いた場合の生成物が、最も水素化されて、飽和生成物が多い事を示している。この図はオイル分収率からみて活性の高い順に示してあるが、オイル生成に対する活性と水素化による改質活性とは異なっている事が分る。

特長

石炭の直接液化を行う場合の触媒について、合成パイライトが有効であることは知られているが、よりコストを下げるため、天然パイライトを微粉砕することによって有効なことが認められた。

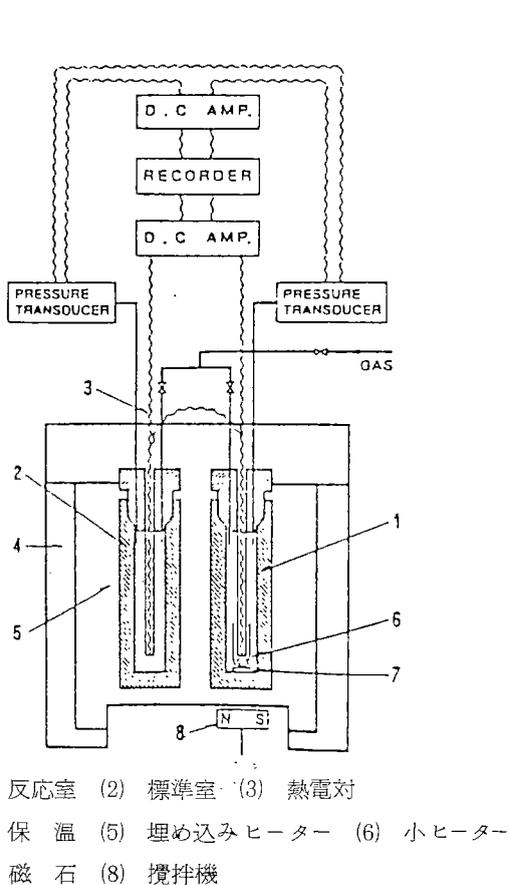
これは石炭の直接液化法のコストダウンに有力である。

応用分野

石炭直接液化技術

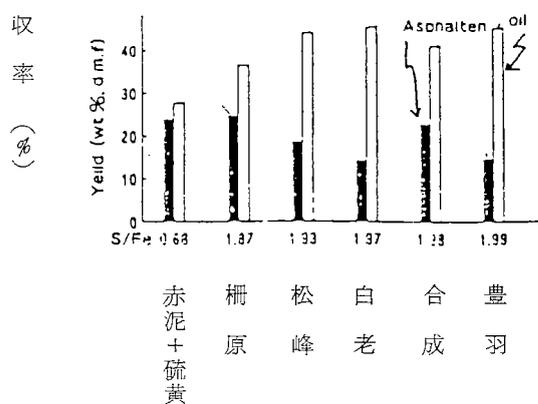
特許

○石炭の液化法 (特願) 59-06231

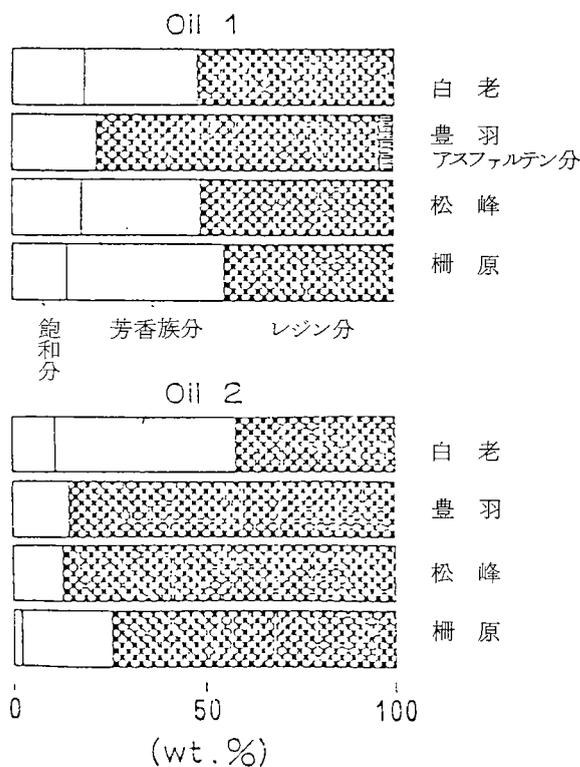


- (1) 反応室 (2) 標準室 (3) 熱電対
- (4) 保温 (5) 埋め込みヒーター (6) 小ヒーター
- (7) 磁石 (8) 攪拌機

第1図 高圧DTA装置



第2図 生成油の収率



第3図 薄層クロマトグラフィーによるタイプ別分析

石炭液化油の構造解析

内容の要約

石炭の液化油は、その大部分が複雑な芳香族炭化水素からなる多成分系混合物であり、その化学構造の解析には構成炭素や水素の結合形態に関して知見を与えるプロトン核磁気共鳴法 ($^1\text{H-NMR}$) が広く用いられている。しかし、各種結合形態の水素量から炭素量に変換するさい脂肪族炭素と水素の結合比について仮定を要し、それゆえに算出される各構造指数値に多少の誤差が含まれることは避け難い。

これに対して $^{13}\text{C-NMR}$ 法は、炭化水素の炭素骨格について直接情報を与えるところから $^1\text{H-NMR}$ 法における欠点を補う解析法として早くから注目されてきた。しかし ^{13}C 核の天然存在比が 1.1% と低く、しかもその磁気回転比が ^1H 核の約 $1/4$ にすぎないことから、 ^{13}C 核の検出感度は ^1H 核にくらべ約 $1/6000$ となり、石炭液化油のような複雑な天然化合物の測定はきわめて困難であった。その後プロトン連続照射によるプロトンデカップリング法の開発およびパルスフーリエ変換によるスペクトルの積算が可能になってから、天然化合物でも S/N 比のよいスペクトルが得られるようになった。

ここでは、標準試薬の化学シフトデータと液体クロマトグラフィー (LC) によって分別した液化油の芳香族環別分別物のスペクトルから、芳香族炭素の各グループの化学シフト範囲を定め、これらの面積強度比から構造常位に関する各構造指数値を算出した。さらに芳香族環に対し α 位の脂肪族炭素の帰属、定量法についても検討を加え、各 LC 分別物の α 位脂肪族炭素の分布を求めた。その結果、つぎのような結論を得た。

- (1) 芳香族炭素は水素化芳香族炭素 ($115.0 \sim 129.2$ ppm)、内部炭素 ($129.2 \sim 132.5$ ppm)、置換炭素 ($132.5 \sim 149.2$ ppm) の 3 グループに分割でき、置換炭素はさらに 137.2 ppm で 2 グループに細分割できる。
- (2) その結果、これらの炭素の面積強度から、Brown-Ladner 法の各構造指数を直接算出できるようになった。
- (3) さらに、メチレン橋を除く α 位脂肪族炭素 ($\alpha\text{-CH}_3$ 基、アルキル基、ナフテン環の $\alpha\text{-CH}_2$ 基) の帰属、定量が可能となり、液化油の芳香族部分の骨格構造のみならずアルキル側鎖やナフテン環などに関する構造的知見も得られるようになった。
- (4) 以上の結果、 $^{13}\text{C-NMR}$ 法による液化油の構造解析が可能となり、 $^1\text{H-NMR}$ 法よりも詳細に液化油分子の平均化学構造を推察できるようになった。

詳しい内容

$^1\text{H-NMR}$ は脂肪族水素の結合形態について比較的詳しい構造的知見を与えるのに対し、 $^{13}\text{C-NMR}$ は芳香族炭素の結合形態について詳細な情報を与える。芳香族炭素は、水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の 3 種類で構成されているが、幸い $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルにおいても芳香族部分には上記の 3 グループにおおむねわけられることが、標準試薬の化学シフトデータから明らかとなった。したがってこれら 3 グループの化学シフト範囲を正確に決めることができるならば、各グループの面積強度比から、Brown-Ladner 法に基づいて石炭液化油の構造単位に関する各構造指数を求めることが可能になる。

筆者らはすでに石炭液化油 (ヘキサン抽出物) の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを用いて、標準試薬の化学シフトデータから芳香族炭素を 9 グループに分割した。しかし石炭液化油中に含まれる各成分は、入手できる標準試薬にくらべより複雑で大きな分子構造と推定されるため、標準試薬の化学シフトデータのみによる帰属には一定の限界が予想される。したがってこの問題を実際的に解決する方法として、石炭液化油自身の構造特性をもつ液化油分別物を用い、その特徴的なスペクトルから芳香族炭素を水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の各グループに分割する方法が有効であると考えられる。

1 実験

(1) 石炭液化油の調整

内容積 300ml の電磁回転かきまぜ式オートクレーブを用いて、赤平炭 (C: 83.0, H: 6.1, O: 8.6 daf%) 30g をアドキンス触媒 3g とともに水素初圧 100kg/cm^2 、反応温度 400°C 、反応時間 1 時間で水素化分解反応を行った。反応生成物は、ヘキサンでソックスレー抽出を行い液化油を得た。

(2) 液体クロマトグラフィーによる液化油の分別

USBM-API 60 法のシリカアルミナ二層充填液体クロマトグラフィーを一部修正して、石炭液化油を飽和炭化水素 (Fr-P)、単環芳香族 (Fr-M)、二環芳香族 (Fr-D)、三環・四環芳香族 (Fr-T) および多環芳香族-極性化合物 (Fr-PP) に分別した。

(3) ^{13}C -, ^1H -NMR スペクトルの測定

^{13}C -NMR については、試料約 200 mg をクロロホルム- d_2 0.3 ml に、 ^1H -NMR については、試料約 20 mg をクロロホルム- d_2 0.3 ml にそれぞれ溶かして測定用試料とした。いずれも内部標準物質としてテトラメチルシランを用いた。

2 結果と考察

(1) 芳香族炭素帰属

化学シフトデータから、一般に芳香族炭素は高磁場側から水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の順序で現われ、約 129 ppm を境にして高磁場側に水素化芳香族炭素、低磁場側に内部炭素、置換炭素の第四級炭素が現われることがわかる。このように標準試薬の化学シフトデータからでも石炭液化油のスペクトルのおおよその帰属が可能であるが、上記各グループの面積強度比から構造指数値を求めようとする場合、これらのグループの正確な化学シフト範囲の設定がきわめて重要となる。ここでは、標準試薬の化学シフトデータをもとにしながら、LC 分別物のその特徴的なスペクトルからこれらグループの正確な化学シフト範囲を求めた。

以上、標準試薬の化学シフトデータと LC 分別物のスペクトルから水素化芳香族炭素、内部炭素、置換炭素の帰属をそれぞれ行ったが、このうち水素化芳香族炭素とそれ以外の第四級炭素の識別は、それらのスピン格子緩和時間における差の利用によっても可能である。炭素のスピン格子緩和時間 (T_1) はその結合形態と密接に関係しており、それぞれ固有の値をもっているが、一般に芳香族の第四級炭素は水素化芳香族炭素よりもいちじるしく長い T_1 値をもっている。石炭液化油の場合、多数の遊離基が含まれているため炭素の T_1 はかなり短くなっている。

筆者らの測定結果によれば、Fr-M、D の第四級炭素の T_1 は 1.0~1.5 秒で、Fr-T、PP のそれは 2~4 秒であった。一方、水素化芳香族炭素の T_1 は、いずれの LC 分別物においても 0.8~2.0 秒程度であり、第四級炭素に比べ著しく短いことがわかる。したがって、この T_1 値の差を利用して水素化芳香族炭素と第四級炭素の識別ができる。

(2) α 位脂肪族炭素の帰属

芳香族炭素の帰属が可能になった結果、 ^{13}C -NMR スペクトルから石炭液化油の構造単位、すなわち芳香族環構造に関する知見が得られるようになるが、液化油は一般に多数のアルキル側鎖やナフテン環を有する芳香族炭化水素である。したがってスペクトルからアルキル側鎖やナフテン環の量が求められるならば、液化油の芳香族環構造のみならず液化油分子全体の平均化学構造を求めることができるようになる。

以上、スペクトルの脂肪族部分からメチレン橋を除く各結合形態の α 位脂肪族炭素量を求めたが、これらの値はこれに結合している置換炭素量と等しくなるはずである。測定の結果、 α - CH_3 基とナフテン環の α - CH_2 が結合した高磁場側置換炭素 (Cs-H) に脂肪部分のアルキル側鎖を加えた値と、メチレン橋を除く α 位脂肪族炭素 (α - CH_3 基、 α - CH_2 基、アルキ基) の総量を比較した。この結果、両者はかなりよく一致しており、置換炭素および α 位脂肪族炭素の帰属がほぼ妥当であったことを示している。Fr-M については、前に述べたように置換炭素の全量が α 位脂肪族炭素の全量と等しくなる。

このように、芳香族炭素のみならず α 位脂肪族炭素の帰属、定量が可能になり、液化油の平均化学構造をより詳しく推察できるようになった。

特 長

石炭液化油のような複雑な天然有機物の化学構造を知るため、従来の ^1H -NMR 法にかわって、 ^{13}C -NMR 法により構造解析を行った。

その結果、この方法は従来法に比べて、より優れた結果が得られることが認められた。

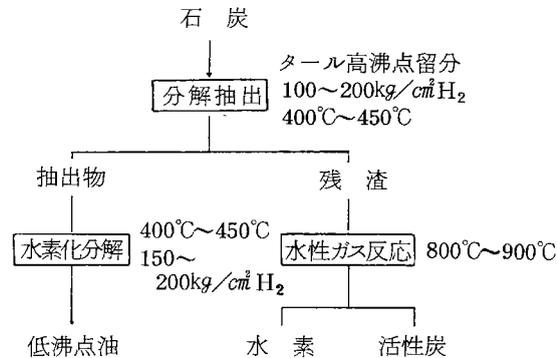
応用分野

天然有機物すなわち石炭、リグニン、泥炭、バイオマスなどの構造解析技術

石炭の液化プロセスにおける抽出残渣の利用法

内容の要約

水素加圧下で得られる分解抽出物は、水素化分解原料として適するものであることから、必然的に次のような一液化プロセスが設定できる。



このような、石炭液化プロセスにおける石炭分解抽出残渣の用途として次のものが考えられる。

イ. 無煙燃料としての利用

分解抽出残渣は揮発性分が減少し、かつ表面積が増大しているため、燃焼性のよい家庭用無煙燃料として利用可能である。1960年初期に溶剤処理法による暖房炭の無煙化が計られた経過もある。成型等の後処理が必要である。

ロ. 活性化への転化

水蒸気賦活によって分解抽出残渣を細孔構造の発達した活性炭に転化できることが明らかである。しかし、これには灰分がさらに濃縮されるため、用途によっては脱灰処理が必要となろう。水素化分解などの触媒担体としての利用も可能であろう。

ハ. 水性ガスへの転化

水蒸気と抽出残渣との反応では、タール分の生成もほとんどなく、効率的に水性ガスへ転化できることがわかった。水素、一酸化炭素は、還元ガスとして有効に利用できるし、フィッシャー反応を経て油へ転化することも可能であろう。

ニ. ガス、タール分の回収

石炭構成分子中の水素に富む部分を可能な限り回収することを主眼にすれば、石炭中の溶解容易な部分は溶剤を用いて回収し、溶解困難な部分は熱分解によって回収する組合せ法も考えられる。また、残渣中の水素に富む部分は熱分解で回収でき、溶剤抽出と熱分解の組合せによって、石炭の80~90%をガス、タール、石炭瀝青質として容易に回収できることがわかった。

詳しい内容

(1) 石炭の分解抽出

第1図は、赤平炭に溶剤を3倍の割合で使用し、1ℓ回転式オートクレーブを用いて、反応圧180~200kg/cm²、反応時間2時間の条件下で、反応温度と水素窒素雰囲気下の抽出率と抽出残渣H/Cに及ぼす影響を調べた結果である。

抽出率は、水素、窒素いずれも雰囲気の場合にも石炭熱分解温度付近で急増する傾向がある。水素雰囲気の場合には反応温度が高い場合ほど抽出率が增加しているが、窒素雰囲気では450°Cで逆に抽出率は減少している。

抽出残渣H/Cの変化は、窒素雰囲気の方が大きく水素雰囲気下での抽出残渣H/Cは抽出率が大きいにもかかわらず窒素雰囲気下での反応よりも大きな値になっている。

このように、石炭溶解時の雰囲気も大きな影響を示す。

第2図に、500ccの電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いて、石炭に対して約10倍量の溶剤を使用し、反応水素圧100~110kg/cm²において反応時間による抽出率の変化を示してある。

それによると、初期反応(石炭を7割程度溶解させるまでの反応)が速く、それ以後の反応は遅いことを明白にしており、石炭を効率よく処理するには初期反応のみを利用して石炭の水素に富む部分のみを溶解させ、炭素質に富む不活性な未溶解炭は別途利用しようとの考え方が生れてくる。本研究はこの考え方を根拠にした。

石炭の溶解しやすい部分のみを溶解すると、石炭未溶解炭が多量に生成することにもなり、これをいかに処理し利用

するかも重大となる。

(2) 残渣の性状

第1表に、日曹天塩炭、太平洋炭、赤平炭、夕張炭を50~70%溶解したのちの分解抽出残渣の性状を示した。

イ. 分解抽出残渣の表面積

第1表で示した如く、分解抽出残渣の表面積は、原炭のそれよりも遙かに大きくなり、炭種別では、若い炭の分解抽出残渣ほど表面積が大きい傾向が観測された。

ロ. 水蒸気との反応性および反応生成物の性状

石炭分解抽出残渣は、原炭よりも表面積が大きくかつ揮発分が減少し、炭素質に富んでいるために活性な炭素源としての活用が期待できる。

第3図に、赤平炭分解抽出残渣を700、800、900℃で時間を変えて水蒸気と反応させた賦活物質の表面積の変化を示した。表面積600m²/g以上、メチレンブルー吸着能100mg/g以上の吸着剤として利用可能な活性炭に転化できることがわかる。

ハ. 石炭分解抽出残渣の熱分解

石炭分解抽出残渣には、依然として揮発成分が相当量残留しているため、これらは熱分解によってガス、タール分として回収し、利用することができる。試料50gを横型の石英管に入れ、6℃/分の昇温速度で700℃まで昇温し、30分間加熱して分解抽出残渣を熱分解してみた。

その結果、揮発性分をガス、タール分として回収可能であった。ガスの主成分は、水素とメタンであり、高発熱量のガスである。タールは軽質油分に富む。

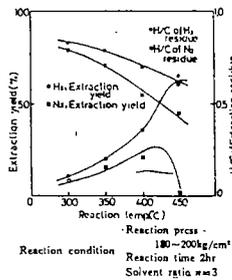
特長

石炭をタール高沸点留分で効率的に分解抽出し、さらにその抽出物を水素化分解して低沸点油を採取する石炭液化プロセスにおいて、その残渣物の有効利用をはかる。

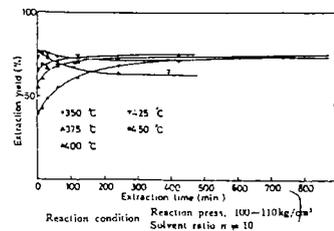
いろいろな利用法が考えられるが、特に活性炭に注目し、その性質を明らかにした。

応用分野

石炭液化プロセスでの残渣の有効利用



第1図 水素、窒素加圧雰囲気下における抽出率と反応残渣H/Cの反応温度による変化

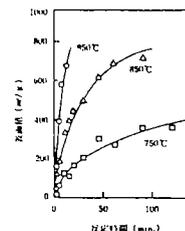


第2図 反応時間による抽出率の変化

反応条件：水素反応圧180-200kg/cm²、溶剤比=7
(1g炭に7g溶剤を用いる)

試料炭	温度 (°C)	時間 (min)	抽出率 (wt%)	灰分 (wt%)	表面積 (m ² /g)
日曹天塩	375	90	51.6	39.3	32.8
	400	60	61.1	44.6	27.5
	450	0	72.7	53.3	23.2
太平洋	375	90	61.3	21.9	35.2
	400	60	66.8	24.6	32.7
	450	0	71.4	27.5	25.3
赤平	375	90	70.0	10.0	14.5
	400	60	61.5	7.9	4.9
	450	0	51.9	6.5	3.0
夕張	375	90	74.8	11.1	7.9
	400	60	63.2	7.9	3.6
	450	0	52.0	6.2	1.3

第1表 水素加圧下における石炭の分解抽出結果と残渣の表面積



第3図 赤平炭分解抽出残渣水蒸気賦活物の表面積

高密度炭素状物質の製造法

内容の要約

合成樹脂や瀝青質の炭素化方法において、ハロゲン化炭素化合物を炭素化促進剤として加えることにより、比較的低い温度を用いて合成樹脂や瀝青質から高密度炭素状物質を得る方法を開発した。

一般に、有機化合物を炭素化すると耐熱性、耐薬品性の優れた緻密な炭素状物質が形成される。これらの炭素状物質はその特性を利用して顔料、充てん材、吸着材あるいは繊維などとして使用される。このような炭素状物質には、無定形炭素、活性炭、炭素繊維、グラファイトなどがある。

有機物質の炭素化反応は熱的作用により縮合して次第に多環芳香族巨大分子に変化し、最終的に炭素を主体とした構造の物質が形成される。このような有機化合物の炭素化は熱分解反応が活発に生起する500℃以上の反応温度が必要であり、結晶性の高い炭素状物質を得ようとするときには、さらに高い温度を用いなければならない。その上、有機物の種類によっては、熱分解による縮合反応の間にガス状物質と共に、取り扱いのやっかいな液状物質を副生し、炭素化効率を劣化させるという欠点を伴う。

このような有機物の炭素化に際して伴う種々の難点を克服し、合成樹脂をハロゲン化炭化水素の存在下で加熱するとき、比較的低温で良質の炭素状物質を製造しうることを見出した。

たとえばポリエチレンと四塩化炭素を400℃で2時間反応させた場合、メタンと塩化水素ガスを主体とするガスと炭素状物質以外液状物は全く生成せず、ポリエチレンの炭素はほとんど全てが炭素状物質に転化しており、かつ四塩化炭素の炭素原子の一部も炭素状物質として形成されている。

これらのことからフィラーをピッチや樹脂などをバインダーとして成形し、炭素成形品を作る場合に従来法では、液状の副生物の除去に苦勞するが、この方法では液状部分も炭素化されることになり、非常に密な良質の炭素成形品を得ることができる。

また、炭素化温度が低くても十分縮合度の高い炭素状物質を得ることができるので、例えば熱硬化性樹脂をあらかじめ金属表面へライニングしておき、ハロゲン化炭素を最適量加えて反応させると樹脂はそのままの形状で炭素化されるため、金属が十分耐え得る温度で炭素材をライニングすることができる。

これらの炭素化促進剤の使用量は、原料の性状、特に分子構造中に存在する水素含量、酸素含量、ハロゲンの種類及び含量、あるいは使用されるハロゲン化炭素化合物のハロゲン含量や熱的安定性などにより一定しないが、通常炭素化用原料の重量当たりおよそ100～200%の範囲である。ハロゲン化炭化水素系合成樹脂を炭素化用原料として用いるときは反応の進行とともにハロゲン化水素が生成するので、ハロゲン化炭化水素の使用量を他の合成樹脂の場合よりも少なくすることができる。反応温度はハロゲン化炭素化合物の分解温度に依存するが、およそ180～500℃の範囲が用いられる。また反応系は常圧でも加圧下でもよいが、通常、例えば10～250kg/cm程度の加圧下で有利に行うことができる。

このような条件のもとで、数分ないし数時間炭素化処理を行うと、炭素化用原料は、塩化水素および炭化水素を主体とするガスを発生しながら炭素化し、緻密な組成の炭素状物質に変化する。

詳しい内容

この方法において炭素化用原料として用いられる合成樹脂は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブデンなどのようなポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ピリデンのようなハロゲン化炭化水素ポリマー類などの熱可塑性樹脂及び各種の熱硬化性樹脂類や合成ゴム類である。さらに瀝青質には石炭から誘導される石炭分解抽出物やタールピッチ及び石油系アスファルト等がある。また、この方法において添加使用される炭素化促進剤としては、例えば二塩化メタン、塩化ビニル、テトラフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素化合物を挙げることができる。

この方法により得られた炭素状物質は極めて高密度、高品質であり、従来の方法により得られたものと同じように、活性炭、吸着材、顔料、充てん材などとして用いることができる。

次に実験について概略説明する。

(1) 試料、装置および実験方法

試料として用いた15種類の1～4環芳香族類ならびに炭素化促進剤として用いた5種類のハロゲン化炭素は、市販特級品(一部1級品)である。実験装置は内容積76mlのSUS32製静置式オートクレーブであり、加熱には溶融塩浴を使用した。このオートクレーブに試料5gと所定量のハロゲン化炭素を詰め、窒素置換後、2.7℃/分の昇温速度で反応温度まで昇温し、所定の時間反応を続けた。反応終了後放冷した。

(2) 生成物の処理および分析

生成した塩化水素の量はアルカリ水溶液に吸収させて定量した。その他のガスはガスクロマトグラフィーで分析し、分析結果と全ガス量からガス生成量を算出した。固体生成物はガラス繊維製の円筒濾紙に移し、ソックスレー抽出器にてベンゼン抽出し、その不溶分を炭素状生成物として分析ならびに顕微鏡観察試料とした。炭素生成物の元素分析はセミマイクロ元素分析装置を用いて行い、塩素含量は $100 - (C+H) \%$ とした。比重測定はブタノール浸漬法によった。

(3) 結果

表に実験例を示した。表中の炭素化量はベンゼン不溶分を意味する。

特長

合成樹脂や瀝青質物質を炭化する場合に、単純に熱分解すれば少なくとも 500°C 以上、あるいはさらに高温を必要とする。それに比べてこの方法は、ハロゲン化炭素化合物を炭化促進剤として加えることにより $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ という低い温度で、十分高密度の炭素状物質を得ることができる。

炭素物質の用途は、活性炭、吸着剤、顔料、繊維などが考えられる。

応用範囲

プラスチック廃棄物の有効利用

アスファルト、石炭分解抽出物の有効利用

特許

○高密度炭素状物質の製造法 (特願) 57-180662

表 実験例

実験番号	1	2	6	9	10	12	13
試料名	ポリエチレン	ポリエチレン	フェノール樹脂 (レゾール)	廃タイヤ	赤平炭 分解抽出物	赤平炭	アラビアン アスファルト
炭素化促進剤名	四塩化炭素	二塩化メタン	四塩化炭素	四塩化炭素	四塩化炭素	四塩化炭素	四塩化炭素
試料対促進剤積 (g/g)	30.3/47.9	30/47.6	5/3.2	20/31.2	20/31.4	5/3.2	7.2/4.5
反応器容積 (ml)	500	500	100	500	500	100	100
反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	400	400	350	400	400	350	350
反応時間 (hr)	2	2	2	2	2	5	2
炭化物量 (g)	16.4	12.2	4.5	18.7	21.0	5.1	3.5
HCl 生成量 (g)	32.4	20.7	0.3	15.1	22.9	2.2	2.0
ガス生成量 (g)	9.8	11.8	0.04	1.7	0.6	0.1	0.2
炭素状物密度 (g/ml) *	1.49	1.58	1.44	1.67	1.56	1.67	1.58

*ブタノール浸漬比重

タール油からの有用化学物質の分離法

内容の要約

タール油の成分分離について、石炭液化油を例として水酸化カリウム水溶液による方法を開発した。

石炭液化油はナフサ留分からピッチ類に至る幅広い分子量分布を有しており、その性状は芳香族および極性基に富んでいる。それらの中でもフェノール類は化学工業用原料として有用であり、効率の良い分離・利用が石炭液化プロセスの経済性を向上させるために重要である。その分離法の一つとして酸塩基による抽出・中和分解法がある。当所では既に5～40 wt%の水酸化カリウム水溶液による酸性油の抽出分離を試み、水酸化カリウム濃度が高くなるにつれて次第に側鎖長が長く酸素含有量の少ないフェノール類が得られるが、さらに水酸化カリウムの濃度を1～40 wt%とし、同一試料から繰返し抽出することにより得られた酸性油などの性状等について検討した。

石炭液化油のナフサ留分を水酸化カリウム水溶液により順次、抽出・中和分解を行い酸性油、塩基性油を段階的に分離し、各抽出物の分析・同定を行った。この結果、抽出量が増すに従い順次分子量の大なるものが抽出分離されることが分かった。この方法で酸性分・塩基性分を完全に液化油から分離することは可能であるが、各成分中の任意の化合物の分離は十分とは言えず今後抽出工程の段数を増加させることなどによって酸性分・塩基性分の分離と各成分中の含有成分の分別を同時に行える可能性があるものと考えられる。

詳しい内容

(1) 実験方法

石炭液化油は当所の0.1 t/d石炭直接液化連続試験装置を用い、幌内炭を原料とし、温度450℃、圧力300 kg/cm²の反応条件下で、生成液化油の重質分を媒体油としてリサイクル使用するいわゆるリサイクル液化実験で得られたものである。この原油は計算上少なくとも90%以上が石炭由来の油であり、特に軽質部分はほぼ100%石炭由来と考えて差支えない。酸性油の溶解抽出および中和分解の操作手順は、1 wt%の水酸化カリウム溶液300 mlと試料300 mlを1000 mlの分液ロートにとり、20分間ふりまぜた。水層にフェノレートとして溶解した酸性油は一昼夜分液ロート内で静置し、油層と分離した後精秤し、10 wt%硫酸にて中和を行い油層として分離した。抽出されずに油層に残存した酸性油は同様な抽出操作をくりかえした。1 wt%水酸化カリウム溶液での抽出が進まなくなったことを確認の後、次いで2 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%および40 wt%と水酸化カリウム濃度を増して抽出・中和分解をくりかえし各種酸性成分を得た。酸性成分の抽出残油に硫酸を用い、引き続いて塩基性油を分離した。

(2) 実験結果

第1図1、2および3に、逐次抽出によって得られた酸性油のマスマスペクトルを示した。これによると、第1回目の抽出でM/E(分子量/電荷数)=94フェノールが主成分であり、その含有量はM+1のピークを加えると70%を越える。抽出回数が増すとともにM/E=108のクレゾールの含有量が増加して、第5回目の抽出ではクレゾールが60%以上とその抽出物の主成分を占めることになる。さらに抽出回数が増すと、より分子量の多い酸性油が得られるようになり、プチルフェノール、アミルフェノールの含有量が増加することがわかる。

第1表F I マスマスペクトルから同定された各種フェノールのM/E 94～164のものを示した。これらは医薬品、合成樹脂原料として付加価値の高いものである。さらに現在、石油化学工業におけるエチレンの製造法が、ナフサ分解プロセスから天然ガスの合成プロセスに移行しつつあり、ナフサ分解からの副産品である芳香族素成分の供給が少なくなっていることと考へあわせると、このような簡便な操作で、選択性の高い分離法は有効であると考えられる。

この方法を工業規模で操作するには、原子力工業で従来から用いられている連続溶媒抽出機であるミキサーセトラ型抽出機を多段に用いることにより可能と考える。

特長

石炭液化油などの、いわゆるタール油の成分分離は、一般にかなり困難なものとされている。ここでは、水酸化カリウム水溶液により、順次抽出・中和分解を行い、酸性油、塩基性油を段階的に分離する方法を開発した。

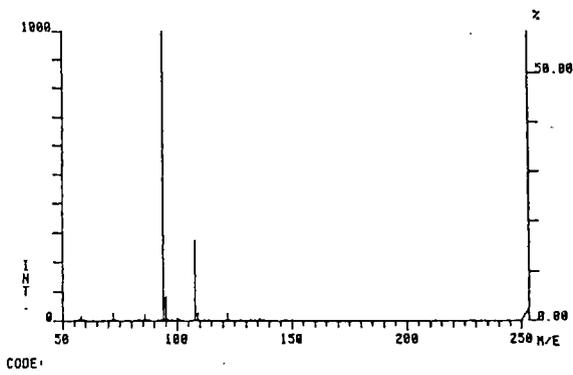
これらの分離物は、医薬品あるいは合成樹脂原料として付加価値のあるものである。

応用範囲

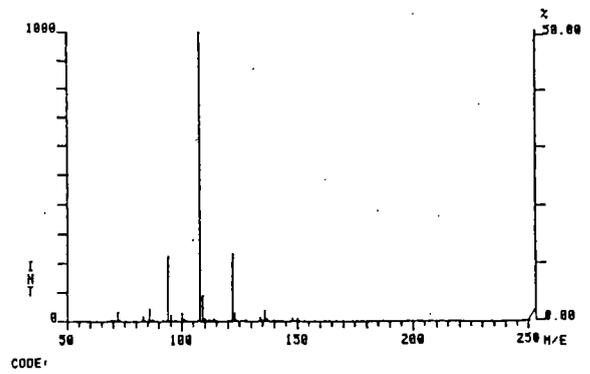
タール油など複雑な有機化合物の混合物の分離技術

特許

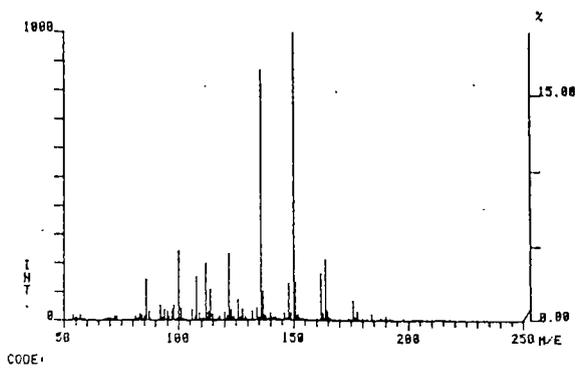
○石炭液化油中の酸性油および塩基性油の分離方法 (特願) 59-017379



第 1 図 1 回目分離油の F I マススペクトル



第 2 図 第 5 回目分離の F I マススペクトル



第 3 図 第 7 回目分離の F I マススペクトル

M/E	Chemical Structure	Chemical Name
94	<chem>c1ccccc1</chem>	PHENOL
108	<chem>c1ccc(O)cc1</chem>	CRESOL
122	<chem>c1cc(C)cc(O)c1</chem>	DIMETHYLPHENOL
122	<chem>c1ccc(O)cc1C</chem>	ETHYLPHENOL
134	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C</chem>	INDANOL
134	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C</chem>	ALLYLPHENOL
136	<chem>c1cc(C)cc(C)c1</chem>	TRIMETHYLPHENOL
136	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C</chem>	ISOPROPYLPHENOL
136	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C</chem>	PROPYLPHENOL
148	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C(C)C</chem>	TETRAHYDRONAPHTHOL
148	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C(C)C</chem>	ALLYLMETHYLPHENOL
150	<chem>c1cc(C)cc(C)c1</chem>	TETRAMETHYLPHENOL
150	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C(C)C</chem>	BUTYLPHENOL
150	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C(C)C</chem>	BUTYLPHENOL
164	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C(C)C</chem>	BUTYLMETHYLPHENOL
164	<chem>c1ccc(O)cc1C(C)C(C)C</chem>	AMYLPHENOL

第 1 表 分離油中の成分

ポリアクリルニトリルを原料とする活性炭

内容の要約

本研究では、ポリアクリロニトリル(以後PANと略記する)を用い流動化法によって活性炭を製造し、その物性を測定するとともに、重金属、有機系ガスの吸着特性を調べた。PANを空气中で加熱すると熱縮合(熱分解)して、耐熱、耐炎性に富んだ縮合物となり、これらの性質を利用し、炭素繊維を製造できることはすでに知られている。

活性炭に窒素含有化合物を添加すると、重金属類の吸着量が増加することは、著者らによって明らかにされたが、この事実からPANの熱縮合物を出発原料にした活性炭中に、窒素が含有されるならば、重金属類の吸着量の大きい活性炭の生成が期待される。

先にポリ塩化ビニルを含んだ廃プラスチックより活性炭を製造し、その性質を検討した結果、プラスチック廃棄物を原料とする活性炭の製造がきわめて有望であることを報告した。PANについても、PANおよびその共重合体を原料とする衣類、製造過程で廃出される産業廃棄物が多いことから、未利用資源の有効利用の見地からも、PANを原料とする活性炭の製造法を研究することは有意義なものと考えた。

PANを出発原料とした活性炭(PANAC)の製造法について研究した結果、次のことが明らかになった。

賦活生成物の活性炭としての性能は、賦活温度800~900℃(収率20~27%)で、メチレンブルー吸着量300~400mg/g、内部表面積1,300~1,400m²/g程度であった。

有機系ガスの吸着では、一般活性炭に比べPANACのブチルメルカプタンの吸着量が6倍以上の340%であり、その原因のひとつとして賦活生成物のニトリル、アミノ、ジアゾ基が関係するものと推察した。

重金属類の水溶液からの吸着試験結果は比較した市販活性炭と同等の性能を示した。

現在、悪臭公害として問題となっているメルカプタン類は、特に優れた吸着剤もないので、PANACは悪臭防止用として有用な素材になると考えられる。

詳しい内容

1 実験

(1) 原料

原料のPANの合成法は、アクリロニトリルを重合し、得られたPANをジメチルホルムアミド溶液とし、メチルアルコールを用いて沈澱させ精製したのち、60℃の真空下で50時間乾燥して使用した。

(2) PANの熱縮合

ドラフト付乾燥器にPAN50gを入れ、温度を270℃に保持し、5時間空气中で処理した。以後これらの炭化物をPANPと略記する。

(3) PANPの水蒸気賦活

実験装置は、回分型の流動賦活装置を用いた。すなわち、内径40mm、高さ600mmの透明石英管で中心部に、開孔比1.0%の分散板を有する外熱で温度制御する賦活装置である。賦活ガスは水蒸気を用い、蒸気量は、1.5g・H₂O/minで、毎回20gのPANPを粒径0.5~1.0mmに整粒し賦活した。

2 実験結果および考察

(1) PANの熱縮合

得られたPANPの物性を第1表に示した。

(2) 賦活

第1図は、PANPの温度800、850、900℃での賦活結果である。次に賦活温度850℃におけるPANACの内部表面積(S.A)とメチレンブルー吸着量(M.B)の関係を第2図に示したが、これらの傾向は賦活温度、800、900℃でも同様であった。

(3) 有機系ガスの吸着

各種の有機系ガスの吸着試験を行った結果を第2表に示した。実験に使用したPANACは、850℃で25分、賦活したもので、S.A、640m²/g、M.B、65mg/gである。比較のためヤン殻を原料とする活性炭(Y-20)、瀝青炭からの活性炭CALについても検討した。

第2表からPANACは、ブチルメルカプタンに対する吸着量が、きわめて大きいことがわかる。また、PANACはラク酸の吸着量が大きい、メチルアミン、ベンゼンの吸着量は市販活性炭より小さくなっている。

(4) 重金属の吸着

PANPおよびPANACを用いた、 $HgCl_2$ 、 $Cd(NO_3)_2$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $Pb(NO_3)_2$ の水溶液からの吸着試験結果では、重金属類は、PANP、PANACにも吸着され、一般の活性炭と比較し有意差は認められない。

3 繊維状活性炭

PANACは、原料とするPANの形状によって繊維状はもちろん、これを成型加工した繊維、フェルト、フィルムなどを作ることができると共に粉末状、異形をもった粒状のものまで作ることができる。

現状では、空気清浄化（特に悪臭のもとになるメルカプタン類の除去）と廃水処理への実用化を目的に機械的強度がすぐれ、表面積の大きいフェルト製品の製造を主目標に研究を進めている。

なお、繊維状にしたPANACは一般活性炭より重金属類の吸着能力の大きいのも特長の一つである。

そのほか、 SO_2 除去能率は、特に SO_2 除去用として作られている活性炭とほとんど同様な性能があり、さらに興味あることにはアミン類の吸着力もアミン吸着用に開発されたスルホン化炭と同等な性能を示すことなど多くの特色をもち、さらに機械的性能のすぐれた繊維状、フェルト状にできることは、その特色を一層増すものと期待している。

特長

ポリアクリルニトリル廃棄物を有効に利用するため、それを原料とする活性炭の製造法を明らかにした。

この活性炭の特徴は、1)メルカプタンに対して、特に吸着能力が大きい。2)重金属に対しても有効である。3)繊維状、あるいはフェルト状の活性炭ができる。などである。

応用分野

ポリアクリルニトリル廃棄物の有効利用

繊維状活性炭への利用

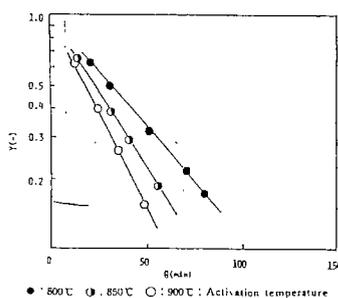
悪臭除去への活用

特許

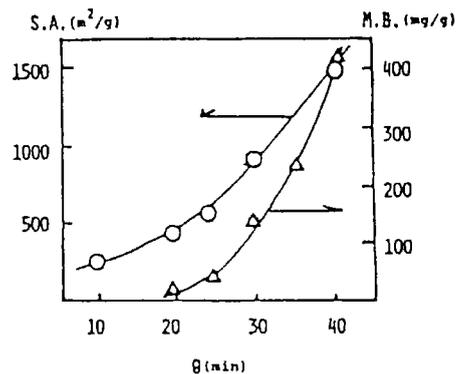
○メルカプト化合物の除去方法（特許）979399

第1表 PANの炭化(270℃)

試料	収率 (%)	比表面積 (m^2/g)	灰分 (%)	揮発分 (%)
PANP	0.64	220	0.01	27.11



第1図 賦活時間と収率



第2図 反応時間と比表面積(S.A.)、メチレンブルー吸着量(M.B.)

第2表 有機ガスの吸差

有機ガス 試料	C_6H_6	C_4H_9SH	C_3H_7COOH	CH_3NH_2
PANAC	38.63	260.58	35.48	37.35
Y-20	52.55	62.19	28.16	51.34
CAL	50.28	46.83	24.38	44.36

単位は重量%

ポリビニルアルコールを原料とする活性炭

内容の要約

プラスチック廃棄物の有効利用法として、各種のプラスチックからの活性炭の製造が試みられている。筆者らもすでにポリ塩化ビニルの炭化物から内部表面積 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上を有する活性炭を製造した。しかし、布地、フィルムなど幅広く利用されているポリビニルアルコール (PVA) を原料とした活性炭の製造研究例は見当たらない。本報では、市販の PVA 6種類を用い活性炭の製造を試みたので報告する。

PVA の熱重量分析の結果、 600°C における PVA の炭化収率は $4\sim 9\text{wt}\%$ であり、活性炭原料として不適當であった。そこで、炭化収率を増加させるために PVA に各種の薬品を添加して熱重量分析を行った結果、濃硫酸を 5% 添加することによって炭化収率が未添加の場合に比べて約 1.5 倍増加することがわかった。濃硫酸処理した PVA を回分型流動賦活装置を用いて水蒸気賦活した結果、活性炭収率 $0.22\sim 0.26$ でメチレンブルー吸着量 $350\text{mg}/\text{g}$ 、内部表面積 $1,400\sim 1,700\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭がえられることがわかった。

このように、ポリビニルアルコールの濃硫酸処理でえられる生成物を窒素気流中で $400\sim 1,000^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理し、えられた炭化物について分子径の異なる被吸着物質を用い飽和蒸気圧下での平衡吸着量より全細孔容積を求め、市販分子篩カーボンと比較した。この結果、加熱温度の高い炭化物は市販分子篩カーボン (5\AA 以上の分子はほとんど吸着しない) と同じような分子篩性を示すことがわかった。

詳しい内容

1 実験

(1) 試料

実験に用いたポリビニルアルコールは日本合成化学工業株式会社製 (商品名ゴーセノール) で、ケン化度の異なる 6種類の試料を用いた。

(2) PVA の硫酸処理

第 1 図に示した内容積 $1,000\text{ml}$ の円筒型セパラブルフラスコ中に濃硫酸 500g を入れ、マントルヒーターにより 170°C に加温した。 30rpm で攪拌しながら PVA 100g を徐々に加えた。発生する亜硫酸ガスを含むガスは、苛性ソーダ水溶液で処理した。反応時間は、前記のガス発生が認められなくなるのが全試料とも約 5 時間であるので、この時間を反応時間とした。反応終了後、容器中の生成物を室温まで冷却したのち濾別し、加温したイオン交換水で濾液が中性になるまで洗浄した。その後、乾燥器で 150°C で 12 時間乾燥した。(以後この生成物を PVA S と略記する)。

(3) 賦活

賦活装置は、反応管は石英製で直径 $40\text{mm}\phi$ 、高さ 600mm である。中心部に開孔比 1.0% の分散板を有する回分型流動賦活装置を用いた。試料量は 20g 、粒径は $0.5\sim 1.0\text{mm}$ に調整した。流動層高は静止高の 1.3 倍とし、水蒸気量は $2.0\text{g}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{min}$ 、賦活温度は 850°C とした。

2 実験結果

(1) 炭化収率

各試料の 600°C での炭化収率は $4.3\sim 9.0\text{wt}\%$ と非常に低い値であった。したがって、PVA を単に加熱するだけでは活性原料である炭化物を高収率でえられないことがわかった。それらの試料のうち NH-18 に各種の薬品を添加した場合の炭化収率 (600°C) を調べたが、そのうちとくに第 1 表に示すように濃硫酸添加の効果が著しく、未添加 PVA に比べて約 1.5 倍の炭化収率であった。他の試料についても、略同様の結果を得た。

(2) PVA を原料とする活性炭

生成した PVA S は黒色で、粒径は $0.2\sim 2.0\text{mm}$ 、かさ密度は $0.5\sim 0.54\text{g}/\text{ml}$ であった。なお、PVA S 20g (粒径 $0.5\sim 1.0\text{mm}$) を窒素気流中 ($200\text{ml}/\text{min}$) において、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 850°C まで昇温してえられる各生成物の揮発分量 $\text{wt}\%$ を測定した結果は $43\sim 44\text{wt}\%$ であった。各 PVA S を 850°C で水蒸気賦活した場合の賦活時間 (θ) と収率 $Y(-)$ 関係を第 2 図に示した。賦活の初期、すなわち PVA S を反応管中に投入し、窒素気流中で 250°C まで昇温する過程で PVA S 中の残留揮発分が脱離し、急激な重量減少が起る第 2 図の直線外挿値から計算される重量減少が揮発分量より多いのは、流動層賦活時の微細粒子の飛散による減少があるためと考えられる。水蒸気を賦活濾に導入したのちは賦活時間が増加するに従って活性炭収率は直線的に減少する。各 PVA S の賦活におい

て内部表面積と賦活時間の関係を第3図に示した。収率30wt%でメチレンブルー吸着量110~210mg/g、内部表面積1,000~1,500m²/gの活性炭を製造することができた。

(3) 全細孔容積

P V A Sを窒素ガス中で400~1,000℃で加熱処理したものについてベンゼン、四塩化炭素、メチルアルコールおよびシクロヘキサンに対する平衡吸着量から全細孔容積を求めた。この実験の結果は加熱温度900~1,000℃で処理されたものの細孔構造が市販のM S Cの細孔構造に類似しているの、P A Nの硫酸処理炭より分子篩カーボン製造の可能性があると考えられる。

特 長

プラスチック廃棄物を原料とする活性炭のひとつとして、布地、フィルムなどに広く使用されているポリビニルアルコールについて検討した。

その結果、硫酸処理により、極めて高い収率の賦活材料が得られることがわかり、それから得られる活性炭は優良なものであることを確かめた。さらに、全細孔容積の測定から分子篩カーボンの可能性も示した。

応用分野

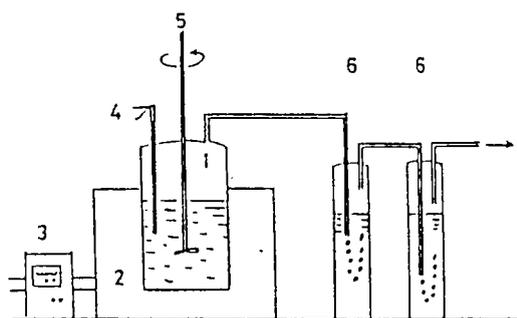
廃ポリビニルアルコールの有効利用

活性炭、さらに分子篩カーボンへの利用

特 許

○活性炭の製造法 (特許) 1 0 2 8 5 2 4

○吸着剤の製造法 (特許) 1 1 5 4 6 2 8



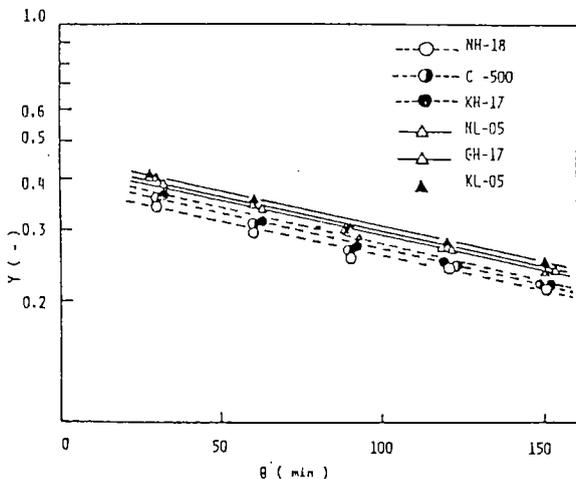
1. Reactor
2. Heater
3. Temperature controller
4. Thermocouple
5. Agitator
6. Gas scrubber

第1図 実験装置

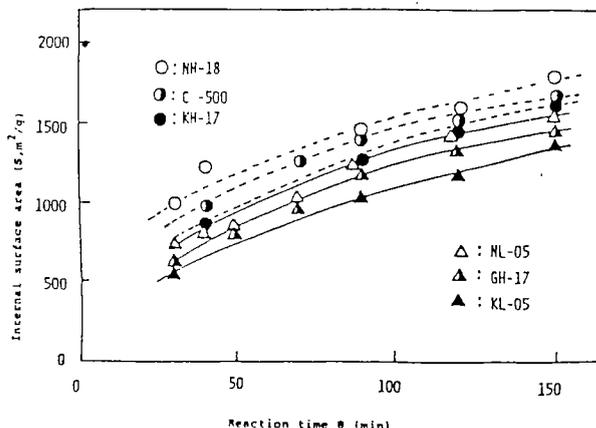
第1表 各種の酸を加えた効果

Chemical added (5wt%)	Yield of chars (wt%)
HCl	19.02
H ₃ PO ₄	27.30
H ₂ SO ₄	63.10
ZnCl ₂	32.70

Sample ; NH-18



第2図 賦活時間と収率



第3図 賦活時間と内部面積

新しい原料による薬用炭

内容の要約

(1) 南洋材を原料とする薬用炭

薬用炭は古くから胃、腸疾患、コレラ、腸チブスなどの治療用、および毒物の解毒剤として救急処置など医療分野に用いられてきた。そのほか、薬品製造分野では脱色、精製などにも利用されている。また、最近では人工腎臓用の補助吸着剤、代謝系人工臓器などのライフサイエンス分野で多く使われるようになった。薬用炭は第10改正日本薬局方に示すように強熱残渣分、重金属類、吸着性能などの規定が非常に厳密であるため、出発原料に制約が生じる。そのため強熱残渣分の少ない木材などが原料として望ましいと考えられる。しかしながら、活性炭製造用の木質原料は現在木材輸出国の原木輸出規制などが原因となり極度に品薄となっている。

本報ではフィリピン産未利用木材2種および国内産松材を原料として流動賦活法と酸洗浄法の組み合わせによる薬用炭の製法について基礎的検討を行い、日本薬局方10（以下日局10と略記）薬用炭の基準を満足する結果を得たので報告する。

(2) ポリアクリルニトリルを原料とした薬用炭

薬用炭の原料は従来、強熱残渣分の少ない木質系が用いられていると考えられているが、本報では強熱残渣分の非常に少ない合成樹脂を原料とした薬用炭の製法を検討した。供試原料はポリアクリルニトリル共重合体の繊維屑を用いた。賦活温度850℃で得られた各賦活物について日局10による薬用炭試験を行った結果を示した。各試験項目とも薬用炭基準を上まわる良好な値を示すことがわかった。このことはポリアクリルニトリルを原料とした活性炭は前報とは異なり酸洗浄を必要とせずに薬用炭を調製できるものと思われる。

詳しい内容

1 南洋材を原料とした薬用炭

(1) 原料

原料はフィリピン政府が未利用資源として利用計画を進めている樹木中からイピルーイピル、アピトンの2種および日本産松の3種類を用いた。以後この原料をIP、AP、PAと略記する。

(2) 供試原料および炭化物の調製

原木をチップーおよび粉砕機によって粉砕したのち、これらの供試原料は攪拌流動炭化装置を用い、430℃で炭化した。第1表には原料および炭化物の工業分析値、収率〔wt%〕とかさ密度〔 ρ_B 〕を示した。以後、松、イピルーイピル、アピトンの炭化物をPAC、IPC、APCと略記する。

(3) 賦活と酸洗浄

回分型流動賦活装置により800℃～900℃で水蒸気賦活を行った。その後塩酸等で酸洗浄を行った。

(4) 賦活物の性能

第1図には賦活時間と賦活物のメチレンブルー吸着量〔MB〕の関係を示した。次にIPCA（賦活物にはAをつける）、APCA、PACAおよびこれらを1.0N塩酸で洗浄精製した活性炭を遠心分離器で分離したのち上澄液のメチレンブルー濃度〔mg/l〕を求めた。第2図にそれとメチレンブルー吸着量〔mg/g〕の関係を示した。いずれの未処理炭および精製活性炭も低濃度領域から高濃度にわたり吸着性の優れた活性炭であることがわかった。

(5) 精製活性炭の薬用炭としての評価

賦活温度850℃で賦活物を1.0Nの各酸で精製し、日局10の薬用炭試験を行った結果、未処理活性炭では純度試験pHが8.1～9.3であるのに比較して精製活性炭はいずれの酸を使用してもpHは6.7～7.3となり、基準を満たすことがわかった。

未処理活性炭の強熱残渣分および酸可溶分は各試料とも基準を満たしていないが、精製によって0.15～0.57%程度まで減少し、基準を十分に満たしている。南洋材の未処理活性炭中に酸可溶分が多いのはカルシウム含有量が多いことが一因であると考えられる。

シアン化合物、硫化物、硫酸塩、砒素および重金属含有量は未処理活性炭で、いずれも基準を満たしている。また吸着試験では未処理活性炭および精製活性炭とも大きな差は認められず基準をすべて満たすことがわかった。

2 ポリアクリルニトリルを原料とした薬用炭

(1) 供試原料および炭化物の調製

供試原料は工場廃棄物で繊維状のポリアクリルニトリルの共重合体を用いた（以後PANWと略記する）。炭化物の調製は、繊維を1.0～2.0 cmにカットした。反応管の温度を230℃として、空气中で2時間及び5時間保持した。空気量は自然通気とした。得られた炭化物は黒色状の粒状であり、粒径を0.5～1.0 mmに篩分けて賦活試験に供した（以後この炭化物をPANAおよびPANBと略記する）。

(2) 炭化物の性状

PANWを空气中で熱処理して得られた収率y (wt%)等を第2表に示した。また強熱残渣分を木質系と比較するとPANA、Bとも非常に低い値が得られており、薬用炭原料として適切であると思われる。

(3) 賦活試験

賦活に用いた試験装置及び方法は(1)に従った。第3図には850℃でPAN Cを賦活して得られた賦活物の収率Yと(MB)および(S)の関係を示した。

特長

この研究は、最近薬用炭の需要増加が見込まれる点から、その原料の入手難に対して、いままで利用されていない、南洋材あるいはプラスチック廃棄物に注目した。

結果として、南洋材のあるもの、またポリアクリルニトリルの繊維屑等を原料として、ここに示された製造によれば、「日本薬局方」を満足する製品が得られた。

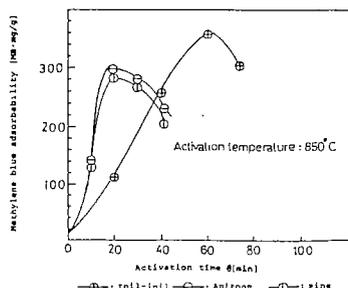
応用範囲

薬用炭の原料の拡大、それに応じた製造技術

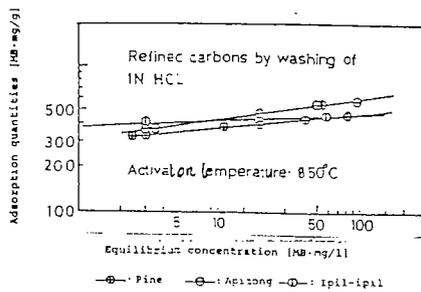
第1表 木材とその炭化物の分析値

Sample		Moisture [%]	Ash [%]	VM [%]	FC [%]	[gm/ml]	Y [wt%]
Raw materials	IP	11.67	1.1	74.18	13.04	—	—
	AP	13.43	0.3	70.14	16.19	—	—
	PA	12.00	0.4	37.00	50.57	—	—
Carbonized chars	IPC	2.20	4.7	24.12	68.98	0.18	34
	APC	1.81	1.0	34.00	63.19	0.14	32
	PAC	2.41	1.8	47.81	47.97	0.12	27

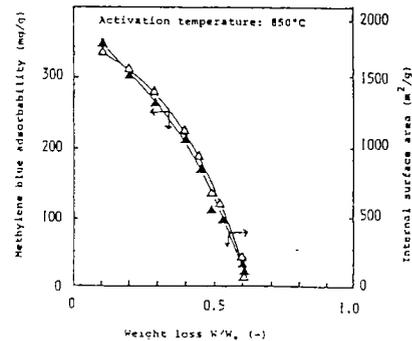
: Bulk density, FC: Fixed carbon, VM: Volatile matter, Y: Yield of chars



第1図 賦活時間とメチレンブルー吸着量



第2図 等温吸着線



第3図 賦活の重量損失と賦活物のメチレンブルー吸着量及び、内部表面積

第2表 ポリアクリルニトリル炭化物

Sample	Yield [%]	Internal surface area [m²/g]	Ash [%]	Volatile matter [%]
PAN Wa)	—	—	0.007	—
PAN Ab)	67.9	110	0.008	28.12
PAN Bc)	64.3	130	0.009	19.00

a) PAN W: Polyacrylonitrile copolymer
 b) PAN A: Char of PAN W carbonized at 230℃ in open air for 2hr
 c) PAN B: Char of PAN W carbonized at 230℃ in open air for 5hr

含薬用炭マイクロカプセル

内容の要約

医薬品、医療分野での利用等に薬用炭のマイクロカプセル化を検討した。薬用炭は、近年では寝たきりの患者の汚物臭除去に活性炭布、活性炭紙、あるいは病院内の処置室の空気浄化、さらには人工腎臓の補助吸着剤としてヤシ殻活性炭を用いたライフテストや、ヤシ殻活性炭をコロジオン膜で被覆したマイクロカプセルにさらにアルブミンを吸着した例、また石油ピッチ系を原料とした球状活性炭をコロジオン膜で被覆し、ついでアルブミン処理したカプセルが発売されていて、これは多量に体内に入った毒物を血液から吸着除去するといわれている。しかしながら粉末状の活性炭を用いたカプセルの詳細な調製条件と性能を報告した例は少ない。ここでは薬用炭を芯材として、メチレンクロライドにエチルセルローズを溶解させ、ついでゼラチン水溶液中に滴下する水中乾燥法による含薬用炭カプセルの調製条件を明らかにした。また得られたカプセルの内部表面積、メチレンブルー吸着量、細孔分布および膜厚等の測定を行い知見が得られたので報告する。

また、薬用炭にアスピリンを吸着させ、エチルセルローズを壁膜としたマイクロカプセルはアスピリンおよびサリチル酸の溶出時間が長く、かつエチルセルローズの濃度によって溶出量を調節できる可能性を見いだした。またアスピリンは服用に際して胃腸障害を起こしやすく、むしろ腸吸収が望ましく、かつ吸収されるときはサリチル酸ソーダと考えられており、本実験はその意味で価値があると見られる。今後、医療分野での厳密な検討を加えることによって徐放、特効性のすぐれたアスピリンを含有するマイクロカプセルが調製されるものと期待する。

詳しい内容

1. 含薬用炭マイクロカプセル

(1) 実験方法および装置

カプセル化の方法は水中乾燥法によったが、芯材に用いた薬用炭は、PAC(松を原料として薬用炭)を -300 meshに粉碎した。まず芯材の薬用炭を 20 g 秤量し、あらかじめメチレンクロライド 250 ml 中にエチルセルローズ(100 cps)を溶解させる。この溶液のエチルセルローズ濃度は 0.2 、 0.4 、 0.9 、 1.2 、 1.8 、 3.6% (w/v)とした。次に各濃度のエチルセルローズ溶液にPAC 20 g を加えてマグネチックスターラー上で 20 分間激しく攪拌した。PACを懸濁させた各エチルセルローズ溶液を 40°C の恒温水槽中に設置した 40% ゼラチン水溶液 $1,000\text{ ml}$ に滴下した。攪拌羽根は4枚羽根で翼径 60 mm 、SUS 304 を用い $500\sim 800\text{ rpm}$ の攪拌速度で攪拌しながらメチレンクロライドを徐々に蒸発除去する。 24 時間後にカプセルを取り出し超音波洗浄器により 40°C のイオン交換水でくり返し洗浄した。カプセルは真空乾燥器を用い 27°C で 20 時間乾燥したのち、ガラス容器に密栓し実験に供した。

(2) カプセルの収率

エチルセルローズ濃度 $0.2\sim 3.6\%$ (w/v)の溶解中にPAC 20 g を加えた懸濁液を前記の方法でカプセル化した。得られたカプセルの収率を第1図に示した。エチルセルローズ 0.9% (w/v)、攪拌速度 700 rpm で得られたカプセルの走査型電顕によるものである。

(3) カプセルの性能

内部表面積およびメチレンブルー吸着量は各エチルセルローズ $\%$ (w/v)とも攪拌速度が早くなるにつれて漸増し、最適なカプセルの調製条件は攪拌速度 $600\sim 800\text{ rpm}$ 、エチルセルローズ 0.9% (w/v)であることがわかった。カプセルの破損率はきわめて小さく、すなわち、芯材のPACはほとんど流出しない。本実験での破損率は 0.1% であることがわかった。従来、粉末、粒状の活性炭は使用時に微粒子が流出するなど重大な欠点があった。また医療分野ではたとえば人工臓器の補助吸着剤として使用する場合にもこの欠点を取り除くことが問題であり、カプセル化は有用な手段の一つであると推察された。

2. アスピリン吸着薬用炭のマイクロカプセル

(1) アスピリンを吸着した薬用炭の調製

アスピリンは局方アスピリン粉末を用いた。アスピリン 4.0 g を精秤し、 $2,000\text{ ml}$ のメスフラスコに入れる。ついで精製水にあらかじめ 1.0 N 塩酸を加え、 pH を 1.21 に調製する。この水溶液をメスフラスコ中のアスピリンに加えて全量を $2,000\text{ ml}$ とした。 20°C の恒温水槽上でマグネチックスターラーを用いてアスピリンを溶解させた。松を原料とする薬用炭を -300 meshに粉碎し、その 20 g を加えて 3 時間攪拌し、上澄液を分離する。アスピリンを吸着した薬用炭は真空乾燥器で 25°C で 12 時間乾燥し、密栓したガラス容器に入れて 4°C の冷蔵庫の中で保存した。この試料をカプセルの芯物質とした。薬用炭に対するアスピリンの吸着量は薬用炭 1 g 当り 200 mg であった。

(2) カプセルの調製条件

マイクロカプセルの調製は前記と略同様の方法によった。

第1表には各調整条件で得られたカプセルの収率、内部表面積およびかさ密度等の値を示した。

(3) 溶出試験

第2図には pH 1.0.0 でのカプセルから溶出するアスピリンの状況を示した。pH 1.0.0 ではアスピリンの溶出量は最大値を示したのち減少し、かつエチルセルローズ濃度が低いほど最大を示す溶出量時間は短い。これに比較してサリチル酸は直線的に溶出量は上昇したのち一定値を示し、エチルセルローズ濃度の低いほど溶出量が多いことがわかった。

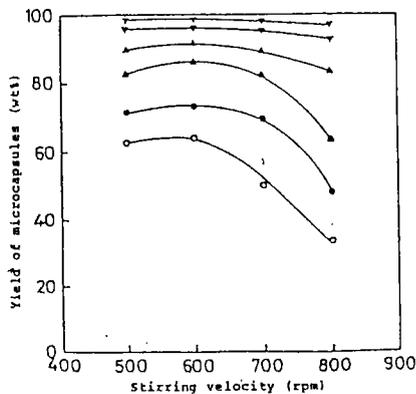
特長

医薬品のマイクロカプセル化は、最近非常に進んできている。この研究は、粉状活性炭をマイクロカプセル化技術を開発したもので、その性能は優秀なものである。とくに破損率は市販品と比べて極めて小さい。

また、一例として、アスピリンについて行なったが、その結果も良好であった。

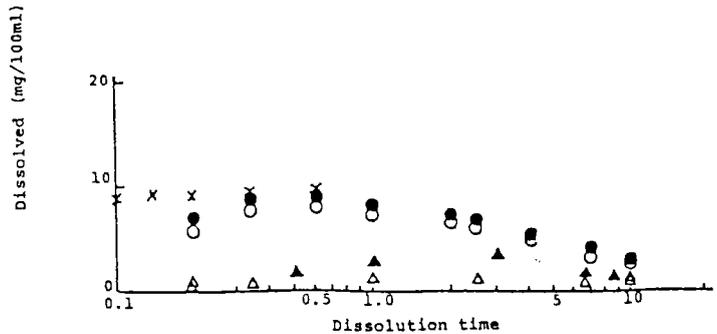
応用分野

各種医薬品のマイクロカプセル技術



エチルセルローズ中のマイクロカプセル濃度
 ○: 0.2% (w/v)、●: 0.4% (w/v)、△: 0.9% (w/v)、▲: 1.2% (w/v)、▽: 1.8% (w/v)、▼: 3.6% (w/v)

第1図 攪拌速度とマイクロカプセル収率



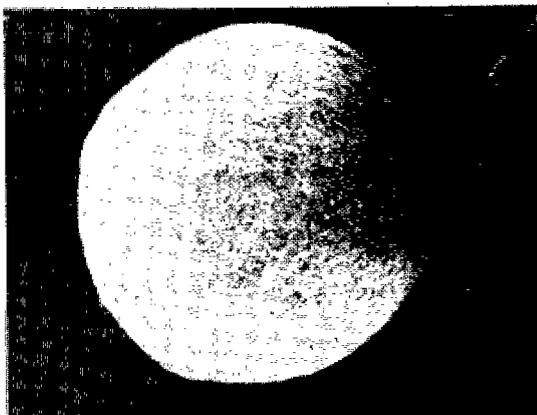
エチルセルローズ中のマイクロカプセル濃度
 ●: 0.4% (w/v)、○: 0.9% (w/v)、▲: 1.8% (w/v)、△: 3.6% (w/v)

アスピリンを薬用炭に固定したもの

第2図 マイクロカプセルからのアスピリンの溶出: × (0.5g, pH1.0.0, 37°C)

第1表 アスピリンを含浸した薬用炭のマイクロカプセル

Etcel ^{a)} % (w/v)	ACASP ^{b)} (g)	Stirring velocity (rpm)	Y ^{c)} (%)	S ^{d)} (m ² /g)	ρ _b ^{e)} (g/ml)
0.4	17	400	75.6	47.2	0.29
0.9	17	400	79.5	31.3	0.34
1.8	17	600	83.1	17.2	0.40
3.6	17	600	87.9	15.5	0.41



マイクロカプセルの電顕写真

- a) Etcel: Ethylcellulose concentrations.
- b) ACASP: Aspirin adsorbed on medicinal carbon.
- c) Y: Yield of microcapsules.
- d) S: Internal surface area.
- e) ρ_b: Bulke density.

重水分析装置

内容の要約

近年重水をトレーサーとする生体内水分代謝の研究や、重水による稲の水吸収変化などの研究が行われるようになってきている。軽水中の重水濃度を測定する方法としては、比重計による方法や変温式浮子法、質量分析計による方法などがあるが、これらは多量の試料あるいは熟練を要したり、又高価な機器を必要とする。

そこで著者らは先に開発した疎水性白金触媒を用いて、常温常圧で重水と水素間で水-水素同位体交換反応を行わせることにより、反応平衡時の重水素量をガスクロマトグラフで測定し、重水濃度を決定する簡便な分析法を確立した。これによれば0.01~9.95%の濃度領域の重水を間接的に分析することができる。分析に要する時間は30分で、分析誤差は高濃度域重水では1%、低濃度域重水では約3%であった。本法は装置の構成が簡単であり、熟練を要しない。触媒の活性が低下した場合には、空気又は酸素で処理することにより回復でき長期間の使用が可能である。

水はわれわれをとりまく自然や生活の至る所に存在し、その果す役割は極めて大きい。生体系、非生体系を問わず、その挙動や作用を知ることは非常に重要な事である。重水が安全であるのに、放射性のトリチウムがトレーサーにこれまで利用されているのは、前者は簡便な分析法がなく、一方後者は極めて感度よく分析することが可能であったからである。今回、全自動重水分析計を開発したことによって、今後、重水を用いる研究がますます発展することを期待するものである。

詳しい内容

分析法の原理は次の交換反応式で表わされる。
$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{HDO}(\text{l}) \xrightleftharpoons{\text{Pt}} \text{HD}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

すなわち、水素ガス(H₂、キャリアーガス)と重水(HDO)とが、疎水性白金触媒下で接触すると、重水素化水素(HD)ガスとH₂O(液体)が、水-水素交換反応により生成される反応を利用したものである。この生成したHD及びH₂Oをモレキュラシーブ13Xカラムを通すと、H₂Oはモレキュラシーブ13Xに吸着されHDのみを熱伝導度検出器(TCD)で検出、定量することができる。この交換反応に使用される触媒は、多孔性スチレンジビニルベンゼン(SDB)の共重合体に白金を担持させたもので、SDB粉体は、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフの充填剤及びイオン交換樹脂の素材などとして一般に使用されているものである。

装置の基本構成は第1図の通りである。装置は水素ポンペ及び水素精製器(水素発生器を使用する場合は不用)、水素流量調整器、試料注入部、触媒カラム(Pt-2%、SDB60~80 mesh、4mm×10cm)、分離カラム(モレキュラシーブ13X)検出器、積分計又は記録計より成り立っている。又、図中の窒素ポンペは水素を流す前に装置内の空気を置換するために使用される。

分析条件は、試料注入量：2μℓ、触媒カラム温度：80~90℃、試料注入部温度：150~175℃、検出器温度：90~150℃、キャリアーガス流速：15~30ml/minである。第2図に0~100%までの濃度における検量線を示す。検量線は5%濃度までは直線であるが、その後ゆるやかに曲っている。これは5%以下ではD₂OはほとんどHDの形で存在するため、水-水素同位体交換反応によるD₂の生成量は実際上無視できるが、5%以上の濃度になるに従い試料水にHDOの外にD₂Oが共存するため、水素(H₂)との反応でHDの他にD₂も発生しD₂とHDの熱伝導度が異なるためと推定される。

このような検量線を用いて、実際に分析した結果、第1表に示す通り、低濃度重水含有試料の分析誤差は、D₂O 2.5%含有試料で約2%、0.03%以下では約3%であった。この分析計は、昭光通商株式会社と共同開発したものであって、製品化された装置の写真を示した。

つぎに重水による研究例を紹介する。

(医学) 生体の全水分の測定。皮膚からの水分吸収ならびに体内分布移動、尿排泄の解析。人工透析における水収支ならびに適性水分量の研究。循環器における水移動の研究。髄液の代謝。

(原子力) 重水濃縮触媒の活性測定。冷却水移動の調査。重水炉の運転管理。

(農学) 水田中の水の移動(水平、上下)、土壌浸透水の分布。水分吸収速度と植物体内分布、蒸散。

(環境) 天然水濃縮係数のチェック。地下水の移動。水蒸気の移動。空気の移動。

特長

この研究者は、先に開発した疎水性白金触媒を使用して、簡便な方法で重水濃度を測定する方法を発明した。

この分析装置の出現によって、従来放射性的トリチウムなどを使用していた調査、研究において、重水の使用が可能と

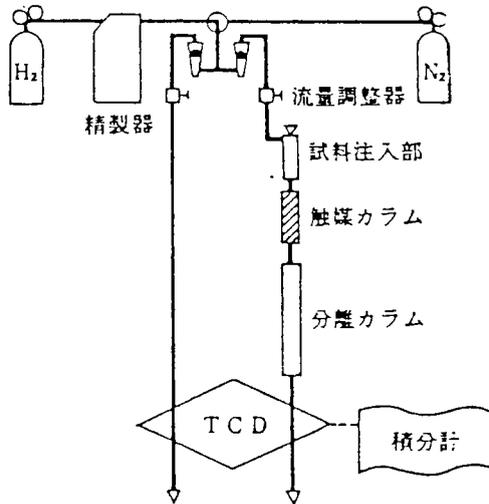
なるので、広範な分野において今後ますますその使用度が増すことが考えられる。

応用分野

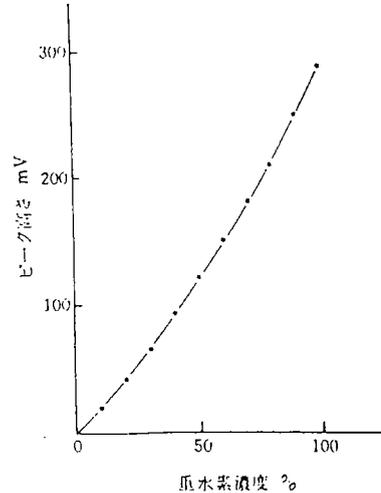
農業、医学、原子力関係、環境問題その他重水をトレーサーして用いる場合

特許

- 重水の定量分析法及びその装置 (特願) 56-126008
- 重水素化有機化合物の定量分析方法及び装置 (特願) 58-098007



第1図 重水分析計の基本構成



第2図 全濃度領域の検量線

第1表 分析精度

Concentration of D ₂ O/wt %		Error
Injected	Measured	
0.0997	0.1010	+ 1.30
	0.1020	+ 2.30
	0.0980	- 1.70
0.0498	0.0490	- 1.60
	0.0510	+ 2.41
	0.0485	- 2.61
0.0249	0.0255	+ 2.41
	0.0240	- 3.61
	0.0250	+ 0.40
0.0099	0.0102	+ 3.03
	0.0096	- 3.03

本体部機構

- ① 水素発生部**
純水を補給するだけで、超高純度水素が連続的に得られ、より安定したベースラインが得られます。
- ② 自動試料注入部**
自動的に最高50サンプルまで注入します。
- ③ 本体部**
疎水性白金触媒を使用し、高感度で迅速に天然レベル以下から99%まで広範囲な分析を行います。保護回路付きの安全設計になっています。
- ④ データ処理部**
プログラム機能により最小二乗法、平均値、変動係数など自動的にデータ解析ができます。生波形はフロッピーへ自動記憶し、測定データはA4サイズにレポート編集します。

北光式全自動分析計

内容の要約

各種表面分析手段の開発と進歩とともにその多方面への応用に関連して、定量的分析方法の確立が急務とされている。その際の重要因子として、固体表面の二次元的ならびに三次元的分析と、入射ビームを可能なかぎりしばつての局所分析における分解能と感度向上とがあげられている。一方、実際上の問題としては合金材料や化合物材料がしばしば分析の対象とされるが、その場合には元素分析のほかには状態分析が必要となり、特に定量的分析法の確立が重要視されている。

この報告は無機固体化合物の表面および深さ方向における定量的状態分析法の確立を目的として、X線光電子分析法（以下XPSと略記）の利用により炭化ケイ素材料表面を対象にして行った研究である。

炭化ケイ素（以下SiCと略記）は各種の工学的用途を有するが、最近特に核融合炉第一壁材料として有望視され、プラズマとの相互作用という観点から研究例が増加しつつある。特にプラズマ中への不純物混入の軽減を目的としての、低原子番号材料の金属表面へのコーティングが注目されている。本研究では、まず均一エッチングのための最適条件の選定を行うとともに、XPSによる状態分析における光電子収量の基本的な検討を行い、深さ方向の定量的状態分析法の確立をはかった。次いで、核融合炉第一壁材料としてのSiC膜に応用してこの方法の適用性を実証しようとした。その結果、未だいくつかの未解決の問題は残されているが、多くの実用に耐えられる方法を確立することができた。

今後、より高い定量精度、深さ方向分解能のための改善が必要であるが、XPSが薄膜の深さ方向分析に極めて有力な測定手段となり得ることが実証された。また、他の手段（例えばオージェ分析）との複合化による同時測定はより効果的な分析手段となるであろう。

詳しい内容

1. 実験方法

(1) XPS装置

本研究で使用した装置はAEIES-200型X線光電子分光装置で、その試料室の構成を第1図に示す。スパッタエッチング用イオン銃はPHI社製の5KeVのもので、標準の使用条件で最大10mm×10mmの試料表面をラスタリング可能である。試料は回転できるので、それぞれの所定の位置に設定してXPS測定とスパッタエッチングを交互にくり返すことができる。試料室内は拡散ポンプにより 3×10^{-8} Torr以下に保った。励起用X線はAlK α ($h\nu = 1486.6$ eV)を用いた。結合エネルギーの基準はAu4f7/2のそれを83.8 eVとした。試料のチャージングによるピーク位置のシフトの補正は必要に応じて行ったが、その際試料表面に極く薄く金を蒸着しAu4f7/2の基準値からのシフト量を用いて補正を行った。

スパッタエッチングはアルゴンイオンを用いて行い、イオン入射角は試料面に対し30°、電圧5kVのビーム（直径約1mm）をラスタリングさせながら行った。イオン電流は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、アルゴンガスの純度は99.998%であった。

(2) 試料

本研究では高純度シリコン単結晶ウェハのほか、SiCコーティング膜を試料として用いた。コーティング試料はA/Bのように表わし、基板B上に作られた膜がAであることを示す。SiC/Cはパイロリティックカーボン基板上にCVD法で40 μm のSiCをコーティングしたもので、X線回析により β -SiCであることが確認された。SiC/Moはモリブデン基板上に高周波スパッタ法により3 μm のSiCを析出させたものである。

2. 結果と考察

(1) XPSにおけるシールドの影響

市販のスパッタエッチング用イオン銃を用いて大面積を均一にエッチングすることは困難で、イオン密度の均一性をあらかじめ調べておく必要がある。そこでシールドを用いる方法を考案し、その条件選択を行った。

(2) XPSによる状態分析の定量化

XPS測定から固体表面の状態分析が可能であるので、測定結果の定量的解析法が確立されれば極めて有益な情報を提供することになる。本研究ではシリコン試料のXPSスペクトルについて異なる状態のピークを分離し定量的にフラクション表示する方法を検討した。

(3) SiCコーティング膜に対するXPSの応用

まず、X線回析によりバルク構造が β -SiCであることが確かめられたSiC/Cを用いてXPS測定を行った。第2図はスパッタエッチングに伴うスペクトルの変化の様子を示したものである。最初C1sスペクトルは複雑な形

を与えるが、60分エッチングの後は単一のピークとなる。このとき表面組成はオージェ分析による結果から Si : C = 1 : 1 となっていると考えられる。このことから60分エッチング後の表面を SiC 標準として、その測定より得られたピーク形および基準データを以後の解析に用いた。第3図は前に述べたと同様の取扱いにより C_{1s} および Si_{2p} ピークを SiC によるもの (C_{1s}(SiC)、Si_{2p}(SiC)) と、より高結合エネルギー側に得られる残りのピーク (C_{1s}(resid)、Si_{2p}(oxid)) に分離し、C_{1s}、O_{1s}、Si_{2p}の相対感度を用いて得られた成分フラクションの変化を示す。横軸の深さスケールは厚さ既知の SiC 膜を用いて得られたエッチング速度 4.4 Å/min によって目盛った。図から表面が僅かに酸化されていること、また C (resid) は減少しながらも約 200 Å の深さ迄存在することがわかる。C_{1s}(resid) のピーク位置は最初表面汚染によると思われる炭化水素の位置であったが1分のエッチング後はグラファイトの位置に移った。このことからこの膜の表面で過剰な炭素が遊離炭素として存在すると推定される。

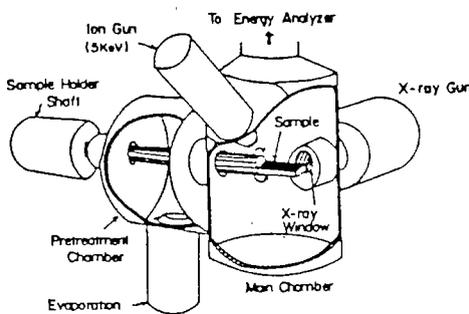
次に、SiC/C による結果を参照しながら SiC/Mo の XPS 測定を行った。この試料の SiC 膜の厚さは約 3 μm と薄く結晶性が良くないために X 線回折による同定は不可能であった。SiC/C の場合と同様にしてスパッタリングによる組成変化を調べた結果を第4図に示す。各成分の変化のパターンは SiC/C と良く類似している。しかし光沢の差異から推察されるように SiC/C に比べ、SiC/Mo の表面はより大きな粗さを有するので、炭素過剰層が表面の大きな凸凹に沿って存在することにより見掛け上大きな厚みとして観測される可能性もあり、この実験結果のみでは厳密な厚みの比較はできない。炭素過剰層の詳しい構造およびその成因については引き続き検討を行っている。

特長

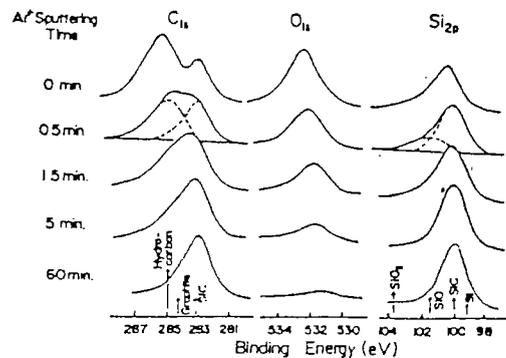
炭化硅素は、各種の工学的用途を有しているが、最近では核融合第一壁材料として有力視されている。この研究は X 線光電子分光法によって、炭化硅素の表面及び深さ方向における定量的状態分析法を確立しようとしたものである。その結果、この方法は、薄膜の深さ方向の分析について極めて有力な技術であることが実証された。

応用範囲

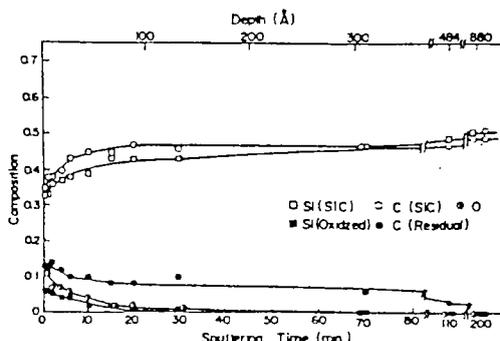
原子力発電の炉壁材、一般発電所のタービン関係、その他材料の表面評価技術



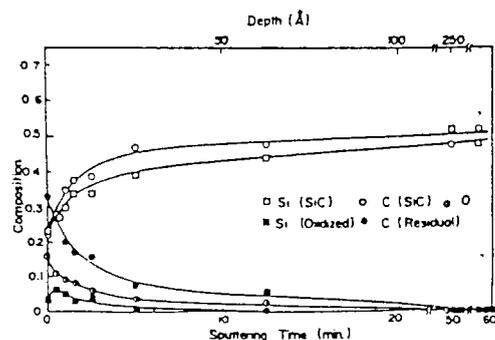
第1図 XPS 装置



第2図 SiC/C のスパッタリングによる XPS スペクトルの変化



第3図 SiC/C のスパッタリングによる組成変化



第4図 SiC/Mo のスパッタリングによる組成変化

オゾンによるバイオハザード防御装置

内容の要約

近年、分子生物学や遺伝子工学などの発展にともない、遺伝子組換え技術を駆使した研究により、自然界に存在しない遺伝子をもった生物を作るといった研究が盛んに行われるようになってきている。それに伴って、これまで存在しなかった病原性微生物を作り出す危険性も増大しており、そのため、この遺伝子組換え実験には内容に応じて徹底したバイオハザード防御対策が求められている。

したがって、その対策として最近では安全キャビネットの使用や、実験室そのものに安全対策設備を備えた P₃、P₄ レベルの実験室（組換え DNA 実験指針、内閣総理大臣、昭和 54 年 8 月 27 日付）の使用が義務づけられている。

ところで、現在バイオハザード防御施設で用いられている滅菌、消毒法は、実験器具や廃棄物については高圧蒸気法、排水については煮沸（130℃）法であり、また、安全キャビネットや安全実験室の滅菌、消毒に関してはホルマリンくん蒸法が指定されている（組換え DNA 実験指針）。しかし、これらの方法は後述するように一長一短があり、必ずしも満足すべきものではない。

本研究者らは、永年オゾンについての研究を進めてきた関係からこのような欠点を克服すべく、操作が簡単で効果的な新しいバイオハザード防御装置の開発を試みた。オゾンはバイオハザード因子に対する滅菌、分解力が優れている上に、空気と電力から容易に製造することができ、しかもその制御が簡単であり、これを用いて滅菌、分解すれば大気系、水系いずれにおいても自動化が可能で操作が簡単であること、残留オゾンは活性炭で除去することが可能であり、大気を汚染しないこと、及びオゾンはガス体であるため紫外線と異なり滅菌、消毒されない部分を生じることがなく、また容器の中に封じ込めてある試験体を損う恐れがないことなどの点に着目し、この技術を開発した。

詳しい内容

1. 従来技術

先に述べた高圧蒸気法は小型のものには適用しうるが、大型のものには適用が困難で、その上試験体を封じこめてある容器の滅菌、消毒には不相当である。また排水の煮沸法についても、少量の場合にのみ使用可能で、多量の場合は使用しにくいという欠点を有している。

一方、安全キャビネットや安全実験室内をホルマリンくん蒸するには、くん蒸装置を別途持ち込む必要があつて簡便ではなく、しかもホルムアルデヒドの滅菌、消毒力が比較的強くないために、ホルムアルデヒド 7000 ppm に 60 分間さらすという高濃度、長時間の処理が要求される。さらに滅菌、消毒後のホルムアルデヒドは多くの場合は大気に放出されており、このことはホルムアルデヒドの有毒性の点から問題があり、また仮にホルムアルデヒドを水に吸収させて除去するとしても、その排液の処理が再び必要となって煩雑である。

また、補助的な滅菌、消毒として併用されている紫外線照射は、物体の陰の部分に対して有効ではなく、しかも試験体を封じ込めている容器がガラスであれば、試験体を破壊する恐れがあるなどの欠点を有している。

2. オゾンによる方法

この方法は、安全キャビネット又は安全実験室の空気導入口にオゾン発生部を直結して、高濃度のオゾンガスを該キャビネット又は実験室に導入し、その中のバイオハザード因子を滅菌、分解しうるようにするとともに、該キャビネット又は実験室からの排水を処理するための排水処理部にも別途該オゾン発生部からの高濃度のオゾンガスを供給し、排水中のバイオハザード因子を滅菌、分解しうるようにしたものである。

このバイオハザード防御装置は、分子生物学や遺伝子工学などにおける遺伝子組換え技術の駆使によってできた組換え体のもつ危険性や、あるいは病原性微生物特にウィルスなどによって生ずる危険性の排除を対象としており、したがって、従来の滅菌法の概念を越えた強力な滅菌、分解による防御装置である。

すなわち、従来の病室、医療器具等の消毒、滅菌処理においては、実質上、有害作用が認められなくなる程度に細菌の作用が弱められればよいので、オゾンを用いる場合でも 30～40 ppm という低濃度のものを用いれば十分であり、それ以上の濃度のものはむしろ保健や環境汚染の点で好ましくないとされていたが、バイオハザード防御装置においては、バイオハザード因子の細胞膜やエンベロープ、カプシドが破壊されて中にある遺伝情報を有する DNA が破壊され、しかも破壊された DNA が再生不可能になるまで処理しなければならないため、100 ppm 以上という高い濃度のオゾンを用いることが必要である。

オゾンは、バイオハザード因子に対して、従来用いられているホルムアルデヒドに比べて優れた滅菌、分解、不活性

化力を有している。例えばタバコモザイクウィルスの核酸の場合、オゾンの不活性化力はホルムアルデヒドのその約1000倍に近い。

一方、ホルムアルデヒドによる遺伝子の不活性化メカニズムについては、核酸中のグアニン、シトシン、アデニンなどのアミノ基がホルムアルデヒドによって、モノ又はジメチロール誘導体に変化することが知られているが、このように単に核酸塩基がその類縁体に転化した程度では、修復酵素により修復されて元の活性を再現する可能性があることが現在判明している。

本研究者はオゾンによるDNA破壊メカニズムについて検討した結果、その破壊がグアニン塩基を中心とするものであること、すなわち、グアニンは4ないし5程度の二重結合の開裂からさらに数種類の化合物に分解し、またチミンも同程度の速さで分解し、遂には分子鎖切断に至るとの知見を得た。

このようなオゾンによるDNA破壊メカニズムではDNAの修復は不可能で、したがってバイオハザード防御対策にオゾンを用いることは、殺菌、不活性化の速度と効果において極めて有効であるといえる。

本装置においては、オゾン発生部から直接供給される100ppm以上の高濃度のオゾンガスを密閉系の安全キャビネット又は安全実験室に通ずることによって、空気中に浮遊するバイオハザード因子や、粘着、固着しているバイオハザード因子を容易に滅菌、分解することができ、従来の高圧蒸気、ホルマリンくん蒸、紫外線照射を用いたバイオハザード防御装置よりもはるかに効果的な装置である。

さらに、本発明装置においては、安全キャビネットや安全実験室からの排水に上記のオゾン発生部からの高濃度オゾンガスを通じることによって、その中に存在しているバイオハザード因子を効果的に滅菌、分離することができる。

なお、安全キャビネット又は安全実験室及び排水処理部での処理に用いられた後の排気ガスは、オゾン除去部に送られ、ここで活性炭と接触して残存オゾンが除去され、実質上無害な状態で大気中に放出される。第1図はこの方法の実施例を示すものである。

特 長

遺伝子工学の研究は今後ますます広く、深くなって行くであろう。それに伴って、研究室の安全管理の問題は極めて重要である。

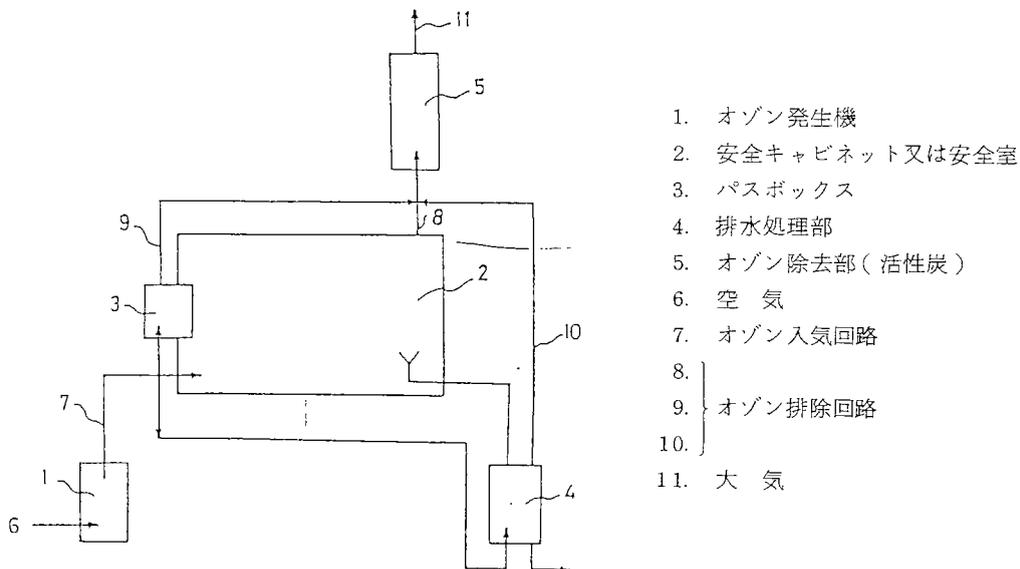
この研究は、従来の滅菌、消毒法にかわってオゾンを使用するもので、諸種の実験によりその効果を確認した。のみならず、実際使用面においても、従来法に比べて多くの長所を有することも認められた。よって今後十分実用に供し得る方法であると考ええる。

応用分野

分子生物学、遺伝子工学などの研究室の防御装置

特 許

- オゾンによるバイオハザード防御方法 (特願) 56-133849
- バイオハザード防御装置 (特願) 59-008945



第1図 実施例

廃ポリエチレンからの燃料油の製造

内容の要約

本研究はポリオレフィン系プラスチック廃棄物を加工・処理した安価な天然ゼオライト触媒（粒径 3～5 mm）を用いて比較的低い温度で 2 段階で熱分解を行い、常温で液状の炭化水素油を得るものである。1 段階では槽型反応器内に触媒を投入し、攪拌させながら 430℃ から 460℃ の温度範囲で熱分解させ、熱分解速度の促進と反応器壁へのカーボン付着・固化を抑制する。2 段階目の触媒充填塔では 1 段階目で熱分解させて生成した蒸気状生成物を 430℃ から 460℃ の温度範囲で接触分解させ、生成油を軽質化させることにより油化する技術である。ベンチスケール規模の実験装置で 2 段階の接触分解を行った結果次のことが判明した。

- (1) 1 次分解槽に天然ゼオライト触媒を使用してポリエチレンを熱分解すると、触媒なしの熱分解に比べて処理量が 3.3 倍ほど多く処理できる。
- (2) 2 次分解塔に同じ触媒を使用し引き続き接触分解すると、生成油の低分子量化が行われ、常温で液体状のガソリンと灯油との中間留分に相当する油が得られた。
- (3) 接触分解によって触媒カーボンが含蓄されるために、槽内壁の伝熱の悪化防止と配管などの閉管の阻止が可能であった。

本プロセスの実用化開発は、新技術開発事業団の委託開発課題の一つに選ばれており、(株)サンエスにおいて 2 カ年の計画で引き続き進められている。

詳しい内容

1. 接触分解装置の概要

ベンチスケールの実験装置を第 1 図に示す。装置の構成は原料ホッパー（容積 24 ℓ）、1 次分解槽（容積 70 ℓ）、1 次分解槽加熱バーナー（灯油を使用）、2 次分解塔（容積 35 ℓ）、生成物の水冷却器及び生成油とガスの流量計から成っている。

原料のポリエチレンは予め計量されて原料ホッパーに投入され、10 分間隔ごとに断続的に固体のまま 1 次分解槽内に供給される。1 次分解槽には加工・処理をほどこした天然ゼオライト触媒 25 kg（30 ℓ）が予め投入され、攪拌翼（20 回転/分）で攪拌されている。1 次分解槽内の触媒部分の温度は灯油バーナーの調整によって熱分解温度 430℃ から 460℃ に保たれており、供給されたポリエチレンは直ちに設定した温度まで加熱されて分解される。この熱分解温度で蒸気状生成物となるまで滞留し、低分子化するにつれて 2 次分解塔に導かれる。2 次分解塔では、天然ゼオライト触媒 26 kg ほど充填されており、電気ヒーターで 1 次分解槽と同じ温度に調節されている。蒸気状生成物は 2 次分解塔を通過する過程において接触分解され、水冷却器で 20℃ 程度に冷却されたのち、ガスと油に分離されてそれぞれ流量計に導かれる。C₁～C₅ の低級炭化水素はガス流量計を経て系外へ出る。一方、C₅ 以上の炭化水素は液状油となって貯液槽に貯えられ、一定時間毎のレベル測定により生成油の留出量が計測される。

2. 試料及び触媒の特性

試料の高密度ポリエチレンは粒径 3.5 mm φ × 2.0 mm のペレット状のもので、粘度平均分子量 6.5 万、灰分 0.049 %、密度 0.954 g/cc である。天然ゼオライト触媒の組成割合は、SiO₂ 65.0 %、Al₂O₃ 12.5 %、その他 22.5 % であり、粒径 3.0 %、かさ比重 0.77 g/cc、充てんの空隙率 0.55 cc/cc である。

3. 接触分解装置による連続試験結果

(1) 1 次分解槽の試料処理量

1 次分解槽において、触媒層の軸方向及び平面方向の温度差を 30℃ 以内として実験を行うために設定した熱分解温度によって、処理が定められる。1 次分解槽に触媒又は砂（粒径 0.15 mm）を使用したときの熱分解温度と処理量の関係を第 2 図に示した。触媒を使用した場合には処理量が 3.3 倍ほど増加している。

(2) 物質収支

1 次分解槽と 2 次分解塔に触媒を使用したときの分解温度による生成油、生成ガス、残留カーボンの収量割合を第 3 図に示した。生成油は熱分解温度 430℃ から 460℃ では収率 82 から 69 wt %、生成ガスは 13 から 41 wt % となった。ポリエチレン処理量 220 kg 以内の実験では、1 次分解槽における触媒層中のカーボン生成量は 3.5 wt %、2 次分解塔では 1.5 wt % であった。また、ポリエチレン供給量に対する生成物の収量（生成油、ガス成分、残留カーボンの合計）から求めた物質収支は ± 5 % で一致した。

特 長

廃ポリエチレンの熱分解は、従来いろいろな方法が試みられてきたが、いずれもワックス状の生成物が得られ、取扱いが困難で進展しなかった。

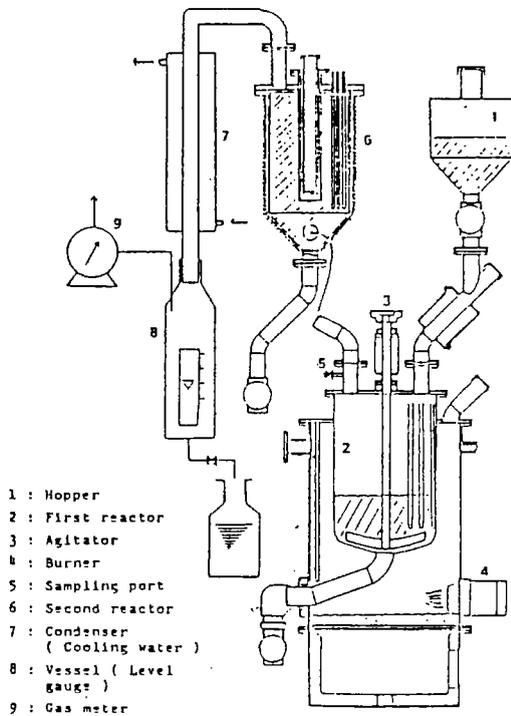
この方法は、2段階の熱分解を行い、更に天然ゼオライトの接触分解を併用して、良質な燃料油を得ることに成功した。

応用分野

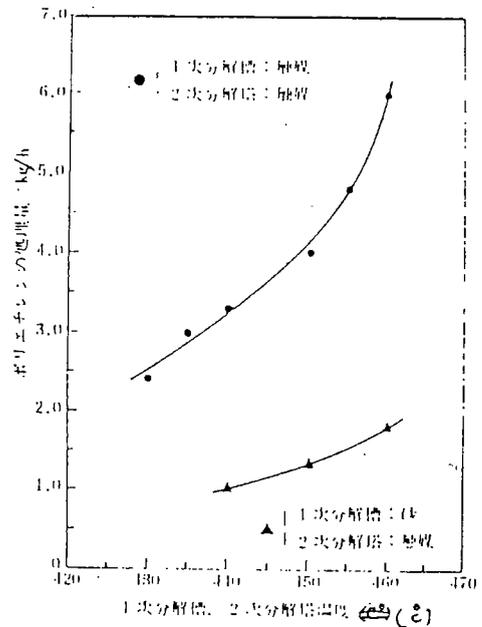
ポリオレフィン系プラスチック廃棄物からの燃料油の製造

特 許

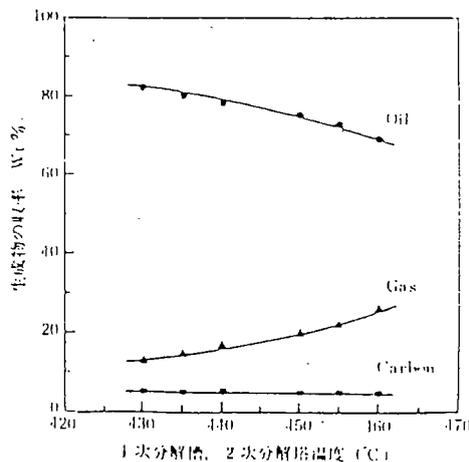
- プラスチック廃棄物の熱分解法とその装置 (特願) 58-048927
- プラスチック廃棄物の熱分解法とその装置 (特願) 58-048928
- ポリオレフィン系プラスチック廃棄物の熱分解法とその装置 (特願) 58-048929
- 廃プラスチックの熔融流れ促進方法 (特願) 58-194329
- プラスチック廃棄物の付着物分離法 (特願) 58-194330
- 熱処理工程へのフィルム状廃プラスチックの供給方法 (特願) 59-100657
- アタクチックポリプロピレンの溶断方法 (特願) 昭59. 11. 28



第1図 ポリエチレンの接触分解実験装置



第2図 触媒と無触媒の違いによる分解温度と処理量の関係



第3図 接触分解温度による収量割合

石炭灰を原料とするけい酸カリ肥料の製造法

内容の要約

現在石炭火力発電用の石炭量は約1000万トンであり、今後の増設を考えると一層増加する状況にある。この石炭火力の最大の廃棄物は、電気集じん機で捕集されるフライアッシュであって、使用炭の平均灰分を20%とすれば、その排出量は150~200万トンを超えることになる。フライアッシュは、概ね200メッシュ以下の球状粉体で、主成分はSiO₂である。現状では排出量の一部はセメント混和剤として用いられているが、その他は未利用のまま埋立処分に回されているので、この利用法の開発は一層望まれるところである。そのひとつとして、フライアッシュを原料とする肥料の製造が試みられているが、その製造法において、あらかじめ原料に、燃料として微粉炭を混合し、自然法によって流動焼成をする方法を開発したので、その経過を報告する。

この方法は既に、電発フライアッシュKK磯子肥料工場において使用されており、期待通りの実績をあげている。また、操作上からも極めて安定しており、十分スケールアップに耐えることができる。特徴的な点をあげると、(1)灯油燃焼炉の熱風による焼成法に比べて燃料費が格安になること。(2)製品のく容率が高いこと。(3)熱風方式では、分散板及び風函が著しく高温になる点が難色であるが、この方法では、たかだか300℃で、装置保持上も有利である。(4)ただし、微粉炭混合のため前処理の容量は増加することになる。

詳しい内容

1. フライアッシュ

フライアッシュの成分は、石炭によりやや異なる。ここで用いたものは、太平洋炭のフライアッシュであって、分析値は第1表の通りである。

2. 製造プロセス

製造プロセスの全容は第1図に示した通りであるが、そのプロセスの中心となる焼成法について、種々検討した結果この研究において開発された「微粉炭巻き込み流動燃焼法」を採用した。

3. 焼成法

原料は第1図からも分るように、①フライアッシュ、②水マグネシウム又はドロマイト、③微粉炭、④苛性カリが、最終製品の成分を想定して配合される。粒度は2~3mmである。

焼成装置は流動層であって、パイロット段階の概要を第2図に示した。流動層を採用した大きな理由は、1)温度制御が精密に行われ、温度分布も少ないので安定した製品が得られること。2)不動部分が少ないのでクリンカーの発生がない。3)熱収支も良好であるなどである。

この実験用流動層について概略の説明をすると、塔径6"、塔長1mのベンチスケールのものである。分散板は単板に2mmの穴を開孔比1.5%に開けたものを用いた。また製品は、主として溢流管から得られるが、その位置は分散板から2.5cmのところについている。運転方法は、スタートにあらかじめ電熱を用いるが、400℃を越すと、包蔵した微粉炭が燃焼を始めて昇温するから電熱を切り、所定温度に達したならば、供給量制御によって自動運転に入る。実装置ではスタートの場合は、別に熱風発生炉をもっているが、基本的な差はない。

4. けい酸カリ肥料

けい酸カリ肥料の試作品は、数年間にわたって、全国の農業試験場などで試験が行われた。その結果、肥料として、非常に優秀なものであって、次のような特徴があることが証明された。

- (1) 濃度障害がない緩効性肥料である。
- (2) 土壌条件に左右されないで、どんな土地にも施肥できる。
- (3) 作物の根を丈夫に育て根群の発育を良くする。
- (4) 施設園芸や、追肥の困難なマルチ栽培に効果がある。
- (5) イモチ、ゴマハガレ病の発生を防ぎ、畑地の土壌伝染病や、ネコブセンチュウに対する抵抗性等に効果が期待される。
- (6) 野菜、果実、花弁等の作物体内の塩基性バランスを良くし、輸送中の「しおれ」や荷いたみを少なくする。

また、水耕栽培で実験した結果も、分ケツ率の向上とか、倒伏防止等、良好な結果を得ている。

特長

けい酸カリ肥料製造の基礎試験の結果によると、焼成温度と滞留時間によって、く溶性カリ、特に可溶性けい酸の量が著しく変化することがわかった。公定規格を満足するためには、これらの条件を十分に満たすような焼成法が必要となり、

その点から流動焼成法が選定された。しかも、重油を使わないで、原料に石炭を混練する方法が開発されたのである。

この方法は、コスト的にも、装置的にも、また製品の品質からも最善の方法である。

応用分野

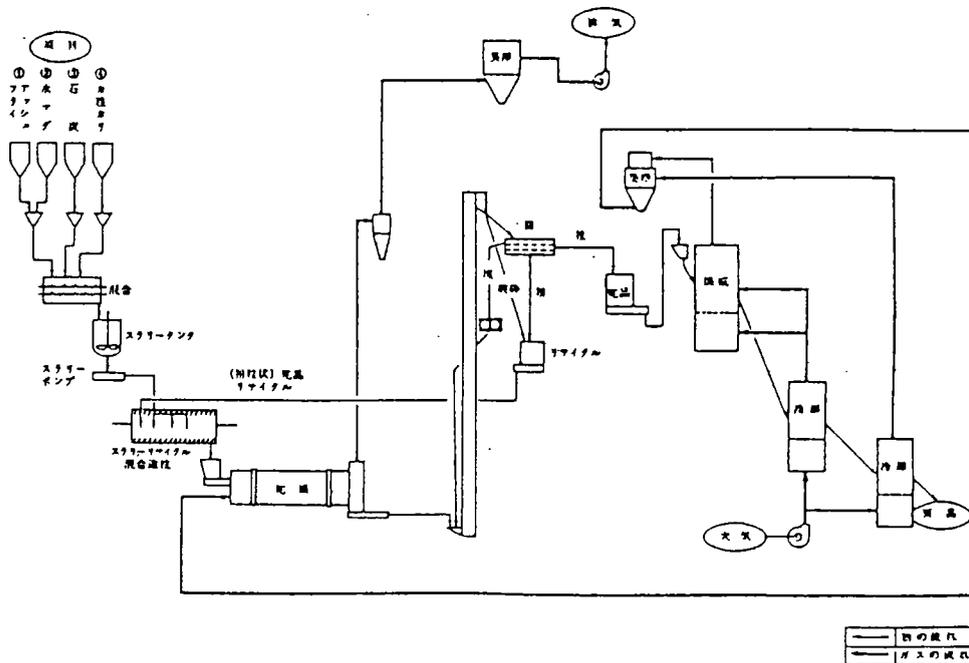
他の肥料、あるいは無機物の焼成法に応用できる

特許

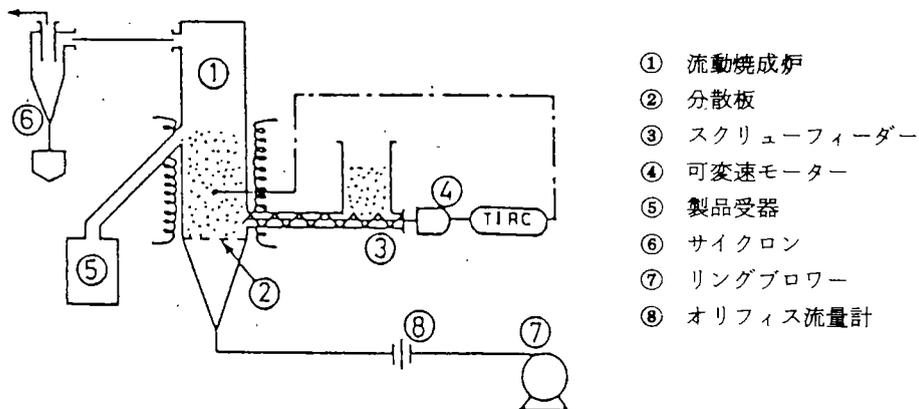
○ク溶性けい酸カリ肥料製造方法（特許） 1057768

第1表 石炭灰の分析値

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃
含有率	47.45	20.03	7.08	8.38	1.39	1.15	0.73



第1図 製造プロセス



第2図 装置

プラズマ発光分析装置（ICP）による石油中のバナジウム、ニッケルの定量

相手先企業の概要

企業名：出光興産株式会社北海道製油所

従業員数 約260名

資本金

売上高

業種 石油精製業

精製能力

常圧蒸留装置	90,000バレル/日
接触改質装置	18,000バレル/日
ナフサ水素化脱硫装置	27,000バレル/日
灯油水素化脱硫装置	25,400バレル/日
重質軽油水素化分解装置	15,000バレル/日

出光興産(株)北海道製油所は、北海道・東北地区に石油製品を安定供給するために、国内4番目の製油所として、昭和48年苫小牧市に完成し稼働をはじめた。最近では59年10月に重質軽油水素化分解装置が完成し、白灯油増産に力を入れている。

指導を受けるまでの経緯

当時、昭和59年に稼働する予定の重質軽油水素化分解装置は、重質軽油を原料油とするが、その油中に含有されるバナジウム、ニッケルが触媒毒となるため、これらの含有量を0.1 ppmレベルまで精度よく定量する必要があった。そこで出光興産中央研究所が開発した分析方法を基に、ICP分析装置により重質軽油中のバナジウム、ニッケル分試験法の測定条件を検討すべく、すでにICP分析法に技術をもつ、北海道工業開発試験所に技術指導を仰いだ。

指導内容

ICP分析装置による測定は、試料の粘度によって吸上量が変化するので、その粘度調整が問題となる。試料が水溶液であれば問題にならないが、重質軽油中のバナジウム、ニッケル分を水溶液試料にするには、灰化処理など操作に長時間を要するので溶媒に希釈して直接測定するための最適条件について指導を受けた。

技術的成果・効果

分析条件は、検討の結果次のように設定した。

クーラントガス	1.6 l/min
キャリアガス	0.6 l/min
プラズマガス	1.5 l/min
高周波出力	1.4 Kw
溶媒	キシレン
試料の粘度	0.8 cp (30℃)

上記の条件で、原油の油種などを変えた8種類の重質軽油を測定した結果、バナジウムは0.1～1.1 ppm、ニッケルは0.1～0.3 ppmであった。また当分析方法は、短時間に測定でき分析感度、精度とも良好であることから十分に実用に供されることを確信した。

生、消石灰の粒状化試験

相手先企業の概要

企業名：三和開発工業株式会社

従業員数 40名

資本金 200万円

売上高 2億円

業種 建設業

指導を受けるまでの経緯

石灰肥料は、強酸性土壌の改良に有効であるが、それが微粒子からなっているため、機械による散布の能率化が困難であり、また、風で飛散するため、使用上その肥料としての効果を減殺されている。以上の理由より消石灰の粒状化について試験を行うこととした。

北開試では粉鉍石の造粒に関する研究で実績があるため、この技術を応用すべく、技術指導を受けることを希望した。

指導内容

ディスク型ペレタイザーを用い、水を約30%添加して造粒する方法について指導を受けた。また、粒造物を水に長時間漬けた場合の崩壊および溶解についても試験を行なった。またその効果を高めるための有効なバインダーの選定を行い鶏糞を乾燥して使用することが効果があった。

技術的成果・効果

水によってペレタイズすると消石灰は容易に粒状化するが、水に溶解せず土壌改良剤として効果は少なかった。

次にバインダーとして鶏糞を乾燥して用いたが、消石灰10に対し鶏糞4の混合割合のものの造粒物は水に対して溶解性を示した。その効果は石灰による酸性土壌改良と同時に、鶏糞による植物の生育に必要な肥料の補給が可能である。

石炭灰のガラス化及び発泡材

内容の要約

石炭灰として北海道電力KK 江別発電所から排出される灰を試料とし、融点降下剤であるアルカリ土類成分の添加量（0～35 wt%）、カルシウムとマグネシウムの割合を変えた条件で溶解性、ガラス化性、発泡性、溶流性（粘性）について検討した。

融点降下剤（CaO+MgO）の添加量ならびにCaOとMgOの割合を変え、石炭灰のガラス化条件の拡大を検討した。その結果、融点降下剤の添加量が25～30%の場合1,250℃～1,300℃で良好にガラス化できることを見出した。またこれら各種のガラスについて耐アルカリ性試験を行い、ジルコニウム等耐アルカリ性を向上させる添加剤を特に加えなくても、相当に性能の良いガラスが得られることを見出した。以上の結果から石炭灰を原料とするガラスの用途としてコンクリート強化用ガラス繊維の可能性が認められた。また、発泡材について得られた結果は次の通りである。

- (1) 試料は焼成温度上昇にともない収縮→膨張（発泡）→収縮（溶融）の過程をとる。重量減少は膨張前に終了する。したがって各試料は焼成過程において最少かさ密度が存在する。
- (2) フライアッシュが増加するにつれて最小かさ密度が増大し、焼成温度が高くなる。フライアッシュが一定ならば水ガラスが増加すると最少かさ密度が減少する傾向を示す。
- (3) かさ密度が減少すれば熱伝導率、圧縮強度が減少する。
- (4) 建築材料においては熱伝導率0.1 kcal/mh℃以下のものが断熱材として有効とされているが、かさ密度0.3 g/cm³以下の試料がこの基準を満している。原料である石炭灰、くずガラス及び水ガラスの混合割合を調節することにより上記の基準を満す発泡ガラスが得られる。

詳しい内容

1 ガラス化

(1) 石炭灰のガラス化試験

石炭灰としては北電江別発電所灰（フライアッシュ）を用い、アルカリ土類成分を添加したバッチを作製した。石炭灰と添加剤の割合は重量比で石炭灰に（CaO+MgO）0～50%の範囲で混合し、さらに、CaOとMgOの比も種々変化させた試料をアルミナルツボ内で加熱溶融しガラスレットを作製した。ガラス化温度は添加する融点降下剤の量、質により異なるが、1,250℃～1,450℃であった。融点降下剤（CaO+MgO）を25～30 wt% 加えた場合、1,300℃前後で発泡、ふきこぼれなくガラス化し、流動性の良いレットが得られた。

(2) 耐アルカリ性試験法ならびに結果

得られたガラスレットを粉末とし耐アルカリ性試験に供した。耐アルカリ性試験はガラス粉末の粒子径、アルカリ濃度、時間など試験条件の取り方で再現性が大きく左右される。本研究においては比較的溶出量が少ない条件下における試験結果が再現性に優れていることから、粒子径を105～149μとし、5% NaOH 50℃、1時間における溶解量の測定により行った。

融点降下剤の量、質（CaO/MgOの異なるもの）溶融温度、および時間、等作製条件の異なる試料約100種について上記耐アルカリ性試験を行った結果おおよそ以下のことがわかった。

- 1) 融点降下剤（CaO+MgO）の量が15%～30%のガラス中に優れた耐アルカリ性を示すものが散見される。35%以上の添加量では耐アルカリ性は低下する。
- 2) CaOとMgOの割合は1:1か又は若干CaOが多い場合に耐アルカリ性が高い傾向が見られる。しかし、CaO単独の場合は良い耐アルカリ性を示さない。
- 3) 融点降下剤が少ない場合は溶融温度より高い温度において1～3時間熟成させると耐アルカリ性が向上する傾向が見られるが、融点降下剤が多い条件では熟成効果は見られない。
- 4) 耐アルカリ性を向上させる添加剤として知られる酸化ジルコニウム、酸化亜鉛は石炭灰を原料とするガラスに添加した場合にもその効果が見られる。しかし、この様な添加剤を加えないガラスでもCaOとMgOの添加量を適正にした場合、同等もしくはより優れた性能を示す場合が見られる。

2 発泡材

(1) 実験試料

石炭灰、ガラス、水ガラスはそれぞれ、北電江別火力発電所灰（フライアッシュ SiO₂ 59.52 Al₂O₃ 23.50

Fe₂O₃ 4.8 4 CaO 3.0 4 MgO 1.6 6 MnO 0.0 4 TiO₂ 1.1 1 Na₂O 0.9 0 K₂O 2.4 8 wt%)、市販ガラス粉 (SiO₂ 71.0 1 Al₂O₃ 1.7 8 Fe₂O₃ 0.7 0 CaO 8.8 8 MgO 2.8 8 TiO₂ 0.0 8 Na₂O 12.3 3 K₂O 0.0 9 3 wt%)、ケイ酸ナトリウム溶液 (試薬 J I S 1号) を実験試料とした。

試料は、原料→調合→混練→乾燥→粉砕→成形→焼成→試料 (試験片) の工程によって作成した。

粉砕した試料 10 g または 80 g に成形用蒸留水 10 wt% を添加し、30 mm φ × 12 mm または 60 × 100 × 10 mm に成形後、焼成 (600 ~ 1,100 °C、10 分間保持後炉冷) した試験片について、重量変化、体積変化、気泡径、熱伝導率、圧縮強度を測定した。

(2) 実験結果

30 mm φ 試料の各焼成温度における発泡状態、かさ密度を第 1 図に示す。フライアッシュ (FA%) ガラス (PG%) 水ガラス (WG%) とした。

試料の組成および焼成温度を選択することにより、約 1.0 ~ 0.2 g/cm³ のかさ密度を持つ試料を得ることが可能である。

60 × 100 × 10 ~ 20 mm に成形した後、焼成 (700 ~ 900 °C 10 分間保持炉冷) した試料のかさ密度と熱伝導率関係を第 2 図に示す。断熱材としては熱伝導率 0.1 Kcal/mh°C 以下のものが有効であり、かさ密度 0.3 g/cm³ 以下の試料がこの範囲に入り、20 Kg/cm² 以下の圧縮強度を有する。

特 長

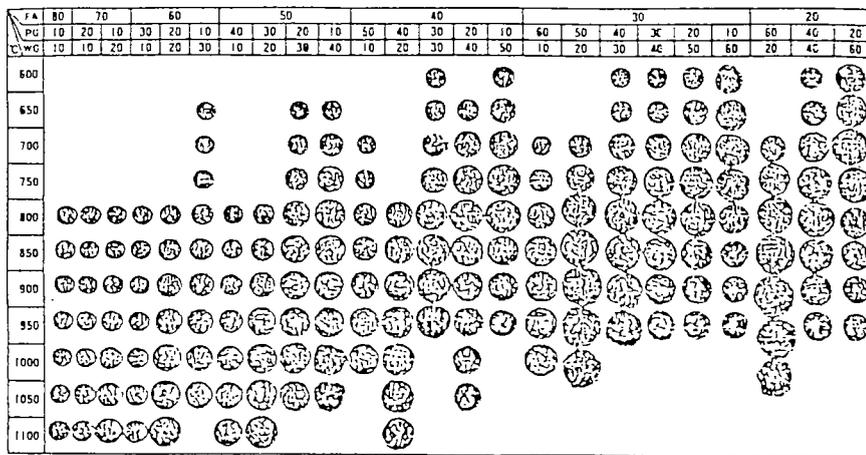
今後、石炭専焼火力発電所の増強に伴ない、多量に発生する石炭灰については、埋立その他の方策も検討されているが、一方ではより有効な資源として活用すべきであろう。

この研究は、石炭灰をガラス化する基礎的知見をふまえて、イ) ガラス化→ガラス繊維、ロ) ガラス化→発泡材→建材などのルートを検討したものである。

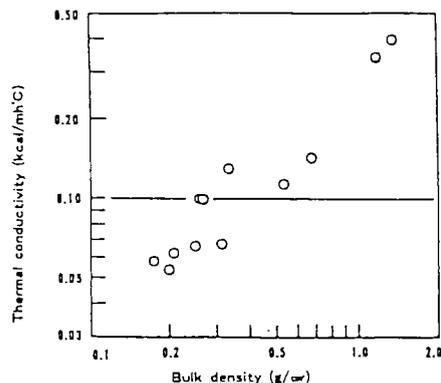
応用範囲

イ) ガラス繊維は耐アルカリであるから、コンクリートとの混合材、ロ) 発泡材は断熱性を利用した建材その他。

特 許



第 1 図 各試料の焼成状況



第 2 図 各試料の密度と熱伝導率との関係

脈動流動層

内容の要約

A. 粒子飛び出しの減少効果

流動層は、きわめて粒子の混合効果が良く、層温度が均一になるなどの長所がある反面、系外への微粒子の飛び出しがある。そのため、飛び出す粒子の反応が不十分となり、装置の設計や運転においてこの飛び出し現象は、重要な課題である。飛び出しの抑制方法は種々の方法がある。この研究では、回分流動層で流動化ガスに脈動を与え、微粒子の飛び出し実験を行うとともに、気泡のホールドアップ、頻度、上昇速度などを測定し、通常の流動層との比較を行った。

流動化粒子としてシリカバルーンを使用し、回分式脈動流動層における粒子の飛び出しについて実験による検討を行った。その結果、次のような知見を得た。

- 1) 脈動数が20-240 l/minの脈動流動層では、脈動のない通常の流動層に比べて、粒子の飛び出しが少なく、細かい粒子が選択的に飛び出す分級効果が少ない。
- 2) 脈動数を400 l/min程度に増加させると、粒子の飛び出しの挙動は、通常の流動層の挙動と同様になる。
- 3) 脈動流動層における気泡の挙動は、通常の流動層と比べて、ほとんど差がない。
- 4) 脈動流動層における粒子の飛び出しは、フリーボード部におけるガス流れの息つき現象に強く影響されるものと考えられる。

B. 石炭乾留における攪拌の省略

従来、流動層を用いて石炭を乾留する場合、しばしば分散板上のデットスペースの石炭が発火し、反応温度が高くなりすぎるため攪拌機を用いることによって、不動粒子を強制移動させながら乾留する方法がとられてきた。しかし、熱をかける際の材質の熱膨張により分散板と攪拌機が接触し分散板を損傷したり、あるいは攪拌羽根が屈曲する欠点があるうえに、機械的にも複雑化する不便があった。

そこで、極めて低い周波数の脈動を流動化ガスに与え石炭の流動乾留に応用した結果、攪拌機を使用したのと同様の安定した乾留が可能であることを見出した。

詳しい内容

A. 粒子の飛び出しの減少効果

1. 試料

本実験で用いた試料は、シリカバルーンと呼ばれる中空のガラス状微粒子である。バルーンの性状を第1表に示す。

2. 実験装置及び方法

実験装置の概略を第1図に示す。流動層は内径90 mmφ、分散板から排気口までの高さ1100 mmの亚克力樹脂製のものである。分散板は、2 mmφの孔を30個あけた開孔比が約1.5%の多孔板を使用した。ブローからの流動化空気は、サージタンク(100 l用ドラム罐)、オリフィス板を通して、回転バルブによって脈動を与え、分散板下部から流動層に供給する。回転バルブの回転を無段変速機で変え、所定の脈動を発生させた。なお、流動化空気の流量は、あらかじめ回転バルブの後に乾式流量計を設置して測定した。脈動時の流動化ガス流速 U_0 は、この流量の時間平均値から計算して求めた。回転バルブの開いている時間は1分あたり約20秒間、閉じている時間は約40秒間である。

3. 実験結果と考察

実験装置のフリーボード部における粒子の動きを目視により観察した。脈動数の少ない20~240 l/minの場合には、空気が流れた時に流子は上昇し、空気が停止している時には粒子は下方に引き下がられ、息つきしているような状態が観察された。第2図に示すように、通常の流動層($F=0$ l/min)と脈動数の多い場合($F=400$ l/min)には、飛び出し量は多く、ほぼ同様な飛び出しの傾向を示している。また、脈動数の少ない $F=20$ と240 l/minの場合には飛び出し量は少なく、両者は同様な飛び出し傾向を示している。

B. 石炭の乾留における攪拌の省略

1. 装置

乾留炉の直径155 mmφ、高さ750 mmの連続自然式流動層を用いた。原料はスクリーフィダーで炉内に供給し、乾留されたチャーは溢流管から排出される。流動化ガスは、ブローから回転バルブを通り脈動を与えられる。流動化ガスは空気を用い、回転バルブは変速機により回転数を変えることができ、回転バルブは2種類使用した。温度制

御は原料の供給量で行った。分散板の開孔比は1.3%、孔径2mmである。

2. 実験結果

原料には、粒径2mmの太平洋炭を使用した。最小流動化速度は5.3 cm/secで工業分析値は水分5.3%、揮発分45.6%、固定炭素41.2%、灰分7.9%であった。

乾留温度450℃に設定した時の脈動周波数と、その温度制御状態を第3図に示した。

①は、(A)回転バルブを用い30サイクル/分の脈動を与えた時の状態であるが、設定温度±数℃とかなり良い制御状態を示した。

②は、(B)回転バルブを用い30サイクル/分の脈動を与えた場合であるが、設定温度±5℃程度の制御状態を示した。

③は、(A)回転バルブを用い120サイクル/分の脈動を与えた時の状態である。なお、実験途中脈動を停止し、平滑流に切り換えたところ約45秒後に発火し、温度制御が全く不可能になった。

以上の結果、流動化ガスに1~120サイクル/分の脈動を与えることにより、攪拌機なしでも安定した状態で運転が可能であり、しかも酸素反応率、処理量、製品の品質などにおいても攪拌機を用いたのと同様の結果が得られ、攪拌機を省略できることが分った。このことから、脈動流動層は工業的方法として有利であると考えられる。

特 長

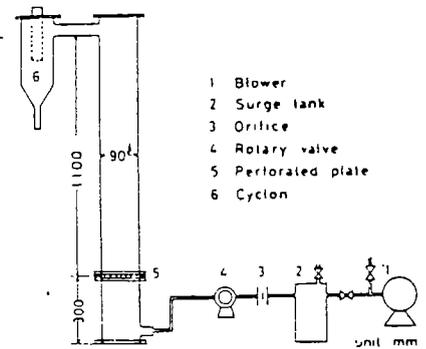
流動層において、流動化空気に脈動を与えることは珍しい試みである。その長所としては、(1)粒子の飛び出しを抑えることができること。(2)石炭の低温乾留などにおいては、攪拌機を用いないと、局部的に発火し、所望の温度における操作は不可能である。この点、脈動空気によると攪拌機を使用しなくともよいことも判った。また、流動層の特質として、流動化ガスが過大となる反応などにも適する方法である。

応用分野

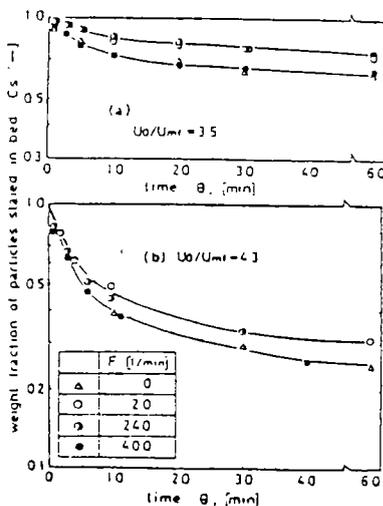
流動層で局部発火を防止する場合、飛び出しの減少を図る場合、ガス量と反応量との不平衡の場合などに応用できる技術

第1表 試 料

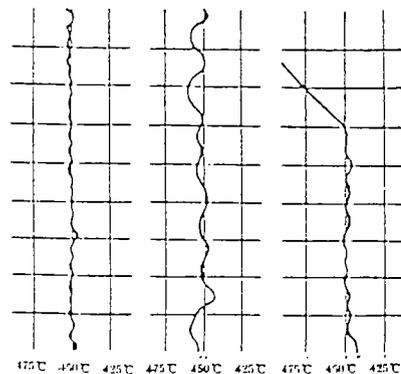
particles	Silica balloon
Density, ρ_s	0.45 g/cm ³
Bulk density, ρ_b	0.16 g/cm ³
Average particle size, \bar{D}_p	200 μ m
Minimum fluidization gas velocity.	Umf 0.7 cm/sec
(by air at 20°C 1atm)	



第1図 実験装置



第2図 粒子の飛び出し状況



第3図 温度制御状態

熱 量 天 秤

内容の要約

従来、熱重量変化と熱容量変化を同時に測定する装置として示差熱量天秤(TG-DTA)装置、示差走査熱量天秤(TG-DSC)装置がある。TG-DTA装置は、熱重量変化及び定性的な熱容量変化の測定に広く使用されている。熱容量変化を定量的に測定できる装置として、TG-DSCが製作されているが、DSCの精度は、重量変化を伴う場合の定量的な熱容量変化の測定性能を持ち合せていない。

熱量天秤(TG-CSC)は、従来のTG-DTAとTG-DSC装置を改善する目的で当所が製作したもので、昇温速度の影響を受けずに、比熱、熱容量測定及び熱重量変化を伴う場合の熱容量測定を精度よく定量化できる熱分析装置である。

本装置の特長を列記すると次のようになる。

- (1) 比熱の測定ができるほか熱重量変化とその熱容量を同時に定量的に測定できる。
- (2) 室温から900℃までガス雰囲気中で測定できる。
- (3) 試料を擬平衡時に昇温することができるので、熱容量測定の精度、分解能は、従来の熱分析装置に比べて優れている。
- (4) 試料量が30～1000mgと比較的広範囲の分析ができる。
- (5) バイアス電圧によって昇温速度を調節できるが、試料量によっても昇温速度の調節が可能である。
- (6) 本装置では、昇温速度をかえても熱容量ピークの温度位置や熱容量測定値に影響を与えない。熱量天秤の製品化については、当所と真空理工K.Kとで共同開発したものである。

詳しい内容

1. 本装置の概要と測定原理

第1図にブロック図を示す。装置の構成は、試料測定部、温度制御系、天秤回路、熱測定回路系、デジタル記録系よりなっている。試料測定部は、外側に赤外線イメージ炉が設置され、その内側に向って石英の保護管、外筒容器、断熱カバー及び試料容器からなっている。試料容器は銀製で、その底部に白金ロジウム熱電対が接して試料温度を測定するとともに、熱電保護管が支持棒となって下部の熱天秤に連結されている。

温度設定部は、外筒容器の側面と試料底部に配置してある。比熱、熱容量測定にあたっては、外側の赤外線イメージ炉の熱源で加熱すると、透明石英の保護管を透して外筒容器が加熱され、断熱カバーを通じて試料容器に熱が流入する。このように試料への熱の流入は、外筒容器と試料容器との温度差設定器で設定しておき、この温度差によって外筒容器と試料容器との間に定量的に熱移動を行わせるものである。昇温速度は、外筒容器と試料容器との温度差によって決定される。

この熱分析法は相対法であるため、比熱の既知な標準試料によって熱容量温度曲線を予め求めておき、これと同一条件で未知試料を測定することによって比熱と熱容量が求められる。

2. 測定結果

第2図、第1表には、特級KNO₃の転移と高純度Znの融解について、バイアス電圧100、200μVで測定した結果を示す。

ピークの立上り温度、ピーク温度ともバイアス電圧の影響、すなわち昇温速度の影響を受けないことがわかる。この理由は伝導型熱量計の測定原理から吸熱現象が擬平衡的に進行しているためであり、この点がDSCによる等速昇温方式と異なる点である。KNO₃の転移熱Znの融解熱とも文献値に比べて±3.0%以内で一致している。

次に、脱水反応によって複雑な反応過程の重量変化や反応熱の追跡が可能かどうかを調べるために特級MgSO₄・7H₂Oの測定を行ない、結果を第3図に示した。

第3図の重量変化、脱水熱(破線)、時間-試料温度曲線に示すように、各段階の脱水反応中の試料温度はほぼ一定に保たれており、本装置の優れた特徴が発揮されている。第3図の重量曲線から、ピークP₁+P₂は-2H₂O、P₃は-2H₂O、P₄、P₅+P₆、P₇はいずれも-H₂Oに相当することを示している。

特 長

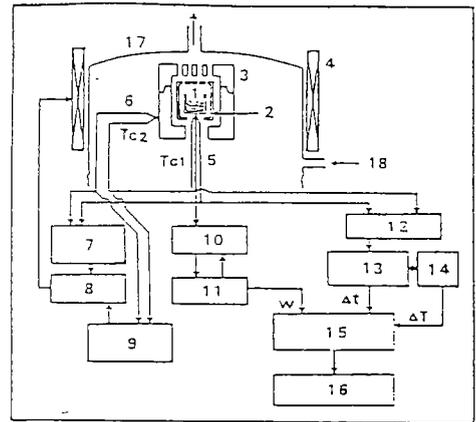
物質は一般的に、加熱すると重量増減があり、比熱もまた変化する。このような熱容量の測定には従来の測定器では困難であった。この点についてこの装置は種々の改良を加えることによって、精度よく測定し得るものとして開発した。

応用分野

- 含水結晶化合物などの脱水過程とその熱容量測定
- 液体物の蒸発熱の測定
- 各種鉱物の脱水、熱分解反応の追跡と反応測定
- 各種の燃料の脱水、脱揮発分の測定と熱容量測定
- 気固反応による重量変化と熱容量測定
- プラスチックの比熱測定と熱分解過程の重量変化と熱量測定
- 各種無機、有機化合物の熱分解反応などの速度論的研究

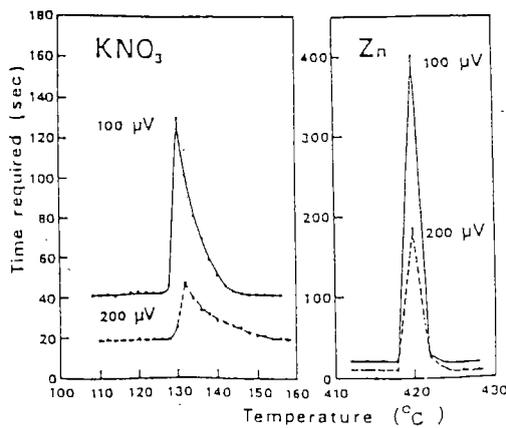
特許

- 熱量測定装置 (特願) 54-037335
- 熱量変化と熱重量変化の同時測定装置 (特願) 56-070613

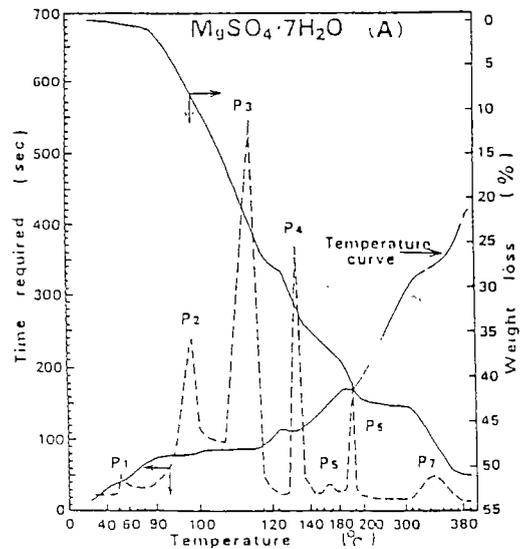


- 1: 試料容器, 2: 断熱カバー, 3: 外筒容器,
- 4: 赤外線イメージ炉, 5: 試料熱電対,
- 6: 外筒熱電対, 7: 温度差設定器,
- 8: 温度制御器, 9: 最高温度設定器,
- 10: 天秤, 11: 秤量回路,
- 12: デジタル温度計, 13: 温度設定器,
- 14: タイマー, 15: デジタル記録回路,
- 16: デジタル記録計, 17: 石英保護管,
- 18: 窒素ガス

第1図 熱量天秤装置のブロック図



第2図 KNO_3 、 Zn の測定結果



第3図 本装置 (TG-CSC) による $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の測定結果

第1表 KNO_3 、 Zn の測定値と文献値との比較

Sample	Measured value					Reported value	
	Bias voltage (μV)	Peak temp. ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)	★ Peak temp ($^{\circ}\text{C}$)	★ ΔH (J/g)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)
KNO_3	100	130	53.11	135	53.23	127.9	53.40
	200	132	53.15				
Zn	100	420	99.44	420	100.56	419.7	102.11
	200	420	99.19				

★断熱走査型熱量計

900℃まで熱重量変化と熱容量変化が同時測定 できる「熱量天秤」の共同開発

技術指導実施機関

北海道工業開発試験所

技術指導の相手先企業

- 企業名 真空理工株式会社
- 所在地 横浜市緑区白山町300
- 従業員数 70人
- 資本金 40,000千円
- 売上高 18億円(年)
- 業種精密測定分析機器製造

指導を受けるに至る経緯

当社は日本真空技術グループのメーカーであるが、熱分析装置、熱物性測定装置、赤外線炉・電気炉デジタルコントローラを主として生産している。主製品の熱分析装置は我が国の代表的製品である。

規模的には完全な中小企業であるが自社ブランドの製品製造販売を自主的にやり、年間1億円の研究開発費を使い、7人の専門研究開発研究員をかかえている開発型企業である。

オイルショック以降、省資源、省エネルギーが注目されると相次いで新素材が誕生するようになり、新建材の火災実験データ分析とか、エンジニアリングプラスチックのテスト、セラミックに中間物として使用されているバインダーの熱変化、複写機等に使用されているトナーのカーボン量測定と新しい試料の測定分析に対応する技術や装置の開発が必要になっていった。

このような状況の中で、北海道工試では産業廃棄物の中にどれ位のプラスチックが入っているかの研究をしていた。しかし、従来の熱量天秤では正確な発熱量を測定することが難しく困っていた。特に従来のものは試料を10～20mgしか入れられないため産廃のように少くとも1～2grの試料で測定する必要のあるものには対応できなかったし、900℃という高熱までを連続的に測定することなどができないため新しい熱量天秤の必要性をさし迫ったものとして感じていた。そこで、専門メーカーであり研究開発に熱心な当社へ昭和54年に新しい熱量天秤のテーマが持ち込まれた。メーカーとしても同様の認識を持っていたため両者は早速開発に着手した。

指導内容

基本的なニーズは北海道工試がまとめ、これに従ってメーカー側が試作機を作った。試作第一号機は開発に着手して1年後の55年に出来上り早速各種のテストが北海道工試の側で進められた。試用結果のデータ解析後両者で協議し即改良が行われ、また試用してみるというキャッチボールが何度か行われた。そして2年後に商品化に成功し発売されたが、今日までに30台弱が各種の研究所や大学に納められている。もちろん完成品の1号機は北海道工試に納入されており、いわば研究者としての立場だけでなくユーザーとしての立場からもソフトウェアの面で指導を仰ぎハードはメーカーが知恵を出すという形での共同開発だったわけである。

北海道工試との関係は現在も続いており、新しいサンプルの測定があると相互にデータを交流しさらによりすぐれたものへの研究開発が続けられている。

技術的成果・効果

(1) 概要

この装置は、熱重量測定装置と伝導型熱量計を組み合わせ、赤外線イメージ炉を用いて試料の熱重量変化と熱容量変化を同時に900℃という高温まで測定できる熱分析装置である。もっとも、熱重量と熱容量を同時に測定する熱量天秤は従来からあったが、試料量、昇温速度、充てん密度および測定結果のベースラインの引き方などにより大きく影響を受けるため重量変化を伴う場合の定量的な熱容量変化の測定という点では精度に若干問題があった。そのため、複合資材、新素材の時代といわれる昨今の技術開発に応えられる精度の高い熱量天秤の開発が望まれていた。

このような問題にメーカーとして開発を持っていたのが当社であり、研究者の立場から関心を持っていたのが北海道工試というわけである。両者の共同研究によって、開発目標である複雑な物質を高い精度で分析することはもちろんマイクロコンピュータが組み込まれることによりデータの解析も簡単にできるという従来の熱量天秤をはるかにしのぐも

のが開発されたわけである。

(2) 装置の断要と規定原理

装置の構成は、図のとおり試料測定部、温度制御系、天秤回路、熱量測定回路系、デジタル記録系よりなっている。試料測定部は外側に赤外線イメージ炉が設置されその内側に向って石英の保護管、外筒容器、断熱カバーおよび試料容器からなっている。試料容器は銀製でその底部に白金ロジウム熱電対が接して試料温度を測定するとともに、熱電対保護管が支持棒となって下部の熱天秤に連結されている。

温度設定部は、外筒容器の側面と試料底部に配置してある。比熱・熱容量測定にあたっては外側の赤外線イメージ炉の熱源で加熱すると、透明石英の保護管を透して外筒容器が加熱され断熱カバーを通じて試料容器に熱が流入する。このように試料への熱の流入は外筒容器と試料容器との温度差（バイアス電圧）を予め温度差設定器で設定しておき、この温度差によって外筒容器との間に定量的に熱移動を行わせるものである。昇温速度は外筒容器と試料容器との温度差によって決定される。

この分析法は相対法であるため、比熱の既知の標準試料によって熱容量温度曲線を予め求めておき、これと同一条件で未知試料を測定することによって比熱と熱容量が求められる。この測定値は試料の温度、設定温度間隔ごとに昇温に要する時間および熱重量変化が自動的に記録される。

なお、開発された熱量天秤の一般的仕様は次のとおりである。

- 測定温度範囲：常温～900℃
- 測定雰囲気：大気または不活性ガス中（ガス流量0～200ml/min）
- 試料量：0.1～2gr
- 試料容器：銀製φ8mm×19mm深
内容積5.0ml
- 測音制御熱電対：JIS R（PR13）
- バイアス電圧：0～200μV可変
- 設定温度記録間隔：2.5℃……熱容量測定
10℃……比熱測定
- 重量変化測定レンジ：1～1000mg/フルスケール、10段階選択
- 熱量測定精度：比熱容量測定±4%、吸熱量測定±6%
- 所要電源：AC200V、単相30A
- 冷却水：市水3ℓ/min
- 装置寸法：1700W×500D×840Hmm

装置の特長

- (1) 比熱の測定ができるほか熱重量変化とその熱容量を同時に定量的に測定できる。
- (2) 常温から900℃までガス雰囲気中で連続測定ができる。
- (3) 試料を擬平衡的に昇温することができるので熱容量の測定、分解能力は従来のものに比べて優れている。
- (4) 試料量が10～2000mmと比較的広範囲の分析ができるので最近の複合材料にも十分対応できる。
- (5) バイアス電圧によって昇温速度を調節できるが、試料量によっても昇温速度の調節が可能である。
- (6) 昇温速度をかえても熱容量ピークの温度位置や熱容量測定値に影響を与えない。

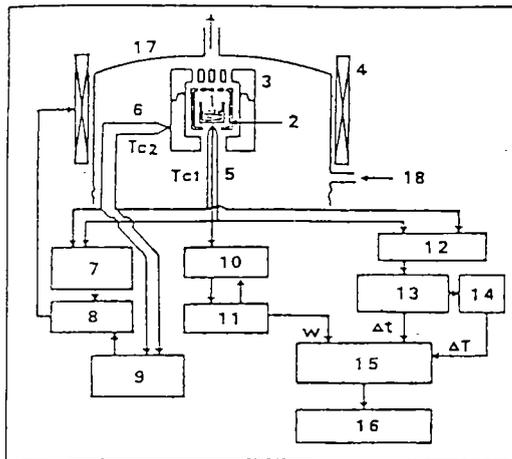


図 熱量天秤装置のブロック図

- 1：試料容器， 2：断熱カバー， 3：外筒容器，
- 4：赤外線イメージ炉， 5：試料熱電対，
- 6：外筒熱電対， 7：温度差設定器，
- 8：温度制御器， 9：最高温度設定器，
- 10：天秤， 11：秤量回路，
- 12：デジタル温度計， 13：温度設定器，
- 14：タイマー， 15：デジタル記録回路，
- 16：デジタル記録計， 17：石英保護管，
- 18：窒素ガス

- (7) マイクロコンピュータによってデータ処理するので測定結果のグラフ表示や転移熱、反応熱などの計算、データ解析の手間が大幅に省ける。

応用分野

- (1) 含水結晶化合物などの脱水過程とその熱容量測定
- (2) 液体物の蒸発熱の測定
- (3) 各種鉱物の脱水、熱分解反応の追跡と反応測定
- (4) 各種燃料の脱水、脱揮発分の測定と熱容量測定
- (5) 気固反応による重量変化と熱容量測定
- (6) プラスチックの比熱測定と熱分解過程の重量変化と熱容量測定
- (7) 触媒化合物の生成時の重量変化と熱量測定
- (8) 酸化物の酸化・還元反応とエネルギー変化の測定
- (9) 各種無機、有機化合物の熱分解反応などの速度論的研究

高効率の吸収装置（横型攪拌槽）

内容の要約

気液接触反応装置は従来から工業的に利用されているものの他、新しく開発されているものも含めて数多くあるが、これらの装置の特性が明らかにされているものは非常に少ない。したがって、悪臭のようなガス中の微量成分の反応吸収除去に使用する場合、プロセス上の諸問題の解析、予測ができ難く、また、実用装置の設計基準があいまいである。

当所では、上記のような点に留意して、横型攪拌槽と呼ばれる気液接触反応装置を手がけている。これは、横型円筒内の水平回転軸に固定した攪拌翼により、流体を接触させ、物質移動操作を行わせる回転式気液接触装置の一種である。実験装置の概略を第1図に示す。この装置は次に掲げるような特長をもっていることがわかった。すなわち、1) 高速に回転する攪拌翼によって、槽内のガスを吸収液中に巻き込み、微泡にすると同時に、液の一部は滴状となり槽内に分散し、槽内に乱流攪乱状態が形成されるので、気液接触面積が非常に増大し、また、表面更新速度が大きくなるため、拡散律速である気一液系の物質移動には極めて有効である。また、反応系に固体粒子が懸濁する場合ならびに高粘性液の吸収液のときにも有効である。2) 気、液ともに操作条件に支配されないホールドアップおよび滞留時間を選び得ること。3) ガス側の圧力損失が小さいこと、などである。

詳しい内容

NO_x、SO_xの同時除去試験

(1) 反応吸収剤の検討

第2図は、一例としてドロマイトを吸収剤として使用した時の、NO、NO₂およびNO_x除去率との関係を示した。本実験に使用した装置は気泡塔（直径3.7cm、長さ45cm）で希釈ガスに空気をを用いた。同図は、NO、NO₂の比率によってNO_xの除去率が大きく異なりNO_xとしての除去率の極大値はNOとNO₂が等mol近傍のところにあることを示している。

他のNO_x吸収剤についても基礎的検討を行い、次の様な結果を得ている。NO_x濃度500～600 p.p.m.（NOとNO₂の等mol近似ガス）をアルカリ土類化合物（Ca、Mg）の水酸化物および亜硫酸塩の懸濁液に吸収させた。NO_xの除去率は亜硫酸塩が水酸化物よりもすぐれた吸収能力を持っていることがわかった。NO、NO₂の等mol近似ガスにおいて、亜硫酸塩のNO₂の吸収率は比較的大きいが、NOの吸収率は小さかった。

排煙中のNO_xの大部分がNOであるので、NOの吸収効果を改善させるために、アルカリ土類の亜硫酸塩に、鉄、キレート化合物を添加させた吸収液系について検討を行った。ガスとしては燃焼排ガスに近似した混合ガスを使用した。アルカリ土類（Ca、Mg）の亜硫酸塩にFe（Ⅱ）-EDTAを加えることによって、NO単体ガス（500～600 p.p.m.）でもNOの吸収能は非常に増大する。共存するガスのうち500 p.p.m.程度のSO₂はNOの吸収能に対する影響は認められなかった。O₂による影響は比較的大きくガス積算量の増加と共にNOの除去率が低下した。しかし、O₂が4%程度ではその影響は比較的小さかった。

(2) 実ガス実験

第3図に、実ガス（重油暖房機排ガス）を用いベンチスケール試験結果を示す。ガス処理量は4.3 m³/hrである。NO_x除去率はNO_x除去の大小によらず、ほぼ一定値を示しており、吸収速度はNO_x濃度の一次に比例して増加する。また、本吸収装置においては、NO_x除去率は吸収液濃度に依存しない傾向を示した。NO_x、SO_x共に90%以上の除去率を達成しうることがわかった。

NO_x除去率は操作条件によってきまり、ガス供給速度が大きくなると減少するが、攪拌羽根回転数を大きくするとNO_xはほとんど除去される。しかし、排ガス中に含まれるO₂濃度が高いと、O₂による吸収液の酸化が促進されるため、吸収液の冷化速度が早くなる。したがって、羽根回転数には適切な操作範囲があることがわかった。

これらの試験結果をもとに、石炭ボイラー排ガスの脱硝脱硫パイロット試験装置（常用ガス処理量50 Nm³/hr）を製作し、除去試験を行った。この排ガス中にはSO_xやすすなどの媒塵がかなり含まれ、更に、タール状物質も含まれる非常にダーティな排ガスである。第4図に、NO_x除去率と吸収装置の羽根回転数の関係を示した。排ガス中のO₂による吸収液の劣化を考慮すれば、羽根回転数は200 rpm程度が限度であったが、NO_x、SO_x共に90%程度の除去率が得られること、また、SO_xは少量のMg（OH）₂を加えることによりほとんど除去されることがわかった。

別の実験により、吸収液の寿命について検討し、次のことがわかった。NOと吸収液の反応は気液固系の反応であるが、この反応において、難溶性のMgSO₃の溶解速度は律速とならない。第一鉄キレートはNOの吸収速度を促進し、

MgSO₃は吸収液の寿命を延長する。NOはMgSO₃を消費しており、MgSO₃の消費速度はNO濃度の1次に比例する。また、O₂は第一鉄を酸化し消費するが、O₂による第一鉄の消費速度はO₂濃度の0.5次に比例する。しかし、第一鉄濃度には依存しない。また、SO₂はNO_x吸収液の寿命にあまり影響を及ぼしていない。NO_x吸収過程で、pHの変化は緩慢であり、吸収液の寿命はpHの影響をあまり受けない。

以上のように、ダーティな石炭燃焼排ガスのNO_x、SO_x同時除去用として、本吸収剤と吸収装置は使用可能であることが明らかになった。

その他、カーボン工場の排水中のシアンについてもシアンガス放散の実規模テストを行い有効な結果を得ている。

特 長

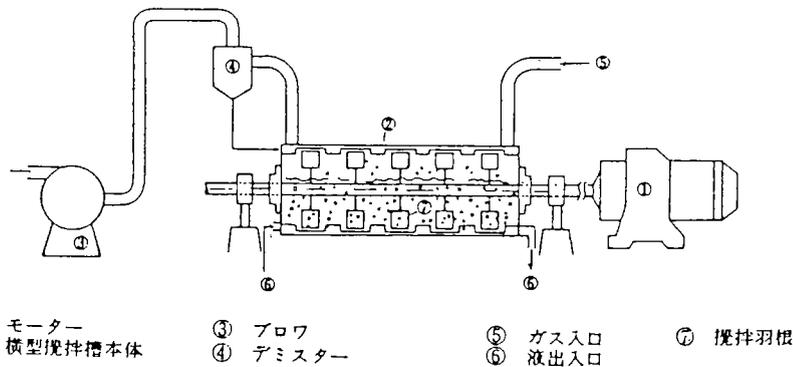
横型攪拌槽は、高速で回転する攪拌翼によって、気液接触面積を増大し、高能率の吸収あるいは放散操作を行うことができる。操作条件は、かなり広い幅で変更できるから、ホールドアップ、滞留時間を任意に選択できる利点がある。またガスの圧力損失の少ない点も特長のひとつである。

応用分野

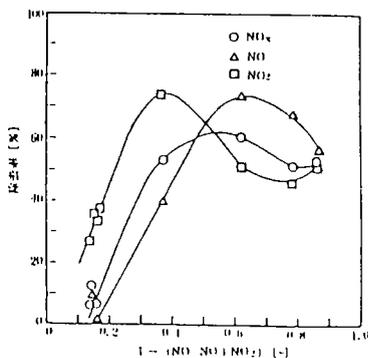
湿式悪臭除去

湿式NO_x、SO_x除去

排水中の有害ガス、例えばシアンガスの放散など公害防止機器に使用。

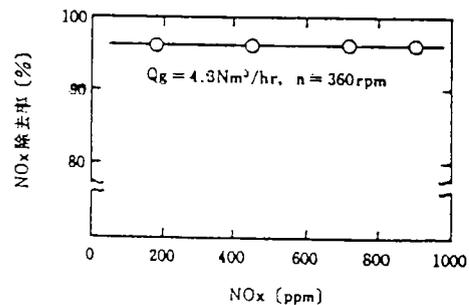


第1図 横型攪拌槽の概略図

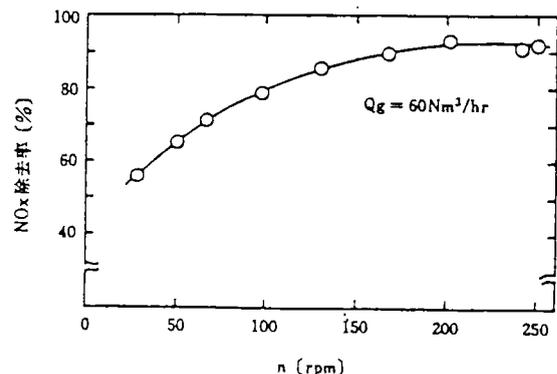


入口 NO_x 濃度: 560~720ppm / Air
反 応 剤: FIIマイド (2wt%)
ガ ス 流 量: 2 ℓ / min
温 度: 20℃ 槽 量: 300ml ℓ

第2図 NO、NO₂の混合比とNO、NO₂、NO_xの除去率



第3図 重油暖房機排ガス



第4図 石炭ボイラー排ガス

内容要約

シラスバルーンは火山灰を原料とした0.1 mm以下の微細な中空ガラス球で九工試において発明されたものであるが、その工業化について、中心となる焼成装置には北開試で開発された流動層方式が採用されている。

火山灰中のガラス質のものがバルーン化するメカニズムは別としても、バルーンを製造する条件は、900℃程度の高温で急速に焼成することも九工試の諸研究で明らかなるところである。従って、そのような焼成条件を与えるために、いろいろ装置が考えられる。例をあげれば、キルンあるいは電気炉、あるいは気流吹き飛ばし型等である。そして、流動層型もそのひとつである。

凡そどんな装置でも、一長一短があり、幾つかの考えを組合せて、なるべく長を採り、短を棄てるより方法がない。ここに流動層型をとりあげてみても、大きく分けて、濃厚流動層と、稀薄流動層がある。この場合前者であれば、バルーン化するときにガラス質が溶融軟化するの、相互の融着がおきて、満足なバルーンがつかれないのみか、流動層の運転すら続けられないであろう。また、後者であれば、適切な温度パターンを与えることは一般に困難である。そうすると、この両者の結合、即ち適切な焼成温度あるいは温度パターンを与えるものとしての粗大粒子にする濃厚流動層を形成し、一方焼成される火山灰原料は、相互融着を避けるため稀薄系にすればよい。この組合せがここで採用したバルーン製造用流動層の考え方である。

詳しい内容

1. 装置

北開試方式のバルーン製造装置の概略を述べる。

(1) 流動層

第1図のような装置に などをいれて、次第に風量を増加させながら、分散板下の圧力を測ると第2図のようにある点で圧力値が一定になる。その点を最小流動化速度 U_{mf} という。それ以上風量を増加すれば、ある点で粒子が系外に飛び出し始める。これが終端速度 U_t である。実際の粉体には粒径分布があるから、この様にきれいにないが U_{mf} の数倍の条件では、あたかもフラスコの中でお湯が沸騰するような状態であって、なかの粉体は完全に混合されているので、内部のどの点を測っても温度は一定値を示し、また同時に温度の制御も極めて容易である。それから次第に流速を大きくすれば粒子は吹き飛ばされて層内を通過するのみで、前者に比べると極めて稀薄な状態となる。この状態を輸送層と呼んでいる。気流乾燥機などはこの一例である。

いま、直径1 mm程度の珪砂を入れ、その U_{mf} の5倍程度で濃厚流動層を形成させておき、その中に径0.0 mmの粉体を送入すれば、密度が等しい場合、明らかに、微小粉体は層内に留まらず系外に飛び出すことになる。まして、バルーンの様極端な膨張によって、密度が変わる場合尚更この傾向は顕著であって、あとは簡単にサイクロンで捕集する。

(2) 熱の与え方と原料供給法

装置の外から、壁あるいは管等を通じて熱を与える場合外熱型という。装置に電熱をまいて熱を与え、内部をしかるべき温度にすることは、小さな実験装置ではよく用いられる方法であるが、工業用の場合、塔径が大きくなり、しかも内部が900℃ともなれば、外熱型では困難である。したがって、内部に直接熱を持ち込む型、即ち内熱型となるのが一般である。

ただここで注意しなければならないことは、われわれが小型の外熱炉で試験してみた、このバルーン製造というものは、当初予想していた以上に、厳格な温度条件が必要である。900℃台で20℃の差は品質にかなりの差がでることである。従って、与える「環境」として、900℃±5℃(あるいは950℃±5℃)程度の精度が装置全域について要求される。このことは、通常のバーナーを層内に持ち込んで燃焼させるというような方法では、フレームに接したバルーンは破裂して製品にならない。

よって、ここでは第1図のような、下部からの燃料吹込み方式を採用した。ガスは分散板上で均一に燃焼する。この場合爆発が下部に伝播しないために、二・三の工夫を要する。

原料も、スケール効果を消すために、下部から空気に同伴させて吹込み方式とした。従って、火山灰は、目皿下の80℃位の温度から瞬間的に層内の900℃に上昇することになる。なお層内温度は、分散板上5 cm程度から上は全く均一な状態である。

2. 結 果

- (1) ベンチスケールの実験結果を第1表に示した。バルーン収率は、原料によって著しく異なることはもとよりであるが、この例のように、同一原料でも僅かの温度差によって、明らかな差が認められる。高密度、等も同様であって、かなり、精細な焼成条件を要求されることを示している。
- (2) 条件にもよるが装置断面積 m^2 当り凡そ1 t/hr 程度の処理量となる。
- (3) 操作の点では、当初爆発等の懸念もあったが、現在は化学当量の条件でもその心配はない。またスタートアップはテストプラントでも30分程度で通常運転に入り得る。

特 長

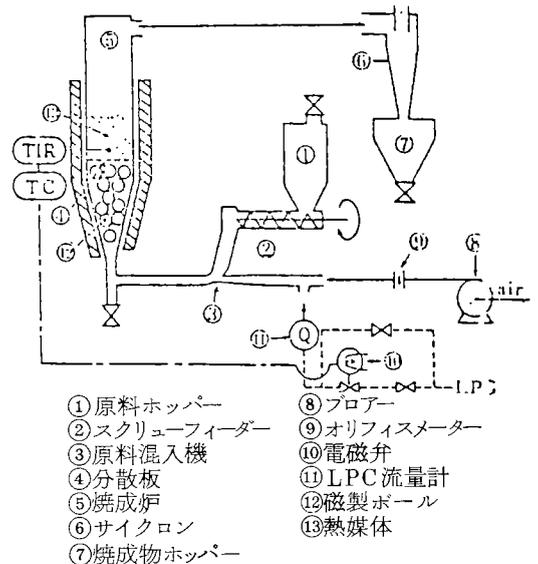
シラスバルーンは、九工試で研究されたものである。しかし、工業化の当初においては、電気炉方式の製造装置に難点があって、大量生産は軌道にのらなかった。そこで開発されたものが、この媒体流動層による北開試方式である。この方式は、温度制御がよく、融着もおきないので量産にむいている。装置費も比較的安く、操作も簡便であるなどの利点がある。釧路石炭乾留KK、他数社で実用化されている。

応用分野

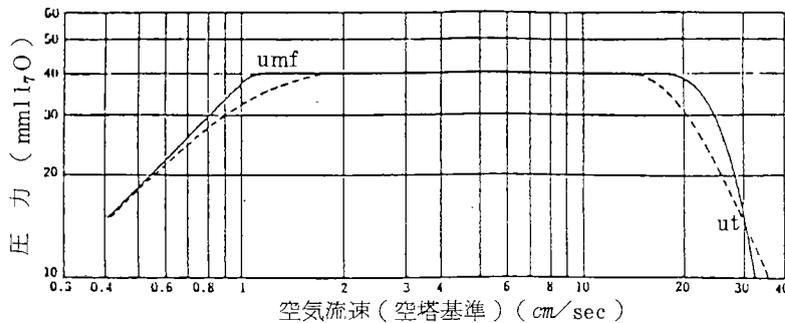
火山灰の焼成のみならず、発泡物質の製造にも適する。

特 許

○微細ガラス球の製造方法 (特許) 834675



第1図 バルーンの実験装置



第2図 流動炉の圧力降下の一例

第1表 焼成結果の一例

原料 道産火山灰

粒度 0.3 mm以下

装置 6°内熱炉、媒体4号硅砂

		# 1	# 2	# 3
層内温度	°C	900	930	950
空気温度 ⁽¹⁾	cm/sec	21.5	21.5	21.5
LPG量	ℓ/min	6.3	6.7	7.0
原量供給量	kg/hr	6.0	6.0	6.0
焼成物嵩密度	gr/cc	0.25	0.24	0.20
バルーン収率 ⁽²⁾	%	49	57	65

(1) 空塔換算NTP (2) 水選したもの

けい酸カリ肥料製造における石炭灰の改質

内容の要約

3種類のフライアッシュ(第1表)を試料として溶性けい酸カリ肥料の製造を行い、その品質の改善に効果のある添加物について以下のことを明らかにした。なおカリ源としては K_2CO_3 を用いた。

- (1) フライアッシュに対し K_2CO_3 の混合のみでは、 $c-K_2O$ 20 wt%、 $s-SiO_2$ 25%の肥料規格には達しない。
- (2) く溶性けい酸カリ鉱物 $KAISiO_4$ を形成するためには、フライアッシュ中の Al_2O_3 分は不足しているため、 Al_2O_3 の添加はく溶性の改善に好ましい。しかし、 Al_2O_3 の添加のみで、 $c-K_2O$ は20 wt%に達するが、 $s-SiO_2$ は25 wt%に達しない。
- (3) アルカリ土類金属酸化物 MgO 、 CaO 分の添加も、く溶性の改善に対して好ましい。特に MgO の添加が効果があり、 $c-K_2O$ は22 wt%、 $s-SiO_2$ は29 wt%に達した。
- (4) く溶性を示す鉱物は $KAISiO_4$ の他 K_2MgSiO_4 、 K_2CaSiO_4 であることが明らかになった。このため Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 源として粘土、マグネシアクリンカー、石灰石などの添加により、肥料の改質が期待できる。
- (5) 次の添加物として Fe_2O_3 を用い試験を行ったところ、 Al_2O_3 添加と同様な効果が認められた。その結果に基づき、アルミ製練の廃棄物である赤泥の利用を考えて添加試験を行ったところ、 $c-K_2O$ は22 wt%、 $s-SiO_2$ は26 wt%の肥料を製造することができた。

以上の結果よりフライアッシュを原料とするけい酸カリ肥料の製造に当っては、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 およびアルカリ土類金属酸化物(MgO 、 CaO)の調整により、フライアッシュ原料の種類を問わず肥料規格をクリアーできる見通しを得た。さらにアルミ製練の産業廃棄物である赤泥の有効利用方法についても一つの指針を得た。

詳しい内容

1. 実験方法

混合試料 1.5 gを金型を用い直径14 mmに圧縮成型し、横型管状炉を用い大気中で加熱し反応を行なわせた。加熱方法は成型試料を室温で電気炉に入れ、 $20^\circ C/min$ で所定の温度迄昇温し、一定温度で一定時間保持した。反応後の試料は速やかに炉外に取り出し、放冷後微粉碎しX線回折および化学分析に供した。

2. 実験結果

(1) 高温X線回折

けい酸カリ鉱物の製造に先立ち K_2CO_3 の加熱過程における結晶構造の変化について、高温X線(CuK_2)を用い大気中で検討した。 K_2CO_3 は室温において水分を吸収し結晶水を持っているが、それは $100^\circ C$ の加熱でみられなくなる。さらに $700^\circ C$ 迄のピークの変化について観察を行なった。その結果 K_2CO_3 は約 $400^\circ C$ で結晶構造は変化することが観察された。

同様の方法で、 K_2CO_3 を3.07 wt%添加したI、TおよびE試料を用い、大気あるいは CO_2 気流の中で加熱し観察を行った。その結果は次のとおりである。

$KAISiO_4$ は約 $700^\circ C$ より生成し始める。また未反応の K_2CO_3 は $850^\circ C$ 迄に消滅する。 $900^\circ C$ では SiO_2 も消滅し、 $KAISiO_4$ がさらに強く見られる。 $950\sim 1000^\circ C$ では $KAISiO_4$ の他に、回折角 2θ 約 26.5° (SiO_2 の最強ピークの有ったところ)に新しいピークが観察された。このピークは室温迄放冷すると2つのピークに分裂するもので、クエン酸に不溶の $KAISi_2O_6$ であった。加熱雰囲気(大気、 CO_2)を変えた場合のX線ピークに大きな相異は見られなかった。3種のフライアッシュ試料の結果も殆んど同じ傾向であったが、特にT試料 $900^\circ C$ 迄加熱したものは混入物のない $KAISiO_4$ のみのピークが観察された。

(2) 製造試験

T試料に K_2CO_3 を2.61 wt%混合したものをを用い、 $850\sim 1000^\circ C$ の各温度で12 min 加熱した試料の放冷、粉碎後のX線回折結果は高温になる程 $KAISi_2O_6$ の生成が多く、したがって $u-K_2O$ 分も多くなる傾向がみられる。以上の結果より最適焼成温度は、 $900\sim 950^\circ C$ と考えられた。

続いて行った実験、試料(I、T、E)に K_2CO_3 (3.24、3.48%)を混合し、30分間焼成(900 、 $950^\circ C$)した場合の、それぞれの試料の化学分析結果を第2表に示した。

この結果から、 $c-K_2O$ 、 $s-SiO_2$ は、 $KAISiO_4$ が分解することにより可溶性になるものと考えられる。したがって肥料としての特性を良くするためには、 $KAISiO_4$ を多く生成させ $KAISi_2O_6$ を生成させないことが必

要である。3種のフライアッシュの化学分析値をみると、 KAlSiO_4 を生成するためには Al_2O_3 分がかなり不足している。第2、第3の添加物として Al_2O_3 または MgO を5wt%添加した結果がRun 8~13である。この結果それらの添加は何れもc-K₂O、s-SiO₂の増加させる効果が認められ、特にMgOの効果が著しく、C-K₂Oは20wt%以上、s-SiO₂は最高29wt%のものが得られた。

化学分析結果によるとE試料のCaO分が他と比べて低いため、そのことがc-K₂O、s-SiO₂が増加しない原因の一つではないかと考えられた。これを確かめるため Al_2O_3 あるいはMgOの他に Ca(OH)_2 を4.3wt%添加して実験を行った。その結果をRun 14、15に示したが、CaO分の添加の結果が明らかに確認された。

次にその他に第6の添加物として Fe_2O_3 を、さらに第7の添加物として赤泥(主成分SiO₂、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3)の効果について検討した。Run 18、19は Fe_2O_3 を5%添加した場合、Run 20、21は赤泥を5%添加した場合であるが、何れもc-K₂Oは20%以上、s-SiO₂は25%以上に達した。

特長

フライアッシュを主原料とするけい酸加里肥料の製造は、一部で既に行われている。しかしながら石炭灰は多種多様で、どの灰も肥料製造に適するとは限らない。

この研究は、各種の灰について基礎的検討を行ない、 Al_2O_3 、MgO、 Ca(OH)_2 、あるいは赤泥などを混合することによって、幅広く、石炭灰が利用できることを示している。

応用範囲

フライアッシュからのけい酸加里肥料製造技術

その他、無機系廃棄物への応用

特許

○けい酸カリ肥料の製造方法 (特願) 59-028186

第1表 フライアッシュの成分

Sam.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	C
I	56.84	23.67	5.03	1.98	6.70	1.46	1.23	1.11	1.92
T	56.22	24.40	4.01	2.00	7.30	1.67	1.19	1.17	4.77
E	59.52	23.50	4.84	1.66	3.04	2.48	0.90	1.11	1.55
R.M.	11.22	18.70	44.22	0.18	2.62	0.77	5.47	6.79	

R.M: Red mud

第2表 添加物の効果

Run	Sam.	F.A.	Al ₂ O ₃	MgO	Ca(OH) ₂	Fe ₂ O ₃	R.M.	K ₂ CO ₃	E.T.	Time	c-K ₂ O	w-K ₂ O	u-K ₂ O	t-K ₂ O	s-SiO ₂
1	I	67.6						32.4	900	30	18.7	2.9	0	21.6	22.3
2	I	67.6						32.4	950	30	18.8	1.8	0.9	21.5	23.9
3	T	67.6						32.4	900	30	17.9	4.3	0	22.1	22.5
4	T	67.6						32.4	950	30	19.6	3.5	0.5	23.4	24.1
5	E	67.6						32.4	900	30	16.7	4.4	1.9	23.0	18.3
6	E	67.6						32.4	950	30	16.3	3.0	2.8	22.1	18.2
7	E	65.6						32.8	950	30	15.8	11.9	2.1	29.8	23.8
8	I	62.6	5.0					32.4	950	30	21.0	2.5	0	23.6	23.8
9	I	62.6		5.0				32.4	950	30	22.4	1.7	0	23.5	26.8
10	T	62.6	5.0					32.4	950	30	21.7	2.5	0	23.7	23.4
11	T	62.6		5.0				32.4	950	30	22.5	1.1	0	23.6	28.9
12	E	62.6	5.0					32.4	900	30	17.7	3.9	1.5	22.9	18.5
13	E	62.6		5.0				32.4	900	30	20.3	2.1	1.4	23.8	22.5
14	E	58.3	5.0		4.3			32.4	900	30	21.3	2.2	0.6	24.1	20.4
15	E	58.3		5.0	4.3			32.4	900	30	21.3	1.9	0.8	24.1	25.8
18	T	62.6				5.0		32.4	900	30	22.5	2.0	0	22.4	25.5
19	T	62.6				5.0		32.4	950	30	23.6	1.3	0	23.6	26.9
20	T	62.6					5.0	32.4	900	30	22.2	1.7	0	22.0	25.0
10	T	62.6					5.0	32.4	950	30	21.5	1.5	0	21.8	26.9

c-K₂O: 可溶性カリ w-K₂O: 水溶性カリ u-K₂O: 不溶性カリ t-K₂O: 全カリ s-SiO₂: 可溶性けい酸

オゾンによる下水高度処理

内容の要約

下水高度処理に対するオゾン処理の関心が高まって来た理由は要約以下のように思われる。

- 1) 在来型の処理法では不可能であった脱色、脱臭、除泡が、オゾン処理では容易にほぼ完全に除去出来る。
- 2) 殺菌力が従来使用されている塩素や二酸化塩素に比較し数十倍強力である。
- 3) オゾン処理はスラッジやその他二次汚染物質を生成しない。
- 4) 工業用オゾン発生装置の開発が進み、耐久性が強く、高性能の実用機が経済的価格で生産される様になった。
- 5) 酸素ばっ気による好気性処理法（二次処理）が開発され、その効果が認められる様になるにつれて余剰酸素をオゾンの発生原料にしようとする考えが出て来た。このように当所で提案した新しい高度処理（AWT）プロセスについて実用性の評価を中間試験により行ない多くの知見や成果を得た。これを要約すると以下ようになる。
 - 1) AWTにおけるオゾンの効用は多目的で特に有機物質の除去にはゼオライト又は活性炭との併用により一層の効果を発揮すること、すなわちオゾン-ゼオライト、オゾン-活性炭の併用はAWTに於て不可欠のプロセスであり、これ以外のオゾン利用はオゾンの本来的効用を著しく損なう結果となることが確認された。
 - 2) 再生水の水質は極めて良質であり飲用水基準と比較しやや塩類濃度が高い程度で現在の脱塩技術を併用すると純水に近い水質が得られるが現在の水事情では下水の飲用水化までは要求されていないので現段階では十分用水として使用し得る。
 - 3) 本プロセスに対する経済評価をランニングコストについて行った結果、オゾンおよびゼオライトリサイクリングシステムでは活性炭処理を含めての処理費は処理水の水質と比較すると、充分安価なものであることが認められた。

詳しい内容

1 中間試験装置

本中間試験装置は札幌市豊平下水処理場敷地の一部を借用し、100 m^2 の仮設建屋内に昭和48年度より2ケ年で建設され、同50年度より一年間試験操業を行った。試験装置は最大処理能力5 m^3 /時でのフローシートを第1図に示す。試水の二次処理水は下水処理場最終沈澱池（塩素殺菌前）より取水し、仮設建屋内に送られる。

2 オゾン処理装置

処理水は、はじめにインゼクションカラムにポンプで塔頂部に送られ、頂部にあるエゼクターでオゾンを吸引し、気-液混合体となってエゼクターに接続されている溶解管を通して塔底部からカラム内に吐き出され、漕流水は次の散気型カラム上部の注入口より落差でカラム内に注入され、順次第3のカラムおよび気-液分離槽へ同様にして送られる。

一方、オゾン発生機より出たオゾン化空気はコンプレッサーで2基の散気型気泡塔へ並列に送られ、各塔底部に設置したセラミック管状デフューザーにより微細気泡となってカラム内を上昇する。各散気型カラムおよび気-液分離槽の吐出ガスは多岐管に集められ、除泡カラム、デミスターに順次送られ、随伴する泡沫や霧状の水滴を取り除きダイヤフラムコンプレッサーで圧縮されて後述のオゾン濃縮回収装置に送られ、残存オゾンが濃縮回収される。回収オゾンはインゼクション型カラムのエゼクターで吸引される。この様に、本実験に使用されたオゾン処理プロセスはオゾン循環による閉回路プロセスが特徴で、この方式は著者らの多年の研究によって開発されたものである。

3 オゾン処理によるTOD、COD、TOCの除去処理行程におけるこれらの成分の月平均除去率を水温、オゾン添加量を対比して第1表に示した。但し、各成分の除去率は凝集ろ過水に対するものである。

4 オゾン処理工程におけるその他の成分除去

(1) 脱色、脱臭

本実験に使用した二次処理水は下水処理場の汚泥焼却場より排出される濃厚着色排水の混入もあってやや褐色をおびている。この有色成分は凝集処理、ろ過処理ではほとんど除去されないが、オゾン処理により完全に脱色された。

(2) pH、濁度

pHはオゾン処理の進行に伴い上昇する傾向を示し、濁度は減少する傾向を示した。

(3) 殺菌

二次処理水中には一般細菌3,000~4,000 N/ml 、大腸菌16,000~18,000 N/ml 程度が検出されたが凝集ろ過処理により一般細菌は約50%、大腸菌は約70%除去された。残余の菌はオゾン処理により、ほぼ瞬間的にかつ完全に殺菌された。

(4) 窒素化合物

窒素化合物はNH₃-N、結合N（ケルダール窒素）、NO₂-NおよびNO₃-Nについてオゾン処理の効果を調べたが、NH₃-Nはほとんど除去されず、結合Nはわずかに減少した。また、NO₂-Nは急速に酸化され、OC-2で完全に消滅した。一方、NO₃-Nは徐々に増加する傾向を示した。

(5) 鉄、マンガン、その他重金属イオン

二次処理水中の鉄はほぼFe³⁺で0.1 ppm程度、マンガンはMn²⁺の状態では0.05 ppm程度存在するが、オゾン処理により鉄は0.01 ppm程度で、マンガンはほぼ完全に除去された。

(6) ABS

ABSは0.1 ppm程度迄除去された。

(7) その他

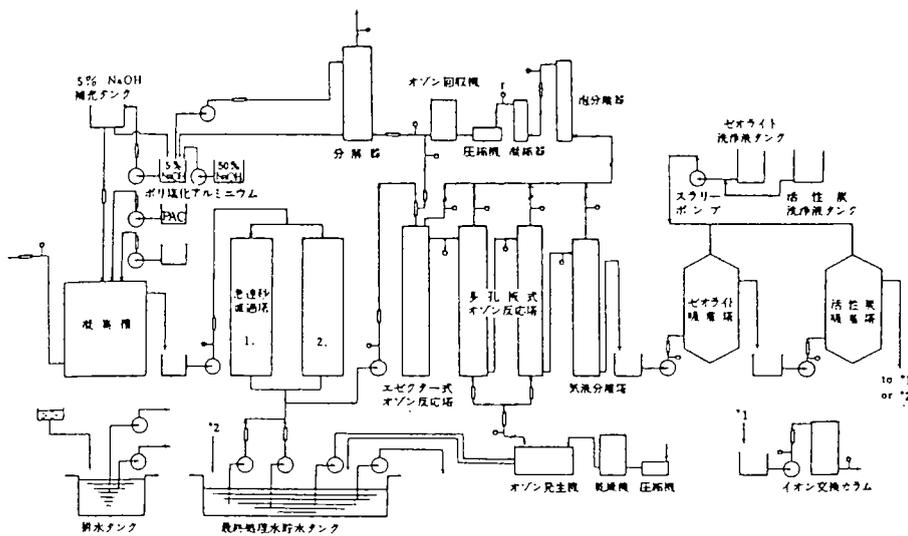
二次処理水はとくに冬期間高分子炭素化合物に起因する発泡性を示したが、オゾン処理により発泡性は著しく低下した。また、オゾン除藻作用、増殖抑制作用は顕著である。

特長

下水、あるいは工場排水の高度処理について、オゾン処理が注目されている。この研究は中規模の処理プロセスにより、実際の下水処理場において、一年間の連続試験を行なったもので、その資料は価値の高いものである。とくに、その中のオゾン接触部については、独自の工夫がなされており、オゾンの有効度を高めている。

応用範囲

下水、産業排水の高度処理技術



第1図 パイロットプラントフローシート

第1表 オゾン処理による TOD・COD・TOC 除去率 (%)

月	水温	オゾン添加量 g/m ³ (水)	TOD 除去率	COD 除去率	TOC 除去率
6	16.5	64.45	50.4	62.8	52.7
7	18.0	53.54	42.8	57.8	53.5
8	19.6	32.90	58.0	—	44.4
9	19.2	16.54	59.1	37.3	39.0
10	16.0	16.72	44.3	47.3	42.5
11	14.1	25.74	41.5	41.4	30.9
12	11.7	40.11	—	39.1	32.8
1	11.1	27.52	41.5	20.1	27.0
2	11.0	26.79	40.1	40.6	35.7

寒冷地における工場排水の高度処理（単位装置）

内容の要約

寒冷地における水処理に対して抜本的研究と技術開発を早急に行う必要がある。研究開発の具体的目標は、(イ)処理水の水質をBOD 10 mg/l、NH₃-N 2 mg/lおよびPO₄-P 0.2 mg/l、それぞれ以下とする。(ロ)処理方式は微生物処理を主体とし、水処理施設は屋外に設置し得るものとする。そのために装置の占有空間を出来る限り小さくするよう立体かつコンパクト化し、また熱損失を防止するため可能な限り密閉構造とするなど、従来の開放池型平面構造に代わるいわば塔構造の装置構成からなるプロセス開発を主眼とする。

上記の目標に沿う高度処理プロセスとして、次の単位処理による構成が提案された。

原水→(1)疎水性媒体接触式油分分離処理→(2)多段曝気式活性汚染処理→(3)吸着剤を併用する微生物脱窒処理→(4)脱リン過処理 ここではそのうち(1)と(2)について紹介する。

(1)は、エマルジョン状に分散した油分を含む排水を疎水性媒体（ポリエチレンや人造ゴム等を粒状にしたもの）に接触させることにより、媒体表面に微細油分粒子を附着合一させ、大きな油滴に成長させて浮上分離する原理に基づいている。(2)は、従来主として開放面の大きい池型曝気槽を用いて行っている活性汚泥処理を、多数の目皿で仕切りをつけて多段化したカラム型曝気槽で行わせるもので、これにより反応効率の増大、装置のコンパクト化および熱損失の防止等を計る。

詳しい内容

1 媒体流動法による油分処理

媒体流動方式による油分分離法は流動層の特性を利用するものであり、親油性と撥水性を兼ねそなえた媒体（ゴム類、特殊プラスチック類等）を油分の凝集核として排水中に浮遊流動させることにより、油滴への生長を行わせると同時に混在する懸濁物質の凝集効果をもあげるものである。また、媒体粒子の相互洗浄作用があるため、媒体再生が不用になると考えられる。

(1) 実験装置

塔の内径100 mm、高さ1,000 mmのパイロット装置を試作し、これを実験用処理装置として使用した。装置のフローシートを第1図に示す。本装置は流動槽、沈降分離槽、油分回収槽の三槽で構成されている。最上部の油分回収槽は分離された油槽の滞留部であり、原水は流入口から流入する。流動槽には親油性、撥水性の粒子による凝集核（媒体）を収納する。処理水が下向流の場合には、凝集核の比重は水より小さいものを使用する。最下部の沈降分離槽は水よりも重い不純物の沈降を行うもので、凝集核表面より脱落した附着物、重質油などは、ここで水と分離され、沈降分離槽排出口より排出される。油分と分離された水は流出口より取り出される。上下の多孔板は凝集核の浮上または沈降による流出を防止する。また、流入口、油分排出口の高さは、処理されるべき物質の状態、比重などにより計算して決定すれば、自動的に油水分離状態を保ったまま水と油は排出される。

(2) 連続処理用媒体

媒体は、旭化成工業(株)製の商品サンメディアSM-110、SM-111（粒径3～6 mm、比重1.0～1.1）およびポリプロピレン（粒径3～4 mm、比重0.91～0.93）を用いた。

(3) 結論

- イ. 媒体（SM-110、SM-111）の油分除去は、粒径5 μm程度以上の分散油滴に対して優れていた。
- ロ. 油分の除去率に最も大きく影響する処理条件は、流速と滞留時間の関係である。すなわち、試験結果では流速が小さい程、つまり滞留時間が大きい程、除去率が良くなる。流速を7 mm/sec～20 mm/secで運転した場合、除去率60～15%の結果であったが、流速を遅くすれば、さらに良い除去率が期待できる。
- ハ. 媒体の充填量については、その影響が小さいことが明らかになった。
- ニ. 本処理装置の機能は吸着によるところが大であるので、あまり高濃度の油分を直接、本装置で処理することは、媒体の寿命を短くすることになるので、前処理として比重差分離装置を設け、浮上油分を出来るだけ除去し、本処理装置の負荷を軽減する措置を講ずるべきである。
- ホ. プラスチック媒体による油分除去法は、装置として比較的簡易であり、薬注も不要であることから、有望な油分排水処理技術と考えられる。

2 多段ばつ気法による微生物処理

本システムに採用したたて型多段ばつ気方式活性スラッジ法の装置図を第2図に示す。①は6段からなる円筒たて型

ばっ気槽で、内径0.31m、高さ3m（1段の高さ0.5m）で、穴あき仕切板によって各段を分けている。各段の内容積は37.7ℓ槽全体で226ℓである。仕切板は厚さ3mmの亚克力樹脂製で、直径4mmの穴がピッチ8cmの三角形配置で19個あけてあり、この開口比は0.32%である。1段目の底面には、ピッチ4mmの三角形配置で55個の空気吹込み口があり、コンプレッサーからの空気が計量された後、分配されて各吹込み口から槽内に送り込まれる。各段のうち半分、すなわち高さにして0.25mはステンレス鋼製のウォータージャケットになっており、恒温槽からの一定温度液が循環している。他の半分は亚克力樹脂製で、サンプリング口と溶存酸素電極取付口が設けてある、槽全体を発泡スチロールで断熱してある。

寒冷地における工場排水の高度処理システムの連続試験の一環として、下水一次処理水をベースとしてコーンストープリカーおよびグルコースにより有機物濃度を調整した人工下水を対象に、多段ばっ気槽による連続処理試験を行った。その結果、次のことがわかった。

- 1) K_{La} の温度依存性は、水中における酸素の分子拡散係数の温度依存性によるところが大きい。
- 2) 酸素消費量は基質添加量にほぼ比例するが、同量の基質を時間をかけて添加すると酸素消費量は増加する。
- 3) 5℃において基質負荷が約 $0.5 \text{ g BOD}_5 \cdot (\text{g SS})^{-1} \cdot (\text{day})^{-1}$ のとき、 BOD_5 除去率95%以上、 COD_{Mn} 除去率85%以上が達成された。
- 4) 多段ばっ気槽内における窒素化合物およびリン化合物の除去は、余剰スラッジ中への取り込みによって起こっている。

特長

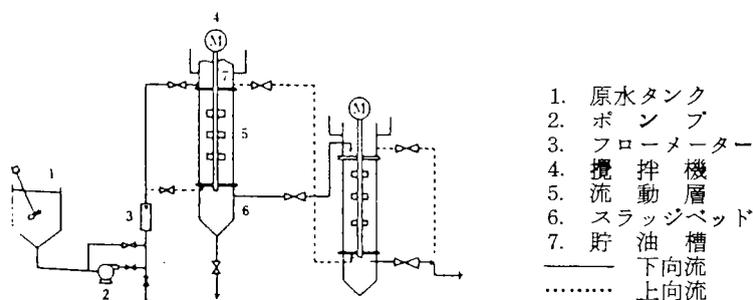
寒冷地における工場排水処理方式について、微生物処理を主体として、装置をでき得る限り小型に、かつ立体化し、かつ密閉構造とするなどして、従来の開放池型平面構造に代わる方法を開発した。

ここでは、その一部の単位装置を紹介したが、この研究の結果は、寒冷地向けの排水処理方式として、充分注目されるものである。

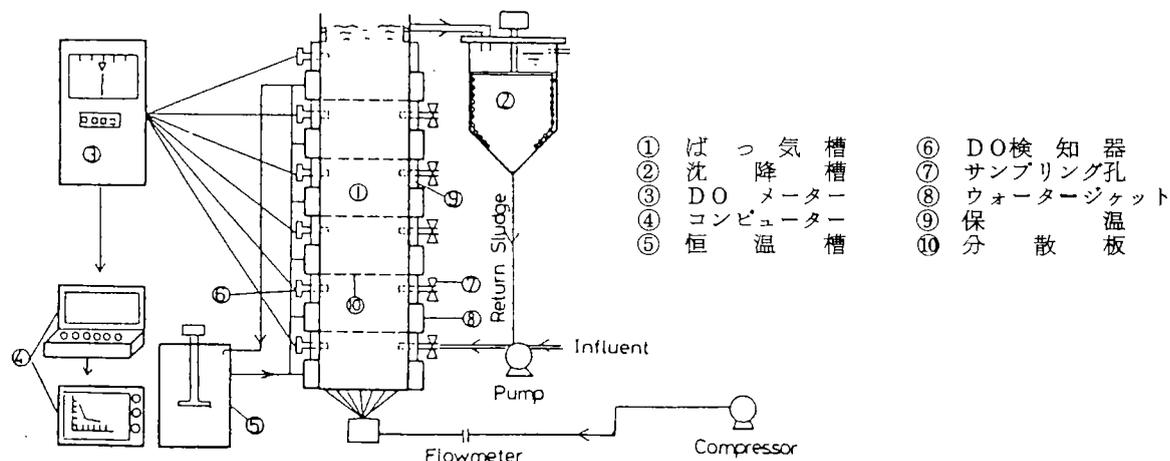
応用分野

寒冷地における水産加工場、農産加工場など中小規模の排水処理技術。

特許



第1図 油分離実験装置



第2図 多段ばっ気実験装置

寒冷地における工場排水の高度処理（脱リンを目的とした吸着ろ過処理）

内容の要約

この研究は、寒冷地向け排水処理法の一環として、脱リンを目的とした吸着ろ過処理について、1) 複層ろ過池による接触凝集法、2) 多段ろ過池による吸着ろ過法について検討したものである。

内容は、吸着ろ過システムにおける脱リン材の検討、さらに実用性を評価するためにモデル水から実排水を用いるベンチスケールの連続試験へと展開された。そして最終段階における実排水を用いた連続試験の結果から、脱リン吸着ろ過処理の総合評価が得られた。

1) 複層ろ過池による接触凝集法

総合的な結果からリン化合物60%除去における複層による接触凝集の最適な条件としては、ろ過比（アンストラ：珪砂）1：1、ろ過速度5 m/hr、Al/p モル比の1.0～1.2、pH 7.0が妥当であると考えられる。

2) 多段ろ過池による吸着ろ過法

(a) 各システムの機能別評価

第一段ろ過処理における脱リン効果は、Al/p モル比による影響が顕著である。また除濁効果については、接触凝集により満足すべき結果が得られた。第二段ろ過処理における脱リン効果は、低濃度領域での除去速度の影響が見られる。第三段ろ過処理における脱リン効果は、高濃度領域では満足すべき結果が得られた。

(b) 多段ろ過池における吸着ろ過の総合評価

吸着処理に問題があり、特に低濃度領域における除去速度の影響について、吸着材の粒度および空間速度等を検討する必要がある。

(c) 実用化について

本装置による脱リンについては、二、三の問題点を残しているが、これらの解決法として前段処理における脱リン効果を向上させるために、ろ層構成を複層から三層にして、後段処理の負荷を軽減させることが挙げられる。また一方、吸着処理における問題点については吸着材の選択から逐次見直せば、この方式による脱リン処理も有効なるものと思われる。

詳しい内容

1 複層ろ過池による接触凝集法

(1) 実験方法

(イ) 実験装置

フィルターカラムは開放型急速ろ過方式で、内径155 mm、高さ3,400 mmの塩ビとアクリル製で、処理水量は最大0.2 m³/hrである。

(ロ) 実験条件

実験用原水に用いたモデル水は、水道水にリン成分としてリン酸1カリウムを添加し、PO₄-P濃度を4.5 ± 0.5 mg/lに調整したものである。凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度は、ジャーテストおよび凝集剤添加量によるろ過特性の予備実験結果から考慮して、Al 5 mg/lとした。またpHの調整は水酸化ナトリウムを用い、設定値7.0に自動制御した。実験に用いたろ層は、上部にアンストラサイト、下部に珪砂をろ床支持用砂利層上に敷いて構成した、ろ層全厚は、900 mmとし、ろ層比（アンストラ：珪砂）を各々1：1、2：1、3：1とした。オペレーションパラメーターとしては、ろ過速度、差圧、濁度を用いた。ろ過速度は5 m/hr、7.5 m/hr、10 m/hr、差圧は最大許容損失水頭を3 m、濁度はろ過水濁度を5 mg/lとして連続記録した。洗浄操作は、差圧および濁度の設定基準値またはリン除去率60%以下の値のいずれかが示された場合、実験を停止して逆流洗浄を行った。

(2) 実験

複層による接触凝集の脱リンろ過実験結果を第1図に示した。

この結果から、リン除去率60%における複層接触凝集のろ過特性として、以下のことが判明した。

- (イ) ろ層比（アンストラ：珪砂）1：1、ろ過速度5 m/hrの場合、生産水量は40 m³/m²の最大値を示した。
- (ロ) 同一ろ層比では、ろ過速度の増加とともに生産水量は減少し、減少率は37.5～70.6%を示した。
- (ハ) ろ層比を1：1、2：1および3：1と変えた場合、上部アンストラ層が厚くなる程同一ろ過速度の生産水量は低

下する傾向にあるが、2 : 1から3 : 1の過程では、同一か、または増加を示した。

- (ニ) Al/Pモル比は1.03~1.18の範囲で行われたが、初期には70~90%のリン除去率を示した。またリン除去率60%に近づく凝集剤Alの漏出が見られた。
- (ホ) 差圧については、ろ過速度の増加およびろ層比におけるアンストラ層の増加とともに上昇する勾配が大きくなる傾向を示した。

2 多段ろ過池による吸着ろ過法

(1) 実験方法

(イ) 連続装置

実験に用いた連続装置は、3基の堅型塔を連結させたもので構成される。

(ロ) 実験条件

実排水は下水一次処理水をベースとして、適宜コーンステープリカ(CSL)乳化灯油、グルコース等を添加したものを利用した。実排水については油分100mg/l、COD500~1,000mg/lのものを処理する計画であった。従って、これらの不足する成分および濃度を調整した。この場合は、下水一次処理水(500l)にCSL(0.9l)を添加して調整された実排水である。凝集剤としては硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度はpH7.0とし、水酸化ナトリウムにより調整を行った。

(2) 実験結果

脱リン処理工程の連続試験結果を第2表に示した。硝化脱窒処理水の性状は、濁度51.5mg/l(AV)、PO₄-P 21.5mg/l(AV)である。第一段ろ過処理では、原水濃度(PO₄-P)が高く、Al/Pモル比(0.3)が小さいため、処理効果が低下している。第二段ろ過処理では、高濃度領域(PO₄-P)における活性アルミナの処理効果が顕著である。第三段ろ過処理では、低濃度領域(PO₄-P)における活性炭による処理効果が見られる。除濁については第一段ろ過処理における凝集効果が非常に大きい。

特長

この研究は、寒冷地向け工場排水の高度処理技術開発の一環として行われたもので、脱リンを目的とした吸着ろ過に関するものである。ここで採用された方法は、1)複層ろ過池による接触凝集法と、2)多段ろ過池による吸着ろ過法で、今後二、三の改善を施せば実用化し得る見通しを得た。

応用範囲

寒冷地における、下水、工場排水の脱リン処理技術

第1表 複層による接触凝集ろ過の実験結果

ろ速 (m/hr)	層比	(PO ₄ -P)濃度		除去率 (%)	ろ過時間 (hr)	生産量 (m ³ /m ²)	Al量 (mg/l)	Al/P	ろ液中のAl量 (mg/l)	漏出時間 (hr)	損失水量 (Sm)
		入口 (mg/l)	出口 (mg/l)								
5	1:1	4.48	1.12	75.0	8	40	50	1.12	0.11	7	131.2
	2:1	4.06	1.21	70.2	68	34	4.2	1.03	0.23	6	271.0
	3:1	4.58	1.32	71.2	7	35	5.0	1.09	0	-	251.0
7.5	1:1	4.46	1.38	69.1	4	30	4.7	1.05	0.16	4	138.4
	2:1	4.48	1.43	68.1	3	22.5	4.9	1.09	0.40	3	137.0
	3:1	4.53	1.77	61.8	3	22.5	5.0	1.10	0	-	146.0
10	1:1	4.22	1.11	73.7	25	25	5.0	1.18	0.40	2	146.0
	2:1	4.41	1.44	67.3	1	10	4.8	1.09	0	-	106.0
	3:1	4.63	1.72	62.9	2	20	5.0	1.08	0	-	147.0

第2表 脱リン処理工程の連続試験結果

		第1筒	第2筒	第3筒
リン化合物	出口P濃度 (mg/l)	10.8	1.78	0.81
	各筒の濃度 (mg/l)	10.7	9.02	0.97
	除去率 (%)	49.8	93.7	96.2
	目標除去率 (%)	60.0	80.0	90.0
濁度	出口濃度 (mg/l)	3.5	3.3	2.8
	全除去率 (%)	93.2	93.6	94.6

寒冷地における工場排水の高度処理（プロセス）

内容の要約

（16・17）において、寒冷地に適した排水の高度処理プロセスを構成する各单位処理の研究開発について述べたので、ここではこれらの単位処理を連結した高度処理プロセスの性能評価をする目的で行った連続処理試験結果について述べる。

近年、下水の三次処理の必要性が各国で論議されその実施要望が年毎に高まっている。道内に於いても大都市では、環境保全上の問題のみならず産業用水源となっている河川や湖沼の汚濁防止という水資源保持の立場から、しばしば取り上げられており近い将来実施が必至趨勢にある。一般に、三次処理は既設の二次処理に付加する処理をいう下水用語で、高度処理と若干定義が異っている。高度処理は、既設の処理（処理方式、処理施設）にこだわらず一次処理から三次処理迄のプロセスを新たな構想に基づいて構成するもので、合理的かつ効率の高い方式である。従って、将来新しく建設される下水処理場は高度処理方式の採用が予想されるが、本研究は単に下水のみならず道内産業に多く見られる微生物処理可能の排水を対象にした汎用型の高度処理技術開発を目的にしており、その具体的目標は、(1)処理水が上質な用水として、再利用出来る水質を有すること（ $BOD < 10 \text{ mg/l}$ 、 $NH_3-N < 2 \text{ mg/l}$ 、 $PO_4-P < 0.2 \text{ mg/l}$ ）、(2)高度処理プロセスを構成する処理装置群は、寒冷降雪地でも屋外設置が可能な密閉式かつ立体的な塔型構造であること、等が主眼になっている。そのためには、従来用いられている曝気槽、沈殿槽や凝集槽などのような装置容積に比して液表面の大きい装置は、蒸発潜熱による熱損失が大きく寒冷地には不向きなので、出来得る限り液表面積の小さな密閉式の装置が要求される。このような塔型の装置が出来ると半地下へ埋没することが出来、地上部分を断熱材で被覆することにより屋外設置が可能になる。本研究は、以上の目標に沿う高度処理プロセスの開発を主眼として進められたが、連続処理試験の結果開発されたプロセスが目標を上回る上質な用水を生産する性能を持ちかつ野外設置可能な装置構成であることが証明された。第1図に、実用規模の高度処理プラント予想図を示した。同図に見るように従来寒冷地で不可欠とされていた装置を収納する建屋が不要となり、管理棟以外の暖房費も不要となるので、その経済効果は大なるものがある。

詳しい内容

1 試水および装置

試水は、市内の下水処理場（豊平下水処理場）の一次処理水を定期的にタンクローリーで輸送して貯留し、これにコーンステープリカーをCOD源に、エマルジョン化した灯油を油分源として、それぞれ所定の濃度になる様添加して調整した。連続試験は、COD濃度の異なる3種類のシリーズで行った。原水CODの変動幅は500 ppm～1,000 ppmである。また、処理水を5℃とし、各单位処理に於ける水温調整はそれぞれに附属する冷却装置を用いて行ない全プロセスを通じて一定の水温を維持するようにした。試験装置は、油分分離装置→多段曝気槽→微生物脱窒装置→吸着ろ過の順に直列に連結して使用した。試験装置は、各单位処理の研究目的に合せて試作したため処理能力が装置によって異なるので、装置間に貯留槽を設けて流量調整を行った。従って、流量の大きな装置（吸着ろ過装置）では、必要な水量を貯留するのに時間を要し、その間に若干の水質変動を生じた。

2 連続試験および考察

連続処理試験結果のうち、各工程出口の水質および原水と最終処理水の上下基準項目による分析値の一例を第1表に示した。水温は冷却装置を持たない吸着ろ過装置なので若干上昇したが、他の工程では5～6℃を維持した。油分分離槽における油分除去率は、油分を地下水に分散された場合に比べて若干低下したが、各処理水で工程中で吸着その他の理由で除去され最終処理水では検出されなかった。多段曝気槽におけるBOD、CODおよびTOCなどで表わされる有機物の除去性能は顕著である。5～6℃の低水温で上記成分の除去率が、それぞれ95%、90%および91%と予想以上の成果が得られたことは、寒冷地における微生物処理に対する新しい方向を示唆するものと思われる。また、この工程では窒素化合物特に有機性窒素および全リンの減少が目立つが、これはこれらの成分の物質収支から見て菌体へ取り込まれたためと思われる。また、一般細菌、大腸菌がこの工程でともに90%除去されている。本実験に使用した試水は、かなり汚濁度の高い部類に属するが、最終処理水は無色透明で、当初の目標である $BOD 10 \text{ mg/l}$ 以下、 $NH_3-N 2 \text{ mg/l}$ 以下および $PO_4-P 0.2 \text{ ppm}$ 以下の基準値を PO_4-P を除いてそれぞれ下回っており、また他の上水試験項目となっている成分も高度に除去されている。連続試験には、殺菌工程を含まなかったが、一般細菌、大腸菌は共に各单位処理工程で大部分除去されているので、少量の殺菌剤の添加により無菌かつ上質な用水となり得ることが認められた。また、原水の性状や用水の使用目的に応じて単位処理の選択、組合せが自由に出来る応用性の広いプロセスであ

ることが示された。

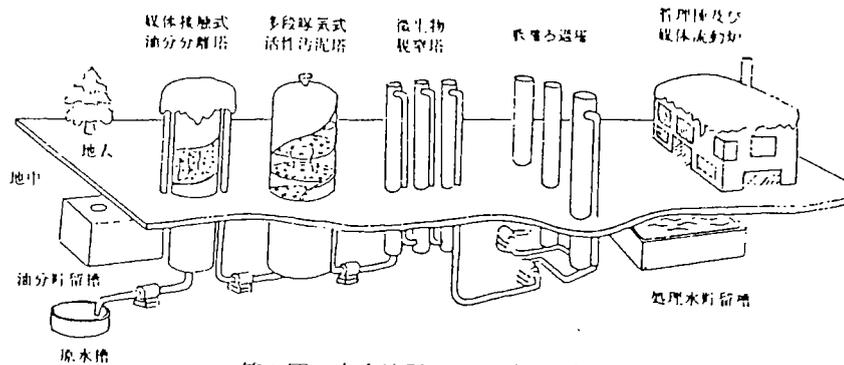
特 長

工場排水の高度処理は、今後の環境保全対策として極めて重要な課題である。

とくに、寒冷地である北海道、あるいは北方圏諸国においては、そのため多くの支障を受ける。この研究はこの点について、ひとつの解決法を示している。

応用分野

寒冷地におけるパルプ工場、水産加工場、農産加工場の排水処理



第1図 寒冷地用AWTプラント

第1表 試験結果の一例

分析項目	原水	処理水
PH	6.9	7.5
OIL ppm	100	Tr
COD(T) ppm	449	1.38
COD(D) ppm	430	ほぼ同じ
ΣP ppm	6.50	0.63
ORG-P ppm	1.76	0
PO ₄ -P ppm	4.74	0.4
ORG-N ppm	42.5	
ORG-N(D) ppm	33.3	0.8
NH ₃ -N ppm	33.5	
NH ₃ -N(D) ppm	30.2	1.5
NO ₂ -N ppm	0	0
NO ₂ -N(D) ppm	0	0
NO ₃ -N ppm	Tr	Tr
NO ₃ -N(D) ppm	0.02	0.80
TURB ppm	133	0
BOD ppm	970	3.2
TOC(T) ppm	403	6.0
TOC(D) ppm	361	5.8
BACTERIA ct/ml	49 × 10 ⁵	15 × 10 ²
COLIFORMI G. ct/ml	30 × 10 ³	13 × 10

分析項目	原水	処理水	分析方法
F (mg/l)	0.19	0.18	JIS K0102 2b
Cd (mg/l)	0.001以下	0.001以下	40-2
Zn (mg/l)	0.35	0.23	38-2
Cu (mg/l)	0.017	0.004	37-2
Fe (mg/l)	2.1	0.04	47-2
Mn (mg/l)	0.21	0.01以下	46-2
T-Cr (mg/l)	0.01以下	0.01以下	51-2
T-Hg (mg/l)	0.0005以下	0.0005以下	50号附表2:2
S-SiO ₂ (mg/l)	34	18	JIS K0101 44-1
Ca (mg/l)	24	7.4	49-2
Ni (mg/l)	19	5.7	50-2
ABS (mg/l)	1.1	0.03	上水試験法

低温下で活性の高い脱窒菌

内容の要約

廃水の窒素除去技術は、生物学的脱窒法と物理化学的脱窒法に大別されるが、生物学的脱窒法が有望とされ、我が国でもいくつかの実プラントが稼動している。生物学的脱窒法は、従属栄養菌（BOD酸化菌）により有機態窒素から生産されたアンモニアを、硝化菌が好氣的に亜硝酸さらに硝酸まで酸化する硝化過程と、脱窒菌が嫌氣的に硝酸又は亜硝酸から窒素ガスまで還元する脱窒過程から成っている。

脱窒菌は、pH、C/N比、炭素源の種類、溶存酸素、温度等の環境因子に大きな影響を受けることは、従来から良く知られている。脱窒に影響を及ぼす環境因子のなかでは、水温の低下が実用上特に重要な問題である。一般に脱窒菌の最適温度は25～30℃であるとされている。また脱窒の活性化エネルギーから、脱窒菌の温度依存性が高いことも知られている。したがって寒冷地の冬期における生物学的脱窒法は、脱窒菌の活性低下により実施は困難であるばかりか、低温下での脱窒菌に関する基礎的なデータも少ないのが現状である。

我々は、寒冷地における冬期の生物学的脱窒法を、より効率よく行うことを目的として、低温下でも活性の高い脱窒菌を探索することから研究を始めた。

低温下で活性を示す脱窒菌の探索と分離菌株の同定を試みるとともに、分離菌を用いて、環境因子の脱窒への影響を検討し、次の結果を得た。

- 1) 水田土壌から分離した5℃で脱窒能を示す菌株のなかで、活性の高いN-1株を得た。この菌は、細菌分類書の記載と、その性質がよく一致したが、未調査の性質もあり同定までには、さらに詳細な検討が必要と思われた。
- 2) 脱窒活性におよぼす環境因子を調べたところC/N比3.5付近が最適で、炭素源としては、酢酸、クエン酸、グリセリン等が優れていた。水温は25℃付近で脱窒活性が高く、低温になるに従って、中間体としての NO_2^- -Nが蓄積するようになった。供試菌は5℃で、約0.0140～0.0210 mg NO_3^- -N/mg Cell/hrの脱窒活性を示した。

詳しい内容

1 実験材料と実験方法

(1) 脱窒菌の分離

農水省北海道農業試験場の水田の土壌を採取し、5℃で集積培養を行った。

(2) 脱窒試験

脱窒試験は回分系で、2つの方法によって行った。一つは、BODテスターにより、 N_2 ガス発生量を測定する方法他の一つは、培養液を経済的にサンプリングして NO_3^- -Nと NO_2^- -Nを測定する方法である。実験に用いた装置は第1図に示した。反応液を嫌気条件にするため、滅菌流動パラフィンを重ねた。反応槽は恒温水槽に入れて温度を一定にした。 N_2 ガス発生量の測定は同図に示すように、発生ガス中の CO_2 をソーダライムで除去した発生ガス容量をマンオメータによって測定した。 CO_2 を除去した発生ガスをサンプリングして、モレキュラーシーブ5Aカラムを用いたガスクロマトグラフによって、事実上、 N_2 ガスが100%であることを確認した。

2 実験結果と考察

(1) 分離菌株の同定

5℃で脱窒活性を示す分離菌株のうち、N-1株が最も高い脱窒能を示したので、この菌株を用いて次の実験を行った。写真は、N-1株の電子顕微鏡写真であるが、桿菌で極毛を持つことがわかった。N-1株の性質は第1表に示した通りで、細菌分類に記述されている *Pseudomonas fluorescens* の性質によく一致していた。N-1株の最適生育温度は25℃付近にあり、また生育pH範囲は5～10で最適pHは8付近であった。

(2) N-1株の脱窒能に対する環境因子の影響

(イ) C/N比の影響

グルコースを炭素源とした基本培地を用いて、C/N比の影響を検討した。脱窒能は N_2 ガス発生量を測定して求めた。15℃におけるC/Nと N_2 ガス発生量の関係は、従来言われているように、C/N比2以下では N_2 ガス発生量が少ないことを示した。

(ロ) 炭素源の影響

C/N比3.5、pH7.7の条件で、改変培地に8種の炭素源を加えて脱窒能を比較した。15℃における N_2 ガス発生量を測定した結果、酢酸、クエン酸、グリセリンなどの時には N_2 ガス発生量は多かった。

㊦ 温度の影響

酢酸を唯一炭素源とした改変培地 350 ml を用いて、温度を 5、10、15、20 および 25℃ の 5 段階に設定して、各温度における脱窒試験を行った。反応過程において経時的に、注射器でそれぞれの試料をサンプリングし、液中の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ および O.D. 値を測定した。5℃ では脱窒の過程で、液中に中間体の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ が著量に蓄積したが、水温が高くなるにつれて、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の蓄積はみられなくなった。乾燥菌体重量当たりの脱窒活性を求めるために、O.D. 値から乾燥菌体重量 (mg) の値を求め、5℃ における脱窒活性を計算すると、約 0.0140 ~ 0.0210 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ / mg Cell / hr となった。一般に知られている脱窒菌の 5℃ での脱窒活性は 0.0080 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ / mg Cell / hr 以下であるから、本菌の脱窒活性は一般の脱窒菌に比べてかなり高い値であった。しかし、本実験は回分系で行ったもので、さらに正確な脱窒活性を求めるためには、連続系での成績を求めることが必要であろう。

3 亜硝酸態窒素の影響

5℃ および 10℃ における脱窒反応の過程で、代謝中間体である $\text{NO}_2^- - \text{N}$ が多量に存在すると、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の減少速度に影響を及ぼすか否かを検討するために、脱窒反応過程での $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 添加の影響を調べた。その結果、5℃ においても、10℃ においても、脱窒反応過程での $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の添加は、その後の $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の減少速度に影響をおよぼさなかった。しかし、硝酸塩培地と、亜硝酸塩培地において、5℃、10℃ および 25℃ での脱窒試験を行うと、5℃ においては反応開始時から $\text{NO}_2^- - \text{N}$ が存在すると、顕著な阻害を与えることが示唆された。

5℃ と 10℃ における N-1 株の好気的な生育に及ぼす $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の影響について調べた結果、10℃ における N-1 株は 7 mM (ミリモル) 以下の $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の添加では生育抑制を受けず、10 および 12 mM の添加でも顕著な生育阻害は現れなかった。しかし、5℃ では、2 および 5 mM の添加で生育の遅延が始まり、10 mM 以上の添加では大きな生育阻害を示した。この実験により、N-1 株に対する $\text{NO}_2^- - \text{N}$ の生育阻害は、低温において顕著に現われることがわかった。

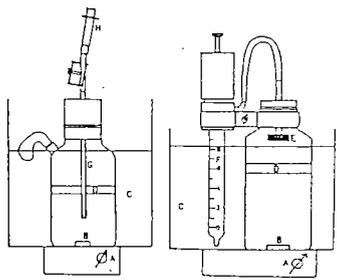
特長

廃水の脱窒技術として、生物学的方法が優れているけれども、低温に弱いことが欠点とされている。ここでは菌種の探索を行ない、低温下でも活性の高い脱窒菌を見出し、その特性を検討した。

このことは、北海道などの寒冷地における廃水処理技術として有用である。

応用範囲

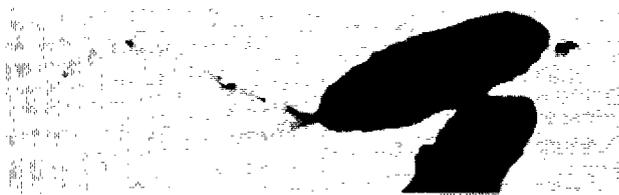
寒冷地における下水道、農林水産加工場等の排水処理技術



第1図 実験装置

Shape	rod
Gram-stain	negative
Motility	+
Flagellation	Polar multitrichous
Oxidase	+
O/F test	oxidative
Pigments	
Ps. F agar	+
Ps. P agar	-
Carbon sources for growth	
L. Arabinose	+
Sucrose	+
Propionate	+
Butyrate	+
Sorbitol	+
Adonitol	-
Propylene glycol	+
Ethanol	+
Glucose	+
Trehalose	+
meso-Inositol	+
Ceraniol	-
L-Valine	+
β-Alanine	+
DL-Arginine	+

第1表 N-1株の性質



N-1株の電顕写真

迅速水質分析法

内容の要約

水の分析の場合、整備された分析室において、大型装置による分析を行うために試料を運搬保存する間の環境変化に伴い試料中に含まれる成分の溶存状態や濃度に変化する場合がある。そのため持ち運び可能な小型装置を用いる迅速分析法の開発は、上記の問題を避け得るばかりでなく、汚染源の探査が現場ご短時間に行うことができれば公害対策上も資するところが大きい。

本研究は、金属イオンの錯体と他の錯形成剤との間の配位子置換反応の速度の差を利用した新しい迅速分析法の開発を目的としている。この方法はこれまでの化学分析法において分析操作、分析時間の大部分を占めていた分離操作を省略することが出来るので、数分間の分析操作で1～3成分の分析が出来る新しい分析法に発展する可能性が認められた。

以下に本研究の概要を記す。

- 1) 各種金属イオンについての反応速度を利用する計測法の開発：主要な重金属イオンについて反応速度法による計測法を開発を行った。
- 2) 分析感度の改良：健康にかかわる基準値に関連する測定にはppbレベルの濃度の直接測定が必要であり本計測法において感度の改良法の研究を行った。
- 3) 可搬型測定装置の製作：試料採取現場において、直ちに本計測法による重金属イオン濃度の測定が可能な、可搬型分析用反応速度測定装置の試作を行った。
- 4) 現場試験：開発した測定法ならびに分析装置を用い、現場において重金属イオン濃度測定を行い、JIS法による結果と比較検討の上、本計測法ならびに装置について総合評価を行った。

詳しい内容

1 可搬型測定器の試作

試作する装置は、現場試験用機器としても使用するため自動車（ライトバン）に積載して運搬し、そのまま測定が可能な大きさの小型で可搬できる装置を目標とし、製作を完了させた。

本装置設計および製作上留意した点は以下の通りである。

- (1) 本法による計測用装置は、測定の対象である重金属イオンを含む溶液と反応溶液とを瞬時（0.001～0.005秒）に混合した後、測定セルに送り込み、溶液の吸光度の変化を測定するものである。測定する化学反応は反応終了までに数10ミリ秒程度のかかなり速い反応も取りあつかうこと、またppbオーダーの計測の場合、微小な吸光度変化と信号にかさなっているイイズ成分を信号積算法により消去する機能を持たすため、マイクロコンピューターによる装置の制御およびデータ処理を行わせる。
- (2) 装置を小型化するため分光器の小型化および小型電磁バルブの採用、また装置の信頼性向上のため、試料混合部の簡略化と高性能化を図った。
- (3) 分析装置として用いる場合には測定のドリフトは少なくとも3%以内（出来れば1%以内、従来の研究用市販測定機の場合10%程度）とするため測光部、電源の安定化を行った。
- (4) 装置をコンピューター制御とし操作の単純化迅速化を行うと同時に、高感度測定のため自動積算機能を持たせた。また、データ打出しにドットプリンターを用いることとし、測定対象、測定条件等を分析データと同時に打出せる機能を持たせた。
- (5) 本装置は、ライトバン程度の自動車で運搬し、商用電源のない野外にでも測定を行うため自動車用12Vバッテリーで動作するものとし、この際電源に混入するパルス性ノイズに対する対策もほどこした。

以上の点を検討の上決定した装置の構成および仕様は第1表および第1図に示す。

2 現場試験

(1) 鉾山排水および処理水試験

北海道内の某鉾山の排水ならびにその処理水を採取しJIS法に定められた前処理を行った後当所に持ち帰り、本計測法、ならびに原子吸光法（JIS法）による分析、さらに高周波プラズマ誘導結合発光分光分析を行った。原水の液性は、硫酸々性pH 3.2、処理水のpHは6.3である。北海道に存在する硫化鉾床の特徴として排水は亜鉛、マンガンおよび鉄が圧倒的に高濃度で銅、カドミウムに比して数千倍濃度が高い。多少特殊と考えられる対象ではあるが、共存イオンの間の差が極めて大きい試料計測のために、改良を加えた計測法による測定結果は、原子吸光法とほぼ良

い一致を示している。処理水についてのマンガン分析値について、本計測法と原子吸光法との測定値の間に約2倍の相違が認められるが、鉱山排水は石灰を加える処理が行われているため処理水は多量のカルシウムを含み、いずれかの計測法に誤差を与えているものと思われるが現段階では明らかでない。今後検討を要する。

(2) 水道水についての試験

重金属濃度が低濃度の試料水の計測例として水道水についての実験を行った。低濃度試料に対し、濃縮操作、共存イオンの分離操作を行うことなく、本計測法による約5分間の計測の結果を第2表に示した。

(3) まとめ

低濃度試料を対象とした(2)の水道水の計測結果は本計測法が実用分析法として充分用い得ることを示している。水道水中のppbオーダーのマンガンと亜鉛の測定は、試料採取後5分以内に完了させた結果であり、本計測法の迅速性、高感度は高く評価できる。

この試験により計測感度はプラズマ発光分析法より優れ、原子吸光法とほぼ同等であるが、計測操作、迅速性においては本計測法がはるかに優れていることが明らかとなった。

特に、水道水の水質基準の合否判定のための測定の様に極めて稀薄な金属イオン濃度の迅速な測定には、極めて優れた方法であることが認められた。

特長

水質中の重金属の微量分析について、それぞれの重金属の反応速度を利用した、独特な分析法である。この方法による測定器は小型化ができ、かつ分析時間も従来法に比べて短縮できるので、現場試験用として好適である。

ここでは、実際に可搬型測定器を試作し、水道水などを現地で測定して、良好な結果を得ている。

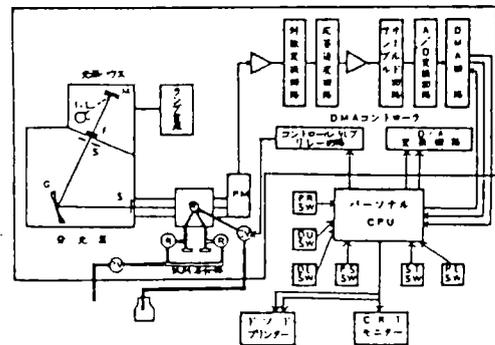
応用分野

水道水、河川水、鉱山、製錬所、メッキ工場、IC工場などの排水中の重金属の分析

特許

第1表 仕様

- 光学系
 分光器：ジョバンイボン(H-10)超小型分光器
 測定方式：シングルビーム方式
 光源：ハロゲンランプ
 測定波長：280~800nm
 測定感度：最高0.0004△O.D(7nm band width at 500nm)
 検出器：小形ヘッドオン光電子増倍管
- 電気系
 応答速度：1μsec~30msec
 安定性：1%/hs(点燈20分後)
 データ処理：パーソナルコンピュータ
 (RAM 64KB, ROM 2KB)
- プログラム内容
 ・平均加算(最高255回)
 ・移動平均法によるスムージング
 ・GHP(ゲーゲンハイムプロット)による速度定数の表示
 ・モニタースコープ、ドットプリンターへの出力
- 混合系
 リザーバ：各5ml(ガラス製)
 循環恒温水により10~60℃温調可
 デッドボリウム：28μl(10mm Cell)
 デッドタイム：最高500μ
 装置の大きさ：W×D×H=43cm×30cm×30cm
 重量13kg
 電源：直流12V(自動車用12Vバッテリー)



第1図 可搬型測定装置の構成

第2表 水道水の分析

Sample taken (cm ³)	Added (μg)	Found (μg)	Found in tap water (ppb)	c.v. (%)	
40	Mn	—	0.09	2.3	63.2
	Zn	—	1.64	41.0	3.1
40	Mn	0.57	0.66	2.3	16.1
	Zn	0.65	2.10	36.3	4.6

高感度BOD測定装置

内容の要約

比較的微量の酸素の消費量を測定することは、生物の呼吸（微生物、小動物、細胞組織）や化学反応（脱酸素剤、還元剤、金属の酸化）の特性を調べるうえで必要な技術である。

気相中の酸素消費量については、微量の場合には検圧法によることが多い。検圧法の欠点である読み取りを人手に頼らなければならないこと、閉鎖系内の存在酸素量によって酸素消費総量が限定されるという点を解消した記録式酸素消費量測定装置が当所で開発され、主として廃水のBODの測定や化学物質の生分解性試験に用いられてきている。

ここでは、この記録式酸素消費量測定装置を高感度化し、更に酸素消費量をデジタル処理することについての原理を述べ、これらを採用した装置を紹介する。また、応用例として微生物呼吸特性の測定結果を紹介する。

詳しい内容

1 動作原理

高感度酸素消費量測定は原理的には定容圧法に基づいており、ヤング・クラーク法による間接クーロメトリーを採用している。第1図は本装置を模式的に表わしたものである。これは主として懸濁系の好気性微生物反応を測定する場合の例であり、以下これに沿って説明する。

反応容器である培養びんの内部には、呼吸によって発生する二酸化炭素を吸収するための吸収剤（通常ソーダライムを使う）入れが備えてあり、また、液を懸濁状態に保ち、かつ気液の接触をよくするために攪拌子が入れている。培養びんの中で呼吸反応が起こると酸素が消費され、二酸化炭素が発生するが、二酸化炭素は吸収剤に吸収されるので、結局消費された酸素の分だけ圧力が低下する。この圧力低下によりU字管マンオメーターの電導性封液が移動して電極に接触し、測定ユニット内のリレー回路が作動して硫酸銅溶液の入った電解びんに電流が供給される。ここで発生した電解酸素が培養びんに送られ圧力は回復する。この動作を繰り返して測定は進行する。圧力の比較対象には密閉された空気だめ内の圧力を用いているので、大気圧変動の影響を受けず、初期条件が継続される。電解酸素量は電解電流の時間積分値に比例するが、本装置では定電流で電解しているので、電解時間を積算すれば発生酸素量すなわち培養びん内の酸素消費量が求まる。積算値を電圧に変換して記録する。

2 酸素消費量測定の高感度化

触斜式マンオメーターの分解能を低下させる原因の一つは、液の表面張力によるヒステリシス現象である。

動作原理で明らかなように、分解能はマンオメーターの動作1回の電解酸素量で決まる。第2図はヒステリシス現象の状況を示す。第2図のAはマンオメーター液面が上昇して電極に接触する直前、Bは電解酸素に押されて液面が電極から離れる直前、Cは離れた直後でありΔHが分解能の限界である。

従来では、電解時間の積算モーターを使い、ギヤで減速してポテンシオメーターを回し、回転角を電圧に変換していた。電極が離れて電解が終っても液面は更に低下する。そして、Dの状態になり、Sが実際の分解能になる。

このヒステリシス現象の影響を除き、分解能を高めるために、本装置ではマンオメーターに接続するチューブにパルセーターをつけ、マンオメーターの封液に脈動を与えている。このパルセーターの効果を第3図によって説明する。脈動する液面は酸素消費に伴って上部にシフトして行き、分解能以上の酸素が消費されると脈動の頂点で電極に接触する。その直後に液面は下降するので、ヒステリシス幅ΔHを越えると強制的に引き離される。この間の接触時間ΔTは脈動周期によってきまるが、脈動を加えない場合に比べて短く設定できる。そしてΔT間における酸素発生量が分解能になるので、例えば第4図に示すように、パルセーターを付加しない場合の分解能が0.04 mg O₂であったものが、付加により0.01 mg O₂に向上することになる。

本装置が持つ従来型にない最大の特徴は、コンピューター処理により微分値すなわち酸素消費速度が得られることである。実際の酸素消費反応は連続的な現象であるが、電解酸素の供給はマンオメーターの接触に応じて断続的に行われる。本装置では、前述のようにパルセーターを採用することにより分解能を高めているので、記録曲線の階段が細かくなり、時間遅れが少なく、かつ急激な変化が減衰されない微分曲線が得られる。この測定法は原理的に反応容器内の圧力変化を測定するものであり、大気圧変動の影響を受けないように系は密閉されているが、温度変化に対しては極くわずかな変動でも大きな影響を受ける。したがって、分解能の高い結果を得るためには測定系を良好な恒温槽内に設置することが重要である。

本装置では、酸素消費の途中経過に加えてその微分特性を同時に記録できる機能が加わった。微生物反応の場合、微

分特性は呼吸速度を意味し、菌体量が一定の場合には活性度を示すことになる。ここでは、制限基質がある場合の微生物の呼吸特性を測定した結果を紹介する。

第5図はグルコースを炭素源とし、窒素量を変化させた場合の酸素消費量（呼吸量）と酸素消費速度の様子を示したものである。

特長

以前、当所で開発されたBOD測定装置に改良を加え精度の向上を図るとともに、デジタル化を可能にし、コンピューター処理によって酸素消費速度を得られるようにした。

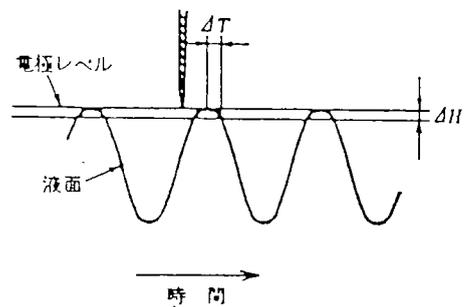
このことによって、単に公害測定機器としてのみならず、バイオテクノロジーの研究分野などにも広く使用できるようになった。

応用分野

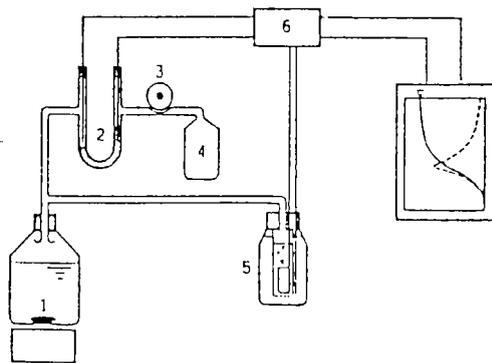
水質計測器（BOD測定器）として水処理関係
バイオテクノロジーの研究分野

特許

- ガス発生用電解瓶（実願） 56-037998
- 気体圧力変化検出器（実願） 56-037999
- 記録式ガスメーター（実願） 56-120147
- 電極式液面計（実願） 58-147349
- 電極式液面計（実願） 昭59.1.13.0出願

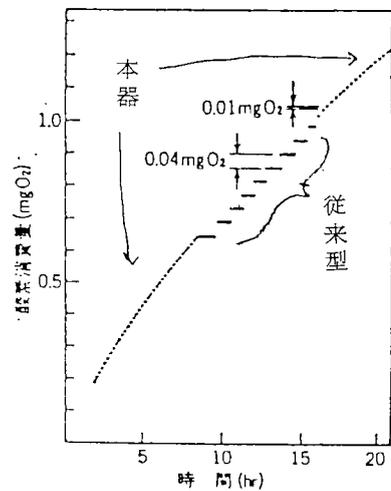


ΔH: ヒステリシス ΔT: 接触時間
第3図 パルセーターの効果

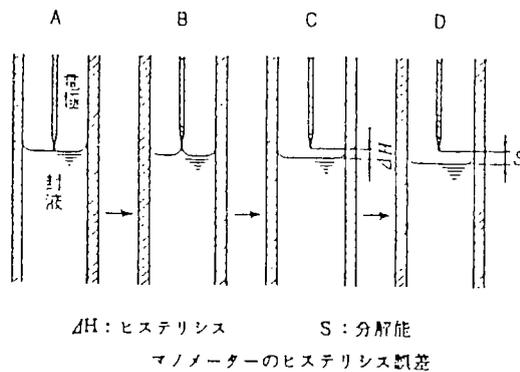


- 1. 培養びん
- 2. マノメーター
- 3. パルセーター
- 4. 空気だめ
- 5. 電解びん
- 6. 測定ユニット
- 7. 記録計

第1図 高感度酸素消費測定装置模式図

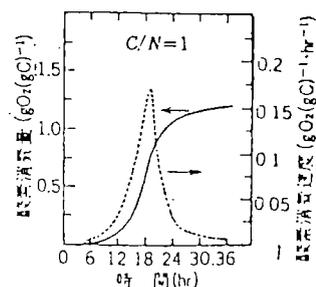


第4図 パルセーターによる分解能の向上



ΔH: ヒステリシス S: 分解能
マノメーターのヒステリシス誤差

第2図 マノメーターのヒステリシス誤差



第5図 呼吸特性

含油スラッジの無公害処理技術

内容の要約

備蓄タンク類には消防法によって定期的な開放点検が義務づけられ、容量1万kl以上の大型タンクでは5年間に1度と定められている。この開放点検時にタンク底から、鉄錆や砂泥を含んだワックス状のスラッジ、すなわち含油スラッジが多量に排出される。更に、重油タンカーや精油所、火力発電所等のタンクからも含油スラッジが排出される。

本研究は、このようなタンク底やタンカーの含油スラッジから有用成分と熱エネルギーを回収する無公害型のプロセス・システムを開発することを目的としている。すなわち、含油率が高いスラッジはこれを熱分解して油分を回収する。一方、含油率の低い劣質なスラッジおよび熱分解残渣は流動燃焼法によって無公害燃焼して熱エネルギーを回収する。この回収熱を熱分解用あるいは備蓄基地用等の熱源として利用する。このような、熱分解油分回収プロセスと無公害燃焼・熱回収プロセスを組み合わせた総合的な含油スラッジ処理システムを確立する。

そのため次の事項について調査研究を行なった。

- (1) 9種類のスラッジを収集し性状分析を行った。
- (2) 回分型の熱分解装置により、上記試料の500℃までの熱分解実験を行った。
- (3) 直径200mmのベンチスケール流動燃焼装置により、2,000 Kcal/Kg程度の劣質スラッジの燃焼実験を行った。
- (4) 上記(3)での知見に基づいて、含油スラッジの連続供給機と燃焼残渣の抜き出し法についての検討を行い、劣質含油スラッジの安定燃焼・熱回収の研究とともに、特にSO_xとHClの炉内吸収を中心とした無公害化の研究を行っている。

詳しい内容

1 分析

原油備蓄基地や精油所などから原油と製品油タンク底の含油スラッジ(9種類)を収集して性状分析を行った。原油タンク底の最終スラッジは、一般に水分含有率が20~30%と高く、発熱量(高位)は約2,000~6,000 Kcal/Kgで試料による差が大きかった。これらは熱量バランスの上では、助燃油なしでの燃焼が十分に可能であるが、硫黄と塩素の含有率が高いので、これらへの対策を考慮した燃焼法を採用すべきである。タンク底スラッジの上層部で採取したスラッジは可燃分含有率が高いので、有機資源として再生利用を考えるべきである。

残渣分中の無機成分と金属元素を分析した結果、約60~85 wt%はFe₂O₃であり、SiO₂が1~13 wt%であった。残渣分の含有率が少ない試料では、残渣中にVとNiが高濃度に集積しており、Vが50,000 ppm(5%)を越える試料もあることがわかった。

2 熱分解

試料量が200gの回分型熱分解装置を使って、各種含油スラッジを昇温速度2℃/min、上限温度500℃の条件で熱分解し次のような結果が得られた。

- (1) 可燃分含有率が30%以上の含油スラッジ試料では、可燃分の55~82%が油分として回収され、可燃分率が高いほど油分回収率も高くなる。しかし、一般に400℃以下での油分回収率は低い。
- (2) 回収された油分の発熱量は10,000 Kcal/Kg以上であるが、500℃まで昇温して得られた生成油はすべて常温ではワックス状である。熱分解温度を低くすると軽質かつ常温でも液状の油分を回収できる。
- (3) 熱分解残渣も1,000 Kcal/Kg以上の発熱量を有しているので、燃料としての扱いが必要である。

3 流動燃焼(ベンチスケール)

直径200mmの小型流動燃焼実験装置を用いて、発熱量が2,000 Kcal/Kg程度の含油スラッジの燃焼実験を行い、補助燃料を使わずに連続燃焼が可能であることを確認した。燃焼炉の温度が600℃に達すると凝縮水には油分が混入せず、固体状燃焼残渣中にも未燃分がほとんど認められなかった。

燃焼炉を安定に操作する上では、含油スラッジ中に多量に含まれている水分の影響を取り除くために層温度と空気流速を高め、更に、全残渣の20%以上にもおよび1mm以上の大きな燃焼残渣を連続的に排出し得るような装置設計をすべきである。また、含油スラッジを速度むらなく供給できる供給機的设计も重要である。

4 パイロットプラント

装置設計上の問題点を踏まえて、含油スラッジの連続供給機、および固形残渣分の層内蓄積の防止法について検討を行ない、第1図に示すような小型パイロットプラント(50 Kg/hr)の試作をした。

まず、含油スラッジ供給機と固定残渣の連続排出法についての検討を行った上で、前者に対してはダブルスクルー型の供給機を、後者に対しては、燃焼用空気を均一分散しつつ固形残渣を層底部から抜き出し得るパイプスリット型の空気分散方式を採用した。このプラントは、断面が $30\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ の正方形で空気分散器から排気口までの高さは約 3.5 m である。SOxとHClの炉内吸収を行うために、炉内温度は $800 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ に保つものであり、層内には燃焼熱の回収と温度制御用の熱交換パイプが設置されている。空塔ガス速度を 1.5 m/s にした場合の処理速度は $2,000\text{ Kcal/Kg}$ の含油スラッジで約 50 Kg/h になる。

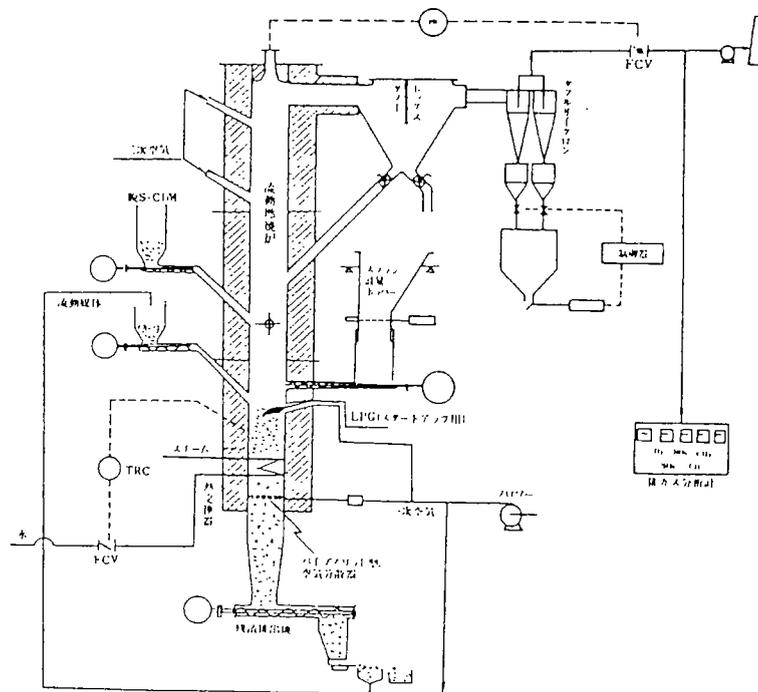
特長

今後、極めて多量に排出されると予想されるタンク底含油スラッジの処理について検討した。ここでとられた方法は、スラッジのうち高カロリー物については熱分解により、燃料油を採取することとし、低カロリー物については、流動燃焼を行うもので、その組合せについても配慮した。

特に、流動燃焼については、無公害技術の確立を目指している。

応用分野

備蓄タンク、タンカーなどのスラッジ処理、または小さなところでは、ガソリンスタンドなどのスラッジなどにも対応できる。



第1図 含油スラッジ燃焼・熱回収試験用パイロットプラントのフローシート

内容の要約

農作物障害として二つの例について紹介する。

1 りんご粗皮病

りんご粗皮病の問題解決を目的とする一手段として、北海道空知郡江部乙町にある道立中央農試江部乙果樹試験地における発病樹と未発病樹から採取したりんご樹皮のEMX（エレクトロンマイクロプローブX線アナライザー）による微小分析を実施した。

りんご粗皮病の病変部を表皮、皮層柔組織および内皮に分けてEMXにより分析した結果、つぎのことが明らかとなった。

健全な場合、各樹皮とも鉄、アルミニウム、マンガンは均一に分布しているが表皮病変部は局部的に鉄、アルミニウムが同一個所の健全部に比べて10倍から30倍程度の高濃度に集積していることが分かった。

2 小豆の生育障害

北海道胆振支庁管内の有珠地方にみられる小豆の生育障害症状の特徴と発生分布地域については、その原因はいまだ明らかでない。このため、この小豆の各組織を微小分析機器である「EMX」によって分析し、その原因を明らかにしようと試みた。その結果生育障害によって褐変化した葉身の斑点からは鉄、アルミニウム、マンガンが検出され、特に鉄とアルミニウムの含量が高かった。またEBS像の写真結果から、この2つの要素は部分的に偏在していることなどが明らかになった。

詳しい内容

(1) りんご粗皮病

1 実験法並びに装置

1) 検鏡試料の作成法

りんご樹皮を健全部と粗皮病変部から採取して表皮と内皮に分け、デシケーター（シリカゲル）で20日以上乾燥する。その後これに導電性を与えるために真空蒸着装置に入れ、おおよそ 2×10^{-4} mmHgの真空中で数百オングストロームの厚さにカーボンコーティングした。この試料と試料ホルダーの導電性をよくするためアクアダックを両者の一部に塗付し、これを検鏡試料とした。

2) 装置

分析には、EMX-2型（島津製）を用いた。

2 実験結果

1) 表否の健全部および病変部における各元素の分布状態

それぞれの前処理をしたりんご表皮の定性分析を行ない、その結果を第1図に示した。この結果から明らかなように、正常な表皮からは微量の鉄とマンガンが検出された。また、比較的多量のカルシウムも検出されたが、鉄、マンガンと同一条件ではスケールオーバーしたのでここでは記載を省略した。

一方、病変部からは健全部とほぼ等量のマンガンと健全部よりはるかに多量の鉄とアルミニウム、および健全部よりやや少な目のカルシウムが検出された。

2) 内皮および皮層柔組織の各元素分布状態

内皮および皮層柔組織は表皮と異なり、各元素とも局部的の集積はほとんどみられなく、わずかに皮層柔組織のアルミニウムのみが局部的に集積する傾向を示す程度であった。また、鉄、アルミニウムおよびマンガンの濃度は健全、病変部とも健全部の表皮と同程度であった。

(2) 小豆の生育障害

1 実験法

同一ほ場内で健全な様相を呈する小豆の健全な葉身と障害をうけた小豆の褐変化した斑点のある葉身の一部を、それぞれ第1本葉を採取した。また根部試料は小豆の地上部が見かけ上健全であっても地下部は生育障害により変形してタコ足状を呈していたため、この支根発生の基部で地下5~6cmの部位から採取した。なお対照試料はこの種の生育障害が発生していない道立中央農業試験場ほ場の小豆で当該部位からそれぞれ適当量の大きさの切片を切り取り、これをシリカゲル使用のデシケーターで20日以上乾燥した。これに導電性を与えるために真空蒸着装置に入れ、お

およそ 2×10^{-4} mm Hg の真空中で数百オングストローム (Å) の厚さにカーボンコーティングした。またこの処理後、試料と試料ホルダーの導電性を良くするためにアクアダグを両者の一部に塗付した。

2 実験結果

1) 小豆葉身の分析

前述の健全な葉身と障害褐変部葉身を所定の処理後定性分析し、その得られた結果を第2図に示した。この図から明らかなように健全な葉身からは鉄、マンガンおよびアルミニウムはほとんど検出できなかったが、障害褐変部の一部からは多量の鉄と明らかに感知できる量のマンガンとアルミニウムを検出した。

次に上記元素のおおよその含量の相違を推定するためにX線の強度を比較する半定量分析を行った。この結果から障害褐変部は健全部に比べて鉄はほぼ2倍、アルミニウムはほぼ5倍に達し、マンガンは同程度あることが分かった。なお健全部のアルミニウムは検出限界ギリギリの値であった。

2) 小豆根部の分析

早生大納言や早生大粒1号などの品種は地上部の観察では、見かけ上健全であって、生育障害に対し強い抵抗性を持つと考えられたが、根部は地下5~6cmのところでは一時生長が停止した痕跡が認められ、そこから再び支根がタコ足状に発生しており、いずれも直根は認められず、また支根も生育障害未発生土壌のものに比較して曲がりが多く太くて短かった。そのため対照としてこれら障害の発生していない道立中央農業試験場で栽培した小豆を用いた。

分析箇所は地下5~6cmの支根部から切片を採取した。道立中央農業試験場の小豆は直根性であったが、地下5~6cmの部位を分析に供した。これらの定性分析の結果を第3図に示した。この図が示すように現地から採取してきた小豆の根の木部からは明らかに銅が検出された。

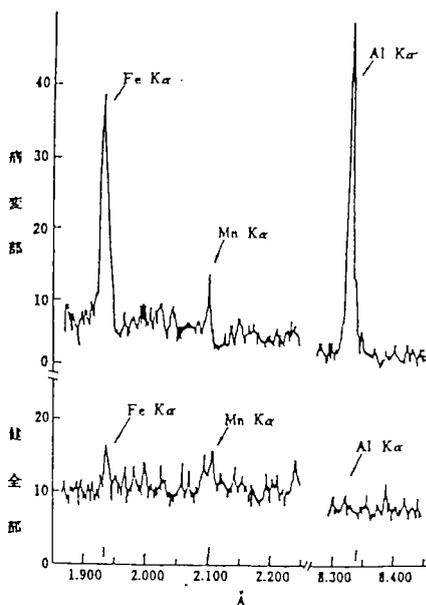
特長

農作物の病害あるいは生育障害の原因を究明するためEXMAを用いて、そのなかの微量成分を検出し、作物による特有の状況を見出した。

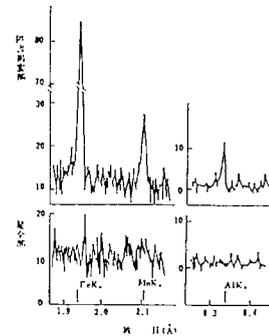
このような分析技術について、有効な前処理技術等を開発したものである。

応用分野

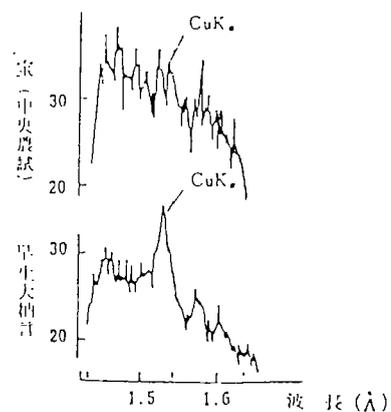
農業、林業などの分野での異状要素の発見に有効



第1図 りんご2年枝表皮のFe, Mn, AlのX線強度図(各元素ともK_α線を測定した)



第2図 小豆葉身部のFe, MnおよびAlのX線強度図



宝(中央農試): 障害なし
早生大納言: 障害あり
第3図 支根基部(木部)のCu

水産加工排水の水質分析

相手先企業の概要

企業名：株式会社札幌紀文

従業員数 160名

資本金 1億8百万円

売上高 42億円

業種 魚肉練製品製造業

水産練製品のトップメーカーで、市場としては、北海道全域を対象としている。最近は、魚肉練製品ばかりでなく、豆乳の開発など総合食品メーカーへの新しい分野にも力を入れている。

指導を受けるまでの経緯

当社では、工場排水が下水道に接続している為に、工場排水の水質から、処理方法は薬品凝集加圧浮上法を採用している。しかしながら、処理施設が正常に稼働しているにもかかわらず、処理水の水質が大きく変動し、12回に1回位は下水道基準すれすれに達することもあり、この変動の原因・究明のために、技術指導を受けることを希望した。

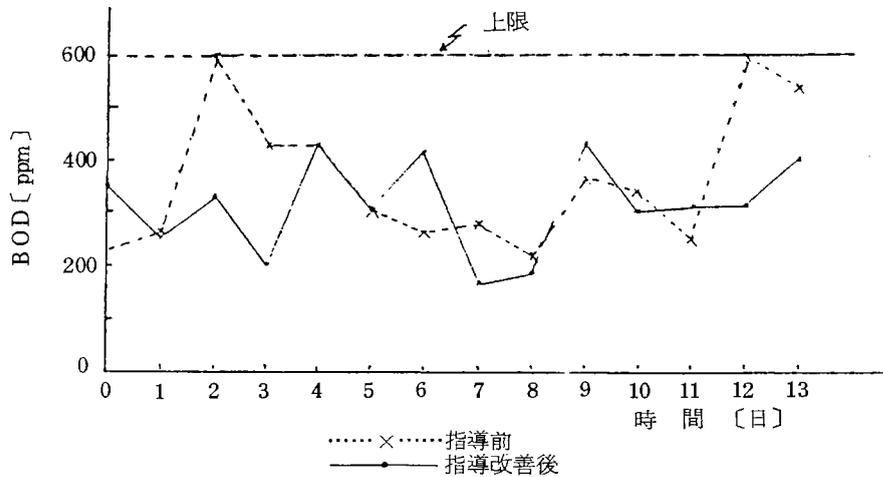
指導内容

北海道工業開発試験所式クロメーターによる水産加工排水のBOD自動測定法及び解析方法について指導を受けた。

技術的成果・効果

前述の指導の結果、時間帯により工業排水のBODが非常に大きく変動し、原水調整槽の水位が低い為、一日の水質を平均化するバッファの作用を十分果していなかった。又、原水調整槽でのブローが、一晩で多少BOD処理をしていることも判明した。従って、原水調整槽の水位を高くして、バッファの作用を上げたことと、回収したフロックを貯留槽の容量の関係から、多少、原水調整槽にかえしていたものを、やめてから、極端に高く出るBODがなくなり、低めに安定してきた。

その一例を図に示した。



排水処理の一例

スパイクタイヤの低公害対策について

相手先企業の概要

企業名：北海バネ株式会社

従業員数 51名

資本金 2千万円

売上高 10億円

業種 スプリング、スパイラル、形状記憶合金、カーボンファイバーによるバネの製造、電子部品の製造

指導を受けるまでの経緯

積雪寒冷地域において、自動車安全確保のため使用されているスパイクタイヤが、道路破壊とそれによる車粉公害を引き起している。道路破壊は道内だけで年間300億円の損失であり、道民一家族当たり、一年間に2万円もの税金がスパイクタイヤのあと始末に使われている。また車粉公害はじん肺等、人体に与える影響は大きく、社会問題となっている。

我が社は、雪国の地場企業として、この問題を解決したいと考え、新しい低公害型のスパイクタイヤの開発研究を行っているが、北海道工業開発試験所で研究されている低公害スパイクタイヤについて技術指導を受けている。

指導内容

スパイクタイヤを装着した自動車が、冰雪道路と舗装道路を走行した場合に、スパイクタイヤのスパイクピン突出力、突出量が自動的に冰雪路面では大きく、舗装路面では小さくなるように調節でき、道路破壊と車粉公害の少ないスパイクタイヤの研究について指導を受けている。

技術的成果、効果

上述の技術指導の結果、低公害スパイクタイヤを装着して実走し、データ集取を行なっているが、北海道工業開発試験所の指導によって、研究効果が促進され今後の開発研究に見通しが出て来た。これからの技術指導にも期待を寄せている。

その他、要望等

自社開発の低公害スパイクタイヤの性能特性試験等ができるような実験設備の拡充を希望する。特に正確なデータを集取するには、ラベリングテストの設備が欠かせないと考えている。現在のように社会的問題に発展している以上早急にラベリングテストの導入を切望します。

もみがらの流動燃焼による熱利用と灰の有効利用

内容の要約

もみがらは1Kg当り3,300Kcalの発熱量を有するので、エネルギーとして有効に利用すべきである。また、もみ殻は燃焼条件にもよるが、15～20%の灰が得られるので、その有効利用も検討すべきであろう。

しかしながら、燃料として、あるいは工業原料としても「量」の確保が問題になってくる。もみ殻産出量の季節的変動は大きく、しかも、もみ殻、もみ殻灰ともにかさ張るので運搬コストは高くつく。結果的に特定の地域で経済的に利用できる量は自ら限定されるようである。現状ではローカル資源及びローカルエネルギーとして小・中規模工業用原料に用途を設定するのが無難であろう。

ここでは、まず流動燃焼による熱利用の例と、ついで、九工試と共同で行われた、もみ殻灰を原料とする「水硬性セメント」について紹介する。

特に、もみ殻灰を利用しようとするときは、用途にもよるが、もみ殻のSiO₂に注目して、その結晶化度が問題となる場合は、焼成温度と、滞留時間の関係が重要になる。

このような意味において、もみ殻の燃焼に流動層を用いることは適切である。なぜなら、この装置の特徴の第一としてあげられるのは、温度制御が良好なことである。したがって、最も適した温度を選定して運転することが可能であり、安定した副産品すなわち灰が得られる。

また、ローカル資源としてみた場合、装置規模の問題がある。この点に関しても流動層は極めて融通に富んでおり、自由に規模を選定し得る。したがって、中小規模の工業化に向いていると言える。

詳しい内容

1 熱回収

もみがらの分析値を第1表に示した。灰の大部分はシリカである。

もみがらは極めて強靱なもので3,000Kcal/Kg程度の熱量はあるが、その燃焼は通常の方法では必ずしも容易ではない。その例として、よく田畑で野焼きした場合は、相当な煙を発生するため、よく交通障害をおこすことなどで知られている。よって、各種の焼却炉も考案されているが、流動燃焼は最も簡便でかつ完全燃焼が期待できる。また、その排気は、新鮮な空気と熱交換し、熱風を得ることができるので、ライスセンターにおけるもみ乾燥用空気などとして使用できる。また、流動層の特徴のひとつとして、他の装置に見られるような重量の大きいものでなく、かなり軽量化が図られるので、例えば、その装置は冬期には野菜栽培用のビニールハウスに移設して暖房用熱源としても使用できる。

装置の概略を第1図に示した。また、第2表は装置の寸法及び操作条件の1例を示した。なお、ここで用いた流動層は媒体流動層といわれるもので、あらかじめ層内に砂を入れており、流動化した熱砂のなかにもみ殻が入って燃焼するものである。ここでは、珪砂(5号)を用いている。また、この例では層内温度が800℃となっているが、すべて供給量による自動制御となっているから、制御計の設定によって700～1,000℃程度の範囲で自由に選定することができる。この点は次の灰の利用にあたって重要である。

2 もみ殻灰の水硬性セメント及び成型材への応用

流動床燃焼で得られる非晶質もみ殻灰は優れたポズランであるから、石灰原料として生石灰、消石灰又はポルトランドセメントを混合するだけで水硬性セメントになる。もみ殻灰は高シリカ質であるから得られるセメントは耐酸性に優れたものとなる。しかももみ殻灰は多孔質であるためこの混合セメントを用いて作る成形硬化体は通常のポルトランドセメントを用いた場合に比較すると軽量化されるといふ長所を有する。普通に焼成したもみ殻灰は、結晶化しているので常温での強度発現性に劣るが、流動床燃焼で得られるもみ殻灰は常温でも十分に硬化し強度を発現する。加温養生でもその強度発現性は高い。

一例をあげると、燃焼温度750℃で得られた非晶質シリカより成るもみ殻灰を微粉砕し、その4重量に対して1重量の石灰を配合、十分混合し、水/固体比0.6として加圧成形して得られた成形体を20℃で3日～28日間湿空養生したところ、かさ比重0.9、圧縮強さは206～224/cm²に達する硬化体となり、水硬性セメントとして十分に使用し得る特性を示した。また、養生温度を80℃にあげると、1日間の養生で、同一かさ比重で圧縮強さは158Kg/cm²に達した。

比較のために、野積焼成で得られた結晶化したもみ殻灰を同一条件で成形、養生したところ、かさ比重は1.2と大きく、しかも圧縮強さは32～104Kg/cm²と低く、水硬性セメントとしては強度不足である。

もみがらは有用な農産廃棄物として、いろいろな方面で利用されている。例えば炭化物にしたり、灰として土壤改良に用いるなどである。しかし、その集荷については、かさ比重が大きいため至難である。したがって発生地において、直接利用することが望ましい。

この点において、流動燃焼法は、簡易で、スケールも自由に選択できるので有利であって、農業用の熱源として利用できる。

また、その灰は特殊な性質をもっているので「水硬性セメント」として利用できることも明らかになった。

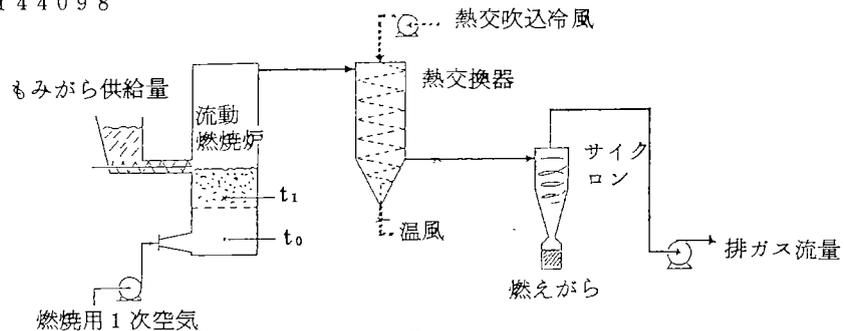
応用分野

流動燃焼としては、もみがらのほか、いねわら、むぎがらなどの農産廃棄物への応用。もみがら灰としては、水ガラス、地盤安定材、ろ過助材、耐火材などへの応用も考えられる。

特 許

○非晶質もみがら灰並びに同もみがら灰を原料とする水硬性セメント及び成形材の製造法

(特願) 58-144098



第1図 もみがら流動燃焼炉

第1表 もみがらの分析値

c	h	o	ash	w
0.356	0.032	0.369	0.122	0.121

もみがら発熱量(低) 3.490Kcal/Kg
(dry base)

第2表 試験条件の例

流動層塔径	700φmm
" 全高	2400mm
" 層高	500mm
熱媒体砂	5号硅砂
流動層温度	800℃
1次空気空塔速度	15cm/sec(NTP)
もみがら供給量	33.4Kg/hr
外気温度	0℃

低NO_x石炭流動燃焼装置

内容の要約

新しい石炭利用技術の中で、現在、実用化段階に入りつつあるのが、流動層燃焼法である。当所では、この低NO_x化燃焼を目指して、新しい構想による2段流動層燃焼装置の開発とその装置特性に関する研究を行ってきた。この装置によるボイラーの概念を第1図に示す。一般的な流動層燃焼装置は単段流動層方式であるのに対して、本方式は流動層の2段重ね方式をとっている。石炭を下段流動層に供給し、一次空気により燃焼する。粗粒の燃焼灰は下段流動層から直接排出する。未燃ガスおよび微粉の未燃炭は上段流動層に入り、二次空気によって燃焼する。上段流動層の流動化粒子に石灰石などの脱硫剤を使用することによって、この部分で脱硫も行う。

このような2段流動層燃焼法は、従来の単段燃焼法と比較して主に次のような特長がある。

- ① 燃焼用空気の分割供給（2段燃焼）によってNO_x生成量が低下する。
- ② 上段流動層内で微粉炭と未燃ガスを再燃焼させるので燃焼効率が向上し、COの生成量が低下する。
- ③ 脱硫剤を上段流動層に供給して使用するので、燃焼灰と分離され、廃脱硫剤の再成や灰の処理・利用がしやすくなる。

最近、単段流動層による2段燃焼法（二次空気を流動層のフリーボード部に吹き込む方式）が、低NO_x化に対して有効であることがわかって来ているが、2段流動層燃焼法では、低NO_x化に加えて②と③の特長を合わせ持つことが期待できる。

これまでの研究から、廃脱硫剤と燃焼灰の分離に関しては特に支障なく行える見通しを得ている。NO_x発生量と燃焼効率に関して比較すると2段流動層燃焼法は、現在発電用に使用されている微粉炭ボイラーの性能を十分に上回るものであり、これまでに発表されている加圧型流動層燃焼法とほぼ同等である。

詳しい内容

1 実験装置と試料炭

実験装置は、下段と上段の燃焼炉の直径がそれぞれ10.8cm、13.3cm、高さがそれぞれ70cm、100cmで、上段用の分散板にはキャップ状で開孔比約2%のものを用いた。試料炭には2mm以下に粉碎した太平洋炭（釧路2号粉：灰分33%、揮発分34%、固定炭素28%、高位発熱量4,700cal/g）を使用した。

2 NO_xとCOの発生量

石炭の流動層燃焼によって生成されるNO_xのほとんどは石炭中の窒素分（Fuel-N）が燃焼過程でNO_xに転化したもの（Fuel-NO_x）である。更に石炭中の窒素がNO_xに転化する過程ではNH₃などの中間窒素化合物が生成され、この中間窒素化合物がNO_xを分解したりNO_xに転化したりするのでNO_x発生量は燃焼条件によって左右される。

そこで最初に、一次と二次を合わせた総空気量を一定に保ち、一次空気比を理論量の0.6～1.1の範囲で変化させながら、一次空気と二次空気の分配比がNO_xとNH₃の挙動におよぼす影響について検討した。一次空気比の減少とともに下段燃焼炉からのNO_x生成量は次第に減少するが、一次空気比が1以下になるとNH₃生成量が急激に増加し、その生成量はNO_x生成量よりも多くなる。その結果を第2図に示す。

2段流動層燃焼法における一次空気の過剰率を本実験における最適値、すなわち0%（量論空気比=1.0）とし、総空気過剰率ならびに層温度と総NO_x発生量との関係を単段燃焼の結果とともに第3図に示す。NO_x発生量は層温度および空気過剰率の低下とともに減少し、空気過剰率が15%で800℃の場合、廃ガス中濃度で約150ppm程度になった。この値は、単段燃焼の場合の1/2以下であり、本燃焼方式がNO_xの低減に対してかなり有効であることがわかる。

CO発生量と廃ガス中の残余酸素濃度の関係を第4図に示す。単段燃焼法では、残余酸素濃度が2%のとき、約0.5%のCO発生量（廃ガス中濃度）であるのに対して、2段燃焼法では同じ残余酸素濃度で、CO発生量を0.05%（50ppm）以下に抑えることができる。

3 燃焼効率

流動層燃焼における未燃損失の大部分を占めているのは飛び出しによる微粉カーボン損失である。本試料炭を使った単段燃焼試験によれば、空気過剰率が20%のとき、全未燃損失は約5%（燃焼効率：95%）であり、その中で微粉カーボンの飛び出しによる損失が約92%であった。従って燃焼効率を向上させるためには、この飛び出しによる損失をいかに低下させるかが鍵になる。

特 長

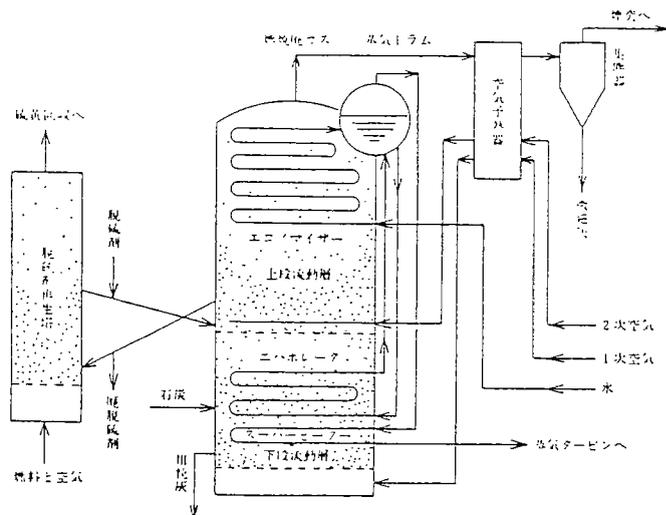
近年、石炭の流動燃焼が実用化され、既に数基が稼動しているし、今後、低品位炭利用の分野などでは、益々増加するものとみられる。しかし、公害対策、特にNO_xに対しては、石炭を燃料とする以上避けて通るわけにはゆかない。この点、この技術は2段燃焼法により、NO_xの低減を試みたものである。

応用分野

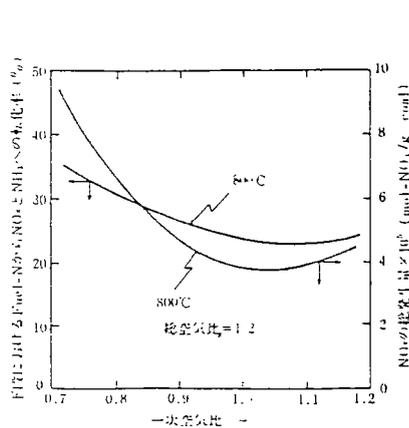
石炭のみならず、種々の固体燃料、あるいは廃棄物の流動燃焼におけるNO_x対策技術。

特 許

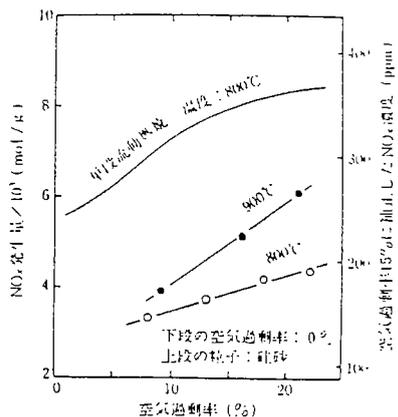
○石炭の流動燃焼装置 (実願) 59-047286



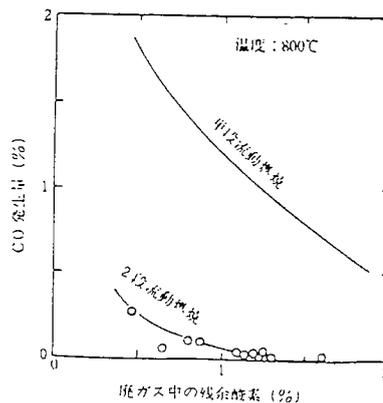
第1図 2段流動層燃焼ボイラーの概念図



第2図 下段におけるFuel-Nの転化率とNO_xの総発生量



第3図 NO_x 発生量



第4図 CO 発生量

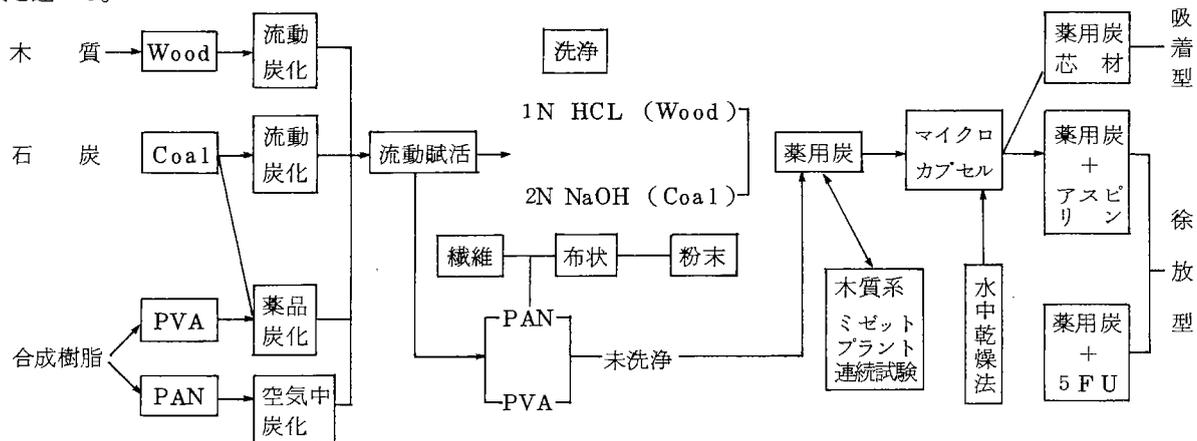
各種材料からの高級活性炭の製造法とその応用

内容の要約

一般に活性炭は木質系、ヤシ殻および石炭など各種の有機物原料を炭化および賦活することによって製造される。炭化は、一般的に原料中の炭素、水素、酸素を不活性ガス雰囲気中で400～700℃で加熱し、揮発分の一部分を除去（通常は残留揮発分を20～35%）したのち、賦活に適した炭化物を調製する工程である。賦活は、炭化工程で生成した、炭化物を600～1000℃の高温で水蒸気、炭酸ガス、空気を用い反応させ炭化物中の揮発成分あるいは、炭素原子をガス化し、主に10～100Åの微細孔構造を発達させ内部表面積を1000m²/g以上にまでにする工程を云う。この工程によって吸着性能の優れた活性炭を得ることができる。活性炭の内部表面積、細孔分布、各種の吸着性能は、原料の種類によって大きく異なるだけでなく設定した炭化温度での保持時間などいわゆる熱履歴条件や昇温速度、各賦活温度での賦活時間、賦活ガス濃度等によって大きく異なる。またこのような実験を行うためには、均一の温度帯で反応が進行できる装置も重要である。更に、活性炭として第10改正日本薬局法（日局10）に示されている薬用炭の性能などの特性は内部表面積、細孔分布、メチレンブルー吸着量、ヨウ素吸着量などに依存するので各種原料について同一装置による製造条件と、これらの特性を研究することは工業的にも極めて有用なことである。

また、高級活性炭としての薬用炭の日局10に示す基準は従来の工業用活性炭と比較し極めて厳密であり、上に述べた吸着性能と各種の特性のみの関連だけでは基準を十分に満足させることが出来ない、この中で一番重要な問題点は薬用炭中の強熱残分が4%以下の基準であり、従っていかに吸着性が優れても基準を充足しない。

また、現在、国内の活性炭業界は深刻な原料不足になっている。このような点も勘案してこの研究では、未利用の原料を選択し、原料選択の幅の拡大も考慮した。この研究のプロセスをブロックダイアグラムで示した。次に得られた結果の概要を述べる。



本研究の進め方のブロックダイアグラム

1. 原料の選択

石炭、合成樹脂および木質系を選択した。選択の理由は石炭は埋蔵量が多く安定して供給できる。合成樹脂は強熱残分がほとんどないため、薬用炭基準での強熱残分4%以下の基準に適応する可能性が大きい、また木質系は未利用のフィリピン産樹木を対象にしたが、木材は天然で再生できる唯一の資源でもあり、かつ強熱残分が少なく有用な原料と推察した。

2. 炭化

イ) 木質および石炭系は試作した流動炭化炉により炭化する。この方法は試料中の200～600℃で発生する低分子物と流動化ガスに用いた空気中の酸素との反応熱のみで炭化できる省資源型の炭化方法であった。

ロ) 合成樹脂系では、ポリビニルアルコールを濃硫酸で処理すると炭化物の収率は未処理時比較して約1.5倍の高収率で炭化物調製できる新しい炭化方法を見出した。またこの方法で石炭を処理すると強熱残分が流動炭化炉で調製した炭化物に比べ約1/5～1/8減少するため薬用炭の製法に適した炭化物が得られた。またポリアクリロニトリルの重合体は空气中で炭化物が調製されることがわかった。

3. 賦活

- イ) 各種の方法で調製した炭化物は、すべて回分型の流動賦活装置で賦活を行った。回分型の流動賦活装置は透明石英製の反応管で、高温の流動化状態を直接観察できるため、均一な温度で、均一な賦活物が調製される。このため厳密な薬用炭の製法に適する方法であった。
- ロ) 各炭化物からの賦活物の性能でメチレンブルー吸着量、内部表面積は市販品以上の性能を有した。木質系からの賦活物は1.0 Nの塩酸、石炭では硫酸処理によって調製した炭化物からの賦活物は2.0 N以上の苛性ソーダーで洗浄するとすべて薬用炭の基準に適応することが認められた。
- ハ) 各炭化物からの賦活物のメチレンブルー吸着量と内部表面積の関係は直線関係が成立し、石炭系では石炭の種類によって直線の勾配は同じでも異なる直線を示した。木質系はすべて一つの直線に収斂した。この結果は炭化、賦活の条件よりもむしろ原料の選択が重要であることがわかった。
- ニ) ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルの共重合体の炭化物からの賦活物は洗浄を必要とせずに薬用炭基準に適応した。また、定性的には強熱残分の少ない原料は薬用炭製法上では必須条件のひとつとしてあげられる。

4. 高級活性炭としての応用

- イ) 薬用炭を芯材としてエチルセルローズを壁膜とする水中乾燥法によるカプセルは芯材の吸着性能、メチレンブルー吸着量あるいは内部表面積の約70%の吸着能を示し、かつ水中での破損率を調べた結果、微粉末の薬用炭の流出がほとんどなく、今後、吸着型カプセルとして人工腎臓用の補助吸着材などの利用を含めた有用な知見が得られた。
- ロ) 薬用炭にアスピリンを吸着したカプセルは、PH 2~12での溶出試験でエチルセルローズ濃度の低いほど溶出時間が早く、アスピリンはPHが大きくなるとサリチル酸の溶出量が多くなる。溶出量はアスピリンでは芯材に吸着した量の20~23%であり、今後服用時の副作用など剤形についての知見が得られた。

詳しい内容

I 実験方法

1. 原料

原料は、木質、石炭および合成樹脂の3種類とした。木質はフィリピン産樹木9種類と、粉末活性炭の原料として使用されている日本産松を比較のため用いた。樹木はチップで粉砕し、さらに粉砕機で粉砕し通風乾燥機により105℃で水分含有量を10%以下に乾燥し、粒径0.2~2.0mmのものを篩分けして試料とした。表I-1にはこれらの工業分析値を示した。

次に石炭系の試料は、北海道産出の石炭化度の異なる太平洋炭、三井砂川炭(8番上層炭)、幌内炭(以後TA、SN、Hと略記)およびインドネシア産バイドウリ炭(Bidoli)(以後IBと略記)をロータリードライヤで水分含有量を5%程度まで乾燥し粒径を2.0mm以下にした。また太平洋炭を0.1~1.0mmに篩分したのち比重1.36の四塩化炭素とアセトンの混合液に入れその浮揚炭(TAAと略記)を実験に供した。表I-2、3には工業分析値を示す。

合成樹脂は、ポリビニルアルコールとポリアクリロニトリル共重合体の2種類を用いた。すなわち、ポリビニルアルコールは日本合成化学社製商品名ゴセノール(以後PVAと略記)(ケン化度(mol%)あるいは)重合度の異なる6種類の試料を使用した。表I-4に各PVAの工業分析値を示した。ポリアクリロニトリルの共重合体(PANWと略記)は東邦ベスロン株式会社より提供されたが、内容は不明である。この工業分析値を表I-5に示した。

表I-1 木材試料の分析値

試料	水分%	灰分%	揮発分%	固定炭素%
Apitong	9.71	0.98	83.71	5.64
Mayapis	12.48	0.03	80.01	7.34
Tangile	9.97	0.28	85.24	4.51
Palosapis	9.41	0.41	85.89	3.79
Malabayabas	11.16	0.41	77.72	10.71
K. Bangkal	11.68	0.76	77.18	10.37
Bakauan	10.66	1.12	74.30	13.92
Ipil-ipil	21.07	0.28	71.18	7.74
Kakauate	10.72	0.87	75.92	12.49
Coir-Dust	15.93	6.44	53.97	23.66
Pine	12.00	0.40	37.00	50.57

表I-2 石炭試料の分析値

試料略	水分%	灰分%	揮発分%	ポタンナブ パー (%)
Taiheiyō TA	5.3	7.90	45.60	-
Horonai H	2.59	5.49	46.70	-
Sunagawa SN	3.10	6.70	42.20	5.6

表I-3 石炭試料の分析値

試料	水分%	灰分%	揮発分%	固定炭素%
Taiheiyō TA	5.5	10.72	46.13	37.65
Taiheiyō TAA	5.5	5.34	49.30	39.36
Bidoli IB	11.7	3.31	41.95	43.04

表 I-4 ポリビニールアルコールの分析値

試料	重合度 (mol%)	分子量 (-)	灰分 (wt%)
NH-18	99.7	1700	1.0<
C-500	99.3	1720	1.0<
KH-17	96.3	1680	1.0<
NL-05	87.8	520	1.0<
GH-17	80.0	1690	1.0<
KL-05	80.0	490	1.0<

表 I-5 ポリアクリルニトリルの分析値

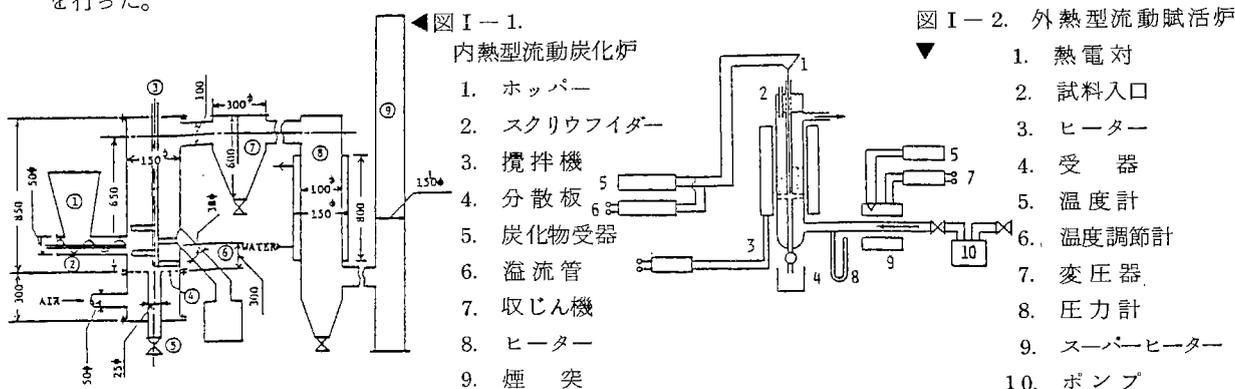
水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)
1.0	-	59.80	39.20

2. 炭化

木質および石炭の炭化装置は、試作した攪拌流動炭化炉を用いた。図 I-1 にはその概略を示した。炉の本体はステンレス製で、塔高および塔径はそれぞれ 650mm、150mm である。炉の中心にパドル型攪拌機があり、回転速度 10rpm で流動層内を攪拌する。試料はスクリーフイダーで連続的に炉内に送られる。供給速度は炉内温度に応じて自動的に制御できるようにした。試料供給口の直下に、直径 2mm の孔を開孔比 1.5% になるようにした目皿板が置かれ、これを通して空気が炉内に送り込まれる。流動化速度はあらかじめ試料の U_{mf} (最少流動化速度) をもとに設定した。炉内 6ヶ所の温度が CA 熱電対によって記録される。また流動層中心部のサーモカップルは温度制御装置に連結され、この部分の温度が一定になるようにスクリーフイダーの回転速度を調節するようにしてある。炉の外表面に電気ヒーターが巻つけてあり、空気および試料の予熱に用いられる。

炭化方法は、あらかじめ試料を塔内径の 1.5~2.0 倍の静止層高になるように炉内に送入し、空気を吹き込み、試料を流動させながら予熱ヒーターで加熱した。流動層内部温度が、200℃ を越えると、試料の発熱分解が生じ温度が上昇し始め 400℃ を越えると予熱ヒーターを止めても試料の酸化熱により炭化が進行する。系がこのような状態に達したとき、試料を連続的に層内に送り込み炭化を行った。また、炭化物はオーバーフロー管より連続的に取り出した。流動化空気速度は経験的に U_{mf} の約 2 倍とし、本実験では 6.0~9.0 cm/sec とした。

また PVA、PANW は以上の炭化方法では収率も低く、不適当な炭化方法であるため硫酸あるいは空气中で炭化を行った。



3. 賦活

賦活装置は回分型の流動賦活炉で内径 40mm、高さ 600mm の透明石英管で、中央部に石英製分散板を有している。分散板は穴径 1.0mm で開孔比 10% である。温度制御は外熱ヒーターで行う。図 I-2 にそのフローシートを示した。賦活温度は 850℃、賦活ガスは過熱水蒸気を用い、毎回 100ml の炭化物 (粒径 0.5~1.0mm) を賦活した。従って水蒸気は炭化物の流動化ガスの役も兼ねている。水蒸気は一定量の純水を定量ポンプで加熱器に送り、気化させて炉内に送入した。賦活の方法は、まず炭化物を上部試料口より投入する。続いて窒素ガスを装置下部より送入し、炭化物が流動状態を保つようにその流量を調整する。次に炭化物を温度調節器によって約 30 分で所定の賦活温度まで昇温し、この時流動化ガスをただちに過熱水蒸気に変換する。反応終了後、再び窒素ガスに切換えて上部より挿入した熱電対保護管を引き上げることによって下部の試料受器に賦活物を得ることができる。

先に述べたように賦活ガスは水蒸気を用いたため炭化物の流動化ガスの流速を求める必要がある。本実験では、炭化物量は毎回 100ml であり、この量ではガスの吹き抜けが起こり、ガス流速と流動層内圧損失との関係から炭化物の最少流動化速度 U_{mf} を正確に測定できなかった。そこで反応管が透明の石英管であるため炭化物の流動化状態を直接観

察し、流動層高の約1.5倍になった時の流速を用いた。このようにして求めた流速は8.4 cm/secであった。

4. 洗 浄

賦活物を-200 mesh 以下に粉砕したのち3gを秤量する。ビーカーに入れ、次いで0.25、0.5、1.5、2.0 Nの塩酸、硝酸および硫酸をそれぞれ4.5ml加えたのちマグネチックスター上で50℃、10時間、70 rpmで攪拌した。ブフナー漏斗で活性炭を分離し、40~50℃の精製水で濾液が中性になるまで洗浄した。精製した活性炭は乾燥器中110±3℃で5時間乾燥した。

5. 物性試験

(1) 工業分析

日本工業規格 J I S M-8 8 1 2 の石炭類の試験法に準拠し、原料および炭化物の強熱残分(灰分)、揮発分、水分、固定炭素量を測定した。かさ密度の測定は J I S K-1 4 7 4 に従った。

(2) メチレンブルー吸着量 (MB)

メチレンブルー吸着量の測定は、試料を-300 mesh に粉砕し0.2g秤量する。活栓付エレンマイヤーフラスコに入れ、メチレンブルー標準液(MB 300 mg/l) 250 mlを加え30分振盪(290 rpm)後、上澄液のメチレンブルー濃度を分光光度計により665 nmで測定し、試料1gに対するメチレンブルー吸着量を計算によって求め mg/g' で表わした。

(3) 内部表面積 (S)

内部表面積の測定は、液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線を求めB.E.T式より算出した。

(4) 細孔分布 (10~100 Å)

細孔分布は、カルロエルバ社ソープトマチック1800型を用い、窒素の等温吸着線よりCranston Inklyの方法により半径10~100 Åの細孔分布より細孔容積を求めml/g' で表わした。

(5) 細孔分布 (75~75,000 Å)

75~75,000 Åの細孔分布は水銀圧入法で求めた。

(6) ヨウ素吸着量

活性炭0.2gを秤量し、5%塩酸10mlを加え2分間煮沸する。冷却後、ヨウ素試験液(K1 2.0gを100mlの精製水に溶解し、次いでI₂ 12.7g'を加え、精製水を1ℓとする)50mlを加え、5分間振盪後濾過し、濾液20mlにデンプン溶液を滴下し、チオ硫酸ナトリウム標準液1/10Nで滴定し、ヨウ素吸着量を算出して、mg/g' で表示した。

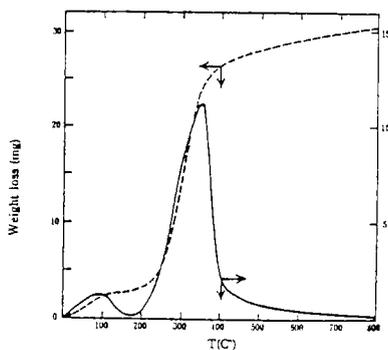
(7) 薬用炭試験

酸洗浄により精製した活性炭は日局10の薬用炭試験法に従って性能試験を行った。

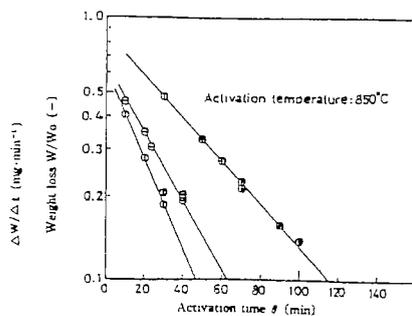
II 木質系原料

1. 炭化および炭化物の物性

炭化炉における最適炭化温度を推察するために、熱天秤による全試料のTG曲線を求めた。図II-1にその一例を示した。一般的にはまず、100℃をピークに原料中の水分が脱離する。次いで350℃付近に最大値を有する鋭い曲線が得られたが、この曲線の面積は主に低分子化合物の揮発分量に相当する。石炭系でもこのようなTG曲線が得られており、揮発性分は一次タールと呼ばれている。一次タールは脱離する温度付近では酸素と激しく反応し、酸素

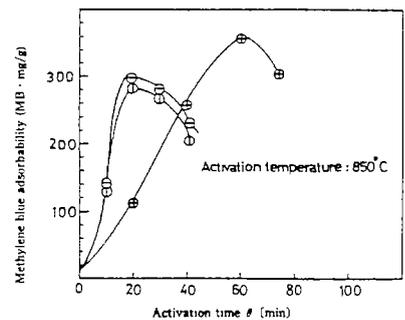


図II-1. IPil-IPilの熱天秤曲線



図II-2. 賦活収率

—■—: IPil-IPil —○—: Apitong —◇—: pine
賦活後重量 原料重量



図II-3. 賦活時間とメチレンブルー値

—■—: IPil-IPil —○—: Apitong —◇—: pine

の供給が充分の場合には着火燃焼する。しかし供給量を減ずると着火に至らず、部分燃焼により発熱するのでこの熱を炭化に利用することができ、炭化温度は空気の供給量または、試料の供給量を制御することにより一定に保つことができる。これに基づいて連続的に炭化を行う場合、炭化温度は揮発成分がほぼ脱離した点、すなわち図のピークを少しこえた点が適当である。このようにTG曲線から流動炭化炉における炭化温度を430℃と設定した。

本実験では送入空気量を一定とし、試料送入速度を制御し炭化温度を設定した。送入空気速度は6~9 cm/sec、試料供給量は7~8 kg/hrで制御し、炉内温度は設定した炭化温度に対し、±2~3℃の変動幅で維持することができた。表II-1には各試料の炭化条件および炭化物の収率、炭化時間およびかさ密度を示し、表II-2には各炭化物の分析値を示した。

表II-1 炭化条件と結果

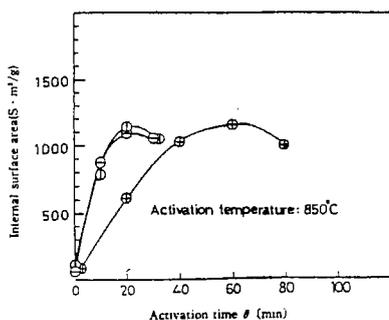
試料	炭化温度 (°C)	空塔速度 (cm/sec)	供給量 (kg/hr)	排出量 (kg/hr)	収率 (%)	滞留時間 (min)	かさ密度 (g/ml)
Malabayabas	430	8	10.8	1.50	20.9	26	0.12
kakauate	430	8	12.3	1.48	25.0	18	0.14
Bakauan	430	8	10.8	1.50	14.0	26	0.12
cair-Dust	420	6	5.2	1.70	35.6	7	0.07
Ipil-ipil	430	7	11.3	1.60	34.0	22	0.18
Mayapis	430	6	10.5	1.46	23.3	19	0.16
K.Bangkal	430	8	10.8	1.50	14.0	24	0.11
Apitong	430	6	7.7	0.68	27.8	24	0.12
Palosapis	430	14	17.8	1.86	10.4	12	0.08
Tangile	430	-5	4.36	0.62	34.2	16	0.07
Pine	430	-	-	-	27.0	-	0.12

2. 賦活条件と賦活生成物の性能

見かけの重量減少速度は賦活温度の上昇とともに増大するが800℃以下では上質の賦活物が得られず、また900℃以上では収率も低下し、かつ内部表面積も低下するなど好ましくない領域であることが予備実験で認められたので賦活温度を850℃~900℃と推定し、最適温度を求めるために850℃と900℃で賦活試験を行い検討した。その結果を表II-3に示した。同表は(MB)値が300 mg/g'の賦活物の収率(炭化物基準%)での賦活時間を示したが、いずれも賦活温度により(S)(MB)に有意差は見られないので850℃で賦活を行った。

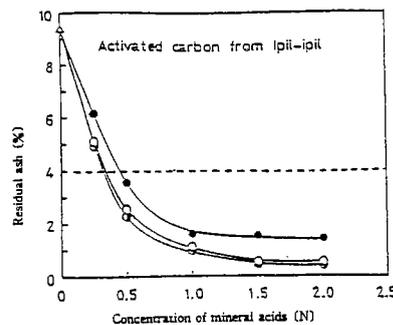
表II-2. 炭化物の分析値

試料	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)
Malabayabas	5.00	2.40	10.20	82.40
Kakauate	3.30	3.80	14.40	78.50
Bakauan	2.20	5.10	20.30	72.40
Coir-Dust	6.60	9.60	31.00	52.80
Ipil-ipil	2.20	4.70	24.12	68.98
Mayapis	1.18	1.56	16.01	81.25
K.Bangkal	1.07	6.60	19.18	73.15
Apitong	1.81	1.00	34.00	63.19
Palosapis	7.28	3.87	18.75	70.10
Tangile	9.42	1.46	24.90	64.22
Pine	2.41	1.80	47.81	47.97



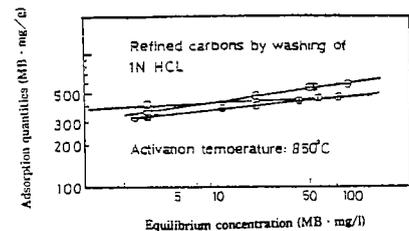
図II-4. 賦活時間と内部表面積

—○—: Ipil-ipil —○—: Apitong —○—: Pine



図II-5. 洗浄条件と灰分

△: 未処理炭 ○: HCl, ●: H₂SO₄, ●: HNO₃



図II-6. メチレンブルーの平衡吸着

—○—: Pine —○—: Apitong —○—: Ipil-ipil

図Ⅱ-2、3、4には代表例としてIpil-ipil(IP) Apitong (AP)およびPine (PA)の炭化物(Cを付ける)について、賦活時間と賦活物(Aを付ける)の収率、メチレンブルー吸着量(MB)および内部表面積(S)の関係を示した。

3. 賦活物の洗浄

各賦活物の酸洗浄による精製を(Iの4)に従って行ない、日局10に示した薬用炭基準である強熱残分4%以下に適用する洗浄条件を求めた。図Ⅱ-5に代表例としてIpil-ipilの賦活物について酸濃度と精製炭の強熱残分の関係を示した。酸濃度が高くなるに従って強熱残分は減少し、1.0N以上で硝酸処理の1.54%wtを除き、他はおよそ0.5%wtである。この結果、洗浄用酸濃度は1.0Nが妥当であり、かつ安価な塩酸を用いる方が有効である。また他の試料もすべて上に述べた条件で日局10の基準を満たした。

次にIPCA、APCAおよびPACAを1.0N塩酸で洗浄精製した活性炭を-200meshに粉碎したのち、110±3℃で3時間乾燥する。0.02~1.0g/lを秤量し、濃度300mg/lのメチレンブルー溶液200、300、500mlを加えたのち、振盪機の回転数(上下振盪)290rpmで4時間振盪を行ない平衡吸着量とした。活性炭を遠心分離機で分離したのち上澄液中に残存するメチレンブルー濃度(mg/l)を求めた。図Ⅱ-6にメチレンブルーの残存濃度(mg/l)とメチレンブルー吸着量(mg/l)の関係を示した。その結果、低濃度領域から高濃度領域にわたり吸着性の優れた活性炭であることがわかった。

4. 精製活性炭の薬用炭としての評価

代表例としてPAC、APCおよびIPCの賦活温度850℃、賦活時間20、30、50分での賦活物を調整し各酸濃度1.0Nで精製し、日局10の薬用炭試験を行った。その結果未処理活性炭では純度試験のPHが8.1~9.3であるのに比較して精製炭はいずれの酸を使用しても6.7~7.3となり、基準を満たすことがわかった。また未処理活性炭の強熱残分および酸可溶分は各試料とも基準を満たしていないが、精製によってPAC、APCおよびIPCでは0.15~0.57(%)程度まで減少し基準を十分に満たしている。

南洋材の未処理活性炭中の酸可溶分が多いのはカルシウム含有量が多いことが一因であると考えられる。シアン化合物、硫化物、硫酸塩、ひ素および重金属含有量は未処理炭でいずれも基準を満たしている。また吸着力試験では、未処理活性炭および精製活性炭とも大きな差は認められず、基準をすべて満たすことがわかった。

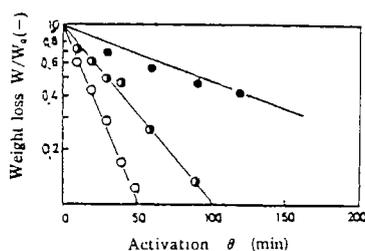
Ⅲ 石炭系原料

1. 炭化物の調製と性状

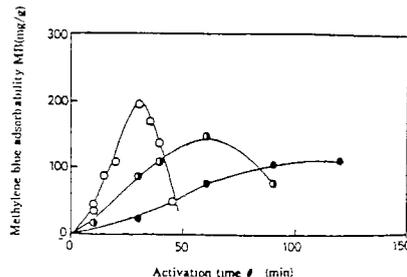
炭化物の調整は木質系と同じように(I)に示した流動炭化装置によって行った。炭化温度は褐炭系の太平洋炭(TA)を除き、粘着性をもつ他の、幌内炭(H)、砂川炭(SN)は炉内で融着したため装置に原料が送入できなかった。そこで石炭の粘着性を空気酸化によって減少する性質を利用して、以下の方法によった。まず室温から300

表Ⅱ-3 MB, 300mg/lを得るための賦活条件と収率

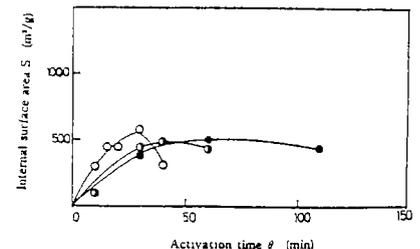
試料	温度(℃)	滞留時間(min)	収率(%)
Apitong	850	22.5	34.0
	900	11.5	30.0
Mayapis	850	36.5	48.0
	900	18.5	49.0
Tangile	850	20.0	24.0
	900	16.0	18.0
Palosapis	850	20.0	22.0
	900	10.0	35.0
Malabayabas	850	38.0	45.0
	900	25.0	42.0
K.Bangkal	850	22.5	40.0
	900	14.0	37.0
Bakauan	850	35.0	39.0
	900	24.0	41.5
Ipil-ipil	850	45.0	41.5
	900	25.0	44.0
Kakauate	850	52.0	41.5
	900	38.0	45.0
Coir-Dust	850	16.0	35.0
	900	-0	-



図Ⅲ-1. 賦活収率
試料：太平洋炭600℃炭化物(T-600)
W/W₀：収率
● 800℃ ○ 850℃ ○ 900℃



図Ⅲ-2. メチレンブルー値
Sample: T-600. ● 800℃, ○ 850℃, ○ 900℃



図Ⅲ-3. 内部表面積値
T-600, ○: 800℃, ○: 850℃, ○: 900℃

℃まで炭化を行い、これを室温下に取り出し室温まで冷却しさらに炉内で460℃および430℃で炭化した。この方法によれば粘着による障害は生じなかった。表Ⅲ-1に炭化物の収率と工業分析値などを示した。この結果から、収率は木質系がおよそ30%程度であるのに対し、収率の点では有用な値を示した。この収率の高い原因としては木質系原料の揮発分がおよそ75%であるのに対し石炭は約45%であり、炭化時には脱揮発する揮発分量が木質系は多いためと推察できた。しかしながら薬用炭規格で重要な強熱残渣分はかなり多く、木質系の1.0~4.7%の値を大きく上回っていた。

2. 賦活

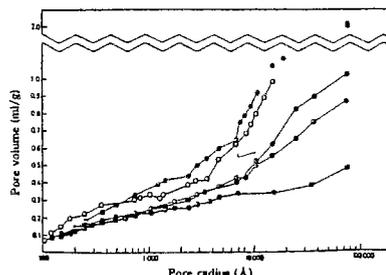
表Ⅲ-1 炭化物の分析値

試料	炭化温度	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	収率 (%)	内部表面積 (m ² /g)
Taiheiyō	600	2.25	16.15	17.27	64.38	47	51
Taiheiyō	800	2.21	21.81	8.41	67.58	35	17
Horonai	460	4.19	6.70	28.75	60.36	63	23
Sunagawa	430	1.92	7.50	32.74	58.29	80	22

賦活装置および方法は(Ⅰ)に示した回分型流動賦活炉で行った。賦活炉の流動ガス速度は透明石英管で炭化物の流動状態を直接観察測定し、流動層高が静止層高の1.5倍になった時の流速とした。その値は10~12 cm/sec程度であった。反応炉内の各炭化物の流動化ガス速度はほとんど同じであり、従って賦活時の水蒸気量は、いずれの炭化物に対してもほぼ同じ量で差し支えないことがわかった。

賦活温度800、850および900℃における各炭化物の賦活時間(θ)と炭化物の重量減少率W/W₀(-)の関係の一例を図Ⅲ-1に示した。また各賦活温度における賦活時間(θ)とメチレンブルー吸着量(MB)、内部表面積(S)との関係を図Ⅲ-2、Ⅲ-3に示した。MB、S値とも賦活時間とともに増加し最大値を示したのち減少する。賦活物の細孔分布を図Ⅲ-4に示した。細孔容積は0.8~2.0 ml/g^gであり、炭化物の1.5~3.0倍に達し、市販品の0.38~0.6 ml/g^gを上回っている。

図Ⅲ-4. 細孔分布
○:市販品



3. 薬用炭としての評価

薬用炭の基準に適合する精製条件を検討するため(Ⅰの4)に従って各賦活物の精製を行った。精製にあたっては、賦活物中の強熱残渣分がおよそ20%以下の賦活時間で得られた活性炭を実験の対象とした。これらを1.0~4.0 Nの塩酸および苛性ソーダで洗浄したのち精製活性炭の強熱残渣分を求めた。この結果、いずれの賦活物も日局10に示した強熱残渣分の4%以下に適合しなかった。したがって石炭から薬用炭の製法には強熱残渣分が少なく、かつ吸着性能の優れた賦活物を調製する賦活条件の設定と、さらに原料の選択を行わなければならない。

4. 石炭の硫酸処理

そこで、比較的灰分の少ない石炭を選び硫酸処理を試みた。まず原料としてインドネシア産Bidoli炭(ⅠBと略記)と太平炭を比重分離したもの(TAA)を実験に供した。表Ⅲ-2に示したTAA、ⅠBの炭化物を、あらかじめ粒径0.5~1.0 mmの試料を内容積1,000 mlの円筒型セパラパルプラスチックに濃硫酸を入れマントルヒーターで170℃に加熱した。攪拌機を用い30 rpmで攪拌しながら試料を徐々に加えた。試料と濃硫酸の量は重量比1:1~1:7で行い生成物の収率がほぼ一定になった1:4で実験を行った。発生する亜硫酸ガスを含むガスは1.0 N苛性ソーダ水溶液で処理した。試料重量は1回の実験で100 gとした。反応温度は150℃、反応時間は前記のガスの発生が認められなくなる時間とし、TAA:5時間、ⅠB:3.5時間(以後生成物はTAA S、ⅠB Sと略記)

表Ⅲ-2 硫酸処理の原料の分析値

試料	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)
Taiheiyō TA	5.5	10.72	46.13	37.65
Taiheiyō TAA	5.4	5.34	49.30	39.36
Bidoli ⅠB	11.7	3.31	41.95	43.04

反応終了後、容器中の生成物を室温まで冷却したのち濾別し、加熱した精製水で濾液が中性になるまで洗浄した。その後、乾燥器で150℃、12時間乾燥した。この時のTAA S、ⅠB Sの収率は97.8、90.4%

(wt)であった。表Ⅲ-3にはTAAS、IBSの工業分析値を示した。ここで注目すべき重要な点は、TAAS、IBS中の強熱残分が2.01、1.41%となり、このことはすでに性能の優れた薬用炭が得られている木質系炭化物の強熱残分1.0~1.8%に近い値であり、従って本論での石炭を濃硫酸と反応させて得られた生成物は薬用炭の製法に適した原料と推察した。

TAAS、IBSおよびIBCの賦活温度850℃、賦活時間30、30、90minでの各賦活物を2.0N塩酸または苛性ソーダ液により洗浄を行い得られた精製炭について日局10の薬用炭試験を行った結果、PHは各未処理炭では10~11で、木質系よりややアルカリ性が高いが、塩酸洗浄の各精製炭は6.4~6.8、苛性ソーダ溶液による洗浄では6.8~7.0となり、いずれも基準を満たすことがわかった。酸可溶分は、各未処理炭とも基準値の3%を越えるが精製ではいずれの洗浄でも基準を充分満たすことがわかった。強熱残分は未処理炭では基準の4%を大きく上回っているが、精製炭は塩酸洗浄でIBSAが3.48%と基準を満たした。しかしTAASA、IBCAは4.54、9.62%の値を示し、基準を満たすことができなかった。また苛性ソーダ溶液での洗浄では、TAASAおよびIBSAは3.20、1.80%となりIBCA4.74%であることから2.0N以上の苛性ソーダ溶液での洗浄ではTAASA、IBSAは基準を満たすことがわかった。

すなわち硫酸処理の方法は、得られる炭化物中の強熱残分が木質系に近い値まで減少し、かつ通常の炭化工程が不必要であり、賦活時間も短縮され、熱経済的にも有用な方法である。さらに賦活物の性能も優れており、Bidoli炭太平洋石炭等からも薬用炭が調製される見通しが得られた。

IV 合成高分子系原料

1. ポリビニールアルコール(PVA)の炭化

PVAのTG曲線によると、およそ200℃付近から急激な重量減少が起こり500~600℃では、その90%以上が熱分解によって揮散してしまう。その曲線上の600℃での炭化物収率は4.3~9.0wt%と非常に低い値であった。したがってPVAを単に加熱するだけでは活性炭原料である炭化物を高収率で得られないことがわかった。よって、各種の薬品を添加した場合のTG曲線上より求めた炭化収率を表Ⅳ-1に示した。このように薬品添加の効果は著しく、特に濃硫酸添加の効果は著しく未添加PVAに比べて約1.5倍の炭化収率であった。

前述の結果を考慮して石炭を濃硫酸と処理した同じ装置を用いPVAと濃硫酸の反応を行った。まず、内容積1,000mlの円筒型セパラブルフラスコに濃硫酸を入れマントルヒーターにより170℃に加熱した。攪拌機を用いて30rpmで攪拌しながらPVAを徐々に加えた、PVAと濃硫酸の重量比は1:1~1:7で行った。発生する亜硫酸ガスを含むガスは1.0N苛性ソーダ水溶液で処理した。反応時間は前記のガスの発生が認められなくなるが全試料とも約5時間であるので、この時間を反応時間とした。反応終了後、容器中の生成物を室温まで冷却したのち濾別し、加熱したイオン交換水で濾液が中性になるまで洗浄した。その後、乾燥機で150℃で12時間乾燥した。(以後この生成物をPVASと略記した。)生じたPVASは黒色状で、粒径1.2~2.0mm、かさ密度は0.5~0.54g/mlであった。またPVAと濃硫酸の重量1:1~1:7での炭化物収率は5.7~6.2wt%であり、ここでは濃硫酸の少ない1:1での重量比で得られた炭化物を賦活用炭材とした。

2. ポリアクリロニトリル(PAN)の共重合体の熱縮合

繊維屑状のポリアクリロニトリルの共重合体(以後PANWと略記する。)を1.0~2.0mmにカットしたのち次の方法で縮合を行った。すなわち、(I)に示した回分型流動賦活装置の石英製反応管の中心部に試料10g'を金網に入れ挿入し、反応管の温度230℃として、空気中で2時間および5時間保持し、空気量は自然通気とした(以後生成物はPANA、PANBと略記した)。

表Ⅲ-3 硫酸処理炭の分析値

試料	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)
Taiheiyō TAAS	20.40	2.01	34.42	43.17
Bidoli IBS	18.92	1.41	35.54	44.13
Bidoli IBC	9.46	4.97	32.59	52.98

TAAS: TAAを150℃、98%硫酸で5時間処理

IBS: IBを同じく3時間処理

IBC: IBの600℃炭化物

表Ⅳ-1 PVAの酸処理による収率(600℃)

酸(5wt%)	炭化物収率(wt%)
HCl	19.02
H ₃ PO ₄	27.30
H ₂ SO ₄	63.10
ZnCl ₂	32.70

試料; NH-18

PANA、Bの収率分析値などを表N-2に示した。炭化物の収率は、石炭の場合に近く、塩化ビニール、ポリカーボネート樹脂等の約2倍以上である。この結果はPVAと同じように石炭などに比較して強熱残分はほとんどなく木質系炭化物よりさらに低い値を示し、薬用炭調製には適した炭化物が得られた。

表N-2 PAN炭化物の分析値

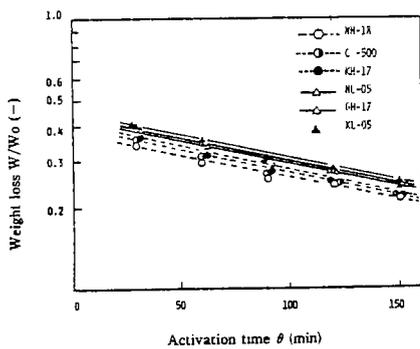
試料	収率 (%)	内部表面積 (m^2/g)	灰分 (%)	揮発分 (%)
PAN W	—	—	0.007	—
PAN A	67.9	110	0.008	28.12
PAN B	64.3	130	0.009	19.00

3. 賦活と賦活物の性状

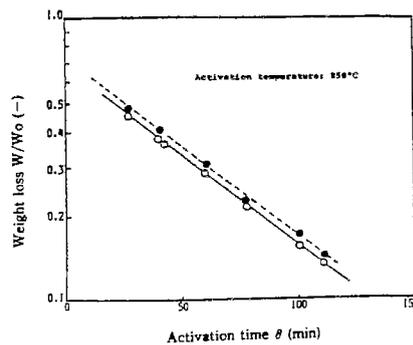
PVAおよびPANWより調整した炭化物PVASとPANAおよびPANBを先に示した回分型流動賦活装置を用い石炭、木質系と同様に水蒸気を賦活ガスとして850℃で賦活した。賦活時間(θ)と炭化物の重量減少率、 W/W_0 (-)の関係を図N-1、N-2に示した。

次に、図N-3には賦活温度850℃でのPANA、Bの炭化物の重量減少率 W/W_0 (-)とメチレンブルー吸着量MBの関係を示した。PANA、Bとも W/W_0 (-)の減少するにしたがってMBは増大する傾向を示した。この傾向は石炭あるいは木質でも同じ傾向である。また、各PVASについて賦活温度850℃での賦活時間(θ)とメチレンブルー吸着量MBおよび内部表面積Sの関係を図N-4、N-5に示した。メチレンブルー吸着量MB、Sとも θ の増加に従って大きくなり、 W/W_0 (-)0.3でMB値は110~210mg/g'、Sは1,000~1,500 m^2/g' の賦活物が調製された。本実験ではNH-18から調製した賦活物の性能が優れていた。

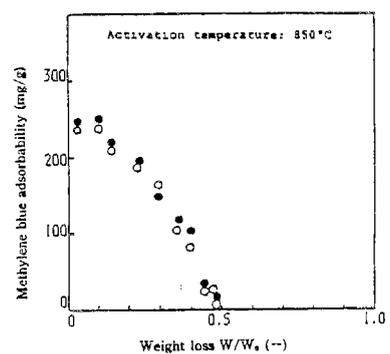
図N-6、N-7には各PVAS、PANWより得られた活性炭の半径10~100Åでの細孔容積の関係を示した。PVASからの活性炭はかなり細孔容積は多く、いずれも10~40Åの細孔がかなり多い、PANはやや細孔容積は小さいが同じように10~40Åでの細孔が大部分を占める。比較に用いた薬用炭の結果と比較して両者に遜色はないことが認められた。



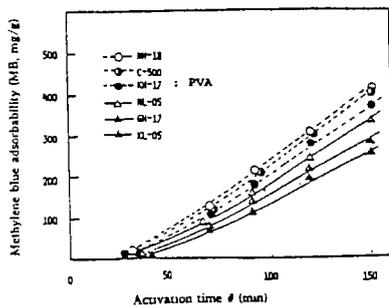
図N-1. PVA炭化物の賦活(850°C)時間と収率



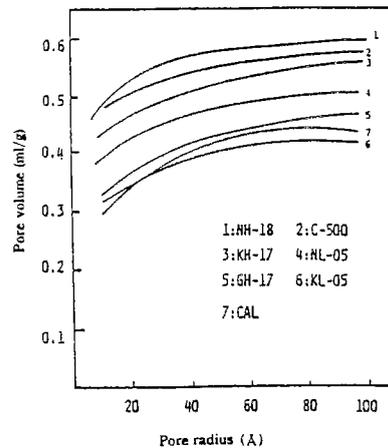
図N-2. PAN炭化物の賦活時間と収率
○PANA, ○PANB



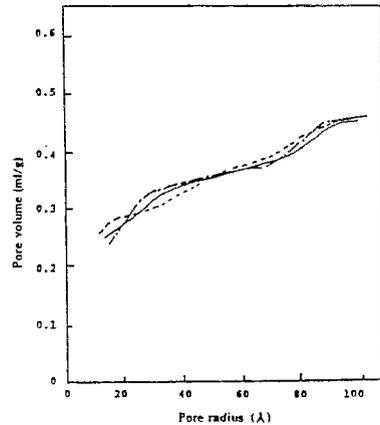
図N-3. PAN活性炭の収率とメチレンブルー値
○PANA, ○PANB



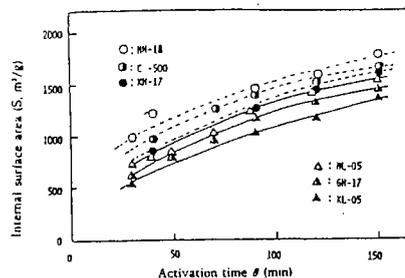
図N-4. PVA炭化物の賦活(850°C)時間とメチレンブルー値



図N-5. PVA炭化物の賦活(850°C)時間と内部表面積



図N-6. PVA活性炭の細孔分布
図N-7. PAN活性炭の細孔分布
(CAL:市販活性炭)



図N-7. PAN活性炭の細孔分布
(CAL:市販活性炭)

4. 賦活物の薬用炭としての評価

PANA、BおよびPVASについて賦活温度850℃で得られた各賦活物について日局10による薬用炭試験を行った結果によると、各試験項目とも薬用炭基準を満たす値が示された。このことから、PANW、PVAを原料とした賦活物は、木質、石炭系に比較し、酸あるいはアルカリの洗浄を必要とせず薬用炭が調製できるものと考えられる。

5. 特長的な用途

(1) PAN活性炭の有機系ガスの吸着

各種有機系ガスの吸着試験を行った結果を表N-3に示した。実験に使用したPANACは、850℃で25分賦活したもので、S、640 mg/g、M.B、65 mg/gである。比較のためヤシ殻を原料とする活性炭(Y-20)、瀝青炭からの活性炭(CAL)についても記載したが、これからPANACは、ブチルメルカプタンに対す

表N-3 PAV活性炭の有機ガス吸着量

有機ガス 試料	有機ガス			
	C ₆ H ₆	C ₄ H ₉ SH	C ₃ H ₇ COOH	CH ₃ NH ₂
PANAC	38.63	260.58	35.48	37.35
Y-20	52.55	62.19	28.16	51.34
CAL	50.28	46.83	24.38	44.36

重量%表示

Y-20、CAL：市販活性炭

る吸着量が、きわめて大きいことがわかる。また、PANACはラク酸の吸着量が大きい、メチルアミン、ベンゼンの吸着量は市販活性炭よりも小さくなっている。なお、ブチルメルカプタンを吸着した試料に50倍量(重量)のベンゼンを加え、室温で30分間かきまぜてからベンゼンを濾別する操作を5回繰り返した後、150℃で2時間乾燥し、再びブチルメルカプタンの吸着量を測定したところ、218.62%の吸着量を示した。このことから、ブチルメルカプタンを吸着したPANACを溶剤法によって再生できると考えられる。

PANACがメルカプタンをきわめて多量に吸着する原因は、PANPがほとんど吸着性能を示さないことからPANAC中のN-N態の窒素による影響と推定される。

現在、悪臭公害として問題となっているメルカプタン類は、特に優れた吸着剤もないので、PANACは悪臭防止用として有用な素材になると考えられる。

(2) PAN繊維状活性炭

PANACは、原料とするPANの形状によって繊維状はもちろん、これを成型加工した繊維、フェルト、フィルムなどを作ることができると共に粉末状、又は粒状のものまで作ることができる。

現状では、空気の清浄化(特に悪臭のもとになるメルカプタン類の除去)と廃水処理への実用化を目的に機械的強度がすぐれ、表面積の大きいフェルト製品の製造が可能である。

PANACの性能が、その製造条件によっていろいろに変化することは、多くの工業製品と同様であるが、これまでに得られたPANACの性能の1例を表N-4に掲げる。

(3) PVA活性炭の分子篩

ここではPVAの濃硫酸処理で得られる生成物を窒素気流中で400~1,000℃の温度で加熱処理し、得られた炭化物について分子径の異なる被吸着質を用い飽和蒸気圧下での平衡吸着量より全細孔容積を求め、市販分子篩カーボン(商品名MSC5A、武田薬品株式会社製)と比較した。その試験結果は表N-5の通りである。これによると、加熱温度900~1,000℃のPVASの細孔構造が市販のMSCの細孔構造に類似していることを示している。以上の結果から、ポリビニルアルコールの硫酸処理炭より分子篩カーボン製造の可能性が見出された。

表N-4 PANACの性能

性能	粒 径 (mmφ)	高密度 (g/cc)	表面積 (m ² /g)	吸 着 量			
				ヨ一素 (mg/g)	メチレンブルー (ml/g)	ベンゼン (%)	ブチルメルカ プタン (%)
PANAC							
粒 状 A		0.330	580	960	70	-	-
" B		0.270	850	1060	170	-	-
" C	0.25~1.0	0.293	950	1110	189	34.6	340.0
繊 維	-	-	1152	2850	258	43.6	1350.0
フ ェ ル ト	-	-	1000	2600	258	49.8	4300.0
市販品活性炭 A	0.25~0.34	0.55	1100	1116	272	38.9	81.4
" B	0.25~2.00	0.51	720	992	194	30.0	117.6

表末活性炭は市販品の代表的なものである

表Ⅳ-5 PAN炭化物の細孔容積

炭化温度 (℃)	ベンゼン	シクロヘキサン	四塩化炭素	メチルアルコール (ml/g)
400	0.27	0.30	0.22	0.25
500	0.22	0.18	0.14	0.18
600	0.21	0.12	0.12	0.17
700	0.22	0.10	0.10	0.17
800	0.21	0.07	0.09	0.16
900	0.18	0.04	0.04	0.13
1000	0.19	0.04	0.02	0.13
MSC	0.16	0.04	0.07	0.15

MSC：分子篩カーボン

V 応用(1) 含薬用炭マイクロカプセル

1. まえがき

医薬品、医療分野での利用などに薬用炭を芯材としたマイクロカプセル化を検討した。薬用炭は、近年では寝たきり患者の汚物臭除去の活性炭布、活性炭紙、あるいは病院の処理室の空気浄化、さらには人工肝臓の補助吸着剤としてヤシ殻活性炭を用いたライフテストなどがある。またヤシ殻活性炭をコロシオン膜で被覆したマイクロカプセルにさらにアルブミンを吸着したもの、また石

油ビッチ系を原料とした球状活性炭をコロシオン膜で被覆しついでアルブミン処理したカプセルなどが発売されていて、これらは多量に体内に入って毒物を血液から吸着除去するといわれている。しかしながら粉末状の活性炭を用いたカプセルの詳細な調製条件と性能を報告した例は少ない。ここでは薬用炭を芯材として、メチレンクロライドにエチルセルローズ(Etcell)を溶解させ、ついでゼラチン水溶液中に滴下する水中乾燥法による含薬用炭カプセルの調製条件と、得られたカプセルの内部表面積、メチレンブルー吸着量、細孔分布および膜厚等の測定を行ないカプセルの性能を明らかにした。

2. 実験

(1) 実験方法および装置

カプセル化の方法は水中乾燥法によった。芯材に用いた薬用炭は、(Ⅱ)で報告したところの、特性のすぐれたP AAC(松を原料とした薬用炭)を-300 meshに粉砕したもので、その性能はメチレンブルー吸着量：240ml/g、内部表面積：800m²/g、細孔容積：半径10~100Åで0.34ml/gである。まず、薬用炭を20g秤量し、あらかじめメチレンクロライド250ml中にエチルセルローズを溶解させる。この溶液のEtcell濃度は、0.4、0.9、1.2、1.8、3.6%とした。この%表示は(g/ml×100)である。以下同様。次に各濃度のエチルセルローズ溶液にP AAC20gを加えてマグネツクスターで20分間激しく攪拌した。P AACを懸濁させた各エチルセルローズ溶液を図Ⅴ-1に示したように40℃の恒温水槽中に設置した容器中の4%ゼラチン水溶液1000mlに滴下した。攪拌羽根は4枚羽根で翼径60mmφを用い500~800rpmの攪拌速度で攪拌しながらメチレンクロライドを徐々に蒸発除去する。24時間後にカプセルを取り出し超音波洗浄器により40℃の精製水でくり返し洗浄した。カプセルは真空乾燥器を用い27℃で20時間乾燥したのち、ガラス容器に密栓し実験に供した。

3. 実験結果と考察

(1) カプセルの収率

Etcell濃度0.2~3.6%の溶液中にP AAC17gを加えた懸濁液を前記の方法でカプセル化した。得られたカプセルの収率とエチルセルローズ濃度%の関係を図Ⅴ-2に示した。エチルセルローズ濃度%が低いほど収率は低下する傾向を示した。また攪拌速度が600rpm以上ではエチルセルローズ濃度が低い場合に急激に減少する傾向を示した。しかしエチルセルローズ濃度1.2%以上では、攪拌速度の影響は少なく収率も同程度であることがわかった。次にカプセルの粒径分布曲線の一例を図Ⅴ-3に示した。全般的に均等係数は1.1~1.5であり、この調製条件での粒径分布は良好な値が得られた。この場合のカプセルの調製条件は攪拌速度700rpm、エチルセルローズ濃度0.2~3.6%である。

(2) カプセルの性能

図Ⅴ-4にはエチルセルローズ濃度と、攪拌速度を変えたときのカプセルの内部表面積の関係を示した。内部表面積は各エチルセルローズ濃度とも攪拌速度が早くなるにつれて漸増し、適切なカプセルの調製条件は攪拌速度600~800rpm、エチルセルローズ濃度0.9%であることがわかった。

図Ⅴ-5には攪拌速度700rpmでの各エチルセルローズ濃度で得られたカプセルの破損率と振盪時間の関係を示した。各カプセルの破損率は極めて小さく、すなわち、芯材のP AACは、ほとんど流出しない、比較的用いた市販球状活性炭の破損率は0.45~0.7%であり、本実験で用いたカプセルの破損率は非常に小さい値であること

がわかった。

従来、粉末、粒状の活性炭は使用時に微粒子が流出するなど重大な欠点があった。また医療分野ではたとえば人工臓器の補助吸着剤として使用する場合にもこの欠点を取り除くことが問題であり、カプセル化は有用な手段の一つであると推察された。

以上、芯材に薬用炭を用いてエチルセルローズを壁膜とした水中乾燥法によるカプセルの調製条件と得られたカプセルの性状を調べた。

その結果カプセルの最適な調製条件は壁膜のエチルセルローズ濃度が0.9%、芯材薬用炭量10~20g/l、攪拌速度600~800rpmであり、カプセルの収率は65~85wt%となり攪拌速度が速いほど収率は減少した。また、カプセルの内部表面積およびメチレンブルー吸着量は670~700m²/g^l、194~200mg/g^lとなり、芯材薬用炭の約80%程度の性能を示した。半径10~100Åでの細孔容積は芯材薬用炭とほぼ同程度の値が得られた。各カプセルについて水中振盪試験を行った結果、いずれのカプセルも微粒化した芯材薬用炭の流出はほとんどみとめられず、粉末薬用炭の粒状化のための有用な手段と考えられた。

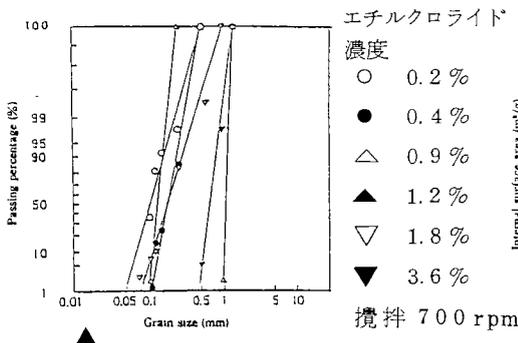
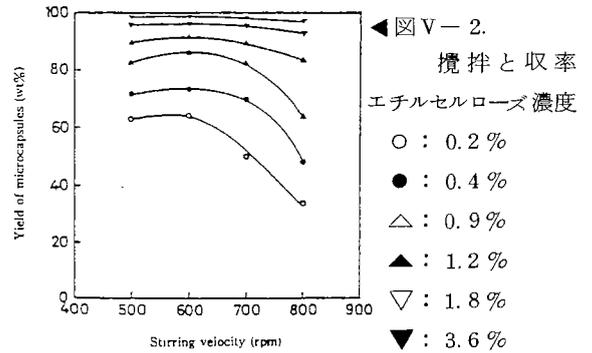
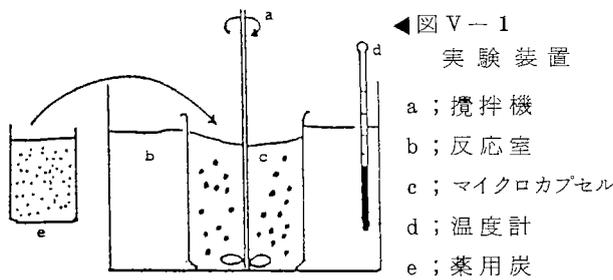
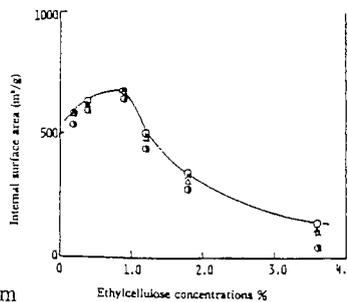
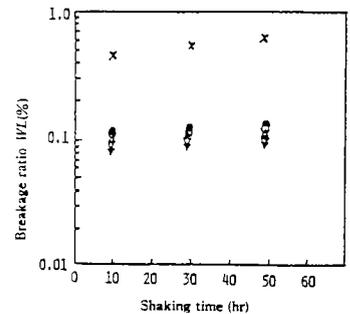


図 V-3. マイクロカプセルの粒径分布



◀ 図 V-4. エチルクロライド濃度と内部表面積

攪拌速度 (rpm) ○ : 500, △ : 600,
× : 700, □ : 800.



◀ 図 V-5 振盪時間と破損率 × : 市販品

エチルセルローズ濃度 (%) ○ : 0.2, ● : 0.4, △ : 0.9, ▽ : 1.2, ▼ : 3.6

V 応用(2) アスピリン吸着炭マイクロカプセル

1. まえがき

ここでは前項で得られたカプセルの調製条件を考慮し古くから医療として使用されているアスピリンのカプセル化を検討した。アスピリンのカプセルはアスピリン粒子にエチルセルローズでカプセル化したものである。その目的は消化管の吸収速度の調節や消化組織からの出血防止などであると考えられる。ここでは薬用炭にあらかじめアスピリンを吸着させ、エチルセルローズを壁膜とした水中乾燥法によるカプセルの調製条件と、そのカプセルを用いアスピリンの溶出試験を行って徐放型カプセルとしての知見を求めた。

2. 実験方法

(1) アスピリンを吸着した薬用炭の調製

アスピリンは局方アスピリン粉末を用いた。アスピリン 4.0 g^lを精秤し、2,000mlのメスフラスコに入れる。ついで精製水にあらかじめ 1.0 N 塩酸を加え、pH を 1.21 に調整する。この水溶液をメスフラスコ中のアスピリンに加えて全量を 2,000ml とした。20℃の恒温水槽上でマグネチックスターを用いてアスピリンを溶解させた。

次に(Ⅱ)で用いた松を原料とする薬用炭を-300meshに粉碎し、その17g'を加えて3時間攪拌し、上澄液を分離する。アスピリンを吸着した薬用炭は真空乾燥機によって25℃で12時間乾燥し、密栓したガラス容器に入れて4℃の冷蔵庫の中で保存した。この試料をカプセルの芯物質とした(以後ACASPと略記する)。薬用炭に対するアスピリンの吸着量は、後述する高速液体クロマトグラフィーを用い、上澄液中のアスピリンの残存量より計算によって求めた結果、薬用炭1g'当たりの吸着量は200mg'/g'であった。

(2) マイクロカプセルの調製

メチレンジクロライド250mlにエチルセルローズを溶解させる。エチルセルローズ濃度は0.4、0.9、1.8、3.6%とした。次に各濃度のエチルセルローズ溶液に17g'のACASPを加えマグネチックスターで20分間懸濁させた。カプセルの調製には、前項と同じ装置を用いた。まず、25℃に調節した恒温水槽に4%ゼラチン水溶液を入れた容器を設置し、懸濁液を徐々に滴下し、ついで恒温水槽の温度を徐々に40℃まで昇温させた。攪拌速度はエチルセルローズ濃度0.4、0.9%では400rpm以下、1.8、3.6%の場合は、500rpm以下では生成したカプセルが反応容器の下部に沈降し粗大粒子となるためすべて600rpmで調整した。24時間後にカプセルを取り出して精製水で洗浄した。さらに真空乾燥器により、25℃で12時間乾燥した後ガラス容器に密栓して冷蔵庫に入れて4℃で保存し実験に供した。

3. 実験結果と考察

(1) カプセルの調製条件

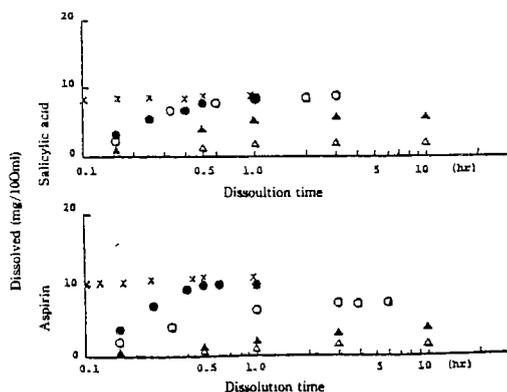
表Ⅴ-1には各調製条件で得られたカプセルの収率、内部表面積およびかさ密度等の値を示した。エチルセルローズ濃度が高くなるとともに内部表面積は小さくなる傾向を示し、収率はエチルセルローズ濃度が高いほうが大きくなる傾向を示した。

表Ⅴ-1 アスピリン吸着炭カプセルの収率と物性

エチルセル ローズ (%)	アスピリン 吸着炭 (g)	攪拌速度 (rpm)	収 率 (%)	内部表面積 (m ² /g)	かさ密度 (g/ml)
0.4	17	400	75.6	47.2	0.29
0.9	17	400	79.5	31.3	0.34
1.8	17	600	83.1	17.2	0.40
3.6	17	600	87.9	15.5	0.41

(2) 溶出試験

図Ⅴ-1には一例としてPH6.9の水溶液中に、カプセルから溶出するアスピリンおよびサリチル酸の溶出量と溶出時間の関係を示した。PH6.9では溶出時間0.5~4時間まではアスピリンおよびサリチル酸はほぼ直線的に上昇し、その後はほぼ一定となる。アスピリンはサリチル酸より溶出量が多い傾向を示した。またエチルセルローズ濃度の低いほうが溶出量は多く、溶出時間も早い傾向となる。またPH10.0ではアスピリンの溶出量は最大値を示したのち減少し、かつエチルセルローズ濃度が低いほど最大値を示す溶出時間は短い。これに比較してサリチル酸の溶出量は直線的に上昇したのち一定値を示し、エチルセルローズ濃度の低いほど溶出量が多いことがわかった。PH12ではサリチル酸のみが溶出時間の増加につれて直線的に上昇し、かつエチルセルローズ濃度の低いほど溶出時間は早く、溶出量も多い。全般的には各PHでのカプセル1g'より溶出するアスピリンおよびサリチル酸の合計量はACASP中のアスピリン量の約20~23%程度であり、残りはカプセル中に残存するものと考えられる。また、ACASPの溶出試験結果も合わせて示したが、カプセルに比べ溶出時間が10分程度でアスピリンおよびサリチル酸溶出量はほぼ平衡に達し、エチルセルローズ濃度0.4%のカプセルとほぼ同じ溶出量となることがわかった。このことはカプセル内の薬用炭の表面、あるいは細孔に吸着したアスピリンの一部が分解されて溶出するものと思われる。



◀ 図Ⅴ-1. アスピリン吸着炭カプセルの溶出 (PH6.9、37℃)

エチルセルローズ濃度 ● : 0.4%、○ : 0.9%、▲ : 1.8%、
△ : 3.6% × : 芯材の薬用炭

以上、薬用炭にアスピリンを吸着させ、エチルセルローズを壁膜としたマイクロカプセルは、アスピリンおよびサルチル酸の溶出時間が長く、かつエチルセルローズの濃度によって溶出量を調節できる可能性を見出した。またアスピリンは服用に際して胃腸障害を起しやすく、むしろ腸吸収が望ましく、かつ吸収されるときはサルチル酸ソーダと考えられており、本実験はその意味で価値があると見られる。今後、医薬分野での厳密な検討を加えることによって徐放、特効性のすぐれたアスピリンを含有するマイクロカプセルが調製されることを期待する。

特 長

この研究は二つの目的をもっている。ひとつは、現在の活性炭業界の実情から、原料面についての拡大、とくに産業廃棄物の高度利用をはかり、そのような原料からの製造法を確立している。

他のひとつは、それから得られる活性炭が、ただ単に工業用あるいは公害防止用としてでなく、より高級な用途、例えば薬用炭に向けることを考え、その方策を示している。

活性炭の製造については、ノーハウも多く、原料なども明らかでない点も多いのであるが、この研究では上記の観点から、極めて基礎的な段階から積み上げて、活性炭の製造法を基本的に明確にした。

この研究のうち、木質系に関する部分は、とりあげられた原料からも推察されるように、当初、工業技術院の国際研究協力（I T I T）によってフィリピンの国立研究所（N I S T）を指導したものである。その結果、有効な成果を得ることができたので、国際協力事業団（J A I C A）がとりあげて、マニラの同研究所内に工業化試験炉を建設した。このプラントでは、同国に多量に排出される鋸屑を原料とし、炭化は現地の実情などを考慮して平炉型のもを用いている。賦活は流動せん回炉で、内熱型の水蒸気賦活である。炭化物の送入力約 20 kg/hr 程度で、活性炭は 3 ~ 7 kg/hr 製造できる。製品はこの報告の（II）に述べられたのと同等のものが得られ、賦活物は 1.0 N、HCl で洗浄し、薬用炭としても適応することを確かめている。

応用分野

活性炭製造。

活性炭を用いる薬品製造。

特 許

活性炭の製造法 (特) 1258469

活性炭の製造法 (特) 1028524

吸着剤の製造法 (特) 154628

略号一覧表

IP : Ipil-ibil (イビルイビル)	IB : バイドウリ炭
AP : Apitong (アピトン)	H460 : 幌内炭 460℃炭化物
PA : Pine (松)	S430 : 砂川炭 430℃炭化物
IPC : イビルイビル炭化物	IBC : バイドウリ炭の炭化物
APC : アピトンの炭化物	IBSA : IBSの賦活物
PAC : 松の炭化物	PVC : ポリ塩化ビニル
IPCA : イビルイビル炭化物からの賦活物	PVDC : ポリ塩化ビニリデン
APCA : アピトンの炭化物からの賦活物	PE : ポリエチレン
PACA : 松の炭化物からの賦活物	APP : アタステイクポリエチレン
TA : 太平洋炭	PANW : 繊維状のポリアクリロニトリル共重合体
TAA : 太平洋炭の比重選別炭	PANPA : PANWを空気中で2時間熱処理
TAA S : 硫酸処理した太平洋炭	PANBB : PANWを空気中で5時間熱処理
TA600 : 太平洋炭 600℃炭化物	PANC : PANWを空気中で150、200、230℃での3段階で熱縮合した炭化物
TAA SA : TAA Sの賦活物	PVA : ポリビニルアルコール
SN : 砂川炭	PVAS : 硫酸処理したポリビニルアルコール
H : 幌内炭	

寒冷地型高度水処理技術

内容の要約

北海道のような降雪寒冷地においては、冬期の凍結や積雪のため温暖地のように下水や産業排水などの処理施設を屋外に設置することができず適当な上屋を必要とし、更に水温を処理適温に維持するために加温を必要とする場合もある。特に、本道の産業は農林、畜産および水産などの加工業が多くこれらの産業排水の処理には活性汚泥法などの微生物処理が最も効果的であることが知られている。

しかしながら微生物処理は水温の低下とともに活性も低下し、 $5-6^{\circ}\text{C}$ 以下では見掛け上活動が停止したかのようになる。

従って、微生物処理を行う場合には水温を少なくとも 10°C 以上に保つ必要があり、寒冷地ではこのため多額の燃料費が要求される。以上のことを総合すると、従来温暖地方で普及している微生物処理技術を適用すると上に述べた防寒施設費および燃料費を含めて温暖地方の約3倍の経費がかさむと言われ、これが本道における産業排水処理普及の大きな隘路になっている。このような現状から、寒冷地における水処理に対して抜本的研究と技術開発を早急に行う必要があると判断し本研究の立案となった。研究立案に際しては

- 1) 対象排水の選定および目標水質の選定
- 2) 開発対象とする水処理技術の選択
- 3) 1)、2) に対する寒冷地向技術開発

等を中心に検討を重ねた結果、成果に普遍性を持たせるため特定の排水を対象とせず種々の排水や下水で汚染された河川水を上質な産業水として利用するための高度処理技術の開発を行うこととした。研究開発の具体的目標は、(1)処理水の水質を $\text{BOD } 10\text{mg}/\ell$ 、アンモニア態窒素 $2\text{mg}/\ell$ 、およびオルトリン酸態リン $0.2\text{mg}/\ell$ 以下とする。(2)処理方式は微生物処理を主体とし水処理施設は屋外に設置し得るものとする。

そのために、設置の占有空間をでき得る限り小さくするように立体かつコンパクト化し、また熱損失を防止するため可能な限り密閉構造とするなど従来の開放池型平面構造に代わるいわば塔構造の装置構成からなるプロセス開発を主眼とする。

そして、上記の目標に沿う高度処理プロセスとして、次の単位処理による構成が提案された。原水→a) 疎水性媒体接触式油分分離処理→b) 多段曝気式活性汚泥処理→c) 吸着材を使用する微生物脱窒処理→d) 脱リンろ過処理。a) はエマルジョン状に分散した油分を含む排水を疎水性媒体(ポリエチレンや人造ゴム等を粒状にしたもの)に接触させることにより、媒体表面に微細油分粒子を附着合一させ大きな油滴に成長させて浮上分離する原理に基づいている。b) は、従来主として開放面の大きい池型曝気槽を用いて行っている活性汚泥処理を、多数の目皿で仕切りをつけて多段化したカラム型曝気槽中で行わせるもので反応効率の増大、装置のコンパクト化および熱損失の防止等を図る。c) は、被処理水を天然ゼオライト充填槽に通してアンモニウムイオンを吸着除去しつつ使用済ゼオライトを硝化槽に移し硝化菌の作用により吸着したアンモニウムイオンを硝化脱離させて再生、循環使用する。硝化液はゼオライト通過液と合体して、脱窒菌を附着させた活性炭で窒素に還元してアンモニア態窒素を除去する方式である。d) は、仕上げ工程で複層ろ槽、リン吸着剤充填槽および粒状活性炭槽を直列に連結しオルトリン酸態リン、濁度および微量有機物などを除去するのが目的である。複層ろ槽へ通ずる導水パイプの注水口付近で、凝集剤およびpH調整剤を添加するようになっており槽内における接触凝集作用により脱リンや除濁効果を向上させるようになっている。以上の高度処理プロセスの研究には各单位処理毎に研究グループを組織し、基盤研究を行ってそれぞれの試験装置を試作し、後半でこれらを直結した一連の高度処理プロセスに対する連続処理試験を行って評価を試みた。

詳しい内容

I 媒体流動法による油分処理

1. まえがき

工場から排出される油性汚水の種類は極めて多く、濃度もまちまちであり、油滴の粒度も多種多様である。従来から、油分の処理は殆んどが化学的方法で行われてきた。しかし、例えば加圧浮上法や電解浮上法は有効な処理法であるが、装置が複雑であり、高価になるばかりでなく、人手がかかる上、多量のスカムを生じる欠点がある。これに反し、物理的処理のみによって油水分離を行えばスラッジの生成はなく、分離した油は燃料としても使用できる。しかも自動化することも容易であり、ランニングコストは安価になる。

当所では、媒体流動方式による油分の分離法の基礎研究を行ってきたが、これは比重が水より小さいか、または大きい媒体をそれぞれ排水の下向き流または上向き流の中に置くことにより、媒体が活発に動き回り、器壁や粒子相互と衝突することを利用したもので、流動層の特徴として知られているように、反応容器内の各部分は均一な状態になる。

媒体流動方式による油分分離法は上記流動層の特性を利用するものであり、親油性と撥水性を兼ねそなえた媒体（ゴム類、特殊プラスチック類等）を油分の凝集核として排水中に浮遊流動させることにより、油滴への生長を行わせると同時に混在する懸濁物質の凝集効果をもあげるものである。また、媒体粒子の相互洗浄作用があるため、媒体再生が不用になると考えられる。この媒体流動処理装置の実用化のためには、実験用処理装置の性能にかかわる因子（処理水量、液流速、攪拌速度、原水油分濃度、媒体充填量、流動処理装置の高さ等）について、定量的に把握することが重要である。

2. 実験方法

(1) 実験装置

塔の内径100mm、高さ1,000mmのパイロット装置を試作し、これを実験用処理装置として使用した。装置のフローシートを図I-1に示す。本装置は流動槽、沈降分離槽、油分回収槽の三槽で形成されている。最上部の油分回収槽は分離された油層の滞留部であり、原水は流入口から流入する。流動槽には親油性、撥水性の粒子による凝集核（媒体）を収納する。処理水が下向流の場合には、凝集核の比重は水よりも小さいものを使用する。最下部の沈降分離槽は水よりも重い不純物の沈降を行うもので、凝集核表面より脱落した附着物、重質油などは、ここで水と分離され、沈降分離槽排出口より排出される。油分と分離された水は流出口より取り出される。上下の多孔板は凝集核の浮上または沈降による流出を防止する。また、流入口、油分排出口の高さは、処理されるべき物質の状態、比重などにより計算して決定すれば、自動的に油水分離状態を保ったまま水と油は排出される。ただ本装置はピストンフローではないため、反応率が低下する（反応速度によるが）と考えられるので、対策として多塔化が考えられる。

(2) 連続処理用モデル排水

モデル排水としては、灯油をディスペンジャーで、10分間、油：水=1：9で攪拌したものを、さらに家庭用ミキサーで10倍に希釈し、油分10,000ppmのエマルジョン液としたものを原水貯槽の攪拌機によって、所要油分濃度まで希釈して原水とした。

(3) 油分測定

水中の油分測定は、油分測定用四塩化炭素で抽出し、その抽出液の赤外線吸光度（波長、3.4～3.5μm付近のCH伸縮振動による吸収）を測定し、油分濃度を求めた。

2. 連続処理実験

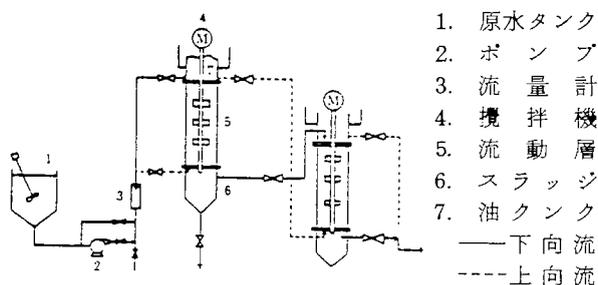


図 I - 1 実験装置

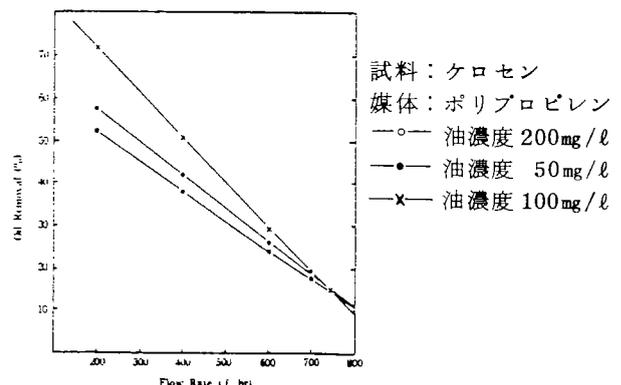


図 I - 2 処理水量と油分除去率

(1) 処理水量と油分の除去率

実験の結果を図I-2に示す。処理水量の増加により油分の除去率は低下するが、これは、滞留時間と流速の両方が影響しており図I-3、4に示す通り、滞留時間が大きい程、また流速を小さくする程、除去率が良くなるということが明らかになった。

(2) 攪拌速度と除去率

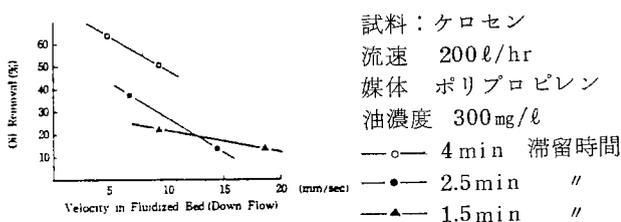


図 I - 3 処理水速度と油分除去率

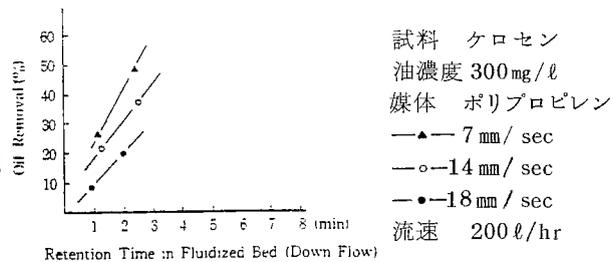


図 I - 4 層内滞留時間と油分除去率

攪拌速度を大きくする程、油分の除去率は良くなるが、媒体表面の破損が著しくなるため、50~100 rpmの範囲での攪拌で媒体の破損に対する影響が少ないことがわかった。

(3) 塔長と媒体の充填率

塔長と媒体充填率による油分除去率の変化について、検討を行った。その結果、流動槽の長さは、1,400 mmまでは塔長の増加とともに除去率は良くなるが、1,400 mm以上にすると除去率が低下することがわかる。また、媒体の充填率を増すと油分の除去率は若干良くなるが、その影響が小さいことが明らかになった。

(4) 油分の収支

除去された油分の行方について検討した結果の1例を表 I - 1 に示した。

表 I - 1 油分収支 (下向流)

原水中の油分 (A)	処理水中の油分 (B)	溢流水中の油分 (C)	媒体に吸着された油分 D=A-(B+C)
(1) 290g/hr	120g/hr	8g/hr	162g/hr
(2) 120g/hr	44g/hr	3g/hr	73g/hr

II 多段ばっ気法による微生物処理

1. まえがき

有機性廃水を処理するために、生物学的方法の一つである活性スラッジ法が広く使われている。寒冷地においては、特に熱の逸散を抑え水温の低下をなるべく少なくして微生物の活性を維持することが必要である。活性スラッジ法において高負荷処理の障害になるのは、微生物の有機物との反応速度の問題よりは、むしろ微生物相が変化することにより処理水と微生物スラッジの分離が困難になる場合であることが多い。このうち、糸状性微生物が優占種になってスラッジが膨化し、沈降分離がうまく行かず処理水にスラッジが流出する状態が糸状性バルキングと呼ばれる現象である。

高負荷微生物処理を目指すためには、微生物の浄化能力を最大限に利用しながら沈降性の良い微生物相を維持することが必要になる。ばっ気槽内を押し出し流れにすることによって、糸状菌の増殖が抑制されることが知られており、寒冷地における高負荷の生物学的処理を行うためにはこの知見を応用する。すなわち、装置内に流れ方向の逆流を防止するための仕切板を入れることにより多段化すると、押し出し流れに近づいた流れ特性をもたせることができる。寒冷地における熱の逸散を少なくするためには、開水面をなるべく少なくし、かつ装置の表面積も小さくすることが必要である。これらの点を考慮に入れ、本システムでは有機性汚濁物の微生物処理において、たて型多段ばっ気槽を採用することにした。

2. たて型多段ばっ気槽の仕様

本システムに採用したたて型多段ばっ気方式活性スラッジ法の装置図を図 II-1 に示す。①は6段からなる円筒たて型ばっ気槽で、内径 0.31 m、高さ 3 m (1段の高さ 0.5 m) で、穴あき仕切板によって各段を分けている。各段の内容積は 3.77 ℓ、槽全体で 22.6 ℓ である。仕切板は厚さ 3 mm のアクリル樹脂製で、直径 4 mm の穴がピッチ 8 cm の三角形配置で 19 個あけてあり、この開口比は 0.32% である。1段目の底面には、ピッチ 4 mm の三角形配置で 55 個の空気吹込み口があり、コンプレッサーからの空気が計量された後、分配されて各吹込み口から槽内に送り込まれる。各段のうち半分、すなわち高さにして 0.25 m はステンレス鋼製のウォータージャケットになっており、恒温槽からの一定温度液が循環している。他の半分はアクリル樹脂製で、サンプリング口と溶存酸素電極取付口が設けられている。槽全体を発泡スチロールで断熱してある。②は沈降槽で、溢流部の外径 0.4 m、円筒部深さ 0.4 m 逆円すい部深さ 0.4 m で槽内容積は 65.3 ℓ である。ばっ気槽からの活性スラッジ混合液は、沈降槽の中心部にはいり、スラッジが沈降し、上澄水が溢流して処理水となりスラッジはばっ気槽に返送される。壁面に付着したスラッジは、低速で回転するスラッジかき落とし用のくさりで落とされる。③は記録式多点溶存酸素計で、ばっ気槽各段に取りつけた溶存酸素電極か

らの信号を記録し、アナログ信号を出力する。温度補償付ガルバニ電池式隔膜電極を12本接続できる。測定範囲は0~25または0~5 mg O₂ · l⁻¹で記録計と関係なく切換スイッチにより任意の点についてデジタル表示できる。④は酸素消費量演算装置で、ソード社製マイクロコンピュータM 223 Mark II を使い、③からの溶存酸素濃度信号と、別途求めておいた総括物質移動容量係数(KLa) および温度と水圧の補正をした飽和溶存酸素濃度とから各段における酸素消費速度を求める。所定時間間隔(通常は1分間)毎に取り込んだ測定値は、フロッピーディスク記憶装置(6段の各点について1分間毎の値を1週間分の容量)に記憶する。この結果は所定の時間あるいは必要な時に、各段の酸素消費速度分布または各段毎の時間経過としてCRTディスプレイに表示させ、またXYプロッターに書き出させることができる。⑤は循環式恒温槽で、空冷式0.75KW冷凍機と2KWヒーターによって容量200ℓの水槽中の水を温度調節し、この水がばっ気槽のウォータージャケットとの間を循環する。

3. 連続処理実験

(1) 実験方法

原水の調整にあたっては、実廃水の要素のうち多成分を含む点から都市下水の一次処理水をベースにし、さらに工場廃水を想定した有機物濃度にするためにコーンステープリカー(CSL)濃厚液またはCSL濃厚液とグルコースを添加した。実験条件の一例を表II-1に示す。この中で、原水BOD、原水CODおよび混合浮遊物濃度(MLSS)は測定値の期間平均値で示してある。調整原水は長期保存できないので1日分500ℓを毎日調整した。一次処理水500ℓに対し、S-1ではCSL濃厚液を0.9ℓ、S-2ではCSL濃厚液0.4ℓとグルコース180gを添加した。

低温かつ高負荷における多段ばっ気槽内の窒素およびリンの動向を調べるために、原水および処理水について窒素化合物およびリン化合物を分析した。窒素についてはケルダール法で全窒素を求め、オートアナライザーによって求めたアンモニア態窒素との差を有機性窒素とした。

リンについては硫酸分解法によって全リンを求め、別にオルトリン酸態リンを求めて差を有機性リンとした。

表II-1 連続試験の条件

(2) 結果と考察

原水と処理水についてBODとCODを測定した結果を図II-2に示す。原水の調整にあたってはCSL濃厚液の一定量を添加しているが、原水濃度のばらつきは避けられない。原水についてはBOD値がCOD値の2倍強であるが、処理水についてはほぼ同程度である。S-1およびS-2を通して処理水のBODおよびCODは大きな変動がなく、除去率はBODおよびCODについてそれぞれ95%以上および85%以上を達成していることがわかる。

図II-3は、原水と処理水について浮遊性懸濁物(SS)とpHを測定した結果を示す。原水のSSは、ベースとなった下水一次処理水の状態によって大きく

かわり、また原水タンク内で日数とともに一部沈降することの影響を受けるので変動している。いずれの場合も処理水のSSは同程度になっている。pHは、原水で約6.5処理水で約7.8%と比較的一定した値になっている。

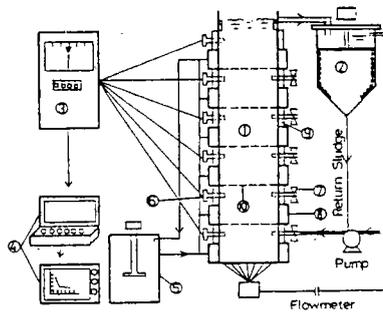
ばっ気槽内の各段におけるCOD除去とpHの経過を図II-4に示す。除去可能なCODの約85%以上が1段目において除去されていることがわかる。pHは1段目にはいった時点で緩衝作用を受け、その後6段目までほぼ一定値で送られている。

各段における溶存酸素濃度と、これをもとに算出した酸素消費速度を図II-5に示す。1段目の溶存酸素濃度はほとんど0になっており、酸素消費速度はKLaの値によって決まる値になる。CODの除去が1段目において著しいのに比べて酸素消費速度はそれほど著しくはなく1段目においては、十分な酸素がなくとも基質の除去が進行していることがわかる。

6段目から抜き出した液について、30分間のスラッジ沈降容積(SV₃₀)および混合液浮遊物濃度(MLSS)を測定しスラッジ容量指標(SVI)を求めてスラッジの沈降性をみた経過を図II-6に示す。SVIは70ml · g⁻¹程度

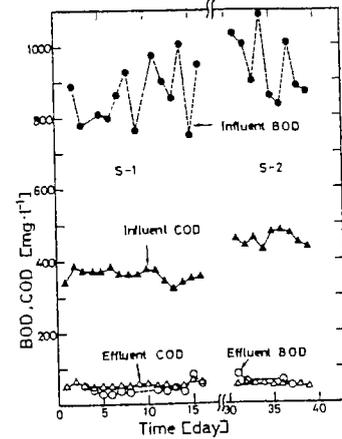
	S-1	S-2
原水成分	一次水 + CSL	一次下水 + CSL + Glucose
BOD[mg · ℓ ⁻¹]	864	942
COD[mg · ℓ ⁻¹]	362	458
供給速度 [ℓ · hr ⁻¹]	19	19
返送污泥[%]	50	50
平均滞留時間 [hr]	8	8
MLSS[g · ℓ ⁻¹]	3.34	3.32
温度[°C]	5	5
ばっ気速度 [m · hr ⁻¹]	10.8	10.8

であり、沈降槽における分離に支障はなかった。MLSSを一定に保つために返送スラッジの一部を引き抜き、引き抜き液のMLSSと液量を測定して引き抜き余剰スラッジの乾燥重量を求めた。この経過を図II-7に示す。

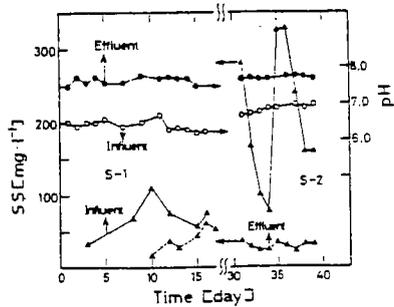


図II-1 実験装置

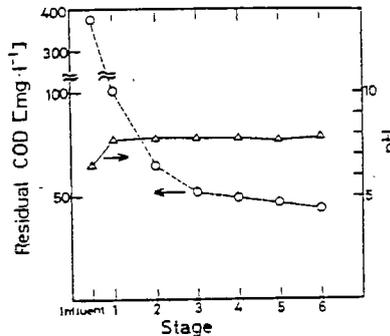
1. ばっ気槽
2. 沈降槽
3. DO計
4. コンピューター
5. 恒温循環機
6. DO電極
7. サンプル箇所
8. ウォータージェット
9. 保温材
10. 仕切板



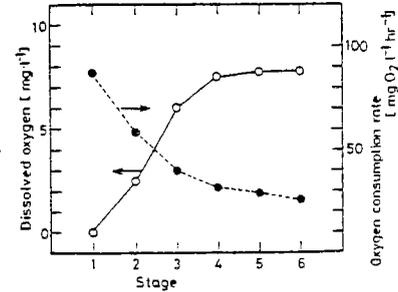
図II-2 BOD, CODの変化



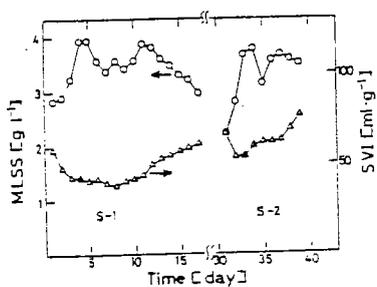
図II-3 SS, pHの変化



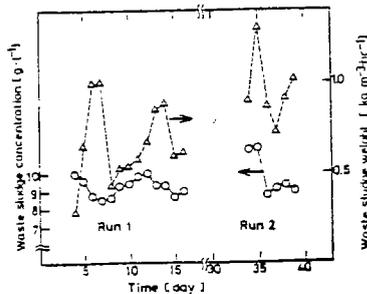
図II-4 各段のCOD, PH



図II-5 各段の溶存酸素と酸素消費速度



図II-6 混合液浮遊物濃度とスラッジ容量指標の変化



図II-7 余剰スラッジの変化

原水		処理水	
NH ₃ -N	11.8 g (25.88 mg·l ⁻¹)	NH ₃ -N	16.9 g (3706 mg·l ⁻¹)
Org-N	26.4 g (57.89 mg·l ⁻¹)	Org-N	2.7 g (59.2 mg·l ⁻¹)
		余剰汚泥	18.6 g
	38.2 g		38.2 g
原水		処理水	
PQ _x -P	2.16 g (4.74 mg·l ⁻¹)	PQ _x -P	0.69 g (152 mg·l ⁻¹)
Org-P	0.80 g (1.76 mg·l ⁻¹)	Org-P	0.11 g (0.24 mg·l ⁻¹)
		余剰汚泥	2.46 g
	2.96 g		3.26 g

図II-8 窒素およびリン収支

原水濃度、原水流量およびばっ気槽内MLSSの期間平均値からスラッジ当り負荷を計算するとS-1およびS-2についてそれぞれ0.50および0.57 g(BOD)/g(SS)·dayとなり、温度が5°Cであることを考えるとかなりの高負荷であると言える。高負荷においては余剰スラッジの生成が問題になるが、期間中のBODの総量と抜き出しスラッジ総量からスラッジ生成率を求めると、S-1およびS-2についてそれぞれ0.38および0.51g(SS)/g(BOD)となった。S-2においては原水中のSS分が多く、これが取り込まれてスラッジ生成量が増加したものと思われる。

窒素化合物およびリン化合物の分析結果に基づき、各々について、物質収支を見た結果を図II-8に示す。亜硝酸態および硝酸態の窒素は検出されず、本実験範囲の温度と負荷条件では硝化が起きていないこと、また有機態窒素

は菌体として固定され、余剰スラッジとして抜き出される部分の多いことがわかる。リンについてもオルトリン酸態リンが大部分余剰スラッジ中に固定されて除去されていることがわかる。

III 吸着剤を用いた微生物脱窒処理

1. まえがき

下水、排水中の窒素化合物は、有機態窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の形で存在する。このうち、有機態窒素は、処理の対象となる下水、排水が、処理の前段で微生物処理（活性汚泥処理）を経ている場合には、BOD成分の除去の際に、微生物の作用により除去され、一部はアンモニア態窒素に転換されているものと見られる。この研究では、活性汚泥処理後の流出水を対象として、窒素化合物の除去の検討を行うが、除去の対象は、上述の理由により無機態窒素、すなわちアンモニア性窒素とする。そして、脱窒素処理法として、微生物処理とゼオライトによるアンモニアの吸着除去法とを組み合わせ、低温度の下に操作可能な窒素除去法の開発を試みた。

2. 実験方法および装置

実験は、充填カラムによる（半）回分式流通試験および攪拌槽型試験装置による連続試験を行った。カラム試験には直径約 60 mm、高さ 1000 mm の透明アクリル樹脂製円筒を用い、内部にはビーズ状活性炭（呉羽化学工業製）を充填した。試料水は上部より流下する下向流とし、好気性試験（硝化）のときは微加圧として、若干量の空気を試料水と共に供給した。実験に用いた試料水は合成試水であり、硝化試験に供した試料水の組成は $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (49.8 mg/l) KH_2PO_4 (28.0 mg/l) $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (55.5 mg/l) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (50.0 mg/l) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (3.0 mg/l) $MnSO_4 \cdot nH_2O$ (5.0 mg/l) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (37.0 mg/l) Glucose (0~250 mg/l) $(NH_4)_2SO_4$ (27.3~163 mg/l) を脱イオン水 1 l に溶解したものである。また、脱窒素試験に供した試料水の組成は、 $NaNO_3$ (121 mg/l) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (40 mg/l) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (180 mg/l) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.75 mg/l) KCl (0.5 g) CH_3OH (55 mg/l) を脱イオン水 1 l に溶解して調製した。ただし、硫酸ナトリウムおよびメタノールまたはグルコースの量は実験計画により適宜変更することにした。

攪拌槽型試験装置の概要を図 III-1 に示す。供試水は定量ポンプにより攪拌槽に導かれ、ここでゼオライトと接触し、大部分のアンモニアは吸着される。次いで、攪拌槽 2 に溢流し、ここで硝化菌の働きにより硝化作用を受け、アンモニアの一部分は硝酸イオンに変えられる。攪拌槽 2 を出たゼオライトと試水は、次ぎに、沈降槽に入り、ここで上澄液と固体に分かれ、上澄液は脱窒素処理を受ける。固体は攪拌槽 3 に入り、ここで硝化菌により十分な硝化作用を受け、アンモニアの吸着力を回復し、処理水の一部と共にスラリー状で攪拌槽 1 へ返送される。また、ゼオライトは試験中に磨滅し、徐々に流失していくので、注入口 A より時々補給する。使用したゼオライトは、秋田県二ツ井産の天然ゼオライトで、使用に際して、ボールミルで破碎し篩分けし、粒度を 100~150 メッシュに揃えた。攪拌槽 2、3 は内容約 1.5 l の円筒形である。一方、沈降槽で分離された上澄液はポンプで活性炭を充填した脱窒素筒に送り、メタノールを添加したのち脱窒素処理を行う。充填した活性炭は基礎試験と同じビーズ状活性炭である。

使用した硝化菌および脱窒素菌は、当試験所の近傍に散在する野菜畑のごく表層より採取し、集積培養を行ったものである。

アンモニアイオンの分析はインドフェノール青法により、硝酸イオンの分析はクロモトローブ酸法により、また、メタノールの分析は島津製作所製 GC-7A 型ガスクロマトグラフより、充填剤として Tenex GC を用いて、それぞれ分析した。

3. 実験結果および考察

(1) カラム試験

硝化菌の実験結果を図 III-2 に示す。硝化菌の十分に付着したカラム試験によると、硝化反応は 20~25℃ 附近に最適な温度範囲が存在し、これより温度が低下すると共に硝化能力はいちじるしく低下する。しかし、5℃ においてもまったく硝化能力が停止するわけではなく、25℃ のとき 30% 以上の処理能力をもっている。

ここで問題となることは、硝化菌をあらかじめ少量添加したのみで硝化試験を行うとき、反応温度を 5℃ に設定すると、アンモニアの硝化がほとんど進行しないことである。すなわち、活性汚泥処理のように BOD 酸化菌が共存する条件のもとでは、硝化菌は世代時間が長いことからみて、5℃ では“Washout”現象により菌が流出し減少するので、硝化処理を行うことが不可能になるものと推定される。

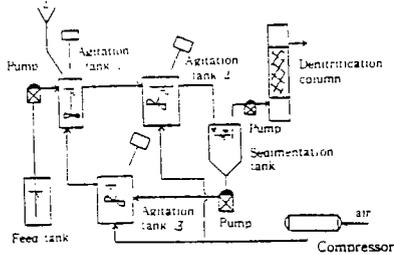


図 III - 1 実験装置

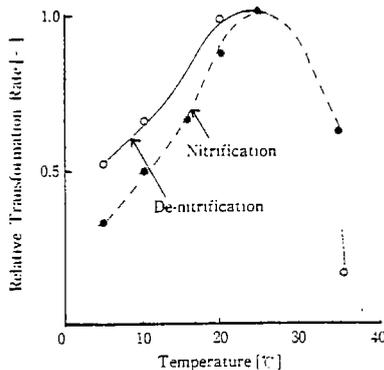


図 III - 2 温度による硝化菌反応

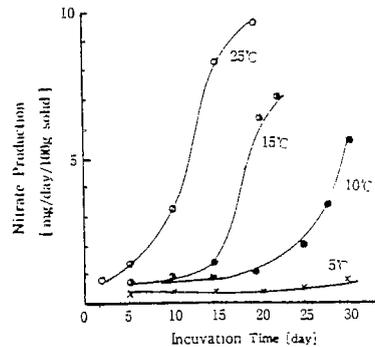


図 III - 3 硝化量の時間的变化

次に、脱窒素菌の実験結果を図 III - 3 に示す。脱窒素菌は低温度においては、最適温度領域にくらべて、脱窒素能力は低下するものの、5°Cにおいても菌体の合成（増殖）は十分に行われる。5°C、菌体未飽和の条件のもとで始めた脱窒素試験においても、時間が経過するにつれ脱窒素菌で飽和したカラム試験と同程度の脱窒素能力を示す。すなわち、脱窒素に関しては低温度において、最適温度におけるよりも脱窒素能力は低下するものの、脱窒素処理は可能である。しかし、硝化処理は硝化菌が低温度では増殖がほとんど停止することから、菌体能力を維持する工夫が必要である。

(2) 連続試験

ゼオライトによるアンモニア吸着試験では図 III - 4 に示すように、イオン強度の小さいときには、特にその効果のいちじるしいことがわかる。

微生物を用いるアンモニアの硝化操作において、留意しなければならない点は、硝化菌は世代時間が長く（10～30時間）、また、従属栄養菌にくらべて菌体収率がきわめて小さいことである。このため、硝化には長い汚泥令を必要とする。また、BOD酸化菌にくらべて、外界のさまざまな因子による影響を受けやすく、環境の変化にきわめて敏感に反応する点である。その影響は硝化作用よりも、これを土台にして進行する二酸化炭酸から生体成分を合成する作用の方が、はるかに影響を受けやすい。このため、低温下で微生物による硝化を安定に行うためには、硝化菌の流失を極力防止し、かつ菌体の増殖をはかる必要がある。そのためには処理の対象となる原水に最適な処理方法を選ばなければならない。

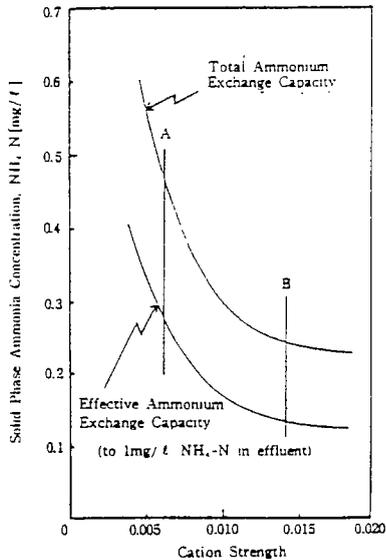
本試験に想定した流入水は、前段処理として、微生物処理（活性汚泥処理）を受けており、有機態窒素はほとんど存在せず、BOD 50 mg/ℓ 以下、NH₄-N 20 mg/ℓ 以下とする。そこでゼオライトの選択的なアンモニアイオン吸着能力と、硝化工程を処理水の主流から切り離し、硝化菌の流失をはかることとした。ここで、所要ゼオライト量は硝化処理工程から流出していく処理水中のアンモニア濃度を規定することにより図 III - 4 から容易に求めることができる。本方式によるアンモニア除去は高濃度のアンモニア含有水を対象とするときは、ゼオライトの添加量が大きくなり、適用は難しいものと考えられる。しかし、アンモニア濃度が 10 mg/ℓ 程度の低濃度のときには他の微生物処理方法にくらべて循環水量、または、滞留時間が小さく利点がある。図 III - 5 には循環水量と未処理アンモニア濃度との関係を示した。COD 共存下での循環水量との関係は明確ではないが、COD 70～210 mg/ℓ の範囲では、およそ 90% 以上の除去率が得られた。また、アンモニアの除去率は循環率がすすにつれて向上した。

ゼオライトを硝化槽に投入して、硝化、吸着を同一槽内で行う方式、すなわち、ゼオライトをアンモニア処理における緩衝剤として用いようとする試みがある。この場合槽内のゼオライトが つねに処理水中のアンモニア濃度と吸着平衡の状態が存在するため、硝化槽内における微生物による硝化速度、流入水中のアンモニア濃度の変動などの要因で、アンモニアの除去率が不安定となり、処理水中のアンモニア濃度は変動することになる。処理槽中のゼオライトの一部を抜き出してアンモニアの十分な脱着をはかることにより、ゼオライトは吸着能力を回復し、より安定な操作が期待できることになる。このような考えに立ち、攪拌槽 3 を設け、再曝気を行うことにより、ゼオライトのアンモニア吸着能力の回復をはかることができる。

処理装置内のゼオライト濃度は、重要な操作因子の一つである。その実験結果を図 III - 6 に示す。実排水のイオン強度は図 III - 4 のおよそ A-B の範囲にあると考えられるところから、本試験の当初の処理目標であるアンモニア濃度 2 mg/ℓ 以下を流出濃度と規定すると、ゼオライトの交換容量は純水を用いた場合のアンモニア交換容量の

およそ $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ に低下し、ゼオライト1グラム当りのアンモニア吸着量は数ミリグラムになるものと推定される。

以上の結果をまとめると低温度では、脱窒素処理能力は至適温度のときより低下するが、処理は可能である。しかし、硝化処理では、低温度において硝化菌の増殖速度が極めて小さいため、硝化菌の濃度を維持するための工夫が必要である。



◀ 図 III-4 イオン強度とアムモニアの濃縮

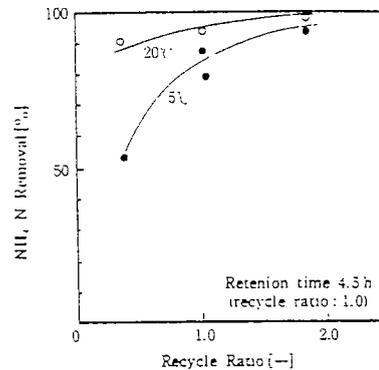


図 III-5 循環水の効果

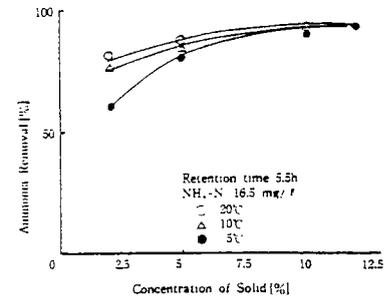


図 III-6 ゼオライトの効果

IV 脱リンを目的とした吸着ろ過処理

1. まえがき

この報告は、寒冷地型高度水処理プロセスの一環として、脱リンを目的とした吸着ろ過法について、その前処理として複層ろ過池による接触凝集法の適正条件を見出し、ついで多段ろ過池による吸着ろ過法について検討したものである。

2. 複層ろ過池による接触凝集法

(1) 目的

脱リンを目的とした吸着ろ過処理を実施するにあたり、対象水および処理工程等からかなりの浮遊物が予想されたので、複層ろ過池による接触凝集法としては、1) 高濁質の原水でも高速ろ過が可能である、2) 最小のコストで最高の水質が得られ、処理能力が増大する、3) 洗浄水量が少ないという特徴をもつ逆粒度組成の複層ろ過池を用いた。また、リン除去については、多量のスラッジを排出する従来の凝集沈殿法に代る新しい処理技術の開発が必要であったが、1) 特有な吸着を行う天然物質等の検索が別途に行われていた、2) 低濁質の除去を目的とする接触凝集法では、凝集剤による同時除去としての脱リン効果が期待されたことなどから、吸着材を主体とする微段処理装置へのリン濃度負荷の低減化を考慮した接触凝集法を用いた。これらの脱リン処理は、前段処理として脱リン率を60%とする目標値を設定して行われた。

(2) 実験方法

前述の設定条件における脱リン効果を求めるため、複層ろ材としてアンストラサイト、珪砂を用い、脱リンろ過特性に必要な物理化学的な要素(ろ層比、ろ過速度、凝集剤注入量等)についての基礎実験を行い、リンの除去率60%におけるオペレーションパラメーターから生産水量を求め、脱リン効果およびろ過能力を検討した。

実験方法は以下の如くである。

(a) ろ過装置

フィルターカラムは開放型急速ろ過方式で、内径155mm、高さ3,400mmの塩ビとアクリル製で、処理水量は最大0.2m³/hrである。差圧測定用タップは200mm間隔に6ヶ所、原水流入口は上部側面(マイクロフック法用)と下部側面(接触凝集法用)に設けた。この装置は定水頭の定速で運転されるので上部に溢流口がある。

(b) 計測・制御装置

この装置は、流量計測制御、差圧計測、濁度計測、pH計測制御装置より構成されている。凝集条件をコントロールし、オペレーションファクターを自動連続記録する。

(c) 分析方法

リン化合物(PO₄-P)の分析は、工場排水試験法(JIS-K0102)による比色法を用い、日立101型分光光

度計で測定した。凝集剤の AI 量については、同様に JIS-K0102 による原子吸光法を用い、バリアンテクトロン AA-1100 型原子吸光装置で測定した。

(d) 実験条件

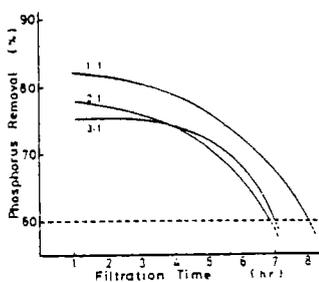
実験用原水に用いたモデル水は、水道水にリン成分としてリン酸 1 カリウムを添加し、 PO_4-P 濃度を $4.5 \pm 0.5 \text{ mg/l}$ に調整したものである。凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度は、Jar Test および凝集剤添加量によるろ過特性の予備実験結果から考慮して $AI 5 \text{ mg/l}$ とした。また、pH の調整は水酸化ナトリウムを用い、設定値 7.0 に自動制御した。実験に属いたる層は、上部にアンサイト、下部に珪砂をろ床支持用砂利層上に敷いて構成した。ろ層全厚は、900 mm とし、ろ層比（アンサイト：珪砂）を各々 1：1、2：1、3：1 とした。オペレーションパラメーターとしては、ろ過速度、差圧、濁度を用いた。ろ過速度は 5 m/hr 、 7.5 m/hr 、 10 m/hr 、差圧は最大許容損失水頭を 3 m、濁度ろ過水濁度を 5 mg/l とし連続記録した。洗浄操作は、差圧および濁度の設定基準値またはリン除去率 60% 以下の値のいずれかが示された場合、実験を停止して逆流洗浄を行った。

(3) 実験結果と考察

ろ層比およびろ過速度による脱リンろ過特性をそれぞれ図 IV-1 および IV-2 に示した。この結果から、リン除去率 60% における複層接触凝集のろ過特性として、以下のことが判明した。

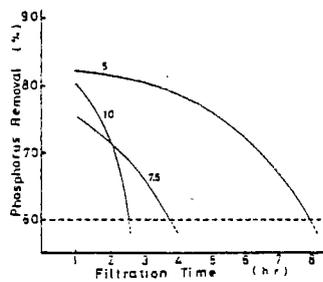
- (a) ろ層比（アンサイト：珪砂）1：1、ろ過速度 5 m/hr の場合、生産水量 $40 \text{ m}^3/\text{m}^2$ の最大値を示した。
- (b) 同一ろ層比では、ろ過速度の増加とともに生産水量は減少し、減少率は 37.5～70.6% を示した。
- (c) ろ層比を 1：1、2：1 および 3：1 と変えた場合、上部アンサイト層が厚くなるほど同一ろ過速度の生産水量は低下する傾向にあるが、2：1 から 3：1 の過程では、同一か、または増加を示した。
- (d) AI/P モル比は 1.03～1.18 の範囲で行われたが、初期には 70～90% のリン除去率を示した。またリン除去率 60% に近づくと凝集剤 AI の漏出が見られた。
- (e) 差圧については、ろ過速度の増加およびろ層比におけるアンサイト層の増加とともに上昇する勾配が大きくなる傾向を示した。

以上総合的な結果からリン化合物 60% 除去における複層による接触凝集の最適な条件としては、ろ層比（アンサイト：珪砂）1：1、ろ過速度 5 m/hr 、AI/P モル比の 1.0～1.2、pH 7.0 が妥当であると考えられる。



リン化合物 $4.5 \pm 0.5 \text{ mg/l}$
 アルミ剤 $4.5 \pm 0.5 \text{ mg/l}$
 凝集条件 pH 7.0 ± 0.2
 ろ 速 5 m/hr
 層 比 3：1、2：1、1：1

図 IV-1 3層比による脱リンろ過特性



リン化合物 4.5 ± 0.5
 アルミ剤 4.5 ± 0.5
 凝集条件 pH 7.0 ± 0.2
 ろ 速 5、7.5、10 m/hr
 層 比 1：1

図 IV-2 ろ過速度による脱リンろ過特性

3. 多段ろ過池による吸着ろ過法

(1) 目的

一般に脱リンを目的とするろ過処理法は、排水の高度処理の面（凝集沈殿処理の欠陥、処理費の低減化、装置の簡易化等）から凝集ろ過システムを適用する傾向にある。これらは、ろ層の構成を単層とする深層ろ過（粗粒度組成、または、構成を多層とする複層ろ過、三層ろ過いずれも逆粒度組成）などを使用している。

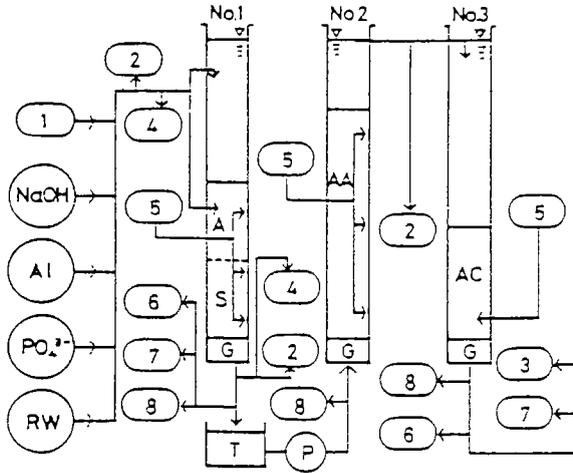
しかし、リン濃度の規制値を満足させる除去のためには、ろ過の特性（ろ過効率におよぼす原水とろ過のパラメーターとの相互作用等およびリン除去に影響を与える諸因子（リンの形態、リン量に対する金属塩のモル比、pH 等）の面から困難が予想される。

これらの打開策として、第一段ろ過から第二段ろ過へと多段化する方法が考えられる。すなわち第二段以降を吸着材による吸着操作とする方法である。ここでは、ベンチスケールによる実排水を対象とした連続試験についてまとめられたものである。

(2) 実験方法

(a) 連続装置

実験に用いた連続装置は図IV-3に示したように3基の堅型塔を連結させたもので構成される。しかし、実排水による全工程（油分処理、活性汚泥処理、硝化脱窒処理、脱リン処理）の連続運転では、各工程に用いる装置の処理量が均一でなく、アンバラは正のために最小容量の装置に合せたため、最終工程における装置操作の諸元および目標値についても部分的に変更した。第一段ろ過装置ではろ過速度（LV）3.5m/hr、処理量66.2ℓ/hr



1. pH 調節計
2. PO₄-P 測定点
3. PO₄-P 計
4. アルミの測定点
5. 圧力計
6. pH計
7. 濁度計
8. 流量調節

- 第1段 ろ過塔
第2段 ろ過塔
第3段 ろ過塔
R. W - 原水
A - アンスラサイト
S - 砂
G - 礫
T - 貯留タンク
P - ポンプ
AA - 活性アルミナ
AC - 活性炭

◀ 図IV-3 実験装置

とし、目標は除濁率90%以上、脱リン60%以上である。第二段ろ過装置では層高1,900mm、空間速度（SV）1.8とし目標は脱リン率（第一段、第二段を含めて）80%以上である。第三段ろ過装置では層高900mmとし、目標は脱リン（第一段から第三段まで含めて）90%以上である。水質については排水基準値以下を目標とした。

(b) 計測制御装置

(c) 自動リン分析装置

(d) 分析方法

以上、前項と同様である。

(e) 実験条件

実排水は下水1次処理水をベースとして、適宜コーンステアブリカー（CSL）、乳化灯油、グルコース等を添加したものを使用した。実排水については油分100mg/ℓ、COD500~1,000mg/ℓのものを処理する計画であった。従って、これらの不足する成分および濃度を調整した。S-1シリーズは下水1次処理水（500ℓ）にCSL（0.9ℓ）を添加して調整された実排水である。S-2シリーズは下水1次処理水（500ℓ）にCSL（0.4ℓ）とグルコース（180g）を添加して調整された実排水である。脱リン工程では、これらの実排水の硝化脱窒処理水が用いられた。凝集剤としては硫酸アルミニウムを用い、添加する濃度はAIとして6.0±0.4mg/ℓとした。凝集条件はpH7.0とし、水酸化ナトリウムにより調整を行った。連続装置のオペレーションパラメーターはモデル水の場合と同一である。第一段ろ過装置において設定基準値（ろ過速度3.5m/hr以下、その他は変わらない）に達すると装置各段の運転を停止して1サイクルとした。洗浄操作および洗浄は前項と同一である。試水は原水（硝化脱窒処理水）および装置各段の出口で1時間毎に採水し、PO₄-P、AI等について測定を行った。

(3) 実験結果と考察

脱リン処理工程の連続試験結果を表IV-1に示した。S-1シリーズにおける硝化脱窒処理水の性状は、濁度51.5mg/ℓ、PO₄-P21.5mg/ℓである。第一段ろ過処理では、原水濃度（PO₄-P）が高く、AI/Pモル比（0.3）が小さいため、処理効果が低下している。第二段ろ過処理では、高濃度領域（PO₄-P）における活性アルミナの処理効果が顕著である。第三段ろ過処理では、低濃度領域（PO₄-P）における活性炭による処理効果が見られる。除濁については第一段ろ過処理における凝集効果が非常に大きい。

S-2シリーズにおける硝化脱窒処理水の性状は、濁度54.9mg/ℓ、PO₄-P2.36mg/ℓである。第一段ろ過処理では、原水濃度（PO₄-P）が低く、AI/Pモル比（2.5）が大きいため、処理効果が良好である。第二段ろ過処理では、低濃度領域（PO₄-P）における活性アルミナの処理効果が不良である。第三ろ過処理については、PO₄-Pの値が増加している。原因については不明である。除濁については、原水濁度がS-1シリーズとほとんど

ど同じなので、傾向も同一であった。

以上の実験において第一段ろ過処理における脱リン効果は、AI/Pモル比による影響が顕著である。また除濁効果については、接触凝集により良好な結果が得られた。第二段ろ過処理における脱リン効果は、低温領域での除去速度の影響が見られる。第三段ろ過処理における脱リン効果は、高濃度領域では満足すべき結果が得られた。

表 IV - 1 連続試験の結果

S-1 シリーズ				S-2 シリーズ					
原水：一次下水+CSL				原水：一次下水+CSL+グリュース					
流入水：脱窒層より				流入水：脱窒層より					
PO ₄ -P：21.5 mg/ℓ(AV)				PO ₄ -P：2.36 mg/ℓ(AV)					
濁度：51.5 mg/ℓ(AV)				濁度：54.9 mg/ℓ(AV)					
リン化合物	1段ろ過塔			2段ろ過塔			3段ろ過塔		
	流出したPO ₄ -P(mg/ℓ)	10.8	1.78	0.81	0.57	0.35	0.62		
	各塔の除去濃度(mg/ℓ)	10.7	9.02	0.97	1.79	0.22	-		
	実測値(%)	49.8	93.7	96.2	75.8	85.2	73.7		
	設定値(%)	60.0	80.0	90.0	60.0	80.0	90.0		
濁度	1段ろ過塔			2段ろ過塔			3段ろ過塔		
	流出濁度(mg/ℓ)	3.5	3.3	2.8	2.5	2.1	1.3		
	全除去率(%)	93.2	93.6	94.6	95.4	96.2	97.6		

V 低温領域における活性スラッジの特性

1. まえがき

北海道のような積雪寒冷地において、活性スラッジ法を採用する場合、冬期間では水温低下のために、廃水処理能力の低下あるいは微生物相の変化による固液分離の悪化などが生じやすくなる。これらの問題を防ぐには、活性スラッジが低温下で最大能力を発揮できるような十分な管理や馴養が必要になる。本節においては、低温下で活性スラッジが十分な能力を発揮できるような馴養方法を検討し、また急激な温度変化に対する活性スラッジの挙動についても検討した。

2. 実験装置と方法

使用した実験装置は図V-1に示した。水温低下に伴う活性スラッジの基質除去能力と酸素消費量を知るための実験方法を、以下の2通りで行った。

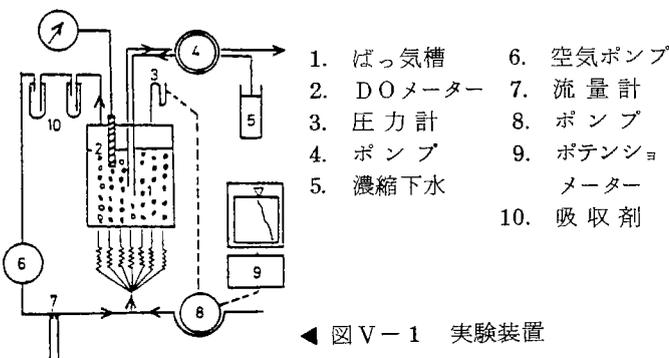
グルコース+ペプトンを有機成分とする人工下水を用い、20℃で長期間回分式で培養した活性スラッジを

- 1) 水温を一度に5℃まで下げて、その30日間培養した場合。
- 2) 毎日少しずつ水温を下げて、30日間で5℃まで下げた場合。

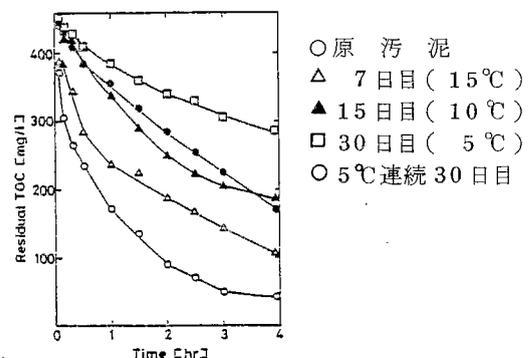
急激な温度変化に対する活性スラッジの特性を知るための実験方法は以下の2通りで行った。

- 1) 7℃で1ヶ月以上グルコース+ペプトンを有機成分とする人工下水を用い、長期間回分式で培養した活性スラッジを20℃に急激に温度を上げて、1時間および24時間後に基質を回分的に添加し、その後の基質除去速度と酸素消費量を測定した。
- 2) 同じ人工下水を用い、20℃で1ヶ月以上回分式で培養した活性スラッジを急激に7℃まで温度を下げて、1時間および24時間後にそれぞれ基質を回分的に添加し、その後の基質除去速度と酸素消費量を測定した。

3. 実験結果と考察



◀ 図V-1 実験装置



図V-2 水温低下による活性スラッジの基質除去速度

図V-2は、水温低下に伴う活性スラッジの基質除去速度と酸素消費量を示したものである。一度に5℃まで水温を下げて30日間馴養した活性スラッジの方が、毎日少しずつ温度を下げて30日間で5℃まで下げた活性ス

ラッジよりも TOC の除去能力が良いことがわかった。図 V-3 は急激な温度変化に対する活性スラッジの基質除去速度の変化を示し、図 V-4 はその時の酸素消費速度曲線と酸素消費量を示している。

以下に結果をまとめると

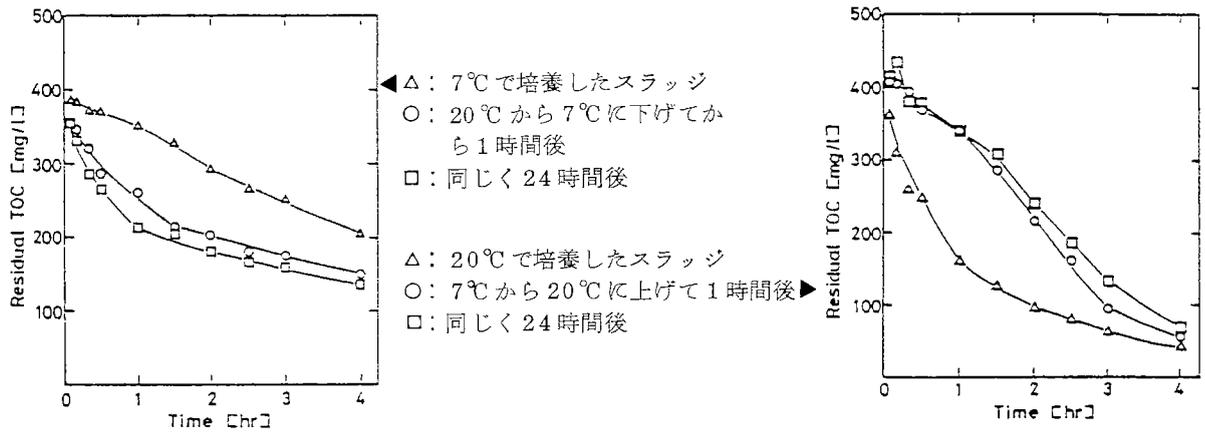


図 V-3 急激な温度変化による活性スラッジ基質除去

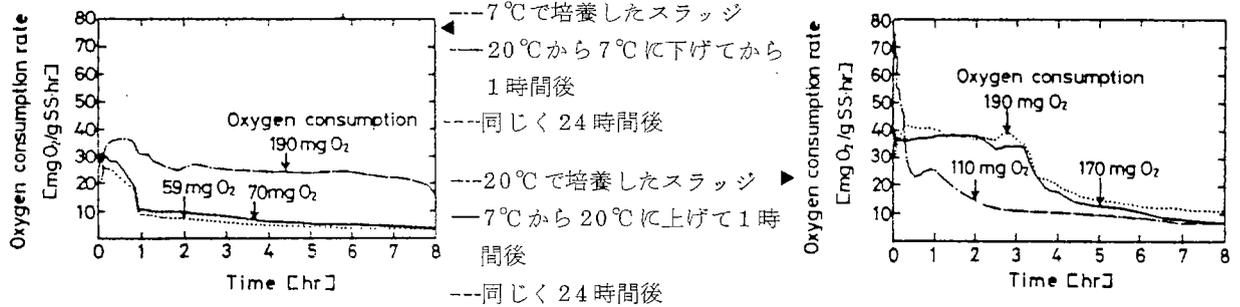


図 V-4 急激な温度変化による活性スラッジの酸素消費

- 1) 20°C で長期間馴養した活性スラッジを、急激に温度を下げて7°Cに環境を変化させた場合、7°Cで長期間馴養した活性スラッジに比べて、基質は速く除去されるが、TOC除去量当りの酸素消費量は少なく、7°Cで馴養した活性スラッジの約1/2程度であった。
- 2) 7°Cで長期間馴養した活性スラッジは、急激に温度を上昇させて20°Cに環境を変化させても、20°Cで長期間馴養していた活性スラッジに比べて基質除去能力は低く、また、TOC除去量当りの酸素消費量は大きく、20°Cで馴養した活性スラッジの約2倍程度になった。

次にそれらの結果について考察を加える。

- 1) 低温下で廃水処理を行う場合、同じ馴養期間をかけるとすれば、常温で培養していた活性スラッジを徐々に温度を下げていく方法よりも一度に低温にして培養した方が、低温下での処理能力が良かった。
- 2) 活性スラッジに対する急激な温度変化の影響は、今回の実験に限る範囲では、7°Cで長期間馴養した活性スラッジは、20°Cで長期間馴養した活性スラッジに比べ、基質除去能力は低く、単位基質除去量当りの酸素消費量は大きかった。一般的には、基質除去量が少なければ酸素消費量も少なくなると思われるが、今回の場合は違う結果になった。これらの事から、実装置を運転管理する場合、常に活性スラッジの基質除去能力および酸素消費量を監視し、適切な酸素供給をしなければならないことがわかった。

VI 高度処理プロセスによる連結試験

1. まえがき

I~IVに述べてきた各单位操作に関する研究を基盤として、これらを一連の水処理プロセスとし、連続試験を行った。

2. 試水および装置

試水は、市内の下水処理場(豊平下水処理場)の一次処理水を定期的にタンクローリーで輸送して貯留し、これにコーンステープリカーをCOD源に、エマルジョン化した灯油を油分源としてそれぞれ所定の濃度になるよう添加して調整した、連続試験はCOD濃度の異なる3種類のシリーズで行った。原水COD変動幅は500mg/l~1000

mg/l である。また、処理水温を5℃とし各单位処理に於ける水温調整はそれぞれに附属する冷却装置を用いて行い全プロセスを通じて一定の水温を維持するようにした。試験装置は各单位処理の研究のために試作したものを油分分離装置-多段曝気槽-微生物脱窒装置-吸着ろ過槽の順に直列に連結して使用した。図VI-1にそのフローシートおよびサンプリングポイントの記号を示した。

試験装置は、各单位処理の研究目的に合わせて試作したため処理能力が装置によって異なるので、装置間に貯留槽を設けて流量調整を行った。従って、流量の大きな装置(吸着ろ過装置)では必要な水量を貯留するのに時間を要し、その間に若干の水質変動を生じた。

3. 実験方法および測定項目

連続試験は1日8時間、週5日間のスケジュールで行い、各装置が定常状態に達した時点で週1回一斉にサンプリングを行い、所定の水質項目を分析した。また、この間に各单位処理の設計や運転管理に必要なデータを収集した。

水質分析法は主としてJIS-K-0102に準拠した。また、アンモニア態窒素はカドミウム還元法によりオートアナライザーで測定しBODは先に当所で開発したクロロメータで測定した。

4. 連続試験および考察

連続処理試験結果のうち、各工程出口の水質および原水と最終処理水の上水基準項目による分析値の一例を表VI-1、2に示した。水温は冷却装置を持たない吸着ろ過装置で若干上昇したが、他の工程では5-6℃を維持した。

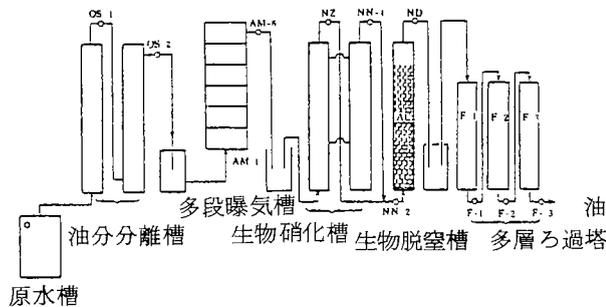
油分分離槽における油分除去率は油分を地下水に分散させた場合に比べて若干低下したが、各処理水で工程中で吸着その他の理由で除去され最終処理水では検出されなかった。多段曝気槽におけるBOD、CODおよびTOCなどで表される有機物の除去性能は顕著である。更に、5-6℃の低水温で上記成分の除去率がそれぞれ95%、90%および91%と予想以上の成果が得られたことは寒冷地における微生物処理に対する新しい方向を示唆するものと思われる。また、この工程では窒素化合物、特に有機性窒素および全リンの減少が目立つがこれは、これらの成分の物質収支から見て菌体へ取り込まれたためと思われる。

また、一般細菌、大腸菌がこの工程でともに90%除去されている。次の、吸着剤併用による脱窒工程では脱窒菌として下水処理場の余剰汚泥から培養したものを粒状活性炭に附着させ充填塔につめて用いたが表VI-1に示すように硝酸態窒素がかなりリークしている。

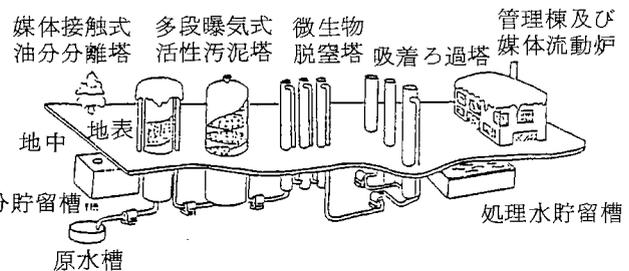
項目	測定点	測定値			
		原水	多段曝気槽出口	脱窒槽出口	吸着ろ過槽出口
℃	D	5.0	5.0	6.5	6.0
pH	D	7.8	7.6	7.6	7.8
OIL ppm	D	98.5	8.3	-	-
COD(T) ppm	D	449	51	24	1.38
COD(D) ppm	D	430	43	220	
ΣP ppm	D	6.50	1.76	3.22	0.65
ORG-P ppm	D	1.76	0.24	0.47	0
PO ₄ -P ppm	D	4.74	1.52	2.75	0.65
ORG-N ppm	D	42.5	6.0	3.2	1.1
ORG-N(D) ppm	D	33.3	5.3	2.8	0.8
NH ₃ -N ppm	D	33	37.1	10.3	1.8
NH ₃ -N(D) ppm	D	30.2	22.7	8.0	1.3
NO ₂ -N ppm	D	0	0.02	0.25	0
NO ₃ -N ppm	D	0.02	0.26	5.73	0.86
TURB ppm	D	273	37	65.2	0.7
BOD ppm	O	885	47	43	10 ppm
TOC(T) ppm	O	384	36.6	19.3	2.2
TOC(D) ppm	O	336	32.0	17.4	2.2
BACTERIA ct/ml	O	49×10 ⁵	68×10 ⁴	27×10 ⁴	15×10 ³
COLIFORM G.ct/ml	O	30×10 ³	26×10 ²	50×10 ³	13×10
MLSS ppm	D		33.568		
SV(%)	D		245		

D: 毎日測定
O: 時々測定

表VI-1 各工程における処理水水質



図VI-1 連続試験装置フローシート



図VI-2 寒冷地型地下水高度処理プラント概念図

この原因として、1) 通常使用されている脱窒菌は低温では活性が低下する。2) 処理流量を他の工程に合わせる都合上許容量を越えて運転したため脱窒菌が流出した等が考えられるので、脱窒工程のみを別途に小型試験装置で当所で分離に成功した好冷脱窒菌を用いて実験を行った。脱窒菌培養液を布状活性炭を等量充填した内径3cm、

長さ 60cm のガラス製カラム 3 本に定量ポンプで送り込み活性炭槽内に附着繁殖させ、ほぼ飽和に達した後実験に供した。実験は脱窒菌の低温における脱窒性能を調べることを目的とし、そのために上記カラムを恒温室内に組立て、室温を常温 (15 ~ 18℃)、10℃ および 5℃ に調整し各温度の定常状態における硝酸態窒素除去率を求めた。試水は下水二次処理水に硝酸態窒素源として硝酸カリを種々の濃度になるよう添加し調整した。実験の結果以下のことが分かった。

分析項目	試水	原水	処理水	分析方法
pH	D	6.9	7.5	JIS-K0102
OIL ppm	D	100	Trace	"
COD(T) ppm	D	449	1.38	"
COD(D) ppm	D	430	1.38	"
ΣP ppm	D	6.50	0.63	"
ORG-P ppm	D	1.76	0	"
PO ₄ -P ppm	D	4.74	0.4	"
ORG-N ppm	D	42.5	"	"
ORG-N(D) ppm	D	33.3	0.8	"
NH ₃ -N ppm	D	33.5	"	"
NH ₃ -N ppm	D	30.2	1.5	"
NO ₂ -N ppm	D	0	0	"
NO ₂ -N(D) ppm	D	0	0	"
NO ₃ -N ppm	D	Trace	Trace	"
NO ₃ -N(D) ppm	D	0.02	0.80	"
TURB ppm	D	133	0	"
BOD ppm	O	970	3.2	"
TOC(T) ppm	O	403	6.0	"
TOC(D) ppm	O	361	5.8	"
BACTERIA ct/ml	O	49×10 ⁵	15×10 ²	上水試験法
COLIFORM G.ct/ml	O	30×10 ³	13×10	"

D : 毎日測定
O : 時々測定

表Ⅴ-2 原水および最終処理水水质

分析項目	試水	原水	処理水	分析方法
F	(mg/ℓ)	0.19	0.18	JIS-K0102
Cd	(mg/ℓ)	0.001以下	0.001以下	"
Zn	(mg/ℓ)	0.35	0.23	"
Cu	(mg/ℓ)	0.017	0.004	"
Fe	(mg/ℓ)	2.1	0.04	"
Mn	(mg/ℓ)	0.21	0.01以下	"
T-Cr	(mg/ℓ)	0.01以下	0.01以下	"
T-Hg	(mg/ℓ)	0.0005以下	0.0005以下	環境庁告示 第64号附表2
S-SiO ₂	(mg/ℓ)	34	18	JIS-K0101
Ca	(mg/ℓ)	24	7.4	"
Mg	(mg/ℓ)	19	5.7	"
ABS	(mg/ℓ)	1.1	0.03	上水試験法

(1) 供試菌株は 5℃ でも脱菌活性を示すことが認められ、処理装置内で菌体を濃縮する方法を検討したり、滞留時間を調整することにより寒地向低温脱窒処理の実用化が充分期待出来る。(2) 下水二次処理水は、C/N 値が低く脱窒反応に必要な炭素源が不足しているため外部からの添加が必要である(実験にはクエン酸を炭素源として使用)。しかしながら BOD の高い排水を対象にする場合は、BOD 成分が炭素源として使用出来る。(3) 低温脱窒処理は雑菌汚染の影響が少なく、菌体も長期安定化し得る利点がある。すなわち、脱窒処理は嫌気性処理であり、しかも本実験の場合は従来に比し著しく低温で操作されるので雑菌の混入、繁殖が制限され安定した微生物相による処理が可能である。本実験では滅菌前の下水二次処理を試水に用いたが、3ヶ月にわたる実験期間中カラム内に雑菌の繁殖は見られなかった。以上の結果から今回新たに分離された好冷脱窒菌は下水、排水の微生物脱窒処理に適用し得る性能を有し今後菌体の濃縮、保持等に関する生物工学的研究を進展させることにより寒冷地に適した低温脱窒処理の実用化が図られるものと思われる。

なお、天然ゼオライト吸着を併用した硝化工程では、ほぼ予想通りの成果が得られた。すなわち、ゼオライトのイオン交換作用によりアンモニア態窒素の他にカルシウムイオン、マグネシウムイオン等の硬度や重金属の一部が除去されており、また使用済ゼオライトの再生に微生物硝化法が利用し得ることが分かった。今後、技術的改善を計ることにより、実用性の高い処理法に発展するものと期待される。最終工程の吸着ろ過処理では、既述したように第1塔にろ過砂とアンソラサイトの複層ろ槽、第2塔に粒状活性アルミナ充填槽、そして第3塔に粒状活性炭槽をそれぞれ直列に連結して用いたが、第1塔に用いられている接触凝集法は多年当所で研究が続けられてきたもので、少量の凝集剤の添加によりろ層内に安定したフロックを形成させこれによる汚濁物除去効果を利用してろ過性能の向上を図るものである。

連続試験では主に脱リン、除濁効果が検討されたが、オルトリン酸態リン除去率 76%、除濁率 95% と、それぞれ所定の目標を上廻る好結果を得た。本実験に使用した試水はかなり汚濁度の高い部類に属するが最終処理水は無色透明で、当初の目標である BOD 10 mg/ℓ 以下、硝酸態窒素 2 mg/ℓ 以下およびオルトリン酸態リン 0.2 mg/ℓ 以下の基準値をオルトリン酸態リンを除いてそれぞれ下廻っており、また他の上水試験項目となっている成分も高濃度に除去されている。連続試験には殺菌工程を含まなかったが、一般細菌、大腸菌は共に各単位処理工程で大部分除去されているので少量の殺菌剤の添加により無菌かつ上質な用水となり得ることが認められた。

また、このプロセスは原水の性状や用水の使用目的に応じて単位処理の選択、組合わせが自由に出来る応用性の広いものであることが示された。

本研究は、寒冷地向けの排水高度処理プロセスの開発を主眼として進められたが、連続処理試験の結果、開発されたプロセスが目標を上回る上質な用水を生産する性能を持ち、かつ野外設置可能な装置構成であることが証明された。図V-2に実用規模の高度処理プラント予想図を示した。

特 長

この研究は、寒冷地型排水処理として、高度処理技術の開発を目的として行われたものである。したがって、汚染された排水を上質な産業用水として利用できるところまで考えている。

そのため、研究開発の具体的目標は、(1)処理水の水質として、BOD10mg/l、アムモニア態窒素2mg/l、およびオルトリン酸態リン0.2mg/l以下とする。(2)処理方式は微生物処理を主体とし、かつ水処理装置は屋外に設置し得るものとする、などとした。

まず、単位装置の開発としては、(1)疎水性媒体による油分分離装置、(2)多段曝気式活性汚泥処理、(3)吸着剤を使用する微生物処理、(4)脱リンろ過装置、その他について幅広く行なった。

しかる後、これらの成果をふまえて、一連のプロセスとして連結し、札幌市の豊平下水処理場の排水に、コンスタート、油分などを加えたものによって連続実験を行なった。

その結果は、上記研究目標を満足し、かつ半地下方式の寒冷地型水処理装置が可能であることを実証した。

応用分野

寒冷地に存在する、水産加工業、農産加工業、および下水処理関係等。

Fe, Co, Ni 金属の還元雰囲気下での硫化、塩化腐食

内容の要約

近年、石油系重質油の直接脱硫プロセス、石炭液化プロセス等の技術が開発されてきている。これらのプロセスは、前者では、 H_2 を添加し、重質油中のS、Nを取り除き、良質の軽質油を得ようとするものである。後者は、固体石炭に、 H_2 を添加し、液体燃料を得ようとするプロセスであり、反応条件は、 $400\sim 500^\circ C$ 、 H_2 圧力 2.94 MPa である。これらのプロセスの副産物として、前者では、 H_2S 、 NH_3 、後者では、 H_2S 、 NH_3 、 HCl が生成する。特に、石炭中にはSが $5\text{ wt}\%$ 、 Cl が $0.29\text{ wt}\%$ も含まれているものがあり、還元雰囲気下での H_2S 、 HCl による腐食が大きな問題となっている。したがって、これについては、すでに多くの報告が出されている。しかしながら、 H_2-H_2S 系では、低温域($\sim 600^\circ C$)での腐食挙動についての報告は、あまり見ることができない。さらに H_2-HCl 混合雰囲気での研究も少ない。

本研では、これらのガスの還元雰囲気下での硫化、塩化腐食挙動の基礎的な知見を得るために、Fe、Co、Niの $400\sim 1000^\circ C$ の H_2-H_2S (2%)、 H_2-HCl (2%)下での硫化、塩化腐食挙動を、速度、スケールの組成、形態について、熱天秤、X線回析装置、走査型電顕、X線マイクロアナライザー、オーズエ電子分光装置などを用いて検討した。

詳しい内容

1. 実験方法

本実験では、市販のFe、Co、Ni金属を用いた。表1にその組成を示した。各金属試料片は、シートから $10\times 5\times 0.5\text{ mm}$ に切り出し、真空中で $800^\circ C$ 、 72 hr 焼鈍した。次に試料片の金属面を、No.600までの耐水研磨紙、 $1\ \mu\text{m}$ アルミナ、 MgO 研磨材を用いて仕上げた。その後、石英ロッドに吊り下げるために、径 1 mm の穴をあけ、ベンゼン中での超音波洗浄により脱脂した。図1に示した石英スプリングを利用した全自動熱天秤装置を用いて、硫化、塩化反応速度を測定した。実験では、 H_2S 、 HCl が $2\text{ vol}\%$ 含まれる H_2 との混合ガスを用いた。ガスは流量計、乾燥器を経て反応管に導かれた。反応管中のガスは下向流で、線速度 0.53 cm/sec で測定を行った。試料片は、炉の均熱帯の中心に置かれ、 H_2 流通下で所定の温度まで、昇温し、 2 hr 保持された後、系中の H_2 を排気し、混合ガスを導入した。この時点を目録開始とした。測定は、通常 20 hr 行った。塩化腐食の実験では、揮発性の生成物が生成するが、ガス流通は、下向流のため、石英棒、スプリングには付着せず管壁およびトラップで補足された。本研究で使用した熱天秤の精度は、 0.12 mg/Div (CCDの読み取り精度： 15 nm/Div)であった。

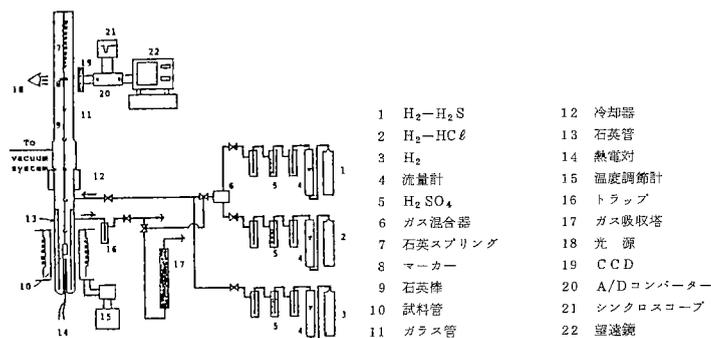


図1 石英スプリング熱天秤

表1 試料の分析値

Fe (wt%)							
C	Si	P	S	Cu	Al	Mn	Fe
0.006	0.19	0.017	0.01	0.01	0.004	0.24	bal.
Co (wt%)							
Ni	Fe	Cu	Pb	Mn	Zn	Si	S
0.15	0.01	0.005	0.001	0.001	0.001	0.01	0.603
bal.							
Ni (wt%)							
Cu	Fe	Mn	Si	S	Ni		
0.10	0.15	0.20	0.05	0.005	bal.		

2. 結果及び考察

(1) 硫化反応

実験の結果を図2に示した。Feの場合、 $555\sim 704^\circ C$ の温度範囲では、放物線則で整理でき、 $403\sim 504^\circ C$ では、直線則で整理できた。Coの場合、反応後期では、放物線則にのるが、初期ではズレている。これは、反応初期に生成するスケールは、皮膜が薄く、十分な保護性を示さないためと考えられる。Niの場合、 555 、 $605^\circ C$ では、特異な挙動を示し、 $605^\circ C$ では、反応時間 12 hr で反応は停止した。試料片中の金属Niは消滅し、全て硫化物になっていた。 $643^\circ C$ では、反応時間 75 min で試料片は溶解した。ここでは、Niと Ni_3S_2 の共晶が生じ、溶解したことがわかる。 $506^\circ C$ 以下の温度では、Coと同様な挙動を示した。次に硫化物スケールの形態を走査型電顕により、スケールの表面、スケールの底面、金属上の硫化物の断面について観察した。Feでは、スケール表面

は、スムーズであるが、スケールの底面は、薄片が金属面に垂直に重なりあった形態を示している。この薄片は六角形であって、六方晶系であるFeSが重なりあっているものと考えられる。Niの場合のスケールは、Feの場合と類似していた。Coの場合は、Fe、Niと比べ、スケール表面の粒子の大きさは均一でなく、さらに、スケール底面の走査型電顕観察では、薄片は見られなかった。各スケールのX線回析では、結晶性化合物は、Feは403℃でPyrrhotite (Fe_{1-x}S (x=0.12))、他の温度ではTroilite (FeS)、CoはCo₉S₈、NiはNi₃S₂であった。Pyrrhotite、Troilite、Ni₃S₂は六方晶系、Co₉S₈は立方晶系であり、この差がスケール形態の相異となっているものと考えられる。各金属とも温度が高くなる程、スケール粒子も大きくなり、均一化していった。

(2) 塩化反応

Fe、Co、Ni片を503~1010℃の温度範囲で、H₂-HCl (2%) 雰囲気下での塩化腐食について検討した。FeおよびCoの結果を、図3に示した。Coは1010℃で減量が観察されたが、その量は20hrで、Co片の0.5wt%であった。Niは、本実験での熱天秤測定では、減量は見られず、H₂-HCl下では、腐食は生じなかった。Fe、Coの場合、反応は直線則で整理できた。Feの場合、反応管壁に、黄白色の鱗片状の物質が付着した。これはFeCl₂である。本実験では、



の二つの反応が考えられる。

熱天秤測定後のFe片の表面をオーズエ電子分光装置で調べた。また、612、709℃で20hr処理後の片の走査型電顕写真によると、低温では、粒界が反応し、深くえぐられていることがわかった。温度が高くなるに従い、粒界以外も反応していく。オーズエ分析によれば、表面からClが検出されるとともに、612℃の走査型電顕写真に見られる、丸い突出物からはOが多く検出された。表面に付着しているFeCl₂は、空気中のH₂O、O₂により酸化されたものと思われる。塩化腐食により、表面に生成するFeCl₂の融点は877℃、沸点は1026℃であるが、FeCl₂の蒸気圧は高く、本実験範囲では、試料表面にごくわずかしが残存していない。

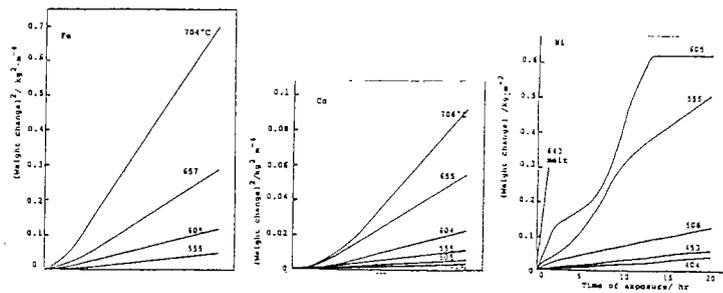


図2 硫化腐食

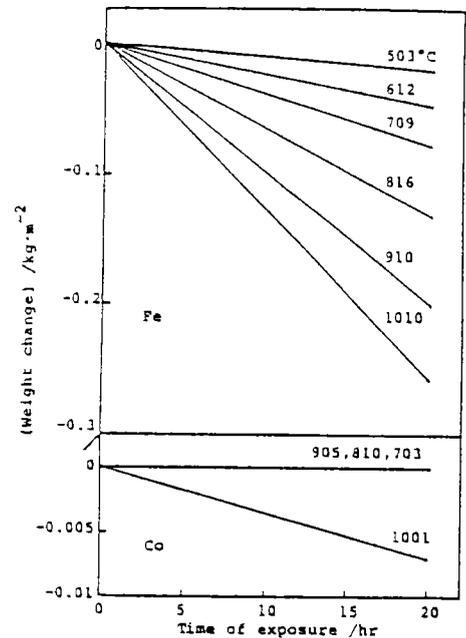


図3 塩化腐食

特 長

石油の脱硫装置あるいは北開試等で進められている石炭の液化装置などの硫化、塩化腐食について基礎的検討を行った。実験装置としては耐食用の熱天秤を試作して使用した。その他、電顕的観察なども行い上記腐食についての知見を得た。

応用分野

上記装置関係以外、例えばごみ焼却炉、廃プラスチック処理装置などにも適用できる。

特 許

熱量分析測定装置 (特願) 59-169764

石炭液化水溶性生成物のスチームガスクロによる分析

内容の要約

ガスクロマトグラフィーは高感度、高分解能な化学分析法の一つとして今やどの研究室においても見られる程普及している。その反面問題点も多々あり、高沸点、高極性試料あるいは多量に水を含む試料に対しては分析の迅速性に欠け、カラムの劣化を引き起こす等試料の種類及び形態に対する制限がある。しかし、最近高沸点、高極性物質をも迅速に分析でき、かつ水溶液状の試料においてもカラムの劣化がない水蒸気をキャリアガスとする新しいガスクロマトグラフィーが開発された。

本報告では、このスチームクロマトグラフィーの原理、特徴および高極性試料に対する基礎試験結果について述べ、さらに石炭液化装置の廃水中、また、液化油中のフェノール類に対して適用した例について報告する。

本法は歴史も浅く、今後、専用の分離カラムの開発、吸着剤表面での水分子および試料分子の挙動の解明等改良の必要な部分がある。しかし、本法の特長である、クリーンな分析法であること、水溶液でも前処理の必要の少ないこと、適用範囲も広く特に高沸点、高極性物質に有効であるところから、新しい石炭化学の分野等での利用が期待できる。

詳しい内容

1 スチームクロマトグラフィーについて

従来のガスクロマトグラフィーは大別して気-固クロマトグラフィーと気-液クロマトグラフィーがある。気-固クロマトグラフィーは分離カラムに固体吸着剤粉末を用いるものでそれらは主に多孔質のシリカ、アルミナあるいは活性炭などである。従って、分析の際カラム温度を高められる等の長所の反面、液体および固体試料ではその吸着エネルギーが大きすぎ、通常のカラム温度では分離カラムから容易に溶出し、特に極性の大きな試料に対しては使用が難しい。一方、気-液クロマトグラフィーでは塗布する液相成分は多種類選択でき、現在ガスクロマトグラフィーの主流をなしている。しかし、水を含む試料にたいしては水の大きな極性のため、他成分の溶出、再現性を妨げ、かつ、固定液相との反応によりカラムの劣化をひき起こす原因となる。また、固定液相が水とともに溶出し、試料成分との判別が困難になる等の問題もある。

上述したことはキャリアガスとしてヘリウム等の不活性ガスを用いた場合であるが、スチームをキャリアガスとして用いると高沸点、高極性あるいは水に溶存している微量有機成分などに対しても迅速かつカラムの劣化のない分析が可能となる。これをスチームクロマトグラフィーと呼んでいる。図1にスチームクロマト装置の概略を示したが、キャリアガスとしてスチームを使用しているところ以外通常のカスクロとほとんど異なることはない。

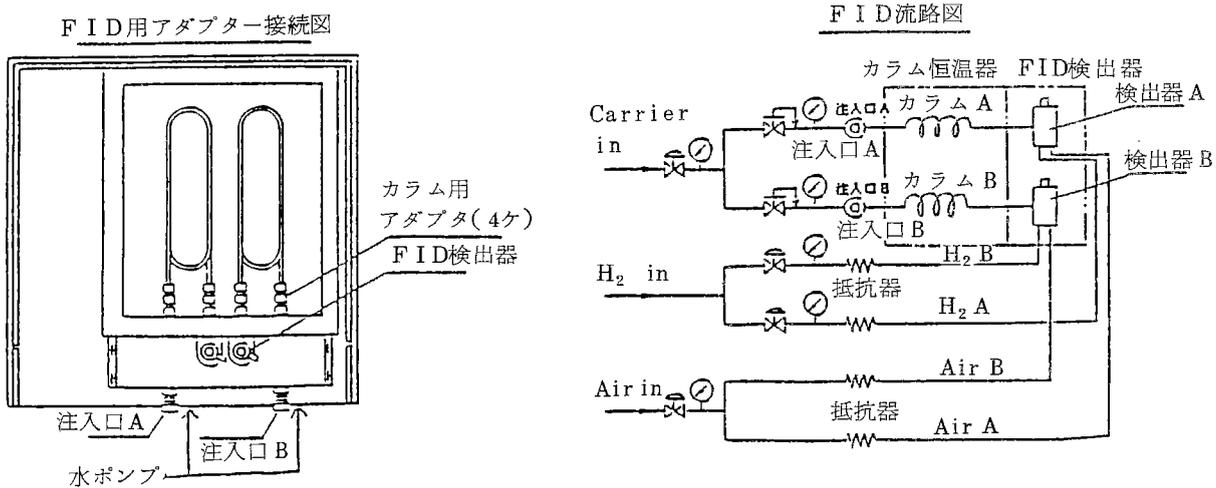


図1 装置の概略

2 フェノール類の分析に対する基礎的特性

フェノール類は極性が大であり、かつ、水を含んでいる事が多く、テーリングが大きい、溶出が遅い、カラムが劣化しやすいなど、通常のカスクロマトグラフィーでは分析のしにくい試料の一つである。ここでは各種フェノール類を試料としてスチームクロマトグラフへ適用した結果について述べる。

使用したスチームクロマトグラフは大倉理化学研究所製SSC-2型であり、吸着剤としてケイソウ土粉末を選び、内径2mm長さ3mの分離カラムとして使用した。また、フェノール類の分析条件をカラウ温度160℃、インジェクション温度180℃、スチームキャリアガス流量を水換算で10 μ l/min、試料注入量を1 μ lとして、以下について検討した。

4~1000ppmのフェノール水溶液を分析し、各ピーク面積と濃度の関係を図2に示したが、濃度とピーク面積は良好な比例性を有しており、濃度範囲の広い分析が可能であることが明らかとなった。

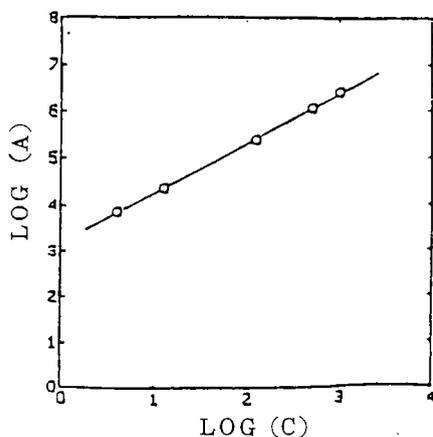


図2 フェノールのキャリブレーションカーブ

3 石炭液化油中フェノール類の逐次抽出物に対する適用例

北開試0.1t/dベンチプラントにて幌内炭を液化した生成油の初留点~130℃までの留分を1%NaOH水溶液にてフェノール類を逐次抽出し測定を行った。

フェノール類の酸塩基抽出では通常、(アルカリによる抽出→油層水層分離→ベンゼン等による精製→酸による中和→油層水層分離→分析)という手順を踏むが、スチームクロマトグラフィーでは、水溶液のまま測定できるという利点を持つ。すなわち、アルカリによる抽出を行った水相、あるいはそれを精製したものを直接分析に供することができる。そのクロマトグラムの例を図3に示したが、フェノール、クレゾールなどのピークが良く分離されていることがわかる。抽出回数による試料/ μ lあたりのピーク面積値の経時変化を図4に示したが、抽出回数が増すにつれて、より高分子量のフェノール類が抽出されてくることが明らかである。

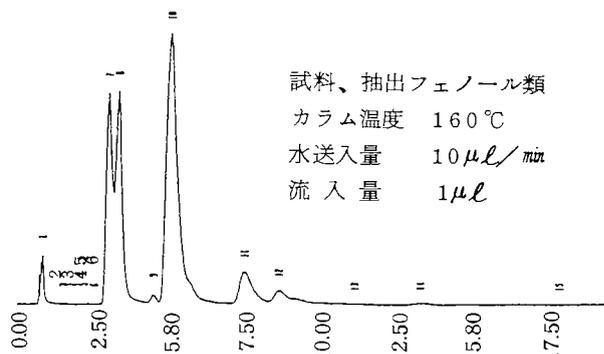


図3 逐次抽出により得たフェノール類の
スチームクロマトグラム(4回目)

特 長

スチームガスクロを用いて、従来、困難とされていたフェノール類の分析を、直接行なうことを試みた。その例として、石炭液化プラントの生成油のフェノール類を逐次抽出し測定を行った。

応用分野

石炭化学、石油化学工業などにおける分析技術として有効である。

特 許

石炭液化油中の酸性油および塩基性油の分離方法

(特願) 59-017379

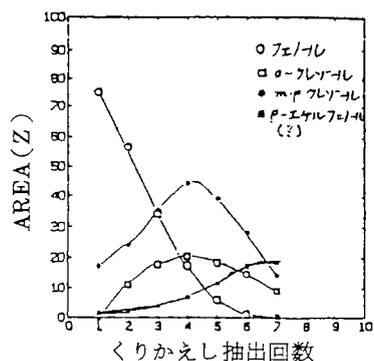


図4 各フェノール類のくりかえし抽出回数とその濃度の相関

石炭の迅速工業分析法（熱天秤法）

内容の要約

現在、北海道工業開発試験所では石炭液化研究の一環として、内外の石炭の液化反応特性について研究を進めている。この研究の過程で各種液化用原料炭の水分、揮発分および灰分などの工業分析を行ったところ、オーストラリア、カナダおよび中国産の比較的低位炭化度の石炭の多くに、揮発分の測定の際に試料の飛散する現象が見られ、アルコール湿潤または錠剤成形などの予備操作が必要であった。

石炭の工業分析を迅速化しようとする試みは他にも多く見られるが、本研究は現行の J I S M 8 8 1 2 に基づく工業分析法に対応した分析法としての熱天秤による工業分析の実用性、および予備操作を必要とする褐炭はもとより瀝青炭（の一部）までの広範囲の石炭の工業分析に対する適用性などについて検討したものである。

詳しい内容

1 実験方法

熱天秤を用いた工業分析法の実験装置として、理学電機製高温型熱天秤を用いた。はじめに熱天秤法の最適条件を定めるために試料量、昇温速度、保持温度、保持時間および雰囲気などの測定条件について検討した。これは、あらかじめ、J I S M 8 8 1 2 の工業分析法で分析した石炭数種を選び、試料量、保持時間などについて種々の条件下で熱重量減少を測定し、J I S 法で求めた値と比較検討する方法で行った。

2 実験結果

(1) 熱天秤法における測定条件の検討

熱天秤法における測定条件については、図 1 に示したように温度パターンを六つのステップに分け、昇温速度、保持温度、保持時間、雰囲気、試料量などについて検討した。

昇温速度については、本研究の結果から $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程度が高水分含量、高揮発分含量の低位炭化度炭に適当な昇温速度であることが明らかとなった。水分測定のためのステップ 3 の保持時間については、 $10\sim 20$ 分の範囲で変化させたところ、高水分含量の低位炭化度炭については重量減少が一定となるため 15 分程度を要することが明らかとなった。揮発分測定のためのステップ 5 の保持時間、つまり空気導入の時期については $1\sim 8$ 分の範囲で変化させ、J I S 法による揮発分含量および固定炭素含量と良く合致する保持時間 4 分を選定した。固定炭素測定のためのステップ 6 における燃焼用ガスとしては空気を用いた。このためガス流量は $140\text{ ml}/\text{min}$ とした。また、前段の窒素およびステップ 6 の空気のガス流通は、試料ホルダー上方から $40\text{ ml}/\text{min}$ 、下方から $100\text{ ml}/\text{min}$ で前述のように総量 $140\text{ ml}/\text{min}$ とした。この場合が熱重量曲線のドリフトも少なく、ステップ 6 の固定炭素の燃焼も良好に進行することが明らかとなった。試料量は $10\sim 30\text{ mg}$ 程度の間で変化させ、本研究で用いた装置については 20 mg 程度が飛散がなく、繰返し精度も優れていることが明らかになった。以上で検討し、選定した測定条件は図 1 の下段に要約して示したとおりである。

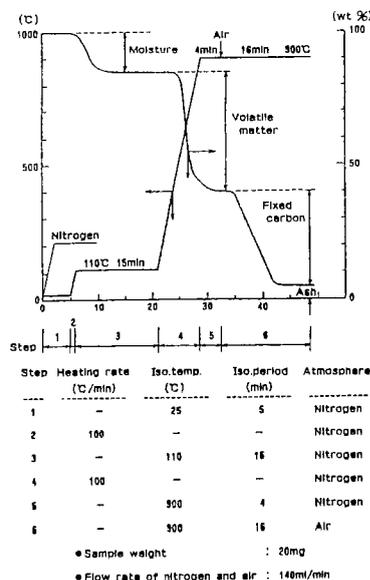


図 1 熱天秤法における昇温パターン

このように、ステップ1～3において減少した重量が水分で、ステップ4と5において減少した重量が揮発分である。ステップ6で重量が減少しているのは、試料中に残っていた固定炭素が燃焼したものであり、この減少した重量が固定炭素である。最後に残った重量が灰分である。このように現行のJIS法では水分、揮発分、灰分の各含量と試料量の差として求めていた固定炭素含量を直接定量できることも熱天秤法の特徴のひとつである。

(2) 熱天秤法により測定した内外液化用原料炭の工業分析値

以上の測定条件で熱天秤法により内外液化用原料炭の恒湿試料について測定した工業分析値をJIS法で求めた結果とともに表2に示した。JIS法で測定した揮発分のうち、PA、PTと書き加えてあるのは、試料が飛散したため予備操作を行った分析結果を示しており、PAはアルコール湿潤、PTはアルコール湿潤しても飛散が抑えられず錠剤成形を行ったことを示している。太平洋炭のように飛散しない石炭、およびワンドアン炭、エッグレイク炭、ワバマン炭、勝利炭、黄泉炭ならびに崔林河炭のように飛散した石炭についてもJIS法および熱天秤法の両法で求めた分析値は良い一致を示している。両法で求めた分析値における差は、多くの場合1%前後であり、ほぼ許容できる偏りといえる。しかし固定炭素において最も大きい場合が認められ、最大2.8%(新夕張炭)、次いで揮発分の最大2.0%(崔林河炭)、水分および灰分ではともに最大1.4%(水分：ヤルーン炭、灰分：新夕張炭)である。

表2 熱天秤法とJIS法の比較

Coal	(wt%, wet base*)							
	Moisture		Volatile matter		Ash		Fixed carbon	
	JIS	TG	JIS	TG	JIS	TG	JIS	TG
Yalourn Coal**	11.6	10.2	45.5	47.1	2.1	2.8	40.8	40.0
Wandoan Coal**	6.5	5.2	37.9(P,T)	36.9	22.3	22.9	33.3	35.0
Liddell Coal**	2.3	2.1	30.7	31.2	19.7	20.8	47.3	45.8
Egg Lake Coal**	11.2	12.0	33.3(PA)	32.5	12.8	13.4	42.7	42.0
Wahamun Coal**	11.1	10.4	29.5(PA)	29.0	16.9	17.9	42.1	42.7
Battle River Coal**	11.9	11.7	34.7	33.4	10.1	10.9	43.3	44.7
Shori Coal**	13.3	12.4	33.1(P,T)	33.6	14.3	14.9	36.3	39.1
Koken Coal**	10.0	10.1	35.9(P,T)	36.7	10.1	11.2	44.0	42.0
Karinga Coal**	9.9	9.8	37.0(P,T)	39.6	8.3	8.7	41.2	41.9
Taiheiyu Coal**	4.9	4.8	46.4	45.4	9.2	10.0	39.5	39.8
Shin-Yuhari Coal**	1.3	0.9	33.6	35.4	9.8	11.2	53.3	52.5

- * 1 濠州炭
- * 2 カナダ炭
- * 3 中国炭
- * 4 日本炭
- * 5 湿度75%室温

図2は、熱天秤法とJIS法とで測定した工業分析値の相関を図示したものである。灰分、水分および揮発分の相関係数はそれぞれ0.998、0.988および0.977であり、そのY切片の絶対値は0.27%から0.68%と原点に近いところから、熱天秤法はJIS法と高い相関性を有するものと考えられる。

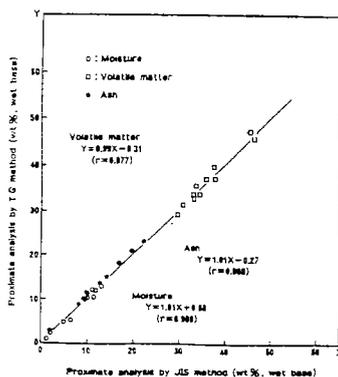


図2 熱天秤法とJIS法の相関

3 考 察

このように熱天秤を用いる工業分析法は褐炭から瀝青炭までの広範囲の石炭に適用でき、試料量も20mg程度と微量で、測定時間も1時間弱に短縮され、また固定炭素含量を直接定量できるなど、今後試料量の検討なども含めて実験回数を重ねることでJIS法と同程度の信頼性を有する工業分析法となり得るものと考えられる。

特 長

石炭の工業分析について、これの迅速化を計るひとつの手段として、熱天秤による方法を検討した。その結果本研究で試みたような適切な条件を用いれば可能であることを示した。

応用分野

石炭の工業分析。

有機物中の酸素の定量

内容の要約

酸素の定量法は、当所において開設以来実施してきた石炭の高度利用、特に石炭の水素化分解反応（石炭液化）において石炭中の有機性酸素は所要水素量および反応生成物の分布を支配する大きな因子と考えられる点で重要である。ここでは、高精度の有機物中酸素の定量分析法の確立とそれを利用した石炭中の酸素の定量を行った。すなわち、酸素プラズマによる低温灰化法で、石炭から鉱物質を変質させずに分離し、このなかに含まれる無機酸素と石炭の全酸素量とから、石炭中の有機酸素を定量する方法を検討したものである。

詳しい内容

1 石炭中の有機酸素の定量

従来、石炭中の有機性酸素は2つの方法で測定されている。すなわち、炭素、窒素、硫黄、灰分を測定し、その合計を100から差し引いて、有機酸素とする間接的方法と、石炭中の鉱物質を、フッ酸と塩酸で溶出させ残余の有機質を熱分解法、あるいは放射化分析法の試料とし、有機酸素を求める直接的方法とである。間接的方法では、各元素の分析誤差が集積される。また、直接的方法においては脱灰を完全にすることは難しく、残余の灰分中の酸素が誤差の原因となる。

本研究は、石炭中の鉱物質を変質させることなく分離定量する方法として、高周波で励起された酸素気流中で有機質を酸化除去できる低温灰化法を用い石炭中の有機酸素を求める方法を検討したものである。酸素の定量には直接的酸素分析法である熱分解法と放射化分析を用いた。

2 実験方法

(1) 試料

石炭試料は、北海道炭6種を200 mesh以下に粉砕して使用した。試料は気乾試料を用い試料中の無水試料重量は、あらかじめ測定しておいた相対湿度と試料炭水分の関係を用いて算出した。

(2) 酸素プラズマによる低温灰化

低温灰化装置はインターナショナル・プラズマ社製のIPC-1101型を用いた。試料約1gを灰化室に入れ、所定の高周波出力を加えて酸素をプラズマ化し、灰化すると数時間毎に灰化を止めて、デシケーター中で放冷し、試料をかきまぜ、減量しなくなるまで繰り返して灰化を終了させた。

(3) 熱分解法による酸素の分析

石炭、低温灰化物および粘土鉱物から熱分解して放出される熱分解性酸素量の分析には柳本製有機酸素分析装置MO-10型を用いた。試料(1~3mg)は熱分解され、さらに五酸化ヨウ素で酸化される。そのとき生成するヨウ素を比色定量する。

(4) 間接法による酸素の分析

炭素、水素、窒素の測定には、柳本製C.H.N. コーダーMT-2型を用いた。硫黄の測定には国際電気製クロマトック" S " VK-3B型を用いた。

3 結果と考察

(1) 低温灰化条件の設定

無機質を変質させず灰化を完全に行う条件を見いだすために、灰化温度および鉱物質に対する影響を調べた。その結果、高周波出力900Wの場合は灰化時の温度は287~300℃、600Wの場合は247~261℃、200Wの場合は147~168℃と推定でき、比較的低温であることが分かった。また高周波出力が600W以下では、これらの鉱物質は分解せず低温灰として完全に回収できることが分かった。更に低温灰化の前後での含有酸素量についても4種類の粘土鉱物は、総て低温灰化により酸素含量に変化が起こらないことが確かめられた。これらの結果から考えて、石炭の低温灰化は高周波出力600W以下で行うことが適当である。

(2) 石炭中の鉱物質と灰化時間

6種の石炭を低温灰化装置(LTA)により高周波出力600W、200Wで灰化した結果を表1に示した。各炭種とも低温灰の収率は高周波出力によっては変わらない。太平洋炭が酸化されにくいのはこの炭の特異な構造のためと推察される。高温灰と低温灰との収率の比は一般的に1.1~1.2の範囲にあるが、夕張炭が特に大きい値を示しているのは炭酸塩の多いためであることが示差熱天秤による分析から明らかとなった。

表1 低温灰化法と工業分析法による灰分定量値の比較

試料炭	* 灰分 (% dry)	LTA 600W		LTA 200W			
		灰化時間 (hr)	LTA (% dry)	LTA/Ash	灰化時間 (hr)	LTA (% dry)	LTA/Ash
Teshio	18.2	80	20.6	1.13	100	20.5	1.13
Taiheiyo	8.8	120	10.5	1.19	120	10.8	1.22
Horonai	19.7	11	22.9	1.16	45	22.9	1.16
Ashibetsu	26.0	11	29.7	1.14	45	30.0	1.15
Utashinai	24.8	41.5	28.0	1.13	37	27.8	1.12
Yubari	5.5	10	7.9	1.44	37	7.8	1.42

*工業分析法による灰分

(3) 石炭中の有機酸素の定量

石炭中の有機酸素量を次に示す方法で求めた。まず、石炭中の全酸素を2種の直接酸素分析で測定する。放射化分析では有機酸素(A)と無機酸素(B)の和が求められる。また、熱分解法では有機酸素(A)と無機酸素中で分散して放出される酸素(B')の和が測定される。次いで、低温灰化により石炭中の鉱物質を変化させずに分離し、低温灰とし、その酸素を測定する。放射化分析では(B)が求められ熱分解法では(B')が求められる。故に有機酸素量は放射化分析では(A+B)-(B)=(A)。熱分解法では(A+B')-(B')=(A)となり、両者は一致するはずである。放射化分析法および熱分解法によって石炭中の酸素量を測定し、一方石炭を高周波出力2000Wおよび600Wで低温灰化して得られた低温灰を試料として各石炭の鉱物質中の酸素を放射化分析および熱分解法で定量した。この結果を用いて得られた石炭中の有機酸素量(純炭ベース)を表2に示した。2種の分析法、2種の低温灰化条件で得られた有機酸素量は各炭種で良く一致した。更に歌志内炭を試料として、フッ酸と塩酸処理で脱灰し放射化分析により定量した有機酸素量は7.4%で低温灰化処理から求められた酸素量と一致した。このことは低温灰化処理により石炭中の鉱物質の酸素を含む構造の変化が、殆ど起っていないという推察を支持しており、低温灰化法による石炭中の有機酸素定量法の妥当性を示している。

(4) 低温灰化法と間接法による有機酸素定量値の比較

表3に間接法により求められた有機酸素量と低温灰化法から求められた有機酸素量の差(*)を示したが、その差は大きく、従来石炭の構造解析などに用いられた酸素値は真の値より相当大きい値であることが推定される。更に同一のベースで比較するため、間接法による酸素量を純炭ベースに換算した値と、低温灰化法からの有機酸素量の差(**)も同表に示した。この差は全て負の値になる。これは石炭鉱物質の炭酸塩、構造水が分解して放出する炭酸ガス、水をそれぞれ炭素、水素として測定しているためと推定される。

* $(O_{diff}^{d, a, f} - O_{ave})$ ** $(O_{diff}^{dmf} - O_{ave})$

表2 低温灰化法によって決定した石炭中の有機酸素量

試料炭	酸素 (% d. m. f.)			
	中性子放射化分析		熱分解法	
	LTA 200W	LTA 600W	LTA 100W	LTA 600W
Teshio	23.0	23.2	22.8	22.7
Taiheiyo	17.1	17.1	17.4	17.4
Horonai	11.5	11.3	11.2	11.0
Ashibetsu	8.5	8.6	8.9	9.0
Utashinai	7.9	7.5	7.5	7.2
Yubari	5.1	4.8	5.2	5.1

表3 低温灰化法および間接法によって求めた石炭中有機酸素の比較

試料炭	最終分析値 (% d. m. f.)				O_{diff}^{dmf}	$O_{diff}^{dmf+1} - O_{ave}$	$O_{diff}^{dmf+2} - O_{ave}$	$O_{diff}^{dmf+3} - O_{ave}$
	C	H	N	S				
Teshio	71.7	5.7	1.5	0.4	20.7	-2.3	0.3	
Taiheiyo	76.6	6.2	1.1	0.1	16.0	-1.1	1.9	
Horonai	84.0	5.5	0.9	0.4	9.2	-2.1	2.6	
Ashibetsu	85.1	5.3	1.4	0.6	7.6	-1.2	4.1	
Utashinai	85.4	6.7	1.8	0.7	5.4	-2.1	2.3	
Yubari	88.1	6.1	1.3	0.2	4.3	-0.8	1.8	

*1 O_{ave} LTA法による酸素平均値

*2 O_{diff}^{dmf} 差引法による酸素値(無水ベース)

*3 O_{diff}^{daf} 同上(無水無灰ベース)

特 長

この研究は、石炭中の有機酸素の迅速定量法について行ったもので、高精度の有機物中の酸素の分析法を確立した。方法としては、酸素プラズマによる低温灰化法により、石炭からの鉱物質を変質させることなく分離し、そのなかに含まれる無機酸素と石炭の全酸素量とから、有機酸素を定量するものである。

応用分野

石炭のみならず有機物一般の酸素の定量分析。

水素同位体の分析法

内容の要約

これまで水素同位体、特にHD（軽水素と重水素が結合した分子）の定量分析にはもっぱら重水素専用の質量分析計が用いられてきた。しかし、本装置は高価であり、かつ高度の真空を要するので、測定には専門的な技術を必要とするなどの難点がある。

一方ガスクロマトグラフィーは操作が簡単であるため、これによる水素同位体の分離分析法が検討された。この方法の欠点は、(1)分析に数分ないし十数分を要する。(2)検出限界は0.1%程度で天然存在比(0.015%)に近い低濃度HDの分析ができない。(3)キャリアガスと試料中に含まれる空気成分が分離カラムに吸着蓄積され、分離効率が変わり分離成分の検出感度が徐々に変化する、ことなどである。

本法ではこれらの欠点の改良を検討し、HD濃度が低い場合は水素キャリアガス—モレキュラシーブ(室温)法を、高濃度HD及びD₂(重水素)は水素キャリアガス—活性アルミナ(-195°C)法を組み合わせることにより、重水素のはほぼ全領域にわたって短時間に分析することが可能であることを示した。

詳しい内容

1 試薬及び装置

(1) 試薬

HDはMerck社製重水(99.75%)を蒸留水で希釈し、噴流型閉鎖循環装置を用いて白金触媒存在下で水素と反応させて調製した。HD濃度は化学平衡式より算出した。

D₂は昭和電工㈱製を使用した。H₂、HD、D₂混合ガスは、H₂、D₂を真空装置を用いて混合し、これを白金触媒に接触させて調製した。HD濃度は同じく化学平衡式より求めた。

(2) 装置

ガスクロマトグラフは島津GC-5A型(熱伝導度検出器、タングステン—レニウムフィラメント、100Ω)である。2の(1)の実験では分離カラムはモレキュラシーブ13X(60~80メッシュ)、4mmφ×2mを用いた。カラム温度は38°C、検出器温度は90°Cである。キャリアガスは市販水素を日本純水素㈱LW-06SC型水素精製装置で精製することにより得られた超高純度水素を用いた。

2の(2)の実験では分離カラムは、タケダ化学製ガスクロマトグラフ用活性アルミナ(60~80メッシュ)、4mmφ×1mを用い、カラム温度を液体窒素温度(-195°C)とした。キャリアガスは上述した超高純度水素及びヘリウムを用いた。ヘリウムの場合は分離カラムの後に550°Cに加熱した酸化銅—酸化クロムカラムを取り付け、試料水素を水蒸気として検出した。

2 結果と考察

(1) 天然存在比に近い低濃度HDの迅速分析

従来、HDの分析に当たっては、HDの濃度が小さい場合でも液体窒素で冷却されたモレキュラシーブで分離分析されてきた。しかし、表1に示すように、水素中の重水濃度が5%以下では化学平衡状態におけるHDへの変換率は97%以上で、D₂は実際上無視できる濃度である。従って通常の分析ではこのような低濃度試料についてHDとD₂とを分離する必要はない。そこで本方法では常温で水素をキャリアガスに用い、HDのみを熱伝導度検出器(TCD)で検出した。結果を図1に示す。従ってこの方法はHD含量(5~0.01%)の試料の分析に適用でき、低濃度

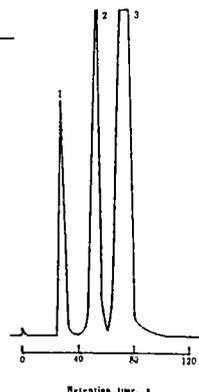
表1 D₂の影響

混合物中のガス量			変換率 {(1/2)HD+D _{2}}}
反応前	反応後		
D ₂ (%)	HD(%)	D ₂ (%)	
5	9.7	0.15	0.97
1	1.98	0.01	0.99
0.1	0.1998	0.0001	0.999

↑ H₂ + D₂ ⇌ 2HD

図1 低濃度HDのガスマトグラフィー
(13X, 38°C)

試料: HD 4.7%の水素 1 ml
1. HD
2. O₂
3. N₂



水素同位体分析法として有用と考えられる。検量線に使用された標準試料のHD濃度は計算で求めたが、実際にはD₂Oの希釈に用いられた蒸留水並びに交換反応に使用された水素中には天然存在比で存在するHDが含まれるため、極低濃度の分析の場合には補正が必要である。しかし、今回の濃度範囲ではこの補正は行わず添加法としての定量性を確認できた。

(2) D₂、HD混合ガスの分析

従来、水素同位体混合ガスの分析には液体窒素温度下、アルミナカラムにより吸着分離する方法で行われてきた。この場合、キャリアーガスとしてヘリウムを用いてきたが、ここではこれを水素に置き替えることにより、ヘリウム法による短所を解決することができることを見いだした。ヘリウムキャリアーガスでは活性化温度に対して保持量が敏感に変わるが、水素キャリアーガスではほとんど影響をうけなかった。後者の場合、キャリアーガスの水素が、活性アルミナの強い吸着点をつぶすためと考えられる。次に試料の注入量を替えた場合のクロマトグラムを図2に示した。アルミナは250°Cで活性化したものを用いたが、ヘリウムキャリアーガスでは試料量が減少するに従い保持量が増大した。この場合常磁性イオンを担持させたカラムを用いればクロマトグラムの対称性は増すが、カラムの調製が難しく再現性がない。一方、水素キャリアーガスではHD、D₂のピークは完全に分離し形も対称的でテイリングも起こさず、試料量の違いによる保持量のずれのない理想的なクロマトグラムが得られた。また図3に見られるようにD₂の検量線は原点を通る良い直線性を示した。D₂とHDのピーク高さは流速140~310 ml/minの範囲内では一定値を示し、キャリアーガスの流速が変化しても相対モル感度(ピーク高さ比)が変化しないことを示した。本法では図4で示すように水素キャリアーガス流速を約300 ml/minにした場合、ほぼ1分の短時間で分析を終了することができた。

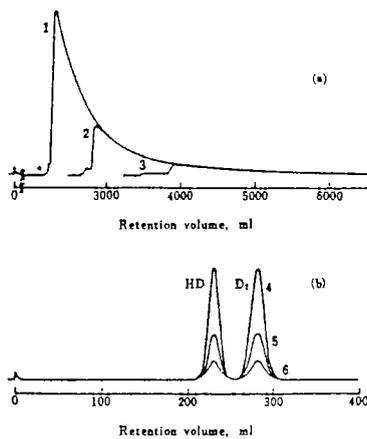


図2 試料注入量を変化させた場合

試料
 (a) D₂: 1: 0.347ml (b) D₂-HD混合物
 2: 0.189ml (1: 0.92)
 3: 0.086ml 4: 0.096 ml
 5: 0.040 ml
 6: 0.017 ml

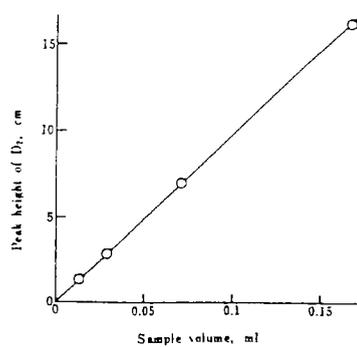


図3 D₂の検量線

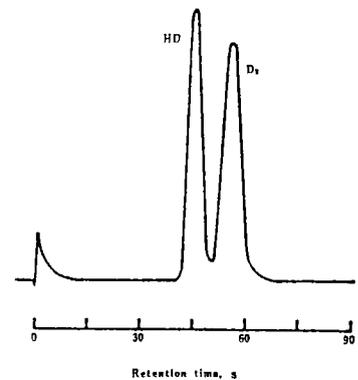


図4 分析時間の一例
 (活性アルミナ、-195°C)

特 長

従来、水素同位体の分析には、質量分析計あるいはガスクロマト法が用いられてきた。しかし、前者は高価でかつ専門的技術を要し、後者は簡単ではあるが精度上問題があった。この研究では、後者の方法に改良を加えて、十分な精度で、かつ短時間に行い得る方法を確立した。

応用分野

水素同位体を使用する工業、あるいは研究の諸分野。

特 許

重水素分析方法及びその装置 (特) 9 4 2 7 0 9

重水の定量分析法及びその装置(特願) 5 6 - 1 2 6 0 0 8

ごみ質の分析技術

相手先企業の内容

企業名	株式会社ホクネン化学
従業員数	25名
資本金	1千6百万円
売上高	1億6千万円
業種	サービス業（環境調査）

技術指導実施までの経緯

当社では、数年以前から、道内の各自治体より都市ごみの分析調査を依頼されてきた。これらの調査の目的は、主として新規に焼却炉を建設するための基礎資料とするものである。

都市ごみの分析は、三成分分析、すなわち、可燃分、水分、不燃分の値を出し、それからごみの発熱量を推定するのが一般的である。

発熱量は、ポンプカロリメーターで直接測定することが最善であるが、実際問題として技術的に困難な点が多い。従って、前述のような計算を行うのであるが、その内容には不確定な要素が多い。とくに、プラスチック類が多量含まれてくると一層困難となる。よって、厚生省で示された推算式のほか、多数の式が提出されており、いづれを採ってよいか判断がつかなかった。

幸い、北開試で、その点の研究が行われていることを知ったのでご指導を仰いだ次第である。

指導内容

上川郡下川町及び南部後志地区の都市ごみについて、ごみピットから100kg採取し、充分混合のうえ6kgの試料を得ることとした。これを数回にわたり、北開試の指導によって上記三成分分析を行うと同時に、ポンプカロリメーターにより発熱量(He)を測定した。そして、それらの値を水分(W)、可燃分(V)についてプロットしたものが図1、図2である。

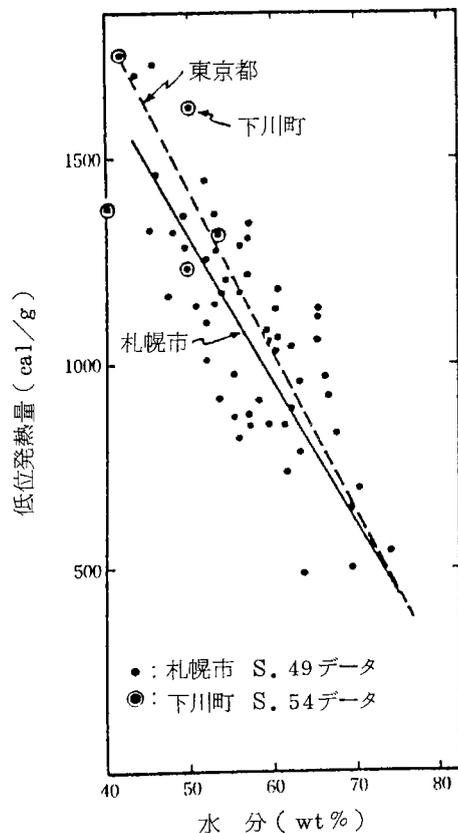


図1 ごみの水分と発熱量の関係

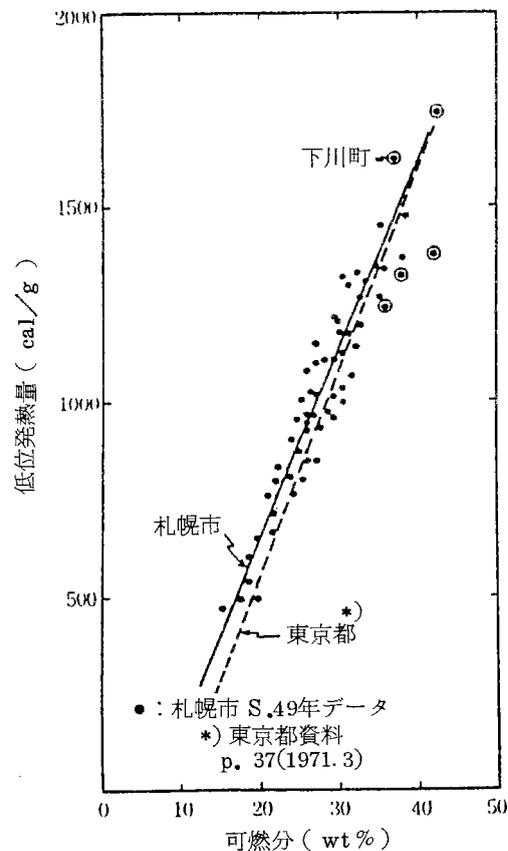


図2 ごみの可燃分と発熱量の関係

ごみの性質上多分のばらつきは致し方ないが、いずれも東京都、札幌市のデータと大きな差異はなかった。

これらの結果、推算式として

$$He = 3200 - 3,600W \quad (1)$$

又は

$$He = 5,300V - 500 \quad (2)$$

が得られ、(1)(2)から

$$He = 4,610V - 500W \quad (3)$$

が求められた。

技術指導の効果

その後、数ヶ所の自治体から依頼分析を受託しているが、上記の経験を基本として、都市ごみの発熱量の推定を自信をもって行っており、分析価値を高めることができたと考えている。

内容の要約

塩化ホスホニトリル 3 量体 (PNC1₂)₃、4 量体 (PNC1₂)₄ を原料とした重合体は、リンおよび窒素を骨格とするため有機系高分子に比して高い耐熱性を示す。しかし、リンに結合している塩素が加水分解し易いため、化学的に不安な欠点がある。従って、この塩素のかわりに加水分解等を受けにくい化学的に安定な置換基を導入することにより、熱的に安定な無機系の各種高分子化合物が作り得る可能性がある。

本研究においては上記の観点に立ち、塩化ホスホニトリル化合物の塩素部位に各種置換基を導入した誘導体並びにこの誘導体を重合させた高分子化合物合成の研究、および作成した高分子化合物の熱的特性、化学的安定性についての研究を行った。

詳しい内容

1. ホスホニトリル誘導体ならびに重合体合成の研究

塩化ホスホニトリルの塩素置換基として硫黄、トリルアルコール、フェノキシジアルコール、プロピレンピフェニール等を導入した化合物の合成と構造解析、並びに各種重合法を適用して得られる重合体の性質等についての研究を行った。

例として、塩化ホスホニトリルと水素硫化ナトリウムの反応生成物についての研究結果を以下に述べる。

塩化ホスホニトリルと水素硫化ナトリウムとをジオキサンまたはテトラヒドロフラン溶媒中において 30℃、24 時間反応させると(1)式に示す塩素置換反応が生じ、図 1 に示すように (PN(SH)₂)₃ が生成する。この反応は、



であって、これを定量的に進めるためには (PNC l₂)₃ と NaSH のモル比は 2 4 とする必要がある。生成物が SH 置換体であることは図 2 に示した P-NMR スペクトルにおいて -10.15 ppm にシングルピークが得られること、および

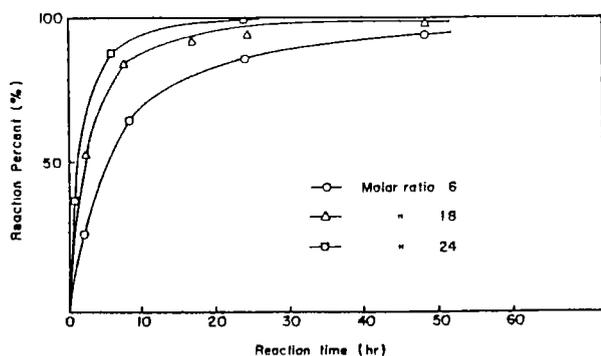


図 1 塩化ホスホニトリルと水素硫化ナトリウムの反応 (30℃)

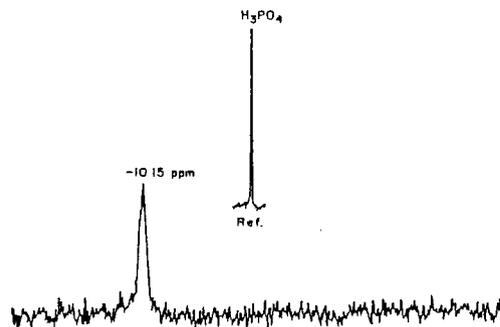


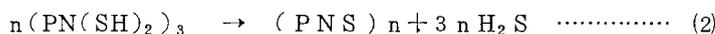
図 2 化合物の³¹P-NMR スペクトル

表 1 化合物の元素分析値

化学組織	計 算 値			分子量	実 測 値			分子量
	P	N	S		P	N	S	
P ₃ N ₃ S ₆ H ₆	27.78	12.98	59.35	330	28.12	12.81	58.90	359

図 3 に示した赤外スペクトルならびに表 1 の元素分析結果から確認した。

この化合物は極性有機溶媒に易溶、無極性有機溶媒には可溶であるが、水には難溶、かつ加水分解せず安定である。また融点は 98℃であり、図 4 に示したように 162℃で硫化水素を発生する反応が生ずる。この反応の生成物は赤外スペクトルにおいて 500~550 cm⁻¹ に P=S 結合にもとづく吸収が見られることから次式に示す重合反応が生じたものと思われる。



上記重合反応の生成物は熔融せず、400℃以上においても加熱減量は認められず、熱的に安定な化合物である。また各種の溶媒、水には不溶である。

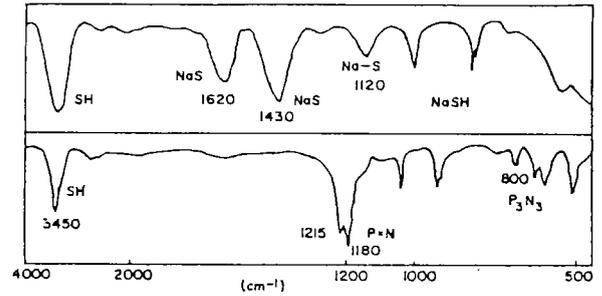
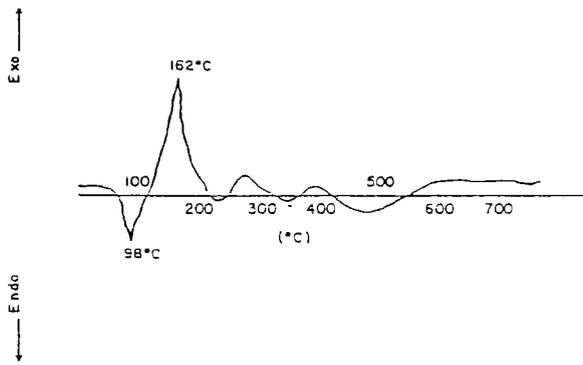


図4 化合物の示差熱天秤曲線(空気、5°C/min) 図3 化合物と水素硫化ナトリウムの赤外スペクトル

2. PN系無機高分子の熱分解特性の研究

塩化ホスホニトリルを原料とし加水分解反応を生じ易い塩素をメトキシド($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)、エトキシド($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)、トリルアルコキシド($(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_3$)類およびフェノキシベルジルアルコキシド類等により置換した重合体を作り、これらの熱分解特性の解析を行った。実験方法は、ガスクロマトグラフに熱分解炉を接続し、分解ガスを分析することにより、熱分解反応を推定する方法に依った。熱分解温度は示差天秤の測定結果において大きな重量変化を生ずる温度とした。試料は、赤外スペクトルおよび ^{31}P 核磁気共鳴装置により構造を確定したものをを用いた。

以上の試験の結果、直鎖状アルコキシド置換体に比してトリルアルコキシド等の環状アルコキシド置換体の熱分解特性が優れており、更にフェノキシベルジルアルコキシド置換体重合物に見られる環状構造のものが最も熱安定が高いこと(約 450°C)が見出された。また、熱安定性は重合度の上昇と共に増加する傾向も見出された。熱分解生成物の分析結果から上記アルコキシド置換体重合物の分解はほとんどP-Oの結合の切断によることも見出された。

特 長

塩化ホスホニトリル化合物は耐熱性の高い物質であるが化学的に不安定な欠点がある。この研究は、塩化ホスホニトリル化合物の塩素部位に各種置換体を導入して、熱的、化学的に安定な誘導体を合成したものである。

応用分野

熱的、化学的に安定な新素材の提供。

石炭ガス化炉におけるタール防止技術

内容の要約

石炭のガス化プロセスにおいては、生成ガス中のタールによるトラブルの発生を防止することが必要である。気流層や熔融層のガス化炉は 1300℃ 以上の高温で操作されるためタールの発生はないと考えてよいが、ガス化後の灰分をドライな状態で取り出す流動層方式のガス化炉は、通常 1000℃ 以下で運転されるためタールの発生が避けられない。流動層ガス化炉における発生タールの分解は流動層の濃厚相で進み、気相相と濃厚相のガス混合を促進することがタールの低減に効果的であること、タールの低減には気相接触分解法が有効であることなどが報告されている。しかし、タールの発生量および分子量分布とガス化の操作条件との関係についての研究はほとんどない。

そこで、本研究においては連続式の流動層ガス化炉を用いて主に空気、水蒸気で太平洋炭をガス化し、発生するタール量、分子量分布と石炭供給量、ガス化温度、フリーボード部のガス滞留時間等の操作条件との関係を求めた。その結果、流動層部分、フリーボード部分とも温度が高いほど発生タールの低減化、低分子比が進むことがわかった。また、その効果は流動層部の方が顕著であることが明らかとなった。この違いは流動層内の粒子の接触効果と考えられる。さらに、本実験では実プロセスにおいて配管やバルブへの付着が問題となる比較的分子量の大きいタール成分に限定したため、トルエンより蒸留温度の高い成分を測定した。

以上の実験結果は、大型プラントの改造及び実験条件の決定に有効な知見を与えることができた。

詳しい内容

1. 実験装置および方法

実験装置のフローシートを図 1 に示す。ガス化炉本体はステンレス製で、内径 83 mm、ガス分散板から 850 mm の位置で内径を 259 mm に広げた。生成ガス出口は分散板上 1850 mm と 1150 mm の 2ヶ所に設け、生成ガスのフリーボード内滞留時間を変えることができるようにした。石炭はスクリーフィダーによって一定速度でガス化炉底部に供給され、ガス分散板を通して吹き込まれるガス化剤によって流動ガス化される。ガス化後の灰は分散板上 150 mm の高さの溢流管から排出される。ガス化剤は空気と水蒸気の混合ガスであるが、酸素、窒素、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を用いてガス化剤のタール発生に対する影響についても検討した。流動層部およびフリーボード部の温度は 2 系統の外熱ヒーターによって全体が均一になるように制御した。生成ガスに含まれるタール量は生成ガスの一部を分岐し、その中に含まれるタール量を測定して求めた。分岐生成ガスに含まれる水およびタールは水冷のコンデンサー、水冷のトルエン、塩化カルシウムで捕集し、更に排気ラインに付着したタールも実験終了後にトルエンで洗浄して回収した。実験に用いた石炭は太平洋炭で、表 1 に工業分析値および元素分析値を示す。

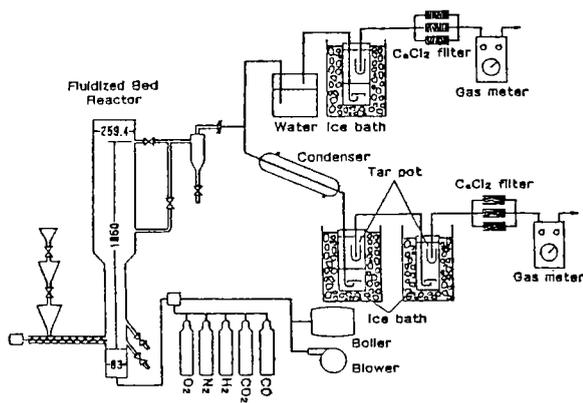


図 1 実験装置

表 1 使用炭の分析値

工業分析		(wt%)
水分		5.2
揮発分		41.0
固定炭素		38.4
灰分		15.4
元素分析		(wt%)
炭素		64.8
水素		5.1
酸素		15.1
灰分		16.2

2. 実験結果および考察

(1) 流動層部操作条件の影響

図 2 に石炭供給量(F)とタール発生量との関係を示す。同図は層温度(Tb)が 900℃、フリーボード温度(Tf)が 700℃、ガス化剤流量一定の場合の結果である。粒子溢流口の高さは 15 cm に固定してあるため層内の石炭ホールドアップ量はほとんど変らなかった。本実験のように高温の流動層内に石炭を供給した場合、石炭粒子は急速に昇温し石炭中の揮発分は粒子の平均滞留時間 3 ~ 15 分より短い数十秒で気相中に放出される。従って発生するタールの絶

対量は石炭供給量に比例して多くなる。図3にタールの発生量に対する層温度の影響についての実験結果を示す。同図はフリーボード温度が700℃の時の結果であり、層温度の増加とともに急激なタール発生量の低下がみられる。また、同図に示したように本実験の範囲では石炭粒子径の違いによるタール発生量の差はなかった。

以上のようなタール発生量の減少の理由を検討するために発生タールの分子量分布を測定した。測定にはゲルパーメシオン・クロマトグラフィを用いた。測定結果の一例を図4に示す。また、層温度900℃の方が700℃よりも低分子側に片寄っており、層温度の高い方がタールの分解が進むことがわかる。

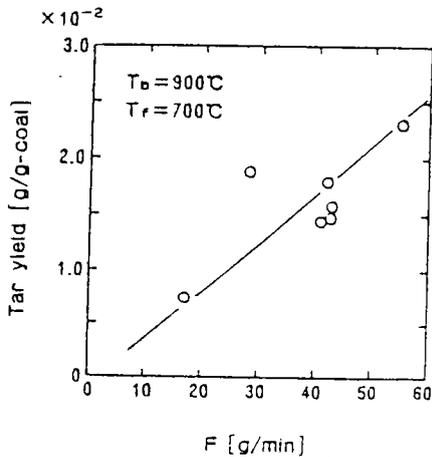


図2 石炭の供給速度とタール収率

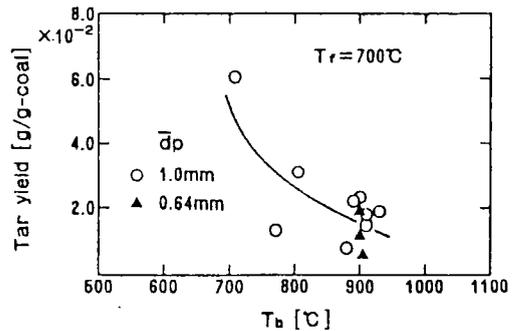


図3 層内温度とタール収率

(2) フリーボード部操作条件の影響

層温度900℃、フリーボード温度700℃の条件における生成ガスのフリーボード内滞留時間とタール発生量との関係を検討した。実測値に多少のばらつきはあるが、タール発生量はガス滞留時間によらないことがわかった。

また、フリーボードの温度の影響については図5に示す。これは流動層部の温度が900℃の場合の結果であり、フリーボードの温度の上昇とともに発生するタール量は減少した。図中の▲印はガス化剤に空気と水蒸気に加えて二酸化炭素5.9%、水素2.2%、一酸化炭素0.9%を使用した場合の実験結果である。これは石炭技研の夕張試験場に

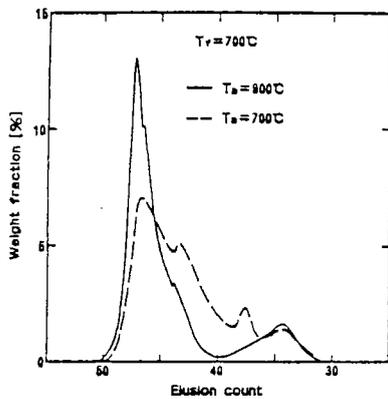


図4 タールの分子量分布

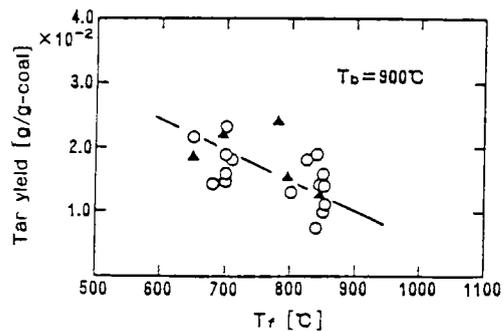


図5 フリーボード温度とタール収率

設置されているガス化炉の上段炉を想定して行った実験であり、本実験範囲ではタール発生量に対するこれらガスの影響はないことがわかった。また、フリーボード温度を変えた場合の発生タールの分子量分布を調べたが、この場合も図4の流動層部の時と同様に温度の高い方が発生タールの低分子化が進んでいることが明らかであった。

特長

石炭の流動ガス化炉においては、タールトラブルの発生が避けられない。これに対してこの研究では、流動層の操作条件とタール発生量との関係を求め、装置的には流動層部分とフリーボード部に分けて検討している。

この知見は、大型プラントにも応用されて、有効な結果を得ている。

応用分野

石炭利用工業一般にも応用できる。

内容の要約

この研究は、フィリピンに多量に存在する未利用の有機系廃棄物を、流動層方式で直接燃料に転換し、その生成物の有効利用を図ろうとするものであった。

調査研究の結果、廃棄物資源としては、鋸屑、コイヤードスト、コプラミールなどが有望であること、燃料への転換方式として、低温の熱分解による炭化物、油、ガスの製造よりは、空気吹込みによる高温の熱分解によるガス化の方が有利であること、などが明らかにされた。

このガスは、もちろん直接燃焼してそのまま熱源として利用できるが、フィリピンの国情からみて、ガスエンジン発電機の燃料として利用するシステムの方が適切であることが明らかにされた。

そこで、上記の廃棄物から製造されたガスを用いて小型のエンジンテストを実施したところ、低カロリー（1,000～1,100 Kcal/Nm³）のガスでも助燃料なしで十分エンジンを安定的に運転でき、発電可能であることを実証した。

詳しい内容

1. 原料

原料の性状分析結果を表1に示した。

2. ガス化実験

(1) 実験方法

連続式流動層型ガス化実験装置を試作して実験を進めた。装置の概略を図1に示す。反応炉は、内径114mm、高さ720mmでステンレス製である。分散板孔径は1.5mm、開口比は1.4%、流動媒体の静止層高は300mmである。

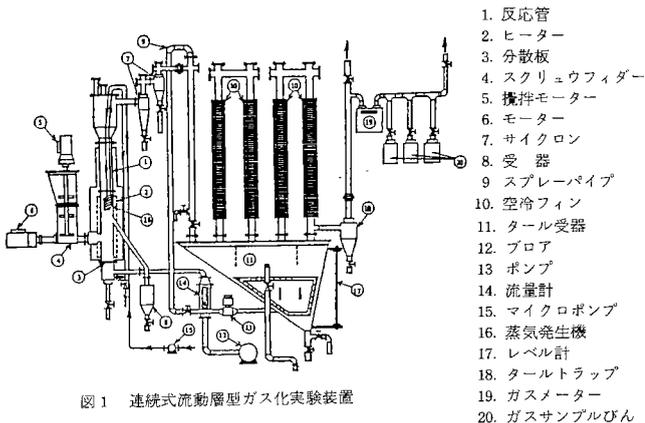


図1 連続式流動層型ガス化実験装置

表1 原料の性状分析結果

原料	水分 (wt.%)	灰分 (wt.%)	揮発分 (wt.%)	固定炭素 (wt.%)	発熱量 (Kcal/kg)
シュガーケーンバガス	6.8	5.1	79.1	9.1	-
キャサババガス	11.1	1.8	77.7	9.4	4,230
コプラミール	8.7	4.8	74.0	12.6	4,730
コイヤードスト	15.1	8.9	59.9	16.2	4,640
鋸屑	27.5	1.2	64.0	7.2	4,040

(2) 実験結果

1) 水蒸気によるガス化

実験の結果、回分実験で流動媒体として用いた豊浦砂は、粒度が細かくて飛び出し量が多く、また、シリカサンドは500℃をこえると、融けて塊状化し、安定した流動化状態を保つことが困難であることがわかった。そこで検討の結果シリカ分の少ないオリンピンサンドを用いて実験を行うことにした。そしてそれぞれの原料について、最適なガス化温度と供給量を求める実験を行った。

ガス生成量は、温度と共にほぼ直線的に増加する傾向が認められた。800℃における原料（ドライベース）1kg当りのガス生成量として、鋸屑（1.2 Nm³）、コイヤードスト（0.9 Nm³）、キャサババガス（1.6 Nm³）及びコプラミール（1.1 Nm³）という値が得られた。この実験結果を図2と表2に示した。

なお、これらのガスには15～20%のCO₂が含まれていることから、これを吸収除去すれば、4,000 Kcal/Nm³以上の中カロリーガスを得ることが可能であることがわかった。

2) 水蒸気と空気によるガス化

鋸屑とコイヤードストを用いて、水蒸気+空気のガス化実験を行った。水蒸気：空気比を1：1にして実験を行ったところ、空気中のN₂が混入するため、発熱量は1,350～1,500 Kcal/Nm³に低下した。そこで水蒸気の比率を高め2.5：1としたところ、2,000 Kcal/Nm³のガスが得られた。原料の送入力を変えると、ガス組成と生成量が大きく変わることもわかった。例えば、鋸屑の場合、800℃前後では、5.9kg/hr以下にすることが、装置の操

作上好ましいことがわかった。

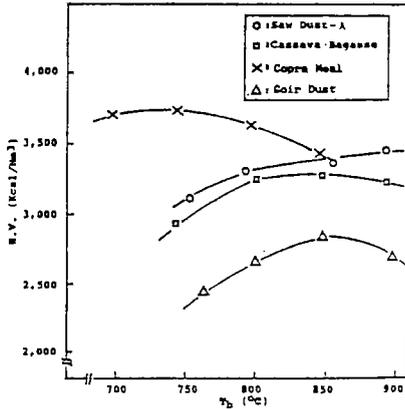


図2 生成ガスの発熱量

表2 水蒸気ガス化の運転

原 料	供給量 (kg/hr)	層温度 (°C)	発熱量 (Kcal/Nm³)
鋸 屑 (A)	1.0	900	3,480
コプラミール	1.4	800	3,650
コイヤードスト	0.6	850	2,850
キャサバガス	1.6	800	3,260

表3 空気ガス化の運転

原 料	供給料 (kg/hr)	層温度 (°C)	空気流速 (cm/sec)	発熱量 (Kcal/Nm³)
鋸 屑 (C)	2.2	770	9.8	1,190
コプラミール	7.2	870	14.3	1,920
キャサバガス	7.1	790	13.0	1,725

3) 空気によるガス化

鋸屑、コプラミール、コイヤードストを用いて、望ましい操作条件を求めた。なお、外部ヒーターはスタートアップ時だけ用いることとし、運転中は外部加熱なしで反応が維持できるような条件下で実験を行った。

鋸屑の場合、供給量が少ないと燃焼反応となり、層温度は853°Cにも達したが、0.7 kg/hrをこすと部分燃焼になるため温度が低下し、可燃性ガスが得られるようになった。また、1.6 kg/hrをこすと、ガス中のN₂、CO₂、C₂H₄は変化しなくなり、COとC₃H₈だけが微増した。この実験結果を表3に示した。

3. 低カロリーガス利用法としてのガスエンジン・発電システム

(1) 実験方法

前章で用いた原料と装置を用い、空気吹込み法によって低カロリーガスを作り、発電機付きガスエンジンの運転実験を行った。生成ガスは、チャー、タール、水を除去したのち15% NaOH水溶液でCO₂を除くか、または簡単な水洗を行なってエンジンに供給した。

ガスエンジンは、単気筒、4サイクル、2.2PSで、シリンダー容積が143ccのガソリンエンジン(富士重工製)をガス用に改造したものをを用いた。

発電機は100V、1.1KVの容量のもの(西日本株式会社製)で、このエンジンは5,000 Kcal/Nm³のガス用として改造されたものである。

(2) 実験結果

鋸屑、コイヤードスト、コプラミールを用い、前章で求めた望ましい条件付近で空気吹込みガス化を行い、その生成ガスを用いてエンジンテストを行った。その結果、1,000~1,100 Kcal/Nm³の低カロリーガスでも、全く助燃料なしで起動でき、連続運転も可能であることを見いだした。その結果得られた実験条件をまとめて表4に示した。

表4 ガスエンジンの実験

原 料	鋸 屑	コイヤードスト	コプラミール
空 気 量 (ℓ/min)	70~75	50~55	65
原 料 供 給 量 (kg/hr)	3	3	5
ガ ス 化 温 度 (°C)	700~835	740~875	685~870
生成ガス発熱量 (Kcal/Nm³)	1,000~1,350	1,000~1,320	1,010~1,920
ガスエンジン用最低発熱量 (Kcal/Nm³)	1,100	1,000	1,100

特 長

この研究は国際研究協力事業(ITIT)のひとつとして実施されたものである。フィリピンに多量に存在する木質系の産業廃棄物を対象とし、装置としては流動層を用いて、水蒸気あるいは空気によってガス化を行い、そのガスによって小型のエンジン発電機を駆動するものである。この実験によってその可能性が実証された。

応用分野

低開発国における木質系産業廃棄物の有効利用。とくに小型発電による局地的電力の供給。

多孔質アルミナの細孔径制御法

内容の要約

この研究は多孔質アルミナの細孔にホウ酸、水酸化アルカリ、塩化カルシウムなどの熔融塩を含浸させ、これを所定の温度で焼成したのち、これを熱水又は希酸で処理して含浸させた塩を抽出除去することにより、アルミナの細孔径及び表面酸性度の制御法を見出したものである。

一般に多孔質固体は触媒として、あるいは触媒の担体として用いられているが、中でも、シリカアルミナ、アルミナ、シリカ、その他の金属酸化物の工業的用途は広い。しかし、これら固体の持つ細孔径は $20 \sim$ 数 100 \AA に幅広い分布を持つことが通常である。それは、多孔質固体の調製法と得られた細孔の生成機構との相関関係が明らかになっていないため、積極的に意図した細孔分布を持つような多孔質固体を調製することが本質的にできないからである。多孔質固体の調製法には沈でん法、熱分解法、その他、特殊な方法として炭酸ガスによる中和法などがあるが、沈でん法において沈でん生成時のpHを変えたり、熱分解法において分解温度を変えたりして調製が行われたりしているものの、このような手段では特に細孔径分布を制御することは困難である。

例えばこのような効果を持つ典型的な多孔質固体はゼオライトである。ゼオライトの細孔は結晶中の原子間結合によって決められた空隙であるためその大きさは結晶構造によって異なるが、細孔径は分子篩効果を持つほどに良く制御されている。しかし、ゼオライトはシリカとアルミナから合成される結晶であるため、シリカ単味、アルミナ単味、その他の酸化物に対して同様の手段を講じて結晶を形成させても同じ結果は期待できない。

この研究では、多孔質のアルミナに熔融性塩類の水溶液を含浸乾燥させ、これを加熱焼成したのち、冷却し、水又は希酸水溶液で含浸した塩類を溶出分離することを特徴とするアルミナの細孔径制御方法を開発した。

この方法に用いられる多孔質のアルミナとは沈でん法、熱分解法などの通常の方法で得られるもの、あるいは、硫酸アルミニウムと尿素との混合物の水溶液を $95 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱して得られるアルミナゲルを所定の温度で焼成して得られる 10 \AA 以下の細孔径形成に好適なアルミナ類である。

詳しい内容

1. 測定

以下に述べる表面積はBET法を、全細孔容積はヘリウム-水銀法を、そして細孔半径は液体窒素温度における窒素ガスの脱離等温線を使ったBJH法によって求めた。

2. 処理法

実験例1～3に記したプロセス1、2、3、4とはつぎの内容を指す。

プロセス1；アルミナゲルを乾燥後、 550°C で焼成して通常多孔質アルミナを得る。

プロセス2；1で得られたアルミナを水素ガスで還元して、還元処理したアルミナを得る。

プロセス3；1又は2で得られたアルミナに熔融性塩類の水溶液を含浸させ、これを乾燥後、 550°C で焼成してアルミナと熔融塩との混合物を得る。

プロセス4；3で得られた混合物を熱水又は希酸にて抽出し、乾燥後、 550°C で焼成し新しい細孔を持ったアルミナを得る。

これらの熔融性塩類は、通常単独で用いられるが、2種以上を組合せて使用することもできる。これらの塩類は制御された所望細孔径に応じ、アルミナとの組合せによって選択使用される。

例えば、 10 \AA 以下の細孔を有する多孔質アルミナを得ようとする場合には、硫酸アルミニウムと尿素との混合物の水溶液を $95 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱して得られるアルミナゲルを焼成して得られるアルミナを用い、水酸化アルカリ以外の熔融性塩類を含浸用塩類として用いることが望ましく、また、 20 \AA 以上の制御された細孔を持ったアルミナを得る場合には、通常のアルミナに水酸化アルカリを含浸させる方法が適切であって、この方法によって最大半径 100 \AA の細孔を有する多孔質アルミナを得ることができる。従って、このような制御調製法はアルミナに限らず、広く他の固体の細孔制御法にも適用される普遍性の高いものであり、多くの固体の制御された多孔質固体の製造に利用することが期待できる。

3. 実験例

(1) 100 g の硫酸アルミニウムと 250 g の尿素を3リットルのビーカーに採り、これに2リットルの脱イオン水を加えて溶解したのち、水溶液中で 95°C 以上に加熱すると、約1時間後に沈でんが完結する。これをろ過、水洗し、得

られたケーキを120℃で1日間乾燥し、550℃で3時間焼成してアルミナを得た(アルミナAとする)。次に、熔融性塩としてホウ酸を用い、上記プロセス3により、ホウ酸含量を変えたアルミナを調製し、得られた測定結果を表1に示した。但し、実験番号1、2、3のホウ酸添加量は、それぞれ、5、10、20重量%である。

(2) (1)におけるホウ酸に代えて、水酸化ナトリウム(実験番号4)又は塩化カルシウム(実験番号5)をそれぞれ10重量%を含浸させた以外は全く同様にして多孔質アルミナを調製した。両試料の各プロセスにおける同様の測定結果を表2に示す。

(3) 表3に示す表面積、全細孔容積及び細孔半径を有する多孔質アルミナを上記プロセス3及び4に従って制御された細孔径の多孔質アルミナを調製した。実験番号6は熔融性塩としてホウ酸、同7は塩化カルシウムを用い、それぞれ10重量%を担持させた場合である。結果を表3に示す。

表1 実験例(1)

実験番号	プロセス-1	乾燥ゲル 550℃	左に同じ	左に同じ
	プロセス-3	X	ホウ酸添加 550℃	左に同じ
プロセス-4	X		熱水抽出 550℃	左に同じ
1		表面積 (m ² /g)	29.2	7.7
	全細孔容積 (cc/g)	0.0237	0.0143	0.0463
	細孔半径 (Å)	22	22	10以下
2	表面積 (m ² /g)	14.4	17.2	103.2
	全細孔容積 (cc/g)	0.0298	0.0295	0.0547
	細孔半径 (Å)	21.5	15.22	10以下
3	表面積 (m ² /g)	29.2	2.8	97.1
	全細孔容積 (cc/g)	0.0237	0.0144	0.0612
	細孔半径 (Å)	22	15.22	10以下

表2 実験例(2)

実験番号	プロセス-1	乾燥ゲル 550℃	左に同じ	左に同じ
	プロセス-3	X	塩類添加 550℃	左に同じ
プロセス-4	X		熱水抽出 550℃	左に同じ
4		表面積 (m ² /g)	23.1	120.4
	全細孔容積 (cc/g)	0.0369	0.239	0.239
	細孔半径 (Å)	21.5	21, 24~60	21, 24~60
5	表面積 (m ² /g)	11.4	7.4	70.5
	全細孔容積 (cc/g)	0.0208	0.0151	0.0384
	細孔半径 (Å)	22	22	10以下

表3 実験例(3)

実験番号	プロセス-1	乾燥ゲル 550℃	左に同じ	左に同じ
	プロセス-3	X	塩類添加 550℃	左に同じ
プロセス-4	X		熱水抽出 550℃	左に同じ
11		表面積 (m ² /g)	214.3	354.5
	全細孔容積 (cc/g)	0.383	0.409	0.542
	細孔半径 (Å)	19	22	13
12	表面積 (m ² /g)	224.4	254.6	276.2
	全細孔容積 (cc/g)	0.370	0.443	0.488
	細孔半径 (Å)	19.5	19	15~30

特長

多孔質固体は、各種触媒その他工業的用途は広いが、その細孔をコントロールすることは困難であった。この研究においては、多孔質アルミナの細孔にホウ酸などの熔融塩を含浸させ、これを焼成した後、熱水などによって抽出除去し、その細孔径及び表面酸性度を制御するものである。

応用分野

各種の工業触媒への応用、また特殊な吸着材、分子篩などへの応用。

特許

多孔質アルミナの細孔径制御法(特願) 58-034254

含油スラッジなどの処理方法

内容の要約

この研究は、処理困難な液体と固体の中間体、すなわち、固体を含むメディア状の石炭液化残渣又はスラッジなどを多孔質粒子に付着させ、この付着粒子を流動炉を用いてガス化及び燃焼、乾留などをする方法を開発したものである。

石炭液化残渣は粒度が100メッシュ以下の石炭に赤泥触媒、硫黄助触媒、媒体油として脱晶アントラセン油を用いて100～300kg/cm²の圧力下で450℃近傍の温度で液化したものを遠心分離機にかけて得られる固体を含むグリス状の残渣物である。

また、含油スラッジはタンカー底や原油備蓄タンク底等から近年大量に排出される固いグリス状のもので、性状は可燃分40～90wt%、水分10～30wt%、残留分10～50wt%、発熱量3,000～11,000Kcal/kgである。又、この含油スラッジの残留分の主成分はFe₂O₃とSiO₂である。

本研究の主眼となる点は、固体を含むグリス状の石炭液化残渣又は含油スラッジに、石炭ガス化から得られた石炭灰粒子、石炭乾留粒子等多孔質粒子をまぶして混合することによって、これら残渣物が多孔質粒子に容易に付着し、さらさらとした粒子性状になることに着目して、この付着粒子をスクリーフィーダーで流動炉へ供給し熱処理することにある。従って、これを直接流動炉に供給する方法に比べれば、

- (1) さらさらとした粒子性状になるために、供給ホッパー内で棚つり現象を起こすことが無く取り扱いが非常に容易である。
- (2) 供給された粒子は、流動層内で良好に流動化するので、吹抜け等による爆発は無く、酸素によるガス化処理でも全く安全に運転が出来る。
- (3) 流動性を有する粒子性状のために流動層下部から供給出来るので、層上部での局部燃焼が起こることもなく炉内の温度分布を一様に維持することが出来、装置のスケールアップを図ることが可能である。

粒子状となっているため篩を通して、含油スラッジに含まれている石や鉄片をあらかじめ取り除くことが出来、スクリーフィーダー等供給機を破損する危険性が無い。

等の特徴を有する。

次に残渣物と多孔質粒子の混合比については重量比で石炭液化残渣又は含油スラッジの3に対して石炭灰等多孔質粒子が1の範囲まで混合可能であるが、混合のしやすさ及び粒子の取り扱い上から1:1が適当である。

詳しい内容

1. 石炭液化残渣のガス化

前述の石炭液化残渣を粒径1.68mm以下、かさ密度0.36g/ccの石炭ガス化より得た石炭灰と重量比で1:1の割合で混合した。その結果、かさ密度0.59g/ccの付着粒子が得られた。上記石炭灰に固体を含む石炭液化残渣が付着し、付着粒子の見掛け密度は石炭灰よりやや大きくなっている。なお、この石炭液化残渣が付着した粒子の工業分析値は、水分7.31%、揮発分19.48%、固定炭素15.12%、灰分58.09%である。

以上のようにして得られた付着粒子を図1に示すような流動炉へ供給し、酸素と水蒸気によってガス化反応実験を行った。ガス化反応温度900℃と1,000℃でのガス化実験結果を表1に示す。

2. 含油スラッジのガス化

前述の含油スラッジの中で火力発電所貯油タンク底から得られる約9,000Kcal/kgの含油スラッジ1に対して、前記石炭灰を重量比で2の割合で混合するとかさ密度0.44g/ccの付着粒子が得られた。付着した粒子は混合する前の石炭灰に比べ粒径分布が大きい方に位置し、平均粒径も石炭灰の0.43mmから0.64mmまで大きくなり、含油スラッジが石炭灰に付着して粒径が大きくなっていることがわかる。この含油スラッジを付着した粒子の工業分析値は、水分1.41%、揮発分26.41%、固定炭素25.03%、灰分47.15%である。

以上のようにして得られた付着粒子を図1に示す装置を用いて1と同様な方法で酸素と水蒸気によってガス化反応実験を行った。ガス化反応温度900℃の場合の実験結果を表2に示した。

このガス化反応実験は、炉温を800℃、900℃、950℃と変えて行ったものであるが、供給する物質が粒子となっているため、また、流動炉の目皿上に供給されるので流動状態が良く、炉内温度が±5℃以内で制御されていることがわかる。炉内の昇温も容易に行うことが出来、全く安定かつ安全に流動炉を操作することが可能である。

3. 含油スラッジの乾留

前項で用いた含油スラッジを付着した粒子を図1に示す装置を使用し、500℃の温度で空気を用いて流動乾留を行った。発生するガスを、外側を水で冷却した水冷管17を通して冷却すると、含油スラッジを付着した粒子1kgに対し226gの溜出油が油タンク18に得られた。含油スラッジの混合比を増加することによって、さらに多くの油を、この様な簡単な方法で安全に、かつ円滑な方法で回収することが出来る。ただし、500℃の乾留では溢流物にかなりの未燃分が付着しているので、この溢流物は流動燃焼をする必要がある。

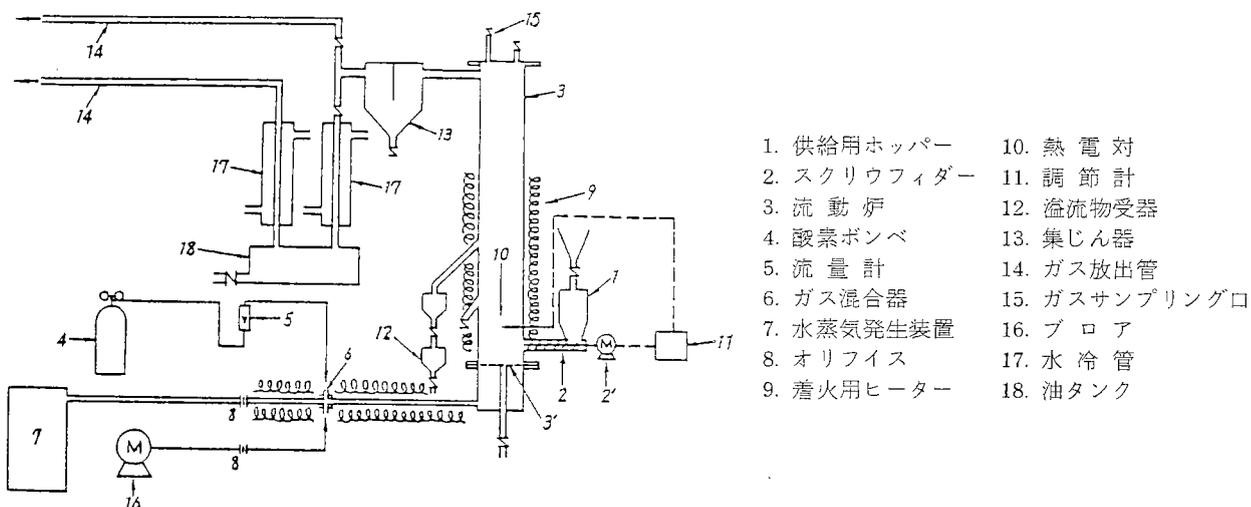


図1 実験装置

表1 石炭液化残渣のガス化

炉内温度	900℃	1000℃
炉内流速	57cm/sec	57cm/sec
酸素濃度	16%	20%
供給量	4kg/h	3kg/h
粗ガス発熱量	1820Kcal/Nm ³	1600Kcal/Nm ³
精製ガス発熱量 (CO ₂ 除去)	4204Kcal/Nm ³	3388Kcal/Nm ³
工業分析値 (排出粒子の分析値)		
	集塵器	溢流物受器
水分 (%)	0.40	0.19
揮発分 (%)	5.19	1.46
固定炭素 (%)	4.78	1.84
灰分 (%)	89.63	96.51

表2 含油スラッジのガス化

炉内温度	900℃	950℃
炉内流速	57cm/sec	57cm/sec
酸素濃度	16%	16%
供給量	2.0 kg/h	1.5 kg/h
粗ガス発熱量	3272Kcal/Nm ³	2600Kcal/Nm ³
精製ガス発熱量 (CO ₂ 除去)	6147Kcal/Nm ³	6089Kcal/Nm ³
工業分析値 (排出粒子の分析値)		
	集塵器	溢流物受器
水分 (%)	4.29	0.39
揮発分 (%)	4.17	1.39
固定炭素 (%)	15.60	3.67
灰分 (%)	75.94	94.55

特長

この研究は、含油スラッジなどのような処理困難な廃棄物を、多孔質粒子、例えば石炭ガス化において得られた石炭灰を利用して、極めてハンドリングの容易な粉状物質とし、流動層によってガス化、燃焼などの有効利用をはかるものである。

すなわち、廃棄物の組み合わせによって、有効な粉体を得る方法を開発した。

応用分野

含油スラッジ、その他粘調性の強い産業廃棄物処理に応用できる。

特許

石炭液化残渣又は含有スラッジのガス化方法及び燃焼、乾留方法 (特願) 59-167231

オゾンによるトランスファーリボ核酸の分解

内容の要約

近年、分子生物学や遺伝子工学などの発展によって、遺伝子組換え技術を駆使した研究が盛んに行われるようになってきている。それに伴いこれまでに存在しなかった病原性微生物を作り出す危険性も増大しており、そのためこの遺伝子組換え実験には内容に応じて徹底したバイオハザード防御対策が求められ、安全キャビネットやセイフティールームの性能の改良・向上の研究が必要とされている。一方、当所では、オゾンによる下水の高度処理に関する研究を実施して以来、オゾン分解に関する知識を蓄積してきた。そこで、すぐれた酸化破壊力を有するオゾンを用いれば、殺菌・分解効率が上がり、上記問題点の解決に寄与できるのではないかと考えた。又、オゾンは空気と電力から容易に製造することができ、制御が簡単であり、使用オゾンも活性炭などで除去することが可能で大気を汚染しないですむことから、安全キャビネットやセイフティールームにこれを用いれば、自動化された滅菌システムが確立できると考えられる。そこで遺伝子組換え操作を念頭に、バイオハザード防御対策にオゾンを使用することのより確実な根拠を得るために“オゾンによる核酸の分解に関する研究”を進めている。

この研究では、まず最初にリボ核酸(RNA)についてオゾンによる分解機構の解明を試み、核酸のオゾンによる分解の一般的傾向をおさえ、次にこの分解機構をもとに遺伝子デオキシリボ核酸(DNA)の分解機構の検討を行っている。さらにウイルス、枯草菌、大腸菌などの殺菌、不活性化の様式、あるいは殺菌機構を検討しているが、このような核酸の分解機構、微生物の殺菌機構の検討はオゾンと言うまでもなく他の殺菌剤についても全般的に不十分な状況であるので本研究はその点からも意義があると考えられる。そのうちここではRNAの代表例としてトランスファーRNA(tRNA)の分解機構について報告する。

詳しい内容

生命体とは自己増殖するものを指すが、そのためには遺伝子DNAとその複製などに必要な酵素やRNA、さらには細胞を形成する膜や、エネルギーを利用できる形に変換する系などが必要である。なかでもDNAからタンパク質ができる機構は特に重要である。DNAは細胞に含まれるタンパク質のほとんどすべての情報を持っているが、その情報は酵素RNAポリメラーゼの働きによって、一旦RNA上の暗号(コドン)として置き換えられる。こうしてできたRNAをメッセンジャーRNA(mRNA)と呼んでいる。このmRNAの3つづつの塩基で表わされる暗号で指定されるアミノ酸が順次運びこまれ、結び合わされてペプチドとなるが、mRNAのもとにアミノ酸を運ぶのがtRNAである。この時にtRNAには大きく言って2つの機能がある。一つにはmRNAのコドンに結合していくアンチコドンの機能と二つ目にはアミノ酸を結合して運び、ペプチド合成の原料を提供する機能である。前者のアンチコドンは3つの塩基であり、後者のアミノ酸の結合部位は受容柄76位のアデノシンである。オゾン処理によって、この構造がどのように影響を受け、その機能を失うかを今回の検討の目標にした。

著者らは、構造既知の同位元素 ^{32}P で標識されたプロリンtRNAおよびイソイシンtRNAを用いオゾン処理し、これをサンガー法によって分析した。まず、オゾンによる鎖切断の有無だが、オゾン処理16分の試料について、12%ポリアクリルアミドゲル電気泳動を行った結果、鎖切断は生じていなかった。一方、この試料をリボヌクレアーゼ T_1 およびリボヌクレアーゼAを用い水解し、二次元電気泳動を行って得たフィンガープリントで解体した結果、プロリンtRNA(図1)では、ループ上に存在するグアニン残基が最も早く攻撃され、とりわけアンチコドンループ上のグアニン残基の方がD-ループ、可変ループ上より早く攻撃を受けていた。一方、ステム(図1、2の・で示した水素結合をしている部分)にあるグアニン残基は比較的安定であった。イソイシンtRNA(図2)では全体的にオゾン分解は遅かった。これは構造上アンチコドンにグアニン残基がなく、D-ループにも長いグアニン残基の連なりがない。すなわち高次構造上、外側に位置するグアニン残基がないためと考えられる。この場合、オゾンは内部に浸透して、ステムのグアニン残基に反応するようになっていた。このようにオゾンはまず構造的に外側にあるグアニン残基を優先的に攻撃し、従来言われてきたようにヌクレオチド鎖の切断が最初に生ずるものでないことがはっきりした。このようなオゾンによる損傷を受けたtRNAの活性の有無についてフェニルアラニンtRNAを用いて検討した。フェニルアラニンtRNAはアンチコドンにグアニン残基を有し、D-ループにもグアニン残基の連なりがある。このものをオゾン処理(10分)してそのアミノ酸受容活性を ^{14}C で標識されたフェニルアラニンをを用いて測定した。一方、このものをヌクレアーゼ P_1 で分解してモノヌクレオチドとし、高速液体クロマトグラフィーで損傷量を定量した。結果は、グアニン残基1.1個の損失(他のものの分解が始まっていない)で活性は45%に減少していた。

木材熱分解と生成液中の糖の検討

内容の要約

この研究は、廃木材などの有効利用、あるいは木材の炭化工業における生成液の利用の一方法として、木材の熱分解の生成液中の糖について検討した。その実験結果を列記すれば下記の如くである。

- (1) 木材は、低流速の空気を流動化ガスとした流動層において容易に分解され、原料木材の含有水分によっても異なるが30%程度の収率で熱分解液を得ることができる。
- (2) 熱分解液が最大収量を示す温度は、マツ材で約450℃であり、供給原料100gに対して約35mlの熱分解液を得ることができた。450℃以上の高温では液収率が下り、ガス化率が高くなる。
- (3) 熱分解液の密度、粘度は熱分解温度が約450℃で極大値を示し、pH値は3.0で高温ほど酸性が強くなる傾向を示した。
- (4) 生成液の分析から、多数の有機成分の存在が認められ、糖、薄層クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーの分析結果から、糖類の存在を確認した。その一つが糖の無水物のレボグルコサンである。その濃度は約2%であり、流動層における分解温度が高いほど増加する傾向を示した。

詳しい内容

1. 実験方法

(1) 供試材料

熱分解に供した試料は、北海道各地に植林され、その量も極めて多いエゾマツ、アオトドマツ、シラカバの建築廃材とカラマツを用いた。

(2) 流動層熱分解装置

図1に熱分解装置の概略を示す。流動層には、内径110mm、長さ1,300mmのステンレス管を用いた。

(3) 熱分解の実験方法

流動層熱分解の実験方法は、電熱ヒーターで流動層内粒子を設定温度(300~500℃)まで加熱し、層内温度が安定した後、流動層上部より、開孔5mmの節目を通過する粒径にまで破碎した木材チップを数十秒以内で投入した。一回に投入した木材試料量は160gである。

流動化ガスの空塔速度は約3cm/sec(NTP)とした。

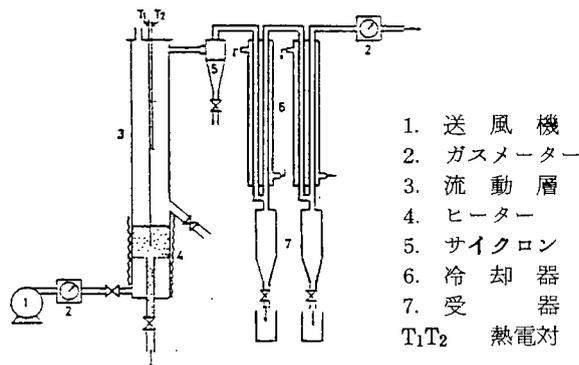


図1 実験装置

2. 実験結果と考察

(1) 供試材の分析

水分、リグニン、ホロセルロース、エタノール、ベンゼン可溶分、油脂分、構成糖などの分析結果を表1に示す。

表1 試料の分析値

	Ezomatsu	Todomatsu	Shiraba
H ₂ O (%)	9.1	9.44	9.1
Ash (%)	0.22	0.51	0.47
Alcohol-benzene extract _a (%)	5.66	5.95	6.46
Resin(%)	1.73	3.02	2.24
Klason lignin(%)	30.9	34.5	26.5
Holocellulose(%)	77.7	73.3	79.6
Amount of reducing sugra ^a (after acid hydrolysis)(%)	67.9	69.7	68.4
Sugar composition			
Glucose (%)	46.5	42.4	38.1
Mannose (%)	14.3	12.6	1.6
Xylose (%)	4.7	3.3	19.3
Galactose(%)	2.2	1.9	1.3
Arabinose(%)	1.3	1.1	0.4

(2) 熱分解液の性状

木材の熱分解液の外見は、木酢液と沈降するタール層からなっている。

木酢液は、生成直後では淡黄色から茶褐色透明であるが経時変化があり、次第に暗黒色不透明となった。木酢液を除く10~20%の沈降する茶褐色不透明なタールは別途行った発熱量の測定結果で約4,300Kcal/kgの発熱量を示した。

(3) 収率、密度、粘度、pH

図2に、熱分解温度と液収率及び上層の木酢液の密度と比粘度との関係を示す。

(4) 薄層クロマトグラフィーによるレボグルコサンの分析

図3に、エゾマツを430℃で分解し生成した液と、レボグルコサンの標準液を展開させた薄層クロマトグラムを示す。標準物質のレボグルコサンは、完全に展開され添付場所から約4.2mm ($R_f = 0.525$)の位置に集中している。一方、熱分解液では、添付位置のタールの着色度が最も濃いが連続的に展開し、特に添付場所より4.2mmの位置を中心に相当量の発色が認められた。

この分析結果およびガスクロマトグラフィーによる分析結果から、セルロースの一次分解物であるレボグルコサンの存在を確認した。

(5) 中性糖およびレボグルコサンの分析

図4に、エゾマツを530℃で熱分解し、得た木酢液と糖類の分析結果を示す。クロマトグラフの中の実線は熱分解液、破線は糖の標準液の分析結果である。図中、1のピークはフルフラールであり、木酢液中に若干存在することが認められたが、マンノース、アラビノース、ガラクトース、キシロース、グルコースなどの単糖類は認められなかった。しかし、早い時期に溶出して、オルシン硫酸試薬に発色する2つの大きな未知ピークの存在が認められた。

一方、レボグルコサン標準液のオルシン硫酸法による分析結果によると、レボグルコサンの溶出パターンは、溶出液の H_3BO_3 濃度を1/10、または、水だけにしても変化せず、面積系数は $1.10 \mu g/cm^2$ であった。先に示した図5中のbのピークがレボグルコサンの保持時間(R_t)と一致した。木酢液中には約2%含有していることがわかった。熱分解実験から1ヶ月以内にオルシン硫酸による発色率をグルコースによって検量し、そのグルコース換算値と熱分解温度との関係を図5に示す。 R_t が64分の物質はレボグルコサンであり、分解温度が高くなると生成量が多くなる傾向を示した。 R_t が103分の物質はフルフラールであり、その生成量は熱分解温度の影響が小さく、ほぼ一定である。他のピークは標準試料とは保持時間が異なる不明成分である。 R_t 238分と R_t 444分の濃度曲線は先に図2に示したエゾマツの収率や粘度、密度曲線と類似していることから、この不明成分の濃度がこれらの物性値に影響を与えているとも考えられる。

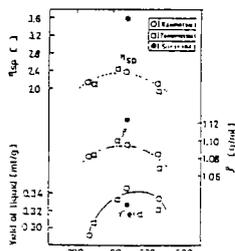


図2 温度による液収率と密度(f)及び比粘度(7 sp)

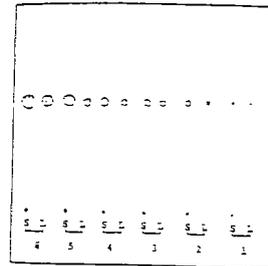


図3 生成油の薄層クロマトグラフィー
S: エゾマツ430℃生成液(1ml/H₂O 9 ml)
L: リボグルコサン(1.96 mg/H₂O/ml)

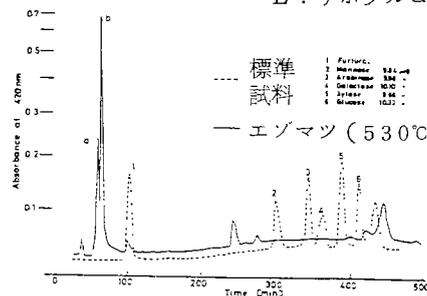


図4 木酢液と標準糖類の比較

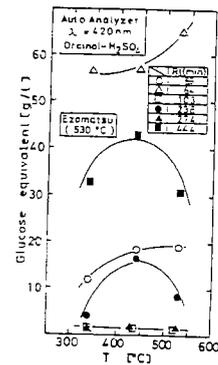


図5 生成油中のグルコース

特 長

この研究は、木材の熱分解によって得られる生成液について検討した。そのうち特に糖類について着目し、諸種の分析の結果、レボグルコサンの存在を確認した。

応 用 分 野

木材炭化工業、その他廃材の有効利用

特 許

セルロース系物質の糖化方法 (特願) 58-152001

石炭利用工業廃水の処理法

内容の要約

現在、石炭液化の開発研究は、石炭処理量 0.1~2.4 t/day 規模のプラントによる運転実験が国内各地において実施されている。また日豪協力プロジェクトとして褐炭液化法の 50 t/day プラントがオーストラリアに建設中である。更に次の段階として 250 t/day パイロットプラントの計画が NEDO において進められている。実験プラントの規模の拡大とともにプロセスから多量に生ずる高濃度の廃水に対する対策も必要になりつつあり。液化プロセスには多数の廃水源があるが、液化反応に伴って石炭中の酸素から生ずる生成水は最も大きな汚染源とみなされる。

ここでは当所で実施している直接液化法から生じた生成水の成分分析と微生物処理の基礎試験の結果を報告する。

実験は、炭素 66% の豪州ヤルーン炭から炭素 87% の新夕張炭まで、石炭化度の異なる 5 種類の石炭を原料とし、反応条件の異なる約 20 種類の生成水を試料とした。その水質は有機態炭素 (TOC) : 20,000~40,000 mg/t、COD_{cr} : 50,000~130,000 mg/t、アンモニア態窒素 : 4,000~20,000 mg/t、フェノール : 5,000~23,000 mg/t であり、汚染物質を多量に含んでいる。フェノール以外の主要な含有有機物質はクレゾール、シクロヘキサノール、アニリン、ピロール、低級脂肪酸、アセトニトリルなどである。有機成分の組成には試料炭の違いに基づく特徴が見られ、例えば炭化度が低く酸素含量の多い石炭の場合には、脂肪酸など含酸素化合物が多量に含まれていた。これらの廃出水に対しよく馴化した活性汚泥を用いて生成水の希釈溶液を処理するならば、TOC および COD_{cr} の 85~90%、またフェノールのほぼ 100% を比較的容易に除去できることが分かった。回分法の場合、処理可能な最小の希釈率は 10~20 倍で、フェノール濃度が主な阻害因子と考えられた。

詳しい内容

1. 試験方法

生成水は北開試の直接液化連続試験装置 (0.1 t/day) によって得られた液化油から常圧蒸留によって分離されたものであって、原料炭の種類及び反応条件の異なる約 20 種類の生成水を用いた。原料炭は豪州ヤルーン炭 (C : 66.2%)、宗谷小石炭 (C : 72.0%)、太平洋炭 (C : 76.6%)、幌内炭 (C : 81.1%)、新夕張炭 (C : 87.4%) の 5 種類である。分析は一般水質分析法のほかガスクロ、ガスマス、液体クロマト法を用いた。

微生物処理試験はタール工場跡土壌浸出液からのフェノール、クレゾールなどを主成分とした合成廃水を用いて増殖、馴養させてつくった活性汚泥を用いて行なった。

2. 試料

(1) 生成水の量

生成水の量はおもに炭種の違いによって大幅に変化した。炭化度が高く酸素含有量の小さい新夕張炭の場合は原炭乾燥重量の 5% 以下であったが、炭化度が低く酸素含有量の大きいヤルーン炭や宗谷小石炭では 10% 以上に達した。

(2) 水質と含有成分

生成水は淡黄色または淡褐色を呈し、懸濁物質は少なく、0.45 μm フィルター通過によっても TOC の減少は 1% 以下であった。代表的な生成水について水質分析の結果を表 1 に示した。このように無機、有機物質ともに高濃度に含まれている廃水である。石炭系工業排水に通常多量に存在する硫化物はこれら生成水には微量にしか含まれなかった。硫化物は排ガスの方に多量含まれており、ガス洗浄液の硫黄処理が問題になる。鉄、銅、鉛、亜鉛、カドミニウムなどの重金属も半定量的に分析したが、鉄が 0.1~0.3 mg/l で、他は 0.1 mg/l 以下であった。

次にガスクロ、ガスマスなどを用いて含有有機成分の同定と定量を行なった。同定されたもの、または存在が確実と思われるおもな化合物はフェノール、クレゾール、キシレノール、ピリジン、シクロヘキサノール、ピロール、アニリン、トルイジン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、エタノールなどのアルコール、酢酸などの低級脂肪酸である。主要な化合物の濃度を表 2 に示す。他の石炭工業廃水と同様にフェノール類が高濃度で存在し、TOC の 20~60% がそれらに基づいている。低級脂肪酸は低炭化度炭の生成水には多量含有するが、高炭化度炭の場合には少なかった。アセトン、アルコール類も低炭化度炭の場合に高濃度の傾向にあった。このように、生成水の組成には反応条件よりも炭種の違いにより強く依存する特徴がみられた。

3. 微生物処理試験

二、三種類の生成水の混合溶液を数十倍に希釈して、COD_{cr} (クロム酸法で求めた化学的酸素要求量) 1,700~2,000 mg/l の溶液とし、これを回分式の小型ばつ気装置を用いて活性汚泥で処理した。初期汚泥濃度約 1,500 mg/l、

表1 生成水の水質

試料 No (Coal)	pH	(mg/l except pH)						
		TOC	COD _{cr}	COD _{Mn}	NH ₃ -N	CN ⁻	SCN ⁻	S ²⁻
R703 (Yallourn)	9.3	38000	130000	22000	8000	3	10	trace
R802 (Soya-Koishi)	10.1	25000	82000	37000	21000	7	30	10
R805 (Shin-Yubari)	10.2	38000	110000	56000	13000	9	150	trace
R909 (Taiheiyo)	10.2	25000	65000	19000	15000	2	60	trace
R1303 (Horonai)	9.9	22000	57000	38000	3400	-2	70	trace

COD_{Mn} : 過マンガン酸法によるCOD値

表2 含有有機化合物の濃度

試料 No	(mg/l) l								
	フェノール	クレゾール	アセト ニトリル	シクロヘキ サノール	アニリン	ピロール	酢酸	アセトン	
R703	5,800	1,600	1,700	390	40	50	16,000	18,000	
R802	14,000	2,800	2,400	20	280	160	5,100	3,200	
R805	24,000	3,400	1,600	100	290	90	730	1,200	
R909	7,100	1,500	2,300	200	150	230	630	5,300	
R1303	15,000	2,400	200	60	50	80	50	370	

pH 6.8~7.3、温度 25℃ の条件で 20 時間以内に TOC 及び COD_{cr} の 85~90% が除去され、またフェノール類はほぼ 100% 除去された。次に活性汚泥がどの程度濃厚な生成水に耐え得るかを調べた。図1は試料番号 R1303 の希釈倍率を変えた溶液についてクローメーターを用いて生分解性を調べた結果である。20 倍の希釈では少し長いラグタイムの後、生分解は速やかに進んだ。しかし、15 倍の希釈では活性が完全に阻害された。別に行なったフェノール単独の溶液の生分解試験ではフェノール 1,000 mg/l 以上では全く分解されなかった。R1303 の場合も 15 倍希釈溶液のフェノール濃度は約 1,000 mg/l である。またフェノールがより低濃度の試料番号 R911 (フェノール: 6,000 mg/l、COD_{cr}: 66,000 mg/l) では 15 倍希釈でも分解が可能であった。これらの結果からフェノールが主要な阻害因子になっていると考えられる。

活性汚泥処理によって生成水中の有機化合物はほとんど分解除去できた。図2は試料番号 R909 の処理前後におけるガスクロマトグラムを示したもので、主要なピークはほぼ完全に消失している。

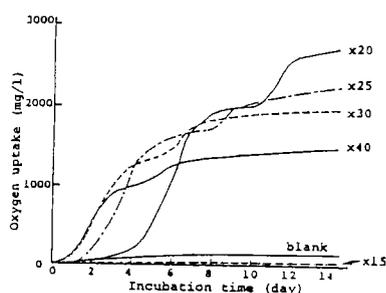


図1. R1303 の生分解性

方法: クローメーター法
温度: 20℃
図中の数字は希釈倍率

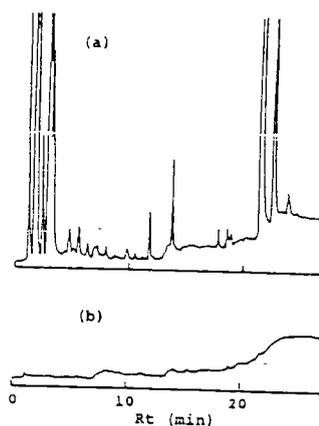


図2 R909 の活性汚泥処理前後のガスクロマトグラム
(a) 処理前 (b) 処理後 (8日後)
方法: モノ振法
温度: 25℃
R909 の 15 倍希釈溶液を処理
ガスクロマトグラフィの条件
カラム: Thermon 1000, 2m glass
温度: 60℃ (4min)
7.5℃/min 200℃
キャリア: N₂ 50ml/min

特 長

この報告は、石炭液化プラントの廃水処理について検討したものである。まず、北開試の同上プラントから、各種の石炭による廃水を調べその特徴を明らかにした。ついで、微生物処理の試験を行なっている。そして、ここで示されたような管理条件で処理されるならば、良好な結果が得られることを示した。

応用分野

石炭化学工業

農産廃棄物を原料とした四塩化ケイ素の製造方法

内容の要約

この研究はもみがら、稲わらなどのケイ酸バイオマスを原料とする四塩化ケイ素の製造法を開発したものである。すなわち、ケイ酸バイオマスを燃焼、あるいは炭化処理し、得られた灰分を400～1100℃で含塩素炭素化合物又は塩素と含炭素化合物の混合物と反応させることにより四塩化ケイ素を製造するものである。

四塩化ケイ素(SiCl_4)は、沸点が56.8℃の物質であり、精密蒸留技術を適用することにより、超高純度に精製することができる物質である。

四塩化ケイ素は、トリクロロシラン(HSiCl_3)、シラン(SiH_4)、ケイ素金属(Si)、シリカ(SiO_2)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、炭化ケイ素(SiC)等の各種のケイ素誘導体に容易に転換させることが可能な極めて有用な物質であり、各種の分野において広く利用されている。例えば、これらの誘導体のうち、トリクロロシランはシリコンゴム、シリコングリース等の有機ケイ素の素材、Si金属は半導体や太陽電池素材として用いられるアモルファスケイ素原料、及びシリカは光ファイバー素材等として利用されている。

電子工業分野に用いられるケイ素製品や、有機ケイ素工業分野で用いられるシリコーンは、高純度のものであることが要求されるが、このような高純度のケイ素製品を得るには、従来、次のような方法が一般的に行われている。すなわち、ケイ砂、ケイ石、石英粉末等のケイ素純度の高い鉱物を原料とし、これを還元材としての炭素材の存在下、2000℃以上に加熱させた電気炉で還元して金属ケイ素となした後、この金属ケイ素に塩化水素を反応させてマトリクロロシランを製造し、トリクロロシランを精留により高純度のもとなし、そして、この高純度トリクロロシランを原料として各種のケイ素製品を得ている。

ところで、前記のような高純度のケイ素原料を将来にわたって安定的に確保することは困難で、従って、資源的に安定に供給され、かつ高純度のケイ素製品を与える新しいケイ素資源の探索、確保及びその処理プロセスの開発が必要である。高純度ケイ素製品の製造分野に見られる前記のような事情に鑑み、新しいケイ素資源として、稲、麦などのもみがらやワラ、笹の葉、トウモロコシの葉、クキなどにはシリカ分が多量に含まれており、ケイ素資源として極めて有効であることを見出すと共に、その処理プロセスの開発について研究を行った。

詳しい内容

従来、鉱物中の SiO_2 を塩素化する場合、コークス、木炭などの炭素質物質を、 SiO_2 粉末と混合し、純塩素ガスで塩素化処理に供するが、この場合、炭素質物質の表面積、細孔分布などの物理特性が、塩素化反応性に大きな影響を与える。しかし、本方法では塩素化処理温度は、通常、400～1100℃程度であり、塩素化剤としては、四塩化炭素やテトラクロロエチレン、ホスゲン等の含塩素炭素化合物、あるいは、塩素と、一酸化炭素、炭化水素、塩化炭素、塩化炭化水素などの含炭素化合物との混合物が用いられ、その組合せ、種類は特に制約されない。従って、反応系中に炭素は固体ではなく、塩素と結合した気体状態あるいは CO 、 CH_4 のような気体として供給されるために試料中の SiO_2 との接触は固体炭素の場合よりは良好である。さらに、本方法では、従来の SiO_2 と炭素との混合物からなる固体と純塩素ガスを接触させて、塩素化反応を行わせる場合、塩素が直接 SiO_2 と反応するのではなく、塩素と炭素が反応し、塩化炭素を生成し、これが SiO_2 と反応することが判明した。

これらの事実より、 SiO_2 の塩素化反応では、従来法である SiO_2 と固体の炭素の混合物を純塩素ガスで反応させる方法より、炭化塩素など炭素分が塩素と結合した気体状態の含塩素炭素化合物又は塩素と、一酸化炭素、炭化水素などの含炭素化合物とのガス混合物を直接 SiO_2 と反応させる方が効率的である。ケイ酸バイオマスに対して炭化処理を施す場合は、ケイ酸バイオマス中の有機物は炭化され、ケイ素分と炭素分を含む炭化処理生成物が得られる。この場合、炭化条件を調節することにより、シリカ分と炭素分との混合比を調節することができる。炭化処理生成物中に含まれるケイ素分と炭素は、同一の生体系中の物質に由来するため、そのケイ素分と炭素の混合性は分子次元で混合しているものと推定でき、しかも、各々超微粒子である。従って、前記炭化処理生成物は表面積、細孔分布などの物理特性等において、塩素化反応性に非常に富む物質であるものと考えられる。これらの点から、この方法の場合、塩素化温度、反応時間を、従来の SiO_2 と固体炭素の混合物を用いる塩素化の場合よりも著しく低く、かつ短くすることが可能である。

本製造法においては、四塩化ケイ素は、ガス状の生成物として得られるが、この四塩化ケイ素は、精留により容易に高純度のもので行うことができる。例えば、もみがらを800℃で流動燃焼した場合、得られる灰分の組成(%)は、一般的に、 SiO_2 : 96.65、C: 0.96、 P_2O_5 : 0.12、 K_2O 及び Na_2O : 0.80、CaO: 0.46、MnO: 0.10、MgO: 0.08、

Fe₂O₃ : 0.15、Al₂O₃ : 0.59 である。従って、もみがらや稲わらを塩素化処理した場合、ケイ素分その他、リン、鉄及びアルミニウムが揮発性塩化物となり、その他のものは反応残渣中に残留する。そして、得られた揮発性塩化物は各々沸点が異なるため、精密蒸留により、容易に高純度の四塩化ケイ素を分離回収することができる。

次に実験例について述べる。もみがらを、窒素気流中において、900℃で1時間炭化処理を施して、炭化処理生成物を得た。このものは、SiO₂換算で37.5重量%のケイ素を含有した。この炭化処理生成物を、四塩化炭素気流中で、600～900℃で5～180分間塩素化処理を行った。この塩素化処理におけるケイ素分のSiCl₄への転化率を、反応温度との関連で表1に示す。また、比較のために、もみがら炭化処理物の塩素化実験で、塩素化剤として純塩素ガスを用いた結果を表2に示した。この結果から塩素化剤として純塩素ガスを用いるよりも四塩化炭素を用いる方が大きな転化率を得ることができる。

表1 実験例 (1)

実験 №	反応 温度 (℃)	もみがらケイ素分転化率(重量%)					
		反応時間(分)					
		5	10	30	60	120	180
1	600	40.6	40.8	45.2	47.0	56.0	58.0
2	700	58.3	61.2	63.9	68.5	67.8	69.2
3	800	72.6	75.0	80.7	80.1	78.9	79.6
4	900	88.0	87.8	87.6	89.0	90.3	90.5

表2 実験例 (2)

実験 №	反応 温度 (℃)	もみがらケイ素分転化率(重量%)					
		反応時間(分)					
		5	10	30	60	120	180
1	600	30.4	31.1	35.4	36.5	44.0	45.2
2	700	47.6	50.9	55.9	57.3	61.5	58.3
3	800	65.5	66.9	74.4	73.4	72.1	71.0
4	900	82.5	82.0	83.4	73.2	82.5	85.4

特 長

従来、高純度のケイ素製品を得るためには、ケイ砂等の鉱物を原料として使用している。これに対して、本研究では、植物質のシリカに注目し、特にもみがらなどの農産廃棄物を原料とし、塩素化反応によって、高純度の四塩化ケイ素を得る方法を開発したものである。

応用分野

新素材として、トリクロロシラン、ケイ素金属、シリカ、窒化ケイ素、炭化ケイ素誘導体の製造のための原料面の拡大、および農産廃棄物の有効利用。

特 許

四塩化ケイ素の製造方法 (特願) 60-154861

鉄鉱石の高圧流動還元

内容の要約

粉鉄鉱石を還元する方法の一つとして高圧流動層による方法が検討されかなりの知見が得られているが、粉鉄鉱石の高圧下の流動層の物理特性も含めて、基礎的検討が不十分である。まずこれの実操業化のためには還元速度におよぼす圧力効果とガス利用率との関係を明らかにする必要がある。たとえば、高圧流動層による還元実験として、これまで10 kg/cm²以上の高圧水素による結果は極めて少ない。

本報告では内径60 mmの回分式高圧流動還元実験装置により、温度700~900℃、圧力5~36 kg/cm²の範囲で鉄鉱石粒子のH₂還元実験を行い、総括還元速度におよぼす圧力と流速の影響について検討した。さらに還元反応過程のガス分析をすることにより流動層における粉鉄鉱石の反応特性について検討した。その結果、これらの還元挙動を一次反応として解析できることが認められた。即ち、高圧還元操業に必要な水素圧力、ガス供給量ならびに試料量による還元速度への影響が確認され、一次式による解析が実用的に有効であることを確認した。以下まとめると次のとおりである。

- (1) 粉鉄鉱石を高圧流動層で還元する場合、水素の空塔速度を一定にして水素圧力を上昇させると、反応効率がほぼ一定のまま還元速度は増すので高圧操業が有利と言える。
- (2) 粉鉄鉱石の還元速度に及ぼす水素圧力の影響は、水素流量を一定にした場合はわずかであるが、これに比べて水素圧力を一定にした場合、水素流量の影響が顕著にあらわれる。
- (3) 流動層における多孔質な粉鉄鉱石の還元反応は、均一反応であり、段階的に進行することが、ガスクロ分析による測定で明らかになった。

応用分野

この高圧流動還元法は溶鉱炉法の補助的技術として用いられる他、コンパクトな装置および操業の簡素化の面で小まわりがきくため、予備還元鉄の製造を鉄鉱石ならびに天然ガス又は石油の産地でを行うための活用、もしくは発展途上国の小規模製鉄工場での活用が期待されよう。

詳しい内容

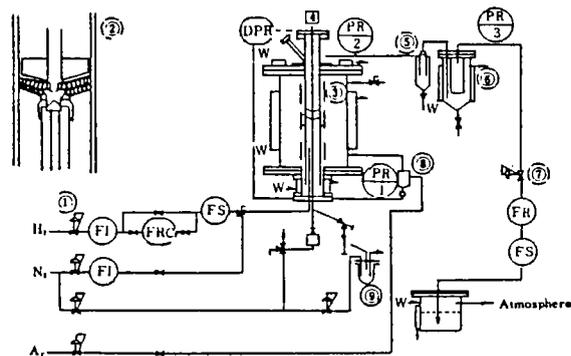
(1) 実験装置の概要と実験方法

1) 装置の概要

基本方針として、900℃、40 kg/cm²までの実験が2~3人で通常の実験室においてできる回分式高圧流動還元実験装置の製作について検討した。試作-実験-改造の繰り返しを経て最終的に再現性のある還元データが得られるまでに数年の歳月を要した。図1に初めに試作した実験装置の概要を示した。

2) 実験方法

初めに装置内の空気をN₂で置換したのちH₂を流して所定の圧力と流量が維持できるように入口の減圧弁①とサーマルマスフローコントロール弁FRC(10 kg/cm²以上の場合にはニードル弁)と出口の圧力保持弁⑦を設定した。次にN₂でH₂を置換したのち流動層上部枝管より試料を装入した。N₂を流して加圧後、所定の圧力、流量で流動層内温度が一定温度を維持できるまで待ち、N₂からH₂に切り換えて還元実験を開始した。流動還元中の試料の一部、約20gを一定時間ごとにサンプリングし、N₂を3min間流して冷却した。あらかじめN₂で満しておいた三角フラスコ内に移し替えて密閉保存し、実験終了後再酸化法により還元率の測定を行った。



- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. Pressure regulator. | 9. Sample holder. |
| 2. Detail of perforated plate. | FI. Rotameter. |
| 3. Fluidization. | FS. Gas meter. |
| 4. Agitator. | FR. Thermal flow meter. |
| 5. Cyclone. | FRC Thermal flow controller |
| 6. Filter. | PR. Pressure recorder. |
| 7. Pressure controller. | DPR Diff. press. recorder. |
| 8. Pressure balancer. | W. Cooling water. |

図1 実験装置

(②は分散板)

実験終了後、ガスを H_2 から N_2 に切り換え、本体内の圧力を $5 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ に下げたからサンプリグホルダーを取り外し、別に用意した 20 l 缶内に流動層内の試料全部をサンプリグ管を通していきおいよく噴出させた。

(2) 実験条件

実験条件は試料量： $26.3 \sim 1260 \text{ g}$ 、水素流量： $3.1 \sim 21.0 \text{ mol } H_2/\text{min}$ または $69 \sim 470 \text{ NI}/\text{min}$ ($1.5 \sim 6 \text{ u}_0/\text{umf}$) であり、水素圧力： $5.25 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$ 、還元温度： $600 \sim 900^\circ\text{C}$ とした。

(3) 試料

インド産デンプ鉱石を粉碎、水ふるいにより微粉末を完全に除いた粒径 $0.15 \sim 0.25 \text{ mm}$ の鉱石を主として使用した。化学分析の結果、 Fe_2O_3 ： 89.9% FeO ： 1.0% 、脈石分 9.1% であった。粒子の見掛け密度は $\rho_p = 3.89 \text{ g/cm}^3$ 、層の空隙率は $E_{mf} = 0.576$ 、層高は 630 g のとき $L_{mf} = 13.2 \text{ cm}$ であった。図2に流動化開始速度 u_{mf} の測定結果を示した。粒子の飛び出しは $u_0/\text{umf} = 1.6 \sim 1.8$ で起こった。還元後の試料では微細な粉末を除いて $u_0/\text{umf} = 1.1$ 以下で実験を行えばよいことを確認した。

(4) 実験結果

1) 試料の粒径による還元速度への影響

流動還元実験に用いる粉鉄鉱石の粒径の差が還元速度に影響を及ぼす場合、その解析にあたり一定の粒径のものを使用する必要がある。したがって予備実験の結果 $60 \sim 100 \text{ mesh}$ のものを使用することにした。

2) 還元速度に及ぼす操業条件の影響

実験条件は、還元温度 700°C 、試料量 630 g として回分式高压流動層における空塔速度を一定 ($u_0/\text{umf} = 6$) にし、水素圧力を変えた場合 ($5.25 \sim 36 \text{ kg/cm}^2$) の還元曲線は図3に示すとおりである。次に上記条件の中で水素圧力を一定 (21 kg/cm^2) として、水素流量を変えた場合 ($u_0/\text{umf} : 1.5, 3, 6$) の還元曲線を図4に示す。さらに上記条件の中で水素流量を一定 ($69, 137 \text{ NI}/\text{min}$) にして水素圧力を変えた場合 ($21, 10.5 \text{ kg/cm}^2$ の場合と $21, 5.25 \text{ kg/cm}^2$ の場合) の還元曲線を図5にそれぞれ示す。次に、還元温度をさらに上昇させた場合 900°C で空塔速度一定 ($u_0/\text{umf} = 6$) にして水素圧力を上昇させた場合の還元曲線を図6にそれぞれ示す。次に還元温度 700°C 、水素圧力 21 kg/cm^2 で試料量を変えて層高を変えた場合 ($26.3 \sim 1260 \text{ g} : 5.5 \sim 26.4 \text{ mm}$) の還元曲線を図7に示す。

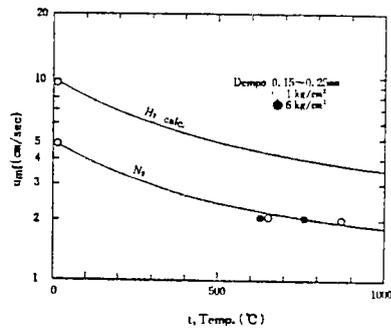


図2 高温高压下の最少流動化速度

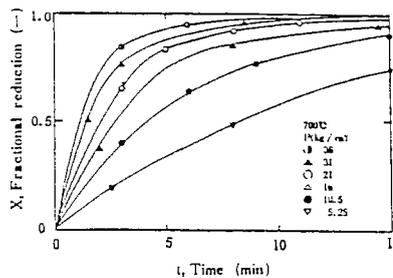


図3 水素圧力と還元率

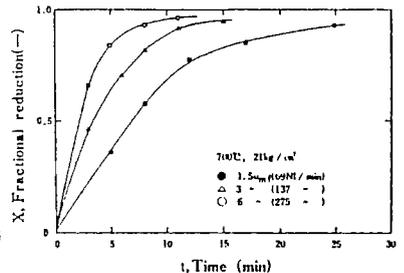


図4 水素流量と還元率

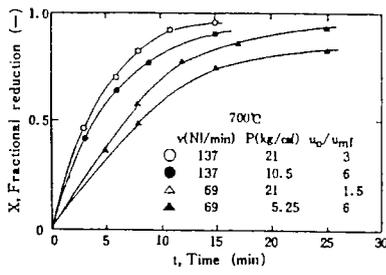


図5 水素流量を一定としたときの
水素圧力と還元率

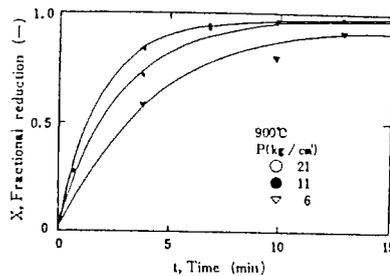


図6 空塔速度を一定とした
ときの水素圧力と還元率

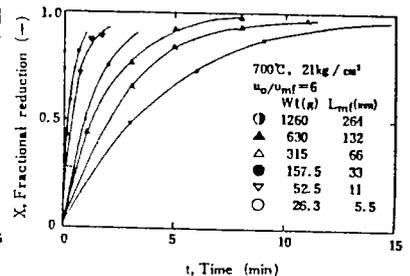


図7 層高と還元率

ズンカンラン岩を原料とした SiC の合成

内容の要約

ズンカンラン岩の高度利用の一つには木炭チャーを用いた SiC の合成が考えられる。これは通常、不活性雰囲気の中で 1500℃ 以上の高温下で合成される。本研究はこれに対して真空系を利用することによってより低温域でも合成され得ることを考え、この場合の最適条件の探索を行った。現在までにこれに関し、次のような知見が得られたので報告する。SiC の生成は高温下であるほど良い事が分った。また真空系を利用することによって低温で合成することを目標にした今回の実験では系内の CO ガス圧が SiC の生成に大きく影響していることが判明した。それは原料中のマグネシウムが反応系から多く除かれるほど SiC の生成が良く、これは CO ガス圧が高いほど良かった。

応用分野

炭化けい素は酸とかアルカリ液に対して安定である。その他に熱的安定性が高い。電気的には絶縁体であるが微量不純物の存在によって半導体となる。硬度が極めて硬い、熱伝導性が良い、などの性質がある。このため炭化けい素はこれらの性質を利用して研磨材とか、高温構造材、電子材料等に広く用いられている。

詳しい内容

(1) ま え が き

炭化けい素は①アチソン法と呼ばれている黒鉛粒、けい石、コークスなどを原料にし 2000℃ 以上に加熱して a-SiC を製造する方法等種々の製造法がある。

本研究は炭化けい素組成のうち、けい素分に代替する原料としてズンカンラン岩を用いて炭化けい素を製造する方法である。また、本研究と同じズンカンラン岩を原料とする方法は既に発表しているが、この研究の特質は真空系で行われる、あるいはそれと還元ガスの併用で製造されるところにある。

(2) 装置、試料及び実験方法

実験装置は図 1 に示したように加熱焼成部と真空系部からなる。前者はシリコニット電気炉と両端に真空シール用ブロックをつけたアルミナ製反応管からなり 1500℃ まで焼成できる。また後者は真空ポンプ (100 l/min、 10^{-2} torr) にて吸引し、マンメータにより内圧を監視できるようにした。反应用試料ポートはムライトとアルミナを用いた。

原料は日高産ズンカンラン岩粉末 - 32.5 mesh と還元剤に木炭チャーを用いたが、その化学組成は表 1 のようである。また木炭チャーの灰分は 3.5 wt% で鉄、カルシウムを主成分としている。

実験手順は初めに所定量のズンカンラン岩及び木炭チャー粉末をよく混合した後、ポートにのせ反応管中央に置く。次いで真空吸引して内圧を確認したのち昇温し所定の温度にて 1 時間保持し、合成した。その時の実験条件は、第 1 に真空吸引下における反応温度の影響、第 2 に原料配分の変化、第 3 に真空ストップによる CO ガス圧の影響について調べた。

反応生成物は X 線回析分析及び原子吸光光度分析によって鉱物及び化学分析に供された。

表 1 ズンカンラン岩の化学組成

化学組成	重量割合 (wt%)
SiO ₂	42.21
MgO	47.68
CaO	0.71
Fe ₂ O ₃	8.22
Al ₂ O ₃	0.40
Ig. Loss	0.22
Total	99.44

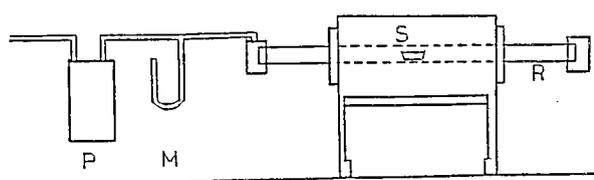


図 1 実験装置

(P : 真空ポンプ, M, 圧力計, S : 試料, R : 反応管)

3) 実験結果

1) 反応温度の影響

ツンカンラン岩 1 g と木炭チャー 0.5 g の粉末を混合し、アルミナポートに入れ真空吸引状態に加熱した。最高加熱温度は 1350、1400、1450℃で、焼成時間はいずれも 1 時間である。その製品を X 線回析分析機にかけると一例として図 2 のようなチャートが得られる。そのときの 2θ の角度でフォルステライト (F) は 35.6 度 (SiC) は 35.4 度であるから、そのピーク高さを F 読み、あるいは SiC 読みとし以下、その強度比によって判断することとした。表 2 は X 線分析チャートからツンカンラン岩と SiC の強度の読みとその両者の比率を記したものであるが、高温になるほど SiC の生成が高い事を示している。

表 2 湿度による SiC の生成比率

	F読み	SiC読み	SiC/F
2θ (度)	35.6	35.4	
1350℃	34.5	38.5	1.12
1400	25.5	41.5	1.63
1450	24.5	49.0	2.00

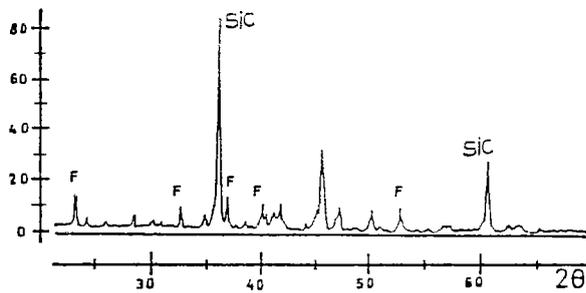


図 2 X線回析チャートの一例

表 3 配合変化による SiC 生成比率

ツンカンラン岩 (g)	木炭チャー (g)	F読み	SiC読み	SiC/F
1.0	0.5	18	54	3.00
1.0	1.0	15	55	3.67
1.0	1.5	13	49	3.77

2) 配合割合の変化

ツンカンラン岩と木炭チャーとの配合比率を 1 対 0.5 から 1.5 までに変えた場合について実験した。高アルミナ質の反応ポートを用い、反応温度と時間は 1450℃、1 時間とした。また吸引方法は初めに所定の真空度になるまで吸引した後、真空ストップの状態では加熱を開始し、1450℃になって再び吸引を行った。生成物の X 線チャートの読みを表 3 に示す。これによると木炭チャーが多いほど SiC の生成比は高い。この場合炭素量はツンカンラン岩量に比べ過剰に配合することになり、このことから SiC 生成には反応管内の CO ガス圧が影響しているものと考えられる。

3) CO ガス圧の影響

図 3 は昇温曲線 (実線) と反応管内の CO ガス圧 (点線) の変動曲線である。縦軸の CO ガス圧は密閉マンメータ読みを示し、115 が大気圧であり、400 が 10⁻¹ torr に相当する。真空吸引の方法は (2) と同様であるが、加熱昇温開始と共に発生 CO ガスによる内圧が高くなる。生成物の X 線チャートの読みを表 4 に示す。管内の CO ガス圧が高いほど SiC の生成率が多く、CO ガスの影響が大きい事を示している。

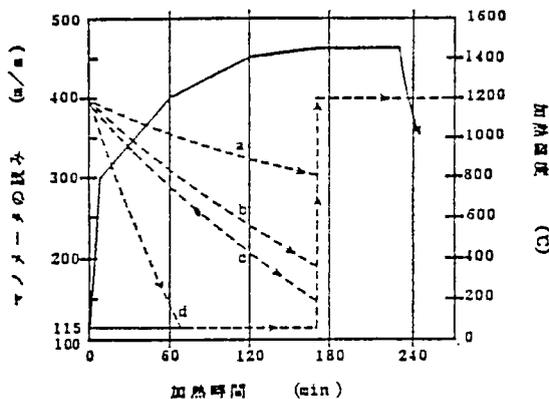


図 3 反応管内ガス圧変化

表 4 CO₂ ガスによる SiC の生成比率
(a, b, c, d, は図 3 を参照)

試験	ツンカンラン岩 (g)	木炭チャー (g)	F読み	SiC読み	SiC/F
a	1.0	0.5	18	54	3.00
b	2.0	1.0	15	56	3.73
c	3.0	1.5	14.5	62	4.27
d	2.0	1.0	14.5	64	4.41

塩素ガスによるSiC, Si₃N₄ およびAl₂O₃ の腐食

内容の要約

レアメタル等の精錬分野、高純度化プロセスの分野で塩素を取り扱う機会が増えるものと考えられる。我々は、純金属、合金類の塩素ガスによる腐食の研究を進めてきたが、白金などの一部を除いて500℃以上の温度で使用できる金属材料は存在しなかった。そこで、金属より高温で使用可能と考えられているセラミックスを対象として検討を進めている。本報では、SiC, Si₃N₄、およびAl₂O₃ 焼結体について、800~1300℃の間の腐食挙動を、熱天秤(TG)、等温実験、走査電顕(SEM)、X線マイクロアナライザー(XMA)で検討した。その結果、次の所見を得た。

- (1) SiCはCl₂と800℃以上で反応する。塩素化反応は表面化学反応律速の速度式(未反応芯モデル)に良く適合し、見かけの活性化エネルギーは、900℃以上で25.2 kcal/mol、900℃以下で64.4 kcal/molである。
- (2) Si₃N₄は950℃以下ではCl₂に侵されない。焼結助剤であるV₂O₅、MgOは塩素化され、塩化物として融解、揮散する。顕著な重量減少が観察される領域では焼結体表面は融解している。
- (3) Al₂O₃はSiC、Si₃N₄と比べ腐食減量は少ない。しかし、粒界に生成する塩化物融体のために焼結体の高温強度の低下が予想される。

応用分野

先端技術の分野あるいは、PCBなどの塩素化合物の高温熱分解などで、500℃以上の高温で塩素ガスを使用する場合、金属類(白金を除く)ではそれに対応できるものは無い。よって今後はセラミックスの同特性を把握しなければならない。この研究は、そのような場合の有用な所見を提供するものである。

詳しい内容

(1) 試料

使用したSiCは、焼結助剤としてB₄C、Cを含む常圧焼結体をダイヤモンドカッターで4×3×2mmの形状に切断した。Si₃N₄は、焼結助剤としてMgO、Al₂O₃、V₂O₅を含む常圧焼結体2種を同じくダイヤモンドカッターで、5×4×2mm(Si₃N₄-1とする)及び4×3×2mm(Si₃N₄-2とする)に切断した。Al₂O₃は、酸化アルミニウムを主原料に1400~1700℃で焼成した3種類の焼結体(Al₂O₃-1、2、3)を4×3×2mmに切断して用いた。試料の特性は表1に示した。

(2) 実験装置及び操作

1000℃以下の測定は、石英スプリング、CCDを利用した全自動TG装置を用いた。その精度は0.12mg/Divである。試料の焼結体を石英バスケットに入れ、Ar流通下で所定の温度まで昇温し、保持後、純度99.4%のCl₂を導入した。ガスはH₂SO₄で乾燥し、反応管中のガスは下向流、線速度0.53cm/secであった。1050~1300℃の測定は、横型電気炉に設置した内径3cmのムライト製燃焼管中に焼結体試料をアルミナ製ポートに入れ、TG装置と同様にCl₂と接触させた。反応後の焼結体の重量を測定した。

腐食後の焼結体について、X線回折法によりその結晶構造を、SEMで表面を観察した。

表1 試料の特性

Sample	Color	Bulk density (g/cc)	Bending strength (kg/mm ²)	Crystalline phase	Remark
SiC	Black	3.1	40-50	α-SiC	—
Si ₃ N ₄ -1	Black-grey	3.1	50-60	β-Si ₃ N ₄	—
Si ₃ N ₄ -2	Black	3.2	70-80	β-Si ₃ N ₄	—
Al ₂ O ₃ -1	White	3.6	37	α-Al ₂ O ₃	Purity:92%
Al ₂ O ₃ -2	White-yellow	3.8	32	α-Al ₂ O ₃	Purity:99%
Al ₂ O ₃ -3	White-yellow	3.9	30	α-Al ₂ O ₃	Purity:99.7%

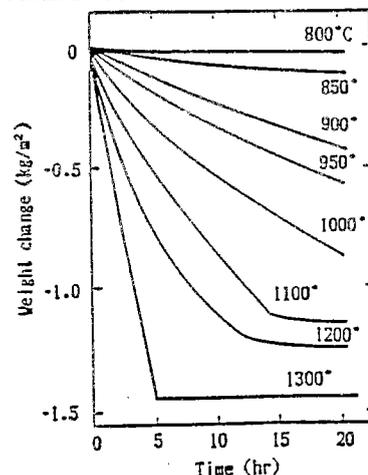


図1 SiCのCl₂中の減量状態

(3) SiCのCl₂による腐食

図1に800-1300°CのSiCとCl₂の反応(SiC+2Cl₂→SiCl₄+C)による試料重量の経時変化を示した。重量変化1.05kg/m²で、SiC中のSiは全てCl₂と反応し、Cのみが残る。Cは、1100°C迄は反応理論量残っているが、それ以上の高温でCl₂と反応し、塩化炭素として揮散していく。低温測の800、850°Cでは、反応後の試料表面のSEM観察より、生成物のCは焼結体表面全体にはなく、まだSiC表面が残っていた。900°C以上では表面全体をCが覆っていた。Cl₂と接触後のSiCからは、焼結助剤のBおよび不純物のTiは消滅していた。

(4) Si₃N₄のCl₂による腐食

図2に、Si₃N₄のCl₂中での重量の経時変化を示した。Si₃N₄-1は1050°C、Si₃N₄-2は1150°C迄顕著な減量はみられなかった。しかし、両焼結体とも1000°C以上では、色が黒灰、黒色から白灰色に変化した。写真1には、Si₃N₄-1の1000、1100、1300°C、20hr、Cl₂と反応させた後の焼結体表面を示した。減量がみられる1100°Cで融解によって作られた球がみられ、1300°Cでは表面は融解物におおわれていることが分かる。Si₃N₄-1では1200、1300°C、15hrで減量が急激に多くなっている。この時点の表面の観察より、焼結体表面で融解化がみられる時点と一致していた。Si₃N₄-1より焼結温度が高い焼結体の断面のXMAによる元素分析より、Cl₂と未反応の断面からは、Si、N、O、V、Ca、Al、Mg、Feが同定されたが、Cl₂との反応で、顕著な減量が観察される温度では、V、Ca、Al、Mg、Feのピークが減少あるいは消滅し、焼結体表面近くではClが同定された。

(5) Al₂O₃のCl₂による腐食

図3に、3種のAl₂O₃のうち、もっとも重量減量の多かったAl₂O₃-1のCl₂中での重量の経時変化を示した。減量は反応時間の経過と共に加速されている。Al₂O₃では、減量は、SiC、Si₃N₄程多くはなかった。写真2には、1050、1200、1300°Cの各温度で20hr Cl₂と反応させた後のAl₂O₃-1の表面を示した。1050°Cでは融解物が再凝固した形態を示している。焼結体は粒界が鮮明になってきている。1200°Cでは融解物が無くなり粒界が鮮明になってきている。このことは焼結助剤、不純物であるMgO、SiO₂等は焼結体中の粒界に多く存在すると考えられ、これらの化合物が選択的に塩素化され、融解し、そして揮散していく。1300°Cでは、粒界が不明瞭になり、表面全体が融解後再凝固した形態を示している。この温度ではAl₂O₃粒子が塩素化され、塩化物になるために融解し、その結果、粒界が融解物で覆われ、不明瞭になって行くものと考えられる。Al₂O₃-1焼結体断面のXMAによる元素分析結果より、Al、O、Si、Mgの存在が確認された。塩素化反応後の試料では、Si、MgのAlに対する相対強度は小さくなり、Si、Mgは塩化物になって融解し、揮散したことが分かった。

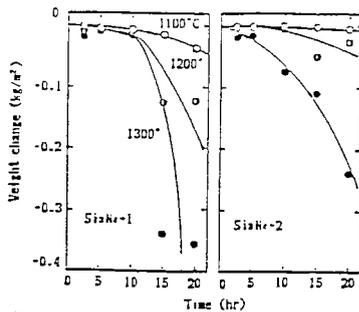


図2 Si₃N₄のCl₂中の減量状態

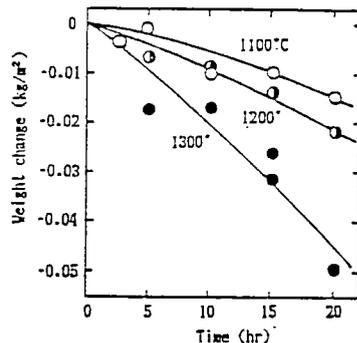


図3 Al₂O₃-1のCl₂中の減量状態

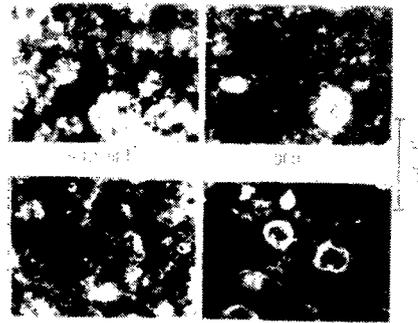


写真1 塩素反応後のSi₃N₄-1の表面の電顕写真

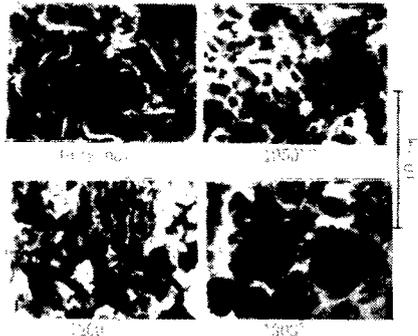


写真2 Al₂O₃-1の塩素反応後の表面の電顕写真

石炭液化原油の沸点分布測定のための新熱重量法

内容の要約

石炭液化油、石油、合成燃料油などの液体燃料の沸点分布は、それら燃料を構成している炭化水素類の特性を表すものであり、重要な性状の一つである。特に石炭液化原油の沸点分布は、原炭の反応性、触媒活性、反応条件などの適否を比較検討するために、なくてはならないものである。沸点分布を測定するには種々の方法がある。そのうち、原油に対してはASTM D-2892(15段蒸留法)が標準的方法として用いられて来たが、多量の試料と長い処理時間を必要とし、脱水などの前処理も必要である。それに代用する諸種の方法が出されているが固形物や水分を含んでいる石炭液化原油や石油原油などの沸点分布を直接簡便に測定することのできる良い方法は見当たらない。そこで本研究は、石炭液化原油の沸点分布を簡便で精度よく測定するための熱重量法を開発したものであって、装置は当所と真空理工で共同開発された伝熱型熱量天秤で熱重量変化と熱量とが同時に測定できるものである。その特徴は加熱制御方法である。加熱は赤外線炉により行われた。その出力は第1均熱カバーの温度と試料容器温度の温度差(実際にはそれぞれの熱電対の熱起電力差、すなわちバイアス電圧)が一定になるように制御された。この方法により試料は或る温度で必要とされる熱量が充分供給されるまで、一定の温度で加熱される。すなわち蒸発を擬平衡的に行うことができる。これは蒸留曲線を求めるためには、適した方法である。この伝熱型熱天秤を用いるTG法は、その1サイクルの測定時間は90分以内と短く、迅速簡便で精度のよい沸点分布測定であることがわかった。

応用範囲

この方法は、石炭液化原油という最も困難な物質に対して容易、簡便な沸点分布測定法を提供したものである。したがって同様な石油系の物質に対しても広く適用できる。

詳しい内容

(1) 装置及び実験方法

1) 熱天秤

図1に熱重量測定システムの構成図を示した。装置は1)天秤-試料系、2)赤外線加熱系、3)温度制御系、4)秤量回路、5)熱量測定回路、6)デジタル記録計(パソコン)からなっている。

試料容器は白金製で直径19mm、深さ19mmで、その底部にPRの熱電対(TC₁)が接して、試料温度を測定すると共に、この熱電対保護管(高純度アルミナ製)が支持棒となって下部のトーションバランスに連結され、試料の重量変化を測定する。いわゆる上皿式天秤構造となっている。加熱系とその制御系は、この装置の最も特徴的な部分で赤外線加熱炉とその内側に測定雰囲気(窒素)を外気から遮断するための透明石英の保護管、さらにその内側に急激な温度変化をやわらげるための、第1均熱カバー(ニッケル製)と第2均熱カバー(白金製)からなっている。試料容器は第2均熱カバーの内側に位置し、第1均熱カバーの温度(TC)と試料温度(TC₁)の温度差を一定に保つように温度制御系で赤外線加熱炉出力を制御して加熱されている。実際炉出力はTC₁とTC₂の熱電対の起電力の差(バイアス電圧と名付けている)が一定になるように制御されている。以上のように試料への熱の流出入はTC₁とTC₂との間のバイアス電圧により定量的に行われる。低温での熱の伝導機構は輻射よりもむしろ雰囲気気相の伝導によるので伝熱型熱量計と呼ばれている。

2) 15段蒸留装置

石炭液化原油の標準蒸留曲線を得るためASTMD-2892に適応した柴田化学器械工業(株)製原油蒸留装置(理論段数15段)を使用した。蒸留操作は試料約3kgを精秤して蒸留釜に張り込み蒸留塔圧力を10mmHgに保持し、還流比5:1で蒸留した。各温度毎に留出油を採取し秤量した。蒸留は常圧換算380℃迄行った。

3) 試料と実験方法

試料は当所に設置されている0.1t/dベンチプラントで製造された石炭液化原油を用いた。

(2) 結果および考察

1) バイアス電圧

この伝熱型熱天秤では、加熱方法に最も特徴がある。その加熱方法は、前述したように試料容器と第1均熱カバーの温度差(実際にはバイアス電圧)が一定になるように赤外線加熱炉の出力を制御することで行われる。

図2には試料重量を一定(450mg)にしバイアス電圧を100 μ V(温度差10~13 $^{\circ}$ C)から300 μ V(温度差30~40 $^{\circ}$ C)まで変化させたときの熱重量法(TG法)による減量曲線と15段蒸留法(ASTM法)

による蒸留曲線を比較して示した。試料は幌内炭40%ペーストを反応圧力300 kg/cm²反応温度450℃で触媒と赤泥と硫黄を用い約70分反応させた液化原油を使用した。

2) 試料量

図3にバイアス電圧が300μVになるように設定し試料を200mgから500mgまで変化させて採取しTG法により得られた減量曲線とASTM法で得られた蒸留曲線を示した。試料は脱晶アントラセン油を赤泥・硫黄触媒で、300 kg/cm²、430℃、約70分処理した水添原油である。それは固形残渣が少なく、均一な試料が採取できる油であった。

以上のようにTG法による減量曲線は測定条件としてバイアス電圧300μV、試料量300~400mgを用いた場合ASTM法による蒸留曲線とよく一致することが判った。図4に固形残渣が多く、粘稠で均一な試料が採取しにくい石炭液化原油を用いた場合のTG法とASTM法との蒸留曲線を比較して示した。TG法の測定条件は前述した標準的条件(300μV、350mg)でASTM法とよい一致を示した。

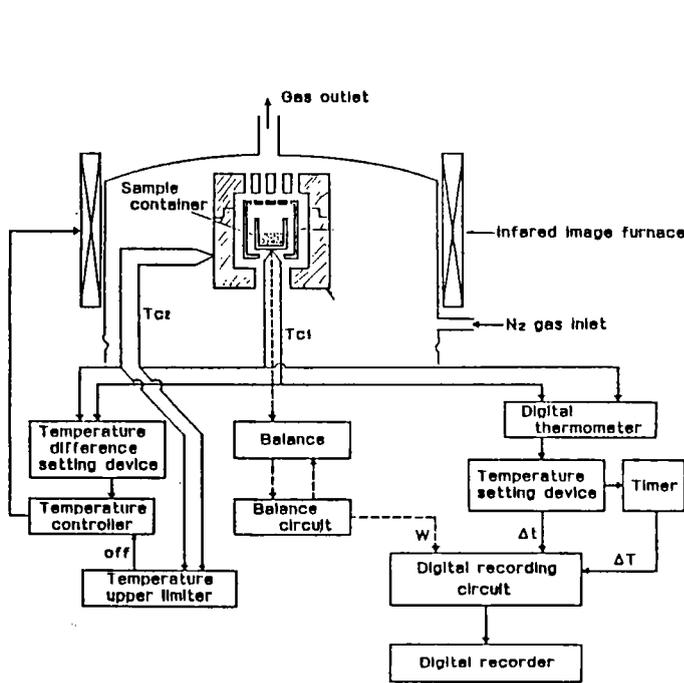


図1 熱重量法の構成図

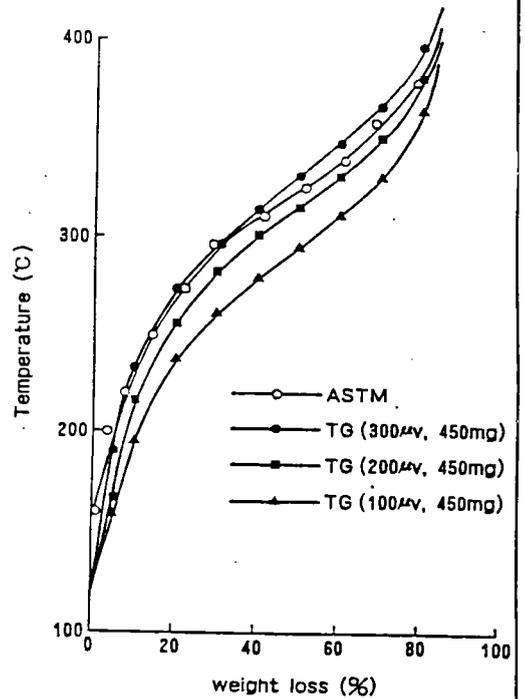


図2 熱重量法のバイアス電圧の影響

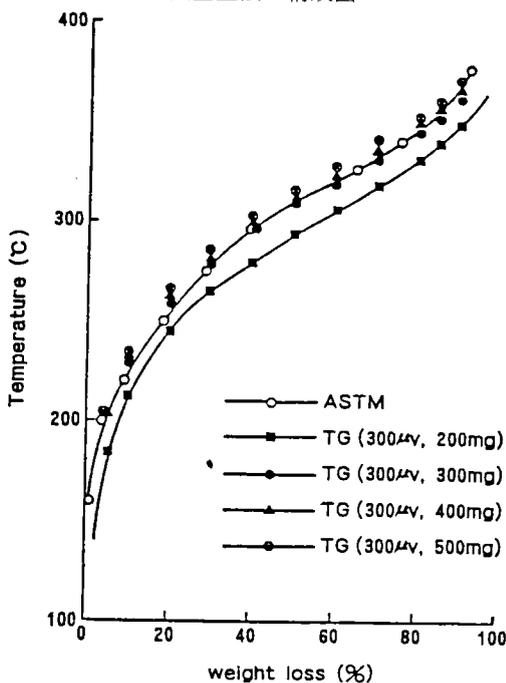


図3 試料量の影響

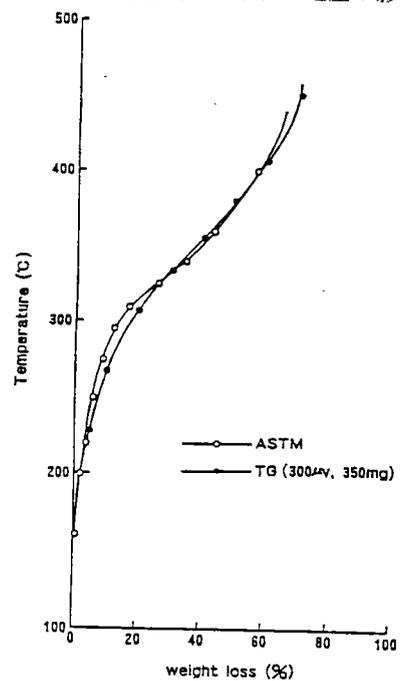


図4 熱重量法とASTMの比較

高周波プラズマ分析装置を用いる石炭灰の迅速分析

内容の要約

石炭灰の研究を円滑に進捗させるためには、最も基本となるデータである化学組成を与える石炭灰ならびに改質した石炭灰の迅速な化学分析法の確立を要する。本研究においては高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いる主成分と微量成分の多成分同時迅速分析法の確立をはかった。

石炭灰のような珪酸塩化合物は従来の化学分析法で分析を行う場合、主成分のみを対象としても時間と熟練を要し、各種石炭灰及び処理を加えた石炭灰の化学組成を迅速に知ることは難しい。

そこで、分析濃度範囲が広くかつ多成分の同時定量が可能な高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下 ICP と略記）を用いる石炭灰系珪酸塩化合物の迅速分析法を確立させることを目的に以下の研究を行った。

ICP分析法が広い濃度範囲の分析が可能なことを利用し、石炭灰ならびに処理を加えた石炭灰（ガラス、肥料を含む）の多元素迅速分析法を確立した。本分析法は試料の前処理に約3時間、ICPによる分析時間は一試料4分間で17元素（さらに増加させることが可能）の同時定量が可能な、極めて優れた分析法である。

第一主成分であるシリカについてはICP分析法に他元素に比して偏差が若干大きく $\pm 2\%$ 程度であり、精密分析法としては検討問題があると思われるが、本研究の様に石炭灰ないし類似物質の迅速分析法としては全く問題がなく総体的に見ると、むしろ極めて優れた分析法と思われる。

応用分野

石炭灰の組成分析

その他石炭灰のみならず類似の下水汚泥の焼却残渣等にも応用できる。

詳しい内容

(1) まえがき

我が国における石炭エネルギー利用は、原子力開発の伸び悩みなどによって急速に増大するものと予測がなされている。これに伴って石炭灰が排出される量は、昭和65年度には約500万トンに達すると予測されている。これらのうち、現在約30%が主にセメント関係に利用され、残りの大部分は埋め立て廃棄処理されている。

次に石炭灰の量的な増加とともに、一方では多く外国炭の輸入によってまかなわれるため、石炭灰の種類も多様化している。このようなときに、石炭灰の有効利用をはかるためには、まずその性状とりわけ化学的組成を迅速に知る必要がある。よって本研究はICPによる分析と、従来の化学分析とを比較検討したものである。

(2) 実験方法

分解容器：ユニシール製テフロン分解ルツボ（内容積2.3cm³）を用いた。ICP分析装置ならびに運転条件：島津製ICP装置GVM-1000Pを用い、表1に示した条件で運転、分析を行った。

標準液：珪素以外の元素の標準液は市販原子吸光分析用標準液を用いた。水ガラスを溶解して作成された珪素標準液はナトリウムの同時定量が不可能となるため用いることができない。そこで、市販高純度シリカを後述する酸素分解法で溶解したものを用いた。

(3) 実験および結果

1) 試料の分解法

ICPに供する試料は水溶性でなければならない。珪酸塩化合物の分解法としてアルカリ熔融法、酸分解法があるが分解に時間がかかる上アルカリ熔融法はアルカリの同時分析が不可能となるため、密閉したテフロンルツボを用いる酸分解法が適当であると思われる。そこでテフロンルツボ（ユニシール製内容積2.3cm³）を用いる酸分解法について酸の種類、分解温度および分解時間について検討した。石炭灰には未燃炭素分が若干含まれており、分解に用いる酸としては、この炭素を分解する可能性のある過塩素酸と沸化水素酸の混酸を用いる方法と、未燃炭素は分解しないが珪酸塩化合物の分解を迅速に行う可能性のある王水-沸化水素酸の混酸を用いる方法について検討した。

NBSフライアッシュスタンダード1, 633a, 50mgを試料とし、過塩素酸系酸分解の場合、過塩素酸2cm³と硝酸1cm³、沸化水素酸1cm³を用い、王水系の場合は王水1cm³、沸化水素酸1cm³を用いて分解した。

試料は分解後ホウ酸溶液（4.5g/dm³）10cm³を加え沸化水素酸をマスクし、100cm³一量とした溶液をICP装置で分析した。対象として用いる標準液は、シリカをそれぞれ同じ酸を用いて酸分解した溶液に他の元

素の原子吸光用標準液を加えて作成した。分析結果を表2に示す。

過塩素酸系混酸の場合は未燃炭素が分解される点は優れているが、200℃4時間の分解時間でも分解は不完全で完全分解には少なくとも24時間以上は必要と思われる迅速性に欠ける。

王水系混酸の場合は未燃炭素は分解されないため、未燃炭素を含む灰の場合には分解前に一度加熱(800℃、1時間)して未燃炭素を除去する必要がある。しかし分解は主成分微量成分とも105℃、1時間で完全に行われた。ただし王水(35%塩酸3:60%硝酸1)はガスが発生して一定量を正確に分取することが困難な上、時々テフロンルツボより漏れを生じ、シリカの分析値が低くなる欠点があった。以上の欠点は20%塩酸0.75cm³と60%硝酸、0.25cm³を別々にルツボに加え、分解温度を115℃にすることにより解決した。

Apparatus	Shimadzu	GVM-10MP
Frequency	27.12MHz	
RF power	1.3KW	
Coolant gas	Ar 1.41 min.	
Plasma gas	Ar 1.51 min.	
Carrier gas	Ar 1.01 min.	
Sample uptake	2.35cm ³ min.	
View point	13mm above work coil	
Integration time	20 sec.	
Washing time	70 sec.	

	NBS std. fly ash	HCl+NO ₃ +HF	HClO ₄ +HNO ₃ +HF
SiO ₂ (%)	48.8±17	48.7	37.6
Al ₂ O ₃	26.5	25.9	6.13
Fe ₂ O ₃	13.4±0.94	14.1	10.1
MgO	0.76±0.016	0.67	0.02
CaO	1.35±0.014	1.37	0.12
K ₂ O	2.26±0.072	2.12	1.55
Na ₂ O	0.23±0.014	0.27	0
TiO ₂	1.24	1.32	1.39
Ig. loss		3.44	3.44
Total		99.26	60.35
Mn (μg/g)	190	182	166
Cu	118±3	107	107
Zn	220±10	227	227
V	300	304	363
Cd	1.0±0.15	0	0
Be	12	13	0
Cr	196±6	207	192
Ni	127±4	113	132

表1 高周波誘導結合プラズマ発光分光装置
(ICP)の操作条件

表2 分解物の比較

2) 分析結果

最終的に定めた分解法(図1)ならびにICP動作条件(表1)により、NBS標準試料(1.633a)ならびに北海道内の火力発電所より排出される石炭灰を分析した結果を表3に示す。分析成分は主成分としてSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂、の9成分、微量成分は、Mn、Cu、Ni、V、Cr、Zn、Cd、Beの8成分である。NBS標準試料については保障値と、火発フライアッシュについては化学分析値(一部蛍光X線分析値、原子吸光分析値を含む)とほぼ良い一致を示している。

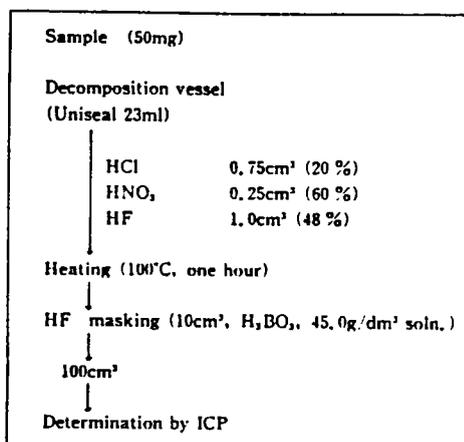


図1 ICP分析の手順

	NAIE		EBETSU		NBS, std. 1633a ICP
	C.A.	ICP	C.A.	ICP	
SiO ₂ (%)	59.0	60.4	60.3	61.5	49.1
Al ₂ O ₃	23.8	23.6	22.5	21.5	25.8
Fe ₂ O ₃	4.8	4.43	3.92	5.35	14.2
MgO	1.83	1.53	2.07	1.84	0.67
CaO	2.52	2.55	3.60	3.57	1.45
K ₂ O	2.57	2.41	2.20	2.13	2.16
Na ₂ O	0.90	0.91	1.19	1.20	0.25
TiO ₂	0.97	0.85	0.75	0.74	1.40
Ig. loss	2.90	2.60	1.17	1.17	3.44
Total	98.99	99.28	99.70	99.00	99.47
Mn (μg/g)	500	415	600	532	193
Cu		47.3		42.0	119
Zn		88.4		33.2	225
V		189		160	340
Cd		5.8		8.6	0
Be		0		0	13
Cr		74.6		127	193
Ni		26.3		34.6	130

表3 分析結果の比較

流動層熱交換機

内容の要約

寒冷地におけるヒートポンプ利用の重要性について種々指摘されている。しかし、温暖な地域で広く一般に用いられているフィンチューブタイプの蒸発器を寒冷地で用いると、蒸発器の伝熱面に着霜がおこり、伝熱係数を下げ成績係数の低下は不可避である。従って、どのような蒸発器を用いて着霜に対処するかが、ヒートポンプの寒冷地での適用の大きな鍵である。

固気接触装置として広く用いられている流動層は次のような熱的特性を有している。

- (1) 粒子とガスの温度が等しく、層内がほぼ均一な温度に保たれる。
- (2) 伝熱面における伝熱係数が大きい。
- (3) 層内へ伝熱面を容易に挿入できる。
- (4) 層内の温度制御が容易である。

以上の諸特性を利用して、流動層は熱交換器として広く用いられている。

ところが、流動層熱交換器の持つ欠点もある。すなわち流動化粒子により内挿物が摩耗をうけることである。本研究は、この摩耗のエネルギーを利用して伝熱管に成長する霜をこすり取り、無着霜状態で高い伝熱係数が得られるような流動層熱交換器の開発を目的としている。

応用分野

寒冷地のヒートポンプへの応用のみならず、熱交換機として、特殊な分野に応用できる可能性がある。

詳しい内容

流動化粒子物性と伝熱係数との関係については、実験結果をうまく説明するいくつかのモデル式によって知ることができる。操作条件の代表的なものはガス空塔速度である。ガス空塔速度により流動層の圧力損失および伝熱係数は大きく影響をうける。ガス空塔速度を粒子が流動化する最小流動化速度 (U_{mf}) まで増加させると圧力損失は単調に増加する。さらに速度を増加させると圧力損失は一定の値をとりつづける。流動層内に水平に挿入した伝熱管壁面の伝熱係数とガス空塔速度の関係の一例を図1中の太い実線で示す。

以上の流動層に関する情報はすべて常温以上の雰囲気での結果である。このような常温での流動層内の粒子およびガスの挙動は、氷点下の寒冷地の冬季温度条件下でも変化しないであろうか。常温で得られている実験式の単なる外挿点として低温での流動層が位置づけられるであろうか。最大の問題点は、粒子の凍結による流動層の運転不能の可能性である。本研究は、蒸発器伝熱面を流動層内に挿入し、粒子運動により伝熱面の霜を取り除き、寒冷地の大気から高い伝熱係数で採熱を行うことを前提に、寒冷地の冬期の温度条件下における流動層熱交換器の特性を明らかにすることを目的とする。今回は低温域における流動層熱交換器の操作性、流動化粒子による伝熱面の除霜作用および伝熱係数について報告する。

(1) 実験装置および方法

実験装置の概略を図2に示す。流動層はアクリル製で、0.2 mの正方形断面を有し、高さが1.2 m、分散板の開孔比は2.2%である。装置全体は低温恒温恒湿室に設置し、室内の雰囲気気を寒冷地の冬期の温湿度条件に設定して実験を行った。流動化粒子には $360 \mu\text{m}$ のガラスビーズを用いた。除霜作用については、雰囲気気の温湿度条件を 0°C 、70%に維持し、外径10 mmの銅パイプの管内に冷媒を流し管外に着霜させ、それを層内に挿入して、霜の厚さの経時変化を測定した。図3に示す伝熱係数の測定に用いた伝熱棒は、外径10 mmのステンレス製で発熱部は150 mmである。発熱部の中央には直径0.5 mmの熱電対1本が埋め込んであり、温度差を測る流動層内の熱電対との距離は水平方向に35 mmである。発熱部の両端からの熱損失は、表面温度計で測定すると、大きく見積っても3%以下である。伝熱係数の値は伝熱棒の周方向の7ヶ所の局所伝熱係数から求めた。流動層の静止層高は0.3 m、伝熱棒および銅パイプの挿入高さは分散板から0.2 mの位置である。

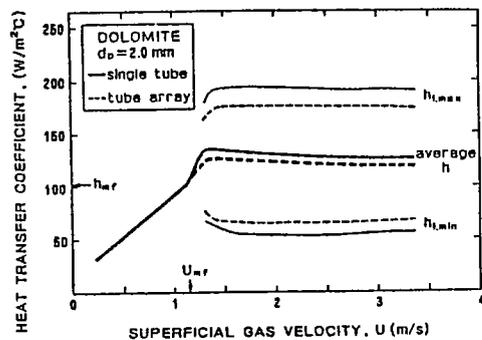


図1 気泡および粒子の挙動と伝熱係数

(2) 結果と考察

1) 操作性

寒冷地の冬期のあらゆる温湿度条件下でも流動化粒子が凍結せずに流動化しなければ採熱は不可能である。図4は、縦軸に相対湿度、横軸に温度をとったもので、1~13の各点は各々の座標の温湿度に対応している。破線で囲んだ部分は札幌市の11月から3月の温湿度を示している。各点で表した温湿度条件で、流動層を流動化あるいは停止の状態に放置し、粒子間の凍結の有無を調べたが、あらゆる条件下で、凍結は起らなかった。また、15℃, 60%および-15℃, 60%の温湿度条件で最小流動化速度の測定を行ったところ、いずれも0.19 m/sであり、この程度の低温雰囲気では流動層の流動特性は常温のそれとほぼ同様のものと考えられる。

2) 除霜作用

図5に霜の厚さを加えた伝熱管の直径の経時変化を示した。口印は層内にガラスビーズを入れずに空気を送った場合の結果である。約20%の霜が除かれているが、これはプロアーにより温度上昇した空気が霜をとかしたためである。流動化した場合は粒子運動によりほとんどの霜が除かれる。残った霜の状態は、空塔速度が0.29 m/sの場合は伝熱管の下半分の面に白く付着し、0.60 m/sの場合は管全体に透明な氷状であった。

3) 伝熱係数

図6に伝熱係数と質量流速の関係を示す。空気との対流伝熱の結果および流動化の状態での測定結果は、各々次式で相関された。

$$Nu = (0.35 + 0.47 Re^{0.52}) Pr^{0.3}$$

ここに、

$$Nu = \frac{hd_o}{k_f} \quad Re = \frac{d_o u_o \rho_f}{\mu}$$

ただし、Nu: ヌッセルト数, Re: レイノルズ数, Pr: プラントル数, h: 径熱係数, d_o: 伝熱管直径, k_f: 空気の熱伝導率, u_o: 空塔速度, ρ_f: 空気密度, μ: 空気粘度とする。

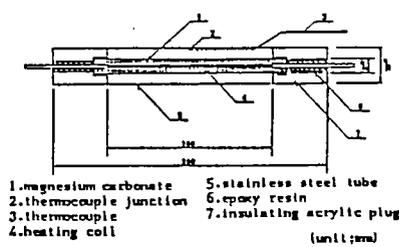


図2 伝熱棒詳細

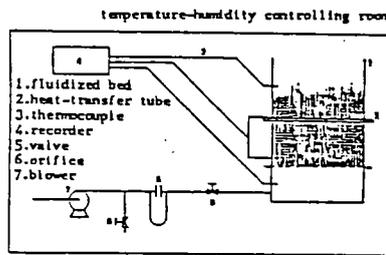


図3 実験装置概略

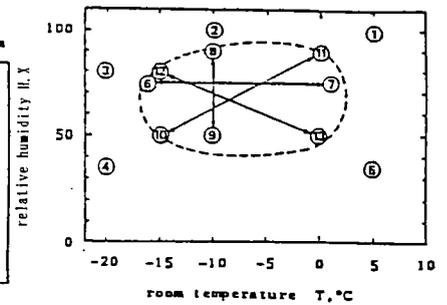


図4 寒冷地冬期の温湿度条件下での流動化実験

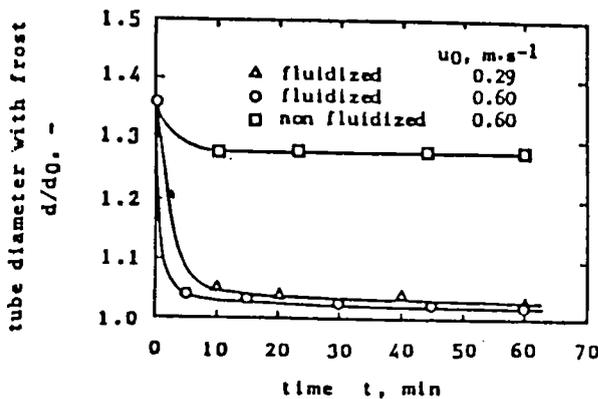


図5 除霜作用

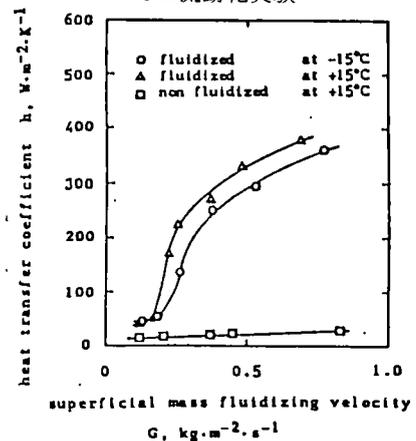


図6 伝熱係数の比較

フライアッシュの繊維化試験

内容の要約

本実験では石炭灰（フライアッシュ）を利用してガラス繊維を製造することを目的として、フライアッシュに融点降下剤（アルカリ土類成分）を調合、熔融、ガラス化し、熔融灰の粘性、紡糸温度、繊維の引張強度について検討した。

その要点はフライアッシュ、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを基本成分としてガラス化試験、粘性試験、繊維化試験を行い、以下の結果を得た。

- (1) ガラス化は（フライアッシュ-CaO-MgO）の組成（%）（50-25-25）を除く組成が可能であり、フライアッシュ80%、70%の組成が容易であった。
- (2) 酸化カルシウム、酸化マグネシウムの添加による粘性低下は約30%が最大であった。
- (3) 長繊維化は1085~1315℃においてフライアッシュ90%、80%の組成が可能であり、前と同様の表示で（90-5-5）、（80-10-10）、（80-5-15）が容易であった。
- (4) 得られたガラス繊維の平均的特性は直径15.3 μm、張力140.4 kg/m²、弾性率6335 kg/m²であった。

応用分野

石炭灰の有効利用

ガラス繊維としては、コンクリート混合強化材、その他建築関係に利用される可能性がある。

詳しい内容

(1) 実験方法

1) ガラス繊維製造工程

ガラス繊維は次の工程によって作成した。

原料→調合→混練→熔融→鑄込→ガラスカレット→熔融→紡糸→ガラス繊維

2) 実験試料

石炭灰は、北海電力㈱の5000 kcal/kgの石炭専焼発電所から提供を受けたものでその組成を表1に示した。融点降下剤は水酸化カルシウム（Ca(OH)₂、試薬）、炭酸マグネシウム（MgCO₃、試薬）を使用した。

3) ガラスカレットの製造

表2に示す組成になるようにフライアッシュ（FA）、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウムを調合、混練し、アルミナルツボ（SSA-H、50）に圧入後、焼成用電気炉によって1400~1500℃、60~120分間熔融し、軟鋼製アングル上に溶流、放冷してガラスカレットを作成した。

表1 フライアッシュの組成

Sample	Chemical composition (wt %)									Mois- ture	Residual carbon	Particle size(mm)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O			
A-3	59.52	23.50	4.84	3.04	1.66	0.04	1.11	0.90	2.48	0.11	1.55	0.051

表2 試料の組成比率

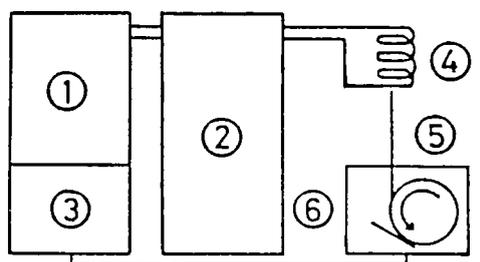
Component	Composition (wt %)									
Flyash	90	80	80	80	80	80	70	60	50	
CaO	5	20	15	10	5	0	15	20	25	
MgO	5	0	5	10	15	20	15	20	25	

4) 繊維化試験装置

図1、に高周波加熱式高温紡糸装置の概略図を示す。ワークコイル部の白金ルツボ（ $21\phi \times 70L$ mm、直銅部50 mm、コーン部先端ノズル孔径1.5 mm）図2にガラスカレットを入れて熔融し、ノズル部の熔融試料を巻き取り機（巻き取り速度0~1.000 m/min）によって引き出し紡糸した。紡糸中のノズル部の試料部分を電子式光高温計によって測定し紡糸温度とした。

5) 繊維引張試験

ガラス繊維を40 mmに切断して、中央部に穴をあけた台紙に固定し、引張試験に取り付けた後台紙を切断して引張部分の長さ20 mmについて引張速度5 mm/minで引張試験を行い、引張強さ、引張弾性率を測定した。



- 1 : Automatic controller
- 2 : High frequency induction furnace
- 3 : Winder controller
- 4 : Work coil
- 5 : Winder
- 6 : Mirror for measuring sample temperature at nozzle

図1 実験装置のシステム

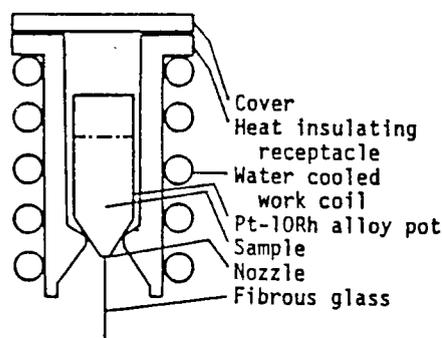


図2 熔融射出装置

(2) 実験結果及び考察

1) ガラスカレットの製造

(90-5-5)は1500℃1時間の加熱により、泡残がほとんどなく、やや高粘度であるが鑄込可能であり黒色のガラスカレットを得た。これに対して(50-25-25)は1400℃1時間、1450℃1時間の加熱後、わずかに黄褐色の固体を得たが、表面が失透しガラス化しなかった。(80-20-0)、(80-15-5)、(80-10-10)、(80-5-15)、(80-0-20)は1450℃1時間の加熱で溶流性の良い黒色のガラスレットを得た。(70-15-15)、(60-20-20)は1400℃1時間の加熱でも溶流性が良く、鑄込可能であり淡黒色のガラスレットを得た。いずれの組成の試料も加熱中のふきこぼれがなくルツボの浸食はわずかであるが(60-20-20)、(50-25-25)のルツボ残渣にざらつき、失透、(50-25-25)に冷却時ルツボ割れを観察した。

2) 熔融灰の粘性

図3は各フライアッシュの組成に対してCaOとMgOの重量比を等しくして調合、熔融したガラスレットについての結果である。

図4はフライアッシュを80wt%に固定しCaOとMgOの重量比を変えた試料についての結果である。紡糸温度をガラスの粘度が1.000 Poiseになる温度とすれば紡糸温度は組成によって異なるが、1.150~1.350℃の範囲となる。

3) 繊維化試験

各組成の試料について、紡糸条件（温度、巻き取り速度）を変えて繊維化試験を行った。その結果を総合的にまとめたものを表3に示した。

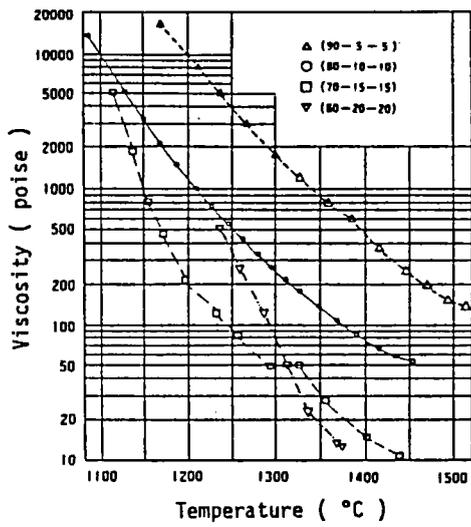


図3 試料の温度と粘性

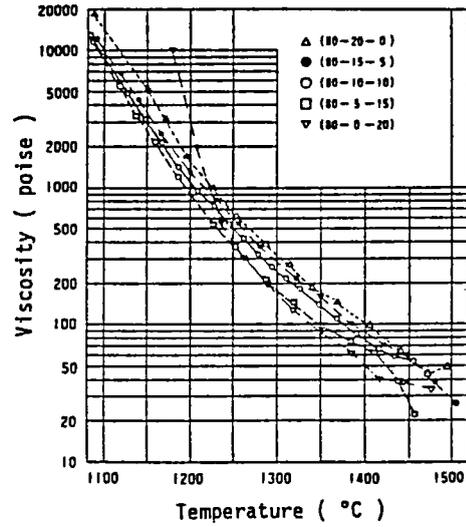


図4 フライアッシュを80%に固定したときの試料の温度と粘性

表3 繊維化試験の総合結果

Specimen FA-CaO-MgO (wt%)	Fibrous temperature (°C)	Diameter (μm)	Tensile strength (kg/mm^2)	Modulus of elasticity (kg/mm^2)	Fibrous hardness
90- 5- 5 Average	1230-1310	13.7-25.4 20.3	69.7-180.4 128.5	5345-6775 6060	easy
80-20- 0 Average	1210-1300	6.4-29.8 14.2	86.6-198.7 147.3	5325-6935 6060	easy (fiber cut)
80-15- 5 Average	1165-1300	8.8-20.7 13.6	95.3-201.0 151.3	4780-8190 6435	difficult (fiber cut)
80-10-10 Average	1085-1265	12.2-22.9 17.7	75.9-140.0 114.2	5425-7000 5925	easy
80- 5-15 Average	1200-1280	9.4-21.1 13.6	66.6-170.3 110.0	5550-7120 6565	easy
80- 0-20 Average	1200-1315	6.1-17.7 12.0	130.9-245.2 189.9	6390-7610 7015	difficult (fiber cut)
Total average		15.3	140.4	6335	

FA : Flyash

塩化カリウムと石炭灰を原料とする肥料製造試験

内容の要約

現在、市販されている7溶性珪酸カリ肥料はカリウム源として水素化カリウムを用いているため高価である。そこで、コスト低減を目的として、廉価な塩化カリウムを用いる製造方法に取り組んだ。本研究では水蒸気を主とする反応ガスを用いることにより、塩化カリウムをカリ源とした7溶性珪酸カリ肥料の新たな製造方法を見いだした。

応用分野

石炭灰の有効利用。

石炭灰を原料とする珪酸カリ肥料のコストダウン。

詳しい内容

(1) 実験方法

1) 製造試験

図1に実験装置の概略を示す。反応管は内径3.8mm石英製流動床型反応装置である。水蒸気は約170℃に加熱したオイルバスの中に定量ポンプで水の供給量を調節して供給する。反応により生じたHClガスは水トラップで回収し、その計測はpHメーターにより行う。原料はフライアッシュと塩化カリウムの混合物(塩化カリウム添加量は K_2O 換算で2%)にセルロースのバインダーを加えて直径0.25~1mmに造粒したものである。

実験方法は、まず原料15.0gを反応管に入れ、ガス導入口からガス(Ar 、 O_2 、 CO_2)を流しながら電気炉で反応管を加熱していく。550℃で水蒸気を管内に導入し反応を開始させる。さらに昇温を継続し、設定湿度(730~900℃)に昇温した後一定時間反応を行わせる。反応管からでてくるガスは、水トラップと $CaCl_2$ フィルターを通してガスマーターに導かれる。反応終了時には水蒸気を止めて反応管を急冷し、試料を反応管から取り出して分析を行う。実験条件はガスと水蒸気の流量比を1:2.5一定とし、線速度を各反応温度において最少流動化速度の2倍とした。

2) 分析方法

試料の分析は、誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP)を用いる迅速分析法により行った。分析項目は以下のものである。(1)全7溶性カリ: 30℃の2%クエン酸水溶液に溶出する K_2O 、(2)水溶性カリ(w- K_2O): 30℃の水に溶出する K_2O 、(3)可溶性珪酸(s- SiO_2): 30℃の0.5N HCl水溶液に溶出する SiO_2 。上記の分析結果から(4)7溶性カリ(c- K_2O): 全7溶性カリから水溶性カリを差し引いたもの、(5)不溶性カリ(u- K_2O): 試料の全カリウムから全7溶性カリを差し引いたものをそれぞれ求めた。

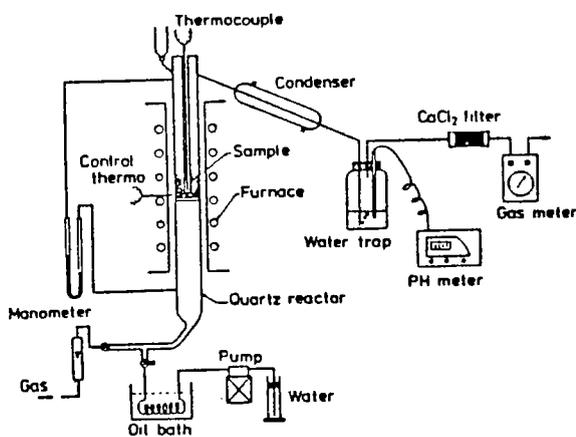


図1 実験装置

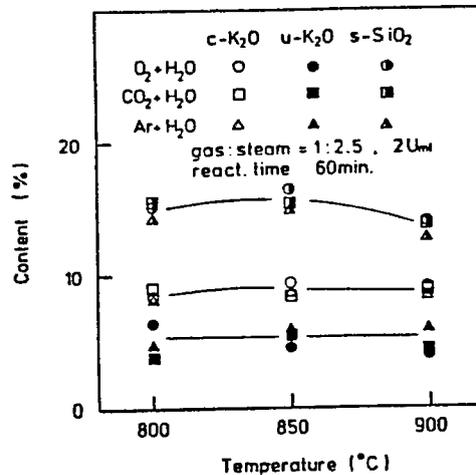


図2 同伴ガスの影響

(2) 実験結果

本研究では、水蒸気が反応に不可欠であることを述べて来たが、実プロセスを想定した場合、水蒸気は空気あるいは燃焼廃ガスなどに同伴して供給されよう。そこで、同伴ガス種の影響について検討するため、 O_2 、 CO_2 ガスを使用した場合の肥料成分について求めた結果が図2である。また、比較のため Ar ガスを使用した場合についても同図に示した。

図3は反応温度に対する各種成分の生成量を求めた結果である。塩化カリウムの融点 ($776^\circ C$) に相当する約 $750^\circ C$ を境に、反応の様子は異なる。 $s-SiO_2$ は $700^\circ C$ で約 10% であるが、 $760^\circ C$ では約 16% に増加し、 $c-K_2O$ は、同様に反応前に添加したカリ量に対し約 10% から 50% まで増加している。これらの成分の増加に対応して未反応の KCl に由来する $w-K_2O$ の値は逆に急激に減少し、 $750^\circ C$ 以上の温度では反応が完結していることを示唆している。このことは、 $s-SiO_2$ および $c-K_2O$ の生成量が $750 \sim 900^\circ C$ の温度範囲ではば一定であることからわかる。しかし一方、系外に散逸するカリウムの量は増加し、さらに不溶性カリ化合物の量も約 20% と増加している。 $c-K_2O$ を効果的に生成させるためには、これらの量を減らす必要がある。その目的で、反応温度に対する反応時間の影響について検討した結果が図4である。

反応温度を $850^\circ C$ とした場合、 $s-SiO_2$ および $c-K_2O$ は反応時間が 20 分でそれぞれ約 16%、42% の生成が見られ、さらに反応時間を延ばし 60 分とした場合その増加はわずかであった。未反応カリは反応時間 20 分で約 7% と少く、時間経過に対する減少率も小さい。また、不溶性カリ化合物と系外への散逸も 20 分ではば飽和している。

一方、 $730^\circ C$ の反応温度で行った場合、 $s-SiO_2$ 生成量は反応時間の経過とともに増加し、5 時間で $850^\circ C$ の結果と同程度であった。 $c-K_2O$ については同様の増加が見られるものの生産量の全体値は小さく、5 時間でも未反応の KCl がかなり残留していることから反応が完結していないことがわかる。しかし、不溶性カリの生成量および散逸したカリ量は $850^\circ C$ に比べ低くおさえることができた。

カリ源が KCl の場合 $u-K_2O$ すなわち不溶性鉱物 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) が多量に生成することが X 線回折で観察される。この鉱物 K_2O 成分が不足すると、7 溶性鉱物 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) と比べ生成し易い。 KCl は融点が低く加熱中に揮発する量が多く、従って K_2O 成分は不足してくる。この様な状況では $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の生成は制限され、添加物の効果は薄れてくる。しかし KCl の過剰の添加は、粒子の融着が起こるため流動層式の装置では問題があり、運転操作の面から検討していく必要がある。

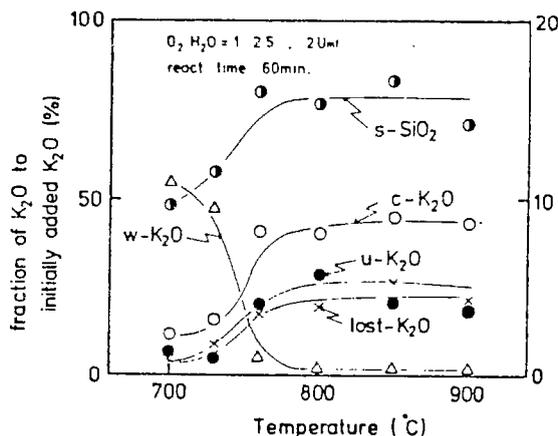


図3 温度の影響

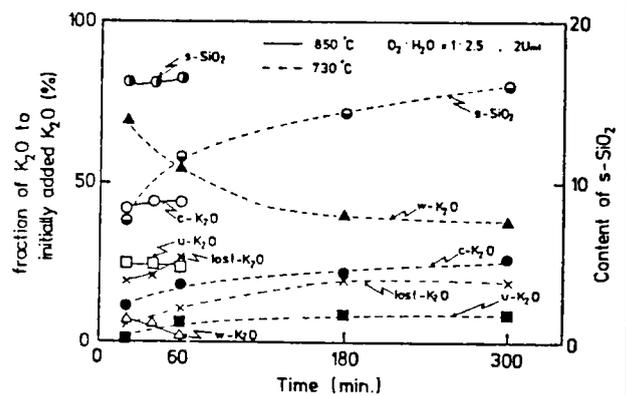


図4 反応時間の影響

特許

特願 昭61-56693

関連特許

特願 昭59-169763

昭59-270246

含油スラッジ廃棄物の資源化技術

内容の要約

備蓄タンクの開放点検時にタンク底から、大量の鉄錆や砂泥を含んだワックス状のスラッジ、すなわち含油スラッジが多量に排出される。

本研究は、このようなタンク底やタンカーの含油スラッジのうち高品位のものについて、有用成分を回収するプロセス・システムを開発することを目的としている。

そこでベンチスケール実験の結果などに基づいて設計・制作したパイロット規模の流動層型熱分解油分回収装置を使用して油分回収実験を行い、スケールアップ効果、熱分解温度および流動化粒子の違いなどが油分回収率と回収油の性状におよぼす影響について検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) 500～600℃の温度範囲で装置の運転制御は容易であり、安定した状態で油分を回収することができた。ベンチスケールでの結果との比較から、処置量は装置断面積に比例した。
- (2) 熱分解温度が高くなると、油分回収率は低下するが回収した油分の比重と粘度は小さくなる傾向が認められた。
- (3) 回収した油分は硫黄分が低減されており燃料油として利用できる。
- (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には、回収油は軽質化される傾向が認められたが、ガスへの転換率が高まり油分回収率は低くなった。
- (5) 断熱状態下の本実験結果から、500～600℃の温度範囲での熱分解に必要な熱量を算出し、320～450 kcal/kg. sludge の値を得た。
- (6) 熱分解排ガスに炭化水素や有害ガスを含むので排出残渣とともに無公害処理する必要がある。

応用分野

石油備蓄タンクのみならず火力発電所等大量の重油タンクを使用する面に有効な方法である。

また、この技術は混合廃油からの有効分の回収についても、有用である。

詳しい内容

(1) 実験装置および試料

1) 実験装置

図1に実験装置の概略を示す。流動化ガスの分散器はパイプスリット型であり、10mm程度の異物を排出することができ、空気吹出し孔の径は2mm、装置断面に対する開孔比は0.5%である。

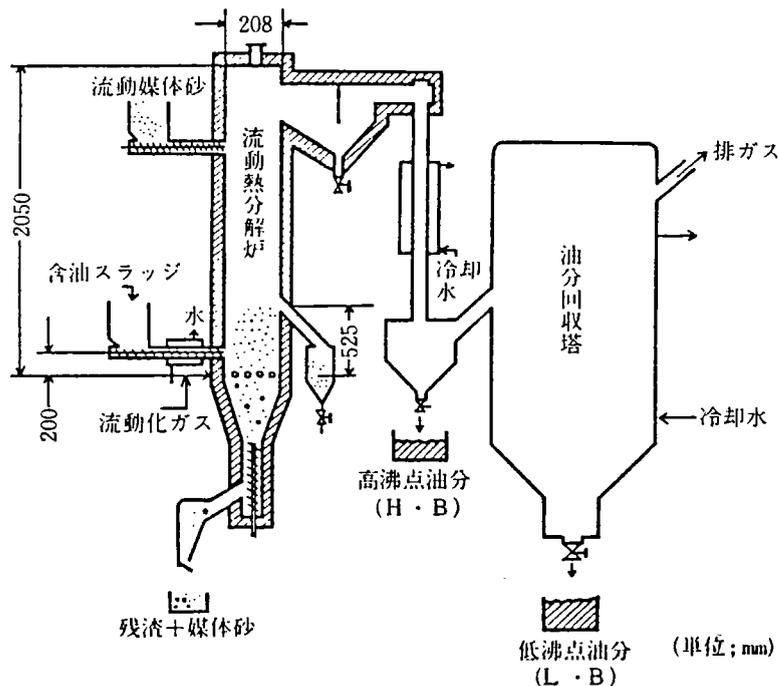


図1 含油スラッジ熱分解油回収試験装置の概略

2) 実験方法

熱分解実験は断熱状態で行った。すなわち、まず熱分解炉に流動化粒子を充填して、電熱ヒータで加熱し、そのヒータ加熱のみで、所定の流動化ガス速度の状態を設定温度が保てることを確認した。次に、この時のヒータ電力を保持したままスラッジを連続的に供給して熱分解実験を行った。熱分解炉の温度制御は、層内温度が設定値より低くなった場合にはスラッジ供給速度を小さくして燃焼を促進させ、高くなった場合には供給速度を大きくする自動制御によって設定温度を維持した。

熱分解の実験条件を表1に示す。流動化ガスには空気を用いた。油分の回収は、約250℃の配管途中で凝縮する高沸点油分(H, B)回収部と温度約20~70℃の水冷却塔で凝縮する低沸点油分(L, B)回収部の二箇所で行った。

流動化粒子には、ケイ砂を用いたが回収油の軽質化や脱硫などの効果を期待して天然ゼオライトおよび石灰石を使用した実験も行った。

スラッジ試料には、原油備蓄・中継基地で排出された2種類のタンク底スラッジ(NK-AとNK-B)を用いた。このうちNK-Bは、不均一で性状分析値に大きなバラツキがあったため、あらかじめ水蒸気加熱により溶解して、固形分、水分などを粗分離した試料(NK-Bu)を用いた。その性状を表2に示す。

表1 熱分解実験条件

スラッジ試料	NK-A, NK-Bu
流動化ガス	空気
熱分解温度	500, 550, 600℃
空塔ガス速度	23~27 cm/sec
スラッジ供給量	17~30 kg/h
流動化粒子層高	0.52m
流動化粒子とその供給速度 (粒径 0.2~0.8mm)	ケイ砂 0 or 5 kg/h ゼオライト 5 kg/h 石灰石 5 kg/h

表2 熱分解実験用スラッジ試料の性状

	NK-A	NK-Bu
可燃分(wt.%)	94.1	92.3
水分(wt.%)	3.8	2.7
灰分(wt.%)	2.1	5.0
残留炭素(wt.%)	3.9	7.1
硫黄分(wt.%)	1.8	2.2
高位発熱量(kcal/kg)	10,700	10,300

(2) 結果と考察

1) 層内温度の維持および処理量

流動層内の温度はスラッジの供給開始直後には一時的に不安定になるが、スラッジ供給速度の調節によって安定し、設定温度±10℃程度のバラツキで層内温度を維持することができた。また、時間あたりのスラッジ処理量は、ベンチスケール装置の約4倍であり、ガス空塔速度を一定にすれば装置の断面積に比例した。

2) 油分回収率

図2に低沸点油分の回収率と熱分解温度との関係を示す。また、表3に低沸点油分、表4に高沸点油分の回収率と性状分析値を示す。

3) 回収油の性状

NK-A, NK-Buいずれのスラッジ試料においても回収された低沸点油分(L・B)は、常温で液状または半ワックス状であり、一方の高沸点油分(H・B)はろう状であった。色はいずれの低沸点・高沸点油分ともに黒褐色であった。

4) 熱分解排ガス

図3に排ガス組成と熱分解温度との関係を示す。

5) 溢流排出残渣

流動化粒子の連続供給によって溢流排出された粒子は表面が黒く、炭素や鉄錆、ワックスなどが付着している。付着物中の有機質は焼却等により除去する必要がある。したがって、この残渣と排ガスは当初予想していたように、燃焼プロセスで処理することが妥当である。

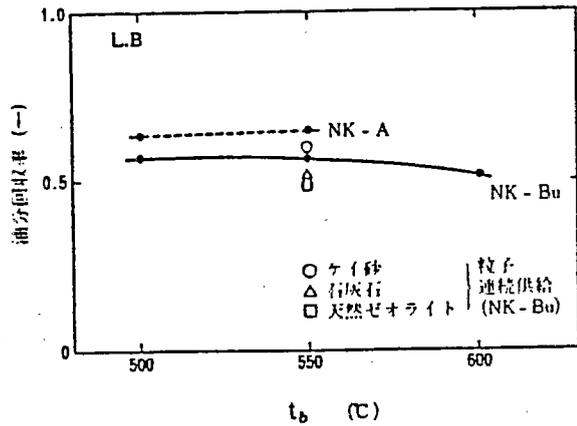


図2 低沸点油分の回収率と熱分解温度 t_b の関係

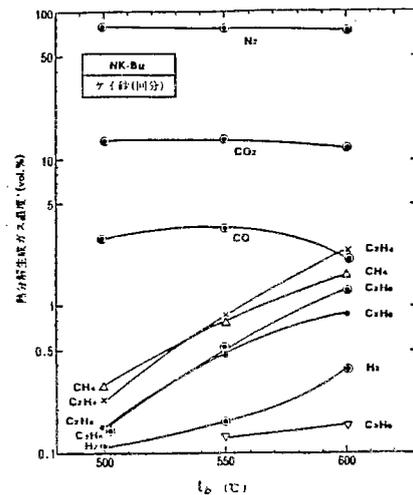


図3 排ガス組成と熱分解温度との関係

表3 低沸点油分 (L・B) の性状

流動化粒子 粒子供給法	ケイ砂					ゼライト	石灰石	備考		
	回分		連続(溢流抜出)			連続(溢流抜出)		JIS K 2205		
スラッジ試料	NK-A		NK-Bu					A重油	C重油	
熱分解温度 (°C)	500	550	500	550	600	550			2号	1号
回収率 (wt.%)	63.0	64.6	56.6	56.5	51.7	58.6	49.8	51.3		
可燃分 (wt.%)	99.9	99.9	99.9	99.3	99.8	99.9	100	100	0.05以下	0.1以下
灰分 (wt.%)	0.002	0.07	0.06	0.44	0.20	0.003	0	0	0.3以下	0.5以下
水分 (wt.%)	0	0	0	0	0	0	0	0		
比重(15/4°C)(-)	0.862	0.857	0.872	0.869	0.868	0.871	0.868	0.862	(0.846)	(0.926)
粘度(75°C)(cSt)	5.83	5.04	8.35	7.18	5.43	7.68	6.38	5.88	50°C 20以下	50°C 250以下
残留炭素 (wt.%)	0.99	1.28	0.94	1.41	1.46	1.37	1.25	1.36	4以下	--
硫黄分 (wt.%)	1.38	1.47	1.60	1.57	1.70	1.49	1.40	1.43	2.0以下	3.5以下
高位発熱量 (kcal/kg)	10,800	10,900	10,800	10,800	10,700	10,800	10,800	10,800	10,900	10,600

() : 当所測定値

表4 高沸点油分 (H・B) の性状

流動化媒体 媒体供給法	ケイ砂					ゼライト	石灰石	備考		
	回分		連続(溢流抜出)			連続(溢流抜出)		JIS K 2205		
スラッジ試料	NK-A		NK-Bu					JIS K 2205		
熱分解温度 (°C)	500	550	500	550	600	550			A重油	C重油
回収率 (wt.%)	15.0	24.2	22.3	20.7	13.3	19.8	15.8	16.2		
可燃分 (wt.%)	99.5	99.9	99.2	99.6	98.8	99.9	99.9	99.9	0.01	0.004
灰分 (wt.%)	0.45	0.08	0.75	0.41	1.15	0.02	0.01	0.004	0.01	0.004
水分 (wt.%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比重(15/4°C)(-)	0.892	0.891	0.892	0.890	0.890	0.892	0.888	0.892	0.888	0.892
粘度(75°C)(cSt)	11.72	10.86	13.88	11.45	9.88	11.99	7.65	9.42	7.65	9.42
残留炭素 (wt.%)	1.77	2.16	1.67	1.68	2.59	2.02	1.92	2.42	1.92	2.42
硫黄分 (wt.%)	1.77	1.76	1.67	1.68	2.59	1.78	1.73	1.80	1.78	1.80
高位発熱量 (kcal/kg)	10,700	10,800	10,800	10,800	10,600	10,800	10,900	10,700	10,900	10,700

6) 物質収支

(a) 生成物の重量分率

図4に熱分解温度550°Cにおける流動化粒子ごとの生成物の重要分率の一例を示す。

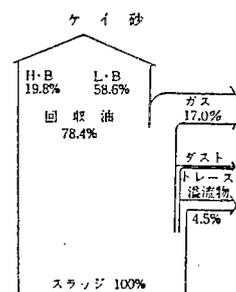


図4 生成物の重量分率 ($t_b = 550^\circ\text{C}$, NK-Bu)

含油スラッジの無公害燃焼技術

内容の要約

本研究は、タンク底やタンカーの含油スラッジの含油率が低い劣質なスラッジを無公害燃焼して熱エネルギーを回収する。この回収熱を熱分解用あるいは備蓄基地用等の熱源として利用する。このような、熱分解・油分回収プロセスと無公害燃焼・熱回収プロセスを組み合わせた総合的な含油スラッジ処理システムを確立することが目標である。

昭和58年度に設計制作した50kg/hの流動燃焼方式によるパイロットプラントを使って、劣質な含油スラッジ試料(3000~3500Kcal/kg)の安定燃焼法及び燃焼特性について検討するとともに、排ガス中の有害物質対策等を行った。

一連の実験の結果を総括すると

- (1) パイプスリット型空気分散器の採用によって鉄錆片や小石のような夾雑物の層内蓄積による流動停止もなく、安定な燃焼状態を持続できた。
- (2) 本試料は層内燃焼率が低いので、単段燃焼方式の場合には層温度が700℃程度までしか上がらなかった。そこで、二次空気を層上面に吹きつける2段燃焼方式を採用し、(一次空気量/全空気量)を約0.6に設定した結果、800℃までの昇温が可能になった。
- (3) 含油スラッジ廃棄物の燃焼に伴い発生するSO₂とHClの石灰石による炉内同時吸収実験を行い次のような結果が得られた。
 - 1) Ca/(S+Cl)の供給モル比が3、残余酸素濃度が5%のとき、脱硫率と脱塩化水素率はそれぞれ約80%、60%になり、排ガス無害化にとって有効であることがわかった。
 - 2) 排ガス中の残余酸素濃度およびフリーボード温度が高くなるとHCl除去率の低下が認められた。
 - 3) NO_x発生量は流動化粒子として硅砂を使った場合とほとんど等しく100ppm程度であった。

応用分野

石油備蓄タンク、あるいは火力発電所等の大型タンクあるいはタンカーの船底よりの低質含油スラッジの燃焼の他、ガソリンスタンドその他のタンク底スラッジ処理に対しても有効である。

詳しい内容

実験試料・装置および方法

1) 試料

試料は前報と同様、原油備蓄・中継基地の容量15万klの原油タンクを温度洗浄したあとのタンク底スラッジHK-Bで、その性状を表1に示す。このスラッジを水蒸気加熱溶解槽(外熱式)で70~90℃に加熱し、上層の比較的軽い油分を取り除いたものを実験試料とした。その性状分析値を表2に示す。本実験に用いた試料は小石、砂泥、鉄錆片などを含んだ不燃分が多く発熱量が低いうえに、常温では半固体状で取り扱いがむずかしく、性状にバラツキがあった。硫黄分のうち燃焼性硫黄は約6%である。なお、表中の硫黄と塩素濃度は無水基準値で示した。

前期における燃焼実験では流動媒体として硅砂(0.4~1.2mm)を用いたが、本実験ではSO₂、HClの炉内吸収・除去を試みるため石灰石(北海道鹿追産)を用いた。石灰石中のCaO含有率は約55%である。層内に供給するスクリーフィーダー通過後の石灰石の粒径範囲は0.3~2.0mmで、その篩下50%径は約0.75mmである。

表1 タンク底含油スラッジの性状(調整前)

	NK-B
可燃分(wt.%)	38~64
水分(wt.%)	22~23
不燃分(wt.%)	30~39
発熱量(kcal/kg)	3,800~6,800

表2 燃焼用含油スラッジの性状

	NK-Bb
可燃分(wt.%)	30~39
水分(wt.%)	16~20
不燃分(wt.%)	45~50
発熱量(kcal/kg)	3,000~3,500
硫黄(wt.%)	9~11
塩素(wt.%)	0.4~0.8

2) 実験装置

実験装置のフローシートを図1に示す。流動燃焼炉は一辺が0.3 mの正方形断面で、空気分散器から排気口までの高さは3.25 mである。燃焼炉の内壁には、厚さ0.2 mの耐火モルタルが内張りしてあり、空気分散器の直上付近には助燃用灯油バーナー、また、約1 mの高さにスタートアップ用のLPGバーナーが付設されている。また、本実験に用いたスラッジは高粘度で、常温では流動性が悪いので、ホッパー外壁を水蒸気およびヒーターで50～60℃に加熱した。

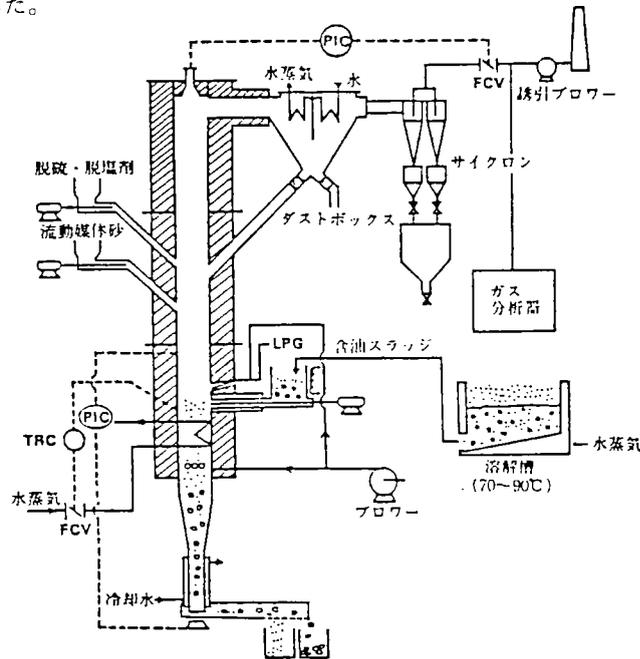


図1 含油スラッジ流動燃焼実験装置のフローシート

3) 実験方法

燃焼炉に所定量の使用済み石灰石を充填し、空気流動化した後、LPGバーナーで加熱し、層温度が約350℃になってから灯油バーナーを作動して、層温度を急速に升温させた。層温度が約800℃程度に達したところで含油スラッジ試料の供給を開始し、LPGおよび灯油の供給を停止した。そして、排出機を作動させるとともに石灰石を投入し、層高が一定になるように自動調節した。

4) 実験条件

実験条件をまとめて表3に示す。

表3 実験条件

含油スラッジ供給速度	35～50 kg/h
層温度	700～800℃
石灰石供給速度	15～40 kg/h
残余酸素濃度	2.5～9.0%
1次空気率(1次空気/全空気)	0.60～0.67

5) 結果と考察

図2には炉内温度分布の一例を示す。このことから含油スラッジは石炭などの固体の燃焼とは異なり、可燃分の大部分はガス化し、層内での燃焼よりむしろフリーボード部での燃焼が盛んになっているものと考えられる。この傾向は珪砂における傾向と同様であった。

流動化粒子に珪砂を用いた実験では、残余酸素濃度4%のとき SO_2 と HCl の発生量がそれぞれ9,500 ppmと1,200 ppmに達した。そこで本実験では、脱硫、脱塩化水素を珪砂を基準としてとった。図3には石灰石の供給モル比と脱硫・脱塩化水素率との関係を示す。図4には残余酸素濃度と脱硫・脱塩化水素率および NO_x 濃度の関係を示す。また、 $\text{Ca}/(\text{S} + \text{Cl}_2)$ モル比が4.3のときのスラッジと石灰石の物質収支の一例を図5に示す。

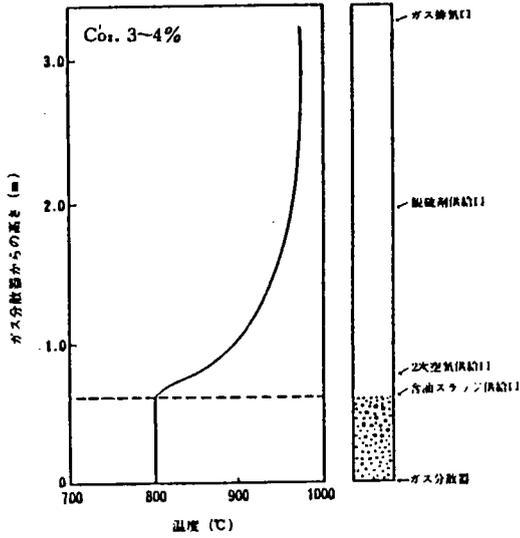


図2 炉内温度分布の例

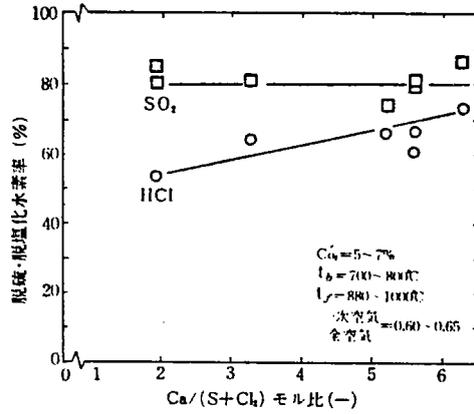


図3 石灰石の供給モル比と脱硫率及び脱塩化水素率の関係

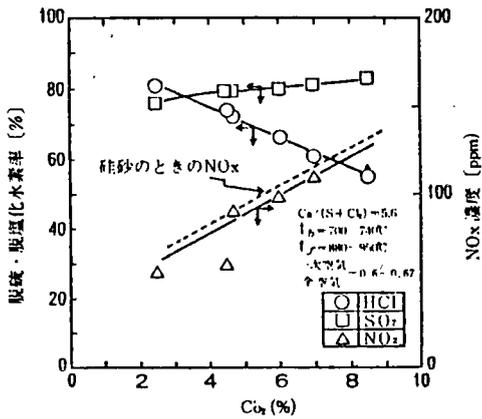


図4 残余酸素濃度と除去率の関係

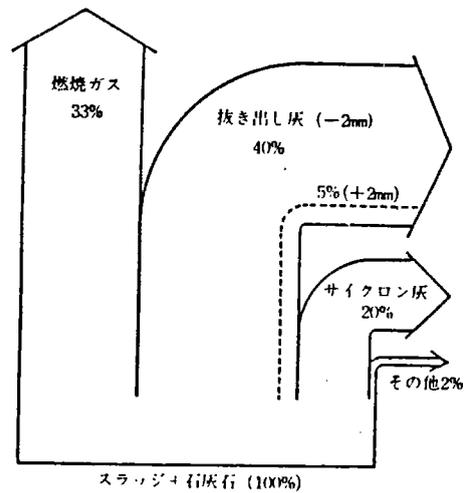


図5 含油スラッジ流動燃焼におけるスラッジと石灰石の物質収支

直接粉末圧延による高密度焼結アルミニウム積層体の製造法

内容の要約

この研究はアルミニウム粉末を直接圧延した複数のアルミニウム圧粉板からなる積層体と、アルミニウムよりも機械的性質が優れた強化材が介装された一体状の複合積層体の製造法に関するもので、要約すると次の項目となる。

1. 直接粉末圧延法によるアルミニウム粉末の圧延板を所定枚数重ね、大気中で加熱して焼結し、高密度焼結アルミニウム積層体の製造法。
2. 前記の方法において重ねた圧粉板の間にアルミニウムよりも機械的性質の優れた強化材を挟むことにより複合された高密度焼結アルミニウム積層体の製造法。

応用分野

粉末冶金分野への応用、各種機械部品の製造、建築材への利用、その他広い応用分野が考えられる。

詳しい内容

この製造法によると、まず圧粉板を重ね合わせ、その状態のまま加熱し圧延を行えば複数枚のアルミニウム圧延板のみからなる一体状の積層体を得ることができ、又重ね合わせる際に板間にアルミニウムよりも機械的強度の優れた材料例えば金属線、繊維状、無機材料、ウィスカー等を挟むことにより機械的特性が上記材料により補強された一体状の複合積層体を得ることができると共に、その厚さも重ね合わせるアルミニウム圧粉板の枚数を調整して任意なものとなし得る。

1. 実験方法

市販の噴霧アルミニウム粉末をマトリックスとして行ったアルミニウム圧粉板の直接圧延条件（ロール間隙 0.7 mm、ホッパー幅 5.0 mm、ホッパー開き 1.25 mm、ロール回転数 4 RPM、圧延速度 0.46 mm）で、これにより厚さ 0.46 mm の圧延板を形成した。

次に得られた圧粉板を重ね、或は間に引張強度など機械的性質の優れた材料を挟みながら重ね、それから加熱（焼結）しては冷めないうちに素早く圧延し、加熱（焼鈍）を行う。

2. 実験結果

(1) 厚さ

第1表は前述の様にして得た厚さ 0.46 mm の圧粉板を夫々所定枚数を重ね、試料 1 及び 2 に付いては全部の板の間に径 0.15 mm の銅線を間隔 0.3 mm で並行に配列し、試料 3 は同じく全部の板間に 1~5 μ の石英繊維をできるだけ均一な厚さに薄くひろげた状態で挟み、又、試料 4 は何も挟まないで、本製造法により一体状の積層体を製造したものであって、それぞれの加熱条件及び各段圧延処理後の厚さを示したものである。尚、加熱は各段の圧延処理の前に大気中にて行い、最終圧延後も焼鈍処理として同一条件で行った。各段の圧下率は約 20% 前後であった。

表 1 製品の厚さ

試料	圧粉板の枚数	重ね厚さ (mm)	加熱条件 温度 (°C) 時間 (min)	圧延処理後の厚さ									
				1次	2次	3次	4次	5次	6次	7次	8次	9次	
1	3	1.37	500 5	1.20	1.05	0.77	0.59	0.39	0.33	0.24			
2	4	3.77	500 5	1.90	1.63	1.40	1.18	0.94	0.73	0.55	0.43	0.32	
3	4	2.09	500 5	1.66	1.35	1.07	0.88	0.61	0.41	0.34			
4	3	1.37	500 5	1.09	0.85	0.63	0.48	0.33					

表 2 製品の強度等

試料	密度 (g/cm ³)	補強材の容積率 (vol %)	引張り強さ (kg/mm ²)	破壊強さ (kg/mm ²)	伸び率 (%)	電気抵抗率 (Ω·cm)
1	2.79	1.5 Cu	8.14	12.9	14.6	4.41 × 10 ⁻⁶
2	3.47	12.3 Cu	9.29	10.9	10.2	4.24 × 10 ⁻⁶
3	2.68	4.7 SiO ₂	8.15	11.3	18.8	3.53 × 10 ⁻⁶
4	2.70	—	8.03	18.7	27.5	3.31 × 10 ⁻⁶

(2) 製品の性質

第2表は製品の密度と、機械的性質および電気抵抗率を示したものである。

(3) 断面と破断面

写真の図1Aは試料1の製品の圧延方向に直角な断面を示し、図1Bは上記製品の引張り試験後の破断面を示す。又、図2Aは試料3の製品の圧延方向に直角な断面を示し、図2Bは同じくその引張り試験後の破断面を示す。

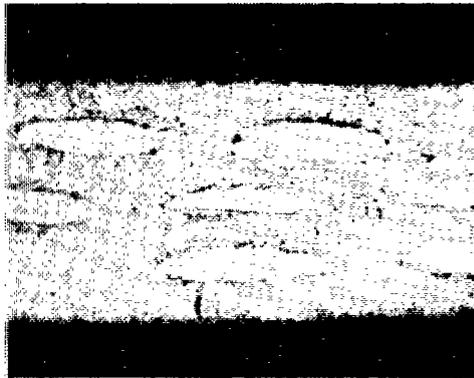


図1A 試料断面

×100



図1B 同破断面

×170

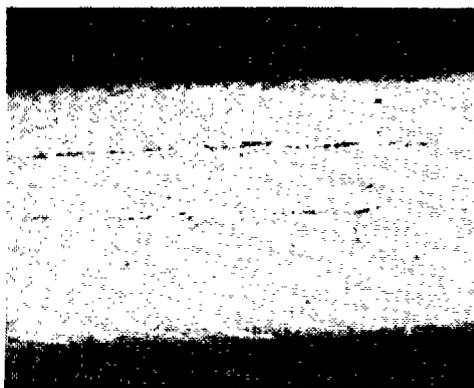


図2A 試料3の断面

×100

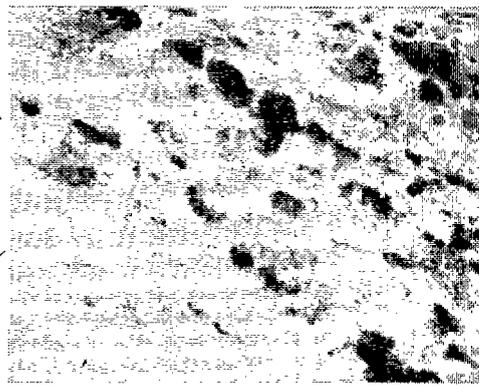


図2B 同破断面

×570

3. 考察

一般に溶解による板厚0.20~0.32mmのアルミニウム板の引張り強さは8~12kg/mm²、伸び率は12~30%である。従って表2から明らかな様に、製品は溶解によるアルミニウム板に較べて機械的性質は決して劣っていない。

そして、三枚の圧粉板を重ねた試料1と4の間において、板間に補強材を挟んだ試料1は複合積層体として試料4よりも強化されていることが明らかである。

この方法において加熱温度を300~600℃にしたのは、この範囲であれば焼結も進み、又大気中で加熱してもアルミニウムの酸化速度が極めて遅く、このため酸化による影響を受けさせることも少なく適度な強度に焼結し得るということにもあるが、複合積層体の製造については、この様に加熱温度を比較的低温にすることによりマトリックスのアルミニウムと強化用材料との間の化学反応は殆んど見られず、合金化による脆化を少なくすると言ふ重要な意味を有するのである。

特 許

特許 第1013202号

「直接粉末圧延による高密度焼結アルミニウム積層体の製造方法」

高周波バイアスパッタリングによる窒化チタンのコーティング

内容の要約

コーティング材料は作製条件によってその性状を大きく変える。従って製作条件が膜の性状（結晶構造、組成等）に及ぼす影響を調べる事、また膜の諸性質（機械的、熱的、電気的性質等）とその性状との関連を調べる事などが優れた性質をもつコーティング材料の開発、研究において重要である。

本研究では反応性高周波スパッタ法により、304ステンレス鋼基板上にTiN膜を作製し、その際に印加するバイアス電圧を変化させバイアス電圧が膜の性状に及ぼす効果を系統的に調べた。膜の性質は走査型電子顕微鏡（SEM）、オージェ電子分光分析法（AES）、光電子分光分析法（XPS）、X線回析などの方法により測定した。

応用分野

窒化チタン（TiN）耐蝕性、耐摩耗性にすぐれた物質で切削工具の刃先などのコーティングに用いられている。また美しい金色を呈することから装飾用としても用いられている。さらにTiNは低電子番号物質であることから核融合炉第一壁材料としての用途も検討されている。

詳しい内容

1. 実験方法

TiN膜作製に用いた装置は二極高周波スパッタリング装置で概略を図1に示した。アノード上に絶縁セラミックを置きさらに銅板を置いて、この銅板上に基板をのせ、負のバイアス電圧（ V_B ）を印加した。基板は主として304ステンレス鋼を用い、前処理として $0.3\mu\text{m}\phi$ アルミナでバフ研磨し、アセトン及びエタノール中で超音波洗浄を行った。真空槽の焼き出しを充分行った後、反応ガス窒素を液体窒素で冷却したモレキュラーシーブを通して槽内に一定圧となるよう導入した。その後アルゴンガスを導入し全圧を 5.3pa に設定し、高周波電圧を印加してスパッタリングを開始した。使用したガスTiターゲットの純度を表1に示した。基板とターゲット間距離は 70mm とした。スパッタ中の基板温度は $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で V_B の印加により上昇する傾向が認められた。

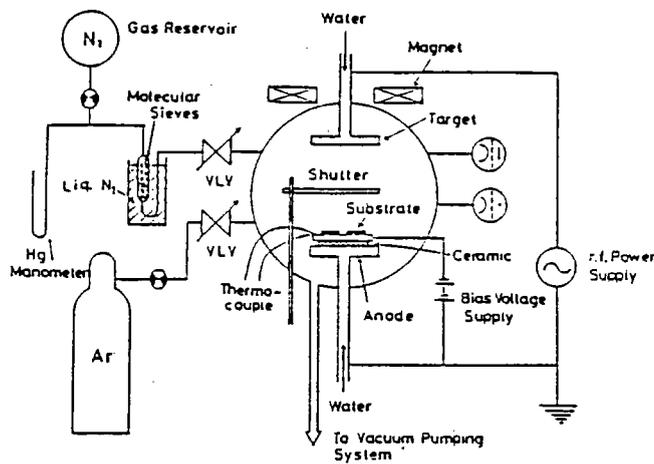


図1 高周波スパッタリング装置

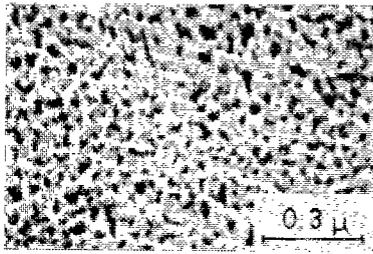
表1 材料の純度	この実験では、窒素分圧を一定（ $1.3 \times 10^{-2}\text{pa}$ ）として V_B を $0\sim 300\text{V}$ まで変化させてTiN膜を作製し、SEMにより表面および断面の形態変化、X線回析により結晶構造の変化を調べた。さらにAES、XPSを用いて膜の組成変化についてバイアス電圧印加の効果調べた。
N ₂	99.9995%
Ar	99.999%
Ti	99.9%

2. 結果

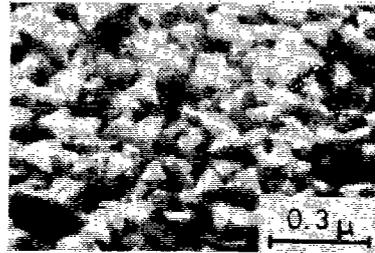
窒素分圧を一定としてバイアス電圧を変化させてTiN膜を作製した結果、膜の色が V_B に顕著に依存することがわかった。即ち V_B が 0 、 -50V では膜は黒色であったが、 $V_B = -75\text{V}$ では黒みがかかった金色となり、 $V_B = -100\sim -250\text{V}$ では明るい金色、 $V_B = -300\text{V}$ では赤みがかかった金色となった。

図2にそれぞれ $V_B = 0$ 、 -75 、 -200V で作製したTiN膜の表面とSEM像を示した。 $V_B = 0\text{V}$ では基板温度が低い場合に他のスパッタ膜でよくみられるような基板に対して垂直方向に発達した柱状構造が顕著であったが、 $V_B = -75\text{V}$ では水平方向への成長がみられ、 $V_B = -200\text{V}$ では柱状構造はほとんど消失した。 V_B の印加により表面の平滑化が生じ同時に膜全体としてより密な構造となることが推測される。膜の色とSEMで観察した表面形態との間には特に対応関係はみられなかった。

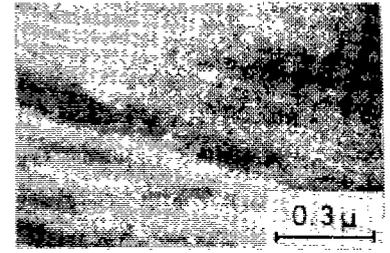
図3に析出速度の V_B 依存性を示した。析出速度は繰り返し反射干渉計によって求めた膜厚をスパッタ時間で割って得た。 $V_B = -75\text{V}$ 付近より析出速度は急激に減少し $V_B = -150\text{V}$ では V_B 値が 0 のときの $3/10$ 程度となった。析出速度の減少に関しては種々の原因が考えられるが、Ta膜などの場合にバイアス電圧による膜密度の増加が報



$V_B = 0 \text{ V}$



$V_B = -75 \text{ V}$



$V_B = -150 \text{ V}$

図2 表面の電顕写真

告されており、この場合も V_B により膜密度が増加したことがひとつの原因と推定される。

図4に A_r エッチングを併用したSAMによる深さ方向分析の結果を示した。 $V_B = -150 \text{ V}$ で作製した膜の組成変化をピーク高さの関数として表わした。図からこの膜は深さ方向に均一な組成をもっており、また膜中に酸素はほとんど含まれていないことがわかった。

図5に N/Ti 組成比の V_B による変化を示した。同時にAESにより求めた酸素と $Ti+N$ のピーク比を示した。 $V_B = 0$ 、 -50 V では N/Ti 比は約0.8であるが、 -75 V より負ではほぼ化学量論比となっており、この結果は同時に示したAES測定による酸素量の変化とよく対応している。以上のことからバイアス電圧が組成比の改善に大きな役割りを果たしていることがわかる。

一方膜の色調と組成の関係に着目すると $N/Ti = 0.8$ では黒色で $N/Ti = 1$ では金色と良い対応関係を示したことから、色調は組成 (N/Ti 比、不純物酸素量) に強く依存するものと考えられる。

表1 材料の純度

N_2	99.9995%
Ar	99.999%
Ti	99.9%

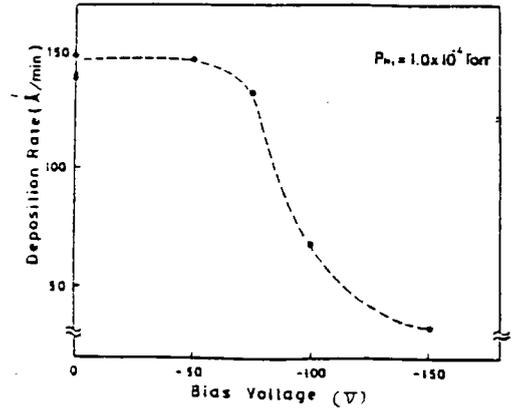


図3 析出速度の V_B 依存性

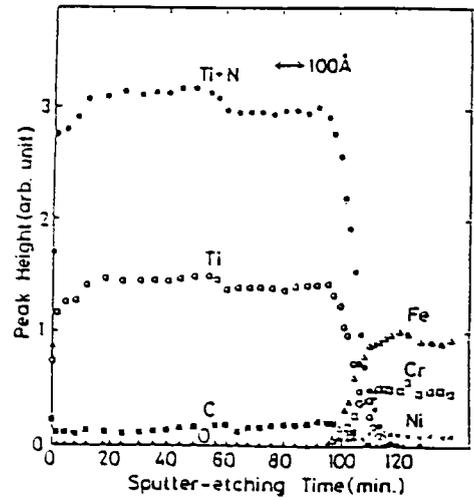


図4 TiN膜の深さ方向分析

基板: 30^4 ステンレス鋼、 $V_B = -150 \text{ V}$

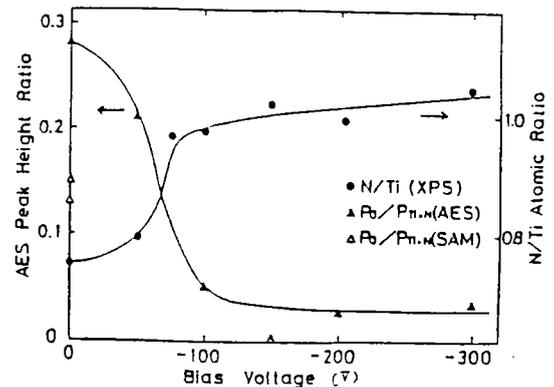


図5 TiN膜の組成の V_B 依存性

北開試式熱量天秤 (TG-CSC) による高分子材料の熱測定

内容の要約

この熱量天秤は、当所と真空理工(株)とで共同開発したもので、伝導型熱量計と熱重量測定計を組み合わせ、試料を外部から赤外線加熱炉を用いて加熱し、比熱、潜熱及び熱重量変化を同時に測定できる熱分析装置である。

すでに、本装置を用いて常温から860°Cまでのシリカ(SiO₂)、アルミナ(α-Al₂O₃)の比熱や硝酸カリウム(KNO₃)、亜鉛(Zn)などの転移、融解熱量を測定した。

また脱水反応によって重量変化が伴う硫酸マグネシウム・7水塩(MgSO₄・7H₂O)の熱測定では、脱水の各段階が明確に分離され、それぞれの脱水熱量と熱重量変化が測定できることを確認した。

本報告では、熱可塑性高分子の中から用途が広く、使用量も多い高密度ポリエチレン(HDPE)、高圧法ポリエチレン(LDPE)及びポリプロピレン(PP)について測定した結果について述べる。

本装置で高分子材料の熱測定を行うために、前処理、操作法の検討と、試料量、昇温速度、雰囲気ガス量などの物理的な影響の検討及び融解温度、分解・気化温度の再現性を検討した。その結果、最適な条件において40°Cから分解・気化温度までの比熱、エンタルピーの測定を行うことができた。また、本装置による熱測定結果の精度を確認するために、断熱型比熱測定装置(ASC.真空理工(株)製SH-2000M8型)の測定結果と比較したので、その概要を報告する。

応用分野

高分子材料は精密機器から日用品に至るまで、あらゆる分野で使用されており、その用途も拡大されている。それに伴って使用条件も次第に厳しいものになっている。その使用条件の一つである熱的特性を測定することは、用途への適否を評価するための重要な尺度となるもので、品質管理、技術・設計データ及び商品の取り引きにも役立つと考えられる。また、高分子廃棄物の再利用、再資源化の処理が行われているが、これまで、利用法を開発するうえで必須とされる熱関係のデータが皆無に近く、合理的な利用技術の確立のためにも熱物性値が必要である。

詳しい内容

1. 熱分析装置の構成

図1にTG-CSCのブロック図を示す。装置は、試料測定部、温度制御系、天秤回路系、熱量測定回路系及びデジタル記録系からなっている。

2. 試料

HDPE、LDPE、PPの各試料は、市販されているペレット状のものを使用した。

3. 測定条件の検討

本装置で高分子材料の熱測定を行う場合の最適な条件を検討した結果を以下に記す。

- (1) 試料量……比熱、融解熱量、分解・気化熱量などのすべてを定量する場合の試料量は、300から500mgが最適であった。融解熱量、分解・気化熱量のみの温度及び熱量を定量する場合の試料量は、最少80mgまで可能であった。
- (2) 試料の形状……パウダー状が好ましいが、ペレット状のものでも測定できた。
- (3) 昇温速度……バイアス電圧の設定によって昇温速度が定まるが、試料量によっても昇温速度が変化する。融解ピークの温度はバイアス電圧を変えても影響を受けなかった。本研究では、バイアス電圧を200μVの条件で行った。
- (4) ガス流量……窒素ガスの流量が100ml/min以下の条件下であれば、再現性が良好であった。
- (5) 雰囲気中のガス純度……高純度窒素ガス(99.9995%以上)中の微量の酸素を吸着剤を用いて除去してから熱測定を行った。

4. 測定例

図2に、空容器、α-Al₂O₃及びHDPEの測定結果をまとめて示した。熱分析による温度については、ICTA(国際熱分析連合)の標準化委員会が提案した融解ピーク温度とTGの表示法がある。

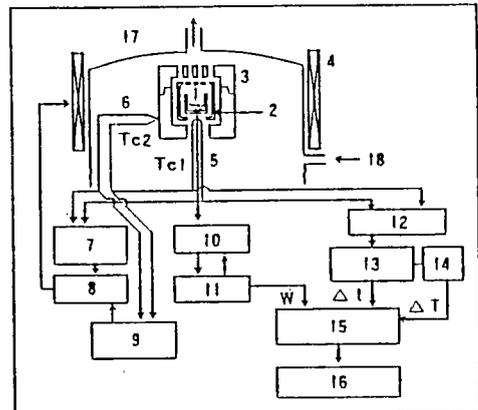


図1 熱量天秤装置のブロック図(TG-CSC)

- 1: 試料容器 2: 温度調節カバー 3: 外筒容器
 4: 赤外線イメージ炉 5: 試料熱電対
 6: 外筒熱電対 7: 温度差設定器
 8: 温度制御器 9: 最高温度設定器
 10: 天秤 11: 秤量回路
 12: デジタル温度計 13: 温度設定器
 14: タイマー 15: デジタル記録回路
 16: デジタル記録計 17: 石英保護管
 18: 窒素ガス

この方法によりプロットすると、HDPEの融解ピークはCカーブの位置にあり、この温度は補外開始温度 C_1 とピーク温度 C_2 で表示できた。TGでは外挿開始温度 T_1 と中点温度 T_2 及び補外終了温度 T_3 で表示できた。

本装置による熱測定の結果では、TGの変化に伴う分解・気化ピークの形状も明確に検出され、定量化が可能であった。分解・気化ピークによる温度は補外開始温度 C_3 とピーク温度 C_6 で表示できた。また、図2に示した融解、分解・気化ピークなどの潜熱を伴う部分の温度カーブは、擬平衡的に表示される。

次に本装置の特徴であるエンタルピーの測定について述べる。図3に、HDPE、LDPE及びPPについてTG-CSCで求めたエンタルピーを示した。各々の試料については、温度領域が異なるが、物性が固体、融解、液体及び分解・気化の4段階の過程を経ている。これから、本装置による40°Cから分解・気化までのエンタルピーは、HD

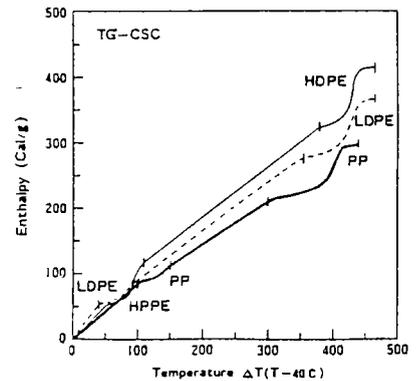
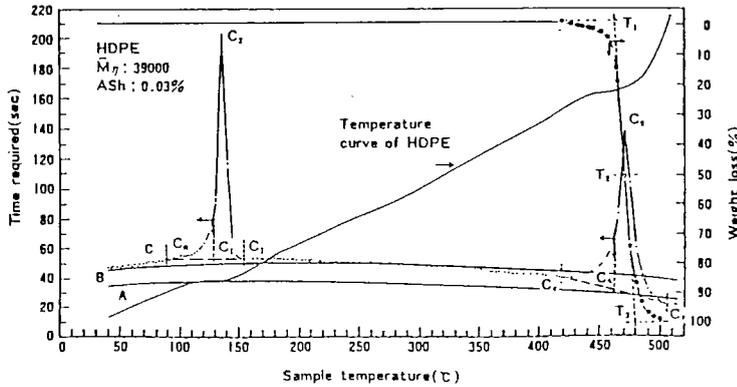


図2 空容器、a-アルミナ試料および高密度ポリエチレン試料の測定結果

バイアス電圧：2000 μ V
 昇温速度：5.0 $^{\circ}$ C/min
 ガス流量：N₂ 7.5 ml/min
 A：空容器，B：dAl₂O₃，C：HDPE 0.5 g

図3 TG-CSCで測定したポリオレフィン系高分子のエンタルピー

PEでは414 cal/g、LDPEでは365 cal/g、PPでは3000 cal/gであった。

5. 他の熱分析装置との比較

HDPE、LDPE及びPP試料の熱物性の測定結果を分析装置ごとにとまとめて、表1に示す。

表1 ポリオレフィン系高分子の熱測定に用いた分析機器とその結果の概要

分析機器の名称	(1) 昇温方式	(2) 測定方式	(3) 試料量 (mg)	(4) 昇温速度 ($^{\circ}$ C/min)	(5) 試料形状	(6) 測定雰囲気	(7) 昇温速度の影響	(8) 潜熱の定量的な測定	
								重量変化が起こらない場合 (融解熱量)	重量変化が起こる場合 (分解・気化熱量)
熱天秤と示差走査熱量装置 (TG-DSC)	等速昇温	簡易測定 (従来型)	5.0-20.0	5.0-10.0	小さく	不活性ガス中 (200ml/min以下)	影響有り	可 (再現性不良)	不可
断熱型化熱測定装置 (ASC)	非等速昇温	絶対値測定 (従来型)	2000.0-7000.0	1.0-3.0	小さく	真空中	影響有り	可 (絶対値の測定)	不可
熱天秤と伝導型熱量測定装置 (TG-CSC)	非等速昇温	簡易測定 (新型)	300-500	5.0-9.0	小さく	不活性ガス中 (100ml/min以下)	影響無し	可 (ASCと同等の精度)	可 (本装置のみ、再現性良好)

分析機器の名称	(9) 重量変化が起こらない場合の融解温度ピークの解析	(10) 重量変化が起こる場合の分解・気化温度ピークの解析	(11) 重量変化の温度カーブの解析	(12) 比熱の測定	(13) 常温から分解・気化までのエンタルピーの測定
	熱天秤と示差走査熱量装置 (TG-DSC)	可	不可	可 (不安定)	不可
断熱型化熱測定装置 (ASC)	可	不可	不可	可 (絶対値の測定)	不可
熱天秤と伝導型熱量測定装置 (TG-CSC)	可	可 (本装置のみ)	可	可 (ASCと同等の精度)	可 (本装置によって初めてエンタルピー値を明らかにできた)

当所で開発した熱量天秤は、相対法ではあるが、簡便で、かつ精度よく、また、測定できる項目も多いことがわかった。

特 許

特許第1391055号 「熱量変化と熱重量変化の同時測定装置」

分析法の迅速化の研究

内容の要約

1. この研究は、金属イオン種間に存在する化学反応速度の差を利用して短時間に重金属を定量する方法について検討し、環境保全対策上対象となる重金属の新分析法の開発、感度改良、本計測法についての基礎理論の確立、可搬型分析装置の試作、現場試験等、新しい計測法の実用化を行なった。その結果、環境分析における重金属の分析の迅速化をはかり、併せてこの原理を応用した可搬型分析器の開発によって従来困難とされていた現場測定を可能とした。
2. これまで長時間を要する化学分析法、あるいは分析精度（特に微量成分）について問題のある蛍光X線分析法に代わる主としてけい酸塩化合物を主成分とする試料の迅速分析法について、検討を行った。本研究は、テフロン製密閉分解容器を用いる酸分解法、並びに高周波プラズマ発光分光分析装置（ICP）を用い、石炭灰、カオリン、ベントナイト、滑石、触媒用硫化鉄鉱石等の主成分、微量成分16元素を迅速に分析する方法について検討したものである。

応用分野

- 1 については、重金属に関する環境分析関係、とくに、その現場試験に有効である。
- 2 については、一般資源ならびに稀少金属類などの分析に応用できる。

詳しい内容

1. 反応速度の差を利用した分析法の研究

(1) 特 徴

反応速度の差を利用する金属イオンの定量法は、分離操作やマスクング操作を大幅に省略でき、分析操作を簡単にすることが可能である。また、多成分を迅速に同時分析できるなどの特徴を持つ。ここでは、本研究の代表的研究結果として水溶性高度試薬 2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルホプロピルアミノ)フェノールNa 塩(5-Br-PAPS)を用い、その金属錯体とGEDTAと配位子置換反応速度の差を利用したppbレベルのマンガンと亜鉛の同時定量法の研究結果について記す。

(2) 分析法

5-Br-PAPS錯体とGEDTAとの反応において、速い反応速度を持つ鉛、水銀、カドミウムおよび亜鉛とはほぼ同様な速度を持つ銅をマスクングできれば、目的の二成分は約40倍の速度差を持つので良好に同時定量が可能である。そこで、上記妨害元素をジチオカルボキシサルコシン(DTCS)によってマスクすることとし以下のような定量法を定めた。

試料溶液にアンモニア緩衝液を加えpHを1.0.6とし、DTCS溶液および5-Br-PAPS溶液を加えた後全量を50mlとする。pHを1.0.6としたGEDTA溶液とストップフロー装置を用いて混合し560nmにおける吸光度変化を測定して、得られた反応曲線から定量を行う。

表1 雪中のMn(H)とZn(H)の分析

試料量 (ml)	添加量 (μg)	分析値 (μg)	雪中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	変動係数 (%)
65	Mn —	0.22	3.35	3.5
	Zn —	0.71	10.99	2.4
65	Mn 0.33	0.58	3.38	1.5
	Zn 0.39	1.10	10.96	0.8

(3) 結 果

この定量法によりppbレベルのマンガンと亜鉛を5%以内の誤差で迅速に定量可能であり、既に報告したPANを用いる方法に比べ測定精度を約10倍向上させることが出来た。表1は当所グラウンドの雪の分析結果であるが、希薄な試料の分析に極めて有効な方法であることを示している。

2. ICPを用いるけい酸塩化合物の迅速分析法

(1) 特 徴

けい酸塩化合物(各種鉱物類)あるいはセラミック等の分析は、化学分析法では分析に長時間を要するし、蛍光X線分析法では微量成分の分析が困難である。本研究では、弗化水素酸に各種の酸を混合した混酸で、テフロン製密閉容器を用いて上記を分解した後、ICP装置を用いて主成分、微量成分合わせて16成分を同時分析する方法について検討した。

(2) 試料の分析法

分解容器はイスラエル製ユニシール(ステンレス製外筒、23cm内容積テフロン製分解容器、耐圧70Kg)を用いた。

分解に用いる酸としては、a) 弗化水素酸+過塩素酸、b) 弗化水素酸+王水の2種について検討したが、分解時間が短いことから特殊な場合を除きb)を用いることに決定した。

分解温度、時間、酸の量等について種々検討した。その結果分解温度、時間は120℃、1時間とし、分析試料量50mgに対しHF(60%)1cm³、HCl(20%)0.75cm³、HNO₃0.25cm³を用いて分解する方法を決定した。分解終了後の試料には45gr/lのホウ酸2.0cm³を加えて過剰のHFをBF₃とし分析に用いるピーカー、ネブライザー等からの溶解を防止した。

なお、滑石は非常に安定な化合物であるためこの条件にては分解不十分であり、弗化水素酸を2cm³とし、更に分解後3日間の放置時間を必要とした。

(3) 標準液

けい素以外の元素は、市販原子吸光用標準液はナトリウム塩(水ガラス)を用いているのでナトリウム分析に支障があるため、前において定めた分解法により高純度シリカを分解したものをを用いた。これら標準液を混合し、さらに分解したサンプル溶液と同一となるよう、酸類とホウ酸を加えたものをICP用標準液とした。

(4) ICP装置運転条件

表2に示す条件で分析を行った。分析時間は1試験約4分である。

表2 ICP分析条件

ICP: 島津GVM-1000型	
ICP運転条件	
クーラントガス	1.5 l/min
プラズマガス	1.5 l/min
キャリアガス	1.0 l/min
試料吸上げ量	約2.3 ml/min
出力	1.3 Kw
反射波	0.5 w>
測光高さ	コイル上端より18 mm

3. 結論

本研究により確立された分析法により、石炭灰を原料とした各種素材、ガラス、石炭液化触媒、カオリン、ベントナイト、滑石等試料の迅速分析が可能となった。

参考文献

北海道工業開発試験所報告第30号

高周波熱プラズマによる $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子の合成とその触媒活性

内容の要約

近年、金属、セラミックスの超微粒子が、新しい材料としてさまざまな分野で応用が期待されている。その中のひとつとして触媒材料があるが実際に超微粒子を触媒材料として研究した例は少ない。そこで我々は触媒材料としての超微粒子の有効性を検討するため、基礎的で既に広く研究されている触媒であるシリカアルミナを選び、超微粒子の作製条件と組成、構造、触媒活性との関係を調べた。シリカアルミナ超微粒子は高周波プラズマ法により作製した。

その結果、次のような知見を得た。

1. SiCl_4 - AlBr_3 混合ガスを Ar-O_2 高周波プラズマの尾炎部へ導入することにより $100-2000 \text{ \AA}$ の粒径を持つ $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を得ることが出来た。
2. 超微粒子の触媒特性は反応ガスの導入位置で大きく変化した。
3. 優れた選択性を持つ $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を得ることはできたが、単位表面積当りの活性は市販品と同程度であった。より活性を高くするためにはさらに粒径を小さくする必要がある。
4. $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ と $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$ のイソプロパノール溶液をプラズマ尾炎部へ噴霧することによっても $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を得ることができた。

応用分野

化学工業等において、従来の触媒担体よりもさらに小さい超微粒子の物質が、新規用途につながる可能性がある。

詳しい内容

1. 実験

高周波プラズマトーチの概略を図1に示した。反応管は外径 2.4 mm の単一の石英製管で高周波電源の出力は 4 MHz 、 5 kw である。反応管上部からアルゴンと酸素の混合ガスを、プラズマを安定させるよう接線方向に開けたガス導入口から回転させながら吹き込んだ。通常の実験条件は $\text{Ar} 15 \text{ l/min}$ 、 $\text{O}_2 1 \text{ l/min}$ 、高周波出力は約 4 kw であった。

$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子は SiCl_4 - AlBr_3 混合ガスを Ar-O_2 プラズマ尾炎部へ Ar ガスとともに吹き込んで作製した。反応ガスはワークコイルの直下からの距離 $L = 30$ と $L = 65 \text{ mm}$ の二つの位置から導入した。反応ガス供給量は $200-500 \text{ mg/min}$ でキャリアガス Ar は $200-400 \text{ ml/min}$ であった。生成した超微粒子は石英管内壁に付着し、またかなりの量がガスと共に系外へ排出されるが、内壁に付着した粒子を試料として捕集した。

また原料物質としてメチルトリメトキシシラン $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]$ とアルミニウムトリ-sec-ブトキッド $[(\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}]$ のイソプロパノール溶液を用い、ネフライザーにより $2.0-2.5 \text{ l/min}$ の Ar とともにプラズマ尾炎部 ($L = 300 \text{ mm}$) へ噴霧することにより同様に $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を作製した。

$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒特性はパルス法を用いノーブデンの異性化反応により調べた。装置は電熱で加熱する通常の反応管である。 $5-10 \text{ mg}$ の触媒を 400°C 、 1 hr 、 He 気流中で活性化させた後 0.1 ml のノーブデンを注入し転化率と生成物である cis, trans-2-ブデン のモル比を測定した。触媒の選択性 (C/T) は反応温度を変えて求めた生成物の cis, trans-2-ブデン のモル比と転化率の直線プロットを転化率 0 へ外挿して求めた。

また、触媒のピリジンの化学吸着量その他の特性を求めた。

2. 実験結果

(i) 組成、その他

表1に代表的な触媒の組成、 C/T 、比表面積、細孔容積、単位表面積当りのピリジンの化学吸着量を示した。超微粒子はその小さな表面積と細孔容積のため活性は低いが、特に $L = 300 \text{ mm}$ で作製したものは優れた選択性を示した。

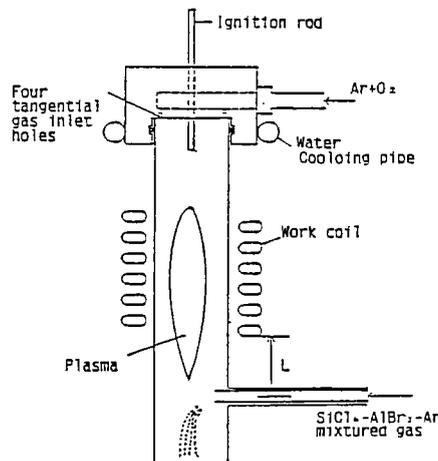


図1 実験装置

表1 代表的な触媒の組成等

Sample	C/T	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Amount of chemisorbed pyridine (mmol/m ²)	Content of Al ₂ O ₃ (wt%)
UFP-7	1.74	37.2	0.0399	0.00221	12.5
UFP-10	1.94	57.8	0.0466	0.00139	29.3
UFP-18	1.18	158.3	0.0827	0.00270	3.1
Commercial-2	1.38	505.6	0.615	0.00205	9.9
Commercial-4	1.57	288.3	0.388	0.00275	24.1

(2) 粒子の形状

図2にL = 30mm、Al₂O₃ = 12.5wt%のSiO₂・Al₂O₃粒子の透過電子顕微鏡写真を示した。粒子の形状はいずれも基本的に球形であったが、100-300Åの小さな粒子は大きな粒子に比べ分散が悪かった。

またL = 30mmで作製した粒子はL = 65mmに比べ粒径が大きく表面積が小さくなる傾向がみられた。例えばUFP-10は平均粒径が350ÅでUFP-18では220Åであった。この傾向は特にAl₂O₃含量の少ない時に顕著であったが、Al₂O₃含量が多くなるとL = 30、65mmとも表面積が減少し両者の差は小さくなった。

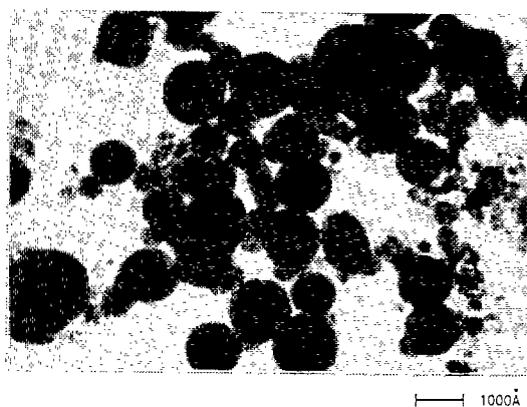
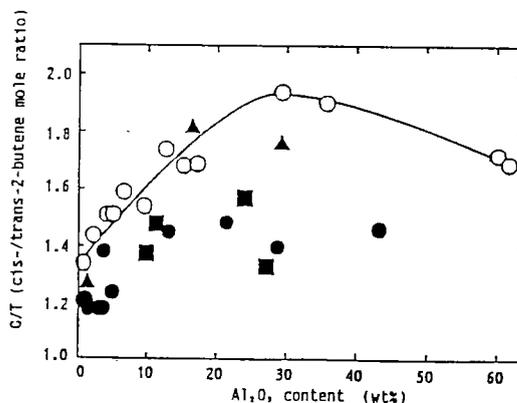


図2 UFP-7の電顕写真
(Al₂O₃ = 12.5wt% L = 30mm)



○ 超微粒子 (L = 30mm)
○ 同上 (L = 65mm)
▲ 同上 (スプレー法)
市販品

図3 選択性

(3) 選択性

図3に選択性C/TとAl₂O₃含量の関係を示した。いずれの触媒もC/Tは1.18-1.94の範囲にあった。L = 30mmではAl₂O₃が30wt%付近でC/Tは最大となり、10-60wt% Al₂O₃を含む微粒子は市販品よりも優れた選択性を示した。

(4) 化学吸着量

図4に各触媒の単位表面積当りのピリジンの化学吸着量(N_p)を示した。室温では市販品-4とUFP-18、市販品-2とUFP-7がそれぞれ同じN_pを示した。N_pは温度の上昇に伴い減少するがL = 65mmで作製したUFP-18では100℃以上の高温で他の触媒よりも多くのピリジン吸着を示した。これはUFP-18が多くの強い酸点を持っていることを示している。UFP-18がAl₂O₃濃度が低い(3.1wt%)にもかかわらず多くの強い酸点を持っていることは注目すべきである。このような触媒は200-400℃程度の反応温度で強い酸点が必要な反応に有効である可能性がある。

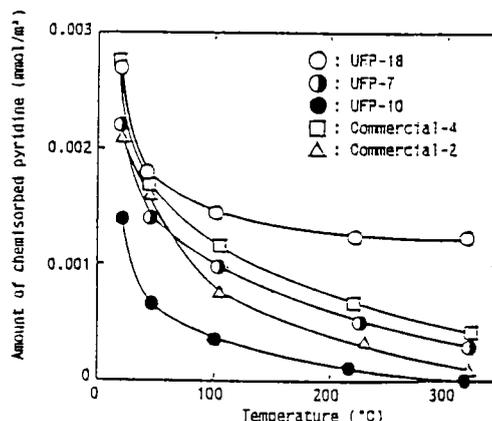


図4 ピリジンの化学吸着量

モミガラ灰を原料とするSiCの製造

内容の要約

モミガラは道内に多く産出し、その大部分が未利用である。しかし、空气中で焼成して得られるモミガラ灰は生の約15%を占め、かつ非常に純度の高いシリカ(96%以上)からなり、また活性な状態で得られるという特徴をもっている。このことから当研究室では、このモミガラをシリカ源として用い、SiC、Si₃N₄などの各種セラミックスの合成を行っている。このうち本実験はSiCの合成について述べ、その場合の焼成温度、ガス流量の影響などについて報告する。

実験を要約すると、不活性ガスの中で焼成したモミガラは炭素とシリカを主成分とする灰となる。これを原料にしてアルゴンガス雰囲気の高温度で焼成することにより、純度の良いβ-SiCが得られた。この場合キャリアーガスは流通した状態で合成するのが良く、また窒素ガスを使用するとα-Si₃N₄が生成し、β-SiCの生成は僅かであった。

以上の結果、モミガラ灰はSiCの合成原料として使用でき、また生成物の性状に特徴があることから、これまでに市販されているSiCとは異なっている点がある。

応用分野

SiCは硬度、熱伝導率、耐熱性、熱衝撃性、化学的安定性などに優れた性質を有しており、そのことを利用して耐火物原料、各種耐摩耗ライニング材、エンジン用材料、半導体素子、高温用発熱体材料、燃料電池のマトリックス材などに使用されている。

詳しい内容

1. 試料

実験に供したモミガラおよびモミガラ灰試料4種の元素分析値を第1表に示した。

原料は、工業分析、元素分析をおもに行ったが反応生成物の分析と同様に、X線回析分析、蛍光X

線分析、走査電子顕微鏡観察などによって、鉱物、化学的性状および粒径などの性状を分析した。図1にモミガラの熱天秤(T.G)、示差熱分析(DTA)の結果を示した。

2. 実験方法

モミガラ灰はモミガラを振動ミルにて微粉砕したのち、所定の温度で1時間、窒素ガス1000 ml/minの条件下で熱処理したものである。

合成装置は、1550℃まで加熱できるシリコニット電気管状炉(反応管内径28 mmφ、長さ1 m)と、1800℃まで加熱

できるセラマックス電気管状炉(反応管内径50 mmφ、長さ1.2 m)を用いた。反応管の両端には、ガスが流通できるようにステンレス製フランジを備えている。反应用試料ポート素材には、アルミナ、ムライト、炭素質などのものを用いた。

実験手順は、試料ポートに、所定量の試料を入れ、反応管中央に置く。次にフランジを装着し、キャリアーガスを所定流量で流すか、またはあらかじめキャリアーガスで空気を十分置換した後、キャリアーガスを止め、決められた昇温速度で目的の温度まで上昇させ、一定時間保持して合成した後室温まで放冷した。

3. 実験結果

(1) アルゴンガスの場合

反応生成物に及ぼす合成温度とアルゴンガス流量の影響について試験した結果の一例を図2に示した。

表1 モミガラ試料の元素分析値

試料名	元素(wt%)	残留物質	C	H	N	O	Total
R・H(生)		10.87	40.87	4.97	6.08	34.79	100.52
R・H-1(N ₂ , 400℃)		34.69	51.43	2.78	0.69	9.49	99.08
R・H-2(N ₂ , 500℃)		42.94	49.62	2.10	—	5.43	100.09
R・H-3(N ₂ , 900℃)		44.31	52.57	0.37	0.66	1.19	99.10

R・H: もみガラ

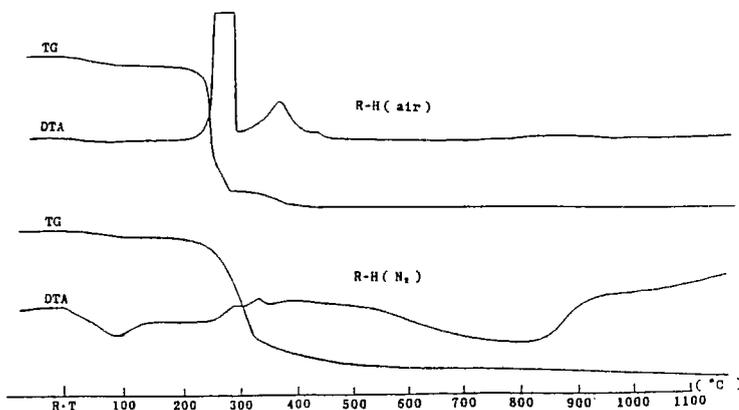


図1 モミガラのDTA-TG曲線

このX線回折分析結果によるとRH-21の場合、合成温度が1500℃で、系内をアルゴンガスで封じ込めた(反応管内容量:約650ml)状態では、そのシリカ源の殆どが α -クリストバライトとして残り、 β -SiCはわずかししか生成していない。一方、RH-14ではアルゴンガスを50ml/min流すことにより、その大部分が β -SiCに変換した。またRH-22はアルゴンガスを封入した状態にし、反応温度を1550℃にして合成した場合を示したが、RH-14と同様に大部分が β -SiCであった。しかしRH-14に比べ、 β -SiCの強度が僅かに低い。

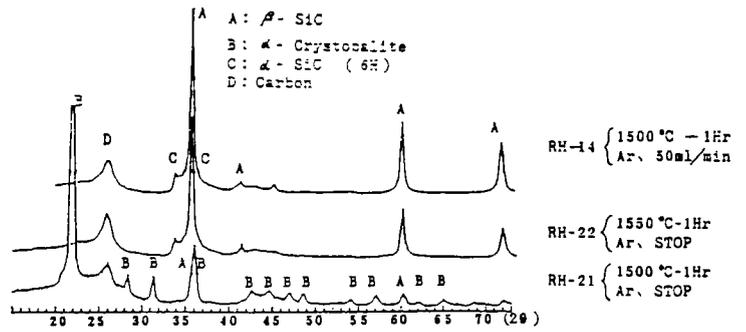


図2 SiC生成におよぼす流量・温度の影響

これらの結果を整理したものを図3、4及び5に示した。

以上の結果、条件の良い状態で合成された β -SiCの真比重は3.088であり、比表面積は9.33 m²/gであった。

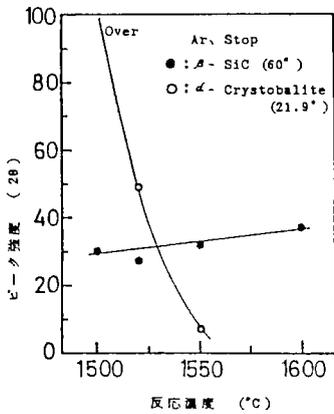


図3 温度による変化

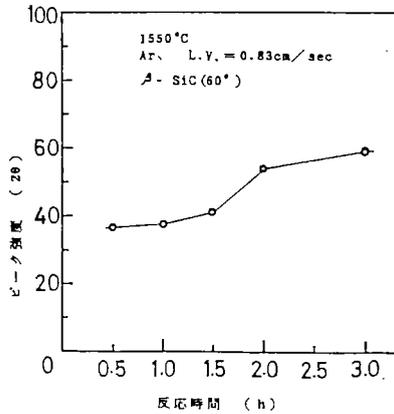


図4 反応時間による変化

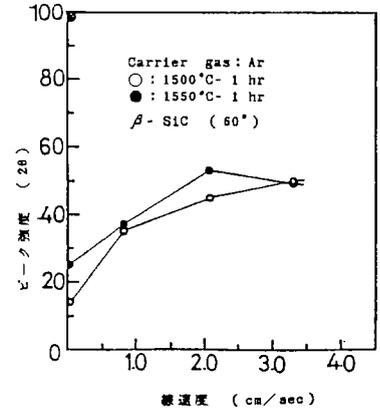


図5 アルゴンガスの線速度による変化

(2) 窒素ガスの場合

つぎにキャリアーガスに窒素を使用して合成した場合の結果の一例を図6に示した。これは図2に比べ複雑であるが、 β -SiCの他に α -Si₃N₄が生成し、また中間生成物であるSi₂ON₂が認められる。すなわちRH-60は窒素ガスを封入して、1520℃、2時間焼成した例で、図2のRH-21と同様に α -クリストバライトが生成し、その他にSi₂ON₂と β -SiCが認められる。さらにRH-64では窒素ガスを僅かに流すと、図2のRH-14と同様に α -クリストバライトの生成がなく、代ってSi₂ON₂が生成することを示している。また焼成温度をさらに高く1500℃にし、窒素ガス流量を300ml/minにした場合(RHK-16)、Si₂ON₂は消え、代って α -Si₃N₄が生成した。この場合窒素ガスが増加するほど β -SiCの生成が減少し、その結果、大部分が α -Si₃N₄であった。

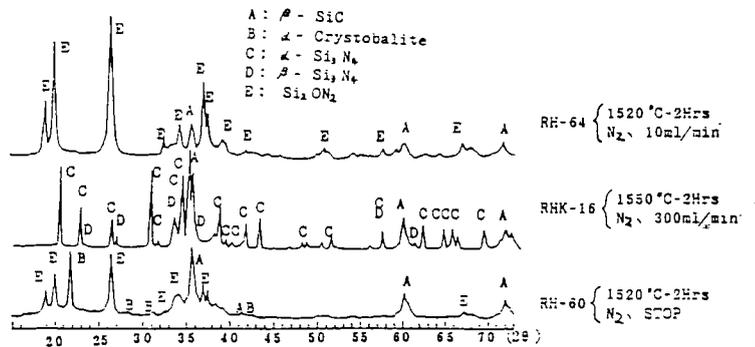


図6 SiC生成におよぼす流量の影響

特許

1. 特願 61-048414 「炭化けい素の製造法」
2. 特願 61-146706 「炭化けい素の製造法」

繊維状ケイ素化合物の合成

内容の要約

当研究室ではこれまでにシリカ、もみがら灰、緑泥石、滑石などのケイ酸およびケイ酸塩鉱物から各種セラミックスの合成を行って来た。その中でアスペクト比の大きな繊維状ケイ素化合物 (SiOC ; 通称“サイオック”)を見出した。この物質は沸酸を含む混酸及び強アルカリでも溶解せず、空气中で高温焼成してもその性質はほとんど変わらないなどの事が明らかとなった。そこで、この物質を合成し、その性状分析を行なった結果、いくつかの知見が得られた。

応用分野

新材料であるから確たる応用分野は明らかでないが、表面にOとSと混在する特徴的なセラミックスとして、利用されるものと期待される。

詳しい内容

1. 製造方法

この合成ケイ素・酸素・炭素化合物(サイオック)の製造方法は高温電気焼成炉の中で、予め出発原料である鉱物と木炭チャーを所定の組成に調整した試料を磁性ポートに入れ、炉内の雰囲気アルゴンか窒素ガスで完全に置換した状態で行なり。所定の温度まで加熱し、一定時間その状態を保持した後、さらに室温まで徐冷した後、反応物を外気に取り出し製品となる。ポート内にはおもに炭化ケイ素が生成するがサイオックは磁性ポートより離れたところ、反応温度で約1000~1300℃と推定される付近で生成している。またサイオックを純度、量とも良く製造するにはアルゴンガスで行うのが良く、とくにこのガスを封じ込めた中で合成するのが良い。ガスを封じ込んで製造した場合、磁性ポート内の炭化ケイ素の生成物は少なく、二酸化ケイ素であることが多い。

このサイオックを製造するための炭素原料とケイ素化合物およびケイ酸塩鉱物との混合割合は原料鉱物の種類によって異なる。しかし適当な温度条件下であれば、いずれの鉱物で製造する場合でも両者の混合割合は広い範囲で生成できる。

2. 実験例

(1) もみがらの場合

窒素ガスを流した非酸素雰囲気の中で、もみがらを400℃、1時間焼成して得られた灰を出発原料にした。これの元素分析値は炭素5.14%、水素2.8%、窒素0.7%、酸素9.5%で残りが無機質、おもに無定形の二酸化ケイ素である。したがって二酸化ケイ素と炭素の混合比はおよそ1対1.5である。この灰を磁性ポートに入れ、抵抗式電気炉の中心部に於て1500℃に加熱した。この時の非酸素雰囲気に使用した気体はアルゴンガスであり、これを封じ込めた中で合成した。1500℃に達した後、1時間その状態を保持した。その後電気炉への通電を停止、室温まで冷却した。

ポート内に生成した化合物は、その多くがクリストバライト(SiO_2)であり、ほかに少量の炭化ケイ素であった。サイオックはポートの位置より離れた、管内温度がおよそ1000~1300℃付近で反応管の壁に中心部分を除く全断面に輪状に固着した。これの生成量は出発原料の3~4%程度の重量割合であった。しかし容積は出発原料のそれより多く、またこの化合物は純度が高く、白色半透明であった。

化合物サイオックを走査電子顕微鏡で観察した一例を図1に示す。これによると、直径が0.1~0.2ミクロン程度で、長さは100ミクロン以上の長繊維状である。図2は化合物をフッ酸液に24時間浸した後、水洗し、乾燥処理した物の走査電子顕微鏡写真である。この化合物はフッ酸液に浸しても分離したり、溶解はせず、繊維状のままであることが分かる。

また化合物のX線回折分析結果を図3に示したが、少量の炭化ケイ素が認められ、この他に2θが約22~23度付近を頂点とする幅広い山状のピークが認められる。さらにこの生成物を光学顕微鏡の高倍率下で、偏光させ観察したところ偏光色が消光した。これらの結果から化合物は微晶質なものと考えられる。

図4は走査型オーージェ電子顕微鏡による電子線分析のスペクトル線を示す。87、270、510電子電圧の位置に大きなピークがあるが、これらはおのおのケイ素、炭素、酸素の組成の存在を示している。また図5はX線光電子分光分析のスペクトル線を示したが、950、1195、1320と1380ボルトの位置にピークが認められ、それらは酸素、炭素、ケイ素であることを示している。

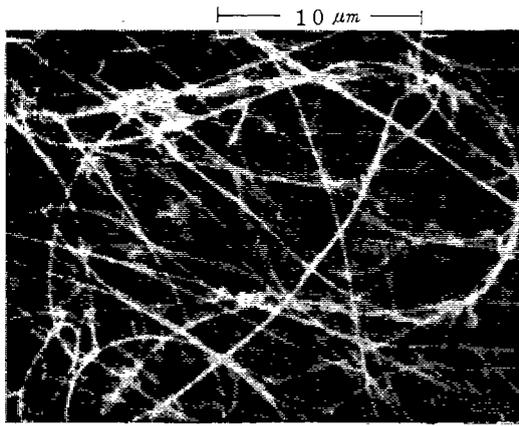


図1 サイオック

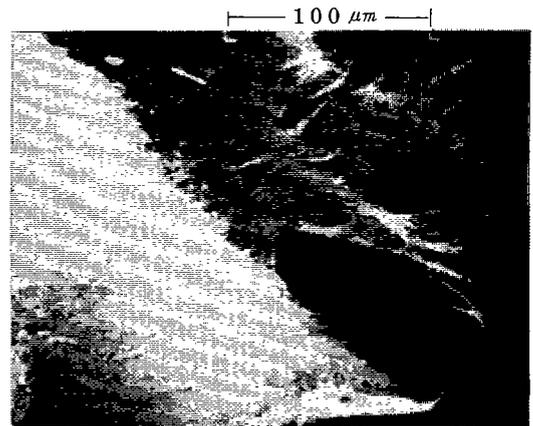


図2 フッ酸処理したサイオック

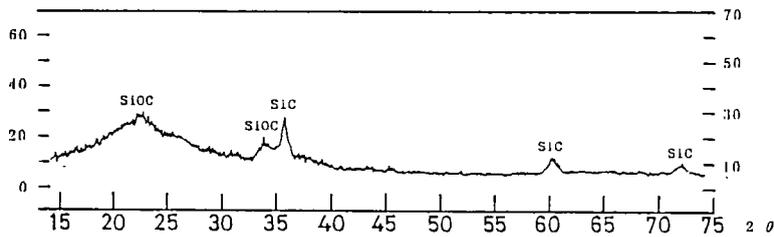


図3 サイオックのX線回析分析

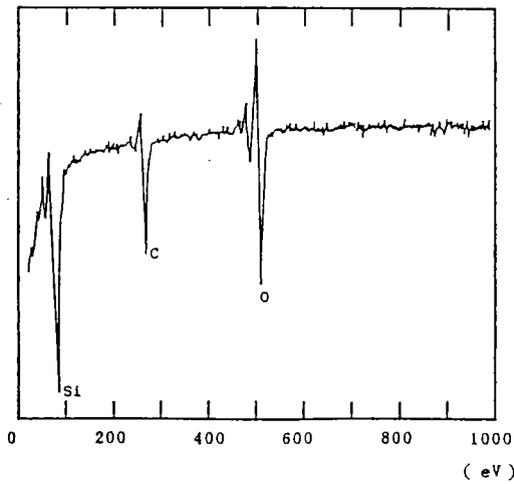


図4 サイオックの走査型オージェ分析

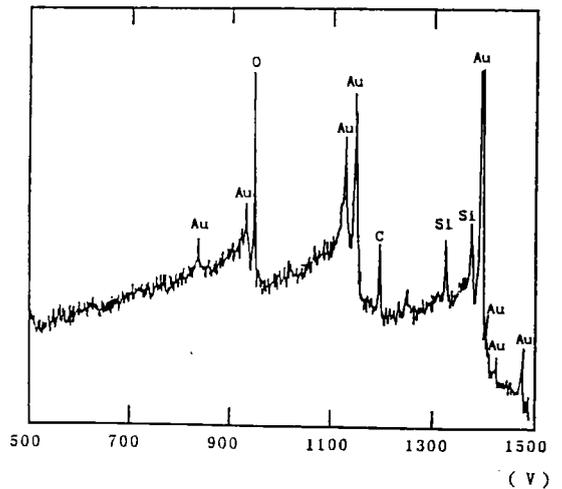


図5 サイオックのX線光電子分光分析

(2) カンラン岩の場合

粉末のカンラン岩と木炭チャーとの混合比を1対1に調合した試料を原料にして、非酸素雰囲気は窒素ガスを毎分50mlで流し、焼成温度は1500℃で合成した。他の製造条件は(1)と同様である。

反応管に固着した生成物は出発原料の2.5%ほどであり、灰白色の繊維状ケイ素・酸素・炭素化合物であった。この化合物を650℃、空气中で焼成し、さらにフッ酸と硝酸の混酸液で処理した。この精製した化合物の重量減は処理前に比べ変化がなかった。また繊維状であることの性質も変わらなかった。

特 許

特許 61-152825 「繊維状けい素・酸素・炭素化合物の製造法」

もみがらからの SiCl_4 の製造

相手企業の概要

企業名：北海道曹達株式会社（東京都）

従業員数：228名

資本金：12億2452万円

売上高：140億円

当社は、昭和24年、苛性ソーダ及び塩素製品の北海道での自給自足を目的として設立された。事業主体は北海道登別市の幌別工場であって、王子製紙苫小牧工場はじめ道内の製紙工場に製品を供給している。

指導を受けるまでの経緯

当社では、北海道工業開発試験所における SiCl_4 の研究について、新聞その他から情報を得ていた。当社は、このような分野については未経験であるが、塩素技術については充分自信を持っていた。よってこの研究が当社の塩素製品の需要拡大につながることを期待して、この技術の指導を依頼したものである。

指導の内容

1. 目的

SiCl_4 は、高純度 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiC などのファインセラミックス原料として用いられている。農産物廃棄物であるもみがらには、気候、地理的条件により 13-29 wt% の灰分とセルロースから成り、その灰には、87-97 wt% のシリカと、アルカリ及びその他の微量成分から構成されていることが知られている。我々は、このことに注目し、もみがらを適切に処理し、塩素化により、 SiCl_4 を製造する研究を行っている。この研究の一環として、もみがらを燃焼させ、得られた灰の塩素化反応実験で、アルカリ及びアルカリ土類金属塩に、塩素化反応促進効果及び妨害効果が認められた。この技術指導は、各種アルカリ及びアルカリ土類金属塩のもみがら燃焼灰の塩素化反応に及ぼす添加効果の比較、及びその作用機構について行なったものである。

2. 実験

(1) 試料

もみがら燃焼灰3種を用いた。この内、2種の灰(Ash-1、2)は、北海道内のライスセンターで米麦乾燥用の熱風発生装置として稼働中である流動旋回燃焼炉(北糖エンジンエアリング機製)で得たものである。

Ash-1は、炉の型式WHB-80-0、もみがら供給量80kg/h、温度800℃±80℃の条件で調製した灰である。Ash-2は、炉型式WHB-450-M、もみがら供給量450kg/h、温度900℃±100℃、滞留時間4時間の条件で調製した灰である。Ash-3は、内径55mmの石英反応管中に、20gの乾燥もみがらを充てん(層高10cm)し、空気2l/min流通下で800℃で燃焼させて得た灰である。灰及び反応残渣中の SiO_2 の分析は、試料を硝酸及び過塩素酸で処理分解後、 SiO_2 を不溶性にしたのち分別し、強熱して定量した。Na、K、Mg、Caは、 SiO_2 の分析で得られた母液の原子吸光分析により定量した。試料中のCは、空気中での強熱による減量から求めた。 SiO_2 の塩素化反応は($\text{SiO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{CO}$)で表され、反応にはCが必要である。本実験では必要に応じてCとして市販活性炭をAshに混合し用いた。また、添加したアルカリ、アルカリ土類金属塩として、 K_2CO_3 、 KCl 、 KHSO_4 、 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 など10種の市販品特級試薬を用いた。試料の粉碎、混合には、石川式攪拌らいかい器で1時間行い、その後、100℃、1時間真空乾燥した。比較のため、ケイ砂(α -石英、 SiO_2 97.7%)市販品 SiO_2 (無定形、 SiO_2 99.999%)を用いた。

(2) 塩素化反応

塩素化反応実験は、横型電気炉に内径30mmの石英製反応管を設置し、その中心に試料約1g充てんしたアルミナ製ポートを設置し、系内を真空ポンプを用いてArで置換した。次に、26℃/minの昇温速度で所定の温度まで昇温し、30分保持し、 Cl_2 ガスに切り換えた。この時点を実験開始時とした。反応温度は、600-900℃で±9℃以内に制御した。 Cl_2 ガスは100ml/min流した。反応終了後、Arに切り換え、室温まで降温し、試料重量を精秤し減量を求めた。 SiO_2 の SiCl_4 への転化率は、反応前後の試料中の SiO_2 を定量し求めた。

(3) 結果と考察

本実験で用いたAsh、ケイ砂、市販 SiO_2 の SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、Cの含有率を表1に示した。また図1には灰に含まれる K_2O に対し、 $\text{C}/\text{SiO}_2 = 2.5$ (モル比)になるように活性炭を混合した試料の、900

℃、1時間の塩素化反応での転化率を示してある。このように、灰中のK₂O含有率が増加すると転化率も増加する事がわかる。

表1 試料等の分析値

Sample	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	C
Ash-1	74.1	0.34	0.89	0.19	0.91	21.3
Ash-2	96.5	0.07	0.75	0.06	0.10	2.1
Ash-3	97.2	0.16	0.43	0.16	0.20	0
Silica sand	97.7	0.16	0.21	0.01	0.07	0
Commercial SiO ₂	99.999	0	0	0	0	0

表2 もみがら灰とアルカリ、アルカリ土類金属を加えた場合の効果 (900℃, 1hr)

Exp. No.	Sample	Additive (10 wt% for SiO ₂)	Conversion (wt% for SiO ₂)
1	Ash-1	-	60.4
2	"	K ₂ CO ₃	66.3
3	"	KCl	71.7(72.2)
4	"	KHSO ₄	70.4
5	"	KOH	69.2
6	"	KNO ₃	67.8
7	"	K ₂ SO ₄	69.1
8	"	Na ₂ CO ₃	44.0
9	"	NaCl	56.7
10	"	MgCl ₂	55.3
11	"	CaCl ₂	45.8
12	Ash-1+C	-	81.0
13	"	KHSO ₄	84.5
14	Ash-2	K ₂ CO ₃	1.3
15	Ash-2+C	-	47.9
16	"	KHSO ₄	82.1
17	Ash-3+C	-	49.2
18	"	KHSO ₄	70.2

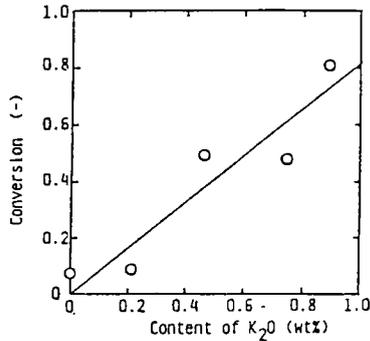


図1 塩素化反応の転化率(900℃, 1hr)

そこで次に、アルカリ、アルカリ土類金属塩を添加して反応を行った。その結果を表2に示した。K塩全体に添加促進効果が認められるが、Na、Mg、Caには反応を阻害する結果が得られた。Na1のAsh-1の場合、Cは21.3wt% (Ash-1中のSiO₂に対し28.7wt%)含まれているが、SiO₂の塩素化に必要なCの量はSiO₂の40wt%であり、11wt%低い。Na12には、CをAsh-1のSiO₂量の50wt%になるように添加した場合の結果を示してある。Na12と13の比較よりKHSO₄の効果は大きくないが、Ash-2の場合のNa15、16の比較では添加効果は非常に大きい。Ash-1と2のSiO₂の形態をX線回析で調べると、両者共α-クリストバライトであるが、Ash-1の方が回析線はブロードであった。Ash-1の調整温度はAsh-2よりも低く、従って低結晶性のα-クリストバライトであるために塩素化反応性が高いものと考えられる。さらに、Ash-1中にはもみがら中のセルロースに由来するCが残留しており、人為的にCを添加したAsh-2よりはCとSiO₂が分子オーダーで分散しているために高活性であるものと考えられる。一方、Ash-3では、SiO₂は非晶質であるが、KHSO₄の添加効果はAsh-2よりは小さい。600~900℃の塩素化反応後の試料のX線回析より、アルカリ金属塩を添加した場合、全て塩化物に変化していた。

技術的成果、効果

この技術指導はSiCl₄に関する研究の一部であって、各種アルカリ、アルカリ土類金属のもみがら灰の塩素化反応度及び添加効果についてである。これについては本文のような成果が得られた。当社としては、別途、この研究成果を工業化するについて、いくつかの試算を行った。それによると、現在問題としてあげられたことはもみからの集荷とくに集荷システムである。これについては、なお未解決の点が多いため、現在検討中である。

木酢液の精製方法と装置

相手企業の概要

企業名：下川ふるさと興業協同組合（北海道下川町） 企業名：北興化工機株式会社（札幌市）

従業員数：140名 資本金：9000万円 売上高：25億円

前者は、北海道下川町に於て、その特産品を開発する目的で設置された。なかでも同町森林組合の木炭製造工程から排出する木酢液の有効利用に力を入れている。

後者は、化工機メーカーで製糖機械、澱粉製造機械等に詳しく実績も数多い会社である。この木酢液の分留装置の製作を担当した。

指導を受けるまでの経緯

下川町森林組合では、木炭製造窯4基をもち、年間250tの製品を出荷しており、その窯の排煙の利用のひとつとして、煙を冷却して木酢液を採取している。しかしそのままでは商品になり難いので、精製を行わねばならない。そのため単蒸留を試みていたがよい製品が得られなかった。一方、北海道工業開発試験所では、数年前より木材乾留の研究を行っており、連続蒸留装置について特許を出願していた。よってその特許の情報から、この技術指導を依頼したものである。

指導内容

1. 問題点

木酢液は木質原料の炭化の際に副産物として得られ、暗褐色の溶解タールや沈降タールを含んだ有機物水溶液であり、その組成は原料木材、炭化条件、回収方法によって大きく異なる。木酢液は一般的に比重が1.01～1.08、PH2～3.5で水以外の三成分は有機酸であり、酢酸として3～8%、その他アルコール、石炭酸、クレゾール、グアニール、アルデヒド、ケトン、テルペン類などの各種の有用な有機成分を含み、医薬、食品加工、消臭、土壌改良など化学原料として利用できることが判り、再び注目されている。

従来、これらの成分の分離法としては、精留や単蒸留によって特定溜分を分留する方法がある。しかし、多成分系有機物溶液や木酢液などは熱に不安定であり、木酢液を蒸留する場合、溶解タールや沈降タールなどの高沸点物質とフェノールやアルデヒドなどが重縮合や分解を起して生成する樹脂用物質およびビッチなどが蒸留釜内の壁に付着固化し、この固化物の抜き出しが非常に困難である。このため対応できるものは減圧蒸留装置か、原因物質を事前に除いて行う方法など考えられるが、常圧で木酢原液をそのまま連続蒸留することは困難であった。

2. 方法

これらの難点を解決するため、当所において既に開発していた次のような方法を試みた。即ち、木酢液を加熱して、その留出経路に加熱ヒーター、保温材、冷却器を取付け、これにより加熱装置側の温度が高くなるよう温度勾配をつけ、この温度勾配のある部分に凝縮液の取り出し口を数ヶ所設置すると共に、少なくとも最初の凝縮液取出し口の温度を水沸点以上の温度に維持して、凝縮温度別のタール、油、水などを取り出すようにした。このようにして木酢液の各溜分を分離する。

3. 実験

下川産の木酢液について次のような実験を行なった。

110℃～158℃の加熱管に木酢液を連続供給して、管内で沈降タールなどが困化しないよう蒸発気体とともに流出させて回収し、蒸発気体は順次低温となる凝縮器に通して分留した。各分留液の収率と生状分析から、木酢液の供給速度、恒温槽温度、凝縮器の設定温度などの最適条件を検討する。図1に木酢液の供給速度と各溜分の収率との関係を示す。No.1は不揮発性タールを含む溜分、No.2、3、4、5は番号が大きいほど凝縮温度が低くなる溜分である。No.1のタール分は供給速度が小さくなると収率が小さくなり、供給速度5.5ml/minではその収率は8%であり、沈降タールの焦げ付きは起こらず適当な供給速度と考えられた。さらに濃度によって異なるが、No.1の収率を約5%とすると焦げ付きが起こらず、その時必要な供給速度と恒温槽温度を予測できる図2に供給速度別の木酢原液の酢酸濃度と各溜分中の酢酸濃度との比を示す。酢酸濃度は、No.1 > No.2 > No.3 > No.4 > No.5の順であった。

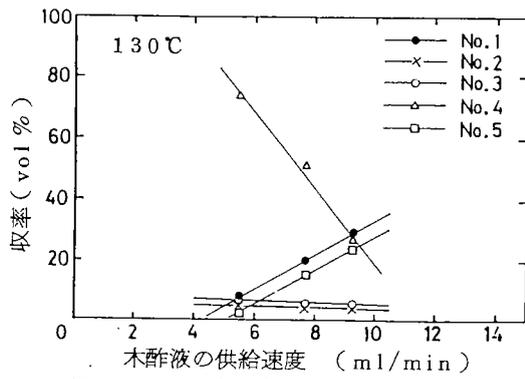


図1 供給速度と各留分の収率との関係

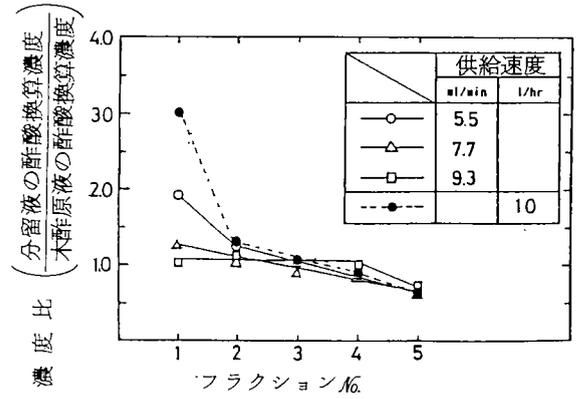


図2 各留分の濃度比と供給速度との関係

技術的成果、効果

この実験の結果をもとに処理速度10 l/hの木酢液連続蒸留精製装置を製作した。その装置の写真を図3に示す。

本装置の運転結果を図2中に点線で示す。本装置では、色、透明度、香気、組成の異なる留分を連続的に回収することができた。それらは、黒色タール状の液体、褐色、透明液、無色透明液及び淡黄色透明液である。No.3の無色透明液はスプレー消臭剤の原料となり、他のフラクションも土壌改良剤や有機化学原料としての利用が期待される。

関連特許

特許 第1196027号

「熱分解生成物の分留方法」

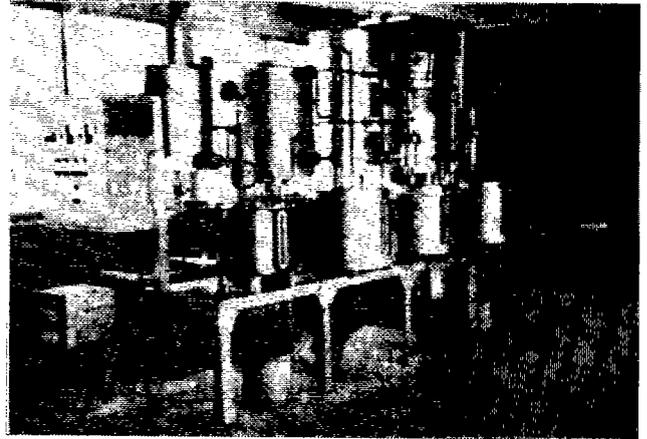


図3 実際化した装置(10 l/h)

流動層による食品の凍結

内容の要約

この研究は、媒体流動層凍結法により食品（にんじん、いも、だいこんなど）のバラ凍結を試み、凍結速度と品質、流動化粒子の付着、解凍食品の重量損失割合など、基礎的問題について、直接流動層凍結法、大形冷凍庫凍結法と比較検討したものである。

応用分野

近年、食生活の合理化が進みコールドチェーンの充実、発展等も加わり冷凍食品の消費量は急増中である。なかでもグリーンピース、小エビ、角切りのにんじん、いもなど小さな冷凍食品は、調理の簡便さもあり消費量は多い。

これら小さな食品の凍結は、ある量だけまとめて凍結するブロック凍結が行われているが、凍結時間も長く、小量消費したい場合でもブロック全部を解凍しなければならないなど、取り扱いの面でも問題がある。

これに対し、バラ凍結は凍結時間も短かく、凍結後の取り扱いも簡単であることから次第に取り入れられてきている方法である。

このバラ凍結の一つに流動層凍結法がある。

詳しい内容

1. 実験装置

実験装置の概略を図1に示す。流動層本体は内径75mm、高さ1000mm、肉厚5mmの亚克力円筒で、外部から流動状態を観察できるようになっている。流動化空気は圧縮空気をボルテックスチューブから噴出させ、温度を $-40 \sim -50^{\circ}\text{C}$ に下げオリフイスメーターで流量を測定した後、流動層下部へ吹き込んだ。冷風は多孔板を通過、流動化粒子を流動させて流動層を形成し、同時に所定の温度に冷却した後外へ放出する。装置は、厚さ50mmの発泡スルロール板で外側を断熱した。流動層温度はボルテックスチューブの開度で調節した。流動化粒子には、球形であり密度が適当(0.34g/ml)な成形アルミナ粒子を使用した。その平均粒径は 0.52mm と 0.79mm の2種類である。

食品は、にんじん、だいこん、いもで球形、円柱形に切り出して使用した。他にアスパラ、小みかん、小たまねぎ、めきゅべつも使用した。大きさは球が 12 、 18 、 $29\text{mm}\phi$ 、円柱が $12\phi \times 12$ 、 $18\phi 18$ 、 $29\phi \times 29\text{mm}$ である。

2. 食品の流動化条件

成形アルミナ粒子や大福豆を流動層内に充てんし、底部から空気を吹き込んで流動させた時の充てん物層の圧力損失は、空塔基準のガス流速(U_0)によって図2のように変化する。図中Aは成形アルミナ粒子のみを充てんした場合で、圧力損失一定となる流速が最小流動化速度(U_{mf})である。同図Bは大福豆の結果である。この場合は気泡が層全体に広がり、大福豆の層がピストンのように押し上げられたり、落下したりするスラッシング状態になるため圧力損失は一定とならず上下に変動する。直接流

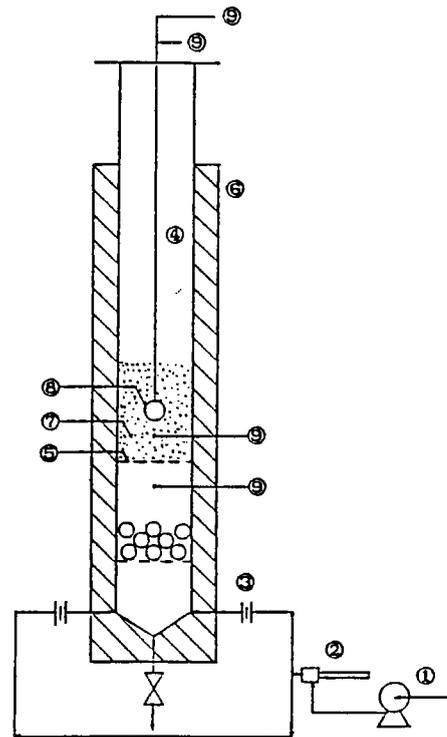


図1 実験装置

- ①コンプレッサー ②ボルテックスチューブ
- ③流量計 ④流動層 ⑤分散板 ⑥保温板
- ⑦媒体 ⑧試料 ⑨熱電対

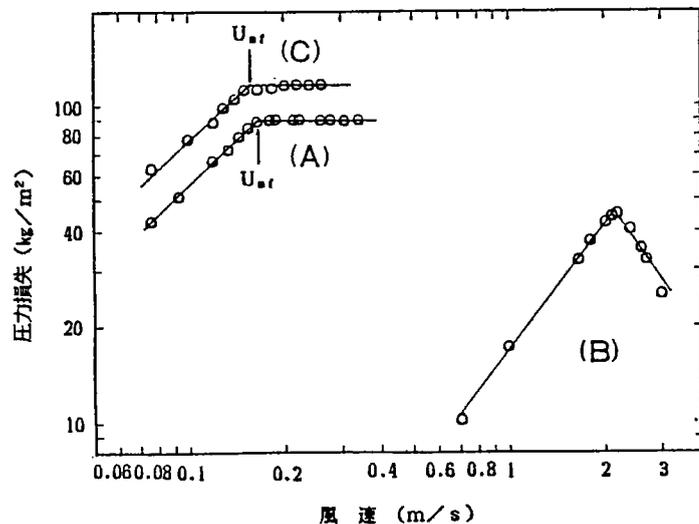


図2 流動層圧力損失と風速との関係

動層ではこのような流動状態になる可能性が大きい。

また、同図Cは形成アルミナ粒子と大福豆とを共に充てんした場合で、アルミナ粒子は大福豆の層の空隙で流動するためUmfの値は一番小さい。媒体流動層法はこのような流動状態になる。このように10~30mmの食品では媒体流動層法の方がかなり小さな吹き込み空気量で流動する。

3. 食品の凍結実験

実験は食品の小塊を図1に示すようにして行った。食品の中心温度の経時変化の測定例を図3に示す。曲線Iは媒体流動層、IIは大形の冷凍庫による凍結の結果である。両曲線とも-1℃付近で温度変化がないのは、供給した冷熱が食品中の水分の凍結潜熱として使われるためである。この温度帯の通過時間がIIのように長くなると結晶の大きな氷が生成し、食品の細胞は破られ風味を左右するドリップが流出する原因となる。そのため、以前はこの最大氷生成温度帯の通過時間を小さくする凍結方法が考えられてきた。

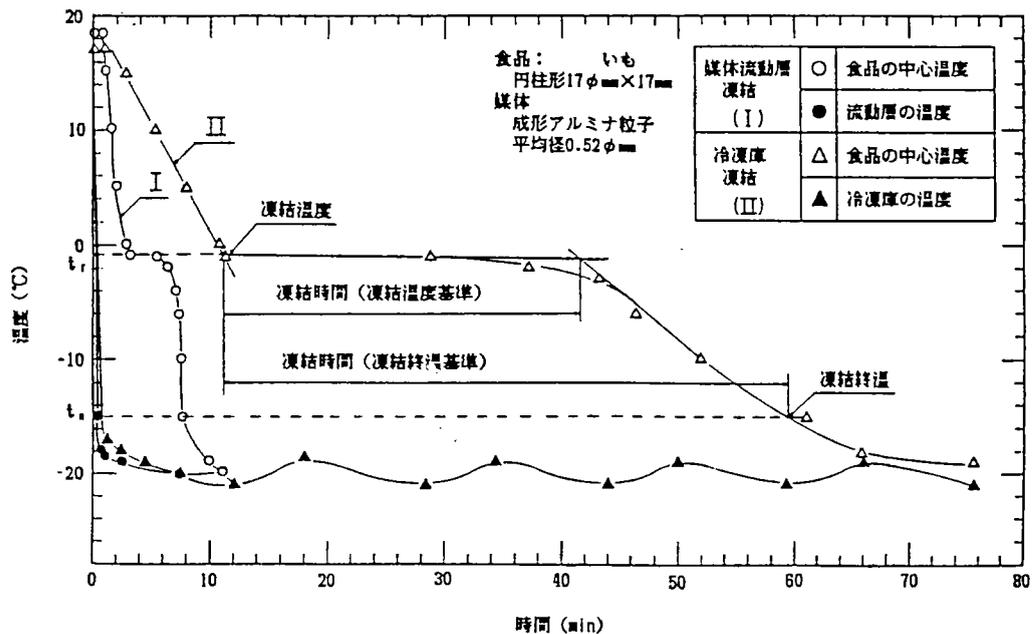


図3 食品の中心温度の経時変化

しかし、最近、品質上から中心部の温度が充分低温に冷却することが要求され、国際冷凍協会 (IIR) では、中心部の冷却終温が-15℃以下であることを基準としている。従ってこの場合、凍結時間はそれまで冷却するのに要する時間ということになる。

4. 食品の熱伝達率

各食品について熱伝達率を求めた。その結果媒体流動層凍結の値は、1.5~2.0倍高い値を示した。食品の別では-20℃の場合、高い方からだいこん、にんじん、いもの順となった。

また、媒体流動層法による熱伝達率は直接流動層法の3倍であった。

5. 流動粒子の付着

流動層内に食品を投げ込んで、自由に流動凍結させた場合は固定した場合の約1/3と低い値を示した。ここでは1個投入の値であるが、多数個の場合は食品と食品の衝突などによってさらに低い値が期待できる。

6. 氷結晶の観察

また顕微鏡写真による氷結晶の観察を行った。図4(A)の写真によると媒体流動層凍結の氷の結晶は丸く、小さく、その大きさも揃っているのに対し、冷凍庫凍結の方は細長く、大きく不揃いである。このような場合には、同図(B)の写真のように食品の細胞が破られドリップが流出するので重量損失割合も大きくなる。

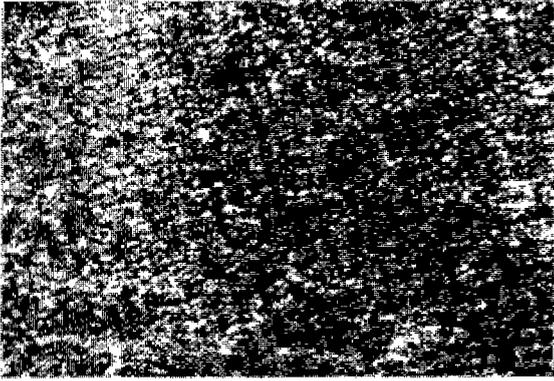


図 4 (A)媒体流動層凍結の水の結晶

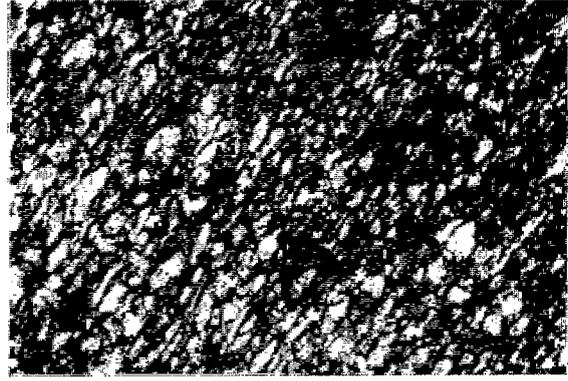


図 4 (B)冷凍庫凍結の水の結晶

生物学的二段処理法による有機性廃水の処理

相手企業の概要

企業名：株式会社明電社 従業員数：4400名 資本金：114億7000万円 売上高：1300億円
 当社は、我が国有数の電機メーカーであるが、近年持てる電気技術、メカトロ技術等を応用して、水処理システムの開発を行ない数多くの実績を挙げている。

指導を受けるまでの経緯

前述のように、当社は水処理システムの開発を行ってきた関係から、活性汚泥などの微生物処理を手がけている。そのうち、「明電トントシステム」は、家畜糞尿からメタンガスとコンポストを得る無希釈、高負荷発酵システムである。このような業務の経緯から、より効率的な有機性廃水処理の開発が要望されたので、低温メタン発酵菌の開発などを含めて、この技術指導を依頼したものである。

指導内容

1. 概要

ここでは有機性廃水の処理法として、嫌気性ろ床法と回分式活性汚泥法とを組み合わせた生物学的二段処理法を用いて、実用化に対する技術的検討を目的とした実験を行い、次のような知見が得られた。

- イ. 嫌気槽からのガス発生量は、実験開始後65日目で確認された。
- ロ. 嫌気槽において、水理学的滞留時間(HRT)を20、10、5日と短縮させて馴養を行なったことは、嫌気性菌のろ材への捕捉や固定化に効果があった。
- ハ. 生物学的二段処理法によれば、高濃度有機性廃水を、無希釈で処理しても高い除去特性を得ることができた。

2. 実験

(1) 実験装置

図1に実験装置のフローシートを示す。嫌気槽は、遮壁により第1室から第4室に分けられており、第1室に供試原水が供給され第3室にろ材としてホッキ貝を充填したかごを装着した。第2室、3室の上部は密閉され、そこで発生したガスは回収できる構造とした。なお、本実験に使用した装置は、豚10頭(0.1m³/日)規模に相当する。

(2) 運転方法

種汚泥として、既存設備のメタン発酵槽消化汚泥を嫌気槽に投入した。投入後、20日間馴養運転(HRT20日)してから、HRTを10日に変更し、初期運転を開始した。HRT10日に設定後、この設定順で嫌気処理が定常に達したところで、HRTを5日に変更した。なお、嫌気槽の処理水質が安定した時をその設定値に対して定常になったと判断した。

好気槽には、供試原水で馴養した活性汚泥混合液を種汚泥として投入した。嫌気処理水の好気槽への供給は、初期運転開始後3日目に行ない、図2に示した工程で回分処理を開始した。

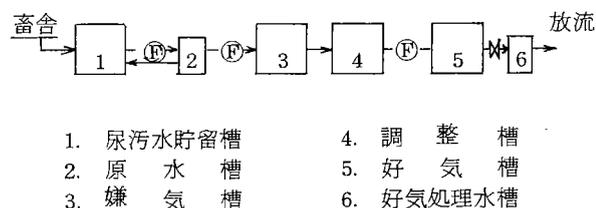


図-1 実験装置のフローシート



図-2 回分法における工程(1サイクル)

(3) 定常運転

嫌気性ろ床が安定した状態下で定常運転を行なった。定常運転の運転条件は表1に示すとおりである。

3. 実験結果および考察

(1) 初期運転時の処理特性評価

供試原水の組成を表2に示す。また初期運転期間中のガスの発生量と、BOD濃度の経日変化を図3に示す。

初期運転において、嫌気槽におけるHRTを20日、10日、5日と低下させて運転したことは、嫌気処理水の

処理水質が50日目以降から安定していることから、ろ材の捕捉や固定化など嫌気性菌の馴養に効果があったことを示唆している。

(2) 定常運転時の処理特性評価

初期運転の結果から、嫌気処理水が安定していること、嫌気槽からのガス発生が確認され、そのメタン濃度が高いことから、嫌気性ろ床が安定した状態下に達したと判断して、初期運転開始後100日目から定常運転を行なった。

嫌気処理水および好気処理水の分析結果を表3に示す。最終処理水(好気処理水)のTOC濃度がほぼ100mg/ℓ以下という値が得られました。またBOD値が100mg/ℓ以下になっていた。

二段処理、嫌気処理、好気処理の各プロセスにおける処理性能を示すと表4のとおりである。

二段処理プロセス全体では、BOD、TOCとも80%以上の除去率で、高濃度有機性廃水が無希釈で処理しても、高い除去特性を得られることができた。

表1 運転条件

嫌気槽有効容積(m ³)	0.5
嫌気槽 HRT(日)	5
好気槽有効容積(m ³)	0.3
送風量(ℓ/分)	30
MLSS濃度(mg/ℓ)	3000
SRT(日)	120

表2 供試原水の組成

	濃度		備考	
	範囲	平均		
SS (mg/ℓ)	17~2188	582	原水	
BOD(S) (#)	1520~4200	2732		
BOD(F) (#)	53~2800	1044		
COD (#)	195~790	421		
TOC (#)	458~1863	910		
T-N (#)	487~2045	957		ろ液
NH ₄ -N (#)	190~996	608		
(NO ₂ +NO ₃)-N (#)	3~530	78		
T-P (#)	19~50	37	採水時	
pH (-)	7.03~8.61			
ORP (mv)	-160~-340			

技術的成果、効果

現在は、この実験で得られた知見を基に、実規模(豚250頭相当)のパイロットプラントを設計、製作し、検証実験を行なっているところである。

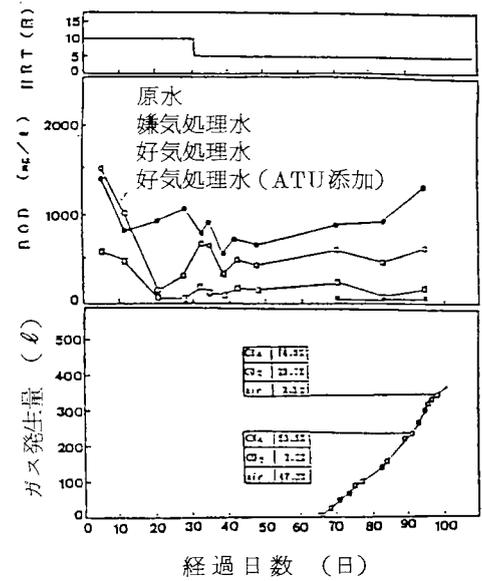


図-3 生物学的二段処理法の処理性能(初期運転)

表3 嫌気処理水と好気処理水の分析結果

	嫌気処理水		好気処理水	
	範囲	平均	範囲	平均
BOD(F)(mg/ℓ)	183~570	367	67~277	193
BOD(A) (#)	—	—	48~91	67
COD (#)	176~417	276	208~552	363
TOC (#)	210~864	449	59~178	107
SS (#)	73~215	165	42~107	70
T-N (#)	629~1154	841	246~986	464
NH ₄ -N (#)	179~940	554	40~205	104
(NO ₂ +NO ₃)-N (#)	1~5	3	107~933	336
T-P (#)	24~55	38	31~51	43
有機酸 (#)	218~528	361	—	—
色度 (度)	1215~5173	2630	599~2783	1516
pH	7.98~8.41		7.01~8.31	
ORP (mv)	-220~-280		-70~+20	

BOD(A): ATU添加によるBOD

表4 処理性能の一覧表

		二段処理プロセス	嫌気プロセス	好気プロセス
基質除去率(%)	BOD(F)	81.5	64.8	47.4
	BOD(A)	93.6	—	81.7
	TOC	88.2	50.7	76.2
	T-N	51.5	11.5	44.8
	SS	88.0	71.6	57.6
硝化率(%)		—	—	76.3

気泡塔による活性スラッジ処理

内容の要約

気泡塔は気液接触装置として従来化学工学の分野で多くの研究がなされてきたが、近年塔型発酵槽、堅型曝気槽など微生物の好気培養装置としての研究がみられるようになった。

現在実用化されている気液接触装置としては規模および設置数からみて廃水処理における曝気槽が最大のものである。曝気槽は、その処理量が大きいだけにわずかの処理効率の差でも全体としては大きな影響をうけ、従来特に曝気方式を中心に種々の形式のものが考案されている。

ここでは気液接触装置として構造が簡単で、比較的気液界面積が大きくとれる気泡塔をとりあげ、空気利用効率の向上および所要設置面積の節減を目的として、活性スラッジ処理槽としての観点から、その特性を在来の角型曝気槽と比較検討した。

応用分野

都市下水、食品加工場、水産加工場、でんぶん工場等の排水処理に用いられる。

詳しい内容

1. 実験装置

装置は図1に示すように1段、6段気泡塔および現在最も多く活性スラッジ処理に使用されている標準型式のものとして散気式角型曝気槽の3種の実験装置を透明アクリル板によって作製した。

気泡塔は内径150×3,000mmH、また角型槽は700L×120W×1,000mmHで液量はおのおの50ℓで使用した。

通気は角型槽では1mm径孔17個のパイプスパージャー、また気泡塔では17mmピッチ正三角形、配置で径1mm孔73個をあけた多孔板を空気吹込み分散板として底部にとりつけた。さらに6段気泡塔では3mmピッチ正三角形配置で径2mm孔19個をあけた多孔板5枚を気泡塔ユニットフランジ部に挿入し、500mm間隔で6室に区分した。

槽の温度調節は角型槽および1段気泡塔は槽中間部6段気泡塔では下部より1段および4段目に测温抵抗体を挿入し、槽外周に巻きつけたリボンヒーターによって液温を調節した。

各曝気槽にはおのおの沈でん槽（液量15ℓ）、廃水添加およびスラッジ返送用の定量ポンプ、およびポンプ作動制御用タイマーを有する。

2. 実験

(1) 酸素吸収量の測定 亜硫酸ソーダ法により通気量0.05~0.6VVMの範囲における酸素吸収量を測定した。通常用いられている SO_3^- 濃度の分析による方法は多段系の場合採用し難いので、各槽に0.8N- $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 10^{-3}M - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 液50ℓを入れ、下部より通気を行なって槽上部より排出される排気中の酸素濃度を酸素分析計によって測定し、この値と空気流量から槽内で吸収された酸素量を求めた。各槽の測定結果を図2に示す。気泡塔では1段および6段塔とも殆んど同じ値を示した。角型槽とはスパージャー孔数が異なるので全く同一には比較

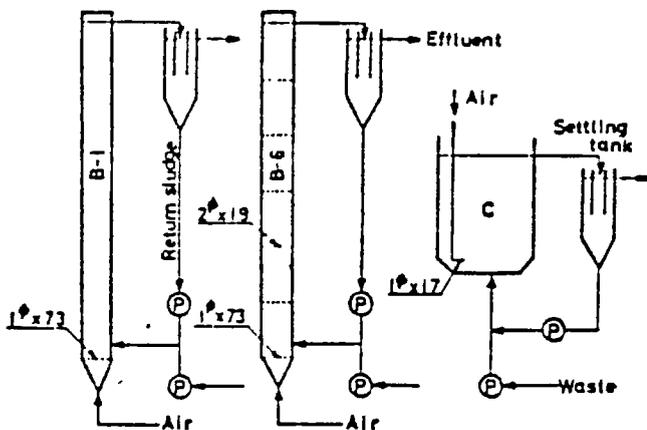


図1 実験装置

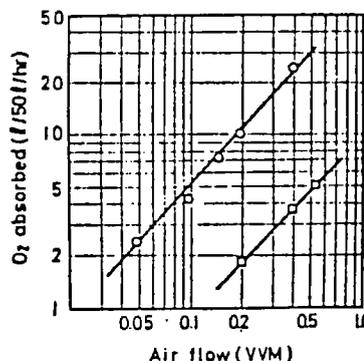


図2 酸素吸収
○気泡塔
□角型槽

できないが、同一通気量において気泡塔は角型槽に比し約5倍高い酸素吸収量を示した。

(2) 液混合特性の測定 各槽内における液の混合特性の測定は角型槽 0.4 VVM、気泡塔 0.1 VVMの通気を行ないながら下部より連続的に希釈率 $D = 0.2 \text{ hr}^{-1}$ で水を送入し、トレーサーとして記録計用赤インク 20ml を送入口に瞬間的に注入、以後上部より排出される流出水の色度を光電比色計フローセルによって連続的に記録した。

槽内における送液の滞留時間分布を表わす θ 応答の測定結果を図3に示す。ここで ϕ はトレーサー添加後の経過時間 (t) を平均滞留時間 (θ) で除したもので、また $E(\phi)$ は廃出液中のトレーサー濃度 (C) をトレーサーが全槽に均一に混合したときの濃度 (C_0) で除した値で、共に無次元値である。

(3) 各槽による活性スラッジ処理実験 活性スラッジの処理実験には表1に示す合成廃水を用い BOD 負荷 0.9~3.6 g/l/d の範囲で連続処理を行った。通気量は図2の結果からほぼ同一の酸素供給がえられる流量として気泡塔 0.1 VVM、角型槽 0.4 VVM とした。処理温度は 25℃、スラッジ返送比は 33% である。

図4に BOD 負荷 1.8 g/l/d における各槽内の DO 分布を示す。廃水添加およびスラッジ返送はこの場合 2分 ON - 3分 OFF で、これにしたがって DO 値は廃水添加時に下降し添加終了と共に上昇する波状に記録される。

連続処理における各槽曝気液の分析値は BOD 負荷 0.9~3.6 g/l/d の範囲においては BOD、COD 除去率には殆んど差は見られなかった。しかし図5に示すように各槽の SVI 値には大きな相違があらわれている。

また角型槽および1段気泡塔では廃水負荷量が大きくなると糸状菌の発生がみられてバルキングを起し、2.7 g/l/d の BOD 負荷時に SVI は約 200 に達した。しかし6段気泡塔では SVI 増大の傾向は全くみられず、特に6段塔の1段目には6倍の BOD 負荷がかかっているにもかかわらず、BOD 負荷 3.6 g/l/d に至るまで SVI 値は正常値を保った。この各槽の傾向は合成廃水に替えてアルコール蒸留廃液希釈液 (BOD 750 ppm) を用いて行った実験でも全く同様であった。

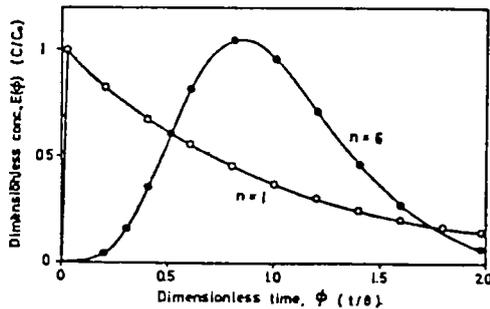


図3 混合特性

- 気泡塔1段と角型層
- 6段気泡塔

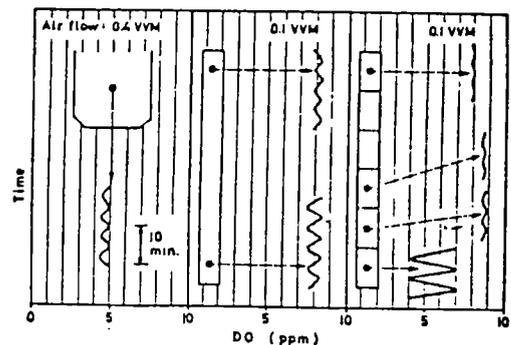
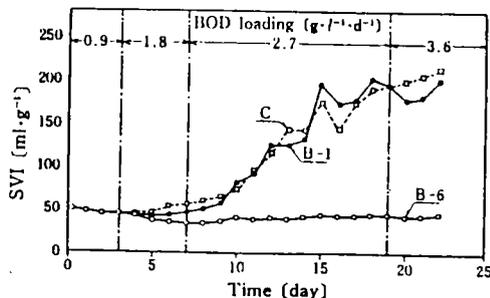


図4 DO 分布



- 6段塔型ばつき槽 (B-6)
- 1段塔型ばつき槽 (B-1)
- — 角型ばつき槽 (C-1)

図5 連続処理における SVI 値の変化

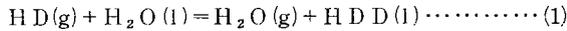
表1 合成廃水の成分

Glucose	0.5 g/l
Peptone	0.5 g/l
KH_2PO_4	0.5 g/l
BOD	750 ppm
COD	530 ppm

高性能重水分離濃縮触媒

内容の要約

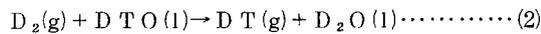
重水製造法としては、既に工業化されている“GSプロセス”がある。この反応は触媒を必要としないので便利である。しかし、硫化水素は猛毒であり、かつ腐食性がはげしいので、環境保全上から考えても問題がある。これに代る最も魅力ある方法として、液状水/水素間水素交換反応



を利用する方法である。

この方法は、上記のような欠点を持たないばかりでなく、化学平衡論的にもGSプロセスより有効である。しかし、この反応が現在日本で注目されているのは重水製造法としてではなく、重水および軽水中のトリチウムを除去しようとする環境対策技術としてである。現在、日本では初めての国産重水炉原型炉「ふげん」（出力16.5万kw）が稼動している。この場合中性子減速剤として用いられている重水と中性子の間に核反応が起り、トリチウムが生成する。

このトリチウムを



なる交換反応を利用して重水から抽出し、熱拡散法などで濃縮しようとするものである。

しかし、(1)あるいは(2)の反応は触媒がなければ進行せず、特に常温・常圧においてこれらの反応を促進する高活性・長寿命の触媒が必要である。

この研究は、触媒担体の疎水性という点に注目して、結果として、従来の触媒より約1000倍の高活性で、かつ長寿命の触媒を見出した。

応用分野

ここで開発されたSDB触媒は動力炉核燃料開発事業団に採り上げられ、これを用いた気液分離型交換塔は、トリチウム水用として「ふげん」に附設され、世界で初めて重水中のトリチウム除去に成功した。

詳しい内容

1. 経緯

この触媒に関して、マンハッタン計画以来長年に亘り研究され、その結果従来最高とされていた白金-活性炭触媒は水蒸気-水素系については活性であるが、触媒層が一旦水に触れると、その触媒活性は数桁下り、使いものにならなかった。そこで1977年、カナダのButler等は本反応用の触媒に関し極めて興味ある発表を行った。彼等の基本的着想は極めて単純明快である。白金-アルミナ、白金-活性炭などの触媒は水に触れると失活する。それなら水にぬれない触媒を作ったらということである。彼等は色々検討した結果、高活性な触媒として、白金-テフロン、あるいは白金-炭素-テフロンを提案した。この情報を基に、我々は本研究を開始し、先づこの“疎水性担体の効果”の当否を確かめるとともに、更に高活性、長寿命の触媒の開発を目的として実施した。

2. 実験

表1に、各種触媒の反応を開始してから2時間後の相対活性 K' を示す。 $\#6.1 \sim \#6.3$ のバイコール多孔性ガラスは非常に親水性であるが、その表面水酸基をトリメチルシリル化すると安定な疎水材料に改質できることを我々はすでに知っていた。そこで、シラザン処理及び未処理の多孔性ガラスを担体とする触媒の活性を比較した。その結果、疎水化することにより、多孔性ガラス担体の比表面積は半減するが、 K' は逆に200倍に増加し“疎水化”の効果の大きいことを認めた。そこでシリカゲル、活性アルミナ、活性炭についても同様の実験を行うとともに、カナダ型の白金-テフロン触媒を試作試験した。その結果、その K' はそれまでの最高となった。次に、米国ウォーターズ社のポラパックQに着目した。これはガスクロマトグラフィ用分離材として市販されているステレン-ジビニルベンゼン(SDB)共重合体からなっている球状多孔性ポリマービーズであり、メタノール、エタノールより水蒸気を早く溶出することから極性の小さい物質として知られていたからである。測定の結果、その K' は従来最高の活性を持つ白金-活性炭触媒より6.6倍、またカナダ型新触媒より1.7倍大きいことを見出した。

表2にはポラパックQと同じSDB共重合体であるが、極性の異なる各種製品の担体とする1wt%白金触媒(SBD触媒)の K' を示した。ここに極性とはポラパックについてはメーカーがGC用分離剤としての性能が定性的に公表している特性であり、極性が小さいほど一応疎水性が大きいものと判断される。ショーデックスは同じくSDB共重合体に属するが、ゲルろ過クロマトグラフィによる分子量分布測定用として開発された昭和電工株式会社製のもので、103

表1 各種白金担持触媒の触媒活性

No	担体	メーカー	還元温度 (℃)	粒度 (μm)	触媒 使用量 (g)	相対活性 k'	比表面積 S(m ² /g)	比活性 (K'/S)×10 ²
1	バイコールガラス(処理)	コーニング 7930	250	500-700	1	1.00**	87	1.14
2	" (")	"	"	125以下	1	2.20	87	2.52
3	" (未処理)	"	"	500-700	3	0.005	154	0.0032
4	シリカゲル(")	島津(GC用)	"	177-250	3	1.35	470	0.28
5	" (処理)	"	"	"	1	7.33	320	2.29
6	活性アルミナ(未処理)	キシダ化学(GC用)	"	"	3	0.80	310	0.25
7	" (処理)	"	300	"	1	1.81	247	0.75
8	活性炭(未処理)	島津(GC用)	380	"	1	2.59	1,000	0.25
9	" (処理)	"	"	"	1	1.85	1,000	0.19
10	カーボシーブB	スーベルコ	300	"	1	5.02	1,000	0.50
11	テフロン 914 J	三井フロンケミカル	"	~1,000	1	9.93	0.4	2480
12	ポラバック Q	ウォターズ	200	149-177	0.1	170	634	26.8

*) 白金濃度はNa11が0.5wt%, それ以外はすべて1 wt%

***) 絶対値: 1.22×10^{-3} mol/hr·g

表2 各種白金-SDB共重合体触媒の触媒活性

触媒	粒度 (μm)	極性	相対活性 k'			相対比活性 k'/S			比表面積 S(m ² /g)	
			0 (hr)	2 (hr)	22 (hr)	0 (hr)	2 (hr)	22 (hr)	担体	触媒
			ポラバック N	149-177	中	390	390	240	0.93	0.93
" P	"	小	—	230	150	—	1.49	0.97	162	154
" PS	"	小	61.1	36.6	31.4	0.43	0.25	0.22	119	142
" Q	"	小	240	160	170	0.39	0.26	0.27	639	622
" QS	"	小	610	460	330	0.99	0.74	0.53	565	618
" R	"	—	170	190	170	0.28	0.32	0.28	598	603
" S	"	中	150	55	2.1	0.29	0.11	0.004	519	516
" T	"	大	22.9	14.9	6.5	0.24	0.15	0.065	97.5	97.4
ショーデックス 103	105-149	小	460	370	250	0.69	0.56	0.38	648	663
" 104	149-177	小	—	730	500	—	1.17	0.80	653	—
" 104	105-149	小	—	1470	500	—	2.35	0.80	651	625

*) 白金濃度: 1 wt%

は 10^3 まで、104は 10^4 までの分子量のものに適用される。本試験では、その製造元である昭光通商株式会社より、ポラバックと同程度の粒状のものを提供を得た。

表2に見るように、極性の小さいポラバックQおよびこれをシラン処理したポラバックQSのK'が大きい。ショーデックス103はポラバックQと同等品と言われているものであり、事実その表面積はポラバックQあるいはQSのと同程度であり、触媒活性も大差はない。ショーデックス104のK'はこれまでのところ最高であり、白金濃度1%の場合、白金-活性炭のより570倍、また白金濃度2%では約1,000倍高く、本交換反応が経済的に成立する最低の触媒活性を20倍以上上廻っており、実用化の見通しを得た。

特 許

特許第1374226号

「水-水素系同位体交換反応用成型触媒及びその製法」

きのこ製造残渣の流動炭化試験

相手企業の概要

企業名：廃棄物工学研究所（北海道江別市）

当所は、技術士事務所（科学技術庁登録No.11329号）として、廃棄物の利用技術についてコンサルタントを行なっている。主な実績をあげると、石炭火力発電所のフライアッシュを原料とするけい酸カリ肥料の製造、都市ごみ流動焼却炉、あるいはオガクズ炭火炉などの技術指導及び各自治体のごみ質調査などがある。

指導を受けるまでの経緯

（株）釧路市複合農業開発会社は“丹頂しめじ”という銘柄のしめじきのこを生産している。その生産工程は、約2ℓ程度のポリびんに、オガクズ、その他を混入した菌体を入れ、それに菌を植え、定温室で培養するものである。

きのこの採取した後の菌体は、再度使用できないので廃菌体として処分されるが、日量6tの排出量があるため、その有効利用のひとつとして炭化して土壌改良材として使用することが考えられた。よって廃棄物工学研究所がその製造プラントを設計するに当たって、基礎データを得ることを目的として、この技術指導が行なわれた。

指導内容

1. 試料

試料は前記公社のきのこ工場より排出される廃菌体で、主として大麦のふすま、オガクズ、泥炭その他を混入したものである。試料の工業分析値と元素分析値は表1に示す通りであるが、元原料の水分は55～60%（季節により変動する）程度含まれているので、炭化実験の試料は乾燥機にかけたものを用いた。

2. 実験装置

このプロセスは流動層（攪拌機付）を用いて、内熱方式により自己炭化を行うものである。実験に用いた装置は内径150mmφ及び300mmφの2基であるが、型的には大きな違いがないので前者の概略を図1に示した。

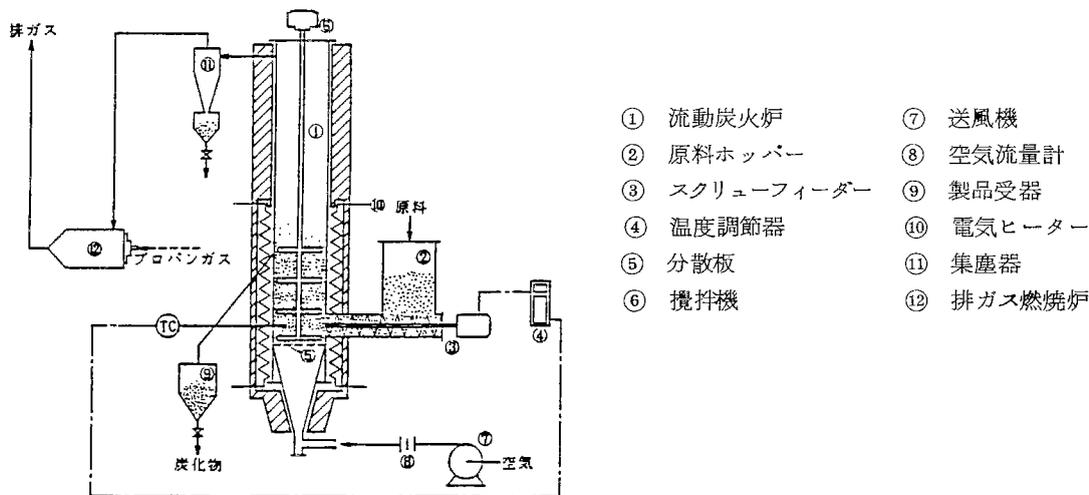


図1 実験装置

3. 実験

(1) 最少流動化速度 (Umf) の測定

透明アクリル製流動層で測定した。測定値を図2に示した。これによると炭化物のUmfは約25cm/secである。

(2) 炭化試験

空塔速度Uoと原料供給量との関係を図3に示した。このように操作条件として温度340℃、Uo 10cm/sec程度が基準とみられ、そのときの処理量は乾試料ベースで970kg/m² hvである。また図4に各温度の製品収率を示した。

この実験により得られた炭化物の工業分析値を表1にまた排ガスの成分は表2に示した。

(3) 考察

炭化試験を行ってみて、良質の製品が得られるが、實際化に当たって次の点に留意する必要がある。

ひとつは、クリンカーの発生である。この原因は、おそらく泥炭でないかとみられるが、操作条件によってはこ

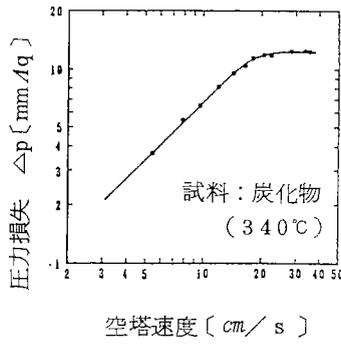


図2 Umfの測定
試料：炭化物（340℃）

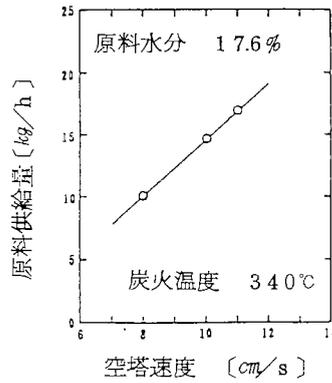


図3 流動空気量と原料（湿）の供給量

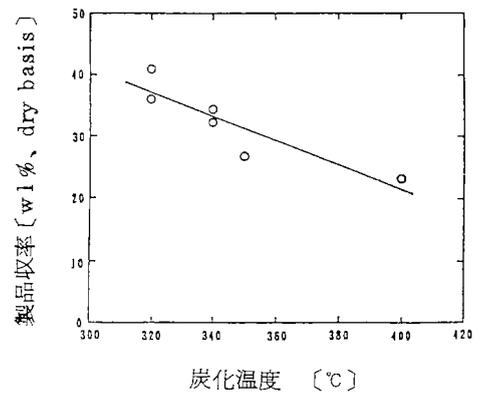


図4 炭火温度と収率（乾ベース）

れが堆積して温度制御が不能になることがある。
この点は特に注意を要する。

次に原料の乾燥については、排ガスは充分自然
するからその排熱によって行なうのがよい。

技術成果・効果

この技術指導のデータをベースとして昭和62年4
月前記公社釧路工場に、流動層塔径700mmφ、原料
で6t/日処理のプラントが設置された。現在稼働中
であって製品の炭化物は主として土壌改良材等に向け
られている。

表1 工業分析値 (%)

成分	試料	炭化物※
水分	11.56	1.56
揮発分	56.60	17.25
固定炭素	12.28	29.42
灰分	19.56	51.77

※炭化温度 340℃

表2 乾排ガス分析値(%)

成分	濃度
H ₂	3.91
O ₂	0.02
N ₂	60.94
CH ₄	1.73
CO	11.54
CO ₂	20.48
CnHm	1.26
H ₂ S	0.11
発熱量 (Kcal/Nm ³)	880

表3 油分の成分分析値

成 分	含有量(%)
エタノール	2.4
エチルエチルケトン	2.6
ベンゼン	3.4
トルエン	20.0
エチルベンゼン	25.0
M・キシレン	0.7
スチレン	9.8
O・キシレン	0.2
ジクロトルエン	3.1
そ の 他	32.8

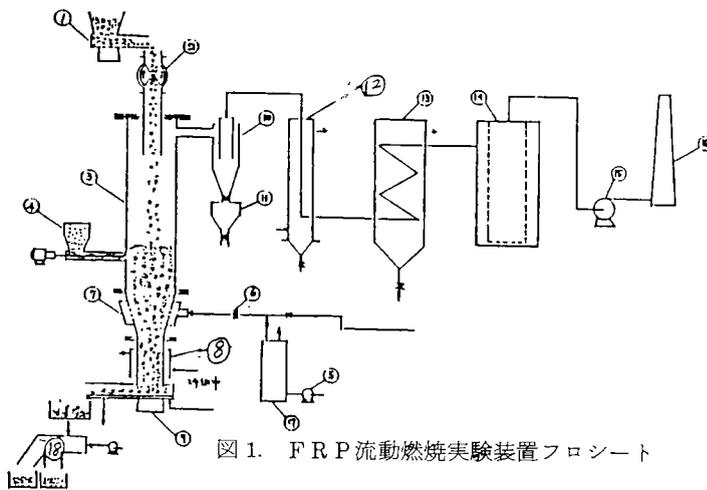


図1. FRP流動燃焼実験装置フロシット

- | | |
|--------------|-----------|
| ① バイブレーター供給機 | ⑩ サイクロン |
| ② ロータリー弁 | ⑪ ダストホッパー |
| ③ 流動燃焼炉 | ⑫ ガス冷却塔 |
| ④ 媒体砂供給機 | ⑬ ガス冷却塔 |
| ⑤ プロアー | ⑭ バグフィルター |
| ⑥ オリフィス | ⑮ 排気プロア |
| ⑦ ガス分散板 | ⑯ 煙 突 |
| ⑧ 残渣物冷却部 | ⑰ サージタンク |
| ⑨ バイブレーター排出機 | ⑱ 磁選機 |

ハ 実験結果

熱分解生成物の比率を表1、2に表す。船舶用FRP(13p)の場合、残渣物は約5.6%であり、殆んどガラス繊維である。油分は2.5~3.1%回収された。バスタブの片の場合は船舶用FRPより油分が若干多く回収された。これはガラス繊維が13pに対しバスタブの方が5pと少ないことによる。

油分の発熱量はいずれも8,100~8,600Kcal/kgを有している。

表3に油分の各成分分析値を示す。いずれかに特定できない成分が約3.3%あった。分析法はガスクロマトグラフによる。

表4 FRP灰分中の無機成分分析表

成 分	FRP 船 舶 用	FRP バスタブ屑
SiO ₂ (%)	54.06	53.31
Al ₂ O ₃	13.15	33.83
Fe ₂ O ₃	3.79	0.75
MgO	0.38	0.35
CaO	25.17	22.61
N ₂ O	0.14	0.15
Na ₂ O	0.34	0.32
TiO ₂	0.31	2.01
Nn (ppm)	80	60
Cu	280	60
Zn	140	60
V	40	150
Cd	20	0
Cr	120	500
Ni	40	110

(2) 流動燃焼

イ 実験装置

実験装置の概略を図1に示す。焼焼部内径200mm、高さ1.5mである。

ロ 実験試料

船舶用FRP片を2~3cm角に切断したものを用いた。発熱量4,030Kcal/kgである。

ハ 実験結果

燃焼温度700~800℃ではほぼ完全燃焼することができた。流動燃焼では固定床炉と違って黒煙および悪臭の発生がなかった。燃焼残渣物(ガラス繊維)は燃焼温度700℃以下では炉内に綿状になって一部残留したが800℃の条件では融着した固形状となって容易に排出することができた。表4にFRP灰分中の無機成分分析値を示す。SiO₂が約54、CaOが23~25%と多いが、これはガラスの主成分によるものである。分析は高周波プラズマ発光分析装置で行った。

技術成果・効果

FRP廃棄物は熱分野の適正条件を選択すれば高カロリーの油分が得られることが判明したので、今後は、現有の回分乾燥装置を並列化して行なうこととした。

また、FRP廃棄物の流動燃焼も無公害に実施できることと、残渣物の抜き出しも容易に行えることが確かめられたので実際化に際して、熱回収の問題ならびに残渣の有効利用などについて検討を進める。

泥炭粒子の燃焼性

内容の要約

泥炭は、燃焼させると石炭に比べ SO_x 、 NO_x の発生量が少なく、灰分にも有害金属が含まれておらず、燃焼性も良好なことから、環境負荷の小さい固体燃料として利用可能であるが、含水量の多いことが欠点である。よって、経済的な脱水乾燥技術が確立されれば北海道内各地に存在する泥炭を、ローカルエネルギー源として十分活用できるものと考えられる。

そこで本研究では、泥炭の燃焼性を木材や石炭と対比しつつ基礎的見地から把握することを目的として行ない、その結果次のような知見を得た。

1. 熱天秤を用いた実験では、泥炭、木材および石炭とも昇温速度が早いほど、また、燃料比が大きいほど着火温度は高温側に移行する。
2. 着火温度からみれば、泥炭は石炭よりむしろ木材に近い燃料である。
3. 本実験試料における炭素燃焼時の活性化エネルギーは、0.6～1.6 Kcal で炭素の燃焼は拡散律速と考えられた。
4. 単一粒子における燃焼実験では、固定炭素が大きいほど燃焼完結までの時間は長くなる。泥炭の燃焼完結時間は石炭と同一直線に関連される。

応用分野

本研究でも明らかになったように、泥炭の燃焼性は特有の性質をもっており燃料源として積極的な利用方法の検討が望まれる。道内には多くは泥炭が賦存しており、これらの泥炭を地域エネルギー源として、また採掘後の跡地が有効利用できるならば、地域の活性化が推進されるとともに、石油依存度の低減に寄与できる。

詳しい内容

表 1 試料の分析値

1. 試料及び実験装置

(1) 試料

本実験に用いた試料は、札幌市内で採取した泥炭と、その比較のために木材（エゾ松）、太平洋A炭、エルメロ炭である。熱天秤による燃焼実験では、それぞれの試料を乾燥後、60 mesh以下の粒径に粉砕して使用した。一方、流動層による単一

	Peat	Wood	Coal		
		Silver fir	Taiheiyo,A	Taiheiyo,B	Ermelo
Proximate [wt%]					
Moisture	3.4	7.8	5.3	5.3	3.4
Ash	4.5	0.7	14.6	32.9	12.9
Volatile matter	62.8	80.3	43.7	39.0	29.3
Fixed carbon	29.2	11.2	36.4	22.8	54.4
Fuel ratio	0.46	0.14	0.83	0.58	1.86
Ultimate [wt%,daf]					
C	63.6	52.5	77.8	75.6	82.6
H	5.9	6.5	6.1	6.3	4.6
O	28.0	41.0	14.6	16.8	10.0
N	2.2		1.1	1.2	2.1
S	0.3		0.4	0.1	0.7
High heating value [kcal/kg]	5,200	4,750	6,280	4,900	6,600

粒子の燃焼実験では、乾燥試料 0.4 g（木材、泥炭および石炭はそれぞれ一辺が 1 2, 1 0, 8 mm の立方体）を用いたほか、固定炭素の異なる太平洋B炭も加えた。試料の工業分析値、元素分析値、発熱量を表1に示す。なお、泥炭の水分については、乾燥後、大気中の湿分を吸収したため、実験の際には約 10% であった。

(2) 実験装置および方法

単一粒子の流動層燃焼装置は石英ガラス製で内径 20 mm、分散器から排気口までの高さは 250 mm である。この流動層を透明電気炉の中に設置し実験を行った。流動化粒子には 0.5 mm 以下の珪砂を用い、静止層高は 20 mm とした。流動化ガスは、酸素および窒素ガスを混合器で混合し、酸素濃度が 20% になるように調整した。

実験では、あらかじめ燃焼管中に流動化状態を形成し、流動層の温度を 800℃ に昇温させたのち、層内に試料を投入し、層温度および排ガスの酸素濃度の時間変化を測定すると同時に、試料の層内での燃焼状態を写真撮影した。

2. 熱天秤による実験

図1に昇温速度 30℃/min における泥炭、木材、太平洋A炭、エルメロ炭の重量減少曲線を示す。いずれの試料も 40～50℃ から脱水を始め、泥炭、木材は約 280℃、石炭は約 400℃ から急激な温度上昇とともに重量減少を示し、燃焼が終了する温度は、木材、泥炭、太平洋A炭、エルメロ炭でそれぞれ 550、650、800℃ である。その後、灰化して重量変化はみられない。灰分の重量分率は、表1に示した工業分析値の灰分量とほぼ一致する。石炭化度の指標となる燃料比（固定炭素/揮発分）が大きい試料ほど、熱分解の温度範囲は高い方に移行することがわ

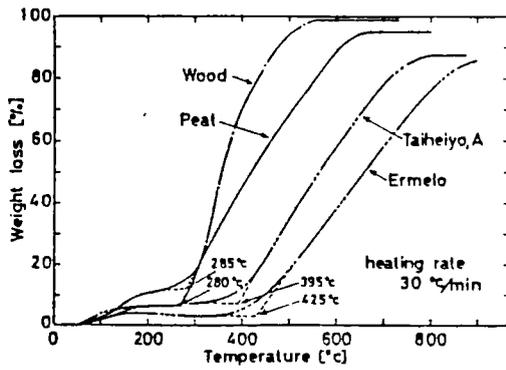


図1 試料の熱天秤曲線

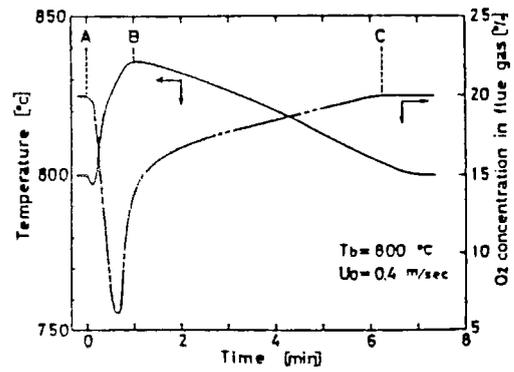


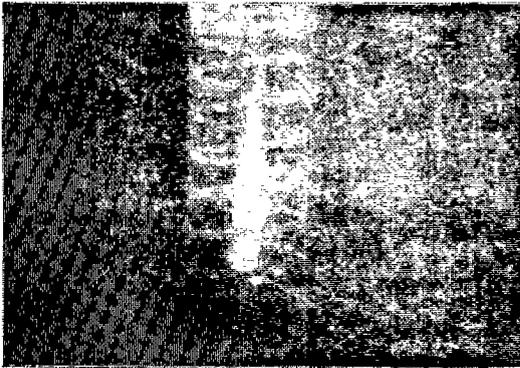
図2 泥炭単一粒子の燃焼特性

かる。着火温度は、装置や試料粒径および重量などの測定条件によって影響を受けるものと考えられる。なお、ここにおける着火温度は、図1に破線で示したように、水分の脱水過程後にみられる平坦な曲線部分と、燃焼過程に表われる急激に上昇した曲線部分のそれぞれの外挿直線の交点より求めた。例えば、昇温速度 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における、木材、泥炭、太平洋A炭およびエルメロ炭の着火温度はそれぞれ 280 、 285 、 395 、 450°C であり、燃焼比の大きい試料ほど着火温度は高くなる。また、泥炭の着火温度は、いずれの昇温速度についても石炭より 100°C 程度低く、木材とはほぼ一致している。着火温度という点からは、泥炭は石炭よりもむしろ木材に近い試料である。

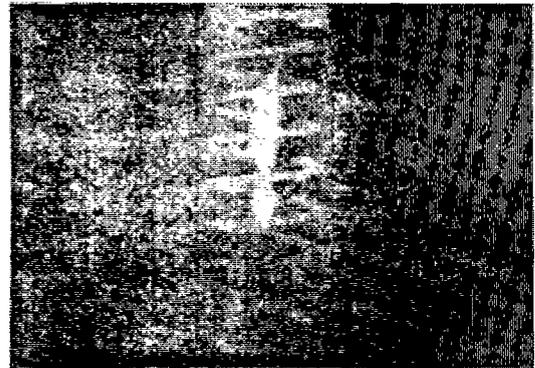
3. 単一粒子の燃焼

泥炭の燃焼時の層温度および酸素濃度の時間変化を図2に示す。また、木材、太平洋A炭およびエルメロ炭についても同様の実験を行い、炎の状態を写真撮影した。写真を図3(a), (b), (c), (d)に示す。炎の長さは揮発分の多い木材が一番長く、以下、泥炭、太平洋A炭、エルメロ炭の順であった。層内に残留した灰は、エルメロ炭だけが粉化されずにそのまま残っており、太平洋A炭は泥炭同様に細かく粉化していたが、木材の灰は見る事ができなかった。燃焼完了時間を図2におけるA点からC点までの時間と定義すると、層温度 800°C における燃焼完了時間と固定炭素の関

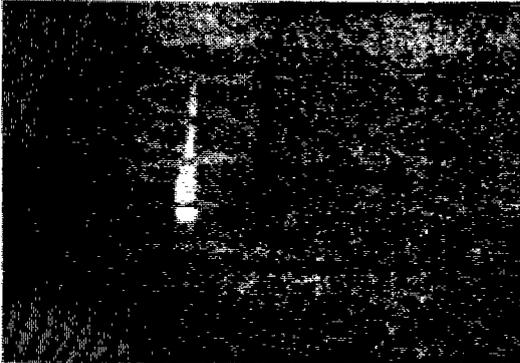
(a) wood



(b) Peat



(c) Taiheiyō, A



(d) Ermelo

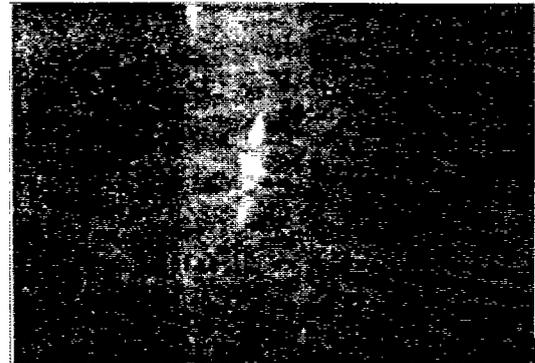


図3 単一粒子の燃焼状況

係は、図4のようになり、泥炭は石炭と同一直線で相関される。木材は粒子径が大きいにもかかわらず燃焼完結時間は非常に短い。

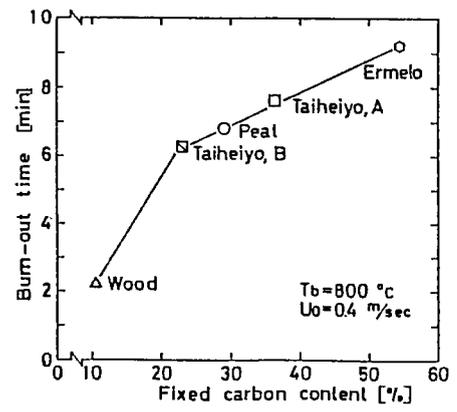


図4 単一粒子の燃焼時間と固定炭素の関係

中小企業事業団

「先端工業技術応用要覧」

昭和59, 60, 61, 62年版より転載

北海道工業開発試験所技術資料

第12号

平成元年 3月29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) 851-0151

印刷所 東日本印刷株式会社
札幌市中央区南6条西17丁目
電話 (011) 551-1120
