

北海道工業技術研究所報告

REPORTS

OF

THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第71号

1998年3月

工業技術院

北海道工業技術研究所

北海道工業技術研究所報告第71号

目 次

和文要旨	1
英文要旨	5
—— 総 説 ——	
廃自動車シュレッダーダスト処理の現状と問題点	9
新川 一彦	
NMR とタンパク質結晶学	18
津田 栄	
—— 解 説 ——	
^1H NMR による定量分析	23
平間 康子	
—— 報 文 ——	
石炭の流動燃焼数理モデル—CO/CO ₂ 生成比のサブモデルについて—	27
富田 稔	
乳酸発酵原料の前処理に関する研究—乳酸による馬鈴薯澱粉質の液化—	35
森田 幹雄、横田 祐司	
人工メタンハイドレートのラマン分光測定	38
内田 努、平野 貴史、前 晋爾、成田 英夫	
流動層 CVD 法による Si ₃ N ₄ 微粒子の AlN 被覆	44
千葉 繁生、大山 恭史、播磨 和幸、近藤 和夫、篠原 邦夫	
—— 技術論文 ——	
非共沸混合冷媒 HCFC22—HCFC142b 系の気液平衡の測定	47
福田 隆至、田村 勇、武内 洋、佐山 惣吾	

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE, No. 71

Contents

Abstracts (Japanese).....	1
Abstracts (English)	5

— Review —

Present Status and Problems of Shredder Waste Disposal	9
Kazuhiko NIKAWA	

Modern NMR Spectroscopy and X-ray Crystallography : a different approach to study the structure and Its function of a protein.	18
Sakae TSUDA	

— Research Papers —

Application of ^1H NMR to Quantitative Analysis —Determination of a small amount of ordinary water in heavy water and particular components in human urine—	23
Yasuko HIRAMA	

A Mathematical Model for Fluidized Bed Combustion of Coal —On a Sub-model of CO/CO_2 Product Ratio—	27
Minoru TOMITA	

Pretreatment of Fermentation Feed for Lactic Acid Production ; Liquefaction of Potato Starch in Lactic Acid Solution.....	35
Mikio MORITA and Yuji YOKOTA	

Raman spectroscopic analysis on artificial methane hydrates	38
Tsutomu UCHIDA, Takashi HIRANO, Shinji MAE and Hideo NARITA	

Coating of Si_3N_4 Fine Particles with AlN by Fluidized Bed-CVD	44
Shigeo CHIBA, Yasushi OHYAMA, Kazuyuki HARIMA, Kazuo KONDO and Kunio SHINOHARA	

— Review —

Vapor-Liquid Equilibria for the Difluoromethane (HCFC22) + Monofluoroethane (HCFC142b) System	47
Takashi FUKUDA, Isamu TAMURA, Hiromi TAKEUCHI and Sogo SAYAMA	

〈要 旨〉

廃自動車シュレッダーダスト処理の現状と問題点

新川 一彦

廃自動車シュレッダーダスト処理の現状ならびに処理技術の動向と今後の課題について概説した。

キーワード：廃車、シュレッダー、ダスト、処理

NMR とタンパク質結晶学

津田 栄

現在、生体物質の構造と機能の解析ができる研究手法は NMR 分光法と X 線結晶構造解析法の二つである。旧来の NMR 法は、pH やイオン強度、温度、基質濃度などがタンパク質等に対してどのような変化を与えるかという“構造変化”研究を得意としており、分子の“全体構造決定”をすることは不得意であった。一方、X 線結晶構造解析法は結晶状態にあるタンパク質を対象としているために、NMR のような構造変化研究を不得意とし、全体構造決定を得意としてきた。このような意味で両手法は相補的であると言われてきた。しかし近年では、NMR でも遺伝子工学と多次元 NMR 法の併用により全体構造決定が出来るようになってきた。また X 線法も時間分割ラウエ法などの新技術開発により構造変化研究にも対応できるようになってきた。このことは NMR と X 線の関係が過去と現在ではかなり異なっていることを伺わせる。本稿では、生体物質研究に関する NMR 法と X 線法の最新の研究手法を紹介しながら両者の今後の研究関係について考察を試みる。

キーワード：三次元 NMR、X-Ray、同位体ラベル、タンパク質

^1H NMR による定量分析

平間 康子

^1H NMR を用いて、重水中のごく薄い軽水(HDO)プロトン及び多量の水の吸収シグナルが強すぎて問題となる尿中の特定成分を定量する方法を検討した。重水中の軽水の定量には外部標準と積分強度を用い、H-D 交換法によるシリカ表面の水酸基量の決定にこの定量法を用いた。得られたシリカ表面水酸基の量は、金属ナトリウム液安溶液との反応を用いて求めた値と良く一致し、固体表面の水酸基の定量にこの方法を利用できることが分かった。823K で前処理したシリカゲルで得られた水酸基量の値を用い、シリカ表面孤立水酸基の赤外吸収のモル積分強度が常用対数表示でと算出された。尿成分の定量には内部標準とピーク高を用いた。尿中の特定成分の測定では積分強度から得られる値とよい一致を示し、その差は数%の範囲内に入った。

キーワード： ^1H NMR、定量分析、外部標準法、シリカ表面水酸基、尿成分、赤外吸収モル積分強度

石炭の流動燃焼数理モデル

—CO/CO₂生成比のサブモデルについて—

富田 稔

石炭の流動燃焼の数理モデルにおいて CO/CO₂生成比を推算する新しいサブモデルを、均一相境膜内の燃焼理論に基づいて作成した。このサブモデルと従来のサブモデルによる計算結果を比較検討して、新しいサブモデルの評価を行った。

その結果、このサブモデルによって、適合パラメータを使用しないで CO/CO₂ 生成比を良好に推算出来ることが解った。

キーワード：流動燃焼(FBC)、数理モデル、CO/CO₂ 生成比

乳酸発酵原料の前処理に関する研究

—乳酸による馬鈴薯澱粉質の液化—

森田 幹雄、横田 祐司

乳酸発酵原料前処理法として、工程内で生成する乳酸を触媒とした馬鈴薯澱粉質の液化を検討した。馬鈴薯澱粉質の液化や液化澱粉質の分子量分布に及ぼす乳酸溶液の pH の影響は大きく、滅菌を同時に行い得る条件下で、pH を 3.5 以下にできる乳酸濃度を設定すれば、概ね馬鈴薯澱粉質の 100% を液化できることが分かった。馬鈴薯や馬鈴薯澱粉粕中の澱粉質も同様に加水分解され、市販の可溶性澱粉質よりも低分子量のものであった。提示した馬鈴薯澱粉質の液化は、乳酸発酵原料前処理法として有効な方法になり得ると判断された。

キーワード：発酵原料前処理、澱粉質液化、乳酸発酵、馬鈴薯澱粉

人工メタンハイドレートのラマン分光測定

内田 努、平野 貴史、前 晋爾、成田 英夫

メタンハイドレート中のメタン分子濃度を、ラマン分光法を用いて測定する方法を開発した。人工メタンハイドレート試料についてラマン分光測定を行った結果、ハイドレート中の大小 2 種類のケージに含まれるメタン分子の占有率を分離して観測できることが明らかになった。そこで様々な条件の下で生成させた試料について測定を行い、生成する条件の違いによるメタン分子のケージ占有率比の違いや、試料の水／ガス比の違いを調べた。その結果、ハイドレートの占有率比はメタン分子のケージ中への取り込まれ方に最も依存していることが示唆された。さらに、水／ガス比とラマンスペクトル強度との検量線を求めた。この検量線を用いることで、試料内部のガス濃度を非破壊で測定することができるので、ラマン分光法を用いた測定は天然ガスハイドレート試料等の分析に適している。

キーワード：メタンハイドレート、ラマン分光、ケージ占有率、水和数

流動層 CVD 法による Si_3N_4 微粒子の AlN 被覆

千葉 繁生、大山 恭史、播磨 和幸、近藤 和夫、篠原 邦夫

一次粒子径が $0.76\mu\text{m}$ の、微粒子を回転振動篩で転動自己造粒して凝集体を作製し、各種流動層型反応器を用いて、 AlCl_3 と NH_3 との気相化学反応で凝集体へ AlN を析出させることにより、 Si_3N_4 微粒子を AlN で被覆した。凝集体内部の AlN 分布を EPMA で分析した結果、反応温度とガス線速度が適度に低い場合、凝集体直径が小さい程、ほぼ均一な、の析出分布が得られた。

キーワード：CVD、流動層、 Si_3N_4 、AlN、コーティング、微粒子

非共沸混合冷媒 HCFC22-HCFC142b 系の気液平衡の測定

福田 隆至、田村 勇、武内 洋、佐山 惣吾

低温の熱源を用いるヒートポンプの効率を上げる方法の一つとして作動媒体に非供沸系の混合物を用いる方法がある。しかし、それらの熱力学的物性値のデータは非常に少ない。本研究では HCFC22-HCFC142b 系の非供沸混合冷媒の平衡物性を測定した。実験装置は内部が観察できるガラス毛細管を用い、露点および沸点を観察する方法によった。圧力および温度の測定範囲は、それぞれ 0.06MPa から 16MPa 、 253.15K から 313.15K である。PVT データおよび気液平衡データは Soave-Redlich-Kwong の状態方程式を用いて相関し、二成分相関係数を決定した。

キーワード：熱輸送媒体、混合媒体、低温高圧気液平衡、気液平衡測定装置、HCFC フロン、ヒートポンプ

<Abstract>

Present Status and Problems of Shredder Waste Disposal

Kazuhiko NIIKAWA

This paper summarizes, the present status of shredder waste disposal. This also describes the problems on the development of new techniques for its disposal.

Key Words: Scrapped automobile, Shredder, Waste, Disposal

Modern NMR Spectroscopy and X-ray Crystallography : a different approach to study the structure and its function of a protein.

Sakae TSUDA

The NMR spectroscopy has been utilized widely for a elucidation of the structural change of a protein caused by the change of pH, ionic strength, temperature, and ligand concentration in solution. The X-ray was less utilized for these study executable easily in solution, but is utilized much for the structural determination of a protein. Such difference has ever lead to the situation that the NMR relied on the structure solved by X-ray and the X-ray argued its struture in reference to the conformational change elucidated by NMR. However, recent developments of NMR spectroscopy made it possible to determine the three-dimensional structure, and the X-ray techniques has also been developped to clarify the structural change of a protein. This review compares the recent development of these two techniques, and will discuss about the future collaborating interaction between NMR and X-ray.

Key Words: NMR, X-ray, structure, troponin C

Application of ^1H NMR to Quantitative Analysis
—Determination of a small amount of ordinary water in heavy water and
particular components in human urine—

Yasuko HIRAMA

^1H NMR has been used for determining a small amount of ordinary water in heavy water and particular components in human urine. Integrated intensities and calibration curves were used for determination of proton concentration in heavy water, and the method has been applied to determination of the amount of surface hydroxyl groups on silica gel and porous glass. The value of hydroxyls obtained for silica corresponded very closely with that obtained by a reaction with metal sodium in a liquid ammonia solution. Using the value of hydroxyls obtained for silica pretreated at 823K, the integrated intensity of infrared absorption band for surface free hydroxyls on silica was obtained as 4.4×10^3 [litres mole $^{-1}$ cm $^{-2}$] on the common logarithmic scale. Internal standard and peak-height comparisons were used for the urine analysis and errors in the method were of the order of a few percent.

Key Words: ^1H NMR, quantitative analysis, external standard, surface hydroxyls, urine components, infrared integrated intensity

A Mathematical Model for Fluidized Bed Combustion of Coal
—On a Sub-model of CO/CO $_2$ Product Ratio—

Minoru TOMITA

A new sub-model to predict the CO/CO $_2$ product ratio in the numerical simulation for the fluidized bed combustion (FBC) of coal has been developed based on a homogeneous film model combustion. The calculated results from this sub-model were compared with those results from the conventional sub-model.

It is found from the comparison that this sub-model predicts the CO/CO $_2$ product ratio considerably well without any adjustable parameters.

Key Words: Fluidized bed combustion (FBC), Mathematical model, CO/CO $_2$ product ratio

Pretreatment of Fermentation Feed for Lactic Acid Production ; Liquefaction of Potato Starch in Lactic Acid Solution

Mikio MORITA and Yuji YOKOTA

The liquefaction of potato starch, catalyzed by lactic acid produced in fermentation process, was carried out as a means for pretreating lactic acidfermentation feed. Liquefaction yield and molecular weight distribution of liquefied starch fractions were largely depend on pH values of solution. The feed was effectively liquefied in lactic acid solution of which pH value was less than 3.5, under sterilization conditions of 388 K and 30 min. Starch in potato or its waste was also hydrolyzed into smaller molecular weight fractions, compared to soluble starch commercially available.

The potato starch liquefaction proposed is considered to be a useful method for pretreatment of lactic acid fermentation feed.

Key Words: Potato Starch Pretreatment, Starch Liquefaction, Lactic Acid Fermentation, Potato Starch

Raman spectroscopic analysis on artificial methane hydrates

Tsutomu UCHIDA, Takashi HIRANO, Shinji MAE and Hideo NARITA

Methane concentration in artificial methane hydrates was measured by Raman spectroscopic analysis. This nondestructive technique has advantages to detect the location and concentration of methane molecules in the hydrate. Raman spectra of methane molecules in the hydrate were found to have double peaks, which were resulted from methane molecules included in small and large cages. The methane occupancy ratio in each cage was measured on various samples that were formed under different formation conditions. The cage occupancy ratio was found to be mainly depended on the capturing mechanism of methane molecules into cages. The diagram between water/methane ratio and Raman intensity of methane hydrates allow us to obtain quantitatively the methane concentration in the hydrate by Raman spectroscopic analysis.

Figure captions :

Key Words: Methane hydrate, Raman spectroscopy, cage occupancy, hydration number

Coating of Si_3N_4 Fine Particles with AlN by Fluidized Bed-CVD

Shigeo CHIBA, Yasushi OHYAMA, Kazuyuki HARIMA,
Kazuo KONDO and Kunio SHINOHARA

Agglomerates of 100 - 250 μm consisting of Si_3N_4 primary particles of 0.76 μm were made with a rotary vibrating sieve. Si_3N_4 fine particles were coated with AlN by gas phase reaction with AlCl_3 and NH_3 in some fluidized beds of the agglomerates. The cross sectional distribution of AlN in the agglomerate was measured by EPMA analysis. As a result, uniform deposition of AlN was obtained at relatively low reaction temperature and low gas velocity.

Key Words: CVD, Fluidized bed, Si_3N_4 , AlN, Coating, Fine Particle

Vapor-Liquid Equilibria for the Difluoromethane(HCFC22)+ Monofluoroethane (HCFC142b) System

Takashi FUKUDA, Isamu TAMURA, Hiromi TAKEUCHI and Sogo SAYAMA

Though non-azeotropic mixtures would offer the potential for significant improvement in energy efficiency of heat cycles such as heat pump systems, there are few data on working fluids for low temperature heat source. So, we plan to select and measure the equilibrium characteristics of non-azeotropic mixtures of HCFC22+HCFC142b for low temperature heat source.

The experimental equipment employed for the measurement is based on a visual glass capillary. The procedure is based on the dew and bubble points method.

The pressure covered was from 0.06MPa to 16MPa, and the temperature were 253.15K to 313.15K. PVT data and gas-liquid equilibrium data were obtained, and the results were correlated by Soave-Redlich-Kwong equation of state and binary interaction parameters were determined.

Key Words: heat transfer medium, mixture medium, gas-liquid equilibrium under low temperature and high pressure, measurement apparatus for gas-liquid equilibrium, HCFC fluid, heat pump

廃自動車シュレッダーダスト処理の現状と問題点

(キーワード：廃車、シュレッダー、ダスト、処理)

新川 一彦*1

1. はじめに

自動車廃車、家電製品など粗大ごみが急増しており、これらの鉄屑処理をシュレッダーマシンで行うようになったために生じるシュレッダーダストも増加している。このダストは単に焼却処理すると有害なガスが発生すると処理コストの面から、埋め立て以外の処理方法の技術が確立されていないのが実情であり、埋め立て処分地の確保難から、その無公害処理が課題となっていた。このため、北工研においては、昭和62年度から3年間「シュレッダーダストの処理法及び有効利用に関する研究」に着手し、シュレッダーダストの簡易ガス化法とこれから生成する低カロリーガスによるガスエンジン発電技術を確立し、シュレッダーダスト処理のためのトータルシステムを提案したが、経済的な面から、実証プラントが建設されるまでには到らなかった。

その後、平成8年4月1日付で廃棄物処理法施行令が改正され、シュレッダーダストについては従来の安定型埋め立て処分に代わり、管理型処分場での埋め立てが義務化されたため、処分地の不足と処分費の高騰から、その無公害処理技術の開発が緊急の課題となった。このため、最近になって自動車業界、プラントメーカーなど関係者が本格的に技術開発を開始したが、完全に実用化レベルまで確立された例はまだ無い状況である。

ここでは、廃車シュレッダーダスト処理の現状と問題点について概説する。

2. シュレッダー設備の現状

2.1 シュレッダー化の経緯¹⁾

わが国の自動車産業の生産量は飛躍的に増加したが、それに伴い年間廃車発生台数も増加しており、保有台数からみた廃車発生率は、概ね1割近いと推定されている。

廃車の増加に伴って昭和40年代半ばから「廃車公害」が叫ばれるようになり、公害防止、環境保全、資源リサイクルの観点から適正な処理対策の確立が望まれるようになった。米国では、1958年頃大都市近郊に廃車が発生し路上放棄が大きな社会問題となったため、社会環境保全と資源リサイクルを目的として、シュレッダーによって大量破碎処理をする、いわゆるシュレッダー事業が誕

生した。一方、わが国の鉄屑処理業界に初めてシュレッダー処理方式が導入されたのは昭和45年であり、関東地区でスタートした。

シュレッダーが普及する以前の処理方式は、できるだけ不純物を取り除いた状態でプレスまたはシャーリング処理し製鋼原料として電炉メーカーへ納入されていたのがほとんどであった。しかし、手作業による除去では不純物を十分に分別できないため内蔵された可燃性不純物が電炉メーカーの電気炉で燃焼し、大量の煤塵、有害ガスが発生する。その結果、電炉メーカーは多くの公害防止設備費、エネルギーコストの負担を強いられた。昭和53年頃から、折りからのエネルギーコストの高騰で電炉メーカーは不純物の少ない原料鉄屑を選択する傾向を強め、鉄分としてクリーンなスクラップを産出できるシュレッダー化が一気に促進された。

2.2 シュレッダーによる処理方式

シュレッダーで処理されるものは、解体済みの廃車ボディ、廃家電製品、自転車、事務機、空缶、その他下級屑となっている。シュレッダーはドラム型の高速回転刃により廃車等の投入素材をこぶし大に破碎切断する処理設備であり、後工程に有用金属類と廃棄ダストの選別機を備えている。処理プロセスはシュレッダーメーカーによって多少異なり、従来の乾式処理法に加え特にこの数年来、水を用いる湿式処理法がわが国でも普及してきたので、以下にこの両方の設備概要と特徴等について紹介する。

(1) 乾式処理法²⁾

一例として(株)クボタの加工工程を紹介すると、図.1に示すように主要処理設備は、シュレッダー本体と磁気選別機及び非鉄金属選別機等よりなるが、乾式の特徴としては、シュレッダー処理後の鉄スクラップと非鉄金属から軽量ダスト類を分別処理するのに風力を利用するので、付帯設備としてサイクロンとバグフィルターの設備を備えている。

1) 投入及び前処理(第一段破碎)

原材料は旋回クレーンで、受け入れエプロンコンベヤに順次供給し、プレシュレッダーへ送られる。プレシュレッダーでは回転する強靱な破碎刃で、廃車などを突き破り引き裂いて粗破碎する。破碎物は供給振動ふるいに搬送して土砂、ガラス屑を取り除き、シュレッダーへ送る。

*1 資源エネルギー基礎工学部

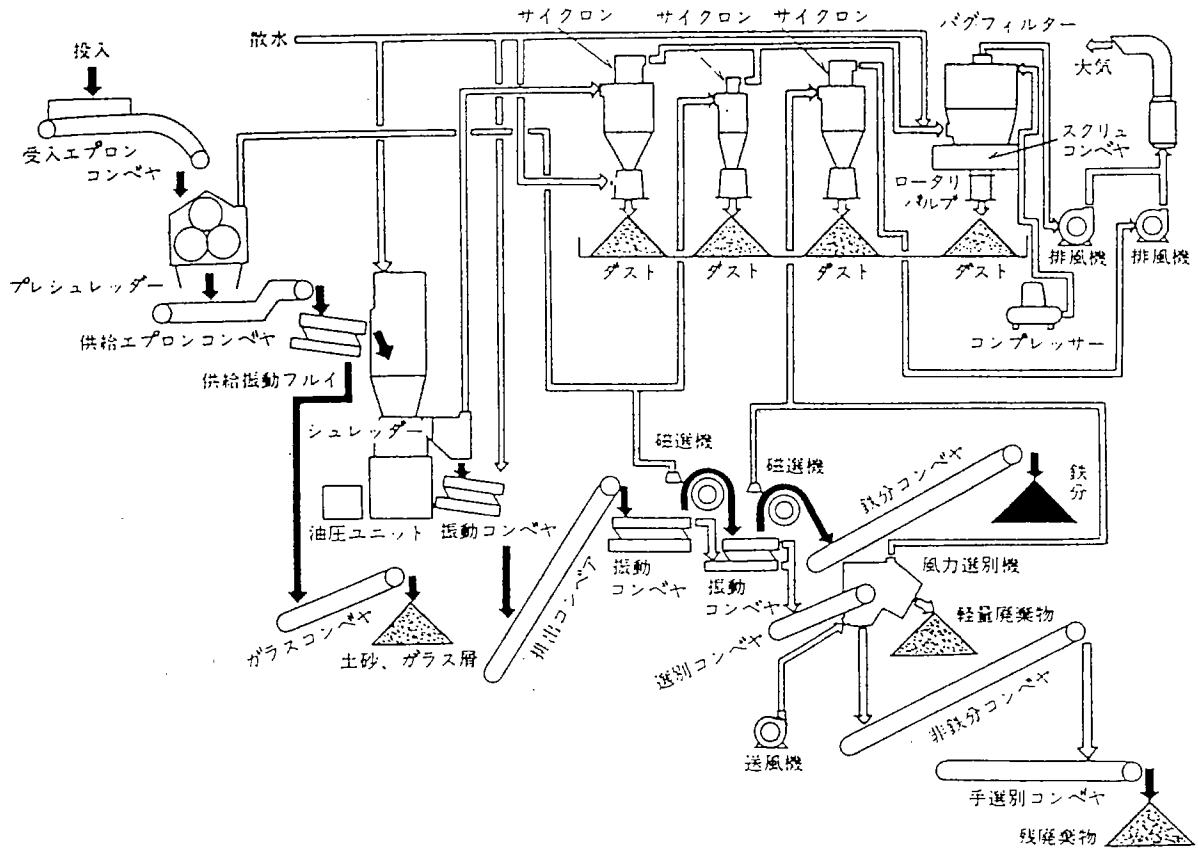


図1. 乾式シュレッダー設備系統模式図

2) 破 碎 (第二段破碎)

粗破碎した原材料は、アイダル型シュレッダーで細破碎する。衝撃、せん断、圧縮、摩碎の複合破碎処理を行うので、破碎物の形状は塊状となる。破碎物は排出コンベヤで選別設備へ送られる。

3) 選 別

破碎物は、各2台の振動コンベヤ、磁選機と風力選別機を組み合わせた装置により鉄分、非鉄金属、廃棄物に選別される。

4) 輸 送

選別した破碎物は、各ベルトコンベヤでそれぞれ別々に貯蔵される。

5) 集 塵

プレシュレッダー、シュレッダー、選別装置で発生するダストはサイクロンとバグフィルターで集塵される。

(2) 湿式処理法³⁾

この設備は図. 2のとおり主要処理設備は乾式と殆ど変わらないが、湿式の特徴はシュレッダー本体の投入口と磁気選別機はそれぞれ散水処理され非鉄金属類は水処理選別される点である。従って各処理工程での発塵はなく、発生ダスト類は主に振動スクリーンで脱水処理されるので、乾式設備のようにサイクロンやスクラバーの設備は不要であるが、水処理に必要な水循環用の配管設備と水槽設備等が必要になる。

この湿式設備による主な処理工程はまず投入材料をシュレッダー本体⑤で散水破碎切断され、破碎物は振動コンベヤ⑥を経て搬送コンベヤ⑦で運ばれて散水され、次の磁気選別機⑧により水洗いされて、鉄スクラップと非鉄金属・ダスト類とに分別される。前者は水切りされた後コンベヤ⑩、⑪により製品ヤードに搬出され、後者は⑧下部の固定シュートを下流し、水選別機⑫の入口で比重選別され、非鉄金属類(沈下)と軽いダスト類(浮上)に分類され、ダスト類は、脱用水用振動スクリーン⑭を経て排出コンベヤ⑮で廃棄される。非鉄金属類は更に混入する鉄スクラップを吊り下げ磁選機⑯により取り出され、また、ガラス類は10~15mmのふるい下に取り除かれる(ゴム類は手選別除去)。

上記処理工程に使われる水は全て水循環装置(水槽)⑬に集められ、水槽内に溜まるスラッジ(沈澱物)やスカム(浮上物)は掻き上げられて廃棄され、浄化された用水は循環使用される。

2.3 シュレッダー設備の設置状況とダストの推定発生量

わが国には昭和45年にシュレッダーが導入され関東地区でスタートしたが、その後、シュレッダー化が促進され日本鉄屑工業会の調査⁴⁾によると、全国で146基が稼働しており、シュレッダーによる推定年間処理量は約380万トンとみられている。

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| ① 材料供給ホッパ | ⑪ 鉄屑搬出用No.2ベルトコンベア (巡回式) |
| ② プレシュレッダー | ⑫ 水選別機 (非鉄) |
| ③ 材料供給用エプロンコンベア | ⑬ 水循環装置 (水槽) |
| ④ 材料供給装置 | ⑭ ダスト脱水用振動スクリーン |
| ⑤ シュレッダー本体 | ⑮ ダスト搬出用No.1ベルトコンベア |
| ⑥ 破砕物搬出用振動コンベア | ⑯ ダスト搬出用No.2ベルトコンベア |
| ⑦ 破砕物搬送用ベルトコンベア | ⑰ ダスト搬出用No.3ベルトコンベア |
| ⑧ 磁気選別機 | ⑱ 非鉄金属搬出用ベルトコンベア |
| ⑨ 磁選機用振動フィーダ | ⑲ 吊下げ式磁選機 |
| ⑩ 鉄屑搬出用No.1ベルトコンベア | ⑳ ガラス選別用振動スクリーン |
| | ㉑ 鉄屑回収用ベルトコンベア |

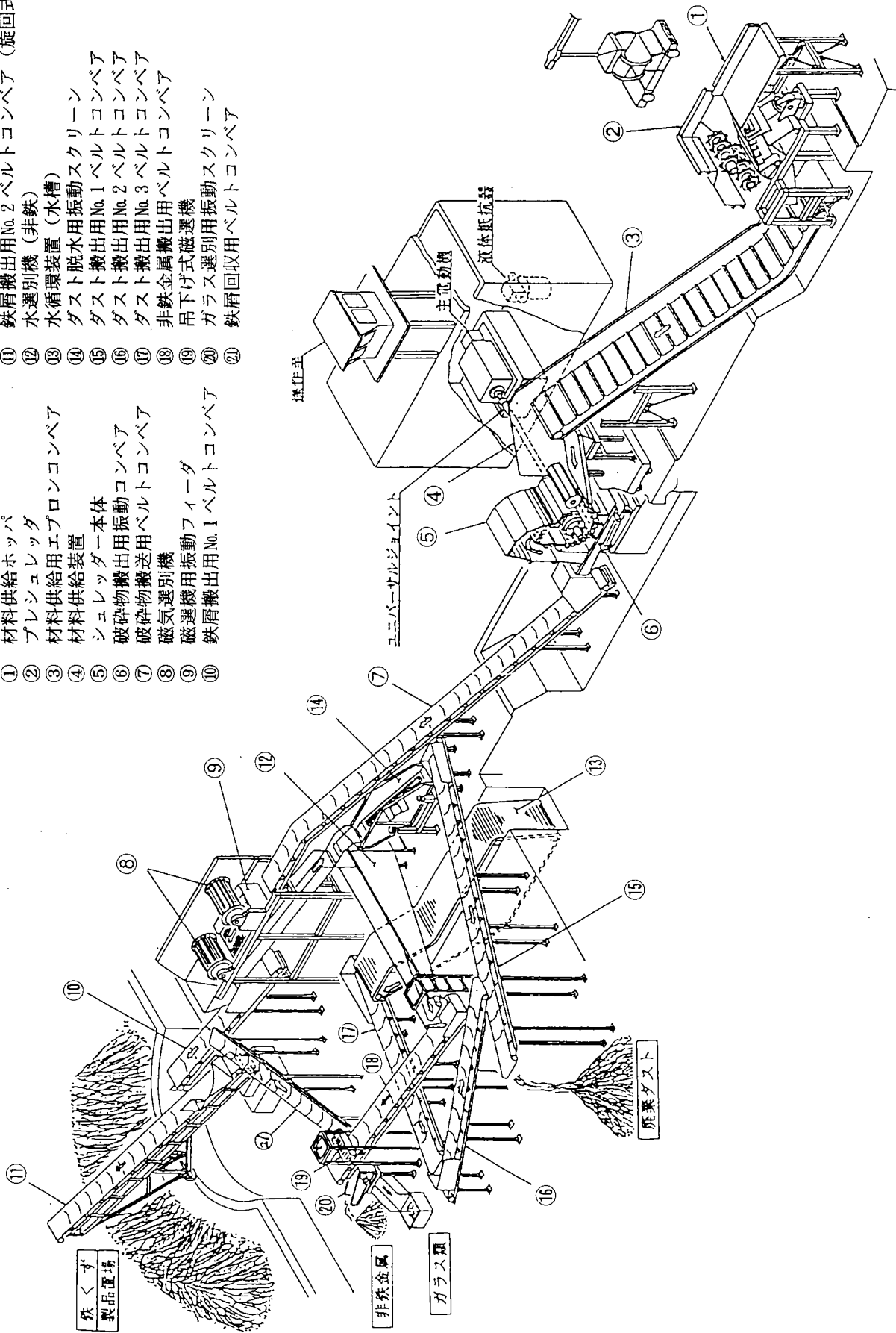


図2. 湿式シュレッダー設備系統模式図

大型シュレッダーの加工処理原材料は廃車が主体となっている。廃車はエンジン、バッテリー、車輪、トランスミッションなどを取り外したあと、ソフトプレスされてシュレッダー工場へ搬入される方式が多い。年間の廃車は約500万台³⁾と推定されている。1台平均の重量を950kgとして試算すると年間廃車総重量は4,750千トンである。1台平均950kgのうち、エンジン等300kg、車輪、トランスミッション、バッテリー等を150kgとして、これらを除いたシュレッダー材として試算すると年間に発生するシュレッダー材は約2,500千トンである。

廃車ボディには、主成分である鉄分以外に非鉄金属と各種の非金属類(ダスト:各種プラスチック、ゴム、繊維類、塗料、ガラス、土砂等)が含まれる。それぞれの分布は、解体段階での取り外しの程度、あるいはメーカー、車種、年式によりバラツキがあるが、平均すると鉄:68~73%、非鉄金属:1~2%、ダスト:26~30%とされている¹⁾。したがって、廃車より650千トン~750千トンのダストが発生した計算になる。その他、廃家電製品、事務機などを含めたダストの総発生量は約100万トンと推定されている。

廃車となるまでの平均寿命(車令)は8年以上とみられているが、今後、廃車としてスクラップダウンされる車は、自動車の素材革命による樹脂化が急ピッチに進んでいるため、鉄の歩留まりは70%を切り、ダストの比率が30%を越えていると云われていることから、今後、ダストの発生量はますます増大するものと思われ、日本鉄源協会の調査²⁾では現在、150万トンと見込んでいる。

3. 組成および性状分析

3.1 廃車1台中の各成分組成

稼働している自動車が廃車となるまでの耐用年数(車令)は約8年といわれている。シュレッダーに投入される廃車の鉄、非鉄金属類、プラスチック類の組成は、メーカー、車種、年式あるいは解体段階でエンジン、ラジ

表1 廃車1台中の各成分組成

金 属	79.5 (wt.%)
プラスチック	7.0 (wt.%)
ゴ ム	6.8 (wt.%)
ガ ラ ス	3.6 (wt.%)
電 線 (PVC被覆)	0.7 (wt.%)
木 質	0.5 (wt.%)

エーターなどを取り外すか否かによって異なる。

表.1に乗用車の廃車1台中の各成分組成分析値²⁾を示す。車体、エンジン本体、車軸などの金属類が79.5%、タイヤ、チューブ、マット、ブッシュ、シール材などのゴム類が6.8%、ウインドガラス、シールドビーム、ミラーなどのガラス類が3.6%、塩化ビニール樹脂被覆電線が0.7%、木質系材料が0.5%、軟・硬質ウレタン、ABS樹脂などのプラスチック類が7%、その他バッテリーなどが含まれている。これらの分析結果は、廃車1台のすべてを重量測定して求めたものであるが、実際にシュレッダーに投入される廃車は、この内エンジン類、車軸類、タイヤ、チューブおよびウインドガラスの一部やバッテリーなどが取除かれたものであると考えられる。

シュレッダーダストの素材構成は表.2に示すように8mmふるい下は土砂、ガラス、プラスチック、金属等からなる混合物が4~6割を占めているのに対し、ふるい上はプラスチック、ゴム、繊維類からなっている。表.3にプラスチック類の種別毎の組成を示す²⁾。ヒーターケーシングや内装材、座席シートなどに使われているポリプロピレンとダッシュボード、ラジエーターグリルなどに使われているABS樹脂がもっとも多く、約43%を占めている。そのほか、座席シートのクッション材である軟質ポリウレタン、カーペット、床シート材のポリスチレンおよび燃焼させると有害な塩化水素ガスを発生する塩化ビ

表2 原料別シュレッダーダストの素材構成

(単位:重量%)

ふるい目(mm)	8 mm 以上										8 mm 以下
	素 材	ゴム類	繊維類	プラスチック類			木、紙類	ガラス類	金属類	その他	
レオター、塩ビ類				硬質プラスチック等	発砲スチロール、ポリウレタン等	合 計					
自動車 (n=3)	2.9~12.6 (6.7)	6.8~19.5 (12.6)	2.1~8.6 (4.3)	13.2~16.1 (14.8)	3.1~14.5 (8.2)	21.3~36.3 (27.3)	1.8~7.2 (4.2)	0.4~5.2 (2.2)	2.4~6.7 (3.9)		27.0~52.1 (43.0)
家電製品 (n=3)	0~5.8 (1.9)	0~7.5 (3.4)	0.6~1.4 (1.9)	11.1~43.8 (28.2)	4.9~11.0 (8.6)	21.5~56.2 (37.7)	0~3.0 (1.2)	0~3.3 (1.1)	6.5~13.2 (9.2)		30.5~64.1 (45.4)
市中老廃品 (n=3)	0~13.0 (8.1)	0~1.6 (0.7)	0~4.2 (2.5)	3.1~13.0 (8.1)	1.3~3.5 (2.1)	8.9~19.9 (12.7)	2.8~4.6 (3.5)	0.4~6.4 (2.3)	2.3~23.7 (11.7)	0~4.6 (1.5)	51.3~74.0 (59.3)

注:()内は平均値
勝村 他、廃棄物処理対策全国協議会第39回全国大会資料より

表3 廃車1台中のプラスチック組成

ポリプロピレン	21.6 (wt.%)
A B S 樹脂	21.6 (wt.%)
軟質ポリウレタン	12.8 (wt.%)
ポリスチレン	12.1 (wt.%)
塩化ビニル	11.1 (wt.%)
ポリエチレン	9.0 (wt.%)
硬質ポリウレタン	3.1 (wt.%)
アクリル樹脂	3.1 (wt.%)
ユリア樹脂	2.0 (wt.%)
ポリ塩化ビニリデン	1.2 (wt.%)
ポリビニルブチラーム	1.0 (wt.%)
ナイロン	0.9 (wt.%)
フェノール	0.7 (wt.%)

ニールなどが主な組成である。

3.2 シュレッダーダストの性状分析値例

表4にシュレッダーダストの工業分析値、かさ密度、発熱量測定値および元素分析値を示す²⁾。水分は冬期(雪)のため14~21%と高い。灰分は15~24%、揮発分と固定炭素を合わせた可燃分は53~67%、元素分析値のC(炭素)は40.4%、Cl(塩素)分は4%と高くS(硫黄)分も燃焼性Sが1.3%含まれているので、燃焼またはガス化によりかなりの塩化水素ガスやSO₂ガスが発生する。シュレッダーダストの有効利用、あるいは処理にあたってはこれらの除去対策が必要である。また、シュレッダーダスト

表4 シュレッダーダストの性状分析値

工業分析値	(wt.%)
水分	14~21
揮発分	49~59
固定炭素	4~8
灰	15~24

元素分析値	(wt.%, daf)
C	40.4
H	5.0
N	1.0
O	14.0
S (Total S)	1.6 (1.3%は 燃焼性硫黄)
Cl	4.0

嵩比重量	0.15 (g/cm ³)
高位発熱量	3,600~5,200 (kcal/kg)

には表5に示すように極く微量のn-ヘキサン抽出物質(油分)をはじめ鉛(Pb)、カドミウム(Cd)等の重金属が含まれている^{5,6)}。

特に自動車ではn-ヘキサン抽出物質や鉛の含有量が高く、前者はエンジンオイル、各種用材、アスファルト素材等、後者はエンジンまわり、タイヤ、バッテリー等の混入によるものと思われる。灼熱減量(I.L)は自動車と家電製品がそれぞれ40~30%弱となっているが、これはプラスチック類の含有量に由来するものと思われる。

シュレッダーダストに含有する金属等の溶出試験方法については、わが国では昭和48年環境庁告示13号が制定されている(表6参照)。この告示に基づく各原料別シュレッダーダストの溶出試験結果例⁶⁾は表7のとおり、産廃物に係わる金属等の溶出濃度の判定基準(表8参照)を越えるものはみられない。

表5 原料別シュレッダーダスト成分試験結果

項目	I. L 灼熱減量 (%)	n-ヘキサン 抽出物質 (%)	T-Hg (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	As (mg/Kg)	T-Cr (mg/Kg)	Cu (%)	Zn (%)	Ni (mg/Kg)	T. Fe (%)	T. Mn (mg/Kg)
自動車 (n=3)	29.8~53.4 (38.5)	5.4~9.6 (7.1)	0.52~1.95 (1.22)	6.6~15.1 (11.4)	0.61~0.86 (0.72)	7.6~15.7 (11.2)	347~477 (345)	0.46~2.89 (1.39)	0.47~0.99 (0.65)	141~376 (292)	6.15~7.23 (6.71)	421~1,090 (735)
自動車*		2.6~5.4 (4.2)	0.27~2.4 (1.2)	3.9~23 (12.3)	0.13~0.48 (0.31)	1.3~6.5 (4.2)	100~290 (167)	0.056~3.9 (2.3)				
家電製品 (n=3)	22.3~53.4 (29.8)	3.1~5.6 (4.3)	1.14~1.69 (1.44)	10.0~35.6 (22.7)	0.29~0.39 (0.33)	5.1~11.4 (8.6)	253~619 (418)	0.20~7.73 (2.88)	1.03~2.02 (1.48)	298~663 (436)	6.22~11.9 (9.37)	697~1,050 (891)
家電製品*		2.2	0.63	8.3	0.31	4.2	8.3	13				
市中老廃品 (n=3)	9.3~31.5 (19.1)	1.7~4.2 (2.7)	1.49~5.40 (3.26)	22.8~220.0 (95.3)	0.33~0.38 (0.35)	8.1~19.0 (11.8)	483~705 (607)	0.71~3.05 (1.66)	1.51~2.38 (2.06)	375~1,050 (737)	9.27~20.3 (13.9)	916~1,910 (1,480)

注... ()内は平均値

[出所] 勝村 他; 前出

* 小川 他: 日本廃棄物学会発表(1990.10)

表6 溶出試験の条件とその内容

出典	環境庁告示第13号(1973)
方法名	産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法
試料の粒径	0.5~5mm
溶出溶媒 および PH	純水 塩酸 5.8~6.3
液固比(-)	10
温度(℃)	室温
振とう方法	200rpm 振とう幅:4~5cm
振とう時間(Hr)	6
固液分離	ろ過または遠心分離 1μmGFF 3000rpm

表8 金属等を含む産業廃棄物に係わる判定基準

(金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める
総理府令 昭和48年2月17日総理府令第5号)

① 埋立処分

	金属等の名称	判定基準(溶出試験による)
1	水	検出されないこと
	銀(Hg)	アルキル水銀化合物 水銀、又はその化合物
2	カドミウム、又はその化合物(Cd)	検液1ℓにつき、0.3mg以下
3	鉛、又はその化合物(Pb)	検液1ℓにつき、3mg以下
4	有機リン化合物(O-P)	検液1ℓにつき、1mg以下
5	六価クロム化合物(Cr)	検液1ℓにつき、1.5mg以下
6	砒素、又は、その化合物(As)	検液1ℓにつき、1.5mg以下
7	シアン化合物(CN)	検液1ℓにつき、1mg以下
8	PCB	検液1ℓにつき、0.003mg以下
9	トリクロロエチレン	検液1ℓにつき、0.3mg以下
10	テトラクロロエチレン	検液1ℓにつき、0.1mg以下

表7 原料別シュレダークラスト溶出試験結果

(単位: mg/ℓ, 但しpHを除く)

項目 原料事業所	pH	T-Hg	Cd	Pb	As	T-Cr	Cu	Zn	Ni	T-Fe	T-Mn	
												自動車
	B	7.8	<0.0005	0.006	0.48	<0.01	<0.02	0.11	1.10	0.04	0.05	0.15
	C	6.8	<0.0005	0.008	1.93	<0.01	<0.02	0.38	3.80	0.05	0.89	0.85
家電	A	7.8	<0.0005	<0.002	0.04	<0.01	<0.02	0.16	0.25	0.02	0.12	0.19
	B	7.8	<0.0005	<0.002	0.04	<0.01	<0.02	0.39	0.30	0.02	0.06	<0.01
	C	7.8	<0.0005	<0.002	0.02	<0.01	<0.02	0.20	0.18	0.01	0.04	0.12
市老	A	9.3	<0.0005	<0.002	0.01	<0.01	<0.02	0.11	0.04	<0.01	0.01	<0.01
中廃	B	9.4	<0.0005	<0.002	0.03	<0.01	<0.02	0.30	0.15	<0.01	0.08	<0.01
品	C	7.8	<0.0005	0.007	0.03	<0.01	<0.02	0.55	1.10	0.10	0.10	1.04

[出所] 勝村 他: 前出

4. ダスト処理技術の動向³⁾

シュレッターを中心とする鉄スクラップ加工処理段階で発生するダスト類は膨大な量に達しており、現在ではほぼ全量が管理型処分場での埋立てにより処分されている。特に、関東および中京、関西等の都市圏ならびにその近郊地域に於ける用地問題は深刻である。今後、新たな最終処分場の確保がなされなければならないが、わが国のように国土の狭い国にあっては投棄量そのものの最少化、即ち減容化技術の開発が第一義的に推進されなければならない。加えて、ダスト類の大部分を占める廃プラスチック類はもともと貴重な石油資源であり、減容

化と同時にエネルギー変換して有効利用することも同時に考えていかなければならない。

減容化対策としては現在廃棄プラスチック類を含んだ廃棄物を固形燃料化する技術もあるが、鉄スクラップ加工処理工程から発生するダストには鉄粉、水分を含有していることから不適合と判断せざるを得ず、焼却溶融処理が最も効果的な方法でと考えられる。

わが国における焼却溶融技術の開発状況²⁾をみると現在稼働している焼却プラントは都市ごみが主体であり、一部自動車タイヤの焼却プラントも稼働しているが、シュレッターダストのような廃プラスチックの処理を主目的にした焼却プラントに関してはいまだ未確立の段階であるといえる。

一般廃棄物の処理を主体とした実稼働焼却炉の方式には、大別して流動床方式、ロータリーキルン方式、ストーカー炉方式等があるが、これらの焼却炉でダスト（廃プラスチック主体）を焼却溶融する場合、次のような単体プロセス成立上の問題が発生すると考えられ、従来とは異なった発想に基づくプロセスの開発が必要となる。

- (1) 流動床炉方式：均一流動性の保証、大量の飛散ダストの処理
- (2) ロータリーキルン方式：キルン内壁への溶融プラスチックの付着
- (3) ストーカー方式：火格子からのこぼれ、火格子の焼損
- (4) シャフト炉方式：偏流の防止等操作条件の適正化、飛散ダストの処理

さらにはトータルプロセスとして成立させるために

- (1) 重金属を含む焼却残渣物の無害化処理
- (2) 焼却廃ガス中の有害発生物、例えばNO_x、SO_x、塩ビ系プラスチックから発生する塩素ガスおよびダイオキシンの抑制
- (3) 排水無害化処理

等、環境規制基準に適合させる対応策が必要であることとコスト面から

- (4) 安価な設備建設費、コンパクトなレイアウト
- (5) 廃ガスの熱回収あるいは電力回収システムの導入等が必要となっている。

上記開発課題に対応し、現在わが国では民間の機械メーカーを中心にダストの処理プラント実用化の検討が進

められており、(社)日本鉄源協会技術調査委員会が入手した情報として表. 9 に示すプロセスの開発が推進されている。その他、クリーンジャパンセンター、NEDO、日本自動車工業会などが窓口となり、乾留ガス化、高温直接溶融処理などの技術開発が進められている。プロセスの成立性といった観点からは、北工研のデータを除くと、他の方式でのデータの蓄積は不足している。排出ガスの環境への影響に関するデータも同様である。国内各社の各方式に於けるフィジビリティスタディー結果は数例の提示があるが、現時点では横並びの評価はできない。しかし、北工研の例をみると、エネルギーの回収がなければダスト1トン当たりの処理費が大きくなり、経済的に成立させるにはエネルギー回収によるコスト削減、あるいは設計上の工夫、量産化による設備費削減が必要である。

5. ダスト処理技術の今後の課題³⁾

ダストの処理技術開発については、当面、開発中のダスト専用処理プロセスあるいは都市ごみ用焼却溶融プラントの技術がその対象となるが、現状ではいずれも実証試験の段階にあり、今後の開発を待たねばならない。開発に当たっては①ダスト焼却溶融に特有な問題点の把握、②それらの問題点に対応した要素技術の開発、③経済性の追求が重要なポイントとなる。

プラスチック類を多量に含むダストの焼却溶融技術が抱える根本的な問題はダストの特性であるCl、S、Nの

表 9 研究開発中の焼却処理プラントの例

方 式	開発の狙い、特徴点等	備 考
流動層ボイラー 循環流動層ボイラー 多段流動床ボイラー 2段システムで実用化	<ul style="list-style-type: none"> ・ Cl, Na, K 等による接ガス部材料の高温腐食防止材料、システムの開発 ・ 燃焼廃ガスの低公害化技術の開発 ・ 燃焼灰の低公害化技術の開発 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 未利用可燃物の高度利用を可能とするエネルギークリエーション実用化システム 5社共同研究 宇部興産(株) 三井造船(株) 住友重機械(株) 新日本製鐵(株) 品川白煉瓦(株)
コークスベッド溶融炉 ロータリーキルンによる事前熱分解及び高温2次焼却炉との組合せ	<ul style="list-style-type: none"> ・ 熱分解プロセスと溶融プロセスを独立に制御する。 ・ 不燃分、灰分の溶融とスラグ資源化 ・ 高温2次燃焼によるダイオキシンの分解 	<ul style="list-style-type: none"> 新日本製鐵(株) パイロットプラント計画 プロセス成立性の確認を要す

高い含有量に起因する。

(1) 塩素、硫黄の除去

ダスト中に含まれる塩素、硫黄は焼却過程でガス側に移行する。ガス中の濃度はダストの組成にもよるが、一般的には HCl として 3,000ppm²⁾ 以上、SO_x として 1,500ppm²⁾ 以上のデータが得られている。特に塩素は高温腐食が大きな問題としてあげられる。排ガスをボイラー等の熱交換機で熱回収する場合、蒸気加熱器での腐食が発生するので最高温度を抑える必要があり、熱回収効率を高くできない。

これら塩素、硫黄を同時除去する技術として炉内に石灰石を投入し、気固反応により除去する方法が考えられるが、その場合でも除去効率は80%相当が限界であり、残り20%程度はガス側に残留することになる。さらにこれらを除去するために、例えば湿式洗浄装置等の設置が必要となるが、この場合は廃液処理のための設備費、薬品等の費用がかかる。塩素、硫黄の除去に関しては既存の技術で対応は可能であるが、コストをいかに低減させるかが今後の課題である。例えば乾式処理方式（石灰粉の噴霧、バグフィルター方式の採用）の開発も低公害、低コストを実現する対応策として検討の必要がある。

ダイオキシンについては、現状では一般廃棄物対策のガイドラインが示されている。即ち、操業温度の制御、CO 濃度制御あるいは電気集塵機に代わるバグフィルター集塵方式への変更等が規定されているが、具体的な対応策を考える必要がある。

(2) 窒素の除去

焼却方式での排ガス中の NO_x は 500~1,000ppm と測定されている例もある。ThermalNO_x は、殆ど無視できるものと考えられる。FuelNO_x の低減策としては、原料中の N 成分を減らすことは現実的に難しいので、含有量次第では何らかの脱硝方式の採用が必要となる。しかしながら、例えば、NH₃ 添加による選択還元脱硝法のように、既存の技術で十分対応が可能である。

(3) 焼却残渣の無害化

現状ではダストはほとんど全量が管理型処分となっている。ダストを焼却溶融処理した場合、その残渣にはプラスチック製造時の着色剤、安定剤に含まれる重金属類が蓄積することが考えられる。ダストには通常 Na, K 等アルカリの含有量が少ないため、残渣中の重金属類溶出濃度は比較的低いと想定される。ただし、都市ごみ (Na, K 含有) と混焼した場合は溶出問題が出てくることも考えられる。

(4) 廃液処理

排ガスを湿式処理した場合には、排水中への重金属類の溶出あるいは BOD 負荷の上昇が懸念される。溶出金属類は例えばキレート固化等の方法、BOD は生物処理の方法等を検討する必要がある。

(5) 高温腐食

塩素の存在により、廃ガスボイラーの高温腐食が危惧されるので、蒸気加熱器操業温度で 300~350°C を上限としている。このため、熱回収効率の面からは不利となっている。技術的にはいかにエネルギー回収効率を上昇させるかがポイントである。

6. ま と め³⁾

鉄スクラップ加工処理工程から発生するシュレッターダストは、今後ますますその量の増加が見込まれ、今後ともこれを埋立処分することは経済的にも物理的にも極めて厳しい状況にある。かかる観点から今後、焼却溶融等により減容化し同時にエネルギー回収をすることが最も適当であり、この実現が緊急の課題と考えられる。しかしながら、このための技術は現在実証試験の検討の段階であり、実用化されていない。現状ではダストに特定した焼却溶融プラントの実績はなく、他の産業廃棄物の焼却設備の経験を参考にすることはできても、ダストが持つ特有の問題は実証設備をベースとして解決して行くことが必要である。

北工研では、ダストの簡易ガス化プロセスと生成ガスを燃料とするガスエンジン発電プロセスの研究を既に終了しており、両プロセスを組み合わせたダストの総合処理システムを提案している (図. 3 参照)。現状では発生電力の全量自家使用は難しい状況にあるが、近い将来、埋立処理法に代わってエネルギーを回収する方法が採用されることは間違いないものと思われるので、早期に実証プラントが建設されることを期待するものである。

引用文献

- 1) クリーン・ジャパン・センター編：“廃棄物の処理及び再資源化推進のための技術部会、シュレッターダスト分科会報告書”，昭和56，57年3月
- 2) 新川一彦，出口 明，細田英雄，武内 洋，“北海道工業開発試験所報告”第52号，平成3年3月
- 3) 日本鉄源協会編：“鉄スクラップ加工処理工程から発生する廃棄物(ダスト)の処理に関する調査報告書”，1991.5
- 4) 日本鉄屑工業会編：“鉄屑ニュース”，No.85
- 5) 小川真佐子，酒井伸一，高月 紘，“第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集”，pp.423~426，1990.10
- 6) 勝村陽子他，“廃棄物処理対策全国協議会第39回全国大会資料”，pp.104~107，1988

NMR とタンパク質結晶学*1

(キーワード：三次元 NMR, X-Ray, 同位体ラベル, タンパク質)

津田 栄*2

1. はじめに

1980年代中期, スイス連邦工科大学 (ETH) の Wüthrich 教授はそれまで構造が未知であったアミノ酸74残基からなる α -アミラーゼインヒビターテンダミスタット (α -amylase inhibitor Tendamistat) の全立体構造を NMR のデータだけを用いて決定した。一方, このタンパク質の単結晶 X 線構造もまた全く同時期に別のグループにより解かれていた。これら NMR 構造と X 線構造は1986年の同じ号の J. Mol. Biol. に掲載され, 両者の構造は殆ど同じであることが分かった^{1,2)}。このことは, タンパク質の三次元立体構造を, X 線結晶構造解析法 (以下, X 線法と略) と同様に NMR 法でもきめられることを証明したと同時に, 古くから X 線結晶学者により唱えられていた通りタンパク質の水溶液中での構造と結晶中での構造がほぼ同じである事を示す結果になった。

もともと NMR 法は, リガンド濃度, 温度, 塩濃度, pH 等の変化に伴うタンパク質の状態変化の解析を得意とする。この為に旧来の NMR 研究では, 既に X 線法でその立体構造が決定されたタンパク質分子を研究対象とし, そのリガンド濃度等の変化に伴う状態変化を調べるといった内容のものが多かった。テンダミスタットの構造決定は, このような“NMR 研究の X 線依存”という関係に一石を投じる大きな出来事だったと言える。

1995年現在で, NMR 法により立体構造が決定されたタンパク質で P D B (Protein Data Bank: <http://www.pdb.bnl.gov/>) に登録されているものの数は約270個である (mutant も独立な1個として数えた場合。複数の計算構造座標とその平均構造座標が別のファイルとしてある場合はこれらをまとめて1個と数えた)。これに対し, X 線法により決定されたタンパク質の数は約3,000個もある (mutant も独立な1個として数えた場合)。つまり, 現時点で NMR 法により決定されたタンパク質の数は X 線によるものの数の1/10以下でしかない。しかし, 今から7年前の時点で NMR により決定されたタンパク質個数はたったの30個であり³⁾, その数は僅か数年間で10倍近くにも達していることになる。こうした現状は, 現在の NMR 法と X 線法の関係が過去のものとは異なった内容に変化していることを伺わせるが, 果たして実際はどのようなのだ

ろうか?

本稿では, 最新の NMR 法を用いた新しいタンパク質構造研究法がどのようなものかを示すと同時に, 同法のかかえる問題点を X 線法との比較において説明する。また, 両法に関する新しい構造変化研究と分子運動研究の現状を検討する。そうして最後に, NMR 法の長所と X 線法の長所を互いに生かせるような両者の共同研究関係を提案してみたい。

2. 最新 NMR 法によるタンパク質構造決定法

最新 NMR 法によるタンパク質構造の決定は以下の手順で進められる。

- 1) 遺伝子工学を用いて目的のタンパク質の $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ ラベル体を大量に発現する。
- 2) 得られたラベル体の高分解能多次元 NMR スペクトルを得る。
- 3) スペクトルを解析し, 二面体角情報および何百もの原子間距離情報を得る。
- 4) 得られた情報を満たす構造を計算により得る。

このように, NMR 法では「結晶化」の過程を必要としない。このことは NMR 法の最大の強みであると言える。同法に於いてカギとなるステップは, 1) にあるところの $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ ラベル体を得ることである。天然のタンパク質を構成する主な原子は ^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O の4種類であるが, このうち ^{12}C と ^{16}O は NMR を示さず ^{14}N は NMR を示すものの感度が低い。結局, この中で NMR 観測にかかるのは ^1H だけである。この情報量不足問題を解決する一つの方法が, 観測にかからない ^{12}C , ^{14}N を観測にかかる ^{13}C , ^{15}N に置き換える, 即ち $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ ラベル体を得ることというわけである。共有結合でむすばれた (あるいは空間的に近接した) 関係にある ^1H , ^{13}C , ^{15}N の NMR 信号は磁氣的相互作用を起こしお互いに混ざり合う。2) のステップにある多次元 NMR スペクトルとは, この混ざり合い信号をフーリエ変換することで得られる「相関ピーク」を, 3軸に ^1H , ^{13}C , ^{15}N の NMR 周波数をとった3次元空間上に観測するものである。この相関ピークはタンパク質分子内の全てのアミノ酸残基について観測され, 各々の残基がいかなる磁氣的環境にあるかの情報 (近距離情報) を与えることになる。この情報は, 3) にある二面体角情報および原子間距離情報ということに焼き直され, そのタンパク質の構造を計算する上での構

* 1 日本結晶学会誌, Vol. 38, No. 1(1996) 6684-88 (日本結晶学会より転載許可)

* 2 低温生物化学部

造束縛条件として用いられる。構造計算には、多次元メトリックマトリクス (Embedding) 法^{4,5)}、可変目的関数極小化法⁶⁾、シミュレーテッド・アニーリング法⁷⁾などが考案されている。いずれの方法も、如何にローカルミニマムに陥らずに全空間をサーチした上で束縛条件を満たす立体構造を算出するかを目的としている。現在はこれらの手法の併用が一般的である。ここで注意が必要なことは、NMR 法では上述のような近距離情報の積み重ねだけで全体構造を計算する為に、構造にはタンパク質の形状に依存した“構造のズレ”が存在することである⁸⁾ (粗い三角測量の積み重ねから地図を作っていた時代に、地図にゆがみが生じたことと同じ)。この問題は、より正確な距離情報をより大量に得るといってしか解決できない。この為に、NMR 法では複数の構造を算出して間違いの程度を検討することが一般的である。

3. タンパク質構造決定に関する NMR 法の問題点

タンパク質の構造決定において旧来の ¹H-NMR 法 (1 次元法) がかかえた問題の一つは、決定できるタンパク質の大きさが分子量 1 万程度に限定されていることであった。それは、“NMR 信号の観測される周波数範囲は観測核の種類により決まっている”という事実に起因する。例えば 600MHz の超伝導磁場を用いた場合、タンパク質を構成する ¹H-NMR 信号が現われるのは通常 6,000Hz の範囲内である。このため分子量が大きくなり ¹H の数が多くなると、それらの NMR 信号は 6,000Hz の幅の中でどんどん混み合ってしまう。こうなると ¹H 同士の相関信号を選択的に取り出すことが出来ない。しかし多次元 NMR 法では、¹H 信号が重畳しても ¹H、¹³C、¹⁵N の間の相関信号が重畳しない限り解析が進められる。こうして現在多次元 NMR 法により決定されるタンパク質の分子量の限界は 3 万前後にまでなった。しかし、これ以上の分子量になると相関信号も重畳してくる。理屈の上では更に相関の次元を増やすことや、重水素置換法⁹⁾により線幅を狭くすることにより更に重畳信号は分離できるといえるが、技術的な問題があるので、多次元 NMR 法にもやはり構造決定できる分子量の限界があると言わざるを得ない。それらの事情を考慮すると、今後全体構造の決定ができるタンパク質分子量の限界は 4 ~ 5 万程度であると予想される。

NMR 法におけるもう一つの問題は研究に要する費用である。タンパク質の ¹³C/¹⁵N ラベル体の発現に必要な ¹³C-enrich グルコースおよび ¹⁵N-enrich 塩化アンモニウムの値段は 1 g 当たり各々約 8 万円および 3 万円である (1995 年現在)。NMR 実験に必要な量 (通常 10 ~ 30 mg) の ¹³C/¹⁵N ラベル体を得る為に仮に 10 L の培養液を用いたとすると、¹³C-enrich グルコースが約 200 ~ 300 g、¹⁵N-enrich 塩化アンモニウムが約 20 g 必要になる。そうする

と前者の試薬代は 1600 ~ 2400 万円、後者は 60 万円になる。培養実験が一回で成功するとは限らず総費用はとてつもない額になる。研究費の捻出ということをここで問題にするべきではないのかも知れないが、このことが多くの NMR タンパク質構造解析屋の足枷であることには違いない。

X線法では電子密度図をフーリエ変換することにより X線回折パターンを算出することができるが、NMR 法では立体構造から NMR スペクトルを算出することができない。このことは、NMR 法では X線法でいう“分子置換法”が本質的に使えないことを意味する。もちろん、スペクトルの極く一部にしか変化を与えないような少数のアミノ酸残基の置換の場合に、置換前の NMR 帰属ファイルを参照できる場合もある。しかし、例えば筋肉タンパク質トロポニン C の場合をみると、カルシウム非結合 (アポ) 状態とカルシウム結合状態の NMR スペクトルは大きく異なっており (立体構造上では 30% 程度の違いしかない)¹⁰⁾、各々独立に一から NMR 解析をする必要がある。このことは分子置換法のできる X線法とこれのできない NMR 法との共同研究関係を考える上で、一つのヒントになると思われる。

4. NMR 法の問題点に関する X線法の状況

分子量 84 万の巨大タンパク質シャペロニンの全体構造が X線法により解かれたのは 1994 年のことである (但し 7 量体についての分子量)¹¹⁾。この大きさのタンパク質構造を決定することは現在の NMR 法には到底不可能である。X線法においても、回折強度は分子量にほぼ反比例して減少するためにこの大きさのタンパク質の構造決定は極めて困難なはずだが、その問題をどう解決したのであろうか? 大きなタンパク質結晶を得るといことも回折強度増大の要因として挙げられるが、やはり決定的なことは超強力 X線源の利用ということに違いない。「高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設」も、また現在建設中の「SPring-8」も、普通の研究室の中に収まる NMR 研究施設に比べるとその規模はまさに化け物である。一方、残念ながら NMR 分野には共同利用のウルトラ超伝導磁石は存在しない。ウルトラ超伝導磁石の開発自体は以前から試みられているが、これには多くの技術的な困難 (重量、発熱、緩和時間の増大、等々) が伴うとされる。従って、現状の磁石を使って分子量限界を克服する手法開発 (固体 NMR 法の応用等) を考える方が現実的だと言える。ちなみに X線に習う共同研究体制作りとして、例えば何十台もの NMR 装置を貸し出す共同体を作るとか、共同大量購入により ¹³C/¹⁵N ラベル体にかかる費用を下げる等の研究者同士の協力があるべきだという声も高まってきている。

NMR 法で必須の実験ステップとなる遺伝子発現は、

X線法においても目的タンパク質の量的確保という点に於いて重要課題となってきた。また位相問題を解くためにラベル化タンパク質を積極的に利用する方法が考案されている¹²⁾。この方法では、まずメチオニン残基の側鎖のイオウ原子 (S) を重原子のセレン (Se) に置換したセレノメチオニン (Se-Met) 導入タンパク質を遺伝子工学により得る¹³⁾。ちなみに10mgの Se-Met 導入タンパク質を得るのに必要なラベル試薬代は10万円以下ですむ。次にこれを結晶化する。そうしてこの Se-Met 導入タンパク質結晶からの X 線回折を Se 原子の吸収端波長 (0.9797 Å) を含むいくつかの波長で測定する。こうすると、Se の回折強度の波長依存性から Se の位置が求まり、更にタンパク質結晶からの回折線の位相が求まることになる (多波長異常分散法)^{14,15)}。Met を持たないタンパク質に対してはアミノ酸置換を行うことで Se-Met を導入すれば良い。セレノシステイン (Se-Cys) も発現系が確立すれば利用できると思われる。こういった同位体ラベルの手法を用いれば、旧来の重原子置換に費やしていた時間と手間が不要になるため、今後 X 線法の主流になっていく可能性がある。

X線法では分類学上異なる種 (source) から精製された同族のタンパク質の構造解析を行うような場合、その位相を解く上で既に構造の解かれたタンパク質の座標を使うことができる。この方法は上でも述べた分子置換法とよばれ、これに用いるタンパク質の構造骨格は部分的にかなり異なっても正しい結果が得られることが知られている (例: Thermos Thermophiles Elongation Factor Tu (Nature (1993) 365, 9-10) の解析)¹⁶⁾。この方法を用いると目的のタンパク質の重原子置換体などを得る必要が無い。そのために、極めて迅速に目的タンパク質の構造決定に至ることが出来る。分子置換法は、タンパク質のアミノ酸置換体 (mutant) の構造解析などにも多用され、その優れた迅速性を発揮している。

5. 構造変化の研究に対する NMR 法と X 線法の状況

タンパク質の構造のリガンド濃度、温度、塩濃度、pH 依存性に関する知見は、そのタンパク質の物理化学的性質や機能を論じる上で欠くことが出来ない。これらの依存性解析実験の NMR 法によるやり方は、以下の通りである。

- 1) 僅かずつの濃度あるいは温度の変化に伴うスペクトルの位置 (化学シフト) や線幅の変化を観測し、リガンド濃度依存性曲線や温度依存性曲線を得る。
- 2) 得られた曲線に対し仮定に基づき理論曲線の最小二乗フィットを試みる。
- 3) 2) の結果から、求めたいリガンド結合定数 (10^5M^{-1} 以下の弱い定数のみ可) や pKa 値、活性化エネルギー、

熱力学的変数を誤差と共に見積もる。

- 4) 見積もった値を基に、そのタンパク質の性質を議論する。

無論このようなやり方は NMR 法に限らず、Fluorescence や CD など水溶液状態のタンパク質を扱う一般的な分光的手法についても当てはまる。ちなみに現在の $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ ラベル体を用いた NMR 法では、タンパク質を構成する一つ一つのアミノ酸残基について上記の依存性解析が行えるようになっている¹⁷⁾。一方、X線法の場合にはそういった依存性解析実験の内容は大きく異なる。即ち、タンパク質単結晶を少しずつ温度などを変えた状態 (水溶液) にさらして、そのときの立体構造決定 (精密化) を行うというものになる。従って X 線法でいう依存性実験では、例えばコマ送りのビデオ画像のように視覚的に追える詳細な立体構造変化として結果を示そうという方針になる。例としては、Frauenfelder らが1979年の Nature 誌に発表した温度変化に伴うミオグロビンの立体構造変化の解明等が挙げられる¹⁸⁾。ただし、これはタンパク質構造の天然状態から熱変性状態へのダイナミックな構造変化を調べたのではなく、結晶格子を壊すような構造変化の起きない液体窒素温度から室温の間での変化を解析したものである。リガンド濃度依存性に関しては、X線法ではタンパク質結晶をリガンド水溶液に浸すことでタンパク質-リガンド複合体を得てその構造を解析するのが一つのやり方である。しかしこれは依存性の解析ではないので結合定数を与えることにはならない。しかし、結合定数が立体構造 (リガンド-基質間の距離など) からきちんと説明されるようになれば勿論話は違ってくる。

結晶中におけるリガンド結合等に伴うタンパク質構造変化の解析を目指したもう一つの新しい X 線の手法は「時間分割ラウエ法¹⁹⁻²²⁾」と呼ばれるものである。普通の X 線法では単色光を X 線源に用いるが、ラウエ法では多色光を用いる。そうすると、逆格子点は厚みのある反射球表面と交差するため、結晶を連続的に回転させなくても沢山の数の回折が得られることになる。このラウエ法にシンクロトロン放射光の強い X 線源を用いた場合、実験に要する時間はミリ秒オーダーですむ。これにより、結晶中で起こるタンパク質の構造変化をミリ秒オーダーで時間分割して解析できるというわけである。しかしこの場合、結晶中のタンパク質が位相をそろえて全部一度に構造変化を起こすことが大前提となる。またラウエ法で得た回折点の強度には波長依存性があるために、通常はこれを単色 X 線の強度データに補正する必要がある。また、ラウエ法では多数の重畳回折点 (低角の反射データ) の強度読みが困難であることも問題となる¹⁸⁾。

いずれにしても、いま調べようとしているタンパク質の構造変化が結晶を壊さないことが、これら X 線法による実験の前提にある。しかし、特に温度、塩濃度、pH 依存性の実験は結晶の格子定数を変化させ結晶にひび割れ

を生むとされる²³⁾。つまり、単結晶の生成条件に外部から影響を与えるような依存性解析実験は、やはりX線法には極めて難しい。一方、NMR法では、pHや室温以上の温度を自由に細かく変えてのタンパク質立体構造の決定が十分に可能である。今後はこういったX線法では困難な研究をNMR法が積極的に行っていくものと思われる。現時点では、異なる2, 3点のpH条件下でのNMR立体構造決定がPDBに報告されているだけであり、例えば立体構造の温度依存性の解明などは全くなされていない。

6. タンパク質の分子運動研究に関するNMR法とX線法の比較

ラジオ波磁場の照射により非平衡状態にされた核スピニングが、その後再び元の平衡状態に戻るまでの時間を緩和時間と呼ぶ。緩和時間は核の分子内回転運動(運動の相関時間)の項を直接含むため、NMR法では主鎖と側鎖の1つ1つの原子の運動の速さや、これらを取りまく局所構造の束縛の大きさを見積もることができる²⁴⁾。

一方、X線法においては、タンパク質の分子運動に関する情報は温度因子(B-factor, Debye-factorとも言う)で与えられる。温度因子は、分子運動(dynamic fluctuation)の項の他に結晶格子の乱れ(static disorder)の項(実際にはそれらの長時間平均)を含むため、これから分子運動だけを議論するには注意を必要とする。しかし、先にも紹介したFlauenfelderら(1979)¹⁸⁾による結晶構造の温度依存性実験およびArtymiukら(1979)²⁵⁾らの異なるリゾチーム結晶構造に対する温度因子比較実験の結果は、温度因子からでも積極的に分子運動を議論できることを示している。また、木寺ら(1992)は、運動のモデルを立て、基準振動的因子法(normal mode refinement)という手法によりX線結晶構造データを調べることで、タンパク質分子内の様々な運動を解析できると報告している²⁶⁾。この点に関連して、NMR実験から算出された構造の間のRMSD(root mean square deviation)が、X線から得られる温度因子と似た傾向を持つ例が見いだされている。図1に示すのが、NMRから算出された30個のニワトリ骨格筋トロポニンC(TnC)のN末端側ドメイン(1-90; Ca²⁺非結合状態)の立体構造の間のRMSDプロフィール(主鎖炭素、窒素、酸素原子について)(上)と、同タンパク質のアミド基の¹⁵N核の横緩和時間(下)である。まず図1の上を見ると、N末端とC末端の各々数残基のRMSDが大きいほか、32番目(Ca²⁺結合ループI)、50番目、及び69番目(Ca²⁺結合ループII)付近に大きなRMSDが見いだされる。この傾向はX線解析から明らかにされた同タンパク質のN末端側ドメインの温度因子プロフィール(Herzberg, O and James, M. N. G. (1988))²⁷⁾と全く同じである。従って、温度因子が分子運動を反映

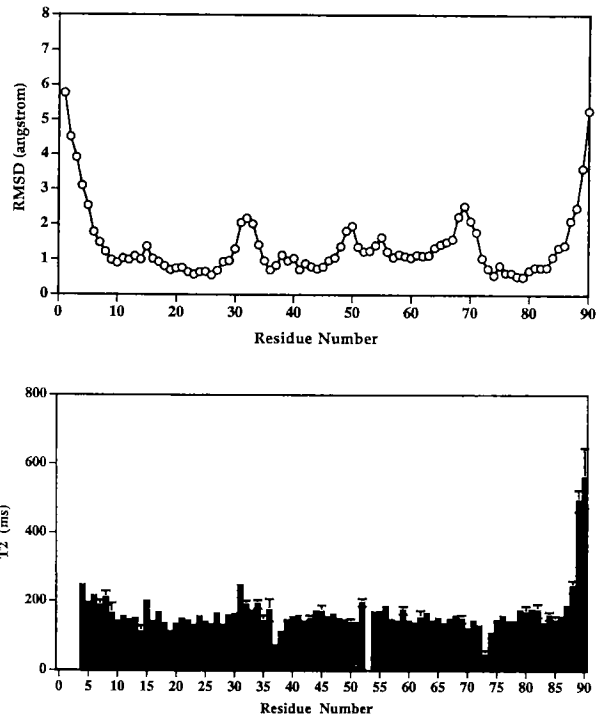


図1 NMR実験から算出されたニワトリ骨格筋トロポニンC(TnC)のN末端側ドメイン(1-90)の構造の間のRMSDプロフィール(上)と、同タンパク質の主鎖アミド基¹⁵N核の横緩和時間(下)。

しているならば、RMSDはCa²⁺結合ループIとIIの部分の運動が他よりも速いことを示すことになる。ところが緩和時間プロフィール(下)には2つのループ部分に相当するピークが現れていない。緩和時間がこのタンパク質の真の分子運動を反映しているならば、RMSDおよび温度因子は分子運動ではなく格子の乱れを反映することになってしまう。この問題は現在検討中でありまた機会を改めて検討したい。いずれにしろ、温度因子とNMR緩和時間の関係解明も興味深い研究課題であることに違いない。

7. NMR法とX線法の関係

本稿をまとめると次の事柄に要約される。

- 1) NMR法ではタンパク質の分子運動や構造変化の解析の他に、全体構造決定ができるように研究を進めている。
 - 2) X線法ではタンパク質全体構造決定の他に、分子運動や構造変化の解析ができるように研究を進めている。
- つまり、現在のNMR法とX線法は、タンパク質構造の研究に関して基本的に同じ内容の情報提供を目的に独立に発展し続けていると言える。ただ、“構造決定のX線、構造変化(運動)のNMR”という各々の特徴に事実上の変化はない。

NMR法とX線法の共同研究の一つとして、あるタンパク質のアポ状態とリガンド結合状態を各々が分担して解くというプロジェクトが考えられる。例えば、ある種のCa²⁺結合タンパク質の場合、Ca²⁺結合状態については結晶が得られるがアポ状態については得られない。このような場合、まずアポ状態のタンパク質構造をNMR法を用いて解く。次に、この構造を分子置換法に用いてX線法によりCa²⁺結合状態の構造を解くというわけである。こうすると、NMR法では分子置換法が使えないことによるタイムロスが解消でき、X線法ではCa²⁺結合状態の重原子置換を行わなくて済むことになる。

本稿を書くにあたり、北海道大学大学院理学研究科の田中 勲教授、中川敦史助教授、そして引地邦男教授から御助言を頂きました。またPDBの検索に関して北工研研究生の三浦和紀君に御協力を頂きました。ここに深く感謝致します。

文 献

- 1) Kline, A. D., Braun, W., and Wuthrich, K. (1986) *J. Mol. Biol.*, **189**, 377-382.
- 2) Pfulgrath, J. W., Wiegand, G., Huber, R., Vertesy, L. (1986) *J. Mol. Biol.*, **189**, 383-386.
- 3) 伊倉光彦(1987) “蛋白質のNMR” (荒田洋治・京極好正編) 蛋白質・核酸・酵素別冊 No. 32, pp. 7-27.
- 4) Havel, T. F. and Wuthrich, K. (1984) *Bull. Math. Biol.*, **46**, 673-694.
- 5) Havel, T. F. (1991) *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **56**, 43-78.
- 6) Braun, W. and Go, N. (1985) *J. Mol. Biol.*, **186**, 611-626.
- 7) Clore, G. M., and Gronenborn, A. M. (1989) *CRC Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **24**, 479-564.
- 8) Nakai, T., Kidera, A., Nakamura, H. (1993) *J. Biomol. NMR*, **3**, 19-40.
- 9) Kline, A. D. and Wüthrich, K. (1986) *J. Mol. Biol.*, **192**, 869-890.
- 10) Gagné, S. M., Tsuda, S., Li, M. X., Smillie, L. B., and Sykes, B. D. (1995) *Nature Struct. Biology*, **2**, 784-789.
- 11) Braig, K., Otwinowski, Z., Hegde, R., Boisvert, D. C., Joachimiak, A., Horwich, A. L., and Sigler, P. B. (1994) *Nature* **371**, 578-587.
- 12) Yang, W., Hendrickson, W. A., Crouch, R. J., and Satow, Y. (1990) *Science*, **129**, 1398-1405.
- 13) Ducruix, A. and Giege, R. (1992) “Crystallization of Nucleic Acids and Proteins”, Oxford University Press.
- 14) Moffat, K. (1988) *Nature*, **336**, 422.
- 15) 中川敦史, 鈴木 守, 田中 勲 (1995) 化学50巻(8月号) pp. 56-57.
- 16) Berchtold, H., Reshetnikova, L., Reiser, C.O. A., Scirmer, N.K., Sprinzl, M., and Hilgenfeld, R. (1993) *Nature*, **365**, 126-132.
- 17) Li, M. X., Gagné, S. M., Tsuda, S., Kay, C. M., Smillie, L. B., and Sykes, B. D. (1995) *Biochemistry*, **34**, 8330-8340.
- 18) Frauenfelder, H., Petsko, G. A., and Tsernoglou, D. (1979) *Nature*, **318**, 375-376.
- 19) Helliwell, J. R., Habash, J. and Cruickshank, D. W. J. (1989) *J. Appl. Cryst.* **22**, 483-497.
- 20) Schlichting, I., Almo, S. C., Rapp, G., Wilson, K., Petratos, K., Lentfer, A., Wittinghofer, A., Kabsch, W., Pai, E. F., Petsko, G. A., and Goody, R. S. (1990) *Nature*, **345**, 309-315.
- 21) Singer, P. T., Smalas, A., Carty, R. P., Mangel, W. F., and Sweet, R. M. (1993) *Science*, **259**, 669-673.
- 22) Bolduc, J. M., Dyer, D. H., Scott, W. G., Singer, P., Sweet, R. M., Koshland Jr., D. E., Stoddard, B. L. (1995) *Science*, **268**, 1312-1318.
- 23) 三井幸雄 (1987) “蛋白質のNMR” (荒田洋治・京極好正編) 蛋白質・核酸・酵素別冊 No. 32, pp. 35-39.
- 24) アブラガム著 (1961) “核の磁性 (上)” (富田和久・田中基之訳) 吉岡書店 第3章.
- 25) Artymiuk, P. J., Blake, C. C. F., Grace, D. E. P., Oatley, S. J., Phillips, D. C., Sternberg, M. J. E. (1979) *Nature*, **280** 563-568.
- 26) 木寺詔紀 (1992) 日本生物物理学会誌 32巻 (12月号) pp. 12-17.
- 27) Herzberg, O and James, M. N. G. (1988) *J. Mol. Biol.* **203**, 761-779.

^1H NMR による定量分析

(キーワード： ^1H NMR, 定量分析, 外部標準法, シリカ表面水酸基, 尿成分, 赤外吸収モル積分強度)

平間 康子*1

1. はじめに

NMR によるプロトンの定量分析には、通常、既知プロトン濃度の標準物質を被検試料に加えて吸収スペクトルを測定し、その積分強度を比較する内部標準法が用いられている。また、簡便法として積分強度の代わりにシグナル高を用いることもある。既知プロトン濃度の標準試料のスペクトルと被検試料のスペクトルとを同一条件で別々に測定し、両者の積分強度比から被検試料のプロトン濃度を求める外部標準法は標準物質と被検試料のスペクトルの重なりを考慮する必要がないので、標準物質の選択が容易であり、また毎回標準物質を加える手数もいらず、被検試料の回収も容易であるという利点を持つが、試料管の寸法が均一なこと、標準及び被検試料のスペクトル測定中、装置が十分安定で測定条件が変化しないことが必要である。我々は、各種純物質のプロトン含有率を、外部標準と積分強度を用いて定量し、外部標準法によりプロトン含有率を正確に測定でき、繰り返し測定を行うことにより市販の試料管を用いて約1%の精密度が得られることを報告した¹。ここでは、試料のプロトン濃度のごく薄い重水中の軽水 (HDO) プロトンの定量方法とその固体表面水酸基の定量への応用、逆に多量の水の吸収シグナルが強すぎて問題となる尿中の特定成分の定量方法と定量結果を報告する。前者の定量には外部標準と積分強度を用い、尿成分の定量には内部標準とピーク高を用いた。

2. 実験方法

2・1 試料の調整

シリカゲル(関東化学, クロマト用, 表面積 $450\text{ m}^2/\text{g}$), 多孔性ガラス(コーニング社製棒状バイコールガラス No. 7930, 表面積 $154\text{ m}^2/\text{g}$) は既報^{2,3} の前処理方法により不純物を除去したものをを用いた。軽水 H_2O は蒸留水を用い、重水 D_2O , 重メタノール CD_3OD および $\text{DSS}(\text{CH}_3)_3$ $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ は市販品をそのまま用いた。触媒担体にはメルク社製クロマト用シリカゲル40を用いた。

2・2 測定装置

重水中のプロトンの定量にはバリアン A-60, 日本電子 JNM-PS-100 (以上 CW) および JNM-GX-270(FT),

尿成分の定量には JNM-GX-270(FT) NMR 装置を用いた。重水と軽水の混合物の縦緩和時間 T_1 は日本電子 JNM-FSE-60 を用いインバージョン-リカバリー法で測定した。

3. 結果と考察

3・1 重水中の軽水プロトンの定量

NMR で正確な定量分析をするためには測定の際に吸収されたエネルギーが周囲に放出されて、もとの平衡状態に戻る時間(縦緩和時間 T_1 はその目安)を知っておく必要がある。プロトンの縦緩和は主として磁気双極子相互作用を通して起こるので、縦緩和時間 T_1 は観測プロトンの周囲にある磁気双極子の濃度に依存する⁴。 D_2O と H_2O の混合物では、D の磁気モーメントが小さいため、 H_2O の濃度の減少とともにプロトンの緩和時間は著しく長くなる(H と D が速やかに交換しているため単一の緩和時間が観測される)。Fig. 1 に溶存酸素存在下室温で測定された D_2O ~ H_2O 混合物中のプロトンの緩和時間の逆数をプロトン濃度の関数として示す。縦軸の T_1 は実測値、 η は H_2O に対する混合物の相対粘性率、横軸は重水中の

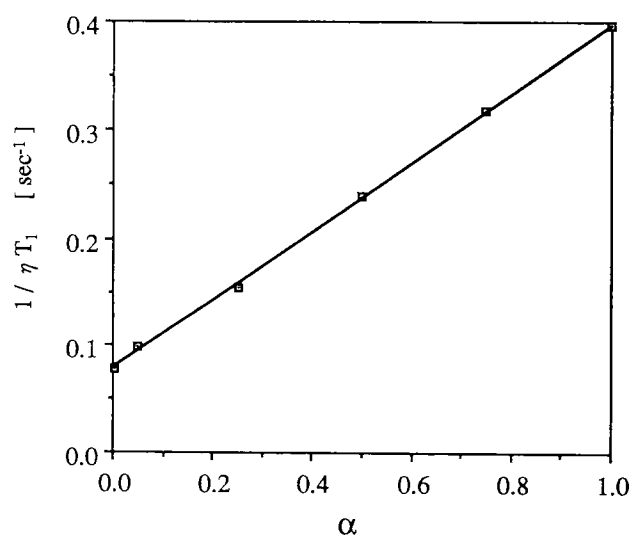


Fig. 1 Reciprocal of the product of the proton relaxation time, T_1 (which contains the contribution from dissolved O_2), and the relative viscosity, η , against relative volume concentration, α , of H_2O in H_2O and D_2O mixtures

* 1 低温生物化学部

軽水の相対体積濃度 α である。理論式⁵に従うと $1/\eta T_1$ は溶存酸素の影響がない場合には $\alpha=0$ でおよそ 0.013 と計算される。事実、99%以上の D 純度の重水中にある水のプロトンの緩和時間は溶存酸素の影響がない場合には 40 秒以上⁶になると推定される。Fig. 1 では縦軸との交点は 0.078 であるから、溶存酸素存在下では常磁性を持つ酸素分子との相互作用がプロトンの緩和時間を短くし緩和時間は 10 数秒程度になることが分かる。即ち Fig. 1 の縦軸との交点の値のうち約 0.065 が溶存酸素の影響と考えられる。実際この値は溶存酸素存在下および脱酸素ガス下で測定した軽水の緩和時間から求まる溶存酸素の影響と一致した。これらの結果から D₂O 中に少量 (1%以下) 含まれる軽水 (HDO として存在する) の定量には、緩和時間の影響を避けるため、同程度の濃度の軽水を含む重水を外部標準試料として用いることにした。外部標準試料は空気存在下で試料管に封入した。Fig. 2 に同一の外部標準試料で得られた測定年月日の異なる 3 本の検量線を示す。これらの検量線で、積分強度と重水中のプロトン量の間には良好な直接関係が見られること、検量線の横軸との交点がほぼ一定なことから試料管に封入した外部標準試料は長期間使用できることが分かる。今まで得られた検量線の横軸との交点の平均値は -0.283 mmol/ml であった。これから求まる軽水を添加しないブランクのサンプルに含まれるプロトン量は H/D 濃度にして 0.257% である。これは市販の重水で保証されている重水素純度から求まる値にごく近く、サンプル作成時や試料管表面から混入するプロトン量のごく少ないことが分かる。次に、H-D 交換反応により固体表面の水酸基量を求めるのに、この H₂O/D₂O 標準試料を用いて NMR で定量する方法を検討した。

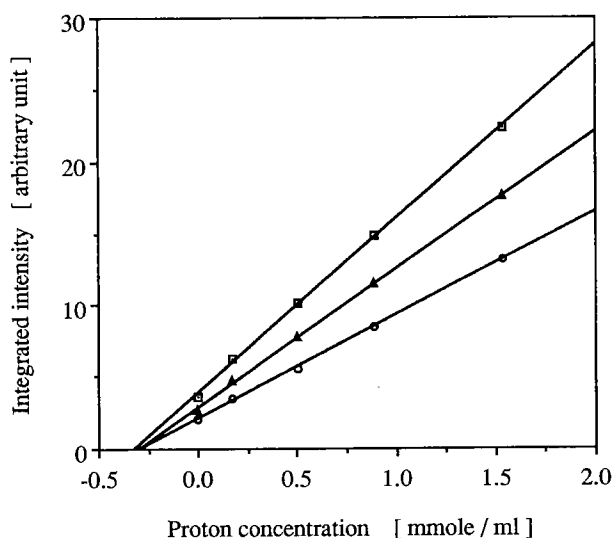


Fig. 2 Calibration lines for proton concentration in H₂O and D₂O mixtures. Three lines were measured for the same standard samples in different years

Table 1 Reproducibility of the H-D exchange and ¹H NMR method for the determination of surface hydroxyl groups on silica gel*

Sample	[mmole/g]			Average
	Run 1	Run 2	Run 3	
No. 1	1.79	1.97		1.88
No. 2	1.77	1.90		1.84
No. 3	1.84	1.79		1.82
No. 4			1.84	
No. 5			2.01	
No. 6			2.05	

*Silica was dried *in vacuo* at 573K for 20 hours.

3・1・1 シリカゲル表面水酸基の定量

シリカゲル 1 g を 573K で真空乾燥した後、2.5 ml の重水に浸し、シリカゲル表面水酸基のプロトンと重水との H-D 交換により重水中に遊離したプロトン量を NMR で定量して、表面水酸量を求めた。H-D 交換反応は 10 分以内で平衡に達することが分かった。本測定におけるように重水大過剰の下では交換反応はほとんど完結しており従って交換量と表面シラノール基の量は一致するといえる。Table 1 にこの定量法を用いた場合の結果の再現性を示す。試料 No. 1, No. 2, No. 3 は前処理操作から別々に調整したものである。Run 1, Run 2 の測定は測定日が異なり、同じ標準試料を用いて定量している。試料 No. 4, No. 5, No. 6 を用いた Run 3 の測定は試料の調整、標準試料の作成、NMR 測定を前二回とは全く別に行ったものである。試料の作成と NMR 測定で入る誤差は数%程度であることがわかる。得られた表面水酸基の平均量 1.88 mmole/g は金属ナトリウム液安溶液との反応を用いて求まる値² 1.85 mmole/g と良く一致し、この方法が固体表面の水酸基の定量に利用できることが分かった。

3・1・2 バイコールガラスおよび触媒担体の表面水酸基の定量

多孔性ガラス細孔中の水の挙動をガラス表面の性質と関連づけて考察³するために、多孔性ガラスをヘキサメチルジシラザンで表面処理し、ガラス表面に残った水酸基量を前述の H-D 交換法を用いて NMR で定量した。表面処理ガラス細孔には D₂O が浸透しなくなるので D₂O の代わりに重メタノール CD₃OD を使い、CD₃OD 中に移ったプロトンを定量した。その場合の外部標準試料には H₂O を重メタノールに溶かしたものを用いた。精製バイコールガラスの表面水酸基量は H₂O/D₂O および H₂O/CD₃OD 両標準試料を用いて定量した。各 3 回の測定で両者の結果は一致し、473K で真空乾燥したバイコールガラスの表面水酸基量は 2.3 ± 0.1 個/nm² であった。Fig. 3 に表面

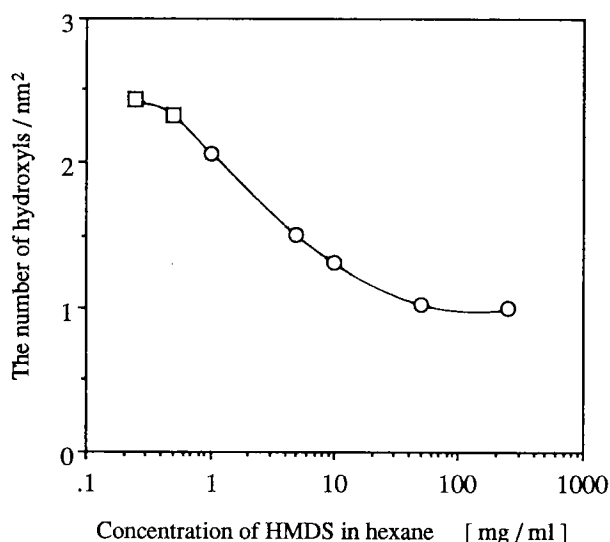


Fig. 3 The numbers of surface hydroxyls on Vycor glass treated with different hexamethyldisilazane (HMDS) concentrations. □ : results from H-D exchange with D₂O and use of H₂O/D₂O external standards. ○ : results from H-D exchange with CD₃OD and use of H₂O/CD₃OD external standards

Table 2 Surface hydroxyls on silica gel pretreated at different temperatures, determined by H-D exchange and ¹H NMR measurement

Pretreated temperature [K]	523	598	673	823
Surface hydroxyls [mmole/g]	3.17	2.32	1.47	1.03

処理ガラスで定量された残存 OH 基量と処理液濃度の関係を示す。大過剰のヘキサメチルジシラザンで処理した場合でもガラス表面には約1.0個/nm²が残存することが分かる。この事実は赤外吸収スペクトルで表面水酸基が観測されることにより裏付けられた。

モリブデン錯体を金属酸化物担体に固定する固定化反応には担体の表面水酸基がもちいられる。固定化反応を定量的に検討するために、担体の表面水酸基の定量をおこなった。Table 2 に前処理温度の異なるシリカゲル担体表面水酸基の定量結果をしめす。赤外スペクトルから 823K で前処理したシリカゲルには孤立水酸基のみ存在することが分かったので、823K の表面水酸基の定量値を用いてシリカ表面孤立水酸基の赤外吸収モル積分強度を算出し、 4.4×10^3 liters mole⁻¹ cm⁻¹ が得られた。この赤外モル吸

収強度を用いることにより固定化反応を赤外吸収スペクトルで定量的に検討できるようになり、モリブデンがシリカ表面の孤立水酸基と 1 対 1 で反応していることが分かった。

3・3 尿成分の定量分析

尿の検査法には試験紙による方法や生化学的分析法が用いられているが、NMR を用いると抽出、分離、精製などの煩雑な前処理なしに、尿中のいろいろな化学成分を同時に同定、定量できる⁷。東洋医学的パターン (証) との相関の有無を観察するため尿中の特異的成分の定量分析を行った⁸。尿試料を前処理なしに NMR で測定する場合、試料中の水の大きな吸収が他の成分のシグナルの観測を妨げるため、水のシグナルを選択的にラジオ波照射して除去する測定法 homogated decoupling 法を用いた。この方法では水 (約 4.8 ppm) の近傍のシグナルの強度が照射ラジオ波の影響を受けるので、その影響があまり大きくなるように照射ラジオ波の強度を選択した。これにより 0~4.5 ppm 及び 6.5 ppm より低磁場のシグナルが観測できた。また、尿試料の pH はサンプルごとに異なるのでシグナルを同定するため予め各化学成分のケミカルシフトの pH 依存性が測定された⁹。尿と磁場ロック用に少量加えた重水の割合を一定にし、ケミカルシフトの基準物質 DSS のメチルプロトンの濃度が 1 mM となるように秤量して定量の基準としても用いた。尿試料では 3 ppm~4 ppm に多数のシグナルが重なり合っただけでブロードな吸収を示し基線が平らにならないため積分曲線を描くのが困難であるとか、ごく近いシグナルの間では積分値の分離が難しいなどの理由で、多数の試料で特定の成分を定量する場合、積分法よりもピーク高さの比較法を用いた方が便利であった。Table 3 にピーク高さ及び積分から求めた定量値の比較例を示す。両方法の値は ± 5 % 以内で一致し、ピーク高さの比較法を用いることができる

Table 3 Comparison of relative peak height with relative integrated intensity for ¹H NMR of urine components

Components (chemical shift, ppm)	Relative peak height	Relative integrated intensity	Concentration in urine (mM)
DSS (0)	1.0	1.0	
alanine (1.46, 1.48; CH ₃)	1.5	1.6	0.63
citric acid (2.50, 2.67; CH ₂)	7.0	7.2	4.3
creatinine (3.03; CH ₃)	38	41	16.1
creatinine (3.04; CH ₃)	45	45	18.3
TMAO* (3.27; 3CH ₃)	93	90	12.4

*TMAO: trimethylamine oxide

ことがわかった。尿の濃度はサンプル毎に異なりクレアチニンの濃度で約2~40 mMと20倍ほどの差があった。通常の試料では照射強度や積算回数などの異なる条件で測定しても、結果は±5%以内に入った。ごく薄い試料では測定条件が同じでも繰り返し測定の結果がこの範囲を越えることがあった。

4. ま と め

プロトン濃度が低いため緩和時間が長い重水中の水プロトンの定量に同程度の濃度の水を含み従ってサンプルと同程度の緩和時間を持つ外部標準を用いた。この方法を用いてシリカあるいはガラスの表面水酸基のようなごく少量のプロトンを重水中に抽出して定量し、得られた結果は他の方法から得られた値と良く一致した。一方、強い吸収を持つ水多量の多成分系である尿成分の定量では、定量に用いた内部標準ピークと同様の鋭い吸収線を用いればピーク高の比較で積分法と変わらぬ結果が得られた。外部標準法では測定装置系の変動をチェックするため試料の測定の間標準試料の測定を入れた方がよい。このような注意を払って測定すれば実際の系でも数%の精度で定量できることが分かった。

参 考 文 献

- 1) 佐藤俊夫, 三上康子: 工業化学雑誌, **68**, 1401 (1965)
- 2) 佐藤俊夫, 大越純雄, 平間康子: 日分化道支部第23回研究発表会 B 9, 1970 (札幌)
- 3) Hirama, Y., Takahashi, T., Hino, M., and Sato, T.: J. Colloid Interface Sci. **184**, 346 (1996)
- 4) Pople, J. A., Schneider, W. G., and Bernstein, H. J.: 'High-resolution Nuclear Magnetic Resonance' p. 207. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC., New York/Tronto/London, 1959
- 5) Abragam, A., 'The principles of Nuclear Magnetism' p. 328. Oxford at The Clarendon Press, 1961
- 6) Anderson, W. A., and Arnold, J. T.: Phys. Rev. **101**, 511 (1956)
- 7) 逢坂 昭, 吉川研一: ふんせき, **1983**, 840
- 8) 藤野珠子, 平間康子, 神力就子, 上平 恒: 東洋医学とペインクリニック, **24**, 218 (1994)
- 9) Hirama, Y., Shinriki, N., Fujino, T., and Uedaira, H.: Physiol. Chem. Phys. and Med. NMR, **25**, 209 (1993)

石炭の流動燃焼数理モデル

— CO/CO₂ 生成比のサブモデルについて —

(キーワード：流動燃焼(FBC)，数理モデル，CO/CO₂生成比)

富田 稔*¹

1. はじめに

流動層燃焼は、広範な燃料の低公害性燃焼技術であり、この技術をより発展させて、発展途上国も含めて普及を進めることは、地球環境保全のために重要な課題の1つである。このために、より利用しやすい数理モデルを開発することは、流動層燃焼技術の発展と普及にとって必要なことである。

石炭の流動燃焼についての数理モデルは、数多く提出されており、それらの各々が特長を持って研究と技術開発に利用されている。その中で、IEAモデルと呼ばれているものは、IEAのAFBC(常圧流動層燃焼)委員会に設置された数理モデル会議において、1987年にF. Pretoによって発表された¹⁾いわゆるCAMMETモデルを修正・改良して開発・作成したものである。数理モデル会議は、AFBC-IEAモデル(バージョン1)作成の段階を、1991年に一応終えて^{2),3)}、その後は加圧流動層燃焼(PFBC)と循環流動層燃焼(CFBC)の数理モデル作成に移行している。しかし、AFBC-IEAモデルの修正と改良は、各国の研究者によってその後も続けられ、様々な形態の数理モデルに利用されてきている。

本研究の目的は、AFBC-IEAモデルをさらに修正・改良して、シミュレーションの範囲と精度を改善して、より利用しやすくすることである。ここでは、チャーの燃焼によって生成するCOとCO₂のモル比を求める新しいサブモデルを作成し、IEAモデルのそれと比較検討したので報告する。

2. サブモデルの改良

石炭の流動燃焼のための代表的な数理モデルであるIEAモデルのプログラムを修正して現用するコンピュータに移植した。そのプログラムの流れの概要をFig. 1に示す。また、IEA数理モデルの概要を付録1に、そのプログラムの主ルーチンと各サブルーチンの名称と機能を付録2に示した。

IEAモデルでは、チャーの燃焼によって生成するCOとCO₂のモル比R_cを、サブルーチン「CSPLIT」によ

て求めている。このサブルーチンは、シミュレーション全体の物質収支に直接影響する重要なものである。

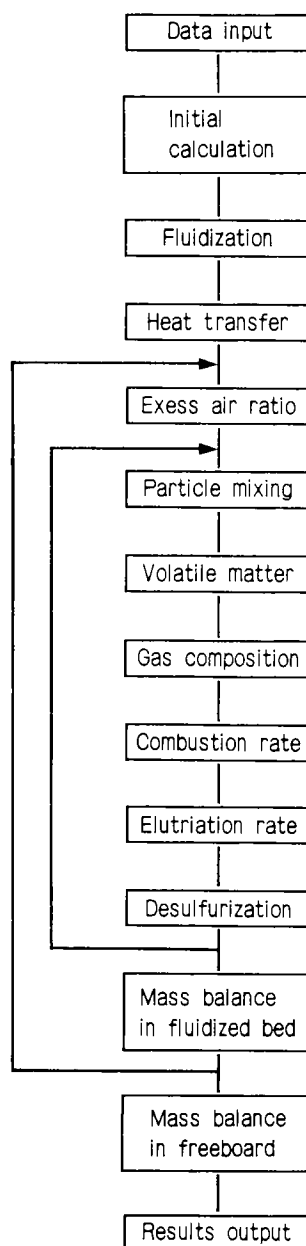


Fig. 1 Brief flow chart of IEA-model.

* 1 資源エネルギー基礎工学部

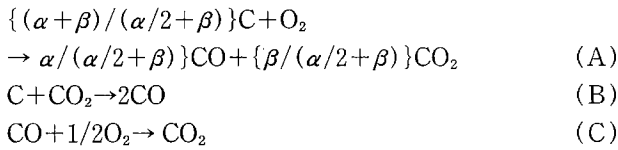
IEA モデルの「CSPLIT」では、CO と CO₂ のモル比 R_C を次式によって求めている³⁾。

$$R_C = 2,500 \exp(-6,240/T_B) \quad (1)$$

ここで、T_B は流動層内の温度である。この値を、さらにチャー粒子の粒径によって補正して使用している。

しかしながら、CO/CO₂ モル比の値は、温度と粒径のみならずガス組成などによっても影響され、その値は変化する。そこで、これらの因子を含めて CO/CO₂ モル比を求めるサブモデルを作成した。

チャー粒子の表面で起きている燃焼反応は、次のようなものである。



ここで、 α と β はチャーの表面上で生成する CO と CO₂ の生成割合である。

T. M. Linjewile らは、チャー粒子表面の燃焼反応について均一相境膜モデルの近似解を求めた⁴⁾。その結果によれば、CO/CO₂ モル比 R_C は次式で表される。

$$R_C = (\psi + 2\xi)/\{\eta(1 + \xi) + (1 - \psi - \xi)\} \quad (2)$$

$$\psi = (\alpha/\beta)/\{(\alpha/\beta) + 1\} \quad (3)$$

$$\xi = k_B\{1/2(\alpha/\beta) + 1\}/k_A\{(\alpha/\beta) + 1\} \quad (4)$$

$$\eta = (k_C d_p^2 / 4D_{eff})^{1/2} \quad (5)$$

ここで、D_{eff} は境膜内の有効拡散係数、d_p は粒子径、k_A は反応 (A) の反応速度定数、k_B は反応 (B) の反応速度定数、k_C は反応 (C) の反応速度定数である。

CO/CO₂ モル比 R_C の算出に使用した各定数は次のようなものである。

$$\alpha/\beta = 70.0 \exp(-3,070/T_p) \quad (6)$$

$$k_A = 3.01 \times 10^5 \exp(-1,7966/T_p) \quad (7)$$

$$k_B = 6.0 \times 10^7 \exp(-29,790/T_p) \quad (8)$$

$$k_C = 1.3 \times 10^{11} (C_{H_2O,b})^{1/2} (C_{O_2,b}/2)^{1/2} \times \exp(-15,098/T_p) \quad (9)$$

$$D_{eff} = 9.741 \times 10^{-10} \times \{(T_p + 298.2)/2\}^{1.75} \quad (10)$$

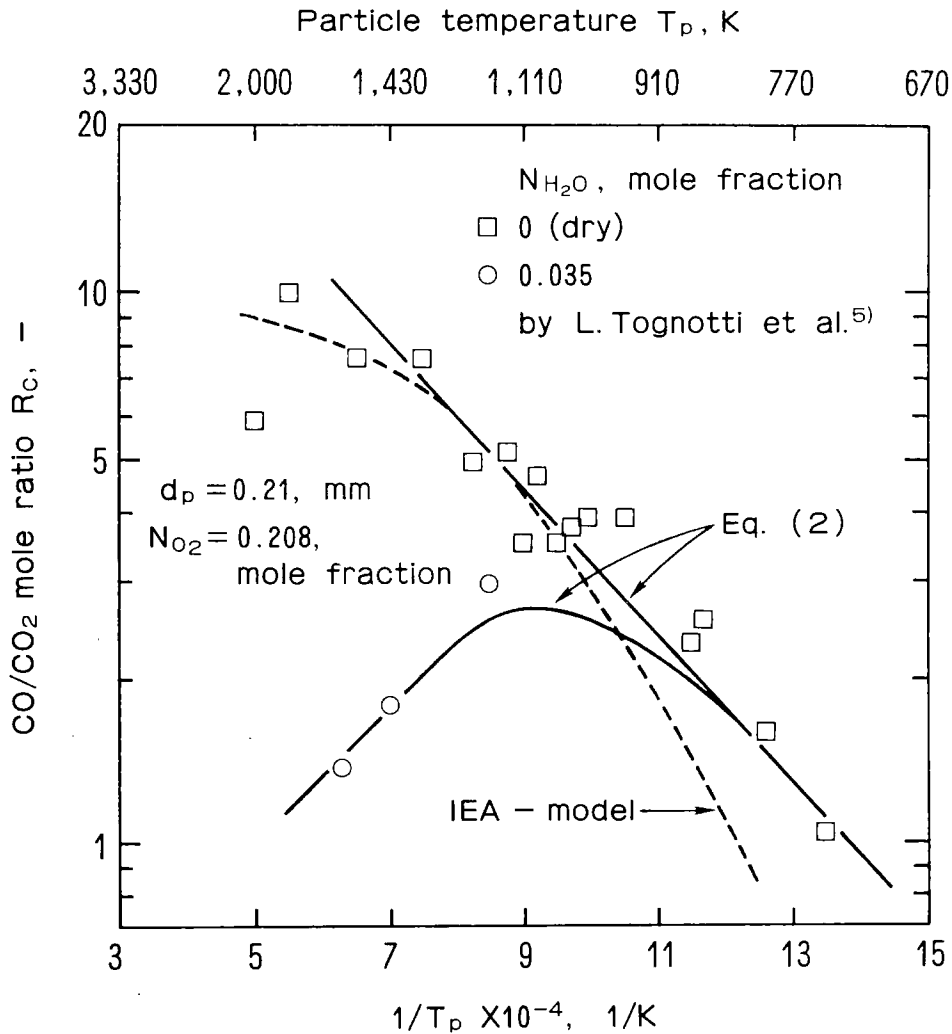


Fig. 2 Comparison of CO/CO₂ mole ratios from IEA-model with those from Eq. (2).

ここで、 $C_{H_2O, b}$ はバルクの水蒸気濃度、 $C_{O_2, b}$ はバルクの酸素濃度、 T_p は粒子温度である。

ここに示した新しいサブモデルに基づいて CO/CO_2 モル比 R_c を求め、IEA モデルに組み込んで使用できる新しいサブルーチン「CSPLIT」を作成した。そのプログラムを付録3に示した。

3. 考 察

IEA モデルおよび新しいサブルーチンによる計算結果と L. Tognotti らの実験結果⁹⁾ との比較を Fig. 2 に示す。IEA モデルによる結果は、水蒸気を含まないガスの実験値と比較的良く合っているが、水蒸気を含む場合の実験値の傾向を表現出来ていない。これに比べて、式(2)に基づいて作成した新しいサブルーチンによる計算結果は、水蒸気の影響も含めて実験値の傾向を良く表現出来ている。さらに、新しいサブモデルでは、結果を合わせるための経験的な適合パラメータを使用していないので、シミュレーションの適応範囲の拡大が期待できる。

新しいサブルーチンを IEA モデルに組み込み、石炭の

流動層燃焼ボイラーのシミュレーションを実行してみた。流動層温度による燃焼効率と石炭供給量の変化をシミュレーションした結果を Fig. 3 に示す。ここでは、空気比が1.4になるように伝熱管の本数を変化させて計算を行った。この結果は、従来のサブルーチンによる結果と同じであった。このようなシミュレーションでは、新しいサブルーチンが従来のサブルーチンと同様な機能と精度を持っていることが解る。

次に、電源開発・若松事業所の50MWのAFBCパイロットプラントによる試験結果をシミュレーションしてみた。計算に必要な詳細データが不足であったが、推測値を代入してシミュレーションし、収束した値が得られた。その結果と実際の運転結果およびIEAモデルの「CSPLIT」によるシミュレーション結果との比較を Table 1 に示す。いずれのシミュレーション結果も、実際の運転結果とかなり良く一致していることが解る。また、排出ガスの SO_2 の濃度は良く合っているが、 NO_x の濃度は合っていない。このことから、本報告で使用したIEAモデルでは、窒素酸化物の挙動についてさらに改良する必要がある。

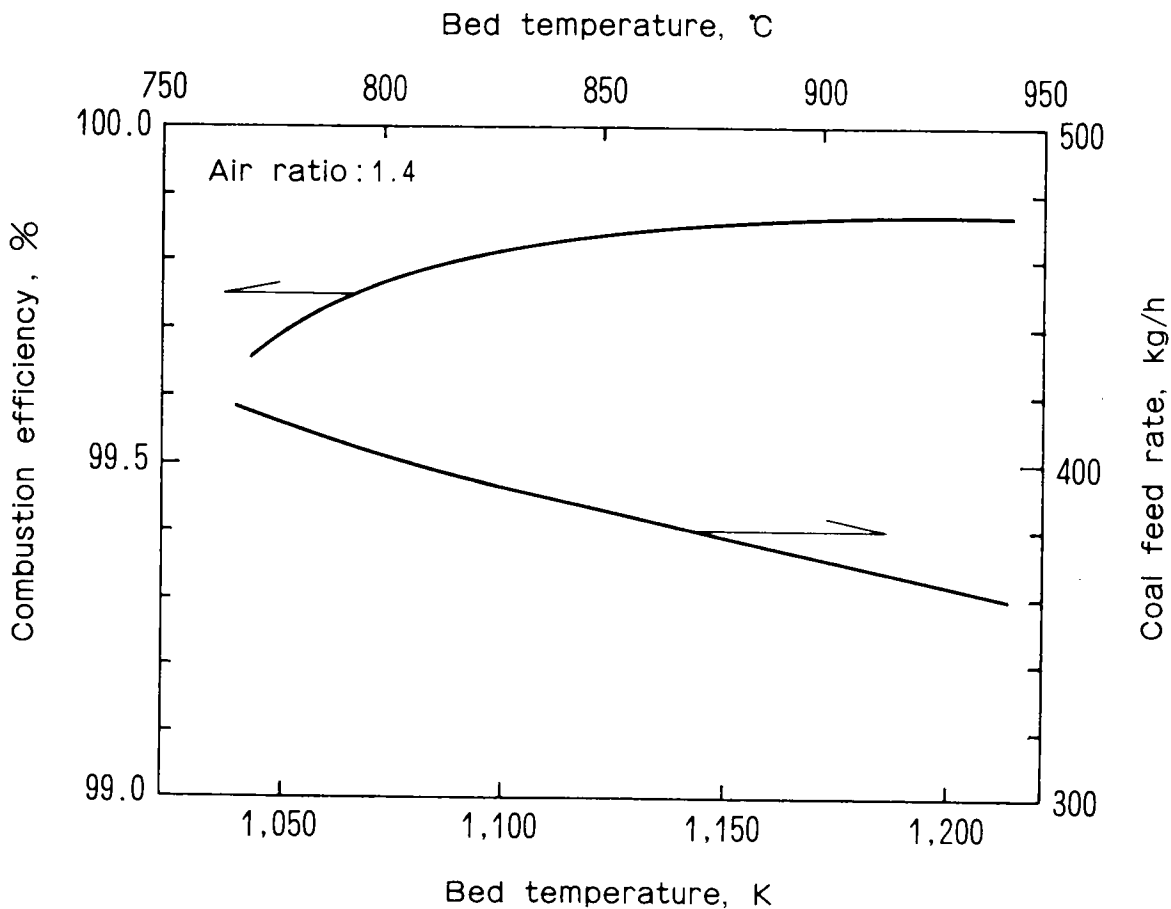


Fig. 3 Effects of bed temperature on combustion efficiency and coal feed rate from the simulation based on Eq. (2).

Table 1. Operating results from 50MW-AFBC boiler, EPDC, Wakamatsu, Japan and those simulation results.

Operating conditions of 50MW-AFBC boiler ; Bed temperature 833°C, Gas velocity 1.5m/s, Number of tubes 200, Ca/S mole ratio 3.0			
	Operating results	Simulation results	
		IEA-model	This model
Feed energy, MW		77.3	77.2
Vaporization, MW		40.7	40.2
Air ratio, -	1.1	1.2	1.2
Coal feed rate, kg/h	13,260	9,738	9,730
Lime feed rate, kg/h	1,950	650	650
NO _x , ppm	170	815	851
SO ₂ , ppm	70~110	103	103

4. まとめ

石炭の流動燃焼の数理モデルにおいて CO/CO₂ 生成比を推算する新しいサブモデルを、均一相境界膜内の燃焼理論に基づいて作成した。このサブモデルを IEA モデルに組み込むサブルーチン「CSPLIT」を作成し、従来のそれと比較検討して新しいサブモデルの評価を行った。

その結果、新しく作成したサブルーチン「CSPLIT」は、より精度良く使用でき、このサブルーチンを組み込むことにより、シミュレーションの適用性の向上が期待されることが解った。

【謝 辞】

本研究を進めるに当たり、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の資源開発部の方々から貴重な資料の提供と IEA-AFBC 数理モデル会議への参加について多大なご協力を受けました。ここに記して深く感謝の意を表します。また、NEDO・流動床燃焼技術国際協力委員会のメンバーの方々から貴重なご助言を受けました。深く感謝の意を表します。さらに、東京農工大学の堀尾正鞠氏、岐阜大学の守富寛氏および資源環境技術総合研究所の鈴木善三氏より数理モデルについての資料の提供、貴重なご討論、ご助言を受けました。ここに記して深く感謝の意を表します。

Nomenclature.

- C_{H₂O, b} = concentration of water in the bulk phase, kmol/m³
 C_{O₂, b} = concentration of oxygen in the bulk phase, kmol/m³
 D_{eff} = effective diffusivity in the boundary layer of the particle, m²/s

- d_p = diameter of the particle, m
 k_A = rate constant for the reaction (A), m/s
 k_B = rate constant for the reaction (B), m/s
 k_C = rate constant for the reaction (B), 1/s
 R_C = CO/CO₂ product ratio from combustion of char,
 T_B = temperature of the fluidized bed, K
 T_p = temperature of the particle, K
 α = stoichiometric coefficient in the reaction (A),
 β = stoichiometric coefficient in the reaction (A),
 η = dimensionless parameter of eq. (5),
 ψ = dimensionless parameter of eq. (3),
 ξ = dimensionless parameter of eq. (4),

Literature cited.

- 1) Preto, F.: Technical report QFBC, TR 87.1, Queen's University, Kingston, Canada, 1986
- 2) Oka, S.: Notes from IEA-AFBC Mathematical Modelling Meeting, Montreal, Canada, April, 1991
- 3) IEA-AFBC Mathematical Modelling Meeting: The IEA-AFBC Model, Version 1.1, Aug., 1990
- 4) Linjewile, T.M., V.S. Gururajan and P.K. Agarwal: Chem. Eng. Sci., Vol. 50, No. 12, p. 1881 (1995)
- 5) Tognotti, L., J. P. Longwell and A. F. Sarofim: Proc. of 23rd Intn. Symp. on Combustion, p. 1207, 1990

Appendices.

付録 1. IEA 数理モデル

石炭の流動燃焼についての数理モデルは数多くあり、その中で、AFBC-IEA モデルと呼ばれているものは IEA の AFBC (常圧流動層燃焼) 委員会に設置された数理モデル会議において、1987年から1991年に開発・作成したものである。

数理モデル会議から提供された AFBC-IEA モデル (Vr. 1) のプログラムは、パーソナルコンピュータでの使用に適するように FORTRAN 77 で組まれたものである。このプログラムを、著者が常用するコンピュータに移植するために、主に入出力関係の修正を加え「HNRFCB」と名付けた。修正後のプログラムは、FORTRAN 77 による主ルーチンと68個のサブルーチンにより構成され、全体が約6,000文から成る規模のものである。その構造を Fig. A に示す。各ルーチンの名称と機能は付録 2 示した。

このプログラムは、与えられた流動層温度で、定常状態におけるエネルギー・物質収支を満足する石炭の供給量を求めるものである。プログラムの流れの概要は次の

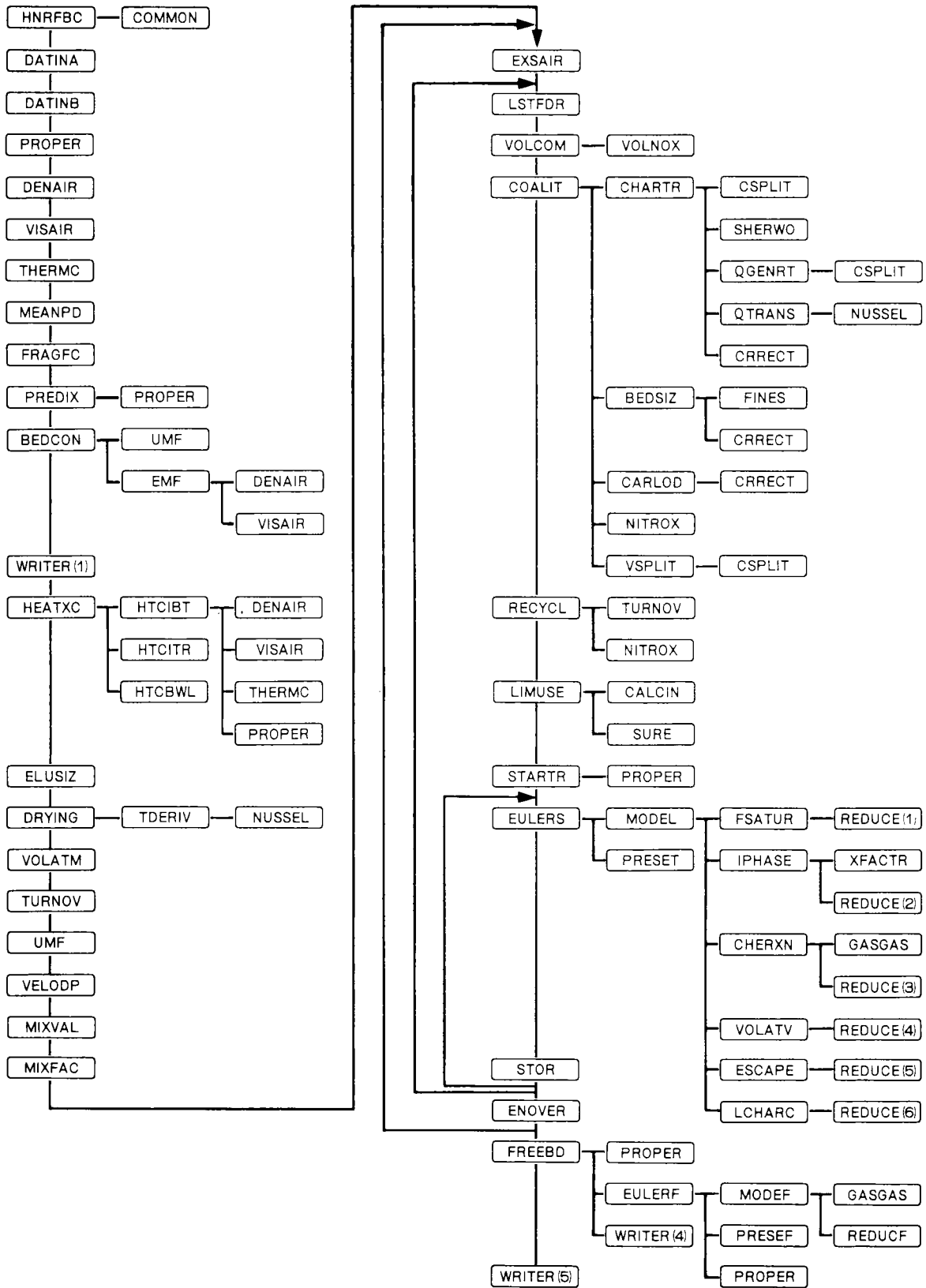


Fig. A Structure of the IEA-model.

ようになっている。

①まず最初に、計算に必要な物理定数、モデルパラメータのデータと流動層燃焼装置の諸元、運転条件、石炭と石炭チャー、石灰石などのデータを入力する。

②次に、伝熱、流動化状態、エネルギー・物質収支の予備計算をして石炭供給量の近似値を求める。

③次いで、流動層内を高さ方向に分割し、その各セルについて詳細なエネルギー・物質収支を計算する。さらに、流動層全体についてのエネルギー・物質収支を計算し、各収支の結果が所定の精度内に収束するまで繰り返し計算を行う。ここでは、流動化状態、石炭供給量および流動層内の気泡相とエマルジョン相における燃焼、脱硫、脱硝などに関係する各粒子と化学種のフラックスを詳細に計算している。

④流動層内の計算が収束した後、続いてフリーボード内のガス組成を計算する。

⑤最後に、シミュレーションの最終的な結果を印字出力する。

AFBC-IEA モデルは、パーソナルコンピュータでも使用可能な実用的なものであり、FORTRAN 77 で組まれているので汎用性があり、使用、解説、改良がしやすい構成になっている。また、演算途中の詳細データの出力が可能なので、修正・改良がしやすいなどの特長がある。一方、入力する推測データが多く、収束性がやや悪い。また、プログラム全体における計算のレベルが不統一であり、サブプログラム間の関係と変数名について説明不足、残存バグなどの欠点があり、さらに修正・改良の余地が残っている。

付録 2. IEA 数値モデルの主ルーチンとサブルーチン

プログラム「HNRFBFC」におけるの主ルーチンと各サブルーチンの名称とその機能を以下に示す。

- [HNRFBFC] : 定常状態における石炭の流動層燃焼をシミュレーションするための主プログラム。
- [COMMON] : 主プログラムとサブルーチンで使用するデータの共通領域を指定するファイル。
- [BEDCON] : 流動層の圧力損失、最小流動化、層高および層底におけるエマルジョン相と気泡相のガスの分配などの層条件を計算する。
- [BEDSIZ] : 流動層内粒子の粒径分布と排出速度を計算する。
- [CALCIN] : 二酸化炭素の平衡分圧に基づいて、石灰石の仮焼割合を計算する。
- [CARLOD] : 流動層内における石炭チャーの粒径分布と排出速度を計算する。
- [CHARTR] : 与えられた粒径の石炭チャーの燃焼完

了時間、燃焼速度、拡散係数、反応係数などの燃焼特性を計算する。

- [CHERXN] : 半径方向のガス混合も含めたガス均一相反応による局所フラックスを計算する。
- [COALIT] : 石炭燃焼に関係する各化学種のフラックスを計算する。
- [CRRECT] : 挟み撃ち(Regula-Falsi)法を実行する。
- [CSPLIT] : 石炭チャーの燃焼によつて生成されるCOとCO₂のモル比を計算する。
- [DATINA] : 初期データ、定数などを入力する。
- [DATINB] : シミュレーションのためのデータを入力する。
- [DENAIR] : 与えられた温度における空気の密度を計算する。
- [DRYING] : 粒子径を与えて、乾燥が始まる温度373Kに達するまでの時間、乾燥時間および脱揮発が始まる粒子温度900Kに達するまでの時間を計算する。
- [ELUSIZ] : 飛び出し粒子の50%点における粒子径を計算する。
- [EMF] : 流動化開始時の空間率を計算する。
- [ENOVER] : 与えられた温度と供給条件により総括的なエネルギー収支を計算する。
- [ESCAPE] : SO₂とNO_xの反応量を計算する。
- [EULERF] : 修正 Euler 法によりフリーボードにおける積分を行う。
- [EULERS] : 修正 Euler 法により流動層内における積分を行う。
- [EXSAIR] : 与えられた石炭供給量と空気量について過剰空気率を計算する。
- [FINES] : 粒子の摩耗によって生成する微粒子の粒径分布を計算する。
- [FRAGFC] : 熱応力と脱揮発によって起こる最初の粉化後の石炭の粒径分布を計算する。
- [FREEBD] : フリーボードにおける積分を行うための初期条件と速度式をセットする。
- [FSATUR] : エマルジョン相と気泡相で生成するガスによる流動化ガス速度の変化を計算する。
- [GASGAS] : 完全燃焼を仮定して、ガス燃焼後のガス成分のフラックスを計算する。
- [HEATXC] : 伝熱係数を求めるための関数を呼び出す。
- [HTCBWL] : 装置外壁の伝熱係数を計算する。
- [HTCIBT] : 流動層内の伝熱管の伝熱係数を計算する。
- [HTCITR] : 流動層内の伝熱管の放射伝熱係数を計算する。

- [IPHASE] : エマルション相と気泡相間のガス交換とガス成分のフラックスを計算する。
- [LCHARC] : 石炭チャーの燃焼による排ガス成分のフラックスを計算する。
- [LIMUSE] : 脱硫剤による脱硫速度と流動層内の脱硫速度の分布を計算する。
- [LSTFDR] : 石炭の供給量と所要 Ca/S 比に基づいて、石灰石の供給量を計算する。
- [MEANPD] : 石炭, 石灰石, 流動層内の粒子の平均粒子径を計算する。
- [MIXFAC] : 混合度 M によって流動層内の粒子分布を計算する。
- [MIXVAL] : 流動層内の石炭と石灰石の混合度 M を計算する。
- [MODEF] : フリーボード内の局所フラックスを求め, 微分方程式をセットする。
- [MODEL] : 流動層内の局所フラックスを求め, 微分方程式をセットする。
- [NITROX] : 石炭チャーとの不均一反応による NO の還元速度を計算する。
- [NUSSEL] : 粒子とその周りとの間のヌッセルト数を計算する。
- [PREDEX] : 石炭と石灰石の供給速度およびガス濃度の初期推算値を計算する。
- [PRESEF] : フリーボード内の所定レベルにおけるモル流量, 質量流量, モル分率を計算する。
- [PRESET] : 流動層内の所定レベルにおけるモル流量, 質量流量, モル分率を計算する。
- [PROPER] : 与えられた温度における熱容量, エントロピー, エンタルピーを計算する。
- [QGENRT] : 石炭チャー粒子の燃焼による熱の発生量を計算する。
- [QTRANS] : 燃焼している粒子から周りへの熱移動量を計算する。
- [RECYCL] : 微粒子の循環量とそれに伴う石炭チャーの燃焼量を計算する。
- [REDUCE] : 流動層内の各化学種の流量を計算する。
- [REDUCF] : フリーボード内の各化学種の流量を計算する。
- [SHERWO] : 流動層内における粒子のシャーウッド数を計算する。
- [STARTR] : 繰り返し演算の初期条件をセットする。
- [STOR] : 演算途中の計算値を印字用のデータ領域に格納する。
- [SURE] : 石灰石による SO₂ の脱硫反応の速度を計算する。
- [TDERIV] : 脱揮発が始まる温度に達するまでの石炭粒子の温度の変化速度を計算する。
- [THERMC] : 空気の熱伝導度を計算する。
- [TURNOV] : 粒子のターンオーバー時間を計算する。
- [UMF] : 粒子の流動化開始速度を計算する。
- [VELODP] : 粒子の終端速度を計算する。
- [VISAIR] : 空気の粘度を計算する。
- [VOLATM] : 石炭粒子の脱揮発時間を計算する。
- [VOLATV] : 局所における脱揮発速度と揮発分の燃焼によるフラックスを計算する。
- [VOLCOM] : 揮発分の組成を計算する。
- [VOLNOX] : 燃料窒素のうち脱揮発される割合および揮発分窒素の NO と N₂ への転換率を計算する。
- [VSPLIT] : 流動層内と層直上における水分, 揮発分, 石炭チャーの分布を計算する。
- [WRITER] : 演算結果を印字する。
(1)タイトルと初期条件を印字する。
(2)流動層内のガス濃度を印字する。
(3)エネルギー収支を印字する。
(4)フリーボード内のガス濃度を印字する。
(5)最終的な演算結果を印字する。
- [XFACTR] : 流動層内の所定のレベルにおける二相間の物質交換係数を計算する。

付録 3 . 新「CSPLIT」のプログラム

SUBROUTINE CSPLIT(SIZ)

C CO₂/CO ratio formed during char combustion.

C Changed by M. Tomita based on T. M. Lingewile et al.

C Chem. Eng. Sci., 50, (12), 1881(1995).

INCLUDE'common.f'

C Convert from the mole fraction to mole concentration.

YXA=(1.0/22.414)*(AIR(3)/1.01325E5)*(273.15/TB)

YO2=ON*YXA

YH2O=H2ON*YXA

C Reaction rate constant for C+O₂=CO+CO₂.

YKA=3.01E5*EXP(-17.966E3/TP)

C Reaction rate constant for C+CO₂=2CO.

YKB=6.0E7*EXP(-29.790E3/TP)

C Primary CO/CO₂ product ratio.

YALBT=70.0*EXP(-3.070E3/TP)

C Effective diffusion coefficient of gas in the boundary film.

YPH1=YH2O**0.5

TF=(TP+298.2)/2.0

YDEFF=9.741E-10*TF**1.75

YKC=1.3E11*YPH1*YO2**0.5

```

        YKC=YKC*EXP(-15.098E3/TP)
C Thiele modulus.
        YTHLM=(YKC * SIZ * * 2.0/(4.0 * YDEFF))
        * * 0.5
C Parameters.
        YPSI=YALBT/(YALBT+1.0)
        YZETA=YKB *(0.5 * YALBT+1.0)/(YKA *
        (YALBT+1.0))
C CO/CO2 product ratio on surface.
        IF(YTHLM .GT. 1.0) THEN
        YPRTS=(1.0+YTHLM - YPSI)+(YTHLM-
        1.0)* YZETA
        ELSE
        YPRTS=1.0+YTHLM-YPSI
        ENDIF
        YPRTS=(YPSI+2.0* YZETA)/YPRTS
C CO2/CO mole ratio.
        RC=1.0/YPRTS
C Weight fraction.
        PC=RC* PP(1,1)/PP(1,2)
C CO weight fraction.
        FCO=1.0/(1.0+PC)
C CO2 weight frction.
        FCO2=1.0-FCO
        RETURN
        END
    
```

乳酸発酵原料の前処理に関する研究

—乳酸による馬鈴薯澱粉質の液化—

(キーワード：発酵原料前処理、澱粉質液化、乳酸発酵、馬鈴薯澱粉)

森田 幹雄*², 横田 祐司*²

緒 言

北海道の特産品である馬鈴薯から、生分解性ポリマーなどの原料となるL-乳酸の新規な発酵法の開発を進めている。

乳酸発酵法においては、発酵を促進させるために、まず澱粉質を加水分解によって低分子化して液化(可溶化)する必要がある。工程内で生産される乳酸を用いて澱粉質を液化できれば、触媒の自給ができ工程の簡素化や下流での負担も軽減できるので、経済性の向上が期待される。

この観点から、本報文では乳酸による馬鈴薯澱粉質の液化の可能性について検討した。すなわち、馬鈴薯澱粉(精製澱粉)を試料として、乳酸濃度による液化率と液化澱粉質の分子量分布を測定した。

1. 実 験

1-1 試料および性状

実験に使用した試料は下記のものであり、馬鈴薯澱粉の性状は **Table 1** のとおりである。

馬鈴薯澱粉：精製馬鈴薯澱粉で、オホーツク網走農協澱粉工場より入手した。

市販可溶性澱粉：和光純薬工業(株)社製一級品

L-乳酸：和光純薬工業(株)社製特級品

1-2 実験装置および実験方法

実験装置は、内容積300mlの耐圧ガラス製電磁誘導攪拌式オートクレーブ(耐圧硝子工業株式会社製)である。

馬鈴薯澱粉13gと乳酸水溶液150gをオートクレーブに入れ、昇温速度5K/minで388Kの液化温度まで昇温し、30min加熱して液化反応を行った。液化温度は±7Kで制御した。液化反応終了後放冷し、可溶分と不溶分をNo.5A濾紙を用いて濾過分離した。溶液の粘度が高く濾過分離が困難な場合には遠心分離した。不溶残渣の水洗分離を5回繰り返して可溶分を除いたのち、403Kで不溶残渣を一昼夜乾燥してその乾燥重量を測定した。

実験に使用した試料の乾燥重量と分離残渣の乾燥重量から、液化率を算出した。

また、液化澱粉溶液はゲル濾過クロマトグラフィー用カラム(東ソ TSKgelG6000PWXL+G3000PWXL+G2500PWXL)を用いて分子量分布を測定し、プルラン(昭和電工株式会社製)を標準試料として重量平均分子量(Mw)を算出した。ただし、重量平均分子量の計算では乳酸を含めてそれ以降に観測される低分子量領域の成分は除外した。

さらに、東亜電波工業(株)HM-5S型pHメーターを用いて液化澱粉水溶液の室温におけるpH値を測定した。

2. 実験結果と考察

液化温度388K、見かけ液化時間30minの条件下、液化水溶液の乳酸濃度を変えて馬鈴薯澱粉を液化した。

液化水溶液の乳酸濃度ならびにpH値による液化率の変化を **Fig. 1 (a)(b)** に示した。

乳酸を添加しなければ液化水溶液のpHはほぼ7で中性を示し液化率が40%以下であるのに対して、乳酸濃度0.1%ではpHが3.5まで低下して液化率が96%となり、それ以上の濃度では液化水溶液のpH値はさらに低下して液化率は100%近くに達した。乳酸濃度、すなわち液化水溶液のpH値の影響が大きいことが分かった。

乳酸発酵工程において原料の滅菌と液化を同時に行うことを想定した液化条件として、液化温度388K以上、見かけ液化時間30minを考えれば、液化水溶液のpH値を3.5以下に設定できる乳酸濃度が好ましいことになろう。

一方、液化澱粉質の分子量分布ならびに重量平均分子量をみると、**Fig. 2** に示すように、乳酸濃度が増して液化率が高くなるほど分布は狭く、分子量は小さくなることが認められた。すなわち一度可溶化した澱粉質もさらに加水分解されて低分子量のものに転化していることが明らかである。

市販可溶性澱粉の分子量分布も比較に示してあるが、乳酸濃度0.10%以上で液化馬鈴薯澱粉質の分子量分布は可溶性澱粉質のそれよりも低分子量側にありかつ狭く、重量平均分子量は小さいことが確認された。

市販の可溶性澱粉質を原料として乳酸発酵が可能なことを別途確認しており(Yumoto and Ikeda, 1995)、か

* 1 化学工学論文集, Vol. 22, No. 4(1996) pp938-940 (化学工学会より転載許可)

* 2 低温生物化学部

Table 1 Properties of Starch

Moisture	17.4 wt %
Solubles (starch, protein etc.)ca.	82.6 wt %

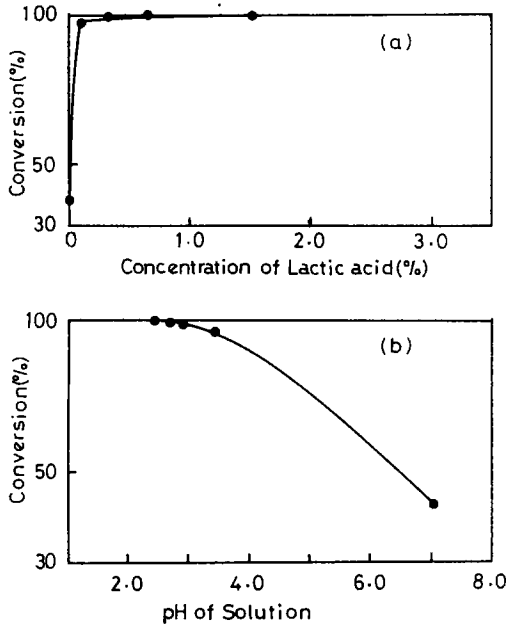


Fig. 1 Relation between liquefaction conversion of potato starch and concentration of lactic acid (a), or pH of solution (b) Liquefaction temperature ; 388 K Nominal liquefaction time ; 30 min

つ乳酸を触媒として液化した澱粉質を原料として乳酸菌の培養が可能なることも別の実験で確認しているため、乳酸による液化澱粉質は発酵原料として支障ないといえる。ただし、乳酸菌の培養には菌種により至適 pH があるので (Benno, 1990), 発酵段階において液化澱粉質溶液の pH を至適値に調整する必要がある。

乳酸発酵には精製馬鈴薯澱粉よりも馬鈴薯そのもの、あるいは廃棄物である馬鈴薯澱粉粕を原料として利用できれば、コスト的に有利になる可能性がある。

乳酸を触媒としてこれらに含まれる馬鈴薯澱粉質の液化を同じように検討した。

乳酸濃度0.67%の水溶液を用いて液化温度403K, 見かけ液化時間30min の条件下で馬鈴薯を液化すると、澱粉質の約93%が液化し(液化澱粉質溶液 pH=3.9), 液化澱粉質の分子量分布は Fig. 3(a) のとおりであった。重量平均分子量は約363,000であり、市販可溶性澱粉のそれよりも小さいものであった。

同じく乳酸濃度0.67%の水溶液を用い、液化温度388K, 見かけ液化時間30min の条件下で馬鈴薯澱粉粕を液化した(液化澱粉質溶液 pH=3.1)。約93%の澱粉質が液化し、Fig. 3(b) に示す液化澱粉質の分子量分布が得られ、重量平均分子量は約74,000であった。同様に市販可溶性澱粉のそれよりも小さかった。

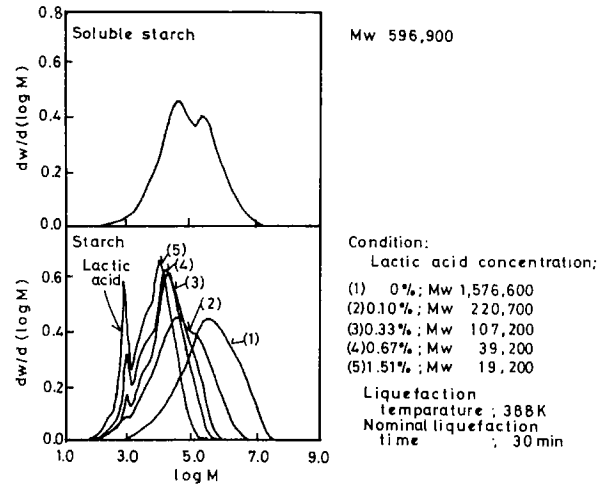


Fig. 2 Molecular weight distribution of potato starch products liquefied at various concentrations of lactic acid

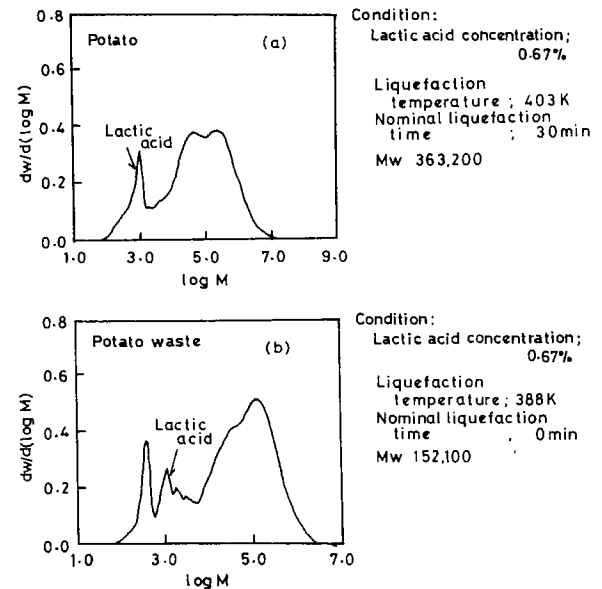


Fig. 3 Molecular weight distribution of liquefied potato (a) and potato waste (b) products

以上のように、乳酸を触媒として馬鈴薯澱粉のみならず馬鈴薯や馬鈴薯澱粉粕に含まれる澱粉質の液化が可能であることが分かった。かつ液化条件に依存するが生成する液化澱粉質の分子量分布は市販の可溶性澱粉のそれよりも低分子量側にあり、重量平均分子量は小さいことも確認できた。

結 言

- 1) 乳酸を触媒として馬鈴薯澱粉質を液化でき、溶液の乳酸濃度の増加(pHの低下)とともに、液化率は増す。
- 2) 乳酸濃度の上昇とともに液化澱粉質の分子量分布は低分子量側へ移動し分布は狭くなり、重量平均分子量

は小さくなる。一度可溶化した澱粉質自体もさらに加水分解されて低分子量のものに転化する。

3) 適正な乳酸濃度 (pH 値=3.5以下) を設定すれば、滅菌を同時に行い得る条件下で馬鈴薯澱粉質のほぼ100%を液化できる。

以上の結果から、本法は乳酸発酵原料の前処理法として有効な方法になり得ると判断される。

[謝 辞]

本研究の試料を提供頂いたオホーツク網走農協澱粉工場玉井光夫氏に感謝します。

Nomenclature

M = molecular weight [kg · mol⁻¹]

M_w = weight average molecular weight [kg · mol⁻¹]

w = weight fraction [-]

Literature cited

Yumoto, I. and K. Ikeda ; "Direct fermentation of Starch to L-(+)-Lactic Acid Using *Lactobacillus Amylophilus*", *Biotechnol. Lett.*, **17**, 543-546 (1995)

Benno, Y. ; "Nyusankin no Bunrui", *Biseibutu*, **6**, 3-14 (1990)

人工メタンハイドレートのラマン分光測定*1

(キーワード：メタンハイドレート，ラマン分光，ケージ占有率，水和数)

内田 努*2，平野 貴史*3，前 晋爾*3，成田 英夫*2

1. はじめに

海底堆積物中には、生物起源や熱分解起源のメタンガスが存在する(松本他, 1994)。このメタンガスが海底で海水と出会うと、氷に似たメタンハイドレートという物質を形成する。メタンハイドレートは、図1に示すように、水とメタンガスとが低温・高圧条件(例えば純水と純メタンガスの場合、温度0℃なら26気圧以上)で共存する場合生成される。この物質は、水分子がメタン分子を取り囲んだような、大小2種類のかご状構造(ケージ構造と呼ぶ)をとっており(図2)、結晶全体として、メタン1分子に対して6分子程度の水分子で構成されている。メタン1分子に対する水分子の比率を、水和数と呼んでいる。もし全てのケージにメタン分子が含まれているとしたら(ケージ占有率 $\theta=100\%$)、水和数は5.75となる(Sloan, 1990)。このとき含有されるガス量は、標準状態においてメタンハイドレートの体積に対して172倍となる。しかし、メタンハイドレートを人工的に生成させた実験では、水和数は若干高く5.8~6.3の範囲の値が得られている(Ripmeester and Ratcliffe, 1988)。天然に産出されるメタンハイドレートの水和数がどの程度になるかといった測定は、これまであまり行われていない。

このメタンハイドレートが海底に広く分布し、天然ガス資源となりうることが指摘され、非在来型天然ガス資源として注目され始めた(松本他, 1994)。その中で最も重要な問題は、一体どれほどの資源量があるのか、という見積であろう。ハイドレート層がどこに分布しているか(水平分布)、どれほど集積しているか(垂直分布)、そしてガスがどれだけ含有されているのか(ガス含有率)といったことを正確に見積もらなければならない。水平分布に関しては、BSRを用いた探査方法が最も一般的である。この点に関しては、佐藤他(1996)を参照していただきたい。垂直分布については、これまで地層中の温度・圧力条件と、図1に示すようなハイドレートの安定存在条件とを比較して予想されていた。しかしODPのLeg164による調査の結果、ハイドレートの垂直分布は予想よりもかなり複雑であることがわかってきており(松本, 1996)、垂直分布を正確に求めるには、現在のところ

実際に掘削して調査するしか方法がない。さらにガス含有量に関しては、結晶構造から期待されるガス量を仮定するか、実際に掘削して得られた試料を分析するしか方法がない。海底掘削を行うことによって垂直分布とガス含有量が求まるので、この方法が一番確実ではあるが、掘削点は広い分布域の中の1点にすぎず、この点における結果を全域に拡張することは難しい。多点掘削を行えばある程度の分布を押さえることができるが、調査が容易に行えないし、依然他の地域に適応することは難しい。筆者らはこうした資源量を推定するための基礎研究として、ハイドレート結晶のガス含有率に関する研究を行っている。

前に述べたように、ガス含有率を正確に求めるには天然試料を分解して調べるのが最も正確である。しかしながら、ガス含有量を調べるためだけに天然試料を分解してしまうと、ハイドレートの結晶構造等の多くの情報を失ってしまう恐れがあるため、全て分解して調べるわけにはいかない。また掘削点で得られた情報を他の地域に

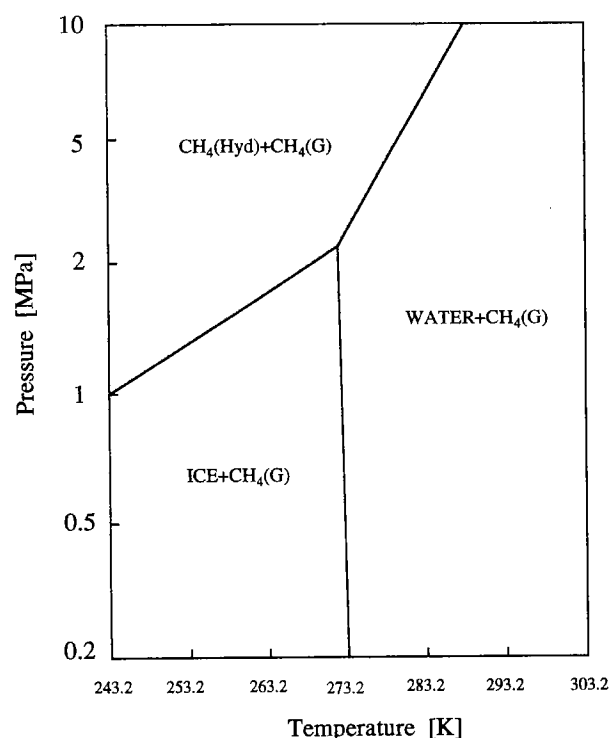


図1 メタン-水系の相図(斜線で示した領域が、メタンハイドレートの安定領域)
(Hyd: ハイドレート, L: 液体, G: 気体)

* 1 地質学雑誌, Vol. 102, No. 11(1996) pp983-988(日本地質学会より転載許可)

* 2 資源エネルギー基礎工学部

* 3 北海道大学

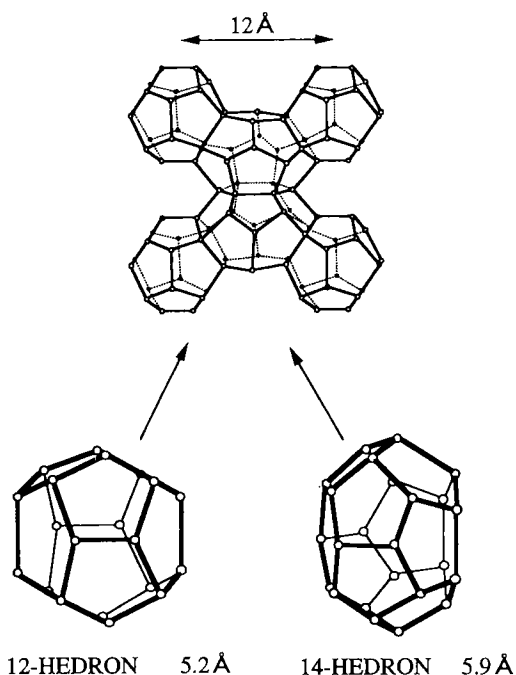


図2 メタンハイドレートの結晶構造（一辺12Åの単位包中に、小ケージ2個と大ケージ6個が含まれる。したがって水分子は46個、メタン分子は最大8個含まれる）

拡張することも困難である。そこで、天然試料を解析する前に人工試料を用いて分析方法を確立し、なおかつガス含有率がどのような条件で量なのかを調べることが有効であると考えられる。そこで本研究では、様々な温度・圧力条件下で人工メタンハイドレートを生成させ、その試料をレーザーラマン分光法を用いて分析した。ラマン分光法とは、レーザー光を試料に当て散乱した光をスペクトル分析して、試料を構成しているメタン分子や水分子の、ある特定の振動状態を測定する方法である。光を用いることから、試料中の分子の情報を非破壊で得ることができる。分光して得られた、各分子における特定の波長の光の強度（ラマンスペクトル強度）は、レーザー光を散乱した分子の数に比例すると考えられる。従って、メタン分子からの信号を測定することによって、ハイドレート中に存在するメタン分子の相対的な量や大・小各ケージへのメタン分子の占有率の比率などを測定することができる。さらにメタン分子の絶対量を測定するために、測定に使用した試料を解離させ、水とガスの質量を測定して、見かけの水和数を求める実験も行った。そして、ラマンスペクトル強度と水和数との相関図（検量線）を作成した。この検量線を用いることによって、メタンハイドレート試料のラマン分光測定から水和数や占有率比などを、非破壊で測定することができる。

2. 実験方法

2.1 人工メタンハイドレート試料生成装置、試料

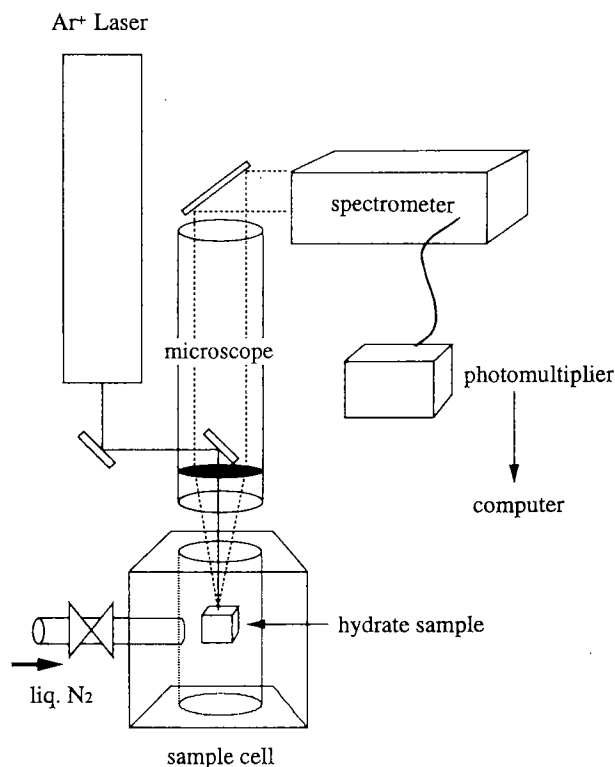


図3 顕微ラマン分光装置の概念図

様々な条件下でメタンハイドレートを生成するため、攪拌子付の高圧容器を作製した (Narita and Uchida, 1996)。容積232.2cm³の高圧容器中に純水を入れてメタンガスで加圧し、攪拌を開始する。生成温度は約1℃、圧力は約50気圧とした。温度制御精度は±0.1K、圧力測定精度は±2kPaである。メタンハイドレートの生成が始まると、容器内の圧力が低下し始めた。この圧力変化から生成速度を求めた。圧力から求めたガス相のメタンモル濃度Cの時間変化が、その時の温度Tにおける平衡濃度C_eからの差に比例すると仮定し、次式を得た。

$$dC/dt = -\kappa(C - C_e) \quad (1)$$

この時tは時間、 κ はハイドレート生成反応定数である。この式を用いて、実験データから κ の値を求めた。ただしハイドレート生成反応は発熱反応であるため、生成熱の発生により系の温度が上昇してしまう。そのため(1)式の成り立つ範囲は、生成開始のごく初期に限られる。そこで本研究では、 κ の値を初期生成速度と考えた。

ハイドレートの生成反応は、圧力低下が終結した時点で終了したと考え、合成した試料を採取した。この際、容器温度が0℃以上だと解離速度が大変早く、容器から取り出す前に全て解離してしまう場合もある。これを避けるため、試料の採取に先立って容器全体を約-10℃に冷却し、未反応の水を凍結させることによって、解離速度を抑えた。このようにして得られた試料は、氷とハイドレートとの混在物であり、保存してある天然試料の状

態に近いものになった。採取した試料は、液体窒素温度にて保存した。

2.2 ラマン分光測定装置

この人工メタンハイドレート試料は、氷と混在したものであるため、氷と区別して測定する必要がある。そこで顕微ラマン分光測定法を採用した。図3に装置の概略図を示す。顕微ラマン分光装置は、装置に備えられた顕微鏡で分析目標を特定できる。従って試料中の何点かで測定を行うことにより、混在している氷とハイドレートとを区別してハイドレートからの情報だけを得ることができる。ここで氷とハイドレートとの区別は、得られたラマンスペクトル中にメタン分子からの信号が強く観測されるか否かでを行った。試料室は顕微鏡の下に設置されており、液体窒素を用いて -40°C 以下に保つことができる。顕微鏡の対物レンズには $\times 20$ の長作動距離のものを用いており、対物レンズからやや離れた位置の試料を測定することができる。このときのレーザー光の光束径は約 $10\mu\text{m}$ であり、その領域から得られた散乱光を測定することになる。レーザー光源にはアルゴンイオンレーザー(波長 514.5nm)を用い、ラマン分光測定にはSPEX RAMALOG 100型分光光度計を用いた。測定したスペクト

ルの測定精度を上げるため、基準のラマンスペクトルと比較した相対値を用いた。そのラマンスペクトルの基準として、シリコンの 520cm^{-1} のラマンスペクトルを測定し、ラマンスペクトルの波数と強度とを高精度に測定した。

2.3 水和数の推定

ラマン分光測定に用いた同一の試料から隣接する部分を採取して、その水およびメタンの質量を測定することによって、見かけの水和数 n_m を求めた。そしてその値とラマンスペクトル強度とを比較することによって、ラマンスペクトル強度から水和数を求める検量線を求めた。質量の測定は精密上皿天秤を用い、着霜を防ぐための二重サンプル容器を用いて測定を行った。まずハイドレート試料の質量を測定し、その後試料を解離させて、ガスを放出させてから水の質量を測定した。このようにして得られた水和数の測定精度は、 n_m の約10%と見積もられた。

3. 実験結果および考察

3.1 ラマンスペクトル

まず始めに、ラマン分光で得られた情報を整理しておく。図4にメタンハイドレートと氷との典型的なラマン

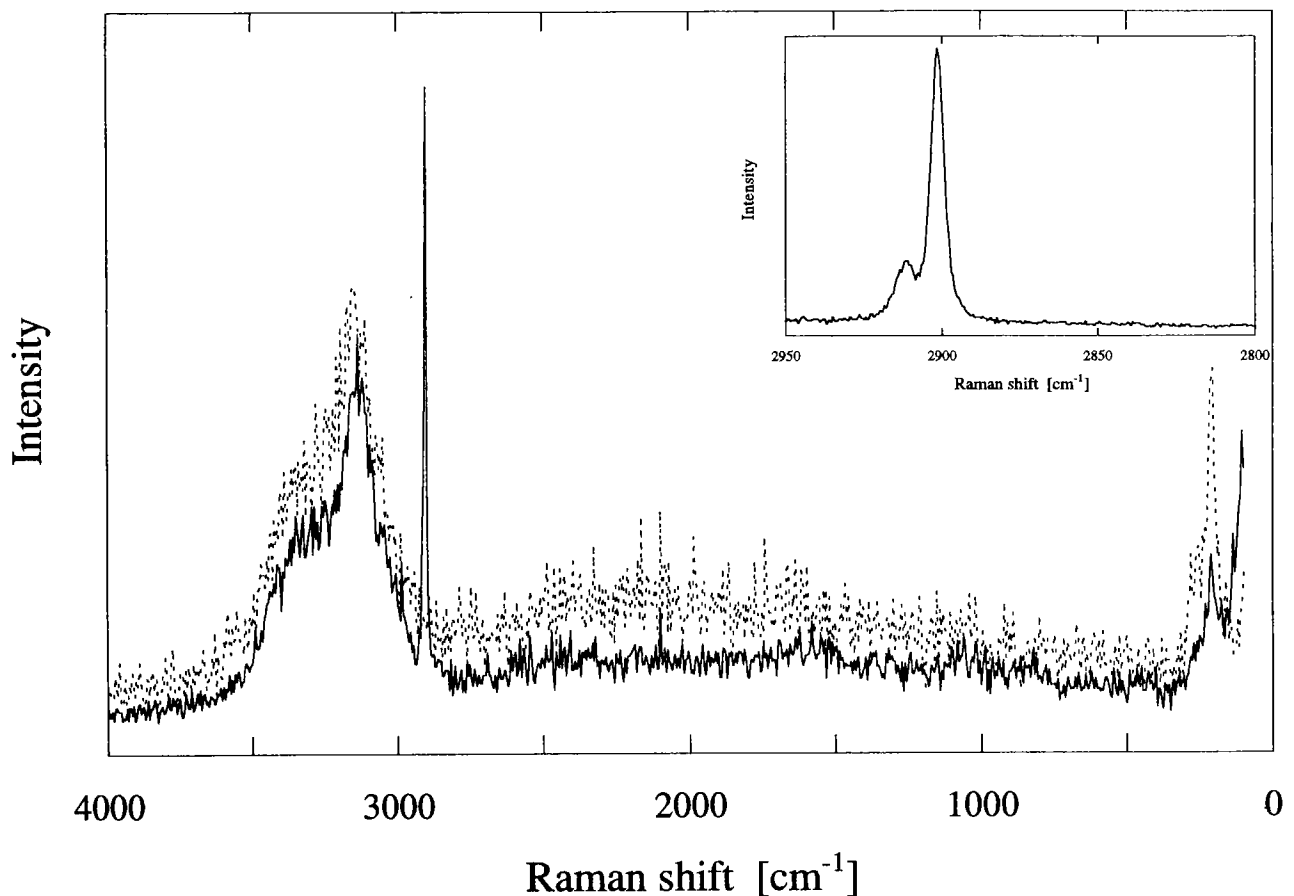


図4 メタンハイドレートと氷のラマンスペクトル (Uchida, et al., 1996)
(実線:メタンハイドレート, 点線:氷)
枠内は、メタン分子からのラマンスペクトルの拡大図

スペクトルを示した。実線がメタンハイドレートのもので、点線が氷のものである。200~400 cm^{-1} と3000~3800 cm^{-1} とに見られるピークは、水分子の振動に起因するスペクトルに対応する。これらのピークはメタンハイドレートにも氷にも見られており、ピークの形状もほとんど同じものであることがわかった。このことから、メタンハイドレートを構成する水分子は、氷に似た状態にあると考察される。ハイドレートの結晶構造(図2参照)から、水分子の結合状態は氷と似ていることが指摘されており(Sloan, 1990)、ラマン分光によって得られた結果は、これを支持する。

一方、2900 cm^{-1} 付近に見られるピークはメタン分子のC-H対称伸縮振動に起因するスペクトルである。水中にはメタンガスがほとんど溶存しないことから、このピークが観測されれば、そこはメタンハイドレートであるということが出来る。そこで、このピークを測定することによってメタンハイドレート中のガス含有率を求めた。メタンハイドレート中のメタン分子のスペクトルの部分を詳細に測定したのが図4中の囲い図である。この図に示されるように2913 cm^{-1} 付近と2903 cm^{-1} 付近とに2つのピークが観測された。気体状態のメタンを測定した結果は、2916 cm^{-1} に1つのピークだけ観測されることから、メタンハイドレート中ではメタン分子が2種類の振動状態をとることが考察される。これらは大ケージ中と小ケージ中でのメタン分子の振動状態を反映していると考えられる。つまり2種類のケージの大きさが違うため、ケージを構成する水分子とケージ中のメタン分子との相互作用が異なり、振動状態に違いが生ずると考えられる。結晶構造(図2参照)からわかるように、ハイドレートの結晶中には大ケージと小ケージとが3:1の割合で含まれている。メタン分子はそのどちらにも含まれると考えられるから、ピーク強度も各々に比例した強度が得られると期待される。スペクトル強度については、2903 cm^{-1} 側のピーク強度 I_{2903} が2913 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_{2913} より大きい。従って I_{2913} と I_{2903} とは、それぞれ結晶中の小さいケージ、大きいケージに含まれているメタン分子に対応すると考えられる。このことは混合ガスハイドレートのラマン分光測定によっても観測されている(Sum et al., 1996)。

3.2 各ケージ含有率比の推定

ラマンスペクトルの強度は、基本的にラマン散乱に寄与する分子数に比例すると考えられる。そこで得られたラマンスペクトル強度を測定することによって、ハイドレート中の気体分子濃度が求められるはずである。3.1において、大小各ケージ中に存在するメタン分子を分離して測定できることがわかったので、各々に含まれているメタン分子の占有率比を見積もった。小ケージ、大ケージ中へのメタン分子の占有率をそれぞれ θ_s 、 θ_L とすると、占有率比は

$$\theta_s/\theta_L = 3 I_{2913}/I_{2903} \quad (2)$$

と表すことができる。結晶中をメタン分子が移動するのは困難であると考えられるので、得られる占有率比は、そのメタンハイドレート試料中へメタンガスが取り込まれる時に決まると予想される。そこで、この占有率比が生成条件の違いによってどのように変化するかを調べた。

表1に初期投入時の水/メタンモル比($[C_{H_2O}/C_{CH_4}]_0$)、初期圧力(P_0 , 約5MPa)、初期温度(T_0 , 約274K)、攪拌速度(R, 約500rpm)、初期生成速度(κ)、占有率比(θ_s/θ_L)を示した。この表からわかるように、 $[C_{H_2O}/C_{CH_4}]_0$ が大きく、 κ が大きいほど θ_s/θ_L が小さいことがわかった。

表1 メタンハイドレートのケージ占有率比 θ_s/θ_L の生成条件依存性

$[C_{H_2O}/C_{CH_4}]_0$	P_0 [MPa]	T_0 [K]	R [rpm]	κ [min^{-1}]	θ_s/θ_L
2.4	4.9	273.2	480	0.017	0.90
7.0	5.0	273.6	500	0.068	0.81
7.0	4.9	274.0	450	0.052	0.77
11.4	5.1	273.7	440	0.103	0.74

($[C_{H_2O}/C_{CH_4}]_0$:初期投入時の水/メタンモル比, P_0 :初期圧力, T_0 :初期温度, R:攪拌速度, κ :初期生成速度定数)

つまりメタンガス濃度が低く、生成が速いときは、メタンガスは小ケージに取り込まれにくいと考えられる。これまでメタンハイドレートの大小ケージへの占有率比については、生成条件によって変化するとは考えられていなかったが、本研究により、占有率比が初期濃度や生成速度によって変化することが始めて明らかになった。このことから、任意の条件下で生成されたメタンハイドレート中のメタン分子量は、生成条件に依存していると考えられる。特に初期濃度や生成速度によって占有率比が変化することから、ハイドレートの占有率比はメタン分子のケージ中への取り込まれ方に最も依存していることが示唆された。このメカニズムを解明すれば、メタンハイドレートのラマン分光測定から、その試料が生成されたときの生成条件を推定できると考えられる。

3.3 水和数の推定

質量測定から求められた見かけの水和数 n_m と、ラマン分光によるスペクトル強度との比較によって、ラマンスペクトル強度から水和数を求める検量線を求めた。ラマンスペクトル強度 I は、 I_{2913} と I_{2903} との和である。絶対強度の比較は難しいため、波数補正に用いたシリコンのラマン強度 I_{Si} で規格化した。

図4にシリコンのラマンスペクトルで規格化したラマン強度 I/I_{Si} と、質量測定で得られた水和数 n_m との相関図を示す。図中の各点は測定の平均値、直線は測定値のばらつき範囲を示す。この図から、測定値のばらつきがあるもののラマンスペクトル強度と水和数との間には正の相関があることがわかる。これらの相関が比例関係に

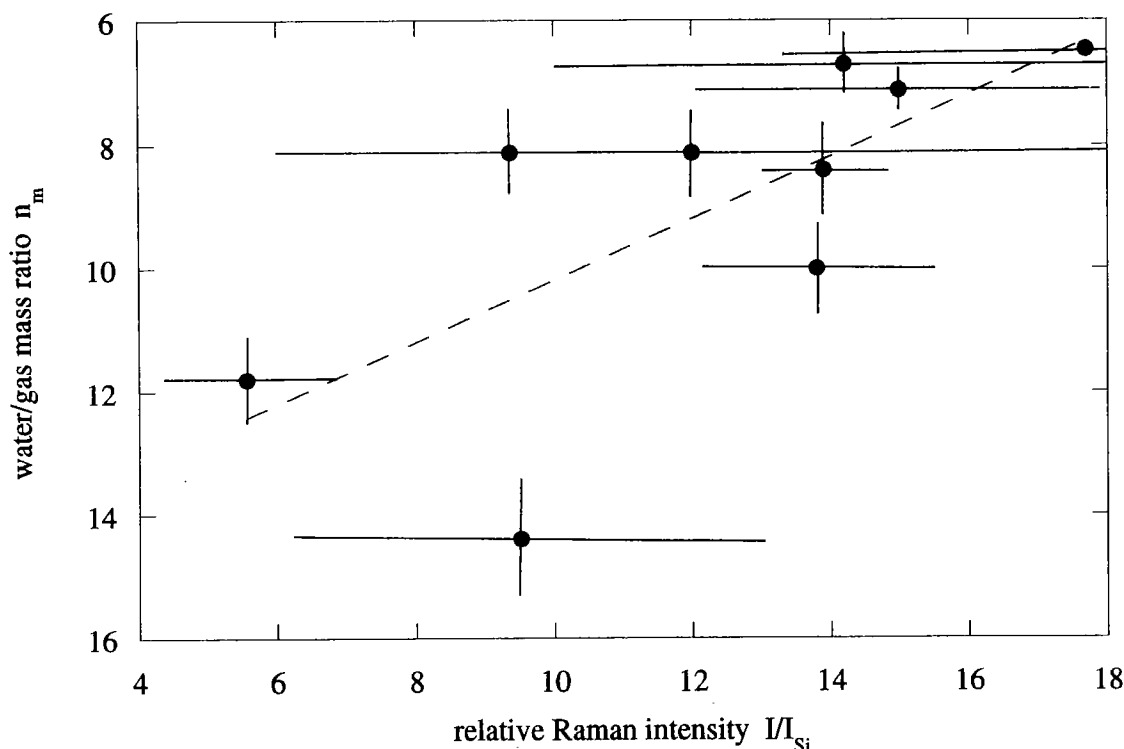


図5 相対ラマンスペクトル強度 I/I_{Si} と、質量測定で得られた水和数 n_m との相関
(図中の各点は測定の平均値，エラーバーは測定値のばらつき範囲を示す)
点線は、平均値の回帰線を表わす

あると仮定して測定データについて直線回帰をとると、検量線として(3)式が得られる。

$$n_m = 15.2 - 0.503 I/I_{Si} \quad (3)$$

ただし相関関数は約0.7である。この検量線を用いることにより、ハイドレート試料の水和数を非破壊で測定することが可能になった。

4. ま と め

非在来型天然ガス資源として注目されているメタンハイドレートについて、含有されているガス量を非破壊で測定する手段の一つとして、レーザーラマン分光法を適応した測定法の開発研究を行った。その結果、この方法を用いると、メタンハイドレート中の大・小ケージに含まれるメタンガスの濃度を分離して測定できることが明らかになった。様々な条件の下でメタンハイドレートを生成させ、その試料中のメタン分子のラマンスペクトルを測定したところ、生成されたメタンハイドレート中のメタン分子のケージ占有率が、初期濃度や生成速度に依存して変化することがわかった。このことから、ハイドレート中のメタン濃度はハイドレート中へのメタン分子の取り込まれ方によって決まることが示唆された。また、メタンハイドレート中のメタン濃度の絶対値を見積

もるため、試料を解離させて測定した見かけの水和数とラマンスペクトル強度との検量線を求めた。以上の結果より、メタンハイドレート試料のラマン分光測定結果から、ハイドレート中のメタン分子濃度、ケージへの占有率比とが非破壊・非接触で測定できるようになった。

現在までのところラマン強度のばらつきが大きく、得られた検量線もまだ実用化には至っていない。今後ラマンスペクトル強度や水和数の測定精度を向上させる必要がある。また、ラマン分光法による測定の確度を向上させるため、他の測定を用いた結果との比較をする必要がある。さらに、生成条件を様々に変えた試料を測定し、水和数がどのパラメーターに強く依存して変化するのか、そのメカニズムを解明する予定である。そのメカニズムが解明されれば、天然試料のラマン分光測定から、ガス含有率とその生成メカニズムとの情報を得ることが可能になると期待される。

参考文献

- 松本 良, 1996. メタンハイドレート研究の最前線. 月刊地球, 18, 633-639.
- 松本良, 奥田義久, 青木豊, 1994, メタンハイドレート. 日経サイエンス, 東京, 253p.
- Narita, H. and Uchida, T., 1996, Studies on formation/

- dissociation rates of methane hydrates. *Proc. of 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates*, 191-197.
- Ripmeester, J. A. and Ratcliffe, C. I., 1988, Low-Temperature Cross-Polarization/Magic Angle Spinning ^{13}C NMR of Solid Methane Hydrates: Structure, Cage Occupancy, and Hydration Number. *J. Phys. Chem.*, **92**, 337-339.
- 佐藤幹夫・前川竜男・奥田義久, 1996, 天然ガスハイドレートのメタン量と資源量の推定. *地質雑*, **102**, 959-971.
- Sloan, D. E. Jr, 1990, *Clathrate hydrates of natural gases*. Marcel Dekker, Inc., New York, 641p.
- Sum, A. K., Burruss, R. C. and Sloan, D. E. Jr., 1996, Measurements of clathrate hydrates properties via Raman spectroscopy. *Proc. of 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates*, 51-58.
- Uchida, T., Takagi, A., Hirano, T., Narita, H., Kawabata, J., Hondoh, T. and Mae, S., 1996, Measurements on guest-host molecular density ratio of CO_2 and CH_4 hydrates by Raman spectroscopy. *Proc. of 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates*, 335-339.

流動層 CVD 法による Si_3N_4 微粒子の AIN 被覆*1

(キーワード：CVD, 流動層, Si_3N_4 , AIN, コーティング, 微粒子)

千葉 繁生*2・大山 恭史*3・播磨 和幸*4・近藤 和夫*4・篠原 邦夫*4

緒 言

複合セラミックスは単成分セラミックスの各種の特性を向上させるが(Niihara, 1991), その機能は粒界などの微細構造に強く依存するため, 原料となる粒子の合成法が重要である。複合微粒子合成法のひとつに, シード微粒子上に他の成分を気相反応法(CVD法)で反応析出させる方法があるが, この場合シード粒子がサブミクロンオーダーになると, 凝集性のためハンドリングが困難になる。そのような微粒子においても流動化操作によって数十 μm 以上の凝集体を形成し, 円滑に流動化する場合が少なくない(Chiba et al., 1988 and Morooka et al., 1988)ため, シード微粒子の凝集体を用いれば流動層型反応器で複合微粒子合成の可能性がある。これまで, 凝集体流動層を用いた複合セラミックス微粒子の合成については, Si_3N_4 -TiN および Al_2O_3 -TiO₂ 系複合微粒子(Kobata et al., 1990)が試みられている。それによると, 付加成分の析出分布は反応温度とガス分散法に依存するとしているが, 実測例は極めて少ない。

本研究では, 市販の Si_3N_4 微粒子を流動化に適した大きさに造粒して凝集体を作製し, 流動層で AlCl_3 と NH_3 の気相反応により凝集体に AIN を析出させ, Si_3N_4 微粒子を AIN で被覆した。その反応操作のため各種のガス分散板形状を持った流動層型反応器を考案し, 反応温度, ガス線速度および凝集体直径が凝集体内部の AIN 析出分布に与える影響を検討した。

1. 実験装置および方法

実験装置の概略図を Fig. 1(a)に示す。 N_2 をキャリアとする蒸発器からの AlCl_3 蒸気と原料ガス(NH_3)を電気炉加熱した流動層型石英製反応器に導入している。キャリアガスと原料ガスの流量はマスフローコントローラーで調節した。Fig. 1(b)に3種類の反応器分散板周辺の模式図を示す。(A)は三重管構造で, 外側から順に NH_3 , N_2 ,

AlCl_3 を供給した。管内径は外側から順に60mm, 20mm, 10mmとした。 N_2 供給口の直上にドラフトチューブを設置し, 内管部で上昇流を, 環状部で下降流を形成させ, 凝集体と原料ガスの接触領域と反応領域を区別した。ドラフトチューブ下部には凝集体が流入できるように間隙を設け, N_2 によって NH_3 が内管部へ直接流入するのを抑制した。(B)は内管部10mm, 環状部40mmの二重管構造とし, 内管部から AlCl_3 を, 環状部から NH_3 を供給した。内管部に NH_3 が進入しにくいように直径1mmの Si_3N_4 造粒物を充填した。(C)は(B)の内管部の分散板を用いない代わりに内径1mmのノズルを5本設置した。

使用した Si_3N_4 (小野田セメント製, HM-5MF) 粉体は, 平均一次粒子径0.76 μm , 形状は不規則であった。この粒子を回転振動篩の篩目による篩分と水平振動成分による転動および垂直振動成分による圧縮などにより造粒し, 106~150 μm , および212~250 μm の二種類の粒子径範囲の凝集体を調製した。この凝集体の見掛け密度は8.738 $\times 10^2\text{kg}/\text{m}^3$ で, BET 比表面積は2.809 $\times 10^4\text{m}^2/\text{kg}$ であった。

まず反応器に凝集体を充填して N_2 で流動化させながら電気炉で昇温した。設定温度に達したところで原料ガスを供給して反応を開始させた。粒状の AlCl_3 は433~493Kの温度範囲で蒸発させ, N_2 に同伴して反応器へ供給した。 AlCl_3 の蒸発量は1.37 $\times 10^{-6}$ ~1.20 $\times 10^{-5}\text{mol}/\text{s}$ の範囲で一定値に設定した。また N_2 , NH_3 は室温でそれぞれ7.50 $\times 10^{-7}$ ~1.12 $\times 10^{-5}\text{m}^3/\text{s}$, 5.00 $\times 10^{-7}$ ~8.33 $\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$ の範囲で変えて設定した。

反応後の凝集体はXRD(Cu-K α , 管電圧35kV, 管電流20mA)によって組成分析し, 形状はSEM (JEOL製, JSM-T330A)で観察した。また AIN 分布はEPMA (JEOL製, JXA-8900M)によって凝集体断面の Al 分布から求めた。

2. 実験結果および考察

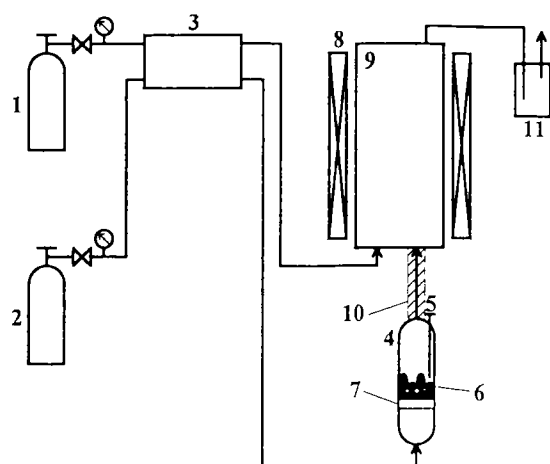
Fig. 1(b)の反応器(A)では, 内管部と環状部で循環流を形成して円滑な流動化状態が得られたが, 反応時間が長くなるにつれて AlCl_3 出口付近の分散板で圧力損失が大きくなった。これは生成した AIN が分散板に析出したためと考えられ, ドラフトチューブ下部の N_2 は NH_3 と AlCl_3 の直接混合を完全には防止していないことが分かつ

* 2 化学工学論文集, Vol. 22, No. 2 (1996) pp412-415 (化学工学会より転載許可)

* 2 極限環境材料部

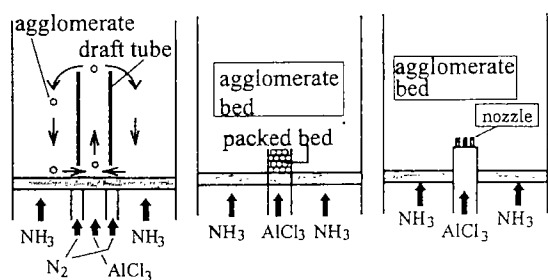
* 3 資源エネルギー基礎工学部

* 4 北海道大学



- 1. NH_3 cylinder
- 2. N_2 cylinder
- 3. Mass flow controller
- 4. AlCl_3 evaporator
- 5. Thermocouple
- 6. AlCl_3 granules
- 7. Distributor
- 8. Electric furnace
- 9. Reactor
- 10. Ribbon heater
- 11. Particle collector

(a)



(A)

(B)

(C)

(b)

Fig. 1 (a) Schematic drawing of experimental set-up. (b) Fluidized bed-CVD reactors.

た。そこで反応器(B)において内管部の分散板上に Si_3N_4 造粒物を充填することにより分散板への AlN の析出はある程度防止できた。しかし造粒物へ AlN が析出して閉塞する場合があった。(C)ではやはり長時間操作でノズル先端の内部へ AlN が析出して閉塞する場合があった。一般に、閉塞は反応生成物が分散板に析出して起こるので、できるだけ低温、低濃度で短時間操作を行ない、反応成分同士の会合が分散板から離れた所で起こるように設定する必要があると考えられる。このような分散板やノズルへの AlN の析出は凝集体の気体接触時間に対応して反応器の長時間安定操作を阻害するものであり、この防止法は今後の重要な検討課題である。

凝集体へ析出した AlN は非晶質であったので、凝集体を1673Kで3時間加熱処理した後に乳鉢で解砕してXRDで分析したところ、シード粒子である Si_3N_4 の回折線に比べると小さいが、 AlN の回折線が現れた。次にSEMで

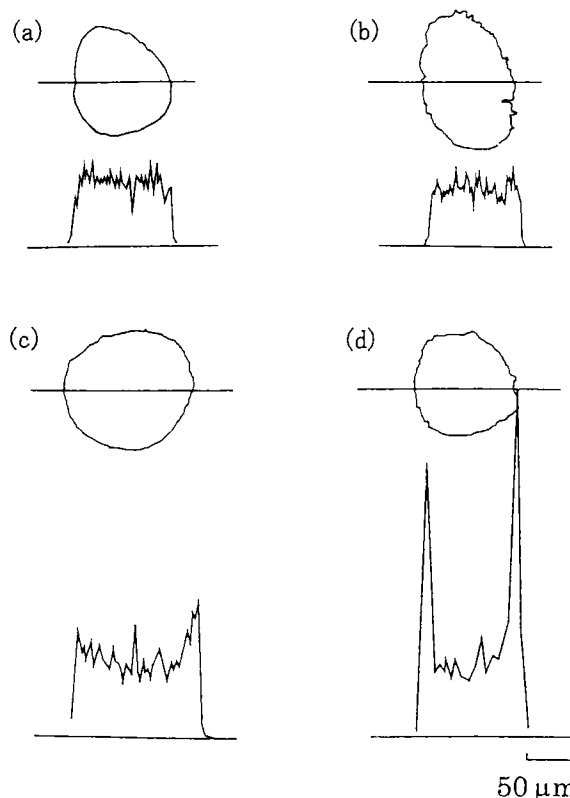


Fig. 2 Effect of temperature on AlN distribution in Si_3N_4 agglomerate with reactor type B: (a) $T=965\text{K}$, $V_c=4.9 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $V_A=4.8 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (b) $T=1033\text{K}$, $V_c=3.6 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $V_A=5.0 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (c) $T=1135\text{K}$, $V_c=5.7 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $V_A=5.6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ and (d) $T=1272\text{K}$, $V_c=4.0 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $V_A=2.5 \times 10^{-3} \text{ m/s}$

観察したところ、反応前後で凝集体の形状に大きな違いは見られなかった。また BET 比表面積は $2.969 \times 104 \text{ m}^2/\text{kg}$ であり、反応前の値と比べて大きな差とは考えられない。さらに EPMA による凝集体断面の測定から内部に Al の存在が認められ、以上のことから AlN がシード粒子上に析出しているものと考えられる。

EPMA の測定結果から、操作条件の AlN の析出挙動へ与える影響を検討した。Fig. 2 によれば、温度が高くなるにつれて AlN は凝集体外周部へ多く析出する傾向がある。これは反応温度の上昇によって反応速度が増大し、原料ガスの凝集体内部への拡散が十分に起こらないうちに反応が進行してしまうためであると考えられる。しかし、Fig. 2(a), Fig. 2(b)は反応温度がそれぞれ965Kと1033Kであるが、比較的低温領域では析出分布に大きな違いは見られない。

次に、ガス線速度を変化させると、Fig. 3(a)のように低流速では AlN 析出分布はほぼ均一であるが、Fig. 3(b)のように高流速では凝集体の外周部へ多く析出する傾向があることがわかった。しかしここでは凝集体径の異なるデ

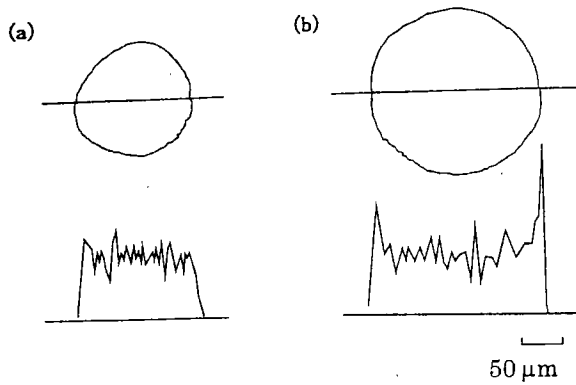


Fig. 3 Effect of gas velocity on AlN distribution in Si_3N_4 agglomerate at 1040 K with reactor type C: (a) $R=53\sim75\mu\text{m}$, $V_c=1.02\text{ m/s}$, $V_A=1.47\times 10^{-2}\text{ m/s}$ and (b) $R=106\sim150\mu\text{m}$, $V_c=3.75\text{ m/s}$, $V_A=1.98\times 10^{-2}\text{ m/s}$

ータの比較にとどまっているため、これがガス流速のみの効果であると断定できるには至っていない。この点に関してさらなる検討を要する。

結 言

Si_3N_4 のサブミクロン微粒子を篩で凝集体に造粒し、流動層型反応器を用いて AlCl_3 と NH_3 との気相化学反応によりこの凝集体へ AlN を析出させた。その結果、反応温度とガス線速度を適度に低く設定すると、凝集体内部

に被膜成分のより均一な分散が得られ、サブミクロンサイズ微粒子を被覆することが可能になることを見出した。

Nomenclature

T	= reaction temperature	[K]
R	= agglomeration diameter	[μm]
V_c	= superficial gas velocity in center part of reactor	[m/s]
V_A	= superficial gas velocity in annular part of reactor	[m/s]

Literature cited

- Chiba, S., S. Honma, K. Tanaka and T. Chiba; "Apparent Size of Agglomerates in Fluidized Beds of Submicron Powders", *The Chemical Engineering Symposium Series*, **20**, 85-92 (1988)
- Kobata, A., T. Okubo, K. Kusakabe and S. Morooka; "Preparation of Composite Ceramic Particles by Gas-Phase Reactions in Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 543-550 (1990)
- Morooka, S., K. Kusakabe, A. Kobata and Y. Kato; "Fluidization State of Ultrafine Powders", *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 41-46 (1988)
- Niihara, K.; "New Design Concept of Structural Ceramics. Ceramic Nanocomposites", *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 974-982 (1991)

非共沸混合冷媒 HCFC22-HCFC142b 系の 気液平衡の測定

(キーワード：熱輸送媒体，混合媒体，低温高圧気液平衡，気液平衡測定装置，HCFC フロン，ヒートポンプ)

福田 隆至*¹，田村 勇*¹，武内 洋*²，佐山 惣吾*³

1. 緒 言

低温の熱源を用いるヒートポンプの効率を向上させる方法の一つとして熱を運ぶ媒体の物性の改善がある。即ち、非共沸系の混合媒体は混合の組成によってその沸点、露点も変化するため蒸発・凝縮の熱交換器における内外流体間の温度差を、単一媒体を用いる場合に較べて小さくできるので採熱量が増加する。また、混合媒体の組成を変化させることによって暖房負荷に合わせてヒートポンプの加熱容量をかえることができる。しかし、この方法は原理的には可能であるが、低温度域での非共沸混合媒体に関するデータが極めて少ないので、ヒートポンプサイクルのシミュレーションによる評価が困難であった。そこで、低温大気を熱源とするヒートポンプの熱輸送媒体として HCF 系二成分フロン混合媒体である HCFC22+HCFC142b 系を選定し、その気液平衡データを実測した。また、状態式による実測値の相関を行った。

2. 実験装置と実験方法

2.1 高圧気液平衡測定装置

2.1.1 測定原理

気液平衡の測定方式としては、平衡セルにガラス毛细管を用い、圧力及び温度を変化させる事によってセル内部の露点及び沸点を観察し、露点-沸点曲線を得る方法を採用した。即ち、恒温槽内に置かれたセル内に組成既知の混合気体試料を導入する。このセルの内容物をゆっくりと水銀ポンプで圧縮する。圧力が上昇するにつれて、この系は連続的、かつ、等温的に不飽和蒸気、飽和蒸気、気液混合物、飽和液、最終的に単一相の液となる。この操作を一連の異なった組成と異なった温度で繰り返し、その系の P-V-T ならびに組成 X との関係を実測することができる。

2.1.2 測定装置

装置の概要を Fig. 1 に示す。本装置は真空系からなる試料ガス混合調整部、ガラス毛细管製平衡セル、恒温槽とその温度制御部(チノー製プログラマブル温度調節計 FG

2DRP 型)、水銀による加圧ライン、平衡セル内の水銀レベルの読み取り装置(東京電子工業製超小形撮像装置、VC820L)、圧力測定部(パロサイエンス社製水晶圧力センサー、2900A 型)及び温度測定部(宝工業製 D641 型、1/100サーミスター温度トレーサ)からなる。

測定室は全体を塩化ビニール製シートで囲むとともに、天井部に定温空気供給・循環機を設置し、一定温度に保った。

(1) 平衡セル

平衡セル Fig. 1 ⑩の長さは300mm、内径2.6mm、外径9mm である。セルの長さ方向の容積を種々の長さレベルにおいて水銀を満たして注意深く検量した。セル全容積のキャリブレーションの精度は 1.5×10^{-4} mlであった。このセル内に直径2.37mmの鋼球1個を入れ、セル外周部に設けたドーナツ状の磁石⑪によってこれを上下させ、セル内試料を攪拌し、平衡状態への促進を図った。低下下でセル内への適量の混合ガスを導入するためのガス溜として、セルの下部に約30mlのガラスビュレットを結合した。これらガラス部全体の耐圧は19.6MPa 以上であった。

平衡セル内試料の加圧媒体である水銀のレベルは、読み取り顕微鏡に超小形テレビカメラを接続して毛细管セルを約45倍に拡大し、デジタル位置表示器(ニコン製)で測定した。長さ読み取りの再現性は $\pm 2.5 \mu\text{m}$ であった。

(2) 恒温槽

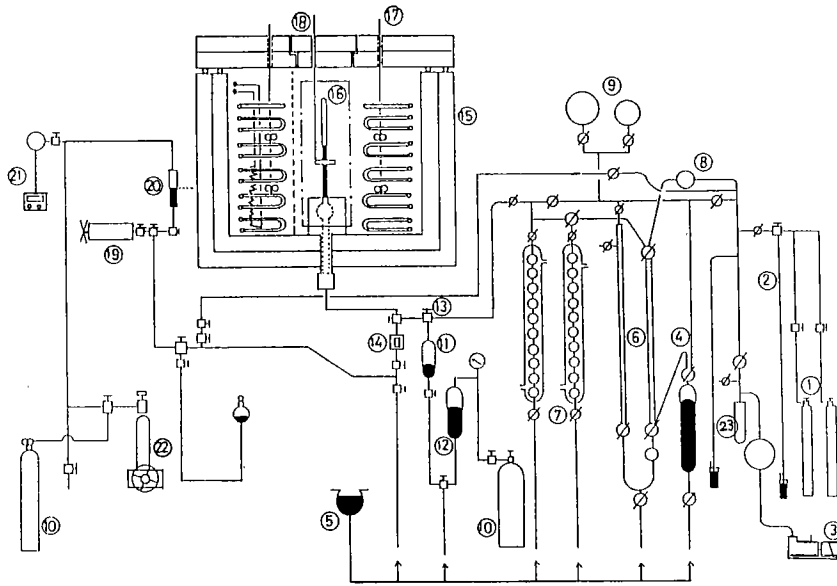
試作した恒温槽⑫の設計温度は223.15K~353.15K である。内寸法は60cm(W)×30cm(D)×65cm(H)である。恒温槽の液体には低温用シリコン油を用いた。温度調節には、三相200V、1.5kw の密閉型圧縮機の冷凍機と単相、200V、2kw のヒーターを併用した。ヒーターの電力は定電圧装置を介して供給し、温度制御性を高めた。槽中央部の幅20cm、奥行き30cmの区間に平衡セル⑩を置き、この両側に攪拌機⑬、冷却コイル、ヒータを取付けた。なお、セル設置部と攪拌機・熱源部設置部との間を仕切多孔板で区切り、セル設置部に穏やかな恒温流体の水平流を形成させた。また、外部から恒温槽内の平衡セルを透視できるように、恒温槽の前面と背面に15×48cmの縦長の二重ガラス窓を取り付けた。なお、二重ガラス空間内下部にシリカゲル層を設けて除湿し、低温におけるガラス内壁への霜の発生を抑制した。

Fig. 2 に恒温槽の平面における温度計設置場所とその深

* 1 資源エネルギー基礎工学部

* 2 極限環境材料部

* 3 北海道工業技術研究所(元職員)



- | | | | |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1. Sample gas bomb | 7. Glass burette | 13. Three-way valve | 19. Mercury pump |
| 2. Mercury manometer | 8. Vacuum gauge | 14. Window | 20. Mercury level meter |
| 3. Vacuum pump | 9. Sample gas | 15. Constant-temperature bath | 21. Pressure indicator |
| 4. Toepler pump | 10. N ₂ bomb | 16. Equilibrium cell | 22. compressor |
| 5. Mercury | 11. Gas holder | 17. Agitator | |
| 6. U-shaped glass burette | 12. Mercury holder | 18. Magnet | |

Figure 1 Schematic diagram of the high pressure vapor-liquid equilibrium measurement system

き方向の温度分布測定例を示した。同図から、温度制御の精度は±0.01Kであることが判る。

(3) 真空及び加圧装置

前述のように、試料調整、導入部はガラス及びステンレスパイプからなる真空装置を用いた。真空排気には真空理工製 VPC-250型高真空排気装置 Fig.1③用いた。真空装置の耐真空度は 1.3×10^{-4} paであった。

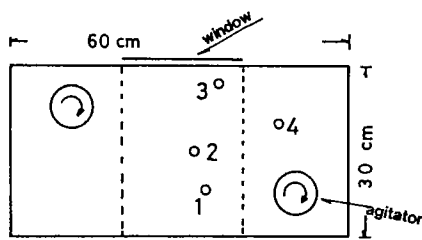
平衡セルラインの圧力は、Fig.1⑱に示したように、手動式水銀加圧ポンプで所定の圧力に調整後、水銀加圧ラインを窒素ガスで加圧してバランスさせ、窒素ガスを介して測定した。即ち、水銀と窒素ガスとの界面が、Fig.1⑳に示した固定の位置に保持されるように窒素ガス圧を手動式ガス加圧ポンプ㉒で調節した。Fig.1㉑の気液界面位置の検出は微小電極による電気的方法によった。ガス加圧ポンプは±20pa程度の微圧調整が可能であった。なお、水晶圧力センサーは293Kの恒温槽に保持し、温度による変動を抑制した。測定圧力の補正法は Appendix に記した。

2・1・3 測定法及び操作法

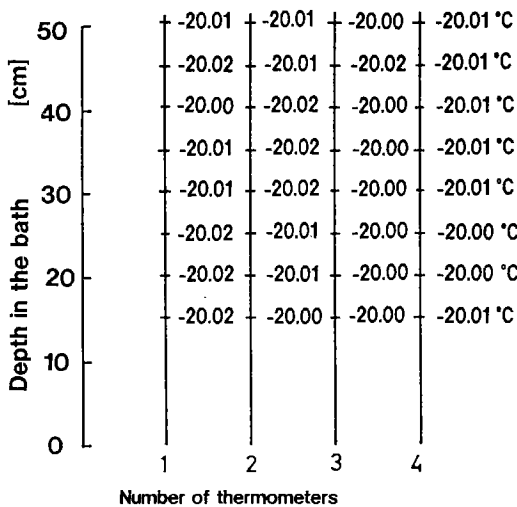
(1) 実験試料

HCF22 及び HCF142b は旭硝子製で純度99.5~99.9%以上のものを用い、使用の都度、試料調整部において粒状の五酸化二磷を詰めたガラス管を通して乾燥後、Fig.1㉓を液体窒素で冷却して固体化し、非凝縮性の不純物を真空排気によって除去し、精製して使用した。

(2) 試料の調整と平衡セルへの導入法



(a) Location of thermometers in the crosssection of the bath



(b) Temperature distribution in the bath

Figure 2 Temperature distribution of low temperature-thermobath in the three dimensional position

予め試料ガス導入経路を十分に真空排気しておく。**Fig. 1**に示した真空装置の試料調整用フラスコ⑨中に、まず、沸点の高い方の試料ガスを所定の圧力になるまで導入してフラスコのコックを閉じた後、再び真空排気する。次に、沸点の低い方の試料ガスを所定圧力に調整し、フラスコ⑨を再び開いて導入する。フラスコ⑨に連結する系内圧力測定後、直ちにフラスコ⑨を閉じる。この試料を真空装置に設けた冷却部23において液体窒素で液化した後、気化する。この操作を数回繰返して十分に試料ガスを混合する。試料採取の圧力比によって混合組成が定まるが、さらにガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-14 A, カラム; ポラバック Q, 80/100, 3φ mm×3m, カラム温度; 403K, キャリアガス; ヘリウム)を用いて分析した。

平衡セルへの試料ガスの導入は以下のようにして行った。**Fig. 1**⑦のガスピュレットに測定用の試料ガスを取り、水銀⑤によってガスホルダー⑪に移す。次に、三方バルブ⑬を通して平衡セル⑩に導入する。この操作は水銀ホルダー⑫に貯えられた水銀を用いて行う。ラインに残された試料ガスをテプラーポンプ④によって回収、計量し、採取量との差引により試料ガス導入量を算出した。

(3) 露点と沸点の測定

露点近傍では気体試料は僅かな加圧操作によって平衡セルの内壁に凝集し、液膜が観測されるようになる。鋼球によって攪拌を十分行いながら、圧力の微増と微減を繰り返して露点の目処をつけ後、更に加圧して過飽和点の試料レベルとその圧力を測定しておく。他方、沸点近

傍では大部分の試料が液化し、僅かに残ったガスがセル先端方向に押し上げられ小さな気泡となり、僅かな加圧によって消滅する。圧力の微調により、この消滅圧力の目処を付けた後、系を過飽和液域まで加圧し、試料レベルとその圧力を測定しておく。セル内の試料の体積は毛細管の先端から水銀メニスカスの長さより測られるが、メニスカスに対する補正を施し、補正後の体積を算出する。露点及び沸点は測定した圧力と体積との関係をグラフ上にプロットし、それらの交点から決定した。

(4) 圧力、温度及び体積の校正

全ての補正後の圧力測定精度は±980paであった。

圧力、温度及びセルの内容積の検定法については APPENDIX に示した。

3. 実験結果

3・1 単一媒体の気液平衡

3・1・1 HCFC22の気液平衡測定結果

Fig. 3 及び **Fig. 4** に HCFC22 の測定圧力と試料の体積との関係を点綴した。これらの交点はそれぞれ露点沸点を示す。

253.15K~313.15K の低温度域における気液平衡測定データを **Table 1** に示した。単一媒体の場合、露点と沸点は一致しなければならない。本装置による露点と沸点の圧力差は僅少であった。また、同表中に冷凍空調便覧⁵⁾

及び久保田ら⁶⁾のデータも示した。これらの結果から本装置による測定結果は文献値に近く、測定精度は0.1%のオーダーで一致することがわかった。

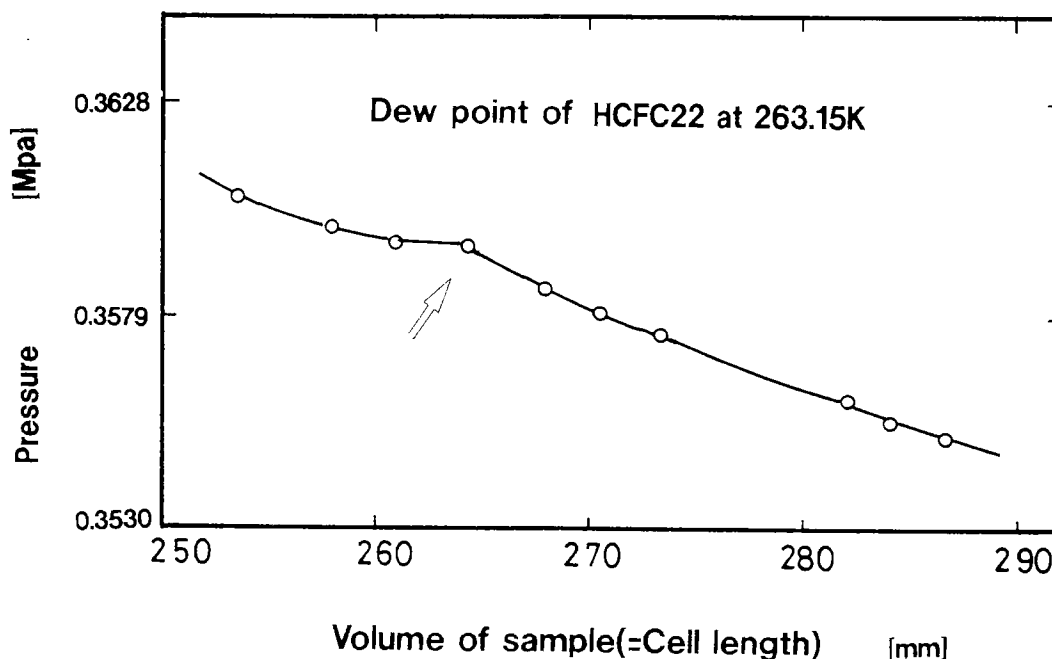


Figure 3 Relation between sample volume and system pressure for single working fluid (Dew point)

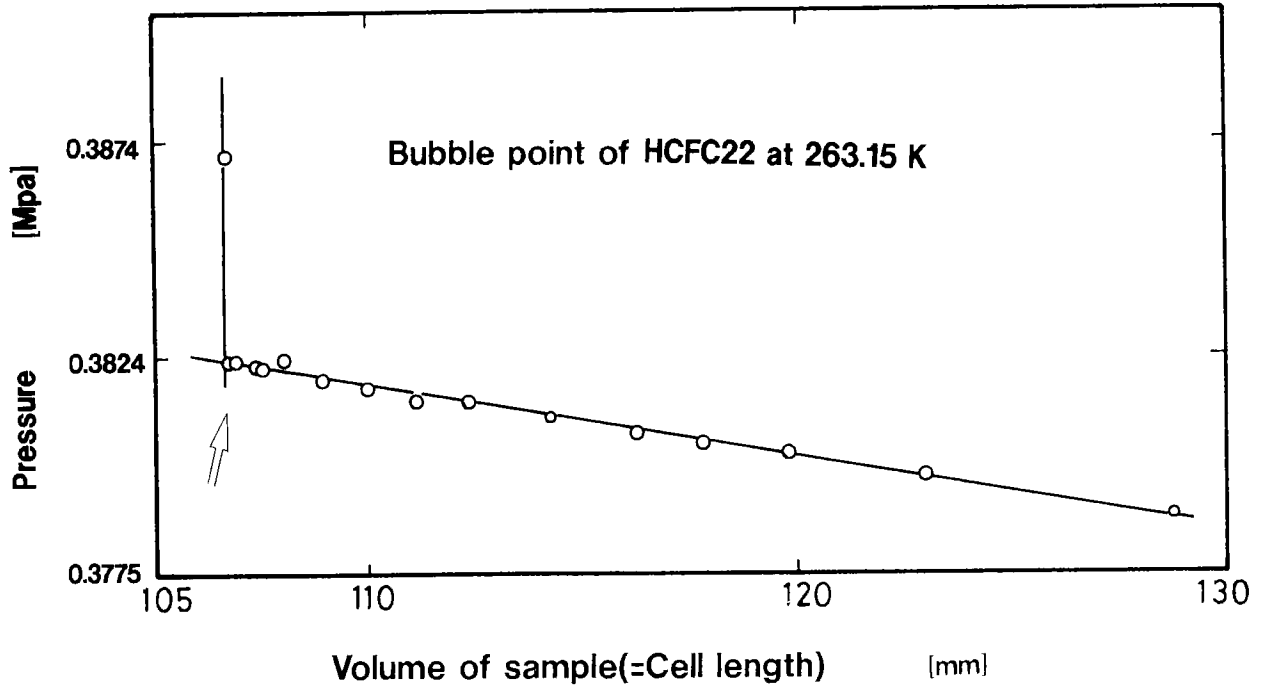


Figure 4 Relation between sample volume and system pressure for single working fluid (Bubble point)

Table 1 Results of Equilibrium Vapor Pressure of HCFC22

T[K]	Pressure [Mpa]			
	measured vapor pressure of boiling point	measured vapor pressure of dew point	Benran ⁵⁾	Kubota et al. ⁶⁾
313.15	1.5337		1.5340	1.5341
303.15	1.1920		1.1920	
293.15	0.91036	0.90858	0.91009	0.9099
283.15	0.68140		0.68091	0.6789
278.15	0.58434	0.58401		
273.15	0.49822	0.49781	0.49792	0.4979
263.15	0.35476	0.35467	0.35473	0.3550
253.15	0.24513		0.24530	

Table 2 Results of equilibrium vapor pressure of HCHC 142b

T[K]	Pressure [Mpa]			
	measured vapor pressure	Riedel ⁸⁾	Watanabe et al. ⁷⁾	Kubota et al. ⁶⁾
313.15	0.52263		0.52241	0.5259
303.15	0.39291	0.3935	0.3928	
293.15	0.28875	0.2894	0.28906	0.2929
283.15	0.20762	0.2075	0.20756	0.2099
273.15	0.14500	0.1450	0.14498	0.1459
263.15	0.098125	0.0981	0.09812	0.0979
253.15	0.06432	0.0640		

3・1・2 HCFC142bの気液平衡測定結果

前項と同様の温度域における測定結果を Table 2 に示

した。比較のため渡部ら⁷⁾, Riedel⁸⁾, 久保田ら⁶⁾のデータも示した。本実験装置で測定した各温度における純物質の飽和蒸気圧は文献値²⁻⁶⁾と±1.96kpa 以内で一致した。特に、渡部らとは0.04%の差であった。

3.2 混合媒体の気液平衡

混合媒体の露点-沸点は、単一媒体の場合と同様、圧力と試料長さの変化をグラフ上に点綴し、その交点から求めた。測定結果の一例を Fig. 5 及び Fig. 6 に示したが、これら両図における交点はそれぞれ露点、沸点を示しており、その挙動は単一媒体と同様であることから、試料が均一に混合し、試料攪拌操作が適切であることを示している。253.15K~313.15Kにおける HCFC22+HCFC142b 系の 8 種の混合比の気液平衡測定結果を Table 3 に示した。これらの測定データについて、次項において Soave-Redlich-Kwong 式⁷⁾を適用し相関関係を求める。

3・3 混合媒体データの相関

混合媒体の気液平衡関係の推算に用いられる状態式の一つとして、下記の Soave-Redlich-Kwong 式 (SRK 式と略称) がしばしば使用される。

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} \quad (1)$$

式(1)の SRK 式において a, b は各物質に固有の値であり、式(2), (3)で与えられる。

$$a = 0.42748 \cdot \alpha \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3)$$

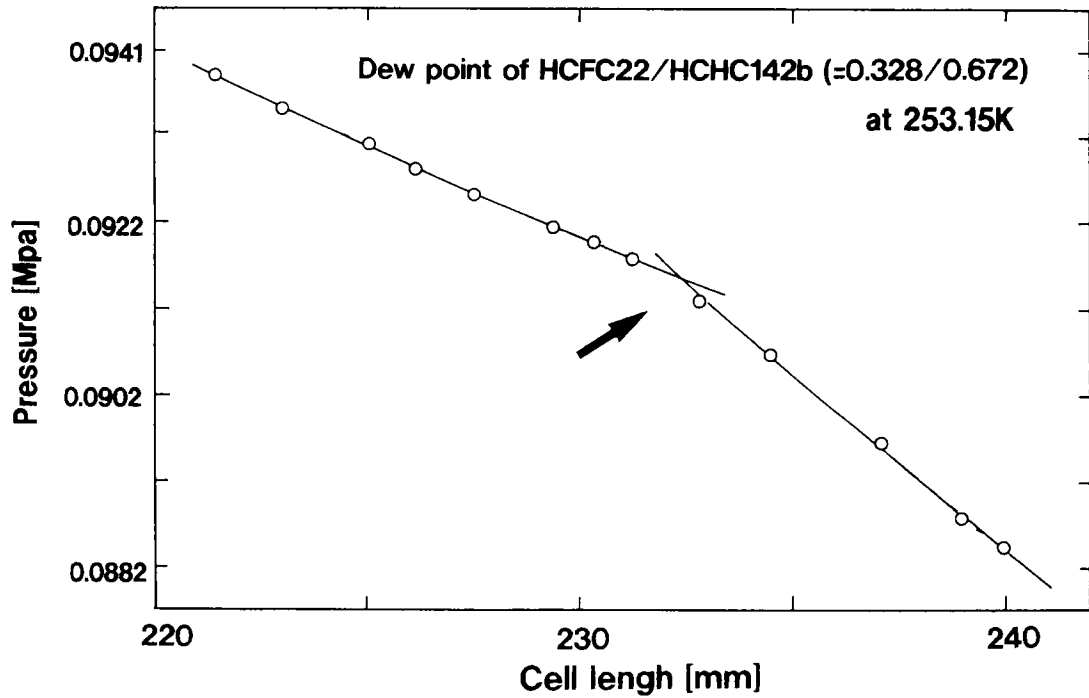


Figure 5 Relation between sample volume and system pressure for two component working fluid (Dew point)

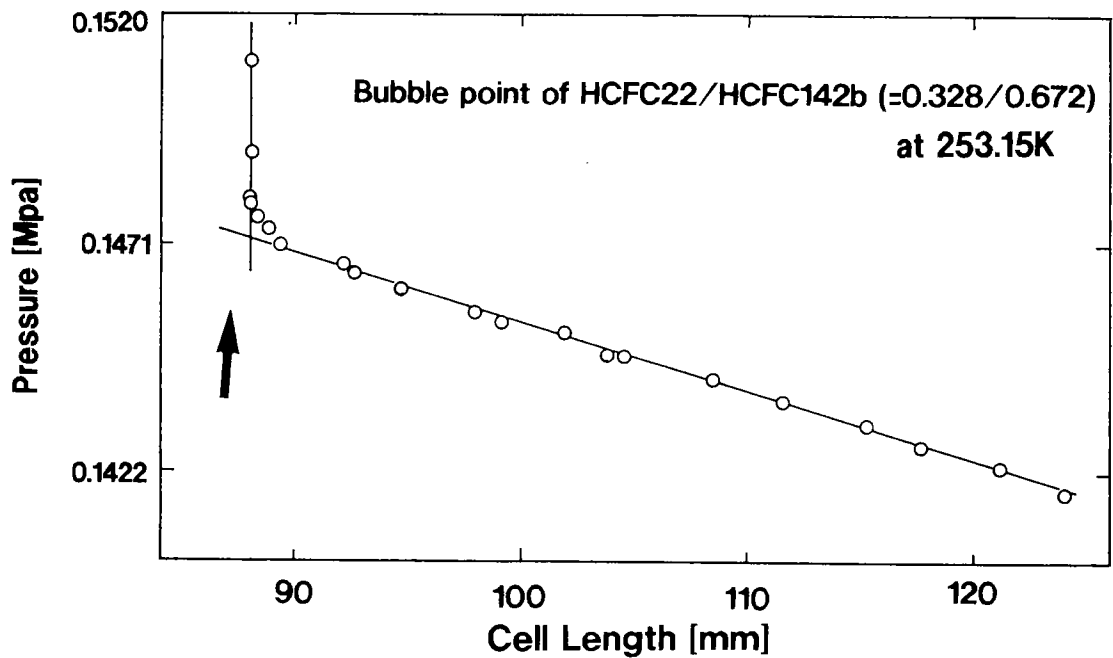


Figure 6 Relation between sample volume and system pressure for two component working fluid (Bubble point)

式(2)の α は式(4)で、また、式(4)の m は偏心係数 ω を用いて式(5)で表される。

$$\alpha = \{1 + m(1 - T_r^{0.5})^2\} \quad (4)$$

$$m = 0.480 + 1.174\omega - 0.176\omega^2 \quad (5)$$

の定数 a_i , a_j 及び b_i から式(6), (7)の混合則によって与えられる。

$$a_m = \sum_{i,j} x_i x_j (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \quad (6)$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (7)$$

式(1)を混合物に適用する場合の定数 a_m , b_m は各成分

式(6)の k_{ij} は2成分相互作用係数であり、 $i=j$ のとき、

Table 3 Measured Vapor-Liquid Equilibria Data for Non-azeotropic Mixture of HCFC22 + HCFC142b

Mol fraction of HCFC22 [-]	Vapor pressure of boiling point [Mpa]	Vapor pressure of dew point [Mpa]
T = 313.15K		
0.000	0.52263	0.52263
0.0372	0.55343	0.53482
0.2717	0.76389	0.63726
0.2867		0.64449
0.3278	0.81053	0.66671
0.5080	0.98164	0.78531
0.7053	1.1922	0.97899
0.8231	1.3235	1.1469
0.890	1.4019	1.2750
1.000	1.5338	1.5338
T = 303.15K		
0.000	0.39291	0.39291
0.0372	0.41742	0.40154
0.2717	0.58104	0.47930
0.2867		0.48524
0.3278	0.62263	0.50205
0.5080	0.75920	0.59272
0.7053	0.92536	0.74347
0.8231	1.0332	0.87542
0.890	1.1921	0.97303
1.000	1.1921	1.1921
T = 293.15K		
0.000	0.28876	0.28876
0.0372	0.30876	0.29552
0.2717	0.43665	0.35306
0.2867		0.36089
0.3278	0.46983	0.36984
0.5080	0.57557	0.43786
0.7053	0.70550	0.55301
0.8231	0.78422	0.65560
0.890	0.83204	0.73292
1.000	0.91036	0.91036
T = 283.15K		
0.000	0.20763	0.27076
0.0372	0.22257	0.21247
0.2717	0.32076	0.25392
0.2867		0.25726
0.3278	0.34645	0.26697
0.5080	0.42754	0.31358
0.7053	0.52657	0.40207
0.8231	0.58635	0.47864
0.890	0.62219	0.53949
1.000	0.68141	0.68141
T = 273.15K		
0.000	0.14500	0.14500
0.0372	0.15608	0.14788
0.2717	0.22996	0.17772
0.2867		0.18009
0.3278	0.24924	0.18733
0.5080	0.30987	0.22051
0.7053	0.38178	0.28517
0.8231	0.42803	0.34305
0.890	0.45438	0.38776
1.000	0.49814	0.49814

Mol fraction of HCFC22 [-]	Vapor pressure of boiling point [Mpa]	Vapor pressure of dew point [Mpa]
T = 263.15K		
0.000	0.09800	0.09812
0.0372	0.10664	0.10040
0.2717	0.16047	0.12071
0.2867		0.12239
0.3278	0.17456	0.12773
0.5080	0.21869	0.15146
0.7053	0.27232	0.19636
0.8231	0.30421	0.23790
0.890	0.32361	0.27141
1.000	0.35478	0.35478
T = 253.15K		
0.000	0.06432	0.06432
0.0372	0.07047	0.06573
0.2717	0.10842	0.07862
0.2867		0.07993
0.3278	0.11846	0.08180
0.5080	0.14941	0.10036
0.7053	0.18721	0.13075
0.8231	0.20978	0.15997
0.890	0.22343	0.18497
1.000	0.24531	0.24531

$k_{ij}=0, i \neq j$ のとき, $k_{ij}=k_{ji}$ である。

Table 4 に HCFC22+HCFC142b の本相関において用いた物性値及びパラメータを示す。これらの値と式(1)~式(7)の関係を用いて実測値との相関を行い、2成分相互作用係数 k_{ij} を算出した。一例として 0°C において k_{ij} を変化させた場合の計算値と実測値との偏差を Fig. 7 に

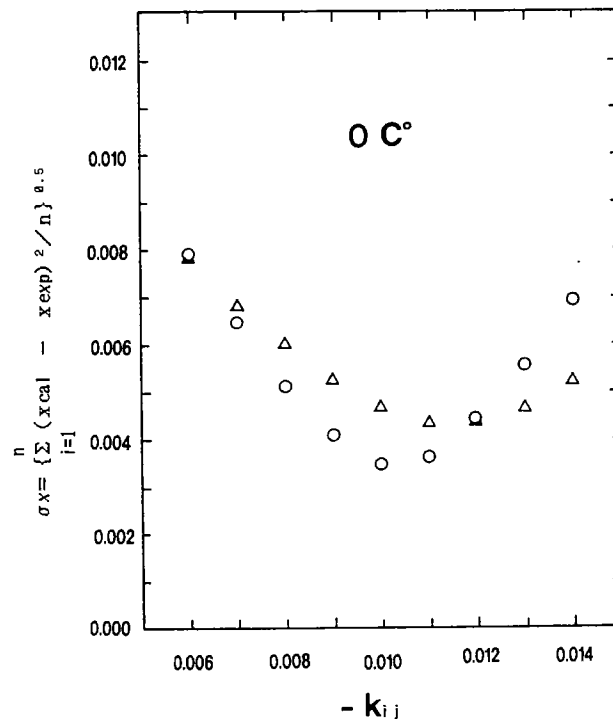


Figure 7 Deviation of predicted phase compositions with various K_{ij} values

示した。図中の○印は液相組成、△印は気相組成に着目して算出した場合の結果である。温度が高くなっても計算値と実測値との差はあまり変化しなかったが、253.15 Kでは気相側で偏差がより大きくなり各相における偏差の極小値を与える k_{ij} の値にも差が認められた。

実測値に最も近い結果を与える k_{ij} とその場合の偏差を **Table 5** に示した。同表から、気相、液相共にそれらの組成の偏差は0.005mol分率以内であるが、低温では、気相における偏差が若干大きくなった。また、同表の k_{ij} を用いた計算値と実測値との対応を **Fig. 8 (a)** 及び **Fig. 8 (b)** に示した。図中の▲印は実測値、実線は計算値を示す。同図から両者の一致は良好であった。なお、図中の●印は比較のため、久保田ら⁶⁾のデータを示した。

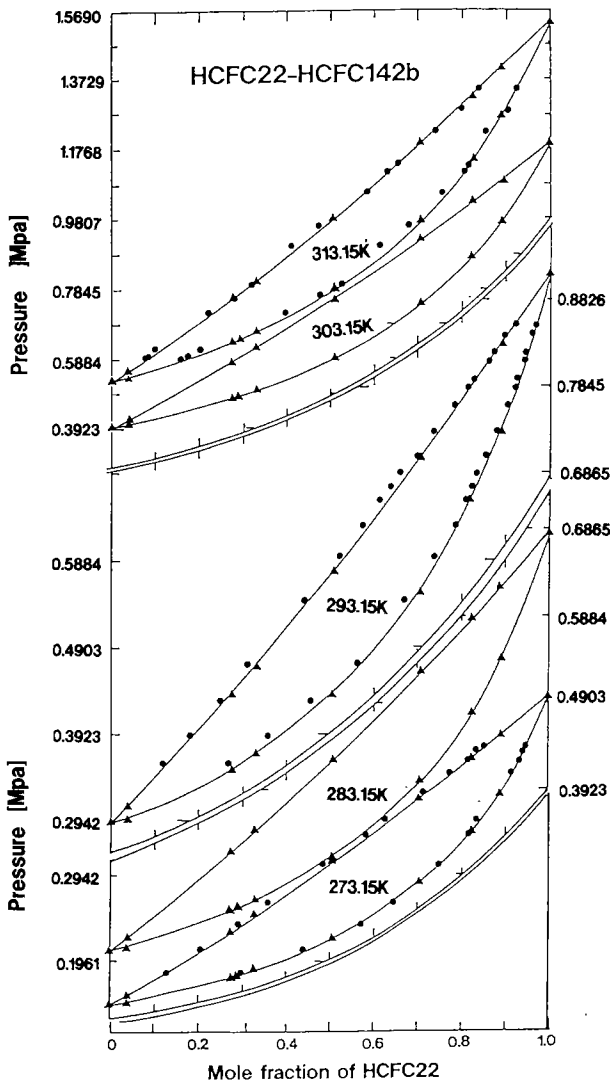


Figure 8(a) Comparison of vapor-liquid equilibria between experimental data, literature ones and calculated ones

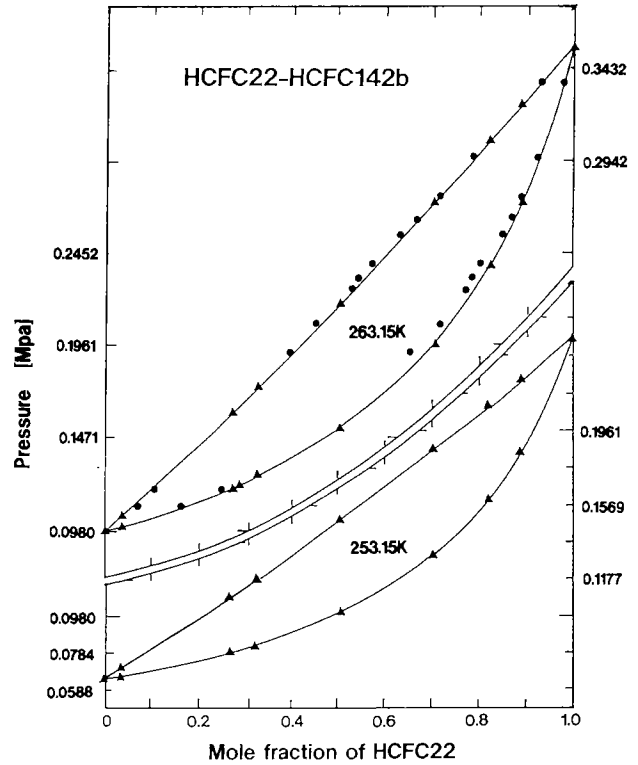


Figure 8(b) Comparison of vapor-liquid equilibria between experimental data, literature ones and calculated ones

Table 4 Characteristic values and parameters of HCFC22 and HCFC142b used in SRK equation.

	HCFC22	HCFC142b
T_c [K]	369.30	410.29
P_c [Mpa]	4.987	4.041
ω [-]	0.2206	0.2294
m [-]	0.8202	0.8433
a [$N \cdot \frac{m^4}{mol^2}$]	0.80860	1.2319
b [$\frac{m^3}{mol}$]	5.3309E-05	7.3106E-05

Table 5 Binary interaction parameters

Temp. [K]	k_{ij}	ΔX	ΔY
313.15	-0.013	0.005	0.005
293.15	-0.011	0.004	0.004
283.15	-0.011	0.003	0.002
273.15	-0.010	0.003	0.003
263.15	-0.009	0.002	0.003
253.15	-0.011	0.006	0.008

$$\Delta X = \sum_{i=1}^n |x_{cal} - x_{exp}| / n, \quad \Delta Y = \sum_{i=1}^n |y_{cal} - y_{exp}| / n$$

4. 結 言

低温用熱源の輸送媒体として可能性を持つ非共沸系混合媒体, HCFC22+HCFC142b の P, T と混合組成との関係を, 露点-沸点法に基づいて測定した。圧力の範囲は0.06Mpa から16Mpa, 温度の範囲は253.15K から313.15K である。

実験データは単一媒体を含めた10組成について152点を得た。実験結果を Soave-Redlich-Kwong の状態式を用いて相関した。実験データとの差は最大0.8%以内であった。その結果から, 二成分相関係数を決定した。

Appendix

1. 圧力の校正

1-1. 重力加速度の推算

物性測定地点における重力の加速度の値は, 熱輸送媒体の熱力学的物性である圧力の高精度測定においては不可欠であるが, 当所の測地点の値は皆無である。そのため, 建設省国土地理院測地部の当所の所在地を含む札幌地域の三測地点の詳細データ(水準点名7285, 7288, 8557)を用い, 国土地理院採用の計算方式⁹⁾により当所所在地の重力を推算した。求点の座標は二万分の一の地形図から, 北緯43°1.0', 東経141°25.2', 標高52.7mであり, 本推定法による重力加速度は980456.5mgal であった。この

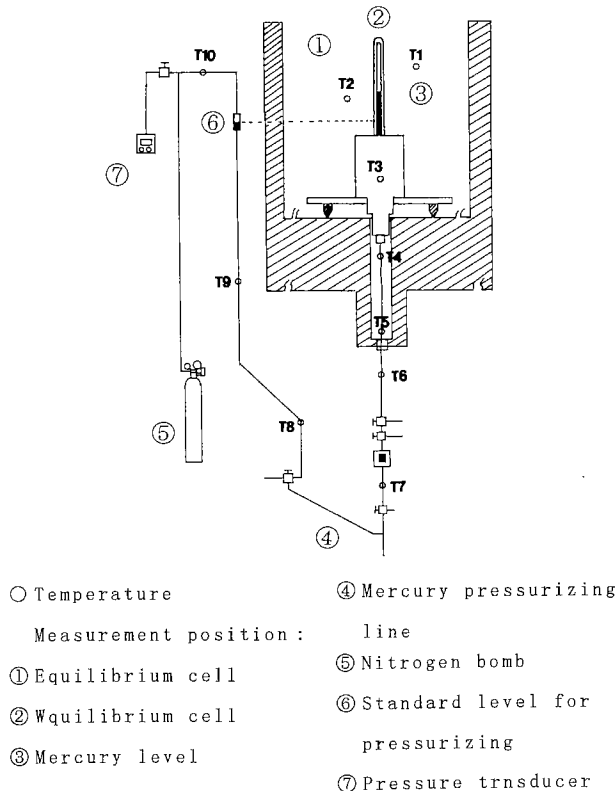


Figure 9 Sample pressurizing line with Hg and N2 gas

推算法の精度は2~3 mgal とされている。

1-2. 加圧媒体

Fig. 9 に, 試料の水銀による加圧経路を示す。媒体は恒温槽の外部から槽内へとつながっているため, 圧力の確定のためには, 槽内外の温度差による密度変化, 及び槽内外の水銀ヘッド差による補正が必要となる。水銀加圧媒体のステンレス管ラインの全長は約1.8m であり, その管壁に合計10個の熱電対を密着し, 水銀温度を検出し, 補正に用いた。

また, 槽外に設けた水銀基準レベル Fig. 1 ⑥を維持するために使用した加圧室素の密度, 温度による補正も同様に行った。

この他, セル内試料のヘッドによる圧力補正も行った。以上から, 各種補正による確定圧力 P^* は次式となる。

$$P^* = P_0 - P_1 - P_2 \pm \Delta P_d - P_4 \quad (8)$$

ここに, P_0 : 測定地点の重力及び大気圧による補正後の測定圧力,

P_1 : 加圧ガスのヘッドに基づく圧力,

P_2 : 加圧水銀のヘッドに基づく圧力,

ΔP_d : 槽外加圧水銀ラインの圧力 P_{out} と槽内加圧水銀ラインの圧力 P_{in} の差, $P_{out} > P_{in}$ のとき ΔP_d を加算, 逆の場合には減算する。

P_4 : 平衡セル内試料のヘッドに基づく圧力。

1-3. 圧力計の校正

差圧検出型の水晶振動式圧力計はラスカ社製空気重錘を用いて校正した。校正の精度は10pa である。

2. 温度の校正

恒温槽内の温度測定に使用したサーミスター温度計は233.15K~383.15K の温度範囲で0.01K の精度で校正したものを使用した。また, この基準温度計の経時的変化を調べるため, 水の三重点温度測定セルを製作し¹⁰⁾, これを用いて定期的に定温度を確かめた。通常温度測定用熱電対はすべて0.1K 以上の精度で校正した物を使用した。

3. 容積の校正

毛細管平衡セルの容積の検定には, 前述のように精製水銀を毛細管内に少量ずつ充填した後, 充填毎に真空下で脱気後, セル全体を天秤で秤量し, 定温下で充填高さを電子式カセットメータで測定し, セル長さ方向の容積を算出した。

採取試料の計量は, 真空のガラス計量管 Fig. 1 ⑦(容量各100ml) に採取し, 水銀マンオメータ Fig. 1 ②で充填圧力を測定後, フォルタン型大気圧計による補正大気圧と, 試料ガス温度により補正して算出した。

引用文献

- 1) 「寒冷地用ヒートポンプに関する調査研究報告書」, 工業技術院北海道工業開発試験所, 昭和60年12月
- 2) 福田, 笹森, 田村, 武内, 佐山, 鈴木, 「冷媒の気液平衡測定装置の試作」, 第5回寒冷技術シンポジウム講演論文集 pp. 574, 1989年11月
- 3) 福田, 田村, 武内, 佐山, 前河, 中岩, 「非共沸混合冷媒 HCFC22-HCFC142b 系の気液平衡の測定」, 化学工学室蘭大会研究発表講演要旨集, B104, 1992年7月
- 4) A. Lorenz, 「Zur Anwendung binarer Kältemittelgemische in Kompressionsanlagen」, Luft und Kältetechnik, 1973, (6), 295
- 5) 日本冷凍協会編, 「冷凍空調便覧, 基礎編」, 昭和56年5月
- 6) H. Kubota, N. Nojiri, Y. Tanaka, T. Makita, M. Noguti, 「Vapor-Liquid Equilibria for the HCFC22+HCFC142b System」, J. of Chem. Eng. of Japan, **23**, PP. 638 (1990)
- 7) 熊谷, 矢田, 佐藤, 渡部, 「HCFC142b の PVT 性質に関する研究」, 第10回日本熱物性シンポジウム講演論文集, pp. 68(1989), 札幌
- 8) L. Riedel, 「Bestimmung der thermischen und kalorischen Eigenschaften von Difluormonochlorathan」, Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie, **48**, No. 7, 105(1941)
- 9) 建設省国土地理院測地部資料
- 10) 沢田 重明, 望月 武, 計量研究所報告, Vol. 22, No. 4, 212-223 (1973)

謝 辞

本装置の製作に際して慶応義塾大学理工学部機械工学科渡部康一教授にご指導を頂いた。低温恒温槽の製作に田尻機械工業(株)柴口宏専務にご協力頂いた。また、ガラス真空装置と耐圧ガラスセルの製作、ステンレス製耐圧容器の製作、また、機器の電子制御系の調整にはそれぞれ当所技術専門職笹森政敬氏、西川泰則氏、三浦健一氏にご協力を頂いた。ここに記して深く感謝致します。

北海道工業技術研究所報告

第71号

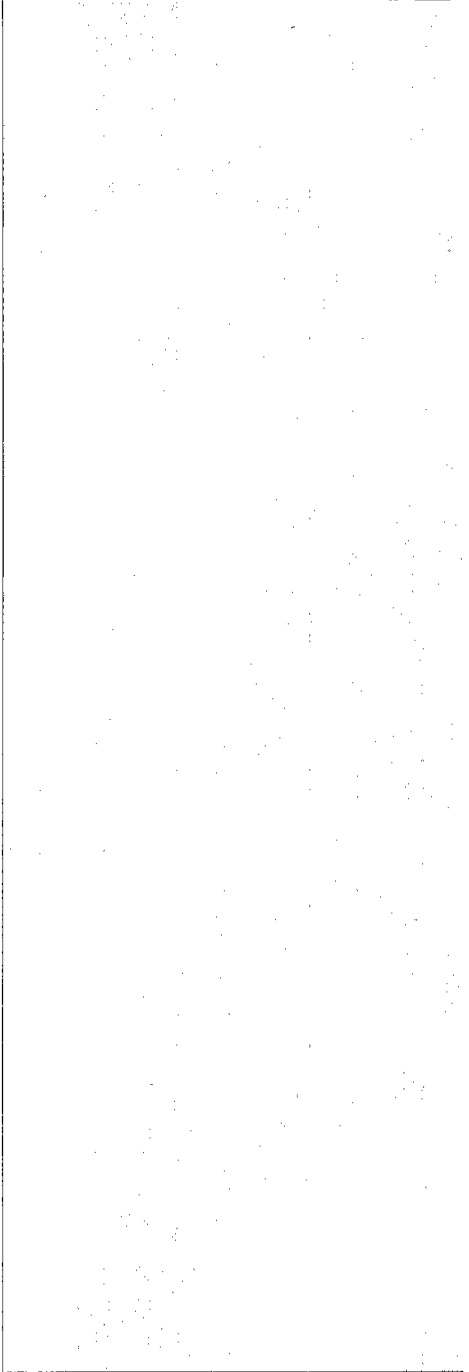
平成10年3月

発行 工業技術院北海道工業技術研究所

〒062-8517 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号

☎ 011(857)8400 (ダイヤルイン)

FAX 011(857)8900



1

2

3

4